

短碳纤维增强 PPEK复合材料的性能研究

廖功雄 何伟 董黎明 靳奇峰 蹇锡高

(大连理工大学高分子材料系,大连 116012)

摘 要 采用熔融共混的方式制备了不同短碳纤维含量增强含二氮杂萘酮聚芳醚酮 (PPEK)基复合材料,对复合材料的加工性能、力学性能、摩擦性能、耐热性进行了研究。结果表明:短碳纤维增强复合材料可以注塑成型;短碳纤维对 PPEK的增强作用明显,拉伸强度和弯曲强度均有大幅提高;复合材料中短碳纤维起到了明显的自润滑作用,复合材料的摩擦系数和磨损率均随碳纤维含量的增加而明显降低;短碳纤维的加入进一步提高了复合材料的耐热性。

关键词 二氮杂萘酮,聚芳醚酮,短碳纤维,复合材料

Properties of Short Carbon Fiber Reinforced PPEK Composites

Liao Gongxiong He Wei Dong L i m i n g J i n Q i f e n g J i a n X i g a o

(Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

Abstract Injection-class poly (phthalazinone ether ketone) composites with different short carbon fiber compositions are meltingly prepared in a twin screw extruder, and their processability, mechanical, thermal and tribological properties are studied. The composites can be processed by melting injection molding. Tensile strength and flexural strength increase with increase of short carbon fiber content, which indicates that short carbon fiber has a reinforcing effect on the mechanical property of the composites. Meanwhile, short carbon fiber is a self-lubricant in the composites, so the friction coefficient and wear rate of the composites decrease with increase of carbon fiber content. When carbon fiber is added, the composite has higher heat deflection temperature in comparison with the pure poly (phthalazinone ether ketone).

Key words Phthalazinone, Poly (aryl ether ketone), Short carbon fiber, Composite

1 前言

高性能纤维增强树脂基复合材料具有质轻、比强度和比模量高、可设计性强、抗疲劳断裂性好、耐腐蚀、结构尺寸稳定等优点,能理想地实现空中飞行器的高速轻量化,因而在航空航天领域具有非常重要的应用前景^[1]。

20世纪 60年代高性能热塑性树脂逐步发展起来,它具有优异的韧性、损伤容限、良好的耐环境及

耐湿热性能,低吸湿率、低热释放率和低烟密度以及成型周期短、可多次熔融、重复成型等特点,制备的纤维增强热塑性树脂基复合材料的性能得到进一步优化,在高技术领域的应用越来越受到重视^[2~4]。典型的高性能热塑性树脂有聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酰亚胺 (PEI)和聚芳醚酮 (PES)等,综合性能优异,但长期以来被西方发达国家所垄断,在我国高技术领域的应用受到限制。

收稿日期:2004-10-18

基金项目:国家“863”计划(2003AA33G030);辽宁省重大科技计划(2003223003);国家“973”基础研究计划(2003CB615700)资助

作者简介:廖功雄,1973年出生,博士,主要从事新型高性能系列聚合物物理改性方面的研究工作

含二氮杂萘酮结构聚醚酮 (PPEK) 高性能树脂综合性能优异, 其突出特点是既耐高温又可溶解、高性能、低成本、加工方式多样、应用领域大大扩展^[5], 是制备高性能复合材料很好的备选基体。但纯 PPEK 尚无法满足应用中的一些苛刻要求, 如耐磨性。对 PPEK 进行短碳纤维增强, 可进一步实现性能优化。由此制备的高性能复合材料对于满足航空航天、电子电气等高端技术领域的迫切需求具有重大的意义。

本文通过在双螺杆挤出机上采用连续碳纤维加料后熔融共混的方式制备不同比例的短碳纤维增强 PPEK 复合材料, 研究其加工性能、力学性能、摩擦性能和耐热性能, 以期对生产提供相关的技术支持。

2 实验

2.1 原料

PPEK, 注塑级, 大连宝力摩新材料有限公司提供; 碳纤维, 日本东丽 T700 - 24k。

2.2 复合材料的制备

复合材料的制备在同向双螺杆挤出机上进行。最高温度为 345 °C, 主机转速 100 r/min, 下料螺杆转速根据纤维含量而改变, 连续碳纤维由第二加料口加入以保证纤维的长径比和均匀分散。制备的复合材料烘干后进行注塑成型或热压成型以供测试用。

2.3 测试

拉伸强度: 在日本岛津 AG - 2000A 型万能电子实验机上进行, 按 GB/T1040—92 规定的 I 型样, 拉伸速率为 10 mm/min。

弯曲强度: 在日本岛津 AG - 2000A 型万能电子实验机上进行, 按 GB9341—88 标准进行, 测试速率为 5 mm/min。

冲击强度: 为非缺口冲击强度, 在 CHARPY XCI - 4 冲击试验机上测定, 按 GB/T1043—93 标准进行。

热变形温度: 采用 RW - 3 热变形实验仪, 按 GB1634—79 标准进行, 升温速率为 120 °C/h, 压力为 1.8 MPa, 介质为高温导热油。

摩擦性能: 按 GB3960—83 标准进行。在宣化材料实验机厂生产的 M - 200 型磨损实验机上测得。所有的样条均采用 500 N 载荷, 200 r/min 转速, 测试用摩擦副材质为 45# 钢。

3 结果与讨论

宇航材料工艺 2005 年 第 2 期

3.1 熔融加工性

在制备复合材料的过程中, 在各种条件相同的情况下, 熔体黏度的变化与螺杆扭距和挤出机的机头显示压力大小直接相关, 其中螺杆扭距可通过挤出机电流来反映。由于碳纤维是无机物, 在熔融挤出混合中对材料的挤出应该起到明显的阻碍作用, 这可以通过挤出机机头压力随碳纤维含量的增加而增大可以看出, 但实验中却发现随着碳纤维含量的增加, 挤出机的电流并没有明显的变化, 这说明短碳纤维在挤出过程中起到了一定的润滑作用, 降低了熔体在挤出机剪切作用下向前输送时的摩擦力, 从而降低了螺杆的剪切扭距力。

复合材料挤出物外观随着碳纤维含量的增加而逐渐变得粗糙, 但没有观测到长的纤维束, 纤维分散较为均匀, 由此表明, 虽然加入的是连续纤维, 但在挤出时, 存在纤维碾碎和混合的过程, 最终得到的是分布较为均匀的短碳纤维增强的 PPEK 复合材料。

对不同碳纤维含量的复合材料进行了注塑成型试验。随着碳纤维含量的增加, 注塑成型条件更苛刻, 更难充满模具, 但在研究的含量范围内 (约 30%), 制备的复合材料均可以通过注塑进行成型, 为材料的生产和应用提供了很好的条件。

3.2 力学性能

图 1 是短碳纤维增强注塑级 PPEK 复合材料的拉伸强度和弯曲强度随碳纤维含量的变化情况。

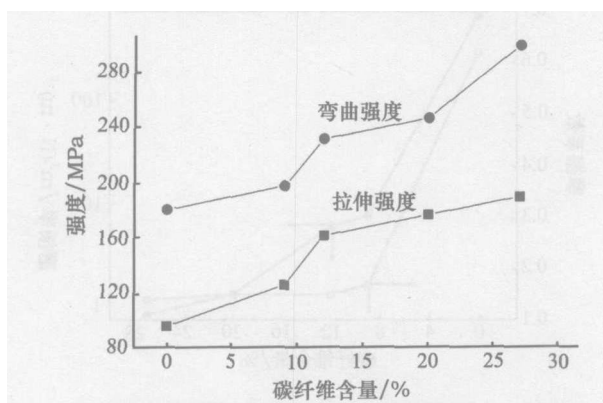


图 1 短碳纤维增强 PPEK 复合材料的拉伸和弯曲强度

Fig 1 Tensile strength and flexural strength of short carbon fiber reinforced PPEK composites

由图 1 可见, 随着短碳纤维含量的增加, 复合材

料的拉伸强度和弯曲强度均逐渐增加,在加入 27% 的短碳纤维后,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均约为注塑级 PPEK 纯树脂的 2 倍,说明短碳纤维的加入使 PPEK 的力学性能得到了很大提高。

图 2 是复合材料的非缺口冲击强度随碳纤维含量的变化情况。材料的非缺口冲击强度则随着碳纤维含量的增加而有所降低,主要与复合材料的刚性大大增强有关。

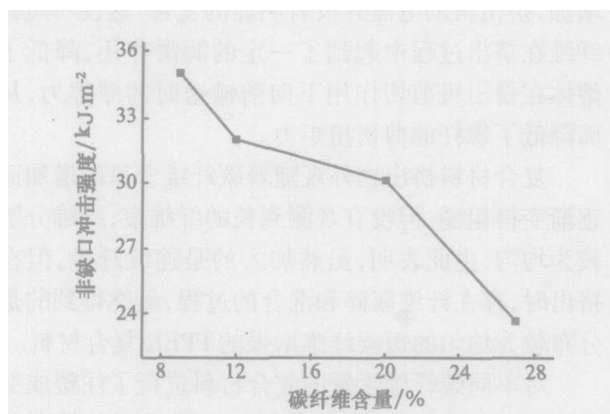


图 2 短碳纤维增强 PPEK 复合材料的非缺口冲击强度

Fig 2 Unnotched impact strength of short carbon fiber reinforced PPEK composites

3.3 摩擦性能

图 3 是短碳纤维增强 PPEK 复合材料的摩擦系数和磨损率随碳纤维含量增加的变化情况。

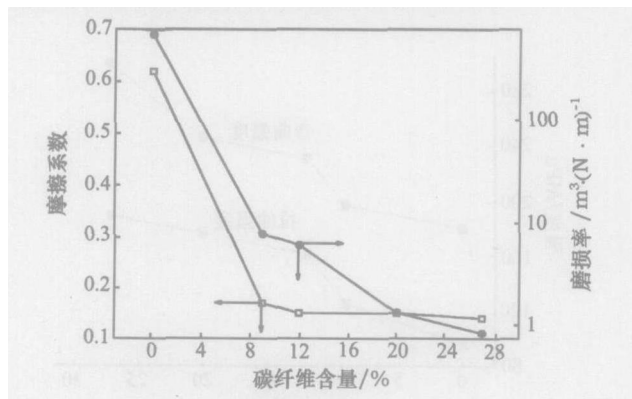


图 3 短碳纤维增强 PPEK 复合材料的摩擦性能

Fig 3 Tribological properties of PPEK composites with different short carbon fiber compositions

纯 PPEK 摩擦系数为 0.62,磨损率为 6.42×10^{-13} ,摩擦系数大,磨损率高,限制了其应用。在

PPEK 中加入短碳纤维后,短碳纤维起到了明显的自润滑作用,在加入约 10% 的短碳纤维后,复合材料的摩擦系数降到了 0.17,而且随着碳纤维含量的增加,摩擦系数呈小幅下降趋势,表明加入短碳纤维后,在摩擦副表面形成的转移膜与材料本身的摩擦系数较小。

短碳纤维增强 PPEK 复合材料磨损率随着短碳纤维含量的增加而显著降低,而且下降幅度较大,这是因为在摩擦过程中碳纤维不仅降低了摩擦系数和摩擦生热,从而避免了黏着磨损,而且对基体材料起到了增强和增大硬度的作用,二者协同作用致使磨损率随着碳纤维含量增加而大幅降低。

3.4 耐热性

主要从热变形温度 (HDT) 来考察短碳纤维增强 PPEK 复合材料的耐热性,结果见图 4。短碳纤维增强 PPEK 基复合材料的 HDT 明显要高于纯 PPEK 树脂,碳纤维含量为 27% 时,其 HDT 高达 280。因为碳纤维以纤维状形式存在,阻碍了高温时材料随外界压力而发生形变,因而显著提高了材料的耐热性。

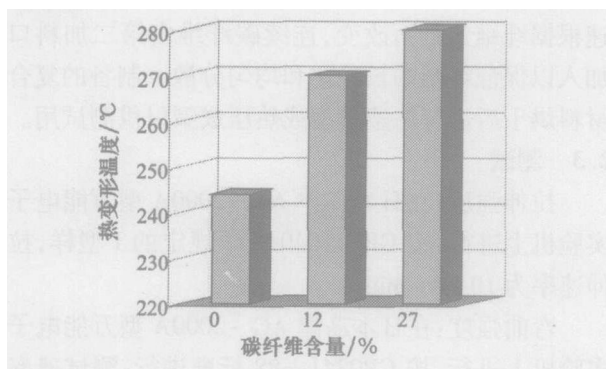


图 4 短碳纤维增强 PPEK 复合材料的热变形温度

Fig 4 Heat deflection temperatures of PPEK composites with different short carbon fiber compositions

4 结论

短碳纤维增强 PPEK 复合材料可以注塑成型;短碳纤维对材料起到了明显的增强作用,拉伸强度和弯曲强度大幅提高,抗冲击性略有降低;短碳纤维在复合材料的摩擦过程中起到了自润滑作用,材料的摩擦系数和磨损率明显降低;相比于纯 PPEK,短碳纤维增强的复合材料具有更为优异的耐热性。

(下转第 28 页)

产物的核磁共振氢谱 (如图 4所示)结果也证明了其结构 (见图 4后的结构式)。其中 H_A 的化学位移为 8.09; H_B 的化学位移为 7.77; H_C 的化学位移为 7.35; H_D 的化学位移为 7.50; H_E 的化学位移为 7.19。

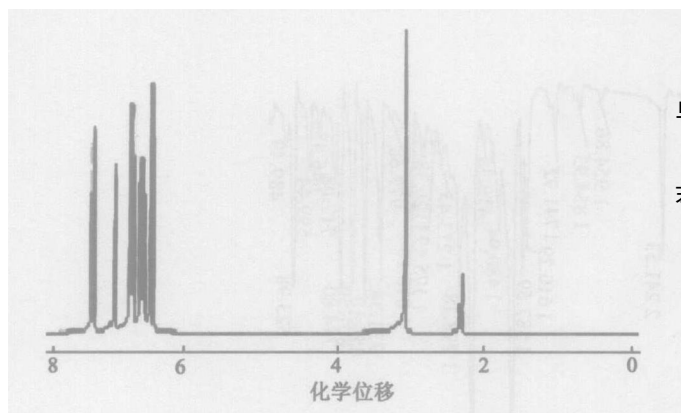
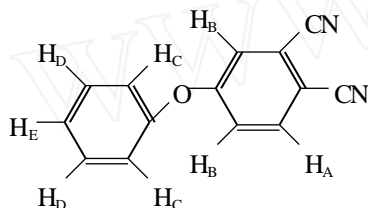


图 4 4-苯氧基邻苯二甲腈的核磁共振氢谱

Fig 4 ^1H -NMR of 4-phenoxyphthalonitrile



(编辑 李洪泉)

4 结论

采用 4-硝基邻苯二甲腈与苯酚的硝基亲核取代反应,我们成功制备了 4-苯氧基邻苯二甲腈模型化合物,并通过熔点测定、红外光谱分析和核磁共振氢谱分析进行了证实。

参考文献

- 1 张菊华等. 酞菁树脂聚合条件研究. 高分子材料科学与工程, 1995; 11 (2): 32 ~ 33
- 2 郑劲东. 舰船用新型耐高温阻燃结构材料——聚邻苯二甲腈复合材料. 材料导报, 2002; (10): 63 ~ 66
- 3 Sumner M J et al. Flame retardant novolac-bisphthalonitrile structures. Thermosets Polymer, 2002; 43: 5 069 ~ 5 076
- 4 Keller T M. Phthalonitrile-based high temperature resin. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1988; 26: 3 199 ~ 3 212
- 5 Keller T M et al. The synthesis of a new class of polyphthalocyanine resins. Resins for Aerospace 1980: 25 ~ 34
- 6 Keller T M. Processable conductive polymers. Analysis Chemiacial Science Division, Polymer material Science, 1985; 52: 192 ~ 195

(上接第 24 页)

参考文献

- 1 杨士勇, 高生强, 胡爱军等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展. 宇航材料工艺, 2000; 30 (1): 1 ~ 6
- 2 赵东宇, 李滨耀, 余赋生. 短碳纤维增强聚芳醚酮断面形态的研究. 高等学校化学学报, 1998; 19 (3): 494 ~ 495
- 3 钟明强, 益小苏, Jacob O. 短碳纤维增强注塑聚醚醚酮复合材料微观结构与力学性能. 复合材料学报, 2002; 19

(1): 12 ~ 16

- 4 Flock J, Friedrich K, Yuan Q. On the friction and wear behaviour of PAN- and pitch-carbon fiberreinforced PEEK composites. Wear, 1999; 225 ~ 229 (1): 304 ~ 311
- 5 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G et al. Synthesis and properties of poly(aryl ether sulfone)s containing the phthalazirone moiety. J. Appl Polym. Sci., 1998; 68 (1): 137 ~ 143

(编辑 吴坚)