

引用格式: 杨宏茹, 王成博, 刘刚, 等. 国产 T800/聚芳醚酮热塑性复合材料在湿热环境中的老化行为[J]. 航空材料学报, 2025, 45(3): 52-60.
YANG Hongru, WANG Chengbo, LIU Gang, et al. Aging behavior of T800/polyaryletherketone(PAEK) thermoplastic composites in hygrothermal environments[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(3): 52-60.

国产 T800/聚芳醚酮热塑性复合材料 在湿热环境中的老化行为

杨宏茹¹, 王成博², 刘 刚^{1,3}, 张代军², 陈春海^{1*}, 姚佳楠^{1*}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院 先进纤维材料全国重点实验室 先进低维材料中心, 上海 201620; 2. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095; 3. 北京化工大学 先进技术与装备研究院, 北京 100029)

摘要: 研究国产 T800/聚芳醚酮(PAEK)热塑性复合材料在湿热老化环境下的性能变化。通过控制降温速率, 制备出两种不同结晶度的碳纤维增强聚芳醚酮复合材料(CF/PAEK-CL 和 CF/PAEK-CH), 并探讨其在湿热环境中的吸湿特性、热性能和力学性能。实验结果表明, CF/PAEK 复合材料的吸水率随时间增加, 其中结晶度较低的 CF/PAEK-CL 表现出较高的吸湿率。湿热老化后, 所有样品的玻璃化转变温度(T_g)均有所下降, 其中 CF/PAEK-CL 的 T_g 降幅约 5%。热性能分析显示, 湿热老化未显著改变材料的结晶度, 并且高结晶度复合材料在湿热环境中表现出更优异的热稳定性。弯曲测试结果表明, 湿热老化对 CF/PAEK 复合材料弯曲强度和弯曲模量的影响有限, 表明其能够有效抵抗湿热环境对其弯曲力学性能的负面影响, 从而保证其在恶劣环境中的长期稳定性和可靠性。本研究为 CF/PAEK 复合材料在恶劣环境下的应用提供了重要数据和理论依据。

关键词: 湿热老化; 碳纤维; 聚芳醚酮; 热性能; 力学性能; 结晶度

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000066

中图分类号: V258; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)03-0052-09

Aging behavior of T800/polyaryletherketone(PAEK) thermoplastic composites in hygrothermal environments

YANG Hongru¹, WANG Chengbo², LIU Gang^{1,3}, ZHANG Daijun², CHEN Chunhai^{1*}, YAO Jianan^{1*}

(1. Center for Advanced Low-dimension Materials, State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3. Institute of Advanced Technology and Equipment, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This study investigates the performance evolution of T800/polyaryletherketone(PAEK) thermoplastic composites subjected to hygrothermal aging conditions. By meticulously controlling the cooling rate, two distinct types of carbon fiber-reinforced PAEK composites with varying crystallinities are prepared: CF/PAEK-CL(low crystallinity) and CF/PAEK-CH(high crystallinity). These composites are then systematically examined for their moisture absorption behavior, thermal properties, and mechanical performance in hygrothermal environments. Experimental results reveal that the water absorption of CF/PAEK composites increases progressively over time, with CF/PAEK-CL exhibiting a notably higher moisture uptake rate due to its lower crystallinity. Following hygrothermal aging, the glass transition temperature(T_g) of all samples decreases, with CF/PAEK-CL experiencing a specific reduction of approximately 5%. Thermal analysis further indicates that hygrothermal aging has a negligible impact on the crystallinity of the materials, and notably, the high-crystallinity composite demonstrates superior thermal stability in such environments. Flexural testing results demonstrate that hygrothermal aging has a limited influence on the flexural strength and

modulus of CF/PAEK composites, underscoring their robust resistance to the detrimental effects of hygrothermal conditions on flexural mechanical properties. This resilience ensures their long-term stability and reliability in harsh environments. The findings of this study offer pivotal data and theoretical insights, paving the way for the application of CF/PAEK composites in demanding service conditions.

Key words: hydrothermal aging; carbon fiber; polyaryletherketone (PAEK); thermal properties; mechanical properties; crystallinity

高性能热塑性复合材料具有较高的韧性、优异的损伤容限性能以及良好的抗冲击性能^[1-2]。热塑性聚合物基体作为线型大分子,其成型主要依赖于温度和压力作用下基体树脂分子链的运动与缠结。这一物理变化过程使热塑性复合材料能够实现重复成型和焊接成型,从而显著缩短成型周期、提高生产效率,并具备降低制造和使用成本的潜力^[3-7]。此外,热塑性预浸料可以室温储存,且具有近乎无限的储存期,在运输和储存过程中不需要冷藏,大大降低了储存和运输成本^[8]。一些热塑性复合材料能够在高达 250 ℃ 或更高温度下长期使用,并且具有较低的吸水率,使其适用于湿热环境^[9]。在高性能热塑性复合材料中,碳纤维增强聚芳醚酮(CF/PAEK)复合材料因其优异的韧性^[10]、耐老化性能及耐疲劳性能^[11],逐渐替代部分传统热固性复合材料,在航空、航天等领域取得成功应用。然而,在实际使用过程中,材料的使用环境对其性能有显著影响^[12]。因此深入了解其在湿热环境下的损伤与失效机制是确保材料可靠性的关键。

湿热老化通过改变基体的化学和物理性质,以及对纤维/基体界面的影响,显著影响复合材料的整体性能^[13]。在湿热环境中,水分通过扩散进入复合材料。CF 本身不吸收水分,但纤维-基体界面可以作为水分渗透的优先通道^[14]。此外,复合材料内部的微小裂纹和孔隙会通过毛细作用和扩散机制促使水分更容易进入材料内部^[15-16]。水分进入后会导致聚合物基体的塑化,削弱纤维-基体界面的附着力,引发纤维-基体脱粘等^[17-18]。

已有一些关于 PAEK 及其复合材料在湿热老化后性能变化的研究。Sukur 等^[19]研究了碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK)复合材料在加速水热老化条件下的性能变化。研究表明,含 5% 气孔的 CF/PEEK 复合材料在 70 ℃ 热水中老化 30 天后,拉伸强度、断裂应变和模量分别下降约 6.5%、5.2% 和 4%。水热老化的主要损伤机制为基体开裂、纤维/基体脱粘、纤维拔出和纤维断裂,同时出现塑化和二次结晶现象。Sukur 等^[20]另一项研究也表明 PEEK 树脂在湿热老化中存在二次结晶。此外,

Borba 等^[21]研究发现,碳纤维增强聚醚醚酮(CF/PEEK)摩擦铆接接头在湿热环境下的性能在 71 ℃、95% 相对湿度下暴露 28 天后,接头的机械性能反而提高了 23%。研究认为温度和水分的吸收促进了纤维表面基体的后结晶,从而增强了接头的残余强度。Batista 等^[22]研究也表明,CF/PEEK 在 80 ℃、90% 相对湿度的环境中进行调节后,由于湿热老化后 PEEK 基体结晶度的提高,其压缩强度和杨氏模量得到增强。尽管碳纤维增强复合材料在极端环境下的性能演变一直是研究重点,但现有文献中关于降温速率对热塑性复合材料湿热老化行为影响的系统性研究鲜有报道。值得注意的是,采用不同降温速率制备的热塑性复合材料,由于结晶行为的差异,可能会对湿热老化表现出不同的响应^[19-23]。

本工作以碳纤维增强聚芳醚酮(CF/PAEK)复合材料为研究对象,通过控制降温速率,制备两种不同结晶度的碳纤维增强聚芳醚酮复合材料(CF/PAEK-CL、CF/PAEK-CH)。研究湿热环境下材料的热性能与力学性能变化,并结合微观形貌分析,深入探讨湿热环境对复合材料的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

聚芳醚酮(polyaryletherketone, PAEK)树脂为颗粒,由海瑞特工程塑料有限公司提供;碳纤维为中复神鹰碳纤维股份有限公司生产的 T800 级碳纤维;连续碳纤维增强聚芳醚酮(CF/PAEK)单向预浸料由黑龙江英创新材料有限公司提供,预浸料的纤维面密度约为 145 g/m²,树脂质量分数约为 39%。

1.2 实验方法

1.2.1 复合材料层压板制备

采用模压成型的方法制备复合材料层压板。首先,将预浸料裁剪为符合模具内腔尺寸(280 mm × 200 mm)的片材,根据设计的铺层顺序整齐叠放后,利用超声波点焊机对预浸料进行焊接固定。随后,将焊接好的预制体放入组合模具中,并置于平

板硫化仪(LSVI-50T)进行模压成型。在成型过程中,首先将模具加热至 300 ℃,并在 0.5 MPa 压力下保持 30 min,随后进一步加热至 360 ℃,并在 3 MPa 的压力下保持 60 min。最后,通过风扇冷却和低温水冷却(8 ℃)两种方式对模具进行降温,获得具有不同基体结晶度的复合材料层压板。在差示扫描量热分析(DSC)测试中,为了尽可能反映复合材料层压板在冷却过程中整体的结晶行为,采用了多点取样的方式。具体而言,从每块层压板的左侧、中部和右侧三个位置分别截取试样,并对各位置样品的 DSC 测试结果进行统计分析。其中基体结晶度较低的层压板标记为 CF/PAEK-CL(结晶度约为 18%),基体结晶度较高的层压板标记为 CF/PAEK-CH(结晶度约为 37%)。在冷却过程中,保持模腔压力直至模具降温至 130 ℃ 以下脱模,该温度低于 PAEK 树脂的玻璃化转变温度。固化后层合板根据实际厚度推算纤维体积分数为(55 ± 2)%。

1.2.2 湿热老化

参照 GB 1034—2008 标准进行湿热老化处理,选用尺寸为 300 mm × 200 mm × 200 mm 的聚丙烯(PP)水箱,装入足量水后加盖密封,放入湿热老化箱(SN-225)中加热至 90 ℃ 进行恒温。为了提高湿热实验的可靠性,每组实验准备三个平行试样。试样尺寸为 60 mm × 60 mm × 2 mm,均取自 CF/PAEK 层压板中部区域。为避免试样密集堆叠导致接触水分不充分,将所有湿热试样用合适大小的棉纱布包裹后再放入水箱中,以保证水分能够充分接触试样表面并实现均匀吸湿。

湿热实验开始前将试件清洗干净,去除表面杂质并用吸水无纺布擦拭干净,再利用精度为 0.0001 g 的分析天平称重并记录为 m_1 ,在经过实验设定的时长后取出试样,用相同的方法称量质量并记录为 m_2 。结果为 3 次测试的平均值, t 时刻的试样吸湿率 M_t 可以由式(1)表示:

$$M_t = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

在试样吸湿达到饱和时的吸湿率为环境条件下的饱和吸湿率。根据 GB/T 1034—2008 标准,试样的质量变化在 ±0.1 mg 内,即认为试样已达到吸湿饱和状态。

1.2.3 热性能测试

复合材料的结晶和熔融行为通过差示扫描量热法(Q250)进行表征。每次测试所用样品质量为 (6.0 ± 0.5) mg,样品放置于密封铝盘中,在氮气流

量 60 mL/min 的惰性气氛下,升温速率为 20 ℃/min,测试温度范围为 50~380 ℃。在首次扫描过程中,测定样品的热流 ΔH_c 。

对于 CF/PAEK 复合材料, DSC 主要测量基体树脂在加热和冷却过程中的吸热与放热行为^[24],因此需要计算复合材料中树脂的质量。CF/PAEK 复合材料的相对结晶度 $(X_c)_{rel}$ 值是根据熔融焓值,并通过式(2)计算得到^[6]:

$$(X_c)_{rel} = \frac{\Delta H_c}{w \times \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_c 通过对熔融峰下的面积积分来估算;完全结晶的 PAEK 的理论熔融焓 (ΔH_f^0) 为 130 J/g^[25]; w 为树脂的质量分数。

1.2.4 复合材料力学性能测试

采用动态力学分析仪(Q800)在三点弯曲模式下对复合材料进行动态力学分析(DMA)测试。测试采用 50 mm 支撑跨度,在弯曲循环载荷作用下测量材料的动态响应。DMA 测试在固定频率模式下进行,频率保持恒定 1 Hz,振幅设置为 10 μm,温度 30~310 ℃,升温速率为 5 ℃/min。

采用万能材料试验机(5982-100 kN)对复合材料的力学性能进行测试。复合材料的弯曲性能测试按照 ASTM D790 标准进行。CF/PAEK 复合材料层压板通过水刀切割成 12.5 mm × 127 mm 的尺寸。弯曲测试在加载速率为 2 mm/min,支撑跨度为 64 mm,在跨度与厚度比为 32:1 的条件下进行。弯曲模量由自动计算得到的杨氏模量表示。弯曲强度通过式(3)进行计算,

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3)$$

式中: σ_f 为弯曲强度; P 为破坏载荷; L 为支撑跨度; b 为宽度; h 为厚度。

1.2.5 微观形貌测试

采用 DM4P 显微镜对试样进行金相分析。

2 结果与分析

2.1 CF/PAEK 复合材料的吸湿特性

CF/PAEK 复合材料水分吸收率与时间平方根的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出,无论样品的结晶度如何,复合材料的吸湿率均呈现随时间延长而逐渐增加的趋势。两种 CF/PAEK 复合材料的吸湿率变化趋势一致,在湿热老化处理的前期,材料的吸湿速率较快,吸湿率与处理时间的平方根呈近

似正比关系,满足 Fick 第二定律的预测。湿热老化处理后期,材料的吸湿速率减缓,处理 300 h 后,均达到吸湿饱和状态,CF/PAEK-CL 和 CF/PAEK-CH 对应的饱和吸湿率分别约为 0.256% 和 0.156%。

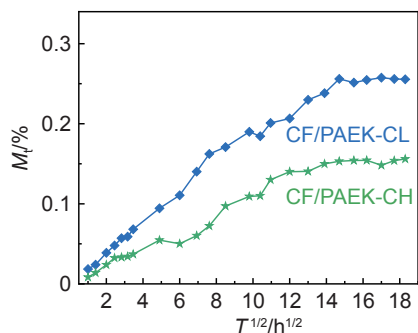


图1 CF/PAEK 复合材料吸湿曲线

Fig. 1 The moisture absorption curves of CF/PAEK composites

CF/PAEK-CL 复合材料的饱和吸湿率明显高于 CF/PAEK-CH 复合材料。这种差异与树脂的结晶度以及复合材料的孔隙率密切相关。CF/PAEK-CL 树脂的结晶度较低,其结构中无定形区域占比例较高,且无定形区域的结构更为松散^[25],容易吸收更多的水分,且更利于水分扩散;另一方面,较快的降温速率更容易导致 CF/PAEK-CL 复合材料中存在较高的热残余应力,由于纤维和树脂热膨胀系数不

一致,界面更容易产生微孔隙^[26],从而导致饱和吸湿率的提高。金相分析进一步验证了 CF/PAEK 复合材料的结晶度与水分吸收密切相关。观察图 2 金相照片可以清晰地看到,CF/PAEK-CL 复合材料相比于 CF/PAEK-CH 复合材料,存在更多微孔隙。为了进一步验证这一差异,使用 Image J 软件对图像进行孔隙率分析,结果显示 CF/PAEK-CL 复合材料的孔隙率为 0.144%(图 2(a-1)),而 CF/PAEK-CH 复合材料孔隙率仅 0.054%(图 2(b-1))。这一差异明确表明,CF/PAEK-CL 复合材料内部存在更多的孔隙结构,这可为水分的扩散和吸附提供更多通道,从而导致其饱和吸湿率高于 CF/PAEK-CH 复合材料。值得注意的是,在实际工程制造及应用中,材料的结晶度一般控制在一个基于工程可实现性的合理范围,既能避免低结晶度带来的热残余应力问题,也能防止高结晶度带来的树脂韧性下降问题^[26-27]。

2.2 湿热老化对 CF/PAEK 复合材料热性能的影响

为了进一步掌握材料在湿热老化环境中的性能变化及其结构演变,对 CF/PAEK 复合材料的热性能进行系统分析。在湿热环境中,聚合物的结晶度和玻璃化转变温度(T_g)可能发生显著变化,这些变化对材料的力学性能产生直接影响。图 3 给出 CF/PAEK 复合材料湿热老化前后的热流变化曲

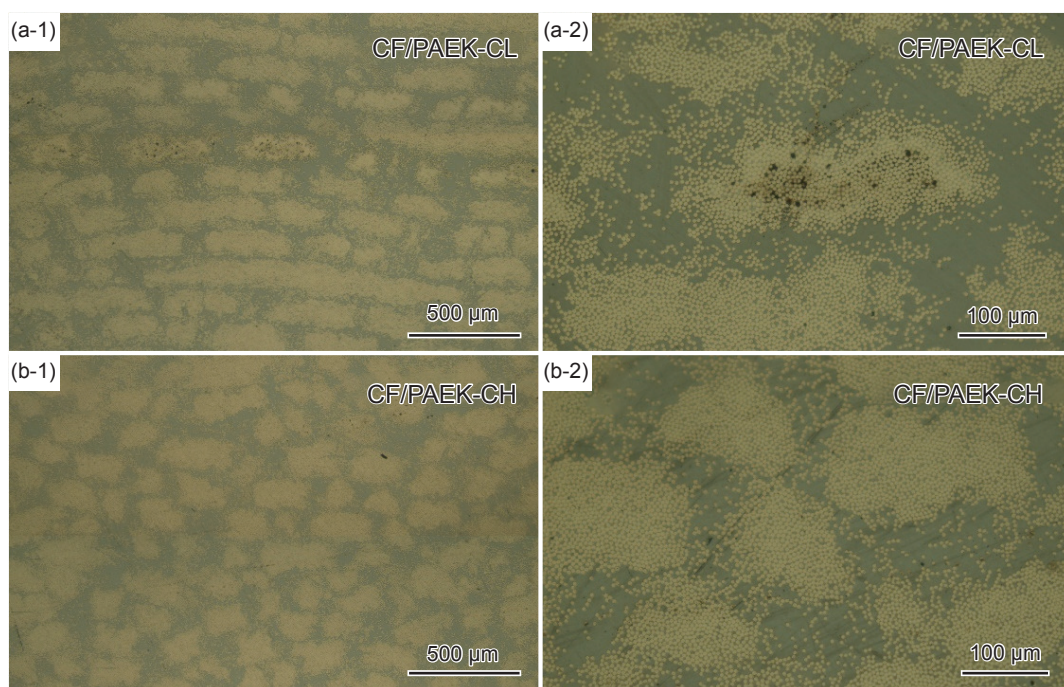


图2 CF/PAEK 复合材料金相照片

(a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH; (1)低倍; (2)高倍

Fig. 2 Metallographic images of CF/PAEK composites (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH; (1) low magnification; (2) high magnification

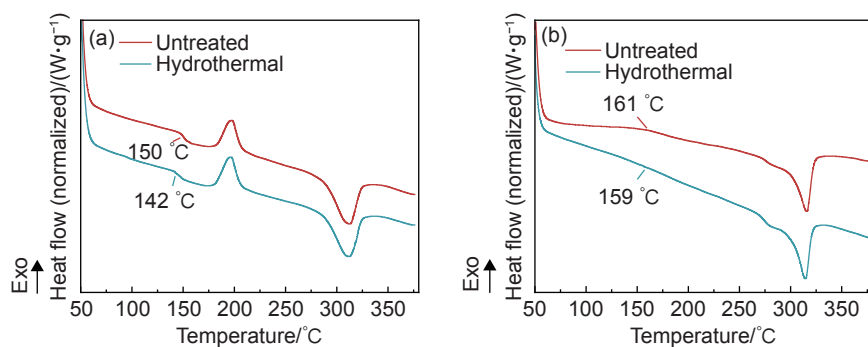


图3 湿热老化前后 CF/PAEK 复合材料热分析曲线 (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

Fig. 3 Thermal analysis curves of PAEK resin and CF/PAEK composites before and after hydrothermal aging (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

线。通过第一次升温扫描,可以确定各样品的 T_g , 并计算湿热老化后 CF/PAEK 复合材料的结晶度, 相关数据结果汇总于表 1。

表 1 湿热老化前后 CF/PAEK 复合材料热分析数据
Table 1 Thermal analysis data of PAEK resin and CF/PAEK composites before and after hydrothermal aging

Category	$T_g / ^\circ\text{C}$		$X_c / \%$	
	Untreated	Hydrothermal	Untreated	Hydrothermal
CF/PAEK 150 -CL	143	143	18.2	19.3
CF/PAEK 161 -CH	159	159	36.6	35.1

研究结果表明,湿热老化对材料的热性能产生影响。所有样品的 T_g 均出现下降,其中 CF/PAEK-CL 树脂的 T_g 从未处理时的 150 °C 左右降至湿热老化后的 143 °C 左右,降低 7 °C 左右;CF/PAEK-CH 样品的 T_g 也有所下降,从未处理时的 161 °C 左右降至湿热老化后的 159 °C 左右,降低 2 °C 左右。这一变化与吸水率的趋势类似,在结晶度较高的材料中,结晶区对水分渗透具有一定的阻隔作用,因此其 T_g 的降低较小。

然而,湿热老化前后所有材料的结晶度基本保持不变。其中 CF/PAEK-CL 树脂的结晶度在湿热老化前后基本未变,CF/PAEK-CL 复合材料的结晶度也未见明显变化。这一结果表明,湿热环境主要影响材料的无定形区,而对结晶区的影响较小。结晶区的稳定性为材料在湿热老化后保持一定的力学性能提供了基础。

2.3 湿热老化对 CF/PAEK 复合材料动态力学性能的影响

动态力学分析(DMA)是研究老化过程中分子迁移率变化的最佳方法^[27]。图 4 给出一组 CF/PAEK 复合材料样品在湿热老化前后的代表性曲线,即存储模量(E')和损耗模量(E'')随温度的变化趋势。通常,复合材料的刚度主要取决于增强材料的性能,而其对温度的依赖性则由聚合物基体的特性决定^[28]。在未处理的 CF/PAEK-CL 复合材料中,随着温度升高,可以明显看到在 T_g 以上, E' 出现了明显下降,表明聚合物链在玻璃化转变过程中变得更加灵活,分子链的运动性增强。紧接着, DMA 曲线有一个明显的结晶过程,在约 175 °C 时,CF/PAEK-CL 复合材料的储能模量因此再次上升。相比之

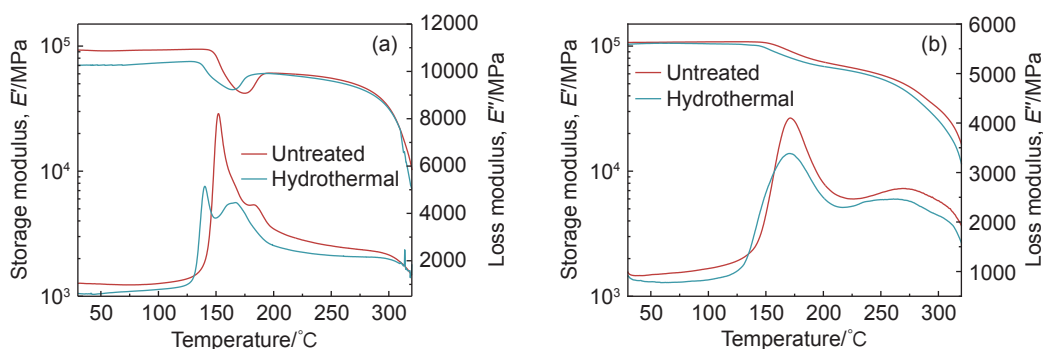


图4 湿热老化前后 CF/PAEK 复合材料动态力学性能 (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

Fig. 4 Dynamic mechanical properties of the CF/PAEK composite before and after hydrothermal aging (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

下,未处理的 CF/PAEK-CH 复合材料,由于结晶度较高,不存在冷结晶,样品在 T_g 以上, E' 逐渐下降。

经过湿热老化处理后,CF/PAEK-CL 样品玻璃态的 E' 出现明显的降低,与此不同,CF/PAEK-CH 样品在湿热老化处理后 E' 没有明显变化。这一现象同样与样品的结晶度差异密切相关。吸水率的研究结果表明高结晶度的材料通常具有较低的吸水率,因为其分子结构中较为规则的排列使得水分子很难渗透和扩散到聚合物内部。与此同时,由于聚合物的分子链在结晶区域中的运动受到限制,水分子在分子链间的自由扩散也变得更加困难。因此,聚合物的结晶度越高,其吸水性越低,这一特性使得高结晶度材料在湿润环境下能够保持较为稳定的性能,减少因吸湿引起的物理性能变化。

根据 ASTM D7028 标准,聚合物材料的玻璃化转变温度(T_g)可以通过 E'' 曲线的峰值温度定义,相关结果列于表 2 中。与 DSC 测试结果一致,CF/PAEK-CL 复合材料在湿热老化后,损耗模量峰向低温方向移动,大约降低 12 °C。同样,湿热老化后的 CF/PAEK-CH 复合材料损耗模量峰也向低温方向移动了约 2 °C。这进一步表明水分吸收导致 PAEK 树脂基体发生塑化,从而降低了复合材料的 T_g 。

表 2 湿热老化前后 CF/PAEK 复合材料热力学分析数据
Table 2 Thermodynamic analysis data of CF/PAEK composites before and after hydrothermal aging

Category	T_g / °C	
	Untreated	Hydrothermal
CF/PAEK-CL	152	140
CF/PAEK-CH	172	170

2.4 湿热老化对 CF/PAEK 复合材料弯曲性能的影响

为进一步探究湿热老化对 CF/PAEK 复合材料

力学性能的影响,对 CF/PAEK-CL 和 CF/PAEK-CH 两种材料的弯曲强度与弯曲模量进行对比分析。图 5 汇总了湿热老化前后弯曲性能的数据,其中 CF/PAEK-CL 复合材料的弯曲强度由 1162 MPa 左右变化至 1187 MPa 左右,变化幅度 2% 左右,弯曲模量由 140 GPa 左右变化至 141 GPa 左右,变化幅度不到 1%。CF/PAEK-CH 复合材料的弯曲强度由 1398 MPa 左右变化至 1429 MPa 左右,变化幅度约 2%,弯曲模量由 145 GPa 左右变化至 146 GPa 左右,变化幅度同样不到 1%。尽管两种 CF/PAEK 复合材料在湿热老化后弯曲性能均有一定幅度的变化,但整体变化幅度较小,均未表现出性能退化趋势,且在材料重复性和测试误差范围内,未显现出显著统计学差异。

湿热老化后弯曲试样的金相分析结果进一步验证了复合材料在湿热环境中的表现。图 6 所示的金相图中清晰显示出弯曲破坏后的微观结构特征。图 6 中明显可见压缩破坏形成的“V”型缺口,此时复合材料弯曲试样已经发生破坏,但是未见明显拉伸破坏,这是因为纤维在压缩的剪切力作用下发生断裂,引发裂纹沿着层间树脂垂直于纤维方向扩展,在拉伸强度极限内试样发生宏观失效。同时,没有观察到明显的分层,这是因为热塑性树脂韧性较好,阻止了层间分层,即弯曲载荷下累积的轴向压力最终导致试样的破坏,这也表明压缩破坏相对于拉伸破坏对载荷更敏感^[29]。因此,对于拉伸强度高及韧性好的树脂基复合材料,压缩破坏是造成复合材料在弯曲载荷下发生失效的主要因素。对于 CF/PAEK-CL 复合材料,其断裂过程表现出较为明显的韧性特征。试样在弯曲载荷作用下经历较大的变形,断裂前的塑性变形较为明显,这表明该材料能够吸收一定的能量,延缓失效过程。相比之下,CF/PAEK-CH 复合材料则表现出更明显的脆性断裂模式。其基体的结晶结构更有序,裂纹

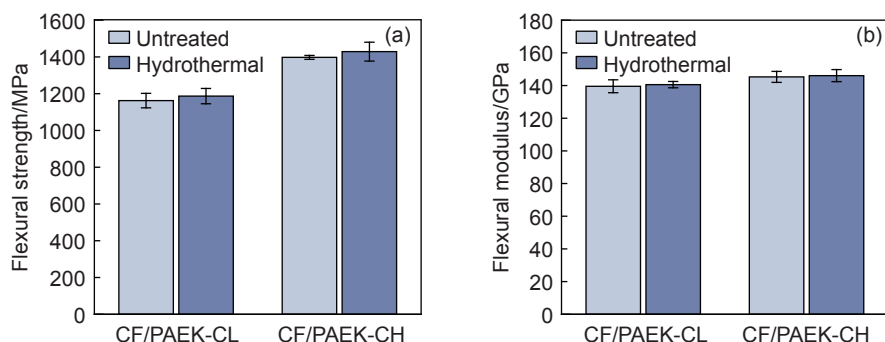


图 5 湿热老化前后 CF/PAEK 复合材料弯曲性能 (a)弯曲强度;(b)弯曲模量

Fig. 5 Flexural properties of CF/PAEK composites before and after hydrothermal aging (a)flexural strength; (b)flexural modulus

的传播路径更直且更清晰,显示出较高的刚性和抗弯性能。基于结晶度的差异,CF/PAEK-CH 复合材料在弯曲负荷下表现出较强的抗弯强度和弯曲刚度。

经湿热老化后 CF/PAEK-CL 和 CF/PAEK-CH 复合材料弯曲破坏的金相照片如图 7 所示,图中均

显示出热塑性树脂特点,即材料界面的稳定性较好,没有出现明显的分层现象。这表明,热塑性树脂在湿热老化条件下具有较强的抗层间分层能力,这有助于维持复合材料的结构完整性。尽管湿热老化导致界面性能的轻微下降,但材料的弯曲性能依旧得到保持。

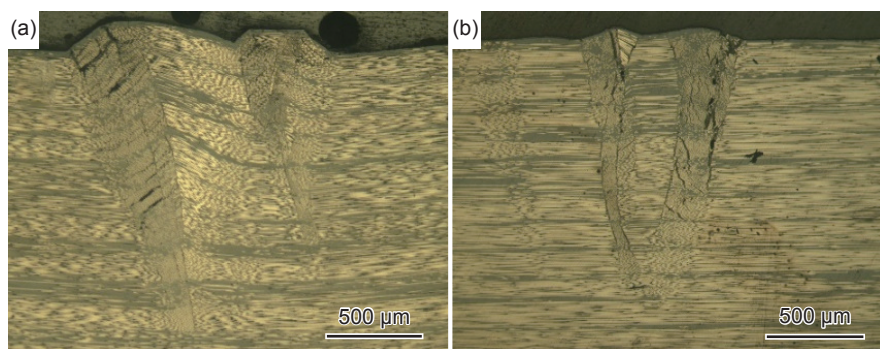


图 6 弯曲破坏后试样金相照片 (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

Fig. 6 Micrographs of the specimens after bending failure (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

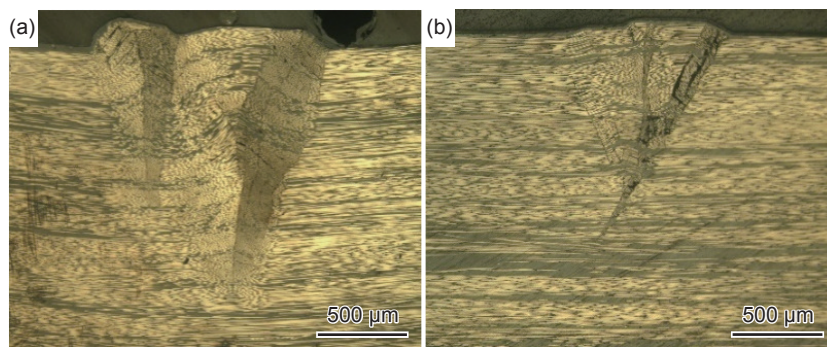


图 7 经湿热老化后弯曲破坏的试样金相照片 (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

Fig. 7 Micrographs of the specimens after bending failure following hygrothermal aging (a)CF/PAEK-CL; (b)CF/PAEK-CH

3 结论

(1)CF/PAEK 复合材料在湿热老化后表现出明显的吸湿差异。复合材料的结晶度和孔隙率共同影响水分在材料中的渗透与扩散。低结晶度的 CF/PAEK-CL 复合材料饱和吸湿率为 0.256%, 显著高于高结晶度 CF/PAEK-CH 的 0.156%。

(2)湿热环境对复合材料的结晶度影响较小。CF/PAEK-CL 和 CF/PAEK-CH 复合材料的结晶度变化幅度均小于 1%。同时,所有样品的玻璃化转变温度均出现下降。差示扫描量热法测试结果显示,CF/PAEK-CL 的玻璃化转变温度由 150 °C 降至 143 °C,CF/PAEK-CH 的玻璃化转变温度由 161 °C 降至 159 °C,表明水分吸收导致树脂基体发生塑化,从而降低了复合材料的玻璃化转变温度。

(3)湿热老化对 CF/PAEK 复合材料的弯曲性能影响较小。无论是低结晶度(CF/PAEK-CL)还是高结晶度(CF/PAEK-CH)复合材料,弯曲强度和弯曲模量的变化幅度较小,未表现出明显的性能退化趋势。表明即使在湿热环境中,CF/PAEK 复合材料的弯曲性能也能保持较好的稳定性。

参考文献:

- [1] LIU H, LIU J, DING Y, et al. The behaviour of thermoplastic and thermoset carbon fibre composites subjected to low-velocity and high-velocity impact[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55: 15741-15768.
- [2] MAPLESTON P. High-performance thermoplastics[J]. *Plastics Engineering*, 2007, 63(1): 18-22.
- [3] YOUSEFPOUR A, HOJJATI M, IMMARIGION J P. Fusion bonding/welding of thermoplastic composites[J].

- Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2004, 17(4): 303-341.
- [4] 谢为. 热塑性复合材料增材制造工艺与装备研究进展[J]. *航空材料学报*, 2023, 43(3): 1-11.
XIE W. Research progress of additive manufacturing process and equipment for thermoplastic composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2023, 43(3): 1-11.
- [5] PÉREZ MARTÍN H, MACKENZIE P, BAIDAK A, et al. Crystallinity studies of PEKK and carbon fibre/PEKK composites: a review[J]. *Composites Part B*, 2021, 223: 109127.
- [6] ZHANG J, LIU G, AN P, et al. The effect of cooling rates on crystallization and low-velocity impact behavior of carbon fibre reinforced poly(aryl ether ketone) composites[J]. *Composites Part B*, 2023, 254: 110569.
- [7] BAGHAEI B, SKRIFVARS M, BERGLIN L. Characterization of thermoplastic natural fibre composites made from woven hybrid yarn prepregs with different weave pattern[J]. *Composites Part A*, 2015, 76: 154-161.
- [8] 周冰洁, 张代军, 张英杰, 等. 高性能热塑性复合材料在航空发动机短舱上的应用[J]. *航空制造技术*, 2020, 63(7): 86-91.
ZHOU B J, ZHANG D J, ZHANG Y J, et al. Applications of thermoplastic composites on aero-engine nacelles[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2020, 63(7): 86-91.
- [9] PEDOTO G. Characterization and modelling of the thermomechanical and ageing behavior of PEKK and C/PEKK composites for aircraft applications at high temperatures (above the glass transition temperature) [D]. Poitiers: ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2020.
- [10] CARLILE D R, LEACH D C, MOORE D R, et al. Mechanical properties of the carbon fiber/PEEK composite APC-2/AS-4 for structural applications[M]//*Advances in thermoplastic matrix composite materials*. PA: ASTM International, 1989.
- [11] JOGUR G, NAWAZ KHAN A, DAS A, et al. Impact properties of thermoplastic composites[J]. *Textile Progress*, 2018, 50(3): 109-183.
- [12] MÁRA V, MICHALCOVÁ L, KADLEC M, et al. The effect of long-time moisture exposure and low temperatures on mechanical behavior of open-hole CFRP laminate[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(7): 3603-3618.
- [13] ISHIDA H, KOENIG J. The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: a review[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1978, 18(2): 128-145.
- [14] JIANG X, KOLSTEIN H, BIJLAARD F S. Moisture diffusion in glass-fiber-reinforced polymer composite bridge under hot/wet environment[J]. *Composites Part B*, 2013, 45(1): 407-416.
- [15] SETHI S, RAY B C. Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 217: 43-67.
- [16] ALESSI S, PITARRESI G, SPADARO G. Effect of hydrothermal ageing on the thermal and delamination fracture behaviour of CFRP composites[J]. *Composites Part B*, 2014, 67: 145-153.
- [17] SHEN C-H, SPRINGER G S. Effects of moisture and temperature on the tensile strength of composite materials[J]. *Journal of Composite Materials*, 1977, 11(1): 2-16.
- [18] WEITSMAN Y. Moisture in composites: sorption and damage[M]//*Composite Materials Series*. Amsterdam: Elsevier, 1991: 385-429.
- [19] SUKUR E F, ELMAS S, SEYYEDNOURANI M, et al. A rational study on the hydrothermal aging of AFP manufactured CF/polyetherketoneketone composites with *in-situ* consolidation supported by acoustic emission inspection[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(29): e52480.
- [20] SUKUR E F, ELMAS S, ESKIZEYBEK V, et al. An experimental implication of longterm hot-wet-aged carbon fiber/polyether ketone ketone composites: the impact of automated fiber placement process parameters and process-induced defects[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(29): e54076.
- [21] BORBA N Z, SANTOS J M F D, AMANCIO-FILHO S D T. Hydrothermal aging of friction riveted thermoplastic composite joints for aircraft applications[J]. *Composite Structures*, 2021, 255: 112871.
- [22] BATISTA N L, REZENDE M C, BOTELHO E C. The influence of crystallinity on the weather resistance of CF/PEEK composites[J]. *Applied Composite Materials*, 2021, 28: 235-246.
- [23] SORRENTINO L, De VASCONCELLOS D S, D'AURIA M, et al. Effect of temperature on static and low velocity impact properties of thermoplastic composites[J]. *Composites Part B*, 2017, 113: 100-110.
- [24] ROSSO P, FIEDLER B, FRIEDRICH K, et al. The influence of residual stresses implicated *via* cure volume shrinkage on CF/VEUH-composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41: 383-388.
- [25] BLUNDELL D J, OSBORN B N. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)[J]. *Polymer*, 1983, 24(8): 953-958.
- [26] PARLEVLIET P P, BERSEE H E N, BEUKERS A. Residual stresses in thermoplastic composites—a study of

- the literature—part I : formation of residual stresses[J]. *Composites Part A*, 2006, 37(11): 1847-1857.
- [27] MA X, WEN L, WANG S, et al. Inherent relationship between process parameters, crystallization and mechanical properties of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites[J]. *Defence Technology*, 2023, 24: 269-284.
- [28] ROLAND S, MOGHADDAM M, TENCÉ-GIRAULT S, et al. Evolution of mechanical properties of aged poly(ether ketone ketone) explained by a microstructural approach[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183: 109412.
- [29] 孙洪霖. 连续碳纤维增强聚醚醚酮复合材料制备及性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2021.
- SUN H L. Preparation and properties of continuous carbon fiber reinforced polyether ether ketone composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2021.

收稿日期: 2025-04-14; 录用日期: 2025-04-30

基金项目: 国家重点研发计划基金项目(2022YFB3709401)

通讯作者: 陈春海(1969—), 男, 博士, 教授, 研究方向为聚醚醚酮、聚酰亚胺等特种塑料, 联系地址: 上海市松江区广富林街道人民北路 2999 号(201620), E-mail: cch@dhu.edu.cn; 姚佳楠(1990—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为高性能热塑性复合材料应用基础研究, 联系地址: 上海市松江区广富林街道人民北路 2999 号(201620), E-mail: yjn@dhu.edu.cn

(本文责编: 王俊丽)