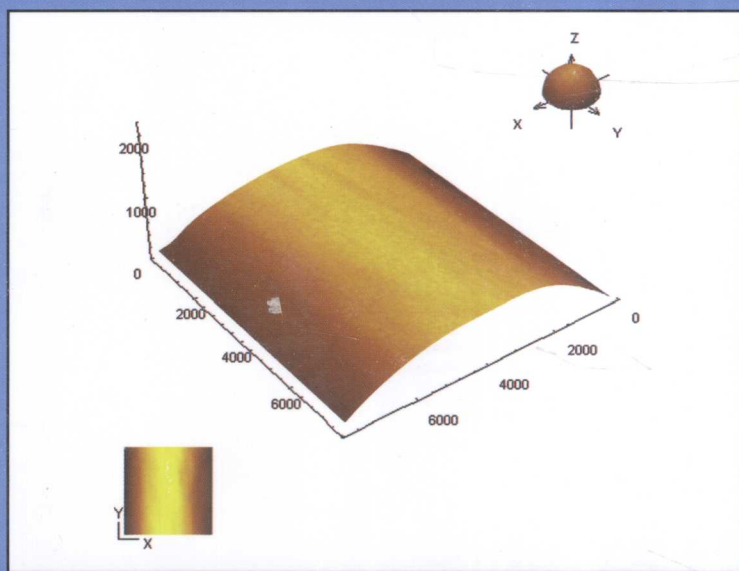


# 先进聚合物基复合材料界面 及纤维表面改性

陈平 陈辉 著

GH



科学出版社

# 先进聚合物基复合材料界面 及纤维表面改性

陈 平 陈 辉 著

TB333  
C522

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书介绍了连续纤维增强含二氮杂萘结构可溶性聚芳醚砜酮(PPEsk)树脂基复合材料的溶剂选择原则、预浸料的制备和复合材料的模压制备工艺。对纤维增强可溶性 PPEsk 树脂基复合材料残余热应力的产生、分布规律及其潜在的破坏区域进行了分析讨论。重点阐述高性能纤维(包括 T700 碳纤维、Twaron 与 Aroms 芳纶纤维及 PBO 纤维)经射频冷等离子体(ICP)改性处理后,纤维表面状态、表面组成、表面相貌、浸润性能的变化规律以及经等离子体处理前后纤维增强可溶性 PPEsk 树脂基复合材料界面结构与性能的关系及变化规律、复合材料界面黏结及破坏机理。最后对纤维表面时效性及其对纤维增强 PPEsk 树脂基复合材料界面性能的影响进行了论述。对 PBO 纤维等离子体接枝改性及其对 PPEsk 树脂基复合材料界面性能的影响也进行了初探。

本书可供从事先进复合材料、航空航天材料科学研究人员、技术开发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

先进聚合物基复合材料界面及纤维表面改性/陈平,陈辉著. —北京:科学出版社,2010

ISBN 978-7-03-026283-7

I. 先… II. ①陈…②陈… III. 高聚物-基质(生物学)-复合材料-表面改性 IV. TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 235910 号

责任编辑:杨震 沈晓晶 / 责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏志印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2010 年 1 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 1 月第一次印刷 印张: 13 3/4

印数: 1—2 500 字数: 258 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

**本书由**

**大连市人民政府资助出版**

The published book is sponsored  
by the Dalian Municipal Government

## 前 言

高性能树脂基复合材料具有比强度高、比模量大、耐高温、耐腐蚀等优点,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。传统的纤维增强树脂基复合材料多采用热固性树脂基体,然而由于热固性树脂基复合材料脆性大、损伤容限性能低、不能重复或者二次加工等问题,制约了热固性树脂基复合材料的发展。自高性能热塑性树脂基体(如 PES、PEEK、PEI 等)成功开发以来,人们对纤维增强高性能热塑性树脂基复合材料表现出极大的兴趣,与热固性树脂基复合材料相比,高性能热塑性树脂基复合材料具有较高的损伤容限性能,克服了热固性树脂基复合材料韧性差、易发生早期应力开裂等缺点,可应用于使用环境较为苛刻、承载能力要求较高的场合,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。

国外自 20 世纪 70 年代开始高性能热塑性树脂基体及其复合材料的研制工作,80~90 年代热塑性树脂基复合材料得到迅速发展,包括聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚芳酮 PAK(APC-HTX)、聚醚酰亚胺(PEI)等半结晶型和聚酰亚胺 PI(如 Avimid I、II、III、IV, LaRc-TPI)、聚醚砜(PES)、聚砜(PSF)等无定形热塑性基体及其复合材料相继出现,并在国外多种型号的飞机上得到应用,如 F-117A 飞机的碳纤维/聚醚醚酮全自动尾翼、C-130 运输机 CF/PEEK 机身腹部壁板、V-22 飞机 CF/PEEK 前起落架门、DONAL328 飞机 Kevlar/PEI 着陆襟翼肋和防冰板、阵风飞机 CF/PEEK 机身蒙皮以及 A380 客机的机翼前缘、副翼等关键部件。

我国在该领域的研究工作起步较晚,“七五”期间,吉林大学首先开发了具有我国自主知识产权的 PES 和 PEEK 材料,并实现小批量生产,经过“八五”、“九五”、“十五”期间的深入研究,首先由中国科学院长春应用化学研究所开发了含酚酞侧基的可溶性聚芳醚砜(PES-C)、聚芳醚酮(PEK-C),开创了可溶性聚芳醚树脂的先河。其后由大连理工大学开发了含二氮杂萘联苯新型聚芳醚系列树脂基体,使树脂基体的耐热性能、成型工艺性能得到了较大幅度的提高。在复合材料制备技术方面,我国已自主地发展了粉末预浸技术、纺丝混编预浸技术以及简单结构的热压成型技术等成型工艺,其制品在飞机的垂尾和仓门等航空构件上得到应用,初步显现出热塑性复合材料的应用潜力。但国内的研究与应用和国外相比,在复合材料的制备工艺、材料的强度、树脂的热稳定性等方面仍有很大的差距,热塑性复合材料在我国航空航天、武器装备等高新技术领域的应用依然任重道远。

基于此,著者及所领导的“先进聚合物基复合材料”团队,在承担完成国家自然科学基金项目(项目编号:50743012)、国家“863”项目(项目编号:2003AA305130)、国防“十一五”基础科研项目(项目编号:A3520060215)、三束材料改性国家重点实验室基金项目(项目编号:0705)、辽宁省优秀人才支持计划项目(项目编号:RC-05-14)、辽宁省高等学校创新团队支持项目(项目编号:2006T108、2007T137、2007T138)、辽宁省自然科学基金项目(项目编号:20044002)和大连理工大学研究生院创新基金资助项目过程中,针对国内目前高性能纤维增强热塑性树脂基复合材料品种少、耐温等级较低、界面黏结性能较差等关键技术问题,开展了连续碳纤维、芳纶纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维增强我国具有原始创新和独立知识产权的耐热等级最高的可溶性聚芳醚砜酮(PPEsk)树脂基复合材料成型工艺过程的纤维浸渍、制备方法,界面结构表征及其与性能关系等方面的研究工作。现将有关的内容进行系统归纳与整理,并撰写成本书。在本书付梓完成与读者见面之时,欣逢我们的祖国喜迎六十华诞之际,倍感欣慰。期望本书的出版发行对我国高分子材料领域科技工作者了解与运用该研究领域的最新成果有所裨益。

在这里首先要感谢我的学生陆春博士、王静博士、张承双博士及孙明硕士、于祺硕士、孙宝磊硕士、李虹硕士和许多我已经不记得名字的本科生。他们给我们团队留下了大量珍贵的实验数据,如果没有他们的辛勤劳动,这本书是不能完成的。还要感谢为获得这些实验数据而努力工作的测试人员。特别感谢大连市人民政府学术专著资助出版评审委员会和大连理工大学研究生院,如果没有他们的出版基金资助,再美好的想法也不能够付诸实施。感谢科学出版社及杨震编辑的大力支持,玉成此事。

最后,感谢所有为材料科学与工程文明传承而不计荣誉的国内外文献资料的著作者。正是他们的辛勤努力才使我们的科学知识得以延续。

谨以此书献给我们的祖国六十华诞,祝愿伟大的祖国繁荣昌盛!

著者

2009年9月

# 目 录

## 前言

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 树脂基复合材料的发展简史 .....	1
1.2 热塑性树脂基复合材料研究进展 .....	2
1.2.1 热塑性树脂基体的研究进展 .....	3
1.2.2 热塑性树脂基复合材料成型工艺研究进展 .....	5
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 芳纶纤维的结构与性能 .....	9
1.3.3 PBO纤维的结构与性能 .....	13
1.4 聚合物基复合材料的界面 .....	14
1.5 纤维表面改性的处理方法研究进展 .....	17
1.5.1 纤维表面改性方法概况 .....	17
1.5.2 纤维表面等离子体改性方法 .....	24
1.6 复合材料热应力分析表征方法研究进展 .....	25
参考文献 .....	27
<b>2 实验材料与实验方法</b> .....	34
2.1 实验原材料及实验仪器 .....	34
2.1.1 实验原材料 .....	34
2.1.2 实验仪器 .....	35
2.2 纤维表面等离子体处理 .....	36
2.2.1 碳纤维表面等离子体处理 .....	36
2.2.2 芳纶纤维表面等离子体处理 .....	37
2.2.3 PBO纤维表面等离子体处理 .....	37
2.3 复合材料的制备 .....	37
2.4 等离子体处理时效性分析 .....	38
2.5 实验方法 .....	38
2.5.1 X射线光电子能谱分析 .....	38
2.5.2 纤维的表面形貌分析 .....	39

2.5.3	动态接触角分析	39
2.5.4	复合材料的性能测试	40
2.5.5	复合材料破坏形貌分析	41
2.5.6	纤维的红外光谱分析	41
2.5.7	树脂基体性能的动力学分析	42
2.5.8	复合材料的热应力分析	42
	参考文献	43
<b>3</b>	<b>CF/PPESK 树脂基复合材料的成型工艺与热应力分析</b>	<b>44</b>
3.1	溶剂的选择	44
3.2	预浸料的制备工艺	45
3.3	复合材料模压成型工艺	46
3.3.1	预浸料内的温度场的数值分析	48
3.3.2	复合材料成型压力及成型时间的选择	51
3.4	复合材料的残余热应力分析	52
3.4.1	有限元分析模型	53
3.4.2	基体树脂性能的分析	56
3.4.3	材料的屈服准则	58
3.5	复合材料内残余热应力的分布规律	63
3.5.1	复合材料轴向、径向、环向残余热应力的分布规律	63
3.5.2	纤维表面残余热应力的分布规律	66
3.5.3	复合材料自由端及内部区域残余热应力的分布	67
3.5.4	复合材料潜在的破坏区域分析	68
3.6	降温速率对复合材料内应力分布规律的影响	69
	参考文献	69
<b>4</b>	<b>空间温度环境下碳纤维复合材料的热应力模拟</b>	<b>71</b>
4.1	复合材料的数值仿真模型	71
4.2	空间环境温度场	72
4.3	升温过程复合材料的热应力分析	73
4.3.1	CF/PPESK 复合材料的自由端及内部区域的热应力分布规律	74
4.3.2	CF/PPESK 复合材料内的缺陷区域对热应力分布规律的影响	76
4.3.3	CF/PPESK 复合材料与热固性复合材料热应力分布规律的比较	79
4.4	降温过程复合材料的热应力分析	82
4.4.1	CF/PPESK 复合材料的自由端及内部区域的热应力分布规律	82
4.4.2	CF/PPESK 复合材料内缺陷区域对热应力分布规律的影响	86
4.4.3	CF/PPESK 复合材料与热固性复合材料热应力分布规律的比较	88



参考文献 .....	91
<b>5 碳纤维的表面性能及 CF/PPESK 复合材料的界面性能 .....</b>	<b>92</b>
5.1 碳纤维原纤表面的 XPS 分析 .....	92
5.2 空气冷等离子体处理对碳纤维表面化学成分的影响 .....	95
5.3 等离子体处理对碳纤维表面形貌的影响 .....	98
5.4 等离子体处理对碳纤维浸润性能的影响 .....	100
5.5 等离子体处理对 CF/PPESK 复合材料界面 ILSS 的影响 .....	102
5.6 碳纤维/PPESK 复合材料的耐湿热性能 .....	103
5.7 碳纤维/PPESK 复合材料的界面破坏机理分析 .....	105
5.8 碳纤维/PPESK 复合材料的界面黏结机理分析 .....	106
参考文献 .....	108
<b>6 Twaron 纤维的表面性能及 Twaron/PPESK 复合材料界面性能 .....</b>	<b>110</b>
6.1 等离子体处理对 Twaron 纤维表面化学组成的影响 .....	110
6.2 等离子体处理对 Twaron 纤维表面形貌的影响 .....	113
6.3 等离子体处理对 Twaron 纤维表面浸润性能的影响 .....	115
6.4 等离子体处理对 Twaron/PPESK 复合材料界面性能的影响 .....	115
6.5 Twaron/PPESK 复合材料界面黏结机理分析 .....	116
6.6 Twaron/PPESK 复合材料界面破坏机理分析 .....	119
参考文献 .....	121
<b>7 Aroms 纤维的表面性能及 Aroms/PPESK 复合材料界面性能 .....</b>	<b>122</b>
7.1 等离子体改性处理时间对 Aroms 纤维表面状态的影响 .....	122
7.1.1 等离子体处理时间对 Aroms 纤维表面化学组成的影响 .....	122
7.1.2 等离子体处理时间对 Aroms 纤维表面形貌的影响 .....	125
7.1.3 等离子体处理时间对 Aroms 纤维表面浸润性能的影响 .....	128
7.2 等离子体处理功率对 Aroms 纤维表面状态的影响 .....	128
7.2.1 等离子体处理功率对 Aroms 纤维表面化学组成的影响 .....	128
7.2.2 等离子体处理功率对 Aroms 纤维表面形貌和表面粗糙度的影响 .....	131
7.2.3 等离子体处理功率对 Aroms 纤维表面浸润性能的影响 .....	135
7.3 等离子体处理对 Aroms/PPESK 复合材料界面性能的影响 .....	135
7.4 Aroms/PPESK 复合材料的耐湿热性能分析 .....	137
7.5 Aroms/PPESK 复合材料界面黏结与破坏机理分析 .....	138
参考文献 .....	139
<b>8 PBO 纤维的表面性能及 PBO/PPESK 复合材料界面性能 .....</b>	<b>141</b>
8.1 氧气等离子体处理时间对 PBO 纤维表面状态的影响 .....	141
8.1.1 氧气等离子体处理时间对 PBO 纤维表面化学成分的影响 .....	142

8.1.2	氧气等离子体处理时间对 PBO 纤维表面形貌的影响	146
8.1.3	氧气等离子体处理时间对 PBO 纤维表面自由能的影响	149
8.2	氧气等离子体处理时间对 PBO/PPESK 复合材料界面的影响	149
8.2.1	氧气等离子体处理时间对 PBO/PPESK 树脂基复合材料界面黏结性能的影响	149
8.2.2	氧气等离子体处理时间对 PBO/PPESK 复合材料断面形貌的影响	151
8.3	氧气等离子体放电气压对 PBO 纤维表面状态的影响	153
8.3.1	氧气等离子体放电气压对 PBO 纤维表面化学成分的影响	153
8.3.2	氧气等离子体放电气压对 PBO 纤维表面形貌的影响	156
8.3.3	氧气等离子体放电气压对 PBO 纤维表面自由能的影响	158
8.4	氧气等离子体放电气压对 PBO/PPESK 复合材料界面性能的影响	159
8.4.1	氧气等离子体放电气压对 PBO/PPESK 复合材料界面黏结性能的影响	159
8.4.2	氧气等离子体放电气压对 PBO/PPESK 复合材料断面形貌的影响	161
8.5	氧气等离子体处理功率对 PBO 纤维表面状态的影响	163
8.5.1	氧气等离子体处理功率对 PBO 纤维表面化学成分的影响	163
8.5.2	氧气等离子体处理功率对 PBO 纤维表面形貌的影响	166
8.5.3	氧气等离子体处理功率对 PBO 纤维表面自由能的影响	168
8.6	氧气等离子体处理功率对 PBO/PPESK 复合材料界面性能的影响	168
8.6.1	氧气等离子体处理功率对 PBO/PPESK 复合材料界面黏结性能的影响	168
8.6.2	氧气等离子体处理功率对 PBO/PPESK 复合材料断面形貌的影响	170
	参考文献	171
9	有机纤维表面时效性分析及其对复合材料界面性能的影响	173
9.1	Twaron 纤维表面时效性及其对复合材料界面性能的影响	173
9.1.1	Twaron 纤维表面化学组成时效性分析	173
9.1.2	Twaron 纤维表面形貌时效性分析	177
9.1.3	Twaron 纤维表面浸润性能时效性分析	178
9.1.4	Twaron 纤维表面时效性对其增强复合材料界面性能的影响	179
9.2	Aroms 纤维表面时效性及其对复合材料界面性能的影响	180
9.2.1	Aroms 纤维表面化学组成时效性分析	180
9.2.2	Aroms 纤维表面形貌时效性分析	182

---

9.2.3	Armos 纤维表面浸润性时效性分析	184
9.2.4	Armos 纤维表面时效性对其复合材料界面性能影响	185
9.2.5	Armos 纤维表面时效性对其复合材料耐湿热性能的影响	186
9.3	PBO 纤维表面时效性及其对复合材料界面性能的影响	186
9.3.1	PBO 纤维表面化学组成时效性分析	186
9.3.2	PBO 纤维表面形貌时效性分析	190
9.3.3	PBO 纤维表面浸润性能时效性分析	193
9.3.4	PBO 纤维表面时效性对其复合材料界面性能及断面形貌的影响	193
	参考文献	196
10	PBO 纤维等离子接枝环氧树脂改性及其对复合材料界面性能的影响	198
10.1	PBO 纤维表面等离子体接枝环氧树脂改性处理工艺	199
10.2	氧气等离子体接枝环氧树脂改性后 PBO 纤维表面化学组成变化	200
10.3	氧气等离子体接枝环氧树脂改性后 PBO 纤维浸润性能的变化	202
10.4	氧气等离子体接枝环氧树脂改性对 PBO/PPESK 界面黏结性能的影响	203
10.5	氧气等离子体接枝环氧树脂改性对 PBO/PPESK 断面形貌的影响	203
10.6	氧气等离子体接枝环氧树脂改性对 PBO/PPESK 耐湿热性能的影响	204
	参考文献	205

# 1 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 年研究成功了玻璃纤维预混料,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、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。60 年代美国、法国、日本等先后开发了高产量、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。60 年代中期实现拉挤成型工艺连续化生产,70 年代拉挤技术又有了重大突破,近年来发展更快。除圆棒状制品外,还生产槽形、工字形等复杂截面的型材,并带有环向缠绕纤维以增加型材的侧向强度。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。这种复合材料最大特点是改变了热固性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。

进入 20 世纪 70 年代后,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<sup>[1,2]</sup>。

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,在刚完成全球适航飞行的空中客车 A380 飞机采用的复合材料比例高达 51%,而刚刚下线的波音 B787 飞机采用的复合材料比例也高达 50%,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<sup>[3]</sup>。

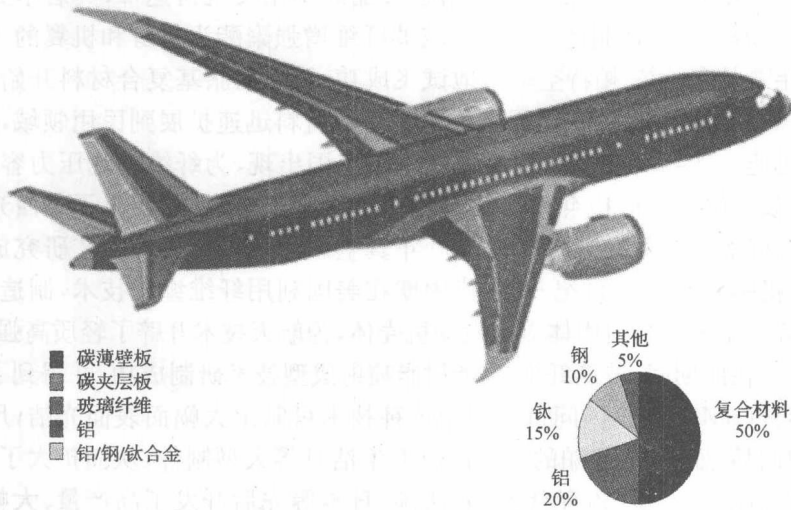


图 1.1 波音 B787 飞机的复合材料分布

## 1.2 热塑性树脂基复合材料研究进展

热塑性树脂基复合材料的突出优点是具有较高的韧性、较高的损伤容限性能以及良好的抗冲击性能,有利于克服热固性树脂基复合材料层间韧性不足和冲击分层的缺点,可应用于使用环境较为苛刻、承载能力要求较高的场合,是当今航空航天新材料的研究重点和发展方向<sup>[4~17]</sup>。

欧美等发达国家针对热塑性复合材料开展了广泛研究,其中美国已把多种热塑性复合材料用于战斗机的制造上,并在此领域保持了领先水平,早在其第一代隐形战机 F-117A 的设计中,其 V 形尾翼就采用了石墨纤维增强热塑性树脂基复合

材料,由于热塑性复合材料的使用,消除了颤振对飞行速度的限制;而在其第四代新型战机“F-22”的易损部件——起落架舱门、武器舱门等部位均使用了CF/PEEK复合材料,由于热塑性复合材料的耐冲击损伤容限性能比热固性复合材料高,其关键部位的耐久性能得到了大幅度的提升<sup>[18,19]</sup>。在欧洲,英国、法国、德国、意大利等7国联合研制的欧罗巴-大力神A-400M军用运输机,大规模使用了复合材料(占其结构全重的35%~40%),其中在尾翼翼肋和油箱口盖上分别使用了CF/PPS、CF/PEEK复合材料,有效地降低了飞机的重量,提高了飞机结构的耐疲劳性能。

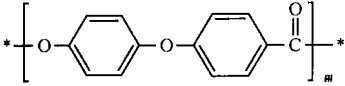
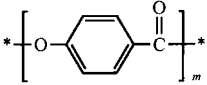
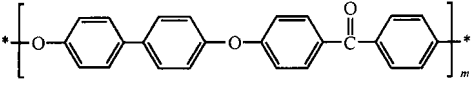
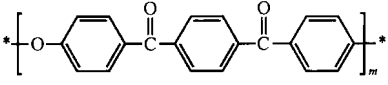
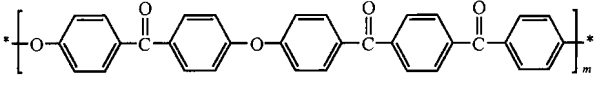
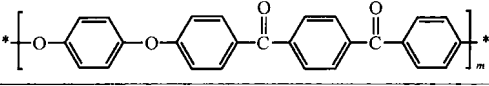
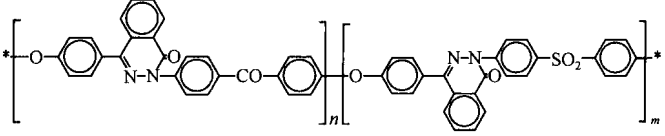
欧洲空中客车研制的A340民用客机上采用了253个各种类型的复合材料零件,其中副翼和起落架舱均采用了CF/PPS复合材料,而在其最新研制的A380客机的机翼前缘、副翼等关键部件也都采用了CF/PPS复合材料。由于CF/PPS复合材料具有良好的韧性和抗冲击性能,因此飞机的强度得到了提高。此外,由于热塑性复合材料构件之间可焊接成型,无需钻铆,使得飞机的制造工艺以及重量得到大幅度的降低<sup>[20~22]</sup>。美国洛克希德·马丁公司在一份报告中指出,采用碳纤维增强热塑性复合材料制造的发动机进气道,可使成本降低30%。所降低的成本主要是由于工艺步骤的简化、材料成本的降低,以及热塑性复合材料构件可以进行再次加热成型,减少了废品率所致。目前各发达国家均加大对高性能热塑性树脂基复合材料的研究工作,研究的领域涉及高性能树脂基体的开发,预浸料的制备技术,复合材料的各类成型技术、连接技术、修补技术等方面<sup>[23~25]</sup>。

### 1.2.1 热塑性树脂基体的研究进展

热塑性树脂基复合材料的性能在一定程度上取决于树脂基体的性能,聚芳醚系列高性能树脂基体由于具有优异的耐热性能、加工性能,在各类热塑性树脂中性能突出,发展速率较快。聚芳醚系列高性能热塑性树脂基体的研制与开发始于20世纪60年代,80年代得到了较快的发展,平均年增长率为10%~15%,主要集中在欧洲、美国、日本等发达国家和地区。1965年,美国UCC公司开发成功了聚砜(PSF)产品,其玻璃化温度为195℃,可以在180℃下长期使用;1972年,英国ICI公司开发成功的聚醚砜(PES),玻璃化温度为225℃,可在200℃下长期使用;1982年,英国ICI公司又推出聚醚醚酮(PEEK),玻璃化温度为143℃,熔点为335℃,可在240℃下长期使用,尽管价格十分昂贵,但是很快就广泛应用于各高科技领域,年销售量逾万吨,其主要缺点是树脂的溶解性能差,常温下只溶于浓硫酸,致使其合成条件苛刻,加工方式单一,应用领域受限。近年来,ICI公司、Amoco公司、3M公司、Du Pont公司、BASF公司等国际大公司又开发出耐热性能更高的聚芳醚新品种(如PEK、PEKK、PEKK等),但均未解决难溶解、难加工、成本高的问题,未能实现大规模的生产。在国内高性能树脂合成技术的研究一直受到国家有关部门

的高度重视,其发展始于 70 年代,80 年代进行深入研究和开发,90 年代开发成功,并取得突破进展。例如,中国科学院长春应用化学研究所首次合成可溶性含酚酞侧基的聚芳醚砜(PES-C)、聚芳醚酮(PEK-C),开创了可溶性聚芳醚树脂的先河,但由于分子内酯键的存在,其耐热性和热稳定性略有降低。大连理工大学的蹇锡高教授等<sup>[26]</sup>从分子结构设计出发,将具有全芳环非共平面扭曲的二氮杂萘联苯结构引入分子主链中,合成了一系列新型高性能热塑性聚醚酮(PPEK)、聚醚砜(PPEK)、聚醚砜酮(PPEK)等树脂基体。由于在分子主链中引入了全芳环非共平面扭曲的分子结构,赋予了聚芳醚系列树脂既耐高温又可溶解的优异的综合性能,其玻璃化转变温度为 263~370℃(可调控),长期使用温度为 260℃,室温下可溶解于 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、四氯乙烷等常用有机溶剂,适合溶液浸渍法制备纤维/热塑性复合材料<sup>[27]</sup>。目前已商品化的热塑性树脂基体及其性能如表 1.1 所示<sup>[28]</sup>。

表 1.1 PAEK 的类型与性能

公司	化学结构	$T_g$ /°C	$T_m$ /°C	HDT /°C
英国 ICI 美国 Amoco PEEK		143	334	140
英国 ICI 日本 Hoechst PEK		162	373	186
英国 ICI HTX		205	380	—
美国 Du Pont PEKK		165	386	—
德国 BASF PEKEKK		171	381	170
日本 Hoechst PEEKK		192	428	160
大连宝力摩有限公司 PPESK		286	—	244

\* 端基不能确定。

注：—表示 PPESK 是无定形高聚物,因此没有熔点。

### 1.2.2 热塑性树脂基复合材料成型工艺研究进展

热塑性树脂基复合材料的成型工艺特点在于,该类复合材料的成型过程是通过树脂基体的熔融流动、固结成型的过程来制备复合材料制品,即将热塑性复合材料的预浸料在一定的温度、压力条件下重新加工成型的工艺。因而复合材料预浸料的制备技术是热塑性复合材料制备技术的关键问题。

目前热塑性树脂基复合材料的制备工艺有:粉末浸渍工艺、薄膜铺层工艺、纤维混编工艺、熔融浸渍工艺、溶液浸渍工艺等<sup>[12,29~40]</sup>。

#### 1. 粉末浸渍工艺

粉末浸渍工艺是采用纤维与热塑性树脂粉末预浸的方法制备复合材料预浸带,该方法可以分为:干法预浸和湿法预浸两种。干法预浸工艺是将树脂粉末分散到气相介质中形成树脂粉末的悬浮物,经过张力辊分散好的纤维连续经过粉末涂覆室、加热塑化通道和收卷装置,从而可获得纤维/热塑性树脂基体复合材料预浸带,如图 1.2 所示。湿法预浸工艺与干法浸渍工艺相似,所不同的是在湿法预浸工艺中,树脂粉末的分散介质为水,因而也称为“淤浆”粉末预浸渍工艺<sup>[41]</sup>。

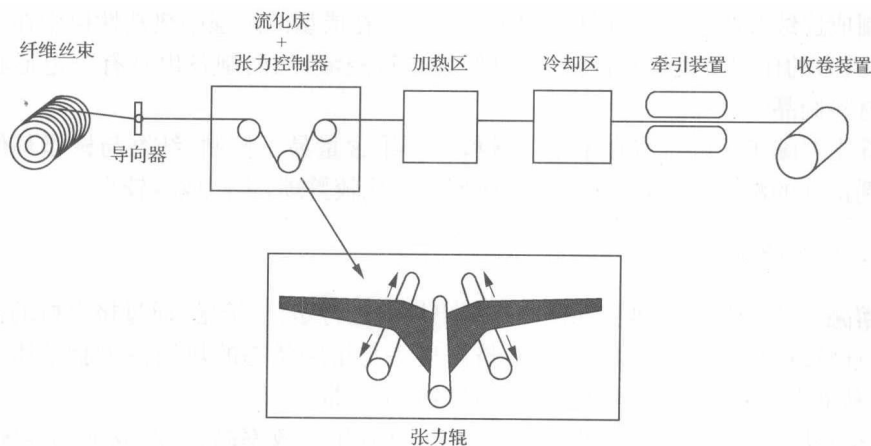


图 1.2 粉末浸渍工艺

粉末浸渍工艺具有高效、经济、简便等优点,在工艺上的应用比较广泛,其缺点在于预浸渍料的质量容易受到纤维的分散性、树脂粉末直径的影响。

#### 2. 薄膜铺层工艺

薄膜铺层工艺是先将热塑性树脂基体制成薄膜,与纤维织物或者连续纤维进行铺层设计,后经过树脂基体的加热熔融的方法来浸渍纤维,如图 1.3 所示<sup>[41]</sup>。



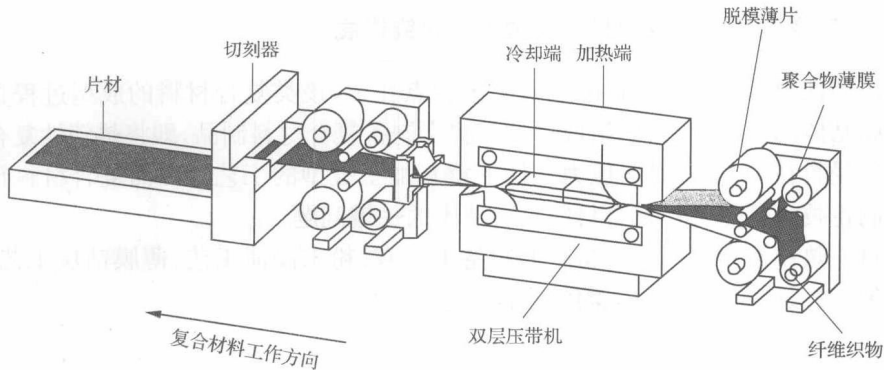


图 1.3 薄膜铺层工艺

薄膜铺层工艺可以获得较高质量的复合材料预浸料,其缺点在于所制备的复合材料纤维含量偏低,且预浸料的成型工艺较为繁琐,生产成本较高。

### 3. 纤维混编工艺

纤维混编工艺是先将热塑性树脂基体制成连续纤维,后与增强纤维进行混合编织制成连续纤维与热塑性纤维的柔性织物。在成型的过程中热塑性树脂在一定温度、压力的作用下发生塑性流动,对纤维进行浸渍,从而制备出具有一定形状的复合材料制品<sup>[9]</sup>。

纤维混编工艺的优点在于复合材料的纤维含量易于控制,纤维与树脂基体间可达到良好的浸渍效果,其缺点在于成型工艺比较繁琐,生产成本较高。

### 4. 熔融浸渍工艺

熔融浸渍工艺是将热塑性树脂在挤出机中进行塑化、熔融,通过挤出机的机头挤出,连续纤维在牵引力的作用下在挤出机头与熔融状态的热塑性树脂基体进行浸渍,从而获得连续纤维/热塑性复合材料的预浸带。

该方法可适用于连续生产的生产工艺,具有生产效率高、生产成本低等优点,其缺点在于,在树脂的熔融过程中容易发生树脂的降解反应,导致树脂基体性能的下降,因此,熔融浸渍工艺仅可适用于熔融性能优良的树脂体系<sup>[41]</sup>。

### 5. 溶液浸渍工艺

溶液浸渍工艺是先将树脂基体溶解在有机溶剂中,纤维在牵引力的作用下连续经过浸胶槽、刮胶装置、烘干通道,最后收集到收集辊上,如图 1.4 所示<sup>[42]</sup>。

溶液浸渍工艺具有工艺简单、生产成本低、预浸渍料质量稳定等优点,其缺点在于该工艺仅适用于溶解性能较好的树脂基体,而对于结晶性的热塑性树脂基体