



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104527173 A

(43) 申请公布日 2015.04.22

(21) 申请号 201410737444.3

(22) 申请日 2014.12.05

(71) 申请人 中简科技发展有限公司

地址 213127 江苏省常州市新北区滨江工业
园区兴丰路6号

(72) 发明人 温月芳 倪楠楠 益小苏 杨勇岗

(74) 专利代理机构 常州市维益专利事务所
32211

代理人 钱锁方

(51) Int. Cl.

B32B 27/02(2006.01)

B32B 27/12(2006.01)

B32B 9/04(2006.01)

B32B 37/15(2006.01)

B32B 37/10(2006.01)

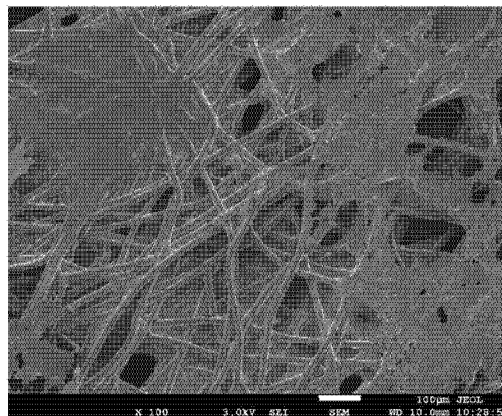
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种复合阻尼层增韧薄层及其制备方法

(57) 摘要

一种复合阻尼层增韧薄层及其制备方法。本发明公开了一种新型的具有阻尼减振功能的层间增韧层的制备方法及其在连续碳纤维增强叠层复合材料中的应用技术,利用具有网络结构的低面密度的无纺布、多孔薄膜或织物作为功能载体,负载聚偏二氟乙烯 PVDF,再利用插层技术将这种复合增韧薄层放置在常规碳纤维叠层复合材料的层间成型固化,制备得到韧性提高3倍以上的结构阻尼复合材料。这种方法操作简单,得到的复合材料不仅韧性大幅度提高,静态力学性能无明显损失而且振动衰减率明显提高,并且引起的复合材料增重较少。



1. 一种复合阻尼层增韧薄层,其特征在于,该薄层由低面密度多孔的载体和均匀负载在所述载体上的聚偏二氟乙烯 PVDF 构成,所述的载体为多孔的织物、多孔的无纺布或多孔的聚合物薄膜,载体的厚度为 8-80 μm , 载体的面密度为 $5\text{g}/\text{m}^2$ - $40\text{g}/\text{m}^2$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种复合阻尼层增韧薄层,其特征在于,所述的多孔的无纺布为聚合物无纺布或非聚合物无纺布。

3. 根据权利要求 2 所述的一种复合阻尼层增韧薄层,其特征在于,所述的聚合物无纺布为尼龙、聚芳醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚醚醚酮、芳纶中的一种或几种。

4. 根据权利要求 2 所述的一种复合阻尼层增韧薄层,其特征在于,所述的非聚合物无纺布为碳纤维无纺布、碳纳米管无纺布、植物纤维无纺布中的一种或几种。

5. 一种如权利要求 1 所述的复合阻尼层增韧薄层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将 PVDF 分散于二甲基甲酰胺 DMF 或二甲基乙酰胺 DMAc 中形成分散液,保证分散液中 PVDF 含量为 5% -30% ;

(2) 将上述步骤 (1) 所得的分散液负载到载体上 ;

(3) 干燥上述步骤 (2) 所得的负载过分散液的载体。

6. 根据权利要求 5 所述的复合阻尼层增韧薄层的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 中将分散液负载到载体上的方法为 :a) 载体在分散液中浸渍或者将分散液喷涂在载体上 ;b) 将分散液在负压下通过载体 ;c) 采用刷涂方式将分散液均匀涂刷在载体上中的任意一种。

7. 一种如权利要求 1 所述的复合阻尼层增韧薄层的应用,其特征在于:将该复合阻尼增韧薄层放置在连续碳纤维叠层复合材料的层间,固化成型后,制成具有阻尼减振的高韧性高强度复合材料制件。

8. 根据权利要求 7 所述的复合阻尼增韧薄层的应用,其特征在于:连续碳纤维为 T300, T800, T700, CCF300 中任一种,连续碳纤维的编织方式为单向、平纹、斜纹或缎纹中任一种。

9. 根据权利要求 7 所述的复合阻尼增韧薄层的应用,其特征在于:连续碳纤维叠层复合材料的基体树脂为环氧树脂、不饱和聚酯、双马来酰亚胺树脂中任一种。

10. 根据权利要求 7 所述的复合阻尼增韧薄层的应用,其特征在于:固化成型为热压罐成型、RTM、模压、真空辅助或真空袋成型中任一种。

一种复合阻尼层增韧薄层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能复合材料领域,特别是涉及一种复合阻尼层增韧薄层及其制备方法以及利用该阻尼层制备兼具高韧性,高强度的结构阻尼复合材料。

背景技术

[0002] 先进树脂基复合材料以其高比强度,高比模量和性能的可裁剪性在航空,航天,建筑,化工等领域的应用日益广泛。近年来随着航空航天飞行器向高速化、轻质化方向,机械设备向高速,高效、自动化方向发展,结构振动和噪声环境对精密电子仪器和设备的动力学环境的恶性影响不断加剧,降低了导航和控制系统的精度和可靠性,亟需对结构进行减振降噪以改善其力学环境,延长结构承受循环载荷和冲击的服役时间。近年来实践证明向结构中添加阻尼材料是抑制振动和噪声最有效的技术手段之一。阻尼材料是一种能吸收振动机械能,并将它转化为热能、电能、磁能或其他形式的能量而损耗掉的一种功能材料。结构阻尼材料是既有较高阻尼性能又保留很好强度和刚度的结构功能一体化的材料,如果直接将制备好的阻尼材料与结构材料复合使用则很容易造成结构剥离,且阻尼层的使用尤其是约束阻尼结构容易导致整体结构刚度和强度的大幅下降。另一方面,连续碳纤维增强树脂基叠层结构复合材料通常对低速冲击敏感,容易形成内部冲击分层损伤,使复合材料的压缩强度急剧降低,提高抗冲击分层损伤能力的最主要方法提高复合材料的层间断裂韧性,因此,叠层结构复合材料的增韧也一直是国内外航空复合材料的重要研究内容。

[0003] 目前,针对复合材料增韧的方法多种多样,如利用较韧的橡胶或者热塑性高分子对热固性基体树脂直接进行增韧,但由此常常会带来耐热性和刚度的下降,或者加工工艺性变差等问题。一种在叠层复合材料层间引入韧性结构的方法受到关注,因其提高复合材料抗冲击分层能力的同时保持了成型的工艺性和其它力学性能,典型的例子是在层间插入独立的高韧性纯热塑性树脂层或者热固性胶层及其发展起来的“离位”增韧技术(如中国专利 CN101220561, CN101760965A),如插入多孔的热塑性薄膜。还有在层间引入韧性颗粒、在层间引入刚性穿插结构及在层间置入高韧性纤维的技术等,如插入尼龙无纺布、热塑性树脂纤维的织物(即利用热塑性树脂纤维编织而成的薄层织物)等均可使复合材料层间断裂韧性大幅度提高。

发明内容

[0004] 本发明为了克服上述技术问题的不足,提供了一种复合阻尼层增韧薄层,通过在多孔的载体上负载聚偏二氟乙烯 PVDF,其目的是制备一种结构功能一体化的连续碳纤维增强叠层树脂基结构复合材料,该种材料能兼顾阻尼性以缓解结构振动和高增韧以提高其冲击损伤容限。

[0005] 解决上述技术问题的技术方案如下:

[0006] 本发明首先提出了制备一种作为中间态复合材料的阻尼-增韧双功能的复合薄层,该薄层是由低面密度多孔的载体和均匀负载在载体上的 PVDF 构成。

[0007] 所述的载体为多孔的织物、多孔的无纺布或多孔的聚合物薄膜,载体的厚度为 8-80 μm ,载体的面密度为 $5\text{g}/\text{m}^2$ - $40\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0008] 进一步地,所述的多孔的无纺布为聚合物无纺布或非聚合物无纺布。

[0009] 进一步地,所述的聚合物无纺布为尼龙、聚芳醚酮、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚醚醚酮、芳纶中的一种或几种。

[0010] 进一步地,所述的非聚合物无纺布为碳纤维无纺布、碳纳米管无纺布、植物纤维无纺布中的一种或几种。

[0011] 本发明还提出了上述复合阻尼层增韧薄层的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 将 PVDF 分散于二甲基甲酰胺 DMF 或二甲基乙酰胺 DMAc 中形成分散液,保证分散液中 PVDF 含量为 5% -30% ;

[0013] (2) 将上述步骤 (1) 所得的分散液负载到载体上 ;

[0014] (3) 干燥上述步骤 (2) 所得的负载过分散液的载体。

[0015] 进一步地,步骤 (2) 中将分散液负载到载体上的方法为 :a) 载体在分散液中浸渍或者将分散液喷涂在载体上 ;b) 将分散液在负压下通过载体 ;c) 采用刷涂方式将分散液均匀涂刷在载体上中的任意一种。

[0016] 本发明技术方案还提出了上述复合阻尼层增韧薄层的应用,将该复合阻尼增韧薄层放置在连续碳纤维叠层复合材料的层间,固化成型后,制成具有阻尼减振的高韧性高强度复合材料制件。

[0017] 连续碳纤维为 T300, T800, T700, CCF300 中任一种,连续碳纤维的编织方式为单向、平纹、斜纹或缎纹中任一种。

[0018] 连续碳纤维叠层复合材料的基体树脂为环氧树脂、不饱和聚酯、双马来酰亚胺树脂中任一种。

[0019] 固化成型为热压罐成型、RTM、模压、真空辅助或真空袋成型中任一种。

[0020] 本发明的有益效果是 :

[0021] 本发明兼顾了连续纤维叠层复合材料的高韧性、高强度和阻尼减振性能,其具体的制备技术分为中间态材料即复合阻尼增韧薄层的制备和终态材料即最终的高韧性结构阻尼复合材料的制备两步,其核心技术在于阻尼增韧薄层及其复合技术。本发明所用的 PVDF 与树脂基体有很好的结合性能,通过多孔结构上负载能基本保持结构复合材料特有的高比强度和比刚度性质不变,同时提高断裂韧性到 3 倍以上,同时改善了结构的阻尼性能。由于按照本发明技术设计制备的复合材料的产品状态仍然是常见的叠层预浸料及其层合板状态,因此传统飞机复合材料能够应用的场合中,本发明的高增韧阻尼复合材料均可以应用,而不需要做任何特别的改动。

附图说明

[0022] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0023] 图 1 为单悬臂梁振动衰减实验装置示意图 ;

[0024] 图 2 为不同插层的结构阻尼复合材料板的振动衰减图 ;

[0025] 图 3 为负载 PVDF 的尼龙无纺布的 SEM 图 ;

[0026] 图 4 为负载 PVDF 的 PEKC 薄膜的 SEM 图 ;

具体实施方式

[0027] 实施例 1：

[0028] 本发明技术方案的实施过程如下：

[0029] 1、将 PVDF 分散于二甲基甲酰胺 DMF 或二甲基乙酰胺 DMAc 中形成浓度为 5-30% 的分散液；

[0030] 2、将厚度为 80 μm 、面密度为 40g/m² 的芳纶无纺布或厚度为 53 μm 、面密度为 20g/m² 的尼龙无纺布或厚度为 25 μm 、面密度为 8g/m² 的聚醚醚酮无纺布或厚度为 75 μm 、面密度为 26g/m² 的聚酰亚胺无纺布或厚度为 15 μm 、面密度为 7g/m² 的聚醚砜无纺布或厚度为 30 μm 、面密度为 16g/m² 的芳纶无纺布浸入到上述步骤 1 中得到的 PVDF 的分散液中，拉提出液面并晾干或烘干，重复上述步骤再浸渍一次，得到均匀负载 PVDF 的聚合物无纺布；

[0031] 3、将上述负载得到的聚合物无纺布一一放置于连续碳纤维单向增强的环氧树脂基预浸料的层间进行铺层，碳纤维 T300, 3K 或 T800, 12K, 环氧树脂 5228 (北京航空材料研究院产品) 或环氧树脂 QY9611 (北京航空制造工程研究所产品)，定型后得到插层负载的增韧-阻尼一体化的复合材料预制体；

[0032] 4、按该环氧树脂预浸料规定的固化工艺，将上述增韧-阻尼一体化的复合材料预制体利用常规的模式或热压罐方法进行真空成型固化，得到环氧树脂基增韧阻尼一体化的复合材料制品。

[0033] 图 2 中为不同插层材料的振动衰减图，从图中可明显看出，通过添加 7 层尼龙无纺布可提高复材板的振动衰减速率，而通过在尼龙无纺布上负载 PVDF 可进一步增加振动衰减速率。

[0034] 图 3 为负载 PVDF 的尼龙无纺布的 SEM 图，从图中可以看出，PVDF 在载体中分散均匀但并未完全将尼龙的空隙填满，基体树脂依然可穿过空隙形成连续结构，从而保证材料的力学性能不受明显影响，PVDF 的高韧性加上尼龙无纺布共同构成增韧结构。

[0035] 本实施例得到的一种由在尼龙无纺布上负载得到的阻尼增韧薄层并插层得到的最终的复合材料相比于未插层的复合材料，I 型层间断裂韧性提高了 4 倍以上，比现有的仅插层尼龙无纺布的方案提高 2 倍以上，II 型层间断裂韧性比未插层复材板提高了 3 倍以上，比现有的仅插层尼龙无纺布的方案提高 20%，阻尼因子比未插层复材板提高了 130%，引起的复合材料整体增重极小，仅约 0.5%。

[0036] 实施例 2：

[0037] 本发明技术方案的实施过程如下：

[0038] 1、将 PVDF 分散于二甲基甲酰胺 DMF 或二甲基乙酰胺 DMAc 中形成浓度为 5-30% 的分散液；

[0039] 2、将厚度约 20 μm 、面密度为 14g/m² 的聚芳醚酮多孔薄膜 (孔隙率约 40%) 或厚度为 8 μm 、面密度为 6g/m² 的聚酰亚胺多孔薄膜或厚度约 25 μm 、面密度为 11g/m² 的聚醚醚酮多孔薄膜或厚度约 15 μm 、面密度为 9g/m² 的聚醚醚酮多孔薄膜浸渍到步骤 1 所述的 PVDF 的分散液中，拉提出液面并晾干，重复上述步骤再浸渍两次，得到均匀负载 PVDF 的聚合物多孔薄膜；

[0040] 3、将上述负载得到的聚合物多孔薄膜一一放置于连续碳纤维增强缎纹或平纹或

单向或以上几种编织方式混合的织物的层间进行铺层,碳纤维 T700, 12K, 定型后得到插层负载的增韧-阻尼一体的复合材料预制体;

[0041] 4、利用 RTM 工艺,将液态环氧 3266 树脂(北京航空材料研究院产品)注入预制体并浸渍完全,然后按照环氧树脂规定的工艺进行成型和固化,这时,聚芳醚酮薄膜或聚醚醚酮薄膜在固化过程中溶解于 3266 树脂中,分相并相反转,形成韧化的 3266-聚芳醚酮或 3266-聚醚醚酮颗粒状双连续韧化结构,最终得到 RTM 成型的环氧树脂基增韧-阻尼一体化的复合材料制品。聚酰亚胺多孔薄膜和聚醚醚酮亚胺多孔薄膜则不溶解,在层间形成独立的插层起到增韧作用,同样最终得到增韧-阻尼一体化的复合材料制品。

[0042] 图 4 为负载 PVDF 的聚芳醚酮薄膜的 SEM 图,从图中可以看出,PVDF 在薄膜表面也能够分散均匀,聚芳醚酮薄膜本身则在复合材料固化过程中溶解、分相并形成双连续的增韧结构。

[0043] 本实施例中得到的其中一种增韧-阻尼功能一体化的复合材料相比于未插层的复合材料,工型层间断裂韧性提高了 30%,II 型层间断裂韧性提高了 120%,阻尼性能提高了 50%,引起的复合材料整体增重极小,仅约 0.3%。

[0044] 实施例 3:

[0045] 本发明技术方案的实施过程如下:

[0046] 1、将 PVDF 分散于二甲基甲酰胺 DMF 或二甲基乙酰胺 DMAc 中形成浓度为 5-30% 的分散液;

[0047] 2、将上述分散液,利用负压下通过载体的方法负载到厚度为 35 μm 、面密度为 14g/m² 的尼龙织物或厚度为 25 μm 、面密度为 11g/m² 的聚醚醚酮织物或厚度为 45 μm 、面密度为 18g/m² 的聚酰亚胺织物上;

[0048] 3、将上述负载 PVDF 的织物一一放置于连续碳纤维增强的环氧树脂预浸料的层间进行铺层,碳纤维 T800, 12K 或 CCF300, 3K, 环氧树脂 QY9611(北京航空制造工程研究所产品)或环氧树脂 5228(北京航空材料研究院产品),得到增韧-阻尼的复合材料预制体;

[0049] 4、按该环氧树脂预浸料规定的固化工艺,利用热压罐方法进行成型固化,得到增韧-阻尼的复合材料制品。

[0050] 实施例 4:

[0051] 本发明技术方案的实施过程如下:

[0052] 1、将 PVDF 分散于二甲基甲酰胺 DMF 或二甲基乙酰胺 DMAc 中形成浓度为 5-30% 的分散液;

[0053] 2、将上述的 PVDF 分散液利用涂刷方法负载到厚度为 75 μm 、面密度为 26g/m² 的聚酰亚胺纤维无纺布或者厚度为 28 μm 、面密度为 11g/m² 的纳米碳纤维无纺布或者厚度为 8 μm 、面密度为 5g/m² 的碳纳米管无纺布上,得到阻尼增韧薄层;

[0054] 3、将上述共负载得到的阻尼薄层一一放置于碳纤维织物层间进行铺层,碳纤维 T300, 3K, 定型后得到导电的复合材料预制体;

[0055] 4、利用 RTM 工艺,将液态双马来酞亚胺(BMI)树脂 6421(北京航空材料研究院产品)或液态环氧树脂 3266(北京航空材料研究院),按照该树脂 RTM 成型的工艺要求注入,然后再按规定的工艺进行成型固化,最终得到碳纤维增强、较高阻尼并且高增韧的双马来酞亚胺树脂基复合材料制品或环氧树脂基复合材料制品。

[0056] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明做任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质上对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化,均落入本发明的保护范围之内。

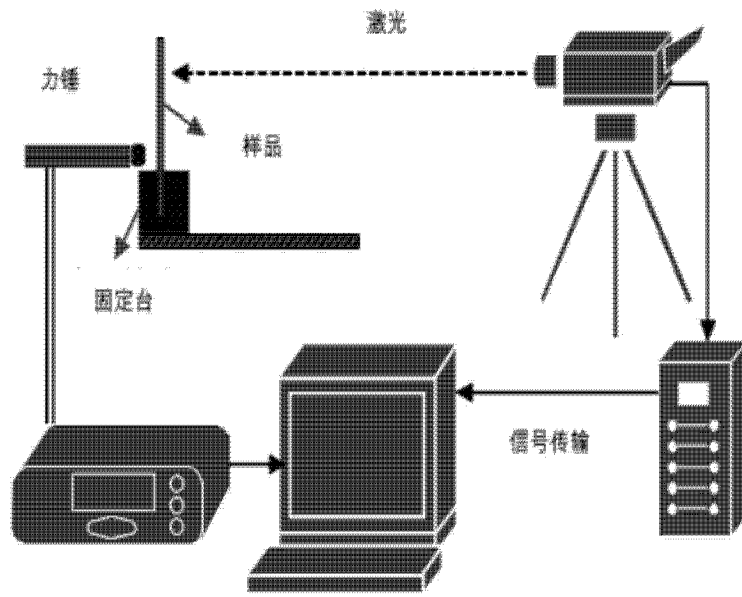


图 1

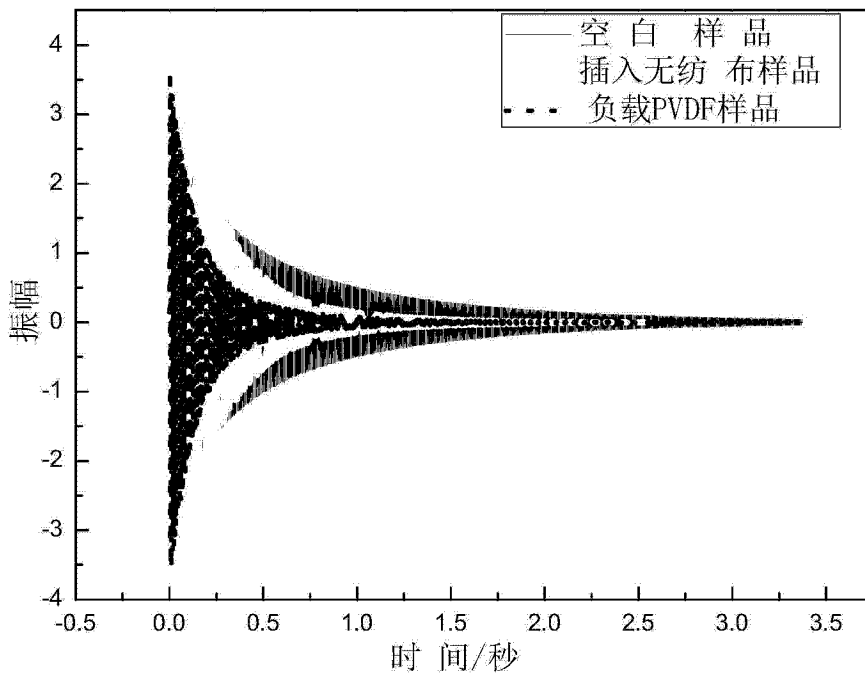


图 2

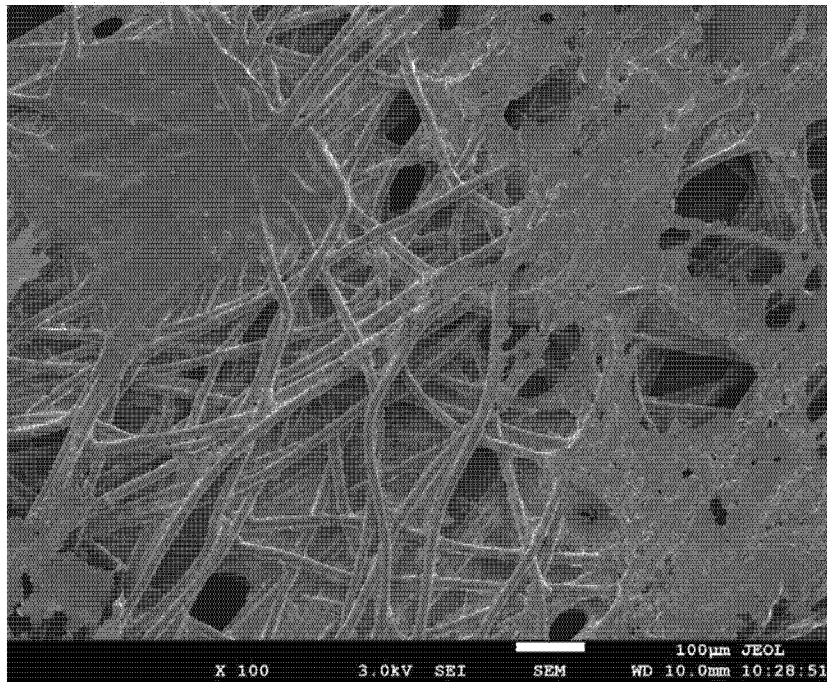


图 3

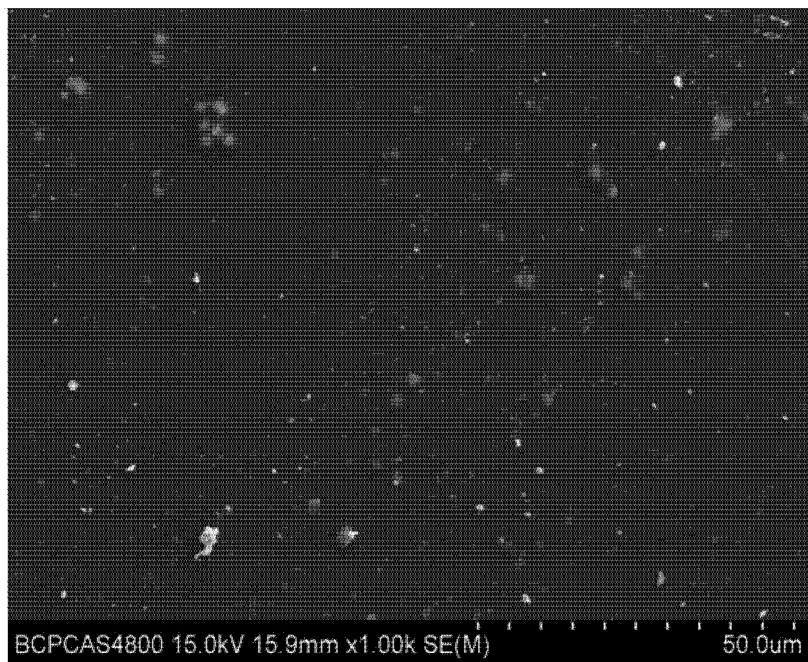


图 4