

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.028

低温环境下 PEEK/CF 复合材料结构和性能研究进展

李伟¹, 杨颜志², 王勇²

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240; 2. 上海宇航系统工程研究所, 上海 201109)

摘要: 分析了碳纤维 (CF) 增强聚合物 (CFRP) 复合材料特别是 CF 增强聚醚醚酮 (PEEK/CF) 复合材料在新一代可重复使用航天运载器 (RSLVs) 低温燃料贮箱上应用的优势, 并根据 RSLVs 低温燃料贮箱对材料的要求, 介绍了低温环境及低温-室温热循环处理对 PEEK/CF 复合材料内部结构、气体渗透性能和力学性能影响的研究进展。在此基础上, 借鉴对 CFRP 复合材料低温性能优化以及对 PEEK/CF 复合材料的室温性能优化的相关研究, 对 PEEK/CF 复合材料低温性能的优化途径进行了展望, 提出改进 CF 和 PEEK 界面的结合强度可能是 PEEK/CF 复合材料低温性能优化的可行方法。

关键词: 碳纤维增强聚醚醚酮复合材料; 燃料贮箱; 低温; 力学性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)02-0160-04

Research Progress on Structure and Properties of PEEK/CF Composite in Cryogenic Temperature

Li Wei¹, Yang Yanzhi², Wang Yong²

(1. The State Key Lab of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Institute of Astronautical Systems Engineering, Shanghai 201109, China)

Abstract: The advantages of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) composites, especially carbon fiber reinforced poly(ether-ether-ketone)(PEEK/CF) composites as one of the materials choices of the futural cryogenic fuel tank for reusable space launch vehicles (RSLVs) were analyzed. According to the requirements of cryogenic fuel tank for RSLVs materials, the research progress of the effects of cryogenic environment and cryogenic thermal cycle on the internal structure, gas permeability and mechanical properties of PEEK/CF composites was introduced. On this basis, referring to the relevant researches on the cryogenic properties optimization of CFRP composites and the room temperature properties optimization of PEEK/CF composites, the optimization methods of cryogenic properties of PEEK/CF composites were prospected. It is proposed that improving the interfacial bonding strength between carbon fiber and PEEK may be a feasible method for the cryogenic properties optimization of PEEK/CF composites.

Keywords: poly(ether-ether-ketone)/carbon fiber composite; fuel tank; cryogenic temperature; mechanical property

碳纤维增强聚合物 (CFRP) 复合材料具有刚度高和抗冲击性能好等优点, 被越来越多地应用于航天领域^[1]。特别是与金属材料相比, CFRP 复合材料具有更好的抗疲劳性能和低温韧性, 因此被认为在新一代可重复使用航天运载器 (RSLVs) 低温燃料贮箱的替代材料方面具有巨大的应用潜力, 比如液氢和液氧燃料贮箱^[2-4]。作为 RSLVs 的燃料贮箱材料, CFRP 复合材料需要经历重复的低温推进剂 (液氢、液氮) 的添加过程, 要承受住从室温至 -196℃ 低温范围内的温度变化, 因此研究苛刻的低温环境和低温-室温热循环对

CFRP 复合材料结构和性能的影响极为关键^[5-8]。

与热固性聚合物基复合材料相比, 热塑性聚合物基复合材料的抗冲击性能更好, 并且具有加工时间短、可二次加工成型和可修复等特点^[9], 特别是热塑性复合材料可以使用非热压罐的技术成型, 比如自动铺带技术 (ATP) 等, 更适合大型装备的制备^[10]。碳纤维 (CF) 增强聚醚醚酮 (PEEK/CF) 复合材料是一种典型的高性能热塑性树脂基复合材料, 具有轻质高强和耐化学腐蚀等优点, 特别地, 与热固性树脂基复合材料比如 CF 增强环氧树脂相比, PEEK/CF 复合材料具有

基金项目: 上海航天先进技术联合研究基金项目 (USCAST2019-8)

通信作者: 李伟, 助理研究员, 主要研究方向为聚合物基复合材料

收稿日期: 2021-12-03

引用格式: 李伟, 杨颜志, 王勇. 低温环境下 PEEK/CF 复合材料结构和性能研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(2):160-163.

Li Wei, Yang Yanzhi, Wang Yong. Research progress on structure and properties of PEEK/CF composite in cryogenic temperature[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):160-163.

更高的韧性,特别是 I 型断裂韧性,可以抵抗破坏过程中的裂纹扩展^[11],因此,PEEK/CF 复合材料在低温燃料贮箱应用的可行性研究也越来越受到重视^[12-13]。

作为 PEEK/CF 复合材料在低温燃料贮箱上应用的基础,掌握低温环境对 PEEK/CF 复合材料结构和性能的影响尤为关键,笔者综述了低温环境及低温热循环(低温-室温以及低温-室温以上的热处理循环)对 PEEK/CF 复合材料内部结构和性能的影响,并在此基础上,对 PEEK/CF 复合材料的低温性能优化进行了展望。

1 低温环境对 PEEK 和 CF 的影响

明确低温环境分别对 PEEK 基体和 CF 的影响是研究低温环境对 PEEK/CF 复合材料结构和性能影响的基础。对于 PEEK 来说,温度降低会使其分子链的移动性变差,导致刚度增加。因此,随着温度的降低,PEEK 的拉伸弹性模量增加,PEEK 的拉伸弹性模量在 -196°C 时比在室温时增加 74%,在 -269°C 时比在室温时增加 100%^[14]。同时,由于低温下 PEEK 的韧性变差,对冲击过程中的屈服有阻碍作用,PEEK 的冲击性能随温度的降低而下降^[15]。对于 CF 来说,由于在制备过程中其内部结晶和分子取向都已趋近最优化,因此低温下 CF 的拉伸弹性模量比室温只有轻微的增加^[16]。

对于 PEEK/CF 复合材料来说,PEEK 和 CF 之间的热膨胀系数差别很大,热膨胀(收缩)是影响 PEEK/CF 复合材料低温力学性能的主要原因。随着温度的降低,PEEK 会收缩,而大多数 CF 沿平行于纤维方向和垂直于纤维方向都会膨胀。因此,即使低温下 CF 表面会出现微裂纹使其强度降低,但 PEEK 的收缩和 CF 的膨胀使 PEEK/CF 界面处形成压应力,提高界面强度^[7]。这可能是低温下 PEEK/CF 复合材料某些力学性能会提高的原因之一。

2 低温环境对 PEEK/CF 复合材料结构和性能的影响

2.1 低温环境对 PEEK/CF 结构和气体渗透性能的影响

PEEK 的熔融温度较高,所以 PEEK/CF 复合材料层压板的成型需要很高的温度($375\sim 385^{\circ}\text{C}$),在冷却至常温的过程中,如下三个层面的原因都可能使 PEEK/CF 复合材料层间立即产生热残余应力^[17-18]:

- (1) 微观力学层面:纤维和基体的热膨胀系数不同;
- (2) 宏观力学层面:不同层之间由于取向不同造成的热膨胀不同;
- (3) 整体层面:冷却过程中不同层之间存在温度梯度。

若作为低温燃料贮箱材料,PEEK/CF 复合材料将会处于低至 -196°C 的温度和高至 1 MPa 的压力环境下,层间残余应力和低温压力环境的热-机械作用可能会使 PEEK/CF 复合材料内部产生微裂纹甚至分层,导致燃料的外渗。为了防止燃料的外渗,Murray 等^[13]使用 PEEK 基体作为内衬,

利用激光辅助铺带技术在 PEEK 外面缠绕 PEEK/CF 复合材料制备成航天低温燃料贮箱演示样品。但是对于 PEEK/CF 复合材料在未来无内衬低温燃料贮箱上的应用,阐明低温环境对 PEEK/CF 复合材料内部结构和性能的影响就非常重要。

低温环境对 PEEK/CF 复合材料内部结构的影响与复合材料中纤维方向和复合材料厚度有关,Grogan 等^[19]采用 ATP 方法制备了单向和非单向(铺层方式:[$45^{\circ}/-45^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}$],s 表示对称铺层)的 PEEK/CF 复合材料层压板,研究低温热循环对其内部结构的影响,在液氮(-196°C)中浸泡,并在升至 40°C 空气中放置为 1 个循环。结果表明:室温下单向 PEEK/CF 复合材料层压板内部无微裂纹,而非单向板有微裂纹和微孔等缺陷。经过 1 个热循环处理后,非单向板中的缺陷会增大。Grogan 等^[20]还研究了 PEEK/CF 复合材料层压板的厚度对其低温内部微裂纹的影响,选取了 8 层、16 层和 32 层 PEEK/CF 复合材料预浸料制备层压板,结果表明,随复合材料层压板层数(厚度)的增加,其内部微孔(缺陷)数量增加,但微孔体积分数降低。经过 1 个循环($-196\sim 40^{\circ}\text{C}$)后,32 层 PEEK/CF 复合材料中的新生微裂纹和分层最多,16 层的次之,8 层最少甚至没有微裂纹,这是因为在热循环处理时,厚度更大的 PEEK/CF 复合材料具有更大的温度梯度和残余应力。大多数情况下,微裂纹和分层都在第 1 次热循环后产生,在随后的热循环中很少增加。

低温环境对 PEEK/CF 复合材料内部结构的影响还与 PEEK/CF 复合材料中纤维和树脂的种类及成型工艺有关。Flanagan 等^[21]研究了低温环境和低温-室温循环(液氮中浸泡后升至室温为 1 个循环)对 3 种成型工艺(热压罐法、平板热压法和 ATP 法)制备的 4 种 PEEK/CF 复合材料(Cytec PEEK/AS4, Cytec PEEK/IM7, Suprem PEEK/IM7 和 Tencate PEEK/AS4)氦气渗透性能的影响,结果表明,4 种通过热压罐法制备的 PEEK/CF 复合材料内部均无明显缺陷,在未经低温-室温循环处理时都可以使用 Fick 定律预测氦气渗透速率与复合材料厚度及压力之间的关系,在 -196°C 时 PEEK/CF 复合材料的渗透速率要比室温时低几个数量级;使用热压罐法制备的 Suprem PEEK/IM7 复合材料样品,在 1 个低温-室温循环后即可产生内部裂纹,而其他 3 种 PEEK/CF 复合材料的内部结构经 30 个低温-室温循环仍没有任何变化。经过 1 次低温-室温循环,ATP 法制备得到的 4 种 PEEK/CF 复合材料均出现微裂纹和分层,层间缺陷比热压罐法更为严重,导致氦气的渗透速率更高。

2.2 低温环境对 PEEK/CF 复合材料力学性能的影响

如前所述,低温环境和低温-室温循环处理可能会使

PEEK/CF 复合材料的内部结构发生变化,比如产生微裂纹和分层等,会进一步对 PEEK/CF 复合材料的力学性能产生影响。Grogan 等^[20]总结了不同种类的 PEEK/CF 复合材料层压板在室温和低温下的力学性能(见表 1),可以看出,随着温度的降低,PEEK/CF 复合材料的拉伸强度及其弹性模量变化不大,甚至稍有增加,但是 I 型层间断裂韧性(GIC)却有较大程度的降低,说明在低温条件下,PEEK/CF 复合材料内部缺陷的增加导致层间结合强度下降。

表 1 PEEK/CF 产品常温及低温下的力学性能^[20]

性能	Cytec PEEK / AS4(60%)	Cytec PEEK/ IM7(60%)	Suprem PEEK/ AS4(55%)
0° 拉伸弹性模量 /GPa	138 (-55℃) 138 (24℃)	172 (-55℃) 172 (24℃)	141 (-196℃) 126 (-70℃) 133 (20℃)
90° 拉伸强度 / MPa	99 (-55℃) 86 (24℃)	63(-55℃) 60 (24℃)	51 (-196℃) 62 (-70℃) 54 (20℃)
90° 拉伸弹性模量 /GPa	10.3 (-55℃) 10.3 (24℃)	11 (-55℃) 10 (24℃)	9.4 (-70℃) 8.9 (20℃)
GIC/(J·m ⁻²)	1 500 (-55℃) 1 700 (24℃)	1 600 (-55℃) 2 300 (24℃)	1 062(20℃)
GIIC/(J·m ⁻²)	1 800 (-55℃) 2 000 (24℃)	2 100 (-55℃) 1 900 (24℃)	1 000(20℃)

注: % 为 CF 的体积分数。

Hohe 等^[22]认为,之前有关低温或者低温热循环对 PEEK/CF 复合材料微观结构和力学性能的研究都是直接将 PEEK/CF 复合材料从室温直接浸泡在低温液体(比如液氮)中,这样会对样品产生大幅度的热冲击,进而导致 PEEK/CF 复合材料中的残余应力使内部微裂纹产生和扩展。该研究团队在室温和液氮温度(4.2 K)下分别测试了 PEEK/CF 复合材料单向板的力学性能,在降温至 4.2 K 的过程中降温速度不超过 1.2 K/min。然后将样品升至室温,再次测试力学性能,发现 PEEK/CF 复合材料单向板的 0° 拉伸和压缩弹性模量在液氮温度下与室温下没有明显变化,而 90° 拉伸和压缩弹性模量在液氮温度下有所提高(PEEK 基体在低温下变硬);但是,先缓慢降至 4.2 K 再升至室温的 PEEK/CF 复合材料弹性模量与未经低温处理的 PEEK/CF 复合材料弹性模量基本相同,说明低速降温过程产生的残余应力不足以引发足够数量的微裂纹进而导致 PEEK/CF 复合材料的弹性模量下降,大幅度的热冲击是导致 PEEK/CF 复合材料内部微裂纹增加的主要原因。

3 PEEK/CF 复合材料低温性能的优化展望

通过上述研究进展可以看出,PEEK/CF 层压板中的微裂纹和分层等缺陷是造成其低温以及低温热循环环境下渗透性能和力学性能(比如层间断裂韧性)下降的主要原因。因此,阻碍 PEEK/CF 复合材料内部微裂纹产生和扩展以及提高其层间结合强度可能是优化 PEEK/CF 复合材料低温性

能的可行性手段。目前针对 PEEK/CF 复合材料低温性能的研究基本集中在低温环境及低温热循环对 PEEK/CF 结构和性能的影响,很少涉及到对 PEEK/CF 复合材料低温性能的优化。笔者从其它 CFRP 复合材料低温性能的优化研究进展和 PEEK/CF 复合材料常温性能的优化研究进展这两个角度获得借鉴,对 PEEK/CF 复合材料低温性能优化进行展望。

3.1 其他 CFRP 复合材料低温性能的优化方法

He 等^[23]采用了三种热塑性聚合物[聚醚酰亚胺(PEI)、聚碳酸酯和聚对苯二甲酸丁二酯]对环氧树脂进行增韧改性处理,提高了环氧树脂的低温(77 K)下的冲击强度,降低了环氧树脂的热膨胀系数。在此基础上制备了 CF 增强环氧树脂复合材料层压板,经过低温(77 K)~室温循环后,热塑性聚合物的增韧改性降低了 CF 增强环氧树脂复合材料中的微裂纹密度,说明环氧树脂热膨胀系数的降低使复合材料在低温-室温循环过程中产生的热应力降低,减少了微裂纹的生成。

Hung 等^[24]使用电泳沉积法在 CF 表面沉积了氧化石墨烯(GO),在此基础上制备了环氧树脂/CF/GO 复合材料层压板,研究 GO 的加入对复合材料室温和低温(液氮温度)环境下力学性能的影响。结果发现:与室温相比,低温下环氧树脂/CF 复合材料的弯曲强度降低而弯曲弹性模量增加;GO 的加入可以明显提高环氧树脂/CF 复合材料室温和低温下的力学性能,0.25% 质量含量的 GO 可以将复合材料的低温弯曲强度提高 28.66%,低温弯曲弹性模量提高 54.82%。由于 GO 的热膨胀系数是负的,在低温下会膨胀,可以对低温导致的环氧树脂/CF 界面处的脱黏(二者热膨胀系数不同造成)进行补偿;此外,低温下环氧树脂的收缩以及 GO 的膨胀可以在纤维和树脂界面处形成“机械互锁”,使复合材料中裂纹的扩展路径变得扭曲,更多的能量被 CF 消耗掉。

3.2 PEEK/CF 复合材料常温性能的优化方法

对 PEEK/CF 复合材料内部微裂纹扩展和分层的改善研究主要集中在 2 个方面:(1)引入碳基纳米材料比如碳纳米管(CNTs)和 GO;(2)使用水溶性的磺化聚醚醚酮(SPEEK)等作为上浆剂对 CF 进行上浆处理,目的均为改善 CF 和 PEEK 界面的相互作用。

Su 等^[25]将 CNTs 的悬浮液喷在 PEEK/CF 复合材料预浸带表面,在此基础上制备成 PEEK/CF/CNTs 复合材料层压板,研究了 CNTs 含量对 PEEK/CF/CNTs 复合材料力学性能的影响,结果表明:0.5%(质量分数)的 CNTs 使 PEEK/CF 复合材料的层间剪切强度(ILSS)、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高 35.8%,25.4% 和 23.7%,CNTs 的加入提高了 CF 和 PEEK 树脂之间界面结合,阻碍了 PEEK 基体和 PEEK/CF 界面处裂纹扩展。Su 等^[26]还制备了水溶性 SPEEK 作为上

浆剂对 CF 表面进行上浆改性处理,提高了 CF 表面自由能和表面粗糙度, X 射线光电子能谱结果表明, SPEEK 不仅仅是在 CF 表面的物理涂覆,与 CF 之间还发生了化学键合。与脱浆后的 CF 制备成的 PEEK/CF 复合材料相比, SPEEK 上浆处理后可以 PEEK/CF 复合材料的 ILSS、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高 26.8%,16%,9.3%。

研究结合上述 2 种改性方法, Lai 等^[27]将 CNTs 和 GO 分别分散在 SPEEK 中作为上浆剂,对 CF 进行上浆改性处理,并研究了 CNTs 和 GO 的质量含量(均为 0.05%~1%)对改性处理后得到的 PEEK/CF 复合材料 ILSS 的影响,结果表明 CNTs 和 GO 的加入都可以提高 PEEK/CF 复合材料的 ILSS,但影响趋势有显著差别: PEEK/CF 复合材料的 ILSS 随着 CNTs 含量的增加而增加,1% 的 CNTs 对复合材料的 ILSS 提高程度最大(50.57%);而 PEEK/CF 复合材料的 ILSS 随着 GO 含量的增加而降低,0.05% GO 对复合材料的 ILSS 提高程度最大(56.37%)。CNTs 和 GO 的加入对 PEEK/CF 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量没有显著影响。除了 SPEEK 之外, Chen 等^[28]将 PEI 和 GO 做成上浆剂对 CF 表面上浆改性,同样提高了 PEEK/CF 复合材料的 ILSS、弯曲强度和弯曲弹性模量,并且还将 PEEK/CF 复合材料的界面剪切强度(IFSS)提高了 46%。

4 结语

低温下 PEEK/CF 复合材料展示出的优异性能,使其在新一代可重复使用航天运载器低温燃料贮箱上具有巨大的应用潜力,研究人员在低温及低温-室温循环对 PEEK/CF 复合材料内部结构和性能的影响方面开展了大量的研究工作,并且在 CF 和 PEEK 基体之间的界面改进方面也取得了一定进展,为 PEEK/CF 复合材料在低温燃料贮箱上的应用提供了有力支撑。

参考文献

- [1] 赵云峰,等. 宇航材料工艺,2021,51(4):29-36.
Zhao Yunfeng, et al. Aerospace Materials & Technology,2021, 51(4):29-36.
- [2] Manalo A, et al. Journal of Composites for Construction,2017. DOI:10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000729.
- [3] Islam M S, et al. Cryogenics,2015,72(1):82-89.
- [4] Grimsley B W, et al. Hampton, International SAMPE Technical Conference,2001,33:1 224-1 235.
- [5] Meng J, et al. Composites Science and Technology,2020. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108083.
- [6] 湛利华,等. 中国有色金属学报,2021,31(6):1 423-1 435.
Zhan Lihua, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021,31(6):1 423-1435.
- [7] Sápi Z, et al. Cryogenics,2020. DOI:10.1016/j.cryogenics. 2020.103190.
- [8] Johe J, et al. Composites Part A,2021. DOI:10.1016/j.compositesa. 2020.106226.
- [9] 胡记强,等. 宇航总体技术,2020,4(4):61-70.
Hu Jiqiang, et al. Astronautical Systems Engineering Technology, 2020,4(4):61-70.
- [10] 张加波,等. 航空学报,2022. DOI:10.7527/S1000-6893.2021. 25735.
Zhang Jiabo, et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica,2022. DOI:10.7527/S1000-6893.2021.25735.
- [11] Yoon H, et al. J Mater Sci,1993,28:1 849-1 855.
- [12] Murray B R, et al. J Appl Polym Sci,2016. DOI:10.1002/ app.43675.
- [13] Murray B R, et al. Materials and Design,2017,132:567-581.
- [14] Zhang Z, et al. Cryogenics,1998,38(4):401-405.
- [15] Garcia-Gonzalez D, et al. Compos Struct,2015,134:440-449.
- [16] Kwon D J, et al. Compos Part A,2015,72:160-166.
- [17] Parlevliet P P, et al. Composites:Part A,2006,37(11):1 847-1 857.
- [18] Parlevliet P P, et al. Composites:Part A,2007,38(3):1 581-1 896.
- [19] Grogan D M, et al. Composites:Part A,2015,78:390-402.
- [20] Grogan D M, et al. Composites:Part A,2014,66:237-250.
- [21] Flanagan M, et al. Composites:Part A,2017,101:173-184.
- [22] Hohe J, et al. Composites Science and Technology,2021. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108850.
- [23] He Y X, et al. Composites: Part B,2013,44(1):533-539.
- [24] Hung P Y, et al. Carbon,2019,152:556-564.
- [25] Su Y, et al. Composites: Part A,2018,108:89-98.
- [26] Su Y, et al. Journal of Applied Polymer Science,2021. DOI:10.1002/app.51326.
- [27] Lai M, et al. Materials Chemistry and Physics,2022. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.125344.
- [28] Chen J, et al. Composites Science and Technology,2018, 154:175-186.
-
- Wang Zhe, et al. China Plastics,2018,32(8):46-51.
- [45] Yu M, et al. RSC Advances,2020,10(44):26 298-26 307.
- [46] Bohórquez Ayala M, et al. Revista Mexicana De Ingeniería Química,2021,20(1):423-433.
- [47] Hu H, et al. Molecules,2020. DOI:10.3390/molecules 25245951.
- [48] 吴正贵,等. 高分子学报,2021,52(7):734-740.
Wu Zhenggui, et al. Acta Polymerica Sinica,2021,52(7):734- 740.

(上接第 159 页)

- [41] Chen Kang, et al. Materials Science Forum,2021,1 036:122-129.
- [42] Chougan M, et al. Industrial Crops and Products,2020. DOI:10.1016/j.indcrop.2020.112836.
- [43] 颜小香,等. 塑料科技,2021,49(9):21-24.
Yan Xiaoxiang, et al. Plastics Science and Technology,2021, 49(9):21-24.
- [44] 王哲,等. 中国塑料,2018,32(8):46-51.