

短切玻纤增强杂萘联苯聚醚砜共混树脂基复合材料的力学性能

顾铁生¹, 廖功雄^{1,2}, 王锦艳^{1,2}, 徐亚娟¹, 塞锡高^{1,2}

(1. 大连理工大学高分子材料系; 2. 辽宁省高性能树脂工程技术中心, 辽宁 大连 116012)

摘要: 在考察并优化不同基体树脂配方情况下, 采用熔融混合的方式制备了不同含量的短切玻璃纤维增强二氮杂萘联苯聚芳醚砜(PPBES)/聚醚醚酮(PEEK)复合材料。并对复合材料不同温度下的力学性能进行了研究。玻璃纤维增强后, 体系的拉伸强度大幅提高, 其中 30% 玻璃纤维增强复合材料在 150 ℃ 的拉伸强度稳定在 91 MPa, 具有优异的高温力学性能。扫描电子显微镜(SEM)照片表明复合材料中玻璃纤维和基体有较强的相互作用。

关键词: 聚芳醚砜; 聚醚醚酮; 玻璃纤维; 复合材料; 力学性能

中图分类号: O631.2⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2009)07-0094-03

高性能热塑性树脂基复合材料具有良好的韧性和抗湿热性能, 成型方法多、工艺简单、可多次加工^[1], 克服了热固性树脂基复合材料韧性差的缺点, 在汽车工业、航空航天等领域越来越受到重视。对于运行在高温环境中的零部件, 材料不但应具有优异的力学性能还应具有优异的耐高温性能, 因此开发优异高温力学性能的复合材料具有重要的意义。

含二氮杂萘酮联苯结构的共聚醚砜(PPBES)^[1]是一类具有优异耐热性能的新型高性能热塑性树脂, 其玻璃化温度在 250 ℃ ~ 300 ℃ 之间, 熔体黏度较高, 纤维增强复合材料的熔体黏度更大, 较难进行挤出和注塑成型, 而采用与流动性能好的聚合物共混可有效降低该类树脂的熔融性能^[2,3]。为此, 本文首先采用与综合性能优异且熔体流动性好的聚醚醚酮(PEEK)共混来改善 PPBES 的熔融加工性, 并进而研究其短切玻璃纤维增强复合材料在室温和 150 ℃ 的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PPBES 粉料: 特性黏度 0.46 dL/g(25 ℃, 氯仿溶液), 大连宝力摩新材料有限公司; PEEK 粒料: Victrex450, 英国 ICI 公司; 玻璃纤维(GF): 中材科技股份有限公司 HS4, 2400 tex。

1.2 共混物制备

将 PPBES 粉料和 PEEK 粒料在烘箱中 150 ℃ 烘干 4 h。烘干后, PPBES 粉料和 PEEK 粒料以不同比例在高速混合器中初混, 再加入同向双螺杆挤出机进行熔融共混挤出, 造粒。然后对共混物进行玻纤增强熔融共混挤出, 造粒。记录挤出过程中稳定的电流与口模压力。挤出粒料注射成型, 备用测试。

1.3 力学性能测试

注塑样条放置 24 h 后, 在 MTS New810 电液伺服万能试验机(美国 MTS 公司)上参照 GB/T 1447-2005 进行拉伸性能(室温和 150 ℃)测试。

1.4 扫描电镜(SEM)分析

注塑样条拉伸脆断后, 断面喷金处理, 在 KYKY 2800B(中国科学院仪器厂)扫描电镜(SEM)上观察。

2 结果与讨论

2.1 PEEK 含量对共混物加工流动性的影响

熔体黏度(η)及挤出压力(p)与通过模口的挤出速率(Q)有如下关系^[4]。

$$Q = K \times p / \eta \quad (1)$$

式中: K —模腔对流体的作用常数; p —融体挤出时出口压力; η —熔体黏度。熔融共混挤出时, 螺杆转速和加料速度一定, 挤出速率(Q)应为常数, 因此机

头压力(p)与熔体黏度(η)呈正比关系,通过检测机头压力大小可间接得出聚合物熔融流变性能。共混物熔体黏度与螺杆扭矩大小有直接的关系,共混物熔体黏度增大,需要的剪切作用力增大,需要消耗更多的功,随之螺杆的扭矩增大,挤出机的电流随之变大。

Tab. 1 列出了 PPBES/PEEK 共混物挤出稳定后的电流与口模压力。实验数据表明,少量的 PEEK 加入后可有效降低(如 30% 质量分数)挤出机电流与口模压力,即有效降低了共混物熔体黏度。可能的原因是共混物熔体形成“软包硬”的结构,少量的 PEEK 亦可包裹 PPBES,从而有效地降低共混物熔体黏度^[5]。

Tab. 1 The current and exit melt pressure of the extrusion for PPBES/PEEK blends

Mass fraction of PEEK (%)	Extrusion current (A)	Extrusion pressure (MPa)
0	7.0	2.6
20	6.2	2.0
30	5.8	1.8
60	5.7	1.2
80	5.6	1.0
100	4.8	0.4

screw speed: 100 r/min; feed speed: 10 r/min

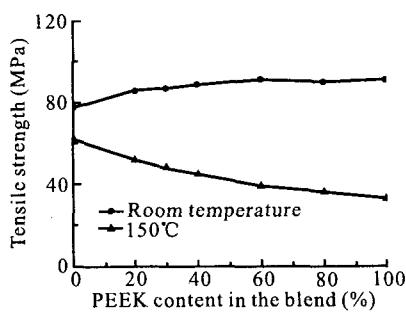


Fig. 1 Effect of different content of PEEK on the tensile strength of PPBES/PEEK blends

2.2 PEEK 含量对 PPBES/PEEK 共混物拉伸性能的影响

本文对不同 PEEK 含量的共混物的拉伸性能进行了研究,结果如 Fig. 1 所示。从 Fig. 1 可见,共混物的常温拉伸性能随 PEEK 加入量增加没有明显变化,但是在 150 °C 时,共混物的拉伸性能随 PEEK 含量的增加而下降。综合考虑共混物的熔体挤出情况和基体拉伸性能的变化,本文采用 PPBES/PEEK (70/30) 作为基体进行了玻纤增强改性研究。

2.3 扫描电子显微镜(SEM)观察

复合材料基体的黏度、纤维在基体中的排序、纤维、树脂基体和界面作用力对材料的力学性能都起着

关键的作用。本文借助扫描电镜(SEM)对玻璃纤维增强 PPBES/PEEK 树脂基复合材料的拉伸断面进行了观察和分析。Fig. 2 为 GF/PPBES/PEEK 复合材料挤出注塑试样的拉伸样条的断口形貌。从图中可以看出,纤维均匀地分布在树脂基体中,在基体流动方向也有很好的排序。Fig. 2a 和 Fig. 2b 显示了不同的纤维含量对复合材料基体和纤维的界面粘附的影响。30% 纤维增强材料的基体与纤维表面结合要好于 20% 纤维增强材料,所以适当的基体黏度有利于共混基体对玻纤的浸润,能提高基体与纤维表面结合力,使玻纤的增强效果充分显示出来。相反,当基体黏度较小时,随着外力的增大,纤维易从基体中拔出,使复合材料从树脂基体与玻纤的界面处遭到破坏。30% GF/PPBES/PEEK 复合材料破坏断面大部分为脆性断裂,玻纤的拔出部分特别短且根部与树脂粘接非常完整,这说明复合材料在受力时,树脂基体有效地将应力均匀传递给玻璃纤维,使更多玻璃纤维承载应力。在破坏时树脂和纤维间产生了很强的剪切作用,吸收了更多的能量。

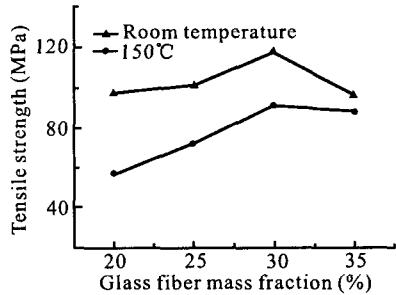


Fig. 2 SEM micrographs of tensile fracture surface of glass fiber reinforced PPBES/PEEK composites
a: 20% fiber content; b: 30% fiber content

2.4 玻纤含量对 PPBES/PEEK 拉伸性能的影响

材料的轻量化和小型化,使其散热和耐热成为需要解决的关键问题。在许多实际应用中需要材料在高温下承受载荷,所以材料不仅要有好的力学性能,还要具备耐高温性。为了满足材料应用需要,本文研究了玻璃纤维增强 PPBES/PEEK 复合材料在常温和 150 °C 的拉伸性能。

Fig. 3 为 GF/PPBES/PEEK 复合材料在常温和 150 °C 的拉伸性能曲线。从实验数据可以看出,随着纤维含量的增加,复合材料的拉伸强度逐渐增加,在玻纤含量达到 30% 后,复合材料的拉伸强度无论是常温还是 150 °C 约为注塑级 PPBES/PEEK 共混物的 1.8 倍,说明玻璃纤维的加入使 PPBES/PEEK 的力学性能得

到了很大提高。

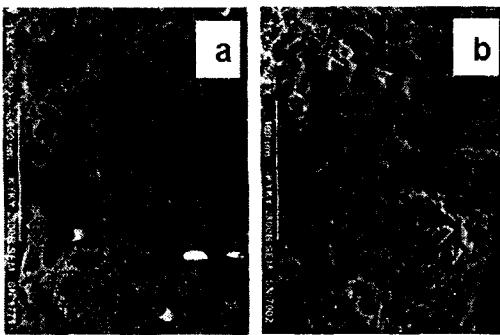


Fig. 3 Tensile strength of different content of glass fiber reinforced PPBES/PEEK composites

在室温情况下,玻纤增强 PPBES/PEEK 复合材料的拉伸强度出现先升高后下降的趋势。复合材料受力时,材料的断裂首先从基体破坏开始,应力通过基体树脂传递到玻璃纤维得以分散,产生的裂纹迅速扩展到纤维表面,遇到高模量的纤维,改变了材料破坏时裂纹扩展的路径,使基体因缺陷或纤维端部应力集中而产生的微裂纹扩展到纤维时钝化,增强了纤维的界面脱粘和拔出难度。在一定的外部载荷下,纤维的拉断和拔出消耗了几乎全部的断裂能,提高了复合材料的拉伸强度和剪切强度,复合材料力学性能呈上升趋势。因此基体中纤维与纤维的距离和排布对基体获得优异的力学性能具有关键的作用(如 Fig. 2b 所示)。玻纤含量较少时,富集的基体面积较大,没有与纤维达成一定程度的网状结构承载力度,所以对复合材料强度的提高较小。在基体中的纤维含量在 30% (质量) 时,适合的基体黏度使纤维能更好地分布在基体中,其复合材料的拉伸强度达到极大值。纤维含量大于 30% 后,材料的拉伸强度呈下降趋势。一方面随着纤维含量的增加,复合材料熔融黏度加大,纤维被过度剪切,在基体中存在大量的纤维端部,内应力集中点增多。另一方面过量的纤维增加了纤维团聚的可能,纤维不能很好被树脂浸润与包覆,界面结合力下降,最终导致复合材料的力学性能呈下降趋势。

与室温拉伸情况不同,150 ℃ 时玻纤增强复合材料的拉伸强度一直呈上升趋势。当体系中玻纤含量达到 30% 时,PPBES/PEEK 玻纤增强复合材料的拉伸

强度达到了 91 MPa,充分体现了基体极好的延展性和玻纤增强 PPBES/PEEK 复合材料的耐高温性能。当玻纤含量达到 30% 后,复合材料的拉伸强度上升趋势开始趋缓,主要因为缺陷增多起了主导的作用。随着玻纤含量的增加,成型加工对玻纤的损伤较大,玻纤在基体中端部过多导致缺陷增多,影响玻纤增强效果^[6]。

3 结论

研究了高性能 PPBES/PEEK 玻纤增强复合材料的加工性能和拉伸力学性能,实验结果表明,PEEK 的加入可有效改善 PPBES 的加工流动性。玻纤与 PPBES/PEEK 基体间有较强的界面作用力。30% 玻纤增强 PPBES/PEEK 复合材料在 150 ℃ 拉伸强度可达 91 MPa,表现出优异的高温力学性能,因此 GF/PPBES/PEEK 复合材料在汽车工业、航空航天等领域具有巨大的应用前景。

参考文献:

- [1] 张源. 新共聚醚砜的合成及性能研究[D]. 大连:大连理工大学, 2007.
- [2] MENG Y Z, TJONG S C, HAY A S. Morphology, rheological and thermal properties of the melt blends of poly(phthalazinone ether ketone sulfone) with liquid crystalline copolymers[J]. Polymer, 1998, 39(10): 1845-1850.
- [3] NANDAN B, KANDPAL L D, MATTHUR G N. Polyetherether ketone/polyarylethersulfone blends: thermal and compatibility aspects[J]. J. Polym. Sci.: Part B, 2002, 40: 1407-1424.
- [4] RAMIRO J, EGUIAZABAL J I, NAZABAL J. Synergistic mechanical behaviour and improved processability of poly(ether imide) by blending with poly(trimethylene terephthalate)[J]. Polym. Adv. Technol., 2003, 14: 129-136.
- [5] JORDHAMO G M, MANSON J A, SPERLING L H. Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks[J]. Polym. Eng. Sci., 1986, 26: 517-524.
- [6] 崔益华, BAHMAN N, STEPHEN L, 等. 玻璃纤维/木塑混杂复合材料及其协同增强效应[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 231-234.
- CUI Y H, BAHMAN N, STEPHEN L, et al. Glass fiber/wood plastic hybrid composites and their synergistic reinforcing effects[J]. Polym. Mater. Sci. & Eng., 2006, 22(3): 231-234.

(下转第 100 页。to be continued on P. 100)

- [8] 刘志刚, 王志伟. 塑料包装材料化学物向食品迁移的模型研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(5): 19-23.
LIU Z G, WANG Z W. Study on mathematical model for predicting migration of chemical substances from plastic packaging materials[J]. Polym. Mater. Sci. & Eng., 2007, 23(5): 19-23.
- [9] 黄秀玲, 王志伟. 食品用聚烯烃的自由体积对迁移物扩散系数的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 19-22.
HUANG X L, WANG Z W. Effect of free volume in polyolefins on diffusion coefficient of migratory substances[J]. Polym. Mater. Sci. & Eng., 2008, 24(4): 19-22.

Migration Behavior of UV Ink Photo-Initiators from Paper Through PE Coating into Food Simulants

HUANG Xiu-ling¹, WANG Zhi-wei^{1,2}

(1. Department of Packaging Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. Packaging Engineering Institute, Jinan University, Zhuhai 519070, China)

ABSTRACT: Migration behavior of ultraviolet (UV) ink photo-initiators from PE coating paper 4015 and 4025 into food simulants were studied under different test conditions. The photo-initiators tested were 1-hydroxycyclohexyl-1-phenyl ketone (184) and benzylidemethyl ketal (651). The various test conditions included contaminants migration at 20 °C, 40 °C and 60 °C for aqueous simulant 10% ethanol and alternative fat simulant 95% ethanol and isoctane. The effects of temperature, molecular structure of contaminants, swelling, and thicknesses of PE coating on migration of substances from paper through PE coating were discussed. In addition, effect factors were explained from microcosmic view.

Keywords: paper and plastic packaging; migration; photo-initiator; food simulant; PE coating

(上接第 96 页。continued from p. 96)

Mechanical Properties of PPBES/PEEK Composites Reinforced by Short Glass Fiber

GU Tie-sheng¹, LIAO Gong-xiong^{1,2}, WANG Jin-yan^{1,2}, XU Ya-juan¹, JIAN Xi-gao^{1,2}

(1. Department of Polymer Science, Dalian University of Technology; 2. Liaoning Research Center of High Performance Resin Engineering and technology, Dalian 116012, China)

ABSTRACT: After determining the blend matrix composition, the copoly (ether sulfone) containing phthalazinone and biphenyl moiety (PPBES) and poly(ether ether ketone) (PEEK) blend reinforced by different composition short glass fiber were prepared via melt mixing. The effect of glass fiber content in composite on mechanical properties of the composite was observed at room temperature and 150 °C, respectively. Adding short glass fiber results in the increase of tensile strength and flexural strength of the composites and excellent tensile strength at elevated temperatures. The composite with 30% glass fiber has the tensile strength at 91 MPa. Scanning electron microscopy (SEM) results indicate that there exist a strong interaction between glass fiber and the polymer blend matrix.

Keywords: PPBES; PEEK; glass fiber; composites; mechanical property