

文章编号: 1000-5862(2018)05-0473-04

联苯聚芳醚砜醚酮酮及其碳纤维复合材料的制备

刘勇军¹, 周丽云¹, 王利云¹, 洪慧铭¹, 宋 琤^{1*}, 唐传超², 宋才生^{1,2}

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 九江市特种胶业有限公司, 江西 九江 332726)

摘要: 以 4,4'-二苯氧基二苯砜(DPODPS)和 4,4'-联苯二甲酰氯(BPPC)为原料,采用亲电缩合反应制备了主链含联苯结构单元的聚芳醚砜醚酮酮(PESEKDK),并用红外(FT-IR)、广角 X 射线衍射(WAXD)、示差扫描量热法(DSC)、热重法(TGA)等手段对其进行了表征.结果表明:PESEKDK 的玻璃化转变温度(T_g)为 207 °C,在 238 °C、264 °C、283 °C 处出现 3 个熔融峰;热分解温度(T_d)为 561 °C,说明聚合物的耐热性能优良.以质量比为 50% 的 T700 短碳纤维和 PESEKDK 熔融共混制备的复合材料的拉伸强度为 286 MPa,拉伸模量为 30.9 GPa,表明复合材料具有优良的力学性能.

关键词: 短碳纤维; 聚芳醚砜醚酮酮; 复合材料; 力学性能

中图分类号: O 633.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.05.07

0 引言

随着科技的高速发展,聚合物基复合材料受到材料工业界领域广泛关注.将树脂基复合材料分为热塑性和热固性 2 大类.以高性能热塑性树脂,如聚醚醚酮(PEEK)、聚醚砜(PES)等为基体,碳纤维(CF)增强的热塑性树脂基复合材料(FRTP)具有耐高温、韧性好、成型周期短、可重复使用等优点^[1-6],在航空航天及武器装备轻量化等领域广泛使用,在复合材料中所占的比重越来越大.

聚芳醚酮具有高耐热性能、优异的力学性能和阻燃性,是常用的复合材料树脂基体^[7].但是聚芳醚酮的熔融温度高,不溶于一般有机溶剂,加工成型困难^[8-10].因此,在耐热性、使用温度和可加工性之间寻求一个合理的平衡很重要.理想的方法是提高基体树脂的 T_g 和 T_d ,适当降低 T_m ,从而降低熔融温度.本文以 DPODPS 和 BPPC 为单体,采用亲电聚合路线合成主链上含四面体砜基及联苯结构单元的聚芳醚砜醚酮酮(PESEKDK),对其结构和性能进行了表征.以质量比为 50% 的 T700 短碳纤维和 PESEKDK 熔融共混制备复合材料板,并测试了其力学性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二苯氧基二苯砜实验室自制,熔点为 139 ~ 141 °C;4,4'-联苯二甲酰氯(BPPC),熔点为 181 ~ 182 °C,常州市武进临川化工有限公司;1,2-二氯乙烷为工业品,重蒸后加入直径为 0.4 nm 的分子筛干燥备用;无水 $AlCl_3$ 购自上海美兴化工有限公司;DMF 购自天津市福晨化学试剂厂,重蒸脱水后加入直径为 0.4 nm 的分子筛干燥备用;T700 短切碳纤维,长度 5 mm,日本东丽公司.

1.2 仪器与测试

示差扫描量热仪(DSC),德国 NETZSCH 的 DSC200F3,升降温速率均为 $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$,气体流速为 $20\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$;热重分析仪(TGA),日本精工,升温速率为 $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气氛;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国 Perkin-Elmer 683 型红外分光光度计,KBr 压片;多晶 X 射线衍射仪(WAXD), $Cu\ K_\alpha$ 40 KV (30 mA^{-1}), $2\theta = 4^\circ \sim 90^\circ$,德国布鲁克公司.对数比浓粘度(η_{inh}):将树脂配制成 $0.5\text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液,在 30 °C 下用乌氏粘度计测定,按 $\eta_{inh} = c^{-1} \ln(t_1/t_0)$ 计算.微机控制电子万能试验机(CMT-8102 型):美斯特工业系统有限公司,测试

收稿日期: 2018-06-14

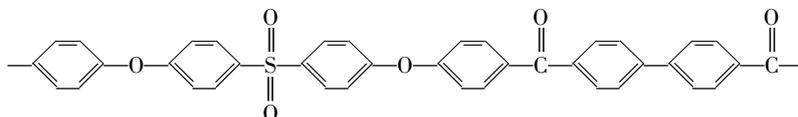
基金项目: 国家自然科学基金(51663011)资助项目.

通信作者: 宋 琤(1975-),女,江苏江阴人,副教授,博士,主要从事功能高分子材料和纳米材料的研究. E-mail: sonyia416@gmail.com

速度为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 按 GB/T 1447—2005 测试.

1.3 聚合物的合成

合成方法参照文献[11]. 在带有氮气导进出口和搅拌器的干燥三颈瓶中加入 44 g 无水 AlCl_3 和 120 mL DCE, 于 -5°C 左右滴加 60 mL DCE 和 5 mL DMF 的混合溶液, 搅拌 30 min 后用冰盐浴使反应温度降至 -15°C , 依次加入 29.52 g (0.07 mol)



1.4 PESEKDK/T700 短碳纤维复合材料试样的制备

称量长度为 5 mm 的 T700 短碳纤维与树脂粉末各 90 g, 在混合机中混合均匀后, 倒入 $180 \text{ mm} \times 230 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 的模具中. 将模具逐渐升温至 300°C , 并于 300°C 加压一段时间后, 卸压, 将模具中的气体排出, 继续升温到 $330 \sim 340^\circ\text{C}$, 保温、保压 30 min, 然后将模具冷却到室温脱模, 得 PESEKDK/T700 SCF 层压板. 按 GB/T 1447—2005 将层压板切割成 $180 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 标准试样件, 进行力学性能测试.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的 FT-IR 光谱分析

图 1 为 PESEKDK 树脂的红外光谱图. 从图 1 看到, 1649 cm^{-1} 是芳酮的特征吸收峰; $1486, 1577, 1609 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环的骨架振动吸收峰; 1240 cm^{-1} 为芳醚的特征吸收峰; 1146 cm^{-1} 和 1307 cm^{-1} 分别为砜基的对称和不对称伸缩振动吸收峰; 830 cm^{-1} 为苯环的对位取代特征吸收峰. 可见, 聚合物的结构符合预期.

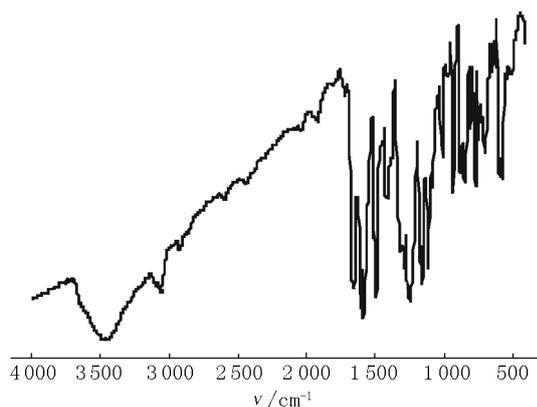
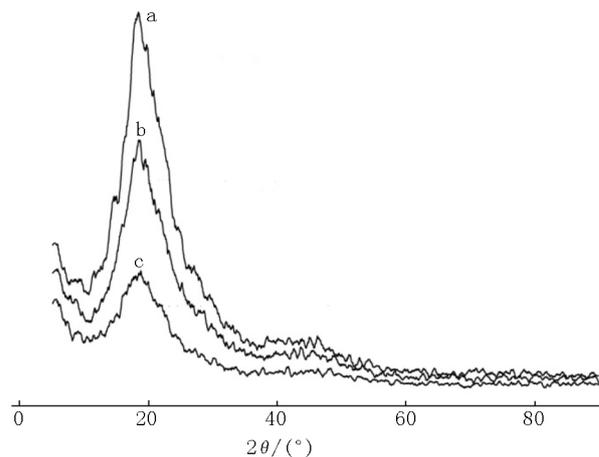


图 1 PESEKDK 树脂的红外光谱图

DPODPS 和 20.1 g (0.07 mol) BPPC, 反应 1 h 后撤去冰盐浴, 再于室温下反应 6~8 h, 用 DPODPS 封端, 2 h 后用甲醇猝灭反应, 将树脂捣碎, 依次用甲酸、DMF、蒸馏水洗涤多次, 甲醇抽提, 干燥, 得白色粉末状树脂. 依上述步骤, 重复 10 次实验, 树脂的 η_{inh} 为 $0.60 \sim 0.64 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$. 结构单元为

2.2 聚合物的 X-射线衍射分析

图 2 为 PESEKDK 的 WAXD 图. 由于 PESEKDK 主链兼具聚砜酮 (PES) 及聚醚酮酮 (PEKK) 的结构, 聚合物的结晶衍射峰和 PEKK 很相似, 在 $15.0^\circ, 18.2^\circ, 27.1^\circ$ 出现晶面衍射峰 (见图 2(a)), 可推断 PESEKDK 和 PEKK 一样都属于正交晶系^[12-13]. 但晶面衍射峰的强度大大降低, 这是因为四面体砜基的引入降低了分子链的规整性. 将 PESEKDK 溶于 NMP 并于甲醇中析出后, 其晶面衍射峰无明显变化 (见图 2(b)). 将样品在马弗炉中于 320°C 下熔融, 取出后快速冷却至室温, 得到非晶态树脂 PESEKDK, 再将其溶于 NMP 中, 静置 48 h, 并在甲醇中析出, 发现其结晶度降低 (见图 2(c)), 表明 PESEKDK 很难进行溶剂诱导结晶.



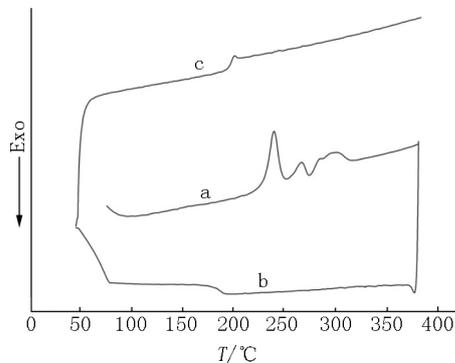
a. PESEKDK; b. PESEKDK 溶于 NMP 并于甲醇中析出;
c. PESEKDK 熔融后再溶于 NMP 并于甲醇中析出.

图 2 PESEKDK 树脂的 WAXD 图

2.3 聚合物的热分析

从图 3 中 DSC 的第 1 次升温曲线可看出, 在 $238^\circ\text{C}, 264^\circ\text{C}$ 及 283°C 出现了 3 个熔融结晶峰, 而冷却曲线没有出现冷结晶峰, 原因是主链加入砜基, 熔体在冷却过程中难以有序排列形成晶体. 第 2 次

升温曲线, T_g 出现在 207 °C, 没有出现熔融结晶峰, 这与 WAXD 分析结果相一致. 与对苯二甲酰氯 (TPC) 和 DPODPS 缩聚制得的聚醚砜醚酮酮 (PESEKK) [14] 相比(见表 1), T_g 、 T_m 均有所提升, 这是由于联苯基团的引入, 使分子间作用力增强、刚性增加所导致的. 从图 4 和表 1 的热重分析结果可看出, 其热分解温度 T_d 为 561 °C, 表明该聚合物具有较好的耐热性能.



a. 第 1 次升温; b. 降温; c. 第 2 次升温.

图 3 PESEKDK 树脂的 DSC 曲线

表 1 PESEKDK 树脂的热性能参数

polymer	$\eta_{inh} \cdot (\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
PESEKDK	0.64	207	238 264 283	561
PESEKK ^[13]	1.20	196	228 243	601

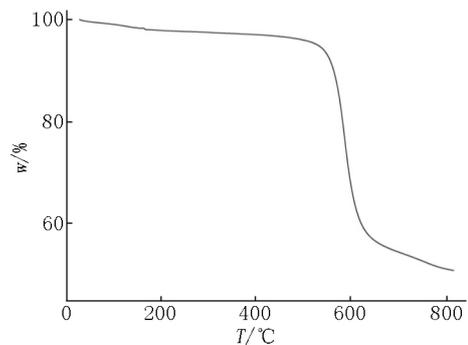


图 4 PESEKDK 树脂的 TG 曲线

2.4 复合材料的力学性能

PESEKDK 不溶于常见的卤代烃、醇、醚、酮及非质子性强酸性有机溶剂中, 仅在 NMP 中稍有溶解, 因此难以采用溶剂法与 CF 制成预浸料, 只能采用粉末混合法熔融热压制成复合材料层压板. 此外, PESEKDK/T700 短碳纤维复合材料的力学性能和短切 CF 的长度密切相关, 理论上碳纤维越长, 力学性能越高, 但当 CF 的长度达到一定程度时, 与 PESEKDK 树脂混合容易折断, 强度反而会下降. 实验证明短切 CF 的长度为 5 mm 的较为合适.

表 2 列出了 PESEKDK/T700 短碳纤维复合材料的力学性能. 从表 2 可看出, 复合材料的拉伸强度为 286 MPa, 拉伸模量为 30.9 GPa, 力学性能高于 Victiex PEEK 450CA30 的水平^[15], 表明该复合材料具有优良的力学性能.

表 2 复合材料的力学性能

Sample	Tensile Strength/MPa	Elongation/%	Tensile Modulus/GPa
PESEKDK/T700	286	0.95	30.9
Victiex PEEK 450CA30	208	1.70	13.0

3 结论

PESEKDK 的玻璃化转变温度为 207 °C, 熔融温度 T_m 为 283 °C, 而热分解温度达到 561 °C, 表明其具有较宽的复合材料熔融加工窗口, 熔融加工后基体树脂将转变为非晶态结构. 通过焚烧洗涤法对 T700 碳纤维进行表面处理后, 与 PESEKDK 树脂采用热压成型法制成的 PESEKDK/T700 复合材料显示出优良的力学性能, 在航天航空等领域具有潜在的应用前景.

4 参考文献

[1] Deignan A, Figiel I L, McCarthy M A. Insights into complex rheological behaviour of carbon fibre/PEEK from a

novel numerical methodology incorporating fibre friction and melt viscosity [J]. Composite Structures, 2018, 189: 614-626.

[2] Brendan R M, Adrian D, Feerick P J, et al. Rotational moulding of PEEK polymer liners with carbon fibre/PEEK over tape-placement for space cryogenic fuel tanks [J]. Materials & Design, 2017, 132: 567-581.

[3] Zhao Xiaoduo, Xiong Dangsheng, Wu Xinxin. Effects of surface oxidation treatment of carbon fibers on biotribological properties of CF/peek materials [J]. Journal of Bionic Engineering, 2017, 14(4): 640-647.

[4] Garcia-Gonzalez D, Rodriguez-Millan M, Rusinek A, et al. Investigation of mechanical impact behavior of short carbon-fiber-reinforced PEEK composites [J]. Composite Structures, 2015, 133: 1116-1126.

[5] Dworak M, Rudawski A, Markowski J, et al. Dynamic mechanical properties of carbon fibre-reinforced PEEK com-

- posites in simulated body-fluid [J]. *Composite Structures*, 2017, 161: 428-434.
- [6] Regis M, Bellare A, Pascolini T, et al. Characterization of thermally annealed PEEK and CFR-PEEK composites: structure-properties relationships [J]. *Polymer Degradation and Stability* 2017, 136: 121-130.
- [7] 庞金辉, 张海博, 姜振华. 聚芳醚酮树脂的分子设计与合成及性能 [J]. *高分子学报* 2013(6): 705-721.
- [8] 饶先花, 曹民, 代惊奇, 等. 国内外特种工程塑料聚芳醚酮的生产、应用及发展前景 [J]. *塑料工业* 2012(9): 18-22.
- [9] 魏红, 张海博, 姜振华. 侧链含萘可交联聚芳醚酮的合成及性能 [J]. *高等学校化学学报* 2012(11): 2563-2566.
- [10] Patel P, Hull T R, McCabe R W, et al. Mechanism of thermal decomposition of PEEK from a review of decomposition studies [J]. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95: 709-718.
- [11] 王利云, 洪慧铭, 宋琰, 等. 苯型聚芳醚砜醚酮共聚物的合成与表征 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版*, 2017, 41(5): 488-491.
- [12] 邱兆斌, 陈庆勇, 盛寿日, 等. 新型间位聚醚酮醚酮酮的合成与结晶 [J]. *高分子学报* 2000, 16(4): 109-110.
- [13] 邱兆斌, 王继库, 盛寿日, 等. 一种新型间位聚芳醚酮的晶体结构 [J]. *高等学校化学学报* 2000, 12: 1448-1449.
- [14] Wen Hongli, Song Caisheng, Tong Y F, et al. Synthesis and properties of poly(aryl ether sulfone etherketone ketone) (PESEKK) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96: 489-492.
- [15] 温红丽, 祝志芳, 宋琰, 等. 聚芳醚砜醚酮及其碳纤维复合材料力学性能研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 8: 99-102.

The Preparation of Poly(Aryl Ether Sulfone Ether Ketone Biphenyl Ketone) and Its Carbon Fiber Reinforced Composite

LIU Yongjun¹, ZHOU Liyun¹, WANG Liyun¹, HONG Huiming¹, SONG Cheng^{1*}, TANG Chuanchao², SONG Caisheng^{1,2}
 (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;
 2. Jiujiang Special Plastic Industry Limited Liability Company, Jiujiang Jiangxi 332726, China)

Abstract: Biphenyl-containing poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone) is synthesized via electrophilic Friedel-Crafts solution copolycondensation of 4,4'-Biphenyldicarboxylic dichloride (BPPC) with 4,4'-diphenoxy diphenyl sulfone (DPODPS). The obtained polymer is characterized by FT-IR, WAXD, DSC, TGA different techniques. The thermal stability of the polymer is excellent, the glass transition temperatures (T_g) is 207 °C, melting temperatures are 238 °C, 264 °C, 283 °C, and the thermal decomposition temperature is 561 °C. The mechanical properties of composites from fifty percent short carbon fibers (T700) and fifty percent Biphenyl-containing poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone) (PESEKDK) show a great mechanical performance, and tensile strength is 286 MPa, tensile modulus is 30.9 GPa.

Key words: short carbon fiber; poly(aryl ether sulfone ether ketone ketone); composites; mechanical properties

(责任编辑: 刘显亮)