

连续碳纤维复合材料热压成型工艺条件优化研究

董广雨 丁玉梅 杨卫民 谢鹏程*

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘 要 以连续碳纤维为增强体,以聚酰胺(PA)为基体,运用平板硫化机热压成型的方法制备连续碳纤维增强热塑性复合材料。对热压温度、热压压力、热压时间和保温时间等成型工艺参数进行考察,通过正交试验设计,研究热压成型工艺参数对复合材料力学性能的影响并分析各参数的影响程度,确定了较优的生产工艺条件,从而具备制得高性能碳纤维复合材料的热压成型工艺条件。

关键词 连续碳纤维,聚酰胺,热压成型,工艺条件,复合材料,力学性能

Optimization on hot pressing process condition for continuous carbon fiber composite

Dong Guangyu Ding Yumei Yang Weimin Xie Pengcheng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)

Abstract The continuous carbon fiber was used as the reinforcement and polyamide (PA) was used as matrix. The continuous carbon fiber reinforced thermoplastic composites were prepared by hot pressing process on plate vulcanizing machine. The hot pressing temperature, hot pressing pressure, hot pressing time, holding time and other parameters were investigated. The effect of hot forming process parameters on the mechanical properties of composites were studied and the influence degree of each parameter was analyzed through orthogonal experiment design. The optimum technological conditions were determined, thus, the hot pressing process conditions of high performance carbon fiber composites were obtained.

Key words continuous carbon fiber, polyamide, hot pressing, process condition, composite, mechanical property

复合材料因其高比强度、高比模量和良好的抗疲劳性、抗腐蚀性等特性,得到了越来越广泛的应用,特别是在航空航天领域^[1-5]。碳纤维具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、良好的导电导热性能,以及密度低、耐疲劳等一系列优异性能,是一种重要的增强材料^[6-7]。

目前,碳纤维增强复合材料的研究重点主要集中在成型工艺、界面设计与性能及功能化等几方面^[8]。由于纤维增强形式存在着一定的特殊性,因此并不是所有的成型工艺都适合连续纤维增强热塑性复合材料。能够适合连续纤维增强热塑性复合材料制备的成型工艺有以下几种,最常见的包括热压成型、树脂注射成型、缠绕成型以及拉挤成型^[9]。

热压成型是一个加热熔融、冷却固结的物理变

化过程,不同的热塑性树脂复合材料其各自的加工工艺条件(加热速率、热压压力、热压温度、热压时间、保温时间、加压时机和冷却速率等)都有所不同,关键就是针对不同树脂找出合适的工艺参数^[10]。

本研究以连续碳纤维(CCF)增强聚酰胺 6 (PA6)复合材料为研究对象,采用正交试验设计分析方法,选取热压温度、热压压力、热压时间和保温时间这 4 个热压工艺参数为因素,研究各因素对 CCF/PA6 复合材料层合板力学性能的影响及影响程度。通过分析热压成型工艺制备的复合材料样品的拉伸强度、弯曲强度和层间剪切强度(ILSS),优化出最优热压成型工艺参数,考察所制复合材料层合板的力学性能,为碳纤维增强热塑性复合材料工艺优化与质量控制奠定基础。

基金项目:北京市自然科学基金(2162034);国家自然科学基金(51573017 和 21174015)

作者简介:董广雨(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为连续碳纤维增强树脂基复合材料。

联系人:谢鹏程(1979-),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为高分子材料加工成型与先进制造。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚丙烯腈(PAN)基碳纤维单向布(T300,无浆料),北京化工大学;聚酰胺树脂(PA6,密度为 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$,熔点为 225°C ,热变形温度为 $182\sim 244^\circ\text{C}$),东莞市迪源电子科技有限公司;30%双氧水(分析纯),北京化工厂。

超声波细胞粉碎机[SCIENTZ-II D型,额定电压/频率($220\text{V}/50\text{Hz}$),超声频率 $20\sim 25\text{kHz}$,超声功率 950W],上海珂淮仪器有限公司;平板硫化机(XLB-D350 $\times$ 350 $\times$ 1型柱式硫化机),青岛亚华机械有限公司;万能试验机(INSTRON 5565A/5566型),美国英斯特朗公司。

1.2 碳纤维表面处理

用去离子水配制5%(wt,质量分数,下同)的双氧水溶液,将碳纤维完全浸入到双氧水溶液中,放入超声波仪器中进行氧化处理,处理时间为20min。经表面处理后用去离子水洗至中性,放入 120°C 烘箱烘2h。

1.3 CCF/PA6 复合材料热压成型制备

用处理后的连续碳纤维单向布和PA6薄片交替平铺在模具中用平板硫化机热压成型。热压成型包括4个阶段:(1)机器的升温;(2)复合材料预热;(3)热压成型;(4)保压冷却降温。

1.4 表征与测试

参照GB/T 1447—2005,采用I型试样型式制样,使用万能材料试验机测试复合材料的拉伸强度,哑铃型拉伸试样尺寸 $180.0\text{mm}\times 10.0\text{mm}\times 2.0\text{mm}$,加载速率 $10\text{mm}/\text{min}$ 。

参照GB/T 3356—2014制样,使用万能材料试验机测试复合材料的弯曲强度,试样的跨厚比为32:1,试样的长度至少为跨度的1.2倍,弯曲试样尺寸 $78.0\text{mm}\times 12.5\text{mm}\times 2.0\text{mm}$,加载速率 $5\text{mm}/\text{min}$ 。

参照JC/T 773—2010制样,使用万能材料试验机测试复合材料的层间剪切强度,剪切试样尺寸 $20.0\text{mm}\times 10.0\text{mm}\times 2.0\text{mm}$,加载速率 $1\text{mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 正交试验设计方案

影响CCF/PA6复合材料性能的热压工艺条件有很多,本实验主要对热压温度、热压压力、热压时间和保温时间等工艺条件进行研究,正交试验因素水平表见表1。

表 1 正交试验因素水平表

水平	A 热压温度/ $^\circ\text{C}$	B 热压压力/ MPa	C 热压时间/ min	D 保温时间/ min
1	240	1	10	60
2	250	3	20	90
3	260	5	30	120

本研究仅考察4个因素对碳纤维复合材料性能的影响,不考察因素间的交互作用,为4因素3水平试验,故宜选用 $L_9(3^4)$ 正交表,正交试验计划表见表2。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验计划表

实验号	因素			
	A	B	C	D
1	240	1	10	60
2	240	3	20	90
3	240	5	30	120
4	250	3	10	120
5	250	5	20	60
6	250	1	30	90
7	260	5	10	90
8	260	1	20	120
9	260	3	30	60

2.2 优水平及优组合的确定

按照表2依次进行试验,制备标准试样,根据标准对试样进行拉伸强度、弯曲强度和层间剪切强度性能测试,结果见表3。

表 3 $L_9(3^4)$ 正交试验结果分析

实验号	因素				结果		
	A	B	C	D	拉伸 强度/ MPa	弯曲 强度/ MPa	层间剪 切强度/ MPa
1	1	1	1	1	304.87	537.72	83.22
2	1	2	2	2	377.19	625.64	108.59
3	1	3	3	3	318.53	546.97	96.27
4	2	2	1	3	327.32	564.23	98.83
5	2	3	2	1	352.94	592.35	105.31
6	2	1	3	2	387.14	621.65	104.07
7	3	3	1	2	204.85	369.37	81.85
8	3	1	2	3	276.85	513.45	90.66
9	3	2	3	1	269.07	499.49	89.09

续表

实验号	因素				结果		
	A	B	C	D	拉伸 强度/ MPa	弯曲 强度/ MPa	层间剪 切强度/ MPa
拉伸强度							
k_1	1000.59	968.83	837.04	926.88			
k_2	1067.40	973.58	1006.95	969.18			
k_3	750.74	876.32	974.74	922.67			
$\bar{k}_1$	333.53	322.94	279.01	308.96			
$\bar{k}_2$	355.80	324.53	335.65	323.06			
$\bar{k}_3$	250.25	292.11	324.91	307.56			
R	105.55	32.42	56.64	15.50			
优水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂			
优组合	A ₂ B ₂ C ₂ D ₂						
主次顺序	A ₂ >C ₂ >B ₂ >D ₂						
弯曲强度							
k_1	1710.33	1672.82	1501.32	1629.56			
k_2	1778.23	1689.36	1731.44	1646.66			
k_3	1412.31	1538.69	1668.11	1624.65			
$\bar{k}_1$	570.11	557.61	500.44	543.19			
$\bar{k}_2$	592.74	563.12	577.15	548.89			
$\bar{k}_3$	470.77	512.90	556.04	541.55			
R	121.97	50.22	76.71	7.34			
优水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂			
优组合	A ₂ B ₂ C ₂ D ₂						
主次顺序	A ₂ >C ₂ >B ₂ >D ₂						
层间剪切强度							
k_1	288.08	277.95	263.90	277.62			
k_2	308.21	296.51	304.56	294.51			
k_3	261.60	283.43	289.43	285.76			
$\bar{k}_1$	96.03	92.65	87.97	92.54			
$\bar{k}_2$	102.74	98.84	101.52	98.17			
$\bar{k}_3$	87.20	94.48	96.48	95.25			
R	15.54	6.19	13.55	5.63			
优水平	A ₂	B ₂	C ₂	D ₂			
优组合	A ₂ B ₂ C ₂ D ₂						
主次顺序	A ₂ >C ₂ >B ₂ >D ₂						

以 A 因素的拉伸强度结果为例,分析 A 因素各水平对结果的影响。由表 3 可知,A₁ 在第 1、2、3 号实验中产生影响,A₂ 在第 4、5、6 号实验中产生影响,A₃ 在第 7、8、9 号实验中产生影响。

A 因素的 1 水平所对应的拉伸强度结果之和为 $kA_1 = 304.87 + 377.19 + 318.53 = 1000.59$,拉伸强度平均结果为 $\bar{kA}_1 = kA_1/3 = 333.53$ 。

A 因素的 2 水平所对应的拉伸强度结果之和为 $kA_2 = 327.32 + 352.94 + 387.14 = 1067.40$,拉伸强度平均结果为 $\bar{kA}_2 = kA_2/3 = 355.80$ 。

A 因素的 3 水平所对应的拉伸强度结果之和为 $kA_3 = 204.85 + 276.82 + 269.07 = 750.74$,拉伸强度平均结果为 $\bar{kA}_3 = kA_3/3 = 250.25$ 。

根据正交试验设计的特性,对 A₁、A₂ 和 A₃ 来说,3 组实验的实验条件是完全一样的(综合可比性),可以直接进行结果比较。由上面的计算结果可以看出, $\bar{kA}_1$ 、 $\bar{kA}_2$ 和 $\bar{kA}_3$ 实际上不相等。这说明,A 因素的水平变化对结果有影响。因此,根据 $\bar{kA}_1$ 、 $\bar{kA}_2$ 和 $\bar{kA}_3$ 的大小对比可以判断 A₁、A₂ 和 A₃ 对结果的影响程度。由于结果为碳纤维复合材料拉伸强度,而 $\bar{kA}_2 > \bar{kA}_1 > \bar{kA}_3$,所以可确定 A₂ 为 A 因素的优水平。

同理,可以按照上述方法计算并确定其他因素的拉伸强度优水平。根据各因素不同水平平均值,可以确定各因素的拉伸强度优组合为 A₂B₂C₂D₂,即热压温度 250℃,热压时间 20min,热压压力 3MPa 和保温时间 90min。

同理,可以按照上述方法和思路确定各因素的弯曲强度和层间剪切强度的优水平和优组合。

最终所得各项结果都见表 3。

2.3 确定各因素的主次顺序

一般来说,不同因素所得实验结果的极差是不同的,这说明各因素每选取一个水平值时实验结果都不同,对结果的影响程度也不同。极差越大,相应的该因素的影响程度越大,所以在所选因素中极差最大的就是最主要的因素。极差(R)的计算方法见公式(1)。

$$R = \max(ki) - \min(ki) (i = 1, 2, 3) \quad (1)$$

式中,ki 为正交试验表中任一列上因素取水平 i 时所得试验结果的算术平均值;max 为最大值;min 为最小值。

极差 R 的计算结果见表 3,通过比较各 R 值大小,可以确定各因素对试验结果的影响程度。由表可知,拉伸强度的因素影响顺序为 A>C>B>D,弯曲强度的因素影响顺序为 A>C>B>D,层间剪切强度的因素影响顺序 A>C>B>D。

综合考虑复合材料层压板制品的拉伸强度、弯

曲强度以及层间剪切强度,可以得出对力学性能影响程度从高到低的热压成型工艺条件为热压温度、热压时间、热压压力以及保温时间。其中保温时间对热压成型复合材料的力学性能有一定影响,但影响不大,且保温时间不宜过长,以 90min 为最优。同时可以看出在所选 4 个因素中热压温度的变化对层压板的力学性能影响最显著,温度过高或过低都会明显影响最终制品的力学性能。

3 结论

(1)随着热压温度升高、热压压力增大、热压时间增长和保温时间增长,碳纤维复合材料力学性能显著提高,且出现先增加后减小的现象。只有热压温度、热压压力、热压时间和保温时间适当,才能最大程度增加复合材料的力学性能。

(2)通过正交试验对热压成型的热压温度、热压压力、热压时间和保温时间等 4 项工艺条件进行了优化,确定了热压温度 250℃,热压时间 20min,热压压力 3MPa 和保温时间 90min 为较优的生产工艺条件。

(3)通过正交试验得出加热工艺参数对复合材料层合板力学性能的影响度(从大到小)依次为:热压温度、热压时间、热压压力和保温时间。其中热压温度是决定复合材料层合板力学性能的最重

要因素。

参考文献

- [1] 陈绍杰.复合材料技术与大型飞机[J].航空学报,2008,29(3):605-610.
- [2] 陈亚莉.从 A350XWB 看大型客机的选材方向[J].航空制造技术,2009(12):34-37.
- [3] 杨乃宾.国外复合材料飞机结构应用现状分析[J].航空制造技术,2002(9):21-22.
- [4] 马立敏,张嘉振,岳广全,等.复合材料在新一代大型民用飞机中的应用[J].复合材料学报,2015,32(2):317-322.
- [5] Deng C, Jiang J, Liu F, et al. Effects of electro phoretically deposited graphene oxide coatings on inter facial properties of carbon fiber composite[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(17):5886-5892.
- [6] 李阳阳,乔月月,樊小华,等.微波诱导碳纤维表面氧化处理的研究[J].塑料工业,2016,44(8):71-75.
- [7] 贺福,王茂章.碳纤维及其复合材料[M].北京:科学出版社,1995,150-168.
- [8] 付东,徐炳强.热压成型和注塑成型 CF/PP 复合材料的力学性能对比[J].化学推进剂与高分子材料,2014,12(5):68-71.
- [9] 方立.连续纤维增强热塑性复合材料制备及其性能的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [10] 王健,徐旭宁.制备工艺对单向连续碳纤维增强聚醚醚复合材料层间结合强度的影响[J].化工新型材料,2011,39(10):128-130.

收稿日期:2017-04-06

修稿日期:2017-05-18

螺旋多肽自组装及储能方面取得重要研究成果

近日,中国科学院北京纳米能源与系统研究所李舟课题组与北京大学深圳研究生院的李子刚课题组、王新炜课题组合作,在 α -螺旋多肽自组装新模式及其在储能方面的应用取得重要科研进展。

多肽分子精准的层级自组装,作为一种自下而上的生物纳微材料制备方法,其在仿生学、催化、物质分离、生物电子器件领域受到越来越多的重视。与无机纳米材料相比,多肽分子具有来源广泛,天然可降解,生物兼容性好,易于修饰等特点。以 FF(F:苯丙氨酸)二肽及其衍生物为代表,通过一系列物理(电场辅助法,磁场辅助法,温度辅助法,超声辅助法)和化学(pH,溶剂法,催化法)手段,精准操控多肽分子自组装的路径,得到了多肽纳米管,纳米纤维,纳米线,纳米凝胶,纳米量子点等一系列具有特殊结构的纳微多肽材料,这些材料或具备良好的半导体性质,或展现出优越的柔韧性以及特殊的光学性质。在诸如柔性超级电容器/电池,压电器件,生物传感,光导器件,以及生物医学领域得到了广泛的应用。

多肽分子自组装是通过调节多肽分子之间非共价作用,如范德华力,氢键网络,疏水相互作用, π - π 相互作用等来实现多肽分子在一定条件下长程有序排列的一种手段。由于多肽分子结构复杂多样,多肽序列改变导致分子性质迥异。因此,预测以及设计多肽分子自组装具有很大的难度。早年关于多肽自组装的研究主要集中在两性亲多肽分子, β -折叠多肽,首尾相连的环状 D-L-D 型多肽分子,以及

FF 二肽类分子。对于更加复杂的螺旋多肽自组装,鲜有报道。原因是螺旋多肽熵值较低,氢键网络被封锁在多肽内部,难以形成分子之间的氢键网络。因此,如何操纵具有更加复杂的二级结构的多肽,比如螺旋多肽,实现可控的自组装,是目前研究的重难点之一。

最近,李舟课题组及其合作者开发了基于手性诱导螺旋体系的新的多肽纳米材料制备方法。基于该体系,研究人员认为:可以通过主链之外的驱动力-侧环相互作用,来弥补螺旋多肽主链自组装驱动力不足的缺点,实现一种新型模式的多肽组装机,即所谓的“侧环驱动”多肽自组装。基于这样一种构想,研究人员进行了细致的筛选和表征。他们以五肽为模型,设计合成了一系列具有手性侧环的五肽分子,取名为 BDCP。结果表明,当 BDCP 为螺旋结构,且侧环取代基具有芳香性时,多肽分子可以组装成纳米管/纳米带结构。

接下来他们对多肽自组装的机理进行了研究。通过与北京大学深圳研究生院两个课题组的合作,对多肽组装机进行了晶型预测,得到了多肽分子的组装机模型。该模型显示了和实验结果良好的一致性。结果表明,多肽分子间的 π - π 相互作用, S - π 相互作用,以及氢键网络驱动了多肽分子的组装。在多肽组装机中,极性和非极性界面依次形成,且每个极性层的偶极子方向相反,这样使组装机内部的偶极相互作用得以相互抵消,进一步稳定了组装机。这也是该领域首次报道 S - π 相互作用参与多肽自装机的例子。(新型)