

碳纤维增强聚醚醚酮模压复合材料结构与性能调控

陆承志 赵乐 杨雪勤 张伊帆 任宏亮 刘勇 张辉 俞建勇

Study on structure and performance control of carbon fiber reinforced poly(ether ketone ketone) molding composites

LU Chengzhi, ZHAO Le, YANG Xueqin, ZHANG Yifan, REN Hongliang, LIU Yong, ZHANG Hui, YU Jianyong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210928.004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚醚醚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/聚醚醚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>

基于导热板的碳纤维增强聚醚醚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>

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>

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): 2578–2585 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201015.001>

碳纤维增强聚醚醚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>

碳纤维增强聚醚酮酮模压复合材料 结构与性能调控



分享本文

陆承志¹, 赵乐¹, 杨雪勤^{1,2}, 张伊帆¹, 任宏亮¹, 刘勇¹, 张辉^{*1}, 俞建勇^{1,2}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学 纺织科技创新中心, 上海 201620)

摘要: 为探究模压工艺参数对碳纤维增强聚醚酮酮复合材料 (CF/PEKK) 结构与性能的影响规律, 采用真空模压工艺制备 CF/PEKK 复合材料层压板, 系统讨论了模压温度和压力对树脂与纤维的界面结构、PEKK 凝聚态结构及复合材料的力学性能的影响, 通过扫描电镜分析了复合材料的微观结构, 讨论了复合材料的失效形式, 采用 X 射线衍射观察了复合材料中 PEKK 的晶体结构, 使用动态热机械分析研究了复合材料界面阻尼与模压成型工艺的关系。研究表明, 在 365℃ 的模压温度和 5.0~6.0 MPa 模压压力下, CF/PEKK 复合材料的综合力学性能最优, 其中拉伸强度达到 965 MPa, 弯曲强度 849 MPa, 层间剪切强度 59 MPa, 复合材料的断裂失效形式以树脂开裂与层间 Z 形断裂为主。

关键词: 碳纤维/聚醚酮酮复合材料; 模压工艺; 凝聚态结构; 力学性能; 失效形式

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)08-3684-11

Study on structure and performance control of carbon fiber reinforced poly(ether ketone ketone) molding composites

LU Chengzhi¹, ZHAO Le¹, YANG Xueqin^{1,2}, ZHANG Yifan¹, REN Hongliang¹,
LIU Yong¹, ZHANG Hui^{*1}, YU Jianyong^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Innovation Center for Textile Science and Technology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to explore the effect of molding parameters on the structure and properties of carbon fiber reinforced poly(ether ketone ketone) composites (CF/PEKK), CF/PEKK composite laminates were prepared by vacuum molding in this paper. The effects of molding temperature and pressure on the interface structure between resin and fiber, the condensed structure of PEKK and the mechanical properties of the composites were discussed systematically. The microstructure and the failure modes of the composites was analyzed by scanning electron microscope. The crystal structure of PEKK in the composites was observed by X-ray diffraction. The relationship between interfacial damping and molding process of the composites was studied by dynamic mechanical analysis. The results show that under the molding temperature of 365℃ and molding pressure of 5.0-6.0 MPa, the comprehensive mechanical properties of CF/PEKK composites are the best, in which the tensile strength is 965 MPa, the bending strength is 849 MPa, and the inter-laminar shear strength is 59 MPa. The fracture failure modes of the composites are mainly zigzag cracking and resin breakage.

Keywords: CF/PEKK composites; molding process; condensed structure; mechanical properties; failure modes

收稿日期: 2021-07-29; 修回日期: 2021-08-29; 录用日期: 2021-09-14; 网络首发时间: 2021-09-29 15:52:58

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210928.004>

基金项目: 上海市科委“科技创新行动计划”项目子课题 (19511106703); 国家自然科学基金青年基金项目 (51803024)

通信作者: 张辉, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为碳纤维增强树脂基复合材料 E-mail: zhanghui@dhu.edu.cn

引用格式: 陆承志, 赵乐, 杨雪勤, 等. 碳纤维增强聚醚酮酮模压复合材料结构与性能调控 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 3684-3694.

LU Chengzhi, ZHAO Le, YANG Xueqin, et al. Study on structure and performance control of carbon fiber reinforced poly(ether ketone ketone) molding composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(8): 3684-3694(in Chinese).

近年来,碳纤维增强热塑性树脂基复合材料(CFRTP)凭借其比强度高、抗冲击性能好和成型周期短等优势,逐渐成为航空航天领域复合材料新的发展方向之一^[1-4]。在上世纪末,碳纤维增强聚醚酰亚胺(CF/PEI)和碳纤维增强聚苯硫醚(CF/PPS)复合材料就已分别应用于空客A340机翼整流罩和湾流G650高端商务机的水平尾翼。随着航空工业的发展,现代航空飞行器对材料性能的要求不断提高,具有更高性能表现的碳纤维增强聚芳醚酮复合材料逐渐成为行业研究热点。2019年6月,帝人集团宣布,空客公司采用帝人Tenax®TPCL碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK)复合材料的新一代A350XWB飞机正式交付日本航空公司使用^[5],这是CFRTP应用的又一重要突破。相较于PEEK,聚醚酮酮(PEKK)同属于聚芳醚酮类特种工程塑料,其应用于碳纤维复合材料除了同样具有耐腐蚀性好、强度高、阻燃性优异、烟雾密度低和可回收利用等优点,还具有分子结构可设计性的优势。通过调控PEKK分子链中的间苯、对苯二甲酰氯(单体)的比例,可以在较大范围内改变PEKK的溶解性、熔点和结晶度等物理性质,拓宽了其模压工艺窗口,使其能够满足航空航天、医疗器械和车辆交通用复合材料的多种需求^[6-8]。

PEEK和PEKK作为高性能工程塑料,其熔融温度约在335~390℃之间,熔体黏度大,其碳纤维复合材料的制备多采用模压工艺,该工艺操作简单、工艺节拍快,适合工业化生产。通常来说,模压成型复合材料制品的结构和性能主要与其工艺参数有关,尤其是模压温度与压力的选择对复合材料综合性能的影响最为显著^[9]。张佳新等^[10]使用CF/PPS编织物通过模压成型制备连续碳纤维增强聚苯硫醚复合板材,发现在铺层层数为20层、热压温度为330℃、热压时间为30 min和树脂质量分数为50.2wt%时,制得的CF/PPS层压板拉伸强度和弯曲强度最优。宋清华等^[11]采用模压工艺制备玻璃纤维增强聚丙烯复合材料层压板,并使用响应曲面法对模压成型温度场数值模拟分析,发现模压温度是决定复合材料层压板力学性能的最重要因素。敖玉辉等^[12]采用真空模压工艺制备CF/PEEK复合材料,发现通过适当的压力梯度设置可以使树脂的晶体结构更加稳定,从而大幅提升CF/PEEK复合材料的弯曲强度。刘亚男等^[13]使用CF/PEKK预浸料以铺层叠加后模压的方式制备层压板,通过控制模压压力、冷却速率等变量

提高复合材料的剪切强度。研究发现与自动铺放制备的CF/PEEK层压板相比,模压工艺制备的CF/PEKK层压板的短梁剪切强度更高。Dai等^[14]采取正交实验的方式制备了CF/PEEK复合材料层压板,研究了模压压力、模压温度和冷却时间对层压板性能的影响,发现模压温度是影响复合材料横向拉伸强度的最主要因素,而模压压力对其性能影响较小。综合来说,目前以PEKK为基体树脂的碳纤维增强复合材料的系统性研究还非常少,模压工艺参数特别是最基础的温压参数对该复合材料结构与性能的影响规律尚不明确。

选取国产PEKK树脂,通过真空模压工艺制备CF/PEKK复合材料层压板,系统研究了不同模压温度和压力梯度下复合材料中PEEK树脂的凝聚态结构演变规律及其与碳纤维界面结构,深入分析了不同模压工艺条件下,CF/PEKK复合材料结构与力学性能的关联机制,可为真空模压制备高性能CF/PEKK复合材料提供工艺参考。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

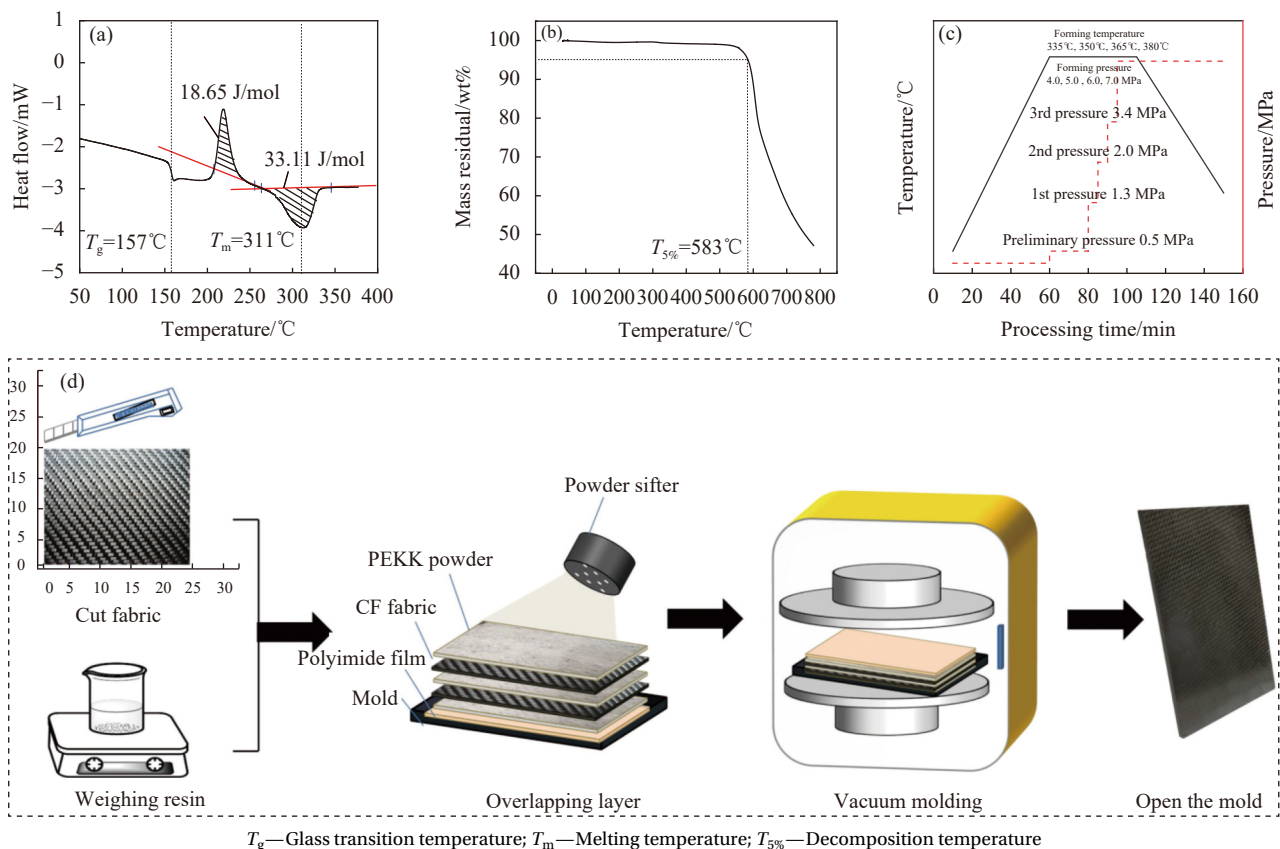
PEKK粉末:CC5601,粒径50 μm,山东凯盛新材料股份有限公司;碳纤维织物:东丽Torayca®T300-3K碳纤维,由宜兴市中碳科技有限公司织造280 g/m²四绉纹织物;丙酮:上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 CF/PEKK复合材料的制备

首先,对PEKK粉末进行DSC测试和TGA测试,图1为PEKK树脂粉末的热力学性能。可知,树脂的玻璃化转变温度(T_g)为157℃,熔点(T_m)为311℃,结晶度为13%,分解温度($T_{5\%}$)高达583℃,结合文献^[15-16]中模压成型的温度规律,初步设定模压温度梯度为335℃、350℃、365℃和380℃。

之后,将CF织物剪成模具的尺寸(250 mm×200 mm),剪裁好的织物在80℃丙酮中冷凝回流24 h以去除表面上浆剂,回流结束后,取出碳纤维织物,用去离子水冲洗5遍,以除去溶剂中的上浆剂,然后将织物在120℃下真空干燥8 h。

随后,取8层干燥后的CF织物,按CF织物与PEKK的质量比为6:4进行铺层和撒粉,借助振动筛粉器将PEKK粉末均匀地撒在每层CF织物上,然后按工艺流程设定预热-模压-保压工序(图1(c))。



T_g —Glass transition temperature; T_m —Melting temperature; $T_{5\%}$ —Decomposition temperature

图1 聚醚酮酮 (PEKK) 树脂粉末的热力学性能: (a) DSC 曲线; (b) TGA 曲线;
碳纤维 (CF)/PEKK 复合材料模压工艺流程 (c) 和 CF/PEKK 复合材料层压板制备过程 (d)

Fig. 1 Thermal properties of poly(ether ketone ketone) (PEKK) resin powder: (a) DSC curve; (b) TGA curve;
Molding process of carbon fiber (CF)/PEKK composites (c) and preparation process of CF/PEKK composite laminates (d)

最后，采取多段加压的方式，先在 PEKK 树脂熔融阶段施加较小的压力防止树脂粉末的机械位移，随后逐步升压以增加 PEKK 树脂的流动性，以提高对 CF 织物的浸渍效果^[17]；全程保持工作区间-0.09 MPa 的真空度，辅助排除板内气泡，降低孔隙率，提高制品表面质量。图 1(d) 为 CF/PEKK 复合材料层压板制备过程。

1.3 CF/PEKK 复合材料的表征及性能测试

采用苏州特鲁利电子材料有限公司 ZXQ2 型镶嵌机固定复合材料试样，再逐级打磨、抛光处理。采用 Axiove 型正置多功能显微镜 (德国 ZEISS) 观察横截面树脂与纤维的浸润效果。

采用 JSM-7500F 型场发射扫描电镜 (日本电子株式会社) 观察复合材料弯曲试样的断口形貌，扫描电压 18 kV，放大倍率 2 000~4 000 倍。

使用 Dmax-2550VB 型 X 射线衍射仪 (德国布鲁克公司) 对不同条件下的 CF/PEKK 复合材料进行多晶衍射测试，测试功率为 18 kW，角度测量

范围：3°~60°，步长 0.2°/min，由 JADE 软件进行分峰拟合、结晶度和晶粒尺寸计算。

使用 LD23 型万能试验机 (深圳市兰博三思材料检测有限公司) 分别按 GB/T 1447—2005^[18]、GB/T 1449—2005^[19] 和 GB/T 30969—2014^[20] 标准测试 CF/PEKK 复合材料的拉伸性能、弯曲性能和层间剪切性能。

采用 DMA-Q800 型动态热分析仪 (美国 Instron 公司) 对不同条件制备的 CF/PEKK 复合材料进行动态热力学测试，对其储能模量和损耗模量进行分析。测试方式三点弯曲，测试频率为 1 Hz，测试温度范围 40~240°C，升温速率 5°C/min，试样尺寸 40 mm×5 mm×2 mm。

2 结果与讨论

2.1 模压工艺对复合材料结构的影响

采用金相显微镜对 CF/PEKK 复合材料试样剖面进行观察 (图 2)。从金相显微镜图像中可以观察到，不同温度梯度下的复合材料界面上存在不

同形式的缺陷。335℃ 模压温度下的复合材料缺陷数量最多，缺陷在纤维束中表现为层状、带状的连续空隙层，推测是由树脂的不充分浸渍造成的 (图 2(a))。模压温度提高至 350℃(图 2(b))，树脂的黏度进一步下降，流动性提升，可以看到 PEKK 几乎可以渗透并覆盖单层的碳纤维束，但在局部中心区域依然存在一些尺寸在 50 μm 左右的不规则块状空隙区，这限制了外部载荷在界面处的连续传递，阻碍了力学的进一步提高。在模压温度为 365℃ 时 (图 2(c))，CF/PEKK 复合材料的缺陷面积相对最小，CF 在基体中达到均匀分布。复合材料的树脂层中观察到多条裂缝的存在，推测是模压温度过高，在局部富树脂区发生树脂脆化而产生的应力开裂 (图 2(d))。

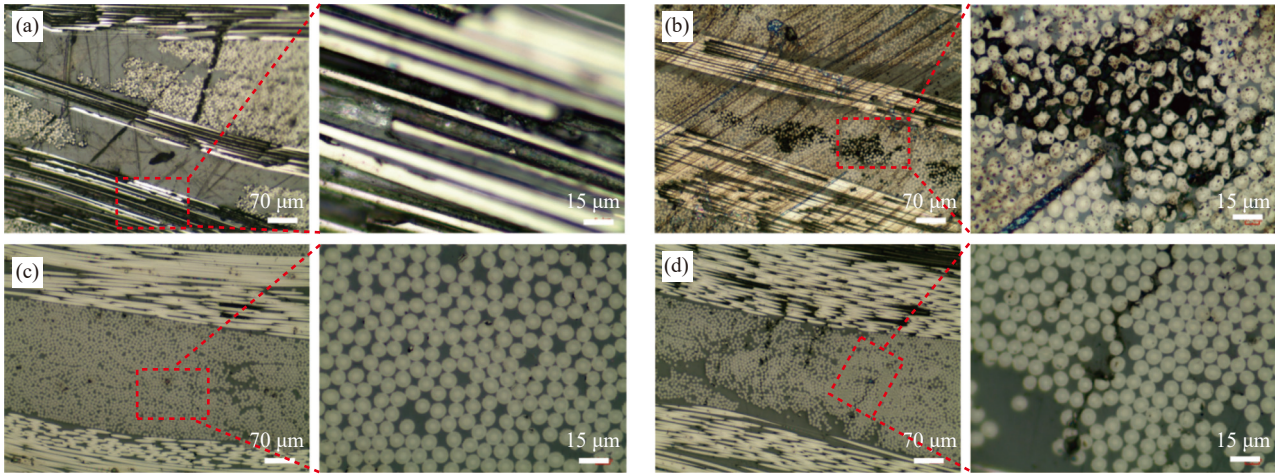


图 2 不同温度梯度下 CF/PEKK 复合材料层压板的截面金相显微镜图像: (a) 335℃; (b) 350℃; (c) 365℃; (d) 380℃

Fig. 2 Metallographic micrographs of CF/PEKK composite laminates with different temperature gradients: (a) 335℃; (b) 350℃; (c) 365℃; (d) 380℃

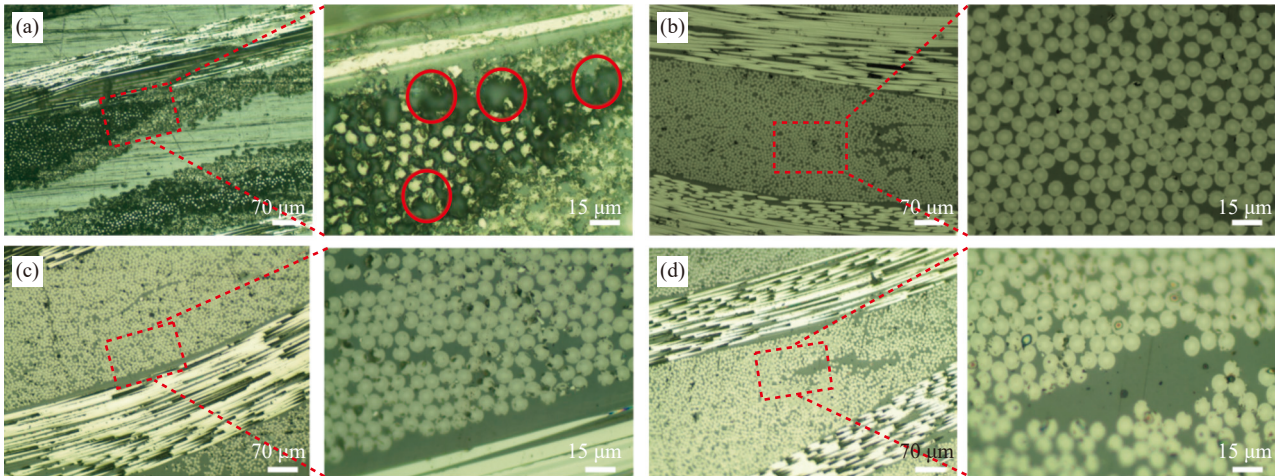


图 3 不同压力梯度下 CF/PEKK 复合材料层压板的截面金相显微镜图像: (a) 4.0 MPa; (b) 5.0 MPa; (c) 6.0 MPa; (d) 7.0 MPa

Fig. 3 Metallographic micrographs of CF/PEKK composite laminates with different pressure gradients: (a) 4.0 MPa; (b) 5.0 MPa; (c) 6.0 MPa; (d) 7.0 MPa

图 3 描述了不同模压压力梯度下的 CF/PEKK 复合材料层压板截面形貌。在 4.0 MPa 的模压压力下 (图 3(a))，可观察到碳纤维束内部存在没有被 PEKK 树脂浸渍的深色区域，从放大后的显微镜图像中可以看出，不规则的连续空隙与缺胶区域构成了这一“空隙层”，这可能是由于实际模压压力小于 PEKK 熔体对纤维的渗透压力。在 5.0、6.0 MPa 的模压压力下 (图 3(b) 和图 3(c))，复合材料均表现出良好的浸渍效果，树脂层与纤维层均匀间隔分布，纤维束排列整齐、密集，几乎没有观察到明显的缺陷。虽然在 7.0 MPa 的模压压力下 (图 3(d)) 复合材料也表现出较好的浸渍效果，但在碳纤维束内部出现了不均匀分布的富树脂区域，这可能是模压压力过大导致局部树脂溢出造成的。

图 4 为不同模压工艺下 CF/PEKK 复合材料弯曲断裂试样的截面 SEM 图像。335℃ 模压温度下可以观察到明显的纤维拔出现象,光滑裸露的碳纤维在断裂面处呈现无规则分散状态(图 4(a))。350℃ 模压温度下(图 4(b))复合材料中纤维与树脂的脱粘现象略有改善,CF 上开始黏附有部分树脂,但是沿纤维方向观察,在基体-纤维界面处仍然可以观察到大量空隙与裂纹。365℃ 模压温度下(图 4(c)),碳纤维集束性提高的同时 PEKK 树脂实现了对每根纤维的完整包裹,基体紧密组装成束,抑制了纤维脱粘的发生,外部载荷作用时裂纹尖端的产生、扩展变得困难^[21]。380℃ 模压温度下(图 4(d)),复合材料裂缝处纤维黏附的树脂量明显减少,这可能是高温引发了树脂的交联脆化反应导致了浸渍效果较差。图 4(e)-4(h) 为不同模压压力下复合材料的弯曲断裂试样截面形貌。图 4(e) 中的复合材料虽然处于较优的模压温度,但是模压压力过低,不足以使 PEKK 熔体渗

透进 CF 内部,故树脂基体仅零星分散于裸露的纤维束表面,CF 束内部缺胶明显,此时复合材料的失效形式以纤维拔出与基体内部破坏(气孔、缺陷)为主,表明界面结合较弱。进一步提高模压压力(图 4(f)),可以看出复合材料的断裂失效形式以树脂开裂与层间 Z 形断裂为主^[22]。一方面,由基体塑性变形而引发的树脂开裂会大幅增加复合材料的断裂功;另一方面,如图中虚线箭头所示,裂纹在复合材料界面层产生并多次转变拓展方向。对于此类垂直于纤维方向扩展的裂纹,由于高强度纤维对裂纹尖端的阻碍,需要克服纤维拔出或断裂(吸收能量)和纤维与基体脱粘(消耗贮存的应变能)而产生断裂功^[23],这两者都会消耗掉大量的外部能量,反映出较高的界面韧性与界面结合强度。然而,当模压压力过高时,图 4(g) 和图 4(h) 中箭头所示的地方观察到了 CF 的部分变形与弯折,这可能会对 CF/PEKK 复合材料力学性能产生不利影响。

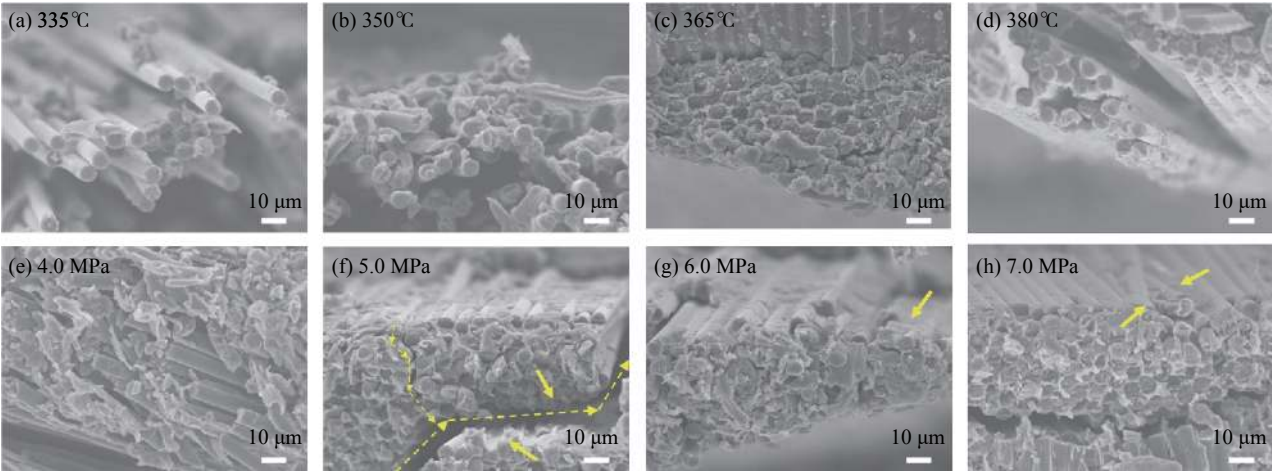


图 4 不同温度梯度 ((a)-(d)) 和压力梯度下 ((e)-(h)) CF/PEKK 复合材料层压板的弯曲断裂试样截面 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of bending fracture spline section of CF/PEKK composite laminates with different temperature gradients ((a)-(d)) and pressure gradients ((e)-(h))

2.2 模压工艺对复合材料结晶的影响

表 1 为不同模压工艺参数对 CF/PEKK 复合材料结晶性影响。图 5 为不同模压温度和压力下制备的 CF/PEKK 复合材料的 XRD 图谱。可以观察到三个强结晶峰,其 2θ 分别为 18.48°、21.01°和 23.48°及一个弱结晶峰,其 2θ 为 28.92°,分别归属于 (110)、(111)、(200) 与 (211) 晶面,说明复合材料中 PEKK 树脂的晶体属于正交晶系, Pbcn 空间群^[24-25]。由主衍射峰半峰宽计算得到复合材料中

PEKK(110) 晶面的晶粒尺寸,由衍射峰面积计算得到 PEKK 的结晶度(表 1)。结果发现,PEKK(110) 晶面的晶粒尺寸主要受模压温度影响,晶粒尺寸随模压温度升高而增加,最终趋于稳定。这是由于模压温度升高使熔体黏度下降,PEKK 分子链扩散迁移速率提高,均相成核与晶粒生长的速度提高,使晶粒生长更加完善。365℃ 和 5.0~6.0 MPa 模压工艺下的复合材料中 PEKK 树脂具有最高的结晶度,这可能是由于较高的温度可以促使树脂

表 1 不同模压工艺参数对 CF/PEKK 复合材料结晶性影响

	335℃	350℃	365℃	380℃	4.0 MPa	5.0 MPa	6.0 MPa	7.0 MPa
$X_{S(110)}/nm$	16.9	18.7	23.2	22.3	22.6	23.2	20.4	19.4
$X_C/\%$	8.97	8.32	11.14	10.89	8.69	11.14	11.61	10.90

Notes: $X_{S(110)}$ —Grain size of PEKK (110) crystal plane; X_C —XRD crystallinity of PEKK.

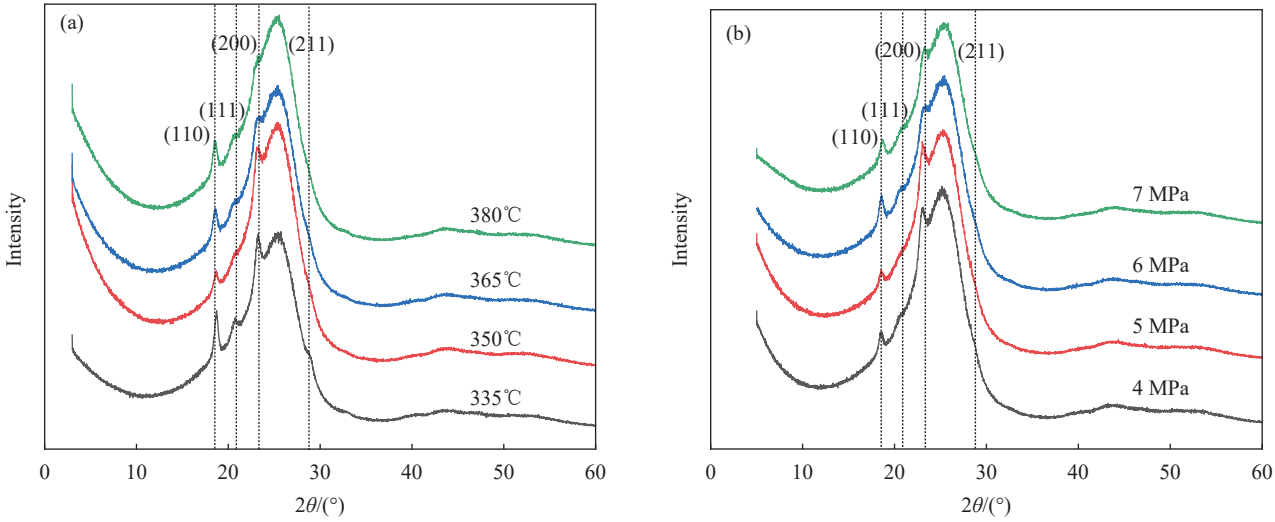


图 5 不同模压温度 (a) 和压力 (b) 下制备的 CF/PEKK 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of CF/PEKK composites prepared with different molding temperatures (a) and pressures (b)

分子链取向排列，而合适的压力也会产生诱导结晶的作用，二者共同促使了复合材料中 PEKK 晶体结构的完善，提高了结晶度^[26]，这可能有利于 CF/PEKK 复合材料力学性能的提高。

2.3 模压工艺对复合材料力学性能的影响

图 6 为 CF/PEKK 复合材料的拉伸性能和弯曲性能的测试结果。可以看出，模压温度升高使拉

伸强度先增加后趋于稳定；拉伸强度由 718 MPa 提高至 965 MPa，提升幅度为 36%，但拉伸模量的变化较小 (图 6(a))。模压温度对复合材料的弯曲性能影响更明显，模压温度为 365℃ 时，复合材料的弯曲强度为 849 MPa，弯曲模量为 64 GPa，相较于 335℃ 模压的复合材料试样分别提高了 219% 和 39%(图 6(b))。与图 2(a)、图 2(b) 和图 4(a)、

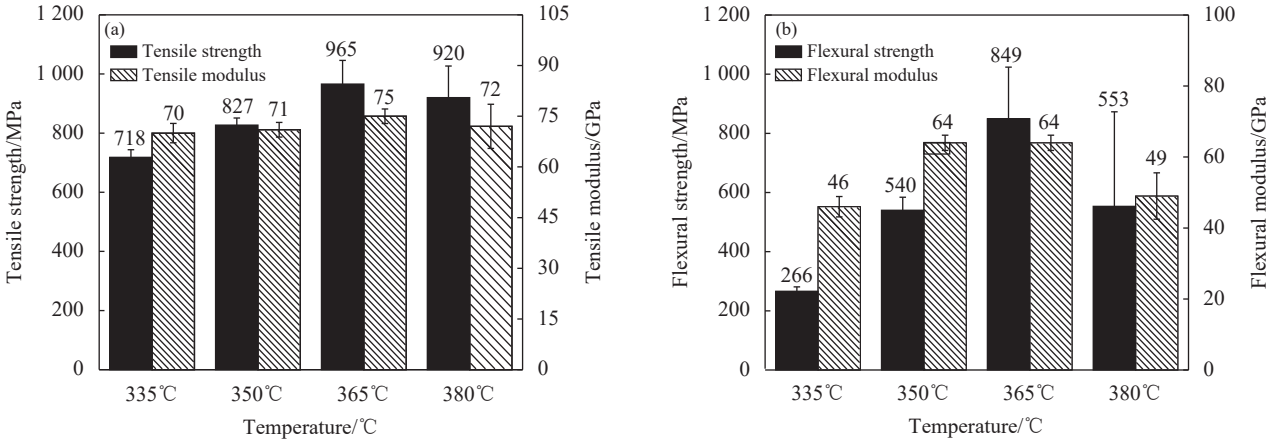


图 6 不同模压温度对 CF/PEKK 复合材料拉伸性能 (a) 和弯曲性能 (b) 的影响

Fig. 6 Effect of different molding temperature on tensile properties (a) and flexural properties (b) of CF/PEKK composites

图 4(b) 相对应, 在较低加工温度时, PEKK 大分子需要较高能量促使分子链运动, 因此树脂熔体黏度大、流动困难^[27], 实际表现为在同一模压压力下, 树脂对纤维的渗透压力提高, 使浸渍效果受到限制, 复合材料内部易出现空隙与缺陷。在相同应变条件下, 335℃ 与 350℃ 模压温度下的复合材料试样在承受较低外部载荷时就发生了弯曲破坏。但模压温度过高, PEKK 的长链分子可能会发生无法预期的断裂或交联^[28], 使树脂产生结构缺陷, 导致局部强度下降。PEKK 树脂这些不均匀出现的薄弱环节间接导致 380℃ 模压温度下的复合材料力学性能波动性提高。

图 7 为不同模压温度对 CF/PEKK 复合材料层间剪切强度的影响。可以看出, 随着模压温度从 335℃ 提高到 365℃, CF/PEKK 复合材料的层间剪切强度由最低 31 MPa 提升至最高 59 MPa, 提升幅度高达 90%, 继续提高模压温度到 380℃, 复合材料的层间剪切强度降低到 44 MPa。通常情况下, 复合材料的层间剪切强度主要由界面性能决定^[21], 适合的模压温度能保证树脂在不发生降解交联等副反应的条件下具有良好的流动性。PEKK 熔体能充分渗透至 CF 束内部并与 CF 紧密结合, 有利于提高纤维与树脂间的界面结合强度。此外, 由表 1 可知, 365℃ 模压温度下的复合材料结晶度最高, PEKK 分子链排列的规整程度高, 晶体结构最完善, 为 CF 与 PEKK 树脂的界面结合提供了良好条件。

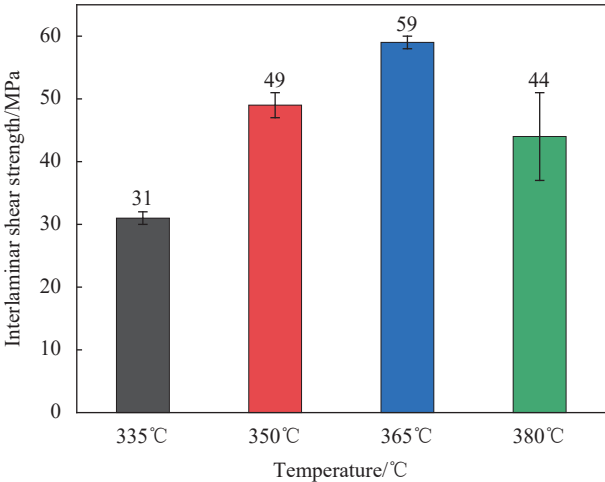


图 7 不同模压温度对 CF/PEKK 复合材料层间剪切强度 (ILSS) 的影响
Fig. 7 Effect of molding temperature on interlaminar shear strength (ILSS) of CF/PEKK composites

图 8 为不同模压压力条件下 CF/PEKK 复合材料的拉伸和弯曲性能。可以看出, 当模压压力超过一定值时, 复合材料的拉伸强度及其模量、弯曲强度及其模量都维持在较高水准上下波动。这可能与不同压力下 PEKK 树脂熔体对 CF 的浸渍有关。由 Darcy 定律在热塑性复合材料中的应用^[29]可知, 熔体在 CF 织物铺层中的浸润是垂直方向的一维稳定流动, 当纤维体积分数与熔体黏度不变时, 树脂的浸润深度与外部模压压力成正相关。当模压压力小于基体对纤维的浸润压力时, 树脂的熔融渗透无法充分浸润单束 CF, 在内部易形成如图 3(a) 和图 4(e) 所示的“空隙层”, 薄弱的层间性能严重限制了复合材料力学性能的提高。4.0 MPa 模压压力下复合材料的拉伸模量显著降低, 拉伸试样表现为较弱的脆性断裂。提高模压压力虽然有利于树脂渗透, 但受限於模具对织物的约束作用, 在水平方向上树脂对模具型腔的挤压作用也

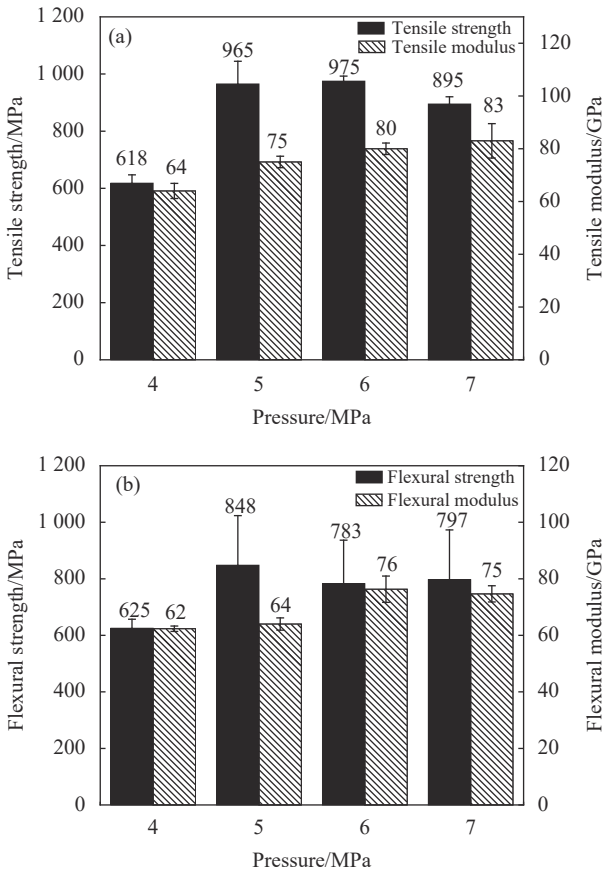


图 8 不同模压压力对 CF/PEKK 复合材料拉伸性能 (a) 和弯曲性能 (b) 的影响
Fig. 8 Effect of different forming pressure on tensile properties (a) and flexural properties (b) of CF/PEKK composites

会提高，不可避免的造成了如图 4(h) 所示的局部区域的纤维弯折与图 3(d) 所示的树脂溢出，严重时会导致复合材料表面与内部缺胶，使 PEKK 树脂在 CF 中分布的均匀性显著降低，故 7.0 MPa 模压压力下的复合材料的弯曲强度与模量的波动性较大。

图 9 为不同模压压力对 CF/PEKK 复合材料层间剪切强度的影响。可以看出，模压压力对复合材料的层间剪切强度影响较小，在 5.0~6.0 MPa 模压压力条件下复合材料的层间剪切强度最优，达到 60 MPa。这是由于合适的压力场可以诱导树脂分子链的运动，使 PEKK 树脂沿 CF 方向均匀分布。一方面促进了浸渍作用，使 PEKK 熔体能均匀渗透至纤维束内部，完整地包覆住单根 CF 丝；另一方面模压压力可以提升模具整体的排气性能，减小了空隙与缺陷的产生，有利于提升复合材料的层间结合强度。

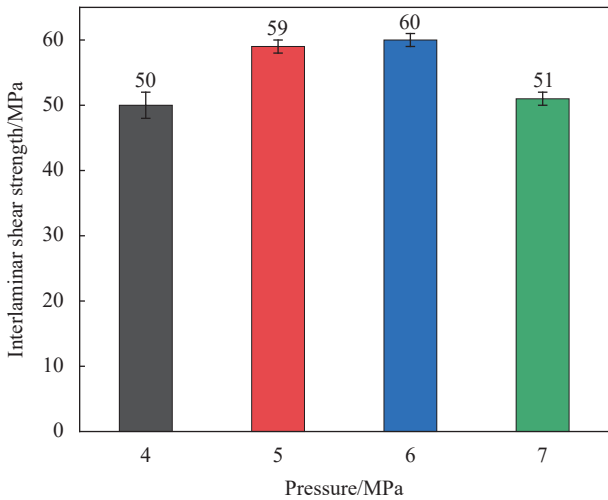


图 9 不同模压压力对 CF/PEKK 复合材料层间剪切强度的影响
Fig. 9 Effect of molding pressure on interlaminar shear strength of CF/PEKK composites

图 10 为与其他工艺方法制备的碳纤维增强聚芳醚酮复合材料的力学性能比较。可以看出，采用本文模压工艺制备的 CF/PEKK 复合材料具有良好的力学性能：拉伸强度 965 MPa，弯曲强度 849 MPa，层间剪切强度 59 MPa，与 3D 打印^[30-31]、注塑^[32]、模压成型 CF/PEEK 复合材料^[33]和模压成型编织 CF/PEKK 预浸带复合材料^[34]相比，有较高的综合性能优势。这主要归功于合适的模压温度和压力既促进了 PEKK 树脂熔体的浸润作用，也使 PEKK 结晶更加完善充分，共同增强了纤维与

基体之间的相互作用，从而提高了复合材料的力学性能。

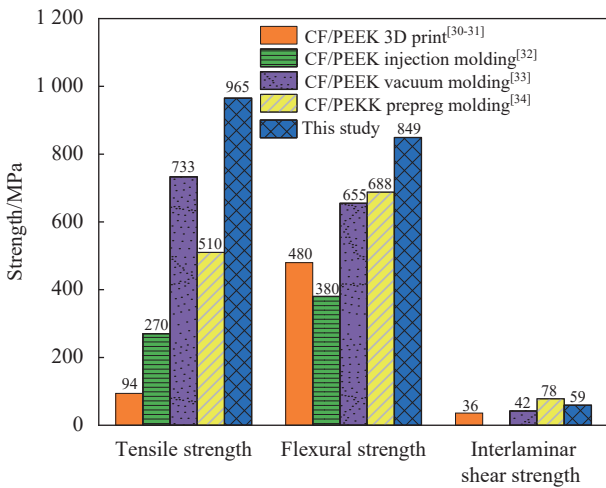


图 10 本文与其他工艺方法制备的碳纤维增强聚芳醚酮复合材料力学性能比较^[30-34]

Fig. 10 Mechanical properties of carbon fiber reinforced poly(aryl ether ketone) composites prepared by this study and those of other processes^[30-34]

2.4 模压工艺对复合材料动态力学性能的影响

动态热机械分析用来分析 CF/PEKK 复合材料的弹性刚度和能量耗散对低应变周期变形的响应。图 11 为不同模压工艺参数下的复合材料试样储能模量与内耗角正切在 1 Hz 的弯曲振动模式下与温度的关系。对碳纤维增强树脂基复合材料而言，界面阻尼体现界面分子链运动的难易程度，通常与内耗角正切值成反比，与储能模量成正比^[35]。

与力学性能相对应，365℃ 模压温度下(图 11(a)和图 11(c))的复合材料表现为最高的储能模量与最小的内耗峰值，表明碳纤维与 PEKK 树脂相互浸润紧密结合，使复合材料形成了较强的界面结合作用，界面区分子链运动受到阻碍限制，使分子内摩擦损耗的能量下降，储能模量得到提高。在 4.0 MPa 的模压压力下(图 11(b)和图 11(d))，复合材料试样的储能模量与内耗峰在 220℃ 左右出现一个较小的峰值，表明复合材料内部可能存在两相结构，推测是由于增强相和基体相并未达到完全融合，使两相对于交变应力的响应存在差异，故呈现出双峰结构。这与图 3(a) 金相截面照片中的“空隙层”相对应。模压压力超 5.0 MPa 后，图 11(c) 中复合材料试样的内耗峰面积变化不明显，说明模压压力对 CF/PEKK 复合材料动态力学性能的影响较小。

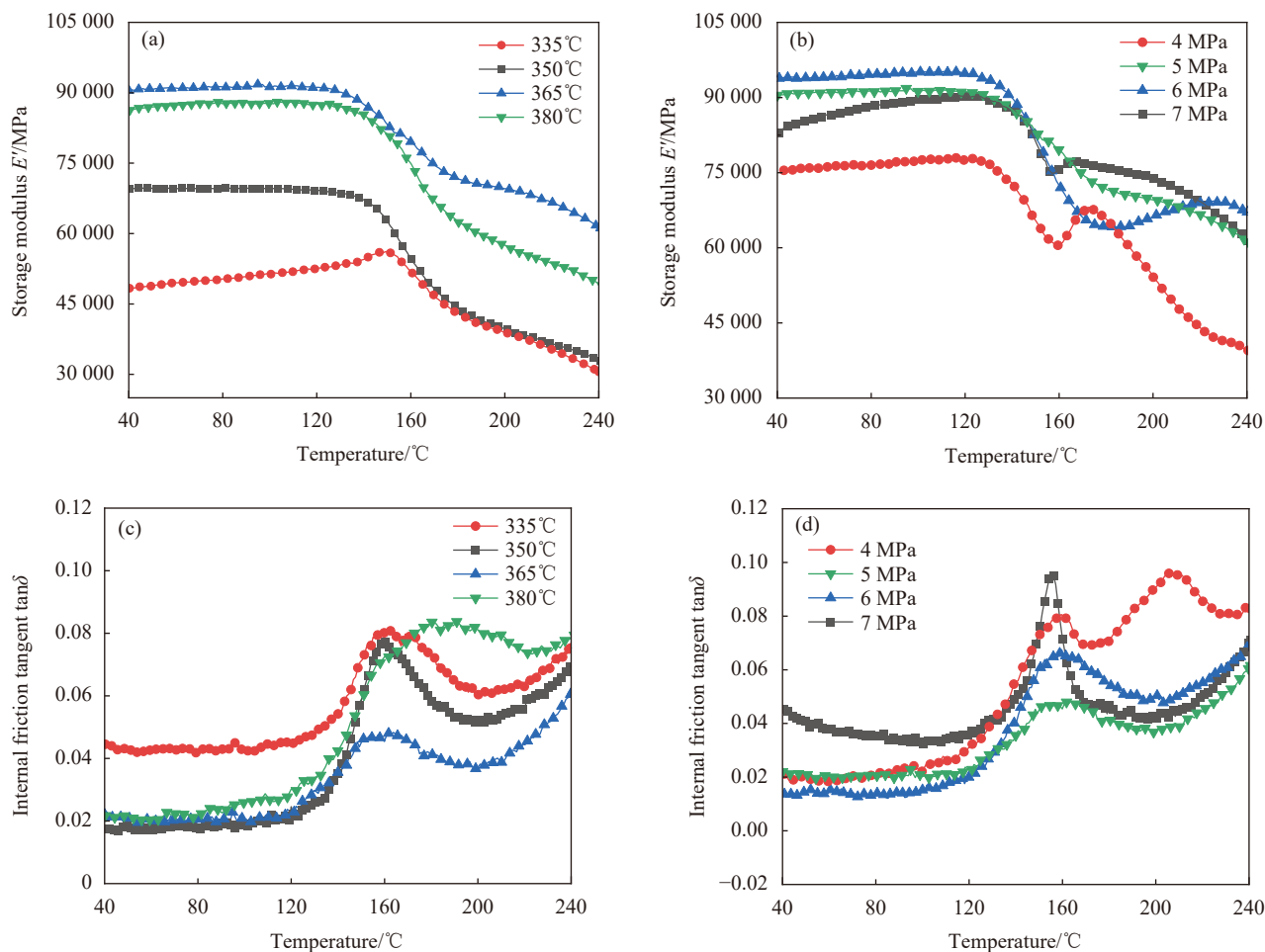


图 11 CF/PEKK 复合材料不同工艺参数下动态力学性能: ((a), (b)) 储能模量 E' ; ((c), (d)) 内耗角正切 $\tan\delta$

Fig. 11 Dynamic mechanical properties of CF/PEKK composites under different processing parameters:

((a), (b)) Storage modulus E' ; ((c), (d)) Internal friction tangent $\tan\delta$

3 结论

采用真空模压的方式制备碳纤维增强聚醚酮酮 (CF/PEKK) 复合材料层压板, 系统地讨论了模压温度和压力对树脂与纤维的界面结构、PEKK 凝聚态结构及复合材料力学性能的影响, 主要结论如下:

(1) 在 365°C、5.0~6.0 MPa 模压工艺条件下, CF/PEKK 复合材料的弯曲断裂形式以树脂开裂与层间 Z 形断裂为主。裂纹在界面处产生并发生多次偏转, 吸收大量能量, 反映出复合材料较高的界面韧性与界面结合强度;

(2) 模压温度和压力对 CF/PEKK 复合材料中 PEKK 树脂的结晶度与晶粒尺寸有较大影响。随模压温度的升高, PEKK 的晶粒尺寸与结晶度先增加后趋于不变; 模压压力大于 5.0 MPa 后, PEKK 的晶粒尺寸与结晶度略有波动。在 365°C、5.0~6.0 MPa 模压工艺条件下, PEKK 的晶体结构

相对于其他工艺参数条件下更加完善, 结晶度达 11.61%, 最接近纯 PEKK 树脂 13% 的结晶度。该条件下制备的 CF/PEKK 复合材料具有良好的力学性能: 拉伸强度 965 MPa, 弯曲强度 849 MPa, 层间剪切强度 59 MPa;

(3) 模压温度对 CF/PEKK 复合材料的力学性能影响较明显。拉伸、弯曲和层间剪切强度随模压温度增加都呈现明显的先增后减趋势, 而模压压力对复合材料力学性能的影响相对较小。

参考文献:

- [1] 杨洋, 见雪珍, 袁协尧, 等. 先进热塑性复合材料在大型客机结构零件领域的应用及其制造技术[J]. 玻璃钢, 2017, 4(194): 3-17.
YANG Yang, JIAN Xuezheng, YUAN Xieyao, et al. Application and manufacturing technology of advanced thermoplastic composites in structural parts of large passenger

- aircraft[J]. *Fiber Reinforced Plastics*, 2017, 4(194): 3-17(in Chinese).
- [2] 谌广昌, 姚佳楠, 张金栋, 等. 高性能热塑性复合材料在直升机结构上的应用与展望[J]. *航空材料学报*, 2019, 39(5): 24-33. CHEN Guangchang, YAO Jianan, ZHANG Jindong, et al. Application and prospect of high performance thermoplastic composites in helicopter structure[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(5): 24-33(in Chinese).
- [3] DAS T K, GHOSH P, DAS N C. Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: A review[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2(2): 214-233.
- [4] 邢丽英, 冯志海, 包建文, 等. 碳纤维及树脂基复合材料产业发展面临的机遇与挑战[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(11): 2700-2706. XING Liying, FENG Zhihai, BAO Jianwen, et al. Opportunities and challenges for the development of carbon fiber and resin matrix composites industry[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(11): 2700-2706(in Chinese).
- [5] Teijin Carbon. A350XWB-World's first aircraft using CFRTP for primary structure parts, delivered to JAL in Tokyo[EB/OL]. (2019-06-20)[2021-08-01]. https://www.teijin.com/news/2019/20190620_2803.html.
- [6] MATHIJSEN D. Leading the way in thermoplastic composites[J]. *Reinforced Plastics*, 2016, 60(6): 405-407.
- [7] 邓德鹏, 康敬欣, 刘勇. 特种工程塑料聚醚酮酮的性能[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(9): 83-86. DENG Depeng, KANG Jingxin, LIU Yong. Properties of special engineering plastics polyether ketone[J]. *Application of Engineering Plastics*, 2016, 44(9): 83-86(in Chinese).
- [8] 饶先花, 曹民, 代惊奇, 等. 国内外特种工程塑料聚芳醚酮的生产、应用及发展前景[J]. *塑料工业*, 2012, 40(9): 18-22. RAO Xianhua, CAO Min, DAI Jingqi, et al. Production, application and development prospect of special engineering plastics poly(aryl ether ketone)[J]. *Plastics Industry*, 2012, 40(9): 18-22(in Chinese).
- [9] 肇研, 刘寒松. 连续纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料的制备与应用[J]. *材料工程*, 2020, 48(8): 49-61. ZHAO Yan, LIU Hansong. Preparation and application of continuous fiber reinforced high performance thermoplastic resin matrix composites[J]. *Materials Engineering*, 2020, 48(8): 49-61(in Chinese).
- [10] 张佳新, 梅启林. CF/PPS编织复合材料的制备及力学性能研究[J]. *复合材料科学与工程*, 2020(1): 76-81. ZHANG Jiaxin, MEI Qilin. Preparation and mechanical properties of CF/PPS braided composites[J]. *Composite Science and Engineering*, 2020(1): 76-81(in Chinese).
- [11] 宋清华, 肖军, 文立伟, 等. 模压工艺对玻璃纤维增强聚丙烯复合材料层合板力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(12): 2740-2748. SONG Qinghua, XIAO Jun, WEN Liwei, et al. Effect of molding process on mechanical properties of glass fiber reinforced polypropylene composite laminates[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2016, 33(12): 2740-2748(in Chinese).
- [12] 敖玉辉, 石飞, 尚垒, 等. 碳纤维增强聚醚酮复合材料的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(6): 161-164. AO Yuhui, SHI Fei, SHANG Lei, et al. Preparation and properties of carbon fiber reinforced PEEK composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(6): 161-164(in Chinese).
- [13] 刘亚男, 刘晨晓, 朱明浩, 等. 模压CF/PEKK与自动铺丝CF/PEEK热塑性复合材料对比研究[J]. *航空制造技术*, 2021, 4(11): 50-57. LIU Ya'nan, LIU Chenxiao, ZHU Minghao, et al. Comparative study on molded CF/PEKK and automatic wire laying CF/PEEK thermoplastic composites[J]. *Air Manufacturing Technology*, 2021, 4(11): 50-57(in Chinese).
- [14] 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.
- [15] 王洋, 熊平, 周利庄, 等. 模压工艺对聚酰亚胺树脂力学性能的影响[J]. *塑料科技*, 2018, 46(7): 73-75. WANG Yang, XIONG Ping, ZHOU Lizhuang, et al. Effect of molding process on mechanical properties of polyimide resin[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(7): 73-75(in Chinese).
- [16] CHEN J, WANG K, DONG A, et al. A comprehensive study on controlling the porosity of CCF300/PEEK composites by optimizing the impregnation parameters[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(10): 3765-3779.
- [17] 张照. 碳纤维织物增强聚醚酮基(CFF/PEEK)航空复合材料的制备及其界面改性[D]. 上海: 东华大学, 2017. ZHANG Zhao. Preparation and interface modification of carbon fiber fabric reinforced polyetheretherketone (CFF/PEEK) aviation composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2017(in Chinese).
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 纤维增强塑料拉伸性能试验方法: GB/T 1447—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Test method for tensile properties of fiber reinforced plastics: GB/T 1447—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 纤维增强塑料弯

- 曲性能试验方法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Test method for flexural properties of fiber reinforced plastics: GB/T 1449—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 聚合物基复合材料短梁剪切强度试验方法: GB/T 30969—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Test method for shear strength of short beams of polymer matrix composites: GB/T 30969—2014[S]. Beijing: China Standards Press, 2014(in Chinese).
- [21] CHEN J, WANG K, ZHAO Y. Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 154: 175-186.
- [22] HASSAN E A M, YANG L, ELAGIB T H H, et al. Synergistic effect of hydrogen bonding and π - π stacking in interface of CF/PEEK composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 171: 70-77.
- [23] 许并社. 材料科学概论[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2002.
- XU Bingshe. Introduction to materials science[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2002(in Chinese).
- [24] CHOUPIN T, FAYOLLE B, REGNIER G, et al. Isothermal crystallization kinetic modeling of poly(ether-ketoneketone)(PEKK)copolymer[J]. *Polymer*, 2017, 111: 73-82.
- [25] 王维, 吴选征, 漆宗能. 聚醚醚酮/碳纤维复合材料的界面结构以及结晶形态的研究[J]. 高分子学报, 1989(5): 544-551.
- WANG Wei, WU Xuanzheng, QI Zongneng. Study on interfacial structure and crystalline morphology of PEEK/CF composites[J]. *Acta Polymer Sinica*, 1989(5): 544-551(in Chinese).
- [26] 席代坤. 聚醚醚酮及聚醚醚酮/碳富勒烯复合体系在高压下结晶行为的研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
- XI Daikun. Study on crystallization behavior of PEEK and PEEK/c-fullerene composites under high pressure[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012(in Chinese).
- [27] ALI R, IANNACE S, NICOLAIS L. Effects of processing conditions on the impregnation of glass fibre mat in extrusion/calendering and film stacking operations[J]. *Composites Science & Technology*, 2003, 63(15): 2217-2222.
- [28] 李洪峰, 曲春艳, 王德志, 等. 短切玻纤增强PEKK与BDM/DABPA共混体系固化反应动力学及断裂韧性[J]. *材料导报*, 2018, 32(6): 971-976.
- LI Hongfeng, QU Chunyan, WANG Dezhi, et al. Curing reaction kinetics and fracture toughness of chopped glass fiber reinforced PEKK and BDM/DABPA blends[J]. *Materials Guide*, 2018, 32(6): 971-976(in Chinese).
- [29] REN F, YU Y, YANG J, et al. A mathematical model for continuous fiber reinforced thermoplastic composite in melt impregnation[J]. *Applied Composite Materials*, 2016, 24(3): 1-16.
- [30] WANG P, ZOU B, DING S, et al. Effects of FDM-3D printing parameters on mechanical properties and microstructure of CF/PEEK and GF/PEEK[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, 34(9): 236-246.
- [31] LUO M A, TIAN X A, SHANG J A, et al. Impregnation and interlayer bonding behaviours of 3D-printed continuous carbon-fiber-reinforced poly-ether-ether-ketone composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121: 130-138.
- [32] VICTREX. Victrex peek 150CA30[EB/OL]. (2021-08-27)[2021-08-01]. <https://www.victrex.com/zh-Hans/data-sheets>.
- [33] 冯明祥. CF/PEEK复合材料制备及SPEEK改性CF研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- FENG Mingxiang. Preparation of CF/PEEK composites and study on SPEEK modified CF[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018(in Chinese).
- [34] 王杰. 连续碳纤维增强聚醚醚酮板材的研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2019.
- WANG Jie. Study on continuous carbon fiber reinforced polyether ketone sheet[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2019(in Chinese).
- [35] ALEXANDRE M A, DANTRAS E, LACABANNE C, et al. Effect of PEKK oligomers sizing on the dynamic mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 137(24): 48818.