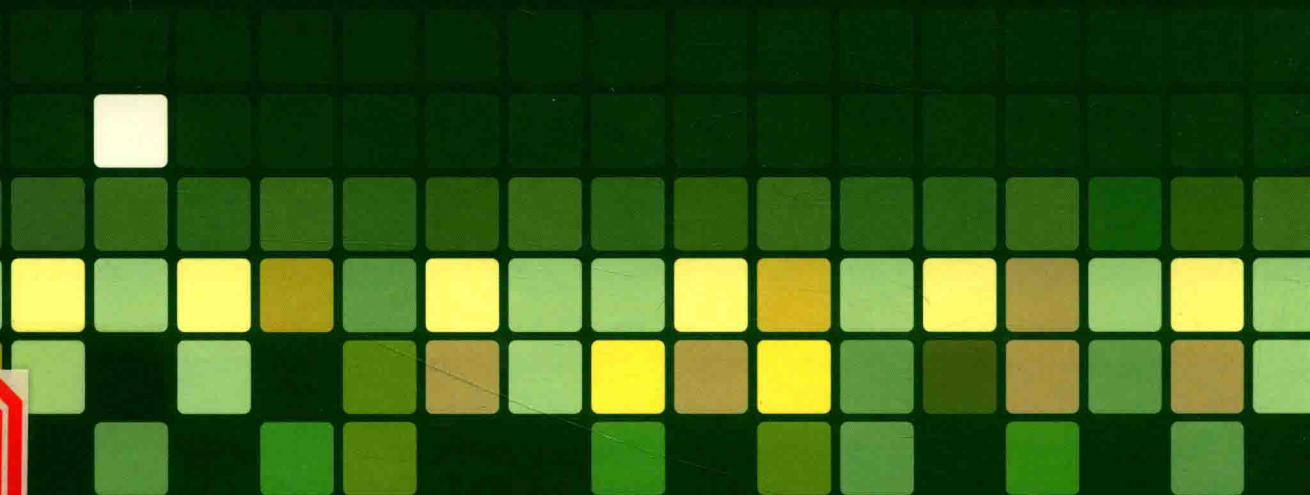


“十二五”国家重点出版物出版规划项目

绿色复合材料

GREEN COMPOSITE
MATERIALS

唐见茂 编著



中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

绿色复合材料

唐见茂 编著

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

内 容 简 介

环境友好、可自然降解的绿色复合材料是当今复合材料领域的研究热点。本书沿着高性能复合材料主线,重点论述“绿色”的内容,包括各种不同绿色复合材料的设计、选材、制造、表征和评价等内容。

本书适合复合材料领域的科研人员、生产技术人员以及政府相关职能部门、中介咨询机构阅读参考,亦可作为高等院校材料科学相关专业的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

绿色复合材料/唐见茂编著. —北京:中国铁道出版社,2016.12

ISBN 978-7-113-21347-3

I. ①绿… II. ①唐… III. ①复合材料—无污染技术
IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 320856 号

书 名: 绿色复合材料
作 者: 唐见茂 编著

策 划: 李小军
责任编辑: 李小军 许 璐
封面设计: **MX** DESIGN
责任校对: 张玉华
责任印制: 郭向伟

读者热线: (010) 63550836

出版发行: 中国铁道出版社(100054,北京市西城区右安门西街8号)
网 址: <http://www.51eds.com>
印 刷: 北京盛通印刷股份有限公司
版 次: 2016年12月第1版 2016年12月第1次印刷
开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 21.75 字数: 474千
书 号: ISBN 978-7-113-21347-3
定 价: 78.00元

版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书,如有印制质量问题,请与本社教材图书营销部联系调换。电话:(010) 63550836

打击盗版举报电话:(010) 51873659

自序

谈及复合材料,应该首先从材料说起,对于材料,人们并不陌生,“材充环宇,料满天下”,我们生活的这个世界,可以说就是由各种材料组成,房屋、汽车、高速列车、航空航天、船舶、机械、电脑、互联网、医疗、运动、休闲等都离不开材料。尽管如此,但目前还没有一个共同约定的关于材料的准确定义。一般而言,材料是指具有一定的化学成分与分子结构,以及能提供一定的物理和化学性能,使其可用来制造各种产品和工具的物质。应该说,这个定义非常广泛,它几乎涉及人类生活、工作和学习的方方面面,以及所有的现代高新技术领域和现代化产业体系。所以说材料是人类物质文明的基础,也是现代高新技术和产业的基础和先导。

人类数千年的物质文明发展,特别是200多年来的现代工业发展,成就了材料发展的无比辉煌,现在可供人类使用的材料达50 000多种,而且高性能、高功能、多功能、智能化的新型材料还在陆续开发。一方面,随着现代高新技术的发展,材料的提取、合成、制造、加工、改性、应用等技术水平,达到了空前的高度,为人类的未来展现出非常光辉的前景。另一方面,所有的材料都是用资源换取的,全球的资源只有两大类,一类是不可再生资源,一类是可再生资源。目前全球资源的状况是:不可再生资源在日益枯竭,可再生资源还未得到充分的开发利用。这就是绿色材料和材料绿色化异军突起的根本原因,而其中绿色复合材料的开发和应用将发挥极其重要的作用。

材料按照其化学组成,可分为金属材料、无机非金属材料 and 有机非金属材料(以合成高分子材料为主)三大类。由于复合材料品种越来越多,产量越来越大,应用越来越广泛,在材料学科中的地位 and 作用越来越重要,因此现在有的分类把复合材料列为第四大类材料,但从材料的属性来看,复合材料只不过是上述三大类材料以不同方式进行组合或复合而得到的一大类材料。

在复合材料大家族中,绿色复合材料算是新增的成员。自20世纪90年代起,其地位迅速上升,原因不言而喻。人类赖以生存的地球所面临的资源、能源和环境问题日益迫切,促使人们去寻找一种新的发展理念和模式,也就是现在言必提及的可持续发展的理念和模式。“可持续发展是指既满足当代人需要,又不损害后代人满足需要的能力的发展。”(《我们共同的未来》,世界环境与发展委员会,1987年)对于材料科技和产业发展而言,就是要实现从产品设计、材料提取和选用、加工制造、服役和使用、回收再生的整个生命周期的绿色化和生态化,即要实现从传统的“从摇篮到坟墓”(from cradle to grave)到“从摇篮

到再生”(from cradle to gate)的根本性转变,绿色材料和绿色复合材料在这方面大有作为。

绿色复合材料是一个内容极为丰富的概念,现在还没有一个普遍接受的定义。从“绿色”的概念出发,目前绿色复合材料可以分为两类:一是指至少有一种组分材料是可降解的复合材料,发展主流是用可全降解的高性能天然植物纤维与全降解的生物聚合物复合而成的一类复合材料,有人称为100%的绿色复合材料;二是其他复合材料,包括航空航天等高端应用的高性能复合材料的绿色化,涉及绿色设计、绿色制造、退役产品的回收和再生利用等。从可持续发展的要求出发,绿色复合材料将展现出非常广阔的发展前景。

近年来,绿色复合材料成了材料大家族中的新秀,究其原因,一是原材料来自取之不尽用之不竭的可再生自然资源,如纤维素、木质素、淀粉、蛋白质、核壳糖等,相对于石化原料,具有资源上的优势;二是绿色复合材料退役制品和废弃物可自然降解,最后变成 CO_2 和 H_2O ,回到大自然中去,不产生环境负荷。这两方面都是实现可持续发展的非常重要的条件。

绿色复合材料在全球范围内的研究、开发和应用已逐渐成为材料学科和材料技术发展的一种趋势,在材料设计、原材料提取、制造加工、产品使用、回收再生以及产业化等方面取得重要进展,在汽车、高铁、建筑、船艇、城市园林等方面的应用迅速扩大,随着石化高分子材料及其复合材料的资源日渐短缺,绿色复合材料对可持续发展的地位和作用将更为突出。

在签约本书之前,曾经有过犹豫,作为一个在航空航天复合材料圈子里转悠近40年的科技工作者,对复合材料自然有一种难以割舍的情结,但毕竟对“绿色”的知识、内容和前景的了解和掌握有限,最后恐难尽如人意,但怀着为可持续发展做一点努力的愿望,我完成了这部国内类似书籍尚属不多的著作,希望来为我国新材料绿色化的可持续发展能起到一点作用。

绿色复合材料仍未脱出复合材料的范畴,所以本书思路基本是沿着高性能复合材料主线,着重论述“绿色”的内容,包括设计、选材、制造、表征及评价等,本书可供从事复合材料的科研、生产、教学人员以及职能部门和中介咨询机构阅读和参考。

编著者

2016年6月于北京

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 复合材料概述	1
1.1.1 复合原理	2
1.1.2 复合效应	4
1.2 高性能纤维复合材料的发展历程	6
1.2.1 高性能纤维复合材料的优异性能	7
1.2.2 复合材料的应用及发展前景	9
1.3 高性能纤维复合材料面临可持续发展的挑战	14
1.3.1 高性能复合材料是高投入、高成本和高能耗产业	15
1.3.2 复合材料回收困难	16
1.4 绿色复合材料发展现状及前景	17
1.4.1 绿色复合材料的研究现状	18
1.4.2 绿色复合材料发展前景	22
1.4.3 高性能复合材料绿色化技术	23
第 2 章 绿色复合材料生命周期评价	34
2.1 LCA 概述	34
2.2 LCA 技术框架	35
2.2.1 目标和范围确定	36
2.2.2 清单分析	36
2.2.3 影响评价	37
2.2.4 生命周期解释	38
2.3 LCA 在绿色复合材料中的应用	38
2.3.1 木塑复合材料的 LCA	39
2.3.2 天然纤维复合材料的 LCA	41
2.3.3 复合材料与金属材料的比较	41
2.4 基于 LCA 的复合材料清洁生产	42
2.4.1 基于 LCA 清洁生产的一般方法	43

2.4.2 复合材料清洁生产的研究内容	44
第3章 绿色复合材料设计	49
3.1 复合材料设计概述	49
3.1.1 复合材料设计基础	51
3.1.2 复合材料设计原则和方法	54
3.2 绿色复合材料设计概述	59
3.2.1 绿色设计的价值理念	59
3.2.2 绿色复合材料设计原则	60
3.2.3 面向产品生命周期的绿色设计	60
3.3 绿色复合材料设计选材	62
3.3.1 影响设计选材的因素	62
3.3.2 设计选材的一般原则	62
3.3.3 设计选材步骤	63
3.3.4 设计选材的方法	64
3.4 面向制造和装配的设计	66
3.4.1 复合材料制造工艺质量要求	67
3.4.2 复合材料 DFM 的一般考虑	68
第4章 天然纤维增强体	70
4.1 高性能天然纤维概述	71
4.1.1 天然植物纤维的化学组成	71
4.1.2 天然植物纤维的微结构与性能	72
4.2 麻纤维增强体	74
4.2.1 麻纤维概述	74
4.2.2 几种麻纤维增强体	76
4.3 竹纤维增强体	85
4.3.1 竹纤维概述	85
4.3.2 竹纤维增强热固性树脂基复合材料	88
4.3.3 竹纤维增强热塑性树脂基复合材料	91
4.3.4 竹纤维增强生物树脂基复合材料	94
4.4 再生纤维素纤维和纳米纤维素增强体	95
4.4.1 再生纤维素纤维增强体	95
4.4.2 纳米纤维素增强体	97
4.5 天然纤维表面改性研究	99

4.5.1 物理改性	99
4.5.2 化学改性	101
4.6 天然纤维的发展前景	102
第5章 绿色复合材料基体——热固性树脂	108
5.1 热固性树脂基体概述	108
5.2 环氧树脂	111
5.2.1 环氧树脂的结构及性能特点	111
5.2.2 环氧树脂的合成与分类	113
5.2.3 环氧树脂固化	117
5.2.4 环氧树脂改性	124
5.2.5 环氧树脂基绿色复合材料	129
5.3 酚醛树脂	132
5.3.1 酚醛树脂概述	132
5.3.2 酚醛树脂的合成与性能特点	133
5.3.3 酚醛树脂固化	138
5.3.4 酚醛树脂改性	139
5.3.5 酚醛树脂基绿色复合材料	143
5.4 不饱和聚酯树脂	145
5.4.1 不饱和聚酯树脂的合成、分类及应用	146
5.4.2 不饱和聚酯树脂的改性	156
5.4.3 不饱和聚酯树脂的应用分类	160
第6章 绿色复合材料基体——热塑性树脂	164
6.1 热塑性树脂基体概述	164
6.2 常用的热塑性树脂基体	166
6.2.1 聚丙烯	166
6.2.2 聚乙烯	169
6.2.3 聚酰胺树脂	170
6.2.4 PBT 树脂	172
6.3 高性能热塑性树脂基体	173
6.3.1 高性能热塑性树脂的性能优点	173
6.3.2 高性能热塑性复合材料的应用	175
6.4 热塑性树脂基绿色复合材料	177
6.4.1 植物纤维增强热塑性复合材料	177

6.4.2 长纤维增强热塑性塑料	181
第7章 绿色复合材料树脂基体——生物降解树脂	190
7.1 生物降解树脂	190
7.1.1 生物降解高分子材料概述	190
7.1.2 生物降解高分子材料的降解机理	193
7.2 聚乳酸	195
7.2.1 聚乳酸的结构与性能	196
7.2.2 聚乳酸的合成	198
7.2.3 聚乳酸的降解	200
7.2.4 聚乳酸的改性	201
7.2.5 聚乳酸的应用	203
7.3 聚羟基脂肪酸酯	205
7.3.1 PHA 概述	205
7.3.2 PHBV 的研究	207
7.3.3 PHBV 基绿色复合材料	211
7.4 聚己内酯	211
7.4.1 ϵ -己内酯	212
7.4.2 聚己内酯	215
7.4.3 聚己内酯的改性	218
7.4.4 聚己内酯的应用	221
7.5 聚丁二酸丁二醇酯	222
7.5.1 PBS 结构与性能	222
7.5.2 PBS 的合成	224
7.5.3 PBS 的改性	225
7.5.4 PBS 基绿色复合材料	226
7.6 生物树脂基复合材料研究进展	226
7.6.1 生物树脂基复合材料发展现状	227
7.6.2 生物树脂基复合材料研究重点	228
第8章 绿色复合材料成型工艺及制造技术	237
8.1 树脂基复合材料成型工艺概述	237
8.1.1 复合材料成型工艺过程	237
8.1.2 复合材料成型制造特点	240
8.1.3 复合材料成型工艺发展	241

8.2 复合材料成型工艺质量控制	243
8.2.1 复合材料成型工艺质量要求	244
8.2.2 复合材料工艺质量控制	245
8.3 绿色复合材料成型工艺与制造技术	249
8.3.1 模具技术	249
8.3.2 预浸料技术	252
8.3.3 复合材料湿法成型工艺	257
8.3.4 树脂传递成型及派生技术	261
8.3.5 复合材料干法成型工艺	273
 第9章 绿色复合材料表征、测试和性能评价	 290
9.1 绿色复合材料表征、测试和评价概述	290
9.2 原材料表征技术	293
9.2.1 红外光谱分析	294
9.2.2 色谱分析	298
9.2.3 热分析	301
9.3 预浸料表征技术	308
9.3.1 树脂基体	308
9.3.2 增强材料	309
9.3.3 预浸料的工艺性能	310
9.4 复合材料表征技术	311
9.4.1 拉伸试验	312
9.4.2 压缩试验	315
9.4.3 面内剪切试验	316
9.4.4 层间剪切试验	318
9.4.5 弯曲试验	318
9.4.6 微观检测技术	320
9.5 复合材料结构表征技术	321
9.5.1 开孔拉伸和开孔压缩	321
9.5.2 层间断裂韧性	322
9.5.3 冲击后压缩强度	323
9.5.4 复合材料环境性能表征	325
9.6 复合材料质量评价	328
9.6.1 破坏型质量评价	328
9.6.2 非破坏型质量评价	328

第1章 概 论

1.1 复合材料概述

复合化是新材料发展的重要趋势之一,即将两种或两种以上异形、异质、异构的材料,用专门的成型技术和方法复合而得到的一种高性能的新材料体系,复合的目的之一是取两种材料之长,形成优势互补,使材料高性能化。所谓高性能化,就是实现轻质、高强,也就是大幅提高单位质量材料的强度和刚度,称之为**高比强度**和**高比刚度**。用作结构材料时,较轻的结构质量,就可以完全满足承载的要求,使材料的效率得以充分发挥。例如,航空航天结构件用高性能碳纤维增强的树脂基复合材料代替轻质高强铝合金,减重效果可达20%~40%,体现出节能减排的巨大效益。

复合的另一个目的是使材料拥有某种物理性能,如光、电、热、声、磁等的特殊功能,实现材料的高功能化和多功能化。因此复合材料按使用要求大致分为结构复合材料和功能复合材料,随着复合材料技术的发展,现在也在大力发展结构/功能一体化或智能化的复合材料。

另外,从材料技术的发展历程来看,复合化也是势在必行。现代材料技术100多年的发展表明,单一材料技术的发展已相当成熟。单一材料包括金属、无机非金属和有机高分子材料,在性能上继续实现重大突破的空间已经有限,但现代高新技术,例如航空航天领域,却对材料提出了越来越高的要求,这就促使人们去研究开发更新和更高效的材料。

有的单一材料尽管性能很好,但在使用中却常表现出一些不足。例如,金属材料强度高、耐热性好,但一般情况下密度高、重量大,不利于减轻结构重量;新型陶瓷材料耐高温、耐腐蚀,但致命的缺陷是脆性大,限制了其在结构上的使用;新型高分子材料综合性能好、加工容易、成本低,适于大量推广,但本身的强度和耐热性都不够。

目前,能有效克服单一材料的某些不足的方法就是复合。通过复合,人们可以根据自己的愿望来获取一种高性能或具有某种特殊功能的新材料,这就是复合材料。复合材料这种取不同材料之长以达到优势互补的作用被称为**复合效应**。通过复合效应就可以设计各种新型材料,因此,现在也把复合材料称为“**设计材料**”。

业界认为,从材料发展的进程看,21世纪是复合材料时代,就材料而言,现在的趋势是“一切都要复合;一切都可复合;一切都在复合”。在今后一段时期内,只有复合材料才有潜力取得

20%~25%的性能提升。这是指结构材料而言。而对于功能材料,复合正在为各种新功能、高性能、多功能材料提供前所未有的发展空间。

通常将组成复合材料的材料或原材料称为**组分材料**(constituent materials),它们可以是金属、陶瓷或高聚物材料。对结构复合材料而言,组分材料包括**基体**(matrix)和**增强体**(reinforcement),基体的作用是将增强体固结在一起并在增强体之间传递载荷;增强体是复合材料中承载的主体,目前用得最多的是**纤维增强**,也可用颗粒、晶须或小薄片的形式增强。如前所述,用作基体和增强体的材料可以是金属、陶瓷或聚合物材料。

功能复合材料的组分材料是**基体**和**功能体**(functional agents),功能体大多是具有某种物理特性的颗粒物或其他形态的物质,它们可以使基体在原有性质的基础上增加光、电、声、热、磁等特殊功能。^[1,2]

1.1.1 复合原理^[3,4]

复合材料的复合原理就是将两种或两种以上的组分材料通过物理或机械的方法进行组合,组合过程中,组分材料不发生化学变化,也就是组分材料以原有的形态和性质共同存在于复合材料中。因此复合材料在宏观上包括至少两种不同的组分材料,是一种多相组成的材料体系。

基于这样的复合原理,不是所有的通过物理或化学方法得到的混合物或化合物都能称为复合材料,金属材料中的合金也不能算复合材料。为了有别于越来越多的混合物、化合物和合金,近年来对什么是复合材料有了较明确的界定,主要有以下几方面:

- (1)复合材料是人工复合的,以区别于具有复合材料形态的某些天然物质;
- (2)组分材料必须具有不同的性质和形态,并在复合材料中保持不变,以区别于合金和化合物;
- (3)组分材料的性质和含量可以进行选择和设计,有人提出,每种组分含量至少在5%以上;
- (4)复合后的各组分材料之间存在界面层或界面相,在宏观上是多相的材料体系;
- (5)复合材料的性能取决于各组分材料的性能和含量以及复合方式,复合后可得到原组分不能提供的性能或功能,也就是说,复合能使材料高性能化和特殊功能化。

由此可以看出,复合材料与一般材料简单的混合有本质区别,也不同于金属材料中的合金,合金只是一种包含不同金属元素的金属材料,不含其他性质不同的材料。同样复合材料也有别于用不同方法,如接枝、嵌段和互穿网络共聚改性的二元、三元或多元高聚物材料,因为它们也不包含性质不同的其他材料,实际上也是一种高分子聚合物材料。

简言之,复合材料是组分材料在不同尺寸、不同层次上进行材料结构设计和优化的结果,既保留了组分材料原有的性能,又能得到组分材料不能提供的一些新的性能或功能,甚至产生了原组分材料根本不具备的全新的功能。例如,纳米复合材料(nano-composites)是近年来快速发展的新兴复合材料,由于填充物的纳米尺度效应、大的比表面积以及填充物与基体间强的

界面相互作用,纳米复合材料的性能经常不受常规复合理论的约束,具有一系列独特的力学、热力学和加工流变等性质。

复合材料大大拓宽了材料的应用范围,通过不同方式的复合,可以开发出许多的新材料品种,使复合材料继金属、无机非金属和有机高分子材料之后,成为一大类新的材料。

在复合材料大家族中,用增强纤维与树脂基体复合是一种最基本的复合,因此纤维复合材料,尤其是碳纤维树脂基复合材料是目前在结构应用中发展的主流。其复合的原理如图 1-1 所示,这是一种最基本的复合,将平行排列的纤维与树脂直接组合成复合材料。

纤维与树脂的复合有多种方式,而在高性能的复合材料中,大量采用的是用连续纤维增强的层压复合材料(见图 1-2)。它是先将平行纤维与树脂基体制成层片(通常以预浸料的形式提供),再经过铺层设计,将层片按不同的纤维取向进行叠合,最后用热压成型的方法制成层压板或层合板,图 1-2(a)是单向层板,纤维沿同一个取向,呈各向异性,平行纤维方向与垂直方向性能大不相同,这是纤维复合材料与各向同性的金属材料最基本的区别,它是研究复合材料最基本的单元;图 1-2(b)是多向层板,采用对称铺层设计,即在层板中心面两侧的各层的纤维是对称的,称准各向同性板。

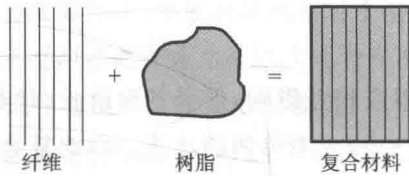


图 1-1 纤维与树脂复合原理图

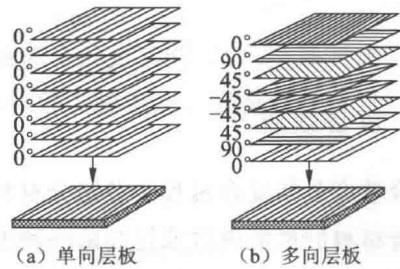


图 1-2 纤维复合材料层压板

现代复合材料技术正是基于这种层压结构而发展起来的,比如复合材料力学,包括微观力学和宏观力学,它必须研究各组分(如基体和增强体)的性能、含量、复合方式、界面结合、非均匀性的影响等微观特性,以及纤维取向、层片叠合顺序、层压板强度和刚度、失效准则、湿热环境影响等宏观特性,成为复合材料结构设计的技术基础。

为了改善这种层压结构中纤维与基体的界面结合以及层与层之间的结合,近年来发展了用二维的织物或三维的纤维编织件或缝合件与树脂复合的技术(见图 1-3)。这种增强方式解决了层压复合材料薄弱的层间结合问题。

复合材料另一种特殊的结构形式是夹层结构(见图 1-4)。强度很高的上下面板与轻质夹芯用胶膜粘接在一起,形成一个“三明治”,面板可以是玻纤或碳纤维复合材料,芯材可以是蜂窝、高性能泡沫塑料及特形芯材,但蜂窝芯用得最多,如 Nomex 蜂窝芯。夹层结构的特点是重量轻、刚性好,能承受较高的弯曲和扭曲载荷,在航空航天、船舶、列车和建筑上得到广泛应用。比如用玻璃纤维复合材料面板与蜂窝芯制成的夹层结构,除很高的强度和刚度外,还有很好的透电波性能,是各种雷达天线罩主要的结构形式。

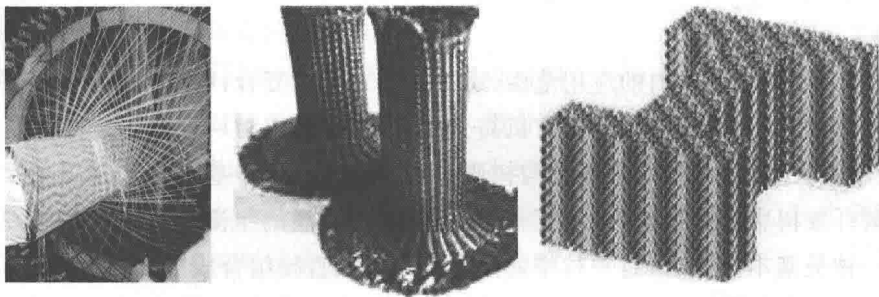


图 1-3 三维纤维编织预型件示意图

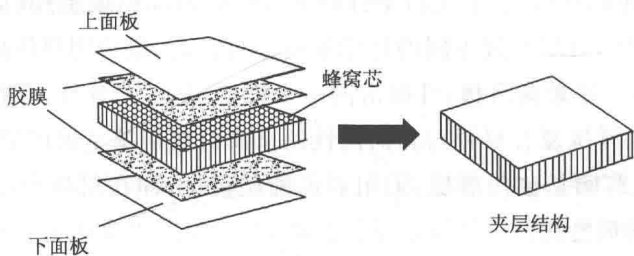


图 1-4 蜂窝夹层结构示意图

1.1.2 复合效应^[5]

复合效应是指复合过程中各组分材料的相互作用或相互影响,形成各取所长、优势互补,实现复合材料的性能改进或提高的一种度量,或得到一种或多种新的功能。因此复合材料的整体性能不是其组分材料性能的简单叠加和平均,而是通过各种复合效应得到一种不同于原组分材料的新材料体系所具有的综合性能。

复合效应是复合材料技术研究的重点内容,由于组分材料性质、形状、含量、分布以及复合的方式多有不同,复合效应也有多种不同的表现形式,从目前的研究现状来看,大致上可分为两种类型:线性效应(linear effect)和非线性效应(non-linear effect)。

线性效应是指复合材料的性能与组分材料用量呈线性变化关系。例如,纤维增强复合材料性能的线性复合效应就可表示为:

$$P_c = P_m V_m + P_f V_f$$

式中: P ——材料性能;
 V ——材料体积含量;
 c, m, f ——分别表示复合材料、基体和增强体(或功能体),下同。

例如,复合材料的弹性模量按线性效应就可表示为:

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f$$

式中: E ——弹性模量;
 V ——组分的体积分数。

应该指出,这只是一种理论的假设,实际情况也许不尽一致。而且,这种关系只在一定的范围内适用,例如,纤维增强复合材料,增强体的体积分数一般在60%左右,高性能复合材料的纤维体积含量可达70%,在这个范围内,复合材料的强度会随纤维体积分数的增大而逐步提高,超出这一范围,树脂基体不足以包覆全部纤维的表面,造成严重的界面缺陷,导致复合材料性能迅速下降。

非线性效应在功能复合材料上体现较多,典型的如航天器表面热防护的梯度功能复合材料,与均匀功能复合材料不同。梯度功能复合材料的主要特征:一是材料的组分和结构呈连续梯度变化;二是材料内部没有明显的界面;三是材料的性质也相应呈连续梯度变化。其设计思想是高温侧壁采用耐热性好的陶瓷材料,以适应几千摄氏度高温气体的环境;低温侧壁使用导热性和强度好的金属材料,与飞行器表面连接。由于该材料内部不存在明显的界面,陶瓷和金属的组分呈连续变化,物性参数也呈连续变化。材料从陶瓷过渡到金属的过程中,其耐热性逐渐降低,机械强度逐渐升高,热应力在材料两侧均很小,既能对飞行器表面进行有效的热防护,又不至于增加防护层与飞行器表面的应力差,对飞行器表面起到保护作用^[3]。

在结构复合材料中,较理想的复合效应体现在以下几方面:

1. 力学性能提高

纤维与基体复合后,在基体的连接和约束下,形成固定的形状和尺寸,并通过界面进行彼此之间的载荷传递,使复合材料相对于基体而言力学性能大幅提高。复合材料优异的力学性能只能通过两者的复合才得以实现和发挥。

2. 光学性能与力学性能的复合

用透光性极好的玻璃纤维增强聚酯复合材料,具有很好的力学性能并同时具有充分的透光性,可应用于透光的建筑结构制品。

3. 电性能与力学性能的复合

玻璃纤维增强树脂基复合材料具有良好的力学性能,同时又是一种优良的电绝缘材料,用于制造各种仪表、电机与电器的绝缘零件,在高频作用下仍能保持良好的介电性能,又具有电磁波穿透性,用来制作各种雷达天线罩。聚合物基体中引入炭黑、石墨、酞花菁络合物或金属颗粒粉等导电填料制成的复合材料具有导电性能,同时也具有高分子材料的力学性能和其他特性。

4. 热性能与力学性能的复合

① 耐热性能。力学性能和热性能是结构树脂基复合材料的两个主要性能。耐热性能取决于所用的树脂基体,如飞机结构的环氧树脂复合材料最高使用温度可达150℃,双马树脂为180~220℃。

② 热防护性能。航天飞行器在往返大气层时表面温度将达数千度,一般的材料很难承受如此高温,通常采用热烧蚀材料进行防护;烧蚀防护材料依靠材料本身的烧蚀带走热量而起到防护作用。玻璃纤维、石英纤维及碳纤维增强的酚醛树脂是成功的烧蚀材料,本身具有较高的强度,同时酚醛树脂遇到高温立即碳化形成耐热性高的碳原子骨架;玻璃纤维还可部分气化,

在表面残留下几乎是纯的二氧化硅,它具有相当高的黏结性能。两方面的作用,使酚醛玻璃钢具有极高的耐烧蚀性能。

5. 吸波隐身功能与力学性能复合

在复合材料基础上加入雷达波吸收材料,并通过对结构的特殊外形设计,可以得到吸波隐身功能,这对于提高飞机的突防能力很有帮助。

6. 透波功能与力学性能复合

玻璃纤维复合材料除具有足够好的力学性能外,还具有透雷达波功能,因此玻璃纤维复合材料可以制造各种雷达天线罩。

实际上,复合材料技术的核心内容就是复合效应。既然要复合,就要重视复合的效果,而复合的效果就是通过各种复合效应体现出来的。因此复合效应几乎包括了复合材料技术所有的内容,如概念设计、详细设计、设计选材、复合机理、复合方式、成型工艺、性能表征和评价等。复合效应主要取决于组分材料的性能、含量及复合方式,而加工和成型的工艺质量则是复合效应能否充分得到体现和发挥的关键。

1.2 高性能纤维复合材料的发展历程^[6,7]

高性能纤维复合材料主要是指用高性能增强纤维与高性能树脂基体复合而成的能满足航空航天等高端应用的一类复合材料,其优势在于其优异的综合性能,特别突出的是轻质高强,用作结构材料能大幅减轻结构质量。高性能复合材料于20世纪60年代成功开发,首先在飞机结构上得到应用,现在已迅速发展 to 能源、交通、船舶、汽车、化工、机械等其他领域。半个多世纪来,高性能复合材料发展的主流是以碳纤维增强的树脂基复合材料。

碳纤维复合材料的研究开发启迪于对玻璃纤维复合材料的认识和经验。20世纪50年代初美国以手糊成型制成了玻璃纤维增强聚酯军用飞机的雷达罩,从此开始了高性能复合材料的发展历程。但通常的玻璃纤维复合材料,密度要高出碳纤维复合材料的1/3以上,而拉伸强度仅是碳纤维复合材料的2/3,模量则低于其1/3,满足不了高性能飞行器的要求。因此研究高强、高模及低密的增强纤维成为发展高性能纤维复合材料的前提。在碳纤维之前,曾经开发过硼纤维,1960年钨丝芯硼纤维开始小批量生产,硼纤维直径约100 μm,拉伸模量达400 GPa,拉伸强度达3800 MPa,硼纤维增强的环氧复合材料(纤维体积含量 $V_f \approx 60\%$),拉伸模量达200 GPa(相对密度 ≈ 2.0),比玻璃纤维复合材料的拉伸模量40 GPa(相对密度 ≈ 1.8)大5倍,比铝合金的拉伸模量(相对密度 ≈ 2.7) 70 GPa大3倍,因此美国空军材料实验室(AFML)将硼纤维/环氧复合材料命名为先进复合材料(advanced composite materials, ACM),并于20世纪60年代后期开始了在飞机结构上应用,如飞机水平尾翼和垂直安定面翼盒结构等。

然而,硼纤维生产工艺复杂,成本高,硼纤维本身粗硬,增加了复合材料成型制造的难度。基于这一事实,于20世纪60年代后期,一种新型的高性能纤维——聚丙烯腈基碳纤维研发成功并实现批量生产,从此开始了碳纤维复合材料在航空航天领域应用的新里程。

1.2.1 高性能纤维复合材料的优异性能

高性能纤维复合材料最主要的优势是轻质高强,它是通过采用高性能纤维作增强材料来实现的,目前高性能纤维包括三种,即碳纤维、芳纶和超高分子量聚乙烯纤维,而碳纤维仍占主导地位。

碳纤维是一种高性能的连续细丝材料,直径为 $6\sim 8\mu\text{m}$ 。目前用在复合材料中的碳纤维主要有两大类,即聚丙烯腈基碳纤维和沥青基碳纤维,它们是分别用聚丙烯腈原丝,或称之为前驱体(precursor),或沥青原丝通过专门而又复杂的碳化工艺制备而得的。由于碳化,使原丝中的氢、氧等元素得以排出,成为一种含碳量在 90% 以上的纯碳材料,而本身质量大为减轻。而且由于碳化过程中对纤维进行了沿轴向的预拉伸处理,使得分子沿轴向进行取向排列,因而碳纤维轴向拉伸强度大大提高,成为一种轻质、高强、高模、化学性能极为稳定的高性能纤维材料。

用碳纤维和高性能的树脂基体复合而成的先进树脂基复合材料是目前用得最多,也是最重要的一种结构复合材料。

碳纤维复合材料的性能特点主要表现为:

1. 优异的力学性能

对于航空应用的高端结构材料,轻质、高强是不断追求的目标,而碳纤维复合材料正是在这一点上体现出独特的优势,具体表现在超高的比强度和比模量(见表 1-1)。比强度和比模量是单位质量所能提供的强度的模量,显然比强度和比模量高的材料能提高承载能力,减轻结构质量,充分发挥材料效率。

表 1-1 几种工程材料性能比较

材 料	密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	拉伸模量 E/GPa	拉伸强度 σ/MPa	比模量 (E/ρ)	比强度 (σ/ρ)
高强钢	7.87	207	340~2100	26.30	0.04~0.27
铝 6061-T6	2.70	68.9	310	25.52	0.11
高强碳纤/环氧(单向)	1.55	137.8	1550	88.90	1.00
高模碳纤/环氧(单向)	1.63	215	1240	131.90	0.76
玄武岩纤/环氧(单向)	1.90	70	1000	36.84	0.53
E 玻纤/环氧(单向)	1.85	39.3	965	21.24	0.52
芳纶 49/环氧(单向)	1.38	75.8	1378	54.93	1.00

由表 1-1 可看出,碳纤维复合材料的比强度可达钢的 14 倍,是铝的 10 倍,而比模量则超过钢和铝的 3 倍。碳纤维复合材料这一特性使其利用效率大为提高。目前,碳纤维复合材料在航空航天领域已大量替代铝制造飞行器结构,这种趋势还在继续。可以说,在航空航天技术的发展和竞争中,复合材料是一个重要的方面。不仅如此,其他如汽车、海运、交通、风电等与运行速度有关的部门都会因采用复合材料而大为受益。