

碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的形状记忆效应

朱世杰 张金纳 王朝阳 杨向涛 王培 郭海伟 吴海宏 仝立勇

Shape memory effect of carbon fibers reinforced PEEK composite

ZHU Shijie, ZHANG Jinna, WANG Chaoyang, YANG Xiangtao, WANG Pei, GUO Haiwei, WU Haihong, TONG Liyong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.001>

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/聚醚醚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/聚醚醚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>

碳纤维增强形状记忆聚合物复合材料的热-力学行为建模与影响因素碳纤维增强形状记忆聚合物复合材料的热-力学行为建模与影响因素

Modeling and influence factors of the thermo-mechanical behaviors of the carbon fiber reinforced shape memory polymer composites

复合材料学报. 2019, 36(6): 1438–1446 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180906.003>

剪切载荷下温度和应变率对碳纤维增强聚醚醚酮复合材料强化行为的影响

Effects of temperature and strain rate on hardening behavior of carbon fiber reinforced polyether ether ketone composite under shear load

复合材料学报. 2021, 38(8): 2587–2594 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201015.001>

发泡CaCO₃/杜仲胶形状记忆复合材料的制备与表征

Preparation and characterization of foamed CaCO₃/eucommia ulmoides gum shape memory composites

复合材料学报. 2018, 35(8): 1994–2001 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171128.005>

高导热石墨烯-碳纤维混杂增强热致形状记忆复合材料研究进展及发展趋势

Research status and development trend of high thermal conductivity graphene-carbon fiber hybrid reinforced shape memory plastic composite

复合材料学报. 2020, 37(10): 2367–2375 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的形状记忆效应



分享本文

朱世杰¹, 张金纳¹, 王朝阳¹, 杨向涛¹, 王培¹, 郭海伟¹, 吴海宏^{*1,3}, 仝立勇²

(1. 河南工业大学 碳纤维复合材料国际合作实验室, 郑州 450001; 2. 悉尼大学 机械电子与航空学院, 悉尼 2006, 澳大利亚;

3. 郑州仿弦新材料科技有限公司, 郑州 450001)

摘要: 为推动形状记忆聚合物在空间等极端恶劣环境中的应用, 以超薄碳纤维增强聚醚醚酮 (Carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone, CF/PEEK) 预浸料为实验对象, 采用薄膜叠层与热压成型工艺制备厚度为 0.036 mm 超薄预浸料的层合片材, 研究了其在热应力驱动下的形状记忆行为。结果表明, 在 320℃ 加热-冷却热循环温度场的作用下, CF/PEEK 复合材料超薄层合板的初始变形的形状回复率近似可达 100%, 当变形循环达到 100 次时, 其形状回复率仍然可以保持在 90% 以上。此外, 根据层合板变形的温度与应力-应变关系, 解释了 CF/PEEK 复合材料的热应力驱动变形机制。在此基础上, 改变 CF/PEEK 层合板厚度进行仿真设计, 实现了初始状态与深海珊瑚形状、立方体、灯笼草形状之间的变形与回复。利用记忆变形产生的机械夹紧力, 完成了硬币抓取实验, 验证了 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构应用的可行性。

关键词: 聚醚醚酮; 碳纤维薄层; 形状记忆复合材料; 热应力; 形状回复率

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)09-2839-09

Shape memory effect of carbon fibers reinforced PEEK composite

ZHU Shijie¹, ZHANG Jinna¹, WANG Chaoyang¹, YANG Xiangtao¹, WANG Pei¹,
GUO Haiwei¹, WU Haihong^{*1,3}, TONG Liyong²

(1. Carbon Fiber Composites International Joint Research Lab in Henan, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Aerospace, Mechanical and Mechatronic Engineering, The University of Sydney, Sydney 2006, Australian; 3. Zhengzhou Fangstring Advanced Material Science and Technology Company Limited, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to improve the application of shape memory polymers in extreme harsh environments, the ultrathin carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone (CF/PEEK) composite with 0.036 mm thickness was fabricated by overlapping and hot-pressing technologies, and the shape memory behaviors of the composite under the action of thermal stress were investigated. The results show the shape recovery rate of CF/PEEK composite ultrathin laminate is approximately 100%, and still has above 90% reversion rate after 100 times tests of thermal cycling action at 320℃. The stress-driving deformation mechanism of CF/PEEK composite is explained based on the relationship between temperature and stress-strain. The CF/PEEK composites with variable thickness were designed to simulate the deformation and recovery of complex shapes, containing deep-sea coral, cube and pitcher plant. Using mechanical clamping force during the deformation of CF/PEEK composite, the grasping coin experiment was carried out, which verifies the application feasibility for the active deformed structure of CF/PEEK composite.

Keywords: PEEK; ultrathin carbon fiber layer; shape memory composite; thermal stress; shape reversion rate

收稿日期: 2020-09-30; 修回日期: 2020-12-06; 录用日期: 2020-12-18; 网络首发时间: 2020-12-29 14:35:44

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201229.001>

基金项目: 国家自然科学基金委-河南省联合基金重点项目 (U1604253); 国家重点研发计划 (2016YFB0101602)

通信作者: 吴海宏, 博士, 教授, 硕士生/博士生导师, 研究方向为碳纤维复合材料结构-功能一体化 E-mail: hhwu@haut.edu.cn

引用格式: 朱世杰, 张金纳, 王朝阳, 等. 碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的形状记忆效应 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2839-2847.

ZHU Shijie, ZHANG Jinna, WANG Chaoyang, et al. Shape memory effect of carbon fibers reinforced PEEK composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2839-2847(in Chinese).

智能材料是继天然材料、人工合成材料、人工设计材料之后的第四代功能材料,是现代高技术新材料发展的重要方向之一,其特别之处在于拥有像生物一样能感应周围环境变化并做出响应,如形状记忆效应(Shape memory effect, SME)^[1]。人们最早发现 SME 是在金-镉合金中^[2],随后美国海军军械研究所的 Buehle 在镍-钛合金也发现了 SME^[3],由此开启了形状记忆合金(Shape memory alloy, SMA)的实际工程应用。虽然镍-钛基等 SMA 具有良好的生物相容性及应用价值,但是其制造成本较高、可回复形变性能有限,微观结构的调控灵活性仍有一定的局限性^[4]。

与 SMA 相比较,形状记忆聚合物(Shape-memory polymers, SMPs)^[5]具有制造工艺简单、响应速度快、质量轻、可回复形变量大(通常在 100% 以上,而镍钛合金的最大应变为 8%)等优点^[6-7],迅速成为智能材料与结构研究领域的热点之一。SMPs 按激励形式可分为电致^[8]、光致^[9]和溶液驱动^[10]、热致^[11]等多种类型^[12]。例如,电致驱动的碳纳米管电话活性形状记忆聚氨酯复合材料^[13]、光致驱动的 SMPs^[14-15]、溶液驱动的水凝胶^[16-17]及形状记忆聚氨酯^[18-19]、热致驱动的形状记忆苯乙烯^[20]及其他形状记忆共聚物^[21]。其中,热致驱动的 SMPs 因材料的形变温度控制方法简单、易加工成型,应用范围比较广。Martin L. Dunn 等^[22]设计了一种基于二维热响应形状记忆聚合物/弹性体双层层压板制备的三维结构模型,并根据 SMPs 材料随温度变化的热力学行为和两层材料之间热应变差创建了自折叠双层结构。Hu Jinlian 等^[23]采用 1 mm 厚度的形状记忆聚氨酯(SMPU)活性层与 1 mm 厚度的 PBAG600 基聚氨酯基体层制备了具有双向形状记忆效应的新型聚合物层合板, SMPs 活性层弹性应变在加热时释放,基体层在冷却时弯曲力引起的弹性应变回复,实现了层合板结构加热弯曲和冷却反向弯曲的双向形状记忆行为。Leonid Ionov 等^[24]采用光刻技术设计了由热响应聚 N 异丙基丙烯酰胺热响应水凝胶(PNIPAM)和疏水性聚己内酯(PCL)构成的部分可生物降解聚合物基热响应自折叠胶囊, PNIPAM 层可以随温度的变化膨胀或者收缩, PCL 层则在一个方向上可限制 PNIPAM 的膨胀,通过热应力差的作用实现胶囊的折叠和展开,从而控制细胞的捕获和释放。

虽然 SMPs 可回复形变量较大,但是它存在

低刚度、低强度、运动稳定性差、回复力小、蠕变和应力松弛现象严重等缺点,限制了其在空间恶劣环境下的应用^[25]。形状记忆复合材料(Shape memory composites, SMCs)一方面可以突破纯的 SMPs 的应用局限,克服 SMPs 的力学缺陷,另一方面在形状记忆回复过程中刚度、强度较高,运动稳定性和可靠性较高,变形回复力较大,形状保持能力较好。SMCs 按增强相的种类大致分为三类:颗粒填充复合材料^[26]、短纤维增强复合材料^[27]、纤维增强复合材料^[28]。Gall K 等^[29]研究了 SiC 纳米颗粒填充的形状记忆环氧复合材料的力学和热力学特性, SiC 颗粒的添加,增强了该体系的弹性模量及回复力,形状记忆材料的最大拉伸应变为 15%,回复应力在 10~100 MPa 量级,但强度及承载能力等综合力学性能不高。Ni Qing Qing 等^[30]学者研究发现在不同温度条件下,随着纤维质量分数的增加,短切玻璃纤维增强聚氨酯形状记忆复合材料的最大应力可提高近 44%,弹性模量有近 50 倍的变化量,应力保持率在近 90% 以上,但未对其可变形程度进行描述。Yu Xiang 等^[31]采用真空辅助树脂灌注成型技术制备的形状记忆碳纤维增强环氧树脂基复合材料虽然具有稳定的力学性能,关于试样可回复形变量与最大可变形程度同样未进行描述。

目前关于碳纤维增强形状记忆复合材料^[32]的研究多是采用环氧等热固性基体、短切纤维或其他填料,难以满足主动变形结构部件在高温、腐蚀磨损等空间极端恶劣环境的使用需要。为实现形状记忆复合材料更广泛的工程应用,本文以超薄碳纤维增强聚醚醚酮(Carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone, CF/PEEK)预浸料为实验对象,采用薄膜叠层与热压成型工艺制备了纤维体积分数为 83% 的层合片材,利用双层层合板结构中 PEEK 层与 CF 层之间的热应力差作为驱动,实现初始形状和最终形状之间的形状记忆。根据层合板变形的温度与应力-应变关系,阐明了 CF/PEEK 热应力驱动变形机制。在此基础上,对 CF/PEEK 层合板采用变厚度设计,实现了初始状态与深海珊瑚形状、立方体、灯笼草形状之间的变形与回复。利用其变形结构产生的机械夹紧力,完成了硬币抓取实验,验证了 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构^[33]应用的可行性。

1 实验及材料

1.1 实验材料

超薄碳纤维带来自郑州仿弦新材料科技有限公司, 型号为 12K T700S CF, 厚度为 0.03 mm, CF 直径为 7 μm, 热膨胀系数为 $-0.38\times10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 拉伸强度为 4 900 MPa, 拉伸模量为 230 GPa。PEEK 薄膜来自英国 Victrex 公司, 厚度为 0.006 mm, 玻璃化转变温度 T_g 为 143 $^{\circ}\text{C}$, 熔融温度为 343 $^{\circ}\text{C}$, T_g 以上、以下线性热膨胀系数分别为 $120\times10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 、 $47\times10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 泊松比为 0.45, 拉伸强度 120 MPa, 弹性模量为 2.4 GPa。

1.2 试样制备

首先利用薄膜叠层技术将 CF 层与 PEEK 预成型, 随后进行热压成型(通过超薄 CF 带表面上浆剂的黏结作用将 CF 层与 PEEK 复合为一体), 制得形状记忆 CF/PEEK 复合材料片材。铺层方式分别为: 1 层 CF, 1 层 PEEK; 3 层 CF, 1 层 PEEK; 5 层 CF, 1 层 PEEK。热压成型工艺为: 加热温度为 135 $^{\circ}\text{C}$, 加热时间为 15 min、20 min、25 min, 模压压力为 0.1 MPa, 保压时间为 60 s。制备得到 CF/PEEK 形状记忆片材尺寸分别为 250 mm×260 mm×0.036 mm、250 mm×260 mm×0.096 mm、250 mm×260 mm×0.156 mm, 纤维体积分数分别为 83%、93%、96%。

使用水切割方法切割尺寸为 15 mm×15 mm×0.036 mm 的 CF/PEEK 层合板试样, 用于形状记忆性能测试; 切割尺寸为 140 mm×20 mm×0.036 mm、140 mm×20 mm×0.096 mm、140 mm×20 mm×0.156 mm 的 CF/PEEK 试样用于主动变形结构设计。

1.3 形状记忆实验及测试方法

1.3.1 初始形状的变形

试样形状变化是由热驱动的, 实验采用加热平台提供热源来激活这一过程。首先, 将加热平台升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ 。放置试样, 以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的加热速率将试样加热至设定温度, 保温 5 s; 随后取下试样, 以 74 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的冷却速率冷却至室温, 此状态定义为试样初始形状, 如图 1(a)(Original shape) 所示。

1.3.2 变形与回复的热循环

将获得的初始形状以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的加热速率依次从室温加热至 180 $^{\circ}\text{C}$ 、210 $^{\circ}\text{C}$ 、240 $^{\circ}\text{C}$ 、270 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ 、320 $^{\circ}\text{C}$ 温度, 每次加热结束保温 5 s。随后, 取下试样, 以 74 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的冷却速率冷却至室温。将 320 $^{\circ}\text{C}$ 温度下试样的完全展开形状定义为最终形状, 如图 1(a)(Actuated shape) 所示。记录试样升温与冷却过程的展开长度、卷曲直径与回复率。其中, 320 $^{\circ}\text{C}$ 下进行循环测试 100 次, 记录可重复率。在加热平台前方 2 mm 处架置刻度尺, 采用高速摄像机 (Acuteye-1hs-M-1900, 德国) 拍照记录不同

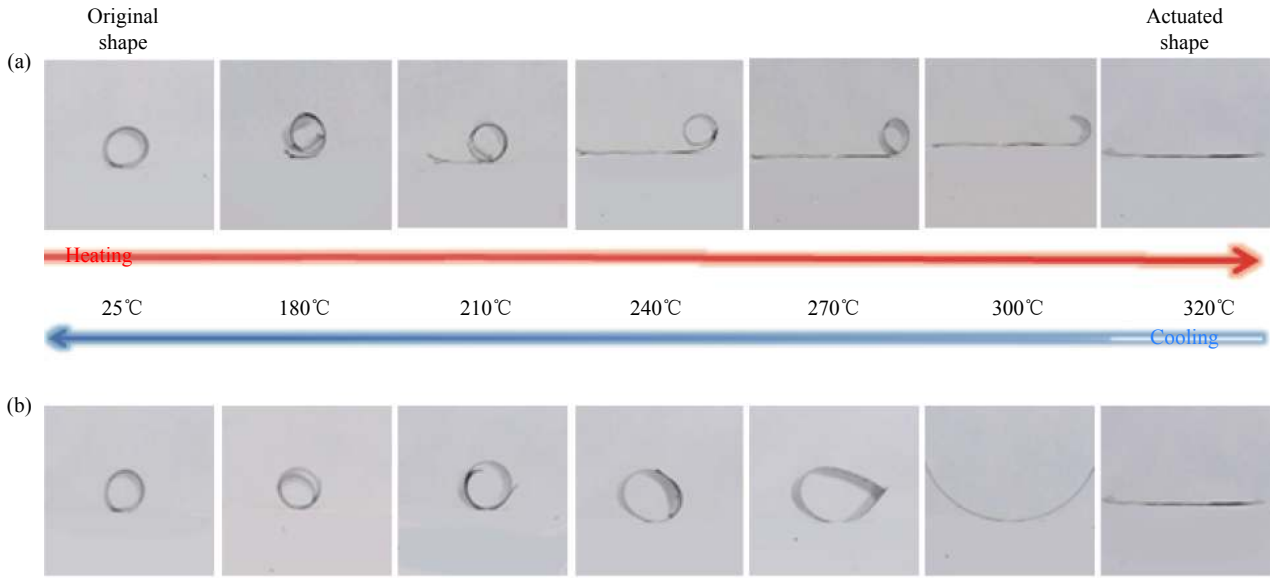


图 1 纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料超薄层合板试样在不同加热-冷却热循环温度场作用下的形状记忆效应 (SME) 示意图: (a) 初始形状升温过程展开示意图; (b) 最终形状冷却过程卷曲示意图

Fig. 1 Schematic diagram of shape memory effect (SME) of carbon fibers reinforced polyether-ether-ketone (CF/PEEK) composite ultra-thin laminates under the action of different heating-cooling thermal cycling temperature field: (a) Expansion diagram of original shape specimen under heating process; (b) Curl diagram of actuated shape specimen under cooling process

温度下的形变状态，拍摄速度为 5 000 帧/s。

试样加热变形展开长度与冷却卷曲直径采用图像测量法进行测试。为减小测量误差，取十组试样测试平均值为实验值大小。

2 结果与讨论

2.1 CF/PEEK 复合材料超薄层合板的形状记忆效应

通过对 CF/PEEK 复合材料结构变化的早期实验探究，发现 CF/PEEK 复合材料超薄层合板在加热-冷却过程可以产生主动变形，并且具有一定的形状回复能力。图 1 为 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在不同加热-冷却热循环温度场作用下的 SME 示意图。初始形状在 25~320℃ 升温过程展开示意图如图 1(a) 所示，试样在 180℃ 开始出现变形，在 320℃ 完全展开。最终形状冷却过程卷曲示意图如图 1(b) 所示，其可在 4 s 左右的时

间内自然冷却至室温，并重新卷曲成空心圆柱状的初始形状。其在不同加热-冷却循环温度场作用下的 SME 参数见表 1、表 2。随着加热温度的上升，CF/PEEK 热应变增大，展开长度增加。180℃ 时，试样展开长度仅为 1.85 mm。温度低于 210℃，试样展开长度缓慢增长；高于 210℃，试样展开程度急剧增大，并在 320℃ 完全展开，展开长度为 15.53 mm。反之，从高温冷却到室温时，CF 与 PEEK 之间热膨胀系数失配而引起的热应力在材料内部不断储存，在热应力差的作用下，试样可由最终形状主动变形至直径为 $\phi 2.3$ mm 的初始形状。CF/PEEK 的热响应时间小于 4 s，该值低于其他碳纤维增强形状记忆聚合物^[34]及形状记忆聚合物^[35]复合材料，这是由于薄层状 CF/PEEK 的碳纤维层具有导热系数高、受热均匀的特点。

表 1 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在不同加热温度场作用下的 SME 相关性能参数

Table 1 SME performance parameters of CF/PEEK composite ultra-thin laminates under the action of different heating temperature fields

Simulation							
Heating temperature/℃	25	180	210	240	270	300	320
Time/s	0	10.5	12.5	14.5	16.5	18.5	20
Developed length/mm	0	1.85	3.42	7.76	9.56	13.17	15.53
Thermal stress/MPa	—	2.96	1.80	1.72	1.45	1.34	1.02
Thermal strain/ 10^{-3}	—	14.9	24.3	29.2	31.5	33.7	35.1

表 2 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在不同冷却温度场作用下的 SME 相关性能参数

Table 2 SME performance parameters of CF/PEEK composite ultra-thin laminates under the action of different cooling temperature fields

Simulation							
Cooling temperature/℃	320	300	270	240	210	180	25
Time/s	4	3.7	3.3	2.9	2.5	2.1	0
Crimp diameter/mm	∞	11.2	4.9	3.7	3.2	2.7	2.3
Thermal stress/MPa	1.02	1.34	1.45	1.72	1.80	2.96	—
Thermal strain/ 10^{-3}	-34.1	-32.3	-30.4	-28.4	-23.4	-14.5	—

为分析温度对 CF/PEEK 复合材料超薄层合板形状记忆回复率的影响，在不同温度 (180~320℃) 条件下对层合板试样进行了回复率测试，测试结果如图 2 所示。180℃ 温度以下加热时，试样无形状变化，回复率近似为零。当温度达到 180℃ 时，回复率为 12%。随着温度的不断升高，基体相向

着高弹态快速转变，温度达到 320℃ 时，回复率近似为 100%。

为了研究 CF/PEEK 复合材料层合板形状记忆行为的可重复性，对层合板在 320℃ 加热-冷却热循环温度场作用下不同循环次数的响应变形的回复率进行了分析，如图 3。10 次加热-冷却循环以

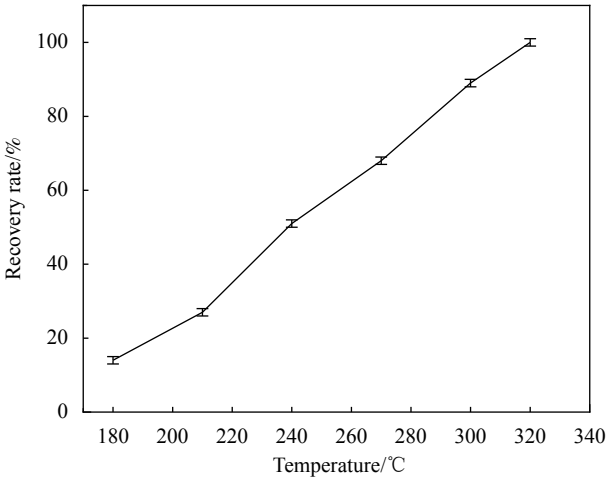


图2 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样的回复率随温度变化曲线
Fig. 2 Recovery rate curve of CF/PEEK composite ultra-thin laminate samples with temperature change

内, 三种试样的回复率基本保持在 98% 左右。随着循环次数的再次增加, 试样的形状回复率出现不同程度的下降。当循环次数增加至 50 次, 形状回复率在 94% 左右。循环 100 次时, 形状回复率在 91% 左右。在第一个加热冷却循环之后, 可以观察到良好的可逆弯曲驱动, 随着循环次数的不断增加, 高温下 PEEK 基底的回复性能减弱, 可重复率降低, 但试样的整体形状回复率仍维持在 90% 以上。CF/PEEK 复合材料的形变回复率与现有的短碳纤维增强形状记忆聚合物复合材料^[36]相当。

2.2 CF/PEEK 复合材料超薄层合板的形状记忆变形机理

图 4 为 CF/PEEK 复合材料超薄层合板热应力驱动机制。当加热温度低于 T_g 时, 内部连续排列的 CF 增强层与热塑性 PEEK 组成的基底层的热应变失配引起的应力差使得层合板产生弯曲行为^[37]。重新加热到一定温度时, 热应变增加, 试样完全展开。形状记忆层合板 PEEK 层的应变 ε_p 与 CF 层的应变 ε_c 可由下式得到:

$$\varepsilon_c = (L_c - L_0) / L_0 \tag{1}$$

$$\varepsilon_p = (L_p - L_0) / L_0 \tag{2}$$

式中: L_0 为试样初始长度 (垂直碳纤维方向); L_c 为试样 CF 层加热后长度; L_p 为 PEEK 层加热后的长度。随着 CF/PEEK 层合板的加热温度从室温增加至 320℃, CF 长度变化不明显, 即 $\varepsilon_c \approx 0$, 诱导产生的压应力 $\sigma_c \approx 0$, 这是因为 CF 的热膨胀系数 $\alpha \approx 0$; 但 PEEK 层应变值 $\varepsilon_p = 0.034$, 其长度 L_p 从 15 mm 增加至 15.53 mm, 引起拉应力 σ_p 产生。

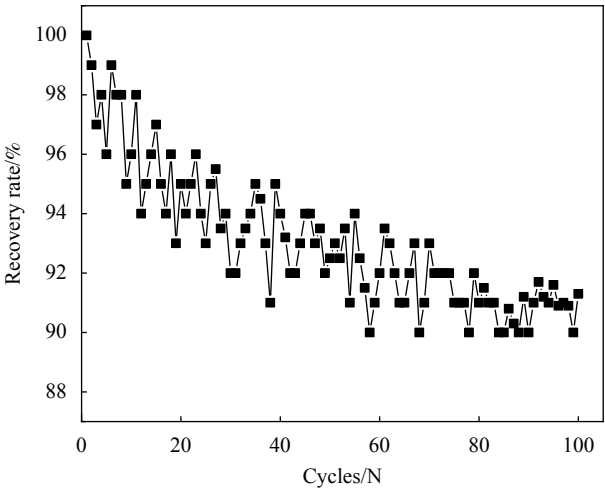


图3 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样在 320℃ 加热-冷却温度场下不同循环次数的可重复率曲线
Fig. 3 Repeatability rate of CF/PEEK composite ultra-thin laminate sample in different cycle times under the action of heating-cooling thermal cycle temperature field at 320℃

根据纤维增强复合材料应力预测理论分析, 应力上、下限值的计算公式^[38]如下:

$$\sigma_{zc} = \int_T^{T_s} \frac{\Delta\alpha E_m V_m}{(1 - \nu_m) V_c} dT \tag{3}$$

$$\sigma_{zc} = \int_T^{T_s} \frac{\Delta\alpha}{\frac{1}{E_f} + \frac{V_c}{E_m V_m}} dT \tag{4}$$

式中: T 为室温; T_s 为加热温度; $\Delta\alpha$ 为 CF 与 PEEK 的热膨胀系数差值; E_c 和 E_m 分别为 CF 和 PEEK 在不同温度下的杨氏模量; V_c 和 V_m 分别为 CF 与 PEEK 所占的体积分数百分比; ν_m 为 PEEK 的泊松比。取热应力上、下限的平均值为理论热应力值 σ_p , 不同温度下的热应力值详见表 1 和表 2。

加热过程中 PEEK 膨胀产生大的拉伸应变, CF 产生的压缩应变较小, 随着温度的升高, PEEK 由玻璃态向着高弹态转化, 储存的弹性模量及应力释放, 试样向着 CF 一侧弯曲直至完全展开。反之, 随着温度的降低, PEEK 收缩产生大的压缩应变, CF 与 PEEK 之间热膨胀系数失配而引起热应力在材料内部不断储存, 试样向着 PEEK 一侧弯曲直至完全回复至初始形状。

不同温度下 CF/PEEK 复合材料超薄层合板试样的温度与热应力-应变关系如图 5 所示。其中, 不同温度下的热应变为实验测量值; 不同温度的热应力为理论值。当温度低于 180℃ 时, 试样的热应变值近似为零。随着温度的增加, 试样完全展开, 应变值从 14.9×10^{-3} 增加至 35.1×10^{-3} , 应力

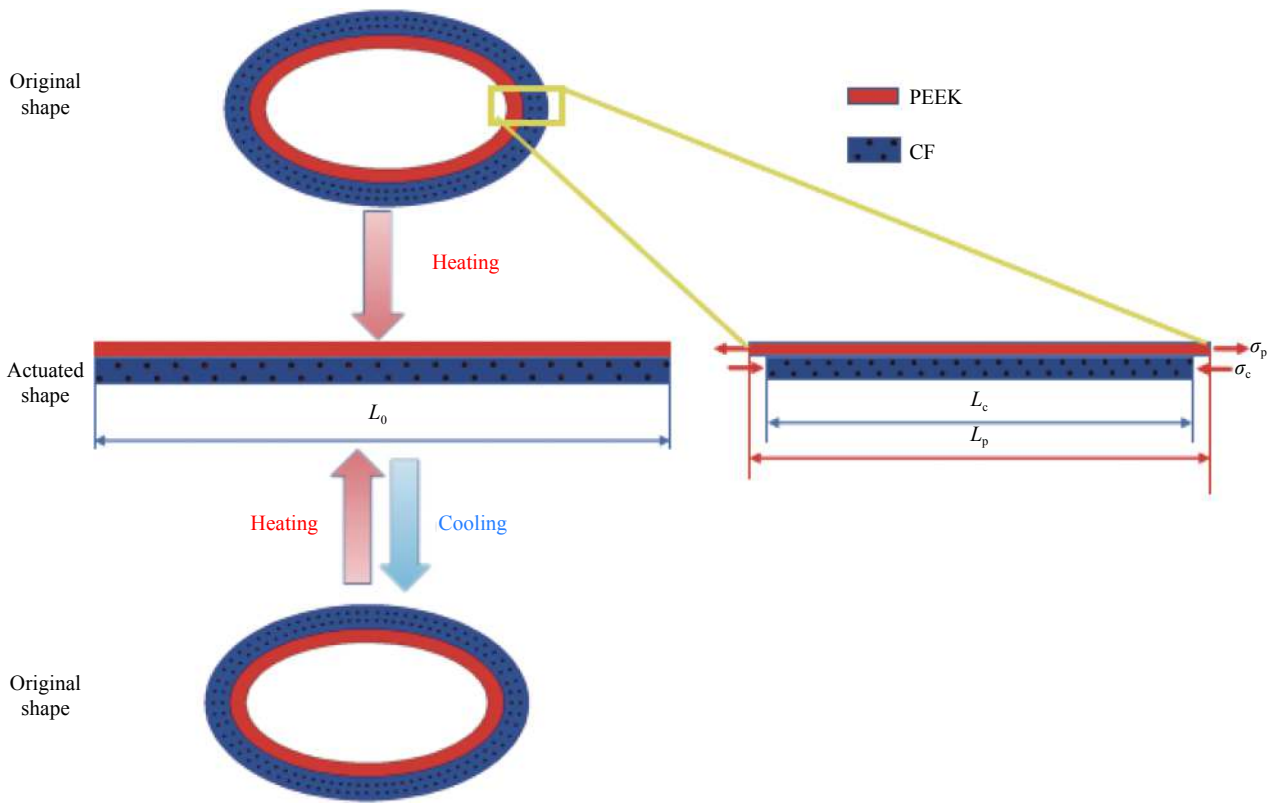


图 4 CF/PEEK 复合材料超薄层合板热应力驱动机制

Fig. 4 Thermal stress drive mechanism of CF/PEEK composite ultra-thin laminate

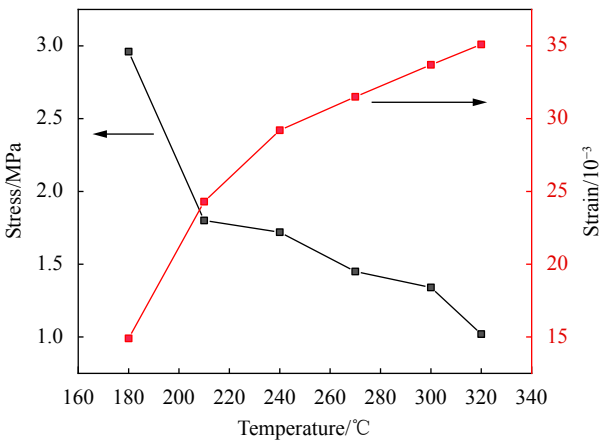


图 5 CF/PEEK 复合材料超薄层合板温度与热应力-应变的关系

Fig. 5 Relationship between temperature and thermal stress-strain of CF/PEEK composite ultrathin laminates

值从 2.96 MPa 降低为 1.02 MPa。其中，当温度从 180℃ 升高至 210℃，应变提高约 47%，应力降低约 60%。随着温度区间的进一步增大，PEEK 弹性模量变化量趋于稳定，每个温度区间内应变值以 10% 左右的变化递增，应力值以 10% 左右的变化递减。

因为大的热应力值的存在，高温加热冷却时

试样容易发生大的形变，而工程应用中，工作状态下的主动变形结构不适宜发生过大的卷曲变形，所以本实验通过对 CF/PEEK 纤维体积分数的控制，调控试样厚度，进一步进行变形结构的优化设计。

2.3 CF/PEEK 复合材料层合板的结构设计

为验证 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构应用的可行性，采用尺寸为 140 mm×20 mm×0.036 mm、140 mm×20 mm×0.096 mm、140 mm×20 mm×0.156 mm 的样条分别进行海星状 (三个样条 60°交叉)、十字状初始结构设计 (两个样条 90°交叉)。交叉部位经 600 目 (14 μm) 砂纸轻打磨后使用环氧树脂胶粘结。图 6(a) 为 0.036 mm 厚度样条制备的海星状试样，该试样在室温至 260℃ 温度加热-冷却热循环温度场的作用下不能产生形状变形；加热至 280℃ 时，试样冷却后各边开始呈现一定尺度的卷曲；当将其继续加热至 320℃，随后冷却至室温时，试样主动卷曲成 6×Φ5 mm 的深海珊瑚形状。图 6(b) 为 0.096 mm 厚度样条制备的十字状试样，同样其在室温至 260℃ 温度加热-冷却热循环温度场的作用下无主动变形。随着温度升高至 320℃，试样自然冷却后收卷成 4×Φ15 mm 的深海珊瑚形状。

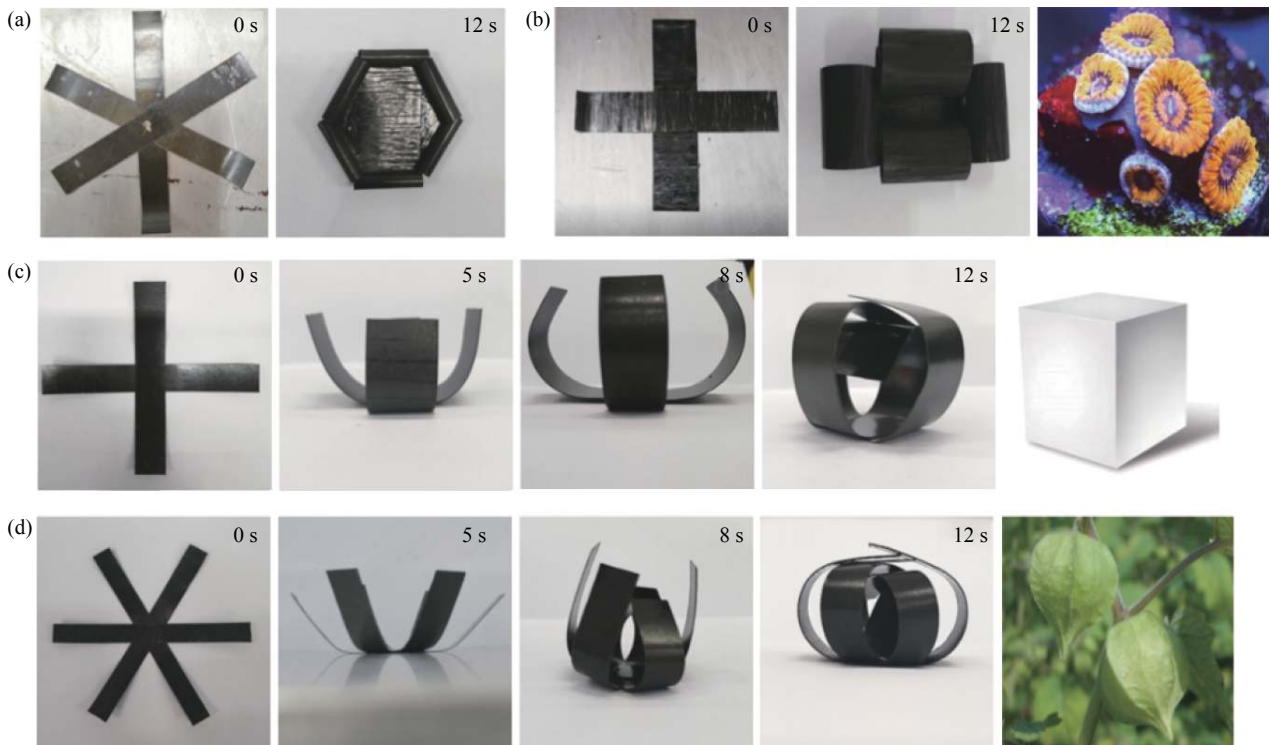


图 6 3D 形状记忆结构设计: (a) 0.036 mm 厚度海星状试样; (b) 0.096 mm 厚度十字状试样; (c) 0.156 mm 厚度十字状试样; (d) 0.156 mm 厚度海星状试样

Fig. 6 3D shape memory structure design: (a) Starfish sample with 0.036 mm thickness; (b) Cross sample with 0.096 mm thickness; (c) Cross sample with 0.156 mm thickness; (d) Starfish sample with 0.156 mm thickness

图 6(c) 为 0.156 mm 厚度样条制备的十字状试样，在室温至 260℃ 温度作用下无形状变化。加热至 280℃，冷却后试样产生 60°左右翘曲。300℃ 加热冷却后，试样收卷成近似 180°翘曲圆弧形状。320℃ 加热冷却后，试样进一步收卷成近似 270°交叉折叠的立方体形状。由于试样厚度的增加，相同加热温度下，试样较图 6(b) 的卷曲程度进一步减小。图 6(d) 为采用厚度 0.156 mm 样条制备的海星状试样。加热至 280℃ 冷却后，试样产生 45°左右翘曲。300℃ 加热冷却后，试验收卷成近似 100°翘曲形状。320℃ 加热冷却后，试样进一步收卷成三分之二圆卷曲交叉折叠的灯笼草形状结构。随着试样中纤维铺层从一层增加至五层，试样在相同温度下加热冷却后的卷曲程度明显减小。厚度的可设计性，为抓手等主动变形结构的设计提供了理论基础。

为使 CF/PEEK 热塑性形状记忆复合材料在药物抓取等领域具有更广泛的实际工程应用价值，我们设计了如图 7 所示的硬币抓取实验。通过 3D 形状记忆结构设计的初期设计实验，发现如若对试样进行变厚度设计，可以实现不同形状的结构

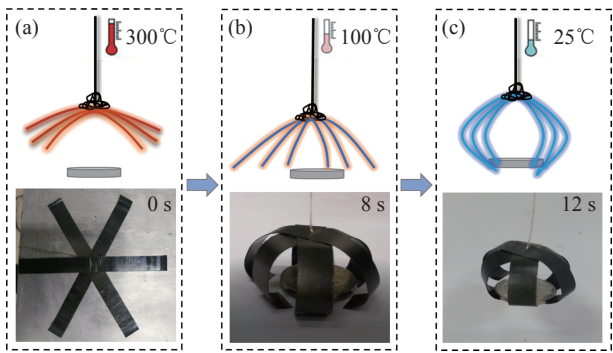


图 7 0.156 mm 厚度海星状形状记忆抓手硬币抓取模型设计与实物图: (a) 320℃ 高温; (b) 冷却过程; (c) 室温

Fig. 7 Design and real picture of the coin grasping model for starfish shape memory with 0.156 mm thickness: (a) 320℃ high temperature; (b) Cooling process; (c) At room temperature

变化。基于此基础，对海星状结构尺寸进一步优化，制备了 CF/PEEK 复合材料形状记忆抓手。裁取 70 mm×10 mm×0.156 mm 试样三条，采用上述相同工艺制备海星状抓手试样，并采用 PEEK 复丝作为悬挂丝线。硬币尺寸为 $\Phi 24.5 \times 1.598$ mm，质量为 5.98 g。根据重力公式计算得到抓起硬币需要 58.6×10^{-3} N 的力，约为 125 Pa。140 mm×20 mm×0.156 mm 的最小热应力为 1.02 MPa，大于硬币抓

取所需要的力,故可以实现硬币抓取。

图 7(a) 为试样在 320℃ 高温作用下的模型设计与实物图,抓手处于完全展开状态。图 7(b) 为试样从 320℃ 冷却至室温过程的模型设计与实物图,抓手在自然冷却过程中卷曲程度不断增大。图 7(c) 为形状记忆抓手冷却至室温的模型设计与实物图,冷却至室温时形状固定,利用其变形结构产生的机械夹紧力,完成了硬币抓取实验,验证了 CF/PEEK 复合材料在主动变形结构应用的可行性。

3 结论

(1) 碳纤维增强聚醚醚酮 (CF/PEEK) 复合材料超薄层合板,在加热-冷却热循环温度场的作用下具有高温形状记忆行为,其主动变形原理是基于加热-冷却时两层材料之间的热应变失配引起的热应力差。

(2) 在 320℃ 加热-冷却热循环温度场的作用下,CF/PEEK 复合材料超薄层合板的初次形变回复率近似可达 100%,在初始形状与最终形状之间的变形循环达到 100 次后,形状回复率仍保持在 90% 以上。

(3) CF/PEEK 复合材料层合板采用不同厚度设计,可实现初始状态与深海珊瑚形状、立方体、灯笼草形状之间的变形与回复。此外,利用 CF/PEEK 复合材料变形结构产生的机械夹紧力,完成了硬币抓取实验,验证了该类型复合材料在主动变形结构应用的可行性。

参考文献:

- [1] HARPER M, HABIB M, MICHAEL S, et al. Various shape memory effects of stimuli-responsive shape memory polymers[J]. *Smart Material Structures*, 2013, 22: 093001.
- [2] HUANG W M, DING Z, WANG C C, et al. Shape memory materials[J]. *Materials*, 2010, 13: 54-61.
- [3] 郭晓岗. 形状记忆聚合物及其复合材料的力学行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
GUO Xiaogang. The mechanical behaviors of shape memory polymers and their composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016(in Chinese).
- [4] SHI Ying. High temperature shape memory polymers & ionomer modified asphalts[D]. The University of Akron, 2013.
- [5] MADBOULYSA, LENDLEIN A. Shape-memory polymer composites[J]. *Advances in Polymer Science*, 2009: 06-07.
- [6] 谭巧. 形状记忆环氧聚合物及其复合材料的典型力学行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
TAN Q. Typical mechanical behavior of epoxy shape memory polymer and its composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015(in Chinese).
- [7] OHKI Takeru, NI Qingqing, OHSAKO Norihito, et al. Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35: 1065-1073.
- [8] LIU Y J, LV H B, LAN X, et al. Review of electro-active shape-memory polymer composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69: 2064-2068.
- [9] LENDLEIN A, JIANG H Y, JUNGER O, et al. Light-induced shapememory polymers[J]. *Nature*, 2005, 434: 879-882.
- [10] HUANG W M, YANG B, ZHAO Y, et al. Thermo-moisture responsive polyurethane shape-memory polymer and composites: A review[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20: 3367-3381.
- [11] LIU Y, GALL K, DUNN M L, et al. Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites[J]. *Mechanics of Materials*, 2004, 36: 929-940.
- [12] BEHL M, LENDLEIN A. Shape-memory polymers[J]. *Materials Today*, 2007, 10: 20-28.
- [13] JAE W C, JEONG W K, YONG C J, et al. Electroactive shape-memory polyurethane composites incorporating carbon nanotubes[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, 26: 412-416.
- [14] KOERNER H, PRICE G, PEARCE N A, et al. Remotely actuated polymer nanocomposites-stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers[J]. *Nature Materials*, 2004, 3(2): 115-120.
- [15] JIANG H Y, KELCH S, LENDLEIN A. Polymers move in response to light[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 1471-1475.
- [16] OSADA Y, MATSUDA A. Shape memory in hydrogels[J]. *Nature*, 1995, 376(6537): 219.
- [17] HU Xiaobo, ZHOU Jing. Programming temporal shape shifting[J]. *Nature Communications*, 7: 12919.
- [18] LIU C, QIN H, MATHERP T. Review of progress in shape-memory polymers[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(16): 1543-1558.
- [19] HUANG W M, YANG B, AN L, et al. Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: Demonstration and mechanism[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86: 114105.
- [20] LENDLEIN A, LANGER R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications[J]. *Science*, 2002, 296(5573): 1673-1676.
- [21] SCHUH C, GARNIER L, KRAFT A, et al. Shape-memory properties of segmented polymers containing aramid hard

- segments and polycaprolactone soft segments[J]. *Polymers*, 2010, 2: 71-85.
- [22] YUAN C, DUNNM L, QIH J. Shape forming by thermal expansion mismatch and shape memory locking in polymer/elastomer laminates[J]. *Smart Material Structures*, 2017: 1-23.
- [23] CHEN Shaojun, HU Jinlian, ZHUO Haitao, et al. Two-way shape memory effect in polymer laminates[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 4088-4090.
- [24] STOYCHEV G, PURETSKIY N, IONOV L. Self-folding all-polymer thermoresponsive microcapsules[J]. *Soft Matter*, 2011, 7: 3277-3279.
- [25] 张蕊瑞. 形状记忆变刚度空间可展开结构的设计[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- ZHANG Ruixue. Design on variable stiffness space deployable structure based on shape memory polymer composite[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2011(in Chinese).
- [26] LENG J S, LAN X, HUANG W M, et al. Electrical conductivity of shape memory polymer embedded with micro Ni chains[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92: 014104.
- [27] LENG J S, LV H B, LIU Y J, et al. Electro-activate shape memory polymer filled with nanocarbon particles and short carbon fibers[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91: 144105.
- [28] LAN X, WANG X H, LIU Y J, et al. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge[J]. *Smart Materials Structures*, 2009, 18: 024002.
- [29] KEN G, MARTIN L D, LIU Y P, et al. Shape memory polymer nanocomposites[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 5115-5126.
- [30] NI Qingqing. Bending behavior of shape memory polymer based laminates[J]. *Composite Structures*, 2007, 78: 153-161.
- [31] LIU Yayun, YU Xiang, ZHANG Zhong, et al. Carbon fiber reinforced shape memory epoxy composites with superior mechanical performances[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 177: 49-56.
- [32] 冷劲松, 兰鑫. 形状记忆聚合物复合材料及其在空间可展开结构中的应用[J]. *Journal of Astronautics*, 2010(31): 950-955.
- LENG J S, LAN X. Shape memory polymers composites and their applications in deployable structures[J]. *Journal of Astronautics*, 2010(31): 950-955(in Chinese).
- [33] JOHANSEN B, LOVALD S, et al. Applications of polyetheretherketone in arthroscopy[J]. *PEEK Biomaterials Handbook*, 2019: 291-300.
- [34] DAO T D, HA N S, GOON S, et al. Design, fabrication, and bending test of shape memory polymer composite hinges for space deployable structures[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2017: 1-15.
- [35] WU Jiangtao, YUAN Chao, DING Zhen, et al. Multi-shape active composites by 3D printing of digital shape memory polymers[J]. *Scientific Reports*, 6, 24224.
- [36] ZENG Hao, LENG Jinsong, GU Jianping, et al. Modeling the thermomechanical behaviors of short fiber reinforced shape memory polymer composites[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 166: 105212.
- [37] YANG Chuncheng, WANG Bingjie, LI Dichen, et al. Modeling and characterisation for the responsive performance of CF/PLA and CF/PEEK smart materials fabricated by 4D printing[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2017, 12(1): 69-76.
- [38] 杨序纲. 复合材料界面[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010, 182.
- YANG Xugang. Composite interface[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010, 182.