

# T800/5228A 层合板 I 型断裂韧性优化

刘立朋 张明 安学锋 唐邦铭 益小苏

(北京航空材料研究院, 先进复合材料国家重点实验室, 北京 100095)

**文 摘** 冷场发射扫描电镜表明, 固化 5228A/PAEK 共混体系发生了反应诱导相分离, 相形貌依次经历了海岛-双连续-相反转的演化过程; DMA 试验表明, PAEK 的引入对 5228A 基体树脂  $T_g$  略有影响, 但基本不会改变原有树脂体系的使用温度; T800/5228A 经韧化后, 在层间内形成了典型的相反转结构, 裂纹扩展路径呈现出波纹状, 明显区别于原有的光滑平直裂纹路径, I 型层间断裂韧度 ( $G_{IC}$ ) 大幅度提高。

**关键词** 复合材料层合板, 反应诱导相分离,  $T_g$ , I 型层间断裂韧性

## Mode I Fracture Toughness Optimizing on T800/5228A Composite Laminates

Liu Lipeng Zhang Ming An Xuefeng Tang Bangming Yi Xiaosu

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

**Abstract** Reaction induced phase separation takes place in 5228A/PAEK compound cure process, and cured phase microstructure experiences sea-island-cocontinue-phase separation transition accompany PAEK content arising. Further DMA test shows that PAEK induced lowers glass transition temperature of neat 5228A matrix resin in some degree, but does not change its applied temperature. Mode I fracture toughness shows that the spread route of crack of toughened T800/5228A composite laminate presents wave-like characterization, differing from smoothly straight feature for original composite, since phase separation microstructure in toughened composite enforces crack lip unceasingly adjusting orientation in PAEK phase of high toughness when confronting 5228A microstructure ball, therefore mode I fracture toughness ascends greatly.

**Key words** Composite laminate, Reaction induced phase separation,  $T_g$ , Mode I fracture toughness

### 0 引言

树脂基复合材料基于比模量、比强度、可设计性以及整体成型等众多优点, 在航空航天领域获得广泛应用<sup>[1]</sup>。复合材料层合板失效破坏往往起源于层间裂纹的出现, 层间韧化成为复合材料研究的热点<sup>[2]</sup>。所谓“层间”增韧<sup>[3]</sup>, 就是区别于传统的增韧树脂基体<sup>[4]</sup>, 针对复合材料层合板最薄弱的层间区域进行“有的放矢”, 它以热固/热塑共混体系反应诱导相分离为基础, 通过重新构建复合材料层合板层间定域内韧性微结构, 实现了复材层间韧度 ( $G_{IC}$ ) 大幅度提高, 正越来越受到重视。本文以此方法, 对 T800/5228A 的 I 型断裂韧性进行了优化。

### 1 试验

#### 1.1 材料

PAEK 粉末, 比浓黏度 0.72 dL/g, 徐州工程塑料厂; 5228A 基体环氧树脂, PAEK 薄膜 (单层厚度约 9  $\mu\text{m}$ ), T800/5228A 预浸料 (名义面密度 133  $\text{g}/\text{m}^2$ ) 均由北京航空材料研究院自制。

#### 1.2 $G_{IC}$ 试样固化工艺

复合材料试样铺层方式为  $[0]_{18}$ , 在预浸料铺覆过程中事先埋入聚四氟乙烯薄膜以预制裂纹。T800/5228A 预浸料采用热压罐固化成型, 固化工艺: 130 $^{\circ}\text{C}/1\text{ h} + 180^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ , 压力 0.6 MPa。

#### 1.3 设备与方法

$G_{IC}$  测试采用 INSTRON5565 型材料性能试验机, 执行 HB7402—1996 标准<sup>[5]</sup>。

收稿日期: 2011-02-17; 修回日期: 2011-04-06

基金项目: 国家 973 计划 (2010CB631100)

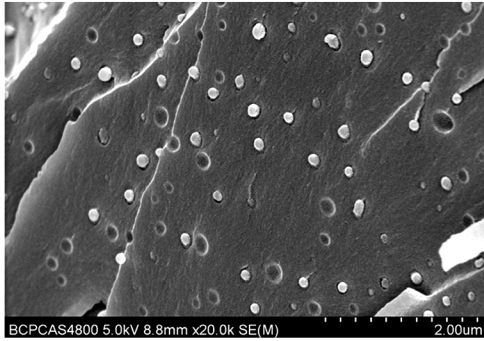
作者简介: 刘立朋, 1979 年出生, 博士研究生, 主要从事树脂基复合材料方面的研究。E-mail: llpmail@sina.com

## 2 结果与讨论

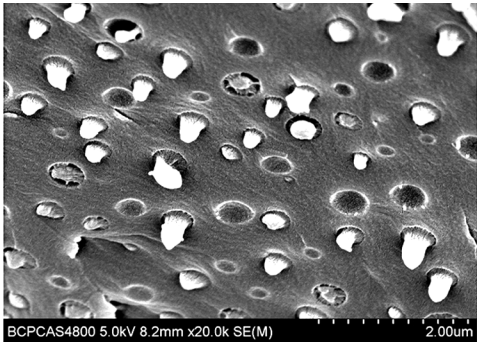
### 2.1 共混体系性能

#### 2.1.1 共混体系相形貌

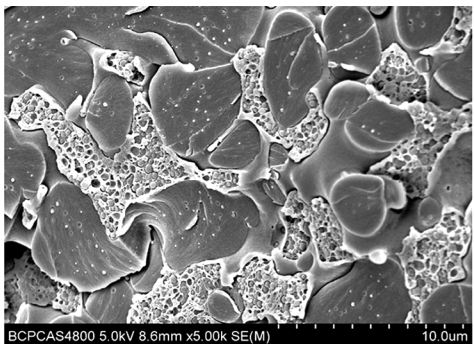
图1为不同质量分数时,5228A/PAEK共混体系固化后的SEM照片。随着热塑性PAEK含量的增加,相结构发生了海岛-双连续-相反转的转变,这也是发生反应诱导相分离时最常见的转化形式<sup>[6-7]</sup>。



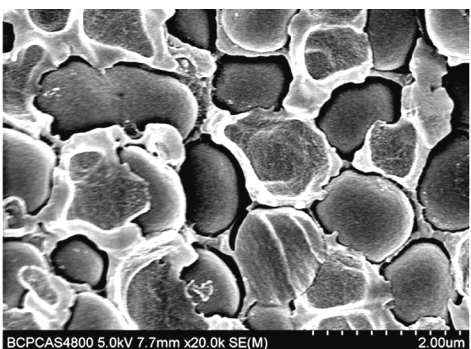
(a) 4.76wt%



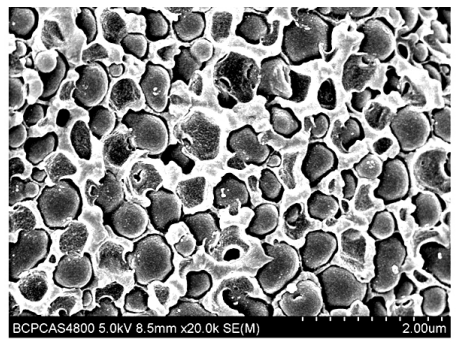
(b) 13.0wt%



(c) 20.0 wt%



(d) 25.9wt%



(e) 33.3wt%

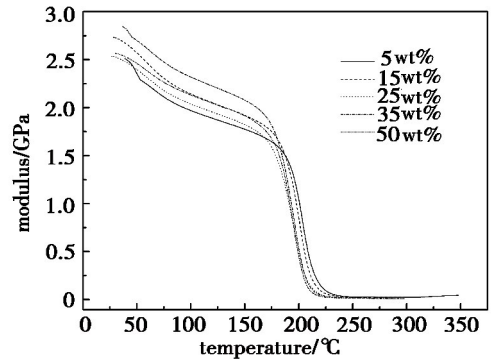
图1 PAEK/5228A共混体系的相形貌

Fig.1 SEM picture of cured PAEK/5228A compound in different PAEK ratio

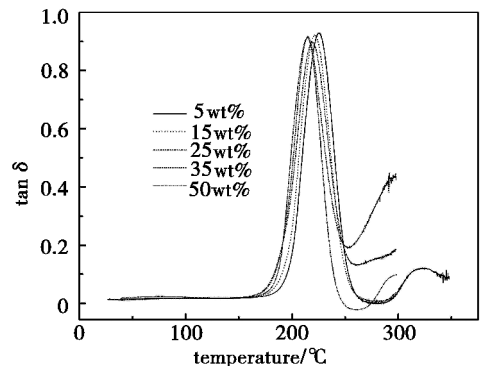
图1(c)中富热塑与富热固相中均发生了二次分相,呈现更加复杂的微观形貌<sup>[8-9]</sup>,这是在热力学与动力学共同作用下,共混体系在分相过程中接连跨越相图中非稳态与亚稳态区域的结果<sup>[10]</sup>。图1(d)与图1(e)中PAEK均形成连续相,这是热塑增韧热固性树脂的理想微结构<sup>[11]</sup>。值得注意的是,在脆断作用载荷下,图1(b)中“富PAEK岛”的塑性变形表明两相之间良好的相容性,这表明PAEK是理想的增韧剂。

#### 2.1.2 固化共混体系的 $T_g$

环氧5228A的目标使用温度为130℃,选择增韧剂时应不低于此温度。本文对五种5228A/PAEK共混体系作了DMA试验(图2)。



(a) 储能模量



(b) 损耗因子

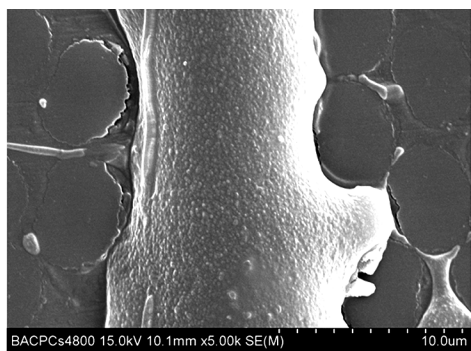
图2 共混PAEK/5228A树脂体系的  $T_g$

Fig.2  $T_g$  of cured PAEK/5228A compound in different PAEK ratio

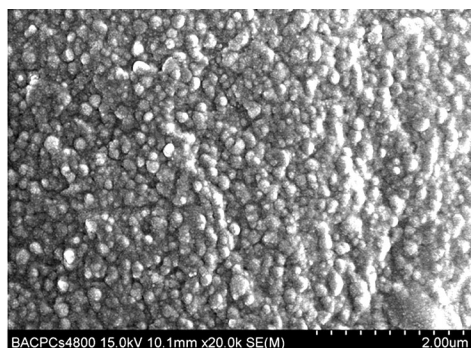
5228A 树脂基体经 PAEK 改性后,其  $T_g$  随着 PAEK 含量提高而下降,但幅度不大,当 PAEK 为 33.3wt% 时,  $T_g$  仅下降 12℃ 左右,这说明 PAEK 的加入对其使用温度影响不大。至于共混体系的  $T_g$  保持着与 PAEK 含量相一致的趋势,可能是 PAEK 大分子链在某种程度上对 5228A 基体树脂固化度施加了影响。

## 2.2 T800/5228E 子层微结构

层间初化是增韧复合材料的有效途径<sup>[12-14]</sup>,当铺覆 T800/5228A 预浸料时,在每个层间均引入 PAEK 薄膜(以下称 T800/5228E)。从图 3(a)可知,层间尺度相比于原 PAEK 薄膜略有提高,这可能是 5228A 基体树脂小分子向 PAEK 相迁移扩散的结果,而 T800/5228E 层间的相反转结构[图 3(b)]则证实这种迁移扩散的存在。研究表明当相反转发生后<sup>[15]</sup>,热固性微球尺寸与 PAEK 含量相反,而 2.1.1 节中 33.3wt% 的 PAEK/5228A 共混体系中热固性树脂微球约 400 nm[图 1(e)],而 T800/5228E 层间的热固性 5228A 树脂微球尺寸仅仅在 200 nm 左右,这也说明了层间富集的 PAEK 相超越了 33wt% 高浓度。5228A 树脂小分子在 T800/5228E 层间扩散必然会压缩其层内空间,层内碳纤维体积分数因此上升,研究表明这种高体积分数碳纤维的层内与高韧性层间相结合的微结构对于复合材料体系整体韧性优化也是大有裨益的<sup>[16]</sup>。



(a) 层间尺度



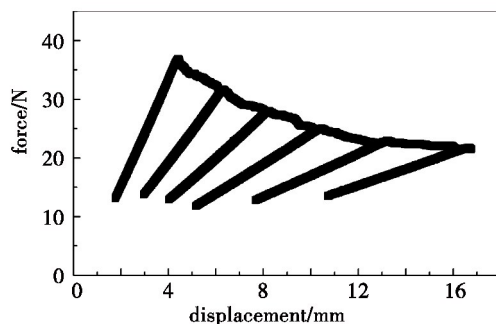
(b) 层间微结构

图 3 T800/5228E 的子层微结构

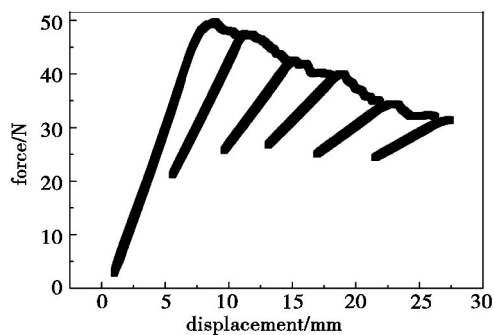
Fig. 3 Microstructure of T800/5228E interlaminate

## 2.3 复合材料层合板的 I 型断裂韧度

层合板 I 型层间断裂韧度  $G_{IC}$  (Mode I interlaminar fracture toughness of laminates),用 0° 单向板测得张开型层间裂纹沿纤维方向起始扩展的临界能量释放率<sup>[15]</sup>(图 4)。可以看出,随着加载试验进行,最大载荷逐步下降,最大载荷以及载荷与曲线所构成面积表征了层间裂纹扩展难易程度,T800/5228E 具有更高的  $G_{IC}$ (437 J/m<sup>2</sup>),约为 T800/5228A(216 J/m<sup>2</sup>) 的两倍。



(a) T800/5228A

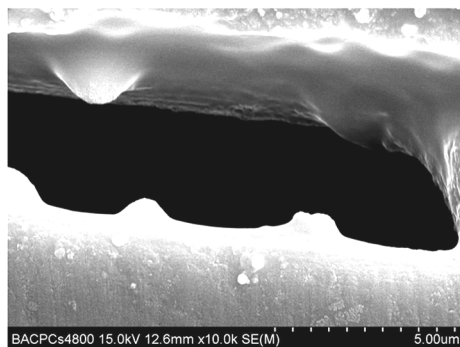


(b) T800/5228E

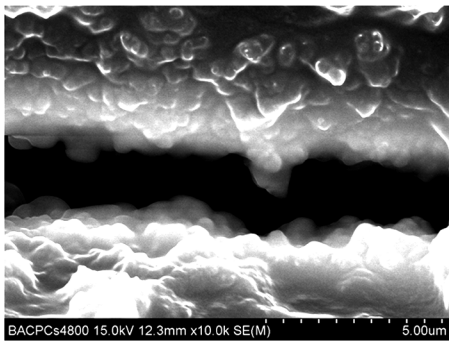
图 4 两种复合材料 I 型断裂韧性比较

Fig. 4 Fracture I toughness comparison for T800/5228A and T800/5228E

材料宏观力学性能取决于其微观结构。图 5 为两种复合材料微裂纹扩展路径的 SEM 照片。



(a) T800/5228A



(b) T800/5228E

图5 两种复合材料 I 型裂纹扩展路径

Fig. 5 Crack propagation path of fracture I toughness testing for two composite laminates

对比研究发现, T800/5228E 裂纹扩展路径呈现波纹状, 明显区别于 T800/5228A 光滑平直的裂纹, 这说明富 5228A 微球在 T800/5228E 层间裂纹扩展中起到了“钉铆”作用<sup>[17]</sup>, 迫使裂纹前沿在 PAEK 相内不断调整方向以绕开“钉铆”而艰难行进, 这使得裂纹扩展位移大幅度升高, 加之热塑性 PAEK 相自身就具有高韧度,  $G_{IC}$  因此而大幅度提高。

### 3 结论

(1) 在 5228A 树脂固化反应过程中, 5228A/PAEK 共混体系发生诱导分相, 随着 PAEK 含量的提高, 相结构发生了海岛-双连续-相反转的转变。

(2) DMA 试验表明, PAEK 对 5228A 的  $T_g$  略有影响, 但基本不会影响 T800/5228A 复合材料的使用温度。

(3) 当 PAEK 增韧层引入到复合材料层合板时, T800/5228E 层间形成了热塑性 PAEK 为连续相的相反转结构, 这是 PAEK 相在层间富集的结果。

(4) 复合材料 I 型断裂韧性试验表明, 复合材料 T800/5228E 层间裂纹扩展路径呈现出类波纹状, 明显区别于原有光滑兼平直裂纹特性, I 型断裂韧度大幅度提高。

### 参考文献

[1] 陈祥宝. 树脂基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[2] Yee A F. Modifying Matrix Materials for Tougher Composites[S]. ASTM Toughened Composite Symposium, Houston, TX, March, 1985

[3] 益小苏, 安学峰, 唐邦铭, 等. 一种提高层状结构复合材料韧性的方法[P]. 国防发明专利, No. 01100981.0, 2001

[4] 赵渠森. 复合材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003; 5

[5] HB7402—1996 碳纤维复合材料层合板 I 型层间断裂韧性  $G_{IC}$  试验方法[S]

[6] Inoue, Takashi. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends[J]. Prog. Polym. Sci., 1995, 20: 119–153

[7] Dong Hwee Kim, Jisu Choi, Young Taik Hong, et al. Phase separation and morphology control of polymer blend membranes of sulfonated and nonsulfonated polysulfones for direct methanol fuel cell application[J]. Journal of Membrane Science, 2007(299): 19–27

[8] Taesung Yoon, Bong Sup Kim, Doo Sung Lee. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66: 2233–2242

[9] Zhang Jin, Guo Qipeng, Fox B L. Study on thermoplastic-modified multifunctional epoxies: Influence of heating rate on cure behaviour and phase separation. [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69: 1172–1179

[10] Taesung Yoon, Bong Sup Kim, Doo Sung Lee. Structure development via reaction-induced phase separation in tetrafunctional epoxy/polysulfone blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66: 2233–2242

[11] Johnsen B B, Kinloch A J, Taylor A C. Toughness of syndiotactic polystyrene/epoxy polymer blends: microstructure and toughening mechanisms[J]. Polymer, 2005, 46: 7352–7369

[12] Lu W H, Liao E S t, Su A C, et al. Effect of interleaving on the impact response of a unidirectional carbon/epoxy composite[J]. Composites, 1995, 26: 215–222

[13] Yee A F. Modifying Matrix Materials for Tougher Composites[S]. ASTM Toughened Composite Symposium, Houston, TX, March, 1985

[14] Evans R E, Masters J E. A New Generation of Epoxy Composites for Primary Structural Applications: Materials and Mechanics[S]. ASTM Toughened Composite Symposium, Houston, TX, March, 1985

[15] Cheng Qunfeng, Fang Zhengping, Xu Yahong, et al. Improvement of the impact damage resistance of BMI/graphite laminates by the Ex-Situ Method[J]. High Performance Polymers, 2006, 18(6): 907–917

[16] 程群峰, 方征平, 益小苏, 等. PAEK/BMI 共混体系分相机理及其层状体系相形态的初步研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 177–182

[17] Hillermeier R W, Hayes B S, Seferis J C. Processing of highly elastomeric toughened cyanate esters through a modified resin transfer molding technique[J]. Polymer Composites, 1999, 20(1): 155–165

(编辑 吴坚)