

结构复合材料的多功能化

Multifunction of High-Performance Structural Composites

先进复合材料国防科技重点实验室 益小芬
中航复合材料有限责任公司

[摘要] 着重讲解了在飞机用复合材料上应用插层强化技术的新方法,一方面提供了显著的增韧效率,另一方面插层通过其表面附载的纳米级导电填充物成为强韧而有弹性的导体。通过将表面附载 AgNWs 薄膜或面纱作为插层放入碳纤维层压板中,断裂强度和导电性同时得到提升。

关键词: 导电性 断裂强度 银纳米丝

[ABSTRACT] In this paper we present a new approach of applying interlayer-toughening technology on composites for aircraft. On one hand, it provides significant toughening efficiency, and on the other hand, it functions as a tough and flexible conductor through its surface loading of nano-sized electrical conductive fillers. The use of interleaf films or veils surface-loaded with AgNWs, simultaneously improves fracture toughness and electrical conductivity.

Keywords: Electrical conductivity Fracture toughness Silver nanowires

在飞机复合材料结构的设计中,大家重点关注的一点就是抗撞击损伤,特别是低速撞击带来的损伤。插层强化概念的成功研发,使复合材料通过使用热塑薄膜或面纱提升抗损伤特性。但是随着复合材料被增韧并越来越多地应用于飞机结构,与金属材料相比,属于绝缘体的复合材料便产生了对电磁界面(EMI)防护和雷击保护的需求。

1 功能化插层技术

目前,碳纤维增强(CFRP)和玻璃纤维增强树脂基(GFRP)复合材料结构广泛应用于航空航天、绿色能源、船舶、运动用品和运输行业中。这些材料为制造业提供了性价比更高、替代传统金属合金材料的新选择。但是,现代化的主承力结构也对树脂基复合材料提出了一些特殊的技术挑战,如多功能化问题(如导电和导热),以及由于基体树脂的脆性,在受到撞击和疲劳加载后发生层间损伤扩散的潜在风险。例如,当飞机遭受雷击时将产生极大的电流,而树脂基复合材料的飞机结构通常

是一种不良电导体;在干燥条件下,该材料不导电(例如玻璃纤维增强树脂基复合材料的导电性在 10^{-16} [S/m] 量级下),或者其导电性(例如 $10^0 \sim 10^3$ [S/m])明显低于金属($10^6 \sim 10^7$ [S/m])。

在这里,笔者将详细描述在功能化插层技术(Functionalized Interlayer Technology, FIT)方面的最新研究成果。第一个研究成果是采用多孔非晶态酚醛聚醚醚酮作为插层^[1],当带有这种插层的热固性基体(如双马来酰亚胺)复合材料层压板被固化,便形成了高韧化、带有相分离和相反转双连续结构的薄中间层。这项技术的关键优势是通过在中间层区域选择性地插层,从而显著提升碳纤维增强热固性树脂基复合材料的层间断裂韧性。

第二个研究成果是在插层(例如穿孔 PEK-C 薄膜或聚酰胺面纱)上附载导电银纳米线(AgNWs),其直径约 70nm,长宽比约 300~1000。AgNWs 先分散在异丙醇中制备成料浆,再将 PEK-C 薄膜或面纱浸入这个料浆中,然后干燥,即获得表面附载有 AgNWs 的插层材料。采用这种技术制备的 AgNWs 附载 PEK-C 薄膜的面密度约 1.18g/m^2 ,薄膜的导电渗流阈值约为 0.3g/m^2 。在这种面纱或薄膜的表面 AgNWs 紧密相连,形成一个导电网络(如同蜘蛛网,见图 1),贯穿薄膜的厚度方向,并且在薄膜的刺孔边缘上均匀分布。因为面纱及其薄膜多孔,因此在表面附载后,AgNWs 几乎可以覆盖全部表面。因此,在这种复合材料的内部,共存 2 种不同尺度、但相

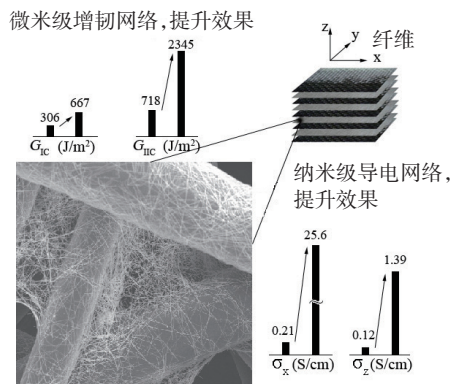


图1 增韧与导电效果提升示意图

Fig.1 Improvement of Toughness and Conductivity

互依赖的网络结构,一方面, μm 尺度的 PEK-C 薄膜或聚酰胺面纱的网络结构对复合材料的层间增韧起到关键的作用,显著提高复合材料的层间断裂韧性, G_{IC} 和 G_{IIC} ; 另一方面,它们给 nm 尺度的 AgNWs 提供了一个可供表面附载的机械载体,由此,一个 nm 尺度的三维交联 AgNWs 网络就建筑在整个复合材料内部,它大幅度并且同步地提升了碳纤维复合材料在横向和厚度 2 个方向的导电性。

2 插层材料和表面附载

此项研究中使用的是宇航级别的碳纤维环氧预浸料。其中一种插层材料是打孔的热塑性非晶态酚酞聚芳醚酮(PEK-C)薄膜,另一种是尼龙制成的面纱,这 2 种材料都是先进复合材料国防科技重点实验室/中航工业复合材料技术中心专有的试制品。使用的导电填充物是银纳米线(AgNWs)。先将其分散在异丙醇中制备成喷涂用的料浆,再将薄膜或面纱浸入料浆中,然后干燥,即获得表面附载 AgNWs 的插层材料。

附载水平,即 AgNWs 附到 PEK-C 薄膜上的面密度,约 $1.18\text{g}/\text{m}^2$,薄膜的导电渗流阈值约为 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 。当表面附载水平高于 $0.75\text{g}/\text{m}^2$,通常表面电阻率低于 $4.2\Omega/\text{sq}$ 。对于 AgNWs 附载的面纱,面密度达到 $0.65\text{g}/\text{m}^2$ 时,电阻率为 $33\Omega/\text{sq}$;密度增加到 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 时,电阻率显著将至 $5\Omega/\text{sq}$ 。当降低的趋势接近 $2\Omega/\text{sq}$ 时在曲线上变的平缓。当面密度高于 $2\text{g}/\text{m}^2$ 时,表面电阻率变得很小,通常低于 $2\Omega/\text{sq}$ 。可见附载 AgNWs 的薄膜和面纱拥有显著的高导电性。

3 插层复合材料的导电性

未附载的 PEK-C 薄膜和尼龙面纱作为插层不会影响所有研究的复合材料在纤维方向的平面导电率(R_x),约 $0.004\Omega \cdot \text{cm}$,并保持碳纤维自身的导电性。但是,对于未附载的薄膜插层,垂直于纤维方向的平面电阻率(R_y)从 $4.68\Omega \cdot \text{cm}$ 轻微增加到 $5.5\Omega \cdot \text{cm}$,而厚度方向的电阻率(R_z)则从 $8.18\Omega \cdot \text{cm}$ 显著增加到 $4400\Omega \cdot \text{cm}$ 。如果薄膜被附载了 AgNWs,能发现 R_y 明显降低,从 $4.68\Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $0.067\Omega \cdot \text{cm}$ 。对于附载 AgNWs 的面纱作为插层, R_y 从 $4.68\Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $0.039\Omega \cdot \text{cm}$,而 R_z 从 $8.18\Omega \cdot \text{cm}$ 降到 $0.722\Omega \cdot \text{cm}$ 。这些结果显然是由于附载 AgNWs 插层的高导电率。 R_y 的减小特别重要,因为导电层可以提供一个充足的闪电电流路径,从而保护复合材料机身。

4 层间断裂韧性性能

层间断裂韧性以模式 I (G_{IC}) 和模式 II (G_{IIC}) 形式

进行研究。PEK-C 薄膜的插层提高了断裂韧性。 G_{IC} 通常是从 $300\text{J}/\text{m}^2$ 增加到 $400\text{J}/\text{m}^2$;而有插层的 G_{IIC} 从 $718\text{J}/\text{m}^2$ 增加到 $1344\text{J}/\text{m}^2$;附载 AgNWs 插层的增加到 $1578\text{J}/\text{m}^2$ 。相似的趋势也出现在面纱插层的例子中。与控制相比, G_{IC} 的增长是 120%;而未附载面纱插层的 G_{IIC} 从 $718\text{J}/\text{m}^2$ 增加到 $2410\text{J}/\text{m}^2$,增加了超过 200%;附载 AgNWs 面纱的插层增加到 $2345\text{J}/\text{m}^2$ 。这些结果很激励人心,证实了层间增韧效果在附载 AgNWs 后被完整地保留。

5 微观结构 - 性能间的关系

通过扫描电子显微镜可以观察到,AgNWs 致密连接,在 PEK-C 薄膜表面甚至通过孔边缘的 AgNWs 网络在薄膜厚度方向形成了导电网络。另一方面,面纱高度多孔。在表面附载之后,AgNWs 几乎沉积到面纱的全部表面,它们就像图 1 所示的“蜘蛛网”覆盖在结构上。显然有 2 个相互依靠的结构分别共存于不同的尺寸和特性中。首先, μm 级的薄膜或面纱结构对于插层增韧至关重要。另一方面,它为 nm 级别的 AgNWs 提供了一个表面附载的机械支持。结果是,在纳米级别通过完整的支持建立起了三维交织的 AgNWs 网络,带来导电性。

6 结束语

已成功研发的高度导电和高度增韧的碳纤维复合材料的应用潜力体现在飞机的电磁界面防护和防雷击保护上。实现导电功能集成的关键要素是使用表面附载 AgNWs 插层薄膜或面纱。

插层,一方面被证实能够增韧;另一方面,还有表面附载 AgNWs 的机械载体的功能。功能化插层技术是通过将插层材料插入碳纤维层压板,使断裂强度和导电性同时得到提升。

功能化插层技术作为一项复合材料应用方面的新技术,分别提高了纤维增强热固性树脂基复合材料的层间断裂韧性和碳纤维复合材料的导电性。该技术未来可应用于高韧性、高导电纤维增强复合材料的研发,满足下一代飞机对碳纤维增强复合材料的冲击防护、防雷击和电磁屏蔽等方面的需求。在未来研究中,该技术将进一步深化、拓展,复合材料多功能化的工程科学将得到长足发展。

参考文献

[1] 中国航空工业集团公司北京航空材料研究院. 一种复合导电薄层及其制备方法和应用. 中国. B32B27/02.201210251285.7.2012.

(翻译 李俊梅 责编 杰一)