

含二氮杂萘酮联苯结构热塑性聚芳醚树脂基复合材料研究进展

刘 程, 蹇锡高*

(辽宁省高分子科学与工程重点实验室, 大连理工大学, 大连 116024;

辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 大连 116024)

摘要:含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚是一类综合性能优异的耐高温热塑性树脂, 可采用多种方式加工成型。与传统聚芳醚相比, 具有低成本、优异的高温力学性能和良好的溶解性等优势, 可作为基体树脂应用于制备复合材料。本文主要介绍了近几年在含二氮杂萘酮联苯结构热塑性聚芳醚树脂基复合材料方面的研究进展, 包括玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料、粉末增强复合材料、耐磨复合材料和功能复合材料等, 同时也包括基体树脂的化学和物理改性、填料的优选和复合材料制备工艺的设计等。研究结果表明, 以该类聚芳醚热塑性树脂为基体的复合材料具有优异的综合性能, 拥有广阔的应用前景。

关键词:二氮杂萘酮联苯; 聚芳醚; 复合材料; 热塑性树脂

引言

聚合物基复合材料应用广泛, 具有高比强度和比模量、良好耐腐蚀性、优异的耐疲劳性能和高温性能, 同时具有可设计性强、减震性能和过载时安全性能好等优良性能。高性能聚芳醚是一种重要的基体树脂, 因其具有优异的综合性能, 被用于先进复合材料的制备, 并应用于航空、国防、汽车以及电子等领域。随着高性能树脂基体材料和增强材料的不断发展以及市场的需要, 近年来先进复合材料的发展主要集中在提高工作温度、提高强度以及降低成本等几个研究方向。聚醚醚酮(PEEK)是一种高性能的聚芳醚品种, 综合性能优异, 然而由于其玻璃化转变温度仅为 143°C , 导致其高温力学性能相对较低, 并且存在溶解性差的问题, 限制了其在耐高温复合材料领域的应用。

针对传统聚芳醚树脂存在的溶解性差、高温力学性能相对较差的问题, 本研究组通过分子结构设计, 在聚合物主链中引入扭曲、非共平面的二氮杂萘酮联苯结构, 合成了一系列含芳杂环结构聚芳醚耐高温热塑性树脂, 如聚芳醚酮(PPEK)、聚芳醚砜(PPES)、聚芳醚砜酮(PPESK)、聚芳醚腈(PPEN)、聚芳醚酮酮(PPEKK)、聚芳醚腈砜(PPENS)、聚芳醚腈酮(PPENK)和共聚芳醚砜(PPBES)等, 使其兼具可溶解和耐高温的性能特点, 可广泛应用于耐高温复合材料、耐高温分离膜、涂料和胶黏剂等领域。本文主要介绍含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚树脂基复合材料方面的研究进展。

1 玻璃纤维增强复合材料

玻璃纤维(GF)以其成本低、强度高等特点被广泛用于聚合物增强复合材料, 玻纤增强复合材料被广泛应用于电子、电器、航空等高新技术领域, 特别是玻纤增强高性能热塑性复合材料克服了热固性复合材料损伤容限低、耐热性不高的缺点, 近年来得到广泛研究和快速发展。

玻纤增强 PEEK 复合材料具有优异的综合性能, 得到人们的重视。然而, 由于 PEEK 树脂的玻璃化转变温度较低($T_g = 143^{\circ}\text{C}$), 而熔点非常高($T_m = 343^{\circ}\text{C}$), 导致其在高温下的力学性能保持率较低, 而且

收稿: 2011-07-10; 修回: 2011-07-30;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50703004); 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心专项基金;

作者简介: 刘程(1976—), 博士, 硕士生导师; 主要研究方向为高性能聚合物的设计、合成及其应用研究; liuch1115@dlut.edu.cn;

* 通讯联系人: E-mail: jian4616@dl.cn.

加工温度非常高(超过 400℃)。因此,为了降低热塑性树脂基复合材料的加工温度,提高复合材料的高温力学性能,需要选择耐热等级更高的热塑性树脂为基体。

含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮(PPESK)(结构式如图 1 所示)具有既耐高温($T_g=263\sim305^\circ\text{C}$)又可溶解的性能特点,同时可多种加工方式成型,应用领域得到扩展^[1],是制备高性能复合材料很好的备选基体,因此我们以该类树脂为基体开展了玻纤增强复合材料的研究。

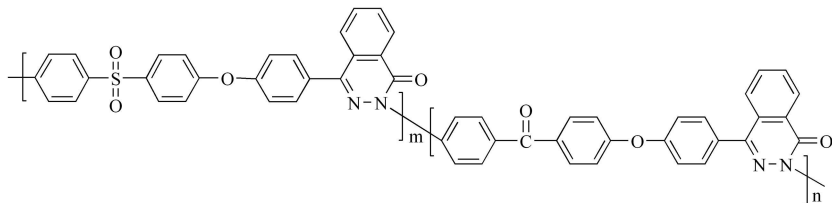


图 1 含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮(PPESK)的结构式

Figure 1 Structure of poly(aryl ether sulfone ketone) containing phthalazinone moiety

1.1 短玻纤增强复合材料

由于含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮(PPESK)具有良好的溶解性,因此我们采用溶液共混-共沉淀的方式制备了玻纤增强含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮树脂基复合材料^[2],研究了短玻纤的长度和含量对 GF/PPESK 复合材料力学性能和耐热性的影响。结果表明,较长(2mm)的玻纤更有利于提高复合材料的力学性能,且当 GF 含量为 20%时,GF/PPESK 复合材料的力学性能都达到最大,拉伸强度可达 89MPa,弯曲强度为 130MPa。李皓等^[3]报道了短玻纤(1~3mm)增强 PEEK 复合材料的弯曲强度为 120MPa。相比较而言,GF/PPESK 比短玻纤增强 PEEK 具有更高的力学性能。同时,通过对玻纤表面进行偶联剂处理,可增强玻纤与 PPESK 的界面粘结,从而提高玻纤对 PPESK 的增强效果。随着玻纤含量的增加,复合材料的玻璃化转变温度和耐热稳定性均有不同程度的提高。

含二氮杂萘酮联苯结构的高性能聚芳醚由于含有独特的全芳环扭曲、非共平面结构,使高分子量聚合物容易发生分子链缠结,而且分子链刚性大,玻璃化转变温度高。这类聚合物的熔体粘度较大、熔融温度较高,从而导致热成型加工困难,影响复合材料的成型质量和性能。

通过与流动性能好的聚合物共混方式,可有效降低该类树脂的熔融性能,改善其加工性能^[4,5]。我们将 PPESK 与 PEEK 共混改性,改善其熔融加工流动性能,同时赋予共混物优异的耐热性。在此基础上,以短玻纤作为增强材料,以 PPESK/PEEK 共混物为基体树脂,制备了短切玻纤增强耐高温聚芳醚树脂基复合材料,系统地研究了基体树脂的熔融加工性能、相态结构、纤维含量、界面作用和制备工艺等因素对复合材料性能的影响。结果表明,PPESK/PEEK 共混物在较宽的组成范围内为双连续相结构,当 PEEK 含量增至一定时发生相态翻转,PEEK 的引入显著地降低了共混物的熔融加工粘度。分别采用挤出和注塑方法成功制备短玻纤增强 PPESK/PEEK 复合材料,其注塑和挤出加工温度均在 360℃以下,低于文献报道的玻纤增强 PEEK 复合材料的加工温度(425℃)^[6]。而且,短玻纤增强 PPESK/PEEK 复合材料在 150℃下拉伸强度可达 89MPa,与 30%玻纤增强 PEEK 复合材料在 150℃下拉伸强度(72MPa)相比,提高了 24%。

为了改善基体树脂的熔融加工性,我们设计将联苯基结构引入到 PPES 分子主链中,合成了含二氮杂萘酮联苯结构的共聚芳醚砜(PPBES)^[7],其结构式如图 2 所示。联苯基结构的引入降低了树脂的熔体粘度,使 PPBES 基体实现了熔融挤出和注塑,但仍无法满足其玻纤增强复合材料熔融挤出的要求。将其与 PEEK 共混,制备 PPBES/PEEK 共混物,改善了基体树脂的熔融加工性,实现其玻纤增强复合材料的挤出、注塑成型,并且复合材料具有优异的高温力学性能^[8];30%HP3786 玻纤增强 PPBES/PEEK 复合材料的 150℃下拉伸强度为 98MPa;SH4 玻纤增强 PPESK/PEEK 复合材料的 150℃下拉伸强度为 91MPa,与 30%玻纤增强 PEEK 复合材料的 150℃下拉伸强度相比,分别提高了 36%和 27%^[9]。

为了进一步降低二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚的熔融粘度,本研究组还采用共聚改性的方法,在 PPESK 的分子主链中引入联苯结构单元,合成了分子主链中含联苯结构单元的二氮杂萘酮联苯结构聚

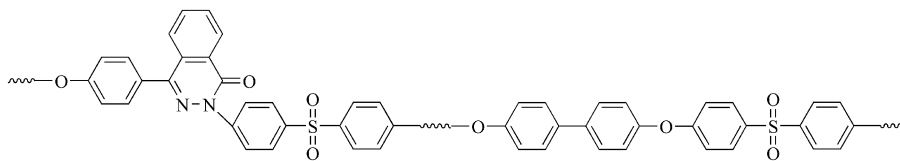


图 2 PPBES 的结构式

Figure 2 Structure of poly(phthalazinone biphenyl ether sulfone) (PPBES)

芳醚砜酮四元共聚物(PPBESK)^[10],其结构式如图 3 所示。结果表明,PPBESK 树脂的挤出机电流和模口压力均低于 PPESK/PEEK 和 PPBES/PEEK 共混物挤出参数,加工温度从 340℃降低到 330℃,PPBESK 树脂的加工流动性能得到明显改善。分别以 HP3786 短切玻纤和 SH4 玻纤作为增强材料,制备玻纤增强 PPBESK 树脂基复合材料。30%短切 HP3786 增强 PPBESK 复合材料在 150℃下拉伸强度为 105MPa,拉伸强度保存率为 66%,与 30%GF/PEEK 复合材料相比,提高了 46%。HP3786/PPBESK 复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度随玻纤含量的增加而提高,当玻纤含量为 35%达到有最大值,分别为 184MPa 和 8.5kJ/m²。对拉伸样条形貌和断裂面的扫描电镜研究结果表明,PPBESK 基体与玻纤间具有较强的界面相互作用。

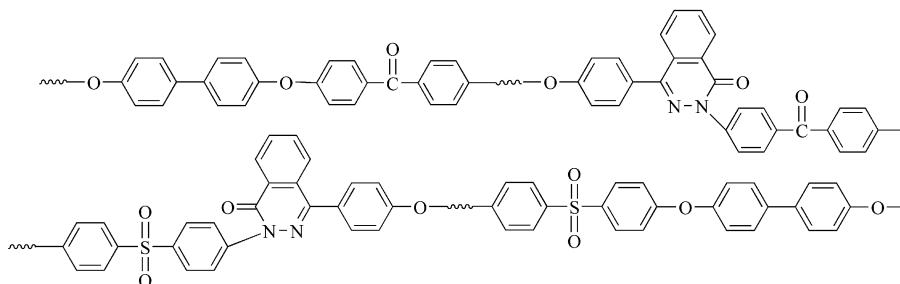


图 3 PPBESK 的结构式

Figure 3 Structure of poly(phthalazinone biphenyl ether sulfone ketone) (PPBESK)

1.2 连续玻纤增强复合材料

连续纤维增强热塑性复合材料具有优良的耐腐蚀、耐辐射和电气性能,以及生产周期短和生产效率高等特点,弥补了短纤维和中长纤维增强热塑性复合材料承载力不高的缺陷,可应用于使用环境较为苛刻,承载能力要求较高的场合^[11, 12]。例如, Aurilia 等报道了连续玻纤增强 PES 复合材料的弯曲强度和剪切强度分别为 358MPa 和 46MPa^[13]。王荣国等以聚醚砜、酞侧基聚醚砜、酞侧基聚醚酮为树脂基体制备连续玻璃纤维增强复合材料,其弯曲强度 662~920MPa^[12]。

我们以连续玻璃纤维为填料,分别采用溶液浸渍法和粉末层压法制备相同纤维体积分含量的 GF/PPESK 复合材料^[14],结果表明溶液浸渍法制备的 GF/PPESK 复合材料力学性能优于粉末层压法制备的复合材料。GF/PPESK 复合材料弯曲强度和层间剪切强度可达 780MPa 和 52MPa,且随纤维体积分含量的增加呈先增大后减小的趋势,弯曲模量呈线性增大的趋势。GF/PPESK 复合材料具有优异的高温力学性能,在 150℃弯曲性能保持率超过 90%。GF/PPESK 复合材料界面作用较弱,受力破坏模式为界面脱粘破坏,界面作用力主要由机械嵌合力和范德华力等作用力构成。然而,由于 PPESK 熔融粘度较高,影响成型阶段树脂基体对纤维的浸润质量和复合材料成型质量。

在此基础上,选择 PPBES 为树脂基体,以 ER13 玻璃纤维为增强体,通过溶液浸渍、热压成型工艺制备单向复合材料。利用 PPBES 熔融粘度低的优点,改善复合材料在热压成型阶段树脂基体对纤维的浸润质量和复合材料的成型质量,制备连续玻纤纤维增强聚芳醚(GF/PPBES)热塑性树脂基复合材料。GF/PPBES 复合材料受力破坏模式为界面脱粘破坏和树脂基体内部破坏同时存在的混合破坏模式。GF/PPBES 基复合材料力学性能和耐湿热性能均较 GF/PPESK 基复合材料有所提高,其弯曲强度可达 840MPa,并且 PPBES 基复合材料仍保持优异的耐高温性能。

分别以 PES 和 PEI 为改性树脂,对 PPESK 进行共混改性,并分别以其共混物为树脂基体制备连续玻璃纤维增强复合材料^[14]。当改性树脂的含量小于 20%时,共混树脂基体具有优异的耐热性能。改性树脂的加入大幅降低了树脂基体的熔融粘度,并显著地提高了树脂基体的韧性,从而使复合材料的界面性能和成型质量得以改善,受力破坏模式发生转变,力学性能和耐湿热性能明显提高,并保持了优异的耐热性能。GF/PPESK/PEI 复合材料弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度为 936.5MPa、52.2GPa 和 64.2MPa,较 GF/PPESK 分别提高了 19.9%、33.5%和 22.3%。相比文献报道的以聚醚砜、含酚酞侧基的聚醚砜和聚醚酮具有更优异的力学性能和耐高温性能,这与 PPESK 基体树脂的优异综合性能有关。

此外,我们还以热致性液晶聚合物(TLCP)和玻璃纤维(GF)对 PPESK 进行混杂增强改性^[15],由于耐高温热致性液晶聚合物具有相对较低的熔体粘度和加工温度,可明显改善共混体系的加工性能,且能在一定条件下形成微纤结构,从而有利于提高其复合材料的拉伸强度,但冲击强度有所降低。

2 碳纤维增强复合材料

碳纤维是由不完全的石墨结晶沿纤维轴向排列的一种多晶无机纤维,其含碳量一般在 90%以上,是一种应航天、航空等高新技术领域发展需要研究开发出的新型增强材料^[16]。它不仅具有耐高温、耐磨擦、导电、导热、耐化学腐蚀、阻尼减震降噪等优良的性能,而且在纤维方向上有很高的抗张强度和模量。此外,碳纤维还具有纤维特有的柔曲性和可编性,它的比强度和比模量均优于玻璃纤维,但价格也较玻璃纤维高。

2.1 短碳纤增强复合材料

通常短碳纤维(SCF)能够承受主要的载荷,从而增加复合材料的抗蠕变性、硬度和机械强度,同时可降低其摩擦系数,因此短碳纤维常用于制备高性能先进复合材料^[17, 18]。Zhong 等报道了 10%SCF 增强 PEEK 复合材料^[19],其拉伸强度为 145MPa,而 10%的 SCF 和 ZrO₂ 增强 PEEK 复合材料的拉伸强度为 161MPa。

我们采用熔融共混的方式,制备了不同短碳纤维含量的 PEEK 复合材料,对复合材料的加工性能、力学性能、摩擦性能、耐热性进行了研究^[20]。结果表明,短碳纤维在挤出过程中起到了一定的润滑作用,降低了熔体在挤出机剪切作用下向前输送时的摩擦力,从而降低了螺杆的剪切扭矩。短碳纤维增强复合材料均可以注塑成型;短碳纤维对 PEEK 的增强作用明显,拉伸强度和弯曲强度均有大幅提高,分别可达 180MPa 和 280MPa 以上,比短碳纤增强 PEEK^[21]的力学性能提高 10%左右。;复合材料中短碳纤维起到了明显的自润滑作用,复合材料的摩擦系数和磨损率均随碳纤维含量的增加而明显降低;当短碳纤维的含量为 10%时,复合材料的摩擦系数为 0.17,且短碳纤维的加入进一步提高了复合材料的耐热性。

2.2 连续碳纤增强复合材料

连续碳纤维增强热塑性树脂基复合材料性能优异,如质量轻、可整体设计、可回收再利用、耐腐蚀和高吸波率等,已成为一种颇具有竞争力的材料,将其与耐高温热塑性树脂(如 PEI、PEEK 和 PPS)复合制备热塑性树脂基复合材料,被广泛应用于航天航空等高科技领域^[22~25]。Mitschang 等通过 PEI、PES 与 PEEK 共混,以降低树脂基体的成本,并制备了连续碳纤维增强 PEEK/PEI/PES 复合材料,其弯曲强度可达 1100MPa^[26]。

我们分别以聚醚酰亚胺和聚醚砜与 PPESK 的共混物为树脂基体,以 T700 碳纤维为增强体,通过溶液预浸、热压成型工艺制备单向复合材料,研究了共混改性对复合材料力学性能及破坏模式的影响^[27, 28]。复合材料的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别为 1092.4MPa、81.9GPa 和 59.3MPa。与文献报道相比^[26, 29],连续碳纤维 PPESK 复合材料具有更优异的力学性能。在树脂基体中加入 PEI 和 PES 后,复合材料的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度均有所提高。当 PEI 在树脂基体中的含量达到 20%(wt)时,CF/PPESK/PEI 复合材料的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别为 1544.6MPa、125.1GPa 和 67.8MPa,较 CF/PPESK 材料分别提高了 41.4%、52.7%和 14.3%。CF/PPESK/PES 复合材料的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别为 1468.5MPa、136.7GPa 和 62.5MPa,较 CF/PPESK

分别提高了 34.4%、66.9%和 5.4%。该类连续碳纤维增强复合材料的弯曲强度均高于连续碳纤维增强 PEEK 复合材料(1300MPa)^[22]。

图 4 为三种复合材料破坏表面的扫描电镜照片,从图中可以看出,CF/PPEsk/PES 和 CF/PPEsk/PEI 复合材料比 CF/PPEsk 具有更高的界面相互作用,使复合材料受力破坏模式由界面脱粘破坏向树脂基体内部破坏模式为主,树脂基体内部破坏模式和界面脱粘破坏模式共存的混合破坏模式转变。

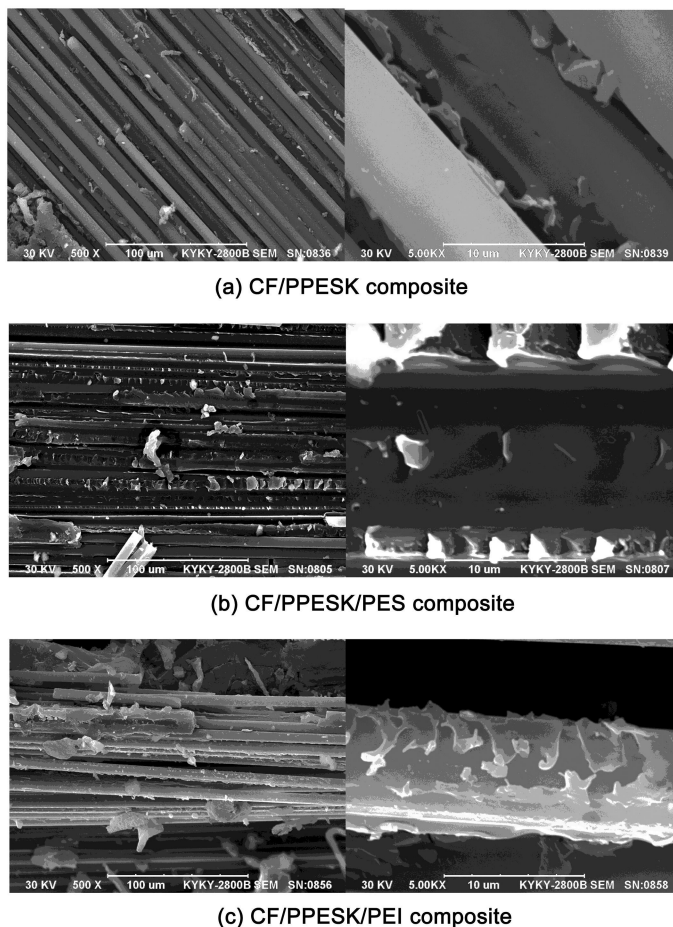


图 4 (a)CF/PPEsk、(b)CF/PPEsk/PES 和(c)CF/PPEsk/PEI 复合材料破坏表面 SEM 照片

Figure 4 Fracture appearances SEM photographs of CF/PPEsk (a), CF/PPEsk/PES

(b) and CF/PPEsk/PEI (c) composites

3 高性能耐磨复合材料

由于塑料具有自润滑、耐磨损、比重小、耐腐蚀等特点,在制造摩擦部件方面起着重要的作用。高性能聚合物如 PEI、LCP、PEEK、PI 越来越广泛地应用于高温环境下磨擦领域^[16]。聚四氟乙烯(PTFE)的减摩性能和稳定性良好,摩擦系数很低,但耐磨性较差,因此常作为聚合物的自润滑添加剂而改善摩擦磨损性能。

为了提高复合材料的耐磨性,通常在复合材料中添加无机填料来降低其的磨损率,如纳米级 Si_3N_4 ^[30]、 SiO_2 ^[31]、 CuO ^[32] 以及晶须^[33]等,同时加入碳纤维^[34]、石墨^[32]或 PTFE^[35]等作为润滑剂,以降低复合材料的摩擦系数。Wang 等^[36]以钛酸钾晶须(TK)为填料制备了耐磨 PEEK 复合材料,15%钛酸钾晶须填充 PEEK 复合材料的摩擦系数为 0.085,磨损系数为 $3.05 \times 10^{-15} m^3/N \cdot m$ 。Zhang 等^[17]报道了以短碳纤、PTFE 和石墨填充 PEEK 复合材料的制备,其摩擦系数为 0.1~0.3,磨损系数为 $10^{-15} \sim 10^{-16} m^3/$

N·m。

我们以石墨、二硫化钼(MoS_2)这两种常用润滑剂为填料,采用溶液共混-共沉淀的方法制备 PPESK 热塑性树脂基耐磨复合材料^[37],研究了不同因素对复合材料摩擦磨损性能的影响,磨损机理及复合材料的高温力学性能。复合材料的磨损程度大大降低,磨损系数为 $6.76 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,其磨损机理主要表现为粘着磨损和相对较小的磨粒磨损,摩擦系数为 0.24。此复合材料具有优异的耐热性能,在高温 210°C 下复合材料弯曲强度的保持率不低于 85%,可达 100MPa,而拉伸强度保持率不低于 80%,可达 60MPa。

为了提高复合材料的耐磨性能,我们以短碳纤维为自润滑填料,以 PPESK 树脂为基体,用溶液共混共沉淀、热压模塑方法研制出 PPESK 基碳纤维复合材料^[38]。通过等离子体对碳纤维进行表面处理,并调节短碳纤维的含量,获得一种新型耐高温自润滑耐磨材料,复合材料的摩擦系数为 0.34,磨损系数最低为 $8.54 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,比纯树脂降低 2 个数量级,比石墨和 MoS_2 填充 PPESK 耐磨复合材料降低 1 个数量级。复合材料的磨损程度大大降低,其磨损机理主要表现为粘着磨损和相对较小的磨粒磨损。复合材料具有优异的耐热性能,在高温 210°C 下复合材料的弯曲强度及拉伸强度与常温相比,保持率不低于 80%,分别可达 60MPa 和 50MPa。

为了进一步提高 PPESK 耐磨复合材料的摩擦磨损性能,用石墨和钛酸钾晶须(TK)填充 PPESK,研究了石墨和 TK 的含量对 PPESK 基复合材料摩擦磨损性能的影响^[39]。研究表明,复合材料的弯曲强度随着石墨在填料中含量的减小而提高,随着 TK 在填料中含量的增加而缓慢上升。这主要是由于 TK 具有很高的强度,能有效地阻止微裂纹的扩展,TK 较高的长径比对微裂纹也能起到桥接和改变微裂纹扩展路径的作用。由此可见,钛酸钾晶须在一定程度上可以改善复合材料的力学性能。通过调节石墨与钛酸钾晶须的配比,复合材料的磨损系数在 $\sim 10^{-16} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,摩擦系数为 0.23,低于钛酸钾晶须增强 PEEK/PTFE 复合材料的磨损系数($\sim 10^{-15} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)^[40],摩擦系数相当(0.12~0.37)。

由于 PPESK 基体树脂的熔体粘度大,因此上述 PPESK 耐磨复合材料均采用热压方式成型,而使其应用受到限制。为了进一步提高耐磨复合材料的加工效率,我们以采用 PTFE 与改性 PPESK(m -PPESK)进行共混,综合 PPESK 和 PTFE 各自优良性能,制得既耐高温又可注塑成型的高性能 m -PPESK/PTFE 耐磨共混材料,用以替代现有的树脂基耐磨复合材料,并对该材料的力学性能、耐热性及其干摩擦条件下的摩擦磨损性能进行系统的研究。

随着 PTFE 含量的增大,共混材料的力学性能均呈下降趋势,当 PTFE 含量为 15%时,拉伸强度和弯曲强度为 m -PPESK 树脂的 90%,分别为 72MPa 和 105MPa。共混材料的摩擦性能如表 1 所示,PTFE 的加入显著降低了 m -PPESK 的摩擦系数和磨损率,当 PTFE 含量高于 15%(wt),下降趋势趋于平缓;而当其含量为 25%(wt)时,两者分别降至 0.14 和 $1.80 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。 m -PPESK/PTFE 共混材料的热变形温度相差不大,均保持在 190°C 左右,与 m -PPESK 基体的热变形温度相当。对复合材料断面的扫描电镜分析结果如图 5 所示。 m -PPESK/PTFE 材料的摩擦机理主要表现为较低 PTFE 含量时和摩擦初期以磨粒磨损为主,较高 PTFE 含量时和摩擦后期以粘着磨损为主。

表 1 不同 PTFE 含量的 m -PPESK/PTFE 共混材料的摩擦系数和体积磨损率(500N 载荷)

Table 1 The friction coefficient and wear rate of m -PPESK/PTFE blends with different PTFE content (in 500 N load)

性能	m -PPESK/PTFE (%(wt)/%(wt))				
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25
摩擦系数	0.20	0.18	0.17	0.15	0.14
磨损率($\times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)	26.30	6.89	3.53	3.25	1.80

通过对含二氮杂萘酮联苯结构耐磨复合材料的研究,表明该类复合材料具有优异的机械性能和摩擦性能,但其摩擦系数还有待于进一步降低。为了获得低摩擦系数和磨损率的耐高温复合材料,在润滑剂(如 PTFE、碳纤维等)与纳米无机粉末的含量及协同作用对复合材料耐磨性能的影响规律还有待于进一步深入研究。

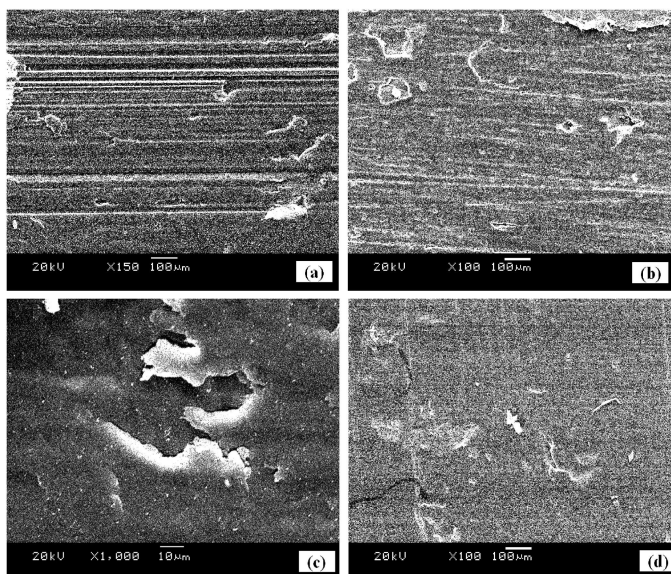


图 5 PTFE 含量为 5%(wt), 15%(wt) 和 20%(wt) 的 *m*-PPESK/PTFE 材料磨损表面的 SEM 照片
(a, b, d 分别为 5%(wt), 15%(wt) 和 20%(wt); c 为 b 图局部放大)

Figure 5 SEM of worn surfaces of *m*-PPESK/PTFE with various PTFE content
(a: 5 %(wt); b, c: 15 %(wt); d: 20 %(wt))

4 粉末增强复合材料

为了充分发挥高分子材料的优异性能,采用无机纳米填料对塑料增强改性,从而获得高性能化和功能化的复合材料。目前,用晶须填充聚合物以提高复合材料力学性能的研究正引起越来越多研究者的兴趣^[41]。通常认为,晶须由于其直径非常小而没有内部缺陷,因而具有较高的刚性和强度。在国外,晶须已被广泛用在尼龙、聚甲醛、聚对苯二甲酸丁二酯、聚苯硫醚等一些热塑性塑料中。SiC 晶须被广泛用于陶瓷基复合材料和金属基复合材料,但是其价格较昂贵,而钛酸钾晶须($K_2Ti_6O_{13}$)的价格仅为 SiC 的 1/10~1/20,所以在增强材料方面显示出其优势。与现在广泛用于热塑性塑料增强的玻璃纤维、短碳纤维相比,钛酸钾晶须具有增强显著、摩擦性能优异、稳定性良好、表面光滑和加工容易等特点。Xie 等^[41]以钛酸钾晶须增强 PEEK,其复合材料的拉伸强度为 98~116MPa。

我们分别采用钛酸钾晶须(TK)填充聚芳醚酮(PPEK)和聚芳醚砜酮(PPESK)热塑性树脂,并对其复合材料的性能进行了研究^[42, 43]。用钛酸钾晶须填充 PPESK,晶须起到了增强和增韧的作用。在一定填充份数内,复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度都有不同程度的提高,并且晶须在 20 份左右时,综合力学性能较好。如表 2 所示,复合材料拉伸强度达到 107.5MPa,冲击强度达到 16.9kJ/m²,弯曲强度达到 125.3MPa,与 TK/PEEK 复合材料的力学性能相当^[41, 44],但具有明显的成本优势。

表 2 不同偶联剂体系复合材料的力学性能比较

Table 2 Comparison of the effects of different coupling agent

性能	Untreated	NDZ-201	KH-550	KH-560
拉伸强度(MPa)	81.3	82.4	107.5	94.2
冲击强度(kJ/m ²)	11.6	16.9	15.6	16.6
弯曲强度(MPa)	110.3	124.7	125.3	123.5

注:PPESK/TK=100/20;偶联剂为填料重量的 1%。

表 3 为 PPESK/TK 在高温条件下的弯曲性能。PPESK/TK 在 250℃ 下的弯曲强度的保留率接近 70%,说明这种复合材料具有优异的高温力学性能,这与其基体树脂优异的耐热性有关。

表 3 PPESK/TK 复合材料的高温力学性能

Table 3 Mechanical Properties for PPESK/TK at high temperature

温度/℃	23	150	200	220	250
弯曲强度/MPa	135.2	124.1	111.6	106.0	90.8
保留率/%	100	91.76	82.54	78.37	69.53

注: S/K=80/20; PPESK/TK=100/20.

本研究组还首次将纳米级 CaCO_3 (nano- CaCO_3) 添加到 PPESK 中, 采用溶液共沉析法制备了 PPESK/ CaCO_3 复合材料, 研究了 CaCO_3 用量及其表面处理方法对复合材料结构及性能的影响。结果表明, 纳米 CaCO_3 填充 PPESK (50/50), 对复合材料起到了增强和增韧的作用。随着纳米 CaCO_3 含量的增加, 材料的拉伸性能呈现先增加而后减小的趋势; 用 NDZ-201 偶联剂处理的体系强度高于未处理体系。当 CaCO_3 填充量为 4 份时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度达到最大, 分别从 85.6 MPa 和 126.1 MPa 提高到 117.2 MPa 和 174.5 MPa; 当 CaCO_3 填充量为 8 份时, 复合材料的冲击强度达到最大, 从 17.4 kJ/m² 提高到 22.4 kJ/m²。

5 碳纳米管/PPESK 功能复合材料

碳纳米管(CNT)是由碳元素构成的一个中空管状结构, 直径在几纳米至几十纳米之间, 长度可达数微米。碳纳米管作为一维纳米材料, 重量轻, 六边形结构连接完美, 具有许多异常的力学、电学和化学性能, 近些年随着碳纳米管及纳米材料研究的深入其广阔的应用前景也不断地展现出来^[45, 46]。到目前为止, 用碳纳米管作为导电材料和增强体填充不同聚合物基体制备纳米复合材料的研究已经取得了一定的成果。但这方面的研究工作, 主要以通用塑料、工程塑料或热固性材料为基体, 而对于高性能的特种工程塑料, 特别是在具有高耐温等级的特种工程塑料中的应用还鲜为报道。Li 研究组^[16]报道了多壁碳纳米管(MWNT)/PEEK 复合材料的力学性能和耐磨性能, 当 MWNT 的含量为 3% 时, 复合材料的拉伸强度最高为 160 MPa。

我们分别采用溶液共混及原位复合法制备 MWNT/PPESK 复合材料, 研究了复合材料的制备方法、微观结构以及电性能、力学性能和耐热性能^[47]。结果表明, 与基体相比, 复合材料的拉伸性能、导电性以及耐热性均有一定的提高。通过原位复合法制备的复合材料, 由于碳纳米管在基体中有较好的分散和界面结合, 其力学性能和导电性优于溶液共混法制备的复合材料。当碳管含量为 3% (质量分数) 时, 原位复合材料的拉伸模量和强度分别为 2.4 GPa 和 107.6 MPa, 其体积电阻率达到 $1.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

在此基础上, 本研究组以含二氮杂萘酮联苯结构二胺对碳纳米管进行有机官能化改性。再将改性碳管引入以上两种基体中, 采用溶液共混的方法制备纳米复合材料^[48]。官能化多壁碳纳米管的制备过程如图 6 所示。

对酸处理和官能化改性的碳纳米管进行扫描电镜分析, 结果如图 7 所示。酸处理的碳纳米管壁表面干净, 几乎没有杂质存在; 而在官能化碳纳米管的电镜照片中, 能够看到有机物的存在, 并导致最终得到的官能化碳纳米管 MWNT-DHPZDA 表面相对粗糙。结果表明, 反应的 DHPZDA 与碳纳米管通过很强的相互作用, 粘覆在碳纳米管的表面。与 MWNT/PPESK 复合材料相比, 官能化多壁碳纳米管制备的 MWNT-DHPZDA/PPESK 复合材料具有更好的界面相互作用。

我们对比研究了酸化处理和官能化改性碳纳米管与 PPESK 复合材料的力学性能。图 8 为碳纳米管含量对材料拉伸性能的影响规律, 当碳纳米管含量在 0~1% (wt) 的范围内, MWNT-DHPZDA/PPESK 复合材料的拉伸强度和模量都随着碳管含量的增加而提高, 机械性能明显增强。当官能化碳管混入聚合物基体, 官能化基团的存在增加了碳管表面的接触点, 而这些接触点和聚合物基体之间有很好的相容性, 这有利于聚合物与碳管之间的应力转移, 从而使 MWNT-DHPZDA/PPESK 复合材料比 MWNT/PPESK 的拉伸强度更高。当 MWNT-DHPZDA 含量为 1% (wt) 时, 复合材料的拉伸模量从 1143 增加到 1974 MPa, 提高了 72%, 拉伸强度从 61.9 增加到 102.1 MPa, 提高了 65%。不仅如此,

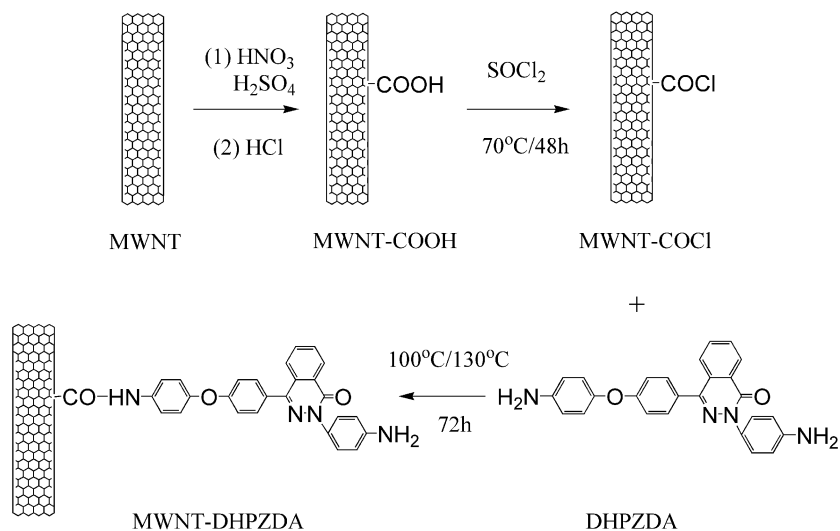


图 6 官能化碳纳米管的合成过程示意图

Figure 6 Schematic illustrations for synthesis procedures of functionalized MWNT

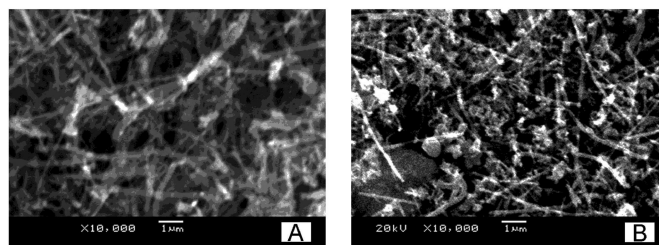


图 7 (A)酸处理碳纳米管(B)含二氮杂萘酮联苯结构二胺官能化碳管的扫描电镜照片

Figure 7 SEM images of (A) acid-treated MWNT, (B) MWNT-DHPZDA

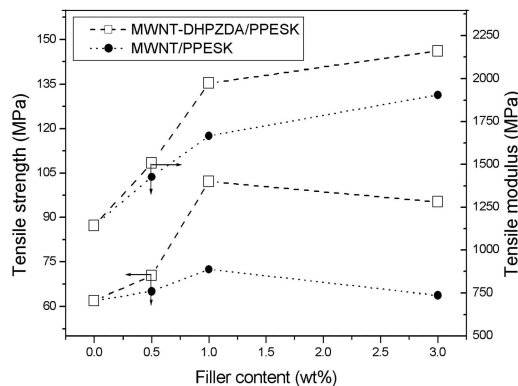


图 8 官能化碳纳米管/PPEsk 和碳纳米管/PPEsk 复合材料的拉伸性能

Figure 8 Mechanical properties of MWNT-DHPZDA/PPEsk and MWNT/PPEsk composites

材料的导电性随碳管含量的增加而提高,当 MWNT-DHPZDA 含量在 0.5~2%(wt) 的范围内,体积电阻率的值从纯树脂的 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,降低了 9 个数量级,当碳管含量超过 2%(wt) 时,电阻率基本饱和在大约 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 数量级,且 MWNT-DHPZDA/PPEsk 复合材料比 MWNT/PPEsk 复合材料具有更低的体积电阻率。

采用化学镀工艺在多壁碳纳米管表面包覆镍-磷合金,并将其与 PPEsk 混合制备吸波复合材料^[49]。对复合材料在 8GHz~18GHz 频段的微波吸收特性进行表征。结果表明,在镀镍过程中使用超声振荡有利于得到均匀的镀层。当吸波样品平均厚度为 0.97mm,碳管含量为 5phr 时,镀镍碳管/PPEsk 复合材

料的最高吸收峰在 10.9 GHz ($RL = -27.5$ dB), $RL < -10$ dB 的频宽为 4.0 GHz, 且随着填料含量增加, 吸收峰往低频方向移动。

6 结论与展望

含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚树脂是一类综合性能优异的热塑性树脂, 具有可溶解和耐高温的性能特点, 加工方式多样, 特别是在高温下具有优异的力学性能, 并具有低成本的优势。对该类树脂在热塑性树脂基复合材料领域的研究, 结果表明, 复合材料的加工成型方式多样, 可采用溶液浸渍-高温模压和挤出注塑成型的方式制备高性能热塑性树脂基复合材料。由该类树脂制备的增强复合材料具有优异的耐热性和高温力学性能, 其耐磨复合材料具有低磨损和摩擦系数的性能特点, 同时, 由该类聚芳醚树脂制备的碳纳米管改性功能复合材料具有优异的导电性能。

综上所述, 由于含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚热塑性树脂基先进复合材料具有优异的综合性能, 特别是具有低成本和高温性能优异的优势, 在国防、机械、采油、汽车、电子等领域具有非常好的应用前景。但在纤维织物增强热塑性复合材料、低摩擦系数耐磨复合材料以及功能复合材料方面还有待于进一步深入研究。

参考文献:

- [1] Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, Tjong S C. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68, 137~143.
- [2] 王桂梅, 蹇锡高, 廖功雄, 何伟, 靳奇峰. *中国塑料*, 2004, 18, 42~45.
- [3] 李皓, 许鑫华, 王玉林, 黄远, 万怡灶. 第十四届全国复合材料学术会议论文集(上), 中国湖北宜昌, 2006.
- [4] Nandan B, Kandpal LD, Mathur G N. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2004, 42, 1548~1563.
- [5] Meng Y Z, Tjong S C, Hay A S. *Polymer*, 1998, 39, 1845~1850.
- [6] 吴新明, 齐暑华, 贺捷, 理莎莎, 莫军连. *航空材料学报*, 2009, 29, 98~101.
- [7] Xiao L H, Liu C, Liao G X, Zhang Y A, Jian X G. *High Perform Polym*, 2010, 22, 274~285.
- [8] Gu T S, Liao G X, Qi M, Xu Y J, Jian X G. *Polym Plast Technol Eng*, 2009, 48, 882~889.
- [9] 顾铁生, 廖功雄, 王锦艳, 徐亚娟, 蹇锡高. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25, 94~96+100.
- [10] 肖丽红, 廖功雄, 蹇锡高. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25, 79~82.
- [11] 王荣国, 谢怀勤, 刘文博. *纤维复合材料*, 1995, (3), 37~41.
- [12] 王荣国, 刘文博, 张东兴, 张洪涛, 黄龙男. *航空材料学报*, 2001, 21, 44~47.
- [13] Aurilia M, Sorrentino L, Sanguigno L, Iannace S. *Adv Polym Tech*, 2010, 29, 146~160.
- [14] 郑亮, 廖功雄, 徐亚娟, 曲敏杰, 蹇锡高. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25, 48~51.
- [15] 王海连, 廖功雄, 蹇锡高, 王燕, 郑亮. *工程塑料应用*, 2006, 34, 9~11.
- [16] Li J, Zhang L Q Q. *Polym Compos*, 2010, 31, 1315~1320.
- [17] Zhang G. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2010, 48, 801~811.
- [18] Wang J X, Gu M Y. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93, 789~795.
- [19] Zhong Y J, Xie G Y, Sui G X, Yang R. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119, 1711~1720.
- [20] 廖功雄, 何伟, 董黎明, 靳奇峰, 蹇锡高. *宇航材料工艺*, 2005, (2), 22~24+28.
- [21] 钟明强, 益小苏, Jacobs O. *复合材料学报*, 2002, 19, 12~16.
- [22] Fujihara K, Huang Z M, Ramakrishna S, Hamada H. *Compos Sci Technol*, 2004, 64, 2525~2534.
- [23] 沈军, 谢怀勤. *材料科学与工艺*, 2008, 16, 737~740.
- [24] 何东晓. *高科技纤维与应用*, 2006, 31, 9~11+19.
- [25] 杜善义. *复合材料学报*, 2007, 16, 1~12.
- [26] Mitschang P, Blinzler M, Woginger A. *Compos Sci Technol*, 2003, 63, 2099~2110.
- [27] Zheng L, Liao G X, Gu T S, Han Y J, Jian X G. *Polym Compos*, 2009, 30, 1842~1847.
- [28] 郑亮, 廖功雄, 顾铁生, 曲敏杰, 蹇锡高. *复合材料学报*, 2008, 25, 1~7.
- [29] 陈伟明, 王成忠, 周同悦, 杨小平. *复合材料学报*, 2006, 23, 29~35.
- [30] Balaji V, Tiwari A N, Goyal R K. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119, 311~318.
- [31] Zhang G, Chang L, Schlarb A K. *Compos Sci Technol*, 2009, 69, 1029~1035.
- [32] Wang Q, Zhang X, Pei X. *J Macromol Sci Part B: Phys*, 2011, 50, 213~224.

- [33] 汪怀远, 冯新, 史以俊, 陆小华. 北京科技大学学报, 2007, 29, 182~185+192.
- [34] Werner P, Altstadt V, Jaskulka R, Jacobs O, Sandler J K W, Shaffer M S P, Windle A H. Wear, 2004, 257, 1006~1014.
- [35] 林有希, 高诚辉, 李志方. 材料热处理学报, 2006, 27, 20~23+31.
- [36] Wang H Y, Lu X H, Shi Y J, Feng X. J Appl Polym Sci, 2010, 115, 1935~1941.
- [37] 刘少琼, 蹇锡高, 黄河, 张军. 高分子材料科学与工程, 2002, 18, 97~100.
- [38] 刘少琼, 蹇锡高, 黄河, 彭静, 李军. 功能材料, 2002, 33, 332~334.
- [39] 王燕, 廖功雄, 蹇锡高, 王海连, 郑亮. 工程塑料应用, 2006, 34, 4~6.
- [40] Xie G Y, Zhuang G S, Sui G X, Yang R. Wear, 2010, 268, 424~430.
- [41] Xie G Y, Zhong Y J, Sui G X, Yang R. J Appl Polym Sci, 2010, 117, 186~193.
- [42] 曲敏杰, 蹇锡高, 郭晓园, 廖功雄, 李荃. 中国塑料, 2002, 16, 29~32.
- [43] 曲敏杰, 蹇锡高, 刁晓峰, 廖功雄, 刘程. 材料科学与工艺, 2004, 12, 565~568.
- [44] Zhuang G S, Sui G X, Meng H, Sun Z S, Yang R. Compos Sci Technol, 2007, 67, 1172~1181.
- [45] Bredeau S, Peeterbroeck S, Bonduel D, Alexandre M, Dubois P. Polym Int, 2008, 57, 547~553.
- [46] Li J, Zhang L Q. Mech Compos Mater, 2009, 45, 495~502.
- [47] 冯学斌, 廖功雄, 张欣涛, 宋媛, 靳奇峰, 蹇锡高. 功能材料, 2008, 39, 687~689.
- [48] Feng X B, Liao G X, He W, Sun Q M, Jian X G, Du J H. Polym Compos, 2009, 30, 365~373.
- [49] 冯学斌, 廖功雄, 董黎明, 郑亮, 徐亚娟, 蹇锡高. 高分子材料科学与工程, 2008, 24, 176~179.

Recent Progress in Thermoplastic Composites Based on Poly(aryl ether)s Containing Phthalazinone Moiety

LIU Cheng, JIAN Xi-gao*

(Liaoning Province Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Dalian 116024, China;

Liaoning High Performance Resin Engineering Research Center, Dalian 116024, China)

Abstract: Poly(aryl ether)s containing phthalazinone moiety are a series of high-temperature thermoplastic resins with high performance developed by our group, and can be processed in a number ways. They have many advantages including low cost, excellent mechanics properties at high temperature, and good solubility, compared with traditional poly(aryl ether)s. This article briefly introduces the recent progress in thermoplastic composites based on poly(aryl ether)s containing phthalazinone moiety, such as glass fiber reinforced composites, carbon fiber reinforced composites, powder reinforced composites, wear-resistant composites and functional composites. Moreover, the chemical and physical modification of matrix resin, optimization of fillers, and design of manufacture process for composites are also discussed. The thermoplastic composites have excellent comprehensive performance, and have wide application prospects.

Key words: Phthalazinone; Poly(aryl ether); Composite; Thermoplastic resin