第8卷 第2期　　复合材料学报　　Vol.8 No.2
1991年 4月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　April 1991

碳纤维增强聚醚砜的工艺、性能和断裂形貌研究

李明* 吴忠文 汤心颐

(吉林大学化学系，长春130021)

张晓明 张素萍 刘其贤

(哈尔滨玻璃钢研究所，哈尔滨150036)

摘要：本文介绍了连续碳纤维增强聚醚砜复合材料（CF/PES）的制造工艺与性能。阐述了一种改进的连续纤维增强热塑性复合材料预浸料的制造方法，给出了CF/PES复合材料的最佳模压成型工艺条件，制得了低孔隙率、高机械性能的复合材料。最后，分析了CF/PES的断裂模式和断口形貌。

关键词：碳纤维，聚醚砜，力学性能，断裂形貌

前　言

先进热塑性树脂基复合材料（ACTP）作为一种新型复合材料体系，近十年来受到越来越多的重视并取得重大进展[1-7]。与传统热固性树脂基复合材料相比，ACTP具有更优异的耐热性、耐湿性、抗疲劳性和韧性等，ACTP还具有预浸料无贮存期限制、制造工艺简单、周期短、产品可二次加工、修补等优点。

聚醚砜（PES）是一种具有优异的综合力学性能的耐热树脂，其长期使用温度为180℃。PES基复合材料在国外已有许多研究和应用[1, 3—6]。国内对ACTP的研究还刚刚开始。本文对连续纤维增强的PES复合材料的制造工艺和性能进行了一些研究，制造的T300/PES复合材料的主要性能指标已达到或超过国外报道的同类材料和国内T300/648环氧复合材料。本文就预浸料的制造、热压成型工艺及复合材料基本力学性能加以介绍，最后分析了断裂模式和断口形貌。

本文1989年3月7日收到，1990年3月19日收到修改稿

*现地址：清华大学材料科学与工程系金属材料教研室，北京100084

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

实验部分

1.原料和设备

日本东丽公司碳纤维（T300—3000B，6000B）；

自制PES，比浓粘度0.37（1%DMF溶液，25℃）；

自制小型浸胶机；20吨热压机。

2.试样制备

将预浸料切成适当的尺寸放入封闭式平板模具中。模具移入预热的压机上，加接触压，待模具温度达到设计温度时，平衡2min后加约3MPa的压力，10min内放气2～3次，最后加压至4—6MPa，至设定时间后，停止加热，自然冷却至180℃以下脱模。

常规力学性能测试用板材厚2.0mm，含16层预浸料。试样尺寸按相应的ASTM标准或国家标准，用金钢石刀具切割，水冷却。

3.试样密度、纤维含量及孔隙率测定

测定试样密度参照ASTM-D3800-79标准，在十万分之一单臂电子天平上进行，水为介质。

试样中纤维或树脂含量用溶剂溶解法测定。按下列各式计算：

纤维重量含量 $W_f=\frac{P_f}{P_c}\times 100\%$

纤维体积含量 $V_f=\frac{P_f\rho_m}{P_f\rho_m+P_m\rho_f}\times 100\%$

试样孔隙率 $V_v=\left[1-\rho_c\left(\frac{W_f}{\rho_f}+\frac{W_m}{\rho_m}\right)\right]\times 100\%$

上述各式中，P_f、P_m和P_c分别为纤维、树脂和试样重量，$P_m+P_f=P_c$，ρ_f、ρ_m和ρ_c分别为纤维、树脂和试样密度。W_m为树脂重量百分含量，$W_f+W_m=1$。

实测T300碳纤维和PES密度分别为1.75和1.38。

4.力学性能测试

在Instron—1185 10吨材料试验机上进行，应变片测应变。高温实验在WD-5型5吨材料试验机上进行，差动变压器测横梁位移。

5.断口形貌观察

试样断口经真空喷金处理后，在日立公司X-650型电子显微镜上观察。

结果与讨论

1.预浸料制备工艺

(1) 溶剂的选择

能够溶解PES的溶剂非常有限。本文对三组溶剂的实验结果列于表1。由于PES的二氯

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

甲烷溶液容易形成难以处理的“胶冻”，二氯甲烷挥发太快，故不适合制备预浸料。由DMF—二甲苯或甲苯体系可制得外观比较好的预浸料，但溶液放置时间稍长也会形成“胶冻”，尽管稍加热处理后，“胶冻”会转变为原来的溶液，但增加了工艺复合性，给预浸料连续生产带来困难。另外，文献报道[5]，PES和DMF会形成复合物，这样DMF更难除去，由此体系制得的复合材料性能稍低，也可能是这个原因。

表1　PES的三种溶液体系工艺性能评价

体　系	二氯甲烷	DMF[a]-二甲苯	DMAc[b]-丙酮
优缺点	溶剂易于除去，溶液放置时间稍长就形成“胶冻”，溶剂沸点太低，工艺性很差	溶液相对稳定，溶液长时间放置形成“胶冻”。DMF不易除净，工艺性较好	溶液稳定，工艺性很好。DMAc价格较高
弯曲强度*		1577 MPa	1650MPa
表观层剪强度*		78.8 MPa	86.5MPa

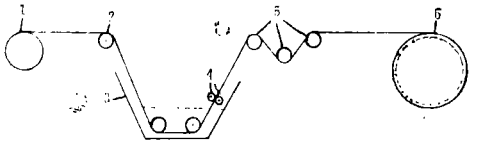
a. N-二甲基甲酰胺，b. N-二甲基乙酰胺。* 复合材料含T300 $V_f=60\%$

DMAc-丙酮体系是一个非常稳定的溶液，15%的PES溶液粘度不大于300厘泊，浸渍过程易于控制，溶剂易于除去。而且，DMAc毒性比DMF小，也常用于工业生产。由该体系制得的复合材料有相当好的性能，故选用这一体系制备PES基复合材料预浸料。

(2) 预浸料的制造

针对热塑性基体的特点，发展了一种“原位预干工艺”。即在浸胶机的卷筒部分装入内加热电阻丝（见图1），在排布过程及排布后加热除去大部分溶剂，冷却后得到定型、平整的干态预浸料，最后，于烘箱中彻底烘干。这一工艺有如下优点：

1）克服了外部加热需附加设备、耗能大的缺点，提高了工作效率。2）可有效地防止胶液吸湿、发白或起皮。3）防止纤维屈曲。4）许多预浸料可一起彻底烘干。



1.纤维，2.前导轮，3.胶槽，4.刮胶辊，5.后导轮，6.卷筒，7.加热层

图1　预浸料制备装置简图

2.热压成型工艺

PES基复合材料的成型温度一般为310℃～340℃[4—6]。本文探讨了成型温度和成型时间对复合材料性能的影响。表2列出了在相同的成型时间下，成型温度对性能的影响；表3为相同温度下，成型时间对性能的影响。

由表可见，适当地增加成型时间或提高成型温度，复合材料性能有所提高。温度的提高会降低树脂粘度，使树脂更易流动，纤维得到充分的浸润，因而材料具有好的性能。按时温等效原理，增加时间与提高温度是等效的。但是，温度过高或时间过长，层间剪切强度不再提高而弯曲强度迅速下降，试样外观也较差。碳纤维在400℃下是相对稳定的，故树脂在高温下的氧化、交联和降解是使材料性能降低的主要因素。

在320～340℃下模压20min，材料具有最好的力学性能和外观，作者认为，这是CF/PES复合材料模压成型的最佳工艺参数。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 不同成型温度下T300/PES单向板性能（成型时间：20min）

试样 / 性能	C—1 (360°C)	C—2 (340°C)	C—3 (320°C)	C—4 (300°C)
试样外观	表面粗糙有麻点	表面光滑	同C—2	同C—2
密 度 (g/cm³)	1.594	1.603	1.597	1.585
纤维体积含量 (%)	(57.7)*	60.8	58.4	57.5
孔隙率 (%)		0.12	0	0.5
0°弯曲强度 (MPa)	1108	1723	1704	1578
0°弯曲模量 (GPa)	107	112	114	104
表观层剪强度 (MPa)	83.1	82.8	80.6	74.5
在DMF中溶解性	不溶、溶胀、分层	溶解，纤维散开	同C—2	同C—2

*假设孔隙率为零时的计算值，表3同。

表3 不同成型时间下T300/PES单向板性能（成型温度：335℃）

试样 / 性能	T—M (5min)	T—N (20min)	T—L (40min)	T—O (60min)
试样外观	光滑平整	同T—M	表面有少量麻点	表面粗糙，有大的麻点
密 度 (g/cm³)	1.595	1.602	1.589	1.594
纤维体积含量 (%)	58.6	59.8	(56.4)*	(57.7)*
孔隙率 (%)	0.14	0		
0°弯曲强度 (MPa)	1576	1695	1209	960
0° 弯曲模量 (GPa)	109	111	113	104
表观层剪强度 (MPa)	81.9	86.6	86.7	87.0
在DMF中溶解性	溶解，纤维散开	同T—M	溶胀分层	轻度溶胀

3. T300/PES复合材料的静态力学性能

在335±2℃的温度下模压20min制得的T300/PES单向层压板的室温静态力学性能列于表4。表中也列出了文献及T300/648的性能数据以作比较。

室温下T300/PES复合材料与T300/648复合材料性能相似，达到或超过文献报道的数据。T300/PES的横向拉伸强度明显高于T300/648的水平，显示了PES基体的优点。重要的是，作者制得的T300/PES复合材料具有相对小的离散系数，因而其性能数据比较可靠。

图2和图3为T300/PES复合材料0°弯曲强度、0°弯曲模量和层间剪切强度随温度的变化。

在150℃，T300/PES复合材料的弯曲强度、弯曲模量和层间剪切强度分别保持室温下的72%、99%和68%，在180℃时它们尚分别保持为40%、88%和40%，达618MPa、99.2GPa和33MPa。显示了良好的高温力学性能。

4. T300/PES的断裂模式和断口形貌

T300/PES的拉伸、压缩和弯曲应力—应变曲线皆为直线，表现为很好的线弹性性质。0°拉伸断裂是突然发生的，伴随一声爆响，试样完全断裂，断裂是以一种混合的模式发生的（见图4a），以纤维的断裂为生，伴随着一定程度的基体开裂或脱胶。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表4　T300/PES单向板在室温下的力学性能（V_f=60%）

性能＼体系*	T300/PES	T300/648	文献（V_f=50%）
0°拉伸强度（MPa）	1487 (8.5)**	1469 (9.6)	1038 (8.8)
模量（GPa）	134 (1.3)	134 (4.8)	106 (2.7)
泊桑比	0.33 (4.0)	0.34 (5.3)	
断裂伸长率（%）	1.12 (7.0)		
0°压缩强度（MPa）	931 (3.8)	1186 (10.2)	842 (10.6)
模量（GPa）	114 (0.9)	133 (3.9)	
0°弯曲强度（MPa）	1577 (2.8)	1578 (6.4)	1220 (11.0)
模量（GPa）	108 (1.0)	124 (3.6)	82 (3.7)
90°拉伸强度(MPa)	59.5 (6.3)	38.5 (4.4)	
模量（GPa）	8.4 (4.5)	8.5 (5.3)	
±45°拉伸强度(MPa)	272 (8.3)		
模量（GPa）	14.4 (1.8)		
面内剪切强度(MPa)	136 (8.3)		
模量（GPa）	4.1 (11.6)	5.8 (4.9)	
表观层剪强度(MPa)	82.7 (2.3)	81.4 (5.7)	90 (2.0)

*碳纤维为T300—6000B，　**括号中的数字为偏差系数（%）

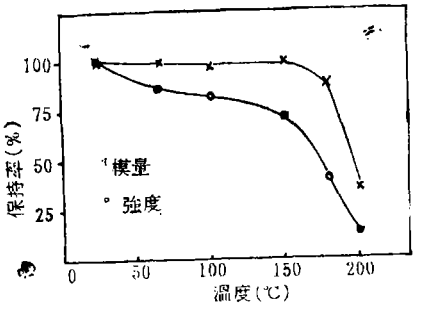


图2　弯曲性能随温度变化

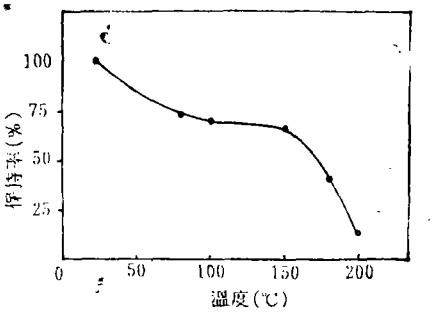


图3　层间剪切强度随温度变化

90°拉伸亦为脆性断裂。宏观上，断口较平整，看不到纤维拔出的痕迹。

0°压缩破坏是以剪切为主的破坏模式，局部表现为纤维的轴向压缩破坏。在试样的厚度

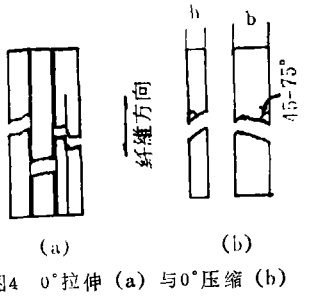


图4　0°拉伸（a）与0°压缩（b）断裂模式

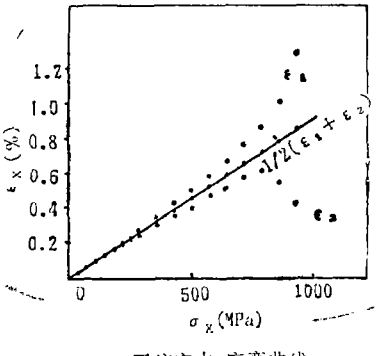


图5　0°压缩应力-应变曲线

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

和宽度方向都呈现一定的断面角；这个角度大约在45～75℃之间变化（图4b），由0°压缩的应力-应变曲线（图5）可知，随着应力的增加，试样两侧应变的差别逐渐加大，接近断裂时，这一差异更为明显，甚至一侧的应变由增加转为减小，这意味着破坏包含失稳的成分，试样中的纤维方向偏离0°轴是产生这种破坏的一个原因，测试方法自身可能是另一个原因。

不同温度下0°弯曲的载荷-挠度曲线见图6，室温至150℃之间，断裂都是脆性的。180℃时，发生基体屈服下的压缩破坏，受拉的一侧不发生破坏。200℃时，由于基体的剪切屈服，试样产生永久的弯曲变形而不发生断裂。室温下的0°弯曲断口见图7，压缩面和拉伸面分得很清楚，中性层恰好为试样的中间层，表现为拉压性质的一致性。

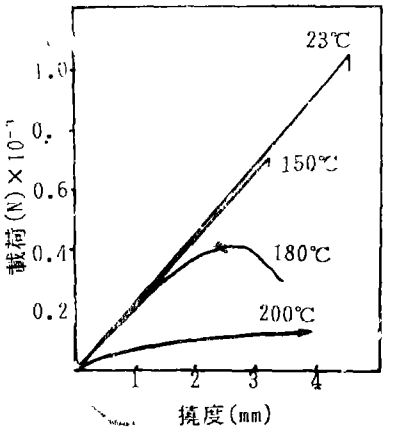


图6 0°弯曲载荷-挠度曲线

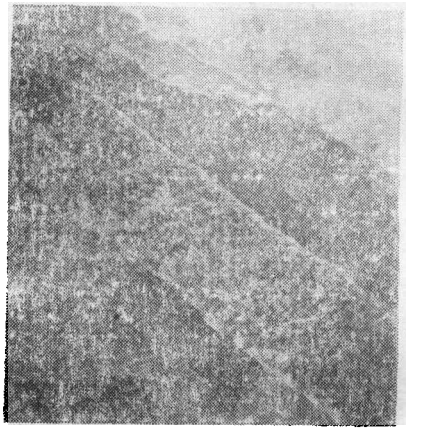


图7 0°弯曲断口形貌（SEM）

层间剪切试样是在一侧支点和加载点之间的板厚中央发生分层破坏，但分层不明显，因而分层后载荷仍有一定增加直到试样从加载点断裂。也有一些试样不发生分层而从加载点断裂。

（±45°）拉伸应力-应变曲线如图8。与环氧基复合材料不同，曲线上有一个很大的平台。在B点，基体发生剪切屈服，宏观上对应着试样出现“颈缩”，正交的纤维产生剪切变形，使得试样的断裂伸长达14%，表现出热塑性基体的特征。

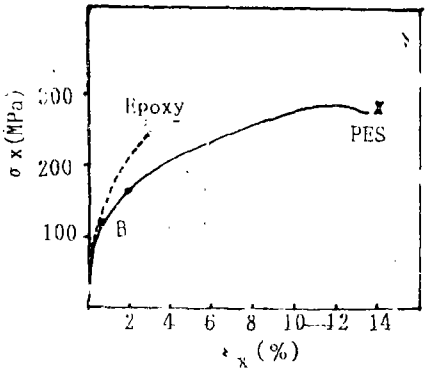


图8 （45°）拉伸应力应变曲线

图9 0° 拉伸断口形貌（SEM）

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 9 为0°拉伸的断口形貌。断口处没有纤维拔出的孔洞，有一些纤维屑留在断口表面上，说明一些纤维发生了多次断裂，纤维与树脂的界面粘接是相当牢固的。图10的横向拉伸和图11的层间剪切断口形貌可以进一步证明这一点。在这两个断口上没有裸露的纤维，纤维表面都覆盖着基体树脂，即断裂发生在树脂内而不是纤维与树脂的界面。这无疑证明，T300/PES具有很好的界面粘接强度。

图10　90° 拉伸断口形貌（SEM）

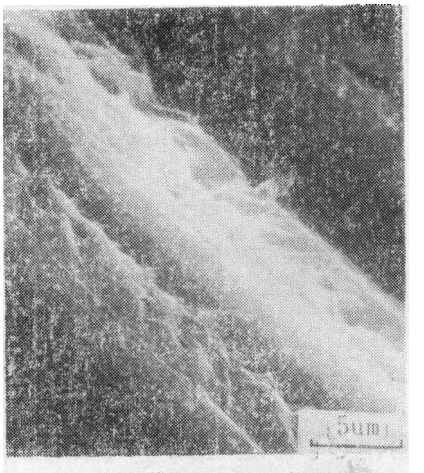


图11　层间剪切断口形貌（SEM）

结　论

1．DMAc—Acetone—PES溶液体系是制造连续纤维/PES预浸料的最适选择。“原位预干工艺”解决了连续纤维增强热塑性树脂基复合材料溶液预浸的一系列问题，可得到质量优良的预浸料。

2．T300/PES复合材料模压成型的最佳工艺条件为：在320～340℃温度下模压20min。

3．T300/PES复合材料具有优良的室温及高温力学性能。室温下的性能数据已达到或超过T300/648环氧复合材料及文献报道的同类材料水平，一些性能已表现出热塑性基体的优点。

4．断口形貌分析表明，T300/PES具有很好的界面粘接强度，横向拉伸及层间剪切破坏都发生在树脂内而不是纤维/树脂界面。

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参 考 文 献

〔1〕升谷正宏，日本复合材料学会志，1985，10 (1),7.
〔2〕A.P.Majidi, M.J.Rotermund and L.E.Taske, SAMPE J., January/February, 1988, p.12.
〔3〕J.M.Crosby, Advanced materials & Processes in Metal Process, March, 1988, pp56.
〔4〕D.J.Willats, SAMPE J., September/October, 1984, p.6.
〔5〕AD report, AD-A102217.
〔6〕Patent, PCT/W083/02085.
〔7〕J.T.Hartness, SAMPE Q., January, 1983, p.33.
〔8〕R.B.Rigby, Conference of Reinforced Thermoplastics,November, 1977, The Grand Hotel, Manchester.
〔9〕周丛军，吉林大学硕士论文，1987.
〔10〕J.M.Richards, et al, J. Mater. Sci., 1989, 24 ,584.

A STUDY OF PROCESSING, PERFORMANCE AND FRACTURE MORPHOLOGIES OF CARBON FIBER/POLY-ETHERSULPHONE COMPOSITES

Li Ming, Wu Zhongwen and Tang Xinyi

JiLin University, Changchun, China, 130023

Zhang Xiaoming, Zhang Suping and Liu Qixian

Harbin GRP institute, Harbin, China, 150036

ABSTRACT

The processing and performance of continuous carbon fiber reinforced polyethersulphone (PES) were evaluated. An improved method for fabricating prepregs of continuous fiber/thermoplastic composites was suggested and an optimum forming process was supplied. The obtained T300/PES composite showed low void rate and excellent mechanical performance, the apparent interlaminar shear strength being as high as 82.7MPa. Lastly, the fracture modes and morphologies of T300/ PES composite were analysed.

Key words: performance, fractograph, carbon fiber, polyethersulphone

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net