

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 71/00

C08L 67/03 C08K 7/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03142816.9

[43] 公开日 2004年3月17日

[11] 公开号 CN 1482175A

[22] 申请日 2003.6.12 [21] 申请号 03142816.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 庄国庆 张延 杨宇明 李滨耀

权利要求书1页 说明书5页

[54] 发明名称 高模量低膨胀热塑性复合材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于高模量低膨胀热塑性复合材料及其制备方法。本发明采用高分子聚合物为基体材料，用连续碳纤维做增强材料，短碳纤维做补强和低翘曲材料，纳米粒子作为晶体调整材料，硅酮低聚物为加工助剂，经双螺杆挤出机塑化、混合、挤出、造粒制备一种高分子复合材料，这种复合材料具有高模量、低膨胀的特征。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种高模量低膨胀热塑性复合材料，用高分子聚合物为基体材料，用连续碳纤维做增强材料，短碳纤维做补强和低翘曲材料，纳米粒子作为晶体调整材料，硅酮低聚物为加工助剂，其重量组成为：

聚醚醚酮或聚对苯二甲酸乙二醇酯 45~60 份；

长碳纤维 15~40 份；

短碳纤维 5~30 份；

纳米二氧化硅 3~5 份；

硅酮低聚物 3~7 份。

2、如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于，所述长碳纤维的长度为 0.5~1.0mm。

3、如权利要求 1 所述的复合材料，其特征在于，所述短碳纤维的长度为 0.1~0.2mm。

4、如权利要求 1、2 或 3 所述的复合材料，其特征在于，所述复合材料的拉伸强度为 98.6~220 MPa，弯曲模量为 10.1~21 GPa，线性热膨胀系数为 $4.7\sim 18\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

5、一种制备权利要求 1 所述复合材料的方法，主要过程为：

将粉状聚合物放入高速混合机中，加入纳米微粒、短碳纤维和硅酮低聚物，先用低速混合 2~4 分钟，然后再高速混合 6~8 分钟，得预混物，将该预混物在双螺杆挤出机中塑化、共混、挤出，同时在双螺杆挤出机的纤维加入口将连续碳纤维引入，双螺杆挤出机料筒温度为 280~380℃，螺杆转速 180~200 转/分钟，挤出物经切粒得到长 3~5 毫米、直径 2~3 毫米的颗粒状复合材料。

6、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述低速混合的转速为 750 转/分。

7、如权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述高速混合的转速为 2500 转/分。

高模量低膨胀热塑性复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高模量低膨胀热塑性复合材料。

本发明还涉及上述复合材料的制备方法。

背景技术

高模量低膨胀材料在环境温度变化时具有高尺寸稳定性,是各种精密装置、设备关键部件的重要材料。金属合金、玻璃、陶瓷是主要的高模量低膨胀材料。铸铁(USP 6110305)在室温~100℃线性热膨胀系数为 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;硼硅酸盐玻璃(CN 96190542)在20~300℃线性热膨胀系数为 $3.9 \sim 4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$;玻璃陶瓷(CN 01120896)线性热膨胀系数为 $0.6 \sim 3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;烧结陶瓷(CN 000808790)在25~800℃线性热膨胀系数可达 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;此外,石英玻璃、微晶玻璃、INVAR铝合金、铁镍合金、铬镍铁合金等材料也具有高模量低膨胀的特性。

发明内容

本发明的目的是提供一种高模量低膨胀热塑性复合材料;

本发明的另一目的是提供上述材料的制备方法;

本发明提供的复合材料具有高模量、低膨胀的特征。

本发明中采用的所有原料都是工业化产品,具有来源充分、稳定的优点。生产工艺流程简单,设备投资小,容易实现规模化生产。

为实现上述目的,本发明提供的复合材料以高分子聚合物为基体材料,连续碳纤维做增强材料,短碳纤维做补强和低翘曲材料,纳米粒子作为晶体调整材料,硅酮低聚物为加工助剂,其具体重量组成为:聚醚醚酮(PEEK)或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)45~60份,长度为0.5~1.0mm的碳纤维(LCF)15~40份,长度为0.1~0.2mm的短碳纤维(SCF)5~

30份，纳米二氧化硅（ SiO_2 ）3~5份，硅酮低聚物为3~7份。

本发明提供的制备上述复合材料的方法为：将粉状聚合物放入高速混合机中，加入纳米微粒、短碳纤维和硅酮低聚物，先用低速750转/分，混合2~4分钟，然后再高速2500转/分，混合6~8分钟，得预混物，将该预混物在双螺杆挤出机中塑化、共混、挤出，同时在双螺杆挤出机的纤维加入口将连续碳纤维引入，双螺杆挤出机料筒温度为280~380℃，螺杆转速180~200转/分钟，挤出物经切粒得到长3~5毫米、直径2~3毫米的颗粒状复合材料，复合材料的拉伸强度为98.6~220 MPa，弯曲模量为10.1~21 GPa，线性热膨胀系数为 $4.7\sim 18\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

具体实施方式

实施例 1.

将聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）45份，SCF5份，纳米 SiO_2 3份，硅酮低聚物7份(重量份数，以下相同)放入高速混合机中，先低速混合2分钟后，高速混合8分钟，将该预混料加入双螺杆挤出机中，料筒温度为：一段 $260\pm 2^\circ\text{C}$ ，二段 $270\pm 2^\circ\text{C}$ ，三段 $275\pm 2^\circ\text{C}$ ，机头 $275\pm 2^\circ\text{C}$ ，LCF从纤维加入口引入，螺杆转速180转/分，碳纤维加入量控制为40份，将挤出物切粒得碳纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料，其性能如下：拉伸强度130.5MPa，弯曲模量19.6 GPa，线性热膨胀系数在20~60℃为 $4.7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

实施例 2.

将聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）45份，SCF30份，纳米 SiO_2 3份，硅酮低聚物7份，放入高速混合机中，先低速混合2分钟后，高速混合8分钟，将该预混料加入双螺杆挤出机中，料筒温度为：一段 $260\pm 2^\circ\text{C}$ ，二段 $270\pm 2^\circ\text{C}$ ，三段 $275\pm 2^\circ\text{C}$ ，机头 $275\pm 2^\circ\text{C}$ ，LCF从纤维加入口引入，螺杆转速180转/分，碳纤维加入量为15份，将挤出物切粒得碳纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料，其性能如下：拉伸强度108.0 MPa，弯曲模量14.8 GPa，线性热膨胀系数在20~60℃为 $9.2\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

实施例 3.

将聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 60 份, SCF7 份, 纳米 SiO_2 5 份, 硅酮低聚物 3 份, 放入高速混合机中, 先低速混合 2 分钟后, 高速混合 8 分钟, 将该预混料加入双螺杆挤出机中, 料筒温度为: 一段 $252 \pm 2^\circ\text{C}$, 二段 $260 \pm 2^\circ\text{C}$, 三段 $270 \pm 2^\circ\text{C}$, 机头 $265 \pm 2^\circ\text{C}$, LCF 从纤维加入口引入, 螺杆转速 180 转/分, 碳纤维加入量为 25 份, 将挤出物切粒得碳纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料, 其性能如下: 拉伸强度 105.5 MPa, 弯曲模量 11.9 GPa, 线性热膨胀系数在 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 为 $15 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

实施例 4.

将聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 60 份, SCF17 份, 纳米 SiO_2 5 份, 硅酮低聚物 3 份, 放入高速混合机中, 先低速混合 2 分钟后, 高速混合 8 分钟, 将该预混料加入双螺杆挤出机中, 料筒温度为: 一段 $252 \pm 2^\circ\text{C}$, 二段 $260 \pm 2^\circ\text{C}$, 三段 $270 \pm 2^\circ\text{C}$, 机头 $265 \pm 2^\circ\text{C}$, LCF 从纤维加入口引入, 螺杆转速 180 转/分, 碳纤维加入量为 15 份, 将挤出物切粒得碳纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料, 其性能如下: 拉伸强度 98.6 MPa, 弯曲模量 10.1 GPa, 线性热膨胀系数在 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 为 $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

实施例 5.

将聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 50 份, SCF10 份, 纳米 SiO_2 4 份, 硅酮低聚物 6 份, 放入高速混合机中, 先低速混合 2 分钟后, 高速混合 8 分钟, 将该预混料加入双螺杆挤出机中, 料筒温度为: 一段 $258 \pm 2^\circ\text{C}$, 二段 $265 \pm 2^\circ\text{C}$, 三段 $275 \pm 2^\circ\text{C}$, 机头 $275 \pm 2^\circ\text{C}$, LCF 从纤维加入口引入, 螺杆转速 180 转/分, 碳纤维加入量为 30 份, 将挤出物切粒得碳纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料, 其性能如下: 拉伸强度 115.2 MPa, 弯曲模量 15.1 GPa, 线性热膨胀系数在 $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 为 $7.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

实施例 6.

将聚醚醚酮 (PEEK) 45 份, SCF5 份, 纳米 SiO_2 3 份, 硅酮低聚物 7 份, 放入高速混合机中, 先低速混合 2 分钟后, 高速混合 8 分钟, 将该预混料加入双螺杆挤出机中, 料筒温度为: 一段 $345 \pm 3^\circ\text{C}$, 二段 $360 \pm 3^\circ\text{C}$, 三段 $370 \pm 3^\circ\text{C}$, 机头 $375 \pm 3^\circ\text{C}$, 碳纤维从纤维加入口引入, 螺杆转速 200 转/分, 碳纤维加入量为 40 份, 将挤出物切粒得碳纤维增强聚醚醚

酮复合材料，其性能如下：拉伸强度 220.0 MPa，弯曲模量 21.0 GPa，线性热膨胀系数在 20~100℃为 $6.8 \times 10^{-6}/\text{℃}$ 。

实施例 7.

将聚醚醚酮（PEEK）45 份，SCF30 份，纳米 SiO_2 3 份，硅酮低聚物 7 份，放入高速混合机中，先低速混合 2 分钟后，高速混合 8 分钟，将该预混料加入双螺杆挤出机中，料筒温度为：一段 $345 \pm 3\text{℃}$ ，二段 $360 \pm 3\text{℃}$ ，三段 $370 \pm 3\text{℃}$ ，机头 $375 \pm 3\text{℃}$ ，碳纤维从纤维加入口引入，螺杆转速 200 转/分，碳纤维加入量为 15 份，将挤出物切粒得碳纤维增强聚醚醚酮复合材料，其性能如下：拉伸强度 150.3 MPa，弯曲模量 18.1 GPa，线性热膨胀系数在 20~100℃为 $8.5 \times 10^{-6}/\text{℃}$ 。

实施例 8.

将聚醚醚酮（PEEK）60 份，SCF5 份，纳米 SiO_2 7 份，硅酮低聚物 3 份，放入高速混合机中，先低速混合 2 分钟后，高速混合 8 分钟，将该预混料加入双螺杆挤出机中，料筒温度为：一段 $330 \pm 3\text{℃}$ ，二段 $346 \pm 3\text{℃}$ ，三段 $360 \pm 3\text{℃}$ ，机头 $365 \pm 3\text{℃}$ ，碳纤维从纤维加入口引入，螺杆转速 200 转/分，碳纤维加入量为 25 份，将挤出物切粒得碳纤维增强聚醚醚酮复合材料，其性能如下：拉伸强度 176.8 MPa，弯曲模量 13.5 GPa，线性热膨胀系数在 20~100℃为 $12.0 \times 10^{-6}/\text{℃}$ 。

实施例 9.

将聚醚醚酮（PEEK）60 份，SCF15 份，纳米 SiO_2 7 份，硅酮低聚物 3 份，放入高速混合机中，先低速混合 2 分钟后，高速混合 8 分钟，将该预混料加入双螺杆挤出机中，料筒温度为：一段 $330 \pm 3\text{℃}$ ，二段 $346 \pm 3\text{℃}$ ，三段 $360 \pm 3\text{℃}$ ，机头 $365 \pm 3\text{℃}$ ，碳纤维从纤维加入口引入，螺杆转速 200 转/分，碳纤维加入量为 15 份，将挤出物切粒得碳纤维增强聚醚醚酮复合材料，其性能如下：拉伸强度 138.7 MPa，弯曲模量 11.7 GPa，线性热膨胀系数在 20~100℃为 $17 \times 10^{-6}/\text{℃}$ 。

实施例 10.

将聚醚醚酮（PEEK）50 份，SCF10 份，纳米 SiO_2 4 份，硅酮低聚物 6 份，放入高速混合机中，先低速混合 2 分钟后，高速混合 8 分钟，将该

预混料加入双螺杆挤出机中，料筒温度为：一段 $345\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，二段 $360\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，三段 $370\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，机头 $375\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，碳纤维从纤维加入口引入，螺杆转速 200 转/分，碳纤维加入量为 30 份，将挤出物切粒得碳纤维增强聚醚醚酮复合材料，其性能如下：拉伸强度 202.5 MPa，弯曲模量 19.5 GPa，线性热膨胀系数在 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 在 $7.9\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。