碳纤维树脂基复合材料的高性能化

贾晓龙, 还献华, 齐鹏飞, 隋刚, 李刚, 于运花, 杨小平*

北京化工大学材料科学与工程学院, 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: yangxp@mail.buct.edu.cn

2018-08-15 收稿, 2018-09-12 修回, 2018-09-18 接受, 2018-11-09 网络版发表

摘要 碳纤维及复合材料是关乎国家安全必须自主保障的关键战略材料, 而树脂基(含量在35%以上)是碳纤维树脂基复合材料的两大材料基元之一, 直接决定着复合材料的服役性能与成型工艺性. 北京化工大学先进复合材料研究中心(Advanced Composites Center, ACC)团队针对碳纤维用高性能树脂基体国产化存在品种缺乏及不成系列等突出问题, 面向国家重大战略需求, 在解决国家碳纤维树脂基复合材料的“无”和“有”的“顶天立地”方向上开展了一系列基础理论和应用基础研究, 推动了国产碳纤维从“能用”向“好用”的质的飞跃, 支撑了国内碳纤维树脂基复合材料研究由跟踪仿制的“跟跑”到自主创新的“并跑”的根本转变, 取得了一系列重要创新成果. 本文简述了ACC团队近10年在碳纤维专用树脂分子结构模拟设计及交联网络调控、碳纤维树脂基复合材料界面相容新机制的探究、碳纤维树脂基复合材料多级增韧增强方法学的构建、碳纤维高性能树脂基体的制备技术发展及碳纤维树脂基复合材料成型工艺的创新及其产品工程等方面的基础研究成果及关键技术突破, 并对碳纤维树脂基复合材料高性能化的发展方向进行了展望.

关键词 碳纤维树脂基复合材料, 树脂基体, 高性能化, 分子结构设计, 界面相容, 多级增韧增强, 复合材料成型

碳纤维是新材料领域首选材料, 其具有轻质高强、耐腐蚀、耐高温、易于成型等多种优良性质, 被称为是21世纪的“黑色黄金”. 碳纤维及复合材料是关乎国家安全必须自主保障的关键战略材料, 在火箭、导弹、卫星、军机、大型飞机等国防领域及风电、石油开采、核电、汽车等民用领域中发挥着不可替代的作用, 其中用量占比达70%的碳纤维树脂基复合材料是先进复合材料发展的重中之重^[1~5]. 树脂基体(含量在35%以上)是碳纤维树脂基复合材料的两大材料基元之一, 可谓占碳纤维复合材料组成的“三分天下有其一”, 直接决定着复合材料的服役性能与成型工艺性. 因此树脂基体是实现碳纤维树脂基复合材料高性能化的决定因素之一. 而以环氧树脂为代表的碳纤维用高性能树脂基体存在国际禁运、国产化品种缺乏及不成系列等突出问题, 具体表现在: (1) 可

供选择的国产化树脂体系及其配套助剂体系不完善, 一些专用环氧及其配套助剂还依赖进口; (2) 当前已工程化应用的树脂存在材料体系单一、与碳纤维匹配性差(仅适合T300/T700碳纤维, 与T800/T1000甚至T1100等高级碳纤维的界面相容性差, 导致碳纤维强度转化率低)、性能有限(耐温域窄、强韧性差)、加工工艺窗口小及应用范围窄等性能与工艺问题.

北京化工大学是我国树脂基复合材料科学与工程研究领域的较为重要的研究力量之一和高层次人才培养的重要基地. 针对上述问题, 北京化工大学先进复合材料研究中心(Advanced Composites Center, ACC)团队依托“有机无机复合材料国家重点实验室”、“国家碳纤维工程技术研究中心”和“碳纤维及特种高分子教育部重点实验室”等研究平台, 面向国家重大战略需求, 立足中国大地, 在解决国家碳纤维树

引用格式: 贾晓龙, 还献华, 齐鹏飞, 等. 碳纤维树脂基复合材料的高性能化. 科学通报, 2018, 63: 3555–3569

Jia X L, Huan X H, Qi P F, et al. Performance improvement in carbon fiber reinforced polymer-based composites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3555–3569, doi: 10.1360/N972018-00842

脂基复合材料的“有”和“无”的“顶天立地”方向上开展了一系列基础理论和应用基础研究. 自2005年以来, 研制了与东丽T700/T800/T1000碳纤维跨越到国产CCF-3(相当于T700级)/CCF-4(相当于T800级)高强中模碳纤维及国产M40J, M55J级高模碳纤维界面相容、力学性能匹配、适合宽黏度范围成型工艺的树脂基体体系及复合材料产品工程, 推动了国产碳纤维从“能用”向“好用”的质的飞跃, 支撑了国内碳纤维树脂基复合材料研究由跟踪仿制的“跟跑”到自主创新的“并跑”的根本转变, 显著提升了国产碳纤维复合材料的性能水平、和制备技术, 取得了一系列重要创新成果. 本文简述了北京化工大学ACC团队近10年在碳纤维专用树脂分子结构模拟设计及交联网络调控、碳纤维树脂基复合材料界面相容新机制的探究、碳纤维树脂基复合材料多级增韧增强方法学的构建、碳纤维高性能树脂基体的制备技术发展、碳纤维树脂基复合材料成型工艺的创新及其产品工程等方面的基础研究成果及关键技术突破, 并对碳纤维树脂基复合材料高性能化的发展方向进行了展望.

1 碳纤维专用树脂分子结构模拟设计及交联网络调控研究

复合材料用树脂基体的设计与制备是复合材料研究的传统领域, 往往以大量材料的制备为中心, 通过设计不同的实验配方、改变不同的实验条件、重复多次实验才能得到一个可靠的结果, 既费时又费力, 而且实验操作中的存在很多不可控因素. 近年来, 基于计算机技术的分子模拟方法被应用于聚合物特别是各类树脂分子设计中并且引起了极大的关注. 相比于传统实验, 分子模拟技术在复合材料用树脂基体研究中的优势主要在于^[6-8]: (1) 加深对树脂材料性质、不同组分的作用及反应机理的认识; (2) 对现有实验进行引导并虚拟实验技术, 减少实验次数与实验成本; (3) 预测实验无法检测的关键结构与性质. 在分子科学领域, 分子模拟技术可为“树脂基复合材料的高通量制备”提供重要技术支持与保障, 以便加速高分子材料的研发效率, 避免盲目组合, 减少人力物力的消耗. ACC团队建立了针对复合材料用环氧/胺类固化体系交联模型搭建/优化模拟技术的量子力学计算方法等基本研究方法, 在此基础上构建了树脂分子的结构/反应性与树脂的刚度/耐温性等关联性的分子动力学研究方法以指导树脂基体体系的设计,

对高性能树脂基复合材料的设计及精细化制备具有重要的指导意义.

1.1 树脂分子交联结构模拟的基本方法学构建

模拟树脂与固化剂分子的交联反应进而构建出可代表实际结构的交联结构模型是计算机分子模拟应用于树脂基体设计中的基础和前提. 整个分子模拟的灵魂和基石就是分子力场的设定, 也是沟通微观与宏观世界的桥梁. ACC团队基于航天航空广泛使用的多官能度高性能环氧树脂(如TDE-85)为主体树脂和高耐热型芳香胺为固化剂(如二甲基二胺基联苯MTB、双三氟甲基二胺基联苯TFMB、二胺基二苯甲烷DDM及二胺基二苯基砒DDS等)组成的代表性树脂体系, 建立了羟基催化条件下的胺基与环氧基之间分子反应模型量子的动力学和分子动力学等基本研究方法. 通过系统研究MTB/TDE85体系和TFMB/TDE85体系、DDM/TDE85体系和DDS/TDE85体系等典型体系在固化反应初期固化行为, 验证了分子模拟中提出的在固化初期羟基催化条件下的胺基与环氧基之间的分子反应模型的合理性^[9]. 以羟基催化条件下的胺基-环氧基分子反应为基础, 通过对反应过渡态的分析(图1(a)~(d)), 研究了MTB, TFMB, DDM及DDS等典型胺类固化剂与环氧官能团反应的能垒, 同时以实验数据拟合曲线来比对固化动力学方程, 验证并修正了所用的 n 级固化动力学模型^[9,10]. 在对不同体系环氧树脂-胺类固化剂固化机理进行大量模拟计算的基础上, 构建了不同单体分子的反应过渡态模型, 能够预测不同化学结构的胺类固化剂固化反应活性, 为新型结构固化剂的选择提供了固化性能预报, 从而为不同树脂体系的设计提供了理论指导.

1.2 树脂分子结构与性能关联性的预测

树脂基复合材料的性能在很大程度上依赖于基体的交联结构与性能. ACC团队基于上述建立的树脂分子交联结构模拟的基本方法学, 系统研究了复合材料树脂基体分子结构-性能的关联性. 基于航天航空广泛使用的两大典型树脂体系(TDE-85/DDS和AFG-90/DDS)建立了一套分子模拟与实验相结合、跨越原子-分子-宏观尺度的研究方法, 深入地研究了环氧树脂单体结构对体系固化动力学及热机械性能的影响^[11,12]. 通过模拟环氧树脂单体结构中原子的

图1 (网络版彩色)催化条件下的固化反应过渡态结构. (a) MTB/环氧体系; (b) TFMB/环氧体系; (c) DDM/环氧体系; (d) DDS/环氧体系. 用Mulliken法确定针对不同环氧树脂的粒子电荷: (e) TDE-85; (f) AFG-90

Figure 1 (Color online) Transition-state structure during crosslinking reaction under alcohol-catalyzed pathway. (a) MTB-epoxy; (b) TFMB-epoxy; (c) DDM-epoxy; (d) DDS-epoxy. Particle charges defined for the epoxy resin by the Mulliken method: (e) TDE-85; (f) AFG-90

电荷分布、环氧官能团中C—O键的键级大小以及固化过程中环氧官能团单键旋转能垒的变化,证明电荷效应和空间位阻效应是影响环氧树脂/胺体系固化反应动力学差异的两大关键性因素(图1(e), (f)). 通过模拟TDE-85/DDS和AFG-90/DDS两固化交联体系的堆砌模式、橡胶弹性方程计算所得的交联点间平均分子质量(M_c)、自由体积以及内聚能密度的结果,证明物理拓扑结构和化学相互作用是影响环氧树脂/胺体系热机械性能的两大关键性因素. 这些研究工作建立了树脂基体本征分子结构/反应性与树脂的刚韧度/耐热性关系的高通量分子模拟设计与仿真方法,构建了树脂基体研发的“理论预测-实验验证”高效模式,

指导了宽黏度范围、高强韧、高耐热树脂基体的分子结构设计与制备,为突破树脂基体强韧性-界面相容性-工艺协同性三者相互制约等技术瓶颈提供可行的科学路径. 相关基础研究论文被*Polymer Chemistry*选为封面故事重点报道^[11]. 以上方法为指导研发的缠绕树脂体系及其制备技术支撑了2014年中核集团科技特等奖,开发的专用筒体制备技术支撑了核工业专用筒体的立项论证及国家自然科学基金委员会石化联合重点项目(U1362205),并以优异成绩验收.

此外,以单壁碳纳米管(SWCNTs)为代表性纳米增强体构建了纳米粒子增强树脂体系的交联结构模型^[13-16]. 模拟和实验结果均发现纳米增强体增加了

树脂基体的刚性,限制了基体分子链段的运动能力,减小了自由体积分数,提高了基体的内聚能密度和链段堆砌密度,从而有利于提升树脂基体的 T_g 和每个温度点的弹性模量,并降低了体积热膨胀系数.特别是发现纳米增强体对链段堆砌密度的提高效果在各温度点基本一致,对自由体积分数和链段运动能力的减小效果在低温环境下可忽略,但在室温以上非常明显,从而提高了树脂基体的耐高温性能.基于这些研究工作建立了纳米粒子增强树脂体系结构/界面与性能关联性的分子动力学模拟方法,以期实现对微纳多尺度/多相树脂体系的结构-性能多层次构效关系的深入阐述.

2 碳纤维树脂基复合材料界面设计与高效表征

树脂基复合材料界面是纤维与基体的表面及靠近这个表面的区域组成的,在很大程度上决定了复合材料的结构强度和功能性实现,是当前复合材料设计与制备的研究热点与难点.如何实现复合材料增强体纤维与树脂基体在界面的物理/化学相容,同时对复合材料界面/界面相的真实状态进行高效表征是实现树脂基复合材料的精细化设计与可控制备亟待需要解决的基础科学问题. ACC团队研究上述科学问题的创新思路如图2所示,取得的一系列研究进展

如下.

2.1 碳纤维树脂基复合材料“双界面/双界面相”设计思想的提出

目前碳纤维树脂基复合材料的研发面临高性能碳纤维的微结构和表面特性的基础数据的缺乏、其表面上浆剂是不可二次优化的、加上与之匹配的可选择的基础牌号树脂品种缺少等难题,使高性能T700, T800和T1000碳纤维应用时,可以借鉴和参考的基础数据和技术积累非常有限.为此, ACC团队针对T700/T800/T1000碳纤维具有表面石墨化程度高、纤维直径细(5 μm)及结构规整度好等特点,在深入分析碳纤维表面的微纳物理结构、化学极性官能团及上浆剂分子结构等基础上,明确提出了实现树脂基体与高性能碳纤维界面相容的“双界面/双界面相”设计思想. 首篇研究论文于2007年发表于*Composites Science and Technology*^[17]. 其中“双界面”指碳纤维与上浆剂、上浆剂与树脂基体之间形成化学相容的界面,“双界面相”指碳纤维与上浆剂、上浆剂与树脂基体之间形成不同梯度模量的界面相(图2). 具体的实现方法是:以分子模拟为理论指导,采用与上浆剂近似分子结构的环氧树脂基体,并且通过设计固化体系实现树脂基体和上浆剂同步固化形成三维网络结构,获得能够浸润碳纤维且界面相容的树脂基体,赋予

图2 (网络版彩色)ACC团队关于复合材料界面/界面相设计与表征的研究思路

Figure 2 (Color online) Research route for the design and characterization of composite interface/interphase proposed by ACC research team

碳纤维复合材料优异的力学强度、韧性、耐热性和各项异性的热膨胀系数等性能,以此建立起树脂基体与碳纤维“双界面/双界面相”化学相容的复合材料界面设计关键技术。例如,以该设计思想为指导,基于“三级增韧”技术成功制备了T800预浸料用高强高韧树脂体系^[18-20],基于树脂基体结构与性能“二级调控”技术成功制备了T800缠绕用高强高韧耐高温的基础树脂体系,上述两种树脂体系已获得实际应用。

2.2 碳纤维树脂基复合材料界面相的纳米强韧化

树脂基复合材料界面是一个横跨多个尺度典型的混相区域,通过精细控制纳米增强体在复合材料界面相中的分散与复合,能够在界面相的较弱微区内起到补强、填充,增加界面作用力,减小自由体积的作用,可能仅以很少的纳米增强体体积含量,就能在一个相当大的范围内有效地改变树脂基复合材料的综合性能。ACC团队采用纳米增强体直接沉积碳纤维表面或含纳米增强体上浆剂涂覆碳纤维等工艺方法,精准调控了碳纤维界面跨尺度结构形态,使纳米增强体在碳纤维界面相呈现出了一种梯度分布状态,在碳纤维和树脂基体之间建立了“模量过渡层”。图3展示了一种纳米增强体增韧碳纤维环氧树脂基复合材料的微观形貌。研究表明,纳米增强体的梯度分布状态可以消减树脂基体与碳纤维之间的模量突变,使得树脂基体的模量和复合材料界面处的模量过渡趋于一致。同时ACC团队大量基础研究表明^[21,22],纳

米增强体的桥接作用能抑制复合材料层间树脂基体的局部塑性形变,有效延缓和阻止小裂纹合并为大尺寸裂纹而沿复合材料横向层间扩展,界面相的纳米增强体通过裂纹引发/扩展的平衡机制成功实现了树脂基复合材料界面相的纳米强韧化,有力地支撑了纳米增强体对复合材料多尺度/多维度增强/增韧的理论。

2.3 碳纤维树脂基复合材料模量过渡层“新界面”设计与实现

文献[23~28]和ACC团队^[21,29,30]的研究都表明,树脂与纤维的弹性模量存在一个“相对匹配机制”^[31],即高模量的树脂基体与纤维之间的界面结合更优,通过有效增强界面应力传递并抑制界面裂纹扩展而进一步提高了复合材料整体力学性能(包括横向力学性能)。基于上述“模量过渡层”的发现和基本原理,ACC团队特别针对高模量碳纤维(M40J, M55J)的模量高和断裂伸长率低的特征,明确提出了复合材料界面相模量过渡“新界面”的概念,最新研究成果发表于*Composites Science and Technology*^[32]。即通过在环氧树脂交联网络中引入酰亚胺环结构,提高交联网络的刚性和交联密度,通过对环氧树脂基体的分子设计得到模量从低到高的3种树脂体系(低模树脂TD,中模树脂TCD和高模树脂MTCDD)。如不同树脂体系碳纤维复合材料界面模量变化的原子力显微镜(AFM)照片(图4(a)~(f))所示,随着树脂模量的提高,3个树脂体系的模量中间层的模量差值变窄,中间层的厚度变宽,有利于缓解应力集中和传递载荷均匀,使得界面性能和复合材料的整体力学性能得到了提高,不同模量树脂体系碳纤维复合材料界面增强机理(图4(g)~(i))。

2.4 碳纤维树脂基复合材料界面的原位高效表征

建立树脂基复合材料界面相真实状态的高效测试与表征方法,是阐明树脂基复合材料微纳结构与微观/宏观多层次性能构效关系的关键科学前提。学术界已经建立了一系列表征测试方法,通常采用的方法包括扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、三维透射电子显微镜(3D-TEM)、AFM、元素映射(element mapping)及拉曼光谱(Raman)等^[33-38],可实现对纳米增强体微观分散状态的有效表征。然而,现有这些方法在表征纳米增强体分散性时存在

图3 (网络版彩色)海泡石纳米纤维增韧T800碳纤维环氧树脂基复合材料。(a),(b) 复材断面扫描电子显微镜(SEM)照片;(c) 断面处Si元素分布分析

Figure 3 (Color online) T800 CF reinforced epoxy composites toughened by sepiolite nanofibers. (a), (b) SEM images of composites' fracture surface; (c) the EDS mapping of silicon distribution on composites' fracture surface

图4 (网络版彩色)不同模量树脂体系碳纤维复合材料界面模量变化的AFM照片。(a), (d) HMCf/TD; (b), (e) HMCf/TCD; (c), (f) HMCf/MTCD。不同模量树脂体系碳纤维复合材料界面增强机理示意图: (g) HMCf/TD; (h) HMCf/TCD; (i) HMCf/MTCD

Figure 4 (Color online) Force modulation AFM images and modulus analysis at the interphase region of different composites. (a), (d) HMCf/TD; (b), (e) HMCf/TCD; (c), (f) HMCf/MTCD. Schematic model of interphase reinforcing mechanisms in different composites: (g) HMCf/TD; (h) HMCf/TCD; (i) HMCf/MTCD

严重局限性和不足: (1) 其制样工艺复杂, 费时、费力; (2) 表征的尺度范围小(纳观到介观尺度), 大多测试结果只能反映二维空间的特征信息且不具有广泛的代表性; (3) 测试结果通常是非原位表征的定性数据. ACC团队将生物医学领域常用的细胞荧光表征方法创新性地应用到复合材料界面表征领域, 以制备的具有显著不同荧光成像性的不同维度纳米增强体(零维, 如纳米二氧化硅SiO₂); 一维, 如碳纳米管

(CNT)); 二维, 如氧化石墨烯(GO))为成像示踪剂, 通过调控纳米增强体在复合材料界面相中荧光成像性, 建立了一套复合材料界面相三维空间大尺度范围状态原位高效表征的新方法, 最终为树脂基纳米复合材料的精细化设计与可控制备提供理论依据与基础数据. 例如, 合成了一系列具有荧光特性纳米粒子(如NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺等), 通过将这些纳米粒子引入碳纤维的上浆剂体系, 建立了基于荧光标记表征复

合材料中纤维上浆剂层形貌及厚度尺寸的科学方法^[34],发展了荧光纳米粒子同步荧光成像与界面增强的协调理论。

3 碳纤维树脂基复合材料多级/多尺度增韧增强方法学的创新

ACC团队长期从事各种纳米增强体制备、改性及纳米增强体多尺度/多维度增强增韧复合材料等方面的研究工作,对于不同维度纳米增强体的合成与制备、纳米增强体的表面化学官能化、多级纳米结构与表征,具有扎实的理论基础。已在多项国家自然科学基金和国家高技术研究发展计划(863计划)等项目支持下,对不同纳米增强体形貌与几何尺寸的控制、不同纳米增强体在树脂基体中的分散和分布状态的控制及基于不同纳米增强体的复合材料多级结构与增强增韧理论等进行了系统深入的研究,并取得了一系列的研究成果。

3.1 纳米增强体制备、改性及表征研究

基于原子转移自由基聚合(ATRP)等化学方法,通过多级化学接枝原理成功制备出一系列表面修饰的不同维度纳米增强体,如图5(a)~(c)所示,包括:(1)零维纳米增强体,如氨基官能化二氧化硅微球($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$)、有机官能化二氧化硅微球($\text{SiO}_2\text{-PMMA}$)、有机官能化金纳米颗粒(AuNPs-PS)等^[39-43];(2)一维纳米增强体,如氨基官能化多壁碳管(MWCNTs-NH_2)、环氧官能化多壁碳管(MWCNTs-PGMA 、 MWCNTs-EP)、二氧化硅修饰多壁碳管(MWCNTs-SiO_2)等^[30,42-48];(3)二维纳米增强体,如有机官能化蒙脱土(MMT-BGE)、聚多巴胺包覆石墨烯(GO-pDop)等^[29,49,50],建立了不同维度纳米增强体表面化学改性的控制方法;并采用TEM mapping、原位Raman mapping^[21,51]等手段建立对各种纳米增强体在复合材料中的分散状态等相关特性进行表征的系统方法。如图5(d)~(f)所示,制备的各种杂化纳米增强体在树脂基体及复合材料中具有优异的分散性和界面结合^[29,30]。

3.2 基于纳米增强体的复合材料增强/增韧/阻隔的理论方法

提出了多维度/多尺度协同增强/增韧/阻隔的新方法和原理,通过纳米杂化材料在微米纤维间、纤维/树脂间的“搭桥效应”及其化学反应性,构建以纳米

杂化材料为桥接点的三维立体交联结构的三相材料体系(图6(d))^[33],同时以RVE模型为基础建立非规则几何形态杂化纳米材料增强机制的有限元分析方法(图6(a)~(c))^[46],预测和分析纳米杂化材料的多尺度增强机制,并基于Fick定律、Nielsen理论等提出了纳米杂化材料的多尺度阻隔机理^[29],最终为实现复合材料的高性能化提供理论基础^[21,45,52]。

在国际上率先提出了碳纳米管/纳米纤维等杂化纳米增强体同步层间增强增韧碳纤维树脂基复材(CFRP)的新方法^[53,54],建立了纳米纤维原位相分离非均相增韧的模型^[55],阐明了增韧、增强与耐热协同效应的实现机制^[56,57],解决了层间增韧与树脂基体的流动性、渗透性和浸润性之间的矛盾^[19],发展了一种新的层间同步增韧增强CFRP的制备方法。Lubineau等人^[58]在最新的综述中,表述为国际上第3种纳米增强体增韧增强复合材料的新方法。ACC团队基于这种方法,将制备的各种杂化纳米增强体引入纤维复合材料后,由于树脂基体与纤维在模量方面的“相对匹配性”提高,所制备的各种杂化纳米增强体对复合材料的增强效果显著^[30,45]。

4 碳纤维高性能树脂基体的制备技术创新

以材料基因组学方法为指导,采用分子模拟技术,建立碳纤维专用全谱系树脂分子结构设计的基础数据库,基于树脂材料增强增韧的一系列新方法与技术,建立了适合高温、中温、中常温等各种固化工艺的耐高温、高强高韧的系列树脂体系(包括环氧、双马及异氰酸酯等)制备技术,研制具有我国自主知识产权的低成本、高性能、宽工艺窗口、系列化的特种树脂基体,支撑国产T700, T800和M40级等碳纤维航天航空级专用树脂产品的定型。核心技术获2011年度中国石化联合会技术发明一等奖和2014年度工信部国防技术发明二等奖。上述成果在威海进行产业化转化,建成了国内最大的碳纤维专用树脂(5000吨/年)制造基地。

4.1 适应高黏度预浸成型的树脂基体体系制备技术

ACC团队发明了基于合成的环氧树脂分子结构本征挠性、可溶性热塑性微粉两相增韧和反应性热塑性颗粒层间增韧的高韧性环氧树脂(HTPP)的“三级增强增韧”技术(图7),基于刚性主链和聚酰亚胺中间体

图 5 (网络版彩色)ACC团队制备的一系列表面修饰的不同维度纳米增强体。(a1) SiO₂-PMMA; (a2) AuNPs-PS; (b1) MWCNTs-PGMA; (b2) MWCNTs-SiO₂; (c1) MMT-BGE; (c2) GO-pDop. ACC团队制备的一系列杂化纳米增强体在树脂基体及复合材料中具有优异的分散性和界面结合。(d1), (d2) MWCNTs-SiO₂; (e1), (e2) MMT-BGE; (f1), (f2) GO-pDop

Figure 5 (Color online) A series of different dimensional nanoreinforcements with surface modifications. (a1) SiO₂-PMMA; (a2) AuNPs-PS; (b1) MWCNTs-PGMA; (b2) MWCNTs-SiO₂; (c1) MMT-BGE; (c2) GO-pDop. A series of hybrid nano-reinforcements with excellent dispersion and interfacial bonding in resin matrix and composites. (d1), (d2) MWCNTs-SiO₂; (e1), (e2) MMT-BGE; (f1), (f2) GO-pDop

原位固化的高模量(拉伸模量 ≥ 4.5 GPa)环氧树脂的“二级增刚”技术及基于热塑性聚酰亚胺前原位聚合和双马微粉前原位增强的高耐热($T_g \geq 360^\circ\text{C}$)双马树脂体系的制备技术^[18,19], 解决了国内高强中模碳纤维专用树脂增韧效果差、高模碳纤维专用环氧树脂本体模量低及高强碳纤维专用双马树脂耐热进一步提高

等应用问题, 确立了航天多个国防工业部门CCF-3/CCF-4碳纤维、M40J/55J高模量碳纤维等的基础树脂配方体系和树脂牌号系列。例如, 单向复材CCF-3(MT700)/HTPP的拉伸强度 ≥ 2300 MPa, CAI ≥ 290 MPa, ILSS ≥ 100 MPa; 单向复材CCF-4(JHT800)/HTPP的拉伸强度 ≥ 2650 MPa, CAI ≥ 270 MPa, ILSS ≥ 105 MPa,

图 6 (网络版彩色)ACC团队提出的纳米粒子/纳米管杂化增强体多尺度增强树脂复合材料的有限元分析模型。(a) 代表性体积元(RVE)模型; (b) RVE模型的有限元基本单元划分; (c) RVE模型有限元基本单元划分的高分辨率; (d) 微观三维交联结构模型示意图

Figure 6 (Color online) Finite element analysis model of nano-particle/nanotube hybrid reinforcement multiscale reinforced resin-based composites. (a) Representational volume element (RVE) model; (b) finite element division of RVE model; (c) high resolution diagram of finite element division of RVE model; (d) scheme of microscopic three-dimensional cross-linking structure model

达到了国内先进水平。

4.2 适应低黏度液体成型的树脂基体体系制备技术

基于合成的低黏度含金属氧化物酚醛环氧树脂等高耐热性组分(一级调控)、低黏度的聚氨酯接枝环氧等高韧性组分(二级调控)及异氰酸酯封端咪唑等可控反应性组分(三级调控)(图8),发明了T700/T800/T1000碳纤维用宽固化工艺窗口、高耐热、高强高韧的系列化环氧树脂体系,解决了适应缠绕等液体成型树脂基体低黏度与高性能(强韧性、宽温域)、低温固化与高温使用等技术矛盾。例如,研制的最高固化温度为150℃的耐高温缠绕树脂体系,其拉伸强

度 ≥ 80 MPa, $T_g \geq 220^\circ\text{C}$, 其复合材料的高温(160℃)力学强度保留率达70%;研制的最高固化温度为60℃的中常温固化缠绕树脂体系,其拉伸强度 ≥ 90 MPa, $T_g \geq 120^\circ\text{C}$, 其复合材料NOL环层剪强度 ≥ 70 MPa, 达到了国内先进水平。

5 碳纤维树脂基复合材料成型工艺的创新及其产品工程

发明了基于剪切取向和纤维筛滤效应的CCF-3/CCF-4碳纤维高韧性预浸料“一步法”制备关键技术^[18,19],在国内率先开展了CCF-4碳纤维后加大张力精密缠绕工艺创新,创立了绝热层/复合材料壳体结构一体化缠绕高效制备的成型技术,解决了传统成

➤ First level: Intrinsic flexible epoxy resin

➤ Second: Soluble thermoplastic

➤ Third: Reactive thermoplastic particle

图7 (网络版彩色) 高强高韧环氧树脂的“三级增韧”机制

Figure 7 (Color online) “Three level toughening” mechanism of high strength and high toughness epoxy resin

型过程中增韧组分分布状态不可控、碳纤维磨损多、强度转化率低、成型效率低等突出问题。基于上述工作基础,形成的代表性产品工程包括:(1)在一系列国家科研项目的支持下,研制了大型复合材料气瓶(56 L/130 L)、发动机复合材料壳体、专用筒体、专用线轴等系列化产品,为满足国家重大需求做出了贡献;(2)在国家自然科学基金汽车联合基金重点项目和一系列企业横向项目支持下开展了大丝束碳纤维制备-树脂基体设计-成型工艺优化-汽车件制造的全链条设计,建立了碳纤维车身零部件低成本成型技术基础;(3)在中石油、中石化及北京市相关产业化项目的支持下,研发了以国产碳纤维为原料的连续抽油杆的低成本生产和工程应用技术,实现在中石油、中石化的腐蚀性油井、深井和超深井的规模推广应用。

6 结语与展望

北京化工大学的上述研究工作得到了国家自然科学基金重点项目、国家高技术研究发展计划等30余项项目的支持,在碳纤维专用树脂分子结构模拟设计及交联网络调控、碳纤维树脂基复合材料界面相容新机制的探究、碳纤维树脂基复合材料多级增韧增强方法学的构建、碳纤维高性能树脂基体的制备技术

发展及碳纤维树脂基复合材料成型工艺的创新及其产品工程等方面取得了一系列基础研究成果及关键技术突破。已获授权专利30余项,其中国防专利15项;发表论文60余篇,其中SCI论文40余篇。在航天、兵器、核工业、航发等众多国防工业部门的产品上应用,取得了相应的经济和社会效益,推动了碳纤维专用树脂在国防领域的全面国产化,相关成果在2014年接受了习近平总书记的视察,总书记以“举轻若重”高度评价所研发的碳纤维复合材料产品;并参加了“十二五”科技创新成就展、第二/三届军民融合展等国家级科技展览。项目成果在山东威海进行产业化转化,建成了国内最大的碳纤维专用树脂制造基地(5000吨/年)。

随着碳纤维树脂基复合材料在火箭、导弹、战斗机、大飞机、航天飞行器、卫星等上的广泛使用,以及航空、航天领域功能和结构件性能需求的不断提升,研发第三代综合性能(高强高模高韧)优良的先进复合材料,既是武器装备迅速发展的迫切需求,也是目前复合材料用树脂基体分子结构设计及性能调控研究的热点和难点,具有十分重要的科学意义与工程应用价值。北京化工大学将围绕第三代先进复合材料开发和应用的關鍵基础科学问题开展研究,以材料基因工程思想为指导,以复合材料的拉压性能对称性为目标,研制能与T1100级碳纤维界面相容的

E_a of curing increase

Thermal stability and curing activity increase

图8 (网络版彩色)3种异氰酸酯改性2E4MI的解封行为、固化行为以及它们之间的关系。(1) HDI-2E4MI/TMHDI-2E4MI一步解封产物与环氧基团的反应;(2) MDI-2E4MI一步解封产物与环氧基团的反应;(3) HDI-2E4MI/TMHDI-2E4MI两步解封产物与环氧基团的反应

Figure 8 (Color online) The deblocking process, curing process and their relationship for three kinds of isocyanate modified 2E4MI. (1) Reaction between epoxy and one-step deblocked product of HDI-2E4MI/TMHDI-2E4MI; (2) reaction between epoxy and one-step deblocked product of MDI-2E4MI; (3) reaction between epoxy and two-step deblocked product of HDI-2E4MI/TMHDI-2E4MI

高强高模高韧型系列化特种树脂基体;开展与树脂基复合材料制备方法和成型工艺优化等相关的基础问题研究,突破以提高压缩强度为核心的复合材料制备关键技术,建立第三代碳纤维树脂基复合材料理论计算和实验验证相结合的方法学,为新一代装备用碳纤维复合材料研制及应用奠定技术基础。

此外,复合材料的大规模应用已使其回收与二次再利用变得刻不容缓。北京化工大学将在可回收

利用树脂基体的设计与合成技术、复合材料热固性树脂基体的热裂解原理及碳纤维提取技术、以环境友好方式高通量制备高取向度回收碳纤维连续取向毡及其复合材料的工业级技术等方面开展工作,目标是建立回收碳纤维及其复合材料等的基本特性基础数据库,突破碳纤维复合材料回收再利用技术,使碳纤维复合材料成为全生命周期利用的典型材料,为促进碳纤维复合材料产业健康、持续发展作出贡献。

参考文献

- 1 Jin F L, Park S J. Preparation and characterization of carbon fiber-reinforced thermosetting composites: A review. *Carbon Lett*, 2015, 16: 67–77
- 2 Seo M K, Min B G, Park S J. Carbon fibers (II): Recent technical trends and market prospects of carbon fibers. *Carbon Lett*, 2008, 9: 324–339
- 3 Seo M K, Park S H, Kang S J, et al. Carbon fibers (III): Recent technical and patent trends. *Carbon Lett*, 2009, 10: 43–51
- 4 He H, Wang J, Li K, et al. Mixed resin and carbon fibres surface treatment for preparation of carbon fibres composites with good interfacial bonding strength. *Mater Des*, 2010, 31: 4631–4637
- 5 Hong J H, Park D W, Shim S E. A review on thermal conductivity of polymer composites using carbon-based fillers: Carbon nanotubes and carbon fibers. *Carbon Lett*, 2010, 11: 347–356
- 6 Li C, Strachan A. Molecular dynamics predictions of thermal and mechanical properties of thermoset polymer EPON862/DETDA. *Polymer*, 2011, 52: 2920–2928
- 7 Soni N J, Lin P H, Khare R. Effect of cross-linker length on the thermal and volumetric properties of cross-linked epoxy networks: A molecular simulation study. *Polymer*, 2012, 53: 1015–1019
- 8 Varshney V, Patnaik S S, Roy A K, et al. A molecular dynamics study of epoxy-based networks: Cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties. *Macromolecules*, 2008, 41: 6837–6842
- 9 Yang Q, Li X, Shi L, et al. The thermal characteristics of epoxy resin: Design and predict by using molecular simulation method. *Polymer*, 2013, 54: 6447–6454
- 10 Yang Q, Yang X P, Li X D, et al. The curing and thermal transition behavior of epoxy resin: A molecular simulation and experimental study. *RSC Adv*, 2013, 3: 7452–7459
- 11 Gao L, Zhang Q, Li H, et al. Effect of epoxy monomer structure on the curing process and thermo-mechanical characteristics of tri-functional epoxy/amine systems: A methodology combined atomistic molecular simulation with experimental analyses. *Polym Chem*, 2017, 8: 2016–2027
- 12 Zhang W, Yang Q, Zhong W, et al. Mechanism of modulus improvement for epoxy resin matrices: A molecular dynamics simulation. *React Funct Polym*, 2017, 111: 60–67
- 13 Gao L, Zhang Q, Guo J, et al. Effects of the amine/epoxy stoichiometry on the curing behavior and glass transition temperature of MWCNTs-NH₂/epoxy nanocomposites. *Thermochim Acta*, 2016, 639: 98–107
- 14 Zhang W, Yang Q, Deng X, et al. Improved interfacial properties of carbon fiber composites by building stress transition layer with carbon nanotubes. *Adv Polym Technol*, 2017, 36: 1–10
- 15 Zhang W, Li H, Gao L, et al. Molecular simulation and experimental analysis on thermal and mechanical properties of carbon nanotube/epoxy resin composites with different curing agents at high-low temperature. *Polym Composite*, 2017, 39: 945–954
- 16 Zhang Q, Bai G, Xiao W, et al. Effect of amine functionalized MWCNT-epoxy interfacial interaction on MWCNT dispersion and mechanical properties of epoxy-amine composites. *Polym Composite*, 2018, 40: 1–10
- 17 Chen W, Yu Y, Li P, et al. Effect of new epoxy matrix for T800 carbon fiber/epoxy filament wound composites. *Compos Sci Technol*, 2007, 67: 2261–2270
- 18 Liu D, Li G, Li B, et al. Establishment of multi-scale interface in interlayer-toughened CFRP composites by self-assembled PA-MWNTs-EP. *Compos Sci Technol*, 2016, 130: 53–62
- 19 Liu D, Li G, Li B, et al. *In-situ* toughened CFRP composites by shear-calender orientation and fiber-bundle filtration of PA microparticles at prepreg interlayer. *Composite Part A*, 2016, 84: 165–174
- 20 Liu D, Li B, Li G, et al. Tagged and enhanced interface of carbon fiber/epoxy by doping sizing agent with upconversion luminescent nanoparticles. *Mater Lett*, 2017, 196: 37–41
- 21 Jia X, Zhu J, Li W, et al. Compressive and tensile response of CFRP cylinders induced by multi-walled carbon nanotubes. *Compos Sci Technol*, 2015, 110: 35–44
- 22 Gang L, Jia X, Huang Z, et al. Prescribed morphology and interface correlation of MWNTs-EP/PSF hybrid nanofibers reinforced and toughened epoxy matrix. *Mater Chem Phys*, 2012, 134: 958–965
- 23 Vallés C, Beckert F, Burk L, et al. Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites. *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 2016, 54: 281–291
- 24 Bhuiyan M A, Pucha R V, Worthy J. Defining the lower and upper limit of the effective modulus of CNT/polypropylene composites

- through integration of modeling and experiments. *Compos Struct*, 2013, 95: 80–87
- 25 Majid J O, Mohammad H S, Mahdi S M, et al. Predicting Young's modulus of CNT-reinforced polymers. *Comput Mater Sci*, 2015, 108: 34–37
 - 26 David W, Lukasz F. Effect of CNT waviness and van der Waals interaction on the nonlinear compressive behaviour of epoxy/CNT nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 2015, 115: 52–59
 - 27 Gong L, Kinloch I A, Young R J, et al. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite. *Adv Mater*, 2010, 22: 456–463
 - 28 Young R J, Kinloch I A, Gong L, et al. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos Sci Technol*, 2012, 72: 1459–1476
 - 29 Jia X, Zheng J, Lin S, et al. Highly moisture-resistant epoxy composites: An approach based on liquid nano-reinforcement containing well-dispersed activated montmorillonite. *RSC Adv*, 2015, 5: 44853–44864
 - 30 Jia X, Li G, Liu B, et al. Multiscale reinforcement and interfacial strengthening on epoxy-based composites by silica nanoparticle-multiwalled carbon nanotube complex. *Composite Part A*, 2013, 48: 101–109
 - 31 Zhang Q, Liang S, Sui G, et al. Influence of matrix modulus on the mechanical and interfacial properties of carbon fiber filament wound composites. *RSC Adv*, 2015, 5: 25208–25214
 - 32 Xu P, Yu Y, Liu D, et al. Enhanced interfacial and mechanical properties of high-modulus carbon fiber composites: Establishing modulus intermediate layer between fiber and matrix based on tailored-modulus epoxy. *Compos Sci Technol*, 2018, 163: 26–33
 - 33 Garcíañegrete C A, Mc J D H, Blasco J, et al. STEM-in-SEM high resolution imaging of gold nanoparticles and bivalve tissues in bio-accumulation experiments. *Analyst*, 2015, 140: 3082–3089
 - 34 Guivar J A R, Sanches E A, Bruns F, et al. Vacancy ordered γ -Fe₂O₃ nanoparticles functionalized with nanohydroxyapatite: XRD, FTIR, TEM, XPS and Mössbauer studies. *Appl Surf Sci*, 2016, 389: 721–734
 - 35 Bonifacio C S, Carenco S, Wu C H, et al. Thermal stability of core-shell nanoparticles: A combined *in situ* study by XPS and TEM. *Chem Mater*, 2015, 27: 6960–6968
 - 36 Ding B, Tian Y, Pan Y, et al. Recording the dynamic endocytosis of single gold nanoparticles by AFM-based force tracing. *Nanoscale*, 2015, 7: 7545–7549
 - 37 Koten M A, Pinaki M, Shield J E. Core-shell nanoparticles driven by surface energy differences in the Co-Ag, W-Fe, and Mo-Co systems. *Part Part Syst Char*, 2015, 32: 848–853
 - 38 Andreou C, Neuschmelting V, Tschaharganeh D F, et al. Imaging of liver tumors using surface-enhanced raman scattering nanoparticles. *ACS Nano*, 2016, 2016: 5015–5026
 - 39 Zhang R, Xie R, Liu D, et al. Nanoporous fibers built with carbon-bound SiO₂ nanospheres via electrospinning and calcination. *Mater Des*, 2017, 130: 231–238
 - 40 Zhang R, Shang T, Yang G, et al. Direct fabrication of hybrid nanofibres composed of SiO₂-PMMA nanospheres via electrospinning. *Colloids Surf B*, 2016, 144: 238–249
 - 41 Jia X, Listak J, Witherspoon V, et al. Effect of matrix molecular weight on the coarsening mechanism of polymer-grafted gold nanocrystals. *Langmuir*, 2010, 26: 12190–7
 - 42 Jia X L, Zhang R, Cai Q, et al. A method to prepare inorganic porous nanofibers (in Chinese). PRC Patent, CN105297183A. 2016 [贾晓龙, 张苒, 蔡晴, 等. 一种无机多孔纳米纤维的制备方法. 中国专利, CN105297183A. 2016]
 - 43 Jia X L, Yang G, Yang X P, et al. A method to prepare beaded nanofibers (in Chinese). PRC Patent, CN103643337A. 2014 [贾晓龙, 杨光, 杨小平, 等. 一种串珠状纳米纤维的制备方法. 中国专利, CN103643337A. 2014]
 - 44 Jia X, Li W, Xu X, et al. Numerical characterization of magnetically aligned multiwalled carbon nanotube-Fe₃O₄ nanoparticle complex. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 3170–3179
 - 45 Li P, Liu D, Zhu B, et al. Synchronous effects of multiscale reinforced and toughened CFRP composites by MWNTs-EP/PSF hybrid nanofibers with preferred orientation. *Composites Part A*, 2015, 68: 72–80
 - 46 Jia X, Liu B, Huang L, et al. Numerical analysis of synergistic reinforcing effect of silica nanoparticle-MWCNT hybrid on epoxy-based composites. *Composite Part B*, 2013, 54: 133–137
 - 47 Jia X L, Xu X J, Cao Y, et al. A method to prepare aligned carbon nanotube films (in Chinese). PRC Patent, CN105565295 A. 2016 [贾晓龙, 徐先娟, 曹阳, 等. 一种取向碳纳米管薄膜的制备方法. 中国专利, CN105565295 A. 2016]
 - 48 Jia X L, Li W S, Yang X P, et al. A method to prepare magnetic carbon nanotubes (in Chinese). PRC Patent, CN103922307 A. 2014 [贾晓龙, 李武胜, 杨小平, 等. 一种磁性碳纳米管及其制备方法. 中国专利, CN103922307 A. 2014]
 - 49 Li W, Shang T, Yang W, et al. Effectively exerting the reinforcement of dopamine reduced graphene oxide on epoxy-based composites via strengthened interfacial bonding. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 13037–13050

- 50 Jia X L, Zheng J Y, Yang X P, et al. A method to prepare composite with good barrier performance (in Chinese). PRC Patent, CN 103642176 A. 2014 [贾晓龙, 郑峻译, 杨小平, 等. 一种高阻隔性复合材料的制备方法. 中国专利, CN103642176 A. 2014]
- 51 Ji J, Sui G, Yu Y, et al. Significant improvement of mechanical properties observed in highly aligned carbon-nanotube-reinforced nanofibers. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 4779–4785
- 52 Jia X, Zeng Z, Li G, et al. Enhancement of ablative and interfacial bonding properties of EPDM composites by incorporating epoxy phenolic resin. *Composites Part B*, 2013, 54: 234–240
- 53 Yang X P, Li G, Li P, et al. A method to prepare carbon fiber matrix composites toughened by nanofiber (in Chinese). PRC Patent, CN101007443. 2007 [杨小平, 李刚, 李鹏, 等. 纳米纤维增韧碳纤维树脂基复合材料的制备方法. 中国专利, CN101007443. 2007]
- 54 Li G, Li P, Yang X P, et al. A method to prepare CFRP reinforced and toughened by aligned MWCNTs hybrid nanofibers (in Chinese). PRC Patent, CN102794952A. 2012 [李刚, 李鹏, 杨小平, 等. 一种具有高度取向 MWCNTs 的杂化纳米纤维同步增强增韧 CFRP 复合材料的制备方法. 中国专利, CN102794952A. 2012]
- 55 Li G, Yu Y, Li P, et al. Inhomogeneous toughening of carbon fiber/epoxy composite using electrospun polysulfone nanofibrous membranes by *in situ* phase separation. *Compos Sci Technol*, 2008, 68: 987–994
- 56 Li G, Huang Z, Li P, et al. Curing kinetics and mechanisms of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy/amine systems using isothermal DSC and NIR. *Thermochim Acta*, 2010, 497: 27–34
- 57 Li G, Huang Z, Xin C, et al. Morphology evolution of polysulfone nanofibrous membranes toughened epoxy resin during reaction-induced phase separation. *Mater Chem Phys*, 2009, 118: 398–404
- 58 Lubineau G, Rahaman A. A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous-fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements. *Carbon*, 2012, 50: 2377–2395

Summary for “碳纤维树脂基复合材料的高性能化”

Performance improvement in carbon fiber reinforced polymer-based composites

Xiaolong Jia, Xianhua Huan, Pengfei Qi, Gang Sui, Gang Li, Yunhua Yu & Xiaoping Yang*

State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: yangxp@mail.buct.edu.cn

As the key strategic materials for national security, carbon fibers (CF) and CF reinforced composites must be independently guaranteed. Among them, the amount of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) composite material accounts for more than 70% of carbon fiber composites. Resin matrix (content over 35 wt%) is one of the two basic materials of CF reinforced polymer composites, which directly determine the service performance and processing of the composites. The Advanced Composites Center (ACC) in Beijing University of Chemical Technology (BUCT) has carried out a series of fundamental and engineering research solve problems about how to prepare domestic high-performance resin matrix for carbon fiber with the aim of meeting the national strategic needs. ACC research team has made great progress in promoting domestic carbon fiber application and the innovation of high-performance domestic CF reinforced polymer composites. Since 2005, ACC research team have developed the resin matrix system and composites which are compatible with Toray T700/T800/T1000 carbon fibers and M40J, M55J high-modulus carbon fibers, and suitable for forming process with wide viscosity range. A series works have been conquered to promote the development of domestic carbon fibers from “usable” to “easy-to-use”. Research results have significantly improved the performance of domestic carbon fiber reinforced composites, optimized the preparation technology, and guaranteed the design and supporting capability of advanced weapons.

In this paper, the research achievements and technical breakthroughs on CF reinforced polymer-based composites done by ACC research team in recent 10 years are summarized. The details include: (1) The cross-linking structure simulation of resin molecules used for CF. (2) Prediction of the relationship between molecular structure and properties of resins through molecule simulation method. (3) The new mechanism of “double interface/double interphase” and modulus transition layer for carbon fiber reinforced polymer composites. (4) The multiscale toughening and reinforcing methodologies of interfacial phases of carbon fiber reinforced polymer matrix composites. (5) *In situ* characterization of interface between carbon fiber and resin matrix composites through fluorescence matter. (6) Innovation of methodology for multi-stage/multi-scale toughening and strengthening of carbon fiber reinforced polymer composites. (7) Innovation in preparation technology of high performance resin materials used for carbon fiber. (8) Processing technology innovation and the related product engineering of CF reinforced polymer composites.

The above-mentioned research works of BUCT have been supported by more than 30 projects, such as the National Military and Civilian Population Matching Project, the National Natural Fund Key Project and the National High Technology Research and Development Program (863) of China. And research results have been used in many key defense models of national defense industries, such as aerospace, weapons, nuclear industry, and aviation and so on. It has achieved considerable economic and social benefits and promoted the nationalization process of carbon fiber resin in the field of national defense.

In the end, the development trend on high-performance CF reinforced polymer composites is generally prospected. And ACC research team will also tireless promote the whole life cycle usage of CFRP materials and contribute to the healthy and sustainable development of CFRP industry.

CF reinforced polymer composites, resin matrix, performance improvement, molecular structure design, interface compatibility, multiscale toughening and strengthening, composite processing

doi: 10.1360/N972018-00842