

“离位”增韧 ES-U3160/5284 复合材料的制备及性能研究

闫 丽 安学锋

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

摘 要 通过扫描电子显微镜分析和树脂冲击性能测试,研究了聚醚砜(PES)对高温环氧树脂 5284 性能的影响及增韧机理,并基于“离位”增韧技术制备了具有增韧功能的 ES-U3160 织物。以 ES-U3160 织物作为增强体,采用树脂转移模塑成型(RTM)工艺制备了 ES-U3160/5284 复合材料,并对复合材料的韧性性能进行研究。结果表明:随着 PES 含量的增加,环氧树脂 5284 的冲击韧性大幅度提高;PES 与 5284 树脂形成了双连续相结构,有效地阻止了裂纹的扩展,起到了增韧的作用。与未增韧复合材料相比,“离位”增韧 ES-U3160/5284 复合材料的 I 型层间断裂韧性(G_{IC})、II 型层间断裂韧性(G_{IIC})及冲击后压缩强度(CAI)都有较大的提高。

关键词 ES-U3160 织物,“离位”增韧,复合材料,冲击后压缩强度,层间断裂韧性

Study on preparation and property of ES-U3160/5284 composite by ex-situ toughening

Yan Li An Xuefeng

(National Key Laboratory of Advanced Composites, AVIC Composite Technology Center, Composites Company LTD of AVIC, Beijing 100095)

Abstract The effect of PES on the properties of 5284 resin and the toughening mechanism were investigated by SEM and mechanical properties tests of resin. ES-U3160 fabrics with toughening function were prepared according to ex-situ toughening technology. ES-U3160/5284 composites were prepared by RTM process taking ES-U3160 fabrics as reinforcement, and the properties of toughness of composites were studied. The results showed that with the increase of PES content, the impact toughness of 5284 resin was greatly improved. PES and 5284 resin formed a double continuous phase structure, which effectively prevented the crack propagation and played a role in toughening. G_{IC} value, G_{IIC} value and CAI value of ES-U3160/5284 were greatly improved, compared with that of un-toughened composite.

Key words ES-U3160 fabrics, ex-situ toughening, composite, CAI, interlaminar fracture toughness

环氧树脂基复合材料因具有比强度高、比模量大、结构整体性好、可设计性强、耐疲劳性好等优点而应用于航空航天领域,但其缺陷是脆性大、韧性差和抗冲击性差。随着复合材料的广泛应用,提高复合材料的韧性一直是国内外复合材料领域所关注的问题^[1-3]。

复合材料的“离位”增韧技术^[4]是在层间最弱的位置加入韧性材料,有效地抑制了复合材料的分层,大幅度改善了复合材料的抗冲击损伤能力,并且适用于树脂转移模塑成型(RTM)工艺,可以在保持 RTM 工艺优势的同时对复合材料进行增韧^[5-10]。ESTM-Fabric^[11]是一种基于预制织物的液态成型复合材料增韧技术,在增强织物表面对附载增韧剂和

定型剂的 RTM 专用织物进行“离位”预处理,具有增韧-定型双重功能。

本研究采用羟基封端的反应性聚醚砜(PES)为增韧剂,研究了不同含量的 PES 对高温环氧树脂 5284 冲击性能的影响,并基于“离位”增韧技术,制备了具有增韧功能的 ES-U3160 织物。以 ES-U3160 织物为增强体,采用 RTM 工艺制备了 ES-U3160/5284 复合材料,研究了复合材料的韧性。

1 实验部分

1.1 原料

高温环氧树脂(5284),中航复合材料有限责任公司生产;U3160 碳纤维单向布,山东威海拓展纤

维有限公司生产;羟基封端的反应性 PES,型号为 VW-10200RFP,美国苏威公司生产。

1.2 ES-U3160 织物的制备

将含量为 0、5%、10%、15%、20% 和 25% (wt, 质量分数,下同)的 PES 添加到高温环氧树脂 5284 中制成 PES/5284 共混浇注体。在 5284 树脂中添加 PES 后形成了双连续相结构,有效地阻止了裂纹的扩展,起到了增韧的作用。为达到最优的增韧效果,根据实验确定了适宜的 PES 含量以及热塑性增韧颗粒在 ES-Fabric 增强织物上的附载量,通过优化热塑性增韧剂附载的工艺参数,采用自主研发的织物涂覆设备,制备了 ES-U3160 织物。

1.3 ES-U3160/5284 复合材料的制备

以 U3160 碳纤维单向布和 ES-U3160 织物为增强体,高温环氧树脂 5284 为树脂基体,制备 U3160/5284 和 ES-U3160/5284 复合材料。通过 RTM 成型工艺分别制备 U3160/5284 和 ES-U3160/5284 复合材料层压板,碳纤维体积分数为 $(56 \pm 2)\%$ 。冲击试验后复合材料层压板压缩试样铺层方式为 $[+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ]_{4s}$,复合材料层压板 I 型层间断裂试样的铺层方式为 $[0]_{20}$,复合材料层压板 II 型层间断裂试样的铺层方式为 $[0]_{24}$ 。

1.4 分析与测试

采用 GB/T 1043.1—2008 对浇注体进行简支梁冲击性能测试,用摆锤冲击试验机测试预制层压板单侧 C 缺口。采用 ASTM D 7136 和 ASTM D 7137 标准对复合材料进行低速冲击试验,冲击能量为 6.7J/mm;采用 ASTM D 5228 标准测试复合材料层压板 I 型层间断裂韧性;采用 HB 7403 标准测试复合材料层压板 II 型层间断裂韧性。

将经过化学刻蚀的试样浸泡在二甲基甲酰胺中刻蚀 48h,用高分辨冷场发射扫描电子显微镜 (SEM,S-4800 型,日本日立公司)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PES 含量对 5284 树脂冲击性能的影响

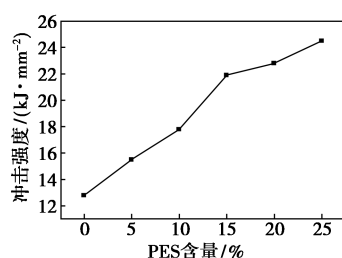


图 1 PES 含量对 5284 树脂冲击强度的影响

图 1 为不同含量 PES 对 5284 树脂冲击强度的影响。由图可以看出:随着 PES 含量的升高,5284 树脂的冲击强度大幅度提高;当 PES 含量超过 15% 时,5284 树脂冲击强度提高的幅度有所减缓。这显然与 PES 在 5284 树脂中的相结构有关。

2.2 PES 增韧 5284 树脂机理研究

图 2 为冲击试验后 PES 含量不同的 PES/5284 共混浇注体试样断口的 SEM 图。从图 2(b)和图 2(c)可以看出,PES 含量为 5% 和 10% 时,由于 PES 被刻蚀掉,能清晰地看到共混浇注体中存在 5284 树脂小颗粒,PES 相在 5284 树脂连续相中形成的海岛结构符合典型的成核增长机理,5284 树脂形成的小颗粒符合典型的旋节线分相机理^[12]。PES 含量为 15% 时,PES 相和 5284 树脂相形成典型的双连续相[图 2(d)],双连续相结构有效地阻止了裂纹的扩展,起到了增韧的作用。PES 含量增加到 20% 后,出现了典型的相反转结构,大部分 5284 树脂相开始由连续相转变为连续颗粒相[图 2(e)],仅局部有少部分尚未转化成颗粒相的连续的 5284 树脂相;当 PES 含量达到 25% 时,5284 树脂相基本上全部转化为颗粒相,均匀地分布在 PES 热塑性树脂体系[图 2(f)]。结合试样冲击强度的变化,可以看出 PES 相形成的海岛结构能够改变 5284 树脂断裂时裂纹的发展方向,吸收一部分冲击能量,从而提高树

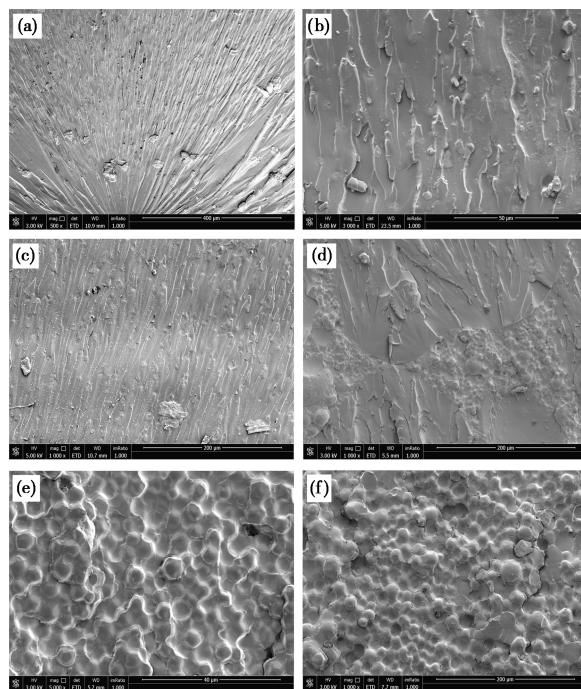


图 2 冲击试验后 PES 含量不同的 PES/5284 共混浇注体试样断口的 SEM 图

[(a)0%;(b)5%;(c)10%;(d)15%;(e)20%;(f)25%]

脂的冲击强度,当出现双连续相结构时[图 2(d)], PES/5284 体系的冲击强度大幅度提高,这也表明以连续相结构存在的 PES 比以海岛结构形式存在的 PES 有更好的抗裂纹扩展能力。PES/5284 体系的冲击强度比纯 5284 树脂得到明显提升。

2.3 5284 树脂基复合材料的韧性研究

2.3.1 复合材料的层间断裂韧性

图 3 为 U3160/5284 和 ES-U3160/5284 复合材料层压板的 I 型层间断裂韧性(G_{IC})和 II 型层间断裂韧性(G_{IIC})值。由图可以看出:U3160/5284 复合材料层压板的 G_{IC} 为 $302\text{J}/\text{m}^2$, ES-U3160/5284 的 G_{IC} 提高到 $531\text{J}/\text{m}^2$; U3160/5284 复合材料层压板的 G_{IIC} 为 $784\text{J}/\text{m}^2$, ES-U3160/5284 的 G_{IIC} 提高到 $1594\text{J}/\text{m}^2$ 。相比未增韧 U3160/5284 复合材料,“离位”增韧 ES-U3160/5284 复合材料有较高的 G_{IC} 和 G_{IIC} 值。层间断裂韧性(G_{IC} 和 G_{IIC} 值)是量化层间裂纹扩展能力的指标,其值越小,层间裂纹越容易扩展,故“离位”增韧 ES-U3160/5284 复合材料具有较高的层间断裂韧性。

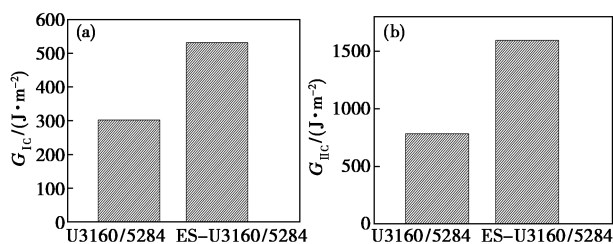


图3 U3160/5284 和 ES-U3160/5284 复合材料层压板的 I 型层间断裂韧性(G_{IC})和 II 型层间断裂韧性(G_{IIC})值 [(a) G_{IC} 值;(b) G_{IIC} 值]

图 4 为复合材料层压板 I 型裂纹扩展区域断裂表面的 SEM 图。从 U3160/5284 复合材料层压板的断裂表面[图 4(a)]可以观察到纤维/树脂的界面失效以及纤维断裂,由此可知树脂断裂是该复合材料主要的失效模式。从 ES-U3160/5284 复合材料层压板的断裂表面[图 4(b)]看出,层间形成了双连

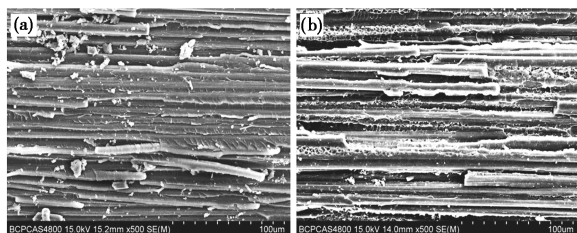


图4 复合材料层压板 I 型裂纹扩展区域断裂表面的 SEM 图

[(a)U3160/5284;(b)ES-U3160/5284]

续相结构,裂纹出现开裂后,层压板层间的裂纹扩展受到 5284 树脂颗粒的阻挡,而连续密布在 5284 树脂颗粒之间的 PES 结构则通过塑性变形吸收了层间断裂的能量,因而使复合材料具有较高的 G_{IC} 值。

图 5 为复合材料层压板 II 型层间断裂表面的 SEM 图。由图看出:U3160/5284 和 ES-U3160/5284 复合材料层压板的断裂表面均出现了锯齿形树脂。U3160/5284 复合材料层压板断裂表面存在大量裸露的纤维,仅有部分纤维被高度变形的基体树脂所包裹。而“离位”增韧 ES-U3160/5284 复合材料层压板中,断裂表面更加粗糙,明显看到 PES 相的撕裂、变形以及富热固性相拔出后留下的孔洞,不过表面并无热固性相的屈服变形。在典型的相分离与相反转结构中,如果没有富热固性相的屈服变形,那么富热塑性相的韧性撕裂是层压板断裂主要的吸能方式。韧性树脂增大了裂纹尖端的塑性屈服区域面积,更利于载荷的重新分布,进而通过各种增韧机理有效地耗散能量。

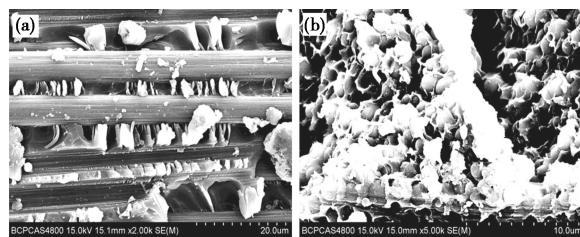


图5 复合材料层压板 II 型层间断裂表面的 SEM 图 [(a)U3160/5284;(b)ES-U3160/5284]

2.3.2 复合材料的低速冲击韧性

在冲击能量为 $6.7\text{J}/\text{mm}$ 条件下,U3160/5284、ES-U3160/5284 复合材料层压板冲击后压缩强度(CAI)及超声 C 扫描图(用超声 C 扫描系统测量冲击后的损伤面积)见图 6。从图可以看出:“离位”增韧的 ES-U3160/5284 复合材料层压板的损伤面积(见插图)比未增韧的复合材料明显缩小;该复合材料层压板 CAI 提高到 238MPa (未增韧 U3160/5284 复合材料 CAI 为 152MPa),CAI 提高了 57%。“离位”

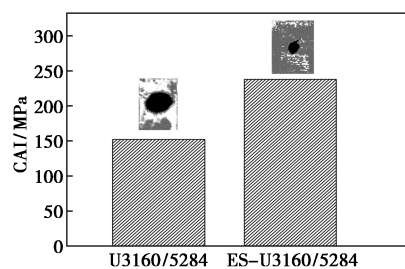


图6 复合材料层压板的 CAI 及超声 C 扫描图

增韧不但提高了复合材料的冲击损伤阻抗,而且提高了复合材料的 CAI。

3 结论

(1)随着 PES 含量的升高,5284 树脂的冲击韧性得到大幅度提高;当 PES 含量超过 15%时,5284 树脂冲击强度增加的幅度有所减缓。PES 和 5284 树脂形成了双连续相,有效地阻止了裂纹的扩展,起到了增韧的作用。

(2)相比未增韧 U3160/5284 复合材料,“离位”增韧 ES-U3160/5284 复合材料有较高的 G_{IC} 和 G_{IIC} 值,“离位”增韧复合材料层间形成了双连续相结构,具有较大的层间断裂韧性。

(3)“离位”增韧 ES-U3160/5284 复合材料的损伤面积比未增韧复合材料的损伤面积明显缩小,CAI 提高到 238MPa,比未增韧复合材料的 CAI 提高了 57%。

参考文献

- [1] Yee A F. Modifying matrix materials for tougher composites [C]. ASTM Toughened Composite Symposium. Houston: 1985.
- [2] Joshi S P, Sun C T. Impact induced fracture in a laminated composite[J]. Journal of Composites Materials, 1985, 19(1): 51-66.
- [3] Hull D, Shi Y B. Damage mechanism characterization in composite damage tolerance investigations[J]. Composites Structure, 1993, 23(2): 99-120.
- [4] 益小苏, 安学锋, 唐邦铭, 等. 一种提高层状复合材料韧性的方法: 中国, 01100981.0[P]. 2001-03-26.
- [5] 益小苏. 先进树脂转移模塑树脂基复合材料技术研究进展 [C]. 第十五届全国复合材料学术会议论文集. 哈尔滨: 2008.
- [6] 刘志真, 李宏运, 邢军. RTM 聚酰亚胺复合材料“离位”增韧技术研究[J]. 航空材料学报, 2008, 28(6): 72-77.
- [7] 闫丽, 安学锋. RTM 用 ES-Fabric 增强织物的制备及其复合材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 94-96.
- [8] 张朋, 刘刚, 胡晓兰. 结构化增韧层增韧 RTM 复合材料性能 [J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 1-9.
- [9] Long W, Xu Y H, Yi X S. Preliminary study on resin transfer molding of highly toughened graphite laminate by ex-situ method[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(6): 2263-2266.
- [10] Cheng Q F, Fang Z P, Xu Y H, et al. Morphological and spatial effects on toughness and impact damage resistance of PAEK-toughened BMI and graphite fiber composite laminates[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2009, 22(1): 87-96.
- [11] 益小苏, 安学锋, 张明, 等. 一种液态成型复合材料用预制织物及其制备方法: 中国, 200810000135.2[P]. 2008-01-04.
- [12] Inoue, Akashi. Reaction-induced phase decomposition in polymer blends[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20(1): 119-153.

收稿日期: 2017-10-24

修稿日期: 2018-12-29

长春光机所在钙钛矿单晶场效应晶体管方面的研究获得新进展

近日, 长春光机所郭春雷中美联合光子实验室与阿卜杜拉国王科技大学(沙特)、北卡罗来纳大学教堂山分校(美国)等单位合作在制备基于钙钛矿的场效应晶体管方面取得新进展。

在过去的十年中, 有机-无机杂化钙钛矿在光伏、光电探测、发光等领域的研究获得了巨大的进展。然而, 利用钙钛矿材料制备经典的器件——场效应晶体管(FET)仍然存在巨大的挑战。主要原因在于晶体管中载流子在横向和界面的传输特别容易受到钙钛矿多晶薄膜晶面状态和晶粒中普遍存在的缺陷的影响。

基于此, 郭春雷中美联合光子实验室的于伟利副研究员、现澳大利亚悉尼大学的李峰博士和瑞典查尔姆斯理工大学的于立扬博士等人采用了一种空间限域反温度结晶的方法, 合成了具有亚纳米表面粗糙度和极低表面缺陷的甲基铵卤化铅钙钛矿 MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 薄单晶, 并采用这些薄单晶制备了高效 FET, 研究了其载流子传输性质。

制备了基于 MAPbX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 杂化钙钛矿单晶的高性能 FET 器件, 包括底栅顶接触(BGTC)和底栅底接触(BGBC)两种器件构型。在实验中发现: 限制晶

体生长方向对于将杂化钙钛矿单晶集成到 FET 器件中至关重要。在反温度结晶过程中的空间限域产生了超光滑的顶面和底面形貌, 没有明显的晶粒界畴以及通常在自由生长的晶体和多晶薄膜中观察到的任何其他波纹, 在杂化钙钛矿多晶薄膜常见的形态缺陷和表面经常发现的化学杂质也得到了明显的控制。

这种方法还消除了多晶薄膜中常见的晶界(已知晶界是隧道结形成引起的横向传输阻力的来源)。通过垂直限制, 晶体倾向横向生长, 使它们达到毫米级或更大, 并且易于桥接。半导体/电介质界面具有强附着力和良好的电接触。在室温下容易实现 $10^3 \sim 10^5$ 范围的开/关比。此外, 器件显示出低的阈值电压: 在 BGTC 低于 5V, 在 BGBC 器件中低于 2V。总的来说, 跨不同卤化物和器件结构的最大室温空穴(电子)迁移率范围为 $2.6 \sim 4.7(0.26 \sim 2.2) \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 平均空穴(电子)迁移率在 $1.5 \sim 2.9(0.19 \sim 1.3) \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 范围内, 显著优于迄今报道过的基于薄膜的 MAPbI_3 FET 器件。总的来说, 这项工作证明了通过垂直限域技术生长卤化物钙钛矿薄单晶并利用其制备 FET 器件的可行性, 使得杂化钙钛矿成为一个可行的平台印刷材料和透明电子材料。(新型)