

碳纤维增强聚丙烯复合管道的制备及性能研究

柴 冈, 张雪华, 唐 辉

(上海白蝶管业科技股份有限公司, 上海 201405)

摘 要: 采用熔融挤出法制备了添加不同相容剂的聚丙烯/碳纤维(PP/CF)复合材料管道, 通过管道长期耐压试验装置、电子万能试验机、冲击试验机以及扫描电子显微镜等方法, 探究了不同碳纤维含量和长度及不同相容剂对 PP 管道力学、纵向回缩率、爆破强度等性能的影响。结果表明, 碳纤维填充后的 PP 降低了 PP/CF 复合管道材料的整体纵向回缩率, 增强了管道的爆破强度; 相容剂的添加显著提高了其力学性能。

关 键 词: 聚丙烯; 碳纤维; 管道; 相容剂; 纵向回缩率

中图分类号: TQ320 文献标识码: B 文章编号: 1001-9278(2019)06-0050-06

DOI: 10.19491/j.issn.1001-9278.2019.06.009

Preparation and Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polypropylene Composite Pipes

CHAI Gang, ZHANG Xuehua, TANG Hui

(Shanghai Baidie Pipe Industry Technology Co., Ltd, Shanghai 201405, China)

Abstract: In this work, the pipes based on the polypropylene (PP)/carbon fiber (CF) composites were prepared by melt extrusion using different compatibilizers. The effects of CF lengths and contents and compatibilizer types on the mechanical properties, longitudinal retraction rate and blasting strength of the pipes were investigated by means of a long-term pressure test instrument, computer-controlled electronic universal test machine, combined digital display and scanning electron microscope. The results indicated that the introduction of CF as a high modulus and low retraction filler reduced the overall longitudinal shrinkage of PP/CF composite pipes and enhanced the burst strength of the pipes. Meanwhile, the addition of compatibilizer improved the mechanical properties of pipes significantly.

Key words: polypropylene; carbon fiber; pipe; compatibilizer; longitudinal retraction rate

0 前言

目前石油天然气产业飞速发展, 传统金属管道由于其耐腐蚀性差、安装费用高、安装效率低等存在各种缺陷已经不能满足现在的要求。例如在深海开采石油方面, 对管道的规格和各方面性能要求更加严格。

由于 CF 具有环保、节能等特性, 引起了行业上的重视, 在传统资源不断减少的情况下, CF 作为一种替代材料的出现, 不仅可以一定程度上缓解能源紧张的问题, 还可以使材料轻量化和功能多样化^[1-2]。CF 复合材料是由多种材料组成的新型复合材料, 它既具有碳的本质特性, 又有纺织材料的性能, 2 种材料具有协同效应, 使复合材料的性能更加优异。CF 增强复合材料具有刚性好, 耐热性好和比重小等性能, 在实际的生产使用中逐渐替代金属及合金类材料^[3]。近几年来, 利用非金属纤维增强材料的管道逐渐变得成熟, 例如

连续玻璃纤维增强的增强热塑性管(RTP)材料已经作为管道在国内外的天然气输送过程以及油田中得到应用^[4-5];CF增强RTP已经准备试用到长途油气输送管网中。在非金属纤维方面,CF的大部分性能均优于玻璃纤维^[6-8],CF而深海管道对于材料的耐压性能提出了更大的要求,碳纤维增强RTP具有更加优异的性能,能够满足深海管道的特殊要求,是未来的发展方向。

本文通过熔融挤出的方法制备了PP/CF复合材料管道,研究了不同CF长度对管道力学性能的影响以及添加不同相容剂对管道力学性能,纵向回缩率以及爆破强度等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP, B8510, 北京燕山石油化工有限公司;

CF, CM3001, 长度 3.6 mm, 东莞市碳索复合材料有限公司;

马来酸酐接枝弹性体(POE-g-MAH), MH5040, 日本三井公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH), P353, 美国杜邦公司。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜(SEM), Quanta FEG 250, 美国FEI公司;

偏光显微镜, BX51, 日本Olympus公司;

双螺杆挤出机, PTE35, 科倍隆科亚公司;

管道长期耐压试验装置, 2465, 荷兰Wavin公司;

电热恒温鼓风干燥器, DHG-9245A, 上海一恒仪器有限公司;

熔体流动速率仪, XNR-400, 承德市金建检测仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机, CMT 6104, 美特斯工业系统有限公司;

组合式数显冲击试验机, XJZ-50, 承德试验机有限责任公司。

1.3 样品制备

试验前将PP放置在温度为80℃的烘箱中干燥3h备用;首先通过挤出制备纯PP样条管,其次通过不同长度的CF(3mm和6mm)以及不同CF含量、PP-g-MAH和POE-g-MAH两种不同的相容剂,根据表1配方利用双螺杆熔融与PP发生良好共混,加工温度区间为180~220℃,螺杆的转速为50r/min;管外径为20mm,壁厚2.5mm;材料性能测试样条用注塑机制备,加工温度为200~210℃,压力30MPa。

表1 试验配方表

Tab. 1 Experimental formulation

样品	PP含量 /%	CF含量 /%	PP-g-MAH 含量/%	POE-g-MAH 含量/%
PP管	100	0	0	0
	95	5	0	0
	90	10	0	0
	85	15	0	0
	80	20	0	0
PP/CF 复合管	85	15	0	0
	80	20	0	0
	75	25	0	0
1#复合管	80	20	8	0
2#复合管	80	20	0	8

1.4 性能测试与结构表征

力学性能测试:测试前先将制得的样条静置24h,目的是消除样条内应力;拉伸性能按GB/T 1040—1992进行测试,拉伸速率为50mm/min;弯曲性能按GB/T 9341—2000进行测试,测试速率为20mm/min;冲击性能按GB/T 1043—2293进行测试,样条缺口底部半径(0.25±0.05)mm,摆锤冲击能5.5J;每组试验取4~5个样,取其平均值;

熔体流动速率测试:试验温度为230℃,标称负荷为2.16kg;

纵向回缩率测试:在室温下将不同组的管道切成20mm长度左右的试样,然后在管道的两端各画一条圆周线,两条的圆周线之间的距离为100mm左右,且圆周线距离管道的顶端不低于10mm;将样品放在烘箱中静置,烘箱的温度为150℃,处理时间为60min;

瞬时爆破强度测试:在瞬时爆破时间中,先把水槽中的水升温至20℃,将样品放置水槽中恒温保持至少1h,连续均匀地给试样施加压力直至试样破坏,调节施加压力的速度使样品破坏的时间在60~70s内,最后记录试样破坏的形态和破坏的时间,每组试样重复试验3根管材;

SEM分析:扫描前,将样品冲击断面喷金处理并进行SEM观察,测试电压为10kV;

偏光显微镜观察:为保证加工条件相同,取少量样品放置到马弗炉中500℃加热1h,取出冷却至室温后将样品置于偏光显微镜下观察CF长度。

2 结果与讨论

2.1 熔体流动速率

图1为不同配料管道样品的熔体流动速率。从图1可以看出,未添加CF及相容剂的PP管道的熔体

流动速率是所有管道样品中最高的;添加 CF 增强材料后,PP/CF 复合管道的熔体流动速率明显低于纯 PP 材料。这是因为 CF 是刚性填料,CF 与 CF、CF 与 PP 之间的相互作用会阻碍 PP 分子链的运动。从添加相容剂后的样品中可以看出,添加了相容剂 PP-g-MAH 的样品熔体流动速率明显高于 POE-g-MAH,由于相容剂 PP-g-MAH 的熔体流动速率[50 g/10 min(230 ℃, 2.16 kg)]远大于相容剂 POE-g-MAH 熔体流动速率[1.1 g/10 min(230 ℃, 2.16 kg)],因此在相容剂含量相同的情况下,较高流动性的 PP-g-MAH 能更好地提高 PP/CF 复合材料的流动性。

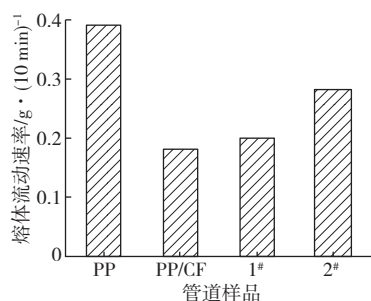


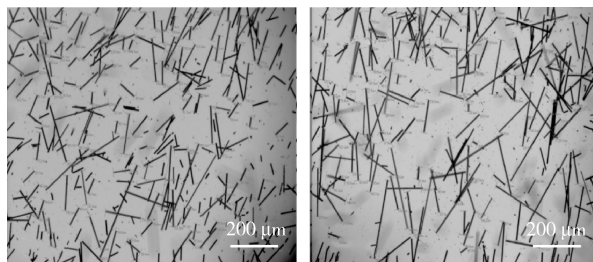
图 1 不同管道样品的熔体流动速率

Fig. 1 Melt flow rate of the different pipe samples

2.2 力学性能

为了探究 CF 的长度对力学性能的影响,本工作研究了不同长度(3,6 mm)的 CF 在加工过程中受剪切作用对力学性能的影响。

为保证加工条件相同,取少量 PP/CF 复合管样品放置到马弗炉中 500 ℃加热 1 h,取出冷却至室温后将样品置于偏光显微镜下观察 CF 长度。如图 2 所示。为了得到更准确的数据,随后进行了抽查样本统计。



(a) (b)

CF 长度/mm: (a)3 (b)6

图 2 PP/CF 复合管中 CF 长度分布

Fig. 2 Carbon fiber length distribution in PP/CF composite pipes

的长度分布情况。从图 3 中可以看出,2 种 CF 长度的 PP/CF 复合材料管道中,CF 由于受到加工过程中的剪切作用均被破坏。其中 3 mm 长 CF 复合材料管道的纤维长度主要集中在 200 μm 以下,6 mm 长 CF 复合材料管道的纤维长度主要分布在 200 μm 以上,在含量相同的情况下,CF 长度越短,端点越多,即 3 mm 长 CF 增强的复合材料管道能够引发更多的应力集中点,图 3 也验证了 3 mm 长 CF 复合材料管道的力学强度低于 6 mm 长 CF 复合材料管道的结论。

表 2 PP/CF 复合管中 CF 长度分布统计 %

Tab. 2 Distribution of CF length distribution in PP/CF composite pipes %

CF 长度/ mm	长度分布/μm				
	0~100	100~200	200~300	300~400	400~500
3	11	28	29	24	8
6	17	47	25	10	1

如图 3 所示为不同含量及长度的 CF 对 PP/CF 复合管力学性能的影响。从图 3 中(a)(b)中可以看出,添加长度为 6 mm 的 CF 材料拉伸强度和弯曲强度均高于长度为 3 mm 的 CF 材料,这可能是由于当 CF 含量相同时,3 mm 长 CF 使复合材料在纤维端部的应力集中点增加,受力过程中引发更多的裂纹,在宏观上表现出力学强度下降。当 CF 含量低于 20 %时,不同长度的 CF 的复合材料的拉伸强度和弯曲强度均随着 CF 含量的增大而不断提高;当 CF 的含量超过 20 %,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均出现下降趋势,这可能是由于 CF 含量过多分散不均匀,产生了团聚现象,使拉伸强度和弯曲强度下降。从图 3(c)可以看出,加入不同长度的 CF,PP/CF 复合管的冲击强度均随着 CF 含量的不断增加而逐渐降低。

综上所述,CF 长度为 6 mm 的复合材料与 CF 长度为 3 mm 的复合材料相比力学性能更加优异。

根据以上研究结果,本工作均选用长度为 6 mm 的 CF 进行后续实验,探究不同 CF 含量对 PP/CF 复合管道力学性能的影响。如图 4 所示是不同含量的 CF(长度为 6 mm)对 PP/CF 复合管力学性能的影响。从图 4 中可以看出,PP/CF 复合管的拉伸强度与弯曲强度都随着 CF 的含量的增加而不断提高,是由于 CF 作为一种高强度、高模量的填料在受力过程中作为应力载体,承受大部分应力。而当 CF 的添加量超过 20 %后,拉伸强度和弯曲强度趋于平缓,出现这种现象的原因可能是过多的 CF 在 PP 基体内分散均匀性和黏结饱和度变差,导致部分纤维发生团聚现象,与树脂之间不能充分黏结而形成内

表 2 为当 CF 质量分数为 20 %,抽查样本总数为 400 根 CF 时,不同长度 CF 在 PP/CF 复合材料管道中

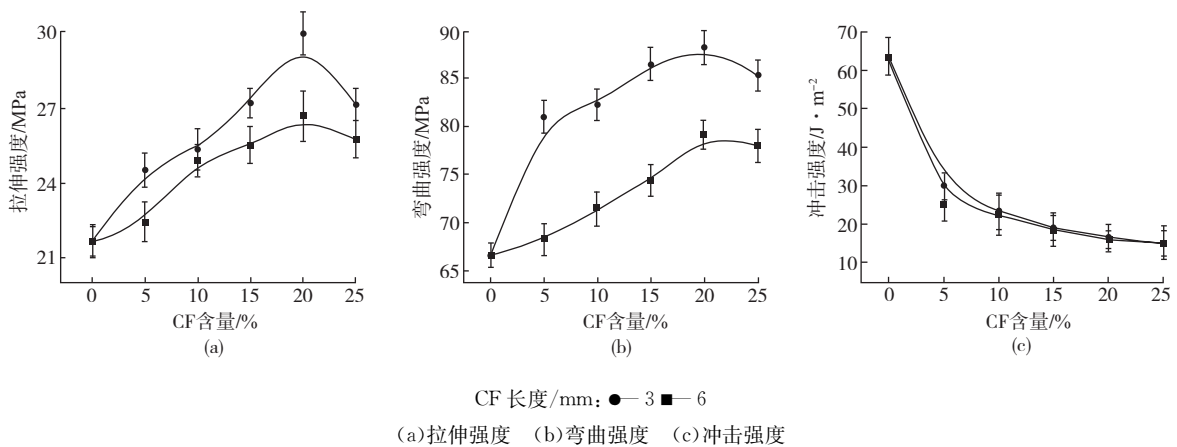


图3 不同CF含量及长度对PP/CF复合管力学性能的影响

Fig. 3 Effect of different carbon fiber contents and lengths on mechanical properties of PP/CF composite pipes

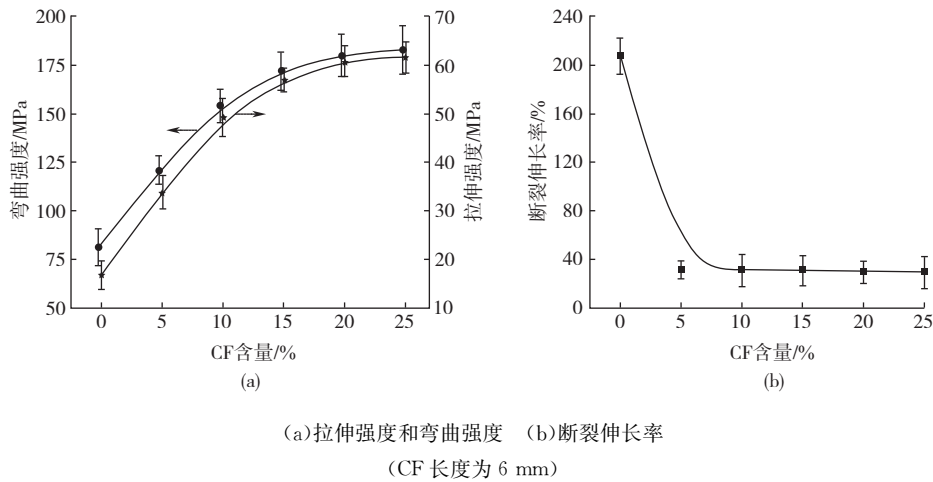


图4 不同CF含量对PP/CF复合管力学性能的影响

Fig. 4 Effect of different carbon fiber contents on mechanical strength of PP/CF composite pipes

部微裂纹缺陷。PP/CF复合管的断裂伸长率随着CF含量的增加而降低,这是由于在外力作用下CF的存在更加容易引发裂纹,提高了PP基体的脆性。

继续将长度为6 mm的CF加入PP中继续探究不同相容剂对复合材料力学性能的影响,如表3所示,分别为纯PP、PP/CF、添加PP-g-MAH及添加POE-g-MAH的管道样品的力学性能。可以看出,PP/CF与纯PP相比较,除了弯曲性能有所提高外,其他力学性能变化不大。这可能是由于没有添加相容剂时,PP/CF中PP与CF之间的界面结合力较弱,当受到外力时会在薄弱的界面诱导产生裂纹,CF并没有完全起到力的承载作用。添加了POE-g-MAH相容剂的2#样品与纯PP相比较,拉伸强度和弯曲强度均略有降低,但冲击强度明显提高,这是由于相容剂POE-g-MAH是柔性高分子链结构,因此虽然引入酸酐基团可能会与CF表面上的环氧基团反应一定程度上提高界面结

合力,但其本身的结构限制了管道的力学强度提高。而添加了相容剂PP-g-MAH的1#样品的拉伸强度和弯曲强度与纯PP相比提升显著,相容剂PP-g-MAH的加入提高了PP与CF之间的界面结合力,使管道在受到外界载荷时使CF成为力的主要载体,PP有效地将力传递到了均匀分布的CF上。

表3 不同管道力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of different pipes

样品	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/J·m ⁻²
PP管	21.67	66.68	63.64
PP/CF复合管	30.02	88.23	16.42
1#复合管	20.27	47.35	44.36
2#复合管	61.31	176.99	26.78

2.3 断面微观形貌

如图5所示为不同含量的CF复合管冲击断面的

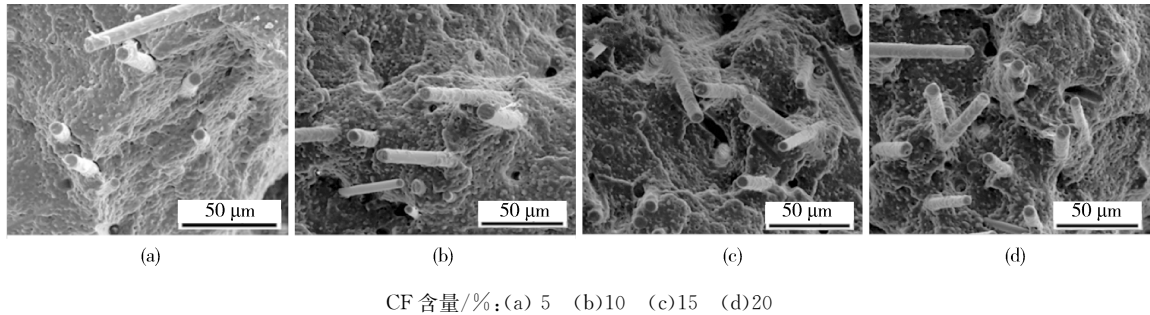


图 5 不同 CF 含量的 PP/CF 复合管冲击断面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of impact profile of PP/CF composite pipes with different carbon fiber contents

SEM 照片。可以看出,不同 CF 含量的 PP/CF 复合管中 CF 在 PP 基体中均分散均匀,没有出现团聚现象,并且 CF 表面被 PP 树脂包覆,呈现出粗糙的形貌,说明 CF 与基体间有良好的界面结合性。在 PP/CF 复合管中,材料的受力作用主要是由树脂以及界面向纤维传递,受力过程中 CF 作为应力的主要承载方式,因此良好的界面黏结性能够在受力过程中承载更多的能量,表现出更加优异的力学性能。

2.4 纵向回缩率

纵向回缩率可以用来反映管材在热影响条件下纵向尺寸变化的稳定性能,标志产品在使用过程中对气温变化、日照和其他热源影响对产品承受能力大小,对提高产品的使用年限有着重要意义。图 6 为不同复合

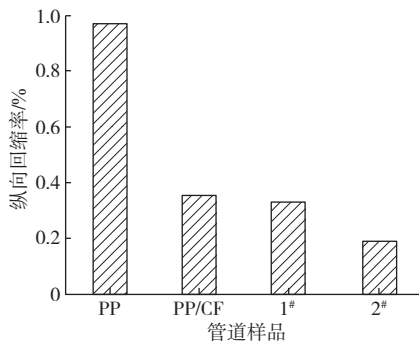


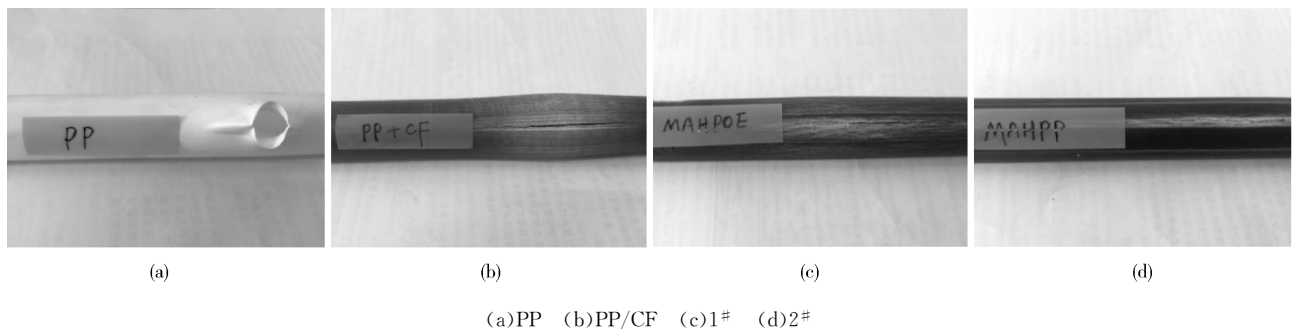
图 6 不同管道样品的纵向回缩率

Fig. 6 Longitudinal retraction rate of the different pipes

材料管道的纵向回缩率。可以看出,纯 PP 管道的纵向回缩率最高,是因为 PP 为线性长链结构,侧基排列整齐,易发生结晶,并且形成的球晶体积较大,由于次期结晶影响,回缩率较高;加入 CF 后,PP/CF 复合材料的纵向回缩率明显降低,CF 具有高模量的特点,其本身不收缩,CF 的加入可以整体降低 PP/CF 复合材料的收缩率。另外 CF 的引入还有促进异相成核作用,也改变了 PP 晶体的形态,在 CF 周边产生更多的界面横晶,也限制了 PP 结晶的收缩程度,降低了回缩率。

2.5 瞬时爆破形态及强度

如图 7 所示,为不同配方的复合材料管道在瞬时爆破时的破裂状态。其中纯 PP 管道的破裂为典型的韧性破坏,在试样破裂时管道试样表面发生明显的塑性形变,局部出现了球形膨胀现象,这是由 PP 基体塑性决定。添加 6 mm 长 CF 的复合管全都表现为脆性破坏,破坏时,管道试样表面的破裂区域没有发生明显屈服变形,而是沿着管壁破裂;这是由于 CF 本身是一种高模量的纤维填料,CF 的添加降低了基体的塑性。而添加了相容剂 PP-g-MAH 和 POE-g-MAH 及 6 mm 长 CF 的复合管道试样表面的破裂区域相比较于没有添加相容剂的复合管道,形变更小,证明相容剂的加入显著提高了管材的力学性能,这也与复合材料样条的力学性能表征一致。



(a)PP (b)PP/CF (c)1# (d)2#

图 7 不同管道的破裂状态

Fig. 7 Fracture state of the different pipes

如图8所示,为不同复合材料管道的瞬时爆破强度。可以看出,4种材料相比较,不添加相容剂的PP/CF复合材料管道的瞬时爆破强度最小,这是因为PP与CF之间的界面结合强度不够,在受到载荷时,应力会从薄弱的界面处引发、发展,CF的存在不但没有起到承载载荷的作用,反而由于界面结合强度太弱成了材料中的缺陷,爆破强度下降。添加相容剂PP-g-MAH和POE-g-MAH后,PP/CF复合材料管道的爆破强度有所提高,良好的界面将应力传递给CF,使其承受了部分外界应力,提高复合材料强度。

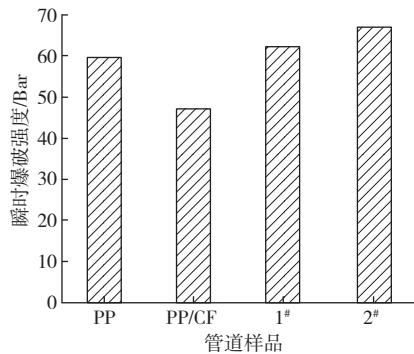


图8 不同管道的瞬时爆破强度

Fig. 8 Instantaneous burst strength of the different pipes

3 结论

(1)CF作为高模量的填料,本身的回缩率极低,且CF的存在影响了PP基体的结晶性能,降低了PP/CF复合材料管道的整体纵向回缩率;

(2)添加相容剂的PP-g-MAH的PP/CF复合材料管道的弯曲强度和冲击强度都得到了明显的提高,主要是由于相容剂的存在提高了界面强度;

(3)瞬时爆破试验中,纯PP管道呈现韧性破裂,而PP/CF复合材料管道呈现脆性破裂,相容剂POE-g-MAH加入使PP/CF复合材料管道的爆破强度最高。

参考文献:

- [1] 贺福,王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京:科学出版社,1995:43-55.
- [2] NASKAR A K, WALKER R A, PROULX S, et al. UV Assisted Stabilization Routes for Carbon Fiber Precursors Produced from Melt-Processible Polyacrylonitrile Terpolymer[J]. Carbon, 2005, 43(5):1 065-1 072.
- [3] YILMAZ H, IMAI Y, NAGATA K, et al. Localized Thermal Analysis of Carbon Fiber-reinforced Polypropylene Composites[J]. Polymer Composites, 2012, 33(10): 1 764-1 769.
- [4] 李厚补,羊东明,戚东涛,等. 增强热塑性塑料连续管标准现状及发展建议[J]. 塑料, 2016(4):85-87.
LI H B, YANG D M, QI D T, et al. Present Status and Development Proposals of Standards of Reinforced Thermoplastic Pipes[J]. Plastics, 2016(4):85-87.
- [5] 黄宝元,陶岳杰,冯济斌,等. 增强热塑性塑料复合管道研究进展及其应用现状[J]. 新型建筑材料, 2017, 44(1):71-76.
HUANG B Y, TAO Y J, FENG J B, et al. Research Progress and Application Status of Reinforced Thermoplastic Composite Pipe[J]. New Building Materials, 2017, 44(1):71-76.
- [6] YUNUS R B, ZAHARI N H, SALLEH M A M, et al. Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polypropylene Composites [J]. Key Engineering Materials, 2011, (471/472):6.
- [7] KARSLI N G, AYTAC A, DENIZ V. Effects of Initial Fiber Length and Fiber Length Distribution on the Properties of Carbon-fiber-reinforced-polypropylene Composites [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(15):1 053-1 060.
- [8] ARBELAIZ A, B. FERNÁNDEZ, RAMOS J A, et al. Thermal and Crystallization Studies of Short Flax Fibre Reinforced Polypropylene Matrix Composites: Effect of Treatments[J]. Thermochemica Acta, 2006, 440(2):111-121.

全国塑料制品标准化技术委员会(TC48)

TC48由国家标准化管理委员会设立,归口管理全国塑料制品标准化工,并承担与国际标准化组织(ISO/TC138/TC61/SC10、SC11)的技术归口,负责管理塑料制品国家标准和行业标准的制(修)订工作,是我国塑料制品标准化的最高权威技术机构,具有权威性和唯一性。目前TC48属下3个分技术委员会,其中SC3塑料管材、管件和阀门分技术委员会,还是我国归口ISO/TC138塑料管材、管件和阀门的技术委员会。

地址:北京市海淀区阜成路11号

邮编:100048

电话:010-68983612,68988068

传真:010-68983312