



“十三五”国家重点图书出版规划项目  
先进复合材料技术丛书

INTERFACIAL TECHNOLOGY  
OF ADVANCED COMPOSITES

# 先进复合材料 界面技术

张宝艳 编著

航空工业出版社



“十三五”国家重点图书出版规划项目  
先进复合材料技术丛书

# 先进复合材料界面技术

张宝艳 编著

航空工业出版社

北京

## 内 容 提 要

界面是决定复合材料性能的关键因素，是复合材料研究领域的焦点问题。本书首先对复合材料的界面形成与作用、复合材料的组元特性、纤维与树脂之间的物理、化学作用，复合材料界面微观结构及其表征、界面结构与界面行为之间的关系，以及它们对材料宏观性能的影响等进行了介绍，随后，对连续纤维增强树脂基复合材料的界面设计和改进进行了论述。

本书可供从事复合材料研究或生产的科技工作者、高等院校及科研院所相关专业的师生参考，也可作为高等院校相关专业的教学参考书。

### 图书在版编目 ( C I P ) 数据

先进复合材料界面技术 / 张宝艳编著. -- 北京 :  
航空工业出版社, 2017. 7

(先进复合材料技术丛书)

ISBN 978 - 7 - 5165 - 1239 - 5

I. ①先… II. ①张… III. ①复合材料 IV.  
①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 151063 号

先进复合材料界面技术

XianJin Fuhe Cailiao Jiemian Jishu

航空工业出版社出版发行

(北京市朝阳区北苑 2 号院 100012)

发行部电话: 010 - 84936597 010 - 84936343

三河市华骏印务包装有限公司印刷

全国各地新华书店经售

2017 年 7 月第 1 版

2017 年 7 月第 1 次印刷

开本: 787 × 1092 1/16

印张: 15.5

字数: 396 千字

印数: 1—2000

定价: 78.00 元

## 丛书前言

先进材料是科学技术发展和国民经济建设的重要支柱。先进复合材料作为一类轻质高效、节能环保的新型材料，在先进材料领域具有极其重要的地位。自 20 世纪 60 年代问世以来，先进复合材料始终是世界各国重点研究开发的关键材料之一，近年来更是备受青睐与重视，在世界各国的军民用领域，尤其是航空领域起到了至关重要的作用。先进复合材料的用量已经成为航空结构先进性的重要标志，大型飞机波音 787、空客 A350 的先进复合材料用量达到 50% 以上，展示了其令人鼓舞的发展前景。此外，先进复合材料在基础设施、沿海油气田、风力发电、汽车和体育用品等民用工业领域的广泛应用，向人们昭示了其蓬勃发展的未来。

国内先进复合材料的发展应用已有 30 多年的历史，在此过程中获取了大量的性能数据，也积累了大量的设计使用经验。目前先进复合材料继续向高性能化、多功能化和尖端化发展，并向民用领域快速渗透和规模扩张，产业进入应用扩张带动成本持续降低的新阶段。为了适应这一发展需求，我们组织国内先进复合材料领域有实际经验的专家，吸取了国外的先进经验，汇总了国内外最新的研发成果，旨在为国内提供一套全面、系统并具有工程应用

价值的“先进复合材料技术丛书”。考虑到目前先进复合材料的规模和成熟程度，“先进复合材料技术丛书”的内容主要针对先进树脂基复合材料，涵盖先进树脂基复合材料技术基础、制造技术、性能表征、使用维护以及适航审定等最新成果。

对于21世纪的企业，其成功不仅仅是利用企业所拥有的知识为企业创造竞争优势，而利用拥有的知识带动和促进产业的跨越更是一种挑战和责任。把拥有的知识用书面文字的形式呈现出来，构建一个公共资料库和交流平台，让更多的人从中受益，为产业的跨越提供支撑——这就是中航复合材料有限责任公司、中国复合材料学会和航空工业出版社出版这套“先进复合材料技术丛书”的初衷。

相信这套丛书的出版，会使更多的复合材料科技工作者从中获益，也希望在一定程度上能助力我国复合材料产业的自主创新，对复合材料产业的科技进步产生积极影响。

中国工程院院士  
中国复合材料学会理事长 陈祥宝  
“先进复合材料技术丛书”主编

# 前 言

先进树脂基复合材料以其高比强、高比模、耐腐蚀、耐辐照、抗疲劳性能好、性能可设计性强、便于整体成形，以及综合性能优异等特点而在航空、航天、兵器、舰船和电子等领域获得广泛应用。恰逢中国工程院陈祥宝院士和航空工业出版社策划并组织编写“先进复合材料技术丛书”，针对目前国内外复合材料界面技术的研究状况，丛书中特别提出编写《先进复合材料界面技术》一书。

界面作为复合材料特有的组成部分，对复合材料的性能起着重要作用，诸多材料科学问题的解决都依赖于对界面认识的进一步深化。树脂基复合材料界面性能对复合材料整体的性能影响大，复合材料的韧性、耐热性、压缩等性能都与界面性能相关。为改善复合材料性能，必须了解复合材料的界面并进一步考虑界面性能的设计和控制在。

在国家安全重大基础研究计划支持下，纤维增强树脂基复合材料的组元特性、纤维/树脂间界面表征与性能及界面对复合材料基本性能和使用性能的影响等已经系统研究过。本书内容涉及到其中部分研究工作成果，同时汇集了国内外连续纤维增强树脂基复合材料界面相关研究的最新进展。希望本书的出版在一定程度上令我国复合材料科技工作者获益，并对促进树脂基复合材料的广泛应用产生一定积极影响。

全书共分6章：第1章介绍了界面的形成和基本作用；第2章叙述了形成树脂基复合材料的纤维和树脂的特性；第3章论述了纤维与树脂之间的物理、化学作用；第4章介绍了复合材料界面的表征分析理论与方法；第5章讲述了复合材料界面性能与复合材料性能的关系；第6章阐述了复合材料的界面设计与改进。

本书由张宝艳统稿，各章编写人员如下：第1章由张宝艳（中航复合材料有限责任公司）编写，第2章由李嘉和张宝艳（中航复合材料有限责任公司）编写，第3章由石峰晖和张宝艳（中航复合材料有限责任公司）编写，第4章和第5章由张博明（北京航空航天大学）编写，第6章由张宝艳（中航复合材料有限责任公司）和张佐光、李敏（北京航空航天大学）编写。

本书在编写过程中得到了陈祥宝院士的大力支持和帮助，在出版过程中航空工业出版社亦给予了极大的关心和支持，并提出了许多宝贵的意见，在此一并表示衷心的感谢。

本书融入了各章作者的研究成果和心得，由于编者水平有限，书中必有不足之处，疏漏甚至谬误在所难免，恳请广大读者给予批评指正。

张宝艳  
2016年12月

# 目 录

第1章 概述 .....	( 1 )
1.1 纤维增强复合材料的界面形成 .....	( 1 )
1.1.1 界面和界面相 .....	( 1 )
1.1.2 界面形成与作用机理 .....	( 2 )
1.2 纤维增强复合材料的界面结构与性能 .....	( 6 )
1.2.1 界面相区主要物理性能分析 .....	( 7 )
1.2.2 界面强度表征分析 .....	( 13 )
1.3 复合材料界面的作用与改进 .....	( 18 )
1.3.1 界面性能与复合材料性能的相关性 .....	( 18 )
1.3.2 界面性能的改进 .....	( 20 )
参考文献 .....	( 25 )
第2章 复合材料的组元特性 .....	( 30 )
2.1 纤维 .....	( 30 )
2.1.1 纤维表面特性分析方法 .....	( 30 )
2.1.2 纤维的表面性质 .....	( 38 )
2.1.3 纤维表面处理及其对纤维表面性能的影响 .....	( 55 )
2.2 树脂基体 .....	( 60 )
2.2.1 树脂的物理特性 .....	( 60 )
2.2.2 树脂的化学特性 .....	( 68 )
2.2.3 树脂基体的改性 .....	( 77 )
参考文献 .....	( 79 )
第3章 纤维与树脂之间的物理、化学作用 .....	( 84 )
3.1 纤维与树脂之间的物理作用 .....	( 84 )
3.1.1 浸润作用 .....	( 84 )
3.1.2 黏结作用 .....	( 91 )
3.2 纤维与树脂之间的化学作用 .....	( 99 )
3.2.1 纤维与上浆剂之间的化学作用 .....	( 99 )
3.2.2 上浆剂与树脂之间的化学作用 .....	( 104 )
3.3 上浆剂对界面黏结作用的影响 .....	( 111 )
参考文献 .....	( 115 )
第4章 复合材料界面的表征分析 .....	( 119 )
4.1 复合材料的界面特性概述 .....	( 119 )
4.1.1 物理特性 .....	( 119 )

- 4.1.2 化学特性 ..... (119)
- 4.1.3 力学性能 ..... (120)
- 4.2 复合材料界面性能表征分析 ..... (121)
  - 4.2.1 界面形态与成分的表征分析 ..... (121)
  - 4.2.2 界面力学性能测试分析 ..... (132)
  - 4.2.3 用于界面分析的宏观测试方法 ..... (134)
- 参考文献 ..... (137)
- 第5章 复合材料的界面性能与复合材料性能的关系** ..... (141)
  - 5.1 复合材料界面载荷传递的模拟计算方法 ..... (141)
    - 5.1.1 纤维/基体的剪滞模型 ..... (141)
    - 5.1.2 代表性体积元数值模拟 ..... (152)
  - 5.2 界面与复合材料宏观性能关联 ..... (155)
    - 5.2.1 纵向拉伸性能 ..... (156)
    - 5.2.2 横向拉伸性能 ..... (161)
    - 5.2.3 横向压缩性能 ..... (190)
  - 参考文献 ..... (197)
- 第6章 复合材料的界面设计与改进** ..... (198)
  - 6.1 复合材料界面性能的模拟 ..... (198)
    - 6.1.1 复合材料界面相区形成过程模拟 ..... (199)
    - 6.1.2 复合材料微结构性能模拟与分析 ..... (212)
  - 6.2 复合材料界面的改进 ..... (216)
    - 6.2.1 树脂基体改性及对复合材料界面性能的影响 ..... (216)
    - 6.2.2 纤维表面处理及对复合材料关键性能的影响 ..... (227)
    - 6.2.3 复合材料界面相主要性能控制探讨 ..... (234)
  - 参考文献 ..... (237)
- 后记 ..... (239)



# 第 1 章 概 述

根据基体材料的不同可以将复合材料分为聚合物基（或称树脂基）复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料和碳基复合材料，目前应用最广的是聚合物基复合材料（或称树脂基复合材料）。如果没有特别说明，本章所述的复合材料指的是树脂基复合材料。

## 1.1 纤维增强复合材料的界面形成

### 1.1.1 界面和界面相

树脂基复合材料以其具有高比强、高比模、耐腐蚀、耐辐照、抗疲劳性能好、性能可设计性强、便于整体成形以及综合性能优异等特点而在国内外军工产品上获得广泛应用，是目前应用最多的复合材料。树脂基复合材料在飞机上的应用已经从 20 世纪 60 年代最初的非承力、次承力构件发展到当前应用于主承力构件，可获得减重 20% ~ 30% 的显著效果。航空用复合材料通常是指连续纤维增强树脂基复合材料，并且结构复合材料主要以碳纤维增强复合材料为主。

纤维增强树脂基复合材料的界面是指纤维和树脂在热压等条件下复合过程中产生的两相之间的作用面，是连接复合材料中树脂基体与增强纤维之间相互作用的微观区域。复合材料界面实际上是一层具有一定厚度（纳米以上）、结构随基体和增强体而异、与基体和增强体皆有明显差别的新相——界面相（或称界面、界面相结构、界面区）。图 1-1 给出了典型纤维增强树脂基复合材料中增强纤维与树脂基体之间的界面结构示意图。

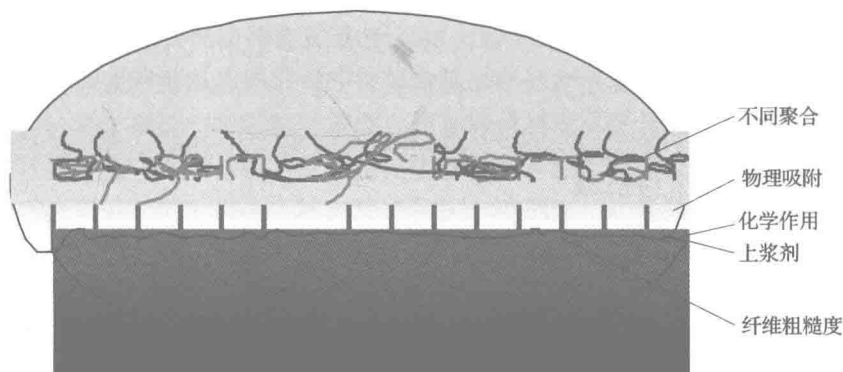


图 1-1 复合材料的界面结构示意图

北京航空航天大学张佐光教授带领的研究团队采用透射电子显微镜（Transmission Electron Microscope, TEM）和先进的制样技术，成功地观察到了碳纤维/树脂之间的界面相区域，见图 1-2。

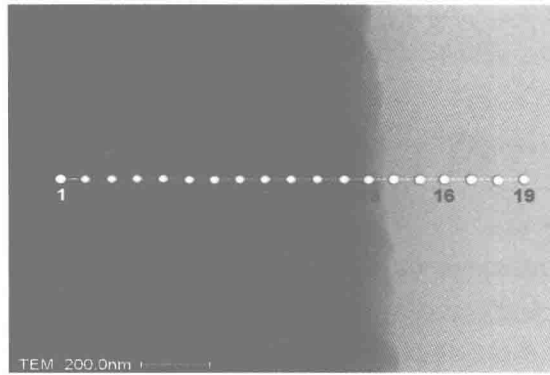


图 1-2 碳纤维/树脂之间的界面相区域

复合材料界面的成分、结构和形态均与本体组分相不同。目前对复合材料界面的研究尚处于半定量和半经验的水平上。因为纤维增强体和树脂基体互相接触时，在一定物理化学条件的影响下，纤维表面的化学物质如上浆剂或纤维表面的化学基团可能与接触的树脂之间发生化学反应或物理作用，如两相组分间化学基团之间的反应或互相扩散、溶解和反应等，也可能和增强纤维本体表面的化学基团产生反应，从而产生不同于原来纤维增强体相和树脂基体相的新相；即使不发生反应、扩散、溶解，也会由于基体树脂的固化、凝固所产生的内应力，或者由于组织结构的诱导效应，导致接近纤维增强体的基体发生物理、化学结构上的变化或堆砌密度上的变化，从而导致基体局部的性能不同于基体的本体性能，形成界面相。因此，必须建立复合材料界面存在独立区域的新概念，即界面相。

界面（或者说界面相）作为复合材料特有而且极其重要的组成部分，对复合材料的性能起着重要作用。纤维和基体树脂都保持着各自的物理和化学特性，但是由于二者之间界面的存在，使得复合后复合材料产生新的独特的性能。诸多材料科学问题的解决都依赖于对界面认识的进一步深化。研究已经证明复合材料界面的结构与性能对复合材料整体的性能影响大，复合材料的韧性、耐热性、压缩等性能都与界面的结构与性能相关。为改善复合材料性能，必须考虑界面的设计和控制。结构复合材料界面的作用，是在复合材料受到载荷时把基体上的应力传递到增强体上。至于功能复合材料界面的作用，目前的研究报道尚较少，但已有试验证实，界面在功能复合材料中的作用也是非常重要和关键的，包括在透波、吸波、导电和阻尼等复合材料领域中。

### 1.1.2 界面形成与作用机理

#### 1.1.2.1 界面黏结作用理论

经过几十年的研究和发展，许多学者从不同的角度提出了多个纤维与树脂之间的界面作用理论，主要包括如下几种。

(1) 机械黏结理论。这是一种较早的、最直观的宏观理论。在机械黏结理论中，树脂基体作为黏结剂，纤维增强体作为被黏物，被黏物表面的不规则性，如高低不平的峰谷或疏松孔隙结构，有利于黏结剂的填入，固化后黏结剂和被黏物表面发生咬合而固定。一般认为黏结强度随表面粗糙度的增加而增加，因为粗糙度的增加，增加了表面的有效接触面积，也可能增加了机械啮合点。

(2) 黏附功理论。热力学黏附功 ( $W_{ad}$ ) 是把两相的界面从它们的平衡位置克服跨界面的分子相互作用而可逆地分离到无穷远所需要的功。热力学黏附的概念涉及到树脂和纤维界面处分子间的物理作用力, 它能给出一个给定界面在出现破坏前所能承受的最大的功。黏结功等于界面上各种作用力对黏结功贡献的加和, 即

$$W_{ad} = W_{ad}^d + W_{ad}^p + W_{ad}^h + W_{ad}^x \quad (1-1)$$

其中,  $W_{ad}^d$ ,  $W_{ad}^p$  和  $W_{ad}^h$  分别代表色散力、偶极力和氢键对黏结功的贡献。研究发现复合材料的界面黏结强度和由表面能计算出来的黏附功有关联。

(3) 扩散理论。扩散理论认为扩散作用是高分子自黏和互黏的主要驱动力。同种液体界面一旦接触, 就立即发生润湿与扩散, 界面消失而形成均相。同种聚合物发生接触的自黏过程中, 首先发生润湿, 分子密切接触, 然后分子链扩散, 最后大分子链极度扩散, 跨越界面而重新建立缠结性网络, 界面消失形成均相。两种不同聚合物在开始接触时高分子链并没有在跨界状态, 但布朗运动引起分子链段运动而开始扩散。

(4) 酸碱相互作用理论。凡是能分享外来电子对的物质 (电子受体), 都是广义的路易斯酸; 凡是能提供电子对的物质 (电子给体) 都是广义的路易斯碱。有学者提出了酸碱作用理论, 认为黏结键通过酸碱匹配形成强的结合, 极性的固液体系的黏结功  $W_a$  是由普遍存在的色散黏附功  $W_{ad}^d$  和酸碱作用黏附功  $W_{ad}^{ab}$  组成, 即  $W_a = W_{ad}^d + W_{ad}^{ab}$ 。

(5) 化学键理论。如果酸碱相互作用产生电子交换作用, 则生成共价键。共价键的能量为 600 ~ 1100kJ/mol, 而氢键、色散力、偶极力和诱导力等次价键力一般都小于 50kJ/mol, 比共价键要小得多。如果在界面仅靠物理吸附等次价键力, 黏结强度不会很高, 化学键对于黏附力, 特别是对于界面抗应力集中、防止裂纹扩展和抵抗环境影响的能力有较大贡献。C. H. 霍夫里克特 (C. H. Hofrichter) 等提出, 胶结强度与界面化学反应基团浓度成函数关系。化学键的形成, 必须满足一定的化学条件, 不像次价键那样具有普遍性。次价键中的色散力虽然键能小, 但键的密度大, 综合起来是可观的。而化学键键能虽高, 但只能在有限的活性原子与基团间发生化学反应成键。化学键的密度受到表面活性原子与基团数量和化学活性的制约, 和色散力的密度相比要小得多, 因此化学键对于黏附力的贡献总和也不一定高。

(6) 弱边界层理论。如果在界面处存在弱内聚力层, 在低的应力下, 黏结键可能在弱边界层处断裂, 这种断裂的发生与弱边界层的厚度密切相关。

上述提到的各个理论在解释黏结现象方面各有优缺点。真实的黏结作用是由多种因素构成的, 并且具有协同作用, 单一的理论无法解释所有黏结问题与现象。现代的黏结理论要结合机械啮合理论、扩散理论、酸碱理论和化学键理论, 对黏结机理和黏结作用进行进一步的阐述, 详见第3章。

为了研究纤维树脂间物理、化学作用对其黏结性能的影响, 需要综合考虑纤维和树脂间物理化学作用, 包括纤维和树脂间的黏附功、极性匹配关系、扩散状况、表面粗糙度和化学反应等, 结合不同纤维树脂体系的界面强度以及纤维和树脂间的黏附功和极性相互作用参数  $\phi$  来综合分析纤维-树脂物理化学作用原理。

纤维和树脂间的扩散状况可由溶度参数表征。对于高聚物, 黏合可以看作是一个可分为两个主要阶段的过程, 先润湿然后扩散, 然后链段重新缠结在一起组成网状组织。由于润湿作用使两相达到分子间的接触, 大分子链段可以越过界面扩散, 扩散的程度则取决于

两相间的相容性。溶度参数  $\delta$  是衡量两相相容性最重要的参数，等于内聚能密度的平方根。当两相的  $\delta_1 = \delta_2$  时，热焓  $\Delta H = 0$ ，表明两相互溶时不吸收热量，相容性很好；当两相的  $|\delta_1 - \delta_2|$  很大时， $\Delta H$  必然很大，若要二者相容则需要吸收很大能量，只有在很高温度下才可实现。对于高聚物来说，由于分子量较大，链节很多，熵比小分子要小，两相的溶度参数相等或接近（一般认为  $|\delta_1 - \delta_2| < 2.0$ ）时，两相才具有良好的相容性。

本书第 3 章将对分子间作用的加和性以及相关作用参数的测试等都有较详细的描述。这里不再赘述。

### 1.1.2.2 界面形成过程及影响因素分析

研究已经证明，界面对复合材料的制造机理、稳定性、力学性能、韧性、疲劳以及断裂行为等都有重要影响。从理论推测分析，复合材料的界面结构与性能与树脂和纤维以及成形工艺参数密不可分。但如何通过界面区物理化学结构形成和性能的模拟，分析明确影响界面形成和性能的主要或关键因素，进一步通过相关影响参数的控制来实现复合材料界面区性能的控制从而提高复合材料性能是国外学者一致关注和努力研究的重要方向。

北京航空航天大学张佐光和李敏教授带领的研究团队，以碳纤维结构复合材料成形过程的相关基础问题为依据，采用全原子分子动力学（Molecular Dynamics, MD）和粗粒化动力学模型，采用耗散粒子动力学（Dissipative Particle Dynamics, DPD）模拟方法，首次建立了复合材料界面相区微结构形成过程的动态模拟方法，分析了界面相区微结构形成过程的分子扩散和交联反应机理，掌握了固化工艺参数和碳纤维表面上浆剂主要组成、上浆剂层厚度对界面微结构区域厚度、组成等性能的影响，明确了所研究体系的组成（环氧树脂、固化剂、上浆剂）、固化工艺参数（温度、时间）等对界面区结构和性质有重要影响。进一步将模拟方法和试验验证相结合，通过反映到全原子模型的模拟方法，实现了复合材料界面相区微结构的模量分布和微结构区的玻璃化转变温度的准确预测和分析，在模拟分析的基础上，结合固化工艺参数的控制，进一步提出了碳纤维增强树脂基复合材料界面相区微结构主要性能的控制方法，验证并指导了碳纤维匹配树脂基复合材料的研制和制备工艺的优化。下面对相关工作做一简要介绍，具体模拟方法及相关研究结果等工作见本书第 6 章。

通过确定试验温度下各组分物性参数并用于后续分子动力学模拟；通过全原子分子动力学模拟软件进行微观尺度模拟，计算出上浆剂、树脂、固化剂各组分的溶度参数及其组分间相互作用参数，用于下一步的介观尺度模拟；建立基于介观 DPD 方法的模型，确定模拟的空间和时间尺度，进行微结构形成过程的动态模拟，给出动力学的一些直观特征。

利用 Material Studio 进行微观尺度的分子动力学模拟，得到分子动力学模拟中需要的试验温度下各组分的物性参数。在室温 298K 下采用已知的密度来构造初始构型，然后用 NPT (Number, Pressure, Temperature) 系综模拟复合材料工艺温度下（如 110℃、150℃、180℃）各组分的密度，计算各组分的溶度参数和分子间相互作用参数。经计算得到各组分的溶度参数：环氧 RA（双酚 A 型环氧树脂简称 RA）为  $8.416 (\text{cal}^{\text{①}}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，固化剂 DDS 为  $10.064 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，上浆剂 SA 为  $8.231 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。然后根据各组分的粗粒化方案：DDS 的 bead 粒子数为 1，RA 的粒子数为 2，SA 的分子量经测定为 2900，其粒子数与 RA 类比可得为 10，可计算平均场弗洛里 - 哈金斯 (Flory - Huggins) 相互作用

① 1cal (卡) = 4.1868J。

参数 $\chi$ ，进而得到 DPD 相互作用参数 $\alpha$ 。

根据典型碳纤维表面特性和树脂的组成，设定如下参量为界面区微结构形成过程的模拟对象。树脂为双酚 A 型环氧树脂，树脂分子的重复单元 $n$ 为 1，参照液相色谱结果设定上浆剂中树脂成分的重复单元 $n$ 为 9，固化剂为 DDS。基体中树脂与 DDS 等当量。采用蒙特卡罗 (Monte - Carlo) 方法进行分析模型中关于环氧树脂的固化交联反应。采用耗散粒子动力学的介观模拟方法分析了由环氧 RA、固化剂 DDS、上浆剂 SA 三种组分在工艺温度下的相扩散、反应动力学过程模拟。

采用耗散粒子动力学的介观模拟方法可以得到不同时刻的各组分在体系中的浓度分布规律。在模拟分析了复合材料界面区微结构形成过程的基础上，张佐光和李敏教授重点研究了纤维表面上浆剂与树脂互相扩散和固化反应对微结构的作用机理，考察了工艺参数对微结构组成和厚度的影响规律。主要工作如下：

(1) 界面相区扩散和固化反应动力学。通过模拟分析得出环氧/T300B 体系在 180℃ 下扩散不同时刻各组分的分布曲线，得到各组分的扩散反应规律。如发现经过 13.5min 环氧 RA 和固化剂 DDS 即已由初始的 24nm 位置处，穿越了上浆剂层到达碳纤维表面 (0nm)。随着时间延长，两种组分扩散进入上浆剂层中的分子数逐渐增加。上浆剂分子 SA 则随着时间延长而更多地扩散进入树脂体系 (24 ~ 144nm) 中。前 40min 组分相互扩散非常活跃，大量 RA、DDS 扩散进入上浆剂层，上浆剂 SA 则扩散进入树脂体系；65min 是 180℃ 下体系达到模拟定义的“扩散相对平衡”时间。DPD 介观模拟实时分析工艺条件下各组分扩散形成的梯度分布规律，揭示界面微结构的动态形成过程。模拟考察了固化反应对组分分布规律的影响作用，结果证明化学反应引发后组分的扩散作用基本上可以忽略，即体系中的化学成分分布规律主要取决于化学反应前的扩散阶段。

(2) 基于模拟结果分析了界面区微结构形成过程的影响因素

①分析了工艺条件对组分扩散行为的影响：通过不同温度下体系中各组分的扩散行为，研究不同时温条件下各组分的扩散规律。如 110℃ 下 RA 和 DDS 的扩散行为非常缓慢，120min 后扩散前沿位置到达离碳纤维表面 10nm 的位置，扩散距离仅有 14nm，耗时 279min 才达到模拟设定的“扩散相对平衡”状态。在 150℃ 下仅需 128min 即可实现 DDS 的“扩散相对平衡”，40min 时 RA 和 DDS 均扩散至碳纤维表面。180℃ 下组分的扩散速率较 150℃ 和 110℃ 有显著提高。对比三种相对平衡状态下 RA 的分布规律，发现 110℃ 下 RA 的梯度分布宽度为 110nm，150℃ 下的梯度分布宽度约 80nm，而 180℃ 下的梯度分布宽度是 70nm。升高温度可有效促进体系中各组分的相扩散速率，延长可明显改变微结构区域组分的梯度分布规律，两种条件的作用机理不同。分析温度和时间综合作用下上浆剂和 DDS 的分布规律可以得出，110℃ 对于促进组分的扩散作用效果不明显，温度越高扩散形成的浓度变化越显著。需要指出的是，一旦化学反应被引发，则相扩散作用会受到极大的抑制。

②上浆剂对微结构形成过程的影响与作用：采用 DPD 介观模拟方法，通过模拟分析进口 T300B 碳纤维体系和 CCF - 1 国产碳纤维体系微结构形成过程的组分扩散与固化反应行为，分析上浆剂组成和厚度对微结构形成过程的影响。前者采用 T3 - Sizcur - RA 样本，其初始上浆剂层中含有 1/2 化学计量的 DDS 分子，厚度仍为 24nm；后者则采用 CCF - 1 国产碳纤维体系 (C3 - Siz - RA 样本)，其初始的上浆剂厚度为 36nm，其中不含有固化剂。对比 T3 - Sizcur - RA 样本与 T3 - Siz - RA 样本在 180℃ 下扩散 40min 和持续固化

120min 形成的结果,发现两组样本中基体环氧 RA 分子和上浆剂分子的扩散运动基本完全一致,即上浆剂中有无固化剂不影响其他组分的相扩散行为。固化反应 120min 后,DDS 反应生成的仲/叔胺在两组样本中的分布规律基本一致,过剩未反应的环氧官能团分布规律也一致。在靠近碳纤维表面的 0~30nm 范围内,T3-Sizcur-RA 样本的交联点略高于 T3-Siz-RA 样本,但差异不显著。这是因为上浆剂分子量大、分子总量少,且 T3-Sizcur-RA 样本中初始 DDS 的摩尔分数仅为上浆剂分子等当量的一半,因此微量的 DDS 不会对微结构组分浓度、分布梯度产生明显的影响。将上浆剂层厚度为 36nm 和 24nm 的 C3-Siz-RA 样本进行比较分析,可以看出 180℃ 下基体环氧、固化剂、上浆剂三种组分在体系中的浓度分布在两组样本中的差异非常显著。C3-Siz-RA 样本中环氧、固化剂的分布宽度明显大于 T3-Siz-RA 样本,RA 和 DDS 分子扩散到达碳纤维表面的浓度明显较低,而上浆剂分子在两组样本中的分布宽度基本一致,扩散 40min 后 C3-Siz-RA 样本中碳纤维表面的上浆剂浓度高于 T3-Siz-RA 样本。随着上浆剂层厚度的增加,碳纤维表面的 RA 浓度明显减小,这种差异随温度升高而加剧,上浆剂中含有氨基不会抑制基体树脂分子的扩散运动。在不同温度下,上浆剂层厚度增加时,RA 分子扩散形成的变化范围更宽,上浆剂中含有氨基时,T3-Sizcur-RA 样本中 RA 的浓度分布范围比无氨基的 T3-Siz-RA 样本略宽。通过在 150℃ 下扩散/固化同时进行 5h 形成的特征化学官能团的分布规律分析,发现沿着纤维径向方向各组分的分布区域基本等同于初始时刻的体系构成,即该条件下化学反应完全抑制了体系的相扩散行为。在不同工艺条件下扩散/固化形成的交联点分布情况进行分析表明,上浆剂中有无固化剂对复合材料界面区微结构的厚度、组成影响不明显,但碳纤维表面的上浆量,即上浆剂厚度,则可显著改变复合材料界面区微结构的性能。

## 1.2 纤维增强复合材料的界面结构与性能

为了认识界面的作用,了解界面结构对材料整体性能的影响,必须先表征界面相的化学、物理结构,厚度和形貌以及界面黏结强度和残余应力等,从而可以寻找它们与复合材料性能之间的关系。界面相化学结构包括组成元素、价态及其分布。其表征可以借助许多固体物理用的先进仪器,如俄歇电子谱(AES, SAM)、电子探针(EP)、X 光电子能谱仪(XPS)、扫描二次离子质谱仪(Scanning Secondary Ion Mass Spectroscopy, SSIMS)、电子能量损失谱仪(EELS, PEELS)、傅里叶红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)、固态核磁共振谱(Solid-state Nuclear Magnetic Resonance Spectrum, NMR)显微拉曼光谱(MRS)、扩展 X 射线吸收细微结构谱(EXAFS)等。由于界面相有时仅为纳米级的微区,且组成非常复杂,因此迄今还不能说哪一种方法可以满意地给出有关复合材料界面相全部化学信息。这是因为这些方法有的束斑太大,远远超过界面微区的尺寸,有的仅能提供元素的信息而不能知道元素的价态,有的会对某些观察物造成表面损伤等,这些方法存在着各式各样的局限性,所以仍需研究发现合适的新方法,或几种方法配合使用。界面相形貌和厚度的表征也有不少方法,如透射电子显微镜、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)、原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM),以及近期采用的角扫描 X 射线反射谱(GAXP),主要可以测定金属基和陶瓷基复合材料界面相的厚度。但这些方法在测量上也有难度。界面强度是表征界面性质好坏的重要参

数, 界面相黏结强度的表征主要包括纤维断裂试验、微球脱黏试验、纤维拔出试验和纤维压入/顶出试验等。各种方法都有不足之处, 目前尚难以确定何种方法是最为合适的。纤维复合材料物理化学及力学性能表征将在本书第4章中有较详细的介绍, 本节重点简要介绍界面相区主要物理性能和界面强度的表征分析。

### 1.2.1 界面相区主要物理性能分析

由于复合材料界面区域尺寸很小, 界面厚度通常在几十纳米到几百纳米的级别, 因此需要采用侧向分辨率高的方法对复合材料界面相结构进行测试。下面对两种主要方法进行简要介绍。

#### (1) 准静态纳米压痕方法

国内张佐光教授的研究团队采用准静态纳米压痕方法, 对 T300 碳纤维增强环氧树脂基复合材料界面相结构的基本性能进行了系统分析, 建立了碳纤维复合材料微结构模量及分布的量化测试方法。图 1-3 为采用准静态纳米压痕技术测得的典型载荷—位移曲线, 其中载荷曲线首先线性增长至某一峰值, 随后下降至零点。试样的弹性折合模量  $E_r$  可计算得到。折合模量的定义见下式

$$E_r = \frac{S \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{A}} \quad (1-2)$$

式中:  $A$  是投影接触面积 (projected contact area),  $S$  是卸载刚度 (unloading stiffness), 定义如下式

$$S = \frac{dp}{dh} \quad (1-3)$$

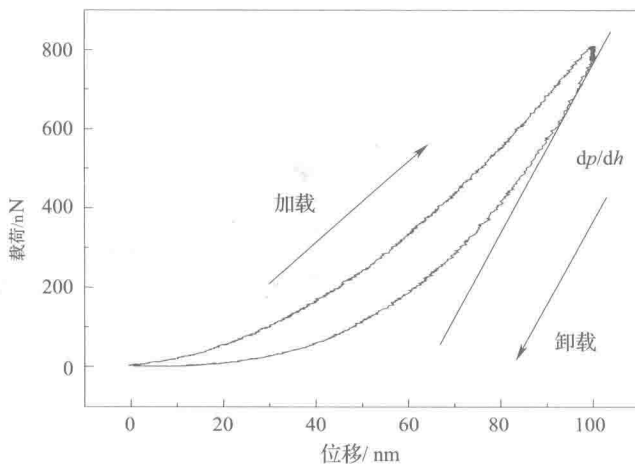


图 1-3 采用准静态纳米压痕技术测得的典型载荷—位移曲线

张佐光和李敏教授等采用准静态纳米压痕方法进行了压入深度、排点方式、纤维效应等研究, 分析了压入深度、粗糙度对测试结果的影响。压入深度达到 20nm 时环氧基体的模量已经达到稳定值, 碳纤维的模量在 30nm 后达到稳定, 即采用 100nm 的压入深度可以

克服样品表面的粗糙度对测试结果的影响。

在碳纤维截面处采取排点式连续压入，共测试了7个点，压入深度为100nm，间距2000nm，各点的分布示意图见图1-4，测试基本性能结果见图1-5。由测得各点的模量和硬度可知，两种表征参量的相关度很高，在纤维、基体及界面区的变化规律一致。碳纤维的折合模量大于45GPa，基体的折合模量均小于10GPa，界面区微结构的折合模量则介于两者之间。

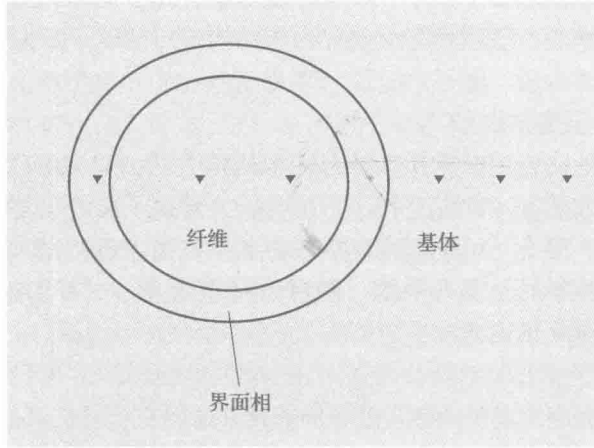


图1-4 准静态纳米压痕试验各点的分布形式

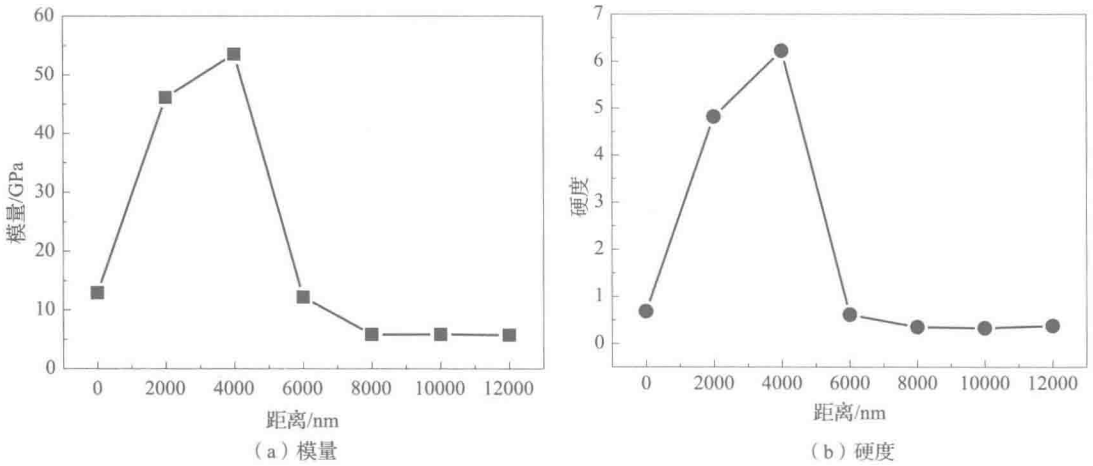


图1-5 准静态纳米压痕测得的碳纤维复合材料性能

研究发现，由准静态压入技术测得的界面模量和硬度，随压入位置与纤维的距离变化显著，即当测试点位于界面微区时，由于其尺寸较小，压头极易触碰到碳纤维。纤维的这种阻碍作用，即纤维效应（Fiber Effect），容易使测得的界面区模量并非其真实数值。试验采用3×3矩阵排点方式，测试了压入深度分别为100nm和200nm所得的折合模量。试验测得的折合模量均随压入深度增加而增加，由于纤维效应导致准静态压痕试验测得的界面区模量并非其真实数值，需要结合有限元分析方法计算得到绝对值。



目前对复合材料界面相区微观结构的表征研究中,有关玻璃纤维复合材料的分析研究较多,国内外主要是深入研究了偶联剂种类、用量等因素对界面区结构性能的影响作用。但对碳纤维复合材料界面微观结构的文献调研发现,由于界面区尺寸范围小、对设备测试精度要求高和制样难度较大,目前对于碳纤维复合材料界面结构多集中于测试分析方法研究,并且定量难度较大,导致结果差异性大,如不同研究所得的碳纤维复合材料界面厚度从10nm至500nm不等。

有学者用纳米压痕的方法表征了碳纤维/聚醚醚酮(PEEK)体系的界面相区,发现在加载位移曲线上可以清楚地区分纤维、树脂和界面相区:纤维的加载、卸载曲线几乎重叠,但是树脂基体的加载与卸载曲线形成了一个较大的滞后圈,而在纤维与树脂之间较宽范围内分布的认为是界面相,界面相的力学响应也呈现较大的分散性,见图1-6。

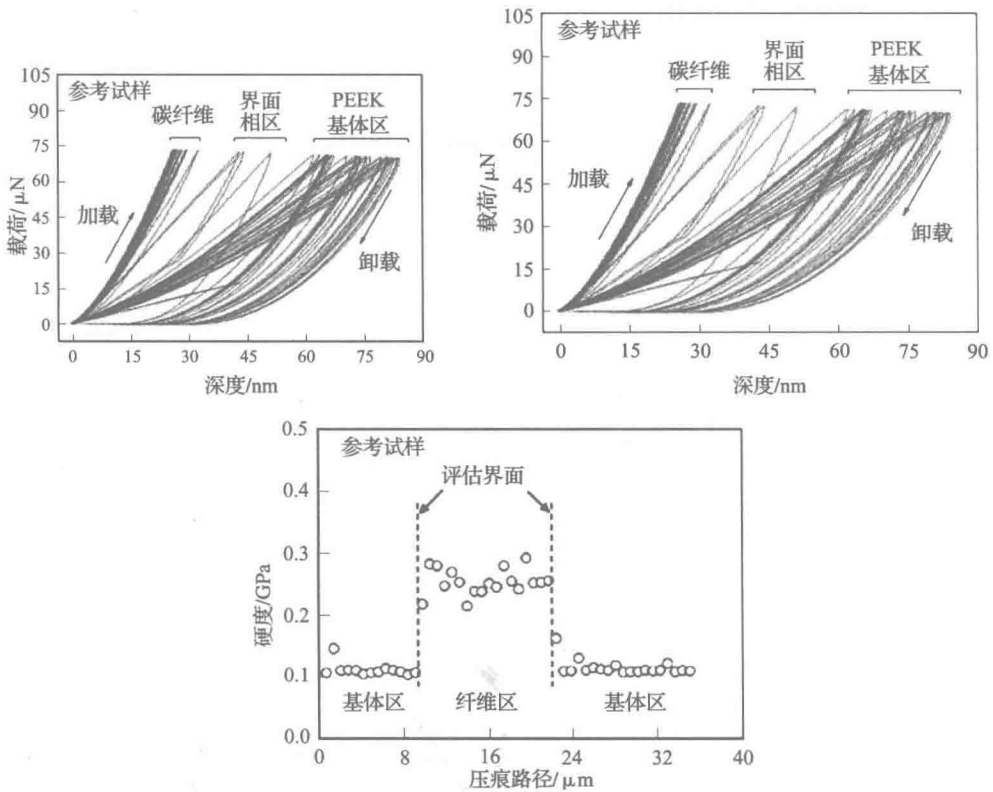


图1-6 碳纤维/PEEK复合材料界面的纳米压痕测试

玻璃纤维增强复合材料的界面区结构的研究相对较成熟,应用纳米准静态压痕方法测试E玻璃纤维(玻纤)/乙烯基酯树脂体系中界面区的厚度在 $1\mu\text{m}$ 左右。研究同时发现,在玻璃纤维表面处理剂中的硅烷偶联剂含量较高时,纳米压痕测得的树脂基体模量值较高。由于针尖的空间分辨率有限,而且压痕之间必须要保持一定的距离,所以采用纳米压痕的方法不易清晰分辨不同浓度的偶联剂处理的玻纤/乙烯基酯树脂体系中的界面相厚度差别。

采用纳米划痕方法分析玻璃纤维复合材料界面时,首先在确定界面相厚度时,在划入深度—长度图上存在一个 $4\sim 5\mu\text{m}$ 宽的“过渡区域”(界面相的宽度和针尖自身宽度的总和),计算界面相的宽度时应采用如下公式