

聚丙烯腈基碳纤维力学性能测试样品的 制备工艺研究

杨 晨 肖建文 宋邦琼 侯建峰 孔令强

(中国石油吉林石化公司研究院,吉林 132021)

摘 要 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维力学性能测试样品制备过程中,纤维与树脂基体的浸润效果受诸多条件影响。通过在纤维浸润时设置水浴,控制树脂液温度在 30~35℃之间,能够有效提高纤维的拉伸强度并降低离散程度。同时,选取树脂液的固含量、纤维在树脂液中的浸润时间以及树脂的固化时间 3 种因素进行了正交试验。结果表明:对于不同丝束级别的碳纤维样品,3 种因素的影响程度主次关系不一致,在制备样品时应有所倾向。

关键词 聚丙烯腈(PAN)基碳纤维,拉伸强度,样品制备条件

Study on the preparation condition of PAN-based carbon fiber

Yang Chen Xiao Jianwen Song Bangqiong Hou Jianfeng Kong Lingqiang

(Research institute of Jilin Petrochemical Company of PetroChina,Jilin 132021)

Abstract During the preparation process of mechanical property testing sample of PAN-based carbon fibers, there are many conditions may affect the wettability of fiber and resin matrix. When the fiber was impregnated installing with a water bath, controlling the temperature of resin liquid at 30~35℃, can effectively enhance the tensile strength and reduced the discretization of fiber. The orthogonal experiment was also carried out. The solid content of resin liquid, the impregnation time and curing time of resin were selected as conditions. The results showed that to the different tow level of carbon fiber samples, the three conditions had the different primary and secondary relations of the influence degree, this should be noticed when prepared the samples.

Key words PAN-based carbon fiber, tensile strength, sample preparation condition

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维的力学性能优异,具有高比强度和高比模量,作为结构体原材料广泛应用于军工及民用领域。对 PAN 基碳纤维力学性能的测试倍受相关科研院所及生产单位的重视。制备碳纤维力学性能测试样品的过程就是纤维与树脂基体的复合过程,碳纤维的表面结构是影响其结合性能的主要原因^[1],但制样条件也会影响纤维与树脂的浸润效果。浸润不良会导致纤维丝束内部与树脂复合界面上产生孔隙等缺陷,在拉伸时,这些缺陷由于应力集中提前发生破坏断裂,使测试结果偏低,无法反映碳纤维的真实力学性能。因此,业内普遍对碳纤维力学性能测试结果的准确性认可度不高^[2]。

采用环氧树脂做基体时,改善树脂体系的黏性、流动性有利于纤维均匀浸润^[3]。本研究基于提高碳纤维力学性能测试结果准确性的目的,通过改变样品制备过程的相关条件,研究不同条件对拉伸强度

测试结果的影响。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维,国产及日产碳纤维;环氧树脂 WSR6101(E44 型),南通星辰合成材料有限公司;固化剂三乙烯四胺(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;溶剂丙酮(分析纯),北京化工厂;室温快速固化环氧粘接剂(HY-914AB),天津燕海化学有限公司。

1.2 制样与测试方法

碳纤维拉伸强度测试样品的制备方法参照 GB/T 3362—2005^[4]进行。碳纤维以一定间隔和张力的均匀缠绕在框架上。环氧树脂和三乙烯四胺按 10:1 的质量比混合,倒入定量丙酮,搅拌至树脂和固化剂充分溶解后,放入缠绕好纤维的框架浸润数分

钟。取出纤维,待纤维中溶剂在室温下挥发完全后置于烘箱中固化。固化完全后,以牛皮纸做加强片,用粘接剂将样品两端夹持在加强片中即制得测试用样品。

采用万能材料试验机(5866 型,美国 INSTRON 公司),垂直夹持样品后以 20mm/min 的加载速度拉伸至断裂。同一轴碳纤维有效测试结果至少保留 6 个,取有效测试结果的算术平均值即为该轴碳纤维的拉伸强度,变异系数即离散系数(C_v ,%)按式(1)计算。

$$C_v = \frac{n \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}}{\sum_{i=1}^n X_i} \tag{1}$$

式中, X_i 为同一轴碳纤维每个样品的拉伸强度值,GPa; $\bar{X}$ 为拉伸强度的算术平均值,GPa; n 为样品数量。

1.3 实验方法

1.3.1 温度条件测试

制备测试样品时,将碳纤维在具有一定深度的装有树脂液的白钢槽中浸润。在白钢槽外设置循环水浴控制树脂液的温度。按表 1 所示的温度调节树脂液的温度,选择 6 轴国产 6K 碳纤维制备测试样品,记为 1[#]—6[#]。

表 1 树脂液温度条件

水浴条件	温度条件	温度/℃
无水浴	室温	30
有水浴	树脂液温度	20、25、30、35、40、45

该实验使用的树脂体系固含量为 42%,纤维浸润 10min,随后在 120℃下固化 2h。

1.3.2 正交试验设计

碳纤维拉伸强度测试样品的制备过程中,纤维在树脂体系中的浸润及树脂的固化过程属于核心环节。选择制样时树脂液的固含量、纤维在树脂液中的浸润时间以及树脂的固化时间设计三因素四水平正交试验,如表 2 所示。

(1)固含量:丙酮的密度以 0.8g/cm³ 计,调节环氧树脂与三乙烯四胺在溶剂中溶解后的固含量比例分别为 48%、45%、42%和 40%。

(2)浸润时间:样品在树脂液中浸润时间分别为 2、5、10 和 15min。

(3)固化时间:纤维和树脂基体分别在 1、2、3 和

4h 的时长下进行固化,固化温度为 120℃。

表 2 正交试验表

序号	固含量/%	浸润时间/min	固化时间/h
1	48	2	1
2	48	5	2
3	48	10	3
4	48	15	4
5	45	5	1
6	45	2	2
7	45	15	3
8	45	10	4
9	42	10	1
10	42	15	2
11	42	2	3
12	42	5	4
13	40	15	1
14	40	10	2
15	40	5	3
16	40	2	4

选择国产 6K、12K 碳纤维和日产 12K 碳纤维各 1 轴,依据表 2 中所列条件制备样品,测试碳纤维样品的拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 树脂液温度对纤维拉伸强度的影响

2.1.1 水浴对纤维拉伸强度的影响

在装有树脂液的白钢槽外设置水浴,可以有效控制树脂液的温度。考察 30℃水浴对纤维拉伸强度的影响,结果如图 1 所示。由图可知,30℃水浴条件下,6[#] 纤维的拉伸强度更高,且离散系数更低。

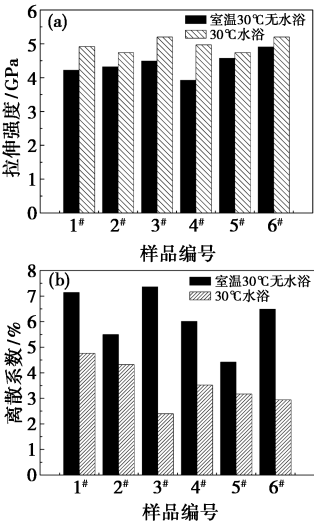


图 1 30℃水浴下不同样品的纤维拉伸强度(a)和离散系数(b)

说明在 30℃ 条件下,在含有树脂、固化剂和溶剂的浸润体系中制备测试结果更稳定、更接近真实性能的样品,有水浴控温时更有利。

2.1.2 树脂液温度对纤维拉伸强度的影响

循环水浴可以有效控制碳纤维浸润过程中树脂液的温度,其温度可以反映和表征树脂液温度。环氧树脂 WSR6101(E44)属于热固性树脂,与固化剂和溶剂组成树脂体系,当体系温度升高时,制得 6 种碳纤维样品的拉伸强度和离散系数变化情况如图 2 所示。

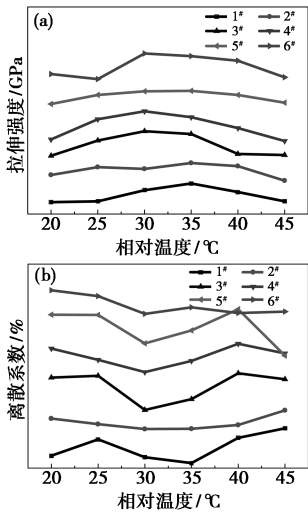


图 2 不同树脂液温度对碳纤维拉伸强度(a)和离散系数(b)的影响

由图可知,随着树脂液温度的升高,6 种碳纤维的测试结果呈现较一致的变化。在 20℃ 和 45℃ 条件下,6 种纤维的拉伸强度低且离散大;在 30~35℃ 之间,拉伸强度增大且离散较小。说明 30~35℃ 的树脂液温度对制备测试结果更接近真实性能的样品有利。当升温至 45℃ 时,纤维的拉伸强度降低,离散系数变大。

当纤维在树脂体系中浸润时,树脂体系的扩散系数随温度升高变大,树脂液的流动性提高,渗透进纤维内部的速度也变快,纤维的浸润效果也有所改善。

温度过高时,虽然纤维在树脂体系中的浸润效果更好,但由于树脂体系温度偏高,纤维浸润后树脂随丙酮流失的速度也提高,纤维的浸润效果随之变差,制得样品的拉伸强度低、离散系数大。

树脂液温度在 30~35℃ 时,纤维的浸润效果与浸润后树脂的流失能保持相对平衡,制得样品的拉伸强度相对更高且离散程度更低。

2.2 制样条件对纤维拉伸强度的影响

根据表 2 中正交试验的制样条件,3 种纤维制

备的样品的拉伸强度如表 3 所示。

表 3 不同制样条件的正交试验结果表

序号	因素			拉伸强度/GPa		
	固含量	浸润时间	固化时间	国产 6K 碳纤维	国产 12K 碳纤维	日产 12K 碳纤维
1	1	1	1	5.62	5.02	5.19
2	1	2	2	5.21	4.84	5.37
3	1	3	3	5.42	4.96	4.71
4	1	4	4	5.44	4.69	4.58
5	2	1	2	5.76	5.13	5.40
6	2	2	1	5.55	5.10	5.11
7	2	3	4	5.42	5.06	5.22
8	2	4	3	5.41	4.88	5.16
9	3	1	3	5.46	4.93	4.90
10	3	2	4	5.61	4.97	4.38
11	3	3	1	5.46	4.63	4.99
12	3	4	2	5.51	5.15	5.02
13	4	1	4	5.83	4.69	4.95
14	4	2	3	5.36	4.77	5.19
15	4	3	2	5.67	5.04	5.24
16	4	4	1	5.15	4.95	4.36

通过表 3 可以看出,树脂液的固含量、纤维在树脂液中的浸润时间以及树脂的固化时间对碳纤维的

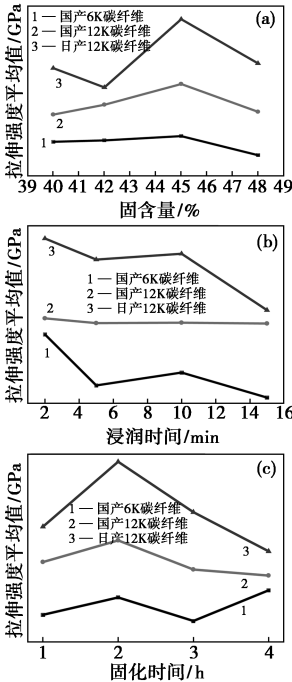


图 3 正交试验中 3 种不同因素对碳纤维拉伸强度影响对比图

[(a)固含量;(b)浸润时间;(c)固化时间]

拉伸强度都有影响。在不同制样条件下,对 3 种纤维拉伸强度进行均值计算并作出如图 3 所示的变化趋势图。由图可知,3 种纤维在本实验条件范围内,树脂液的固含量为 45%、纤维在树脂液中浸润 2min、树脂固化 2h 为较优条件。

对 3 种碳纤维正交试验的结果进行极差分析,结果如表 4 所示。由表可知,两种 12K 碳纤维,3 种因素影响最显著的都是固化时间,其次是固含量,浸润时间的影响最小。6K 碳纤维则受浸润时间影响更显著,固含量影响最弱。这 3 种因素影响 6K 和 12K 碳纤维拉伸强度的主次关系不同,说明若想制备更接近真实力学性能的测试样品,不同丝束级别的碳纤维的制备条件在选择上应有不同倾向性。

表 4 极差分析表

样品	极差			结果
	固含量 A	浸润时间 B	固化时间 C	
国产 6K 碳纤维	0.112	0.291	0.163	B>C>A
国产 12K 碳纤维	0.180	0.024	0.187	C>A>B
日产 12K 碳纤维	0.401	0.330	0.476	—

3 结论

(1)在制备碳纤维拉伸强度测试样品时,通过设置水浴控制树脂液的温度可以有效保证纤维的浸润效果。树脂液温度在 30~35℃时,能够有效提高拉伸强度并降低离散程度,使测试结果更接近碳纤维的真实性能。

(2)树脂液的固含量、纤维在树脂液中的浸润时间以及树脂的固化时间都会影响测试样品的制备及测试结果。对于不同丝束级别的碳纤维,3 种因素的影响程度也不同。

参考文献

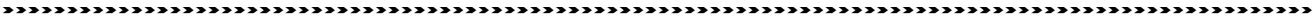
[1] 赵金华,曹海琳,晏义伍.高性能碳纤维表面特性及其对浸润性能的影响[J].高科技纤维与应用,2014,39(2):44-50.

[2] 陈建明,陈尚,王玉梅.碳纤维拉伸性能测试方法精密度研究[J].高科技纤维与应用,2014,39(2):33-38.

[3] 刘宝锋,李佩兰,李峰,等.浸渍大丝束碳纤维用高温固化树脂体系研究[C].成都:第十三届全国复合材料学术会议论文集,2010.

[4] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会.GB/T 3362—2005 碳纤维复丝拉伸性能试验方法[S].北京:中国标准出版社,2005:1-5.

收稿日期:2016-10-21



(上接第 122 页)

参考文献

[1] 郭精义.高分子复合材料摩擦磨损性能研究[D].兰州:兰州理工大学,2006.

[2] 刘天涛,金志明,薛平,等.PA66/PTFE 复合材料的摩擦磨损性能[J].塑料,2011,40(5):28-30.

[3] 李辉,王旭华,孙建军,等.阻燃增强增韧尼龙 66 的制备及工艺研究[J].工程塑料应用,2012,40(6):49-53.

[4] 李成园,周松,刘志鹏,等.POE 和 POE-g-MA 对 PA66 复合材料结构和性能的影响[J].塑料助剂,2013(1):35-40.

[5] 李建华,杨帆,桑晓明.POE-g-MAH 对 PA66/纳米 TiO₂ 复合材料力学性能及相容性的影响[J].工程塑料应用,2015,43(4):114-118.

[6] 周少锋.碳纤维/尼龙 6 复合材料的改性及摩擦磨损特性研究[D].武汉:武汉理工大学,2012.

[7] 张显果,孙春燕,朱帅甫,等.CF 表面处理对 PA66/CF 复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2014,42(8):82-86.

[8] 曹振东,李满,陈永刚,等.尼龙 6/膨胀石墨/碳纤维导电复合材料的制备及表征[C].镇江:2009 全国功能材料科技与产业高层论坛,2009.

[9] 潘任行,王彪,施云舟.上浆剂对碳纤维增强尼龙 66 复合材料结构性能的影响[J].东华大学学报(自然科学版),2015,41(1):6-9.

[10] 潘任行.碳纤维表面修饰及增强尼龙 66 复合材料的研究[D].上海:东华大学,2014.

[11] 李能文,黄虹,李道喜.碳纤维增强聚酰胺(PA/CF)复合材料的研究进展[J].精密成形工程,2010,2(6):47-50.

[12] 别明智,李又兵,梁全才,等.矿用碳纤维复合尼龙 6 叶轮材料的研制[J].塑料工业,2013,41(12):66-68.

[13] 李亚情,吴世鹏.碳纤维增强 PA66 复合材料新工艺的开发[J].中国化工贸易,2013(9):109-109.

[14] 邓爵安,郝源增.碳纤维改性热塑性树脂研究进展[J].广州化工,2015,43(8):22-24.

[15] 王晓刚,范伟光,李红今,等.混杂纤维增强 PA66 复合材料扶正器的研究[J].工程塑料应用,2015,43(1):30-34.

收稿日期:2016-10-21