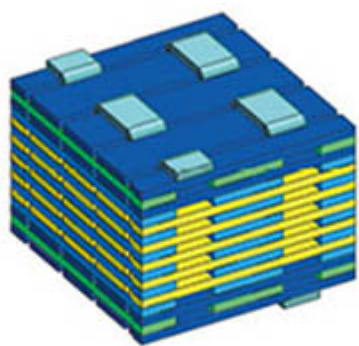


纺织前沿技术出版工程



耐极端环境树脂基 复合材料制备关键技术

NAIJIDUAN HUANJING
SHUZHJI
FUHE CAILIAO
ZHIBEI
GUANJIAN
JISHU

樊威 著



中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

纺织前沿技术出版工程

耐极端环境树脂基复合材料 制备关键技术

樊威 著

 中国纺织出版社有限公司

内 容 提 要

本书主要内容包括：绪论、耐热氧环境树脂基复合材料制备关键技术、耐海水环境树脂基复合材料制备关键技术、先进树脂基复合材料老化寿命预测及耐极端环境先进树脂基复合材料制备展望。

本书可供复合材料等相关行业从事生产、科研及产品开发的工程技术人员参考阅读。

图书在版编目（CIP）数据

耐极端环境树脂基复合材料制备关键技术 / 樊威著

. -- 北京：中国纺织出版社有限公司，2020.7

纺织前沿技术出版工程

ISBN 978-7-5180-7611-6

I. ①耐… II. ①樊… III. ①树脂基复合材料—材料制备 IV. ①TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2020）第 121673 号

责任编辑：范雨昕 责任校对：王蕙莹 责任印制：何 建

中国纺织出版社有限公司出版发行

地址：北京市朝阳区百子湾东里A407号楼 邮政编码：100124

销售电话：010—67004422 传真：010—87155801

http: //www.c-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 http: //weibo.com/2119887771

北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2020年7月第1版第1次印刷

开本：710×1000 1/16 印张：14.25

字数：205千字 定价：98.00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社图书营销中心调换

前 言

先进树脂基复合材料是由基体树脂和连续纤维增强体构成，具有比强度、比刚度高，可设计性强，耐腐蚀，抗疲劳性能好以及具有特殊功能（光、电、磁等）等优点的一类复合材料。在制造技术方面，先进树脂基复合材料对于结构形状复杂的大型制件也能实现一次成型，从而使部件中零件数目明显减少，避免过多的接头，显著降低应力集中，减少制造工序和加工量，大量节省原材料。先进树脂基复合材料因具有独特的优势，使其成为飞机、导弹、火箭、人造卫星、舰船、兵工武器等结构上不可或缺的战略材料。

随着科技的飞速发展和应用的不断深入，先进树脂基复合材料被期望可以长期在极端环境下（如温度、湿度、化学介质、辐射等）工作，例如新一代高推重比航空发动机热端结构、高速飞行器热防护结构以及深海探测器结构部件等。长期暴露于这种极端环境下，会使先进树脂基复合材料发生化学物理变化，即老化。老化会导致纤维/基体脱黏、基体树脂降解、纤维性能下降，为其后续使用带来安全隐患，特别是在遭受到外部载荷时容易诱发分层破坏，降低其使用寿命。

本书针对适用于极端服役环境（热氧环境和海水环境）先进树脂基复合材料的需求，结合目前的研究现状，从材料组成、结构设计和制备的角度浅析适用于不同服役要求的先进树脂基复合材料的构建，为先进树脂基复合材料在极端环境下的性能优化提供借鉴。

由于编著者水平有限，纰漏之处在所难免，殷切希望读者批评指正。

著者

2020年5月

目 录

第1章 绪论	001
1.1 先进树脂基复合材料的概念	001
1.2 先进树脂基复合材料的命名及分类	003
1.2.1 先进树脂基复合材料的命名	003
1.2.2 先进树脂基复合材料的分类	003
1.3 树脂基体类型	004
1.3.1 高性能酚醛树脂基体	004
1.3.2 高性能环氧树脂基体	007
1.3.3 双马来酰亚胺树脂基体	009
1.3.4 氰酸酯树脂基体	011
1.3.5 热固性聚酰亚胺树脂基体	012
1.4 先进树脂复合材料增强体结构类型	014
1.4.1 直线长纤维系统 (Continuous filament system) ...	014
1.4.2 平面交织系统 (2D) (Planar interlaced or interloop system)	015
1.4.3 完全整体系统 (Fully integrated system, 3D) ...	017
1.5 复合材料的成型方法	023
1.5.1 手糊成型工艺	024
1.5.2 真空袋压成型	025
1.5.3 喷射成型	026
1.5.4 拉挤成型	026
1.5.5 模压成型工艺	027

1.5.6	缠绕成型工艺	028
1.5.7	树脂传递模塑成型工艺	029
1.6	先进树脂基复合材料的特征	031
1.6.1	比强度、比模量高，减震好	032
1.6.2	性能具备明显的方向性	032
1.6.3	对湿热环境敏感	033
1.6.4	主要缺陷/损伤形成不同	033
1.6.5	抗疲劳性好	034
1.6.6	性能数据分散系数较大	034
1.7	复合材料的应用	034
1.7.1	在建筑领域中的应用	034
1.7.2	在化学工业中的应用	035
1.7.3	在机械工业中的应用	036
1.7.4	在医疗、体育、娱乐方面的应用	036
1.7.5	在军事领域的应用	037
1.7.6	在航空航天中的应用	038
1.8	先进树脂基复合材料的研究进展	039
1.8.1	先进树脂基复合材料的研究现状	039
1.8.2	先进树脂基复合材料的展望	039
1.9	复合材料在21世纪的作用	041
	参考文献	042
 第2章 耐热氧环境树脂基复合材料制备关键技术		044
2.1	热氧老化实验设计	044
2.1.1	老化温度的选择	045
2.1.2	老化时间的选择	045
2.2	热氧老化机理	046
2.2.1	纤维老化	046
2.2.2	基体老化	047
2.2.3	界面老化	060
2.3	热氧环境下复合材料耐久性的影响因素	065

2.3.1	树脂基体的影响	065
2.3.2	界面性能的影响	066
2.3.3	增强体的影响	066
2.4	整体增强体结构提高复合材料热氧环境下的耐久性	069
2.4.1	热氧环境下复合材料的结构变化	070
2.4.2	热氧环境下复合材料振动性能的变化	075
2.4.3	热氧环境下复合材料电磁性能的变化	078
2.4.4	三维编织结构增强树脂基复合材料极端环境下的 抗冲击性	080
2.4.5	三维整体结构增强树脂基复合材料热氧环境下的 弯曲性能	084
2.4.6	三维整体结构增强树脂基复合材料热氧环境下的 剪切性能	092
2.4.7	三维整体结构增强树脂基复合材料热氧环境下的 导热性能	096
2.5	界面改性提高复合材料热氧环境下的耐久性	098
2.5.1	石墨烯改性复合材料界面相结构的研究	099
2.5.2	石墨烯改性复合材料的导热性能	101
2.5.3	极端条件下石墨烯改性复合材料的结构变化	102
2.5.4	石墨烯改性复合材料的玻璃化转变温度	104
2.5.5	极端条件下石墨烯改性复合材料的失重	106
2.5.6	热氧环境下石墨烯改性复合材料的剪切 和弯曲强度变化	107
2.5.7	热氧环境下石墨烯改性复合材料的冲击性能	111
2.5.8	极端条件下石墨烯改性复合材料的振动性能	114
参考文献		117
第3章	耐海水环境树脂基复合材料制备关键技术	120
3.1	引言	120
3.2	耐海水环境先进树脂复合材料的制备	121
3.3	海水老化试验设计	124

3.4 先进树脂基复合材料海水老化机理	126
3.4.1 树脂基体老化	126
3.4.2 纤维海水老化	129
3.4.3 纤维/基体界面海水老化	134
3.5 增强体结构对复合材料海水老化性能的影响	144
3.5.1 海水老化前复合材料的弯曲疲劳性能	144
3.5.2 混杂复合材料弯曲疲劳响应与性能对比	148
参考文献	158
 第4章 先进树脂基复合材料老化寿命预测	160
4.1 理论预测模型	160
4.1.1 预测模型分类	160
4.1.2 先进树脂基复合材料热氧老化寿命预测模型	164
4.1.3 三维四向编织碳/环氧复合材料和层合平纹碳布/ 环氧复合材料储存寿命的可靠性计算	185
4.2 有限元预测模型	188
4.2.1 有限元论述	188
4.2.2 有限元的发展及应用	190
4.2.3 先进树脂基复合材料热氧老化的有限元预测模型	193
4.2.4 小结	208
参考文献	208
 第5章 耐极端环境先进树脂基复合材料制备展望	211
5.1 表面功能涂层防护	211
5.1.1 热喷涂	212
5.1.2 冷喷涂	212
5.1.3 化学气相沉积	212
5.1.4 磁控溅射	212
5.1.5 溶胶—凝胶法	213
5.2 基体老化防护	213
5.2.1 树脂基体改性	213

5.2.2 添加第二相粒子	214
5.3 界面老化防护	215
5.3.1 树脂基体改性	215
5.3.2 纤维表面处理	215
5.4 未来发展趋势	216
参考文献	217

第1章 绪论

21世纪是一个富有竞争性和挑战性的时代，新材料、新技术的发展是当代工业发展与经济竞争的主要立足点。复合材料对现代科学技术的发展，具有十分重要的作用，它们将支撑科学技术的进步和挑起经济实力的脊梁。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，使其在各种武器装备的轻量化、小型化和高性能化上起到至关重要的作用，使之成为飞机、导弹、火箭、人造卫星、舰船、兵工武器等结构上不可或缺的战略材料。复合材料的研究深度和应用广度及其生产发展的速度和规模，已成为衡量一个国家科学技术先进水平的重要标志之一。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、深海探测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。

本书针对新一代高推重比航空发动机热端结构、高速飞行器热防护结构以及深海探测器结构部件对适用于极端服役环境先进树脂基复合材料的需求，结合目前的研究现状，从组成、结构设计和制备的角度浅析适用于不同服役要求的先进树脂基复合材料的构建，为材料在极端环境下的性能优化提供借鉴。

1.1 先进树脂基复合材料的概念

复合材料结构复杂，应用广泛，如何精确定义并不是一件容易的事情，不

同领域的专家对其定义表述也各不相同。从广义角度来讲，任何由两种或两种以上不同材料复合而成的新材料都可以叫作复合材料。这是目前有关复合材料最简单，也是常见的定义，但其表述不够精确。因为根据此定义，复合材料包括的范围很广，从天然材料到人工材料，从生物材料到无生命材料，都可以列举出许多符合上述定义的材料。例如天然材料中，属于生物材料的有木材、竹子、骨骼、肌肉与动物犄角等都可看成复合材料。其中树木、竹子是由纤维素和木质素复合而成的，纤维素抗拉强度大，但刚性小，比较柔软，而木质素则把众多的纤维素黏结成为刚性体；动物的骨骼是由硬而脆的磷酸盐和软而韧的蛋白质骨胶组成的复合材料。属于非生物材料的则有岩石、云母等。人工材料中的混凝土、共晶态金属等都是复合材料。因此，这个定义范围太广，无法明确指出具体的研究内容。

因此，从狭义角度来讲，复合材料是一类结构材料。在上述定义下，其中至少一种组分材料是增强体（reinforcement），一种是基体（matrix），通过人工复合工艺制造的具有多相细观结构的有特殊性能的新型固体材料系统。组分材料除了界面有弱化学反应外，基本是物理结合。这个定义明确限定了所要讨论的复合材料是人工复合的、多相的、具有细观结构的，性能全新的材料系统。其中，基体通常是连续的，而分布在基体中的增强体，它们可能是纤维也可能是颗粒。

先进树脂基复合材料是由基体树脂和连续纤维增强体构成，具有比强度、比刚度高，可设计性强，耐腐蚀，抗疲劳性能好以及具有特殊功能（光、电、磁等）等优点的一类复合材料。与传统的钢、铝合金结构类材料相比，先进树脂基复合材料的密度小（约为钢材的 $1/5$ ，铝合金的 $1/2$ ）、质量轻，比强度和比模量明显高于二者。使用先进树脂基复合材料代替钢、铝合金等金属材料，可以显著降低结构质量。此外，在制造成型方面，先进树脂基复合材料对于结构形状复杂的大型构件也可以实现一次性成型，明显减少了部件中的零件数目，减小了加工量和制造工序，也避免接头过多而产生的应力集中，不仅可提高材料的使用寿命，也大量节省了制造原料和成本，在航空航天、汽车、体育用品等领域得到了广泛

的应用，成为发展迅速，应用广阔的一类非常重要的复合材料。

1.2 先进树脂基复合材料的命名及分类

1.2.1 先进树脂基复合材料的命名

目前，虽然世界上各领域都有复合材料的身影出现，但对于复合材料的命名而言，并没有统一规定的命名规则。当前较为普遍的方法是根据增强体或基体的名称来命名，一般有以下三种情况：

（1）强调基体时，以基体材料的名称为主命名。例如树脂基复合材料、金属基复合材料、碳基复合材料以及陶瓷基复合材料等。

（2）强调增强体时，以增强体材料的名称为主命名。例如碳纤维增强复合材料、玻璃纤维增强复合材料以及碳化硅增强复合材料等。

（3）基体材料名称与增强体材料名称并用命名。这种方法常用来表述某一种具体的复合材料，相比于前两种命名方法而言更有针对性和具体性。当采用这种方法命名时，人们习惯将增强体材料的名称放在前面，基体材料的名称放在后面。例如玻璃纤维增强环氧树脂复合材料、碳纤维增强双马树脂复合材料以及碳/玻璃纤维增强酚醛树脂复合材料等。

1.2.2 先进树脂基复合材料的分类

复合材料种类繁多，与其命名一样，目前暂无统一的分类方法，常见的分类方法有以下五种。

1.2.2.1 按增强体结构不同分类

按增强体结构不同可分为单向纤维增强、二维层合织物增强、三维立体针织/机织/编织/非织织物增强以及连续纤维混杂复合材料。

1.2.2.2 按增强纤维种类不同分类

按增强纤维种类不同可分为玻璃纤维增强复合材料；碳纤维增强复合材

料；有机纤维增强复合材料，如芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯纤维、高强度聚烯烃纤维等；金属纤维增强复合材料，如钨纤维、不锈钢丝等；陶瓷纤维增强复合材料，如氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维等。

1.2.2.3 按基体材料不同分类

按基体材料不同可分为环氧树脂复合材料、酚醛树脂复合材料以及双马树脂复合材料等。

1.2.2.4 按复合材料使用功能不同分类

（1）结构复合材料：主要是作为承载结构使用的复合材料，它基本上是由能承受载荷的增强体成分与分配和传递载荷作用的基体成分构成。

（2）功能复合材料：具有某种特殊的物理或化学特性，如声、光、电、热、磁、耐腐蚀、电磁波吸收等。

1.2.2.5 按复合材料性质不同分类

（1）同质复合材料：指增强材料和基体材料属于同种物质的复合材料，如碳/碳复合材料即为典型的同质复合材料。

（2）异质复合材料：除去同质复合材料以外的均为异质复合材料，如碳/环氧复合材料、玻璃/双马来酰亚胺复合材料等。先进树脂基复合材料多为异质复合材料。

1.3 树脂基体类型

目前，使用较多的聚合物树脂基体类型主要有高性能酚醛树脂基体、高性能环氧树脂基体、双马来酰亚胺树脂基体、氰酸酯树脂基体、热固性聚酰亚胺树脂基体等。

1.3.1 高性能酚醛树脂基体

酚醛树脂是指由酚类化合物与醛类化合物缩聚而得到的一类聚合物材料，

其中酚醛与甲醛缩聚得到的酚醛树脂是最重要的材料之一。在目前缩聚类塑料中，以酚醛树脂为基础的塑料因其原料来源广泛、价格低廉、性能优异等优点成为应用极广，产量极大的一类聚合物塑料。

1872年，德国化学家拜尔（A. Baeyer）首先合成了酚醛树脂，他发现酚和醛在酸性条件下可形成树脂状产物，酚醛树脂也成为第一个人工合成并工业化的高分子化合物，至今使用已有百年历史。在1910年，巴克兰（Bakeland）提出关于酚醛树脂加压加热固化的专利，即在高温和加热条件下使预聚体发生固化，成功确立“缩合反应”。同时他还指出，缩合反应所得到的酚醛树脂是否具有热塑性取决于酚醛和甲醛原料的用量比及所用的催化剂类型，并介绍了引入木粉或其他填料可以克服树脂脆的缺点，实现了酚醛树脂的工业化生产，并为其应用奠定了坚实的基础。随后，不同科学家在酚醛树脂方面又有了新的发现，极大地推动了在工业领域的发展与应用。目前，根据航空航天、汽车工业等领域的需求，科学工作者经过大量研究，在其高性能化方面做了大量工作，充分发挥了酚醛树脂的潜力，同时又开发了许多具有高性能的复合材料新品种。

1.3.1.1 合成

酚醛树脂的合成可分为两类，分别为线型酚醛树脂的合成与热固性酚醛树脂的合成。线型酚醛树脂的合成是少量的甲醛和过量的苯酚〔通常酚与醛的用量摩尔比为1：（0.75~0.85）〕在pH值小于3.0的条件下完成的，苯酚的用量增加会使酚醛树脂的相对分子质量降低，从而生成低分子量的线型聚合物，若甲醛含量过高，则会生成热固性树脂。线型酚醛树脂本身是稳定的，需要借助固化剂等外加条件才能完成后期的固化反应，在没有添加固化剂时，能够溶解于有机溶剂，加热能够熔融，即使长期加热也不会固化。

热固性酚醛树脂通常是在碱性条件下（pH为8~11）由过量的甲醛和少量的苯酚〔通常酚与醛的用量摩尔比为（0.75~0.85）：1〕反应得到的。由于体系中甲醛含量多，并含有一部分未反应的羟甲基成分，无须外接催化即可通过高温加热自身反应生成不溶和不熔的固化产物。

1.3.1.2 性能及应用

(1) 耐高温性能：酚醛树脂因具有大量的苯环结构和交联密度较高而具有优异的耐热性能，即便在高温下酚醛树脂的结构依然保持稳定，因此耐高温是其最主要的特征之一。所以酚醛树脂可以用于包括摩擦材料和耐火材料在内的高温领域，同时也可应用在机械与航空航天等工业领域。

(2) 黏结强度高：除去优异的耐热性能，酚醛树脂还有卓越的黏结性，目前酚醛树脂在黏结性上的应用程度甚至超过了其耐热性能，因为分子结构中具有大量的极性基团，可以保证黏结面的稳固。酚醛树脂作为黏合剂的作用是将粉末颗粒和耐火材料经高温后黏合在一起。与传统的黏合剂相比，酚醛树脂更加环保，且具有更高的黏结强度，还可以与多种粉末状的填充物通过热压成型、注塑成型或传递模塑等工艺制成具有高强度、耐高温和尺寸稳定性的复合材料。

(3) 耐化学性：经过交联后的树脂会具有良好的化学稳定性。

(4) 阻燃性：酚醛树脂是一种少见的无须添加任何阻燃剂，通过自身优势就可达到阻燃效果的高分子物质。在酚醛树脂在制备成泡沫或复合材料制品时利用价值大大提升，这些制品均具有优异的阻燃性能。

(5) 燃烧时低烟低毒：酚醛树脂经过燃烧后会产生水蒸气或碳氢、碳氧化物等物质，并且燃烧过程烟雾产生少，毒性比较低。这些特性使酚醛树脂更加适合应用于化工、交通、建筑和采矿等在安全和运输要求非常严格的领域。

尽管如此，酚醛树脂仍存在一些结构上的弱点，主要表现在结构中的酚羟基和亚甲基容易氧化，这会使其耐热性和抗氧化性受到影响；此外，固化后的酚醛树脂因酚核间仅由亚甲基相连而呈现出一定的脆性，韧性有待提高；同时因为酚羟基容易吸水，影响制品的电性能、力学性能和耐碱性，成型工艺中的高温高压也会在一定程度上限制其作为高性能复合材料基体树脂的广泛使用。因此需要对其性能进行改善。

1.3.1.3 酚醛树脂的改性

(1) 增韧改性：提高酚醛树脂韧性的主要方法有内增韧和外增韧，内增

韧是在酚醛树脂中加入内增韧物质，如使酚羟基醚化、在酚核间引入长的亚甲基链及其他柔性基团等；外增韧是在酚醛树脂中加入天然橡胶、丁腈橡胶等外加物质。

(2) 耐热改性：酚醛树脂具有良好的耐热性能。但随其应用领域的不断扩展和当前行业对产品性能要求的不断提高，酚醛树脂固有的耐热性能已不能完全适应时代发展的要求。因此，合成具有更高耐热性能的酚醛树脂成为目前改性酚醛树脂的一个研究热点。使用较多的主要有硼改性酚醛树脂、钼酸改性酚醛树脂、磷改性酚醛树脂和有机硅改性酚醛树脂。

除上述方法之外，还有聚砒改性、重金属改性、二甲苯改性、芳烷基醚改性酚醛树脂的方法。

1.3.2 高性能环氧树脂基体

环氧树脂 (epoxyresin) 是指分子中含有两个或两个以上环氧基团的一类高分子化合物，从20世纪40年代以来，逐渐发展成为一类包含许多类型的热固性树脂，如缩水甘油胺、缩水甘油酯及脂肪族环氧树脂等。环氧树脂具有优良的工艺性能、物理性能和力学性能，且价格低廉，目前已作为涂料、胶黏剂、树脂基体、电子封装材料等广泛应用于机械、电子、航空航天、交通运输、建筑工程等领域。

1.3.2.1 合成

高性能环氧树脂的合成一般由含有多个活泼氢的化合物（如多元胺或多元醇）和环氧氯丙烷在强碱（如KOH、NaOH等）条件下缩聚而得。在缩聚反应中，会发生环氧基和活泼氢反应而导致分子链的延长，通过控制环氧氯丙烷与活泼氢化合物的摩尔比和反应条件，可以合成不同分子量的环氧树脂，当加入过量的环氧氯丙烷时，合成的为低分子量的树脂。在环氧树脂合成的过程中，会存在一些类似环氧氯丙烷和树脂的环氧端基水解、支化反应等的副反应，这些副反应会影响环氧树脂的质量和后期固化物的性能，其控制指标有：环氧值、无机氯含量、总氯含量、分子量以及树脂黏度和软化点等。

1.3.2.2 特点及应用

环氧树脂的种类较多，其中双酚A型环氧树脂具有流动性好，原料来源广，成本低，产量大的优点，成为环氧树脂中最重要和用途最广的一种，也称为通用型环氧树脂。双酚A型环氧树脂的分子结构如图1-1所示。

从其分子结构中可以看出，分子链中含有活性很强的环氧基团和羟基，它们赋予环氧树脂与其他活性基团反应的特性，有利于环氧树脂的改性和固化。双酚A型环氧树脂分子中含有醚键和羟基，与金属、非金属材料（除聚四氟乙烯、聚丙烯等非极性的聚合物不能用环氧树脂胶黏剂直接黏结）均有很强的黏

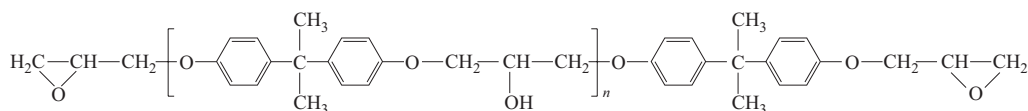


图1-1 双酚A型环氧树脂的分子结构

结性。此外，线型结构的—O—和C—C使环氧树脂分子具有柔顺性，而苯环使环氧树脂具有耐热和刚性的特点，C—O的键能比较大，提高了环氧树脂的耐碱性。基于以上结构特性，使得环氧树脂具有优良的耐化学品性、耐碱、耐热、黏附力强、电绝缘性能，使其在航空航天、涂料、胶黏剂、电气等领域得到广泛应用。

1.3.2.3 环氧树脂的增韧改性

韧性较差是环氧树脂最大的弱点之一，固化后的环氧树脂较脆，耐冲击性能差，容易开裂，因此用于高性能复合材料时，需要对其进行改性。目前常用的方法有：用第二相物质（弹性体、热塑性树脂、刚性颗粒等）来增韧改性；用热塑性树脂连续贯穿热固性树脂中形成互穿网络结构来增韧改性；通过改变交联网络的化学结构来提高网链分子的活性能力而达到增韧的效果；通过控制分子交联状态的不均匀性来形成有利于塑性形变的非均匀结构而实现增韧。

其中，氰酸酯是一类综合性能优良、工艺性好的热固性树脂，是一种常用来改性环氧树脂的物质。利用氰酸酯树脂改性环氧树脂后，固化后的树脂分子结构中不含羟基和氨基等极性基团，可改善环氧树脂吸湿率高的缺点，提高耐