

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.027

液态成型环氧树脂基复合材料增韧研究进展

何先成, 钟翔屿, 包建文, 李晔

(中航复合材料有限责任公司, 中航工业复合材料技术中心, 北京航空材料研究院先进复合材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 总结了提高液态成型环氧树脂基复合材料韧性的三种方法, 包括增韧树脂基体、层间增韧以及通过 Z 向增强来增韧。简要介绍了这三种方法各自的增韧机理、影响因素及优缺点。

关键词: 先进复合材料; 树脂传递模塑; 真空辅助树脂注射; 液态成型; 环氧树脂; 增韧

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0129-06

Research Progress of Toughening of Liquid Molding Epoxy Resin Matrix Composites

He Xiancheng, Zhong Xiangyu, Bao Jianwen, Li Ye

(AVIC Composite Corporation Ltd., AVIC Composite Center, Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing Institute of Aeronautics Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Three toughening methods on liquid molding epoxy resin matrix composites, including toughening matrix, interlayer toughening and Z-direction reinforcement were summarized. The respective toughening mechanism, influence factors as well as the advantages and disadvantages of the three methods were briefly introduced.

Keywords: advanced composites; RTM; VARI; liquid molding; epoxy resin; toughening

先进复合材料以其高比强度、高比模量和性能可设计等诸多优点, 在航空等领域应用广泛, 但高昂的成本阻碍了其进一步扩大应用。液态成型工艺是目前针对先进复合材料的低成本化开发的最为成功的非热压罐成型技术, 在航空领域应用的液态成型技术主要有树脂传递模塑 (RTM)、真空辅助树脂灌注 (VARI) 和树脂膜熔渗 (RFI) 等^[1]。RTM 和 VARI 工艺都是利用液态树脂的流动实现对干态纤维或织物预成型体的浸渍, 其中树脂低黏度和复合材料高韧性的矛盾, 是目前复合材料技术研究的焦点之一。而 RFI 工艺所用树脂基体常为经过增韧的预浸料树脂, 且在热压罐中固化成型, 故该工艺成型的复合材料的韧性通常高于 VARI 和 RTM 复合材料, 不在论文的讨论之列。

环氧树脂 (EP) 是液态成型工艺最常用的树脂基体, 具有易操作、交联低收缩和低蠕变性等优异性能, 但固有的脆性使其制备的复合材料韧性较低, 易冲击损伤和失效, 失效模式包括分层和脆性树脂基体断裂等, 限制了其应用^[2]。预浸料级 EP 常用的增韧组分如反应性液体橡胶和热塑性材料等, 在提高树脂韧性的同时, 会使其黏度急剧增大, 而且这些增韧组分可能在树脂注射过程中被纤维预成型体过滤, 因此不适用于液态成型工艺。

纤维增强树脂基复合材料的韧性概念难以如同均质材料一样被严格定义, 目前一般通过冲击后压缩强度 (CAI), I, II 型临界应变能释放率 (G_{IC} , G_{IIC}), 开孔压缩、拉伸强度

(OHC、OHT) 和初始边缘分层强度 (EDT) 等综合评价。

1 树脂基体增韧

仍有许多研究致力于通过增韧树脂基体来提高液态成型复合材料的韧性。通过使用超支化聚合物 (HBPs)、核壳弹性体 (CSRs) 以及纳米粒子等, 能够有效提高 EP 的韧性, 但这些增韧组分在一定程度上会影响树脂基体的液态成型工艺性, 并且由于树脂性能的提升向复合材料的转移受很多因素的影响, 因此一般来说, 树脂韧性的增长只有部分能转化为相应复合材料韧性的提高。

1.1 HBPs 增韧

在 EP 的各类改性材料中, HBPs 自身黏度较低, 与 EP 的相容性较好, 且对树脂的黏度影响不大, 还可以在保证增韧的同时, 不明显降低固化物的模量和耐热性, 因此是改性液态成型 EP 的理想材料。HBPs 的支化结构和端基官能团类型是影响其改性 EP 性能的两个重要因素^[3-4]。

J. Verrey 等^[5]使用外表层环氧基团官能化的高度支化聚酯改性 EP, 再通过 RTM 工艺成型 T700/EP 复合材料。结果表明, 加入 7.5% 的 HBPs, 改性树脂的固化动力学轻微改变, 但仍然适用于 RTM 工艺。改性前后树脂制备的复合材料的 G_{IC} 分别为 600 J/m^2 和 750 J/m^2 。这可能是纤维

/树脂界面区域胺基团的缺乏导致界面弱粘结,进而限制了复合材料韧性的提升幅度。在HBPs改性EP时加入过量的固化剂,制备的复合材料的 G_{IC} 达到 1400 J/m^2 ,相比未改性层板增加130%。但适当的纤维表面处理相比于加入过量的固化剂更加合理。

1.2 CSRs增韧

橡胶是EP普遍采用的增韧剂,但常用的反应性液态橡胶,如端羧基丁腈橡胶(CTBN)改性EP时,不是所有的长链橡胶分子都参与到树脂固化过程的相分离中,其中一些无规交联到EP中,使得固化树脂的交联密度降低,导致改性树脂的模量、强度和玻璃化转变温度(T_g)下降。对于液态成型工艺来说,另一个关键问题是橡胶改性会使EP黏度增加,导致充模困难^[6]。为了克服这些问题,开发了具有特殊的双层或多层结构的CSRs,用其增韧EP时,改性树脂的黏度与使用反应性液态橡胶时相比要低得多,且强度和模量的降幅相对较小。

R. J. Day等^[7]使用最外层带有缩水甘油基基团的两种核壳粒子GM(47/15)和GM(47/37),外表层未官能团化的丙烯酸粒子ATP以及CTBN分别增韧EP,再通过RTM工艺成型CF/EP复合材料。结果表明,除了拉伸弹性模量,复合材料的拉伸、压缩及冲击性能均随增韧剂含量的增加而提高。与ATP以及CTBN相比,外表层官能团化的核壳粒子对复合材料的增韧效果更好。

1.3 纳米粒子增韧

在低添加量的情况下,纳米尺度的填料通过裂纹偏转、裂纹钉扎、裂纹分叉、粒子架桥、粒子脱粘或塑性孔隙增长等机理对EP产生增韧效应。粒子尺寸及粒径分布对增韧水平影响显著,尺寸较小的粒子($<50\text{ nm}$)通常比大尺寸粒子的增韧效果更好,在树脂中达到均匀且稳定的分散状态是发挥其增韧潜力的关键^[8]。添加纳米粒子一般可以提高复合材料的 G_{IC} ,但对 G_{IIC} 和CAI的影响目前尚无明确结论。

将纳米粒子通过高速机械搅拌、超声辅助或机械高剪切混合等方式分散到EP中,通过改性树脂基体来增韧液态成型复合材料的方式目前仍然存在一些限制^[9-12]:(1)由于纳米粒子的比表面积高,粒子之间的相互吸引力较强,团聚趋势明显,影响其在基体中的均匀分散,从而可能影响树脂基体及复合材料的性能。目前看来,将与树脂基体相容的化学官能团接枝到纳米粒子表面能够提高其分散性以及树脂基体和纳米粒子之间的界面相互作用,溶胶凝胶法也是一个在EP中制备无团聚纳米 SiO_2 的有效方法。(2)树脂黏度随纳米粒子加入量的增加而增大,导致树脂在注射过程中流动困难,对增强纤维的浸渍难以完成。采用有机溶剂稀释树脂基体理论上有助于树脂注射,但是随溶剂挥发又会带来新的

问题。(3)加入树脂中的纳米粒子,可能会在注射过程中被纤维布过滤,特别是编织紧密的织物。因此,纳米粒子的用量被其分散性、树脂黏度以及过滤等问题限制,这也就限制了纳米粒子增韧液态成型复合材料,特别是高纤维体分复合材料的潜力。

M. H. G. Wichmann等^[13]使用多壁碳纳米管(MWCNT)、双壁碳纳米管(DWCNT)、气相 SiO_2 和炭黑等不同纳米粒子分别改性EP,再采用RTM工艺制备GF/EP复合材料。结果表明,尽管改性树脂韧性提升明显,但相应复合材料的 G_{IC} 和 G_{IIC} 都没有明显改善。此外,未观察到纳米粒子被纤维布过滤,且纳米粒子的分散性较好,但也有些团聚的粒子分散在纤维之间的树脂区域。

王向茹等^[14]通过RTM工艺制备CF/纳米 SiO_2 改性EP复合材料。结果表明,纳米粒子在复合材料厚度方向和沿预裂纹的面内方向均没有明显的过滤性。改性EP基复合材料的 G_{IC} 相比改性前提高45%,断裂面更粗糙,裂纹扩展的阻力更大。

1.4 混杂增韧

联合使用橡胶和纳米 SiO_2 改性EP,能够补偿单独使用橡胶时所导致的模量等性能损失,使得构造一个兼具韧性和刚性的树脂体系成为可能。CTBN/纳米 SiO_2 和CSRs/纳米 SiO_2 协同增韧各具优势,前者对复合材料的 G_{IC} 提升效果更好,后者则对EP黏度的改变更小,这对液态成型工艺来说尤为重要^[15]。目前的研究表明^[16],橡胶和纳米 SiO_2 同时使用时,二者对EP的增韧机理不会明显的相互作用,没有明显的协同增韧效应产生。

T. H. Hsieh等^[17-18]使用CTBN和纳米 SiO_2 改性EP,在混杂树脂体系中发现了纳米粒子小的团聚,但对材料性能没有明显影响。以9%CTBN和10%纳米 SiO_2 混杂改性EP为基体,采用柔性模具树脂灌注工艺(RIFT)制备了纤维体积分数57%的GF(UT-E500)/EP复合材料,与未改性树脂制备的层板相比,弯曲模量和 T_g 均无明显变化, G_{IC} 和 G_{IIC} 分别提高了160%和46%。还使用同样的混杂树脂体系采用VARTM工艺制备了纤维体积分数27%的CF/EP复合材料, G_{IC} 相比未改性层板提高了200%。

S. Sprenger等^[19]使用纳米 SiO_2 和反应性液态橡胶改性EP,再通过RTM工艺制备了CF/EP复合材料。结果表明,单独使用橡胶增韧树脂时,层板的 G_{IC} 和CAI提高, G_{IIC} 和层间剪切强度(ILSS)略微降低。进一步加入 SiO_2 后, G_{IC} , G_{IIC} 和ILSS与橡胶单独增韧的体系相比均略微降低,CAI降幅更大。增韧效果不理想,可能是由于快速固化所引起的橡胶相分离驱动了纳米粒子团聚所造成。两种改性剂的加入明显影响了树脂的工艺性,在树脂注射过程中辅助压力高

达 0.8 MPa。

2 层间增韧

考虑到复合材料层板在制备及服役过程中应力主要集中在层间,因此在对韧性贡献最大的层间区域加入与树脂基体工艺性相匹配的增韧组分往往可以有效抑制层板的分层损伤,改善复合材料的抗冲击损伤能力。除了增韧效率高,层间增韧的另一个优点是,由于将增韧组分与树脂基体分离,消除了直接改性树脂基体所潜在的树脂黏度大不利于浸渍纤维以及增韧组分在注射过程中被过滤等问题。

2.1 热塑性纤维层间增韧

使用热塑性纤维增韧液态成型树脂基复合材料已有成熟的商品,比如 Cytec 公司推出的 PRIFORM™ Fabrics^[20],将热塑性增韧剂以纤维束的形式与结构纤维混编,再注入未增韧的低黏度树脂,即可制备出高韧性复合材料,增韧机理与以预浸料形式使用的同样的材料体系相同。另外一种方法是在增强织物编织前将热塑性纤维和结构纤维混纺^[21],热塑性纤维成为纱线的组成部分,这种混纺技术是将增韧剂分散于整个铺层或整个复合材料中,而不是局限于层间,类似于将离散的热塑性组分分散于树脂基体中的增韧方法。上述混编及混纺技术在不影响液态成型工艺性的前提下,有效提高了复合材料的韧性,但由于带来了新的工艺步骤,使生产成本提高,并且由于降低了结构纤维的比例,会对复合材料的面内力学性能造成负面影响。

还有一种方法是,将热塑性增韧剂通过热熔喷丝粘结成短切纤维、无纺布、面纱或网格布,然后置于增强织物层间,或者直接热熔粘附在增强织物表面。这些高孔隙率的结构形态具有液体和气体的高透过性,在液态成型工艺过程中不会阻碍树脂流动。复合材料层间的热塑性纤维通过纤维架桥、纤维拔出及塑性变形,抑制裂纹扩展,偏转裂纹方向,从而起到增韧作用。增韧效果取决于纤维的种类、直径、含量、形态、引入方式以及与基体树脂的相容性等^[22-23]。

D. W. Y. Wong 等^[24]研究了苯氧基短切纤维层间增韧 VARI 工艺成型 CF/EP 复合材料。苯氧基纤维在树脂灌注过程中保持固态,在树脂固化之前的升温过程中溶解并发生相分离。层间分别加入 5% 和 10% 的苯氧基纤维时,层板的 G_{IC} 相比未插层改性的层板分别增加约 1 倍和 10 倍。加入 10% 的苯氧基纤维后,层板的损伤阻抗和损伤容限提高。复合材料的 ILSS、拉伸弹性模量、拉伸强度和热稳定性未受到苯氧基纤维加入的明显影响。在该研究中,短切纤维的不均匀分散导致复合材料性能有所波动,这可通过使用形态更为均一的热塑性纤维来解决。

S. Heijden 等^[25]使用聚己酸内酯 (PCL) 纳米纤维无纺布层间增韧 VARTM 工艺成型 GF/EP 复合材料。结果表明,

增韧效果与纳米纤维被引入层板的方式有关,这源于分层裂纹在层间传播路径的不同。层板的 G_{IC} 还依赖于纳米纤维含量,当采用 DLD 结构 (在增强纤维布两面都静电纺丝一层纳米纤维), PCL 纳米纤维含量分别为 5 g/m² 和 20 g/m² 时,层板的 G_{IC} 相比未增韧样品分别增加 67% 和 100%。

S. Heijden 等^[26]进一步在 VARTM 工艺成型 GF/EP 复合材料层间分别引入五种不同形态的静电纺丝 PCL。结果表明, PCL 在层间的分布状态对分层裂纹的扩展路径以及复合材料的层间断裂韧性影响明显。无孔形态的 PCL 插层 (薄膜态和 PCL 喷涂玻璃纤维) 显著提高了复合材料的 G_{IC} , 但对 G_{IIC} 和树脂灌注过程产生负面影响。而多孔结构的 PCL 插层 (纳米纤维、微米纤维和微球) 能同时提高复合材料的 G_{IC} 和 G_{IIC} , 其中又以纳米纤维增韧效果最好, 使层板的 G_{IC} 和 G_{IIC} 相比未增韧样品分别提高 60% 和 80%。

M. Arnold 等^[27]分别使用网格布和无纺织形式的 PA12 层间增韧 VARI 工艺成型 CF/RTM6 和 CF/Cycom 890 复合材料,树脂注射完毕后在热压罐中固化。结果表明,两种形式的 PA12 插层对于增韧复合材料均十分有效。其中网格布对改善 G_{IC} 效果更好,尤其是对 CF/RTM6 体系,两种规格的网格布插层使其相比于未改性体系, G_{IC} 均增加了约 90%。连续程度更高的无纺布插层则对 G_{IIC} 的改善效果更好,使 CF/RTM6 和 CF/Cycom 890 体系相比于各自的未改性体系分别提高约 200% 和 300%。复合材料的高温 ILSS 相对室温时的降幅与插层形态有关:相比于更为连续的无纺布,网格布的离散网孔引起的树脂联锁效应使高温 ILSS 降幅相对较小。

张朋等^[28]使用 PA 无纺布层间增韧 RTM 工艺成型 U3160/3266 复合材料。结果表明,复合材料层间保持了 PA 无纺布的无序分布结构,同时与层间树脂相互贯穿形成了一种非反应诱导相分离的双连续结构,与未改性试样相比, G_{IC} , G_{IIC} 和 CAI 分别提高约 110%, 140% 和 33%。但这类不溶的热塑性纤维或插层引起的宏观界面通常会降低复合材料的湿热力学性能。

层间增韧与自动铺放技术及液态成型技术的结合可同时实现先进树脂基复合材料的高韧化、自动化和低成本化,这种基于自动铺放的液态成型高韧复合材料技术适用于大型壁板类主承力结构的高性能、稳定化及低成本制造。Hexcel 公司推出了应用于该技术的干态纤维铺放材料 HiTape^{®[29]},其由内层的单向碳纤维带/丝束及两侧表层的热塑性面纱 (在固化后的复合材料中起到层间增韧作用) 组成。HiTape[®]/RTM6 复合材料的韧性和面内力学性能达到 Hexcel 最新一代的自动铺放/热压罐成型高韧复合材料的水平。Cytec 公司也推出了同样用途的、结构和技术原理类

似的材料 DryTape[®][30]。

目前所使用的增韧面纱/无纺布往往缺乏强度和刚度,以及在湿热条件下保持抗压和抗剪强度的能力,因而会影响层间增韧复合材料的综合性能。T. K. Tsotsis 提供了一种新的思路^[31],通过将聚合物单体与官能团化的纳米粒子混合,经反应使纳米粒子直接进入聚合物主链,制备出兼具刚度和强度的增韧层,再通过缝合或热熔等方法将其插层于预成型体层间,进而通过液态成型工艺可制备出整体性能优异的层间增韧复合材料。

2.2 热塑性颗粒层间增韧

在不改变成型工艺的基础上,将高韧性的热塑性树脂以颗粒形式加入到干纤维织物层间,然后注入低黏度的液态树脂基体,即可制备得到颗粒层间增韧的复合材料。当其遭受冲击时,层间的热塑性粒子发生塑性变形显著吸收能量,抑制分层扩展,并钝化裂纹,起到增韧作用。层间热塑性粒子的粒径、粒径分布、形貌、加入量以及与基体树脂的相容性等因素对增韧效果有较大影响^[27,32-34]。目前用于EP基复合材料层间增韧的颗粒主要有PA粒子和聚醚砜(PESU)粒子等,但PA粒子吸湿性较大,会对其增韧复合材料的耐湿热性能带来一定的负面影响。

R. W. Hillermeier等^[35]将PA6粒子分别混入到粉末和液态的定型剂中,再分别通过手工筛撒和喷枪喷洒的方式将定型剂附着到增强织物表面,然后使用RTM工艺制备了CF/RTM6复合材料。结果表明,使用液态定型剂时,复合材料的 G_{IIC} 提升约30%。使用粉末定型剂时 G_{IIC} 增幅稍低,可能是由于粒子在层间的不均匀分散造成。两种形式的改性定型剂均未改善层板的 G_{IIC} 。

将增韧颗粒与增强织物紧密结合,并形成整体上的均匀分布是实现颗粒层间增韧复合材料稳定可控化制备的关键。闫丽等^[36]基于ES-FabricTM织物技术^[37],将羟基封端的反应性PESU粉末作为增韧剂均匀附载到U3160织物上,采用垂流RTM工艺制备了ES-U3160/EP复合材料。结果表明,在6.7 J/mm的冲击能量下,ES-U3160/5284RTM和ES-U3160/3266复合材料相比于各自的未增韧层板,冲击损伤面积分别减小42.2%和53.5%,CAI则分别提高54.6%和71.1%。

2.3 热塑性薄膜层间增韧

传统的层间薄膜增韧技术不适用于液态成型工艺,因为致密的薄膜会阻碍树脂在预成型体厚度方向上的流动,因此液态成型所用的层间薄膜一般需要制作成多孔形态。液态成型工艺选用层间薄膜的另一个重要原则是增韧组分在树脂注射条件下不溶或溶解性较差^[38-39],否则会导致树脂黏度增大,流动性及充模效果变差。在注射完成后的升温阶段,

增韧薄膜与树脂基体混溶,然后固化诱导相分离,形成层间增韧结构,其中双连续形态相比于相反转形态更利于平衡材料性能,因为后者虽然对于增韧更为有效,但可能导致其它性能降低。为了避免局部相反转形态带来的负面影响,需要控制插层薄膜的厚度。

鲁腾飞等^[40]研发了一种在RTM工艺中与聚芳醚酮(PAEK-C)相匹配的EP体系。结果表明,PAEK-C薄膜插层增韧的CF/EP复合材料层间形成了双连续相结构,相比于未增韧层板, G_{IC} 、 G_{IIC} 及CAI分别提高了29.4%、61.9%和26.1%。

P. Van Velthem等^[41]使用苯氧基薄膜和PESU薄膜分别层间增韧VARTM工艺成型CF(Tenax HTA)/RTM6复合材料。结果表明,在每一层间插入40 μm 厚的PESU薄膜使得复合材料的 G_{IC} 相对未插层试样略微降低,但同样条件下苯氧基薄膜使 G_{IC} 提高约100%,这源于两种薄膜与树脂基体之间相互扩散、相容性以及反应性的差别。当在偶数层间(包含中平面)插入80 μm 厚的苯氧基薄膜时, G_{IC} 相对未插层样品增加150%。在奇数层间插入80 μm 厚的苯氧基薄膜时,即薄膜没有置于裂纹萌生平面时,复合材料的 G_{IC} 仍比未插层样品增大25%。

2.4 纳米粒子层间增韧

直接使用纳米粒子增韧EP会有分散不均、黏度增加以及注射时的过滤等问题,因此开发了其它方法将纳米粒子引入到液态成型复合材料的层间区域:一是使用可将纳米粒子均匀分散且与树脂基体有良好相容性的载体,如热塑性薄膜或纤维等,实现层间同步增韧^[42-44];二是将纳米粒子分散于溶液、悬浮液或上浆剂中,再通过喷洒、涂刷或上浆等方式将其附着到纤维织物表面,该方法成本较低、简单易行,且不会对纤维造成损伤^[45-49]。

还有一些专门针对CNTs的引入方法:一是将其制备成性能稳定的宏观聚集体,如CNTs膜、CNTs纤维和CNTs三维点阵结构等,再插层增韧^[50-51];二是通过化学气相沉积(CVD)使CNTs原位生长在纤维表面,CNTs被同时引入到复合材料层内和层间,起到桥联、拔出等增强、增韧效果,此法对设备和工艺的要求相对较高,且可能损伤增强纤维^[52];三是通过电泳法将CNTs沉积到增强织物表面,此法相对CVD可以较为容易地实现自动化及工业应用^[53];四是将CNTs化学接枝到纤维表面,接枝CNTs可以显著提高增强纤维与树脂基体间的载荷传递效率,提高复合材料的界面性能,但同样可能会破坏纤维结构^[54]。

P. Van Velthem等^[42]使用苯氧基薄膜作为纳米粒子的载体插层于VARTM工艺成型CF/RTM6复合材料的单数层间。结果表明,使用负载有10%纳米粘土的苯氧基薄

膜时,层板的 G_{IC} 相比未插层样品提高 35%;使用负载有 3% MWCNT 的苯氧基薄膜时,层板的 G_{IC} 降至未插层样品的水平。这种差别可能源于所负载的不同的纳米粒子的尺寸及柔韧性差别,由此所带来的纤维织物对纳米粒子和苯氧基树脂的过滤阻塞效应的差异,从而影响了其扩散和分布。

高长径比、高比强度和高比模量的 CNTs 对于增韧树脂基复合材料是有效的,但优质的 CNTs 价格昂贵。石墨烯微片 (GnPs) 具有 CNTs 优异的热、电和力学性能,但价格只有其约 1/500,已被用于增韧复合材料^[55]。N. T. Kamar 等^[45] 将分散在溶液中的 GnPs 涂刷到织物表面,再通过 VARTM 工艺制备了 S2-glass/SC-15 复合材料。结果表明, GnPs 含量为 0.25% 时,层板的弯曲强度和 G_{IC} 相对未改性试样分别提高了 29% 和 25%,而含量增至 1.00% 时, G_{IC} 显著降低,这可能归因于 GnPs 在纤维/树脂界面的团聚为裂纹扩展形成路径。

刘刚等^[50] 利用具有宏观整体结构的 CNTs 膜层间增韧 RTM 工艺成型 U3160/3266 复合材料。结果表明,层间的 CNTs 膜仍然保持其原有的连续网格结构形式,由 CNTs 相互交叠、缠结而形成的网络结构有效地阻碍了层间裂纹的扩展,从而起到层间增韧作用,使 G_{IIC} 提高了 120%,但对 G_{IC} 影响不明显。

3 Z 向增强

在厚度方向 (Z 向) 上引入增强是改善液态成型树脂基复合材料层间断裂韧性的另外一种选择。可以通过使用三维编织织物,或将二维织物缝合在一起,或使用 Z 向穿刺 (Z-Pin) 作为厚度方向上的附加增强来实现。

3.1 三维编织

使用三维编织材料作为增强体的复合材料沿厚度方向有纤维通过,并且沿其它方向分布的纤维相互交织,形成一个完全整体的结构,不存在所谓的“层”的概念^[56]。研究表明,三维编织复合材料具有较高的抗冲击损伤能力和低速冲击损伤容限。但这类材料使用时可能会出现微裂纹等不利影响,且成本较高,以致于在航空领域的应用有限。

3.2 缝合

通过缝合技术在预成型体的厚度方向上引入高强度的缝合线 (如碳纤维、玻璃纤维或芳纶纤维等),将各个铺层连成一个整体,可大幅提高液态成型复合材料的冲击损伤容限和断裂韧性。但是缝合技术会引起增强纤维局部起伏波动,还可能带来面内纤维的损伤甚至破坏、薄弱的基体/纱线界面、树脂开裂、孔隙率和富树脂区增加等负面影响,从而给复合材料的面内力学性能带来损失^[57]。通过优化缝合密度、缝合构型和缝线直径等参数来平衡复合材料的韧性和面内力学性能还需要进一步研究。降低缝合对面内力学性能影

响的另一个研究方向是使用了在液态成型工艺过程中可熔或可溶的热塑性缝线^[58],但此时已不再是通过 Z 向增强来提高复合材料的抗冲击性能,而是通过热塑性材料对树脂基体的局部增韧来实现。

3.3 Z-Pin

Z-Pin 技术是缝合技术的一个变体,应用于液态成型工艺时,采用超声辅助等手段在预成型体的厚度方向上植入金属或固化的纤维/树脂复合材料等刚性短棒,影响植入效果的主要因素有预成型体自身特性 (结构形式、厚度、材龄和预压实程度等)、植入静压力、植入速率以及超声波振幅等^[59]。Z-Pin 技术能在对面内性能影响较小的情况下,明显改善复合材料的层间韧性,但其增韧机理目前尚不明确,还需进一步研究^[60]。

4 结语

对于液态成型环氧树脂基复合材料的任何一种增韧方法,仅优化韧性是简单易行的,但是韧性的大幅增长通常对其它性能不利,例如工艺性、复合材料的面内力学性能和耐湿热性能等。因此需要对增韧机理进行深入研究,以指导增韧方法的改进,并进一步开发适用于液态成型树脂基复合材料的新的增韧技术,以寻求韧性、工艺性以及其它各种性能的平衡与优化。

参考文献

- [1] 包建文. 高效低成本复合材料及其制造技术 [M]. 北京:国防工业出版社,2012:17-20.
 Bao Jianwen. High efficiency and low cost composites and its manufacturing technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2012: 17-20.
- [2] Downey M A, et al. Polymer, 2014, 55 (26): 6658-6663.
- [3] Zhang J, et al. Journal of Polymer Science: Part B, 2010, 48(4): 417-424.
- [4] 沈萍萍. 转移模塑 (RTM) 高强高韧环氧树脂体系的制备与性能 [D]. 上海: 上海大学, 2015.
 Shen Pingping. Preparation and properties of high strength and toughness epoxy system in RTM [D]. Shanghai: Shanghai University, 2015.
- [5] Verrey J, et al. Composites Science and Technology, 2005, 65(10): 1527-1536.
- [6] Nguyen-Thuc B H, et al. Polymer International, 2004, 53(5): 591-602.
- [7] Day R J, et al. Composites Science and Technology, 2001, 61(1): 41-56.
- [8] Sprenger S. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(3): 1421-1428.
- [9] Chandrasekaran V C S, et al. Composites: Part A, 2011,

- 42(8):1 007-1 016.
- [10] Wang B C, et al. *Composites:Part B*,2013,46(2):123-129.
- [11] Uddin M F, et al. *Composites Science and Technology*,2008,68(7-8):1 637-1 643.
- [12] Chandrasekaran V C S, et al. *Composite Interfaces*,2011,18(4):339-355.
- [13] Wichmann M H G, et al. *Engineering Fracture Mechanics*,2006,73(16):2 346-2 359.
- [14] 王向茹,等. 纤维复合材料,2012,29(3):8-11.
Wang Xiangru, et al. *Fiber Composites*,2012,29(3):8-11.
- [15] Sprenger S. *Journal of Materials Science*,2014,49(6):2 391-2 402.
- [16] Sprenger S. *Polymer*,2013,54(18):4 790-4 797.
- [17] Hsieh T H, et al. *Journal of Materials Science*,2010,45(5):1 193-1 210.
- [18] Kinloch A J, et al. *Journal of Materials Science*,2008,43(3):1 151-1 154.
- [19] Sprenger S, et al. *Composites Science and Technology*,2014,105:86-95.
- [20] Pederson C, et al. *Sampe Journal*,2003,39(4):22-28.
- [21] Thanomsilp C, et al. *Composites Science and Technology*,2005,65(10):1 547-1 563.
- [22] Tsotsis T K. *Polymer Composites*,2009,30(1):70-86.
- [23] Tsotsis T K. US8246882B2[P].2012-08-21.
- [24] Wong D W Y, et al. *Composites:Part A*,2010,41(6):759-767.
- [25] Heijden S V D, et al. *Composites Science and Technology*,2014,104:66-73.
- [26] Heijden S V D, et al. *Composites Science and Technology*,2016,136:10-17.
- [27] Arnold M, et al. *Polymer Composites*,2015,36(7):1 249-1 257.
- [28] 张朋,等. 复合材料学报,2012,29(4):1-9.
Zhang Peng, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*,2012,29(4):1-9.
- [29] Girardy H, et al. *Sampe Journal*,2015,51(4):7-15.
- [30] Blackburn R, et al. US20150375461A1[P].2015-12-31.
- [31] Tsotsis T K. EP2926987A1[P].2015-10-07.
- [32] 安学锋,等. 复合材料学报,2013,30(S):65-69.
An Xuefeng, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*,2013,30(S):65-69.
- [33] 张兴迪,等. 高分子学报,2016(9):1 254-1 262.
Zhang Xingdi, et al. *Acta Polymerica Sinica*,2016(9):1 254-1 262.
- [34] Saz-Orozco B D, et al. *Materials and Design*,2016,93:297-303.
- [35] Hillermeier R W, et al. *Composites:Part A*,2001,32(5):721-729.
- [36] 闫丽,等. 化工新型材料,2016,44(4):94-96.
Yan Li, et al. *New Chemical Materials*,2016,44(4):94-96.
- [37] 益小苏,等. CN101220561A[P].2008-07-16.
- Yi Xiaosu, et al. CN101220561A[P].2008-07-16.
- [38] Naffakh M, et al. *Composites Science and Technology*,2006,66(10):1 376-1 384.
- [39] 党国栋,等. CN103554478A[P].2014-02-05.
Dang Guodong, et al. CN103554478A[P].2014-02-05.
- [40] 鲁腾飞. 聚芳醚酮/环氧树脂体系及其复合材料的研究[D]. 厦门:厦门大学,2013.
Lu Tengfei. Study on PAEK-C/EP resin system and its composite materials[D]. Xiamen:Xiamen University,2013.
- [41] Velthem P V, et al. *Composites:Part A*,2015,72:175-183.
- [42] Velthem P V, et al. *Composites:Part A*,2015,76:82-91.
- [43] Song Y S, et al. *Advanced Composite Materials*,2008,17(4):333-341.
- [44] 俞科静,等. CN102757658A[P].2012-10-31.
Yu Kejing, et al. CN102757658A[P].2012-10-31.
- [45] Kamar N T, et al. *Composites:Part A*,2015,70:82-92.
- [46] 赵贵哲,等. CN104945852A[P].2015-09-30.
Zhao Guizhe, et al. CN104945852A[P].2015-09-30.
- [47] Zhu J, et al. *Composites Science and Technology*,2007,67(7-8):1 509-1 517.
- [48] Davis D C, et al. *Composites Science and Technology*,2011,71(8):1 089-1 097.
- [49] Guerra D R. Influence of nanoparticles on the physical properties of fiber reinforced polymer composites[D]. Ohio:The Ohio State University,2009.
- [50] 刘刚,等. 高分子学报,2013(10):1 334-1 340.
Liu Gang, et al. *Acta Polymerica Sinica*,2013(10):1 334-1 340.
- [51] 周毅文,等. 复合材料学报,2014,31(4):866-872.
Zhou Yiwen, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*,2014,31(4):866-872.
- [52] Wicks S S, et al. *Composites Science and Technology*,2010,70(1):20-28.
- [53] Bekyarova E, et al. *Langmuir*,2007,23(7):3 970-3 974.
- [54] Qian H, et al. *Journal of Materials Chemistry*,2010,20(23):4 751-4 762.
- [55] Chandrasekaran S, et al. *Composites Science and Technology*,2014,97(11):90-99.
- [56] Gross T S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*,2016,133(17):43 373-1-43 373-7.
- [57] Yudhanto A, et al. *Composites:Part B*,2013,46:151-165.
- [58] Beier U, et al. *Composites:Part A*,2008,39(5):705-711.
- [59] 马金瑞,等. 航空制造技术,2014(15):118-121.
Ma Jinrui, et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*,2014(15):118-121.
- [60] Blacklock M, et al. *Composites:Part A*,2016,91:283-291.