

树脂及其复合材料在导弹中的失效机理

杜玉章^{1a}, 王澳澳^{1a}, 黄晨光^{1b}, 许文^{2a}, 谢乾^{2b}, 于东⁵,
孔繁杰^{2b*}, 孔杰^{1a*}

(1.西北工业大学 a.化学与化工学院 b.力学与土木建筑学院, 西安 710072; 2.航天科技一院 a.703 研究所 b.总体设计部, 北京 100076; 5.哈尔滨工业大学 机电工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 首先明晰了环氧树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂化学结构与性能之间的内在关系, 详细总结了上述树脂及其复合材料在飞行器中的应用情况、存在的主要问题以及改进方向。结合实际应用场景, 基于自由基反应机理和扩散理论, 重点阐述了环境条件(如温度、湿度、氧气含量、光照)等因素对材料老化以及性能退化的影响机制。从材料的化学结构和物理性能 2 个层面, 结合仪器表征和分子模拟, 全面介绍了导弹用复合材料失效的检测与评价方法以及各自优缺点。最后, 展望了导弹用树脂及其复合材料性能改进的主要方法、失效机理的有效研究手段。

关键词: 环氧; 聚酰亚胺; 氰酸酯; 树脂; 复合材料; 材料老化

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2023)10-0030-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.10.004

Resin and Resin-based Composites in Missile and Failure Mechanisms

DU Yu-zhang^{1a}, WANG Ao-ao^{1a}, HUANG Chen-guang^{1b}, XU Wen^{2a}, XIE Qian^{2b},
YU Dong⁵, KONG Fan-jie^{2b*}, KONG Jie^{1a*}

(1. a. School of Chemistry and Chemical Engineering, b. School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. a. 703 Institute, b. General Design Department, The First Institute of Aerospace Science and Technology, Beijing 100076, China; 3. School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: In this paper, the internal relationship between the chemical structure and properties of epoxy resin, polyimide resin and cyanate ester resin were firstly clarified. The application, main problems, as well as the improvement strategies of the above resin and resin-based composites used in missiles were summarized in detail. Based on the free radical reaction mechanism and diffusion theory, the influence of environmental conditions (such as temperature, humidity, oxygen content, illumination) on material aging and performance degradation was emphatically expounded in combination with the actual application scenarios of missiles. Based on the chemical structure and physical properties of the materials, the failure detection and evalua-

收稿日期: 2023-08-31; 修订日期: 2023-10-09

Received: 2023-08-31; **Revised:** 2023-10-09

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3807101, 2022YFB3807102, 2022YFB3807100); 陕西省重点研发计划(2023-YBGY-193); 重庆市自然科学基金(CSTB2022NSCQ-MSX0565)

Fund: National Key Research and Development Program of China (2022YFB3807101, 2022YFB3807102, 2022YFB3807100); Key Research and Development Program of Shaanxi Province (2023-YBGY-193); Natural Science Foundation Project of Chongqing (CSTB2022NSCQ-MSX0565)

引文格式: 杜玉章, 王澳澳, 黄晨光, 等. 树脂及其复合材料在导弹中的失效机理[J]. 装备环境工程, 2023, 20(10): 30-38.

DU Yu-zhang, WANG Ao-ao, HUANG Chen-guang, et al. Resin and Resin-based Composites in Missile and Failure Mechanism[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(10): 30-38.

*通信作者 (Corresponding author)

tion methods of composite materials for missile were introduced in combination with the characterization of instruments and molecular simulation. Finally, the main strategies for improving properties of resin and its composite materials for missiles and the effective means to study the failure mechanism were prospected.

KEY WORDS: epoxy; polyimide; cyanate ester; resin; composites; material aging

先进树脂及其复合材料由于质量轻、力学性能好、结构设计灵活、性能可调控、来源广、成本低等特点,在国防军事的发展中有着重要地位,目前已广泛应用于各类导弹、运载火箭、卫星、航天飞机中。降低军用武器和民用装备的质量,改善武器装备的机动性能,提高战斗力,降低运行成本的效果,是使用树脂基复合材料最为直接的目的^[1-4]。近年来,航天入轨质量逐年攀升,2021 年全球共进行 144 次火箭发射,总发射航天器数量 1 732 台,入轨质量为 769.6 t,而航天器每减轻 1 kg,按照近地轨道到月球轨道的不同高度,将节省 5 万到 50 万元发射费用,在促进航天经济、实现大规模进入太空方面,装备轻量化有巨大价值^[5]。此外,根据相关估算,以中国东方航空公司的规模计算,若每架飞机减轻 100 kg,每年将减少油耗近 5 000 t,减少二氧化碳排放近 15 000 t,每年带来过亿元净收入^[6]。基于上述事实,世界主要国家非常重视应用于各种飞行器以及导弹等武器装备的先进树脂及其复合材料的研发,以此来实现武器装备的轻量化、小型化、强突防能力、高隐身性能。

导弹作为一种快速突防的武器,在国防安全中起着无法代替的作用。目前及未来一段时间,导弹主要朝着射程远、高超速、制导精度高、突防能力强的方向发展^[7]。材料的选择和性能是上述指标的基础保障,也是导弹设计过程中需要主要考虑的因素。相对

于金属材料、无机材料等,树脂基复合材料的突出特点在于轻质,能最大程度提升导弹的射程。据统计,战术导弹每减轻 1 kg,可使射程提升 15 km^[8]。然而,除了要求质量轻以外,在实际应用中(见表 1),对树脂及其复合材料还提出了以下的性能要求:高比强/刚度;良好的耐热性;耐化学腐蚀性能;隐身性能;良好的工艺性能;低制造成本^[9]。例如,俄罗斯研制的 SS-N-19“海难”巡航导弹,最高飞行速度为 2.5 马赫,由于气动加热,弹体表面温度可高达 200 ℃以上,并且随着飞行速度的提高,所要求的耐热温度也会越来越高。又比如在海上服役的部队,所配备的舰艇导弹装载于舰艇上,会受到环境湿热、盐雾等化学介质的腐蚀。此外,大多数导弹火箭发动机都使用硝酸、偏二甲肼等作为燃料,这也要求发动机壳体和燃料箱必须具备抵御化学腐蚀的能力。相比金属材料(见表 2),先进树脂及其复合材料具有比强度和比模量高、密度小、耐高温、耐腐蚀、可设计性强^[10]等特点,是导弹等国防产品结构的主要组成部分,其应用比例成为衡量导弹发展水平的一个重要指标。例如,美国就使用碳纤维增强环氧树脂复合材料作为三叉戟导弹的仪器舱锥体,相比之前使用金属材料,部件减轻达到 25%~30%,并减少 50%左右的工作量^[11]。虽然树脂及其复合材料在导弹中的使用比例越来越高,并能大幅提高导弹的相关性能,但是由于材料本

表 1 常用先进树脂的性能
Tab.1 Properties of various advanced resins in common use

树脂种类	持续耐热温度/℃	最高耐受温度/℃	力学性能	可加工性	断裂韧性	成本
环氧	176	260	优秀	良好	中等	较低
双马来酰亚胺	232	371	良好	良好	中等	中等
聚酰亚胺(PMR-15)	315	482	良好	困难	中等	中等
氰酸酯	350	500	优秀	良好	中等	中等

表 2 常用树脂基复合材料与部分金属材料性能对比^[12]
Tab.2 Performance comparison between common resin matrix composites and some metal materials^[12]

材料名称	密度/(g·cm ⁻³)	比强度/(10 ⁷ cm)	比模量/(10 ⁹ cm)	抗拉强度/MPa	拉伸模量/GPa
铝	2.64	0.12	0.27	400	72
钢	7.81	0.09	0.26	1000	210
钛	4.50	0.20	0.25	900	116
玻璃钢	2.0	0.53	0.20	1060	40
碳纤维(IM6)	1.80	0.27	127.8	4900	230
高强碳纤维/环氧	1.56	0.91	0.81	1420	126
高模碳纤维/环氧	1.60	0.66	1.47	1050	235

身化学结构发生变化或环境条件的影响,材料在使用一段时间后性能将会大幅衰减,从而导致导弹的部分甚至整体性能严重降低。

本文首先分析了环氧、聚酰亚胺、氰酸酯等树脂及其复合材料的化学结构和组分与材料性能之间的内在关系。基于树脂及其复合材料失效模式,分析了环境因素(如温度、湿度、氧气含量、光照等)对材料失效的影响机制。最后展望了对材料性能提升和寿命延长的可能方案。

1 树脂及其复合材料的应用

在同样的强度和刚度条件下,树脂及其复合材料的质量明显小于金属材料,这可以增加导弹的射程,提高落点精度。因此,目前树脂基复合材料已逐步替代铝合金材料成为了导弹等国防产品结构的重要组成部分。几种在导弹中应用较多的树脂的化学结构如

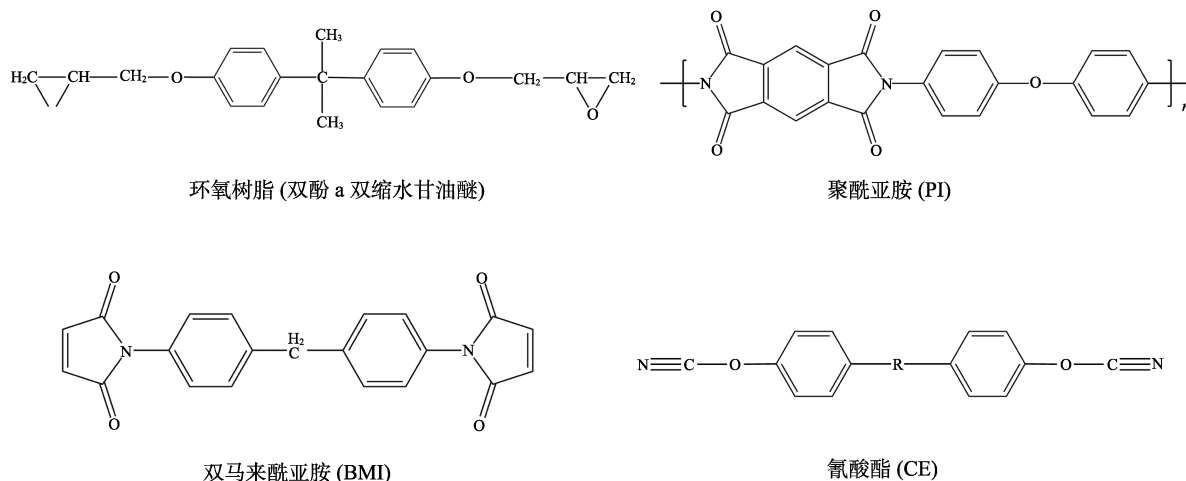


图 1 导弹常用树脂的化学结构

Fig.1 Chemical structure of resin commonly used in missiles

高温固化的环氧树脂基体具有良好的力学性能和工艺性能,生产成本也比较低,但由于环氧树脂与水都是极性物质,二者具有较好的亲和性,环氧树脂在潮湿、高温环境下容易吸收水分,降低其力学性能。为了改善这种情况,需要对环氧树脂进行改性。国内外已经针对环氧树脂改性做了大量研究,主要目的是在提高环氧树脂韧性的同时,保持其优良的综合性能。主要措施:将憎水基团(如烷基、苯基等)接入到环氧树脂分子中,以降低吸湿性;采用新的固化剂(如含有端胺基的苯胺二苯醚树脂等),提高交联密度;优化材料的成形工艺,采用先进的树脂传递模塑法(RTM),如自动化 RTM、真空辅助 RTM 等,以此来减少材料内部产生的微孔,以提高其耐湿热性能^[19-20]。

1.2 聚酰亚胺及其复合材料

聚酰亚胺是主链上含有酰亚胺环的一类聚合物

图 1 所示。

1.1 环氧树脂及其复合材料

环氧树脂是一类分子结构中有 2 个或者 2 个以上环氧基团的高分子聚合物,它是常见的一种热固性树脂,具有耐热性好的特点^[13]。基于环氧树脂优异的耐热性能,将其与碳纤维复合,广泛用于航空航天中。早在 20 世纪 80 年代,美国波音公司就已经使用碳纤维/环氧树脂复合材料用作两级式空射导弹的弹体。

减轻武器装备的自身质量,有效提升其作战半径和飞行速度,是使用树脂基复合材料的首要目的。在国外,美国 MX 导弹的发射筒采用碳纤维/环氧树脂复合材料,相比使用合金材料质量减轻了 80%。同样,美国波音公司也采用碳纤维/环氧树脂复合材料作为两级式空射导弹壳体和 VT-1 防空导弹壳体。国内,某种导弹型号的发射筒也采用了碳纤维/环氧树脂作为筒段材料,相比合金减轻 28%^[14-18]。

(如图 1 所示),可分为热固性及热塑性两大类。热塑性聚酰亚胺的主链上含有亚胺环和芳香环,呈现一种阶梯型的结构,展现出优异的抗氧化能力与耐热性能,在-260~260℃内具有优异的力学性能。热固性聚酰亚胺树脂是从热塑性聚酰亚胺树脂改良而来的,具有热塑性材料所具有的各种优异性能,主要有 PMR 型树脂和双马来酰亚胺树脂。

随着导弹飞行速度的提高,导弹所用材料的耐热性变得越来越重要。目前广泛投入使用的聚酰亚胺树脂型号是 PMR-15,可在 310~320℃内连续使用 1 000~10 000 h。例如,雷达天线罩位于导弹的前端,作为组成导弹的一部分,它能够避免雷达天线遭遇极端环境。在飞行途中,由于气动加热的影响,天线罩会承受很高的温度,而聚酰亚胺在 400℃下仍能保持结构的完整性,因此是各种巡航导弹天线罩的主要基体材料。除此之外,聚酰亚胺基复合材料还被应用在

导弹其他部位上, 美国空军材料实验室已采用聚酰亚胺/玻璃纤维和聚酰亚胺/碳纤维复合材料用来制造空空导弹弹体和弹翼, 并进行了飞行模拟试验。试验结果表明, 该复合材料能够满足导弹飞行时所处高温环境。美国沃特公司也采用聚酰亚胺/碳纤维复合材料来制造某型号空地导弹的弹体和弹翼。同样, 美国雷锡恩公司采用 F650 双马来酰亚胺/碳纤维高温复合材料批量生产超声速海麻雀导弹的舱体, 在高湿度的环境下, 该材料最高使用温度达到了 204.4 °C^[21-24]。

聚酰亚胺作为一种先进复合材料基体, 不仅具有优异的耐高温性能, 而且在很宽的温度和频率范围内仍能保持较高的介电性能。但固化条件苛刻, 其固化需要高温高压环境和复杂的升温程序, 工艺难度大, 成本高。此外, 溶剂以及在生产过程中产生的水分会造成较高的孔隙率, 从而导致材料会吸收大气环境中的水分, 降低电性能。对于热固性聚酰亚胺树脂, 由于刚性链段结构的占比较高, 其韧性较低。因此, 在保证良好耐热性的同时, 如何改进固化工艺, 提升韧性逐渐成为了研究的焦点。目前, 针对聚酰亚胺树脂材料的改性方法有: 基于分子主链结构的增韧改性, 即向分子结构中引入含有柔性链结构的二酐或二胺单体; 热塑性聚合物共混增韧改性, 利用共混技术将热塑性聚酰亚胺树脂贯穿于热固性树脂交联网络, 获得半互穿网络聚合物^[25]。例如 NASA Langley 研究中心将热塑性聚酰亚胺粉末与 PMR-15 共混, 制得了具有半互穿网络结构的聚酰亚胺树脂, 在保留了原有性能的基础上提高了韧性, 是作为导弹天线罩的理想材料^[26]。

1.3 氰酸酯树脂及其复合材料

氰酸酯树脂是一种分子结构中含有 2 个或 2 个以上氰酸酯官能团的热固性树脂。氰酸酯树脂不但具有优异的耐热、耐湿热性能, 较高的机械强度, 而且具有很高的韧性, 以及在宽广的温度范围内 (0~250 °C) 可保持优异的电性能。因此, 碳纤维、玻璃纤维等增强的氰酸酯基复合材料被广泛应用于导弹的雷达天线罩、结构材料以及隐身材料。

20 世纪 80 年代后, 氰酸酯树脂开始在导弹天线罩 (如图 2 所示) 方面逐渐得到应用。例如, ICI Fiberite 公司将碳纤维/氰酸酯树脂复合材料应用于天线罩, 其冲击后压缩强度 (CAI) 值高达 260 MPa。同是该公司的 954-3/P75 碳纤维体系, 具有合适的力学性能, 经过聚硅氧烷改性后, 生成了一层类似陶瓷的薄膜, 提高了氰酸酯树脂的机械强度和耐腐蚀性能, 广泛应用于各种结构部件。又比如美国 Narmco 公司研制的 R-5245C, 这是一种将碳纤维增强过的氰酸酯与其他树脂相混合的复合材料, 是最早应用于导弹的氰酸酯树脂复合材料。其他的一些公司, 将一些高玻璃化转变温度的热塑性树脂 (如聚醚砜等) 添加到氰酸酯树

脂预浸料中, 使得氰酸酯树脂在保持优良耐湿热性能和介电性能的同时, 具有较高的 CAI 值, CAI 值达到了 240~320 MPa, 被应用于导弹的弹翼、整流片、进气道等^[27]。

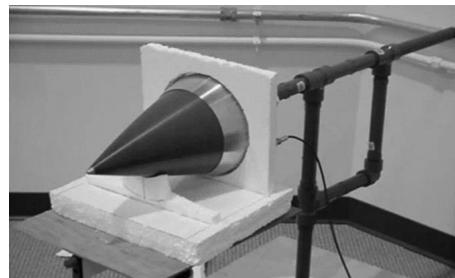


图 2 某型号导弹天线罩
Fig.2 A certain missile radome

尽管氰酸酯树脂具有诸多优异的性能, 但脆性较大一直是其需要改进的缺点。目前, 主要是利用热固性树脂、热塑性树脂以及橡胶弹性体对氰酸酯进行改性, 即将热塑性/热固性树脂或橡胶弹性体添加到氰酸酯树脂中, 利用共混共聚的方法对氰酸酯树脂进行增韧改性^[28]。比如可以在氰酸酯中加入 15%~30% 的端羧基丁腈橡胶, 端羧基丁腈橡胶的加入能在氰酸酯树脂内部薄弱处形成银纹, 即使受到张应力的影响, 也能阻止材料断裂, 相比未改性的氰酸酯, 其冲击强度提高了 2~3 倍。

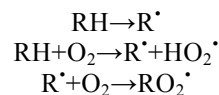
2 导弹用树脂及其复合材料失效机理和方式

2.1 材料老化机理

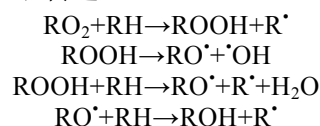
2.1.1 自由基反应机理

高分子材料的老化是一个自然过程, 在光、氧和热的作用下, 随着时间推移而逐渐变化, 普遍认为老化是按照自由基反应过程进行的, 其过程如下。

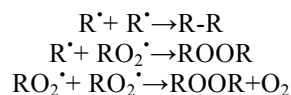
链的引发:



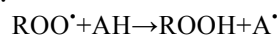
链的增加和传递:



链的终止:



链的阻化:



高分子材料热氧化引发阶段主要取决于材料的

分子结构。在分子链上的任何地方,氧都可能引发自由基,反应得到的产物主要是过氧化氢,之后过氧化氢再自动分解为游离基^[29]。氧化速度主要由氢过氧化物分解的速度决定,氢过氧化物分解所需要的反应活化能较高,往往具有较慢的反应速率。在上述反应过程中,因为反应活化能很高,链的引发阶段很难进行,而链的增加和传递阶段反应活化能很低,较容易进行。

2.1.2 扩散控制论机理

一般认为,介质分子能够通过扩散的方式进入高分子聚合物内部,主要有2种理论解释其在材料内部的扩散过程,即自由体积论和热能起伏论^[30-31]。自由体积论认为,聚合物中稳定不变的局部密度会产生空穴,当空穴足够大,并与渗入分子距离足够近的时候,分子便会跳入空穴中完成迁移。在扩散过程中,介质分子尺寸越大,影响到的聚合物链段数也就越多。当化学介质在分子内部扩散后,会对树脂及其复合材料的共价键和次价键产生作用,从而引起相关性能变化。

2.2 环境条件对材料失效的影响

树脂及其复合材料具有的物理性能受其化学结构和聚集态结构的影响。环境条件会使得分子间作用力改变,从而影响材料的抗拉强度、剪切强度、耐热性、溶胀性等性能。

2.2.1 温度

影响材料力学性能的临界温度包括玻璃化转变温度 T_g 、黏流温度 T_f 和熔点温度 T_m 。随着温度的升高,高分子链的热运动会加剧。当温度升高到一定程度后,分子链就会被降解破坏^[32]。在光照、水和氧气的综合作用下,环氧树脂首先与水、氧气分子结合生成羰基化合物,随后在光照作用下裂解发生诺里什反应,从而造成环氧树脂物理性能和化学性能的退化,如图3所示。减少树脂基体分子结构中的亲水基团,可以降低材料对水分子的亲和性,进而提高树脂基体

材料的耐湿热性能。此外,增大树脂交联度也可以提高树脂材料的耐湿热性能,例如往树脂基体中添加耐湿热聚合物形成互穿聚合物网络。用含端胺基的苯胺二苯醚树脂作固化剂来改性环氧树脂,改性后的环氧树脂热分解温度达到了305℃,满足导弹对材料耐热性的要求。

2.2.2 湿度

大气环境中的水分子会使材料发生溶胀,使分子间作用力发生改变,破坏材料聚集态,尤其对于那些没有交联过或交联度低的树脂材料的最为明显。例如,在湿热环境中,水分子会通过渗透作用进入到环氧树脂内部,进而占据自由体积。此后,水分子与环氧树脂中的极性官能团(醚基等)结合生成氢键,并伴随着酯键的水解,造成主链断裂。环氧树脂分子链结构变化后,其力学性能、耐热性能等都会随着结构的变化而出现不同程度的降低。同时,材料表面也会产生微裂纹,在内外压差作用下,更多的水分子进入材料内部,产生更大、更多的裂纹。当裂纹增多到一定程度时,最终导致材料功能失效。李景等^[33]研究了海水环境下玻璃纤维增强环氧树脂复合材料力学性能的演化规律。结果表明,在吸水阶段初期,水分子通过树脂表面渗入基体内部,降低了纤维与树脂界面之间的黏性,导致材料的剪切强度、拉伸强度降低。随着吸水量的增大,树脂会产生溶胀增塑作用,导致抗拉强度增大。吸水阶段后期,树脂中的官能团及化学键遭到破坏,水分子通过材料表面裂纹进入材料内部,与纤维网络结构中的各种粒子发生了各种交换反应,纤维基体也遭到破坏,导致抗拉强度降低。

2.2.3 氧气

氧含量对材料老化的影响很大,主要是因为氧具有渗透性,能够进入到材料内部。氧与高分子链上较易被氧化的部位作用形成氧自由基或者过氧化物,导致高分子链断裂^[34],聚合物分子量严重下降,从而影响材料的性能。为了降低氧气产生的影响,需在材料加工阶段和使用途中加入抗氧剂和辅助抗氧剂来减弱氧气对其的影响。抗氧剂和辅助抗氧剂的作用一方面是捕获自由基,另一方面可以与已经生成的过氧化物反应生成稳定的产物,从而阻断自由基的链式反应。

2.2.4 光照

由于臭氧层和大气层的存在,能够到达地球表面的太阳光波长范围为290~4300 nm,其中引起高分子链断裂的主要是紫外区域的光波,因为紫外线的光波能量大于分子键的离解能,会引起分子链的断裂^[35]。比如C—H键的键能为413.6 kJ/mol,290 nm波长光波的能量为418 kJ/mol,大于C—H化学键键能。为了减少光照造成的影响,可以在材料加工阶段加入一些光稳定剂,起到减缓材料光降解速度的作用。光稳

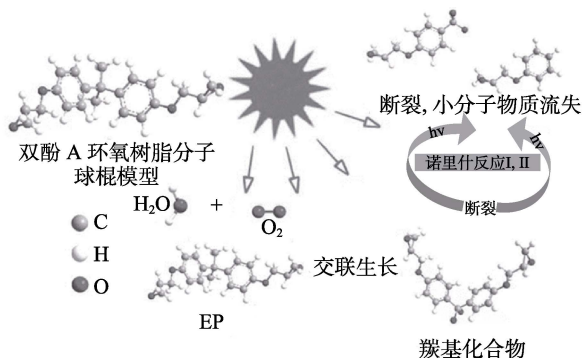


图3 环氧树脂在大气环境中老化反应示意图
Fig.3 Schematic diagram of aging reaction of epoxy resin in atmospheric environment

定剂主要有 4 种, 分别是紫外线吸收剂、自由基捕捉剂、淬灭剂和光屏蔽剂。例如紫外线吸收剂能强烈地吸收紫外光的能量, 而本身又不发生任何变化, 从而达到保护材料的作用。

2.2.5 多因素协同作用

实际应用环境中, 树脂基复合材料往往受到多种因素共同影响。Long 等^[36]分别在热氧老化与热老化条件下测定了由碳纤维束和环氧树脂编织而成的复合材料的力学性能, 结果表明, 热氧耦合对复合材料压缩模量和屈服强度的影响要大于单一热影响。在热老化条件下, 高温加速了树脂的降解, 导致其力学性能迅速下降。在热氧耦合作用下, 环氧树脂表面和内部的降解行为有很大不同。高温使得环氧树脂发生降解, 并催化氧化反应, 导致树脂表面分子链断裂和再交联反应。同时, 在热氧老化条件下, 复合材料中的裂纹快速增长, 随着老化时间的增加而持续发展和扩展。裂纹可以提供氧气渗透的通道, 然后诱导内部树脂的进一步氧化降解。老化裂纹和热氧老化降解的共同作用使得复合材料的力学性能不断降低。

3 树脂及其复合材料失效的检测与分析方法

导弹需要长期贮存, 以备战时所需, 因此需要使用合理的检测分析手段来发现、评估所用树脂及其复合材料的性能变化, 以便进行材料工艺改进和维护。评价材料化学、物理性能的常用方法如图 4 所示。材料微观结构的变化会导致宏观性能的变化, 因此可以从微观结构入手, 通过评价微观结构的变化来反映材料的老化程度。孙博等^[37]使用玻璃纤维/环氧树脂复合材料进行了湿热老化试验, 试验完成后, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 分别观察了未进行老化与经过老化后的断口形貌, 如图 5 所示。可以看出, 未老化试样的断口呈现出比较平整的样貌, 表明材料失效是由于纤维被拉断所造成的。由湿热老化 8 周后的试样可以明显看出纤维从基体拔出的痕迹, 为界面失效。由于界面不能传递力, 导致在受力过程中界面脱黏先于纤维断裂, 复合材料拉伸强度下降。

时中猛等^[38]通过荧光紫外灯人工加速老化方法

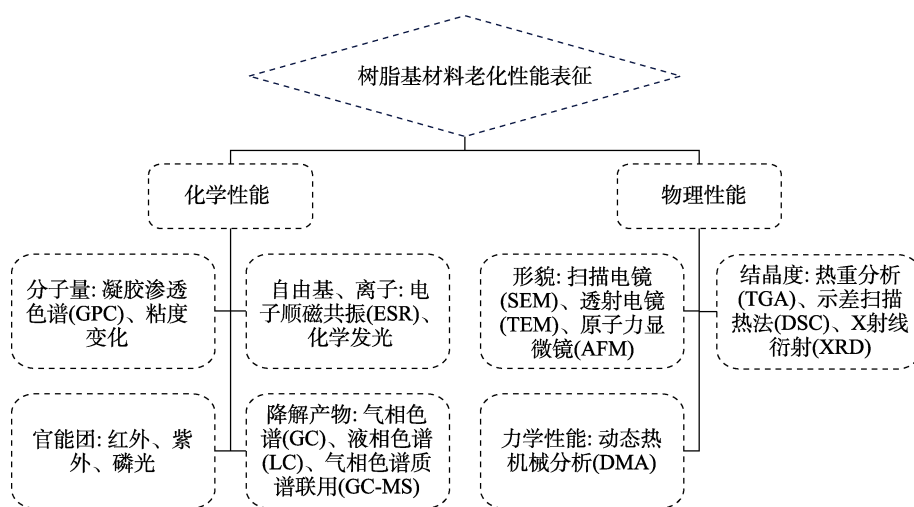
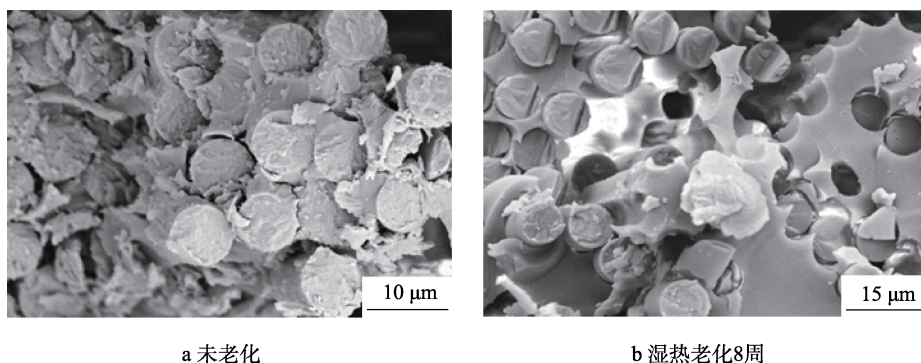


Fig.4 Common characterization methods for evaluation of materials aging



a 未老化

b 湿热老化8周

图 5 复合材料断面形貌^[37]

Fig.5 Cross-sectional morphology of composite^[37]: a) not aged; b) 8 weeks of hygrothermal aging

模拟了自然光对碳纤维/环氧树脂复合材料的紫外老化,并利用X射线光电子能谱(XPS)对材料的辐照表面进行了结构表征,通过动态热机械分析(DMA)对复合材料进行了力学行为测试,如图6所示。分析XPS测试结果可以发现,在辐照表面的元素主要是C、N、O等3种,经过80 d的紫外辐照,材料表面的C元素含量减少,O元素含量增加,表明在紫外老化过程中产生了含氧基团,辐照表面发生了氧化分解,并且随着辐照时间的增加,氧化程度增大。

碳纤维/环氧树脂复合材料紫外老化前后的储能模量和损耗因子曲线如图7所示。可以看出,随着紫外辐照时间的增加,储能模量降低,玻璃化转变温度先升高、后降低。储能模量的降低表示材料刚性越来越低,这是因为受紫外线照射后,材料表面发生损伤,而没有受到紫外线照射的材料内部仍保持原有性能。短期紫外线照射会使材料产生后固化效应而发生交

联,使玻璃化转变温度升高。随着紫外线照射时间的增加,环氧树脂基团会发生断裂,使得交联密度下降,导致玻璃化转变温度下降。

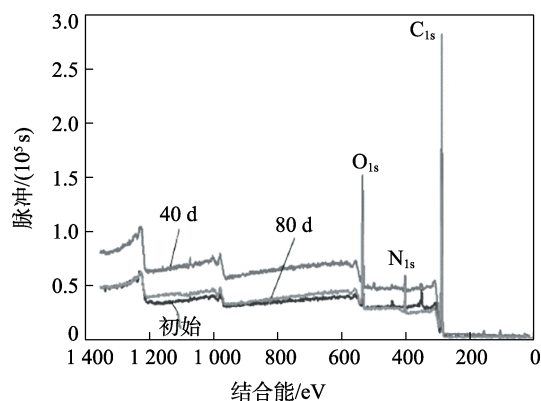


图6 CFRP辐照表面XPS总扫描图^[38]
Fig.6 XPS general scanning diagram of CFRP irradiated surface^[38]

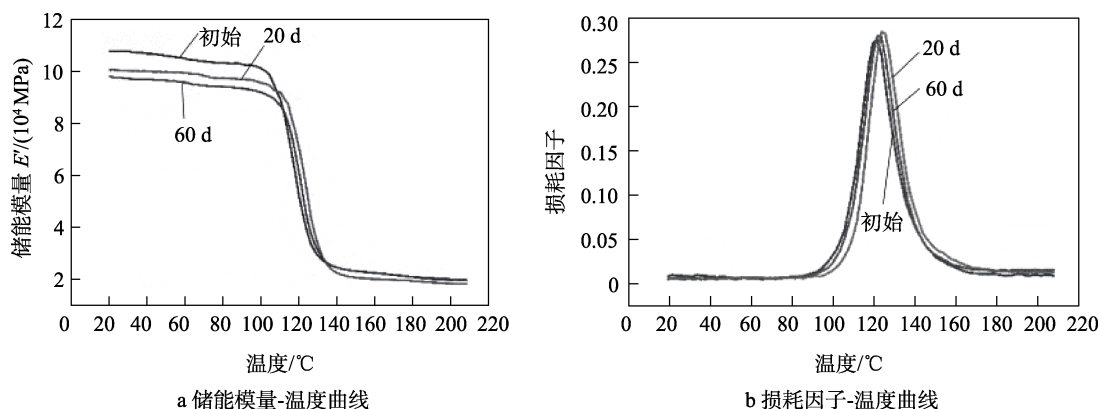


图7 紫外老化CFRP储能模量-温度曲线和损耗因子-温度曲线^[38]

Fig.7 Storage modulus-temperature curve and loss factor-temperature curve of ultraviolet aging CFRP^[38]
a) storage modulus-temperature curve; b) loss factor-temperature curve

4 结语

随着树脂基复合材料在军事装备中的普遍应用,材料的老化失效问题成为制约导弹服役寿命的一个重要因素。对此,首先应基于化学结构和/或组分对树脂及其复合材料进行改性,以提高其耐高温、耐湿热性能,以及改善力学性能和抗老化性能。根据材料实际使用的条件,有针对性地分析和预防最有可能导致材料失效的因素,充分结合先进的表征和分析手段,及时分析材料的性能变化,并指导前期的材料设计与加工,以及后期的材料维护。此外,应进一步丰富和拓展多环境因素共同作用下材料老化失效的机理。

参考文献:

[1] 赵云峰,孙宏杰,李仲平. 航天先进树脂基复合材料制

造技术及其应用[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(4): 1-7.

ZHAO Yun-feng, SUN Hong-jie, LI Zhong-ping. Manufacturing Technology and Its Application of Aerospace Advanced Polymer Matrix Composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2016, 46(4): 1-7.

[2] YANG Jie, LIU Jie, LIU Wen-bin, et al. Recycling of Carbon Fibre Reinforced Epoxy Resin Composites under Various Oxygen Concentrations in Nitrogen-Oxygen Atmosphere[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 112: 253-261.

[3] MILLS A R. Manufacturing Technology Development for Aerospace Composite Structures[J]. The Aeronautical Journal, 1996, 100(1000): 538-545.

[4] JIN Fan-long, LEE S Y, PARK S J. Polymer Matrices for Carbon Fiber-Reinforced Polymer Composites[J]. Carbon Letters, 2013, 14(2): 76-88.

[5] 蔡润南. 全球商业航天产业发展简析及启示建议[J]. 中国航天, 2023(1): 57-61.

CAI Run-nan. Analysis on the Development of Global

- Commercial Aerospace Industry and Its Enlightenment and Suggestions[J]. Aerospace China, 2023(1): 57-61.
- [6] 韩顺, 厉勇, 赵肃武, 等. 商用飞机起落架用单真空300M 钢疲劳性能控制现状及展望[J]. 特殊钢, 2023, 44(5): 53-59.
- HAN Shun, LI Yong, ZHAO Su-wu, et al. Current Status and Prospects of Fatigue Performance for 300M Steel by Single Vacuum Process for Landing Gear of Commercial Aircraft[J]. Special Steel, 2023, 44(5): 53-59.
- [7] 许亚洪. 巡航导弹树脂基结构复合材料的应用与发展[J]. 热固性树脂, 2008, 23(S1): 36-38.
- XU Ya-hong. Application and Development of Resin Matrix Structural Composite for Cruise Missile[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(S1): 36-38.
- [8] 徐进军, 江茫, 熊纯. 铝锂合金及其在航空航天领域成形技术的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(24): 11-16.
- XU Jin-jun, JIANG Mang, XIONG Chun. Research Progress of Al-Li Alloy and Its Forming Technology in Aerospace Field[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(24): 11-16.
- [9] 杨鸿昌. 飞航导弹复合材料的应用概况、需求及发展前景[J]. 飞航导弹, 2000(4): 60-63.
- YANG Hong-chang. Application, Demand and Development Prospect of Composite Materials for Cruise Missiles[J]. Winged Missiles Journal, 2000(4): 60-63.
- [10] 吕雪, 刘闯, 康峻. 航空用树脂基复合材料的成型技术及其应用[J]. 辽宁化工, 2018, 47(5): 444-447.
- LYU Xue, LIU Chuang, KANG Jun. The Molding Technology of Aircraft Resin Matrix Composite Materials and Its Application[J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(5): 444-447.
- [11] 蔡菊生. 先进复合材料在航空航天领域的应用[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(6): 94-97.
- CAI Ju-sheng. Application of Advanced Composite Materials in Aerospace[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(6): 94-97.
- [12] 程功, 肖军, 李建军. 树脂基复合材料在机载导弹领域的应用[J]. 航空制造技术, 2010, 53(17): 86-88.
- CHENG Gong, XIAO Jun, LI Jian-jun. Application of Resin Matrix Composites on Airborne Missile[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2010, 53(17): 86-88.
- [13] 肖艳. 环氧树脂分类、应用领域及市场前景[J]. 化学工业, 2014, 32(9): 19-24.
- XIAO Yan. Classification, Application Fields and Market Prospect of Epoxy Resin[J]. Chemical Industry, 2014, 32(9): 19-24.
- [14] MEHRALI M, LATIBARI S T, MEHRALI M, et al. Preparation and Properties of Highly Conductive Palmitic Acid/Graphene Oxide Composites as Thermal Energy Storage Materials[J]. Energy, 2013, 58: 628-634.
- [15] WEGNER P, HIGGINS J, VANWEST B. Application of Advanced Grid-Stiffened Structures Technology to the Minotaur Payload Fairing[C]// Proceedings of the 43rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. Virginia: AIAA, 2002.
- [16] BISKNER A C, HIGGINS J. Design and Evaluation of a Reinforced Advanced-Grid Stiffened Composite Structure[R]. AIAA 2005-2153, 2005.
- [17] SMITH J. Evolved Composite Structures for Atlas V[R]. AIAA 2002-4201, 2002.
- [18] FISHER M, MOORE T. Composite Motor Cases for Tactical Missile Propulsion Systems[R]. AIAA 2005-3611, 2005.
- [19] 桂佳俊, 刘思达, 孔维纳, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 广东化工, 2023, 50(10): 108-112.
- GUI Jia-jun, LIU Si-da, KONG Wei-na, et al. Research Progress in Toughening Modification Epoxy Resins[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(10): 108-112.
- [20] 彭军, 郗晶晶, 朱家俊, 等. 环氧树脂增韧改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(11): 221-224.
- PENG Jun, QIE Jing-jing, ZHU Jia-jun, et al. Research Progress on Toughening Modification of Epoxy Resin[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(11): 221-224.
- [21] 贺飞峰. 聚酰亚胺的发展动向、机遇和对策[J]. 上海化工, 2004, 29(8): 28-31.
- HE Fei-feng. The Trend of Development and Its Opportunity and Countermeasure in Polyimide[J]. Shanghai Chemical Industry, 2004, 29(8): 28-31.
- [22] 苏震宇, 邱启艳. 改性双马来酰亚胺树脂的固化特性[J]. 纤维复合材料, 2005, 22(3): 24-27.
- SU Zhen-yu, QIU Qi-yan. Study on Curing Characteristics of Modified Bismaleimide Resin[J]. Fiber Composites, 2005, 22(3): 24-27.
- [23] 王倩倩, 周燕萍, 郑会保, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究及应用[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8): 144-147.
- WANG Qian-qian, ZHOU Yan-ping, ZHENG Hui-bao, et al. Research and Application of High Temperature Polyimide and Its Composite Materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8): 144-147.
- [24] 张庆茂, 金东升, 甘建, 等. 基于AC729RTM 聚酰亚胺复合材料的发动机舱尾区结构研制与验证[J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2631-2638.
- ZHANG Qing-mao, JIN Dong-sheng, GAN Jian, et al. Manufacturing and Verification Research for Engine Compartment Rear Structure Based on AC729RTM Polyimide Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2631-2638.
- [25] 王凯歌, 曹新鑫, 吴梦林, 等. 聚酰亚胺增韧改性研究进展[J]. 中国塑料, 2018, 32(9): 9-16.
- WANG Kai-ge, CAO Xin-xin, WU Meng-lin, et al. Research Progress in Toughening Modification of Polyimides[J]. China Plastics, 2018, 32(9): 9-16.
- [26] GAO Feng, JIAO Gui-qiong, LU Zhi-xian, et al. Mode II Delamination and Damage Resistance of Carbon/Epoxy Composite Laminates Interleaved with Thermoplastic Particles[J]. Journal of Composite Materials, 2007, 41(1): 1-10.

- 111-123.
- [27] 赵磊, 梁国正, 孟季茹, 等. 氰酸酯树脂在导弹材料中的应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(6): 43-50.
ZHAO Lei, LIANG Guo-zheng, MENG Ji-ru, et al. Applications of Ester Cyanate Resins in Missile[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2000, 23(6): 43-50.
- [28] 乔海涛, 包建文, 钟翔宇, 等. 氰酸酯树脂的改性与其固化特性的热分析[J]. 航空材料学报, 2019, 39(6): 63-72.
QIAO Hai-tao, BAO Jian-wen, ZHONG Xiang-yu, et al. Modification and Thermal Analysis for Curing Properties of Cyanate-Ester Resin[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(6): 63-72.
- [29] 刘景军, 李效玉. 高分子材料的环境行为与老化机理研究进展[J]. 高分子通报, 2005(3): 62-69.
LIU Jing-jun, LI Xiao-yu. Progress in Study of Polymer Degradation Behaviors and Mechanisms in Various Environment Conditions[J]. Polymer Bulletin, 2005(3): 62-69.
- [30] TROEV K, TSEKOVA A, TSEVI R. Chemical Degradation of Polyurethanes: Degradation of Flexible Polyester Polyurethane Foam by Phosphonic Acid Dialkyl Esters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(14): 2565-2573.
- [31] DEVANNE T, BRY A, AUDOUIN L, et al. Radiochemical Ageing of an Amine Cured Epoxy Network. Part I: Change of Physical Properties[J]. Polymer, 2005, 46(1): 229-236.
- [32] 管妮. 聚合物的老化与稳定化[J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(3): 47-53.
GUAN Ni. The Aging and Stability of Polymer[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2009, 38(3): 47-53.
- [33] 李景, 葛光男, 贾朋刚, 等. 海水环境下玻璃纤维增强复合材料力学性能演化规律研究[J]. 装备环境工程, 2021, 18(8): 59-64.
LI Jing, GE Guang-nan, JIA Peng-gang, et al. Study on Evolution Law of Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Composites in Seawater Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(8): 59-64.
- [34] 吴其晔, 冯莺. 高分子材料概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.
WU Qi-ye, FENG Ying. Introduction to Polymer Materials[M]. Beijing: China Machine Press, 2004.
- [35] 于良, 于祝明. 高分子材料老化机理与防治措施分析[J]. 化工管理, 2021(18): 100-101.
YU Liang, YU Zhu-ming. Analysis of Aging Mechanism and Prevention Measures of Polymer Materials[J]. Chemical Engineering Management, 2021(18): 100-101.
- [36] LONG Jing, XU Feng, WU Yuan-yuan, et al. Thermal Oxygen Coupling Effects on Multiple-Layer Degradation Behaviors and Full-Field Crack Evolutions of 3D5d Braided Composites[J]. Composites Science and Technology, 2023, 233: 109922.
- [37] 孙博, 李岩. 复合材料湿热老化行为研究及其耐久性预测[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(4): 29-35.
SUN Bo, LI Yan. The Study on Hygrothermal Aging Behavior of Composites and the Prediction Model of Durability[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(4): 29-35.
- [38] 时中猛, 邹超, 周飞宇, 等. 碳纤维增强树脂基复合材料紫外老化机理及寿命预测[J]. 压力容器, 2022, 39(5): 8-15.
SHI Zhong-meng, ZOU Chao, ZHOU Fei-yu, et al. Ultra-violet Aging Mechanism and Life Prediction of Carbon Fiber Reinforced Resin Matrix Composites[J]. Pressure Vessel Technology, 2022, 39(5): 8-15.

责任编辑: 刘世忠