第31卷 第2期 Vol.31 No.2

赠阅 复合材料学报

ISSN 1000-3
CN 11-1801/TB

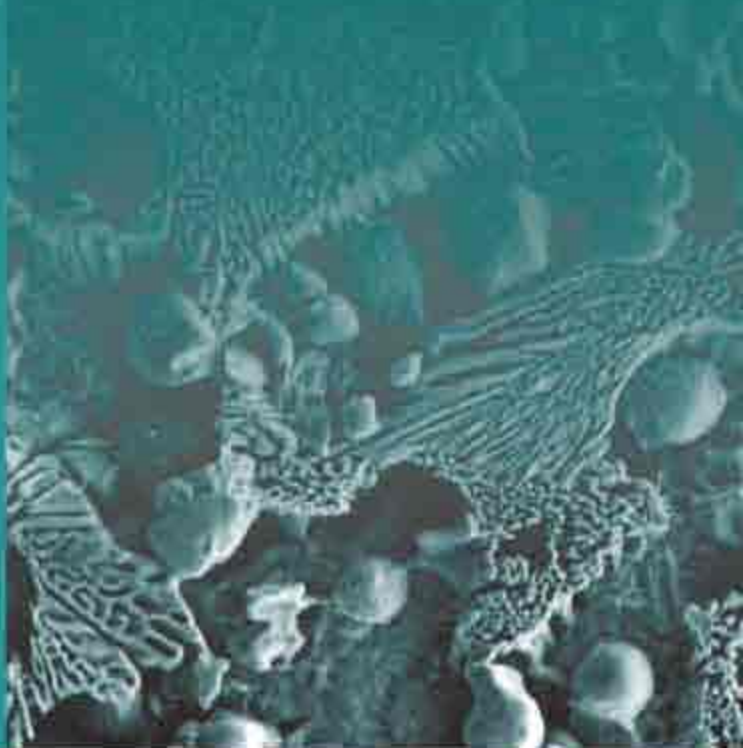
复合材料学报



Acta Materiae Compositae Sinica

2014. 2

北京航空航天大学
中国复合材料学会 主办



复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica 第三十一卷 第二期 二〇一四年四月 Vol.31 No.2 2014

赠阅 复合材料学报

《复合材料学报》第七届编辑委员会

The 7th Editorial Board of Acta Materiae Compositae Sinica

名 誉 主 编： 杜善义（哈尔滨工业大学）

主　　编： 益小苏（北京航空材料研究院）

常务副主编： 孙丽娟（《复合材料学报》编辑部）

副 主 编：（按姓氏笔画为序）

卢子兴（北京航空航天大学）　付绍云（中国科学院）
冯庆玲（清华大学）　孙晋良（上海大学）
成来飞（西北工业大学）　陈祥宝（北京航空材料研究院）
张　荻（上海交通大学）　张佐光（北京航空航天大学）
张博明（中国复合材料学会）　肖加余（国防科学技术大学）
周　玉（哈尔滨工业大学）　章明秋（中山大学）
傅正义（武汉理工大学）

编　　委：（按姓氏笔画为序）

万怡灶　王继辉　方征平　许并社　刘　越　关志东　邢丽英
沈亚鹏　邱志平　何嘉松　吴红丽　陈　利　陈建定　陈礼清
陈浩然　张　忠　张立群　张庆茂　李忠明　李玉宝　李亚智
李嘉禄　汪　海　杨庆生　杨继萍　岳珠峰　罗瑞盈　孟松鹤
孟令辉　周储伟　赵晓鹏　胡福增　郭少云　贾成厂　顾伯洪
戴兰宏　顾轶卓　耿　林　党智敏　梁　伟　梁　军　崔　红
黄　新　矫桂琼　曹茂盛　隋　刚　曾庆敦　韩小平　韩杰才
程先华　傅仁利　解孝林　薛伟辰

国 际 编 委：（按字母顺序为序）

John W. Holmes（美国）　Paul Hogg（英国）　Ye Lin（澳大利亚）
Zhang Xiang（英国）　Zhou Li Min（香港）

赠阅 复合材料学报

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 (双月刊) 第 2 期 2014 年 4 月

目 次

石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能 …… 周 琪，钟永辉，陈 星，王 岩，刘 平，吴玉程 (255)
纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展 …… 任 芳，朱光明，任鹏刚 (263)
纤维增强热固性聚合物基复合材料层间增韧研究进展 …… 董慧民，益小苏，安学锋，张晨乾，闫 丽，邓 华 (273)
碳纳米管/聚乙烯复合物分子动力学模拟研究 …… 孙伟峰，高俊国，郭 宁 (286)
Z-pin 植入对二维机织复合材料层合板力学性能影响的数值模拟 …… 张涛涛，周 洪，史文华，燕 瑛 (295)
定型剂对单轴向经编织物复合材料力学性能影响的试验研究 …… 李丽英，孟松鹤，张 涛，王国勇，田正刚 (304)
玻纤表面动态润湿行为 …… 杨浩邈，曾庆文，张南夷，彭晓东，谢卫东 (317)
巯基功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料的合成及其对水中亚甲基蓝的吸附作用 …… 陈君良，姚屠鹏，朱宏亮，潘胜东，沈昊宇 (323)
快速和高精度透视测量玻璃纤维/树脂复合材料构件内部的离面位移 …… 董 博，徐金雄，白玉磊，刘羽飞，张程潇，周延周 (331)
木聚糖酶处理对西南桦木/HDPE 复合材料性能的影响 …… 周亚巍，宁莉萍，王燕高，谢达华，伍 胜，王 俊 (338)
耐 350 ℃ RTM 聚酰亚胺树脂及其复合材料性能 …… 张 朋，周立正，包建文，钟翔屿，刘 刚，陈祥宝 (345)
类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用 …… 杨保俊，薛中华，王百年，张志刚，李 茜，李 乐 (353)
竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料自然降解性能 …… 郑 霞，李新功，吴义强，李贤军 (362)
石墨烯微片表面接枝 PMMA 及其环氧树脂复合材料性能 …… 许 丹，隋 刚，杨 青，张清杰，曾娟娟，杨小平 (368)
IsoTruss 超轻复合材料结构制造及力学性能测试 …… 赖长亮，刘 闯，王俊彪 (375)
SnO_2 修饰石墨毡电极的制备及其性能表征 …… 乔永莲，刘会军，许 茜，孙福权 (383)
SiC_P/AZ91 复合材料的显微组织、力学性能及力学强化机制 …… 邓坤坤，王翠菊，王晓军 (388)
微波可调 $BaSrZnSi_2O_7-Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 复合陶瓷的结构与介电性能关系 …… 张明伟，辛 乐 (396)
$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 复合纳米粒子的制备与发光性质 …… 栾 丹，刘桂霞，王进贤，董相廷，于文生 (402)
铁氧化物生物多孔陶粒的制备工艺及性能 …… 鲍 腾，陈 冬，陈天虎，庆承松，朱 晓 (408)
Al_2O_3 颗粒形貌对注凝成型 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷性能的影响 …… 曾金珍，慕 玮，杨 建，万 维，丘 泰 (416)
V-N 共掺杂 TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料的制备及光催化性能 …… 安兴才，刘 刚，韩立娟，陈作雁 (423)

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

TiO_2－MWCNTs 的制备及 TiO_2－MWCNTs/epoxy 复合涂层性能 …… 何　毅，陈春林，罗　智，钟　菲，徐中浩（429）
Al－Sm_2O_3/聚氨酯复合涂层的近红外低反射与 8～14 μm 低发射率性能 …… 张伟钢，徐国跃，乔加亮，段凯歌（436）
纳米坡缕石/铜复合材料对钢球摩擦副的摩擦学性能 …… 吴雪梅，周元康，杨　绿，曹　阳（441）
2D-C/SiC 复合材料开孔件拉伸强度有限元计算 …… 郭洪宝，王　波，甄文强，杨成鹏，矫桂琼（448）
改进 V－型复合材料褶皱夹芯结构的制备及压缩性能 …… 丛立新，孙雨果，高　亮，陈　鹏（456）
基于几何因子的复合材料气动弹性剪裁设计 …… 金　朋，宋笔锋，钟小平，安伟刚（465）
基于最终层失效的复合材料舱体稳健性协调优化 …… 高海朋，刘　猛，王　浚（476）
带表面防护层复合材料层板的低速冲击及冲击后压缩性能试验研究 …… 何　为，关志东，王　进（485）
多层级蜂窝材料的面内模量缺陷敏感性 …… 王　博，陈友伟，石云峰（495）
单层与多层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板的热性能模拟 …… 郑吉良，孙　勇（505）
工艺参数对淀粉/EVA 生物质材料挤出发泡的影响及 BP 神经网络的预测 …… 曾广胜，孙　刚（512）
碳纤维上胶剂丙烯酸酯-环氧复合乳液及应用 …… 李金亮，田艳红，张学军（518）
基于 Polymer－S－C/SiO_2 多层结构大孔电极锂硫离子电池的制备与性能 …… 陈宗宗，张瑞丰（525）
Keywords for composites …… （532）
《复合材料学报》征稿简则 …… （封三）

期刊基本参数： CN 11－1801/TB＊1984＊b＊A4＊278＊zh＊P＊￥50.00＊1100＊35＊2014－04

本期编辑（按姓氏笔画为序）： 孔琪颖　李世秋　李明敏　苏　磊　张广萌　徐　晓　鲍亚平
审校： 蔡　斐

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Vol. 31 No. 2

Acta Materiae Compositae Sinica (Bimonthly) April 2014

CONTENTS

Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano TiO_2 composites ..... ZHOU Qi, ZHONG Yonghui, CHEN Xing, WANG Yan, LIU Ping, WU Yucheng (255)

The latest advances in preparation and application of nano graphene composites ..... REN Fang, ZHU Guangming, REN Penggang (263)

Development of interleaved fibre-reinforced thermoset polymer matrix composites ..... DONG Huimin, YI Xiaosu, AN Xuefeng, ZHANG Chenqian, YAN Li, DENG Hua (273)

Molecular dynamics simulation study of carbon nanotube/polyethylene nanocomposites ..... SUN Weifeng, GAO Junguo, GUO Ning (286)

Numerical simulation of the Z-pin inserting effect on mechanical properties of 2D woven composite laminate ..... ZHANG Taotao, ZHOU Hong, SHI Wenhua, YAN Ying (295)

Experimental study on effects of tackifier on mechanical properties of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics ..... LI Liying, MENG Songhe, ZHANG Tao, WANG Guoyong, TIAN Zhenggang (304)

Dynamic wetting behavior of fiberglass surface ..... YANG Haomiao, ZENG Qingwen, ZHANG Nanyi, PENG Xiaodong, XIE Weidong (317)

Preparation of thiol-functionalized nano-Fe_3O_4-polymer magnetic composite and its adsorption properties on methylene blue in water ..... CHEN Junliang, YAO Tupeng, ZHU Hongliang, PAN Shengdong, SHEN Haoyu (323)

Rapid and high-precision measurement of out-of-plane displacement inside the glass fiber/polymer composite ..... DONG Bo, XU Jinxiong, BAI Yulei, LIU Yufei, ZHANG Chengxiao, ZHOU Yanzhou (331)

Effect of xylanase solution on material properties of betula alnoides/HDPE wood plastic composites ..... ZHOU Yawei, NING Liping, WANG Yangao, XIE Dahua, WU Sheng, WANG Jun (338)

Properties of 350 ℃ temperature-resistant RTM polyimide matrix resin and its composites ..... ZHANG Peng, ZHOU Lizheng, BAO Jianwen, ZHONG Xiangyu, LIU Gang, CHEN Xiangbao (345)

Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant ..... YANG Baojun, XUE Zhonghua, WANG Bainian, ZHANG Zhigang, LI Xi, LI Le (353)

Natural degradation properties of bamboo fibers/polylactic acid biodegradable composites ..... ZHENG Xia, LI Xingong, WU Yiqiang, LI Xianjun (362)

Graphite nanoplatelets grafted with PMMA and the properties of GNPs-PMMA/epoxy composites ..... XU Dan, SUI Gang, YANG Qing, ZHANG Qingjie, ZENG Juanjuan, YANG Xiaoping (368)

Fabrication and mechanical property test of IsoTruss ultra-lightweight composite structures ..... LAI Changliang, LIU Chuang, WANG Junbiao (375)

Preparation and characterization of the modified graphite felt electrode by SnO_2 ..... QIAO Yonglian, LIU Huijun, XU Qian, SUN Fuquan (383)

Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanism of SiC_P/AZ91 composites ..... DENG Kunkun, WANG Cuiju, WANG Xiaojun (388)

Phase composition, microstructure and dielectric properties of $BaSrZnSi_2O_7$-$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ microwave tunable composite ceramics ..... ZHANG Mingwei, XIN Le (396)

Preparation and luminescent properties of Ag-SiO_2-CeF_3: Tb^{3+} composite nanoparticles ..... LUAN Dan, LIU Guixia, WANG Jinxian, DONG Xiangting, YU Wensheng (402)

Preparation and characterization of iron oxide-based porous ceramsite ..... BAO Teng, CHEN Dong, CHEN Tianhu, QING Chengsong, ZHU Xiao (408)

复合材料学报 http://thcld.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Effect of particle morphology of Al_2O_3 on gelcasting of ZrO_2/Al_2O_3 ceramics ……
…… ZENG Jinzhen, MU Wei, YANG Jian, WAN Wei, QIU Tai (416)
Preparation and photocatalytic properties of V－N Co－doped TiO_2/attapulgite photocatalytic composite materials ……
…… AN Xingcai, LIU Gang, HAN Lijuan, CHEN Zuoyan (423)
Preparation of TiO_2－MWCNTs and properties of TiO_2－MWCNTs/epoxy composite epoxy coatings ……
…… HE Yi, CHEN Chunlin, LUO Zhi, ZHONG Fei, XU Zhonghao (429)
Low emissivity at 8 to 14 μm and low near-infrared reflective properties of Al－Sm_2O_3/polyurethane composite coatings …
…… ZHANG Weigang, XU Guoyue, QIAO Jialiang, DUAN Kaige (436)
Tribological properties of nano－palygorskite/copper composites as lubricant additive to steel ball tripair ……
…… WU Xuemei, ZHOU Yuankang, YANG Lu, CAO Yang (441)
FEM calculation about tensile strength of 2D－C/SiC composites with circular holes ……
…… GUO Hongbao, WANG Bo, ZHEN Wenqiang, YANG Chengpeng, JIAO Guiqiong (448)
Preparation and compression performance of an improved V-type folded GFRP sandwich structure ……
…… CONG Lixin, SUN Yuguo, GAO Liang, CHEN Peng (456)
Composite aeroelastic tailoring design based on lamination parameters ……
…… JIN Peng, SONG Bifeng, ZHONG Xiaoping, AN Weigang (465)
Robustness coordinative optimization of composite cabin based on the last layer failure ……
…… GAO Haipeng, LIU Meng, WANG Jun (476)
Experimental study on the low-velocity impact and compression after impact performances of composite laminates with a surface protection layer …… HE Wei, GUAN Zhidong, WANG Jin (485)
Imperfection sensitivity of in-plane modulus for hierarchical honeycombs ……
…… WANG Bo, CHEN Youwei, SHI Yunfeng (495)
Simulation of thermal performance for single layer and multilayer of the FRP honeycomb panel ……
…… ZHENG Jiliang, SUN Yong (505)
Influence of technological parameters on extrusion foaming of starch/EVA biologic materials and BP neural network forecast
…… ZENG Guangsheng, SUN Gang (512)
Acrylic ester-epoxy composite emulsion as carbon fiber sizing agent and application ……
…… LI Jinliang, TIAN Yanhong, ZHANG Xuejun (518)
Preparation and performance of lithium-sulfur batteries based on multilayer structure in Polymer－S－C/SiO_2 macroporous electrodes …… CHEN Zongzong, ZHANG Ruifeng (525)

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0255-08

石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备及其光催化性能

周 琪[1]，钟永辉[1,2]，陈 星[3]，王 岩[1,2]，刘 平[3]，吴玉程*[1,2]

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院，合肥 230009；2. 安徽省先进功能材料与器件重点实验室，合肥 230009；
3. 中国科学院 合肥物质科学研究院，纳米材料与环境检测实验室，合肥 230031)

摘 要： 以氧化石墨烯(GO)和钛酸四丁酯($Ti(OBu)_4$)作为初始反应物，采用乙醇溶剂热法合成了石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料，并利用 XRD、FE-SEM、TEM、RAMAN 和 XPS 等手段对石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的晶体结构、形貌及元素形态等性质进行了表征，同时将复合材料应用于光催化降解甲基橙溶液，进行光催化性能评价。结果表明：$Ti(OBu)_4$ 在乙醇溶剂中通过化学静电引力吸附到 GO 表面，经过溶剂热反应，GO 被还原成石墨烯的同时，石墨烯的表面负载生长锐钛矿 TiO_2 颗粒。随着溶剂热反应时间的延长，GO 表面的活性基团减少，还原更加彻底，同时 TiO_2 晶粒有一定的增大趋势；与纯 TiO_2 相比，石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料光催化活性明显提高，石墨烯含量对复合材料的光催化活性有直接的影响。

关键词： TiO_2；石墨烯；溶剂热法；复合材料；光催化

中图分类号： O614.41+1 **文献标志码：** A

Preparation and photocatalytic activity of graphene/nano TiO_2 composites

ZHOU Qi[1], ZHONG Yonghui[1,2], CHEN Xing[3], WANG Yan[1,2], LIU Ping[3], WU Yucheng*[1,2]

(1. School of Materials Science and Engieering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Anhui Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Hefei 230009, China;
3. Laboratory of Nanomaterials and Environmental Detection, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Using graphene oxide (GO) and tetrabutyl orthotitanate ($Ti(OBu)_4$) as raw materials, the graphene/nano TiO_2 composites were synthesized via a solvothermal reaction in ethanol solvent. The crystal structure, morphology and element form of graphene/nano TiO_2 composites were characterized by XRD, FE-SEM, TEM, RAMAN and XPS. And the photocatalytic activity of graphene/nanoTiO_2 composites was investigated by the photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous solution. The results show that $Ti(OBu)_4$ molecules are uniformly grafted on GO by chemisorption in ethanol solvent, both of the reduction of GO and deposition of anatase TiO_2 nanoparticles on GO are achieved during the solvothermal process. With prolongation of solvothermal reaction, the content of active groups on GO quickly decreases, so GO is reduced more firmly. Meanwhile, the size of TiO_2 crystal particles increases with the prolongation of solvothermal reaction. Compared to pure TiO_2, the graphene/nano TiO_2 composites exhibit higher photocatalytic activity, and the graphene ratios in composites have direct impact on the photocatalytic activity.

Keywords: TiO_2; graphene; solvothermal reaction; composites; photocatalysis

TiO_2 是一种功能多样、应用广泛的无机半导体材料，具有锐钛矿型、金红石型和板钛型 3 种晶型，其形貌更是多样，合成可控[1-2]。由于 TiO_2 化学性质稳定、无毒，因此在光催化降解、光催化裂解水、锂离子电池和染料敏化太阳能电池等领域都具有较好的应用前景[3-5]。半导体光催化反应是指半导体材料在光激发下产生光生空穴 h^+ 和光生电子 e^-，进而与吸附在催化剂表面的物质发生一系

收到初稿日期： 2013-05-27；**收到修改稿日期：** 2013-09-22；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:56
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1256.009.html
基金项目： 国家自然科学基金(51202052，91023030)；安徽省自然科学基金(1308085QE87)
通讯作者： 吴玉程，教授，博士生导师，研究方向为纳米功能材料、金属基复合材料。 E-mail:ycwu@hfut.edu.cn

全下文载
赠阅 复合材料学报
复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

列化学反应。半导体 TiO_2 在光催化应用中，由于 TiO_2 中的光生电子与光生空穴容易复合，寿命极短，使光催化活性不高。为了克服以上的缺陷，科研工作者对 TiO_2 进行了不同的改性研究，如贵金属沉积、复合半导体、非金属离子掺杂和金属离子掺杂等[6-10]。

近年来，有研究将纳米碳材料与 TiO_2 复合形成复合材料，兼顾了碳材料优异的导电与光学性能和 TiO_2 材料优异的光催化性能。石墨烯，一种由单层碳原子紧密堆积而成的二维蜂窝状新型碳材料，自 2004 年被发现以来，由于其具有优异的导电、导热、力学以及光学性能，使其成为新的研究热点，并被广泛应用于光催化、电子器件和微纳传感器等领域[11-12]。由于石墨烯的优异特性，许多科研人员对石墨烯基复合材料的制备方法及光催化性能进行了研究[13-15]。利用石墨烯的高导电性，在石墨烯与 TiO_2 复合后，可延长光生电子与光生空穴的寿命，提高光催化活性，同时可以调控 TiO_2 的禁带宽度[16-21]，以上研究均表明，石墨烯可作为很有潜力的光催化剂 TiO_2 的载体。

本文中采用溶剂热法，以氧化石墨烯(GO)和钛酸四丁酯($Ti(OBu)_4$)为原料，制备了不同石墨烯含量的石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料，运用 XRD、FE-SEM、TEM、RAMAN 和 XPS 等手段研究了溶剂热反应时间对复合结构的影响，同时以甲基橙为模拟有机污染物，评价了不同反应条件下制备的复合物的光催化性能，讨论了不同石墨烯含量对复合物的光催化性能的影响。

1　实验方法

1.1　化学试剂

实验采用的化学试剂为 $Ti(OBu)_4$、鳞片石墨、高锰酸钾、硝酸钠、浓硫酸、双氧水、无水乙醇和甲基橙等(试剂均为化学纯)，所有实验用水均为去离子水。

1.2　材料的制备

1.2.1　GO 的合成

采用 Hummers 氧化法合成 GO。具体过程如下：在冰浴条件下，将 0.5 g 鳞片石墨和 0.5 g 硝酸钠加入到 250 mL 的三口烧瓶中，小心地倒入 23 mL 浓硫酸，随后缓慢地加入 3 g 高锰酸钾，磁力搅拌 30 min；随后将反应液的温度提高到 35 ℃，待搅拌 2 h 后，将 46 mL 去离子水缓慢地滴入到烧瓶中；去离子水添加完毕后，将烧瓶温度快速升温至 90 ℃，高温下搅拌 30 min；最后再加入 100 mL 去离子水，终止反应，同时加入 3 mL 双氧水(30 wt%)，此时反应液呈亮黄色；随后过滤，用去离子水清洗多次后，将所获产物分散于 100 mL 水中，超声 2 h，将氧化石墨剥离成 GO；进一步将剥离好的 GO 过滤，随后在真空干燥箱中 60 ℃下干燥。

1.2.2　石墨烯负载 TiO_2 复合结构

利用溶剂热法可以获得石墨烯负载 TiO_2 复合物，具体如图 1 所示。为了研究溶剂热反应时间对复合物结构的影响，将 20 mg GO 分散于 50 mL 无水乙醇中，超声 1 h 使 GO 在乙醇中分散均匀；随后在搅拌的条件下，将 3 mL $Ti(OBu)_4$ 缓慢地滴入 GO 乙醇溶液中，搅拌 0.5 h 后，将混合液转移到聚四氟乙烯内胆中，装入不锈钢反应釜中，在 180 ℃下保温不同时间(分别是 3 h，6 h，12 h)。将溶剂热反应的产物取出，先用乙醇清洗 2 次，随后再用去离子水清洗 2 次，将最终获得产物在真空干燥箱中 60 ℃下干燥。

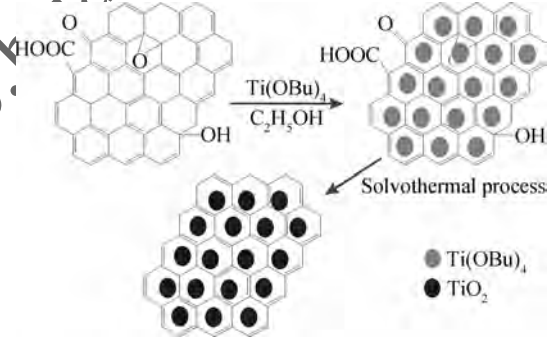


图 1　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料溶剂热法制备示意图

Fig. 1　Preparation diagram of graphene/nano TiO_2 composites by solvothermal process

为了进一步研究 GO 含量对复合物结构性能的影响，维持溶剂热反应时间 6 h，变化初始 GO 的含量(4 mg，10 mg，40 mg)，其他实验过程如前。表 1 为不同石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备参数。表中，溶剂热反应产物标记为 xGO-y，其中，x 为反应中 GO 的质量(mg)，y 为溶剂热反应时的保温时间(h)。

1.3　表　征

样品的晶体结构采用日本理学 D/max-rB 型 X 射线衍射仪测定(Cu 靶，λ = 0.154 nm)，根据 Scherrer 公式，计算了实验样品的粒径：

$$D = 0.89\lambda/(\beta\cos\theta) \quad (1)$$

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

式中：λ 为入射 X 射线的波长；β 为衍射峰的半高宽；θ 为衍射角。

表 1　不同石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的制备参数

Table 1　Preparation parameters of different graphene/nano TiO_2 composites

Sample	GO content/mg	The content of $Ti(OBu)_4$/mL	Reacting time/h
20GO－8 h	20	3	3
20GO－6 h	20	3	6
20GO－12 h	20	3	12
4GO－6 h	4	3	6
10GO－6 h	10	3	6
40GO－6 h	40	3	6

样品的微观形貌采用日立 FE－SEM 4800 型场发射扫描电子显微镜和日立 SU 8020 型场发射扫描电子显微镜观察；使用 Thermo Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪对样品中的元素形态进行分析，光源为单色 Al Kα（$h\nu$ =1 486.6 eV），功率为 150 W，X 射线束斑直径为500 μm，所测元素的电子结合能均以 C1s (284.8 eV)定标；采用日本岛津 UV－1800 型紫外可见分光光度计检测样品的光催化活性。

1.4　复合材料光催化活性评价

采用 300 W 高压汞灯作为光源，复合物的光催化性能通过光照条件下对甲基橙的降解效率来评价。以去离子水作为空白样，将 20 mg 的光催化剂加入到 50 mL 浓度为 30 mg/L 的甲基橙溶液中，置于光反应器中。光照前，样品先在光反应器暗箱中搅拌 1 h 以达到吸附脱附平衡。光照开始后，每隔 10 min 抽取反应液样品 3 mL，离心分离取上层清液，用 UV－1800 型紫外可见分光光度计测定其溶液在 λ =464 nm 处的吸光度，根据比尔-朗伯定律：

$$C/C_0 = A/A_0 \quad (2)$$

式中：C_0、C 分别为暗箱吸附后及光降解后溶液中甲基橙的浓度；A_0、A 分别为暗箱吸附后及光降解后溶液的吸光度。

2　结果与讨论

2.1　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料晶体结构

图 2 为 GO 以及不同溶剂热反应时间下所得样品的 XRD 谱图。Hummers 法合成的 GO 的 XRD 谱图，在 11°位置有很强的衍射峰，参考已有文献[13]，证明为 GO 的特征峰。随后将 GO 与 $Ti(OBu)_4$ 溶剂热反应不同时间，其产物 XRD 谱图与锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰(JCPDS No. 21－1272)完全重合，且无其他物质的衍射峰存在。通过比较不同反应时间下所得样品的 XRD 衍射峰强度，表明在较短的时间内，TiO_2 就能以锐钛矿的存在形式结晶完全。在石墨烯负载 TiO_2 复合结构中，没能观察到石墨烯的 XRD 衍射峰，这是由于石墨烯含量较低，且石墨烯的特征峰在 24.5°，容易被锐钛矿(101)晶面 25.3°处的强衍射峰所掩盖。在溶剂热反应过程中，GO 被还原成石墨烯的验证需要借助 XPS 手段来阐述。

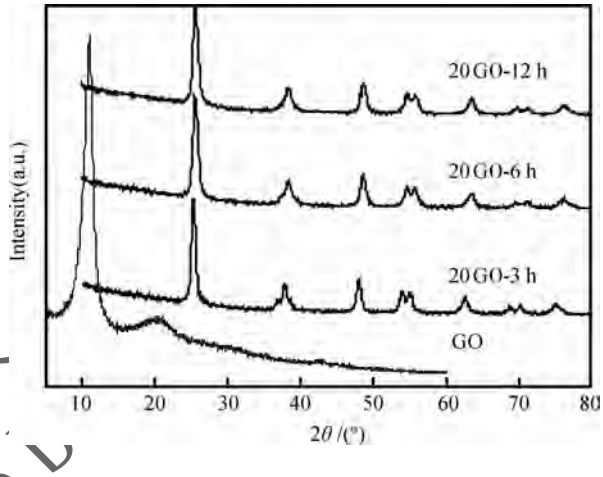


图 2　GO 及不同反应时间下石墨烯/纳米 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of GO and graphene/nano TiO_2 composites obtained at different reaction times

图 3 为不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 XRD 谱图。样品 4GO－6 h 的 XRD 谱图有锐钛矿型 TiO_2 的特征峰出现，但衍射强度较弱，同时其衍射峰也不尖锐，表明结晶不完全；随着 GO 添加量的增加，样品 10GO－6 h、20GO－6 h 和 40GO－6 h 显现的衍射峰均为锐钛矿的特征衍射峰，且衍射峰强度逐渐增强，复合物中 TiO_2 的结晶愈加完全，GO 的存在促进了 TiO_2 的结晶。溶剂热反应过程中，内部环境高温高压，GO 表面的含氧活性基团被还原转化成水等，水是 $Ti(OBu)_4$ 水解转变成 TiO_2 不可或缺的因素。因此，初始 GO 的含量越高，会促进石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料结构中 TiO_2 锐钛矿的结晶。根据 Scherrer 公式计算不同样品的晶粒尺寸，不同产物的晶粒尺寸见表 2。随着反应时间的延长，TiO_2 纳米晶粒从 20GO－3 h 样品的 9.2 nm 增大到 20GO－12 h 样品的 12.7 nm，锐钛矿晶粒逐渐长大。此外，在相同的溶剂热反应时间下，GO 含量的增加也会使石墨

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

烯/纳米 TiO_2 复合材料中 TiO_2 的晶粒尺寸有增大的趋势。

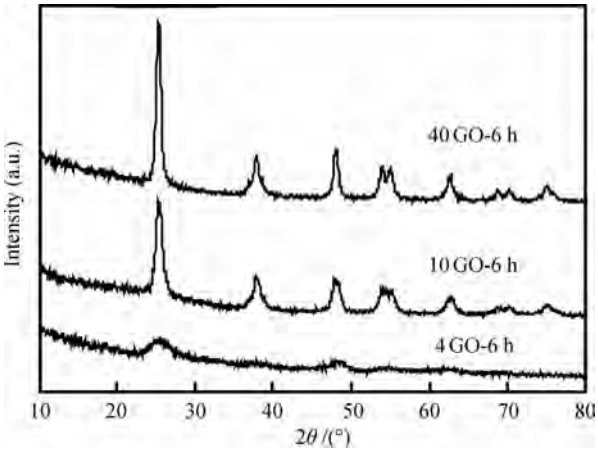


图 3　不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD patterns of graphene/nano TiO_2 composites obtained at different GO ratios

表 2　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料中 GO 质量分数及 TiO_2 锐钛矿晶粒尺寸

Table 2　GO mass fraction and size of TiO_2 anatase particles in graphene/nano TiO_2 composites

Sample	Mass fraction of GO/%	Size of TiO_2 anatase particles/nm
10GO－6 h	1.4	8.1
20GO－3 h	2.8	9.2
20GO－6 h	2.8	9.9
20GO－12 h	2.8	12.7
40GO－6 h	5.6	11.9

2.2　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料微观形貌

图 4 为石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 SEM、TEM 及傅里叶变换图。图 4(a)、4(b)、4(c)依次对应的是样品 20GO－3 h、20GO－6 h 和 20GO－12 h 的 SEM 图。可见，不同水热反应时间后所制备的 3 个样品都呈薄片状，其大小尺寸大致为 5 μm。

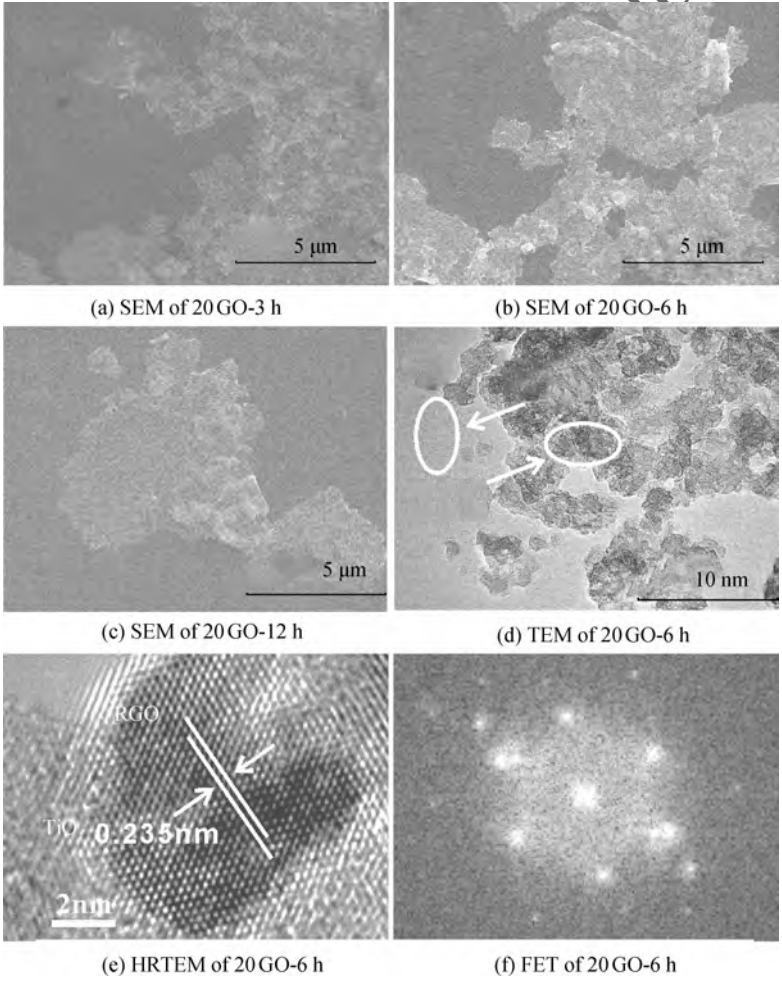


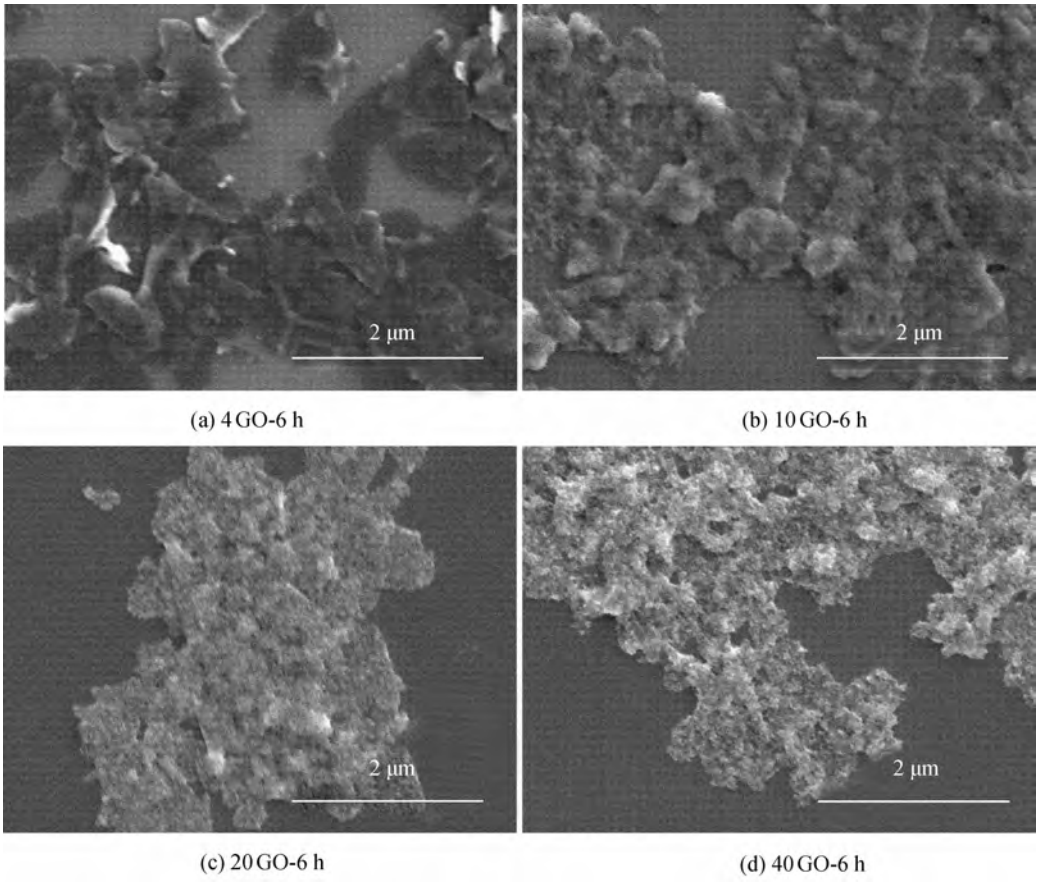
图 4　不同反应时间所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 SEM、TEM 和傅里叶变换(FET)图

Fig. 4　SEM, TEM and Fourier transform (FET) patterns of graphene/nano TiO_2 composites obtained at different reaction times

赠阅 复合材料学报

图 4(d)为样品 20GO－6 h 的 TEM 图，由图能够观察到，在石墨烯薄片衬底上有纳米颗粒沉积。在图 4(d)中选择有纳米颗粒的区域，对其进行进一步的高分辨晶格相分析(见图 4(e))，可见，有清晰的晶格条纹出现，其晶格条纹的间距为0.235 nm，对应于 TiO_2 锐钛矿的(001)晶面，对图 4(e)区域进行傅里叶变换得到清晰的衍射斑点(见图 4(f))，证明了该区域的 TiO_2 纳米颗粒结晶良好。通过以上描述，可以证明在石墨烯的表面负载了 TiO_2 纳米颗粒，锐钛矿 TiO_2 颗粒与石墨烯能够很好地结合。

图 5 为不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 SEM 图。图 5(a)、5(b)、5(c)、5(d)依次对应的是样品 4GO－6 h、10GO－6 h、20GO－6 h、40GO－6 h 的 SEM 图。从图中可以观察到，随着初始反应的 GO 含量增加，TiO_2 颗粒在石墨烯表面的稀疏程度逐渐增大。当作为基底的石墨烯含量较低时，TiO_2 颗粒密集地负载在石墨烯的表面形成厚膜(见图 5(a))，随着 GO 含量增加到一定程度后，其 TiO_2 在石墨烯表面负载也相对稀疏。



(a) 4GO-6 h　(b) 10GO-6 h

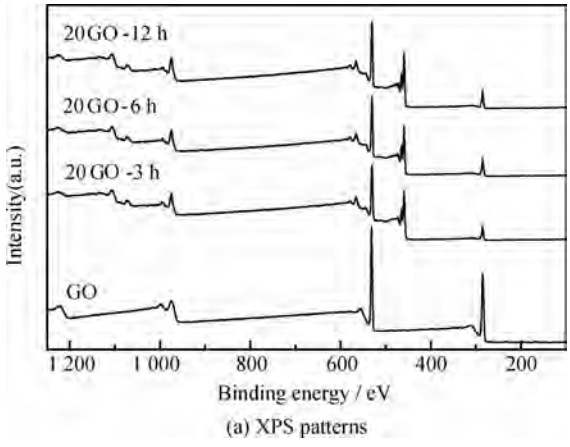
(c) 20GO-6 h　(d) 40GO-6 h

图 5　不同 GO 添加量所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 SEM 图

Fig. 5　SEM images of graphene/nano TiO_2 composites obtained at different GO ratios

2.3　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的元素形态

图 6(a)为 GO 以及不同溶剂热反应时间下所得的石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的 XPS 谱图。样品 20GO－3 h，20GO－6 h，20GO－12 h 的 XPS 全谱均含有 Ti、O、C 元素，其中 284.6 eV、458.7 eV、530.7 eV 分别是 C1s、Ti2p、O1s 的特征峰。与之相对应的是，GO 的 XPS 谱图中仅含有 C、O 元素。为了更好地揭示溶剂热反应过程中 GO 表面活性基



(a) XPS patterns

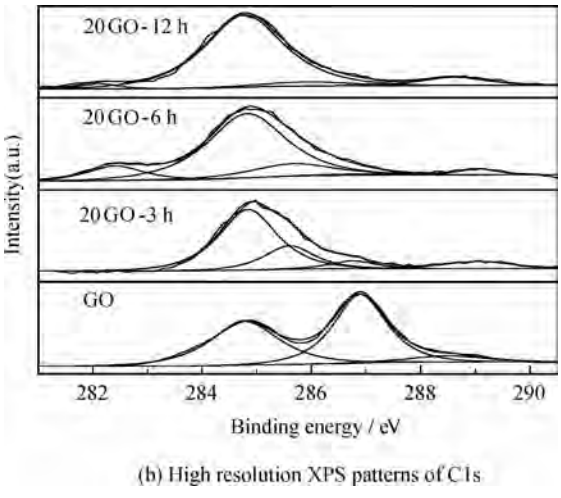


图 6　GO 及不同反应时间所得石墨烯/纳米 TiO_2 的 XPS 谱图

Fig. 6　XPS patterns of the pristine GO and graphene/nano TiO_2 composites prepared at different reaction times

团的变化情况，对 GO 以及样品 20GO－3 h、20GO－6 h、20GO－12 h 的 C1s 进行 XPS 高分辨分析。如图 6(b)所示，通过去卷积拟合，GO 除了在 284.8 eV出现了对称的 sp^2 杂化的 C－C 峰外，还存在大量的环氧基 C－O－C(286.8 eV)和羧基 O=C－OH(288.9 eV)等含氧活性基团[15]。这是因为鳞片石墨经一定程度氧化后所得的氧化石墨，其片层上出现诸多功能基团，使 XPS 谱上出现了一些其他的峰。以 GO 为原料制备的复合结构中，样品 20GO－3 h、20GO－6 h 和 20GO－12 h 的 C1s 中，除了对称的 sp^2 杂化的 C－C 峰依然存在外，其他的活性基团如环氧基等的峰强度急剧下降。随着溶剂热反应时间的延长，石墨烯表面的含氧活性基团逐渐减少，表明 GO 被还原地更加彻底。与此同时，在样品 20GO－6 h 和 20GO－12 h 的 C1s XPS 谱图中 282.3 eV 位置出现了一个峰，这可以归属于 C－Ti 键[18]。石墨烯作为一种碳材料，在溶剂热反应过程中，少量的碳原子进入 TiO_2 锐钛矿的晶格中，产生键合。

2.4　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的拉曼光谱

拉曼光谱作为一种有效的分析手段，可以很好地应用于表征石墨烯平面上碳原子的 sp^2 及 sp^3 杂化情况，以研究其石墨烯表面碳原子的无序排列及缺陷。碳原子 sp^2 平面的拉曼振动峰位于 1 598 cm^{-1} 位置，一般称作 G 带；与之相对应的是位于 1 342 cm^{-1} 位置的 D 带，属于碳原子 sp^3 杂化的拉曼振动峰。通过比较 D 带与 G 带峰强度比，可以间接地表示石墨烯平面的碳原子无序程度[12]。图 7 为 GO、锐钛矿及石墨烯/纳米 TiO_2 的拉曼谱图，如图所示，GO 的 D 带与 G 带强度比是 0.97，经溶剂热反应 6 h 后，样品 20GO－6 h 的拉曼图谱中 D 带与 G 带强度比增大为 1.02，表明石墨烯 sp^2 杂化平面相对变小。结合前面的 XPS 分析结果，GO 经溶剂热反应在被还原成石墨烯的同时，其石墨烯薄片面积变小使得石墨烯边缘的 sp^3 杂化碳原子增多。除此以外，样品 20GO－6 h 在 395 cm^{-1}、513 cm^{-1}、637 cm^{-1} 位置出现了 3 个拉曼峰，对应于锐钛矿的 B_{1g}、A_{1g}、E_g 带的 3 个振动[15]。

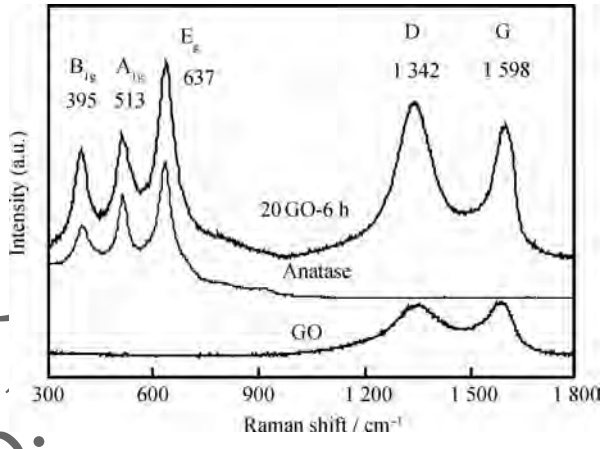


图 7　GO、锐钛矿及石墨烯/纳米 TiO_2 的拉曼谱图

Fig. 7　Raman patterns of GO, anatase and graphene/nano TiO_2 composites

2.5　石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的光催化性能

图 8 为紫外光照射下石墨烯/纳米 TiO_2、TiO_2(P25)与石墨烯的光催化性能曲线，如图所示，样品 4GO－6 h、10GO－6 h、20GO－6 h、40GO－6 h 对甲基橙的光催化降解效率逐渐增强。亦即随着石墨烯含量的增加，其复合材料的光催化活性逐渐增强。需要指出的是，单纯的石墨烯基本没有光催化活性，样品 4GO－6 h 的光催化活性要比德固赛公司生产的 TiO_2(P25)弱，如前 XRD 分析所示，这是由于样品 4GO－6 h 中 TiO_2 的锐钛矿结晶不是很完全，影响了光催化活性。除此以外，10GO－6 h、20GO－6 h、40GO－6 h 的光催化活性均比 P25 要优异。

参考已有的文献报道[16,18-19]，石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料的光催化增强可归因于 2 个方面：石墨烯具有优良的导电性能，锐钛矿 TiO_2 在紫外光照下产生的光生电子与空穴可以得到有效分离，抑制了载流子的复合，载流子的寿命延长，其光催化活性能够得到增强；此外，石墨烯表面有大量的 π－π 共轭双键，能够很好地将溶液中甲基橙有机

复合材料学报 http://bclxb.

赠阅 复合材料学报

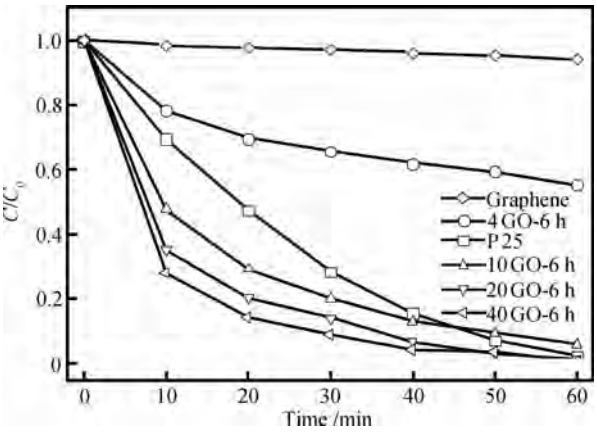


图 8　紫外光照射下石墨烯/纳米 TiO_2、TiO_2(P25)与石墨烯的光催化性能曲线

Fig. 8　Photocatalytic activity curves of graphene/nano TiO_2 composites, TiO_2(P25) and graphene under the UV light irradiation

分子吸附富集到石墨烯的平面上，因此负载在石墨烯表面的锐钛矿 TiO_2 在紫外光下产生的羟基自由基以及光生空穴等能够很好地降解甲基橙。

3　结　论

(1) 采用乙醇溶剂热法，一步合成了石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料；随着溶剂热反应时间的延长，氧化石墨烯(GO)被还原成石墨烯的同时，纳米 TiO_2 颗粒以锐钛矿晶型均匀地在石墨烯的表面生长；GO 的存在，促进了 TiO_2 的结晶。

(2) 基于石墨烯优异的导电性能及吸附性能，石墨烯将有机分子吸附到石墨烯的平面上，锐钛矿 TiO_2 在紫外光照下产生的光生电子与空穴通过石墨烯平面得到有效分离，石墨烯/纳米 TiO_2 复合材料与纯 TiO_2 相比，具有良好的光催化活性。

参考文献：

[1] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. Chemical Reviews, 2007, 107(7): 2891-2959.

[2] 吴玉程，王　岩，崔接武，等. 一维纳米 TiO_2 的可控合成及其应用的研究进展 [J]. 中国有色金属学报，2011，21(10)：2430-2447.
Wu Yucheng, Wang Yan, Cui Jiewu, et al. Recent advances in controllable synthesis of one-dimensional nanostructured TiO_2 and their applications [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(10): 2430-2447.

[3] 余家国，赵修建，赵青南. 掺锡 TiO_2 复合薄膜的制备和光催化性能的研究 [J]. 复合材料学报，2000，18(1)：79-82.
Yu Jiaguo, Zhao Xiujian, Zhao Qingnan. Preparation of Sn-doped TiO_2 composite thin film by sol-gel processing and their photo-catalytic propersities [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 18(1): 78-82.

[4] Sun Z Q, Kim J H, Zhao Y, et al. Rational design of 3D dendritic TiO_2 nanostructures with favorable architectures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(48): 19314-19317.

[5] 夏畅斌，周付建，陈　圆，等. 溶胶-凝胶法合成 TiO_2/活性炭光催化剂及联用超声技术还原铬(Ⅵ)和铜(Ⅱ)废水 [J]. 复合材料学报，2008，29(6)：102-107.
Xia Changbin, Zhou Fujian, Chen Yuan, et al. Sol-gel preparation of TiO_2/AC photocatalysts and ultrasound reduction of chromium (Ⅵ) and copper (Ⅱ) wastewater [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 29(6): 102-107.

[6] 付乌有，杨海滨，刘冰冰，等. 锐钛矿型 $TiO_2/MnFe_2O_4$ 核壳结构复合纳米颗粒的制备及其光催化特性 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：136-140.
Fu Wuyou, Yang Haibin, Liu Bingbing, et al. Preparation and photocatalytic property of anatase $TiO_2/MnFe_2O_4$ core-shell structure nanoparticles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 136-140.

[7] 王江伟，朱丽英，杨小平，等. 碳纤维负载钐掺杂纳米 TiO_2 复合材料的制备与表征 [J]. 复合材料学报，2010，27(6)：22-25.
Yu Jiangwei, Zhu Liying, Yang Xiaoping, et al. Preparation and characterization of nanocomposite composed of Sm-doped TiO_2 nanoparticles loaded onto carbon nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 22-25.

[8] 张亚南，付乌有，李伊荐，等. CdS/TiO_2 纳米棒阵列复合材料的制备及其光电化学特性 [J]. 复合材料学报，2013，30(2)：99-104.
Zhang Yanan, Fu Wuyou, Li Yixing, et al. Prepration and photoelectroctric characteristics of CdS/TiO_2 compound nanoarray [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 99-104.

[9] 王　勇，张　昊，张　军，等. 纳米 TiO_2/再生纤维素复合薄膜的制备及光催化性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：35-39.
Wang Yong, Zhang Hao, Zhang Jun, et al. Preparation and photocatalytic activity of nano-TiO_2/regenerated cellulose composite films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 35-39.

[10] 陈影声，陈　震，陈日耀，等. NiO-TiO_2 同轴纳米纤维的制备及光催化 [J]. 复合材料学报，2011，28(2)：36-41.
Chen Yingsheng, Chen Zhen, Chen Riyao, et al. Preparation and photocatalytic properties of NiO-TiO_2 coaxial nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 36-41.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

[11] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.

[12] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(42): 7752-7777.

[13] 张　琼, 贺蕴秋, 陈小刚, 等. 氧化钛/氧化石墨烯复合结构及其光催化性能 [J]. 科学通报, 2010, 55(7): 620-628.
Zhang Qiong, He Yunqiu, Chen Xiaogang, et al. Structure and photocatalytic properties of TiO_2 - graphene oxide intercalated composite [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(7): 620-628.

[14] Bai S, Shen X P. Graphene-inorganic nanocomposites [J]. RSC Advances, 2012, 2(1): 64-98.

[15] Huang X, Yin Z Y, Wu S X, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications [J]. Small, 2011, 7(14): 1876-1902.

[16] An X Q, Yu J C. Graphene-based photocatalytic composites [J]. RSC Advances, 2011, 1(8): 1426-1434.

[17] Williams G, Seger B, Kamat P V. TiO_2 - graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide [J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1487-1491.

[18] Zhang H, Lv X J, Li Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano, 2010, 4(1): 380-386.

[19] Lee J S, You K H, Park C B. Highly photoactive, low bandgap TiO_2 nanoparticles wrapped by graphene [J]. Advanced Materials, 2012, 24(8): 1084-1088.

[20] Jiang B J, Tian C G, Zhou W, et al. In situ growth of TiO_2 in interlayers of expanded graphite for the fabrication of TiO_2 - graphene with enhanced photocatalytic activity [J]. Chemistry - A European Journal, 2011, 17(30): 8379-8387.

[21] 耿静漪, 朱新生, 杜玉扣. TiO_2 -石墨烯光催化剂制备及引入石墨烯的方法对光催化性能的影响 [J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 357-361.
Geng Jingyi, Zhu Xinsheng, Du Yukou. TiO_2 - graphene photocatalyst: preparation and effect of the introduction of graphene on photocatalytic performance [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(2): 357-361.

复合材料学报
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0263-10

纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展

任 芳[1]，朱光明*[1]，任鹏刚[2]

(1. 西北工业大学 应用化学系，西安 710129；2. 西安理工大学 印刷包装工程学院，西安 710048)

摘 要： 石墨烯作为一种由单原子紧密堆积成的二维蜂窝状晶格结构碳材料，具有许多特殊的物理化学性质，使其在各个领域均表现出良好的应用前景。目前石墨烯及纳米石墨烯复合材料的制备和应用已成为材料界研究的重点和热点。在简要介绍石墨烯的结构和性质的基础上，介绍了石墨烯的 4 种制备方法——机械剥离法、化学气相沉积法、化学剥离法和化学合成法。总结了纳米石墨烯/聚合物复合材料以及纳米无机/石墨烯复合材料的制备及应用，并重点讨论了纳米石墨烯复合材料在生物医药、电子器件、微波吸收、传感器以及电极材料等方面独特的应用优势，展望了纳米石墨烯复合材料的发展前景及研究方向。

关键词： 石墨烯；制备方法；纳米石墨烯/聚合物复合材料；纳米无机/石墨烯复合材料；制备及应用

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

The latest advances in preparation and application of nano graphene composites

REN Fang[1], ZHU Guangming*[1], REN Penggang[2]

(1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;
2. The Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Graphene, a flat monolayer of carbon atom tightly packed into a two-dimensional honeycomb lattice, shows many unique physical and chemical properties and has good application prospect in various fields. Currently, the preparation and potential application of graphene and nano graphene composites have become the most important research frontiers. Herein, based on the structure and performance of graphene, the four preparation methods—mechanical exfoliation method, chemical vapor deposition method, chemical exfoliation method and chemical synthesis method are introduced. A comprehensive review is presented to introduce the preparation and potential application of nano graphene /polymer composites and nano inorganic /graphene composites. The unique advantages of nano graphene composites in biological medicine, electronic devices, microwave absorption, sensors and electrode materials are also reviewed. Future research and potential application of nano graphene composites are also prospected.

Keywords: graphene; preparation methods; nano graphene/polymer composites; nano inorganic/graphene composites; preparation and application

石墨烯是 2004 年被发现的一种新型的碳纳米材料，是由平面单层碳原子紧密结合在一起形成的二维(2D)蜂窝晶格材料，厚度仅为 0.335 4 nm，是世界上最薄的二维材料[1]。sp^2 杂化的碳原子相互连接而成的单原子片层，具有极高的理论比表面积(2 630 m^2/g)[2]，使其可用来负载各种分子，包括金属、金属氧化物、生物分子、荧光分子和多种药物等。石墨烯的每个碳原子均为 sp^2 杂化，并贡献剩余一个 p 轨道电子形成大 π 键，π 电子可以自由移动，赋予了石墨烯优异的导电性，其电导率可达 10^6 S/m。此外，石墨烯具有优异的力学性能(拉伸强度高达 130 GPa，是已知材料中最高的[3])和热学性能(热导率达 5 000 W/(m·K))。为了更好地利用石墨烯的优良特性，研究者们将其作为一种典型的二维增强相[4]，制备出以石墨烯为改性相的不同功能的复合材料，并已在电子、生物医药、机械、

收到初稿日期： 2013-07-18；**收到修改稿日期：** 2013-12-03；**网络出版时间：** 2014-04-02 10:10
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140402.001.html
通讯作者： 朱光明，教授，研究方向为高分子复合材料及形状记忆高分子。 E-mail：gmzhu@nwpu.edu.cn

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

航空航天等诸多技术领域显示出巨大的应用潜能[5-9]。

1　石墨烯的制备

获得稳定存在的石墨烯是研究石墨烯的一个重要战略步骤[10]。目前石墨烯的制备方法主要可分为四大类：机械剥离法、化学气相沉积法(CVD)、化学剥离法和化学合成法。机械剥离法是最早使用的石墨烯制备方法，此法操作简单，但产量相对较低，不适合大规模生产。化学气相沉积法是一种制备大面积石墨烯的常用方法。目前大多使用有机气体(如 CH_4、C_2H_4、C_2H_2 等)、液体(如乙醇)或固态(如樟脑、蔗糖)作为前驱体提供碳源。化学剥离法是当前可以宏观制备石墨烯的有效方法，在今后相当长的时间里仍将起着重要作用；但是，由于此法得到的石墨烯表面含有大量的环氧基、羧基、羰基和羟基等基团，所以其导电性很差；此外，化学剥离法用到的许多试剂都具有毒性和强腐蚀性，成本较高，且不利于环境保护；因此寻找无毒、价廉和强还原性的还原剂对于制备石墨烯有着积极的意义。化学合成法是使用各种芳烃类来制备石墨烯，不仅拓宽了石墨烯的制备途径，而且对研究石墨烯的化学形成过程和物理性质有着重要意义；但是，该法反应步骤多，反应时间长，脱氢效率不高，容易造成结构缺陷，金属催化剂会造成环境污染。石墨烯的制备研究进展概况如表 1 所示。

表 1　石墨烯的制备方法概况

Table1　Various methods for preparation of graphene

Method	Condition	Characteristic	Reference
Mechanical exfoliation	Mechanical force : quenching stress Solution: DMF Temperature: 800 ℃	2 - 4 graphene layers	[12]
Chemical vapor deposition(CVD)	Carbon source: CH_4 Substrate: Ni, Cu , Si/SiC Temperature: 1 000 ℃	Homogeneous single-layer graphene films	[13 - 15]
Low pressure chemical vapor deposition (LP-CVD)	Carbon source: C_2H_4 Substrate: Ru(0001) Temperature: 1 088 ℃	Below 1 nm graphene films	[16]
Chemical reduction of graphene oxide (GO)	Reduction agent: KOH	Stable aqueous dispersion of graphene nanosheets	[17]
Liquid exfoliation of graphite	In supercritical DMF for less than 15 min	Single-layer graphene	[18]
Solvothermal	Reagents: Na and C_4Cl_6 Temperature: 300 ℃	1 - 3 graphene layers with low density of defects	[19]

2　纳米石墨烯复合材料的制备

目前对含石墨烯的复合材料的研究主要集中在纳米石墨烯/聚合物复合材料和纳米无机/石墨烯复合材料上[11]。

2.1　纳米石墨烯/聚合物复合材料的制备

在制备纳米石墨烯/聚合物复合材料时，不仅要求石墨烯在基体中形成均匀的单片层剥离分散，还要求其与基体有良好的界面相互作用，以保证石墨烯优异性能的发挥。目前制备纳米石墨烯/聚合物复合材料的方法主要有熔融共混法、溶液混合法和原位聚合法。

2.1.1　熔融共混法

熔融共混法是利用高温和高剪切作用将石墨烯或氧化石墨烯(GO)分散于聚合物基体中，该法无需溶剂，适用于极性和非极性聚合物。Zhang 等[20]利用熔融共混法制备出石墨烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)复合材料。研究发现，石墨烯以单片层或少片层的形式在 PET 基体中均匀分散，石墨烯的卷曲和褶皱可以在 PET 基体中形成网络，从而有效提高了复合材料的导电性能。当石墨烯含量达到 3.0 vol%时，PET 复合材料的电导率最大可达到 2.11 S/m，足以满足其在电磁屏蔽领域的应用要求。狄莹莹等[21]利用此法制备了隔离型的石墨烯-多壁碳纳米管/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)导电复合材料，这种隔离型复合材料表现出更低的导电逾渗(0.039 vol%)和较高的导电性能(1.0×10^{-2} S/m，1.0 wt%)。然而由于大多数工业级聚合物的黏度高，熔融共混中石墨烯不易分散，阻碍

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

了熔融共混法在石墨烯/工程塑料复合材料中的应用。此外，熔融共混法采用的石墨烯大多通过热还原，这也不利于石墨烯在熔体中的分散。

2.1.2　溶液混合法

溶液混合法是利用溶剂的作用将聚合物分子插入到 GO 片层中，然后通过还原形成纳米石墨烯复合材料。常用的方式是将 GO 在超声作用下分散于水或有机溶剂中，然后加入聚合物，通过挥发或絮凝的方式除去溶剂[22]。GO 表面的含氧官能团，有利于 GO 在有机溶剂中的均匀分散，并能够提高 GO 与聚合物界面间的相互作用。

Lin 等[23]以 *N*，*N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂，制备了功能化氧化石墨烯纳米片层(FGONs)/氰酸酯(CE)复合材料，褶皱型 FGONs 插入到 CE 树脂基体中而有助于界面结合，因此，复合材料表现出了良好的力学性能和耐摩擦性能。Li 等[24]在四氢呋喃(THF)溶液中，加入 FGONs 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，超声分散后真空干燥得到了 FGONs/PMMA 复合材料，该材料表现出良好的电性能，可用作抗静电材料。Monti 等[25]分别使用三氯甲烷和 THF 2 种溶剂制备了石墨烯/环氧树脂复合材料，研究发现，三氯甲烷比 THF 更有助于石墨烯在环氧树脂中的分散，从而有可能得到较低的渗滤阈值。Ma 等[26]通过溶液混合法制备了 FGONs/硅树脂复合材料，当 FGONs 含量为 0.5 wt%时，复合材料的热稳定性、拉伸性能以及导热性能都得到了显著提高。

2.1.3　原位聚合法

原位聚合法是将石墨烯或 GO 与聚合物单体混合，通过引发剂的引发作用，使单体在石墨烯片层间发生聚合得到复合材料。与溶液混合法类似，原位聚合过程中，GO 或还原氧化石墨烯(rGO)容易剥离于单体之间，形成分子级分散。此外，由于聚合放热产生的膨胀作用使 GO 片层间距扩张，有利于进一步的剥离，因此，原位聚合法得到的石墨烯的分散性更均匀[27]。

Hu 等[28]通过原位乳液聚合法制备了 GO/聚苯乙烯(PS)复合材料，该材料表现出高的导电率和玻璃化转变温度以及优良的热稳定性。原位聚合过程中还可以利用 GO 片层上的含氧基团的反应使 GO 与部分基体树脂形成牢固的共价键，如环氧树脂[29-30]。。Wang 等[31]使用原位聚合法制备了 rGO/聚吡咯(PPy)复合材料，rGO 与 PPy 间接触紧密使复合材料形成了多孔结构，从而得到高的比表面积(108 m^2/g)和优良的电容特性，可用作超级电容器电极材料。Wang 等[32]在聚丙烯(PP)乳液中使用原位化学还原氧化石墨烯的方法制备了 rGO/PP 复合材料，显示出超低的渗滤阈值 0.033 vol%。除此之外，可应用于原位聚合的基体还有环丁烯对苯二酸酯(CBT)[33]等。原位聚合法可以将石墨烯均匀分散在聚合物基体中，但是加入石墨烯或 GO 后聚合物的黏度增大，使得聚合反应变得复杂。

2.2　纳米无机/石墨烯复合材料的制备

无机纳米粒子的插入可减小石墨烯片层间的相互作用，而石墨烯与特定纳米粒子相结合，使该类复合材料在催化剂、光学和电磁屏蔽等领域具有广泛的应用前景[34-36]。目前研究的无机纳米粒子主要包括金属纳米粒子：Au[37-38]、Ag[39-40]、Pd[41]、Pt[37]、Ni[42]、Cu[43]、Ru[44]；金属氧化物纳米粒子：TiO_2[45-46]、ZnO[47-48]、SnO_2[50]、MnO_2[51]、Co_3O_4[52]、Fe_3O_4[53-55]、NiO[56]、Cu_2O[57]、RuO_2[58]、SiO_2[39]；硫化物纳米粒子：CdS[59]、CdSe[60]、CoS[61-62]。

2.2.1　水热法

水热合成法是一种可在高温固定体积下产生高压从而制备纳米无机/石墨烯复合材料的简单方法，也是目前最为常用的方法。Yan 等[59]使用水热法制备了 CdS/石墨烯复合材料，发现 CdS 纳米颗粒平均粒径约为 10 nm，其均匀地分散在纳米石墨烯片层上。Huang 等[62]使用该法制备了钴的硫化物(CoS_2、Co_9S_8、CoS)/石墨烯复合材料，纳米粒子在石墨烯表面上成核并生长，这使得纳米粒子的分散和尺寸更加均一，复合材料的这种结构以及石墨烯本身的高导电率和大的比表面积，赋予其优异的电化学性能，可用于锂离子电池负极材料。

2.2.2　化学还原法

化学还原法是目前制备金属粒子/石墨烯复合材料较常用的方法。该法主要是通过在石墨烯表面上化学还原一些金属前驱体，如 $AgNO_3$、K_2PtCl_4 和 H_2PdCl_6 可被抗坏血酸、$NaBH_4$ 等，来制备金属粒子/石墨烯复合材料。南京邮电大学的 Wang 等[63]利用醋酸铜和 GO 作为前驱体，通过丙胺(PA)的协调效应和随后的化学还原反应制备了 Cu_2O-PA/石墨烯复合材料，该材料表现出良好的吸附性能和光催化性能，其制备过程如图 1 所示。但是，化学还原法中使用的还原剂和有机溶剂会降

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

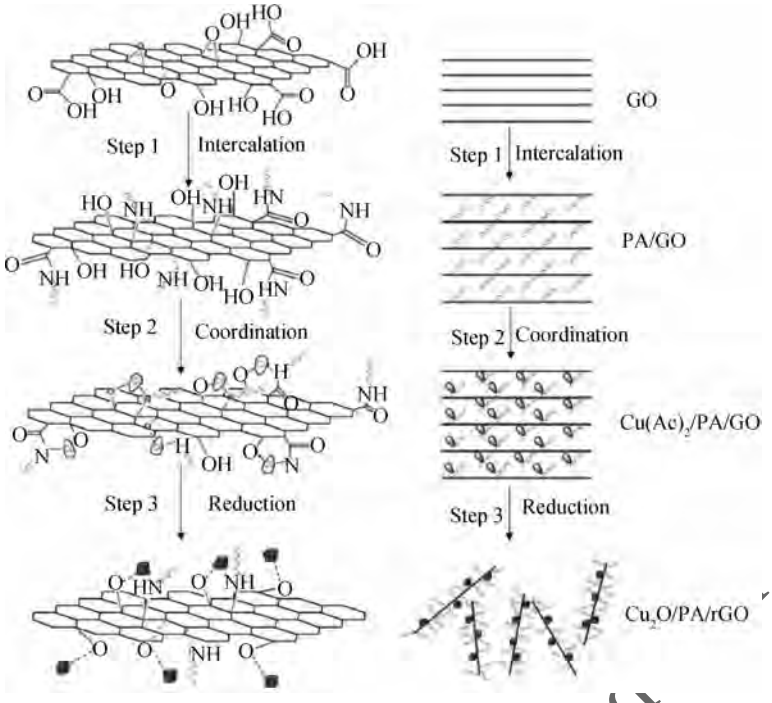


图 1　Cu_2O-PA/石墨烯复合材料制备示意图[63]

Fig. 1　Schematic of the preparation of Cu_2O-PA/graphene composites[63]

低石墨烯与纳米粒子结合界面的活性，从而降低复合材料的性能。

2.2.3　电化学沉积法

直接在石墨烯基体上电化学沉积无机纳米材料，是一种制备石墨烯复合薄膜的绿色环保且高效的方法。Kuang 等[42]使用电化学沉积法制备了 Ni/石墨烯复合材料，发现，当石墨烯含量为 0.2 wt% 时，复合材料的导热性能比纯 Ni 提高了 15%。Yu 和 Zhao[37]将 Pt 电化学沉积到石墨烯修饰的玻璃碳电极表面从而制备了复合材料电极，该电极可用于对芦丁的检测。

2.2.4　溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备金属氧化物结构材料和薄膜涂层材料非常有效的一种方法，是以金属醇盐或金属氯化物作为前驱体进行一系列的水解和缩聚反应。最近，Lu 等[39]结合超声和溶胶-凝胶技术首次制备出了 GO 未功能化的 SiO_2-GO 纳米薄片，随后将 Ag 纳米粒子沉积在复合基体上从而可应用于对 H_2O_2 和血糖的检测中。

除上述方法外，Zhou 等[38]利用热蒸发法在石墨烯表面沉积了 Au 纳米粒子并且研究了 Au 纳米粒子粒径大小和密度的影响。南京理工大学的张树鹏和宋海鸥[64]利用有机合成技术及超分子自组装技术逐级合成了一种新颖的石墨烯基超分子杂化纳米材料。

3　纳米石墨烯复合材料的应用

3.1　纳米石墨烯/聚合物复合材料的应用

石墨烯由于其出色的物理性能，自从被发现起，就被认为是一种理想的制备纳米石墨烯/聚合物复合材料的无机填料，在污水处理、微波吸收、生物应用、传感材料和催化剂载体等领域展现出了优良性能，具有广阔的应用前景[65-67]。

3.1.1　废水净化

壳聚糖(CS)被认为是去除废水中重金属污染物最有前景的吸附剂之一[68]，但其力学性能和物理稳定性欠佳[69]。其中，GO 作为一种新型复合材料的组分，与 CS 的复合结构具有巨大的比表面积，可增强吸附性能。当前，GO 与 CS 的复合材料对金属污染物的吸附有大量研究。He 等[70]采用单向冷冻干燥的方法制备了多孔 GO/CS 复合材料。对其多孔结构、力学性能、吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的性能进行了相关研究，结果表明，GO 显著增强了材料的强度和吸附能力。由于 CS 无毒、高效且具有生物可降解性，此种复合材料对水溶液中重金属污染物的去除有较好的应用前景。

3.1.2　微波吸收

石墨烯具有较高的比表面积、纵横比和理想的

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu

赠阅 复合材料学报

微波吸收特性，将其与聚合物复合可以制备密度小、可加工性好的新型微波吸收材料。然而关于石墨烯与聚合物复合材料微波吸收性能的研究还处于起步阶段。

Yan 等[71]首次结合热压模塑成型工艺和盐浸法制备了多孔石墨烯/PS 复合材料，如图 2 所示。这种复合材料的电磁屏蔽性能高达 64.4 dB·cm^3·g^{-1}（厚度 2.5 mm），是目前所报道的聚合物基电磁屏蔽材料在该厚度下屏蔽效能最高的。Zhang 等[72]分别用溶液共混法和熔融共混法将 PMMA 与石墨烯复合，然后以 CO_2 为发泡剂，制备了石墨烯/PMMA 泡沫，当石墨烯含量为 1.8 vol%时，该材料在 8～12 GHz 范围内的屏蔽效率为 13～19 dB，其中以微波吸收为主要的屏蔽机制。袁冰清等[73]采用直流电弧放电法制备高结晶性石墨烯，利用乙醇助溶分散法得到了石墨烯/聚苯胺电磁屏蔽复合材料。但石墨烯的掺杂质量分数为 25%，总屏蔽效能在 2～18 GHz 范围内由 19.8 dB 增至 34.2 dB，增加了约 42%，其中吸收部分占总屏蔽效能的比例为 66%～81%。

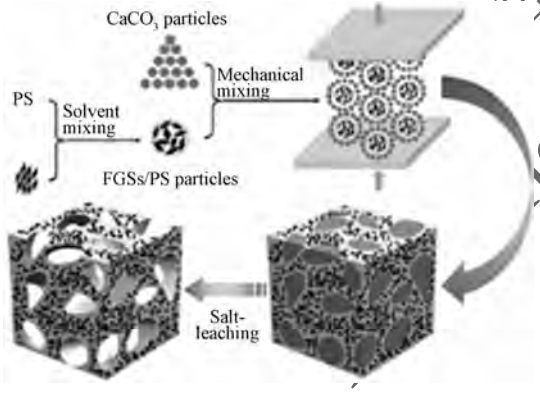


图 2　使用热压模塑成型工艺和盐浸法制备多孔石墨烯/聚苯乙烯复合材料示意图[71]

Fig. 2　Schematic for the fabrication of porous graphene /PS composites using the compression molding plus salt-leaching method[71]

3.1.3　生物应用

Zhou 等[74]将 GO 磺化后再还原，得到稳定分散的磺化 rGO，磺化 rGO 与辣根过氧化酶（HRP）一起被固定到生物相容性高分子 CS 中，然后用该生物复合物修饰玻璃碳电极（GCE），再通过电沉积将金纳米粒子（AuNPs）沉积于修饰电极表面，实现 HRP 和电极间的直接电子转移，制备了高效、灵敏、可靠的 H_2O_2 传感器，其在临床医学、食品检测和环境分析中发挥着重要作用。

3.1.4　电容材料

刘建华等[75]采用化学接枝法原位合成了石墨烯接枝 PPy 复合物。结果表明，制备的石墨烯接枝 PPy 复合物中，石墨烯与吡咯单体间产生了紧密的化学键结合，吡咯在石墨烯层片上均匀分布，石墨烯片层间的吡咯大量成链并与石墨烯层片相互连接，测得复合物的电导率为 3.32 S/cm，比电容值可以达到 284 F/g，相比于纯聚吡咯的 186 F/g 的比电容值提高了 52%，具有优异的电容特性。

3.2　纳米无机/石墨烯复合材料的应用

与纳米石墨烯/聚合物复合材料相比，纳米无机/石墨烯复合材料的研究起步较晚，但在短短的几年内，纳米无机/石墨烯复合材料的合成及其相关应用的研究已经取得了很大的进展。

3.2.1　电化学生物传感器

磁性纳米 Fe_3O_4 和石墨烯复合物可被用于固定血红蛋白（Hb）或 HRP，来构建 H_2O_2 传感器。Zhu 等[53]采用超声化学法制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒均匀地分散在 rGO 片层上，通过 Fe_3O_4/rGO 固定 Hb 制备了高效、灵敏、可靠的 H_2O_2 传感器。该传感器具有快速安培响应，对 H_2O_2 的线性响应在 4×10^{-6}～1×10^{-3} M 范围内，检测限为 2×10^{-6} M（signal/noise ratio＝3）。由于各组分间的协同效应，得到较宽的线性响应和相对低的检测限，而且传感器可应用于实际样品分析，并具有好的重现性和长期稳定性。

3.2.2　锂离子电池

纳米无机/石墨烯复合材料能够被广泛地应用于锂离子电池电极材料中。Zhou 等[76]使用喷雾干燥法和高温退火处理（如图 3 所示），成功制备了磷酸铁锂（$LiFePO_4$）/石墨烯复合材料。研究发现，石墨烯形成的 3D 网络结构包覆在 $LiFePO_4$ 粒子表面，这种三维的导电网络使电子能够在石墨烯和 $LiFePO_4$ 粒子表面畅通无阻地移动，从而获得电容量高和循环稳定性好的电极材料。Cheng 等[50]采用水热合成法成功地将葡萄糖分子和四氯化锡插入石墨薄层（GNS）中而制备了纳米 SnO_2－C/GNS 复合材料。此种复合材料在电流密度 100 mA·g^{-1} 的条件下，经过 80 次循环后传递的可逆容量为 703 mA·h·g^{-1}，在电流密度 1 000 mA·g^{-1} 的条件下，经过 100 次循环后传递的可逆容量为 443 mA·h·g^{-1}，可见，纳米 SnO_2－C/GNS 复合材

cjxb.buaa.edu.cn 学报

赠阅 复合材料学报

料是一种很有前途的高性能锂离子电池负极材料。

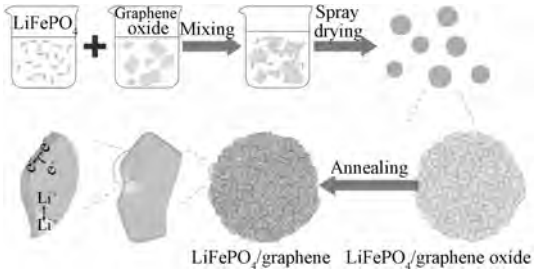


图 3 $LiFePO_4$/石墨薄层(GNS)复合材料的制备过程和微观结构示意图[76]

Fig. 3 Schematic of the preparation process and the microscale structure of $LiFePO_4$/GNS composite[76]

3.2.3 超级电容器

由于石墨烯具有大的理论比表面积，分散后具有非常大的储能活性，因此纳米无机/石墨烯复合材料可用于超级电容器领域。Li 等[77]采用静电式层与层自组装的方法，以覆有载玻片的铟锡氧化物(ITO)为基底，将带正电荷的丙烯酸酯(PDDA)和带负电的聚对苯乙烯磺酸钠修饰过的石墨烯片(PSS-GS)或 MnO_2 连续地吸附在基底材料上，成功获得 ITO/(PDDA/PSS-GS/PDDA/MnO_2)$_n$ 多层膜复合材料，其中 n 越大，电容量越高，具体如图 4 所示。对于 $n=10$，与循环第 1 次相比，经过 1 000 次充放电循环后它的电容率仍在 90% 以上，并且它的库伦效率仍为 100%。由于这种材料的循环稳定性以及低成本和环境友好性，使其成为最有潜力的电容器电极材料之一。

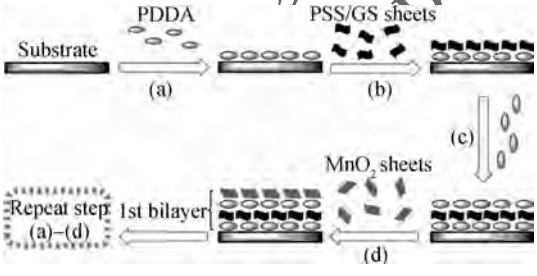


图 4 衬底上构建多层膜示意图[77]

Fig. 4 Schematic for constructing multilayer films on substrate[77]

3.2.4 储氢材料

储氢材料也是当今社会的一大研究热点。材料吸附氢气量和比表面积成正比，比表面积越大，吸附氢气的能力越强，单层石墨烯的比表面积越大，则其吸附氢气的量越多。石墨烯储氢性能的好坏与其比表面积大小及掺杂物有关。Ataca 等[78]将 Ca 掺入石墨烯中，石墨烯的储氢量提高了 8.4%。Du 等[79]研究发现，多孔石墨烯掺杂锂，可使其储氢量提高到 12 wt%，远远高出锂掺杂石墨烯片材料的 7.8 wt%，具体如图 5 所示。

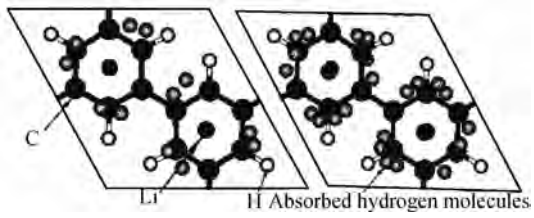


图 5 锂修饰的多孔石墨烯吸附氢分子结构示意图[79]

Fig. 5 Schematic for Li-decorated porous graphene absorbing hydrogen molecules[79]

3.2.5 太阳能电池

作为太阳能电池中的重要部件——窗口电极，需具有良好的导电性、透光性和适合的功函数。目前，ITO 由于其高的电导率和光透射率已被广泛用作太阳能电池的电极材料。但是，铟资源非常缺乏，价格昂贵，毒性大，使其应用受到限制。另外，ITO 在蓝光、紫外和近红外光范围内的透明度较差，在酸性条件下不稳定且不利于柔性器件的制备[80]。石墨烯在太阳能电池应用方面也展现出独特的优势。石墨烯具有良好的透光性和导电性，很有潜力成为 ITO 的替代材料。de Arco 等[81]以石墨烯为电极，获得的有机太阳能电池效率为 1.18%，与 ITO 的 1.21% 已非常接近。随着石墨烯可控制备的实现和应用研究的不断深入，石墨烯基太阳能电池的效率还将不断提高。Tang 等[82]使用 CVD 法，以泡沫镍棒为模板，制备了 3D 网络的石墨烯，用于染料敏化太阳能电池(DSSCs)光电阳极，原理图及电极材料的 SEM 图像如图 6 所示。当石墨烯添加量为 1 wt%时，能量转换率由纯气相 TiO_2(P25)的 4.96%增加到 6.58%，调整 3D 石墨烯的厚度可使能量转换率达到 6.87%，同时，这种复合材料还可作为 DSSCs 对电极。

除此之外，纳米无机/石墨烯复合材料在其他方面也有更加广泛的应用前景，如晶体管、显示器和超导材料等领域。

4 结论与展望

石墨烯因其优异的性能刚一出现即成为研究热点，其制备工艺从最早的机械剥离法逐渐发展出如化学气相沉积法、氧化还原法、液相剥离法、晶体

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

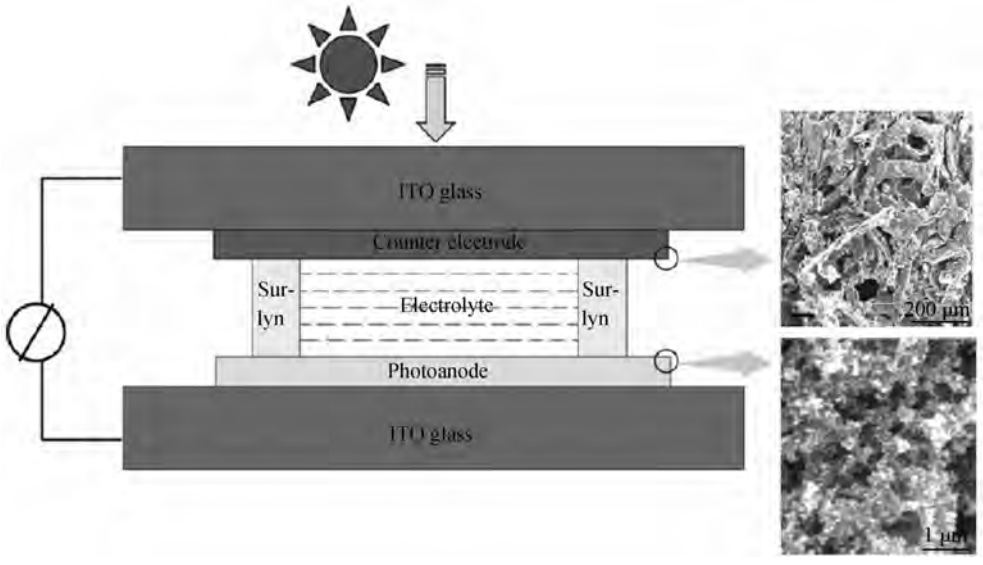


图 6　3D 石墨烯网络用作染料敏化太阳能电池(DSSCs)光电阳极和对电极原理图及电极材料的 SEM 图像[82]

Fig. 6　Schematic of DSSCs with 3D graphene networks based photoanode and counter electrode, and the SEM images of the electrodes [82]

外延生长法等多种制备方法，但制备大量、低成本、高质量的石墨烯仍是未来石墨烯制备研究的一个重点。目前纳米石墨烯复合材料的研究主要集中在纳米石墨烯/聚合物复合材料以及纳米无机/石墨烯复合材料上。与纳米石墨烯/聚合物复合材料相比，纳米无机/石墨烯复合材料的研究起步较晚，但在短短的几年内，纳米无机/石墨烯复合材料的合成及其相关应用的研究都已经取得了很大的进展。但是，对于纳米无机/石墨烯复合材料的应用开发，仍局限于纳米粒子或石墨烯性能的改善及相关应用，所以需要进一步探索纳米粒子与石墨烯之间协同效应可能产生的新的性能和用途。无论是在理论还是实验研究方面，石墨烯均已展示出重大的科学意义和应用价值，且已在生物医药、电子器件和传感器等方面展现出独特的应用优势。相信随着研究的不断深入，必将产生一系列基于石墨烯的性能更加优越的新型纳米石墨烯复合材料，从而为实现石墨烯的实际应用奠定科学和技术基础。

参考文献：

[1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669.

[2] Zhang Y B, Tang T T, Girit C, et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer grapheme [J]. Nature, 2009, 459(7248): 820-823.

[3] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. Nature, 2007, 446 (7131): 60-63.

[4] Kim K S, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes [J]. Nature, 2010, 457(7230): 706-710.

[5] Xia F, Mueller T, Lin Y, et al. Ultrafast graphene photodetector [J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4(12): 839-843.

[6] Kuila T, Bose S, Mishra A K, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications [J]. Progress Materials Science, 2012, 57(7): 1061-1105.

[7] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme [J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.

[8] Balandin A A, Chosh S, Bao W Z, et al. Superior thermal conductivity of single - layer grapheme [J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.

[9] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper [J]. Nature, 2007, 448(7152): 457-460.

[10] Lv R, Terrones M. Towards new graphene materials: doped graphene sheets and nanoribbons [J]. Materials Letters, 2012, 78: 209-218.

[11] Huang X, Qi X, Boey F, et al. Graphene-based composites [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 666-686.

[12] Wei D Y, Yu J G, Huang H , et al. A simple quenching method for preparing graphenes [J]. Materials Letters, 2012, 66(1): 150-152.

[13] Šrut I, Vesna Mikšic Trontl V, Pervan P, et al. Temperature dependence of graphene growth on a stepped iridium surface [J]. Carbon, 2013, 56:193-200.

复合材料学报 http://fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[14] Strupinski W, Grodecki K, Wysmolek A, et al. Graphene epitaxy by chemical vapor deposition on SiC[J]. Nano Letters, 2011, 11(4): 1786-1791.

[15] Losurdo M, Giangregorio M M, Capezzuto P, et al. Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(46): 20836-20843.

[16] del Campo V, Henríquez R, Häberle P. Effects of surface impurities on epitaxial graphene growth [J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 727-731.

[17] Jin Y H, Jia M Q, Zhang M, et al. Preparation of stable aqueous dispersion of graphene nanosheets and their electrochemical capacitive properties [J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 787-793.

[18] Liu C Q, Hu G X, Gao H Y. Preparation of few-layer and single-layer graphene by exfoliation of expandable graphite in supercritical *N*,*N* - dimethylformamide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 63: 99-104.

[19] Li Q, Wang L, Zhu Y, et al. Solvothermal synthesis of graphene sheets at 300 ℃ [J]. Materials Letters, 2011, 65(15): 2410-2412.

[20] Zhang H B, Zheng W G, Yan Q, et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding [J]. Polymer, 2010, 51(5): 1191-1196.

[21] 狄莹莹，任鹏刚，张　倩. 石墨烯-多壁碳纳米管/超高分子量聚乙烯导电复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(4): 36-41.
Di Yingying, Ren Penggang, Zhang Qian. Segregated ultra-high molecular weight polyethylene composites filled with graphene sheets and hybrid multi-walled carbon nanotubes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4): 36-41.

[22] 樊　玮，张　超，刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报，2013，30(1)：14-21.
Fan Wei, Zhang Chao, Liu Tianxi. Rencent progress in graphene/polymer composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 14-21.

[23] Lin Q L, Qu L J, Lü Q F, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/cyanate ester resin composites [J]. Polymer Testing, 2013, 32(2): 330-337.

[24] Li Y L, Kuan C F, Chen C H, et al. Preparation, thermal stability and electrical properties of PMMA/functionalized graphene oxide nanosheets composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 134(2): 677-685.

[25] Monti M, Rallini M, Puglia D, et al. Morphology and electrical properties of graphene-epoxy nanocomposites obtained by different solvent assisted processing methods [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 46: 166-172.

[26] Ma W S, Li J, Zhao X S. Improving the thermal and mechanical properties of silicone polymer by incorporating functionalized graphene oxide [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(15): 5287-5294.

[27] 任鹏刚. 石墨烯及石墨烯基复合材料研究进展[J]. 中国印刷与包装研究，2012，4(3)：1-9.
Ren Penggang. Research progress of graphene and graphene-based nanocomposites [J]. China Printing and Packaging Study, 2012, 4(3): 1-9.

[28] Hu H, Wang X, Wang J, et al. Preparation and properties of graphene nanosheets-polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization [J]. Chemical Physics Letters, 2010, 484(4): 247-253.

[29] Rafiee M A, Rafiee J, Srivastava I, et al. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites [J]. Small, 2010, 6(2): 179-183.

[30] Li Y Q, Pan D Y, Chen S B, et al. In situ polymerization and mechanical, thermal properties of polyurethane/graphene oxide/epoxy nanocomposites [J]. Materials & Design, 2013, 47: 850-856.

[31] Wang J, Xu Y, Zhu J, et al. Electrochemical in situ polymerization of reduced graphene oxide/polypyrrole composite with high power density [J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 138-143.

[32] Wang D, Zhang X, Zha J W, et al. Dielectric properties of reduced graphene oxide/polypropylene composites with ultralow percolation threshold [J]. Polymer, 2013, 54(7): 1916-1922.

[33] Balogh G, Hajba S, Karger-Kocsis J, et al. Preparation and characterization of in situ polymerrized cyclic butylene terephthalate/graphene nanocomposites [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(6): 2530-2535.

[34] Xu C, Wang X, Zhu J. Graphene - metal particle nanocomposites [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(50): 19841-19845.

[35] 柏　嵩，沈小平. 石墨烯基无机纳米复合材料[J]. 化学进展，2010，22(11)：2106-2118.
Bai Song, Shen Xiaoping. Graphene-based inorganic nanocomposites [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(11): 2106-2118.

[36] Nethravathi C, Rajamathi J T, Ravishankar N, et al. Graphite oxide-intercalated anionic clay and its decomposition to graphene-inorganic material nanocomposites [J]. Langmuir, 2008, 24(15): 8240-8244.

[37] Yu S H, Zhao G C. Preparation of platinum nanoparticles-graphene modified electrode and selective determination of rutin [J]. International Journal of Electrochemistry, 2011, 2012: 1-6.

[38] Zhou H, Qiu C, Liu Z, et al. Thickness-dependent morphologies of gold on N-layer graphenes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 132(3): 944-946.

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[39] Lu W, Luo Y, Chang G, et al. Synthesis of functional SiO_2-coated graphene oxide nanosheets decorated with Ag nanoparticles for H_2O_2 and glucose detection [J]. Biosensors & Bioelectronics, 2011, 26(12): 4791-4797.

[40] Ma J, Zhang J, Xiong Z, et al. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver-modified graphene oxide [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3350-3352.

[41] Qian W, Cottingham S, Jiao J. Hybridization of conductive few-layer graphene with well-dispersed Pd nanocrystals [J]. Applied Surface Science, 2013, 275: 342-346.

[42] Kuang D, Xu L, Liu L, et al. Graphene-nickel composites [J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 484-490.

[43] Jagannadham K. Thermal conductivity of copper - graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2012, 43(2): 316-324.

[44] Marquardt D, Vollmer C, Thomann R, et al. The use of microwave irradiation for the easy synthesis of graphene-supported transition metal nanoparticles in ionic liquids [J]. Carbon, 2011, 49(4): 1326-1332.

[45] Zhang D F, Pu X P, Ding G Q, et al. Two-phase hydrothermal synthesis of TiO_2 - graphene hybrids with improved photocatalytic activity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 572: 199-204.

[46] Shen J, Yan B, Shi M, et al. One step hydrothermal synthesis of TiO_2-reduced graphene oxide sheets [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3415-3421.

[47] Du G X, Wang X X, Zhang L D, et al. Controllable synthesis of different ZnO architectures decorated reduced graphene oxide nanocomposites [J]. Materials Letters, 2013, 96: 128-130.

[48] Ahmad M, Ahmed E, Hong Z L, et al. A facile one-step approach to synthesizing ZnO/graphene composites for enhanced degradation of methylene blue under visible light [J]. Applied Surface Science, 2013, 274: 273-281.

[49] Li B J, Cao H Q. ZnO@ graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3346-3349.

[50] Cheng J L, Xin H L, Zheng H M, et al. One-pot synthesis of carbon coated-SnO_2/graphene-sheet nanocomposite with highly reversible lithium storage capability [J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 152-158.

[51] Yan J, Fan Z, Wei T, et al. Fast and reversible surface redox reaction of graphene - MnO_2 composites as supercapacitor electrodes [J]. Carbon, 2010, 48(13): 3825-3833.

[52] Yan J, Wei T, Qiao W, et al. Rapid microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/Co_3O_4 composite for supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(23): 6973-6978.

[53] Zhu S M, Guo J J, Dong J P, et al. Sonochemical fabrication of Fe_3O_4 nanoparticles on reduced graphene oxide for biosensors [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(3), 872-880.

[54] Shi W H, Zhu J X, Sim D H, et al. Achieving high specific charge capacitances in Fe_3O_4/ reduced graphene oxide nanocomposites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3422-3427.

[55] He F, Lam K, Ma D, et al. Fabrication of graphene nanosheet (GNS) - Fe_3O_4 hybrids and GNS - Fe_3O_4/syndiotactic polystyrene composites with high dielectric permittivity [J]. Carbon, 2013, 58: 175-184.

[56] Bajpai R, Roy S, Koratkar N, et al. NiO nanoparticles deposited on graphene platelets as a cost-effective counter electrode in a dye sensitized solar cell [J]. Carbon, 2013, 56: 56-63.

[57] Wu S X, Yin Z Y, He Q Y, et al. Electrochemical deposition of Cl-doped n-type Cu_2O on reduced graphene oxide electrodes [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3467-3470.

[58] Kim F, Luo J, Cruz-Silva R, et al. Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(17): 2867-2873.

[59] Yan S C, Shi Y, Zhao B, et al. Hydrothermal synthesis of CdS/functionalized graphene sheets nanocomposites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 570: 65-69.

[60] Ghosh T, Ullah K, Nikam V, et al. The characteristic study and sonocatalytic performance of CdSe - graphene as catalyst in the degradation of azo dyes in aqueous solution under dark conditions [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(2): 768-776.

[61] Das S, Sudhagar P, Nagarajan S, et al. Synthesis of graphene - CoS electro-catalytic electrodes for dye sensitized solar cells [J]. Carbon, 2012, 50(13): 4815 - 4821.

[62] Huang G C, Chen T, Wang Z, et al. Synthesis and electrochemical performances of cobalt sulfides/graphene nanocomposite as anode material of Li-ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 235: 122-128.

[63] Wang M Y, Huang J R, Tong Z W, et al. Reduced graphene oxide - cuprous oxide composite via facial deposition for photocatalytic dye-degradation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013,568: 26-35.

[64] 张树鹏，宋海鸥. 氧化石墨烯/β-环糊精超分子杂化体的制备及表征 [J]. 无机材料学报，2012，27(6)：596-602.
Zhang Shupeng, Song Haiou. Preparation and characterization of graphene oxide/β - cyclodextrin supramo-lecular hybrid material [J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(6): 596-602.

[65] Li D, Kaner R B. Graphene-based materials [J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3: 101.

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

[66] Verdejo R, Bernal M M, Romasanta L J, et al. Graphene filled polymer nanocomposites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3301-3310.

[67] 吕 晴, 于 杰, 秦 军, 等. 改性石墨烯的制备及对石墨烯/HDPE非等温结晶动力学的影响 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(4): 70-76.
Lv Qing, Yu Jie, Qin Jun, et al. Preparation of modified graphene and its effect on non-isothermal crystallization kinetics of MGN/HDPE [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 70-76.

[68] Babel S, Kurniawan T A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 97(1): 219-243.

[69] Ngah W S, Ab Ghani S, Kamari A. Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(4), 443-450.

[70] He Y Q, Zhang N N, Wang X D. Adsorption of graphene oxide/chitosan porous materials for metal ions [J]. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(7): 859-862.

[71] Yan D X, Ren P G, Pang H, et al. Efficient electromagnetic interference shielding of lightweight graphene/polystyrene composite [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(36): 18772-18774.

[72] Zhang H B, Yan Q, Zheng W G, et al. Tough graphene-polymer microcellular foams for electromagnetic interference shielding [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(3): 918-924.

[73] 袁冰清, 郁黎明, 盛雷梅, 等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的电磁屏蔽性能 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 22-26.
Yuan Bingqing, Yu Liming, Sheng Leimei, et al. Graphene sheets/polyaniline composite for electromagnetic interference shielding [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1): 22-26.

[74] Zhou K F, Zhu Y H, Yang X, et al. A novel hydrogen peroxide biosensor based on Au-graphene-HRP-chitosan biocomposites [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(9): 3055-3060.

[75] 刘建华, 张施露, 于 美, 等. 石墨烯接枝聚吡咯复合物的原位合成及其电容特性研究 [J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 403-408.
Liu Jianhua, Zhang Shilu, Yu Mei, et al. Synthesis and capacitance characteristics of the graphene grafted polypyrrole composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(4): 403-408.

[76] Zhou X F, Wang F, Zhu Y M, et al. Graphene modified $LiFePO_4$ cathode materials for high power lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3353-3358.

[77] Li Z P, Wang J Q, Liu X H, et al. Electrostatic layer-by-layer self-assembly multilayer films based on graphene and manganese dioxide sheets as novel electrode materials for supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3397-3403.

[78] Ataca C, Aktürk E, Ciraci S. Hydrogen storage of calcium atoms adsorbed on graphene: First-principles plane wave calculations [J]. Physical Review B, 2009, 79(4): 41406-41411.

[79] Du A, Zhu Z, Smith S C. Multifunctional porous graphene for nanoelectronics and hydrogen storage: new properties revealed by first principle calculations [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(9): 2876-2877.

[80] Liang M H, Luo B, Zhi L J. Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices [J]. International Journal of Energy Research, 2009, 33(13): 1161-1170.

[81] de Arco L G, Zhang Y, Schlenker C W, et al. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics [J]. ACS Nano, 2010, 4(5): 2865-2873.

[82] Tang B, Hu G, Gao H, et al. Three-dimensional graphene network assisted high performance dye sensitized solar cells [J]. Journal of Power Sources, 2013, 234: 60-68.

赠阅 复合材料学报
复合材料学报 http://hcixb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0273-13

纤维增强热固性聚合物基复合材料层间增韧研究进展

全下文载

董慧民[1]，益小苏*[1,2]，安学锋[1,2]，张晨乾[1,2]，闫 丽[1,2]，邓 华[1,2]

（1. 北京航空材料研究院，北京 100095；2. 中航复合材料有限责任公司，北京 101300）

摘 要： 综述了纤维增强热固性聚合物基复合材料(PMC)层间增韧的最新研究进展。热固性复合材料由于基体树脂高的交联密度而呈脆性，表现出低的冲击损伤阻抗和损伤容限特征。柔性聚合物层间增韧是改善聚合物基复合材料层间断裂韧性和抗冲击性的有效手段，且不会降低热固性树脂的热性能和高模量。目前有 3 种层间增韧方法：颗粒增韧、聚合物纤维增韧和薄膜增韧。讨论了 3 种方法的概念、实施方案、增韧机理及研究成果。最后重点阐述了创新性的复合材料“离位”增韧思想，介绍了具有全部自主知识产权的“离位”复合材料高性能化技术体系，包括预浸料和液态成型两大复合材料产品系列。

关键词： 聚合物基复合材料；层间增韧；聚合物颗粒；聚合物纤维；聚合物薄膜；离位增韧；液态成型；预浸料

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Development of interleaved fibre-reinforced thermoset polymer matrix composites

DONG Huimin[1], YI Xiaosu*[1,2], AN Xuefeng[1,2], ZHANG Chenqian[1,2], YAN Li[1,2], DENG Hua[1,2]

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;
2. AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China)

Abstract: The latest research progress of interleaving of fibre-reinforced thermoset polymer matrix composite (PMC) is reviewed. Thermoset composites are brittle due to the high crosslink density of the matrix resin, which exhibit low impact damage resistance and damage tolerance. Interleaving of the flexible polymer improves interlaminar fracture toughness and damage resistance without sacrificing the excellent thermal properties and high modulus of the thermosets. There are three types of interleaving methods which seem to be the most frequently reported methods, namely particle, polymer fiber and polymer film interleaving. The concept, implementary methods, toughening mechanism and research results are discussed. Finally, the emphasis on interleaving composites by innovative ex-situ concept is putted. Ex-situ high-performance technology system for composites with intellectual property consisting of prepreg-based and liquid molding composites are introduced.

Keywords: polymer matrix composites; interlayer toughening; polymer particle; polymer fiber; polymer film; ex-situ toughening; liquid molding; prepreg

复合材料学报 http://jmclxb.buaa.edu.cn

纤维增强树脂基复合材料与金属材料相比，具有比强度大、比刚度高、可设计性强、抗疲劳、耐腐蚀、结构稳定性好及便于大面积整体成型等优点，自 20 世纪 60 年代中期问世以来，已经被广泛用于飞机、导弹和卫星等航空航天飞行器中[1]。

复合材料层压板中各铺层之间一般没有纤维增强，只是靠热固性基体树脂起着粘结和传递载荷作用，因此沿厚度方向及铺层之间的强度比较低；同时由于铺层间泊松比的不匹配及热膨胀系数的各向异性，在结构的自由边、变厚度区域和孔边等几何不连续处以及机械连接处会产生高层间应力集中区。这种高的应力加上弱的层间性能会导致复合材料层压板在服役过程中受到外来物体冲击后易于出现结构损伤。通常，中等能量或高能量的冲击会造成复合材料结构的侵入或穿透，这些损伤破坏容易检测并可进行修补。而对低能量冲击，层合板结构内部产生基体裂纹和分层等损伤，这类损伤往往表面破坏很小，难以用肉眼观测(目视勉强可检损伤，

收到初稿日期： 2013-10-25；**收到修改稿日期：** 2013-12-28；**网络出版时间：** 2013-12-31 16:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131231.1633.002.html
基金项目： 国家重点基础研究发展计划(2010CB631104)
通讯作者： 益小苏，博士，教授，博士生导师，研究方向为树脂基复合材料。 E-mail：xiaosu.yi@biam.ac.cn

赠阅 复合材料学报

BVID)；但是在后续的使用中，内部的分层会继续扩展，从而造成复合材料层压结构强度和刚度的严重下降，导致结构性能不能充分发挥而提前失效[2]。因此如何抑制分层损伤，提高复合材料层压板的抗冲击损伤和抗分层能力，一直是复合材料飞机结构损伤容限设计与分析的研究重点。常用的解决方法包括基体增韧(Matrix Toughening)[3-6]，铺层次序优化(Optimization of Stacking Sequence)[7]，层压板缝纫(Laminate Stitching)[8-12]，Z-向穿刺(Z-pinning)[13-14]，使用编织织物(Braided Fabric)[15]，关键铺层封端(Critical Ply Termination)[16]，边界帽形增强(Edge Cap Reinforcement)[17]，柔性铺层取代刚性铺层等。

以上抑制分层的设计方法可能会导致复合材料制造成本增大、质量增加及面内性能损失。一种可以避免出现以上问题的技术是层间增韧(Interleaving)[18-25]。层间增韧是一个古老的概念，最初在航空工业中用以阻尼降噪，抑制材料结构中疲劳裂纹扩展[26]。层间增韧是在复合材料铺层间加入薄的增韧材料层，以改善复合材料的断裂韧性及损伤容限；其可以描述为分立的第二相材料层以颗粒、纤维或薄膜的形式插入到复合材料铺层之间[19-25]。

1　复合材料层间增韧

树脂基复合材料常用的基体是热固性树脂[27]。固化后的热固性树脂具有三维网状结构，通常由分子中含有 2 个或 2 个以上活性官能团的低聚物或低分子化合物在交联剂或催化剂存在下通过固化交联反应而生成。热固性树脂单体或预聚物具有优良的工艺性能，而固化后的网状结构在高性能复合材料中又扮演了关键作用，赋予其高玻璃化温度(T_g)、良好的力学性能、电绝缘性能、耐化学品性能、粘接性能和热稳定性等。然而，高度交联的网状结构导致热固性树脂普遍存在内应力大、断裂伸长率低、抗冲击性能和耐疲劳性能差等缺点。在第 1 代复合材料中，所用的基体树脂几乎未进行增韧，因而复合材料在受到冲击时会产生严重的损伤，其冲击后强度减小约 50%[28]。鉴于复合材料损伤容限的要求，研究人员又发展了第 2 代复合材料，方法为通过在基体中混入橡胶或热塑性改性物以改善复合材料的冲击韧性。这些添加材料在一定的条件下通过发生化学反应诱导相分离而在基体中形成共溶的均相韧化组织，或者形成一个分散的第二相，如形成互穿网络或者相反转结构。这种复相结构可以增大基体树脂的断裂应变，增强材料的断裂韧性而没有牺牲 T_g，同时还保持了热固性树脂优越的力学性能[29]。但是将热塑性树脂混入热固性树脂中显著地增大了混合物的黏度，且降低了耐溶剂性，使得树脂的工艺性能变差[30]。同时，研究还发现，基体树脂断裂韧性的提高并不能表现为树脂基复合材料韧性的提高，如基体材料在增韧后，I 型层间断裂韧性(G_{IC}^{m})提高了近 20 倍，而由其组成的复合材料的 G_{IC} 最多只提高了 8 倍[31]。究其原因，一方面是由于增强纤维对基体的塑性变形和微裂纹尖端有约束作用，使基体的增韧效果得不到发挥；另一方面是纤维与基体间界面较弱，结果使基体的增韧优势不能被充分利用。另外，复合材料自身的结构特点决定了其弱的层间强度。因此，为了改善基体树脂的加工性能，并进一步提高复合材料的损伤容限，研究人员提出了“可控层间相”(Controlled Interlaminar Phase)的概念[32]。可控层间相是将复合材料的层间区域视作独立的可控制对象，并仅对该层间区域进行增韧，而非整个基体，这种方法也被称为复合材料层间增韧(Interlayer Toughening 或 Interleaving)。这种方法通过将韧性材料(薄膜或者薄纱)或预制颗粒以工程化的手段置于复合材料铺层之间以达到选择性增韧的目的，这样又产生了第 3 代复合材料。层间增韧结构中，热塑性树脂和基体热固性树脂之间可以形成良好的键合作用，这既保持了热固性树脂优异的性能，又能通过各种增韧机制增强复合材料的冲击损伤阻抗和损伤容限，实现复合材料力学性能之间的平衡。层间增韧在复合材料预浸料中的具体实施方法见图 1。层间增韧通常有 3 种方式：颗粒增韧、纤维增韧和薄膜增韧。

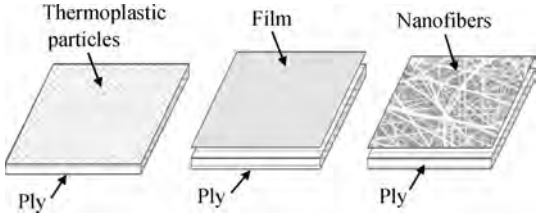


图 1　复合材料层间增韧方法[26]

Fig. 1　Methods of interleaving in composites[26]

1.1　层间聚合物颗粒增韧

层间颗粒增韧技术利用热固性基体良好的成型工艺性能和热塑性树脂高的断裂韧性，将热塑性树脂以颗粒的形式引入到复合材料层压板层间。层间

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

颗粒增韧技术示意图见图 2。实施方法如下：将热塑性树脂碾碎成粉末后通过一定尺寸的筛子，这样可以控制颗粒粒径保持在合适的范围内[33]；然后将该粉末以所需的面密度均匀地喷洒在预浸料表面，接着压制以使颗粒依附或者埋入预浸料中；最后将改性的预浸料按照标准的制造工艺进行固化。由于层间颗粒具有很大的层间接触面积和有效的能量吸收结构，因此可以达到较好的增韧效果。通常使用的增韧颗粒有两类，分别为橡胶和热塑性树脂粒子。

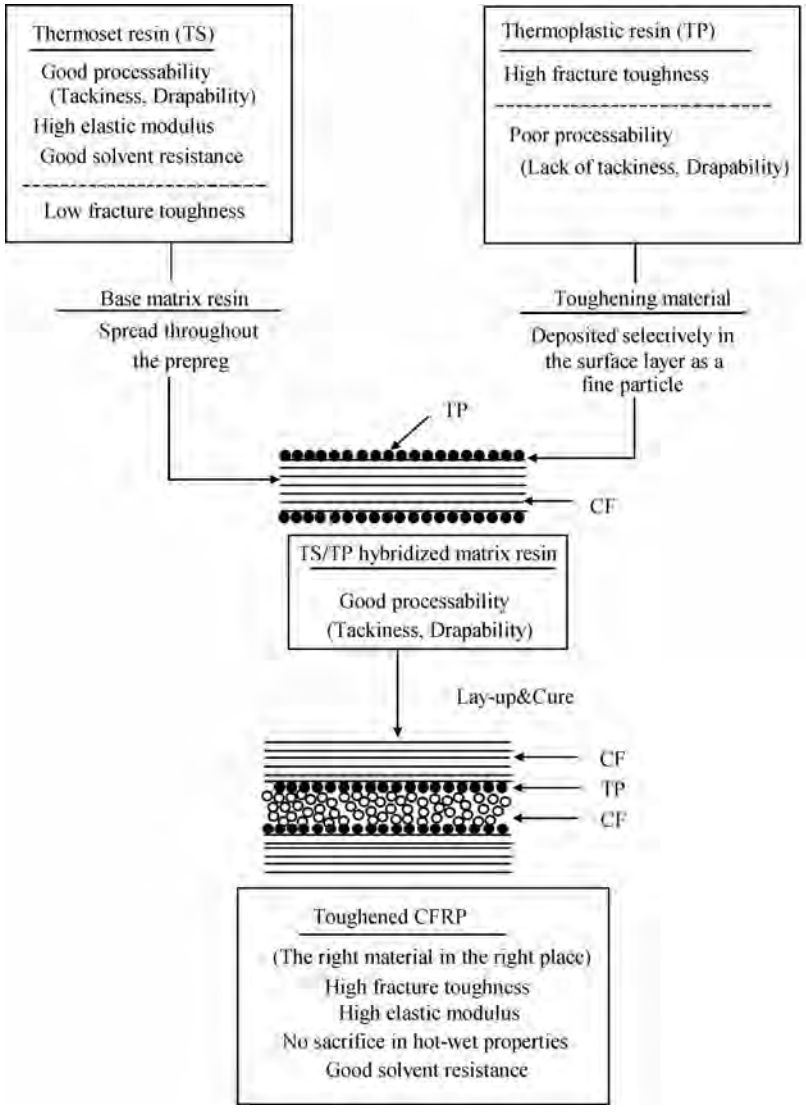


图 2　复合材料层间颗粒增韧示意图[19]

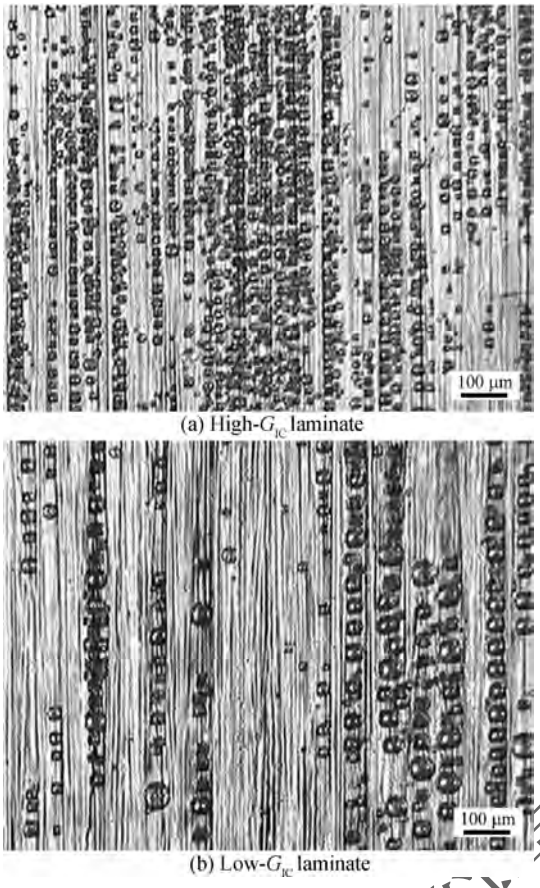
Fig. 2　Schematic of particulate interlayer toughening in composites[19]

Hsiao 和 Derkowski 等[34-35]通过一种简单光学技术观察了 IM7/8551－7 石墨环氧基复合材料层间聚酰亚胺颗粒的分布。图 3 分别为不同 G_{IC} 值复合材料层压板表面的光镜图片。从图 3(a)中可以看到，高 G_{IC} 层压板(613 J/m^2)中增韧颗粒尺寸较小，但是其粒径分布更加均一，更加密集；而图 3(b)中，低 G_{IC} 层压板(403 J/m^2)中粒子尺寸更大，分布较为疏散。

Pearson 和 Yee[36-37]认为热塑性树脂增韧热固性树脂可能的机理有粒子架桥(Particle Bridging)，裂纹钉锚(Crack Pinning)，裂纹路径偏转(Crack Path Deflection)，粒子屈服引发剪切带(Particle Yielding-induced Shear Band)，粒子屈服(Particle Yielding)，微裂纹(Microcracking)等。层间颗粒增韧复合材料的机理见图 4[37]。

Scott 和 Phillips[38]发现碳纤维增强环氧树脂

赠阅 复合材料学报

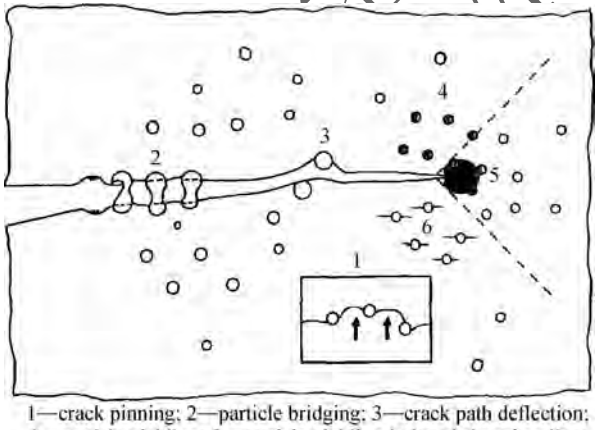


(a) High-G_{IC} laminate

(b) Low-G_{IC} laminate

图 3 IM7/8551－7 复合材料不同表面颗粒分布比显微图片对比[34]

Fig. 3 Micrograph comparison of IM7/8551－7 composite surface showing major difference in global particle distribution[34]



1—crack pinning; 2—particle bridging; 3—crack path deflection; 4—particle yielding; 5—particle yielding-induced shear bending; 6—microcracking.

图 4 层间颗粒增韧热固性树脂机理示意图[37]

Fig. 4 Schematic of toughening mechanism for particle toughened thermoset resin[37]

基复合材料(CFRP)中，基体树脂韧性很大程度上决定了平行于纤维方向的裂纹扩展的起始损伤阻抗；再者，在环氧树脂中添加端羧基丁腈橡胶(CTBN)后，纯树脂的断裂韧性得到显著提高，如添加 9 wt%的 CTBN，纯树脂的 G_{IC}^{m} 值从 300 J/m^2 增大到 3 000 J/m^2；但是在纯树脂中观察到的韧性大幅度增加并不能转移至 CFRP 中，相反，后者仅表现出适度增加。作者认为，CFRP 中表现出的韧性抑制作用可能与裂纹扩展通过的树脂膜厚度相关。

Seferis 课题组[39]采用橡胶颗粒对 T800HB 碳纤维增强环氧树脂基复合材料进行了层间优化。结果表明，复合材料的层间韧性获得了大幅度提高，增韧前后相比，G_{IC} 从 469 J/m^2 提高到 799 J/m^2，G_{IIC} 从 1 179 J/m^2 提高到 2 528 J/m^2；同时，冲击后压缩强度从 178 MPa 提高到 247.9 MPa。I 型断裂形貌见图 5，可以发现，橡胶颗粒的存在钝化了裂纹尖端，引起裂纹扩展路径偏折，同时可见大量撕裂状的橡胶颗粒，结果能量吸收水平骤增，因而获得层间韧性优化。

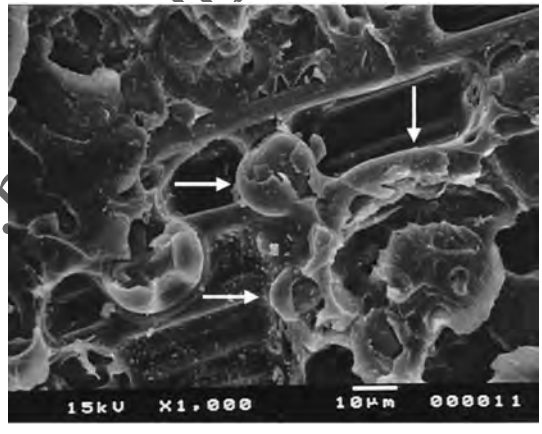


图 5 橡胶颗粒改性层压板 I 型层间断裂表面 SEM 图[39]

Fig. 5 SEM image of mode I fracture surface from laminates modified by rubber particles[39]

Gao 等[40]研究了热塑性层间颗粒增韧 3 种碳纤维环氧复合材料(HT7/5228、HT3/NY9200G 和 HT3/5224)的 II 型断裂韧性和准静态压痕(QSI)实验，并与未增韧试样进行了对比。实验结果表明，增韧颗粒与基体树脂之间的相容性决定了层间增韧的效果。层间颗粒增韧前后，HT7/5228 复合材料的 G_{IIC} 值从 613 J/m^2 增大到 1 014 J/m^2，HT3/NY9200G 复合材料的 G_{IIC} 值从 507 J/m^2 增大到 775 J/m^2，相比之下，HT3/5224 复合材料由于热塑性颗粒和基体树脂间的化学不相容性，G_{IIC} 从 248 J/m^2 降低到 77 J/m^2。QSI 结果还表明，层间增韧复合材料的损伤阻抗得到明显增强。层间颗粒增韧的试样即便在局部区域内有较大的压痕深度，

赠阅 复合材料学报

但其损伤面积仍然很小。作者认为层间颗粒增韧机理主要如下：增韧层的几何尺寸效应、裂纹路径偏转及裂纹尖端屈服。进一步讲，热塑性颗粒可以通过塑性变形来吸收大量能量。

层间颗粒增韧的一个典型的代表产品是T800H/3900－2碳纤维环氧预浸料，其层间结构见图6，该产品已经使用在波音B777、B787的承力结构中[41-43]。Hojo等[42]研究了T800H/3900－2复合材料的I型断裂和疲劳过程，结果表明，T800H/3900－2表现出优异的断裂韧性及耐疲劳性。他们提出一个假设来解释这种现象，即裂纹扩展路径从Interlayer层转移至Interlayer和基本子层间的界面，见图7。但是这种颗粒增韧导致了层压板面内性能的显著损失[19]。

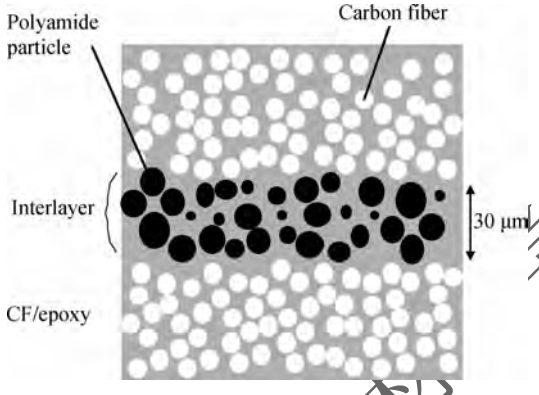


图6 T800H/3900－2层压板截面结构[42]

Fig. 6 Schematic of transverse section of T800H/3900－2 laminates[42]

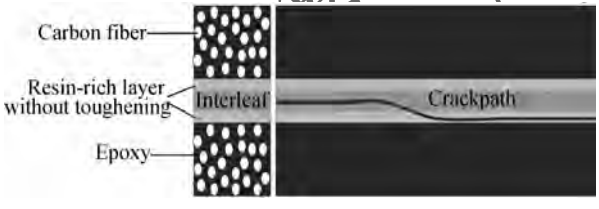


图7 T800H/3900－2复合材料分层由Interleaf增韧层转移至界面处[42]

Fig. 7 Delamination translation within the interleaf to the interface of T800H/3900－2 composite[42]

颗粒增韧的最新进展是层间离聚物增韧[44]。离聚物是一种新的热塑性树脂，是一类分子链上带有少量可离子化基团，并被金属粒子部分或者全部中和的高分子材料[22]。离聚物层间增韧比较成功的一个产品是Toho UT500/111碳纤维/环氧复合材料[42-44]。Matsuda等[44]研究了乙烯基离聚物Interleaf厚度(12 μm，25 μm，100 μm和200 μm)对复合材料I型层间断裂韧性的影响。研究表明，离聚物Interleaf与子层预浸料间存在界面区域。相比于未增韧试样，薄的离聚物Interleaf膜剧烈地增大了复合材料的层间断裂韧性；然而，增大Interleaf厚度，复合材料G_{IC}的增加很小。电镜观察表明，裂纹扩展路径依赖于离聚物区域的厚度。对于薄的离聚物，裂纹在离聚物的界面处扩展；对于厚的离聚物，裂纹在子层预浸料的界面处扩展，裂纹表面处的离聚物树脂发生很大的变形，裂纹扩展示意图见图8。

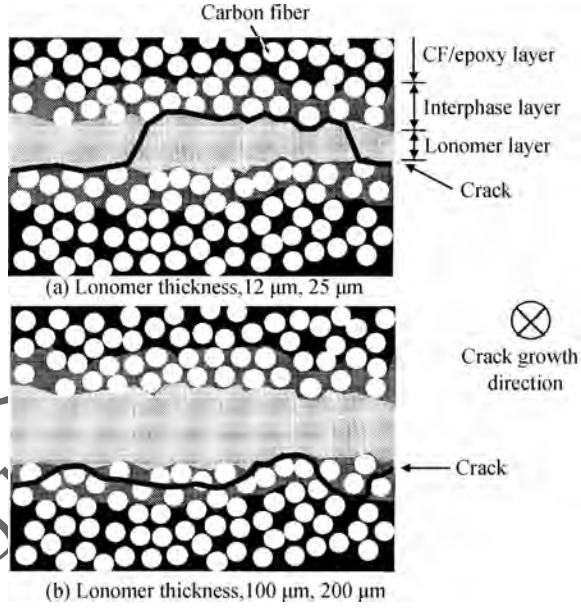


图8 离聚物增韧复合材料层间裂纹扩展路径示意图[44]

Fig. 8 Schematic of the crack path at transverse section for the ionomer-interleaved composite[44]

1.2 层间聚合物纤维增韧

除了层间颗粒增韧(Particle Interleaving)外，研究者还提出了聚合物纤维层间增韧技术[45-53]。热塑性纤维层间增韧技术有2种实现方式，一种是利用无规纳米纤维在层间区域内进行选择性增韧；另外一种方式是将热塑性连续纤维作为纱线的组成部分与结构纤维进行机织/混纺。决定热塑性纤维层间增韧的关键是热塑性树脂和基体树脂之间的相容性。

1.2.1 层间无规纳米纤维增韧

通常制备无规纳米纤维的方法是静电纺丝，该技术的核心是使带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动与变形，然后由于溶剂挥发或熔体冷却而固化，最终得到纤维化物质[54]。纳米纤维层间增韧的实施方法如下：将电纺纳米纤维直接放置在预

复合材料学报 http://fhclxb.

赠阅 复合材料学报

浸料中[46]或者首先制备成织物，然后转移到预浸料上[55]。这种技术的关键是制备高质量精致无规热塑性纳米纤维。

Li 等[47]使用电纺制备的无规热塑性聚砜(PSF)纳米纤维膜来增韧碳纤维增强环氧树脂基复合材料。结果表明，PSF 在环氧基体中形成了相反转结构，表现为连接在一起的榴状体小球。这种层间相结构使得复合材料表现出优异的力学性能。相比于未增韧复合材料，体系中纳米纤维膜质量分数依次为 1 wt%，3 wt% 和 5 wt%时，G_{IC} 分别对应增大了 158%，261% 和 281%，且远高于同等用量下的 PSF 薄膜增韧复合材料。动态热机械分析(DMTA)测试结果表明，纳米纤维膜与环氧基体间存在良好的相容性。相比于未增韧复合材料，PSF 纳米纤维膜层间增韧复合材料的弯曲性能也得到了改善。

Hamer 等[56]分别研究了电纺 Nylon 66 纳米纤维垫和纺粘法制造 Nylon 66 非织造布层间增韧碳纤维/环氧层压板。结果表明，纳米纤维垫有效地改善了复合材料层压板的层间断裂韧性；相比于未增韧层压板，G_{IC} 增大了 3 倍。作者进一步研究了电纺纳米纤维垫与 CEREX Nylon 66 非织造布的增韧机理：前者在复合材料内部裂纹尖端附近形成了塑性区域，而后者通过热塑性纳米纤维桥接(见图 9)效应而导致高的能量耗散。



图 9　I 型加载下 CEREX 纤维桥接[56]

Fig. 9　CEREX fiber bridging under Mode I loading[56]

1.2.2　热塑性连续纤维机织/混纺层间增韧

热塑性纤维机织技术由 Cytec 公司[57]首先提出，其主要思想是将热塑性树脂纺织成纤维，然后通过与碳纤维进行机织制备预成型体，注入液态热固性树脂，当固化完成后，热塑性树脂溶解在热固性树脂中，从而达到增韧的目的。Cytec 材料公司已经生产了商业化的 PRIFORM 纤维并应用在了 977 材料体系中，图 10 为 977－20 材料，其为1 270 mm 宽的 0°/90°非屈曲混编织物，通过 54 tex PRIFORM 5HS 溶解性纱将分离的 0°和 90°碳纤维片材(Toho/Tenax IMS 24k 5131)结合在一起而成。

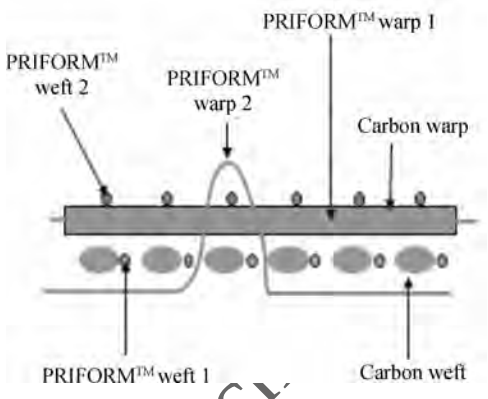


图 10　具有高铺放性的双轴非屈曲织物 977－20

Fig. 10　A highly drapeable biaxial textile 977－20 with no fiber crimping

Hogg[58]将热塑性纤维与结构纤维混纺，然后使用低黏度树脂手糊成型制造了层压板，结构见图 11。结果表明，层间增韧复合材料的 I 型和 II 型层间断裂韧性得到了极大的改善。相比较于纯粹的玻璃纤维增强层压板(GFRP)，玻璃纤维和 PP/nylon 热塑纤维混纺增强体制造的层压板在穿透冲击时吸收了更多的能量而表现出优异的抗冲击性。

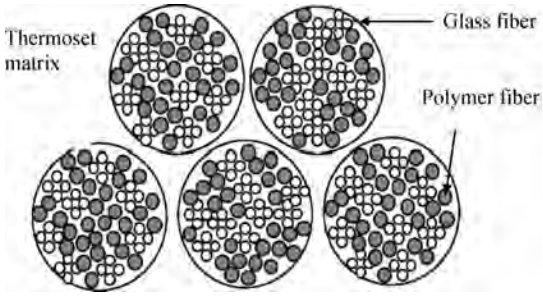


图 11　热塑性纤维与结构纤维混纺示意图[58]

Fig. 11　Schematic of thermoplastic fibers commingled with structural fibers[58]

虽然机织技术能够有效地提高复合材料的韧性，但也有诸多缺点，如带来了新的工艺步骤、增大了生产成本、降低了生产效率等；此外，混纺织物内部纤维分布的均匀度以及批次的稳定性等工艺因素本身就很复杂，且额外引入热塑性纤维会降低结构纤维的体积分数，使复合材料的力学性能在一定程度上受到影响[27]。

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1.3 层间聚合物薄膜增韧

薄膜增韧在复合材料层间增韧技术中也占有相当重要的地位，其为改善复合材料性能提供了更加丰富的可能性。层间增韧薄膜可能是具有不同官能团的聚合物混合物。层间薄膜增韧通常的实施方法为将一定厚度的聚合物薄膜置于铺层之间，然后，按照树脂的固化制度固化层压板。薄膜包括不同厚度的热塑性树脂膜[59]和热固性树脂自相似膜[26,60-61]、橡胶膜，以及不同官能团的聚合物混合物等。

层间薄膜增韧的第1种形式是美国Cyanamid公司提出的Interleaf增韧概念[62-63]，具体方法是以60%纤维体积含量的标准预浸料为基础，在其表面加工出一层很薄的高韧性层，并采用原有的铺贴方法和热压工艺，制成高韧性的复合材料。

Sela等[64]研究了Interleaf材料厚度对AS4/3502石墨环氧复合材料层间断裂韧性的影响。他们使用了2种Interleaf产品，分别为FM 300和FM 73，厚度范围为0.04～1.10 mm。结果表明，相比于未增韧的层压板，使用Interleaf增韧复合材料的G_{IC}和G_{IIC}分别增大了10倍和7倍。同时还发现，在低厚度范围0.1～0.7 mm，Interleaf的增韧效应更加显著；当Interleaf层厚度超过0.7 mm时，G_{IIC}开始降低。

Ozdil和Carlsson[65]研究了热固性薄膜(FM 300 HST，丁腈橡胶改性环氧)和热塑性薄膜(HXT 440，非晶材料)对石墨/环氧复合材料I型层间断裂韧性的影响。为了研究刚性复合材料铺层对裂纹尖端塑性区域的限制作用，使用的Interleaf材料厚度范围较宽。结果表明，热塑性Interleaf对复合材料层压板G_{IC}的改善效果要远高于热固性Interleaf，这是由于热塑性Interleaf高的屈服强度和断裂应变，其在断裂过程中吸收了较大的能量。且增韧所用热塑性Interleaf厚度非常小(16 μm，约为铺层厚度的1/11)时，复合材料达到了最大的G_{IC}值(5倍于未增韧层压板)，随后Interleaf厚度继续增大，G_{IC}达到了平台区；这被解释为裂纹尖端前塑性区域与刚性复合材料铺层间产生了相互作用。断裂结构研究表明，高G_{IC}试样中观察到了Interleaf材料广泛的变形和拔出现象。而在低G_{IC}试样中，Interleaf材料发生了非常小的变形。因此，作者认为Interleaf材料与基体树脂之间良好的粘合作用是复合材料达到较大G_{IC}值的必需条件。

Aksoy和Carlsson[66]也研究了热塑性(一种非晶高聚物)和热固性Interleaf(FM 3001，丁腈橡胶改性环氧)对IM7/CYCOM 1827石墨环氧基复合材料层间断裂韧性的影响，并得到了类似的结论，他们认为热固性Interleaf的增韧机理为内聚破坏、微裂纹和塑性变形；而热塑性Interleaf表现出共聚破坏、一定程度的微裂纹和材料屈服。图12为热塑性Interleaf增韧复合材料的侧视图。图中在复合材料子层与Interleaf材料之间观察到了粗重黑线，这表明热塑性Interleaf材料未能与基体树脂构筑良好的界面，因此无法与相邻的铺层很好地融为一体。

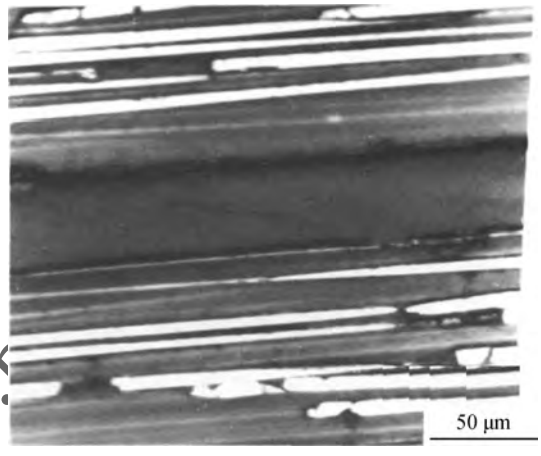


图12 热塑性Interleaf增韧复合材料侧视图[66]

Fig. 12 Edge-view of thermoplastic interleaf toughened composite[66]

为了解决Interleaf与复合材料基体树脂的界面问题，研究人员又提出了一个“间隔层间结合”(Intermittent Interlaminar Bond)[67]的概念，具体为通过将Interleaf材料形式由连续变成非连续，最终将在复合材料层间同时提供弱的和强的界面粘合作用，从而有效地改善复合材料的增韧效果。Pegoretti等[68]研究了穿孔PEI薄膜层间增韧环氧基复合材料的层间断裂韧性和冲击阻抗。具体方法是在厚度为26 μm的PET薄膜上制出直径为1 mm的不同面密度(0～44孔/cm^2)的圆孔，以选择性地增大基体树脂与碳纤维层压板之间的层间接触面积。结果表明，随PEI薄膜中圆孔面密度的不同，G_{IC}值变化范围为40～260 J/m^2。层压板的弹性模量实际上与层间粘合水平无关，材料的层间断裂韧性与弯曲强度表现出相同的变化趋势。同时还进行了Charpy冲击测试，根据冲击结果定义柔性指数为损伤扩展能量与起始损伤能量的比值；数据表

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

明，随层间断裂韧性降低，柔性指数显著增大。

还有一种层间增韧的方法是将热塑性树脂热熔喷丝黏结成面纱无纺织物或无纺布，而后放置于复合材料铺层之间。具体操作方法是将面纱热熔附在增强织物表面。面纱无纺布的主要原料是聚酯、聚氨酯或者聚酰胺等。

Tsotsis[69]使用不同面密度的 3 种不同种类面纱无纺布材料层间增韧了 T700S/TV－15 石墨/环氧复合材料。所用的 Interlayer 材料分别为聚酰胺(牌号 PA1008)，三元聚合物混合物(牌号 VI6010)，聚酯(牌号 PE2900)，3 种材料所用的面密度依次为 4.24 g/m^2、8.48 g/m^2 和 12.72 g/m^2。结果表明，使用轻质的面纱无纺布可以为液态成型和预成型体基复合材料提供优越的增韧效果；再者，这种技术在预成型体制造阶段几乎没有增加成本。从工艺角度，如果面纱先于树脂浸渍前与碳纤维发生热熔粘接，那么其还将表现出稳定纤维结构的作用。力学性能测试数据表明，当体系选择的面纱材料合适时(如 PA1008 和 VI6010)，面纱无纺布与基体树脂间相容性良好，面纱材料可以显著地改善复合材料的冲击阻抗，剧烈地减少冲击损伤面积，提高复合材料的 CAI 强度值而保持其他力学性能不发生降低，如开孔压缩强度和剪切强度等；相反，若插层面纱材料选择不合理(如 PE2900)，将会导致复合材料的力学性能急剧下降。从工艺角度，如果面纱先于树脂浸渍前与碳纤维发生热熔粘接，那么其还将表现出稳定纤维结构的作用，并且改善复合材料的压缩性能。

复合材料受载过程中，结构中不同位置处的响应是不一样的。因而可以选择在最易于损伤处进行有针对性的增韧，以抑制和控制复合材料受载产生的损伤。Yasaee 等[70]呈现了一种控制 E 玻纤/913 环氧复合材料层压板低速冲击分层增长的技术。他们将分立热塑性聚酰亚胺(PI)薄膜选择性地应用于复合材料层压板铺层之间的不同位置处，含热塑性薄膜的层间结构见图 13，研究了 6 种不同的铺层构造。结果表明，不同热塑性薄膜铺层结构产生的结构损伤不同，冲击后压缩强度均得到保持或者改善，因而可以利用这种技术有效地控制损伤，抑制分层。与未增韧层压板比较，对于分层损伤面积减小 38%的分立热塑性薄膜层间增韧复合材料，其 CAI 强度值增大了 18%。然而，并非所有的热塑性薄膜铺层都会减少复合材料层压板冲击损伤，但是，即使分立热塑性薄膜增韧复合材料的分层损伤面积增大 30%，其仍表现出与未增韧层压板类似的 CAI 强度。这充分说明了影响 CAI 强度值的关键因素是结构中分层损伤的位置，而非分层损伤面积。

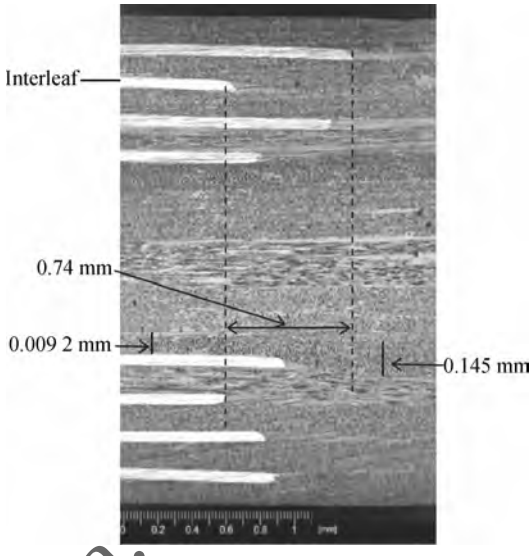
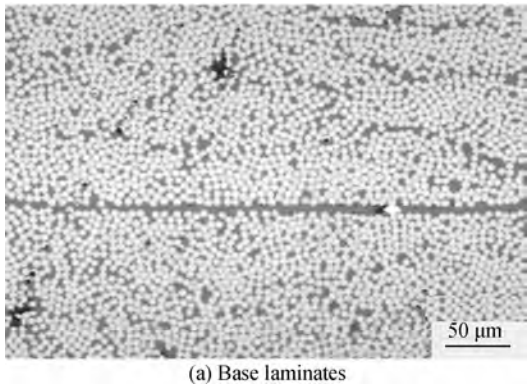


图 13 热塑性薄膜对纤维结构的影响[70]

Fig. 13 Effect of thermoplastic film on fibre architecture[70]

除了以上方法外，研究人员[60-71]还提出利用自相似热固性树脂来增韧复合材料。Hojo 等[71]研究了自相似环氧 Interleaf 厚度对碳纤维增强环氧基复合材料层间断裂韧性和疲劳分层裂纹增长行为的影响，剖面结构见图 14。结果表明，这些环氧 Interleaf 复合材料层压板的 I 型层间断裂韧性(层间断裂韧性和分层疲劳阈值)几乎与不含环氧 Interleaf 层的复合材料相同；而且环氧 Interleaf 复合材料层压板的 II 型层间断裂韧性要高于不含环氧 Interleaf 层的复合材料层压板，前者分别为后者的 1.6倍(起始值)与 3.4 倍(扩展值)，且前者的 II 型疲劳阈值也要比后者高 2～2.3 倍。分析认为，在 I 型加载下，Interleaf材料的韧性是关键因素，而对



(a) Base laminates

复合材料学报 http://bclxb.buaa.

赠阅 复合材料学报

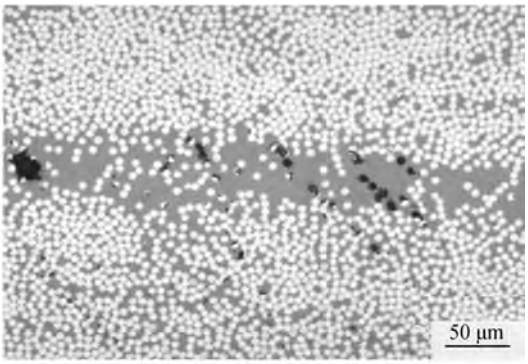


图 14　基本层压板和环氧层间增韧层压板截面光镜图[71]

Fig. 14　Optical micrographs of transverse sections for base laminates and epoxy-interleaved laminates[71]

II 型加载，Interlayer 层的厚度是决定断裂的关键因素。

2　层间“离位”增韧

前面介绍的层间增韧材料大体上偏厚，约为铺层厚度的 20%～50%，这导致层压板厚度增大，面内刚度和强度降低[72]。为了解决 Interleaf 增韧的缺点，益小苏等[73-76]提出了一种新型的增韧方法——离位增韧。离位增韧中，体系的初始状态是相间的热固本体树脂和纯的热塑增韧树脂层，两者存在截然分开的界面。随着固化反应进行，低分子量热固性成分向热塑性树脂层内部扩散，在热塑性层内形成一个浓度梯度，通过相分离形成热塑性树脂包裹热固性基体树脂的双连续相结构，见图 15(a)，且由于高分子量热塑性成分的扩散能力有限，热固基体中有相当部分仍然为纯的热固基体，该热固性树脂包裹着增强纤维，结构见图 15(b)。于是形成了一种周期性的层状结构：在平行于各层的面内，树脂相结构是均匀的，而沿着垂直于各层的方向前进，则周期性地表现为热固性树脂连续相、梯度界面相区与热塑性树脂连续相的间隔分布的结构。这样复合材料的刚度和强度不会由于热塑性树脂层的存在而降低，不需要增加额外的纤维层以满足结构设计强度的要求，不会影响复合材料的减重效果。

实验证明，由于“离位”方法并不涉及基体树脂的化学本质，所以该法既适用于双马来酰亚胺树脂(BMI)[72]，也适用于环氧树脂(EP)[77]和聚酰亚胺树脂(PI)[78]，可较大幅度提升复合材料层压板层间韧性，同时保持其面内性质基本不变。

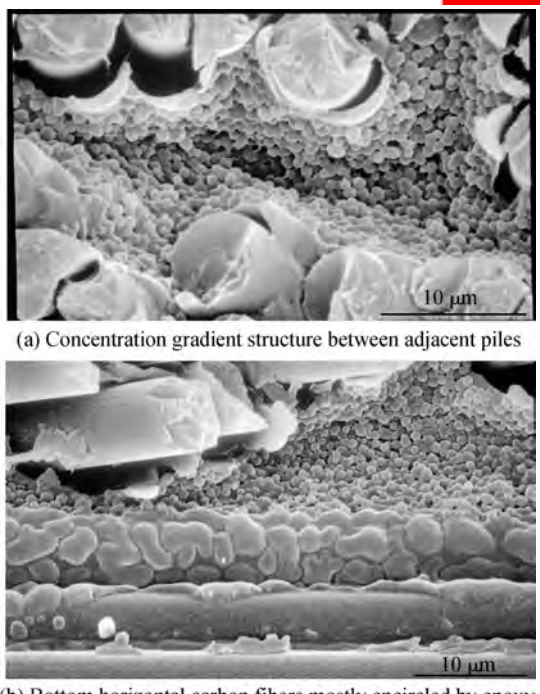


图 15　“离位”增韧碳纤维/环氧复合材料的相结构[76]

Fig. 15　Phase morphologies of “Ex-Situ” interleaved carbon fiber/epoxy composite

“离位”复合增韧不仅在预浸料复合材料体系中取得成功，而且还发展了一种基于预制织物的液态成型复合材料增韧技术[79]，产品注册名称为 ES™-Fabric。ES™-Fabric 是一种在增强织物表面进行“离位”预处理而附载增韧剂和/或定型剂的液态成型专用织物，其兼具增韧-定型双功能，见图 16。这种产品制备的复合材料中形成了结构化的层间高韧性区，从而改善了抗层间损伤能力，冲击损伤较小且 CAI 值可以稳定地达到第二代预浸料复合材料以上的韧性水平[79]。益小苏等[80]又研制了基于无皱折织物(NCF)技术的所谓 MESF 织物(Multi ES-Fabric)，利用 ES™-Fabric 织物和 MESF 技术，能够以较低的成本实现 RTM 和 RFI 等液态成型复合材料韧性的显著改善。

Yun 等[81]也基于“离位”思想利用热塑性树脂在热固性基体树脂中发生微观相分离来增韧复合材料，具体实施方法是将 PSF 薄膜置于碳纤维增强环氧基复合材料层间。研究发现，PSF 在环氧树脂中溶解和扩散速率的相对大小导致 PSF 在环氧内部形成梯度浓度，从而使 PSF 在复合材料中形成梯度相结构。随着 PSF 浓度的增加，相态从海岛结构变为相反转(榴状体)结构。使用 21 wt% PSF

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

薄膜的复合材料相比于未增韧复合材料，G_{IC} 增加了 2.7 倍。作者将这种增韧效果归因于复合材料内基体树脂半互穿网络结构中的连续富 PSF 相在加载下发生了塑性变形，断裂表面见图 17。

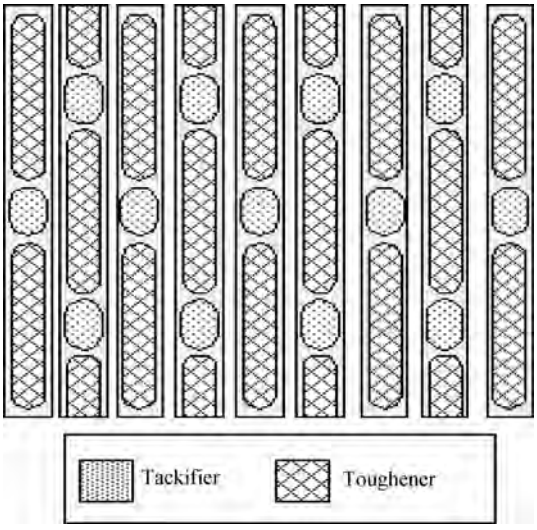


图 16　表面附载定型剂和增韧剂的 ES^{TM}-Fabric[79]

Fig. 16　ES^{TM}-Fabric loading with tackifier and toughener[79]

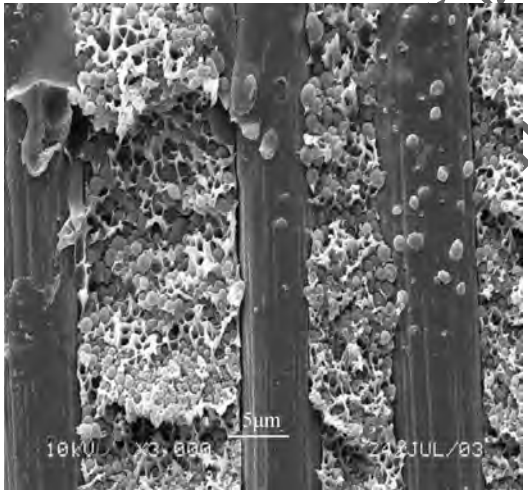


图 17　21 wt% PSF 薄膜改性复合材料的断裂表面[81]

Fig. 17　Fracture surface of 21 wt% PSF film modified composite[81]

3　结　语

纤维增强聚合物基复合材料(PMC)由于比强度高、比刚度大、可设计性强、抗疲劳性能好、阻尼性能优越，已经被广泛地使用于汽车和航空航天等领域。但是复合材料层压板沿厚度方向及铺层之间的强度比较低，对横向载荷特别是低速冲击载荷非常敏感，容易产生层间裂纹并向层内扩展，导致整体结构损伤和破坏。复合材料的损伤容限和耐久性设计问题成为人们研究的重点。聚合物层间增韧(Interlayer Toughening 或 Interleaving)作为一种工程化的复合材料增韧方法，通常包括颗粒增韧、聚合物纤维增韧及薄膜增韧 3 种方式。“离位”增韧作为层间增韧的杰出代表，已经被证明是一种非常有价值的增韧方法。

参考文献：

[1] 益小苏，许亚洪，程群峰，等. 航空树脂基复合材料的高韧性化研究进展[J]. 科技导报，2008，26(6)：84-92.
Yi Xiaosu，Xu Yahong，Cheng Qunfeng，et al. Development of studies on polymer matrix aircraft composite materials highly toughened[J]. Science & Technology Review，2008，26(6)：84-92.

[2] 矫桂琼，宁荣昌，卢智先，等. 层间增韧复合材料研究[J]. 宇航材料工艺，2001，31(4)：36-39.
Jiao Guiqiong，Ning Rongchang，Lu Zhixian，et al. A study on interleaved composites[J]. Aerospace Materials & Technology，2001，31(4)：36-39.

[3] Kim J K，Mackay D B，Mai Y W. Drop-weight impact damage tolerance of CFRP with rubber-modified epoxy matrix[J]. Composites，1993，24(6)：485-494.

[4] Jang K，Cho W J，Ha C S. Influence of processing method on the fracture toughness of thermoplastic-modified，carbon-fiber-reinforced epoxy composites[J]. Composites Science and Technology，1999，59(7)：995-1001.

[5] Sjögren B A，Berglund L A. Toughening mechanisms in rubber-modified glass fiber/unsaturated polyester composites[J]. Polymer Composites，1999，20(5)：705-712.

[6] Verrey J，Winkler Y，Michaud V，et al. Interlaminar fracture toughness improvement in composites with hyperbranched polymer modified resin[J]. Composites Science and Technology，2005，65(10)：1527-1536.

[7] Pagano N J，Pipes R B. The influence of stacking sequence on laminate strength[J]. Journal of Composite Materials，1971，5(1)：50-57.

[8] Jain L K，Mai Y W. On the effect of stitching on mode I delamination toughness of laminated composites[J]. Composites Science and Technology，1994，51(3)：331-345.

[9] Jain L K，Mai Y W. Determination of mode II delamination toughness of stitched laminated composites[J]. Composites Science and Technology，1995，55(3)：241-253.

[10] Dransfield K A，Jain L K，Mai Y W. On the effects of stitching in CFRPs-I. Mode I delamination toughness[J]. Composites Science and Technology，1998，58(6)：815-827.

[11] Jain L K，Dransfield K A，Mai Y W. On the effects of stitching in CFRPs-II. Mode II delamination toughness[J].

hclxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

Composites Science and Technology, 1998, 58(6): 829-837.

[12] Watt A, Goodwin A A, Mouritz A P. Thermal degradation of the mode I interlaminar fracture properties of stitched glass fibre/vinyl ester composites [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(10): 2629-2638.

[13] Yan W, Liu H Y, Mai Y W. Mode II delamination toughness of Z-pinned laminates [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(13): 1937-1945.

[14] Cartié D D R, Troulis M, Partridge I K. Delamination of Z-pinned carbon fibre reinforced laminates [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(6): 855-861.

[15] Naik R A. Failure analysis of woven and braided fabric reinforced composites [J]. Journal of Composite Materials, 1995, 29(17): 2334-2363.

[16] Chan W S, Ochoa O O. Edge delamination resistance by a crictical ply termination [J]. Key Engineering Materials, 1991, 37: 285-304.

[17] Howard W E, Jr T G, Jones R M. Composite laminate free-edge reinforcement with U-shaped caps part 11: theoretical-experimental correlation [J]. AIAA Journal, 1989, 27(5): 617-623.

[18] Hillermeier R W, Seferis J C. Interlayer toughening of resin transfer molding composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(5): 721-729.

[19] Odagiri N, Kishi H, Yamashita M. Development of TORAYCA prepreg P2302 carbon fiber reinforced plastic for aircraft primary structural materials [J]. Advanced Composite Materials, 1996, 5(3): 249-254.

[20] Lee S H, Noguchi H, Kim Y B, et al. Effect of interleaved non-woven carbon tissue on interlaminar fracture toughness of laminated composites: Part I - Mode II [J]. Journal of Composite Materials, 2002, 36(18): 2153-2168.

[21] Lee S H, Noguchi H, Kim Y B, et al. Effect of interleaved non-woven carbon tissue on interlaminar fracture toughness of laminated composites: Part I - Mode II [J]. Journal of Composite Materials, 2002, 36(18): 2153-2168.

[22] Matsuda S, Hojo M, Ochiai S, et al. Effect of ionomer thickness on mode I interlaminar fracture toughness for ionomer toughened CFRP [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(11): 1311-1319.

[23] Yun N G, Won Y G, Kim S C. Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum [J]. Polymer, 2004, 45(20): 6953-6958.

[24] Gao F, Jiao G, Lu Z, et al. Mode II delamination and damage resistance of carbon/epoxy composite laminates interleaved with thermoplastic particles [J]. Journal of Composite Materials, 2007, 41(1): 111-123.

[25] Walker L, Sohn M S, Hu X Z. Improving impact resistance of carbon-fibre composites through interlaminar reinforcement [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002, 33(6): 893-902.

[26] Shivakumar K, Panduranga R. Interleaved polymer matrix composites-a review [C]//54th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. Boston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013:1-13.

[27] 益小苏. 先进树脂基复合材料高性能化理论与实践 [M]. 北京：国防工业出版社，2011.
Yi Xiaosu. Theory and application of high-performance polymer matrix composites [M]. Beijng: National Defense Industry Press, 2011.

[28] Sela N, Ishai O. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: a review [J]. Composites, 1989, 20(5): 423-435.

[29] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展 [M]. 北京：国防工业出版社，2006.
Yi Xiaosu. Research and development of advanced composites technology [M]. Beijng: National Defense Industry Press, 2006.

[30] Hillermeier R W, Seferis J C. Interlayer toughening of resin transfer molding composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(5): 721-729.

[31] Hunston D L, Moulton R J, Johnston N J, et al. Matrix resin effects in composite delamination: mode I fracture aspects [M]//Johnston N J. Toughened Composites: Symposium on Toughened Composites, ASTM STP 937. Houston: ASTM International, 1987: 74-94.

[32] Dejan S. Delamination properties of a vinyl-ester/glass fibre composite toughened by particulate-modified interlayers [D]. Canberra: Department of Engineering, Austrlian National University, 2001.

[33] Woo E M, Mao K L. Evaluation of interlaminar-toughened poly (etherlmide)-modified epoxy/carbon fiber composites [J]. Polymer Composites, 1996, 17(6): 799-805.

[34] Hsiao H M, Ni C N, Wu M D, et al. A novel optical technique for observation of global particle distribution in toughened composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(9): 1523-1529.

[35] Hsiao H M. Compression-after-impact strength and surface morphology in toughened composite materials [J]. International Journal of Fracture, 2012, 176(2): 229-236.

[36] Pearson R A, Yee A F. Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(14), 3828-3844.

[37] Pearson R A, Yee A F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide) [J]. Polymer, 1993, 34(17): 3658-3670.

[38] Scott J M, Phillips D C. Carbon fibre composites with rubber toughened matrices [J]. Journal of Materials Science, 1975,

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

10(4): 551-562.

[39] Gilbert E N, Hayes B S, Seferis J C. Interlayer toughened unidirectional carbon prepreg systems: effect of preformed particle morphology [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(3): 245-252.

[40] Gao F, Jiao G, Lu Z, et al. Mode II delamination and damage resistance of carbon/epoxy composite laminates interleaved with thermoplastic particles [J]. Journal of Composite Materials, 2007, 41(1): 111-123.

[41] Odagiri N, Kishi H, Nakae T. T800H/3900-2 toughened epoxy prepreg system: toughening concept and mechanism [C]//Proceedings of the American Society for Composites. Sixth Technical Conference. Composite Materials, Mechanics and Processing. New York: Technomic Publishing Company, 1991: 43-52.

[42] Hojo M, Matsuda S, Tanaka M, et al. Mode I delamination fatigue properties of interlayer-toughened CF/epoxy laminates [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(5): 665-675.

[43] Kageyama K, Kimpara I, Ohsawa I, et al. Mode I and mode II delamination growth of interlayer toughened carbon/epoxy (T800H/3900-2) composite system [M]//Martin R H. Composite Materials: Fatigue and Fracture (Fifth Volume). ASTM STP 1230. Houston: ASTM International, 1995: 19-37.

[44] Matsuda S, Hojo M, Ochiai S, et al. Effect of ionomer thickness on mode I interlaminar fracture toughness for ionomer toughened CFRP [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30(1): 1311-1319.

[45] Sihn S, Kim R Y, Huh W, et al. Improvement of damage resistance in laminated composites with electrospun nano-interlayers [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3): 673-683.

[46] Li G, Li P, Yu Y, et al. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers [J]. Materials Letters, 2008, 62(3): 511-514.

[47] 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]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3): 987-994.

[48] Zhang J, Lin T, Wang X. Electrospun nanofibre toughened carbon/epoxy composites: effects of polyetherketone cardo (PEK-C) nanofibre diameter and interlayer thickness [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(11): 1660-1666.

[49] Liu L, Liang Y M, Xu G Y, et al. Mode I interlaminar fracture of composite iaminates incorporating with ultrathin fibrous sheets [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2008, 27(11): 1147-1162.

[50] Sohn M S, Hu X Z. Comparative study of dynamic and static delamination behaviour of carbon fibre/epoxy composite laminates [J]. Composites, 1995, 26(12): 849-858.

[51] Sohn M S, Hu X Z, Kim J K, et al. Impact damage characterisation of carbon fibre/epoxy composites with multi-layer reinforcement [J]. Composites Part B: Engineering, 2000, 31(8): 681-691.

[52] Zucchelli A, Focarete M L, Gualandi C, et al. Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(3): 339-349.

[53] Zhang J, Yang T, Lin T, et al. Phase morphology of nanofibre interlayers: critical factor for toughening carbon/epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(2): 256-262.

[54] 邹 科, 龙云泽, 吴佑实. 静电纺丝制备纳米纤维的进展及应用 [J]. 合成纤维工业, 2007, 30(3): 54-57.
Zou Ke, Long Yunze, Wu Youshi. Progress and application of electrospun nanofibers [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2007, 30(3): 54-57.

[55] Shivakumar K, Lingaiah S, Chen H, et al. Polymer nanofabric interleaved composite laminates [J]. AIAA Journal, 2009, 47(7): 1723-1729.

[56] Hamer S, Leibovich H, Green A, et al. Mode I interlaminar fracture toughness of Nylon 66 nanofibrilmat interleaved carbon/epoxy laminates [J]. Polymer Composites, 2011, 32(11): 1781-1789.

[57] Faro C L, Carter J T, Maskell R K, et al. Flexible polymer element as toughening agent in prepregs: WIPO Patent, 2002016481 [P]. 2002-03-01.

[58] Hogg P J. Toughening of thermoset composites with thermoplastic fibres [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 412(1): 97-103.

[59] Yun N G, Won Y G, Kim S C. Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum [J]. Polymer, 2004, 45(20): 6953-6958.

[60] Singh S, Partridge I K. Mixed-mode fracture in an interleaved carbon-fibre/epoxy composite [J]. Composites Science and Technology, 1995, 55(4): 319-327.

[61] Todo M, Jar P Y B, Takahashi K. Initiation of a mode-II interlaminar crack from an insert film in the end-notched flexure composite specimen [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(2): 263-272.

[62] Masters J E, Courter J L, Evans R E. Impact fracture and failure suppression using interleaved composites [C]//The 31st International SAMPE Symposium and Exhibition. Covina, California: The Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1986: 844-858.

[63] Masters J E. Characterization of impact damage development in graphite/epoxy laminates [M]//Masters J E, Au J J. Fractography of Modern Engineering Materials: Composites

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

and Metals, ASTM STP 948. Houston: ASTM Interna-tional, 1987: 238-258.

[64] Sela N, Ishai O, Banks-Sills L. The effect of adhesive thickness on interlaminar fracture toughness of interleaved CFRP specimens [J]. Composites, 1989, 20(3): 257-264.

[65] Ozdil F, Carlsson L A. Mode I interlaminar fracture of interleaved graphite/epoxy [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(3): 432-459.

[66] Aksoy A, Carlsson L A. Interlaminar shear fracture of interleaved graphite/epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 1992, 43(1): 55-69.

[67] Mai Y W, Castino F. Fracture toughness of Kevlar - epoxy composites with controlled interfacial bonding [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(5): 1638-1655.

[68] Pegoretti A, Cristelli I, Migliaresi C. Experimental optimization of the impact energy absorption of epoxy - carbon laminates through controlled delamination [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(13): 2653-2662.

[69] Tsotsis T K. Interlayer toughening of composite materials [J]. Polymer Composites, 2009, 30(1): 70-86.

[70] Yasaee M, Bond I P, Trask R S, et al. Damage control using discrete thermoplastic film inserts [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(6): 978-989.

[71] Hojo M, Ando T, Tanaka M, et al. Modes I and II interlaminar fracture toughness and fatigue delamination of CF/epoxy laminates with self-same epoxy interleaf [J]. International Journal of Fatigue, 2006, 28(10): 1154-1165.

[72] 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.

[73] 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.
Yi Xiaosu, An Xuefeng, Tang Bangmin, et al. A method to increase the toughness of laminated composites: China, 01100981.0 [P]. 2001-03-26.

[74] 益小苏，许亚洪，唐邦铭. “离位”树脂转移模塑成型加工方法：中国，02101216.4 [P]. 2002-09-18.
Yi Xiaosu, Xu Yahong, Tang Bangmin. An ex-situ processing method for resin transfer molding: China, 02101216.4 [P]. 2002-09-18.

[75] 唐邦铭，益小苏，许亚洪，等. “离位”树脂膜渗透成型加工方法：中国，03105536.2 [P]. 2003-01-24.
Tang Bangmin, Yi Xiaosu, Xu Yahong, et al. An ex-situ processing method for resin film infusion: China, 03105536. 2 [P]. 2003-01-24.

[76] Yi X S, An X F. Developments of high-performance composites by innovative ex-situ concept for aerospace appli-cation [J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2009, 22(1): 29-49.

[77] 许亚洪. RTM 工艺用树脂及“离位”RTM 技术研究 [D]. 北京：北京航空材料研究院，2003.
Xu Yahong. Study on RTMable resins and the ex-situ RTM technology [D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2003.

[78] 李小刚. PMR型聚酰亚胺树脂及其复合材料性能研究 [D]. 北京：北京航空材料研究院，2005.
Li Xiaogang. Study on PMR-type polyimide resin system and the composites [D]. Beijing: Beijing Institute of Aeronautical Materials, 2005.

[79] 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.
Yi Xiaosu, An Xuefeng, Zhang Ming, et al. A method to manufacturing of composite prefabricated reinforced fabric for liquid molding: China, 200810000135.2 [P]. 2008-01-04.

[80] 益小苏，刘　刚，张尧州，等. 一种促进树脂流动的高性能预制增强织物及制备方法：中国，201010581859.8 [P]. 2010-12-13.
Yi Xiaosu, Liu Gang, Zhang Yaozhou, et al. A promoter resin flow performance preparation of prefabricated reinforced fabric: China, 201010581859.8 [P]. 2010-12-13.

[81] Yun N G, Won Y G, Kim S C. Toughening of carbon fiber/epoxy composite by inserting polysulfone film to form morphology spectrum [J]. Polymer, 2004, 45(20): 6953-6958.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0286-09

碳纳米管/聚乙烯复合物分子动力学模拟研究

全下文载

孙伟峰*，高俊国，郭 宁
（哈尔滨理工大学 电气与电子工程学院，工程电介质及其应用教育部重点实验室，黑龙江省电介质工程重点实验室，哈尔滨 150080）

摘 要： 采用分子动力学方法模拟了碳纳米管/聚乙烯复合物的结构、热力学和力学特性，分析其随模拟温度和碳纳米管填充率的变化。模拟结果表明，碳纳米管/聚乙烯复合物为各向同性的无定形结构，聚乙烯和碳纳米管通过较强的范德华作用结合在一起，在聚乙烯基体作用下，碳纳米管壁上的碳原子排列的周期性下降，出现弯曲和褶皱。从能量上看，填充率较高的复合物更加稳定。碳纳米管/聚乙烯复合物具有比聚乙烯体系更高的等容热容和与聚乙烯体系相反的负值热压力系数，热容随碳纳米管填充率的变化较小，但随温度的升高而明显减小，具有显著的温度效应；热压力系数随温度的变化较小，温度稳定性比聚乙烯更好，但随填充率增加而减小。碳纳米管/聚乙烯复合物的力学特性表现出各向同性材料的弹性常数张量，弹性模量和泊松比比纯聚乙烯体系高得多，并且都随温度的升高和碳纳米管含量的降低而减小，说明加入碳纳米管可显著改善聚乙烯的力学性质。

关键词： 分子动力学模拟；聚合物纳米复合物；聚乙烯；碳纳米管；热压力系数
中图分类号： TB330.1；TB342 **文献标识码：** A

Molecular dynamics simulation study of carbon nanotube/polyethylene nanocomposites

SUN Weifeng*, GAO Junguo, GUO Ning
(Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Molecular dynamics simulations of carbon nanotube/polyethylene composites have been implemented to calculate the structures, thermodynamical and mechanical properties, investigating their relationship with the filling rate and simulation temperature. The results show that carbon nanotube/polyethylene composites are in isotropic amorphous structures, with the polyethylene and carbon nanotubes combining together by intense van der Waals force. The periodicity of carbon atomic arrangement on carbon nanotube wall declines within the effects of polyethylene matrix, representing flexural and plicate deformations. Based on the energy consideration, the higher stability can be obtained with more carbon nanotube filling in composites. The carbon nanotube/polyethylene composites also exhibit higher isometric heat capacities, and negative thermal pressure coefficients with better temperature stability, which decrease explicitly with increased temperature and composite filling rate respectively, compared with polyethylene system. The mechanical properties of carbon nanotube/polyethylene composites present isotropic elastic constant tensors with substantially higher elastic modulus and Poisson ratio than those of polyethylene system, both of which decline with elevated temperature and reduced carbon filling simultaneously, indicating the extraordinary improvement in mechanical properties with the carbon nanotube filler.

Keywords: molecular dynamics simulation; polymer nanocomposite; polyethylene; carbon nanotube; thermal pressure coefficient

碳纳米管(CNT)是由碳原子的六角网络构成的一种碳的同素异形体，具有独特的力学和热学性能，具有极高的弹性模量和拉伸强度，并且根据空间螺旋特性的不同，可具有导体、半导体和绝缘体

收到初稿日期： 2013-03-22；**收到修改稿日期：** 2013-07-02；**网络出版时间：** 2013-07-10 11:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130710.1133.005.html
基金项目： 国家重点基础研究发展计划(2012CB723308)
通讯作者： 孙伟峰，博士，硕士生导师，研究方向为聚合物纳米复合物。 E-mail：sunweifenghit@126.com

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的电学性质，因而是制造先进聚合物复合材料的理想选择。在聚合物的电学应用中，CNT 可以用来获得电导可调的半导电纳米材料[1]，并且经过实验和测试还发现 CNT/聚合物纳米复合物具有作为高载荷轻质纳米材料的潜质[2-3]。然而，CNT 很容易聚集在一起，致使其在聚合物基体中的分散性较差，如果 CNT 相互接触，复合物将成为导体而非介电绝缘体。因此，在形成 CNT/聚合物复合物时，一般需要对 CNT 的表面进行改性，提高 CNT 与聚合物基体的相容性。已经有一些新方法用于制备官能化 CNT 材料，如 CNT 和特殊有机分子的有机改性和实时聚合等。获得 CNT/聚合物纳米复合物需要解决 CNT 之间较大接触面积和相对较强的管间范德华力吸引作用这两个主要问题。这些管间色散力是 CNT 自发的聚集在一起而形成管束，致使 CNT 和聚合物基体界面之间的粘连性较差，因而对 CNT 表面的物理和化学改性对于实现 CNT/聚合物纳米复合物的各种潜在应用十分重要。通过共价或非共价改性掌握对 CNT 表面化学的可靠性控制并以此获得较高的分散性是实现 CNT/聚合物纳米复合物的关键。例如，Thostenson[4]、Nakashima[5]和 Islam[6]等分别利用多种聚合物、芳香族化合物和表面活性剂包覆管表面并剥离 CNT 束的方法获得了分散性较好的 CNT/聚合物纳米复合物。聚合物中螺旋分子链对 CNT 的包裹和缠绕能够显著提高复合物的力学性能[7]；CNT/聚苯乙烯复合物的分子动力学(MD)研究表明，在 CNT 与聚合物基体界面处未形成化学键条件下，界面粘附力主要来自于范德华作用[8]。

由于 CNT 高曲率和高纵横比的管壁界面效应和尺度效应，局限于实验和反应机理的研究无法对 CNT/聚合物复合物复合效应的分子机制获得清晰的认识，需要从原子/分子尺度进行研究，从而满足聚合物复合材料性能设计和控制的要求[9-10]。分子动力学模拟通过计算相互作用的多粒子(分子或原子)系统的运动方程来获得结构和运动状态随时间的变化关系，从统计学计算宏观特性，从而模拟分子水平上的结构来获得实验很难或无法得到的数据。尽管不如计算量要求较高的从头计算方法精确，但分子动力学模拟方法能够在纳米尺度上非常精确地模拟大量分子组成的体系，可以获得一定条件下的平衡结构以及力学、热力学、动力学和电学等特性信息。分子动力学模拟在材料改性与设计领域是一种十分重要的方法，已经应用于聚合物纳米电介质的研究[11-12]，而对 CNT/聚乙烯复合物的分子动力学研究鲜有文献报道且研究问题涉及较窄[13]。

本文采用分子动力学模拟方法，在原子尺度上计算了由 CNT 随机分布于无定形聚乙烯体系形成 CNT/聚乙烯纳米复合物的结构、能量、热力学和力学特性，系统分析其随温度和填充率的变化规律。

1 分子动力学模拟方法

采用 Materials Studio 4.4 软件包的 Discover 模块[14]对组成纳米复合物的聚乙烯(PE)分子和有限长 CNT 进行能量最小化的几何优化，再用 Amorphous Cell 工具将优化以后的各组成部分构建成无定形元胞模拟纳米复合物非晶体系，并且对无定形元胞结构精修[15-16]。仍然用 Discover 模块在对构建的无定形纳米复合体系进行能量最小化的几何优化预处理后再进行分子动力学模拟。使用 Discover 模块进行结构几何优化和构建无定形纳米复合物元胞以及动力学模拟时，都采用适合于聚合物和有机物计算的半经验 PCFF(Polymer Consistent Forcefield)原子力场，用原子基加和方法计算范德华力和库仑相互作用，截断距离(Cutoff Distance)为 1.550 nm，缓冲宽度为 0.200 nm。PCFF 力场基于 CFF 力场的 CFF91 构建，主要增加了聚合物、金属和分子筛体系的计算参数，力场参数涵盖 CFF91 以外还包括 He、Ne、Kr、Xe 和金属原子 Li、K、Cr、Fe、Ni、Pt、Au 等的力学参数和力场类型，可有效计算如聚碳酸酯、碳水化合物、脂类、核酸等多种聚合物和 20 多种金属材料以及沸石分子体系。PCFF 力场是远比经典力场复杂的第二代半经验力场，主要体现在力学参数和势函数形式上：一方面 PCFF 力场需要大量的力学参数，这些参数由含有 H、C、N、P、O 和 S 的化合物、卤素原子或离子、金属阳离子的实验和量子力学计算数据获得，并且能量计算包含了交叉耦合作用校正；另一方面 PCFF 力场的势函数形式比较复杂，用四次多项式描述键伸缩和键角弯曲以及键角扭转傅里叶展开项，键角外反转由 Wilson 项来确定[17]，包括范德华作用和原子电荷之间的库仑相互作用等，如表 1 列出了 PCFF 力场描述原子之间相互作用的基本势能形式(未全列出)和力场参数及 Materials Studio 软件采用单位。

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1　PCFF 力场势能和力学参数及 Materials Studio 采用单位

Table 1　Potential forms and parameters with unit used by Materials Studio of PCFF force-field

Potential	Function form	Parameters and units
Bond stretch	$E=\frac{K_b}{2}(R-R_0)^2[1+c(R-R_0)+d(R-R_0)^2]$	K_b: 100 kcal·mol^{-1}·nm^{-2}; R_0: 0.1 nm; c: 10 nm^{-1}; d: 100 nm^{-2}
Angle bend	$E=\frac{K_0}{2}(\theta-\theta_0)^2[1+c(\theta-\theta_0)+d(\theta-\theta_0)^2]$	K_0: kcal·mol^{-1}·rad^{-2}; θ_0: (°); c: (°)$^{-1}$; d: ((°)$^{-1}$·(°)$^{-1}$)
Torsion (Shift dihedral)	$E=\sum_j\left\{\frac{B_j[1+\cos(n_j\varphi-\varphi_0)]}{2}\right\}$	B_j: kcal·mol^{-1}; ϕ_0: (°); n_j
Inversion (Mean-Wilson)	$E=\frac{K_w}{2}w_{av}^2$	K_w: kcal·mol^{-1}·rad^{-2}; w_{av}: (°)
van der Waals	$E=D_0\left[2\left(\frac{R_0}{R}\right)^9-3\left(\frac{R_0}{R}\right)^6\right]$	D_0: kcal·mol^{-1}; R_0: 0.1 nm
Coulombic	$E=C\frac{q_iq_j}{\varepsilon R^2}$	q_i, q_j: e; C: 0.1 kcal·mol^{-1}·nm·e^{-2}; ε

结构优化采用 Smart Minimizer 方法，能量收敛水平为 1.0×10^{-5} kcal/mol，最大迭代次数设为 2×10^4。CNT/聚乙烯复合物的内部分子相互作用较强，在所考察的 300～500 K 温度范围处于固体状态，只有在很高的压强下才会受到压强的影响，模拟处于大气压数量级压强下(对于固态 PE 复合物体系几乎没有影响)的真实复合物材料才有实际意义。因此，分子动力学模拟中采用比 NPT(固定粒子数、压强和温度)系综计算量小得多的 NVT(固定粒子数、体积和温度)系综，能够体现实际体系的形态结构和性质。使用 Nosé-Hoover 恒温控制方法[18]，恒定温度分别设为 300 K、400 K 和 500 K，步数为 1×10^4，时间步长为 1.0 fs，动力学模拟时间为 10.0 ps，积分容忍度的能量偏移设为 5 000.0 kcal/mol。选择的时间步长由体系中最高的原子振动频率来确定：在一个振动周期的 1/8～1/10 时间内才可以认为速度和加速度是常数，而基于碳原子架构的体系中频率最高的是 C—H 键伸缩振动约 10^{-14} s (10 fs)，因此积分的时间步长应该在 0.5～1.0 fs。无定形态体系的分子动力学模拟一般在 5 ps 之后便达到平衡，因此选用 1.0 fs 时间步长和 10.0 ps 的模拟时间(时间步长的 10^4)完全可以获得最终的平衡结构并进行足够精确的动力学计算。具体的理论方法和计算公式较为复杂，请参见 Materials Studio 4.4 软件指南和相关文献[14]。

采用单壁(6,6) CNT(长度为 100 周期)以及扭转角和支链连接位置随机分布的多支链 PE 分子(支链与主链聚合度之比为 1/20，支链率 5%)构建无定形纳米复合体系，图 1 为(6,6) CNT 和 PE 分子优化结构的示意图。用 Discover 和 Forcite 模块的 Analysis 工具对分子动力学模拟的轨迹文件进行结构(胞参数、密度和原子径向分布等)、能量(动能、静电能和范德华能等)、动力学(各关联函数)、力学特性的计算和分析。为了探讨 PE 形成复合物以后的变化，即 CNT 的作用，还用相同的方法对 PE 无定形体系进行分子力学和分子动力学计算并进行比较。为了获得实验中难以或无法得到的新信息，模拟中采用的 CNT 填充率较现有文献报道中实验采用的填充量要高[19-20]，并且为了探求纳米复合的微观机制和结构，采用分子/原子级模拟方法受到计算量限制，模拟建构体系的 CNT 比一般实验制备体系中的 CNT 长度明显要小。因此，由于缺乏实验数据文献报道，模拟结果暂时还无法直接与实验数据进行对比，但为理解和认识纳米复合的微观结构和机制提供了有益途径，是现有实验手段无法做到的。

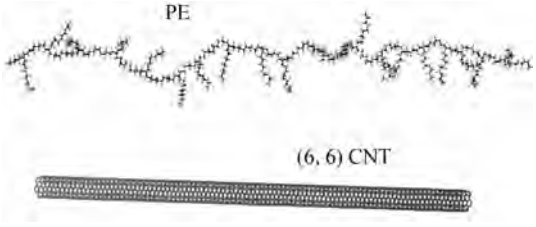


图 1　组成纳米复合物的(6,6) CNT(长度 100 周期)和多支链聚乙烯分子(主链聚合度为 100)优化结构示意图
(黑色和灰白色小球分别表示 C 和 H 原子)

Fig. 1　Schematic nanocomposite constituents of (6,6) CNT (100 periods in length) and PE molecule with highly branched chains (backbone chain in 100 polymerization degree) after geometrical optimization
(black and white balls represent C and H atoms respectively)

复合材料学报 http://mcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2 结果与讨论

2.1 动力学过程分析

为了考查分子动力学模拟是否产生确定的统计系综，分析了模拟过程中各体系的能量和温度变化，图 2(a)和(b)给出了不同模拟温度下 CNT 碳原子数占体系碳原子总数 10.6%的 CNT/PE 复合物(CNT(10.6%)/PE，下同)的总能量以及瞬时温度随模拟时间的变化。除了 500 K 温度的纯 PE 体系以外，各模拟体系的能量和瞬时温度在动力学模拟开始后约 1 500 fs 内波动起伏逐渐减弱并很快达到恒定值(收敛)，说明体系很快达到设定条件下的热力学平衡结构。之后体系的内势能和瞬时温度围绕某一平均值(热力学平衡温度即为设定模拟温度)发生微小起伏(标准偏差足够小)，这是由于模拟中采用热浴恒温控制，体系内势能和动能还会发生微小转换，需要不断调整体系瞬间温度(粒子速度或动能)使其统计平均值和标准偏差满足热力学温度控制要求。此外，CNT 含量较低的 CNT/PE 复合物更容易达到平衡。在 300 K 和 400 K 温度下 PE 体系达到平衡比 CNT/PE 复合物略为缓慢，但在 500 K 温度时，分子动力学模拟的 PE 体系能量和瞬时温度都趋于发散，未能实现 PE 固态体系平衡结构，模拟失败。这说明本文建构的 PE 体系在 500 K 温度下不存在固相平衡态，将处于熔融或气化状态，同时也表明 CNT/PE 复合物比纯 PE 体系具有更高的熔点或熔化温度范围(>500 K)。以上结果说明分子动力学模拟满足预设统计系综条件(除了 500 K 的 PE 体系)，并且模拟过程中动力学起伏具有确定的统计热力学意义。

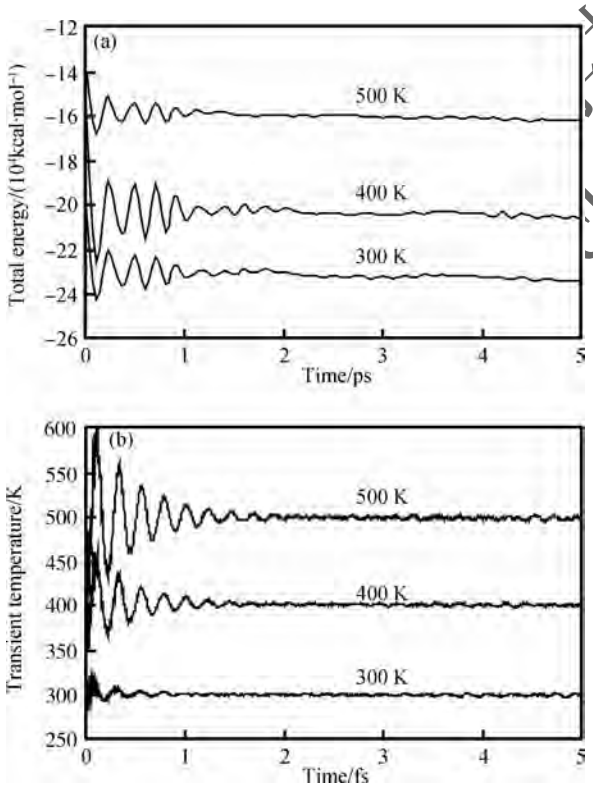


图 2 分子动力学模拟过程中 CNT(碳原子分数 10.6%)/PE 复合物的(a)总能量和(b)瞬时温度随时间的变化(NVT 系综)

Fig. 2 (a) Total energy and (b) transient temperature of CNT(10.6% carbon atom fraction)/PE composite, varying with simulating time in molecular dynamics simulation process (NVT ensemble)

2.2 结构

分子动力学模拟获得的 CNT 碳原子数占体系碳原子总数 19.1%的 CNT/PE 复合物(CNT(19.1%)/PE)在 300 K 温度下的平衡结构(无定形元胞)如图 3 所示，表 2 列出了模拟纳米复合物所构建的无定形元胞中包含的成分，包括 CNT 含量不同的 2 种 CNT/PE 纳米复合物。由图 3 可以看出 CNT 比较均匀地分散于 PE 基体当中，说明在 300 K 温度和碳原子分数 10.6%填充率的条件下，CNT 与 PE 分子相容性比较好，取向和位置随机分布的 CNT 在理想情况下不会发生聚集而形成管束。由于模拟建构的 CNT 长度较短，所以复合物中的 CNT 并未发生明显弯曲，但其管壁在 PE 基体作用下出现明显的褶皱翘曲变形。用相同方法模拟的 PE 无定形体系所含不同聚合度的 PE 分子组成比例与 CNT/PE 复合体系相同，且无定形元胞中碳原子数相近，但不包含 CNT。模拟结果表明 CNT/PE 复合物和 PE 无定形体系都是各向同性结构，表 3 列出了 300 K 温度下分子动力学模拟(5～10 ps 已达到热力学平衡)CNT/PE 复合物和 PE 体系的能量组成以及无定形元胞参数和密度的动力学统计结果，各模拟体系的无定形胞尺寸和角度(约 90°)在各个方向基本相同，差别很小可忽略。从能量上看，CNT/PE 复合物比 PE 体系的范德华能、势能和总能量低很多，且随 CNT 填充率的增加而明显降低，说明 CNT 与 PE 基体之间是靠较强的范德华(色散力)作用结合在一起，使能量急剧下降，结构更加稳定。图 4 给出了 300 K 温度下 CNT/PE 复合物和 PE 体系在各个方向上的原子面密度分布函数，在无定形元胞(100)，(110)，(111)面上的原子面密度曲线都围绕同一确定值作相同幅度的波动，说明体系是原子密度随机分布的无定形

clxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

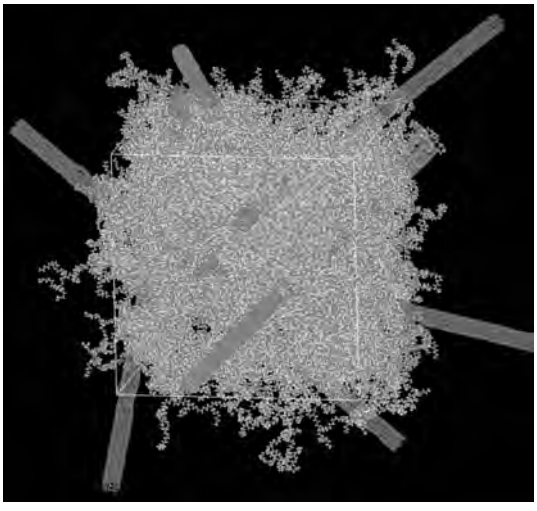


图 3　300 K 时分子动力学模拟 CNT(碳原子分数 19.1%)/PE 复合物无定形元胞的最终平衡结构(灰色原子链和一维管状结构分别为 PE 分子和有限长 CNT)

Fig. 3　Final equilibrium structure of CNT (19.1% carbon atom fraction)/PE composite from molecular dynamics simulation at 300 K (gray atomic chains and one-dimensional tube structures represent PE molecules and CNT with finite length respectively)

表 2　CNT/PE 复合体系的无定形元胞组成(n 为 PE 分子主链聚合度)

Table 2　Molecular constituents of CNT/PE composites in amorphous cell (n denotes PE backbone polymerization degree)

Constituents		Amount	Carbon-atom number (excluding H atoms)	Carbon atom fraction/%
(6,6) CNT		3 /6	2 400×3/6=7 200/14 400	16.6,19.1
PE	n=80	50	288×50=14 400	80.4,80.9
	n=100	50	400×50=20 000	
	n=120	50	528×50=26 400	

结构。CNT/PE 复合物原子面密度随距离发生较明显的变化，而 PE 体系原子面密度曲线变化很小，这是因为填充的 CNT 原子密度相对较高，当考察平面经过 CNT 时，原子面密度会出现较大的波动。管径较小的单个(6,6) CNT 的原子密度要远大于 PE 体系的平均原子密度，并且 CNT/PE 复合物中 CNT 与 PE 分子结合的比较紧密(见图 3)，因而 PE 和 CNT 形成复合体系后密度有明显增加，并随 CNT 填充量增加而增大，如表 3 所示。

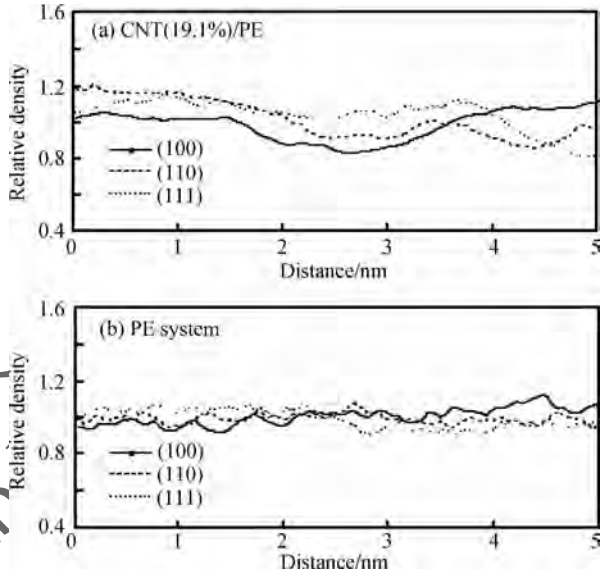


图 4　300 K 时(a) CNT(碳原子分数 19.1%)/PE 复合物和(b) PE 体系的原子面密度分布函数

Fig. 4　Concentration profiles of atom density within planes in different directions for (a) CNT(19.1% carbon atom fraction)/PE composite and (b) PE system at 300 K

表 3　300 K 时 CNT/PE 复合物和 PE 体系的能量组成、无定形元胞参数和密度

Table 3　Energy components, amorphous cell parameters and densities of CNT/PE composites and PE system at 300 K

Parameter	CNT(10.6%)/PE	CNT(19.1%)/PE	PE
van der Waals energy/(kcal·mol^{-1})	−310 743±692	−384 386±680	5 354±605
Electrostatic energy/(kcal·mol^{-1})	−36.14±4.16	−40.37±4.54	−120.47±13.01
Kinetic energy/(kcal·mol^{-1})	89 539±281	91 677±242	97 636±302
Potential energy/(kcal·mol^{-1})	−292 569±839	−365 736±796	16 044±441
Total energy/(kcal·mol^{-1})	−203 030±931	−274 058±873	113 681±465
Cell parameters/nm, (°)	a=11.523	a=11.924	a=11.279
	b=11.509	b=11.981	b=11.131
	c=11.537	c=11.992	c=11.208
	α=90.28	α=89.90	α=90.17
	β=89.91	β=90.21	β=90.82
	γ=90.19	γ=90.07	γ=89.83
Density /(g·cm^{-3})	0.783 14	0.895 27	0.592 25

复合材料学报 http://fhclxb

赠阅 复合材料学报

图5给出了在300 K温度下CNT(19.1%)/PE复合物、PE体系和组成复合物所用(6,6) CNT分子动力学模拟最终平衡结构的C—C原子对关联函数(径向分布函数 $g(r)$)。

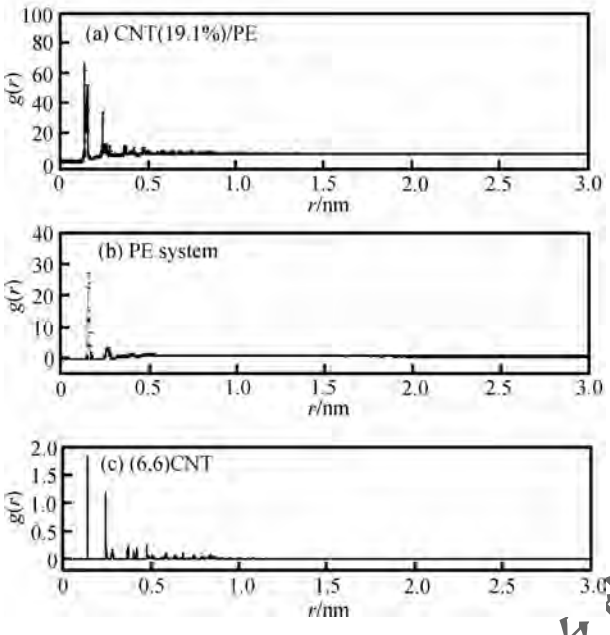


图5 300 K时模拟的CNT(碳原子分数19.1%)/PE复合物、PE体系和(6,6) CNT的平衡结构中C—C原子对关联函数

Fig. 5 Simulated C—C atomic pair correlation functions of equilibrium structures at 300 K in CNT(19.1% carbon atom fraction)/PE composite, PE system and (6,6) CNT

可以看出，所有C—C关联函数在径向尺度大于0.3 nm区域未出现较强的关联峰，仅在小于0.3 nm的区域出现3个(CNT(19.1%)/PE)、1个(PE)和2个特征关联峰，表现出短程有序但长程无序的无定形结构特征。CNT/PE复合物的C—C对关联函数在小于0.3 nm区域有3个强关联峰，其中有1个与PE体系的强峰位置相同，对应于PE分子中的C—C键，但强度略有增高，还有2个强峰则与CNT中的2个强峰位置相一致，对应于CNT中的C—C键，但峰的尖锐程度有所下降。CNT的C—C关联函数在0.25～0.80 nm区域出现许多弱关联峰，是CNT中管壁碳原子沿轴线周期排列所致，相比之下，CNT/PE复合物的C—C关联函数也在该区域也出现许多弱关联峰，对应于填充CNT上一定有序排列的C原子，但峰值数量明显减少且未出现新峰值。CNT周围的PE分子可能在CNT管壁周期排列C原子的作用下形成一定的有序性(PE分子的C—C键关联峰强度略有增高)，但这种作用并不明显，除了对应于图5(b)和(c)中关联峰以外，图5(a)中的C—C关联函数在大于0.3 nm区域并没有出现新的关联峰。以上结果表明，形成纳米复合体系后，在CNT作用下靠近CNT管壁的PE分子上的C—C键有序性增加，同时，CNT的C—C键在PE基体作用下发生了变化，虽然CNT并未改变其管壁C原子沿管轴线周期型排列的总特征，但周期性有所下降，而PE基体则仍保持无定形结构。

2.3 热力学性质

通过分子动力学模拟的动力学起伏统计分析可以计算热力学量如热容、绝热和热压缩性等。对于NVT系综可以计算等容热容和等容热压力系数。等容热容 C_V 可由总能 E_T 或势能 U 计算：

$$C_V = \frac{\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2}{k_B\langle T\rangle^2} = \left[\frac{\langle U^2\rangle - \langle U\rangle^2}{k_B\langle T\rangle^2} + \frac{D_f k_B}{2}\right] \quad (1)$$

式中：k_B 为Boltzmann常数；D_f 为体系自由度；T 为温度。等容热压力系数 γ_V 是等容条件下体系压强随温度变化的比值(导数)，可由动能 E_K 和位力积(Virial) W 计算：

$$\gamma_V = \begin{cases} \left\langle \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V \right\rangle = \dfrac{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2}{k_B\langle T\rangle^2} \\ p = \dfrac{2}{3V}(E_K + W),\ W = \dfrac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} r_i f_i \end{cases} \quad (2)$$

式中：r_i 和 f_i 分别为第 i 个原子的矢径和合力；p 和 V 分别为压强和体积。图6(a)给出了不同模拟温度下CNT含量不同的两种CNT/PE复合物和PE体系(2 ps以后的热力学平衡结构)的等容热容计算结果。CNT/PE复合物表现出比PE体系更高的热容，除了CNT(10.6%)/PE复合物的热容在500 K温度下反而略有增大以外，各体系的热容随温度的增加而明显减小，在所考察的范围内随CNT含量的变化较小。虽然不同体系的C原子数比例相近，但CNT管壁上C原子排列的周期性在PE分子和热振动的作用下随CNT含量的减小和温度增加而降低，因此在承载热振动的能力上失去了CNT管壁C原子原有的特征，使得热容随温度的变化比PE体系更加明显。图6(b)给出了不同模拟温度下不同CNT含量的CNT/PE复合物和PE体系(2 ps以后的热力学平衡结构)的等容热压力系数计算结果。CNT/PE复合物的热压力系数(负值)比PE体系的热压力系数(正值)的绝对值明显要小，且随温度变化更为平缓(PE体系的热压力系数随温度升高迅速下降)，说明温度变化对两种体系压力的影响

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

正好相反，且复合物温度稳定性更好。另外，热压力系数随 CNT 含量的增加而降低(绝对值增加)。

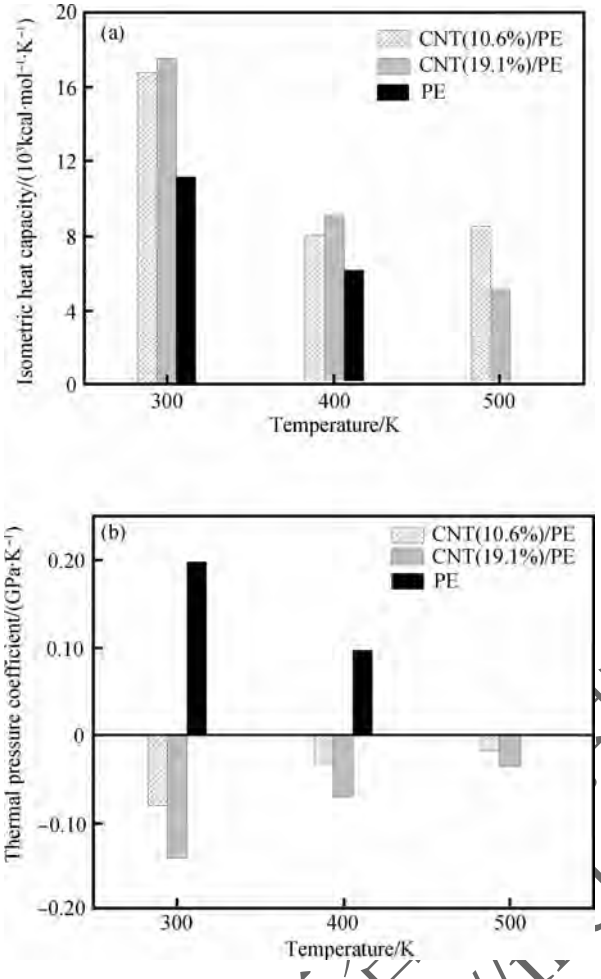


图 6　CNT/PE 复合物和 PE 体系的(a)等容热容和(b)等容热压力系数随温度的变化

Fig. 6　(a) Isometric heat capacities and (b) thermal pressure coefficients of CNT/PE composites and PE system varying with temperature

2.4　力学特性

各向同性材料可看做是正交各向异性材料的一种特例，即有无数个对称平面的情况，这时独立弹性常数只有 2 个，即弹性模量和泊松比[21]。本文中用 Discover 程序的 Analysis 工具对分子动力学模拟平衡结构(2 ps 热力学平衡以后)的力学特性进行计算。弹性常数张量按照正交无定形单胞计算，得到的张量对角线元素和非零(小一个数量级的元素可认为为零)的非对角线元素各自近似相等，即只有两个独立的弹性常数，并且假定体系为各向同性计算得到的弹性模量和泊松比与这两个基本相等，进一步说明 CNT/PE 复合物和 PE 体系的各向同性。图 7 给出了不同模拟温度下按各向同性计算的

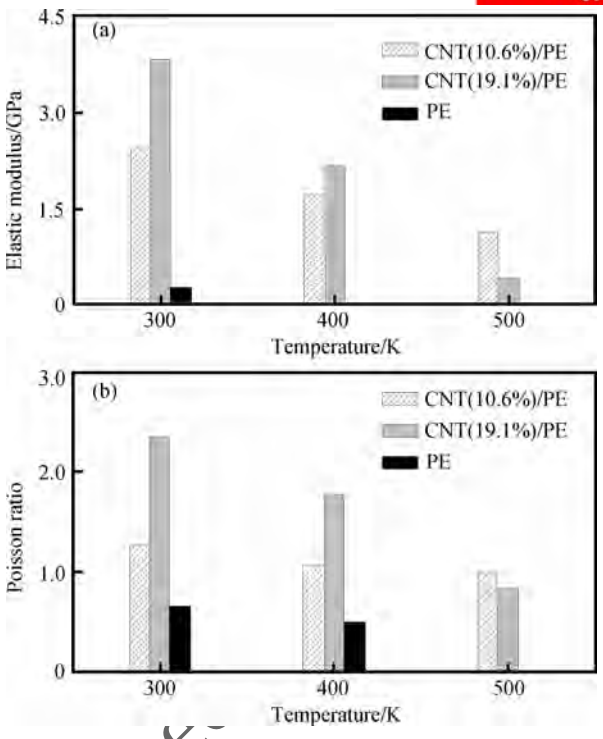


图 7　CNT/PE 复合物和 PE 体系的弹性模量和泊松比与温度的关系

Fig. 7　Elastic modulus and Poisson ratio of CNT/PE composites and PE system, varying with temperature

两种不同 CNT 含量的 CNT/PE 复合物以及 PE 体系的弹性模量和泊松比(2 ps 以后的平均值)。CNT/PE 复合物的弹性模量和泊松比明显高于 PE 体系(高出约一个数量级)，且都随温度的升高和 CNT 含量的减少而减小，当 CNT 含量较小时，随温度的变化更加显著。一般无定形态的纯聚合物的弹性模量和泊松比分别在<5 GPa 和−1.0～0.5 范围[21-22]，本文中 PE 的弹性模量计算值为 0.29 GPa (300 K)与文献报道的实验值 0.211 GPa 非常接近[23]，PE 的泊松比计算值为 0.65(300 K)和 0.49 (400 K)，与其他文献报道的分子动力学模拟值 0.44很接近[24]，CNT/PE 复合物弹性模量的计算结果与文献报道的实验值变化趋势相一致[23, 25]，这些都说明本文模拟具有一定的可信度，但因实验中复合物的碳纳米管填充量比本文中模拟的复合体系明显要小，并且碳纳米管参数和长度也不同，所以计算与实验结果的具体数值也存在明显差异。聚合物在填充 CNT 形成复合物后，弹性模量显著提高，根据基体、填充量和结构形态的不同可以达到 2～30 GPa 范围甚至更高，如质量分数 5%CNT/环氧树脂复合物的弹性模量由 4 GPa 增加到 7 GPa[26]，

赠阅 复合材料学报

体积分数0.6%CNT/聚乙烯醇复合物由1.92 GPa增高到7.04 GPa[27]，质量分数20%CNT/聚甲基丙烯酸甲酯复合物的弹性模量由2.9 GPa提高到了29 GPa[28]，本文中弹性模量的计算值由PE的0.29 GPa提高到了CNT(19.1%)/PE复合物的3.82 GPa(300 K)，这些都说明在聚合物中适当填充CNT对聚合物的力学性质有显著的强化作用。CNT/聚合物复合物的泊松比一般在填充率较低时略有下降[29]，但根据本文中对CNT/PE复合物的模拟结果，在填充率较高时泊松比(计算值0.84～2.36)明显增大，这是因为碳纳米管与基体界面区域占据复合体系的主要部分，作为新的界面相主导整个体系的宏观特性，形成了一种完全不同于基体和填充材料的新材料。总之，掺入CNT形成复合物可以大幅度提高PE体系的力学特性，同时，弹性模量亦随CNT含量变化，可通过改变CNT含量进一步改善力学特性。综上，加入碳纳米管到聚乙烯基体形成一种新的纳米复合物，热力学和力学特性将会得到明显改善。

3 结 论

通过分子动力学模拟方法计算了碳纳米管/聚乙烯(CNT/PE)复合物的无定形元胞结构参数、能量组成、各方向原子面密度、C—C原子对关联函数、等容热容和热压力系数、弹性模量和泊松比，分析了复合物随模拟温度和CNT填充量的变化关系，模拟结果表明：

(1) 在NVT系综下进行时，不同的模拟温度下各模拟体系(除了500 K温度下的PE体系)的能量和温度很快趋于稳定并收敛，达到热力学平衡结构。

(2) 碳纳米管/聚乙烯复合物为各向同性的无定形结构，在较强的范德华作用下形成复合物以后，CNT附近的PE分子上的C—C键出现一定的有序性，而CNT管壁C原子排列周期性有所下降。

(3) 碳纳米管/聚乙烯复合物的等容热容比纯聚乙烯高很多，随温度增加而迅速减小，受CNT填充量的影响较小，但热压力系数符号相反(负值)且绝对值更小，随CNT含量的减少而明显降低，温度稳定性比聚乙烯更好。

(4) 碳纳米管/聚乙烯复合物的弹性模量和泊松比明显高于纯聚乙烯，并且均随温度的升高和碳纳米管含量的减少而减小。

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

参考文献：

[1] Lee K Y, Kim K Y, Han W Y, et al. Thermal, electrical characteristics and morphology of poly(ethylene-co-ethylacrylate)/CNT nanocomposites [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(1): 205-213.

[2] 王建立，熊国平，顾 明，等. 多壁碳纳米管/聚丙烯复合材料热导率研究 [J]. 物理学报，2009，58(7)：4536-4541.
Wang Jianli, Xiong Guoping, Gu Ming, et al. A study on the thermal conductivity of multiwalled carbon nanotube/polypropylene composite [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(7): 4536-4541.

[3] Haggenmueller R, Gommans H H, Rinzler A G, et al. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 330(3): 219-225.

[4] Thostenson E T, Ren Z, Chou T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(13): 1899-1912.

[5] Nakashima N, Tomonari Y, Murakami H. Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 31(6): 638-639.

[6] Islam M F, Rojas E, Bergey D M, et al. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water [J]. Nano Letters, 2003, 3(2): 269-273.

[7] Lordi V, Yao N. Molecular mechanics of binding in carbon nanotube-polymer composites [J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(12): 2770-2779.

[8] Liao K, Li S. Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system [J]. Applied Physics Letters, 2001, 79(25): 4225-4227.

[9] Starr F W, Schroder T B, Glotzer S C. Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films [J]. Physical Reviews E, 2001, 64(2): 021802-1-021802-5.

[10] Smith G, Bedrov D, Li L, et al. A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites [J]. Journal of Chemical Physics, 2002, 117(20): 9478-9489.

[11] Adnan A, Sun C T, Mahfuz H. A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4): 348-356.

[12] Zeng Q H, Yu A B, Lu G Q. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(2): 191-269.

[13] 张忠强，程广贵，刘 珍，等. 碳纳米管—聚乙烯复合材料

界面力学特性分析[J]. 物理学报, 2012, 61(12): 126202.
Zhang Zhongqiang, Cheng Guanggui, Liu Zhen, et al. Analysis of interfacial mechanical properties of carbon nanotube-polymer composite [J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(12): 126202.

[14] http://accelrys.com/products/materials-studio/polymers-and-classical-simulation-software.html.

[15] Rigby D, Roe R J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and glass. I. Glass transition [J]. Journal of Chemical Physics, 1987, 87: 7285-7292.

[16] Rigby D, Roe R J. Molecular dynamics simulation of polymer liquid and Glass. II. short range order and orientation correlation [J]. Journal of Chemical Physics, 1988, 89: 5280-5290.

[17] Wilson E B, Decius J C, Cross P C. Molecular vibrations [M]. New York: Dover, 1980: 256-258.

[18] Nosé S. Constant temperature molecular dynamics methods [J]. Progress of Theoretical Physics Supplement, 1991, 103: 1-46.

[19] Ma P C, Siddiqui N A, Marom G, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010, 41(10): 1345-1367.

[20] Morishita T, Matsushita M, Katagiri Y, et al. A novel morphological model for carbon nanotube/polymer composites having high thermal conductivity and electrical insulation [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 5610-5614.

[21] 陆明万. 工程弹性力学与有限元法[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 146-173.
Lu Mingwan. Engineering elasticity and finite element method [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 146-173.

[22] Coleman J N, Khan U, Gun'ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes [J]. Advanced Materials, 2006, 18(6): 689-706.

[23] Yang B X, Pramoda K P, Xu G Q, et al. Mechanical reinforcement of polyethylene using polyethylene-grafted multiwalled carbon nanotubes [J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(13): 2062-2069.

[24] Stowe J Q, Predecki P K, Laz P J, et al. Probabilistic molecular dynamics evaluation of the stress-strain behavior of polyethylene [J]. Acta Materialia, 2009, 57(12): 3615-3622.

[25] McNally T, Pötschke P, Halley P, et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites [J]. Polymer, 2005, 46(19): 8222-8232.

[26] Li X D, Gao H S, Scrivens W A, et al. Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites [J]. Nanotechnology, 2004, 15(11): 1416-1423.

[27] Coleman J N, Cadek M, Blake R, et al. High performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase [J]. Advanced Functional Materials, 2004, 14(8): 791-798.

[28] Hwang G L, Shieh Y T, Hwang K C. Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites [J]. Advanced Functional Materials, 2004, 14(5): 487-491.

[29] Gómez-del Río T, Poza P, Rodríguez J, et al. Influence of single-walled carbon nanotubes on the effective elastic constants of poly (ethylene terephthalate) [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(2): 284-290.

赠阅
复合材料学报
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0295-09

赠阅 复合材料学报

Z-pin 植入对二维机织复合材料层合板力学性能影响的数值模拟

全文下载

张涛涛[1]，周 洪[2]，史文华[2]，燕 瑛*[1]
(1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191；2. 航天神舟飞行器有限公司，北京 100074)

摘 要： 针对植入 Z-pin 后的碳纤维增强平纹机织复合材料的微观结构，建立了含 Z-pin 机织复合材料单层板和层合板的单胞模型。预测了 Z-pin 直径、分布间隔对单层板的面内纵向拉伸力学性能的影响，发现含有 Z-pin 的机织复合材料单胞在受面内拉伸时，会在 Z-pin 附近出现应力集中，单胞首先会在应力集中区域发生失效而导致强度降低。通过三维单胞模型模拟了 Z-pin 在层合板中拉出脱离的过程，得出了不同 Z-pin 直径、不同分离层厚度下的拉拔力-位移曲线。建立了用非线性弹簧模拟 Z-pin 的双悬臂梁(DCB)模型，结合虚拟裂纹闭合技术(VCCT)，模拟了含有 Z-pin 复合材料层合板的Ⅰ型裂纹扩展，结果表明：Z-pin 直径越大，分布越密，层合板的等效Ⅰ型应变能释放率 G_{IC} 越大，且直径越大，G_{IC} 随裂纹扩展的波动幅度越大，分布越密，G_{IC} 波动的波长越小。

关键词： Z-pins；机织复合材料；单胞模型；面内力学性能；非线性弹簧元；双悬臂梁；Ⅰ型层间韧性
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A

Numerical simulation of the Z-pin inserting effect on mechanical properties of 2D woven composite laminate

ZHANG Taotao[1], ZHOU Hong[2], SHI Wenhua[2], YAN Ying*[1]
(1. School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Aerospace Shenzhou Aerial Vehicle Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: The Z-pinned woven composite unit cell models of lamina and laminate were developed based on the plain woven composite micro-structure with carbon fiber reinforced after Z-pin inserted. The influence of Z-pin diameter and distribution interval on the in-plane longitudinal tensile mechanical properties was predicted. The stress concentration around Z-pin in the Z-pinned woven composite unit cell model was recognized. The strength would be reduced after unit cell been failed due to the stress concentration. The process of Z-pin pulled out from laminated plates was simulated. The pull-out force versus displacement curves with different Z-pin diameters and thicknesses of separate sub layer were obtained. The double cantilever beam (DCB) with nonlinear spring element and virtual crack closure technique (VCCT) was developed. The mode I crack propagation of Z-pinned laminate was simulated. It was concluded that equivalent mode I energy release rate G_{IC} of the laminate and its waviness amplitude were larger caused by larger Z-pin diameter. Moreover, the denser the Z-pin distribution was, the larger G_{IC} was and the smaller its wavelength was.

Keywords: Z-pins; woven composite; unit cell model; in-plane mechanical properties; nonlinear spring element; double cantilever beam; mode I delamination toughness

复合材料 Z-pin 技术是通过在复合材料层合板的厚度方向嵌入一定体积密度的 Z-pin[1]。最常用的 Z-pin 工艺是使用超声波工具在层压板的预制件中插入 Z-pin(可以是钛合金、铝合金、不锈钢和纤维增强树脂基复合材料)，然后固化预制件形成复合材料层合板[1-3]。复合材料层合板植入 Z-pin 后在一定程度上降低了层合板的面内性能[4]，但对层合板的层间韧性有较大的提高[5-6]。

收到初稿日期： 2013-03-29；**收到修改稿日期：** 2013-09-16；**网络出版时间：** 2013-11-04 15:24
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131104.1524.020.html
基金项目： 国家重点基础研究发展计划(2011CB606105)
通讯作者： 燕 瑛，博士，教授，博士生导师，研究方向为复合材料力学分析与结构设计。 E-mail:yingyan@buaa.edu.cn

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

目前国内外对 Z-pin 技术的力学性能研究主要基于理论[7]、试验[1,5,8]及模拟分析[9-13]。研究的领域主要有：Z-pin 对复合材料层合板面内性能的影响[4]；Z-pin 拉拔力的试验研究[2]及模拟分析[9]；通过双悬臂梁(DCB)和端部开口弯曲试件试验及模拟分析研究 Z-pin 增强复合材料层合结构层间性能[10-13]等。但是大多数 Z-pin 增强试件的复合材料层合板都由单向带预浸料制成，对其研究也基于单向层合板或典型铺层的层合板，而对于机织复合材料预浸料铺层的层合板的研究尚未见公开报道。

与单向带预浸料相比，平纹机织复合材料预浸料中纤维纵向和横向交错排列，Z-pin 植入后会引起周围的纵横向纤维发生偏转，经固化后会使 Z-pin 附近局部纤维的含量降低，产生树脂富裕区和单向纤维区。

本文对植入 Z-pin 的平纹机织复合材料层合板的面内性能和分层阻抗及损伤容限展开数值模拟研究。基于植入 Z-pin 后的机织复合材料微观结构建立面内二维单胞模型，预测 Z-pin 直径、面内分布间隔对单层板的面内纵向拉伸力学性能的影响。

为了研究复合材料层合板植入 Z-pin 后其分层韧性提高的程度，首先建立含有 Z-pin 的机织复合材料三维单胞模型，通过有限元分析软件施加位移和力的边界条件，模拟 Z-pin 在复合材料层合板中的拉出脱离过程，得出拉拔力-位移曲线；然后，将拉拔力-位移曲线近似用分段非线性弹簧模拟；最后，建立含有上一步分析得到的非线性弹簧模拟 Z-pin 的双悬臂梁模型，结合虚拟裂纹闭合技术(VCCT)，模拟含有 Z-pin 复合材料层合板的Ⅰ型裂纹扩展，对比不含 Z-pin 的层合板的裂纹扩展分析得出其Ⅰ型裂纹分层韧性的提高程度。

1　机织复合材料层合板植入 Z-pin 后的单胞模型

复合材料层合板材料为 T300-3K 平纹机织物/环氧树脂 6508，单层厚度为 0.22 mm，铺层顺序为[0/0/45/45/0/45/45/0/0]，单层材料力学性能见表 1，其中 E_1、E_2 和 G_{12} 分别为单层板纵向、横向和剪切弹性模量；X_t、Y_t 和 S_{12} 分别为单层板纵向拉伸、横向拉伸和面内剪切强度。Z-pin 销钉采用拉挤工艺成型的碳纤维增强环氧树脂销钉 T300/6508，直径选取 0.6 mm、0.8 mm 和 1.0 mm 3 种规格，沿矩阵排列，横竖方向有 5 mm、10 mm 和 15 mm 3 种排列间距。

表 1　T300/6508 平纹机织复合材料单层板材料力学性能

Table 1　Mechanical properties of T300/6508 plain woven composite lamina

Parameter	E_1/GPa	E_2/GPa	G_{12}/GPa
Value	62.8	62.1	5.0
Parameter	X_t/MPa	Y_t/MPa	S_{12}/MPa
Value	628	607	82.8

1.1　含有 Z-pin 的机织复合材料面内二维单胞模型

平纹机织复合材料中纤维纵向和横向交错排列，Z-pin 植入后会引起周围的纵横向纤维发生偏转，经固化后会使 Z-pin 附近局部纤维的含量降低，产生树脂富裕区(Resin Rich Zones)和单向纤维区，如图 1 所示。图 1 中，由于纤维的偏转，在靠近 Z-pin 附近的 4 块小黑色区域没有纤维的分布，形成了树脂富裕区；在 Z-pin 的上下三角形区域由于 90°纤维发生了偏转，所以只剩下 0°方向的单向纤维区域；而在 Z-pin 的左右三角形区由于 0°方向的纤维发生了偏转，因此只剩下 90°方向的单向纤维区域。

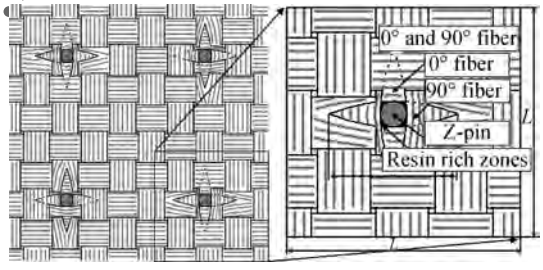


图 1　植入 Z-pin 后的 T300/6508 平纹机织复合材料单胞模型示意图

Fig. 1　Schematic diagram of T300/6508 plain woven composite unit cell model after inserting Z-pin

假设单层机织复合材料在植入 Z-pin 前为均匀正交各向异性材料，植入 Z-pin 后单胞模型的边长 L 取为销钉的矩阵排列间距(5 mm，10 mm 和15 mm)。销钉的直径 D 取 0.6 mm，0.8 mm 和1.0 mm 3 种规格。文献[14]给出了单向纤维区域的宽度 l 随 Z-pin 直径的变化趋势，文中对应于 Z-pin 的直径，l 分别取 1.6 mm，2.3 mm 和 3.0 mm。

根据对称性，采用图 1 中的 1/4 模型分析，得到本次计算采用的有限元模型如图 2 所示。在面内变形过程中，Z-pin 将阻止附近的树脂富裕区与其发生穿透或分离，且 Z-pin 在横截面内的变形

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

较小，因此，有限元模型中将 Z-pin 模型用其轮廓刚性面代替。

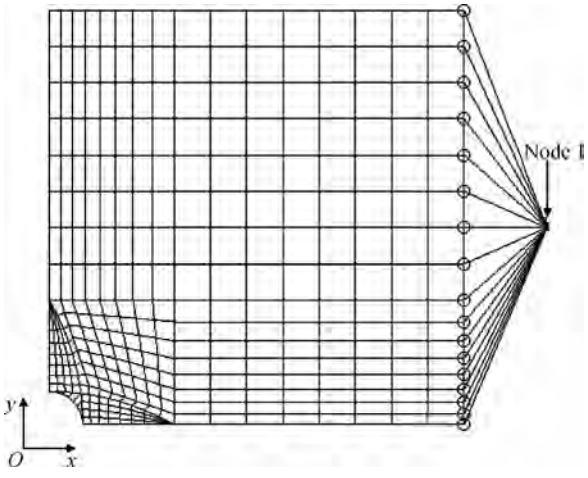


图 2　植入 Z-pin 后的 T300/6508 平纹机织复合材料 1/4 单胞有限元模型

Fig. 2　Finite element model of T300/6508 plain woven composite 1/4 unit cell model after inserting Z-pin

有限元模型的边界条件为：Z-pin 刚性面和其附近的富树脂区域为粘接接触；模型左侧约束其 x 方向位移；模型下边缘约束其 y 方向位移；模型右边界所有节点与节点 1 建立 x 方向多点约束(MPC)；对节点 1 施加 x 方向的位移载荷。

1.2　含有 Z-pin 的机织复合材料三维单胞模型

含有 Z-pin 的机织复合材料三维 1/4 单胞模型如图 3 所示，平纹机织复合材料的铺层顺序为[0/0/45/45/0/45/45/0/0]，单层厚度为 0.22 mm。在植入 Z-pin 后引起周围纤维发生偏转(参考 1.1 节)。Z-pin 为三维正交各向异性材料，纤维方向为沿着 z 方向。

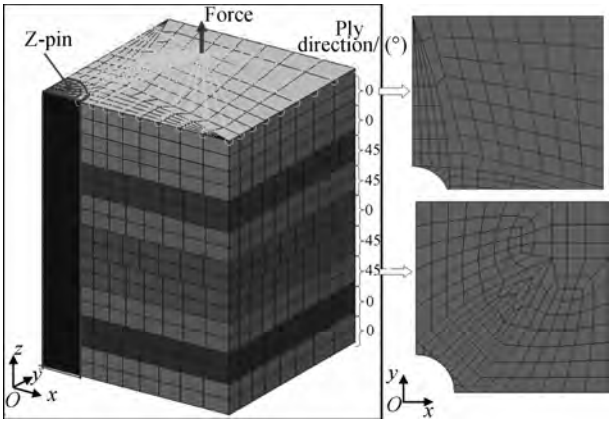


图 3　植入 Z-pin 后的 T300/6508 平纹机织复合材料三维 1/4 单胞模型

Fig. 3　3D 1/4 unit cell model of T300/6508 plain woven composite after inserting Z-pin

在 Z-pin 和基体之间的界面建立一层零厚度的界面元模型模拟 Z-pin 与基体的分离。建模过程中将 Z-pin 外圆柱面上的节点作为三维界面单元的下底面节点，层合板内圆柱面上的节点作为界面元的上底面节点，应用双线性模型来模拟界面元的失效准则和损伤演化，当界面完全失效时通过删除界面单元来保证计算的收敛性。层与层之间和 Z-pin 与每一层之间定义为接触。模拟 Z-pin 拉拔力-位移曲线时，将 Z-pin 与每一层之间定义为过盈配合。应用库仑摩擦来模拟 Z-pin 与界面滑脱时二者之间的摩擦力。模拟中间某两层之间分离时将其他的层与层之间定义为粘接。将最上一层的顶点用刚性 MPC 约束 z 方向自由度，在独立的 MPC 节点处施加向上的位移载荷，约束最下面一层的底部节点的 z 方向位移。用有限元软件分析得到 MPC 节点处的 1/4 单胞模型的拉拔力-位移曲线，最后将得到的拉拔力放大 4 倍后得到 Z-pin 单针的拉拔力-位移曲线。

2　Z-pin 直径、面内分布间隔对单层板面内纵向拉伸力学性能的影响

图 4 为 Z-pin 直径为 0.8 mm、分布间隔为 10 mm×10 mm 时单胞受纵向拉伸时的应力分布云图。其他不同 Z-pin 直径和分布间隔下单胞受纵向拉伸时的应力分布云图与图 4 相似。可以看出，由于 Z-pin 的植入，Z-pin 周围的单向 0°方向的纤维区域产生应力集中，所以单胞首先会在这一区域发生失效，后逐渐向外扩展。

采用最大应力准则作为失效判据；当面内应力

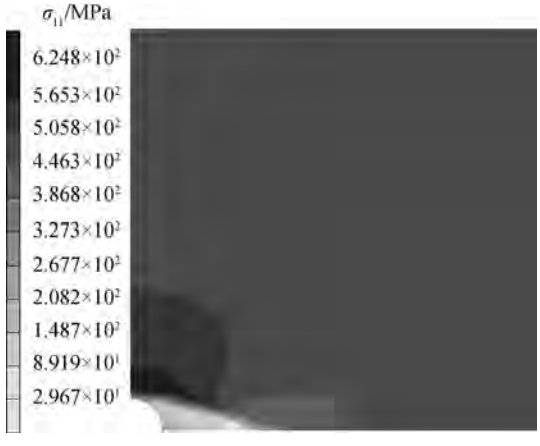


图 4　Z-pin 直径为 0.8 mm、分布间隔为 10 mm×10 mm 时单胞受 x 方向拉伸的应力分布云图

Fig. 4　Stress contours of unit cell with the Z-pin diameter of 0.8 mm and distribution interval of 10 mm×10 mm under x-direction tensile load

复合材料学报 http://fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

达到最大拉伸应力时主要是纤维发生断裂，所以刚度降阶采用 MSC. Marc 中的选择性刚度立即降低。Z-pin 的直径和面内分布间隔不同而对单层板面内纵向拉伸模量和强度的影响见表 2。可以看出，Z-pin 的植入使单层板面内的纵向拉伸模量和强度有所降低；对纵向拉伸模量的影响低于对纵向拉伸强度的影响；Z-pin 直径为1.0 mm，面内分布间隔为 5 mm×5 mm 时，纵向拉伸模量和强度降低得最多，分别为 8.4%和 20.3%。随着 Z-pin 直径和分布间隔的增加，其面内纵向拉伸模量和强度降低，且降低的幅度越来越大。

图 5 为 Z-pin 在不同分布间隔下的单胞应力-应变曲线。图中："No Z-pin"表示不含 Z-pin，"5_0.8"表示 Z-pin 分布间隔为 5 mm×5 mm，Z-pin 直径为 0.8 mm 时的情况，其他情况与此类似。从图中看出，不含 Z-pin 的单胞的最大应力和最大应变值都较含有 Z-pin 的单胞大。当达到其最大应力值时，刚度均迅速降低。

表 2　Z-pin 的直径和分布间隔对 T300/6508 平纹机织复合材料单层板纵向拉伸模量和强度的影响

Table 2　Influence of Z-pin diameter and distribution interval on longitudinal tensile modulus and strength of T300/6508 plain woven composite lamina

Z-pin distribution interval/ (mm×mm)	D/mm	In-plane modulus		In-plane strength	
		E_{11}/GPa	Decline/%	X_t/MPa	Decline/%
No Z-pin		62.8		628	
15×15	0.6	62.4	0.64	588.3	6.32
	0.8	62.1	1.11	581.5	7.40
	1.0	61.9	1.43	571.9	8.93
10×10	0.6	61.9	1.43	579.1	7.79
	0.8	61.6	1.91	568.5	9.47
	1.0	61.2	2.55	535.8	14.68
5×5	0.6	59.8	4.78	544.3	13.33
	0.8	58.6	6.69	525.1	16.38
	1.0	57.5	8.44	500.6	20.29

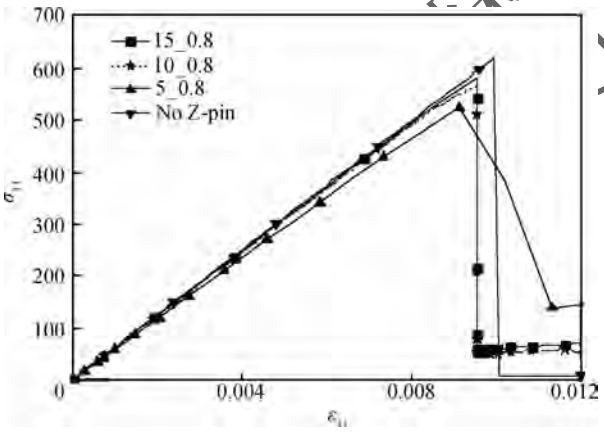


图 5　Z-pin 直径为 0.8 mm 时不同 Z-pin 分布间隔下的 T300/6508 平纹机织复合材料单胞应力-应变曲线

Fig. 5　Stress-strain curves of the T300/6508 plain woven composite unit cell with different Z-pin distribution intervals when the Z-pin diameter is 0.8 mm

3　Z-pin 直径、面内分布间隔对复合材料分层阻抗和损伤容限的影响

3.1　Z-pin 与基体分离过程及拉拔力-位移曲线

Z-pin 与周围基体沿其界面分离，一般要经历 3 个阶段[6,12-13]：(1) Z-pin 与其周围基体之间的界面未失效，界面、Z-pin 及树脂富裕区发生沿厚度方向弹性变形，Z-pin 的拉拔力随着拔出位移的增加而迅速升高至最大值；(2)界面开始失效，刚度降低，此时 Z-pin 的拉拔力迅速下降，直到界面完全失效；(3) Z-pin 进入稳定拔出阶段，Z-pin 的拉拔力主要由 Z-pin 与其周围基体界面的摩擦来提供，Z-pin 的拉拔力随着拔出位移的增加而下降，至 Z-pin 被全部拔出时，Z-pin 的拉拔力减少到零。由于分离子层厚度较小，且 Z-pin 直径较大，文中不考虑 Z-pin 因拉拔力过高而发生断裂这一情况，假设所有的 Z-pin 均经过稳定的拔出阶段而被拔出。由于 2 个分层子层厚度不相同(非对称分层)，Z-pin 一般从较薄的分层子层中拔出。

Z-pin 从单胞第 5 层和第 6 层之间拔出的过程见图 6。可以看出，Z-pin 初始拔出过程中，随着上部单胞的向上移动，带动 Z-pin 稍有向上移动。由于单胞上部分层子层厚度小于下部分层子层厚度，所以在随后的拔出过程中，上部分层子层与 Z-pin 连接的界面元首先发生失效，随后主要由摩擦力提供拉拔力。由于下部模型界面元未完全失效，Z-pin 靠下部界面元的粘接不再随上部分层子层的向

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

上运动而运动。最终，Z-pin 与上部分层子层完全发生分离。

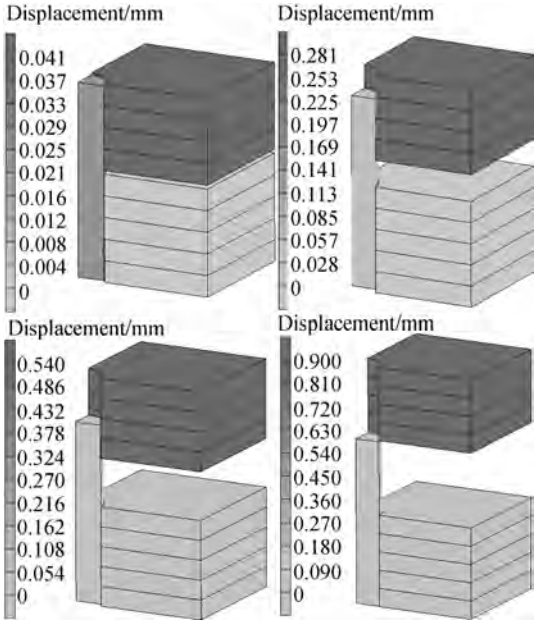


图 6　Z-pin 从第 5 和第 6 层之间拔出过程的位移云图

Fig. 6　Displacement contours of Z-pin pull-up between the 5th and 6th lamina

影响 Z-pin 拉拔力大小的因素主要有界面元的应变能释放率、界面元剪切强度、库仑摩擦系数和 Z-pin 周围基体的性能。在本文中，取界面元的应变能释放率 G_{IIc} 为 250 J/m^2，界面元剪切强度为 200 MPa，库伦摩擦系数 $\mu=0.3$[4]，基体的弹性模量 $G=3.3$ GPa，泊松比 $\nu=0.3$。

图 7 为不同直径下的 Z-pin 单钉拉拔力-位移曲线。图中：p_{d}为界面完好时的最大剪力，p_{f}为最大摩擦力；δ_1为 Z-pin 与周围基体间界面发生破坏之前的最大拔出位移；δ_2为界面完全破坏时的位移；δ_3为 Z-pin完全拔出时的位移，其值约为较薄的分层子层的厚度。可以看出，直径每增加0.2 mm，最大拉拔力增加约为 10 N；在拉拔位移处于 δ_1 和 δ_2 之间时，拉拔力迅速下降，下降程度随直径不同而不同，直径较大的 Z-pin 拉拔力下降较快；当位移大于 δ_2 时，此时主要由摩擦力提供拉拔力，曲线下降程度减缓。

采用分段函数来描述拉拔力与拔出位移之间的本构关系[2,6,12-13]：

$$p=\begin{cases}\dfrac{\delta}{\delta_1}p_{\mathrm{d}} & 0\leqslant\delta\leqslant\delta_1\\ \dfrac{\delta_2-\delta}{\delta_2-\delta_1}p_{\mathrm{d}}+\dfrac{\delta-\delta_1}{\delta_2-\delta_1}p_{\mathrm{f}} & \delta_1\leqslant\delta\leqslant\delta_2\\ p_{\mathrm{f}}+\dfrac{\delta_2-\delta}{\delta_3-\delta_2}p_{\mathrm{f}} & \delta_2\leqslant\delta\leqslant\delta_3\end{cases}\tag{1}$$

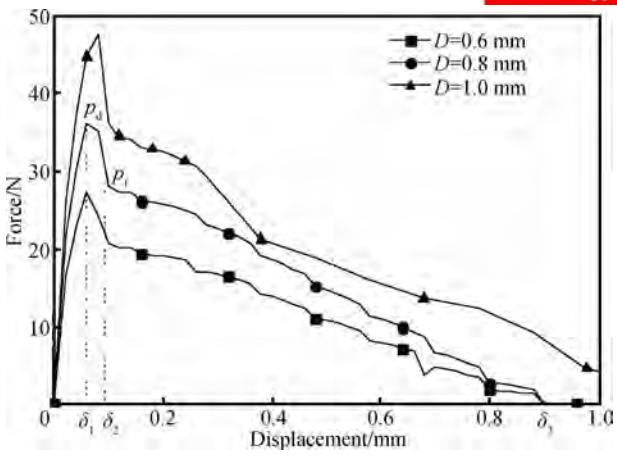


图 7　不同 Z-pin 直径下单钉 Z-pin 拉拔力-位移曲线

Fig. 7　Pull-out force-displacement curves of single Z-pin with different Z-pin diameters

由图 7 得出不同 Z-pin 直径下的拉拔力与位移本构关系中分段函数需要确定的拐点值，见表 3。

表 3　不同 Z-pin 直径下分段函数的拐点值

Table 3　Inflexion points of section function with different Z-pin diameters

D/mm	δ_1/mm	δ_2/mm	δ_3/mm	p_{d}/N	p_{f}/N
0.6	0.06	0.11	0.9	27.8	20.5
0.8	0.06	0.10	0.9	36.4	28.3
1.0	0.06	0.09	1.0	47.7	36.1

当 Z-pin 从不同分层子层拔出时，Z-pin 拉拔力-位移曲线见图 8(Z-pin 直径取 0.6 mm)。图 8 中 5_6_delamination 表示 Z-pin 从第 5 层和第 6 层之间发生分离，其他标志与此相似。可以看出，随着较薄的分离子层厚度的减小，其最大拉拔力、摩擦力以及拔出位移也在减小。

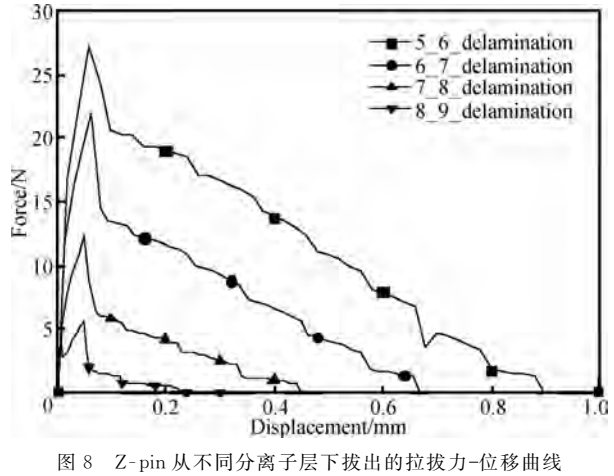


图 8　Z-pin 从不同分离子层下拔出的拉拔力-位移曲线

Fig. 8　Pull-out force-displacement curves of Z-pin from different separate sub-laminate

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

3.2　含有非线性弹簧元的双悬臂梁模型

含有 Z-pin 的双悬臂梁模型如图 9 所示。图中 Z-pin在有限元模型中用分段非线性弹簧等效代替，其中分段非线性弹簧参数见表 3。双悬臂梁试件总长 $L_{DCB}=180$ mm，预制裂纹长度 $a_0=50$ mm，裂纹扩展长度记为 l_{DCB}，Z-pin 间距 s 取 5 mm，10 mm 和 15 mm 3 种规格。试件宽度与 Z-pin 间距相对应。为方便比较，需将最后得到的端点载荷(P)值转化为单位宽度时的载荷值。0°铺层方向的 x 方向刚度参数见表 1 中纵向拉伸刚度参数，45°铺层方向的 x 方向刚度 E_x 通过以下偏轴转化关系式计算得到[15]：

$$E_x=\frac{1}{\frac{1}{E_1}\cos^4 45^\circ+\left(\frac{1}{G_{12}}-\frac{2\nu_1}{E_1}\right)\cos^2 45^\circ\sin^2 45^\circ+\frac{1}{E_2}\sin^4 45^\circ} \tag{2}$$

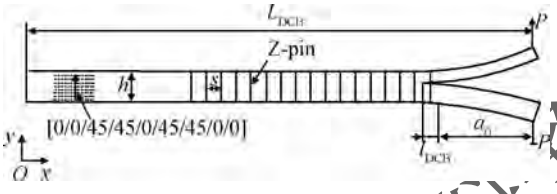


图 9　机织复合材料植入 Z-pin 后的双悬臂梁模型

Fig. 9　DCB model of woven fabric composite after inserting Z-pin

图 10 为文中计算所建立的含非线性弹簧元的双悬臂梁有限元模型。为较清楚显示有限元模型，将 y 方向尺寸放大 5 倍。单元采用二维 4 节点平面应变单元。在厚度方向每层建立一个单元，模型沿 x 方向分为不含 Z-pin 区、Z-pin 加强区和裂纹区。其中，不含 Z-pin 区和裂纹区网格分布较稀疏，Z-pin 加强区网格分布较密。在裂纹区的第 5 层和第 6 层之间将上下单元分开，形成预制裂纹。

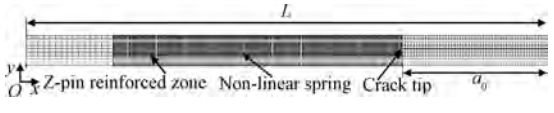


图 10　含非线性弹簧元的 T300/6508 平纹机织复合材料双悬臂梁有限元模型

Fig. 10　Finite element model of T300/6508 plain woven composite DCB with nonlinear spring element

采用 VCCT 模拟裂纹扩展，将预制裂纹的尖端设置为裂纹起始扩展点。裂纹尖端的应变能释放率 G_c 为 100 J/m^2。模型的边界条件为约束裂纹区右下端和右上端的节点的 x 方向位移，右下端节点约束 y 方向位移，在右上端节点施加 y 方向的位移载荷。

3.3　基于双悬臂梁模型研究 Z-pin 植入对机织复合材料力学性能的影响

图 11 为双悬臂梁模型在裂纹扩展到第 1、第 2 个弹簧元之间时的裂纹附近的应力云图。可以看出，双悬臂梁在裂纹尖端右侧上下表面附近的应力较大，最大应力发生在第 1 个弹簧元附近处。

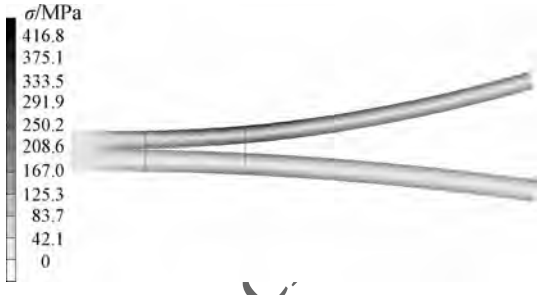


图 11　Z-pin 直径为 0.8 mm、分布间隔为 5 mm×5 mm 时的双悬臂梁裂纹附近的应力云图

Fig. 11　Stress contours around the crack in DCB with the Z-pin diameter of 0.8 mm and distribution interval of 5 mm×5 mm

图 12 为不同 Z-pin 直径和分布间隔下的双悬臂梁端点载荷-位移图。图中横坐标表示双悬臂梁的右端上下节点的相对位移，纵坐标为双悬臂梁单位宽度的端点载荷。可以看出，不含 Z-pin 的情况下，端点位移约达到 10 mm 后，裂纹开始扩展，端点载荷开始下降。而植入 Z-pin 后，相当于增强了双悬臂梁的纵向刚度，所以载荷又进一步升高。在裂纹进入 Z-pin 区后，端点载荷随位移呈稳定的阶梯式下降趋势，这主要是由于弹簧元的等间隔性和

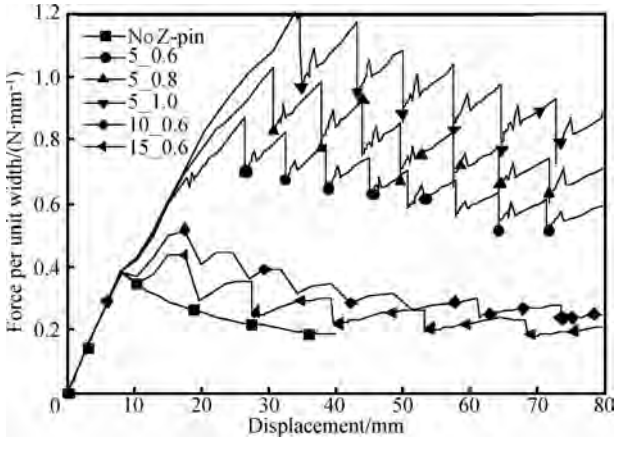


图 12　不同 Z-pin 直径和分布间隔的 T300/6508 平纹机织复合材料双悬臂梁力-位移曲线

Fig. 12　Force-displacement curves of the T300/6508 plain woven composite DCB with different diameters and distribution intervals of Z-pin

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

非线性，等间隔性会使载荷随位移呈阶梯式形状变化，分段非线性会使载荷随位移呈下降趋势。Z-pin间隔越大，阶梯式波动的间隔和幅度越大。对比相同 Z-pin 间隔、不同 Z-pin 直径的曲线，可以得出，Z-pin 直径越大，其最大拉拔力越大，所以最大端点载荷越大，且随着 Z-pin 间隔加密，这种增大的趋势越明显。对比相同 Z-pin 直径、不同 Z-pin间隔的曲线，可以得出，Z-pin 分布越密，最大载荷越大，而且增大的幅度越大。

利用不含 Z-pin 的双悬臂梁有限元模拟得到的结果得出Ⅰ型应变能释放率 G_{IC}、端点载荷 P、端点位移 δ 和裂纹扩展长度 l_{DCB} 之间的关系式，然后将含有 Z-pin 的双悬臂梁的有限元模拟数据代入此关系式得出含有 Z-pin 的双悬臂梁的等效Ⅰ型应变能释放率 G_{IC}。文献[16]中给出了上述 4 个变量的参考关系式为

$$G_{IC}=\frac{3P\delta}{2b(a+|\Delta|)}F \tag{3}$$

式中：b 为试样宽度；a 为总裂纹长度（$a=a_0+l_{DCB}$，a_0 为预制裂纹长度）；Δ 为裂纹长度校正系数（文中取值为 0）；F 为大变形时的影响因子（本文采用有限元计算，在计算中已经考虑了大变形的影响，所以取值为 1）。

图 13 给出了不同 Z-pin 直径和分布间隔下的等效Ⅰ型应变能释放率 G_{IC} 随裂纹扩展长度 l_{DCB} 变化的曲线。图中方形标识线为不含 Z-pin 时的情况，其应变能释放率 G_{IC} 基本不随裂纹扩展长度变化而变化，其值约为 100 J/m^2，说明采用上述关系式计算得到的应变能释放率值较为准确。可以看出，层合板植入 Z-pin 后其Ⅰ型应变能释放率 G_{IC} 有一定的提高。在裂纹扩展起始阶段，Ⅰ型应变能释放率 G_{IC} 随裂纹扩展长度的增加而迅速升高；达到 Z-pin 稳定区后，Ⅰ型应变能释放率 G_{IC} 随裂纹扩展长度达到稳定。在相同 Z-pin 分布密度下，Z-pin 直径越大，G_{IC} 越大，且波动的幅度越大。在相同 Z-pin 直径下，Z-pin 的分布越密，G_{IC} 越大，且波动的波长越小。

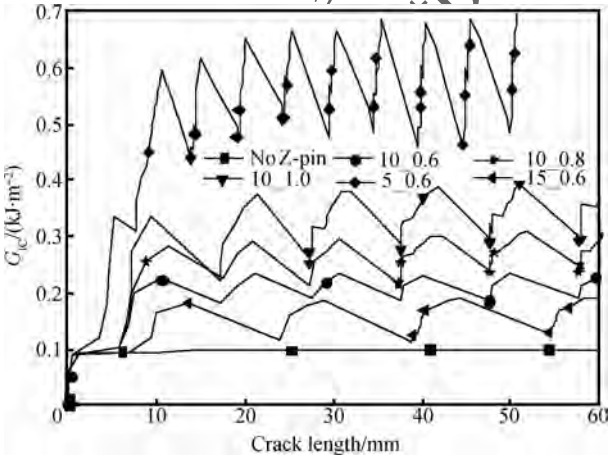


图 13 不同 Z-pin 直径和分布间隔下的双悬臂梁等效Ⅰ型应变能量释放率 G_{IC}-裂纹扩展长度 l_{DCB} 曲线

Fig. 13 Mode Ⅰ equivalent energy release rate G_{IC} - crack length l_{DCB} curves for DCB with different diameters and distribution intervals of Z-pin

Z-pin 的直径和面内分布间隔对层合板分层韧性的影响见表 4。可以看出，Z-pin 直径为1 mm，面内分布间隔为 5 mm×5 mm 时，对植入 Z-pin 后的层合板的等效Ⅰ型应变能释放率 G_{IC} 提高的程度最大，为 583.4%～1 092.5%。

当预制裂纹处于第 6 层和第 7 层之间时，由于 Z-pin 的最大拉拔力和最大拔出位移都较预制裂纹在第 5 层和第 6 层之间小，且分层较薄的一侧刚度更弱，所以植入 Z-pin 后对更薄的分层子层Ⅰ型应变能释放率提高的程度较弱。相对于第 5 层和第 6 层间的分层应变能释放率为 500～700 J/m^2 而言，第 6 层和第 7 层间的分层应变能释放率仅为 300 J/m^2 左右。

表 4 Z-pin 的直径和分布间隔对 T300/6508 平纹机织复合材料层合板Ⅰ型分层韧性的影响

Table 4 Influence of Z-pin diameter and distribution interval on mode Ⅰ delamination toughness of T300/6508 plain woven composite laminate

Z-pin distribution interval/(mm×mm)	D / mm	G_{IC} / (J·m^{-2})	Raise of G_{IC} /%
No Z-pin	100		
15×15	0.6	117.2－189.2	17.2－89.2
	0.8	105.2－224.5	5.2－124.5
	1.0	123.5－273.2	23.5－173.2
10×10	0.6	183.4－236.6	83.4－136.6
	0.8	214.6－310.2	114.6－210.2
	1.0	223.3－373.4	123.3－273.4
5×5	0.6	441.2－718.3	341.2－618.3
	0.8	520.1－877.6	420.1－777.6
	1.0	683.4－1 192.5	583.4－1 092.5

分析第 7 层和第 8 层间的分层应变能释放率提高的程度时，裂纹在扩展到第 1 个 Z-pin 之后并没有按照预计的路径扩展下去，而是在较薄的一层发生断裂（见图 14）。所以在分析过程中不能将较薄的分层子层的厚度设置得太小。在上述分析中，层

赠阅 复合材料学报

间裂纹尖端的能量释放率的值为 100 J/m^2。表 5 给出了不同层间应变能释放率(分别取 100 J/m^2、150 J/m^{2}和 200 J/m^2)对植入 Z-pin 后的层合板分层韧性的影响。可以看出，层间裂纹尖端的能量释放率越高，最后计算得到的等效Ⅰ型应变能释放率越大。但是，层间裂纹尖端的能量释放率的提高会使植入 Z-pin后的等效Ⅰ型应变能释放率的提高程度降低。



图 14　T300/6508 平纹机织复合材料双悬臂梁预制裂纹处于第 7 层和第 8 层时的裂纹扩展位移云图

Fig. 14　Displacement contours of crack extend with the T300/6508 plain woven composite DCB precrack between the 7th and 8th lamina

表 5　不同层间应变能释放率对植入 Z-pin 后的 T300/6508 平纹机织复合材料层合板Ⅰ型分层韧性的影响

Table 5　Influence of different interlaminate strain energy release rates on mode Ⅰ delamination toughness of T300/6508 plain woven composite laminate after inserting Z-pin

G_{IC} of interlaminate/ (J·m^{-2})	Z-pin distribution interval/(mm×mm)	D /mm	G_{IC} /(J·m^{-2})	Raise of G_{IC}/%
100	5×5	0.6	441.2－718.3	341.2－618.3
150	5×5	0.6	462.1－754.2	208.1－402.8
200	5×5	0.6	525.7－814.6	162.9－307.3

4　结　论

(1) T300/6508 平纹机织复合材料层合板在植入 Z-pin 后，引起周围的纵横向纤维发生偏转，形成了树脂富裕区和单向纤维区；含有 Z-pin 的机织复合材料单胞在受面内拉伸时，会在 Z-pin 附近出现应力集中，单胞首先会在应力集中区域发生失效；Z-pin 面内分布间隔为 5 mm×5 mm，Z-pin 直径为 1 mm 时，单胞拉伸模量和强度降低得最多，分别为 8.4%和 20.3%。

(2) Z-pin 直径越大，Z-pin 从机织复合材料层合板中拔出的最大拉拔力越大；Z-pin 直径每增加 0.2 mm，最大拉拔力增加约为 10 N；较薄的分离子层厚度越小，Z-pin 的最大拉拔力越小；拉拔力-位移曲线可以近似用三线段的分段函数代替。

(3) Z-pin 直径越大，植入 Z-pin 后的层合板的等效Ⅰ型应变能释放率 G_{IC} 越大，且 G_{IC} 随裂纹扩展长度的波动幅度越大；Z-pin 的分布越密，植入 Z-pin 后的层合板的 G_{IC} 越大，且 G_{IC} 随裂纹扩展长度波动的波长越小；Z-pin 直径为 1 mm，面内分布间隔为 5 mm×5 mm 时，对植入 Z-pin 后的层合板的 G_{IC} 提高的程度最大，为 583.4%～1 092.5%。

(4) 较薄的分离子层的厚度不能太小，否则会使较薄的分离子层厚度方向刚度过小，进而使裂纹扩展方向发生改变，在较薄的分离子层一侧结构发生断裂。

参考文献：

[1] 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.

[2] 李成虎，燕　瑛. Z-pin 增强复合材料 T 型接头层间性能的建模与分析[J]. 复合材料学报，2010，27(6)：152-157.
Li Chenghu, Yan Ying. Modeling and analysis of Z-pin reinforcing in through-thickness direction of composite T-joint [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 152-157.

[3] 郑锡涛，李泽江，杨　帆. Z-pin 增强复合材料层合板断裂韧性试验研究 [J]. 复合材料学报，2010，27(4)：180-188.
Zheng Xitao, Li Zejiang, Yang Fan. Experimental investigation on the fraeture toughness of Z-pins reinforced composite laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(4): 180-188.

[4] 李成虎，燕　瑛，崔玉波，等. Z-pin 增强复合材料层合板拉伸性能的试验研究及模拟分析 [J]. 航空学报，2010，31(12)：2435-2441.
Li Chenghu, Yan Ying, Cui Yubo, et al. Experiment and simulation study on tensile properties of Z-pinned composite laminates [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2010, 31(12): 2435-2441.

[5] Cartié D D R, Troulis M, Partridge I K. Delamination of Z-pinned carbon fibre reinforced laminates [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(6): 855-861.

[6] Liu H Y, Yan W Y, Yu X Y, et al. Experimental study on effect of loading rate on mode I delamination of Z-pin reinforced laminates [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(7-8): 1294-1301.

[7] Byrd L W, Birman V. Effectiveness of Z-pins in preventing delamination of co-cured composite joints on the example of a double cantilever test [J]. Composites Part B: Engineering, 2006, 37(4-5): 365-378.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[8] Dantuluri V, Maiti S, Geubelle P H, et al. Cohesive modeling of delamination in Z-pin reinforced composite laminates [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(3-4): 616-631.

[9] Meo M, Achard F, Grassi M. Finite element modelling of bridging micro-mechanics in through-thickness reinforced composite laminates [J]. Composite Structures, 2005, 71(3-4): 383-387.

[10] Grassi M, Zhang X. Finite element analyses of mode I interlaminar delamination in Z-fibre reinforced composite laminates [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(12): 1815-1832.

[11] 杨 帆，郑锡涛，李亚智，等. Z-pin 增强复合材料Ⅰ型断裂韧性数值分析 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：163-168.
Yang Fan, Zheng Xitao, Li Yazhi, et al. Numerical study on the mode Ⅰ fracture toughness of Z-pin reinforced laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 163-168.

[12] 孙先念，刘书田. Z-pins 对层合复合材料非对称分层增韧作用参数分析——Ⅰ型层间韧性 [J]. 复合材料学报，2009，26(5)：186-192.
Sun Xiannian, Liu Shutian. Parametric analysis of enhancement of Z-pins on asymmetric delamination of Z-pinned laminated composites—Mode Ⅰ delamination toughness [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(5): 186-192.

[13] 孙先念，刘书田. Z-pins 几何分布对其增强复合材料双悬臂梁Ⅰ型层间韧性的影响 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：160-166.
Sun Xiannian, Liu Shutian. Effect of Z-pins distribution on mode Ⅰ delamination toughness of Z-pinned laminated double cantilever beam specimens [J]. Acta Material Composite Sinica, 2007, 24(3): 160-166.

[14] Chang P, Mouritz A P, Cox B N. Properties and failure mechanisms of Z-pinned laminates in monotonic and cyclic tension [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(10): 1501-1513.

[15] 王耀先. 复合材料结构设计 [M]. 北京：化学工业出版社，2001：25-31.
Wang Yaoxian. Composite structural design [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 25-31.

[16] International Organisation for Standardization. ISO 15024 Fibre-reinforced plastic composites—Determination of mode I interlaminar fracture toughness G_{IC} for unidirectional reinforced materials [S]. London: British Standards Institution, 2002.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0304-13

赠阅 复合材料学报

定型剂对单轴向经编织物复合材料力学性能影响的试验研究

全下文载

李丽英[1,2]，孟松鹤*[1]，张 涛[2]，王国勇[2]，田正刚[2]

（1. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所，哈尔滨 150001；2. 航天特种材料及工艺技术研究所，北京 100074）

摘 要： 研究了真空辅助树脂注射(VARI)工艺中定型剂对环氧树脂的影响及其在织物表面的分布形式，以及定型剂用量对单轴向经编织物复合材料力学性能的影响，以确定最优的定型参数。采用示差扫描量热法(DSC)和扫描电镜(SEM)分别对加入不同用量定型剂的环氧树脂的玻璃化转变温度和相形貌进行分析，并测试了加入不同用量定型剂后复合材料的力学性能。结果表明：随着定型剂用量的增加，环氧树脂的玻璃化转变温度逐渐降低，且其相形貌逐渐由海岛结构经过双连续相结构到最后的相反转结构；室温下，随着定型剂用量的增加，织物表面定型剂的厚度及不均匀性增加，经过高温处理后，定型剂均匀分布在织物表面。定型剂用量对单轴向经编织物复合材料力学性能有较大影响，用量为 20 g/m^2 时，复合材料体系的综合力学性能最优。

关键词： VARI 工艺；定型剂；经编织物；复合材料；力学性能

中图分类号： TB330. 1；TB24 **文献标志码：** A

Experimental study on effects of tackifier on mechanical properties of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics

LI Liying[1,2], MENG Songhe*[1], ZHANG Tao[2], WANG Guoyong[2], TIAN Zhenggang[2]

(1. Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: In order to choose the best parameters of tackifier in vacuum assisted resin infusion (VARI) processing, the distribution of tackifier on fabrics, effects of different addition levels of tackifier on epoxide resin and mechanical performance of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics were investigated. Effects of addition levels of tackifier on the glass transition temperature and phase configuration of epoxide resin were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscope (SEM). Mechanical performances of composites with various amounts of tackifier were examined. It is shown that as the addition level of tackifier increases, the glass transition temperature of epoxide resin decreases, and its phase configuration transferred from sea island structure to double continuous-phase, then, at last to phase inversion structure. At room temperature, the thickness and irregularity of tackifier on surface of fabrics were increasing with increasing tackifier. After high-temperature processing, the tackifier have uniformly distributed onto the surface of fabrics. Addition levels of tackifier have significant effects on the mechanical properties of composites. The comprehensive mechanical properties of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics reach the best when the addition level of tackifier remains at 20 g/m^2.

Keywords: VARI process; tackifier; warp-knitting fabric; composites; mechanical performance

在真空辅助树脂注射(VARI)成型工艺过程中，预成型体制备是其成功应用的一项核心技术[1-3]。利用定型剂定型纤维及织物是预成型体制备的关键技术之一[4-6]。一般情况下，使用定型剂的主要目的有 2 个：(1)通过在层间施加少量的定型剂，使预成型体具有一定的整体性；(2)对复杂外形的复合材料制件，必须通过预定型工艺，使其在合模之前具有与最终制品基本接近的形状。定型剂

收到初稿日期： 2013-03-29；**收到修改稿日期：** 2013-09-24；**网络出版时间：** 2013-11-04 15:23
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131104.1523.019.html
基金项目： 国家重点基础研究发展计划(2010CB631100)
通讯作者： 孟松鹤，博士，教授，博士生导师，研究方向为新型防热功能材料及结构的制备、表征和评价。 E-mail：mengsh@hit.edu.cn

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

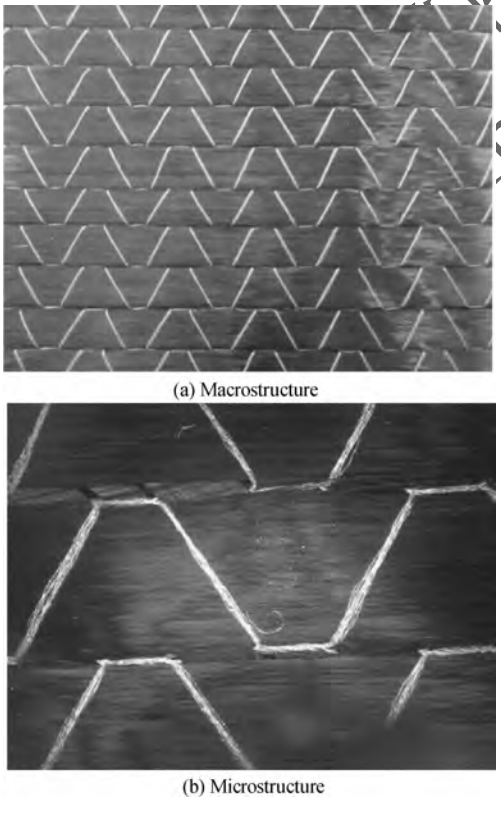
的用量对织物预成型体的可压缩性及力学性能均有一定的影响[7-9]。Depase 等[10]的研究表明，定型剂的引入能提高 30%的Ⅱ型层间断裂韧性和少量的层间剪切强度。Rohatgi 与 Lee[11]的研究表明，定型剂在束内时的定型效果比在束间时好。相对于国外，国内关于定型剂对织物复合材料使用性能的影响研究相对较少。

本文主要研究定型剂用量对环氧树脂体系的影响及定型剂在单轴向经编织物表面的分布状态，通过双真空袋 VARI 工艺研究定型剂用量与碳纤维树脂基复合材料的弯曲性能、层间剪切性能及Ⅰ型层间断裂韧性(G_{IC})之间的关系，以确定最优的定型剂用量。

1 实验部分

1.1 原材料

定型剂采用 Tack328，溶液浓度为 17%；树脂基体采用 6808 环氧树脂，注射温度为 60 ℃，固化温度为 130 ℃，固化时间为 2.5 h；碳纤维织物采用 T700-3K 单轴向经编织物，面密度为(270±10) g/m^2，单轴向经编织物宏观结构及细观结构分别如图 1(a)及图 1(b)所示，试验中单轴向经编织物的针织纱为涤纶纤维，纬向有玻璃纤维衬纱。



(a) Macrostructure

(b) Microstructure

图 1 单轴向经编织物宏观结构及细观结构

Fig. 1 Macrostructure and microstructure of uniaxial warp-knitting fabrics

1.2 定型剂与基体树脂的相容性

为了确保得出的实验结论对于实际生产应用有指导价值，在本研究中，定型剂的用量覆盖了实际生产应用过程中所采用的用量范围，分别为 0，10，15，20，25，30，40，80 g/m^2。

为了考察定型剂含量对树脂体系的影响，根据复合材料中纤维体积分数为 60%时基体树脂的质量，分别计算出定型剂用量为 0，10，15，20，25，30，40，80 g/m^2 时的定型剂质量，将其与基体树脂混合完全(混合物中定型剂质量分数分别为 0%、1.4%、2.1%、2.8%、3.5%、4.2%、5.6%、11.2%)。将混有定型剂的基体树脂缓慢升温至 130 ℃固化 2.5 h，最后冷却至室温取出。利用扫描电镜(SEM)观察定型剂在基体树脂中的分布状态。为了考察定型剂加入后是否对复合材料的耐温性能产生影响，对加入不同用量定型剂后的树脂用示差扫描量热法(DSC)进行分析。

1.3 碳纤维试验板的制备

织物定型：采用溶液法将定型剂均匀刷涂于单轴向经编织物表面，其中一面刷涂定型剂，另一面不刷涂。碳纤维织物的定型剂用量分别为 0，10，15，20，25，30，40，80 g/m^2。按 310 mm×310 mm的尺寸分别对不同定型剂用量的碳纤维织物进行裁剪。

铺层：采用 0°方向手工铺层，每种定型剂用量的层合板厚度均为 2 mm(单轴向经编织物层数为 8)。其中，Ⅰ型层间断裂韧性测试试样需在垂直纤维 0°方向提前埋入聚四氟乙烯(PTFE)塑料薄膜，薄膜厚度为 0.025 mm。

注胶及固化：试验采用双真空袋 VARI 工艺制备复合材料试验板。与单真空袋 VARI 相比，双真空袋 VARI 制备的孔隙率更低。双真空袋 VARI 成型工艺即是在碳纤维织物上封 2 层真空袋，2 层真空袋之间放置一导气工装，2 层真空袋均与真空系统连接，在复合材料固化过程中，使复合材料体系始终处于真空条件下，但并无树脂被抽出，进一步避免空气的进入，降低复合材料体系的孔隙率[12]。具体过程为：60 ℃定型 1 h 后，在此温度下注入纯 6808 环氧树脂，待所有出胶口无气泡排出时停止注胶，130 ℃下固化 2.5 h。

1.4 性能测试

DSC 测试：使用美国 Perkin-Elmer DSC-7 型

hclxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

仪器进行 DSC 测试，升温范围为室温～300 ℃，升温速率为 5 ℃/min。

SEM 测试：将不同定型剂用量的单轴向经编织物室温下放置至溶剂挥发完全；取出 2 张定型剂用量为 20 g/m^2 的单轴向经编织物分别放置于 2 张离型纸上，之后放置于 60 ℃及 130 ℃的压机上分别热处理 1 h。定型剂在织物表面的分布情况采用扫描电镜(Philips XL-30，荷兰)观察。

力学性能测试：由于最终复合材料的力学性能同时受增强纤维和树脂基体及二者界面结合强度的影响，少量定型剂的加入最主要可能与复合材料体系的弯曲性能、层间剪切性能及Ⅰ型层间断裂韧性有关，而受纤维性能影响较大的拉伸性能则未进行评估。按照 GB/T3356－1999[13]、JC/T773－1996[14]、HB/7402－1996[15] 要求加工弯曲试样、层间剪切试样及Ⅰ型层间断裂韧性试样，每组试验中弯曲试样需 5 个、层间剪切试样需 6 个、Ⅰ型层间断裂韧性试样需 5 个。试样加工具体尺寸如图 2 所示。

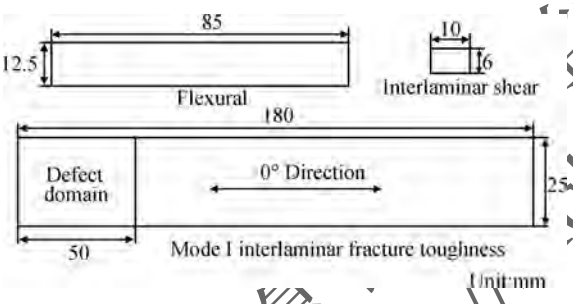


图 2　单轴向经编织物复合材料力学性能测试试样加工几何尺寸

Fig. 2　Geometrical size of specimens of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics for mechanical tests

2　结果与讨论

2.1　定型剂与基体树脂的相容性

文中所采用的定型剂为不含固化剂的非反应性定型剂，同时含有一定量的热塑性组分及单官能团聚合物。在体系固化时，定型剂中的单官能团聚合物会与树脂基体发生反应，可能对基体树脂及复合材料制件的性能造成影响。在本实验中用 DSC 测定不同定型剂用量的环氧树脂浇铸体玻璃化转变温度 T_g，所得结果如图 3 所示。可以看出，初始随着定型剂用量的增加，环氧树脂的 T_g 缓慢下降，至定型剂用量为 80 g/m^2 时急剧下降至 115 ℃。这是由于定型剂中含有少量的单官能团聚合物，随着定型剂用量的增加，使得树脂体系的交联度降低，因此其 T_g 降低[8]。

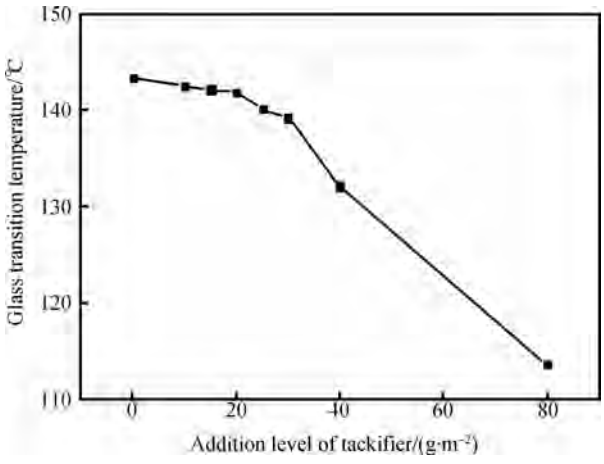


图 3　定型剂用量对环氧树脂玻璃化转变温度的影响

Fig. 3　Effects of addition levels of tackifier on glass transition temperature of epoxide resin

图 4 所示为加入不同用量定型剂的树脂浇铸体的断面扫描电镜照片。可以看出，随着定型剂用量的增加，体系中热塑性组分含量增加，得到具有不同微相结构的树脂。未加定型剂时，固化后的树脂相形貌呈现典型的海岛结构；随着定型剂用量的增加，树脂体系的相结构逐渐呈现双连续相结构；当定型剂用量达到 80 g/m^2 时，随着体系中热塑性组分的增加，体系发生相反转，体积分数小的热塑性组分形成连续相，而体积分数大的环氧树脂成为分散相，这与以往的研究结果相符合[16]。

2.2　室温下不同定型剂用量处理的单轴向经编织物表面形貌

利用扫描电镜观察室温下不同定型剂用量在单轴向经编织物表面的分布状态，结果如图 5 所示，圆圈所示即为分布于单轴向经编织物表面的定型剂。由图可以看出，室温下定型剂在单轴向经编织物表面成膜。随着定型剂用量的增加，膜的厚度及不均匀性增加，定型剂用量的增加导致纤维表面黏度增大，刷涂尤其是多道刷涂时，难以保证定型剂含量在织物表面均匀分布，因此导致膜的不均匀性增加。

在以溶液方式进行预定型处理时，定型剂通常不会仅附载在织物表面，而会浸入纤维束或织物的内部[8,17-18]。因此，有必要对未刷涂定型剂的织物面进行表征分析，所得结果如图 6 所示。可以看出，在本试验中，所有定型剂用量下，未刷涂定型

http://fcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

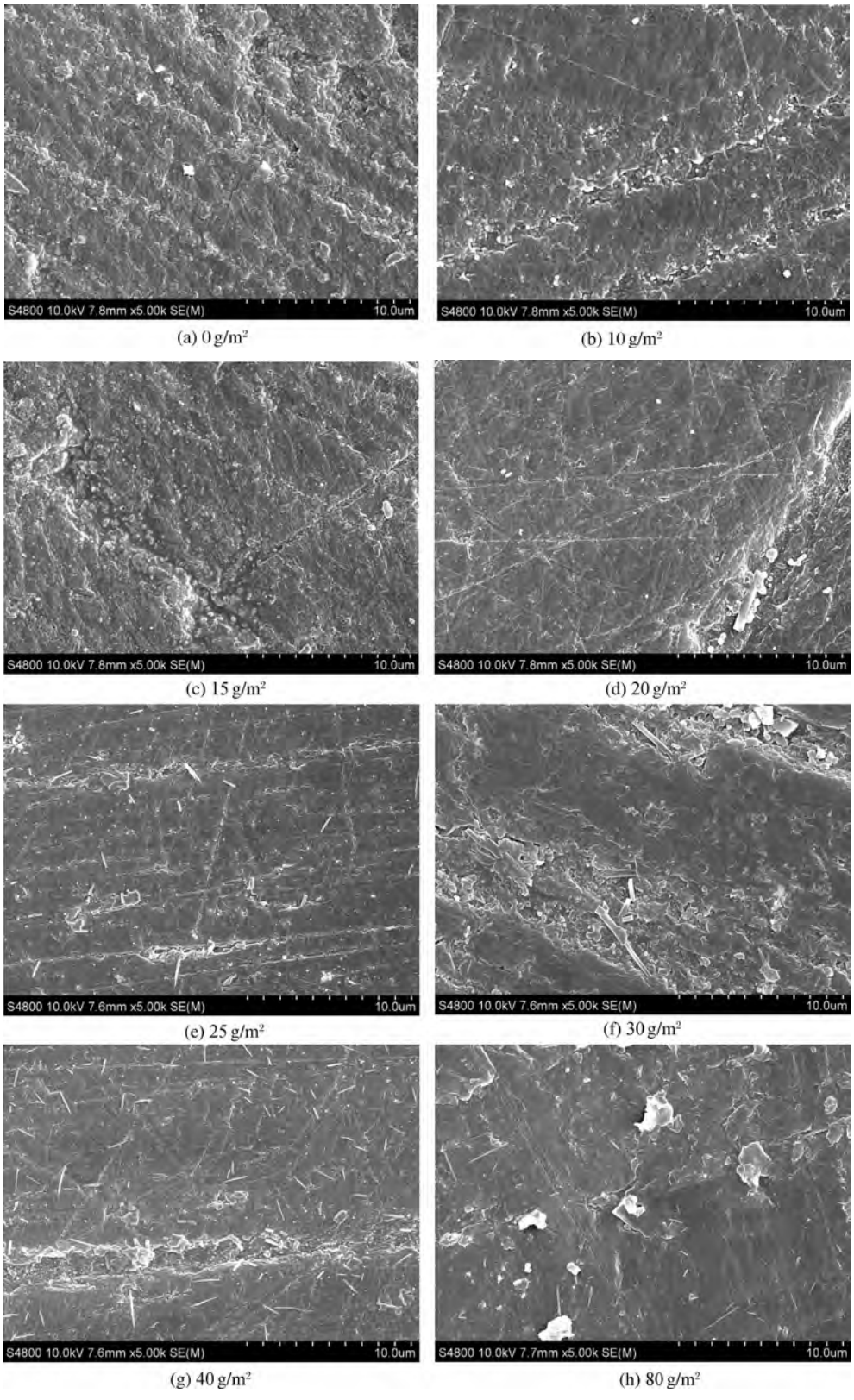
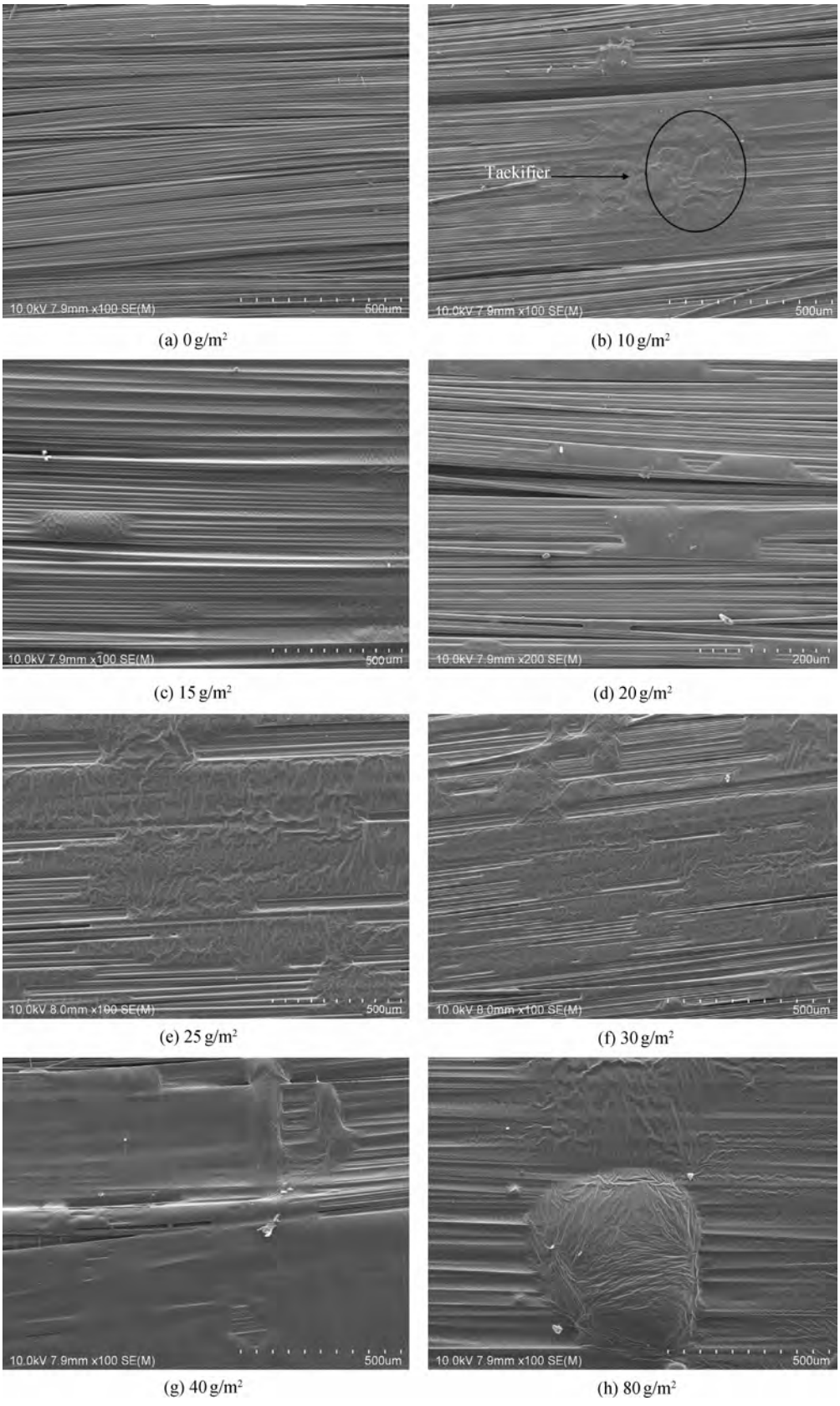


图 4　不同定型剂用量的树脂浇铸体扫描电镜照片

Fig. 4　SEM micrographs of epoxide resin with different addition levels of tackifier

赠阅



(a) 0 g/m²　(b) 10 g/m²

(c) 15 g/m²　(d) 20 g/m²

(e) 25 g/m²　(f) 30 g/m²

(g) 40 g/m²　(h) 80 g/m²

图 5　室温下刷涂不同定型剂用量时单轴向经编织物的表面形貌

Fig. 5　SEM micrographs of surface topography of uniaxial warp-knitting fabrics with different addition levels of tackifier

赠阅 复合材料学报

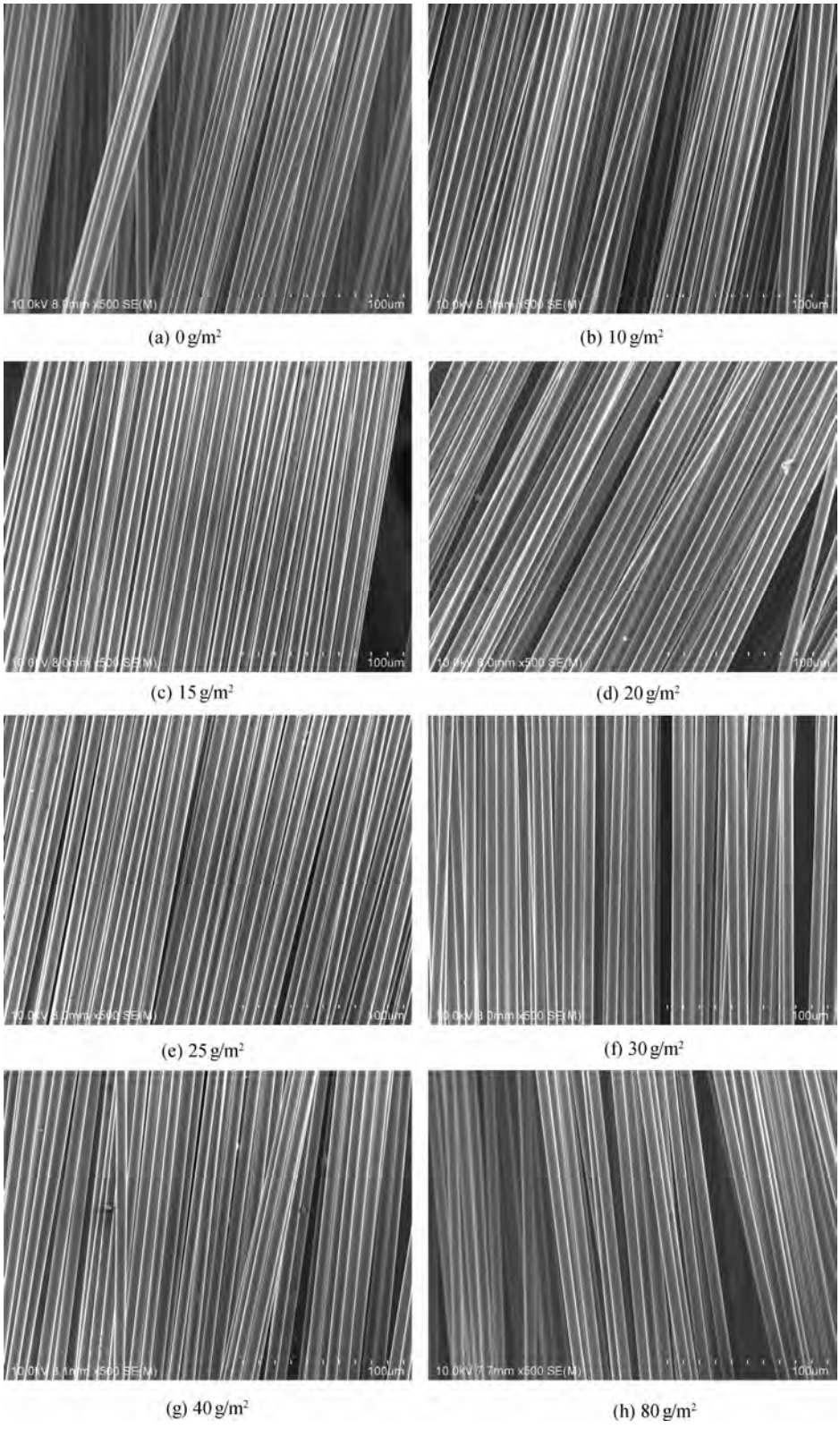


图 6　室温下未刷涂定型剂时单轴向经编织物面的表面形貌

Fig. 6　SEM micrographs of surface topography of uniaxial warp-knitting fabrics without tackifier

剂的织物一面均未观察到定型剂的渗出，说明本试验中所用定型剂室温下未进入织物内部。

2.3　不同温度定型的单轴向经编织物表面形貌

定型剂用量为 20 g/m^2 时，不同温度下定型剂在单轴向经编织物表面的分布状况如图 7 所示。图中圈圈所示即为分布于单轴向经编织物表面的定型剂。由图 7 可以看出，当定型剂用量为 20 g/m^2 时，室温下，定型剂在纤维表面成膜；在 60 ℃下预处理 1 h 后，定型剂成块状分布在纤维表面及纤维束间；在 130 ℃下预处理 1 h 后，块状定型剂消失，均匀分布在纤维束表面及纤维束间。图 7(d)所示为 130 ℃预处理 1 h 后，未刷涂定型剂纤维面的扫描电镜照片，由图可以看出，未刷涂定型剂一面仍未出现定型剂，说明本试验中所用定型剂经过 130 ℃预处理后仍未进入织物内部。

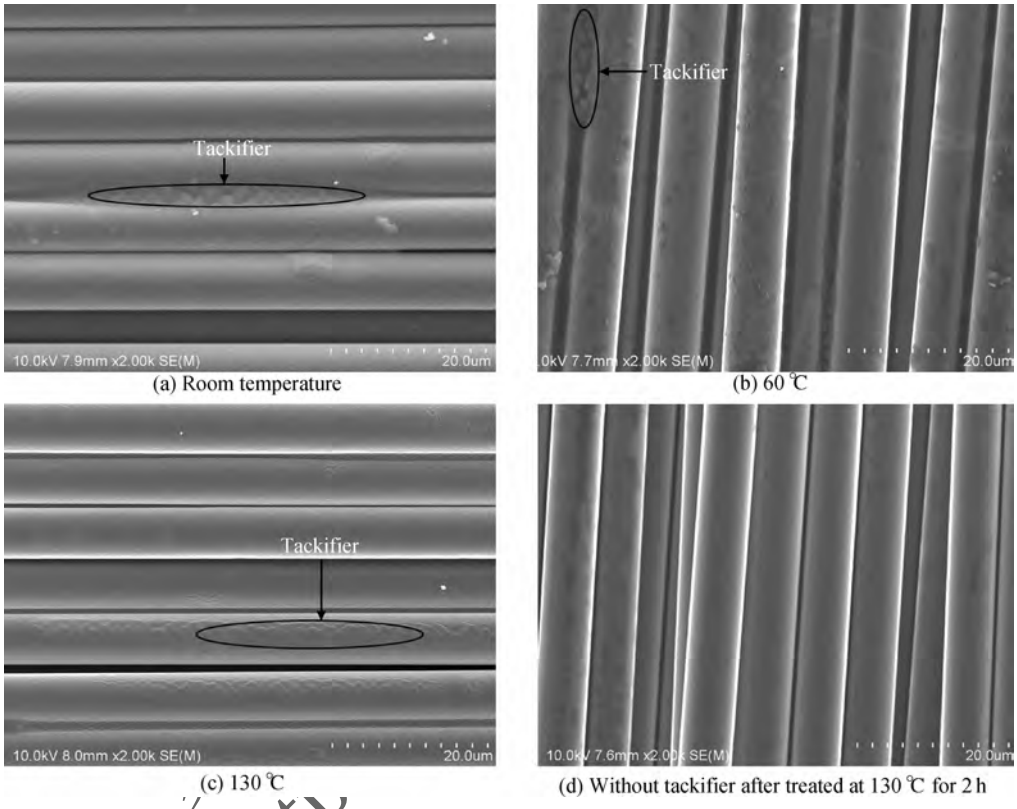


图 7　定型剂用量为 20 g/m^2 时不同温度下单轴向经编织物的表面形貌

Fig. 7　SEM micrographs of surface topography of uniaxial warp-knitting fabrics at different temperatures with addition level of tackifier of 20 g/m^2

2.4　130 ℃预处理后不同定型剂用量处理的单轴向经编织物表面形貌

图 8 所示为 130 ℃下预处理 1 h 后不同定型剂用量的单轴向经编织物表面形貌。与图 5 对比可以看出，130 ℃下预处理 1 h 后，定型剂在整个织物表面均匀分散，如图 8 中线框所示，定型剂均匀分散在纤维表面与纤维束间，随着定型剂用量的增加，纤维表面的定型剂增多。

2.5　定型剂用量对单轴向经编织物复合材料弯曲性能的影响

三点弯曲试验中每种定型剂用量弯曲试验测试 5 组，不同定型剂用量时所测得的所有试样的弯曲强度结果如表 1 所示，图 9 为不同定型剂用量时测试的平均结果。由图 9 可以看出，初始随着定型剂用量的增加，复合材料弯曲强度有所升高，当定型剂用量为 20 g/m^2 时，弯曲强度最高，与空白试样相比提高约 4.0%；之后随着定型剂用量增加，弯曲强度大幅度降低，当定型剂用量为40 g/m^{2}时，弯曲强度达到最低，与空白试样相比降低了 9.5%；当定型剂用量超过 40 g/m^2 时，弯曲强度随着定型剂用量增加又有所增加，且当定型剂用量为80 g/m^{2}时，复合材料的弯曲强度与10 g/m^{2}用量试样的弯曲强度基本持平。

赠阅 复合材料学报

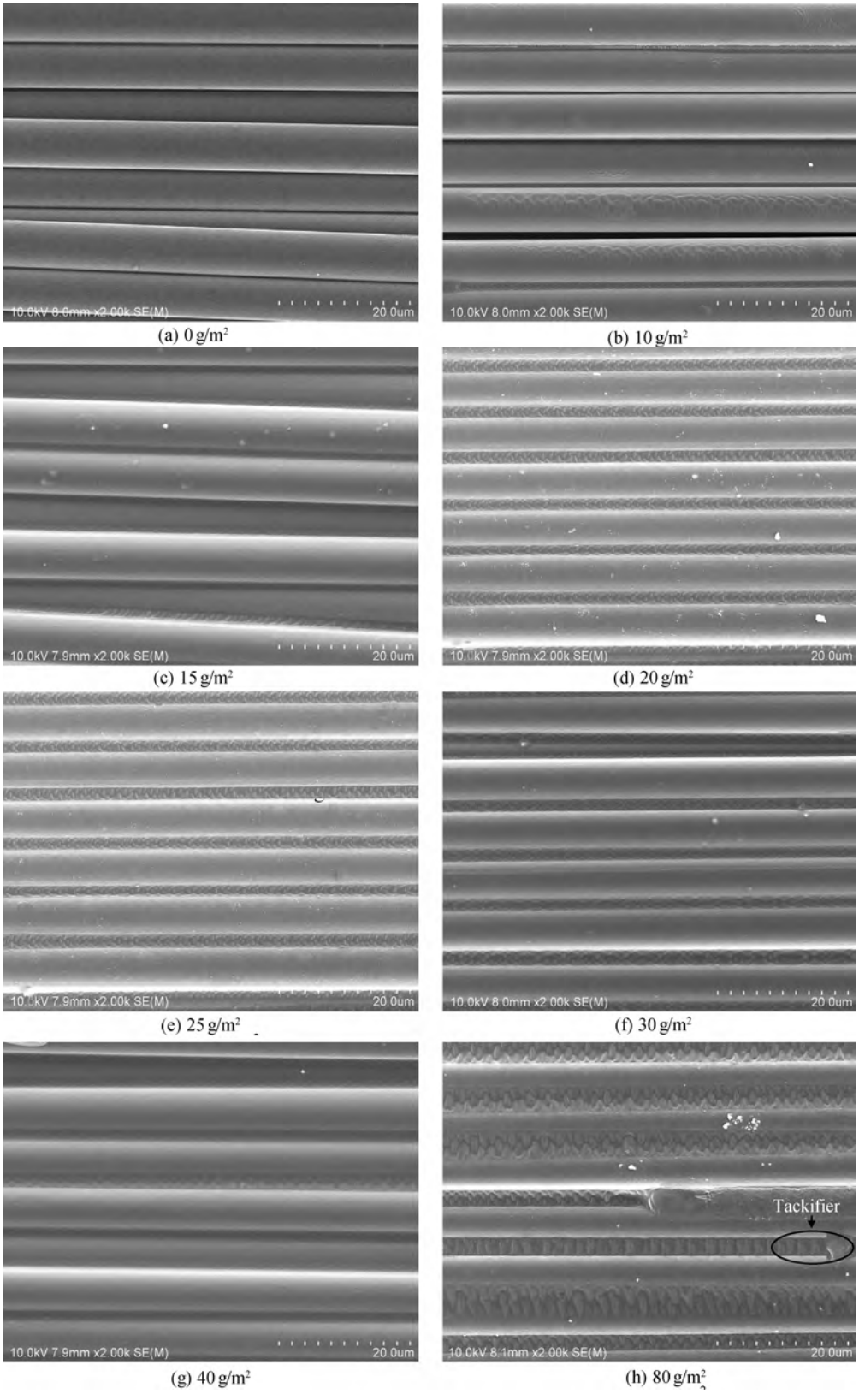


图 8　130 ℃预处理 1 h 后不同定型剂用量单轴向经编织物的表面形貌

Fig. 8　SEM micrographs of surface topography of uniaxial warp-knitting fabrics with different addition levels of tackifier after treated at 130 ℃ for 1 h

赠阅 复合材料学报

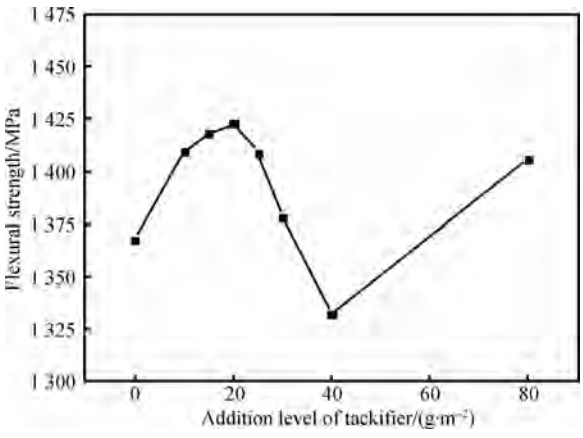


图 9　定型剂用量对单轴向经编织物复合材料弯曲强度的影响

Fig. 9　Effects of different addition levels of tackifier on flexural strength of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics

2.6　定型剂用量对单轴向经编织物复合材料层间剪切性能的影响

每种定型剂用量层间剪切测试 6 组，不同定型剂用量时采用短梁剪切方法所测得的所有试样的层间剪切强度结果如表 2 所示，图 10 为不同定型剂用量时测试的平均结果。

由图 10 可以看出，与弯曲强度的变化规律类似，初始随着定型剂用量的增加，复合材料层间剪切强度有所提高，定型剂用量为 20 g/m^2 时，层间剪切强度最高；其后随着定型剂用量的增加，复合材料的层间剪切强度降低，定型剂用量为 40 g/m^2 时，层间剪切强度达到最低；定型剂用量为 80 g/m^2 时，层间剪切强度又有所提高，与20 g/m^2 用量试样层间剪切强度相当。

表 1　不同定型剂用量时单轴向经编织物复合材料的弯曲强度

Table 1　Flexural strength of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics with different addition levels of tackifier

Addition level of tackifier/(g·m^{-2})	Flexural strength of specimen/MPa					Average/MPa	Standard deviation/%
	1	2	3	4	5		
0	1 313	1 429	1 461	1 332	1 305	1 368	5.20
10	1 475	1 379	1 361	1 435	1 393	1 410	3.16
15	1 523	1 381	1 397	1 366	1 425	1 418	4.40
20	1 409	1 377	1 403	1 392	1 536	1 423	4.50
25	1 397	1 483	1 371	1 426	1 369	1 409	3.36
30	1 324	1 383	1 456	1 367	1 359	1 378	3.54
40	1 233	1 413	1 396	1 327	1 289	1 332	5.61
80	1 419	1 409	1 466	1 397	1 341	1 406	3.20

表 2　不同定型剂用量时单轴向经编织物复合材料的层间剪切强度

Table 2　Interlaminar shear strength of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics with different addition levels of tackifier

Addition level of tackifier/(g·m^{-2})	Interlaminar shear strength of specimen/MPa						Average/MPa	Standard deviation/%
	1	2	3	4	5	6		
0	83	80	79	74	80	78	79	3.70
10	79	86	82	75	78	80	80	4.68
15	80	84	79	76	82	85	81	3.49
20	76	85	89	79	82	87	83	5.55
25	86	81	76	85	85	79	82	4.60
30	75	82	82	79	78	84	80	3.45
40	79	82	80	76	71	74	77	5.03
80	85	87	83	82	79	88	84	3.37

2.7　定型剂用量对单轴向经编织物复合材料Ⅰ型层间断裂韧性的影响

复合材料板材的损伤破坏形式主要包括基体开裂、分层和纤维断裂。其中分层(包括界面脱粘和层间分离)过程是贯穿自初始损伤破坏至最终破坏[19]。分层是一种层间裂纹，层间断裂实质上是一种基体控制的复合材料失效模式，分层产生以后，层合板的刚度、强度急剧下降，甚至引起结构的失效。文中采用Ⅰ型层间断裂韧性来评定复合材料的层间韧性。Ⅰ型层间断裂是层间拉伸加载方式，采用双悬臂梁试验方法。

图 11 所示为不同定型剂用量单轴向经编织物复合材料的Ⅰ型层间断裂载荷-位移曲线。研究表明碳纤维热固性树脂基复合材料的分层扩展行为均

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

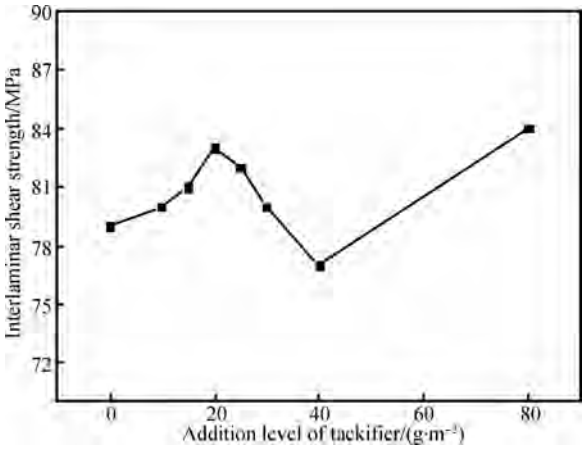


图 10 定型剂用量对单轴向经编织物复合材料层间剪切强度的影响

Fig. 10 Effects of different addition levels of tackifier on interlaminar shear strength of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics

属于脆性的分层断裂，但有稳定和不稳定的分层扩展之分[20]。在本试验中所测得的载荷-位移特性曲线整体上均呈现较典型的脆性稳定的分层行为。加载开始后，随着位移的增加载荷直线增长，呈现出很好的线性加载特征；直到分层扩展之前不久，出现较弱的非线性过程，它反映了分层前缘的基体和界面中微损伤的积累；当载荷加载到临界值时，观察到分层宏观扩展，载荷略有下降；此后发展为一个可控制的稳定的分层扩展过程，即位移继续增加，分层平稳地扩展，位移停止，分层扩展随即中止。

每种定型剂用量下进行 5 组层间剪切强度测试，不同定型剂用量时所测得的所有试样的Ⅰ型层间断裂韧性结果如表 3 所示，图 12 所示为不同定型剂用量时测试的平均结果。可以看出，初始随着定型剂用量的增加，复合材料的Ⅰ型层间断裂韧性缓慢增加，定型剂用量为 20 g/m^2 时，G_{IC}最高，为 560 J/m^2，与定型剂用量为 25 g/m^2 时的 G_{IC}基本相当；其后随着定型剂用量的增加，G_{IC}略有降低，定型剂用量为 40 g/m^2 时，G_{IC}达到最低，为 532 J/m^2；当定型剂用量为 80 g/m^2 时，G_{IC}又有所提高。

本试验中，G_{IC}、弯曲强度及层间剪切强度与定型剂用量的相关曲线整体变化趋势类似。图 4 结果表明，随着定型剂用量的增加，树脂体系的微相结构逐渐由海岛结构经过双连续相结构到最后的相反转结构，而不同的微相结构又对应着不同的力学性能[17]。当定型剂用量较少(≤20 g/m^2)时，随着定型剂用量的增加，树脂体系由海岛结构逐渐过渡到双连续相结构。相关研究表明[17]，树脂体系呈双连续相时，体系的整体力学性能最优。因此，定型剂用量约为 20 g/m^2 时，复合材料体系的综合力学性能最优；当定型剂用量逐渐增加至 40 g/m^2 时，由于定型剂中存在一定量的单官能团聚合物，且定型剂本身即为大分子结构，使得树脂交联反应时交联点较少，较大程度上破坏了原来的交联结构，使得此时树脂体系的力学性能逐渐下降；当定型剂用量达到 80 g/m^2 时，体系发生相反转，体积分数小的热塑性组分成为连续相，体积分数大的环氧树脂成为分散相，体系的韧性得到提高，力学性能又有所提高。因此，综合考虑树脂体系的玻璃化转变温度与复合材料力学性能，本体系中定型剂用量应选择 20 g/m^2。

表 3 不同定型剂用量时单轴向经编织物复合材料的Ⅰ型层间断裂韧性

Table 3 Mode Ⅰ interlaminar fracture toughness of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics with different addition levels of tackifier

Addition level of tackifier/	G_{IC}/(J·m^{-2})					Average/	Standard
(g·m^{-2})	1	2	3	4	5	(J·m^{-2})	deviation/%
0	558	566	554	537	576	558	2.60
10	553	571	557	531	583	559	3.51
15	549	572	552	543	579	559	2.79
20	563	549	562	543	584	560	2.82
25	573	527	579	564	557	560	3.62
30	563	517	571	586	552	558	4.65
40	533	507	561	546	513	532	4.23
80	519	534	549	573	565	548	4.03

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅

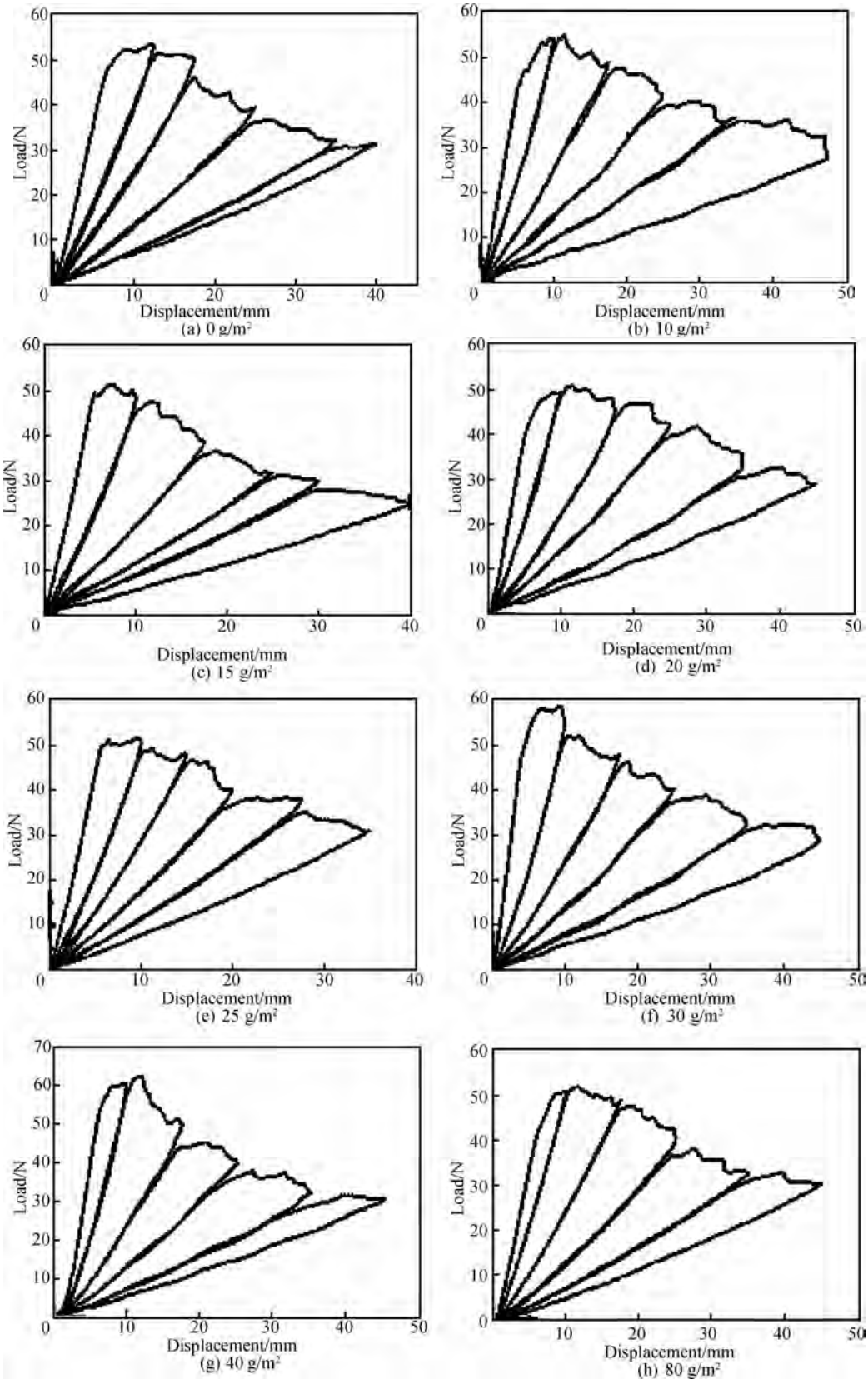


图 11　不同定型剂用量时单轴向经编织物复合材料的Ⅰ型层间断裂载荷-位移曲线

Fig. 11　Mode Ⅰ interlaminar fracture load－displacement curves of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics with different addition levels of tackifier

赠阅 复合材料学报

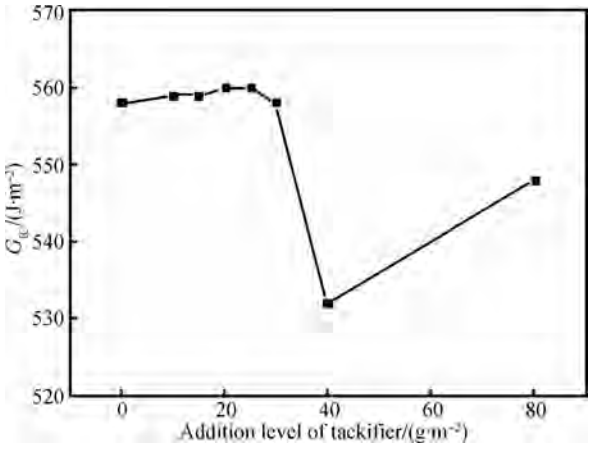


图 12　定型剂用量对单轴向经编织物复合材料Ⅰ型层间断裂韧性的影响

Fig. 12　Effects of different addition levels of tackifier on mode Ⅰ interlaminar fracture toughness of composites reinforced by uniaxial warp-knitting fabrics

3　结　论

（1）随着定型剂用量的增加，环氧树脂体系的玻璃化转变温度逐渐降低，且其相形貌逐渐由海岛结构经过双连续相结构到最后的相反转结构。

（2）室温下，随着定型剂用量的增加，单轴向经编织物表面的定型剂厚度与不均匀度增加，经过130 ℃处理后，定型剂均匀分布在纤维表面及纤维束间。

（3）定型剂用量对单轴向经编织物复合材料力学性能有较大影响。当定型剂用量为20 g/m^{2}时，定型剂对环氧树脂体系耐热性的影响较小，并且此时单轴向经编织物复合材料体系的综合力学性能最优。

参考文献：

[1] Andersson M, Gebart R, Lundstrom S, et al. Development of guidelines for the vacuum infusion process [C]// Proceedings of International Conference on Fiber-Reinforced Polymer. Cambridge: Woodhead Publishing Materials, 2000: 113-120.

[2] 赵晨辉，张广成，张悦周. 真空辅助树脂注射成型(VARI)研究进展 [J]. 玻璃钢/复合材料，2009(1)：80-84.
Zhao Chenhui, Zhang Guangcheng, Zhang Yuezhou. The development of vacuum assisted resin infusion (VARI) [J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2009(1): 80-84.

[3] 陈祥宝. 先进复合材料低成本技术 [M]. 北京：化学工业出版社，2004：99-155.
Chen Xiangbao. Advanced composites with low cost manufacturing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 99-155.

[4] 张一帆，陈　利，孙　绯，等. 预定型机织物剪切变形实验研究 [J]. 复合材料学报，2009，26(3)：29-34.
Zhang Yifan, Chen Li, Sun Fei, et al. Experiment research on shear deformation of tackified woven fabrics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(3): 29-34.

[5] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展 [M]. 北京：国防工业出版社，2006：99-107.
Yi Xiaosu. Research and development of advanced composite material technology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2006: 99-107.

[6] Yu J Z, Cai Z, Ko K F. Formability of textile performs for composite applications I: Characterization experiments [J]. Composites Manufacturing, 1994, 5(2): 113-122.

[7] 廖勇波，梁子青，李　玲. 定型剂对复合材料力学性能的影响 [J]. 化工新型材料，2006，34(10)：62-65.
Liao Yongbo, Liang Ziqing, Li Ling. Researching that tackifier A was how to affecting the mechanical performance of composites [J]. New Chemical Materials, 2006, 34(10): 62-65.

[8] 梁子青，唐邦铭，李艳亮，等. 定型剂与树脂基体相容性的研究 [J]. 材料工程，2005(4)：15-17.
Liang Ziqing, Tang Bangming, Li Yanliang, et al. Research on compatibility of tackifier and resin [J]. Materials Engineering, 2005(4): 15-17.

[9] 祝君军，段跃新，陈吉平，等. 碳纤维单轴向经编织物定型参数及渗透特性 [J]. 复合材料学报，2012，29(3)：42-48.
Zhu Junjun, Duan Yuexin, Chen Jiping, et al. Packifier parameters and permeability characteristics of non-crimp stitched carbon fabrics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 42-48.

[10] Depase E, Hayes B S, Seferis J C. Interlayer toughening of VARTM composites-effects of tackifier loading [C]// 47th International SAMPE Symposium and Exhibition. Long Beach: SAMPE, 2002: 417-427.

[11] Rohatgi V, Lee L J. Moldability of tackified fiber performs in liquid composite molding [J]. Journal of Composite Materials, 1997, 31(7): 720-744.

[12] 李斌太，张宝艳，邢丽英，等. 复合材料双真空袋成型工艺研究 [J]. 航空材料学报，2006，26(3)：222-225.
Li Bintai, Zhang Baoyan, Xing Liying, et al. Double-vacuum-bag process for composites [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2006, 26(3): 222-225.

[13] 国家质量技术监督局. GB/T 3356－1999 单向纤维增强塑料弯曲性能试验方法 [S]. 北京：中国标准出版社，1999.
State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB/T 3356－1999 Test method for flexural properties of unidirectional fiber reinforced plastic [S]. Beijing: China Standard Press, 1999.

[14] 国家标准局. JC/T 773－1996 纤维增强塑料短梁法测定层

复合材料学报 http://nclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

间剪切强度 [S]. 北京：中国建材工业出版社，1996.
National Bureau of Standards. JC/T 773—1996 Test method for interplay shear strength of unidirectional fiber reinforced plastics [S]. Beijing: China Building Materials Press, 1996.

[15] 中国航空工业总公司. HB 7402—1996 碳纤维复合材料层合板Ⅰ型层间断裂韧性 G_{IC} 试验方法[S]. 北京：航空工业出版社，1996.
Aviation Industry Corporation of China. HB 7402 — 1996 Test method for mode I interlaminar fracture toughness G_{IC} of carbon fiber-reinforced composites laminates [S]. Beijing: Aviation Industry Press, 1996.

[16] 张　明，安学锋，唐邦铭，等. 增韧环氧树脂相结构 [J]. 复合材料学报，2007，24(1)：13-17.
Zhang Ming, An Xuefeng, Tang Bangming, et al. Phase structure of a toughened epoxy system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 13-17.

[17] 益小苏. 先进树脂基复合材料高性能化理论与实践 [M]. 北京：国防工业出版社，2011：381-385.
Yi Xiaosu. Theory and application of high-performance polymer matrix composites [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2011: 381-385.

[18] 乌云其其格，益小苏. 一种中温定型剂及其 RTM 预制体性能 [J]. 材料工程，2006(3)：37-43.
Wuyunqiqige, Yi Xiaosu. A medium-temperature tackifier and tackification behavior [J]. Materials Engineering, 2006, (3): 37-43.

[19] 严柳芳. 双轴向经编增强织物缝合工艺对复合材料力学性能影响的研究 [D]. 上海：东华大学，2006.
Yan Liufang. Study on the influence of stitching technique of b I axial warp-knitted fabrics on mechanical performance of composites [D]. Shanghai: Donghua University, 2006.

[20] 赵时熙，王　波，陈焕春，等. 高模量碳环氧复合材料混合模式分层断裂研究 [J]. 中国空间科学技术，1998，18(5)：25-30.
Zhao Shixi, Wang Bo, Chen Huanchun, et al. Mixed mode interlaminar fracture of high modulus carbon epoxy composites [J]. Chinese Space Science and Technology, 1998, 18 (5): 25-30.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0317-06

玻纤表面动态润湿行为

全下文载

杨浩邈[1,2]，曾庆文[3]，张南奕[1]，彭晓东[1]，谢卫东[*1]

（1. 重庆大学 材料科学与工程学院，重庆 400045；
2. 长江师范学院 机械与电气工程学院，重庆 408100；3. 重庆国际复合材料有限公司，重庆 400082）

摘 要： 提出了采用线性回归处理分析玻纤与浸润液体动态润湿的新方法，结合高精度电子天平，表征了玻纤表面动态润湿性能。研究结果表明：在玻纤表面动态润湿过程中，随着润湿速度的增加，动态接触角有增大的趋势，玻纤与去离子水、乙二醇、760E 环氧、CYD128 环氧的接触角分别由 66.04°、42.21°、51.31°、73.90°增加到 69.05°、46.95°、74.58°、170.06°，玻纤表面可润湿性能下降。玻纤表面动态润湿过程中，黏度越大，随着润湿速度增加，可润湿性能下降越快，即玻纤与 CYD128 环氧体系的接触角下降 96.16°，而与 760E 环氧树脂和乙二醇的接触角下降分别为 23.27°和 4.74°。基于新方法的玻纤表面动态润湿系统中，玻纤所受作用力随三相接触线移动速率和浸润液体黏度的增加而增大。

关键词： 玻纤；润湿；动态；速度；接触角

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Dynamic wetting behavior of fiberglass surface

YANG Haomiao[1,2], ZENG Qingwen[3], ZHANG Nanyi[1], PENG Xiaodong[1], XIE Weidong[*1]

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;
2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;
3. Chongqing Polycomp International Corporation, Chongqing 400082, China)

Abstract: A new method of analyzing the dynamic wetting of fiberglass with infiltration liquid by linear regression analysis was proposed. The dynamic wettability of fiberglass surface was characterized, combining the use of precision electronic balance. The results show that the dynamic contact angle has an increasing trend with the increase of wetting velocity during the dynamic wetting process of fiberglass. Precisely, the contact angle of fiberglass and deionized water, ethylene glycol, 760E epoxy, CYD128 epoxy can increase from 66.04°, 42.21°, 51.31°, 73.90° to 69.05°, 46.95°, 74.58°, 170.06°, respectively, while the wettability of the fiberglass decreases. When the wetting rate increases, the greater the viscosity is, the faster the wettability declines during the dynamic wetting process of fiberglass. That is, the contact angle of fiberglass and CYD128 epoxy decreases by 96.16°, whereas the figures for 760E epoxy resin and ethylene glycol are 23.27° and 4.74°, respectively. Based on the new method, the force applied against the fiberglass increases with the rise of the moving velocity of three-phase contact line and the viscosity of infiltration liquid in the dynamic wetting system.

Keywords: fiberglass; wetting; dynamic; velocity; contact angle

两种流体同时与固体接触，在三相交接处会形成三相接触线，动态润湿是伴随三相接触线移动、流体替换和三相界面发生变换的过程。动态接触角是动态润湿过程中的接触角，主要衡量液相动态润湿固相的能力，反应了固液两相相互作用的信息，是衡量润湿性能的重要指标。复合材料制备过程中，界面作为复合材料的重要组成部分，决定着基体与增强材料之间的应力传递，对复合材料的剪切和断裂性能具有重要影响，优良界面的形成是获得高性能复合材料的关键之一，而纤维增强树脂基复

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-10-20；**网络出版时间：** 2013-11-14 10:19
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131114.1019.001.html
基金项目： 重庆市应用开发计划重大项目(cstc2013yykfC50007)
通讯作者： 谢卫东，博士，教授，研究方向为新材料及材料制备与加工新方法。 E-mail：wdxie@cqu.edu.cn

复合材料学报 http://fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

合材料中，树脂基体对纤维的浸润性决定其复合材料的性能，纤维与树脂间良好的润湿与黏附作用是形成高强度界面的前提[1-4]。赵艳文等[5]采用双真空灌注工艺提高了树脂对纤维的浸润能力，改变了复合材料中碳纳米管分布，提高了层板性能。Tran等[6]通过对椰壳纤维的浸润性分析，研究了其与基体的界面相容性，并应用于椰壳纤维作为增强体的复合材料中。润湿过程中，当液固界面取代气固界面时形成前进接触角，当气固界面取代液固界面时形成后退接触角。动态接触角的值并不是唯一的，到目前为止，获取固液相互作用的信息，研究润湿性对动态接触角测量的应用较多，但速度依赖性则常常被忽略。相关文献报道的 Wilhelmy 法测量动态接触角实验中，均未考虑这一效应，同时基于传统 Wilhelmy 法的测量系统中常常忽略浮力及黏滞力的影响[7-11]。而事实上，纤维与液体尤其是与高黏度聚合物的接触速度对动态接触角的测定值影响很大，在 Wilhelmy 法测量动态接触角的过程中，纤维在水中的上下运动属于被迫移动的动力学[12]。

本文基于 Wilhelmy 法提出采用线性回归处理计算玻纤与浸润液体动态接触角的新方法，结合高精度电子天平表征玻纤表面动态润湿性能，分析了玻纤表面的动态润湿行为。不仅测试了不同深度参数模式下玻纤与浸润液体的动态接触角，而且重点讨论了润湿速度对动态接触角及不同黏度的润湿液体浸润能力的影响，同时分析了新测试方法中动态接触角与润湿系统中各参数与物理量的关系，为复合材料及其制备成形提供了理论依据与实际指导。

1 实验材料及方法

1.1 材 料

材料选取重庆国际复合材料公司生产的 TM 玻纤。浸润液体为：去离子水、乙二醇、760E 环氧树脂和 CYD128 环氧树脂。其中：去离子水，市售；乙二醇，成都科龙试剂化工厂，分析纯；CYD128 环氧树脂、760E 环氧树脂，重庆国际复合材料有限公司；常备清洗液体丙酮。

1.2 设 备

DCAT21(德国 Dataphysics 公司生产)表面张力/动态接触角测量仪的主要技术参数包括：样品台升降速度为 0.000 7～8.300 0 mm/s；天平测力范围为 10^{-5}～210 g；接触角测量范围为 0°～180°，分辨率为±0.01°；表面/界面张力的测量范围为 1～1 000 mN/m，精度为±0.001 mN/m；测量数据频率最高可达每秒 50 个测量值。

DV-I+黏度计(美国 Brookfield 公司生产)测量的黏度范围为 1～10^6 mPa·s，测量精度为±1%，重现性为±0.2%。

1.3 测试方法

测量玻纤/树脂体系接触角基于 Wilhelmy 法原理，在恒定的速度下，通过记录纤维浸入待测液体深度为 h 处的测力装置读数，计算浸入深度为 h 时的润湿力，根据 Wilhelmy 公式并结合线性回归分析获得纤维与浸润液体在动态润湿过程中的接触角，并以此对玻纤表面动态润湿行为进行研究。其测量装置和原理如图 1 和图 2 所示，该装置通过升降平台使样品液体升降，实现纤维与液体的接触和分离，借助高精确度天平测量出单一纤维上的受力变化，进而推算出接触角等参数。

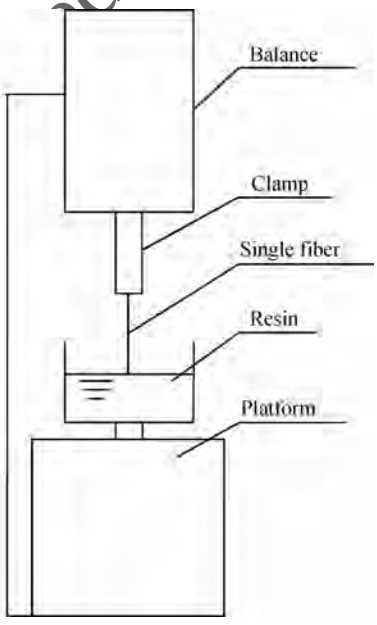


图 1 Wilhelmy 法测量单一纤维动态接触角装置示意图

Fig. 1 Dynamic contact angle measuring system schematic diagram by Wilhelmy method for single fiber

图 2 示意了纤维浸入(离开)液体及纤维受力的情况。纤维匀速前进(后退)时，天平力为 F、黏滞力 $F_v = C\eta hU$、浮力 $F_b = \rho gSh$、润湿力 $F_0 = L\cos\theta_D\sigma_{LV}$。其中：$\eta$ 为树脂黏滞系数，U 为纤维相对于树脂的运动速度，C 为作用力系数，ρ 为树脂密度，S 为纤维横截面积，L 为纤维湿润周长，θ_D 为动态接触角，σ_{LV} 为树脂表面张力，g 为重力加速度。

受力平衡有

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

$$F = F_0 + F_v - F_b \tag{1}$$

即

$$F = L\cos\theta_D\sigma_{LV} + C\eta hU - \rho gSh \tag{2}$$

将式(2)转换成 $y = ax + b$ 直线形式有

$$\begin{cases} y = F \\ x = h \\ a = C\eta U - \rho gS \\ b = L\cos\theta_D\sigma_{LV} = F_0 \end{cases}$$

通过以上处理，计算动态接触角转化为计算最小二乘拟合后的直线截距。实际测量中，通过测量在恒定三相接触线移动速率下不同 h 处对应的 F 值时，相关系数达 0.9 以上，当 L 、σ_{LV} 已知时，可得该速度下的动态接触角为

$$F_0 = L\cos\theta_D\sigma_{LV} \tag{3}$$

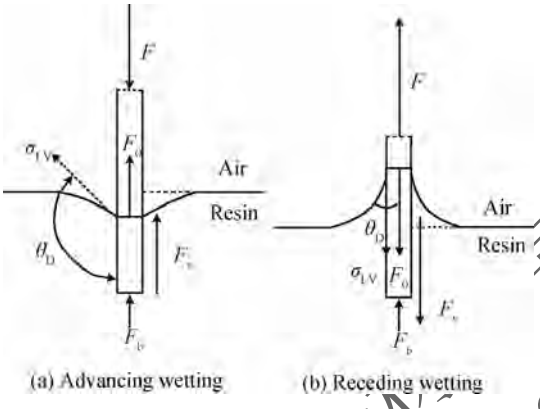


图 2 纤维浸入液体及纤维受力情况示意图

Fig. 2 Fiber immersed in liquid and the force conditions schematic diagram

2 结果与讨论

2.1 润湿速度对动态润湿性能的影响

由于环氧树脂、乙二醇和去离子水代表不同的黏度范围，乙二醇和环氧树脂表面张力相近，文中选其与玻纤表面进行动态润湿，设置的基本条件参数如表 1 所示。

在相同速度下，纤维与浸润液体都有其特定的接触角，在不同的速度下，纤维与浸润液体的前进接触角随速度的增加有变大的趋势，如图 3 所示。在实验采用的速度范围内、玻纤/环氧树脂接触角的润湿体系中，速度小时接触角有减小的趋势，反之有增大的趋势。其中，在图 3(a)玻纤与去离子水的实验速度区间(0.02～0.20 mm/s)内，伴随浸入速度的增加，前进接触角从 66.04°增加到 69.05°，动态接触角有增大趋势但变化比较小，增加不明显。图 3(b)玻纤与乙二醇变化趋势与去离子水相似，变化范围很小，接触角在 42.21°～46.95°范围变化。图 3(c)玻纤与 760E 环氧树脂的接触角随速度增大已有较明显的变化(51.31°增加到74.58°)。而图 3(d)纤维与 CYD128 环氧树脂的动态接触角伴随速度的增加，前进角明显增大(由 73.90°增加到 170.06°)。

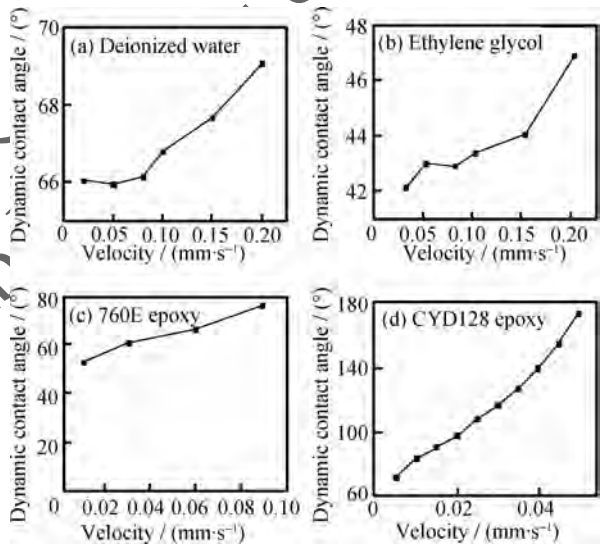


图 3 玻纤与浸润液体的动态接触角随速度的变化

Fig. 3 Change of dynamic contact angles of fiberglass and liquid with velocity

2.2 液体黏度对动态润湿性能的影响

动态接触角反应了固液两相相互作用，取决于

表 1 玻纤与 4 种浸润液体润湿的基本条件参数

Table 1 Wetting parameters for four types of fiberglass and liquid

Property	Liquid			
	CYD128 epoxy	Ethylene glycol	Deionized water	760E epoxy
Surface tension①/ (mN·m^{-1})	43.06	48.20	72.80	45.10
Viscosity②/ (mPa·s)	12 987	21	1	2 627
Wetting velocity/(mm·s^{-1})	0.005－0.050	0.03－0.20	0.02－0.20	0.01－0.09

Note: ①－Room temperature 20 ℃, and measured by DCAT21; ②－Room temperature 20 ℃, and measured by (BROOKFIELD)DV-I+.

复合材料学报 http://fhclxb.cn

赠阅 复合材料学报

固液两相的性质。显然液体润湿纤维过程中黏度不同产生的黏滞阻力不同，黏度对动态接触角的影响非常大。在实验速度区间内，CYD128 环氧树脂、760E 环氧树脂和乙二醇 3 种液体的表面张力相近，接触角增加值依次为 96.16°、23.27°和4.74°，去离子水表面张力稍大，接触角增加值为3.01°。玻纤与 4 种液体的动态接触角变化形成了明显的对比，对于黏度较大的 CYD128 环氧树脂，可以明显看出，随着三相接触线移动速率的增加，动态接触角改变的幅度较大，接触角与速度的比值(斜率)较大。这主要是由于液体表面大分子链的缓慢移动及界面黏度对玻纤产生了较大的黏滞阻力，动态接触角增加较大；对于 760E 环氧树脂，随着三相接触线移动速率的加快，动态接触角有较明显的变化，黏度的降低使 760E 环氧树脂接触角的变化范围不如 CYD128 环氧树脂大。而对于低黏度的液体乙二醇、去离子水，在不同速率下动态接触角变化不明显，HMER 模式[13]属于低速度区，动态接触角接近静态接触角值，如图 4 所示，作用力变化如图 5 所示。

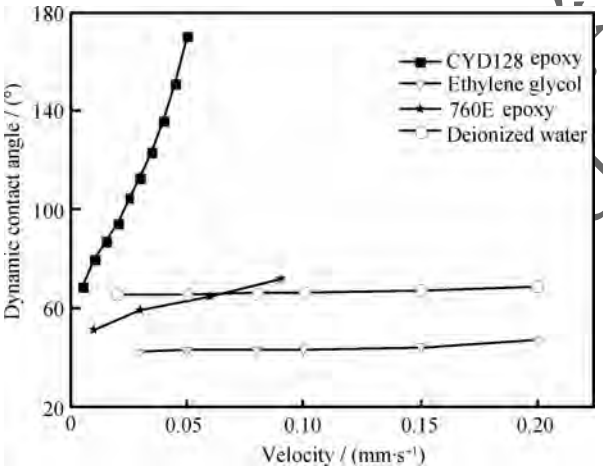


图 4　玻纤与 4 种液体动态接触角随润湿速度的变化

Fig. 4　Change of dynamic contact angles of fiberglass and four types of liquid with wetting velocity

对于表面张力相近的 CYD128 环氧树脂、760E 环氧树脂和乙二醇 3 种液体，在相同的速度下(0.03 mm/s)，与 TM 玻纤的动态接触角差异明显，呈线性关系，这主要由 3 种液体黏度不同造成，如图 6 所示。

2.3　动态润湿系统中接触角与各物理量的关系

通过对润湿过程中不同条件参数下的作用力进行线性拟合，获得了 Wilhelmy 法动态润湿系统的“F-h 图”，进而分析各相关量之间的联系。图 7(a)为不同三相接触线移动速率(润湿速度)下玻纤

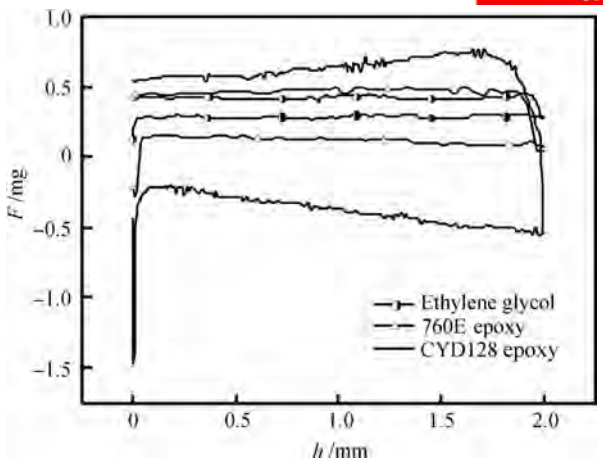


图 5　TM 玻纤与 3 种液体的润湿回线

Fig. 5　Wetting loops of TM fiberglass and the liquids

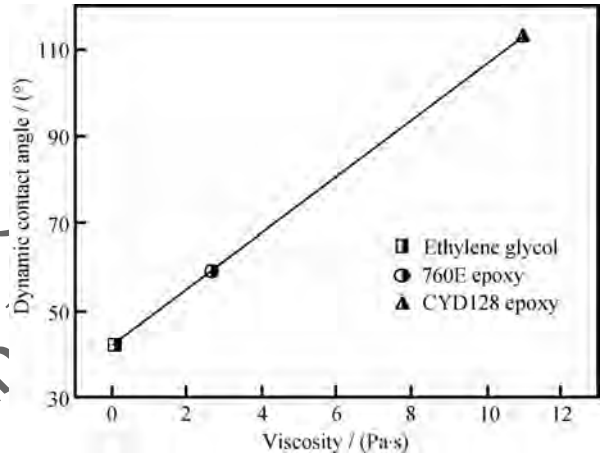


图 6　玻纤与 3 种液体的动态接触角随黏度的变化

Fig. 6　Change of dynamic angels of fiberglass and three types of liquid with viscosity

与 CYD128 环氧树脂的“F-h”图，体现了接触线移动速率与动态接触角和作用力的关系。图 7(b)为相同三相接触线移动速率 (0.03 mm/s)下，表面张力相近、黏度明显不同的液体，玻纤浸入待测液体的“F-h”图，体现了 Wilhelmy 法动态润湿系统中，动态接触角、作用力和黏度 3 者之间的关系。

由图 7 可分析出，在玻纤/树脂润湿体系中，动态接触角伴随着速度增加，在前进和后退过程中，纤维所受作用力增加，动态接触角前进接触角增大，后退接触角减小。对于 3 种不同黏度的液体，黏度大，前进过程和后退过程作用力较大，动态接触角前进接触角增大，后退接触角减小，接触角滞后的现象更加明显。对于复合材料的制备而言，玻纤与高黏度环氧树脂浸润过程中，在测试动态接触角时须明确三相接触线的移动速率，速度不同，玻纤增强体与树脂基体的浸润结合性能不同。工业用

赠阅 复合材料学报

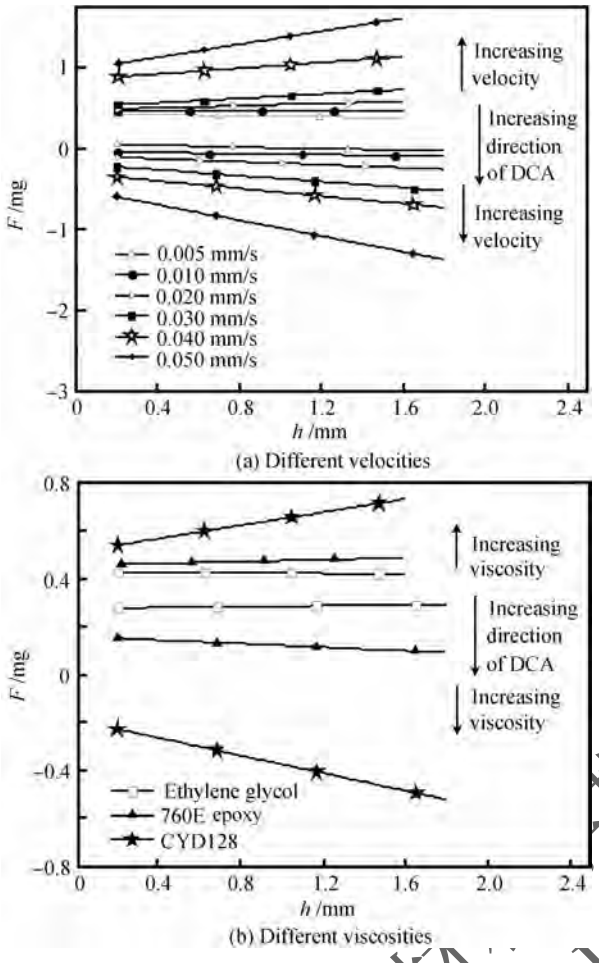


图 7　不同速度和黏度下 Wilhelmy 法得到的玻纤与 3 种液体润湿系统的“$F-h$”图

Fig. 7　“$F-h$”diagrams of three wetting systems with fiberglass by Wilhelmy method at different velocities and viscosities

玻纤通常是玻纤裸丝经过含有不同偶联剂、成膜剂、润湿剂等组分的浸润剂处理后得到的。各种处理剂对玻纤裸丝的处理方法不同，生产出的玻纤性能差异很大，而采用合适的测试速率测量玻纤成品与树脂的动态接触角可以有效地表征纤维与液体树脂的浸润结合性能。

值得指出的是在新 Wilhelmy 法动态润湿系统中，纤维与去离子水的接触角与纤维浸入液体的深度并无明显的关系，如表 2 和图 8 所示。

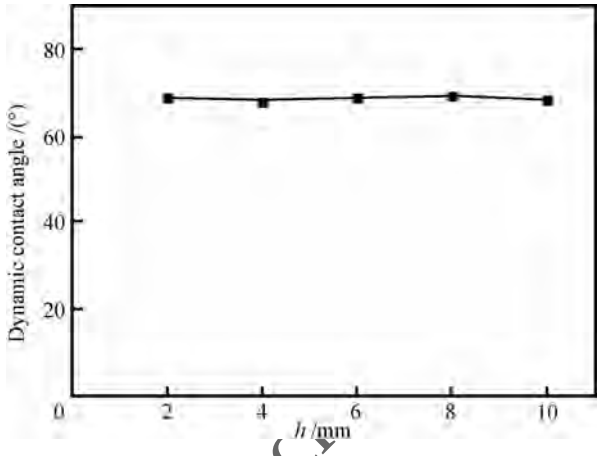


图 8　TM 玻纤与去离子水的动态接触角与纤维浸入深度的关系

Fig. 8　Dynamic contact angle of TM fiberglass and deionized water with immersion depth

从表 2 和图 8 可以看出，在 0.20 mm/s 的速度下，TM 玻纤与去离子水动态接触角随纤维浸入液体深度变化不明显，在接近 70°的范围处波动，这与本文中采用的动态 Wilhelmy 法测量纤维的动态接触角理论基本吻合。实验中数值变化主要源于玻纤太细，在测量过程中玻纤在液体中可能出现摆动，造成润湿周长变化。由于液体对玻纤的作用力在 10^{-5}～10^{-4} g范围变动，设备工作频率为 5 Hz，因此工作环境的相对噪声及传感器不稳定有可能对设备采集到的数据产生影响。测试中为了提高对润湿力的检测能力，条件允许的情况下可以在夹持纤维的工具上采用两根甚至更多根纤维进行测量，这时要保证两根(多根)纤维底面处于同一基准面上并且垂直浸入待测液体中。

表 2　玻纤与去离子水动态接触角测量参数及结果

Table 2　Dynamic contact angle measurement parameters and results for fiberglass and deionized water

Surface tension/ (mN·m^{-1})	Viscosity/ (mPa·s)	Wetting velocity/ (mm·s^{-1})	Immersion depth/mm	Number of tests	Dynamic contact angle/(°)	CV value①
72.80	1	0.20	2	6	68.90	0.035
			4	7	68.09	0.049
			6	6	68.67	0.058
			8	6	69.24	0.045
			10	6	68.44	0.042

Note：①—the ratio of the standard deviation and mean.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

3 结　论

(1) 基于 Wilhelmy 法提出采用线性回归处理计算玻纤与浸润液体动态接触角的新方法，结合高精度电子天平，表征了玻纤表面动态润湿性能。

(2) 玻纤表面动态润湿过程中，伴随润湿速度增加，动态接触角有增大趋势，玻纤与去离子水、乙二醇、760E 环氧、CYD128 环氧的接触角分由 66.04°、42.21°、51.31°、73.90°增加到 69.05°、46.95°、74.58°、170.06°，玻纤表面可润湿性能下降。

(3) 玻纤表面动态润湿过程中，黏度越大，伴随润湿速度增加，可润湿性能下降越快，如玻纤与 CYD128 环氧树脂体系的接触角下降 96.16°，而玻纤与 760E 环氧树脂和乙二醇的接触角下降值分别为 23.27°和 4.74°。

(4) 新 Wilhelmy 法玻纤表面动态润湿系统中，玻纤所受作用力随三相接触线移动速率和浸润液体黏度增加而增大。玻纤表面动态润湿性与纤维浸入去离子水深度之间未发现明显关联。

参考文献：

[1] Zhao J, Ho K K C, Shamsuddin S R, et al. A comparative study of fibre/matrix interface in glass fibre reinforced polyvinylidene fluoride composites [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 413: 58-64.

[2] Sureeyatanapasa P, Young R J. SWNT composite coating as a strain sensor on glass fibres in model epoxy composites [J]. Composite Science and Technology, 2009, 69(10): 1547-1552.

[3] Lee J, Drzal T. Surface characterization and adhesion of carbon fibers to epoxy and polycarbonate [J]. Adhesion & Adhesives, 2005, 25(5): 389-394.

[4] 俞科静，曹海建，钱　坤，等. 常压等离子处理碳纤/玻纤间隔织物的效果表征 [J]. 材料科学与工程学报，2012，30(4)：537-542.
Yu Kejing, Cao Haijian, Qian Kun, et al. Surface treatment and interfacial performance of integrated sandwich fabric [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 30(4): 537-542.

[5] 赵艳文，顾轶卓，李　敏，等. 碳纳米管－玻璃纤维/环氧层板双真空灌注工艺及性能 [J]. 复合材料学报，2011，28(3)：13-18.
Zhao Yanwen, Gu Yizhuo, Li Min, et al. Double vacuum assisted resin infusion molding and property of carbon nanotube-glass fiber/epoxy resin laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 13-18.

[6] Tran L Q N, Fuentes C A, Dupont-Gillain C, et al. Wetting analysis and surface characterisation of coir fibres used as reinforcement for composites [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 377(1-3): 251-260.

[7] 侯忠良，狄剑锋，齐宏进. 润湿天平法测量纤维接触角的研究 [J]. 合成纤维，2007(3)：34-44.
Hou Zhongliang, Di Jianfeng, Qi Hongjin. Study on contact angles of pp fibers by wetting balance method [J]. Synthetic Fiber in China, 2007(3): 34-44.

[8] 杨　珊，宫永宽. 精确测定表面动态接触角的方法及影响因素 [J]. 西北大学学报：自然科学版，2011，41(5)：821-826.
Yang Shan, Gong Yongkuan. An accurate method of measuring dynamic contact angles and its impact factors [J]. Journal of Northwest University: Natural Science Edition, 2011, 41(5): 821-826.

[9] Huang F L, Wei Q F, Wang X Q, et al. Dynamic contact angles and morphology of PP fibres treated with plasma [J]. Polymer Testing, 2006, 25(1): 22-27.

[10] 朱黎黎，张佐光，李　敏，等. 工艺温度下树脂与纤维的接触角及其粘附作用研究 [J]. 复合材料学报，2010，27(5)：41-46.
Zhu Lili, Zhang Zuoguang, Li Min, et al. Contact angle and action of adhesion between epoxy resin and fibers at processing temperatures [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(5): 41-46.

[11] 谌晓梦，王　戈，程海涛，等. 用力学法测定几种植物单根纤维接触角 [J]. 中南林业科技大学学报，2011，31(4)：192-195.
Shen Xiaomeng, Wang Ge, Cheng Haitao, et al. Study on force method for measurement of single fiber contact angle [J]. Journal of Central South University of Forestry and Technology, 2011, 31(4): 192-195.

[12] 施来顺，曹晓新. 等离子体改性聚合物表面动力学的动态接触角法研究 [J]. 山东工业大学学报，2000，30(2)：121-126.
Shi Laishun, Cao Xiaoxin. The investigation of polymer surface dynamics modified by plasma by using dynamics contact angle method [J]. Journal of Shandong University of Technology, 2000, 30(2): 121-126.

[13] Hansen R S, Miotto M. Relaxation phenomena and contact angle hysteresis [J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79(7): 1765.

复合材料学报 http://hclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0323-08

巯基功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料的合成及其对水中亚甲基蓝的吸附作用

全下文载

陈君良[1]，姚屠鹏[1]，朱宏亮[1]，潘胜东[1,2]，沈昊宇*[1]
(1. 浙江大学 宁波理工学院，生物与化学工程学院，宁波 315100；2. 宁波市疾病预防控制中心，宁波 315010)

摘 要： 采用悬浮聚合法制备了巯基功能化纳米 Fe_3O_4-高分子磁性复合材料(SH－nFe_3O_4－polymer)。通过 TGA、EA、AAS、XRD、FTIR、TEM、VSM 等手段对合成的 SH－nFe_3O_4－polymer 进行了组成、结构、形貌、磁性等表征，并研究了其吸附和去除水中亚甲基蓝(MB)染料的性能。结果表明：合成的 SH－nFe_3O_4－polymer 平均粒径为 250～300 nm，饱和磁化强度为 5.88 emu/g；SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的等温吸附线符合 Langmuir 模型，饱和吸附量为 476.2 mg/g，高于四乙烯五胺功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料(TEPA－nFe_3O_4－polymer，30.6 mg/g)和不含磁核的巯基功能高分子材料(SH－polymer，74.6 mg/g)。吸附热力学研究表明，SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附过程是自发的吸热熵增过程；吸附动力学研究表明，吸附过程可在 10 min 内达到平衡，符合准二级动力学模型；其吸附过程的活化能为 9.53 kJ/mol。SH－nFe_3O_4－polymer 能有效去除水中的 MB，其对 MB 的吸附机理涉及静电相互作用、π－π 相互作用和疏水相互作用；磁核的存在可以形成微电场，有利于加速吸附过程的传质，确保吸附过程快速有效地进行。

关键词： 纳米 Fe_3O_4；高分子磁性复合材料；亚甲基蓝；饱和吸附量；磁核
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation of thiol-functionalized nano－Fe_3O_4－polymer magnetic composite and its adsorption properties on methylene blue in water

CHEN Junliang[1], YAO Tupeng[1], ZHU Hongliang[1], PAN Shengdong[1,2], SHEN Haoyu*[1]
(1. School of Biological and Chemical Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China; 2. Ningbo Municipal Center for Disease Control & Prevention, Ningbo 315010, China)

Abstract: The thio－functionalized nano－Fe_3O_4－polymer magnetic composite material (SH－nFe_3O_4－polymer) was synthesized via suspension polymerization. The SH－nFe_3O_4－polymer was characterized by TGA, EA, AAS, XRD, FTIR, TEM and VSM. The application for its adsorption properties on the methylene blue (MB) from water was investigated. The results show that the SH－nFe_3O_4－polymer has an average size of 250－300 nm, with the saturation magnetization intensity of 5.88 emu/g. The adsorption capacities were investigated by adsorbing the MB from aqueous solutions, which demonstrate an excellent adsorption capacity with the maximum adsorption capacity at 476.2 mg/g, much higher than those of the tetraethylenepentamine－functionalized nano－Fe_3O_4－polymer magnetic composite (TEPA－nFe_3O_4－polymer, 30.6 mg/g) and the thiol-functionalized polymer free of magnetic core (SH-polymer, 74.6 mg/g). The isothermal adsorption curve mainly obeys the Langmuir mode. The adsorption thermodynamic studies suggest that the adsorption processes of the MB by the SH－nFe_3O_4－polymer are endothermic, entropy favored, and spontaneous in nature. The adsorption kinetic studies show that the adsorption processes reach the equilibrium within 10 min and the kinetic data are well fitted to the pseudo－second－order model. The activation energy for the MB removal is found to be 9.53 kJ/mol. The MB in aqueous solution can be effectively removed by the SH－nFe_3O_4－polymer. The primary mechanism studies reveal that the adsorption processes may be related to the electrostatic attraction, π－π and hydrophobic interactions between the MB and the SH－nFe_3O_4－poly-

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-07-31；**网络出版时间：** 2013-09-14 16:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1600.008.html
基金项目： 浙江省重点科技创新团队研究项目(2009R50004)；浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)项目(2012)
通讯作者： 沈昊宇，博士，教授，研究方向为功能材料及其应用。 E-mail:hyshen@nit.zju.edu.cn

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

mer. The existing of the magnetic core might be favorable to the mass transfer thus accelerating the adsorption process.

Keywords: nano-Fe_3O_4; polymer magnetic composite; methylene blue; maximum adsorption capacity; magnetic core

纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料(nFe_3O_4-polymer)是一类新型功能化材料，由于其制备方法多样，工艺相对容易控制，具有结构、功能的可预期性、可调控性和可剪裁性，而日渐成为国内外科学家的研究热点，并在材料、化学、医学、生物和环境工程等领域有着广泛的应用前景[1-8]。同时，由于其具有磁性，采用磁分离技术能方便分离和回收，将其用于废水处理吸附剂的探索引起了众多研究者的兴趣[9-11]。

亚甲基蓝(MB)，化合物系统命名为：氯化 3，7-双(二甲氨基)噻吩嗪-5-鎓，是一种有机阳离子染料，由于其具有独特的蓝色，常常用于木、竹、纸张及丝麻的着色和制备墨水；也可以作为杀菌剂、杀虫剂，被广泛应用于纤维、塑料、食品加工中。由于含有 MB 的工业排放废水水质变化大、颜色深、难以生物降解，进入水体后影响水生植物的光合作用，从而破坏生态平衡[12]。因此去除环境中残留的 MB 日渐引起人们的重视，研制能用于吸附和去除 MB 的新型功能材料，并考察其相关吸附机制对于控制和防止 MB 对水体的污染具有重要意义[13-17]。

本文采用共沉淀法制备了纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒，再通过悬浮聚合等方法在纳米 Fe_3O_4 磁性颗粒表面进行高分子包覆、引入巯基官能团，通过一系列表征，得到具有磁性和吸附双功能性的复合材料：巯基功能化纳米Fe_3O_4-高分子磁性复合材料(SH-nFe_3O_4-polymer)；考察了其吸附和去除水中 MB 的性能，得到相关吸附热力学和动力学参数，并结合其吸附性能及其与四乙烯五胺功能化纳米 Fe_3O_4 -高分子磁性复合材料(TEPA-nFe_3O_4-polymer)和不含磁核的巯基功能高分子材料(SH-polymer)对 MB 吸附性能的比较，推测出相关吸附机制。

1　实验材料及方法

1.1　主要试剂

二乙烯苯(DVB)，甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)，Fluke，甲基丙烯酸甲酯(MMA)，聚乙烯醇(PVA 217，聚合度为 1 700)，过甲氧基苯甲酰(BPO)，硫脲(CH_4N_2S)，硫氢化钠(NaHS)，三氯化铁($FeCl_3 \cdot 7H_2O$)，硫酸亚铁($FeSO_4$)，氨水($NH_3 \cdot H_2O$)，油酸(Oleic Acid，OA)，亚甲基蓝，国产。

1.2　SH-nFe_3O_4-polymer 的制备

SH-nFe_3O_4-polymer 根据文献[18]的方法制备，如图 1 所示。先采用共沉淀法制备 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒，并用油酸对其表面进行亲脂化处理，进一步以 PVA 为分散剂，BPO 为引发剂，MMA、GMA 为单体，DVB 为交联剂采用悬浮聚合法对纳米颗粒进行高分子包覆，得到环氧功能化纳米 Fe_3O_4 磁性高分子复合材料(eO-nFe_3O_4-polymer)。进一步以 CH_4N_2S 为环硫化试剂、NaHS 为开环试剂，经取代和开环反应制备得到SH-nFe_3O_4-

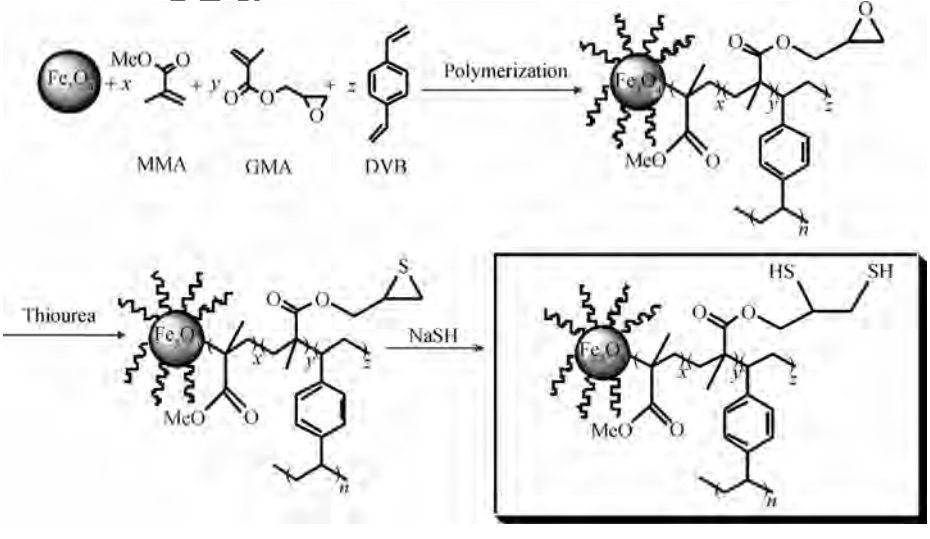


图 1　巯基功能化 SH-nFe_3O_4-polymer 的制备

Fig. 1　Synthesis of thiol-functionalized SH-nFe_3O_4-polymer

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

polymer。TEPA－nFe_3O_4－polymer 和 SH－polymer 根据文献[19]和文献[20]的方法制备。

1.3 SH－nFe_3O_4－polymer 的表征

采用 NEXUS 470 红外光谱仪、Finnign EA 1112 有机元素分析仪、PE AA 800 原子吸收光谱仪、Bruker D8 Advance XRD 分析仪、日立 H-7650 透射电子显微镜（TEM）、NETZSCH，TG 209 F1 热差失重分析仪（TG）和 Lake Shore 7410 振动样品磁强计（VSM）对 SH－nFe_3O_4－polymer 的组成、形貌和磁性能等进行表征。

1.4 SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附性能评价

取一系列 25 mL 100、500 及1 000 mg/L的 MB 溶液，分别加入 0.05 g SH－nFe_3O_4－polymer，吸附温度为 308 K，150 r/min 下恒温振荡，吸附时间为 3 h，pH 取值范围为2.0～10.0，测定吸附最佳 pH 值；取 0 ～1 000 mg/L 的 MB 溶液 25 mL，加入 0.05 g SH－nFe_3O_4-polymer，吸附温度为 308 K，吸附时间为 3 h，溶液 pH 值调至9.0，测定其饱和吸附量。取 300 mg/L 的 MB 溶液25 mL，pH 值调至 9.0，加入 0.05 g SH－nFe_3O_4－polymer，吸附温度分别为 308 K、313 K、318 K，吸附时间为 1～180 min，研究其动力学和热力学性质。

测定吸附后溶液在 660 nm 处的吸光度，求出吸附平衡时溶液中 MB 的剩余浓度 C_e，根据式（1）计算吸附容量 q，并绘制等温吸附曲线：

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m}V \tag{1}$$

式中：C_0 为 MB 的初始浓度；C_e 为吸附平衡时溶液中 MB 的浓度；V 为溶液体积；m 为吸附剂用量。

采用 Langmuir 吸附模型进行拟合[18-20]，求出其饱和吸附容量及平衡常数，即

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \tag{2}$$

式中：q_m 为饱和吸附容量；K 为吸附平衡常数。

采用准二级吸附动力学模型对吸附动力学数据进行拟合，其拟合公式为[18-20]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,c}^2} + \frac{t}{q_{e,c}} \tag{3}$$

式中：t 为吸附时间；q_t 为任意时间的吸附量；k_2 为准二级吸附速率常数；$q_{e,c}$ 为理论平衡吸附量；$k_2 q_{e,c}^2$ 为初始吸附速率。

吸附热力学数据采用式（4）和式（5）进行拟合：

$$\ln K_D = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{4}$$

$$\Delta G = -RT\ln K_D \tag{5}$$

其中，热力学扩散系数 K_D 根据式（6）进行计算[20]：

$$K_D = \frac{\text{SH}-nFe_3O_4\text{－polymer 吸附 MB 的质量}}{\text{吸附平衡后溶液中 MB 的质量}} \times \frac{V}{m} \tag{6}$$

式中：R 为热力学常数，取 8.314 J/(mol·K)；T 为开尔文温度；ΔS 为熵变；ΔH 为焓变。

根据不同温度下 SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 某一浓度的吸附动力学数据，可以计算出其活化能 E_a 为

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{7}$$

式中：k 为吸附速率常数；A 为阿伦尼乌斯常数。

2 结果与讨论

2.1 SH－nFe_3O_4－polymer 的表征

图 2 为 eO－nFe_3O_4－polymer 和 SH－nFe_3O_4－polymer 的傅氏转换红外线光谱分析（FTIR）。由图可知，2 950 cm^{-1} 和 2 851 cm^{-1} 可归属为－CH_2－、－CH_3 的伸缩振动吸收峰；1 727 cm^{-1} 为 C＝O 的伸缩振动吸收峰。eO－nFe_3O_4－polymer 的 FTIR 图谱中（见图 2(a)），613 cm^{-1} 处出现的吸收峰可归属为环硫基团上 C－S 的伸缩振动[21]；随着 NaHS 开环反应的进行，在 SH－nFe_3O_4－polymer 的 FTIR 图谱中该吸收峰基本消失（见图 2（b）），而与此同时在 530 cm^{-1} 处出现了与巯基（－SH）相应的 C－S 吸收峰[21-22]，由此可以推断环硫基团已成功被开环而形成表面巯基修饰的功能化复合材料。

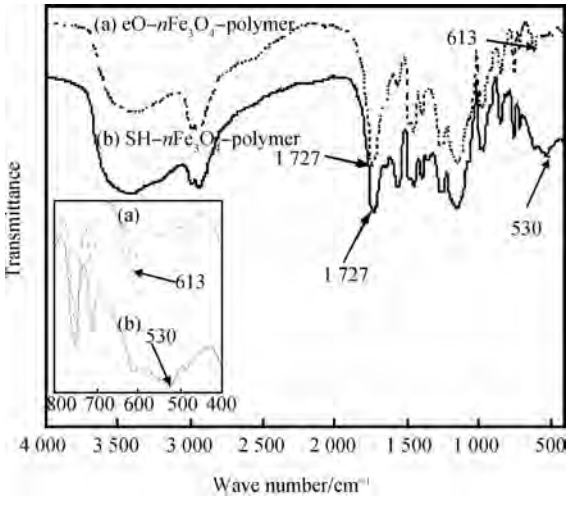


图 2 eO－nFe_3O_4－polymer 和 SH－nFe_3O_4－polymer 的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR of eO－nFe_3O_4－polymer and SH－nFe_3O_4－polymer

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

图 3 为 SH－nFe_3O_4－polymer 的 TEM 图。由图可知，SH－nFe_3O_4－polymer 的粒径为 250～300 nm。图 4 为 SH－nFe_3O_4－polymer 的 XRD 图谱。由图可以看出，Fe_3O_4 出现了 6 个典型的、2θ 角位于 30.1°(220)、35.5°(311)、43.1°(400)、53.4°(422)、57.0°(511)和 62.6°(440)的衍射峰。可见 SH－nFe_3O_4－polymer 的晶相没有发生变化，保持了 Fe_3O_4 的尖晶石结构[2]。SH－nFe_3O_4－polymer 衍射峰较纯的 Fe_3O_4 有较宽的峰宽，表明 SH－nFe_3O_4－polymer 具有较小的尺度[2]。采用 Scherrer 公式[2]计算可知，SH－nFe_3O_4－polymer 中 Fe_3O_4 核的平均粒度约为 50 nm，由此可知，SH－nFe_3O_4－polymer 中巯基高分子壳层厚度为 200～250 nm。

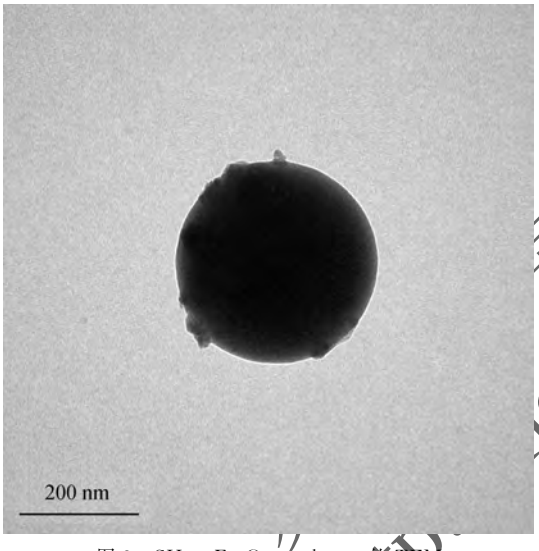


图 3　SH－nFe_3O_4－polymer 的 TEM

Fig. 3　TEM of SH－nFe_3O_4－polymer

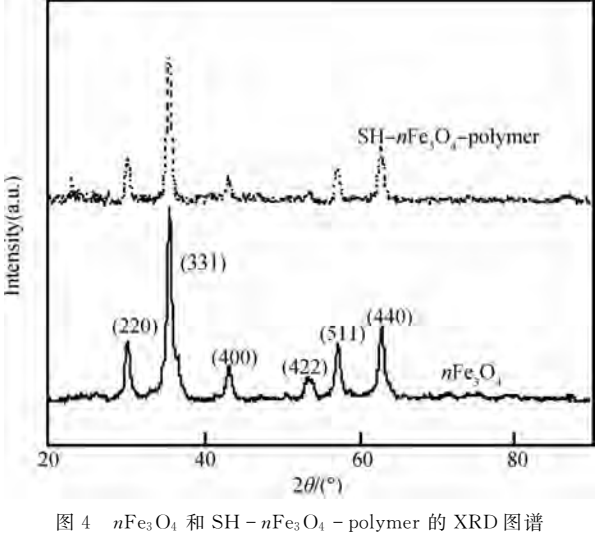


图 4　nFe_3O_4 和 SH－nFe_3O_4－polymer 的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD pattern of nFe_3O_4 and SH－nFe_3O_4－polymer

EA 和 AAS 测定结果表明，SH－nFe_3O_4－polymer 中元素 S 和 Fe_3O_4 的质量分数分别为 26.56%和 13.75%。TG 表明在 388.4～415.4 ℃和约 288.4 ℃附近有 2 个明显的失重峰。说明 SH－nFe_3O_4－polymer 在 250 ℃以内有很好的热稳定性。388.4～415.4 ℃处 43.4%的失重峰可以归属为共聚高分子层的热解失重；约 288.4 ℃处的失重峰可归属为 SH－nFe_3O_4－polymer 表面功能团(－SH)的失重峰。SH－nFe_3O_4－polymer 的 VSM 结果表明其磁化强度为 5.88 emu/g，说明 SH－nFe_3O_4－polymer 保持了一定的磁性，可以实现吸附后固液的快速分离。

2.2　SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附性能评价

图 5 为 SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附量与溶液 pH 值的关系。可知，SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附率受溶液 pH 值的影响较大，平衡吸附量 q_e 随着溶液 pH 值增大而逐渐增大。当 MB 的初始浓度 C_0 为 100 mg/L 和 500 mg/L，pH 值大于 4.0 后，SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附率已接近 100%。说明 SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 有强的吸附能力。当 MB 的 C_0 增大至 1 000 mg/L时，平衡吸附量 q_e 在 pH 值为 4.0～8.0 时出现第 1 个平台；随着 pH 值的增大，吸附率继续增加，在 pH 值＞9.0 时，其吸附率达到最大并趋于平稳。这可能是由于 MB 为有机阳离子染料，而 SH－nFe_3O_4－polymer 表面富含巯基(－SH)，随着溶液pH值增加，－SH失去质子而形成－S^-，

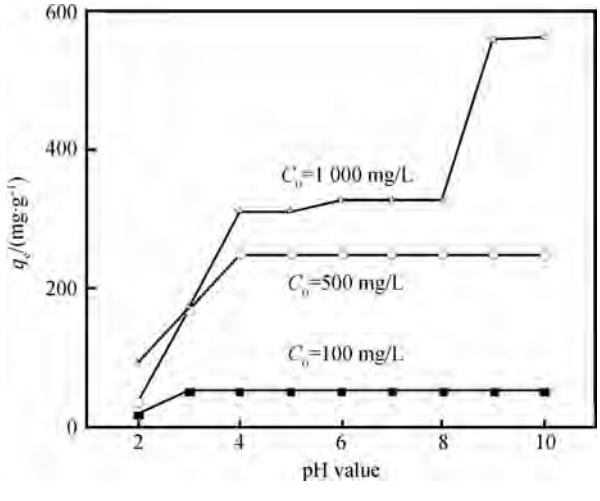


图 5　溶液 pH 值对 SH－nFe_3O_4－polymer 吸附 MB 的影响

Fig. 5　Effects of the pH values on the adsorption properties of SH－nFe_3O_4－polymer to MB

http://clxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

有利于与带正电的 MB^+ 产生静电吸引，当 MB 的初始浓度 C_0 为 100 mg/L 和 500 mg/L 时，SH－nFe_3O_4－polymer 还有富余的 $-S^-$，因此其对 MB 的吸附率可以达到近 100%，但当 MB 的初始浓度 C_0 升至 1 000 mg/L 时，需要更高的 pH 值才能使 SH－nFe_3O_4－polymer 内层的－SH 解离而进一步与带正电的 MB^+ 结合。可以推断，SH－nFe_3O_4－polymer 对于 MB 的吸附机理以静电吸附为主。

图 6 为采用 Langmuir 吸附模型对 SH－nFe_3O_4－polymer 吸附 MB 的等温吸附数据进行拟合的曲线。可知，R^2 =0.999 4，饱和吸附量 q_m 为 476.2 mg/g，与实测值 477.4 mg/g 相吻合。同等实验条件下，采用 TEPA－nFe_3O_4－polymer 和 SH－polymer 吸附 MB，并对其等温吸附数据进行拟合，结果列于表 1。可以发现，SH－nFe_3O_4－polymer 为吸附剂时，无论饱和吸附量 q_m 还是吸附平衡常数 K 均高于 TEPA－nFe_3O_4－polymer 和 SH－polymer 为吸附剂的情况。

图 7 为 SH－nFe_3O_4－polymer、TEPA－nFe_3O_4－polymer 和 SH－polymer 对 MB 的吸附动力学曲线。由图可知，在 5 min 内，SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附量已达到平衡吸附量的 90% 以上；在 10 min 后基本达到吸附平衡，与 TEPA－nFe_3O_4－polymer 和 SH－polymer 相比，吸附可更为迅速达到平衡。采用准二级动力学方程分别对 3 种材料的吸附行为进行拟合，结果列于表 2。由表 2 可知，其吸附行为均符合准二级吸附动力学模型。SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 吸附的准二级吸附速率常数 k_2 较 TEPA-nFe_3O_4－polymer 和 SH－polymer 对 MB 的大。结合上述热力学研究说明：SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的吸附除与其巯基(－SH)官能团功能团有关外，还与其磁核和高分子的结构有关。磁核的存在有利于吸附更加快速进行并达到平衡。

采用准二级速率方程对不同温度下 SH－nFe_3O_4－polymer对MB吸附的动力学数据进行拟合，得到

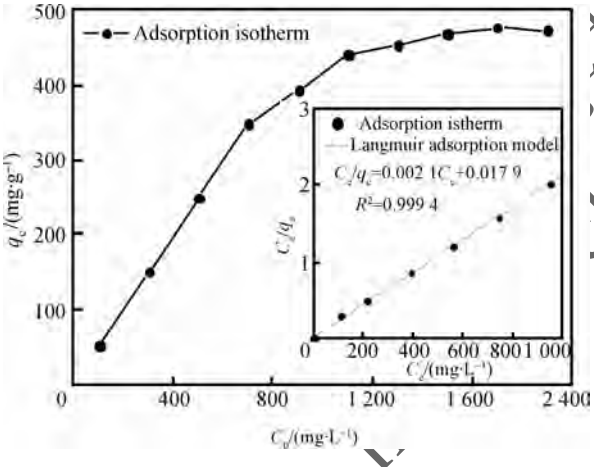


图 6 SH－nFe_3O_4－polymer 对 MB 的等温吸附曲线及 Langmuir 吸附模型拟合

Fig. 6 Adsorption isotherm of MB onto SH－nFe_3O_4－polymer and Langmuir adsorption model

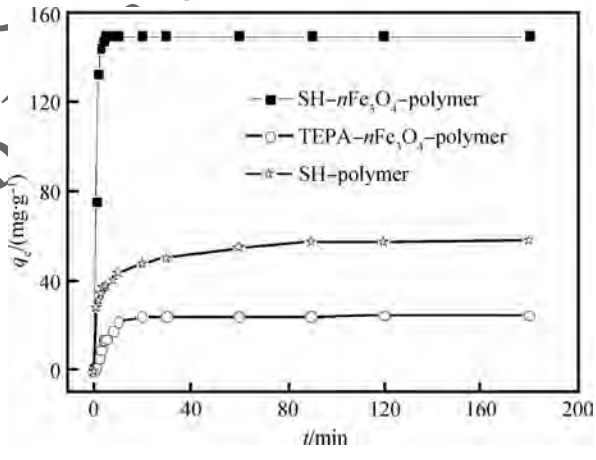


图 7 MB 在 SH－nFe_3O_4－polymer、TEPA-nFe_3O_4-polymer 和 SH－polymer 上的吸附动力学曲线

Fig. 7 Adsorption kinetic curves of MB onto the SH－nFe_3O_4－polymer, TEPA－nFe_3O_4－polymer and SH－polymer

表 1 不同材料吸附 MB 的 Langmuir 模型吸附方程拟合及参数

Table 1 MB adsorption isotherm equations fitting and parameters of Langmuir models by different absorbents

Absorbent	Langmuir isotherm equation	Parameter	R^2
SH－nFe_3O_4－polymer	C_e/q_e=0.002 1 C_e+0.017 9	K =0.117 3 L/mg, q_m=476.2 mg/g	0.999 4
TEPA－nFe_3O_4－polymer	C_e/q_e=0.032 7 C_e+0.367 7	K =0.088 9 L/mg, q_m=30.6 mg/g	0.999 3
SH-polymer	C_e/q_e=0.013 4 C_e+0.281 4	K =0.047 6 L/mg, q_m=74.6 mg/g	0.994 2

表 2 不同材料吸附 MB 的准二级速率方程拟合及参数

Table 2 MB adsorption isotherm equations fitting and parametres of pseudo-second-order velocity models by different absorbents

Absorbent	Pseudo-second-order velocity model	k_2/(g·(mg·min)$^{-1}$)	R^2
SH－nFe_3O_4－polymer	t/q_t=0.006 7 t +0.001 2	0.037 4	1.000 0
TEPA－nFe_3O_4－polymer	t/q_t=0.034 9 t +0.075 5	0.016 1	0.999 6
SH-polymer	t/q_t=0.015 0 t +0.044 6	0.005 1	0.999 6

赠阅 复合材料学报

不同温度下的准二级速率常数 k_2，分别为 298 K，0.032 1 g/(mg·min)；308 K，0.037 4 g/(mg·min)；318 K，0.040 8 g/(mg·min)。随着温度升高，k_2 逐渐增大，说明温度越高，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附速度越快。以 $\ln k_2 - 1/T$ 作图，得 $\ln k_2 = -1\,145.7/T + 0.414\,2$，$R^2 = 0.980\,6$；按照式(7)计算吸附过程的活化能为9.53 kJ/mol。以 $\ln q_e/C_e - 1/T$作图，得热力学吸附曲线 $\ln q_e/C_e = -99.919/T + 5.277\,6$；$R^2 = 0.999\,3$；根据其截距和斜率，按照式(4)和式(5)计算出对应的热力学参数，得 $\Delta H = 0.83$ kJ/mol，$\Delta S = 43.9$ J/(mol·K)。各温度下 ΔG 均为负值，表明 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附为自发进行的吸热熵增过程。

将本文所研究的 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 与文献已报道的几种 MB 的吸附剂进行吸附性能比较，结果列于表 3。可知，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附性能是文献值的 4～200 倍，且能够快速达到吸附平衡。这说明 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 能有效地吸附和去除 MB。结合上述分析，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 可能的吸附机制如图 8 所示，由图可知，在碱性条件下，将 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 加入到含有 MB 的水样中时，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 上的巯基(－SH)失去质子而形成巯基阴离子(－S$^-$)，与 MB 阳离子(MB$^+$)以静电相互作用结合，同时 MB 分子中的芳环与 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 高分子骨架中的苯环之间存在 π－π 相互作用和疏水相互作用，而磁核的存在可以形成微电场，从而可以保证吸附过程快速有效地进行。

3　结　论

(1) 采用悬浮聚合法制备了 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer。研究结果表明，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 平均粒径为 250～300 nm，饱和磁化强度为5.88 emu/g。

(2) 研究了 SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对水中 MB 的吸附性能和去除效果。SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的等温吸附线基本符合 Langmuir 模式，饱和吸附量为 476.2 mg/g；吸附热力学研究表明，SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 对 MB 的吸附过程是自发的吸热熵增过程；吸附动力学研究表明，吸附过程可在 10 min内达到平衡，符合准二级动力学模型；其吸附过程的活化能 E_a 为 9.53 kJ/mol。SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 能有效去除水中的MB，是潜在的阳离子色

表 3　不同 MB 吸附剂的吸附性能比较

Table 3　Comparison of adsorption properties of different absorbents to MB

Absorbent	q_m/(mg·g^{-1})	pH value	Contacting time/min	Reference
Yellow passion fruit waste	26	8.0	2 880	[23]
Algal biomass	119.8	6.0	50	[24]
Oak sawdust composite	38.5	12.0	120	[25]
Rice husk	40.6	8.0	150	[26]
Castor seed shell	99	9.0	60	[27]
Cellulose-based wastes	20.5	7.0	65	[28]
Hazelnut shells	41.3	Not available	180	[29]
Pine cone biomass	109.89	7.3	100	[30]
SH－nFe$_3$O$_4$－polymer	476.2	9.0	10	This work

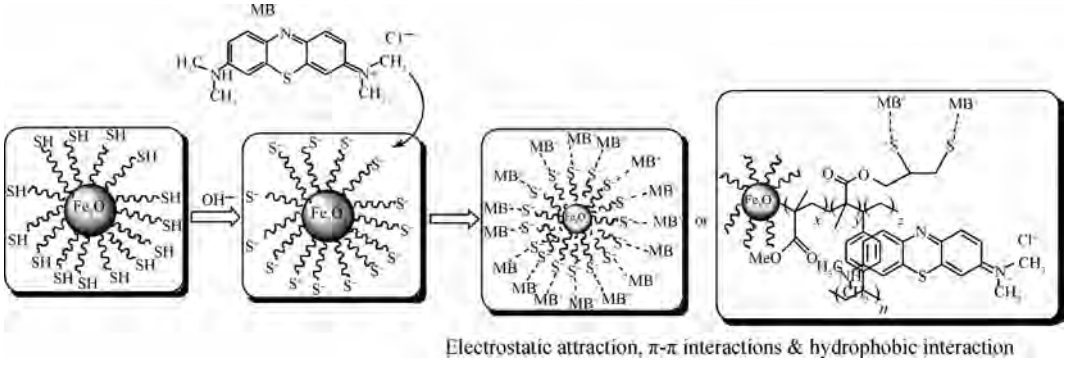


图 8　SH－nFe$_3$O$_4$－polymer 吸附 MB 可能的机制

Fig. 8　Presumed mechanism of absorption process of the SH－nFe$_3$O$_4$－polymer to MB

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

素吸附剂和去除剂。

(3) SH－nFe_3O_4－polymer 与文献报道的材料和 TEPA-nFe_3O_4－polymer 及不含磁核的 SH-polymer 相比，具有高的吸附容量和快的吸附速率。

(4) SH－nFe_3O_4－polymer 复合材料中的磁核、高分子结构和－SH 功能团在对 MB 的吸附中起着协同作用。SH－nFe_3O_4－polymer 吸附 MB 的机制与其富含巯基有关，涉及巯基阴离子($-S^-$)与 MB 阳离子(MB^+)的静电相互作用；同时 MB 分子中的芳环还与 SH－nFe_3O_4－polymer 高分子层上的苯环之间可能存在 π－π 相互作用和疏水相互作用；而磁核的存在可以形成微电场，保证吸附过程快速有效地进行。

参考文献：

[1] Yang N, Zhu S, Zhang D, et al. Synthesis and properties of magnetic Fe_3O_4-activated carbon nanocomposite particles for dye removal [J]. Materials Letters, 2008, 62(4): 645-647.

[2] Lu W S, Shen Y H, Xie A J, et al. Novel bifunctional one-dimensional Fe_3O_4/Se nano-composites via facile green synthesis [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(11): 4846-4851.

[3] Caruso F, Spasova M, Maceira V S, et al. Nano engineering of particle surfaces [J]. Advanced Materials, 2001, 13(1): 11-22.

[4] 于文广，张同来，张建国，等. 纳米四氧化三铁(Fe_3O_4)的制备和形貌 [J]. 化学进展，2007，19(6)：884-892.
Yu Wenguang, Zhang Tonglai, Zhang Jiangguo, et al. The preparation methods of magnetite nanoparticles and their morphology [J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(6): 884-892.

[5] Shen H Y, Zhu Y, Wen X E, et al. Preparation of Fe_3O_4-C18 nano-magnetic composite materials and their cleanup properties for organophosphorous pesticides [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 387(6): 2227-2237.

[6] Cao Z, Jiang W Q, Ye X Z, et al. Preparation of superparamagnetic Fe_3O_4/PMMA nano composites and their magnetorheological characteristics [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(8): 1499-1502.

[7] 张敬畅，李　青，曹维良. 超临界流体干燥法制备 TiO_2/Fe_2O_3 和 TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2 复合纳米粒子及光催化性能 [J]. 复合材料学报，2005，22(1)：79-84.
Zhang Jinchang, Li Qing, Cao Weiliang. Preparation and photocatalytic properties of TiO_2/Fe_2O_3 and TiO_2/Fe_2O_3/SiO_2 nano-composite photocatalyst by supercritical fluid drying [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22 (1): 79-84.

[8] 沈昊宇，赵永纲，胡美琴，等. 高分子聚羧酸-纳米 Fe_3O_4 磁性复合颗粒的制备及其对水中对羟基苯甲酸酯类化合物的吸附作用 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：68-73.
Shen Haoyu, Zhao Yonggang, Hu Meiqin, et al. Preparation and adsorption properties of polycarboxylate nano-Fe_3O_4 magnetic composite particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 68-73.

[9] Sergey S K, Oleksiy S, Olivier C. et al. Synthesis, structure and magnetic properties of porous magnetic composite, based on MCM-41 molecular sieve with Fe_3O_4 nanoparticles [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(8): 2426-2432.

[10] Zhang Q L, Lin Y C, Chen X. et al. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 148(3): 671-678.

[11] Ren Y, Zhang M, Zhao D. Synthesis and properties of magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper [J]. Desalination, 2008, 228(1): 135-149.

[12] Mondal P K, Chauhan B. Microbial degradation of dye-containing wastewater [J]. Environment Science and Engineering, 2012, 12: 317-338.

[13] Malik P K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36 [J]. Dyes and Pigments, 2003, 56(3): 239-249.

[14] Visa M, Bogatu C, Duta A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(17): 5486-5491.

[15] Ovejero G, Sotelo J L, Rodriguez A, et al. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for dyes degradation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2011, 18(9): 1518-1526.

[16] Wang S B, Zhu Z H, Coomes A, et al. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 284(2): 440-460.

[17] Li P Q, Zhao G H, Zhao K J, et al. An efficient and energy saving approach to photocatalytic degradation of opaque high-chroma methylene blue wastewater by electrocatalytic pre-oxidation [J]. Dyes and Pigments, 2012, 92(3): 923-928.

[18] Pan S D, Shen H Y, Xu Q H, et al. Surface mercapto engineered magnetic Fe_3O_4 nano adsorbent for the removal of mercury from aqueous solutions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 365(1): 204-212.

[19] Zhao Y G, Shen H Y, Pan S D, et al. Synthesis, characterization and properties of ethylene-diamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr (VI) in wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1-3): 295-302.

[20] Pan S D, Zhang Y, Shen H Y, et al. An intensive study on

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

the magnetic effect of mercapto-functionalized nano magnetic Fe_3O_4 polymers and their adsorption mechanism for the removal of Hg(II) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 564-574.

[21] Nath M S, Song X Q, Eng G. Synthesis, spectral and thermal studies of some organotin (IV) derivatives of 5 - amino - 3H - 1, 3, 4 - thiadiazole - 2 - thione [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2006, 64(1): 148-155.

[22] Diaz I, Alvarez C M, Mohino F, et al. Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica [J]. Journal of Catalysis, 2000, 193(2): 283-294.

[23] Pavan F A, Lima C E, Dias S L P, et al. Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 703-712.

[24] Vilar V J P, Botelho C M C, Boaventura R A R. Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(1): 120-132.

[25] Abd EI-Latif M M, Ibrahim A M, EI-Kady M F. Adsorption equilibrium, kinetics and thermo-dynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite [J]. Journal of American Science, 2010, 6(6): 267-283.

[26] Vadivelan V, Kumar K V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 286(1): 90-100.

[27] Oladoja N A, Aboluwoya C O, Oladimeji Y B, et al. Studies on castor seed shell as a sorbent in basic dye contaminated wastewater remediation [J]. Desalination, 2008, 227(1): 190-203.

[28] Annadurai G, Juang S R, Lee J D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 92(3): 263-272.

[29] Ferrero F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1): 144-152.

[30] Sen T K, Afroze S, Ang H M. Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of pinus radiate [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2011, 218(1-4): 499-515.

复合材料学报
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0331-07

赠阅 复合材料学报

快速和高精度透视测量玻璃纤维/树脂复合材料构件内部的离面位移

全文下载

董 博，徐金雄，白玉磊，刘羽飞，张程潇，周延周*
（广东工业大学 自动化学院，广州 510006）

摘 要： 提出一种光学干涉谱域相位对照 B 扫描，透视测量透明或半透明玻璃纤维/树脂复合材料内部离面位移的方法。针对玻璃纤维增强树脂基复合材料，设计了一种由树脂层模仿树脂基体、气隙层模仿裂缝气隙、玻璃层模仿玻璃纤维构成的树脂-玻璃复合构件，然后以此复合构件作为标定和量化系统的标准件进行实验研究。通过对平滑或散斑表面树脂-玻璃复合构件分别进行加载前后干涉光谱的两次拍摄，完成构件内部切面的离面位移测量，测量速度快。该系统的视场范围为 3.5 mm、轮廓测量分辨率为±26.6 μm、离面位移测量精度为±0.1 μm、测量深度为 2.66 mm。该方法在玻璃纤维增强树脂基复合材料力学性能测量和无损检测领域应用前景良好。

关键词： 玻璃纤维/树脂复合材料；离面位移；快速测量；光学干涉；B 扫描
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Rapid and high-precision measurement of out-of-plane displacement inside the glass fiber/polymer composite

DONG Bo, XU Jinxiong, BAI Yulei, LIU Yufei, ZHANG Chengxiao, ZHOU Yanzhou*
(School of Automation, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Based on an optical interference phase-contrast theory in the spectral domain, we propose a B-scan method to measure the out-of-plane displacement inside the glass fiber/polymer composite. In order to quantify its performance, composite members are specially designed, in which the polymer layer, air layer and glass layer represented the polymer base, crack and glass fiber in glass fiber/polymer composite. The measurement is executed by two snapping the interferograms before and after the load are applied, therefore, the processing is rapid. The system has the properties as: the field of view is 3.5 mm, the resolution of the contour is ±26.6 μm, the resolution of the out-of-plane displacement is ±0.1 μm, the range of the depth is 2.66 mm. This technology has a bright future in the mechanical properties measurement and non-destructive testing of the glass fiber reinforced resin matrix composite.

Keywords: glass fiber/polymer composite; out-of-plane displacement; rapid measurement; optical interferometry; B-scan

随着航空和航天工业技术的不断发展，透明或半透明的玻璃纤维增强树脂基复合材料的应用越来越多。然而由于工艺的不稳定、材料本身的特性、人为操作及环境因素等影响，使树脂基复合材料内部可能存在孔隙、裂纹、脱粘和分层等缺陷。虽然大部分微小缺陷(尺度上小于 0.01 mm)在材料的整个使用周期内对性能没有影响，但有一些却会由小变大，最后导致复合材料构件的破坏。另外，树脂基复合材料又是一种对冲击载荷较为敏感的材料，其构件的损坏容易发生在受冲击过程中。因此，随着用户对树脂基复合材料构件力学性能提出更高的要求，需要更加有效的无损检测手段保证其制作质量。理想的检测方法必须具备以下 2 个条件：①能透视测量材料内部，准确定位和辨识日后可能会产生破坏的微小缺陷；②可以进行动态测量。

传统的复合材料透视检测方法主要是以超声技术为代表的材料内部轮廓测量法，但是这种测量方法灵敏度低，不能探测材料内部的微小缺陷。近年

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-09-06；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:57
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1257.012.html
基金项目： 国家自然科学基金(11072063)；广东省自然科学基金(S2012010010327)
通讯作者： 周延周，博士，副教授，研究方向为三维机器视觉和光电测试技术。 E-mail:zhouyanzhou.optics@gmail.com

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

来，随着计算机和先进成像技术的发展，相继出现了一些通过测量加载前后树脂基复合材料内部位移场，利用应力集中现象检测材料内部微小缺陷的新方法。其中最具代表性的是基于光学共焦显微镜或计算机 CT 三维层析成像的硬件系统，结合数字体相关算法(DVC)的测量方法[1]。但是这种方法的仪器系统结构比较复杂，使用共焦显微镜三维成像的视场狭小(<1 mm²)、测量深度浅(<0.2 mm)；使用计算机 CT 成像的对比度低、成像速度很慢。它们都难以实现动态的亚微米级三维位移场测量。

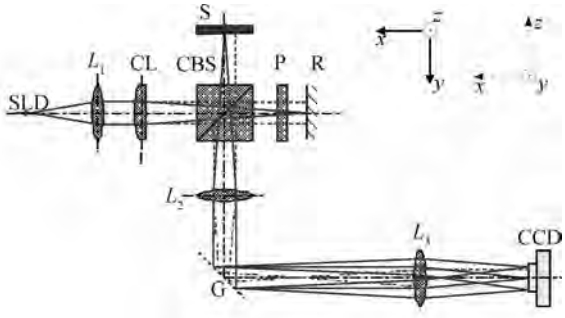
激光数字散斑干涉是一种发展较成熟的材料表面位移场分布测量方法，可以实现±0.1 nm 的位移场测量精度[2]。2008 年 10 月，英国工程和自然科学研究委员会(EPSRC)批准了一项测量树脂基复合材料内部三维变形场分布的研究[3]，参加单位有空中客车公司等。项目计划发展一种新型光学数字散斑干涉测量技术，克服传统激光数字散斑干涉仪仅仅测量表面变形场分布的局限，无损地透视测量树脂基复合材料内部三维位移场分布。2010 年，国外期刊上相继出现了多篇透视测量透明、半透明复合材料内部轮廓或三维位移场的文章。由于它可以准确定位和辨识材料内部的微米级裂缝和缺陷，2012 年有关专家普遍认为干涉透视测量三维位移场分布方法是透明、半透明玻璃纤维增强复合材料内部无损检测的最佳方法。

目前，光学干涉透视测量透明或半透明复合材料内部三维位移场分布主要指波长扫描干涉方法(WSI)，其轴向轮廓测量分辨率为±50 μm，材料内部三维离面和切面位移场测量精度为±0.1 μm[4-7]。但这种测量方法有一个致命缺点，就是测量速度较慢，即使对材料内任意一个平面进行测量，也需拍摄数百乃至上千帧的图像。在借鉴了波长扫描干涉原理和谱域光学相干层析技术[8]的基础上，本文提出一种光学干涉谱域相位对照 B 扫描方法，透视测量玻璃纤维增强树脂基复合材料内部的离面位移场。在保证高位移场测量精度的同时，它具有较快的测量速度，能实现玻璃纤维增强树脂基复合材料内部位移场的动态测量。

本文针对透明或半透明玻璃纤维增强树脂基复合材料设计了一种标准厚度的 3 层复合构件：①树脂层模仿树脂基体；②气隙层模仿裂缝气隙；③玻璃层模仿玻璃纤维。通过对此复合构件进行定量测试，获得光学干涉谱域相位对照 B 扫描方法的测量深度和测量精度，验证系统的性能。

1　光学干涉透视测量原理

光学干涉谱域相位对照 B 扫描方法的系统原理如图 1 所示，其基本结构为迈克尔逊型干涉仪。图中虚线和实线分别代表系统的主视和俯视光路。



SLD—Super lumniescent diode; L_1–L_3:Lens; CL—Cylindrical lens; S:Sample of composite materials; CBS—Cube beam plitter; P—Polarizer; R—Reference; G—Grating; CCD—CCD camera.

图 1　光学干涉谱域相位对照 B 扫描的系统原理图

Fig. 1　Schematic of spectral domain optical phase-contrast B-scan system

主视光路：①照明部分，低相干宽带光经过凸透镜 L_1 准直后成为平行光，主视光路中柱透镜相当于平镜，不改变传光方向，在通过 50∶50 分光镜后，平行光分别反射和透射到系统两臂的复合材料样品和参考平面上；②成像部分，来自复合材料样品和参考平面的反射光再次经过分光镜透射和反射后，相互叠加产生干涉，主视光路中衍射光栅相当于平面反射镜，干涉光通过凸透镜 L_2 和 L_3 后，平行照射在 CCD 相机的像平面。

俯视光路：①照明部分，宽带光经过凸透镜 L_1 准直后平行照射到柱透镜，俯视光路中柱透镜相当于凸透镜，经分光镜反射、透射后，宽带光分别在复合材料样品和参考平面聚焦成一个光点，综合主、俯视两个维度的光路来看，形成一个光刀；② 成像部分，复合材料样品和参考平面的反射光经过分光镜透射和反射后，在凸透镜 L_2 的准直作用下，以相同的入射角射入衍射光栅，波数连续的宽带光经过衍射后，在凸透镜 L_3 的聚焦作用下于 CCD 相机像平面的 y 方向按照波数连续展开，形成干涉光谱图像。

将 CCD 相机采集到的干涉光谱图像沿波数 k 轴进行傅里叶变换[7]，得到的幅频特性为

$$A(f)=\sum_{p=1}^{M}\sum_{q=1}^{M}\frac{\sqrt{I_pI_q}\sin[N\Delta y\pi(f\pm\frac{\Delta_{pq}}{\pi C})]}{\Delta y\pi(f\pm\frac{\Delta_{pq}}{\pi C})} \tag{1}$$

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu

赠阅 复合材料学报

式中：$k=2\pi/\lambda$ 为波数，λ 为波长；M 为参与干涉的表面个数；I_p 和 I_q 分别为第 p 和第 q 个表面的反射光强；Λ_{pq} 为第 p 和第 q 个表面之间的光程差；Δy 为光刀切面 y 方向相邻两个采样点之间的采样距离；N 为光刀切面视场范围内 y 方向的最大采样点数；C 为与系统相关的常数；f 为频率。利用幅频特性，被测材料内的 Λ_{pq} 可以用峰值频率 f_{pq} 表示为

$$\Lambda_{pq}=\pi C f_{pq} \tag{2}$$

式(2)表明峰值频率 f_{pq} 与对应表面间的光程差 Λ_{pq} 之间是线性关系，因此可以通过它对轮廓进行测量。但这种方法的精度仅为几十微米，无法满足高精度位移场的测量要求。

根据傅里叶变换，干涉光谱的相频特性为

$$\Phi_{pq}(f)=2\Lambda_{pq}\left(k_c-\frac{D}{C}\right)+\phi_{pq0} \tag{3}$$

式中：k_c 为光源的中心波数；ϕ_{pq0} 为光在第 p 和第 q 个表面上反射时产生的相位变化；D 为与系统相关的常数。若 p、q 两表面加载前后的干涉光谱相频特性分别为 $\phi_{pq}(f)$ 和 $\phi'_{pq}(f)$，则两者的相位差为

$$\Delta\Pi_{pq}(f)=\phi'_{pq}(f)-\phi_{pq}(f) \tag{4}$$

值得注意的是，$\phi_{pq}(f)$ 和 $\phi'_{pq}(f)$ 是傅里叶变换后得到的相位由 $-\pi$ 到 π 变化的包络相位，将其解包络后可以得到解包络相位 $\Phi_{pq}(f)$ 和 $\Phi'_{pq}(f)$ 的相位差 $\Delta\Pi_{pq}'(f)$，解包络算法的细节见参考文献[9]。根据式(3)和式(4)，加载前后 p、q 两表面之间的轴向离面位移可以表示为

$$w_{pq}=\frac{C}{2(k_cC-D)}\Delta\Pi_{pq}(f) \tag{5}$$

式(5)就是利用 p、q 两表面加载前后的相位计算离面位移的相位对照法，离面位移的测量精度为 $\pm0.1\ \mu m$[4]，测量深度 $\Delta\Lambda$ 和轮廓测量分辨率 $\delta\Lambda$ 分别为

$$\Delta\Lambda=\frac{N\pi}{2\Delta k} \tag{6}$$

$$\delta\Lambda=\frac{2\pi}{\Delta k} \tag{7}$$

式中：Δk 为 CCD 相机采集的波数带宽。

2　实验方法

针对玻璃纤维增强树脂基复合材料设计了一种由标准厚度构成的 3 层复合构件，如图 2 所示：①树脂层模仿树脂基体，厚度为(4.5±0.01) mm，折射率为 1.52；②气隙层模仿裂缝气隙，厚度为(0.4±0.01) mm，折射率为 1；③玻璃层模仿玻璃纤维，厚度为(1.1±0.01) mm，折射率为 1.43。图 2 中，S_1 和 S_2 分别为玻璃层的前后表面，S_3 为树脂层的前表面。

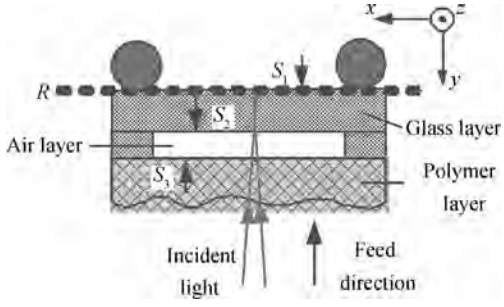


图 2　复合材料构件内部结构

Fig. 2　Internal structure of composite members

复合材料构件的加载装置如图 3(a)所示，它是由两个间隔 60 mm 的 $\varnothing$10 mm 固定立柱和一个球头千分尺构成的三点加载装置，能对被测复合构件进行每步 10 μm 的步进加载。当使用加载装置对复合构件施加进给时，构件的受力变形情况如图3(b)所示，因为树脂层的厚度大于系统的测量深度，所以分析时认为构件是三表面被测材料。其中，S_3 表面受压变形后，由于空气层对力传递的阻隔作用，载荷将沿树脂层与玻璃层两侧支撑直接传到玻璃层另一侧的支撑圆柱上，所以 3 个表面中 S_3 产生了较大的位移，S_2 发生了微小的平移，$S_1(R)$ 保持静止。

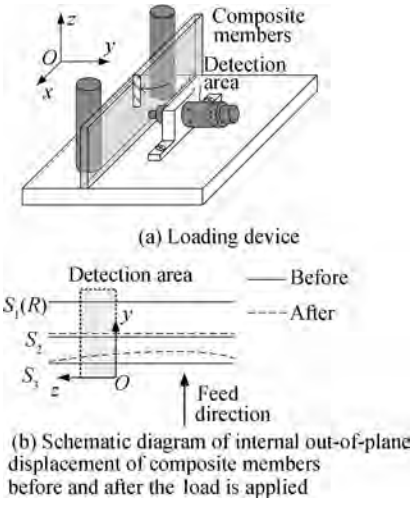


图 3　复合材料构件的加载装置

Fig. 3　Loading device of composite members

首先使用加载装置对被测构件进行轻微预紧，记为 A 状态，此时 CCD 相机拍摄到波数带宽 $\Delta k=2.2\times10^5\ m^{-1}$ 的复合构件切面干涉光谱图像，如图

复合材料学报 http://bcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

4 所示。将其傅里叶变换后，得到如图 5 所示的幅频特性图像。

图 5 中，OPD 表示光程差，其中从左到右 3 个干涉峰值信号的横坐标依次分别代表被测复合构件内部切面 S_2S_3、S_1S_2 以及 S_1S_3 两两表面之间的光程差距离(见图 2)。因为复合构件内部空气层 S_2S_3 是标准厚度为(0.4±0.01) mm，所以将其对应的横坐标值作为光程差参照标准代入式(2)的线性关系方程后，计算出另外两峰值 S_1S_2 和 S_1S_3 对应两组表面之间的光程差分别为(1.57±0.01) mm 和(1.97±0.01) mm，与事先对于各层材料的测试结果相同。根据式(6)和式(7)，计算出系统的轴向测量深度和深度分辨率分别为 ± 2.66 mm 和 ±26.6 μm。然后，使用加载装置对复合构件分别施加 20 μm 和40 μm的进给，此时被测复合构件将产生两次离面位移，分别记为 B_1 和 B_2 状态。在实际中，因为复合材料内部往往是光学混浊的散斑表面，所以为了验证光学干涉谱域相位对照 B 扫描方法的实用性，对平滑表面复合构件的 3 个表面均匀喷涂粒径约为 40 nm 的 TiO_2 颗粒，使其形成散斑表面，并进行相同的进给测量实验。将 B_1 和 B_2 状态的相频图像分别与 A 状态的相频图像作差(相位对照)，得到加载前后的平滑表面和散斑表面复合构件内部轴向切面的包络相位差，如图 6 和图 7 所示。

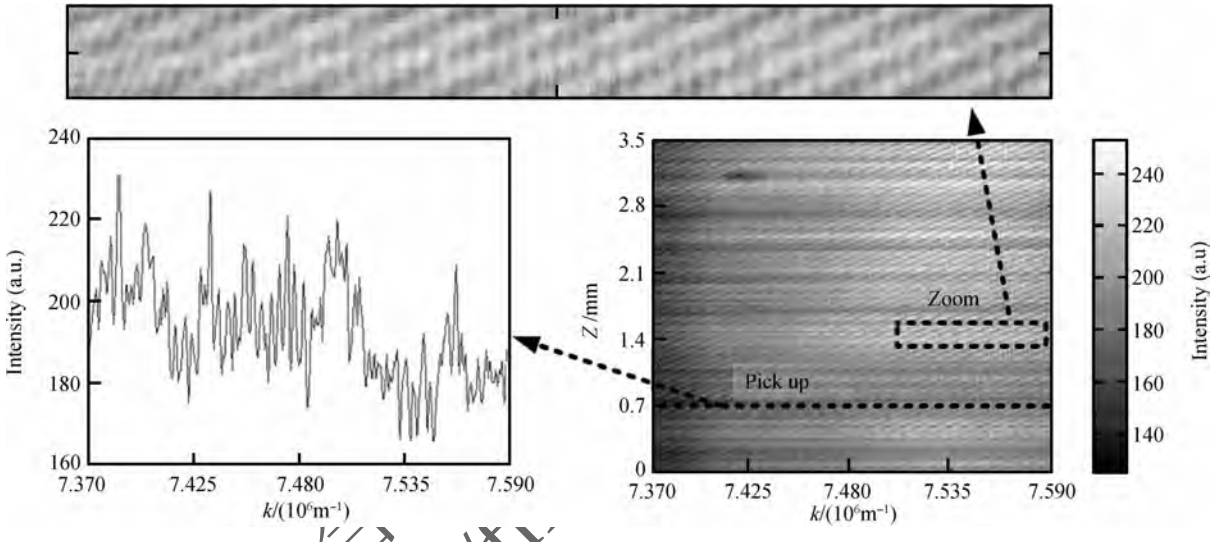


图 4　玻璃纤维/树脂复合材料构件内部切面的干涉光谱图像

Fig. 4　Interference spectral image of cross-section of glass fiber/polymer composite

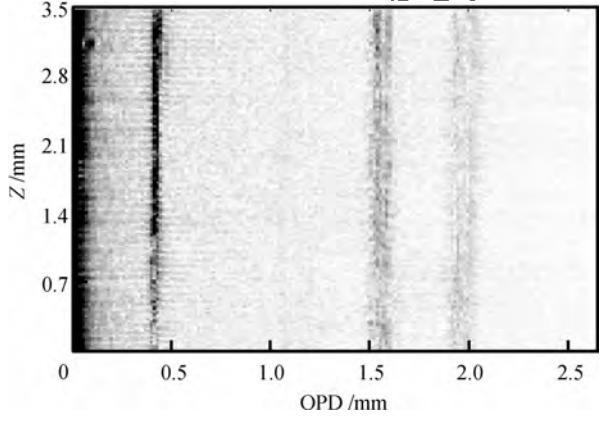
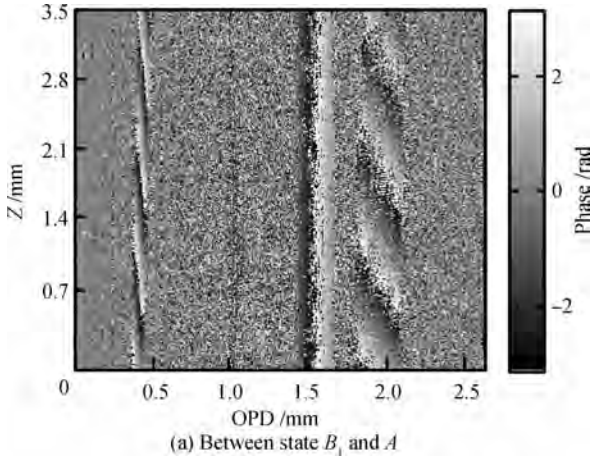


图 5　复合构件内部切面的幅频特性

Fig. 5　Amplitude-frequency characteristics of composite member's internal cross section

对图 6 和图 7 中的 3 个信号 S_1S_2(1.57 mm)、S_2S_3 (0.4 mm)和 S_1S_3 (1.97 mm)分别沿 z 轴方向解包络，得到的解包络相位差曲线如图 8 和图 9 所示。

将图 8 中不同载荷的解包络相位差曲线乘以式(5)的比例系数后，再分别除以空气和玻璃的折射



(a) Between state B_1 and A

赠阅 复合材料学报

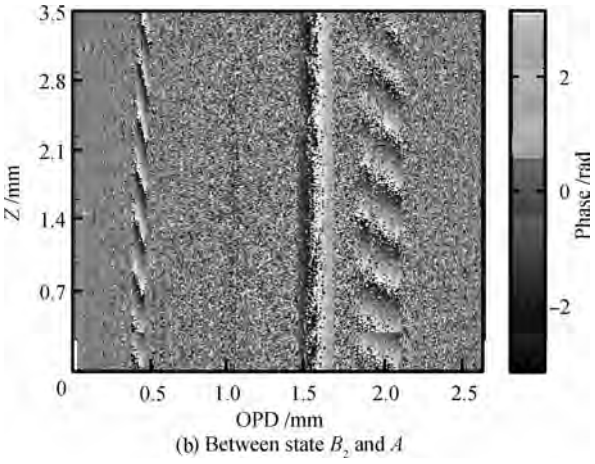


图 6　平滑表面复合构件轴向切面的包络相位差图

Fig. 6　Wrapped phase images of smooth surface composite members' cross-section in axial direction

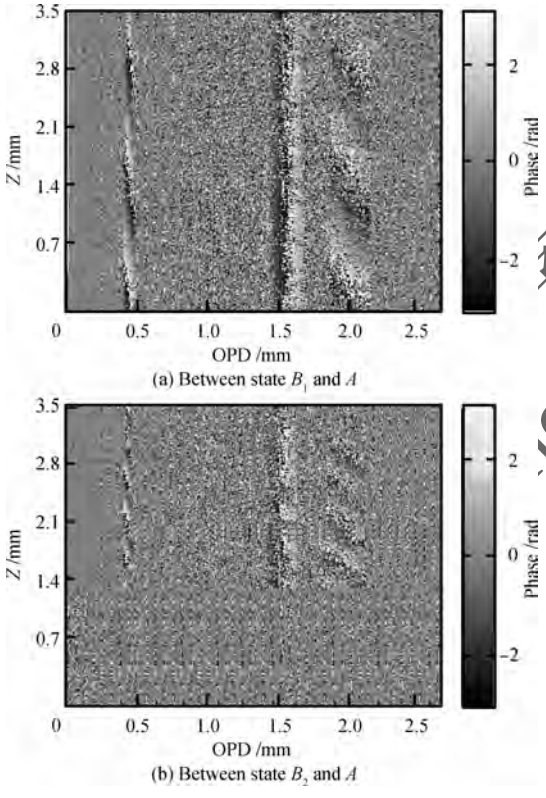


图 7　散斑表面复合构件轴向切面的包络相位差图

Fig. 7　Wrapped phase images of speckle surface composite members' cross-section in axial direction

率，可以得到 S_1S_2、S_1S_3 的离面位移。因为 S_1 表面静止，所以 S_1S_2 的离面位移就是 S_2 的离面位移，S_1S_3 的离面位移就是 S_3 的离面位移，如图 10 和图 11 所示。

图 10 和图 11 中，RD 表示相对离面位移。根据图 3(b)、图 10 和图 11 发现，当复合构件受到 20 μm的加载进给时，S_3 在 $z=0$ mm 处发生了 1.6 μm的离面位移；受到 40 μm 的加载进给时，S_3

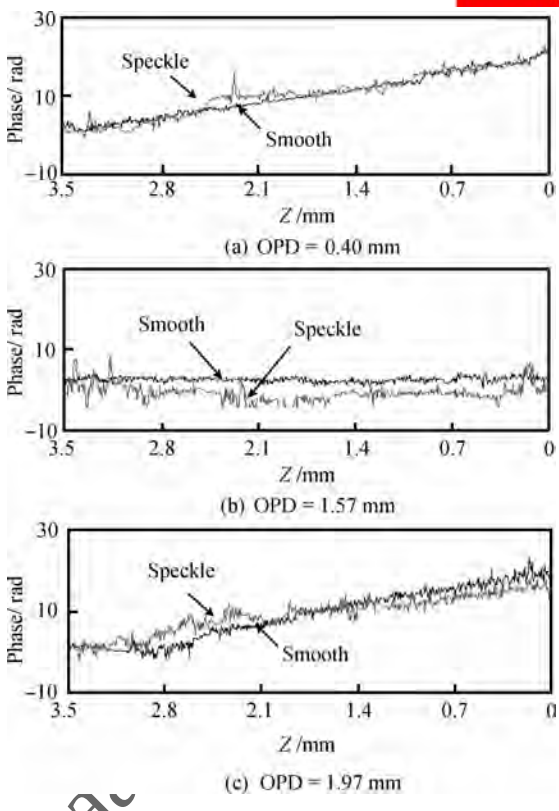


图 8　B_1 和 A 状态的解包络相位差曲线

Fig. 8　Unwrapped phase curves between state B_1 and A

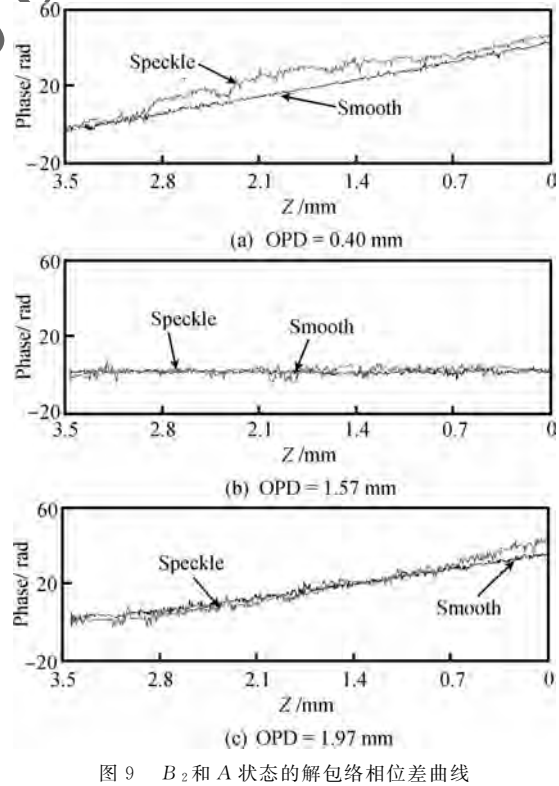


图 9　B_2 和 A 状态的解包络相位差曲线

Fig. 9　Unwrapped phase curves between state B_2 and A

在 $z=0$ mm 处发生了 3.12 μm 的离面位移。加载进给量和离面位移变化量之间近乎线性的关系验证

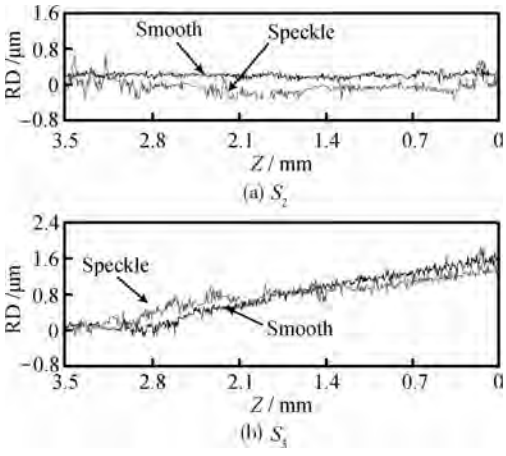


图 10　B_1 和 A 状态的相对离面位移曲线

Fig. 10　Relative out-of-plane displacement between state B_1 and A

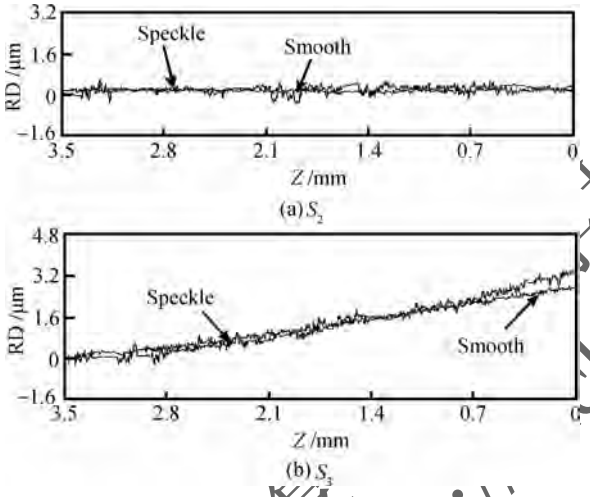


图 11　B_2 和 A 状态的相对离面位移曲线

Fig. 11　Relative out-of-plane displacement between state B_2 and A

了式(5)的结论。

通过图 6、图 7 和图 10、图 11 的实验数据看出，虽然散斑表面对光的散射作用导致了散斑表面包络相位差图像的清晰程度和解包络后曲线的平滑程度不如平滑表面。但在载荷相同的情况下，散斑表面复合构件与平滑表面复合构件离面位移的测量结果相近，从而证明了光学干涉谱域相位对照 B 扫描方法可以用于透视测量透明或半透明的复合材料，并且重复性好。

在复合构件内部切面离面位移的整个测量过程中，光学干涉谱域相位对照 B 扫描方法只需拍摄发生位移前后被测构件的两张干涉光谱图像，测量速度为 CCD 相机的连续拍摄速度，所以这种方法可以实现动态测量。

3　结　论

(1) 本文方法不受复合材料内部组分弹性模量大小的影响，能轻易穿透刚度变化较大材料之间的边界，比如空气、玻璃和树脂材料，对于透视测量内部各向异性的玻璃纤维增强树脂基复合材料特别有效。

(2) 系统的结构简单、造价低，可靠性和可维护性远远优于计算机 CT 和共焦显微成像方法。理论上，该方法可以在线测量。

(3) 仅仅需要拍摄两幅图像就可以完成透视测量，测量速度为 CCD 相机的连拍速度，可以实现动态测量。

(4) 没有任何后期图像处理，具有高信噪比，测量结果真实度高。

(5) 轴向轮廓分辨率为±26.6 μm，优于波长扫描干涉透视测量方法。离面位移测量精度为±0.1 μm，优于数字体相关方法。

(6) 视场范围大，优化系统设计参数，理论上 x、y 的视场范围可以达到数米。本次测量的视场达 3.5 mm，优于共焦显微成像及数字体相关方法。

(7) 测量深度可以达到 5～20 mm。本次测量的深度为 2.66 mm，优于使用数字体相关的共焦显微成像方法。

综上所述，与波长扫描干涉方法和数字体相关等三维位移场测量方法相比，光学干涉谱域相位对照 B 扫描方法具有很高的实用价值，是玻璃纤维增强树脂基复合材料内部无损检测技术中最有前途的测量方法。

参考文献：

[1] Bay B K. Methods and applications of digital volume correlation [J]. Journal of Strain Analysis for Engineering Design, 2008, 43(8): 745-760.

[2] Zhou Y Z, Wildman R D, Huntley J M. Measurement of the mechanical properties of granular packs by wavelength scanning interferometry [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences, 2010, 466(3): 789-808.

[3] Huntley J M, Ruiz P D, Ashcroft I A, et al. 3-D strain field mapping of scattering media using wavelength scanning interferometry with application to damaged composites [R]. Leicester: Loughborough University, 2011.

[4] Ruiz P D, Zhou Y, Huntley J M, et al. Depth resolved whole field displacement measurement using wavelength scanning in-

赠阅 复合材料学报

terferometry [J]. Journal of Optics A, 2004, 6(7): 679-683.

[5] Ruiz P D, Huntley J M, Wildman R D. Depth-resolved whole-field displacement measurement by wavelength-scanning electronic speckle pattern interferometry [J]. Applied Optics, 2005, 44(19): 3945-3953.

[6] Chakraborty S, Ruiz P D. Measurement of all orthogonal components of displacement in the volume of scattering materials using wavelength scanning interferometry [J]. Journal of the Optical Society of America A, 2012, 29(9): 1776-1785.

[7] Ruiz P D, Huntley J M, Coupland J M. Depth-resolved imaging and displacement measurement techniques viewed as linear filtering operations [J]. Experimental Mechanics, 2011, 51(4): 453-465.

[8] Wojtkowski M, Bajraszewski T, Targowski P, et al. Real-time in vivo imaging by high-speed spectral optical coherence tomography [J]. Optics Letters, 2003, 28(19): 1745-1747.

[9] Rastogi P K. Digital speckle pattern interferometry and related techniques [M]. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2001: 172-177.

复合材料学报
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0338-07

木聚糖酶处理对西南桦木/HDPE 复合材料性能的影响

全文下载

周亚巍，宁莉萍*，王燕高，谢达华，伍 胜，王 俊
（四川农业大学 林学院，四川 雅安 625014）

摘 要： 采用木聚糖酶溶液对西南桦木粉进行处理，并利用热压成型工艺制得西南桦木/高密度聚乙烯（HDPE）复合材料，考察酶溶液浓度、处理时间及温度对西南桦木/HDPE 复合材料拉伸强度、弯曲强度等力学性能的影响，从而获得木聚糖酶处理的最佳工艺条件。借助傅里叶红外光谱分析技术和扫描电子显微镜，分析木聚糖酶处理后西南桦木纤维的化学官能团变化和西南桦木/HDPE 复合材料的断面形貌。结果表明：木聚糖酶处理能够增强西南桦木/HDPE 复合材料的界面结合。在木聚糖酶溶液浓度为 2.67 mg/L，温度为 40 ℃，pH 值为 4.5 的条件下处理 2 h 后，西南桦木粉的纤维素相对含量及结晶度增加，半纤维含量减小，木质素相对含量增加；木纤维的材质变软、表面变得粗糙，增大了与塑料分子的接触面积，从而提高了西南桦木/HDPE 复合材料的力学性能。

关键词： 木塑复合材料；木聚糖酶；力学性能；界面结合；化学官能团
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Effect of xylanase solution on material properties of betula alnoides/HDPE wood plastic composites

ZHOU Yawei, NING Liping*, WANG Yangao, XIE Dahua, WU Sheng, WANG Jun
(College of Forestry, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, Sichuan, China)

Abstract: The betula alnoides wood powders are treated by xylanase solution. The betula alnoides/HDPE composites are prepared by hot-pressing forming technique. The effects of the solution reaction time, temperature and concentration on the tensile strength and the bending strength of the betula alnoides/HDPE composites are investigated. The optimum chemical reaction conditions of the betula alnoides wood powders in the xylanase solution are established. The transformation of chemical functional groups of the betula alnoides wood fibers are analyzed by FT-IR and their morphologies of fracture surfaces are observed using SEM. The results show that the interfacial bonding in the betula alnoides/HDPE composites are enhanced after xylanase solution. After the wood fibers are treated in a xylanase solution of concentration 2.67 mg/L under the conditions of a temperature of 40 ℃ and a pH of 4.5 during 2 h, the relative content and crystallinity of cellulose and the relative content of lignin increase in the betula alnoides wood fibers, while the relative content of hemicellulose decrease. The comprehensive mechanical properties of the betula alnoides/HDPE composites are enhanced due to the increased interface area between plastic and treated wood fibers whose surface become softer and rougher.

Keywords: wood plastic composites; xylanase; mechanical properties; interfacial bonding; chemical functional groups

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

木塑复合材料是由木材、竹材、农作物秸秆等植物纤维与热塑性塑料（如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等）按一定比例混合，经挤出、模压、注塑等成型工艺制成的新型复合材料。木塑复合材料具有原料种类多样、成型工艺简单、产品性能优越和可循环利用等特点，广泛应用于建筑、包装、家具、园林庭院、汽车内饰等。由于植物纤维中含有大量的羟基基团，使其具有较强极性，而大部分热塑性塑料由憎水性的非极性分子构成，使两相界面之间粘合性较差，严重影响了木塑复合材料的力学性

收到初稿日期： 2013-04-22；**收到修改稿日期：** 2013-07-24；**网络出版时间：** 2013-09-14 16:00
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1600.009.html
基金项目： 绿色环保型木质复合材料的高性能化和功能化以及成型技术研究(00329800)
通讯作者： 宁莉萍，博士，教授，研究方向为木质复合材料。 E-mail:1374515621@qq.com.

赠阅 复合材料学报

能[1]。为了改善植物纤维与塑料的界面相容性，需要进行适当的改性处理。在科学研究与实际生产中，一般通过降低植物纤维的极性、提高热塑性塑料的极性及添加助剂等措施来改善木塑复合材料的界面相容性[2-8]。木纤维的碱处理、乙酰化等化学改性方法，虽然可提高木塑复合材料的物理力学性能，但处理工艺复杂，且易污染环境。采用生物酶改性处理，不仅可节省化学药剂、改善材料性能，而且绿色环保。木聚糖酶属于水解酶类，是一类可以将木聚糖降解成低聚木糖或木糖的复合酶系。不仅能改善木纤维的表面的功能，而且处理过程中不会产生有害物质。目前虽然木聚糖酶已经在制浆造纸、食品、人造板等行业日益显示出了它的巨大应用，但在木塑复合材料中的应用报道很少[9]。本文拟采用木聚糖酶对西南桦木粉进行预处理，考察木聚糖酶处理对西南桦木/HDPE复合材料拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度的影响，从而确定最优处理工艺；分析处理前后西南桦木纤维表面化学官能团的变化情况；观察处理前后西南桦木/HDPE复合材料表面微观结构的变化情况，从而获得木聚糖酶处理西南桦木纤维的最佳工艺条件和西南桦木/HDPE复合材料的改性机制。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

HDPE粉料：购自黑龙江省大庆市高新区瑞驰精细化工有限公司。粒度小于600 μm，熔融指数为0.3～1.0 g/10 min。用标准分样筛选出粒度为180～425 μm的塑料粉。西南桦木粉购自四川山阳实业有限公司，将西南桦刨花经粉碎机粉碎，然后利用标准分样筛选出粒度为180～425 μm的木粉。木聚糖酶(Xylanase)购自上海源叶生物科技有限公司，酶活力≥6 000×10⁴ IU/g。柠檬酸：购自成都市科龙化工试剂厂，分析纯。

1.2 木聚糖酶处理

首先，向烧杯中加入2 L的蒸馏水，再用柠檬酸调节pH值至4.5，并将其放置于集热式恒温加热磁力搅拌器上，加热至规定温度；然后，称取一定量的木聚糖酶，将其加入配置好的溶液中处理10 min；最后，称取干燥后的西南桦木粉400 g，将其加入混合溶液中处理一段时间。本实验以时间、温度、酶浓度为变化因素，分别考察不同实验条件下西南桦木/HDPE复合材料力学性能的变化情况，确定最优处理工艺。

表1为木聚糖酶处理西南桦木的工艺条件，其中1号试样为未经木聚糖酶处理的对照样。第1组实验是在40 ℃、酶浓度为2.67 mg/L的溶液中，分别以0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h的时间处理西南桦木纤维；第2组实验是在酶浓度为2.67 mg/L的溶液中，分别以30、35、45、50 ℃的条件处理西南桦木纤维2 h；第3组实验是在40 ℃的条件下，分别用酶浓度为0.67、1.33、2.00、3.33 mg/L的溶液处理西南桦木纤维2 h。

表1 木聚糖酶处理西南桦木的工艺条件

Table 1 Technological conditions of betula alnoides treated by xylanase solution

No.	Time/h	Temperature/℃	Concentration/(mg·L^{-1})	No.	Time/h	Temperature/℃	Concentration/(mg·L^{-1})
1	0	25	0	8	2.0	35	2.67
2	0.5	40	2.67	9	2.0	45	2.67
3	1.0	40	2.67	10	2.0	50	2.67
4	1.5	40	2.67	11	2.0	40	0.67
5	2.0	40	2.67	12	2.0	40	1.33
6	2.5	40	2.67	13	2.0	40	2.00
7	2	30	2.67	14	2.0	40	3.33

1.3 西南桦木/HDPE复合材料制备

使用去离子水，将处理后的木粉清洗至中性，并置于鼓风干燥箱中，在105 ℃下干燥至含水率小于3%；将处理的西南桦木纤维与HDPE按质量比为3∶7置于密炼机中进行密炼，温度为135～145 ℃、时间为15 min；将混合好的原料，置于300 mm×300 mm×10 mm模具内，并分别于模具上下表面覆上聚酰亚胺脱模纸，再将模具置于平板硫化机上，热压温度为180 ℃，热压压力为10 MPa，保压时间为15～25 min，待模具自然冷却后将所制备的板材取出。将制得的西南桦木/HDPE复合材料按照硬质塑料国家标准制样，并进行力学性能测试。

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

1.4　性能测试

于 RGM－4100 微机控制电子万能实验机上，测试西南桦木/HDPE 复合材料的力学性能。拉伸性能按照 GB/T 1040.4－2006[10] 测定，实验速度为 2 mm/min，标距为 50 mm；弯曲性能按照 GB/T 9341－2008[11] 测定，实验速度为 5 mm/min，跨度为 160 mm。以上性能均在室温条件下测试，每组测试 5 个试样，结果以其平均值表示。

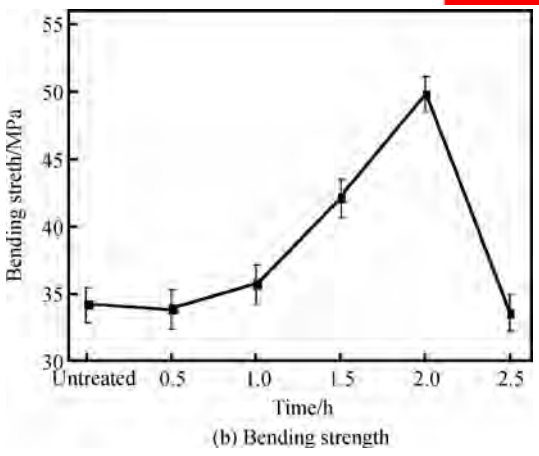
利用 Nicolet6700 傅里叶变换红外光谱仪分析木聚糖酶处理前后西南桦木纤维表面化学官能团变化情况，压片方法为 KBr 法；采用 JSM－5600LV 扫描电子显微镜观察西南桦木/HDPE 复合材料处理前后的微观形貌变化情况。

2　结果与讨论

2.1　木聚糖酶处理对西南桦木/HDPE 复合材料力学性能的影响

2.1.1　处理时间

利用木聚糖酶对西南桦木纤维进行处理时，处理时间对最终的处理效果是十分重要的。图 1 为木聚糖酶处理时间对西南桦木/HDPE 复合材料拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度的影响。可见，随着木聚糖酶处理时间的增加，西南桦木/HDPE 复合材料的拉伸强度及弯曲强度均逐渐增加，而其断裂伸长率逐渐减小。在时间为 2.0 h 时，拉伸强度及弯曲强度均达最大值，分别为 29.71 MPa 和 49.88 MPa，断裂伸长率降到最小值 1.66%。当处理时间继续增长时，拉伸强度及弯曲强度均开始下降，而断裂伸长率则逐渐上升。由于在酶处理的过程中，酶解时间如若太短，则会使得酶解不完全；如若时间过长，有一部分木聚糖酶被吸附在木质素表面，导致酶解反应速率减小[12]。



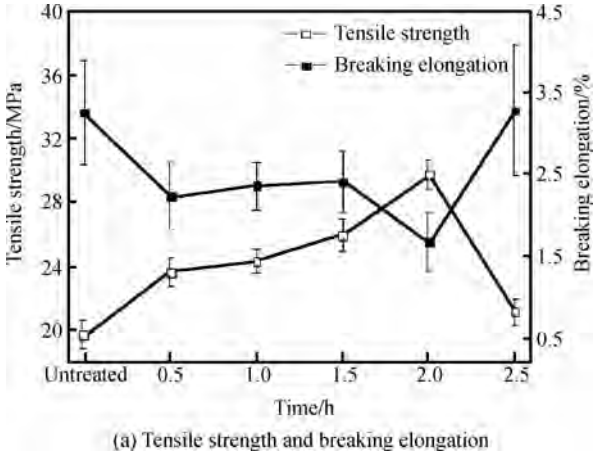
(b) Bending strength

图 1　木聚糖酶处理时间对西南桦木/HDPE 复合材料力学性能的影响

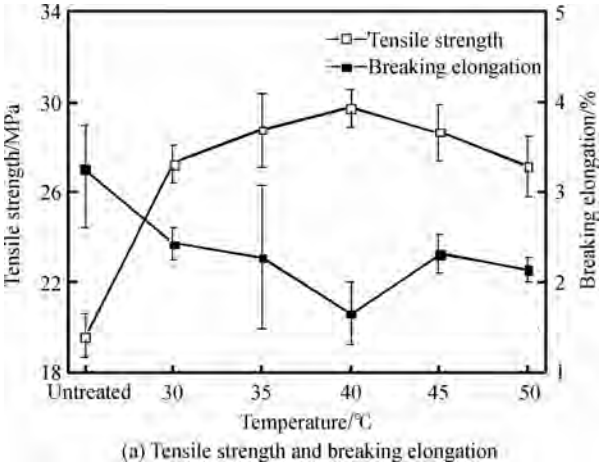
Fig. 1　Effect of xylanase solution reaction time on mechanical properties of betula alnoides/HDPE composites

2.1.2　处理温度

木聚糖酶处理温度是影响酶催化反应速率的关键因素。图 2 为木聚糖酶处理温度对西南桦木/HDPE 复合材料拉伸强度、断裂伸长率及弯曲强度的影响。可见，经木聚糖酶处理后，西南桦木/HDPE 复合材料的拉伸强度、弯曲强度显著提高，而断裂伸长率均低于未处理的。在 40 ℃之前，随着温度的上升，西南桦木/HDPE 复合材料的拉伸强度、弯曲强度均逐渐上升，断裂伸长率逐渐下降；在温度为 40 ℃时，拉伸强度及弯曲强度达到了最大值，分别比未经木聚糖酶处理时提高了 51.58%和 45.59%；断裂伸长率达最小值，比未经酶处理时降低了 48.92%。主要是因为木聚糖酶反应温度较低时，其酶活性受到抑制；当反应温度达到一定数值后，其酶活性达到最好，而反应温度继续升高，容易导致酶的变性，从而使酶活性降低。



(a) Tensile strength and breaking elongation



(a) Tensile strength and breaking elongation

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

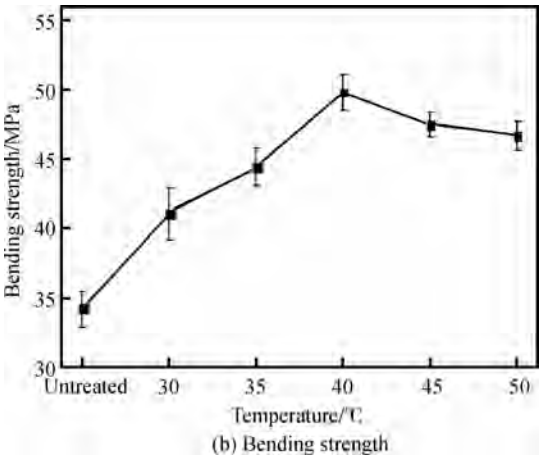


图2 木聚糖酶处理温度对西南桦木/HDPE复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Effect of xylanase solution reaction temperature on mechanical properties of betula alnoides/HDPE composites

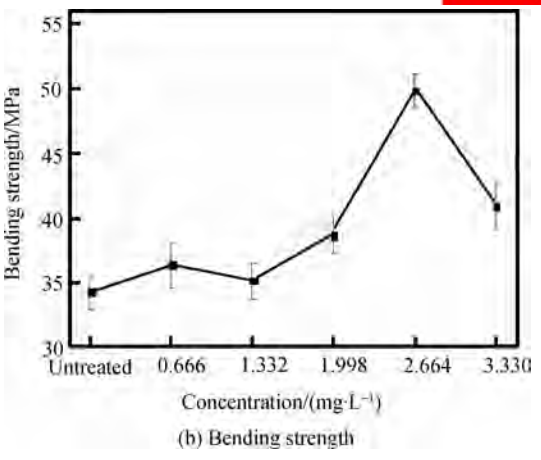
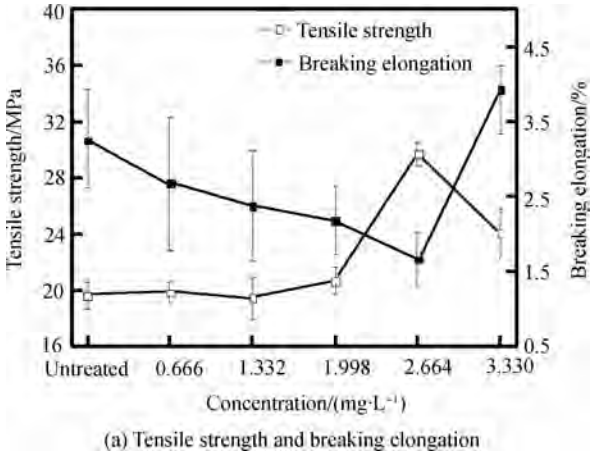


图3 木聚糖酶处理浓度对西南桦木/HDPE复合材料力学性能的影响

Fig. 3 Effect of xylanase solution reaction concentration on mechanical properties of betula alnoides/HDPE composites

2.1.3 处理浓度

木聚糖酶的浓度是影响处理效果的重要因素，浓度越高，可使反应物得到充分降解，然而较高的浓度将大幅提高木塑复合材料的生产成本[13]。图3为木聚糖酶处理浓度对西南桦木/HDPE复合材料拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度的影响。可见，随着浓度不断的增加，西南桦木/HDPE复合材料的拉伸强度及弯曲强度均缓慢上升，而其断裂伸长率逐渐降低。当酶浓度达到2.67 mg/L时，其拉伸强度及弯曲强度均达到最大值，断裂伸长率达到最小值。当浓度继续增加时，拉伸强度及弯曲强度均急速减小，断裂伸长率急速上升。在木聚糖酶浓度较低时，随着木聚糖酶浓度的增加，酶解速率提高也较快。当木聚糖酶量增加到一定的程度后，随着纤维素酶量的继续增加，酶解速率提高逐渐趋于缓慢，并出现趋于一个定值的趋势[12]。



2.1.4 木聚糖酶最优处理工艺的确定

木聚糖酶处理是一个多因素的过程，根据刘艳萍[14]的研究可知，木聚糖酶处理条件以酶溶液浓度的影响较大，其次为处理时间，pH值和温度的影响较小。随着木聚糖酶处理时间、温度、浓度的增加，木塑复合材料的拉伸强度及弯曲强度先增大后减小，而断裂伸长率先减小后增大。浓度和处理时间对复合材料的主要力学性能的影响较为显著，随着处理浓度和时间的增加，复合材料的力学性能的变化幅度较大；而处理温度对复合材料力学性能的影响较小，随着处理温度的增加，复合材料的力学性能的变化幅度相对较小。当木聚糖酶处理西南桦木纤维的条件为浓度2.67 mg/L、温度40 ℃、pH=4.5、时间2 h时，西南桦木/HDPE复合材料的综合力学性能达到最优。因此，认为该反应条件是木聚糖酶处理西南桦纤维的最优条件。

以下关于西南桦木纤维的化学基团分析和复合材料的断面微观形貌观察，所用试样均为上述最佳工艺条件处理后的材料。

2.2 木聚糖酶处理对西南桦木纤维表面化学基团的影响

木材主要由纤维素、半纤维素和木质素3种天然有机高分子物质组成，一般总量占木材的90%以上，此外还含有烃类、羧酸、酯类、多酚类等少量而种类繁多的抽提物，其化学组成和结构极为复杂，其中纤维素是构成植物细胞壁的结构物质，特征吸收峰为2 900、1 425、1 370 cm^{-1}和895 cm^{-1}，一般认为羟基(—OH)是纤维素的主要红外

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

敏感基团[15]。图 4 为木聚糖酶处理前后西南桦木纤维的红外谱图。可见，经木聚糖酶处理后，纤维素的特征峰并未发生显著的变化。主要是实验中使用的木聚糖酶仅能作用于纤维内部无定型区，可切断纤维素链，但不能分解结晶纤维，且不会导致纤维长度的下降，从而纤维素处理前后特征峰变化不大[16]。由于纤维素长度下降，其结晶度相对增大，而结晶度与木纤维力学性能有较强的相关性。纤维素的结晶度增大，可使木纤维的抗拉强度、抗弯强度增大，从而提高了西南桦木/HDPE 复合材料的综合性能。

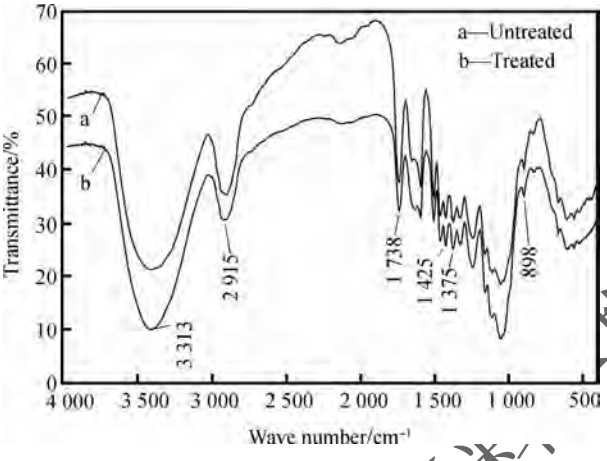


图 4　木聚糖酶处理前后西南桦木纤维的红外谱图

Fig. 4　FITR diagram of betula alnoides wood fibers untreated and treated by xylanase solution

1 730 cm^{-1}附近的乙酰基和羧基上的 C=O 伸缩振动吸收峰是半纤维素区别于其他组分的重要特征。由图 4 可得，波数在 1 730 cm^{-1}附近时，木纤维处理后 C=O 数量比处理前有所减小。主要是由于无定型区的纤维素分子链被切去，相应的无定型区消失，原本存在于无定型区的半纤维素也随之被脱去，引起的半纤维素特征峰减弱。半纤维素是构成植物组织的主要成分，在结构中起着粘结的作用，所以半纤维素的变化和损失，不但降低了木材的韧性，而且也使抗弯强度降低。但其相比于纤维素结晶度的变化，对西南桦木/HDPE 复合材料力学性能的影响较小。

木材中除去纤维素、半纤维和抽提物后，剩余的细胞壁物质为木质素，其化学结构是苯丙烷类结构单元组成的复杂的多酚类高分子化合物，含有多种活性官能团[17]。木质素分子中含有甲氧基 CH3O—、羟基—OH 和羰基 C=O、双键 C=C 和苯环等多种红外敏感基团。由图 4 可得，西南桦木经木聚糖酶处理后在 1 000～1 700 cm^{-1}波数范围内木质素的特征吸收峰，有不同程度的提高。主要是由于木聚糖酶处理后，有部分低分子的碳水化合物和一些脂类物质溶出，使木质素类物质部分暴露出来[18]。从而使得木纤维表面变粗糙，增大了与塑料基体的结合机会，使得制备的西南桦木/HDPE 复合材料的力学性能提高。

通过对木聚糖酶处理后及未处理的西南桦木纤维的红外光谱分析可得，木聚糖酶与木纤维中的半纤维素、部分低分子的碳水化合物等发生反应，使木纤维中的纤维素的相对含量增加，木质素类物质增多。一方面纤维素是木纤维的主要成分之一，强度相对较高。纤维素的相对含量的提高，可使得纤维总体强度得到提高，同时增大了与塑料分子的接触面积。另一方面木质素填充于纤维素构架中以增强植物体的机械强度，它的强度比纤维素弱，但能提供一定的刚度[19]。从而，使得经木聚糖酶处理后的西南桦木/HDPE 复合材料的拉伸强度及弯曲强度急剧增加，断裂伸长率显著减小。

2.3　木聚糖酶处理对西南桦木/HDPE 复合材料断面微观形貌的影响

图 5 为木聚糖酶改性前后的西南桦木/HDPE 复合材料断面微观形貌。可见，处理后及未处理的西南桦木/HDPE 复合材料的断面形貌发生了显著改变。从图 5(a)可以清晰看出，未处理的纤维表面光滑，纤维虽被拉细拉长却未被拉断，且复合材料断面有明显的空洞；而图 5(b)中处理后的纤维则表面粗糙，部分纤维被拉断，复合材料断面仅仅有一些微小的裂缝。这说明处理后西南桦木/HDPE 复合材料的界面缺陷减少或变小，界面结合强度得以改善，这与前面复合材料的宏观力学性能的检测结果相一致。处理后的纤维表面变得粗糙，红外分析结果也证明了这一点。

3　结　论

(1) 木聚糖酶处理木质纤维是一种新型环保的木塑界面改性方法，不仅处理效果好，同时节能环保。木聚糖酶处理后，西南桦木/HDPE 复合材料的力学性能有明显的提高，通过比较分析可得木聚糖酶处理的最佳工艺条件：处理温度为 40 ℃、时间为 2 h、pH=4.5、酶浓度为 2.67 mg/L。

(2) 利用傅里叶红外光谱分析西南桦木纤维表面的化学官能团，可知经木聚糖酶处理后，西南桦

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

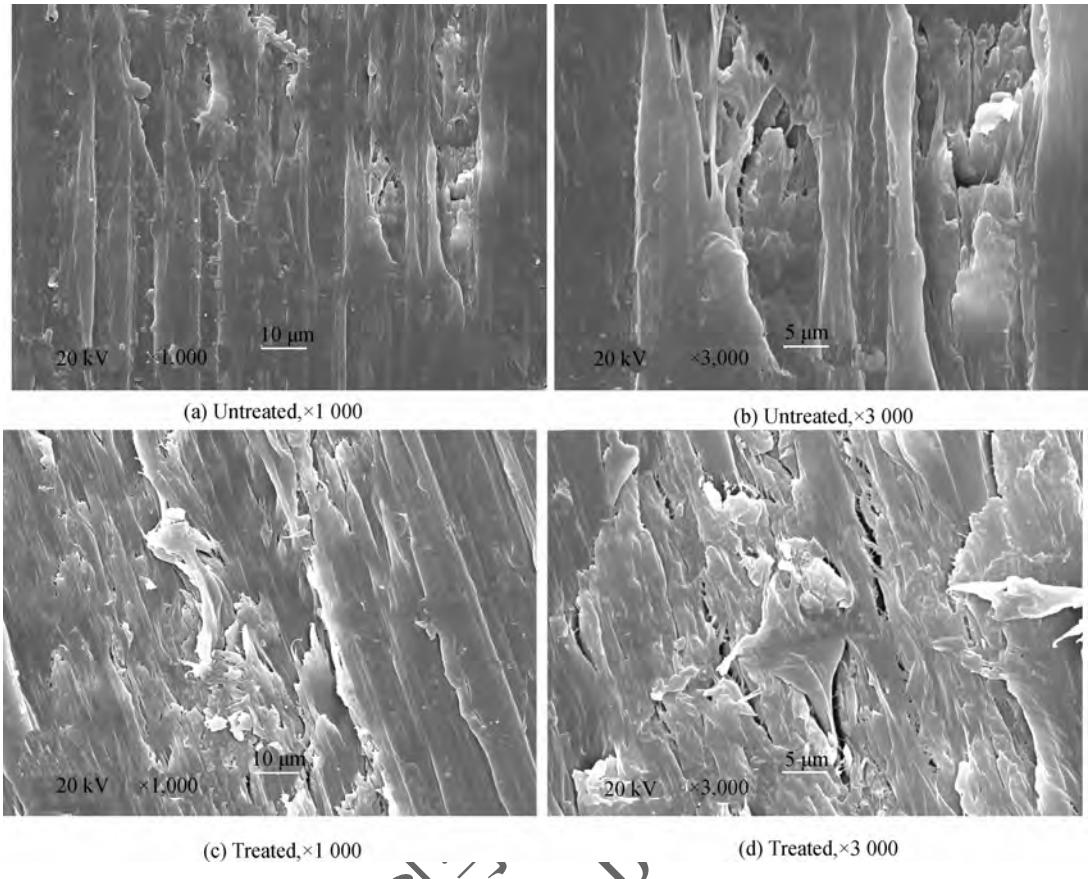


图5 木聚糖酶处理前后西南桦木/HDPE复合材料的断面微观形貌

Fig. 5 Morphology of fracture surface of betula alnoides/HDPE composites untreated and treated by xylanase solution

木纤维分子的纤维素相对含量及结晶度增加，而木质素有小幅增加，使得木纤维材质变软、表面变得粗糙，增大了与塑料分子的接触面积。

(3) 通过扫描电镜分析可得，西南桦木纤维经木聚糖酶处理后，与塑料分子的界面结合得到改善，从而在宏观上提高了西南桦木/HDPE复合材料的综合力学性能。

参考文献：

[1] 伍 波，张求慧，王永波. 木塑复合材料界面化学改性研究进展[J]. 化工新型材料，2010，38(5)：28-30.
Wu Bo，Zhang Qiuhui，Wang Yongbo. Research situation of interface chemical modification of wood plastics composites [J]. New Chemical Materials，2010，38(5)：28-30.

[2] Liu R，Cao J Z，Luo S P，et al. Effects of two types of clay on physical and mechanical properties of poly (lactic acid)/wood flour composites at various wood flour contents[J]. Journal of Applied Polymer Science，2013，127(4)：2566-2573.

[3] Gao H，Xie Y J，Ou R X，et al. Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood - plastic composites [J]. Composites Part A：Applied Science and Manufac - turing，2012，43(1)：150-157.

[4] Li Y L. Effect of coupling agent concentration，fiber content，and size on mechanical properties of wood/HDPE composites [J]. International Journal of Polymeric Materials，2012，61(11)：882-890.

[5] 赵永生，王克俭，朱复华，等. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC复合材料 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：63-71.
Zhao Yongsheng，Wang Kejian，Zhu Fuhua，et al. Properties of montmorillonite/silane-modified woodflour/PVC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(3)：63-71.

[6] 李永峰，刘一星，于海鹏，等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯改善木塑复合材料性能[J]. 复合材料学报，2009，26(5)：1-7.
Li Yongfeng，Liu Yixing，Yu Haipeng，et al. Property improvement of wood polymer composites with glycidyl methacrylate [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(5)：1-7.

[7] 王宝云. 木塑复合材料界面改性工艺及性能研究[D]. 浙江：杭州师范大学，2012.
Wang Baoyun. Study on interfacial modification and proper-

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

ties of wood-plastic composites [D]. Zhejiang: Hangzhou Normal University, 2012.

[8] 张克宏，肖 慧. 界面改性剂对 PE 基木塑复合材料性能的影响 [J]. 塑料工业，2012，40(10)：58-61.
Zhang Kehong, Xiao Hui. Effects of interfacial modifiers on properties of PE based wood plastic composites [J]. China Plastics Industry, 2012, 40(10): 58-61.

[9] 阮同琦，赵祥颖，刘建军. 木聚糖酶及其应用研究进展[J]. 山东食品发酵，2008(1)：42-45.
Ruan Tongqi, Zhao Xiangying, Liu Jianjun. Research progress on the xylanase and its application [J]. Shandong Food Ferment, 2008(1): 42-45.

[10] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 1040.4—2006 塑料拉伸性能的测定第 4 部分：各向同性和正交各向异性纤维增强复合材料的试验条件 [S]. 北京：中国标准出版社，2006.
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 1040.4—2006 Plastics—Determination of tensile properties—Part4: Test conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforces plastic composites [S]. Beijing: China Standard Press, 2006.

[11] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 9341—2008 塑料弯曲性能的测定[S]. 北京：中国标准出版社，2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 9341—2008 Plastics-Determination of flexural properties[S]. Beijing: China Standard Press, 2008.

[12] 彭园花. 木质素的酶法纯化与应用 [D]. 贵阳：贵州大学，2007.
Peng Yuanhua. Enzymatic purification and application of the lignin [D]. Guiyang: Guizhou University, 2007.

[13] 姜 俊. 不同酶处理条件的表面特性研究[D]. 南京：南京林业大学，2008.
Jiang Jun. Study on surface properties of different enzymes treatment on wood [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2008.

[14] 刘艳萍. 酶处理对麦秸纤维及其制板特性的影响机理研究 [D]. 南京：南京林业大学，2010.
Liu Yanping. Study on the influencing mechanism of enzyme treatment on properties of wheat-straw fiber and wheat-straw fiberboard [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2010.

[15] 李 坚. 木材波谱学 [M]. 北京：科学出版社，2003：97-116.
Li Jian. Wood spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2003:97-116.

[16] 周绪斌. 秸秆和塑料复合界面的改性分析和研究 [D]. 南京：南京林业大学，2009.
Zhou Xubin. Analysis and research of interface modification of straw and plastic composites [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2009.

[17] 刘一星，赵广杰. 木质资源材料学 [M]. 北京：中国林业出版社，2004：91-129.
Liu Yixing, Zhao Guangjie. Materials of wood resources [M]. Beijing: China Forestry Publishing House, 2004: 91-129.

[18] 姚 杰，徐信武，冯玉英. 用红外光谱法研究麦秸各层面的化学组成[J]. 光谱学与光谱分析，2003，23(1)：58-60.
Yao Jie, Xu Xinwu, Feng Yuying. FTIR studies on the chemical composition of wheat straw in different layers[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(1): 58-60.

[19] 郭维俊，王芬娥，黄高宝，等. 小麦茎秆力学性能与化学组分实验[J]. 农业机械学报，2009，40(2)：110-114.
Guo Weijun, Wang Fene, Huang Gaobao, et al. Experiment on mechanical properties and chemical compositions of wheat stems [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009, 40(2): 110-114.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0345-08

赠阅 复合材料学报

耐 350 ℃ RTM 聚酰亚胺树脂及其复合材料性能

全下文载

张 朋，周立正，包建文*，钟翔屿，刘 刚，陈祥宝
（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： 以苯乙炔苯酐(4-PEPA)为封端剂，异构联苯四甲酸二酐(α-BPDA)作为二酐单体，通过选择合适的二胺单体及优化配比，研制了耐温等级高于 350 ℃，适用于 RTM 工艺的聚酰亚胺基体树脂 HT-350RTM，选用 U3160 单向碳纤维织物作为增强体，采用 RTM 工艺制备了 HT-350RTM 树脂基复合材料层合板(U3160/HT-350RTM)。结果表明：HT-350RTM 树脂最低黏度可达 390 mPa·s，在 280 ℃下保持黏度低于 1 Pa·s 的时间大于 2 h，能够满足 RTM 工艺的要求。经过高温固化后，HT-350RTM 树脂的玻璃化转变温度为 392 ℃，热分解温度(分解 5%)高达 537 ℃。采用 RTM 工艺制备的 U3160/HT-350RTM 复合材料层合板孔隙率仅为0.34%，室温下具有良好的基本力学性能，315 ℃和 350 ℃下的力学性能保持率均高于 60%，能够满足 350 ℃工况下的长期使用要求。

关键词： RTM；聚酰亚胺；复合材料；力学性能；耐热性能
中图分类号： TB324.1；TB332 **文献标志码：** A

Properties of 350 ℃ temperature-resistant RTM polyimide matrix resin and its composites

ZHANG Peng, ZHOU Lizheng, BAO Jianwen*, ZHONG Xiangyu, LIU Gang, CHEN Xiangbao
(AVIC Composite Center, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing 100095, China)

Abstract: HT-350RTM, a novel high temperature polyimide resin for resin transfer molding (RTM) process, was synthesized through an optimized proportion of diamine monomer. 4-phenylethynylphthalic anhydride (4-PEPA) was employed as the end-capping agent of HT-350RTM resin, and 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (α-BPDA) used as its dianhydride monomer. U3160/HT-350RTM laminates were fabricated by RTM process reinforced by U3160 carbon fabric for evaluation of mechanical properties. The results show that the lowest melt viscosity of HT-350RTM is 390 mPa·s, and it stays below 1 Pa·s for over 2 h at 280 ℃, which qualifies the possibility for RTM process. After being cured, the glass transition temperature is 392 ℃ and the decomposition temperature(5% loss) is 537 ℃. The porosity of U3160/HT-350RTM laminates is only 0.34%. The U3160/HT-350RTM composites exhibit excellent mechanical properties at room temperature, and the retention rates of mechanical properties at 315 ℃ and 350 ℃ are both more than 60%, making the U3160/HT-350RTM composites ideal for the long-term use under 350 ℃.

Keywords: RTM; polyimide; composites; mechanical properties; heat-resistant properties

随着航空技术的迅速发展，为了进一步改善航空发动机的性能，有效地减轻质量、提高推重比，耐高温树脂及其复合材料的研究越来越受到重视。有资料报道，发动机质量减少 1 磅，从而使飞机可减轻 10～20 磅的质量。因此，聚酰亚胺树脂及其复合材料由于在高温下具有优异的综合性能，成为飞机发动机最具吸引力的材料之一[1]。

PMR-15[2-3] 聚酰亚胺树脂是美国宇航局(NASA)开发的第 1 个应用于航空发动机的耐高温树脂，应用最广泛，被称之为第 1 代聚酰亚胺树脂，长期使用温度为 288～316 ℃，相继被应用于 F404 发动机外涵道、CF6 发动机芯帽、F119 导流叶片、

收到初稿日期： 2013-04-17；**收到修改稿日期：** 2013-09-19；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:55
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1255.003.html
基金项目： 国家自然科学基金(51203144，51103121)；航空科学基金(20115221003，20125268002)
通讯作者： 包建文，博士，研究员，研究方向为树脂基复合材料。 E-mail:baojianwen@sohu.com

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

M88 喷口调节片等发动机结构。此后在 PMR－15 的基础上相继发展了如 PMR－II－50，V－CAP－75、AFR－700A、AFR－700B 和 LaRC－RP46 等 PMR 型聚酰亚胺树脂，其中 AFR－700B 超高温树脂基复合材料已用于 F－22 的发动机结构[4-5]。但 PMR 型聚酰亚树脂的铺覆性和流动性差、工艺窗口窄，大部分聚酰亚胺复合材料的成型工艺主要为热压罐成型、模压成型工艺，固化过程中需考虑“预留溶剂”的去除等过程，制造成本高，限制了其进一步的应用[6]。

针对以上问题，20 世纪 90 年代，NASA 开发了适用于 RTM 工艺的 PETI 型聚酰亚胺树脂体系，以热氧化稳定性更好的苯乙炔苯酐(4－PEPA)为封端剂，避免了对聚酰亚胺复合材料来说比较困难的预浸料制备、预浸料储存和铺层等工序。还避免了去除溶剂等过程，简化了固化工艺，降低了制造成本，并且可以制造形状复杂构件，制件尺寸精确度高，表面质量好，孔隙率低[7]。

PETI－5[8-9]是第 1 个研发成功的 PETI 型聚酰亚胺树脂，而后所有的 RTM 聚酰亚胺树脂都是在 PETI－5 的基础上进行的改性，此后将 PETI－5 中的二胺 1,3,3－APB(85％):3,4－ODA(15％)调整为 1,3,3－APB(75％):3,4－ODA(25％)，二酐 4,4－BPDA 和封端剂 4－PEPA 不变，同时将分子量由 5 000 g/mol 降低到 750 g/mol，获得 PETI－RTM[10-11]树脂，其在 280℃下恒温 2 h 后的黏度为 0.6 Pa·s，但固化后玻璃化温度仅约 250℃。而将刚性更好的二胺 1,3,4－APB 取代 PETI－RTM 中的二胺 1,3,3－APB，其他单体不变，分子量为 750 g/mol，获得了 PETI－298[12]树脂基体，树脂的黏度不变，玻璃化转变温度(T_g)提高到 298 ℃。在 PETI－298 的基础上，将刚性更大的 m－PDA 取代柔性的 3,4－ODA，α－BPDA 替代 s－BPDA，保持分子量为 750 g/mol 不变，便获得了 PETI－330[13-15]，固化后的 T_g 为 330 ℃，在 280 ℃时黏度低于 1 Pa·s，并且能维持 2 h 以上，完全能适用于 RTM 工艺的要求。

PETI－330 与 PETI－RTM 相比较而言，其黏度降低了一个数量级，但是 T_g 却提高很多，这表明，在维持分子量不变的情况下，改变二胺的种类及比例，可以实现降低树脂黏度的同时提高复合材料的耐热性能。本文作者通过选择二胺种类及改变原料比例，合理优化配方，制备了耐温高、工艺性良好的 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基体，采用 RTM 成型工艺制备了 U3160 碳纤维增强 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基复合材料(U3160/HT－350RTM)层合板，研究了其内部质量，测试了该复合材料的室温、高温力学性能，确定了 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基体的使用温度。

1 实验方法

1.1 原材料

4－苯乙炔苯酐(4－PEPA)，进口；2,3,3',4'－联苯四酸二酐(α－BPDA)，进口；1,3－双(4'－氨基苯氧基)苯(1,3,4－APB)，国药集团化学试剂有限公司；间苯二胺(m－PDA)，进口；无水乙醇，北京化工厂，分析纯；U3160 碳纤维织物，威海拓展纤维有限公司；G827 碳纤维织物，进口。

1.2 RTM 聚酰亚胺树脂的合成

将一定比例的 1,3,4－APB 和 m－PDA 2 种二胺及溶剂加入到一个装有机械搅拌、分水器、水冷凝管和氮气的三口烧瓶中，通入氮气，机械搅拌，适当加热使二胺均匀溶解在溶剂中；再将一定比例的酸酐及封端剂与溶剂在烧杯中混合成泥浆状加入到三口烧瓶中，并用溶剂洗涤烧杯加入到上述的三口烧瓶中，避免烧杯残留，形成 30％质量分数的混合物；加热混合物到 75 ℃，恒温搅拌 4 h 后，将一定量的甲苯加入到混合液中，把温度调节至 180 ℃，回流反应一定时间后放出甲苯，当分水器中不再出现液滴后停止加热；待混合液降至低于 60 ℃后，采用乙醇将反应物析出得到浅黄色沉淀，将浅黄色沉淀物反复用乙醇洗涤过滤后，置于 135 ℃的真空烘箱中干燥 24 h，得到黄色粉末状产物，即为 RTM 聚酰亚胺树脂。

1.3 U3160/HT－350RTM 聚酰亚胺复合材料层合板的制备

U3160/HT－350RTM 聚酰亚胺复合材料层合板的制备工艺如下：①清理模具和铺层，用丙酮清理干净注胶罐和模具，模具涂上均匀脱模剂；将碳纤维织物按照标准的铺层铺放于平板模具中，并合上模具。②预定型和排气处理，在注胶前，需要将铺层好的模具预热到 280 ℃，并恒温抽真空 30 min 进行预定型和排气处理。这样可以排除预成型体中的水蒸气，残留的溶剂及空气，降低复合材料的空隙率，提高质量。③树脂的熔融及排气，将聚酰亚胺树脂粉末至于注胶罐中，缓慢升温至 280 ℃，并

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

对熔融的树脂进行抽真空排泡处理，30 min。④注射，待树脂脱泡处理完成后，开始注射，以 0.4 MPa的注射压力将树脂注入闭合模具，保证树脂完全浸渍预成型体，完成注射。⑤固化，370 ℃保温、保压 1.5 h，完成固化，冷却至室温脱模。

1.4　性能测试

热失重分析(Thermo - Gravimetric Analysis，TGA)，采用 TA 公司的 TGA2050 热分析仪，N_2 保护，升温速率为 10 ℃/min，测试温度为 RT～800 ℃；流变学性能，采用美国 TA 公司的 AR2000 平行板流变仪，样品各称量 1 g，将样品压制成直径为 2.5 cm，厚度为 1.5 mm 的圆片，升温速率为2 ℃/min，测试温度为 RT～400 ℃或 280、290 ℃恒温2 h；动态热力学分析(Dynamic Thermal Mechanical Analysis，DMA)采用 DMAQ800 系列热分析仪，升温速率为 5 ℃/min，RT～500 ℃。力学性能测试采用 Instron3365 型万能试验机，拉伸性能参考 GB/T3354－1999[16]，压缩性能参考 GB/T3856－2005[17]，弯曲性能参考 GB/T3356－1999[18]，层间剪切性能参考 GB/T3357－1982[19]。

2　结果与讨论

2.1　RTM 聚酰亚胺树脂的合成

RTM 聚酰亚胺树脂的合成原理如图 1 所示。以 α－BPDA 为二酐单体，4－PEPA 为封端剂，选择了 m－PDA 和 1,3,4－APB 两种二胺为二胺单体，通过适当调节二胺及二酐的比例，经过酰胺化及酰胺酸的热亚胺化等途径，合成了 6 种分子量分别为 1 253、1 228、1 215、1 190、1 150、1 066 g/mol 的 RTM 聚酰亚胺树脂，合成 RTM 聚酰亚胺树脂的产率均大于 99%。

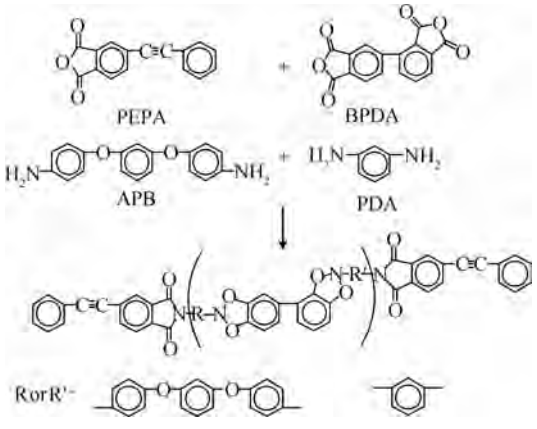


图 1　RTM 聚酰亚胺合成原理

Fig. 1　Synthesis mechanism of RTM polyimide

2.2　RTM 聚酰亚胺树脂的耐热性能

图 2 为固化后不同原料比例的 RTM 聚酰亚胺的 DMA 曲线。结果表明，RTM 聚酰亚胺的 T_g 随着原料比例的改变发生着显著的变化，可见通过改变原料配比能够达到控制玻璃化转变温度的目的，具体的 T_g 数值见表 1。其中，HT－5 和 HT－6 的 T_g (tan δ)最高，分别为 387 ℃和 392 ℃，十分接近，但是 HT－5 的储能模量拐点(E')为 350 ℃，低于 HT－6 的储能模量拐点(E')温度 362 ℃，所以 HT－6 具有更高耐热性能。它的分子量更低，分子链段更短，固化后的三维网络交联密度高，因此玻璃化转变温度更高、耐热性能更好，HT－6 的长期使用温度有望大于 350 ℃。

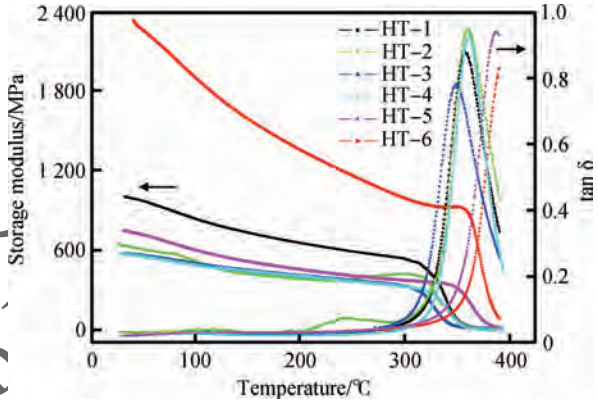


图 2　不同 RTM 聚酰亚胺的 DMA 曲线

Fig. 2　DMA curves of different RTM polyimide

表 1　不同 RTM 聚酰亚胺树脂的耐热性能

Table 1　Heat-resistant properties of different RTM polyimide

Sample	Molecular weight/(g·mol^{-1})	T_g (E')/℃	T_g (tanδ)/℃	Decomposition temperature (5%)/℃
HT－1	1 253	325	358	546
HT－2	1 228	320	360	535
HT－3	1 215	316	350	539
HT－4	1 190	327	359	533
HT－5	1 150	351	387	537
HT－6	1 066	362	392	537

图 3 为固化后不同原料比例的 RTM 聚酰亚胺的 TGA 曲线，这里以 5%的热分解温度来评价不同原料比例的 RTM 聚酰亚胺的热氧化稳定性，具体结果见表 1，不同原料比例的 RTM 聚酰亚胺的 TGA 曲线甚至接近重叠，随着原料比例的改变，5%热分解温度均能够保持在 530 ℃左右，几乎不发生明显变化，表明采用同样的原料，改变原料比例不会明显影响 RTM 聚酰亚胺的热氧化稳定性。

复合材料学报 http://bclxb

赠阅 复合材料学报

也进一步表明，在采用相同原料的前提下，通过改变原料比例能够提高玻璃化转变温度，同时又不会降低树脂的热氧化稳定性。

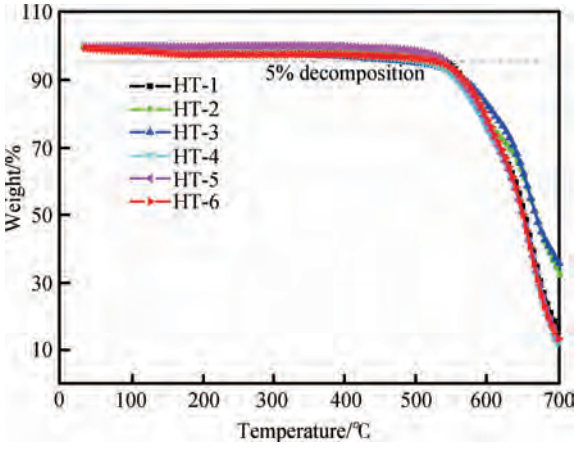


图 3　不同 RTM 聚酰亚胺的 TGA 曲线

Fig. 3　TGA curve of different RTM polyimide

2.3　RTM 聚酰亚胺树脂的流变性能

图 4 为不同原料比例的 RTM 聚酰亚胺树脂熔体黏度随温度的变化曲线。可见，随着原料配比的变化熔体黏度也随之发生明显改变，其中 HT－1、HT－2、HT－4 的最低黏度均大于 1 Pa·s，不适合用作 RTM 工艺树脂。而 HT－3、HT－5、HT－6 的最低黏度分别为 0.81、0.54、0.39 Pa·s，HT－3 在 270～310 ℃的黏度低于 1 Pa·s，HT－5 在 280～340 ℃的黏度低于 1 Pa·s，HT－6 在 260～350 ℃的黏度低于 1 Pa·s，这 3 种树脂均符合 RTM 工艺对黏度的要求，但与 HT－5 相比，HT－6 的黏度更低、工艺温度(黏度低于 1 Pa·s)范围更宽。

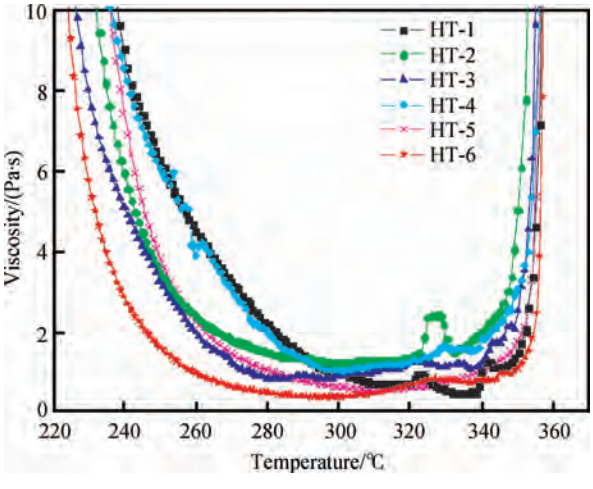


图 4　不同 RTM 聚酰亚胺的升温黏度曲线

Fig. 4　Viscosity curves of different RTM polyimide

图 5 为 HT－5 和 HT－6 的恒温流变曲线，对比分析了它们分别在 280 ℃和 290 ℃下的恒温黏度特性，结果表明 HT－5 在 280 ℃恒温 2 h 的时间里黏度始终大于 1 Pa·s，而当温度上升到 290 ℃时，也只有不到 50 min 的时间能够保持黏度低于 1 Pa·s。相反，HT－6 在 280 ℃下恒温 2 h 后的黏度仅有 0.8 Pa·s，290 ℃下恒温 2 h 后的黏度略大于 1 Pa·s，比 HT－5 具有更长的工艺周期，工艺性能更好。说明通过改变原料比例，一方面可降低聚酰亚胺树脂的分子量，另一方面可缩短聚酰亚胺树脂的分子链的长度，能够起到调节黏度的作用，从而有利于对工艺性能的优化。

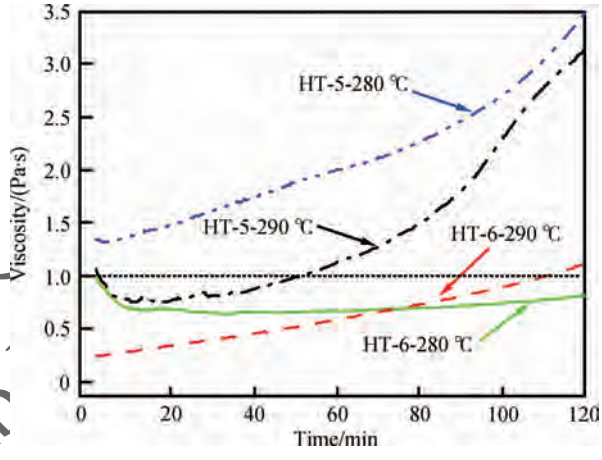


图 5　HT－5 和 HT－6 在 280 ℃和 290 ℃时的恒温流变曲线

Fig. 5　Homothermal viscosity curves of HT－5 and HT－6 at 280 ℃ and 290 ℃

通过以上对不同原料比例的 RTM 聚酰亚胺的流变性能、玻璃化转变温度、热氧化稳定性的分析，HT－6 具有最优的综合性能，其最低黏度可达 390 mPa·s，280 ℃恒温 2 h 后黏度仍然低于 1 Pa·s，工艺期大于 2 h，完全能够满足 RTM 工艺的要求，玻璃化转变温度高达 392 ℃，5%的热分解温度为 537 ℃。因此，将 HT－6 作为优选的 RTM 聚酰亚胺基体树脂，并将其命名为 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂，与 NASA 的 PETI－330 相比，HT－350RTM 聚酰亚胺树脂具有更低黏度特性，工艺性能更好，如图 6 所示，并且具有更高的玻璃化转变温度，如图 7 所示，耐热性能更好，其长期使用温度有望高于 350 ℃。

2.4　U3160/HT－350RTM 聚酰亚胺复合材料及其性能

图 8 为采用 RTM 工艺制备的 U3160 单向碳纤维织物增强 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基复合材

复合材料学报 http://bcxb

赠阅 复合材料学报

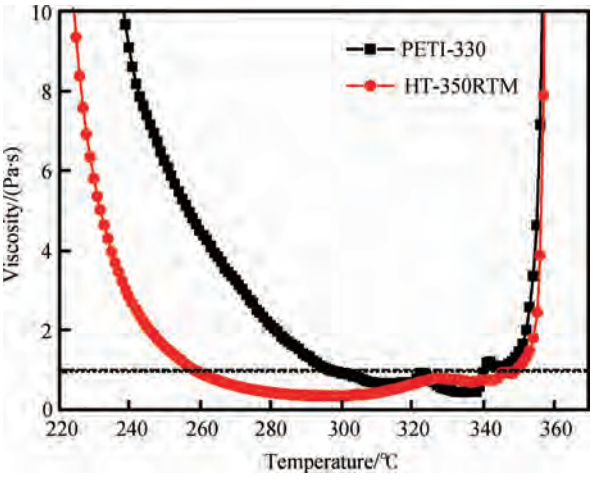


图 6　HT－350RTM 与 PETI－330 的流变曲线

Fig. 6　Viscosity curve of HT－350RTM and PETI－330

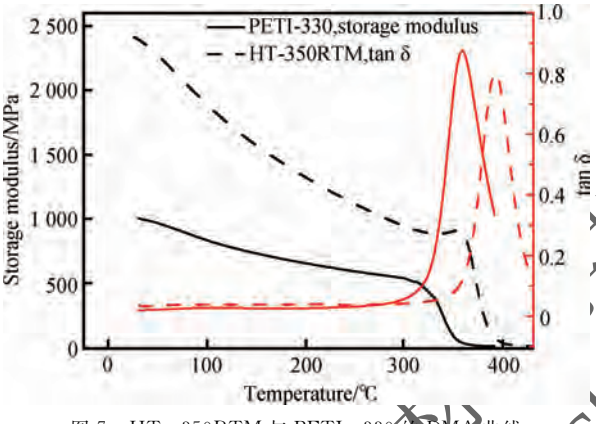


图 7　HT－350RTM 与 PETI－330 的 DMA 曲线

Fig. 7　DMA curves of HT－350RTM and PETI－330

料层合板(U3160/HT－350RTM)的 C 扫描结果。可见，U3160/HT－350RTM 复合材料层合板内部质量良好，黄色及其以上代表无明显缺陷，绿色代表可能存在空隙，蓝色及以下则表明存在分层。为直观而准确的了解层合板内部质量，分别在图中所示的红、黄色区域和绿色区域取样，采用光学显微镜观察其微观结构，如图 9(a)所示，在红色和黄色区域，纤维与树脂界面结合良好，没有明显的孔隙和分层；如图 9(b)所示，在绿色区域，偶而会发现如图所示的微小孔隙且不连续，孔隙大小仅为微米级，而显微镜的察结果表明整个层合板的孔隙率仅为 0.34%。

图 10 为 U3160/HT－350RTM 复合材料的 DMA 曲线。可见，U3160/HT－350RTM 复合材料的 T_g 为 391 ℃，储能模量的拐点为 363 ℃，与 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基体的玻璃化转变温度基本一致，表明 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基体制备成复合材料后仍然能够保持优异的耐热性能。

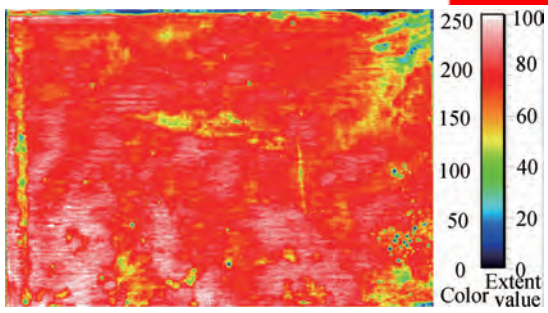


图 8　U3160/HT－350RTM 层合板 C 扫描照片

Fig. 8　C－san photograph of U3160/HT－350RTM laminates

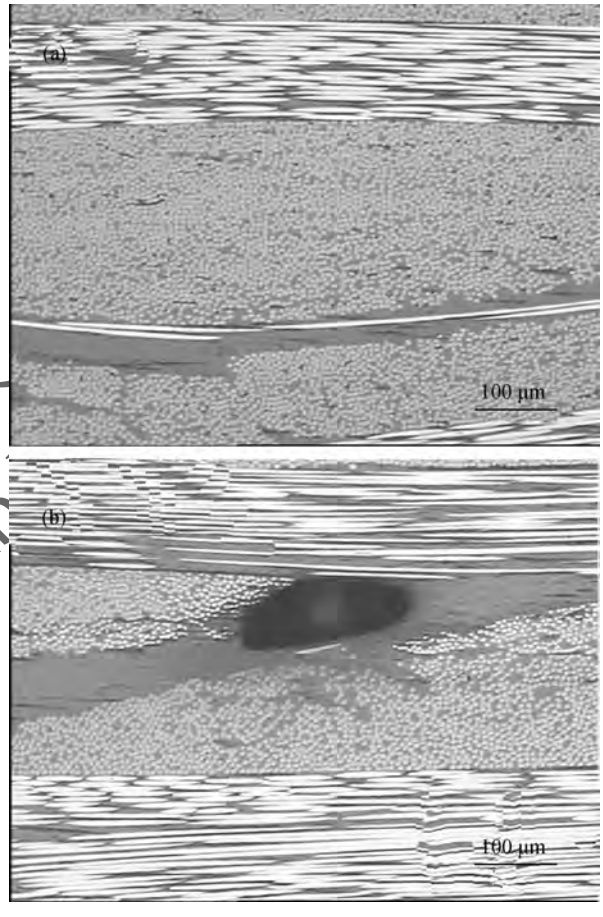


图 9　U3160/HT－350RTM 层合板光学显微照片

Fig. 9　Optical micrograph of U3160/HT－350RTM laminates

复合材料的力学性能是评价复合材料使用性能的重要手段之一，这里分别从拉伸性能、压缩性能、弯曲性能、层间剪切性能几个角度评价了 U3160/HT－350RTM 复合材料的室温及高温力学性能。图 11 为 U3160/HT－350RTM 复合材料的拉伸性能测试结果，室温下的拉伸强度为 1 397 MPa，315 ℃下的拉伸强度为 1 113 MPa，保持率为 80%，350 ℃下的拉伸强度为 1 084 MPa，保持率为 78%，由于复合材料的拉伸强度受纤维拉

复合材料学报 http://thclxb

赠阅 复合材料学报

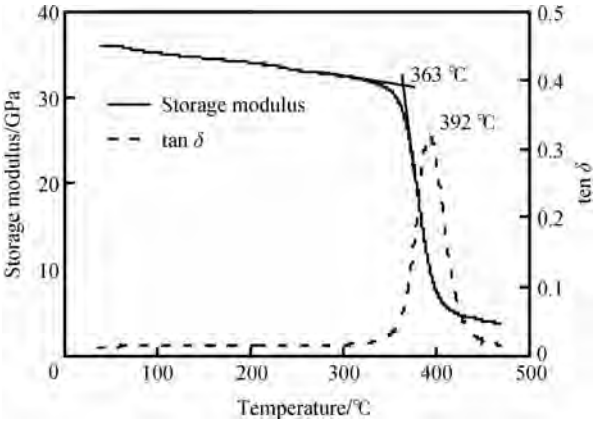


图 10　U3160/HT－350RTM 的 DMA 曲线

Fig. 10　DMA curves of U3160/HT－350RTM

伸性能和界面性能的综合作用影响，高温下基体的性能会发生衰减而导致其与纤维的界面强度降低，拉伸强度会下降，但拉伸强度受纤维拉伸性能影响更大，因此 350 ℃下仍然有接近 80%的保持率。而室温拉伸模量为 112 GPa，在 315 ℃和 350 ℃的拉伸模量分别为 110 GPa 和 107 GPa，由于复合材料的拉伸模量主要由受纤维的模量控制，所以高温下的拉伸模量保持率均较高，接近 100%。

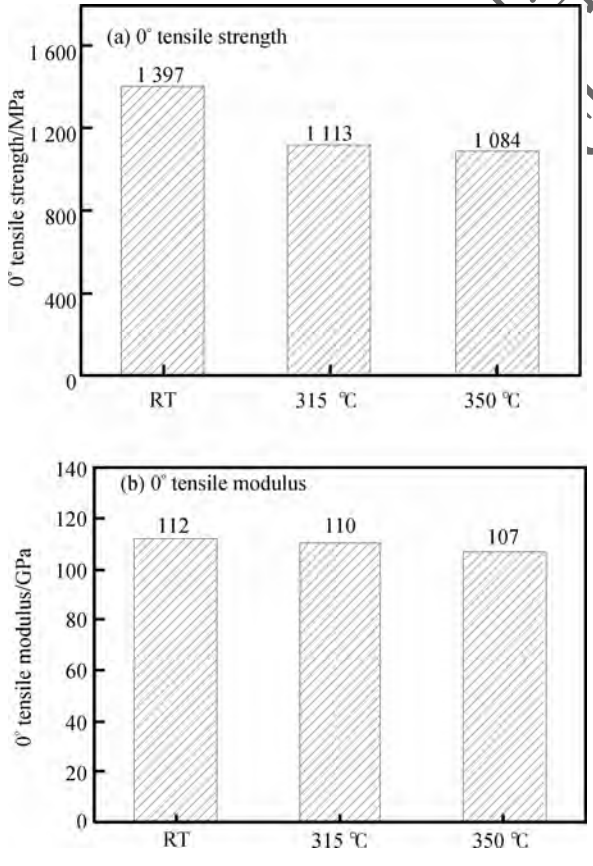


图 11　U3160/HT－350RTM 的 0°拉伸性能

Fig. 11　0° tensile properties of U3160/HT－350RTM

图 12 为 U3160/HT－350RTM 复合材料的压缩性能测试结果，室温和 350 ℃的 0°压缩强度分别为 1 035 MPa 和 672 MPa，350 ℃的保持率为 65%，在压缩载荷的作用下，纤维的受载荷方式发生变化，导致压缩强度受纤维与树脂的界面性能的影响更大，所以随着高温下树脂的界面性能的衰减比复合材料的压缩强度降低更为明显，因此高温压缩强度保持率不如拉伸强度保持率那么高，但仍然可以达到 65%，说明高温下 HT－350RTM 树脂与纤维仍然具有良好的界面结合性能。

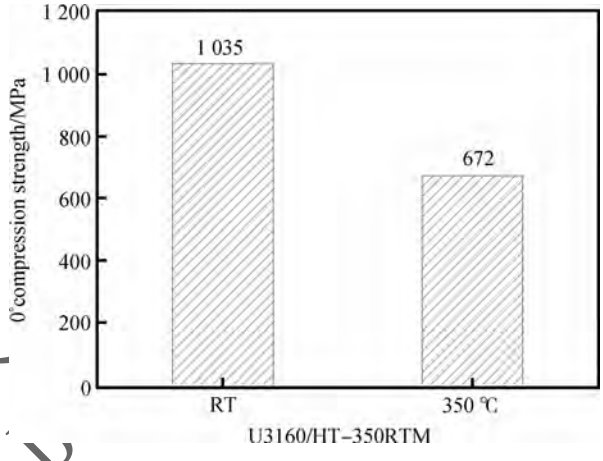


图 12　U3160/HT－350RTM 的 0°压缩性能

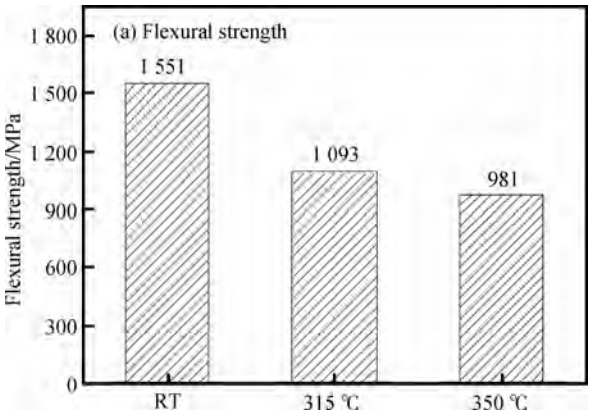
Fig. 12　0° compression properties of U3160/HT－350RTM

图 13 为 U3160/HT－350RTM 复合材料的弯曲性能测试结果，室温弯曲强度为 1 551 MPa，315 ℃和 350 ℃下弯曲强度为 1 093 MPa 和981 MPa，弯曲强度同样受界面性能影响较大，所以弯曲强度保持率分别为 70%和 63%。而室温下的弯曲模量反而低于高温的弯曲模量，这主要是制备试样过程中厚度控制存在误差所致，室温力学试样厚度大于理论厚度(2 mm)，导致纤维体分降低，所以室温模量偏低，而 350 ℃模量低于 315 ℃模量，则是因为更高温度下，树脂基体性能发生衰减所致。

图 14 为 U3160/HT－350RTM 复合材料层间剪切性能测试结果，室温下的层间剪切强度为 99.5 MPa，层间剪切性能同样主要受基体与纤维的界面性能影响，表明树脂基体与纤维的界面性能很好，而 350 ℃下仍然可以保持 62.6 MPa 的强度，保持率约为 63%，同样表明 350 ℃下 HT－350RTM 树脂与纤维具有良好的界面结合性能。

高温下，HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基复合材料具有较高的力学性能保持率，特别是在 350 ℃下，其拉伸、压缩、弯曲、层间剪切性能保持率均

赠阅 复合材料学报



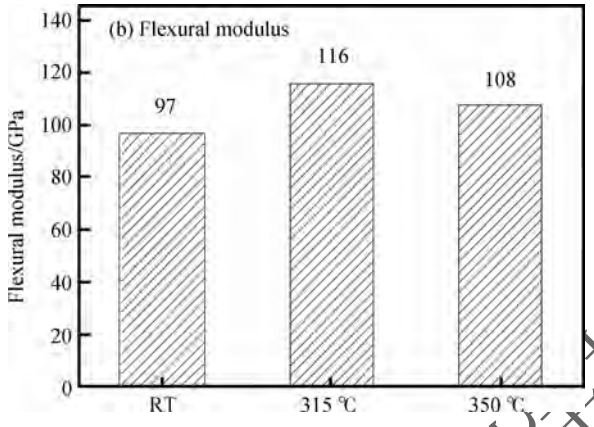


图 13　U3160/HT－350RTM 的弯曲性能

Fig. 13　Flexural properties of U3160/HT－350RTM

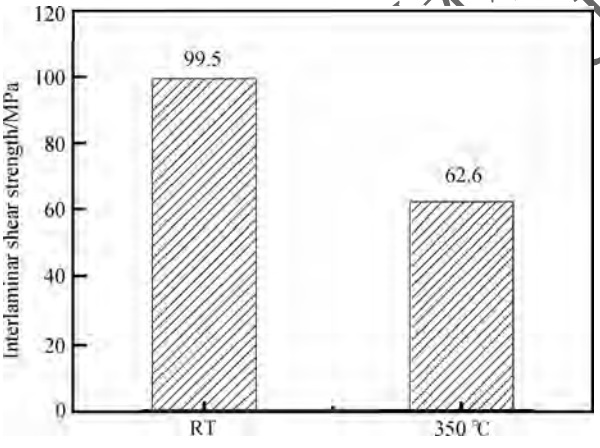


图 14　U3160/HT－350RTM 的层间剪切强度

Fig. 14　Interlaminar shear strength of U3160/HT－350RTM

高于 60%，体现了高温下树脂基体的优异耐热性能及其与纤维良好的界面结合性能，所以 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂复合材料能够满足 350 ℃工况下长期使用的要求。

3　结　论

（1）采用苯乙炔苯酐（4－PEPA）为封端剂，异构联苯四甲酸二酐（α－BPDA）作为二酐单体，通过选择合适的二胺单体及优化配比，研制了耐温等级高于 350 ℃、适用于 RTM 工艺的聚酰亚胺基体树脂 HT－350RTM，该聚酰亚胺树脂的最低黏度可达 390 mPa·s 在 280 ℃恒温 2 h 后的黏度仍低于 1 Pa·s，开放期大于 2 h，HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基体的玻璃化转变温度（T_g）为 392 ℃，储能模量拐点为 362 ℃，5%的分解温度高达 537 ℃。

（2）以 HT－350RTM 聚酰亚胺为研究对象，采用 RTM 成型工艺制备了碳纤维增强 HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基复合材料（U3160/HT－350RTM）层合板，超声（C 扫描）检测结果表明层合板内部质量良好，无分层等缺陷，光学显微镜分析表明，层合板内部偶见孔隙，孔隙大小仅为微米级，层合板孔隙率仅为 0.34%。

（3）对 U3160/HT－350RTM 复合材料的室温及高温力学性能进行了评价，室温下 U3160/HT－350RTM 具有良好的力学性能，315 ℃和 350 ℃下均具有很高的力学性能保持率，它们的拉伸、压缩、弯曲和层间剪切性能保持率均高于 60%，其中 350 ℃下的层间剪切强度更是高达 62.6 MPa，体现了树脂基体的优异耐热性能及其与纤维良好的界面结合性能。所以，HT－350RTM 聚酰亚胺树脂基复合材料至少能够满足 350 ℃工况下长期使用的要求。

参考文献：

[1] 陈祥宝，傅　英，沈　超，等. LP－15 聚酰亚胺复合材料研究 [J]. 复合材料学报，1998，15(1)：7-12.
Chen Xiangbao，Fu Ying，Shen Chao，et al. Study on LP－15 Non-MDA polyimide composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，1998，15(1)：7-12.

[2] Serafini T T，Delvigs P，Lightsey G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants [J]. Journal of Applied Polymer Science，1972，16(4)：905-915.

[3] Hunter A B. Quality assurance of PMR－15[C]//22th International SAMPE Symposium，1987：375-389.

[4] Qu X M，Ji M，Lin F，et al. Thermoset polyimide matrix resins with improved toughness and high T_g for high temperature carbon fiber composites [J]. High Performance Polymers，2011：23(4)：281-289.

[5] Michael A M，Mary B，Mador，et al. PMR polyimides with enhanced for high temperature application[C]//46th International SAMPE Symposium. 2001：497-509.

[6] 王　震，益小苏，丁孟贤. 含联苯结构的聚酰亚胺复合材料

[J]. 复合材料学报，2003，20(3)：27-30.
Wang Zhen，Yi Xiaosu，Ding Mengxian. Polyimide composite containing biphenyl structure [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2003，20(3)：27-30.

[7] 王　震，杨慧丽，益小苏，等. 苯炔基封端的联苯型聚酰亚胺复合材料[J]. 复合材料学报，2006，23(3)：1-4.
Wang Zhen，Yang Huili，Yi Xiaosu，et al. Biphenyl polyimide composite endcapped with phenylethynyl [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(3)：1-4.

[8] Ghose S，Cano R J，Watson K A，et al. Phenylethynyl terminated imide (PETI) composites made by high temperature VARTM [C]// SAMPE Proceedings. 2010：306-315.

[9] Thompson C M，Connell J W，Hergenrother PM，et al. Adhesive and composite properties of a new phenylethynyl terminated imide[C]// 47th International SAMPE Symposium. 2002：521-527.

[10] Smith Jr J G，Connell J W，Hergenrother R P M，et al. High temperature transfer molding resins based on 2，3，3'，4'－biphenyltetracarboxylic dianhydride [C]// 47th International SAMPE Symposium. 2002：316-328.

[11] Ogasawara T，Ishikawa T，Yokota R. Composite processing and properties of a new amorphous，asymmetric：addition type polyimide (triple A－PI) [C]// 47th International SAMPE Symposium. 2002：371-380.

[12] Criss J M. High temperature transfer molding resins：laminate properties of PETI-298 and PETI-330[J]. High Performance Polymer. 2003，15(4)：375-394.

[13] Connell J W，Hergenrother P M，Criss J M. High temperature transfer molding resins：composite properties of PETI－330[C]// 48th International SAMPE Symposium. 2003，48：1076-1701.

[14] Chuang K C，Criss J M，Mintz E C. Polyimide composites based on asymmetric dianhydrides (a－ODPA vs a－BPDA) [C]// 54th International SAMPE Symposium. 2009：109-120.

[15] Ghose S，Lewis T M，Cano R J，et al. Infusion processing of phenylethynyl terminated imides by high temperature RTM and VARTM[C]// SAMPE 2011 Fall Technical Conference. 2011：17-20.

[16] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 3354－1999 定向纤维增强塑料拉伸性能试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，1999.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 3354－1999 Test method for tensile properties of oriented fiber reinforced plastics[S]. Beijing：Standards Press of China，1999.

[17] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T3856－2005 单向纤维增强塑料平板压缩性能试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2005.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 3856－2005 Test method for compression properties of unidirectional fiber reinforced plastics[S]. Beijing：Standards Press of China，2005.

[18] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 3356－1999 单向纤维增强塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，1999.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 3356－1999 Test method for flexural properties of unidirectional fiber reinforced plastics [S]. Beijing：Standards Press of China，1999.

[19] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 3357－1982 单向纤维增强塑料的层间剪切强度试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2005.
National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 3357－1982 Test method for interlayer shear strength of unidirectional fiber reinforced plastics [S]. Beijing：Standards Press of China，2005.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0353-09

类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用

全文下载

杨保俊*[1]，薛中华[1]，王百年[1]，张志刚[2]，李 茜[1]，李 乐[1]
（1. 合肥工业大学 化学工程学院，合肥 230009；2. 江苏中建材环保研究院有限公司，盐城 224051）

摘 要： 采用共沉淀法制备了镁铝类水滑石(LDHs)前驱体，加入少量聚磷酸铵(APP)制得 APP－LDHs，探讨了不同质量分数 APP 对 LDHs 晶体生长的影响；当 APP 在 LDHs 前驱浆液中添加量为 0.8wt%时，将 APP－LDHs 与季戊四醇(PER)、硅烷偶联剂 KH－550 进行球磨混合，制备插层包覆改性的 LDHs；通过 XRD、FTIR、SEM 和 TG 等对改性前后的 LDHs 进行了表征；采用极限氧指数(LOI)、垂直燃烧测试(UL－94)、缺口冲击和弯曲实验等方法研究了 LDHs 改性前后 LDHs/聚丙烯(PP)复合材料的阻燃性能及力学性能的差异。研究结果表明：APP 的加入，未显著影响 LDHs 的层板生长，但其层板堆叠受到抑制；SEM 观察表明，所制备的 LDHs 为片状，且经插层包覆改性后的 LDHs 粉体形貌较为规整，颗粒粒径为 100～250 nm；改性 LDHs 在较高温度下的热稳定性显著优于未改性的 LDHs；当 PP 中加入质量分数为 20%的 LDHs 及改性 LDHs 时，可抑制 PP 燃烧时产生的熔滴，并促使 LDHs/PP 复合材料表面形成炭层；改性 LDHs/PP 复合材料具有更好的阻燃性能，且其冲击强度、弯曲强度等力学性能下降不明显。

关键词： 类水滑石；聚磷酸铵；季戊四醇；阻燃；聚丙烯
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant

YANG Baojun*[1], XUE Zhonghua[1], WANG Bainian[1], ZHANG Zhigang[2], LI Xi[1], LI Le[1]
(1. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Jiangsu CTIEC Environmental Protection Research Institute Co., Ltd., Yancheng 224051, China)

Abstract: Mg－Al layered double hydroxides (LDHs) precursor was synthesized by coprecipitation method under mild conditions. The crystallization of LDHs was modulated with a small amount of ammonium polyphosphate (APP) to prepare APP－LDHs and the influence of APP at different mass fraction on the crystallization was investigated. When the addition of APP in LDHs suspension was 0.8wt%, the APP－LDHs was mixed with pentaerythritol (PER) and silane coupling agent KH－550 via ball milling and the modified LDHs (modified-LDHs) was completed ultimately. XRD, FTIR, SEM, TG were utilized to characterize the structure, morphology and thermal stability of the LDHs. The fire retardancy of LDHs/PP composites were evaluated by UL-94 test and limiting oxygen index (LOI), as well as the mechanical behavior was assessed, using flexural strength and notch impact strength. The results demonstrate that the crystal growth of LDHs is inhibited along the stacking direction in the presence of APP, but the grain size which represents layer growth remains unchanged. SEM images of the LDHs indicates sheet-like structure of the as－prepared LDHs, while the APP－LDHs modified by PER and KH－550 via ball milling shows that the modified-LDHs formed a regular powder with particle size of 100 nm to 250 nm. The modified-LDHs performs a better thermal stability at higher temperature. PP fills with 20 % mass fraction of LDHs burnt without droplet and the surface of LDHs/PP composites residue are covered with an expanded char network. Modified-LDHs/PP composite has superior flexural strength and notch impact strength compares with LDHs/PP and APP－LDHs/PP composites.

Keywords: layered double hydroxides; ammonium polyphosphate; pentaerythritol; flame retardant; polypropylene

收到初稿日期： 2013-05-02；**收到修改稿日期：** 2013-09-12；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:55
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1255.005.html
通讯作者： 杨保俊，博士，教授，研究方向为无机功能复合材料。 E-mail: bj_yang@hfut.edu.cn

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

作为通用树脂之一的聚丙烯(Polypropylene，PP)，其加工温度较高，极限氧指数(Limiting Oxygen Index，LOI)低，遇火易燃烧，并伴有发烟、熔滴现象[1-2]。这使其应用领域受到较大的限制，PP阻燃问题也成为当前的研究热点。作为PP的阻燃剂，需赋予PP材料较好的阻燃性能，同时抑烟抑制熔滴，且对PP基体的力学性能影响较小。

类水滑石，又称为层状双羟基复合金属氢氧化物(Layered Double Hydroxides，LDHs)，是由层间阴离子(CO_3^{2-}、NO_3^-和Cl^-等)、结晶水分子与带正电荷的层板有序组装而形成的类水滑石层状化合物，其层板是由金属(Mg、Zn和Al等)氢氧化物所构成的正八面体结构[3]。近年来，作为一类重要的人工黏土，LDHs已被广泛应用于工业生产的各个领域，如催化剂、紫外和红外吸收材料、生物药品以及阻燃剂等[4-7]。LDHs作为阻燃剂时，无毒、不产生腐蚀性气体、无二次污染而且具有显著的抑烟性能[8]。但是无机阻燃剂普遍存在添加量大的问题[9-10]，常需要将无机阻燃剂与其他阻燃成分复配，以此提高其阻燃效率。同时，由于LDHs表面亲水疏油，与高聚物的亲和性差，在添加量较大时，会恶化聚合物的力学性能，因此，LDHs作为阻燃剂使用前必须经过改性优化。

聚磷酸铵(Ammonium Polyphosphate，APP)与季戊四醇(Pentaerythritol，PER)是常用的膨胀型阻燃剂组分，二者复配时具有显著的发泡成炭阻燃性能，被广泛应用于高分子材料的阻燃[11-13]。但是，APP本身具有较强的吸湿性，易析出材料表面，且热稳定性难以满足某些聚烯烃塑料的加工要求[14-15]，这在一定程度降低了此类阻燃剂的阻燃效率，限制了其使用范围。

本工作在少量APP存在下，共沉淀合成LDHs，实现LDHs与APP的复合。将APP-LDHs复合物与PER、硅烷偶联剂KH-550进行球磨混合，制得插层包覆改性的LDHs，并将其加入PP阻燃材料中。以期提高LDHs对PP的阻燃效果，同时降低其对PP基复合材料力学性能的影响。

1　实验方法

1.1　主要试剂

聚磷酸铵(APP，聚合度约为1 000，济南金盈泰化工有限公司提供)；聚丙烯(PP T30s，中国石油天然气股份有限公司提供)；硅烷偶联剂(KH-550，南京优普化工有限公司提供)；硝酸镁、硝酸铝、氢氧化钠、季戊四醇(PER)和无水乙醇均为分析纯试剂，均购自中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2　LDHs及APP-LDHs的制备

采用共沉淀法[16-19]合成LDHs：先将0.6 mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$与0.2 mol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$混合加入300 mL去离子水中(摩尔比n_{Mg}∶n_{Al}=3∶1)，在室温(25 ℃)搅拌条件下，缓慢滴加1.5 mol/L NaOH溶液，调节溶液的pH值至11.0～11.5，停止滴加，制得LDHs前驱浆液；继续保持反应温度不变，搅拌反应120 min后，静置24 h，过滤，用去离子水洗涤，所得滤饼于60 ℃下烘干，即制得LDHs粉末样品。

APP-LDHs样品的制备：向500 mL LDHs前驱浆液中加入质量分数0.4%～1.6% APP，室温搅拌反应180 min后，静置24 h，过滤，用去离子水洗涤，所得滤饼于60 ℃下烘干，即制得APP-LDHs粉末样品。所得样品的编号及具体的APP添加量如表1所示。

表1　不同APP添加量的APP-LDHs

Table 1　APP-LDHs with different APP additions

Sample code	APP/g	Mass fraction of APP/%
APP_1-LDHs	2.0	0.4
APP_2-LDHs	4.0	0.8
APP_3-LDHs	6.1	1.2
APP_4-LDHs	8.1	1.6

1.3　插层包覆改性LDHs的制备

将所制得的APP_2-LDHs粉末样品与PER按质量比m_{LDHs}∶m_{PER}=6∶1在球磨罐混合，加入质量分数1%～3%的KH-550和适量乙醇，控制球磨转速为250 r/min，球磨时间为8 h，于RK/PWL-100-5000型行星式球磨机中球磨。将所得样品烘干过150 μm筛后，即得插层包覆改性LDHs样品(PER-APP_2-LDHs)。

1.4　LDHs/PP复合材料的制备

分别称取200 g LDHs、APP-LDHs(4种不同APP添加量)、PER-APP_2-LDHs与800 g PP在SHR-10A型高速混合机(张家港贝尔机械有限公司)中混合10 min，将混合物加入SJSH-30型双螺杆挤出机(南京橡塑机械厂)中约175 ℃下熔融共混，挤出造粒，制得LDHs/PP复合材料。再将LDHs/PP复合材料放入HTL90-F5B型注塑成型机中约190 ℃下热塑成型，加工成供测试的标准样

复合材料学报 http://zhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

条，室温下冷却 24 h 后进行阻燃和力学性能测试。

1.5 测试分析

用 Rigaku D/Max－γB 型 X 射线衍射仪（日本理学公司，Cu $K\alpha$，λ＝0.154 05 nm）表征样品的结晶特性（XRD），扫描速率为 5 (°)/min，扫描范围（2θ）为 5°～70°；用 Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪（美国 Perkins Elmer 公司）测定样品的红外光谱性质（FTIR），波数范围为 450～4 000 cm^{-1}；用 SU8020 型扫描电子显微镜（日本日立公司）观察样品的微观形貌（SEM）；用 TG209－F3 型热重分析仪（德国 Mettler－Toledo 公司）测定样品的热稳定性（TG），N_2 气氛，升温速率为 10 ℃/min，测试温度为 35～700 ℃；用 XZT－100 型氧指数仪（承德试验机有限公司）及 CZF－1 型垂直燃烧仪（南京市江宁区分析仪器厂）分别测试 LDHs/PP 复合材料的极限氧指数（GB/T 2406.2－2009[20]）及垂直燃烧性能（UL－94 垂直燃烧测试标准）；用 CMT4304 型电子万能试验机及 ZBC4304 型冲击强度测试仪（均为深圳市新三思材料检测有限公司）测定 LDHs/PP 复合材料的弯曲强度（GB/T 9341－2000[21]）及缺口冲击强度（GB/T 1043－93[22]）。

2 结果与讨论

2.1 LDHs 及改性 LDHs 的结构分析

图 1 为不同 APP 添加量的 APP－LDHs 的 XRD 图谱。可以看出，所合成的 LDHs 在 2θ 较低处均有特征的低晶面指数（00l）衍射峰，分别为（003）、（006）和（009），表明该 LDHs 的层板为菱形堆积（3R）模式[16-17]。在（110）晶面存在高角度的衍射峰，说明所制备的 LDHs 具有较好的晶形和较高的层间规整度[18]。通过布拉格公式（$d_{hkl}=n\lambda/(2\sin\theta)$），其中 d_{hkl} 为晶面间距，n＝1 为衍射级数，λ＝0.154 05 nm 为所用靶的波长，θ 为衍射角）计算晶面间距：d_{003}＝0.828 5 nm，d_{110}＝0.153 2 nm。将 d_{003} 减去层板厚度（约为 0.48 nm），得到层间通道的高度约为 0.35 nm，较文献[3]报道的 NO_3^- 的尺寸（0.38 nm）小，主要原因是[19]，在较高的 pH 值下，沉淀和样品洗涤过程中，空气中的 CO_2 溶解进入溶液，生成少量的 CO_3^{2-}（0.28 nm）插层至 LDHs 层间，导致实测的层间平均距离变小。

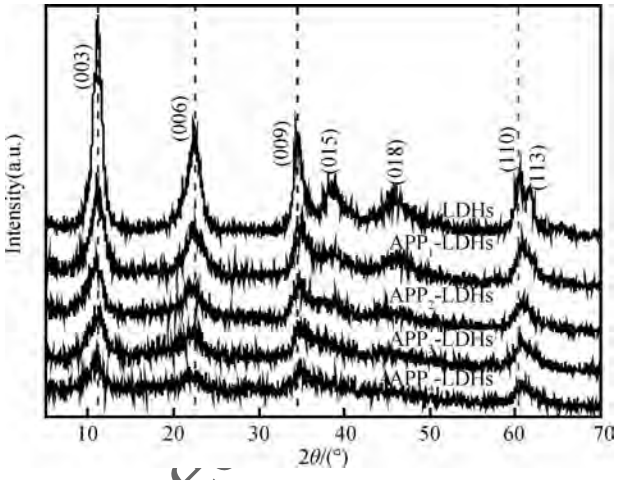


图 1 不同 APP 添加量 LDHs 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of LDHs with different addition of APP

随着 APP 添加量的增加，LDHs 在（003）、（006）、（009）及（110）晶面的特征衍射峰依然存在，但宽化现象明显，（015）、（018）和（113）3 个晶面的衍射峰逐渐减弱并消失。表明随着 APP 添加量的增加，LDHs 的结晶度下降，晶粒尺寸减小。LDHs 沿 a 轴方向的尺寸代表层板的长度，沿 c 轴方向的尺寸代表层板与层板的堆叠高度，a 轴和 c 轴方向上的晶粒尺寸可分别根据（110）和（003）晶面衍射峰的半峰宽进行估算[19,23]。

通过谢乐公式[24]（$L_{hkl}=K\lambda/(\beta\cos\theta)$，其中 L_{hkl} 为沿晶面垂直方向的晶粒尺寸，K＝0.89 为衍射峰形 Scherrer 常数，λ＝0.154 05 nm 为所用靶的波长，β 为衍射峰的半峰宽，θ 为衍射角）计算 LDHs 在 a 轴和 c 轴方向的晶粒尺寸，结果如表 2 所示。

表 2 不同 APP 添加量 LDHs 的 XRD 结构参数

Table 2 Indexing of XRD patterns of LDHs with different addition of APP

Sample	d_{003}/nm	d_{110}/nm	a/nm	c/nm	Size in a－axis/nm[a]	Size in c－axis/nm[b]	Aspect ratio[c]
LDHs	0.828 5	0.153 2	0.348 4	2.485	9.38	6.58	1.43
APP_1－LDHs	0.832 9	0.153 2	0.352 9	2.499	9.10	5.41	1.68
APP_2－LDHs	0.861 2	0.153 8	0.381 1	2.584	9.27	5.26	1.76
APP_3－LDHs	0.861 4	0.153 6	0.381 4	2.584	9.09	4.93	1.84
APP_4－LDHs	0.860 6	0.153 9	0.380 6	2.582	9.08	4.81	1.89

Note：a—Crystallite size calculated from full width of half—maximums (fwhms) of (003) peaks；b—Crystallite size calculated from fwhms of (110) peaks；c—The ratio of size in a－axis and c－axis.

复合材料学报 http://bclxb.buaa.e

赠阅 复合材料学报

由表 2 可知，APP 添加量由 0.4wt%增加到 0.8wt%时，LDHs 的层间距 d_{003} 由最初的 0.828 5 nm 增加到 0.861 2 nm，可能是少量的 APP 解聚插层嫁接至 LDHs 的层间[10-14]。继续添加，层间距 d_{003} 变化不大，说明 APP 的解聚插层是有限的。晶胞参数 $a = 2d_{110}$ 会随着 LDHs 中 Al^{3+} 含量的变化而变化[23]，表中 d_{110} 数值变化不明显，表明 APP 的添加，对层板金属离子 Mg^{2+}、Al^{3+} 的作用较弱，未改变层板中 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的比值。

随着 APP 添加量的增加，LDHs 在 a 轴方向和 c 轴方向的晶粒尺寸均有所减小，尤以 c 轴方向的晶粒尺寸的减小较为明显，导致其径厚比 a/c 不断增大。由晶体的取向生长理论知[25]，晶体生长时，以球状晶核逐渐长大，各晶面按自己特定的生长速率向外推移时，球面就变成了凸多面体。若晶体再长大，许多能量高的晶面被淘汰，只是少数单位表面能量小的晶面显露在外表，使晶体表面能量处于最小值。表面能大的(110)晶面易于生长，即 a 轴的生长比 c 轴快，导致径厚比 a/c 大于 1。

图 2 为 LDHs 晶体的生长过程示意图，先由 Mg^{2+}、Al^{3+} 和 OH^- 通过强的化学键作用形成 $[MO_6]$八面体，该八面体沿 a 轴取向连接，形成主体层板，然后各层板依靠客体阴离子 A^{n-} 通过静电引力、氢键或范德华力沿表面能较小的 c 轴方向堆叠，最终形成 LDHs 特有的层板结构。添加 APP 后，少量的 APP 可能解聚插层嫁接至 LDHs 的层间，解聚 APP 所含的 P=O 键、P—O—P 键以及表面 NH_4^+ 均可能形成氢键，而上述作用力尚不足以改变$[MO_6]$在 a 轴((110)晶面)方向上主体层板的取向连接，导致对 a 轴方向的晶粒尺寸的影响不明显；但 NH_4^+ 对客体阴离子 A^{n-} 有静电引力，这使得 LDHs 沿(003)晶面表面能下降，沿 c 轴的晶体生长受阻，导致 c 轴方向的晶粒尺寸明显减小。

APP_2 - LDHs 具有相对较好的结晶形态，同时结合后期 APP - LDHs/PP 复合材料的阻燃及力学性能的测试数据，得知 APP 为 0.8wt%时，为较优的添加量。后续实验选取 APP 添加量为0.8wt%，以进一步考察 PER 的改性包覆。

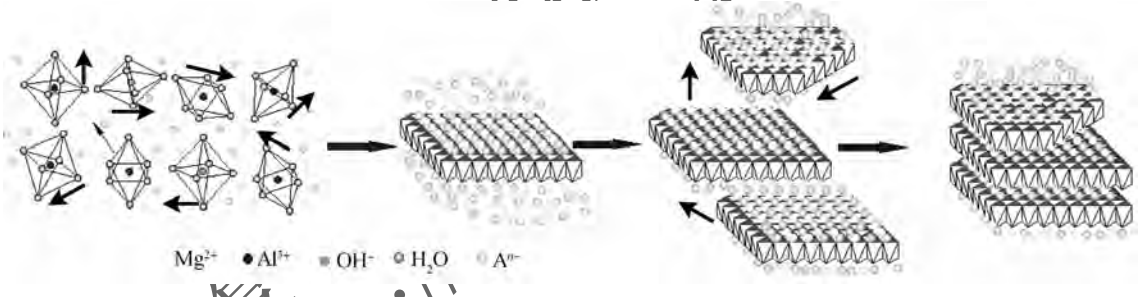


图 2　LDHs 晶体的取向生长示意图

Fig. 2　Sketch of the LDHs crystal oriented growth

图 3 为 PER - APP_2 - LDHs 的 XRD 图谱。从图中可以看出，经球磨后，PER - APP_2 - LDHs 仍然存在(003)、(006)和(009) 3 个特征晶面，表明在本实验条件下，LDHs 的主体结构并未改变。在 $2\theta = 20.2°$及 29.9°出现弥散峰，且各衍射峰有较明显宽化现象，说明高速球磨后的 LDHs 结构出现无定形化和纳米化。

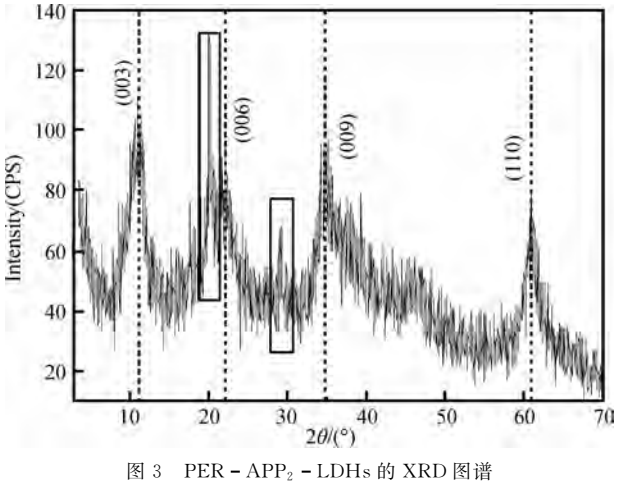


图 3　PER - APP_2 - LDHs 的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD pattern of PER - APP_2 - LDHs

图 4 为 LDHs、APP_2 - LDHs 和 PER - APP_2 - LDHs 3 个样品的红外光谱图(为表示清楚，这里只列出主要的吸收峰)。从谱图可以看出，在波数为 3 474 cm^{-1}和 1 637 cm^{-1}附近，3 个样品均出现强而宽的羟基吸收峰，分别对应为 LDHs 层板和层板夹层间羟基的伸缩振动 ν_{-OH}与弯曲振动 δ_{-OH}特征吸收峰。波数为 1 385 cm^{-1}的吸收峰对应的是 NO_3^- 的伸缩振动峰(ν_3)，与文献[26]比较，此处 NO_3^- 吸收峰有明显的宽化和偏移现象，主要是因为 LDHs 层板间存在少量的 CO_3^{2-}(约 1 370 cm^{-1})，

http://www.fhcl.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

干扰了 NO_3^- 的红外吸收。在较低波数为 602 cm^{-1}、430 cm^{-1}，样品均出现 Mg—O，Al—O，Mg—O—Al 的晶格振动吸收峰。

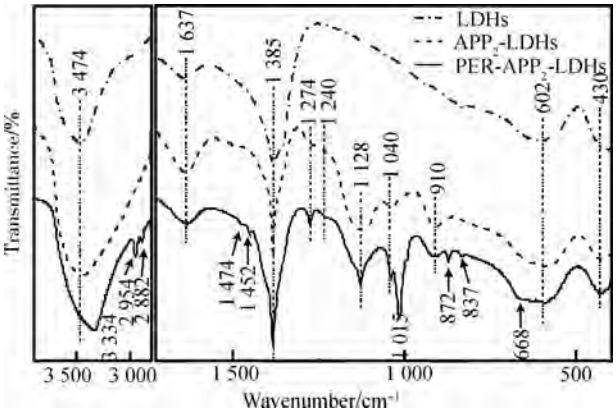


图 4　LDHs 及改性 LDHs 的红外光谱图

Fig. 4　FTIR spectra of LDHs and modified－LDHs

加入 APP 后，LDHs 在 3 474 cm^{-1} 附近的吸收峰发生峰形宽化现象，表明 APP 的加入，LDHs 形成了较多的分子间氢键或分子内氢键，使键力常数减小[27]。波数 1 274 cm^{-1} 和 1 240 cm^{-1} 附近的弱吸收峰为 P=O 基团的伸缩振动峰，1 040 cm^{-1} 处较弱的吸收峰及 1 128 cm^{-1}、910 cm^{-1} 附近较强的吸收峰分别对应 APP 中 P—O—P 的伸缩振动峰以及 P—O—P 基团中 P—O 的对称与不对称振动吸收峰[7, 14, 28]，表明 APP_2－LDHs 样品中的 APP 稳定存在。

采用球磨共混加入 PER 后，样品仍然存在 LDHs 与 APP_2－LDHs 共同的红外吸收峰。对应 LDHs 在波数 3 474 cm^{-1} 附近的吸收峰，PER－APP_2－LDHs 在此处的吸收峰向较低波数（约 3 334 cm^{-1}）移动；波数为 1 015 cm^{-1} 附近较强的吸收峰对应 PER 中 O—H 的伸缩振动 ν_{-OH} 和弯曲振动 δ_{-OH}，波数为 668 cm^{-1} 附近的弱吸收峰为 PER 中 O—H 的面外弯曲振动吸收峰；2 954 cm^{-1}、2 882 cm^{-1} 附近的弱吸收峰分别为 $-CH_2-$ 中 C—H 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰；1 474 cm^{-1}、145 cm^{-1} 附近的弱吸收峰对应的是 KH－550 中 $-CH_2-$ 的变形振动吸收峰；872 cm^{-1}、837 cm^{-1} 附近的吸收峰为 KH－550 中 Si—O—C 的伸缩振动峰[10, 29-30]。以上结果分析表明，PER 在 PER－APP_2－LDHs 中稳定存在，且可能通过少量的 KH－550 与 LDHs 表面进行桥接。

2.2　LDHs 及改性 LDHs 的形貌表征

图 5 给出了 LDHs 及改性 LDHs 的 SEM 图。图 5(a)～(e)为经 APP 改性前后 LDHs 的 SEM 图。从图 5(a)可以看出，LDHs 样品呈现明显的薄片状，平均宽度约为 0.25 μm。而从图 5(b)～(e)则可以看出，加入 APP 初期，APP－LDHs 样品中仍存在宽度为 0.25～1 μm 的薄片状 LDHs，表明 APP 并未完全包覆于 LDHs 表面，但随 APP 添加

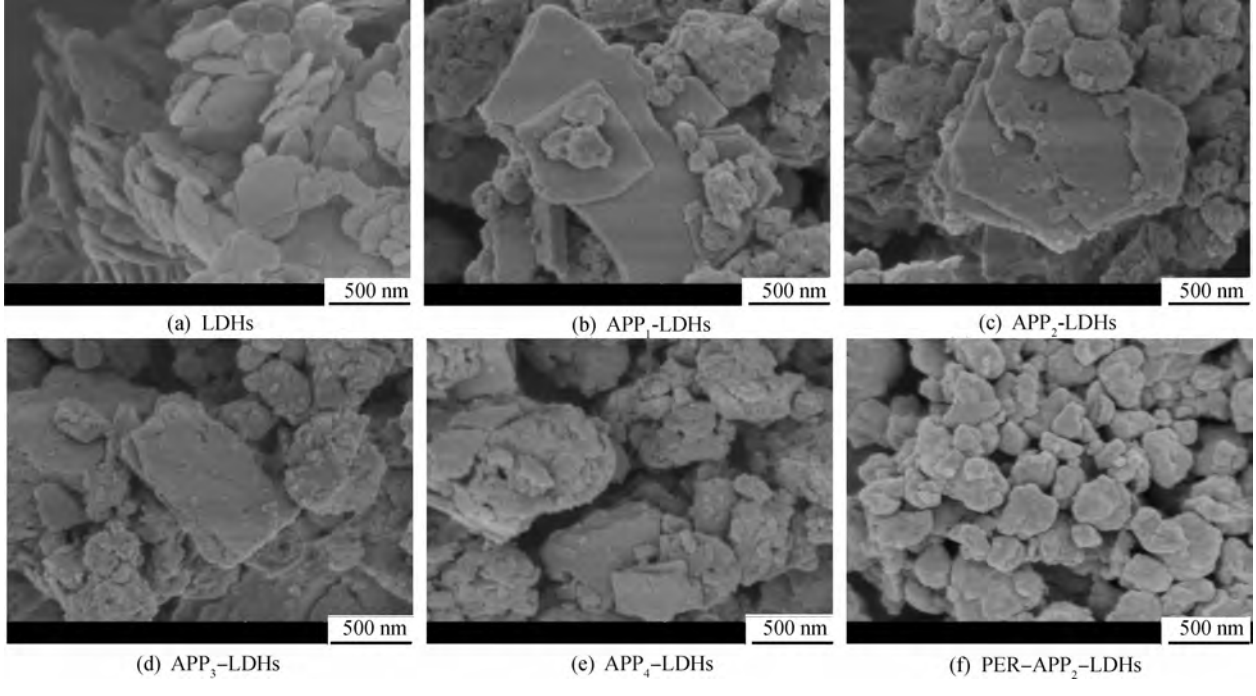


图 5　LDHs 及改性 LDHs 的 SEM 图

Fig. 5　SEM images of LDHs and modified－LDHs

赠阅 复合材料学报

量的增大，片状 LDHs 不断消失，LDHs 的结晶形态变差；当添加量增加到 1.6wt%时，已难以观察到 LDHs 的片状结构，LDHs 表面大部分被 APP 所包覆。图 5(f)为 APP_2－LDHs 经 PER、KH－550 球磨改性后所得样品的 SEM 图，从图中可以看出，APP_2－LDHs 与 PER、KH－550 在球磨的机械力作用下，形成颗粒较为规整的颗粒状粉体，粒度较细，平均粒径为 100～250 nm。

2.3　LDHs 及改性 LDHs 的热稳定性分析

图 6 为 LDHs、APP_2－LDHs 和 PER－APP_2－LDHs 的 TG/DTG 曲线。LDHs 的失重分 3 个阶段，65～200 ℃主要为物理吸附水和层间结合水的脱除，108 ℃为最大质量损失速率温度（T_{max}），失重率约为 15.1%，此时层板未被破坏；200～395 ℃对应的是 LDHs 层板间与镁铝结合的羟基发生脱羟基反应生成水脱除，层板被破坏，此阶段的 T_{max} 为 347 ℃，失重率约为 21.9%；395～653 ℃为 LDHs 层板继续发生脱羟基反应生成镁铝的氧化物以及层间少量的硝酸根离子分解[23-24,26]，T_{max} 为 454 ℃，失重率约为 9.7%。APP_2－LDHs 的失重同样分为 3 个阶段，第 1 失重阶段为 40～190 ℃（T_{max} 为 65 ℃），对应的是吸附在 APP_2－LDHs 表面及 LDHs 的层间结合水的脱除，失重率约为 21.7%；第 2 阶段为 190～455 ℃（T_{max} 为 350 ℃），主要为 APP 热解产生 NH_3 及交联的聚磷酸(PPA)[7,31]，同时 LDHs 的层板开始发生脱羟基反应生成水，此阶段的失重率约为 14.2%。第 3 阶段为 455～610 ℃（T_{max} 为 517 ℃），此时 PPA 进一步解聚生成磷的氧化物，同时可能与少量镁铝的氧化物反应生成磷酸盐，此阶段的失重率约为 4.2%。PER－APP_2－LDHs 有 3 个热失重阶段，分别为 40～179 ℃，179～250 ℃及 250～480 ℃，T_{max}＝71，222，359 ℃，热失重率分别为 18.6%，7.1%，16.4%。主要对应以下物理化学变化：吸附于 PER－APP_2－LDHs 表面及 LDHs 层间结合水的脱除；PER 的熔融热解[32]；APP 支链热解释放 NH_3 及直链生成 PPA，LDHs 层板发生脱羟基反应生成水。

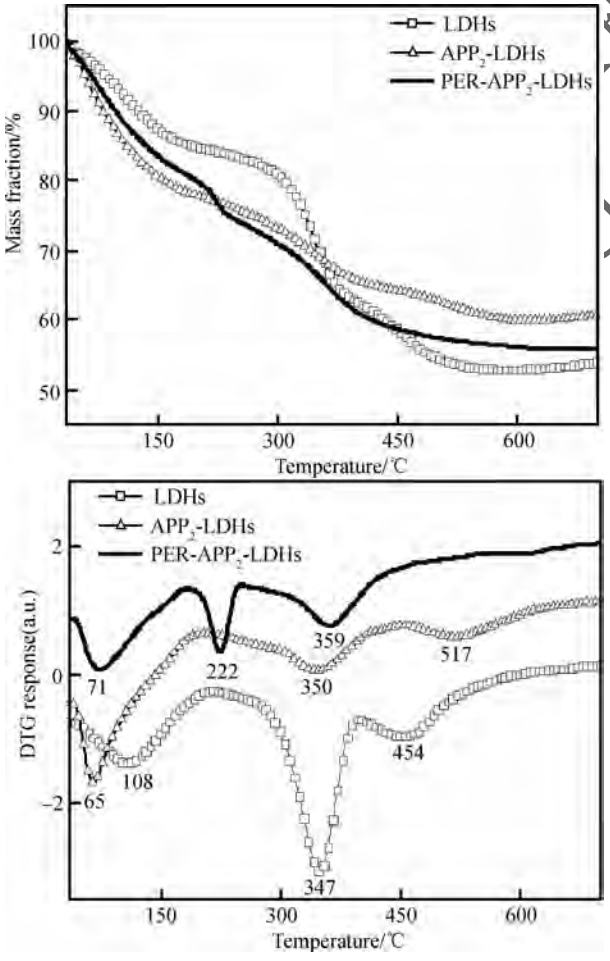


图 6　LDHs 及改性 LDHs 的 TG/DTG 曲线

Fig. 6　TG/DTG curves of LDHs and modified－LDHs

比较 LDHs 与 APP_2－LDHs 的 TG/DTG 曲线，当温度低于 200 ℃时，APP_2－LDHs 的失重率大于 LDHs，且 T_{max} 小于 LDHs，说明 APP_2－LDHs 易吸水，这与红外分析的结果是相对应的。当温度大于 200 ℃时，二者的总失重率分别为 31.6%和 18.4%，表明 APP_2－LDHs 由于磷氧化物与镁铝反应生成的较稳定的磷酸盐，阻止镁铝氢氧化物进一步的分解，其热稳定性显著优于 LDHs，PER－APP_2－LDHs 在 179～250 ℃有明显的失重过程，主要为包覆于 LDHs 表面的 PER 热熔分解。但当温度超过 500 ℃后，PER－APP_2－LDHs 几乎无失重，较 APP_2－LDHs 稳定。其原因可能是交联的聚磷酸(PPA)降解释放出的酸与 PER 发生了酯化反应，生成了稳定的炭包覆层，此包覆层与磷酸盐共同抑制了 PER－APP_2－LDHs 的热降解，从而提高了 LDHs 的热稳定性。

2.4　LDHs/PP 复合材料的阻燃及力学性能

表 3 为 PP 及 LDHs/PP 复合材料的 LOI 及力学性能测试结果。由表可以看出，在相同的阻燃剂添加量(20wt%)下，当 APP 在 LDHs 前驱浆液中添加量不大于 0.8wt%时，LDHs 与 APP－LDHs 均可抑制 PP 燃烧时产生的熔滴，且 LOI 值增大，复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度均有一定程度的降低。

fhcl.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 3 PP 及 LDHs/PP 复合材料 LOI 及力学性能测试结果

Table 3 LOI and mechanical performance of the PP and LDHs/PP composites

Sample	Dripping	LOI/%	Flexural strength/MPa	Impact strength/(kJ·m^{-2})
PP	Yes	17.8	51.48	3.20
LDHs/PP	No	18.6	47.10	2.80
APP_1 - LDHs/PP	No	18.8	46.98	2.77
APP_2 - LDHs/PP	No	19.0	46.95	2.76
APP_3 - LDHs/PP	Yes	18.9	42.75	2.55
APP_4 - LDHs/PP	Yes	18.8	41.87	2.43
PER - APP_2 - LDHs/PP	No	20.0	48.17	3.05

当添加量大于 0.8wt%时，APP - LDHs 无法抑制熔滴，LOI 值无明显增长趋势，复合材料的力学性能有较显著的下降。将插层包覆改性后的 LDHs 加入 PP 后，PER - APP_2 - LDHs/PP 复合材料燃烧无熔滴，LOI 值达到 20.0%，其弯曲强度和缺口冲击强度均无明显下降。

在较少的添加量下，LDHs 及改性 LDHs 均无法使 PP 达到 UL - 94 的阻燃级别。图 7 为 PP 及阻燃 PP 复合材料 UL - 94 测试前十秒的燃烧及残余物数码照片。由图可以看出，纯 PP 燃烧剧烈，且伴有大量熔滴滴落，燃烧后，其表面几乎无残留。加入 LDHs 及改性 LDHs 后，PP 复合材料燃烧缓慢，无熔滴，其表面在燃烧后均被一定量的炭层包覆。将图 7(d)与(b)、(c)比较，改性后的 LDHs 对 PP 具有更优异的阻燃效果，其复合材料燃烧所形成的炭层较厚，较好的阻止了材料的进一步燃烧。

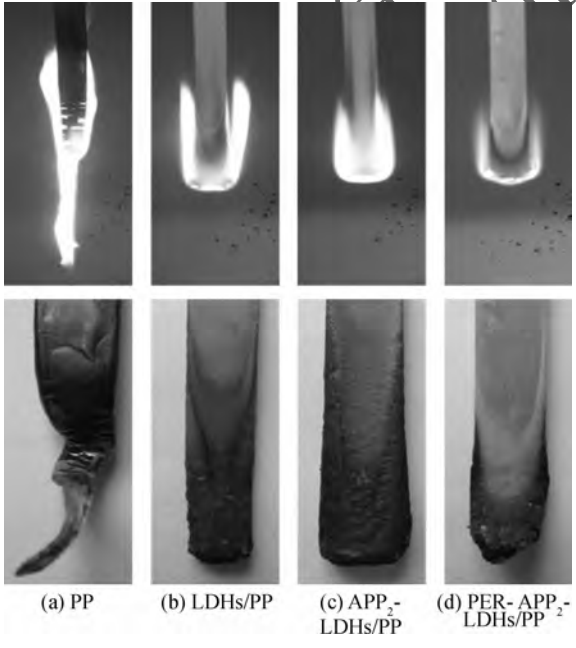


图 7 PP 及阻燃 PP 复合材料 UL - 94 测试前 10 s 的燃烧及残余物数码照片

Fig. 7 Digital photos of combustion and residue morphology of PP and LDHs/PP composite for the first 10 s of UL - 94 test

结果表明，LDHs 具有较好的抑制 PP 材料熔滴的性能。当 APP 的添加量过大时，APP - LDHs 几乎丧失抑制熔滴性能，且复合材料的力学性能下降明显，主要原因是 APP - LDHs 中 LDHs 含量的减少及结晶形态的下降，同时 APP 对复合材料的力学性能影响较大。改性 LDHs 不仅能提升 LDHs 的阻燃性能，同时削弱了阻燃剂对 PP 基体力学性能的影响。有文献报道[10, 33]，LDHs 在有氧且添加量较少时，不仅不具备阻燃性能，反而可以催化 PP 基体氧化燃烧。将三者复配，APP 与 PER 在 LDHs 外部形成了膨胀阻燃体系，促进 PP 复合材料在燃烧时生成炭层，同时使 LDHs 更多的在无氧情况下作用于基体内部，从而提高 LDHs 的阻燃性能。改性后的粉体颗粒较细，以及少量 KH - 550 的加入，增加了阻燃剂与 PP 的界面相容性，使 PER - APP_2 - LDHs/PP 复合材料保持了较高的弯曲强度和缺口冲击性能。

3 结 论

(1) 采用共沉淀法制备了类水滑石(LDHs)，加入少量聚磷酸铵(APP)制得 APP - LDHs，探讨了不同 APP 添加量对 LDHs 晶体生长的影响。APP 的加入，未显著影响 LDHs 沿 a 轴方向的层板生长，但抑制了沿 c 轴方向的层板堆叠。随添加量变化，APP - LDHs 中存在 0.25～1.00 μm 的 LDHs 片晶。

(2) 当 APP 在 LDHs 前驱浆液添加量为 0.8wt%时，以季戊四醇(PER)、硅烷偶联剂 KH - 550 为改性剂，对 APP_2 - LDHs 进行球磨包覆，制得插层包覆改性 LDHs。形成颗粒较为规整的复合粉体，颗粒粒径为 100～250 nm。改性后 LDHs 在

复合材料学报 hcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

高温下有较好的热稳定性。

(3) 将改性前后的 LDHs 分别添加至 PP 中制得 LDHs/PP 复合材料，考察其阻燃、力学性能，结果表明：添加改性 LDHs 的 LDHs/PP 复合材料表现出更好的阻燃性能，力学性能没有显著下降。

参考文献：

[1] Manias E, Touny A, Wu L, et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites: review of the synthetic routes and materials properties[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(10): 3516-3523.

[2] Zhang S, Horrocks A R. A review of flame retardant polypropylene fibres[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1517-1538.

[3] Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. Clays and Clay Minerals, 1983, 31(4): 305-311.

[4] Roelofs J C A A, van Dillen A J, de Jong K P. Base— catalyzed condensation of citral and acetone at low temperature using modified hydrotalcite catalysts[J]. Catalysis Today, 2000, 60(3-4): 297-303.

[5] 马小利，郑建华. 对氨基苯甲酸插层镁铝水滑石的合成、表征及紫外吸收性能[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：186-191.
Ma Xiaoli, Zheng Jianhua. Synthesis, characterization and UV absorb of paminobenzoic acid-LDHs[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 186-191.

[6] Khan A I, Lei L X, Norquist A J, et al. Intercalation and controlled release of pharmaceutically active compounds from a layered double hydroxide[J]. Chemcomm Communication, 2001, 22: 2342-2343.

[7] Zhao C X, Liu Y, Wang D Y, et al. Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(7): 1323-1331.

[8] Pereira C M C, Herrero M, Labajos F M, et al. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(6): 939-946.

[9] Wang Z Z, Qu B J, Fan W C, et al. Combustion characteristics of halogen-free flame-retarded polyethylene containing magnesium hydroxideand some synergists[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(1): 206-214.

[10] Zhang M, Ding P, Qu B J, et al. A new method to prepare flame retardant polymer composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 208(1-3): 342-347.

[11] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J], Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(6): 499-511.

[12] Horrocks A R, Kandola B K, Davies P J, et al. Developments in flame retardant textiles: a review[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(1): 3-12.

[13] Anna P, Marosi G, Bourbigot S, et al. Intumescent flame retardant systems of modified rheology[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2): 243-247.

[14] Qin J, Xie P, Tian Y Z, et al. Preparation and character-isation of ammonium polyphosphate intercalated layered double hydroxides composite by joint method with or without sonochemical technique[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 110(3): 1193-1198.

[15] Wu K, Wang Z Z, Liang H J. Microencapsulation of ammonium polyphosphate: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene[J]. Polymer Composites, 2008, 29(8): 854-860.

[16] He J, Wei M, Li B, et al. Preparation of layered double hydroxides[J]. Struct Bond, 2006, 119: 89-119.

[17] Gérardin C, Kostadinova D, Coq B, et al. LDH nanocomposites with different guest entities as precursors of supported Ni catalysts[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(6): 2086-2094.

[18] Williams G R, O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(30): 3065-3074.

[19] Xu Z P, Zeng H C. Abrupt structural transformation in hydrotalcite-like compounds $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(NO_3)_x \cdot nH_2O$ as a continuous function of nitrate anions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(9): 1743-1749.

[20] 全国塑料标准化技术委员会. GB/T 2406.2—2009，塑料. 用氧指数法测定燃烧行为. 第 2 部分：室温试验[S]. 北京：中国标准出版社，2010.
National Technical Committee of Plastic for Standardization. GB/T 2406.2—2009, Plastics—determination of burning behaviour by oxygen index-Part 2: Ambient-tempera-ture test [S]. Beijing: China Standard Press, 2010.

[21] 全国塑料标准化技术委员会. GB/T 9341—2000，塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2001.
National Technical Committee of Plastic for Standardization. GB/T 9341—2000, Plastics-Determination of flexural properties[S]. Beijing: China Standard Press, 2001.

[22] 全国塑料标准化技术委员会. GB/T 1043—93，硬质塑料简支梁冲击实验方法[S]. 北京：中国标准出版社，2010.
National Technical Committee of Plastic for Standardization. GB/T 1043—93, Plastics-Determination of charpy impact strength of rigid materials [S]. Beijing: China Standard Press, 2010.

[23] Zhao Y, Li F, Zhang R, et al. Preparation of layered double hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(10): 4286-4291.

[24] Wang D Y, Costa F R, Vyalikh A, et al. One-step synthesis of organic LDH and its comparison with regeneration and anion exchange method[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(19): 4490-4497.

[25] Penn R L, Banfield J F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(10): 1549-1557.

[26] Villegas J C, Giraldo O H, Laubernds K. New layered double hydroxides containing intercalated manganese oxide species: synthesis and characterization[J]. Inorganic Chemistry, 2003, 42(18): 5621-5631.

[27] Labajos F M, Rives V, Ulibarri M A. Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(6): 1546-1552.

[28] Kong X G, Jin L, Wei M, et al. Antioxidant drugs intercalated into layered double hydroxide: structure and in vitro release[J]. Applied Clay Science, 2010, 49(3): 324-329.

[29] Deb S K, Banerji A, Kshirsagar R J, et al. High pressure study of pentaerythritol: a synchrotron infrared study[J]. Infrared Physics & Technology, 2006, 49(1-2): 82-87.

[30] Lin J, Siddiqui J A, Ottenbrite R M. Surface modification of inorganic oxide particles with silane couping agent and organic dyes[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2001, 12(5): 285-292.

[31] Camino G, Grassie N, Mcneill I C. Influence of the fire retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate)[J]. Journal of Polymer Science, 1978, 16(1): 95-106.

[32] Dahiya J B, Rathi S, Bockhorn H, et al. The combined effect of organic phoshphinate/ammonium polyphosphate and pentaerythritol on thermal and fire properties of polyamide 6-clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(8): 1458-1465.

[33] Du L C, Qu B J, Meng Y Z, et al. Structural characterization and thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/MgAl-LDH exfoliation nano-composite via solution intercalation[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(7-8): 913-918.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0362-06

竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料自然降解性能

全下文载

郑 霞，李新功*，吴义强*，李贤军
（中南林业科技大学 材料科学与工程学院，长沙 410004）

摘 要： 通过注射成型工艺制备竹纤维/聚乳酸(BF/PLA)可生物降解复合材料。利用 X 射线衍射(XRD)、凝胶渗透色谱(GPC)、三维视频显微镜及扫描电镜(SEM)等分析手段研究了 BF/PLA 复合材料自然降解性能。研究结果表明：BF/PLA 复合材料自然降解过程中 BF 首先降解，PLA 逐步分层缓慢降解，复合材料质量逐渐减少；PLA 分子链上酯基与水反应，分子链不断断裂，结晶度减小，平均分子量降低，分子量分布变窄；复合材料颜色变深，表面变得粗糙不平，部分裸露的 BF 清晰可见，其拉伸强度和冲击强度逐渐下降。12 个月后，BF/PLA 复合材料质量损失率达到 8.87%，PLA 重均分子量降低了 25.9%，复合材料的冲击强度和拉伸强度分别降低了 44.0%和 43.8%。BF/PLA 可生物降解复合材料在土壤中的自然降解效率较低。

关键词： 竹纤维；聚乳酸；复合材料；力学性能；自然降解
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Natural degradation properties of bamboo fibers/polylactic acid biodegradable composites

ZHENG Xia, LI Xingong*, WU Yiqiang*, LI Xianjun
(College of Material Science and Engineering, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Bamboo fibers (BF) / polylactic acid (PLA) biodegradable composites are prepared by injection molding process. The natural degradation properties of BF/PLA composites were studied by the methods of X-ray differaction XRD, gel permeation chromatograph(GPC), 3D video microscope and scanning electron microscope(SEM). The results show that, BF is first degraded in natural degradation of composites, and PLA is degraded stratified, resulting in significant mass loss of composites. ester groups in PLA molecule chain react with water, which fractur molecular chain and declined crystallinity, the average molecular weight of PLA is gradually decreased and the molecular weight distribution narrows; the BF/PLA composites become dark with rough surface, partial nudity BF is visible, and tensile and impact strengths of composites reduce. After 12 month degradation, the mass loss rate of BF/PLA composites reachs 8.87%, the average molecular weight of the PLA in composites is reduced by 25.9%, the impact and tensile strengths of composites are reduced by 44.0% and 43.8% respectively. The natural degradation of BF/PLA biodegradable composites in the soil is relatively slow.

Keywords: bamboo fibers; polylactic acid; composites; mechanical properties; natural degradation

世界范围内的环境恶化、资源缺乏等问题日益突出，生态固体废弃物对环境的污染以及所造成的资源浪费问题日益严重。随着经济发展和人民生活水平的不断提高，固体废弃物的排放量激增。据估算，全球每年新增固体废弃物约 100 亿吨，人均 2 吨。日益增长的固体废弃物给人类生存环境带来了极大的挑战，已成为环境污染的主要因素之一。天然竹纤维/聚乳酸(BF/PLA)可生物降解复合材料可广泛应用于包装材料、家电外壳和汽车内饰件材料等，其基体材料聚乳酸(PLA)及增强材料竹纤维(BF)均来源于天然资源，具有完全生物降解特点，二者复合制备的复合材料具有可生物降解特性，可生物降解后最终生成 CO_2 和 H_2O。因此，BF/PLA 可生物降解复合材料废弃后，不会对环境产生任何

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

收到初稿日期： 2013-05-02；**收到修改稿日期：** 2013-09-22；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:55
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1255.006.html
基金项目： 湖南省科技重大专项(2011FJ1006)；湖南省市校产学研合作产业化培育项目(11cy027)；引进国际先进林业科学技术计划(2009-4-51)；新世纪优秀人才支持计划
通讯作者： 李新功、吴义强，教授，博士生导师，研究方向为植物基复合材料。 E-mail:lxgwood@163.com

赠阅 复合材料学报

污染，是最具有发展前途的一种天然植物纤维增强可生物降解高分子复合材料[1-5]。目前，天然植物纤维增强可生物降解高分子复合材料降解性能已成为世界各国复合材料研究热点。开展对天然植物纤维增强可生物降解高分子复合材料降解性能的研究，对构筑资源节约型、环境友好型社会以及促进人类社会的可持续发展具有重大的现实意义。

本文以界面调控后的 BF/PLA 可生物降解复合材料为研究对象，研究了 BF/PLA 可生物降解复合材料土埋自然降解性能及其土埋自然降解机制。

1　试验部分

1.1　原料及试剂

毛 BF，自制。纤维长度规格分布：≤150 μm 占 13.2%，150～280 μm 占 19.4%，280～850 μm 占 33.7%，850～1 700 μm 占 18.3%，≤1 700 μm 占 15.4%，直径：100～400 μm。PLA，ES-UNMP1001 颗粒状，重均分子量为 117 000，注塑级，深圳光华伟业实业公司；NaOH（化学纯），天津市鑫泰盛源化工有限公司；异氰酸酯（MDI），化学纯），上海联尔化工有限公司；丙酮（分析纯），天津鸿鑫化学试剂厂；溴化钾（分析纯），天津市大茂化学试剂厂，氯仿（分析纯），衡阳市凯信化工试剂有限公司。

1.2　BF/PLA 复合材料制备

将 BF 放入 10%NaOH 水溶液中常温（20 ℃）下浸泡 48 h 后，用滤网分离出 BF 并用自来水反复冲洗至中性后送入 101A 系列电子恒温干燥箱内在 70 ℃的温度下干燥至质量恒定。将上述 BF 放入装有 10%MDI 丙酮溶液的容器中，MDI 与 BF 绝干质量比为 1.5%。再将容器放在 70 ℃的水浴锅中加热 4 h，待丙酮完全挥发后送入电子恒温干燥箱内在 70 ℃的温度下干燥至质量恒定。

将在电子恒温干燥箱 80 ℃下干燥 8 h 后的 PLA 与经上述界面调控处理后的 BF 在 160 ℃的开放式混炼机中混炼 10 min（PLA 与 BF 质量比为 50∶50），得到片状混合物，再将片状混合物送入强力塑料粉碎机粉碎成颗粒。然后将颗粒状混合物料用注塑成型机制成 BF/PLA 复合材料标准试件。成型工艺参数：料筒温度为 155～165 ℃，注射压力为 8 MPa，保压时间为 15 s。

1.3　降解试验

采用土埋法，将注射成型的 BF/PLA 复合材料标准试件称重后，于 2011 年 7 月 22 日埋于中南林业科技大学逸夫楼前的一块草地中（平均湿度为 35%，PH 值为 6.7），埋置深度为 20 cm。复合材料降解微生物源来自土壤的微生物群。每隔 3 个月取出其中的 1 组试件（3 个平行样）。

1.4　测试与表征

先用毛刷去除 BF/PLA 复合材料试件上的粘附土，再用无水乙醇轻轻地擦拭试件的表面，进一步去除其表面的杂质。然后将 BF/PLA 复合材料试件放入真空干燥箱在 50 ℃的温度下干燥 24 h 后采用电子天平（0.000 1 g）精确称量复合材料降解前后的质量。每组试样 3 个平行样，其质量取其平均值再按下式计算复合材料质量损失率（m_c）[6]：

$$m_c = \frac{m - m'}{m} \times 100\%$$

式中：m 和 m' 分别为降解前后的复合材料质量。

利用日本岛津公司的 DCS－R－100 型万能力学试验机测试复合材料拉伸强度和冲击强度测试，拉伸强度与冲击强度测试按照 GB/T 13525－92 进行。

用刀片在试件表层刮取复合材料约 1 g 溶于 200 mL 三氯甲烷中，等样品全部溶解后，用 G4 砂芯过滤坩埚过滤，将过滤出的液态 PLA 滴在平底玻璃器皿里，待三氯甲烷完全挥发后，取 PLA 薄膜进行通过国产 XD－2 型 X 射线衍射仪测试 PLA 结晶度，扫描时管电压为 35 kV，管电流为 25 mA，Cu$K\alpha$ 辐射，扫描速率 $2\theta = 5$ (°)/min。

采用美国 Waters 公司的 Waters 150－C ALC/GPC 凝胶渗透色谱仪测试复合材料中聚乳酸分子量及其分布。取复合材料试件表层约 0.3 g 溶于 50 mL三氯甲烷中，等样品全部溶解后，用 G4 砂芯过滤坩埚过滤，收集过滤出的液体待测。试验条件：用 PL gel 5 μL MIXED－C 交联聚苯乙烯凝胶柱，以三氯甲烷为流动相，流动相流速为 1.00 mL/min，进样量为 100 μL，试验温度为 37 ℃，标准物为聚苯乙烯。

采用日本 HiROX 公司的 KH－7700 型数字式三维视频显微镜观察与分析降解前后试样细观结构，放大倍数 200 倍。

采用 FEI 公司的 Quanta 450 型环境扫描电子显微镜（SEM）观察与分析降解前后试件细观结构，放大倍数 400 倍。

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

2　结果与分析

2.1　BF/PLA 复合材料质量损失率

表 1 给出了不同自然降解时间的 BF/PLA 可生物降解复合材料质量损失率数值。可见，随着降解时间的增加，BF/PLA 可生物降解复合材料的质量损失率均逐渐增大。降解 3 个月后 BF/PLA 复合材料质量损失率为 0.23%，降解时间 12 个月时，复合材料质量损失率达到了 8.87%，是降解 3 个月时复合材料质量损失率的 28 倍多。PLA 由天然玉米等淀粉制备而成，本质上不属于天然化合物，与天然可降解材料有明显的差别。PLA 自身不易被微生物、酶等直接降解，其被降解前需先行水解[7-8]。PLA 吸水后，其大分子主链中的酯键首先水解断裂。PLA 水解机制如图 1 所示[7]。

表 1　不同降解时间的复合材料质量损失率

Table 1　Mass loss rate of composites for different degradation times

Degradation times/month	m /g	m' /g	$(m-m')$ /g	m_c/%
3	4.411 2	4.401 0	0.010 2	0.23
6	4.405 5	4.289 3	0.116 2	2.64
9	4.410 3	4.180 4	0.229 9	5.21
12	4.408 4	4.017 4	0.391 0	8.87

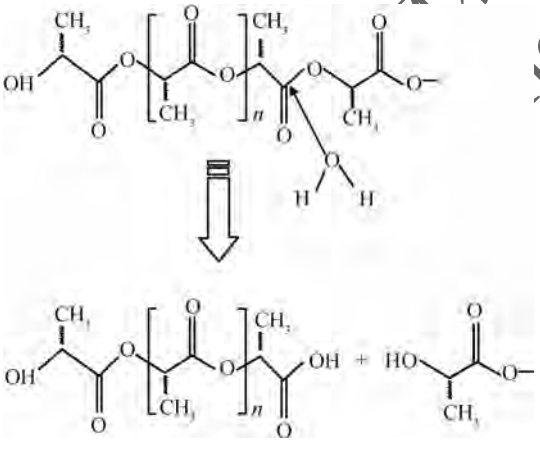


图 1　聚乳酸(PLA)水解机制

Fig. 1　Polylactic acid(PLA) hydrolysis mechanism

当 PLA 与 BF 复合制备成复合材料后，复合材料内部会形成许多微孔隙，水分和微生物可以通过微孔隙进入复合材料内部，复合材料中的 PLA 不断发生水解和降解。另一方面，土壤中的水分变化使竹纤维产生的湿胀和干缩作用导致 PLA 与 BF 的结合界面遭到破坏，水分和微生物很容易通过破坏的界面进入复合材料内部，使 PLA 产生水解和降解。PLA 水解和降解形成的可溶产物流失导致复合材料质量减小[9]。同时，BF/PLA 复合材料中 BF 的半纤维素和纤维素易被褐腐菌分解，木素则易被白腐菌分解。因此，当 BF/PLA 可生物降解复合材料埋于土中时，在一定的温度与湿度下，BF 极易被褐腐菌和白腐菌分解，也会导致 BF/PLA 复合材料质量损失率增加。

2.2　BF/PLA 复合材料结晶性能

图 2 为不同降解时间的 BF/PLA 可生物降解复合材料中 PLA 的 X 射线衍射图谱。$2\theta=16.5°$ 和 $2\theta=18.7°$ 处衍射峰是聚乳酸的特征衍射峰，峰高反应了聚乳酸结晶度大小[10-11]。由图 2 可以看出，BF/PLA 可生物降解复合材料中 PLA 的主要晶面的特征峰位置十分接近，即特征峰位置基本没有发生变化。但是，它们的特征衍射峰的强度，特别是 $2\theta=16.5°$ 处特征衍射峰的强度发生了明显的变化。随着降解时间的增加，PLA 特征峰高度逐渐降低。这是因为试件埋于土壤中后 PLA 的非晶区和晶区发生水解，分子链上酯基与水反应，PLA 分子链不断断裂，分子链有序排列逐步被打乱，PLA 由一定的结晶态逐渐转变为无定形态，结晶度减小。降解试验后期的 PLA 特征峰高度变化较初期显著，说明降解试验初期 PLA 水解速度较慢，因此，试件的降解速度也较慢。这是因为，随着降解试验时间的增加，水分和微生物造成的 BF 和 PLA 的界面破坏逐渐增加，水分和微生物进入复合材料内部的途径不断增多。

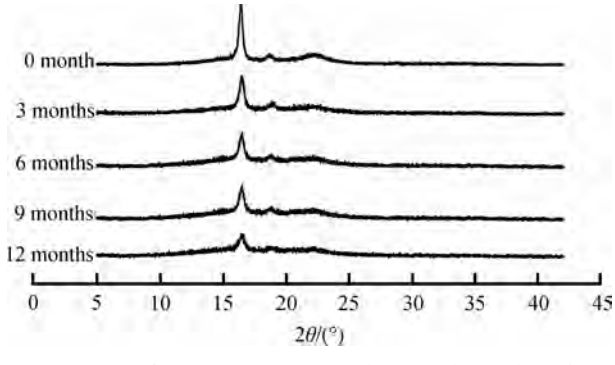


图 2　不同降解时间的 BF/PLA 复合材料 X 射线衍射图谱

Fig. 2　X-ray spectra of BF/PLA composites for different degradation time

2.3　PLA 分子量变化

图 3 为不同降解时间的 BF/PLA 复合材料中 PLA 的凝胶渗透色谱(GPC)曲线。依据文献可知，在相同试验条件下，PLA 的 GPC 曲线中，峰型越

复合材料学报 fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

宽表示检测到的 PLA 分子量分布越宽，反之，PLA 分子量分布越窄；出峰时间越早，表明检测到的 PLA 平均分子量越大，反之 PLA 平均分子量越小[12-13]。

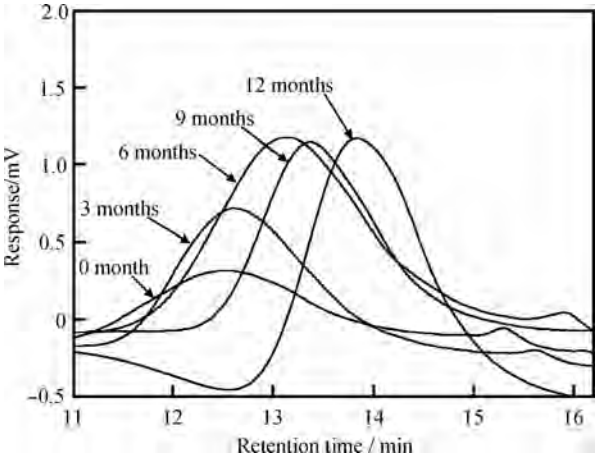


图 3　不同降解时间的 BF/PLA 复合材料中 PLA 的 GPC 图

Fig. 3　GPC curves of PLA of BF/PLA composites for different degradation time

由图 3 可见，随着降解时间增加，BF/PLA 复合材料中 PLA 的 GPC 曲线峰型逐渐变窄，出峰时间逐渐延迟。这是因为，试件埋入土壤中后，BF/PLA 复合材料首先吸水水解，酯键发生断裂，PLA 分子骨架部分破裂，产生了较低相对分子质量的组分，使 PLA 的平均分子量降低，分子量分布变窄，GPC 曲线出峰时间延迟。表 2 给出了不同降解时间 BF/PLA 复合材料中 PLA 分子量及其分布表。

表 2　不同降解时间的 BF/PLA 复合材料中 PLA 分子量及其分布

Table 2　Molecular weight of PLA and its distribution of BF/PLA composites for different degradation time

Degradation time/month	Number-average molecular weight (M_n)	Weight-average molecular weight (M_w)	Coefficient of dispersion (PD)
0	70 050	117 010	1.67
3	70 036	117 001	1.67
6	63 550	108 882	1.71
9	55 030	94 520	1.72
12	49 817	86 682	1.74

由表 2 可见，随着降解时间的增加，平均分子量均逐渐变小，分散系数逐渐变大，PLA 分子量分布变窄。降解 12 个月后，BF/PLA 复合材料中聚乳酸重均分子量由降解前的 117 010 降低到 86 682，降低了 25.9%。这一结果与 BF / PLA 复合材料中 PLA 的 GPC 曲线分析结果是一致的。

2.4　BF/PLA 复合材料力学性能

图 4 为不同降解时间的 BF/PLA 复合材料试件的力学强度变化曲线。可见，随着降解时间的增加 BF/PLA 复合材料的冲击强度和拉伸强度均逐渐降低。但 BF/PLA 复合材料降解前 3 个月，试样的冲击强度和拉伸强度下降均很少，分别降低了 1.83%和 1.18%；降解 12 月后，BF/PLA 复合材料的冲击强度和拉伸强度分别降低了 44.0%和 43.8%。BF/PLA 复合材料表层材料主要是结构致密的 PLA，水解和降解速度很慢，这是复合材料降解初期力学强度下降很少的原因。随着时间的推移，复合材料表层的 PLA 遭到破坏后，水分较容易通过界面孔隙进入复合材料内层，引起 BF 与 PLA 界面的破坏、复合材料内层 PLA 逐步水解和降解以及 BF 逐渐被褐腐菌和白腐菌分解，最终导致 BF/PLA 复合材料力学强度逐渐降低。

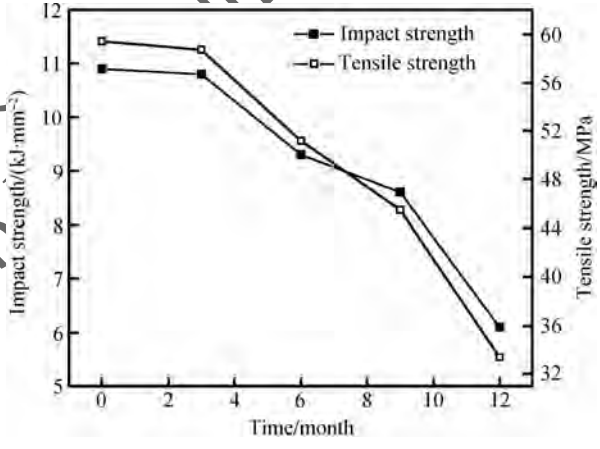


图 4　不同降解时间的 BF/PLA 复合材料力学强度

Fig. 4　Mechanical strength of BF/PLA composites for different degradation times

2.5　BF/PLA 复合材料细观结构

图 5 和图 6 分别为不同降解时间的 BF/PLA 可生物降解复合材料三维数字显微镜照片和扫描电镜照片。可见，降解前的 BF/PLA 可生物降解复合材料表面平整、光滑，BF 与 PLA 界面良好，BF 完全被 PLA 包覆，基本看不出 BF。由图 5 可见，降解初期开始，BF/PLA 可生物降解复合材料中的 BF 颜色开始变深，表层 BF 的形态清晰可见，这可能是褐腐菌破坏 BF 中的纤维素并分泌黄褐色的色素的结果。同时可见，降解初期，复合材料表面相对较光滑，随着降解时间的增加，复合材料表面逐渐变得粗糙。降解 6 个月后，复合材料表面出现了浅沟槽(见图 5)，扫描电镜放大观察可见复合材料表层出现了浅

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

孔穴(见图 6)，这是复合材料表层 BF 被微生物分解以及表层 PLA 分子链断裂生成小分子量物质，小分子物质被微生物进一步分解为 CO_2 和 H_2O 所致。随着复合材料表层的 BF 和 PLA 被坏微生物破坏，水分和微生物进入复合材料内部的途径增多，复合材料内层的 BF 与 PLA 界面遭到破坏，PLA 和 BF 的降解速度加快，从而导致复合材料的降解加速。降解 9 个月后，复合材料表面浅沟槽变深、变多，12 个月后，复合材料表面浅沟槽变得更深，有大量较粗的竹纤维裸露，(见图 5)。扫描电镜放大观察可见，降解 9 个月后，复合材料上的孔穴增多、增大，12 个月后，复合材料出现了较深的洞穴，部分区域最终变成蜂窝状，存在粗大竹纤维裸露(见图 6)。BF/PLA 可生物降解复合材料生物降解基本遵循由外向内分层降解的规律，复合材料中的 BF 以及外层 PLA 的首先降解，导致复合材料中的 PLA 与 BF 界面的破坏，PLA 表面积增加，加速了复合材料的降解，BF 增强了 PLA 的可生物降解性能。

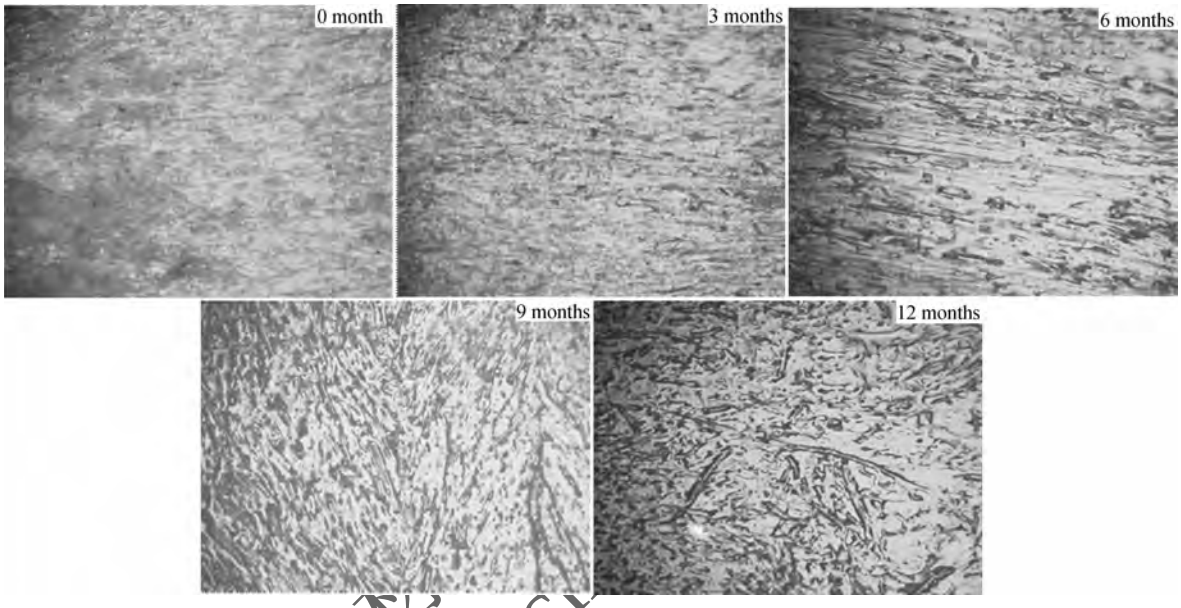


图 5　不同降解时间的 BF/PLA 复合材料显微镜照片

Fig. 5　Micrographs of BF/PLA composites for different degradation time

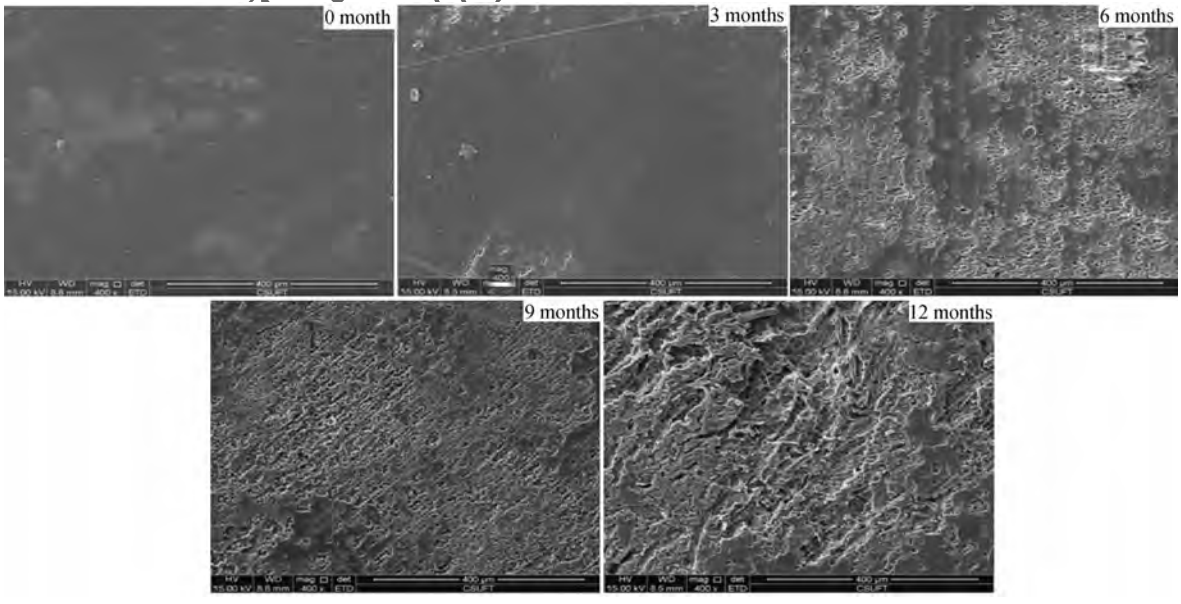


图 6　不同降解时间的 BF/PLA 复合材料扫描电镜照片

Fig. 6　SEM images of BF/PLA composites for different degradation time

赠阅 复合材料学报

3　结　论

（1）竹纤维/聚乳酸（BF/PLA）可生物降解复合材料埋于土壤中，复合材料中的 BF 以及外层 PLA 的首先降解，复合材料表层 PLA 与 BF 界面被破坏，PLA 表面积增加。水分通过复合材料孔隙及破坏的界面进入复合材料内层，复合材料逐步分层缓慢降解，质量损失率逐渐增加。12 个月后，复合材料质量损失率达到了 8.87%。

（2）BF/PLA 可生物降解复合材料降解过程中，聚乳酸分子链上酯基与水反应，分子链不断断裂，其有序排列逐步被打乱，聚乳酸由一定的结晶态逐渐转变为无定形态，结晶度减小。聚乳酸分子链断裂导致其平均分子量降低，分子量分布变窄。12 个月后，BF/PLA 可生物降解复合材料中的聚乳酸重均分子量降低了 25.9%。

（3）BF 与 PLA 界面的破坏、复合材料中 PLA 由外向内逐步降解以及 BF 逐渐被褐腐菌分解，导致 BF/PLA 复合材料拉伸强度和冲击强度逐渐下降。12 个月后，复合材料的冲击强度和拉伸强度分别降低了 44.0%和 43.8%。

（4）BF/PLA 可生物降解复合材料埋于土壤中 12 月后，颜色变深，表面变得粗糙不平，表层出现了孔洞，部分裸露的粗大 BF 清晰可见，表明 BF/PLA 复合材料发生了降解。总体而言，BF/PLA 可生物降解复合材料在土壤中的自然降解效率较低，要实现废弃其高效降解，需采取一定的技术措施，如进行有针对性的培养真菌、细菌或微生物高效菌群体系生物高效降解等。

参考文献：

[1] Nishino T, Hirao K, Kotera M, et al. Kenaf reinforced biodegradable composite[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(9): 1281-1286.

[2] Ndazi B S, Karlsson S, Tesha J V, et al. Chemical and physical modifications of rice husks for use ascomposite panels[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(3): 925-935.

[3] Ohkita T, Lee S H. Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid) / corn starch biocompo-sites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4): 3009-3017.

[4] Yussuf A A, Massoumi I, Hassan A. Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/riseHusk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18(3): 422-429.

[5] 李春光，徐鹏飞，李云霞，等. 玉米秸秆微晶纤维素/聚乳酸复合膜的制备与性能[J]. 复合材料学报，2011，28(4)：94-98.
Li Chunguang, Xu Pengfei, Li Yunxia, et al. Preparation and properties of corn stalks cellulose microcrystal reinforced poly(lactic acid) composite film[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(4): 94-98.

[6] Frank A, Rath S K, Boey F, et al. Study of the inital stages of drug release from a degradable matrix of poly (d,l—lactide-co-glycolide) [J]. Biomaterials, 2004, 25: 813-821.

[7] 杨　斌. 绿色塑料聚乳酸[M]. 北京：化学工业出版社，2007：130-145.
Yang Bin. Polylactic acid[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 130-145.

[8] 张　敏，崔春娜，宋　洁. 聚乳酸降解的影响因素和降解机理的分析[J]. 包装工程，2008，29(8)：16-46.
Zhang Min, Cui Chunna, Song jie. Analysis of the factors influencing degradability and degradation mechanism of polylactic acid[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(8): 16-46.

[9] 刘　磊，吴若峰. 聚乳酸类材料的水解特征[J]. 合成材料老化与应用，2006，35(1)：44-48.
Liu Lei, Wu Ruofeng. Hydrolytic properties of PLAs [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006, 35(1): 44-48.

[10] 樊国栋，张春梅，林振宇，等. 端羧基聚乳酸共聚物的合成及表征[J]. 功能材料，2011，42(增刊 Ⅲ)：541-548.
Fan Guodong, Zhang Chunmei, Lin Zhenyu, et al. Synthesis and characterization of carboxyl-terminated poly(lactic acid) [J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(Supplement Ⅲ): 541-548.

[11] Ohkita T, Lee S H. Crystallization behavior of poly (butylene succinate)/corn starch biodegradable composite[J]. Journal of Applied Polymer Sciene, 2005, 97(3): 1107-1114.

[12] 郭文静. 木纤维/聚乳酸生物质复合材料复合因子研究 [D]. 北京：中国林业科学研究院，2008.
Guo Wenjing. The study on compounding factors of wood fiber/poly(lactic acid) bio-composites [D]. Beijing: Chinese Academy of Foresty, 2008.

[13] Li S, McCarthy S. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide)[J]. Biomaterials, 1999, 20(1): 35-44.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0368-07

赠阅 复合材料学报

石墨烯微片表面接枝 PMMA 及其环氧树脂复合材料性能

全文下载

许 丹，隋 刚*，杨 青，张清杰，曾娟娟，杨小平
（北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室，北京 100029）

摘 要： 利用石墨烯微片(GNPs)表面羟基与硅烷偶联剂反应，并通过原子转移自由基聚合(ATRP)方法在 GNPs 表面接枝了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。应用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱和 X 射线衍射方法分析了化学接枝前后 GNPs 的微观结构变化。将接枝 PMMA 的 GNPs 加入环氧树脂中，研究其对环氧树脂力学性能与尺寸稳定性的影响。研究结果表明，与原始 GNPs 相比，表面接枝 PMMA 的 GNPs 对环氧树脂力学性能的增强作用更明显。添加质量分数为 0.5%的 GNPs－PMMA 可以使环氧树脂拉伸强度和模量分别提高 17.4%和 75%，弯曲强度和模量也分别增加了 6%和 12%，同时可以使环氧树脂在低于玻璃化转变温度的线性热膨胀系数(CTE)降低 25%。

关键词： 石墨烯微片；环氧树脂；化学接枝；力学性能；尺寸稳定性
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Graphite nanoplatelets grafted with PMMA and the properties of GNPs－PMMA/epoxy composites

XU Dan, SUI Gang*, YANG Qing, ZHANG Qingjie, ZENG Juanjuan, YANG Xiaoping
(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: After reaction of the silicane coupling agent with the hydroxyl on the surface of graphite nanoplatelets (GNPs), polymethyl methacrylate (PMMA) was chemically grafted to the GNPs by using atom transfer radical polymerization(ATRP). The microstructure change of raw GNPs and grafted GNPs was investigated by SEM, TEM, FTIR and XRD. The grafted GNPs were added into the epoxy resin, and the mechanical properties and dimensional stability of GNPs－PMMA/epoxy composites were studied. The PMMA grafted GNPs show better reinforcing effect on the mechanical properties of epoxy resin in contrast with raw GNPs. The tensile strength and modulus of epoxy resin increase by 17.4% and 75% respectively after being added 0.5 wt% GNPs－PMMA. At the same time, the bending strength and modulus of epoxy resin exhibit enhancement of 6% and 12%, respectively. And the linear coefficient of thermal expansion (CTE) of epoxy resin declines by 25% below the glass transition temperature.

Keywords: graphite nanoplatelets; epoxy resin; chemically grafting; mechanical properties; dimensional stability

环氧树脂是一种重要的热固性树脂基体，随着复合材料在各种工程技术领域的广泛应用，对树脂基体力学性能和各种物理性能的要求也越来越高[1-2]。纳米粒子增强是一种改善环氧树脂复合材料性能的有效途径。常用作环氧树脂增强改性的纳米填料有碳纳米管、碳纳米纤维和纳米石墨片等。实现纳米粒子增强效果的关键是使其均匀分散于树脂基体中，并与基体有良好的界面粘结效果。

石墨烯微片(Graphite Nanoplatelets－GNPs)是厚度在 100 nm 以内的多层石墨烯片层的结合体[3]。相对于石墨烯，GNPs 的制备过程更为简单且成本较低，并具有优异的力学强度和导电、导热性能，是一种理想的聚合物基复合材料增强体。虽然 GNPs 表面具有含氧官能团，但其对于改善与聚合物基体的界面相容性效果甚微，必须通过对 GNPs 进行表面处理，才能改善其在基体中的分散

收到初稿日期： 2013-04-30；**收到修改稿日期：** 2013-10-16；**网络出版时间：** 2013-11-04 15:23
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.2013.1104.1523.016.html
基金项目： 国家自然科学基金(51073019)
通讯作者： 隋 刚，教授，博士生导师，研究方向为纳米复合材料。 E-mail:suigang@mail.buct.edu.cn

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

和界面结合，从而提高复合材料的性能。利用石墨烯表面的含氧官能团能有效地将其表面进一步官能化[4]。目前报道的石墨烯表面改性研究可归纳为物理吸附和共价接枝两大类[5-6]。化学接枝物可与石墨烯微片表面的官能团形成稳定的共价键，改性后的石墨烯微片能更好地在聚合物基体中分散，从而发挥增强作用[7-11]。本文利用 GNPs 表面的羟基，采用原子转移自由基聚合(ATRP)方法接枝了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，以提高其与环氧树脂基体的相容性，并考察了改性后的纳米 GNPs 增强环氧树脂复合材料力学性能和尺寸稳定性的影响因素。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

环氧树脂：Epon 828，Shell 化学公司生产；固化剂：Jeffamine T403 和 3,3′-二甲基-4,4′-二氨基二环已基甲烷(DMDC)，德国 BASF 公司产品；GNPs：采用氧化石墨机械剥离法自制；3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)、五甲基二乙三胺和 CuBr，Alfa Aesar 公司生产；2-溴异丁酰溴(BIBB)，Sigma Aldrich 公司生产；其他化学试剂均为市售分析纯级产品。

1.2　样品制备

1.2.1　GNPs 表面接枝 PMMA

将 4 g GNPs 放入 200 mL 乙醇溶液中，加入 6 mL的 KH550 和 2 mL 醋酸，超声处理 0.5 h，然后在 80 ℃机械搅拌下反应 36 h 。反应结束后，用去离子水进行反复洗涤，抽滤、干燥后得到接枝了硅烷偶联剂 KH550 的 GNPs(GNPs-KH550)。

将 1.5 g GNPs-KH550 加入到三乙胺的无水四氢呋喃溶液中超声处理 0.5 h，然后在冰浴下机械搅拌，缓慢滴加 3 mL BIBB，滴加完成后在室温下反应 48 h，经离心、干燥后得到表面接枝 Br 的 GNPs。将 1 g 表面接枝 Br 的 GNPs 加入含有0.4 g 五甲基二乙三胺和 4 mL 甲基丙烯酸缩水甘油酯单体的二甲基亚砜溶液中，超声分散 30 min，然后向溶液中通入 N_2，加入催化剂 CuBr，在 80 ℃下反应 15 min。最后对产物进行洗涤、离心并干燥得到表面接枝 PMMA 的 GNPs(GNPs-PMMA)。GNPs 表面化学接枝的反应过程如图 1 所示。

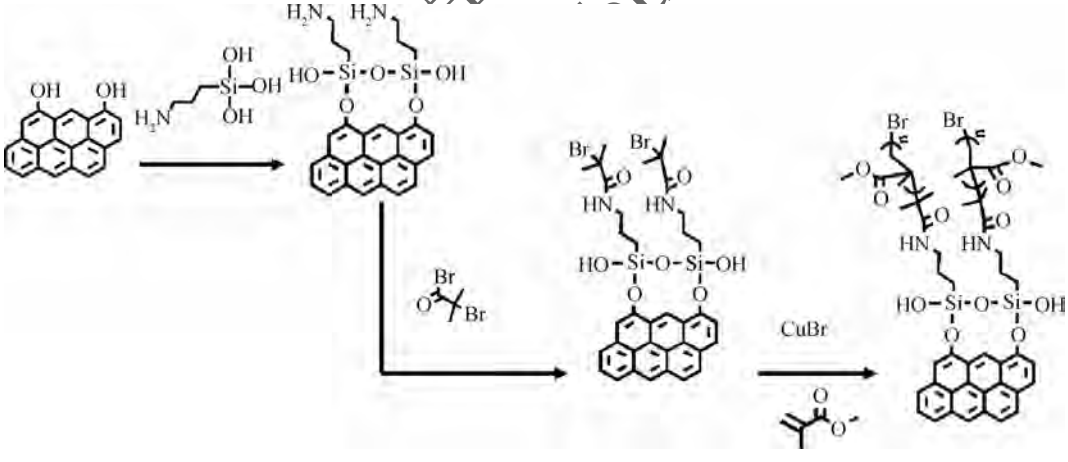


图 1　GNPs 表面接枝 PMMA 过程示意图

Fig. 1　Schematic for preparation of GNPs-PMMA

1.2.2　GNPs/环氧树脂复合材料的制备

将 0.5 wt%的原始 GNPs 、GNPs-KH550 和 GNPs-PMMA 分别分散于丙酮溶剂中，用超声清洗器对其振荡处理 1 h，将处理好的 GNPs 溶液加入到 Epon 828 环氧树脂中，机械搅拌 6 h，随后在真空状态下去除丙酮溶剂。加入固化剂 T403 和 DMDC(两者物质的量之比为 8∶2)，通过三辊捏合机对 GNPs/环氧树脂体系进行剪切分散，最后按照固化制度 50 ℃/2 h+80 ℃/4 h+120 ℃/2 h 固化制得 GNPs/环氧树脂浇注体样品，并与纯环氧树脂样品进行对比分析。

1.3　性能测试

通过场发射型 SEM 观察表面改性前后 GNPs 的表面微观形貌的变化，以及 GNPs 在环氧树脂复合材料中的分散情况。通过 TEM 观察 GNPs 片层接枝 PMMA 前后的片层微观结构。应用 FTIR 分析 GNPs 表面的聚合物接枝情况。通过热失重分析(TGA)测试其表面接枝聚合物的含量，测试在 N_2 气氛下进行，以 10 ℃/min 从室温加热到 800 ℃。应用 XRD 分析 GNPs 改性前后的结晶结构变化。

赠阅 复合材料学报

将 0.5 wt%的原始 GNPs、GNPs－KH550 和 GNPs－PMMA 分别加入环氧树脂中，对所得复合材料进行拉伸与弯曲性能测试。环氧树脂及其复合材料浇注体的拉伸与弯曲性能分别按照 GB/T 16421－1996[12]和 GB/T 2567－2008[13]进行测试，每种试样测试 10 个样品。将尺寸为 2 mm×2 mm×2 mm 的环氧树脂及其复合材料样品放入静态热机械分析仪(TMA)中，以 10 ℃/min 从室温升温至 200 ℃，得到样品尺寸随温度变化的曲线，每种试样测试 5 个样品。通过以下公式计算得出材料的线性热膨胀系数

$$\alpha = (\Delta L/\Delta T)/L_0$$

式中：$\Delta L/\Delta T$ 为样品尺寸随温度变化率；L_0 为样品原始尺寸。

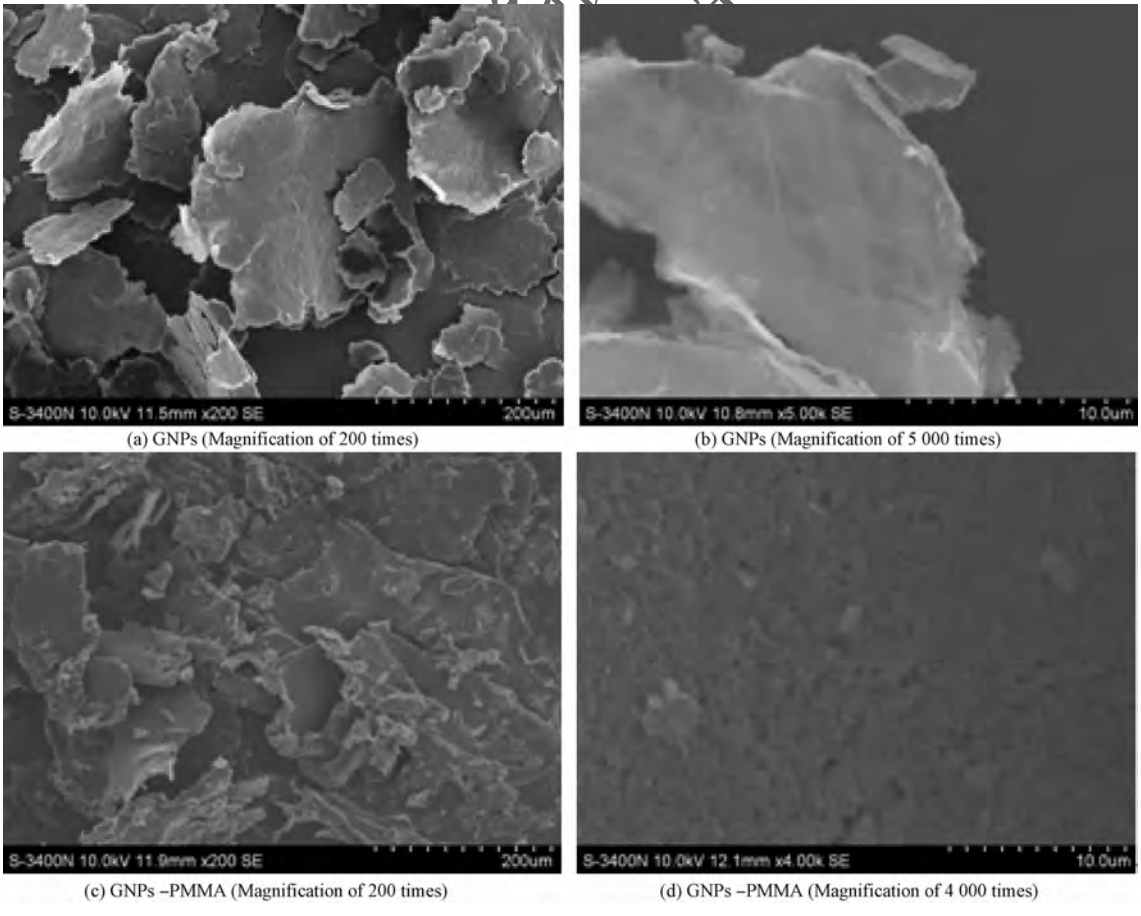
2　结果与讨论

2.1　GNPs 的微观结构分析

图 2 为原始 GNPs 与 GNPs－PMMA 的微观形貌图。可以看出，原始 GNPs 表面比较光滑，平整的片层结构清晰可见。经过 PMMA 接枝的 GNPs 边缘存在大量不规则形状的突起物，是接枝在其表面的聚合物。通过高倍 SEM 照片可分辨出改性后的 GNPs 表面存在一层分布较均匀的聚合物。

将原始 GNPs 与 GNPs－PMMA 分别放入丙酮中，超声分散后在 TEM 下观察其微观结构，如图 3 所示。原始 GNPs 的结构为微米级薄片状堆积体且没有杂质，而表面接枝 PMMA 的 GNPs 上面有黑色的聚合物。同时，改性后 GNPs 的片层之间的界面变得模糊。

图 4 显示了原始 GNPs 与 GNPs－PMMA 的 FTIR 谱图。在 2 种 GNPs 的 FTIR 曲线中，都在 3 400 cm^{-1} 附近存在－O－H 的振动吸收峰，1 600 cm^{-1} 附近存在－C＝C 的振动吸收峰。PMMA 接枝 GNPs 的 FTIR 曲线中在 2 950 cm^{-1} 左右存在－C－H 的振动吸收峰，1 750 cm^{-1} 附近出现了－C＝O 的吸收峰。另外，在 1 100 cm^{-1} 附近出现了－C－O－C－的伸缩振动吸收峰。这些都说



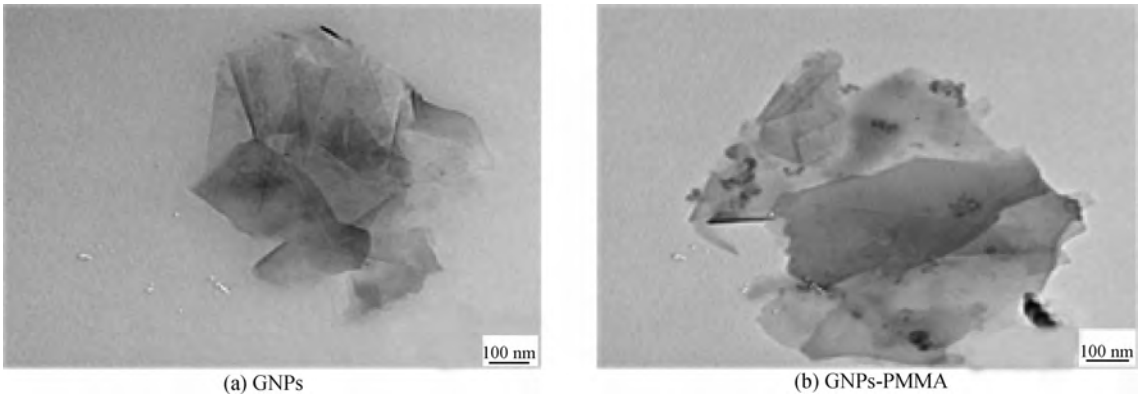
(a) GNPs (Magnification of 200 times)　(b) GNPs (Magnification of 5 000 times)

(c) GNPs –PMMA (Magnification of 200 times)　(d) GNPs –PMMA (Magnification of 4 000 times)

图 2　不同放大倍数下 GNPs 与 GNPs－PMMA 的扫描电镜照片

Fig. 2　SEM images of different magnifications for GNPs and GNPs－PMMA

赠阅 复合材料学报



(a) GNPs　(b) GNPs-PMMA

图 3　超声处理后 GNPs 和 GNPs－PMMA 的透射电镜照片

Fig. 3　TEM images of ultrasonic-treated GNPs and GNPs－PMMA

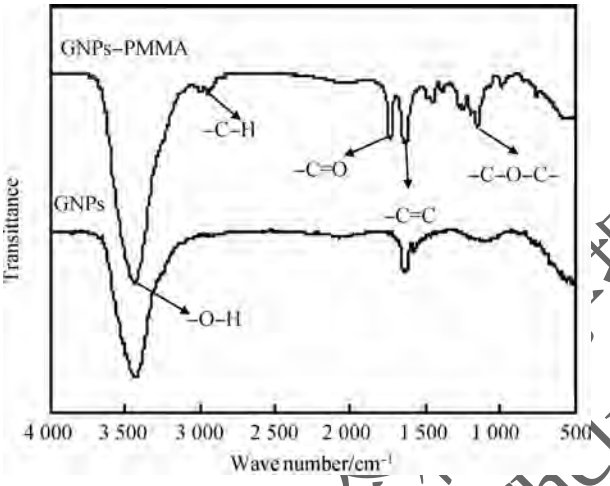


图 4　GNPs 与 GNPs－PMMA 的红外谱图

Fig. 4　FTIR spectra of GNPs and GNPs－PMMA

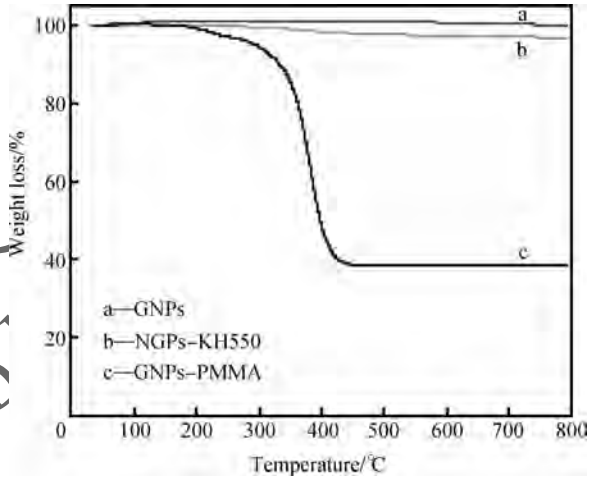


图 5　GNPs 表面接枝前后的热失重曲线

Fig. 5　TGA curves of GNPs before and after surface grafting

明，通过与硅烷偶联剂的反应并采用 ATRP 技术，已在 GNPs 表面成功接枝了 PMMA。

图 5 为 GNPs 表面接枝前后的热失重曲线。原始 GNPs 在热失重实验中质量几乎没有任何损失，表明原始 GNPs 的热稳定性很好。接有硅烷偶联剂的 GNPs 失重率为 5%，表面接枝了 PMMA 的 GNPs 则发生了聚合物的热降解。根据测试结果，其 PMMA 的接枝率为 60%左右。除此之外，表面接枝的 GNPs 在聚合物分解后的热失重曲线也保持了稳定的状态。

图 6 显示了表面化学接枝前后 GNPs 的 XRD 曲线。可以看出，原始的 GNPs 在 $2\theta=26.40°$处有明显的石墨片层(002)衍射峰。化学接枝后，XRD 曲线在 $2\theta=26.40°$处仍存在衍射峰，表明共价接枝聚合物并没有破坏其石墨片层的结晶结构[14]，但由于其表面引入了大量的 PMMA，因而衍射峰的强度有所减弱。

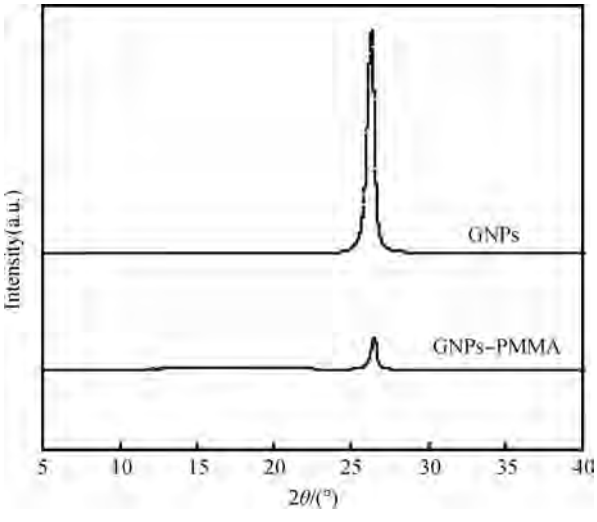


图 6　GNPs 与 GNPs－PMMA 的 XRD 谱图

Fig. 6　XRD spectra of GNPs and GNPs－PMMA

2.2　GNPs/环氧树脂复合材料的力学性能

石墨是比强度最高的材料之一，其中单层石墨

复合材料学报 http://fhclxb

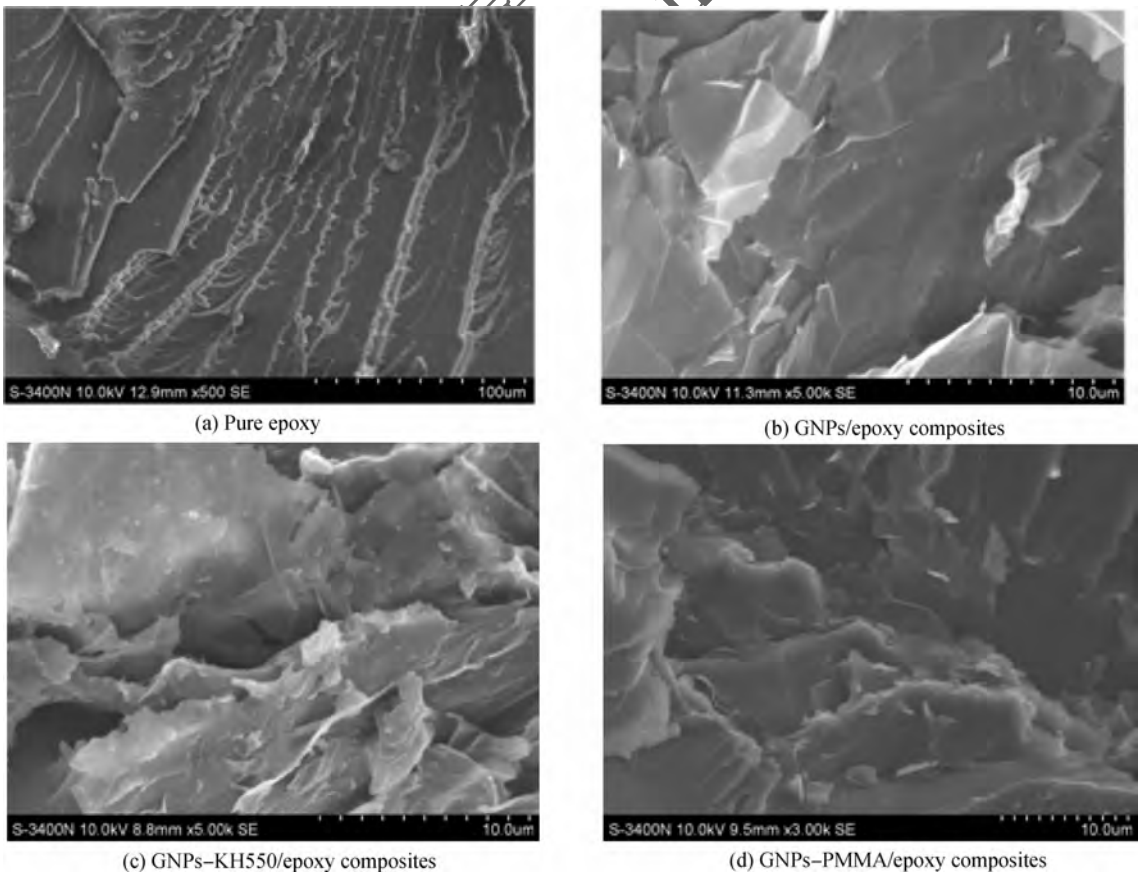
赠阅 复合材料学报

烯的杨氏模量可达 1 TPa，拉伸强度为 130 GPa[15]。剥离后制得的尺寸更薄的石墨片层保持了石墨的特性，也更有利于聚合物基复合材料性能的提高。

图 7 为环氧树脂及加入 0.5 wt%表面接枝前后 GNPs 的环氧树脂复合材料断面的 SEM 照片。可以看出，在添加原始 GNPs 的样品断面中，GNPs 与环氧树脂的结合处断面比较平整，且 GNPs 在环氧树脂基体中出现了明显的团聚现象，同时有大片层的 GNPs 暴露在断裂的基体外面，说明未进行表面改性的 GNPs 与树脂基体的界面结合效果较差。对于添加 GNPs－KH550 的样品，虽然暴露在树脂断面上的 GNPs 较少，但 GNPs 的团聚体并未得到充分分散。相对来说，表面接枝了 PMMA 的 GNPs 在环氧树脂基体中分散比较均匀，团聚现象减少，同时 GNPs 均匀地镶嵌在树脂基体内部且没有出现大片层脱离的现象。这是由于 GNPs－PMMA 与树脂基体的相容性得到改善，使界面粘接良好从而更有利于材料内部的应力传递，因此复合材料断面存在着更多的立体形貌，可以吸收更多的断裂能，从而材料的力学性能得到明显提高。

图 8 显示了加入 0.5 wt%表面接枝前后 GNPs 的复合材料的力学性能。由图 8(a)可以看出，几种 GNPs 添加后均可以改善环氧树脂基体的拉伸性能。其中加入原始 GNPs 的样品拉伸强度较纯环氧树脂增加了 10%，加入 GNPs－KH550 的样品拉伸强度增加了 13.2%，而加入 GNPs－PMMA 样品的拉伸强度增加幅度达 17.4%。GNPs 的加入使树脂基体的拉伸模量也得到了很大的提高，加入 0.5 wt%原始 GNPs 使树脂的拉伸模量从 2.0 GPa 提高到 2.5 GPa，添加 GNPs－KH550 的样品拉伸模量提高到 2.65 GPa，而相同含量 GNPs－PMMA 的加入可以使材料的拉伸模量提高到 3.5 GPa。由于 GNPs－PMMA 在环氧树脂基体中的分散均匀且界面粘接良好，可以充分发挥石墨片层的力学性能优势，并能有效地阻碍聚合物分子链的运动，从而大幅度提高树脂基体的模量。

图 8(b)中弯曲性能测试结果表明，原始 GNPs 的加入会使材料的弯曲强度下降，添加 GNPs－KH550 后，样品的弯曲强度变化不大，而 GNPs－PMMA 增强环氧树脂复合材料的弯曲强度较纯环氧



(a) Pure epoxy　(b) GNPs/epoxy composites

(c) GNPs–KH550/epoxy composites　(d) GNPs–PMMA/epoxy composites

图 7　环氧树脂及 GNPs/环氧树脂复合材料断面的 SEM 照片

Fig. 7　SEM images of fracture surfaces of pure epoxy and GNPs/epoxy composites

赠阅 复合材料学报

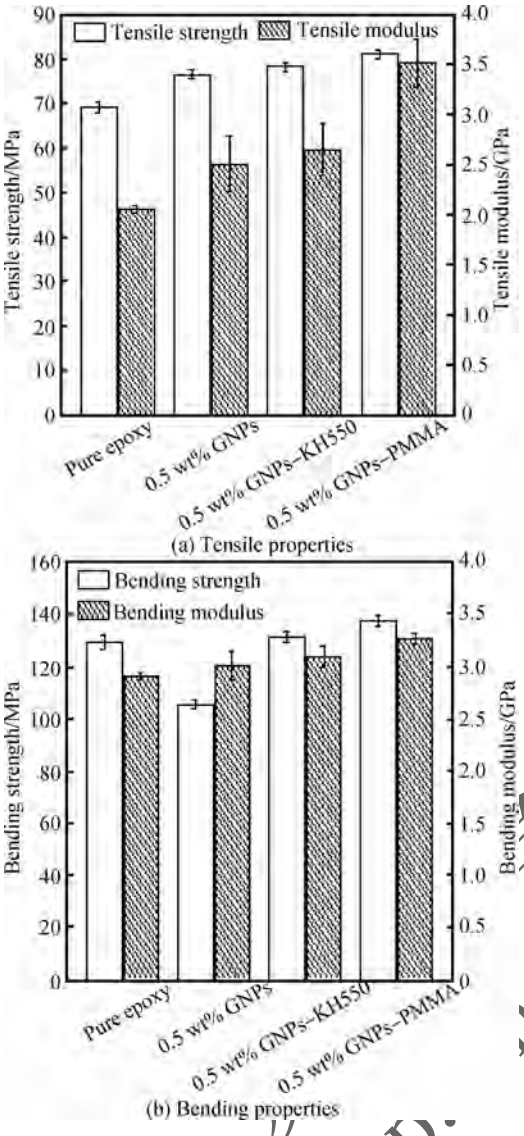


图 8　环氧树脂及 GNPs/环氧树脂复合材料的力学性能

Fig. 8　Mechanical properties of pure epoxy and GNPs/epoxy composites

树脂样品提高了 6%，同时弯曲模量提高了 12%。

2.3　GNPs/环氧树脂复合材料的尺寸稳定性

石墨材料本身的线性热膨胀系数(CTE)为负值[16]。Wang 等[17]研究发现，在低于玻璃化转变温度的范围内，将 5wt%的氧化石墨添加入环氧树脂基体中，可以使材料的 CTE 降低 31.7%。本文通过静态热机械分析(TMA)实验分析了添加 0.5wt% GNPs 后环氧树脂基体的 CTE 变化情况。利用环氧树脂及 GNPs/环氧树脂复合材料的 TMA 曲线获得的材料 CTE 列在表 1 中，可以看出，原始 GNPs 与 GNPs－PMMA 的加入都使得环氧树脂的 CTE 有所降低，且在玻璃化转变温度以下的温度范围内更为明显。其中加入原始 GNPs 样品的 CTE 降低约 12%，而加入 GNPs－PMMA 可使其降低约 25%，材料的尺寸稳定性得到明显改善。

表 1　环氧树脂及 GNPs/环氧树脂复合材料的热膨胀系数

Table 1　CTE of pure epoxy and GNPs/epoxy composites

Sample	α below $T_g/10^{-5}$	α above $T_g/10^{-5}$
Pure epoxy	7.5±0.1	18.6±0.3
0.5 wt% GNPs	6.6±0.2	18.4±0.3
0.5 wt% GNPs－PMMA	5.7±0.1	17.7±0.3

Note：The α value is the CTE。

3　结　论

(1) 利用石墨烯微片(GNPs)表面的羟基与硅烷偶联剂进行缩合反应，再通过原子转移自由基聚合(ATRP)法成功接枝了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)，化学接枝反应未改变其石墨片层结晶结构。

(2) 与原始的 GNPs 相比，表面接枝 PMMA 的 GNPs 对环氧树脂基体力学性能的改善更为明显。加入 0.5 wt%的 GNPs－PMMA 可以使环氧树脂的拉伸强度与模量分别提高 17.4%和 75%，同时弯曲强度和模量也分别增加了 6%和 12%。

(3) 加入 GNPs－PMMA 可以使环氧树脂的尺寸稳定性得到改善，在玻璃化转变温度以下的温度范围内环氧树脂的线性热膨胀系数(CTE)降低了 25%。

参考文献：

[1] 杨卫朋，艾　静，王青松. 环氧树脂的增韧改性研究进展[J]. 材料导报，2011，25(2)：394-397.
Yang Weipeng，Ai Jing，Wang Qingsong. Modification of epoxy toughening [J]. Materials Review，2011，25(2)：394-397.

[2] 卫保娟，郑伟玲，肖　潭，等. 混杂功能化多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：27-33.
Wei Baojuan，Zheng Weiling，Xiao Tan，et al. Preparation and properties of hybrid functionalized multi-walled carbon nanotubes/epoxy resin composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2011，28(5)：27-33.

[3] Sengupta R，Bhattacharya M，Bandyo padhyay，et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites [J]. Progress in Polymer Science，2011，36(5)：638-670.

[4] 樊　玮，张　超，刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报，2013，30(1)：14-21.
Fan Wei，Zhang Chao，Liu Tianxi. Recent progress in graphene/polymer composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(1)：14-21.

http://clxb.buaa.edu.cn 学报

[5] Teng C C, Ma C C M, Lu C H. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites [J]. Carbon, 2011, 49(15): 5107-5116.

[6] Miller S G, Bauer J L, Maryanski M J, et al. Characterization of epoxy functionalized graphite nanopar-ticles and the physical properties of epoxy matrix nanocom-posites [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(7): 1120-1125.

[7] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: past, present and future [J]. Progress in Materials Science, 2011, 56(8): 1178-1271.

[8] Fang M, Wang K, Lu H, et al. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(38): 7098-7105.

[9] Lee S H, Dreyer D R, An J, et al. Polymer brushes via controlled, surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) from graphene oxide [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 31(3): 281-288.

[10] Hsiao M C, Liao S H, Yen M Y. Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(11): 3092-3099.

[11] Li J, Sham M L, Kim J K, et al. Morphology and properties of UV/ozone treated graphite nanoplatelet/epoxy nanocom-posites [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(2): 296-305.

[12] 全国塑料标准化技术委员会. GB/T 16421—1996 塑料拉伸性能小试样试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
National Technical Committee on Plastic of Standardization Administration of China. GB/T 16421—1996 Plastics-determination of tensile properties by use of small specimens[S]. Beijing: Chinese Standards Press, 1996.

[13] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T 2567—2008 树脂浇铸体性能试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
The Fiber Reinforced Plastic Standardization Technical Committee. GB/T 2567—2008 Test metnods for properties of resin casting body [S]. Beijing: Chinese Standards Press, 2008.

[14] Geng Y, Wang S J, Kim J K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336(2): 592-598.

[15] 冯 颖, 黄世华, 康 凯, 等. 石墨烯微片的制备与表征 [J]. 新型炭材料, 2011, 26(1): 26-30.
Feng Ying, Huang Shihua, Kang Kai, et al. Preparation and characterization of graphene and few-layer graphene [J]. New Carbon Materials, 2011, 26(1): 26-30.

[16] Fasolino A, Los J H, Katsnelson M I. Intrinsic ripples in graphene [J]. Nature Materials, 2007, 6(1): 858-861.

[17] Wang S, Tambraparni M, Qiu J, et al. Thermal expansion of graphene composites [J]. Macromolecules, 2009, 42(14): 5251-5255.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0375-08

赠阅 复合材料学报

IsoTruss 超轻复合材料结构制造及力学性能测试

全文下载

赖长亮，刘 闯*，王俊彪
（西北工业大学 陕西省数字化制造工程技术研究中心，西安 710072）

摘 要： IsoTruss 是一种结合了轻质材料与轻质构型双重优势的新型超轻复合材料结构。为分析和验证其力学性能，在分析和总结 IsoTruss 结构构型特征和制造工艺的基础上，设计了一套柔性成型模具。采用该模具，运用湿法缠绕工艺和芳纶纤维强化工艺，制造了 8 节点单重 IsoTruss 构件，并测试了试件的轴压、弯曲和扭转力学性能。轴压试验结果显示，IsoTruss 试件平均压缩刚度质量比为 1 944.8 (kN/mm)/kg，平均压缩强度质量比为 833.8 kN/kg，达到同类构件性能，且高于相近外形尺寸的复合材料格栅柱状结构，验证了所采用的工艺方案和所设计的柔性模具能够满足 IsoTruss 结构的制造需求。

关键词： 超轻结构；IsoTruss；制造工艺；成型模具；性能测试
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Fabrication and mechanical property test of IsoTruss ultra-lightweight composite structures

LAI Changliang, LIU Chuang*, WANG Junbiao
(Shaanxi Engineering Research Center for Digital Manufacturing Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: IsoTruss is a new ultra-lightweight composite structure, combining the advantage of lightweight material and structure. The structural features of IsoTruss were analyzed and the manufacturing process was summarized in this paper. Based on the structural features of IsoTruss, a flexible mandrel was designed and manufactured. 8-node single IsoTruss specimens were filament wound using the flexible mandrel and IsoTruss members were consolidated with aramid fiber. The compression test, bending test and torsion test were carried out to evaluate mechanical properties of IsoTruss specimens. The results of the compression test show that the average stiffness-to-mass ratio is 1 944.8 (kN/mm)/kg, and the average strength-to-mass ratio is 833.8 kN/kg, which achieve the performance of this type of composite structures and are higher than composite grid structures. Furthermore, the test results also indicate that the flexible mandrel, cooperated with consolidation using aramid fibre, can fabricate IsoTruss structures with high mechanical properties.

Keywords: ultra-lightweight structure; IsoTruss; manufacturing process; mandrel; mechanical test

结构承载效率是航空航天器结构选型的关键指标。树脂基复合材料由于具有比金属更高的比强度和比刚度，被广泛应用于航空航天器结构中。新一代航空航天器结构大尺度和轻量化的矛盾要求在现有复合材料性能的基础上进一步挖掘结构承载潜力，实现结构的超轻化[1]。格栅结构[2-3]和点阵结构[4-5]为典型轻质结构，都是通过孔的有序分布实现结构的轻量化。

IsoTruss 结构为一类新型复合材料结构[6]，结合了轻质材料和轻质构型的双重优势：选材上，采用轻质、高强的连续纤维-树脂基复合材料；构型上，结构多孔，形似网架，且这些孔不是通过移除材料而获得，而是通过杆件的周期分布和连接形成的，避免了因移除材料而破坏纤维连续性。在等压缩强度下，碳纤维树脂基复合材料 IsoTruss 结构质量仅为钢结构的 9%，铝合金结构的 26.7%，碳纤维树脂基复合材料管的 56%[7]。在已公开的应用中，IsoTruss 结构已应用于山地车车架[8]，并在导弹壳体、机身容框、太空探测器桁架等方面具有潜在应用前景[9]。由于该结构外形周期起伏，杆系呈三维空

收到初稿日期： 2013-03-14；**收到修改稿日期：** 2013-09-06；**网络出版时间：** 2013-10-22 15:49
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131022.1549.001.html
通讯作者： 刘 闯，博士，副教授，研究方向为数字化制造技术、航空制造工艺等。 E-mail: liuchuang@nwpu.edu.cn

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

间分布，使其制造工艺比具有连续构型的传统复合材料结构更为复杂，国内还未见相关研究发表。

本文在介绍 IsoTruss 结构的构型特征、总结其制造工艺特点的基础上，设计了一种柔性模具，制造了 8 节点单重 IsoTruss 构件，并进行力学性能测试，以验证其力学性能和制造工艺的可行性。最后，通过 IsoTruss 结构同典型的复合材料格栅结构轴压性能的对比证明 IsoTruss 在轴压工况下具有更高结构效率，并进行 IsoTruss 结构轴压性能测试结果与数值模拟结果的比较分析，总结有限元分析误差产生的原因，提出改进建议。

1　IsoTruss 结构与制造工艺分析

1.1　IsoTruss 构型特征分析

IsoTruss 主要结构形式为柱状，结构由纵向杆和螺旋杆组成，纵向杆沿结构纵向分布，螺旋杆沿结构轴向折线螺旋，形成周期起伏外形轮廓。根据是否具有外围螺旋杆，可将 IsoTruss 结构分为单重 IsoTruss 结构和双重 IsoTruss 结构，如图 1 所示。从 8 节点单重 IsoTruss 结构的俯视图可发现，结构由两个四边形重叠形成，节点与正边形的顶点对应，纵向杆穿过两四边形交点。而双重 IsoTruss 结构中，以单重 IsoTruss 结构为基础，沿节点进行杆的二次缠绕，形成双重的螺旋杆系，且纵向杆穿过节点。此外，也可根据同一横截面节点的个数，将 IsoTruss 结构分为如图 2 所示 8 节点、10 节点和 12 节点等结构。

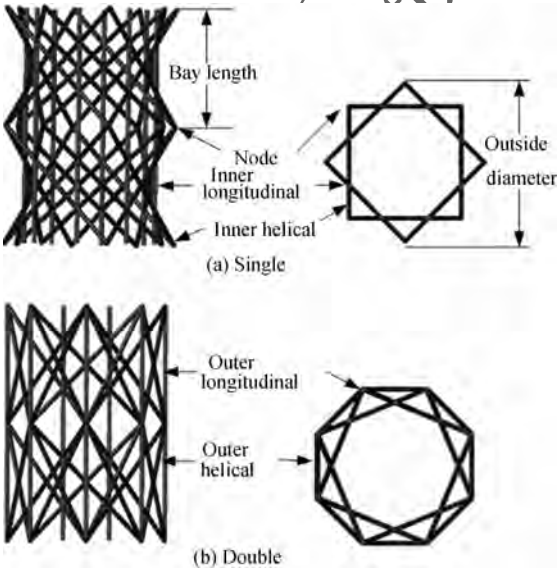


图 1　8 节点单双重 IsoTruss 结构

Fig. 1　8-node single and double IsoTruss configurations

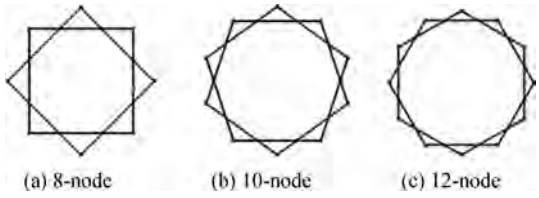


图 2　8 节点、10 节点和 12 节点 IsoTruss 结构端面图

Fig. 2　End views of 8-node, 10-node and 12-node IsoTruss

1.2　IsoTruss 制造工艺分析

浸渍、赋形和固化为树脂基复合材料结构成型三要素[10]。IsoTruss 结构以树脂基复合材料缠绕工艺为主，其制造过程既具有树脂基复合材料结构制造工艺的共性问题，也具有因自身拓扑特征而形成的个性特点。

(1) IsoTruss 结构性能与工艺过程相关为其共性特征。浸渍过程中的纤维浸润程度、排除气泡程度，赋形过程中的纤维排布顺序、纤维张力，固化过程中的固化温度、保温时间等工艺参数直接影响 IsoTruss 结构的力学性能。

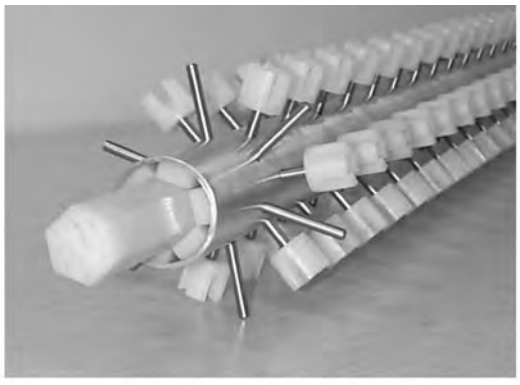
(2) IsoTruss 结构的特殊构型决定了赋形为其制造工艺的主要过程。IsoTruss 制造过程中的浸渍和固化与传统树脂基复合材料缠绕工艺过程相同。但杆系呈三维空间分布，使 IsoTruss 结构赋形较传统缠绕工艺复杂。赋形过程中如何实现三维空间中杆的定向、定位和定形，是 IsoTruss 赋形过程的主要研究内容。

IsoTruss 结构赋形过程中通常采用成型模具上的引导头来引导缠绕纤维的走向，实现纤维束的定向和定位，同时模具可分解以实现制品脱模。由于引导头无法为纤维束提供径向收缩力以收紧纤维排除气泡，同时也妨碍了热压袋工艺的实施，还需要额外的强化工艺实现杆的压实和定型。因此带引导头的可分解模具技术和强化工艺是 IsoTruss 成型工艺的关键。

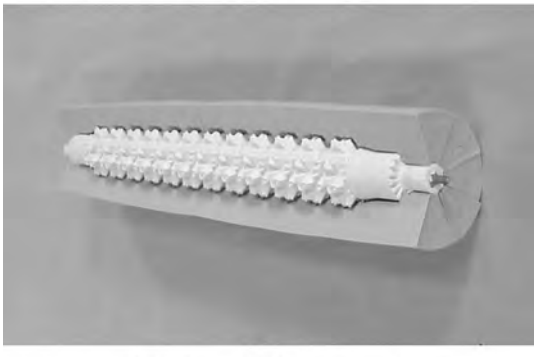
(1) 模具技术。纤维的定向和定位，及制品的脱模是 IsoTruss 成型模具的主要功能。根据制品的脱模方式，可将 IsoTruss 成型模具分为可组装模和可溶解模。如图 3(a)所示，可组装模通常由可拆卸的引导头和芯轴组成。缠绕过程中，纤维沿着引导头缠绕。制品成型后，抽取可组装模芯轴，移除引导头，实现制品的脱模。如图 3(b)所示，可溶解模采用可溶解盐为模具材料。缠绕过程中，可溶解模上的突起区域为缠绕纤维的引导头。制品成型后，可溶解模遇水溶解，实现制品脱模。可溶解模

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报



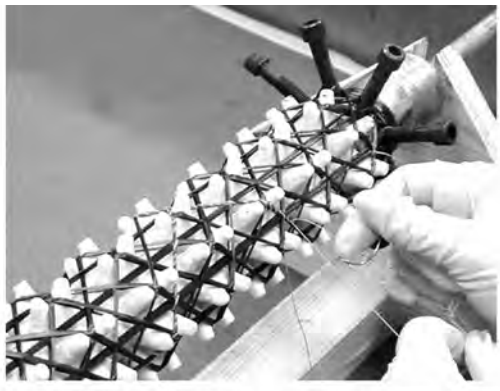
(a) A collapsible mandrel for IsoTruss[11]



(b) A salt mandrel for IsoTruss[12]

图 3　两类 IsoTruss 成型模具

Fig. 3　Two types of mandrels for IsoTruss



(a) Consolidation of IsoTruss members using aramid fibre[15]



(b) Consolidation of IsoTruss members using shrink tape[16]

图 4　两类 IsoTruss 强化工艺

Fig. 4　Two types of consolidation for IsoTruss members

制造过程复杂，无法重复使用，每制造一个构件，需重新制造可溶性模具。因此，与可组装模相比，可溶解模制造周期长、成本高，但制品脱模容易。

(2) 强化工艺。主要功能是压实纤维以实现杆截面的定型，排除间隙和气泡。在杆上缠绕芳纶纤维和热缩带为 IsoTruss 结构常用的两种强化工艺。图 4(a)为芳纶纤维强化工艺。沿 IsoTruss 杆缠绕芳纶纤维，收紧纤维束，减少纤维束间隙，且结构固化成型后，芳纶纤维无需拆除。但缠绕芳纶纤维过程中，由于反复对纤维进行操作，容易损伤已缠绕的纤维束，且缠绕芳纶纤维工作量大。可将该工艺简化为只在节点处绑缚芳纶纤维，但由于未对所有纤维束进行缠绕，强化效果不如前者。此外，芳纶纤维强化工艺还可根据不同的缠绕方式进一步分类[13]。图 4(b)为热缩带强化工艺。在结构固化前，将热缩带沿 IsoTruss 杆缠绕；当构件加热固化时，热缩带受热收缩，为纤维束的压实提供径向收紧力。热缩带强化工艺也存在不足[14]：① 由于热缩带提供的收紧力有限，而细杆的抗力较大，因此对于杆截面较小的构件，热缩带的强化效果不显著；② 缠绕热缩带前，热缩带需预处理，避免同杆粘结，无法移除；结构固化成型后，需移除热缩带，因此热缩带强化工艺比芳纶纤维强化工艺更耗时。

2　IsoTruss 构件制造

2.1　IsoTruss 柔性成型模具

如图 3(a)所示的 IsoTruss 成型模具由表面钻制圆孔的空心圆管、填塞于圆管的管芯、支撑销、引导头组成。该模具的基本原理为：将带有引导头的支撑销插入圆孔作为引导缠绕纤维的端头，且往空心圆管中填塞柱状管芯，使支撑销穿过圆孔后抵靠到管芯上，以限制支撑销沿主轴径向移动。圆管上圆孔的间距和支撑销的高度决定了 IsoTruss 节点间距和构件的直径。当结构参数变更时，需要重新钻制圆孔，制造支撑销，模具重复利用率低。另外，在纤维缠绕过程中，圆管对支撑销的限制不足，支撑销容易松动；在制品固化后，需抽出管芯，将每个支撑销沿模具径向压入，使节点摆脱引导头的限制，以实现制品脱模，脱模工作量大。

为弥补以上的不足，设计了一种柔性模具，如图 5 所示，用于 8 节点 IsoTruss 测试件的制造。模

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

具由主轴、端头、转向螺钉、支撑梁、引导头五部分组成。模具各部件的装配采用螺钉紧固。其中，引导头为带半圆形开口的 L 形角片，通过螺钉和螺母固定于支撑梁的滑槽中；支撑梁通过螺钉固定于端头卡槽中；转向螺钉用于卡紧主轴，且在纤维缠绕过程中为纤维提供转向功能。

使用该模具制造 IsoTruss 构件的基本过程为：首先，将模具通过主轴装夹到缠绕设备上；其次，将预浸树脂的纤维系于转向螺钉；而后，随着模具的旋转，如图 6 所示，牵引着预浸树脂的纤维束沿着模具纵向，依次经过引导头，到达模具另一端后通过转向螺钉改变纤维走向，重复以上缠绕过程实现螺旋杆的缠绕。两端头上相对应的转向螺钉的连线为纵向杆轴线，纤维连接该两螺钉即完成了纵向杆的定位；最后，当构件固化成型后，移除转向螺钉，松开支撑梁，取出主轴和端头，将支撑梁连同引导头压入结构内部，实现制品的脱模。

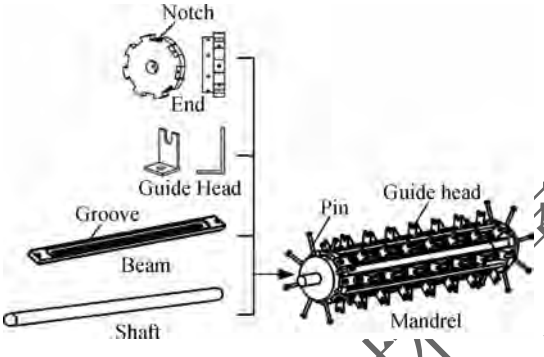


图 5　8 节点 IsoTruss 成型模具原理图

Fig. 5　Schematic diagram of a mandrel for 8-node IsoTruss

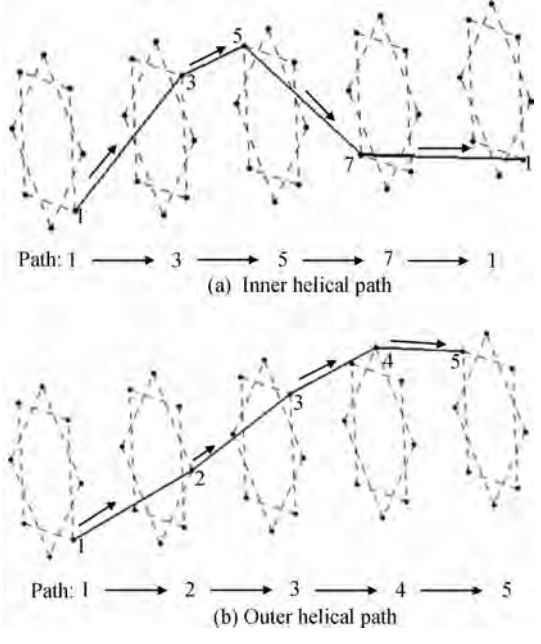


图 6　8 节点 IsoTruss 结构缠绕路径示意图

Fig. 6　Sketch of filament winding path for 8-node IsoTruss

该模具的柔性体现在调整或更换模具部件可制造不同参数构件：

（1）调整引导头在滑槽中的间距，可制造不同节点间距和变节点间距的 IsoTruss 构件。

（2）减少支撑梁数量或调整支撑梁位置，可制造不同节点数或非规则的 IsoTruss 构件。

（3）更换不同直径的端头，可制造不同直径的 IsoTruss 圆筒件或锥形件。

2.2　IsoTruss 试件制造

采用本文设计的柔性模具进行连续纤维湿法缠绕，制造 8 节点单重 IsoTruss 测试件，如图 7 所示。缠绕形式为 $H_1L_4H_1$，其中：H 表示纤维螺旋缠绕，L 表示纤维沿纵向铺放，下标表示缠绕次数，每次采用一根纤维带缠绕，字母从左到右表示缠绕的先后顺序。碳纤维缠绕完成后，按文献[17]的缠绕方式进行芳纶纤维强化。制造过程中所采用的碳纤维为 T700-12K，芳纶纤维为 1000D，树脂为 9200，分别由日本东丽公司、韩国晓星集团和中国航空工业洪都集团提供。



图 7　8 节点单重 IsoTruss 构件缠绕过程

Fig. 7　Filament winding for 8-node single IsoTruss

构件采用高温炉固化，固化制度为 160 ℃下固化 3 h。图 8 为设计制造的 8 节点单重 IsoTruss 结构。为保证轴向压缩过程中，试件的上下端头均衡受载，将试件的上下端头切割平整，而后采用树脂固化形成受载面，再通过水磨机打磨，形成平整的端面。图 9 所示为端头经过修平的轴压试件，实测参数如表 1 所示。

3　IsoTruss 试件测试及分析

3.1　IsoTruss 试件测试

试件平放于 CSS-88100 电子万能试验机平台，

复合材料学报 http://bcl.xb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

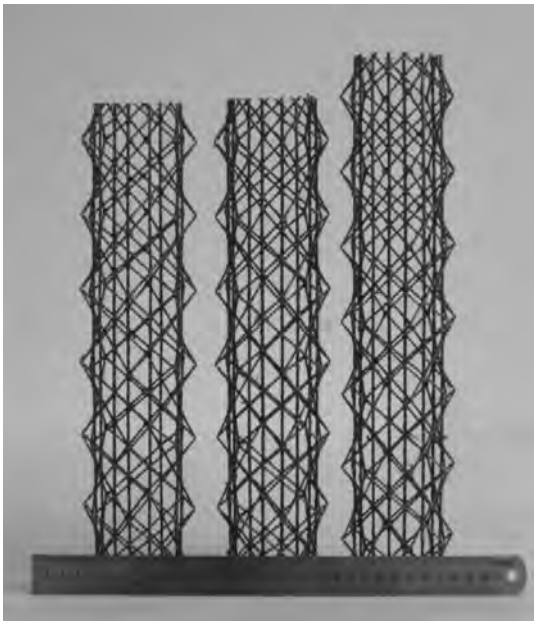


图 8　8 节点单重 IsoTruss 构件

Fig. 8　8-node single IsoTruss structures



图 9　8 节点单重 IsoTruss 轴压试件

Fig. 9　8-node single IsoTruss specimens for compression test

表 1　8 节点单重 IsoTruss 轴压试件实测参数

Table 1　Parameters of 8-node single IsoTruss specimens for compression test

Sample	Mass/g	Length/mm	Outside diameter/mm	Bay length/mm
1	10.6	99.8	77.0	48.4
2	11.0	99.2	78.4	48.2

采用位移加载模式，加载速度为 1 mm/min，数据采集频率为 2 Hz。图 10 为试件破坏形貌。可见，8节点单重IsoTruss试件的压缩失效形式为结构中部、靠近螺旋杆交点处的纵向杆压缩折断。图 11 为载荷与试件端面位移曲线。该曲线表明在达到极限载荷前，结构具有较好的线性特征；达到极限载荷后，载荷未迅速降为 0，产生“零位移卸载-再加载”现象，呈现逐级下降特性。其中，结构首次破坏后的残余强度约为峰值的 42%。这是由于纵向杆以压缩变形抵抗轴压载荷，沿结构纵向比螺旋杆具有更高的刚度和更小的极限变形量，因此纵向杆在结构轴压过程中比螺旋杆承受更大的载荷，首先发生折断，而后螺旋杆和未完全破坏的纵向杆则继续承载，使结构呈现逐级破坏现象。该现象也表明 IsoTruss 结构具有避免集中脆性破坏的优点。

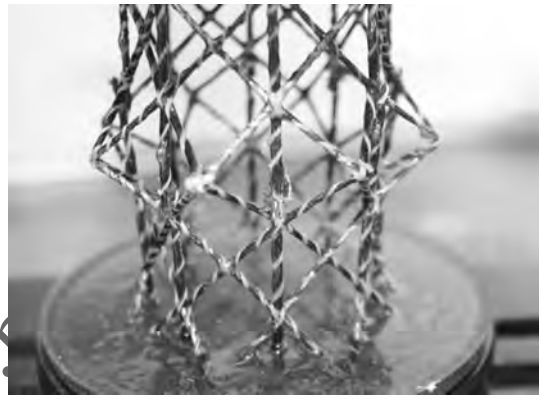


图 10　8 节点单重 IsoTruss 试件轴压破坏形貌

Fig. 10　Failure mode of 8-node single IsoTruss under compressive loading

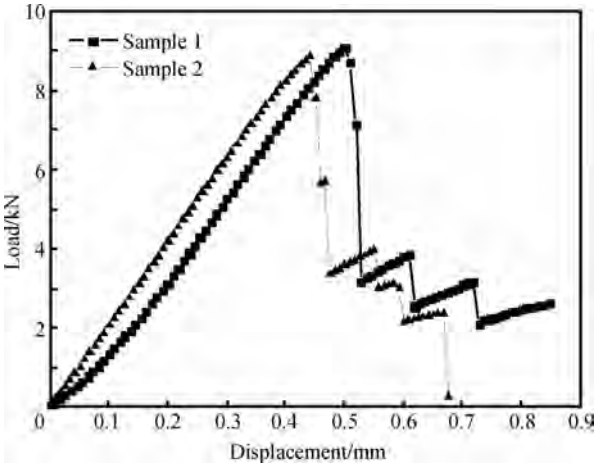


图 11　8 节点单重 IsoTruss 试件轴压载荷-位移曲线

Fig. 11　Load-displacement curves of 8-node single IsoTruss specimens under compression

如表 2 所示，8 节点单重 IsoTruss 试件的平均压缩刚度质量比为 1 944.8 (kN/mm)/kg，平均压

赠阅 复合材料学报

表 2　8 节点单重 IsoTruss 试件轴压力学性能

Table 2　Mechanical properties of 8-node single IsoTruss specimens under compressive loading

Sample	Stiffness/(kN·mm^{-1})	Stiffness to mass/(kN·mm^{-1}·kg^{-1})	Strength/kN	Strength to mass/(kN·kg^{-1})
1	20.8	1 962.3	9.1	858.5
2	21.2	1 927.3	8.9	809.1
Average	21.0	1 944.8	9.0	833.8

缩强度质量比为 833.8 kN/kg，能够满足 IsoTruss 展示件的轴压性能要求[7]。IsoTruss 性能展示中，四个总重 0.45 kg 的 IsoTruss 结构，沿结构轴向支撑重达 5 262 kg 混凝土块，承载质量比为 117 kN/kg。说明本文制造工艺和模具方案能够达到 IsoTruss 构件的制造要求。

此外，还进行了该结构的弯曲和扭转测试。其中长为 352 mm、质量为 35.2 g 的 8 节点单重 IsoTruss 试件采用三点弯曲测试，弯曲刚度为 73.2 kg/mm；长为 350 mm、质量为 31.5 g 的 8 节点单重 IsoTruss 试件扭转强度为 10.0 kg·m。

3.2　测试结果对比分析

3.2.1　IsoTruss 与复合材料格栅结构力学性能比较

与 IsoTruss 结构相似的构型为复合材料格栅柱状结构。如图 12 所示，复合材料格栅柱状结构由螺旋杆和环形杆构成。由于复合材料结构的成型和材料的形成同时进行，结构的性能既和结构参数相关也受工艺过程影响。因此，两类复合材料构件的比较应基于相似的结构参数和工艺过程。文献[18]采用湿法缠绕工艺制造 8 节点复合材料格栅柱状结构，并测试其轴压力学性能。该复合材料格栅柱状结构试件的质量为 8.8 g，长度为 95 mm，外径为 76.7 mm，与表 1 所示的 IsoTruss 试件的参数相当，且螺旋杆的数量都为 16 根，同时都是采用湿法缠绕工艺制造，因此具有可比性。文献[18]中的复合材料格栅柱状试件轴压力学性能为：压缩刚度为8.7 kN/mm，压缩刚度质量比为 993.2 (kN/mm)/kg，压缩强度为 3.2 kN，压缩强度质量比为 362.5 kN/kg。同表 2 比较可发现，8 节点单重 IsoTruss 试件的平均压缩刚度、平均压缩刚度质量比、平均压缩强度和平均压缩强度质量比分别为文献[18]所述复合材料格栅柱状试件的 2.4 倍、2.0 倍、2.8 倍和 2.3 倍。因此在本文和文献[18]的结构参数和工艺条件下，8 节点单重 IsoTruss 试件轴压性能高于 8 节点复合材料格栅柱状试件。

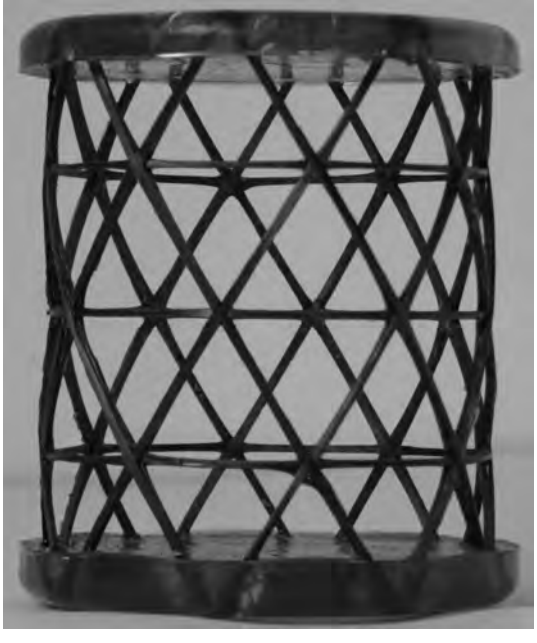


图 12　复合材料格栅柱状结构

Fig. 12　Composite grid cylinder structure

虽然在 4 类轴压力学性能指标中，IsoTruss 试件均高于复合材料格栅柱状试件，但 IsoTruss 结构可同复合材料格栅结构结合使用，以克服在构型上存在的不足。在构型上，IsoTruss 结构周期起伏的外形轮廓，难以铺设蒙皮，制约了其在火箭、导弹容框等具有光顺气动外形结构中的应用。此时，可将 IsoTruss 结构构置于复合材料格栅结构内部，为整个结构提供支撑，而复合材料格栅结构光顺的外形轮廓则为外蒙皮提供支撑。

3.2.2　IsoTruss 试件测试与数值模拟结果比较

数值模拟采用有限元软件 ANSYS 实现。模拟模型的几何参数与 IsoTruss 试件实测数据相同，模型采用 Beam189 单元剖分，材料性能参数为东丽 T700-12K 单向板的压缩力学性能数据[19]：纵向压缩模量 $E=98$ GPa，压缩强度 $\sigma=895$ MPa。由于测试过程中，试件端头采用树脂固化形成统一的加载端，近似于固支边界条件，因此数值模拟中采用固支边界条件。

由图 13 应力分布图可知，结构在轴压载荷作用下，纵向杆所受的压缩应力大于螺旋杆，且极限压缩应力位于纵向杆的中部，与测试中构件纵向杆

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

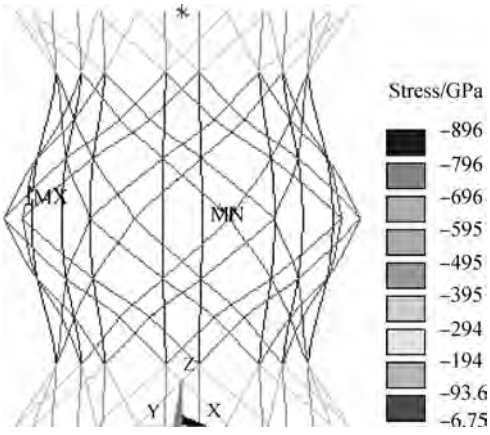


图 13　轴压载荷作用下 8 节点单重 IsoTruss 结构应力分布

Fig. 13　Stress distribution of 8-node single IsoTruss structure under compressive loading

表 3　试验结果与有限元结果比较

Table 3　Comparing test results with FEM results

Item	Experiment (average)	FEM	FEM ($0.64E$, 0.43σ)
Stiffness/(kN·mm^{-1})	21.0	29.5	18.8
Strength/kN	9.0	24.7	10.5

首先破坏的现象相符。表 3 为试验测试结果与数值模拟预测结果。可见，数值模拟的所得轴压刚度为 29.5 kN/mm，轴压强度为 24.7 kN，远大于试验测试值，该误差由以下原因导致：

(1) 纤维束的缠绕及芳纶纤维的绑缚都会引起碳纤维损伤，降低试验测试试件的力学性能，使数值预测值高于试验测试值。

(2) 采用缠绕工艺制造的试件，其杆的纤维体分数低于单向层压板的纤维体分数，力学性能低于单向层压板的力学性能，采用单向层压板力学性能作为数值模拟的材料参数，将使数值预测值高于试验测试值。

(3) 试件存在形状误差，影响试件各部分的均衡受载，而无几何缺陷的数值模拟模型将使数值预测值高于试验测试值。

其中，文献[2]指出试件较低的纤维体积分数将造成其压缩强度仅为传统单向层压板的 43%，而刚度为传统单向层压板的 64%。如表 3 所示，若将数值模拟中材料的压缩强度折减为原来的 43%，刚度折减为 64%，则数值模拟所得结构的压缩刚度为 18.8 kN/mm，压缩强度为 10.5 kN，与试验测试结果接近。因此，为了准确地预测 IsoTruss 结构的力学性能，建议采用相同的制造工艺，在相同的工艺条件下，制造材料性能试片，以该试片的性能参数作为 IsoTruss 结构性能分析的基础。

此外，仅对 8 根纵向杆进行强度计算，其极限载荷为 24.7 kN，与有限元分析中整个结构破坏极限载荷相同。间接说明轴压过程中，纵向杆和螺旋杆在结构承载中所发挥的作用有差异：结构的破坏主要受纵向杆影响，而螺旋杆则起到提高纵向杆稳定性的作用。因此，针对轴向压缩工况下的 IsoTruss 结构设计，可分别对纵向杆和螺旋杆的截面尺寸和布局进行优化，以进一步挖掘结构的承压潜能。

4　结　论

(1) 采用本文设计制造的柔性成型模具和芳纶纤维强化工艺，能够制造出 IsoTruss 超轻质复合材料结构。

(2) 在轴压测试中，制得的 8 节点单重 IsoTruss 试件表现出良好的力学性能。平均轴压刚度、平均轴压刚度质量比、平均轴压强度和平均轴压强度质量比分别为 21.0 kN/mm、1 944.8 (kN/mm)/kg、9.0 kN 和 833.8 kN/kg，均达到同类构件性能水平，并高于相应 8 节点复合材料格栅柱状构件性能。

(3) 轴压工况下，制得的 8 节点单重 IsoTruss 试件纵向杆和螺旋杆在结构承载中所发挥的作用有差异，结构的破坏主要受纵向杆影响，结构的破坏模式为纵向杆的压缩折断。

参考文献：

[1] 杜善义. 先进复合材料与航空航天 [J]. 复合材料学报，2007，24(1)：1-11.
Du Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：1-11.

[2] Vasiliev V V，Barynin V A，Razin A F. Anisogrid composite lattice structures — development and aerospace applications [J]. Composite Structures，2012，94(3)：1117-1127.

[3] Totaro G，de Nicola F. Recent advance on design and manufacturing of composite anisogrid structures for space launchers [J]. Acta Astronautica，2012，81(2)：570-577.

[4] Evans A G，Hutchinson J W，Fleck N A，et al. The topological design of multifunctional cellular metals[J]. Progress in Materials Science，2001，46(3-4)：309-327.

[5] Wang B，Wu L Z，Ma L，et al. Mechanical behavior of the sandwich structure with carbon fiber-reinforced pyramidal lattice truss core[J]. Materials and Design，2010，31(5)：2659-2663.

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

[6] Francom L R, Jensen D W. Three-dimensional Iso-Truss structure: US Patent, WO 98/45556 [P]. 1998-10-15.

[7] Structural capability [EB/OL]. [2012-10-05]. http://www.isotruss.org.

[8] Delta 7 Arantix lightweight hardtail mountain bike [EB/OL]. [2012-11-10]. http://www.delta7bikes.com/arantix-mountain-bike.htm.

[9] Jensen D W, Francom L R. Iso-Truss structure: US Patent, 2005/0115186A1 [P]. 2005-06-02.

[10] 黄发荣，周 燕. 先进树脂基复合材料 [M]. 北京：化学工业出版社，2008：294-299.
Huang Farong, Zhou Yan. Advanced polymer composite [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 294-299.

[11] Jensen C M. Flexural behavior of a graphite/epoxy IsoTruss [D]. Provo: Birgham Young University, 2000.

[12] Keller B S. Tension, torsion, and flexure of an IsoTruss™ structure with an integral cylindrical end[D]. Provo: Birgham Young University, 2003.

[13] Hansen S M. Influence of consolidation and interweaving on compression behavior of IsoTruss™ structures [D]. Provo: Birgham Young University, 2004.

[14] Rackliffe M E. Development of ultra-lightweight IsoTruss™ grid structures [D]. Provo: Birgham Young University, 2002.

[15] Ayers Ⅲ J T. Hydrodynamic drag and flow visualization of IsoTruss lattice structures[D]. Provo: Birgham Young University, 2005.

[16] Ferrell M J. Flexural behavior of carbon/epoxy IsoTruss™-reinforced concrete beam-columns [D]. Provo: Birgham Young University, 2005.

[17] Scoresby B F. Low-velocity longitudinal and radial impact of IsoTruss™ grid structures[D]. Provo: Birgham Young University, 2003.

[18] Lai C L, Liu C, Wang J B. Composite grid cylinder vs. composite tube: comparison based on compression test, torsion test and bending test[C]// 37th International MATA-DOR Conference, 2012.

[19] 张国腾，陈蔚岗，杨 波，等. T700 碳纤维/环氧复合材料力学性能试验研究 [J]. 纤维复合材料，2009(2)：49-52.
Zhang Guoteng, Chen Weigang, Yang Bo, et al. Testing research on mechanical properties of T700 carbon fiber/epoxy composites [J]. Fiber Composites, 2009(2): 49-52.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0383-05

SnO_2 修饰石墨毡电极的制备及其性能表征

全下文载

乔永莲*[1]，刘会军[2]，许 茜[2]，孙福权[1]
(1. 中航工业沈阳飞机工业(集团)有限公司 工艺研究所，沈阳 110850；2. 东北大学 材料与冶金学院，沈阳 110819)

摘 要： 采用 H_2O_2 对石墨毡(GF)进行预处理，然后在其表面电沉积 Sn，最后在 120 ℃烘箱氧化 24 h 制备出 SnO_2 修饰的石墨毡电极。通过扫描电镜(SEM)对 SnO_2 修饰前后的石墨毡表面形貌进行表征，采用循环伏安法研究了 SnO_2 修饰后石墨毡电极的电化学性能。结果表明：SnO_2 能够均匀地包覆在石墨毡表面；SnO_2 修饰石墨毡后 V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化峰的峰电流由 0.053 8 A 增加到 0.070 8 A，与未处理石墨毡相比增加了 31.5%，反应峰出峰持续时间提高，说明 SnO_2 对 V^{4+}/V^{5+} 电对电极过程具有一定的催化作用。析氧电位由 1.382 V 增加到了 1.517 V，使电极在 $VOSO_4$ 溶液中的电化学窗口变宽。

关键词： 石墨毡；电沉积；SnO_2；催化；电极过程
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and characterization of the modified graphite felt electrode by SnO_2

QIAO Yonglian*[1], LIU Huijun[2], XU Qian[2], SUN Fuquan[1]
(1. Technology Research Institute, AVIC Shenyang Aircraft Corporation, Shenyang 110850;
2. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819)

Abstract: The graphite felt (GF) was pretreated with H_2O_2, and then Sn was electrodeposited on pretreated GF. At last, the SnO_2 modified GF was obtained by oxidation of Sn at 120 ℃ for 24 h. The morphologies of GF before and after modified by SnO_2 were characterized by SEM, and the electrochemical properties of GF modified by SnO_2 were investigated by cyclic voltammogram. The results show that the SnO_2 coating is uniformly formed on the surface of GF. The oxidation peak current increases from 0.053 8 A to 0.070 8 A, which means 31.5% improves before and after SnO_2 modification of GF. The duration time of oxidation enhances after SnO_2 modified, which indicates that SnO_2 performs a catalytic action upon the reaction of vanadium ions. In addition, the potential of oxygen evolution increases from 1.382 V to 1.517 V. Therefore, the electrochemical window of GF electrode in $VOSO_4$ solution is widened by modification of SnO_2.

Keywords: graphite felt; electrodeposition; SnO_2; catalysis; electrode process

目前，钒电池石墨毡(GF)电极材料的改性研究主要是在其表面沉积金属或金属氧化物，以达到活化电极的作用[1]。Sun 和 Skyllas-Kazacos[2]对经过氧化处理的石墨毡进行注入和离子交换在石墨毡表面进行金属化处理，附着的金属离子分别有 Pt^{4+}、Pd^{2+}、Au^{4+}、Mn^{2+}、Te^{4+}、In^{3+} 和 Ir^{3+}。王文红等[3-4]将热处理的石墨毡在 H_2IrCl_6 的溶液中浸泡后在空气中 450 ℃加热，可以得到 Ir 单质修饰的碳毡。对钒电池正极反应表现出良好的电化学催化性。Liu J G 等[5-6]采用碳纳米管对碳毡和玻碳电极进行修饰，修饰后的碳毡和玻碳电极表现出良好的电化学活性。

SnO_2 在电极修饰方面也有广泛的应用，黄峰等[7]将纳米 SnO_2 电极用于 Li 离子电池的负极时与碳负极的电化学性能相似；Fockedey 和 Lierde[8]采用与涂覆钛基平板电极相同的方法，将掺 Sb 的 SnO_2 涂覆在钛泡沫颗粒上，制成 $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$ 三维粒子电极并用于处理苯酚废水；Liu Y 等[9]制备了 IrO_2/SnO_2（10：90，摩尔比）电极；在 Polcaro[10]的研究工作中，制备了 Ti/SnO_2 电极和 Ti/PbO_2 电极，并探讨了在这两种电极上 2-氯酚的电化学氧化过程。

收到初稿日期： 2013-03-14；**收到修改稿日期：** 2013-07-17；**网络出版时间：** 2013-07-29 12:36
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130729.1236.007.html
通讯作者： 乔永莲，高级工程师，研究方向为材料化学。 E-mail:qiaoyonglian80@163.com

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

本文中采用金属氧化物 SnO_2 作为电催化剂用于修饰石墨毡电极。通过阴极电沉积方法在石墨毡表面获得 SnO_2 修饰层；对沉积后石墨毡的微观形貌进行表征；并分析了 SnO_2 修饰后石墨毡在 $VOSO_4$ 水溶液中的电化学行为。

1　实验材料及方法

本实验用 H_2O_2 对石墨毡进行预处理，这是为了提高电极表面的亲水性，增加表面含氧官能团的数量，以及在后期电沉积过程中提高 SnO_2 与石墨毡之间的结合力。

H_2O_2 处理石墨毡：将 H_2O_2 置于 80 ℃水浴中 3 h 后取出，待冷却至室温后将石墨毡取出，用超声清洗 10 min，然后放入烘干箱中烘干 24 h，取出备用。

本实验以 Sn 板作为阳极材料，预处理后的石墨毡电极作为阴极材料构成闭合回路(石墨毡电极的制作参考 Floner 和 Geneste[11] 的工作)，所用电源为 RXN-305D 直流稳压电源(电压量程为 0～30 V，电流量程为 0～5 A)。电流密度大小为 0.02～0.15 A·cm^{-2}，外加电磁搅拌，以防止产生浓差极化。电镀液温度为 25 ℃。

电极反应为

阳极：　$Sn-2e = Sn^{2+}$　　(1)

阴极：　$Sn^{2+}+2e = Sn$　　(2)

将电镀后的石墨毡试样经 120 ℃烘箱氧化 24 h，即得到 SnO_2 镀层。SnO_2 修饰石墨毡电极的制备流程如图 1 所示。

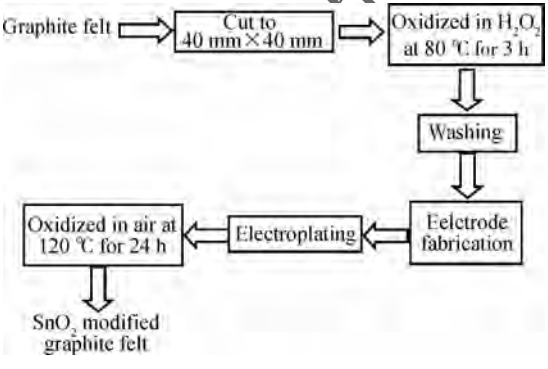


图 1　SnO_2 修饰石墨毡电极的制备流程

Fig. 1　Procedure for preparing SnO_2 modified GF electrode

电解液的配制：称取 8.59 g $SnSO_4$、1 g 抗坏血酸、60 mL 98%浓 H_2SO_4，溶于去离子水中，然后于 1 000 mL 容量瓶中定容，即得电镀液。

电解液中各个成分的作用[12]：H_2SO_4——防止 Sn^{2+} 水解和可能存在的 Sn^{4+} 水解，以免溶液浑浊，增加镀液的导电性，从而降低槽电压，提高分散能力；促进阳极溶解；$SnSO_4$——主盐，提供阴极放电所需的 Sn^{2+}；抗坏血酸——抗氧化剂。

通过日本岛津公司的 SSX-550 扫描电镜(SEM)表征石墨毡电沉积 SnO_2 前后的表面微观形貌。采用循环伏安法表征石墨毡电沉积 SnO_2 前后其在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的电化学行为，并确定 SnO_2 的最优沉积条件。

2　结果与讨论

图 2 为未处理和经氧化处理的石墨毡及 SnO_2 修饰石墨毡的 SEM 图。可以发现，其表面有一些沟槽，这有利于增大石墨毡的表面积，从而增加电化学反应的界面。但是沟槽中有一些沉积物，这可能会影响到石墨毡的亲水性、电化学反应活性以及 SnO_2 镀层与其结合力，因此在沉积 SnO_2 前必须先将其除去。由图 2(b)可见，与未处理石墨毡相比，经过处理后的石墨毡表面变得更加光滑，表明 H_2O_2 处理后沟槽中的的沉积物已经除去，露出了活性表面，使其亲水性得到了改善[13]。

图 2(c)和图 2(d)分别为电流密度为 0.07 A·cm^{-2} 沉积 2 h 和 0.15 A·cm^{-2} 沉积 1 h 后氧化得到的 SnO_2 修饰石墨毡 SEM 图。图 2(e)为图 2(c)中标记位置的能量色散 X 射线光谱仪(EDX)结果及各元素的原子百分比和质量百分比。分析知 Sn 涂层经过氧化处理后表面主要由 SnO_2 组成。对比图 2(c)和图 2(d)可以发现，SnO_2 镀层都能够包覆在石墨毡表面。但是低电流密度下电沉积速率较慢，因此 SnO_2 晶粒尺寸较小，表面比较光滑，镀层较均匀。并且电沉积过程中发现，石墨毡深镀能力较好，不存在黑心问题。图 2(f)为根据文献中报道总结得到的 SnO_2 层形成过程示意图[14-15]。

图 3 是 SnO_2 修饰前后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线，图中 SCE 为饱和甘汞电极。分析得知，O_1 和 R_1、O_2 和 R_2、O_3 和 R_3 峰分别对应 V^{2+}/V^{3+}、V^{3+}/V^{4+}、V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化还原峰。通过对比发现，SnO_2 修饰后的石墨毡电极氧化还原峰的峰电位偏移较大，说明 SnO_2 修饰后，石墨毡电极发生了极化，但氧化还原反应的峰电流都有所增加，特别是氧化峰增加得较多，说明 SnO_2 对钒离子在石墨毡电极上的反应具有催化作用。此外沉积 SnO_2

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅

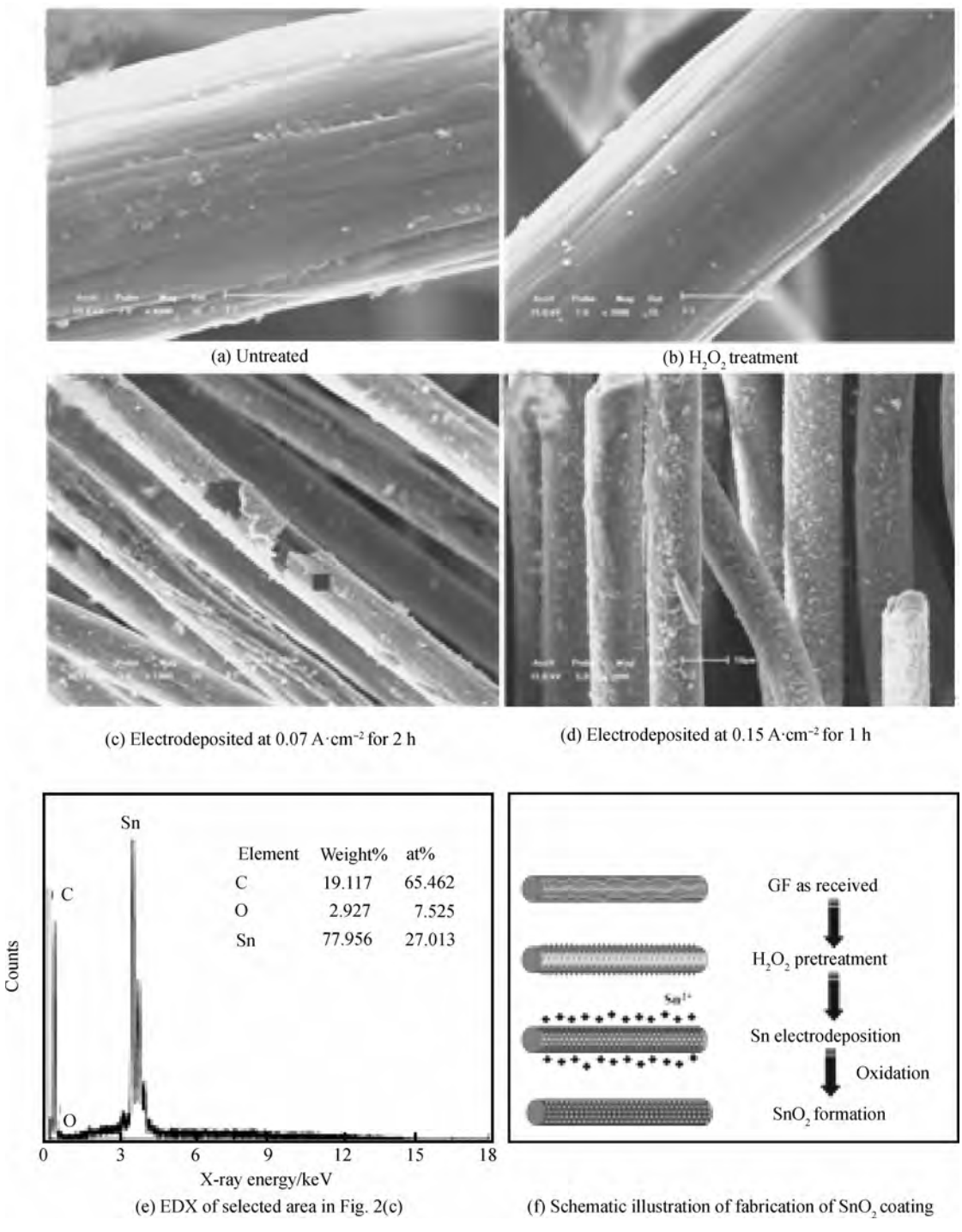


图 2　石墨毡电沉积前后的 SEM 图及 SnO_2 镀层形成示意图

Fig. 2　SEM images of GF before and after electrodeposition and schematic illustration of fabrication of SnO_2 coating

后石墨毡电极的氧化还原峰不尖锐，呈现出宽化的趋势，这是由于石墨毡电极表面包覆 SnO_2 后，在电化学测量过程中，V^{4+} 向电极扩散时，必须渗透过包覆层或直接在包覆层表面进行反应，这就需要克服一定的能垒，因此在循环伏安曲线上出现电压滞后和电流峰宽化的现象。经过 SnO_2 催化后的石墨毡电极上 V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化峰的峰电流由 0.053 8 A 增加到 0.070 8 A，与未处理石墨毡相比增加了 31.5%。另外，经过 SnO_2 催化后的石墨毡电极最阳极端的析氧电位由 1.382 V 增加到了 1.517 V，与未处理石墨毡相比析氧电位提高了 9.8%。因此，经过 SnO_2 修饰后延缓了电极的析氧，使电

极在 $VOSO_4$ 溶液中的电化学窗口变宽。

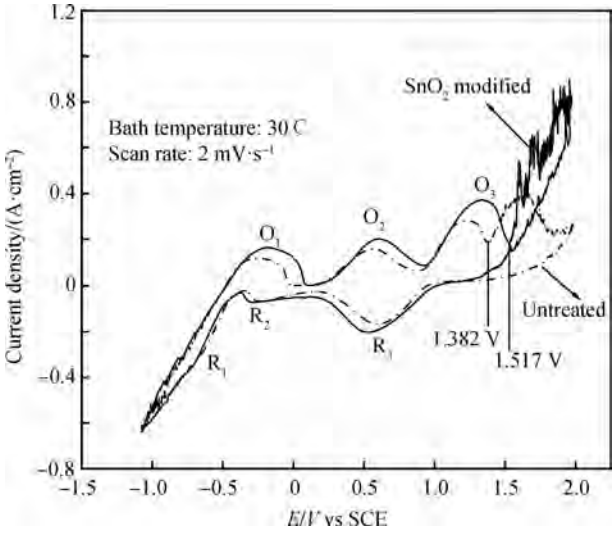


图 3　沉积 SnO_2 前后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3　Cyclic voltammograms of GF (before and after modified by SnO_2) in 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$

图 4 为不同条件下沉积 SnO_2 后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线。对比 3 条曲线可以发现，电流密度为 0.07 A·cm^{-2} 沉积 2 h 所得的石墨毡电极的循环伏安曲线峰电流较大，而且峰比较宽，说明 SnO_2 对钒离子在石墨毡电极上的反应具有催化作用。图 4中曲线 c 的峰电流比较大，可能是由于低电流密度沉积时，沉积速度较慢，石墨毡深镀能力较好，不存在黑心问题，这使 SnO_2 镀层能够均匀地包覆在石墨毡表面，因此电化学测量所得循环伏安曲线峰电流较大。此外 SnO_2 完全包覆石墨毡电极的氧化还原峰不尖锐，呈现出宽化的趋势，这是因为电极包覆 SnO_2 后，钒电池在充电过程中，V^{4+} 向电极表面扩散时，必须渗透过包覆层或直接在包覆层表面进行反应，这就需要克服一定的能垒，所以在循环伏安曲线上出现电压滞后和电流峰宽化的现象。另外最阳极端析氧反应峰电位正移，说明沉积 SnO_2 可延缓析氧反应的发生。

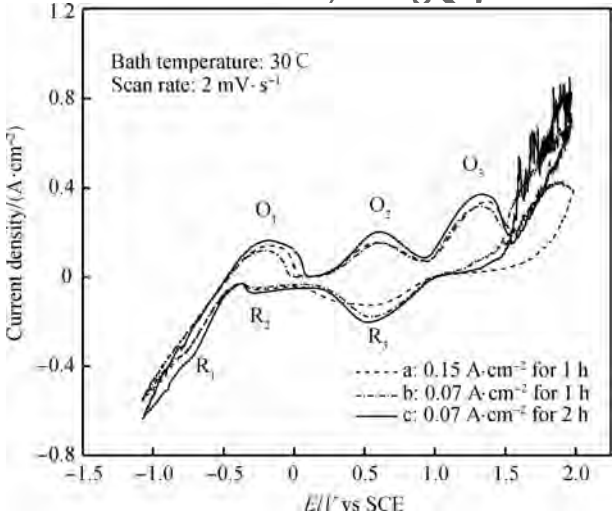


图 4　不同条件下沉积 SnO_2 后石墨毡电极在 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4　Cyclic voltammograms of GF modified by SnO_2 under different conditions in 2 mol·L^{-1} H_2SO_4+2 mol·L^{-1} $VOSO_4$

3　结　论

采用电沉积的方法在石墨毡表面电沉积得到了 SnO_2 修饰的石墨毡电极。

(1) 石墨毡表面电沉积 SnO_2 后，V^{2+}/V^{3+}、V^{3+}/V^{4+}、V^{4+}/V^{5+} 电对的氧化反应峰电流均提高，氧化反应峰出峰持续时间提高，说明 SnO_2 对钒离子在电极表面的反应具有一定的催化作用。且对 V^{4+}/V^{5+} 电对的催化作用更加明显。使其氧化峰的峰电流由 0.053 8 A 增加到 0.070 8 A。

(2) 与未处理石墨毡相比增加了 31.5%。析氧电位由 1.382 V 增加到了 1.517 V，与未处理石墨毡相比析氧电位提高了 9.8%，使石墨毡电极在 $VOSO_4$ 溶液中的电化学窗口变宽。

参考文献：

[1] Raghu S C, Ulaganathan M, Lim T M, et al. Electrochemical behaviour of titanium/iridium (IV) oxide: tantalum pentoxide and graphite for application in vanadium redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 238: 103-108.

[2] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fiber in acidic vanadium solution [J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(7): 513-517.

[3] 王文红，薛方勤，王新东，等. Ir 修饰碳毡对 VO^{2+}/VO_2^+ 电对电催化性能的影响[J]. 材料研究学报，2007，21(5)：542-546.
Wang Wenhong, Xue Fangqin, Wang Xindong, et al. Electrocatalytic activity of Ir-modified carbon felt for VO^{2+}/VO_2^+ redox reaction [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(5): 542-546.

[4] Wang W H, Wang X D. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery [J]. Electrochimica Acta, 2007, 24(52): 6755-6762.

[5] Wei G J, Jia C K, Liu J G, et al. Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

redox flow battery application [J]. Journal of Power Sources, 2012, 220: 185-192.

[6] Li W Y, Liu J G, Yan C W. Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for VO^{2+}/VO_2^+ for a vanadium redox flow battery [J]. Carbon, 2011, 49(11): 3463-3470.

[7] 黄 峰，詹 晖，周运鸿，等. 纳米 SnO_2 负极的电化学性质 [J]. 应用化学，2007，24(3)：268-272.
Huang Feng, Zhan Hui, Zhou Yunhong, et al. Electrochemical study of nano-SnO_2 anode [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2007, 24(3): 268-272.

[8] Fockedey E, Lierde A V. Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes [J]. Water Research, 2002, 36(16): 4169-4175.

[9] Liu Y, Li Z Y, Li J H. IrO_2/SnO_2 electrodes: prepared by sol-gel process and their electrocatalytic for pyrocatechol [J]. Acta Material, 2004, 52(3): 721-727.

[10] Polcaro A M, Palmas S, Renoldi F, et al. On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anodesin electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(2): 147-151.

[11] Floner D, Geneste F. Homogeneous coating of graphite felt by nickel electrodeposition to achieve light nickel felts with high surface area [J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9(9): 2271-2275.

[12] 代文彪. 酸性硫酸盐光亮镀锡添加剂的应用 [J]. 材料保护，2007，40(7)：70-71.
Dai Wenbiao. Application of additives for bright tin electroplating from acidic sulfate bath [J]. Materials Protection, 2007, 40(7): 70-71.

[13] 袁 俊，余晴春，刘逸枫，等. 全钒液流电池性能及其电极材料的研究 [J]. 电化学，2006，12(3)：271-274.
Yuan Jun, Yu Qingchun, Liu Yifeng, et al. Studies on performance and electrode materials for all vanadium flow battery [J]. Electrochemistry, 2006, 12(3): 271-274.

[14] Kang Y Q, Cao M S, Yuan J, et al. Preparation and microwave absorption properties of basalt fiber/nickel core-shell heterostructures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 495(1): 254-259.

[15] Zou G Z, Cao M S, Zhang L, et al. A nanoscale core-shell of $\beta-SiC_P-Ni$ prepared by electroless plating at lower temperature [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(1): 108-112.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0388-08

SiC_P/AZ91 复合材料的显微组织、力学性能及强化机制

全文下载

邓坤坤*1，王翠菊2，王晓军3
(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院，太原 030024；2. 太原锅炉集团有限公司，太原 030021；
3. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院，哈尔滨 150001)

摘 要： 通过搅拌铸造工艺制备出 SiC_P 体积分数分别为 2%、5%、10%和 15%的 4 种 5 μm SiC_P/镁合金(AZ91)复合材料。对 5 μm SiC_P/AZ91 进行了固溶、锻造和热挤压。通过与 AZ91 对比，研究了 SiC_P 对 AZ91 基体热变形后显微组织和力学性能的影响规律。结果表明：SiC_P/AZ91 热变形后的晶粒尺寸取决于 SiC_P 的体积分数。SiC_P 的体积分数由 0%增加到 10%时，SiC_P/AZ91 热变形后的平均晶粒尺寸减小；当 SiC_P 颗粒继续增加到体积分数为 15%时，平均晶粒尺寸反而增大。SiC_P 的加入能显著提高 AZ91 的屈服强度和弹性模量，并随颗粒体积分数的增加而增大。SiC_P 对 AZ91 基体的强化作用主要源于位错强化、细晶强化和载荷传递作用，其中，细晶强化对屈服强度的贡献最大。

关键词： 金属基复合材料；颗粒增强；热变形；显微组织；力学性能；强化机制
中图分类号： TG146.2 **文献标志码：** A

Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanism of SiC_P/AZ91 composites

DENG Kunkun*1, WANG Cuiju2, WANG Xiaojun3
(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Taiyuan Boiler Group Co. Ltd., Taiyuan 030021, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The four kinds of 5 μm SiC_P/Mg alloy (AZ91) magnesium matrix composite with the volume fraction of 2%, 5%, 10% and 15%, respectively, were fabricated by stir casting. After the solution treatment, forging and hot extrusion, the effect of SiC_P on the microstructure and mechanical properties of AZ91 matrix were investigated by compared with the monolithic AZ91 alloy. The results show that the grain size of SiC_P/AZ91 depends on the volume fraction of SiC_P. The average grain size of composite matrix decreases as the volume fraction increased from 0% to 10%, the grain size increases as SiC_P volume fraction continuing increased to 15%. The addition of SiC_P can improve the yield strength and modulus of AZ91 significantly, and they increase with the volume fraction of SiC_P. The strengthening effects of SiC_P on AZ91 matrix are mainly attributed to dislocation strengthening mechanism, grain refinement and load transfer effect, the grain refinement plays a main role on improving the yield strength.

Keywords: metal-matrix composites; particle-reinforcement; hot deformation; microstructure; mechanical properties; strengthening mechanism

实用金属材料中，镁合金是自然界中能够使用的最轻的金属结构材料[1]。但其低模量、低强度、低磨损抗力、高热膨胀系数和较差的高温性能等限制了镁合金作为结构材料在工业上的应用。为拓展镁合金的应用范围，兼顾其优点的同时弥补其不足，开展高强度、高模量镁基复合材料的研究具有重要意义[2]。镁基复合材料根据增强相的种类不同可分为：连续纤维增强镁基复合材料、短纤维/晶须增强镁基复合材料和颗粒增强镁基复合材料。其中，颗粒增强镁基复合材料具有生产成本低廉和工

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-08-15；**网络出版时间：** 2013-09-14 15:59
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1559.007.html
基金项目： 国家自然科学基金(51201112，51101043)；高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题(20121402120004)；山西省青年科技研究基金(2013021013-3)；太原理工大学 2012 年校青年基金(2012L004)
通讯作者： 邓坤坤，博士，硕士生导师，研究方向为镁合金及镁基复合材料。 E-mail：jamsdk@163.com

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

艺简单等优点，受国内外广泛关注[3-6]。

铸态镁基复合材料存在气孔、疏松和缩孔等缺陷[6]，基体晶粒粗大，颗粒沿晶界分布，因此其力学性能较低。为了改善镁基复合材料的致密性，细化基体晶粒和进一步提高其力学性能，需对铸态镁基复合材料进行热变形[6-7]。研究结果表明[8-10]，热变形一方面能够显著细化基体晶粒尺寸，另一方面能够明显改善颗粒分布，提高镁基复合材料的致密度，从而使镁基复合材料的力学性能得到大幅度提高。在前期工作中，对 SiC_P 体积分数为 10%的 SiC_P/AZ91 复合材料进行了两步热变形(锻造＋热挤压)，研究结果表明[11]：经热变形后，一方面，SiC_P 在镁基体中分布更加均匀；另一方面，基体晶粒尺寸得到显著细化，使镁基复合材料的强度得到大幅度提高。然而关于微米 SiC_P 的体积分数对镁热变形后显微组织和力学性能的影响规律，到目前为止报道较少。为此，本文通过搅拌铸造工艺制备体积分数分别为 2%、5%、10%和 15%的 4 种5 μm SiC_P/AZ91 镁基复合材料，研究颗粒体积分数对镁热变形后显微组织和力学性能的影响规律，揭示了其增强机理。

1 实验材料及方法

本文以 AZ91 镁合金为基体，以平均颗粒直径为 5 μm 的 α 型 SiC_P 为增强相。通过搅拌铸造工艺制备了体积分数分别为 2%、5%、10%和 15%的 4 种 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料。为消除 $Mg_{17}Al_{12}$ 对镁热变形后显微组织及力学性能的影响，首先对制备出的复合材料铸锭进行固溶处理(415 ℃＋24 h)，然后对其进行两步热变形：(1)在 420 ℃以 50%的变形量(高度减少量)进行锻造；(2)在 370 ℃以 16∶1的挤压比进行热挤压。两次热变形都在 200 t 压力机上进行。热变形前均采用石墨油对磨具进行润滑，变形速度均为 15 mm/s。热变形后的宏观形貌如图 1 所示。为揭示 SiC_P 对镁热变形后显微组织和力学性能的影响规律，AZ91镁合金以上述工艺进行热变形。



图 1 SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的宏观形貌

Fig. 1 Surface morphology of as-deformed SiC_P/AZ91 composite

采用 Olympus D11 型光学显微镜对 AZ91 合金和 SiC_P/AZ91 复合材料进行组织观察。试样经金相砂纸磨光后以 MgO 为抛光剂在绒布上抛光，腐蚀剂配比为：苦味酸 5.5 g＋酒精 90 mL＋乙酸 5 mL＋蒸馏水 10 mL，腐蚀时间为 60～100 s。利用 Image Pro-Plus 软件对合金和复合材料的光学显微组织进行分析，统计晶粒尺寸分布并测量平均晶粒尺寸。为保证统计的准确性，每种组织统计 4 张金相照片。采用 Hitachi S-3 000N 扫描电镜对 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的微观组织进行观察。拉伸试验在 Instron5569 万能试验机上进行，拉伸速度为 0.5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 SiC_P/AZ91 的显微组织

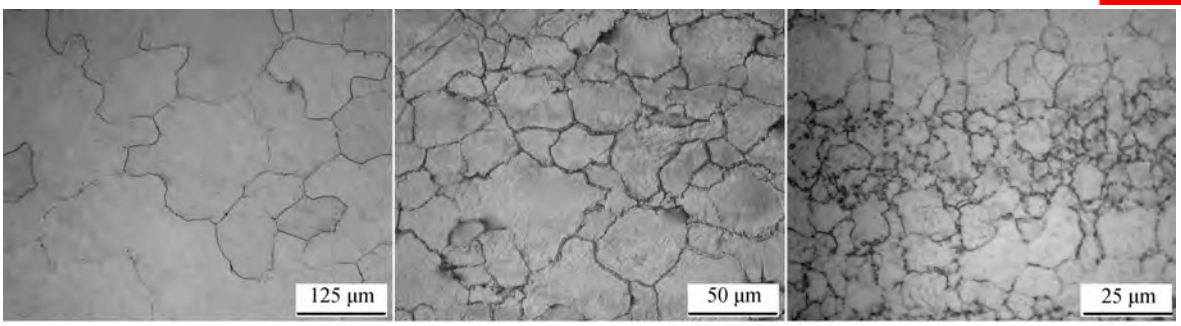
AZ91 镁合金两步热变形前后的光学显微组织如图 2 所示。由图可见，与铸态组织相比，经两步热变形后，AZ91 合金的平均晶粒尺寸得到逐步细化。铸态 AZ91 合金的平均晶粒尺寸约为 120 μm (见图 2(a))。经一次锻造后，平均晶粒尺寸降低至约 25 μm(见图 2(b))。经二次热挤压后，晶粒尺寸降低至约 6 μm。在前期工作中，对 SiC_P 体积分数为 10%的 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料进行了两步热变形，研究结果表明[11]，经两步热变形后，不仅平均晶粒尺寸得到显著细化，而且 SiC_P 在镁基体中分布更加均匀。

图 3 为 2%、5%、10%和 15%这 4 种 5 μm SiC_P/AZ91 镁基复合材料两步热变形后的 SEM 组织。由图可见，两步热变形后，4 种体积分数的 SiC_P 在基体中分布都比较均匀。这是因为复合材料经两步热变形的变形量较大，基体进入颗粒偏聚区的能力增强，从而有利于消除颗粒偏聚区和改善颗粒分布。同时还可以发现，热变形后颗粒沿挤压方向存在一定的定向排布现象，这是由于热变形过程中，颗粒随基体塑性变形而发生转动，由铸态时的随机分布变为沿平行于挤压方向的定向排布。当 SiC_P 的体积分数增加到 15%时，由于热变形过程中基体流动阻力增大，热变形后容易形成沿挤压方向伸长的挤压带，如图 3 (d)中白色方块所示。

图 4 为 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料两步热变形后的光学显微组织。图 5 为利用 Image Pro-Plus

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

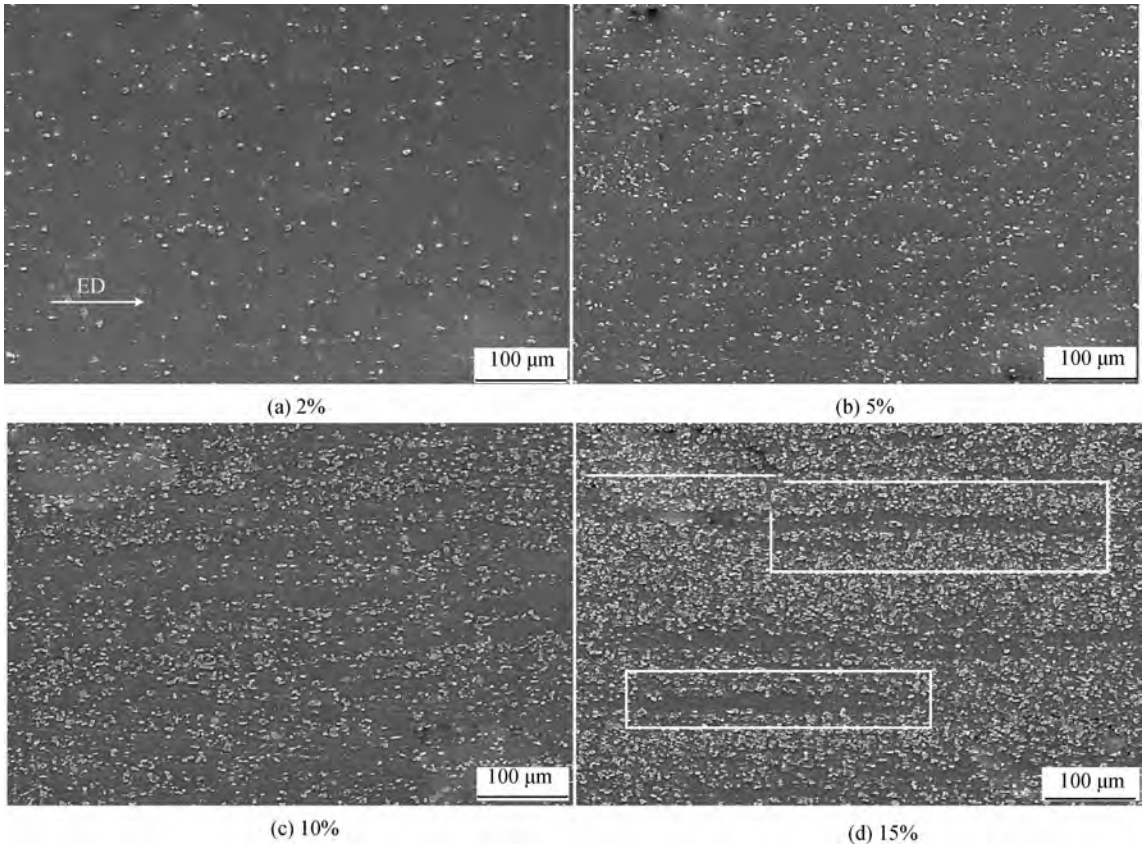
赠阅 复合材料学报



(a) As cast [9] (b) As forged [9] (c) As extruded [12]

图 2 AZ91 合金热变形前后的光学显微组织

Fig. 2 Optical microstructures of as-deformed AZ91 alloy



(a) 2% (b) 5%

(c) 10% (d) 15%

图 3 不同 SiC_P 体积分数的 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of as-deformed 5 μm SiC_P/AZ91 composites with different SiC_P volume fractions

软件统计的复合材料热变形后的晶粒尺寸分布与平均晶粒度。由图可见，与基体合金相比，少量 SiC_P（体积分数为 2%）的加入可使 AZ91 基体得到显著细化，并沿挤压方向形成由再结晶小晶粒构成的变形带，基体由大小晶粒构成。随着 5 μm SiC_P 体积分数的增加，复合材料基体中的大晶粒减少，再结晶小晶粒增多。从而使复合材料的平均晶粒尺寸随 5 μm SiC_P 体积分数的增加而减小，当 SiC_P 的体积分数为 10%时，复合材料的平均晶粒尺寸最小，当 SiC_P 体积分数增加到 15%时，复合材料的平均晶粒尺寸增大。

5 μm SiC_P 体积分数对基体热变形后的晶粒尺寸有重要影响。一般认为，复合材料在变形过程中，不可变形颗粒周围能够产生高位错密度和较大取向梯度的区域，称为颗粒变形区（PDZ）[13-14]。PDZ 的存在表明，颗粒附近变形程度较大，位错密度较高，因而单位体积畸变能的变化 ΔE_s 也较大，根据再结晶形核的临界形核半径 $R = 2\gamma/\Delta E_s$（γ 为单位面积的界面能），可得出再结晶核心临界形核尺寸减小，再结晶形核率 N 增大，故有利于再结晶

赠阅 复合材料学报

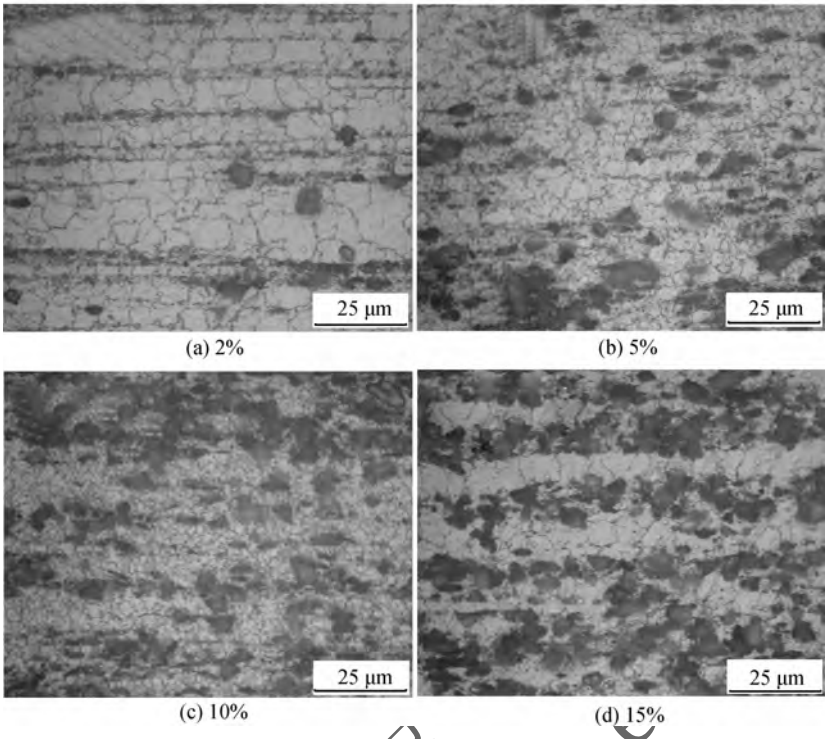


图 4　不同 SiC_P 体积分数的 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的光学显微组织

Fig. 4　Optical microstructures of as-deformed 5 μm SiC_P/AZ91 composites with different SiC_P volume fractions

后晶粒细化。另一方面，PDZ 的存在有利于再结晶晶粒的长大。随颗粒体积分数的增加，PDZ 增多，再结晶形核率 N 和再结晶晶粒的长大速度 G 都随之增大。而热变形后再结晶晶粒尺寸 $d = CG/N$，其中 C 为常数。故热变形后的晶粒大小取决于 N 和 G 的相对大小。但当颗粒体积分数由 10% 增加到 15%时，镁基体内的 SiC 含量较多，尽管有利于再结晶形核，使 N 增大，但热变形过程中 15% 的 SiC_P 对镁基体阻碍作用较大，热变形过程中产生的热量较多，有利于再结晶小晶粒长大，即同 N 相比，G 增加较快，使得 G/N 增大，复合材料热变形后的平均晶粒尺寸增大。

2.2　SiC_P/AZ91 的力学性能

图 5 为 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的力学性能。由图可见，少量 SiC_P 的加入，能显著提高 AZ91 的屈服强度和弹性模量，但延伸率降低。并且随着颗粒体积分数的增加，SiC_P/AZ91 复合材料的屈服强度和弹性模量增加，延伸率降低。可见微米 SiC_P 对 SiC_P/AZ91 复合材料的力学性能有重要影响。图 4 和图 6 表明，SiC_P 的加入可促使 AZ91 基体的晶粒尺寸得到显著细化，根据 Hall-Peth 公式，材料的屈服强度随晶粒尺寸的减小而增大。另一方面，由于 SiC_P 与 AZ91 基体的热膨胀系数不

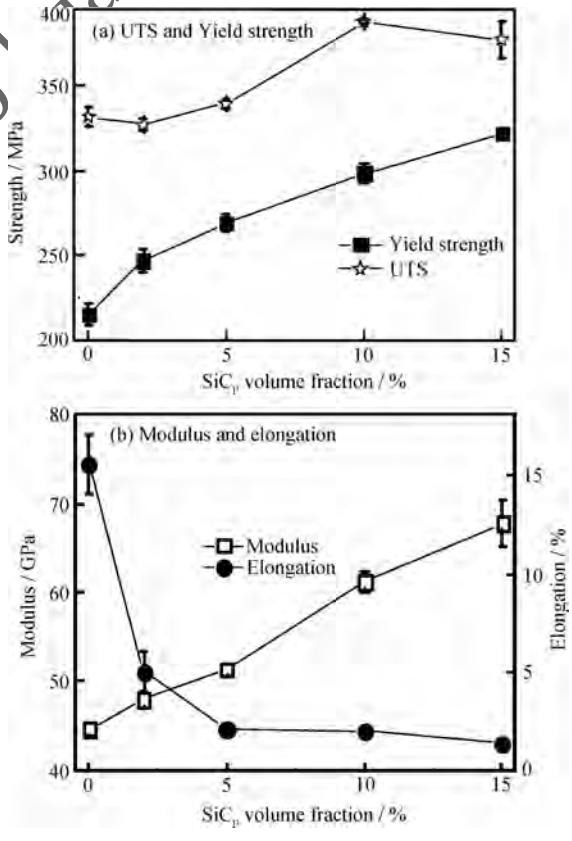


图 5　5 μm SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的力学性能

Fig. 5　Mechanical properties of the as-deformed 5 μm SiC_P/AZ91 composites

复合材料学报 http://mcixb.buaa.e

赠阅 复合材料学报

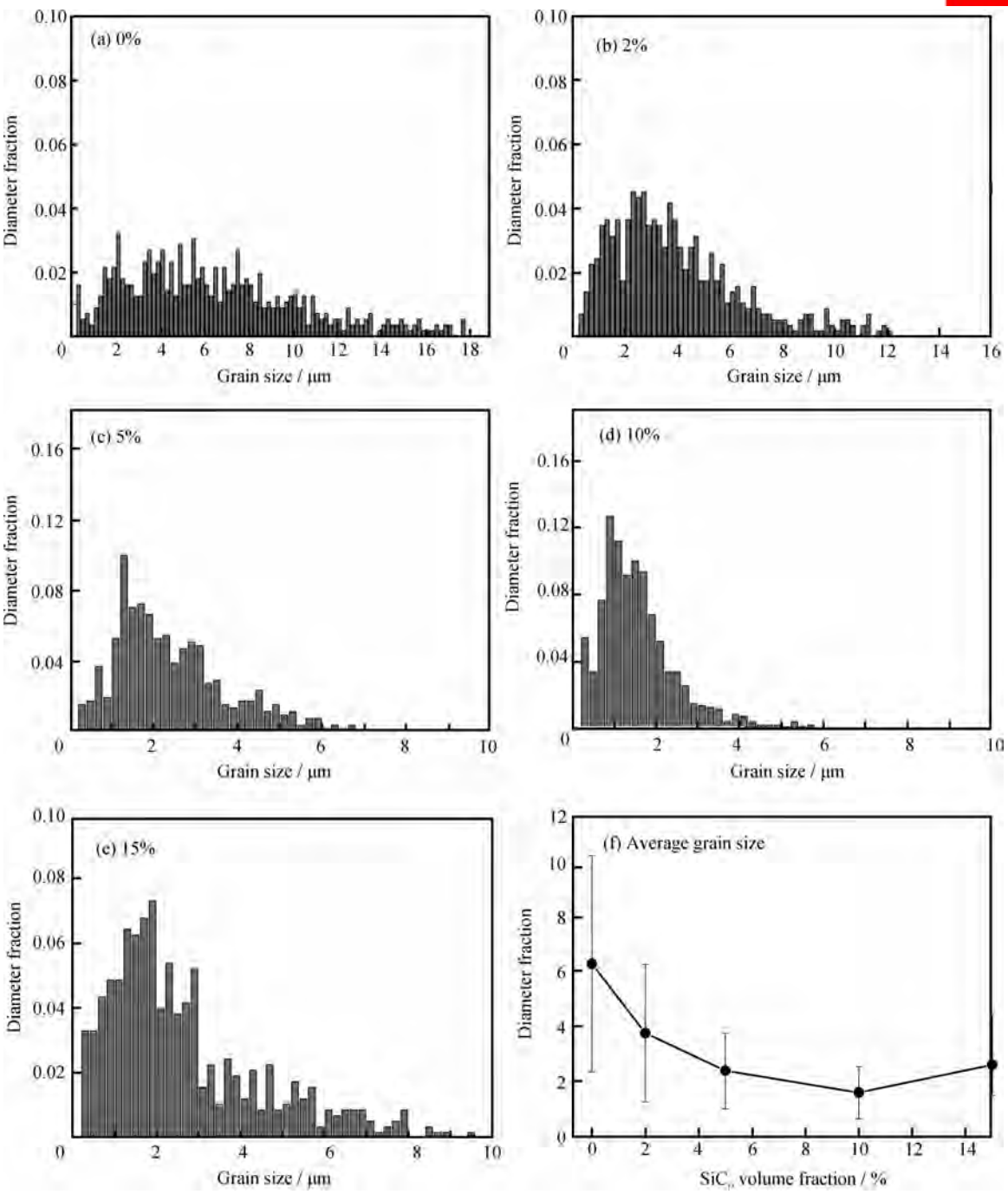


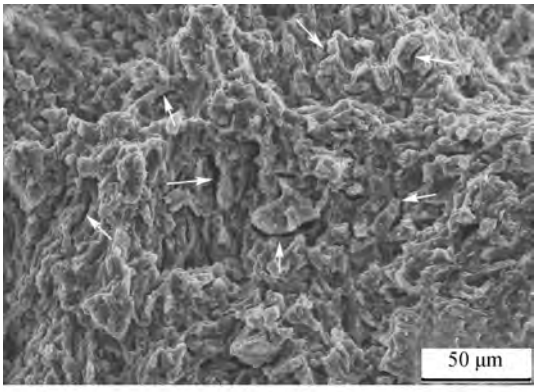
图 6　不同 SiC_P 体积分数的 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的晶粒尺寸分布及平均晶粒度

Fig. 6　Average grain size and grain size distribution of the as-deformed 5 μm SiC_P/AZ91composites with different SiC_P volume fractions

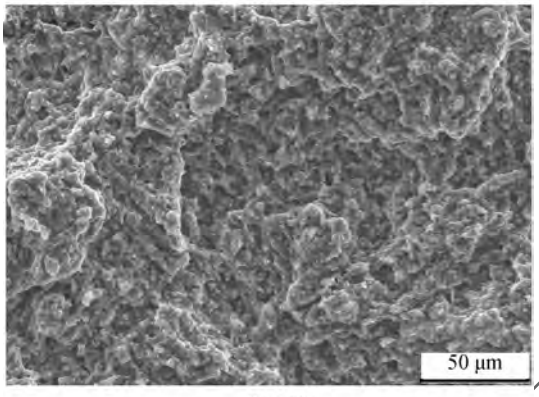
同，在热变形后的冷却过程中，SiC_P 的加入会在复合材料基体中产生很强的热应力，导致微米 SiC_P 周围基体位错密度提高，并且随微米 SiC_P 体积分数的增加，位错密度增大，载荷传递作用增强，这些因素都会导致 SiC_P/AZ91 复合材料的屈服强度增加。

由图 5 可知，少量(2%体积分数) SiC_P 的加入降低了 AZ91 基体的抗拉强度，随 SiC_P 体积分数的增加，复合材料的抗拉强度增大，在 SiC_P 的加入量为 10%体积分数时达到最大值，当 SiC_P 体积分数增加到 15%时，复合材料的抗拉强度降低。5 μm SiC_P/AZ91 复合材料热变形后的断口如图 7 所示。当基体中含有少量(2%体积分数) SiC_P 时，断口上发现了许多微裂纹，如图 7(a)所示。这是由于少量 SiC_P 的加入使 AZ91 基体的加工硬化率提高，室温

赠阅 复合材料学报



(a) 2%



(b) 10%

图 7　5 μm SiC_P/AZ91 复合材料两步热变形后的断口

Fig. 7　Fracture surface of 5 μm SiC_P/AZ91 composites after two-step hot deformation

拉伸过程中由于 SiC_P 与基体变形不匹配，易于在 SiC_P 与基体界面处产生微裂纹，由于 SiC_P 体积分数较低，阻碍裂纹扩展的颗粒较少，这些微裂纹迅速扩展而导致复合材料断裂，故低体积分数 5 μm SiC_P/AZ91 复合材料的抗拉强度降低。但随 SiC_P 体积分数的增加，复合材料中颗粒数目增多，一方面，复合材料内部整体变形均匀性增加，裂纹萌生的数量减少；另一方面，颗粒数增多则对裂纹扩展的阻碍作用增强，从而导致扩展的微裂纹数量减少，如图 7(b)所示。此外，基体晶粒尺寸随 SiC_P 体积分数的增加而降低。综合上述原因，当颗粒体积分数由 2%增加到 10%时，复合材料的抗拉强度增大。当体积分数增加到 15%时，热变形后容易形成平行于挤压方向的 SiC_P 密集区，如图 3 (d)所示。在室温拉伸过程中，SiC_P 密集区内容易产生应力集中而萌生微裂纹，从而导致复合材料的抗拉强度降低。

2.3　SiC_P/AZ91 的强化机制

SiC_P 的加入对 AZ91 基体屈服强度的提高主要可归结于位错强化机制、细晶强化机制和载荷传递作用。

2.3.1　位错强化机制

由于镁基体和颗粒间弹性模量(EM)和热膨胀系数(CTE)的差异，在热变形的冷却过程中，会在 SiC_P - AZ91 基体基面附近产生高密度的位错。SiC_P 与基体热错配引起的屈服强度增量表示为[15]

$$\Delta\sigma_{CTE} = \sqrt{3}\beta\mu_m b\sqrt{\frac{12f\Delta\alpha\Delta T}{(1-f)b\bar{d}}} \tag{1}$$

式中：β 为强化系数；μ_m 为基体的剪切模量，可由 $\mu_m = E/[2(1+\upsilon_m)]$ 求得，E 为基体的弹性模量，υ_m 为基体的泊松比；b 为柏氏矢量；$\bar{d}$ 为颗粒的平均尺寸；f 为颗粒的体积分数；$\Delta\alpha$ 为 AZ91 基体与 SiC_P 的热膨胀系数差，ΔT 为热变形温度与室温的温度差。各参数值如表 1 所示，其中 K 为反应晶界变形的影响系数，与晶界结构有关。

2.3.2　细晶强化机制

由于晶界数量直接取决于晶粒的大小，因此晶界对多晶体起始塑变抗力的影响可通过晶粒大小直接体现。实践证明，多晶体的强度随其晶粒细化而提高。多晶体的屈服强度与晶粒平均直径 d 的关系可用 Hall - Petch 公式表示：

$$\sigma_S = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \tag{2}$$

式中：σ_0 为晶内对变形的阻力，相当于极大单晶的屈服强度。加入 SiC_P 后可使 AZ91 基体的晶粒尺寸得到显著细化，如图 4 和图 6 所示，同 AZ91 基体相比，复合材料由于晶粒细化引起的屈服强度的增量可表示为

$$\Delta\sigma_{Hall\text{-}Petch} = K(d_{Composite}^{-1/2} - d_{AZ91}^{-1/2}) \tag{3}$$

式中：$d_{Composite}$ 和 d_{AZ91} 分别为复合材料和 AZ91 合金两步热变形后的平均晶粒尺寸。SiC_P/AZ91 复合材料两步热变形后的平均晶粒尺寸同 SiC_P 的体积分数有关，由于晶粒尺寸的影响而导致屈服强度发生变化，如图 8(a)所示，可见复合材料的平均晶粒尺寸越小，则 $\Delta\sigma_{Hall\text{-}Petch}$ 越大。

表 1　计算屈服强度增量的各参数值

Table1　Values of parameter for calculating the increased yield strength

β[16]	μ_m/GPa	E/GPa	b/nm[16]	υ_m[16]	$\Delta\alpha$/K^{-1}	ΔT/K	K/MPa$^{1/2}$[17]	σ_m/MPa
1.25	16.5	44.6	0.32	0.35	24.37×10^{-6}	350	0.13	215.6

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

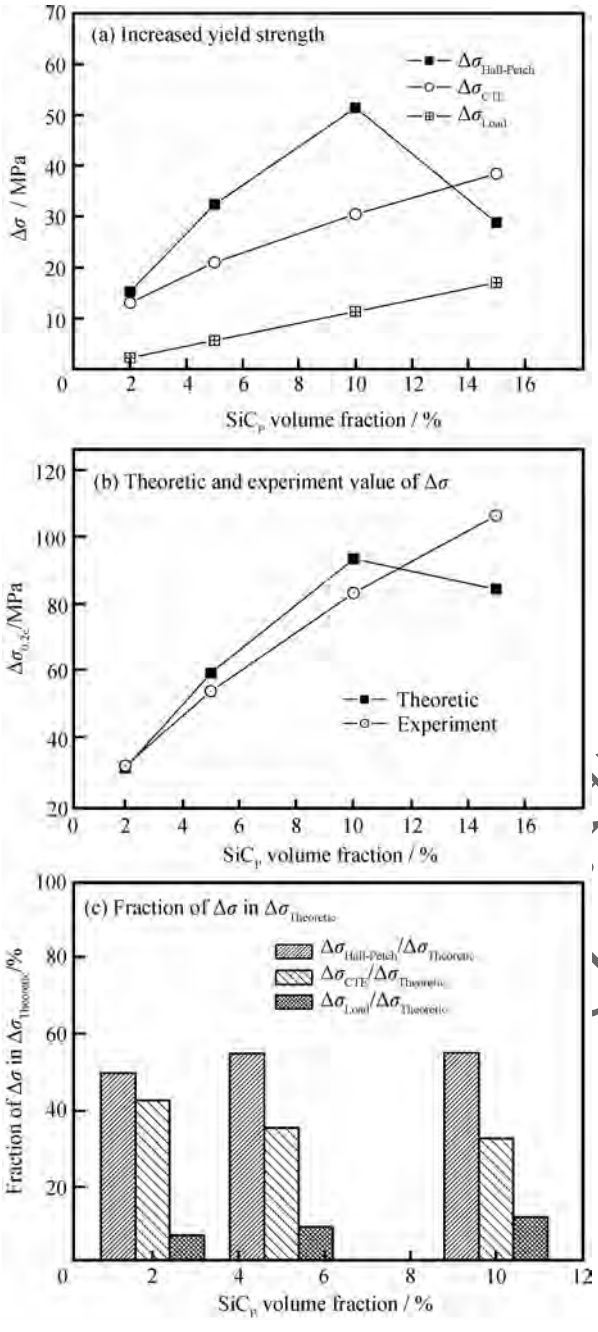


图 8　屈服强度增量与 SiC_P 体积分数的关系

Fig. 8　Relationship between increased yield strength and the volume fraction of SiC_P

2.3.3　载荷传递作用

有效的载荷传递取决于镁基体和颗粒之间的界面结合和颗粒的体积分数。根据修正后的 Shear-Lag 模型[18]，复合材料的屈服强度可以表示为

$$\sigma_c = \sigma_m\left[1+\frac{(L+t)A}{4L}\right]f+\sigma_m(1-f) \tag{4}$$

式中：σ_c 和 σ_m 分别为复合材料和单一镁合金的屈服强度；L 为颗粒平行于载荷方向的长度；t 为颗粒的厚度；$A=L/t$ 为颗粒的长径比。本文假设使用的微米 SiC_P 为圆形，则由载荷传递引起的屈服强度的提高 $\Delta\sigma_{Load}$ 可表示为

$$\Delta\sigma_{Load}=\sigma_c-\sigma_m=0.5f\sigma_m \tag{5}$$

式(5)表明，由于 SiC_P 的载荷传递作用而导致屈服强度的提高仅与 SiC_P 的体积分数有关，随 SiC_P 体积分数的增加，$\Delta\sigma_{Load}$ 增大，如图 8(a)所示。同 AZ91 合金相比，5 μm SiC_P/AZ91 复合材料屈服强度的增量可表示为

$$\Delta\sigma=\Delta\sigma_{load}+\Delta\sigma_{Hall\text{-}Petch}+\Delta\sigma_{CTE} \tag{6}$$

由图 8(a)和图 8(c)可以看出，SiC_P 的体积分数相同时，在上述 3 种强化机制中，细晶强化机制对屈服强度的贡献最大，其次为位错强化机制，载荷传递作用对屈服强度的提高贡献较小。因此，镁基体晶粒尺寸的变化对复合材料屈服强度的提高有重要影响。屈服强度增量的实验值为两步热变形后复合材料的屈服强度同 AZ91 合金的屈服强度之差，图 8(b)表明，复合材料体积分数较低时，实验值和理论值差别不大，随体积分数的升高，差距增大。

3　结　论

(1) 经锻造和热挤压后，微米 SiC_P 在基体中分布比较均匀，少量的 SiC_P 能使得 AZ91 基体得到显著细化，挤压带处的晶粒较细小，远离挤压带处晶粒较大，随 SiC_P 体积分数的增加，基体的平均晶粒尺寸减小，体积分数为 10%时晶粒度最小，当体积分数增加到 15%时，平均晶粒尺寸略有长大。

(2) 少量微米 SiC_P 的加入使 AZ91 基体的屈服强度和弹性模量都得到显著提高，并且随 SiC_P 体积分数的增加而增大，但延伸率降低。复合材料的抗拉强度并不随微米 SiC_P 体积分数的增加而单调变化，体积分数为 10%时最高。

(3) 微米 SiC_P/AZ91 复合材料的增强机理为位错强化机制、细晶强化机制和载荷传递作用。上述 3 种强化作用均随 SiC_P 体积分数的增加而增大。细晶强化对屈服强度的贡献最大。

参考文献：

[1] Kojima Y, Kamado S. Fundamental magnesium researches in Japan [J]. Materials Science Forum, 2005, 488: 9-16.

[2] 李淑波，郑明毅，甘为民，等. SiC_W/AZ91 镁基复合材料及 AZ91 镁合金的高温变形行为 [J]. 复合材料学报，2005，22(3)：103-108.
Li Shubo, Zheng Mingyi, Gan Weimin, et al. Hot deformation behavior of SiC_W/AZ91 magnesium matrix composite and

fcl.xb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

AZ91 alloy [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 103-108.

[3] 谢 文，刘 越，张振伟，等. 挤压温度对 15vol % SiC_P/Mg-9Al 镁基复合材料拉伸性能与断口形貌的影响 [J]. 复合材料学报，2006，23(6)：127-133.
Xie Wen, Liu Yue, Zhang Zhenwei, et al. Influence of extrusion temperature on the tensile properties of 15vol% SiC_P/Mg-9Al composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 127-133.

[4] Zhang C F, Fan T X, Cao W, et al. Size control of in-situ formed reinforcement in metal melts-theoretical treatment and application to in-situ (AlN + Mg2Si)/Mg composites [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(15): 2688-2694.

[5] Wang H Y, Jiang Q C, Li X L, et al. In situ synthesis of TiC/Mg composites in molten magnesium [J]. Scripta Materialia, 2003, 48(9): 1349-1354.

[6] 何广进，李文珍. 纳米颗粒分布对镁基复合材料强化机制的影响 [J]. 复合材料学报，2013，30(2)：105-110.
He Guangjin, Li Wenzhen. Influence of nano particle distribution on the strengthening mechanisms of magnesium matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(2): 105-110.

[7] Wang X J, Hu X S, Wu K, et al. Hot deformation behavior of SiC_P/AZ91 magnesium matrix composite fabricated by stir casting [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 492(1): 481-485.

[8] Deng K K, Wu K, Wang X J, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a particulate reinforced magnesium matrix composites forged at elevated temperatures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(6): 1630-1635.

[9] Deng K K, Wang X J, Gan W M, et al. Isothermal forging of AZ91 reinforced with 10 vol% silicon carbon particles [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(3): 1707-1712.

[10] Nie K B, Wu K, Wang X J, et al. Multidirectional forging of magnesium matrix composites: effect on microstructures and tensile properties [J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(27): 7364-7368.

[11] Wu K, Deng K K, Nie K B, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC_P/AZ91 composite deformed through a combination of forging and extrusion process [J]. Materials Design, 2010, 31(8): 3929-3932.

[12] Deng K K, Wu K, Wu Y W, et al. Effect of submicron size SiC particulates on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium matrix composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(2): 542-547.

[13] Doherty R D, Hughes D A, Humphreys F J, et al. Current issues in recrystallization: a review [J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 238(2): 219-274.

[14] Humphreys F J. Local lattice rotations at second phase particles in deformed metals [J]. Acta Metallurgica, 1979, 27(12): 1801-1814.

[15] Zhang Z, Chen D L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate reinforced metal matrix nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 483: 148-152.

[16] Habibnejad-Korayem M, Mahmudi R, Poole W J. Enhanced properties of Mg-based nano-composites reinforced with Al_2O_3 nano-particles [J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 519(1): 198-203.

[17] Koike J. Enhanced deformation mechanisms by anisotropic plasticity in polycrystalline Mg alloys at room temperature [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(7): 1689-1696.

[18] Aikin Jr R M, Christodoulou L. The role of equiaxed particles on the yield stress of composites [J]. Scripta Metal-lurgica Materialia, 1991, 25(1): 9-14.

复合材料学报 http://thclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0396-05

微波可调 $BaSrZnSi_2O_7 - Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 复合陶瓷的结构与介电性能关系

全下文载

张明伟*1，辛 乐2

（山东理工大学 材料科学与工程学院，淄博 255049；2. 淄博师范高等专科学校 初等教育系，淄博 255130）

摘 要： 采用传统电子陶瓷工艺制备出 $BaSrZnSi_2O_7 - Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 复合陶瓷，系统研究了其相结构、微观结构和介电性能。研究表明：随着 $BaSrZnSi_2O_7$ 的加入，样品的居里峰向低温方向移动；但 $BaSrZnSi_2O_7$ 加入量达到一定程度后，居里峰在一定的温度下保持稳定。调制特性变化规律类似于居里峰的移动。品质因数（Q 值）的变化主要取决于微波材料加入后的“掺杂”和“复合”效果。当 $BaSrZnSi_2O_7$ 质量分数为 60wt% 时，复合材料表现出良好的综合特性：介电可调率为 16%(10 kHz)，介电常数为 152，Q 值达到 417(2.720 GHz)，表明 $BaSrZnSi_2O_7 - Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 复合陶瓷是电可调微波器件很好的潜在应用材料。

关键词： 介电性能；微波可调；复合陶瓷；相结构；微观结构

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Phase composition, microstructure and dielectric properties of $BaSrZnSi_2O_7 - Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ microwave tunable composite ceramics

ZHANG Mingwei*1, XIN Le2

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;
2. Primary Education, Zibo Normal College, Zibo 255130, China)

Abstract: $BaSrZnSi_2O_7 - Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ composite ceramics were systematically characterized in terms of phase composition, microstructure and dielectric properties. It is found that dielectric permittivity peaks of the samples shifted to low temperatures initially and then kept invariable with increasing $BaSrZnSi_2O_7$ content. Tunability showed a similar trend to Curie temperature. The variety in Q value is mainly related to whether the 'doping' effect or 'composite' effect is dominated. The sample with 60wt% of $BaSrZnSi_2O_7$ possess a high tunability of 16% (10 kHz), a low dielectric permittivity of 152 and a high Q value of 417 (2.720 GHz), making it a promising candidate for applications as electrically tunable microwave devices.

Keywords: dielectric properties; microwave tunability; composites ceramics; phase composition; microstructure

由于铁电材料的介电非线性，使其可以成为一种在射频和微波调制器件中得到很好应用的材料。钛酸锶钡（$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ or BST）是一种具有高介电可调率和低介电损耗的铁电材料[1-3]。近年来，由于在微波可调器件方面具有广泛的应用前景，使 BST 基复合材料受到了持续的关注，如在振荡器、可调混频器、延迟线、可控天线、参量放大器、变容二极管、压控振荡器、调制滤波器和移相器当中都有非常广阔的应用前景[4-8]. 这些应用的前提是材料要具备低的介电损耗（小于 0.005）、高的介电可调率（大于 10%）和适中的介电常数（小于 500）[9]. 然而，纯 BST 本身的高介电常数很难适应阻抗匹配和大功率的要求。通过不同材料以不同方式组合而形成的复合材料已成为当今的研究热点。它可以发挥各种材料的优点，克服单一材料的不足，扩大材料的应用范围。为满足军事雷达、移动通信、无线局域网等军用、民用设备小型、轻量、高频、多功能及低成本化方面的需要，必然对微波可调复合材料与元器件提出了更高要求。

利用微波介质材料具有低介电常数和低介电损

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-08-15；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:57
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1257.013.html
基金项目： 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金；山东理工大学博士基金
通讯作者： 张明伟，博士研究生，讲师，研究方向为电子陶瓷与器件。 E-mail:zhang6666666@163.com

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

耗的特点，将其与高介电常数、高介电损耗的 BST 铁电材料进行复合，以达到降低 BST 材料的介电常数和介电损耗的目的，是开发适用于可调微波器件的电可调陶瓷介质材料的途径之一。Sengupta 等利用 Mg 类改性剂[10-13]（MgO、$MgZrO_3$、$MgAl_2O_4$、$MgTiO_3$）对 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$（BST）陶瓷材料进行掺杂和复合改性研究发现，Mg 类改性剂对降低 BST 陶瓷的介电常数都有显著的效果，而 MgO 对降低 BST 陶瓷的低频损耗效果最好，但使材料的介电可调性下降显著。Lin 等[14]将 $MgTiO_3$ 与 $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ 陶瓷复合后，发现 $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ 晶粒明显变大、介电常数显著降低，且改善了其微波介电性能。Chou 等[15]通过研究获得了较好介电可调性能的复合陶瓷材料。70wt%$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ - 30wt%Mg_2TiO_4：介电常数 $\varepsilon'=84$ 和介电可调率 $T=16.4\%$（电场强度 30 kV/cm）；80wt% $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ - 20wt%Mg_2TiO_4：$\varepsilon'=35$ 和 $T=10.8\%$（30 kV/cm）。此体系可在介电常数很小时仍保持较高的介电可调率，但微波性能不理想。

作为低介电损耗微波材料，硅酸盐越来越受到研究者的关注。较多的研究者对 $MgSiO_3$、$CaSiO_3$、$CaMgSiO_3$、$Ba_2(Mg_{1-x}Zn_x)Si_2O_7$ 和 $Sr_xBa_{1-x}Al_2Si_2O_8$ 进行了较多的探索[16-20]。$BaSrZnSi_2O_7$ 具有镁黄长石结构，是一种介电性能十分优异的微波介质材料，介电常数 $\varepsilon'=8.4$ 和品质因数×谐振频率$=Q\times f=105\ 000$ GHz。为获得低介电常数、高可调率和高 Q 值的复合陶瓷样品，本节选用介质材料 $BaSrZnSi_2O_7$（BSZS）作为 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$（BST50）陶瓷材料的复合改性剂，通过传统电子陶瓷工艺，制备 xBSZS-(1−x)BST50（$x=0$，5，10，25，40，50，60wt%）复合陶瓷材料，系统研究了其相结构，微观结构以及介电性能。

1 实验材料及方法

采用固相反应法制备 xBSZS-(1−x)$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$（BST50）（$x=0$，5，10，25，40，50，60wt%）复合陶瓷样品。采用高纯 $BaCO_3$（纯度 99.8%），$SrCO_3$（纯度 99.0%），TiO_2（纯度 99.9%），ZnO（纯度 99.9%）和 SiO_2（纯度 99.9%）按照各自的化学计量比称量，并将已称好的各种原料放入球磨罐中，加入无水乙醇用行星球磨机球磨 24 h，然后将料取出烘干，再将混合料装入氧化铝坩埚，放入高温炉中预烧。再次球磨 24 h 后将料取出烘干，将烘干的粉末研磨后，加入质量分数 8%～10%的聚乙烯醇（Polyvinyl Alcohol，PVA）水溶液粘结剂，在玛瑙研钵内研磨、混合均匀，造粒过筛，然后在液压机上模压，以 10 MPa 的压力成型，压制成不同尺寸（直径 $D=10$ mm，厚度 $h=1$ mm用于低频介电性能测试。$D=10$ mm，$h=5$ mm；$D=12$ mm，$h=6$ mm；$D=15$ mm，$h=7$ mm；$D=18$ mm，$h=8$ mm 用于微波介电性能测试）的生料胚体。先将生料胚体在 550 ℃保温 5 h 以除去粘合剂，然后放入高温炉进行烧结。为了获得最佳烧结效果的陶瓷样品，各组分分别在不同的烧结温度烧制。

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advanced X 射线衍射仪对材料的相结构进行分析，衍射条件：Cu 靶，K_α 射线，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA。采用日本电子株式会社 JSM-5510 扫描电子显微镜（SEM）观察样品的显微组织形貌，分析试样的晶粒大小、晶粒分布情况以及烧结致密度等显微结构信息。试样的低频介电性能与温度的关系采用 HP4284A LCR 介电温谱测试系统来完成，介电偏压特性测试采用 Keithley 2410 电压源和 TH2816 型宽频 LCR 数字电桥。陶瓷材料的微波介电特性测试采用美国 Agilent 公司生产的 E5071C 网络分析仪，其频率范围为 9 kHz～8.5 GHz，样品微波介电特性测试按照 GB7265.2—87 标注规定的开腔谐振法[21]进行。

2 结果与讨论

2.1 $BaSrZnSi_2O_7-Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 成分分析与显微形貌

图 1 为 1 250～1 390 ℃烧结 4 h 制备的 xBSZS-(1−x)BST50（$x=0$，5，10，25，40，50，60wt%）复合陶瓷样品的 XRD 图。复合陶瓷样品中主晶相为立方钙钛矿结构的 BST 和镁黄长石结构的 BSZS，同时检测到 Ti 的氧化物 TiO_x 存在，说明在两相的间存在化学反应。通过图 1 中 BST(110)衍射峰的放大图可以看出，当复合少量 BSZS 时，BST 的衍射峰往低角方向移动，当 BSZS 复合量大于 10wt%时，BST 衍射峰往高角度移动，值得注意的是，BSZS 复合量大于 25wt%后，BST 衍射峰不再有明显的移动。结合 Zn^{2+}，Si^{4+}，和 Ti^{4+}，Ba^{2+}，Sr^{2+} 的电负性和离子半径可以给出合理的解释。6 配位数下 Zn^{2+}，Si^{4+}，Ti^{4+} 和 Ba^{2+}，

复合材料学报 http://bcailxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

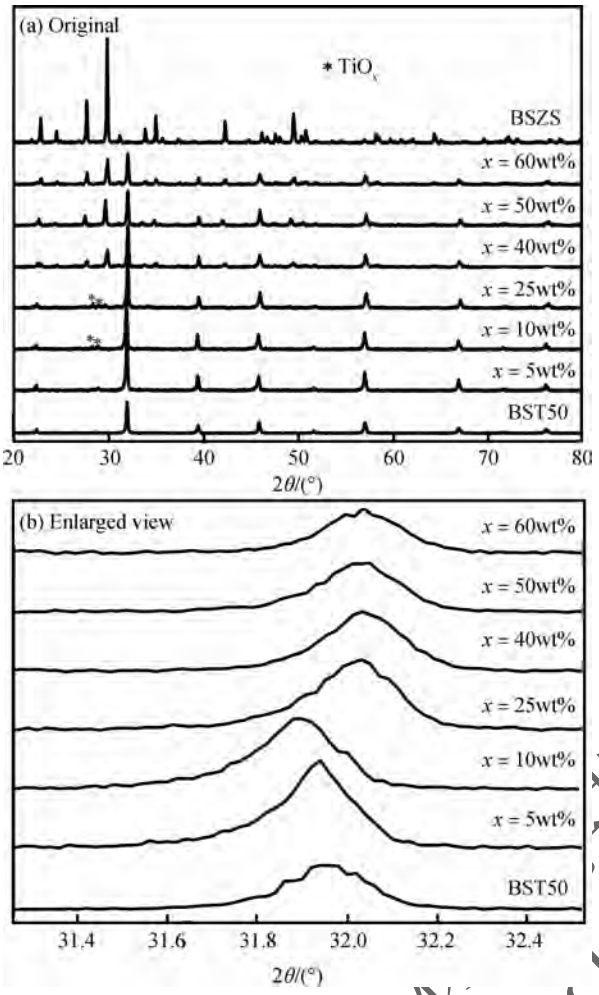


图 1　xBaSrZnSi$_2$O$_7$ -(1－x)Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ 复合陶瓷样品的 XRD 图

Fig. 1　XRD patterns of xBaSrZnSi$_2$O$_7$-(1－x)-Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ composite ceramics specimen

Sr^{2+}的离子半径分别为：7.40×10^{-11}，4.00×10^{-11}，6.05×10^{-11}，1.61×10^{-10}，1.44×10^{-10} m[22]。Zn^{2+}的离子半径较 Si^{4+}的与 Ti^{4+}更为接近，因此首先 Zn^{2+}替代 B 位 Ti^{4+}引起晶格膨胀，使 BST 衍射峰往低角度移动。随着 BSZS 复合量的增加，Si^{4+}开始进入 B 位，由于 Si^{4+}的离子半径远远小于 Ti^{4+}的离子半径，导致 BST 的衍射峰朝高角方向移动。并且研究发现，存在一个 Zn^{2+}、Si^{4+}取代 B 位 Ti^{4+}的固溶限，当 BSZS 的复合量大于 25wt% 后，不再有 B 位的离子替代，因此此后 BST 的衍射峰不再继续往高角方向移动。通过 Jade5.0 软件计算得知，纯的 BST50 以及复合陶瓷样品的晶格常数分别为：3.955(x =0wt%)，3.959(x =5wt%)，3.968(x =15wt%)，3.947(x =25wt%)，3.945(x =40wt%)，3.946(x =50wt%)和 3.946(x =60wt%)。这也印证了对离子占位情况的分析。

图 2 为 1 250～1 390 ℃烧结 4 h 制备的 xBSZS-(1－x)BST50 (x = 0，5，10，25，40，50，60wt%)复合陶瓷样品的 SEM 图。对比纯的 BST50 陶瓷样品可以看出，BSZS 对 BST 材料来说是一种晶粒生长抑制剂，复合陶瓷样品中的 BST 晶粒明显小于纯的 BST50 样品的晶粒，并随着 BSZS 复合量的增加，BST 晶粒尺寸逐渐减小。并且注意到当 BSZS 复合量大于 40wt%时，样品中晶粒出现粘连，这应该是由于液相成分的存在造成的[23]。

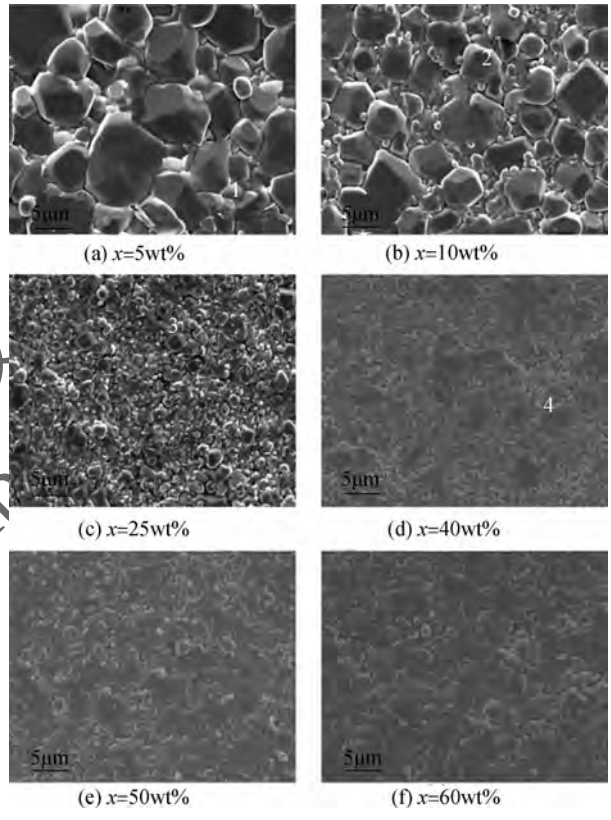


图 2　x BaSrZnSi$_2$O$_7$ -(1－x)Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ 复合陶瓷样品的 SEM 图

Fig. 2　SEM images of x BaSrZnSi$_2$O$_7$ -(1－x)-Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ composite ceramics specimen

图 3 为 xBSZS-(1－x)BST50 复合陶瓷样品的能谱(EDS)图。成分分布情况如表 1 所示。通过 EDS 分析得知：BST 晶粒与 BSZS 晶粒间存在离子扩散。由图 2(a)中区域 1 中发现少量的 Zn^{2+}，并没有发现 Si^{4+}，在图 2(b)中区域 2 就有 Si^{4+}被探测到。随着 BSZS 复合量的进一步增加，发现更多的 Si^{4+}在 BST 晶粒中，可见在反应过程中产生了互相的离子扩散，因此在 BSZS 晶粒中会探测到 Ti^{4+}的存在，如图 2(d)中区域 4 中所示。

复合材料学报 http://fhclxb

赠阅 复合材料学报

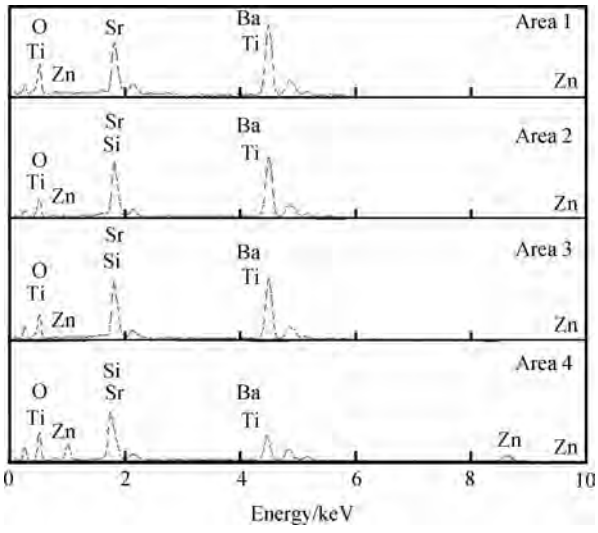


图 3　$x\,BaSrZnSi_2O_7-(1-x)Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 复合陶瓷样品的 EDS 成分分析图谱

Fig. 3　Representation EDS spectra of $x\,BaSrZnSi_2O_7-(1-x)Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ composite ceramics specimen

表 1　$xBaSrZnSi_2O_7-(1-x)Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 复合陶瓷样品的 EDS 成分分布

Table 1　Composition EDS spectra of the $xBaSrZnSi_2O_7-(1-x)Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ composite ceramics speimen

Element/at%	Zn	Si	Ba	Sr	Ti	O
Area 1	0.09	0.00	8.75	9.39	12.81	67.82
Area 2	0.20	0.01	8.23	11.51	16.55	63.95
Area 3	0.27	0.44	7.36	10.84	12.61	67.26
Area 4	6.77	14.65	9.65	6.31	0.16	61.20

2.2　$BaSrZnSi_2O_7-Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 低频介电性能

图 4 为 10 kHz 频率下不同 BSZS 复合量的 BSZS－BST50 复合陶瓷材料的介电温谱和介电损耗，由温谱曲线得到的复合陶瓷材料的相关介电性能参数归纳在表 2 中。

对比纯的 BST 陶瓷样品的介电温谱，复合陶瓷样品的居里峰被明显抑制和展宽。如图 2 中所示，晶粒尺寸逐渐减小是导致介电峰平坦的原因之一。由于晶粒尺寸减小导致晶界成分增多和畴被钳制会使介电常数下降[24]。当 BSZS 复合量较少时居里温度向低温方向移动。这是由于加入 BSZS 使得晶粒尺寸下降导致内应力增加[25]，并且由于离子替代恶化了 BST 的自发极化和铁电长程有序性[26]。当 Zn^{2+} 和 Si^{4+} 占据钙钛矿结构的 B 位时，Zn^{2+} 和 Si^{4+} 作用于 Ti－O 键[27]，所以此时移动居里点的效果比较明显。但是当 BSZS 复合量高于25wt%时，即使 BSZS 复合量继续增加，居里温度也不再降低。此时 BSZS 的“复合”效果起到主要作用[13]，就是说加入的 BSZS 与 BST 间不再发生离子扩散，而是单纯的两相复合。仅仅由于低介电常数的介质材料的加入，对 BST 铁电材料起到稀释作用，造成介电常数下降，介电可调率降低，同时 Q 值增大。

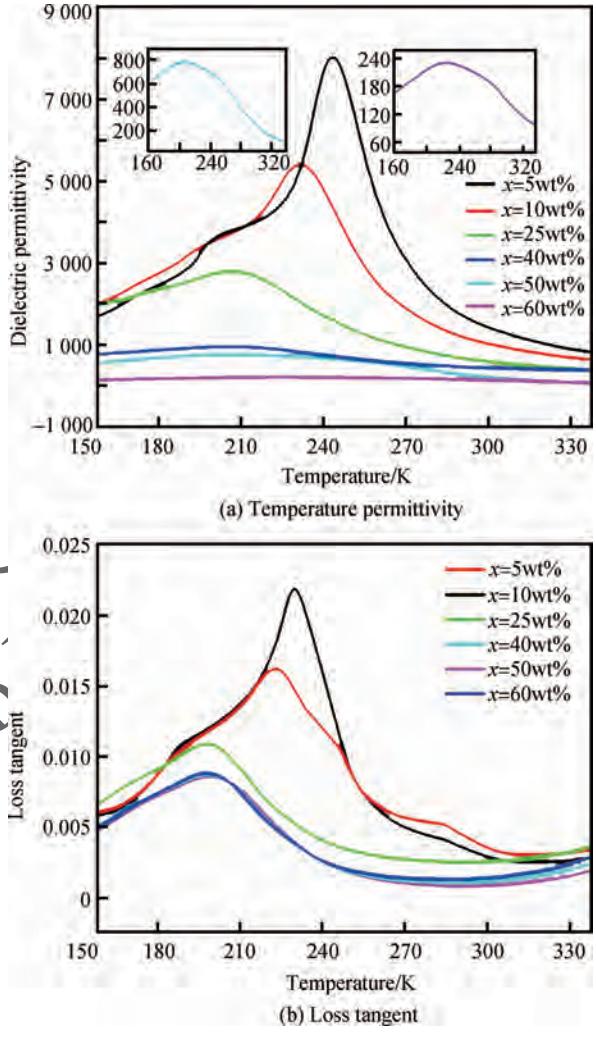


图 4　$x\,BaSrZnSi_2O_7-(1-x)Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 复合陶瓷样品的介电温谱和介电损耗

Fig. 4　Temperature dependences of dielectric permittivity and loss tangent of $x\,BaSrZnSi_2O_7-(1-x)Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ composite ceramics specimen

由图 4 还可以看出，随 BSZS 复合量的增加，复合陶瓷的介电损耗峰也被抑制。这是由于 B 位 Ti^{4+} 的取代被逐渐弱化，导致畴壁运动被抑制[28]。随温度升高，损耗逐渐增大，这与氧空位的出现和高温离子电导有关[29]。

根据表 2 中 10 kHz 频率下室温测得的 BSZS－BST50 复合陶瓷样品的介电可调率数据得知：随着 BSZS 添加量的增加，BSZS－BST50 复合陶瓷样品的

复合材料学报 http://fhclxb

介电可调率降低。这是由于铁电相 BST 所占比例逐渐降低造成的。本复合体系中，当 BSZS 的复合量达到 60wt%时，介电常数降为 161，而调制仍保持在 16%，这优于其他 BST 基复合陶瓷获得的调制参数[1]。

表 2　xBaSrZnSi$_2$O$_7$ −(1−x)Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ 复合陶瓷的微波性能和介电性能

Table 1　Microwave and dielectric properties of the xBaSrZnSi$_2$O$_7$ −(1−x)Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ composite ceramics specimen

x	Dielectric properties (at 10 kHz)				Microwave properties		
	T_c/ K	At about 293 K		Tunability/% (at 30 kV/cm bias)	Resonant frequency/GHz	ε (at resonant frequency)	Q (1/ tan δ)
		ε′	tan δ				
0	247	2 035	0.001 0	24	1.130	1 611	424
5	243	1 673	0.003 4	23	1.309	1 433	221
10	232	1 172	0.004 3	22	1.570	1 021	174
25	207	672	0.002 5	19	1.936	634	147
40	207	470	0.001 3	17	2.417	451	303
50	207	288	0.001 2	17	3.076	270	382
60	207	161	0.000 8	16	2.720	152	417

2.3　BaSrZnSi$_2$O$_7$ − Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ 陶瓷的微波介电性能

表 2 列出了 BSZS－BST50 复合陶瓷的介电性能，包括在谐振频率下的微波介电性能。从表中可以看出，相对于纯的 BST50 来说，加入少量 BSZS 的复合陶瓷损耗在低频和高频段都相应增加，随着 BSZS 复合量的进一步增加，介电损耗随之逐渐降低。较少 BSZS 复合时造成的介电损耗增加应该主要由于离子扩散形成的复合固溶体，由微结构上的不均匀性带来的非本征因素引起的[30]，它破坏了钙钛矿结构中 B 位的有序性[31]。另外，由于 Ti^{4+} 被 Zn^{2+} 替代会伴随氧空位的产生，氧空位的增加使介电损耗变大。随着 BSZS 含量进一步增加，复合陶瓷的介电损耗开始降低是由于高 Q 值微波介电材料 BSZS 的复合作用愈加明显，60wt%BSZS－40wt%BST50 复合陶瓷样品的 Q 值达到 417(3.307 GHz)，介电常数降为 152(0 偏压)，同时介电可调率达到 16.0%(30 kV)。综合性能优于已报道两相复合体系。

3　结　论

(1) BaSrZnSi$_2$O$_7$ 是一种有效地 Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ 生长抑制剂，随着 BaSrZnSi$_2$O$_7$ 含量的增加，复合陶瓷样品中的晶粒尺寸逐渐减小。

(2) 从介电性能分析可以明显看出，根据 BaSrZnSi$_2$O$_7$ 添加量的不同，离子掺杂和两相复合对介电性能的不同作用效果，前者使介电常数下降并伴随居里温度往低温方向移动；而后者是单纯的复合作用，居里温度不再移动，仅仅体现单纯的铁电-介电两相的复合作用：介电常数下降，调制降低，Q 值增大。

(3) 60wt% BaSrZnSi$_2$O$_7$ − 40wt% Ba$_{0.5}$Sr$_{0.5}$TiO$_3$ 复合陶瓷样品的 Q 值达到 417(3.307 GHz)，介电常数降为 152(0 偏压)，同时介电可调率达到 16.0%(30 kV)，很好的满足了器件的实用要求。

参考文献：

[1] Kong L B, Li S, Zhang T S, et al. Electrically tunable dielectric materials and strategies to improve their performances[J]. Progress in Materials Science, 2010, 55 (8): 840-893.

[2] Zhang J J, Zhai J W, Zhang M W, et al. Structure-dielectric properties relationship in Mg-Mn co-doped Ba$_{0.4}$Sr$_{0.6}$TiO$_3$/MgAl$_2$O$_4$ tunable microwave composite ceramics[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42 (7): 075414-075421.

[3] Liang R H, Dong X L , Chen Y, et al. Improvement of microwave loss tangent and tunability of Ba$_{0.55}$Sr$_{0.45}$TiO$_3$/MgO composites using the heterogeneous precipitation method[J]. Journal of American Ceramics Society, 2006, 89 (10): 3273-3276.

[4] Feteira A, Sinclair D C, Reaney I M, et al. BaTiO$_3$-based ceramicsfor tunable microwave applications [J]. Journal of American Ceramics Society, 2004, 87(6): 1082-1087.

[5] Irvin P, Levy J, Guo R, et al. Three - dimensional polarization imaging of (Ba,Sr) TiO$_3$:MgO composites[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(4): 042903-042905.

[6] 姚国光，刘　鹏. Mg$_4$Nb$_2$O$_9$/CaTiO$_3$ 复合陶瓷的微波介电性能[J]. 复合材料学报，2011，28(1)：94-98.
Yao Guoguang, Liu Peng. Microwave dielectric properties of Mg$_4$Nb$_2$O$_9$/CaTiO$_3$ composite ceramics [J]. Acta Materiae Compositae Sinaca, 2011, 28(1): 94-98.

[7] Zhou K, Boggs S A, Ramprasad R. Dielectric response and tunability of a dielectric-paraelectric composite [J]. Applied

复合材料学报 http://fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Physics Letters, 2008, 93(10): 102908-102910.

[8] 李 俊，刘 鹏，张 新. $BaWO_4/(Ba/Sr)TiO_3$ 复合陶瓷的显微结构与介电性能[J]. 复合材料学报，2009，26(2)：120-124.
Li Jun, Liu Peng. Zhang Xin. Microstructure and dielectricproperties at low frequency of $BaWO_4/(Ba/Sr)TiO_3$ ceramiccomposites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(2): 120-124.

[9] Cole M W, Joshi P C, Ervin M H, La doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(11): 6336-6340.

[10] Sengupta L C, Stowell S, Ngo E, et al. Barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phased array antennas[J]. Integrated Ferroelectrics, 1995, 8(1-2): 77-88.

[11] Sengupta L, Ngo E, Stowell S, et al. Investigation of the electric properties of doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ phase shifting materials[J]. Ferroelectrics, 1994, 153(1): 359-364.

[12] Sengupta L C, Sengupta S. Novel ferroelectric materials for phased array antennas [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 1997, 44(4): 792-797.

[13] Sherman V O, Tagantsev A K, Setter N, et al. Ferroelectric-dielectric tunable composites [J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(10): 104101-104107.

[14] Lin T, Chu J, Wang S. Structures and properties of $Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$: $MgTiO_3$ ceramic composites [J]. Materials Letters, 2005, 59(22): 2786-2789.

[15] Chou X J, Zhai J W, Yao X. Dielectric tunable properties of low dielectric constant $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3-Mg_2TiO_4$ microwave composite ceramics[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(12): 122908-122910.

[16] Song M E, Kim J S, Joung M R, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of $MgSiO_3$ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(8): 2747-2750.

[17] Yang H, Wang H P, Zhang Q L, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of $CaSiO_3$ nanopowder by the sol-gel process[J]. Ceramics International, 2008, 34(6): 1405-1408.

[18] Sun H, Zhang Q, Yang H, et al. $(Ca_{1-x}Mg_x)SiO_3$: A low-permittivity microwave dielectric ceramic system [J]. Materials Science and Engineering: B, 2007, 138(1): 46-50.

[19] Yokoi A, Ogawa H, Kan A, et al. Relationship between crystal structure and microwave dielectric properties of melilite-type ceramic[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(8): 2989-2993.

[20] Krzmanc M M, Valant M, Suvorov D. The synthesis and microwave dielectric properties of $Sr_xBa_{1-x}Al_2Si_2O_8$ and $Ca_yBa_{1-y}Al_2Si_2O_8$ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2-3): 1181-1185.

[21] Hakki B, Coleman P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range [J]. Microwave Theory and Techniques, 1960, 8(4): 402-410.

[22] Shannon R. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1976, 32(5): 751-767.

[23] Sebastian M T, Varghese J, Joseph T, et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of $LaLuO_3$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(10): 2960-2963.

[24] Xiang P H, Dong X L, Feng C D, et al. Sintering behavior, mechanical and electrical properties of lead zirconatetitanate/NiO composites from coated powders [J]. Ceramics International, 2004, 30(5): 765-772.

[25] Chen Y, Dong X L, Liang R H, et al. Dielectric properties of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3/Mg_2SiO_4/MgO$ composite ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(6): 064107-064111.

[26] Yu H C, Ye Z G. Dielectric properties and relaxor behavior of a new $(1-x)BaTiO_3-xBiAlO_3$ solid solution [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(3): 012332-012341.

[27] Huang S M, Feng C D, Gu M, et al. Dielectric properties of $SrBi_{2-x}La_xNb_2O_9$ ($0\leqslant x\leqslant 0.35$) ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1-2): 262-266.

[28] Xu S G, Qu Y F, Zhang C. Effect of Mg^{2+} content on the dielectric properties of $Ba_{0.651x}Sr_{0.35}Mg_xTiO_3$ ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106: 061521-061529.

[29] Su B, Button T W. Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(3): 1382-1385.

[30] Herner S B, Selmi F A, Varadan V V, et al. The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate[J]. Materials Letters, 1993, 15(5): 317-324.

[31] Wang S Y, Cheng B L, Wang C, et al. Raman spectroscopy studies of Ce-doping effects on $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 99(1): 078122-078128.

复合材料学报 http://thclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0402-06

$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 复合纳米粒子的制备与发光性质

全文下载

栾 丹，刘桂霞*，王进贤，董相廷，于文生
（长春理工大学 应用化学与纳米技术吉林省高校重点实验室，长春 130022）

摘 要： 采用简单的液相法在室温下制备了均匀球形的 $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 核-壳结构纳米复合发光粒子，并对其结构和性能进行了表征。测试结果表明：$Ag-SiO_2$ 表面包覆上了结晶良好的六方晶系的 $CeF_3:Tb^{3+}$。$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 纳米复合粒子为球形，尺寸约为 45～60 nm，该纳米复合粒子与 $CeF_3:Tb^{3+}$ 一样具有良好的特征绿光发射，均以 544 nm 附近的 Tb^{3+} 的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ 跃迁为最强发射峰，内核贵金属 Ag 纳米粒子对 $CeF_3:Tb^{3+}$ 发光起到了一定的猝灭作用。$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 复合材料在生物检测、疾病治疗方面具有潜在的应用。

关键词： Ag；$CeF_3:Tb^{3+}$；核-壳结构；纳米粒子；荧光性
中图分类号： TB332；O611.4；O614.23 **文献标志码：** A

Preparation and luminescent properties of $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composite nanoparticles

LUAN Dan, LIU Guixia*, WANG Jinxian, DONG Xiangting, YU Wensheng
(Key Laboratory of Applied Chemistry and Nanotechnology at Universities of Jilin Province, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, Jilin, China)

Abstract: Core-shell structure $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composite luminescent nanoparticles are fabricated via a simple liquid method at room temperature, the structure and properties are characterized. The results show that orthogonal phase $CeF_3:Tb^{3+}$ nanocrystals are coated on the surface of $Ag-SiO_2$. The obtained $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composites have spherical morphology, the size is about 45-60 nm, and the surface is tough. Their photoluminescence properties show to be the same as those of the pure $CeF_3:Tb^{3+}$, and the strong emission peak is near 544 nm which is corresponding to $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ transition of Tb^{3+}, Ag core quenches the luminescence of $CeF_3:Tb^{3+}$. This functional $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ composites would be potentially applied in biology detection and disease therapy fields.

Keywords: Ag; $CeF_3:Tb^{3+}$; Core-shell structure; Nanoparticles; Luminescent property

以金、银为代表的贵金属核-壳型复合纳米粒子因其独特的等离子体共振效应[1]以及表面增强拉曼散射效应[2]等特性而备受关注。核-壳型复合纳米材料最大的优点就是除了能较好的发挥核与壳本身各自的优势外，还有可能引发出许多新的特性[3-4]。核-壳型复合纳米发光材料是发光材料用来降低表面缺陷，提高发光性能的有效途径之一。稀土发光材料由于具有吸收特性强，发光光谱宽、物理性能稳定且荧光寿命长等优势，成为目前发光材料领域中研究热点[5-7]。稀土氟化物毒性较低、能级寿命长、化学稳定性较高，成为发光材料的优质基质材料[8]。

将贵金属与稀土发光材料相结合所制备出核-壳结构复合纳米材料在生物分离，医学成像，生化检验与检测等领域均有着广泛的应用前景[9-12]。如 Min 等[13]通过两步涂层工艺和煅烧过程制备出以贵金属纳米粒子为核，以 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 为壳的 $Au-Y_2O_3:Eu^{3+}$ 核-壳纳米粒子，并对其光学性能进行了探讨。Ray 等[14]合成了 $Ag-SiO_2-Eu:Lu_2O_3$ 复合材料，研究了 Ag 对 $Eu:Lu_2O_3$ 发光性能的影响。崔天峰等[15]利用化学法制备 $Au-SiO_2-LaF_3:Eu$ 核-壳结构复合纳米材料，研究核尺寸、SiO_2 层

收到初稿日期： 2013-04-22；**收到修改稿日期：** 2013-09-11；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:54
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/111801.TB.20131125.1254.001.html
基金项目： 国家自然科学基金(51072026，50972020)；吉林省科技发展计划重点科技攻关项目(20130206002GX)
通讯作者： 刘桂霞，博士，教授，博士生导师，研究方向为稀土纳米发光材料。 E-mail:liuguixia22@163.com

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

厚度对贵金属表面等离子体共振吸收和稀土氟化物发光性能的影响。冯玮等[16]用化学法制备了Au－SiO_2－LaF_3：Ce，Tb核-壳结构纳米材料，研究了发光共振能量转移与给体－受体间的距离对产物的发光性能的影响。Feng等[17]利用溶剂蒸发法制备了Ag－$NaYF_4$：Yb，Er复合材料，发现Ag纳米线能够增强$NaYF_4$：Yb，Er纳米晶的上转换发光。Liu等[18]通过两步法以柠檬酸钠为表面活性剂，制备了Au－β－$NaYF_4$：Yb，Tm复合纳米粒子，且Au修饰后上转换发光明显增强。

本文作者采用简单的液相法在室温下合成了核壳结构的Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}复合纳米发光材料，并对其性能进行了表征，通过对SiO_2厚度的控制，探究了Ag纳米颗粒对稀土氟化物的发光性能的影响。

1　实验材料及方法

1.1　试剂与仪器

$AgNO_3$(纯度：≥99.8%，国药集团化学试剂有限公司)，$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(≥99.9%，国药集团化学试剂有限公司)，Tb_4O_7(≥99.9%，上海跃龙有色金属有限公司)，乙二醇(纯度：≥99.7%，天津市富宇精细化工有限公司)，聚乙烯吡咯烷酮(K30)(PVP，天津市博迪化工有限公司)，正硅酸乙酯(TEOS，纯度≥28.0%，北京化工厂)，NH_4OH(纯度：25%～28%，北京化工厂)，异丙醇(纯度：≥99.7%，天津市天泰精细化学品有限公司)，丙酮(≥99.0%，北京化工厂)，HNO_3(纯度：65%～68%，北京化工厂)，C_2H_5OH(≥99.7%，北京化工厂)，NH_4F(96.0%，天津市光复精细化工研究所)。

采用德国Bruker D&FOCUS多晶粉末X-射线衍射(XRD)仪进行物相分析，其X-射线源为$CuK_{\alpha 1}$，λ＝0.154 056 nm，起始角度为10°～80°，步长为10 (°)/min，扫描速率为0.1 (°)/s。采用日本JEOL公司生产的JEM－2010型透射电镜观察产物的形貌及尺寸；德国Bruker Optics公司BRUKEU Vertex 70红外光谱仪进行样品的FTIR分析，扫描范围为400～4 000 cm^{-1}。采用日本HITACHI公司的F－7000型荧光光谱仪对样品进行荧光性能测试，范围为200～800 nm，扫描速率为1 200 nm/min，步长为0.2 nm，采用Xe灯做激发源。

1.2　实验过程

乙二醇法制备Ag纳米粒子[19]：取0.2 g的$AgNO_3$和5 g的PVP溶解于80 mL的乙二醇中，混合物以10 ℃/min的速度加热到130 ℃，恒温1 h。之后加入丙酮进行离心(8 000 r/min，5 min)分离，沉淀物保存在无水乙醇中，以备后用。

采用改良后的StÖber方法制备Ag－SiO_2复合物[20]：将制备出的单质Ag溶于异丙醇中，于40 ℃超声30 min，然后加入一定量的氨水和蒸馏水，50 ℃下温度稳定后，快速加入0.2 mL(对比实验时分别加入0.3、0.4 mL)的TEOS，此温度下恒温4 h，将反应后的溶胶进行离心(转速为8 000 r/min，时间为10 min)分离，用去离子水和无水乙醇分别洗涤3次，室温下干燥即可。

利用液相法制备Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}纳米复合发光粒子：先配制0.2 mol/L的$Tb(NO_3)_3$溶液和$Ce(NO_3)_3$溶液，以及0.6 mol/L的NH_4F溶液，以备后续实验使用。其中稀土$Tb(NO_3)_3$溶液是由Tb_4O_7经过HNO_3溶解、蒸发，冷却制得晶体后，定容配制而成。将0.1 g制备好的Ag－SiO_2纳米复合粒子分散于1.2 mL的$Tb(NO_3)_3$溶液，3.6 mL的$Ce(NO_3)_3$溶液和32 mL的去离子水的混合液中，在75 ℃下边搅拌边滴入10 mL的NH_4F溶液，搅拌2 h后得棕灰色沉淀，离心分离(8 000 r/min，5 min)，用去离子水和无水乙醇分别洗涤3次，于60 ℃下真空干燥，研磨得棕灰色粉末样品。制备过程如图1所示。

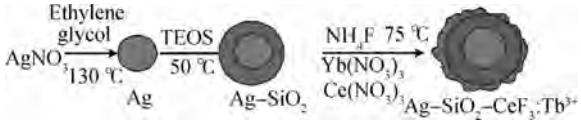


图1　Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}的制备过程示意图

Fig. 1　Scheme of synthesis procedure for Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}

2　结果与讨论

2.1　样品的物相分析

图2为Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}纳米复合发光粒子的XRD谱图。所有衍射峰的位置和相对强度与标准卡片Ag(PDF＃87－0597)及CeF_3(PDF＃08－0045)标准谱基本吻合，表明所合成的样品中含有立方晶系的Ag和六方晶系的CeF_3。谱图中尖而强的衍射峰进一步表明该样品具有良好的结晶性。其中立方晶系Ag的晶胞参数为$a=b=c=$0.408 62 nm，六方晶系CeF_3的晶胞参数为$a=b=$

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

0.711 2 nm，c =0.727 9 nm。Ag 衍射峰强度相对较弱，可能是由于单质 Ag 纳米粒子的表面沉积一层结晶良好的 $CeF_3:Tb^{3+}$ 纳米粒子所致。

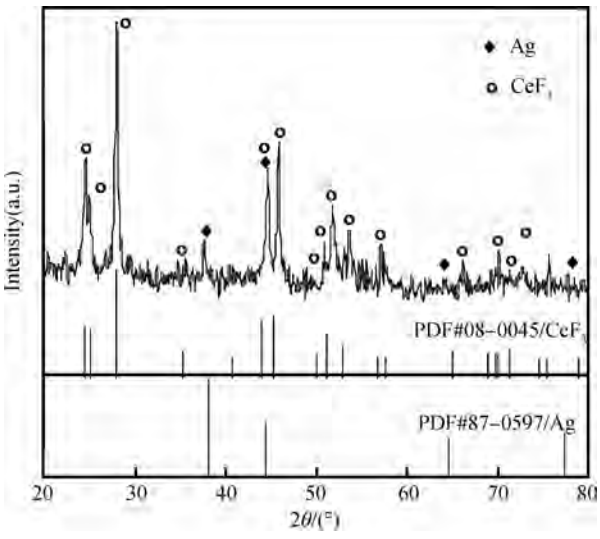


图 2　$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$

2.2　样品的红外吸收光谱(FTIR)分析

图 3 为 $Ag-SiO_2$、$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 和 $CeF_3:Tb^{3+}$ 复合纳米发光粒子的红外光谱图。由 $Ag-SiO_2$ 谱线可见，3 424 cm^{-1} 和 1 628 cm^{-1} 附近有—OH和 H_2O 的振动峰，与其表面吸附水有关；1 106 cm^{-1}，781 cm^{-1} 附近有 Si—O—Si 的反对称与对称伸缩振动峰；948 cm^{-1} 附近是 Si—OH 的对称伸缩振动峰所致，说明 SiO_2 层的表面有大量的—OH 和 H_2O 的存在，它们的存在有助于与贵金属离子发生键合作用。在 $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 的谱图中，3 467 cm^{-1} 和 1 630 cm^{-1} 处的—OH 和 H_2O 的振动峰，是样品吸收水分所致，1 389 cm^{-1} 处的吸收峰，可能是表面吸附 CO_2 所致。1 110 cm^{-1} 附近 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰与 $Ag-SiO_2$ 谱线相比，出现了部分位移并且强度明显减弱，认为 SiO_2 表面有 $CeF_3:Tb^{3+}$ 的包覆，并且二者以化学键相结合。在 $CeF_3:Tb^{3+}$ 谱线中，3 438 cm^{-1} 的吸收峰为样品吸收水分所致，除此之外，并无明显的吸收峰，这与氟化物在中红外区没有吸收峰相一致[21-22]。

2.3　$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 复合发光粒子的形貌分析

图 4 为 Ag、$Ag-SiO_2$ 和 $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 纳米复合发光粒子的TEM照片。由图4可

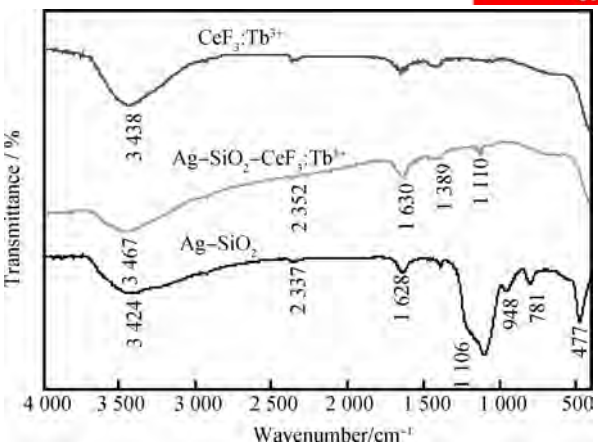


图 3　$Ag-SiO_2$，$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 及 $CeF_3:Tb^{3+}$ 样品的红外吸收光谱图

Fig. 3　FTIR spectra of $Ag-SiO_2$，$Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ and $CeF_3:Tb^{3+}$ samples

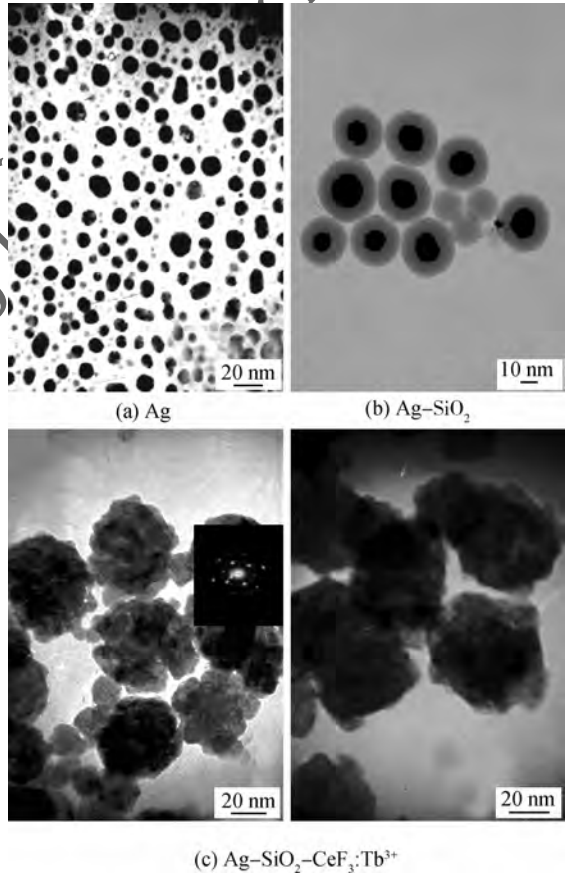


图 4　Ag、$Ag-SiO_2$ 和 $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$ 样品的 TEM 照片

Fig. 4　TEM images of the samples Ag，$Ag-SiO_2$ and $Ag-SiO_2-CeF_3:Tb^{3+}$

见，所制备的 Ag 核粒子为均匀的球形，尺寸约为 10～20 nm。$Ag-SiO_2$ 纳米粒子具有明显的核-壳球形结构，尺寸在 30～40 nm 之间，SiO_2 层厚度约为 10 nm，表面光滑。包覆了 $CeF_3:Tb^{3+}$ 后的 Ag-

复合材料学报 http://mcixb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}复合纳米发光粒子仍为球形结构，表面有小颗粒的团聚，包覆后的粒子粒径有所增大，尺寸约为45～60 nm，表面粗糙，SiO_2层的界限不明显，认为CeF_3：Tb^{3+}以纳米粒子形式包覆在了SiO_2层的表面或者进入了SiO_2层中，形成了Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}核-壳结构复合纳米发光粒子。由图4(c)内部的电子衍射照片可见清晰的衍射环和衍射斑点，表明Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}复合纳米发光粒子属于多晶结构。

2.4　样品的荧光性能分析

图5为Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}复合纳米发光粒子的激发光谱和发射光谱图。由激发光谱图可见，监测波长为544 nm，在谱图中可以看出在200～300 nm范围内有宽而强的谱带，中心波长位置大概在257 nm左右，与纯CeF_3：Tb^{3+}的中心波长相比，位置有所蓝移，可能是核-壳结构形成后中心所引入的单质Ag影响了Tb^{3+}的跃迁。长波段有尖峰吸收，是Tb^{3+}的4f→5d电子从基态向不同激发态的跃迁，分别归属341 nm($^7F_6$→$^5D_2$)，353 nm($^7F_6$→$^5G_2$，$^5G_4$)，379 nm($^7F_6$→$^5D_3$)[23]。同时观察到核-壳结构样品的激发峰强度比纯的CeF_3：Tb^{3+}有所减弱，随着TEOS量的增加，也就是随着SiO_2包覆层厚度的增加，激发峰进一步减弱。

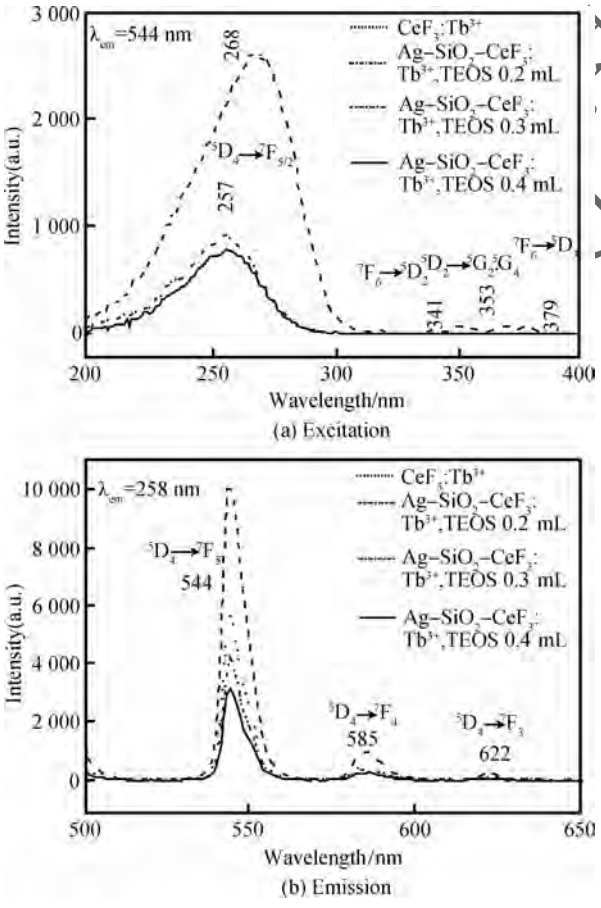


图5　CeF_3：Tb^{3+}和不同TEOS量的Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}样品的激发光谱和发射光谱图

Fig. 5　Excitation and emission spectra of CeF_3：Tb^{3+} and Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+} samples with different amount of TEOS

在258 nm激发下的发射光谱如图5(b)所示，在500～625 nm间有3个强又尖锐的发射峰，是Tb^{3+}的4f电子由不同激发态跃迁回基态所致。在544 nm处的最强峰对应的是$^5D_4$→$^7F_5$的跃迁，认为是磁偶极跃迁和电偶极跃迁双重诱导所致，且该处峰值强度最大，由于$^5D_3$与$^5D_4$、$^7F_0$与$^7F_6$两者之间的能量差极其接近，易导致两个Tb^{3+}的$^5D_3$与$^7F_6$之间发生能量转移现象[24]。同时585，622 nm处的发射峰分别来自于$^5D_4$→$^7F_4$，$^5D_4$→$^7F_3$跃迁，均为Tb^{3+}的特征发射峰。这些结果均与纯CeF_3：Tb^{3+}纳米粒子的发射峰的峰位极为相似。

可见，单质Ag纳米粒子的存在并没有影响到所制备的复合纳米发光粒子的发光位置的变化。但是复合后的产物的发射峰强度比纯CeF_3：Tb^{3+}纳米粒子发射峰强度有所减弱，可见贵金属Ag的引入对稀土CeF_3：Tb^{3+}的发光起到了一定程度的猝灭作用，且随着SiO_2层厚度的增大(SiO_2层厚度通过改TEOS的量来调节)，其发射峰强度减弱越明显。可能是SiO_2包覆层越厚，发光中心越少，从而发光减弱。

2.5　荧光寿命分析

图6为室温下Tb^{3+}的$^5D_4$→$^7F_5$(544 nm)的荧光寿命衰减曲线图，激发波长为258 nm。图6根据单指数衰减拟合的计算公式为$I(t)=I_0\exp(-t/\tau)$(其中，$I(t)$为时间t时的荧光强度；I_0为激发时最大荧光强度，即时间为0时的荧光强度)能够得到，CeF_3：Tb^{3+}纳米粒子的荧光寿命τ＝6.404 7 ms，Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}复合纳米发光粒子的荧光寿命τ＝6.468 9 ms。可能是因为纯氟化物纳米发光材料本身存在较多缺陷，在形成核-壳结构产物后，粒子尺寸变大，粒子间的距离增大，表面缺陷减少，从而减少了猝灭中心，减少了非辐射跃迁的几率，因此荧光寿命增加。

3　结　论

(1) 采用简单的液相法制备了球形的Ag－SiO_2－CeF_3：Tb^{3+}核-壳结构复合纳米发光粒子。

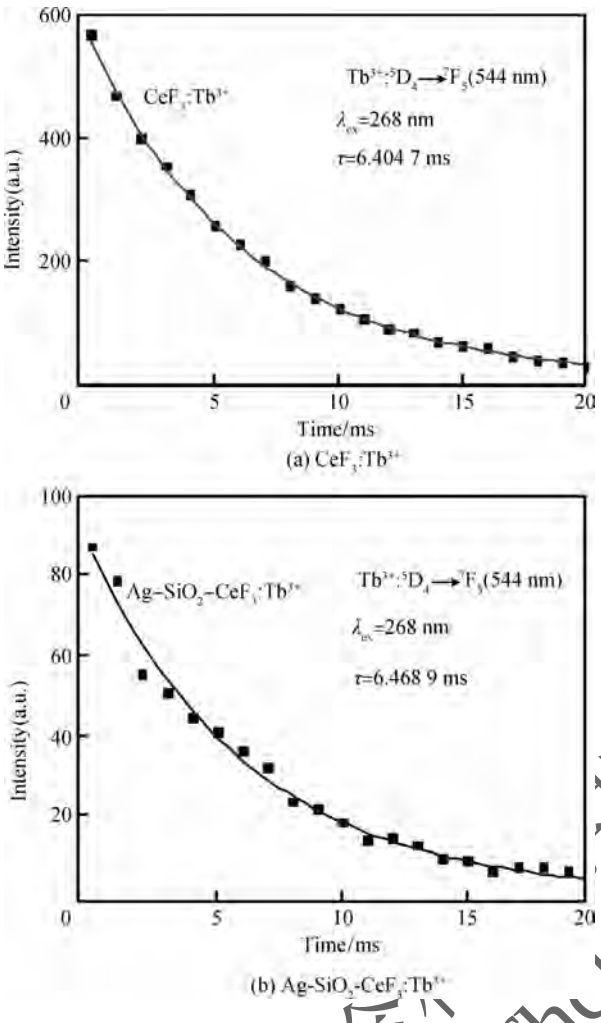


图 6 CeF_3:Tb^{3+} 和 Ag－SiO_2－CeF_3:Tb^{3+} 的荧光寿命曲线

Fig. 6 Fluorescent lifetime curves of CeF_3:Tb^{3+} and Ag－SiO_2－CeF_3:Tb^{3+}

(2) XRD 分析表明，球形 Ag 纳米粒子表面包裹上了无定型的 SiO_2 层和结晶良好的六方晶系的 CeF_3:Tb^{3+} 纳米粒子。

(3) SEM 照片表明，核-壳结构复合纳米发光粒子的尺寸约为 45～60 nm。

(4) 荧光光谱表明：该复合粒子具有良好的发光性能，以 544 nm 附近的 Tb^{3+} 的 $^5D_4$→$^7F_5$ 跃迁峰为最强发射峰，复合结构的发光强度有所减弱，但其荧光寿命比包覆前有所增加，Ag 核对外层发光材料起到了猝灭作用。

参考文献：

[1] Hong X, Wang D S, Li Y D. Linked gold nanowires and their SPR/SERS properties [J]. Chemical Communication, 2011, 47(35): 9909-9911.

[2] Li T, Li Q, Xu Y, et al. Three-dimensional orientation sensors by defocused imaging of gold nanorods through an ordinary wide-field microscope [J]. ACS Nano, 2012, 6 (2): 1268-1277.

[3] 陈映杉，冯旺军，李翠环，等. 核壳结构 $SrFe_{12}O_{19}$ $NiFe_2O_4$ 复合纳米粉体的吸波性能[J]. 复合材料学报，2012，29 (1)：111-116.

Chen Yingshan, Feng Wangjun, Li Cuihuan, et al. Absorbing properties investigation of $SrFe_{12}O_{19}$ $NiFe_2O_4$ composite nanopowders with core－shell structure[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(1): 111-116.

[4] Yan J M, Zhang X B, Akita T, et al. One-step seeding growth of magnetically recyclable Au@Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane [J]. Journal of American Chemical Society, 2010, 132(15): 5326-5327.

[5] Wan J Q, Li H, Chen K Z. Synthesis and characterization of Fe_3O_4@ZnO core－shell structured nanoparticles materials [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114(1): 30-32.

[6] 刘桂霞，苏瑞相，王进贤，等. 棒状 LaF_3：Eu^{3+} 纳米晶的制备与发光性能研究 [J]. 高等学校化学学报，2008，29(3)：461-464.

Liu Guixia, Su Ruixiang, Wang Jinxain, et al. Preparation and luminescence properties of rod－like LaF_3: Eu^{3+} nanocrystals [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2008, 29(3): 461-464.

[7] Ma W B, Shi Z P, Wang R. Luminescence properties of full-color single-phased phosphors for white LEDs [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 503(1): 118-121.

[8] Shen H X, Wang F, Fan X P, et al. Synthesis of LaF_3: Yb^{3+}, Ln^{3+} nanocrystals with improved upconversion luminescence [J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2007, 2 (4): 303-311.

[9] Aslan K, Wu M, Lakowicz J R, et al. Fluorescent core-shell Ag@SiO_2 nanocomposites for metal-enhanced fluorescence and single nanoparticle sensing platforms[J]. Journal of American Chemical Society, 2007, 129(6): 1524-1525.

[10] Xu W, Bai X, Xu S, et al. Remarkable fluorescence enhancement in YVO_4: Eu^{3+}@ Ag nano-hybrids induced by interface effect [J]. RSC Advances, 2012, 2(5): 2047-2049.

[11] Yang P P, Quan Z W, Hou Z Y, et al. A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier [J]. Biomaterials, 2009, 30(27): 4786-4795.

[12] Ma Z Y, Dosev D, Nichkova M, et al. Synthesis and biofunctionalization of multifunctional magnetic Fe_3O_4@ Y_2O_3: Eu nanocomposites [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(27): 4695-4700.

[13] Min Y L, Wan Y, Yu S H. Au@Y_2O_3: Eu^{3+} rare earth oxide hollow sub-microspheres with encapsulated gold nanopar-

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

ticles and their optical properties [J]. Solid State Science, 2009, 11(1): 96-101.

[14] Ray G, Thandar M, Hergen E. Synthesis of silver/SiO_2/Eu: Lu_2O_3 core-shell nanoparticles and their polymer nanocomposites [J]. Powder Technology, 2011, 210(2): 157-166.

[15] 崔天峰，张　辉，杜　宁，等. Au@SiO_2@LaF_3：Eu纳米核壳结构的制备及其发光性能[J]. 材料科学与工程学报，2008，26 (12)：861-864.
Cui Tianfeng, Zhang Hui, Du Ning, et al. Synthesis and photoluminescence of Au@SiO_2@ LaF_3：Eu nanocomposite [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26 (12): 861-864.

[16] 冯　玮，赵光耀，孙聆东，等. Au@SiO_2/ LaF_3：Ce，Tb复合结构的发光共振能力转移[J]. 高等学校化学学报，2011，32 (3)：635-640.
Feng Wei, Zhao Guangyao, Sun Lingdong, et al. Luminescence resonance energy transfer in Au@SiO_2/ LaF_3：Ce, Tb nanostructures [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(3): 635-640.

[17] Feng W, Sun L D, Yan C H. Ag nanowires enhanced upconversion emission of $NaYF_4$：Yb, Er nanocrystals via a direct assembly method [J]. Chemical Communication, 2009, 29: 4393-4395.

[18] Liu N, Qin W P, Qin G S, et al. Highly plasmon-enhanced upconversion emissions from Au@β－$NaYF_4$：Yb, Tm hybrid nanostructures [J]. Chemical Communication, 2011, 47 (27): 7671-7673.

[19] Zhang F, Braun G B, Shi Y F, et al. Fabrication of Ag@SiO_2@Y_2O_3：Er nano-structures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles [J]. Journal of American Chemical Society, 2010, 132(9): 2850-2851.

[20] Aiken B A R, Hsu W P, Matijevic E. Preparation and properties of monodispersed colloidal particles of Ianthanide compounds: Ⅲ, Yttrium (Ⅲ) and mixed Yttrium(Ⅲ)/Cerium (Ⅲ) systems [J]. Journal of American Chemical Society, 1988, 71(10): 845-853.

[21] Darbandi M, Nann T. One-pot synthesis of YF_3@ silica core/shell nanoparticles [J]. Chemical Communication, 2006 (7): 776-778.

[22] Rahman P, Green M. The synthesis of rare earth fluoride based nanoparticles [J]. Nanoscale, 2009, 1(2): 214-224.

[23] Binnemans K, Van Deun R, Göreller-walrand C, et al. Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphates glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 238(1-2): 11-29.

[24] Zhang H X, Kam C H, Zhou Y, et al. Deposition and photoluminescence of sol-gel derived Tb^{3+}：Zn_2SiO_4 films on SiO_2/Si [J]. Thin Solid Films, 2000, 370(1-2): 50-53.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0408-08

铁氧化物生物多孔陶粒的制备工艺及性能

全下文载

鲍 腾，陈 冬*，陈天虎，庆承松，朱 晓
（合肥工业大学 资源与环境工程学院，合肥 230009）

摘 要： 以针铁矿(Goethite，GT)、锯末(成孔剂)和凹凸棒石黏土(粘结剂)为原料，在空气气氛下煅烧，制备出符合国家水处理标准的铁氧化物生物多孔陶粒(Iron Oxide-based Porous Ceramsite，IPC)。利用所制备 IPC 的抗压强度作为评价 IPC 质量的指标，通过单因素实验、正交实验来优化 IPC 的物料配比和煅烧工艺，并通过 XRD、SEM，偏光显微镜(Polarizing Microscope－PM)，比表面积(BET－SSA)等技术来表征 IPC 孔结构特征及其特性。结果表明：IPC 材料的孔连通性好，大孔孔径为 10～20 μm，抗压强度达到 51～78 N，比表面积为 79 m^2/g，是一种以开放孔隙为主的多孔生物陶粒。在一定培养条件下进行陶粒的挂膜实验，结果表明，微生物可以通过 IPC 开放性孔隙深入 IPC 内部附着生长，该多孔陶粒生物负载量高于市售陶粒和颗粒沸石，可望为曝气生物滤池提供新的功能性载体材料。

关键词： 凹凸棒石黏土；针铁矿；赤铁矿；抗压强度；生物多孔陶粒
中图分类号： X783.4 **文献标志码：** A

Preparation and characterization of iron oxide-based porous ceramsite

BAO Teng, CHEN Dong*, CHEN Tianhu, QING Chengsong, ZHU Xiao
(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A type of novel iron oxide-based porous ceramsite (IPC) was prepared using goethite, sawdust and palygorskite as raw material. As-prepared IPC was proved to meet the national standard of water treatment. In various propriety tests for the ceramsite, the compressive strength was the principal factor to determine the most suitable product. An orthogonal experiment design in the optimization of mass ratio of raw materials and processing technology for IPC was introduced. XRD, SEM, polarizing microscope (PM) and specific surface area (BET－SSA) were used to characterize IPC. The results indicate that IPC has a porosity between 10－20 μm as well as 51－78 N of the compressive strength respectively. IPC owns large specific surface area (79 m^2/g) and interconnects pores. The micro-organisms growth experimental results also show that in the same submerged culture conditions, the biological load in IPC is significantly higher than the commercially available ceramic and particle zeolite. The ceramsite is suitable to serve as the novel functional filler in biological aerated filter.

Keywords: attapulgite; goethite; hematite; compressive strength; iron oxide－based porous ceramsite

近年来，随着环境污染的加剧，水体富营养化问题及其引发的生态后果已经引起人们越来越多的重视[1]，而氮和磷是导致水体富营养化的重要因素之一[2-3]。氮和磷进入到水环境的主要途径是生活污水、含氮和磷工业废水的排放。因此，在污、废水排放之前有效地去除氮和磷，是控制水体富营养化的重要手段。

自 20 世纪 80 年代以来，曝气生物滤池受到人们的广泛关注，现在已成为国内外研究的热点。而曝气生物滤池基本原理是以颗粒填料为介质，通过附着在填料上生物膜微生物的作用来进行废水处理，填料在曝气生物滤池技术中属于关键功能材料，影响着该工艺的处理效果，因此国内外学者对曝气生物滤池填料制备进行了大量的研究，如 Chang 等[4]对比研究了天然沸石颗粒、酸处理颗粒沸石、碱处理颗粒沸石和热处理的颗粒沸石作为曝

收到初稿日期： 2013-04-22；**收到修改稿日期：** 2013-09-04；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:54
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1254.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(41072036，41102023)；教育部博士点专项基金(2009JYXJ0547)；安徽省自然科学基金(2010AKZR0803)
通讯作者： 陈 冬，副教授，硕士生导师，研究方向为纳米矿物材料。 E-mail:cdxman@hfut.edu.cn

复合材料学报 http://fcclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

气生物滤池填料的水处理效果。Liu 等[5]采用铁尾矿、污泥、粉煤灰为原料制备陶粒，并通过陶粒对氨氮、化学需氧量(COD)去除效果来衡量陶粒性能，然而铁尾矿陶粒的制备需要高温灼烧(>1 050 ℃)，增加了运行成本，而且污泥煅烧体中的主要晶体相是石英、钙黄长石、钙镁磷酸盐和磷酸铝，在同步脱氮除磷中填料会释放磷。Xu 等[6]利用污水处理厂的脱水污泥为原料制备陶粒，虽然所制备的陶粒具有较高的抗压强度和比表面积，但是所需煅烧温度过高(>1 200 ℃)。马鞍山华祺环保有限公司的郑俊和吴浩汀[7]采用页岩、粉煤为原料制备水处理陶粒，但是其煅烧温度为 1 000 ℃，陶粒表面在高温煅烧的情况下容易结釉，生物负载量和吸附性能比较差，影响其产品的整体性能。

针铁矿、赤铁矿和磁铁矿等矿物对磷具有较强吸附性能，而磷与磁铁矿、赤铁矿和针铁矿等矿物表面吸附络合的微观结构，已成为国际界面化学界的研究热点[8-10]。本研究以对磷具有较强吸附性能的矿物材料—针铁矿为主要原料，以锯末为成孔剂，凹凸棒石黏土为粘结剂，在空气气氛下煅烧，制备出具有高生物负载量和对磷具有强烈吸附性能的同步脱氮除磷多孔生物材料—铁氧化物生物多孔陶粒(IPC)，并探讨材料的基本特性，为曝气生物滤池提供新的功能载体材料。

1　实验材料及方法

实验用凹凸棒石黏土购自明美矿物化工有限公司，75 μm 粉体。针铁矿取自铜陵，75 μm 粉体。锯末则取自某木材加工厂，使用前需过 2 mm 筛。

将针铁矿、锯末和凹凸棒石黏土按一定比列混合，造粒成直径为 7～12 mm 的颗粒，在马弗炉中 700 ℃煅烧，获得铁氧化物生物多孔陶粒。

IPC 的物相组成采用日本理学 D/MAX－RB 型 X 射线衍射仪(X－ray Diffaction，XRD)分析，铜靶，电压为 40 kV，电流为 100 mA，扫描速率为 4 (°)/min。用日本电子 JSM－6490LV 型场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope，SEM)观察 IPC 的形貌和截面微结构。

比表面积：采用美国 Quantanchrome 公司的 NOVA3000e 型高速比表面积分析仪分析。

用阿基米德法测定 IPC 样品的气孔率，每组颗粒气孔率数据为 5 个试样的平均值。颗粒抗压强度测试方法：取 5 颗烧制好的 IPC，每组颗粒抗压强度数据为 5 个试样的平均值。颗粒强度仪型号：kC－2A，生产厂家：江苏姜堰。

IPC 样品的盐酸可溶率、孔隙率、堆积密度和表观密度特征测试按照中华人民共和国住房和城乡建设部 CJ/T 299－2008 水处理用人工陶粒滤料行业标准测试[11]。

IPC 内部孔道结构分析按照 SY/T 6103－94[12]石油天然气行业标准采用岩石孔隙环氧树脂铸体实验方法。在一定温度和真空下，有色环氧树脂进入 IPC 孔隙中，环氧树脂固化后磨制 0.03 mm 的薄片，在偏光显微镜下观察其内部空隙结构。

生物负载量测定：考察 IPC/市售陶粒/颗粒沸石用于曝气生物滤池的处理特性，将 IPC/市售陶粒/颗粒沸石分别用于曝气生物滤池挂膜，对其进行挂膜生物量的测定。取一定质量在曝气生物滤池内挂膜稳定的 IPC、市售陶粒和颗粒沸石，取出自然晾干后，磨成粉末过 37 μm 筛，测定其粉末中的无机氮的含量。称取 0.1 g IPC、市售陶粒和颗粒沸石粉末样品于 50 mL 比色管中，加入 20 mL 氧化剂(0.24 mol/L NaOH，0.074 mol/L $K_2S_2O_8$)，于 135 ℃高压条件下消解 30 min 后，离心并用紫外分光光度法测定 TN[13]。

2　结果与讨论

2.1　IPC 的制备条件及优化

在曝气生物滤池的运行中，存在着不同强度的水力剪切作用以及滤料之间的滚动摩擦过程。因此，水处理行业规定生物滤料的抗压强度大于 50 N，才能满足在不同强度的水力剪切作用以及滤料之间摩擦碰撞过程中破损率低的力学强度要求，而作为曝气生物滤池的载体，应具备较好力学强度以及较高的孔隙率和较大的比表面积[14-15]，因而在制备 IPC 的过程中必须充分考虑这些因素对 IPC 性能的影响。本文中利用所制备 IPC 的抗压强度作为评价 IPC 质量的指标，通过单因素实验来确定各因素的变化范围为：锯末加入量 20%～40%，凹凸棒石加入量 50%～70%，煅烧时间 1～3 h，煅烧温度 500～700 ℃，并通过正交实验优化 IPC 的物料配比和煅烧工艺。

根据 IPC 抗压强度单因素实验，可以确定正交实验因素水平的范围。表 1 为 IPC 抗压强度单因素正交实验因素水平(注：凹凸棒石黏土和锯末含量分别占针铁矿的百分比)；表 2 为 IPC 抗压强度

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

正交实验结果(注：K_i 为抗压强度的平均水平；R 为各个因素水平的极差值)。

表 1　IPC 抗压强度单因素正交实验因素水平

Table 1　Factors and levels of IPC compressive strength orthogonal experiments design

Level	Amount of palygorskite/wt%(B)	Amount of sawdust/wt%(C)	Calcination temperature/℃(D)	Calcination time/h (E)
1	50	20	500	1
2	60	30	600	2
3	70	40	700	3

表 2　IPC 抗压强度正交实验结果

Table 2　Results of IPC compressive strength orthogonal experiments

Experiment No.	B	C	D	E	Compressive strength/N
1	1	1	1	1	47.30
2	1	2	2	2	50.36
3	1	3	3	3	48.46
4	2	1	2	3	51.52
5	2	2	3	1	38.24
6	2	3	1	2	31.20
7	3	1	3	2	62.03
8	3	2	1	3	46.58
9	3	3	2	1	30.21
K_1	48.71	53.61	46.79	38.58	
K_2	40.32	45.06	41.69	47.86	
K_3	40.27	36.62	49.58	48.85	
R	8.44	16.99	7.89	10.27	

根据表 2 中计算结果 $R_C > R_E > R_B > R_D$，说明影响 IPC 抗压强度的最主要因素是锯末用量，其次是煅烧时间和凹凸棒石黏土用量，煅烧温度影响最小。比较各因素不同水平的平均效果值。凹凸棒石黏土加入量 $K_1 > K_3 > K_2$；锯末加入量 $K_1 > K_2 > K_3$；煅烧温度 $K_3 > K_1 > K_2$。煅烧时间 $K_3 > K_2 > K_1$。随着凹凸棒石黏土用量的增加和煅烧时间的提高，IPC 的抗压强度增大；锯末作为造孔剂加入量较小时 IPC 抗压强度最大。

根据以上分析，可以确定制备 IPC 的最佳条件组合为 $B_1C_1D_3E_3$。即凹凸棒石黏土加入量为 50wt% GT、锯末加入量为 20wt% GT、煅烧温度为 700 ℃、煅烧时间为 3 h。

2.2　IPC 的表征评价

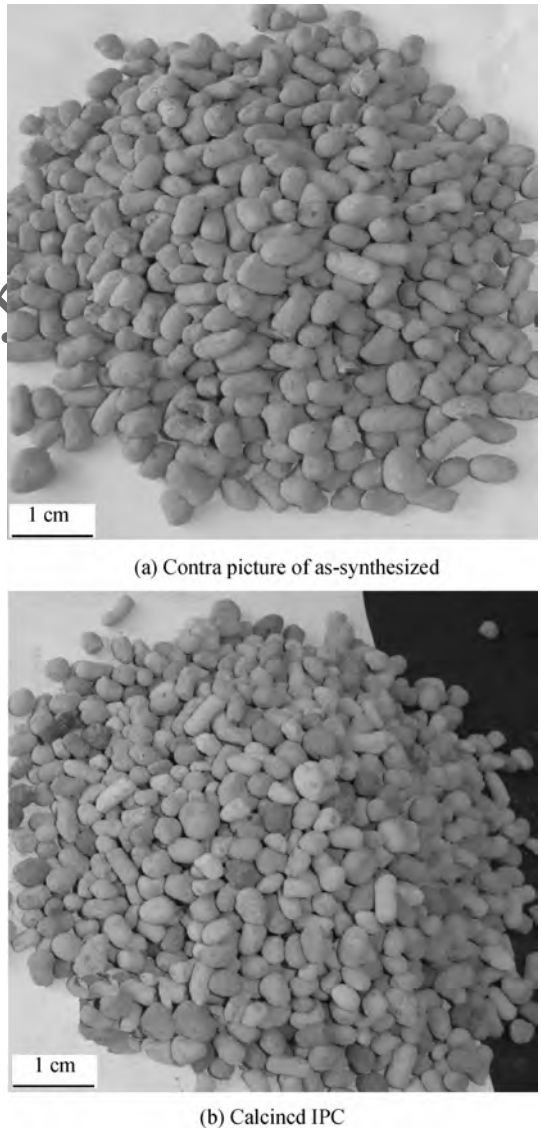
2.2.1　IPC 煅烧性能测试

当所用针铁矿、锯末、凹凸棒石黏土质量比达到 10∶2∶5，在 700 ℃下煅烧，保温 3 h，在此条件下制备的 IPC 相对应的国家标准[14]，结果如表 3 所示。图 1 为 IPC 实物图。

表 3　制备的 IPC 和相关国家标准指标

Table 3　Prepared IPC and corresponding nation standard

Item	Index	IPC
Grain diameter, d /mm	0.5－9.0	3－6
Silt carrying capacity, C_s/%	≤1	0.15
Solubility in hydrochloric acid, Cha/%	≤2	1.25
Void fraction, υ /%	≥40	79.28
Specific surface area/($cm^2 \cdot g^{-1}$)	$\geq 0.5\times10^4$	7.9×10^5
Piled density/($g \cdot ml^{-1}$)		0.532
Apparent density/($g \cdot cm^{-3}$)		1.734
Compression strength/N		51－78
Porosity/%		40.5－64.3



(a) Contra picture of as-synthesized

(b) Calcined IPC

图 1　IPC 实物图

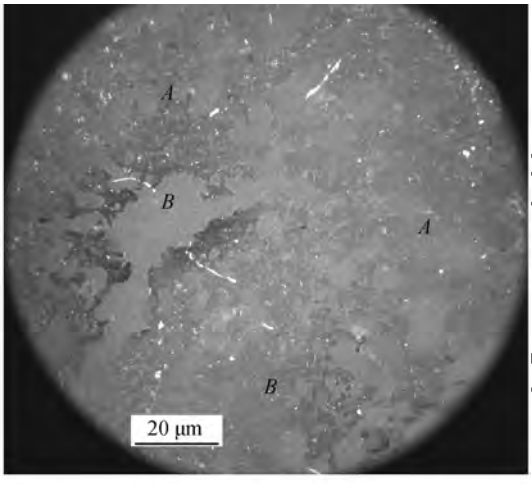
Fig. 1　Pictures of IPC

复合材料学报 http://fhclxb.b

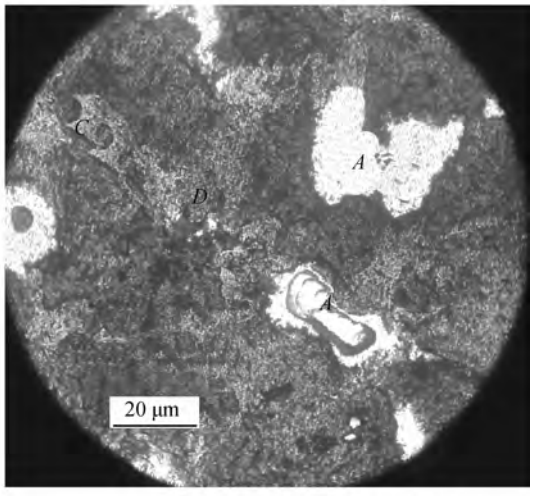
赠阅 复合材料学报

2.2.2　IPC 的孔结构分析

图 2 为铸体实验前后的 IPC 薄片，在偏光显微镜下观察其内部孔隙结构的照片。由图 2(a)可以看出，其中网状结构部分为赤铁矿和煅烧后的凹凸棒石黏土，*B* 部分为 IPC 的孔隙结构。图 2(a)中 *A* 部分为 IPC 的闭气孔，这种气孔是在 IPC 的内部，呈现封闭状态与外界不连通。环境微生物所需的营养物质和氧气无法传输于闭气孔中，意味着环境微生物无法在闭气孔中繁殖生长。图 2(a)中 *B* 部分为 IPC 的开放性气孔，其两端不封闭，且与其他内部孔隙互相连通，孔径为 20 μm 左右，而环境微生物个体大小在 0.5 μm，意味着环境微生物可以进入到开放性气孔中并繁殖生长。为了进一步获得环境微生物可以进入 IPC 的开放性气孔的直接证据，作者做了IPC铸体实验。图2(b)为铸体实验后的磨片图，其中 *C* 部分为蓝色有机染料进入 IPC 的开放性气孔中，而两连通孔隙（*D* 部分）之间最窄的部位 *D* 为喉道，其孔径为 15 μm 左右。由蓝色有机染料在孔隙系统中流动可以看出，孔隙空间由孔隙、支脉及相当孤立的近乎狭窄的连通喉道组成。孔隙空间的缩小部分为连通喉道，喉道变宽即成孔隙，大孔隙可能形成多条支脉，如图 2(a)和 2(b)所示。这种特殊的孔结构应为 IPC 内的锯末在空气中高温相变形成的间隙互相连通形成。这进一步说明 IPC 是一种以开放性孔隙为主的新型功能性材料。



(a) IPC before casting plastic grinding



(b) IPC after casting plastic grinding

图 2　IPC 铸胶前后的磨片图

Fig. 2　Casting plastic grinding images before and after IPC

2.2.3　IPC/市售陶粒/颗粒沸石负载微生物前的微观形貌

图 3 是 IPC/市售陶粒/颗粒沸石内外表面的 SEM 照片。由图 3(a)可以观察到其孔口成珊瑚状。可以观察到 IPC 具有相互连通、分布均匀的大孔结构，大多数分布在 10～20 μm 范围内。图3(b)显示 IPC 内表面同样具有孔道结构，孔径大于 10 μm。同时对比内外表面结构放大图 3(a)和图 3(b)可发现，IPC 外表面的大孔结构与内表面孔结构并不一致。这是因为颗粒在高温煅烧过程中，颗粒内部的锯末在高温煅烧后形成无定形碳而残留在 IPC 的内表面，从而可以观察到其内部孔结构呈现珊瑚状，而 IPC 外表面的孔结构形成是由于锯末在高温热解后产生气体从颗粒的外表面逸出而产生的一种开放性孔道结构，使 IPC 内外表面孔隙结构表现出不同的形式[16]。这种高孔隙率、三维连通的大孔结构有利于发挥 IPC 的生物传导性，即有利于微生物粘附生长，微生物所需营养、氧气的进入以及代谢产物排出。由图 3(a)和图 3(b)可以观察到，IPC 为典型的多孔结构铁氧化物材料。图 3(c)是颗粒沸石的 SEM 照片，可以观察到颗粒沸石表面光滑，没有明显的大孔结构，图 3(d)为市售陶粒的 SEM 照片，可以观察到市售陶粒表面结釉，不适合微生物的繁殖生长。

2.2.4　IPC/市售陶粒/颗粒沸石负载微生物后的 SEM 照片

图 4 为微生物负载在 IPC/市售陶粒/颗粒沸石上的内外表面 SEM 照片。接种微生物后，粘附在 IPC 上的微生物较多，而且此时微生物在 IPC 表面附着。由图 4(a)可以看出，微生物与 IPC 之间粘附生长，微生物多为丝状形菌种，微生物分布不均匀；可以清晰的观察到微生物形态多为长扁丝状形或杆状形，由此说明IPC表面粗糙适合微生物的

clxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

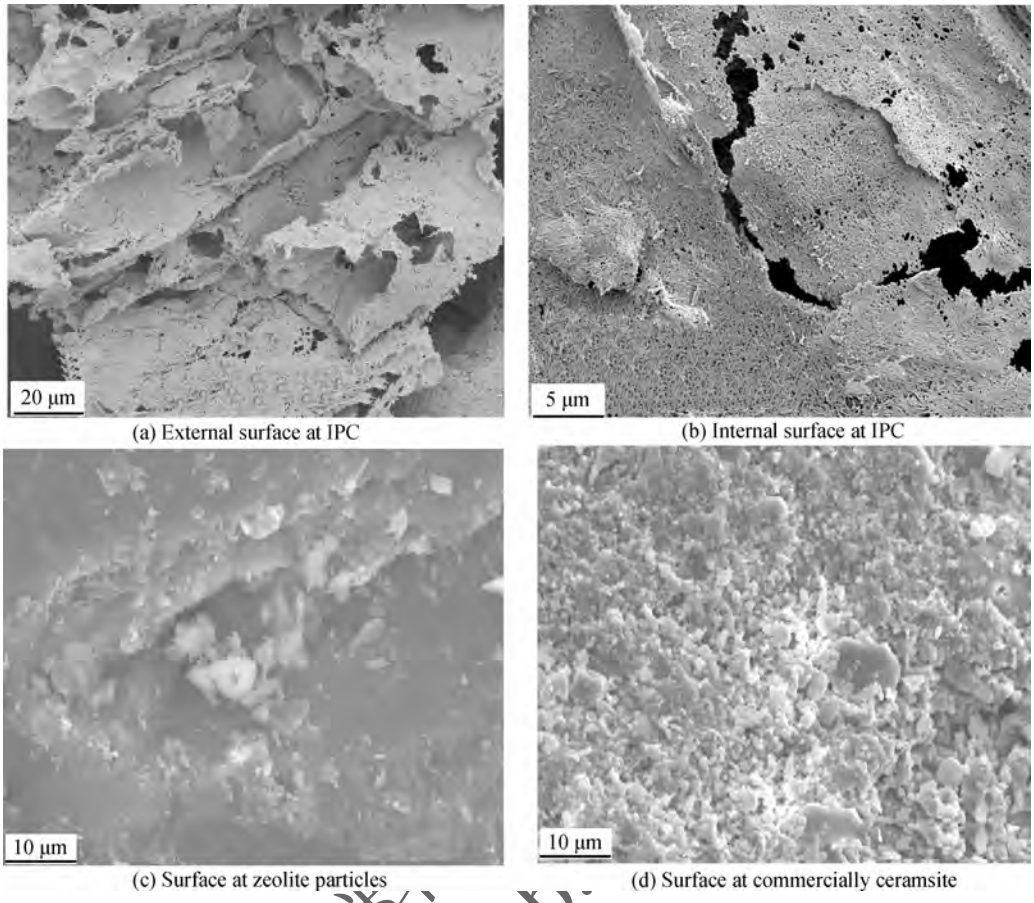


图 3 IPC/市售陶粒/颗粒沸石内外表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of internal and external surface at IPC/zeolite particles /commercially ceramsite

繁殖生长。由图 4(b)可以观察到，IPC 的内表面被微生物及其分泌物包裹，部分孔隙结构被覆盖，几乎看不到 IPC 的原始表面，可以观察到此时杆状形和伞状形细菌已在 IPC 内表面完全铺展，微生物与微生物之间相互连接[17-19]。微生物在 IPC 表面的粘附和伸展是生长和繁殖的前提，SEM 观察到的现象充分说明 IPC 具有粗糙的表面，非常适合微生物繁殖。由图 4(c)可以观察到颗粒沸石填料表面光滑，无微生物的附着。图 4(d)则是市售陶粒负载微生物的 SEM 照片，市售陶粒表面只有零星杆状菌和丝状菌，这是因为市售陶粒经过高温煅烧表面结釉，不适合微生物的繁殖生长。

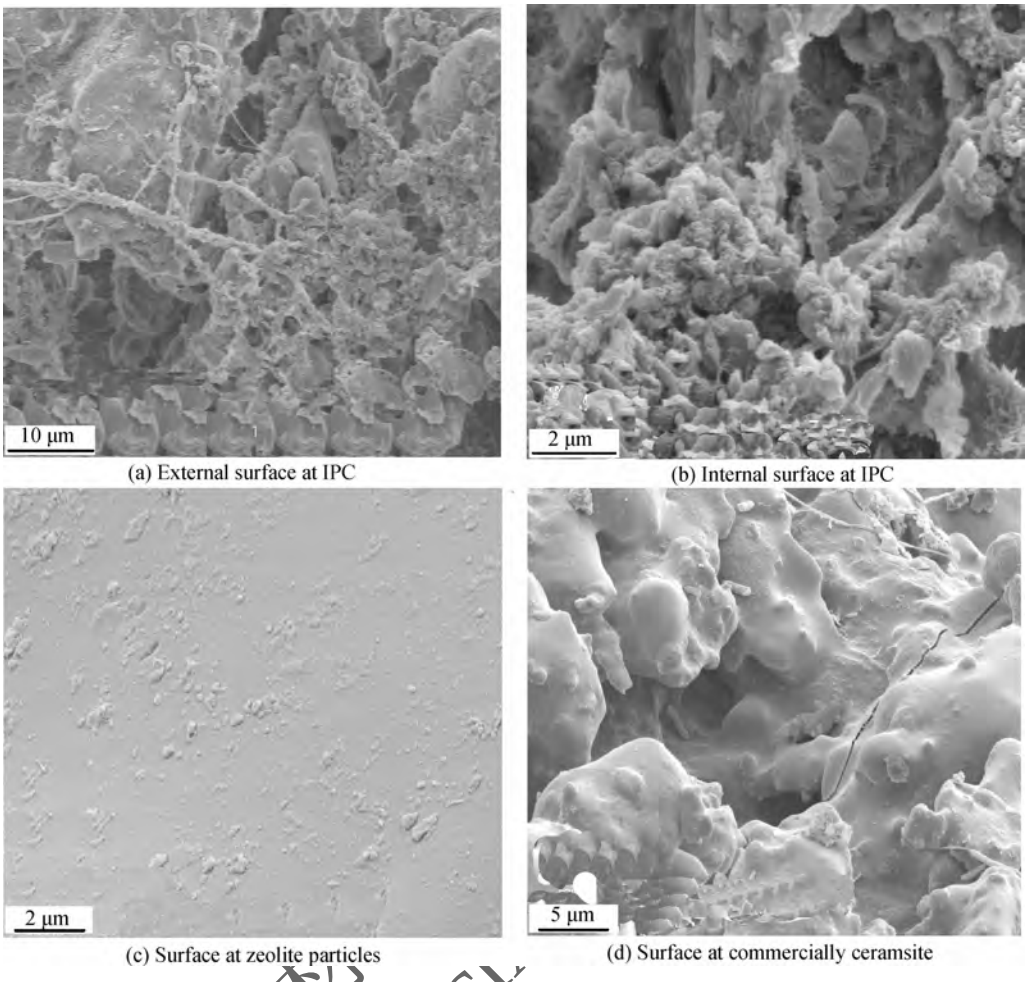
2.2.5 IPC 物相分析

图 5 为 IPC 陶粒 700 ℃煅烧后的物相分析。可见，凹凸棒石黏土在 700 ℃煅烧时，其凹凸棒石黏土的衍射峰值已经很弱，石英的衍射峰增强，出现赤铁矿衍射峰和磁铁矿衍射峰，这是因为凹凸棒石黏土在 700 ℃的时热演化主要是随着结晶水和结构水的脱出发生结构的折叠，这种结构折叠只是导致孔道逐步塌陷，而链层结构格局没有完全破坏，700 ℃时煅烧的样品凹凸棒石的序列衍射峰并未完全消失，而石英的特征衍射峰增强。说明在 700 ℃煅烧凹凸棒石黏土结构时热演化属于非晶化过程，随着结晶水、结构水完全脱出，结构发生松弛，产生非晶[20]。针铁矿在 200～300 ℃和 250～550 ℃煅烧范围内物相发生变化，转变为赤铁矿和磁铁矿，颗粒中的成孔剂锯末在 400 ℃时发生热解产生 H_2、CO_2，而 H_2 将针铁矿还原和氧化为磁铁矿和赤铁矿[21]，而 Liu 等[22]研究发现赤铁矿对正磷酸盐具有强烈的吸附性能，所以添加针铁矿作为陶粒的原料，目的是提高多孔陶粒对磷的吸附，为曝气生物滤池脱氮除磷提供新的功能性载体。

2.2.6 IPC 的热性能分析

图 6 为凹凸棒石黏土/针铁矿的热性能曲线。可以看出，凹凸棒石黏土/针铁矿差热曲线显示有 5 个放热谷和 1 个放热峰。

赠阅 复合材料学报



(a) External surface at IPC　(b) Internal surface at IPC

(c) Surface at zeolite particles　(d) Surface at commercially ceramsite

图 4　IPC/市售陶粒/颗粒沸石负载微生物后内外表面 SEM

Fig 4　SEM images of IPC/ zeolite particles /commercially ceramsite after microbial load

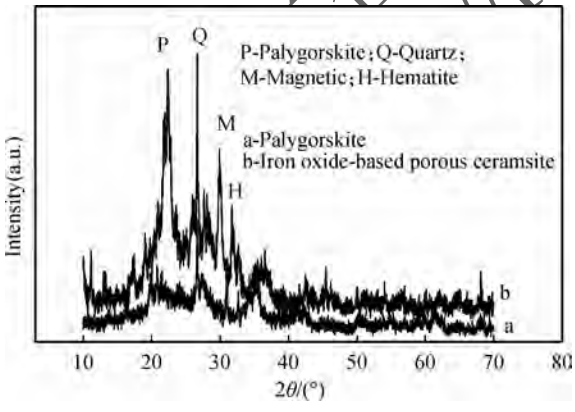


图 5　IPC 的 XRD 分析

Fig. 5　X－ray patterns of IPC

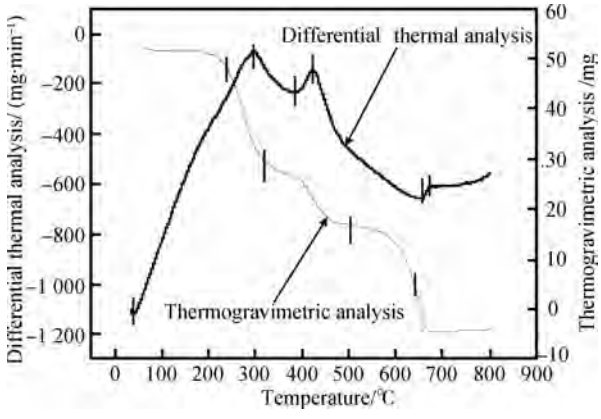


图 6　IPC 热分析曲线

Fig. 6　Thermal analysis curves of IPC

根据凹凸棒石的晶体结构和晶体化学式，凹凸棒石存在 4 种状态的水，包括外表面吸附水、孔道吸附水、结晶水和结构水。凹凸棒石第 1 吸热谷在 65 ℃，属于外表面吸附水脱水效应。第 2 吸热谷在 98 ℃，为孔道吸附水脱出的热效应，外表面吸附水和孔道的质量为 5.87%。第 3 吸热谷在 230 ℃，相当于部分结晶水脱出产生的吸热效应，吸热谷比较小，而且宽，失水量为 3.12%。第 4 吸热谷在 481 ℃，也较宽，相当于第 2 部分结晶水脱出热效应，脱水量为 3.7%。第 5 吸热谷为 595 ℃，对应于结构水的脱出。脱水量为 5.3%。

赠阅 复合材料学报

2.2.7　IPC/市售陶粒/颗粒沸石负载微生物后生物负载量

测定结果表明，IPC 的挂膜生物量为 63.4 mg/g，市售陶粒生物负载量为 2.2 mg/g，颗粒沸石填料生物负载量为 43 mg/g，于衍真等用天然斜发沸石[23-24]为主要原料所烧制的陶粒生物负载量为 33 mg/g。由此可以确定，IPC 在挂膜生物负载量方面确实优于市售陶粒、颗粒沸石和天然斜发沸石陶粒。

3　结　论

（1）当针铁矿、锯末、凹凸棒石黏土质量配比为 10∶2∶5 时，在 700 ℃下煅烧 3 h 后，所制备铁氧化物生物多孔陶粒（IPC）具有最佳的抗压强度和最佳的孔隙率，所获得的 IPC 均达到并高于人工陶粒滤料行业标准的各项项目指标。研究发现，IPC 具有较高的孔隙率、材料表面无毒性适合微生物的生长，克服了一般市售陶粒和颗粒沸石填料表面结釉、开放孔隙率低的缺点，而且 IPC 煅烧温度低，可节约能源，降低了曝气生物滤池填料生产成本，同时也拓宽了针铁矿的应用领域。

（2）研究表明，针铁矿复合颗粒在 700 ℃下煅烧 3 h 后，产生内外联通的大孔隙结构，有利于曝气生物滤池中微生物的附着。加入凹凸棒石黏土（粘结剂）和锯末的 IPC 具有良好的细胞亲和性和相容性。经曝气生物滤池负载微生物实验和铸胶实验证明，环境微生物可以通过 IPC 的开放性孔隙负载于内表面孔洞中。

参考文献：

[1] Montgomery M A, Elimelech M. Water and sanitation in developing countries: including heath in the equation[J]. Environmental Science Technology, 2007, 41(1): 17-24.

[2] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, et al. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorous [J]. Science, 2009, 323(5917): 1011-1014.

[3] Pan B J, Wu J, Pan B C, et al. Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents [J]. Water Research, 2009, 43(17): 4421-4429.

[4] Chang W S, Tran H T, Park D H, et al. Ammonium nitrogen removal characteristics of zeolite media in a Biological Aerated Filter (BAF) for the treatment of textile wastewater [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15(4): 524-528.

[5] Liu Y S, Fang D, Li Y, et al. Production of lightweight ceramisite from iron ore tailings and its performance investigation in a biological aerated filter (BAF) reactor [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178 (1-3): 999-1006.

[6] Xu G R, Zou J L, Li G B. Stabilization of heavy metals in sludge ceramsite [J]. Water Research, 2010, 44 (9): 2930-2938.

[7] 郑　俊，吴浩汀. 曝气生物滤池工艺的理论与工程应用[M]. 北京：化学工业出版社，2005：76-80.
Zheng Jun, Wu Haoting. Theory and engineering application of biological aerated filter process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:76-80.

[8] 邵鹏辉，唐朝春，简美鹏. PH 主导磷在磁铁矿-针铁矿混合相上的吸附 [J]. 化工学报，2013，64(5)：1803-1809.
Shao Penghui, Tang Chaochun, Jian Meipeng. Adsorption of phosphate on magnetite - goethite mix phase [J]. CIESC Journal, 2013, 64(5): 1803-1809.

[9] Zhu M X, Ding K Y, Xu S H, et al. Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum - andhydroxyiron - mont-morillonite complexes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 165(1-3): 645-651.

[10] Zhang J S, Stanforth R. Slow adsorption reaction between arsenic species and goethite (α-FeOOH) diffusion or heterogeneous surface reaction control [J]. Langmuir, 2005, 21(7): 2895-2901.

[11] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJ/T 299－2008 水处理用人工陶粒滤料[S]. 2008.
Ministry of Housing and Urban－Rural Development. CJ/T 299－2008 Artifical ceramsite filter material for water treatment[S]. 2008.

[12] 中国石油天然气总公司. 岩石孔隙环氧树脂铸体实验方法[S]. 1995.
China National Petroleum Company. The rock pore epoxy resin casting method[S]. 1995.

[13] 朱元荣，张润宇，吴丰昌. 滇池沉积物生物有效性氮和磷的分布及相互关系[J]. 环境科学研究，2010，23(8)：994-998.
Zhu Yuanrong, Zhang Runyu, Wu Fengchang. Distribution of bioavailable nitrogen and phosphorus forms and their relationship in the sediments of Dianchi lake [J]. Research of Environmental Science, 2010, 23(8): 994-998.

[14] 鲍　腾，陈　冬，彭书传，等. 凹凸棒石基多孔陶粒的制备及性能[J]. 复合材料学报，2012，29(5)：107-122.
Bao Teng, Chen Dong, Peng Shuchuan, et al. A study on preparation and mechanical properties of palygorskite－based porous ceramsite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 107-122.

[15] 龙能兵，王秋景，张瑞丰. 大尺寸大孔径 C/SiO_2 复合导电材料的制备[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：120-125.
Long Nengbing, Wang Qiujing, Zhang Ruifeng. Preparation

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

of large－sized C/SiO_2 macroporous conducting material [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 120-125.

[16] 谢贤清，张　获，范同祥. 具有网络互穿结构的木质陶瓷复合材料[J]. 材料研究学报，2002，16(3)：260-262.
Xie Xianqing, Zhang Huo, Fan Tongxiang. Woodceramics composites with interpenetrating network [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(3): 260-262.

[17] Barralet J E, Grover L, Gaunt T, et al. Preparation of macroporous calcium phosphate cement tissue engineering scaffold [J]. Biomaterials, 2002, 23(15): 3063-3072.

[18] Potoczek M, Zima A, Paszkiewicz Z, et al. Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics viagel-casting using a garose [J]. Ceramics International, 2009, 35(6): 2249-2254.

[19] 刘　斌，董寅生，林萍华，等. 复合磷酸盐多孔生物陶瓷的制备及体外细胞相容性[J]. 无机材料学报，2011，26(7)：760-766.
Liu Bin, Dong Yinsheng, Lin Pinghua, et al. Preparation of polyphosphate porous bioceramics and invitrocy to compatibility [J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(7): 760-766.

[20] 陈天虎，徐晓春，岳书仓. 苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京：科学出版社，2004：1-13.
Chen Tianhu, Xu Xiaochun, Yue Shucang. Anhui palygorskite clay nanometer mineralogy and geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2004: 1-13.

[21] 邹雪华，陈天虎，刘海波，等. 热处理针铁矿的结构与色度演化[J]. 硅酸盐学报，2013，41(5)：669-673.
Zou Xuehua, Chen Tianhu, Liu Haibo, et al. Structural and chromatic evolution of goethite by thermal treatment [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5): 669-673.

[22] Liu H B, Chen T H, Chang J, et al. The effect of hydroxyl groups and surface area of hematite derived from annealing goethite for phosphate removal [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 398, 88-94.

[23] 于衍真，赵春辉，冯　岩. 复合沸石滤料的制备及其性能测试[J]. 环境工程学报，2010，4(10)：2208-2210.
Yu Yanzhen, Zhao Chunhui, Feng Yan. Preparation and performance test of composite clinoptilolite filter materials[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(10): 2208-2210.

[24] Yu Y Z, Feng Y, Qiu L P, et al. Effect of grain slag media for the treatment of wastewater in a biological aerated filte [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(11): 4120-4123.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0416-07

Al_2O_3 颗粒形貌对注凝成型 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷性能的影响

全下文载

曾金珍[1]，慕 玮[2]，杨 建[1]，万 维[1]，丘 泰*[1]

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院，南京 210009；2. 南京三乐电子信息产业集团有限公司，南京 211800)

摘 要： 采用 3 种不同形貌的 Al_2O_3 原料对注凝成型制备 ZrO_2/Al_2O_3(ZTA)陶瓷工艺中悬浮体的流变性能进行了研究。以低毒的单体 N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)制备了 ZrO_2/Al_2O_3 坯体和陶瓷。讨论了 3 种不同形貌的 Al_2O_3 原浆料的分散剂用量、球磨时间和固含量对浆料流变性的影响。Al_2O_3 粉体呈扁平状有利于降低浆料的黏度，Al_2O_3 粉体呈棒状对生坯强度的提高有利。制得的 3 种 ZrO_2/Al_2O_3 坯体颗粒间结合紧密，抗弯强度分别达到 21.45，19.87，25.90 MPa。Al_2O_3 粉体呈颗粒状有利于最终陶瓷力学性能的提高，陶瓷的抗弯强度及断裂韧性分别为 680 MPa 和 7.49 MPa·$m^{1/2}$，453.1 MPa 和 6.8 MPa·$m^{1/2}$，549.4 MPa 和 6.34 MPa·$m^{1/2}$。

关键词： 注凝成型；黏度；Al_2O_3；颗粒形貌；ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷

中图分类号： TB332；TQ174.75 **文献标志码：** A

Effect of particle morphology of Al_2O_3 on gelcasting of ZrO_2/Al_2O_3 ceramics

ZENG Jinzhen[1], MU Wei[2], YANG Jian[1], WAN Wei[1], QIU Tai*[1]

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
2. Nanjing Sanle Electronic Information Industry Group Co., Ltd. Nanjing 211800, China)

Abstract: The rheological behaviors of the ZrO_2/Al_2O_3(ZTA) suspension were investigated using three kinds of Al_2O_3 with different particle morphology. ZrO_2/Al_2O_3 green bodies and ceramics were prepared by using a low-toxicity monomer N,N-dimethyl acrylamide(DMAA) as gelling agent. The effect of dispersant dosage, milling time and solid loading on the rheological properties of suspension were discussed. Tabular Al_2O_3 powders have good effect on decreasing viscosity of slurries and clubbed Al_2O_3 powders are good for flexural strength of green bodies. The particles in ZrO_2/Al_2O_3 green bodies are combined closely and their bending strength can reach 21.45, 19.87, 25.90 MPa, respectively. Granular Al_2O_3 powders are beneficial properties of sintered ceramics, and the mean bending strength and fracture toughness of sintered ceramics are 680 MPa and 7.49 MPa·$m^{1/2}$, 453.1 MPa and 6.8 MPa·$m^{1/2}$, 549.4 MPa and 6.34 MPa·$m^{1/2}$.

Keywords: gelcasting; viscosity; Al_2O_3; particle morphology; ZrO_2/Al_2O_3 ceramics

Al_2O_3 硬度大，ZrO_2 韧性好，将 ZrO_2 弥散于 Al_2O_3 基体中，利用应力诱导相变的机理可获得高强度、高断裂韧性的 ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷(ZTA)，其性能优于 Al_2O_3 陶瓷，价格又远低于 ZrO_2 陶瓷，可用于许多 Al_2O_3 陶瓷无法胜任的场合，具有比 ZrO_2 陶瓷更优的性价比，因此近年来人们对 ZTA 陶瓷的研究越来越多[1-6]。

由于陶瓷材料具有高强度、高硬度、脆性大等特点，制品后加工困难，大大限制了其应用领域，为此人们一直在寻找能制备复杂形状陶瓷部件的成型方法。注凝成型(Gelcasting)是 20 世纪 90 年代出现并发展起来的一种新型胶态成型工艺[7]。该成型工艺把传统陶瓷成型过程与高分子化学相结合[8-9]，利用浆料中有机单体原位聚合使浆料凝固，从而可获得高致密度、高强度、均匀性好和形状复杂[10-11]的生坯。

注凝成型的关键技术是制备高固含量、低黏度的浆料，因此浆料流变性对制备的坯体和陶瓷的性

收到初稿日期： 2013-05-22；**收到修改稿日期：** 2013-09-02；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:55
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1255.004.html
基金项目： 长江学者和创新团队发展计划(IRT1146)
通讯作者： 丘 泰，男，博士，教授，研究方向为新型陶瓷材料、陶瓷基复合材料。 E-mail：qiutai@njut.edu.cn

复合材料学报 http://thcjb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

能有十分重要的影响，而影响陶瓷浆料流变性的因素主要包括分散剂、pH 值、球磨时间和固含量等。本文中以 3 种不同形貌的 Al_2O_3 为原料，研究了其形貌对注凝成型 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷浆料流变性、坯体强度和陶瓷性能的影响。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

选用 3 种不同形貌的 Al_2O_3 原料作为研究对象，其粉体特性如表 1 所示。图 1 为不同形貌的 Al_2O_3 和 ZrO_2 粉体颗粒的电镜照片。由图 1(a)可见：编号为 JY 的 Al_2O_3 粉体颗粒为近颗粒状，夹杂着微量不规则颗粒，表面光滑，颗粒间有少量团聚；由图 1(b)可见：编号为 ZB 的 Al_2O_3 粉体颗粒大多呈扁平状，表面棱角分明，颗粒间团聚现象较少；由图 1(c)可见：编号为 ZX 的 Al_2O_3 粉体颗粒呈棒状，夹杂着一些不规则的大颗粒，表面粗糙，团聚体少。实验所用 ZrO_2 原料中位径（D_{50}）为 0.19 μm，ZrO_2 粉体为颗粒状，颗粒表面光滑。

表 1 Al_2O_3 粉体特性

Table 1 Characteristics of Al_2O_3 powders

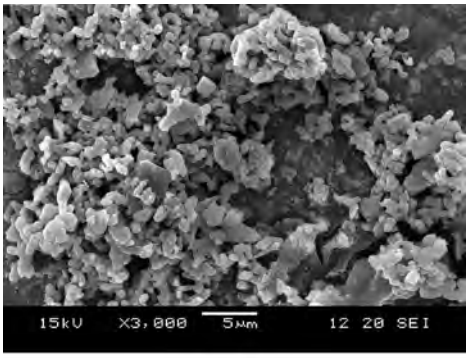
Number	Particle morphology	D_{50}/μm	Particle size distribution/μm
JY(Al_2O_3)	Granular	1.76	0.156－13
ZB(Al_2O_3)	Tabular	1.72	0.24－7.5
ZX(Al_2O_3)	Clubbed	2.32	0.3－25

Note: D_{50} —median diameter

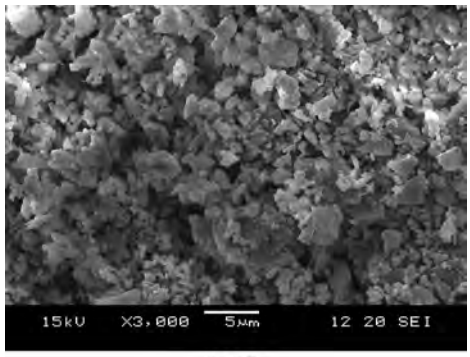
本实验在成型过程中所用分散剂为聚甲基丙烯酸胺(NH_4PMAA)，有机单体为低毒的 N,N－二甲基丙烯酰胺(DMAA)，交联剂为 N,N－亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)，引发剂为过硫酸铵(APS)，分散介质为去离子水，盐酸和氨水用于调节 pH。

1.2 实验方法

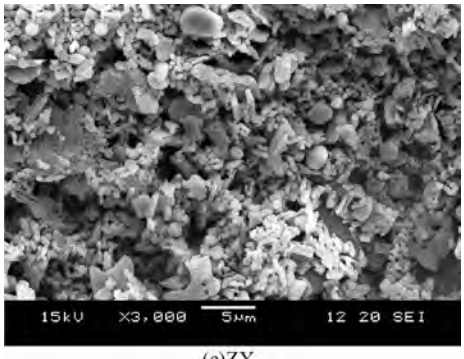
把分散剂加入预混液（去离子水：DMAA：MBAM 质量比为 90：10：1 的溶液），用氨水调节其 pH 值到 9～10，然后将 ZrO_2/Al_2O_3 粉体和预混液加入尼龙罐中，Al_2O_3 与 ZrO_2 质量比为 3：1，在行星式球磨机上球磨 4～12 h 制得浆料，球磨介质为氧化锆球。球磨后的浆料在加入引发剂后进行真空脱泡，然后注入不锈钢模具内，加热固化。固化后的生坯经脱模并烘干即得到 ZrO_2/Al_2O_3 生坯。将制备的坯体在硅钼棒炉中烧结，烧结温度为 1 620 ℃，保温 2 h 后，得到所需要的陶瓷试样。



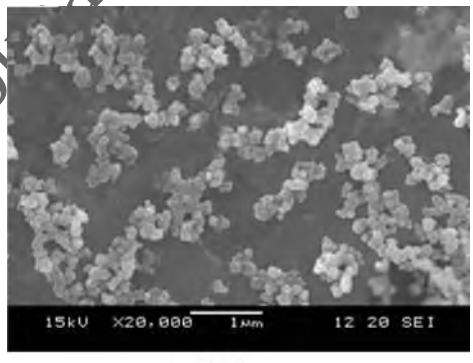
(a) JY



(b)ZB



(c)ZX



(d)ZrO_2

图 1 Al_2O_3 和 ZrO_2 粉体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photographs of Al_2O_3 and ZrO_2 powders

1.3 表征与性能测试

用 Hydro2000MU(A)激光粒度分析仪测定粉料粒度分布，用美国 BROOKFIELD R/S RHEOMETER 型流变仪测量悬浮液的流变性。

复合材料学报 http://fhclxb.buaa

赠阅 复合材料学报

采用三点弯曲强度法测量生坯及陶瓷试样的抗弯强度，试样尺寸为 3 mm×4 mm×40 mm，跨距为 30 mm，加载速度为 0.5 mm/min。

采用单边切口梁法(SENB)测定陶瓷的断裂韧性，试样尺寸为 3 mm×4 mm×40 mm，切口槽深为试样高度的 0.5 倍左右，槽宽小于 0.28 mm，其加载速率为 0.05 mm/min。

用扫描电子显微镜(JSM－5900，JEO) 观察原料形貌、坯体和陶瓷的显微结构。

用 X 射线衍射仪(ARL X'TRA diffractometer)对陶瓷试样进行物相分析。

2　结果与讨论

2.1　Al_2O_3 颗粒形貌对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料流变性的影响

2.1.1　对颗粒表面 Zeta 电位的影响

由 DLVO 理论可知，Zeta 电位绝对值的大小是衡量胶体粒子稳定性的重要参数。图 2 给出了本实验所用的 3 种 Al_2O_3 颗粒的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线。可见，不同形状的 Al_2O_3 粉体具有不同的等电点，3 种形状的 Al_2O_3 粉体在 pH＝9～10 范围内均具有较大的 Zeta 电位绝对值，但不同 Al_2O_3 粉体的最大 Zeta 电位绝对值却不同。JY 粉体颗粒的 Zeta 电位绝对值最大。而 ZB 粉体颗粒由于其独特的扁平状结构更易于使其直径方向与剪切面平行，剪切平面的移动使得剪切平面和表面间产生了电导，降低了电泳淌度。ZX 粉体颗粒由于其表面粗糙，在低离子强度下颗粒表面形成了同离子吸附层[12]，处于伸展状态，使剪切平面发生移动，导致 Zeta 电位较低。

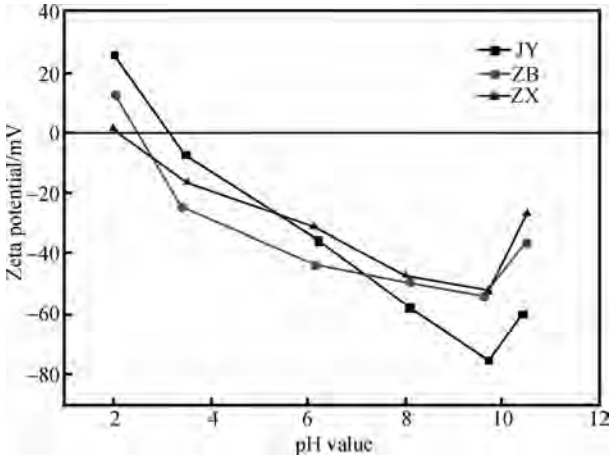


图 2　Al_2O_3 颗粒的 Zeta 电位随 pH 值的变化曲线

Fig. 2　Zeta potential as a function of pH value for Al_2O_3 particles

2.1.2　对浆料最佳分散剂用量的影响

表 2 给出了 3 种 Al_2O_3 粉体制备的浆料在不同分散剂加入量时的黏度值。可以看出，每种 Al_2O_3 原料对应的最佳分散剂用量都为 0.5wt%。研究表明[13]，对某一固相含量的悬浮液体系，其最佳分散剂用量与颗粒的粒径有关。颗粒越细，比表面积越大，用来吸附于颗粒表面的分散剂用量相应也就增加。用于本实验的 3 种 Al_2O_3 原料的颗粒尺寸相差不大，因而所需分散剂用量也相同。说明 Al_2O_3 颗粒形貌对分散剂用量没有太大影响。

表 2　分散剂加入量对悬浮液黏度的影响

Tabel 2　Effect of amount of dispersant on viscosity of slurries

Number	SL/vol%	Viscosity of slurry/(Pa·s)			
		d=0.3	d=0.5	d=0.7	d=0.9
JY	54	0.134	0.088	0.114	0.166
ZB	54	0.111	0.057	0.081	0.119
ZX	50	1.464	0.061	0.065	0.077

Note: d — Amount of dispersant; SL—Solid loading; The viscosity values were obtained at a shear rate 97.96 s^{-1}.

2.1.3　对浆料最佳球磨时间的影响

图 3 为 Al_2O_3 颗粒形貌对悬浮液的最佳球磨时间的影响。图 3(a)中 JY 粉体最佳球磨时间为 4 h。原因可能是 JY 粉体颗粒之间的摩擦系数小，颗粒的流动性较好，因而只需 4 h 就能使浆料的分散效果达到最好。而具有扁平状形貌的 ZB 粉体颗粒由于其特殊的二维平面结构、附着力较好，表面活性适中，既能与其它活性基团有效结合，又不易团聚而便于有效分散，故只需球磨 1 h 浆料就能达到最低黏度。而图 3(c)中的粉体 ZX 却需要 12 h 才能达到最佳的分散性。因为棒状颗粒在球磨前纵横交错，并且颗粒表面粗糙，一定的自由溶剂被包裹于 ZX 粉体颗粒之间，短时间球磨无法将颗粒完全分离，流动性很差。而球磨过程使这些交错分布的颗粒在研磨介质的冲击下分散，因此形成稳定浆料所需时间较长。

2.1.4　对浆料固含量的影响

图 4 为 Al_2O_3 颗粒形貌对浆料固含量的影响。由图 2 可知，JY 粉体的 Zeta 电位绝对值最大，根据 DLVO 理论，Zeta 电位绝对值越大，颗粒间的静电排斥力越大，越有利于浆料的分散。因而 JY 浆料固含量最大能达到 60vol%。但 JY 浆料在体积分数为 58%时，出现剪切稠化的现象。原因可能是球形颗粒由于布朗运动造成的颗粒碰撞成簇几率相比其他形状的颗粒较大，表观现象为悬浮液黏度较

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

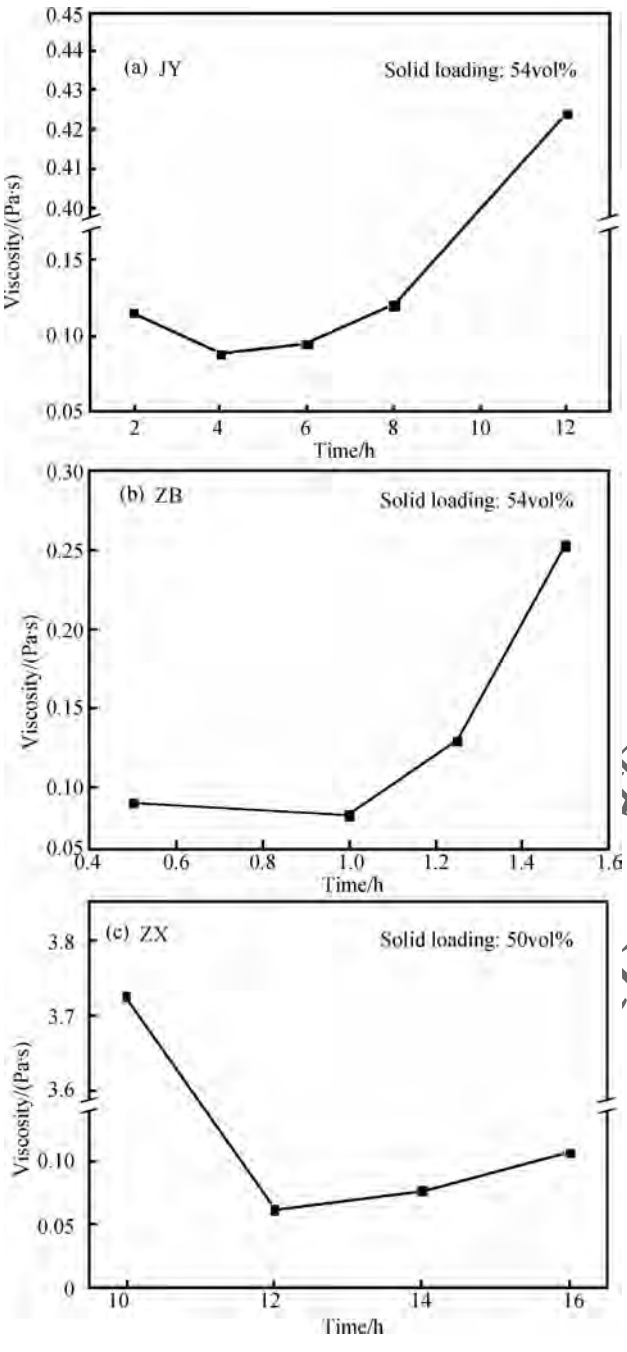


图 3　Al_2O_3 颗粒形貌对悬浮液的最佳球磨时间的影响

Fig. 3　Effect of Al_2O_3 particle morphology on the best milling time of slurries

高，并且出现剪切变稠。而图 4(b)的结果是因为布朗运动造成颗粒在相互碰撞时，由于扁平状粉体独特的形貌，颗粒间不易碰撞成簇，并且层状颗粒平行于剪切面的方向流动，使排列有序化，因而与 JY 浆料相比，同固含量条件下，悬浮液黏度较低，并且在高固含量浆料中，表现为剪切变稀。所以层状颗粒有利于制得高固含量浆料，但由于颗粒易于定向排列，会导致材料力学性能下降。由图 4(c)可以看出，含有棒状 Al_2O_3 颗粒浆料较前两种浆料具有更高的黏度。研究表明[13]，对不规则形状的颗粒(如棒状)，由于布朗运动造成的转动，颗粒占用的空间比实际体积大，其有效体积分数要比实际体积大得多，即悬浮液中的自由溶剂的体积分数也就相应减少，导致悬浮液相对黏度随固含量的提高而增加的幅度也大得多。并且随着长径比的增加，这种作用愈发明显。所以棒状颗粒不利于制备高固含

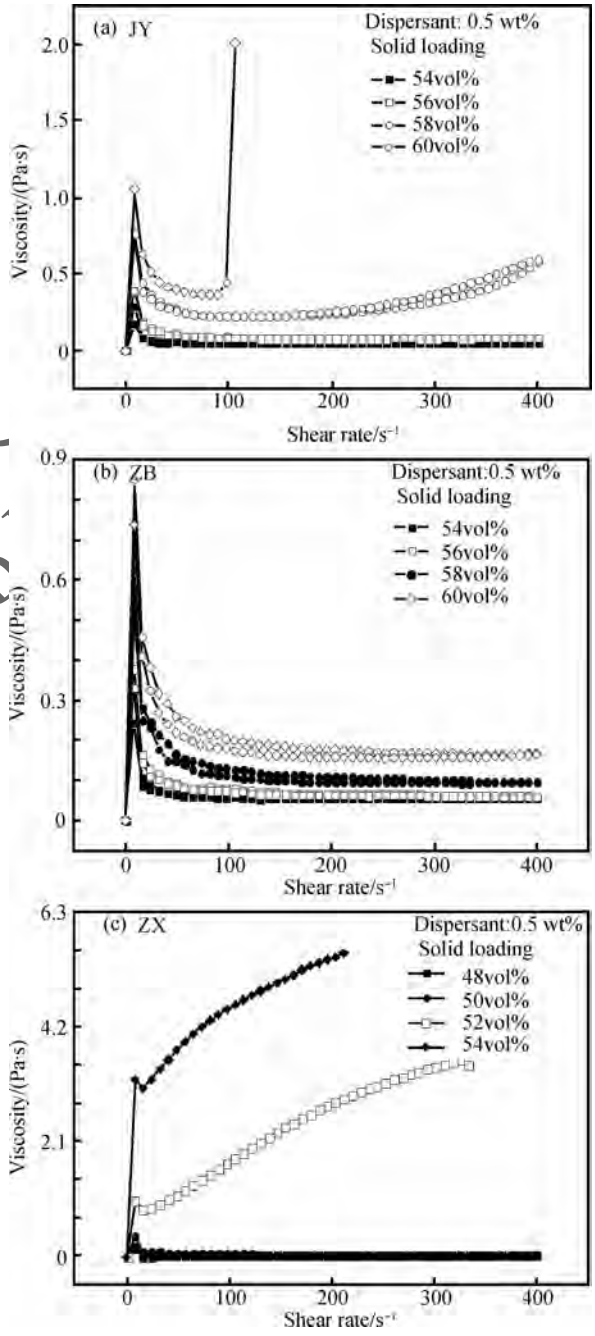


图 4　Al_2O_3 颗粒形貌对浆料固含量的影响

Fig. 4　Effect of Al_2O_3 particle morphology on solid loading of slurries

赠阅 复合材料学报

量的浆料。

2.2　Al_2O_3 颗粒形貌对注凝成型坯体性能的影响

图 5 是不同形貌的 Al_2O_3 颗粒制备的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体强度与固含量之间的关系。可见，颗粒形貌不同的 Al_2O_3 所对应的最大强度的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体的固含量不同，并且强度最大值也不同。图 6 为最佳固含量下 Al_2O_3 颗粒形貌对坯体微观结构的影响。JY 粉体颗粒与球状颗粒最为近似，颗粒之间的摩擦力较其他形状的颗粒较小，颗粒的流动性较好，颗粒与颗粒之间的堆积更为紧密，在固含量为 58vol%时生坯强度达到最大。固含量增加有利于提高生坯致密度，降低气孔率。ZB 粉体呈扁平状，在成型时，由于颗粒定向排列而使生坯性能下降。图 5 显示 ZX 粉体的生坯强度最大，虽然 ZX 粉体不利于高固含量浆料的制备，生坯致密度不高，但 ZX 粉体成型的生坯中形成了交织结构，使得生坯强度提高，但是这种结构不利于烧成致密化。

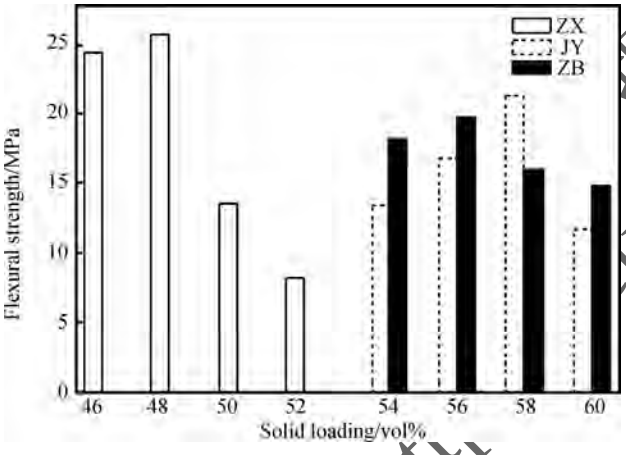
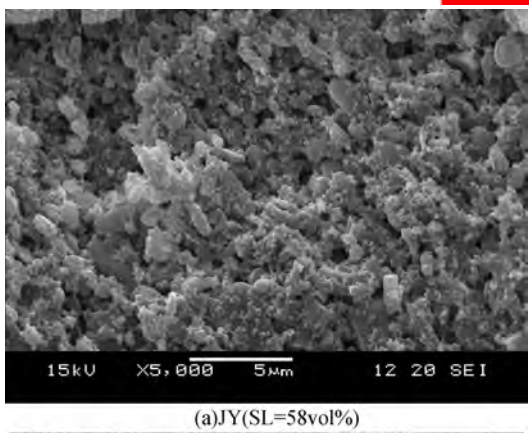
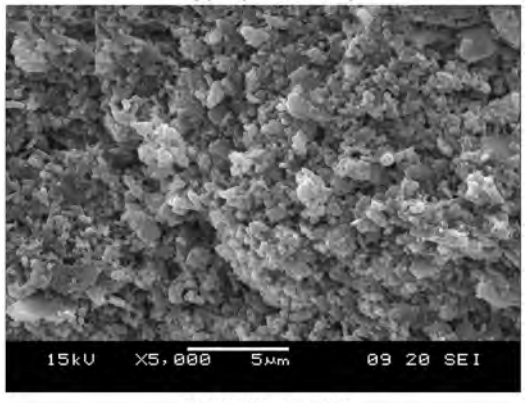


图 5　固含量对 ZrO_2/Al_2O_3 坯体强度的影响

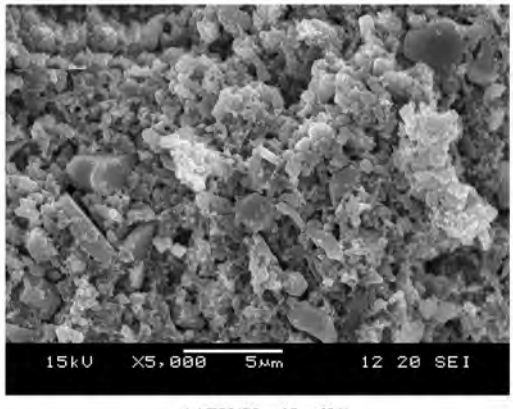
Fig. 5　Effect of solid loading on strength of ZrO_2/Al_2O_3 green bodies



(a)JY(SL=58vol%)



(b)ZB(SL=56vol%)



(c)ZX(SL=48vol%)

图 6　最佳固含量下 Al_2O_3 颗粒形貌对坯体微观结构的影响

Fig. 6　Microstructure of green bodies as a function of Al_2O_3 particle morphology at the best solid loading

2.3　Al_2O_3 颗粒形貌对注凝成型陶瓷性能的影响

表 3 是 3 种不同颗粒形貌的 Al_2O_3 粉体对 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷烧结体性能的影响。烧结温度为 1 620 ℃，保温 2 h。可以看出，3 种不同颗粒形貌的 Al_2O_3 粉体制备的 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷都存在一个最佳的固含量值，固含量过高或过低对陶瓷的性能都会产生不利影响。固含量过低时，干燥后水分较多，导致烧结体气孔率过大，烧结难以致密；固含量过高则会使颗粒分散不均匀，易产生沉降，同时浆料黏度也会增大，浆料中的气泡难以消除，同样使得陶瓷气孔率升高，性能下降。

由表 3 中还可以看出，对于 JY 粉体、ZB 粉体和 ZX 粉体分别在固含量为 58vol%、56vol%和 48vol%的时候，ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷具有最佳的抗弯强度和断裂韧性，但三者对应的力学性能间也有很大差距。这与 Al_2O_3 的颗粒形貌有关。由表 3 可知，3 种 Al_2O_3 原料制备的陶瓷显气孔率都很低，说明陶瓷都很致密。图 7 为 3 种对应最佳固含量的 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷的断面背散射电镜照片。从图中可以看出，JY 陶瓷中 Al_2O_3 和 ZrO_2 分散很均匀，晶粒较小，且晶粒更接近于等轴状，这样陶瓷承载

赠阅 复合材料学报

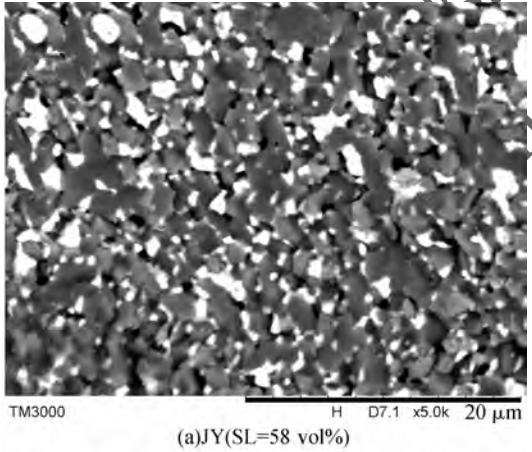
时变形均匀而不易引起应力集中，从而使其强度得到充分发挥。ZB 陶瓷中晶粒尺寸略大，Al_2O_3 和 ZrO_2 分布也没有 JY 陶瓷均匀，因而陶瓷强度低于 JY 陶瓷。ZX 陶瓷气孔较少，有利于强度的提高，但陶瓷中 Al_2O_3 和 ZrO_2 均有团聚，致使陶瓷强度有所下降。图 8 为 3 种对应最佳固含量的 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷的 XRD 图。3 种不同颗粒形貌的 Al_2O_3 粉体成型所得陶瓷中单斜相 ZrO_2 的含量[14]分别是 9.33wt%、9.56wt%和 10.76wt%，说明 JY 和 ZB 原料制备的陶瓷中四方相 ZrO_2 的量较多。根据应力诱导相变增韧的机理，高四方相 ZrO_2 含量有利于陶瓷断裂韧性的提高。

表 3　Al_2O_3 颗粒形貌对 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷性能的影响

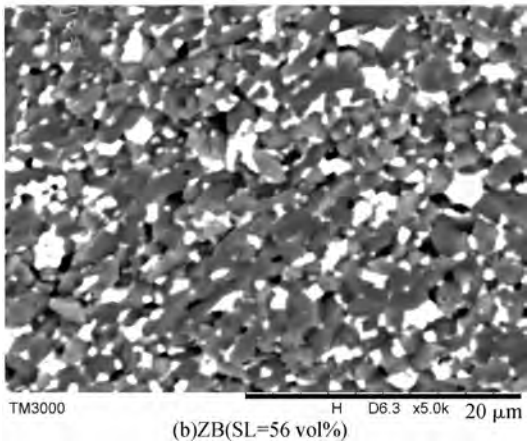
Table 3　Effect of Al_2O_3 particle morphology on properties of ZrO_2/Al_2O_3 ceramics

Number	SL/ vol%	D_b/ (g·cm^{-3})	P_a/ %	σ/ MPa	K_{IC}/ (MPa·m$^{1/2}$)
JY	54	4.04	0.55	457	7
	56	4.28	0.24	602.8	6.76
	58	4.30	0.19	680	7.49
	60	4.09	0.58	443.5	6.47
ZB	54	4.25	0.21	395.2	6.13
	56	4.31	0.17	453.1	7.1
	58	4.30	0.22	432.1	5.5
	60	4.29	0.24	412	6.24
ZX	46	4.19	0.16	416.1	5.37
	48	4.20	0.15	549.4	6.34
	50	3.23	24.14	164.1	3.89
	52	3.21	25.52	201.1	3.39

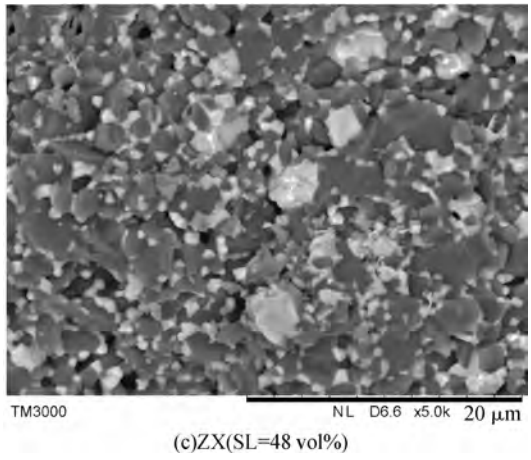
Note: Sintering temperature: T = 1 620 ℃; Soaking time: t = 2 h
SL—Solid loading; D_b—Bulk density; P_a—Apparent porosity; σ—Bending strength; K_{IC}—Fracture toughness



(a)JY(SL=58 vol%)



(b)ZB(SL=56 vol%)



(c)ZX(SL=48 vol%)

图 7　最佳固含量下 3 种 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷的断面背散射电镜照片

Fig. 7　BSE images of fracture surfaces of three kinds of ZrO_2/Al_2O_3 ceramics at the best solid loading

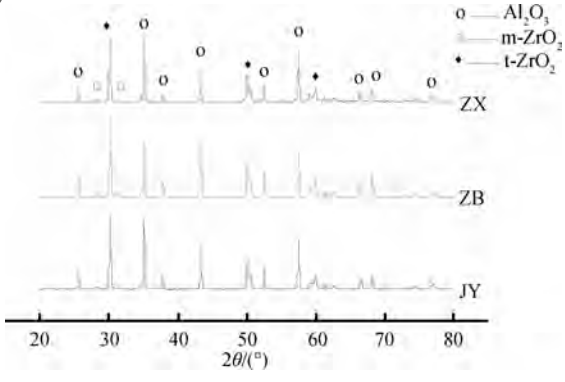


图 8　3 种 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 8　XRD patterns of three kinds of ZrO_2/Al_2O_3 ceramics

3　结　论

（1）不同形貌的 Al_2O_3 粉体具有不同的等电点和 Zeta 电位值。扁平状的 Al_2O_3 粉体有利于降低浆料的黏度。在加入最佳质量分数 0.5%的分散剂后，浆料的黏度降低，流变性能得到明显改善，其中以扁平状的 Al_2O_3 粉体制备的固含量为 54vol%的浆料黏度最低为 0.057 Pa·s。

（2）棒状 Al_2O_3 粉体对生坯的强度的提高有利。3 种不同形貌的 Al_2O_3 粉体制备的 ZrO_2/Al_2O_3 生坯

fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

结构均匀，抗弯强度都在 20 MPa 左右，完全满足机械加工的要求，其中以棒状 Al_2O_3 粉体制备的 ZrO_2/Al_2O_3 生坯强度最大，达到 25.9 MPa。

(3) 颗粒状的 Al_2O_3 粉体有利于最终陶瓷力学性能的提高。3 种 Al_2O_3 粉体在其最佳固含量下制备的 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷显微结构致密均匀，颗粒状的 Al_2O_3 粉体制备的 ZrO_2/Al_2O_3 陶瓷抗弯强度和断裂韧性最高，分别为 680 MPa 和 7.49 MPa·$m^{1/2}$。

参考文献：

[1] 郭瑞松，杨正方，袁启明，等. 复合助剂对 ZTA 陶瓷烧结性的影响[J]. 硅酸盐学报，1999，27(2)：258-263.
Guo Ruisong，Yang Zhengfang，Yuan Qiming，et al. Influences of complex sintering aids on sinterability of ZTA ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，1999，27(2)：258-263.

[2] Liu X L，Huang Y，Yang J L. Effect of rheological properties of the suspension on the mechanical strength of Al_2O_3 - ZrO_2 composites prepared by gelcasting[J]. Ceramics International，2002，28(2)：159-164.

[3] 谢志鹏，李建保，张　锐，等. Ce-Y-ZTA 复相陶瓷的微波烧结[J]. 复合材料学报，1998，15(2)：48-52.
Xie Zhipeng，Li Jianbao，Zhang Rui，et al. The microwave sintering of Ce - Y - ZTA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，1998，15(2)：48-52.

[4] 焦宝祥，李纯成，丘　泰，等. 注凝成型制备 ZTA 复相陶瓷[J]. 复合材料学报，2004，21(6)：125-129.
Jiao Baoxiang，Li Chuncheng，Qiu Tai，et al. ZTA composites prepared by gelcasting[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(6)：125-129.

[5] 于庆华，王介强，郑少华，等. 液相沉淀法制备 ZTA 纳米复相陶瓷[J]. 复合材料学报，2006，23(3)：108-113.
Yu Qinghua，Wang Jieqiang，Zheng Shaohua，et al. Preparation of ZTA nanoceramic composites by liquid-phase precipitation method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(3)：108-113.

[6] 张　超，丘　泰. 低毒单体 DMAA 用于 ZrO_2/Al_2O_3 坯体注凝成型[J]. 复合材料学报，2012，29(1)：79-84.
Zhang Chao，Qiu Tai. Fabrication of ZrO_2/Al_2O_3 green body through gelcasting process using low - toxicity monomer DMAA[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2012，29(1)：79-84.

[7] Young A C，Omatete O O，Janney M A，et al. Gelcasting of alumina [J]. Journal of the American Ceramic Society，1991，74 (3)：612-618.

[8] Omatete O O，Janney M A，Strehlow R A. Gelcasting：A new ceramic forming process [J]. Ceram Bull，1991，70 (10)：1641-1649.

[9] Omatete O O，Janney M A，Nunn S D. Gelcasting：From laboratory development toward industrial production [J]. Journal of European Ceramic Society，1997，17(2)：407-413.

[10] Janney M A，Omatete O O. Gelcasting of ceramic：US Patent，5145908[P]. 1992-05-12.

[11] Janney M A. Method for molding ceramic powders：US Patent，4894194 [P]. 1990-03-15.

[12] Midmore B R，Pratt G V，Herrington T M. Evidence for the validity of electrokinetic theory in the thin double layer region [J]. Colloid and Interface Science，1996，184(1)：170-174.

[13] 张立明. 陶瓷悬浮液流变特及胶态成型坯体缺陷的控制[D]. 北京：清华大学，2005.
Zhang Liming. Rheological behaviors of ceramic suspensions and inhibition of flaws in colloidal formed green bodies[D]. Beijing：Tsinghua University，2005.

[14] 吴　皓，蒋丹宇，张　骋，等. 钇稳定四方氧化锆精细陶瓷老化性能检测方法的研究[J]. 硅酸盐通报，2010，29(3)：747-750.
Wu Hao，Jiang Danyu，Zhang Chi，et al. Study of determination method of Y - TZP fine ceramics aging behavior[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society，2010，29(3)：747-750.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0423-06

V－N 共掺杂 TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料的制备及光催化性能

全下文载

安兴才*，刘 刚，韩立娟，陈作雁
（甘肃省科学院 自然能源研究所，兰州 730046）

摘 要： 用溶胶-凝胶法制备了 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料，研究了 V－N－TiO_2/凹凸棒土的制备方法、V－N－TiO_2 与凹凸棒土的质量比、煅烧温度和煅烧时间对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响。在模拟太阳光条件下，以亚甲基蓝溶液为目标降解物，对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能进行测定。研究结果表明：当 V－N－TiO_2 与凹凸棒的质量比为 1∶3、煅烧温度为 300 ℃和煅烧时间为 2 h 时，得到的 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料对亚甲基蓝的光催化性能最佳。

关键词： V－N－TiO_2；凹凸棒土；光催化复合材料；亚甲基蓝；光催化性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and photocatalytic properties of V－N Co－doped TiO_2/attapulgite photocatalytic composite materials

AN Xingcai*, LIU Gang, HAN Lijuan, CHEN Zuoyan
(Natural Energy Research Institute, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730046, China)

Abstract: V－N co-doped TiO_2/attapulgite photocatalytic composite materials were synthesized by slo－gel method, preparation method, V－N－TiO_2 and attapulgite of mass ratio, calcination temperature and time of V－N－TiO_2/attapulgite on photocatalytic properties were studied. On the condition of simulative sunlight, photocatalytic properties of V－N－TiO_2/attapulgite were measured by using methylene blue as evaluation standards. Research shows that when mass ratio of TiO_2 to attapulgite is 1∶3, calcination temperature is 300 ℃ and calcination time is 2 h, the best performance properties of V－N－TiO_2/attapulgite photocatalytic composite materials to methylene blue is obtained.

Keywords: V－N－TiO_2; attapulgite; photocatalytic composite materials; methylene blue; photocatalytic properties

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

纳米颗粒 TiO_2 光催化剂在处理有机废水中面临两大难题：(1)纳米 TiO_2 的禁带较宽，光谱响应范围较窄，只能吸收紫外光，太阳能利用率低；(2)纳米 TiO_2 与水分离难，造成催化剂回收困难，从而限制了它的应用和推广。近年来研究表明，有协同作用的金属与非金属元素共掺杂 TiO_2[1-3] 可以大幅度提高其在紫外光区和可见光光区的光催化活性；以强吸附性材料作为载体与纳米 TiO_2 复合制备催化剂，成为 TiO_2 光催化研究领域中一个重要的发展方向。常用的与纳米 TiO_2 复合的载体材料包括合成分子筛、活性炭、沸石、海泡石、各种合成纳米孔材料以及有机纳米钛交联蒙脱石光催化复合材料[4-13]等。

凹凸棒黏土是含水的层链状镁质硅酸盐，具有独特的层链状结构特征、比表面积大、化学稳定性和吸附性好等特点[12]，凹凸棒可以直接作为吸附剂，也可以作为原料转变为沸石分子筛，是一种具有性能和成本优势的 TiO_2 光催化剂的载体材料[14-16]。本文以凹凸棒土为载体，制备了一系列 V－N 共掺杂 TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料(以下简称为 V－N－TiO_2/凹凸棒土)，通过对制备条件的优化，得到了对亚甲基蓝在紫外光区和可见光光区

收到初稿日期： 2013-03-14；**收到修改稿日期：** 2013-07-22；**网络出版时间：** 2013-09-14 15:59
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1559.004.html
基金项目： 甘肃省科技支撑计划项目(1204FKCA159)
通讯作者： 安兴才，研究员，研究方向为水处理技术。 E-mail:anxingcai@unido-isec.org

赠阅 复合材料学报

具有高活性和易分离的负载光催化剂。

1　实验部分

1.1　试　剂

凹凸棒：江苏盱眙；钛酸正丁酯(TBT)：化学纯，国药集团化学试剂有限公司；二乙醇胺：分析纯，双双化学试剂公司；冰乙酸，无水乙醇：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；偏钒酸铵：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；焦磷酸钠：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；亚甲基蓝：分析纯，上海中秦化学试剂有限公司；水：纯净水经纯水机处理。

1.2　V-N-TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料的制备及测试方法

1.2.1　凹凸棒的提纯

在搅拌条件下，将 2 g 的焦磷酸钠溶解于 1 500 mL的去离子水中，在 45 ℃下继续搅拌 0.5 h；在高速搅拌下，将 50 g 的凹凸棒原土加入到上述溶液中，搅拌 0.5 h，静置 0.5 h，抽取上层悬浮液，加入适量 3 mol/L 的 HCL，加热回流 2 h。离心分离，用水洗至中性，所得产品在 100 ℃ 烘干，研细过 100 目筛子，得到提纯后的凹凸棒。

1.2.2　V-N-TiO_2/凹凸棒土的制备方法

实验采用溶胶凝胶法，以二乙醇胺作为氮源，偏钒酸铵作为钒源，乙酸作为抑制剂，乙醇作为溶剂。将 0.015 mol TBT 和一定量的无水乙醇混合，然后将一定量的钒源和氮源加入上述 TBT 体系中，并加入适量的助溶剂，加速偏钒酸铵在水中的溶解，搅拌约 2～3 h 后，形成均相的 A 溶液；将一定量的乙酸和 125 mL 水混合，形成 B 溶液。在冰水浴和强力搅拌下，以 1 mL/min 的速度将 A 溶液滴入 B 溶液[17]。V-N-TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料按以下方法制备。

制备方法 1　将 A 溶液滴入 B 溶液后继续搅拌约 1 h[17]，将一定量提纯后的凹凸棒分散到上述溶液中，搅拌 5 min，将所得溶胶在 45 ℃陈化 15 h，在 100 ℃下干燥 24 h，将所得的前驱物在一定温度下焙烧，冷却至室温后，用玛瑙研钵研磨，过 165 μm 筛子，制得 V-N-TiO_2/凹凸棒土光催化复合材料。

制备方法 2　将 A 溶液滴入 B 溶液后继续搅拌约 30 min，将一定量提纯后的凹凸棒分散到上述溶液中，继续搅拌 30 min，后续步骤同上。

制备方法 3　将 A 溶液滴入 B 溶液后继续搅拌约 1 h，将所得溶胶在 45 ℃陈化 15 h，将一定量提纯后的凹凸棒分散到上述溶液中，搅拌 5 min，在 100 ℃下干燥 24 h，后续步骤同上。

1.2.3　测试方法

亚甲蓝的质量浓度为 40 mg/L；在 XPA-7 型光催化反应器(南京胥江机电厂)进行反应，通入流量为 80 mL/min 的氧气，避光、磁力搅拌 30 min，使亚甲基蓝在光催化复合材料表面达到吸附平衡；之后开启光源(800 W 氙灯)开始光催化反应，以光照 3 h 后对亚甲基蓝的去除率作为光催化活性的评价指标。

在实验过程中，采用 TGL-6G 离心机将光催化剂与亚甲基蓝水溶液在 9 000 r/min 条件下离心分离 10 min 后，吸取上层清液，用 0.45 μm 滤膜过滤后，用 Hitachi 330 分光光度计(日本日立)在波长 662 nm 下测定亚甲基蓝的吸光度。根据反应前后亚甲基蓝水溶液的吸光度计算亚甲基蓝降解率：

$$D_t = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中：D_t 为亚甲基蓝的降解率；C_0 为加入催化剂暗态吸附反应后亚甲基蓝的吸光度；C_t 为光催化反应后亚甲基蓝的吸光度。

采用日本理学公司 D/Max-2400 型粉末 X 射线衍射仪、日本电子公司 JEM-2100 型透射电镜和美国 EDAX 公司的 Genesis XM2 场发射扫描电镜进行分析。

2　结果与讨论

2.1　制备方法对光催化性能的影响

由图 1 所示的 3 种制备方法制备出的 V-N-TiO_2/凹凸棒土的性能比较可知，在煅烧温度为 400 ℃，煅烧时间为 4 h 的条件下[17]，采用制备方法 2 制备出的 V-N-TiO_2/凹凸棒土光催化材料性能最佳。

2.2　V-N-TiO_2 与凹凸棒土质量比对光催化性能的影响

图 2 为 V-N-TiO_2 与凹凸棒土质量比对 V-N-TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响。可知，当 V-N-TiO_2/凹凸棒土煅烧温度为 400 ℃，煅烧时间分别为 0.5 h、1 h、2 h 和 4 h 的条件下，V-N-TiO_2 与凹凸棒土质量比为 1∶3 时，对亚甲基蓝的降解率最高。随着 V-N-TiO_2 负载量的减少，V-N-TiO_2/凹凸棒土对亚甲基蓝的降解率先增大后减小，其原因可能为当 V-N-TiO_2 负载量较大时，

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

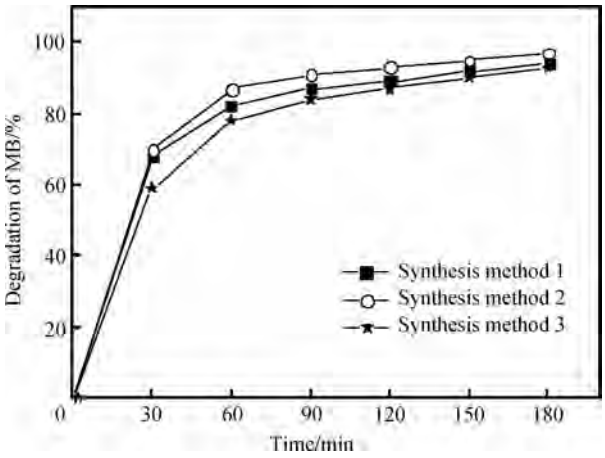


图 1　不同制备方法对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响

Fig. 1　Impact of different synthesis methods on photocatalytic activities of V－N－TiO_2/attapulgite (conditions: m (V－N－TiO_2)∶ m (attapulgite)＝1∶2 aging at 45 ℃ for 15 h and calcinations at 400 ℃ for 4 h; MB: methylene blue)

V－N－TiO_2 占据了凹凸棒吸附孔的表面，降低了凹凸棒的吸附能力，致使光催化活性下降。随着 V－N－TiO_2 的减少，有利于 V－N－TiO_2 均匀地分布在凹凸棒的表面，同时凹凸棒土部分吸附孔显露，在光催化剂催化性能和凹凸棒土的吸附性能协同作用下，光催化活性增大；随着 V－N－TiO_2/凹凸棒土中 V－N－TiO_2 的含量进一步减少，使其光催化性能降低。

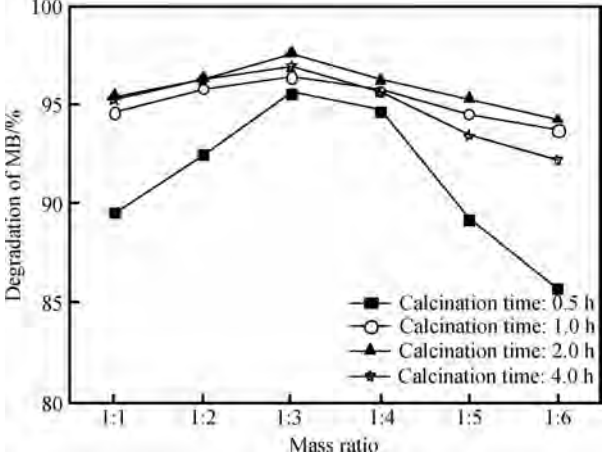


图 2　V－N－TiO_2 与凹凸棒土质量比对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响

Fig. 2　Impact of V－N－TiO_2 and attapulgite mass ratio on photocatalytic activities of V－N－TiO_2/attapulgite (conditions: m (V－N－TiO_2)∶ m (attapulgite)＝1∶3 aging at 45 ℃ for 15 h and calcinations at 400 ℃ for 0.5, 1, 2, 4 h; MB: methylene blue)

2.3　煅烧温度对V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响

图 3 为煅烧温度对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响。可知，当 V－N－TiO_2 与凹凸棒质量比为 1∶3，煅烧时间为 1 h 时，随着 V－N－TiO_2/凹凸棒土煅烧温度的升高，V－N－TiO_2/凹凸棒土对亚甲基蓝的降解性能先升高后降低，煅烧温度为 300 ℃时，V－N－TiO_2/凹凸棒土对亚甲基蓝的降解性能最佳。这是因为当煅烧温度在低于 300 ℃时，V－N－TiO_2 以光催化性能差的非晶结构为主[18]，光催化性能较差；随着温度的升高，V－N－TiO_2 以光催化性能较好的锐钛矿为主；当温度继续升高，V－N－TiO_2 的晶粒尺寸不断生长，部分晶体转化成为光催化性能差的金红石结构，从而导致 V－N－TiO_2/凹凸棒土的光催化性能降低。

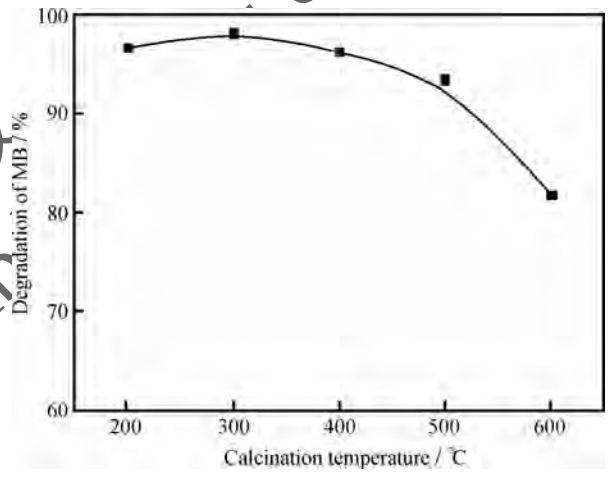


图 3　煅烧温度对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响

Fig. 3　Impact of calcining temperature on photocatalytic activities of V－N－TiO_2/attapulgite (conditions: m (V－N－TiO_2)∶ m (attapulgite)＝1∶3 aging at 45 ℃ for 15 h and calcinations for 1 h; MB: methylene blue)

2.4　煅烧时间对V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响

图 4 为煅烧时间对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响。可知，当 V－N－TiO_2 与凹凸棒质量比为 1∶3，煅烧温度为 300 ℃时，随着 V－N－TiO_2/凹凸棒土煅烧时间的增加，V－N－TiO_2/凹凸棒土对亚甲基蓝的降解率先增大后减小，煅烧时间为 2 h 时，V－N－TiO_2/凹凸棒土对亚甲基蓝的光催化性能最佳。随着煅烧时间的增加，使 V－N－TiO_2 晶粒由无定形型转化为锐钛矿，晶型逐渐完

善，提高了 V－N－TiO_2/凹凸棒土的光催化性能；继续增加煅烧时间，V－N－TiO_2 晶粒团聚增加，使得 V－N－TiO_2/凹凸棒土的光催化性能降低。

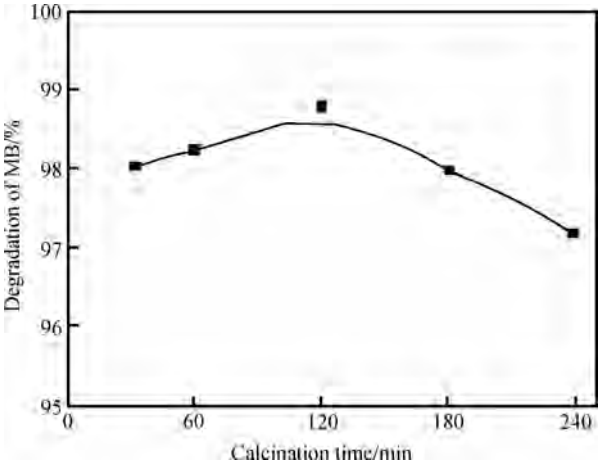


图 4　煅烧时间对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化性能的影响

Fig. 4　Impact of calcination time on photocatalytic activities of V－N－TiO_2/attapulgite (conditions: m (V－N－TiO_2)∶ m (attapulgite)＝1∶3 aging at 45 ℃ for 15 h and calcinations at 300 ℃; MB: methylene blue)

2.5　结构表征

2.5.1　XRD 表征

图 5 为凹凸棒、V－N－TiO_2 和 V－N－TiO_2/凹凸棒土的 XRD 图。可以看到，凹凸棒土在 2θ＝8.4°，9.6°，26.8°，34.9°时有明显的特征衍射峰，且强度较高，V－N－TiO_2 在 2θ＝25.2°，37.76°，47.98°，54.2°处有明显特征衍射峰，强度较高；V－N－TiO_2/凹凸棒土中既有凹凸棒土的特征衍射峰，又有 V－N－TiO_2 的锐钛矿特征衍射峰，随着 V－N－TiO_2 负载量的增加，在 2θ＝25.2°，37.76°，47.98°，54.2°出现了明显的 V－N－TiO_2 的特征衍射峰，且逐渐增强，而凹凸棒土的特征衍射峰逐渐减弱。

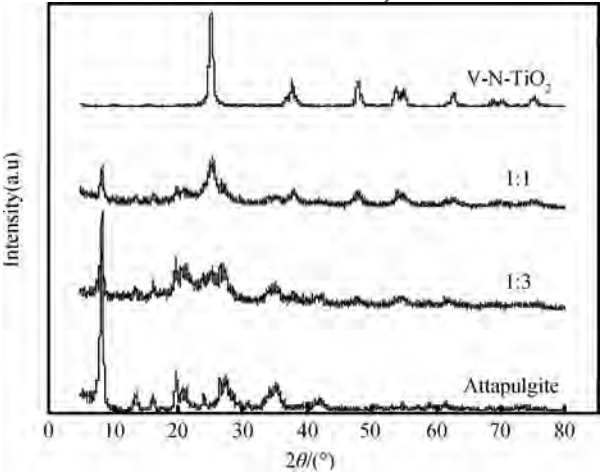


图 5　凹凸棒、V－N－TiO_2 和 V－N－TiO_2/凹凸棒土的 XRD 图

Fig. 5　XRD of attapulgite, V－N－TiO_2, V－N－TiO_2/attapulgite

2.5.2　材料形貌

图 6 为凹凸棒土负载 V－N－TiO_2 前后的 TEM 图谱。由图 6(a)可以看出 V－N－TiO_2 的晶粒尺寸为 15 nm 左右，且有团聚现象；由图 6(b)可以看出，凹凸棒土为直径 20～30 nm，长度可达数微米的棒状晶体，甚少杂质矿物；如图 6(c)所示，可以观察到V－N－TiO_2 成功的负载于凹凸棒土

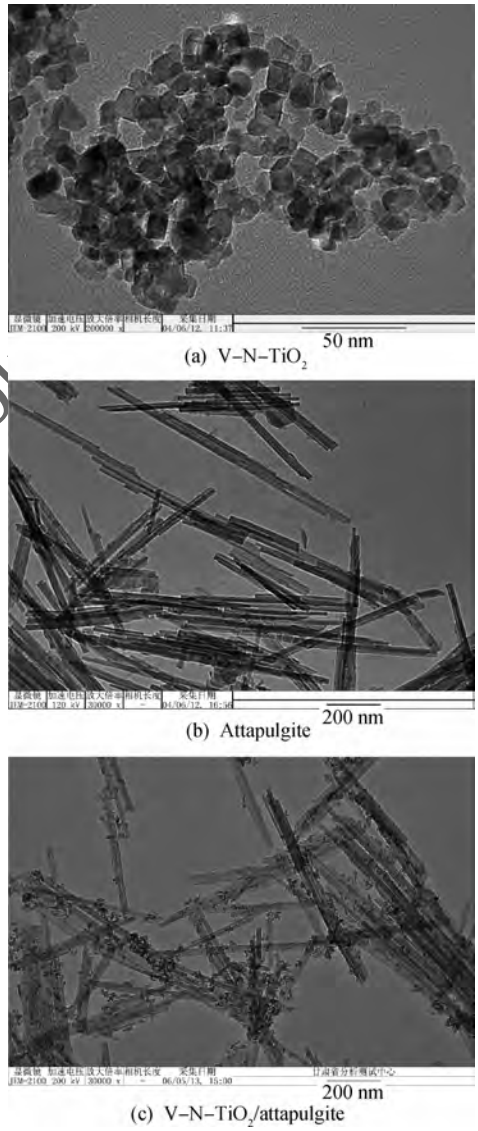


图 6　凹凸棒土负载 V－N－TiO_2 前后的 TEM 图谱

Fig. 6　TEM spectra of attapulgite before and after loading of V－N－TiO_2 (conditions: m (V－N－TiO_2)∶ m (attapulgite)＝1∶3 aging at 45 ℃ for 15 h and calcinations at 300 ℃ for 2 h)

复合材料学报 http://bcjxb.b

赠阅 复合材料学报

上，其粒径为 10 nm 左右，并较为均匀地分散在凹凸棒土的表面，负载后 V－N－TiO_2 和凹凸棒土各自的形貌和尺寸都变化不大，同时凹凸棒土明显改善了 V－N－TiO_2 晶粒的团聚现象。

2.5.3　EDS 能谱表征

图 7 为凹凸棒负载前后 EDS 面扫描能谱图，通过多个面扫描，取平均值计算元素含量。可知，凹凸棒的 EDS 能谱显示 Ti 元素含量很少，仅占凹凸棒土的 0.813%；而负载后 V－N－TiO_2/凹凸棒土的 EDS 能谱显示 Ti 元素含量增加，Ti 含量占 V－N－TiO_2/凹凸棒土的 14.52%，通过计算可以得出，V－N－TiO_2 占 V－N－TiO_2/凹凸棒土的 22.83%，这与制备的理论负载量 25%基本一致，表明 V－N－TiO_2 成功负载于凹凸棒土上。

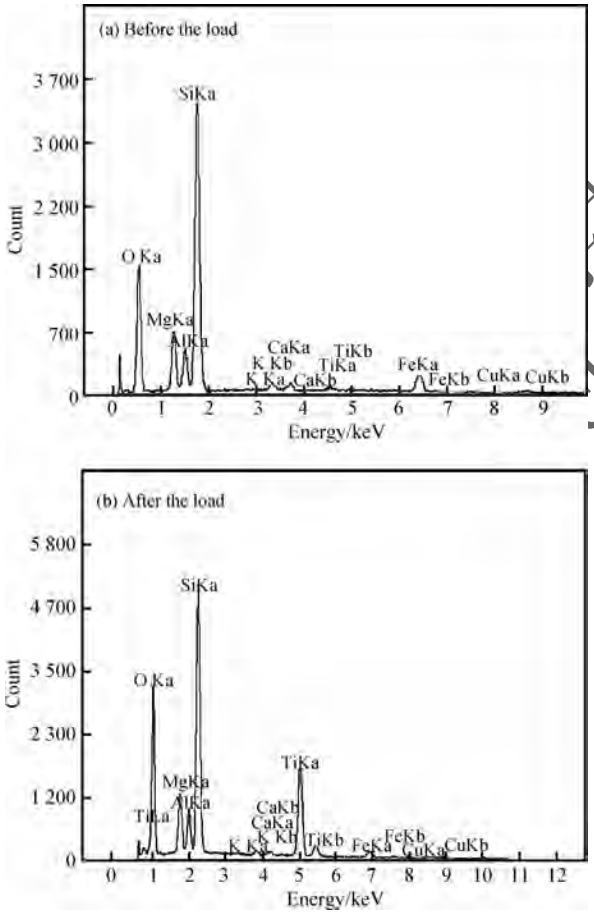


图 7　凹凸棒土负载 V－N－TiO_2 前后的 EDS 能谱图

Fig. 7　EDS spectra of attapulgite before and after loading of V－N－TiO_2

2.6　V－N－TiO_2/凹凸棒土的光催化性能

纯凹凸棒土对亚甲基蓝具有很强的吸附性，实验在暗态吸附反应后(对亚甲基蓝吸附饱和)，重新调节亚甲基蓝溶液浓度为 40 mg/L。图 8 为 V－N－TiO_2、V－N－TiO_2/凹凸棒土的光催化性能。可知，V－N－TiO_2/凹凸棒土对于水溶液中的亚甲基蓝具有较好的降解效果，反应 1 h 时，V－N－TiO_2/凹凸棒土对亚甲基蓝的降解率已达 90%以上，此时 V－N－TiO_2 对亚甲基蓝的降解率为34.3%；当反应 3 h时，V－N－TiO_2/凹凸棒土对亚甲基蓝的降解率为 99.8%，而 V－N－TiO_2 对亚甲基蓝的降解率为 82.7%。V－N－TiO_2/凹凸棒土良好的光催化性能可能是凹凸棒高吸附性能及 V－N－TiO_2 光催化性能协同作用的结果。

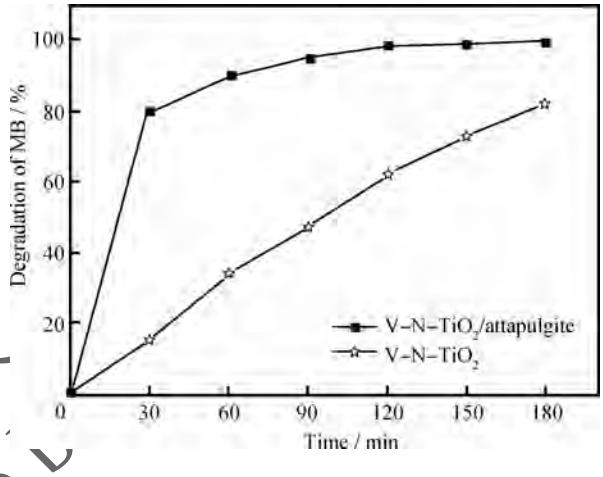


图 8　V－N－TiO_2、V－N－TiO_2/凹凸棒土的光催化性能

Fig. 8　Photocatalytic activity of V－N－TiO_2, V－N－TiO_2/attapulgite (conditions: m (V－N－TiO_2)∶ m (attapulgite)=1∶3 aging at 45 ℃ for 15 h and calcinations at 300 ℃ for 2 h; MB: methylene blue)

3　结　论

(1) V－N－TiO_2 的负载量对 V－N－TiO_2/凹凸棒土光催化活性具有较大影响，煅烧温度和煅烧时间有较为显著的影响。

(2) 当 V－N－TiO_2 与凹凸棒的质量比为 1∶3，煅烧温度为 300 ℃，煅烧时间为 2 h 时，V－N－TiO_2/凹凸棒土在模拟太阳光下对亚甲基蓝的光催化活性达到 99.8%。

(3) 通过 XRD 及 TEM 表征，V－N－TiO_2 成功的负载于凹凸棒上，有效负载量为 22.83%，V－N－TiO_2/凹凸棒土中 V－N－TiO_2 为锐钛矿晶型。

参考文献：

[1] Gu D E, Yang B C, Hu Y D. V and N co-doped nanocrystal anatase TiO_2 photocatalysts with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. Catalysis

Communications, 2008, 9(6): 1472-1476.

[2] Zhang X T, Fujishima A, Jin M, et al. Double-layered TiO_2-SiO_2 nanostructured films with self-cleaning and antireflective properties [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(50): 25142-25148.

[3] Yang X X, Cao C D, Hohn K, et al. Highly visible-light active C- and V-doped TiO_2 for degradation of acetaldehyde [J]. Journal of Catalysis, 2007, 252(2): 296-302.

[4] Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(12): 3331-3334.

[5] Kumara G R R A, Sultanbawa F M, Perera V P S, et al. Continuous flow photochemical reactor for solardecontamination of water using immobilized TiO_2[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, 58(2): 167-171.

[6] 王 勇, 张 昊, 张 军, 等. 纳米 TiO_2/再生纤维素复合薄膜的制备及光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 35-39.
Wang Yong, Zhang Hao, Zhang Jun, et al. Preparation and photocatalyticactivity of nano-TiO_2/regenerated cellulose composite films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 35-39.

[7] Zhu C M, Wang L Y, Kong L R, et al. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO_2+UV in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2000, 41(3): 303-309.

[8] Hsien Y H, Chang C H, Chen Y H, et al. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO_2 supported on molecular sieves [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 31(4): 241-249.

[9] Reddy E P, Davydov L, Smirniotis P. TiO_2-loaded zeolots and malodorous materials in the sonophotocatalytic decomposition of aqueous organic pollutants: the role of the support [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 42(1): 1-11.

[10] 于江伟, 朱丽英, 杨小平, 等. 碳纤维负载钐掺杂纳米 TiO_2 复合材料的制备与表征 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(6): 21-25.
Yu Jiangwei, Zhu Liying, Yang Xiaoping, et al. Preparation and characterization of nanocomposite composed of Sm-doped TiO_2 nanoparticles loaded onto carbon nanofibers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(6): 21-25.

[11] Newman A, Singer A. Rheological properties of aqueous suspensions of palygorskite [J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, 64(1): 427-436.

[12] Zarpon L, Abate G, dos Santos L B O, et al. Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 57(9): 81-87.

[13] 陈天虎, 苏 皖. 凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 190-192.
Chen Tianhu, Su Wan. Nanometer scale mineralogy and geochemistry of palygorskite clay in border of jiangsu and anhui province [M]. Beijing : Science Press, 2004: 190-192.

[14] 敏世雄, 王芳, 魏立强, 等. Fe^{3+} 掺杂 TiO_2/凹凸棒复合材料的光催化性能 [J]. 环境工程学报, 2010, 4(2): 458-464.
Min Shixiong, Wang Fang, Wei Liqiang, et al. Preparation and photocatalytic activity of Fe^{3+} doped TiO_2/attapulgite composite material [J]. Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(2): 458-464.

[15] 彭书传, 谢晶晶, 庆承松, 等. 负载 TiO2 凹凸棒石光催化氧化法处理酸性品红染料废水 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(11): 1208-1212.
Peng Shuchuan, Xie Jingjing, Qing Chengsong, et al. Photocatalysis oxidation process of acid fuchsine dyestuff wastewater by TiO_2-coated palygorskite [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(1): 1208-1212.

[16] 胡 春, 王怡中. 凹凸棒负载 TiO_2 对偶氮染料和纺织废水光催化脱污 [J]. 环境科学学报, 2001, 21(1): 123-125.
Hu Chun, Wang Yizhong. TiO_2/attapulgite photocatalyst for solar detoxification of azo dyes and textile wastewater [J]. Acta Sci Circumstant, 2001, 21(1): 123-125.

[17] 安兴才, 韩立娟, 陈作雁, 等. 不同掺杂方式制备 V-N-TiO_2 的光催化性能研究 [J]. 太阳能学报, 2012, 40(9): 1002-1007.
An Xingcai, Han Lijuan, Chen Zuoyan, et al. Study on photocatalytic properties of V-N-TiO_2 synthesized with different doped modes [J]. Acta Energiae Solaris, 2012, 40(9): 1002-1007.

[18] 黄 垒, 彭 峰, 余 浩, 等. TiO_2 纤维的制备、表征及其光催化活性 [J]. 石油化工, 2007, 36(1): 78-82.
Huang Lei, Peng Feng, Yu Hao, et al. Preparation and characterization and photocatalytic properties of TiO_2 fibre [J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(1): 78-82.

赠阅
复合材料学报
复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0429-07

TiO_2 - MWCNTs 的制备及 TiO_2 - MWCNTs/epoxy 复合涂层性能

全下文载

何 毅*1，陈春林2，罗 智2，钟 菲2，徐中浩2

(1. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室，成都 610500；2. 西南石油大学 化学化工学院，成都 610500)

摘 要： 用混酸对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行了酸化处理，然后通过溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 包覆 MWCNTs (TiO_2 - MWCNTs)核壳材料，并通过 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)等手段对其包覆结果进行了验证。用硅烷偶联剂 KH560 对 TiO_2 - MWCNTs 及 MWCNTs 进行了改性，分别制备了 TiO_2 - MWCNTs/epoxy、MWCNTs/epoxy 复合环氧涂层以及纯环氧涂层，利用 EIS 测试了涂层的电学性能，通过材料试验机(MTS)测定了涂层的柔韧性，用扫描电镜(SEM)观察了涂层表面形貌。结果表明：TiO_2 - MWCNTs 在环氧树脂中具有良好的分散性，TiO_2 - MWCNTs/epoxy 复合涂层对腐蚀介质具有较好的抗渗透性能；TiO_2 包覆后大大增加了涂层的柔韧性。

关键词： TiO_2；TiO_2 - MWCNTs；涂层；表征；分散性

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation of TiO_2 - MWCNTs and properties of TiO_2 - MWCNTs/epoxy composite epoxy coatings

HE Yi*1, CHEN Chunlin2, LUO Zhi2, ZHONG Fei2, XU Zhonghao2

(1. State Key Lab of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were acidified by mixed acid, then the MWCNTs coated with TiO_2 (TiO_2 - MWCNTs) hybrid material were prepared by sol-gel method, and the results were verified by X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The silane coupling agent KH560 was used to modify the TiO_2 - MWCNTs and MWCNTs, and the composite coating of TiO_2 - MWCNTs/epoxy resin, MWCNTs/epoxy resin and the pure epoxy coating was prepared respectively. The electrical properties machine flexibility of composite coatings were tested through EIS and material test system (MTS). Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the coatings surface condition. The results show that TiO_2 - MWCNTs disperse good in the epoxy resin, TiO_2 - MWCNTs/epoxy composite coating in the corrosion medium has good resistance to permeation, and the flexibility of coating is increased greatly after coated by TiO_2.

Keywords: TiO_2; TiO_2 - MWCNTs; coating; characterization; dispersion

碳纳米管(CNTs)自 1991 年被日本科学家 Iijima[1]发现以来，以其特有的结构、良好的力学性能和电学性能，成为近年来各国科学家研究的热点。CNTs 层间距离一般为 0.34 nm，长度一般在几微米到几十微米之间。高的长径比以及较大的比表面积使得其非常容易团聚，用做填料时，在树脂体系中不易分散。为了解决这个难题，人们通常采用表面改性，包括在其表面接枝有机基团、无机材料包覆其表面等手段。TiO_2 具有许多优异的功能，如化学稳定性、热稳定性、高反射性等。而多壁碳纳米管(MWCNTs)能够大大提高环氧树脂的力学性能以及热学性能[2]。通过制备 TiO_2 包覆 MWCNTs (TiO_2 - MWCNTs)核壳材料，一方面可以将两种无机材料的优异性能相结合，另一方面可以适当地降低其比表面积，得到相对较高长径比的 TiO_2 - MWCNTs 复合材料[3]，能够一定程度上减少其团聚。Matsumoto

收到初稿日期： 2013-03-22；**收到修改稿日期：** 2013-09-25；**网络出版时间：** 2013-11-04 15:24
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131104.1524.021.html
基金项目： 油气藏地质及开发工程国家重点实验室开放基金(PLN0806)；四川省应用基础研究计划(2013JY0099)
通讯作者： 何 毅，博士，副教授，研究方向为功能高分子材料。 E-mail:heyi007@163.com

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

等[4]首次采用水热合成法，以 $TiCl_4$ 为前驱体，在碳纤维表面成功包覆了一层 TiO_2 膜，但由于水热法条件苛刻会对碳纳米管(CNTs)表面产生不同程度的破坏，使其应用受到一定的限制。Zhitomirsky 等[5]首次采用电化学沉积法，成功实现了石墨表面的 TiO_2 薄膜包覆。溶胶-凝胶法由于可以比较容易地实现分子尺度上的纳米颗粒掺杂，并且对纳米材料的破坏较小，目前较为常用[6-7]。

现阶段，有关 MWCNTs 的包覆工作研究较多，但有关 TiO_2 - MWCNTs/环氧树脂(Epoxy)复合涂层电学腐蚀性能及其柔韧性能的研究还很缺乏。本文通过溶胶-凝胶法成功制备了 TiO_2 - MWCNTs 的核壳材料及 TiO_2 - MWCNTs/epoxy 和 MWCNTs/epoxy 复合涂层，研究了复合涂层的电学性能以及柔韧性能。

1　实验方法

1.1　实验原料

钛酸正丁酯，分析纯，纯度≥98.5%；MWCNTs 由中国科学院成都有机化学有限公司提供，纯度≥95%；无水乙醇，分析纯，纯度≥99.7%；氢氧化钠，分析纯；环氧树脂，固化剂，去离子水，硅烷偶联剂(KH560)，浓硫酸，浓硝酸。

1.2　TiO_2 - MWCNTs 核壳粒子的制备

称取一定量的 MWCNTs 于烧杯中，向其中加入浓硫酸：浓硝酸＝3：1 的混酸，再移入三口烧瓶中，在 40 ℃下搅拌 12 h[8]。然后加入一定量去离子水稀释，抽滤，用氢氧化钠溶液洗至中性，在 80 ℃下烘干。称取一定量酸化后的碳纳米管(r-MWCNTs)加入乙醇和去离子水的混合溶液中，超声 15 min，移入三口烧瓶中在 40 ℃下强烈搅拌 30 min，再称取一定量的钛酸正丁脂，慢慢加入三口烧瓶中，继续搅拌 6 h，减压抽滤，烘干，用箱式电阻炉(天津泰斯特仪器有限公司)在 500 ℃下煅烧 2 h。其反应原理如图 1 所示[8-9]。

1.3　MWCNTs 和 TiO_2 - WMCNTs 功能化

称取一定量的 MWCNTs 和 TiO_2 - MWCNTs 于烧杯中，加入适量的去离子水和乙醇的混合溶液，用 KQ22OOD 型数控超声波清洗器超声搅拌 30 min，再向其中加入等比例的 KH560，接着超声 20 min，然后移入三口烧瓶中，在 80 ℃下搅拌 1 h，最后过滤、烘干[10-11]，得到改性后的纳米粉体。

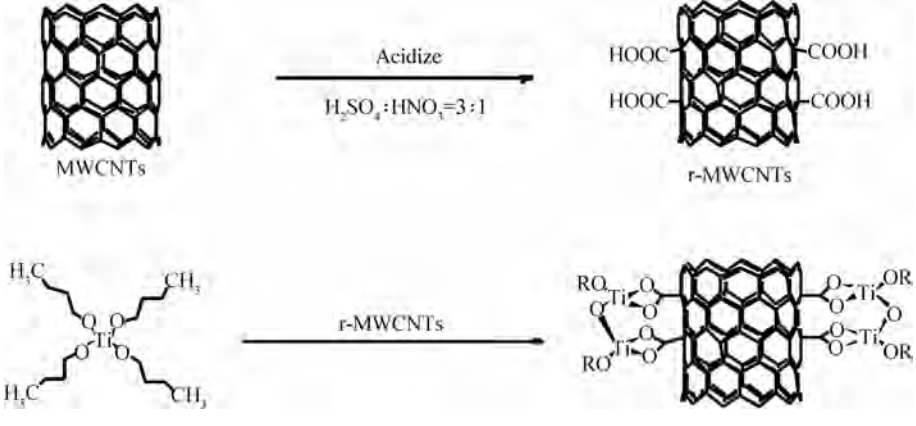


图 1　TiO_2 - WMCNTs 反应原理[8-9]

Fig. 1　Reaction principle of TiO_2 - WMCNTs[8-9]

1.4　MWCNTs 和 TiO_2 - WMCNTs 红外光谱测定

分别取少量以上改性前后的 MWCNTs、TiO_2 - WMCNTs 以及一定量的溴化钾，研磨成均匀的粉末，通过傅里叶变换红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司)观察其谱图，确定其改性是否成功。

1.5　电化学阻抗测试(EIS)

将基体金属(N80)加工成 1 mm×10 mm×20 mm的钢片，用 YX-6050 吸入式喷砂机(四川渝鑫机械设备有限公司)对钢片表面进行预处理，使其表面清洁度为 Sa2.5 级。钢片背面焊接铜导线，喷涂在喷砂完成后 1 h 内进行，将含有 2wt%纳米粉体的 TiO_2 - MWCNTs/epoxy、MWCNTs/epoxy 复合涂料以及纯环氧树脂经过超声和机械搅拌，均匀喷涂在钢片表面。钢片的有效面积约为 4 cm^2，涂有涂层的钢片在室温下放置 30 min，在 120 ℃下烘烤 60 min，随后在 220 ℃下烘烤 120 min，得到样品。采用 EIS 测试其电学性能，测试频率范围为 10^5～10^{-2} Hz，正弦波信号振幅为 100～10 mV[12]。电解池

赠阅 复合材料学报

采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极，带有涂层的 N80 钢片为工作电极，电解质溶液为 3.5wt%(质量分数)的氯化钠溶液，实验中用水均为蒸馏水。

1.6　拉伸实验

将钢片制成长 130 mm、宽 40 mm 的条状毛坯(见图 2)，用 YX－6050 吸入式喷砂机对钢片表面进行预处理，使其表面清洁度为 Sa2.5 级，将 MWCNTs/epoxy (2wt%)、TiO_2－MWCNTs/epoxy (2wt%)的复合涂料均匀地喷涂在样片上，固化 2 h。将制备好的涂层(厚度均为(110±5) μm)在 MTS810 试验机上拉伸至屈服(拉伸长度均为 1.5 mm)，在金相显微镜下观察其裂纹大小。

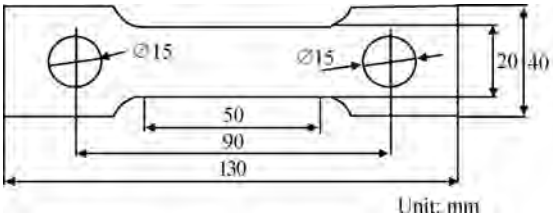


图 2　拉伸试样加工图

Fig. 2　Tensile test specimen processing figure

1.7　形貌观察与分析

将 MWCNTs/epoxy、TiO_2－MWCNTs/epoxy 的复合涂层脆断后表面喷金，在 FEI Quanta 环境扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)下进行观察和拍照，观察 TiO_2－MWCNTs 在树脂中的分散情况。

热重分析(TGA)采用美国 TA 公司 Q50 型仪器，测试环境为氮气，升温速率为 20 ℃/min，温度截止在 800 ℃。

X 射线衍射(XRD)在荷兰 PANalytical 公司 X'Pert Pro 衍射仪上进行测试，使用 Cu 靶，Kα 辐射源，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描范围为 5°～90°，扫描速度为5 (°)/min。

2　结果与讨论

2.1　TiO_2－MWCNTs XRD 分析

图 3 中，扫描角度 2θ＝26.071°、43.173°处为 MWCNTs 的特征衍射峰。经过包覆后除了这两处峰以外，还出现了 37.596 153 8°、48.170 072 1°、62.524 038°、74.987 98°等 TiO_2 的特征衍射峰，包覆后 C 的特征峰仍然存在[13]，说明包覆没有破坏 MWCNTs 的结构，从 TiO_2 的特征峰可以判断在 MWCNTs 表面实现了包覆。

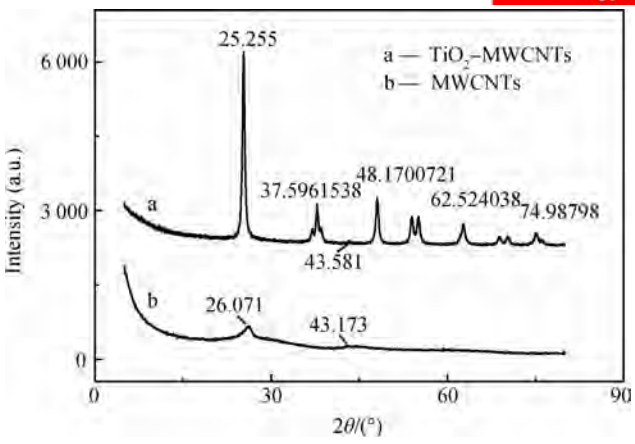


图 3　MWCNTs 和 TiO_2－MWCNTs 的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD spectra of MWCNTs and TiO_2－MWCNTs

2.2　TiO_2－MWCNTs 的热稳定性分析

图 4 为 MWCNTs 包覆前后的热失重图谱。从曲线 b 可以看出：纯的 MWCNTs 在 220 ℃后便开始缓慢分解，其中包括少量水分以及极少量无定形碳的分解，直到 480 ℃其分解再次减缓，温度升到 700 ℃时分解加快，到 800 ℃时仍然处于失重状态。从曲线 c 可以看到：纯的 TiO_2 在 400 ℃以前出现了快速失重，失重量大约为 2.8%，这是由其表面的水分以及一些杂质所引起的；400～700 ℃失重变得较为缓慢，这可能是由于出现了晶型的转变；700 ℃以后曲线则变得非常平稳，说明纯的 TiO_2 能在 800 ℃的高温下稳定存在而不被分解。由曲线 a 可以看出：TiO_2－MWCNTs 包覆材料从 100 ℃开始出现快速失重，这是由于其中的水分在此温度下开始分解；然后在 100～600 ℃处于一个缓慢失重状态，600 ℃以后也出现了迅速失重状态，再到

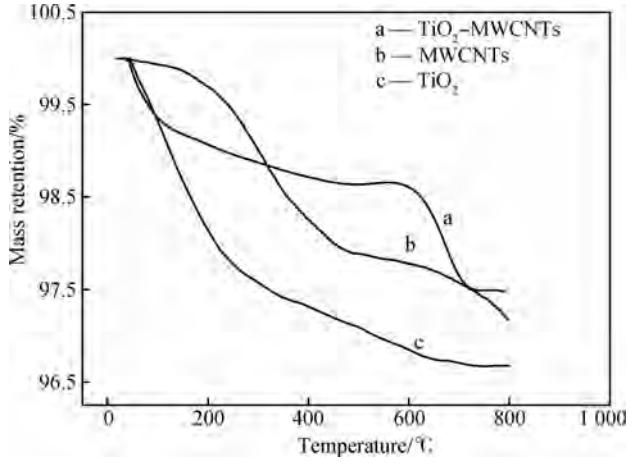


图 4　TiO_2－MWCNTs、MWCNTs 以及 TiO_2 热失重图谱

Fig. 4　Heat weight loss spectra of TiO_2－MWCNTs, MWCNTs and TiO_2

复合材料学报 http://zkclxb.buaa.edu.cn

720 ℃以后其重量基本保持恒定，这是因为其中的MWCNTs和水分已经基本完全分解[10-13]，剩余部分为TiO_2。曲线a和曲线c的对比进一步说明通过sol-gel方法成功实现了TiO_2对MWCNTs的包覆。

2.3　MWCNTs和TiO_2-MWCNTs有机改性前后红外光谱分析

图5为TiO_2-MWCNTs/KH560、TiO_2-MWCNTs、MWCNTs/KH560、MWCNTs的红外谱图，可以看到，上述材料在1 630 cm^{-1}附近均存在吸收峰，这是因为经酸化后，MWCNTs表面存在—COOH[14]。TiO_2-MWCNTs/KH560、TiO_2-MWCNTs中500～660 cm^{-1}处的宽峰是TiO_2的特征峰，这是由于经包覆后，MWCNTs表面存在TiO_2。对比图中4条曲线可知，TiO_2-MWCNTs/KH560和MWCNTs/KH560在2 925.484 38，2 846.417 24 cm^{-1}处出现了KH560的红外特征峰[15]，而TiO_2-MWCNTs、MWCNTs中不存在此吸收峰，说明通过KH560成功改性了纳米粉体。

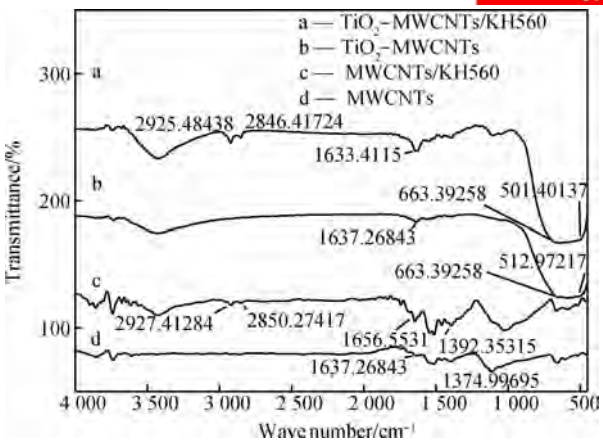


图5　TiO_2-MWCNTs、MWCNTs有机改性的红外光谱

Fig. 5　Infrared spectra of TiO_2-MWCNTs、MWCNTs after be organic modified

2.4　复合涂层电化学阻抗谱图分析

图6为TiO_2-MWCNTs/epoxy、MWCNTs/epoxy及纯Epoxy浸泡不同时间后的阻抗谱图，图中Z_{re}和Z_{im}分别为阻抗的实部和虚部。

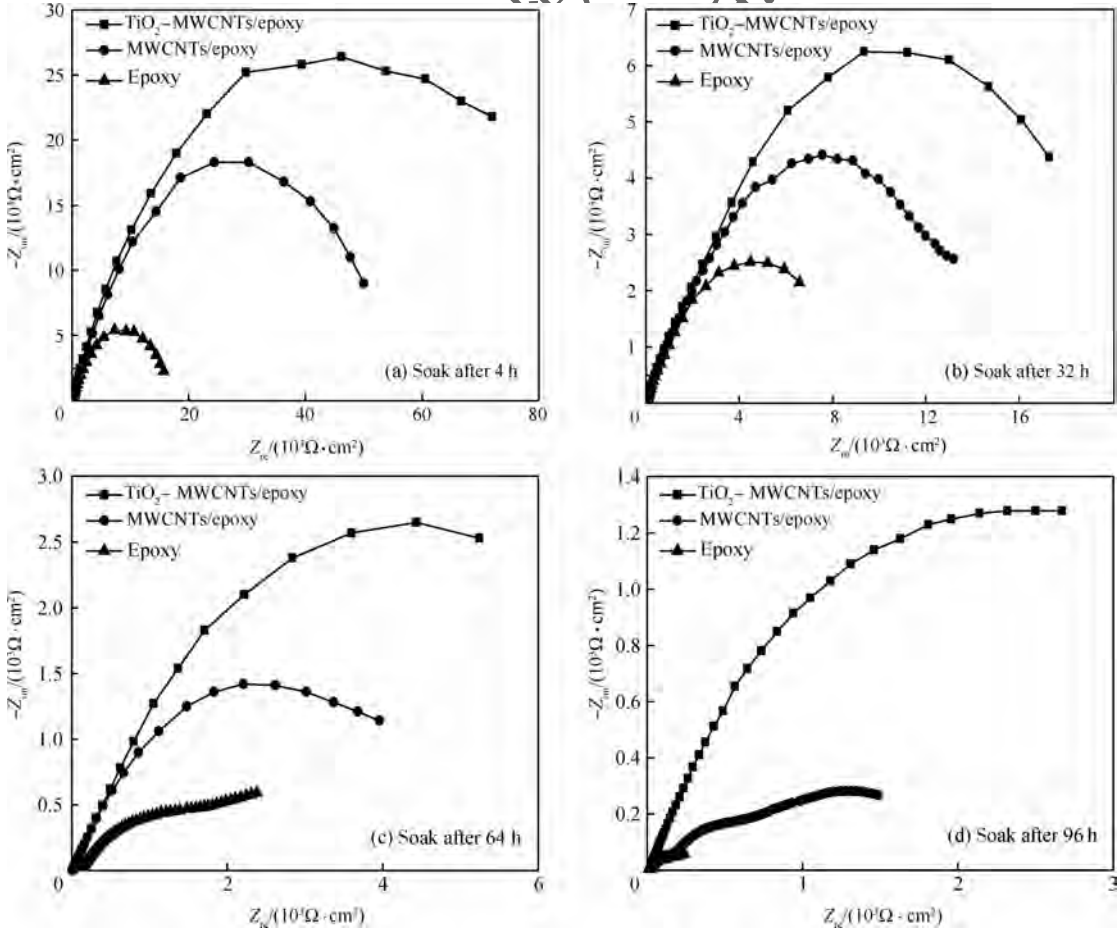


图6　浸泡不同时间后复合涂层的阻抗谱图

Fig. 6　Impedance spectra of composite coatings after soaking different time

赠阅 复合材料学报

由图 6(a)可以看出：浸泡 4 h 后，TiO_2－MWCNTs/epoxy 的阻抗半径远大于 MWCNTs/epoxy 及纯 Epoxy，而半径大小表示阻抗的大小，说明浸泡 4 h 时 TiO_2－MWCNTs/epoxy 的阻抗最大；3 种涂层在持续浸泡 32 h 后的阻抗均比 4 h 时小得多，这是由于随着浸泡时间的增加，电解质溶液渐渐进入涂层内部。虽然阻抗均减小了许多，其变化趋势却一样，仍然是 TiO_2－MWCNTs/epoxy 的阻抗最大。

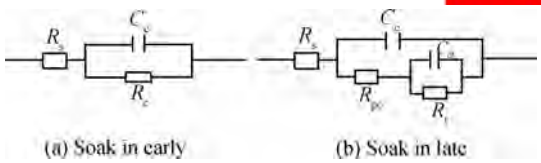
由图 6(c)可以看出：3 种涂层在浸泡 64 h 后的阻抗比 32 h 时又减小了许多，而且对于纯 Epoxy，已经出现了 Warburg 阻抗，说明此时纯树脂的样品已经被腐蚀介质渗透，腐蚀介质已经到达涂层/金属基体界面，即纯树脂的样品已经开始失效；而对于加有纳米材料的另外两个样品，虽然其涂层阻抗也比之前减小了，但还未出现 Warburg 阻抗，说明它还能对金属基体起到较好的保护作用。

由图 6(d)可以看出：涂层浸泡 96 h 后，纯 Epoxy 样品的阻抗不足 250 Ω·cm^2，从其图形可见，其已经基本完全失效了；MWCNTs/epoxy 涂层也已经呈现出 Warburg 阻抗的趋势，开始出现两个时间常数，说明此时电解质也已经穿透了涂层，到达涂层/金属基体的界面；而对于 TiO_2－MWCNTs/epoxy 样品，此时仍然未出现上述特点，说明此时它对金属基体还能起到较好的保护作用。

在浸泡初期，电解质溶液从环氧涂层孔隙浸入涂层的速度远远小于电解质在涂层/金属基底界面处产生腐蚀产物的速度，此时为扩散控制腐蚀反应过程[16]，阻抗谱使用 ZSimpWin 拟合的等效电路，如图 7(a)所示。此时复合涂层相当于一个电阻值很大、电容值很小的隔绝层。随着浸泡时间的延长，在溶液中的电解质还未渗透到涂层/金属基底界面时，随着电解质溶液向涂层的渗透，涂层电容（C_c）随浸泡时间而增加，涂层电阻则随浸泡时间而减小，复合涂层会出现 Warburg 阻抗的趋势。此时阻抗谱图拟合的等效电路如图 7(b)所示[17]。在 Nyquist 图中，表现为阻抗值不断地下降，引起这种变化趋势的原因是电解质溶液的渗入。

2.5　TiO_2－MWCNTs/epoxy 拉伸性能

喷涂好的试样在 MTS810 试验机上进行拉伸实验，结果如图 8 所示。从图 8(a)～图 8(c)可以看到，拉伸后涂层未出现片状剥落。由图 8(d)～图 8(f)可知，纯 Epoxy 的裂纹远大于复合涂层，TiO_2－MWCNTs/epoxy(2wt%)复合涂层的裂纹略小于 MWCNTs/epoxy(2wt%)复合涂层。有类似研究表明：添加 1%、1.5%的 TiO_2－MWCNTs 核壳粒子可使 Epoxy 的抗弯曲性能分别提高 10.2%和 14.5%；而对于加入 MWCNTs 的涂层，其抗弯性能仅提高了 7.4%和 11.6%[13]。这是由于 TiO_2 包



R_s —Solution resistance; C_c —Coating capacitance; R_c —Coating resistance; R_{po} —Microporous coating surface resistance; C_{dl} —Interface blister part of electric double layer capacitance; R_t —Polarization resistance of base metal corrosion reaction

图 7　不同阶段等效电路图

Fig. 7　Equivalent circuit of different phases

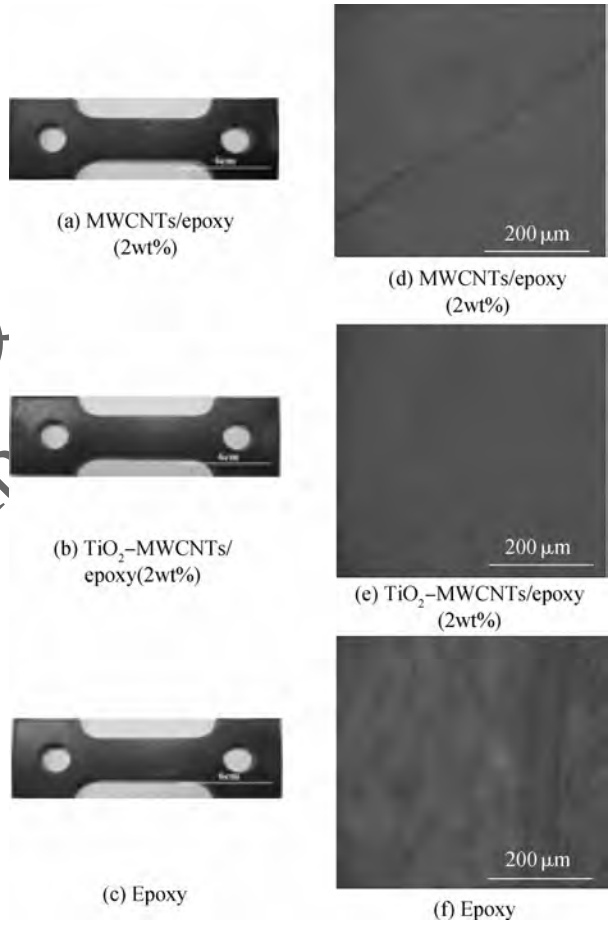


图 8　MWCNTs/epoxy(2wt%)、TiO_2－MWCNTs/epoxy(2wt%)、Epoxy 拉伸试样及图像

Fig. 8　Tensile samples and pictures of MWCNTs/epoxy (2wt%), TiO_2－MWCNTs /epoxy(2wt%), Epoxy

复合材料学报 http://hclxb

赠阅 复合材料学报

覆层降低了 MWCNTs 与 Epoxy 之间模量失配的作用，从而大大提高了涂层的柔韧性能。

2.6　TiO_2 – MWCNTs/epoxy 复合涂层表面形貌

图 9 为 TiO_2 – MWCNTs/epoxy 和 MWCNTs/epoxy 涂层不同放大倍数的电镜图。从图 9(a)可以看出，在放大 500 倍时，TiO_2 – MWCNTs/epoxy 为非常均匀的表面状态。且从图 9(b)和图9(c)中可以看出，在放大 2 000 及 5 000 倍时，TiO_2 – MWCNTs/epoxy 复合涂层的表面为非常均匀的“海岛”结构，没有明显的颗粒状物质。从图 9(d)MWCNTs/epoxy 复合涂层放大 500 倍图片可以看出，其表面状态不及包覆 TiO_2 后涂层表面光滑，从图 9(e)和图 9(f)也可以看到，在放大 2 000 倍及5 000倍时，其表面有少许团聚颗粒出现。

虽然纳米材料能很好地提高涂层的各方面性能，但必须保证其在涂料中均匀分散。对于 MWCNTs/epoxy 涂层，由于其表面存在团聚颗粒，这些团聚颗粒成为薄弱点，腐蚀介质便可以从这些点穿透涂层到达金属基体/涂层界面。而在包覆 TiO_2 后，不但使之均匀分散，不存在团聚体，而且其形成的片状“海岛”结构不仅能够很好地分散应力，提高涂层的机械性能，还能够有效地阻挡腐蚀介质，从而提高其耐腐蚀性能[18]，这也是 MWCNTs 包覆 TiO_2 后阻抗增大、失效时间延长以及抗拉伸性能增加的原因。

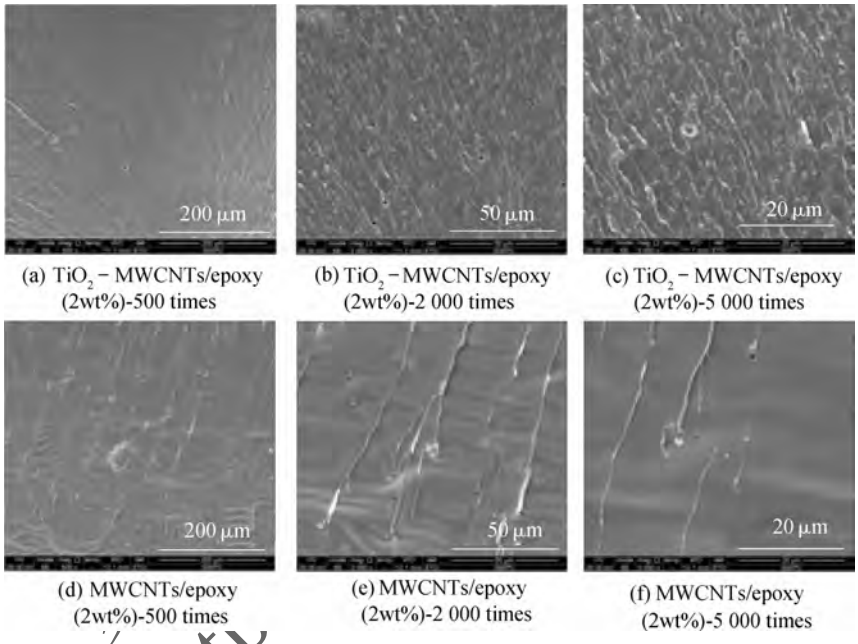


图 9　MWCNTs/epoxy(2wt%)、TiO_2 – MWCNTs/epoxy(2wt%)复合涂层表面形貌

Fig. 9　Surface morphology of composite coatings of MWCNTs/epoxy(2wt%) and TiO_2 – MWCNTs /epoxy(2wt%)

3　结　论

(1) TiO_2 的 XRD 特征峰以及 TGA 图谱的失重峰可以说明，通过溶胶-凝胶法成功制备出了 TiO_2 – MWCNTs 的核壳材料。

(2) 相比于 MWCNTs/epoxy 复合涂层，TiO_2 – MWCNTs/epoxy 失效时间更长，说明包覆后使得其耐腐蚀性能有所提高。

(3) 复合涂层拉伸实验表明，TiO_2 包覆 MWCNTs 后使得环氧涂层的柔韧性能大大提高。

(4) TiO_2 – MWCNTs/epoxy 的表面存在非常均匀的“海岛”结构，而 MWCNTs/epoxy 的表面还有少量的颗粒状物质出现，说明包覆 TiO_2 后的 MWCNTs 在环氧树脂中有更好的分散性。

参考文献：

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.

[2] 卫保娟，肖　潭，李雄俊，等. 石墨烯与多壁碳纳米管增强环氧树脂复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报，2012, 29(5): 53-60.
Wei Baojuan, Xiao Tan, Li Xiongjun, et al. Preparation and properties of graphene and MWCNTs reinforced epoxy resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 53-60.

[3] Eder D, Windle A H. Carbon-inorganic hybrid materials: the carbon-nanotube/TiO_2 interface [J]. Advanced Materials, 2008, 20(9): 1787-1793.

[4] Matsumoto A, Tsutsumi K, Kaneko K. Titania coating of a microporous carbon surface by molecular adsorption-deposi-

赠阅 复合材料学报

tion [J]. Langmuir, 1992, 8(10): 2515-2520.

[5] Zhitomirsky I, Gal-Or L, Kohn A, et al. Electrodeposition of ceramic films from non-aqueous and mixed solutions [J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(20): 5307-5312.

[6] Jitianu A, Cacciaguerra T, Berger M H, et al. New carbon multiwall nanotubes - TiO_2 nanocomposites obtained by the sol-gel method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345-346: 596-600.

[7] Ferrer M L, del Monte F. Enhanced emission of Nile red fluorescent nanoparticles embedded in hybrid sol - gel glasses [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 109(1): 80-86.

[8] Park H J, Kim J, Chang J Y, et al. Preparation of transparent conductive multilayered films using active pentafluorophenyl ester modified carbon nanotubes [J]. Langmuir, 2008, 24(18): 10467-10473.

[9] Sainsbury T, Fitzmaurice D. Templated assembly of semiconductor and insulator nanoparticles at the surface of covalently modified multiwalled carbon nanotubes [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(19): 3780-3790.

[10] 姚　超，高国生，林西平，等. 硅烷偶联剂对纳米二氧化钛表面改性的研究 [J]. 无机材料学报，2006，21(2)：315-321.
Yao Chao, Gao Guosheng, Lin Xiping, et al. Surface modification of nanosized TiO_2 with silane coupling reagent [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2): 315-321.

[11] 廖晓宁，李凤仪，华　丽，等. 碳纳米管的改性与应用 [J]. 化工新型材料，2006，34(6)：25-28.
Liao Xiaoning, Li Fengyi, Hua Li, et al. Modification of carbon nanotubes and its applications [J]. New Chemical Materials, 2006, 34(6): 25-28.

[12] Vogelsang J, Strunz W. New interpretation of electrochemical data obtained from organic barrier coatings [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(24-25): 3817-3826.

[13] 崔　伟. 表面修饰碳纳米管/环氧树脂复合材料的界面结构与性能 [D]. 武汉：华中科技大学高分子化学与物理系，2011.
Cui Wei. Interfacial structure-properties relationship of functionalized carbon nanotube / epoxy composites [D]. Wuhan: High Polymer Chemistry and Physics Department, Huazhong University of Science and Technology, 2011.

[14] 李明轩，彭雄厚，邹华维，等. 多壁碳纳米管/聚丙烯复合材料的结晶行为 [J]. 复合材料学报，2012，29(4)：10-16.
Li Mingxuan, Peng Xionghou, Zou Huawei, et al. Crystallization behaviors of MWCNTs/PP composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4): 10-16.

[15] Wang C X, Mao H Y, Wang C X, et al. Dispersibility and hydrophobicity analysis of titanium dioxide nanoparticles grafted with silane coupling agent [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(21): 11930-11934.

[16] 曹楚南，张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京：科学出版社，2002：119-133.
Cao Chu'nan, Zhang Jianqing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2002: 119-133.

[17] Liu J C, Gong G P, Yan C W. EIS study of corrosion behaviour of organic coating/dacromet composite systems [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(16-17): 3320-3332.

[18] 买淑芳，方文时，李敬玮. “海岛结构”环氧“合金”抗冲磨防护材料的开发及应用 [J]. 施工技术，2005，34(4)：36-39.
Mai Shufang, Fang Wenshi, Li Jingwei. Study and application of “sea island structure” epoxy resin “alloy” materials resistant to erosion and abrasion [J]. Construction Technology, 2005, 34(4): 36-39.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0436-05

Al－Sm_2O_3/聚氨酯复合涂层的近红外低反射与8～14 μm低发射率性能

全下文载

张伟钢，徐国跃*，乔加亮，段凯歌
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211106）

摘　要： 以 Al 粉与 Sm_2O_3 为复合颜料，聚氨酯(PU)为黏合剂，制备了 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层。系统研究了涂层的微结构、红外发射率、近红外反射性能及力学性能。研究结果表明：Sm_2O_3 的存在可有效降低涂层对 1.06 μm近红外光的反射率，Al 粉的存在可有效降低涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率。通过调节 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比，涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率可在 0.556～0.834 范围内调节，涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率可在 35.1%～57.7%范围内调节。所制备 Al－Sm_2O_3/PU 涂层具备优良的力学性能，在不同 Al－Sm_2O_3 质量比下，其附着力与耐冲击强度分别可达到 1 级和 50 kg·cm。Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层有望成为一种新型的具备低近红外光反射率与优良力学性能的低红外发射率涂层材料。

关键词： 复合材料；涂层；红外发射率；近红外光反射率；力学性能
中图分类号： E952.2　　**文献标志码：** A

Low emissivity at 8 to 14 μm and low near-infrared reflective properties of Al－Sm_2O_3/polyurethane composite coatings

ZHANG Weigang, XU Guoyue*, QIAO Jialiang, DUAN Kaige
(College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: Al－Sm_2O_3/polyurethane (PU) composite coatings were prepared through a simple and convenient process by using Al－Sm_2O_3 as the pigments and PU as the adhesives. The microstructure, infrared emissivity, near-infrared reflective properties and mechanical properties of as-prepared coatings were systematically investigated. The results indicate that the existence of Sm_2O_3 in the coatings can obviously decrease the near-infrared light reflectivity at 1.06 μm, the existence of Al powders in the coatings can effectively reduce the infrared emissivity at the wavelength of 8 μm to 14 μm. By adjusting the mass ratio of Al－Sm_2O_3, the infrared emissivity at the wavelength of 8 μm to 14 μm can be tuned from 0.556 to 0.834, and the reflectivity at 1.06 μm can be tuned from 35.1% to 57.7%. The coatings can present good mechanical properties, the adhesion strength and impact strength of the coatings with different mass ratios of Al－Sm_2O_3 can reach 1 grade and 50 kg·cm, respectively. Al－Sm_2O_3/PU composite coatings seem to be a novel low infrared emissivity material with low near-infrared light reflectivity and good mechanical properties.

Keywords: composites; coatings; infrared emissivity; near-infrared light reflectivity; mechanical properties

近年来，由于低红外发射率材料在节能控温、控红外辐射等领域具有重要的应用价值而受到了国内外学者的广泛关注[1-4]。尤其是金属/树脂复合涂层，如 Al/树脂及 Cu/树脂复合涂层由于它们具有较低的红外发射率及在工程应用过程中具有工艺简单、施工方便、对目标外形结构不敏感等突出优点已发展成为该领域的经典研究对象[5-8]。然而，金属/树脂复合涂层的低红外发射率严重依赖于涂层体系中的金属粉对红外光的强反射[9]。因此，金属/树脂复合涂层对近红外光不存在吸收特性，其对近红外光的反射率自然也较高。目前，近红外光低反射材料由于其在激光控制、非线性光学等领

收到初稿日期： 2013-05-02；**收到修改稿日期：** 2013-10-12；**网络出版时间：** 2013-11-04　15:23
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131104.1523.017.html
基金项目： 国家自然科学基金(51173079)
通讯作者： 徐国跃，教授，博士生导师，研究方向为树脂基复合涂层材料。　E-mail：xuguoy@nuaa.edu.cn

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

域具有重要的应用价值而引起了众多学者的关注[10-12]。金属/树脂复合涂层由于其近红外光强反射特性在一定程度上限制了其在上述领域的兼容性应用。因此，降低金属/树脂复合涂层对近红外光的反射率，对改善其在近红外光波段的兼容性应用具有重要的现实意义。

稀土氧化物具有优越的光、电、磁性能，尤其是 Sm_2O_3，由于其中 Sm^{3+} 的特殊能带结构，其对 1.06 μm 特殊近红外光具有强吸收特性[13-14]，有望作为 1.06 μm 激光吸收剂。另外，由于 Al 粉具有较高的导电性，同时又比 Au、Ag 和 Cu 等金属便宜，因此通常被用做低红外发射率涂层的功能颜料[5,15-16]。由此可以推测，以 Al 粉和 Sm_2O_3 为复合颜料制备的树脂基复合涂层可能在具备较低红外发射率的同时具备近红外光低反射性能，实现金属/树脂复合涂层低红外发射率与低近红外光反射率的兼容。

本文以 Al 粉和 Sm_2O_3 为复合颜料，以聚氨酯(PU)为黏合剂，制备得到了 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层。并对涂层的微结构、近红外反射性能、红外发射率及力学性能进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 原材料

黏合剂为 PU，颜料为 Al 粉(片状，粒径为 20～30 μm)和 Sm_2O_3 颗粒(粒径为 100～500 nm)。

1.2 Al－Sm_2O_3/PU 涂层制备

制备 Al－Sm_2O_3/PU 涂层前，先进行基板(Al 板)预处理：砂纸打磨→水洗→化学除油→水洗→烘干备用。随后将 PU、Al 粉及 Sm_2O_3 按不同质量比(6∶1∶3，6∶2∶2，6∶3∶1)混合，添加适量稀释剂调节黏度，搅拌后超声振荡 10 min。最后采用刮涂法将涂料涂覆于基板上，在 50 ℃下烘干24 h 后进行性能测试。通过调节涂料用量来控制涂层厚度在 50～60 μm 范围内。

1.3 性能测试

采用携带积分球的 UV－3600 型 UV－VIS－NIR 分光光度计测试涂层在 800～1 800 nm 波长范围内的反射光谱。采用 IR－2 型红外发射率测试仪测定涂层在 8～14 μm 波段的发射率。采用 S－4800 型场发射扫描电镜观察涂层的形貌及微结构。采用数显磁力测厚仪表征涂层的厚度。按 GB 1720－79[17]方法采用 QFZII 附着力画圈测试仪评估涂层的附着力，按圆滚线划痕范围内的涂层完好程度进行评级，该标准将涂层附着力分为 1～7 个等级，1 级最优，7 级最差。按 GB/T 1732－93[18]方法采用 QCJ 冲击强度测试仪评估涂层的耐冲击强度，让 1 kg 的重锤从不同高度(最高为 50 cm)落下，砸在涂层上，通过判断涂层是否完好来确定涂层的最强耐冲击高度，最后用落锤高度与重锤质量的乘积表示涂层的耐冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 Al－Sm_2O_3/PU 涂层的微结构

图 1 为 Sm_2O_3 颗粒与 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层在 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比为 2∶2 时的扫描电镜(SEM)照片。可见，Sm_2O_3 呈不规则颗粒状，其粒径分布范围较宽；由于 Al 粉密度低，在涂料中的漂浮力较大，使其在涂层表面分布较多，导致 Sm_2O_3 颗粒在涂层表面分布相对较少且不是很均匀，但仍然可以清楚地看到 Sm_2O_3 颗粒的存在。另外，还可以清楚的看到片状 Al 粉平铺在涂层中，其定向与涂层表面基本平行。

2.2 Al－Sm_2O_3/PU 涂层的红外发射率与近红外反射性能

图 2 为不同 Al∶Sm_2O_3 质量比的 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的近红外反射光谱，不同样品中 Al 粉与 Sm_2O_3 的质量比列于表 1 中。由图 2 可见，Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层除样品 1 具有较弱的吸收峰外，其他样品均无明显的吸收峰，这主要是由涂层表面 Al 粉和 Sm_2O_3 颗粒特殊的分布状态引起的，由于 Al 粉属于轻金属，密度很低，导致其在涂料中的漂浮力较高，使涂层表面分布了相对较多的片状 Al 粉，而表面的 Sm_2O_3 颗粒相对较少(见图 1)，从而导致 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层无明显的近红外吸收峰。然而 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层相比同样 Al 粉条件下的 Al/PU 涂层仍可明显降低涂层对近红外光的反射率(见图 2 和图 3)；同时 Sm_2O_3 粉体在 1 095 nm 处具有一强的吸收峰(见图 3)，可见在涂层中引入 Sm_2O_3 颗粒可有效降低涂层对 1 095 nm周围近红外光的反射率；另外，降低 Al 粉与 Sm_2O_3 的质量比，涂层对近红外光的反射强度明显减弱(见图 2)；由上述分析可知 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层对近红外光反射率的降低主要来自于 Sm_2O_3 的贡献。由表 1 不同 Al∶Sm_2O_3 质量比的 Al-Sm_2O_3/PU复合涂层对1.06 μm近红外光的

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

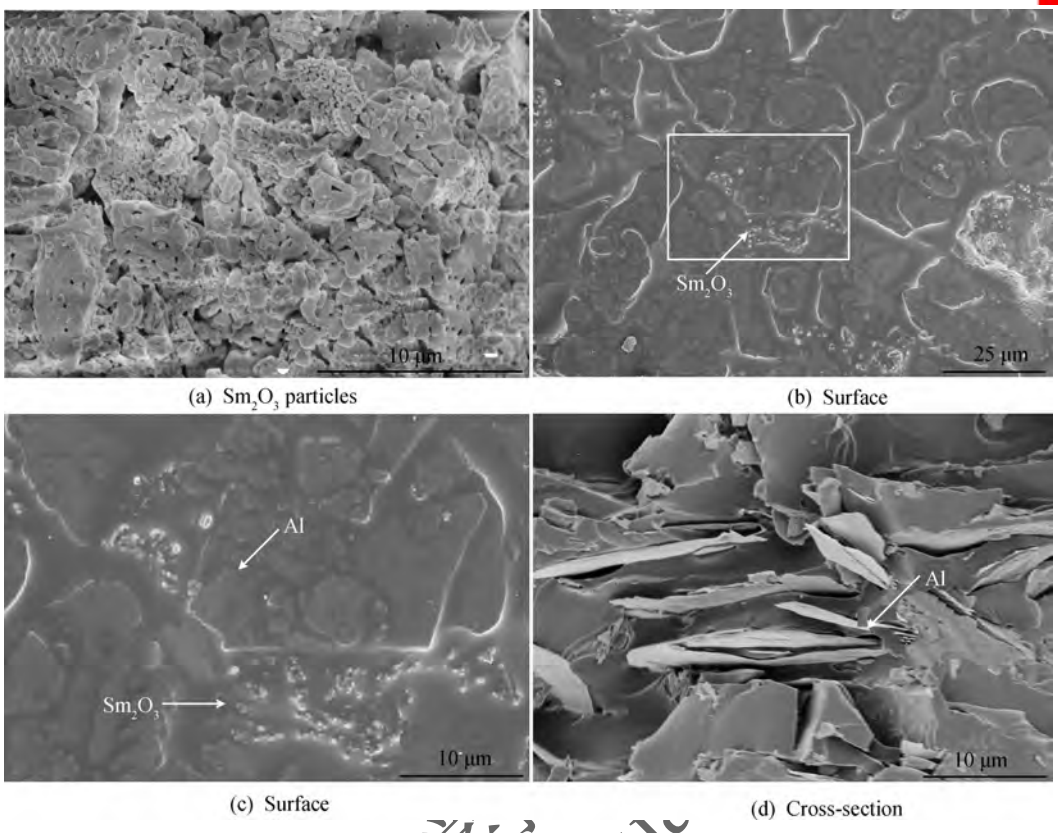


图 1　Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层(Al－Sm_2O_3 质量比为 2∶2)的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of Al－Sm_2O_3/PU composite coatings (the mass ratio of Al－Sm_2O_3 is 2∶2)

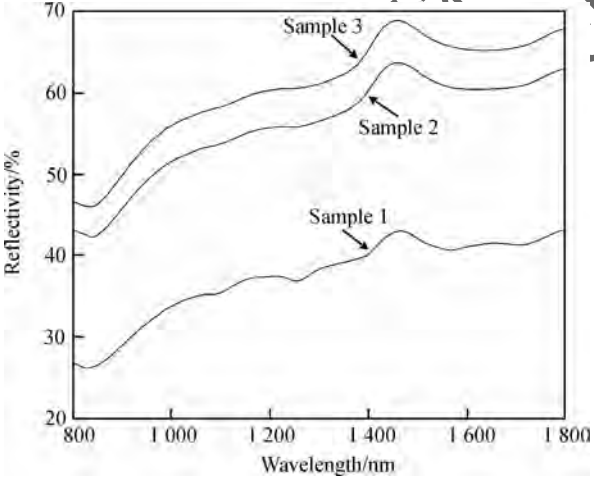


图 2　不同 Al∶Sm_2O_3 质量比的 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的近红外反射光谱

Fig. 2　Near-infrared reflection spectra of Al－Sm_2O_3/PU composite coatings with different mass radio of Al－Sm_2O_3 (Sample 1: $m_{Al}∶m_{Sm_2O_3}=1∶3$, Sample 2: $m_{Al}∶m_{Sm_2O_3}=2∶2$, Sample 3: $m_{Al}∶m_{Sm_2O_3}=3∶1$)

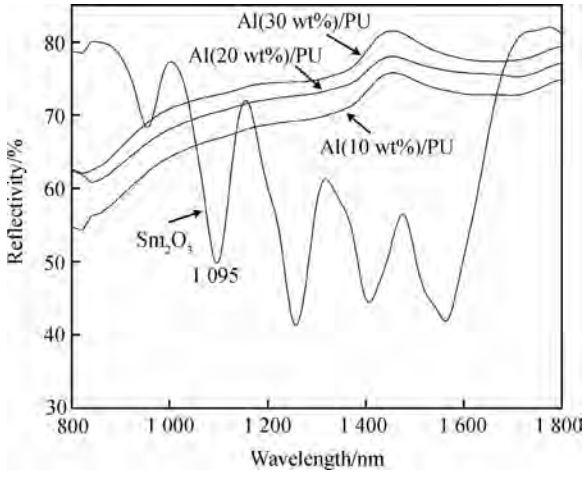


图 3　Sm_2O_3 粉体及不同 Al 粉含量下 Al/PU 复合涂层的近红外反射光谱

Fig. 3　Near-infrared reflection spectra of Sm_2O_3 powders and Al/PU composite coatings with different Al content

反射率可见，随着 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比的增加，Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率明显增大，且涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率可在 35.1%～57.7%范围内进行调节。

由表 1 不同 Al∶Sm_2O_3 质量比的 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的红外发射率可见，随着 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比的增加，Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的红外发射率明显降低，且发射率值可在 0.556～

赠阅 复合材料学报

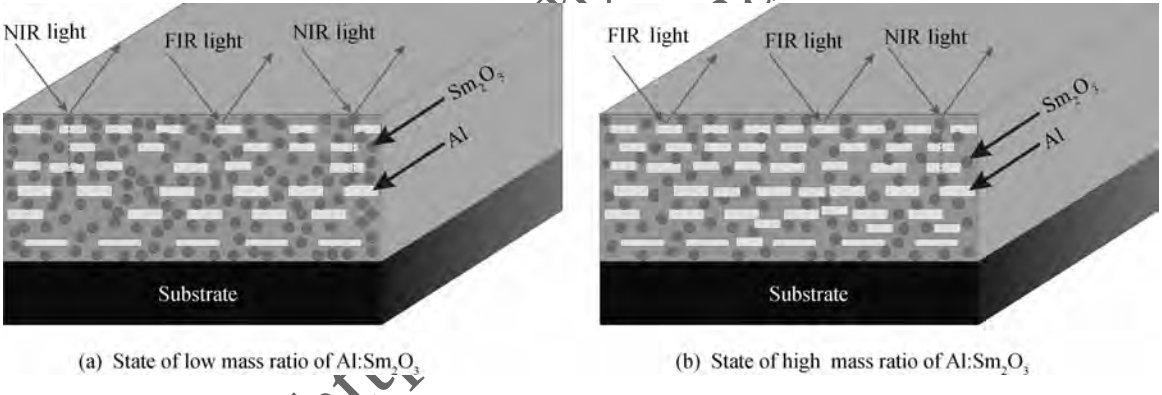
表 1　Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的近红外光反射率与红外发射率

Table 1　Near-infrared light reflectivity and infrared emissivity of Al－Sm_2O_3/PU composite coatings

Sample number	m_{Al} ∶ $m_{Sm_2O_3}$	Emissivity	Test variance of emissivity	Reflectivity at 1.06 μm/%
1	1∶3	0.834	7.0×10^{-6}	35.1
2	2∶2	0.639	4.0×10^{-5}	53.2
3	3∶1	0.556	1.49×10^{-4}	57.7

0.834范围内进行调节，表明 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的低发射率性能主要来自于 Al 粉的贡献。

根据对涂层的扫描电镜观察结果，确认 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层在不同 Al 粉与 Sm_2O_3 含量下具有如图 4 所示的微结构特征。图中：NIR 为近红外；FIR 为远红外。涂层红外发射率及近红外反射性能的变化规律可由图 4 进行合理解释。由基希霍夫定律[3]及能量守恒原则可知，对于不透明材料如金属/树脂复合涂层，发射率(ε)和反射率(r)之间存在如下关系：$\varepsilon=1-r$。另外，由基本光学理论可知，一种材料的电导率对其反射率具有重要影响，一般电导率越高，反射率也越高[13]。因此随着涂层中 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比的增加(从图 4(a)到(b))，使涂层中 Al 粉含量提高，增加了涂层的电导率，从而有利于涂层反射更多的远红外光，最终使涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率得到明显降低。相反，随着涂层中 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比的增加(从图 4(a)到(b))，涂层中对近红外光起吸收作用的 Sm_2O_3 含量不断降低，导致涂层对近红外光的吸收能力明显减弱，最终使涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率明显增加。



(a) State of low mass ratio of Al:Sm_2O_3　　(b) State of high mass ratio of Al:Sm_2O_3

图 4　Al 粉与 Sm_2O_3 质量比对 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的红外发射率及近红外反射性能的影响

Fig. 4　Effect of the mass ratio of Al∶Sm_2O_3 on the infrared emissivity and near-infrared reflective properties of Al－Sm_2O_3/PU composite coatings

2.3　Al－Sm_2O_3/PU 涂层的力学性能

为评估 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层与基板的粘合牢固程度及涂层的抗疲劳性能，系统考察了不同 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比的 Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的附着力与耐冲击强度，结果如表 2 所示(由 3 次平衡实验得出)。可见不同 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比下涂层的附着力与耐冲击强度分别可达到 1 级和 50 kg·cm。上述结果表明，Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层具备优良的力学性能，且不同 Al 粉与 Sm_2O_3 质量比对涂层力学性能的影响并不敏感，这有利于实现其工程化应用。Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层优良的力学性能可归因于 PU 树脂固有的交联内聚力及涂层与基板间的机械咬合力。

表 2　Al－Sm_2O_3/PU 复合涂层的力学性能

Table 2　Mechanical properties of Al－Sm_2O_3/PU composite coatings

Sample	m_{Al} ∶ $m_{Sm_2O_3}$	Adhesion strength/grade	Impact strength/(kg·cm)
1	1∶3	1	50
2	2∶2	1	50
3	3∶1	1	50

赠阅 复合材料学报

3 结 论

(1) 以 Al 粉和 Sm_2O_3 为复合颜料制备的 Al-Sm_2O_3/PU 复合涂层，在具备较低红外发射率的同时可明显降低 1.06 μm 近红外光的反射率。

(2) 通过调节 Al 粉与 Sm_2O_3 的质量比，Al-Sm_2O_3/PU 复合涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率可在 0.556～0.834 范围内调节，涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率可在 35.1%～57.7%范围内调节。

(3) Al-Sm_2O_3/PU 复合涂层具备优良的力学性能，其附着力与耐冲击强度分别可达到 1 级和 50 kg·cm，有望成为一种新型的具备低近红外光反射率与优良力学性能的低红外发射率涂层材料。

参考文献：

[1] Yuste M, Galindo R E, Sanchez O, et al. Crrelation between structure and optical properties in low emissivity coatings for solar thermal collectors[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(20): 5720-5723.

[2] Lin B P, Liu H J, Zhang S X, et al. Structure and infrared emissivity of silicon-containing Polyimide/$BaTiO_3$ nanocomposite films[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(10): 3849-3852.

[3] Enoch S, Simon J J, Escoubas L, et al. Simple layer-by-layer photonic crystal for the control of thermal emission[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: 261101.

[4] 刘必鎏，时家明，赵大鹏，等. 一种基于光子晶体的红外伪装材料[J]. 红外技术，2008，30(9)：512-515.
Liu Biliu, Shi Jiaming, Zhao Dapeng, et al. A king of infrared camouflage material based on photonic crystals[J]. Infrared Technology, 2008, 30(9): 512-515.

[5] Hu C, Xu G Y, Shen X M, et al. The epoxy-siloxane/Al composite coatings with low infrared emissivity for high temperature applications[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(11): 3459-3463.

[6] Yu H J, Xu G Y, Shen X M, et al. Low infrared emissivity of polyurethane/Cu composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(12): 6077-6081.

[7] 余慧娟，徐国跃，罗 艳，等. 铜粉的改性及其在聚氨酯基低红外发射率复合涂层中的应用[J]. 复合材料学报，2009，26(4)：74-78.
Yu Huijuan, Xu Guoyue, Luo Yan, et al. Modification of Cu and its application in polyurethane low infrared emissivity composite coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 74-78.

[8] 任 玥，华 萍，龚荣洲. 基于环氧树脂的低红外发射率材料研究[J]. 兵器材料科学与工程，2011，34(2)：45-48.
Ren Yue, Hua Ping, Gong Rongzhou. Materials with low infrared emissivity based on epoxy resin[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(2): 45-48.

[9] Wang Z W, Wang Y W, Liu Y, et al. Microstructure and infrared emissivity property of coating containing TiO_2 formed on titanium alloy by microarc oxidation[J]. Current Applied Physics, 2011, 11(6): 1405-1409.

[10] Ye J W, Liu Y, Zhang J, et al. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of $Sm_2O_3/\alpha-Fe/Sm_2Fe_{17}N_x$ composites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Material, 2013, 335: 32-35.

[11] Jones A, Slater P R, Saiful Islam M. Local defect structures and ion transport mechanisms in the oxygen-excess apatite $La_{9.67}(SiO_4)_6O_{2.5}$[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(15): 5055-5060.

[12] Zhang Y, Lu C H, Sun J Y, et al. Influence of Sm_2O_3 on the crystallization ans luminescence properties of boroaluminosilicate glasses[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(1): 179-183.

[13] Zhang W Y, Lu C H, Ni Y R, et al. Preparation and characterization of Sm_2O_3/Cu mosaic structure with infrared absorptive properties and low infrared emissivity[J]. Materials Letters, 2012, 87: 13-16.

[14] Zhang Q T, Meng X F, Wang L X, et al. Preparation and spectra properties of BaO-Al_2O_3-P_2O_5-Sm_2O_3 system protection glasses[J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24(2): 207-210.

[15] Wu G W, Yu D M. Preparation and characterization of a new low infrared-emissivity coating based on modified aluminum[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(1): 107-112.

[16] 张伟钢，徐国跃，段凯歌，等. 聚氨酯/复合金属颜料涂层的制备及红外发射率[J]. 材料研究学报，2013，27(1)：49-52.
Zhang Weigang, Xu Guoyue, Duan Kaige, et al. Preparation and infrared emissivity of polyurethane/composite metal pigments coatings[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(1): 49-52.

[17] 中华人民共和国化学工业部. GB 1720—79 漆膜附着力测定法[S]. 北京：中国标准出版社，1979.
Ministry of Chemical Industry of People's Republic of China. GB 1720—79 Film adhesion assay[S]. Beijing: China Standard Press, 1979.

[18] 中华人民共和国化学工业部. GB/T 1732—93 漆膜耐冲击测定法[S]. 北京：中国标准出版社，1993.
Ministry of Chemical Industry of People's Republic of China. GB 1732—93 Film impact strength assay[S]. Beijing: China Standard Press, 1993.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0441-07

赠阅 复合材料学报

纳米坡缕石/铜复合材料对钢球摩擦副的摩擦学性能

全下文载

吴雪梅*，周元康，杨 绿，曹 阳
（贵州大学 机械工程与自动化学院，贵阳 550025）

摘 要： 采用化学还原法和球磨共混添加法制备了纳米坡缕石/铜(P/Cu)复合材料，采用粒度分析仪和透射电子显微镜(TEM)对复合纳米粒子的粒度和形貌进行表征。利用四球摩擦磨损试验机考察了不同纳米 P/Cu 添加量和不同 P 与 Cu 配比的复合粉体作为润滑油添加剂对高副钢球摩擦副的摩擦学性能，利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线能谱仪(EDS)对摩擦表面进行形貌、元素性能分析。结果表明，所制备的纳米 P/Cu 粒径基本小于 100 nm，分散稳定性良好，在纳米 P/Cu 为 1wt%且 P∶Cu=3∶1(质量比)添加量下表现出最优的摩擦学性能，其钢球磨斑直径比基础油的减小了 20.7%。纳米 P/Cu 可在摩擦表面生成含 Mg、Al、Si 和 Cu 等元素的自修复膜，补偿摩擦磨损且使摩擦表面变光滑。

关键词： 纳米坡缕石/铜；添加剂；复合材料；摩擦学性能；四球机
中图分类号： TG117.3 **文献标志码：** A

Tribological properties of nano-palygorskite/copper composites as lubricant additive to steel ball tripair

WU Xuemei*, ZHOU Yuankang, YANG Lu, CAO Yang
(College of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The nano-palygorskite/copper (nano-P/Cu) composites were prepared by liquid chemical reduction method and mechanical ball milling. The size and morphology of the nanoparticles were described by means of transmission electron microscopy(TEM) and particle size analyzer. The tribological properties of nano-P/Cu powders, in different mass fraction and component proportion, as 150 N base oil additive, were evaluated on a four ball friction and wear tester. The morphologies, element distributions and micromechanical properties of the worn surface were investigated by means of scanning electron microscopy(SEM) and energy dispersive spectrometry(EDS). The results indicate that almost all particle size of nano-P/Cu is less than 100 nm and the lubricant oil with nano-P/Cu additives is good in dispersion effect and stable. For steel ball tribopair, the tribological properties are best while the component mass ratio and content of nano-P/Cu composites is P∶Cu=3∶1 and 1wt% respectively. The wear scar diameter of sample lubricated with nano-P/Cu additive decreases 20.7% compared with the none additive. It can be deduced that an auto-restoration film composed of Mg, Al, Si and Cu elements forms on the worn surface to compensate the wear loss and make the surface smoother.

Keywords: nano-palygorskite/Cu; additive; composites; tribological property; four ball friction and wear tester

纳米材料及其技术作为润滑添加剂已经成为摩擦学领域的研究热点和前沿课题。目前针对单一纳米材料添加剂的研究较多[1-5]，单一纳米材料受到本身性能单一的限制，难以进一步提高其摩擦学性能。将两种或两种以上不同性质的纳米粒子如软硬相纳米材料复合作为润滑油添加剂，可发挥各纳米粒子的协同综合效应，进一步提高抗磨减摩性能与原位自修复补偿作用，实现节能减排。研究结果表明：羟基硅酸镁/纳米铜(Cu)复合添加剂的极压抗磨性能优于硅酸盐粉体或纳米 Cu 单独作用[6-7]；纳

收到初稿日期： 2013-05-02；**收到修改稿日期：** 2013-09-23；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:56
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1256.007.html
基金项目： 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2011] 2011 号，2199 号)
通讯作者： 吴雪梅，博士，副教授，研究方向为表面处理技术。 E-mail:xm_wu@163.com

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

米坡缕石/银(Ag)复合润滑油添加剂对45调质钢摩擦副具有的自修复补偿作用[8]。对于层状羟基硅酸镁矿物和软金属复合纳米添加剂的摩擦学性能研究报道较少，已有的研究结果和认识也不尽相同，对添加剂的添加量、配方优化及其对摩擦表面的作用机制研究尚不充分。

本文中以具有自修复补偿作用的纳米坡缕石[9]和具有减摩性能的纳米Cu[10]复合作为润滑添加剂，考察不同添加量和配比的纳米坡缕石-Cu(纳米P/Cu)复合材料对钢球高副摩擦的摩擦学性能影响并探讨其抗磨减摩机制，可望开发同时具有自修复补偿作用和减摩效果的添加剂材料。

1　试　验

1.1　添加剂润滑油的制备

1.1.1　纳米P/Cu复合材料制备

纳米坡缕石(理想化学式 $Mg_5(H_2O)_4[Si_4O_{10}]_2(OH)_2$)是以贵州大方天然坡缕石岩为原料，经粉碎、提纯及机械球磨制备而成。利用活化坡缕石吸附Cu^+性能强的特点[11-12]，采用液相原位还原法制备坡缕石载铜复合纳米粉体。具体制备过程如下：

(1) 将一定量酸化后的纳米坡缕石(P)粉放入硫酸铜溶液中浸泡一定时间，加入络合剂乙二胺四乙酸(EDTA)和分散剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，搅拌均匀制得悬浮液A。

(2) 将还原剂KBH_4溶于一定浓度的NaOH溶液中，制得溶液B。

(3) 在30 ℃、1 000 r/min搅拌速度下，将溶液B以2滴/s的速度滴入悬浮液A中，待溶液充分反应完全后自然冷却到室温，将固相产物滤出，使用去离子水反复洗涤过滤，至PH值为中性，烘干后收集产物。还原产物用XRD进行成分检测，P与Cu的配比达不到要求，用湿法球磨共混补充调整P或Cu制备所需配比的复合材料。

根据纳米P与Cu的特点和已有的研究基础[13-14]，对比研究油酸、硬脂酸、硅烷偶联剂及不同修饰剂用量对复合粉体的修改效果。

1.1.2　纳米P/Cu添加剂油样制备

将修饰的纳米P/Cu复合粉体添加到润滑介质为150N的基础油中，磁力搅拌器后超声波分散，使纳米P/Cu复合粉体均匀分散。分别配置两组油样：①P∶Cu=1∶1；②添加量为1%。

1.2　纳米P/Cu摩擦学性能试验

在MS-10四球摩擦磨损试验机上考察纳米P/Cu作为添加剂的摩擦学性能。四球机专用试验钢球，材料为优质铬合金轴承钢GCr15，直径为12.70 mm，洛氏硬度HRC64～66，等级为25Ep(超光)。按照标准SH/T 0189－92润滑油抗磨损性能测定法(四球法)做长时间磨损试验。时间：60 min，润滑油温度：75 ℃±2 ℃，载荷：15 kg。不同添加量和不同配比摩擦试验的主轴转速分别为800 r/min和1 200 r/min。

1.3　纳米P/Cu表征

用JEM-2000FXⅡ透射电镜(TEM)和激光粒度仪测试添加剂分散体系纳米粒子的形貌和粒度大小；用D/MAX-2200 X射线衍射仪测试还原产物成分；用XJL-03光学显微镜对试样磨斑进行观察；用EPMA-1600的扫描电镜(Scanning Electron Microscopy，SEM)和X射线能谱仪(Energy Dispersive Spectrometry，EDS)分析试样微观表面形貌和成分。

2　结果与分析

2.1　纳米P/Cu粒子形貌及分散性

图1(a)为纳米P/Cu粒度分布图。可知，纳米P/Cu粒径大小集中在12～180 nm之间，小于100 nm的粒子约占96%，平均粒径为65 nm。图1(b)为纳米P/Cu的TEM照片。可以看出，制备的纳米P/Cu复合粒子由两种不同形貌的颗粒组成：一种是短圆柱状的纳米坡缕石，色浅。另一种为还原共混的球状纳米Cu粒子，色深，形态为直径50 nm左右的球形，纳米Cu分散负载在纳米坡缕石粒子的周围。纳米P/Cu复合粒子分散性良好，有少量团聚，粒子粒径基本小于100 nm。

硅烷偶联剂具有两性结构，其分子的一端亲水基团可与坡缕石内部羟基和纳米Cu微粒表面羟基实现水解反应，形成强有力的化学键；另一端疏水基团可与基础油发生物理缠结或物理或化学吸附反应，形成稳定的复合粉体基础油分散体系。图2为硬脂酸、硅烷偶联剂和油酸修饰后的纳米P/Cu润滑油体系沉降静置25 h后的分散稳定性状况。可知，KH550(1wt%)修饰后的P/Cu粉体与基础油的相亲相溶效果最佳。

2.2　不同添加量纳米P/Cu的减摩抗磨性能

2.2.1　纳米P/Cu的减摩性能

图3为纳米P/Cu不同添加量对润滑油摩擦

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

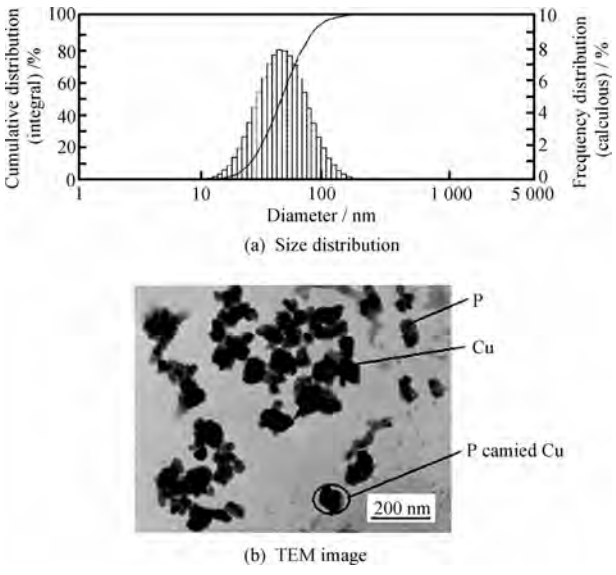


图 1　硅烷偶联剂修饰的纳米 P/Cu 粒度分布和 TEM 照片

Fig. 1　Size distribution and TEM image of P/Cu nanoparticles modified by silane coupling agent

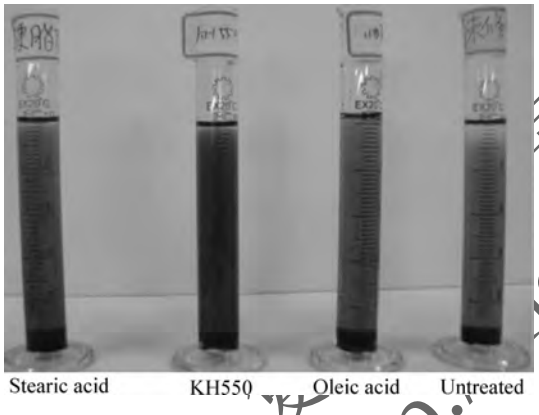


图 2　硬脂酸、硅烷偶联剂 KH550 和油酸修饰后的纳米 P/Cu 润滑油沉降试验结果(P/Cu 添加量为 1wt%，25 h，10 ℃)

Fig. 2　Sedimentation test results of lubricant with nano-P/Cu additive modified by stearic acid, silane coupling agent KH550, and oleic acid(the mass fraction of nano-P/Cu in oil is 1wt%, 25 h, 10 ℃)

系数的影响曲线。可知，随着纳米 P/Cu 添加量的增加，摩擦系数先小后大；仅当纳米 P/Cu 的添加量较低，为 1wt%时，其摩擦系数最小，比基础油减小了 6.7%，纳米 P/Cu 的减摩性能不显著。

钢-钢摩擦低副自修复生成的初、中期往往出现摩擦系数上升后下降的现象[14]，说明不完整的自修复膜层可能使摩擦系数上升。本试验时间仅为 60 min，处于摩擦过程中磨合阶段和膜层生成的初、中期，是自修复膜正在形成而不完整且摩擦系数上升的阶段。该阶段纳米 P/Cu 中的硬相 P 粒子对接触区研磨活化，增加了钢-钢摩擦副接触区的表面能，促进了粘着倾向，尤其在高副接触应力很大的条件下这种倾向更明显。另一方面，运行过程的初期，往往是添加粒子和摩擦微粒的磨粒磨损作用为主[7]，重载荷下硬质纳米微粒加入引起的剧烈研磨，都可能会增大钢球接触面的粗糙度，导致摩擦系数增大。

纳米 P/Cu 添加量越多，接触表面被活化、粘着倾向和磨粒犁沟切削的作用越强烈，而且添加量多，润滑油中的纳米粒子易发生团聚，大颗粒团聚体的磨粒磨损作用导致摩擦面间的切向阻力变大，摩擦系数上升。故随着纳米 P/Cu 添加量的增加，摩擦系数变大。当添加的 P/Cu 粒子较少，为 0.5wt%和 1wt%时，其摩擦系数有所下降，说明适宜的添加量才能起到减摩作用。主要原因：①该添加浓度分散体系的油溶性较好，其纳米粒子起到的滚珠效应补偿了磨粒磨损作用；②纳米软金属 Cu 在摩擦表面延展成膜的低剪切强度所致。

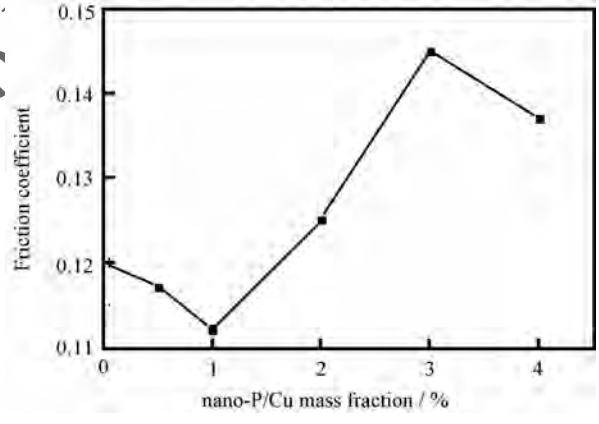


图 3　纳米 P/Cu 不同添加量对摩擦系数的影响

Fig. 3　Effect of different mass fraction of nano-P/Cu addition on friction coefficient

2.2.2　纳米 P/Cu 的抗磨性能

纳米 P/Cu 不同添加量润滑油体系钢球的磨斑直径如表 1 所示。纳米 P/Cu 润滑油体系钢球的磨斑直径均比纯基础油润滑的小，说明复合粉体的添加，对钢球摩擦具有明显的抗磨性能。随着 P/Cu 粒子添加量的增加，磨斑直径略有增大，但差别十分微小。添加量为 1wt%，钢球试样磨斑直径比基础油润滑的减小了 15.9%，抗磨性能最佳。

http://clxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

表 1　纳米 P/Cu 不同添加量对试样磨斑直径的影响

Table 1　Influence of different mass fraction of nano-P/Cu addition on wear scar diameter of samples

Sample	Mass fraction/%	D_{ws}/mm
Base oil	0	0.630
P/Cu-0.5	0.5	0.567
P/Cu-1	1.0	0.530
P/Cu-2	2.0	0.533
P/Cu-3	3.0	0.537
P/Cu-4	4.0	0.542

Note: D_{ws} is wear scar diameter.

图 4 为纳米 P/Cu 不同添加量的钢球磨痕 SEM 图和 EDS 能谱图。可以看出，Base oil 摩擦表面具有粗而深的犁沟沟痕；P/Cu-1 摩擦表面划痕明显变浅变细，磨痕边缘圆润，钢球磨损表面有纳米 P 和 Cu 粒子修复和延展的痕迹；P/Cu-4 图摩擦表面沟痕浅，磨粒磨损的特征明显，复合粒子的磨粒磨损作用和纳米 P 的抛光研磨作用使得波峰凸起被磨平，磨损加剧。

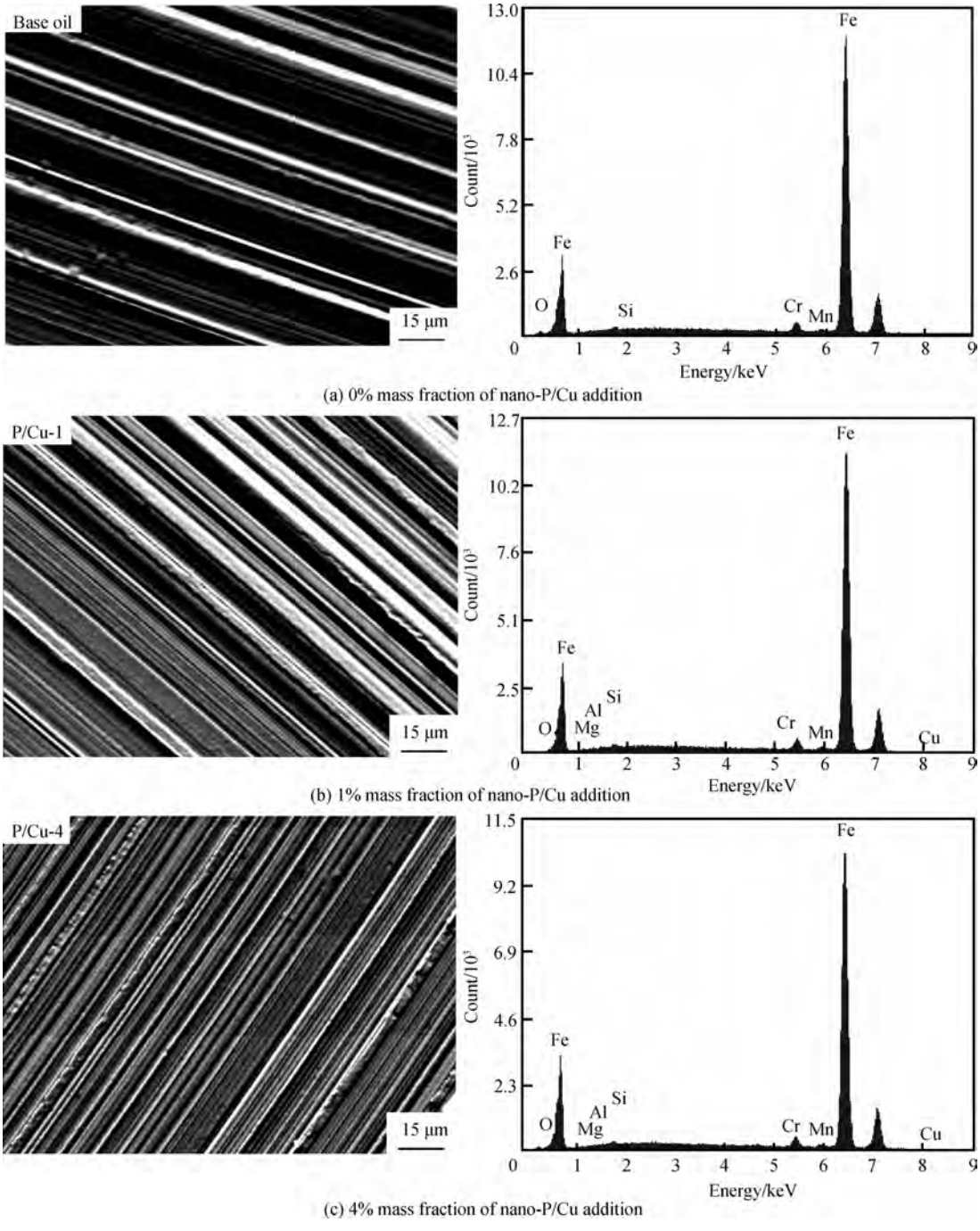


图 4　纳米 P/Cu 不同添加量的试样摩擦表面 SEM 图和 EDS 能谱图

Fig. 4　SEM images and EDS spectra of worn surfaces of samples with different mass fraction of nano-P/Cu addition

赠阅 复合材料学报

由图 4 的 EDS 能谱图可知，P/Cu-1、P/Cu-4 的图谱中增加了 Mg、Al 和 Si 与 Cu 的特征峰。说明纳米 P/Cu 不同程度参与了钢球摩擦表面的自修复膜层生成反应，起到对磨损失重的补偿作用。表 2 为纳米 P/Cu 不同添加量的试样磨斑表面主要元素原子分数。由表 2 可知，P/Cu-1 的修复膜层中含 P 特征元素和 Cu 元素的总量为 2.24%，比 P/Cu-4 的 2.11%稍高，说明添加量多，摩擦表面生成沉积修复膜的作用强，在修复与磨损的动态平衡作用下，最终部分补偿磨损。其作用机制是：纳米 P 对摩擦表面进行抛光研磨，裸露出大量高活性的新生 Fe 基表面，同时，高活性的纳米 P 迅速吸附在新生 Fe 基上，对抛光的基体表面沟痕进行填补修复，进而在高副摩擦微区的高温高压作用下，纳米 P 与 Fe 基发生复杂的物理化学反应，生成自修复膜层。摩擦高温下的纳米 Cu 粒子又具有高扩散和自扩散能力[15]，扩散渗透到新生金属 Fe 基体中，在金属 Fe 基体表面上发生冶金反应过程，开始局部生成金属键结合的 Cu 涂敷膜，起到补偿磨损的作用。因此，含纳米 P/Cu 添加剂油样的摩擦试样的磨斑直径都比基础油的小，正是由于纳米 P 在摩擦表面生成合金层，而纳米 Cu 生成延展涂敷膜所起的作用。钢球的磨损量是正磨损，故纳米 P/Cu 的修复为软修复[13]。

表 2　纳米 P/Cu 不同添加量试样磨斑表面主要元素原子百分数(at%)

Table 2　Main elements atomic percentage (at%) of worn surface of samples with different mass fraction of nano-P/Cu addition

Element	Cr	Mn	Si	Al	Mg	Cu	Fe
Base oil	1.81	0.43	0.65	0	0	0	97.12
P/Cu-1	1.84	0.48	1.00	0.57	0.42	0.12	89.62
P/Cu-4	1.57	0.44	1.01	0.62	0.51	0.10	88.70

2.3　不同配比纳米 P/Cu 的减摩抗磨性能

2.3.1　纳米 P/Cu 的减摩性能

图 5 给出了最优添加量下纳米 P 与 Cu 不同配比对润滑油分散体系摩擦系数的影响。可知，SP 和 SCu 的摩擦系数比复合纳米 P/Cu 的高，单一粉体的磨粒磨损作用严重，说明 P 与 Cu 复合，提高了润滑油的减摩性能。由图可知，纳米 P/Cu 的 Cu 组份较大时，摩擦系数有下降。主要原因是：复合粉体在磨损表面形成修复涂膜膜层，Cu 组份增加，纳米 Cu 在表面膜中的成分也相应较多，软金属铜膜的低剪切抗力致摩擦系数有所下降。但当纳米 Cu 单独作用时，因没有纳米 P 的抛光研磨作用，纳米 Cu 不易在磨损延展渗透形成涂敷膜层，故减摩性能变弱。总体看来，复合粉体的添加对高副钢球的减摩性能影响不显著，因纳米 P/Cu 润滑油分散体系中的纳米粒子含量低，且高副摩擦接触面积很小，该纳米粒子润滑体系的各种减摩效应如滚珠效应、抛光效应和成膜效应均较弱，致摩擦系数变化不大。

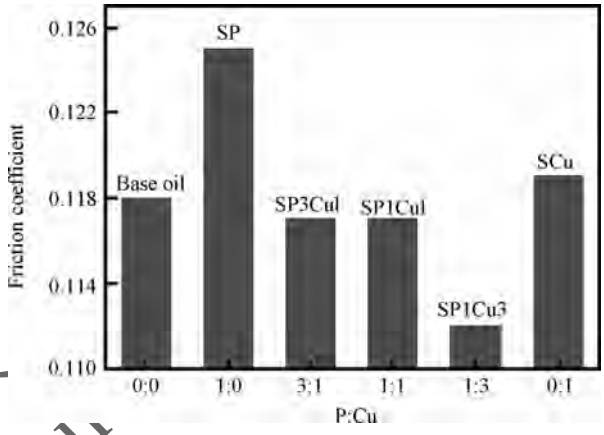


图 5　纳米 P 与 Cu 不同质量比对润滑油摩擦系数的影响

Fig. 6　Effect of different mass ratio of P to Cu on friction coefficient of lubricant oil

2.3.2　纳米 P/Cu 抗磨性能

表 3 给出了纳米 P 与 Cu 不同质量比的分散体系油样的钢球磨斑直径，Base oil 的磨斑直径最大。添加了纳米粒子的复合粉体中，随着 Cu 组份的增加，钢球的磨斑直径略有变大，抗磨性有所下降，SCu 的磨斑最大；随着 P 组份的增加，钢球的磨斑直径略有变小，抗磨能力有一定提高，SP 的磨斑最小。说明纳米 P 对钢球摩擦副具有优良的抗磨性能，但其减摩性能较差，故需添加纳米 Cu、P 和 Cu 的配比有适宜的值，才能更大程度的发挥硬、软相纳米粒子的协同作用，使润滑油样具有抗磨减摩性能。

表 3　纳米 P 与 Cu 不同质量比对试样磨斑直径的影响

Table 3　Effect of different mass ratio of P to Cu on wear scar diameter of samples

Sample	P∶Cu	D_{ws}/mm	Comparison value/%
Base oil	0∶0	0.688	100.0
SP	1∶0	0.535	77.8
SP3Cu1	3∶1	0.545	79.3
SP1Cu1	1∶1	0.617	89.7
SP1Cu3	1∶3	0.645	93.8
SCu	0∶1	0.670	97.4

复合材料学报 http://bcjxb.bu

赠阅 复合材料学报

图 6 为不同质量比纳米 P/Cu 试样摩擦表面的 SEM 图。可见：SP 的摩擦沟痕较浅，表面较平整。SP3Cu1 的表面磨痕窄而较浅，沟痕边缘模糊圆润，沟痕底部有黑色斑块沉积物存在；SCu 的沟痕较深，犁沟作用较明显，摩擦面之间刮擦严重。从图 6(a)中可知，由于纳米 P 的研磨抛光作用，表面较平整，但研磨初期的摩擦阻力大，致使摩擦系数大，高温高压下的纳米 P 与新生铁基发生物理化学反应，生成修复补偿膜，填补摩擦沟痕，抗磨性能提高。从图 6(b)中可知，沟底同时有纳米 P 和 Cu 的填补修复膜，一定程度缓解了磨损，且纳米 Cu 的减摩作用使摩擦系数比 SP 的小。从图 6(c)可知，没有纳米 P 的研磨抛光作用和修复补偿作用，纳米 Cu 渗透吸附在新生铁基表面补偿磨损的力度较小，故该钢球的磨损最严重，表面最粗糙。

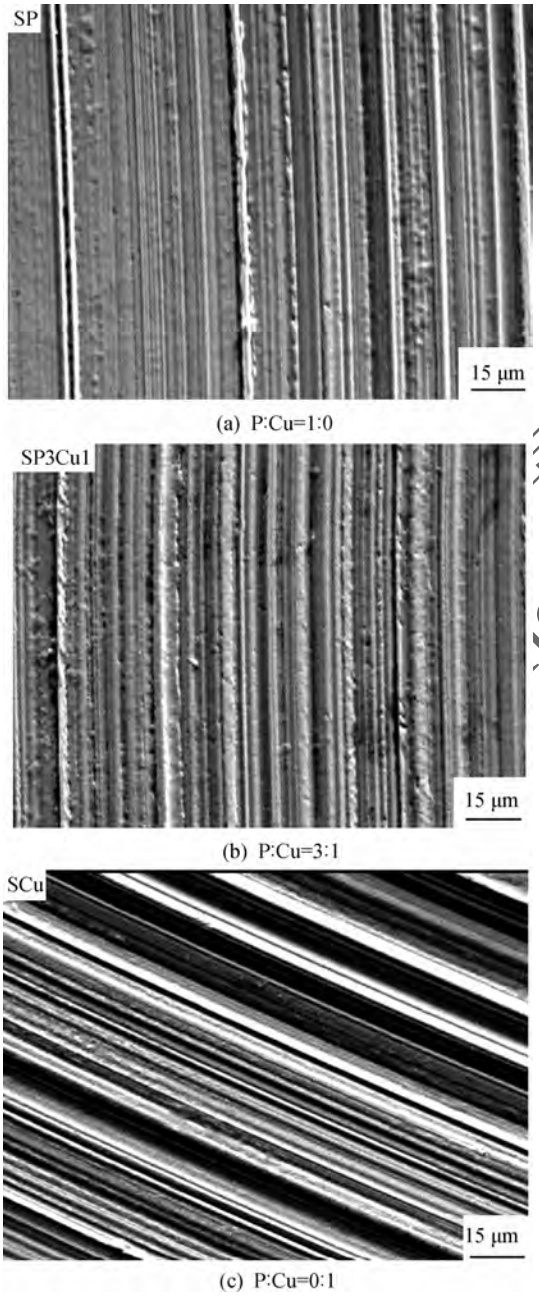


图 6 纳米 P 与 Cu 不同质量比试样摩擦表面的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of worn surfaces of samples with different mass ratio of P to Cu

表 4 为纳米 P/Cu 不同配比钢球磨斑表面主要元素原子分数。由图 6 和表 4 可知，SP3Cu1 磨损表面主要元素原子分数中特征元素的最高。证实纳米 P 和纳米 Cu 复合后，摩擦表面产生含 P 组成成分元素和 Cu 元素的自修复涂敷膜。正是修复涂敷膜层的作用才使复合粉体对高副钢球同时具有抗磨减摩性能。

表 4 纳米 P 与 Cu 不同质量比试样磨斑表面主要元素原子百分数(at%)

Table 4 Main elements atomic percentage (at%) of worn surface of samples with different mass ratio of P to Cu

Element	Cr	Mn	Si	Al	Mg	Cu	Fe
SP	1.71	0.43	0.86	0.47	0.34	0	90.15
SP3Cu1	1.67	0.49	1.13	0.56	0.34	0.24	87.13
SCu	1.88	0.55	0.89	0	0	0.21	96.47

综合比较不同质量配比纳米粒子润滑添加剂作用下的摩擦系数与磨斑直径大小，P∶Cu=3∶1 时，纳米 P/Cu 复合粉体抗磨减摩性能最佳。

3 结 论

(1) 经硅烷偶联剂 KH550 修饰的纳米坡缕石/铜复合粉体(纳米 P/Cu)，具有较好的分散稳定性，复合粒子粒径基本小于 100 nm，团聚少，混合均匀，能满足润滑油添加剂的要求。

(2) 纳米 P/Cu 粉体能明显改善钢球摩擦副的摩擦学性能。纳米 P/Cu 有一适宜的添加量和配比，添加量为 1wt%、质量比 P∶Cu=3∶1 的油样抗磨减摩性能最佳，钢球磨斑直径比基础油减小了 20.7%，摩擦系数略有减小。

(3) 纳米 P/Cu 复合粉体对钢球摩擦副具有自修复功能。在添加该材料的润滑油分散体系作用下，钢球摩擦表面平整光滑，沟痕边缘模糊圆润。有 Mg、Al、Si 和 Cu 等特征元素形成的修复层。其抗磨机制是纳米 P/Cu 复合粒子的研磨抛光作用致使犁沟作用减弱，同时纳米 P/Cu 复合粉体在摩擦表面生成的自修复涂敷膜层补偿磨损所致。

clxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

参考文献：

[1] Dhas N A, Raj C P, Gedanken A. Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles [J]. Chemistry of Materials, 1998(10): 1446-1452.

[2] Chen W G, Gao Y Z, Zhang H C. Anti-wear mechanism of the serpentine powder as self-repairing additive[J]. Tribology, 2008, 28(5): 463-467.

[3] Zhao Y B, Zhang Z J, Dang H X. Fabrication and tribological properties of Pb nanoparticles [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2004(6): 47-51.

[4] Yu Y, Gu J L, Kang F Y, et al. Surface restoration induced by lubricant additive of natural minerals [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(18): 7549-7553.

[5] 陈　娟，李长生，李国伟，等. SiO_2 空心微球的制备表征及摩擦学性能[J]. 复合材料学报，2011，28(5)：46-51.
Chen Juan, Li Changsheng, Li Guowei, et al. Preparation and characterization of silica hollow m icrospheres and tribological behavior [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 46-51.

[6] 许　一，张保森，徐滨士，等. 纳米金属/层状硅酸盐复合润滑添加剂的摩擦学性能[J]. 功能材料，2011，42(8)：1368-1375.
Xu Yi, Zhang Baosen, Xu Binshi, et al. Tribological properties of the nano-metal/phyllosilicate composite as lubricant additive[J]. Journal of Functional materials, 2011, 42(8): 1368-1375.

[7] 肖　舟，苏勋家，侯根良，等. 羟基硅酸盐/纳米铜复合添加剂摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封，2012(3)：64-67.
Xiao Zhou, Su Xunjia, Hou Genling, et al. Tribological properties of hydroxyl silicate and nanocopper as composite additive [J]. Lubrication Engineering, 2012(3): 64-67.

[8] 杨　绿，周元康，李　屹，等. 坡缕石/银复合纳米材料添加剂的自修复性能研究[J]. 材料工程，2012(3)：12-21.
Yang Lu, Zhou Yuankang, Li Yi, et al. Investigation on auto-restoration performacne of palygorskite/Ag composite nanomaterial additive[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(3): 12-21.

[9] Chen W G, Gao Y Z, Zhang H C. Anti-wear mechanism of the serpentine powder as self-repairing additive [J]. Tribology, 2008, 28(5): 463-467.

[10] Tarasov S, Kolubaev A, Belyaev S, et al. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil [J]. Wear, 2002, 252(1-2): 63-69.

[11] Chen H, Zhao Y G, Wang A Q. Removal of Cu (II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2): 346-354.

[12] 谭绍早，张葵花，刘应亮. 季鳞盐－铜/蒙脱土复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报，2006，23(3)：82-86.
Tan Shaozao, Zhang Kuihua, Liu Yingliang. Preparation and property of montmorillonite composite materials exchanged with Cu^{2+} and quaternary phosphonium cation [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(3): 82-86.

[13] 乔玉林，徐滨士. 纳米微粒的润滑和自修复技术[M]. 北京：国防工业出版社，2005：327-329.
Qiao Yulin, Xu Binshi. Lubrication and auto-restoration techniques of nano-particles[M]. Beijing: National Defense Industries Press, 2005: 327-329.

[14] 吴雪梅，周元康，杨　绿，等. 纳米坡缕石润滑油添加剂对45#钢摩擦副的抗磨及自修复性能[J]. 材料工程，2012(4)：82-87.
Wu Xuemei, Zhou Yuankang, Yang Lu, et al. Effect of nano-palygorskite additive in base oil on anti-wear and self-repairing properties of 45# steel Tribo-Pair[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(4): 82-87.

[15] 乌学东，王大璞，张信刚，等. 表面修饰纳米粒子的摩擦学性能[J]. 上海交通大学学报，1999，33(2)：224-227.
Wu Xuedong, Wang Dapu, Zhang Xingang, et al. Tribological investigation of surface-modified nanoparticles as oil additive[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1999, 33(2): 224-227.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0448-08

2D-C/SiC 复合材料开孔件拉伸强度有限元计算

全下文载

郭洪宝，王 波*，甄文强，杨成鹏，矫桂琼
（西北工业大学 力学与土木建筑学院，西安 710129）

摘 要： 对 2D-C/SiC 复合材料开孔试件最小净截面图像进行观测，获得试件材料内部宏观孔洞的分布形态及密度分布梯度。通过对 2D-C/SiC 复合材料拉伸应力-应变行为进行非线性拟合，并利用理论模型计算与实验验证相结合的方法得到了材料密度与其拉伸模量和强度的关系，描述了不同密度 2D-C/SiC 复合材料的拉伸应力-应变行为。在此基础上，将制备工艺造成的试件材料密度分布的非均匀性和材料拉伸应力-应变行为的非线性引入到有限元模型中，进行开孔试件拉伸剩余强度模拟计算，预测结果与实验结果吻合较好。

关键词： 2D-C/SiC 复合材料；开孔；孔洞；拉伸强度；有限元计算
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

FEM calculation about tensile strength of 2D-C/SiC composites with circular holes

GUO Hongbao, WANG Bo*, ZHEN Wenqiang, YANG Chengpeng, JIAO Guiqiong
(School of Mechanics and Civil & Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: According to the smallest net section's picture of 2D-C/SiC composite laminates with circular hole, the macroscopic pores distribution and the gradient of loco-regional material density inside of specimen were obtained. The tensile stress-strain behavior of 2D-C/SiC composite laminates was fitted by nonlinear curve, and the material density's influence on initial tensile module and tensile strength also was investigated by associating theoretical model simulation with experimental verification. The tensile nonlinear stress-strain behavior of 2D-C/SiC composite with different density were described successfully. The mechanics analytical finite element model was built by taking the material density inhomogeneity in the specimen internal into account, and the material tensile nonlinear stress-strain behavior also varies with its density. The prediction in the net section tensile strength values of open-hole specimen go along well with the experimental results.

Keywords: 2D-C/SiC composite; open-hole; pore; tensile strength; FEM simulation

复合材料学报 http://zncljxb.buaa.edu.cn

以 2D-C/SiC 复合材料为代表的新型超高温陶瓷基复合材料具有密度小、强度高、韧性好、耐高温和弹性模量大等特点，在航空以及航天领域具有很高的应用价值[1-2]。随着陶瓷基复合材料结构件应用范围的扩大，2D-C/SiC 复合材料构件通常会以开孔的形式出现，而开孔会对构件的强度产生严重影响，因此需要对 2D-C/SiC 复合材料开孔试件的强度进行预测研究。

针对复合材料开孔试件拉伸强度的预测，早在 1974 年 Whtiney 和 Nuismer[3] 就根据准各向同性树脂基复合材料开孔试件拉伸强度和试件最小净截面上应力分布规律之间的对应关系，提出了著名的点应力判据和平均应力判据，为后续的研究工作打下了基础。但是由于陶瓷基复合材料制备工艺及力学性能的复杂性和独特性，需要对其开孔力学性能单独进行研究。Evans[4] 通过对不同类型的纤维增强和增韧复合材料进行拉伸力学性能及损伤失效机制研究，提出了复合材料受应力集中影响时具有的 3 种主要损伤失效机制，并据此将复合材料进行分类。Heredia 等[5] 在 Evans 研究工作的基础上，依据宏观纤维桥连机制和线弹性断裂力学等理论，通过对双边缺口试件进行单轴拉伸试验，并通过 X 射线扫描和电镜扫描观察了试件在拉伸载荷作用下的损伤分布和损伤机制，具体研究了开孔和缺口对

收到初稿日期： 2013-03-14；**收到修改稿日期：** 2013-07-18；**网络出版时间：** 2013-07-29 12:36
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130729.1236.006.html
基金项目： 西北工业大学基础研究基金(JC20110219)
通讯作者： 王 波，副教授，研究方向为复合材料力学行为。 E-mail: b.wang@nwpu.edu.cn

赠阅 复合材料学报

C_f/C 和 SiC_f/C 两种碳基复合材料拉伸力学行为和损伤失效机制的影响，并预测了两种类型试件的拉伸强度。McNulty 等[6]针对纤维增强陶瓷基复合材料，从材料非线性应力-应变行为和损伤区域应力重分配的角度研究了开孔和缺口对试件拉伸强度的影响。

至今为止，关于连续纤维增强陶瓷基复合材料开孔试件拉伸力学行为的研究工作主要集中在应力集中区域材料的损伤失效机制；针对拉伸净强度的研究工作主要依据失效损伤区域模型[7]展开，相关的有限元建模计算预测研究还不多见；以往的研究工作中并未考虑到化学气相渗透(CVI)制备工艺对试件局部材料力学性能的影响。本文作者通过引入刚度下降系数和模型切分方法将材料拉伸非线性应力-应变行为和试件材料密度分布的非均匀性引入到有限元模型当中进行开孔试件的拉伸净强度计算预测，所建模型能够很好地预测开孔试件的拉伸净强度。

1 试件及试验

试验所用 2D-C/SiC 复合材料采用 CVI 工艺制造。首先将 T300 碳布叠层成二维编织预制体，经少次气相渗透反应初步沉积热解碳和少量碳化硅基体后，进行试件剪裁和开孔加工，最后再经过多次气相渗透反应沉积碳化硅基体，最终获得的开孔试件材料平均密度约为 1.85 g/cm^3，通过改变沉积次数获得材料密度分别为 1.85 g/cm^3、2.0 g/cm^3 和 2.1 g/cm^3 的 3 种标准拉伸试件。开孔试件宽度为 24 mm，厚度为 3 mm，居中开通孔，直径分别为 4 mm和 6 mm；标准拉伸试件采用狗骨型，均匀段横截面宽度为 10 mm，厚度为 3 mm。所有试件两端均粘贴铝制加强片防止试件夹持段被压溃。原始试件照片如图 1 所示。

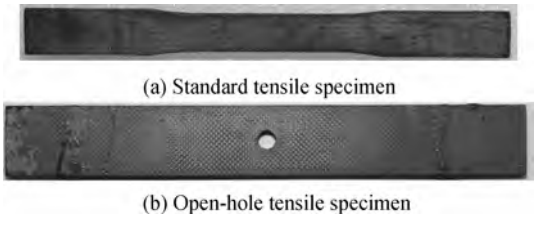


图 1 2D-C/SiC 复合材料原始试件照片

Fig. 1 Pictures of original 2D-C/SiC composites specimens

开孔和标准拉伸试验分别在 INSTRON 8801 和 5567 试验机上进行，加载速率为 0.3 mm/min。通过在试件表面粘贴中航电测公司生产的 1AA(应变丝栅格长度为 1 mm，宽度为 1 mm)和 10AA(应变丝栅格长度为 10 mm，宽度为 2.5 mm)应变片，并配合 DH3815 静态应变测试系统与加载同步采集拉伸过程中粘贴位置材料的实时应变数据，测得的应变方向与加载方向相同。试件应变片粘贴位置和编号如图 2 所示。试验测得∅4 mm 和∅6 mm 开孔试件的拉伸净截面平均强度分别为 195 MPa 和 184 MPa。

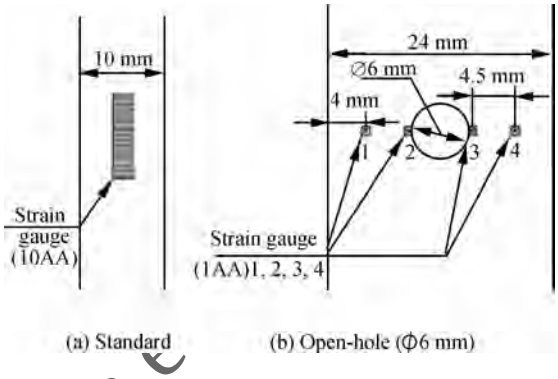


图 2 2D-C/SiC 复合材料试件表面应变片粘贴位置

Fig. 2 Strain gauges' locations pasted on 2D-C/SiC composites specimen surface

2 2D-C/SiC 开孔试件密度分布

2D-C/SiC 复合材料开孔拉伸试件最小净截面切面照片如图 3 所示。

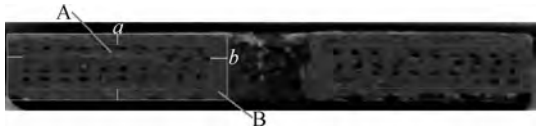


图 3 2D-C/SiC 复合材料开孔试件最小净截面照片

Fig. 3 Picture of the smallest net section on 2D-C/SiC composites open-hole specimen

由图 3 可见，矩形框 A 区域内均匀分布着大量宏观孔洞；A 区域距离试件上下表面的距离 a 为 0.4 mm，距离左右两侧表面的距离 b 为 0.8 mm。环形区域 B 几乎没有宏观孔洞分布，此区域在面外方向上的厚度约相当于 2 层碳布的厚度，在面内方向上其厚度约相当于一个编织栅格的尺寸。由此可见，利用 CVI 工艺制备的 2D-C/SiC 复合材料会在外表面形成一层孔隙率很小的致密层，透过致密层材料内部存在大量孔洞，试件材料由外至内存在较大的密度梯度。根据材料各组分的密度及体积分数，依据混合率公式(式(1))得 B 区域材料密度约为 2.45 g/cm^3。

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.e

赠阅 复合材料学报

$$d = \rho_f V_f + \rho_m V_m + \rho_p V_p \quad (1)$$

式中：ρ_f、ρ_m 和 ρ_p 分别为纤维、基体和孔洞的密度；V_f、V_m 和 V_p 分别为纤维、基体和孔洞的体积；其数值由表 1 给出。

表 1　B 区域材料组份密度及体积分数

Table 1　Density and volume fraction of material component in Region B

Parameter	SiC matrix	C fiber	Pore
Density /(g·cm^{-3})	3.2	1.76	0
Volume fraction/%	55	40	5

考虑到纤维束内部小孔隙的存在以及 SiC 基体的非致密性，取 B 区域材料的平均孔隙率为 5%。通过计算得到 B 区域材料占试件整体的体积分数约为 32.7%，又知试件材料的平均密度为 1.85 g/cm^3，算得 A 区域材料密度约为 1.56 g/cm^3。需要指出，2D-C/SiC 复合材料密度的分布受 CVI 制备工艺影响控制，对于不同的制备参数，上述的区域划分尺寸和密度值不再准确。

3　不同密度 2D-C/SiC 拉伸应力-应变行为

3.1　拉伸非线性应力-应变曲线

密度为 1.85 g/cm^3 的 2D-C/SiC 复合材料拉伸试验应力-应变曲线如图 4 中点线(Specimens 1-4)所示。通过对其进行非线性拟合，得到的抛物型曲线可以很好地贴合试验曲线。拟合曲线函数关系以应变 ε_{11} 为自变量(单位：10^{-6})，以应力 σ_{11} 为函数值(MPa)，其具体形式为

$$\sigma_{11} = 0.865(\sqrt{26\varepsilon_{11} + 16\,900} - 130) \quad (2)$$

根据式(2)求得的材料初始拉伸模量 E_0 约为 86.5 GPa。

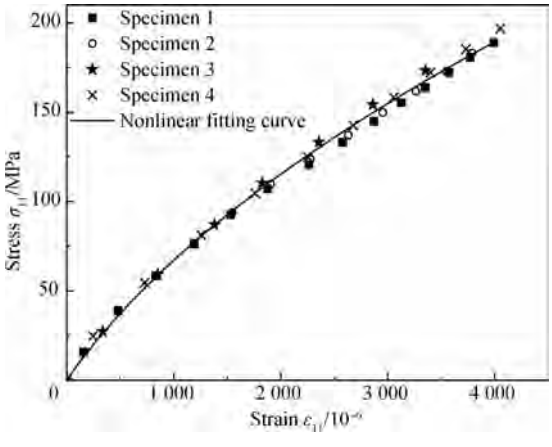


图 4　2D-C/SiC 复合材料标准拉伸应力-应变曲线拟合

Fig. 4　Standard tensile stress－strain curves' fitting of 2D-C/SiC composites

通过对式(2)求导并进行归一化处理，可得到材料轴向拉伸模量 E_{11} 随拉伸应变增大而减小的下降系数 K 为

$$K = 1/\sqrt{1.538\,5 \times 10^{-3}\varepsilon_{11} + 1} \quad (3)$$

图 5 给出了 K 值与轴向应变 ε_{11} 的对应关系。在拉伸初始阶段 E_{11} 的下降趋势较快，随着轴向应变的不断增加，其数值下降越趋平缓。

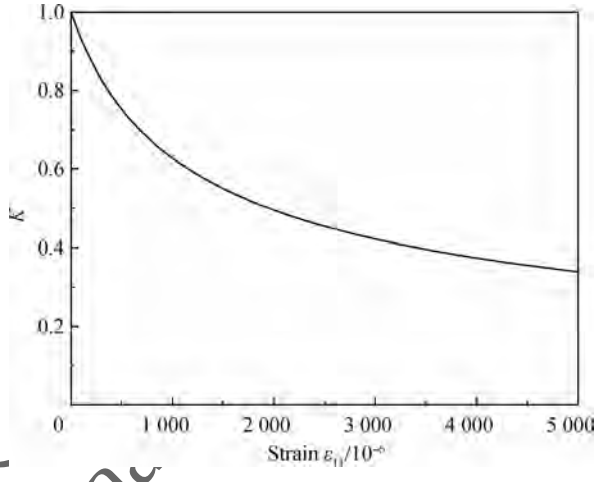


图 5　2D-C/SiC 复合材料拉伸模量下降系数 K 随拉伸应变的变化

Fig. 5　Descending factor K of tensile modulus vs tensile strain value for ε_{11} 2D-C/SiC composites

3.2　2D-C/SiC 拉伸模量及强度与密度关系

文献[8]的研究工作表明，利用 CVI 工艺制备的 2D-C/SiC 复合材料轴向初始拉伸模量与材料密度符合线性对应关系；为了得到本工作所用材料的上述对应关系，对密度值分别为 1.85 g/cm^3、2.0 g/cm^3 和 2.1 g/cm^3 的 3 种材料进行单轴拉伸试验，图 6 为得到的初始拉伸模量和拉伸强度试验结果。

通过对图 6(a)中数据点线性拟合得到材料拉伸初始模量 E_0 (GPa)与密度 ρ (g/cm^3)间的关系式为

$$E_0 = 96.88\rho - 95.81 \quad (4)$$

杨成鹏[9]基于混合率和剪滞理论，并通过引入应力集中系数得到了 2D-C/SiC 复合材料轴向拉伸强度与材料密度间的对应关系为

$$\sigma_0 = \exp(0.83 + 2.99\rho - 0.32\rho^2) \quad (5)$$

如图 6(b)所示，单轴拉伸强度 σ_0 随材料密度的增加呈抛物线型快速增加。

观察发现图 6(b)中试验数据点分布位置距离预测曲线很近，说明理论预测值与试验值误差较

复合材料学报 http://fhclxb.buaa

赠阅 复合材料学报

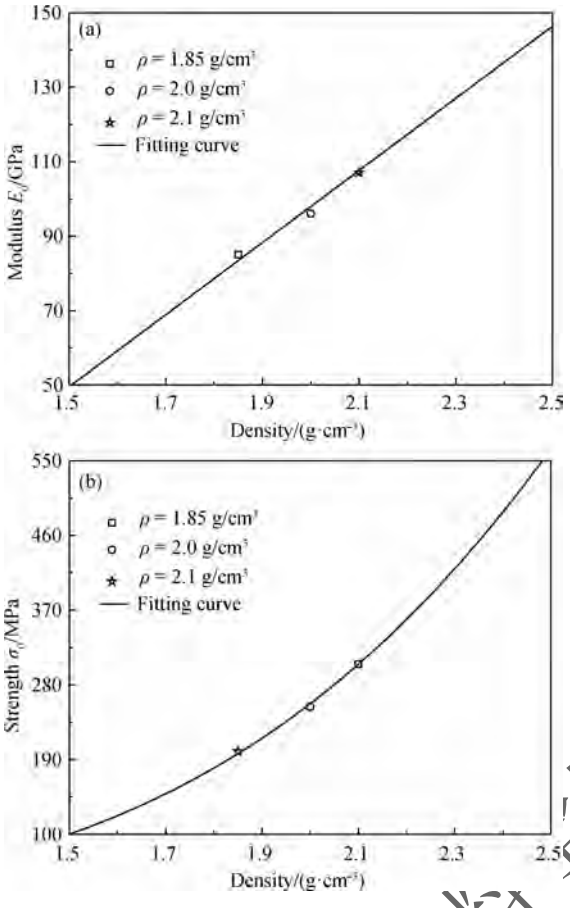


图 6　2D-C/SiC 复合材料拉伸模量和强度随密度的变化曲线

Fig. 6　Curves of 2D-C/SiC composites tensile modulus and strength vs density

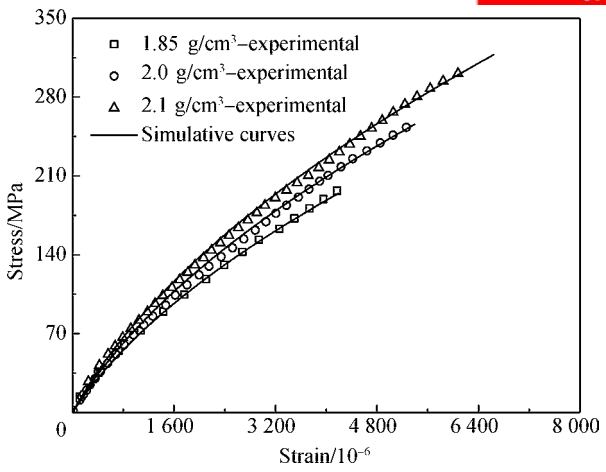


图 7　不同密度 2D-C/SiC 复合材料拉伸应力-应变曲线

Fig. 7　Tensile stress－strain curves of 2D-C/SiC composites with different densities

表 2　2D－C/SiC 复合材料标准拉伸试验结果与预测结果对比

Table 2　2D－C/SiC standard tensile experimental results vs simulative results

Density/	Modulus/GPa		Strength/MPa	
(g·cm⁻³)	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation
1.85	88.7	86.5	197	191.5
2.0	95.8	96	253.8	252
2.1	107	104	305	316.3

小，预测曲线能够很好地预测不同密度材料的拉伸强度。

假设不同密度材料的轴向拉伸应力-应变曲线都具有式(2)所示的抛物线形式，那么密度为 ρ(g/cm³)的 2D-C/SiC 复合材料标准拉伸应力-应变关系为

$$\sigma_{11} = (E_0(\rho)/100)(\sqrt{26\varepsilon_{11} + 16\ 900} - 130) \quad (6)$$

至此，具有不同材料密度的 2D-C/SiC 复合材料拉伸非线性应力-应变行为已经成功得到描述。

图 7 为 2D-C/SiC 复合材料拉伸应力-应变曲线预测结果与试验结果的对比图。可见，式(6)给出的预测曲线形式能够较准确地描述不同密度材料的单轴拉伸应力-应变行为。

为了便于对比，表 2 中列出了 3 种密度材料试验和理论模型计算所得的拉伸力学性能参数。

4　2D-C/SiC 开孔试件拉伸净强度计算预测

4.1　模型的建立

通过有限元软件 Marc 建立开孔试件的拉伸力学模型。根据试件的对称特点采用 1/8 尺寸建模，模型上 3 个对称面分别施加其法线方向上的对称约束；模型加载端面采用位移加载方式，采用静态一般分析步，步长采用自动调节。单元类型为六面体八节点单元(C3D8)，∅ 4 mm 和 ∅ 6 mm 开孔试件的单元总数分别为 89 520 和 48 488。

首先对模型进行划分得到 A、B 两区域，考虑到试件材料由外到内密度的渐变规律，在两区域相邻位置 A 区域内切出面内厚度 0.2 mm、面外方向厚度 0.1 mm 的过渡层区域。图 8 中以 ∅ 4 mm 开孔试件为例给出了以上 3 个区域的划分示意图。模型中分别将 2.45 g/cm³ 和 1.56 g/cm³ 密度值对应的材料性能赋予 Outer(B 区域)和 Inner(A 区域)两种材料，而过渡区域由外至内包含 4 层单元，每层单元都将作为一个过渡台阶使得 Outer 和 Inner 两种材料之间的过渡更加平滑，由外到内每层单元分别赋予对应密度值为 2.27，2.09，1.91，1.73 g/cm³ 的材料性能，此部分材料在图中以 Mid 标出。通过以上步骤把开孔试件材料整体力学性能的非均匀性加入到拉伸净强度预测模型当中。

复合材料学报 http://hclxb.buaa.edu.cn

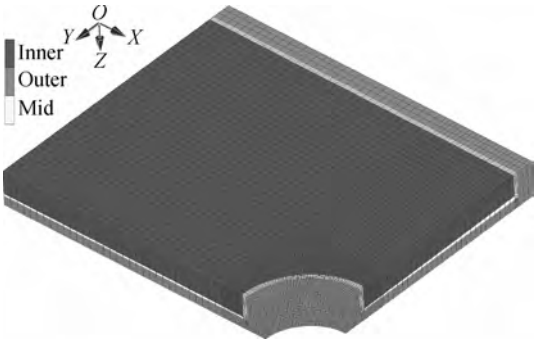


图 8　试件模型材料区域划分图

Fig. 8　Specimen material region division

模型材料的拉伸力学性能通过 9 个工程弹性常数描述。材料密度为 2.0 g/cm^3 的 2D-C/SiC 复合材料 $M_{2.0}$的 9 个工程弹性常数通过基本性能试验测试及相关计算得到，数值在表 3 中给出。根据 A、B 区域材料的密度值可知其轴向初始拉伸拉模量 E_0 分别为 52 GPa 和 142 GPa，对于工程弹性常数中另外 5 个弹性模量数值，根据 1 方向上拉伸模量 E_0 的数值变化对 $M_{2.0}$材料相应数值进行等比例缩放得到，余下 3 个泊松比数值大小对模型应力、应变计算影响很小，并出于工程弹性常数间数值大小吻合性的考虑，3 个泊松比数值保持不变。依照上述算法得到 A、B 两区域材料对应的 9 个工程弹性常数在表 3 中列出，过渡层材料属性依据相同方法得到，在此不再赘述。

在模型计算过程中，将 UPROGFAIL 子程序中的变量 Redfac(1)设为子文中 E_{11} 随拉伸应变增大而减小的下降系数 K，即可实现模型材料在加载方向上的拉伸应力-应变行为(如式(6)所示)。计算过程中采用最大应变判据作为材料失效判据，当材料的应变分量 ε_{11} 大于其断裂应变值时，认定其发生失效破坏不再具有承载能力。利用 Ideact 变量记录单元是否失效，失效单元各个方向的刚度值降为原来的 1%，并在计算结果可视化后处理时缺省已经失效的单元。

4.2　模拟结果分析

图 9 给出了 ∅4 mm 和 ∅6 mm 试件拉伸临界破坏状态下应变分量 ε_{11} 的分布云图。由图 9 可见，试件开孔边缘与最小净截面交汇处出现明显的应变集中，说明此处材料会率先达到较高的应变水平而发生失效破坏。在试件的最小净截面上，∅ 6 mm 圆孔的应变集中影响区域要明显大于 ∅ 4 mm 圆孔的，说明试件孔宽比(开孔直径与截面宽度比值)越大，开孔造成的应力、应变集中影响区域越大。拉伸临界破坏状态下，∅ 4 mm 试件在应变集中区域的 ε_{11} 最大值为 9.17×10^{-3}，已经达到 A 区域材料的断裂应变阈值，将率先发生失效破坏；∅ 6 mm 试件对应的 ε_{11} 最大值为 8.28×10^{-3}，并没有达到 A 区域材料的断裂应变阈值，因此最先发生失效破坏的材料不在开孔边缘。以上说明开孔边缘应变集中程度随着试件孔宽比的增大而减小；换而言之，孔边材料损伤失效起始时刻对应的最小净截面平均应力值随着试件孔宽比的减小而减小。

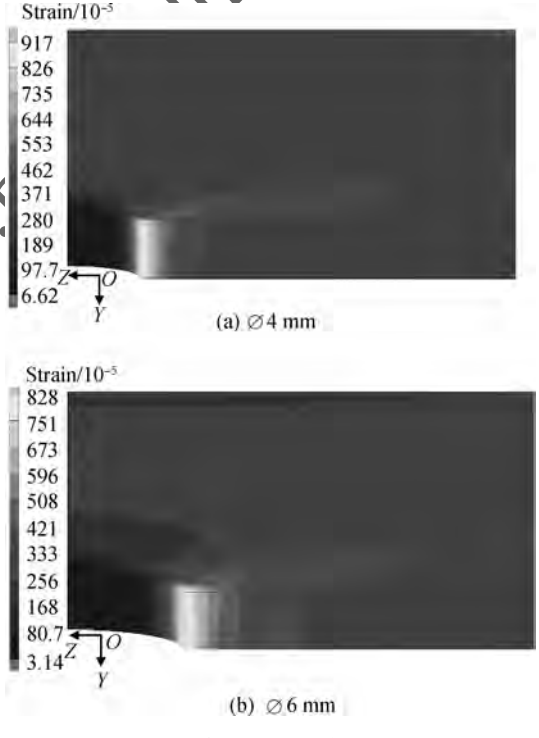


图 9　2D-C/SiC 复合材料开孔试件临界破坏状态下的应变分布云图

Fig. 9　Strain distribution of 2D-C/SiC composites open-hole specimens under critical failure condition

表 3　$M_{2.0}$和 A、B 区域材料工程弹性常数

Table 3　Engineering elastic constants of $M_{2.0}$ and material in Regions A－B

Part name	E_{11}/GPa	E_{22}/GPa	E_{33}/GPa	G_{12}/GPa	G_{13}/GPa	G_{23}/GPa	μ_{12}	μ_{13}	μ_{23}
$M_{2.0}$	96	96	75.9	28.3	30.5	30.5	0.19	0.27	0.27
Region A	142	142	112.2	41.8	45.1	45.1	0.19	0.27	0.27
Region B	52	52	41.1	15.3	16.5	16.5	0.19	0.27	0.27

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

将到试件开孔边缘的距离设为 X 轴值，ε_{11} 设为 Y 轴值，得到开孔试件临界断裂状态下沿最小净截面上 ε_{11} 的分布曲线，如图 10 所示。对比∅6 mm 试件，∅ 4 mm 试件的应变分布曲线后半段较为平缓，数值变化不大，但是在起始端抬头迅速，在 X 轴方向上激增阶段占整条曲线的区域比例较小；说明 ∅ 4 mm 试件最小净截面上受应变集中影响的区域较小，但是其在孔边引起的应变集中程度较高。从曲线的整体趋势来看，∅ 6 mm 试件最小净截面上的 ε_{11} 数值要小于 ∅ 4 mm 试件的，但是在距离孔边 0.5～2 mm 范围内，∅ 6 mm 试件的局部应变要明显大于 ∅ 4 mm 试件的，并且 ∅ 6 mm 试件对应的应变分布曲线数值变化范围明显大于 ∅ 4 mm 试件的；说明 ∅ 6 mm 试件最小净截面上的应变变化梯度要大于 ∅ 4 mm 试件的。通过用最小净截面上最大应变（ε_{11MAX}）比上截面平均应变（ε_{11AVE}）算得 ∅ 4 mm和 ∅ 6 mm 试件的应变集中系数分别为 2.40 和 2.33。试件最小净截面上 ε_{11} 的分布形态不同，势必会影响试件开孔边缘以及最小净截面上材料的损伤失效进程，进而影响到开孔试件整体的破坏模式，最终导致试件的拉伸净截面强度下降程度不同。

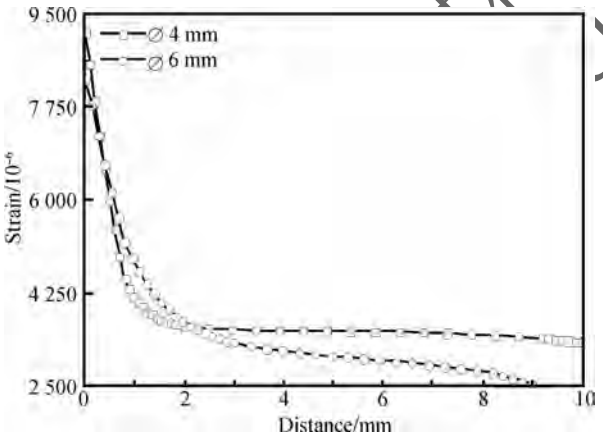


图 10　2D-C/SiC 复合材料开孔试件最小净截面上的应变分布

Fig. 10　Strain distribution along the smallest net section of 2D-C/SiC composites open-hole specimens

图 11 给出了 ∅ 4 mm 和 ∅ 6 mm 2D-C/SiC 试件材料出现局部失效破坏后 ε_{11} 的分布云图。

由图 11(a)可见，对于 ∅ 4 mm 试件，其率先失效破坏的材料位于开孔边缘，此处的材料因为具有较高的应力、应变集中程度并率先达到很高的应力、应变水平而发生失效破坏。随着试验的进行，试件材料的失效破坏将从开孔边缘沿最小净截面方向上快速发展并最终贯穿整个截面，最后试件整体失去承载能力并沿最小净截面发生拉伸破坏。

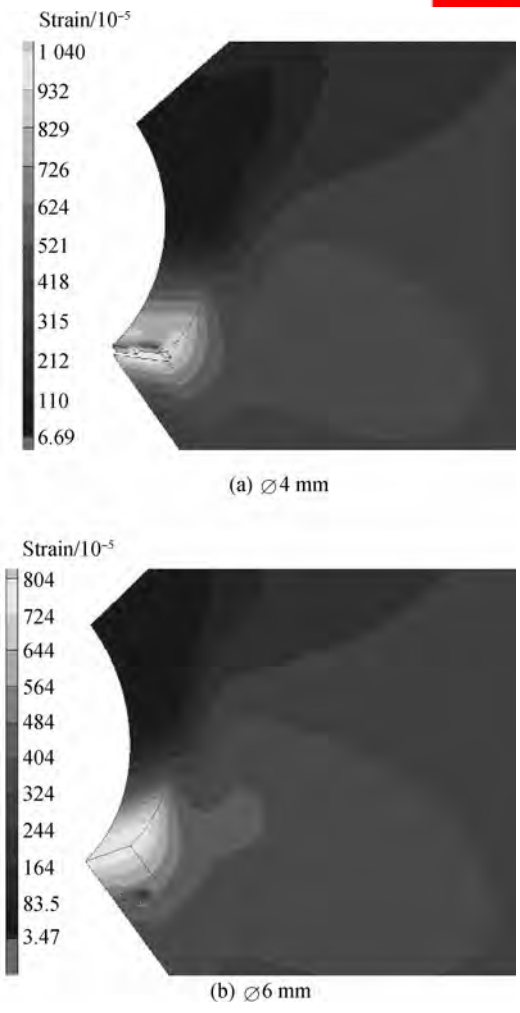


图 11　2D-C/SiC 复合材料开孔试件材料率先失效位置

Fig. 11　Pioneer failure material's location on 2D-C/SiC composites open-hole specimens

由图 11(b)可见，∅ 6 mm 试件材料率先发生失效破坏的位置位于最小净截面上与致密层相邻的 A 区域内。∅ 6 mm 孔在最小净截面上引起的应变集中影响区域和应变数值变化梯度较大，使得截面上靠近孔边的 A 区域材料的应变水平也比较高，又因为其断裂应变阈值较小从而率先发生失效破坏。随着拉伸载荷的继续增加，试件材料的失效破坏将从率先损伤区域快速发展并最终贯穿整个截面，最后试件整体失去承载能力沿最小净截面发生拉伸破坏。

4.3　模拟结果与试验结果对比

图 12 给出了试验过程中最小净截面上平均应力与 2D-C/SiC 试件表面粘贴应变片所测应变数值的关系曲线。根据应变片粘贴位置和应变片基底的

赠阅 复合材料学报

几何尺寸，取得模型中对应区域材料沿加载方向上的平均应变，并与模型最小净截面平均应力相对应得到两者间的关系曲线，也在图中给出。在试验前半段，试验曲线形状较光滑，模拟数值与试验数值吻合较好；在试验后半段，试验曲线出现小幅抖动，与模拟曲线出现一定的差异。这是因为在拉伸过程中，试件局部材料出现严重失效损伤后，粘贴应变片区域材料的应变数值会受到影响而发生突变，导致在试验后半段应变曲线失去原有的光滑性而出现小幅抖动。整体而言，通过模型计算结果获得的局部材料应变数值略大于试验数值，这是由于有限元模型中局部材料弹性模量赋值与实际情况存在差别所致。

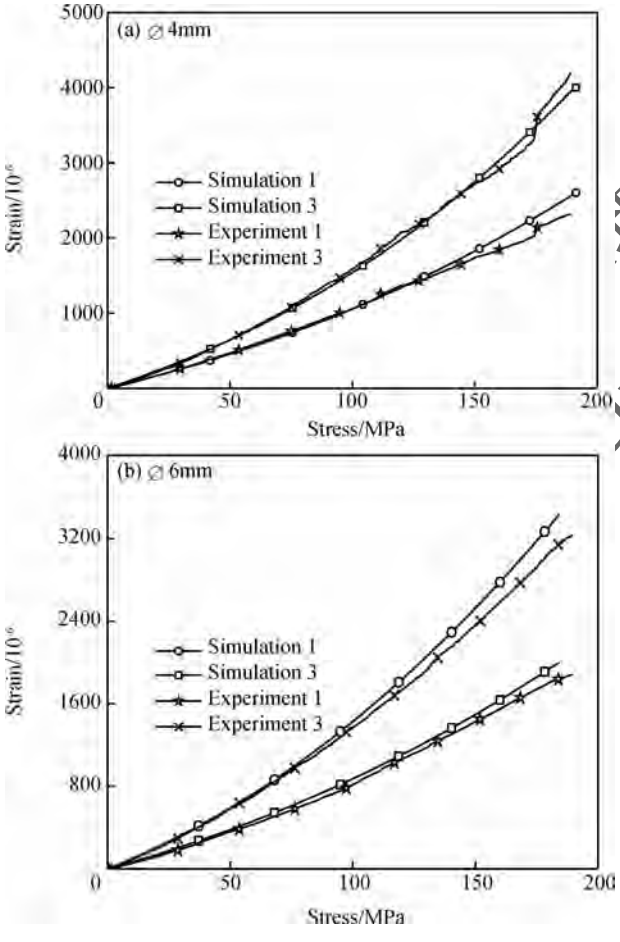


图 12　2D-C/SiC 复合材料开孔试件试验应变数值与模拟应变数值对比

Fig. 12　2D-C/SiC composites open-hole specimen's experimental strain data and simulative strain data

图 13 给出了两种开孔试件的拉伸载荷-位移曲线模拟结果及试验获得的开孔试件拉伸载荷-位移曲线。对比发现，在相同载荷下模拟所得试件拉伸变形明显小于试验数据，这是由于试验过程中试验机输出的试件变形数据为横梁位移，其中还包括试件加持段加强片的变形以及试验机传力环节部件的变形，所以试验所得拉伸变形较大，但是两组曲线的整体形状基本一致。模型计算预测的 ∅ 4 mm 和 ∅ 6 mm 试件的拉伸净截面强度分别为 193 MPa 和 183 MPa，与试验数值吻合得很好。

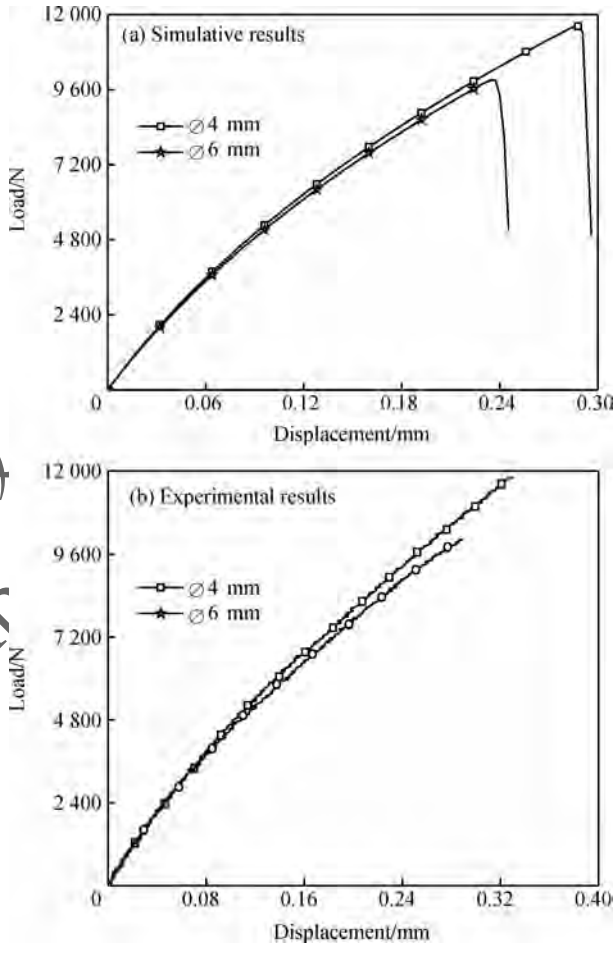


图 13　2D-C/SiC 复合材料开孔试件拉伸载荷-位移曲线

Fig. 13　Tensile load-displacement curves of 2D-C/SiC composites open-hole specimens

采用相同方法计算得到孔径分别为 2、8、10 mm试件的拉伸净截面强度；当试件宽度为 24 mm时，开孔直径大小对试件拉伸净截面强度的影响规律如图 14 所示。开孔直径较小(2 mm)时，其造成的应力、应变集中更加显著，孔边区域材料率先发生失效损伤时刻对应的最小净截面平均应力数值较小，加速了试件整体的损伤失效进程；但是应力、应变集中影响区域较小，所以拉伸净截面强度出现小幅下降。随着孔径的增大(2 ～4 mm)，开孔引起的应力集中程度不断减小，其造成的拉伸净

赠阅 复合材料学报

截面强度下降比例也有所减小。当孔径进一步增大（4 ～8 mm），试件最小净截面上应力和应变的分布梯度明显增加，这会增加试件最小净截面上材料达到最大承载状态的非同步性，同时也会造成试件内部高孔隙率材料率先发生失效破坏，从而使得拉伸净强度出现显著下降。在以上两方面因素共同影响下，开孔直径约为 4 mm 时，试件拉伸净强度下降比例最小。孔径在 8～10 mm 范围内，开孔试件拉伸净截面强度基本保持不变。

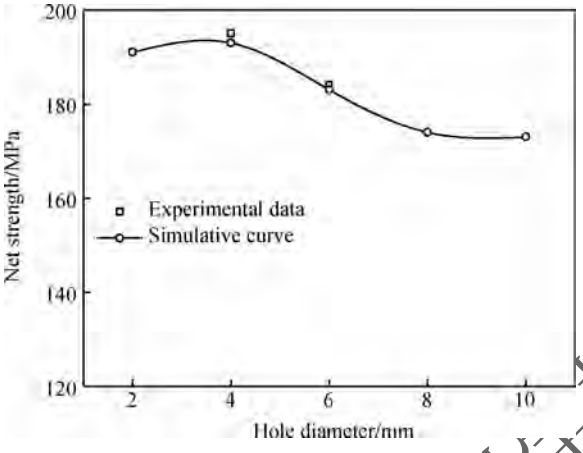


图 14　2D-C/SiC 复合材料开孔试件拉伸净强度-孔径关系曲线

Fig. 14　2D-C/SiC composites open-hole specimen's tensile net strength vs hole diameter

5　结　论

（1）CVI 工艺制备的 2D-C/SiC 复合材料试件从外至内存在着明显的密度变化梯度：靠近试件外表面存在一层致密层，跨过致密层材料内部均匀分布着大量宏观孔洞。

（2）模拟结果可知，临界破坏状态下 ∅ 4 mm 和 ∅ 6 mm 试件的应力、应变分布规律相同；前者率先发生材料失效破坏区域位于最小净截面上开孔边缘，后者对应区域位于最小净截面上与致密层相邻的高孔隙率区域内。开孔试件孔边应力、应变集中程度和最小净截面上应力、应变的分布梯度是影响开孔试件拉伸净强度下降比例的主要因素。

（3）建立的有限元模型预测得到的开孔试件拉伸净截面强度与试验值吻合较好；开孔试件宽度固定为 24 mm，当孔径约为 4 mm 时，试件净强度下降比例最小。

参考文献：

[1] 邹　武，张康助，张立同. 陶瓷基复合材料在火箭发动机上的应用 [J]. 固体火箭技术，2000，23(2)：60-64.
Zou Wu，Zhang Kangzhu，Zhang Litong. Application of ceramic matrix composite to rocket motor [J]. Journal of Solid Rocket Technology，2000，23(2)：60-64.

[2] 张建艺. 陶瓷基复合材料在喷管上的应用 [J]. 宇航材料工艺，2000(4)：14-16.
Zhang Jianyi. Ceramic matrix composite applications in nozzle [J]. Aerospace Materials and Technology，2000(4)：14-16.

[3] Whitney J M，Nuismer R J. Stress fracture criteria for laminated composites containing stress concentrations [J]. Journal of Composite Materials，1974，8(3)：253-264.

[4] Evans A G. The mechanical properties of reinforced ceramic，metal and intermetallic matrix composites [J]. Materials Science and Engineering：A，1991，143(1)：63-76.

[5] Heredia F E，Spearing S M，Mackin T J，et al. Notch effects in carbon matrix composites [J]. Journal of the American Ceramic Society，1994，77(11)：2817-2827.

[6] McNulty J C，Zok F W，Genin G M，et al. Notch-sensitivity of fiber-reinforced ceramic-matrix composites：effects of inelastic straining and volume-dependent strength [J]. Journal of the American Ceramic Society，1999，82(5)：1217-1228.

[7] Eriksson I，Aronsson C G. Strength of tensile loaded graphite/epoxy laminates containing cracks，open and filled holes [J]. Journal of Composite Materials，1990，24(5)：456-482.

[8] Gregory N M. Modeling the elastic modulus of 2D woven CVI SiC composites [J]. Composites Science and Technology，2006，66(15)：2804-2814.

[9] 杨成鹏. 陶瓷基复合材料的力学特性和氧化损伤模拟研究 [D]. 西安：西北工业大学，2011.
Yang Chengpeng. Mechanical characterization and oxidation damage modeling of ceramic matrix composites [D]. Xi'an：Northwestern Polytechnical University，2011.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第2期 4月 2014年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0456-09

改进V-型复合材料褶皱夹芯结构的制备及压缩性能

丛立新，孙雨果*，高 亮，陈 鹏
（哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所，哈尔滨 150080）

摘 要： 以改进V-型褶皱夹芯结构为研究对象，采用模压成型法制备出改进的V-型复合材料褶皱芯子，结合二次粘接工艺将复合材料层合板与褶皱芯子进行复合得到一种新型复合材料褶皱夹芯结构。利用数值模拟与试验相结合的方法，重点考察了该结构在平压载荷作用下的力学响应及其破坏机制。通过引进纤维压溃模型，对该结构的损伤演化过程进行了描述，数值模拟与试验获得的压缩应力-应变曲线吻合较好。实验研究发现，相对密度的变化不仅对该结构的力学性能产生影响，而且将直接导致该结构的破坏模式发生转变。

关键词： 改进V-型褶皱芯子；复合材料夹芯结构；平压试验；破坏模式；有限元方法
中图分类号： TB331 **文献标志码：** A

Preparation and compression performance of an improved V-type folded GFRP sandwich structure

CONG Lixin, SUN Yuguo*, GAO Liang, CHEN Peng
(Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080)

Abstract: A novel type of glass fiber reinforced polymer (GFRP) sandwich structure with an improved chevron folded core was obtained through hot-press molding method. The mechanical response and failure mechanism of this structure under compression loading were investigated with FEM simulation and experiment, the process of damage evolution were described with inducing the fiber crushing model, and the obtained stress-strain curves with simulation and experiment are fitted well. Results show that the variation of relative density of structure not only affects the mechanical performance, but also leads the fracture mode changing.

Keywords: improved V-folded core; GFRP sandwich structure; flat-wise compression test; failure mode; FEM

先进复合材料结构具有比刚度和比强度大、可设计性强、易于实现多功能化等优点，已成为航空、航天结构的首选材料[1-3]。由各种低密度芯子（蜂窝、泡沫、波纹板等）构成的复合材料夹芯结构，具有质量更轻、抗弯曲刚度更大、多功能性等特点，已广泛应用于军事及民用领域。

蜂窝结构在航空、航天领域应用较为广泛，其平面外压缩和冲击性能优异，且具有极佳的耐火、耐烟雾、耐毒气等特点；但蜂窝结构的制造工艺复杂，结构微观缺陷不易控制，特别是在低温下蜂窝孔隙内易聚集冷凝水，使得结构的质量增加，降低了芯子和面板的粘接性能[4]，这已成为航空领域急待解决的问题。泡沫金属材料以其优异的能量吸收性能，兼具有减振降噪、隔声隔热等诸多优良性能被广泛关注[5-6]，泡沫夹芯结构已在汽车、船舶等领域得到了应用。然而与各类新型复合材料结构相比，泡沫金属材料由于其孔隙结构尺寸不易控制、强度对其内部缺陷敏感、制备工艺复杂、成本较高、耐环境性能差（酸碱）等[7]，使其在轻量化结构中的广泛应用受到限制。近年来，针对各种新型夹芯结构研究的不断发展，源于仿生学（金属的晶格）[8]的思想，提出了新型点阵夹芯结构，也称为类桁架结构。大量的研究结果[9-11]表明：点阵结构的力学性能取决于杆件的拉-压特性，相对密度较低时，点阵结构的优势明显，材料的刚度和强度要高于泡沫、蜂窝等。本课题组[12]近年来开展了针

收到初稿日期： 2013-03-14；**收到修改稿日期：** 2013-07-13；**网络出版时间：** 2013-07-29 12:36
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130729.1236.008.html
基金项目： 国家自然科学基金(10972069，11272103)；高等学校博士学科点专项科研基金(20112302110006)
通讯作者： 孙雨果，博士，教授，博士生导师，研究方向为复合材料轻质多功能一体化。 E-mail:sunyg@hit.edu.cn

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

对复合材料点阵夹芯结构的研究，提出了模压成型、嵌锁组装和面板芯子一体成型等几种制备工艺，重点研究了该结构的压缩和剪切力学性能，及其弯曲和扭转特性，结果表明该结构具有优异的力学性能，有望应用于未来的各类航天承力结构中。

复合材料褶皱夹芯结构是由俄罗斯学者 Alekseev [13]最早提出的，其设计思想源于植物的折叠叶片结构。褶皱芯子是利用平板材料、依照规律性折线折叠出的具有周期性胞元的三维立体结构，更重要的是可通过不同尺寸折线设计，将平面材料折叠出多种不同空间拓扑构型的三维芯子结构，从而实现满足不同设计要求的夹芯结构芯子。与以上各种夹芯结构相比，该种褶皱结构制备方法最大的优势在于：① 保持了原材料的连续完整性；② 制备工艺简单、易于成型；③ 易于实现大尺寸及自动化生产等；④ 作为芯子材料，其连续的空间通道更易于实现多功能化。该结构所独具的优势明显，近年来受到学者们的关注。

Alekseev 等[14]建立了褶皱芯子的几何模型，确立了几何参数对成型工艺的制约关系，并研究了楔形褶皱芯子滚压成型工艺。Grzeschik 和 Drechsler [15]利用芳纶纸制备了 V -型褶皱芯子，并对该夹芯结构进行了平面外压缩和面内剪切性能测试，研究了芯子几何参数对结构力学性能的影响；Klaus 等[16]研究了 NOMEX 纸褶皱夹芯结构，发现在一定相对密度下褶皱芯子抗压缩性能高于 NOMEX 蜂窝结构。

采用连续纤维制备复合材料褶皱夹芯结构的研究报道出现在最近几年。Nguyen 等[17]采用数值模拟方法研究了冲击载荷下 V－型复合材料褶皱夹芯结构的能量吸收性能，结果表明，夹芯结构的抗冲击性、损伤机制和能量吸收性取决于面板的材料和厚度，而芯子影响较小，但高刚度褶皱芯子可阻止夹芯结构层合面板的整体弯曲和分层，面板吸收了大部分冲击能量，冲击损伤区域在冲头下向外扩展得较小。Heimbs 等[18]研究了几种褶皱夹芯结构（芳纶编织布、碳纤维编织布、芳纶＋碳编织布芯子）的压缩、剪切和冲击载荷下的力学行为，研究结果表明，压缩载荷下同一相对密度的 V -型褶皱夹芯结构压缩强度高于 NOMEX 蜂窝，不同种类纤维制备的褶皱芯子具有不同破坏模式，芳纶纤维芯子表现为韧性破坏，而碳纤维芯子以脆性破坏为主导，与芳纶芯子相比吸收变形能量更多。Kintscher 等[19]研究了在压缩＋剪切载荷二轴应力状态下，V－型褶皱夹芯结构的刚度及其破坏规律，得到的压缩应力和剪切应力拟合曲线呈非线性关系。Fischer 等[20]对碳纤维褶皱夹芯结构平面压缩条件下，重点考察应变率对其力学性能的影响，结果表明在应变率为 300～500 s^{-1} 范围内，该结构压缩性能对应变率不敏感。

国内南京航空航天大学的王志瑾教授等[21-22]针对褶皱结构进行了芯格构型的设计研究，介绍了各种不同构造型式、不同几何尺寸的等高度、变高度或曲面构型等复杂形状的芯材；对金属褶皱夹芯结构的吸声、隔热性能等进行了研究，制备的褶皱夹芯结构吸声性能高于蜂窝结构。研究了金属丝网褶皱夹芯结构的电磁屏蔽性能，表明褶皱芯材电磁屏蔽性能高于金属丝网结构。

与传统的夹芯结构比较，连续纤维增强复合材料褶皱夹芯结构具有以下优点：制备的褶皱芯子壁厚很容易控制，夹芯结构的比刚度和比强度更大、可应用在各种高速飞行器的主承力结构中；合理地选择纤维种类可以实现结构和材料对电磁波的共同吸收作用。但是 V -型褶皱夹芯结构[18]中褶皱芯子和复合材料面板多为线-面接触，剪切测试中发现，当剪切应力仅达到 2 MPa 时，面板和芯子发生了脱粘，而芯子本身却几乎无损伤，虽然可以得到夹芯结构的剪切刚度值，但剪切强度值是无效的。此外在夹芯结构承受弯曲（扭转、侧面压缩）载荷下，面板和芯子之间的胶层会产生应力集中，也是夹芯结构最薄弱之处。为提高 V -型褶皱夹芯结构面板与芯子的粘接强度，从而提高该结构的整体力学性能，本文作者提出了改进 V -型褶皱夹芯结构，探讨采用模压方法制备改进 V -型复合材料褶皱夹芯结构的工艺特点，重点考察该改进夹芯结构在压缩载荷下的力学性能。

1 改进 V -型复合材料褶皱夹芯结构

一般褶皱芯子是将薄的平板材料（金属或者非金属）按照规律的线系网格沿着板的两外表面进行上下折叠而构成的，它是由折叠壁面通过折叠线连接在一起的空间立体结构。该结构壁面厚度均匀，具有大的流体通道，通过合理的设计，能够得到正交各向异性的结构。为了描述褶皱芯子结构，图 1 给出了改进 V -型褶皱芯子的结构示意图及其几何参数。

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

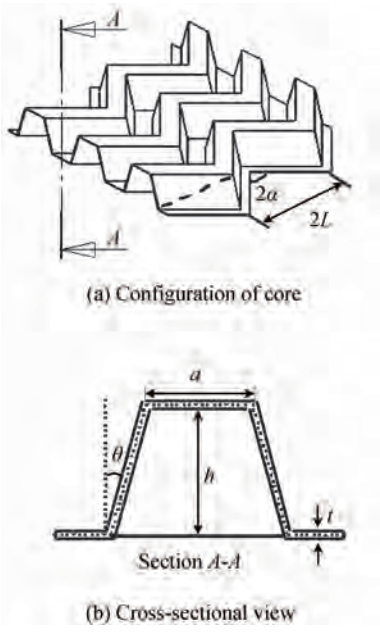


图 1　改进 V-型褶皱芯子结构示意图

Fig. 1　Schematic diagram of improved V-type folded core structure

从图 1(a)可见，与 V-型褶皱芯子结构不同，改进后的芯子与上、下面板的接触可由线接触转变为面接触，褶皱芯子胞元壁面为平行四边形，短对角线方向如图 1(a)中虚线所示，改进后褶皱芯子可通过 6 个参数确定：锯齿形线步长 $2L$、锯齿形线夹角 2α、芯子高度 h、芯子夹角 θ、宽度 a、胞元壁面的厚度 t。改进 V-型褶皱夹芯结构的相对密度为

$$\bar{\rho}=\frac{1+\frac{h}{a}\sec\theta}{1+\frac{h}{a}\tan\theta}\cdot\frac{t}{h} \tag{1}$$

同样，V-型褶皱夹芯结构的相对密度为

$$\bar{\rho}=\frac{t}{h\sin\theta} \tag{2}$$

2　改进 V-型复合材料褶皱夹芯结构的制备

2.1　改进 V-型褶皱芯子的几何参数

如图 1(b)所示，在其他几何参数不变，仅改变厚度参数 t 的情况下，由式(1)和式(2)计算可得到 V-型褶皱芯子相对密度为 $\bar{\rho}=0.39t$，而改进 V-型褶皱芯子的相对密度为 $\bar{\rho}=0.2t$，可见结构构型一定的情况下，芯子的相对密度仅取决于其胞元壁厚度 t。因此，本文中通过厚度 t 的改变，即通过相对密度的改变来考察该改进 V-型褶皱结构在压缩载荷下的力学响应及其破坏机制，表 1 给出了研究所采用的几何参数。

表 1　改进 V-型褶皱芯子的几何参数

Table 1　Geometry parameters of improved V-type folded core

Parameter	L/mm	2α/(°)	θ/(°)	h/mm	a/mm
Value	27	90	15	10	5

2.2　实验材料

制备褶皱芯子和面板的材料为 EW220/9518 平纹编织玻璃纤维预浸料，单层厚度为 0.12 mm，预浸料固化得到的复合材料层合板的纤维体积含量为 60%。相对于单向纤维预浸料，平纹编织布预浸料具有连续、可变形性好的特点，模压成型过程中纤维布能相对自由地调节变形，减少芯子壁面结构缺陷。实验用的平纹编织复合材料(EW220/9518)的单胞模式如图 2 所示，其静态力学性能参数如表 2 和表 3 所示。

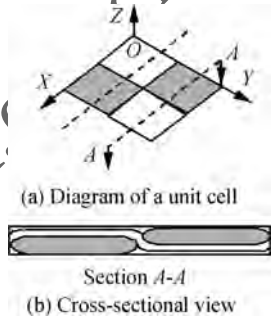


图 2　EW220/9518 平纹编织复合材料单胞模式图

Fig. 2　Patterns of unit cell for EW220/9518 woven fabric composites

表 2　EW220/9518 玻璃纤维平纹编织复合材料的力学参数

Table 2　Mechanical parameters of EW220/9518 glass fiber woven fabric composite laminated plates

$E_{11}=E_{22}$/GPa	E_{33}/GPa	$\nu_{12}=\nu_{13}$	ν_{23}	$G_{12}=G_{13}$/GPa	G_{23}/GPa
14.6 (t) 12.9 (c)	2.4	0.32	0.3	4.0	3.5

Note: t—Tensile; c—Compression.

表 3　EW220/9518 玻璃纤维平纹编织复合材料的强度

Table 3　Strength of EW220/9518 glass fiber woven fabric composite laminated plates

$X_t=Y_t$/MPa	$X_c=Y_c$/MPa	Z_t/MPa	Z_c/MPa	S_{12}/MPa	S_{13}/MPa	S_{23}/MPa
380	260	50	198	61	86	86

Note: t—Tensile; c—Compression.

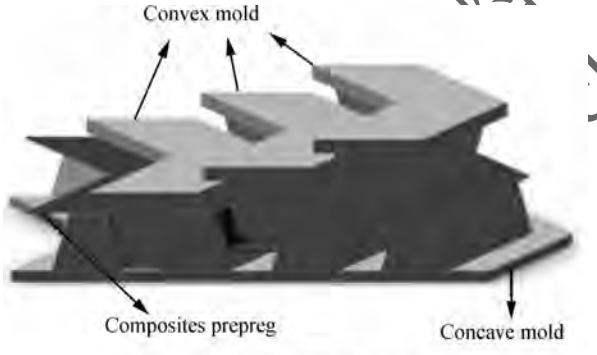
2.3　褶皱芯子的制备工艺

V-型褶皱芯子结构可以采用滚压法[20]成型，将平板材料(金属或热塑性树脂基复合材料)通过一滚压设备，最后被轧辊压制成连续的三维褶皱芯

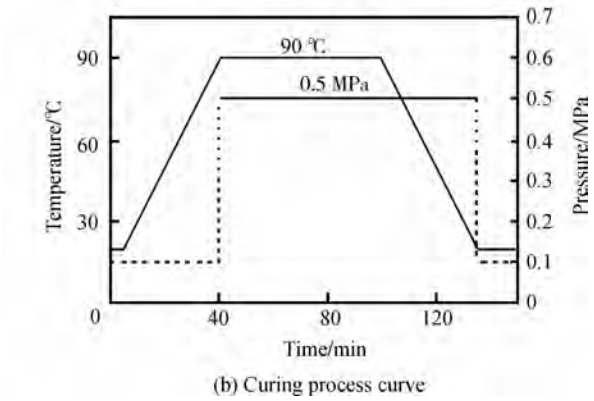
复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

子。此方法可以实现芯子折叠的自动化，但成型后的试样常常在褶皱边缘处产生缺陷，精度不高，一般只用于加工薄板，而厚度较大时成型工艺很难控制。对于热固性复合材料可以采用折叠法[23]成型，即采用折叠机构和真空袋组合的工艺。折叠机构是由两个折叠板中间夹着一卡板构成，预浸料放在折叠板的外表面，再将整个结构用真空袋密封；在真空压力和折叠铰链共同作用下预浸料被折叠成褶皱芯子形状，然后在热压罐中加热加压成型。该折叠机构简单，适合于不同几何尺寸的芯子结构；但一般需要真空设备和大型的热压罐辅助成型，在褶皱结构的转角处纤维变形大、常产生扭曲。对于改进 V－型褶皱芯子，将复合材料预浸料折叠成改进 V－型立体结构时，由于褶皱芯子“平台”的存在，芯子胞元壁面会发生微小的扭转变形(平行四边形夹角会变小)，不能采用上述两种成型方法；这里采用了模压成型工艺。图 3(a)为褶皱芯子模压成型原理图。褶皱芯子模压成型过程如下：首先将预浸料放置在阴模上，然后依次下压阳模，直至预浸料全部被压实。图 3(b)为褶皱芯子固化成型工艺示意图，以 2.0 ℃/min 的速率将热压机升温至 90 ℃，施加



(a) Core moulding diagram



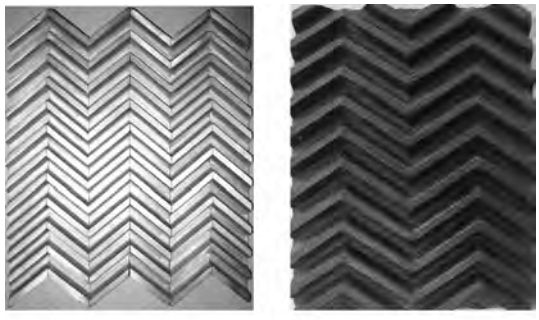
(b) Curing process curve

图 3　褶皱芯子成型原理及其固化工艺曲线

Fig. 3　Forming schematic and curing curve of the folded core

0.5 MPa 的压力，并保温保压 60 min，自然冷却至室温后卸压脱模，得到改进 V－型褶皱芯子，该芯子胞元壁厚一致，纤维连续、均匀分布在整体芯子壁面上。

图 4 为褶皱芯子成型用模具及模压成型制备的改进 V－型褶皱芯子样品。采用模压工艺制备复合材料层合板，将复合材料层合板和褶皱芯子表面的脱模剂打磨掉；采用 J－272 胶膜将复合材料面板和褶皱芯子粘接在一起，在温箱中 120 ℃、0.5 MPa 压力下，固化 120 min 后自然冷却至室温卸压，得到改进 V－型复合材料褶皱夹芯结构。



(a) Mould　　(b) Core

图 4　改进 V－型褶皱芯子成型模具及其芯子实物图

Fig. 4　Images of the mould and improved V-folded core structure

3　褶皱夹芯结构压缩破坏的有限元模拟

为了表征改进 V－型褶皱夹芯结构的压缩性能，采用 ABAQUS 软件对复合材料褶皱夹芯结构压缩载荷作用下的力学性能进行数值模拟，预测褶皱夹芯结构的压缩模量和压缩强度。在建立 EW220/9518 编织复合材料褶皱夹芯结构数值模型时，考虑到边界条件、结构对称性、计算精度的影响，沿褶皱芯子结构的长度方向取 3 个单胞，沿宽度方向取 1 个单胞，层合面板和褶皱芯子采用三维缩减积分单元 C3D8R 对模型进行网格划分。为了模拟编织复合材料的破坏，利用损伤模型[24]来模拟褶皱夹芯结构的压缩破坏，通过编写有限元程序代码 UMAT 子程序，将相关准则输入有限元程序中。

3.1　纤维压缩破坏模式

假定，在经向和纬向的面内压缩损伤由最大应变准则给出，即

$$\begin{cases}\left(\dfrac{E_X\varepsilon'_X}{S_{XZ}}\right)^2-r_1^2=0,\ \varepsilon'_X=-\varepsilon_X-\langle\varepsilon_Z\rangle\dfrac{E_Z}{E_X}\\ \left(\dfrac{E_Y\varepsilon'_Y}{S_{YZ}}\right)^2-r_2^2=0,\ \varepsilon'_Y=-\varepsilon_Y-\langle\varepsilon_Z\rangle\dfrac{E_Z}{E_Y}\end{cases}\tag{3}$$

赠阅 复合材料学报

式中：S_{XZ} 和 S_{YZ} 分别为 $X-Z$ 平面和 $Y-Z$ 平面内的压缩强度；ε_Z 为厚度方向的应变；E_X、E_Y 和 E_Z 分别为 X、Y 和 Z 方向的弹性模型；r_1 和 r_2 分别为纤维沿 X 和 Y 方向的压缩破坏阈值。

3.2　纤维压溃模型

在 Z 方向压缩力作用下，压溃损伤模型使用如式(4)所示的准则：

$$\left(\frac{E_Z\varepsilon_Z}{S_{FZ}}\right)^2-r_3^2=0 \tag{4}$$

式中：S_{FZ} 为纤维压溃强度；r_3 为纤维压溃阈值。

3.3　纤维面内剪切破坏模式

平纹层在面内剪切应力下不发生纤维损伤断裂，平面内基体损伤模式定义为

$$\left(\frac{G_{XY}\varepsilon_{XY}}{S_{XY}}\right)^2-r_4^2=0 \tag{5}$$

式中：S_{XY} 为基体剪切破坏的层间剪切强度；r_4 为基体剪切破坏阈值。

3.4　分层损伤模式

压缩载荷下，常常发生分层失效，采用下面的表达式来描述编织复合材料的分层：

$$\tilde{\alpha}^2\left(\frac{E_Z\varepsilon_Z}{S_{ZT}}\right)^2+\left(\frac{G_{YZ}\varepsilon_{YZ}}{S_{YZ0}+S_{SR}}\right)^2+\left(\frac{G_{ZX}\varepsilon_{ZX}}{S_{ZX0}+S_{SR}}\right)^2-r_5^2=0 \tag{6}$$

式中：S_{ZT} 为厚度方向拉伸断裂强度；S_{YZ0} 和 S_{ZX0} 分别为 $Y-Z$ 和 $X-Z$ 平面内的层间剪切强度；$\tilde{\alpha}$ 为考虑分层扩展导致的应力集中效应的修正因子；r_5 为分层破坏阈值；S_{SR} 为厚度方向层间剪切强度，被认为是厚度方向压应力的增加和拉伸应力的减少，按照 Xiao 和 Gama[24] 的模型厚度方向的剪切强度可以表示为

$$S_{SR}=-\varepsilon_Z E_Z\tan\phi \tag{7}$$

式中：ϕ 为内摩擦角；ε_Z 为厚度方向的应变，拉伸时为正。

3.5　损伤演化准则

损伤变量 $\bar{\omega}_i(i=1,2,\cdots,6)$ 表述材料损伤萌生和扩展与刚度衰减相关。柔度矩阵 $\boldsymbol{C}$ 与损伤变量的关系为

$$\boldsymbol{C}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{A} & \boldsymbol{0}\\ \boldsymbol{0} & \boldsymbol{B}\end{bmatrix} \tag{8}$$

式中：

$$\boldsymbol{A}=\begin{bmatrix}\dfrac{1}{(1-\bar{\omega}_1)E_X} & \dfrac{-\nu_{YX}}{E_Y} & \dfrac{-\nu_{ZX}}{E_Z}\\ \dfrac{-\nu_{XY}}{E_X} & \dfrac{1}{(1-\bar{\omega}_2)E_Y} & \dfrac{-\nu_{ZY}}{E_Y}\\ \dfrac{-\nu_{XZ}}{E_X} & \dfrac{-\nu_{YZ}}{E_Y} & \dfrac{1}{(1-\bar{\omega}_3)E_Z}\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{B}=\begin{bmatrix}\dfrac{1}{(1-\bar{\omega}_4)G_{XY}} & & \\ & \dfrac{1}{(1-\bar{\omega}_5)G_{YZ}} & \\ & & \dfrac{1}{(1-\bar{\omega}_6)G_{ZX}}\end{bmatrix}$$

刚度矩阵 $\boldsymbol{D}$ 可以通过柔度矩阵 $\boldsymbol{C}$ 求逆得到 $\boldsymbol{D}=\boldsymbol{C}^{-1}$。

损伤变量 $\bar{\omega}_i$ 对应着每一个破坏模式[25]

$$\begin{cases}\bar{\omega}_i=\max\{q_{ij}\phi_j,j=1,2,\cdots,6\}\\ \phi_j=1-\mathrm{e}^{1-r_j^m}\quad r_j\geqslant 1\end{cases} \tag{9}$$

式中：m 为应变软化参数。损伤变量对应着损伤模式($j=1,2,\cdots,6$)的向量值为

$$\boldsymbol{q}=\begin{bmatrix}1 & 1 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1\\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1\\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0\\ 1 & 1 & 1 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{10}$$

则损伤后的弹性模量和剪切模量为

$$\begin{cases}E_i=(1-\bar{\omega}_i)E_{i0}\\ G_i=(1-\bar{\omega}_i)G_{i0}\end{cases} \tag{11}$$

4　褶皱夹芯结构面外压缩实验研究

平面压缩性能是评价夹芯结构能量吸收及抗变形能力的重要指标。高压缩强度和剪切强度芯子结构，在吸能方面的优势通常反映在抵抗冲击载荷的过程中。就芯子结构而言，高强度芯子通常是以屈曲的发生和压溃来吸收更多的变形能；而在承受弯曲载荷时，上下两面板间距离变化小，较大的结构截面惯性矩可提高其弯曲刚度。为了评价改进 V-型复合材料褶皱夹芯结构的抗压缩载荷能力，采用 4 种不同相对密度的改进 V-型褶皱芯子试件进行了压缩试验(Instron5569)，试验依照 ASTMC365-05 标准进行。试件尺寸为：65 mm×54 mm×10 mm，每种相对密度试件数量为 3 个。采用位移加载方式，加载速率为 0.5 mm/min，实验温度为 23 ℃，湿度为

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

50%，每隔 30 s 拍摄一次芯子结构变形的图片。

5 分析与讨论

针对 4 种相对密度的褶皱芯子结构，在压缩试验过程中，仔细观察记录不同芯子胞元壁厚褶皱夹芯结构的压缩破坏模式，将试验获得的压缩应力-应变曲线与数值模拟结果进行了比较，最后将改进 V-型褶皱夹芯结构与 V-型褶皱夹芯结构[18]压缩性能进行了对比分析。

图 5 为相对密度为 $\bar{\rho}=4\%$ 的褶皱夹芯结构的数值模拟压缩应力云图，在均匀压缩载荷作用下，

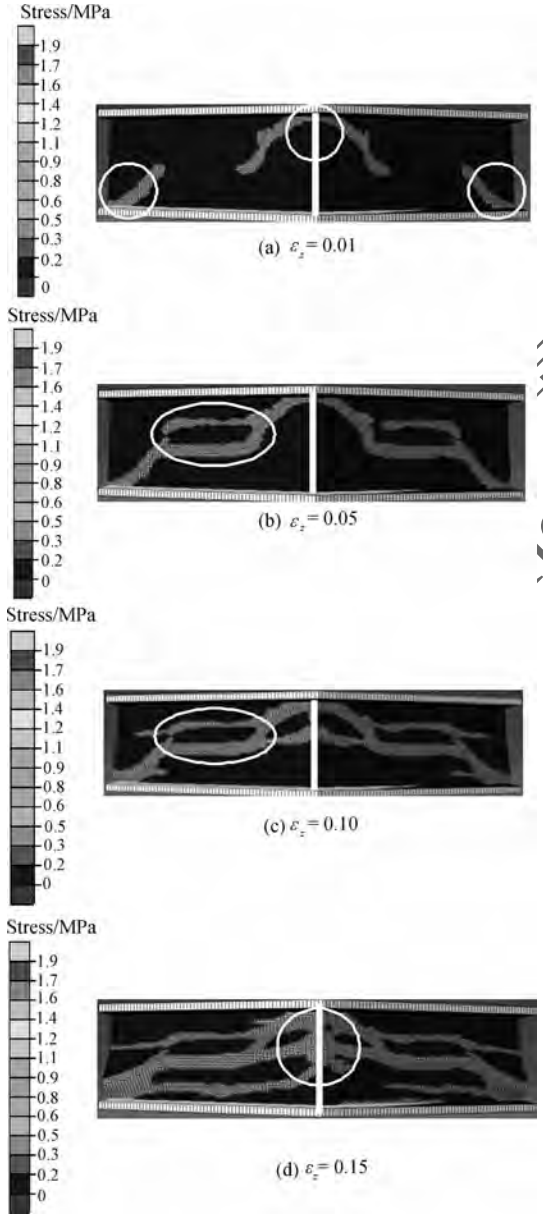


图 5 EW220/9518 复合材料褶皱夹芯结构压溃破坏模式

Fig. 5 Failure mode in crush of EW220/9518 composite folded sandwich structure

芯子胞壁在褶皱棱线“节点处”(图 5(a)圆圈内)产生应力集中，应力沿着垂直于棱线方向沿着芯子胞壁面逐渐扩展汇集，直至胞壁发生了局部屈曲；随着压缩位移进一步的增加，应力传递到胞壁与胞壁接触的棱线(图 5(d)中垂线)部位，致使棱线发生了局部屈曲；最后在芯子的对角线方向上产生了剪切破坏，如图 5(c)和图 5(d)为剪切带扩展、汇集过程，在图 5(d)中胞壁沿短对角线方向发生了完全断裂。从整个过程看，在本文褶皱芯子几何尺寸条件下，褶皱夹芯结构在平面压缩载荷作用下的破坏模式为芯子沿着平行四边形短对角线发生了屈曲和剪切屈服破坏，进而导致整个芯子结构的压缩破坏。

图 6(a)为相对密度 $\bar{\rho}=4\%$ 芯子结构的压缩应力-应变曲线和加载过程中试件渐变失效的照片。为清楚说明改进 V-型褶皱芯子的压缩破坏过程，将压缩试验过程分为 5 个区域。试验得到的压缩模量和压缩强度分别为 0.03 GPa 和 1.65 MPa，通过数值计算所得的值分别为 0.043 GPa 和 1.75 MPa。从芯子的渐变失效过程可发现，芯子胞壁首先发生了宏观屈曲(2 区域)，伴随着分层胞壁面发生断裂，折断后的胞壁再次接触上下面板(3 区域)，此时芯子再次继续承载，但能量吸收平台(3 区域)不明显，平台应力约为 0.3 MPa；最后芯子的胞元壁面(4、5 区域)发生了压溃破坏。

图 6(b)为 $\bar{\rho}=8\%$ 的褶皱夹芯结构的压缩应力-应变曲线和破坏模式图，试验得到的压缩模量和压缩强度值分别为 0.099 GPa 和 4.28 MPa；而数值计算的值分别为 0.13 GPa 和 4.54 MPa。与 $\bar{\rho}=4\%$ 褶皱芯子不同之处在于，图 6(b)中胞元壁破坏模式为沿着四边形短对角线方向发生剪折断裂(3 区域)，没有观察到芯子发生明显的宏观屈曲破坏，芯子的能量吸收平台(3～4 区域)明显大于 $\bar{\rho}=4\%$ 时的能量吸收平台，平台应力约为 1 MPa，5 区域中芯子最终被压溃。

图 6(c)为相对密度 $\bar{\rho}=12\%$ 的褶皱夹芯结构的压缩应力-应变曲线和芯子的渐进破坏过程。实验测定夹芯结构的压缩模量值和压缩强度值分别为 0.26 GPa 和 8.55 MPa；数值模拟得到的结果分别为 0.29 GPa和 9.17 MPa，随着芯子相对密度的增加，压缩性能也随之明显提高。在实验过程中，未观察到明显的屈曲现象，而其主要的破坏模式表现为褶皱芯子发生剪切破坏(2～4 区域)；应力-应变曲线的能量吸收平台波动较小，平台应力较 $\bar{\rho}=8\%$ 芯

赠阅 复合材料学报

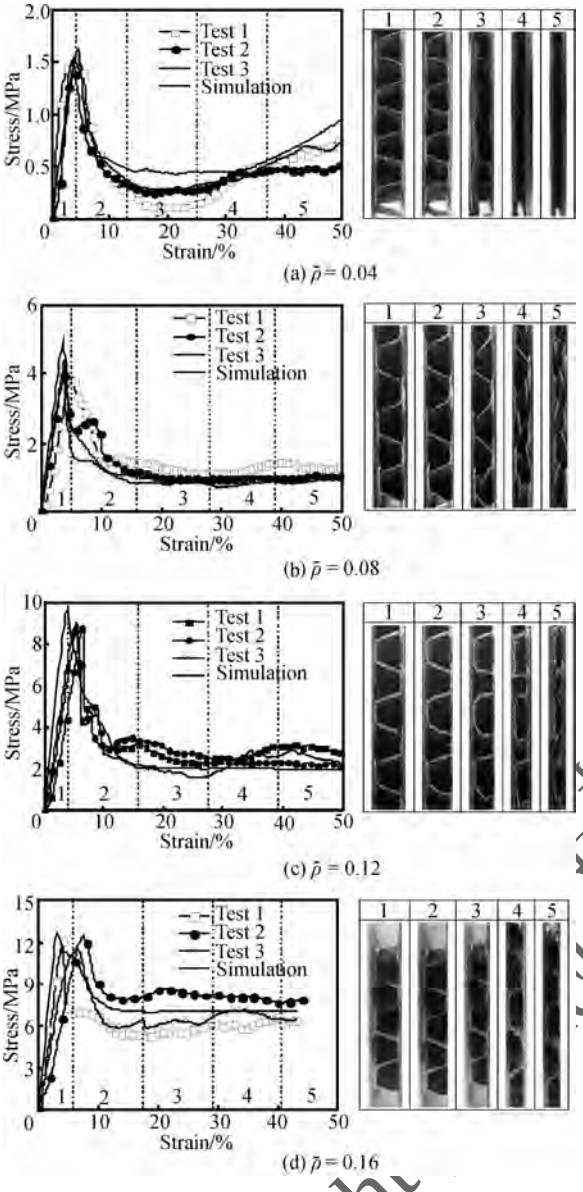


图 6　复合材料褶皱夹芯结构压缩应力-应变曲线及其胞壁的破坏模式图

Fig. 6　Compressive stress-strain curves and cell-wall damage modes of folded sandwich structure.

子高，平均数值为 2.3 MPa。

图 6(d)为 $\bar{\rho}=16\%$的褶皱夹芯结构的压缩应力-应变曲线及其胞壁的破坏过程图片，芯子的抗压缩性能进一步得到提高，试验测定褶皱芯子的压缩模量和压缩强度值分别为 0.30 GPa 和11.40 MPa，数值模拟结果分别为 0.28 GPa 和 12.28 MPa。在试验过程中，在 2～4 区域内听到了较大的断裂响声，并观察到褶皱芯子胞壁发生了压溃破坏(Kinking)；应力-应变曲线能量吸收平台应力平均为7.0 MPa，平台(2～3 区域)较大且较为平滑，芯子吸收压缩变形能量最大。断裂的胞壁能够再次接触(4～5 区域)，压溃芯子再次承载，可观察到载荷具有上升趋势。

从以上不同相对密度的改进 V-型褶皱夹芯结构的图中应力-应变曲线可发现，褶皱夹芯结构压缩模量和压缩强度的数值计算值与试验测定值吻合较好，误差均小于 10%，且数值计算值均高于试验测定值。

为更好地比较本文中所提出的改进 V-型褶皱夹芯结构与 V-型褶皱夹芯结构[18]的抗压缩性能，采用夹芯结构的性能与芯子自身材料性能比值作为衡量标准，进行了无量纲化处理。其原因是本文的褶皱芯子采用玻璃纤维为原料，而 Heimbs 等[18]采用了芳纶纤维和碳纤维为原料，通过无量纲化处理，可消除芯子原料强度和模量差异对结果的影响。表 4 给出了不同相对密度 V-型与改进 V-型褶皱夹芯结构的压缩性能数据。

在表 4 中，相对密度为 $\bar{\rho}=8\%$的改进 V-型褶皱夹芯结构在模量比值上，实验结果与 Heimbs 等[18]的结果近似相等，而在强度比值上，实验结果略大于 Heimbs 等[18]的结果。本文提出改进 V-型褶皱芯子结构的目的是针对褶皱夹芯结构的制备过程中，通过增加夹芯结构的芯子与面板的粘接面

表 4　EW220/9518 复合材料褶皱夹芯结构平面压缩性能

Table 4　Compressive properties of EW220/9518 composite folded sandwich structure

Parameter	$\bar{\rho}$ /%	Modulus (E/E_s)		Strength (σ/σ_s)	
		Improved V-type	V-type [18]	Improved V-type	V-type [18]
Compression performance (Normalized)	4	0.007 6		0.006	
	6		0.031 5		0.004 9
	7		0.023		0.01
	8	0.033	0.036	0.016	0.012
	12	0.066		0.033	
	16	0.076		0.045	

Note: $\bar{\rho}$—Relative density; E, σ—Compression modulus and strength of folded sandwich structure; E_s, σ_s—Compression modulus and strength of composite laminated plates.

赠阅 复合材料学报

积，从而来提高整体结构的力学性能，特别是解决其抗剪能力差这一缺陷，从表4中的可对比数据来看，改进Ⅴ-型褶皱夹芯结构对提高其抗压缩性能的贡献不是很大。

综上分析可发现，改进Ⅴ-型褶皱夹芯结构随着相对密度的增加，其压缩强度和压缩模量均呈显著增加趋势，其抗压缩破坏性能略高于Ⅴ-型褶皱芯子结构；此外，相对密度的变化导致破坏模式发生转变，相对密度较小的芯子结构通常以宏观屈曲形式发生破坏（$\bar{\rho}=4\%$）；而相对密度较大的夹芯结构破坏是以沿芯子胞壁短对角线方向局部压溃的形式发生（$\bar{\rho}=16\%$）。

6 结 论

（1）模压法制备改进Ⅴ-型复合材料褶皱芯子工艺简单可行，制备的改进Ⅴ-型复合材料褶皱芯子壁厚均匀，纤维连续，芯子表面光洁；采用二次胶结成型方法可制备出结构完整的褶皱夹芯结构。

（2）采用有限元法计算改进Ⅴ-型褶皱夹芯结构的压缩模量和压缩强度与实验结果吻合得较好，模拟得到的破坏云图与实验现象基本吻合。

（3）与Ⅴ-型褶皱夹芯结构相比，改进Ⅴ-型褶皱夹芯结构的压缩模量变化不明显而压缩强度略有增加；且随芯子胞壁厚度的增大，结构压缩模量和压缩强度大幅增加，其破坏模式也会发生转变——由芯子的宏观屈曲破坏逐渐演变为芯子的局部压溃破坏。

本文中所提出的改进Ⅴ-型夹芯结构，除相对密度的变化所导致性能变化之外，由该结构的空间几何尺寸的变化，抗剪切、抗弯曲性能以及其破坏模式的变化所导致的整体夹芯结构力学性能改变仍需进一步研究，以系统了解改进Ⅴ-型褶皱夹芯整体结构的力学性能，为应用于我国未来航空航天飞行器各类结构中提供科学依据。

参考文献：

[1] 朱 亮，肖 毅. 拉压性能不同纤维增强复合材料的非线性本构模型[J]. 复合材料学报，2013，30(3)：184-190.
Zhu Liang，Xiao Yi. Nonlinear constitutive model for fiber reinforced composites with different properties in tension and compression [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(3)：184-190.

[2] 田春雷，皮爱国，黄风雷. CFRP复合材料层合圆筒轴向压缩试验与数值模拟[J]. 复合材料学报，2013，30(2)：159-164.
Tian Chunlei，Pi Aiguo，Huang Fenglei. Experimental and numerical study on CFRP tubes under axial crushing [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(2)：159-164.

[3] 徐艳华，袁新林. 双轴向衬纱纬编玄武岩纤维复合材料弯曲性能[J]. 复合材料学报，2013，30(2)：233-239.
Xu Yanhua，Yuan Xinlin. Bending properties of bi-axial weft-knitted basalt fiber fabric reinforced composites of different ways of inserted yarn [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2013，30(2)：233-239.

[4] Heimbs S，Middendorf P，Hampf C，et al. Aircraft sandwich structures with folded core under impact load [C]// 8th International Conference on Sandwich Structures，2008，26(8)：369-380.

[5] Mccullough K Y G，Fleck N A，Ashby M F. Uniaxial stress-strain behavior of aluminum alloy foams [J]. Cata Mater，1999，47(8)：2323-2330.

[6] Gibson L J，Ashby M F. Cellular solids：structures and properties[M]. 2nd ed. London：Cambridge University Press，1997.

[7] Liu T J，Deng Z C. Bi-functional optimization of cooled，pressurized hollow sandwich cylinders with prismatic core [J]. Mesh Phys Solids，2007，55(22)：2565-2602.

[8] Evans A G，Hutchinson J W，Fleck N A，et al. The topological design of multifunctional cellular metals [J]. Progress in Materials Science，2001，46(3/4)：309-327.

[9] Wadley H N G，Fleck N A，Evans A G. Fabrication and structural performance of periodic cellular metal sandwich structures [J]. Composite Science and Technology，2003，63(16)：2331-2334.

[10] Deshpande V S，Fleck N A，Ashby M F. Effective properties of the octet-truss lattice material [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids，2001，49(8)：1747-1769.

[11] Wallach J C，Gibson L J. Mechanical behavior of a three-dimensional truss material [J]. International Journal of Solids and Structures，2001，38(41)：7181-7196.

[12] Xiong J，Wu L Z，Ma L，et al. Fabrication and crushing behavior of low density carbon fiber composite pyramidal truss structures [J]. Composite Structures，2010，92(11)：2695-2702.

[13] Alekseev K A. Geometrical simulation of regular and irregular folded structures [J]. Russian Aeronautics(Iz. VUZ)，2011，54(1)：84-88.

[14] Alekseev K A，Zakirov I M，Karimova G G. Geometrical model of creasing roll for manufacturing line of the wedge-shaped folded cores production [J]. Russian Aeronautics (Iz. VUZ)，2011，54(1)：104-107.

[15] Grzeschik M，Drechsler K. Experimental studies on folded cores [C]// 9th International Conference on Sandwich Structures，2010.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

[16] Klaus M, Reimerdes H G, Gupta N K. Experimental and numerical investigations of residual strength after impact of sandwich panels [J]. International Journal of Impact Engineering, 2012, 44(2): 122-131.

[17] Nguyen M Q, Jacomb S S, Thomson R S, et al. Simulation of impact on sandwich structures [J]. Composite Structures, 2005, 67(2): 217-227.

[18] Heimbs S, Cichosz J, Klaus M, et al. Sandwich structures with textile-reinforced composite fold cores under impact loads [J]. Composite Structures, 2010, 92(6): 1485-1497.

[19] Kintscher M, Karger L, Wetzel A, et al. Stiffness and failure behavior of folded sandwich cores under combined transverse shear and compression [J]. Composites: Part A, 2007, 38(5): 1288-1295.

[20] Fischer S, Heimbes S, Kilchert S, et al. Sandwich structures with folded core: manufacturing and mechanical behavior [C]// SAMPE Europe 30th International Conference, 2009: 256-263.

[21] 王志瑾, Khaliulin V I. 皱褶结构芯格构型的几何设计方法[J]. 南京航空航天大学学报, 2002, 34(1): 21-26.
Wang Zhijin, Khaliulin V I. Geometry design method of folded structure [J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2002, 34(1): 21-26.

[22] 王志瑾. V-型褶皱夹芯板的隔声性能实验[J]. 振动工程学报, 2006, 19(1): 45-50.
Wang Zhijin. Experimental research on soundproof characteristic for the sandwich plates with folded core [J]. Journal of Vibration Engineering, 2006, 19(1): 45-50.

[23] Schenk M, Allwood J M, Guest S D. Cold gas-pressure folding of miura-ori sheets [C]// 9th International Conference on Sandwich Structures, 2010: 130-139.

[24] Xiao J R, Gama B A. Progressive damage and delamination in plain weave S-2 glass/SC-15 composites under quasi-static punch-shear loading [J]. Composite Structures, 2007, 78(2): 182-196.

[25] Orifici A C, Herszberg I, Thomson R S. Review of methodologies for composite material modelling incorporating failure [J]. Composite Structures, 2008, (86): 194-210.

复合材料学报
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0465-11

赠阅 复合材料学报

基于几何因子的复合材料气动弹性剪裁设计

全下文载

金 朋，宋笔锋*，钟小平，安伟刚
（西北工业大学 航空学院，西安 710072）

摘 要： 实现了基于几何因子的复合材料层合板建模，解决了几何因子与 Natran 的参数输入问题，并根据工艺约束中的最小铺层比例对几何因子可行空间进行了推导补充。在此基础上，提出了一种基于几何因子和 Nastran 的复合材料气动弹性剪裁优化设计方法。首先以总厚度和几何因子作为设计变量以及以 Nastran 作为求解器，以强度、刚度、颤振和发散速度以及几何因子相关性约束作为约束条件进行结构寻优，得到最优的铺层总厚度和几何因子。其次，以最优几何因子作为目标，进行铺层结构逆问题求解，约束条件为复合材料铺层工艺约束。因几何因子为铺层厚度和铺层顺序的表达式，与传统的多级优化相比，以几何因子作为设计变量可以避免铺层厚度和铺层顺序的解耦，进而获得更大的设计空间，且得到的铺层结构可以满足工艺约束。最后，对一矩形悬臂复合材料层合板进行剪裁设计，使得铺层结构满足气动弹性约束且质量最小。结果显示，运用该优化方法可以得到质量更小且满足工艺约束的铺层结构。

关键词： 复合材料；优化；几何因子；气动弹性剪裁；铺层顺序
中图分类号： TB330.1；V224.3 **文献标志码：** A

Composite aeroelastic tailoring design based on lamination parameters

JIN Peng, SONG Bifeng*, ZHONG Xiaoping, AN Weigang
(School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Composite laminate modeling based on lamination parameters was fulfilled and the parameter input problem of lamination parameters with Nastran was solved. Also, the feasible region of lamination parameters was derived and supplemented with rule of minimum amount of fibers. With the two aspects, an optimization method for composite aeroelastic tailoring based on lamination parameters and Nastran was proposed. First, laminate thickness and lamination parameters were as design variables, with constraints of lamination parameters constraints and structure behavior constraints including strength, stiffness, flutter speed and divergence speed constraints. Second, the inverse problem of optimal lamination parameters to real laminate configuration was solved as a discrete numerical optimization problem just with constraints of composite manufacturing constraints. Because the lamination parameters were functions of laminate thickness and stacking sequence, the optimization method with lamination parameters as design variables could obtain larger design freedom compared with the conventional method with layer thicknesses as design variables. Finally, a cantilever plate numerical example with aeroelastic constraints was used to demonstrate the efficiency of the proposed method. Results show that the optimal laminate configuration obtained by the proposed method satisfies the manufacturing constraints with lighter mass.

Keywords: composites; optimization; lamination parameters; aeroelastic tailoring; stacking sequence

气动弹性剪裁技术就是利用复合材料的刚度方向性和耦合效应使得载荷作用下的翼面结构产生有利的弹性变形，以提高设计性能与静、动气动弹性的优化技术[1-2]。自从 1973 年 Krone 利用复合材料的可设计性进行机翼的气动弹性剪裁提高前掠翼的发散速度以来，国内外相关学者对复合材料气动弹性剪裁进行了广泛的研究工作[3-12]。气动弹性剪裁的理论基础主要包括两个方面：力学分析和优化

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-08-09；**网络出版时间：** 2013-09-14 15:59
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1559.006.html
基金项目： 国家自然科学基金(1110216)
通讯作者： 宋笔锋，教授，博士生导师，研究方向为飞行器总体设计和可靠性安全工程等。 E-mail：bfsong@nwpu.edu.cn

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

技术。力学分析主要是对复合材料的各向异性特性以及层压板的刚度耦合特性(尤其是弯扭刚度耦合)进行的分析，而这种交叉耦合通常是气动弹性剪裁得以实现的基本要素[3]。优化技术主要包括传统的数学规划法和优化准则法以及近些年来得以发展的进化算法。

气动弹性力学分析涉及结构和气动的耦合，分析结果依赖于所选择的气动模型和结构模型的精度与效率。非定常空气动力计算包括片条理论、升力面理论和日渐发展成熟的基于求解 Euler 方程和 Navier-Stokes 方程的 CFD 方法。结构模型从梁模型[4-5]发展到等效板模型[6-7]和有限元模型[8-11]，精度不断提高。依据不同的气动模型和结构模型，众多的气动弹性分析和优化软件被开发出来，包括 TSO，FASTOP，ELFINI，ARGON，COMPASS，NASTRAN，ZAERO 和 ASTROS 等[12]。

对于复合材料优化方法，发展了针对铺层厚度和铺层顺序分级的多级优化方法[12-14]、基于遗传算法(GA)及其他进化算法的铺层顺序优化方法[15-17]、采用几何因子的优化设计方法[18-29]。复合材料优化软件(包括气动弹性剪裁优化设计软件)大多应用多级优化的思想，将复合材料层合板分层厚度也作为设计变量，多级优化虽然设计变量较少，但其将厚度优化和顺序优化分开进行，影响结果的全局最优性；而且分层厚度优化需要事先确定分层组的铺层顺序，该铺层顺序往往会影响铺层厚度的优化结果；此外，分层厚度优化得到的铺层结构一般不满足工艺约束，需要在最优分层厚度的基础上通过一定原则调整铺层顺序，使得铺层方案满足工艺约束，但有时调整结果会使得最终铺层结构违反某些性能约束。基于遗传算法的铺层结构优化设计变量较多，对于大型工程优化问题，尤其是气动弹性剪裁问题，直接应用遗传算法将导致巨额的计算量，限制了其在复合材料优化设计中的工程应用；以复合材料层合板几何因子(Lamination Parameters，LPs)作为设计变量进行复合材料结构设计，不但设计变量少，可以将复合材料优化问题转化为连续优化问题而采用梯度法进行寻优，结构分析次数较少，还能避免传统多级优化方法中的铺层厚度和铺层顺序的解耦问题。此外，刚度矩阵系数为几何因子的线性组合，与以分层厚度作为设计变量相比，降低了优化问题的非线性程度，可以减少陷入局部最优解的概率[18,23]。

然而，几何因子作为有限元软件输入参数的接口问题一直以来都成为限制该方法使用的最大瓶颈。并且国外有关几何因子的文献大多侧重于方法研究而非工程应用，利用几何因子进行复合材料气动弹性剪裁的研究更少。国内有关几何因子的相关文献[25-27]都集中在给定几何因子进行铺层结构求解的算法研究方面。

本文首先基于有限元软件 Nastran 中复合材料分析的基本流程解决了几何因子与 Nastran 的接口问题，实现了基于几何因子的复合材料建模方法。对几何因子相关性研究的成果进行系统总结，并在此基础上根据层组最小铺层比例原则对几何因子可行空间进行推导补充。在此基础上，提出以几何因子作为设计变量的复合材料新型剪裁优化设计方法。并基于 Nastran 的静力分析和气动弹性模块，针对矩形悬臂复合材料层合板平板，以结构质量最小化为目标，以强度、刚度、颤振和发散速度作为约束条件，进行基于几何因子的复合材料气动弹性剪裁优化设计。

1　颤振、发散分析方程

采用 Nastran 中 SOL145 模块的 p-k 法进行颤振速度求解。和 v-g 法相比，p-k 法更适用于优化分析，并能提供更接近实验的计算结果。p-k 法颤振分析方程如下[10]：

$$\left[\boldsymbol{M}_{\mathrm{hh}}p^2+\left(\boldsymbol{B}_{\mathrm{hh}}-\frac{1}{4}\rho cV\boldsymbol{Q}_{\mathrm{hh}}^{\mathrm{I}}/f\right)p+\boldsymbol{k}_{\mathrm{hh}}-\frac{1}{2}\rho V^2\boldsymbol{Q}_{\mathrm{hh}}^{\mathrm{R}}\right]\boldsymbol{u}_{\mathrm{h}}=\boldsymbol{0} \tag{1}$$

式中：$\boldsymbol{M}_{\mathrm{hh}}$ 和 $\boldsymbol{B}_{\mathrm{hh}}$ 分别为质量矩阵和阻尼矩阵；$\boldsymbol{Q}_{\mathrm{hh}}^{\mathrm{R}}$ 和 $\boldsymbol{Q}_{\mathrm{hh}}^{\mathrm{I}}$ 分别为模态气动阻尼矩阵的实部和虚部；p、ρ、c 和 V 分别为特征值、密度、参考弦长和速度；f、$\boldsymbol{k}_{\mathrm{hh}}$ 和 $\boldsymbol{u}_{\mathrm{h}}$ 分别为减缩频率、模态刚度矩阵和模态幅值矩阵。

当减缩频率接近于零时，式(1)即可用于发散速度的计算。

2　几何因子与复合材料分析

2.1　几何因子

根据经典层合板理论(CLT)，层合板的内力-应变关系式为[30]

$$\begin{bmatrix}N\\M\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\boldsymbol{A}&\boldsymbol{B}\\\boldsymbol{B}&\boldsymbol{D}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon^0\\k\end{bmatrix} \tag{2}$$

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

式中：N、M 为单位长度的力和力矩；ε^0 、k 为板中面的应变和曲率；$\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{B}$ 和 $\boldsymbol{D}$ 分别为层合板的面内刚度矩阵、耦合刚度矩阵和弯曲刚度矩阵，可以表示为几何因子与材料常数的线性组合，即

$$\begin{bmatrix}A_{11}\\A_{22}\\A_{12}\\A_{66}\\A_{16}\\A_{26}\end{bmatrix}=h\begin{bmatrix}A_{11}^{*}\\A_{22}^{*}\\A_{12}^{*}\\A_{66}^{*}\\A_{16}^{*}\\A_{26}^{*}\end{bmatrix}=h\begin{bmatrix}U_1 & V_1^A & V_2^A\\ U_1 & -V_1^A & V_2^A\\ U_4 & 0 & -V_2^A\\ U_5 & 0 & -V_2^A\\ 0 & \dfrac{V_3^A}{2} & V_4^A\\ 0 & \dfrac{V_3^A}{2} & V_4^A\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\U_2\\U_3\end{bmatrix} \tag{3}$$

$$\begin{bmatrix}B_{11}\\B_{22}\\B_{12}\\B_{66}\\B_{16}\\B_{26}\end{bmatrix}=\frac{h^2}{4}\begin{bmatrix}B_{11}^{*}\\B_{22}^{*}\\B_{12}^{*}\\B_{66}^{*}\\B_{16}^{*}\\B_{26}^{*}\end{bmatrix}=\frac{h^2}{4}\begin{bmatrix}V_1^B & V_2^B\\ -V_1^B & V_2^B\\ 0 & -V_2^B\\ 0 & -V_2^B\\ \dfrac{V_3^B}{2} & V_4^B\\ \dfrac{V_3^B}{2} & -V_4^B\end{bmatrix}\begin{bmatrix}U_2\\U_3\end{bmatrix} \tag{4}$$

$$\begin{bmatrix}D_{11}\\D_{22}\\D_{12}\\D_{66}\\D_{16}\\D_{26}\end{bmatrix}=\frac{h^3}{12}\begin{bmatrix}D_{11}^{*}\\D_{22}^{*}\\D_{12}^{*}\\D_{66}^{*}\\D_{16}^{*}\\D_{26}^{*}\end{bmatrix}=\frac{h^3}{12}\begin{bmatrix}U_1 & V_1^D & V_2^D\\ U_1 & -V_1^D & V_2^D\\ U_4 & 0 & V_2^D\\ U_5 & 0 & -V_2^D\\ 0 & \dfrac{V_3^D}{2} & V_4^D\\ 0 & \dfrac{V_3^D}{2} & -V_4^D\end{bmatrix}\begin{bmatrix}1\\U_2\\U_3\end{bmatrix} \tag{5}$$

式中：A_{ij}^{*} 、B_{ij}^{*} 和 D_{ij}^{*} 均为正则化刚度系数，用以表示应力-应变关系。材料常量 U 为

$$\begin{bmatrix}U_1\\U_2\\U_3\\U_4\\U_5\end{bmatrix}=\frac{1}{8}\begin{bmatrix}3 & 2 & 3 & 4\\ 4 & 0 & -4 & 0\\ 1 & -2 & 1 & -4\\ 1 & 6 & 1 & -4\\ 1 & -2 & 1 & 4\end{bmatrix}\begin{bmatrix}Q_{11}\\Q_{12}\\Q_{22}\\Q_{66}\end{bmatrix} \tag{6}$$

式中：$Q_{11}=\dfrac{E_{11}}{1-\nu_{12}\nu_{21}}$；$Q_{22}=\dfrac{E_{22}}{1-\nu_{12}\nu_{21}}$；$Q_{12}=\dfrac{\nu_{12}E_{22}}{1-\nu_{12}\nu_{21}}$；$Q_{66}=G_{12}$ 。

几何因子 V_i^A 、V_i^B 、V_i^D 的表达式为

$$V_{[1\,2\,3\,4]}^{A}=\frac{1}{h}\int_{-h/2}^{h/2}[\cos 2\theta \quad \cos 4\theta \quad \sin 2\theta \quad \sin 4\theta]\mathrm{d}z \tag{7}$$

$$V_{[1\,2\,3\,4]}^{B}=\frac{4}{h^2}\int_{-h/2}^{h/2}[\cos 2\theta \quad \cos 4\theta \quad \sin 2\theta \quad \sin 4\theta]z\mathrm{d}z \tag{8}$$

$$V_{[1\,2\,3\,4]}^{D}=\frac{12}{h^3}\int_{-h/2}^{h/2}[\cos 2\theta \quad \cos 4\theta \quad \sin 2\theta \quad \sin 4\theta]z^2\mathrm{d}z \tag{9}$$

2.2　几何因子的物理描述

为了探讨几何因子的性质及其物理描述，将面内刚度矩阵和弯曲刚度矩阵与几何因子的关系表达为[24]

$$\boldsymbol{A}=h(\boldsymbol{\Gamma}_0+\boldsymbol{\Gamma}_1V_1^{\mathrm{A}}+\boldsymbol{\Gamma}_2V_2^{\mathrm{A}}+\boldsymbol{\Gamma}_3V_3^{\mathrm{A}}+\boldsymbol{\Gamma}_4V_4^{\mathrm{A}}) \tag{10}$$

$$\boldsymbol{D}=\frac{h^3}{12}(\boldsymbol{\Gamma}_0+\boldsymbol{\Gamma}_1V_1^{\mathrm{D}}+\boldsymbol{\Gamma}_2V_2^{\mathrm{D}}+\boldsymbol{\Gamma}_3V_3^{\mathrm{D}}+\boldsymbol{\Gamma}_4V_4^{\mathrm{D}}) \tag{11}$$

其中材料常量矩阵可以表示为

$$\boldsymbol{\Gamma}_0=\begin{bmatrix}U_1 & U_4 & 0\\ U_4 & U_1 & 0\\ 0 & 0 & U_5\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_1=\begin{bmatrix}U_2 & 0 & 0\\ 0 & -U_2 & 0\\ 0 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_2=\begin{bmatrix}0 & 0 & U_2/2\\ 0 & 0 & U_2/2\\ U_2/2 & U_2/2 & 0\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_3=\begin{bmatrix}U_3 & -U_3 & 0\\ -U_3 & U_3 & 0\\ 0 & 0 & -U_3\end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Gamma}_4=\begin{bmatrix}0 & 0 & U_3\\ 0 & 0 & -U_3\\ U_3 & -U_3 & 0\end{bmatrix}$$

$\boldsymbol{\Gamma}_0$ 对应着准各向同性层合板正则化面内刚度矩阵，因此若所有的几何因子都为 0，只有 $\boldsymbol{\Gamma}_0$ 对刚度矩阵有贡献，则层合板为准各向同性层合板。所以可以说几何因子的作用是在各向同性的基础上引入各向异性而改变层合板刚度属性。

$\boldsymbol{\Gamma}_1$ 改变 A_{11} 和 A_{22} ，即影响轴向刚度。当 V_1^{A} 趋近于 1 时，A_{11} 增大而 A_{22} 减小，意味着材料坐标系内 0°铺层增加。当 V_1^{A} 趋近于 −1 时，A_{22} 增大而 A_{11} 减小，意味着材料坐标系内 90°铺层增加。

$\boldsymbol{\Gamma}_2$ 和 $\boldsymbol{\Gamma}_4$ 改变 A_{16} 和 A_{26} ，即影响拉剪耦合。当 $V_2^{\mathrm{A}}=V_4^{\mathrm{A}}=0$ 时，层合板为均衡层合板，不存在拉剪耦合。

$\boldsymbol{\Gamma}_3$ 改变 A_{11}、A_{22}、A_{12} 和 A_{66} 。当 V_3^{A} 趋近于 1 时，A_{11} 和 A_{22} 增加而 A_{12} 和 A_{66} 减小，即纵向和横

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

向刚度增加而剪切刚度减小，即 0°和 90°铺层增加而 45°铺层减小。当 V_3^A 趋近于−1 时，A_{12} 和 A_{66} 增加而 A_{11} 和 A_{22} 减小。

上面的分析同样适用于弯曲几何因子对弯曲刚度矩阵的影响。

2.3　几何因子的可行空间

由式(7)～式(9)可知，几何因子的取值范围为[−1,1]。然而各几何因子具有高度的耦合关系，并不是相互独立的，必须给出几何因子之间的约束关系，以保证实际存在的铺层结构与得到的几何因子相匹配。

2.3.1　理论可行空间

Miki[18]首次推导了对称均衡层合板的面内几何因子 V_1^A 和 V_2^A 的可行域问题，如图 1 所示，并随后证明了弯曲几何因子 V_1^D 和 V_2^D 之间也存在着相同的相关性约束。Grenestedt 和 Gudmundson[19]证明了 12 个几何因子被约束为一个凸可行空间。Fukunaga 和 Vanderplaats[20]描述了 4 个面内几何因子之间的解析关系式，以及不考虑面内弯曲耦合的 4 个弯曲几何因子的相互关系。Diaconu[21]总结了几何因子相关性约束的研究成果，给出了 12 个几何因子部分约束关系，如图 2 所示。并通过变分法推导了由 12 个超平面组成边界的 12 个几何因子的约束空间，通过最大化式(12)中的函数进行铺层函数(Lay - up Function)确定，进而求解超平面，具体推导过程见参考文献[21]。

$$F[\theta(\bar{z})]=\sum_{i=1}^{4}k_i^A V_i^A+k_i^B V_i^B+k_i^D V_i^D=\int_0^1 G[\bar{z},\theta(\bar{z})] \tag{12}$$

式中：

$$\int_0^1 G[\bar{z},\theta(\bar{z})]=\sum_{i=1}^{4}g_i(\bar{z})f_i[\theta(\bar{z})]$$

$$g_i(\bar{z})=\frac{1}{2}k_i^A+k_i^B\bar{z}+\frac{3}{2}k_i^D\bar{z}^2$$

$$\boldsymbol{f}_{[1\,2\,3\,4]}=[\theta(\bar{z})]=$$

$$[\cos 2\theta(\bar{z})\quad \sin 2\theta(\bar{z})\quad \cos 4\theta(\bar{z})\quad \sin 4\theta(\bar{z})]$$

$$\sum_{i=1}^{4}[(k_i^A)^2+(k_i^B)^2+(k_i^D)^2]=1$$

本文中采用 Diaconu 给出的用于描述由 0°、45°、−45°和 90°铺层角组成的对称层合板的几何因子约束表达式作为几何因子相关性约束条件。

$$2|V_1^X|-V_2^X-1\leqslant 0,\qquad X=\mathrm{A},\mathrm{D} \tag{13a}$$

$$2|V_3^X|+V_2^X-1\leqslant 0,\qquad X=\mathrm{A},\mathrm{D} \tag{13b}$$

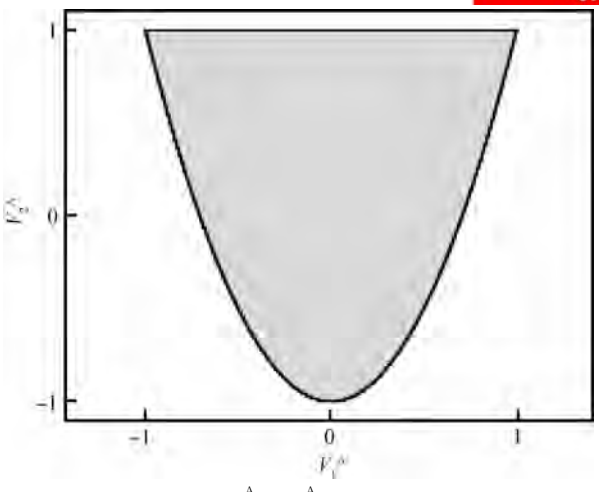


图 1　V_1^A 和 V_2^A 的可行空间

Fig. 1　Feasible region of V_1^A and V_2^A

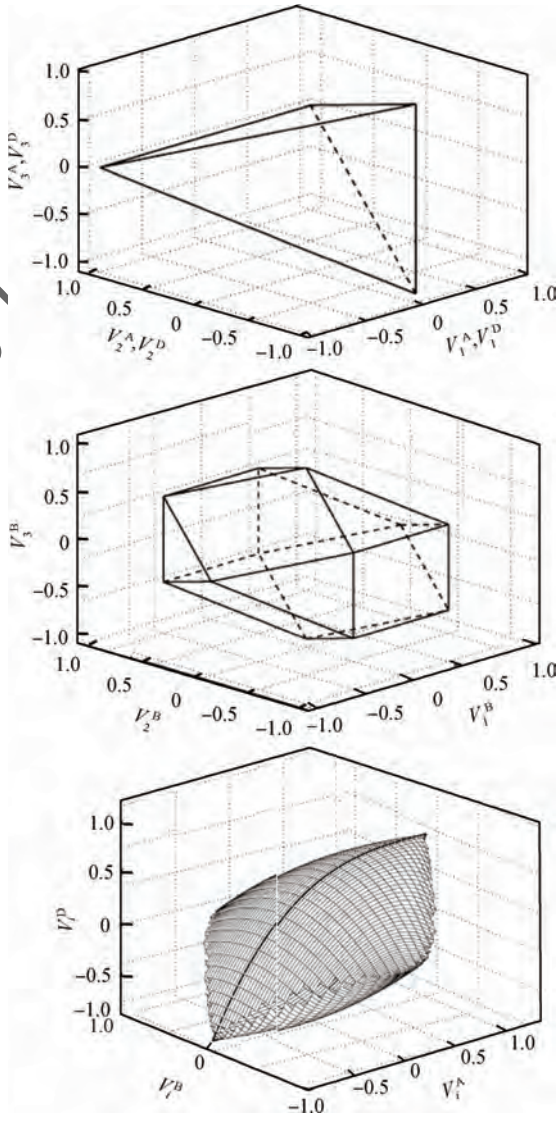


图 2　几何因子的可行空间

Fig. 2　Feasible region of lamination parameters

复合材料学报 http://bclxb.

赠阅 复合材料学报

$$4(V_i^{\mathrm{D}}-1)(V_i^{\mathrm{A}}-1)\leqslant(V_i^{\mathrm{A}}-1)^4,\quad i=1,2,3 \tag{14a}$$

$$4(V_i^{\mathrm{D}}+1)(V_i^{\mathrm{A}}+1)\leqslant(V_i^{\mathrm{A}}+1)^4,\quad i=1,2,3 \tag{14b}$$

$$16(2V_1^{\mathrm{D}}-V_2^{\mathrm{D}}-1)(2V_1^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}-1)\geqslant(2V_1^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}-1)^4 \tag{15a}$$

$$16(2V_1^{\mathrm{D}}+V_2^{\mathrm{D}}+1)(2V_1^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}+1)\geqslant(2V_1^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}+1)^4 \tag{15b}$$

$$16(2V_1^{\mathrm{D}}-V_2^{\mathrm{D}}+3)(2V_1^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}+3)\geqslant(2V_1^{\mathrm{A}}-2V_2^{\mathrm{A}}+3)^4 \tag{15c}$$

$$16(2V_1^{\mathrm{D}}+V_2^{\mathrm{D}}-3)(2V_1^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}-3)\geqslant(2V_1^{\mathrm{A}}+2V_2^{\mathrm{A}}-3)^4 \tag{15d}$$

$$16(2V_3^{\mathrm{D}}-V_2^{\mathrm{D}}+1)(2V_3^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}+1)\geqslant(2V_3^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}+1)^4 \tag{16a}$$

$$16(2V_3^{\mathrm{D}}+V_2^{\mathrm{D}}-1)(2V_3^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}-1)\geqslant(2V_3^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}-1)^4 \tag{16b}$$

$$16(2V_3^{\mathrm{D}}-V_2^{\mathrm{D}}-3)(2V_3^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}-3)\geqslant(2V_3^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}-3)^4 \tag{16c}$$

$$16(2V_3^{\mathrm{D}}+V_2^{\mathrm{D}}+3)(2V_3^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}+3)\geqslant(2V_3^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}+3)^4 \tag{16d}$$

$$4(V_1^{\mathrm{D}}-V_3^{\mathrm{D}}-1)(V_1^{\mathrm{A}}-V_3^{\mathrm{A}}-1)\geqslant(V_1^{\mathrm{A}}-V_3^{\mathrm{A}}-1)^4 \tag{17a}$$

$$4(V_1^{\mathrm{D}}+V_3^{\mathrm{D}}+1)(V_1^{\mathrm{A}}+V_3^{\mathrm{A}}+1)\geqslant(V_1^{\mathrm{A}}+V_3^{\mathrm{A}}+1)^4 \tag{17b}$$

$$4(V_1^{\mathrm{D}}-V_3^{\mathrm{D}}+1)(V_1^{\mathrm{A}}-V_3^{\mathrm{A}}+1)\geqslant(V_1^{\mathrm{A}}-V_3^{\mathrm{A}}+1)^4 \tag{17c}$$

$$4(V_1^{\mathrm{D}}+V_3^{\mathrm{D}}-1)(V_1^{\mathrm{A}}+V_3^{\mathrm{A}}-1)\geqslant(V_1^{\mathrm{A}}+V_3^{\mathrm{A}}-1)^4 \tag{17d}$$

2.3.2　最小铺层比例约束

此外，在层合板设计工艺中，一般需要满足铺层最小比例约束条件，对于 0°、90°、±45°铺层最小铺层比例应大于 p 值(如 6%～10%)，根据面内几何因子与分层厚度的关系，可以得到：

$$V_1^{\mathrm{A}}=\frac{n_0-n_{90}}{n} \tag{18}$$

$$V_2^{\mathrm{A}}=\frac{n_0+n_{90}-n_{45}-n_{-45}}{n} \tag{19}$$

$$V_3^{\mathrm{A}}=\frac{n_{45}-n_{-45}}{n} \tag{20}$$

式中：n_0、n_{90}、n_{45} 和 n_{-45} 分别表示 0°、90°、45°和−45°铺层层数。

由此可以得出铺层最小铺层比例应大于 p 值时面内几何因子的相关性约束表达式为

$$2V_1^{\mathrm{A}}+V_2^{\mathrm{A}}\geqslant 4p-1 \tag{21}$$

$$2V_2^{\mathrm{A}}-V_1^{\mathrm{A}}\geqslant 4p-1 \tag{22}$$

$$2V_3^{\mathrm{A}}-V_2^{\mathrm{A}}\geqslant 4p-1 \tag{23}$$

所以在考虑铺层最小铺层比例约束时需要在几何因子相关性约束条件中增加式(21)～式(23)，以进一步限制几何因子寻优空间。

2.4　几何因子与 Nastran 接口技术

Nastran 进行复合材料分析一般是通过 PCOMP 卡片定义层合板结构(包括所有铺层的材料、厚度与角度)，然后根据用户定义的铺层(PCOMP)和层合板理论计算出其等效的壳单元属性 PSHELL，进而进行有限元分析，等效方法如图 3所示[31]。对于一般的壳单元，PSHELL 卡片(见图 4(a))包含 4 种材料属性，分别为面内刚度材料属性(MID1)、弯曲刚度材料属性(MID2)、横向剪切刚度材料属性(MID3)和面内弯曲耦合刚度材料属性(MID4)。4 种材料属性分别通过 4 个 MAT2 卡片(见图 4(b))定义。其中，横向剪切刚度材料属性适用于厚板理论(考虑横向剪切刚度)。

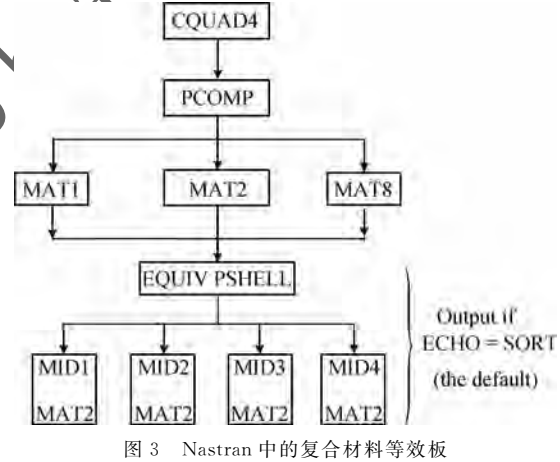


图 3　Nastran 中的复合材料等效板

Fig. 3　Composite equivalent plates of Nastran

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PSHELL	PID	MID1	T	MID2	12//T^3	MID3	TS/T	NSM	
	Z1	Z2	MID4						

(a) PSHELL card

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MAT2	MID	G11	G12	G13	G22	G23	G33	RHO	
	A1	A2	A3	TREF	GE	ST	SC	SS	

(b) MAT2 card

图 4　PSHELL 卡片和 MAT2 卡片格式

Fig. 4　Format of PSHELL card and MAT2 card

PSHELL 卡片中的 T 为层合板厚度，12 I/T^3 为弯曲刚度系数。Nastran 根据 PSHELL 卡片中的这两个参数和 MAT2 中的材料属性矩阵计算层合板

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

的 $\boldsymbol{A}$、$\boldsymbol{B}$、$\boldsymbol{D}$ 矩阵，从而进行层合板结构分析。MAT2 卡片中的材料属性矩阵 $\boldsymbol{G}$ 通过面内应力-应变关系式进行计算：

$$\begin{bmatrix}\sigma_x\\ \sigma_y\\ \sigma_{xy}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}G_{11} & G_{12} & G_{13}\\ G_{12} & G_{22} & G_{23}\\ G_{13} & G_{23} & G_{33}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_x\\ \varepsilon_y\\ \varepsilon_{xy}\end{bmatrix} \tag{24}$$

式中：面内刚度材料属性(MID1)对应的 MAT2 卡片中的 G_{ij} 为正则化面内刚度矩阵系数 A_{ij}^{*}，弯曲刚度材料属性(MID2)对应的 MAT2 卡片中的 G_{ij} 为正则化弯曲刚度矩阵系数 D_{ij}^{*}，面内弯曲耦合刚度材料属性(MID4)对应的 MAT2 卡片中的 G_{ij} 为正则化耦合刚度矩阵系数 B_{ij}^{*}（对于对称层合板，B_{ij}^{*} 为 0）。由此可知，可以通过使用 PSHELL 属性卡片和 MAT2 材料卡片输入层合板厚度和正则化刚度系数的方法进行层合板单元刚度属性定义，从而实现基于几何因子的层合板刚度属性建模。

3　优化流程

基于几何因子的两级优化策略为：(1)刚度(包括面内刚度、弯曲刚度和耦合刚度)优化，即把层合板厚度和几何因子作为设计变量，通过梯度法进行寻优，得到满足结构性能约束且使得层合板重量最轻的厚度和几何因子；(2)铺层结构逆问题求解，将该问题构造成一个优化问题，以第 1 级优化中得到的最优几何因子作为目标几何因子，以最优厚度的离散值(第 1 级得到的最优厚度通常为连续值而不满足单层厚度要求)作为固定厚度，进行铺层顺序优化，以获得满足工艺约束且与目标几何因子一致或接近的铺层结构。

对于工程中常用的由 0°、90°、±45°组成的对称层合板，耦合刚度矩阵消失，且 $V_4^{\mathrm{A}}=V_4^{\mathrm{D}}=0$，所以其两级优化模型为

(1)第 1 级优化：刚度优化。

$$\min\quad f(t)$$

$$\text{s.t.}\begin{cases} g_j(t,V_i^{\mathrm{A}},V_i^{\mathrm{D}})\leqslant 0\quad (i=1,2,3;\ j=1,2,\cdots,n_{\mathrm{c}})\\ t_{\mathrm{lower}}\leqslant t\leqslant t_{\mathrm{upper}}\\ -1\leqslant V_i^{A}\leqslant 1\\ -1\leqslant V_i^{D}\leqslant 1\end{cases} \tag{25}$$

式中：$f(t)$ 为目标函数；$g_j(j=1,2,\cdots,n_{\mathrm{c}},n_{\mathrm{c}}$ 为约束个数)为约束条件；t 为层合板厚度；t_{lower} 和 t_{upper} 分别为厚度的上下限。

其中目标函数为结构重量，约束条件包括强度约束、刚度约束、颤振和发散速度约束以及几何因子相关性约束。第 1 级设计变量为层合板厚度 t、面内几何因子 V_i^{A} 和弯曲几何因子 V_i^{D}，为连续优化问题，采用序列二次规划(SQP)进行求解。

需要说明的是，采用铺层厚度和几何因子作为设计变量进行结构分析时，其输出的应变结果包括两种格式：(1)输出中面的应变与曲率；(2)输出最外层的应变值。因为缺少单层信息，如单层厚度、位置与角度，所以无法计算单层的正轴应力和应变，导致几种强度失效理论(包括 Tsai - Hill 强度理论、Hoffman 理论和 Tsai - Wu 理论等)无法适用。

虽然复合材料层合板应力分布比较复杂，如图 5所示，铺层应力在各个分层内是线性变化的，但从整个层合板来看应力不是线性变化，而是分段线性变化。而层合板的应变比较简单，应变是层压板厚度的线性函数。在层压板的最外层，应变最大[32]。

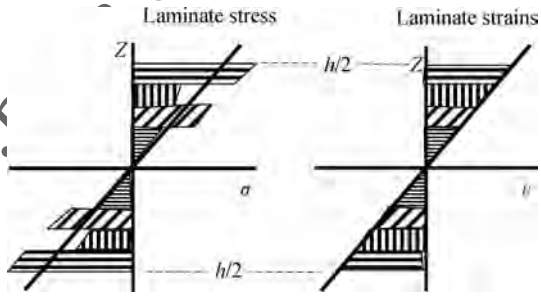


图 5　复合材料层合板应力-应变分布

Fig. 5　Strain and stress distribution of composite laminate

因此，把层合板上/下表面(1/2 板厚)处的应变(拉应变、压应变、剪应变)作为工作应变，按损伤容限确定设计许用应变进行强度校核。

(2)第 2 级优化：铺层结构逆问题求解。

$$\min\quad f(\theta)=\sum_{i=1}^{3}\left[(V_i^{\mathrm{A}}-V_{\mathrm{iopt}}^{\mathrm{A}})^2+(V_i^{\mathrm{D}}-V_{\mathrm{iopt}}^{\mathrm{D}})^2\right]$$

$$\text{s.t.}\quad g_j(\theta)\leqslant 0,\ \theta\in\{0°,45°,-45°,90°\} \tag{26}$$

式中：$V_{\mathrm{iopt}}^{\mathrm{A}}$ 与 $V_{\mathrm{iopt}}^{\mathrm{D}}$ 为第 1 级优化得到的最优几何因子；V_i^{A} 与 V_i^{D} 为实际铺层结构对应的几何因子。目标函数为铺层结构与目标几何因子偏差最小，约束条件为复合材料工艺约束。第 2 级优化中设计变量为铺层角度 θ，属于离散优化问题，采用遗传算法进行铺层结构逆问题求解。

虽然整个优化过程分为两级，但是和传统分级优化相比，在第 1 级中已经得到理论意义上的最优

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

刚度，即最优铺层结构(包括铺层厚度和铺层顺序)；第 2 级优化只是进行逆问题求解，旨在找到一个和最优刚度相匹配且满足工艺约束的实际铺层结构，且该级优化为数值计算，不需要进行结构分析。

本文基于 Nastran 作为求解器和几何因子作为设计变量的复合材料气动弹性剪裁设计流程如图 6 所示。

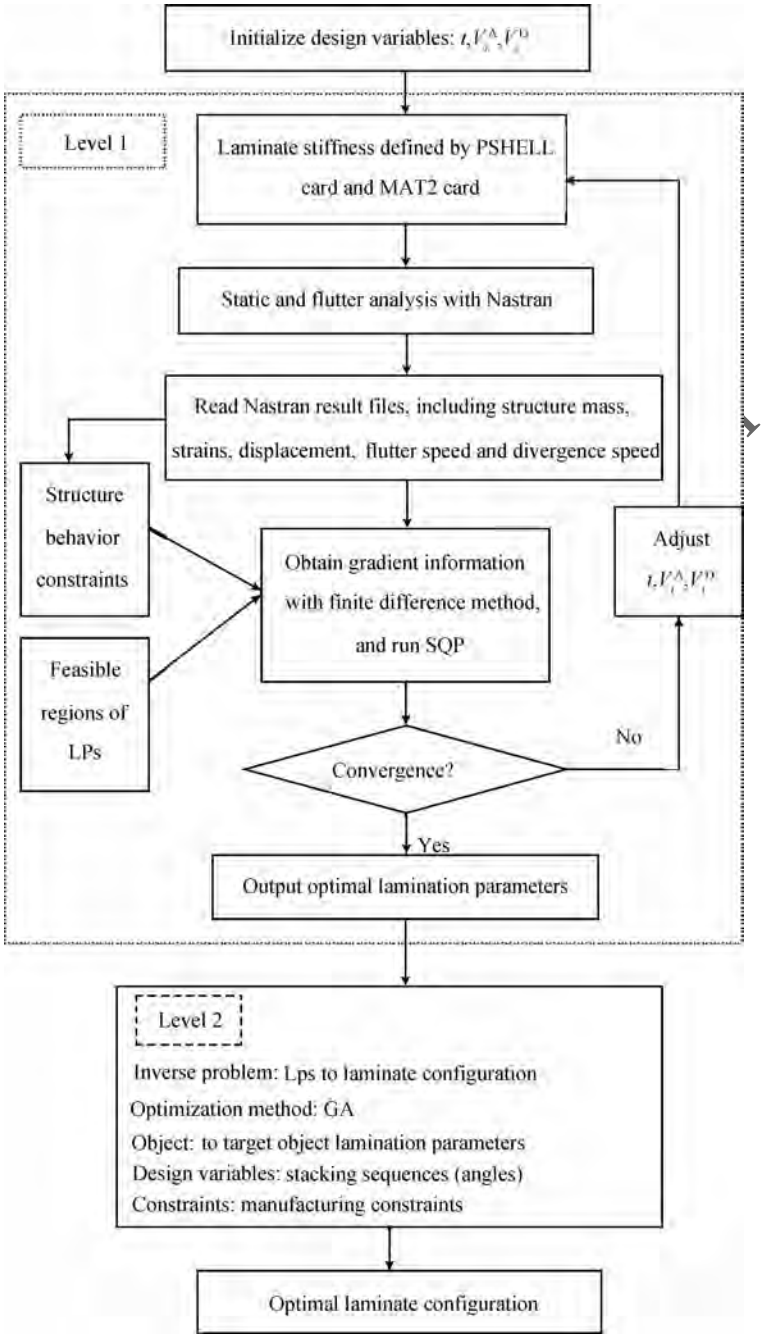


图 6　气动弹性剪裁设计流程

Fig. 6　Flowchart of aeroelastic tailoring design

4　算　例

采用本文提出的优化方法对复合材料平板进行剪裁设计。平板模型如图 7 所示，长为 0.3 m，宽为 0.1 m，左端固持，右端的 11 个结点都施加了 20 N的法向力。选用的材料为 T300/QY8911，材料属性如表 1 所示。优化目标为结构重量最小，结构性能约束条件包括：(1) 最大位移约束不大于 0.2 m；(2)应变约束采用最外两层 3 个方向上的工作应变不超过设计许用应变，参考国内外复合材料

赠阅 复合材料学报

主承力构件的设计应变水平，综合考虑国内复合材料构件的工艺制造水平以及其他限制条件，采用表 2所示的设计许用应变值[33]；(3)颤振(发散)速度约束不小于 600 m/s。

为了验证本文优化方法的性能，采用以下两种方法对本问题进行优化求解。

方法 1　固定层组铺层顺序，如图 8 所示，以各层组铺层数作为设计变量。

方法 2　采用本文的两级优化方法进行求解。



图 7　复合材料平板有限元模型

Fig. 7　Finite element model of composite plate

表 1　T300/QY8911 材料属性

Table 1　Material properties of T300/QY8911

E_{11}/ GPa	E_{22}/ GPa	μ_{12}	G/ GPa	ρ/ (kg·m^{-3})	t_{ply}/ mm
127.56	13.03	0.3	6.41	1 577.76	0.125

表 2　复合材料结构设计许用值

Table 2　Design allowable values of composite structure

Compressive design allowable	Tensile design allowable	Shear design allowable
0.04	0.04	0.04

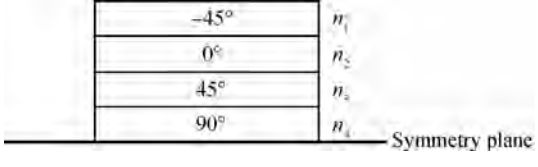


图 8　复合材料层组铺层顺序

Fig. 8　Stacking sequence of composite layers

方法 1 优化结果　此为离散变量优化问题，为了获得全局最优解，优化方法采用遗传算法。得到各层组最优层数如表 3 所示，铺层厚度为 44 层，结构重量为 0.239 kg。

方法 2 优化结果　第 1 级优化(刚度优化)以平板的铺层厚度及面内几何因子和弯曲几何因子为设计变量，共 7 个。利用 SQP 优化得到的最优厚度和几何因子如表 4 所示。得到的质量迭代曲线如图 9所示。

第 1 级优化得到的最优厚度为 37.926 层，为了尽量保证第 2 级优化得到的铺层结构满足约束，层数离散值需取 38 层。第 2 级优化(铺层结构逆问题求解)以第 1 级优化得到的几何因子为目标几何因子，用 $\theta_i=1$、2、3、4 分别表示第 i 层铺层角度为 0°、45°、90°、−45°，进而实现铺层顺序的优化。利用 GA 得到与目标几何因子最为接近的铺层结构，如表 5 所示，其结构质量为 0.207 kg，比方法 1 得到的优化结果质量轻 13.6%。

方法 1 最优结果约束统计情况如表 6 所示，对应的 v－g 与 v－f 曲线如图 10 所示。从约束满足情况来看，优化结果还没有完全达到约束边界，这是由于将单层厚度固定，即在优化过程中考虑了一

表 3　复合材料层组厚度优化结果

Table 3　Optimal results of composite layer thickness

n_1	n_2	n_3	n_4	Total number
4	8	5	5	44

Note: n_1, n_2, n_3 and n_4 are the number of plies of −45°, 0°, 45° and 90°.

表 4　复合材料平板刚度优化结果(第 1 级优化)

Table 4　Stiffness optimization results of composite plate (the first level optimization)

Parameter	Result
T(continuous)	0.004 740 75 m(37.926 plies)
T(rounded)	38 plies
V_1^A	0.042 098 8
V_2^A	−0.207 711
V_3^A	0.052 292
V_1^D	0.230 061
V_2^D	−0.400 421
V_3^D	−0.071 144

Note: T is the thickness of panel, V_i^A is the membrane lamination parameters, V_i^D is the flexural lamination parameters.

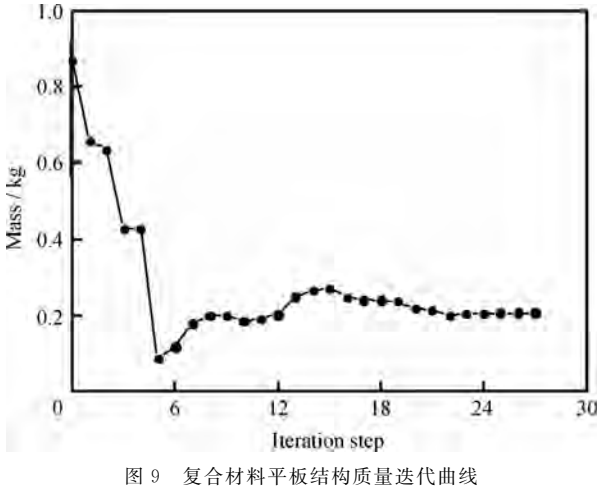


图 9　复合材料平板结构质量迭代曲线

Fig. 9　Structure mass iteration curve of composite plate

复合材料学报 http://hclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 5　复合材料平板铺层优化结果(第 2 级优化)

Table 5　Laminate configuration optimization results of composite plate (the second level optimization)

Lamination parameter	V_1^A	V_2^A	V_3^A	V_1^D	V_2^D	V_3^D
	0	−0.157 895	0.052 632	0.226 564	−0.401 078	−0.070 710
Stacking sequence	[45/0/−45/0/−45/45/−45$_3$/45$_2$/90/0/45/90/0/90/45/90]s					

表 6　层组厚度优化方法和几何因子优化方法结果对比

Table 6　Optimization results comparison of the layer thickness-based method and lamination parameters-based method

Method	Vertical displacement/m	Strain/10^{-6}			Flutter speed/(m·s^{-1})	Divergence speed/(m·s^{-1})
		x	y	xy		
Method 1	0.009 82	−573	779	−552	615.3	625.4
Method 2, Level 1	0.019 99	−839	1 610	−1 216	600.1	752.5
Method 2, Level 2	0.019 95	−834	1 609	−1 213	602.2	755.1

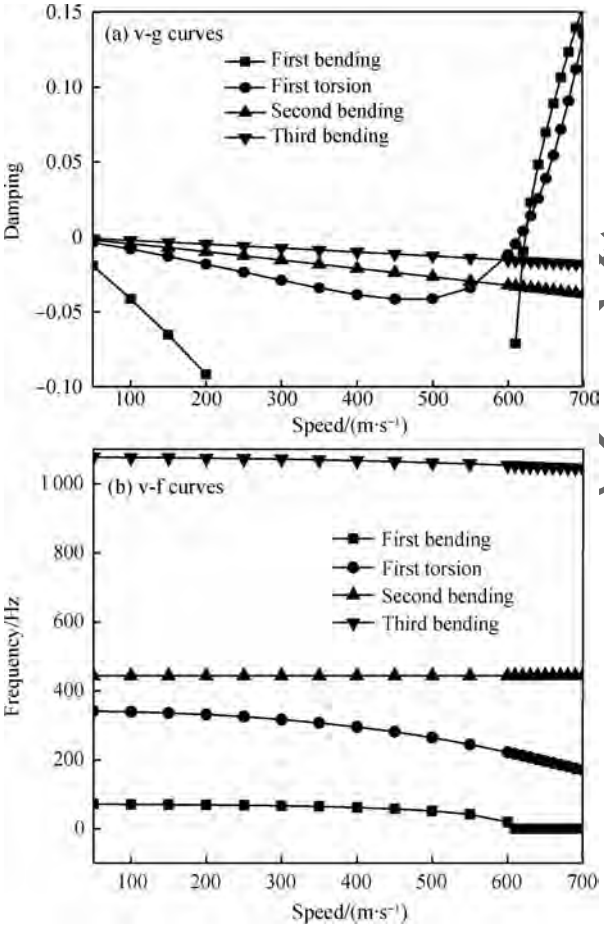


图 10　层组厚度优化方法优化结果的 v－g 曲线与 v－f 曲线

Fig. 10　v－g and v－f curves of optimal results by layer thickness-based optimization method

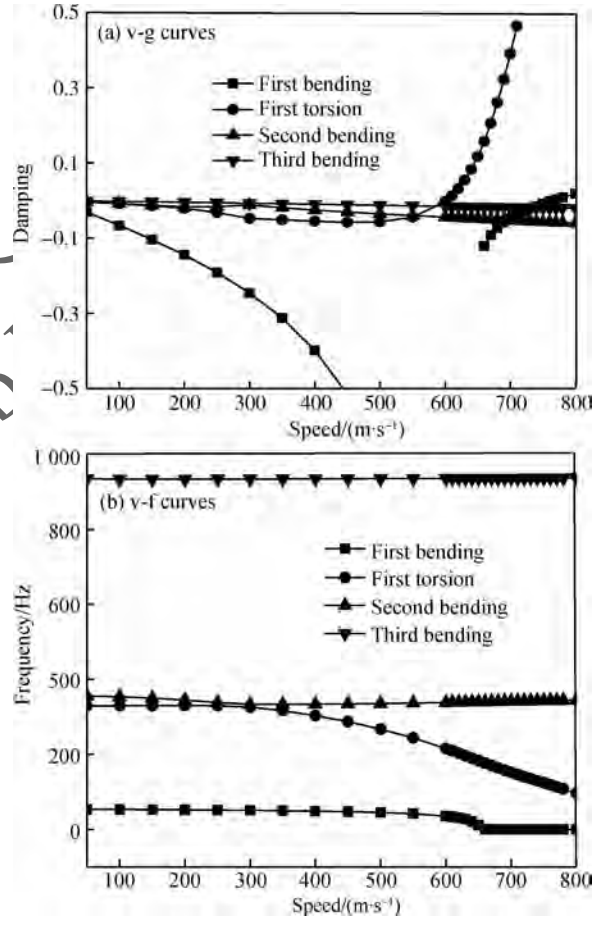


图 11　几何因子优化方法优化结果的 v－g 曲线与 v－f 曲线

Fig. 11　v－g and v－f curves of optimal results by lamination parameters-based optimization method

部分工艺约束，使得优化结果在满足单层厚度固定这一工艺约束的同时稍微偏离于结构性能约束边界。

方法 2 第 1 级优化得到的最优几何因子与第 2 级得到的实际铺层结构的约束满足情况如表 6 所示。铺层结构对应的 v－g 与 v－f 曲线如图 11 所示。

从结果对比可以看出，本文优化方法第 1 级优化结果与第 2 级优化结果非常吻合，垂向位移、拉压应变、颤振速度和发散速度几乎一致，说明第 2 级得到的实际铺层结构与最优几何因子相匹配。而与方法 1 优化结果相比，从约束满足情况来看，方法 2 得到的优化结果材料利用更充分，结果更轻。

赠阅 复合材料学报

这意味着采用几何因子作为设计变量有更大的设计空间。此外，以层组层数作为设计变量得到的优化结构违反了工艺约束(连续铺层层数不超过 4 层)，无法直接进行工程应用，需要通过一定的方式进行调整，而调整后的铺层结构往往不一定能保证满足约束条件。本文优化方法中的第 2 级优化为实际铺层结构求解，得到的最终铺层满足工艺约束和结构性能约束。

从算例的两种方法优化结果来看，结构强度约束(即应变约束)几乎没起到作用，而颤振速度约束为临界约束。本文算例的目的是验证几何因子作为设计变量对于气动弹性剪裁问题的有效性，所以在选择约束条件时，有意将气动弹性性能约束(即颤振速度约束和发散速度约束)作为主动约束。在下一步的机翼气动弹性剪裁设计工作中，将结合工程实际情况，合理选择约束条件，得到更具有工程应用价值的铺层结构。

5 结 论

(1) 提出的基于几何因子的复合材料剪裁优化设计方法，与传统采用遗传算法进行铺层优化相比，设计变量大幅减少，计算量较小；相较于传统的多级优化方法，新方法将铺层厚度和铺层顺序同步优化，避免了铺层厚度与铺层顺序的解耦，结果更趋近于最优解。

(2) 解决了几何因子与 Nastran 间的参数输入问题，对几何因子可行空间根据最小铺层比例原则进行推导补充，并提出了基于 Nastran 作为求解器的复合材料气动弹性剪裁优化设计方法。对于悬臂平板机翼进行优化设计，结果显示与采用层组厚度作为设计变量相比，采用本文方法得到的结构质量进一步减小 13.6%。

参考文献：

[1] Shirk M H, Hertz T J, Weisshaar T A. Aeroelastic tailoring theory, practice, and promise [J]. Journal of Aircraft, 1986, 23(1): 6-18.

[2] 万志强，杨 超. 利用 MSC. Nastran 进行复合材料飞机的气动弹性剪裁设计 [C]// MSC. Software 中国用户论文集，2002.
Wan Zhiqiang, Yang Chao. Aeroelastic tailoring design of composite aircraft using MSC. Nastran. [C]// MSC. Software Users of China, 2002.

[3] 张桂江. 飞行器复合材料结构弹性刚度剪裁优化设计技术研究 [D]. 西安：西北工业大学航空学院，2006.
Zhang Guijiang. Optimal design techniques study with the elastic tailoring application of the aircraft composite structures [D]. Xi'an: School of Aeronautical, North-western Polytechnical University, 2006.

[4] Weisshaar T A. Aeroelastic tailoring of forward swept composite wings [J]. Journal of Aircraft, 1981, 18(8): 669-676.

[5] Librescu L, Song O. On the static aeroelastic tailoring of composite aircraft swept wings modeled as thin-walled beam structures [J]. Composite Engineering, 1992, 2(5-7): 492-517.

[6] Meirovitch L, Seitz T L. Structural modeling for optimization of low aspect ratio composite wings [J]. Journal of Aircraft, 1995, 32(5): 1114-1123.

[7] Lillico M. Aeroelastic optimization of composite wings using the dynamic stiffness method [J]. Aeronautical Journal, 1997, 101(1002): 77-86.

[8] 万志强，杨 超，郦正能. 混合遗传算法在气动弹性多学科优化中的应用 [J]. 北京航空航天大学学报，2004，30(112)：1142-1146.
Wan Zhiqiang, Yang Chao, Li Zhengneng. Application of hybrid genetic algorithm in aeroelastic multidisciplinary optimization [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2004, 30(112): 1142-1146.

[9] 刘 钢，孙宪学，陈文浦. 一种面向工程的气动弹性剪裁技术 [J]. 航空计算技术，2006，36(5)：73-75.
Liu Gang, Sun Xianxue, Chen Wenfu. A technique of engineering-oriented aeroelasticity tailoring aeronautical computing technique [J]. Aeronautical Computing Tech-nique, 2006, 36(5): 73-75.

[10] 谭申刚，万志强. 基于现代优化方法的气动弹性建模与设计技术 [J]. 工程力学，2008，25(8)：235-240.
Tan Shengang, Wang Zhiqiang. Aeroelastic modeling and design technology based on modern optimization methods [J]. Engineering Mechanics, 2008, 25(8): 235-240.

[11] 王红伟，王志瑾. 复合材料前掠翼的气动弹性优化 [J]. 飞机设计，2011，31(4)：24-29.
Wang Hongwei, Wang Zhijin. Aeroelastic optimization for forward-swept wing of composite material [J]. Aircraft Design, 2011, 31(4): 24-29.

[12] 晏 飞，王利京. 带有气动弹性约束的复合材料翼面结构优化[C]//第七届全国空气弹性学术交流会，2001：146-159.
Yan Fei, Wang Lijing. Composite wing structure optimization with aeroelastic constraints[C]// The 7th Aeroelastic Academic Exchange Proceeding, 2001: 146-159.

[13] 李为吉，辜 曦. 复合材料结构的优化设计 [J]. 宇航学报，1990，2(1)：35-43.
Li Weiji, Gu Xi. Optimal design of composite structure [J]. Journal of Astronautics, 1990, 2(1): 35-43.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

[14] 李太鹏，徐元铭. 基于PATRAN/NASTRAN的复合材料结构铺层的分级优化设计方法 [J]. 固体火箭技术，2004，27(4)：308-311，315.
Li Taipeng，Xu Yuanming. A multilevel optimization for layer design of composite structures based on PATRAN/NASTRAN [J]. Journal of Solid Rocket Technology，2004，27(4)：308-311，315.

[15] Riche L R，Haftka R T. Optimization of laminate stacking sequence for buckling load maximization by genetic algorithm [J]. AIAA Journal，1993，31(5)：951-956.

[16] 修英姝，崔德刚. 复合材料层合板稳定性的铺层优化设计 [J]. 工程力学，2005，22(6)：212-216.
Xiu Yingshu，Cui Degang. Ply optimization design for stability of composite laminates [J]. Engineering Mechanics，2005，22(6)：212-216.

[17] 杨智春，张立新，谭光辉. 基于遗传算法的复合材料壁板热颤振优化设计 [J]. 宇航学报，2008，29(4)：1451-1456.
Yang Zhichun Zhang Lixin，Tan Guanghui. Stacking sequence optimization of laminated composite panels for maximum flutter speed [J]. Journal of Astronautics，2008，29(4)：1451-1456.

[18] Miki M. Material design of composite laminates with required in-plane elastic properties [C]// Proceedings of the fourth International Conference on Composite Materials，1982：1725-1731.

[19] Grenestedt J L，Gudmundson P. Layup optimization of composite material structures [C]// Proceedings of IUTAM Symposium on Optimal Design with Advanced Material，1993：311-336.

[20] Fukunaga H，Vanderplaats G N. Stiffness optimization of orthotropic laminated composites using lamination parameters [J]. AIAA Journal，1991，29(4)：641-646.

[21] Diaconu C G. Layup optimization for buckling of laminated composite shells with restricted layer angles [J]. AIAA Journal，2004，42(10)：2153-2163.

[22] Liu B，Haftk R T. Single-level composite wing optimization based on flexural lamination parameters [J]. Structural and Multidisciplinary Optimization，2004，26：111-120.

[23] Herencia J E，Haftka R T，Weaver P M，et al. Lay-up optimization of stiffened panels using linear approximations in lamination spaces [J]. AIAA Journal，2008，46(9)：2387-2391.

[24] Ijsselmuiden S T，Abdalla M M，Gürdal Z. Optimization of variable-stiffness panels for maximum buckling load using lamination parameters [J]. AIAA Journal，2010，48(1)：134-143.

[25] 任茶仙，张　铎. 复合材料层合结构铺层顺序优化设计大的免疫遗传算法 [J]. 强度与环境，2007，34(2)：44-50.
Ren Chaxian，Zhang Duo. Immunity genetic algorithm for stacking sequence optimization in composite laminated structures [J]. Structures & Environment Engineering，2007，34(2)：44-50.

[26] 晏　飞，李为吉. 基于自适应遗传算法的复合材料层合板铺层顺序优化设计 [J]. 西北工业大学学报，2001，19(1)：156-159.
Yan Fei，Li Weiji. A stacking sequence optimization method of composite laminated panel based on an adaptive genetic algorithm [J]. Journal of Northwestern Polytechnical University，2001，19(1)：156-159.

[27] 鲁大伟，李　书. 应用免疫遗传算法优化设计层合板铺层顺序 [J]. 北京航空航天大学学报，2005，31(2)：247-250.
Lu Dawei，Li Shu. Stacking sequence optimization of composite laminate applying genetic algorithm of immunity [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics，2005，31(2)：247-250.

[28] Kameyama M，Fukunaga H. Optimum design of composite plate wings for aeroelastic characteristics using lamination parameters [J]. Computers and Structures，2007，85(3)：213-224.

[29] Thuwis G，Breuker R，Abdalla M，et al. Aeroelastic tailoring using lamination parameters [J]. Structural and Multidisciplinary Optimization，2010，41(4)：637-646.

[30] 李顺林，王兴业. 复合材料结构设计基础 [M]. 武汉：武汉理工大学出版社，2011：45-47.
Li Shunlin，Wang Xingye. Composite structure design foundation [M]. Wuhan：Wuhan University of Technology Press，2011：45-47.

[31] MSC. Software Corporation. MSC/NASTRAN linear static analysis，user's guide. [M]. Los Angeles：MSC. Software Corporation Press，2003：217-234.

[32] 李为吉，宋笔锋，孙侠生，等. 飞行器结构优化设计 [M]. 北京：国防工业出版社，2005：182-183.
Li Weiji，Song Bifeng，Sun Xiasheng，et al. Structural optimization of aircraft [M]. Beijing：National Defence Industry Press，2005：182-183.

[33] 朱胜利，姚雄华，刘红武. 复合材料机翼翼盒结构多约束参数优化设计 [C]// 复合材料：创新与可持续发展，2010：96-104.
Zhu Shengli，Yao Xionghua，Liu Hongwu. Multidisciplinary sizing optimization design of a composite aircraft wing-box [C]// Composite Materials：Innovation and Sustainable Development，2010：96-104.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0476-09

基于最终层失效的复合材料舱体稳健性协调优化

全下文载

高海朋，刘 猛，王 浚*
（北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191）

摘 要： 传统可靠性设计难以符合现代设计要求，对舱体进行稳健性优化设计，可提高其综合可靠性。基于基体破坏和纤维断裂两种失效模式，采用验算点法求解复合材料单层可靠度。基于最终层失效假设，提出把结构看作由串联子系统组成的并联系统的思想，结合材料刚度比率退化准则和单层可靠度理论，采用概率逐步失效分析方法，计算出主要失效链，从而得出结构的失效概率。复合材料舱体设计变量复杂，提出二级优化方法思想：一级为系统级布局优化，对加强筋截面形状、位置确定等参数进行优化；二级为子系统级尺寸优化，对筋截面尺寸、复合材料各铺层厚度等参数进行优化。采用自适应随机搜索遗传算法，以复合材料舱体质量最小为目标函数，以可靠度要求为约束条件，采用稳健性协调优化方法，对存在初始缺陷的复合材料舱体进行稳健性优化，为复合材料结构优化设计提供参考。

关键词： 稳健性优化；最终层失效；遗传算法；比率退化；验算点法；二级优化
中图分类号： TB330.1；V2 **文献标志码：** A

Robustness coordinative optimization of composite cabin based on the last layer failure

GAO Haipeng, LIU Meng, WANG Jun*
(School of Aeronautic Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Due to the difficulties of the traditional reliability design in meeting modern design requirements, it was necessary to have a robustness optimization design to improve comprehensive reliability of the cabin. The reliability of composite monolayer was solved on the basis of two failure modes of matrix damage and fiber breakage by adopting the design point method. The idea of taking the structure as parallel systems that were constituted by series subsystems was put forward based on the hypothesis of the last layer failure. The main failure sequences can be figured out through combining the material stiffness ratio degradation criterion with monolayer reliability theory, and adopting the probability gradually failure analysis method, then the failure probability of structure can be worked out. Due to the complexity of design variable space of composite cabin, the idea of two-level optimization method was put forward. The first level was system-level layout optimization, which optimized some parameters, including profile shape of stiffener rib, the parameters of position, etc. The second level was subsystem-level size optimization, which optimized some parameters, including sectional dimensions of stiffener rib, each layer's thickness of composite, etc. Regarding the minimum mass of composite cabin as the objective function and the requirements of reliability as the constraint condition, the composite cabin with initial imperfection can be optimized by means of employing the genetic algorithm of self-adaption random search and coordinative optimization method of robustness. The method of optimization can provide references for optimization and design of composite structure.

Keywords: robustness optimization; the last layer failure; genetic algorithm; ratio degradation; design point method; two-level optimization

在复合材料的广泛应用中，其结构优化引起了人们高度重视[1]，其中，基于可靠性的复合材料结构优化设计更是目前研究的热点，其原因为可靠性分析是将结构看做一个整体，另外，在分析过程中，充分考虑了参数表现出来的随机性。工程实践也证明了较传统优化设计，基于可靠性的优化设

收到初稿日期： 2013-04-15；**收到修改稿日期：** 2013-06-30；**网络出版时间：** 2013-07-10 11:33
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130710.1133.004.html
通讯作者： 王 浚，中国工程院院士，博士生导师，研究方向为复合材料结构设计、人机与环境工程。 E-mail:ghphpg@sina.com

复合材料学报 http://jncxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

计更安全。Miki[2]采用 Tsai－Wu 准则，把强度和载荷作为随机变量，基于首层失效理论，以铺层厚度作为设计变量，对多向层合板进行了可靠性优化。Kogiso 和 Murotsu[3]对有初始缺陷的层合板进行可靠性分析，在研究中，把材料参数和初始缺陷列为随机变量。Murotsu 和 Shao[4]把复合材料结构当作串联系统，随机变量选为材料参数，进行了可靠性设计。Kam[5]结合可靠性原理和复合材料首层失效假设对复合材料层合板进行了可靠性研究。

但是，在提出稳健性设计思想后，传统的基于可靠性的结构优化设计又无法满足现代设计要求。其原因是，稳健性优化设计思想考虑了生产和使用过程中结构参数的敏感性，它能降低结构性能的敏感性。这样，结构稳健性提高意味着使用过程中产品综合可靠性提高。因此，优化设计出的结构才是最安全的。

而文献[2]～文献[5]都是传统的可靠性优化设计，不能满足稳健性设计要求。Chen[6]对复合材料结构稳健性进行了研究，为使所求稳健优化解比较理想，提出了调节目标函数均值和方差比重的思想。Reneud[7]通过引入权重对敏感系数进行改进，进行了稳健性设计。Sundarese[8]通过对敏感系数进行研究，进而构造目标函数，得到了稳健性优化解。但在选取结构失效假设时，文献[2]～文献[8]都是基于首层假定。然而在实际工程中，复合材料某一层失效后，整个层合结构还能继续使用。而航空航天项目中，结构设计对重量要求十分苛刻，基于首层失效假设进行设计，无法满足设计要求，因此，基于最终层失效，充分发挥复合材料优势，进行稳健性优化就显得十分必要。

本文基于最终层失效假定，提出把结构看作由串联子系统组成的并联系统的思想，计算结构的失效概率，充分发挥复合材料优势。采用自适应随机搜索遗传算法，以复合材料舱体质量最小为目标函数，以可靠度要求为约束条件，采用稳健性协调优化方法，对存在初始缺陷的复合材料舱体进行稳健性协调优化。

1 结构分析

对存在初始缺陷的舱体进行结构分析，引用文献[9]中考虑初始缺陷的非线性几何方程：

$$\begin{cases}\varepsilon_x = u_{0,x} + 0.5(\omega_0+\omega_d)_{,x}^2 - 0.5\omega_{d,x}^2 - z\omega_{0,x} \\ \varepsilon_y = v_{0,y} + 0.5(\omega_0+\omega_d)_{,y}^2 - 0.5\omega_{d,y}^2 - z\omega_{0,y} \\ \gamma_{xy} = u_{0,y} + v_{0,x} + (\omega_0+\omega_d)_{,x}(\omega_0+\omega_d)_{,y} \\ \qquad - \omega_{d,x}\omega_{d,y} - 2z\omega_{0,x}\end{cases} \tag{1}$$

式中：u_0、v_0、ω_0 为结构中面位移；ε_x、ε_y、γ_{xy} 为结构相应位移对应的应变；ω_d 为结构初始中面位移；$u_{0,x}$、$v_{0,x}$、$\omega_{0,x}$、$u_{d,x}$ 为结构相应位移 u_0、v_0、ω_0、u_d 在 x 方向上的分量；$u_{0,y}$、$v_{0,y}$、$\omega_{0,y}$、$u_{d,y}$ 为结构相应位移 u_0、v_0、ω_0、u_d 在 y 方向上的分量。

引用文献[9]中考虑初始缺陷的非线性稳定性控制方程，用矩阵表示：

$$\boldsymbol{AF} = \boldsymbol{BW} + \boldsymbol{T}_w\boldsymbol{RW} + 2\boldsymbol{T}_w\boldsymbol{R}\overline{\boldsymbol{W}} \tag{2}$$

$$\boldsymbol{CW} + \boldsymbol{DF} + \boldsymbol{T}_w\boldsymbol{QF} + \boldsymbol{T}_{\overline{w}}\boldsymbol{QF} - \overline{\boldsymbol{N}}\boldsymbol{HW} - \overline{\boldsymbol{N}}\boldsymbol{H}\overline{\boldsymbol{W}} - \overline{\boldsymbol{N}}\boldsymbol{T} = \boldsymbol{0} \tag{3}$$

其中，各矩阵元素的定义以及具体公式推导过程详见文献[9]。

2 可靠性计算

2.1 单层可靠性

2.1.1 极限状态方程

复合材料结构的失效模式较多，且各模式间存有关联性，这给复合材料可靠性设计增加了复杂性，同时也增添了计算难度。

本文基于纤维断裂和基体破坏两种失效模式进行可靠性分析研究。

纤维断裂模式，选用 Tan 理论构造极限状态方程[7]：

$$G_f = 1 - (F_{11}\sigma_1^2 + F_1\sigma_1) = 0 \tag{4}$$

式中：$F_{11} = \dfrac{1}{X_t X_c}$，$F_1 = \dfrac{1}{X_t} - \dfrac{1}{X_c}$，$X_c$ 为纵向压缩强度；X_t为纵向拉伸强度；σ_1 为结构应力。

方程计算时：如果 $G_f < 0$，则为纤维断裂；如果 $G_f = 0$，则表示达到极限状态；如果 $G_f > 0$，则纤维处于正常状态。

基体破坏模式，选用 Tsai－Wu 理论构造极限状态方程[10]：

$$G_m = 1 - (F_{11}\sigma_1^2 + 2F_{12}\sigma_1\sigma_2 + F_{22}\sigma_2^2 + F_{66}\sigma_6^2 + F_1\sigma_1 + F_2\sigma_2) = 0 \tag{5}$$

式中：$F_{22} = \dfrac{1}{Y_t Y_c}$，$F_{66} = \dfrac{1}{S^2}$，$F_2 = \dfrac{1}{Y_t} - \dfrac{1}{Y_c}$，$F_{12} = -\dfrac{1}{2}\sqrt{F_{11}F_{22}}$，$\sigma_6 = \tau_{12}$，$S$ 为纵横剪切强度，Y_c为横向压缩强度，Y_t 为横向拉伸强度。

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

构造方程式 $G=\lambda^*-1$，其中 λ^* 实际表达方程式 $G_f=0$ 或 $G_m=0$ 的解。这样，如果 $\lambda^*<1$，则意味着复合材料单元层处于失效状态。

2.1.2　验算点法

验算点法考虑涉及到的随机变量的实际分布情况。如果变量不服从正态分布，需要首先进行正态化。正态化比较通用的是 Rackwit 和 Fiessler[11] 研究的等价正态变量求法。

设变量 x 不服从正态分布，而是服从另外的某分布，其密度函数为 $f_x(x)$，分布函数为 $F_x(x)$。

设变量 x' 服从正态分布，且均值为 μ'，标准差为 σ'，在点 x^* 满足：

$$F_x(x^*)=\Phi\left(\frac{x^*-\mu'}{\sigma'}\right) \tag{6}$$

$$f_x(x^*)=\Phi'\left(\frac{x^*-\mu'}{\sigma'}\right)=\frac{1}{\sigma'}\varphi\left(\frac{x^*-\mu'}{\sigma'}\right) \tag{7}$$

式中：Φ 为标准正态变量分布函数；φ 为其密度函数。根据式(6)和式(7)，可求得变量 x' 的均值 μ' 和标准差 σ'。

变量转换成正态分布以后，则把变量中不服从正态分布的变量转变成正态变量，接下来就可以进行可靠性研究。

结构中相互独立的变量 $x_1,x_2,\cdots,x_n$ 服从不同的分布，各自的分布函数为 $F_i(x_i)$，功能函数为 $Z=g(x_1,x_2,\cdots,x_n)$。

在标准正态空间中，极限状态方程为 $g'(y_1,y_2,\cdots,y_n)=0$，其中：$y_i=\dfrac{x_i'-\mu_i'}{\sigma_i'}$。

从变换所得坐标系原点 O' 往极限状态方程所代表的曲面做垂线，设在曲面上的交点为 $P^*(y_1^*,y_2^*,\cdots,y_n^*)$。假设在交点 $P^*(y_1^*,y_2^*,\cdots,y_n^*)$ 处，极限状态面存在切平面，设该切平面到原点的法线长为 β。设在各个方向上，垂足为 $y_i=\lambda_i\beta$，λ_i 为法线的余弦，即 $\lambda_i=\cos\theta_{yi}$，所以，得到交点 P^* 处的法线方程为

$$\frac{-\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial g_1}{\partial y_i}\right)_{P^*}y_i}{\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial g_1}{\partial y_i}\right)_{P^*}^2\right]^{1/2}}-\frac{-\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial g_1}{\partial y_i}\right)_{P^*}y_i^*}{\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial g_1}{\partial y_i}\right)_{P^*}^2\right]^{1/2}}=0 \tag{8}$$

方程式中的常数就是所求的可靠性值，即

$$\beta=\frac{-\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial g_1}{\partial y_i}\right)_{P^*}y_i^*}{\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial g_1}{\partial y_i}\right)_{P^*}^2\right]^{1/2}} \tag{9}$$

所求可靠度 $P_r=\Phi(\beta)$。

2.2　层合结构可靠性

2.2.1　最终层失效假定

复合材料层合结构分析中，结构失效通常选用首层失效假定。由于首层失效无法充分发挥复合材料优势，论文在现有研究基础上，提出一种基于最终层失效假定的失效模式。

最终层失效认为，只有当复合材料结构中每一铺层都失效后，复合材料整个结构系统才发生失效。把结构看作一个系统，把铺层看作组件，借鉴系统失效可由组件失效序列计算，所以，复合材料结构失效就可以通过系统的逐步失效分析方法来计算求得。

必须注意的是，系统失效并不是全部组件都失效后才会发生，而是部分组件失效后就有可能发生。基于这种现实，提出把复合材料结构当作由串联子系统组成的并联系统来处理。这样，把复合材料结构划分成很多失效链，每个失效链就是组成失效的一个并联系统，所以，复合材料结构失效就是这些并联失效之和，其原理如图 1 所示。

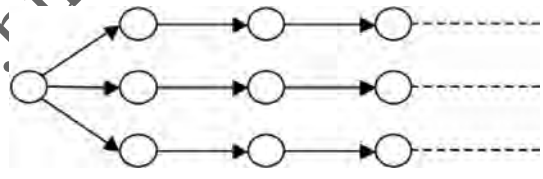


图 1　结构失效链原理图

Fig. 1　Principle graph of structure failure chain

2.2.2　材料刚度比率退化准则

从宏观角度上看，复合材料结构某一铺层发生失效，即可认为该铺层材料性能参数发生了退化[12]。所以，对于不同的失效方式，所采用的材料性能参数退化原则也应该不同[13]。针对论文选用的复合材料失效模式：纤维断裂和基体破坏，传统的认识是，如果发生纤维断裂，则 $E_1=0$，如果发生基体破坏，则 $E_2=0$，$G_{12}=0$[14-15]。

工程实践发现，传统认识过于保守，论文引入 Kuoshi 和 Tsai 通过实验研究得出的退化准则[16]：

(1)纤维断裂，材料性能退化系数 $E_f^*=0.01$。

(2)基体破坏，材料性能退化系数 $E_m^*=0.15$。

(3)基体破坏或纤维断裂，纵向压缩强度也会发生退化，退化方程式为 $\dfrac{X_c'}{X_c}=\left[\dfrac{G'}{G}\right]^n$，其中 $n=0.1$，G 和 G' 分别为复合材料发生失效前后单层的

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

剪切模量；X_c 和 X'_c 分别为复合材料发生失效前后单层的纵向压缩强度。

Kuoshi 和 Tsai 通过实验研究得出 CFRP 材料的退化系数为[16]

(1)基体破坏，则材料参数中剪切模量 $G'=0.22G$（含 G_{12}、G_{13}、G_{23}），$\upsilon'=0.2\upsilon$（含 υ_{12}、υ_{13}、υ_{23}），$E'_2=0.2E_2$，$E'_3=0.2E_3$，剪切模量 $G'=0.22G$（含 G_{12}、G_{13}、G_{23}），系数 $F'_{12}=0.15F_{12}$，强度 $X'_c=0.85X_c$。

(2)纤维断裂，材料参数中剪切模量 $G'=0.01G$（含 G_{12}、G_{13}、G_{23}），$\upsilon'=0.01\upsilon$（含 υ_{12}、υ_{13}、υ_{23}），弹性模量 $E'=0.01E$（含 E_1、E_2、E_3），系数 $F'_{12}=0.01F_{12}$，强度 $X'_c=0.66X_c$。

2.2.3 概率逐步失效分析方法

复合材料单层可靠性可由 2.2.1 节中的验算点法求得，可靠度 $P_r=\Phi(\beta)$，失效概率 $P_f=P(G<0)=\Phi(-\beta)$。

假设最大可能失效点为 y^* 点，则计算所用迭代式为

$$y_{i+1}=\left[y_i^{\mathrm{T}}\boldsymbol{\alpha}_i-\frac{G(y_i)}{|\nabla G(y_i)|}\right]\boldsymbol{\alpha}_i \tag{10}$$

式中：$\boldsymbol{\alpha}_i$ 为原点到极限状态方程的单位向量；$\nabla G(y_i)$ 为 y_i 点处状态方程的梯度。

主要失效序列的计算包括：(1)计算得到复合材料各单层的失效概率值和可靠性值；(2)设失效概率数值最大（P^1_{fmax}）的复合材料层最先失效，结合 2.2.2 节中材料性能参数的退化原则，重新给失效层材料性能参数赋值；(3)重复步骤(1)，再次计算失效概率值和可靠性值。如此反复计算，直到结构完全破坏，也就得到第 1 条失效链。

然后根据第 2 大失效概率数值，用以上相同方法计算得到第 2 条失效链。当单层失效概率达到 P^1_{fmax} 的一定比率数值时，计算迭代终止，同时也认为得到了所有失效链。

计算第 k 条失效链的概率，本文选用二阶上限计算方法。设失效链由 m 个失效组成，则

$$P_{\mathrm{f}}^k=P\left(\bigcap_{j=1}^{m}E_j\right)\leqslant\min_{i\neq j}P(E_i\cap E_j) \tag{11}$$

$$P(E_i\cap E_j)=\Phi(-\beta_i,-\beta_j,\rho_{ij}) \tag{12}$$

式中：β_i 和 β_j 为可靠性指标；ρ_{ij} 为相关系数，且

$$\rho_{ij}=\sum_{r=1}^{m_0}\alpha_{ir}\alpha_{jr} \tag{13}$$

通过计算得到 l 条失效链，然后计算结构系统的失效概率 P_f，即

$$\max_{k=1,2,\cdots,l}P_{\mathrm{f}}^k\leqslant P_{\mathrm{f}}\leqslant\sum_{k=1}^{l}P_{\mathrm{f}}^k \tag{14}$$

结构系统由相互独立的失效链组成，则结构的失效概率即为计算式的最大值；若结构系统由完全相关的失效链组成，则结构的失效概率就由最弱的失效链决定，此时结构的失效概率即为计算式的最小值。

3 结构稳健性

基于传统的结构可靠性优化计算得到某一复合材料结构，按该结构计算的可靠性可能达到最大值，但是该计算忽视了一个问题，就是材料的加工精度决定了材料的宏观性能，在复合材料加工时，一些小的误差就可能导致材料性能发生很大变化。这就需要引入新的设计思想来解决这一问题，即稳健性设计思路，该设计方法保证了设计变量发生某一微小偏差时，整个结构的性能能保持足够的稳定性。

在加工过程中，一些可控制因素和不可控制因素都会影响到产品的性能。如图 2 所示，设其设计变量为 x，其拥有可随机量 Δx，设计变量对结构产生响应，设为 $y(x)$。图 2 中，基于传统可靠性优化设计得到优化解 μ_{opt}，但在该优化解附近，设计变量波动 Δx 的响应函数从 y_{L} 变到 y_{H}，造成了很大的响应变化。而根据稳健性优化设计，求解得到稳健性优化解 μ_{rob} 在该优化解附近，设计变量波动 Δx 对响应函数几乎没什么影响。基于传统可靠性优化得到的是变量的最优解，基于稳健性设计得到的优化解可能略差一点，但稳健性优化解对结构系统而言，具有稳定性。

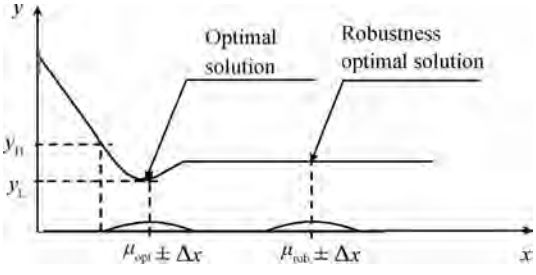


图 2 稳健性优化解和传统最优解的对比

Fig. 2 Contrast between robustness optimal solution and traditional optimal solution

对复合材料结构设计变量在生产过程中产生的微小误差，如铺层角度或铺层厚度误差，稳健性优化设计保证了结构强度响应很小，甚至没有。在这

复合材料学报 http://zkclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

种意义下设计的复合材料结构强度综合可靠性是最高的，这种结构在使用中也是最好的。

基于稳健性优化设计思想进行结构优化是一个多目标优化问题。优化过程中既要优化目标函数均值，又要优化目标函数方差。

传统优化问题描述如下：

$$\begin{aligned}&\min \quad f(x_1,x_2,\cdots,x_n)\\&\text{s.t.} \quad a_i \leqslant x_i \leqslant b_i\end{aligned} \tag{15}$$

式中：x_i 为设计变量；a_i、b_i 对应设计变量 x_i 的上下限。

取变量 x_i 的最大偏差 Δx_i，其方差取为 $\sigma x_i = \Delta x_i/3$。根据 Chenetal[17] 的稳健性协调设计方法，构建稳健性优化设计：

$$\begin{aligned}&\min \quad \mu_f = f(x_1,x_2,\cdots,x_n)\\&\text{s.t.} \quad a+\Delta x_i \leqslant x_i \leqslant b-\Delta x_i\end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned}&\min \quad \sigma_f\\&\text{s.t.} \quad a+\Delta x_i \leqslant x_i \leqslant b-\Delta x_i\end{aligned} \tag{17}$$

式中：$\sigma_f = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f(x_1,x_2,\cdots,x_n)}{\partial x_i}\sigma x_i\right)^2}$。

式(17)求得 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 的方差最优解 σ_f^*，式(16)求得 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 的均值最优解 μ_f^*。把 μ_f^* 和 σ_f^* 代入式(18)，即可求得所需要的稳健性优化解。

$$\begin{aligned}&\min \quad \beta\\&\text{s.t.} \quad \begin{cases}\omega_1\mu_f/\mu_f^* \leqslant \beta\\ \omega_2\sigma_f/\sigma_f^* \leqslant \beta\\ a+\Delta x_i \leqslant x_i \leqslant b-\Delta x_i\end{cases}\end{aligned} \tag{18}$$

式中：ω_1 和 ω_2 为权重系数，$\omega_1+\omega_2=1$。

4　设计变量分级优化

对于复合材料舱体极多的设计变量，结构优化的灵活性给复合材料舱体优化设计的计算带来了难度。针对该问题，本文发展了一种二级优化方法，从而降低了求解计算的难度，给实现布局与尺寸的综合协调优化带来了方便。

4.1　系统级布局优化

本级优化是以工程实际问题为出发点，选取系统级设计变量，并确定各个变量的取值范围。针对复合材料舱体而言，系统级布局设计变量包括加强筋截面形状(分别用取值 1、2、3、4、5 代表)和筋的属性参数 b_w 和 b_f(见图 3)；各类型筋的位置与布局参数包括：圆周筋数量 n_1、轴向筋数量 n_2、轴向端头处筋的起始位置尺寸 a，如图 4 和图 5 所示。通过系统级优化，可以得到复合材料舱体的最优布局以及部分最优位置参数值。

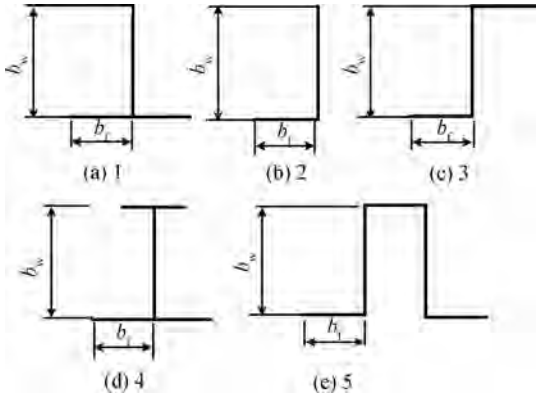


图 3　舱体加强筋截面形状

Fig. 3　Profile form of cabin reinforcing rib

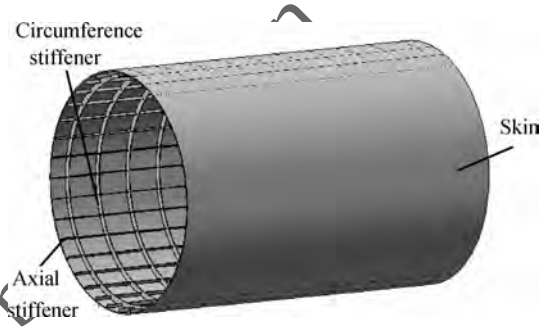


图 4　舱体结构模型

Fig. 4　Cabin structural model

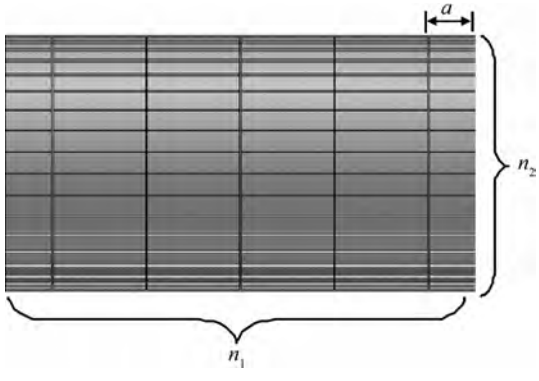


图 5　加强筋布局参数

Fig. 5　Reinforcing rib layout parameters

4.2　子系统级尺寸优化

本级优化的任务是根据上一级系统级优化得到的布局进行子系统级尺寸优化。结合实际工程中生产与工艺情况，舱体结构选用 0°、±45°和 90°的复合材料铺层。子系统层的尺寸设计变量包括：蒙皮 0°、45°、−45°和 90°各个铺层的厚度 t_{m1}、t_{m2}、t_{m3} 和 t_{m4}；圆周筋条 0°、45°、−45°和 90°各个铺层的厚度 t_{y1}、t_{y2}、t_{y3} 和 t_{y4}；轴向筋条 0°、45°、−45°和 90°各

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

个铺层的厚度 t_{z1}、t_{z2}、t_{z3} 和 t_{z4}。

5 基于遗传算法的稳健性优化

5.1 优化问题

结构优化问题最重要的就是确定目标函数、约束条件、设计变量以及算法实施。在复合材料舱体可靠性优化设计中，确定结构质量最小为目标函数，以结构可靠性满足某些要求为约束条件。因此，复合材料舱体可靠性优化可表示为

$$\begin{aligned}&\min \quad m_{\text{tot}}=\sum m_i\\&\text{s.t.} \quad \beta^s\geqslant\beta_a^s\end{aligned}\tag{19}$$

式中：m_{tot} 为舱体结构总重量；β^s 为舱体结构的可靠性指标；β_a^s 为舱体结构可靠性约束要求最小值。

式(19)未考虑稳健性的传统可靠性优化，结合稳健性优化数学模型，即可得到舱体结构稳健性优化表达式。结合稳健性协调设计方法，可得稳健性优化表达式为

$$\begin{aligned}&\min \quad \mu_{\text{f}}=f(x_1,x_2,\cdots,x_n)=-\beta^s\\&\text{s.t.} \quad a_i+\Delta x_i\leqslant x_i\leqslant b_i-\Delta x_i\end{aligned}\tag{20}$$

$$\begin{aligned}&\min \quad \sigma_{\text{f}}=\sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f(x_1,x_2,\cdots,x_n)}{\partial x_i}\sigma x_i\right)^2}\\&\text{s.t.} \quad a_i+\Delta x_i\leqslant x_i\leqslant b_i-\Delta x_i\end{aligned}\tag{21}$$

把式(20)和式(21)求出的最优解 μ_{f}^* 和 σ_{f}^* 代入式(22)求出稳健性优化解，即

$$\begin{aligned}&\min \quad \beta\\&\text{s.t.} \quad \begin{cases}\omega_1\mu_{\text{f}}/\mu_{\text{f}}^*\leqslant\beta\\\omega_2\sigma_{\text{f}}/\sigma_{\text{f}}^*\leqslant\beta\\a+\Delta x_i\leqslant x_i\leqslant b-\Delta x_i\end{cases}\end{aligned}\tag{22}$$

5.2 遗传算法实施

由于传统优化算法基于梯度求解，求解中需要目标函数和约束表达式对变量求导[18]，而可靠性设计中，可靠性约束表达式对变量求导难度很大，因此论文中选用遗传算法进行优化求解。

遗传算法[19-20]的优点在于个体评价所用适应度函数没有导数问题的限制，不涉及目标函数和约束表达式求导，而且具有全局收敛性，求解中可进行自适应随机搜索。论文中的具体求解为：

(1) 确定种群大小，选用浮点编码，进而随机产出个体。

(2) 根据优化表达式，选择适应度函数：

$$f=\begin{cases}-k_1[(\beta_a^s-\beta)^2+\sum m_i] & (\beta^s\geqslant\beta_a^s)\\-k_2[(\beta_a^s-\beta)^2+\sum m_i] & (\beta^s<\beta_a^s)\end{cases}\tag{23}$$

通过调节参数 k_1、k_2，满足约束表达式要求。

(3) 选用非均匀变异法产生变异，选用单点交叉法产生交叉，选用排序选择法产生选择。

(4) 收敛条件的设置为

$$t\geqslant t_{\max}\ \text{or}\ (f_{\max}-f_{\text{avg}})/f_{\max}\leqslant\varepsilon\tag{24}$$

式中：$t_{\max}$ 为最大代数；t 为进化代数；ε 为确定量；$f_{\max}$ 为最大适应度；f_{avg} 为平均适应度。

6 算 例

选取具体工程结构——某型号飞机座舱舱体作为算例进行优化设计。舱体总长为 4.6 m，外直径为 2.6 m。舱体由蒙皮、周向加强筋和轴向加强筋组成。初始参数：蒙皮铺层顺序为$[0/45/-45/90]_{2s}$，加强筋铺层顺序为$[0/45/-45/90]_{3s}$，蒙皮每铺层厚度为 1.5 mm，加强筋每铺层厚度为2 mm。材料选取 T300/4211，纵横剪切模量 $G_{12}=3.7$ GPa，主泊松比 $\nu_1=0.33$，纵向模量 $E_1=126$ GPa，横向模量 $E_2=8$ GPa。

舱体结构分析计算中，施加对称边界条件，在舱体上选取三维对称面，分别对舱体 3 个互相垂直的对称面施加对称边界条件。另外对舱体施加面载荷，结合该型号飞机飞行剖面，设计的飞机座舱所需最大承载为 0.52 MPa，所以对舱体施加面载荷 0.52 MPa。

进行可靠性分析与优化研究的首要工作就是对随机变量进行研究，包括各个随机变量的分布函数和统计特征值。论文采用 Kogi 和 Murot[21] 通过实验得到的统计参数，具体统计分析过程详见文献[21]。强度参数和初始缺陷 e_{ij}（$i=1,2,3,4$，$j=1$）的统计特性如表 1 所示。

表 1 T300/4211 座舱随机变量统计特性

Table 1 Statistical properties of T300/4211 cockpit random variables

Random variable	Mean value	Variance
e_{11}	0	0.500
e_{21}	0	0.040
e_{31}	0	0.010
e_{41}	0	0.003
X_{t}	1 415	141.5
X_{c}	1 232	123.2
Y_{t}	35	3.5
Y_{c}	157	15.7
S	63.9	6.39

Note: S is the shear strength.

舱体可靠性优化中取 $\beta_a^s=2.5$，采用遗传算法计算优化问题。算法中，迭代次数设置为 250，变

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

异参数设置为 0.04，交叉参数设置为 1.2，种群参数设置为 150，进行优化计算，优化后所得各参数结果如表 2 所示。论文进行优化计算时，在传统可靠性优化的基础上结合稳健性优化数学模型，选取权重系数 $\omega_1 = 0.4$ 。

表 2　T300/4211 座舱承载在 0.52 MPa 时各变量的优化结果

Table 2　Variables optimization results of T300/4211 cockpit at 0.52 MPa

Variable	Traditional optimization design	Robustness optimization design
Profile	2	2
b_w	45.9	46.5
b_f	7.1	7.2
n_1	19	19
n_2	36	36
a	11.5	11.5
t_{m1}	0.06	0.09
t_{m2}	0.22	0.33
t_{m3}	0.23	0.39
t_{m4}	0.49	0.57
t_{y1}	1.57	1.73
t_{y2}	3.67	3.96
t_{y3}	3.74	4.03
t_{y4}	1.66	1.79
t_{z1}	0.96	1.12
t_{z2}	1.67	1.94
t_{z3}	1.85	1.96
t_{z4}	1.05	1.14

图 6 对比了传统优化设计和稳健性优化设计迭代过程中质量的变化趋势，可以看出，基于传统可靠性优化得到座舱质量为 131.79 kg，是迭代优化后得到的最佳解，但对于稳健性优化而言，计算所得座舱质量为 142.65 kg，比基于传统可靠性优化设计所得结果略差一些。

但是，稳健性优化解较传统最优解最大的优势在于，当设计变量因某些因素，如加工误差，发生某一微小偏差时，整个结构的性能不会引起很大的响应波动，仍能保持足够的稳定性。在稳健性优化模型中，是通过目标函数方差 σ_f 这一参数来衡量响应波动程度和稳定性的。参数 σ_f 越大，系统响应越敏感，相应的稳定性就越差；反之，参数 σ_f 越小，结构表现出的稳定性就越好。

如果把传统可靠性优化结果代入到稳健性协调优化数学表达式中，则计算得到 $\sigma_f = 0.162$，而根据稳健性优化表达式，计算得到 $\sigma'_f = 0.079 < \sigma_f$，所以明显看出，稳健性优化计算结果相对传统优化计算结果来说，稳定性好很多，结构性能响应稳定性也提升很多。据此，也说明了进行结构稳健性设计的必要性。

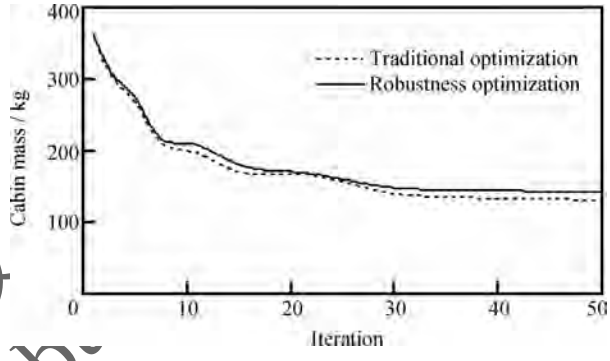


图 6　迭代过程中 T300/4211 座舱质量变化趋势对比

Fig. 6　Variation tendency contrast of T300/4211 cockpit mass in iteration process

权重系数 ω_1 是稳健性优化模型建立过程中的一个重要参数，对 ω_1 取不同的数值，最后计算所求的稳健性优化解也会不同。表 3 列出了基于不同的权重系数 ω_1 求解得到的稳健性优化解。

从算例计算结果可以明显看出，稳健性优化解和传统最优解之间存在着差异。另外，基于不同的权重系数 ω_1 进行稳健性优化设计，所得到的稳健性优化解也是不同的。权重系数 ω_1 的改变会导致稳健性优化解和所需设计参数发生改变。

稳健性优化最大的优势在于提高整个结构的综

表 3　T300/4211 座舱基于不同权重系数 ω_1 的稳健性优化解

Table 3　Robustness optimal solutions of T300/4211 cockpit based on different weight factor ω_1

ω_1	m_{tot}	μ_f	σ_f	t_{m2}	t_{y2}	t_{z2}
0	150.17	−2.500	0.008	0.41	4.19	2.16
0.2	147.03	−2.504	0.034	0.36	4.06	2.05
0.4	142.65	−2.508	0.079	0.33	3.96	1.94
0.6	140.53	−2.510	0.104	0.29	3.86	1.87
0.8	135.79	−2.514	0.125	0.25	3.75	1.73
1.0	131.79	−2.519	0.162	0.22	3.67	1.67

复合材料学报 http://fhclxb.b

赠阅 复合材料学报

合稳定性。在优化模型中，是通过目标函数方差 σ_f 这一参数来衡量的。参数 σ_f 越大，系统响应越敏感，相应的稳定性就越差；反之，参数 σ_f 越小，结构表现出的稳定性就越好。

表 3 中，当 $\omega_1 = 1.0$ 时，所求结果即为传统优化解，此时 σ_f 达到最大，结构性能响应最敏感，相应的稳定性也最差。当 $\omega_1 = 0$ 时，求得的 σ_f 为最小值，稳定性也就最好，但此时，所求得的目标函数结果最差。因此，需要在目标函数和稳定性之间求得某种平衡，即在目标函数和方差参数 σ_f 间求解一种平衡，稳健性优化设计就是求解这种平衡的方法，这也是它的优势所在。

7 结 论

（1）基于最终层失效假定，对存在初始缺陷的复合材料舱体进行稳健性优化，提出把结构看作由串联子系统组成的并联系统的思想，结合材料刚度比率退化准则和单层可靠度理论，采用概率逐步失效分析方法，计算出主要失效链，从而得出结构的失效概率。采用遗传算法，以复合材料舱体质量最小为目标函数，以可靠度要求为约束条件，采用稳健性协调优化方法进行优化计算。算例结果证明了这一模型的可行性。

（2）针对复杂结构优化问题提出了一种分级优化思想，该思想把难于求解的问题分成易求的子问题。这样可减少每次优化的设计变量个数，从而降低了迭代过程中的非线性难度，但是又不会影响到设计变量的灵活分析与设计。座舱算例表明，该求解思想效果显著，方法成功，可为复杂的复合材料结构优化提供参考。

（3）通过对比稳健性优化设计结果和传统可靠性优化设计结果，发现稳健性优化所求解的目标函数值比传统优化所得目标函数值要差一些，但是，稳健性优化所求结果同传统优化相比，设计变量变化引起的结构性能响应不明显，具有很高的结构性能稳定性。对比结果也说明了进行结构稳健性设计的必要性，对结构进行稳健性优化可以提高结构的综合可靠性。

参考文献：

[1] 刘丰睿，赵丽滨. 复合材料舱段三维应力分析及设计[J]. 材料工程，2008，52(5)：449-450.
Liu Fengrui，Zhaolibin. Analysis and design of three-dimension stress of composite material cabin [J]. Materials Engineering，2008，52(5)：449-450.

[2] Miki M. Optimum fiber orientation angle of multi-axially laminated composites based on reliability [J]. Reliability Engineering and System Safety，2007，66(3)：279-285.

[3] Kogiso N，Murotsu Y. Effect of correlation on reliability based design of composite plate [J]. Journal of Engineering Mechanics，2003，41(8)：717-724.

[4] Murotsu Y，Shao S. Reliability design of fiber reinforced composites [J]. Computers and Structures，2004，25(2)：145-151.

[5] Kam Y. Reliability formulation for composite laminates subjected to first-ply failure [J]. Composites Science and Technology，2006，47(6)：547-553.

[6] Chen W. A compromise programming approach to robustness design [J]. Advance in Design Automation，2007，121(3)：278-287.

[7] Reneud E. Robustness design through minimum sensitivity [J]. Journal of Composite Materials，2007，45(7)：667-677.

[8] Sundaresen W. A robustness optimization procedure with variations on design constrains [J]. Structural Optimization，2007，28(3)：283-291.

[9] 陈 晓，许 可，戴诗亮. 求解层合板非线性屈曲问题一般方法的若干讨论 [J]. 工程力学，2002，19(1)：73-78.
Chen Xiao，Xu Ke，Dai Shiliang. Discussion on the general method for solution of nonlinear buckling problems of laminated plates [J]. Engineering Mechanics，2002，19(1)：73-78.

[10] Feng J. Composite material technology in the application of modern aircraft [J]. Aviation Manufacturing Technology，2009，37(3)：251-262.

[11] Rackwitz R，Fiessler M. The response of fibre metal laminates panels subjected to uniformly distributed loading [J]. European Journal of Mechanics - A/Solids，2009，42(2)：167-175.

[12] 关志东，黎增山，刘德博. 复合材料层板开孔压缩损伤分析[J]. 复合材料学报，2012，29(3)：167-172.
Guan Zhidong，Li Zengshan，Liu Debo. Damage analysis of open-hole compression laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2012，29(3)：167-172.

[13] 原梅妮，杨延清，李茂华. SiC/Ti-6Al-4V 复合材料在横向拉伸载荷下界面失效行为的数值模拟 [J]. 复合材料学报，2012，29(6)：159-163.
Yuan Meini，Yang Yanqing，Li Maohua. Numerical simulation of the interface failure mechanism of SiC/Ti-6Al-4V composites under the transverse tensile stress [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2012，29(6)：159-163.

[14] 刘德博，关志东，李 星. 基于界面单元的复合材料Ⅱ型层间损伤分析 [J]. 复合材料学报，2012，29(5)：151-156.
Liu Debo，Guan Zhidong，Li Xing. Mode Ⅱ interlaminar

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

damage analysis of composite laminates based on cohesive elements [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 151-156.

[15] 高维成，李小乐，刘　伟. 剪切载荷下含椭圆形大开口层合板的试验研究 [J]. 复合材料学报，2012，29(6)：243-248.
Gao Weicheng, Li Xiaole, Liu Wei. Experimental study on composite laminate with a large elliptical cutout under shear load [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(6): 243-248.

[16] Liu K S, Tsai S. Analytical fuselage and wing estimation of transport aircraft [J]. Technical Memorandum, 2009, 32(5): 465-470.

[17] Chenetal Y. A coordination design method to robustness design [J]. Advance Design, 2005, 67(4): 368-376.

[18] Zhang Y K. Composite structural optimization design of composite material cabin [J]. Xibei Engineering University Journal, 2008, 51(11): 1048-1050.

[19] Heimbs S, Vogt D, Hartnack R. Numerical simulation and optimization of aircraft interior components under loads [J]. International Journal of Crashworthiness, 2008, 26(5): 511-521.

[20] 冯消冰，黄　海，王　伟. 基于遗传算法的大型风机复合材料叶片根部强度优化设计 [J]. 复合材料学报，2012，29(5)：196-202.
Feng Xiaobing, Huang Hai, Wang Wei. Strength optimization of large wind turbine blade root on the genetic algorithm [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(5): 196-202.

[21] Kogi N, Murot Y. Probabilistic failure analysis of loaded laminated composite structure using experiment method and first-order moment theory [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2002, 36(9): 892-905.

复合材料学报
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0485-10

带表面防护层复合材料层板的低速冲击及冲击后压缩性能试验研究

全下文载

何 为[1]，关志东*[1]，王 进[2]

（1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191；2. 沈阳飞机设计研究所，沈阳 110035）

摘 要： 对增加了表面防护层的国产碳纤维/增韧环氧树脂 CCF300/5228A 层板的低速冲击及冲击后压缩性能进行了试验研究。通过落锤式低速冲击试验，得到了各组层板的冲击接触力历程、凹坑深度和内部分层面积等特征，而冲击后压缩试验结果可用来对各组层板的损伤容限性能进行评估。结果表明，同裸板相比，加了表面防护层的层板其分层起始载荷变化不大，但形成同样的 1.0 mm 凹坑所需的冲击能量增大了 24%～46%。而对于内部分层，在一定的冲击能量范围下，加表面防护层的层板的 C 扫分层面积比裸板减小了 20%～50%，而在同样凹坑深度的情况下，层板在加了表面防护层之后分层面积变化不大。冲击后压缩性能与内部分层情况具有较大的关联性，同样冲击能量下分层面积较小的各组带表面防护层板，其冲击后压缩强度和破坏应变相对于裸板的提高在 15%～50%之间，而在凹坑深度相同的情况下，二者的冲击后压缩强度和破坏应变相差不大。

关键词： 复合材料层板；表面防护层；低速冲击；凹坑深度；分层；冲击后压缩

中图分类号： V214.8 **文献标志码：** A

Experimental study on the low-velocity impact and compression after impact performances of composite laminates with a surface protection layer

HE Wei[1], GUAN Zhidong*[1], WANG Jin[2]

(1. School of Aeronautical Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2. Shenyang Aircraft Design and Research Institute, Shenyang 110035, China)

Abstract: The low-velocity impact and compression after impact performances of composite laminates with a surface protection layer was experimentally investigated. Through drop-weight low-velocity impact tests, impact force histories, indentation depths and delamination areas inside the laminates were obtained. The damage tolerance performances for the groups of laminates can be evaluated through compression after impact tests. The test results show that the delamination initiation loads for the laminates with a surface protection layer are nearly the same with the bare laminates, while the impact energies required to generate an indentation with a depth of 1.0 mm are 24%-46% larger. Under the same impact energy, the C-scan delamination areas of the laminates with a surface protection layer are around 20%-50% smaller than the bare laminates. However, at the same indentation depth, the C-scan delamination areas do not change much when adding the surface protection layer to the laminates. The compression after impact (CAI) performances are in close relation to the delamination inside the laminates. Under the same impact energy, the CAI strength and failure strain are 15%-50% greater for the laminates with a surface protection layer which have smaller delamination areas compared with the bare laminates. At the same indentation depth, the CAI strength and failure strain do not appear to be much different for both the bare laminates and those with a surface protection layer.

Keywords: composite laminates; surface protection layer; low-velocity impact; indentation depth; delamination; compression after impact

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

收到初稿日期： 2013-04-23；**收到修改稿日期：** 2013-07-19；**网络出版时间：** 2013-07-29 12:36
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130729.1236.010.html
基金项目： 国家重点基础研究发展计划(2010CB631103)
通讯作者： 关志东，教授，博士生导师，研究方向为复合材料结构设计、复合材料力学。 E-mail: d5062010@163.com

赠阅 复合材料学报

近年来，由于复合材料具有高的比强度和比刚度、良好的抗疲劳和抗腐蚀能力等优异性能，在各个领域得到了日益广泛的应用，尤其是在航空航天领域。尽管如此，在服役期间，复合材料结构会遭受到来自于冰雹、碎石、工具坠落等各种情况的冲击，而这会显著地降低复合材料结构的强度尤其是压缩强度，并影响结构的使用寿命，因此在进行复合材料结构的设计和验证时，有必要对其进行损伤容限评估。

作为复合材料结构损伤容限中的重要内容，低速冲击一直是研究的重点和难点，多年来针对复合材料结构的冲击损伤问题国内外学者通过理论分析、试验及数值模拟等手段开展了大量研究，其内容涉及到结构的冲击响应、冲击损伤机制等多个方面[1-4]。而对于冲击后压缩问题，国内外学者从试验及理论等各个方面也进行了大量研究[5-8]。

在实际应用中，通常需对复合材料结构表面进行各类防护处理，而增加表面防护层可能会对其低速冲击及冲击后压缩性能造成影响，因此有必要对其进行研究，而目前国内外有关此问题的文献相对较少。Bouvet 等[9-10]针对带表面热防护层或机械防护层的复合材料层板的低速冲击及冲击后压缩性能进行了研究，并同裸板进行了对比，结果表明防护层明显提高了层板的冲击阻抗以及相同冲击能量下的剩余压缩强度，但改变了内部损伤形态，使得不可见的纤维断裂会在分层之前出现，从而降低了在出现较明显的分层之前的剩余压缩强度。Nettles 等[11]则研究了带热防护层的复合材料夹层结构的情况，其结果与 Bouvet 等研究的层板的结果类似。以上研究中所涉及到的各种防护层厚度较大，一般都应用在航天结构上。

航空结构中通常会进行涂漆、加铜网防雷击等措施以对结构进行表面防护。本文作者针对此类表面防护的碳纤维/增韧环氧树脂基复合材料层板的低速冲击及冲击后压缩性能进行了研究，确定了表面防护的影响，其结果可为此类带表面防护的复合材料结构的损伤容限评定提供参考。

1　试验材料及方法

1.1　材料及试样

试验所采用的材料体系为国产碳纤维/增韧环氧树脂 CCF300/5228A，材料单层厚度为 0.125 mm，试件的铺层顺序为$[45/0/-45/90/-45/90/45/0]_{2s}$，试样尺寸为 150 mm×100 mm。航空结构中通常需要对结构进行涂漆，而且对于复合材料结构加铜网是通常采用的防雷击措施，针对这些表面防护措施，文中试件所采用的表面防护方式有涂漆、铜网＋涂漆、玻璃布＋铜网＋涂漆 3 种，同时还对裸板进行了试验以确定表面防护影响，各组层板平均厚度及其对应的表面防护方式如表 1 所示。

表 1　各组 CCF300/5228A 层板平均厚度及表面防护方式

Table 1　Average thicknesses and surface protection ways for groups of CCF300/5228A laminates

Group	Average thickness/mm	Surface protection ways
A	4.14	Bare
B	4.21	Paint
C	4.29	Copper mesh＋Paint
D	4.40	Glass cloth＋Copper mesh＋Paint

1.2　低速冲击试验

按照试验标准 ASTM D7136－07“测量纤维增强聚合物基复合材料对落锤冲击事件的损伤阻抗的标准试验方法”[12]进行低速冲击试验，试验装置采用的是自由落锤式低速冲击试验系统，该冲击试验系统如图 1 所示。试验中所采用的冲头直径为 16 mm，冲头质量为 5.36 kg，在冲头上装有力传感器以测量冲击过程中冲头与复合材料层板之间的冲击接触力的大小及变化历程。在冲头与层板即将发生接触时，一套带有光电门的测速装置可对冲头的瞬时速度进行测量，这样实际的冲击能量便可由测得的瞬时速度和冲头质量得到。在冲击过程结束后冲头发生反弹时，该测速装置还可对冲头的反弹速度进行测量，进而便可得到冲头反弹之后的动能，这样由冲头在冲击前后的动能可以计算得到冲击过程中所耗散的能量。由如图 1(b)所示的冲击支持夹具，利用夹钳将试件夹持在试验机底座上，其中底座上带有一个 125 mm×75 mm 的开口，以此作为层板低速冲击的边界条件。试验时，通过调整落锤的提升高度以对板中心进行不同大小能量的冲击，冲击过程结束时采用人工阻拦冲头的方式以防止对试件的二次冲击。

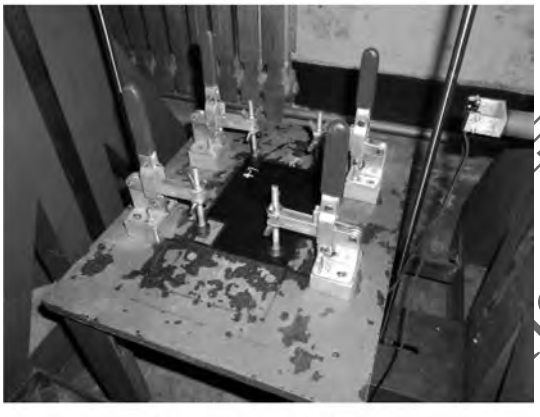
冲击过程结束后立即对试件进行测量以得到凹坑深度的大小，凹坑深度采用安装在固定支架上的精度为 0.01 mm 的百分表进行测量。对冲击后的复合材料层板进行超声 C 扫检测，以观察层板内部损伤状况。

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报



(a)Impact device with double column impactor guide mechanism



(b)Impact support fixture

图 1　低速冲击试验装置

Fig. 1　Low-velocity impact test equipment

1.3　冲击后压缩试验

按照试验标准 ASTM D7137－07“含损伤聚合物基复合材料板压缩剩余强度性能的标准试验方法”[13]对复合材料层板进行冲击后压缩试验，试验所采用的夹具按试验标准设计加工，如图 2 所示，该夹具在侧边利用刀口进行支持以防止试件失稳。

为测量冲击后压缩试验件的破坏应变，同时监测试验件的整体屈曲情况以保证受载均匀，在试验件两面背对背地粘贴应变计，应变计粘贴位置如图 3 所示。试验在 WDW－200E 电子静力试验机上进行，压缩加载速率取 1 mm/min，同时采用 YE2539 型静态应变仪对试验过程中的应变进行测量。

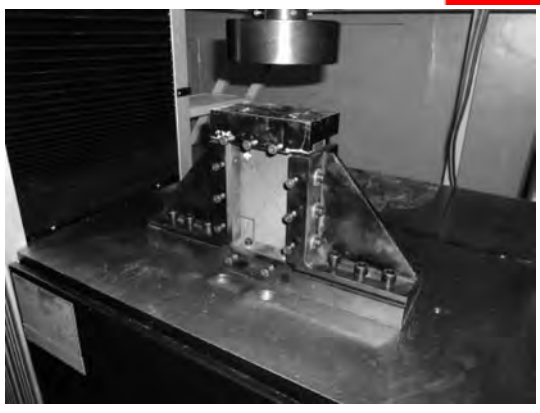


图 2　冲击后压缩试验夹具

Fig. 2　Support fixture for the compression after impact test

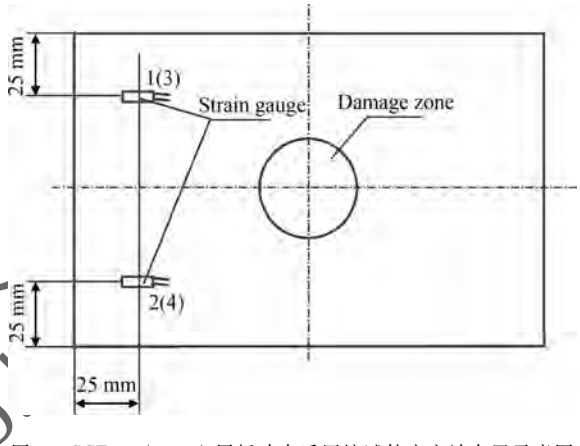


图 3　CCF300/5228A 层板冲击后压缩试件应变计布置示意图

Fig. 3　Schematic figure of the compression after impact specimen for the CCF300/5228A laminate with the strain gauge locations

2　低速冲击试验结果与分析

2.1　冲击凹坑试验结果与分析

低速冲击下的永久凹坑通常用来表征损伤可检性以及损伤的严重程度，是工程上较为关注的问题。针对 4 组复合材料层板分别进行了不同能量下的冲击试验，裸板试样的冲击能量由约 10 J 至 55 J 之间不等，3 组带表面防护层试样的数量相对较少，对其进行冲击的能量在约 30 J 至 45 J 之间不等，图 4 给出了 4 组层板的凹坑深度-冲击能量关系的试验结果。由于裸板对应的冲击能量覆盖的范围较大，所形成的凹坑深度-冲击能量关系曲线与 3 组带表面防护层的层板相比也较为完整。文献[14]提出了低速冲击下凹坑深度-冲击能量关系的拐点现象，本试验中裸板凹坑深度-冲击能量关系也存在明显的拐点，拐点对应的冲击能量在 27 J 左右，所对应的凹坑深度在 0.5 mm 左右，并且同文献

赠阅 复合材料学报

[14]类似，拐点之后的各层板均发生了较严重的纤维断裂。从图 4 可以看到，几组层板凹坑深度的试验结果存在比较明显的差异，同样冲击能量下带表面防护层各组层板的凹坑深度要明显小于裸板，从拟合曲线的结果来看，3 组带表面防护层试件相同冲击能量下凹坑深度减小了 40%以上。同时，不同表面防护方式对凹坑深度的结果也存在不同程度的影响。同样冲击能量下，由 B 组到 D 组，3 种不同表面防护方式层板的凹坑深度是不断减小的，这一点由表 1 给出的这 3 组层板分别使用的表面防护方式可以预先得知，事实上由 B 组到 D 组，层板的平均厚度也是不断增大的。比较 B 组和 C 组可以发现，在已进行涂漆的基础上增加铜网，凹坑深度减小的程度从拟合的结果来看仅减小了不到 8%；而比较 C 组和 D 组可以看到，增加玻璃布所带来的凹坑深度所减小的程度更大，在达到一定的冲击能量时，凹坑深度减小的程度可以达到 30%以上。

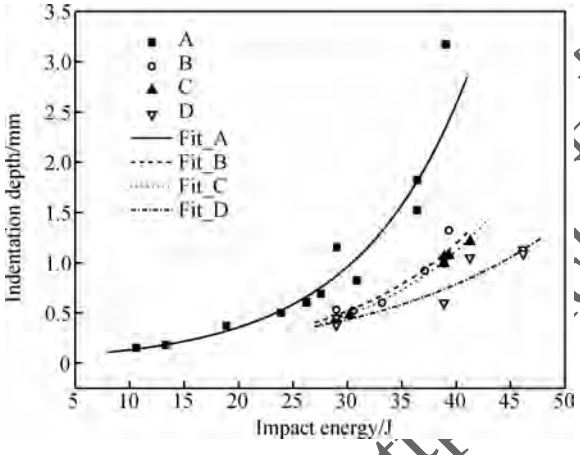


图 4　4 组 CCF300/5228A 层板的凹坑深度-冲击能量关系

Fig. 4　Indentation depth-impact energy relationships for four groups of CCF300/5228A laminates

在对复合材料结构的损伤容限评估中，通常的初始损伤假设为目视勉强可见冲击损伤(BVID)，并且要求结构在含 BVID 的情况下能够满足极限载荷的要求。BVID 通常用凹坑深度来衡量，文献[14]建议 BVID 对应的凹坑深度为 1.0 mm，而形成 BVID 所需要的冲击能量也是工程中较为关注的问题。图 5 给出了 4 组层板形成 1.0 mm 凹坑(BVID)所需要的冲击能量。可以看到，3 组带表面防护层试件 BVID 冲击能量有不同程度的提高。B 组与作为裸板的 A 组相比提高了约 24%，而 C 组和 B 组的 BVID 冲击能量相差不大，说明加铜网对 BVID 冲击能量的提高作用不大；D 组与 B、C 两组相比 BVID 冲击能量又有了较大提高，其与 A 组相比更是提高了约 46%，说明加玻璃布对 BVID 冲击能量的提高有较为明显的作用，这些与之前分析的表面防护层对凹坑深度的影响所得到的结论是一致的。

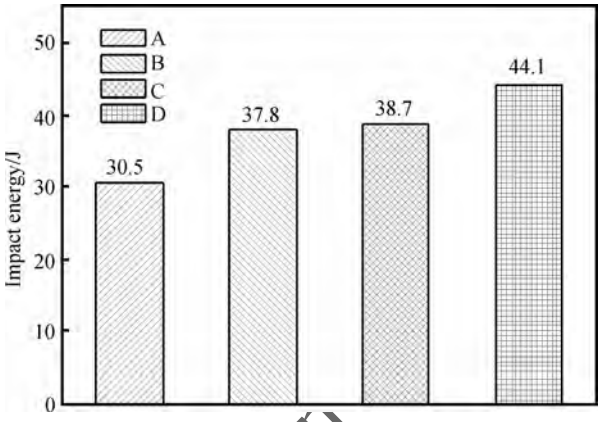


图 5　4 组 CCF300/5228A 层板 1.0 mm 凹坑(BVID)所对应的冲击能量

Fig. 5　Impact energies corresponding to the indentation depth of 1 mm (BVID) for four groups of CCF300/5228A laminates

B、C、D 3 组带表面防护层层板相对于裸板面密度的增加量分别约为 2%、5%和 8%，明显小于表面防护层所引起的凹坑深度减小和 BVID 冲击能量提高的程度，若以带表面防护层层板与裸板面密度的比值作为折算系数，则折算后的凹坑深度和 BVID 冲击能量结果实际上与折算前相差不大，所得到的关于表面防护层影响的结论与折算前基本相同，只是不同表面防护方式对试验结果影响的程度有少量变化。本文中其他冲击试验结果按此折算方法在折算前后的变化情况与凹坑深度结果类似，即按面密度进行折算对试验结果的分析影响不大，这里本文后面各项试验结果的分析仍采用未按面密度折算的结果。

2.2　分层起始载荷

低速冲击对复合材料层板的一大威胁便是会造成层板内部不可见的分层损伤，从而降低结构的承载能力，影响结构安全。在冲击接触力达到某个值时，层板便会开始发生分层，层板表面只会产生很小的凹坑而使得内部的分层不易察觉，此时对应的冲击接触力为层板冲击接触力的分层门槛值或称为分层起始载荷(Delamination Initiation Load, DIL)。从试验过程中采集到的冲击接触力历程可以比较明显地观察到起始分层的发生，并得到层板的分层起始载荷[15]。图 6 所示为裸板在几种不同冲击能量下的冲击接触力历程，由图 6(a)可以看

http://clxb.buaa.edu.cn

赠阅

到，在冲击能量为 9.94 J 时，冲击接触力历程为一条近似正弦的曲线，当冲击能量增大到 10.61 J 时，冲击接触力曲线出现了载荷的突降和明显的波动。文献[15]的研究表明，此类载荷的突降和其后接触力曲线明显的波动意味着层板内部起始分层的发生，并且载荷在开始发生突降点对应的载荷即为分层起始载荷。分层起始对应的这种冲击接触力曲线现象的发生与冲击能量无关，在图 6(b)给出的更大冲击能量下的冲击接触力曲线也可以看到这种现象，各冲击能量下的分层起始载荷也在图中标出，由图 6(b)可以看到，不同能量下的分层起始载荷略有不同，实际上文献[15]中给出的大量试验结果表明分层起始载荷的试验结果存在分散性，但分散性不大，本文的试验结果中裸板的分层起始载荷基本上均在 6 000～7 000 N 之间。

图 7 给出了 30 J 左右冲击能量下 4 组层板的冲击接触力历程的对比，由图 7 可以看到，4 组层板的分层起始载荷比较接近，由图中冲击接触力曲线得到的 A～D 组的分层起始载荷分别为 6 616.21、5 981.45、6 445.31、6 787.11 N。图 8 给出了 4 组层板分层起始载荷随冲击能量的变化，图 8 中的结果可以验证前面提到分层起始载荷相差不大的结论，说明同一层板在不同冲击能量下得到的分层起始载荷基本一致。实际上，层板起始分层对应的是层板在某一时刻的特殊状态，而与不同能量下的冲击过程无关，因此不同冲击能量下的分层起始载荷相差不大。由图 8 可以看到，4 组层板的分层起始载荷基本均在 6 000～7 000 N 之间，说明表面防护方式对分层起始载荷的影响不大。

由于分层起始载荷与冲击能量关系不大，而主

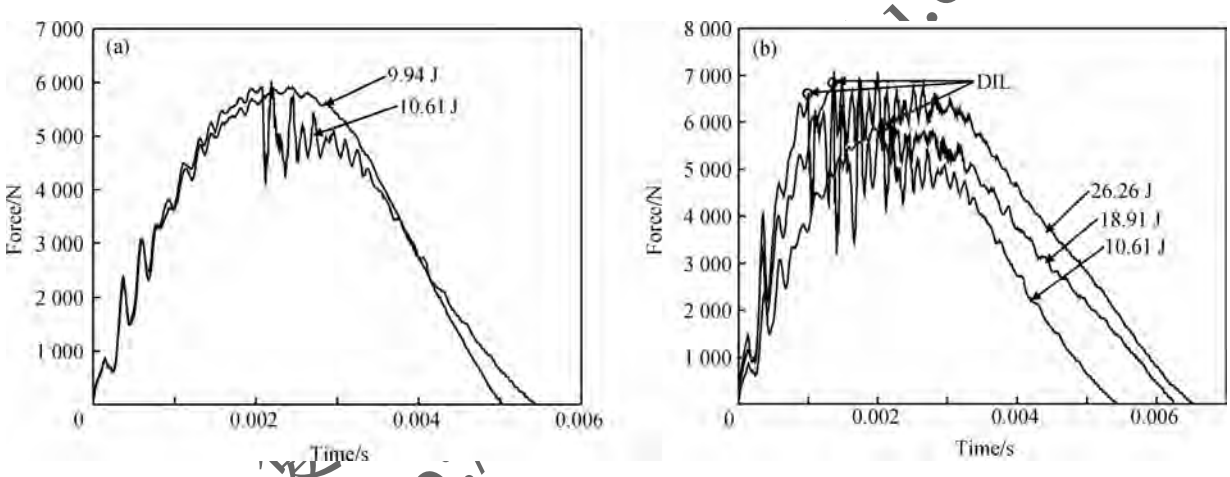


图 6　CCF300/5228A 裸板(A 组)不同冲击能量下的冲击接触力历程

Fig. 6　Impact force histories for the CCF300/5228A bare laminates (group A) with different impact energies

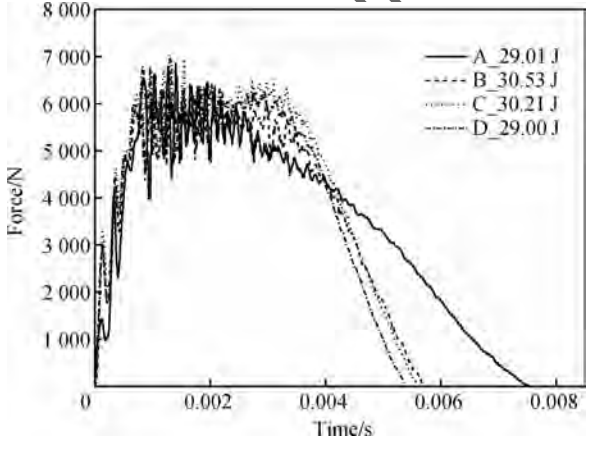


图 7　30 J 左右冲击能量下 4 组 CCF300/5228A 层板冲击接触力历程

Fig. 7　Impact force histories for the four groups of CCF300/5228A laminates with impact energies of around 30 J

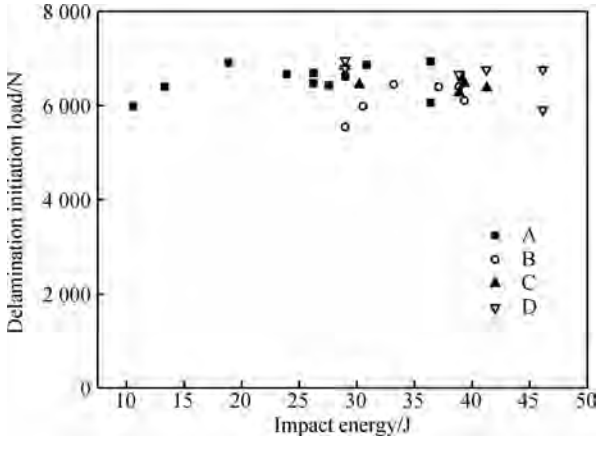


图 8　4 组 CCF300/5228A 层板在不同冲击能量下的分层起始载荷

Fig. 8　Delamination initiation load for the four groups of CCF300/5228A laminates with different impact energies

赠阅 复合材料学报

要与所施加于层板的载荷以及层板的变形相关，对于文中所采用的表面防护层，由于其厚度很小，基本不会影响最终传递至层板的载荷，对层板的变形和损伤状态及横向刚度的影响有限，因此对分层起始载荷的影响也较小。进一步的工作可通过进行准静态压痕试验来验证加表面防护层对层板变形和横向刚度的影响，并且可在较大程度上减小低速冲击试验结果的分散性以校核本文中关于分层起始载荷的结论。

2.3　C 扫无损检测结果与分析

分层起始载荷揭示了复合材料层板抵抗初始分层的能力，而对冲击后的各组层板进行的 C 扫无损检测则可以反映不同能量冲击过程结束后层板内部不同程度的损伤。图 9 给出了 4 组层板的 C 扫分层面积-冲击能量关系，可以看到分层面积随着冲击能量的增大而增大，但其增大的速率在逐渐减小，分层面积的这种变化趋势在 A 组试验结果中体现得较为明显，因为 A 组试件数量较多，所包含的冲击能量范围更大。实际上，随着冲击能量的增大，更多纤维断裂的发生导致凹坑深度急剧增大而使层板不断接近穿透，分层面积的增加有限，会不断趋于一个定值[14]。比较不同组之间的试验结果，可以看到表面防护层对分层面积的影响，表面防护层的机械防护作用不仅体现在凹坑深度上，同样冲击能量下加了表面防护层层板的分层面积也有了比较明显的减小，在 25～35 J 冲击范围内，分层面积减小了 20%～50%不等。与凹坑深度的试验结果不同的是，D 组和 B、C 组试验结果的对比表明加玻璃布对分层面积的减小作用不大。在图 9 中可以看到，加表面防护层后分层面积减小的程度随着冲击能量的增大而减小，在冲击能量达到 40 J 左右时，各组层板的分层面积已比较接近，但实际上此时各组层板尤其是裸板与带表面防护层层板之间的凹坑深度已有较大差别。

图 10 所示为对应于图 7 给出的冲击接触力曲线的 4 块试件冲击后正面和背面的照片，由图 10 中各层板正面照片可以看到，在冲击能量均为 30 J 左右时，裸板的凹坑深度明显大于对应的各组带表面防护层层板，这与 30 J 冲击能量下裸板已处于拐点之后而各组带表面防护层板未达到拐点是一致的。由图 10 中背面的照片可以看到裸板背面具有非常明显的基体劈裂和纤维断裂，实际上裸板正面也能观察到少量纤维断裂的发生，虽然其他各组带

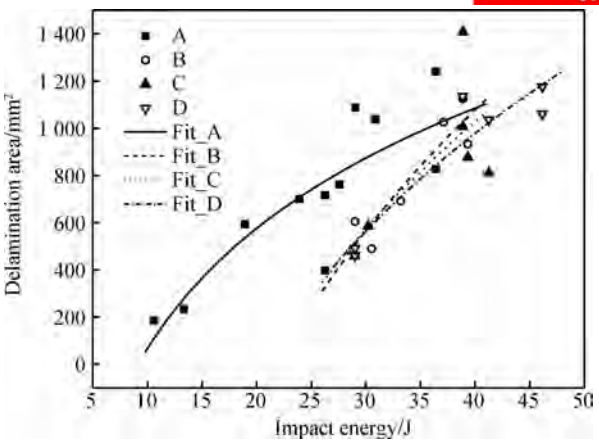


图 9　4 组 CCF300/5228A 层板 C 扫分层面积-冲击图

Fig. 9　C-scan delamination area-impact energy relationships for four groups of CCF300/5228A laminates

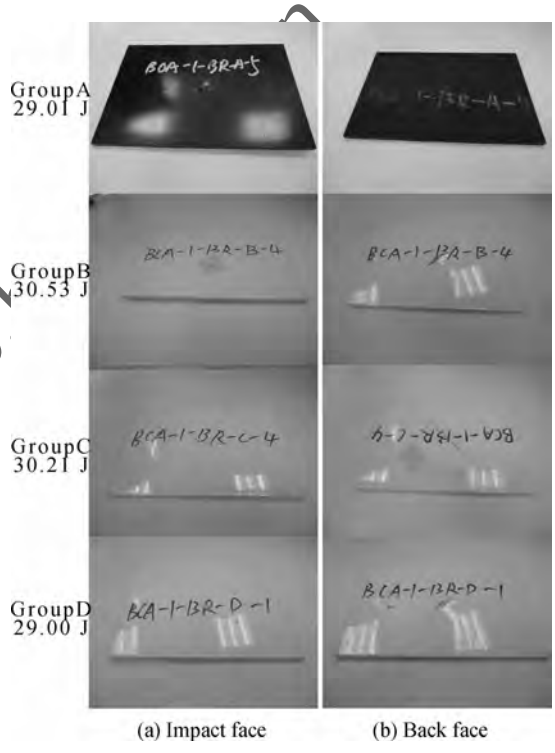


图 10　30 J 左右能量冲击后 4 组 CCF300/5228A 层板正面和背面的照片

Fig. 10　Photos of the impact face and back face of the CCF300/5228A laminates after impact with an energy of around 30 J

表面防护层板背面也能观察到少量基体劈裂，但其劈裂长度明显小于裸板，而且基本上不能观察到纤维断裂的发生。图 7 中裸板冲击接触力历程的时间明显大于 3 组带表面防护层层板，这也表明了裸板内更严重的损伤程度，并且裸板冲击接触力历程中长而缓的卸载过程表明其已有较多纤维断裂发生，这与图 10 中的现象也是一致的。图 11 所示为对应

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

于图 7 和图 10 中 4 块试件的 C 扫结果，可以看到图 11 中的 C 扫结果与图 10 中各层板背面照片所显示的基体劈裂情况基本一致，在图 11 裸板对应 C 扫图中也可以看到较长的快接近层板边缘的基体劈裂现象。

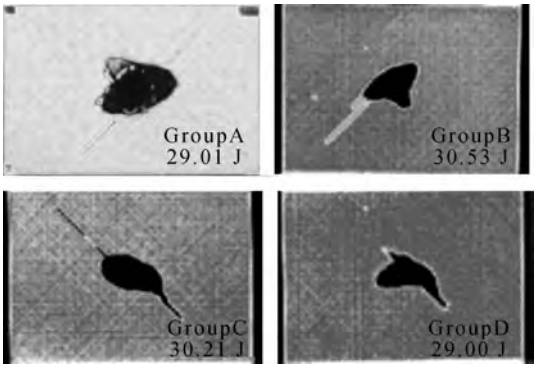


图 11　30 J 左右冲击能量下 4 组 CCF300/5228A 层板 C 扫结果

Fig. 11　C－scan images for the four groups of CCF300/5228A laminates with the impact energies of around 30 J

图 12 给出了 4 组层板 C 扫分层面积-凹坑深度关系，这实际上反映了外部可见损伤与内部损伤之间的关系，便于将结构损伤可检性与内部损伤大小联系起来。从所进行的冲击试验结果来看，与分层面积-冲击能量关系不同，图 12 中给出的几组层板分层面积随凹坑深度的变化关系相对来说差别不大，也即相同凹坑深度下各组层板内部分层面积比较接近，说明表面防护对相同凹坑深度下层板内部的分层面积大小影响不大。

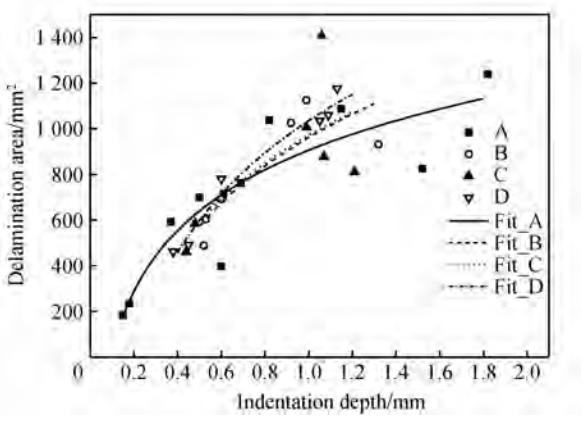


图 12　4 组 CCF300/5228A 层板 C 扫分层面积-凹坑深度关系

Fig. 12　C－scan delamination area－impact energy relationships for the four groups of CCF300/5228A laminates

2.4　冲击能量耗散分析

在对低速冲击试验结果进行分析时，通常绘制耗散能量与冲击能量之间的关系图也即能量分析图(Energy Profile Diagram，EPD)来对各冲击能量下能量耗散情况进行分析[16-17]，图 13 所示为利用本试验中各组层板的试验结果绘制的能量分析图。

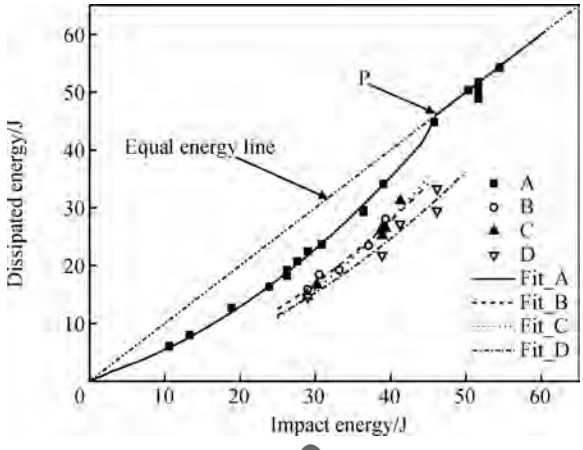


图 13　4 组 CCF300/5228A 层板能量分析图

Fig. 13　Energy profile diagram for the four groups of CCF300/5228A laminates

图 13 中所示双点划线为等能量线，在此直线上层板所耗散的能量等于冲击能量，也即冲击能量完全被层板所吸收，表明此时层板发生了穿透损伤。如图 13 所示，A 组所对应的裸板的试验结果中，多数试验点均位于等能量线之下，而在冲击能量达到约 46 J 之后，可认为试验点位于等能量线上，此时对应的层板也发生了穿透损伤。图 13 中的实线为 A 组试验结果的拟合曲线，这与文献[16]中给出的一般复合材料层板的典型能量分析曲线的形式相同，包括由原点至 P 点的一段曲线和 P 点之后的一段与等能量线重合的直线，其中 P 点表示层板开始发生穿透损伤的点。在 P 点之前，层板的损伤程度与冲击能量相关，损伤面积随着冲击能量的增大而增大，此时曲线与等能量线之间的差值即为冲头的反弹能量，并且可以看到由原点至 P 点之间的曲线为耗散能量随冲击能量增长的速率不断增大的凹曲线，反映了此阶段中随着冲击能量的增大层板内主要损伤模式由基体开裂、分层到纤维断裂的逐渐转化。

由图 13 可以看到，本试验中 B、C、D 3 组对应的带表面防护层层板所对应的试验点均位于等能量线下方，并且同 A 组所代表的裸板进行比较可以看到，同样冲击能量下 3 组带表面防护层层板所耗散的能量明显小于相对应的裸板，若认为带表面防护层层板能量耗散曲线形式与裸板相同时，可以预见其对应的开始发生穿透的冲击能量也明显要大。比

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

较本文中给出的 B、C、D 3 组带不同表面防护层层板之间的结果，3 组层板的能量耗散情况比较接近，但在冲击能量大于 35 J 之后，D 组耗散能量开始比较明显的小于 B、C 2 组，并且可以预见 D 组对应的开始发生穿透的能量会明显大于 B、C 2 组，该结果表明加玻璃布对冲击能量较大时层板抗冲击能力有较大作用。

实际上，一方面表面防护层的作用可以看作一个处于冲头和复合材料之间的弹簧阻尼系统，这个弹簧阻尼系统在冲击过程中会储存并吸收一部分冲击能量，所储存的能量会在冲头反弹过程中释放，而其吸收能量的方式主要是表面防护层在冲击过程中发生的各种力学行为，如塑性变形、断裂等。另一方面，表面防护层在冲击过程中还会产生载荷扩散效应(Load Spreading Effect)[9-11]，这实际上相当于增加了冲头与复合材料表面之间的接触面积，并且防护层材料一定的柔性而带来的缓冲作用也对其有所贡献。表面防护层的这两方面作用实际上可以适当减缓冲击作用从而延缓层板内各种损伤模式的发生，因此加表面防护层后相同冲击能量下凹坑深度、分层面积有明显减小，这也是使得带表面防护层层板相同冲击能量下耗散能量明显小于裸板的原因。当然，表面防护层与裸板之间的分层也会对冲击过程中的能量耗散造成影响，但这一点还需通过更细致的损伤检测手段来进行研究。

3　冲击后压缩试验结果与分析

低速冲击会对层板的压缩性能造成较大影响，因此通常利用冲击后压缩(Compression After Impact，CAI)试验结果来对复合材料层板的损伤容限性能进行评估。图 14 给出了各组层板冲击后压缩试验结果随冲击能量的变化关系。由图 14 可以看到，同样冲击能量下，加表面防护层层板的 CAI 强度及破坏应变同对应的裸板相比均有明显的提高。其中，B 组和 C 组冲击后压缩试验结果接近，与作为裸板的 A 组相比，2 组层板的 CAI 强度均提高了 20%左右，破坏应变均提高了 16%左右。而在 C 组层板的基础上加了玻璃布的 D 组层板，冲击后压缩性能有了进一步的提高，与 A 组相比，其 CAI 强度提高了约 44%，CAI 破坏应变提高了约 47%。可以看到，不同表面防护方式对冲击后压缩试验结果有不同程度的影响，由 B 组和 C 组几乎相同的试验结果可以看到在涂漆的基础上再增加铜网对同样冲击能量下的冲击后压缩性能影响不大，而比较 C 组和 D 组的试验结果则表明加玻璃布能明显提高相同冲击能量下的冲击后压缩性能。

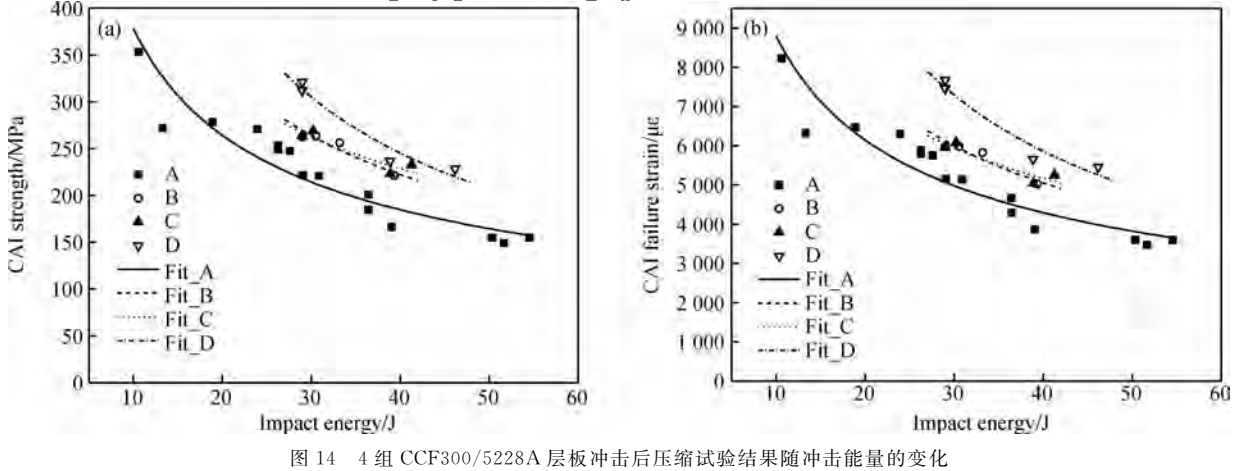


图 14　4 组 CCF300/5228A 层板冲击后压缩试验结果随冲击能量的变化

Fig. 14　Variation of the CAI test results versus the impact energy for the four groups of CCF300/5228A laminates

这里各组层板不同的冲击后压缩试验结果应该与图 4 和图 9 给出的相同冲击能量下各组层板不同的凹坑和分层结果有关。3 组带表面防护层层板的凹坑深度和分层面积均明显小于裸板，因此其在同样冲击能量下的 CAI 强度和破坏应变均大于所对应的裸板。关于不同表面防护层对冲击后压缩性能的不同影响，由于 3 组带表面防护层层板同样冲击能量下的分层面积基本相同，而 D 组层板在同样冲击能量下的凹坑深度明显小于 B 组和 C 组，因此可以认为 3 组表面防护层板相同冲击能量下不同的 CAI 强度和破坏应变的试验结果主要是由其不同的凹坑深度所造成的。由于 4 组层板厚度相差不大，对比裸板的凹坑深度，可以认为此时 3 组表面防护层板的凹坑深度处于拐点附近或拐点

fhxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

之后，层板内开始发生较多纤维损伤，这样不同的凹坑深度实际上反映了不同的纤维损伤程度，从而导致了不同的冲击后压缩试验结果。事实上，纤维断裂也是冲击后压缩破坏的一种重要的破坏模式，文献[6]甚至认为引起含冲击损伤复合材料层板压缩破坏的主要因素是纤维断裂而非分层扩展。

图 15 给出了相同凹坑深度下不同组层板冲击后压缩试验结果的对比。与冲击后压缩试验结果随冲击能量的变化关系不同，几组层板 CAI 强度和破坏应变随凹坑深度的变化关系相差不大，这应该与同样凹坑深度下几组层板的内部损伤情况基本相同有关，图 12 给出的同样凹坑深度下的分层结果可以较好地说明这一点，并且可以看到各组层板 1 mm凹坑所对应的 CAI 破坏应变均在 4 000 $\mu\varepsilon$ 以上。只是其中 D 组层板在凹坑深度较小时其 CAI 强度和破坏应变稍大，在凹坑深度为 0.5 mm 时，D 组层板的结果比其他 3 组大 15%左右，可能的原因是同样较小的凹坑深度下厚度最大的 D 组层板其损伤程度相对更小，并且其中部分损伤可能发生在玻璃布内，而从几组层板的平均厚度来看，玻璃布的厚度最大，并且其对能量的储存吸收作用和载荷扩散效应更明显，但在同样较大的凹坑深度时，试件内主要以层板部分的损伤为主，此时表面防护层的作用可以忽略，上面提到的玻璃布的效应也可以忽略，几组层板内的损伤情况可认为基本相同，因此凹坑深度较大时 D 组层板的 CAI 强度和破坏应变与其他几组的结果接近。

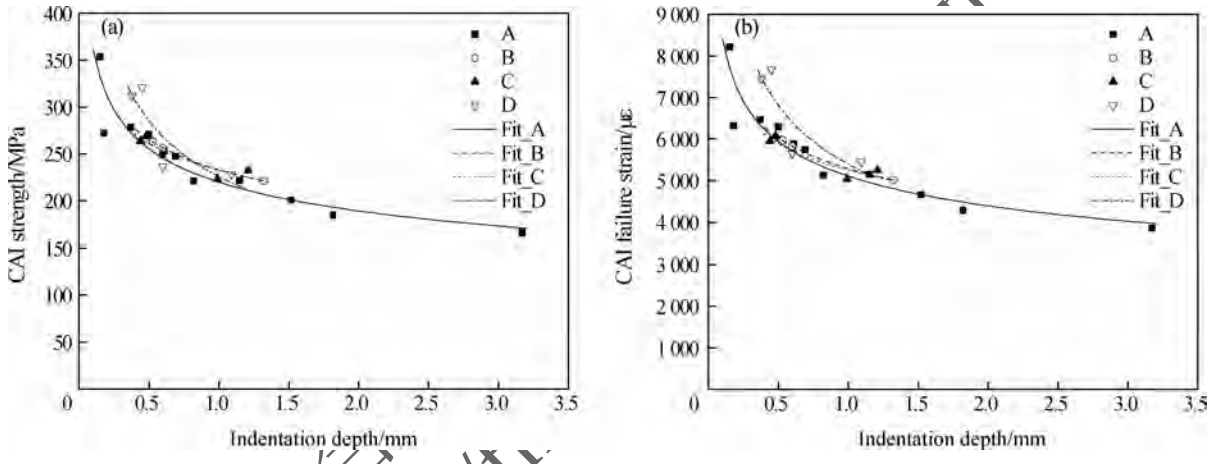


图 15　4 组 CCF300/5228A 层板冲击后压缩试验结果随凹坑深度的变化关系

Fig. 15　Variation of the CAI test results versus the indentation depth for the four groups of CCF300/5228A laminates

4　结　论

对加表面防护层对 CCF300/5228A 复合材料层板低速冲击及冲击后压缩性能的影响进行了相关的试验研究，确定了所采用的不同表面防护方式的影响。得出的主要结论如下：

(1) 表面防护层具有一定的机械防护作用，会明显提高 CCF300/5228A 复合材料层板在低速冲击下的损伤阻抗，同样冲击能量下，采用了涂漆、涂漆＋铜网、涂漆＋铜网＋玻璃布 3 种表面防护方式的 CCF300/5228A 复合材料层板的凹坑深度比对应裸板减小了 40%以上，分层面积比对应裸板减小了 20%以上。

(2) 分层起始载荷反映了 CCF300/5228A 复合材料层板抵抗初始分层的能力，层板在加表面防护层之后，其分层起始载荷与对应的裸板相比相差不大，裸板和 3 组加表面防护层的 CCF300/5228A 复合材料层板的分层起始载荷基本均在 6 000～7 000 N 之间。

(3) 相同冲击能量下，加表面防护层 CCF300/5228A 复合材料层板所耗散的能量明显小于对应的裸板，这是由表面防护层在冲击过程中储存和吸收能量以及其载荷扩散效应所导致的，同时这也是其使层板损伤阻抗提高的原因。

(4) 相同冲击能量下，加表面防护层 CCF300/5228A 复合材料层板的冲击后压缩(CAI)强度和破坏应变比裸板提高了 15%以上，但在同样凹坑深度下，各组层板的冲击后压缩试验结果相差不大，这与各组层板在相同凹坑深度下分层面积比较接近相关。

(5) 不同表面防护方式对 CCF300/5228A 复合材料层板低速冲击及冲击后压缩试验结果影响不

同，涂漆和涂漆＋铜网两种表面防护方式对层板性能的影响基本相同，而在此基础上增加玻璃布则会明显提高层板的低速冲击及冲击后压缩性能。

参考文献：

[1] Choi H Y, Chang F K. A model for predicting damage in graphite/epoxy laminated composites resulting from low-velocity point impact [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(14): 2134-2168.

[2] Davies G A O, Olsson R. Impact on composite structures [J]. The Aeronautical Journal, 2004, 108(1089): 541-563.

[3] Moura M D, Gonçalves J P M. Modeling the interaction between matrix cracking and delamination in carbon-epoxy laminates under low velocity impact [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(7): 1021-1027.

[4] Guan Z, Yang C. Low-velocity impact and damage process of composite laminates [J]. Journal of Composite Materials, 2002, 36 (7): 851-871.

[5] 林智育，许希武. 复合材料层板低速冲击后压缩强度[J]. 复合材料学报，2008，25(1)：140-146.
Lin Zhiyu, Xu Xiwu. Residual compressive strength of composite laminates after low-velocity impact [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(1): 140-146.

[6] 杨　宇，孙侠生，杨胜春，等. 含冲击损伤复合材料层压板压缩破坏机制试验研究[J]. 复合材料学报，2012，29(3)：197-202.
Yang Yu, Sun Xiasheng, Yang Shengchun, et al. Experimental study on compressive failure mechanism of low-velocity-impact-damaged composite laminates [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 197-202.

[7] Suemasu H, Ichiki M, Sanseshima H, et al. On compressive behavior and damage growth of impact damaged composite laminates [C]// 9th China-Japan Joint Conference on Composite Materials, Huhhot, China, 2010.

[8] Cesari F, Dal Re V, Minak G, et al. Damage and residual strength of laminated carbon-epoxy composite circular plates loaded at the centre [J]. Composites Part A, Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(4): 1163-1173..

[9] Petit S, Bouvet C, Bergerot A, et al. Impact and compression after impact experimental study of a composite laminate with a cork thermal shield [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(15): 3286-3299.

[10] Rahmé P, Bouvet C, Rivallant S, et al. Experimental investigation of impact on composite laminates with protective layers [J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(2): 182-189.

[11] Nettles A T, Jackson J R, Hodge A J. Change in damage tolerance characteristics of sandwich structure with a thermal protection system (TPS) [J]. Journal of Composite Materials, 2002, 46 (2): 211-226.

[12] ASTM D7136/D7136M－07. Standard test method for measuring the damage resistance of a fiber-reinforced polymer matrix composite to a drop-weight impact event [S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2007.

[13] ASTM D7137/D7137M－07. Standard test method for compressive residual strength properties of damaged polymer matrix composite plates [S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2007.

[14] 沈　真，杨胜春，陈普会. 复合材料层压板抗冲击行为及表征方法的实验研究[J]. 复合材料学报，2008，25(5)：125-133.
Shen Zhen, Yang Shengchun, Chen Puhui. Experimental study on the behavior and characterization methods of composite laminates to withstand impact [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5): 125-133.

[15] Schoeppner G A, Abrate S. Delamination threshold loads for low velocity impact on composite laminates [J]. Composites Part A, 2000, 31(9): 903-915.

[16] Aktas M, Atas C, icten B M. An experimental investigation of the impact response of composite laminates [J]. Composite Structures, 2009, 87(4): 307-313.

[17] Celal Evci, Müfit Gülgec. An experimental investigation on the impact response of composite materials [J]. International Journal of Impact Engineering, 2012, 43: 40-51.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0495-10

多层级蜂窝材料的面内模量缺陷敏感性

全下文载

王 博*，陈友伟，石云峰
（大连理工大学 工程力学系，工业装备结构分析国家重点实验室，大连 116024）

摘 要： 针对正六边形、Kagome 和正三角形蜂窝，通过在孔壁表面附着弱材料层，提出了一种多层级蜂窝材料，并采用解析计算和数值计算的方法，围绕孔壁缺失这种最恶劣的缺陷类型，对蜂窝的体模量和剪切模量进行分析。结果表明，附着软层的多层级蜂窝材料比传统蜂窝抗缺陷性能提高，表现出较低的缺陷敏感性。在附着层的杨氏模量和原蜂窝材料比模量相同时，尽管附着层的杨氏模量比蜂窝母材低一个量级，但在附着层厚度是原蜂窝壁厚两倍时，正六边形和 Kagome 蜂窝的面内模量对缺陷的敏感性都明显降低。

关键词： 蜂窝材料；多层级结构；面内模量；孔壁缺失；缺陷敏感性
中图分类号： TB383 **文献标志码：** A

Imperfection sensitivity of in-plane modulus for hierarchical honeycombs

WANG Bo*, CHEN Youwei, SHI Yunfeng
(State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A hierarchical honeycomb material with soft adhesion layer being added to its walls was studied based on hexagonal honeycomb, Kagome honeycomb and triangular honeycomb. Using analytical calculation and numerical simulation method, the bulk modulus and shear modulus of hierarchical structure honeycomb with missing walls were given out. It presents that hierarchical structure honeycomb shows a low level of imperfection sensitivities compared with classic honeycomb. When the adhesion layer has the same specific modulus and twice the thickness of the core layer's but an order of magnitude lower modulus than the core layer's, the hexagonal honeycomb and Kagome honeycomb's imperfection sensitivities are significantly reduced.

Keywords: cellular material; hierarchical structure; in-plane modulus; missing bars; imperfection sensitivity

复合材料学报 http://jncl.xb.buaa.edu.cn

蜂窝材料由于高比强度、高比模量和多功能用途一直受到人们的广泛关注和应用[1-5]。例如，通过合理设计用于发动机燃烧室散热器、用做夹层板的芯层、作为填充材料提高结构抗冲击吸能能力等等。但是由于制造工艺的限制，最终成型的蜂窝材料都存在一定的缺陷，这就造成材料的某些性能(例如体模量)大幅削减。

自 20 世纪 90 年代开始，随着计算机技术的发展，能够描述材料微观结构但运算规模较大的代表体元方法成为继胞元法外另一种对蜂窝材料进行研究的重要手段[6-8]。文献[9]以正六边形蜂窝为原型，引入 6 种缺陷：孔壁弯曲、孔壁厚度分布不均匀、孔壁缺失、孔壁不规则排列、Voronoi 结构和单胞缺失。采用代表体元法进行分析，发现在所有缺陷类型中，蜂窝的屈服强度对孔壁缺失最敏感。随后，文献[10]在完美和 5%孔壁缺失的正六边形蜂窝基础上移除部分胞元，发现完美蜂窝的体模量和体屈服强度(Hydrostatic Yield Strength)急剧减小，而 5%孔壁缺失的蜂窝的减小幅度要小很多，可以看成是胞元缺失引起密度减小造成的。文献[11]对正三角形、正六边形和各向同性 Kagome 蜂窝的孔壁缺失缺陷敏感性进行了系统的分析，发现正六边形蜂窝即使只有 2%孔壁缺失，其残余体模量减小为完美蜂窝的 1%，表现出强烈的敏感性。

收到初稿日期： 2013-05-02；**收到修改稿日期：** 2013-08-09；**网络出版时间：** 2013-09-14 16:00:
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1600.010.html
基金项目： 国家"973"计划(2014CB049000)；国家自然科学基金(91216201，11128205)；辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2013005)
通讯作者： 王 博，博士，副教授，研究方向为结构与多学科优化、航天先进材料与结构设计和耐撞性优化设计。
E-mail：wangbo@dlut.edu.cn

赠阅 复合材料学报

Kagome 蜂窝的体模量和剪切模量次之，正三角形蜂窝和正六边形蜂窝的剪切模量则基本不受影响。文献[12]和文献[13]新近提出的条带理论(Stripe Method)和有限元方法，对单杆缺陷引起的正三角形蜂窝和 Kagome 蜂窝应力集中现象进行分析。文献[14]分析了孔壁缺失对正六边形蜂窝变形模式的影响，发现蜂窝的平台应力明显下降，甚至达到了 20%。文献[15]～文献[18]则详细地讨论了孔壁缺失比率、冲击速度、平台应力和变形模式之间的关系。

既然蜂窝力学性能均不同程度的对孔壁缺失表现出敏感性，那么就需要寻求方法减小它。事实上，文献[19]通过实验分别测量自然界的新生蜂窝和成熟蜂窝的力学性能。结果发现，随着时间增长，由蜂蜡组成的新生蜂窝孔壁会逐渐覆盖多层的蛹丝，这就使得成熟蜂窝比新生蜂窝有更大的强度和柔韧度。这种多层级蜂窝结构也为提高蜂窝抗缺陷能力提供了一种思路。文献[20]就曾把蜂窝孔壁改造成夹层结构来降低蜂窝对孔壁弯曲的缺陷敏感性。与此类似，文献[21]～文献[24]通过在薄壁圆柱壳表面附着柔性材料(例如 PMI 泡沫之于铝合金)，发现结构在轴压载荷下的屈服强度得到很大提高，并且随着附着层厚度增加和力学性能的增强，结构强度甚至提高一个量级。换言之，原有薄壁圆柱结构由于添加附着层形成多层级结构，致使结构在轴压载荷下的缺陷敏感性降低。

由于蜂窝对孔壁缺失缺陷表现出最大的缺陷敏感性，所以本文作者针对此缺陷对正六边形蜂窝、正三角形蜂窝和各向同性 Kagome 蜂窝进行研究。在蜂窝孔壁表面附着相较基体性能更弱的弱材料，构造多层级蜂窝结构。本研究分为 3 个部分：(1)针对多层级蜂窝的完美模型和孔壁缺失缺陷模型分别进行理论预测和建立有限元模型，确定需要进行分析的附着层材料和几何参数；(2)采用有限元方法得到含缺陷多层级蜂窝的缺陷敏感性，然后分析多层级蜂窝模量和相对密度之间的关系，并进行讨论；(3)给出本工作的小结和展望。

1　多层级蜂窝模型与面内模量分析

首先采用简化的蜂窝理论模型预测无缺陷多层级蜂窝的体模量和剪切模量，然后建立含缺陷多层级蜂窝的有限元模型，最后确定需要分析的附着层材料和几何参数。

1.1　无缺陷多层级蜂窝理论模型

基于文献[25]建立的蜂窝单胞，分别对 3 种蜂窝添加弱材料附着层后的面内模量进行分析。添加附着层的孔壁截面如图 1 所示。

$$\frac{t_f}{t_c}=k_t,\ \frac{E_f}{E_c}=k_E<1,\ \frac{\rho_f}{\rho_c}=k_\rho<1 \tag{1}$$

式中：t_f、E_f 和 ρ_f 为附着层的几何和材料参数；t_c、E_c 和 ρ_c 为芯层的几何和材料参数；k_t、k_E 和 k_ρ 为对应的比值。

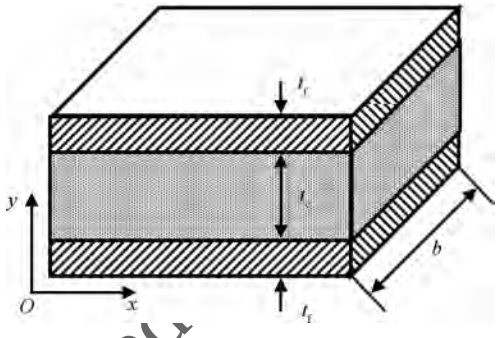


图 1　添加附着层的孔壁截面尺寸

Fig. 1　Dimensions of the wall with added adhesion layer

为了简化蜂窝模量的理论分析，采用以下 3 种假设：

(1) 与文献[20]将弱材料作为夹层板孔壁的芯层不同，本文附着层杨氏模量要远低于孔壁芯层，所以在随后的理论分析中采用 Euler－Bernoulli 梁理论。即假设孔壁截面的等效拉压刚度和等效弯曲刚度为

$$(AE)^*=A_fE_f+A_cE_c=t_cbE_c+2t_fbE_f \tag{2}$$

$$(EI)^*=\frac{bt_c^3}{12}E_c+\frac{bt_f^3}{6}E_f+\frac{(t_c+t_f)^2bt_f}{2}E_f \tag{3}$$

式中：A_f 和 A_c 为附着层和芯层的孔壁截面面积；b 为蜂窝的面外厚度。

(2) 蜂窝的相对密度定义为

$$\bar{\rho}=\frac{V_c\rho_c+V_f\rho_f}{V\rho_c} \tag{4}$$

式中：ρ_c 和 ρ_f 分别为孔壁芯层和附着层的密度；V_c 和 V_f 分别为对应的体积；V 为蜂窝的整体体积。

(3) 对于正六边形蜂窝，在静水压缩载荷下，孔壁呈单向压缩变形状态，在剪切载荷下，孔壁呈弯曲变形状态；对于各向同性 Kagome 蜂窝和正三角形蜂窝，根据文献[25]的研究，由于蜂窝孔隙率极高，孔壁为细长杆结构，所以节点可看成铰接，且在静水压缩载荷和剪切载荷下，面内壁杆以拉压变形为主。

复合材料学报 http://bclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

通过以上假设，分别计算 3 种蜂窝的体模量和剪切模量，图 2 给出了正六边形蜂窝单胞受力变形模式。

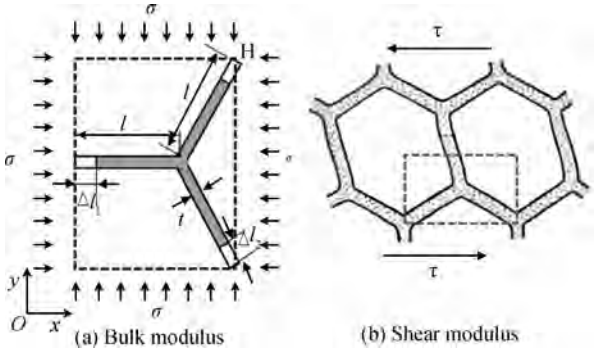


图 2　正六边形蜂窝单胞

Fig. 2　Unit cell of hexagonal honeycomb

图 2 中，l 为孔壁长度；σ 为净水压缩载荷；τ 为剪切载荷；Δl_1、Δl_2 分别为孔壁在静水压载荷下的变形量；t 为孔壁厚度。

在 σ 和 τ 的作用下，得到的单胞应变分别为

$$\varepsilon_{\leftrightarrow}=\varepsilon_{\updownarrow}=\frac{\sqrt{3}\sigma bl}{(AE)^*},\quad \gamma=\frac{\sqrt{3}l^3b\tau}{12(EI)^*} \tag{5}$$

蜂窝的体模量和剪切模量分别为

$$K=\frac{\sigma}{\varepsilon_{\leftrightarrow}+\varepsilon_{\updownarrow}}=\frac{(AE)^*}{2\sqrt{3}bl},\ G=\frac{\tau}{\gamma}=\frac{12(EI)^*}{\sqrt{3}bl^3} \tag{6}$$

在 σ 和 τ 的作用下，Kagome 蜂窝单胞受力和变形模式如图 3 所示。其中 $\Delta_{\leftrightarrow}$ 为单胞在剪切载荷下的节点位移。

得到的单胞应变分别为

$$\varepsilon_{\leftrightarrow}=\varepsilon_{\updownarrow}=\frac{2\sigma bl}{\sqrt{3}(AE)^*},\quad \gamma=\frac{\Delta_{\leftrightarrow}}{\frac{\sqrt{3}}{2}l}=\frac{8\tau bl}{\sqrt{3}(AE)^*} \tag{7}$$

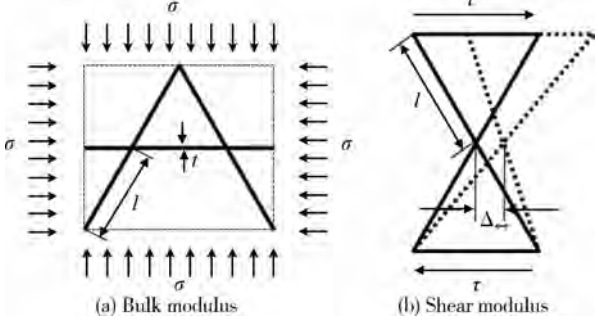


图 3　Kagome 蜂窝单胞

Fig. 3　Unit cell of Kagome honeycomb

蜂窝的体模量和剪切模量分别为

$$K=\frac{\sigma}{\varepsilon_{\leftrightarrow}+\varepsilon_{\updownarrow}}=\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{4bl},\quad G=\frac{\tau}{\gamma}=\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{8bl} \tag{8}$$

在 σ 和 τ 的作用下，正三角形蜂窝单胞受力和变形模式如图 4 所示。

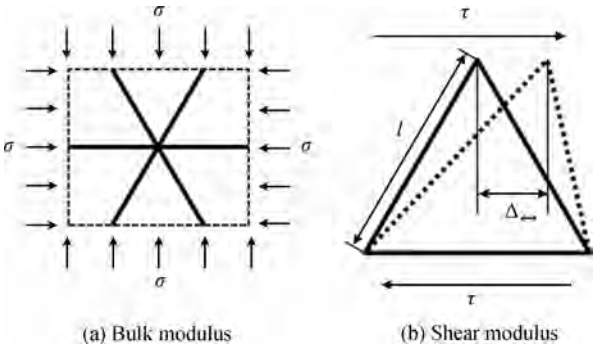


图 4　正三角形蜂窝单胞

Fig. 4　Unit cell of triangular honeycomb

得到的单胞应变分别为

$$\varepsilon_{\leftrightarrow}=\varepsilon_{\updownarrow}=\frac{\sigma bl}{\sqrt{3}(AE)^*},\quad \gamma=\frac{\Delta_{\leftrightarrow}}{\frac{\sqrt{3}}{2}l}=\frac{4\tau bl}{\sqrt{3}(AE)^*} \tag{9}$$

则蜂窝的体模量和剪切模量分别为

$$K=\frac{\sigma}{\varepsilon_{\leftrightarrow}+\varepsilon_{\updownarrow}}=\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{2bl},\quad G=\frac{\tau}{\gamma}=\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{4bl} \tag{10}$$

3 种蜂窝的相对密度和面内模量如表 1 所示。其中模量表达式 1(Expression 1)是通过分析蜂窝单胞，基于孔壁截面属性式(2)和式(3)得到的结果；模量表达式 2(Expression 2)是分别代入传统蜂窝孔壁和多层级蜂窝孔壁截面材料属性得到的结果。

通过观察发现，在所有传统无附着层蜂窝体模量和剪切模量中，只有正六边形蜂窝剪切模量与孔壁截面弯曲刚度呈正比，即模量与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比，而其他所有模量与孔壁截面拉压刚度呈正比，即模量与 $\bar{\rho}$ 呈正比。通过比较多层级蜂窝和传统蜂窝的模量计算结果发现，多层级蜂窝面内模量与相对密度的表达式相较于传统蜂窝多一个系数。如果模量与 $\bar{\rho}$ 呈正比，此系数为 $C_{AE}=\dfrac{2k_tk_E+1}{2k_tk_\rho+1}$；如果模量与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比，此系数为 $C_{EI}=(1+6k_tk_E+12k_t^2k_E+8k_t^3k_E)/(1+6k_tk_\rho+12k_t^2k_\rho^2+8k_t^3k_\rho^3)$。系数 C_{AE}、C_{EI} 同样分别表现为多层级蜂窝孔壁等效拉压刚度 $(AE)^*$ 和弯曲刚度 $(EI)^*$ 与传统蜂窝孔壁的比值。

1.2　含缺陷多层级蜂窝的有限元模型

采用有限单元法对含孔壁缺失缺陷的蜂窝面内模量进行研究，有限元模型使用有限元软件 ABAQUS/STANDARD[26] 建立。与无缺陷多层级

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

表 1　多层级完美蜂窝的相对密度和面内模量

Table 1　Relative density and in-plane modulus of perfect hierarchical honeycombs

Cellular configuration		Relative density	Bulk modulus		Shear modulus	
			Expression 1	Expression 2	Expression 1	Expression 2
Hexagonal	Traditional	$\frac{2}{\sqrt{3}}\frac{t}{l}$	$\frac{(AE)^*}{2\sqrt{3}bl}$	$\frac{1}{4}\bar{\rho}E_s$	$\frac{12(EI)^*}{\sqrt{3}bl^3}$	$\frac{3}{8}\bar{\rho}^3E_s$
	Hierarchical	$(2k_\rho k_t+1)\frac{2}{\sqrt{3}}\frac{t_c}{l}$		$\frac{2k_tk_E+1}{2k_tk_\rho+1}\cdot\frac{1}{4}\bar{\rho}E_c$		$\frac{1+6k_tk_E+12k_t^2k_E+8k_t^3k_E}{1+6k_tk_\rho+12k_t^2k_\rho^2+8k_t^3k_\rho^3}\cdot\frac{3}{8}\bar{\rho}^3E_c$
Kagome	Traditional	$\sqrt{3}\frac{t}{l}$	$\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{4bl}$	$\frac{1}{4}\bar{\rho}E_s$	$\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{8bl}$	$\frac{1}{8}\bar{\rho}E_s$
	Hierarchical	$(2k_\rho k_t+1)\sqrt{3}\frac{t_c}{l}$		$\frac{2k_tk_E+1}{2k_tk_\rho+1}\cdot\frac{1}{4}\bar{\rho}E_c$		$\frac{2k_tk_E+1}{2k_tk_\rho+1}\cdot\frac{1}{8}\bar{\rho}E_c$
Triangular	Traditional	$2\sqrt{3}\frac{t}{l}$	$\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{2bl}$	$\frac{1}{4}\bar{\rho}E_s$	$\frac{\sqrt{3}(AE)^*}{4bl}$	$\frac{1}{8}\bar{\rho}E_s$
	Hierarchical	$(2k_\rho k_t+1)2\sqrt{3}\frac{t_c}{l}$		$\frac{2k_tk_E+1}{2k_tk_\rho+1}\cdot\frac{1}{4}\bar{\rho}E_c$		$\frac{2k_tk_E+1}{2k_tk_\rho+1}\cdot\frac{1}{8}\bar{\rho}E_c$

Note: t—The wall thickness of traditional honeycomb; E_s—Young's modulus of traditional honeycomb wall, same as E_c.

蜂窝使用 Euler—Bernoulli 梁理论得到理论结果不同，本部分含缺陷蜂窝采用二维 B22 梁单元[6, 9-10]进行网格划分。B22 单元属于三节点二次 Timoshenko 梁单元，考虑变形过程中的拉伸、压缩、弯曲和剪切变形，对含缺陷蜂窝得到的数值结果更准确。

根据文献[6]的研究，每个孔壁只需划分一个 B22 单元就已经足够满足计算精度。为了模拟多层级蜂窝的复合材料孔壁，在定义杆单元截面属性时，分别对芯层和附着层赋予不同材料属性，包括弹性模量和泊松比。在每次的计算中，由于整个过程只做弹性分析，所以只施加一个线性载荷步，并且不开启大变形效应。

不完美蜂窝的宏观模量是通过计算呈周期性排列的代表体元得到的，每个代表体元内存在随机分布的孔壁缺失。对每个代表体元施加周期性边界条件[6, 9-11]，即代表体元边界上的节点满足：

$$\begin{cases} u_\alpha^J-u_\alpha^I=\varepsilon_{\alpha\beta}(x_\beta^J-x_\beta^I) \\ \theta^J-\theta^I=0 \quad \alpha,\beta=1,2 \end{cases} \tag{11}$$

式中：$\varepsilon_{\alpha\beta}$ 是代表体元的平均宏观应变；对应边界上节点 J 和 I 变形前的坐标值为 x_β^J 和 x_β^I，变形后的线位移为 u_α^J 和 u_α^I，角位移为 θ^J 和 θ^I。

对于代表体元的规模，文献[11]已经进行了详尽讨论，发现采用 $96l\times48\sqrt{3}l$ 的模型尺寸是可信高效的。本文中采用与之相同的模型尺寸，使用 Matlab 程序随机删减比率为 f 的孔壁，得到存在缺陷的蜂窝计算模型。对于每个 f 生成 20 个随机蜂窝模型，分别计算所有模型的面内模量，最后计算平均值即为此不完美度 f 下的蜂窝模量。

1.3　多层级蜂窝的几何和材料参数

综合以上分析发现，在对蜂窝性能分析过程中出现 5 个参数：$\bar{\rho}$、f、k_t、k_E 和 k_ρ，其中 f 为不完美蜂窝的孔壁缺失个数与完美蜂窝孔壁总数的比值。

对于 $\bar{\rho}$ 和 f，选用的分析范围分别为 $0.01<\bar{\rho}<0.1$ 和 $0.01\leqslant f\leqslant0.1$。

关于附着层的相关参数 k_t、k_E 和 k_ρ，首先保持蜂窝的相对密度 $\bar{\rho}$ 不变，k_t 分别取 1 和 2 进行分析，即附着层的厚度分别是孔壁芯层厚度的 1 倍和 2 倍。随后，根据文献[27]给出的材料模量-密度分布图(如图 5 所示)来确定 k_E 和 k_ρ 的取值。在图 5 中，文献[27]给出了 3 条材料设计线：$\frac{E}{\rho}$、$\frac{E^{\frac{1}{2}}}{\rho}$ 和 $\frac{E^{\frac{1}{3}}}{\rho}$。通过观察发现，在孔壁芯层材料已经给定的情况下，通过 3 条材料设计线可以选择附着层模量分别为等于、低一个量级和低两个量级的弱材料。本文中选择的弱材料密度是芯体材料的十分之一，即 $k_\rho=0.1$。综上所述，可以得到图 5 所示的“材料选择区域”，即附着层的密度 $\frac{\rho_f}{\rho_c}=k_\rho=0.1$ 始终保持不变，附着层弹性模量 $\frac{E_f}{E_c}=k_E$ 分别取 0.100、0.010 和 0.001。

2　缺陷敏感性分析

本章分两部分：2.1 节选取 $t/l=0.02$ 的无附着层蜂窝，即正六边形、Kagome 和正三角形蜂窝

复合材料学报 http://zkcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

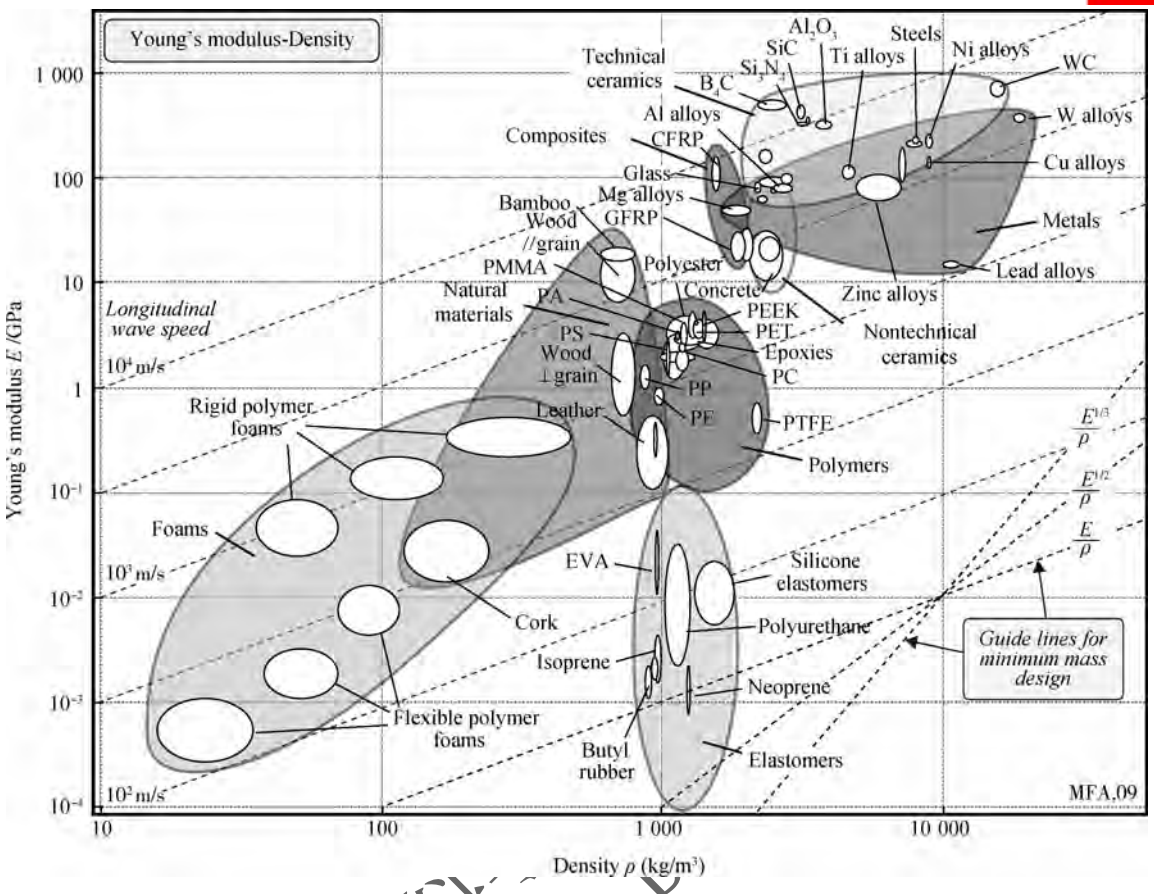


图 5　文献[27]给出的材料模量-密度分布图

Fig. 5　Material modulus-density distribution drawing provided in Ref. [27]

的相对密度分别为 0.023、0.035 和 0.069，在此基础上添加附着层进行缺陷分析，此部分主要讨论蜂窝在不同缺陷率 f 的情况下，相对于各自完美蜂窝表现出的性能，即蜂窝的缺陷敏感性；2.2 节选取了一定的缺陷率 f 和附着层材料，得到蜂窝无量纲模量与相对密度的关系，此部分主要讨论蜂窝在不同相对密度 $\bar{\rho}$ 下的绝对性能。

2.1　给定相对密度的多层级蜂窝缺陷敏感性分析

由于 3 种蜂窝各自的相对密度保持不变，则根据式(4)相对密度假设，无论 k_t、k_E 和 k_ρ 取何值，各个蜂窝的质量保持不变(忽略孔壁缺失造成的质量损失)。

通过观察 3 种蜂窝在单一孔壁缺失情况下的变形模式(见表 2)发现，除了在剪切载荷作用下的正六边形蜂窝外，孔壁缺失会造成缺陷附近的孔壁承载机制发生转变，即由孔壁拉压承载变为孔壁弯曲承载。3 种蜂窝发生这种转变的范围从大到小依次是：正六边形蜂窝、Kagome 蜂窝和正三角形蜂窝，这与他们的节点连通性(每个节点连接的孔壁个数，正六边形蜂窝为 3，Kagome 蜂窝为 4，正三角形蜂窝为 6)是对应的，即发生转变的范围与节点连通性是呈反比的。这也就解释了为什么正六边形蜂窝体模量是最敏感的，而正三角蜂窝是最不敏感的。如果对缺陷蜂窝分别添加附着层 $0.001E_c-0.1\rho_c-2t_c$ 和 $0.100E_c-0.1\rho_c-2t_c$，根据系数 C_{EI} 可得孔壁的抗弯刚度分别是无附着层的 0.41 和 4.88 倍，并且根据表 2 可知此时孔壁发生承载机理转变的范围分别扩大和缩小了，因此发生转变的范围与孔壁的抗弯刚度也是呈反比的。综上所述，蜂窝内发生孔壁承载机理转变的范围与节点连通性和孔壁的抗弯刚度是呈反比的。

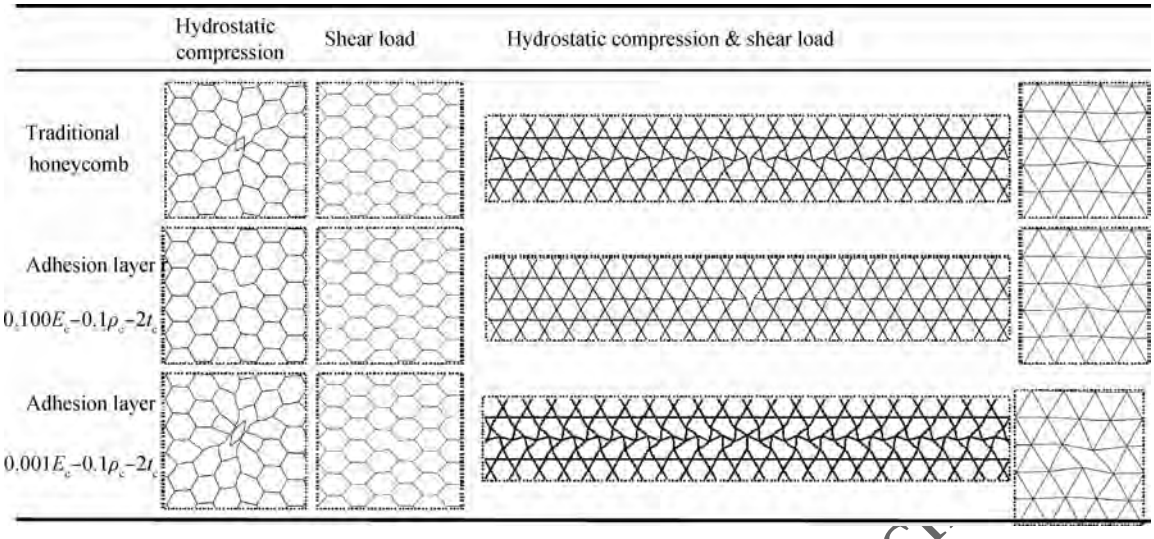
在剪切载荷下的正六边形蜂窝无论是否存在缺陷，孔壁都是通过弯曲变形来承载，所以对缺陷不敏感。

添加附着层的正六边形蜂窝计算结果如图 6 所示。对于体模量而言，无论 k_t 取 1 还是 2，杨氏模量为 0.1 E_c 的附着层都能明显减小了蜂窝的缺陷敏感性。当附着层的模量减小一个量级，变为 0.01 E_c 时，结果与没有附着层的结果接近。如果附着层的模量再减小一个量级，变为 0.001 E_c，则蜂窝的

复合材料学报 http://bcl.buaa.edu.cn

表 2　单一孔壁缺失时的蜂窝局部变形图

Table 2　Local deformation of honeycombs with a single wall missing



缺陷敏感性稍微有所增大。对于剪切模量而言，附着层对蜂窝的缺陷敏感性没有影响。

添加附着层的 Kagome 蜂窝计算结果如图 7 所示。发现无论是体模量还是剪切模量，附着层对蜂窝缺陷敏感性的影响与正六边形蜂窝的体模量类似，但是整体影响效果要比正六边形蜂窝要小。

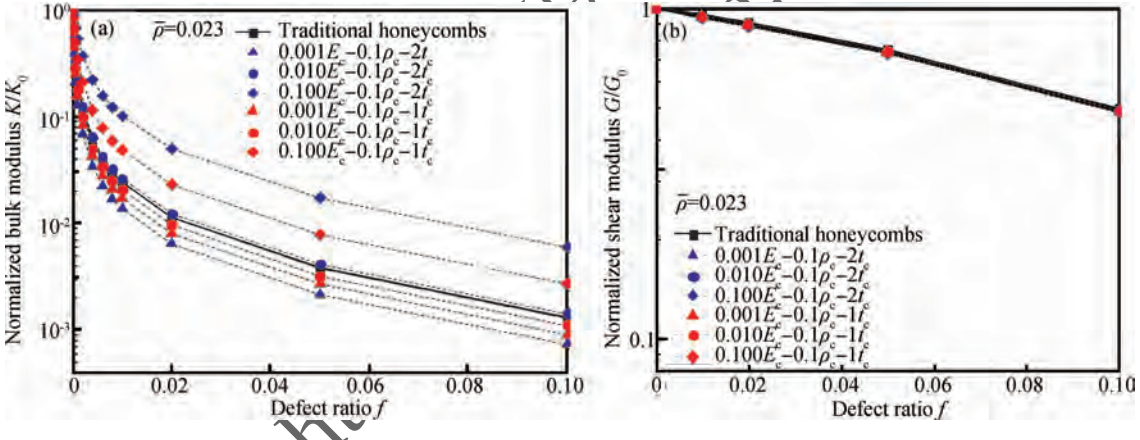


图 6　固定相对密度下的正六边形蜂窝缺陷敏感性

Fig. 6　Imperfect sensitivity of hexagonal honeycombs at fixed relative density

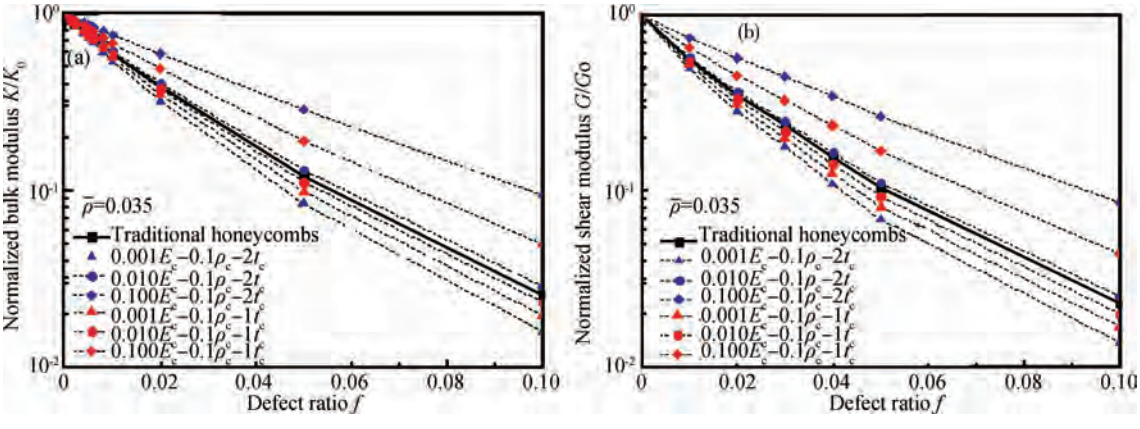


图 7　固定相对密度下的 Kagome 蜂窝缺陷敏感性

Fig. 7　Imperfect sensitivity of kagome honeycombs at fixed relative density

赠阅 复合材料学报

添加附着层的正三角形蜂窝计算结果如图 8 所示，附着层对蜂窝的缺陷敏感性无影响。

通过以上对 3 种蜂窝的结果进行分析发现，对蜂窝添加附着层 $0.100E_c-0.1\rho_c-2t_c$ 后，孔壁的芯层厚度稍微有所减小，但是孔壁整体的截面抗弯刚度增大。由于孔壁承载模式发生转变的范围与孔壁的抗弯刚度成反比，所以比无附着层蜂窝的范围要小，蜂窝的模量得到提升。如果对蜂窝添加附着层 $0.001E_c-0.1\rho_c-2t_c$，此时孔壁的芯层厚度同样也减小了，但是由于附着层的材料太弱，孔壁的截面抗弯刚度也减小了，从而扩大了孔壁承载模式转变的范围，最终减小了蜂窝模量。

通过对多层级蜂窝缺陷敏感性的分析，发现附着层对蜂窝性能的影响主要由两个参数控制，即厚度参数 k_t 和杨氏模量参数 k_E。这两个参数改变会导致孔壁等效拉压刚度和等效弯曲刚度随之改变，从而影响蜂窝模量。表 1 列举的系数 C_{AE}、C_{EI} 分别为多层级蜂窝孔壁等效拉压刚度和弯曲刚度与传统蜂窝孔壁的比值，分别绘制它们与参数 k_t 和 k_E 的等值线图如图 9 所示。

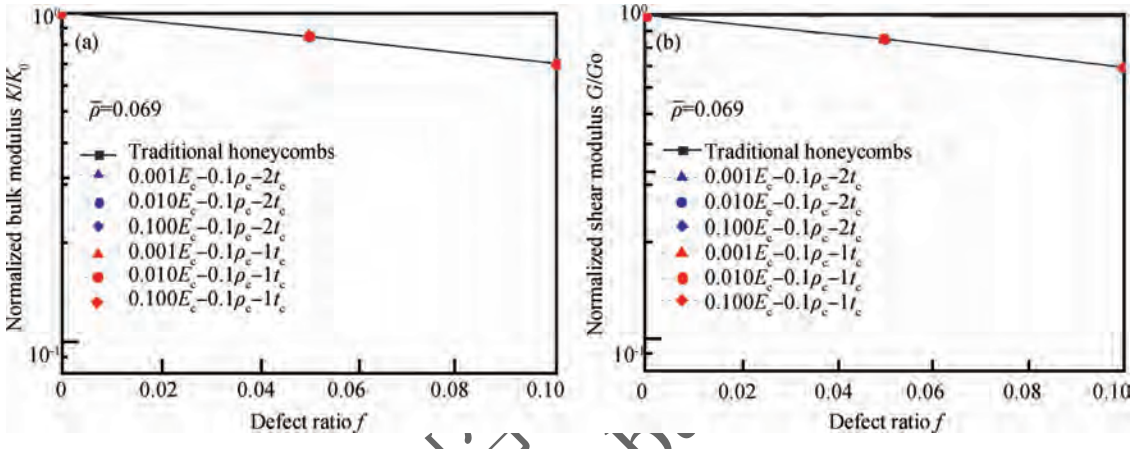


图 8　固定相对密度下的三角形蜂窝缺陷敏感性

Fig. 8　Imperfect sensitivity of triangular honeycombs at fixed relative density

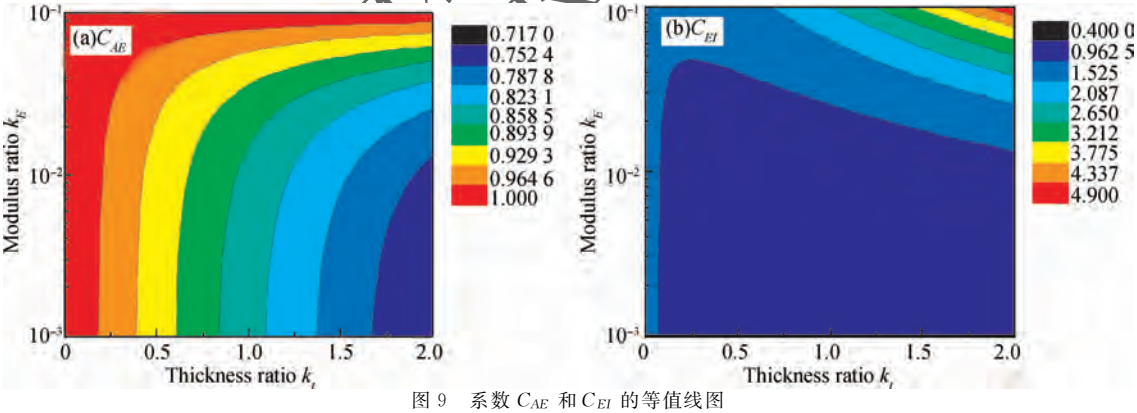


图 9　系数 C_{AE} 和 C_{EI} 的等值线图

Fig. 9　Contour map for coefficient of C_{AE} and C_{EI}

随着参数 k_t 增大和 k_E 减小，系数 C_{AE} 随之减小，但是变化幅度非常小，大约保持在 0.7～1.0 之间。换言之，附着层性能的变化对孔壁截面拉压刚度相关的系数 C_{AE} 影响不大，所以孔壁拉压变形承载的蜂窝添加附着层后，模量变化不大。

不同于系数 C_{AE}，与孔壁截面弯曲刚度相关的系数 C_{EI} 随着参数 k_t 和 k_E 的变化非常大，幅度在 0.4～4.9 之间。当模量参数 k_E 在 0.01～0.1 之间时，随着附着层厚度参数 k_t 的增大，系数 C_{EI} 明显增大，达到 4.9；当模量参数 k_E =0.01 时，随着附着层厚度参数 k_t 的变化，系数 C_{EI} 基本保持为 1.0；当模量参数 k_E 在 0.001～0.01 之间时，随着附着层厚度参数 k_t 的变化，系数 C_{EI} 都小于 1.0，且变化幅度不大。总而言之，对于处于孔壁弯曲变形承载的蜂窝，添加附着层后蜂窝模量与孔壁弯曲刚度系数 C_{EI} 的结果相一致。

2.2　给定缺陷的多层级蜂窝模量-密度分析

通过前述的分析，发现附着层 $0.100E_c-0.1\rho_c$

赠阅 复合材料学报

$-2t_c$ 对蜂窝性能提升最明显，所以这部分采用此性能的附着层，同时令 $f=0.006$，分析相对密度与规一化体模量的关系，结果如图 10(a)所示。

根据图 10(a)所示，随着正六边形蜂窝和 Kagome 蜂窝相对密度减小，附着层增大蜂窝体模量的作用越来越明显。对于相对密度在 0.01～0.1 之间的正六边形蜂窝，无附着层蜂窝的体模量大约与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比关系，这是由于在静水压缩载荷下有 0.006 比率缺陷的蜂窝主要靠孔壁弯曲变形来承担载荷。但是为蜂窝添加附着层 $0.100E_c-0.1\rho_c-2t_c$ 后，不但体模量明显增大，而且体模量与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比的关系渐渐变化为与 $\bar{\rho}$ 呈正比关系，这也预示着蜂窝内通过孔壁拉压变形来承担载荷的孔壁所占的比例越来越大。对于 Kagome 蜂窝，体模量基本与 $\bar{\rho}$ 呈正比关系，预示着缺陷率 $f=0.006$ 的 Kagome 蜂窝主要靠孔壁拉压变形来承担载荷，所以附着层对蜂窝性能的改善不明显。对于正三角形蜂窝，整个过程蜂窝都是由孔壁拉压来承担载荷的，所以附着层对蜂窝的性能影响不大。

如果保持其他参数不变，将蜂窝缺陷率 f 增大为 0.06，如图 10(b)所示。发现无论相对密度在 0.01～0.1 之间的正六边形蜂窝是否添加附着层，体模量都与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比关系。而 Kagome 蜂窝由于 f 增大，体模量变为与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比关系。添加附着层 $0.100E_c-0.1\rho_c-2t_c$ 后，体模量明显增大，而且体模量与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比的关系渐渐变化为与 $\bar{\rho}^2$ 呈正比关系，这也预示着蜂窝内通过拉压变形承载的孔壁比例在增大。

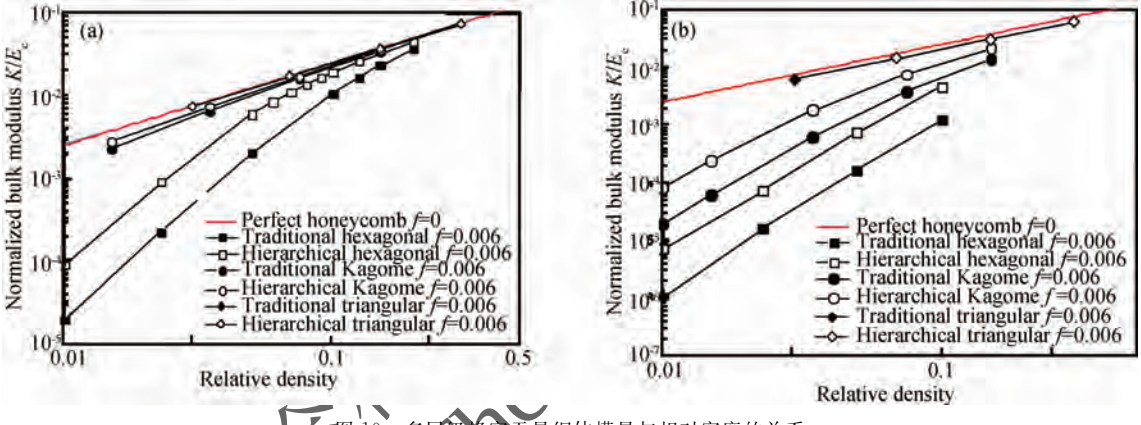


图 10　多层级蜂窝无量纲体模量与相对密度的关系

Fig. 10　Normalized bulk modulus of hierarchical honeycombs plotted against relative density

同样选取附着层 $0.100E_c-0.1\rho_c-2t_c$ 和 $f=0.06$，分析相对密度与蜂窝归一化剪切模量的关系，结果如图 11 所示。

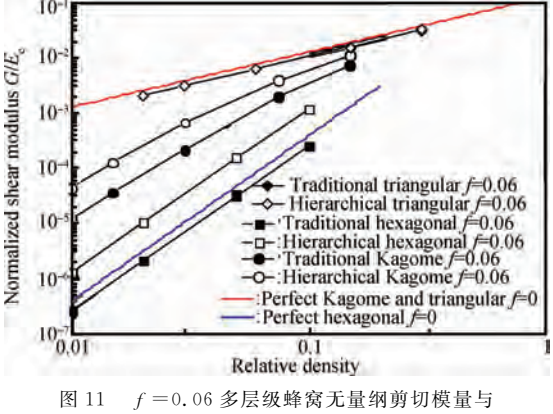


图 11　$f=0.06$ 多层级蜂窝无量纲剪切模量与相对密度的关系

Fig. 11　$f=0.06$, Normalized shear modulus of hierarchical honeycombs plotted against relative density

根据图 11 所示的结果发现，对于正六边形蜂窝，完美蜂窝的剪切模量与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比关系，即蜂窝通过孔壁弯曲来承担载荷。当缺陷率 $f=0.06$ 时，蜂窝的剪切模量有所减小，但是由于孔壁承载机制没有发生变化，所以模量减小很少。添加附着层 $0.100E_c-0.1\rho_c-2t_c$ 后，所有孔壁的抗弯刚度得到明显提升，蜂窝整体的剪切模量也大大增加，甚至超过无附着层的完美蜂窝。

对于相对密度在 0.01～0.1 之间 Kagome 蜂窝，在没有附着层的情况下，剪切模量与 $\bar{\rho}^3$ 呈正比。添加附着层后，蜂窝的性能明显得到提升，并且剪切模量渐渐变化为与 $\bar{\rho}^2$ 呈正比，即蜂窝内通过拉压变形承载的孔壁比例在增大。

对于正三角形蜂窝，与体模量的结果类似，附着层对蜂窝的性能影响很小。

3　结　论

对存在孔壁缺失缺陷的蜂窝孔壁添加弱材料附

赠阅 复合材料学报

着层，以增加蜂窝抗缺陷能力，并通过建立有限元模型对含缺陷多层级蜂窝进行分析。得到如下结论：

（1）对于正六边形蜂窝的体模量，添加与芯体材料相同比模量的弱材料附着层能明显提高蜂窝的抗缺陷能力，进而提升蜂窝的体模量，并且随着相对密度减小，提升效果越明显；对于正六边形蜂窝的剪切模量，同样添加与芯体材料相同比模量的弱材料附着层，虽然不能增强蜂窝剪切模量的抗缺陷能力，但是能够提升蜂窝整体的剪切模量。

（2）对于 Kagome 蜂窝，添加与芯体材料相同比模量的弱材料附着层能提高蜂窝体模量和剪切模量的抗缺陷能力，并且随着缺陷率 f 增大和相对密度减小，效果越明显，但是整体上没有正六边形蜂窝那么明显。

（3）对于正三角形蜂窝，添加附着层对改变蜂窝体模量和剪切模量的抗缺陷能力没有任何作用。

综上所述，无论在何种载荷下，如果存在的缺陷导致蜂窝内孔壁由拉压变形承载变为弯曲变形承载，且影响区域达到足以削减蜂窝模量的程度，则添加相同比模量的弱材料附着层都能减小蜂窝模量的缺陷敏感性，且发生承载机制转变的区域越大，效果也越明显。如果蜂窝在添加缺陷前后都是通过孔壁弯曲变形来承载的，则添加缺陷后蜂窝的模量是不敏感的，但是添加相同比模量的弱材料附着层同样能提升蜂窝的模量。

参考文献：

[1] Gibson L J, Ashby M F. Cellular solids: structure and properties [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

[2] 卢天健，何德坪，陈常青，等. 超轻多孔金属材料的多功能特性及应用 [J]. 力学进展，2006，36(4)：517-535.
Lu Tianjian, He Deping, Chen Changqing, et al. The multifunctionality of ultra-light porous metals and their applications [J]. Advances in Mechanics, 2006, 36(4): 517-535.

[3] 王　博. 正交各向异性蜂窝材料多功能优化设计 [J]. 复合材料学报，2008，25(3)：202-209.
Wang Bo. Optimum design of multi-functional orthotropic honeycomb materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 202-209.

[4] 王　博，王　斌，程耿东. Kagome 蜂窝夹层平板的多功能优化设计 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：109-115.
Wang Bo, Wang Bin, Cheng Gengdong. Multifunctional design of sandwich panels with Kagome-like cores [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 109-115.

[5] 王　博，张　雄，徐胜利. 2D 周期蜂窝结构面内静动态压缩力学行为研究 [J]. 力学学报，2009，41(2)：274-281.
Wang Bo, Zhang Xiong, Xu Shengli. Mechanical behavior of 2D periodic honeycombs under in-plane uniaxial compression [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2009, 41(2): 274-281.

[6] Thiel B L, Guess K B, Viney C. Non-periodic lattice crystals in the hierarchical microstructure of spider(major ampullate) silk [J]. Biopolymers, 1997, 41(7): 703-719.

[7] Silva M J, Gibson L J. The effects of non-periodic microstructure and defects on the compressive strength of two-dimensional cellular solids [J]. International Journal of Mechanical Science, 1995, 37(11): 1161-1177.

[8] Fleck N A, Qiu X. The damage tolerance of elastic-brittle, two-dimensional isotropic lattices [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2007, 55(3): 562-588.

[9] Chen C, Lu T J, Fleck N A. Effect of imperfections on the yielding of two-dimensional foams [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1999, 47(11): 2235-2272.

[10] Chen C, Lu T J, Fleck N A. Effect of inclusions and holes on the stiffness and strength of honeycombs [J]. International Journal of Mechanical Science, 2001, 43(2): 487-504.

[11] Symons D D, Fleck N A. The imperfection sensitivity of isotropic two—dimensional elastic lattices [J]. Journal of Applied Mechanics, 2008, 75(5): 51101.

[12] Cui X, Zhang Y, Zhao H, et al. Stress concentration in two-dimensional lattices with imperfections [J]. Acta Mechanica, 2011, 216(1-4): 105-122.

[13] Wicks N, Guest S D. Single member actuation in large repetitive truss structures [J]. International Journal of Solids Structures, 2004, 41(3): 965-978.

[14] 寇东鹏，虞吉林，郑志军. 随机缺陷对蜂窝结构动态行为影响的有限元分析 [J]. 力学学报，2009，41(6)：859-868.
Kou Dongpeng, Yu Jilin, Zheng Zhijun. Effect of randomly removing cell walls on the dynamic crushing behaviour of honeycomb structures [J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2009, 41(6): 859-868.

[15] 刘　颖，张新春. 缺陷分布不均匀性对蜂窝材料面内冲击性能的影响 [J]. 爆炸与冲击，2009，29(3)：237-242.
Liu Ying, Zhang Xinchun. Effects of inhomogeneous distribution of defects on in-plane dynamic properties of honeycombs [J]. Explosion and Shock Waves, 2009, 29(3): 237-242.

[16] 张新春，刘　颖. 缺陷对金属蜂窝材料面内冲击性能的影响 [J]. 高压物理学报，2012，26(6)：645-652.
Zhang Xinchun, Liu Ying. Effect of defects in-plane of metal honeycomb on its dynamic impact properties [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2012, 26(6): 645-652.

[17] 张新春，刘　颖，章梓茂. 集中缺陷对蜂窝材料面内动力学性能的影响 [J]. 工程力学，2011，28(5)：239-244.

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

Zhang Xinchun, Liu Ying, Zhang Zimao. Effects of concentrated defects on the in-plane dynamic properties of honeycombs [J]. Engineering Mechanics, 2011, 28(5): 239-244.

[18] Zhang X C, Liu Y, Wang B, et al. Effects of defects on the in-plane dynamic crushing of metal honeycombs [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2010, 52(10): 1290-1298.

[19] Zhang K, Duan H, Karihaloo B L, et al. Hierarchical, multilayered cell walls reinforced by recycled silk cocoons enhance the structural integrity of honeybee combs [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107(21): 9502-9506.

[20] Fan H L, Jin F N, Fang D N. Mechanical properties of hierarchical cellular materials. Part I: analysis [J]. Composites Scinece and Technology, 2008, 68(15): 3380-3387.

[21] Karam G N, Gibson L J. Elastic buckling of cylindrical shells with elastic cores—I. Analysis [J]. International Journal of Solids Structures, 1995, 32(8): 1259-1283.

[22] Karam G N, Gibson L J. Elastic buckling of cylindrical shells with elastic cores—II. Experiments [J]. International Journal of Solids Structures, 1995, 32(8): 1285-1306.

[23] Obrecht H, Rosenthal B, Fuchs P, et al. Buckling, post-buckling and imperfection - sensitivity: Old questions and some new answers [J]. Computational Mechanics, 2006, 37(6): 498-506.

[24] Obrecht H, Fuchs P, Reinicke U, et al. Influence of wall constructions on the load-carrying capability of light-weight structures [J]. International Journal of Solids Structures, 2008, 45(6): 1513-1535.

[25] Wang A J, Mcdowell D L. In-plane stiffness and yield strength of periodic metal honeycombs [J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2004, 126(2): 137-156.

[26] Hibbett, Karlsson, Sorensen, et al. ABAQUS/Standard: user's manual [M]. Pennsylvania: Hibbitt, Karlsson & Sorensen, 1998.

[27] Ashby M F. Materials selection in mechanical design (4th Edition) [M]. Amsterdam: Elsevier. 2011.

复合材料学报
http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0505-07

单层与多层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板的热性能模拟

全下文载

郑吉良，孙 勇*
（昆明理工大学 材料科学与工程学院，昆明 650093）

摘 要： 基于 ANSYS 有限元软件，模拟研究了玻璃钢蜂窝板的稳态、瞬态传热。在与实际试验保持一致的情况下，建立了玻璃钢蜂窝板流体与固体耦合传热平面模型，研究了蜂窝芯为不同工况时，玻璃钢蜂窝板稳态与瞬态热性能、热量传递机制，稳态的热性能的当量热导率的模拟结果与 Swann and Pittman 经验公式计算的结果十分吻合，并且瞬态表面热响应的模拟结果与试验结果也较吻合，说明 ANSYS 有限元方法能够准确模拟玻璃钢蜂窝板传热。此外，蜂窝芯腔表面间的辐射换热是玻璃钢蜂窝板的一个重要的热量传递机制，在高温情况下应考虑辐射换热。随着蜂窝芯高度的增加，玻璃钢蜂窝板的导热系数逐渐增大。玻璃钢蜂窝板的总高度固定时，随着蜂窝芯层数的增加，玻璃钢蜂窝板的导热系数逐渐降低，温度逐渐降低并趋于稳定值。

关键词： 玻璃钢蜂窝板；有限元；当量热导率；热响应；传热机制；多层蜂窝芯
中图分类号： TB330.1 **文献标志码：** A

Simulation of thermal performance for single layer and multilayer of the FRP honeycomb panel

ZHENG Jiliang, SUN Yong
(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The steady and transient state heat transfer across the FRP honeycomb panel was investigated by the simulation of finite element method on the basis of ANSYS. In consistent with the real experimental condition, the coupling heat plane model of fluid and solid of the FRP honeycomb panel was built. The steady thermal performance was investigated for different honeycomb heights, the research indicates that simulation results of the steady thermal performance are identical with the calculation results of the Swann & Pittman empirical formula. Furthermore, the simulation results of transient facial thermal response are also quite identical with the experimental results. The results indicate that the finite element soft of ANSYS could correctly simulation the heat transfer of the FRP honeycomb panel. In addition, the radiation heat transfer between the inner faces is one of the important mechanism of heat transfer, and coupling heat transfer of the radiation and conductivity should be considered in the condition of high temperature. The thermal conductivity of the FRP honeycomb panel gradually increases along with the increasing honeycomb core height. In the condition of fixed honeycomb core height, the thermal conductivity of the FRP honeycomb panel gradually decreases along with the increasing honeycomb core layers, and the temperature of the FRP honeycomb panel is trend to fixed value along with the increasing honeycomb core layers.

Keywords: FRP honeycomb panel; finite element; equivalent thermal conductivity; heat response; mechanism of heat transfer; multi-layer honeycomb core

玻璃钢蜂窝板(FRP Honeycomb Panel)以其优越的隔热性能成为结构热防护系统的重要组成部分。玻璃钢蜂窝板除具有一定的隔热性能外，还有较高的比强度、耐冲击及隔音等性能，起初主要应用于航空、航天工业，随着科技不断进步，在民用领域逐渐得到重视。其中，提高蜂窝板的热性能是重要的研究方向。国外早在 20 世纪五六十年代就开始对蜂窝板传热过程进行研究。文献[1]将蜂窝芯腔内传热过程等效为导热问题，提出了计算蜂窝当量导热系数的半经验公式，已被作为一个标准模型来计算蜂窝

收到初稿日期： 2013-04-25；**收到修改稿日期：** 2013-09-24；**网络出版时间：** 2013-11-04 15:23
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131104.1523.018.html
通讯作者： 孙 勇，博士，教授，研究方向为蜂窝板复合材料制备工艺与性能。 E-mail:13518711157@139.com

复合材料学报 http://thcjb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

结构的热传导问题。文献[2]推导了一种基于蜂窝芯层为灰体假设的物理模型，计算了蜂窝结构的辐射换热量。文献[3]采用有限元法模拟了蜂窝腔内的辐射导热。文献[4]和文献[5]采用有限云的方法对MTPS在热载荷下的响应进行了模拟预测。文献[6]提出一种有限元数值模拟方法用于计算蜂窝板传热和辐射耦合传热问题，并进行了实验验证。文献[7]建立了蜂窝板瞬态传热数值计算模型，并将计算结果与试验结果进行了对比。文献[8]选取高阶单元，采用高斯积分对单元表面变辐射流进行了精确研究。文献[9]提出了一种计算非稳态气动加热下蜂窝芯腔内辐射、导热耦合换热数值计算方法。

本文中应用ANSYS有限元软件，建立了单层蜂窝芯与多层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板的蜂窝单元流体与固体耦合传热平面模型，验证了模型的准确性。研究了蜂窝芯高度、蜂窝芯层数与玻璃钢蜂窝板的热性能之间的关系。同时研究了蜂窝芯腔内传热方式对玻璃钢蜂窝板导热性能的影响，以及瞬态下的表面响应。

1　玻璃钢蜂窝板传热理论基础

玻璃钢蜂窝板传热路径有2种：面板→蜂窝壁→面板，面板→空气层→面板，玻璃钢蜂窝板传热问题可分解为蜂窝壁的传热、空气传热、蜂窝芯腔内表面辐射换热3部分。分别计算出3种情况的导热系数，再根据热传导的叠加原理计算出玻璃钢蜂窝板结构总热导率。假设蜂窝芯子平均当量热导率为λ_c，面板热导率依次为λ_{f1}、λ_{f2}。则玻璃钢蜂窝板的导热率[10]为

$$\lambda=\frac{\lambda_{f1}\lambda_{f2}\lambda_c h}{t_{f1}\lambda_{f2}\lambda_c+t_{f2}\lambda_{f1}\lambda_c+h_c\lambda_{f1}\lambda_{f2}} \tag{1}$$

式中：t_{f1}、t_{f2}分别为上、下面板的厚度；h_c为蜂窝芯高度；h为玻璃钢蜂窝板上、下表面距离。当上、下面板材料相同，并且厚度相等时，则为

$$\lambda=\frac{\lambda_f\lambda_c h}{2t_f\lambda_c+h_c\lambda_f} \tag{2}$$

通常$t_f<h_c$，$\lambda_c<\lambda_f$，可略去分母中$2t_f\lambda_c$项，则公式简化为

$$\lambda=\lambda_c\frac{h}{h_c} \tag{3}$$

关键是求出蜂窝芯子的平均当量。当通过蜂窝芯材料传热时，假设除蜂窝芯材料的以外空间为绝热材料，热量只通过蜂窝芯材料方式传导，则蜂窝芯的热导率为

$$\lambda_{c1}=\frac{(\frac{d}{c}+1)}{(\frac{d}{c}+\cos\theta)}\left(\frac{t_s}{c}\right)\lambda_s \tag{4}$$

式中：d、c分别为双层蜂窝壁及单层蜂窝壁边长；θ为两单层蜂窝壁夹角的二分之一；t_s为蜂窝芯的壁的厚度；λ_s为蜂窝芯材料热导率。对于正六边形蜂窝芯，则为

$$\lambda_{c1}=1.54\left(\frac{t_s}{c}\right)\lambda_s \tag{5}$$

根据文献[11]得空气热传导当量热导率为

$$\lambda_{c2}=A(G_rP_r)^B\lambda_{air} \tag{6}$$

G_rP_r称为对流相似准则，其中

$G_r=\dfrac{g\beta\Delta Th_c^3}{\upsilon^2}$（葛拉晓夫‘Grashof’准则）

$P_r=\dfrac{\upsilon}{\alpha}$（普郎特里‘Prandtl’准则）

式中：$g=9.81\ \mathrm{m/s^2}$为重力加速度；$\beta=\dfrac{1}{T}$为气体容体膨胀系数；υ为动力黏度；α为导温系数；ΔT为上下面板温度差。$G_rP_r<1\,700$时，$A=1$，$B=0$；$1\,700<G_rP_r<7\,000$时，$A=0.059$，$B=0.4$；$7\,000<G_rP_r<3.2\times10^5$时，$A=0.212$，$B=0.25$；$G_rP_r<3.2\times10^5$时，$A=0.061$，$B=0.333$。

根据文献[12]得辐射换热当量热导率为

$$\lambda_{c3}=\frac{\varepsilon^2c_0h_c}{\Delta T}\left\{\varphi_{1-2}\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4-\left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right]+4\sum_{k=1}^{m}\left[\varphi_{(1-3)k}-\varphi_{(1-3)(k-1)}\right]\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4-\left(\frac{T_{3k}}{100}\right)^4\right]\right\} \tag{7}$$

式中：ε为黑度系数；$c_0=5.77\ \mathrm{W/(m^2\cdot K^4)}$；$T_1$、$T_2$分别为上下面板的温度；$T_{3k}$为环境温度。所以，玻璃钢蜂窝板的导热系数为

$$\lambda=(\lambda_{c1}+\lambda_{c2}+\lambda_{c3})\frac{h}{h_c}=\frac{q_yh}{\Delta T} \tag{8}$$

式中：q_y为玻璃钢蜂窝板y方向热流密度；h为玻璃钢蜂窝板的总体高度。

2　单层蜂窝芯的玻璃钢蜂窝板传热的有限元分析

2.1　有限元模型

在ANSYS有限元软件中，建立玻璃钢蜂窝板流体与固体耦合传热平面模型，见图1。

图1中模型由3部分组成：上、下部分为玻璃钢面板，左右两侧为玻璃钢蜂窝芯层，中间部分为空

复合材料学报 http://mcixb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报



图 1　单层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板的蜂窝单元平面模型

Fig. 1　Honeycomb unit plane model for single layer core of the FRP honeycomb panel

气。利用有限元软件中自带的网格划分程序对模型进行网格划分，模型整体采用四边形网格单元来划分。上下玻璃钢面板厚度为 1 mm，六边形蜂窝芯边长为 5 mm，芯壁厚为 0.15 mm，芯的高度 h_c 分别为 15 mm、30 mm、50 mm，玻璃钢材料导热系数为 0.454 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。计算分 2 步：首先在 ANSYS 流体软件 Fluent 中进行空气传热分析，模拟蜂窝板内空气传热的影响，并根据流体计算结果对玻璃钢蜂窝芯内表面进行辐射换热设置，然后在玻璃钢蜂窝板上面板外表面施加 35 ℃温度，下表面加载系统自带的简单空气对流边界条件，进行稳态传热分析。

2.2　结果分析

六边形蜂窝芯的高度分别为 15 mm、30 mm、50 mm时，模型温度云图、y 方向热流密度云图，见图 2 与图 3。

图 2 中蜂窝芯腔内的气体无热对流现象产生，因此可以忽略气体对流传热[13-15]。玻璃钢蜂窝板的温度沿厚度方向呈规则的线性分布，同文献[6]、文献[7]和文献[16]所得结果相一致。常温情况下，应用式(8)并结合图 2 和图 3 的结果与玻璃钢蜂窝板尺寸参数，可得玻璃钢蜂窝板的平均当量热导率，玻璃钢蜂窝板的平均当量热导率与六边形蜂窝芯的高度关系，见表 1。

表 1　玻璃钢蜂窝板导热率模拟值与实测值对比

Tab. 1　Simulation results compared with experiment results of thermal conductivity for the FRP honeycomb panel

h_c /mm	15	30	50
Simulation value/($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0.104	0.133	0.202
Test value/($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0.108	0.127	0.179
Error/%	1.98	5.89	10.62

Notes: h_c - Honeycomb core height .

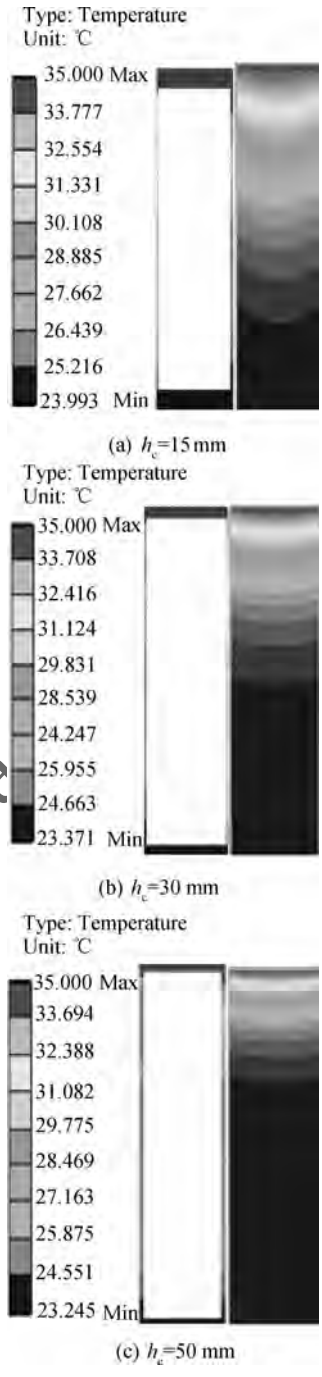


图 2　不同六边形蜂窝芯高度的玻璃钢蜂窝板模拟计算温度结果云图

Fig. 2　Distribution of thermal results for the FRP honeycomb panel with different hexag on honeycomb core height

由表 1 可见，随着蜂窝芯高度的增加，玻璃钢蜂窝板的导热率逐渐增大。由此可以得出结论：单纯增加蜂窝芯高度，对玻璃钢蜂窝板当量导热率来讲是不利的，如果单纯想要降低蜂窝板导热系数，而忽略蜂窝板强度要求，应该考虑更换夹芯层材料，比如

复合材料学报 http://fhclxb.buaa

赠阅 复合材料学报

应用泡沫材料。

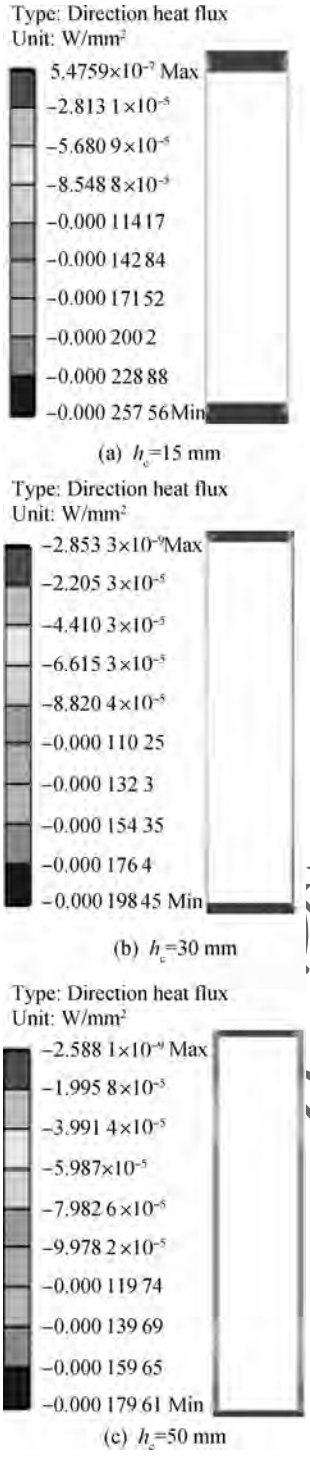


图 3　不同六边形蜂窝芯高度的玻璃钢蜂窝板模拟计算 y 方向热流密度结果云图

Fig. 3　Distribution of y heat flax results for the FRP honeycomb panel with differnet hexagon honeycomb core height

不同温度的玻璃钢蜂窝板的稳态当量热导率计算结果，并与 Swann and Pittman 经验公式的对比结果，见图 4(a)。可以看出，模拟结果与经验公式计算的结果较为吻合。说明模型选取得当，能够对玻璃钢蜂窝板稳态的热性能进行模拟计算。由图可见，在 1 000 ℃工况下，玻璃钢蜂窝板的当量热导率为 0.217 1 W·m^{-1}·K^{-1}，一般规定热导率低于 0.23 W·m^{-1}·K^{-1}的材料，称为绝热材料。所以，隔热性能是玻璃钢蜂窝板的特点。

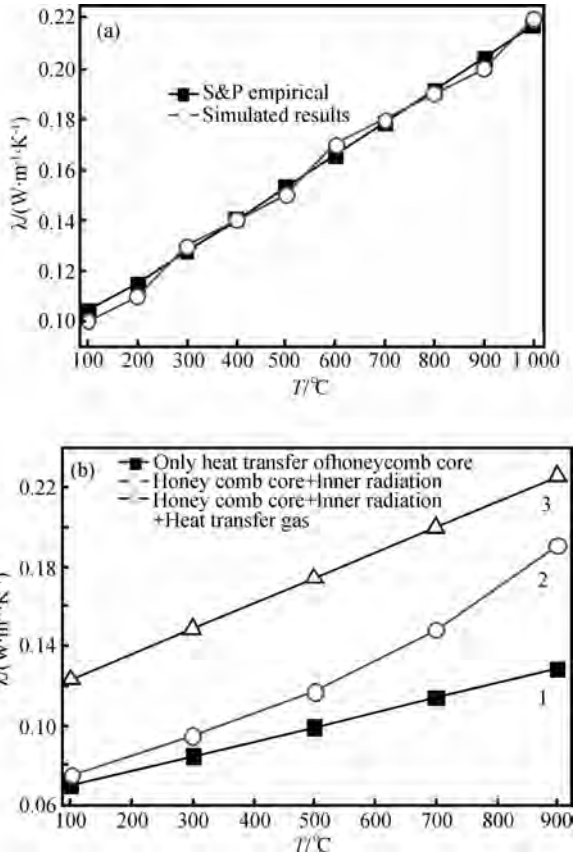


图 4　不同温度和传热机制下玻璃钢蜂窝板的当量热导率

Fig. 4　Equivalent thermal conductivity for the FRP honeycomb panel at different temperatures and mechanisms of heat transfer

玻璃钢蜂窝板内存在 3 种热量传递机制，且每一种传递机制在热量传递过程中所起的作用不同。因此，了解每一种传递机制在热量传递过程中所起的作用，对深入了解玻璃钢蜂窝板热传导机制有重要的意义。本文作者在稳态的热性能计算模型基础上，分析了玻璃钢蜂窝板在以下 3 种情况的稳态当量热导率：(1)只考虑蜂窝芯固体壁的热传导；(2)考虑蜂窝芯固体壁热传导和蜂窝腔的内表面间辐射热传导；(3)除了蜂窝芯固体壁热传导和蜂窝芯腔内表面间辐射换热之外，还考虑了蜂窝芯腔内气体的热传导。图 4(b)为玻璃钢蜂窝板在不同传热机制与不同温度下的稳态当量热导率。可以看出，当玻璃钢蜂窝板传热机制不同时，玻璃钢蜂窝板的当量热

复合材料学报 http://fhclxb

赠阅 复合材料学报

导率不相同。由图中的曲线 1 和曲线 2 对比可知，随着温度的升高，蜂窝芯的内部辐射强度迅速增加，辐射换热量越来越大。此外，考虑蜂窝芯的内部辐射换热时，玻璃钢蜂窝板的当量热导率和温度不在呈现线性关系。图中曲线 2 和曲线 3 对比可知，气体的导热作用很大，但是气体的导热量随温度的增加变化很小。由图中曲线对比可知，在 300 ℃以上玻璃钢蜂窝板内部辐射换热对热量传递的贡献要大于气体的热量传递。因此，在高温时蜂窝芯腔内表面的辐射换热是玻璃钢蜂窝板的一个重要的热量传递机制。

3 多层蜂窝芯的玻璃钢蜂窝板传热有限元分析

3.1 有限元模型

在 ANSYS 有限元软件中，建立 3 个玻璃钢蜂窝板流体与固体耦合传热平面模型，见图 5。

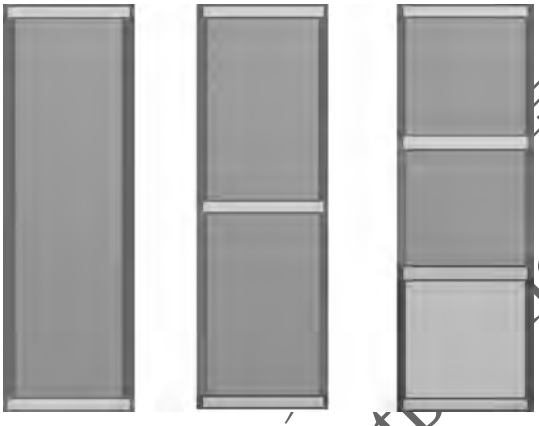


图 5 单层与多层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板的蜂窝单元平面模型

Fig. 5 Honeycomb unit plane model for single layer core and multilayer cores of the FRP honeycomb panel

图 5 中平面模型总高度都为 32 mm，第 1 个模型六边形蜂窝芯的高度 h_c =30 mm；第 2 个模型具有 2 个六边形蜂窝芯，蜂窝芯的高度 h_c =14.5 mm；第 3 个模型具有 3 个六边形蜂窝芯，蜂窝芯的高度 h_c =9.33 mm。面板的厚度为 1 mm，六边形蜂窝芯的厚度为 0.15 mm。上面板表面施加 500 ℃温度，下面板施加有限元软件中自带的简单空气对流边界条件，蜂窝芯内腔根据流体计算的结果设置辐射换热，进行稳态热分析，获得玻璃钢蜂窝板当量热导率。

3.2 结果分析

单层、双层、三层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板的温度、y 方向热流密度云图，见图 6 与图 7。由图 6 可见，

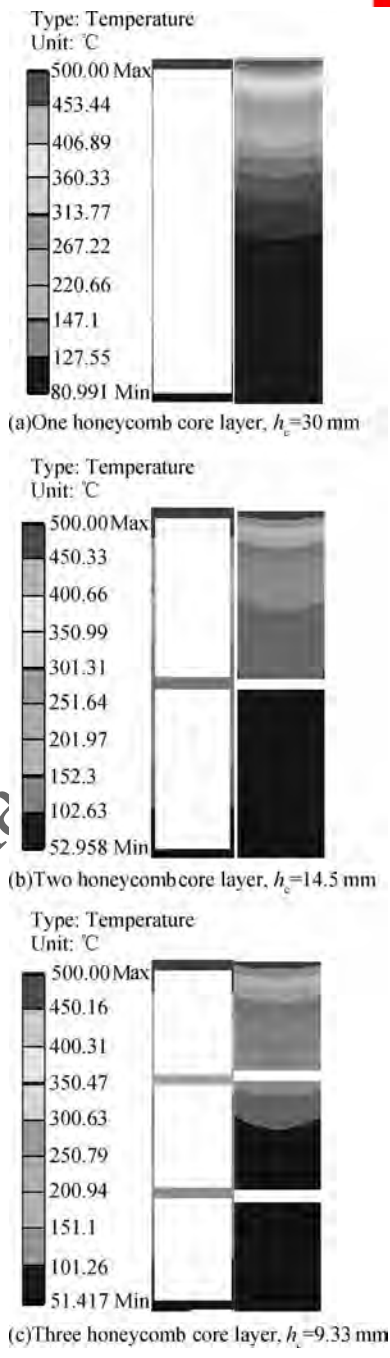


图 6 不同六边形蜂窝芯层数的玻璃钢蜂窝板模拟计算温度结果云图

Fig. 6 Distribution of thermal results for the FRP honeycomb panel with different honeycomb core numbers

表 2 玻璃钢蜂窝板导热率模拟值与实测值对比

Tab. 2 Simulation results compared with experiment results of thermal conductivity for honeycomb

h_c /mm	30	14.5	9.33
Simulation value/(W·m^{-1}·K^{-1})	0.180 2	0.164 8	0.155 6
Test value/(W·m^{-1}·K^{-1})	0.176 1	0.157 1	0.142 6
Error/%	2.33	4.90	9.13

Note: h_c - Honeycomb core height.

http://fhclxb.buaa.edu.cn 复合材料学报

赠阅 复合材料学报

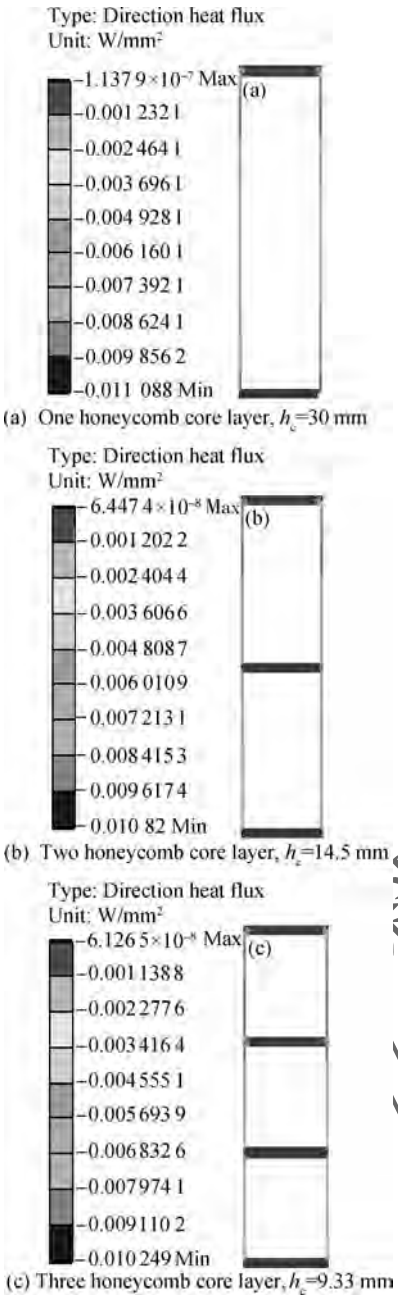


图 7　不同六边形蜂窝芯层数的玻璃钢蜂窝板模拟计算 y 方向热流密度结果云图

Fig. 7　Distribution of y heat flux results for FRP the honeycomb panel with different honeycomb core numbers

随着蜂窝芯层数增加，蜂窝芯腔内部空气同样没有产生热对流现象。随着蜂窝芯层数的增加，下面板的温度逐渐减小并逐渐趋于稳定值。500 ℃工况下，应用式(8)并结合图 6 与图 7 结果与玻璃钢蜂窝板尺寸参数，可得玻璃钢蜂窝板的平均当量热导率，玻璃钢蜂窝板的当量热导率与蜂窝芯层数的关系，见表 2。可知，玻璃钢蜂窝板的高度固定时，随着蜂窝芯层数的增加，玻璃钢蜂窝板的当量导热系数逐渐变小，玻璃钢蜂窝板的隔热性能增强。由此可以得出结论：如果玻璃钢蜂窝板要同时满足隔热性能与强度要求，多层蜂窝芯的玻璃钢蜂窝板是很好的选择。

4　玻璃钢蜂窝板瞬态表面热响应

采用文中的模拟方法对蜂窝芯的高度为 30 mm 单层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板和蜂窝芯的高度为 9.33 mm 3 层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板进行表面瞬态热响应分析。玻璃钢蜂窝板上表面加载 500 ℃温度载荷，蜂窝芯内表面根据流体传热分析的结果进行辐射换热设置，玻璃钢蜂窝板下表面加载简单的对流换热。图 8 是玻璃钢蜂窝板下表面温度随时间变化曲线。

由图 8 可知，玻璃钢蜂窝板传热速率随着蜂窝芯层数的增加而逐渐的变慢。模拟结果与实验结果吻合较好，说明可以通过 ANSYS 有限元方法对玻璃钢蜂窝板的瞬态表面热响应进行模拟计算。

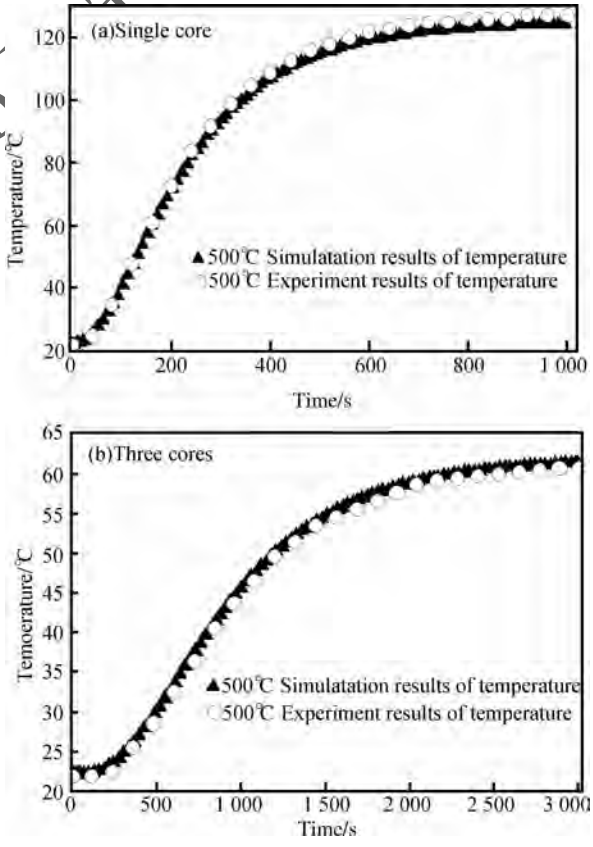


图 8　单层与三层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板温度模拟结果与实验结果的对比

Fig. 8　Comparisons of temperature between simulation results and experiment results for single core and three cores of the FRP honeycomb panel.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

5 结 论

（1）模拟玻璃钢蜂窝板稳态当量导热系数所得的结果与 Swann and Pittman 经验公式计算的结果相当吻合，并且瞬态表面热响应的模拟结果与试验结果也较吻合，表明建立的模型是合理的，所以可以用 ANSYS 有限元方法来模拟玻璃钢蜂窝板稳态与瞬态的热性能。

（2）通过对热量传递机制的模拟研究，可以得知蜂窝芯腔表面间的辐射换热是玻璃钢蜂窝板的一个重要的热量传递机制。在玻璃钢面板温度高于施加 300 ℃时，蜂窝芯腔内部的辐射换热量要大于气体传导的热量，因此在高温时必须考虑蜂窝芯腔内部的辐射换热。

（3）模拟计算的单层蜂窝芯的玻璃钢蜂窝板当量热导率与实测值很符合，说明玻璃钢蜂窝板导热率随着蜂窝芯层高度的增加而变大的现象是正常的，由此得出结论：增强玻璃钢蜂窝板隔热性，忽略蜂窝板强度要求设计要求下，应该考虑更换夹芯层材料，比如应用泡沫材料。当蜂窝芯的总高度为固定值时，增加蜂窝芯的层数有助于减低导热系数，同时温度趋于固定值。由此得出结论：玻璃钢蜂窝板要同时满足隔热性能与强度要求，多层蜂窝芯玻璃钢蜂窝板是很好的选择。

参考文献：

[1] Swann R T, Pittman C M. Analysis of effective thermal conductivities of honeycomb core and corrugated sandwich panels [R]. NASA Technical Note D-714, 1961.

[2] Kaushika N D, Arulanantham M. Radioactive heat transfer across transparent honey-comb insulation materials [J]. International communications in heat and mass transfer, 1995, 22(5): 751-760

[3] Copenhaver D C, Scott E P, Hanuska A. Thermal characterization of honeycomb core sandwich structures [J]. Journal of spacecraft and rockets, 1998, 35(4): 539-545.

[4] Fatemi J. Metallic thermal protection system for the expert reentry vehicle: modeling and analysis [C]//Thermal Protection Systems and Hot Structures. 2006, 631: 39.

[5] Blosser M L. Investigation of fundamental modeling and thermal performance issues for a metallic thermal protection system design [C]//40th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit, 2002: 14-17

[6] 陈 勇，高德平. 金属蜂窝平板加热过程的数值模拟及试验研究[J]. 理化检验：物理分册，2003，39(5)：234-236
Chen Yong, Gao Deping. Numerical simulation and heating test of a metallic honeycombed plate [J]. PTCA (Part A: Physical Testing), 2003, 39(5): 234-236.

[7] 梁 伟，张立春，吴大方，等. 金属蜂窝夹芯板瞬态热性能的计算与试验分析[J]. 航空学报，2009，30(4)：672-677
Liang Wei, Zhang Licun, Wu Dafang, et al. Computation and analysis of transient thermal performance of metal honeycomb sandwich panels [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2009, 30(4): 672-677.

[8] Yi L, Peng Y, Sun Q. Research of the higher－order finite element arithmetic for radiation exchange [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2006, 19(3): 197-202

[9] 李东辉，夏新林，孙凤贤. 气动加热下金属蜂窝板热响应特性数值模拟[J]. 宇航学报，2008，29(6)：2019-2022
Li Donghui, Xia Xinlin, Sun Fengxian. Numertical method for thermal response characteristics of metallic honeycomb sandwich panels under aerodynamic heating [J] Journal of Astronautics, 2008, 29(6): 2019-2022.

[10] 章熙民，任泽需，梅飞鸣，传热学[M]. 北京：中国建筑工业出版社，2007：113-127.
Zhang Xinmin, Ren Zexu, Mei Feiming. Heat transmission science[M]. Beijing: China Building Industry Press, 2007: 113-127

[11] 周祝林，杜娱予，区延杰，等. 石材铝蜂窝复合板导热系数试验研究分析[J]. 玻璃钢/复合材料，2011，4：14-16
Zhou Zhulin, Du Jiyu, Qu Yanjie, et al. Study of thermal conductivity of stone sanwich structure panels with honeycomb core [J]. FRP/Composites Magazine, 2011, 4: 14-16.

[12] 周祝林，王亚熊，姚 辉，等. 玻璃钢蜂窝夹层结构板热导率研究[J]. 玻璃钢/复合材料，2006(2)：18-22
ZHOU Zhulin, Wang Yaxiong, Yao Hui, et al. Study of thermal conductivity of GFRP sandwich structure panels with honeycomb core [J]. FRP/Composites Magazine, 2006(2): 18-22.

[13] Ghoneim A A. Performance optimization of solar collector equipped with different arrangements of squarecelled honeycomb[J]. International Journal of Thermal Science 2005, 44(1): 95-105.

[14] Edwards D K, Arnold J N, Wu P S. Correlations for natural convection through high L/D rectangular cells[J]. Journal of Heat Transfer, 1979, 101(4): 741-743

[15] 董 葳，范绪箕. 热防护系统中六角蜂窝腔内的流动换热研究[J]. 空气动力学报，2005，23(4)：497-500
Dong Wei, Fan Xuqi. A numerical study on flow and heat transfer in a hexagonal honeycomb enclosure of TPS[J]. ACTA Aerodynamic Sinica, 2005, 23(4): 497-500.

[16] 景 丽，王广飞，唐绍峰，等. 金属蜂窝夹芯板辐射导热耦合问题[J]. 哈尔滨工业大学学报，2010，42(5)：827-831.
Jing Li, Wang Guangfei, Tang Shaofeng, et al. Radiation and conduction coupling problems of honeycomb sandwich panel [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2010, 42(5): 827-831.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

文章编号：1000-3851(2014)02-0512-06

工艺参数对淀粉/EVA 生物质材料挤出发泡的影响及 BP 神经网络的预测

曾广胜*，孙 刚
（湖南工业大学 包装与材料工程学院，株洲 412007）

摘 要： 以淀粉和乙烯醋酸乙烯酯(EVA)为原料制备淀粉/EVA 生物质发泡材料，研究了螺杆转速、模头温度和含水率对挤出发泡的影响，并应用人工神经网络技术建立双层 BP 网络模型，将其正交实验结果作为样本进行训练，对生物质发泡材料的膨胀率进行预测。结果表明，该 BP 神经网络模型能准确地预测出淀粉/EVA 发泡材料的膨胀率，样品的膨胀率随着螺杆转速的增加而逐渐增大，在螺杆转速为 320 r/min 时达到最大值；样品的膨胀率亦随着模头温度的升高而逐渐增大，在 140 ℃时达到最大值；含水量对淀粉/EVA 发泡材料的膨胀率影响显著。

关键词： 发泡；BP 神经网络；螺杆转速；模头温度；膨胀率
中图分类号： TB330. 1；TB24 **文献标志码：** A

Influence of technological parameters on extrusion foaming of starch/EVA biologic materials and BP neural network forecast

ZENG Guangsheng*, SUN Gang
(Packaging and Material Engineering College, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: During the preparation of biologic foam materials using starch and ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) as raw material to prepare the starch/EVA biologic materials, the influences of screw speed, die temperature and moisture content on extrusion foaming have been studied, and the double-layer BP network model based on artificial neural network technique has been built. The orthogonal experiment result has been used as samples to train and forecast the expansibility of biologic foam materials. The results show that this BP network model is effective to forecast expansibility of the starch/EVA biologic materials accurately, and the expansibility gradually increases with the increase of screw speed. When the screw speed is 320 r/min, expansibility reaches its maximum. The expansibility also increases with the rising of die temperature and reaches its maximum at 140 ℃. Moisture content also has significant influence on the expansibility of the starch/EVA foam materials.

Keywords: foaming; BP neural network; screw speed; die temperature; expansibility

近年来，人们越来越重视生物降解材料，淀粉基泡沫塑料作为一种重要的生物降解塑料，相应也倍受关注[1]。以淀粉和乙烯醋酸乙烯酯(EVA)为原料制备的生物质发泡材料是一种新型的复合材料，该材料具有密度小、弹性大、高减震、隔热性能好等优点，尤其受到人们的重视。淀粉/EVA 体系的发泡膨胀与淀粉的凝胶化程度有关，而挤出过程中的压力、剪切力、温度决定着淀粉的凝胶化程度，因而，挤出发泡条件对发泡膨胀率影响较大[2]。采用双螺杆挤出机对淀粉/EVA 复合材料进行发泡加工时，其加工过程存在加工难度大、不易控制的问题。如果能建立相关的数学模型，将 3 个相关工艺参数作为输入量，对膨胀率进行准确的预测，则工作量将大大减少，十分有利于发泡淀粉材料的应用与推广。

人工神经网络[3]实际上是由大量简单的神经元互为连接而形成的复杂网络，具有高度非线性，能够进行复杂的逻辑操作并可模拟复杂的非线性系

收到初稿日期： 2013-03-29；**收到修改稿日期：** 2013-09-04；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:56
网络出版地址： www. cnki. net/kcms/detail/11. 1801. TB. 20131125. 1256. 010. html
基金项目： 国家自然科学基金(61174100)；湖南省科技计划项目(2010JT4039)；湖南省教育厅产业化培育项目(09CY016)；福建晋江市科技局重点项目(晋财指标{2011}200 号)；湖南省自然科学杰出青年基金(13JJ1024)
通讯作者： 曾广胜，博士，副教授，研究方向为高分子材料合成与加工等。 E-mail: guangsheng_zeng@126. com

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

统。BP 神经网络是指基于误差反向传播算法的多层前向神经网络，该神经网络应用最为广泛。BP 网络模型把一组样本的输入和输出变成一个非线性优化问题，使用最优化最普遍的梯度下降算法，用迭代运算求解权，加入隐节点使得优化问题的可调参数增加，从而可以逼近精确解。在数值预算方面，BP 网络模型不需要预先确定样本数据的数学模型，仅通过学习样本数据即可进行相当精确的预测[4]。目前神经网络在材料性能预测方面也有一些应用，刘守纪等[5]利用人工神经网络预测了高密度聚乙烯的流变性能，Malinov 和 Sha[6]则利用神经网络建立了不同合金工艺性能之间的关系。而当今国内外，神经网络在生物质发泡材料性能预测中的应用还是鲜有听闻，如果应用成功，将会大大提高工作效率，加大生物质发泡材料在各行业中的应用。

笔者长期致力于聚合物成型加工研究，已制备出性能优良的淀粉/EVA 发泡材料，本文主要研究工艺参数(螺杆转速、模头温度和含水率)对淀粉/EVA 发泡材料膨胀率的影响，并结合 BP 神经网络对其膨胀率进行预测，预测结果具有较高的准确性。本研究将神经网络预测模型应用到高分子材料成型加工之中，可提高生产效率，从而制备出性能更为优越的发泡材料，具有国内领先水准。

1 实验部分

1.1 挤出发泡实验

实验原料：普通木薯淀粉，工业级，燕华淀粉有限公司；EVA，工业级，美国杜邦公司；增塑剂甘油，分析纯，湖南汇虹试剂有限公司。

实验步骤：首先，将各原料和水按一定比例混合搅拌，其中木薯淀粉 70 份，EVA 30 份，水 14～20 份，甘油 5 份。然后，将混合料置于高速共混机不加热条件下共混 15 min，取出并将混合料置于密闭容器中静置 24 h，使其均匀混合。最后，加入双螺杆挤出机进行熔融挤出发泡。

实验所使用的挤出机为科倍隆科亚(南京)机械有限公司生产的同向双螺杆配混挤出机，型号为 CTE-35，螺杆直径为 35.5 mm，长径比为 32∶1。本实验挤出机设置的加工参数见表 1。

1.2 样品径向膨胀率测定

淀粉/EVA 复合材料从模头挤出后，在径向和纵向均有膨胀，本研究以径向膨胀程度为泡沫材料的膨胀率：

$$E = R_1/R_2 \tag{1}$$

式中：R_1为泡沫样品的横截面半径；R_2为模头横截面半径。尺寸测定方法参照 GB/T 6342－1996 标准[7]。

1.3 正交实验

神经网络对样本的要求比较高，不但要真实可靠而且要合理。一般在建立神经网络时采用正交实验或均匀设计来选择样本。正交实验是一种研究多因素实验的有效方法，正交实验设计把各影响因素均匀地分散到实验各水平中，实验因素的组合具有代表性，因而采用正交实验结果能建立高效和可靠的神经网络[8]。选用 $L_9(3^4)$正交表安排本次实验，螺杆转速、模头温度和含水率在其可控范围内通过查阅文献各选取 3 个具有代表性的有效值，建立三水平正交实验，将膨胀率作为研究目标，实验结果见表 2。

使用变量分析(ANOVA)可以计算出各个工艺参数对膨胀率的影响次序[9]。对实验结果进行直观分析，采用式(2)将工艺参数在 3 个水平下的膨胀率进行平均：

$$y = \frac{1}{a}\sum_{i=1}^{a} b_i \tag{2}$$

式中：y为工艺参数在某水平下的平均值；a为该水平下发生膨胀的次数；b为工艺参数在该水平下的膨胀率。

淀粉/EVA 复合材料挤出发泡分析结果如表 3 所示。通过极差的大小可得出各工艺参数对膨胀率的影响次序为：含水率影响较大，模头温度次之，

表 1 淀粉/EVA 复合材料挤出发泡实验加工参数

Table 1 Processing parameters of extrusion foaming experimental of starch/EVA composite

Water mass fraction/%	Barrel temperature of different zones/℃									Screw speed/(r·min^{-1})	Current of main motor	Melt pressure/MPa
	1	2	3	4	5	6	7	8	9 (Die temperature)			
14－20	85	90	95	100	105	110	115	120	120－160	200－400	≤36	≤16

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

表 2　淀粉/EVA 复合材料挤出发泡正交实验 $L_9(3^4)$设计及实验结果

Table 2　Design of extrusion foaming $L_9(3^4)$ and experimental results of starch/EVA composite

No. of experiment	Screw speed/(r·min^{-1})	Die temperature/℃	Water content/%	Expansibility/%
1	240	120	20	5.5
2	240	140	17	9.8
3	240	160	14	9.6
4	320	140	17	13.3
5	320	160	20	10.0
6	320	120	14	9.9
7	400	160	20	9.8
8	400	140	14	13.7
9	400	120	17	8.2

表 3　淀粉/EVA 复合材料挤出发泡工艺极差分析表

Table 3　Xbar-r analysis table of starch/EVA composite in extrusion foaming process

Technological parameter	Screw speed/(r·min^{-1})	Die temperature/℃	Water content/%
Mean value 1	1.369	1.421	1.339
Mean value 2	1.395	1.455	1.404
Mean value 3	1.511	1.590	1.512
Range	0.142	0.169	0.181
Sort	3	2	1

螺杆转速较小。总地来说，它们对膨胀率都有一定的影响，且影响程度相差不大。

2　BP 神经网络模型的建立

BP 神经网络是一种多层前馈神经网络，该网络的主要特点是信号前向传递，误差反向传播。在前向传播中，输入信号从输入层经过隐藏层逐层处理，直至输出层。每一层的神经元状态只影响下一层神经元状态。如果输出层得不到期望输出，则转入反向传播，根据预测误差调整网络权值和阈值(偏置)，从而使 BP 神经网络预测输出不断逼近期望输出[10]。对于任何闭区间内的一个连续函数均可以用单隐层的 BP 神经网络逼近，完成相应的映射。因此，本文中采用 3 层的 BP 神经网络。

2.1　网络结构

本文中所建立的带偏差输入项、具有一个隐层和线性输出层的 2 层结构的 BP 神经网络如图 1 所示。螺杆转速、模头温度、含水量作为网络输入量，发泡材料的膨胀率作为输出量。

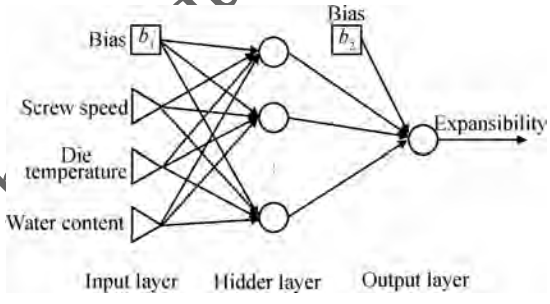


图 1　BP 神经网络结构

Fig. 1　BP neural network structure

在 MATLAB 环境下，w_1、w_2 为连接权系数矩阵，$\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$ 为偏差矩阵，s_1、s_2 为各层的传递函数，$\boldsymbol{P}$ 为输入矩阵，$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$ 分别为隐层和输出层的输出矩阵。隐层传递函数取正切 S 型(tansig)函数，输出层为线性(purelin)函数。则各层输出的计算公式如下：隐层输出 $\boldsymbol{a}_1 = \text{tansig}(w_1\boldsymbol{P}+\boldsymbol{b}_1)$，网络输出 $\boldsymbol{a}_2 = \text{purelin}(w_2\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{b}_2)$[11]。计算模型如图 2 所示。

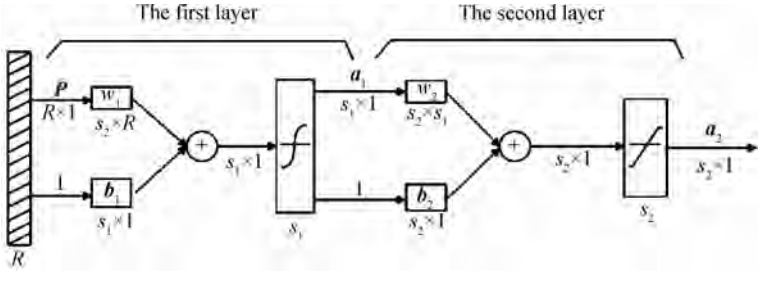


图 2　BP 神经网络计算模型

Fig. 2　BP network computation model

赠阅 复合材料学报

2.2 BP 神经网络的预测能力测试

以表 2 中 9 组正交实验数据为神经网络的训练样本数据，再另外取 9 组数据作为检验样本数据。设定网络的目标误差为 0.001，神经网络经过训练后的误差曲线如图 3 所示。

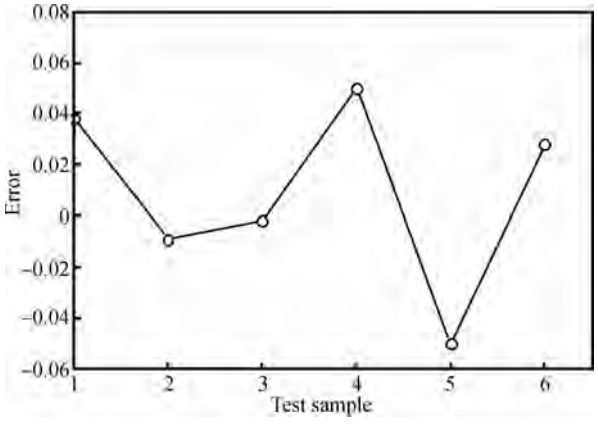


图 3 检验样本误差

Fig. 3 Error of test sample

由于输入输出数据范围分布较大，需要对数据进行归一化处理，这样不仅能避免输入参数不均匀性引起的输出失真和网络麻痹现象，还可以在一定程度上缩短网络的训练时间。归一化公式[12]为

$$\hat{x} = 0.6\frac{x_i - \min(x_i)}{\max(x_i) - \min(x_i)} + 0.2 \quad (3)$$

式中：x_i 和 $\hat{x}$ 分别为归一化前、后的数据；$\min(x_i)$ 和 $\max(x_i)$ 分别为该工艺参数的最小值和最大值。

由图 3 可见，选取的归一化后的 6 组检验样本对网络性能的测试误差在 −0.06～0.08 之间，且大部分在 −0.05～0.05 之间，网络性能不错，能够进行较为准确的预测。

经过多次训练后得到较为准确的预测值。为了表明所建立的神经网络的预测能力，把实验值与预测值进行对比，结果见图 4。可以看出两者比较接近。表明 BP 神经网络具有很好的预测能力，该网络能很好地预测发泡材料的膨胀率。

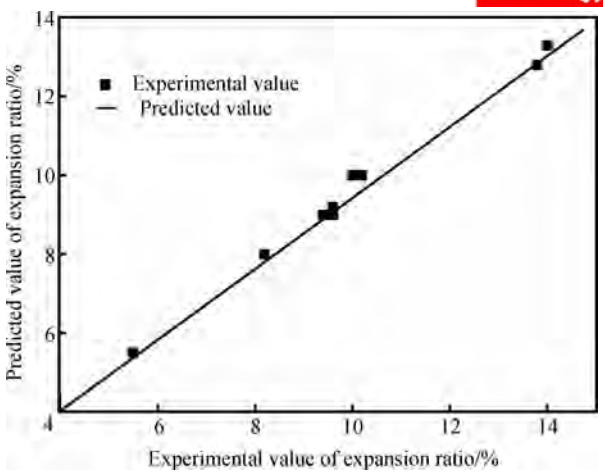


图 4 淀粉/EVA 发泡材料正交实验值与 BP 神经网络预测值对比

Fig. 4 Starch/EVA foam materials experimental values vs BP neural network predicted values

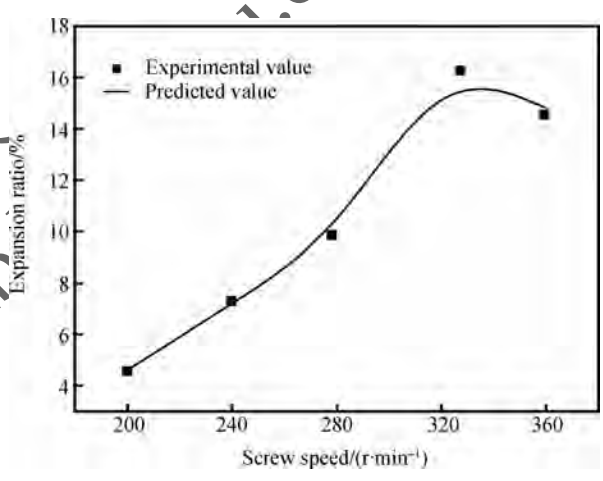


图 5 螺杆转速与淀粉/EVA 发泡材料膨胀率的关系曲线

Fig. 5 Relation curve between screw speed and starch/EVA foam material expansion ratio

3 发泡实验结果与讨论

3.1 螺杆转速对发泡材料膨胀率的影响

图 5 是螺杆转速与淀粉/EVA 发泡材料膨胀率的关系曲线图，可以看出螺杆转速低于 320 r/min 时，淀粉发泡材料的膨胀率随着螺杆转速的增加而逐渐变大，在 320 r/min 时，其膨胀率达到最大值。之后，膨胀率则随着螺杆转速的增加而逐渐降低。这是因为螺杆转速增加使淀粉/EVA 复合材料熔体所受的剪切力变大，淀粉的凝胶化程度逐渐变大，当外剪切力超过剪切屈服应力时，熔体顺畅流动。但是，螺杆转速过高时，物料在挤出机内停留的时间过短，水来不及完全汽化，使发气量不够或熔体强度还没有达到所需要黏弹性的要求，无法制得高倍率泡沫[13]。

3.2 模头温度对发泡材料膨胀率的影响

图 6 为模头温度与淀粉/EVA 发泡材料膨胀率的关系曲线。从图 6 可以看出，从 120 ℃开始，随着温度的升高发泡材料的膨胀率逐渐变大，在 140 ℃时，膨胀率达到 15%。然而温度再次升高后，其膨胀率逐渐下降。这是因为随着温度的升高，淀粉/EVA 复合材料的凝胶化程度提高，泡孔

复合材料学报 http://bcjxb.buct.edu.cn

易成型，且孔壁有一定的强度，水汽化时孔壁能包裹住气体，其膨胀率则变大。但是当温度再升高时，淀粉分子可能发生降解，淀粉的相对分子质量降低，孔壁变得稀薄，无法包裹住气体，因此其膨胀率降低[14]。

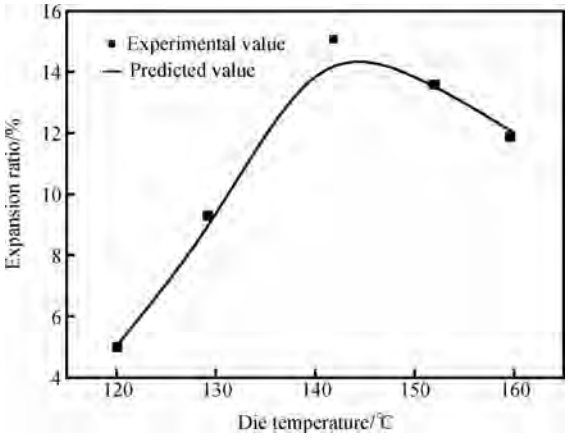


图 6　模头温度与淀粉/EVA 发泡材料膨胀率的关系曲线

Fig. 6　Relation curve between die temperature and starch/EVA foam material expansion ratio

3.3　含水量对发泡材料膨胀率的影响

图 7 为含水量与淀粉/EVA 发泡材料膨胀率的关系。可以看出，随着含水量的降低，发泡材料的膨胀率逐渐降低。当含水量在 14%（质量分数）时，其膨胀率达到最大值，这可能是因为水的质量分数适当较低时，限制了物料在挤出过程中的流动，这可能提高了复合材料的凝胶化程度，因而提高了发泡材料的膨胀率[14]。当含水量继续增加时，水汽化产生的水蒸气越来越多，气孔壁无法承受逐渐增大的压力，其凝胶化程度也随之降低，所以膨胀率降低。

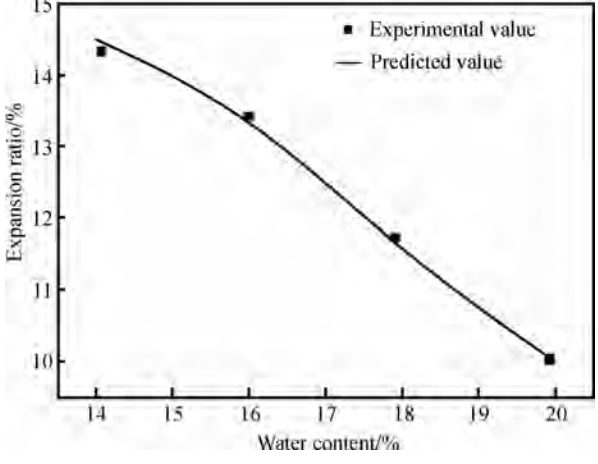


图 7　含水量与淀粉/EVA 发泡材料膨胀率的关系曲线

Fig. 7　Relation curve between water content and starch/EVA foam material expansion ratio

4　结　论

（1）随着螺杆转速的增加，淀粉/EVA 复合材料的膨胀率逐渐增大，在螺杆转速为 320 r/min 时达到最大值；膨胀率亦随着模头温度的升高而逐渐增大，在 140 ℃时达到最大值；含水量对淀粉/EVA 发泡材料的膨胀率影响显著。

（2）BP 神经网络具有较强的预测能力，所建立的网络模型能很好地预测淀粉/EVA 发泡实验中工艺参数（螺杆转速、模头温度、含水量）对其膨胀率的影响。

参考文献：

[1] 王会才，崔永岩. 影响淀粉发泡的因素 [J]. 现代塑料加工应用，2003，16(1)：50-54.
Wang Huicai，Cui Yongyan. The factors influencing of starch foaming process [J]. Modern Plastics Processing and Applications，2003，16(1)：50-54.

[2] Miladinov V D，Hanna M A. Temperature and ethanol effects on the properties of extruded modified starch [J]. Industrial Crops and Products，2001，13(1)：21-28.

[3] 丛　爽. 面向 MATLAB 工具箱的神经网络理论与应用 [M]. 北京：科学出版社，2005：196-199.
Cong Shuang. Model predictive control theory and application under MATLAB environment [M]. Beijing：Science Press，2005：196-199.

[4] 林新波，张质良，阮雪榆. 利用 BP 神经网络预测材料温锻流动应力 [J]. 上海交通大学学报，2002，36(4)：459-462.
Lin Xinbo，Zhang Zhiliang，Ruan Xueyu. Prediction of material flow stress in warm forging with BP neural network [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University，2002，36(4)：459-462.

[5] 刘守纪，马万珍，张　晗. 基于人工神经网络的 HDPE 流变性能预测与研究 [J]. 塑料，2005，34(3)：93-99.
Liu Shouji，Ma Wanzhen，Zhang Han. Prediction and research of HDPE rheological properties based on artificial neural networks [J]. Plastics，2005，34(3)：93-99.

[6] Malinov S，Sha W. Neural network application in the alloy process performance prediction[J]. Materials Science and Engieering，2004，365(1-2)：375.

[7] 全国文献工作标准化技术委员会. GB/T 6342—1996 泡沫塑料与橡胶线性尺寸的测定 [S]. 北京：中国标准出版社，1996.
The National Standardization Technical Committee Literature Work. GB/T 6342－1996 Celluar plastics and rubbers—determination of linear dimension [S]. Beijing：Standards Press of China，1996.

[8] 何晓凤，周红标. 基于 GA-BP 的混凝土抗压强度预测研究 [J]. 淮阴工学院学报，2011，20(3)：21-25.

复合材料学报 http://bhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

He Xiaofeng, Zhou Hongbiao. Prediction of concrete compressive strength based on GA-BP [J]. Journal of Huaiyin Institute of Technology, 2011, 20(3): 21-25.

[9] 王利霞，张　娜，申长雨，等. 应用Taguchi实验设计法最小化注塑成型制品沉降斑 [J]. 塑料工业，2004，32(4)：26-28.
Wang Lixia, Zhang Na, Shen Changyu, et al. Minimization of sink mark of plastics injection molded part by Taguchi method [J]. China Plastics Industry, 2004, 32(4): 26-28.

[10] 李　烁，徐元铭，张　俊. 基于神经网络响应面的复合材料结构优化设计 [J]. 复合材料学报，2005，22(5)：134-140.
Li Shuo, Xu Yuanming, Zhang Jun. Composite structural optimization design based on neural network response surfaces [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 134-140.

[11] 郑生荣，辛　勇，杨国泰，等. 人工神经网络在注塑参数预测中的应用 [J]. 塑料工业，2003，31(10)：26-29.
Zheng Shengrong, Xin Yong, Yang Guotai, et al. Application of artificial neural network in prediction of injection parameters [J]. China Plastics Industry, 2003, 31(10): 26-29.

[12] 陈桂明，戚红雨，潘　伟. MATLAB数理统计(6.x) [M]. 北京：科学出版社，2002：23-28.
Chen Guiming, Qi Hongyu, Pan Wei. MATLAB mathematical statistics (6.x) [M]. Beijing: Science Press, 2002: 23-28.

[13] 邱威扬，喻继文，陈　云. 全淀粉热塑性塑料的研制 [J]. 塑料工业，1998，26(4)：106-108.
Qiu Weiyang, Yu Jiwen, Chen Yun. Development of All-starch thermoplastics [J]. Plastics Industry, 1998, 26(4): 106-108.

[14] Chinnaswamy R, Hanna M A. Optimum extrusion-cooking conditions for maximum expansion of corn srarch [J]. Journal of Food Science, 1988, 53(3): 834-836.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第2期 4月 2014年
Vol. 31 No. 2 April 2014
文章编号：1000-3851(2014)02-0518-07

赠阅 复合材料学报

碳纤维上胶剂丙烯酸酯-环氧复合乳液及应用

全下文载

李金亮，田艳红*，张学军
（北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室，北京 100029）

摘 要： 采用自乳化法制备了甲基丙烯酸羟乙酯改性水性聚氨酯(AWPU)乳液，并与环氧(EP)乳液混合，通过红外、差示扫描量热法和热重法表征了AWPU、EP、AWPU－EP乳液在上胶过程中发生的化学反应及其耐热性能。结果表明：在温度低于300℃时，AWPU－EP复合乳液的热失重介于AWPU乳液与EP乳液之间；当温度高于350℃时，AWPU－EP复合乳液具有较好的耐热性，其最大失重速率温度由EP乳液的312.8℃和AWPU乳液的321.6℃提高到410.2℃。用AWPU质量分数为20%和80%的AWPU－EP复合乳液分别对碳纤维上胶时，所得碳纤维的集束性较好，耐磨性能优于用EP乳液上胶的碳纤维。

关键词： 复合乳液；环氧乳液；碳纤维上胶剂；耐热性；层间剪切强度
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Acrylic ester-epoxy composite emulsion as carbon fiber sizing agent and application

LI Jinliang, TIAN Yanhong*, ZHANG Xuejun
(Key Laboratory of Carbon Fibers and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The self-emulsifying hydroxyethyl methylacrylate modified waterborne polyurethane (AWPU) emulsion was prepared and mixed with epoxy (EP) emulsion. Infrared, differential scanning calorimetry and thermogravimetry were used to characterize the chemical reaction and thermal properties occurred in the process of sizing of AWPU, EP, AWPU－EP emulsions. The results show that when temperature is below 300 ℃, the thermal mass loss of AWPU－EP composite emulsion is between those of AWPU and EP emulsion; when temperature is above 350 ℃, a good thermal property is obtained. The maximum mass loss rate temperature is increased from 312.8 ℃ of EP emulsion and 321.6 ℃ of AWPU emulsion to 410.2 ℃. When gluing carbon fiber with AWPU mass fraction of 20% and 80% in AWPU－EP composite emulsion, carbon fiber will show superior cluster of carbon fiber and its antiwear is better than that with EP emulsion.

Keywords: composite emulsion; epoxy emulsion; carbon fiber sizing agent; heat resistance; interlaminar shear strength

碳纤维(CF)具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀等优异性能，广泛应用于纤维增强树脂基复合材料[1-2]。碳纤维增强树脂复合材料中，纤维与基体的界面层对复合材料的力学性能起着重要作用。良好的界面结合增加了复合材料结构的完整性，使载荷有效地通过基体传递到纤维上，从而使纤维真正起到承载作用[3-4]。这种界面粘结作用是通过对碳纤维表面进行上胶处理获得的[5]。上胶不仅可保护碳纤维表面，减少毛丝及单丝断裂现象，使碳纤维集束，改善深加工性能，还可以提高复合材料层间剪切强度(ILSS)[6]。

由于国外在碳纤维上胶剂方面的研究开发较早，技术已较为成熟，但有关碳纤维上胶剂的配方却极为保密，仅有相关的专利报道[7]。我国碳纤维的研制和应用起步较晚，关于碳纤维上胶剂的研究报道很少，主要是环氧(EP)类的碳纤维上胶剂[8-9]，但环氧类上胶剂存在集束性、耐磨性差，不利于后加工等问题，且环氧类上胶剂由于表面活性剂的加入，导致纤维的吸水率较高，影响复合材料的界面粘结性能，因此需要对其改性。丙烯酸酯结

收到初稿日期： 2013-03-29；**收到修改稿日期：** 2013-09-09；**网络出版时间：** 2013-11-25 12:56
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131125.1256.011.html
通讯作者： 田艳红，博士，副研究员，研究方向为树脂基碳纤维复合材料界面。 E-mail:tianyh@buct.edu.cn

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

构具有优异的疏水性能[10-12]，水性聚氨酯结构又具有较好的耐磨性能[13]，上胶剂中交联键的作用则会使纤维的集束性能得到改善。因此，本研究将丙烯酸酯改性水性聚氨酯引入 EP 乳液中，探讨了复合乳液作为碳纤维上胶剂在上胶过程中的反应机制及其对碳纤维集束性、耐磨性、吸水率、复合材料 ILSS 的影响。

1 实验方法

1.1 主要原料

2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)，工业级，德国拜耳；聚乙二醇(PEG-200)(120 ℃减压脱水)，分析纯，西陇化工股份有限公司；2,2-二羟甲基丁酸(DMBA)，分析纯，四川成都化学试剂厂；三乙胺(TEA)，分析纯，天津市福晨化学试剂厂；甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)，分析纯，百名威科技公司；丁酮，分析纯，北京现代东方精细化学品有限公司；EP 乳液(为本实验室自制，乳化方法见文献[14])；聚丙烯腈(PAN)基高模量碳纤维(HMCF)(为本实验室自制(拉伸强度为 3.2 GPa，拉伸模量为 420 GPa，断裂伸长率为 0.8%)；基体树脂为环氧 6101(E44)。

1.2 乳液的制备

1.2.1 甲基丙烯酸羟乙酯改性水性聚氨酯(AWPU)乳液的制备

DMBA 的质量分数为 7.0%，在氮气的保护下将 PEG-200 和 DMBA 放入装有搅拌器、温度计和冷凝装置的四口烧瓶中，控制 2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)与聚乙二醇(PEG-200)的摩尔比为 2∶1，在室温下缓慢滴加用丁酮稀释的 2,4-TDI，约 30 min 滴完，升高温度到 65 ℃左右，反应 3 h 后，用二正丁胺法[15]进行标定，当－NCO 基团达到理论值时停止反应，得到－NCO 基团封端的水性聚氨酯。

将与端－NCO 基团物质的量相同的 HEMA 和 2 滴二丁基二月桂酸催化剂混合，然后滴加到上述反应制得的水性聚氨酯(WPU)中，约 15 min 滴完，升高温度到 70 ℃左右，反应 2 h，用二正丁胺法标定－NCO 基团的含量，当－NCO 基团的含量降为接近零时停止加热，降温到 40 ℃时，用 TEA 中和，得到甲基丙烯酸羟乙酯封端的水性聚氨酯树脂，然后将合成树脂转入高速搅拌装置内，进行自乳化，得到 AWPU 乳液。

1.2.2 AWPU-EP 复合乳液的制备

将通过上述方法得到的固含量为 12.0% 的 AWPU 乳液及实验室的固含量为 35.0% 的 EP 乳液分别用去离子水稀释成固含量为 1.5% 的乳液，再用两种乳液配制成 AWPU 的质量分数分别为 0%、20%、40%、60%、80%、100% 的 AWPU-EP 复合乳液，通过搅拌使其均匀混合。

1.3 测试与表征方法

采用美国 NICIOT 公司的 5DXC 傅里叶红外光谱仪(FTIR)，对合成的乳液进行红外测试。

根据国标 GB 3357－82[16]，制备试样尺寸为 15 mm×6 mm×2 mm 的碳纤维/环氧树脂(CF/EP)复合材料 ILSS 测试样条，用 INSTRON5567 型电子万能材料试验机测定碳纤维复合材料 ILSS。

采用德国 NETZSCH 公司的 TG209C 热分析仪，升温速率为 10 ℃/min，气氛为 N_2，在温度范围 25～600 ℃下，研究试样的热稳定性能。

碳纤维上胶量测试：取一定量的经过上胶的碳纤维称重并记录，用滤纸包裹，放入索氏提取器。提取瓶内加入丙酮，水浴加热后丙酮浸润提取碳纤维表面上胶剂。待完全提取后，将碳纤维烘干后放置于干燥器中冷却，称量此时碳纤维的质量，计算出碳纤维的上胶量 ω。计算公式为

$$\omega = (M_0 - M_1)/M_0 \times 100\ \%$$

式中：M_0 和 M_1 分别为洗胶前、后碳纤维的质量(g)。

碳纤维吸水率的测试：取两个重量约 5 g 左右的碳纤维试样，准确称量至 1 mg，(110±2) ℃鼓风干燥至恒重(两次称量间隔 10 min 以上，质量差相对于初始质量在 0.03%以内，干燥后放入保干器中冷却至室温后快速称量)，测试两个样品，取平均值。碳纤维吸水率 W_f 的计算公式为

$$W_f = (M - M_d)/M_d \times 100\ \%$$

式中：M 为初始质量(g)；M_d 为干燥后的质量(g)。

复合材料吸水率的测试：将复合材料置于 65 ℃烘箱干燥 24 h，用分析天平称其质量，记为 W_0，然后将复合材料置于 70 ℃去离子水中，每隔 12 h 取出样条一次，用滤纸将表面水分吸干，再用分析天平称重，记为 W。复合材料吸水率计算公式为 $W_c = (W - W_0)/W_0 \times 100\ \%$。

上胶后碳纤维集束性评价：取一段长 15 cm 左右的上胶后的碳纤维丝束，从中间部位沿纤维轴方向撕开，观察丝束中单丝之间的连接情况和撤去外

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

力后纤维的恢复状态，用数码相机拍照。

耐磨性的测试：自制简易耐磨装置如图 1 所示。砝码 1 的质量为 200 g，碳纤维通过往复机 4 进行匀速运动并与钢棒 3 发生摩擦，往复运动直至纤维断裂的运动次数即为耐磨次数。

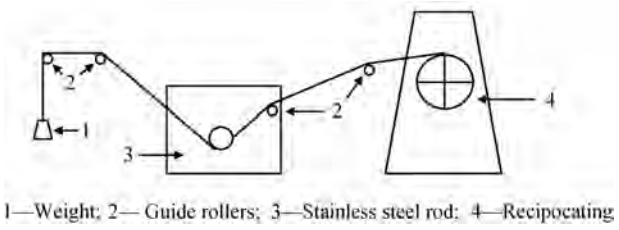


图 1　耐磨装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of wearable device

2　结果与讨论

2.1　红外表征

图 2 为实验室自制 EP、AWPU 和 AWPU－EP 乳液在 150 ℃下烘干 3 h 后的红外谱图。

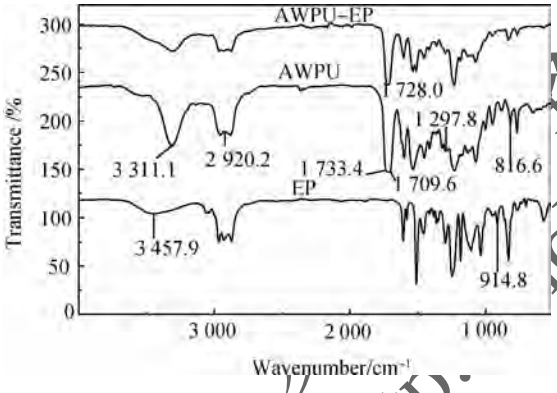


图 2　AWPU、EP 及 AWPU－EP 的红外谱图

Fig. 2　IR spectra of AWPU, EP and AWPU－EP

由 EP 乳液的红外谱图可以看出：3 300～3 500 cm^{-1}很宽的吸收峰为环氧骨架上－OH 的特征吸收峰，由于环氧树脂本身是多羟基物质，因此羟基吸收峰的面积较大；2 860～2 970 cm^{-1}是甲基伸缩振动峰；914.8 cm^{-1}为双酚 A 环氧树脂的端环氧基特征吸收峰。

由 AWPU 乳液的红外谱图可以看出：1 200～1 300 cm^{-1}段中 1 297. 8 cm^{-1}处出现吸收峰，此吸收峰为 HEMA 中不饱和聚酯(－C＝C－COOR)的吸收峰；3 311.1 cm^{-1}处为 HEMA 和 PEG-200 中的－OH 与－NCO 基团反应后生成的 N－H 键的伸缩振动峰；在羰基的特征吸收峰处出现了一个双肩峰，分别在 1 709. 6 cm^{-1}和 1 733. 4 cm^{-1}处，1 709. 6 cm^{-1}处的吸收峰归结于羧基中羰基的特征吸收峰，而 1 733. 4 cm^{-1}处的吸收峰归结于氨基甲酸酯中羰基的特征吸收峰。

由 AWPU－EP 复合乳液的红外谱图可以看出：复合乳液在高温作用下，在 914. 8 cm^{-1}处环氧基的特征吸收峰消失。因此可以推断 AWPU 乳液和 EP 乳液可能发生如图 3 所示的交联反应[17]。

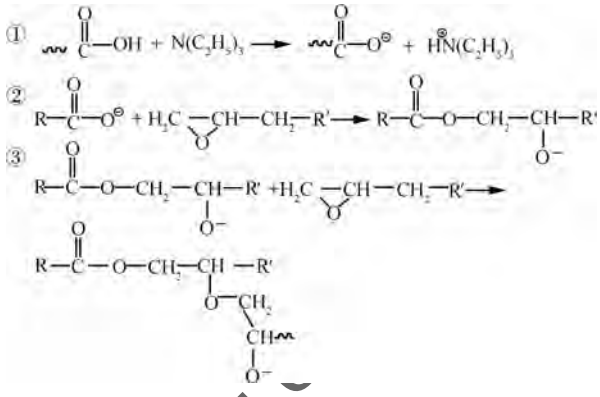


图 3　AWPU 与 EP 的交联反应

Fig. 3　Cross linking reaction of AWPU and EP

图 4 为 3 种乳液的示差扫描量热法(DSC)曲线。可以看出，在 100～200 ℃间 EP 乳液和 AWPU 乳液都没有明显的吸放热反应，而 AWPU－EP 复合乳液在 133.4 ℃出现一个明显的放热峰，从而说明了上述交联反应发生的可能性。

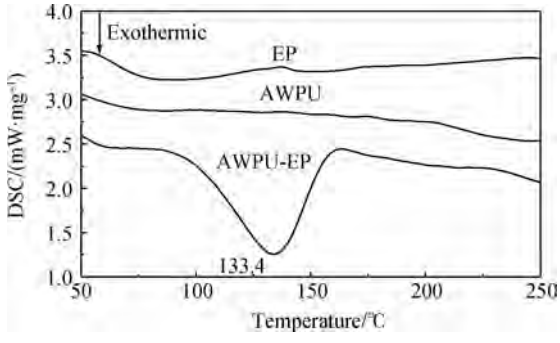


图 4　AWPU、EP 及 AWPU－EP 的 DSC 曲线

Fig. 4　DSC diagram of AWPU, EP and AWPU－EP

2.2　复合乳液的热失重性能

图 5 为 AWPU、EP 及 AWPU－EP 乳液的 TG 及微商热失重(DTG)曲线。

由图 5(a)可以看出，在温度低于 350 ℃时，EP 乳液的失重最小，而 AWPU－EP 复合乳液的失重曲线则介于 EP 乳液和 AWPU 乳液之间，说明 EP 乳液的加入提高了 AWPU 乳液的耐热性能，当温度在 350～400 ℃时复合乳液呈现出比 EP 乳液和 AWPU 乳液都要优异的耐热性能，而最大失重速率温度由 EP 乳液的 312. 8 ℃和 AWPU 乳液的

http://clxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

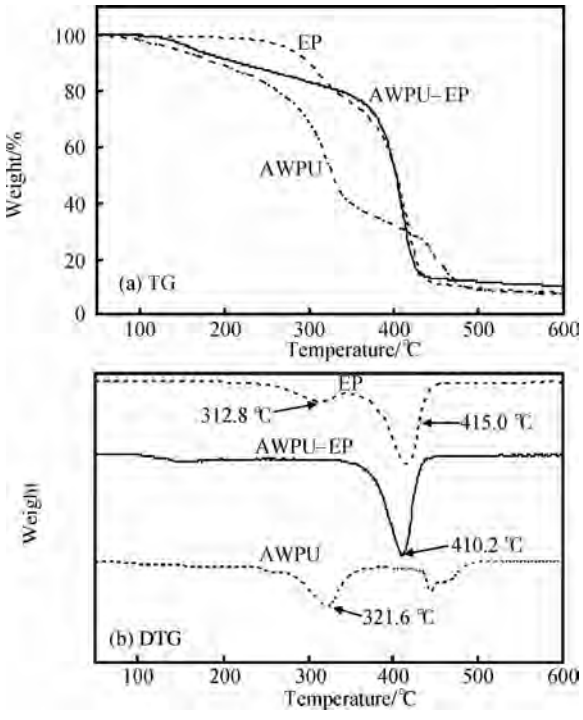


图 5　AWPU、EP 及 AWPU－EP 的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5　TG and DTG diagrams of AWPU, EP and AWPU－EP

321.6 ℃提高到 410.2 ℃。这一方面是因为聚合物的热分解温度取决于大分子结构中各种基团的耐热性，而苯环结构具有较强的耐热性能，它的加入使 AWPU 乳液中刚性苯环结构和比例增加，使其耐热性能增强，另一方面可能是 AWPU－EP 复合乳液发生交联反应，使聚合物的相对分子质量增大，导致复合乳液的耐热性能增强。

2.3　碳纤维上胶量的分析

碳纤维上胶剂可以改善碳纤维与树脂基体之间的粘结性，从而提高复合材料的 ILSS，但上胶量过高反而会降低复合材料的强度。通常使用的碳纤维上胶剂上胶量在 0.1%～10%之间，在 0.5%～5%范围内使用效果更佳。表 1 给出复合乳液上胶剂上胶量测试结果。可以看出，随着复合乳液中 AWPU 质量分数的增加，上胶量呈先增大后降低的趋势，但复合乳液上胶剂的上胶量在可控范围内，能够满足高性能碳纤维对上胶剂上胶量的要求。

表 1　不同 AWPU 质量分数的 AWPU-EP 对碳纤维上胶量的影响

Table 1　Impact of AWPU-EP sizing agent of different AWPU mass fractions on the sizing ability of carbon fiber

Mass fraction of AWPU/%	0	20	40	60	80	100
Mass fraction of sizing agent/%	1.7	1.8	2.2	1.7	1.4	1.3

2.4　上胶剂对纤维表面微观形貌的影响

碳纤维通过表面刻蚀作用来提高纤维的表面能、增加活性官能团数量等来改变碳纤维的表面形貌，提高碳纤维与基体间的相互作用。但是经过处理的纤维表面会吸附空气中的水分或者其他杂质并与其发生反应，因此需要对经过表面处理的碳纤维进行上胶保护[18]。图 6 为通过 AWPU－EP 复合乳液上胶后的碳纤维表面的扫描电镜照片。可以看

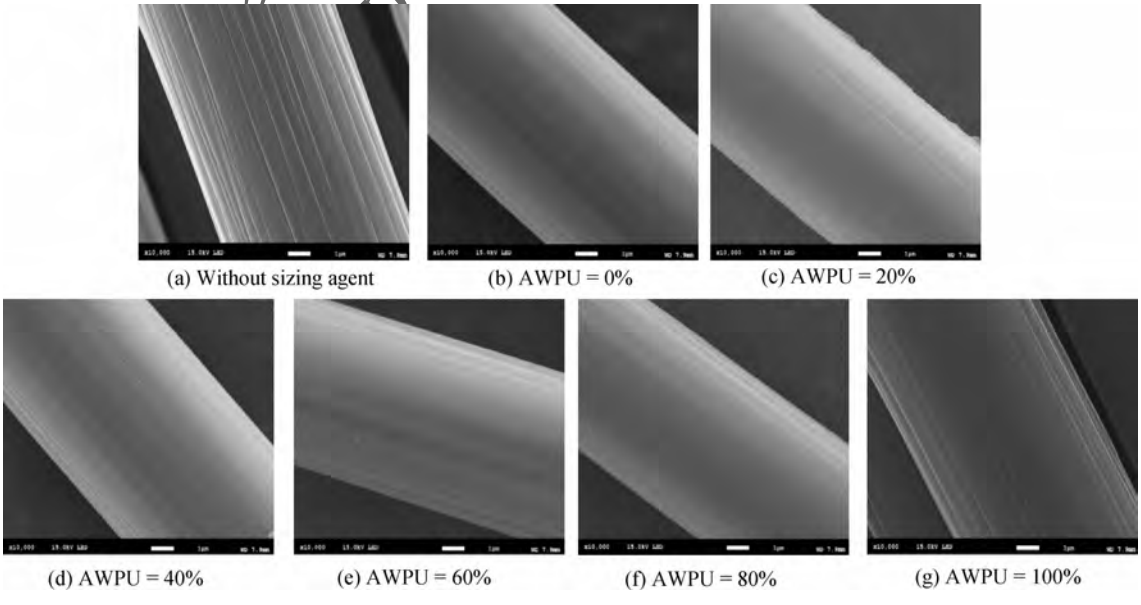


图 6　不同 AWPU 质量分数的 AWPU－EP 上胶剂对纤维表面的影响

Fig. 6　Effect of AWPU－EP sizing agent with different AWPU mass fractions on carbon fiber surface

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

出，未上胶处理的碳纤维表面(图 6(a))有许多窄而浅的轴向沟槽，经过各组分复合乳液上胶处理后，碳纤维表面的轴向沟槽变浅，上胶剂在纤维表面分布较为均匀，上胶剂能够进入纤维表面的沟槽，增强了复合乳液上胶剂与纤维的物理铆钉作用，改善了纤维的界面性能。

2.5　上胶剂对碳纤维/环氧(CF/EP)复合材料 ILSS 的影响

图 7 为 AWPU、EP 及 AWPU－EP 乳液作为碳纤维上胶剂对 CF/EP 复合材料 ILSS 的影响。可以看出，随着 AWPU 所占质量分数的增加，复合材料 ILSS 呈现出先增加后降低的趋势，而当 AWPU 所占质量分数分别为 40%和 60%时，复合材料 ILSS 达到最大值，为 64.5 MPa 和 64.4 MPa，而单独使用 AWPU 乳液和 EP 乳液作为碳纤维上胶剂时，复合材料 ILSS 都较低，这可能是因为经过上胶后的碳纤维在 150 ℃温度下烘干时，AWPU 乳液和 EP 乳液产生了如图 3 所示的化学键合，增加了界面的粘结强度，从而提高了复合材料的 ILSS。

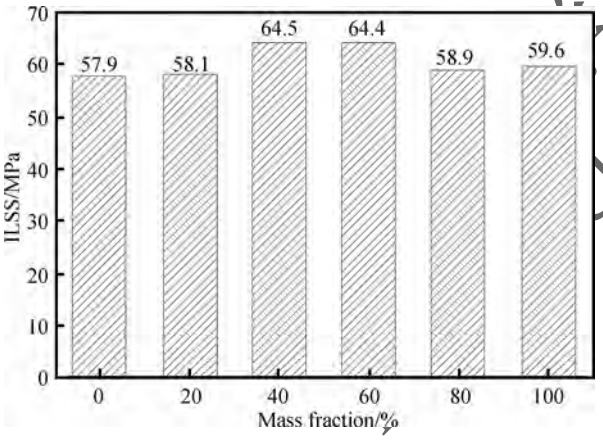


图 7　AWPU-EP 上胶剂对 CF/EP 复合材料 ILSS 的影响

Fig. 7　Effect of AWPU-EP sizing agent on ILSS of CF/EP composites

2.6　上胶剂对碳纤维吸水率的影响

高性能碳纤维吸水率一般在 0.03%～0.05%，但不超过 0.1%。表 2 给出了上胶后的碳纤维的吸水率。吸水率直接与上胶剂的性能有关，同时也反映了上胶的均匀性，上胶剂未填充的碳纤维表面空隙是吸水之源，因此，碳纤维上胶剂的吸水率既可以评价其本身的吸水率也可以反映上胶工艺的稳定性。由表 2 可见，经过 AWPU－EP 复合乳液上胶处理后，纤维的吸水率都在 0.1%以下，而且与未上胶的纤维相比，吸水率明显降低，而 AWPU－EP 复合乳液中 AWPU 质量分数为 80%时吸水率较大的原因可能是上胶工艺过程不稳定，存在未上胶的死区。

2.7　上胶剂对 CF/EP 复合材料吸水率的影响

CF/EP 复合材料的使用环境往往是恶劣的，这种环境会加速材料的老化，导致材料的性能下降甚至失效。材料的吸湿性能是其耐候性能的重要组成部分，对材料的老化有直接的影响，因此有必要研究上胶剂对复合材料吸水率的影响。图 8 为不同组分的 AWPU－EP 复合乳液上胶剂对 CF/EP 复合材料吸水率的影响。可以看出，与 EP 乳液作为碳纤维上胶剂时比较，复合乳液作为上胶剂的 CF/EP 复合材料吸水率都有所降低，其中当复合乳液中 AWPU 的质量分数分别为 20%和 80%时，CF/EP 复合材料的吸水率介于单独使用 EP 乳液和 AWPU 乳液之间，这一方面是由于疏水性的丙烯酸酯结构本身可以降低材料的吸水性[19]，另一方面是因为复合乳液上胶后在 150 ℃温度下烘干时，乳液间发生了交联反应，在纤维丝束间形成大量的交联键，由于这些交联键的存在，使纤维丝束间结合得更加紧密，同时上胶剂也会与基体树脂间发生一定的交联反应，这两方面共同作用导致水分很难进入复合材料内部，从而使复合材料的吸水率降低。

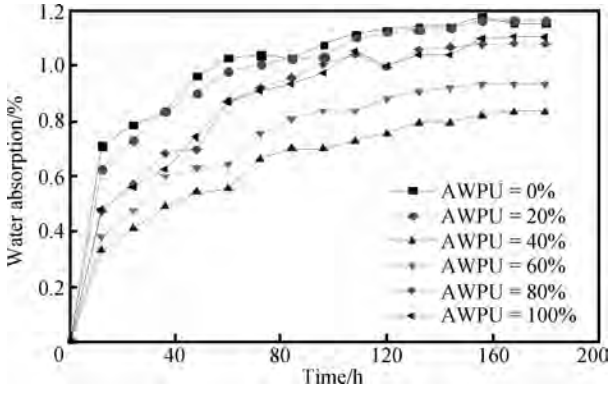


图 8　AWPU－EP 上胶剂对复合材料吸水率的影响

Fig. 8　Effect of AWPU－EP sizing agent on the water absorption of composite

表 2　AWPU－EP 上胶剂对碳纤维吸水率的影响

Table 2　Effect of AWPU－EP sizing agent on the water absorption of carbon fiber

Mass fraction of AWPU/%	0	20	40	60	80	100	Carbon fibers without sizing agent
Water absorption of carbon fiber/%	0.036	0.035	0.057	0.051	0.086	0.032	0.060

fhcl.buaa.edu.cn

赠阅

当 AWPU 质量分数为 40%和 60%时，复合材料吸水率更低，这是由于 AWPU 乳液与 EP 乳液间可以发生交联反应的官能团物质的量相当，导致生成的交联键数量增加，复合材料的吸水率更低。

2.8 上胶剂对碳纤维集束性的影响

图 9 给出 AWPU 质量分数不同的乳液上胶后纤维束照片。可以看出：单独使用 EP 乳液(图 9(a))和 AWPU 乳液(图 9(f))作为碳纤维上胶剂时，横向拉伸形成的网格数量较多，但是撤去外力后，纤维束的恢复能力较差。图 9(c)和图 9(d)情况下，虽然拉伸后也形成了较多的网格，且撤去外力后的恢复能力较好，但是在拉伸过程中纤维过于僵硬，容易发生断裂。这是因为 AWPU 的质量分数为 40%和 60%时，乳液在上胶过程中形成了太多的交联键，交联点的存在使纤维丝束间结合得更加紧密，导致上胶后纤维丝束变硬，不利于编织、缠绕等后加工过程。而当 AWPU 的质量分数为 20%和 80%时，由于一种乳液相对过量，形成的交联键适中，拉伸过程中形成的网格数量多且均匀，撤去外力后，纤维的恢复能力也较强，纤维集束性好。

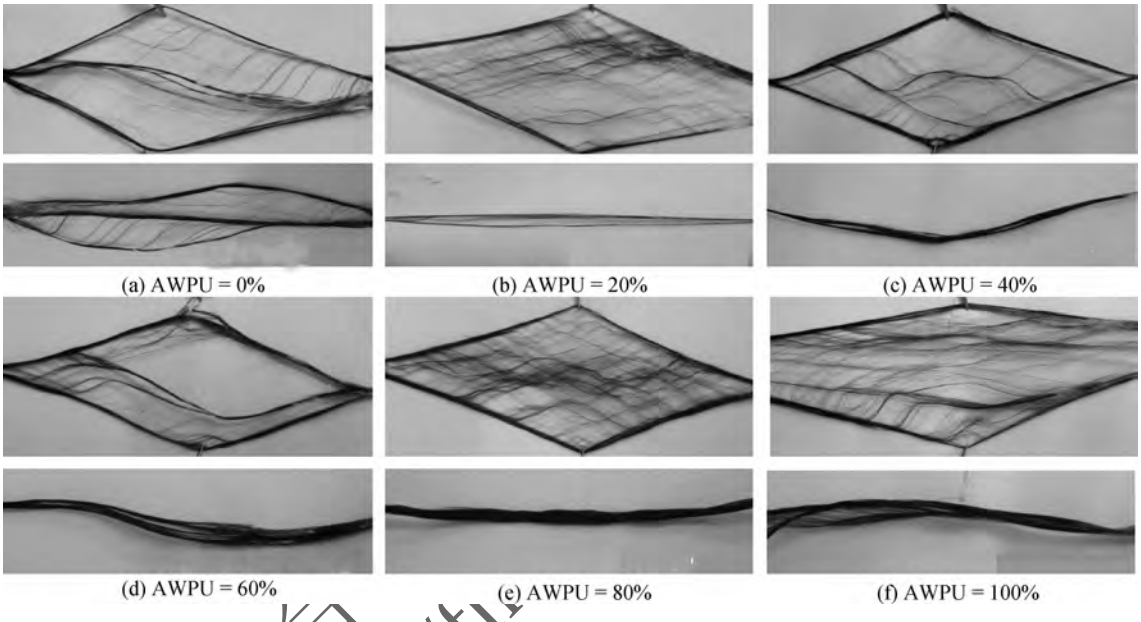


图 9 AWPU－EP 上胶剂对碳纤维集束性的影响

Fig. 9 Effect of AWPU－EP sizing agent on the strand integrity of carbon fiber

2.9 上胶剂对碳纤维耐磨性的影响

测量耐磨性的装置如图 1 所示，用碳纤维被磨断次数的多少来反映碳纤维的耐磨性，纤维耐磨次数如表 3 所示。可以看出，上胶后的碳纤维的耐磨次数明显高于去胶纤维的耐磨次数，这是因为对碳纤维进行上胶处理后，在纤维表面形成一层坚韧、光滑的上胶剂保护层，使碳纤维在生产加工过程中减少了磨耗，增强了单丝的断裂强度，提高了丝束的耐磨性，随着上胶剂中 AWPU 含量的增加，碳纤维的耐磨次数呈现先增大后减小的趋势，这是由 AWPU乳液与EP乳液发生交联反应所生成交联键的数量决定的，由于纤维间交联点的存在，可以使毛丝和毛团贴伏，提高纤维之间的粘结力，抑制单丝纤维从纤维丝束中脱离出来，从而减少了毛团和毛丝量，提高了耐磨性。

3 结 论

(1) 采用自制的 AWPU 乳液与实验室的 EP 乳液混合作为碳纤维上胶剂，在上胶过程中发生了化学键合作用。

(2) 温度低于 300 ℃时，AWPU－EP 复合乳液的热失重介于AWPU乳液和EP乳液之间，温

表 3 AWPU－EP 上胶剂对碳纤维耐磨性的影响

Table 3 Effect of AWPU－EP sizing agent on the wearablity of carbon fiber

Mass fraction of AWPU/%	0	20	40	60	80	100	Carbon fibers without sizing agent
Wear resistant	110	112	135	152	120	102	83

赠阅 复合材料学报

度高于 350 ℃时，AWPU－EP 复合乳液具有较好的耐热性，其最大失重速率的温度由 EP 乳液的 312.8 ℃和 AWPU 乳液的 321.6 ℃提高到 410.2 ℃。

（3）当用 AWPU 的质量分数为 20%和 80%的 AWPU－EP 复合乳液分别对碳纤维进行上胶时，所得碳纤维集束性较好，耐磨性能优于 EP 乳液。

参考文献：

[1] Māder E, Gao S L, Plonka R. Static and dynamic properties of single and multi fiber/epoxy composites modified by sizings [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(6): 1105-1115.

[2] Xu Z W, Chen L, Huang Y D, et al. Wettability of carbon fibers modified by acrylic acid and interface properties of carbon fiber/epoxy [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(2): 494-503.

[3] Dilsiz N, Wightman J P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibres [J]. Carbon, 1999, 37(7): 1105-1114.

[4] 黄玉东，孔宪仁，张志谦，等. 界面层对纤维与基体间载荷传递能力的影响 [J]. 复合材料学报，1996，13(3)：21-26.
Huang Yudong, Kong Xianren, Zhang Zhiqian, et al. Effect of interlayer on the load carrying capabilities between fiber and matrix [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1996, 13(3): 21-26.

[5] Broyles N S, Chan R, Davis R M, et al. Sizing of carbon fibres with aqueous solutions of poly(vinyl pyrollidone) [J]. Polymer, 1998, 39(12): 2607-2613.

[6] Cheng T H, Zhang J, Yumitori S, et al. Sizing resin structure and interphase formation in carbon fibre composites [J]. Composites, 1994, 25(7): 661-670.

[7] Ogawa H, Shima M. Emulsion type sizing agent for carbon fibers, process for its preparation, and method for using same: USA, US4420512A [P]. 1983-12-13.

[8] 关蓉波，杨永岗，郑经堂，等. 炭纤维乳液上浆剂 [J]. 新型炭材料，2002，17(3)：49-51.
Guan Rongbo, Yang Yonggang, Zheng Jingtang, et al. Emulsion type sizing agent for carbon fibre [J]. New Carbon Materials, 2002, 17(3): 49-51.

[9] 李　阳，温月芳，杨永岗，等. 环氧树脂上浆剂对 PAN 基碳纤维性能的影响 [J]. 合成纤维工业，2009，32(2)：1-3.
Li Yang, Wen Yuefang, Yang Yonggang, et al. Effect of sizing agent containing epoxy resin on properties of PAN-based carbon fiber [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2009, 32(2): 1-3.

[10] Chattopadhyay D K, Raju K V S N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(3): 352-418.

[11] Rahman M M, Kim H D. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different soft segments [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2007, 21(1): 81-96.

[12] Shi Y, Zhan X L, Luo Z H, et al. Quantitative IR characterization of urea groups in waterborne polyurethanes [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46(7): 2433-2444.

[13] 夏骏嵘，刘　娇，潘肇琦，等. 聚氨酯-丙烯酸酯杂化乳液结构与性能的影响 [J]. 功能高分子学报，2005，18(3)：400-402.
Xia Junrong, Liu Jiao, Pan Zhaoqi, et al. Effects of the structure and properties of polyurethane - acrylic hybrid emulsion [J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(3): 400-402.

[14] 张西萍，张为芹，田艳红，等. 碳纤维用上胶剂的研究 [J]. 纤维复合材料，2001，18(3)：3-4.
Zhang Xiping, Zhang Weiqin, Tian Yanhong, et al. The research of the sizing agents to the carbon fibers [J]. Fiber Composites, 2001, 18(3): 3-4.

[15] 尹力力，宁　霞，朱聪慧. 聚氨酯树脂预聚物的控制——二正丁胺法的探讨 [J]. 皮革化工，1998，15(2)：36-37.
Yin Lili, Ning Xia, Zhu Conghui. Control of polyurethane resin (prepolymer — discuss on dibutylamine method [J]. Leather Chemicals, 1998, 15(2): 36-37.

[16] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB 3357－82 单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法 [S]. 北京：中国标准出版社，1983.
Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. GB 3357－82 Test method for interply shear strength of unidirectional fiber reinforced plastic [S]. Beijing: Standards Press of China, 1983.

[17] Liu Z Q, Tian Y H, Kang S M, et al. Synthesis and characterization of novel epoxy-modified waterborne polyurethanes and their use in carbon fiber sizing [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5): 3490-3499.

[18] 李付亚，傅和青，黄　洪，等. 改性水性聚氨酯汽车内饰胶的合成 [J]. 中国胶粘剂，2008，17(6)：37-40.
Li Fuya, Fu Heqing, Huang Hong, et al. Synthesis of modified waterborne polyurethane adhesive for interior decorative material in automobile [J]. China Adhesives, 2008, 17(6): 37-40.

[19] 刘占清，张学军，康素梅，等. 聚合物涂层对高模量碳纤维表面性能的影响 [J]. 复合材料学报，2012，29(2)：10-15.
Liu Zhanqing, Zhang Xuejun, Kang Sumei, et al. Effects of polymer coating on the properties of high modulus carbon fiber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(2): 10-15.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 31 卷 第 2 期 4 月 2014 年
Vol. 31 No. 2 April 2014

赠阅 复合材料学报

文章编号：1000-3851(2014)02-0525-07

基于 Polymer－S－C/SiO_2 多层结构大孔电极锂硫离子电池的制备与性能

全文下载

陈宗宗，张瑞丰*
（宁波大学 材料科学与化学工程学院，宁波 315211）

摘 要： 以新型 SiO_2 大孔材料为模板，采用原位聚合及真空热解的方法制备出大孔 C/SiO_2 复合电极，并先后在孔道表面负载单质硫及聚合物膜后得到具有 Polymer－S－C/SiO_2 多层结构的复合大孔电极。用 SEM 对电极结构进行表征，并测定了比表面积和负载物的平均厚度；用 EIS 和充放电测试对电极的电化学性能进行了研究。结果表明：聚合物膜厚度的增加可使电极的交流阻抗迅速增大，同时能明显改善锂硫离子电池的逆循环性，说明聚合物膜的存在能够有效抑制多硫化物中间产物的流失。改变单体的用量可以调控聚合物膜的厚度，当聚合物膜平均厚度为 8.0 nm 时，锂离子电池的循环性能达到最佳，其首次放电比容量达 792 mA·h/g，经过 50 个循环后，可逆容量仍达到 635 mA·h/g。

关键词： SiO_2 大孔材料；C/SiO_2 复合电极；单质硫；聚合物膜；锂硫离子电池
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and performance of lithium-sulfur batteries based on multilayer structure in Polymer－S－C/SiO_2 macroporous electrodes

CHEN Zongzong, ZHANG Ruifeng*
(Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The macroporous conducting C/SiO_2 composite electrode was prepared in-situ polymerization and vacuum pyrolysis in a novel SiO_2 macroporous template, followed by loading the elemental sulfur and the polymer film on the channel surface to obtain the Polymer－S－C/SiO_2 composite macroporous electrode with multilayer structure. The structures of Polymer－S－C/SiO_2 electrodes were characterized by SEM, and the specific surface area and average thickness of loads were also measured. The electrochemical performances were studied by electrochemical charge-discharge experiments and impedance spectroscopy. The results show that the alternating current impedance of electrode increases rapidly and the reverse cycle performance of lithium ion batteries are improved obviously when the thickness of the polymer film increases, which shows that the existence of the polymer film can effectively inhibit the loss of polysulfide intermediate. The thickness of the polymer film can be adjusted by changing the dosage of the monomer. When the average thickness of the polymer film is 8.0 nm, the lithium ion battery exhibits the first discharge specific capacity of 792 mA·h/g, and it remains 635 mA·h/g after 50 cycles, which shows the best effects.

Keywords: SiO_2 macroporous material; C/SiO_2 composite electrode; elemental sulfur; polymer film; lithium-sulfur ion battery

锂离子二次电池是 20 世纪 90 年代发展起来的绿色能源，因其具有高可逆容量、高电压、高循环性能和较高能量密度等优异性能而备受关注[1]。高能量密度一直是二次电池研发的主题，锂硫电池是一种具有较高能量密度的正在开发的二次电池体系，单质硫的理论比容量达 1 675 mA·h/g，其理论能量密度达 2 600 W·h/kg。采用单质硫或含硫化合物作为正极活性物质，是高能量密度锂硫二次电

收到初稿日期： 2013-03-29；**收到修改稿日期：** 2013-07-25；**网络出版时间：** 2013-09-14 15:59
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130914.1559.005.html
基金项目： 国家“973”计划前期专项(2010CB635116)；国家自然科学基金(20674041)；宁波大学王宽诚基金
通讯作者： 张瑞丰，博士，研究员，研究方向为三维超薄结构功能材料设计及其在电化学和催化氧化方面的应用。 E-mail：zhangruifeng@nbu.edu.cn

复合材料学报 http://bcxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

池的研究方向。与其他电池相比，锂硫电池不但比容量高，而且硫资源丰富、环境友好、价格便宜[2]，因此锂硫二次电池具有极大的研究和应用价值。

单质硫作为正极活性物质应用于锂硫电池存在一些缺点，如单质硫导电性低，电池可逆性能差，活性物质与导电物质结合不够均匀和牢固。活性物质的放电产物多硫化合物易溶于电解质溶液，会造成活性物质的不可逆损失，还会增加电解质的黏度，阻碍锂离子的传输，从而影响电池的充放电性能[3-5]。为了提高正极活性物质的利用率和抑制多硫化合物向电解液的溶解，S/C 复合型正极材料的研究受到了关注，一方面是由于碳材料固有的导电性有利于降低锂硫电池的内阻；另一方面多孔碳的强吸附性被认为能抑制多硫化合物的溶解。Wang 等[6]制备了硫/介孔碳复合材料，介孔碳较强吸附能力在一定程度上抑制了多硫化合物的溶解，但是对电池性能的提高没有达到预期的效果。Zheng[7]和 Liu[8]等研制出一种以多壁碳纳米管/硫复合材料为正极的锂硫电池，发现多壁碳纳米管的吸附能力和对硫的包容性能阻止多硫化合物的溶解，因而获得了较高的比容量和良好的循环性能。

利用大孔材料制备 S/C 复合材料用于锂离子的研究很少有文献报道，本文的研究基于一种新型的三维超薄结构 SiO_2 大孔材料[9]，利用三维贯通大孔的吸附能力和良好扩散性能构建了多层纳米孔壁结构 S-C/SiO_2，如图 1 所示，在硫表面再覆盖一层聚合物(Polymer)膜，在保证锂离子自由通过的前提下阻止了硫化物扩散进入电解质。鉴于这一目标，使用如图 1 所示的可交联的单体进行原位聚合，在硫表面形成均匀覆盖的凝胶薄膜，依靠单体中的 PEO 链段与锂离子间的配位作用使锂离子在膜的两侧自由移动[10]，纳米薄膜的厚度则可通过改变单体的用量来控制，上述多层结构的形成依赖于三维孔道本身的毛细管效应，否则很难得到高质量的薄膜。本文通过尝试锂硫电池结构模型的优化，探索整体型大孔电极用于制作锂离子电池新工艺，着重研究聚合物膜的厚度对电池性能的影响。

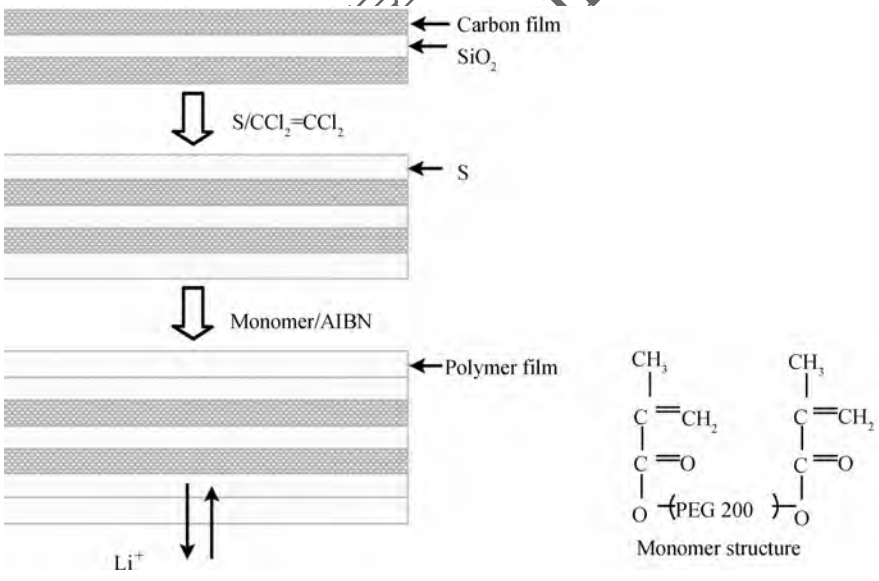


图 1　Polymer－S－C/SiO_2 大孔电极中孔壁的多层结构示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the multilayer structure in Polymer－S－C/SiO_2 macroporous electrode

1　实验方法

1.1　正极材料的制备

1.1.1　大孔 SiO_2 的制备

首先按照文献[11]的方法制备整体型聚合物模板：取 16.0 g 环氧树脂、18.0 g 聚乙二醇 1 000 和14.0 g 聚乙二醇 2 000 加热混合形成溶液，加入4.0 g二乙烯三胺，搅拌均匀后在 70 ℃下固化反应 2 h。将产物放入水中并反复用清水浸泡以除去聚乙二醇，切割成一定尺寸的样品，于真空中常温干燥，得到具有三维骨架结构的白色聚合物。然后再按文献[9]的方法制备大孔 SiO_2 材料：将干燥后的聚合物模板充分浸泡于正硅酸四乙酯中，取出后在 $NH_3 \cdot H_2O$ 的密闭气氛中于 30 ℃下水解 12 h，正硅酸四乙酯充分水解转化为 SiO_2。将得到的复合物在60 ℃下干

赠阅 复合材料学报

燥 2 h，放入马弗炉中以 10 ℃/min 的升温速率，从室温升至 800 ℃后继续煅烧 30 min 以去除聚合模板，最后得到大尺寸的大孔 SiO_2 材料。

1.1.2 大孔 C/SiO_2 的制备

按文献[12]的方法制备大孔 C/SiO_2 复合材料：取 10.0 g N 和 N-二甲基甲酰胺、5.0 g 丙烯腈(质量分数为 33%)、0.2 g 丙烯酸甲酯和25 mg偶氮二异丁腈配成溶液，将大孔 SiO_2 材料于150 ℃干燥 2 h 后缓缓放入上述溶液中，直至样品变成完全透明状。在 N_2 保护下将样品置于密闭容器中，然后于 70 ℃下聚合 4 h 再升温至 80 ℃反应 3 h，将反应完全后的样品置于 80 ℃的烘箱中干燥 1 h 使溶剂与未反应的单体挥发，留下的聚丙烯腈在 SiO_2 孔道中均匀成膜，复合物在真空炉中以 10 ℃/min 的速率从 25 ℃升到 800 ℃，然后再炭化 2 h，便得到导电性的大孔 C/SiO_2 复合材料。

1.1.3 硫的负载

单质硫溶于近沸腾的四氯乙烯中制备饱和溶液；将大孔 C/SiO_2 材料迅速放入上述溶液中于 100 ℃下保温 2 h，浸泡充分后取出并迅速置于冰水中冷却，使硫微晶快速析出并附着于孔壁上；用甲醇反复浸泡多次以除去四氯乙烯溶剂，样品在室温下真空干燥 12 h 便制得大孔 S-C/SiO_2 材料，硫的负载量可通过称重获得。

1.1.4 聚合物膜的包覆

将双甲基丙烯酸聚乙二醇(200)酯及少量偶氮二异丁腈引发剂溶解于甲醇中配成质量分数分别为 10%、15%、20%和 30%的溶液，用于浸泡 S-C/SiO_2 材料，取出后在 60 ℃的烘箱中烘干甲醇，将样品置于 70 ℃氮气氛中反应 8 h，最终得到大孔 Polymer－S－C/SiO_2 材料。硫和聚合物膜的厚度是本文中重要的结构参数，由于膜很薄，从电镜观察中很难测定，因此只能根据图 1 所示的结构模型进行估算，膜的平均厚度为

$$\delta = 1\,000W/(\rho A) \tag{1}$$

式中：δ 为膜的厚度；W 为负载比(即负载物与 C/SiO_2 的质量比)；ρ 为负载物的密度，硫的密度为 2.07 g/cm^3，聚合物的密度设定为 1 g/cm^3；A 为 C/SiO_2 材料的比表面积，实验测得为 95 m^2/g。

1.2 正极材料的结构表征

采用扫描电子显微镜(SEM，S-4800 型，日本日立公司)对样品的微观形貌和结构进行表征，制样方法是将样品载在样品台的导电胶上后再采用喷铂技术，工作电压为 5 kV，用其配置的能谱仪(EDS)进行样品的元素分析；采用 JW-K 型比表面积及孔径分布测试仪对样品的比表面积进行分析，样品在真空下加热到 150 ℃并维持 4 h 以去除样品吸附的物质，然后在 77 K 下进行测试，用 BET 公式计算其比表面积。

1.3 正极材料的电化学性能测试

以锂片为对电极、大孔复合材料为研究电极，1 mol/L $LiPF_6$/乙二醇二甲醚(DME)、二乙二醇二甲醚(DGM)、1,3-二氧环戊烷(DOL)(体积比为 2∶2∶1)为三元混合电解液，选用 Celgard2400 隔膜，在充满氩气的手套箱中(箱内 H_2O 和 O_2 的体积分数均小于 10^{-6})组装成模拟电池。电池装配后先放置 1 天，以保证电解液完全渗透活性材料，用电池测试仪(蓝电 LandCT601A)以 0.2 C(300 mA/g)的倍率在 25 ℃下进行电化学充放电测试，电位区间为 1.5～3.5 V。电化学阻抗谱采用上海辰华电化学测试仪(CHI660D)进行测试，研究电极为大孔复合正极材料，锂片为参比电极和辅助电极，1 mol/L $LiPF_6$/乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、1,3-二氧环戊烷(体积比为 2∶2∶1)为电解液，频率范围 0.01 Hz～100 kHz，施加的交流信号为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 Polymer－S－C/SiO_2 形貌和电子能谱分析

SiO_2 大孔材料在多层结构的构建中起到了硬模板的作用。图 2 是大孔 SiO_2 的 SEM 照片。可以看出，弯曲的 SiO_2 薄层三维延伸构成了大尺寸的骨架，相互贯通的微米尺度孔道非常有利于分子或离子在其内部扩散，这是构成锂离子电池的必要条

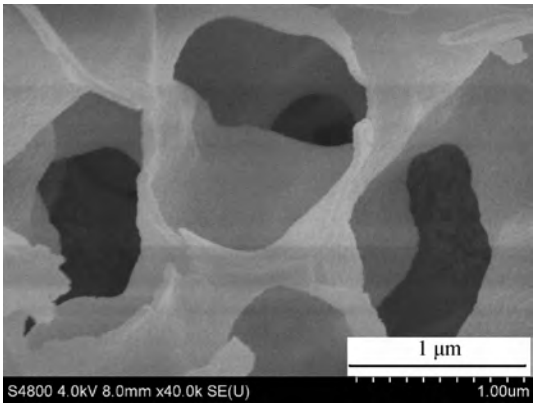


图 2 大孔 SiO_2 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of macroporous SiO_2

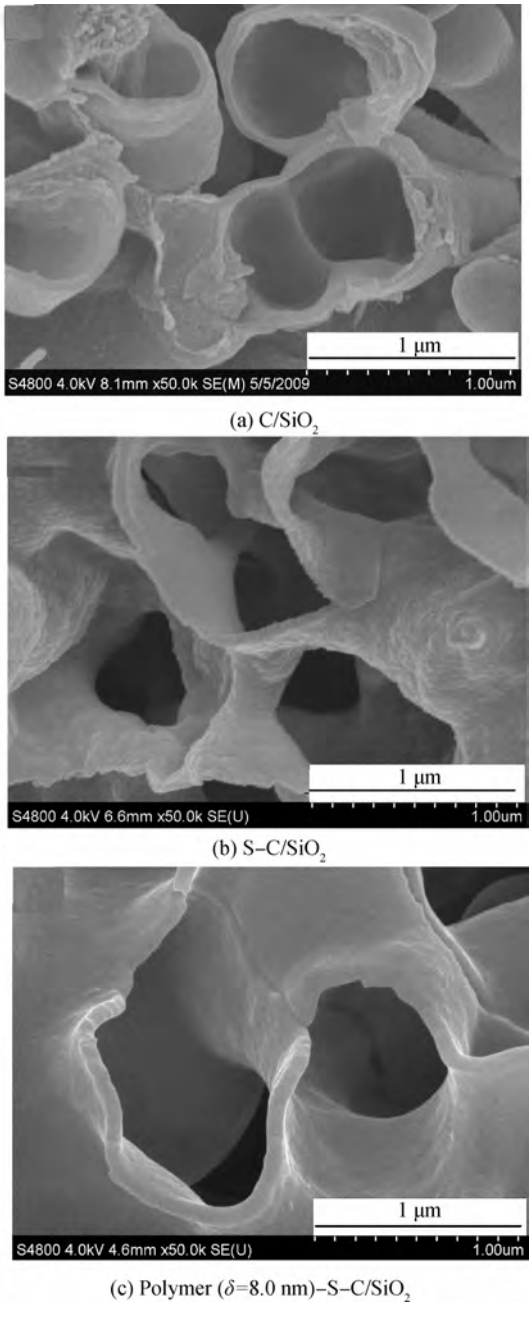
复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

件。孔道本身具有像毛细管一样的吸附能力，这对孔道内部物质的良好分散与均匀成膜起关键作用，在前期的研究中充分利用这一特点制备了功能性大孔复合材料[12-15]。

图 3(a)为大孔 C/SiO_2 的 SEM 照片，也就是大孔 SiO_2 复合碳膜后的形貌，除了样品断口以外，其余的部分均非常光滑，说明碳膜紧密地复合在孔壁上形成如图 1 所示的三层夹心结构，碳膜的厚度为 10 nm 左右，测得大孔 C/SiO_2 材料的体积电阻约为 100 Ω·cm，这样的导电性可以满足锂离子电池的需要。图 3(b)为负载硫后大孔 C/SiO_2 的 SEM 照片，其稍显粗糙的表面可能是因为硫结晶的缘故，从整体来看单质硫均匀地沉积在碳薄层表面，大孔结构的骨架没有改变。图 3(c)是覆盖聚合物膜后的大孔复合材料形貌，其表面再一次变得光滑，孔壁厚薄均匀，说明聚合物凝胶成膜质量很好。上述结果进一步说明了孔道的毛细管效应在优化负载物结构中的关键作用，保证了这种层层涂膜按照图 1 所示的方式来实现。

图 4 是 S－C/SiO_2 的 EDS 图谱，能谱图中出现 C、O、Si 以及 S 元素的特征峰，表明单质硫成功地负载到碳膜表层。硫与聚合物层的厚度可以根据图 1 所示的模型来计算，表 1 列出了计算结果，硫层的厚度基本保持在 17 nm 不变，通过双甲基丙烯酸聚乙二醇(200)酯甲醇溶液的浓度来调节聚合物膜的厚度，4 种不同浓度得到的膜厚度从 2.9 nm 变化到 11.6 nm。



(a) C/SiO_2

(b) S-C/SiO_2

(c) Polymer (δ=8.0 nm)-S-C/SiO_2

图 3　大孔 C/SiO_2 的 SEM 照片

Fig. 3　SEM images of macroporous C/SiO_2

2.2　Polymer－S－C/SiO_2 电化学性能分析

2.2.1　电化学阻抗测试分析

图 5 为 C/SiO_2 和 S－C/SiO_2 电极的交流阻抗图。C_{dl} 为双电层电容，R_{ct} 为异相电荷转移电阻，相应于复阻抗图中中高频段的半圆，该半圆弧的直径体现了电荷传输反应引起的电荷转移阻抗；Ω 为电解液中离子在电极界面扩散引起的扩散阻抗，相应

表 1　Polymer－S－C/SiO_2 多层结构中硫和聚合物膜的平均厚度

Table 1　Average thickness of S layer and polymer film in Polymer－S－C/SiO_2 multilayer structure

Sample	Mass ratio of S to C/SiO_2	Mass ratio of polymer to C/SiO_2	Average thickness of S layer/nm	Average thickness of polymer film/nm
1	3.4	0.28	17.3	2.9
2	3.3	0.56	16.8	5.9
3	3.5	0.76	17.8	8.0
4	3.4	1.10	17.3	11.6

复合材料学报 http://bcjxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

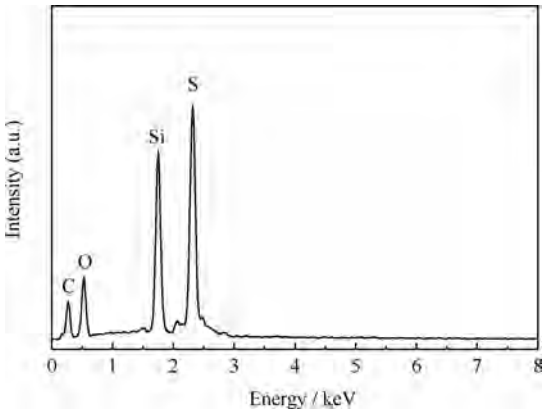


图 4　S－C/SiO_2 的 EDS 图谱

Fig. 4　EDS spectrum of S－C/SiO_2

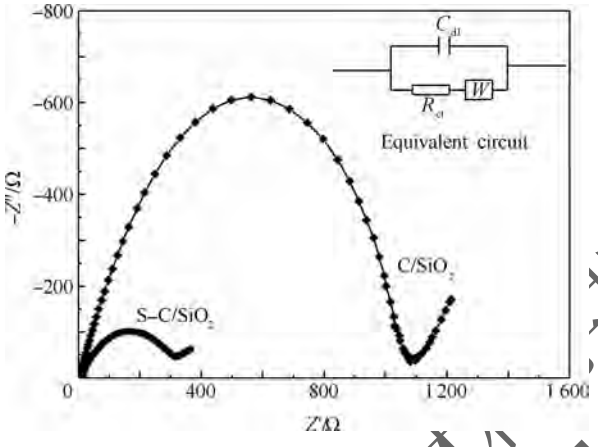


图 5　C/SiO_2 和 S－C/SiO_2 电极的交流阻抗图

Fig. 5　Alternating current impedance diagram of C/SiO_2 electrode and S－C/SiO_2 electrode

于低频区的直线段。而锂硫电池的阻抗大小由中频区的半圆半径决定，半径越小，阻抗值就越小，材料的导电性也越好[16]。对比两曲线可以发现，S－C/SiO_2 的阻抗值明显小于 C/SiO_2，说明 S－C/SiO_2 材料的导电性有了明显提高，这是由于单质硫被吸附于孔道后使电极界面上的电荷传递阻抗大幅度降低，电化学反应易于发生。

图 6 为不同聚合物膜厚度的 Polymer－S－C/SiO_2 电极交流阻抗图。可见，聚合物膜的厚度对电极的交流阻抗有很大的影响，随着膜厚度的增加，阻抗迅速增大，这说明当聚合物膜较薄的时候锂离子是可以自由移动的，当聚合物膜变厚时锂离子的活动变得越来越困难，电化学反应受阻。另一方面，实验数据显示出厚度与阻抗的紧密相关性，也可以说明聚合物膜的覆盖是致密的，不存在明显的缺陷。

2.2.2　电化学充放电测试分析

图 7 是 S－C/SiO_2 电极在 0.2 C 倍率下的充放

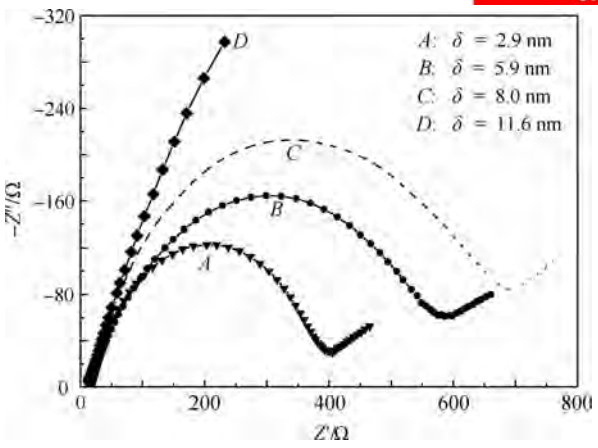


图 6　不同聚合物膜厚度的 Polymer－S－C/SiO_2 电极交流阻抗图

Fig. 6　Alternating current impedance diagram of Polymer－S－C/SiO_2 electrodes with different thickness of polymer film

电曲线，展示了前 3 次循环中充放电容量的变化情况。电池放电时，金属锂失去电子转化为锂离子后与单质硫反应形成硫化锂以及多硫化合物，由于一部分多硫化合物溶解在电解液中，致使在充电过程中，小量放电中间产物不能完全氧化为单质硫，导致充电比容量值小于放电比容量值，如图 7 所示，电池的首次放电比容量值达到 780 mA·h/g，而首次充电比容量值为 532 mA·h/g，且经 3 次循环后电池的充电比容量值仅为 200 mA·h/g，放电时电位值下降趋势均很明显，这充分说明多硫化合物的流失不但造成活性物质的不可逆损失[17-18]，而且还会降低电解质的电导率，导致电池的循环性能变差。

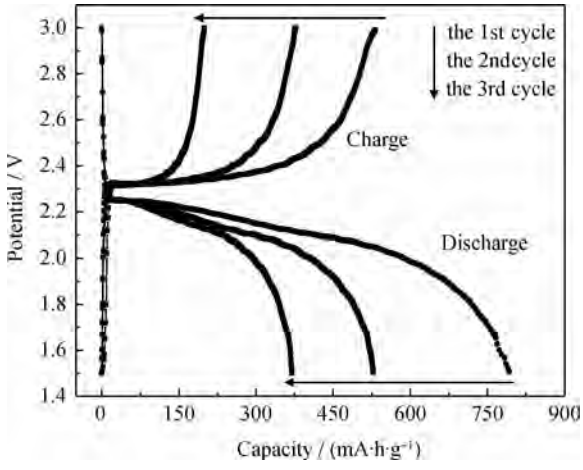


图 7　S－C/SiO_2 电极在 0.2 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 7　Charge/discharge curves of S－C/SiO_2 electrode at 0.2 C rate

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

图 8 是 Polymer（δ=8.0 nm）-S-C/SiO_2 电极在 0.2 C 倍率下的充放电曲线，其中聚合物膜的厚度为 8.0 nm，电池的前 3 次充放电曲线平台约为 2.1 V，下降幅度较小，且充放电比容量变化幅度不大，衰减现象得到有效控制，说明电活性物质在充放电过程中得到充分的利用，电池表现出良好的循环性能，也证实了聚合物膜能有效地抑制多硫化合物的溶解，因而改善了电池的循环性能。

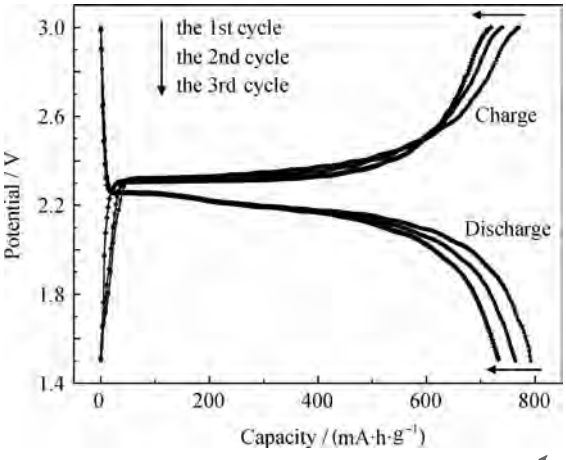


图 8 Polymer（δ=8.0 nm）-S-C/SiO_2 电极在 0.2 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 8 Charge/discharge curves of Polymer（δ=8.0 nm）-S-C/SiO_2 electrode at 0.2 C rate

2.2.3 电化学循环性能

不同聚合物膜厚度的 Polymer-S-C/SiO_2 电极循环性能如图 9 所示，无聚合物膜覆盖时（δ=0 nm）电池的比容量衰减最为迅速，比容量值经 50 次循环后衰减至 37 mA·h/g，聚合物膜厚度的增加有利于电池循环性能的提高，当聚合物膜的厚度 δ=8.0 nm 时，电池的首次循环比容量值高达 792 mA·h/g，经过 50 次循环后，比容量值仍保持在 635 mA·h/g 左右，为首次放电比容量的 80%，第 5 次循环后比容量的衰减幅度逐渐减小，最后无明显衰减。聚合物膜的厚度若进一步增加，那么电极的阻抗会迅速增大，以至于无法实现充放电循环，因此聚合物膜的厚度在 8.0 nm 应该是一个最佳值。

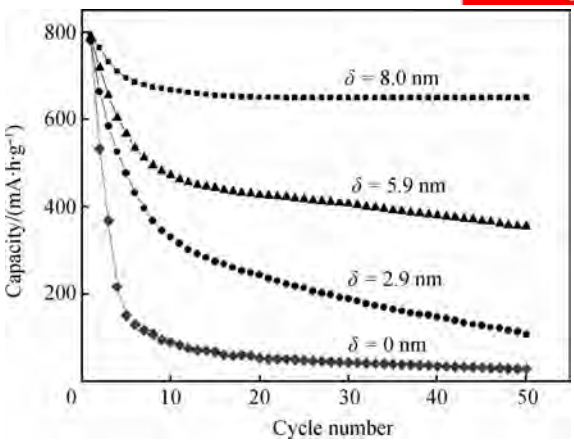


图 9 不同聚合物膜厚度的 Polymer-S-C/SiO_2 电极循环性能

Fig. 9 Cycle performances of Polymer-S-C/SiO_2 electrodes with different thickness of polymer film

3 结 论

（1）以大孔 C/SiO_2 导电材料为硬模板，通过物理吸附作用负载单质硫，再利用原位聚合双甲基丙烯酸聚乙二醇(200)酯在硫层表面覆盖聚合物锂离子传导膜，最后将其作为正极材料成功制备锂离子电池。

（2）聚合物薄膜既可以使锂离子自由移动，又能有效地阻断多硫化合物的扩散，提高活性物质的利用率，因而改善了电池的循环性能。

（3）电池的交流阻抗和循环性能均依赖于聚合物膜的厚度，当聚合物膜的平均厚度 δ 为 8.0 nm 时，电池可达到最佳工作状态，其首次放电比容量达 792 mA·h/g，经过 50 个循环后，可逆容量仍达到 635 mA·h/g，为首次放电比容量的 80%。

参考文献：

[1] Armand M, Tarascon J. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.

[2] Ellis B L, Lee K T, Nazar L F. Positive electrode materials for li-ion and li-batteries [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 691-714.

[3] Gao X P, Yang H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries energy [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(2): 174-189.

[4] Zhang B, Qin X, Li G R, et al. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(10): 1531-1537.

[5] Ji X, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries [J]. Nature Materials, 2009, 2460(17): 500-506.

[6] Wang J, Chen S Y, Zhao Z W, et al. Sulfur-mesoporous carbon composites in conjunction with a novel ionic liquid electrolyte for lithium rechargeable batteries [J]. Carbon, 2008, 46(2): 229-235.

[7] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, et al. Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode material for the advanced sec-

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

ondary lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(7): 1330-1335.

[8] Liu X F, Zhang Q, Huang J Q, et al. Hierachical nanostructured composite cathode with carbon nanotubes as conductive scaffold for lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(2): 341-346.

[9] Zhang R F, Zhang L L. Preparation of 3D SiO_2 ultrathin structure via templating method [J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 6677-6680.

[10] Przyluski J, Siekierski M, Wieczorek W. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(13/14): 2101-2108.

[11] Zhang R F, Zhang L L. Preparation of 3-dimensional skeletal polymer via control of reaction-induced phase separation in epoxy/poly (ethylene glycol) blends [J]. Polymer Bulletin, 2008, 61: 671-677.

[12] 龙能兵，王秋景，张瑞丰. 大尺寸大孔径 C/SiO_2 复合导电材料的制备 [J]. 复合材料学报，2011，28(5)：119-125.
Long Nengbing, Wang Qiujing, Zhang Ruifeng. Preparation of large-sized C/SiO_2 macroporous conducting materials [J]. Atac Materiae Compositate Sinica, 2011, 28(5): 119-125.

[13] 龙能兵，张瑞丰. 大尺寸 TiO_2/SiO_2 大孔材料的制备及光降解性能 [J]. 无机化学学报，2009，25(7)：1153-1158.
Long Nengbing, Zhang Ruifeng. Preparation and photodegradation of large-sized TiO_2/SiO_2 macroporous materials [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(7): 1153-1158.

[14] 李文丽，张瑞丰，王文钦，等. 大孔 SiO_2/ATO 电极的制备及其电化学性能研究 [J]. 无机化学学报，2010，26(8)：1382-1388.
Li Wenli, Zhang Ruifeng, Wang Wenqin, et al. Preparation and electrochemical properties of macroporous ATO/SiO_2 electrode [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(8): 1382-1388.

[15] Zhang R F, Ye J, Long N B. Large-sized TiO_2/SiO_2 macroporous materials for photo-degradation of organic compounds in water and air [J]. Advanced Materials Research, 2011(306-307): 1157-1161.

[16] Lee Y M, Choi N S, Park J H, et al. Electrochemical performance of lithium/sulfur batteries with protected Li anodes [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 964-972.

[17] Mikhaylik Y V, Akridge J R. Low temperature performance of Li/S batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(3): A306-A311.

[18] Song M S, Han S C, Kim H S, et al. Effects of nanosized adsorbing material on electrochemical properties of sulfur cathodes for Li/S secondary batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(6): A791-A795.

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

KEYWORDS FOR COMPOSITES

A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic-matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ply
laminates
layered structures
metal-matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement
plates
polymer(textile)fibre
polymer-matrix composites (PMCs)
preform
prepreg
recycling
resins
smart materials
strand
tape
thermoplastic resin
thermosetting resin
thin films
tow
3-dimensional reinforcement
wood
yarn

B: PROPERTY

adhesion
anisotropy
buckling
chemical properties
corrosion
creep
cure behaviour
damage tolerance
debonding
defects
delamination
directional orientation
elasticity
electrical properties
embrittlement
environmental degradation
fatigue
fibre/matrix bond
fracture
fracture toughness
fragmentation
hardness
high-temperature properties
impact behaviour
interface/interphase
internal friction/damping
magnetic properties
mechanical properties
microstructure
optical properties/techniques
physical properties
plastic deformation
porosity
residual/internal stress
rheological properties
strength
stress concentrations
stress relaxation
stress transfer
surface properties
thermal properties
thermomechanical
transverse cracking
vibration
wear

C: ANALYSIS

analytical modelling
computational modelling
damage mechanics
finite element analysis(FEA)
laminate mechanics
micro-mechanics
numerical analysis
statistical properties/methods

D: TESTING

acoustic emission
chemical analysis
electron microscopy
fractography
mechanical testing
non-destructive testingoptical microscopy
physical methods of analysis
process monitoring
radiography
surface analysis
thermal analysis
ultrasonics

E: MANUFACTURING/PROCESSING

assembly
autoclave
automation
braiding
casting
chemical vapour deposition (CVD)
compression mouldingconsolidation
cure
cutting
extrusion
fibre conversion processes
filament winding
forging
forming
heat treatment
injection moulding
isostatic processing
joints/joining
knitting
lay-up(manual/automated)
liquid metal infiltration
machining
melt-spinning
moulding compounds
powder processing
preform
prepreg
pultrusion
recycling
resin film infiltration(RFI)
resin flow
resin transfer moulding (RTM)
sintering
slip casting
stitching
surface treatments
tape
thermal analysis
thermoplastic resin
thermosetting resin
tooling
tow
weaving

(from *Composites Part A*)

复合材料学报 http://fhclxb.buaa.edu.cn

赠阅 复合材料学报

《复合材料学报》征稿简则

1 征稿范围

本刊主要刊载复合材料基础研究和应用研究方面具有创新性、高水平和具有重要意义的原始性研究学术论文，以及由该领域专家亲自撰写的反映本学科最新发展状况的文献综述和信息性文章。

刊载范围：纤维、颗粒或晶须等增强体增强聚合物基、金属基、陶瓷基等复合材料及其复合薄膜或复合涂层材料（包括：结构、功能、生物骨结构、电子、建筑等复合材料）的制备、性能、设计等。

2 投稿要求和注意事项

（1）**网络远程投稿**，请登录：http://fhclxb.buaa.edu.cn。

（2）来稿应观点明确，论据充分，数据可靠，层次分明，文理通顺，文字精炼。对于缺乏创新的实验报告、计算报告以及一般综述性稿件（研究生开题报告），本刊不予刊登。

（3）文题、作者姓名（一般不超过6人）、作者单位及所在城市和邮编、摘要、关键词及正文中的图表题均需**中英文对照**（文章作者及单位一旦确定，不得随意增减或调整）。

（4）论文题目应简洁、准确，不宜使用缩略词；中英文摘要内容应包括研究目的、方法及研究结果和结论（不含或减少研究背景信息，英文摘要撰写具体要求请参见本刊网站“Ei文摘要求”）；**中英文摘要应一致**；字数：中文摘要一般200～300字左右，英文摘要300～400词。中、英文关键词个数为5～8个（英文关键词请参考本刊网站“Keywords for Composites”）。

（5）来稿请务必做到清稿定稿。公式应通篇分别编号；文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准，**非许用单位，务请换算成许用单位**。注意容易混淆的外文字母的文种、大小写、正斜体及上下角标的正确书写。文中外国人名、术语统一为英文，不宜采用中文译法。

（6）**文中只附必要的图或表，图表内容不能重复**，并应注意文一图/文一表的一致性（如：曲线变化趋势、数据、符号等）。**图题、表题应有中英文对照**。表格应采用三线表形式（可加横辅线），图、表内文字以英文表述。

（7）**原稿中的插图不得使用扫描图或下载的图文件**。曲线插图请提供计算机软件绘制的黑白（或灰度）插图文件，照片（仪器摄制后数据直接存盘）反差适中，层次分明，清晰度高。

（8）结论以（1）、（2）、（3）……形式列出重要研究结果结论（包括重要结果数据）。

（9）参考文献只择最主要的列入（一般应不少于10条），未公开发表的资料请勿引用。参考文献应按文中出现的先后顺序编排，其注录格式采用顺序编码制（[1]，[2]…）。**中文参考文献，请在该条下附英译项**。参考文献格式请见本刊网站“参考文献著录格式”或近期学报参考文献格式。

（10）文稿中引用他人研究成果时，务请按《著作权法》有关规定指明原作者姓名，文题及来源，在参考文献中写明，否则由此引发的责任由投稿人自负。

（11）论文如果获得有关研究基金或课题资助，需提供基金名称及编号；注明通讯作者的姓名，职称，研究方向，电话，传真及E-mail地址。上述信息注于第1页的脚注处。

（12）稿件具体格式、体例请参考近期出版的**《复合材料学报》**。

3 投稿约定

（1）原稿必须是在中外文正式刊物上未发表的论文。本刊严禁一稿多投、重复内容多次投稿及不同文种重复投稿。一旦发现上述情况，稿件将按退稿处理，作者本人的稿件今后将不被录用。

（2）稿件审稿结果在三个月内通知作者，在此其间，作者不得将稿件投往他处。个别稿件可能送审时间较长，如果作者决定改投他刊或撤回，请通知编辑部后，再进行处理。

（3）在稿件的修改过程中，若超过稿件修改时限30日，编辑部将以作者返回修改稿日期作为投稿日期。

（4）文责自负，编辑部有权对稿件做技术性、文字性修改，在征得作者同意后可以进行有关内容的修改。

（5）论文发表后，版权即属于编辑部所有（包括上网的版权）。

（6）作者需交纳审稿费和发表费；期刊出版后，赠寄当期**《复合材料学报》**1册，单行本10份。

赠阅 复合材料学报

欢迎订阅《复合材料学报》

《复合材料学报》(双月刊)是中国复合材料领域的基础性、学术性科技期刊;主要刊载复合材料基础研究和应用研究方面具有创造性、高水平和有重要意义的最新研究成果的论文,以及由该领域专家亲自撰写的反映本学科最新发展状况的文献综述和信息性文章;所刊载的研究成果对科学研究具有参考价值,对生产实践具有指导作用。

《复合材料学报》的学术影响力和办刊质量不断提高,2008 年被评选为**"中国精品科技期刊"**,2009 年度入选**"百种中国杰出学术期刊"**,2012 年入选**"中国最具国际影响力学术期刊"**(TOP5%,共 175 种学术期刊)。目前,本刊已有 3 篇论文入选**"中国百篇最具影响国内学术论文"**。《复合材料学报》是美国工程索引《Ei》的核心检索收录刊;也是美国化学文摘《CA》、俄罗斯文摘杂志《AJ》、美国应用力学评论《Appl. Mech. Rev.》(《AMR》)、剑桥科学文摘(工程类)《CSA2》等国际检索系统用刊。

《复合材料学报》国内外公开发行,邮发代号:80-413
刊号:ISSN 1000-3851; CN 11-1801/TB
每期定价 50 元,全年定价 300 元

复合材料学报
Fuhe Cailiao Xuebao 双月刊,1984 年创刊
第 31 卷 第 2 期 2014 年 4 月出版

Acta Materiae Compositae Sinica
Bimonthly, Started in 1984
Vol. 31 No. 2 April 2014

主管单位:工业和信息化部
主办单位:北京航空航天大学
中国复合材料学会
主 编:益小苏
编辑出版:复合材料学报 编辑部
北京海淀区学院路 37 号,100191
电 话:(010) 82316907(7099)
网 址:http://fhclxb.buaa.edu.cn
印 刷:北京科信印刷有限公司
发 行:北京报刊发行局
发行范围:国内外公开发行

Administrated by Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China
Sponsored by Beihang University (BUAA)
Chinese Society for Composite Materials
Chief Editor: Prof. Yi Xiaosu
Edited and Published by Editorial Office of
Acta Materiae Compositae Sinica
37 Xueyuan Road, Haidian District, Beijing 100191, China
Tel: 0086-10-82316907(7099)
http://fhclxb.buaa.edu.cn
Printed by Beijing Kexin Printing Co., Ltd
Distributed by Beijing Bureau for Distribution of Newspapers and Journals

刊 号:ISSN 1000-3851(国际标准刊号) / CN 11-1801/TB(国内统一刊号)

国内定价:50.00 元 邮发代号:80-413