

碳/环氧复合材料层间增韧研究进展

沈登雄 李志生 刘金刚 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

文 摘 综述了碳/环氧复合材料层间增韧的研究现状与发展趋势,着重对碳/环氧复合材料层间增韧方法与性能的关系进行了介绍。

关键词 碳/环氧复合材料,层间增韧,层间断裂韧性,脱层

Recent Progress on Interlayer Toughening of C/E Composites

Shen Dengxiong Li Zhisheng Liu Jingang Yang Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Recent advances in the development of interlayer toughening for CFEPs are presented in this review paper. Especially, the influences of the toughening methodology on the properties of CFEPs are discussed.

Key words Carbon fiber reinforced epoxy composites, Interlayer toughening, Particulates, Delamination

0 引言

环氧树脂因具有优异的加工性能、良好的力学性能等特点成为目前应用最广泛的复合材料基体树脂。高性能碳/环氧复合材料因其优异的综合性能在航空、航天等领域中得到了广泛的应用。碳/环氧复合材料在制备过程中由于材料几何形状的变化及不连续区(如自由边、变厚度区等)的形成往往会导致材料内部层间的应力集中,从而导致脱层等问题。此外,碳/环氧复合材料在使用过程中遇到的低速冲击等易导致复合材料层压板内部形成不可见的脱层损伤,从而导致复合材料的剩余压缩强度大幅降低,进而导致材料的失效^[1-2]。因此,如何抑制碳/环氧复合材料的脱层,提高其损伤容限是近年来环氧树脂复合材料的研究热点。

提高碳/环氧复合材料韧性最常用的方法是提高基体树脂的韧性。基体树脂的韧性以及增强纤维的性能对复合材料的抗分层以及损伤容限有着重要的影响。Cartié 等认为基体树脂的韧性决定了复合材料的韧性,而纤维的强度和模量对复合材料的韧性却影响不大^[3]。目前提高环氧基体树脂韧性的主要手

段有橡胶粒子增韧^[4]、热塑性树脂增韧^[5-6]、纳米粒子增韧^[7]以及超支化聚合物增韧^[8]等。上述方法通常是从物理增韧的角度对基体树脂进行改性,虽然能够在一定程度上提高基体树脂的韧性,但却往往会降低材料的模量、强度、耐热等级以及加工性能等。此外,这些增韧手段并未充分考虑基体树脂的韧性与复合材料韧性之间的关系,不能有效地抑制复合材料层压板的失效。若从复合材料破坏过程的角度出发,通过对复合材料中易产生应力集中的区域进行改性,进而提高其抗冲击损伤以及缺口敏感性应该是一条更为直接、有效的途径。

复合材料层压板在制备和使用过程中应力集中区域主要集中在层间,因此在层间加入韧性材料往往可以有效地抑制层压板的分层,从而使复合材料的抗冲击损伤和抗分层能力得到改善。本文将对近年来碳/环氧复合材料层间增韧的研究进展进行综述。

1 胶膜层间增韧 CFEP

作为复合材料层压板层间增韧的胶膜应具备如下三个特点:韧性高、与层压板基体性能相匹配,固化

工艺相同、胶膜厚度适中。胶膜与复合材料的层间粘结力是影响胶膜层间增韧效果的重要因素。Jiang 等用对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 胶膜作为层间增韧体改善 CFEP 的层间断裂韧性^[9]。研究发现,直接引入 PET 胶膜会降低复合材料的 I 型层间断裂韧性 [G_{IC} 由 $(280 \pm 20) \text{ J/m}^2$ 降低到 $(76 \pm 9) \text{ J/m}^2$], 但 II 型层间断裂韧性却得到大幅度地提高 [G_{IIC} 由 $(1\ 600 \pm 100) \text{ J/m}^2$ 升至 $(3\ 500 \pm 200) \text{ J/m}^2$]。研究者尝试用等离子处理 PET 胶膜,改善 PET 胶膜与复合材料层间的粘结力。当用处理后的胶膜作为层间增韧体时,复合材料的 I 型层间断裂韧性也会下降 [G_{IC} 由 $(280 \pm 20) \text{ J/m}^2$ 降到 $(160 \pm 10) \text{ J/m}^2$], 但降幅要比直接引入 PET 胶膜的小得多,而 II 型层间断裂韧性却不会因为改变粘结力而得到太大的改变 [G_{IIC} 由 $(1\ 600 \pm 100) \text{ J/m}^2$ 升至 $(3\ 600 \pm 250) \text{ J/m}^2$]。研究者认为 PET 胶膜与复合材料层间粘结力差而出现界面断裂,这是导致复合材料的 I 型层间断裂韧性降低的主要原因。用等离子处理 PET 胶膜能够提高胶膜与复合材料的粘结力从而使其 G_{IC} 的降幅减小。另外,PET 胶膜良好的韧性可以有效地提高复合材料的 II 型层间断裂韧性。等离子处理前后,PET 胶膜的韧性变化不大,因此对复合材料 G_{IIC} 值影响较小。

层间胶膜的种类和胶膜微观结构对复合材料的断裂韧性有着较大的影响。Duarte 等用不同种类的胶膜作为层间增韧体,系统研究了胶膜类型与其微观结构对复合材料损伤容限和抗分层能力的影响规律^[10]。研究表明,不同种类的胶膜与基体树脂的粘结力不同。当采用与环氧界面具有较强粘接力的聚烯烃薄膜时,可有效抑制材料内部裂纹的拓展以及改变冲击后层间应力的分布,引入这类薄膜能够使复合材料的损伤面积降低 55%。

胶膜层间增韧是改善复合材料自由边脱层的有效方法。Tanimoto 等系统研究了聚乙烯 (PE) 胶膜作为层间增韧体对 CFEP 力学性能的影响规律^[11]。研究表明,PE 胶膜的引入能够提高复合材料的极限载荷 (26.3 kN 提高到 30.2 kN), 而且复合材料层压板的失效模式与胶膜的位置有重要关系。当胶膜位于 $-45^\circ/90^\circ$ 的层间时能够有效地抑制层压板的脱层,而过多胶膜的引入会导致复合材料拉伸模量的降低。研究者系统研究了胶膜在层间不同位置对层压板力学性能的影响规律。结果表明,当在层压板的自

由边引入小面积的胶膜时不仅能使极限载荷提高 5%,还能使弹性模量得到提高 (53.8 GPa 提高到 57.0 GPa)。当胶膜位于层压板的边缘且其宽度为试样的 25% 时,能保持复合材料模量的同时提高其拉伸强度,当胶膜宽度为试样宽度的 75% 时,耐疲劳性能最佳 (最大载荷为 13.44 kN,疲劳寿命达到 110 100 h)。疲劳测试结果表明,胶膜的引入不仅能够延缓自由边的初始脱层,而且还能阻止裂纹的扩展。

胶膜作为层间增韧要求胶膜具有高断裂韧性、与基体相同的固化工艺、较薄的厚度等。但层间胶膜增韧难以控制胶膜厚度、以及随之带来的纤维体积含量过低、预浸料黏性和铺覆性能下降、质量增加等不足。基体和增韧胶膜在热压过程中由于膨胀或者收缩不一致会导致在制造中产生初始缺陷,初始缺陷会导致材料在受力时产生应力集中点,过多的应力集中会导致材料的断裂面积大,最后导致复合材料的脱层。

2 纤维层间增韧 CFEP

静电纺丝能够制备性能优异的多孔性聚合物纳米纤维,此类多孔性纳米纤维有利于树脂扩散到增强纤维的表面,从而有利于基体树脂浸渍纤维。近年来许多研究者在预浸料的表面或者在纤维织布的表面沉积一定量的纳米纤维提高复合材料的层间断裂韧性。例如,Li 等用静电纺丝的方式在碳/环氧预浸料的表面引入聚砜 (PSF) 纳米纤维作为层间相^[12-13]。纳米纤维因具有较小的直径以及高的比表面积而使纳米纤维在固化的初始阶段能够充分地浸渍基体树脂,PSF 纳米纤维在基体树脂固化过程中原位相分离得到粒径均一的微米级 PSF 粒子,PSF 粒子作为层间相改善复合材料的层间断裂韧性。纳米纤维的引入能够使复合材料的 G_{IC} 值由 $(0.310 \pm 0.03) \text{ kJ/m}^2$ 提高到 $(0.869 \pm 0.13) \text{ kJ/m}^2$, 而采用 PSF 胶膜时复合材料的 G_{IC} 值提高到 $(0.618 \pm 0.12) \text{ kJ/m}^2$ 。纳米纤维与胶膜层间增韧的差别在于基体树脂固化过程中不同的相分离行为,在固化的初始阶段,纳米纤维原位相分离成粒径均一的粒子,而胶膜并不能相分离成均匀的粒子。

将纳米纤维直接电纺丝到预浸料表面不能控制纳米纤维的分布,使复合材料的层间断裂韧性得不到有效的提高。刘玲等用静电纺丝的方式制备纳米纤维无纺布薄膜,在层间加入该薄膜得到层间增韧的复合材料^[14]。研究表明当纳米纤维薄膜厚度小

于 0.5 mm 时复合材料的层间剪切强度略有增加,当膜厚超过 0.5 mm 时层间剪切强度开始下降。

Zhang 等用静电纺丝的方式将酚酞基聚芳醚酮 (PEK-C) 纳米纤维沉积在碳纤维织布中,涂覆上环氧树脂,叠加后固化得到层间增韧的碳/环氧复合材料^[15]。研究表明纳米纤维的引入能一定程度上提高复合材料的 G_{IC} 值,当纳米纤维的直径在 450 或 750 nm 时能使 G_{IC} 值的波动减小。少量纳米纤维 (0.4wt%) 的引入能够使复合材料的裂纹初始应变能释放速率 (G_{IC-INI}) 及裂纹扩展应变能释放速率 ($G_{IC-PROP}$) 得到一定程度的提高,复合材料的韧性有所改善。纳米纤维的厚度也是影响复合材料层间断裂韧性的重要因素,研究者通过纺丝时间控制纳米纤维的厚度。研究表明当纳米纤维厚度的增加 (40 ~ 70 μm), G_{IC-INI} 从 198 J/m^2 增加到 236 J/m^2 , $G_{IC-PROP}$ 则从 272 J/m^2 增加到 376 J/m^2 。但当纳米纤维的直径较小时 (450 或 750 nm) 会使复合材料的弯曲强度和弹性模量降低。

除了静电纺丝纤维外,短切纤维作为层间相也是改善复合材料层间断裂韧性的一种方法。Park 等用短切芳纶纤维 (SKF) 和/或尼龙粒子 (N6P) 层间改性碳/环氧复合材料的层间断裂韧性^[16]。研究表明,所用的层间相对 G_{IC} 的影响较小。其中 SKF 单独作为层间相不仅不能提高复合材料的 G_{IC} ,反而使 G_{IC} 的离散程度变大,这是由于 SKF 在树脂固化过程中无规取向导致的;由于 N6P 与基体树脂的界面相容性差而使其单独作为层间相时不能提高复合材料的 G_{IC} ;同时使用 SKF 和 N6P 时复合材料的 G_{IC} 值比单独使用 SKF 的要低,但离散度较小。层间相对 G_{IIC} 的影响较大,其中 SKF 的量在 4.0 ~ 25.5 g/m^2 时, G_{IIC} 值从 1.0 kJ/m^2 提高到 3.7 kJ/m^2 。当层间相为 SKF 和 N6P 时,加载量只有在一定范围内 G_{IIC} 才有提高,研究表明,有效的纤维桥连作用是影响复合材料 G_{IIC} 的主要因素,而纤维的取向是影响复合材料 G_{IC} 的主要因素。

电纺丝制备的纳米纤维以及碳纳米纤维在一定程度上能够提高复合材料的层间断裂韧性,但纳米纤维的大规模制备却存在着困难而限制其复合材料层间增韧的应用。短切纤维是一种提高复合材料断裂韧性的方式,但复合材料断裂韧性值离散度大,存在着一定的偶然性。

3 粒子层间增韧 (CFEP)

胶膜、纤维层间增韧能在一定程度上提高复合材料的断裂韧性,但它们各自均有缺点而限制其在复合材料的大规模应用,目前更为广泛应用的技术是粒子层间增韧技术。粒子层间增韧复合材料的制备如图 1 所示。

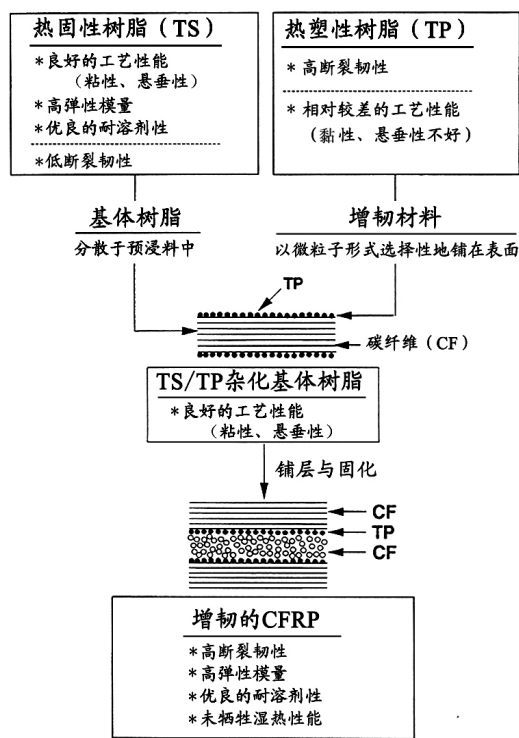


图 1 粒子层间增韧示意图

Fig. 1 Schematic representation of particle interlayer toughening

热塑性聚合物有较高的韧性但其加工性较差,而热固性树脂具有较好的加工性能和高模量但其韧性有限。将热塑性聚合物以粒子形式铺覆在热固性树脂预浸料的表面,将得到的预浸料层层叠加、固化,得到热塑性粒子层间增韧的复合材料。

一般而言,热塑性粒子引入层间的方式主要有两种:

(1) 两步法引入粒子,即先将纤维浸渍树脂制得一定挂胶量的预浸料,然后在预浸料的表面选择性地涂覆一层热塑性粒子;

(2) 一步法引入粒子,即将粒子加到树脂基体中,在浸渍过程中粒子析出于表面中形成层间相。该方法虽然操作简单,但会导致预浸料铺覆性下降以及层间粒子的分布不均等问题。

东丽公司在热塑性粒子层间增韧复合材料上取得了较大的成就。Odagiri 等用低 T_g 结晶性的聚酰

胺(PA)和高 T_g 、非晶的 PA 粒子作为层间相改性 AG-80/DDS 环氧体系,并开发 T800H/3900-2 复合材料体系^[18]。该体系的预浸料 P2302 应用于 Boeing 777 的地梁、垂直尾翼以及平衡翼等主承力构件中^[19]。该复合材料基体树脂是在原有开发的 3632 基础上用

热塑性树脂增韧改性得到,同时开发了 3910 的树脂体系。制备的预浸料具有铺覆性、悬垂性以及良好的热压罐成型性,固化后的复合材料具有超高韧性即较高的冲击后压缩(CAI)值和良好的耐湿热性能($C_{H/W}$)。各体系复合材料的性能如表 1 所示。

表 1 T800H 系列复合材料性能
Tab. 1 Properties of T800H composites

复合材料	冲击后压缩 破坏面积 ¹⁾ /cm ²	压缩强度 (CAI)/MPa	82℃ 湿热环境下压缩 强度($C_{H/W}$)/MPa	层间断裂韧性	
				$G_{IC}/J \cdot m^{-2}$	$G_{IIC}/J \cdot m^{-2}$
T800H/3900-2	3.6	367	1320	280	2500
T800H/3910	2.5	447	930	830	3100
T800H/3632	28.3	190	1310	280	911

注:1)冲击能为 67 J/cm。

从表 1 中可以看出层间粒子增韧改性后的环氧复合材料冲击破坏面积显著减小,冲击后压缩强度急剧提高,其中 3910 的 CAI 值达到 447 MPa,但其 $C_{H/W}$ 却明显降低,而 3900-2 体系能保持原有良好耐湿热性能的同时使其 CAI 值提高到 367 MPa,复合材料具有超高韧性。研究表明,复合材料的 G_{IIC} 与 CAI 值具有线性相关性, G_{IIC} 可作为预测复合材料抗冲击性能的参数。

Odagiri 等系统研究不同类型的 PA 粒子作为层间相对复合材料抗冲击性能的影响,并提出相应的增韧机理^[20]。研究认为,未粒子层间增韧的复合材料在受到冲击后,应力主要集中在层间和纤维与基体树脂的界面,大量的应力集中导致裂纹在层间和界面集中,从而导致复合材料的脱层,复合材料以剪切破坏的形式失效。在层间加入一定厚度的热塑性粒子,层间粒子能够有效的阻挡裂纹的扩散,粒子的热塑性形变甚至破坏吸收大量的冲击能,复合材料以滑移形式失效,从而提高复合材料的韧性。研究者分别用高 T_g 非晶性的 PA 粒子和低 T_g 结晶性的 PA 粒子作为层间相,讨论层间粒子韧性和 T_g 对复合材料韧性及耐湿热性能的影响,结果如图 2 所示。

结果表明层间粒子的引入能够有效地减小断裂面积,从而提高复合材料的 CAI 值。其中高 T_g 粒子能够保持耐湿热性能的同时使其 CAI 值大幅提高,而低 T_g 粒子虽能够提高复合材料的 CAI 值但 $C_{H/W}$ 却有一定程度的降低。

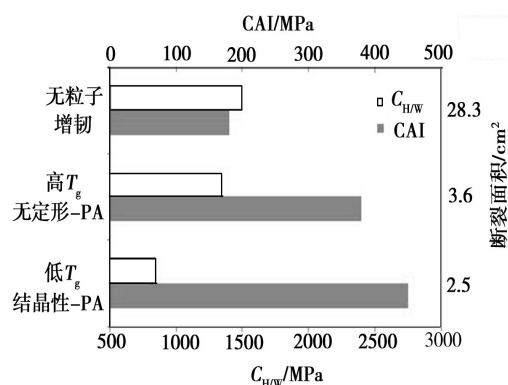


图 2 不同 PA 粒子对复合材料性能的影响

Fig. 2 Effects of PA particles on properties of composites

层间粒子的粒径、粒径分布对复合材料的断裂韧性有较大的影响。Odagiri 等^[20]认为当层间粒子的粒径超过 70 μm 时粒子粒径太大扰乱界面纤维的取向而使复合材料的 CAI 值降低。粒子粒径太小(接近纤维直径时)无法在预浸料中析出而不能形成有效的层间相,并且小粒子的加入会降低纤维体积分数而导致复合材料性能的降低。Hayes 等用四种不同粒径分布的橡胶粒子作为层间相改性碳/环氧复合材料,研究所用的橡胶粒子为具有光滑的表面,而且是中空的粒子^[21-23]。研究表明,窄粒径分布的粒子作为层间相的层间厚度要比宽分布的层间厚度小,且宽分布粒子的层间厚度不均一,表面不平整,层间相的厚度随着层间粒子粒径的增大而增大。当层间相的加载量为 1.9wt% 时 G_{IC} 随粒径、粒径分布的增大而呈减小趋势,但层间相的加量为 3.6 wt% 时 G_{IC} 的变

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

化趋势不明显。当层间相的加载量为 1.9wt% 时复合材料的 G_{IIC} 随粒径、粒径分布的增大呈增大趋势,但当加载量为 3.6wt% 时变化趋势不明显。

层间粒子的形貌对复合材料的层间断裂韧性有一定的影响。Gilbert 等^[24] 研究了一些中空且表面光滑的橡胶粒子 DP5045 及表面粗糙的 PE1623 粒子作为层间相对复合材料层间断裂韧性的影响规律。研究结果表明,表面光滑的 DP5045 粒子能使复合材料的 G_{IC} 从 $(469.0 \pm 24.5) \text{ J/m}^2$ 提高到 $(753.8 \pm 111.1) \text{ J/m}^2$, G_{IIC} 从 $(717.0 \pm 29.8) \text{ J/m}^2$ 提高到 $(1\ 261.5 \pm 141.3) \text{ J/m}^2$, CAI 从 178.7 MPa 提高到 271.0 MPa。而表面粗糙的 PE1623 粒子使复合材料的 G_{IC} 提高到 $(799.0 \pm 42.2) \text{ J/m}^2$, G_{IIC} 提高到 $(2\ 528.0 \pm 133.0) \text{ J/m}^2$, CAI 值提高到 247.9 MPa。SEM 结果表明复合材料受到破坏时,层间相为表面光滑的 DP5045 粒子自身的大形变吸收大量的冲击能,而表面粗糙的 PE1623 粒子则与基体具有较好的相容性,引发基体的裂纹而吸收大量的冲击能实现高韧性的目的。用橡胶粒子作为层间相增韧碳/环氧复合材料时会使复合材料的 T_g 降低,复合材料的耐吸湿性变差。

层间粒子的加入量是影响层间厚度的重要因素,层间厚度对复合材料的层间断裂韧性有较大的影响。Zeng 等用半结晶性的尼龙 6 粒子作为层间相改善二异氰酸酯基复合材料的韧性^[25]。研究结果表明,复合材料的 G_{IC} 和 G_{IIC} 均随层间粒子的体积分数呈线性变化, G_{IC} 有所降低,而 G_{IIC} 却随着体积分数的增大而有较大的提高,当层间粒子的体积分数为 47% 时复合材料的 G_{IIC} 提高约 200%。层间粒子阻止裂纹向层间扩散,复合材料的裂纹主要集中在层内,从而提高复合材料的层间断裂韧性。

层间增韧颗粒的种类也是影响复合材料层间断裂韧性的一个重要因素,粒子的化学结构不同,则与基体树脂间的相容性不同进而影响增韧效果。目前应用于层间增韧的颗粒有聚酰胺粒子(PA)、聚醚砜粒子(PES)、高性能橡胶粒子、聚酰亚胺粒子以及聚芳硫醚砜粒子等,其中应用最为广泛的是聚酰胺粒子。

Odagiri 等用聚酰胺粒子作为层间相改性碳/环氧复合材料,聚酰胺粒子能够有效地提高复合材料的 CAI、 G_{IIC} 、 G_{IC} ,但聚酰胺粒子自身具有较高的吸湿性,而使复合材料的耐湿热性能(CH/W)受到一定的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

影响^[18-20]。Groleau 等系统地研究了聚酰胺粒子作为层间相对复合材料 II 型层间断裂韧性的影响规律,并提出相应的增韧机理^[26]。研究结果表明无论层间有无粒子,低交联度基体的复合材料 G_{IIC} 随层间厚度的增大呈线性增加。层间 PA 粒子能够保持复合材料层压板的层间厚度从而使复合材料在脱层失效前具有较大的塑性形变。对于高交联度基体的复合材料,裂纹扩展先于塑性形变,层间粒子通过两种方式实现增韧:应力集中和粒子桥连。复合材料在脱层前微裂纹首先在层间粒子处引发,粒子有效地抑制裂纹的扩展,与此同时粒子的塑性形变吸收大量的能量起到增韧作用。对于韧性基体树脂的复合材料,层间粒子的化学结构及形貌对复合材料的层间断裂韧性影响不大,而以脆性基体树脂的复合材料,层间粒子的化学结构、形貌及机械性能对复合材料的层间断裂韧性有较大的影响。Gao 等用准静态压痕(QSI)的方式评价层间增韧复合材料的损伤阻抗及用 II 型层间断裂韧性表征复合材料的损伤容限,并提出相应的增韧机理^[27]。研究结果表明对于 HT7/5228, HT3/NY9200G 体系,热塑性粒子层间增韧能使复合材料的 G_{IIC} 分别提高 65.4%、52.9%。而对于 HT3/5224 体系,复合材料的 G_{IIC} 却降低了 69%,这是由于层间粒子与基体树脂间相容性差异导致的结果。未层间增韧复合材料的载荷随挠度先呈线性关系上升,然后急剧下降,表明有不稳定裂纹扩展。而对于层间增韧复合材料的载荷与挠度呈非线性关系,且极限载荷要比未层间增韧的大,载荷的下降幅度比未层间增韧的小。说明层间粒子的引入能够有效地抑制复合材料层压板的脱层。准静态压痕实验表明 HT7/5228, HT3/NY9200G 复合材料体系层间增韧的初始脱层能量(DOE)要比未层间增韧的分别提高 51.5% 和 15.9%,与 II 型层间断裂韧性的实验结果相符合。裂纹在层间界面上路径的延长、裂纹受到层间粒子的钝化以及层间粒子大的塑性形变吸收大量的断裂能是层间增韧复合材料实现高韧性的主要原因。

Nguyen 等以聚芳硫醚砜粒子作为层间相改善碳/环氧复合材料的层间断裂韧性^[28]。研究结果表明,在层间引入粒径在 10 ~ 40 μm 的聚芳硫醚砜粒子后复合材料的 CAI 值提高到 365 MPa。Odagiri 等用聚酰胺(PA)、聚醚砜(PES)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)分别作为层间粒子改善复合材料的韧性^[29]。

结果表明,层间粒子为 PA 时要比 PES、PBT 的 CAI 值要高约 20%,这是由于不同化学结构的粒子与基体的化学相容性不同而引起的。

Stevanovic 等用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物(ABS)粉末层间改性玻璃纤维/乙烯基复合材料^[30]。研究结果表明层间引入 ABS 粉末能够同时提高复合材料的 G_{IC} 和 G_{IIC} 。复合材料的 G_{IC} 与层间厚度和粒子含量有关,而 G_{IIC} 与层间厚度无关,与粒子的含量有一定的关系。

Sue 等用核壳结构的橡胶粒子以及 Proteus 粒子作为层间相改善复合材料的层间断裂韧性,研究结果表明核壳橡胶粒子能够发生大的塑性形变,引发微裂纹而使复合材料的 G_{IC} 从 343 J/m^2 提高到 825 J/m^2 ,复合材料的 CAI 值有较大的提高(从 184 MPa 提高到 234 MPa)但会使复合材料的 G_{IIC} 降低^[31]。当用 Proteus 作为层间粒子时能够同时提高复合材料的 G_{IC} , G_{IIC} 和 CAI。Proteus 层间粒子对 G_{IIC} 的提高更为明显(从 768 J/m^2 提高到 942 J/m^2),这是由于当材料以滑移型断裂时,在粒子与基体界面或粒子内引发大量的裂纹,颗粒抑制了裂纹的传播使裂纹的传播路径呈锯齿形带而吸收大量的断裂能。

Woo 等人将聚醚酰亚胺(PEI)和聚碳酸酯(PC)的细小颗粒喷涂在碳/环氧预浸料表面层间改性复合材料的韧性^[32-33]。研究结果表明,PC 粒子使复合材料的 G_{IC} 值降低,这是由于 PC 粒子在制备过程中溶剂诱导结晶,结晶性 PC 粒子质脆,在受到破坏时不能产生有效的塑性形变而吸收断裂能。用 PEI 粒子作为层间相时,PEI 粒子在基体树脂固化过程中先熔融,然后溶解在基体树脂中,最后实现相反转即形成 PEI 为连续相,环氧树脂为粒子的分散相。材料受到外力时 PEI 发生较大的形变而吸收能量提高复合材料的层间断裂韧性。因此,PEI 作为层间粒子能够同时提高复合材料的 G_{IC} 和 G_{IIC} 。

4 结语

高韧性的复合材料因具有高的比强度、比模量、耐湿热等性能在航空、航天等领域得到越来越广泛的应用,是近些年来复合材料研究的热点之一,目前美国的波音、Hercules、Hexcel、ICI-Fiberite,日本的东丽以及国内的多项研究单位都加大了对其研究力度。归纳起来,碳/环氧复合材料层间增韧的研究方向将集中在如下几个方面:

(1)对粒子层间增韧的机理深入研究以获得更为有效的增韧效果;

(2)加强对层间粒子的制备方法及其种类对复合材料层间增韧效果系统研究,保证复合材料在提高其韧性的同时使其具有良好的综合性能;

(3)进一步开展适用多种成型工艺的层间增韧技术,采用低成本的制造技术,降低材料的成本,扩大其应用领域的深度和广度等。

参考文献

- [1] Joshi S P, Sun C T. Impact induced fracture in a laminated composite [J]. *J. Compos. Mater.*, 1985, 19(1): 51-66
- [2] Hull D, Shi Y B. Damage mechanism characterization in composite damage tolerance investigations [J]. *Compos. Struct.*, 1993, 23(2): 99-120
- [3] Cartié D D R, Irving P E. Effect of resin and fibre properties on impact and compression after impact performance of CFRP [J]. *Compos. A*, 2002, 33(4): 483-493
- [4] Chikhi N, Fellahi S, Bakar M. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber [J]. *Eur. Polym. J.*, 2002, 38(2): 251-264
- [5] Mimura K, Ito H, Fujioka H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins [J]. *Polymer.*, 2000, 41(12): 4451-4459
- [6] Hay J N, Woodfine B, Davies M. Toughening of epoxy resins by polyimides synthesized from bisanilines [J]. *High. Perform. Polym.*, 1996, 8(1): 35-56
- [7] Liu W P, Hoa S V, Pugh M. Organoclay-modified high performance epoxy nanocomposites [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2005, 65(2): 307-316
- [8] Zhang J, Guo Q P, Fox B. Thermal and mechanical properties of a dendritic hydroxyl-functional hyperbranched polymer and tetrafunctional epoxy resin blends [J]. *J. Polym. Sci., Part B*, 2010, 48(4): 417-424
- [9] Jiang W, Tjong S C, Li R K Y. Interlaminar fracture properties of carbon fibre/epoxy matrix composites interleaved with polyethylene terephthalate (PET) films [J]. *Polym. Polym. Compos.*, 2001, 9(2): 141-145
- [10] Duarte A, Herszberg I, Paton R. Impact resistance and tolerance of interleaved tape laminates [J]. *Compos. Struct.*, 1999, 47(1/4): 753-758
- [11] Tanimoto T. Interleaving methodology for property tailoring of CFRP laminates [J]. *Compos. Interface.*, 2002, 9(1): 25-39

- [12] Li G, Li P, Zhang C, et al. Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by in situ phase separation [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68(3/4): 987-994
- [13] Li G, Li P, Yu Y H, et al. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers [J]. *Mater. Lett.*, 2008, 62(3): 511-514
- [14] 刘玲,黄争鸣,董国华,等. 层间环氧纳米纤维薄膜对层合板力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(3): 15-19
- [15] Zhang J, Lin T, Wang X G. Electrospun nanofibre toughened carbon/epoxy composites: effects of polyetherketone cardo (PEK-C) nanofibre diameter and interlayer thickness [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70(11): 1660-1666
- [16] Park B Y, Kim S C, Jung B. Interlaminar fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites using short Kevlar fiber and/or Nylon-6 powder reinforcement [J]. *Polym. Adv. Technol.*, 1997, 8(6): 371-377
- [17] Sohn M S, Hu X Z. Mode II delamination toughness of carbon-fibre/epoxy composites with chopped Kevlar fibre reinforcement [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, 52(3): 439-448
- [18] Odagiri N, Muraki T, Tobukuro K. Toughness improved high performance torayca prepreg T800H/3900 series [C]//33rd International SAMPE Symposium, 1988:272-283
- [19] Odagiri N, Kishi H, Yamashita M. Development of TORAYCA prepreg P2302 carbon fiber reinforced plastic for aircraft primary structural materials [J]. *Adv. Compos. Mater.*, 1996, 5(3): 249-252
- [20] Odagiri N, Kishi H, Nakae T. T800H/3900-2 toughened epoxy prepreg system: toughening concept and mechanism [C]//Proceeding of the American Society for Composites. Sixth Technical Conference. Composite Materials, Mechanics and Processing, 1991:43-52
- [21] Hayes B S, Seferis J C. Influence of particle size distribution of preformed rubber on the structure and properties of composite systems [J]. *J. Compos. Mater.*, 2002, 36(3): 299-312
- [22] Hayes B S, Seferis J C. Modification of thermosetting resins and composites through preformed polymer particles: a review [J]. *Polym. Compos.*, 2001, 22(4): 451-467
- [23] Hayes B S, Gilbert E N. Modification of epoxy based carbon fiber prepregs through combined liquid and performed rubber materials [C]//45th International SAMPE Symposium, 2000: 67-78
- [24] Gilbert E N, Hayes B S, Seferis J C. Interlayer toughened unidirectional carbon prepreg systems: effect of preformed particle morphology [J]. *Compos. A*, 2003, 34(3): 245-252
- [25] Zeng S Y, Hoisington M, Seferis J C. Particulate interlayer toughening of dicyanate matrix composites [J]. *Polym. Compos.*, 1993, 14(6): 458-466
- [26] Groleau M R, Shi Y B, Yee A F, et al. Mode II fracture of composites interlayered with nylon particles [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 1996, 56(11):1223-1240
- [27] Gao F, Jiao G Q, Lu Z X. Mode II delamination and damage resistance of carbon/epoxy composite laminates interlayered with thermoplastic particles [J]. *J. Compos. Mater.*, 2007, 41(1): 111-123
- [28] Nguyen L D, Lowry M A, Stone D L, et al. Epoxy resin toughened with a polyether sulfone and polyarylsulfidesulfone [P]. US Patent 5434226,1995
- [29] Odagiri N, Suzue S, Kishi H, et al. Fiber reinforced composite materials having resin practice interlayer zones [P]. US Patent 5028478,1991
- [30] Stevanovic D, Kalyanasundaram S, Lowe A, et al. Mode I and mode II delamination properties of glass/vinyl-ester composite toughened by particulate modified interlayers [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2003, 63(13): 1949-1964
- [31] Sue H J, Jones R E, Garcia E I. Fracture behavior of model toughened composites under mode I and mode II delamination [J]. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28(23): 6381-6391
- [32] Woo E M, Mao K L. Interlaminar morphology effects on fracture resistance of amorphous polymer-modified epoxy/carbon fibre composites [J]. *Compos. A*, 1996, 27(8): 625-631
- [33] Woo E M, Mao K L. Evaluation of interlaminar-toughened poly(ether imide)-modified epoxy/carbon fiber composites [J]. *Polym. Compos.*, 1996, 17(6):799-805

(编辑 任涛)