第9卷 第3期 复合材料学报 Vol.9 No.3
1992年 7月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA July 1992

国产PEEK为基体的复合材料成型工艺研究

李元珍 李 峰 张凤翻

(北京航空材料研究所，100095)

摘要 本文论述了用热压法成型热塑性树脂PEEK和碳织物或玻璃织物复合材料的工艺研究，表明复合材料的质量与温度、压力和时间等条件有关。通过流变性能试验，计算表观流动活化能和在同样剪速下熔体相差40℃的粘度，考察了PEEK对温度的依存性。用超声C-扫描的结果表征工艺参数的变化，表明该方法有很好的选择性，较其他方法敏感。

关键词 PEEK，热塑性复合材料，C-扫描

1 引言

热塑性树脂基复合材料因其优异的性能，近年来发展很快，已在航空航天工业中得到应用。以PEEK为基体的复合材料尤其受到重视。

PEEK树脂熔点高达340℃，熔体粘度大，流动性差，成型温度和压力远高于热固性树脂，因成型过程无化学反应，仅有物理变化，因此，成型周期很短。

国外以PEEK为基体的热塑性树脂基复合材料成型工艺技术日渐完善，ICI公司已商品化的APC-2预浸料，可用模压法、热压罐成型法、真空袋法以及缠绕法等工艺制出优质的复合材料[1]。并制成机身[2]、直升机平尾[3,4]等较大构件，在飞机上试用。其优异的性能表明有广阔的应用前景[5]。

国内PEEK树脂的研究始于80年代初期，吉林大学首先在实验室合成了PEEK聚合物，其分子量有两种，分别相当于ICI的450P和150P，这为成型工艺研究创造了条件。本工作在于研究热压法成型PEEK/碳织物和玻璃织物复合材料的工艺条件，优化工艺参数，为航空航天工业使用这类材料奠定基础。

2 实验部分

2.1 材料

本文1991年4月13日收到

树脂PEEK：吉林大学生产，共两种规格：

1*树脂：比浓粘度0.90，dl/g；2*树脂：比浓粘度0.68，dl/g。

碳织物：平纹，吉林碳素厂生产。

玻璃布：759缎纹布，南京玻璃纤维研究设计院试制。

预浸料：静电流化床制备，航空材料所试制，共四种规格：

碳织物/PEEK（450P）预浸料；碳织物/PEEK（150P）预浸料；

玻璃织物/PEEK（450P）预浸料；玻璃织物/PEEK（150P）预浸料。

2.2 设备

（1）高温压机，工作温度400℃，最大工作压力100吨，工作台面550×550mm。

（2）材料试验机，ZD10/90试验机，WDb-5拉力试验机，XCJ-40kg.cm冲击试验机。

（3）超声波检测仪，USIP-12型超声探伤仪CSIP-12型图象处理机。

（4）NEOPHOT21，卧式金相显微镜。

（5）静电流态化预浸机。

2.3 实验

（1）预浸料制备

工艺过程为将碳纤维或碳织物从纱架或布架中引出，将其展开，涂复粉末后，通过熔融粘结在纤维上，在一定的压力下辊压，冷却后收卷得到预浸料。

（2）碳织物/PEEK复合材料板材压制。

热塑性树脂基复合材料成型过程不发生化学变化，通常包括以下步骤：加热到PEEK软化并熔融；加压以保证形状并使其固结；冷却到形成结构。

（3）超声C-扫描检测，将反射板最佳状态的波幅调至100%，然后进行检测。

（4）力学性能测试均按GB1042-79，IG00426235A进行。

3 结果与讨论

复合材料的质量在很大程度上取决于成型工艺参数。用模压法制备热塑性树脂基复合材料层板时，压力、温度、时间是影响层板性能的主要参数。该过程不发生化学反应，只要温度超过树脂的熔点并使树脂具有足够的流动性。同时，在成型温度保持足够的时间，使树脂充分熔透，并且施加适当的压力，使预浸料各层接触，树脂熔体流动，充分浸渍纤维，即可得到压实的层板。

为了表征复合材料质量，确定成型工艺参数，必须选择合适的方法，Ciba Geigy公司报导用C-扫描所得的结果与其它试验相比较，对工艺参数的变化最敏感[6]。本工作以超声C-扫描、层板断面分析和复合材料的部份性能作为工艺参数优劣的判据。讨论了影响复合材料板材质量的工艺参数。

3.1 温度的影响

随着成型温度的升高，树脂熔体粘度降低，低的粘度将促进树脂流动和预浸料中树脂均匀分布。有利于纤维被浸透，保证层板压实。

对于比浓粘度0.68dl/g的2*树脂，在温度范围370—400℃之间压制的复合材料，其层间剪切强度和弯曲强度没有明显变化，性能和C-扫描结果如图1和图2所示，C-扫描结果同属三、四级。C-扫描的级数，如图3，四级为最高级，说明板材内部是均匀的，无明显缺陷，声波透过层板没有显著衰减，即层板引起的衰减和单层的衰减相当，随着层板C-扫描等级的降低，说明内部缺陷增多，板材质量变差。不同温度下压制复合材料的断面照片如图4。

可以看出在试验温度范围内，树脂分布都是比较均匀的，表明在试验条件下，温度对层板质量无显著影响。为了进一步考察PEEK树脂熔体粘度对温度的依存性，进行了流变性能试验，得出PEEK树脂的非牛顿指数n=0.7914，n<1，说明PEEK熔体属于假塑性熔体，但其非牛顿指数接近1，同时，在相同剪速下低剪速区可看作牛顿型流体，因此符合阿累尼乌斯公式[7]。

$$\eta_a = Ae^{E_a/RT} \tag{1}$$

式中：

η_a——温度T时熔体的表观粘度；A——频率常数；

E_a——表观流动活化能；R——气体普适常数。

两边取对数得

$$\log\eta_a = C + E_a/2.303RT \tag{2}$$

式中：C为常数。

利用log η_a对1/T作图，可得直线斜率计算出熔体的表观流动活化能，如表1和图5所示。

表1　log η_a与1/T的关系

温度T	1/T	γ(1/sec)	η_a(Pa/s)	log η_a
623	0.00161	2.55×10	217.44	2.34
633	0.00158	2.55×10	212.57	2.33
643	0.00156	2.55×10	189.45	2.28
663	0.00151	2.55×10	152.45	2.18
673	0.00147	2.55×10	130.16	2.11

回归分析得：

$$\log \eta_a = 1761.98(1/T) - 0.476$$

相关系数γ=0.986

因此　$E_a = 1761.98 \times 2.303 \times 8.31$

$= 8.067$kcal/mol

显然，E_a与高聚物的分子结构有关，PEEK和PEK-C的分子结构不同，表观流动活化能也不一样。PEEK的表观流动活化能为8kcal/mol，而PEK-C的表观流动活化能为17kcal/mol。流动活化能越高，粘度对温度的依存性越大，在成型时只要少许改变熔体的温度，流动性就会产生显著的变化。PEK-C粘度对温度的敏感性应大于PEEK，前者通过提高温度的办法改善熔体的流动性较后者有效。

同样可以用一定剪切速率下，测定熔体相差40℃的两个温度下的粘度，来表征聚合物熔

体粘度对温度的敏感性。PEK-C相差40℃时粘度降低3倍，PEEK相差40℃时粘度降低不到1倍，同样说明前者对温度的依存性大。因此，PEEK成型过程中温度对层板质量影响不明显。

3.2 压力的影响

在同一温度相同时间，于不同压力下制备的复合材料层板，力学性能见图6，其超声C-扫描的结果见图7，复合材料断面显微镜照片见图8。

压力对复合材料层板质量的影响是显而易见的，随着成型压力增大，板材C-扫描等级逐次提高；复合材料的层间剪切强度和弯曲强度依次增大；复合材料中树脂分布愈来愈均匀，板材的质量随着压力增大而提高。这也可以从流变性能试验中PEEK树脂熔体粘度对剪切应力的变化比较敏感得到说明，剪切应力从0.0026MPa提高到0.024MPa，粘度从7300Pa/sec下降为3100Pa/sec，剪切应力增加一个数量级[8]，粘度下降二分之一。试验表明，比浓粘度0.68dl/g的2*树脂制备的织物预浸料，成型压力小于1MPa不大可能制出优质的复合材料层板，在温度390℃，时间30分钟，采用2.3MPa的成型压力，可以得到质量很好的板材。

3.3 时间的影响

由于热塑性复合材料的热容量大(CP=1600J/kg°C)传热系数低(K=0.80w/m·k)[8]，要使树脂充分熔透，需要足够的时间。板材厚度不同，制件结构有异，树脂完全熔融所需的时间也不完全一样。压制2mm的层板，在规定的温度和压力下，经历不同时间，制得层板的超声C-扫描结果见表2和图9，复合材料断面照片见图10。

表2 时间对板材质量的影响

序号	时间 min	复合材料性能			
		厚度 (mm)	C-扫描，级	层剪强度，MPa	弯曲强度，MPa
1	10	2.06	0	23.7	
2	20	2.04	2^-	29.6	297.8
3	30	1.98	3^+	36.9	406
4	40	1.98	4^-	39.2	405

温度：380°C，压力：2.3MPa

可以看出，成型时间少于20分钟，得到的层板均未压实。30分钟以上，超声C-扫描的结果全部为三级以上，层板内部树脂分布均匀，说明板材得到比较充分的压实。

3.4 比浓粘度的影响

比较了比浓粘度0.90dl/g的1*树脂和比浓粘度0.68dl/g的2*树脂，将其分别制成预浸料，进行了工艺试验，于相同条件下压制复合材料层板见表3。的压实情况

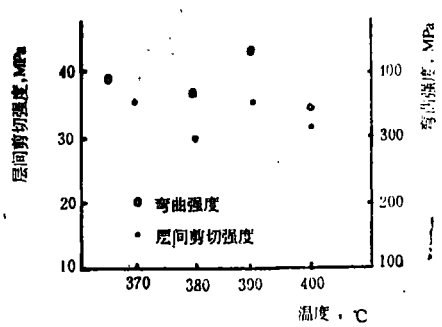
比浓粘度0.68dl/g的2*树脂于温度390℃，压力2.3MPa，时间30分钟即可得到满意的板材。1*树脂的熔融粘度太大，约较2*树脂大两个数量级[8]，即使温度400℃，成型压力超过10MPa，保压时间60分钟，仍然不能使板材压实，如图11所示。甚至成型压力提高到13.8MPa，织物已被压坏，即纤维的网络已承担施加的压力，但树脂仍未将纤维浸透，层板也未压实，如图12所示。显然树脂的颗粒太大，也给其均匀分布和板材压实带来不利影响。

表3　不同比浓粘度树脂复合材料的压实情况

树脂粘度 (dl/g)	复合材料	压力 MPa	温度 ℃	时间 min	厚度 mm	压实情况
0.90	玻璃织物/PEEK	6.0	400	120	2	大面积未压透
		8.0	390	60	1	局部未压透，稍有变形
		11.0	400	60	1	未压透，纤维变形
		13.8	400	60	1	纤维严重变形，未压透
0.68	玻璃织物/PEEK	2.0	370	30	1.8	压实
0.68	碳织物/PEEK	2.0	370	20		压实
		2.0	370	20		压实

4　结论

1．国产比浓粘度0.68dl/g的PEEK制成的织物预浸料，于压力2.0MPa，温度370—400℃，保温时间大于30min，可以制出满意的复合材料层板。



压力：2.3MPa，时间：30min

图1　温度对复合材料性能的影响

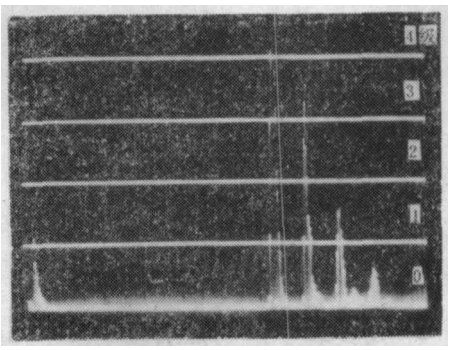
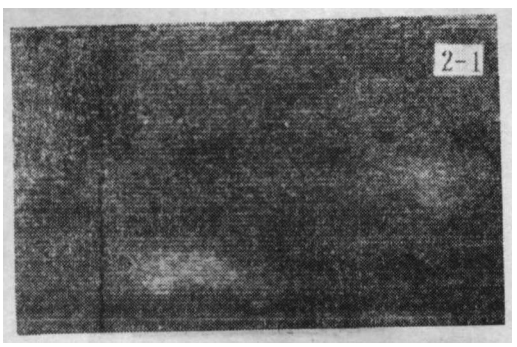
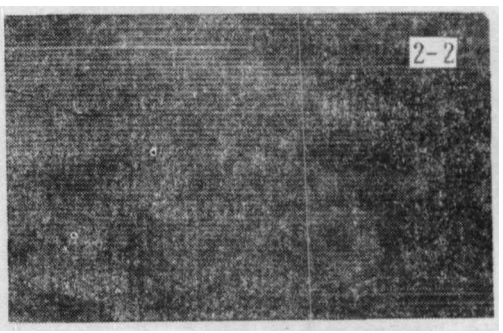


图3　C-扫描板材质量等级显示图



370°C　30min　2.3MPa

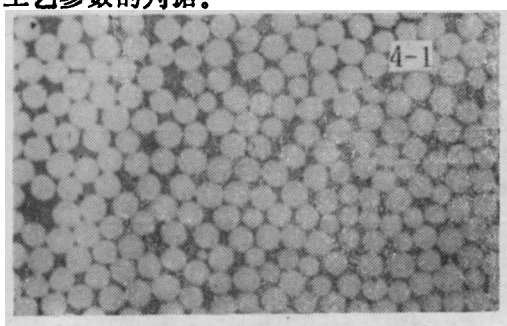


400°C　30min　2.3MPa

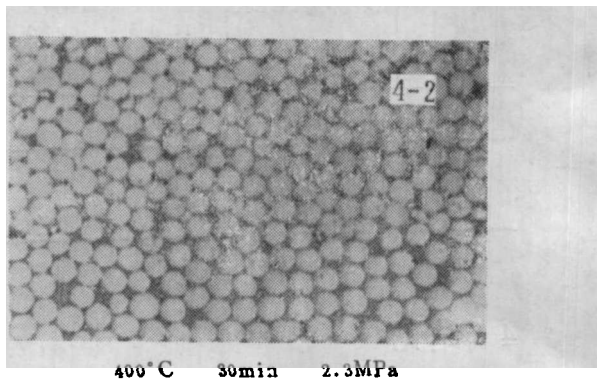
图2　不同温度下压制复合材料的C-扫描结果　　PEEK比浓粘度0.68dl/g

2. 树脂的比浓粘度对复合材料的工艺性能影响很大，比浓粘度0.90dl/g的PEEK，即使成型温度400℃，压力13.8MPa，保持时间60min，仍不能压制出良好的板材，主要是树脂熔体粘度大，流动性差所致。

3. 超声C-扫描的结果对成型工艺参数的变化最为敏感，可以作为确定复合材料成型工艺参数的判据。



370°C 30min 2.3MPa



400°C 30min 2.3MPa

图4 不同温度下压制复合材料的断面 500× PEEK比浓粘度0.68dl/g

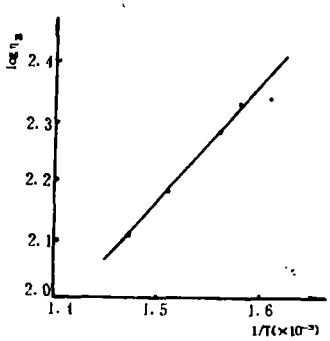
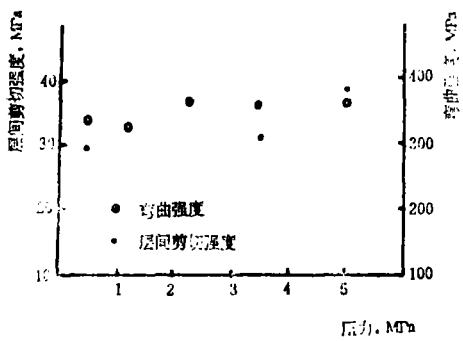
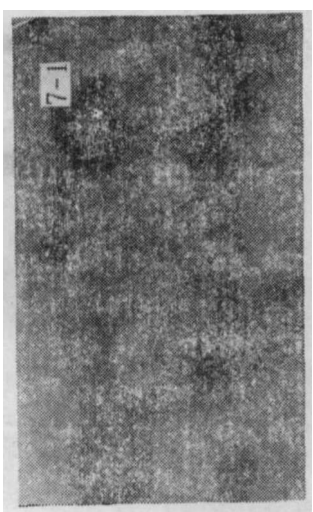


图5 PEEK树脂log η a-1/T曲线

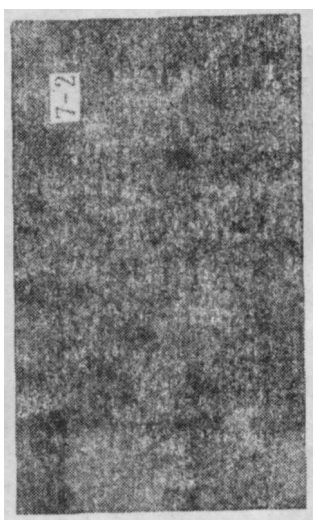


温度：380°C，时间：20min

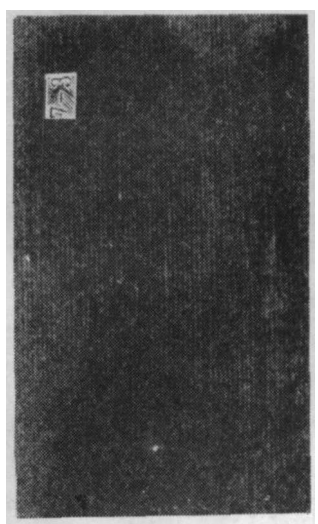
图6 压力对复合材料性能的影响



0.5MPa 20min 380°C

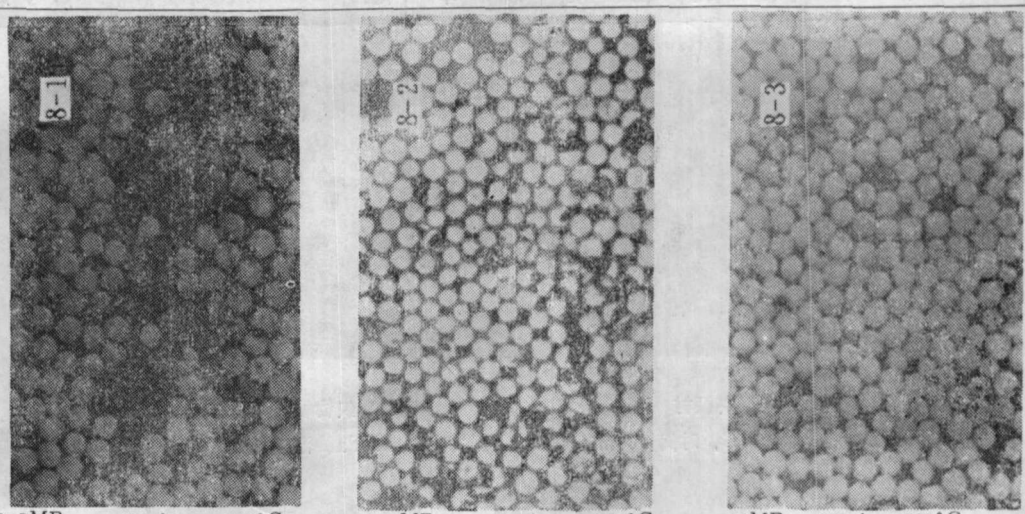


1.2MPa 20min 380°C



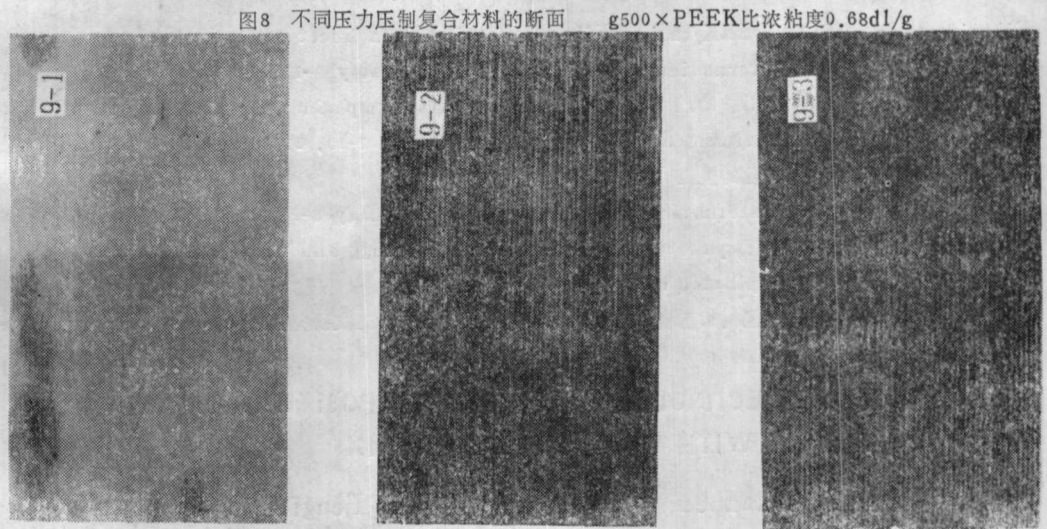
5MPa 20min 380°C

图7 不同压力下压制复合材料的C-扫描结果 PEEK比浓粘度0.68dl/g



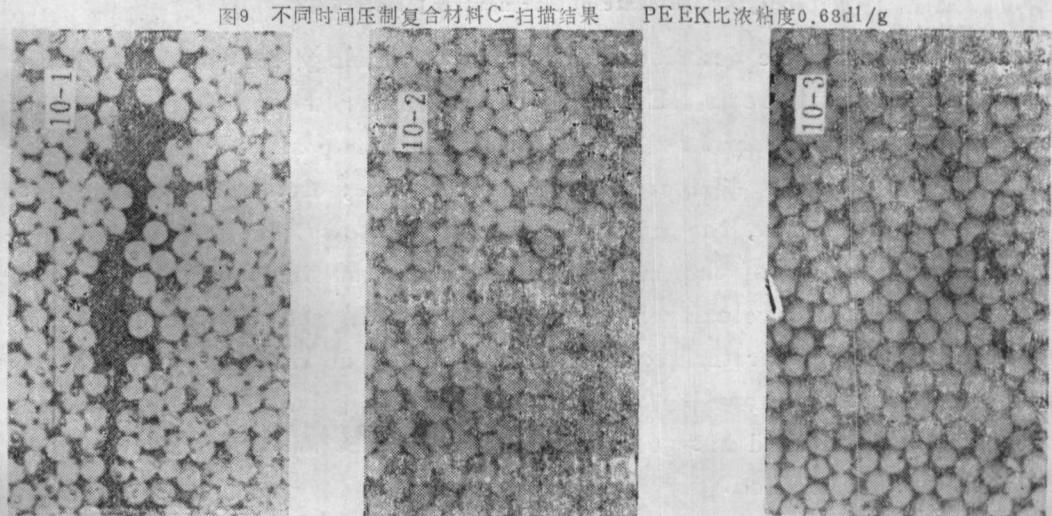
0.5MPa　20min　380°C　　1.2MPa　20min　380°C　　5MPa　20min　380°C

图8　不同压力压制复合材料的断面　g500×PEEK比浓粘度0.68dl/g



20min　2.3MPa　380°C　　30min　2.3MPa　380°C　　40min　2.3MPa　380°C

图9　不同时间压制复合材料C-扫描结果　PEEK比浓粘度0.68dl/g



20min　2.3MPa　380°C　　30min　2.3MPa　380°C　　40min　2.3MPa　380°C

图10　不同时间压制复合材料的断面 500× PEEK比浓粘度0.68dl/g

图11 未压实板材
压力：9.5MPa，温度：400°C，时间：60min

图12 织物被压坏板材
压力：13.8MPa，温度：400°C，时间：60min

参 考 文 献

1 Fiberite comp, APC-2 PEEK/carbon Fiber composite Data Sheet 5

2 Robert BOstron, 34th International SAMPE Symposium, May 8-11, 1989

3 Griffith C R,HillierW D. 33rd International SAMPE Symposium, March 7-10, 1988

4 Duthie A C.33rd International SAMPE symposium, March 7-10, 1988, p296

5 伊东克彦.1985年日术塑料工业的展望

6 Braoe J Anderson.34th International SAMPE Symposium, May 8-11, 1989, p1952

7 Nelson K M, Seferis J C.squeeze Flow Approach to Rheology and Consolidation of Fiber Reinforced thermoplastic systems.

8 航空材料研究所研报告.高性能树脂基复合材料PEEK树脂评价和复合工文研究，1990，p26

THE FORMING TECHNOLOGY FOR THE COMPOSITE MATERIALS WITH NATIVE PEEK MATRIX

Li Yuanzhen Li Feng Zhang Fengfan

Beijing Institute of Aeronautical Materials

Abstract The article describes the forming technology for composite materials of thermoplastic resin REEK and carbon fabric or glass fabric by hot pressing method. It is shown that the quality of composite material is related to the conditions of temperature, pressure, time, etc.. Through the test of rheologic properties, the melting body which shows the fluid active energy and the viscosity of the melting body with the tempeperture of 40℃ under the same shear velocity have been calculated, and the dependentence of PEEK on the temperature is also investigated. The variation of processing parameters which is shown by the result obtained by ultrasonic C-scanning proves that this method has good selection properties and sensitivity compared with another method.

Key words PEEK, thermoplastic composite material, C-scanning