

连续碳纤维增强聚醚醚酮预浸带成型工艺及性能

陈书华¹ 韩建平¹ 王喜占² 刘新东²

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 利用浸渍法制备连续碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK)预浸带,对其成型温度、行进线速度进行研究,并测试了CF/PEEK预浸带的热胀系数、拉伸性能,利用SEM扫描电镜观察CF/PEEK预浸带内部界面结合状态。结果显示,预热区、熔融热压区温度分别控制在110~130℃和220~370℃,预浸带行进线速度控制在2 m/min时,制备的预浸带性能较好;在-150~+150℃范围内,CF/PEEK预浸带线胀系数为 $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$,并随着纤维体积分数增大而减小;CF/PEEK预浸带最大拉伸强度达到1.81 GPa;SEM扫描电镜显示碳纤维与PEEK界面结合良好。研究显示,CF/PEEK预浸带制备工艺参数可行,CF/PEEK预浸带性能较好,具有工程应用价值。

关键词 CF/PEEK,预浸带,碳纤维,线胀系数

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.04.012

Preparation and Properties of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polyetheretherketone Prepreg

CHEN Shuhua¹ HAN Jianping² WANG Xizan² LIU Xidong²

(1 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High-Performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract Continuous carbon fiber reinforced polyetheretherketone (CF/PEEK) prepreg was produced by slurry method. Processing temperatures and velocity were investigated. Thermal expansion properties and tensile properties were also experimented. SEM was used to observe the interface morphology of CF/PEEK prepreg. The results indicated that the temperature distribution in pre-heating and melt-saturating districts are controlled by 110 to 130℃ and 220 to 370℃. The prepreg velocity is 2 m/min in order to get good CF/PEEK prepreg. The thermal expansion property of CF/PEEK prepreg is $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ in the temperature from -150 to +150℃, the maximum tensile strength is up to 1.81 GPa, and decreasing with fiber volume increasing. Scanning electron micrograph (SEM) confirms that the interface is good between carbon fiber and PEEK. The research tells us that the processing parameters are viable and the properties of CF/PEEK prepreg are good, and can be used in engineering.

Key words CF/PEEK, Prepreg, Carbon fiber, Thermal expansion coefficient

0 引言

连续碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK)复合材料具有优良的力学性能、湿热稳定性,耐空间环境条件好,高损伤容限等特性,主要应用于航空航天及精密机械领域^[1]。这种材料有效解决了传统热固性复合材料的脆性和较低的断裂韧性,CF/PEEK预浸带作为成型高端热塑性复合材料结构的基础原材料是目

前国内研究热点。

CF/PEEK预浸带主要成型方法包括模压法、静电粉末法、浸渍法及熔融挤出法等。其中,熔融挤出法制备的预浸带含胶量均匀,尺寸稳定,柔韧性能好,应用最为广泛,以英国ICI公司商业化生产的预浸带为代表,该法需要突破PEEK熔融、浸渍模具结构设计、纤维展开及预浸带定型等关键技术,研发周期较

长、成本较高。

国内也有很多科研机构尝试制备出了 CF/PEEK 预浸带,如北京航空材料研究院的张凤翻^[2]利用静电粉末法制备出 AS₄C 单向织物/PEEK 预浸带,其性能已接近或略优国外预浸带。

本文基于浸渍法原理研制出 CF/PEEK 预浸带成型设备,确定了预浸带成型的主要工艺参数,如温度分布、预浸渍行进线速度等,并测试了预浸带的一些性能,并与 AS₄C/APC-2 预浸带性能进行对比^[3]。

1 实验

1.1 原材料

PEEK 树脂:赢创德固赛,粉末粒径 20 μm;碳纤维:T700SC-12K,日本东丽公司生产,复丝拉伸强度 ≥4.5 GPa,线密度(800±10) Tex。

1.2 预浸带试样制备

CF/PEEK 试样采用专用成型设备进行制作,主要包括四个步骤:首先使碳纤维在一定张力下均匀分散;其次经过浸渍胶槽使 PEEK 粉末吸附在碳纤维束表面;然后经过预烘烤除去溶剂,再经过熔融热压区使 PEEK 熔融并浸渍碳纤维,连续收卷得到预浸带;最后根据所需长度进行裁剪。

1.3 性能测试标准及实验设备

复合材料的拉伸性能根据 GB3357—82 进行检测,复合材料线胀系数测试标准参考 JB/T7758.5—2008 和 QJ1522—88 进行,测试试样尺寸为 500 mm×6 mm×0.12 mm,实验设备及用途如表 1 所示。

表 1 主要仪器、设备及试验用途

Tab.1 Main instruments, equipments and experiments

设备名称	牌号/厂家	用途
CF/PEEK 预浸带成型设备	自制/西安航天复合材料研究所	制备 CF/PEEK 预浸带
万能材料试验机	DSS-107-S/日本岛津	测试预浸带拉伸性能
热膨胀与蠕变试验设备	自制/哈尔滨工业大学	测试预浸带线胀系数
扫描电镜分析仪	JEOL JSM-6460	预浸带内部界面分析

采用热膨胀与蠕变试验设备测试预浸带线胀系数,测试试样名义标距长度 500 mm,加载载荷为 40

N。热循环加热和冷却平均速率 3~6℃/min,测试温度范围±150℃,温度波动小于±1℃。在热膨胀测试时,先冷却到-150℃保温 300 s 后加热至 150℃,在此加热区间测试试样的线胀系数。

2 结果和讨论

2.1 CF/PEEK 预浸带成型设备

PEEK 为热塑性树脂基体,熔点高,没有合适的溶剂可溶,传统制备热固性预浸带的溶液法和热熔法都不适用于制备 CF/PEEK 预浸带。西安航天复合材料研究所基于浸渍法原理研制的 CF/PEEK 预浸带成型设备能使 PEEK 粉末均匀分散在纤维束束间,PEEK 熔融时间短,PEEK 不易氧化分解,具有效率高、过程连续等优点,该法基本原理为:首先将连续碳纤维通过分纱辊分散,经过浸渍槽使聚醚醚酮粉末均匀分散,并粘附在纤维单丝表面,在预热区域去除溶剂后再经过熔融热压区域使聚醚醚酮粉末熔融并浸渍碳纤维,最后通过辊压成型出满足尺寸要求的、表面光滑、柔韧性好的热塑性预浸带。

2.2 CF/PEEK 预浸带制备工艺

2.2.1 预热区、熔融热压区温度分布

PEEK T_g 为 143℃,熔点 T_m 为 334℃,热分解温度 560℃。预热区温度分布确定原则为使纤维束束内部的溶剂完全挥发,熔融浸渍区温度分布确定原则为使纤维束束内部的 PEEK 粉末完全熔融、无氧化现象,并能快速定型。

如图 1 所示,在预热区长度 L_1 的范围内分为三个预热隔断 T_1 、 T_2 和 T_3 ,在不同设定温度下,测量预热区出口处预浸带质量变化来判定纤维束束内部的溶剂是否完全挥发。研究发现,在预浸带行进速率为(1~3)m/min 的情况下, T_1 、 T_2 和 T_3 分别设定为 110、120 及 130℃,能使纤维束束内部的溶剂(水、丙酮等)能够完全挥发。

确定熔融热压区温度时需考虑隔离膜承受的最高温度。研究发现,3 个温度隔断 T_4 、 T_5 及 T_6 分别设定为 355、370 及 220℃ 时能保证纤维束束中的 PEEK 熔融并浸渍,其中 220℃ 隔断主要使浸渍过 PEEK 的预浸带降温定型。

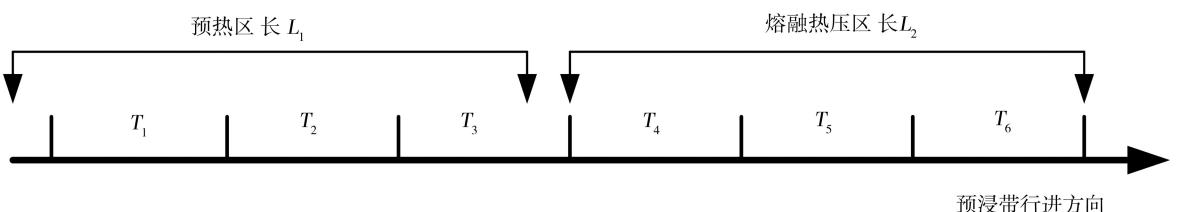


图 1 预热区及熔融热压区温度分布示意图

Fig.1 Temperature distribution in pre-heating and melt-saturating districts

2.2.2 预浸带行进线速度

预浸带行进线速度用熔融热压区的行进速度 v_2 来衡量(图 2),较快的行进速度将导致纤维束间的溶剂不能挥发;相反,较慢的行进速度使预浸带在熔融热压区停留时间过长,容易导致 PEEK 及隔离膜氧化。表 2 为预浸带行进速度与预浸带浸渍效果,由表 2 可知,采用 2 m/min 的行进速度较好,预浸带在定型炉中停留时间约为 1.5 min。

表 2 预浸带行进速度与浸渍效果

Tab.2 Running velocity and saturating results

行进速度 /m·min ⁻¹	停留时间 /min	预浸带浸 渍效果
1	3	预浸带相对柔韧,收卷时无折断
2	1.5	预浸带相对柔韧,收卷时无折断
3	0.75	预浸带较脆,收卷时易折断

如图 2 所示,为保证预浸带在熔融热压区运行平稳,不产生松弛弯曲及过紧,采用 PLC 编程控制放纱速度 v_1 、牵引速度 v_3 ,其与行进速度 v_2 的速度差通过 10 脉冲/0.1 s 的方法进行补偿。

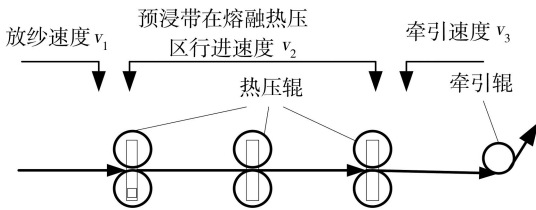


图 2 预浸带行进线速度分配示意图

Fig.2 Running velocity distribution of CF/PEEK prepreg

2.3 CF/PEEK 预浸带性能

2.3.1 线胀系数

如图 3 所示,在热膨胀测试前需进行 30 次 8~40 N 预拉伸以消除预浸带中的残余应变及基体蠕变,预浸带典型热膨胀曲线如图 4 所示。

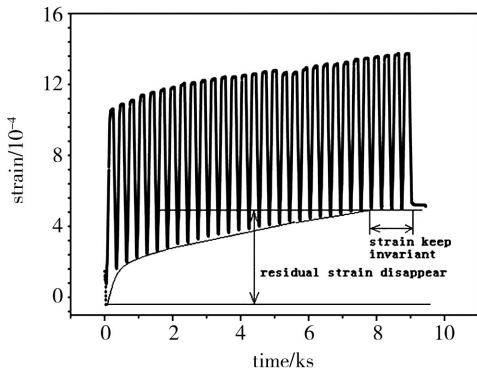


图 3 预浸带预拉伸载荷—时间曲线

Fig.3 Pre-stretch strain-time curve

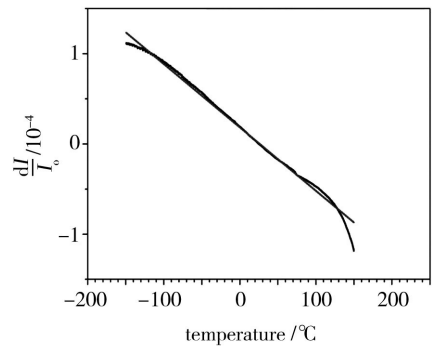


图 4 预浸带典型热胀曲线

Fig.4 Typical CTE curves

图 5 为 CF/PEEK 预浸带纵向线胀系数随纤维体积分数变化关系,由图可知,纵向线胀系数随着纤维体积分数增加而减小,图中实线是理论计算值^[4],虚线表示试验值,其值与 IM7/APC-2 预浸带线胀系数 $0.5 \times 10^{-6}/K$ 接近,理论计算值与试验值误差在 10% 以内,而对工程具有实际指导意义。

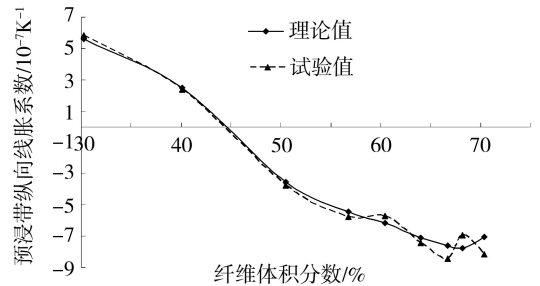


图 5 CF/PEEK 预浸带 $\alpha-V_f$ 关系曲线

Fig.5 Longitudinal CTE $\alpha-V_f$ curves of CF/PEEK prepreg

2.3.2 拉伸性能

CF/PEEK 预浸带拉伸性能如表 3 所示,拉伸性能最大达到 1.81 GPa,低于 AS4/APC-2 复合材料单向板^[5]纵向拉伸强度 2.13 GPa,导致二者强度差异的原因为本文直接采用预浸带进行测试,而不是采用单向板,另外,本文的预浸带含胶量为 27.5wt%,而 AS4/APC-2 复合材料单向板含胶量达到 39wt%。

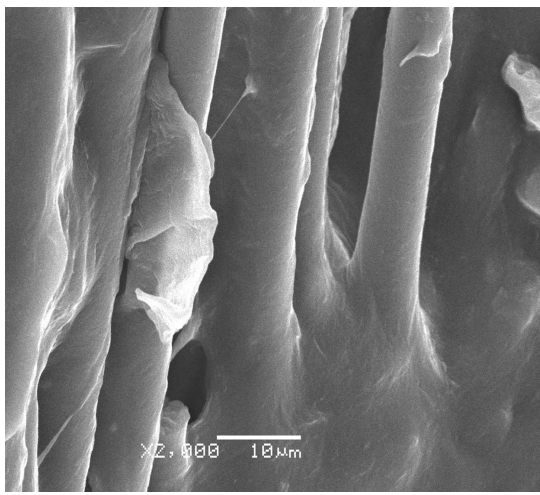
表 3 预浸带拉伸性能

Tab.3 CTE of CF/PEEK prepreg under different tension loads

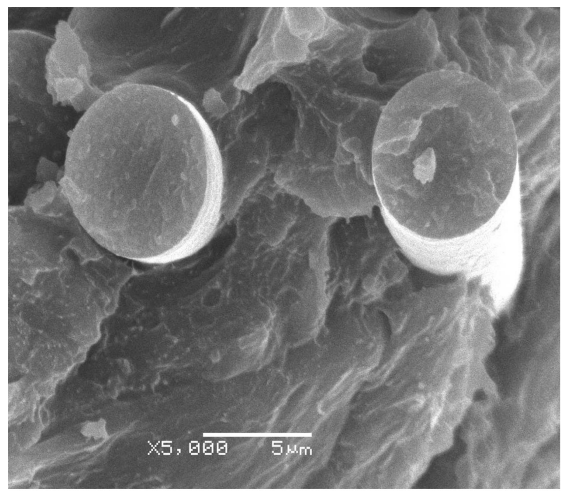
含胶量/wt%	拉伸强度/MPa	含胶量/wt%	拉伸强度/MPa
15.5	1.49	25.7	1.81
23.0	1.68	27.5	1.76

2.3.3 扫描电镜分析

预浸带拉伸试样残样扫描电镜如图 6 所示,由图 6 可知,PEEK 与碳纤维界面结合良好,界面破坏呈蜂窝形状,PEEK 呈球粒分布,球粒内大分子链段互相排列一般是无序的,处于非结晶状态。



(a) 2 000×



(b) 5 000×

图6 预浸带断裂面形貌分析

Fig.6 SEM photograph of CF/PEEK prepreg

3 结论

(1) 预热区温度设定为 110℃、120℃ 及 130℃ 能保证纤维束间的溶剂充分挥发; 熔融热压区温度设定为 355℃、370℃ 及 220℃ 能使纤维束间的 PEEK 粉末充分熔融并浸渍碳纤维;

(2) 在熔融热压区预浸带行进速度控制在 2 m/min 时预浸带质量较好, 另外, 为保证预浸带行进状态稳定, 在熔融热压区两端的放纱速度和牵引速度各设置 10 个脉冲/0.1 s 来进行补偿;

(3) 预浸带的拉伸性能测试结果表明, 预浸带最大拉伸强度能达到 1.81 GPa, 性能略低于 AS4/APC-2 预浸带拉伸强度 2.13 GPa;

(4) SEM 扫描电镜显示碳纤维与 PEEK 界面结合良好, 说明基于浸渍法原理制备 CF/PEEK 预浸带

工艺可行, 具有工程应用价值。

参考文献

[1] KARGER-KOCSIS J, FRIEDRICH K. Microstructure and fracture toughness of short fiber reinforced injection-moulded PEEK composites [J]. *Plast Rubber Proc. Appl.*, 1987, 8(2): 91-104.

[2] 张凤翻, 李元珍, 姜葵阳, 等. PEEK 基体热塑性树脂基复合材料的研究[J]. *材料工程*, 1996(6): 40-44.

[3] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 442-443.

[4] 谢维章, 孙世清. 复合材料热膨胀性能研究[J]. *复合材料学报*, 1985, 2(3): 66-74.

[5] 陈祥宝, 等. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 209-210.