复合材料学报 第19卷 第1期 2月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 1 February 2002

文章编号: 1000-3851(2002)01-0012-05

短碳纤维增强注塑聚醚醚酮复合材料微观结构与力学性能研究

钟明强[1], 益小苏[2], Jacobs O[3]
(1. 浙江工业大学 高分子材料与工程研究所, 杭州 310014; 2. 浙江大学 高分子复合材料研究所, 杭州 310027;
3. Fachhochschule Luebeck, 23562 Luebeck, Germany)

摘 要: 实验结果表明: 短碳纤维增强注塑聚醚醚酮(CF/PEEK)注塑板材中存在"皮-芯"次层微结构, 用金相显微镜可以表征CF取向度不同的皮层和芯层的厚度, 整板材料的力学性能可以根据皮层及芯层的厚度及其强度按"混合规则"计算。DSC法及热烘箱法研究表明, 碳纤维取向结构和PEEK在皮层和芯层中的结晶度差异导致了板材内存在较大的内应力。

关键词: 聚醚醚酮; 短碳纤维; 注塑; 微观结构; 力学性能
中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A

MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY OF SHORT CARBON FIBER REINFORCED INJECTION- MOULDED PEEK COMPOSITES

ZHONG Ming-qiang[1], YI Xiao-su[2], Jacobs O[3]
(1. Institute of Polymer Materials and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. Institute of Polymer Composites, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
3. Fachhochschule Luebeck, 23562 Luebeck, Germany)

Abstract: Experimental results proved that submicrostructure existed in short carbon fiber reinforced injection-moulded polyetherether ketone (PEEK) composites. The thickness of skin and core layers could be characterized by the metallographic optical microscope. Mechanical properties of the full plate could be calculated by the rule-of-mixture approach, in which the separately determined tensile strength and elastic modulus of the skin and core layers were combined with regard to their relative contribution to the full thickness of the original sample. The great thermo-stress and anisotropic mechanical properties between the skin and core layers resulted from different fiber orientations and PEEK crystallinities. Therefore, correlation of submicrostructure and mechanical properties of skin and core layers with the processing condition and mould configurations became one of the most important work for the product design of short fiber reinforced injection-moulded plastics composites.

Key words: PEEK; short carbon fiber; injection-moulding; microstructure; mechanical properties

聚醚醚酮(PEEK)是一种力学性能、耐化学药品性、耐辐射和耐燃烧性能优良的特种热塑性工程塑料[1~2], 其玻璃化温度(T_g)约为140 ℃, 熔点(T_m)约为340 ℃[3]。用碳纤维(Carbon Fiber, CF)等高强度纤维增强PEEK制备高性能复合材料, 特别是用短碳纤维增强聚醚醚酮制造高性能注塑件, 在航空, 航天等高科技领域中具有重要的应用前景[4]。但由于纤维在熔体中的流动取向, 因而这种材料注塑件的力学行为呈现明显的各向异性[5], 而基质材料及纤维性质、成型工艺和模具结构又是影响纤维取向结构、最终影响制件性能的主要因素[6~9]。如果能对纤维在熔体中的流动以及纤维的取向进行分

收稿日期: 2001-01-02; 收修改稿日期: 2001-04-27
基金项目: 浙江工业大学科学研究中心(gc 199905)和联邦德国吕贝克应用科技大学学术交流基金项目
作者介绍: 钟明强(1963), 男, 教授, 博士, 主要从事聚合物共混改性及复合材料研究。

析, 预测熔体充模过程中流动模式、压力场、温度场和速度场的变化规律, 那么就可以对最终注塑件中纤维取向分布进行预测, 从而为产品设计、模具设计、工艺参数优化提供重要依据, 直至建立注塑成型工艺与制件中纤维取向度、材料性能之间的定量关系。

Chiang 等[10] 从实验上研究了聚苯乙烯与聚丙烯两种非晶与结晶塑料注塑充填和后充填阶段的统一仿真模型的正确性; 林兰芬等[11] 则通过熔体流动、纤维断裂和纤维取向集成仿真模型, 对充填和后充填阶段的非对称流动以及由于熔体流动引起的纤维断裂、三维取向行为进行了统一建模, 以使熔体流动和纤维取向相互耦合。

本文选用短碳纤维与聚醚醚酮复合材料为研究对象, 通过实验研究了 CF 在注塑板材中取向分布及对板材力学性能、PEEK 结晶性能等的影响。期望能为沟通注塑工艺参数、模具结构、制品性能之间的关系, 最终实现计算机辅助设计与制造(CAD/CAM)提供实验基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

短碳纤维: 高模量, 长径比为 15～20, 表面氧化处理, 英国 ICI 公司产。PEEK: Victrex 450G, 英国 ICI 公司产, 德国不莱梅戴姆勒奔驰公司提供。

1.2 试样制备

按 CF 含量为 30 % 称取一定量的 CF 和 PEEK 混合后于注射机上注塑(370～400 ℃)成如图 1 所示形状的长方形板材试样。

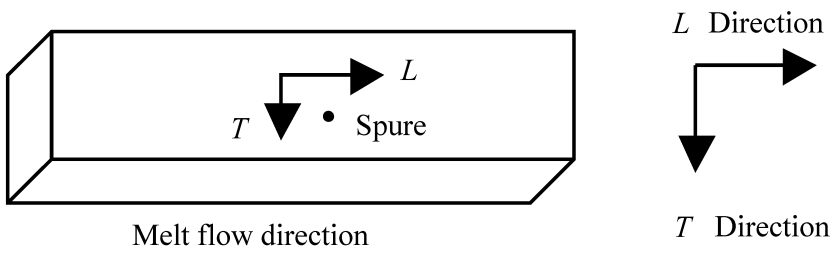


图 1 碳纤维与聚醚醚铜复合材料注塑板

Fig. 1 Injectiom-moulded plate of the CF/PEEK composite

1.3 板材切割制样

按图 1 板材中熔体流动方向(L)和垂直于熔体流动方向(T)分别切取数块长方形试样, 然后进行皮、芯分层(厚度由金相显微术确定, 见 1.5)。将上述长方形试样皮层、芯层和整板铣成哑铃形拉伸试样。

1.4 拉伸试验

在拉力试验机(WOLPERT PROBAT, GERMANY)上于 21 ℃, 1 mm/min 下进行拉伸实验, 测定材料的拉伸强度, 断裂伸长率及拉伸模量。

1.5 金相显微镜试样制备及结构分析

在 T 及 L 方向分别切取皮层、芯层及整板材料一小块, 然后将其垂直固定在圆柱形塑料形腔(内壁涂脱模剂)内, 用环氧树脂包埋、固化。

将上述包埋试样分别用 180 目、320 目、800 目、1200 目金相砂纸(BUEHLER-MET GRINDING PAPER)磨平, 然后再用 5 μm、1 μm、0.3 μm 及 0.05 μm 的铝粉悬浮液(BUEHLER LTD., USA)分别抛光(MOTOPOL-8 BUEHLER UK LTD., UK)。试样供金相显微镜分析观察用(CCD VIDEO CAMERA, MOEDL NO. PVM122E, BLACK AND WHITE VIDEO MONITOR, SONY CO. JAPAN)

1.6 拉伸试样断面形貌分析

分别切取 L 及 T 方向皮层、芯层及整板试样拉伸断面, 表面喷金(BALZERS UNION SCD 040 GERMANY), 然后用扫描电镜(JSM-840A, JAPAN)观察皮层、芯层及其过渡层中碳纤维取向分布及断面形貌。

1.7 差动热分析(DSC)

用 DSC(METTLER DSC 20, GERMANY)测定皮层、芯层试样中 PEEK 的玻璃化温度(T_g)、熔点(T_m)及根据 PEEK 的熔融热计算其重量结晶度(f_c^w)。测试条件: 升温速率 20 ℃/min, 升温范围 30～400 ℃。

1.8 试样高温热变形性观察

将 L 方向皮层试样及整板材料厚度之半试样在 300 ℃烘箱中退火 2 小时, 缓慢冷却至室温, 观察并分析外形结构变化。

2 结果与讨论

2.1 板材试样中存在碳纤维(CF)取向度不同的皮-芯次层结构

将 CF 含量为 30% 的 CF/PEEK 注塑板材在垂直于 MFD 的截面上连续用金相显微镜拍 32 张照片, 发现板材靠近模具壁的内外表面 CF 沿熔体流动方向(MFD)占绝对优势取向(图 2(a)), 芯层 CF 则倾向于无规取向(图 2(b))。由于过渡层厚度非常薄, 对测定误差影响较小, 由此确定取向度差异十分明显的皮层、芯层厚度, 它们与整板厚度相对比例如

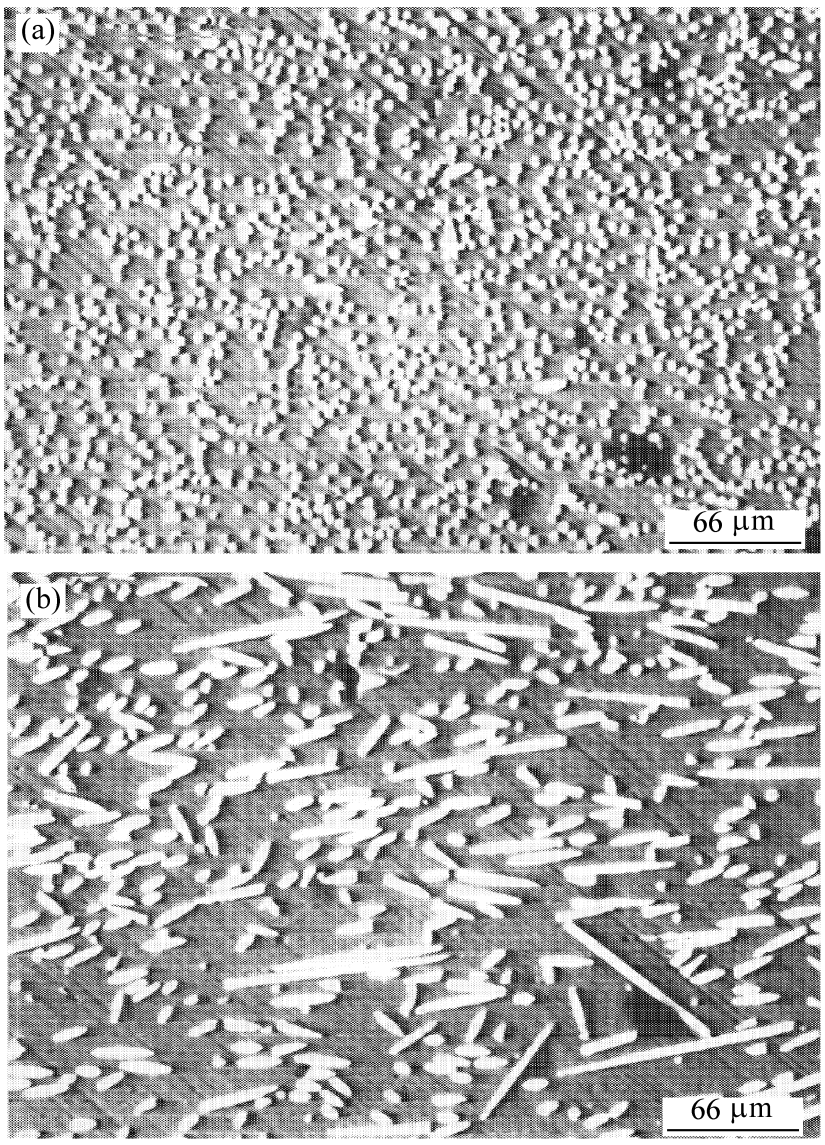
表 1 所示。由表 1 可知芯层(Core layer)厚度比两皮层(Skin layer)厚度之和还大,即皮层比芯层薄。

表 1　PEEK/CF 复合材料皮芯层平均厚度

Table 1　Average thickness of skin and core layer of PEEK/CF composite

B/mm	S/mm	C/mm	2S/B	C/B
3.884	0.863	2.158	0.44	0.56

Note: B-full plate; S-skin layer; C-core layer



(a) Perpendicular to MFD in skin layer

(b) Perpendicular to MFD in core layer

图 2　皮芯层碳纤维取向分布

Fig. 2　Microphotographs of the fiber orientation distribution in skin and core layer

2.2　板材平面不同深处 CF 取向

在离板材表面 0.2 mm、0.8 mm、1.2 mm、2.1 mm不同深处,CF 取向分布如图 3 所示。显然,离板材表层越近(图 3(a)),CF 单向取向程度越高,而接近于芯层处(图 3(b)),CF 取向趋向混乱,而芯层处(图 3(c)、图 3(d))CF 则接近于无规取向。其主要原因是芯层内 PEEK 熔体冷却慢,因而 CF 解取向程度大,而表层由于模具温度较低,熔体在高速注射充模过程中迅速定型,因而沿 MFD 方向高度取向的 CF 在皮层较快固定下来。据此,通过调节模具温度、板材厚度、熔体注射温度及

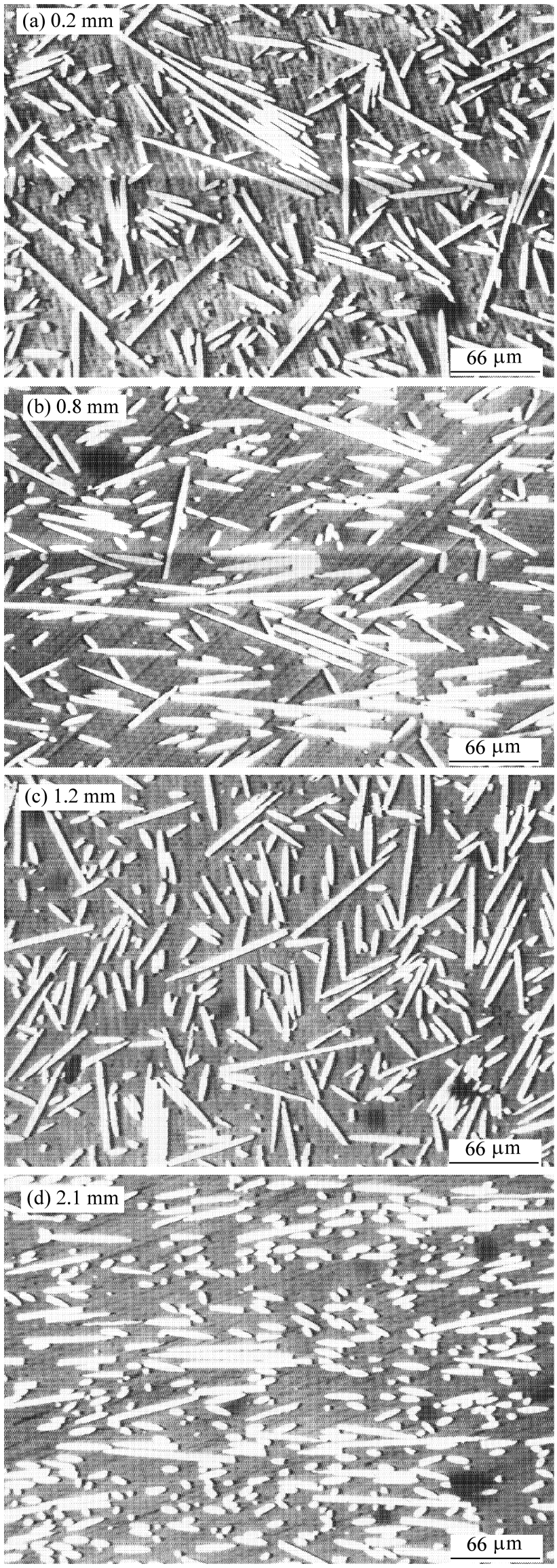


图 3　板材不同深度处碳纤维取向分布

Fig. 3　Microphotographs of the fiber orientation distribution on the plane at different depth

表 2 由实验及按混合规则计算得到的整板、皮层及芯层试样的力学性能

Table 2 Mechanical properties of full plate, skin layer and core layer by the experiment and the rule-of-mixture approach

Property	Modulus E/MPa		Tensile Strength e/MPa		Break Elongation X/%	
	T	L	T	L	T	L
Skin layer	8853	14579	137.9	170.1	2.3	1.9
Core layer	13760	8337	175.8	141.2	2.0	2.8
Full plate-1	13403	12274	139.7	151.9	1.6	1.8
Full plate-2	11592	11077	159.2	153.7		

Note: T-perpendicular to MFD; L-parallel to MFD; Tensile rate: 1 mm/min; Test temp.: 21℃; Full plate-1: 实验测定值; Full plate-2: 理论计算值

注射压力(影响注射速度), 就可以调节皮层芯层的相对厚度和平均取向程度, 从面控制或设计板材的力学性能。

2.3 板材皮芯结构及其力学性能分析

实验测定及按混合规则计算得到的 L 及 T 方向皮层、芯层及整板试样拉伸断裂强度(e), 拉伸模量(E)及断裂伸长率(X)如表 2 所示。可见皮层拉伸强度和模量在 L 方向均比 T 方向高, 芯层则与之相反。L 与 T 方向的皮层、芯层断裂伸长率变化不大。整板试样在 L 与 T 方向力学性能各向异性表现不很明显。

将实验测定的皮、芯层试样 L 及 T 方向强度与模量, 结合表 1 皮、芯层的平均厚度测定数据, 按混合规则进行线性加和:

$$e = e_s(B_s/B) + e_c(B_c/B) \quad (1)$$

$$E = E_s(B_s/B) + B_c(B_c/B) \quad (2)$$

式中: e—拉伸强度

E—弹性模量

B—试样厚度

下标 s, c 分别表示皮层和芯层(注: B_s 包括上下两皮层)。按式(1)和式(2)计算得到整板试样在 L 及 T 方向的强度和模量。将实测值与按混合规则计算值比较, 可见计算结果与实验结果比较接近, 因此短纤维增强注塑塑料次层结构及其强度和模量可按"混合规则"进行预测。

2.4 皮芯次层结构拉伸断裂行为

图 4SEM 照片表明: 皮层中 CF 沿 MFD 方向(L)占优势取向(图 4(a)), T 方向拉伸拔出 CF 而留下孔洞较少, CF 被拉伸与 PEEK 基体分离后留下的凹痕也以 L 方向居多。图 4(b)为芯层 T 方向拉伸断面结构, 可见其断面在 T 方向取向占优势, CF 拔出留下的孔洞较多, 与图 4(a)相反, 过渡区内(图 4(c)) CF 及 PEEK 形貌则介于皮层与芯层之间, CF 无明显优势取向, 孔洞也较少。图 4(d)为芯层中某一根 CF 表面形貌, 表明 CF 与 PEEK 有良好的粘附性, PEEK 表现为韧性断裂。因此, CF 能够赋予 PEEK 很高的强度, 是 PEEK 一种很好的增强材料。

2.5 CF/PEEK 注射板材的结晶及其热变形行为

表 3 为皮层和芯层试样 DSC 测得的玻璃化转变温度(T_g)、熔点(T_m)及其重量结晶度(f_c^w)。可见皮层中 PEEK 熔点比芯层低 1 ℃, 结晶度低2.2 %, 而 T_g 比芯层则高出 2.2 ℃。这主要是因为皮层离模具表面近, 冷却快, PEEK 结晶度及结晶结构完整性也比芯层低, 因而其 T_m 也比芯层 PEEK 低。皮层 CF 沿 MFD 高度取向, 因而导致了其 PEEK 的 T_g 比芯层中高, 其影响机理尚不清楚。

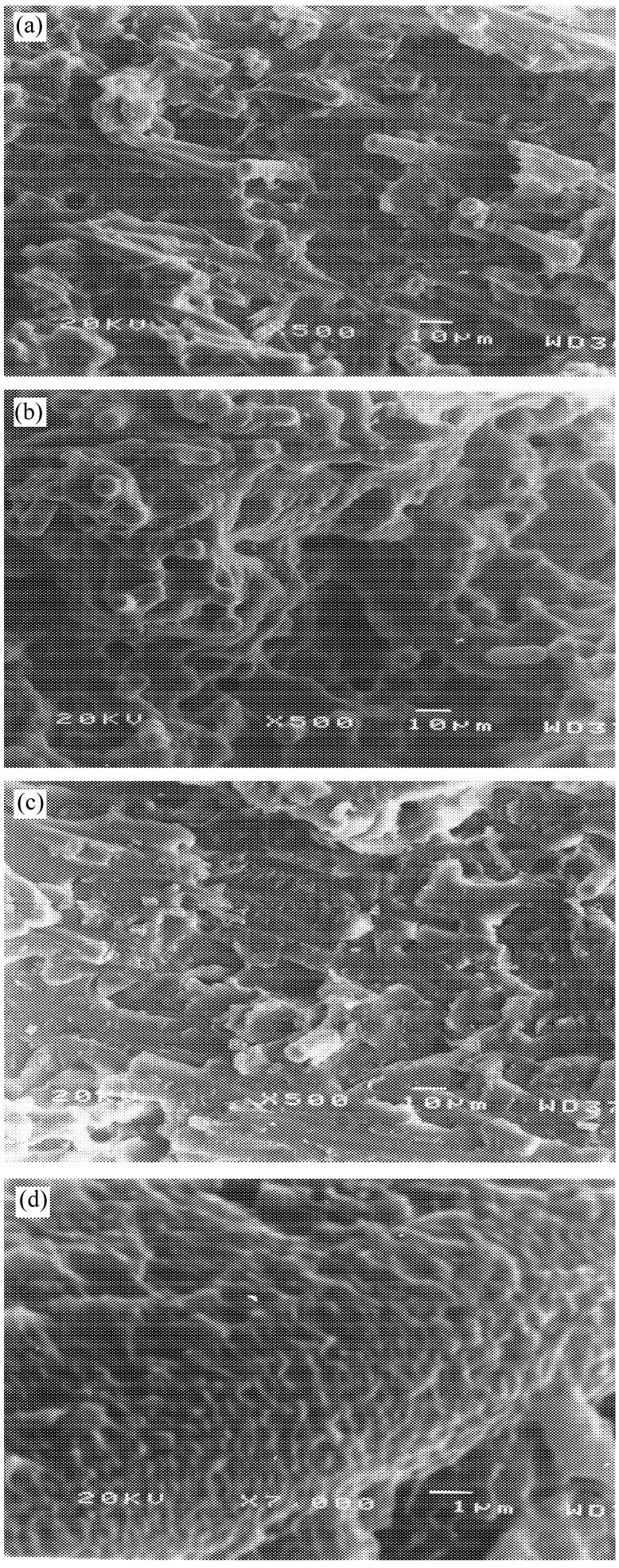
将皮层试样与整板厚度之半试样(相同尺寸), 于 300 ℃烘箱中退火 2 小时, 然后将其缓慢冷却到室温, 发现后者扭曲变形程度比前者严重得多, 表明皮芯层结构之间存在较大的残余应力。我们知道, PEEK 的 T_g 约为 140 ℃, T_m 约为 340 ℃, 在 300 ℃退火处理, 高于玻璃化转变温度, PEEK 分子链段可以运动, 注塑板材中存在的内应力可以得到较充分的消除, 但由于皮层与芯层取向度、结晶度不同, 因而退火前存在的内应力不同, 退火处理后 PEEK 结晶收缩率不同, 故试样发生弯曲变形。

表 3 DSC 测定 CF/PEEK 复合材料皮层和芯层中 PEEK 的玻璃化温度(A_g)、熔点(A_m)及结晶度(M_c^w)

Table 3 A_g, A_m and M_c^w of PEEK from skin and core layers in the CF/PEEK composites by DSC

Property	T_g/℃	T_m/℃	f_c^w/%
Skin layer	152.1	339.1	24.2
Core layer	149.9	340.1	26.4

Note: (a) ΔH_m^0 of 100 % crystallinity PEEK is proposed as 130 J/g (b) $f_c^w = \Delta H_m/\Delta H_m^0 \times 100\%$; (c) Heating rate: 20 ℃/min



(a) Parallel to MFD in skin layer

(b) Parallel to MFD in core layer

(c) Perpendicular to MFD in the transitive area between skin and core layers

(d) Perpendicular to MFD in core layer

图 4　试样断面不同位置处 PEEK 在碳纤维表面粘附状况及其形貌

Fig. 4　Fracture surface showing the fiber/matrix adhesion and fiber topography in different directions and different layers by SEM

总之,通过对 CF/PEEK 注塑板材微观结构与力学性能和结晶热行为之间关系的研究,认识到这类材料制成的注塑制品性能受纤维取向微结构影响不可忽视,如果能将影响纤维取向结构的材料性质、模具结构与成型工艺条件进行数学关联,那么就有可能借助于计算机对这类材料注塑制品进行结构设计和性能预测。研究结果为进一步研究其他短纤维增强注塑复合材料及将实验结果与理论仿真建模关联奠定了实验和理论基础。

参考文献:

[1] Stober E J, Sefer J C, Keenan J D. Characterization and exposure of polyetheretherketone(PEEK) to fluid environments [J]. Polymer, 1984, 25(12): 1845- 1852.

[2] Sasuga T, Hagiwara M. Mechanical relaxation of crystalline poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) and influence of electron beam irradiation [J]. Polymer, 1986, 27(6): 821- 826.

[3] Jacobs O, Heitamann T, Hoffmann Th. Sliding wear performance of drawn polyetheretherketone(PEEK) [J]. Plast Rubber Proc Appl, 1990, 14(4): 203- 209.

[4] Karger-Kocsis J, Friedrich K. Microstructure and fracture toughness of short fibre reinforced injection-moulded PEEK composites [J]. Plast Rubber Proc Appl, 1987, 8(2): 91- 104.

[5] Schuledjewski R, Friedrich K. Tensile properties of filled liquid-crystal polymer systems [J]. J Mater Sci Lett, 1992, 11: 840- 842.

[6] Bright P F, Darlington M W. Factors influencing fibre orientation and mechanical properties in fibre reinforced thermoplastics injection mouldings [J]. Plast Rubber Proc Appl, 1981, 1: 139- 147.

[7] Blundell D J, Osbron B N. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone) [J]. Polymer, 1983, 24(8): 953- 958.

[8] Toll S, Anderson P O. Microstructural characterization of injection moulded composites using image analysis [J]. Composites, 1991, 22: 298- 306.

[9] 钟明强, 濮阳楠, 益小苏, Jacobs O. 短玻纤增强聚丙烯注射压力对微观结构和力学性能影响 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 6- 10.

[10] Chiang H H, Heiber C A, Wang K K. A unified simulation of the filling and postfilling stages in injection molding Part Ⅱ. Experimental verification [J]. Polym Eng Sci, 1991, 31(2): 125- 139.

[11] 林兰芬, 董金祥. 纤维增强塑料注塑成型集成仿真建模 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 103- 109.