

PCH/UHMWPE 复合材料的性能研究及应用^{*}

朱 丹 王耀先** 张兴鲁 程树军

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

摘要 采用一种结构与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维相似、且对纤维表面具有良好浸润性的碳氢树脂(PCH)作基体,通过层压成型工艺制得PCH/UHMWPE复合材料,对复合材料的力学性能、介电性能及吸湿性能进行研究。结果表明,PCH/UHMWPE复合材料力学性能好、介电性能优异、吸湿率低,湿热前后材料性能变化甚小,性能保留率高,可用作高性能透微波复合材料。利用PCH/UHMWPE复合材料制得的覆铜板、压力容器等产品在实际应用中性能较为优异,可达到规定使用要求。

关键词 超高分子量聚乙烯纤维 碳氢树脂 力学性能 介电性能 湿热性能

透微波材料是保护飞行器及雷达站等在恶劣环境条件下能正常工作的一种多功能复合材料,广泛应用于运载火箭、飞船、返回式卫星、飞机、舰船及各种陆地无线电通信系统。为了满足高频通信远距离、高速度、高保真的传输要求,透微波材料须具有优异的介电性能、较高的力学性能、低吸水率及良好的成型工艺性等^[1]。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是目前最新的超轻、高比强度、高比模量纤维,其介电常数低,介电损耗小,电信号失真小,透微波性能好,且具有高抗冲击性、低吸湿率、耐磨、耐腐蚀、耐紫外线辐射、电绝缘性好等优异性能,适宜用作高性能透微波复合材料的增强材料^[2-4]。目前UHMWPE纤维的应用研究主要集中在增强环氧树脂(EP),增强乙烯基酯树脂(VER)和聚乙烯的研究也有报道^[5-6]。笔者采用碳氢树脂(PCH)作为基体制备了一种新型的UHMWPE纤维增强介电复合材料。由于所用纤维及基体树脂都是非极性材料,两者结构相似,具有良好的相容性,所制得的复合材料界面粘结强度高、介电性能优异、综合力学性能好、吸湿率极小,是一类理想的高性能透波复合材料。PCH室温下为液态,具有与EP相似的工艺性,对纤维浸润性好,固化过程中无低分子副产物析出,可在常压或低压下成型,适合于多种成型工艺,可用于制作任意形状和尺寸的产品,比热塑性聚乙烯具有更好的成型工艺性和耐热性。这种新型介电复合材料尚未见研究报道。

1 实验部分

1.1 原材料

UHMWPE纤维:荷兰DSM公司;

PCH:自制;

EP:上海树脂厂;

VER:华东理工大学华昌聚合物有限公司。

1.2 仪器、设备

宽频介电阻抗谱仪: Concept 40 型,德国 Novo-control 公司;

万能试验机: CMT4210 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

向不同树脂中加入一定比例的交联剂及引发剂,搅拌均匀后得到不同的树脂胶液。采用缠绕法制备UHMWPE单向预浸料,将预浸料置入烘箱中加热一段时间后即可得到半固化片。将制作好的半固化片经剪裁、铺叠,置于不锈钢模板之间,再放入平板硫化机中按照一定的工艺条件热压成型,即得到PCH/UHMWPE、EP/UHMWPE、VER/UHMWPE复合材料层压板,然后按相关标准切割制备标准试样。

1.4 性能测试

(1) 力学性能

拉伸性能按GB 3354-1982测试,采用2~3 mm厚正交铺层的玻璃纤维增强复合材料板制作加强片,加载速度为5 mm/min。

弯曲强度按GB 3356-1982测试,采用短支梁三点加载,试样厚度为2 mm,宽度为12.5 mm,跨厚比为32:1,加载速度为2 mm/min。

层间剪切强度按GB 3357-1982测试,试样厚度为2~5 mm,宽度为6 mm,跨厚比为5:1,加载速度为2 mm/min。

^{*} 国家自然科学基金项目(50773019)****联系人

收稿日期:2008-12-19

(2) 介电性能

将复合材料制备成直径为 20 mm、厚度为 2 mm 的圆形试样,用宽频介电阻抗谱仪测试其介电常数 (ϵ) 和介电损耗角正切 ($\tan \delta$)。

(3) 湿热性能

湿热性能按 GB 2574 - 1981 测试。将试样在烘箱中干燥至恒重后浸入去离子水中,水温为 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(95 \pm 3)\%$,浸水时间为 168 h,每间隔 24 h 取出试样,用滤纸迅速擦去表面残留水分并称重,按 (1) 式计算吸湿率 M_t :

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 ——吸湿前试样原始质量, g;

W_t —— t 时刻试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 PCH/UHMWPE 复合材料的力学性能

PCH/UHMWPE 复合材料的力学性能见表 1。由表 1 可知, UHMWPE 纤维单向增强 PCH 复合材料的弯曲强度、层间剪切强度及纵向拉伸强度都远高于 VER/UHMWPE 复合材料及 EP/UHMWPE 复合材料,这说明非极性的 UHMWPE 纤维和 PCH 树脂之间的界面粘结性能好,因而复合材料力学性能较好。

表 1 UHMWPE 纤维单向增强复合材料的力学性能比较

材料	纵向拉伸强度 / MPa	纵向拉伸弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	层间剪切强度 / MPa
PCH/UHMWPE	1154	61	3.81	216	48.1
VER/UHMWPE ^[6-7]	974	46	3.08	137	15.0
EP/UHMWPE ^[6-7]	985	50		124	14.3

2.2 PCH/UHMWPE 复合材料的介电性能

(1) 树脂含量对 PCH/UHMWPE 复合材料介电性能的影响

当频率为 1 MHz 时,对不同树脂含量的 PCH/UHMWPE 复合材料进行室温介电性能测试,结果见表 2。

表 2 PCH/UHMWPE 复合材料介电性能与树脂含量的关系

树脂质量分数 / %	实际值		理论值
	ϵ	$\tan \delta$	ϵ
51	2.26	3.86×10^{-3}	2.32
53	2.28	1.12×10^{-3}	2.33
55	2.29	1.48×10^{-3}	2.33
57	2.30	1.51×10^{-3}	2.34
59	2.35	3.64×10^{-3}	2.34

由表 2 可以看出,复合材料的介电常数随着 PCH 含量的增加呈现增大的趋势。当 PCH 质量分

数为 53%、55%、57% 时,材料的介电损耗变化不明显,但当树脂质量分数为 51%、59% 时,材料的介电损耗急剧增加。这是因为当树脂含量偏低时,复合材料中出现较多的空隙,从而使材料的介电损耗较大。当树脂含量较高时,复合材料的内部缺陷增多,介电常数和介电损耗从而增加。综合可知,当树脂质量分数为 53% ~ 57% 时, PCH/UHMWPE 复合材料的介电性能最为理想。

根据复合材料介电性能的混合律,对于介电性能相差不是很大的两种介质组成的复合材料,复合材料的介电常数 ϵ 与树脂基体的介电常数 ϵ_1 、增强材料的介电常数 ϵ_2 及树脂、增强材料在复合材料中的体积含量 V_1 、 V_2 有关,具体见式 (2)。

$$\epsilon = \frac{V_1 \epsilon_1 (2/3 + \epsilon_2/3 \epsilon_1) + V_2 \epsilon_2}{V_1 (2/3 + \epsilon_2/3 \epsilon_1) + V_2} \times 100\% \quad (2)$$

UHMWPE 的密度为 0.97 g/cm^3 ,介电常数为 2.25, PCH 的密度为 0.93 g/cm^3 ,介电常数为 2.4,由此计算出不同树脂含量时复合材料介电常数的理论值(见表 2)。由表 2 可以看出, PCH/UHMWPE 复合材料的介电常数实测值与理论值基本吻合。

(2) 温度对 PCH/UHMWPE 复合材料介电性能的影响

图 1 示出温度对 PCH/UHMWPE 复合材料(树脂质量分数为 53%)介电常数和介电损耗角正切的影响。由图 1 可以看出,复合材料的介电常数、介电损耗角正切均随着温度的升高而略有增加,当温度从 25°C 升至 120°C 时,复合材料在频率为 1 MHz 时的介电常数由 2.28 升至 2.40,介电损耗角正切由 1.12×10^{-3} 增至 1.95×10^{-3} 。

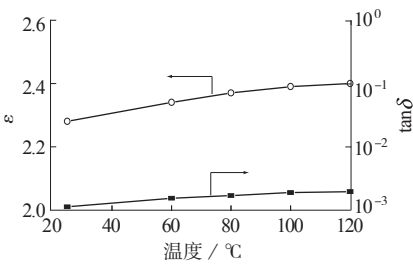


图 1 温度对 PCH/UHMWPE 复合材料介电性能的影响

(3) 频率对 PCH/UHMWPE 复合材料介电性能的影响

图 2 示出频率对 PCH/UHMWPE 复合材料(树脂质量分数为 53%)介电性能的影响。由图 2 可见,随着频率的变化,复合材料的介电常数比较稳定,而介电损耗角正切则随着频率的增加而降低。

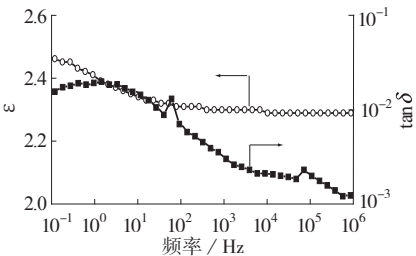
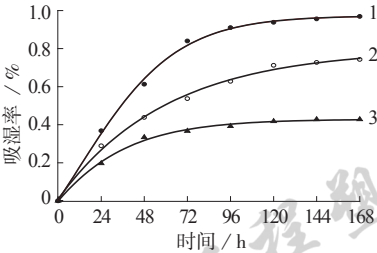


图2 频率对 PCH/UHMWPE 复合材料介电性能的影响

2.3 PCH/UHMWPE 复合材料的湿热性能

(1) PCH/UHMWPE 复合材料的吸湿曲线

复合材料作为一种结构材料,无论是在空间环境还是大气环境中,都要受到储存和使用环境的影响,湿热条件对复合材料性能的影响则尤为显著。图3示出 UHMWPE 纤维增强 3 种不同树脂基体复合材料的吸湿曲线。



1—EP/UHMWPE; 2—VER/UHMWPE; 3—PCH/UHMWPE

图3 UHMWPE 纤维增强不同树脂基体复合材料吸湿曲线

由图3可见,EP/UHMWPE、VER/UHMWPE、PCH/UHMWPE 3 种复合材料的吸湿率均随着水煮时间的延长而增大,吸湿初期吸湿率迅速增加,一段时间后吸湿率变化趋于缓慢。在相同的湿热时间下,3 种复合材料的吸湿率大小顺序为:EP/UHMWPE > VER/UHMWPE > PCH/UHMWPE。在整个湿热过程中,PCH/UHMWPE 复合材料的吸湿率不超过 0.43%。这是由于水分子是极性分子,其扩散常数与聚合物分子的极性有关。EP 的极性很强,而 PCH 是非极性树脂,水对 PCH 的渗透能力较弱,其吸湿率较低,而且 UHMWPE 纤维是一种非极性材料,其分子链中不含极性基团,UHMWPE 纤维表面会在拉伸应力下产生一弱界面层(10 ~100 nm),因而纤维表面呈化学惰性,因此 PCH/UHMWPE 复合材料呈现出较低的吸湿率。

(2) PCH/UHMWPE 复合材料湿热前后的性能变化

在湿热环境下部分水分由于扩散、毛细作用侵入复合材料,导致材料性能发生变化。表3列出 UHMWPE 纤维增强不同树脂基体复合材料水煮

168 h 前后性能的变化。由表3可以看出,PCH/UHMWPE 复合材料层压板湿热前弯曲强度为 216 MPa,层间剪切强度为 48.1 MPa,湿热后弯曲强度为 205 MPa,层间剪切强度为 46.1 MPa,水煮后的弯曲强度和层间剪切强度的保留率分别为 94.9% 和 95.8%,高于 VER/UHMWPE 和 EP/UHMWPE 复合材料的保留率,这表明 PCH/UHMWPE 复合材料在湿热前后的性能变化很小。

表3 UHMWPE 复合材料湿热前后力学性能变化

试样	弯曲强度 /MPa			层间剪切强度 /MPa		
	湿热前	湿热后	保留率 /%	湿热前	湿热后	保留率 /%
PCH /UHMWPE	216	205	94.9	48.1	46.1	95.8
VER /UHMWPE	137	118	86.1	15.0	12.78	85.2
EP /UHMWPER	124	105	84.7	14.3	11.8	82.8

3 PCH/UHMWPE 复合材料的应用情况

PCH/UHMWPE 复合材料的密度低、力学性能好、介电性能优异、耐湿热性能较佳,其应用领域越来越广泛。目前笔者利用 PCH/UHMWPE 复合材料制得的覆铜板、压力容器等产品在实际应用中性能较为优异,可达到规定使用要求(一般要求为介电损耗正切 $\leq 2.5 \times 10^{-3}$,介电常数 ≤ 2.5 ,且对于频率、温度变化的稳定性要好,拉伸弹性模量 ≥ 16 GPa,拉伸强度 ≥ 400 MPa)。除此之外,PCH/UHMWPE 还有很多潜在的应用领域。在航天工程中,PCH/UHMWPE 复合材料由于轻质高强和冲击性能好,适用于制备浮标飞机、各种飞机的翼尖、飞船等,也可用于制备大尺寸、形状复杂和尺寸精度要求较高的高性能宽频高透波率复合材料结构件、舰艇的高频声纳导流罩和压力容器;在医学中,PCH/UHMWPE 复合材料在牙托材料、医用移植物和整形缝合等方面的生物相容性和耐久性都较好,并具有较高的稳定性,不会引起过敏,可用作临床应用,还可用于医用手套和其它医疗措施等方面;在建筑方面,可以用作墙体、隔板结构等。另外,由于 PCH/UHMWPE 复合材料具有优异的防湿、防海水腐蚀等优点,所以该复合材料可被广泛应用于舰艇、船体、风帆、防水衣物等。

4 结论

(1) UHMWPE 纤维单向增强 PCH 树脂基复合材料纵向拉伸性能优异,弯曲强度及层间剪切强度高,复合材料的界面粘结性好。

(2) PCH/UHMWPE 复合材料的介电性能优异,且在较宽的温度和频率范围内有较高的稳定性。当 PCH 树脂质量分数为 53%、频率为 1 MHz 时,复合

材料的介电常数为 2.28, 介电损耗角正切为 1.12×10^{-3} 。

(3) PCH/UHMWPE 复合材料吸湿率低, 湿热前后材料性能变化甚小, 性能保留率高, 可以在一定的湿热环境下使用。

(4) 利用 PCH/UHMWPE 复合材料已成功制备了覆铜板、压力容器等产品, 应用效果良好, 满足了使用要求。

参考文献

- [1] 佐久本阳. 多层用铜张积层板の動き [J]. 电子材料, 1991, 30 (10): 23-26.
- [2] Bettge D, Hinrichsen G. Continuous manufacturing of high perform-

ance polyethylene fibers [J]. Compos Sci Technol, 1993, 47 (2): 131-135.

- [3] Ladizesky N H, Ward I M. The adhesion behaviour of high modulus polyethylene fibers following plasma and chemical treatment [J]. J Mater Sci, 1989, 24 (10): 3 763-3 765.
- [4] 吕生华, 梁国华, 何洋, 等. 超高相对分子质量聚乙烯纤维研究进展 [J]. 化工新材料, 2002 (8): 13-16.
- [5] 郎彦庆, 王耀先, 程树军. 改性超高分子量聚乙烯纤维/乙烯基酯树脂复合材料的研究 [J]. 功能高分子学报, 2004, 17 (2): 225-229.
- [6] 蔡忠龙, 洗杏娟. 超高模聚乙烯纤维增强复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [7] 王结良. 超高分子量聚乙烯纤维的表面处理及其应用研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2004: 47-55.

PROPERTY OF PCH/UHMWPE COMPOSITE AND ITS APPLICATION

Zhu Dan, Wang Yaoxian, Zhang Xinglu, Chen Shujun

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT The hydrocarbon resin (PCH) with the structure similar to nonpolar ultrahigh molecular polyethylene (UHMWPE) fiber and good wettability to the fiber surface was chosen as the matrix, and PCH/UHMWPE composite was prepared by laminating process. The mechanical properties, dielectric properties and hygrothermal properties of the composite were discussed. The results showed that PCH/UHMWPE composite had excellent mechanical properties, good dielectric properties, low hygroscopicity and high retention rate, and it could be used for high-performance microwave composite. The copper clad laminate and pressure vessel made of PCH/UHMWPE showed excellent properties in practical application and they could reach the use requirement.

KEYWORDS UHMWPE fiber, hydrocarbon resin, mechanical property, dielectric property, hygrothermal property

优惠销售 2000~2008 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2008 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 9 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析, 应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 240 元/套, 单册价格如下:

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 45 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 40 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 35 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 30 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文

集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 25 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 9 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1800 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>