

碳纤维增强 PEEK 预浸带制备工艺探索研究

邓 杰 李辅安 刘建超

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

文 摘 初步探索了熔融浸渍法制备碳纤维增强 PEEK 预浸带的制备工艺。通过热失重、流变性能、力学性能等试验,探索了不同工艺参数对碳纤维增强 PEEK 预浸带性能的影响,进而制定了制备碳纤维增强 PEEK 预浸带较优的工艺参数。

关键词 PEEK,预浸带,工艺参数

Technology of Carbon Fiber Reinforced Polyetheretherketone (PEEK) Prepregs

Deng Jie Li Fuan Liu Jianchao

(Shaanxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract In this paper, the technology of carbon fiber reinforced PEEK prepreg produced by melt impregnation is investigated. The influence of different technical parameters on fiber reinforced PEEK prepreg is studied by TG, rheological behavior and mechanical tests. The proper technical parameters of PEEK prepreg are formulated according to these tests.

Key words PEEK, Prepreg, Technical parameter

1 引言

聚醚醚酮(PEEK)是一类含醚键与羰基的全芳香族半结晶型高性能热塑性树脂,它能与高强、高模碳纤维相匹配,和热固性复合材料相比,具有高韧性、耐湿热性能,因此纤维增强 PEEK 复合材料作为一种高性能热塑性复合材料,已被广泛地应用于航天、航空、机械、能源等领域^[1]。

连续纤维增强 PEEK 复合材料的制备主要是通过热压 PEEK 的预浸带而成型的,其中预浸带的制备是该成型技术的首要步骤。由于 PEEK 树脂熔点高、熔融粘度大,并且缺乏合适的溶剂,因此预浸带的制备有一定困难^[2]。

本文初步探索了熔融浸渍法制备碳纤维增强 PEEK 预浸带的制备工艺,并制定了较优的熔融浸渍工艺参数。

2 试验

2.1 材料

PEEK150PF,英国 ICI 公司;
二苯砜 DPS,吉林大学;
T700 碳纤维(810Tex,1 锭),日本。

2.2 仪器及设备

熔融浸渍纤维装置,自行设计;
高温应变流变仪 ARES,美国;
热重分析仪,美国 PERKIN;
万能材料试验机 DSS-10T-S,日本岛津;
光学显微镜 NEOPHOT,德国。

2.3 熔融浸渍工艺装置

熔融浸渍工艺装置示意图见图 1。单向平行张紧的纤维通过喂丝架输送到熔融液体的树脂槽中浸渍纤维,然后经高温炉系统除去 DPS,再经热压辊压

收稿日期:2002-12-19;修回日期:2003-08-15

邓杰,1972 年出生,硕士研究生,主要从事复合材料的研究工作

实,最后由收卷系统卷绕成卷,制成预浸带。

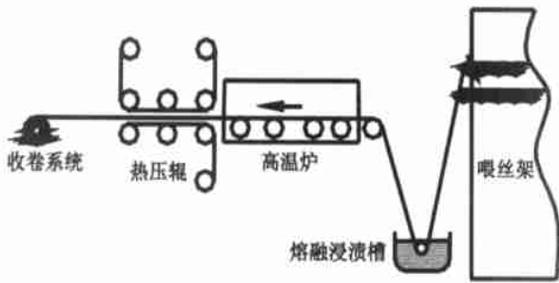


图1 熔融浸渍工艺装置示意图

Fig. 1 Schematic of melt impregnation equipments

2.4 预浸带熔融浸渍工艺参数选取

预浸带熔融浸渍工艺参数选取包括:胶槽温度,工艺助剂 DPS 用量,高温炉温度,纤维分散总包覆角、纤维张力,热压辊数目及施加力,停留时间(或牵引速率)。

2.5 预浸带制备

借鉴热固性预浸带的制备工艺和资料上报道的碳纤维/PEEK 预浸带的制备工艺,本试验中预浸带的制备可按以下工艺流程进行^[3]:PEEK 干燥处理制备 PEEK/DPS 混合物 纤维的预热与多辊分散熔融浸渍和去除 DPS 预浸带固结,收卷。

2.6 预浸带的检测及浸渍状态观察

2.6.1 预浸带树脂含量测试

预浸带树脂含量的测试采用标准 ASTM—D2584。

2.6.2 预浸带孔隙含量测定

预浸带孔隙含量的计算如下:

$$V = 100 - M_d (r / d_r + g / d_g) \quad (1)$$

式中, V 为孔隙含量; M_d 为预浸带的实测密度,测量方法采用 ASTM—D792; d_r 为基体树脂的密度,测量方法采用 ASTM—D792; d_g 为纤维的密度,测量方法采用 ASTM—D792; r 为预浸带树脂的质量分数; g 为纤维质量分数。

2.6.3 预浸带中残余 DPS 测试

将预浸带试样称重 m_0 ,放入坩埚,置于茂福炉中,然后在 390 的高温下灼烧至恒重 m_t ,预浸带中残余增塑剂 DPS 含量 W 可由(2)式求得:

$$W = (m_t - m_0) / m_0 \times 100 \% \quad (2)$$

2.6.4 预浸带力学性能测试

预浸带拉伸强力测试按 GB6057—85 执行。纤宇航材料工艺 2003 年 第 6 期

维复丝性能测试按 GB3362—82 执行。

2.6.5 预浸带浸渍状态观察

通过偏光显微镜,可以观察预浸带中纤维与树脂的浸渍状况。

3 结果与讨论

3.1 预浸带熔融浸渍工艺参数的制定

3.1.1 熔融胶槽温度控制

PEEK 的流变性能测试结果给出了 PEEK 熔体表观粘度与温度的关系,见图 2。

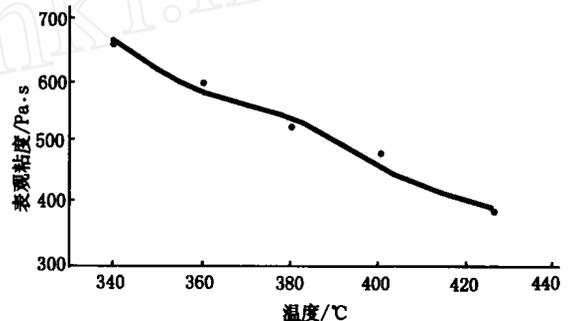


图2 PEEK 表观粘度与温度的关系

Fig. 2 PEEK's viscosity vs temperature

剪切速率 = 0.01 s⁻¹。

从图 2 可知,在恒定剪切速率 = 0.01 s⁻¹下,PEEK 的熔体粘度随温度的升高而降低,因此提高 PEEK 熔体的温度将有利于纤维的浸渍。依据图 2,作出 PEEK 在 340 ~ 426 内的 $\ln \eta - 1/T$ 关系图(图 3)。

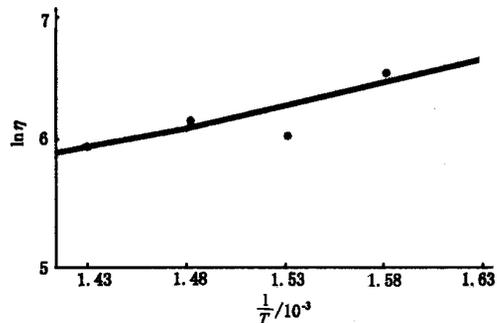


图3 PEEK $\ln \eta - 1/T$ 关系图

Fig. 3 PEEK's $\ln \eta$ vs $1/T$

由图 3 求得直线斜率 $u = 3.02$,故 PEEK 在 340 ~ 420 内的粘流活化能 $E = 25.116 \text{ J/mol}$ 。由此可见,PEEK 的粘流活化能比较小,PEEK 熔体粘度对温度变化不十分敏感。因而 PEEK 的浸渍温

度不宜选择过高,过高的浸渍温度将使 PEEK 氧化降解加剧^[4,5]。实验将熔融浸渍时熔融胶槽的温度控制在 370 ~ 390 为宜。

3.1.2 DPS 用量对 PEEK/DPS 体系表观粘度的影响

在 $T=380$ 时,不同比例的 PEEK/DPS 体系表观粘度与剪切速率的关系见图 4。

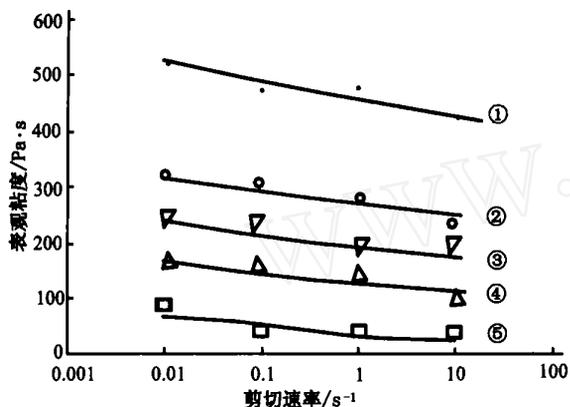


图 4 不同比例的 PEEK/DPS 表观粘度与剪切速率的关系

Fig. 4 Different ratio's PEEK/DPS viscosity vs shearing velocity

纯 PEEK; PEEK/DPS=70/30; PEEK/DPS=60/40;
PEEK/DPS=50/50; PEEK/DPS=40/60。

由图 4 可以看出,在低剪切速率 $= 0.01 \text{ s}^{-1}$ 下,随着 DPS 含量的增加,PEEK/DPS 的表观粘度迅速降低,尤其当 DPS 的含量为 60% 时这种效果最为明显。纯 PEEK 的表观粘度为 510 Pa·s 左右,当 DPS 含量为 60% 时,混合体系的表观粘度可降低至 80 Pa·s 左右。实验将 PEEK/DPS 的比例确定为 PEEK/DPS=40/60 为宜。

3.1.3 高温炉温度控制

高温炉设定的依据是应使 PEEK/DPS 体系中残留的 DPS 较为完全地去除。PEEK 和 PEEK/DPS=40/60 的热失重测试结果分别见图 5 和图 6。对照图 5 和图 6 可知,PEEK 树脂的热稳定性非常好,当温度超过 520 才开始发生热失重,而 PEEK/DPS=40/60 体系在 230 时开始出现热失重,当温度高于 300 时热失重较明显,由此表明该体系热失重是由于 DPS 高温升华引起的。

根据上述试验结果,高温炉温度高于 300 时

已高于 DPS 的升华温度,此时,预浸带中残余的 DPS 可较为完全地去除。本试验中熔融浸渍的高温炉温度可设定为 310 ~ 330 。

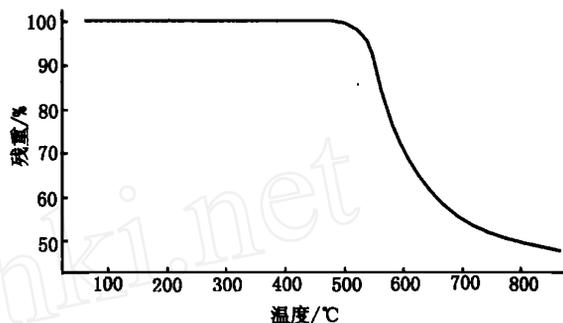


图 5 PEEK 热失重 (TG) 图

Fig. 5 TG curve of PEEK

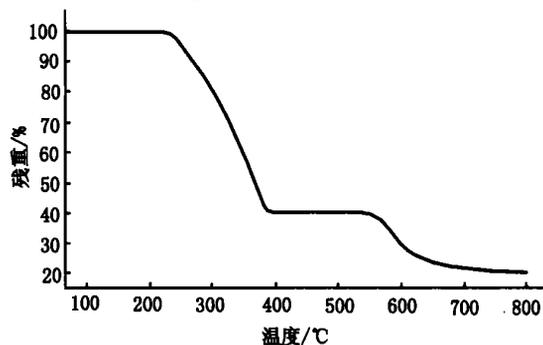


图 6 PEEK/DPS=40/60 热失重 (TG) 图

Fig. 6 TG curve of PEEK with 60% DPS

3.1.4 总包覆角与初始张力对预浸带性能的影响

总包覆角对碳纤维束分散程度的影响结果见图

7。

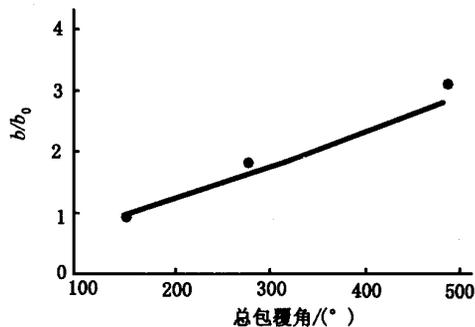


图 7 总包覆角与碳纤维束分散宽度的关系

Fig. 7 Relationship of total wrap angle and dispersion width of carbon fiber

b_0 为碳纤维束初始宽度, b 为经分丝架分散后的宽度。

由图 7 可见:碳纤维对分散辊的包覆角越大,则纤维束分散程度越好,即提高纤维束与柱状分散辊的总包覆角将有利于纤维束的分散。碳纤维束总包覆角对预浸带树脂含量也有影响,其试验结果见表 1。

表 1 碳纤维束总包覆角与预浸带树脂含量的关系

Tab.1 Total wrap angles of carbon fibre vs prepreg's resin contents

纤维束总包覆角/(°)	碳纤维/PEEK 预浸带树脂含量/(质量分数)
0	29.3
134	30.1
270	34.6
484	35.0

由表 1 可以看出,当碳纤维束总包覆角较小时,由于纤维束未能全部松散开,而熔体粘度本身又较高,所以纤维较难被熔体浸润,导致预浸带树脂含量较低,如当包覆角为 0 时,碳纤维/PEEK 预浸带树脂含量仅为 29.3%;随着纤维束总包覆角的增大,预浸带树脂含量升高。当纤维束总包覆角达到 270°时,预浸带树脂含量可达到 34.6%;纤维束总包覆角增加到 484 时,预浸带树脂含量略有增加。

初始张力的大小对纤维束分散程度也有影响。初始张力对碳纤维束分散的影响的试验结果见图 8。由图 8 可以看出,随着包覆角的增大和纤维初始张力的增加,有利于碳纤维束的分散。碳纤维束总包覆角、张力对预浸带的力学性能也有影响,试验结果见表 2。

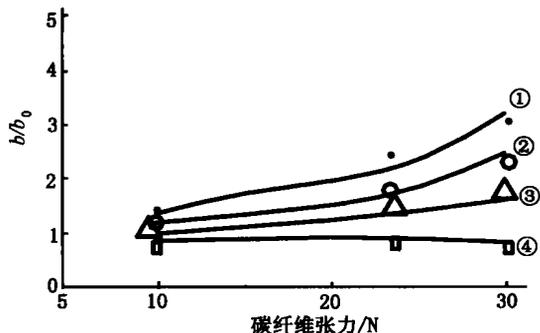


图 8 张力对碳纤维束分散的影响

Fig.8 Effect of tension on dispersion of carbon fiber
纤维束与分散辊总包覆角分别为: 484°; 270°; 134°; 0°。

表 2 碳纤维束总包覆角、张力对预浸带力学性能的影响

Tab.2 Effect of total wrap angles and tensions on prepreg's mechanical properties

碳纤维张力 /N	碳纤维束总包覆角/(°)	碳纤维/PEEK 预浸带拉伸强力/N
10	0	1 670 ($S=0.32, C_v=11\%$)
10	134	1 896 ($S=0.94, C_v=17.3\%$)
25	270	2 310 ($S=0.2, C_v=4.6\%$)
30	484	1 805 ($S=0.44, C_v=16.2\%$)

由表 2 可知:当总包覆角小于 270 时,随着碳纤维张力、总包覆角的增加,预浸带拉伸强力也随之增加。这是由于随着碳纤维张力、总包覆角的增加,纤维分散程度提高,树脂浸渍纤维的能力增强,表现在预浸带含胶量增加,因此预浸带拉伸强力增加。当总包覆角大于 270 时,随着碳纤维张力、总包覆角的增加,虽然纤维分散程度进一步提高,同时预浸带含胶量也略有增加,但此时碳纤维损伤程度大大增加,从而又引起预浸带力学性能下降。根据测试结果,本熔融浸渍最佳的总包覆角和初始张力分别定为:碳纤维总包覆角为 270°,碳纤维张力为 25 N。

3.1.5 热压辊对预浸带性能的影响

本试验中研究了不同热压辊数目和热压辊施加的压力对预浸带孔隙率和力学性能的影响,试验结果见表 3。

表 3 热压辊的引入对预浸带孔隙率及力学性能的影响

Tab.3 Effect of heat press rolls on prepreg's void contents and mechanical properties

热压辊个数	热压辊压力/N	碳纤维/PEEK 预浸带孔隙率/%	碳纤维/PEEK 预浸带拉伸强力/N
0	0	5.00	2 056
1	38	3.14	2 268
2	64	1.20	2 600

从表 3 中可以看出,随着热压辊数目及施加压力的增加,碳纤维/PEEK 预浸带中的孔隙率均下降,而预浸带拉伸强力均提高;这是由于 PEEK 树脂受热熔融后,熔体粘度较高,与碳纤维之间未能达到完全润湿。由于热压辊的作用,在热压辊与碳纤维之间产生一个压力区,这个压力区的法向力可以促进熔体在纤维间的流动和消除熔体中的气泡,同时由于热压辊对预浸带表面的挤压作用,可压实和压平

预浸带,因而表现出预浸带孔隙率的降低和预浸带力学性能的提高。依据试验结果,可确定本试验的热压辊数目为 2 个,热压辊压力为 64 N。

3.1.6 停留时间对预浸带浸渍效果的影响

预浸带在高温炉内的停留时间及牵引速率与其浸渍效果的关系见表 4。由表 4 可以看出,在高温炉温度一定、预浸带于高温炉内的循环次数固定的情况下,若采用较慢的纤维牵引速率,则预浸带在高温炉内的停留时间长,在高温作用下预浸带中的 DPS 可充分挥发,从而可降低预浸带中的孔隙率和 DPS 挥发分。同时,在较慢的纤维牵引速率下,碳纤维在胶槽内的浸渍时间也可延长,因此预浸带的含胶量也比在较大纤维牵引速率下有所提高。实验结果确定,将预浸带在高温炉内的停留时间定为 903 s。

表 4 停留时间及牵引速率与预浸带浸渍效果的关系¹⁾

Tab. 4 Relationship of stay time(or rates of fiber tow) and prepreg's impregnation results

牵引速率 / m s^{-1}	停留时间 / s	DPS 含量/ % (质量分数)	树脂含量/ % (质量分数)	孔隙率 / %
0.05	300	5.30	28.2	4.3
0.025	600	4.71	28.9	3.8
0.017	903	0.10	31.2	2.3

注:1) 本试验中预浸带在高温炉内的循环次数固定为 3。

3.2 预浸带检测

采用上述确定的各工艺参数,利用熔融浸渍法制备的预浸带,其性能试验结果见表 5、表 6。

表 5 碳纤维/ PEEK 预浸带性能

Tab. 5 Properties of carbon fiber/ PEEK prepreg

树脂含量/ %	DPS 含量/ %	孔隙含量/ %	拉伸强力/ N
32.2	0.1	1.6	2 600 ($S=27, C_v=1\%$)

表 6 碳纤维/ PEEK 预浸带纤维复丝性能

Tab. 6 Multifilament properties of fiber/ PEEK prepreg

拉伸强度/ CPa	模量/ CPa	延伸率/ %
4.13	178	1.80
(S=0.30, C _v =10%) (S=0.28, C _v =4%) (S=0.18, C _v =4.2%)		

4 结论

(1) PEEK 树脂中添加 DPS,可明显地降低树脂的熔体粘度,且在一定的温度下 DPS 可完全去除,DPS 是熔融浸渍法制备 PEEK 预浸带良好的工艺助剂;较合适的 DPS 用量为 PEEK DPS = 40 60。

(2) PEEK 熔体表现粘度随温度的升高而降低,因此提高 PEEK 熔体的温度将有利于体系的浸润,但过高的浸渍温度将会使 PEEK 树脂氧化降解;较合适的熔融胶槽温度为 370 ~ 390 。

(3) 使用分散辊控制纤维束总包覆角并施加一定的张力有利于纤维的分散和浸渍。碳纤维束合适的总包覆角为 270°;碳纤维可预加 25 N 的初始张力。

(4) 使用一定数量的热压辊并预加一定的压力有利于降低预浸带的孔隙率。

参考文献

- 1 陈祥宝,包建文等. 树脂基复合材料制造技术. 北京: 化学工业出版社,1999:221
- 2 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京:化学工业出版社,1998:205
- 3 黄家康,岳红军等. 北京:化学工业出版社,1999:527
- 4 张晓明,刘其贤等. PEEK 流变特性及其流动性能改善研究. 纤维复合材料,1998;5(3):2,3
- 5 陈祥宝,包建文等. 树脂基复合材料制造技术. 北京: 化学工业出版社,1999:230

(编辑 任涛)