

# 可控交联聚芳醚酮热塑性复合材料的制备及电子束辐照对其结构和性能的影响

Study on the Forming Process and Electron Beam Irradiation

Treatment of a Thermoplastic Controllable Crosslinking

Poly (Aryl Ether Ketone) Matrix Composites

秦 明<sup>1</sup>, 益小苏<sup>2</sup>

(1 浙江大学高分子复合材料研究所, 杭州 310027;

2 北京航空材料研究院, 北京 100095)

QIN Ming<sup>1</sup>, YI Xiao-su<sup>2</sup>

(1 Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University,

Hangzhou 310027, China; 2 Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:**报道了一种可溶性可控交联聚芳醚酮 (CCPAEK) 热塑性复合材料的制备方法。通过不同温度下 CCPAEK 树脂熔融指数的测定, 得到合适的热塑性复合材料成型温度及压力制度。研究了 CCPAEK 的电子束 (EB) 辐照交联特性, 对热塑性复合材料进行一定剂量的 EB 辐照处理, 并考察了辐照对复合材料结构和性能的影响。DSC 及 DMTA 分析结果表明, 复合材料辐照后的玻璃化转变温度有所增加。辐照后复合材料的弯曲强度得到明显提高, 但弯曲模量和层间剪切强度基本不变。SEM 分析说明辐照对材料的界面性能无明显影响。

**关键词:** 可控交联聚芳醚酮; 热塑性复合材料; 电子束辐照

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 02-0018-04

**Abstract:** The forming process of a thermoplastic Controllable Crosslinking Poly (Aryl Ether Ketone) (CCPAEK) matrix composite was reported in this paper. The temperature and press program of the thermal forming process was confirmed through determining Melt Index (MI) of the CCPAEK at different temperatures. The electron beam (EB) irradiation character of the CCPAEK matrix was studied and the thermoplastic composite specimens were EB irradiated at a certain dosage. The influences of EB irradiation on the structure and properties of the composites were studied. The glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the irradiated couples were found enhanced limitedly by means of Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). The flexural strength of EB treated specimen increased while the flexural module and the short beam shear strength changed unobvious. Scanning Electron Microscope (SEM) showed that the irradiation had almost no influence on the interfacial structures of the composites.

**Key words:** CCPAEK; thermoplastic composites; EB irradiation

先进树脂基复合材料按树脂基体的性质可以分为热塑性和热固性两大类, 这两类复合材料各有优缺点。热固性复合材料具有成型工艺简单, 原材料价格低廉等优点, 目前处于主导地位, 但其缺点也非常明显, 如树脂基体交联密度高, 材料韧性差, 且成型过程伴随复杂的化学反应, 生产周期长等。热塑性复合材料则在保持良好力学性能的同时, 具备较高的损伤容限, 使材料的韧性大大提高, 并且具有相对简单的成型工艺、生产周期短等突出优点<sup>[1,2]</sup>, 在航空材料体系中占有重要地位, 是未来复合材料发展及应用的方向之一。但是由于一般高性能热塑性树脂, 如聚醚醚

酮 (PEEK) 等, 加工温度高, 熔体粘度大, 导致其复合材料一次性成型比较困难, 辅助工装材料价格昂贵, 制造成本过高, 缺乏应有的竞争力<sup>[3]</sup>。

本工作采用一种结构新颖的可溶性可控交联聚芳醚酮 (CCPAEK) 为热塑性树脂基体, 通过湿法缠绕制备了具有良好工艺性的热塑性预浸料, 根据树脂基体的流动特性, 在较低温度下模压热成型得到热塑性复合材料。依据 CCPAEK 树脂基体对电子束辐照的响应特征, 通过适当的电子束辐照对复合材料进行交联处理, 得到了兼具热塑/热固特点的新型复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

CCPAEK 为吉林大学提供, 分子结构式见图 1, 其数均分子量 $\bar{M}_n = 60466$ , 重均分子量 $\bar{M}_w = 83394$ , 分散性指数 $D = 1.38$ 。四氢呋喃 (THF), 分析纯, 北京化学试剂公司产品。T 300 碳纤维, 日本东丽 (Toray) 公司产品, 丝束 3K。

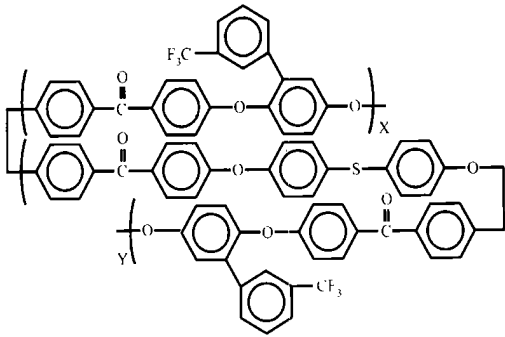


图 1 CCPAEK 的分子结构  
Fig. 1 Molecular Structure of CCPAEK

1.2 复合材料制备

首先将CCPAEK 溶解于THF 中, 配制成质量分数为 7% 的溶液, 采用湿法缠绕技术制备 CCPAEK/T 300 热塑性预浸料。将预浸料按  $[0]_{16}$  铺层, 按一定的温度-压力制度模压成型热塑性复合材料。在适当剂量的电子束辐照下进行处理, 得到一定交联程度的复合材料。

1.3 测试表征

EB 固化专用电子加速器由北京师范大学低能核物理研究所提供: 能量 3~5MeV, 束流大于 200 A, 功率 0.7kW, 采用的辐照剂量率为 100Gy/s。

玻璃化转变温度测定在 MK (英国) 生产的动态机械热分析仪 (DMTA) 上进行, 升温速率为 5 / min。

SEM 断口形貌分析, 在 AMRAY1000B 型扫描电镜上进行, 试样表面经过喷金处理。

力学性能测试在 MTS810 电子实验机上进行, 其中弯曲性能测试参照 GB/T 3356-1999; 层间剪切性能测试参照 GB3357-82。

熔融指数测定参照 ASTM D1238 在 XRZ400 型熔融指数测定仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 CCPAEK 热塑性复合材料成型工艺窗口的确定

CCPAEK 在不同温度下的熔融指数 (Melt Index, MI) 见表 1。由于分子量较高, CCPAEK 熔体粘

度较大, 在 360 以上的熔融指数仅 2.56g/10min, 与半晶性 PEEK 热塑性树脂 P150 (英国 ICI 公司产品) 相当, 可以采用模压热成型的方法制备热塑性复合材料。在 340 附近, CCPAEK 的 MI 值迅速增加, 以后基本保持稳定 (见图 2), 进一步升高温度对树脂熔体流动性的提高作用不大。根据高分子物理基本原理<sup>[4]</sup>判断, CCPAEK 应对压力敏感, 因此可以通过适当提高成型压力, 在较低的温度下成型复合材料。

表 1 CCPAEK 的熔融指数  
Table 1 The melt index (MI) of CCPAEK

| Temperature/                     |        | 280  | 300  | 320  | 340  | 360  | 370  | 380  |
|----------------------------------|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| MI/<br>g · (10min) <sup>-1</sup> | P150   | -    | -    | -    | -    | 2.44 | 2.59 | 3.06 |
|                                  | CCPAEK | 0.34 | 0.47 | 0.61 | 2.20 | 2.56 | 2.54 | 2.49 |

\* Load is 2160g, diameter of capillary is 2.095mm.

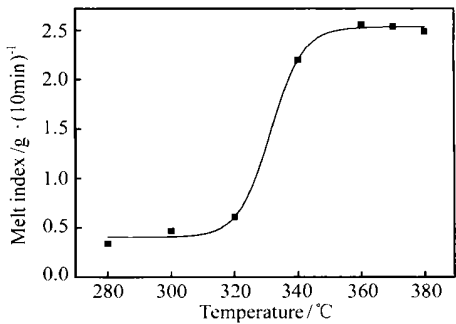


图 2 CCPAEK 熔融指数与温度的关系  
Fig. 2 The temperature vs MI of the CCPAEK

另外, 从成本角度考虑, 成型温度越高, 复合材料制造成本也越高, 树脂基体产生劣化降解的危险也越大。因此, 综合考虑以上因素, 确定热塑性复合材料的工艺制度如图 3 所示。实际得到的复合材料质量较好, C 扫描检测结果见图 4, 从色标上判断 (色标对应数值越大, 复合材料的内部质量越好), CCPAEK 树脂基体与增强纤维浸润及相互作用良好, 无分层或

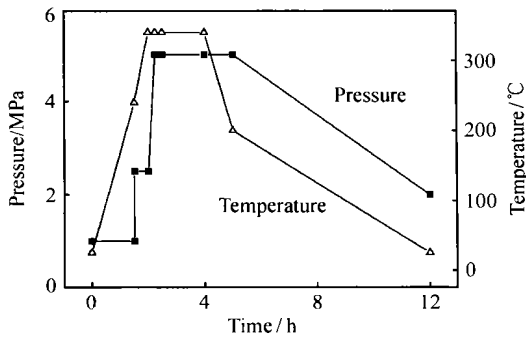


图 3 CCPAEK/T 300 热塑性复合材料成型工艺  
Fig. 3 The thermal forming process of the CCPAEK/T 300 thermoplastic composite

浸渍不良的缺陷,证明了以上方法及工艺路线是可行的。

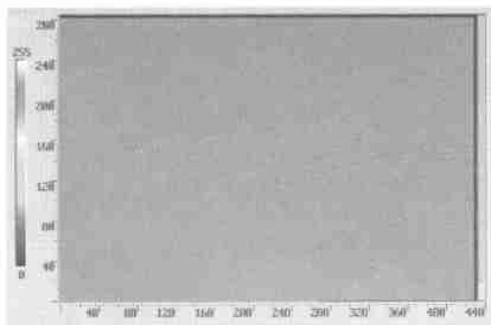


图4 CCPAEK/T300 热塑性复合材料层板 C 扫描检测图

Fig. 4 The C-scan picture of the CCPAEK/T300 thermoplastic composite laminate

## 2.2 CCPAEK 树脂基体对电子束辐照的响应特征

CCPAEK 分子结构设计的指导思想是将热塑/热固性两种材料的优点有机结合,充分发挥热塑性材料优异的力学性能及良好的加工性能,同时借鉴热固性材料通过化学交联反应提高材料综合性能的方法,将活性基团如硫醚键引入热塑性聚芳醚酮分子链中,其在一定能量激发下(如电子束辐照等),可以发生类似于热固性树脂的交联反应<sup>[5]</sup>。由于分子链中含有三氟甲基和柔性的硫醚键基团,CCPAEK 在 THF, DMF, DMSO 等极性有机溶剂中具有良好的溶解性。

为考察 CCPAEK 对电子束辐照的响应特征,本工作将一定浓度的 CCPAEK/二甲基甲酰胺(DMF)溶液在不同辐照剂量下进行处理,然后测定交联反应产生的凝胶体质量分数(Gel mass fraction/ %),作为 CCPAEK 对辐照剂量响应的定量表示。实验发现 CCPAEK 的凝胶分数随电子束辐照剂量的增加而提高(见图5),这说明 CCPAEK 交联程度可以通过改变辐照剂量实现可控调整。

由于较大的辐照剂量易引发树脂基体除交联以

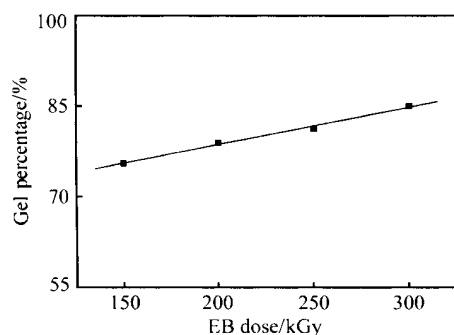


图5 CCPAEK 凝胶分数与EB 辐照剂量的关系  
(剂量率为 100Gy/s)

Fig. 5 Gel percentage of CCPAEK vs EB dosage at 100Gy/s dose rate

外的其它副反应,借鉴比较成熟的电子束固化环氧树脂基复合材料处理工艺<sup>[6]</sup>,选择 200kGy 的辐照剂量对 CCPAEK/T300 热塑性复合材料进行交联处理。

## 2.3 电子束辐照对复合材料界面结构及性能的影响

电子束辐照对复合材料界面结构及性能的影响并不显著,辐照前后材料的层间剪切强度变化基本在实验误差范围之内(见表2)。从 SEM 照片上看(图6),树脂基体对增强纤维的浸渍良好,辐照交联未对界面结构产生明显的影响。这可能是由于 CCPAEK 树脂基体交联程度不高,产生的反应收缩较小,还具有明显的热塑性特征缘故。

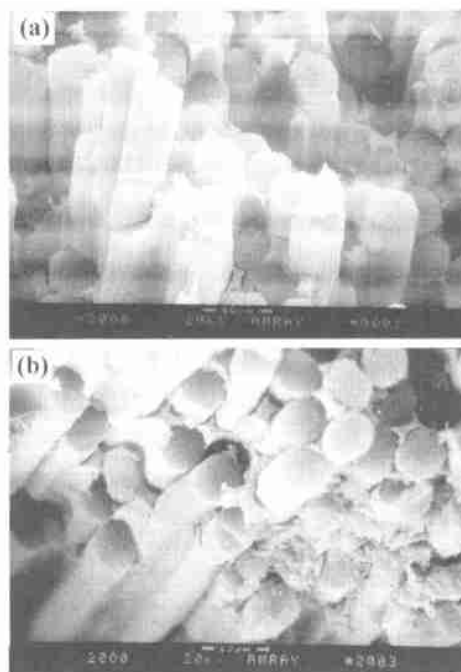


图6 EB 辐照前后 CCPAEK/T300 复合材料试样断面 SEM 照片  
(a) 未经辐照试样; (b) 200 kGy 辐照处理后试样

Fig. 6 SEM photos of CCPAEK/T300 composite specimens  
(a) without EB irradiation; (b) with 200kGy EB dose irradiation

## 2.4 电子束辐照对 CCPAEK 树脂基体玻璃化转变温度及力学性能的影响

CCPAEK 树脂基体经 EB 辐照后发生了一定程度的交联,其高分子链链接结构的变化对树脂基体以及复合材料的性能必将产生一定程度的影响。对未经辐照和 200kGy 辐照剂量处理后的 CCPAEK/T300 复合材料进行 DMTA 分析(图7)发现,200KGy 电子束辐照处理后的复合材料树脂基体玻璃化转变温度( $T_g$ )由 149.0 提高到 153.9。为进一步证实 EB 辐照对材料  $T_g$  的影响,采用 DSC 方法对以上两组试样进行分析,结果如图8所示,  $T_g$  从 130.4 提高到 135.4,也同增加约 5。两种方法得到的实验结果非常吻合,都证明了经过 200kGyEB 辐照以后,

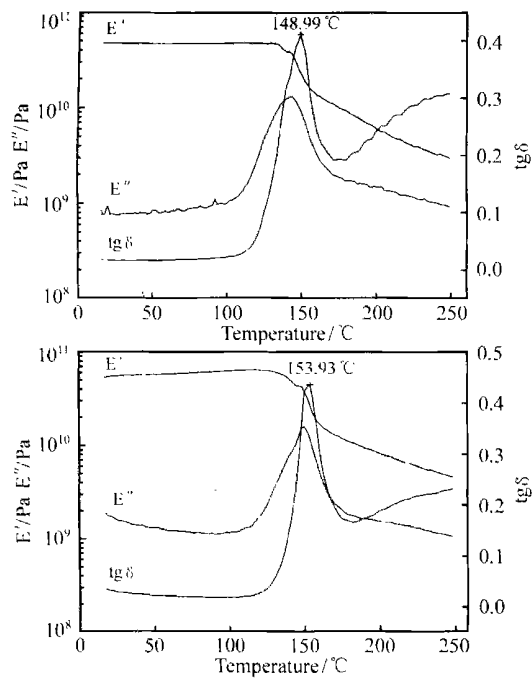


图 7 EB 辐照前后 CCPAEK/T300 复合材料 DMTA 谱图的变化  
(a) 未经辐照试样; (b) 200 kGy 辐照处理后试样  
Fig. 7 DMTA spectra s of CCPAEK/T300 composite specimens  
(a) without EB irradiation; (b) with 200kGy EB dose irradiation

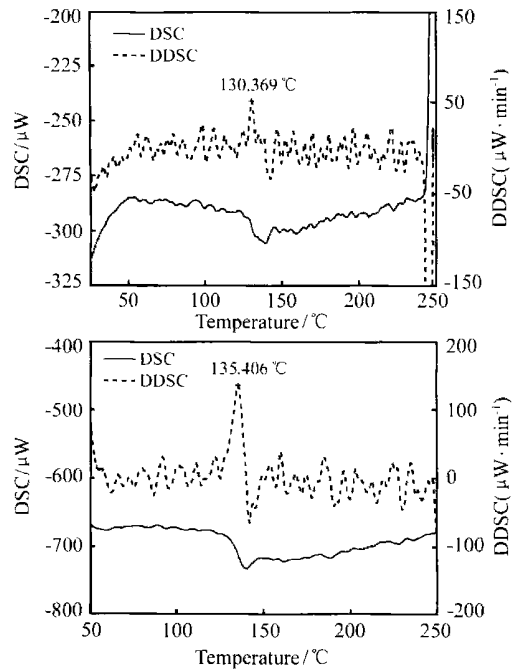


图 8 EB 辐照 前后 CCPAEK/T300 复合材料的 DSC 谱图  
(a) 未经辐照试样; (b) 200 kGy 辐照处理后试样  
Fig. 8 DSC spectra s of CCPAEK/T300 composite specimens  
(a) without EB irradiation; (b) with 200kGy EB dose irradiation

提高。但由于交联程度有限，交联点对链段运动的约束和影响较小，因此玻璃化转变温度提高的幅度也较小。

电子束辐照对复合材料力学性能的影响见表 2。由于辐照交联使得树脂基体性能得到提高，同时并未劣化材料的界面结构及性能，因此复合材料弯曲强度有所增加。由于先进复合材料具有较高的纤维体积分数（约为 55%），而碳纤维的模量不受辐照影响，因此经过 200kGy 剂量辐照处理后，复合材料的弯曲模量基本不变。

表 2 电子束辐照对 CCPAEK/T300 复合材料力学性能的影响

| Table 2 The influence of EB irradiation on mechanical properties of CCPAEK/ T300 composites |                        |                       |                                |
|---|------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| EB Dose /kGy  | Flexural strength /MPa | Flexural modulus /GPa | Short beam shear strength /MPa |
| 0   | 1437                   | 117                   | 79.2                           |
| 200   | 1626                   | 115                   | 78.4                           |

3 结论

(1) 不同温度下 MI 值测定结果表明，在 340 附近 CCPAEK 的流动性迅速增加，以后保持稳定，进一步升高温度对提高树脂熔体流动性的贡献不明显。采用较低成型温度制备了质量良好的热塑性复合材料。

(2) 电子束辐照导致 CCPAEK 树脂基体发生一定程度的交联反应，DMTA 及 DSC 分析表明，复合材料经过 200kGy 剂量电子束辐照处理后，玻璃化转变温度小幅提高。复合材料力学性能也得到一定程度的提高。

(3) 电子束辐照对复合材料界面结构及性能的影响并不显著，辐照前后材料的层间剪切强度基本不变。SEM 分析说明，树脂基体对增强纤维的浸渍良好，辐照交联未对界面结构产生明显的影响。

致谢:

感谢国家自然科学基金对本工作的资助。

感谢吉林大学张万金教授、陈春海博士及高自宏博士提供试验原料以及诸多有益的讨论、建议和帮助。

参考文献

[1] 全爱莲, 蒋宇平, 候清. 国内外航天器用结构复合材料的比较 [R]. 北京: 航天情报研究报告, HQ-B91017, 281- 300.  
[2] 杨福生, 赵延斌, 吴靖. 国外热塑性树脂基复合材料现状及发展趋势 [J]. 吉林化工学院学报, 2001, 18 (3): 74- 77.

引发复合材料树脂基体发生一定程度的交联反应，热塑性高分子链段中的活性基团间发生化学键合，增加了分子链段运动的阻力，因此导致玻璃化转变温度的

和电场强度之间的关系。由图 4 可以看出, 微量铅欠缺使 PZN 基试样的电致应变有所增大, 这主要是微量铅欠缺使 PZN 基陶瓷中“有效有序微区”尺寸所导致的, 其次, 微量铅欠缺使残存于晶界处的过量氧化铅层得以消除, 使晶界间的杂质得以减少, 介电性能得以提高, 电致应变也相应增大了<sup>[13]</sup>。

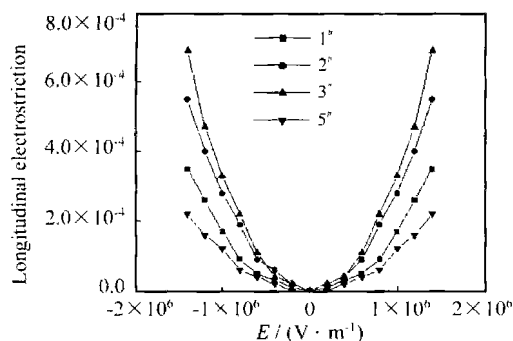


图 4 含有不同铅欠缺的 PZN 基陶瓷的电致应变

Fig. 4 The electrostrictive properties of PZN-based ceramics contained different lead deficiency

### 3 结论

(1) 随着氧化铅欠缺量的增加, PZN 基预烧粉体和陶瓷的焦绿石相含量逐渐增加、钙钛矿相含量逐渐减少。铅欠缺也使陶瓷的成瓷性下降。

(2) 微量铅欠缺使 PZN 基陶瓷的有序微区尺寸增大。

(3) 当铅欠缺量小于 1% 时, 随着铅欠缺量的增大, 介电常数和电致应变急剧增大; 当铅欠缺量大于 1% 时, 随着铅欠缺量的增大, 介电常数和电致应变减小。

(4) 铅欠缺使介电常数和电致应变增大的原因主要归结为“有效有序微区”尺寸的增大和晶界间过量氧化铅膜的消除。

#### 参考文献

- [1] SWARTZ S L, et al. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate [J]. Mater Res Bull, 1982, 17 (10): 1245–1250.
- [2] SHROUT T R and HALLIYAL A. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors [J]. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66 (64): 704–711.
- [3] HALLIYAL A, KUMAR U, NEWNHAM R E, et al. Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$  system [J]. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66 (4): 671–676.
- [4] GUPTA S M and KULKARNI A R. Role of excess PbO on the microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate [J]. J Mater Res, 1995, 10 (4): 953–961.
- [5] WANG H C and SCHULZE W A. The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73

(4): 825–832.

- [6] KANG D H, YOON K H. Dielectric properties due to excess PbO and MgO in lead magnesium niobate ceramics [J]. Ferroelectrics, 1988, 87: 255–264.
- [7] GUHA J P, HONG D J and ANDERSON H U. Effect of excess PbO on the sintering characteristics and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ -based ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1988, 71 (3): C-152–154.
- [8] SWARTZ S L, SHOUT T R, SCHULZE W A and CROSS L E. Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67 (5): 311–319.
- [9] LEJEUNE M and BOILOT J P. Optimization of dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics [J]. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65 (4): 679–683.
- [10] CHO E S, et al. Effects of PbO content on microstructure and dielectric constant of  $0.8\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{BaTiO}_3$  [J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36(9A): 5562–5565.
- [11] 屈绍波, 等. 氧化铅含量对富铅气氛烧结的 PZN 基陶瓷介电性能的影响 [J]. 功能材料, 2000, 31 (6): 630–631.
- [12] 屈绍波, 等. 掺钾对 PMN 基陶瓷有序微区及介电和电致应变性能的影响 [J]. 材料工程, 2002, (9): 26–29.
- [13] 屈绍波. 铅基弛豫铁电陶瓷的有序微区及其对介电和电致应变性能的影响 [D]. 西安: 西北工业大学, 2001.
- [14] JANG H M and LEE K M. Dielectric and piezoelectric properties of the thermally annealed  $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system across the rhombohedral/tetragonal morphotropic phase boundary [J]. J Mater Res, 1995, 10 (12): 3185–3192.

基金项目: 空军工程大学学术基金 (2002X08); 陕西省自然科学基金 (No. 2000C03) 资助项目

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-12-10

作者简介: 屈绍波 (1965–), 男, 教授, 博士后, 现从事材料物理和功能材料的研究, 联系地址: 陕西西安市空军工程大学工程学院理化教研室 (710038)。

\* \* \* \* \*

(上接第 21 页)

- [3] WOOD A S. Thermoplastic matrix composites and its applied development situation [J]. Modern Plastics, 1997, 18 (3): 440.
- [4] LIU X C, CHEN C H, CAO H, et al. Synthesis and thermal properties of controllable cross-linking poly (ether ether ketone)s [J]. Chem J Chinese U, 2002, 23 (9): 1817–1819.
- [5] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990.
- [6] BAO Jian-wen, LI Yang, CHEN Xiang-bao, LI Feng-mei. Heat-resistant composites cured by electron beam [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2001, 19 (1): 53–57.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59983003)

收稿日期: 2003-08-11; 修订日期: 2003-11-10

作者简介: 秦明 (1975–), 男, 博士研究生, 主要从事热塑性复合材料制备技术以及纳米复合材料结构及性能研究, 联系地址: 浙江大学高分子复合材料研究所 (310027)。