

高性能聚醚醚酮/长玻璃纤维复合材料的研制及应用

贺捷 齐暑华 段国晨 吴新明

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

摘要 以长玻璃纤维(GF)和聚醚醚酮(PEEK)为原料,采用挤出造粒的方法制备了高性能 PEEK/长 GF 复合材料,并对其微观形貌、热性能及力学性能进行了研究。结果表明,长 GF 与 PEEK 结合紧密,当长 GF 质量分数为 15% 时,PEEK/长 GF 复合材料的热分解温度比纯 PEEK 提高了 55℃,拉伸强度、剪切强度及弯曲强度分别提高了 70%、46% 和 68%。

关键词 长玻璃纤维 聚醚醚酮 热性能 力学性能

聚醚醚酮(PEEK)是一种力学性能优良、耐化学药品性、耐高温性、耐辐射性、抗水解性、耐磨耗性及洁净度高的超高性能热塑性半结晶型工程塑料^[1-2]。作为一种高性能热塑性工程塑料,PEEK 可以替代部分传统金属材料广泛应用于汽车、航空航天、机器设备等领域^[3]。尤其是在航空航天领域,PEEK 由于具有高的耐热性和低密度,在一些零部件的制造中已逐渐取代铝制品^[4-5]。

由于 PEEK 制备困难,目前国内只有少数科研院所能制备高性能的 PEEK,故 PEEK 价格昂贵,另外 PEEK 存在制品脆性大、剪切性能差等缺点^[6]。近年来,对 PEEK 进行改性处理已成为研究的热点,研究较多的是利用玻璃纤维(GF)和碳纤维(CF)对 PEEK 进行改性处理。PEEK/CF 复合材料力学性能优良,但是 CF 价格昂贵,制品性价比不高,也不能满足航空零部件绝缘性能的要求。GF 具有价格低廉、与 PEEK 结合容易、绝缘性能好、冲击性能和压缩性能好等优点,与 PEEK 复合后可使其具有更高的热变形温度和更小的收缩率^[7-8],因此在航空、航天等高科技领域中具有重要的应用前景^[3]。但是目前国内广泛使用的 PEEK/GF 复合材料主要是从美国 and 英国进口,限制了 PEEK 在国内的使用^[8-9]。笔者采用长 GF 和 PEEK 为原料,利用挤出造粒的方法制备了高性能、高性价比的 PEEK/长 GF 复合材料,并对其微观结构、热性能及力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEEK: 灰色粒料,英国 ICI 公司;
长 GF: 南京玻璃纤维研究设计院。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: SJK-110 型,莱州龙泉化工塑

料机械厂;

扫描电子显微镜(SEM): SS-550 型,日本岛津公司;

电子万能试验机: CSS-44200 型,长春试验机研究所;

差示扫描量热(DSC)分析及热失重(TG)分析联用仪: Q1000DSC + LNCs + FACS Q600SDT 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) PEEK 的预处理

由于 PEEK 具有一定的吸湿率,故制备前一定要对其进行干燥处理,常规处理方式: 温度 100 ~ 120℃,时间 6 ~ 8 h,干燥时料的铺层厚度不大于 25 mm。已干燥的 PEEK 应尽快投入使用或密封保存,防止重新吸湿,尽量避免重复干燥。

(2) 双螺杆挤出机料筒的清洗

PEEK 的挤出必须在完全干净的料筒中进行以保证在挤出过程中不会受到任何污染。假如无法确定料筒是否完全干净,则需使用聚砜或 GF 增强聚碳酸酯(PC)在各自正常的操作温度下对料筒进行彻底的清洗。料筒的入料口处要用水冷却以降低清洗材料在入料口处因部分熔化而造成螺杆打滑的风险。清洗料筒时,最初设定的料筒后段温度应比建议的温度低 100℃ 以进一步降低螺杆打滑的几率,当 PEEK 开始进入料筒入料口时,料筒温度要立刻设定到合适的挤出温度。

(3) PEEK/长 GF 复合材料试样的制备

将干燥的 PEEK 与长 GF 按照设定的工艺参数在清洗好的料筒中进行挤出、造粒,然后注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 3354 - 1982 测试;

剪切性能按 GB/T 3352 - 1982 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;

SEM 观察: 试样断面喷金后利用 SEM 进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 为长 GF 含量对 PEEK/长 GF 复合材料拉伸强度的影响。从图 1 可以发现,随着长 GF 含量的增加,复合材料的拉伸强度先增加后减小。当长 GF 质量分数为 15% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值(160 MPa),比纯 PEEK(94 MPa)提高了约 70%。这说明少量长 GF 的加入就能大幅度提高复合材料的拉伸强度。

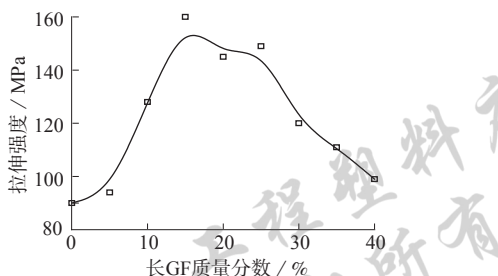


图 1 长 GF 含量对 PEEK/长 GF 复合材料拉伸强度的影响

图 2 为长 GF 含量对 PEEK/长 GF 复合材料剪切强度的影响。从图 2 可以看出,随着长 GF 含量的增加,复合材料的剪切强度先逐渐增大。当长 GF 质量分数为 15% 时,复合材料的剪切强度达到最大值(120 MPa),比纯 PEEK(82 MPa)提高了约 46%。随着长 GF 含量的继续增加,复合材料的剪切强度呈现先降低后增加的趋势。

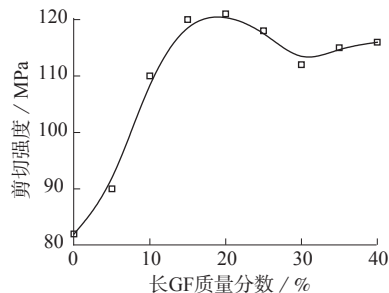


图 1 长 GF 含量对 PEEK/长 GF 复合材料剪切强度的影响

图 3 为长 GF 含量对 PEEK/长 GF 复合材料弯曲强度的影响。从图 3 可以发现,随着长 GF 含量的增加,复合材料的弯曲强度先增大后减小最后保持恒定。当长 GF 质量分数为 15% 时,复合材料的弯曲强度达到最大值(160 MPa),比纯 PEEK(95

MPa) 提高了约 68%。

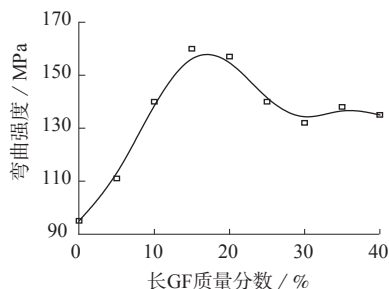
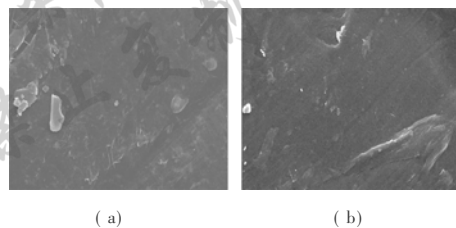


图 3 长 GF 含量对 PEEK/长 GF 复合材料弯曲强度的影响

综上所述,当长 GF 质量分数为 15% 时,PEEK/长 GF 复合材料的拉伸强度、剪切强度和弯曲强度均达到最大值,获得了较好的力学性能。

2.2 微观结构

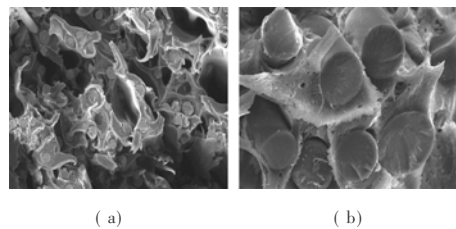
图 4 为纯 PEEK 试样断面的 SEM 照片。从图 4 可以看出,纯 PEEK 断面光滑平整,未出现剪切后的犁沟和较大的剥落坑,为明显的脆性断裂。



a— $\times 5000$; b— $\times 1000$

图 4 纯 PEEK 试样断面的 SEM 照片

图 5 为 PEEK/长 GF 复合材料试样断面的 SEM 照片(长 GF 质量分数为 15%)。由图 5 可以看出,长 GF 排列整齐,断裂规整,在断裂处出现很多褶皱,PEEK 基体中未出现气孔。这说明长 GF 与 PEEK 结合紧密,在外力作用下不容易断裂,因而较大幅度地提高了复合材料的力学性能。



a— $\times 500$; b— $\times 2500$

图 5 PEEK/长 GF 复合材料试样断面的 SEM 照片

2.3 热性能

图 6 为 PEEK 和 PEEK/长 GF 复合材料的 TG 曲线。从图 6 可以发现,两者的热分解现象均发生在 450 ~ 650℃ 之间。纯 PEEK 在 450℃ 开始热分解,在 570℃ 出现失重拐点;PEEK/长 GF 复合材料在 505℃ 开始热分解,在 542℃ 出现失重拐点。相对

于纯 PEEK, PEEK/长 GF 复合材料的起始热分解温度提高了大约 55℃, 因此长 GF 的加入提高了 PEEK 的热性能。比较两者的失重终点可以得出长 GF 的质量分数为 15%。

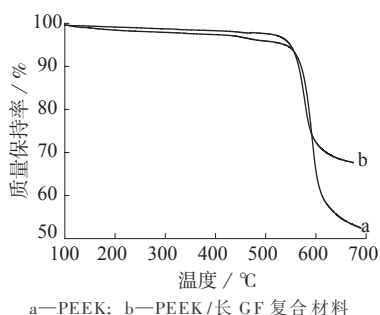


图 6 PEEK 和 PEEK/长 GF 复合材料的 TG 曲线

3 应用

笔者制得的 PEEK/长 GF 复合材料具有较好的力学性能和热性能, 比传统的 PEEK 具有更好的性价比, 能广泛应用于航空航天、汽车制造、手术和牙科设备、电子信息等领域, 可以制作性能优良的管道、阀门和泵。本实验制备的长 GF 质量分数为 15% 的 PEEK/长 GF 复合材料已应用在航空领域的零部件上, 获得了良好的应用效果。

图 7 为本实验制备的 PEEK/长 GF 复合材料零部件图。



图 7 PEEK/长 GF 复合材料零部件图

4 结论

(1) 当长 GF 质量分数为 15% 时, PEEK/长 GF

复合材料的拉伸强度比纯 PEEK 提高了 70%, 剪切强度提高了 46%, 弯曲强度提高了约 68%。

(2) 微观结构分析显示 PEEK/长 GF 复合材料中长 GF 排列规整, 两相结合紧密。

(3) TG 分析显示长 GF 的加入, 提高了 PEEK 的热性能, 热分解温度提高了 55℃。

(4) 制得的 PEEK/长 GF 复合材料已应用在航空领域的零部件上, 应用效果良好。

参考文献

- [1] Sasuga T, Tagiwar M. Mechanical relaxation of crystalline PEEK and influence of electron beam irradiation[J]. Polymer, 1986, 27(6): 821-826.
- [2] Stober E J, Sefer J C, Keenan J D. Characterization and exposure of PEEK to fluid environments[J]. Polymer, 1984, 25(12): 1845-1852.
- [3]arger J, Friedrich K. Microstructure and fracture toughness of short fiber reinforced injection moulded PEEK composites[J]. Plast Rubber Proc Appl, 1987, 8(2): 91-104.
- [4] Toll S, Anderson P O. Microstructural characterization of injection moulded composites using image analysis[J]. Composites, 1991, 22: 298-306.
- [5] 钟明强, 益小苏. 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研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 12-16.
- [6] Schuledjewski R, Friedrich K. Tensile properties of filled liquid crystal polymer systems[J]. J Mater Sci Lett, 1992, 11: 840-842.
- [7] 邓杰, 李辅安, 刘建超. 玻璃纤维增强 PEEK 复合材料成型工艺研究[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(3): 28-31.
- [8] 陶国源. 聚醚醚酮的成型加工[J]. 广东塑料, 2006(2): 29-32.
- [9] Francisco M, Gaitonde V N, Karnik S R. Influence of cutting condition on machinability aspects of PEEK, PEEK CF 30 and PEEK GF 30 composites using PCD tools[J]. J Mater Process Tech, 2009, 209(4): 1980-1987.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF HIGH PERFORMANCE PEEK/LONG GF COMPOSITE

He Jie, Qi Shuhua, Duan Guochen, Wu Xinming

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT The high performance PEEK/long glass fiber (GF) composite was prepared by means of extrusion pelletization with the raw material of long Glass Fiber and pure PEEK, and the micro-morphology, thermal performance and mechanics property of the composite were studied. The results indicated that the combination of long GF and PEEK was tight, the thermal decomposition temperature of PEEK/long GF composite had a increase of 55℃ compared with that of pure PEEK when the mass fraction of long GF was 15%, and the tensile strength, shear strength and flexural strength of the composite were increased by 70%, 46% and 68% respectively.

KEYWORDS long glass fiber, PEEK, thermal performance, mechanical property

欢迎订阅、欢迎投稿、欢迎刊登广告