

共聚尼龙纤维网纱增韧碳纤维/环氧树脂复合材料超低温作用后的层间结构与性能

曹楠 张辉 刘千立 薛悺 阳泽濠 杨晨曦 刘杰 韩克清 马禹

Interlaminar structure and properties of carbon fiber/epoxy composites toughened with copolymerized nylon fiber veil after cryogenic treatment

CAO Nan, ZHANG Hui, LIU Qianli, XUE Yi, YANG Zehao, YANG Chenxi, LIU Jie, HAN Keqing, MA Yu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240905.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

短纤维插层碳纤维/环氧树脂复合材料层间性能

Research on interlayer properties of short fiber intercalated carbon fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2022, 39(8): 3674–3683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211025.003>

取向碳纳米管纤维纱插层碳纤维/环氧树脂复合材料的层间性能及增韧机制

Interlaminar properties and toughening mechanisms of aligned carbon nanotube fiber veil interleaved carbon fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2023, 40(10): 5611–5620 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221228.002>

微胶囊层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料力学性能的超声导波评价

Ultrasonic guided wave-based evaluation for mechanical properties of interlaminar toughening carbon fiber/epoxy composites with microcapsules

复合材料学报. 2021, 38(3): 788–796 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200619.002>

聚醚砜超细纤维无纺布层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料制备与表征

Preparation and properties of carbon fiber reinforced epoxy resin composites interlaminar-toughened by polyethersulfone ultrafine-fiber non-woven fabric

复合材料学报. 2022, 39(8): 3767–3775 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210909.004>

PEK-C膜层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料的力学性能

Mechanical properties of PEK-C interlayer toughened carbon fiber/epoxy composites

复合材料学报. 2019, 36(5): 1083–1091 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180821.002>

氧化石墨烯-碳纳米管复合膜层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料

Interlaminar toughening of carbon fiber/epoxy composites with graphene oxide-carbon nanotube composite film

复合材料学报. 2023, 40(7): 3862–3873 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221027.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240905.002

共聚尼龙纤维网纱增韧碳纤维/环氧树脂 复合材料超低温作用后的层间结构与性能



分享本文

曹楠^{1,2,3}, 张辉^{1,2,3}, 刘千立^{1,2}, 薛悻^{1,2,3}, 阳泽濠^{1,2,3}, 杨晨曦¹, 刘杰¹,
韩克清^{*1}, 马禹^{*1}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 2. 东华大学 民用航空复合材料协同创新中心, 上海 201620; 3. 东华大学 上海市轻质结构复合材料重点实验室, 上海 201620)

摘要: 本文通过自主搭建超低温/室温循环研究平台, 探究了超低温浸泡时间和超低温/室温循环次数对碳纤维/环氧树脂 (CF/EP) 复合材料各项力学性能的影响。之后将不同面密度共聚尼龙纤维网纱 (PAV) 插入到复合材料层间, 研究在液氮中超低温浸泡 16 h 后复合材料层间韧性的变化。结果表明, 未增韧情况下超低温浸泡 16 h 后 CF/EP 复合材料的 I 型层间断裂韧性 (G_{IC})、II 型层间断裂韧性 (G_{IIC})、拉伸强度和弯曲强度分别下降了 46.2%、22.9%、17.7% 和 3.2%。而当插入面密度为 8 g/m^2 的 PAV 时, 与未增韧样相比 CF/EP 复合材料的 G_{IC} 在室温下和超低温浸泡 16 h 后分别提升了 49.1% 和 114.0%; 当插入面密度为 24 g/m^2 的 PAV 时, 增韧样的 G_{IIC} 相比于未增韧样在室温下和超低温浸泡 16 h 后分别提升了 140.2% 和 178.0%。此外 PAV 的插入并未对 CF/EP 复合材料的弯曲性能和层间剪切强度造成明显影响。研究表明, PAV 的增韧机制主要是尼龙树脂的拔出、基体塑性形变以及引发裂纹的偏转。本研究改善了超低温处理后的 CF/EP 复合材料层间韧性, 对推动超低温贮箱复合材料化进程具有积极意义。

关键词: 复合材料; 层间增韧; 超低温处理; 力学性能; 共聚尼龙纤维网纱

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)07-3756-11

Interlaminar structure and properties of carbon fiber/epoxy composites toughened with copolymerized nylon fiber veil after cryogenic treatment

CAO Nan^{1,2,3}, ZHANG Hui^{1,2,3}, LIU Qianli^{1,2}, XUE Yi^{1,2,3}, YANG Zehao^{1,2,3}, YANG Chenxi¹,
LIU Jie¹, HAN Keqing^{*1}, MA Yu^{*1}

(1. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Lightweight Composite, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: In this paper, a research platform for cryogenic/room temperature cycles was built to explore the effects of cryogenic immersion time and cryogenic/room temperature cycle times on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy (CF/EP) composites. Then, copolymerized nylon fiber veil (PAV) with different areal densities was inserted into the interlaminar of the composites, and the interlaminar toughness of the composites was studied after 16 h of cryogenic immersion in liquid nitrogen. The results demonstrate that the interlaminar fracture toughness of

收稿日期: 2024-07-05; 修回日期: 2024-07-29; 录用日期: 2024-08-09; 网络首发时间: 2024-09-05 15:45:13

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240905.002>

基金项目: 上海市科委 (22511102702); 国家重点研发计划 (2022YFB3709202); 江苏省重点研发计划 (BE2021014-3)

Shanghai Science and Technology Committee (22511102702); National Key Research and Development Program of China (2022YFB3709202); Province Key Research and Development Program of Jiangsu (BE2021014-3)

通信作者: 韩克清, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能纤维及其复合材料 E-mail: hankeqing@dhu.edu.cn;

马禹, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料的制备与应用 E-mail: yuma@dhu.edu.cn

引用格式: 曹楠, 张辉, 刘千立, 等. 共聚尼龙纤维网纱增韧碳纤维/环氧树脂复合材料超低温作用后的层间结构与性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(7): 3756-3766.

CAO Nan, ZHANG Hui, LIU Qianli, et al. Interlaminar structure and properties of carbon fiber/epoxy composites toughened with copolymerized nylon fiber veil after cryogenic treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(7): 3756-3766(in Chinese).

mode I (G_{IC}), mode II (G_{IIc}), tensile strength and flexural strength of CF/EP composites decline by 46.2%, 22.9%, 17.7% and 3.2%, after 16 h of cryogenic immersion without toughening. The G_{IC} of CF/EP composites is increased by 49.1% and 114.0% at room temperature and after 16 h of cryogenic immersion, respectively, when PAV with 8 g/m² areal densities were inserted. The G_{IIc} is increased by 140.2% and 178.0% at room temperature and after 16 h of cryogenic immersion, when PAV with 24 g/m² areal densities were inserted. In addition, the insertion of PAV didn't significantly affect the flexural properties and interlaminar shear strength of CF/EP composites. Our findings suggest that the toughening mechanism of PAV is mainly the pull-out of nylon resin, plastic deformation of matrix, and the deflection of initiating cracks. This study improves the interlayer toughness of CF/EP composites after cryogenic treatment, which is of positive significance for promoting the compositing process of cryogenic fuel tanks.

Keywords: composites; interlayer toughening; cryogenic immersion; mechanical property; nylon copolymer fiber veil

先进碳纤维/环氧树脂 (CF/EP) 复合材料具有轻质高强、耐腐蚀和设计性强等优点, 在航空航天、风力发电等领域轻量化过程中发挥着举足轻重的作用。在航天领域中, 使用先进 CF/EP 复合材料代替传统金属材料作为超低温燃料贮箱的主体材料可以减重 20%~40%, 降低制造成本 25% 以上。CF/EP 复合材料常以层合板形式应用于超低温燃料贮箱中, 层与层之间仅靠高度交联的环氧树脂粘结, 而高度交联的环氧树脂的脆性较大, 使得 CF/EP 复合材料层间韧性较差, 易发生分层损伤^[1-2]。此外, 由于碳纤维与环氧树脂基体的热膨胀系数相差较大, 在超低温环境中长时间浸泡可能会引发热应力集中从而产生微裂纹, 导致更严重的分层损伤, 甚至形成渗漏通道, 造成灾难性后果^[3]。近年来, 随着可重复使用航天飞行器的问世和发展, 超低温燃料贮箱服役中需经历多次超低温燃料的充放过程, 这就要求 CF/EP 复合材料能耐受超低温/室温不断循环的苛刻环境, 对其超低温环境下的耐疲劳性、抗热震性等提出更高要求。因此, 研究 CF/EP 复合材料在超低温浸泡以及超低温/室温循环后力学性能的变化, 尤其是其层间性能变化, 对 CF/EP 复合材料未来在超低温贮箱领域的全面应用具有重要意义。

Qu 等^[4]研究发现在超低温下 CF/EP 复合材料的 90°拉伸强度和模量明显大于室温; Yan 等^[5]同样发现在超低温下 CF/EP 复合材料 0°拉伸强度、90°拉伸强度和剪切强度分别相较于室温提升 0.2%、27.5% 和 54.2%。研究者们发现 CF/EP 复合材料在超低温环境下力学性能的提升主要与超低温下环氧分子收缩、分子间作用力增强以及 CF/EP 界面结合强度更强有关。Kara 等^[6]研究了超低温下 CF/EP 复合材料的冲击性能, 研究发现在超低温下基体内部会形成微裂纹, 层合板经低速冲击后

损伤更为严重。

提高超低温环境下 CF/EP 复合材料的层间性能是复合材料在超低温领域大规模应用的关键。He 等^[7]将 Fe₃O₄/氧化石墨烯 (GO) 纳米粒子引入复合材料层间, 发现复合纳米粒子的引入可以使复合材料在超低温/室温循环过程中产生的微裂纹密度降低 60.0%, 这主要归功于纳米粒子的引入导致树脂基体热膨胀系数的降低及其对微裂纹的偏转作用。Islam 等^[8]用多巴胺涂覆的具有负热膨胀系数的纳米粒子增韧 CF/EP 复合材料。结果表明负热膨胀系数粒子的引入既能有效降低树脂基体中的残余热应力, 又能提高基体局部剪切屈服能力。然而, 纳米粒子的加入也会增加基体黏度导致工艺性下降, 同时纳米粒子难以分散, 阻碍了其大规模工业应用。相比之下尼龙具有良好的热稳定性、耐疲劳性和力学性能, 是常用的增韧材料之一^[9-12]。Aljarrah 等^[11]利用静电纺丝制备了纳米级别的聚酰胺 (PA66) 纤维网纱并将其引入复合材料层间, 研究发现当引入厚度为 55 μm 的 PA66 纤维网纱时复合材料的 I 型层间断裂韧性起始值提升了 25.2%。Zheng 等^[12]研究了 PA66 纤维网纱/聚己内酯 (PCL) 薄膜的协同增韧效果, 结果表明 PA66/PCL 复合体系的引入使复合材料的 I 型断裂韧性提升了 110%, PCL 薄膜的加入增加了 PA66 纤维网纱与环氧树脂基体的粘合力, 有助于进一步提高断裂韧性。目前, 尼龙纤维网纱体系在超低温下对 CF/EP 复合材料的增韧效果和机制还缺乏研究。

本研究搭建了超低温/室温循环研究平台, 模拟超低温燃料贮箱充放液体燃料过程, 探究了 CF/EP 复合材料在超低温处理后的力学性能变化, 分析超低温浸泡时间和循环次数对复合材料各项力学性能的影响。在此基础上, 向 CF/EP 复合材

料层间引入不同面密度共聚尼龙纤维网纱 (PAV), 研究在超低温处理后 CF/EP 复合材料层间韧性的变化, 并进一步揭示超低温处理对 CF/EP 复合材料力学性能的影响机制及 PAV 的增韧机制。本研究对进一步发掘尼龙纤维网纱在超低温环境下对 CF/EP 复合材料层间增韧的潜力, 推进超低温燃料贮箱的复合材料化进程具有积极意义。

1 实验方法

1.1 原材料

环氧树脂: YY23, 上海复合材料科技有限公司; CF/EP 预浸料: CCF800H/YY23, 150 g/m², 威海宝威新材料科技有限公司; PAV: 纤维直径 25 μm, 面密度 8 g/m²、16 g/m²、24 g/m², 国家先进功能纤维创新中心; 聚四氟乙烯薄膜 (PTFE), 厚度 0.05 mm, 兴华市迈佳五金制品经营部; 液氮, 上海浩气公司。

1.2 CF/EP 复合材料的制备

CF/EP 复合材料制备流程图如图 1 所示, 将 CF/EP 预浸料和 PAV 裁切, 并按照测试标准要求

进行纤维预制体铺放, 之后采用平板硫化机 (XH-407C, 东莞重兴设备有限公司) 对预制体进行热压成型。其中 I 型和 II 型测试样条铺层方式为 [0°]₄₀, 并在中间层端部插入 PTFE 薄膜, 形成预制裂纹。除未增韧参考样 (Ref) 外, 将面密度为 8 g/m²、16 g/m² 和 24 g/m² 的 PAV 插入到预制体中间层, 样品分别记为 PA8、PA16 和 PA24, 具体见表 1。拉伸性能测试样条铺层方式为 [0°]₁₀, 弯曲性能测试样条和层间剪切性能测试样条铺层方式为 [0°]₄₀。用模压成型制备 CF/EP 复合材料, 固化制度为 100℃ 保温 1 h, 升至 120℃, 并加压至 1.5 MPa, 保温 1 h, 然后升至 180℃, 保温 4 h, 最后保压降温, 脱模得到 CF/EP 复合材料。将 CF/EP 复合材料切割成标准尺寸样条, 并对样条进行液氮浸泡 8 h、16 h 和超低温/室温 (超低温/室温循环研究平台, 自制) 循环 30 次和 60 次的超低温处理, 样品分别记为 IM8、IM16、CY30 和 CY60, 室温样 (RT) 作为对照样, 具体见表 2, 每组 5 个样品。

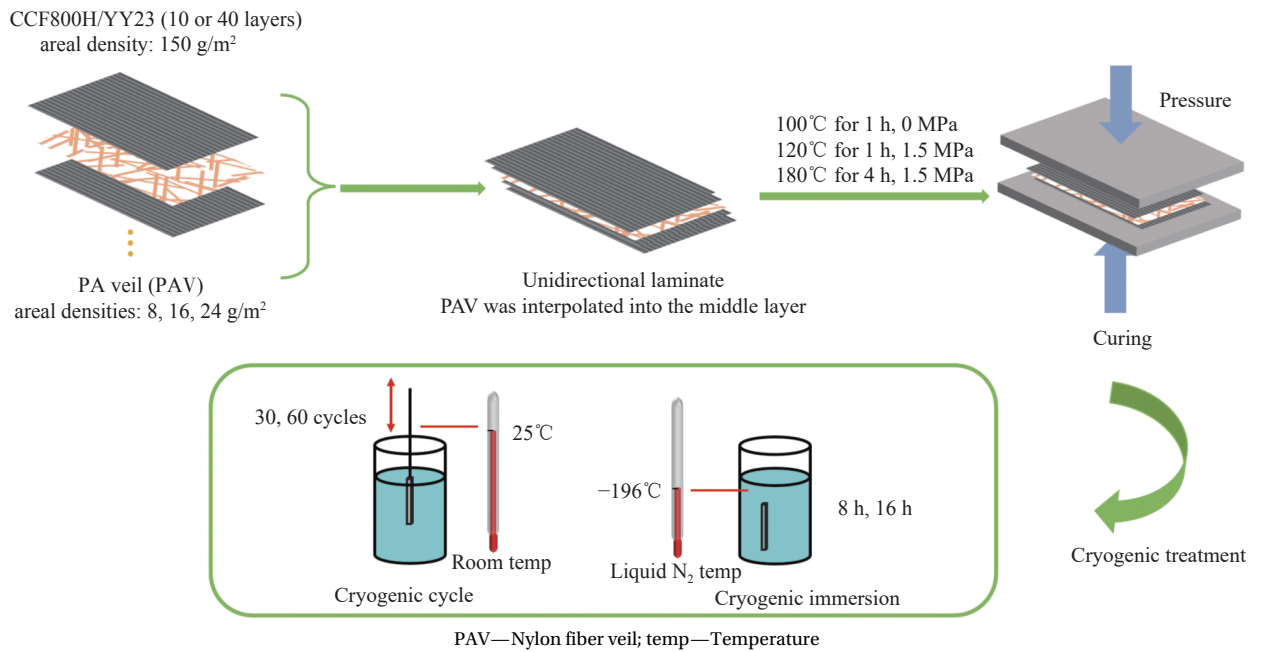


图 1 碳纤维/环氧树脂 (CF/EP) 复合材料制备工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of carbon fiber/epoxy resin (CF/EP) composites

1.3 CF/EP 复合材料的超低温处理

液氮与常用超低温液体燃料液氢、液氧温度接近, 并且更加安全、经济, 因此选用液氮作为超低温介质, 模拟超低温复合材料贮箱使用环境。超低温浸泡处理是将标准测试样条完全浸没在装

有液氮的杜瓦瓶中, 用于模拟超低温复合材料贮箱使用环境, 分别浸泡 8 h、16 h 之后取出, 待完全干燥后进行后续测试。

超低温/室温循环是利用步进机带动样条在装有液氮的杜瓦瓶中上下循环运动, 达到在液氮中

表 1 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料命名规则表

Table 1 Nomenclature table of PAV interlayer toughened CF/EP composites

Sample	PAV areal density/(g·m ⁻²)
Ref	0
PA8	8
PA16	16
PA24	24

表 2 CF/EP 复合材料样品超低温处理后命名规则表

Table 2 Nomenclature table of CF/EP composite samples after cryogenic treatment

Sample	Cryogenic treatment
RT	Room temperature
IM8	8 h of cryogenic immersion
IM16	16 h of cryogenic immersion
CY30	Cryogenic/room temperature cycling 30 times
CY60	Cryogenic/room temperature cycling 60 times

反复浸没、取出的效果，模拟可重复使用超低温贮箱反复充放低温液体燃料的过程。实验过程中，首先在 CF/EP 复合材料中间层插入热电偶，以确定 CF/EP 复合材料完全降至液氮温度和升至室温所需时间，同时加入对流装置以减少样条升温时间，结果如图 2 所示。根据升降温模拟结果将 CF/EP 复合材料降温时间设置为 3 min，升温时间设置为 5 min。将样条按上述升降温时间循环 30 次、60 次后取出，待完全干燥后进行后续测试。

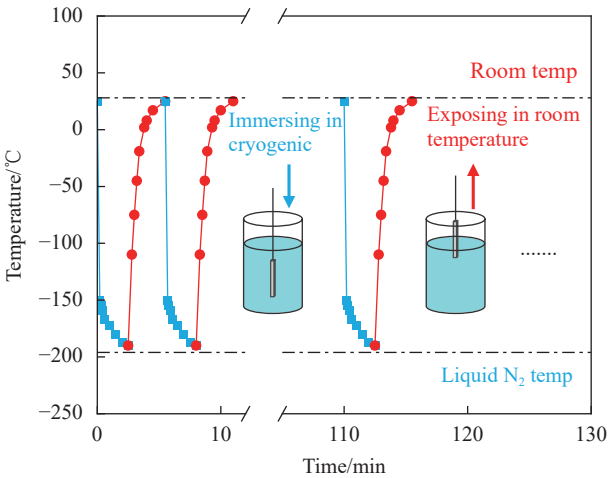


图 2 CF/EP 复合材料超低温/室温循环过程温度随时间的变化

Fig.2 Temperature variation with time during cryogenic/room temperature cycling of CF/EP composites

1.4 测试表征

- (1) 采用光学显微镜 (BX53MRF-S, OLYMPUS 有限公司) 观察不同面密度的 PAV 的表面微观形貌。
- (2) 采用差式扫描量热仪 (DSC8500, 美国 PE

公司) 研究 PAV 的熔点，以 10℃/min 的升温速率从 0℃ 升至 200℃，选用 N₂ 作为保护气，并控制流速为 50 mL/min。

(3) 根据固体材料线性热膨胀系数测试标准 ASTM E831^[13]，采用热机械分析仪 (TMA 402F3 Hyperion, 耐驰科学仪器有限公司) 测试 YY23 环氧树脂、CF/EP 单向层合板的线性热膨胀系数。将固化完成的 YY23 环氧树脂、CF/EP 单向层合板打磨，最终样品尺寸直径为 6 mm，高度为 4 mm。在 N₂ 气氛下，以 3℃/min 升温速率从 50℃ 升至 90℃，待降至室温后取出样品。

(4) 依据测试标准 ASTM D5528^[14] 所推荐的双悬臂梁 (DCB) 方法，采用电子力学万能试验机 (LE5105, 力试科学仪器有限公司) 对 CF/EP 复合材料的 I 型断裂韧性进行测试，样条尺寸为 150 mm×20 mm×4 mm。测试过程中包括两次加载，加载速度均为 1 mm/min，预加载过程待裂纹扩展至 3~5 mm，立即停止加载，并以 25 mm/min 速度返回。正式加载过程中，记录裂纹扩展长度与对应的载荷以及位移值，直到分层裂纹扩展超过 50 mm 后停止加载并卸载试样，I 型层间断裂韧性测试结束，每组 5 个样品。

(5) 依据测试标准 ASTM D7905^[15]，使用端部缺口三点弯曲 (ENF) 测试 CF/EP 复合材料层合板的 II 型层间断裂韧性，样条尺寸为 150 mm×20 mm×4 mm。测试采用直径均为 10 mm 的加载头和支撑辊，跨距 2L=100 mm，测试时保证预制裂纹和半跨距的比值为 1 : 2，加载速率为 1 mm/min，每组 5 个样品。

(6) 依据测试标准 ASTM D3039^[16]，测试 CF/EP 复合材料的拉伸性能，试样尺寸为 250 mm×15 mm×1 mm，加载速率为 2 mm/min，每组 5 个样品。

(7) 依据测试标准 ASTM D7264^[17]，测试 CF/EP 复合材料的弯曲性能。试样尺寸为 155 mm×13 mm×4 mm，加载速率为 1 mm/min，加载头和支撑辊直径均为 6 mm，跨厚比为 32 : 1，每组 5 个样品。

(8) 依据测试标准 ASTM D2344^[18]，测试 CF/EP 复合材料的层间剪切性能，试样尺寸为 18 mm×12 mm×3 mm，加载速率为 1 mm/min，加载头和支撑辊直径分别为 6 mm 和 3 mm，跨厚比为 4 : 1，每组 5 个样品。

(9) 采用场发射电子显微镜 (JSM-7500F, 日本电子株式会社) 观察 CF/EP 复合材料 I 型和 II 型断裂面微观形貌, 分析 PAV 的增韧机制。

2 结果与讨论

2.1 PAV 的表征以及 CF/EP 复合材料的热膨胀行为

图 3 展示了不同面密度的 PAV 的宏观和微观形貌图。从图 3(a) 可以看出面密度为 8 g/m² 的共聚尼龙纤维宏观上分布较为均匀, 没有毛丝现象。图 3(b)~8(d) 分别是面密度为 8 g/m²、16 g/m² 和 24 g/m² 的 PAV 微观形貌图, 可以发现随着面密度的增加, 纤维之间搭接逐渐增多, 孔隙逐渐变小, 同时 PAV 厚度也在增加, 这可能会引起 CF/EP 复合材料层间树脂层变厚。

对面密度为 8 g/m² 的 PAV 进行了 DSC 测试, 结果如图 4(a) 所示。从图中可以发现 PAV 有两个明显的吸热峰, 峰顶对应温度分别为 71℃ 和 99℃, 这表明 PAV 具有双熔点且熔点均低于 YY23 环氧树脂固化温度 (180℃)。有研究表明尼龙与环氧树

脂相容性较差^[12], 因此由 DSC 结果可知, 插入 CF/EP 复合材料层间的 PAV 在 YY23 环氧树脂升温固化过程中会发生熔融, 最终在 CF/EP 复合材料层间形成尼龙/环氧的两相体系。

CF/EP 单向层合板的纵向热膨胀系数较小, 这是由于单向板的纵向热膨胀系数主要由碳纤维的轴向热膨胀系数决定, 而碳纤维轴向热膨胀系数通常为负数, 约为 $-1\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[19]。因此本文主要关注 CF/EP 单向层合板的横向热膨胀系数。测量了 YY23 环氧树脂、CF/EP 复合材料未增韧样以及层间插入 8 g/m² 的 PAV 的 CF/EP 复合材料增韧样的热膨胀系数随温度的变化规律, 结果如图 4(b) 所示。所有样品的瞬时热膨胀系数都随着温度的升高而增大。样品的平均热膨胀系数 (CTEm) 计算如下式:

$$\alpha = \frac{(\Delta L/L_0)}{\Delta T}$$

(1)

其中: α 为平均热膨胀系数; ΔL 为物质长度的变化量; L_0 是物质的原长; ΔT 是温度的变化量。

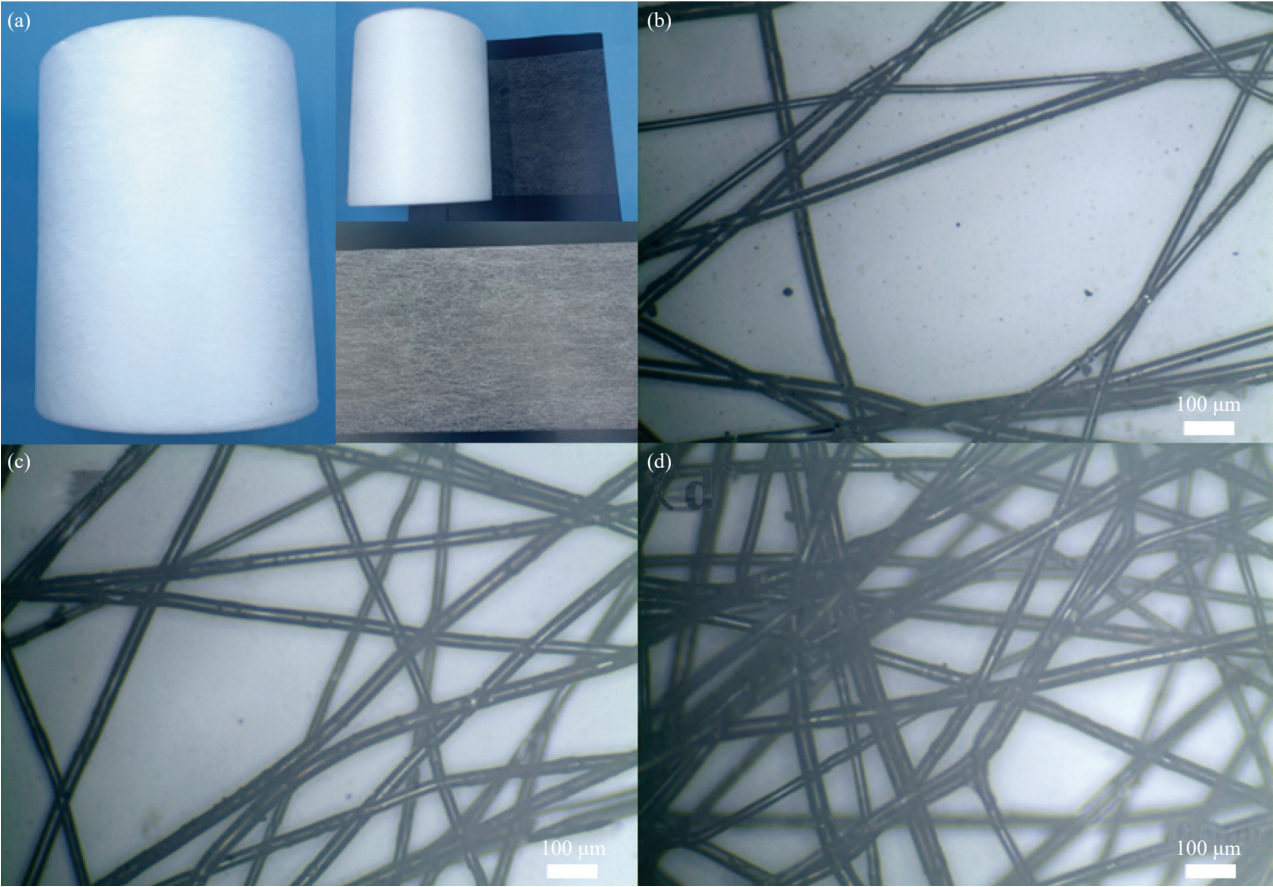


图 3 不同面密度共聚尼龙纤维网纱形貌图: (a) 共聚尼龙纤维网纱宏观图; (b) 8 g/m²; (c) 16 g/m²; (d) 24 g/m²

Fig. 3 Morphology of copolymerized nylon fiber veil with different areal densities: (a) Diagram of copolymerized nylon fiber veil; (b) 8 g/m²; (c) 16 g/m²; (d) 24 g/m²

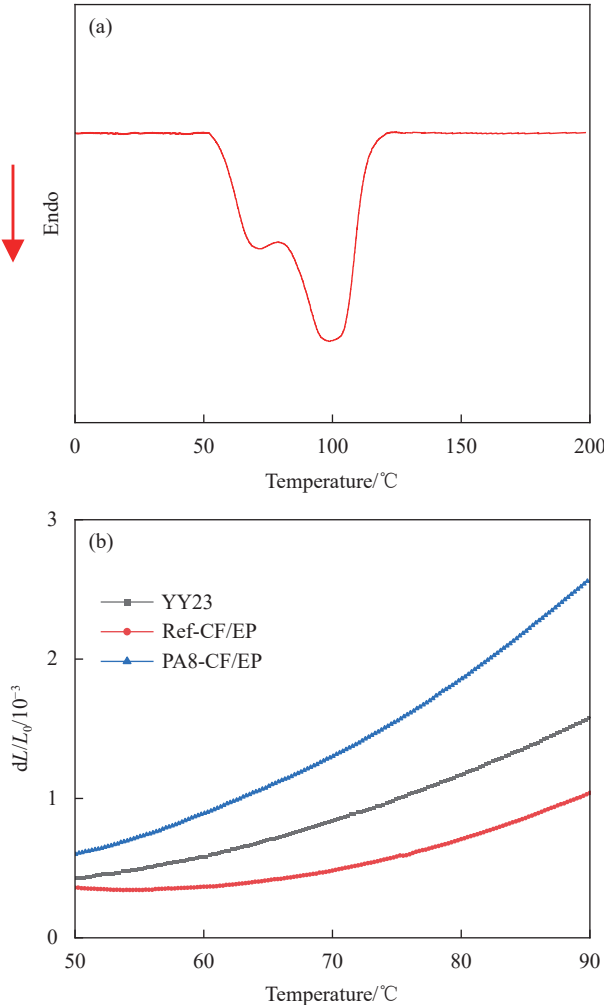


图 4 (a) 尼龙纤维网纱的 DSC 曲线; (b) YY23 环氧树脂、CF/EP 复合材料线性热膨胀系数随温度的变化

Fig. 4 (a) DSC curve of nylon copolymer fiber veil; (b) Variation of linear coefficient of thermal expansion with temperature for YY23 epoxy and CF/EP composites

各样品的平均热膨胀系数见表 3, 可以发现层间插入 PAV 会使 CF/EP 复合材料单向板的横向热膨胀系数增加, 这主要是由于尼龙的热膨胀系数通常在 $3\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}\sim7\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 之间^[20], 远高于 YY23 环氧树脂。因此, PAV 的插入可能会引起 YY23 环氧树脂以及 CF/EP 复合材料横向热膨胀系

表 3 线性热膨胀系数对比

Table 3 Comparisons of linear coefficients of thermal expansion			
Sample	YY23	CF/EP	PA8-CF/EP
CTEm/ $(10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1})$	31	17	45

Notes: CTE_m is mean coefficient of thermal expansion; YY23 is YY23 epoxy; PA8-CF/EP is CF/EP composite toughened by copolymerized nylon fiber veil with 8 g/m² areal density.

数的增加。

2.2 超低温处理对 CF/EP 复合材料力学性能的影响

对超低温浸泡和循环处理后的复合材料进行了各项力学性能测试, 结果如图 5 所示。图中可以发现随着浸泡时间和循环次数的增加, CF/EP 复合材料的各项力学性能均出现下降的趋势。图 5(a)、图 5(b) 给出了超低温处理后未增韧 CF/EP 复合材料的 I 型临界应变能释放率 (G_{IC}) 和 II 型临界应变能释放率 (G_{IIC})。其中, CY60 样的 G_{IC} 和 G_{IIC} 分别为 0.31 kJ/m² 和 1.0 kJ/m², 相比于 RT 样分别降低了 22.5% 和 11.3%。IM16 样的 G_{IC} 和 G_{IIC} 进一步降低, 相比于 RT 样分别降低了 46.2% 和 22.9%。图 5(c) 是超低温处理后未增韧 CF/EP 复合材料的拉伸性能, IM16 样以及 CY60 样拉伸强度相比于 RT 样分别下降了 17.7% 和 4.9%。从图 5(d) 中可以看出, 超低温处理后未增韧 CF/EP 复合材料的弯曲性能受超低温处理影响程度较低, IM16 样以及 CY60 样相较于 RT 样仅有 3.2% 和 1.5% 的小幅度下降。可见, 与超低温/室温循环相比, 超低温浸泡 16 h 对 CF/EP 复合材料的力学性能影响更大。这可能是由于 CF/EP 复合材料在超低温下结构的变化是一个缓慢的过程, 而超低温/室温循环虽然能引起更强烈的热冲击, 但是在达到 CF/EP 复合材料热疲劳阈值之前, CF/EP 复合材料的结构和力学性能不会发生大的变化^[21]。因此, 本文后续选取超低温浸泡 16 h 为研究对象, 研究 PAV 对室温以及超低温浸泡 16 h 后 CF/EP 复合材料层间韧性的变化。

2.3 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的 I 型层间断裂韧性

图 6(a) 是不同面密度 PAV 增韧 CF/EP 复合材料在室温和超低温浸泡 16 h 后 G_{IC} 的变化。可以发现, 当插入 PAV 的面密度为 8 g/m² 时, PA8-RT 样和 PA8-IM16 样的 G_{IC} 分别在 RT 组和 IM16 组中表现出最大值 0.60 kJ/m² 和 0.47 kJ/m², 分别相较于 Ref-RT 样和 Ref-IM16 样提高了 49.1% 和 114.0%, 这说明 PAV 对超低温浸泡处理后的 CF/EP 复合材料表现出更优异的 I 型层间增韧效果。但随着 PAV 面密度增加到 16 g/m² 和 24 g/m², CF/EP 复合材料的 G_{IC} 出现下降。如图 6(b) 是不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料在室温和超低温浸泡 16 h 后 G_{IC} 的力-位移曲线。可以发现当插入 PAV 面密度为 8 g/m² 时, 最大载荷相比 Ref 样出

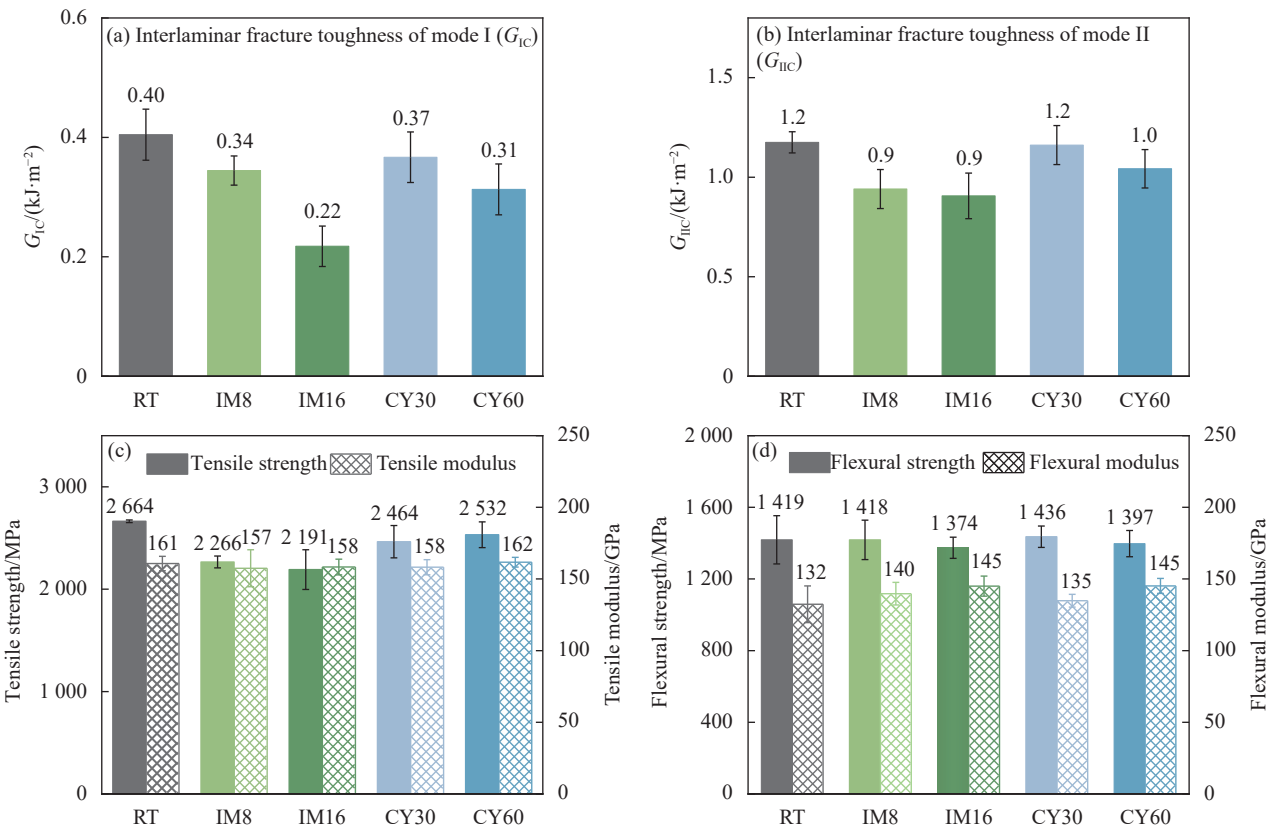


图 5 不同超低温处理后 CF/EP 复合材料力学性能测试结果

Fig. 5 Mechanical properties of CF/EP composites after different cryogenic treatment

现明显提高，但是随着面密度的进一步增加，曲线变为锯齿状的脆性断裂。通过对比 RT 组和 IM16 组可以发现，除 PA16-IM16 样外 IM16 组的载荷和位移会出现下降的趋势。图 6(c) 是不同裂纹长度所对应的 G_{IC} ，可以发现裂纹进入稳定阶段后，Ref 样 G_{IC} 变化较小，而 PA8 样随着裂纹的扩展 G_{IC} 稳步提高，这种现象可能归因于碳纤维的桥梁作用，拉出的纤维会降低裂纹前端的压力集中，裂纹的扩展需要消耗更多的能量^[22]。IM16 组相比于 RT 组裂纹扩展值对应的 G_{IC} 出现整体下降，表明超低温浸泡 16 h 会对 CF/EP 复合材料 I 型层间断裂韧性带来不利影响。

为了分析 PAV 对 CF/EP 复合材料的 I 型断裂韧性的增韧机制，观察了 I 型断面的微观形貌，结果如图 7 所示。图 7(a) 可以观察到，Ref-RT 样发生界面脱粘后碳纤维表面较为光滑，但是基体内部也有塑性形变的产生，这是说明环氧树脂基体具有一定的韧性。图 7(b) 中 PA8-RT 样表面观察到裂纹偏转，以及 PAV 达到熔点熔融后在 EP 中拔出留下的空腔^[9]，这个过程会耗散大量的能量，从而提高 CF/EP 复合材料的 I 型层间韧性。

图 7(c)、图 7(d) 可以观察到，PA16-RT 和 PA24-RT 样呈明显的基体脆性断裂。推测原因主要是，随着 PAV 面密度的增加，一方面会造成层间树脂层厚度的增加^[9]；另一方面 PAV 熔融后会在环氧树脂中形成连续的尼龙树脂层，裂纹的扩展路径从环氧/尼龙界面处变为环氧树脂层或尼龙树脂层的均相体系中^[23]。

图 7(e) 可以观察到，Ref-IM16 样断面呈现明显的“平原状”的脆性断裂，碳纤维表面光滑。图 7(f)~7(h) 中可以观察到经超低温浸泡 16 h 处理后，在环氧树脂基体内部以及碳纤维/环氧树脂界面处产生大量的微裂纹，这是由于碳纤维和基体极不匹配的热膨胀系数导致在大温差下会产生较大的热应力，当热应力大于基体强度或者界面结合强度，就会产生大量的微裂纹^[24-25]。微裂纹的产生，易造成裂纹尖端应力集中，并为裂纹扩展提供已有路径，这是 PA8-IM16 样相比 PA8-RT 样 G_{IC} 下降的主要原因，但仍高于未增韧样。当插入 PAV 的面密度为 16 g/m² 时，由于尼龙树脂热膨胀系数比环氧树脂大一个数量级，因此会在尼龙/环氧界面形成大量的微裂纹，会引诱裂纹尖端

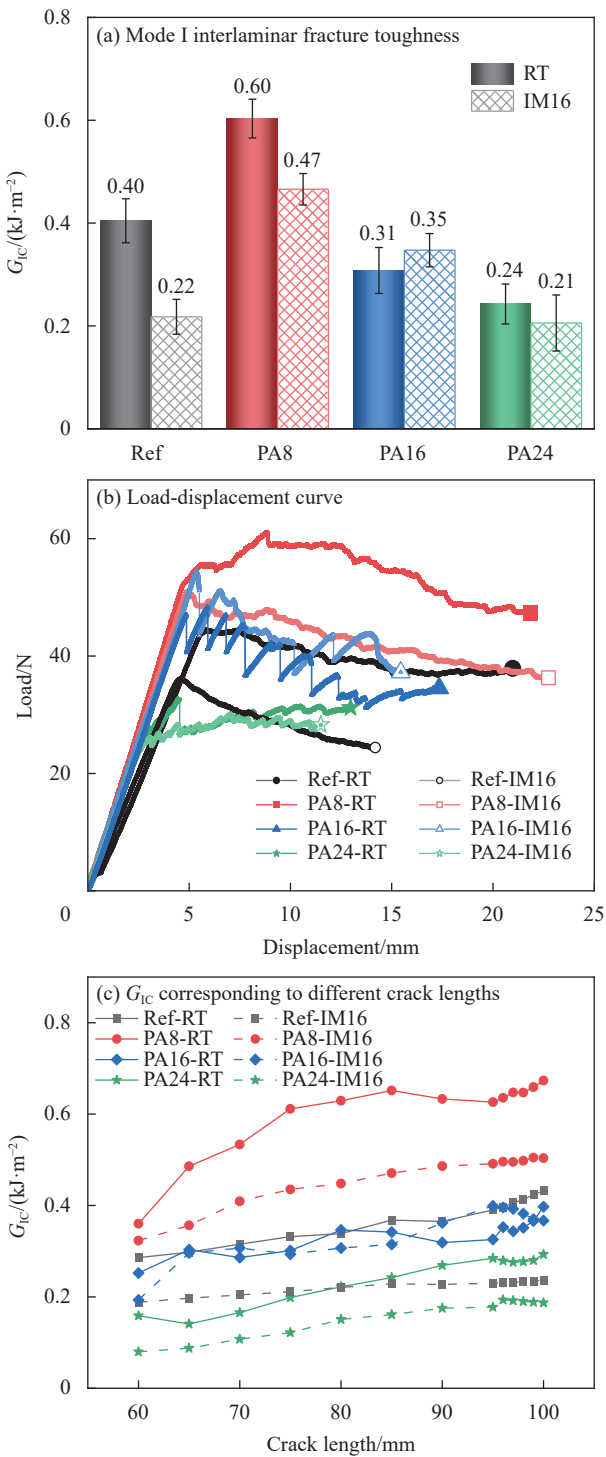


图6 不同面密度PAV层间增韧CF/EP复合材料的 G_{IC} 测试结果

Fig. 6 G_{IC} test results of PAV interlayer toughened CF/EP composites with different areal densities

沿尼龙/环氧界面扩展，尼龙树脂的拔出使得PA16-IM16样的 G_{IC} 相比PA16-RT出现上升。但是随着PAV面密度的进一步增加，树脂基体整体热膨胀系数升高，会在纤维和基体界面产生更大的热应力，导致大量的界面脱粘，导致 G_{IC} 降低。

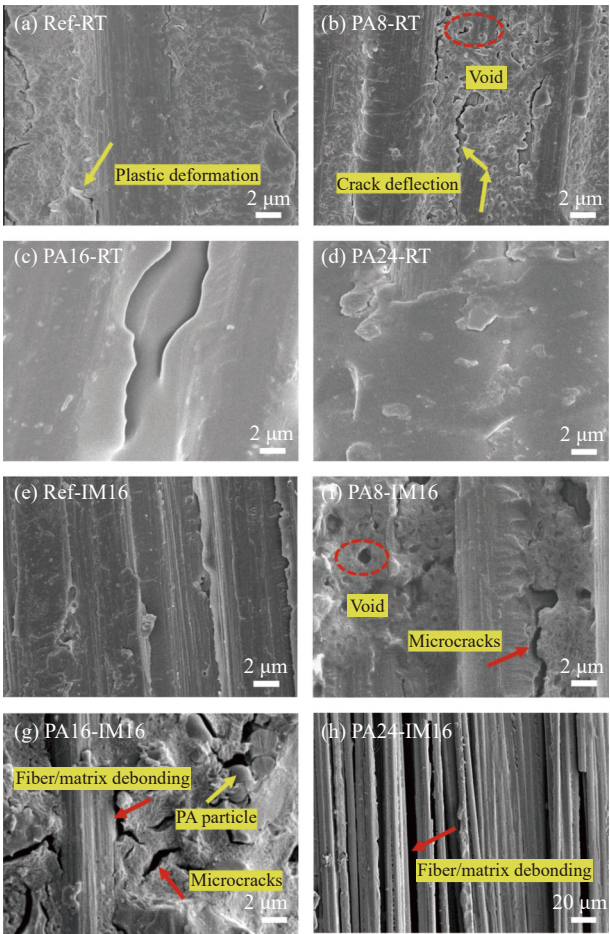


图7 不同面密度PAV层间增韧CF/EP复合材料的I型断裂面SEM图像

Fig. 7 SEM images of mode I fracture surfaces of PAV interlayer toughened CF/EP composites with different areal densities

2.4 PAV层间增韧CF/EP复合材料的II型层间韧性

图8是CF/EP复合材料II型层间断裂韧性的测试结果。如图8(a)所示，RT组随着层间插入PAV面密度的增加，CF/EP复合材料的 G_{IIC} 呈上升的趋势，PA24-RT样达到最大值2.8 kJ/m²，相比于Ref-RT样提升了140.2%。随着PAV面密度的增加，IM16组 G_{IIC} 同样呈上升的趋势，其中面密度为24 g/m²时，相比于Ref-IM16样的 G_{IIC} 提升了178.0%。同样，PAV对超低温浸泡处理后的CF/EP复合材料表现出更优异的II型层间增韧效果。图8(b)是CF/EP复合材料II型断裂韧性测试力-位移曲线，从图中可见，PAV的插入显著提高了II型层间破坏时的载荷和位移值。除PA16-IM16样外，经过超低温浸泡16 h处理后最大载荷和位移值会出现下降。

图9是CF/EP复合材料II型断面的微观形貌，由图9(a)可以发现Ref-RT样断面相对光滑，碳

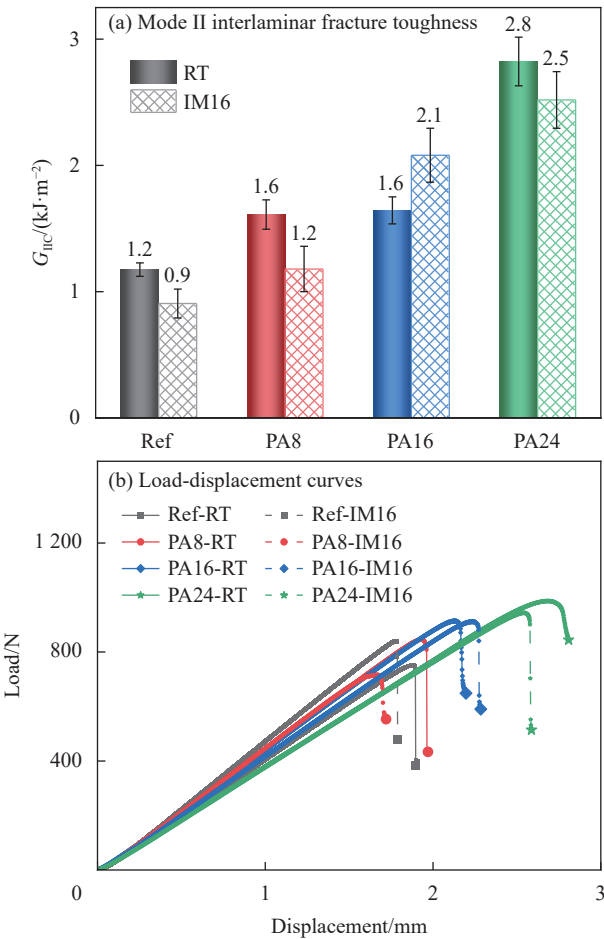


图 8 不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的 G_{IIC} 测试结果

Fig. 8 G_{IIC} test results of PAV interlayer toughened CF/EP composites with different areal densities

纤维裸露在表面，主要呈现界面粘合失效。由图 9(b)~9(d)可以看出，随着 PAV 的插入，由于剪切力的存在，环氧树脂里的尼龙树脂被拔出，并产生塑性形变以及裂纹的偏转，这个过程耗散了大量的能量，使得 G_{IIC} 升高。随着 PAV 面密度的增加，基体表面形成了更多尼龙树脂拔出的空腔，同时断面更加粗糙，CF/EP 复合材料抗裂纹扩展能力进一步提高。观察图 9(e)~9(h)可以发现，IM16 组样断面出现了明显的基体微裂纹和界面粘合失效，这可能是 IM16 样 G_{IIC} 整体下降的原因。但是 PA16-IM16 样相比于 PA16-RT 样的 G_{IIC} 反而上升，观察图 9(g)推测可能是超低温浸泡后由于基体内微裂纹的产生，裂纹更易在尼龙/环氧界面处扩展，界面粘合失效减少，导致 G_{IIC} 上升。

2.5 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的其他力学性能

图 10 为不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料室温下的弯曲性能。可知，当插入 PAV 的面

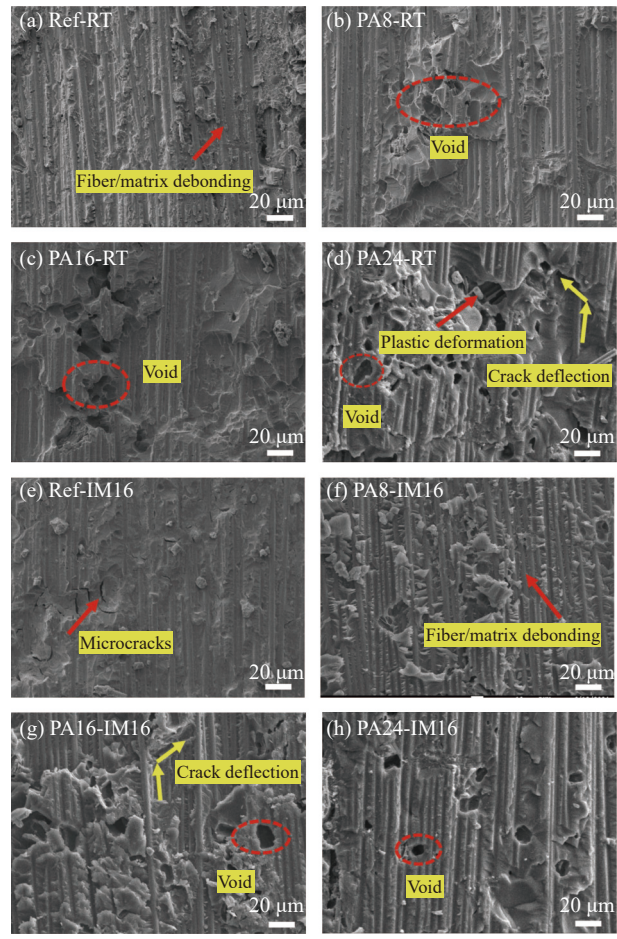


图 9 不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的 II 型断面 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of mode II fracture surfaces of PAV interlayer toughened CF/EP composites with different areal densities

密度为 8 g/m² 时，弯曲强度达到 1 454 MPa，相比于未增韧样提升了 2.4%；当面密度达到 16 g/m² 和 24 g/m² 时，弯曲强度出现 5.1% 和 5.6% 的下降。结合不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的层间距，如图 11 所示。可以发现，当插入 PAV 的面密度为 8 g/m² 时，复合材料层间厚度几乎没有变化，随着 PAV 面密度的增加，层间距出现小幅度上升。一方面 PAV 熔融快、均匀分布在环氧树脂中；另一方面复合材料成型时的压力较大，因此没有引起复合材料层间厚度的大幅度增加，从而保持由碳纤维主导的弯曲性能。

图 12 是不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料室温下的层间剪切性能。可以发现，当插入 PAV 的面密度为 8 g/m² 时，复合材料的层间剪切强度达到最大值，相比于未增韧样提升了 7.6%；当插入 PAV 的面密度为 16 g/m² 和 24 g/m² 时，层间剪切强度下降了 3.0% 和 6.1%，推测可能是 PAV

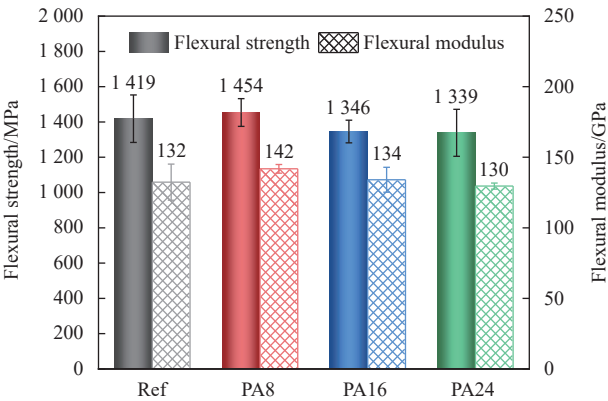


图 10 不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的弯曲性能
Fig. 10 Flexural properties of PAV interlayer toughened CF/EP composites with different areal densities

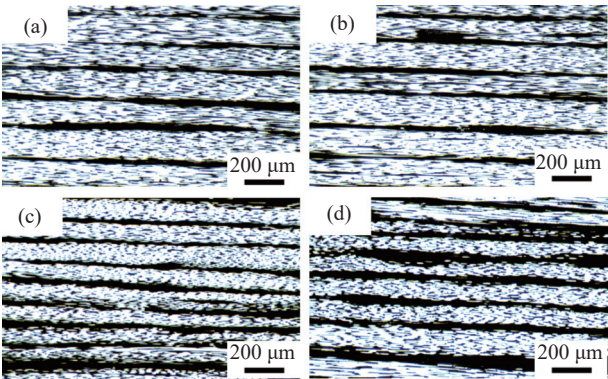


图 11 不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的层间厚度：
(a) Ref; (b) PA8; (c) PA16; (d) PA24
Fig. 11 Interlayer thickness of PAV interlayer toughened CF/EP composites with different areal densities: (a) Ref; (b) PA8; (c) PA16; (d) PA24

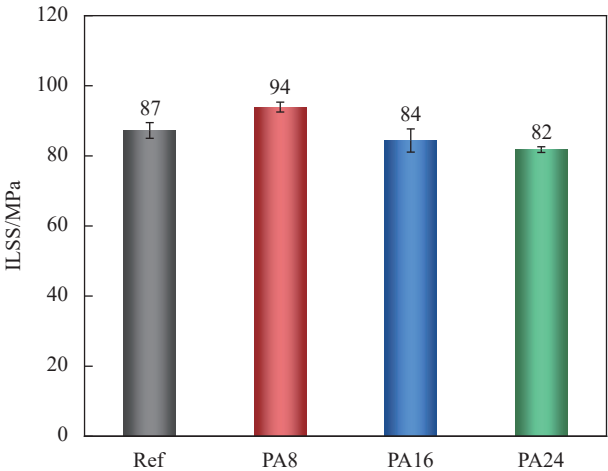


图 12 不同面密度 PAV 层间增韧 CF/EP 复合材料的层间剪切强度 (ILSS)

Fig. 12 Interlaminar shear strength (ILSS) of PAV interlayer toughened CF/EP composites with different areal densities

的引入使 CF/EP 复合材料层间厚度小幅度上升导致的。层间剪切强度测试结果表明 PAV 的引入对基体和碳纤维界面性能没有产生明显的影响。

3 结论

(1) 超低温处理对碳纤维/环氧树脂 (CF/EP) 复合材料的各项力学性能均有不利影响。其中超低温浸泡 16 h 处理对 CF/EP 复合材料力学性能影响更大, I 型层间断裂韧性 (G_{IC})、II 型层间断裂韧性 (G_{IIC})、拉伸强度和弯曲强度分别下降 46.2%、22.9%、17.7% 和 3.2%。超低温/室温循环在达到 CF/EP 复合材料的热疲劳阈值前, 对其力学性能的影响较小。

(2) 共聚尼龙纤维网纱 (PAV) 的插入提升了 CF/EP 复合材料的层间韧性。当插入 PAV 的面密度为 8 g/m^2 时, 与未增韧样相比 CF/EP 复合材料的 G_{IC} 在室温下和超低温浸泡 16 h 后分别提升了 49.1% 和 114.0%; 当插入 PAV 的面密度为 24 g/m^2 时增韧样的 G_{IIC} 在室温下和超低温浸泡 16 h 后分别提升了 140.2% 和 178.0%。这表明 PAV 对超低温浸泡 16 h 后的 CF/EP 复合材料表现出更优异的增韧效果。

(3) PAV 的插入并未对 CF/EP 复合材料的弯曲性能和层间剪切强度造成明显影响。当插入 PAV 的面密度为 8 g/m^2 时, 与未增韧样相比 CF/EP 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度提升了 2.4% 和 7.6%。

(4) CF/EP 复合材料层间性能的提升主要与尼龙粒子从环氧树脂基体中的拔出、基体的塑性形变以及裂纹的偏转有关。超低温处理 16 h 后, 增韧效果的下降可能与碳纤维/环氧树脂界面以及基体内部产生的微裂纹有关。

参考文献:

[1] 吴龙强, 欧云福, 茅东升, 等. 取向碳纳米管纤维纱插层碳纤维/环氧树脂复合材料的层间性能及增韧机制 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(10): 5611-5620.
WU Longqiang, OU Yunfu, MAO Dongsheng, et al. Interlaminar properties and toughening mechanisms of aligned carbon nanotube fiber veil interleaved carbon fiber/epoxy composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(10): 5611-5620(in Chinese).
[2] 赵庆志, 阳泽濠, 薛铎, 等. 低面密度 PA66 纤维网纱层间增韧碳纤维/环氧复合材料的性能 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(1): 263-271.
ZHAO Qingzhi, YANG Zehao, XUE Yi, et al. Performance of

- interlayer toughened carbon fiber/epoxy composites of low areal density PA66 fiber veil[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(1): 263-271(in Chinese).
- [3] CHANG W, ROSE L R F, ISLAM M S, et al. Strengthening and toughening epoxy polymer at cryogenic temperature using cupric oxide nanorods[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 208: 108762.
- [4] QU C B, WU T, HUANG G W, et al. Improving cryogenic mechanical properties of carbon fiber reinforced composites based on epoxy resin toughened by hydroxyl-terminated polyurethane[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 210: 108569.
- [5] YAN M, LIU Y, JIANG W, et al. Mechanism of matrix influencing the cryogenic mechanical property of carbon fibre reinforced epoxy resin composite[J]. *Composites Communications*, 2022, 33: 101220.
- [6] KARA M, KIRICI M, TATAR A C, et al. Impact behavior of carbon fiber/epoxy composite tubes reinforced with multi-walled carbon nanotubes at cryogenic environment[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 145: 145-154.
- [7] HE Y, CHEN Q, YANG S, et al. Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced Fe_3O_4 /graphene oxide modified epoxy composites for cryogenic application[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 108: 12-22.
- [8] ISLAM M S, CHANG W, SHA Z, et al. Mitigating cryogenic microcracking in carbon-fibre reinforced polymer composites using negative thermal-expansion nanoparticles functionalized by a polydopamine coating[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 257: 110676.
- [9] WANG W T, YU H, POTTER K, et al. Effect of the characteristics of nylon microparticles on mode-I interlaminar fracture toughness of carbon-fibre/epoxy composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 138: 106073.
- [10] LIU D, LI G, LI B, et al. In-situ toughened CFRP composites by shear-calender orientation and fiber-bundle filtration of PA microparticles at prepreg interlayer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84: 165-174.
- [11] ALJARRAH M T, ABDELAL N R. Improvement of the mode I interlaminar fracture toughness of carbon fiber composite reinforced with electrospun nylon nanofiber[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 165: 379-385.
- [12] ZHENG N, LIU H Y, GAO J, et al. Synergetic improvement of interlaminar fracture energy in carbon fiber/epoxy composites with nylon nanofiber/polycaprolactone blend interleaves[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 171: 320-328.
- [13] ASTM. Standard test method for linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis: ASTM E831—19[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- [14] ASTM. Standard test method for mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites: ASTM D5528/D5528M—21[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2021.
- [15] ASTM. Standard test method for determination of the mode II interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites: ASTM D7905/D7905M—19[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- [16] ASTM. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials: ASTM D3039/D3039M—17[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2017.
- [17] ASTM. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials: ASTM D7264/D7264M—21[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2021.
- [18] ASTM. Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates: ASTM D2344/D2344M—16[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2016.
- [19] ISLAM M S, BENNINGER L F, PEARCE G, et al. Toughening carbon fibre composites at cryogenic temperatures using low-thermal expansion nanoparticles[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2021, 150: 106613.
- [20] AL-SHAWABKEH A F. Thermodynamic characteristics of the aliphatic polyamide crystal structures: Enhancement of nylon 66 α , 610 α and 77 γ polymers[J]. *Heliyon*, 2023, 9(10): e21042.
- [21] BECHEL V T, FREDIN M B, DONALDSON S L, et al. Effect of stacking sequence on micro-cracking in a cryogenically cycled carbon/bismaleimide composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, 34(7): 663-672.
- [22] XUE Y, LI Z, LUO J, et al. Simultaneous toughening and strengthening of CF/EP composites through bi-component thermoplastics with hybrid phases between composite layers[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 274: 111286.
- [23] BECKERMANN G W, PICKERING K L. Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of composite laminates interleaved with electrospun nanofibre veils[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 72: 11-21.
- [24] HOHE J, SCHOBBER M, FLIEGENER S, et al. Effect of cryogenic environments on failure of carbon fiber reinforced composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 212: 108850.
- [25] JIA L, QI P, SHI K, et al. High performance epoxy-based composites for cryogenic use: A approach based on synergetic strengthening effects of epoxy grafted polyurethane and MWCNTs-NH₂[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 184: 107865.