

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.007

微米 Al_2O_3 层间增韧 EP/CF 复合材料性能研究

白龙斌^{1,2}, 张彦飞^{1,2}, 杜瑞奎^{1,2}, 刘亚青^{1,2}, 赵贵哲^{1,2}, 王智^{1,2}

(1. 山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 采用喷雾技术, 通过 VARTM 工艺制备了微米 Al_2O_3 层间增韧环氧树脂/碳纤维复合材料, 研究了微米 Al_2O_3 面密度对改性复合材料 II 型层间断裂韧性的影响, 并进一步分析了改性对复合材料弯曲、冲击等性能的影响。研究表明, 微米 Al_2O_3 的加入明显改善了复合材料的 II 型层间断裂韧性, 当面密度为 15 g/m^2 时, 改性效果最好, II 型层间断裂韧性由 348 J/m^2 增加至 522 J/m^2 , 其增韧机理与裂纹的偏移、大量微裂纹的形成、 Al_2O_3 粒子从基体中拔出及与基体脱粘等现象有关。此外, 改性复合材料的冲击性能得到了较好的改善, 弯曲性能则稍有提高。

关键词: 环氧树脂; 碳纤维; 层间增韧; 微米 Al_2O_3

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0030-05

Study on the Properties of Interlayer-Toughened Epoxy/Carbon Fiber Composites with Micron- Al_2O_3

Bai Longbin^{1,2}, Zhang Yanfei^{1,2}, Du Ruikui^{1,2}, Liu Yaqing^{1,2}, Zhao Guizhe^{1,2}, Wang Zhi^{1,2}

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The interlayer-toughened epoxy/carbon fiber composites with micron- Al_2O_3 were made through vacuum assisted resin transfer molding(VARTM) using spray technology. The mode II interlaminar fracture toughness, bending and impact properties of the composites with different micron- Al_2O_3 surface density were investigated. The results indicate that the best fracture toughness property can be obtained when the surface density of micro- Al_2O_3 is 15 g/m^2 , and the mode II interlaminar fracture toughness of the modified composites is significantly improved from 348 J/m^2 to 522 J/m^2 . The toughening mechanism is related to crack deflection, formation of large number of micro cracks, micron- Al_2O_3 pulling out and debonding from the matrix. In addition, the impact properties of the modified composites is also significantly improved while the bending properties have a slight increase.

Keywords: epoxy; carbon fiber; interlayer toughening; micron- Al_2O_3

复合材料以其轻质、高强、耐腐蚀等特性在很多领域得到了广泛的应用,特别是在航空、航天领域。而航空工业中用量最大、最重要的复合材料是纤维增强热固性树脂基复合材料,其中环氧树脂/碳纤维(EP/CF)复合材料占据着十分重要的地位,其主要结构形式为 EP 基复合材料层合板^[1]。

在树脂基复合材料层合板中,纤维是沿 x, y 方向(即面内)增强的,由于 z 方向(沿厚度方向)没有增强,所以复合材料抵抗层间裂纹扩展,即抗分层能力主要依赖于基体材料的断裂韧性。EP 是纤维增强复合材料中常用的基体材料,其高度交联的结构产生了很多有用的性能,如高弹性模量、高失效强度、高抗蠕变性等。然而大多数 EP 都是较脆的,因此分层成为一种主要的失效形式,这限制了 EP 的广泛应用^[2-4]。在纤维增强 EP 基复合材料中,层间分层是一种常见的潜在失效形式,它常常会引起刚

度和强度的变化。复合材料表面下的局部分层往往难以观测到,且分层会在继续使用中扩展,这会使复合材料的性能在没有明显外观损伤的情况下产生灾难性失效,从而导致稳定性和安全性问题。因此,如何抑制复合材料的分层损伤,提高层间韧性是树脂基复合材料研究的重中之重。

笔者采用微米 Al_2O_3 粒子,采用喷雾技术通过 VARTM 成型工艺制备微米 Al_2O_3 层间增韧 EP/CF 复合材料,研究了不同 Al_2O_3 面密度对增韧复合材料 II 型层间断裂韧性的影响,并进一步研究了增韧改性对复合材料其它力学性能的影响。通过扫描电子显微镜(SEM)对微米 Al_2O_3 的层间增韧机理进行了分析。

联系人: 赵贵哲,男,博士,教授,主要从事高分子及其复合材料研究

收稿日期: 2014-11-23

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: CYDF-175, 岳阳巴陵华兴石化有限公司;

EP 固化剂: CYDHD-501, 岳阳巴陵华兴石化有限公司;

单向 CF 布: T700, 宜兴恒通碳纤维织造有限公司;

微米 Al_2O_3 粒子: $3\ \mu\text{m}$, 无锡拓博达钛白制品有限公司;

聚四氟乙烯薄膜: $0.03\ \text{mm}$ 厚, 江苏新锐塑料科技股份有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 天津市东丽区天大化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

VARTM 模具: 自制;

旋片式真空泵: 2XZ-4 型, 台州市椒江宏兴真空泵设备厂;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: FTIR-7600 型, 天津港东科技发展有限公司;

SEM: SU-1500 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 微米 Al_2O_3 表面处理。

将乙醇和水以 $80:20$ (体积比)进行混合, 用乙酸将 pH 值调至 5 左右, 加入定量 KH-550 在 30°C 下水解 30 min; 加入微米 Al_2O_3 , 在 45°C 下磁力搅拌 1 h, 让水解的 KH-550 与微米 Al_2O_3 反应一定时间后, 进行抽滤, 并用乙醇溶液冲洗 4 次、干燥、研磨、筛分后即得 KH-550 处理微米 Al_2O_3 。

(2) 微米 Al_2O_3 层间增韧复合材料的制备。

将表面改性微米 Al_2O_3 加入蒸馏水中, 超声处理 1 h, 磁力搅拌 30 min, 分散均匀后, 采用喷雾技术将其均匀地喷洒在单向 CF 布表面, 随后将 CF 布置于 110°C 的烘箱中干燥 3 h。将 EP 与固化剂以 $100:30$ 质量比混合均匀, 真空脱泡后采用 VARTM 成型工艺制备微米 Al_2O_3 粒子层间增韧 EP/CF 复合材料。分别制备 Al_2O_3 面密度为 0, 5, 10, 15, 20 和 $25\ \text{g}/\text{m}^2$ 的层间增韧 EP/CF 复合材料。

1.4 性能测试

FTIR 分析: 在室温条件下将试样与 KBr 混合压片, 波数范围为 $400\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$;

II 型层间断裂韧性按 HB 7403-1996 测试, 加载速率为 $2\ \text{mm}/\text{min}$;

将复合材料试样的 II 型层间断裂面喷金后, 通过 SEM 观察断面形貌并拍照;

弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试;

冲击韧性按 GB/T 1451-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

图 1 为 KH-550 处理前后微米 Al_2O_3 颗粒的 FTIR 谱图。由未处理微米 Al_2O_3 的 FTIR 谱图可以看出, 在 $3500\ \text{cm}^{-1}$ 左右有一个明显的吸收峰, 这是羟基的特征吸收峰, 说明微米 Al_2O_3 粒子在 KH-550 处理前表面吸附有大量的羟基。由 KH-550 处理后的微米 Al_2O_3 的 FTIR 谱图可以看出, 在 $1000\ \text{cm}^{-1}$ 左右有一个明显的吸收峰, 此峰为 Si—O 长链特征峰, 这是由 KH-550 发生水解后生成的硅醇 Si—(OH)₃ 与微米 Al_2O_3 表面的羟基—OH 发生缩合反应生成了 Si—O 导致的, 这说明 KH-550 成功接枝到微米 Al_2O_3 的表面。

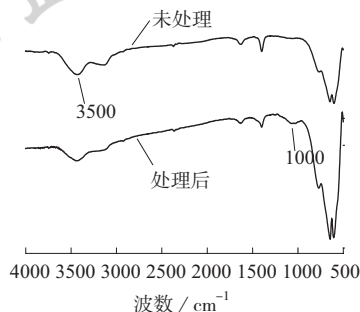


图 1 KH-550 处理前后微米 Al_2O_3 颗粒的 FTIR 谱图

2.2 II 型层间断裂韧性

图 2 为不同微米 Al_2O_3 面密度下的载荷—挠度曲线。由图 2 可以看出, 未加入微米 Al_2O_3 增韧时, II 型层间断裂的临界载荷和挠度分别为 721 N 和 $1.12\ \text{mm}$; 加入微米 Al_2O_3 增韧后, 当其面密度分别为 5, 10, 15, 20 和 $25\ \text{g}/\text{m}^2$ 时, II 型层间断裂的临界载荷分别为 891, 956, 1085, 993, 870 N, 挠度分别为 1.15, 1.20, 1.32, 1.30, $1.26\ \text{mm}$ 。可见, 微米 Al_2O_3 的加入, 使 EP/CF 复合材料 II 型层间断裂的临界载荷和挠度均明显增加, 因此, 在裂纹传播过程中需要消耗更多的能量, 层间韧性得到一定的改善。

由图 2 还可以看出, 未添加微米 Al_2O_3 改性时, 试样的载荷—挠度曲线在载荷下降前始终为线性, 反应出 EP 的脆性特征, 当载荷超过峰值之后, 载荷突然大幅度下降, 裂纹发生失稳扩展。而加入微米

Al_2O_3 改性后,在载荷下降前,试样的载荷-挠度曲线初始为线性,之后则出现了明显的非线性特征,在该阶段含有微米 Al_2O_3 粒子的层间区域开始影响整个层合板的性能。与未增韧复合材料相比,改性复合材料载荷峰值附近的曲线相对平坦,表明微米 Al_2O_3 粒子的存在延迟了裂纹失稳扩展的发生。另外还可以注意到,未增韧复合材料的载荷从峰值处的 721 N 下降至 426 N 时停止,降幅为 295 N,而当微米 Al_2O_3 的面密度分别为 5, 10, 15, 20, 25 g/m^2 时,增韧复合材料的载荷从峰值处的 891, 956, 1085, 993, 870 N 分别下降至 776, 843, 924, 890, 768 N 时停止,降幅分别为 115, 113, 161, 103, 102 N,这说明含有微米 Al_2O_3 的层间区域有效控制了裂纹失稳扩展的程度,阻止了更大面积分层损伤的发生。

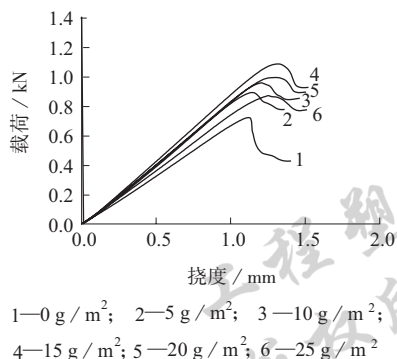


图2 不同微米 Al_2O_3 面密度下的载荷-挠度曲线

图3为微米 Al_2O_3 增韧 EP/CF 复合材料的 II 型层间断裂韧性 (G_{IIC}) 随微米 Al_2O_3 面密度的变化关系。

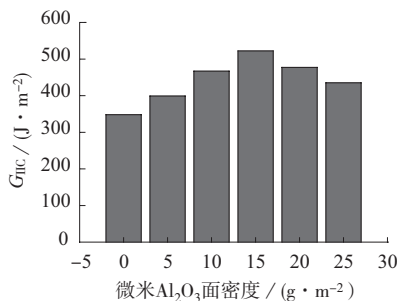


图3 微米 Al_2O_3 增韧 EP/CF 复合材料的 G_{IIC} 随微米 Al_2O_3 面密度的变化关系

由图3可以看出,未加入微米 Al_2O_3 增韧时,EP/CF 复合材料的 G_{IIC} 为 348 J/m^2 ,微米 Al_2O_3 增韧后,当其面密度分别为 5, 10, 15, 20, 25 g/m^2 时,复合材料的 G_{IIC} 分别增加至 399, 467, 522, 477, 435 J/m^2 。可见,层间微米 Al_2O_3 的存在明显地改善了 EP/CF 复合材料的 G_{IIC} ,且在面密度小

于 15 g/m^2 时,随着面密度的增加,层间增韧效果逐渐增加,而当面密度大于 15 g/m^2 时, G_{IIC} 有所下降,这可能是因为较高的面密度下,层间微米 Al_2O_3 出现了较大的团聚现象,进而形成缺陷,致使层间增韧效果下降。因此,当微米 Al_2O_3 的面密度为 15 g/m^2 时 G_{IIC} 改善效果最好。

2.3 弯曲性能

图4为 EP/CF 复合材料弯曲性能随微米 Al_2O_3 面密度的变化关系。由图4可以看出,未改性时复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 682 MPa 和 69.4 GPa,当微米 Al_2O_3 的面密度分别为 5, 10, 15, 20, 25 g/m^2 时,弯曲强度分别增加至 726, 755, 759, 712, 698 MPa; 弯曲弹性模量分别增加至 73.7, 80.4, 78.3, 76.2, 81.7 GPa。可以发现,微米 Al_2O_3 的加入使复合材料的弯曲弹性模量和弯曲强度均稍有增加,但增加并不显著。且随着面密度的逐渐增加,弯曲弹性模量在总体上表现出逐渐增加的趋势,这主要是由于刚性 Al_2O_3 粒子本身的模量远高于树脂基体,因此刚性 Al_2O_3 的加入提高了树脂基体的弯曲弹性模量,进而在一定程度上改善了复合材料的弯曲弹性模量。而弯曲强度则表现出先上升后下降的趋势,当面密度小于 15 g/m^2 时,随着面密度的增加,弯曲强度逐渐增加,而当面密度大于 15 g/m^2 时,复合材料的弯曲强度有所下降,这同样可能与较高面密度下形成的较大团聚体有关,因为团聚体内部空隙较多,粒子之间的结合力较弱,当受到外力作用时,其内部会出现粒子之间的滑移现象,此时基体的破坏就会先从团聚体开始,致使微米 Al_2O_3 的改性效果有所下降^[5]。可见,采用刚性微米 Al_2O_3 粒子层间增韧复合材料时,可使材料弯曲性能稍有提高,这与热塑性粒子层间增韧复合材料的弯曲性能有所下降不同,表明,微米 Al_2O_3 粒子很好地保留了复合材料的弯曲性能。

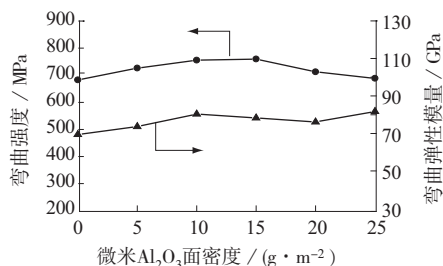


图4 EP/CF 复合材料的弯曲性能随微米 Al_2O_3 面密度的变化关系

2.4 冲击性能

图5为微米 Al_2O_3 增韧 EP/CF 复合材料冲

击性能随微米 Al_2O_3 的面密度的变化规律。由图 5 看出,未增韧时 EP/CF 复合材料的冲击强度为 118.2 kJ/m^2 ,当微米 Al_2O_3 的面密度分别为 5, 10, 15, 20, 25 g/m^2 时,复合材料的冲击强度分别增加至 133.5, 151.5, 161.7, 135.7, 123.9 kJ/m^2 。可以发现,微米 Al_2O_3 的加入明显改善了复合材料的冲击性能,且随着面密度的逐渐增加,冲击性能表现出先上升后下降的趋势,在面密度为 15 g/m^2 时,复合材料的冲击性能最好,这与增韧复合材料的弯曲强度变化趋势相似。这同样说明了较高面密度下形成的较大团聚体会降低微米 Al_2O_3 的改性效果。

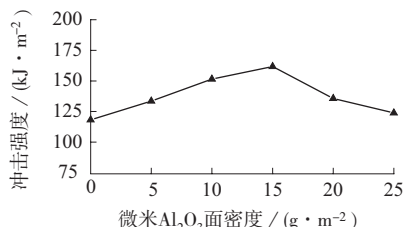
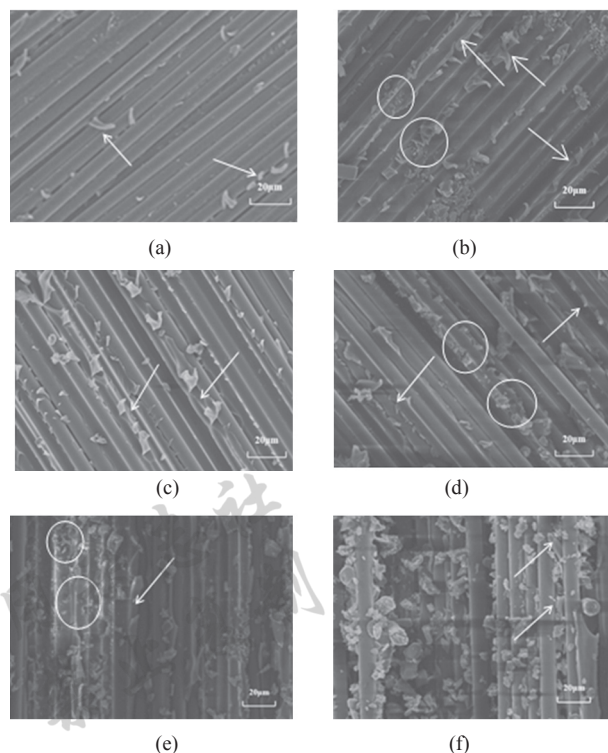


图 5 微米 Al_2O_3 增韧 EP/CF 复合材料冲击性能随微米 Al_2O_3 面密度的变化关系

2.5 增韧机理分析

图 6 为不同面密度的微米 Al_2O_3 层间增韧 EP/CF 复合材料的 II 型层间断面的 SEM 照片。由图 6a 可以看出,未改性时,复合材料断面上树脂基体出现锯齿形受剪切变形的特征,但锯齿形基体相对较少,且断面总体相对平滑,纤维与树脂基体的界面结合力相对较弱,呈现出脆性断裂特性。由图 6b ~ 6f 可以看出,微米 Al_2O_3 增韧后,复合材料中锯齿形基体更加明显,且纤维表面附着更多的基体,纤维与基体的结合力加强,断裂面变得粗糙,复合材料的断裂表面积增加,因此裂纹在扩展过程中需要消耗更多的能量,II 型层间断裂韧性增加。产生这种现象的原因可能是裂纹在扩展过程中,遇到分布在纤维表面附近的 Al_2O_3 粒子时,裂纹前端会发生偏移,并产生大量的微裂纹,而裂纹的偏移过程及大量微裂纹的形成会吸收一定的能量,从而有效地降低纤维表面的应力集中,阻止裂纹沿纤维/基体的界面扩展^[6],提高纤维与基体的粘结强度,使裂纹更多的在层间区域扩展,而层间 Al_2O_3 粒子的存在则使得裂纹的扩展路径变得更加曲折,因而断裂表面积增加,层间韧性得到改善。此外,还可以发现,在基体表面存在一些孔洞,这可能是裂纹传播过程中 Al_2O_3 粒子从基体中拔出及与基体脱粘造成的,而 Al_2O_3 粒子的拔出和脱粘同样需要吸收一定的能量,使得

G_{IIC} 得到改善。由图 6e 和 6f 可以发现,在较高面密度下,微米 Al_2O_3 粒子出现了一定的团聚现象,这可能是导致其改性效果下降的原因。



a— 0 g/m^2 ; b— 5 g/m^2 ; c— 10 g/m^2 ;
d— 15 g/m^2 ; e— 20 g/m^2 ; f— 25 g/m^2

图 6 不同面密度的微米 Al_2O_3 增韧 EP/CF 复合材料 II 型层间断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 层间微米 Al_2O_3 粒子的存在明显改善了 EP/CF 复合材料的 G_{IIC} ,当面密度为 15 g/m^2 时改性效果最好, G_{IIC} 由 348 J/m^2 增加至 522 J/m^2 。

(2) 微米 Al_2O_3 粒子的加入并未降低复合材料的弯曲性能,反而使复合材料的弯曲性能稍有提高,很好地保留了复合材料的弯曲性能。其中弯曲弹性模量随微米 Al_2O_3 粒子含量的增加总体上呈现出上升的趋势,弯曲强度则表现出先上升后下降的趋势,在面密度为 15 g/m^2 时,弯曲强度最大。

(3) 增韧复合材料的冲击性能与弯曲强度的变化规律相似,同样表现出先上升后下降的趋势,当面密度为 15 g/m^2 时,冲击性能最好。

(4) 微米 Al_2O_3 粒子的加入有效地阻碍裂纹在基体中的扩展,并提高纤维与基体之间的结合能力,明显地提高了复合材料的层间韧性,其增韧机理可能与裂纹的偏移、大量微裂纹的形成、 Al_2O_3 粒子从基体中拔出及 Al_2O_3 粒子与基体脱粘等现象有关。

参考文献

- [1] 程群峰. 双马来酰亚胺树脂基复合材料的离位增韧研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
Cheng Qunfeng. Studies on toughening composites based on BMI resin by ex-situ concept[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [2] Partridge I K, Cartié D D R. Delamination resistant laminates by Z-Fiber pinning: Part I manufacture and fracture performance[J]. Composites Part A: Applied science and Manufacturing, 2005, 36(1): 55-64.
- [3] Mouritz A P. Review of z-pinned composite laminates[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(12): 2383-2397.
- [4] Dai Shaocong, Yan Wenyi, Liu Hongyuan, et al. Experimental study on z-pin bridging law by pullout test[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(16): 2451-2457.
- [5] Berlin A A, Volfson S A, Enikolopian N S, et al. Principles of polymer composites[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- [6] Jiang Zhenyu, Zhang Hui, Zhang Zhong, et al. Improved bonding between PAN-based carbon fibers and fullerene-modified epoxy matrix[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(11): 1762-1767.

新型螺杆助力塑化装置提高材料处理速度

Nordson 日前宣布, 公司推出一款采用创新型螺杆设计的高速塑化装置 Nordson Xaloy Quantum™, 该系统可以极高的速度生产更优质的熔体, 从而在高速薄壁包装工艺中缩短注射成型环节所用的时间。

Nordson Xaloy Quantum™ 塑化系统中配有一根经过专门设计的屏障型螺杆, 可帮助提高非熔融材料的塑化速度, 同时能够最大限度地降低已处于熔融状态的聚合物所承受的剪切力。除了创新型螺杆外, Nordson 还供应一种采用定制设计的提升式止回阀, 其中的自由流体通道可防止聚合物降解, 快速切断阀可确保各次注塑操作之间的均一性。

据负责螺杆制造业务的工程设计主管 Tony Genova 介绍, Quantum 系统可以高速供应最优质的熔体, 与现有的高性能塑化装置相比, 可将实际的螺杆恢复时间缩短 10%~15%, 能够在大批量生产薄壁零部件时与其极短的冷却时间保持一致。因此, 使用 Quantum 处理系统的注塑厂商能够缩短周期时间, 提高盈利能力, 从而实现快速的投资回报。

屏障型螺杆在中间部分采用了专门的设计, 可以将固体与熔融聚合物分隔开来, 从而最大限度地提高施加在固体上的热量和剪切力, 加快塑化速度。Genova 指出, 他们在设计 Quantum 系统的螺杆时, 努力做到沿杆体长度方向实现质量平衡, 以适应注入系统中的颗粒的体积密度与熔融聚合物的密度之间存在的差异。

该系统将在美国国际塑料 (NPE2015) 上亮相 (W6263 号展位)。(工程塑料网)

法国用谷物制造生物塑料

据报道, 生物塑料在法国农业领域找到了立足点, 同时也为生产品提供了—个高科技销售市场。

据悉, 生物塑料由玉米、小麦和土豆中的淀粉制成。和石油制成的塑料—样, 生物塑料可以制成多种形式的产品。但这种塑料具有—个优点, 即可以完全被生物降解并作为肥料使用。

法国某谷物协会高层称, 生物塑料虽然在农业领域仍属于新兴市场, 但是其产量在过去十年中明显增加。

虽然人们也在研究利用藻类、木头或有机肥料制造生物塑料, 但目前谷物更具优势, 因为谷物最容易被分解, 且最易于收集储存。

法国某生物塑料俱乐部高层布瓦苏迪表示, 欧洲 2/3 的淀粉产自法国, 因此生产生物塑料对于法国来说是一个很好的机遇。(中聚网)

2015 美国国际塑料展: 威猛巴顿菲尔将展出六台注塑工作单元

威猛巴顿菲尔 (Wittmann Battenfeld Inc.) 公司将在美国佛罗里达州奥兰多举行的 2015 NPE 上展示六台注塑机工作单元, 集成自动机械、材料处理设备和辅助设备。

该公司还将在展台号 W-2743 上展示挤出类机械和辅助设备。

其注塑工作单元包括:

—台新的 Smart Power 注塑机, 将模塑—个放大镜用来查看微型零件, 这些零件将在模具生产商 Burteck LLC 的展台 (S-35013) 上由—台威猛 MicroPower 塑机生产。

—台双射 Eco Power 注塑机将采用玻纤填充尼龙和高密度聚乙烯模塑成型—个双组分汽车燃料法兰; —台 Micro Power 微成型机将生产液体硅胶双组分泪管塞; —台 Macro Power 650 / 8800 塑机将现场模塑—个聚丙烯盒子; —台 Eco Power 240 塑机上展示 Variotherm 和 Celmould 技术, 将模塑—个 ABS 车用嵌槽; —台 Eco Power 240 / 1330 模内贴标塑机, 将模塑成型球场用杯。

所有这六台工作单元都将配备集成威猛自动机械。有多台新款 PRO Series 自动机械将在展台上现场演示操作, 包括 W863 和 W843。

在材料处理方面, 其特色产品 Aton Plus 分段轮干燥器带有一个操作直观的触摸显示屏和内置式节能装置; 用于 Dry Max 电池干燥机的 FC-Plus 选装件; 带有直接冷却功能的新型 Temprow 温控器, 其设计更紧凑小巧, 并提升了供暖和冷却能力。

威猛挤出业务将展出为数众多的机器设备, 包括大吞吐量的搅拌机、塌落度控制器、拆卸器 / 切割机系统, 且具备综合总包功能。(工程塑料网)