

聚醚醚酮 / 硅灰石 / 玻纤三元复合材料的制备及性能研究

Preparation and Properties of Poly Ether Ether Ketone Composites Reinforced by Wollastonite and Glass Fiber

吉林大学化学学院 吉林大学特种工程塑料教育部工程研究中心 马刚 张淑玲 岳喜贵 张云鹤 王贵宾

[摘要] 研究制备了硅灰石含量不变、玻璃纤维含量增加和玻璃纤维含量不变、硅灰石含量增加两个体系的三元复合材料。考察了两个体系三元复合材料的力学性能、结晶性能、流变性能以及尺寸稳定性和耐摩擦性能等。玻纤的引入可以更好地增加材料的模量,而硅灰石则对增加强度贡献更大。当硅灰石含量较低而玻纤含量较高时,硅灰石起到了异相成核剂的作用,促进了结晶,其结晶性能甚至高于纯树脂;而当硅灰石含量增加,由于形成了更紧密的堆砌,结晶性能急剧下降。三元复合材料具有非常好的尺寸稳定性和摩擦学特性。

关键词: 硅灰石 聚醚醚酮 三元复合材料 玻璃纤维 摩擦性能

[ABSTRACT] The ternary composites of poly ether ether ketone reinforced by wollastonite and glass fiber are prepared. The mechanical properties, crystallization, rheological properties, dimensional stability and tribological properties are investigated. The results indicate that the modulus of the composites could be enhance by glass fiber and the strength of the composites could be improved by wollastonite. The heterogeneous nucleation of the composites with low wollastonite and high glass fiber could be promoted by wollastonite and the crystallinity is improved. Moreover, Because of the formation of close stacking, the crystallinity of the composites decreases sharply when the content of wollastonite increases in the composites. The ternary composites have excellent dimensional stability and tribological characteristic.

Keywords: Wollastonite Poly ether ether keton Ternary composites Glass fiber Tribology

聚醚醚酮(PEEK)是一类耐热温度高、化学稳定性好、机械性能优异、耐压性优良的高性能高分子材料^[1-2],在航空航天、电子信息、化工、机械和交通运输等领域获得了广泛的应用。同时,随着科技的日益进步,对材料的要求也越来越严苛,除了具有作为结构件的机械性能之外,还往往要求具有抗静电、耐磨擦、导热等性能,有时甚至要求兼具多种功能,在这种情况下,单一的纯树

脂很难满足日益增多的使用要求,因而对其改性就变得十分必要。

硅灰石是一种应用历史较短但储量巨大,应用前景广阔的天然偏硅酸钙矿物。硅灰石的密度为 2.8~3.09 g/cm³;耐温等级高,熔点可达 1540℃。硅灰石同时具有较高的硬度,其莫氏硬度可达 4.5~5,利用这一性质可以提高聚合物复合材料的耐磨擦性能。玻璃纤维是最常用的增强填料之一,能够赋予材料极高的强度、模量以及非常好的尺寸稳定性。但是当玻纤含量较高时,其制品会出现表面粗糙、光泽度和外观比较差等问题。

本研究工作将玻纤和硅灰石同时引入 PEEK 树脂中制备三元复合材料,研究了不同的配方组成对复合材料性能的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

主要试验原料如表 1 所示。

表1 试验原料

中文名称	英文名称	生产厂家	规格
硅灰石	Wollastonite (W)	吉林省四平市梨树大顶山硅灰石有限公司	粒径 20 μm, 长径比约为 15 : 1
聚醚醚酮	Poly Ether Ether Ketone (PEEK)	长春吉大特塑工程研究有限公司	超细 (MI=12g/10min)
玻璃纤维	Glass Fiber (GF)	杭州钱塘江特种玻璃技术有限公司	无碱玻纤

1.2 PEEK/W 复合材料的制备

(1)母料的制备。

将硅灰石和 PEEK 粉末按照硅灰石质量分数 40% 的比例在高速混合机上混合均匀,在双螺杆挤出机上挤出,造粒;在挤出纯 PEEK 树脂时,将连续玻纤从双螺杆纤维喂料口导入,制备玻纤质量分数 ω 为 40% 的复合材料,造粒;挤出纯 PEEK 树脂,造粒。

(2)复合材料的制备。

将 3 种粒料按照一定比例混合,在双螺杆挤出机上二次挤出,得到填料比例分别为 w(W)=10%/w(GF)=15%, w(W)10%/w(GF)=20%, w(W)10%/w(GF)=25%, w(W)10%/

$w(\text{GF})=30\%$, $5\%w(\text{GF})=20\%$, $w(\text{W})15\%/w(\text{GF})=20\%$, $w(\text{W})20\%/w(\text{GF})=20\%$ 的复合材料,造粒。加料段、加工段、机头口模温度分别为 320°C 、 340°C 、 360°C 、 360°C 、 360°C 、 340°C ,螺杆转速为 $90\text{r}/\text{min}$ 。

(3) 复合材料测试样条的制备。

将挤出切粒后的复合材料 120°C 干燥 4h 后,在注塑机 (SZ15 型,上海文教机械厂制造) 上注射成拉伸、弯曲测试样条,拉伸样条尺寸为 $4.0\text{mm} \times 9.0\text{mm} \times 40.0\text{mm}$,弯曲测试样条尺寸为 $4\text{mm} \times 6\text{mm} \times 55\text{mm}$ 。

1.3 性能表征

(1) 力学性能测试。

使用日本岛津公司生产的 AG-1 型万能试验机进行拉伸测试和三点弯曲测试。拉伸试验速度为 $5\text{mm}/\text{min}$; 三点弯曲测试速度为 $2\text{mm}/\text{min}$ 。试验结束,计算机自动给出工程应力应变曲线,根据设定参数,软件自动计算给出相关模量、强度、断裂伸长率等数据; 每组测试至少取 5 个平行数据,计算得出最终结果。

(2) 热性能研究。

使用 DSC (METTLER TOLEDO DSC821e) 考察复合材料的结晶熔融行为。取挤出后的复合材料 3~5mg, 放在专用的铝坩埚里, 氮气气氛下 400°C 恒温 5min 以消除热历史, 然后从 400°C 降温到 80°C , 降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 接着从 80°C 以同样的扫描速度升温至 400°C 。从第 1 次扫描曲线上可以得到复合材料的结晶峰温度值 (T_c), 从第 2 次扫描曲线上可以得到熔点 (T_m) 以及熔融热焓。

(3) 成型收缩率测定。

将复合材料注射成 $\phi 100\text{mm}$, 厚度为 4mm 的圆形板, 模具和成型后的复合材料圆板在室温下存放 24h, 然后使用电子游标卡尺精确量取直径和厚度, 计算成型收缩率。

(4) 线膨胀系数测定 (TMA)。

使用 TMA (SDTA841e) 测试复合材料的线膨胀系数, 测试温度范围为 $20\sim 250^\circ\text{C}$, 扫描速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

(5) 摩擦磨损性能测试。

使用摩擦试验机 (少型号) 对复合材料进行摩擦学性能测试。样品尺寸为 $\phi 6.0\text{mm} \times 12.0\text{mm}$, 圆柱形, 对偶面为不锈钢 (少参数); 实验条件为室温, 载荷 100N , 摩擦转动半径 30mm , 摩擦速度 $200\text{r}/\text{min}$, 摩擦距离 10000r 。

(6) 复合材料微观形态研究。

取摩擦磨损测试后的复合材料, 将摩擦面喷金, 使用 SEM (岛津公司 SSX-550 型) 观察微观形貌。拉伸实验中得到的复合材料拉伸断面, 喷金后使用 SEM 观察断面微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

两个体系的力学性能分别见表 2 和表 3。不论是硅灰石含量不变、玻纤含量增加还是玻纤含量不变、硅灰石含量增加, 随着体系总填料量的增加, 材料的模量和强度都有了很大提高, 特别是模量, 提高幅度更加明显。弯曲模量最高增加了几乎 2 倍, 杨氏模量也增加了 1 倍多。可见具有更高长径比的玻纤的引入, 对材料刚性的提高有很大帮助。连续玻纤在导入双螺杆后, 会受到双螺杆强烈的剪切而被切碎成短切玻纤, 但是其长径比和粒径仍然远大于硅灰石 (图 1)。这种粒径上的差异, 可

表2 PEEK及其复合材料 ($w(\text{W})$ 恒定, $w(\text{GF})$ 变化) 的力学性能

	弯曲模量 /MPa	抗弯强度 /MPa	横氏模量 /MPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
PEEK	3258.6	162.7	1943.2	98.7	44.0
$w(\text{W})=10\%/w(\text{GF})=15\%$	5951.4	192.0	2789.7	113.0	8.3
$w(\text{W})=10\%/w(\text{GF})=20\%$	6854.8	194.2	2997.7	115.8	8.5
$w(\text{W})=10\%/w(\text{GF})=25\%$	8090.0	199.1	3208.1	113.3	7.1
$w(\text{W})=10\%/w(\text{GF})=30\%$	9137.2	201.4	3470.8	120.6	7.3

表3 PEEK及其复合材料 ($w(\text{W})$ 变化, $w(\text{GF})$ 恒定) 的力学性能

	弯曲模量 /MPa	抗弯强度 /MPa	横氏模量 /MPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
PEEK	3258.6	162.7	1943.2	98.7	44.0
$w(\text{W})=5\%/w(\text{GF})=20\%$	6541.1	188.3	2795.8	111.0	8.2
$w(\text{W})=10\%/w(\text{GF})=20\%$	6854.8	194.2	2997.7	115.8	8.5
$w(\text{W})=15\%/w(\text{GF})=20\%$	7630.1	200.2	3233.7	125.3	7.6
$w(\text{W})=20\%/w(\text{GF})=20\%$	8812.1	210.5	3416.9	128.0	8.0

以使得硅灰石填充到玻纤的缝隙之间, 起到协同互补的作用, 也使得填料的分散更加均匀, 更有利于提高性能。对比总填料量相同而硅灰石和玻纤比例不同的复合材料, 可以发现, 当玻纤含量更高时, 材料的模量更高; 而当硅灰石含量更高时, 材料的强度更高。这是因为玻纤的高长径比更有利于提高模量, 而硅灰石本身的高强度更有利于提高强度。

2.2 三元复合材料热性能研究

表 4 和表 5 分别给出了复合材料的结晶性能变化

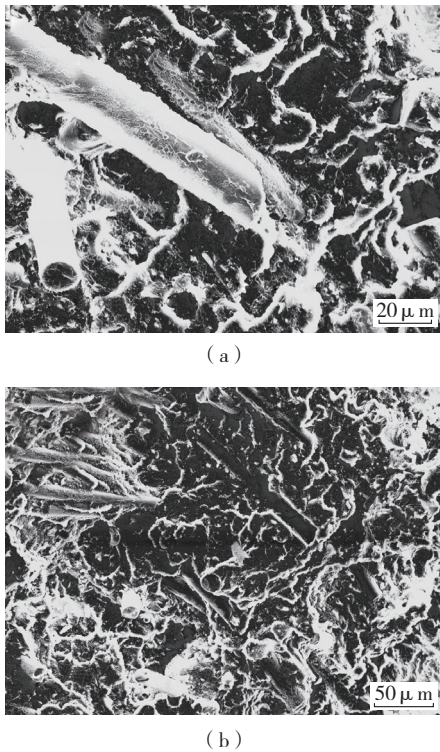


图1 增加10%硅灰石/20%玻纤的增强聚醚醚酮复合材料断裂表面扫描电子显微镜

Fig.1 Scanning electron micrographs of $w(W)=10\%, w(GF)=20\%$ fracture surfaces

表4 PEEK及其复合材料 ($w(W)$ 恒定, $w(GF)$ 变化) 的DSC数据

样品	$T_{conset}/^{\circ}C$	$T_c/^{\circ}C$	$T_m/^{\circ}C$	$\chi_c/\%$
PEEK	301.42	296.15	339.22	26.25
$w(W)=10\%/w(GF)=15\%$	299.00	293.79	338.52	31.29
$w(W)=10\%/w(GF)=20\%$	298.96	293.81	338.59	27.29
$w(W)=10\%/w(GF)=25\%$	297.32	292.43	339.30	28.90
$w(W)=10\%/w(GF)=30\%$	295.87	290.97	339.16	24.65

表5 PEEK及其复合材料 ($w(W)$ 变化, $w(GF)$ 恒定) 的DSC数据

样品	$T_{conset}/^{\circ}C$	$T_c/^{\circ}C$	$T_m/^{\circ}C$	$\chi_c/\%$
PEEK	301.42	296.15	339.22	26.25
$w(W)=5\%/w(GF)=20\%$	305.53	297.80	339.12	28.95
$w(W)=10\%/w(GF)=20\%$	298.96	293.81	338.59	27.29
$w(W)=15\%/w(GF)=20\%$	295.23	291.15	338.75	25.57
$w(W)=20\%/w(GF)=20\%$	290.74	286.48	338.37	24.18

规律。由表4中可以发现,随着玻纤含量的增加,材料的结晶起始温度(T_{conset})向低温方向移动,预示着填料的增加使复合材料结晶成核速度减慢。结晶峰温度(T_c)也向低温方向移动, T_c 可以比较综合的反应材料的结

晶能力, T_c 向低温方面移动表明材料的结晶能力下降。玻璃纤维较大的粒径和长径比使得它难以作为异相成核剂,同时也阻碍了分子链段运动,因而使得晶体生长过程减慢,最终使得材料的结晶能力下降。在表5中,当玻纤含量为20%并保持不变,硅灰石含量逐渐增加的时候,材料的结晶能力先上升后下降。当硅灰石含量为5%时,材料的结晶起始温度(T_{conset})甚至要超过纯PEEK树脂,这是因为材料的粘度高,因而在挤出过程中受到强烈的剪切作用,硅灰石破损严重,粒径变得更小,在存在具有较高长径比和较大粒径的玻纤的情况下,少量的硅灰石分散在玻纤之间,起到了异相成核剂的作用,促进了晶核形成,因此 T_{conset} 上升。该比例的复合材料 T_c 值也要高于纯树脂,证明其综合结晶能力也有所上升。随着硅灰石含量的增加,材料的结晶能力迅速下降,当含量较高时,结晶能力甚至低于相同总填料量而玻纤含量较高的复合材料。这是由于粒径较小的硅灰石填充进入玻纤的缝隙,形成更紧密的堆积,使得链段运动困难,导致结晶能力下降。

2.3 复合材料的尺寸稳定性

较小的线膨胀系数和成型收缩率是复合材料制品追求的目标。表6给出了几种复合材料不同温度段的线膨胀系数。由表6中可知,随着玻纤含量的增加,复合材料的线膨胀系数迅速下降,当总填料量达到40%时,线膨胀系数下降了大约55%,并且在各个不同温度段下降幅度基本一致。这是由于硅灰石本身具有很低的线膨胀系数,同时粒径大的玻纤极大的限制了PEEK分子链段运动^[3]。

表6 PEEK及其复合材料 ($w(W)$ 恒定, $w(GF)$ 变化) 的线膨胀

样品	40~60℃	80~100℃	180~210℃
PEEK	49.55	54.76	130.75
$w(W)=10\%/w(GF)=15\%$	33.13	38.11	89.59
$w(W)=10\%/w(GF)=20\%$	30.14	33.13	81.00
$w(W)=10\%/w(GF)=25\%$	30.91	35.97	85.98
$w(W)=10\%/w(GF)=30\%$	21.58	24.95	55.37

对于结晶聚合物,结晶收缩一般大于热收缩。由于成型收缩率样品尺寸大,需要耗费大量原料,而PEEK价格昂贵,所以只选取了3个比例的复合材料进行试验,结果如图2所示,加入硅灰石和玻纤后,材料的径向收缩率下降明显,仅为纯树脂的50%,并且不随填料量的变化而变化。这是由于一来加入硅灰石和玻纤后,材料的线膨胀系数下降,因此热收缩程度降低;二来硅灰石和玻纤的引入降低了材料的结晶性能,使得结晶收缩也减弱了,所以综合而言,显著降低了材料的成型收缩

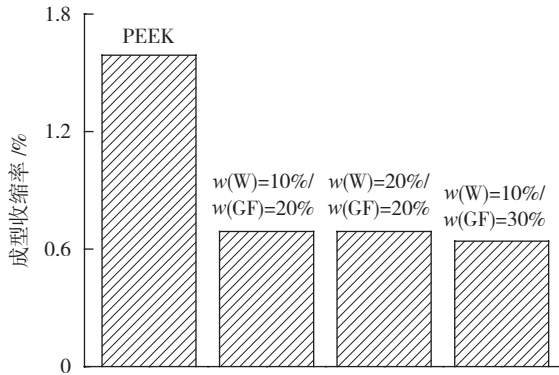


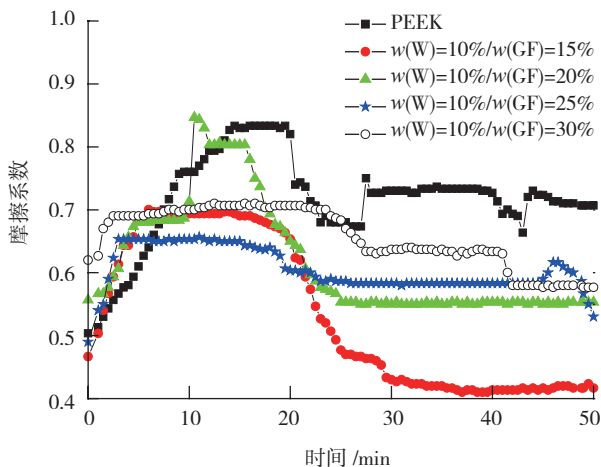
图2 PEEK及其复合材料的成型收缩率

Fig. 2 Molding shrinkage of PEEK and its composites

率,提高了材料的尺寸稳定性。

2.4 三元复合材料的耐摩擦性能

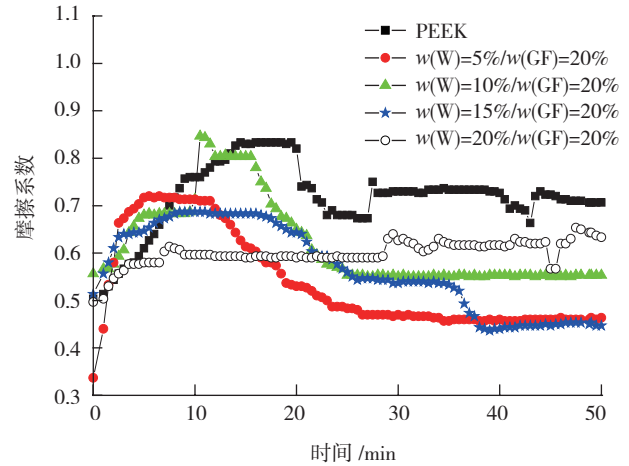
玻纤具有较高的长径比,可以赋予材料更高的刚性,因此也可以提高材料的耐摩擦性能,而硅灰石的引入可以缓解玻纤复合材料表面粗糙带来的摩擦系数升高等问题,因而我们考察了三元复合材料的摩擦学特性。图3和图4分别给出了两个体系的摩擦系数随时间变化的曲线。

图3 PEEK及其复合材料 ($w(W)$ 恒定, $w(GF)$ 变化) 的摩擦系数随时间变化曲线Fig.3 Plot of friction coefficient vs time for PEEK and its composites with constant $w(W)$ and varied $w(GF)$

根据 Bowder 和 Tabor 的“粘着—剪切理论”^[4]和 Lee 的“表面能理论”^[5],摩擦系数的影响因素通纳归纳为公式:

$$\mu = \frac{F}{P} = \frac{A \cdot \tau}{P} \quad (1)$$

式中 μ 为摩擦系数, F 为摩擦力, P 为法向载荷, A 为真实接触面积,是材料的极限剪切强度。当摩擦副和外加载荷一定时,材料的摩擦系数随着真实接触面积和剪切

图4 PEEK及其复合材料 ($w(W)$ 变化, $w(GF)$ 恒定) 的摩擦系数随时间变化曲线Fig.4 Plot of friction coefficient vs time for PEEK and its composites with varied $w(W)$ and constant $w(GF)$

强度的增加而增加。在这两个体系中,纯树脂以及不同比例填充的复合材料,其摩擦系数先上升然后下降,最后趋于一个平稳值。这和第2.4节的结果吻合,同样是材料与对偶面的真实接触面积不断变大,最终达到摩擦平衡状态的结果。复合材料摩擦系数的这种先上升的趋势相对不明显,这是由于复合材料的表面粗糙,凸出的玻纤和硅灰石耐磨性好,因而真实接触面积增加幅度小。在两个体系中,复合材料的摩擦系数均小于纯树脂,随着填料量的增加,摩擦系数呈上升趋势。这是因为加入了高刚性、高耐磨性的填料导致真实接触面积减小,因而摩擦系数下降。但是 PEEK 树脂基体对填料的固定能力有限,当填料量比较高的时候,不断有填料脱落,形成磨粒,导致了摩擦系数的上升。同时比较了总填料量一定,两种填料比例不同情况下的摩擦系数变化规律,如图5~7所示。

从中可以看出,当总的填料量一定时,硅灰石的含量较高的复合材料,其摩擦系数更低。这是由于硅灰石本身具有出色的耐摩擦性能,同时还可以改善复合材料表面性能,降低玻纤引起的表面粗糙,从而降低摩擦系数。

图8和图9给出了两个体系复合材料体积磨损率的柱状图。体积磨损率根据下面的公式计算^[6]:

$$\omega = \Delta m / (\rho \cdot P \cdot 2\pi R \cdot t \cdot r) \quad (2)$$

ω 是材料的体积磨损率,等于磨损体积和磨程的比值; Δm 是质量磨损量; ρ 是材料的密度,通过排水法测得; P 是载荷; R 是摩擦副半径; t 是摩擦时间; r 是摩擦转数。纯树脂的磨损以粘着磨损为主,当加入填料后,磨粒磨损逐步增加,成为主要的磨损方式。从图中可以看出,随着填料量的增加,磨损率先下降后上升,这是由

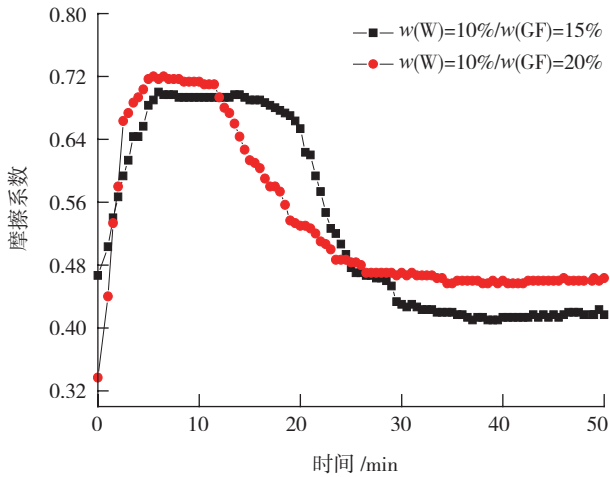


图5 总填料量为25%的两种复合材料的摩擦系数随时间变化曲线
Fig.5 Plot of friction coefficient vs time for composites with 25% fillers

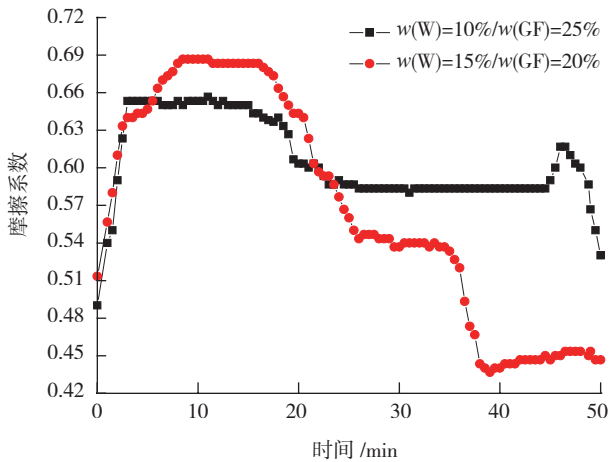


图5 总填料量为35%的两种复合材料的摩擦系数随时间变化曲线
Fig.5 Plot of friction coefficient vs time for composites with 35% fillers

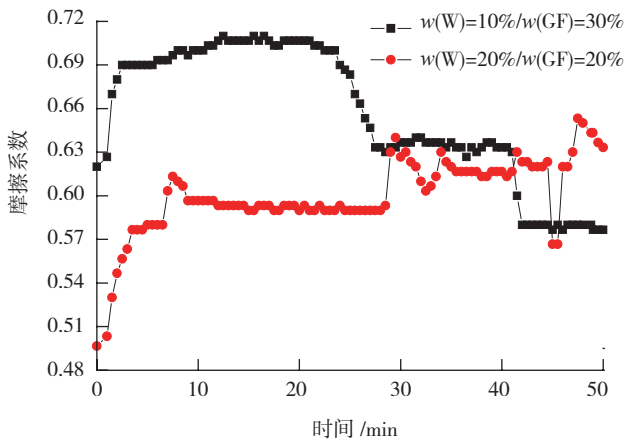


图5 总填料量为40%的两种复合材料的摩擦系数随时间变化曲线
Fig.5 Plot of friction coefficient vs time for composites with 40% fillers

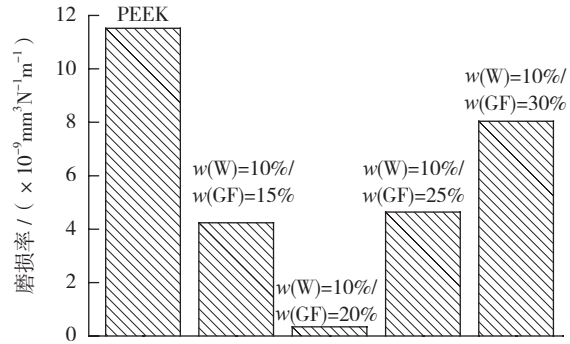


图8 PEEK及其复合材料 ($w(W)$ 恒定, $w(GF)$ 变化) 的磨损速率

Fig.8 Wear rate of PEEK and its Composites with constant $w(W)$ and varied $w(GF)$

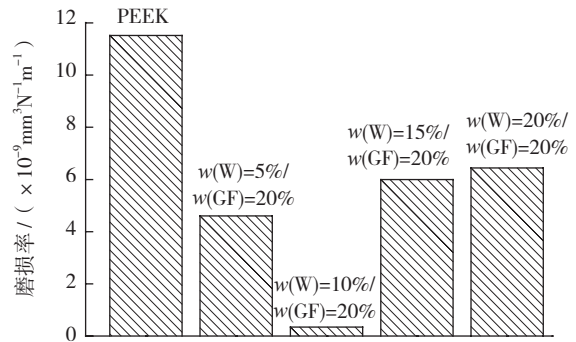


图9 PEEK及其复合材料 ($w(W)$ 变化, $w(GF)$ 恒定) 的磨损速率

Fig.9 Wear rate of PEEK and its Composites with varied $w(W)$ and constant $w(GF)$

于刚性填料的加入减少了真实接触面积,从而使得树脂的磨损减少;但是树脂基体对填料的固定能力有其极限,填料量过多时,不断从基体中脱落,形成磨粒,加剧了磨粒磨损,所以磨损率先下降后上升。

图 10 给出了纯树脂和填充了 10% 硅灰石 20% 玻纤复合材料摩擦面微观形貌。纯 PEEK 摩擦表面平整,有一些犁沟状条纹和磨屑,表明纯 PEEK 的磨损机理为磨粒磨损和粘着磨损共同作用。而三元复合材料的摩擦面存在大量切削作用产生的沟槽以及大量磨屑。和上一章纯硅灰石填充的材料摩擦面对比,玻纤的引入大大增加了材料的表面粗糙程度,破损脱落的填料形成磨屑,对材料有很强的犁耕作用,这也是材料的摩擦系数在玻纤含量较高的时候要低于硅灰石含量较高时候的原因。

参考文献

[1] Ji X L, Yu D H, Zhang W J, et al. The multiple melting behaviour of immiscible poly (ether ether ketone)/ poly (ether diphenyl ether ketone)

(下转第 93 页)

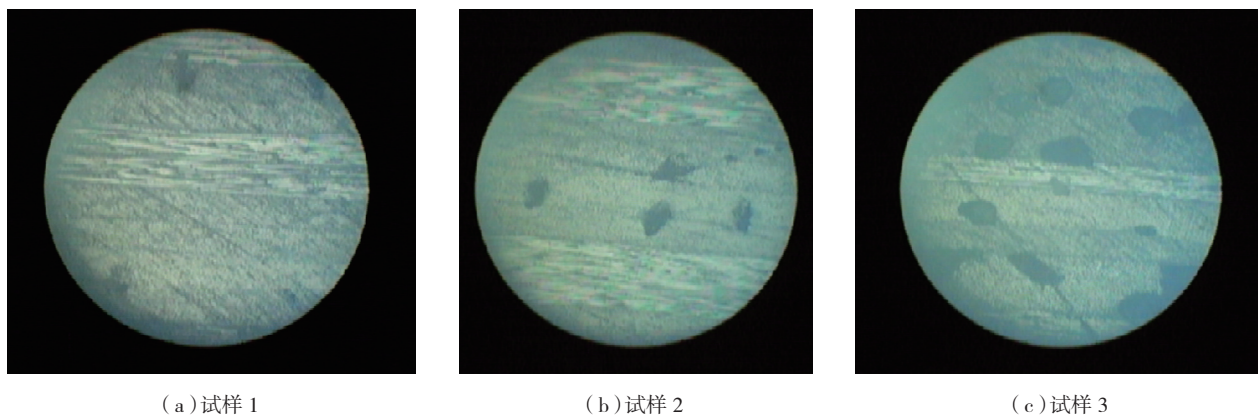


图8 3个不同孔隙率试样金相对比图
Fig.8 Metallographic comparison chart of three different porosity sample

参考文献

- [1] 肖红波,王钧,杨小利. RTM 成型三维编织复合材料的应用. 国外建材科技, 2006(27):8-9.
- [2] 李萍. RTM 制品缺陷分析与表征 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [3] 冯武. RTM 工艺缺陷形成机理与控制方法研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [4] 益小苏,杜善义,张立同. 先进复合材料技术研究与进展. 北京: 国防工业出版社, 2006, 124-126.
- [5] Croxford A J. Nonlinear ultrasonic characterization using the noncollinear method. Review QNDE, 2010, 30: 330.
- [6] Paolo D P, Mohammed A S, David R H. Classification and quantification of initial porosity in a CMC laminat. Composites:Part A, 2004, 35:223-230.
- [7] Birt E A, Smith R A. A review of NDE methods for porosity measurement in fibre-reinforced polymer composites. Insight, 2004, 6 (11): 681-686.
- [8] Solodov I, Wackerl J, Pfeleiderer K, et al. Nonlinear self-modulation and subharmonic acoustic spectroscopy for damage detection and location. Applied Physics Letters, 2004, 84: 5386.
- [9] Buck O. Material characterization and flaw detection by acoustic NDE. Journal of the Minerals, Met-als&Materials Society, 1992, 44: 17-23.
- [10] Rokhli S I, Matikas T E. Ultrasonic characterization of surfaces and interfaces. Material Research Society Bulletin, 1996, 21(10): 18-29.
- [11] Keral S I. Strain induced elastic anisotropy measured with ultrasonic waves. J Appl Mech, ASME, 1990, 57:930-936.
- [12] Guyer R A, Johnson P A. Nonlinear mesoscopic elasticity: Evidence for a new class of materials. Physics Today, 1999(4):30-60.
- [13] Cantrell J H. Fundamentals and application of nonlinear ultrasonic nondestructive evaluation. Florida: CRC press LLC, 2003.
- [14] Zheng Y P, Solodov I Y. Nonlinear acoustic applications for material characterization: a review. Canadian Journal of Physics, 1999, 77: 927-967.
- [15] Hirsekorn S. Nonlinear transfer of ultrasound by adhesive joints—a theoretical description. Ultrasonic, 2001, 39: 57-68.
- [16] 钱祖文. 非线性声学. 北京: 科学出版社, 2009.
- [17] 敦怡,师小红,徐章遂. 基于二次谐波技术的固体发动机界面粘结质量的超声无损评. 固体火箭技术, 2008, 31(2):198-200.

(责编 深蓝)

(上接第 88 页)

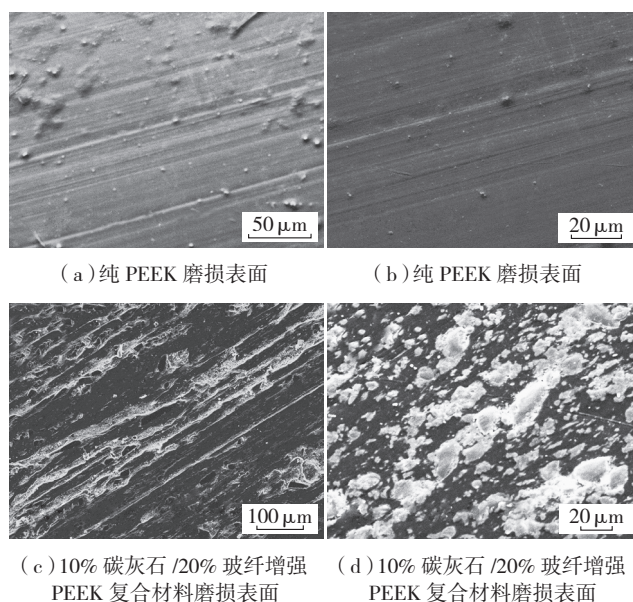


图10 PEEK及其复合材料摩擦实验的磨损表面
扫描电镜照片

Fig.10 Scanning electron micrographs of abrasion surfaces

blend. Polymer, 1997, 38: 3501.

- [2] Cao J K, Su W C, Wu Z W, et al. Synthesis and properties of poly(ether ether ketone)-poly (ether sulfone) block copolymers. Polymer, 1994, 35: 3549.
- [3] Tabor D. Advances in polymer friction and wear. Plenum Press, 1974, 5: 5.
- [4] Lee I H. Advances in polymer friction and wear. Plenum Press, 1974, 5: 31.
- [5] 古娜. 聚四氟乙烯复合材料摩擦磨损性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2009:36-56.
- [6] 张欣涛. 含二氮杂萘酮结构聚醚酮共混及填充改性 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008:72-80.

(责编 深蓝)