

新型耐高温树脂含二氮杂萘酮结构聚醚砜酮的拉伸力学行为

郭贺阳 孙凯 张博宇 孔令满 张灿宝 蹇锡高

Tensile mechanical behavior of a new high-temperature resin, polyethersulfone ketones with diazanone structure

GUO Heyang, SUN Kai, ZHANG Boyu, KONG Lingman, ZHANG Canbao, JIAN Xigao

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240416.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚醚砜对连续碳纤维/聚醚砜酮复合材料性能的影响

Effect of polyethersulfone on the properties of continuous carbon fiber/polyetheretherketone composites

复合材料学报. 2021, 38(6): 1809–1816 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201130.001>

碳纤维/聚醚砜酮单向带各向异性导电行为的尺度效应

Thickness effect of anisotropic conductive behavior of carbon fiber/polyetheretherketone unidirectional tape

复合材料学报. 2021, 38(3): 780–787 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200713.004>

聚醚砜酮和烯丙基化合物改性双马来酰亚胺复合材料微观结构及力学性能

Microstructure and mechanical properties of bismaleimide composites modified with poly(ether ether ketone) and allyl compounds

复合材料学报. 2018, 35(11): 3081–3087 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180319.011>

羟基磷灰石的表面改性对羟基磷灰石/聚醚砜酮复合材料力学和摩擦性能的影响

Effect of surface modification of hydroxyapatite on mechanical and tribological properties of hydroxyapatite/polyetheretherketone composites

复合材料学报. 2018, 35(10): 2651–2657 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180524.001>

碳纤维增强聚醚砜酮复合材料的形状记忆效应

Shape memory effect of carbon fibers reinforced PEEK composite

复合材料学报. 2021, 38(9): 2839–2847 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.001>

基于导热板的碳纤维增强聚醚砜酮复合材料感应焊接温度调控

Temperature control for induction welding of carbon fiber reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK) composite material via thermal conduction plate

复合材料学报. 2021, 38(8): 2625–2634 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201019.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

新型耐高温树脂——含二氮杂萘酮结构聚醚砜酮的拉伸力学行为



分享本文

郭贺阳^{1,2}, 孙凯^{1,2}, 张博宇^{*1,2}, 孔令满^{1,2}, 张灿宝^{1,2}, 蹇锡高^{*1,2}

(1. 大连理工大学 化工学院, 大连 116023; 2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 为探索新型耐高温树脂——含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮 (PPESK) 的拉伸力学行为, 本文采用对比实验的方式, 以典型商用树脂聚醚醚酮 (PEEK) 为参照, 从耐热性、拉伸性能对拉伸速率变化的敏感性、拉伸变形-断裂行为 3 个层面详细分析了 PPESK 力学行为的特殊之处。研究表明: PPESK 的耐热性远优于 PEEK, 且强度和模量对拉伸速率变化更敏感。在室温至 250℃ 时, 形变量在 6% 以内, 发生脆性断裂; 仅当温度达 260℃ 及以上时, PPESK 才出现较大变形, 发生韧性断裂, 这与各种条件下均产生大变形且韧性断裂的 PEEK 截然不同。上述特殊力学行为的产生, 与 PPESK 结构中扭曲、非共平面的杂萘环以及强极性的砜基、羰基有关。这些基团使 PPESK 为无定形形态, 且分子链刚性增大、分子间作用力增强, 进而引起玻璃化转变温度升高、分子运动能力下降, 导致 PPESK 更耐热、拉伸性能对拉伸速率变化更敏感, 断裂形式以伴随主链断裂的脆性断裂为主。

关键词: 含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮; 聚醚醚酮; 拉伸力学行为; 耐热性; 断裂形式

中图分类号: TQ322.3; TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)01-0210-11

Tensile mechanical behavior of a new high-temperature resin, polyethersulfone ketones with diazanone structure

GUO Heyang^{1,2}, SUN Kai^{1,2}, ZHANG Boyu^{*1,2}, KONG Lingman^{1,2}, ZHANG Canbao^{1,2}, JIAN Xigao^{*1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: In order to explore the tensile mechanical behavior of a new high temperature resistant resin, polyether-sulfone ketones with diazanone structure (PPESK), a comparative experiment was conducted in this paper, and a typical commercial resin, polyetheretherketone (PEEK), was used as a reference. The special mechanical behavior of PPESK was analyzed in detail from three aspects: Heat resistance, sensitivity of tensile property to the change of tensile rate, and tensile deformation to fracture behavior. It is shown that the heat resistance of PPESK is much better than that of PEEK, and the strength and modulus are more sensitive to tensile rate changes. At room temperature up to 250℃, the deformation is within 6%, and brittle fracture occurs; Only when the temperature reaches 260℃ and above, PPESK shows large deformation and toughness fracture occurs, which is very different from PEEK, which produces large deformation and toughness fracture under various conditions. The generation of the above special mechanical behavior is related to the twisted, non-coplanar heteronaphthalene ring in the structure of PPESK, as well as the strongly polar sulfone group and carbonyl group. These groups make PPESK

收稿日期: 2024-02-23; 修回日期: 2024-03-18; 录用日期: 2024-03-30; 网络首发时间: 2024-04-17 20:54:17

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240416.004>

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (52005077); 辽宁省自然科学基金项目 (2022-BS-090); 中央高校基本科研业务费 (DUT23RC(3)010) National Natural Science Foundation for Young Scholars of China (52005077); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2022-BS-090); Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT23RC(3)010)

通信作者: 张博宇, 博士, 副研究员, 博士生导师, 研究方向为热塑性复合材料构件高质量自动化制造技术与装备 E-mail: zhangboyu@dlut.edu.cn; 蹇锡高, 博士, 中国工程院院士, 博士生导师, 研究方向为高性能树脂基复合材料 E-mail: jian4616@dlut.edu.cn

引用格式: 郭贺阳, 孙凯, 张博宇, 等. 新型耐高温树脂——含二氮杂萘酮结构聚醚砜酮的拉伸力学行为 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 210-220.

GUO Heyang, SUN Kai, ZHANG Boyu, et al. Tensile mechanical behavior of a new high-temperature resin, polyethersulfone ketones with diazanone structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(1): 210-220(in Chinese).

amorphous form, and the molecular chain rigidity increases, the intermolecular forces increase, which in turn causes the glass transition temperature increases, the molecular movement ability decreases, resulting in more heat-resistant PPESK, tensile properties of more sensitive to changes in tensile rate, the form of fracture to the brittle fracture accompanied by the breakage of the main chain is dominant.

Keywords: polyethersulfone ketones with diazanone structure; polyetheretherketone; tensile mechanical behavior; heat resistance; fracture form

树脂基复合材料具有轻质、高强、抗疲劳、耐腐蚀等性能优势,已成为航空航天等领域装备关键构件制造的优选材料^[1-3]。随着科技水平的不断发展,装备服役要求日益提升,对复合材料构件高温下的力学性能也提出了更高要求^[4]。以某型战机为例,为满足其在超1马赫飞行速度下长时间可靠服役的基本要求,其复合材料壁板在200℃环境下的拉伸强度应不低于900 MPa。然而,传统树脂基复合材料由于基体耐温性能不佳或强度不足,无法满足这一要求。针对这一问题,大连理工大学蹇锡高院士团队^[5-6]研发了具有高耐热性的聚合物——含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮(PPESK),并制造出了相应的耐高温复合材料。该类复合材料在200℃环境下的拉伸强度超过1 300 MPa^[7],可应用于严苛的服役环境,极具工程应用潜力。因此,发展此类复合材料构件的先进制造技术,对于进一步提升装备制造技术水平具有重要意义。

板材作为形式最简单、应用最广泛的一类构件,其制造技术的研发,往往是其他各类复杂构件制造技术研发的重要基础。因此,一类新材料构件制造技术的研发,通常是从板材开始的。模压是制造板材时最常用的一种制造工艺,其可实现板材的一次成型^[8],且兼具生产效率高、制品尺寸精确等优势,已广泛应用于工业生产。然而,对于复合材料而言,由于其细观非均质、宏观各向异性,其成型行为与金属等均质材料显著不同,使得原有模压成型工艺无法适用。而一旦选择了不当的工艺,则极易引发各类缺陷,导致构件的成型质量无法满足工程要求,甚至直接报废^[9-12]。具体而言,PPESK玻璃化转变温度很高,其模压成型温度窗口很窄。若温度过低,则PPESK黏度大,流动性差,层间不易充分浸润,极易引发分层缺陷;而一旦温度过高,则PPESK易热解,引发孔隙缺陷。另一方面,PPESK复合材料板材各处热容、热导率等性质不同。若各阶段保温时间过短,则板材各处温升-温降不同步,构件内部易累积残余应力,引发构件边缘翘曲;而若过度延

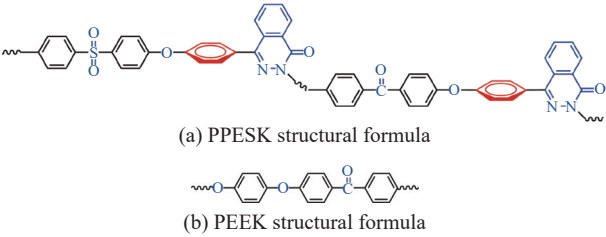
长保温时间,则会使树脂流动性过强,易造成溢胶,从而致使板材树脂流失。上述各类缺陷都会导致板材的实际性能大幅下降,无法应用。因此,制定合适的工艺方案,已成为实现板材高质量制造的必要前提。

目前,围绕复合材料板材模压工艺的制定,国内外学者已开展了大量研究,有效地提升了构件的性能。起初,研究工作大多通过实验方式开展。Fujihara等^[13]和Xu等^[14]在不同模压工艺下制备了碳纤维增强聚醚砜酮复合材料(CF/PEEK)板材,发现通过延长模压时间可提升板材的力学性能;Dai等^[12]通过开展单因素实验,发现增加模压压力,有利于提升CF/PEEK板材的力学性能;王孟等^[9]探究了模压温度对碳纤维增强杂萘联苯聚芳醚酮(CF/PPEK)板材孔隙缺陷的影响,发现当模压温度为350℃左右时,孔隙率最低,板材的力学性能最优;Salek等^[15]通过测试并对比聚醚砜酮(PEKK)层合板的力学性能确定了最佳模压温度。上述研究从各个角度对模压工艺进行了优化,有效地提升了板材的力学性能。然而,鉴于所做优化都是基于实验现象直接对工艺参数进行的筛选,虽然效果直观有效,但结论或仅适用于当前材料或研究范围内的工艺参数,具有一定的局限性。因此,仅通过实验对模压工艺所做出的优化,指导作用有限。

针对这一问题,学者近年来通过有限元计算等方式,更深入地研究了模压工艺对复合材料板材成型质量影响的本质规律,据此更可靠地指导了模压工艺的制定,进一步提高了复合材料板材的制造水平^[16]。Trende等^[17]建立了复合材料板材模压温度分布模型,精确地计算了板材各处的温度分布规律,并以温度均匀分布为目标,指导了模压工艺的制定;Li等^[18]建立了复合材料板材模压过程中残余应力模型,精准地分析了模压温度对残余应力的影响规律,并求解出使残余应力最小的模压温度,有效地提升了板材的性能。上述模型从确保温度均匀分布、残余应力最小等更深入的层面对模压工艺进行了优化,不仅优化目标

更具体，使得板材的力学性能得到了更有针对性的提升；还可通过改变模型参数指导其他类复合材料板材模压工艺的制定，指导意义更为显著。

此外，从上述研究进展中还可以看出，实现高精度的有限元计算，是揭示客观规律，进而科学指导工艺制定的必要基础。而明确材料的力学行为，建立合适的本构模型，是提升有限元计算精度的首要前提。目前，针对商用树脂的力学行为，国内外学者已开展了大量研究^[19-22]，为提高这些树脂及其复合材料模压过程的有限元仿真精度做出了根本性贡献^[23-24]。以 PEEK 为例，常保宁^[25]基于 PEEK 的高低温拉伸模量测试数据，建立了能够在小应变阶段准确描述 PEEK 拉伸力学行为的唯象学粘弹性本构模型；El-Qoubaa 等^[26]以 0.001 s^{-1} 、 0.1 s^{-1} 、 5 s^{-1} 这 3 种应变速率对 PEEK 开展了拉伸强度测试，基于得到的数据建立了考虑应变率影响的本构模型；庄靖东^[27]在高温下以不同应变速率开展了大量的拉伸性能测试，进一步完善了 PEEK 的本构模型，更完整地描述了 PEEK 在高温环境中的力学行为。从上述研究可以看出，现有的本构模型都是基于大量基础性力学实验数据建立起来的。而就 PPESK 而言，由于其分子结构中苯环与二氮杂萘酮环所组成的扭曲、非共平面结构(图 1)^[28-29]，与 PEEK 等商用材料的分子结构明显不同，其力学行为相比于 PEEK 等商用材料必然存在显著差异，致使现有文献所报道的实验数据及相应的本构模型无法适用。因此，需特别针对 PPESK 的力学行为开展详尽研究，为后续构建此类材料的本构方程、开发模压成型有限元计算方法等研究工作奠定必要数据基础。



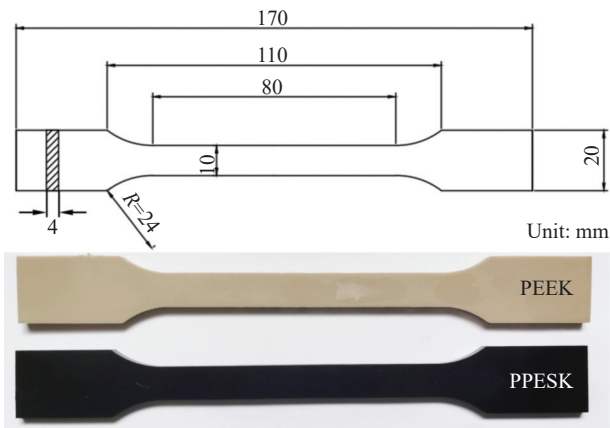


图3 ISO 527-2 拉伸试样^[30]
Fig. 3 ISO 527-2 tensile spline^[30]

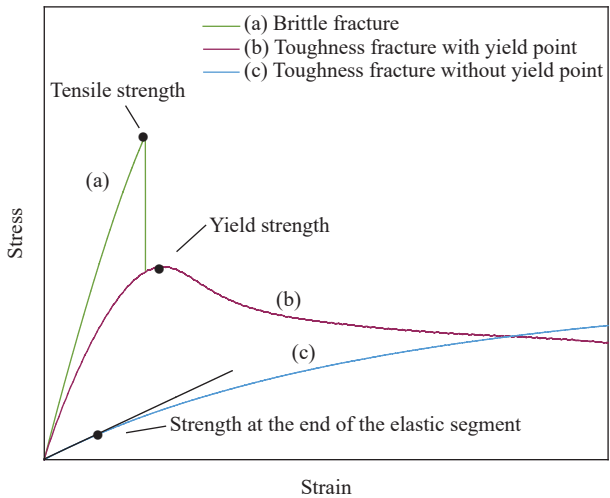


图4 试样拉伸曲线
Fig. 4 Specimen tensile curve

其屈服强度即为拉伸强度；第三类曲线为无屈服点的韧性断裂(c)，由于目前尚无明确的标准来描述此类曲线所对应的强度，为使这3类曲线强度取值的标准统一以保证对比的合理性，本文采用与描述断裂强度与屈服强度相近的标准来定义第3类曲线所对应的强度。具体而言，如图4中黑

色短线条所示，过原点做曲线的切线，取交点处的强度近似作为其拉伸强度。

试样具体测试条件如表1所示。在每组测试条件下，试验每组共进行5次，取平均值作为最终拉伸性能的测试结果。在非室温的条件下开展测试时，将试样在环境箱达到测试温度时恒温20 min 后再开展测试。

1.2 表征测试

(1) 采用 DMA 表征树脂耐热性

DMA 测试在 Mettler DMA/SDTA861 动态热机械分析仪上进行。采用单悬臂模式，样品均为尺寸 39 mm×6 mm×2 mm，升温速率为 3℃/min，频率为 1 Hz，应力为 3 N。其中，PPESK 试样的温度范围是 30~300℃，PEEK 试样的温度范围是 30~180℃。

(2) 采用 XRD 探究树脂聚集态结构

XRD 测试在日本理学 Smart Lab-9KW 仪器上开展，衍射记录角度为 5°~60°，Cu 靶，扫描速度为 10°/min。

(3) 采用 SEM 观察试样断口微观形貌

SEM 测试通过 HITACHI-SU5000 场发射扫描电子显微镜开展。样品测试前完全干燥并进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 耐热性

图5为不同温度下 PPESK 和 PEEK 树脂强度和模量对比结果。可知，当温度升高时，PPESK 无论是强度还是模量的保持率都要明显高于 PEEK；特别是当温度升高到 180℃ 左右时，PPESK 强度保持率为 62.03%，模量保持率高达 83.94%；而 PEEK 的强度保持率低至 6.82%，模量保持率仅有 7.72%。可见，相比于 PEEK，PPESK 在高温下可以保持更好的拉伸性能，即耐热性更好。

为进一步探究耐热性差异产生的内在原因，

表1 拉伸性能测试条件

Table 1 Tensile properties test conditions

Tensile temperature/℃	Tensile speed			
	0.5 mm/min	5 mm/min	50 mm/min	500 mm/min
25	PPESK/PEEK	PPESK/PEEK	PPESK/PEEK	PPESK/PEEK
80	—	PPESK/PEEK	—	—
130	—	PPESK/PEEK	—	—
150	—	PEEK	—	—
180	—	PPESK/PEEK	—	—
230	—	PPESK	—	—
240	—	PPESK	—	—
250	—	PPESK	—	—
260	—	PPESK	—	—

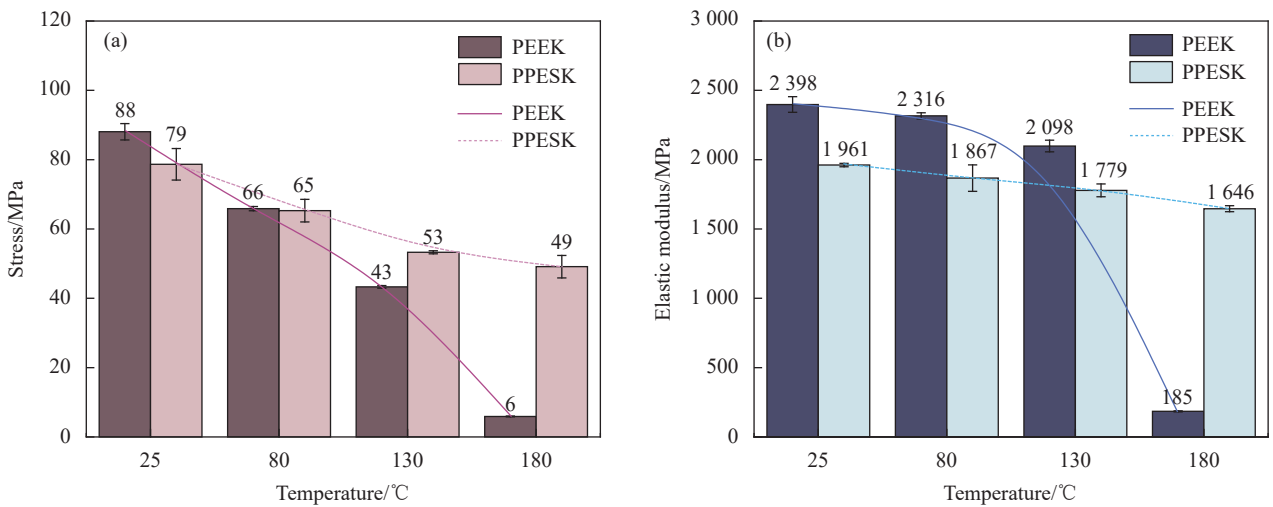


图5 不同温度下 PPESK 与 PEEK 强度和模量对比结果: (a) 拉伸强度; (b) 弹性模量

Fig. 5 Comparison results of strength and modulus of PPESK and PEEK at different temperatures: (a) Tensile strength; (b) Elastic modulus

开展了 DMA 表征测试。图 6 为所测得的 DMA 曲线, 取损耗模量 $\tan\delta$ 的峰值作为玻璃化转变温度。图 6(a) 结果表明, PPESK 的玻璃化转变温度高达 293 °C, 而 PEEK 的玻璃化转变温度仅为 168 °C。且由图 6(b) 可明显看出 PPESK 与 PEEK 在 150 °C 前储能模量相差不大, 但在 150 °C 附近 PEEK 的储能模量曲线骤降, 此时 PPESK 的储能模量曲线依旧平缓降低, 直至 280 °C 附近才出现骤降。因此, 不难解释当温度升高至 180 °C 左右时, PPESK 具有很高的拉伸性能保持率, 而 PEEK 的拉伸性能衰减严重。

从更微观的角度看, 树脂的玻璃化转变温度取决于其分子结构, 具体包括主链结构、取代基的空间位阻和分子间作用力 3 个方面。其中,

PPESK 和 PEEK 均无取代基, 二者相同; 但在主链结构方面, PPESK 引入了扭曲、非共平面的杂萘环。该结构增大了分子链中的空间位阻和缠结作用, 使得链上可内旋的单键显著减少, 导致分子链的刚性增大, 使 PPESK 耐热性大幅提升。此外, 在分子间作用力方面, 由于 PPESK 中引入了强极性的砜基、羰基, 分子间作用力大大增加, 更进一步地提升了 PPESK 的耐热性。综上各方面原因, PPESK 的玻璃化转变温度即耐热性明显优于 PEEK。

2.2 不同温度下拉伸时的力学行为

图 7 和图 8 分别为树脂在不同温度下拉伸时的应力-应变曲线和实验现象照片。从结果中可以看出, 在室温下拉伸时, PEEK 会出现细颈, 最终

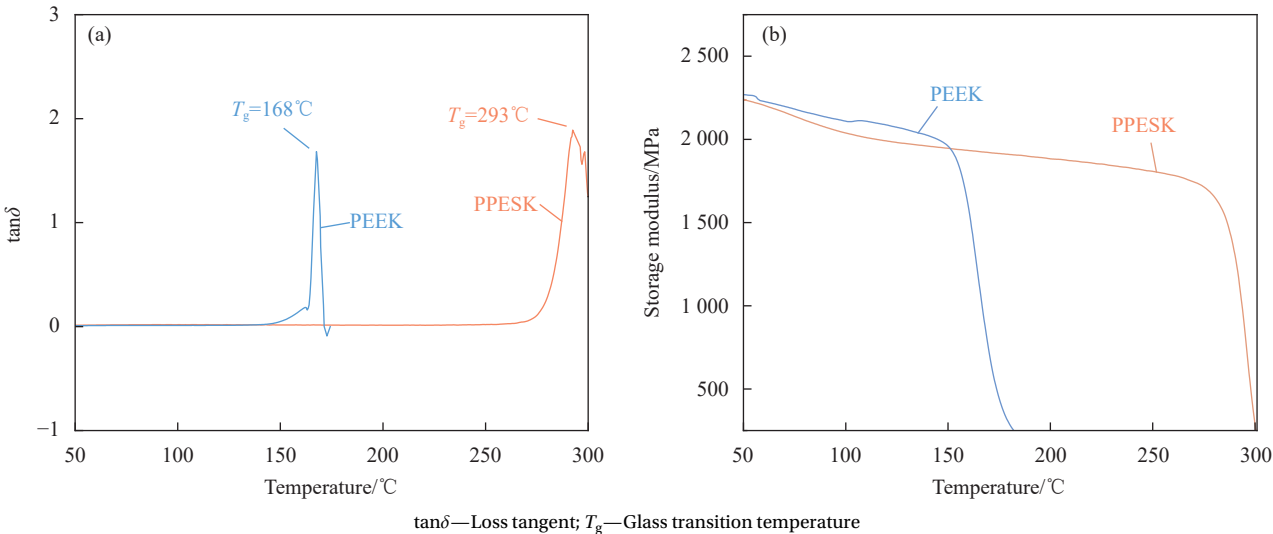


图6 PPESK 与 PEEK 的 DMA 曲线: (a) 损耗模量; (b) 储能模量

Fig. 6 DMA curves of PPESK and PEEK: (a) Loss modulus; (b) Energy storage modulus

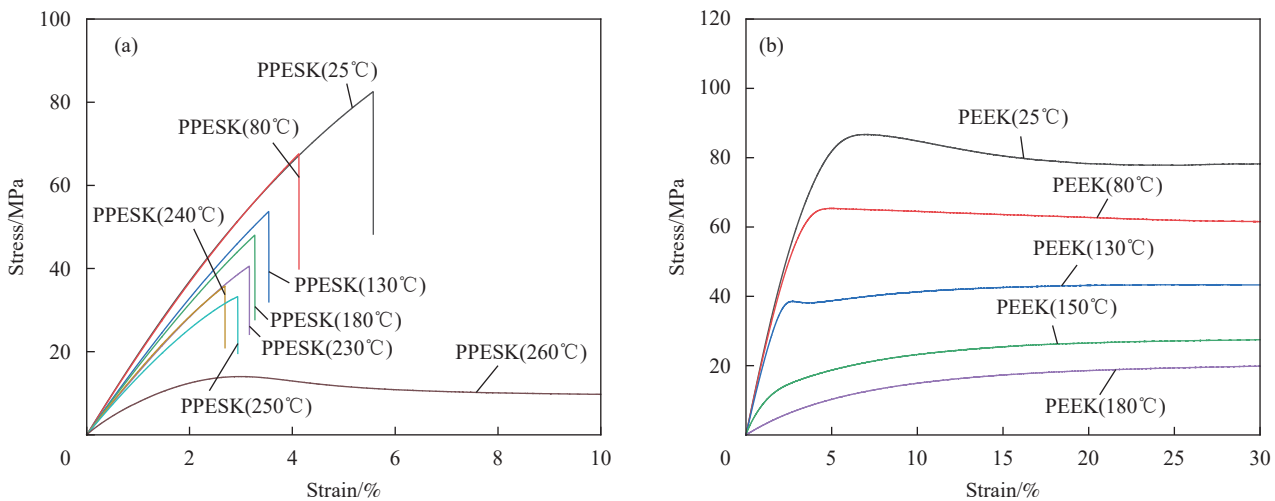


图7 PPESK 与 PEEK 在不同温度下拉伸时的应力-应变曲线: (a) PPESK; (b) PEEK

Fig. 7 Stress-strain curves of PPESK and PEEK at different stretching temperatures: (a) PPESK; (b) PEEK

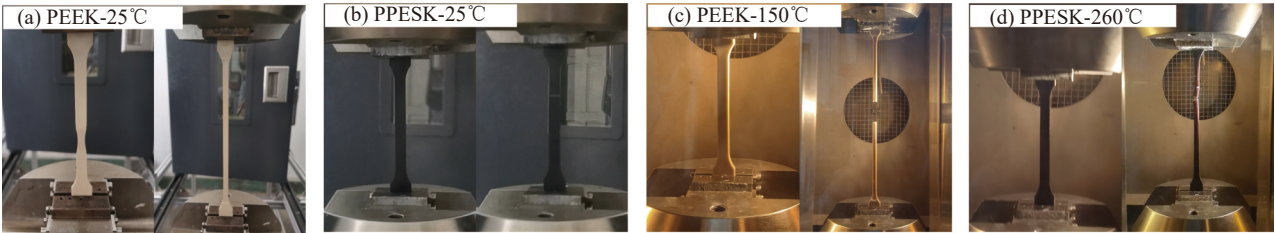


图8 PPESK 试样与 PEEK 试样变形-破坏过程照片

Fig. 8 Photographs of the deformation and destruction process of PPESK and PEEK specimens

发生韧性断裂(图 8(a)), 应力-应变曲线有明显屈服。PPESK 在拉伸过程中无屈服现象, 拉伸形变小, 最终发生脆性断裂(图 8(b)), 应力-应变曲线仅有弹性阶段; 当温度升高至 150℃ 时, 如图 7(a) 所示, PPESK 的变形-断裂行为未发生明显变化, 其形变量依然较小且依然发生脆性断裂; 而 PEEK 的应力-应变曲线已无明显的屈服阶段, 且强度明显下降, 最终发生韧性断裂时相比于室温条件下形变量更大(图 8(c))。而当温度继续升高至 250℃ 时, PPESK 仍发生脆性断裂, 直至 260℃ 时, PPESK 才发生了屈服, 产生明显的塑性形变且最终发生韧性断裂(图 8(d)); 由图 7(b) 可知, PEEK 由于在 180℃ 时已产生很大变形且强度衰减非常严重, 故不再在 180℃ 温度以上做测试。总体而言, PPESK 与 PEEK 的变形-断裂行为差异显著。在室温至 250℃ 时, PPESK 仅发生较小形变, 应变在 6% 以内, 最终脆性断裂; 仅当温度超过 260℃ 时, PPESK 才发生屈服, 产生较大形变, 最终韧性断裂。而对于 PEEK, 在不同温度下均产生较大形变量, 且最终发生韧性断裂。特别当温

度达 150℃ 以上时, 韧性阶段还会消失, 且强度进一步大幅下降。

为分析导致变形-断裂行为差异的本质因素, 首先开展了 XRD 测试对树脂链结构进行了进一步探究, 结果如图 9 所示。

由图可知, 在拉伸前, PPESK 在 10.0°~30.0° 范围内出现了馒头峰, 且并未观察到衍射峰; 拉伸后, 该范围内依然仅出现馒头峰, 表明 PPESK 在拉伸前后始终为无定形形态结构; 在强迫高弹形变过程中, 分子链仅发生沿拉伸方向的取向而不发生相变, 故而形变较小且并未出现细颈。当温度升高至 260℃ 时, 由于该温度已接近玻璃化转变温度, PPESK 链段的运动能力增大, 故而形变量增加。

对于 PEEK, 拉伸前, 在 15.0°~30.0° 范围内出现了 4 个典型的衍射峰, 在 30.0°~60.0° 范围内出现了多个弥散峰; 拉伸后, 仍旧出现多个衍射峰, 表明 PEEK 始终为半结晶结构。此外, 还观察到 PEEK 拉伸后峰强明显降低且宽度增加, 表明其拉伸时不仅发生了分子链的取向, 还包含晶区的破坏、取向、再结晶等相变过程, 其结晶度降低,

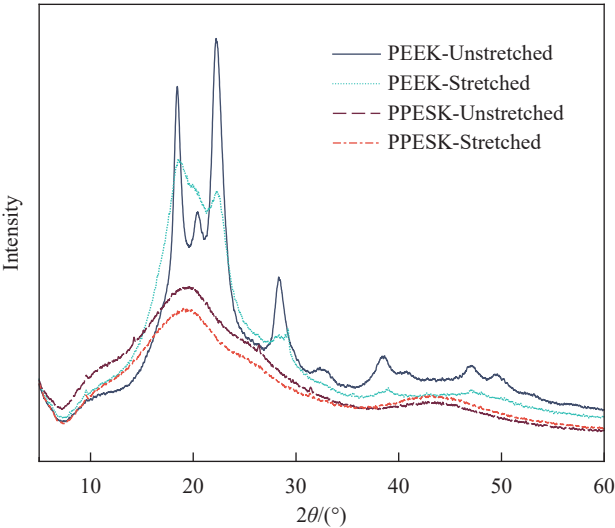


图9 PPESK 与 PEEK 的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of PPESK and PEEK

晶体体积减小，晶格结构变得更加松散，使得分子间作用力降低；而无定形区中分子堆砌较为松散，它的存在有利于增加 PEEK 的韧性，故而 PEEK 形变量大；同时，应力作用下分子链从晶体中被拉伸，伸直，沿拉伸方向排列，故而 PEEK 在拉伸过程中会产生颈缩现象。

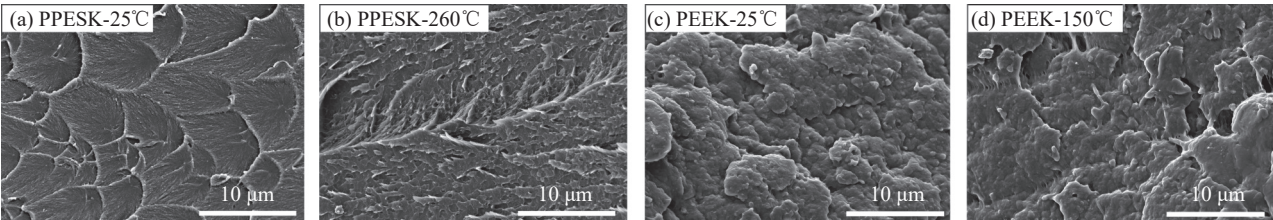


图10 PPESK 试样与 PEEK 试样断口的微观形貌

Fig. 10 Microscopic morphologies of fracture of PPESK and PEEK specimens

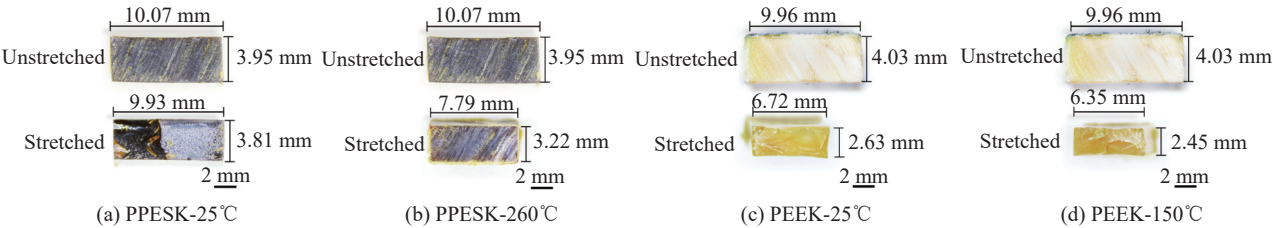


图11 PPESK 试样与 PEEK 试样的断口尺寸对比

Fig. 11 Comparisons of fracture size between PPESK and PEEK specimens

对于 PEEK，室温时，其断口表面粗糙，且断口尺寸明显小于原尺寸，表明断裂前发生了明显的塑形变形，最终韧性断裂；当温度升高至 150℃ 时，断口形貌与室温时类似，但区别在于断口表面更加粗糙，断口尺寸更小，表明塑性变形量更

大，最终仍发生韧性断裂。产生此类现象的原因在于，PEEK 分子链较为规整，柔顺性好，承载时斜截面上的切应力易率先达到剪切强度，使得 PEEK 发生屈服，并出现与拉伸载荷成 45° 的剪切滑移变形带；当应变进一步增加时，剪切滑移变

在分析导致形变量差异原因的基础上，又通过观察微观形貌和断口尺寸，对断裂行为进行了进一步分析，结果如图 10、图 11 所示。

由图可知，室温时，PPESK 断口平齐，形貌较光滑，呈鱼鳞状；断口尺寸与原尺寸相比几乎不变，表明 PPESK 发生了脆性断裂。产生这一现象的原因在于，PPESK 的分子链的刚性强，故而分子链的运动能力较差，导致在 PPESK 斜截面上的切应力达到剪切强度之前，横截面上的法向正应力先行达到拉伸强度，使得 PPESK 直接发生脆性断裂，断裂过程中通常伴随着主链的断裂^[31]。

当温度升高至 260℃ 时，如图 10 所示，PPESK 断口形貌发生了明显变化，此时断面上出现了明显的山脊状凸起，且断口尺寸明显小于原尺寸，表明断裂前发生了明显的塑形变形，且最终发生韧性断裂。产生这一变化的原因，是由于 260℃ 已接近 PPESK 的玻璃化转变温度。在该温度下，分子链的运动能力大大增强，使得 PPESK 承载时斜截面上切应力率先达到剪切强度，引发持续的塑性变形，直至屈服，并最终发生韧性断裂。

形带中的分子链会高度取向，使其刚度提高，暂时不发生变形；而在与之垂直的方向(即与拉伸载荷成 135°)上则会出现剪切变形，使得 PEEK 试样出现对称的细颈，并逐渐扩展至整个试样，直至最终发生韧性断裂。

2.3 不同速率下拉伸时的力学行为

图 12 为室温下 PPESK 和 PEEK 以不同速率拉伸时的应力-应变曲线。从图中可以看出，当拉伸速率由 0.5 mm/min 增至 500 mm/min 时，PPESK 和 PEEK 的拉伸力学行为均未发生明显变化，仅强度和模量方面出现了细小波动。为更直接地反映强度和模量的变化情况，将图 12 中各曲线所对应的强度和模量数值汇总至图 13 中。结果表明，PPESK 的强度和模量都会随着拉伸速率的增加而

增加；而对于 PEEK，其仅有强度会随拉伸速率的增加而略微增加，模量则无明显增长趋势。产生这一现象的原因在于，PPESK 和 PEEK 均为粘弹性高分子材料，其在拉伸过程中链段的运动需要时间，导致应变的变化往往滞后于应力。当拉伸速率较低时，链段有充足的时间位移、重排，因此只需较小的外力即可产生形变；而当拉伸速率较高时，链段的运动时间不充分，故而需更大的外力来克服链段运动的阻力以使之产生形变，表现为材料强度和模量增加。

然而，从图 13 所示结果中还可以发现，相比于 PEEK，PPESK 强度和模量对拉伸速率的变化更加敏感。这是由于，PPESK 分子链上带有特殊的扭曲、非共面杂萘联苯刚性结构和极性的砜基、

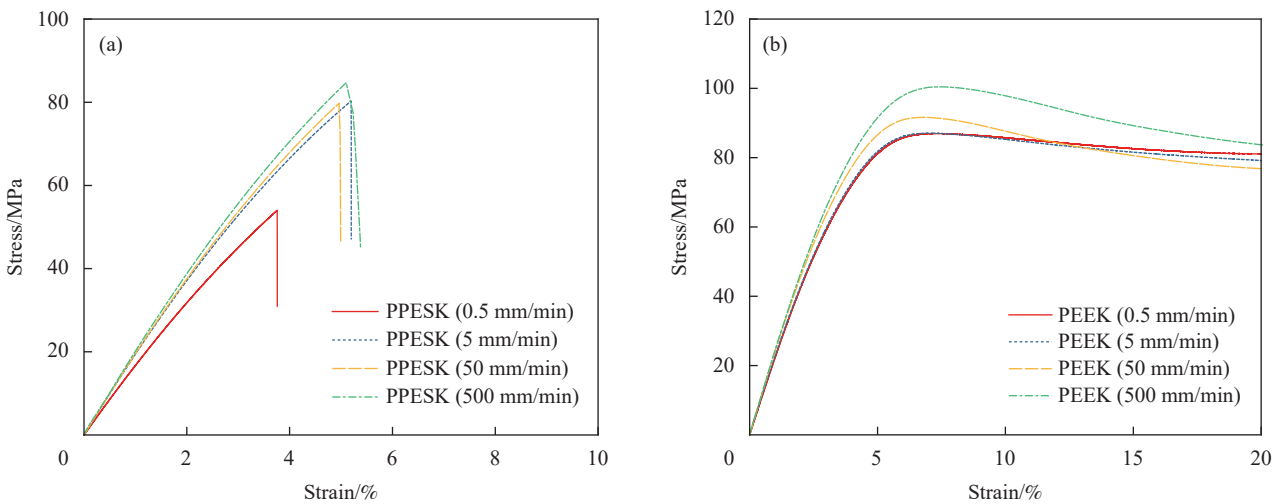


图 12 PPESK 与 PEEK 在不同速率下拉伸时的应力-应变曲线：(a) PPESK；(b) PEEK

Fig. 12 Stress-strain curves of PPESK and PEEK at different rates of stretching: (a) PPESK; (b) PEEK

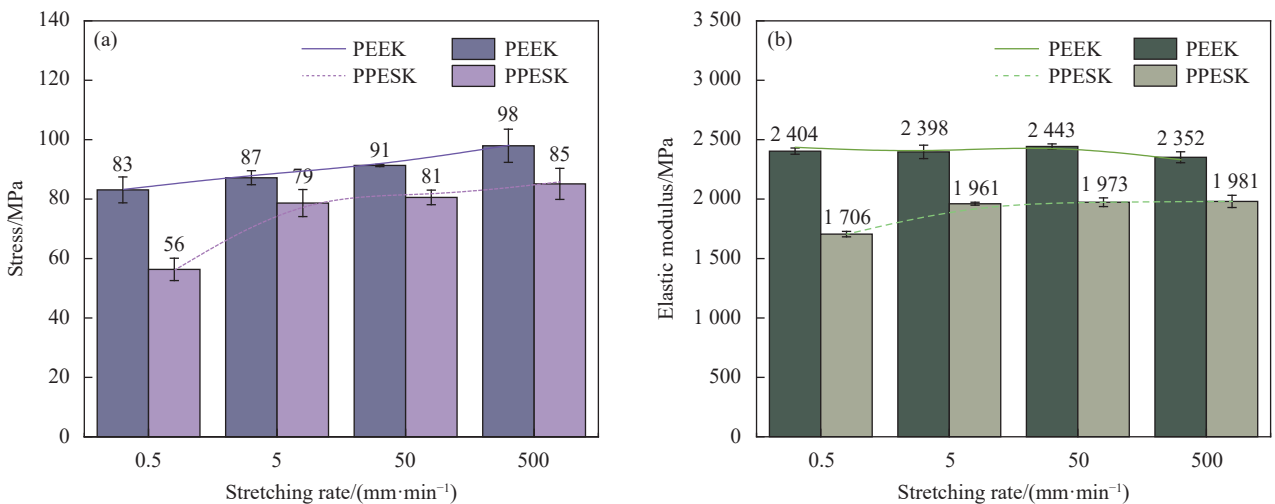


图 13 PPESK 与 PEEK 模量和强度随拉伸速率的变化趋势：(a) 拉伸强度；(b) 弹性模量

Fig. 13 Trends of PPESK and PEEK modulus and strength with tensile rate: (a) Tensile strength; (b) Elastic modulus

羰基基团, 使得其分子链刚性明显大于 PEEK。这一特点导致 PPESK 链段的运动能力更差, 当拉伸速率增加时其需要更大的外力来促使链段充分运动以产生形变, 因此表现为对拉伸速率的变化更加敏感。

3 结论

本文针对含二氮杂萘酮结构的聚醚砜酮 (PPESK) 和聚醚醚酮 (PEEK) 两种材料, 通过在不同加载工况下开展拉伸性能的对比测试, 从耐热性、不同温度下拉伸时的力学响应以及不同速率下拉伸时的力学响应 3 个层面探究了 PPESK 的力学行为。在此基础上, 通过 DMA、XRD、SEM 3 种表征测试, 进一步剖析了 PPESK 和 PEEK 拉伸性能差异的内在原因。得到的主要结论如下:

(1) PPESK 的耐热性明显优于 PEEK, 当温度升高到 180℃ 左右时, PPESK 拉伸强度由室温时的 79 MPa 降至 49 MPa, 拉伸强度保持率为 62.03%, 模量由室温时的 1 961 MPa 降至 1 646 MPa, 模量保持率高达 83.94%; 而 PEEK 的拉伸强度由室温时的 88 MPa 降至 6 MPa, 拉伸强度保持率低至 6.82%, 模量由室温时的 2 398 MPa 降至 185 MPa, 模量保持率仅有 7.72%。这是由于, PPESK 结构中不仅引入了扭曲、非共平面的杂萘环, 还引入了具有强极性的砜基、羰基。这使得分子链的刚性和分子间作用力大大增强, 进而大幅提升了 PPESK 的玻璃化转变温度, 使其耐热性明显优于 PEEK;

(2) PPESK 在室温至 250℃ 范围内拉伸时均发生脆性断裂, 形变量较小, 在 6% 以内; 260℃ 时发生屈服, 并发生韧性断裂。PEEK 在室温至 180℃ 范围内均发生韧性断裂。这是由于, 与半结晶结构的 PEEK 不同, PPESK 为无定形形态结构, 形变时分子链仅取向而不相变, 故而形变量小。而随着拉伸过程的进行, 由于 PPESK 分子链刚性强于 PEEK, 运动能力差, 在斜截面上的切应力达到剪切强度之前, 横截面上的法向正应力先行达到拉伸强度, 使得 PPESK 发生由主链断裂引起的脆性断裂。而当温度升高至玻璃化转变温度附近 (即 260℃) 时, 分子链运动能力大大增强, 使得斜截面上切应力率先达到剪切强度, 引发持续的塑性变形, 最终发生韧性断裂;

(3) 随着拉伸速率的增加, PPESK 的拉伸力学行为未发生明显变化, 但强度和模量会小幅增加,

增幅高于 PEEK。这是由于, PPESK 具有粘弹性, 其分子链段运动需要时间, 使得应变的变化往往滞后于应力。当拉伸速率增加时, 链段的运动时间不充分, 此时需更大的外力来促使链段发生运动以产生形变, 因此表现为强度和模量增加。又由于 PPESK 分子链刚性大于 PEEK, 故其强度和模量对拉伸速率的增加更加敏感。

参考文献:

- [1] YANG G, PARK M, PARK S J. Recent progresses of fabrication and characterization of fibers-reinforced composites: A review[J]. *Composites Communications*, 2019, 14: 34-42.
- [2] 熊健, 李志彬, 刘惠彬, 等. 航空航天轻质复合材料壳体结构研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(6): 1629-1650.
XIONG Jian, LI Zhibin, LIU Huibin, et al. Research progress on aerospace lightweight composite shell structure[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(6): 1629-1650(in Chinese).
- [3] 李雪芹, 陈科, 刘刚. 基于 ANSYS 的复合材料螺旋桨叶片有限元建模与分析 [J]. *复合材料学报*, 2017, 34(4): 591-598.
LI Xueqin, CHEN Ke, LIU Gang. Finite element modeling and analysis of composite propeller blade based on ANSYS[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(4): 591-598(in Chinese).
- [4] 谭伟, 那景新, 任俊铭, 等. 高温环境下碳纤维增强树脂复合材料的层间力学性能老化行为与失效预测 [J]. *复合材料学报*, 2020, 37(4): 859-868.
TAN Wei, NA Jingxin, REN Junming, et al. Aging behavior and failure prediction of interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced resin composites under high temperature environment[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(4): 859-868(in Chinese).
- [5] 蹇锡高, 王锦艳. 含二氮杂萘酮联苯结构高性能工程塑料研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2012, 31(2): 16-23.
JIAN Xigao, WANG Jinyan. Progress of high-performance engineering plastics containing diazanaphthone biphenyl structure[J]. *Materials China*, 2012, 31(2): 16-23(in Chinese).
- [6] 何伟, 廖功雄, 刘程, 等. PPESK/PTFE 共混物的热性能和动态机械性能 [J]. *材料研究学报*, 2005(5): 464-470.
HE Wei, LIAO Gongxiong, LIU Cheng, et al. Thermal and dynamic mechanical properties of PPESK/PTFE blends[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2005(5): 464-470(in Chinese).
- [7] ZHU T Q, REN Z Y, XU J, et al. Damage evolution model and failure mechanism of continuous carbon fiber-reinforced thermoplastic resin matrix composite materials[J].

- Composites Science and Technology, 2023, 244: 110300.
- [8] 王子健, 周晓东. 连续纤维增强热塑性复合材料成型工艺研究进展 [J]. 复合材料科学与工程, 2021(10): 120-128.
- WANG Zijian, ZHOU Xiaodong. Research progress of continuous fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Composites Science and Engineering, 2021(10): 120-128 (in Chinese).
- [9] 王孟, 刘程, 张玉, 等. 成型温度对 CF/PPEK 复合材料的缺陷和力学性能影响 [J]. 复合材料科学与工程, 2024(3): 5-12.
- WANG Meng, LIU Cheng, ZHANG Yu, et al. Effect of molding temperature on defects and mechanical properties of CF/PPEK composites[J]. Composites Science and Engineering, 2024(3): 5-12(in Chinese).
- [10] 顾铁卓, 张佐光, 李敏, 等. 复合材料变厚度板热压成型缺陷类型与成因实验研究 [J]. 复合材料学报, 2008(2): 41-46.
- GU Yizhuo, ZHANG Zuoguang, LI Min, et al. Experimental study on the types and causes of defects in hot compression molding of composite variable-thickness laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008(2): 41-46(in Chinese).
- [11] 龚颖, 张佐光, 顾铁卓, 等. 热压工艺参数对单向复合材料层板密实状态的影响 [J]. 复合材料学报, 2006(1): 12-16.
- GONG Ying, ZHANG Zuoguang, GU Yizhuo, et al. Influence of hot pressing process parameters on the compact state of unidirectional composite laminates[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006(1): 12-16(in Chinese).
- [12] DAI G, ZHAN L, GUAN C, et al. Optimization of molding process parameters for CF/PEEK composites based on Taguchi method[J]. Composites and Advanced Materials, 2021, 30(14):713-715.
- [13] FUJIHARA K, HUANG Z M, RAMAKRISHNA S, et al. Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(16): 2525-2534.
- [14] XU Z, ZHANG M, GAO S, et al. Study on mechanical properties of unidirectional continuous carbon fiber-reinforced PEEK composites fabricated by the wrapped yarn method[J]. Polymer Composites, 2019, 40(1): 56-69.
- [15] SALEK M H. Effect of processing parameters on the mechanical properties of carbon/PEKK thermoplastic composite materials[D]. Montreal: Concordia University, 2005.
- [16] 赵亮, 肖纳敏. 先进树脂基复合材料成型工艺仿真软件研发综述 [J]. 软件导刊, 2021, 20(10): 1-6.
- ZHAO Liang, XIAO Namin. Overview of the research and development of simulation software for advanced resin matrix composites molding process[J]. Software Guide, 2021, 20(10): 1-6(in Chinese).
- [17] TRENDE A, ASTROM B T. Heat transfer in compression molding of thermoplastic composite laminates and sandwich panels[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2002, 15(1): 43-63.
- [18] LI X, HAN X, DUAN S, et al. A two-stage genetic algorithm for molding parameters optimization for minimized residual stresses in composite laminates during curing[J]. Applied Composite Materials, 2021, 28(4): 1315-1334.
- [19] TAO Q, PINTER G, ANTRETTETTER T, et al. Model free kinetics coupled with finite element method for curing simulation of thermosetting epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(27): 46408.
- [20] LI H Z, XIAO X Z, LIAO W H, et al. Numerical simulation and experimental study regarding the cross-sectional morphology of PEEK monofilament deposition during FDM-based 3D printing[J]. Langmuir, 2023, 39(37): 13287-13295.
- [21] QIN X D, WU X Z, LI H, et al. Numerical and experimental investigation of orthogonal cutting of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK)[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 119(1-2): 1003-1017.
- [22] ZHU L, ZHANG H, GUO J, et al. Axial compression experiments and finite element analysis of basalt fiber/epoxy resin three-dimensional tubular woven composites[J]. Materials, 2020, 13(11): 2584.
- [23] ZAL V, NAEINI H M, SINKE J, et al. A new procedure for finite element simulation of forming process of non-homogeneous composite laminates and FMLs[J]. Composite Structures, 2016, 163: 444-453.
- [24] LIANG Q Q, WU X Q. Research status of carbon fibre-reinforced PEEK composites[J]. Advanced Materials Research, 2014, 834: 225-228.
- [25] 常保宁. 碳纤维增强高性能热塑性复合材料本构模型与增材制造工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2022.
- CHANG Baoning. Research on the intrinsic model and additive manufacturing process of carbon fiber reinforced high performance thermoplastic composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2022(in Chinese).
- [26] EI-QOUBAA Z, OTHMAN R. Strain rate sensitivity of polyetheretherketone's compressive yield stress at low and high temperatures[J]. Mechanics of Materials, 2016, 95: 15-27.
- [27] 庄靖东. 聚醚醚酮板材热成型性能研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
- ZHUANG Jingdong. Research on thermoforming properties of polyetheretherketone sheet[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017(in Chinese).

[28]

蹇锡高, 陈平, 廖功雄, 等. 含二氮杂茛酮结构新型聚芳醚系列高性能聚合物的合成与性能 [J]. [高分子学报](#), 2003(4): 469-475.

JIAN Xigao, CHEN Ping, LIAO Gongxiong, et al. Synthesis and properties of novel polyarylether series high-performance polymers containing diazepinone structure[J]. [Acta Macropolymers](#), 2003(4): 469-475(in Chinese).

[29]

蹇锡高, 朱秀玲, 陈连周. 二甲基取代杂环联苯聚芳醚的合成与性能 [J]. [高等学校化学学报](#), 2001(11): 1932-1935.

JIAN Xigao, ZHU Xiuling, CHEN Lianzhou. Synthesis and properties of dimethyl-substituted heterocyclic biphenyl polyarylether[J]. [Chemical Journal of Chinese Universities](#), 2001(11): 1932-1935(in Chinese).

[30]

欧洲标准协会. 塑料制品 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑制品的试验条件: ISO 527-2[S]. 布鲁塞尔: 欧洲标准协会, 2012.

European Standards Institute. Plastic products—Determination of tensile properties—Part 2: Test conditions for molded and extruded products: ISO 527-2[S]. Brussels: European Standards Institute, 2012(in Chinese).

[31]

何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理 [M]. 3 版. 上海: 复旦大学出版社, 2019: 210.

HE Manjun, ZHANG Hongdong, CHEN Weixiao, et al. Polymer physics[M]. 3rd edition. Shanghai: Fudan University Press, 2019: 210(in Chinese).