

碳纳米管膜层间改性碳纤维/环氧树脂复合材料*

刘 刚¹ 胡晓兰^{1, 2**} 张 朋¹ 余荣禄² 包建文¹
陈名海³ 李清文³ 益小苏¹

(¹北京航空材料研究院先进复合材料重点实验室 中航工业复合材料技术中心 北京 100095)

(²厦门大学材料学院 福建省防火阻燃材料重点实验室(厦门大学) 厦门 361005)

(³中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所 苏州 215123)

摘 要 采用碳纳米管膜作为碳纤维/环氧树脂复合材料的层间改性材料,应用液态成型树脂传递模塑工艺制备了碳纳米管膜/碳纤维/环氧树脂混杂复合材料,利用 I 型层间韧性与 II 型层间韧性表达了其韧性相关性能,并分析了改性机理.碳纳米管膜在混杂复合材料层间仍然保持其原有连续网格结构形式,这种形式对张开型 I 型层间断裂韧性没有明显的改性作用,但对于滑移型 II 型层间断裂韧性具有显著的改性效果.碳纳米管膜/碳纤维/环氧树脂混杂复合材料的 II 型层间断裂韧性从碳纤维/环氧树脂复合材料的 1292 J/m^2 提高到了 2869 J/m^2 ,提高了 120%.材料微观形貌分析表明,这种由碳纳米管相互交叠、缠结而形成的网络结构有效地阻碍了层间微裂纹的扩展.

关键词 复合材料,碳纳米管膜,层间改性,RTM

在新一代航空飞行器中,纤维增强树脂基复合材料在结构重量中所占的比重显著增大,应用部位也更加广泛,由此对材料韧性的要求也愈加突出.这类复合材料的层间韧性不足、抗冲击损伤能力较低这一问题,长期以来一直是研究的焦点.当前较为广泛采用的增韧方法是在热固性树脂中加入橡胶或热塑性树脂,此法可以有效提高树脂体系的韧性,但增韧成分的引入不仅增加了树脂体系的化学复杂性,还可能引起诸如增韧剂与原树脂基体的匹配性、工艺条件的改变,以及对树脂的模量、湿/热性能会产生影响等问题.且经过橡胶或热塑性树脂增韧改性后树脂体系的黏度大增,无法适用于高性能低成本的先进树脂基复合材料成型用的树脂传递模塑(resin transfer molding, RTM)工艺,因为 RTM 工艺的关键之一就是要有低黏度的树脂.

近年来,碳纳米管(carbon nanotube, CNT)因其优异的力学性能等引起了人们广泛的研究兴趣,利用 CNT 对热固性树脂进行增韧改性的研究工作也屡有报道. CNT 虽然具有优异的性能,但

是现实中 CNT 复合材料的性能,尤其是力学性能,远低于理论预测值,尚无法与传统纤维增强复合材料的性能相比.而以单根 CNT 为构筑单元,通过一定方法将 CNT 组装成具有一定空间结构特征的宏观尺度 CNT 聚集体,如一维碳纳米管纤维^[1-3]、二维碳纳米管膜^[4,5]和三维碳纳米管聚集体/阵列^[6,7]等,进而发挥 CNT 的优异性能,此类宏观 CNT 聚集体的研究近年来得到了快速发展.作为碳纳米管薄膜(carbon nanotube film, CNTF)典型代表的 Buckypaper^[8-10],虽然由于 CNT 在膜中自由取向,管间仅存在微弱的范德华力,使膜的力学性能并不理想,但其却实现了宏观尺度的 CNTF 与聚合物之间的复合.

面对树脂基复合材料的薄弱层间性能,新的研究思路不断涌现,利用 CNT 的优异性能与碳纤维(CF)混杂增强树脂基复合材料就是其中之一. Ashrafi 等^[11]利用 CNT 改性环氧树脂(EP)后与 CF 复合,其 I 型和 II 型层间断裂韧性(G_{IC} 和 G_{IIC})、冲击后压缩强度(CAI)分别提高了 13%, 28% 和 3.5%.但此类方法中 CNT/EP 复合树脂

* 2013-03-04 收稿,2013-05-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103121, 51203144)、航空科学基金(基金号 20115221003, 20125268002)、高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20090121120036)、厦门市科技计划项目(项目号 2010S0720)和福建省重大科技平台建设基金(基金号 2009J1009)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xlhu@xmu.edu.cn

doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2013. 13066

体系的黏度增大,无法应用 RTM 技术. Klein 等^[12]借助了“Interleaf”的概念,将 CNT/EP 成膜后置于 CF 织物的层间制得复合材料,材料的 G_{IC} 得到小幅提高. Wardle 等^[13]则用“转移-印刷”技术将 CNT 阵列置于预浸料铺层间,材料的层间韧性改善明显, G_{IC} 和 G_{IIC} 分别提高了 1.5 倍和 2 倍,他们应用的 CNT 阵列高度(60 μm , 120 μm)远非常规的 CF/EP 的层间尺寸(约 2~5 μm)大,会降低 CF 体份,加之 CNT 阵列竖在层间使成型压力较低,会使材料的整体力学性能受到影响.

益小苏等基于树脂基复合材料的薄弱层间韧性问题提出了“离位”增韧技术思想^[14,15],通过在层间选择性增韧的方法,很好地实现了某些树脂体系的增韧,成功应用到了 RTM 工艺制备树脂基复合材料中.但是“离位”增韧技术对树脂体系具有一定的配伍选择性,从而使其应用受到一定限制.本文基于“离位”增韧思想出发,制备了宏观尺度 CNTF 作为层间改性材料,对这种 CNTF/CF/EP 混杂复合材料进行了初步探索,通过工艺控制 CNTF 的尺寸与形貌,利用 CNTF 作为整体化层间改性结构对 CF/EP 复合材料的层间进行针对性改性,利用 I 型层间断裂韧性 G_{IC} 、II 型层间断裂韧性 G_{IIC} 评价了复合材料的韧性,并对这一混杂复合材料的改性机理进行了初步探索.

1 实验部分

1.1 原材料

实验所用多壁碳纳米管采用浮动催化法化学气相沉积(CVD)工艺制备,将 4 wt% 二茂铁的甲苯溶液加热至 140 $^{\circ}\text{C}$ 气化,随 400 mL/min 的氩气流进入 CVD 管式炉,在 740 $^{\circ}\text{C}$ 下生长 2 h,制备得到碳纳米管长度为 100~500 μm ,直径为 50~100 nm. RTM 环氧树脂 3266,北京航空材料研究院. U3160 单向无纬碳纤维织物,面密度(160 $\pm$ 7) g/ m^2 ,威海拓展纤维有限公司.

1.2 碳纳米管膜的制备

碳纳米管膜(carbon nanotube film, CNTF)采用真空抽滤法制备.将碳纳米管与表面活性剂曲拉通按 1:5~1:10 左右的浓度用去离子水配成溶液,碳纳米管加入量为每毫升水 2.5 mg,并分别采用下列两种方法制备碳纳米管膜:

(1)将分散液用细胞粉碎机的超声探头超声 1 h 后用纤维素滤膜和砂芯漏斗过滤,之后将纤维素滤膜用丙酮溶解,可得到碳纳米管膜,记为

CNTF1,厚度约为 30~40 μm .

(2)将分散液在进行简单的粗搅拌后,用低能量的超声分散仪超声处理 1 h,用布氏漏斗和普通定性滤纸进行抽滤,之后取出将抽滤得到的膜从滤纸上撕下晾干即得成型的碳纳米管膜,记为 CNTF2,厚度约为 30~40 μm .

1.3 复合材料制备

复合材料的 G_{IC} 和 G_{IIC} 试样的纤维铺层方式为 $[0]_{24}$,碳纳米管膜铺于每层碳纤维间,试样厚度为 4 mm,碳纤维体积分数为(55 $\pm$ 3)%,采用液态成型 RTM 工艺,将纤维预制体放入模具后,40~45 $^{\circ}\text{C}$ 时将环氧树脂压入闭合模具,同时抽真空,完成充模,之后按 80 $^{\circ}\text{C}$ /4h+120 $^{\circ}\text{C}$ /12h 工艺进行固化,冷却至室温,脱模,按相应测试标准裁切得到试样.用同样的方法制备碳纤维增强环氧树脂基复合材料(CF/EP),作为对比体系. CNTF/EP 浇铸体样品直接采用 EP 浸渍 CNTF,按以上工艺固化而得.

1.4 力学性能测试与微观形貌分析

复合材料的力学性能测试在 Instron 8803 材料试验机上进行,其中 G_{IC} 按照 HB 7402-1996 进行, G_{IIC} 按照 HB 7403-1996 进行. CNTF 及经喷金复合材料试样在 QUANTA 600 扫描电镜下观察其微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管膜形貌

本文应用的多壁 CNT 的微观形貌如图 1 所示.采用高能量超声细胞粉碎机将 CNT 处理 1 h 后制得 CNTF1,如图 2(a)所示.由于超声处理能量较高,大部分 CNT 被切断,长径比变小,因此得到的 CNTF1 中 CNT 堆砌较为紧密,如图 2(b),CNTF1 厚度约为 40~50 μm .采用低能量的超声分散仪超声处理 1 h 后的 CNT 所制得的 CNTF2 如图 2(c),由于超声处理能量较低,CNT 受到的破坏较小,长径比较大,使 CNT 堆砌较为疏松,如图 2(d),CNTF2 厚度约为 50~60 μm . CNTF1 和 CNTF2 均具有宏观尺度的整体结构,易于后续复合材料制备过程中的操作和处理.

2.2 碳纳米管膜/环氧树脂浇铸体微观形貌

应用 CNTF1 和 CNTF2 与 EP 得到的浇铸体的断口微观形貌如图 3.由于 CNTF1 中 CNT 相互堆砌较紧密,使 EP 对 CNTF1 的浸润性较差,EP 没有充分浸渍其间的 CNT,如图 3(a)与 3(b)中.

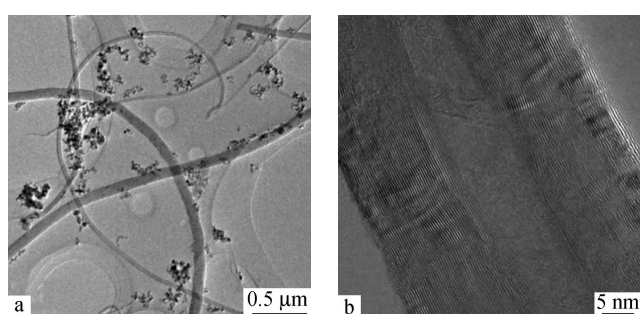


Fig. 1 TEM pictures of the multi-walled carbon nanotubes

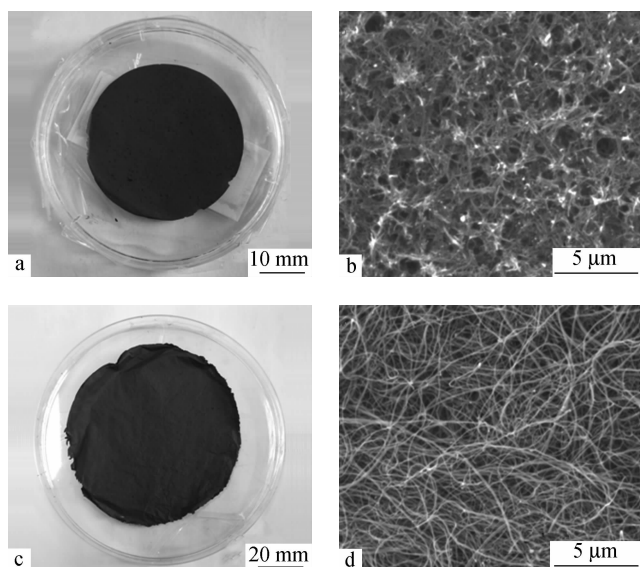


Fig. 2 Pictures of carbon nanotube films: (a) optical picture of CNTF1, (b) micrograph of CNTF1, (c) optical picture of CNTF2 and (d) micrograph of CNTF2

而 CNTF2 中 CNT 堆砌较疏松,更有利于 EP 的浸润(图 3(c)、3(d)),这也能更好地避免因浸润不充分带来的内部缺陷.这两种 CNTF 在树脂中均保持了良好的结构完整性,从而有效地避免了 CNT 直接分散带来的团聚及分散问题.

对比这 2 种 CNTF 与树脂复合的浇铸体中的裂纹情况,可以从图 3(a)和图 3(c)中发现,在基体树脂断裂过程中,CNTF2/EP 中所引发的微裂纹较多且细密,这更有利于能量的吸收.而 CNTF1/EP 产生的微裂纹较少.大长径比的 CNT 更容易在复合材料层间部位形成相互缠结的网格结构,有利于复合材料载荷的传递,提高阻碍复合材料层间微裂纹扩展的能力,从而提高复合材料的力学性能.综合考虑 CNTF 与树脂基体的浸润性及对力学性能的影响,本文选用长径比较大的 CNTF2 作为后续工作中的层间增强体来制备改性复合材料层合板.

2.3 碳纳米管膜层间改性碳纤维/环氧树脂复合材料及机理初探

图 4 为 CF/EP 和 CNTF2/CF/EP 层合板的 G_{IC} 测试的载荷-位移曲线,图中每根曲线代表一次加载过程.从图 4 中可知,CF/EP 和 CNTF2/CF/EP 的 G_{IC} 分别为 317.6 J/m^2 和 314.8 J/m^2 ,复合材料层合板的 G_{IC} 改性前后没有发生明显变化.然而对比改性前后复合材料层合板的载荷-位移曲线,发现采用 CNTF2 进行层间改性后,每一次加载过程中裂纹扩展的起始载荷均大于 CF/EP 的裂纹扩展起始载荷.这说明经过 CNTF2 层间改性后,CNTF2/CF/EP 混杂复合材料具有了更强的抵御层间裂纹扩展的能力.

图 5 为 CF/EP 和 CNTF2/CF/EP 的 G_{IIC} 测试结果,从图中可见,对于 CF/EP 体系,临界开裂点载荷值为 1280 N,位移为 2.6 mm,之后载荷迅速下降,表明此时裂纹一经引发,在层间的扩展非常

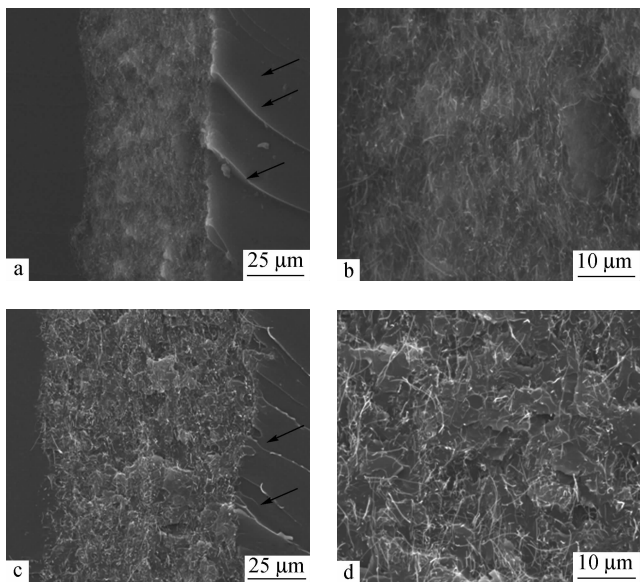


Fig. 3 SEM pictures of carbon nanotube film modified epoxy composites: (a and b) CNTF1/EP composites and (c and d) CNTF2/EP composites

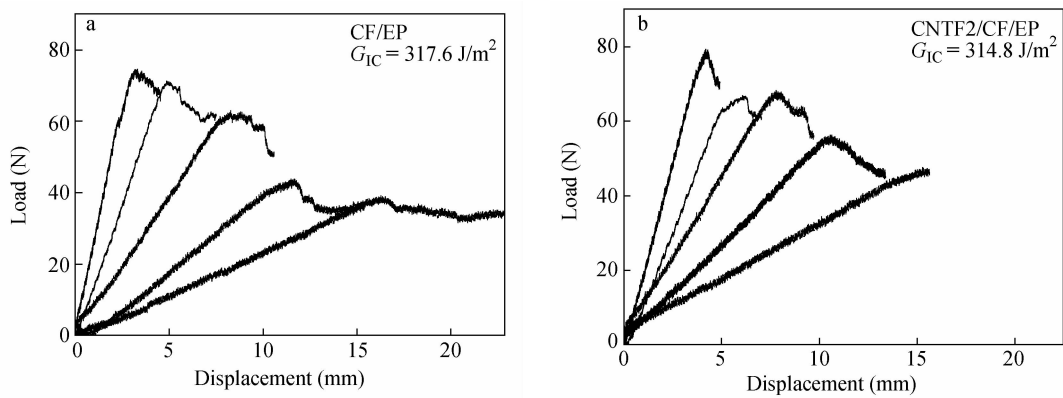


Fig. 4 G_{IC} of the CF/EP composites (a) and the CNTF2/CF/EP hybrid composites (b)

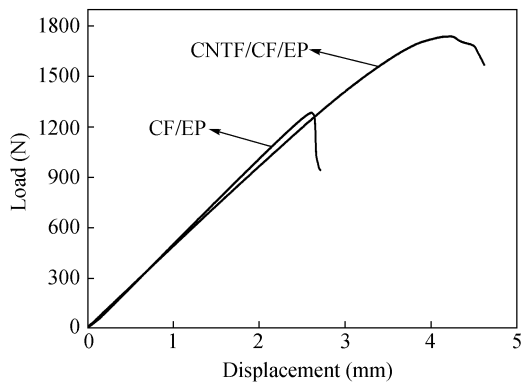


Fig. 5 G_{IIc} of the CF/EP and the CNTF2/CF/EP composites

迅速,此时层间性能主要由树脂基体性能决定.这也是纤维增强复合材料的性能薄弱之处.对于

CNTF2/CF/EP来说,临界载荷达到 1740 N,临界载荷对应的位移达到 4.2 mm,且达到临界载荷后,载荷降低相对 CF/EP 平缓,表明裂纹在 CNTF2/CF/EP 复合材料层间的扩展遭遇了更强的阻碍作用.复合材料层合板的 G_{IIc} 亦从 CF/EP 的 1292 J/m² 提高到 CNTF2/CF/EP 的 2869 J/m²,提高了 120%.此时复合材料层合板的层间结构已从 CF/EP 的单纯树脂基体层过渡到了 CNTF2/CF/EP 中的 CNTF2/EP 层,即此时混杂复合材料的层间结构为 CNTF 改性 EP 层.

结合 G_{IC} 和 G_{IIc} 的测试原理可知,对于 I 型层间断裂韧性,是通过用 0° 单向板测量张开型层间裂纹沿纤维方向起始扩展的临界能量释放率,起始应力的方向垂直于试样加载,如图 6(a) 所示.在 CNTF2/CF/EP 复合材料中,CNTF 相当于以整

体插层形式进入到复合材料的层间,本身是一个独立的预制体结构,且 CNT 的尺度远低于 CF,长径比大,相较 CF 柔软,此时 CNTF 呈现一种倒伏

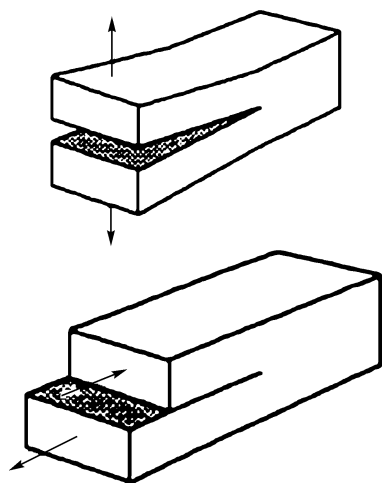


Fig. 6 Simple testing models of G_{IC} (a) and G_{IIC} (b)

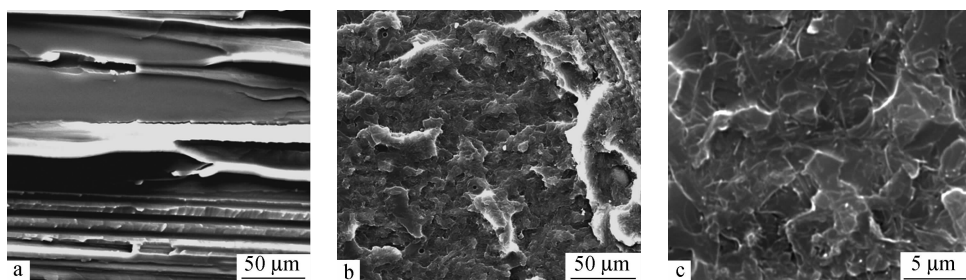


Fig. 7 SEM pictures of the CF/EP (a) and the CNTF2/CF/EP (b and c) composites after G_{IC} test

而 II 型层间断裂韧性是通过用 0° 单向板测量滑移型层间裂纹沿纤维方向起始扩展的临界能量释放率,起始应力的方向为平行于复合材料试样施加,如图 6(b) 所示. 对于滑移型的 II 型层间断裂韧性而言,复合材料在测试过程中主要承受的是平行于 CNTF 方向的剪切应力,此时 CNTF 在复合材料层间所形成的网络结构有效地抑制了层间微裂纹的扩展,使 CNTF2/CF/EP 的 G_{IIC} 呈现大幅度提高.

这从图 8 中复合材料 G_{IIC} 测试后破坏面的微观形貌得到了证实. 从相同比例尺的 CF/EP 的图 8(a) 和 CNTF2/CF/EP 的图 8(b) 中能明显地观察到,图 8(a) 的破坏面裂纹扩展比较顺畅. 而图 8(c) 表明 CNTF2/CF/EP 的 G_{IIC} 测试后,破坏面中 CNTF2 与树脂基体的复合层出现明显的受力变形形貌. 在 CNTF2/EP 复合层,树脂与 CNT 共同承担载荷,CNT 显示明显的受力后从基体中拔出

的状态居于复合材料的层间,在 CNTF 与 CF 织物接触的界面上,CNTF 很难在厚度方向进入到 CF 丝束的内部,缺乏和 CF 织物之间的有效连接. 对于张开型的 I 型断裂韧性而言,CNTF 难以在垂直方向发挥作用,因此其改性效果不明显.

从图 7 中 G_{IC} 测试后的破坏面微观形貌也印证了以上这一点. CF/EP 的图 7(a) 显示破坏面的断裂形貌光滑. 而从 CNTF2/CF/EP 的图 7(b) 和 7(c) 中来看,图 7(c) 中破坏面在张开应力的作用下,显露的 CNT 的端头几乎都与树脂基体破坏面平齐,未见有明显的拉、拔现象,可见此时在复合材料层间的 CNT 阻碍张开型的 I 型断裂的能力不强. 而 CNTF 在 CF/EP 复合材料层间的插层式介入,使复合材料的破坏模式发生了改变. 这也许正是图 4 中 I 型层间断裂韧性的载荷-位移曲线中观察到的 CNTF2/CF/EP 复合材料的起始破坏载荷和断裂载荷得到一定提高的原因所在.

的形貌,这说明 CNTF2/EP 复合层在受到 II 型剪切应力作用时,吸收了破坏能量,有效地阻碍了裂纹的扩展,起到了非常显著的改性作用,致使 CNTF2/CF/EP 的 G_{IIC} 比 CF/EP 的显著提高. 而 CNTF2/CF/EP 的破坏面甚至能观察到在破坏过程中裂纹扩展穿行于 CF/EP 和 CNTF2/EP 接触面之间,这种破坏方式无疑增加了能量的吸收,使韧性提高. 由此可见,这种由 CNT 相互交叠、缠结而形成的网络结构能有效地阻碍层间微裂纹的扩展,从而起到层间增韧的目的.

3 结论

(1) 碳纳米管的分散处理方式会影响碳纳米管膜的致密程度,从而会影响到树脂基体对碳纳米管膜的浸润性;(2) 碳纳米管膜作为一种改性方式插层于碳纤维/树脂的层间,对于张开型破坏模式的 I 型层间断裂韧性没有明显的改善作用,

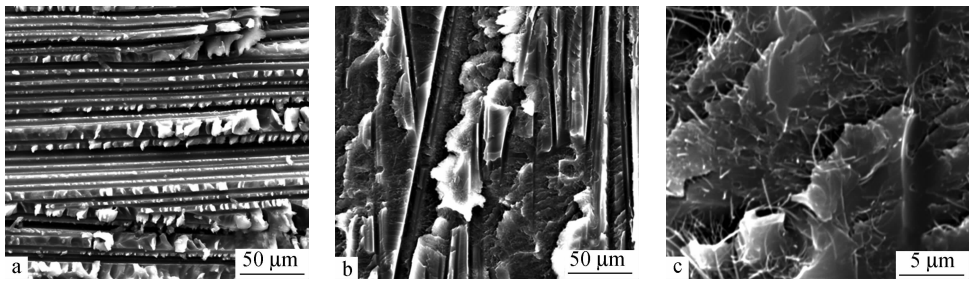


Fig. 8 SEM pictures of the CF/EP (a) and the CNTF2/CF/EP (b and c) composites after G_{IIIC} test

但对于滑移型破坏模式的Ⅱ型层间断裂破坏能有效阻碍裂纹扩展,显著提高复合材料Ⅱ型层间断裂韧性.经碳纳米管膜改性后,碳纳米管膜/碳纤维/环氧树脂复合材料的Ⅱ型层间断裂韧性从碳纤维/环氧树脂复合材料的 1292 J/m^2 提高到了

2869 J/m^2 ,提高了120%;(3)复合材料的Ⅱ型层间断裂韧性的破坏面微观形貌表明,碳纳米管与树脂基体共同承担载荷,这种由碳纳米管相互交叠、缠结而形成的网络结构能有效地阻碍层间微裂纹的扩展,从而起到层间增韧的目的.

REFERENCES

1 Li Y L, Kinloch I A, Windle A H. Science, 2004, 304: 276 ~ 278

2 Li Q W, Li Y, Zhang X F, Chikkannanavar S B, Zhao Y H, Dangelewicz A M, Zheng L X, Doorn S K, Jia Q X, Peterson D E, Arendt P N, Zhu Y T. Adv Mater, 2007, 19: 3358 ~ 3363

3 Zhang X F, Li Q W, Holesinger T G, Arendt P N, Huang J Y, Kirven P D, Clapp T G, DePaula R F, Liao X Z, Zhao Y H, Zheng L X, Peterson D E, Zhu Y T. Adv Mater, 2007, 19(23): 4198 ~ 4201

4 Liu J, Rinzler G A, Dai H J, Hafner H J, Bradley R K, Boul J P, Lu A, Iverson T, Shelimov K, Huffman B C, Rodriguez-Macias F, Shon Y S, Lee T R, Colbert T D, Smalley E R. Science, 1998, 280(5367): 1253 ~ 1256

5 Di J T, Hu D M, Chen H Y, Yong Z Z, Chen M H, Feng Z, Zhu Y, Li Q. ACS Nano, 2012, 6(6): 5457 ~ 5464

6 Li W Z, Xie S S, Qian L X, Chang B H, Zou B S, Zhou W Y, Zhao R A, Wang G. Science, 1996, 274(5293): 1701 ~ 1703

7 Li Q W, Zhang X F, DePaula R F, Zheng L X, Zhao Y H, Stan L, Holesinger T G, Arendt P N, Peterson D E, Zhu Y T. Adv Mater, 2006, 18(23): 3160 ~ 3163

8 Zhang X F, Sreekumar T V, Liu T, Kumar S. J Phys Chem B, 2004, 108(42): 16435 ~ 16440

9 Wang Z, Liang Z Y, Wang B, Zhang C, Kramer L. Compos Part A - Appl Sci Manuf, 2004, 35(10): 1225 ~ 1232

10 Wang S R, Liang Z Y, Wang B, Zhang C. Adv Mater, 2007, 19(9): 1257 ~ 1261

11 Ashrafi B, Guan J W, Mirjalili V, Zhang Y F, Chun L, Hubert P, Simard B, Kingston T C, Bourne O, Johnston A. Compos Sci Technol, 2011, 71: 1569 ~ 1578

12 Sager J R, Klein J P, Davis C D, Lagoudas C D, Warren L G, Sue H J. J Appl Polym Sci, 2011, 121: 2394 ~ 2405

13 Garcia J E, Wardle L B, Hart A J. Composites: Part A, 2008, 39: 1065 ~ 1070

14 Yi Xiaosu(益小苏), An Xuefeng(安学锋), Tang Bangming(唐邦铭), Zhang Ming(张明). China patent, CN 1923506 B. 2010-08-04

15 Yi Xiaosu(益小苏), An Xuefeng(安学锋), Tang Bangming(唐邦铭), Zhang Zilong(张子龙). China National Defence patent, 01100981.0. 2008-12-10

CARBON NANOTUBE FILM INTERLAYER TOUGHENED CARBON FIBER REINFORCED EPOXY RESIN HYBRID COMPOSITES

Gang Liu¹, Xiao-lan Hu^{1,2}, Peng Zhang¹, Rong-lu Yu², Jian-wen Bao¹,
Ming-hai Chen³, Qing-wen Li³, Xiao-su Yi¹

(¹ Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials,
AVIC Composites Technology Center, Beijing 100095)

(² College of Materials, Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials (Xiamen University),
Xiamen University, Xiamen 361005)

(³ Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123)

Abstract Carbon nanotube film (CNTF) interlayer toughened carbon fiber (CF) reinforced epoxy resin (EP) hybrid composites were fabricated *via* resin transfer molding (RTM) processing in this paper. Multi-walled carbon nanotubes were prepared by chemical vapour deposition, and carbon nanobute films were prepared through vacuum filtration. Model I interlaminar fracture toughness G_{IC} of laminates and model II interlaminar fracture toughness G_{IIC} of laminates are used to characterize the fracture toughness of the RTM laminates. Furthermore, the toughening mechanism is discussed through microstructure of the fracture surface combining mechanical properties. The compact degree of the carbon nanotube films was influenced by the ratio of the multi-walled carbon nanotubes, which led to different impregnation of the carbon nanobute films to the epoxy resin. Experimental results indicated that the carbon nanotube films from carbon nanotubes of large aspect ratios exhibited better impregnation effect than those films from carbon nanotubes of small aspect ratios. The carbon nanotube films intercalated in the interlayer of the composites between the carbon fiber and the matrix resin as a whole laminated structure, and they still kept a continuous grid structure in the CNTF/CF/EP hybrid composites. As to the model I interlaminar fracture toughness G_{IC} of laminates, the carbon nanotube films have no obvious improvement on the G_{IC} value. However, the carbon nanotube films laid between the carbon fiber layers changed the failure mode of the CF/EP composites, leading to increased initial failure load and breaking load. As to model II interlaminar fracture toughness G_{IIC} of laminates, experimental results exhibited that the reinforcing efficacy on the sliding mode shear failure was remarkably increased for the CNTF/CF/EP hybrid composites. Model II interlaminar fracture toughness G_{IIC} of laminates has increased from 1292 J/m² of the CF/EP to 2869 J/m² of the CNTF/CF/EP hybrid composites. There is 120% amplification in G_{IIC} testing value. Microstructures of the CF/EP composites and the CNTF/CF/EP hybrid composites were characterized through scanning electron microscope (SEM) for understanding the prominent improvement on the toughening properties. SEM pictures showed that there was strong shear history of the carbon nanotube films *via* the sliding mode failure. The carbon nanotubes absorbed a great deal of energy through shear sliding and hindered crack growth, leading to increase of the G_{IIC} value outstandingly.

Keywords Composites, Carbon nanotube film, Interlaminar toughening, Resin transfer molding