

PAEK 增韧 LP-15 聚酰亚胺树脂体系性能研究

熊磊¹, 张佐光¹, 李小刚², 李宏运², 益小苏²

(1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 选用了高性能的热塑性聚合物 PAEK 对 LP-15 聚酰亚胺进行增韧, 研究了在不同含量下 PAEK 对 LP-15 聚酰亚胺性能的影响。实验结果表明, 两者共混后, 树脂体系保持了较高的玻璃化转变温度(T_g), 而冲击强度和弯曲强度也得到了明显的提高。同时, 以 LP-15/PAEK 为基体的复合材料在抗冲击性能方面亦有了明显的改善。

关键词: 复合材料; 聚酰亚胺; PAEK; 增韧

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2006)02-0044-04

热固性 PMR 型聚酰亚胺具有优异的耐热氧化稳定性能、高温下突出的力学性能、耐辐射性能以及很好的化学物理稳定性等, 近年来在航天、航空等尖端技术领域得到了广泛的应用。但由于 PMR 聚酰亚胺树脂脆性大, 损伤容限低, 进一步的应用受到了限制, 故增韧聚酰亚胺树脂是人们感兴趣的研究课题之一^[1-6]。

近几年来利用共混概念, 选用高性能的热塑性聚合物对脆性的热固性聚合物进行增韧改性, 从而得到韧性好且综合性能优异的新型高分子复合材料的研究发展很快。其主要优点是, 可以获得加工性能优异且坚韧的耐高温树脂基体体系^[7,8]。本试验选用热塑性聚合物 PAEK 对 LP-15 聚酰亚胺树脂进行增韧改性, 实验结果表明, 增韧体系在保持较高玻璃化转变温度的同时, 韧性得到了明显的改善。

1 实验

1.1 原材料

LP-15 为北京航空材料研究院制造; PAEK 为徐州工程塑料厂提供。

1.2 树脂浇注体的制备

用四氢呋喃将 PAEK 溶解后, 加入 LP-15 聚酰亚胺树脂。两者搅拌均匀后, 在 80℃ 水浴中蒸馏掉大部分溶剂, 然后放入真空烘箱中, 80℃ 下烘 12h。将所得粉末放入鼓风干燥箱中进行亚胺化处理, 升

温过程为: 从室温升至 210℃, 恒温 2h, 保证亚胺化完全。将所得块状物用粉碎机碾成细粉后, 在压机中进行模压, 模压固化工艺参数如图 1。

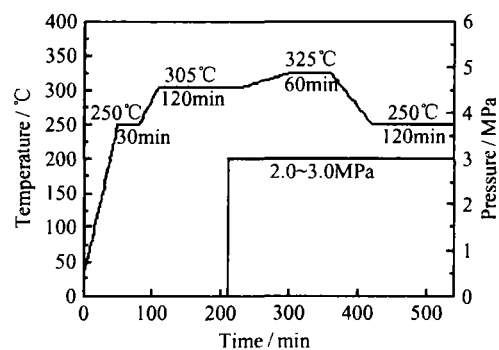


图 1 固化工艺参数

Fig. 1 The curing cycle of the resin system

1.3 复合材料的制备

将 T300 碳纤维通过溶剂法制得纤维体积含量为 60% 左右的预浸料, 室温干燥, 手感适中后进行剪裁铺敷。铺层结构为:

$$[45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_{2S}$$

预浸料的处理工艺为: 从室温升至 210℃, 恒温 2h, 保证亚胺化完全。将经过亚胺化处理的预浸料放于模具中, 用压机进行模压, 模压固化工艺同树脂浇注体模压固化工艺。

1.4 测试方法

1.4.1 DMTA 分析

在 DMTA-V 型动态力学热机械分析仪上进行测试, 试样尺寸 45mm × 6mm × 2mm。

1.4.2 冲击强度的测试

在冲击试验机 1409-5 上进行测试, 按 JB/T

收稿日期: 2005-03-02; 修订日期: 2005-03-24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题(G2003CB615604)

作者简介: 熊磊(1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事先进树脂基复合材料的研究。

3958.2—1999标准。

1.4.3 弯曲强度的测试

在MTS880-50KN试验机上进行测试,按GB2570—81标准。

1.4.4 SEM

冲击样品断口表面经真空喷金后,在AMRAY-1000型扫描电子显微镜上进行观察。

1.4.5 冲击后压缩强度(CAI)测试

在MTS880-50KN试验机上进行测试,按QMW CAI规范。

2 结果与讨论

2.1 DMTA分析

为了研究浇注体两相的相容性及其玻璃化转变温度(T_g),对浇注体进行了DMTA分析,图2为不同配比树脂浇注体的 $\tan\delta$ 曲线。一般来说,在两个不同组分组成的共混体系中,会由于两相的不同结构特征而产生相分离。从图中可以看出,曲线的形状与典型的热固/热塑共混体系有所不同,未出现双峰(典型的热固/热塑共混体系的DMTA曲线有两个转变峰),而都只出现了一个单峰。这表明PAEK与LP-15的相容性较好,共混体系中并没有发生相分离。

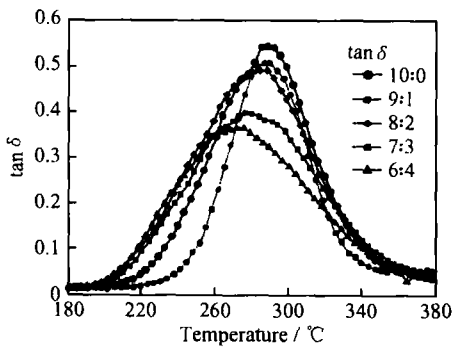


图2 不同配比树脂浇注体 DMTA 曲线

Fig. 2 The DMTA curves of neat resins with different PAEK contents

在图2中,随着PAEK含量的增加,树脂浇注体的 T_g 值减小,但由于PAEK的 T_g 值也较高(PAEK的 T_g 为230℃),所以共混物的 T_g 相对于纯LP-15并没有降低许多,这说明增韧的同时并没有以牺牲热性能为代价,共混后的树脂浇注体依然保持着较高的 T_g ,表1为不同配比树脂浇注体的 T_g 值。

2.2 PAEK含量对树脂体系力学性能的影响

冲击强度及弯曲强度是聚酰亚胺树脂必须考虑的重要指标。在本研究中,通过改变PAEK的含量

考察PAEK含量对树脂浇注体冲击强度及弯曲强度的影响,试验结果示于表2。

表1 不同PAEK含量时树脂浇注体的 $T_g/^\circ\text{C}$

Table 1 The glass transition temperature of neat resins with different PAEK contents

Content of PAEK/%	0	10	20	30	40
$T_g/^\circ\text{C}$	289.0	286.8	284.5	272.8	272.7

表2 不同PAEK含量时树脂浇注体的冲击强度及弯曲强度

Table 2 The impact strength and flexural strength of neat resins with different PAEK contents

Content of PAEK/%	Impact strength/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	Increase ratio/%	Flexural strength/MPa	Increase ratio/%
0	7.17	—	86.7	—
10	9.03	25.9	99	14.1
20	10.50	46.4	106	22.2
30	13.55	88.9	114	31.5
40	16.59	131.3	116	33.8

从表2中可以看出,当LP-15树脂中加入PAEK,树脂浇注体的冲击强度及弯曲强度都有了较大的提高,这表明树脂韧性得到了提高。当树脂浇注体中加入10%的PAEK时,冲击强度从7.17 kJ/m^2 升至9.03 kJ/m^2 ,提高了25.9%;弯曲强度从86.7MPa升至99MPa,提高了14.1%。树脂浇注体的冲击强度及弯曲强度随着PAEK含量的增加而增加,当加入PAEK含量为40%时,浇注体冲击强度更是提高了131.3%,弯曲强度也提高了33.8%。

2.3 断口形貌分析

为了考察LP-15/PAEK树脂浇注体的增韧机理,研究了LP-15/PAEK树脂浇注体的断口形貌,并与纯LP-15树脂浇注体的断口形貌进行了比较。

从图3a的扫描电子显微镜照片看,未改性LP-15树脂浇注体的冲击断面非常光滑,且在同一方向上发生断裂,说明裂纹扩展的阻力很小,延伸容易,能量损耗小,冲击韧性低,是典型的脆性断裂特征。

图3b,c分别是含有20%和40%PAEK树脂浇注体的断口形貌,从图中可看出,增韧体系条纹不清晰,断口粗糙,且出现了凹凸不平的“鳞片状”形貌。其主要增韧机理为:由于两者相容性较好,PAEK能够连续贯穿于LP-15树脂网络之中,这种交联网络

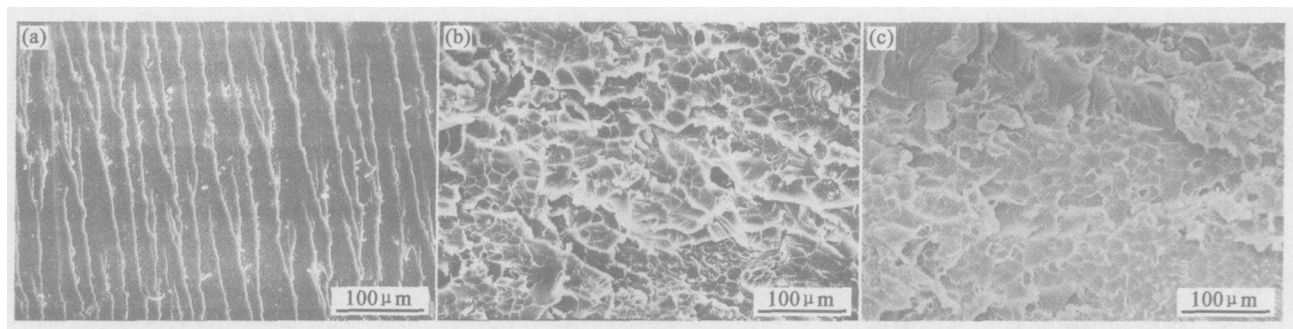


图3 冲击断口形貌的扫描电镜图

Fig. 3 The SEM impact fracture morphology of the resin system

(a) LP-15/PAEK = 10:0; (b) LP-15/PAEK = 8:2; (c) LP-15/PAEK = 6:4

既能保持良好的韧性,又能保持良好的耐热性。且由于浇注体中热塑性成分的存在,当裂纹尖端遇到PAEK时,PAEK因受力会产生一定的塑性变形,从而有效地抑制裂纹的扩展,使得裂纹在扩展过程中发生偏转,吸收更多的能量,这也提高了浇注体的韧性。

2.4 复合材料的抗冲击性能

在以上研究的基础上,选择了PAEK含量为20%的增韧体系作为优选体系,考察热塑性树脂的加入对复合材料韧性的影响,对增韧效果评价的指标为冲击后压缩强度(CAI)。实验结果示于表3,试样I为未增韧试样,试样II为增韧试样。

表3 复合材料的冲击后压缩强度(CAI)

Table 3 The compression strength after impact of composites

Sample	CAI/MPa	Average value/MPa	Discrete coefficient /%	Fiber volume content/%
I	212			
	217	212	2.50	55
	206			
II	275			
	276	276	0.14	55
	276			

从表3中可看出,随着热塑性PAEK的加入,复合材料的CAI值由原来的212MPa升至276MPa,提高了约30%,复合材料的抗冲击性能得到了明显的改善。

3 结论

(1) PAEK与LP-15相容性较好,共混后浇注体

中并没有发生相分离。

(2) LP-15中加入PAEK,能够大幅度提高树脂的韧性。在所设计的配方中,冲击强度最大提高了131.3%,而弯曲强度也提高了33.8%。

(3) LP-15/PAEK基复合材料冲击后压缩强度相对于未增韧复合材料提高了约30%。

参考文献:

- [1] 杨士勇,高生强,胡爱军,等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺,2000,30(1): 1-4.
- [2] 潘贻珊,张佐光,孙志杰,等. ODPA/PMDA共聚PMR聚酰亚胺树脂[J]. 复合材料学报,2003,20(6):7-10.
- [3] 蔡辉,闫逢元,陈建敏,等. 聚酰亚胺的改性研究[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(1):95-97.
- [4] 苑子军,张佐光,李敏,等. BTDE/PMDE共聚PMR聚酰亚胺树脂研究[J]. 复合材料学报,2002,19(6):68-71.
- [5] 李敏,张佐光,钟伟虹,等. 聚酰亚胺树脂的研究与进展[J]. 复合材料学报,2002,17(4):48-53.
- [6] PAN Yi-shan. Thermal Properties of Novel PMR Polyimides Prepared by Copolymerisation [J]. Polymer & Polymer Composites,2004,12(5):399-408.
- [7] PATER RUTH H, MORGAN CASSANDRA D. Interpenetrating polymer network approach to tougher and more microcracking resistant high temperature polymers 1. LaRC-RP40[J]. SAMPE,1988,24(5):25-32.
- [8] TANG Hao, DONG Li-song, ZHANG Jin. Miscibility, crystallization, and morphology studies of thermosetting polyimide PMR-15/PAEK blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60: 725-730.

(下转第51页)

参考文献:

- [1] MORINO Y, SHIMODA T, MORIMOTO T, *et al.* Feasibility study of the cryogenic composite tank for reusable launch vehicles[R]. IAF-99-I. 3. 06.
- [2] CHOU T C, FIEDOROWICZ A. Oxygen compatibility of polymers including TFE-Teflon, Kel-F 81, Vespel SP-21, Viton A-500, Flurel, Neoprene, EPDM, Buna-N, and Nylon 66[R]. ASTM STP 1319, 1997. 319 - 349.
- [3] NEWTON B E, WILSON D B, STRADLING J S. Potential ignition mechanism of Buna-N O-Rings in liquid oxygen [R]. ASTM STP 1395, 2000. 207 - 223.
- [4] KEY C F, RIEHL W A. Compatibility of materials with liquid oxygen [R]. George C. Marshall Space Flight Center Huntsville Ala, 1960.
- [5] HAUSER R L. Reactions of organic materials with liquid oxygen[J]. *Adv in Cry Eng*, 1963, 8:242 - 247.
- [6] Flammability, order, offgassing and compatibility requirements and test procedures for materials in environments that support combustion[R]. NSAS-STD-6001.
- [7] WRIGHT R J, ROULE G M. Large scale composite liquid oxygen feedlines for launch vehicles[A]. 32nd International SAMPE Technical Conference[C], 2000. 352 - 359.
- [8] ROBINSON M J, STOLTZFUS J M, OWENS T N. Composite material compatibility with liquid oxygen and gaseous oxygen[R]. AIAA-2001-1215.
- [9] 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 34 - 45.

Study of Approaches to Modifying Polymeric Materials for Better Compatibility with Liquid Oxygen

WANG Ge, ZENG Jing-cheng, LI Xiao-dong, LI Gong-yi, TANG Yun

(Institute of Aerospace and Material Engineering, National University of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Epoxy and cyanate ester co-curing systems were selected as the main system of the study. Their compatibility with liquid oxygen was characterized by the liquid oxygen impact test. Thermal analysis and oxygen index were used to represent the polymers' anti-oxidation and flame-retardant properties. The inherent relationship between anti-oxidation and flame-retardant properties of polymers and their compatibility with liquid oxygen were studied thoroughly. The conclusion was drawn that polymers with better anti-oxidation and flame-retardant properties had better compatibility with liquid oxygen. Two co-curing system with desirable compatibility with liquid oxygen were established by modifying the polymers in the two ways respectively.

Key words: polymeric materials; liquid oxygen; compatibility; anti-oxidation; flame-retardant

* * * * *

(上接第46页)

Study on Performance of PAEK Toughened LP-15 Polyimide Resin System

XIONG Lei¹, ZHANG Zuo-guang¹, LI Xiao-gang², LI Hong-yun², YI Xiao-su²

(1. School of Materials and Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083, China; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The high performance thermal plastic polymer PAEK was used to toughen LP-15 polyimide. The performance of polyimide containing different PAEK concentration was studied. The results indicated that the impact strength and flexural strength were improved remarkably by blending of two components, while the glass transition temperature of the neat resin did not change much. In addition, the impact property of LP-15/PAEK composite was improved obviously.

Key words: composites; polyimide; PAEK; toughen