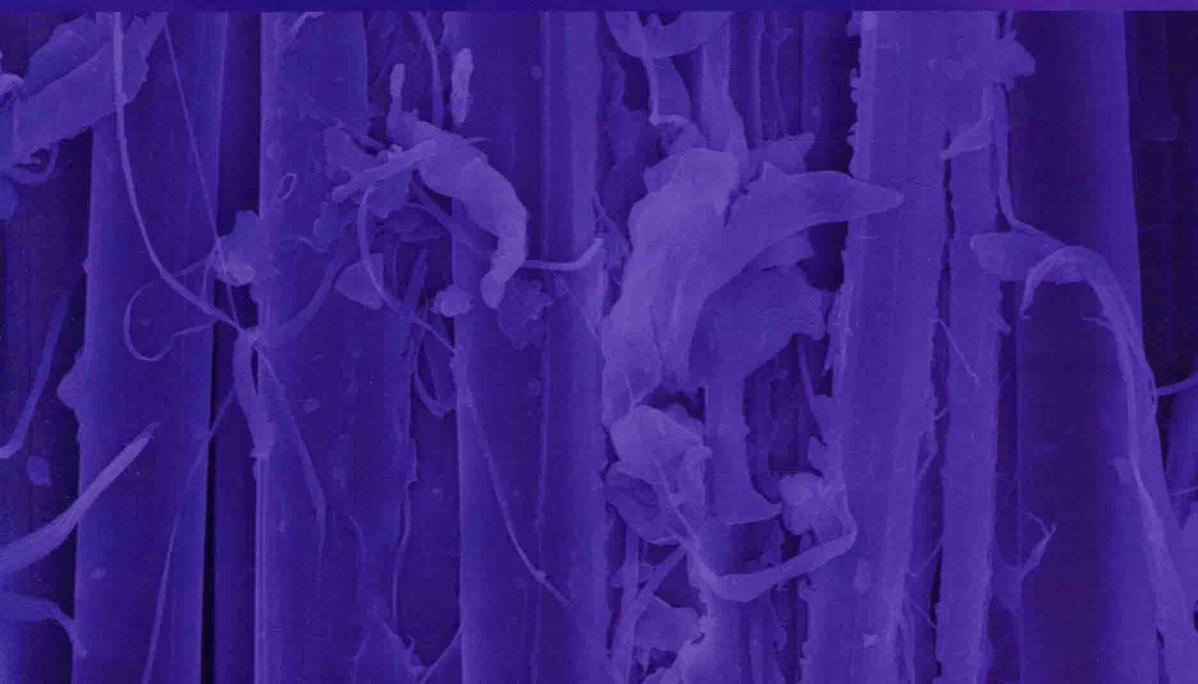




双马树脂基复合材料 空间损伤与界面改性

陈平 于祺 著



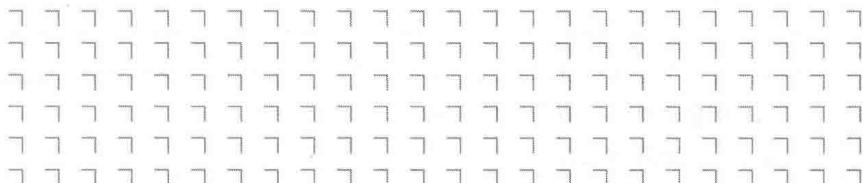
化学工业出版社



双马树脂基复合材料

空间损伤与界面改性

陈平 于祺 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共 11 章，主要包括两部分内容：碳纤维增强双马树脂基复合材料在空间环境下的损伤与机理、高性能纤维低温等离子体表面处理与复合材料界面调控技术。首先对碳纤维增强双马树脂基复合材料在真空热循环、质子与电子辐照环境下性能演化及其损伤机理进行了分析讨论。然后重点阐述高性能连续纤维（包括：T700 碳纤维、PBO 纤维和碳纤维混杂 PBO 纤维）经射频（ICP）和介质阻挡放电（DBD）低温等离子体改性处理前后，纤维表面状态、表面组成、表面形貌、浸润性能的变化规律以及经等离子体处理前后纤维增强双马树脂基复合材料界面结构与性能的影响关系及变化规律、复合材料界面黏结和破坏机理。最后对纤维表面时效性及其对纤维增强双马树脂基复合材料界面性能的影响关系也进行了论述。

本书可供从事先进复合材料、航空航天材料科学的研究、技术开发的工作人员及高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

双马树脂基复合材料空间损伤与界面改性/陈平，于祺著. —北京：化学工业出版社，2016. 11

ISBN 978-7-122-26888-4

I. ①双… II. ①陈… ②于… III. ①树脂基复合材料 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2016）第 085800 号

责任编辑：赵卫娟

装帧设计：韩 飞

责任校对：宋 玮

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 307 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：88.00 元

版权所有 违者必究

本书由

大连市人民政府资助出版

The published book is sponsored

by the Dalian Municipal Government



先进树脂基复合材料（ACM）具有比强度高、比模量大、耐高温、耐腐蚀等一系列优点，作为重要的国防战略物资，广泛地应用于航空航天、武器装备等众多国防工业领域中。ACM技术的发展对导弹、航空航天技术的进步起到了至关重要的作用。从某种意义上说：ACM的用量已经成为评价航空、航天结构件以及武器装备先进性和市场竞争力的一个重要标志；其科技发展水平是关系未来新一代作战飞机、高速飞行器、导弹发动机壳体等国家重大工程装备需求和缩小与发达国家差距的决定因素。ACM是当今航空航天和国防工业新材料的研究重点和发展方向。

双马来酰亚胺树脂（BMI）是继环氧树脂（EP）之后又一种高性能热固性树脂，它既具有聚酰亚胺树脂耐高温、耐辐射、耐湿热、模量高、吸湿率低和热膨胀系数小等优点，又兼具EP的易加工性，在多方面满足了先进聚合物基复合材料的要求。目前，BMI树脂已成为高性能树脂综合性能最佳的基体树脂，已经逐步取代EP成为航空航天结构复合材料的主导基体材料。为了改善传统BMI存在熔点高、溶解性不佳、固化物交联密度高、质脆，其复合材料抗冲击性能和抗应力开裂能力差等缺点，国外从20世纪70年代开始，采用两种或多种BMI单体共聚、BMI单体与其他反应性单体或电子富集物共聚等方法，通过共聚破坏BMI分子晶体结构的规整性，使其无序化，进而降低BMI分子间的作用力和结晶能力，达到降低熔点、增加溶解性的目的。成功开发出的多个牌号的改性BMI树脂，如F-178，V378-A，V391，R6451，XU292，RD85-101，X5245C，X5250等，已在F-22、F-35等多种型号的飞机的机翼肋、桁条、“T”和“I”型横梁等承力结构上得到广泛应用。

我国在该领域的研究工作起步较晚，但是发展速度很快，20世纪80年代以后，中航工业北京航空制造工程研究所、北京航空材料研究院、西北工业大学等先后研制开发成功像QY8911、4502、5405等诸多牌号的共聚改性BMI树脂，并在多种歼击机型号的二十多种不同形式结构件上成功应用。

但是，这些产品在一定程度上依然存在复合材料界面粘接与损伤容限性能较低等一系列亟待解决的共性关键技术难题。高性能热固性树脂基复合材料在我国航空航天、武器装备等高技术领域的应用依然任重道远。

基于此，著者在精细化工国家重点实验室、三束材料改性教育部重点实验室和辽宁省先进聚合物基复合材料重点实验室科研平台的大力支持下，在承担完成国防“十二五”基础科研重点项目（项目编号：A3520110001）、国家自然科学基金重点项目（项目编号：10835004）、三束材料改性国家重点实验室基金项目（项目编号：DP1051204）、辽宁省先进聚合物基复合材料重点实验室创新基金项目（项目编号：2008001）的过程中，针对空间环境下碳/双马树脂基复合材料性能的稳定性和可靠性缺乏系统性评估、先进树脂基复合材料界面黏结性能较低等理论与关键技术问题，进行了近十年的潜心研究，系统地开展了典型空间环境因素对碳/双马树脂基复合材料性能演化规律及损伤机理、高性能纤维表面低温等离子体改性处理对纤维表面结构与性能的影响、复合材料界面结构设计与调控等方面的研究工作。现将有关的内容进行系统归纳与整理，并撰写成本书。全书由大连理工大学陈平教授统稿，于祺博士、刘东博士、刘哲博士参加了相关章节的编写与整理工作。感谢陆春博士、王静博士、熊需海博士、曾强博士、刘思扬博士及陈明新硕士、张晓亮硕士、王开翔硕士、唐超硕士和历届本科生，他们给我们团队留下了大量珍贵的实验数据。今天付梓完成与读者见面，喜闻我们团队主持完成的“耐高温特种结构双马树脂及其先进制备技术”获得了中国材料研究学会科学技术奖一等奖，倍感欣慰。衷心地期望本书对我国从事高分子材料的科技工作者了解与运用该研究领域的最新成果有所裨益。

最后，感谢大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室的丁振峰教授、任春生教授在等离子体科学与技术方面给予的大力支持与无私帮助。特别感谢大连市人民政府学术专著出版基金与化学工业出版社出版基金资助。感谢化学工业出版社的大力支持。

著者

2015年8月

**第1章 绪论**

1

1.1 树脂基复合材料的发展简史	1
1.2 双马树脂的研究进展	3
1.2.1 双马来酰亚胺的合成原理	3
1.2.2 双马来酰亚胺的结构与性能	6
1.2.3 改性双马来酰亚胺树脂及其应用	6
1.3 高性能纤维的结构与性能	7
1.3.1 碳纤维的结构与性能	7
1.3.2 聚对亚苯基苯并双噁唑纤维的结构与性能	10
1.4 聚合物基复合材料的界面	11
1.5 纤维表面改性处理方法研究进展	14
1.5.1 纤维表面改性方法概况	14
1.5.2 纤维表面等离子体改性	21
1.6 空间环境对碳纤维/双马树脂基复合材料性能影响 的研究进展	22
1.6.1 空间环境因素概述	22
1.6.2 空间环境效应的研究进展	27
参考文献	31

第2章 实验材料与结构性能表征方法

41

2.1 实验原材料及实验仪器	41
2.1.1 实验原材料	41
2.1.2 实验仪器	42
2.2 纤维表面等离子体处理	43
2.2.1 碳纤维表面处理	45

2.2.2 PBO 纤维表面等离子体处理	45
2.3 复合材料的制备	46
2.4 空间环境模拟试验	47
2.4.1 真空热循环试验	47
2.4.2 质子辐照试验	48
2.4.3 电子辐照试验	48
2.5 结构性能表征方法	49
2.5.1 X 射线光电子能谱分析	49
2.5.2 纤维的表面形貌分析	49
2.5.3 动态接触角分析	50
2.5.4 复合材料的性能测试	52
2.5.5 复合材料破坏形貌分析	53
2.5.6 傅里叶红外光谱分析	53
2.5.7 傅里叶变换红外衰减全反射光谱分析	53
2.5.8 热失重分析	53
2.5.9 动态力学分析	54
2.5.10 热膨胀分析	54
2.5.11 质损率测试	54
2.5.12 复合材料的热应力分析	54
参考文献	56

第3章 真空热循环对碳纤维/双马树脂基复合材料性能 的影响及热应力模拟

58

3.1 真空热循环对 CF/BMI 复合材料热性能的影响	59
3.1.1 真空热循环对 CF/BMI 复合材料动态力学 性能的影响	59
3.1.2 真空热循环对 CF/BMI 复合材料热稳定性 的影响	61
3.1.3 真空热循环对 CF/BMI 复合材料线膨胀行 为的影响	64
3.2 真空热循环对 CF/BMI 复合材料质损率的影响	66
3.3 真空热循环对 CF/BMI 复合材料表面形貌和表面 粗糙度的影响	67
3.4 真空热循环对 CF/BMI 复合材料力学性能的影响	71

3.4.1	真空热循环对 CF/BMI 复合材料横向拉伸强度的影响	71
3.4.2	真空热循环对 CF/BMI 复合材料弯曲强度的影响	73
3.4.3	真空热循环对 CF/BMI 复合材料层间剪切强度的影响	75
3.5	真空热循环过程中 CF/BMI 复合材料的热应力模拟 ...	76
3.5.1	CF/BMI 复合材料的有限元分析模型	77
3.5.2	CF/BMI 复合材料热应力的分布规律	79
3.5.3	CF/BMI 复合材料的潜在破坏区域分析	83
3.5.4	CF/BMI 复合材料热应力的重新分布	87
	参考文献	91

第 4 章 质子辐照对碳纤维/双马树脂基复合材料性能的影响

94

4.1	质子辐照对 CF/BMI 复合材料表面性能的影响	95
4.1.1	质子辐照对 CF/BMI 复合材料表面官能团的影响	95
4.1.2	质子辐照对 CF/BMI 复合材料表面化学成分的影响	98
4.1.3	质子辐照对 CF/BMI 复合材料表面形貌和表面粗糙度的影响	101
4.2	质子辐照对 CF/BMI 复合材料热性能的影响	103
4.2.1	质子辐照对 CF/BMI 复合材料动态力学性能的影响	104
4.2.2	质子辐照对 CF/BMI 复合材料热稳定性的影响	107
4.3	质子辐照对 CF/BMI 复合材料力学性能的影响	108
4.3.1	质子辐照对 CF/BMI 复合材料弯曲强度的影响 ...	108
4.3.2	质子辐照对 CF/BMI 复合材料层间剪切强度的影响	109
4.4	质子辐照对 CF/BMI 复合材料质损率的影响	110
	参考文献	111

第5章 电子辐照对碳纤维/双马树脂基复合材料性能的影响

113

5.1 电子辐照对 CF/BMI 复合材料表面性能的影响	114
5.1.1 电子辐照对 CF/BMI 复合材料表面化学成分的影响	114
5.1.2 电子辐照对 CF/BMI 复合材料表面官能团的影响	117
5.1.3 电子辐照对 CF/BMI 复合材料表面形貌和表面粗糙度的影响	119
5.2 电子辐照对 CF/BMI 复合材料热性能的影响	120
5.2.1 电子辐照对 CF/BMI 复合材料动态力学性能的影响	120
5.2.2 电子辐照对 CF/BMI 复合材料热稳定性的影响	123
5.3 电子辐照对 CF/BMI 复合材料力学性能的影响	124
5.3.1 电子辐照对 CF/BMI 复合材料弯曲强度的影响	124
5.3.2 电子辐照对 CF/BMI 复合材料层间剪切强度的影响	125
5.4 电子辐照对 CF/BMI 复合材料质损率的影响	126
参考文献	127

第6章 氧气 ICP 等离子体表面处理对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响

129

6.1 氧气等离子体处理功率对复合材料 ILSS 的影响	129
6.1.1 氧气等离子体放电功率对纤维表面化学成分的影响	130
6.1.2 氧气等离子体处理功率对纤维表面形貌及粗糙度的影响	134
6.1.3 氧气等离子体处理功率对纤维表面润湿性的影响	136
6.2 氧气等离子体处理时间对复合材料 ILSS 的影响	138
6.2.1 氧气等离子体处理时间对纤维表面化学成分	

的影响	139
6.2.2 氧气等离子体处理时间对纤维表面形貌及粗糙度的影响	142
6.2.3 氧气等离子体处理时间对纤维表面浸润性的影响	144
6.3 氧气等离子体处理气压对复合材料 ILSS 的影响	145
6.3.1 氧气等离子体处理气压对纤维表面化学成分的影响	146
6.3.2 氧气等离子体处理气压对纤维表面形貌及粗糙度的影响	149
6.3.3 氧气等离子体处理气压对纤维表面浸润性的影响	150
6.4 氧气等离子体对 PBO 纤维表面化学改性机理探讨	151
参考文献	153

第 7 章 氩气 ICP 等离子体表面处理对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响 155

7.1 氩气等离子体处理功率对 PBO/BMI 复合材料 ILSS 的影响	155
7.1.1 氩气等离子体处理功率对 PBO 纤维表面化学成分的影响	156
7.1.2 氩气等离子体处理功率对纤维表面形貌及粗糙度的影响	160
7.1.3 氩气等离子体处理功率对纤维表面浸润性的影响	162
7.2 氩气等离子体处理时间对 PBO/BMI 复合材料 ILSS 的影响	164
7.2.1 氩气等离子体处理时间对 PBO 纤维表面化学成分的影响	165
7.2.2 氩气等离子体处理时间对纤维表面形貌及粗糙度的影响	168
7.2.3 氩气等离子体处理时间对纤维表面浸润性的影响	170

7.3 氩气等离子体处理气压对 PBO/BMI 复合材料 ILSS 的影响	170
7.3.1 氩气等离子体处理气压对纤维表面化学成分的影响	171
7.3.2 氩气等离子体处理气压对纤维表面形貌及粗糙度的影响	174
7.3.3 氩气等离子体处理气压对纤维表面润湿性的影响	176
7.4 氩气等离子体对 PBO 纤维表面化学改性机理探讨	176
参考文献	178

第 8 章 氧/氩混合气体 ICP 等离子体处理对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响

179

8.1 氧/氩混合气体等离子体的气体组分对复合材料 ILSS 的影响	180
8.1.1 氧/氩混合等离子体的气体组成对纤维表面化学成分的影响	181
8.1.2 氧/氩混合等离子体的气体组成对纤维表面形貌及粗糙度的影响	186
8.2 氧/氩混合气体等离子体处理功率对复合材料 ILSS 的影响	188
8.2.1 氧/氩混合气体等离子体处理功率对纤维表面化学成分的影响	189
8.2.2 氧/氩混合气体等离子体处理功率对纤维表面形貌及粗糙度的影响	192
8.3 氧/氩混合气体等离子体处理时间对复合材料 ILSS 的影响	193
8.3.1 氩/氧混合气体等离子体处理时间对纤维表面化学成分的影响	194
8.3.2 氧/氩混合气体等离子体处理时间对纤维表面形貌及粗糙度的影响	197
8.4 氧/氩混合气体等离子体对 PBO 纤维表面化学改性机理探讨	198
8.5 PBO/BMI 复合材料层间断裂机理、耐湿热性质及	

等离子体改性退化现象	200
8.5.1 等离子体处理对复合材料层间断裂形貌的影响及界面增强机理探讨	200
8.5.2 等离子体处理对 PBO/BMI 复合材料耐湿热性能的影响	205
8.5.3 等离子体处理后 PBO 纤维表面退化现象	207
参考文献	209

第 9 章 空气 DBD 等离子体处理对 PBO/BMI 复合材料 界面性能的影响

211

9.1 空气 DBD 等离子体处理时间对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响	211
9.1.1 空气 DBD 等离子体处理时间对 PBO/BMI 复合材料 ILSS 的影响	212
9.1.2 空气 DBD 等离子体处理时间对 PBO 纤维表面化学成分的影响	213
9.1.3 空气 DBD 等离子体处理时间对 PBO 纤维表面形貌及粗糙度的影响	217
9.1.4 空气 DBD 等离子体处理时间对 PBO 纤维表面浸润性的影响	220
9.1.5 空气 DBD 等离子体处理时间对 PBO 纤维单丝拉伸强度的影响	221
9.2 空气 DBD 等离子体功率密度对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响	222
9.2.1 空气 DBD 等离子体功率密度对 PBO/BMI 复合材料 ILSS 的影响	223
9.2.2 空气 DBD 等离子体功率密度对 PBO 纤维表面化学成分的影响	224
9.2.3 空气 DBD 等离子体功率密度对 PBO 纤维表面形貌及粗糙度的影响	227
9.2.4 空气 DBD 等离子体功率密度对 PBO 纤维表面浸润性的影响	230
9.2.5 空气 DBD 等离子体功率密度对 PBO 纤维单丝拉伸强度的影响	231

参考文献	231
------------	-----

第 10 章 氧气 DBD 等离子体处理对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响

233

10.1 氧气 DBD 等离子体处理时间对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响	233
10.1.1 氧气 DBD 等离子体处理时间对 PBO/BMI 复合材料 ILSS 的影响	234
10.1.2 氧气 DBD 等离子体处理时间对 PBO 纤维表面化学成分的影响	235
10.1.3 氧气 DBD 等离子体处理时间对 PBO 纤维表面形貌及粗糙度的影响	238
10.1.4 氧气 DBD 等离子体处理时间对 PBO 纤维单丝拉伸强度的影响	241
10.2 氧气 DBD 等离子体功率密度对 PBO/BMI 复合材料界面性能的影响	241
10.2.1 氧气 DBD 等离子体功率密度对 PBO/BMI 复合材料 ILSS 的影响	242
10.2.2 氧气 DBD 等离子体功率密度对 PBO 纤维表面化学成分的影响	243
10.2.3 氧气 DBD 等离子体功率密度对 PBO 纤维表面形貌及粗糙度的影响	246
10.2.4 氧气 DBD 等离子体功率密度对 PBO 纤维单丝拉伸强度的影响	249
参考文献	249

第 11 章 碳/PBO 混杂纤维增强 BMI 树脂基复合材料的界面性能

251

11.1 空气射频等离子体对 CF/BMI 复合材料界面性能的影响	252
11.1.1 空气射频等离子体处理时间对 CF/BMI 复合材料 ILSS 的影响	253
11.1.2 空气射频等离子体处理时间对 CF 表面化学	

成分的影响	254
11.1.3 空气射频等离子体处理时间对 CF 表面形貌及粗糙度的影响	257
11.1.4 空气射频等离子体对 CF/BMI 复合材料断面形貌的影响	258
11.2 碳/PBO 混杂纤维复合材料的制备及其界面黏结性能的研究	259
11.2.1 碳/PBO 混杂纤维增强 BMI 树脂基复合材料的制备	259
11.2.2 等离子体对碳/PBO 混杂纤维增强 BMI 树脂基复合材料 ILSS 的影响	259
11.3 等离子体处理 PBO 纤维的时效性及 PBO/BMI 复合材料的断裂模式、吸水率测试	261
11.3.1 空气、氧气 DBD 等离子体处理后 PBO 纤维表面时效性研究	261
11.3.2 PBO/BMI 复合材料的断面形貌及断裂模式分析	269
11.3.3 PBO/BMI 复合材料吸水率的研究	271
参考文献	273

第 1 章

绪 论

1.1 树脂基复合材料的发展简史

树脂基复合材料是用短切的或连续的纤维及其织物增强热固性或热塑性树脂基体，采用一定的成型工艺复合而成的。树脂基复合材料于 1932 年在美国问世，1940 年以手糊成型制成了玻璃纤维增强聚酯的军用飞机雷达罩，其后不久，美国莱特空军发展中心设计制造了一架以玻璃纤维增强聚酯为机身和机翼的飞机，并于 1944 年 3 月在莱特-帕特空军基地试飞成功，从此树脂基复合材料开始得到军方和工程界的关注。第二次世界大战以后这种材料迅速扩展到民用领域，风靡一时，发展迅速。1946 年纤维缠绕成型技术在美国出现，为纤维缠绕压力容器的制造提供了技术储备，1949 年研究成功玻璃纤维预混料，并制出了表面光洁，尺寸、形状准确的复合材料模压件。1950 年真空袋和压力袋成型工艺研究成功，并制成直升飞机螺旋桨。20 世纪 60 年代中期在美国利用纤维缠绕技术，制造出北极星、土星等大型复合材料固体火箭发动机壳体，为航天技术开辟了轻质高强结构的最佳途径。在此期间，玻璃纤维-聚酯树脂喷射成型技术研制成功，并得到了应用，片状模塑料 (SMC) 在德国问世。利用这种技术可制出大幅面表面光洁、尺寸和形状稳定的制品，如汽车、船舶的壳体以及卫生洁具等大型制件，从而扩大了树脂基复合材料的应用领域。20 世纪 60 年代美国、法国、日本等国先后开发了高产量，大幅宽，连续生产玻璃纤维复合材料板材生产线，使复合材料形成了规模化生产。20 世纪 60 年代中期实现拉挤成型工艺连续化生产，20 世纪 70 年代拉挤技术又有重大突破，近年来发展更快。除圆棒状制品外，还生产槽形、工字形等复杂截面型材，并带有环向缠绕纤维以增加型材的侧向强度。20 世纪 70 年代中期，树脂的反应注射成型 (RIM) 和增强树脂反应注射成型 (RRIM) 两种成型技术研制成功，进一步改善了手糊工艺制品的质量，现已大量用于卫生洁具和汽车零部件的生产。1972 年美国

PPG 公司研制开发成功热塑性片状模塑料 (GMT) 的成型技术，1975 年投入生产。这种复合材料的最大特点是改变了热固性树脂基复合材料生产周期长、废料不能回收的问题。从上述的研究进展可知，新生产工艺的不断出现，推动了树脂基复合材料工业的发展。

20 世纪 70 年代，对复合材料的研究改变了仅仅采用玻璃纤维的局面，一方面不断开辟玻璃纤维/树脂复合材料的新用途；另一方面为满足对重量敏感、强度和刚度要求较高的尖端技术领域的要求，开发了一系列如碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、硼纤维、芳纶纤维、高密度聚乙烯纤维等高性能增强材料，并开发出一系列高性能树脂基体，制备出各种先进复合材料，这些先进复合材料具有比玻璃纤维复合材料更优异的性能，是用于飞机、火箭、卫星、飞船等航空航天飞行器的理想材料^[1,2]。

随着复合材料性能的提高及成型工艺日趋成熟，复合材料的应用领域也由最初的次承力结构转变为主承力结构，2006 年完成全球适航飞行的空中客车 A380 飞机的复合材料比例达到了 28%，2010 年下线的波音 B787 飞机的复合材料比例高达 50%，2014 年已投入生产的空客 A350XWB 宽体客机的复合材料用量更是高达 53%。其中包括飞机的垂尾、机翼前缘、中央翼盒等关键部件（图 1.1），这对复合材料在重要工程结构上的应用将产生巨大的推动作用^[3]。

