

“十一五”上海重点图书
材料科学与工程 研究生教学用书

高性能树脂基复合材料

倪礼忠 周 权 编著

“十一五”上海重点图书
材料科学与工程研究生教学用书

高性能树脂基复合材料

倪礼忠 周 权 编著

图书在版编目(CIP)数据

高性能树脂基复合材料/倪礼忠,周权编著.
—上海:华东理工大学出版社,2010.2
(材料科学与工程研究生教学用书)
ISBN 978-7-5628-2666-8

I. ①高... II. ①倪...②周... III. ①树脂—纤维
增强复合材料—研究生—教材 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 212800 号

“十一五”上海重点图书
材料科学与工程研究生教学用书

高性能树脂基复合材料

编 著 / 倪礼忠 周 权

责任编辑 / 周永斌

责任校对 / 李 晔

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252174(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟市华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 17.25

字 数 / 462 千字

版 次 / 2010 年 2 月第 1 版

印 次 / 2010 年 2 月第 1 次

印 数 / 1—2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2666-8/TB·30

定 价 / 49.80 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

序

材料是人类历史和社会发展的标志,其研发和应用水平是一个国家科技进步和综合国力的重要体现。20世纪70年代人们把材料、信息和能源誉为当代文明的三大支柱。80年代又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志,并列入我国“863”高技术研究发展计划。新材料技术是当代高新技术的重要组成部分,同时也是高新技术发展的基础。

人类对材料的使用始于远古的石器时代,而对材料进行系统的研究则始于19世纪中叶。随着物理、化学及其相关学科理论体系的形成,以及X射线衍射、电子衍射和电子显微术等技术的出现极大地促进了材料科学的发展:在种类上,由传统的金属和陶瓷材料派生出高分子、混凝土以及复合材料;在性能方面,由结构向功能、智能以及结构、功能和智能复合的方向发展;在结构层次方面,也从宏观进入微观的纳米尺度。

在科学技术高速发展的今天,材料科学与工程学科有以下几个突出的特点:第一,广义上更多的学科交融。涉及物理、化学、冶金、化工、机械、电子、生物和环境等众多学科领域;第二,发展速度快。电子、航空航天等高科技领域对材料日益苛刻的需求,以及工艺手段的逐步改进有力地推动了材料科学的发展;第三,材料的种类向多元化,性能向复合化、集成化方向发展。

“材料科学与工程”系列丛书具有“新、齐、强”的特点:“新”,就是反映了最新的科技发展成果和态势;“齐”,就是涵盖了材料科学与工程学科各个领域,便于读者选择使用;“强”,就是整合了各院校相关学科及师资力量的资源优势,保证了整套丛书的质量和水平。在编写过程中,充分考虑了不同教育阶段内容的有机衔接,并根据研究生的教学要求进行相应的拓展和提升,在保持知识系统性的前提下,力求理论叙述深入浅出,保证丛书的科学性、原创性、先进性和实用性。对高等学校材料学、材料加工工程、材料物理与化学等专业的研究生,以及从事新材料研究和开发的科技工作者具有重要的应用和参考价值。

中国工程院院士



前 言

高性能树脂基复合材料(HPRMC)是指以高性能纤维为增强材料、高性能树脂为基体,经复合制成的具有高强度、高模量、耐高温和低密度等特性的复合材料。HPRMC可以用多种成型工艺制造制品,如缠绕成型、拉挤成型、袋压成型、RTM成型工艺等都是复合材料特有的成型工艺,可以满足大型、复杂形状等不同要求制品的制造需要。

由于HPRMC的性能特点和成型工艺特点,使其在航空航天、电机制造、电子电工、风力发电、汽车制造、化工防腐、体育用品等领域得到越来越广泛的应用。特别是在航空领域,HPRMC从主要用于制造战斗机部件到大型客机上大量采用,其使用量在全球范围内猛增。与先进国家相比,目前我国HPRMC的使用量不大,但是随着我国航空航天事业的发展,特别是大飞机项目的上马,以及其他领域高技术制造业的发展,HPRMC的使用量将会持续地增长。从而带动原材料制造、成型技术、成型设备、新材料研发等相关行业的发展,同时对高级技术人员的需求也会相应地增长。

本书是在参阅了国内外大量文献的基础上编撰而成,并融入了最新的研究成果。本书介绍了HPRMC的特点、应用和今后的发展趋势,玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等高性能增强材料,酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、硅炔树脂、硼硅炔树脂等高性能树脂,复合材料的界面,热固性和热塑性树脂基复合材料的成型工艺。

参加本书编写工作的有倪礼忠(1.1—1.3.5;2.1—2.5;3.1—3.3;3.9;5;6)、周权(3.4;3.6.5(2);3.7—3.8;3.10—3.12)、胡福增(1.3.6;4)、陈麒(2.6—2.8;3.6)、齐会民(3.5)。感谢宋宁在本书的编写工作中参与了资料收集等工作。

限于作者水平,书中的不当和不足之处,敬请读者批评指正。

编者

2009年10月

内 容 简 介

本书是根据材料类专业硕士研究生培养方案和课程设置的要求编写的,共6章,主要介绍了高性能复合材料基体(如环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、芳基乙炔树脂、硅炔树脂、硼硅炔树脂等)的结构与性能、合成方法和固化性能;高性能增强材料(如玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、PBO纤维、陶瓷纤维等)的结构与性能、制造方法;复合材料的界面;高性能树脂基复合材料的成型工艺,如缠绕成型、拉挤成型、袋压成型、模压成型等。

本书可作为高等院校材料类专业本科高年级学生及硕士研究生的教材,也可作为从事复合材料科研、设计、生产及应用人员的参考书。

材料科学与工程研究生教学用书

书 名	主 编
已出版	
表面化学分析	黄惠忠
材料表面与界面	胡福增
材料合成与制备	崔春翔
现代腐蚀科学与防护技术	梁成浩
高性能树脂基复合材料	倪礼忠
现代陶瓷材料及技术	曲远方
现代薄膜材料与技术	蔡 珣
高分子结构与性能	董炎明
功能高分子材料	王国建
高分子凝聚态物理及其进展	吴其晔
即将出版	
近代材料科学与技术进展	陈 文
X 射线衍射原理及技术	姜传海
材料结构与性能	黄维刚
材料加工工程	李廷举
聚合物分子设计及制备方法	陈晓农
高分子材料流变学	金日光
聚合物加工原理及进展	金日光
受控聚合反应原理及进展	韩哲文
纳米材料与技术	李春忠

目 录

1 绪论	1
1.1 高性能树脂基复合材料的定义	1
1.2 高性能树脂基复合材料的特点和应用	1
1.3 高性能树脂基复合材料的发展趋势	3
1.4 复合材料界面的研究	5
2 高性能增强材料	7
2.1 引言	7
2.2 高性能玻璃纤维	7
2.2.1 玻璃纤维的结构及组成	7
2.2.2 玻璃纤维的物理和化学性能	8
2.2.3 玻璃纤维及其制品的生产工艺	11
2.2.4 高性能复合材料用玻璃纤维制品种类	12
2.2.5 高性能玻璃纤维	14
2.3 碳纤维	16
2.3.1 概述	16
2.3.2 碳纤维的制造方法	16
2.3.3 碳纤维的性能	19
2.3.4 碳纤维的应用	20
2.4 芳纶纤维	20
2.4.1 概述	20
2.4.2 芳纶纤维的制备	21
2.4.3 芳纶纤维的结构与性能	21
2.4.4 芳纶纤维的应用	22
2.5 超高分子量聚乙烯纤维	23
2.5.1 概述	23
2.5.2 UHMW-PE 纤维的制造	23
2.5.3 UHMW-PE 纤维的性能	25
2.5.4 UHMW-PE 纤维的应用	26
2.6 聚苯并双噁唑纤维	26
2.6.1 概述	26
2.6.2 PBO 纤维的制造	26
2.6.3 PBO 纤维的结构与性能	27
2.6.4 PBO 纤维的应用	27

2.7	聚[2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑]纤维	28
2.7.1	概述	28
2.7.2	M5 纤维的制备	28
2.7.3	M5 纤维分子结构特征和性能	29
2.7.4	M5 纤维的应用与展望	29
2.8	陶瓷纤维	30
2.8.1	碳化硅纤维	30
2.8.2	氧化铝纤维	31
2.8.3	氮化硼纤维	32
2.8.4	硼纤维	33
2.8.5	晶须	34
3	高性能树脂基体	36
3.1	酚醛树脂	36
3.1.1	概述	36
3.1.2	酚醛树脂的合成原理	36
3.1.3	酚醛树脂的合成方法	44
3.1.4	酚醛树脂的固化	46
3.1.5	酚醛树脂的改性	51
3.2	高性能环氧树脂	60
3.2.1	概述	60
3.2.2	高性能环氧树脂的合成和性能	61
3.2.3	高性能环氧树脂的固化	67
3.3	聚酰亚胺树脂	77
3.3.1	缩聚型聚酰亚胺树脂	78
3.3.2	加聚型聚酰亚胺	80
3.4	氰酸酯树脂	88
3.4.1	概述	88
3.4.2	氰酸酯单体的合成	88
3.4.3	氰酸酯基的反应特性	89
3.4.4	氰酸酯树脂的固化反应	90
3.4.5	氰酸酯树脂结构与性能的关系	91
3.4.6	氰酸酯树脂的性能	92
3.4.7	氰酸酯树脂的增韧改性	94
3.4.8	氰酸酯树脂的应用	96
3.5	聚芳基乙炔树脂	98
3.5.1	引言	98
3.5.2	芳基乙炔树脂的合成	99
3.5.3	聚芳基乙炔树脂的性能	104
3.5.4	聚芳基乙炔树脂基复合材料的性能	110
3.5.5	聚芳基乙炔树脂及其复合材料的应用	114

3.6	硅炔树脂	119
3.6.1	硅炔树脂的合成	119
3.6.2	硅炔树脂的结构	121
3.6.3	硅炔树脂的固化	124
3.6.4	硅炔树脂的性能	127
3.6.5	硅炔树脂的改性	129
3.7	硼硅炔树脂	138
3.7.1	碳硼烷的合成、性质及表征	138
3.7.2	硼硅炔树脂的种类	139
3.7.3	硼硅炔树脂的应用	144
3.8	聚倍半硅氧烷	148
3.8.1	聚倍半硅氧烷的定义与分类	148
3.8.2	POSS的合成	150
3.8.3	POSS的结构与性能关系	151
3.8.4	POSS有机-无机杂化聚合物	152
3.8.5	POSS的应用	154
3.9	聚苯并咪唑树脂	155
3.9.1	聚苯并咪唑树脂的合成	155
3.9.2	聚苯并咪唑树脂的性能	156
3.10	聚醚醚酮树脂	157
3.10.1	PEEK树脂的制备	157
3.10.2	PEEK树脂的特性	158
3.10.3	PEEK树脂的成型工艺	159
3.10.4	PEEK树脂的应用	159
3.11	聚苯硫醚	160
3.11.1	PPS树脂的合成路线	160
3.11.2	PPS树脂的性能	161
3.11.3	PPS树脂的应用	163
3.12	聚芳醚腈树脂	164
3.12.1	PEN树脂的制备	164
3.12.2	PEN树脂的特性	165
3.12.3	PEN树脂的应用	166
4	复合材料界面	168
4.1	引言	168
4.2	复合材料界面理论	169
4.2.1	浸润性理论	169
4.2.2	化学键理论	169
4.2.3	过渡层理论	170
4.2.4	可逆水解理论	170
4.2.5	摩擦理论	171

4.2.6	扩散理论	171
4.2.7	静电理论	171
4.2.8	酸碱作用理论	172
4.3	增强纤维的表面处理	173
4.3.1	偶联剂处理	173
4.3.2	表面氧化处理	177
4.3.3	表面涂层	179
4.3.4	化学气相沉积(CVD)	180
4.3.5	电聚合处理	181
4.3.6	低温等离子处理	181
4.3.7	表面接枝	185
4.4	复合材料界面的分析表征	190
4.4.1	界面浸润性的分析表征	190
4.4.2	增强纤维表面形貌的分析表征	196
4.4.3	增强纤维表面化学组分、功能团及化学反应的分析表征	203
4.4.4	界面力学性能的分析表征	208
4.4.5	界面形态的微观分析表征	217
5	热固性树脂基复合材料成型工艺	226
5.1	模压成型工艺	226
5.1.1	概述	226
5.1.2	模压料的制备	227
5.1.3	模压成型工艺	232
5.2	缠绕成型工艺	237
5.2.1	概述	237
5.2.2	缠绕规律的分析	237
5.2.3	缠绕成型工艺	248
5.3	拉挤成型工艺	250
5.3.1	概述	250
5.3.2	拉挤成型工艺	250
5.4	树脂传递模塑(RTM)成型工艺	254
5.4.1	原材料	254
5.4.2	RTM成型工艺	255
5.5	袋压成型工艺	255
5.5.1	袋压成型工艺种类及特点	255
5.5.2	袋压成型工艺	256
6	热塑性树脂基复合材料成型工艺	257
6.1	概述	257
6.2	预浸料或片状模塑料的制备	259
6.2.1	预浸渍技术	260

6.2.2 后浸渍技术	260
6.3 热塑性复合材料的冲压成型工艺	261
6.4 热塑性复合材料的拉挤成型工艺	261
6.4.1 预浸纤维拉挤成型工艺	262
6.4.2 纤维拉挤成型工艺	263
6.5 热塑性复合材料的模压成型工艺	263
6.6 热塑性复合材料缠绕成型工艺	264

1 绪 论

随着航空、航天、电机、电子、汽车等高新技术领域的快速发展,对材料的性能要求越来越高,传统材料包括普通复合材料的性能已不能满足这些领域的应用需要。因此,综合性能优异的高性能树脂基复合材料得到越来越广泛的应用,在许多应用领域已经成为不可替代的材料,围绕该材料的研制、生产、性能和应用展开的研究也越来越多。近年来,高性能树脂基复合材料正表现出强劲的增长势头,为各行业高新技术领域的发展作出了重要的贡献。

1.1 高性能树脂基复合材料的定义

高性能树脂基复合材料(High Property Resin Matrix Composites, HPRMC)是指以高性能纤维作为增强材料、高性能树脂为基体,经复合成型制得的在性能上具有明显优势的复合材料。该复合材料通常具有高强度、高模量、耐高温和低密度的特点,是先进复合材料(Advanced Composite Materials, ACM)中用量最多、应用面最广的一种材料。

常用的高性能纤维有碳纤维、芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维、陶瓷纤维等。这些增强材料具有优异的力学性能和较低的密度,如碳纤维、芳纶纤维和超高分子量聚乙烯纤维;优异的耐高温性能,如碳纤维、陶瓷纤维;优异的韧性,如芳纶纤维、超高分子量聚乙烯纤维。

常用的高性能树脂有多官能团环氧树脂、高碳酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚苯并咪唑树脂、甲基二苯乙炔基硅烷树脂等。由于环氧树脂粘接性能优异,用其制成的复合材料具有优良的力学性能;用聚酰亚胺树脂、聚苯并咪唑树脂和甲基二苯乙炔基硅烷树脂制成的复合材料则具有优异的耐热性能。

与普通树脂基复合材料相比,高性能树脂基复合材料的力学性能、耐热性能、耐腐蚀性能等有很大提高,且密度更低。有些还具有热防护功能、透波功能、吸波功能、阻尼功能等。因此,HPRMC是制备结构与功能一体化材料的最佳选择。

1.2 高性能树脂基复合材料的特点和应用

HPRMC除了具有可设计性好、耐腐蚀性能好、工艺性能优良等复合材料共有的优点外,以下一些优点非常突出,使其在多个领域得到广泛应用。

(1) 轻质高强

树脂基复合材料是一种轻质高强的材料,若按比强度(强度与密度的比值)计算,玻璃纤维增强的树脂基复合材料不仅大大超过碳钢,而且可超过某些特殊合金钢。高性能树脂基复合材料

如碳纤维复合材料、有机纤维复合材料具有比普通的树脂基复合材料更低的密度和更高的强度，因此具有更高的比强度。几种材料的密度、拉伸强度和比强度见表 1.2.1。

表 1.2.1 几种材料的密度和拉伸强度

材料种类	密度/(g/cm ³)	拉伸强度/MPa	比强度×10 ⁻³ /cm
高级合金钢	8.0	1 280	1 600
玻纤增强聚酯树脂	1.80	290	1 610
玻纤增强酚醛树脂	1.80	290	1 610
Kevlar 纤维增强环氧树脂	1.28	1 420	11 094
碳纤维增强环氧树脂	1.55	1 550	10 000

由于 HPRMC 的轻质高强特性,使其在航空航天等领域得到广泛应用。在航空方面,主要用作战斗机的机翼蒙皮、机身、垂尾、副翼、水平尾翼、雷达罩、侧壁板、隔框、翼肋和加强筋等主承力构件。美国在各种型号战斗机上使用复合材料的比例见表 1.2.2。

表 1.2.2 美国战斗机使用复合材料的比例

飞机型号	F4	F15	F16	F18	AV-8b	F117	B-2	ATF
复材比例/%	0.8	2.0	2.5	10	26	42	38	59

在战斗机上大量使用复合材料的结果是大幅度降低了飞机的质量,并且改善了飞机的总体结构。特别是由于复合材料构件的整体性好,因此可以极大地减少构件的数量,减少连接,有效地提高了安全可靠。某飞机使用复合材料垂尾后减轻的结构质量见表 1.2.3。

表 1.2.3 飞机使用复合材料垂尾后减轻的结构质量

构件名称	铝合金设计质量/kg	复合材料设计质量/kg	质量变化/kg
翼梁	220	157.5	-62.5
肋	67.9	58.4	-9.5
蒙皮	87.5	61.7	-25.8
口盖	18.5	16.6	-1.9
其他	28.7	15.4	-13.3
合计	422.6	309.6	-113

在各种型号的民用飞机上(如波音 737~787、空中客车 A310~A380 等)复合材料也有较多的使用,特别是在空客 A350 和波音 787 这两种大型客机上,据报道复合材料的使用比例已经达到 50%左右。主要用作雷达罩、发动机罩、副翼、襟翼、垂直尾翼和水平尾翼的舵面、翼根整流罩以及内部的通风管道、行李架、地板、压力容器、卫生间等。

HPRMC 在宇航方面的应用主要有火箭发动机壳体、航天飞机、宇宙飞船和空间站的构件、卫星构件等。人造地球卫星的质量减轻 1 kg,运载它的火箭可减轻 1 000 kg,因此用轻质高强的复合材料来制造人造卫星有很大的优势。用复合材料制造的卫星部件有:仪器舱本体、框、梁、桁、蒙皮、支架、太阳能电池的基板、天线反射面等。

HPRMC 还用于制造赛车、赛艇、网球拍等。

(2) 耐热性能好

与普通复合材料相比,HPRMC 具有更好的耐热性能。由双马来酰亚胺树脂制成的复合材

料可以在 200℃ 左右长期使用;由聚酰亚胺树脂制成的复合材料可以在 300℃ 长期使用;近几年研制成功的甲基二苯乙炔基硅烷(MDPES)树脂基复合材料在 500℃ 下仍保持较好的力学性能。因此, HPRMC 既可用于制造航空和航天飞行器的耐热构件和热防护材料,也可作为高耐热等级的绝缘材料制造电机、电工和电子产品。

(3) 介电性能好

通过选择树脂基体和增强材料,可以制备低介电损耗角正切(小于 0.005)的复合材料。例如,间苯二甲酸二烯丙基酯树脂基复合材料、热固性丁苯树脂或热固性聚丁二烯树脂基复合材料、氰酸酯树脂基复合材料、聚酰亚胺树脂基复合材料、MDPES 树脂基复合材料等都具有较低的介电损耗角正切,并具有较好的综合性能。这类复合材料的使用温度范围从室温到 500℃,可以满足不同的应用需要。

这类复合材料的一个主要应用领域是电磁窗材料,如地面雷达罩、机载雷达罩、舰载雷达罩,电磁窗材料是一种典型的结构与功能一体化的材料;还有一个用途是高频绝缘材料和高性能电子、电工材料。

1.3 高性能树脂基复合材料的发展趋势

以合成材料作为基体、纤维作为增强材料制成的复合材料是 20 世纪 40 年代发展起来的一种新材料,经过半个多世纪的发展,复合材料从开发、制造到应用已经发展成一个较为完整的工业体系,其中的 HPRMC 得到了越来越多的应用。HPRMC 今后的发展趋势是科研工作者和工业部门都感兴趣的问题,以下几个方面是其可能的发展方向。

(1) 降低成本

与传统材料(金属材料、无机非金属材料、高分子材料等)相比,使用复合材料的绝对量是非常小的,阻碍复合材料发展的主要障碍是其成本大大高于传统材料,HPRMC 的原材料成本、成型加工的成本都高于普通复合材料。由于复合材料的性能优于传统材料,如能降低复合材料的成本,其应用前景是非常广阔的,而降低 HPRMC 的成本可以从以下几方面着手。

① 原材料

原材料成本高是 HPRMC 价格高的主要原因。HPRMC 所用的原材料是高性能的基体和高性能的增强材料,常用的高性能基体有多官能团环氧树脂、聚酰亚胺树脂和硅炔树脂等,这些树脂都是因为原材料价格高、合成难度大、要求高且批量小而成本较高。因此今后的发展方向是尽量降低现有原材料的成本,以及开发新的低成本的原材料,并通过合成工艺的研究降低树脂的制造成本。高性能增强材料如碳纤维、芳纶纤维目前主要依赖进口,国产化是降低成本的有效途径。

② 成型工艺

HPRMC 的成型工艺普遍存在着生产周期长、生产效率低和能耗高等缺点,这些都大大提高了 HPRMC 的制造成本。为了降低 HPRMC 的制造成本,提高其制造过程的机械化、自动化程度,开发高效率 and 节能的成型工艺是发展方向。以热固性树脂为基体制造 HPRMC 需要较长的固化时间(几小时到十几小时)和较高的固化温度(170~350℃),所以快速固化可以提高制品的生产效率,如辐射固化可以使固化时间缩短到以分钟计;低温固化高温使用是近年来研究较多的一个课题,并取得了一定的研究进展,研制成功后可以大幅度降低能耗,不但能节约成本,而且更

环保。

③ 设计

HPRMC 具有很好的可设计性,通过对 HPRMC 合理的设计可以达到节约材料、降低成本的目的。

(2) 更高性能复合材料的研制

随着人类向太空发展,航空航天工业对高性能复合材料的需求量越来越大,而且也会提出更高的性能要求,如更高的强度、更高的耐温和更低的密度等,因此高性能复合材料的进一步研究和开发是复合材料今后的发展方向之一。由于玻璃纤维、碳纤维等增强材料都具有较高的耐热性能,因此,树脂基复合材料耐热性能的高低主要取决于树脂基体的耐热性能。有机聚合物的耐热性能是有限的,有机-无机杂化聚合物的合成是提高树脂基体耐热性的有效途径。

(3) 功能复合材料

功能复合材料是指具有导电、透波、吸波、吸声、摩擦、阻尼、烧蚀等功能的复合材料,因此,功能复合材料具有非常广的应用领域,这些应用领域对功能复合材料不断有新的性能要求,而且许多功能复合材料的性能是其他材料难以达到的,如透波性能、烧蚀性能等。随着纳米技术的发展,由其制备的功能复合材料(纳米复合材料)在性能上有很大突破。功能复合材料是 HPRMC 的一个重要的发展方向。

(4) 智能复合材料

智能复合材料是指具有感知、识别及处理能力的复合材料。在技术上是通过传感器、驱动器、控制器来实现复合材料的上述能力,传感器感受复合材料结构的变化信息,例如材料受损伤的信息,并将这些信息传递给控制器,控制器根据所获得的信息产生决策,然后发出控制驱动器动作的信号。例如,当用智能复合材料制造的飞机部件发生损伤时,可由埋入的传感器(常用光纤传感器)在线检测到该损伤,通过控制器决策后,控制埋入的形状记忆合金动作,在损伤周围产生压应力,从而防止损伤的继续发展,大大提高了飞机的安全性能。

(5) 仿生复合材料

仿生复合材料是参考生命系统的结构规律而设计制造的复合材料。由于复合材料结构的多样性和复杂性,因此,复合材料的结构设计在实践上十分困难。然而自然界的生物材料经过亿万年的自然选择与进化,形成了大量天然合理的复合结构,这些复合结构都可作为仿生设计的参考。

复合材料仿生可分为三个步骤:仿生分析、仿生设计和仿生制备。已有的复合材料仿生设计实例有:仿竹复合材料的优化设计;仿动物骨骼的哑铃状增强材料;复合材料内部损伤的愈合等。特别是复合材料内部损伤的自愈合对于航空航天材料具有重要的意义,如果航天器在使用过程中产生裂纹,裂纹扩展导致复合材料破坏,从而降低其使用寿命。目前,有关复合材料内部损伤自愈合的研究较多,也提出了很多方法,每种方法都有不足之处,亟待进一步的完善和提高。一种研究较多也比较有效的方法是在复合材料中预置装有愈合剂和固化剂的微胶囊,当复合材料产生裂纹时,微胶囊破裂释放出愈合剂和固化剂,二者发生交联反应而使裂纹愈合,从而起到修复的作用。采用这种方法,复合材料的裂纹愈合效率可以达到 80% 以上。

复合材料仿生的发展方向是要向更深的层次发展,即从宏观观测到微观分析,然后再回到宏观的设计、制造,而且复合材料的仿生除了结构仿生外,还应进行功能仿生、智能仿生和环境适应仿生的研究和开发。

(6) 环保型复合材料

从环境保护的角度考虑,要求废弃的复合材料可以回收利用,以节约资源和减少污染,但是

目前的复合材料大多注重材料性能和加工工艺性能,而在回收利用上存在与环境不相协调的问题。因此,开发、使用与环境相协调的复合材料,是复合材料今后的发展方向之一。

最近报道的环保型先进复合材料是用改性大豆蛋白为基体、天然纤维为增强材料制得,具有优异的力学性能,废弃后可以在自然界中完全降解,是一种理想的环保型复合材料。

1.4 复合材料界面的研究

界面是多相体系中相与相之间的过渡区域,根据物质聚集态的不同,界面可分为以下五类:固-气、液-气、固-液、液-液、固-固。气体和气体之间总是均相体系,因此不存在界面。习惯上,把固-气、液-气的过渡区域称为表面,而把液-液、固-液、固-固的过渡区域称为界面。

复合材料是由基体和增强材料组成的多相材料,相与相之间必然存在着过渡区域——界面。

复合材料的界面并不是简单的几何平面,而具有复杂的结构。以纤维增强塑料为例,在纤维与基体树脂相互作用形成界面的过程中,如图 1.4.1 所示,由于优先吸附作用界面区形成一个吸附层,纤维临近界面的表面层与纤维本体有不同的结构,基体临近界面的表面层也有与基体本体不同的结构,即界面区域的化学组分、分子排列、热性能、力学性能等呈现连续的梯度性变化。本体相是宏观的,其组成和结构相对是比较均匀和简单的;界面相是亚微观的,虽只有微米级,却有极其复杂的结构和组成。在两相复合过程中,会出现热效应(导热系数,膨胀系数的不同)、界面化学效应(官能团之间的作用或反应)和界面结晶效应(成核诱发结晶,横晶)等,这些效应引起的界面微观结构和性能特征,对复合材料的宏观性能产生直接的影响。因此,界面(interface)也称为界面相(interphase)或界面层(interlayer)。

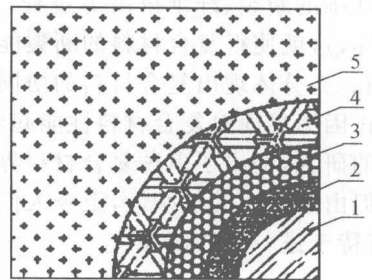


图 1.4.1 复合材料界面模型

1—纤维本体; 2—纤维表面层; 3—界面吸附层;
4—基体表面层; 5—基体本体

在纤维增强复合材料中,为了改进纤维与基体的界面结合,常常使用表面处理剂。例如,玻璃纤维增强塑料中,常用偶联剂处理玻纤。在玻纤(GF)-偶联剂-基体体系中,存在如下七个层次的结构:|GF|GF 表面|GF/偶联剂|偶联剂|偶联剂/基体|基体表面|基体|。其中,除两头的 GF 和基体本体相外,其余五个结构层次都与界面有关。由此可见界面结构的复杂性。

复合材料的性能除与基体和增强剂密切有关外,界面也起着至关重要的作用。复合材料的性能并不是其组分材料的简单加和,而是产生了 $1+1>2$ 的协同效应。例如,纤维材料纵向是不能承压的,而复合后纤维的压缩强度得到了充分的发挥。又如,玻璃纤维的断裂能约为 10 J/m^2 , 聚酯的断裂能约为 100 J/m^2 , 而复合后的玻璃纤维增强塑料的断裂能达 10^5 J/m^2 。

复合材料为什么会产生协同效应呢?性能上的特点应从结构上寻找原因。比较纤维增强塑料复合前后的结构,如图 1.4.2 所示,未复合基体与纤维各自分散,未结合在一起,复合后基体与纤维粘接在一起,产生了界面。复合后的基体还是原来的基体,纤维还是原来的纤维,两者的差别仅在于复合后基体与纤维之间存在界面,因此界面是复合材料产生协同效应的根本原因。