

热处理对聚芳醚腈/玻璃纤维复合材料性能的影响

钟家春 孟凡斌 刘孝波

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

摘要 选用邻苯二甲腈预聚物 (PNP) 作为聚芳醚腈 (PEN) 的增塑剂, 通过熔融共混的方法制备了 PEN/玻璃纤维 (GF) 复合材料。利用旋转流变仪研究了 PNP 对 PEN 的增塑作用, 并重点研究了热处理对含 PNP 的 PEN/GF 复合材料性能的影响。结果表明, PNP 对 PEN 具有很好的增塑效果, 其质量分数达到 8% 时能够大幅度提高 PEN 的加工流动性。PEN/GF 复合材料经 200℃ 热处理 72 h 后, 其拉伸强度约提高 20%, 从差示扫描量热和流变测试反映出这主要是因为热处理使得 PNP 与 PEN 和 GF 之间发生了一定程度的交联反应, 这种交联反应使树脂基体与 GF 的界面作用力大大增强。

关键词 聚芳醚腈 邻苯二甲腈预聚物 增塑 玻璃纤维复合材料

聚芳醚腈 (PEN) 是一类侧链上含有腈基的半结晶聚合物, 是一种综合性能优异的热塑性特种聚合物材料。由于其出色的化学性能 (抗辐射、不易燃烧及发烟量低)、力学性能、耐热性、热稳定性及成型加工性能, 使得 PEN 可广泛应用于航空航天、电子封装、机械制造、汽车零件等领域, 例如 PEN/玻璃纤维 (GF) 复合材料已成功应用于压缩机阀片和电子插接件产品^[1-3]。

日本出光兴产公司在 20 世纪 80 年代中期首先成功开发出商品名为 ID300 的 PEN, 其性能与当今具有杰出性能的聚醚醚酮 (PEEK) 相当, 之后大量的研究集中在不同结构的 PEN 合成与性能研究方面^[4-8]。近年来笔者在进行基础研究的同时, 还进行了 PEN 的工业化规模研究, 获得了更高力学强度和耐热性能的高分子量 PEN^[9]。

由于 PEN 分子量的提高, 其加工流动性变得困难, 这不利于制备高填充的高性能复合材料, 因此对其进行增塑改性具有重要的科学意义和现实意义。常用的增塑剂虽然能提高 PEN 的流动性, 但往往由于相容性、耐热性较差等原因会降低 PEN 的热稳定性和力学性能。

基于上述原因, 笔者选用与 PEN 具有相似化学链节和相同—CN 基的反应型邻苯二甲腈预聚物 (PNP) 作为 PEN 的增塑剂。PNP 不仅具有很高的初始分解温度 (大于 450℃) 和极低的熔体粘度 (小于 1 Pa·s), 而且与 GF 具有很强的粘附力^[10]。笔者通过熔融共混的方法制备了 PEN/GF 复合材料, 利用旋转流变仪研究了 PNP 对 PEN 的增塑作用, 并重点研究了热处理对含 PNP 的 PEN/GF 复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEN: 四川飞亚新材料有限公司, 结构重复单元如图 1 所示;

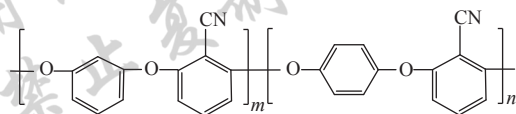


图 1 PEN 的结构重复单元

PNP: 自制, 熔程 227 ~ 233℃, 合成过程如图 2 所示;

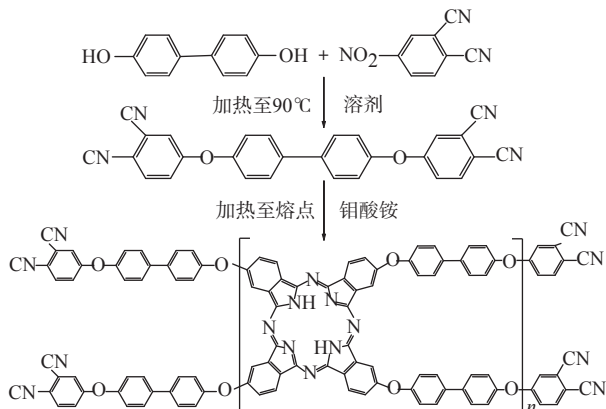


图 2 PNP 的合成过程

无碱 GF: 直径 10 ~ 20 μm, 浙江巨石集团有限公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: TSSJ-25/40 型, 螺杆直径 25 mm, 长径比 (L/D) = 40, 晨光塑料机械研究所;

注塑机: HTFW1 型, 螺杆直径 32 mm, L/D = 22.5, 海天注塑机有限公司;

摆锤冲击试验机(ZBC - 1000 型)、微机控制万能试验机(CMT 型)、微机控制热变形维卡软化点试验机(ZWK 型):深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: TAQ100 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM25900LV 型,日本电子公司;

旋转流变仪: AR - G2 型,美国 TA 公司;
熔体流动速率(MFR)仪:德国 Goettfert 公司。

1.3 试样制备与热处理

采用双螺杆挤出机熔融共混挤出制得 PEN/GF 复合材料粒料, GF 在挤出机剪切段加入, 剪切段温度为 330℃。将粒料注塑成试样, 注射温度 340℃。试样在 200℃下分别进行 0、24、48、72 h 热处理。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 2006 测试;
弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;
热变形温度按 GB/T 1634 - 2004 测试;
DSC 分析: 升温速度 10℃ /min;
SEM 观察: 观察试样断面形貌并拍照, 扫描加速电压 20 kV;
动态流变性能测试: 试样直径 25 mm、厚度 1 mm, 在 10 MPa、350℃条件下模压 10 min 制得;
MFR 测试: 温度 340℃, 加载压力 10 kg。

2 结果与讨论

2.1 PNP 对 PEN 的增塑作用

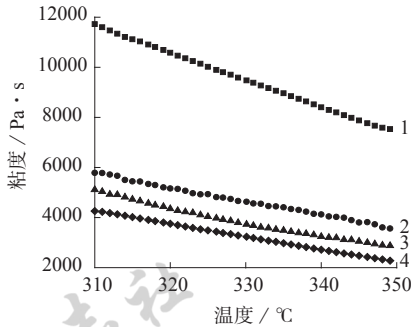
纯 PEN 在其熔点之上时仍呈现很高的熔体粘度, 造成加工困难, 且挤出料表面粗糙, 易出现熔体破裂现象。笔者利用 MFR 和动态流变性能评价了 PNP 对 PEN 的增塑作用。表 1 为 PEN 加入 PNP 后在 340℃、10 kg 条件下 MFR 的变化。从表 1 可以看出, 未增塑的 PEN 流动性很差, 在最大加载压力下也无法流动, 而在加入增塑剂 PNP 后其流动性明显改善, 尤其是在 PNP 质量分数达到 8% 时其 MFR 迅速上升到 3.88 g/10 min。这表明 PNP 良好的流动性改善了高分子量 PEN 分子链间的缠结, 使得 PEN 分子链在熔点之上开始运动。

表 1 不同 PNP 含量的 PEN 的 MFR

PEN/PNP(质量比)	100 0	95 5	92 8	89 11
MFR/g · (10 min) ⁻¹	0	1.31	3.88	4.11

为了揭示 PEN 及 PEN/PNP 的动态流变性能, 首先测试了在频率 30 Hz 下的动态流变性能随温度

变化的规律。图 3 是不同 PNP 含量的 PEN 粘度随温度变化曲线。从图 3 可以看出, PEN 的粘度随着温度升高呈线性下降趋势, 而在同等条件下未增塑的纯 PEN 粘度明显高于增塑后的 PEN, 且粘度随 PNP 含量的增加而大幅度降低, 这反映了 PNP 对 PEN 具有很好的增塑作用, 可降低 PEN 的加工温度。



PNP 质量分数: 1—0; 2—5%; 3—8%; 4—11%
图 3 不同 PNP 含量的 PEN 粘度随温度变化曲线

2.2 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料的性能

表 2 列出含 PNP 的 PEN 及其复合材料的性能。从表 2 看出, 加入质量分数 40% 的 GF 后, 含 PNP 的 PEN 复合材料的力学性能和热变形温度大幅度提高, 这主要是由于 GF 的加入使得复合材料存在大量的应力集中点, 当复合材料受力时, 应力因被多个点承担而得以分散, 故复合材料力学性能大幅度提高, 同时缺口冲击强度也进一步提高。

表 2 含 PNP 的 PEN 及其复合材料的性能

PEN/PNP/GF(质量比)	90 40 0	50 40 40
拉伸强度/MPa	117.3	166.9
弯曲强度/MPa	146.7	237.3
热变形温度/℃	144.8	172.0
缺口冲击强度/kJ · m ⁻²	7.5	8.9

2.3 热处理对含 PNP 的 PEN/GF 复合材料力学性能及形貌的影响

表 3 为热处理时间对含 PNP 的 PEN/GF 复合材料拉伸性能的影响。从表 3 看出, 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料的拉伸强度随着热处理时间的延长而逐渐提高, 在热处理 72 h 后其拉伸强度约提高 20%。图 4 为含 PNP 的 PEN/GF 复合材料热处理前后的 DSC 曲线。从图 4 可以看出, 热处理前的 DSC 曲线存在交联反应峰, 这说明复合材料力学性能的提高在一定程度上是由于热处理使得 PNP 在 200℃时与 PEN 和 GF 之间发生了一定程度的交联反应, 这种交联反应增强了高分子链间的作用力, 同时也增强了树脂基体与 GF 之间的界面作用力。

图5为含 PNP 的 PEN/GF 复合材料热处理前后试样的 SEM 照片。从图 5 看出,随着热处理时间的延长,树脂基体与 GF 之间界面粘结愈加紧密,这进一步印证了热处理提高了 PNP 与 PEN 和 GF 之间的粘附力,进而增强了树脂基体与 GF 之间的界面作用力,PNP 在此复合材料体系中表现出偶联剂的作用。

表 3 热处理对含 PNP 的 PEN/GF 复合材料拉伸性能的影响

热处理时间/h	0	24	48	72
拉伸强度/MPa	166.9	174.7	181.9	200.8
断裂伸长率/%	6.17	6.62	6.62	6.77

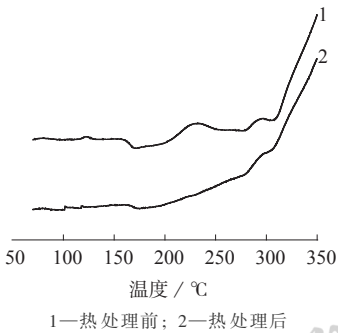


图 4 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料热处理前后的 DSC 曲线

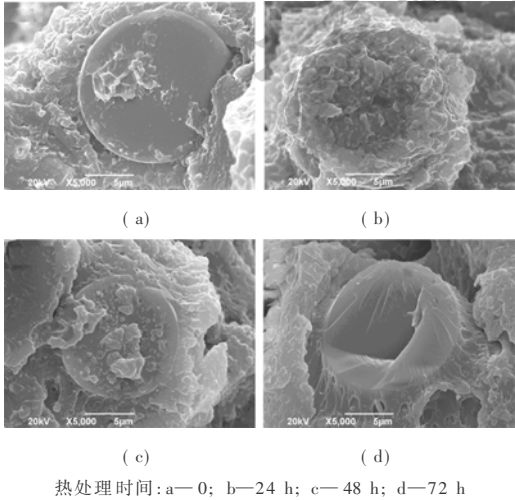


图 5 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料经不同时间热处理后试样断面的 SEM 照片

2.4 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料的动态流变性能

由于 PNP 可以作为一种反应性增塑剂,因此经 PNP 增塑的 PEN/GF 复合材料存在着特殊的动态流变性能。图 6 为含 PNP 的 PEN/GF 复合材料的储能模量与粘度在 350℃下随时间的变化。从图 6 可以看出,储能模量和粘度都随着时间的增加而增加,这表明在高温下 PNP 与 PEN 和 GF 之间发生了交联反应,这种交联反应限制了 PEN 分子链的运动,从而提高了复合材料的储能模量和粘度。

图 7 为含 PNP 的 PEN/GF 复合材料的储能模量与粘度在 0.1 Hz 时随温度的变化。一般来说,随着温度的升高,聚合物及其复合材料的储能模量和粘度都随之下降,但图 7 表现出相反的结果,这主要还是由于 PNP 产生的交联反应所致。

这两个结果进一步印证了 PNP 在高温下可与 PEN 和 GF 之间发生交联反应,从而提高了复合材料的力学性能,PNP 在此复合材料体系中起到了偶联剂的作用,这为开发热塑性加工、热固性应用的 PEN 复合材料奠定了坚实的基础。

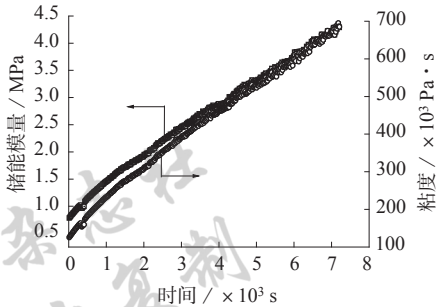


图 6 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料储能模量与粘度在 350℃下随时间的变化

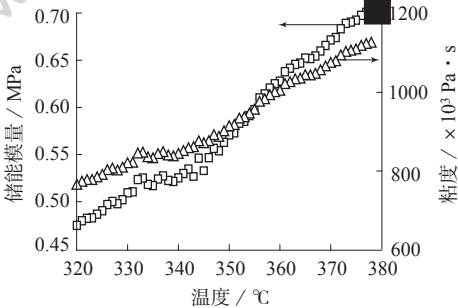


图 7 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料储能模量与粘度在 0.1 Hz 时随温度的变化

3 结论

- (1) PNP 对 PEN 具有很好的增塑作用,质量分数达到 8% 时能够大幅度提高 PEN 的加工流动性。
- (2) 200℃ 热处理能够大幅度提高含 PNP 的 PEN/GF 复合材料的力学性能。这主要是因为热处理使得 PNP 与 PEN 和 GF 发生了一定程度的交联反应,这种交联反应使树脂基体与 GF 界面作用力大大增强。
- (3) 含 PNP 的 PEN/GF 复合材料的动态流变性能即储能模量和粘度随着热处理时间和温度的增加而增加,这进一步印证了热处理使得 PNP 与 PEN 和 GF 发生了一定程度的交联反应。
- (4) PNP 在 PEN/GF 复合材料体系中具有增塑剂和偶联剂的双重作用。

参考文献

- [1] Saxena A, Rao V L, Ninan K N. Synthesis and properties of poly-ether nitrile copolymers with pendant methyl groups[J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 57 - 61.
- [2] Li Cao, Gu Yi, Liu Xiaobo, et al. Synthesis and properties of phenolphthalein-based polyarylene ether nitrile copolymers[J]. Materials Letters, 2006, 60(1): 137 - 141.
- [3] Li Cao, Tang Anbing, Zou Yaobang, et al. Preparation and dielectric properties of polyarylene ether nitriles/TiO₂ nanocomposite film[J]. Materials Letters, 2005, 59: 59 - 63.
- [4] Li Cao, Liu Xiaobo. Mechanical and thermal properties study of glass fiber reinforced polyarylene ether nitriles[J]. Materials Letters, 2007, 61(11 - 13): 2 239 - 2 242.
- [5] Liu Xiaobo, Long Shengru, Luo Daowen, et al. Preparation and properties of polyarylene ether nitriles/multi-walled carbon nanotubes composites[J]. Materials Letters, 2008, 62(2): 19 - 22.
- [6] Li Cao, Liu Xianwen, Gao Nian, et al. Preparation and characterization of poly(arylene ether nitriles) /glass fibers/BaTiO₃ ternary composites[J]. Materials Letters, 2008, 62(2): 194 - 197.
- [7] Liu Xiaobo, Du Ronghua, Hao Linli, et al. Synthesis, characterization and rheological property of biphenyl-based polyarylene ether nitrile copolymers[J]. Express Polymer Letters, 2007, 1(8): 499 - 505.
- [8] Li Cao, Gao Nian, Liu Xiaobo. Compatibility, rheological and thermal properties of the melt blends of PEN(HQ/PP) with PEN(HQ/RS) [J]. Applied Polymer Science, 2008, 108(5): 2 934 - 2 939.
- [9] 余兴江, 刘孝波, 钟家春, 等. 一种半晶型聚芳醚腈的工业化生产方法: 中国, 2008103057203[P]. 2008-04-29.
- [10] Dominguez D D, Jones H N, Keller T M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites[J]. Polymer Composites, 2004, 25(5): 554 - 561.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON PROPERTIES OF POLYARYLENE ETHER NITRILE / GLASS FIBER COMPOSITE

Zhong Jiachun, Meng Fanbin, Liu Xiaobo

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films & Integrated Devices,

University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

ABSTRACT Polyarylene ether nitriles(PEN) /phthalonitrile prepolymer(PNP) /glass fiber(GF) blend was prepared via melt mixing. The composite materials were characterized by rheological measurements for their melt flow properties and the influence of heat treatment on the properties of PEN glass fiber composite containing PNP was focused on. The results showed a considerable improvement of processability by blending PNP, especially PNP amounts up to 8%. Meanwhile, the mechanical properties of composite were improved 20% by heat treatment 72 h. DSC and rheological results reflected that the heat treatment made a certain degree of cross-linking reaction between PNP and GF. The reaction enhanced interfacial force between resin and GF.

KEYWORDS polyarylene ether nitriles, phthalonitrile prepolymer, plasticization, glass fiber composite

国内聚氨酯产业的未来格局分布

根据相关统计资料显示,2008 年我国聚氨酯(PUR) 产品的产量达到 380 万 t,产值为 900 亿元。我国已成为全球 PUR 跨国公司的主要投资地,一大批世界知名跨国公司在我国建成了世界级的 PUR 基础原料生产基地和全球研发中心。在国家扩大内需等利好政策刺激下,我国 PUR 产业在未来几年将保持持续稳定的发展态势,但也面临国际上贸易保护主义抬头、国内原材料价格上涨的双重压力,行业内的竞争将更趋激烈。

一些专家认为,未来国内 PUR 区域分布格局将发生变化,逐步形成 6 大板块:一是以上海为中心的长三角地区,该地区 PUR 原料及其制品目前已占国内半壁江山;二是以广州为中心的珠三角地区,该地区是国内 PUR 产品和外贸较为发达的地区;三是以葫芦岛为中心的环渤海和东北地区,这里最大的优势是化工基础雄厚,产业规划宏伟, PUR 产品品种多、产量大;四是以兰州为中心的西北地区,将形成下游 PUR 产品产业链;五是以重庆为中心的西南地区,那里有丰富的化工材料资源;六是以泉州为中心的海峡西岸地区,该

区域是目前国内 PUR 鞋业和外贸加工最为活跃的地区之一。

近年来,我国 PUR 产业发展很快,产品已占到全球总量的 30% 左右。今后一段时间内,建筑节能、汽车及轨道交通、轻纺、外贸和人口等 5 大因素,将进一步拉动我国的 PUR 产业。

(中化网)

福建塑料餐厨具严把质量关,出口显著增长

福建省是我国塑料餐厨具主要产地和出口地之一。据福建检验检疫局统计,2009 年 1 ~8 月辖区共检验出口塑料餐厨具 2.60 万 t,5 982.15 万美元,同比增长 4.42% 和 8.88%,主要为密胺餐具、塑料餐具、水瓶和刀板等,产品主要出口美国、欧盟、南美、中东、非洲和东南亚等国家和地区。在对全球金融危机重灾区美国、欧盟的出口货值同比分别下降 15.12% 和 22.99% 的情况下,对其它新兴市场的出口大幅增长。尤其可喜的是,出口塑料餐厨具安全质量明显提升。2007 年 9 月 ~2008 年 6 月,辖区出口仿瓷餐具因甲醛超标先后 6 次被日本、欧盟退货或召回;而 2008 年 7 月至今,未再发生国外通报召回事件。从出口检测不合格率来看,也大幅下降 50% 以上。

(中聚网)