

Development and Application of Carbon Fiber PA6 Thermoplastic Composites

Fuquan Cai

Anhui Xusheng New Concept Materials, Co., Ltd., Wuhu Anhui
Email: caifuquan6688@126.com

Received: Apr. 15th, 2018; accepted: May 9th, 2018; published: May 16th, 2018

Abstract

The preparation process of carbon fiber PA6 composites is discussed in this paper. The paper proposes a new process of melting and impregnating carbon fiber to realize recycling, reduce the cost and solve the problems in the application of carbon fiber PA6 composites.

Keywords

CF, PA6, Recycling

碳纤维PA6热塑性复合材料研发及应用

蔡福泉

安徽旭升新材料有限公司, 安徽 芜湖
Email: caifuquan6688@126.com

收稿日期: 2018年4月15日; 录用日期: 2018年5月9日; 发布日期: 2018年5月16日

摘 要

本文探索碳纤维PA6热塑性复合材料新工艺, 提出碳纤维熔融浸渍新方法, 开发了碳纤维PA6热塑性复合材料应用新领域。实现回收利用, 降低成本。

关键词

碳纤维, PA6, 回收利用

Copyright © 2018 by author and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

碳纤维复合材料发展如火如荼, 来势凶猛。在航天航空及国防工业等领域大都应用热固性复合材料, 在高铁及新能源汽车方面大都应用热塑性复合材料。热固性复合材料成本高, 成型周期长, 最大问题是难以回收利用, 污染环境后果严重。热塑性复合材料成本低, 成型周期短, 最大的好处是可以回收利用, 环境友好。碳纤维热塑性复合材料研发引起行业高度关注。安徽旭升新材料有限公司, 投资 3.5 亿元, 与大专院校联合攻关, 专注研发碳纤维 PA6 热塑性复合材料, 经过多年的研发, 现在已经产业化。

2. 研发内容

2.1. 碳纤维的选择

碳纤维具有模量高, 质轻等特点, 与玻璃纤维相比, 模量高 3~5 倍, 作为 PA 材料的增强材料是最佳选择。碳纤维 PA 复合材料可分为长(连续)纤维增强和短纤维增强两大类, 纤维长度可从 300~400 m 到几个毫米不等。经过试验我们选择了 6 MM 短碳纤维, 具有性价比的优势。为回收利用碳纤维奠定了基础。

碳纤维复合材料是复合材料中的发展最快的新型复合材料, 由于碳纤维复合材料性能优异, 近年来这种材料广泛用于航天航空和国防工业。碳纤维复合材料由于价格昂贵, 价格约为玻璃纤维增强复合材料的十倍, 早期只用于军工、宇航等尖端技术行业, 在民用方面应用寥若晨星。近年来, 碳纤维复合材料产业每年以 50% 以上的速度增长, 两大因素促进了碳纤维产业快速发展, 其一对碳纤维材料研究不断深入, 力学性能不断提高, 促使其使用量不断上升。其二加工工艺改善成本不断降低。碳纤维的规模化生产, 使其质量提高而价格下降, 而加工技术的进步又使加入复合材料中的碳纤维比例不断上升, 目前已可达体积比例的 60% 以上。所有这些进步都使得碳纤维复合材料的应用领域日益扩大。我国碳纤维产业发展令西方国家震惊, 2017 年 12 月吉林化纤 T1000 生产线正式投产。打破了西方国家的多年来的封锁, 为我国碳纤维产业发展奠定了基础。

2.2. 基料的选择

经过多年致力于基料研发, 先后选择 PC、PEEK、PPS、PI、PA、PET、PP 作为基料的试验。从试验中发现 PA 是一种极为重要的热塑性基料。采用碳纤维进行增强, 改善了 PA 吸湿性大, 制品尺寸稳定性差, 强度与硬度不如金属等缺陷。经过反复试验和筛选, 用 PA6 作为基料, 与碳纤维材料达到了相似相容的效果。二者复合综合体现了各自的优点, 强度与刚性比未增强的尼龙高很多, 蠕变小, 尺寸精度高, 热稳定性显著提高, 耐磨, 阻尼性优良, 与玻纤增强相比有更好的性能。特别是在注塑成型加工中易操作, 回收利用易破碎, 满足了各种部件快速成型的要求, 生产周期比热固性复合材料大大降低。

对 PA/碳纤维复合体系, 我们采用 PA-6 作为基体材料, 以短切或长(连续)碳纤维作为增强材料。在试验中用 20% 碳纤维增强 PA6, 其弯曲强度提高到 1358 MPa, 拉伸强度提高到 3157.2 MPa, 添加 30% 碳纤维, 其弯曲强度提高到 1861 MPa, 拉伸强度提高到 3952 MPa, 而纯 PA6 树脂的拉伸强度只有 75 MPa, 悬臂梁缺口冲击强度为 56 J/M。添加 20% 碳纤维, 其弯曲强度与添加 40% 的玻纤增强相同, 由此可见, 碳纤维对 PA 树脂的增强作用是显而易见。

同行对碳纤维复合材料研究风起云涌，也取得了一些令人鼓舞的成就，但对 CF + PA6 的研究仍处于实验室阶段，在应用方面有待于开发。

3. 研发中的关键技术

在碳纤维 PA6 热塑性复合材料研发中，树脂基体与碳纤维的界面结合技术和熔融浸渍工艺是制备的关键技术[1]。

3.1. PA6 基体的改性

在筛选 PA6 基料后，对其进行改性，使得 PA6 材料能够和碳纤维充分的浸渍以提高材料的综合性能。我们采用物理改性和化学改性两种方法：物理改性(引入，正、付抗氧剂，热稳定剂，紫外线吸收剂等多种助剂)；化学改性(通过化学反应引入，与树脂基体有良好相溶性，对碳纤中偶联剂有结合力) [2]。通过改性，使得 PA6 基体分子量分布窄，流动性好，提高了熔融指数。加入增韧剂后，可以改变 PA6 的熔融指数，提高其流动性。但增韧剂超过 10%后会降低其碳纤维复合材料的力学性能，因此，我们控制在 5%左右其效果比较理想。同时发现，在改性中加入过量的阻燃剂会降低其碳纤维复合材料的力学性能，我们在配方中一般加入 8%左右的高效阻燃剂，碳纤维复合材料的阻燃达到 V0 级。对 PA6 基体的改性是加工过程中关键技术，在造粒过程中选择专用的双螺杆设备，其温度/压力/速度都是敏感因素，对碳纤维的加入量和时间也要严格控制。我们采用德国失重秤严格控制其生产全过程。这是对 PA6 改性的基本要求。

3.2. 碳纤维的处理

在碳纤维处理过程中，我们把碳纤维材料经过溶液浸渍和化学偶联处理，目的是引进耦合基团，耦合基团一端与树脂基团相结合，另一端与碳纤维结合，就像一个个锚或钉子把树脂与碳纤维牢固地结合，能较好地充分浸润[3]。因为没有处理过的碳纤维其力学性能较低，达不到增强的效果。未经处理的碳纤维表面呈惰性，与 PA6 基体的界面结合性较差。靠基体与碳纤维的物理粘附，其碳纤维复合材料的力学性能较差，容易松散而脱落。所以要对碳纤维进行溶液浸渍和化学偶联处理，即上浆。浆料选择很重要，有聚氨酯和尼龙浆料。我们选用混合浆料，采用 2:1 的配方，上浆后的碳纤维表面光滑乌亮，具有润滑感。在造粒过程中，不易挥发，与树脂基体的界面结合性较强。对碳纤维的处理是碳纤维复合材料加工过程中核心技术，在上浆过程中其温度/压力/速度要严格控制，先低后高，不要急于求成。

3.3. 熔融浸渍工艺

利用相似相溶原理快速制备碳纤维束预浸料。通过设计的轮带式模具，将浸渍有 PA6 的碳纤维束材料重复熔融压制，使得 PA6 基材能够充分包覆碳纤维，已达到充分浸渍的目的。在熔融浸渍工艺应用了相似相溶的原理，采用了高分子材料中接枝共聚的原理，通过物理/化学改性增强其分子的结合力，达到了复合材料强度/刚度大大增强。

4. 碳纤维 PA6 热塑性复合材料力学性能

碳纤维 PA6 热塑性复合材料的力学性能和表征，见表 1、表 2。从中发现复合材料的纤维的种类和纤维含量对刚度影响很大，同时增强纤维/基体树脂的界面、纤维的平直度等因素均对复合材料的强度也有较大的影响，最为明显的就是弯曲强度、压缩强度和短梁剪切强度。我们在试验中发现，碳纤维 PA6 热塑性复合材料的压缩强度低于碳纤维环氧热固性复合材料，究其原因是热塑性基体的弹性模量较低[4]，PA6 基体复合材料，其压缩强度仅为环氧复合材料的 80%。试验结果表明纤维的损伤、纤维的不平行

Table 1. Mechanical properties of carbon fiber reinforced thermoplastic composites with different binders at room temperature**表 1.** 不同基料的碳纤维增强热塑性复合材料的室温力学性能

性能	PA66	PA6	PC	液晶聚合物
制造商	ICI	Phillips	Amoco	Celanese
聚合物基体	PA66	PA6	PC	液晶聚合物
碳纤维	PUY T500	PUY T500	PUY T500	PUY T50
纤维含量/%	20	20	20	20
空隙含量/%	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
0°拉伸模量/GPa	104	134	123	143
0°压缩强度/GPa	110	93	137	180
拉伸强度/GPa	146	121	164	109
0°弯曲模量/GPa	121	117	128	107
弯曲强度/MPa	1880	1897	2070	1515
90°拉伸强度/MPa	80	75	96	79
0°剪切强度/MPa	105	69	110	52
层间断裂韧性/(kJ/m ²)	2.1~2.7	1.1~1.5	1.0~1.2	1.6~1.8

Table 2. Mechanical properties of carbon fiber PA thermoplastic composites and epoxy thermosetting composites**表 2.** 碳纤维 PA 热塑性复合材料与环氧热固性复合材料的力学性能

性能	PA66	PA6	典型环氧
制造商	ICI	Phillips	Amoco
聚合物基体	PA66	PA6	PAI
增强纤维	短纤 12 K	短纤 12 K	AS-4
纤维含量/%	30	30	30
空隙含量/%	<0.5	<0.5	<0.5
0°拉伸模量/GPa	154	114	181
拉伸强度/MPa	2130	1928	3032
0°压缩强度/MPa	909	838	1070
0°弯曲模量/GPa	121	107	138
弯曲强度/MPa	1380	1197	1570
90°拉伸强度/MPa	80	71	96
0°剪切强度/MPa	105	99	117
层间断裂韧性/(kJ/m ²)	1.1~1.7	0.8~1.0	1.1~1.2

备注：上述表中数据来源于上海微谱技术公司的测试报告。

度或者纤维/基体的不良黏结界面等因素均会降低复合材料的压缩性能。在试验中还发现 PA6 增强纤维的界面黏结对复合材料力学性能的影响，界面黏结不良的 PA6 基体复合材料的 0°压缩强度、0°拉伸强度和 90°弯曲强度均低于界面黏结良好的 PA6 基体复合材料。液晶聚合物基复合材料较低的压缩强度是由于较弱的界面黏结造成的，而不是纤维的不平直之故。大多数复合材料的 90°拉伸强度较低，其原因也是由于较弱的界面黏结。单向碳纤维增强 PA6、PA66、液晶聚合物等热塑性基体复合材料的力学性能见表 2。我们发现短梁剪切实验对评价复合材料的层间剪切强度，对材料选择的重要依据。在拉伸强度和弯曲强

度中, 0°拉伸强度较好地发挥了纤维的增强作用, 大多数情况下, 0°复合材料的压缩强度较低。由于热塑性基体聚合物的韧性较高, 应力集中引起的纤维织物与基体界面开裂也较弱, 其热塑性基体复合材料的韧性也优于热固性复合材料, 如 PA6 基体复合材料具有较高的层间断裂韧性[5]。

5. 碳纤维 PA6 热塑性复合材料的回收利用

安徽旭升新材料有限公司研发的碳纤维 PA6 热塑性复合材料主要性能: 1) 高强度低密度。2) 工业设计可操作性高。3) 导热导电性能高。4) 耐化学腐蚀性高。5) 废料能回收利用。其制品最大特点是: 碳纤维复合材料拉伸强度在 3000~4000 MPa, 相当于钢铁的 5~6 倍。碳纤维复合材料比重 1.5, 钢铁的比重 7.8, 可以减重 50%以上[6]。主要应用在汽车内饰件和功能件上, 无人机骨架、螺旋桨上, 机器人手臂和外壳上, 电子电器上, 高档运动鞋中底上, 尤其在新能源汽车方面的应用更是潜力巨大。在实验车上作了试验, 将其车身、框架等 160 个部件用碳纤维复合材料制造, 结果整车减重 33%, 汽油的利用率提高了 44%, 同时大大降低了振动和噪音。由于碳纤维 PA6 热塑性复合材料具备了代替金属的优异性能, 且质轻高韧, 易于加工, 其应用范围几乎涉及国民经济的各个领域[7]。在汽车上应用的零部件要求 95%以上可以回收利用, 碳纤维 PA6 热塑性复合材料试验中可以回收利用 6 次, 满足了环保要求。我们在试验中加入 20%的回收料, 其各项技术指标与没有加入回收料的样品基本一致。在加入 30%回收料后, 发现冲击强度下降 10%左右。当加入 1%CPE 稳定剂后, 冲击强度又提高了 10%。其材料成本下降 20%左右。碳纤维 PA6 热塑性复合材料回收利用大有文章可作, 我们与新疆紫晶光电有限公司合作, 从风力发电叶片废料中提取 PA6 和碳纤维材料, 进行改性后进行增强材料的利用。当加入 5%的增韧剂和 8%相容剂后, 碳纤维 PA6 热塑性复合材料的三大力学性能基本上达到纯料的技术指标。在注塑成型加工过程中, 脱模效果更好。适当的应用回收料对成型件有利无害。在造粒过程中, 如何防止纤维飘逸和外露, 这是造粒的技术关键。我们采用了回收料熔融浸渍工艺, 解决了碳纤维加料中易挥发、难分解、成型难、回收利用等技术难题。探索了碳纤维回收利用的新工艺新配方。大大降低了碳纤维复合材料成本, 应用领域从天上到地下, 从航天航空到新能源汽车, 为民用领域应用碳纤维复合材料开辟新途径。安徽旭升新材料有限公司目前开发的碳纤维热塑性复合材料部件如下:

安徽旭升新材料有限公司研发碳纤维 PA6 热塑性复合材料, 研发一种新能源汽车用复合碳纤维后视镜, 填补了国内空白, 获国家专利(ZL201720129201.0)。该后视镜重量只有 200 G, 耐刮擦, 耐腐蚀, 耐老化不变形。在新能源汽车上应用提高其续航能力, 受到新能源汽车主机厂家好评。如图 1 所示:



Figure 1. Rearview mirrors for CF + PA6 materials for new energy vehicles

图 1. 新能源汽车用 CF + PA6 材料后视镜

6. 结论

安徽旭升新材料有限公司长期与大专院校合作, 建立院士工作站、博士后工作站, 联合攻关, 研发 CF + PA6 热塑性复合材料, 填补国内空白, 已经申请国家专利 35 项, 已经获国家专利 13 项, 具有自主知识产权。开发的新能源汽车用倒视镜、特殊用途的齿轮和高档运动鞋中底获可喜收获。在研发中还有问题需要解决:

- 1) 低成本的浸渍制备技术和成型加工方法, 特别是大型和复杂构件成型方法的开发;
- 2) 开发新的纤维表面处理技术, 提高纤维和基体界面的结合强度;
- 3) 加快碳纤维 PA6 热塑性复合材料制品回收利用的研究等。

研发生产出高性能碳纤维 PA6 热塑性复合材料制品的关键是确定基体树脂对增强纤维的浸润性以及工艺。基于碳纤维 PA6 热塑性复合材料的优点, 如果上述问题得到解决, 则这种热塑性复合材料将会获得更为广泛的应用, 市场前景将更加广阔。

参考文献

- [1] 蔡福泉. 连续纤维增强热塑性复合材料研发与应用[J]. 高科技纤维与应用, 2016, 41(6): 1-5.
- [2] 侯栾荣. 合成材料助剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [3] 殷宗泰. 精细化工概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987.
- [4] Feng, C., Zhang, H. and Zhang, Y. (2014) Nonlinear Viscoelasticity and Stress-Softening Behavior of Chloroprene Rubber Reinforced by Multiwalled Carbon Nanotubes. *Polymer Composites*, **35**, 2194-2202. <https://doi.org/10.1002/pc.22884>
- [5] 王琪, 邱桂花. 氢自由基捕捉剂对超声引发乳液聚合影响的研究[J]. 高分子学报, 2007(7): 617-621.
- [6] 陈士杰. 碳纤维复合材料的应用[J]. 乙醛醋酸化工, 2012(6): 20-21.
- [7] 沃丁主. 复合材料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: ms@hanspub.org