

适于低温应用的玻璃纤维/聚醚酰亚胺复合材料

高阳 汤炜 王立峰 赵云峰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用不同含量玻璃纤维/聚醚酰亚胺制备高性能复合材料,对其超低温(-253)线胀系数进行深入研究,并对其常温下的热导率、力学性能进行比较。结果表明,玻璃纤维质量分数为30%时,复合材料的综合性能优异,其典型性能如下:低温线胀系数纵向为 2.16×10^{-5} /K,横向为 3.03×10^{-5} /K,热导率为 $0.31 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,拉伸强度为158 MPa,弯曲强度为264 MPa,无缺口冲击强度为 $4.24 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

关键词 聚醚酰亚胺,玻璃纤维,低温性能

Glassfiber Reinforced Polyetherimide Used in Cryogenic Temperature Environment

Gao Yang Tang Wei Wang Lifeng Zhao Yunfeng

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The paper introduces high-performance composite made of different content of glass fiber reinforced thermoplastic Polyetherimide. By thoroughly investigating thermal expansion coefficient (CTE) at cryogenic temperature (-253) and comparing between thermal conductivity and mechanical performance at ambient temperature, the result shows that glass fiber content is up to 30%, longitudinal CTE is 2.16×10^{-5} /K, transverse CTE is 3.03×10^{-5} /K, thermal conductivity is $0.31 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, tensile strength is 158 MPa, flexural strength is 264 MPa and non-notch impact strength is $4.24 \text{ J}/\text{cm}^2$.

Key words Polyetherimide, Glass fiber, Cryogenic performances

1 前言

纤维增强热塑性复合材料具有线胀系数小、热导率低、断裂韧性高、比强度和比模量高、低温热物理性能独特以及灵活的可设计性等特点,因此受到了低温工程领域的广泛重视,适宜作为低温系统中的隔热结构材料和超导磁体的绝缘支撑材料。例如重复使用的航天运载器液氢、液氧贮箱、液氢容器等低温容器,车用液氢燃料杜瓦低温容器,低温超导装置的构件和低温设备支撑压杆等^[1~4]。航天材料及工艺研究所研究的玻璃纤维增强聚醚酰亚胺复合材料性能如下:低温线胀系数纵向为 2.20×10^{-5} /K,横向为 2.64×10^{-5} /K,热导率为 $0.30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,拉伸强度为145 MPa,弯曲强度为233 MPa,无缺口冲击强度为 $3.18 \text{ J}/\text{cm}^2$,可以通过注射成型工艺成型复杂形状制品。

因此利用聚醚酰亚胺、聚醚酰酮等热塑性材料的可重复加工性,结合具体低温应用环境下载荷作用形式、方向和对材料性能的要求,有针对性的选择、设计和制作纤维增强热塑性复合材料制品,可以有效提高低温系统结构安全性,扩大纤维增强热塑性复合材料在低温领域的应用。本文主要研究了不同质量分数的玻璃纤维/聚醚酰亚胺(GF/PEI)的性能,可用于制备液氧、液氢等低温贮箱外壁的支撑结构件等。

2 实验

2.1 试样制备

将聚醚酰亚胺粉末和玻璃纤维经过双螺杆挤出机共混挤出,分别制备不同玻璃纤维含量的聚醚酰亚胺粒料。将粒料干燥后,加入注射机料斗,经注射成型工艺制备试样(哑铃状、长条型、圆片型、方块)。

收稿日期:2008-10-08

作者简介:高阳,1980年出生,硕士,主要从事工程塑料及制品成型工艺研究。E-mail: gaoyang_1980@163.com

2.2 性能测试

-253~0 低温线胀系数测试在中国科学院理化技术研究所进行,采用 20 mm ×20 mm 正方形试样,表面粘接两个应变感应片,浸入液氦环境中模拟 -253~0 低温中,线胀系数试样如图 1 所示。

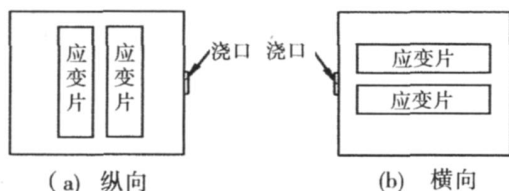


图 1 线胀系数试样示意图

Fig 1 Sketch maps of CTE sample

密度按 GB/T1463—2005 测试,热导率按 GB/T10295—1988 测试。拉伸性能、冲击性能、弯曲性能分别按航天材料及工艺研究所标准 DqES77—98、DqES84—98、DqES80—98 测试。用 SEM450 扫描电镜观察哑铃状试样断裂表面形貌,加电压 15 kV。

3 结果与讨论

3.1 线胀系数的影响

热塑性复合材料要与铝合金相连接,要求二者的线胀系数相匹配。聚醚酰亚胺纯料的线胀系数与铝合金线胀系数相差很大,经刚性材料增强后线胀系数大大降低,如图 2 所示。

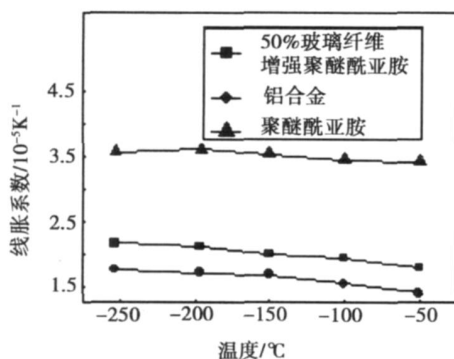


图 2 温度对聚醚酰亚胺和铝合金的线胀系数的影响

Fig 2 Temperature versus CTE of PEI and aluminium alloy

从图 2 中可以看出,在 -253 下聚醚酰亚胺的线胀系数为 $3.56 \times 10^{-5} / K$,铝合金的线膨胀系数为 $1.76 \times 10^{-5} / K$,二者相差一倍。由于玻璃纤维的线胀系数为 $0.54 \times 10^{-5} / K$,仅为聚醚酰亚胺的十分之一,通过玻璃纤维作为填料加入聚醚酰亚胺中,形成海岛结构,玻璃纤维能延缓聚醚酰亚胺在低温下收缩,提高尺寸稳定性,使低温下材料线膨胀系数与铝合金相接近。-253 下不同含量玻璃纤维/聚醚酰

亚胺的线胀系数如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,随着玻璃纤维含量的增加,GF/PEI 的线胀系数逐渐降低,但两个方向降低程度不相同,纵向的线胀系数小于横向。当玻璃纤维质量分数达到 30% 后,GF/PEI 的纵向、横向的线胀系数分别为 2.16×10^{-5} 、 $3.03 \times 10^{-5} / K$ 。在注射成型过程中,熔体通过浇口进入模具型腔受摩擦力的影响,贴近模具壁的流速与中心层的流速相差很大,因而产生剪切应力,使熔融流体内的纤维材料发生定向作用。这样就使靠近模具表层部分玻璃纤维大多数沿流动方向定向排列^[5],宏观表现为 GF/PEI 的两个方向的线胀系数不相同。

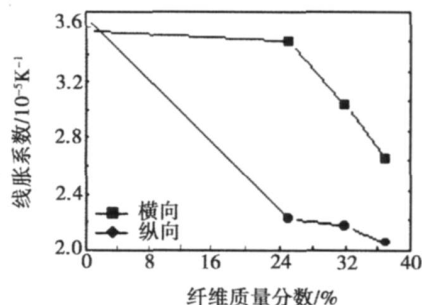


图 3 玻璃纤维含量对聚醚酰亚胺线胀系数的影响

Fig 3 Content of glass fiber versus CTE of PEI

3.2 玻璃纤维含量对综合性能的影响

3.2.1 对密度的影响

采取不同含量 GF/PEI 的密度如图 4 所示。

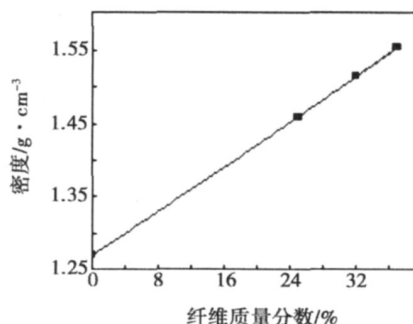


图 4 玻璃纤维含量对密度的影响

Fig 4 Content of glass fiber versus density

从图 4 中可知,随着玻璃纤维含量的增加,GF/PEI 的密度逐渐增大,这是因为玻璃纤维密度远远大于聚醚酰亚胺的密度。当玻璃纤维质量分数增加到 30% 时,GF/PEI 的密度达到 1.52 g/cm^3 。

3.2.2 对热导率的影响

不同含量 GF/PEI 的热导率性能如图 5 所示。

可知,随着玻璃纤维含量的增加,热导率逐渐增加,开始纤维少、均匀分散,对热导率的贡献作用小;当玻璃纤维质量分数大于 10%后,热导率随着纤维含量增加而大幅提高,当玻璃纤维质量分数达到 30%时,GF/PEI的热导率达到 $0.31 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,随后热导率变化趋于平缓,其增加速度开始下降。

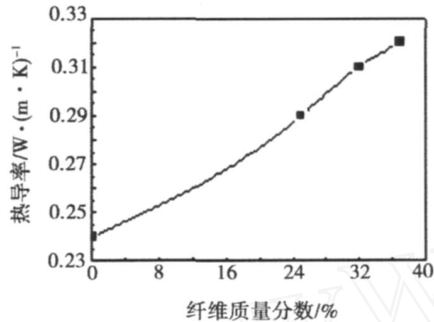


图 5 玻璃纤维质量含量对热导率的影响
Fig 5 Content of glass fiber versus conductivity

3.2.3 对拉伸性能的影响

不同含量 GF/PEI的拉伸性能如图 6所示。从图 6中可知,随着玻璃纤维含量的增加,GF/PEI的拉伸强度和弹性模量均大幅提高。当玻璃纤维质量分数超过 25%后,其拉伸强度超过 150 MPa,随着玻璃纤维质量含量进一步增加,拉伸强度变化比较平缓,当玻璃纤维质量分数达到 30%时,拉伸强度达到最大值 158 MPa;随着玻璃纤维含量进一步增加,拉伸强度反而略有降低。弹性模量有相似的变化规律,当玻璃纤维质量分数为 30%时,弹性模量能够达到 12.3 GPa。

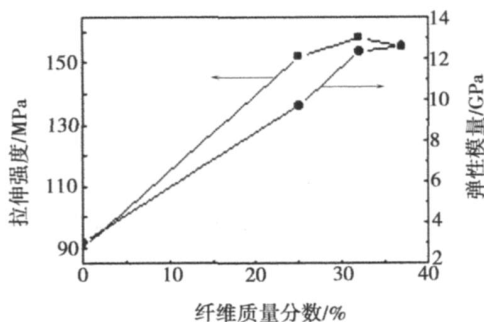


图 6 玻璃纤维含量对拉伸性能的影响
Fig 6 Content of glass fiber versus tensile property

3.2.4 对冲击性能的影响

不同含量 GF/PEI的冲击性能如图 7所示。从图 7中可知,随着玻璃纤维含量的增加,GF/PEI的无缺口冲击强度逐渐下降,当玻璃纤维质量分数达到

30%时,复合材料的线胀系数接近铝合金,而无缺口冲击强度降低到 $4.24 \text{ J}/\text{cm}^2$ 。

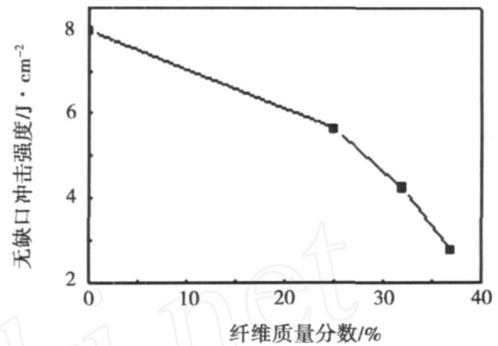


图 7 玻璃纤维含量对冲击性能的影响
Fig 7 Content of glass fiber versus impact property

3.2.5 对弯曲性能的影响

不同含量 GF/PEI的弯曲性能如图 8所示。从图 8中可知,随着玻璃纤维含量的增加,GF/PEI的弯曲强度大幅提高,当玻璃纤维质量分数超过 25%后,其弯曲强度超过 251 MPa;随着玻璃纤维含量进一步增加,弯曲强度变化比较平缓,当玻璃纤维质量分数增加到 30%时,弯曲强度达到最大值 264 MPa;随着玻璃纤维含量进一步增加,弯曲强度反而降低,GF/PEI的弹性模量呈升高变化趋势。

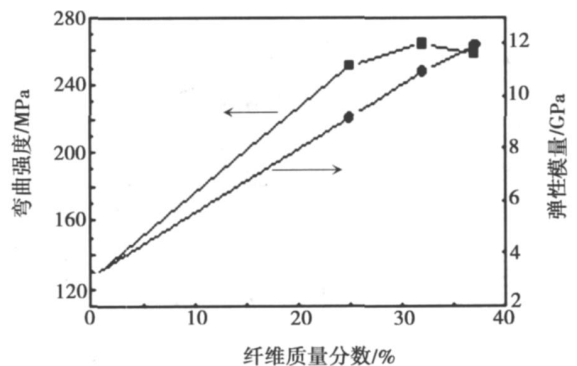


图 8 玻璃纤维含量对弯曲性能的影响
Fig 8 Content of glass fiber versus flexural property

3.3 断口电镜形貌的分析

GF/PEI的断口电镜照片如图 9所示,玻璃纤维与聚醚酰亚胺的界面粘接良好,玻璃纤维在聚醚酰亚胺基体中均匀分散,未发现集聚现象,说明短切玻璃纤维在聚醚酰亚胺基体中不易团聚,能达到很好的分散效果,且玻璃纤维截面呈现良好的圆柱外观,表面被聚醚酰亚胺基体包覆,与基体界面结合良好,没有明显应力集中点。

(下转第 47 页)

在摩擦负载由 2 N 升高到 4 N 时,复合薄膜摩擦因数变化幅度很小,原因是在潮湿环境中,由于摩擦生热使复合薄膜与吸附在复合薄膜表面的水蒸汽发生化学反应使摩擦因数增大,法向载荷增大时,磨球与复合薄膜接触面积增加,降低了水蒸汽的吸附,从而使复合薄膜的摩擦因数减小,当法向载荷由 2 N 进一步增加时,磨球与复合薄膜的接触面积的变化幅度减小,从而复合薄膜的摩擦因数的变化幅度也减小。

图 4 显示,随法向载荷的增加,复合薄膜的耐磨寿命单调递减,原因是当法向载荷增大时,摩擦产生的热量增多,使摩擦表面温度升高,复合薄膜氧化加剧,氧化生成的 W_2O_3 不能有效地形成转移膜,起不到固体润滑的作用,从而导致复合薄膜的耐磨寿命下降。

3 结论

(1)离子束复合沉积设备制备的 $WS_2 - Ti - Ag$ 复合薄膜是非晶态薄膜。

(2)复合薄膜随法向载荷的增加,摩擦因数减小,摩擦状态越稳定,耐磨寿命越短。

参考文献

1 Wang Q, Tu J P, Zhang S C et al Effect of Ag content on

microstructure and tribological performance of $WS_2 - Ag$ composite films Surface & Coatings Technology, 2006; 201: 1 666 ~ 1 670

2 Scharf T W, Rajendran A, Banerjee R et al Growth, structure and friction behavior of titanium doped tungsten disulfide ($Ti - WS_2$) nanocomposite thin films Thin Solid Films, 2009; 517: 5 666 ~ 5 675

3 Teer D G New solid lubricant coatings Wear, 2001; 251: 1 068 ~ 1 074

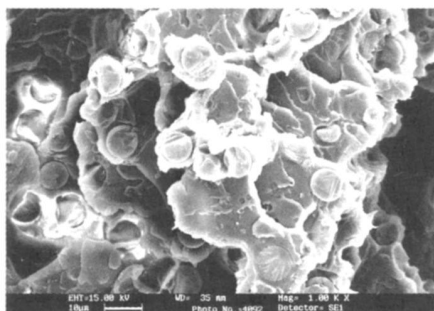
4 Wang D Y, Chang C L, Chen Z Y et al Microstructural and tribological characterization of $MoS_2 - Ti$ composite solid lubricating films Surface & Coatings Technology, 1999; 120 ~ 121: 629 ~ 635

5 Ihsan Efeoglu, Ferhat Bulbul Effect of crystallographic orientation on the friction and wear properties of $Mo_xS_y - Ti$ coatings by pulsed-dc in nitrogen and humid air Wear, 2005; 258: 852 ~ 860

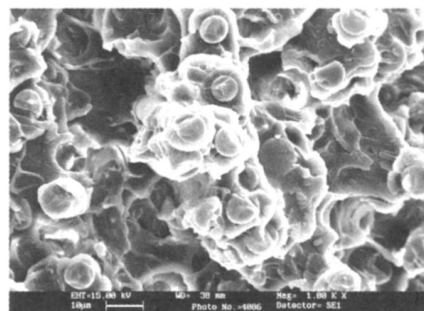
6 Zheng X H, Tu J P, Lai D M et al Microstructure and tribological behavior of $WS_2 - Ag$ composite films deposited by RF magnetron sputtering Thin Solid Films, 2008; 516: 5 404 ~ 5 408

(编辑 李洪泉)

(上接第 44 页)



(a) 30%



(b) 40%

图 9 不同含量 GF/PEI 断面电镜照片

Fig 9 SEM photographs of fractured surfaces

4 结论

当玻璃纤维质量分数达到 30% 时,GF/PEI 的综合性能优异,其低温线胀系数与铝合金接近,热导率为 $0.31 W / (m \cdot K)$,拉伸强度为 158 MPa,弯曲强度为 264 MPa,无缺口冲击强度为 $4.24 J / cm^2$,密度为 $1.52 g / cm^3$ 。随着玻璃纤维含量增加,线胀系数、冲击强度逐渐降低;拉伸性能、弯曲性能、密度和热导率逐渐增加。

参考文献

1 朱月兰,葛巧珍.纤维增强热塑性塑料的发展及应用.化工新型材料,1993;21(11):1~4

2 刘康.纤维增强聚合物基复合材料低温性能.低温工程,2006;(5):36

3 赵伟栋,张宗强等.低温聚合物基复合材料研究进展.宇航材料工艺,2008;38(5):21~25

4 王嵘,郝春功.超低温复合材料的研究进展.化工新型材料,2007;35(7):8~10

5 张晓明,刘雄亚.纤维增强热塑性复合材料及其应用.北京:化学工业出版社,2007:135~136

(编辑 任涛)