参赛学生姓名: 张可
中学: 广州市第六中学
省份: 广东省
国家/地区: 中国
指导老师姓名: 陈文多、谭超嫦
指导老师单位:中山大学材料学院、广州市第六中学
论文题目: 基于前端开环易位聚合的 CFRP 构件
太空 3D 打印原位修复机理研究

基于前端开环易位聚合的 CFRP 构件太空 3D 打印原位修复机理研究

张可

针对航天器在轨维护对碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)快速、低能耗修复的迫切需求,本研究提出了一种基于前端开环易位聚合(FROMP)与连续纤维直写式 3D 打印相结合的航天器在轨原位修复新方法。以双环戊二烯(DCPD)为反应单体,通过调控催化剂与抑制剂配比,实现了在模拟真空环境下可控自蔓延快速固化,成功制备出连续碳纤维增强聚双环戊二烯复合材料(CF/DCPD),并系统研究了纤维体积分数对前端传播特性及材料力学性能的影响机制。

在工艺层面,构建了打印—固化一体化实现路径,开发了有支撑逐层打印和无支撑悬空打印两种模式,可适应从平面到复杂空间结构的多样化修复需求。模拟真空环境下的验证结果表明,修复构件固化度超过90%,修复后力学性能与原构件相当,且修复能耗较传统热压罐工艺降低了约六个数量级。

本研究最终形成了涵盖材料创新、装备研发、工艺实现和机理揭示的完整技术体系,为航天器热固性复合材料的在轨可靠修复提供了自主、高效、可持续的系统解决方案,对航天器服役寿命延长和在轨任务适应能力提升具有重要的应用价值。

关键词:前端开环易位聚合、连续纤维直写打印、航天器在轨修复、 碳纤维增强复合材料、双环戊二烯

目 录

1.	研究背景	1
	1.1 航天器结构损伤特征及在轨修复需求	2
	1.2 太空增材制造及在轨修复的现状与挑战	4
	1.3 FROMP 材料体系的优势与太空适应性	5
	1.4 科学问题和研究目的	8
	1.5 研究思路的形成与可行性验证	9
2.	研究方案与修复方法	.11
	2.1 研究方案与研究内容	.11
	2.1.1 研究方案	.11
	2.1.2 研究内容	.13
	2.2 CF/DCPD 修复材料制备方法	.15
	2.2.1 实验原料和试剂	.15
	2.2.2 DCPD 树脂的制备	.15
	2.2.3 CF/DCPD 复合材料丝束制备	.16
	2.2.4 CF/DCPD 复合材料丝束表征	.17
	2.3 CF/DCPD 复合材料修复模式	.18
	2.3.1 有支撑逐层打印修复	.19
	2.3.2 无支撑悬空打印修复	.19
3.	实验结果与讨论	.21
	3.1 碳纤维特性与工艺参数对 CF/DCPD 修复材料的影响规律	.21

3.1.1 碳纤维体积分数对前端聚合行为的影响规律21
3.1.2 碳纤维浸渍时间对界面结合强度的影响规律23
3.2 CF/DCPD 材料模拟在轨修复效能分析24
3.2.1 逐层 3D 打印及修复25
3.2.2 无支撑 3D 打印及修复26
3.2.3 空间结构件的修复29
3.2.4 真空环境下的 3D 打印30
3.3 CF/DCPD 模拟在轨修复构件的性能表征31
3.3.1 模拟构件固化度和玻璃化转变温度31
3.3.2 模拟构件微观结构和界面形貌32
3.3.3 模拟构件的力学性能33
3.3.4 模拟修复过程的能耗表征35
4. 结论
参考文献
致谢42
Co. KiV

1. 研究背景

太空是人类探索的终极疆域,却以其极端环境无情地考验着航天器的耐久极限。长期在轨运行中,航天器犹如孤独的远征者,持续遭受空间碎片与微陨石的超高速撞击、数千次剧烈的高低温循环,以及强紫外与高能粒子的辐照[1][2]。这些因素极易导致其关键承力结构,尤其是广泛应用的碳纤维增强树脂基复合材料(Carbon Fibre Reinforced Plastics, CFRP)出现裂纹、穿孔或分层等损伤。若得不到及时处理,轻则削弱性能,重则可能引发任务失败甚至灾难性事故。

传统应对方式极为有限:要么任务降级、带病运行直至失效;要 么依赖航天员冒险出舱维修。这两种方式代价高昂且难以持续,而未 来的深空任务更无法依赖地面支援。因此,发展航天器在轨自主修复 能力,让其能够"自我愈合",已成为保障长期可靠运行、提升任务 弹性的必然选择^{[3][4]}。这促使我们思考:能否开发一种类似"微创手 术"的智能修复技术?即依托自身携带或专门投送的修复机器人,对 损伤区域进行精准、快速的原位修复。

挑战在于 CFRP 作为热固性复合材料,其修复过程需在有限能源条件下实现快速作业,并同时适应复杂异形结构与保证修复强度。现有地面修复工艺(如热压罐)存在能耗高、周期长、设备庞大等问题,难以适用于太空环境。正是在这一技术瓶颈背景下,一种基于"前端开环易位聚合(Frontal Ring-Opening Metathesis Polymerization,FROMP)"制备的新型材料体系展现出显著优势[5][7]。该体系凭借其自蔓延特性,可在局部引发后依靠反应释放的热量自主完成固化过程,无需外部持续供能,能耗较传统方法降低数个数量级,高度契合太空环境中能源稀缺的应用需求。

因此,我们提出设想:将 FROMP 的低能耗、快速固化优势与 3D 打印的自由成型能力结合,构建"边打印边固化"的智能修复系统,并由在轨机器人执行操作,以突破 CFRP 在轨修复的关键瓶颈。本研究正是在此背景下展开,旨在探索基于 FROMP 与连续纤维 3D 打印的融合技术,为未来航天器自主维护提供高效、低耗、可靠的解决方案,从而为人类探索更深远宇宙奠定坚实基础。

1.1 航天器结构损伤特征及在轨修复需求

航天器在轨长期服役时,会面临多源环境因素的综合作用。首先,空间碎片与微小陨石高速撞击是最直接的损伤来源,如图 1-1 所示。相关研究表明,直径仅数毫米的微陨石,在超高速飞行条件下即可对航天器外壳产生微孔、裂纹甚至穿透性损伤。其次,真空环境与强烈的热循环作用,会加速材料的热疲劳与老化^[2]。例如,航天器每完成一次昼夜交替,就要经历上百摄氏度的温差,长期作用下极易导致材料层间剥离与界面脱粘。此外,紫外辐射和高能粒子轰击也会使聚合物基体发生链断裂或交联反应,从而引发性能退化^[4]。



图 1-1. 太空碎片和微小陨石撞击引起航天器结构损伤

对于 CFRP 构件而言,其典型损伤模式包括:① 基体树脂开裂与局部脆断,导致载荷传递受阻;② 碳纤维断裂或拔出,使承力性能显著下降;③ 层间分层与孔洞缺陷,削弱整体刚度与强度。跟金属材料不同的是,CFRP一旦出现损伤,几乎无法用传统机械修补手段或焊接工艺恢复其原本的力学强度。这种损伤后的不可逆性,在航天器在轨任务中会带来直接的风险,不仅局部功能会失效,还可能引发结构振动加剧、密封性能下降等连锁反应,甚至导致任务中断。



图 1-2. 传统在轨维修方式

在实际太空飞行任务中,受损航天器无法带伤返回地球,技术层面不具备操作性。传统在轨维修均依赖航天员通过舱外作业进行维修(图 1-2),舱外作业则存在高风险和低效率的问题,且受限于工具和工艺,基本采用部件直接替换的方式完成故障修复,难以在轨实现复杂损伤的修复。随着航天器朝着长期在轨与规模化组装方向发展,结构的"自主修复"能力已成为决定其服役寿命和可靠性的关键[4]。因此,发展适配太空环境的 CFRP 原位修复新技术,不仅能避免冗余

备件携带、降低任务成本,还能显著提高航天器在轨任务的持续性与 安全性。

1.2 太空增材制造及在轨修复的现状与挑战

近年来,太空增材制造(Additive Manufacturing, AM)逐渐成为解决在轨维修与制造问题的重要技术路径。与传统机加工方式相比,增材制造在材料、工艺和结构设计方面更具灵活性。通过逐层沉积材料实现复杂构件的成型,显著节省携带备件的重量与体积,并且在出现损伤时能够快速生成替代部件或直接完成原位修复^{[8]-[10]}。

随着太空探索任务向长期化、复杂化推进,太空增材制造的战略价值日益凸显,目前美国、中国等主要航天国家,均已结合自身航天任务需求开展针对性研究。美国 NASA 率先在国际空间站开展聚合物 3D 打印实验,验证了在微重力环境下热塑性材料成型的可行性。即欧洲航天局则开展了金属与复合材料打印在轨应用的相关研究,为未来支持大型结构与功能部件的自主制造提供关键技术支撑。我国将太空增材制造作为支撑长期在轨任务与深空探测的关键技术方向,依托长征五号 B 运载火箭的高可靠近地运载能力,已构建起从基础研究到应用验证的系统性研发框架,并在材料制备、设备研制和应用验证等多个核心环节取得突破性进展,如图 1-3 所示。国内多个商业航天公司也在探索太空原位制造技术的应用,并计划在未来的深空探测任务中部署 3D 打印技术以制造和修复 CFRP 构件[12][13]。

然而,现有的太空增材制造研究大多集中于热塑性塑料与金属,尚未能在 CFRP 构件修复上实现关键性突破。主要困难在于复合材料的构成复杂,纤维与基体需要同时保证成型与结合;另一方面太空环境对增材工艺也提出了特殊要求[11]。在真空与微重力条件下,材料的

流动性、固化反应速率以及界面粘结质量都会受到影响,从而导致成型缺陷与力学性能下降。此外,在轨修复过程必须兼顾快速性与可靠性,但传统热固化树脂体系普遍存在固化周期长、能耗高、工艺受限等问题,难以满足在轨修复的即时性需求。



图 1-3. 中国长征五号 B 运载火箭上的 CFRP 材料 3D 打印实验

CFRP 构件修复的特殊挑战还在于如何实现损伤区域界面的有效重建。仅仅依靠基体填充往往不足以恢复纤维断裂后的力学性能,而纤维与树脂界面粘结的不足,会导致修复件在后续载荷作用下再次失效^[14]。因此,迫切需要寻找一种能够在低能耗条件下快速固化、并与碳纤维形成牢固界面的新型聚合物体系,从根本上突破 CFRP 构件在轨修复的材料瓶颈。

1.3 FROMP 材料体系的优势与太空适应性

前端开环易位聚合,简称前端聚合,是近年来高分子和复合材料领域的重要前沿方向。与传统热固化工艺相比,FROMP 最大优势在于其快速、低能耗的固化特性[15][16]。FROMP 通过自蔓延聚合放出的热量,将液体单体在短时间内转化为交联聚合物,如图 1-4 所示。反应初期只需一次性外部供能激发,随后依赖聚合过程自身释放的热量

即可维持反应波前传播,从而实现材料的整体固化。这种边反应、边传播的自蔓延特性,使其能够在数秒到数分钟内完成聚合物网络的成型,而能耗和固化时间较传统热压罐或高压釜工艺可降低几个数量级。

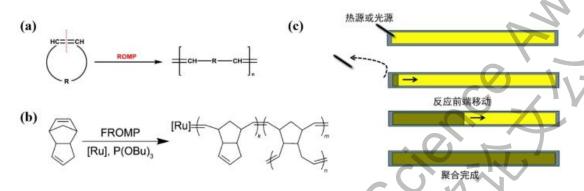


图 1-4. (a) 开环易位聚合, (b) 前端开环易位聚合, (c) 反应自蔓延过程

在反应体系选择上,常见的 FROMP 单体包括双环戊二烯 (DCPD)、降冰片烯和环辛烯等,其中 DCPD 因聚合焓高、反应速率快、化学与力学性能稳定,被认为是最具代表性的候选材料。在催化剂方面,以钌系 Grubbs 催化剂最为典型,可在温和条件下实现高效活化[17][19]。通过 FROMP 合成的聚双环戊二烯 (pDCPD) 是一种交联热固性聚合物,兼具高韧性、高刚度、耐冲击和耐化学腐蚀等性能,已展现出在高性能复合材料领域的应用潜力。

然而,纯 FROMP 聚合物在抗拉强度方面仍存在不足,难以单独满足工程应用需求。因此,研究者将其与碳纤维复合以制备 CFRP,弥补力学性能短板。典型如 Scott R. White 课题组^[20],利用真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺将 DCPD 单体注入碳纤维预浸体,再通过前端聚合实现快速固化,制得高性能 CFRP 板材,如图 1-5 所示。碳纤维的加入不仅增强了复合材料强度,还改善了自蔓延反应的稳定性,使其具备更高的工程适应性。

在前端聚合制备过程中,由于无需高温高压设备和复杂溶剂环境,即可获得高性能聚合物,因此其在太空环境中具有显著的可操作性优

势。结合 3D 打印工艺(图 1-6),能够实现复合材料的快速成型与复杂结构的制造,避免了传统固化工艺在真空环境中面临的树脂流动性问题。边打印边固化的修复方式不仅提高了效率,也大幅降低了能耗和工艺复杂度,为在轨修复提供了全新的解决思路^{[21][22]}。

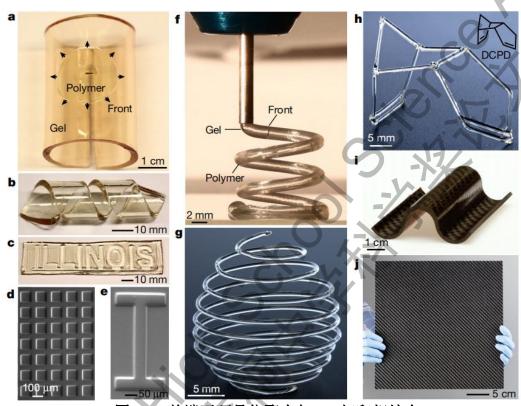


图 1-5. 前端开环易位聚合与 3D 打印相结合

对于太空应用而言,FROMP 的适应性尤为突出:低能耗特性契合航天器有限能源条件,减少对复杂加热系统的依赖;快速固化保证损伤结构能在短时间内恢复力学性能,满足任务连续性需求;良好的纤维/树脂界面重建能力,有助于修复 CFRP 损伤区域的力学完整性;潜在自愈合特性可延缓次级损伤的累积[²³][²⁴]。尽管 ROMP 技术已展现出显著优势,,但将其应用于太空环境时,仍存在聚合动力学、催化剂稳定性及反应波传播行为等未解难题,以及微重力和真空条件可能导致反应不均匀或波前淬灭。因此,深入研究其在轨固化机理与工艺窗口,是推动 CFRP 构件太空原位修复落地的关键。

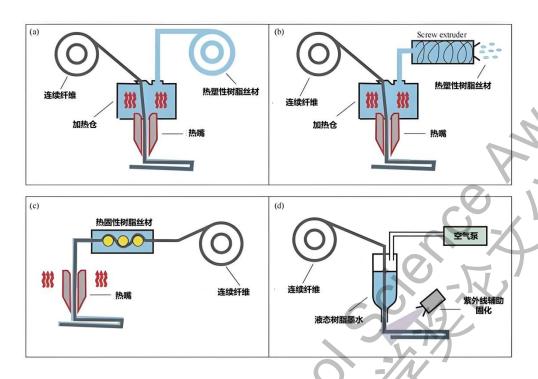


图 1-6. 连续碳纤维增强材料打印原理及设备: (a),(b)原位浸渍熔融沉积;(c)液态沉积成型;(d)直写式成型

碳纤维增强双环戊二烯树脂基复合材料(CF/DCPD)在轨修复中表现出独特优势: DCPD 具有高反应活性和高聚合焓,能够实现快速、稳定的 FROMP 反应,克服了传统环氧树脂活性不足、难以在轨固化的局限^[15];碳纤维增强显著提升了复合材料的力学性能,使修复区域具备较高的强度与韧性,能够承受长期空间服役中的复杂载荷与冲击环境。二者结合,不仅保证了修复效率,还能恢复甚至提升结构整体性能。因此,<u>CF/DCPD</u>体系被认为是当前最具潜力的在轨增材制造与结构修复材料体系。

1.4 科学问题和研究目的

针对航天器在轨维护中碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)构件的快速修复需求,传统修复方式存在修复难度大、模具依赖性高、能耗大、耗时长等瓶颈,难以满足深空探测和长期服役的需求。前端开环易位聚合(FROMP)体系,尤其是基于快速固化双环戊二烯

(DCPD)这种低收缩、高韧性、高活性树脂的碳纤维复合材料 (CF/DCPD),在"低能耗—快速固化—边打印边固化—适应复杂结构"等方面展现出重要潜力。本研究将围绕以下核心科学问题展开:

- (1) 复杂环境下 FROMP 聚合动力学规律;
- (2) FROMP 成型过程对 CFRP 损伤区域界面结合性的影响;
- (3) 修复后 CFRP 构件的力学性能恢复规律。

围绕上述科学问题,课题的总体目标是:研究 FROMP 在复杂环境条件下的聚合动力学规律,通过实验与建模结合,优化 CF/DCPD 体系配方和固化窗口;揭示快速固化树脂在纤维/基体界面中的渗透、粘结与交联作用,构建界面结合的构效关系模型,明确材料—工艺—性能之间的内在联系;利用连续纤维或短切纤维浸渍铺覆 3D 打印,结合 FROMP 的"边打印边固化"特性,突破传统模具限制,实现复杂 CFRP 构件的快速成型与高效修复,系统评估修复后构件的强度、韧性等关键性能指标,为构建面向航天器在轨原位修复的材料与工艺新路径奠定基础,并为提升航天器长寿命服役能力与自主运维水平提供关键技术支撑。

1.5 研究思路的形成与可行性验证

通过文献调研,我们发现现有复合材料修复技术,如胶粘剂、热压罐和紫外/热固化 3D 打印等,均难以满足太空修复对强度、能耗和效率的综合要求。FROMP 技术,尤其是 DCPD 体系,以其高活性和低能耗特性显示出潜力,但此前研究多限于地面模压成型,其与 3D 打印结合应用于太空环境仍属空白,这也成为本研究的创新起点。针对该方向,我们首先围绕 CF/DCPD 修复材料的制备和打印-固化匹配两个关键问题开展了预实验:

- (1) CF/DCPD 修复材料的制备。通过优化 DCPD 树脂的配方, 实现了FROMP过程的稳定进行,有效控制了反应速率;在此基础上, 引入连续碳纤维,我们成功制备出 CF/DCPD 修复材料,通过实验发 现通过提高碳纤维含量,可显著提升修复材料的力学性能。
- (2) CF/DCPD 修复材料的打印-固化协同。通过精确协同前端开环易位聚合的反应速率与 3D 打印速度,实现了边打印-边固化的工艺目标;分别采用有支撑与无支撑直写式 3D 打印方式,成功模拟出在轨环境下航天器零部件及桁架结构的修复过程。

这些探索性实验的成功,给予了我极大的信心,证明"FROMP+直写打印"这条路不仅想法新颖,而且切实可行。在此基础上,我们才进一步规划并开展了如下所示的系统性的研究方案。

2. 研究方案与修复方法

2.1 研究方案与研究内容

2.1.1 研究方案

基于前端开环易位聚合(FROMP)的 CFRP 构件太空在轨 3D 打印原位修复方案如图 2-1 所示。

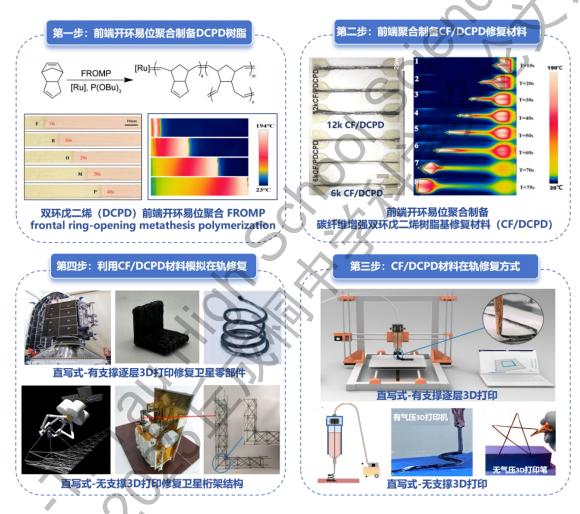


图 2-1. 基于前端开环易位聚合的 CFRP 构件在轨 3D 打印原位修复方案

我们设计了一套一体化低能耗修复工艺,用于模拟在轨航天器的修复流程。具体实验步骤如下:

(1)基于前端开环易位聚合(FROMP)方法制备 DCPD 树脂, 并进一步制得连续碳纤维增强 DCPD 树脂基复合材料(CF/DCPD),

作为修复材料;

- (2) 采用直写式有支撑 3D 打印和直写式无支撑 3D 打印两种方式,分别模拟航天器零部件及桁架等支撑结构的在轨修复;
- (3) 对修复机理进行深入探究,并对修复后的结构性能进行系统评估。

具体技术路线如图 2-2 所示。

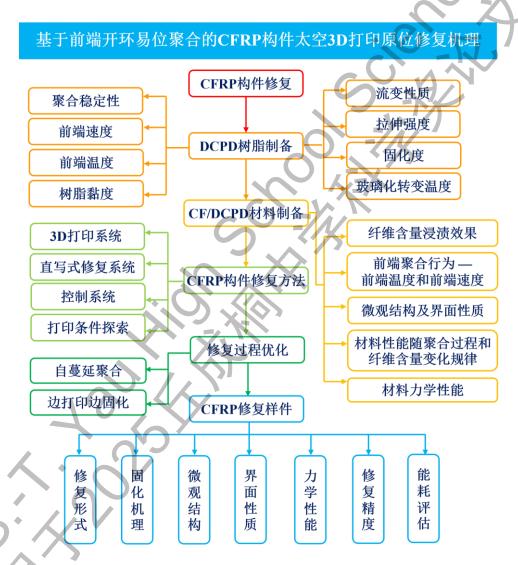


图 2-2. 修复方案技术路线

整个修复方案包含以下 4 个步骤:

(1) 开发适用于太空环境的 DCPD 树脂修复材料。前端开环易位聚合(FROMP) 反应通过局部点引发触发树脂自蔓延聚合,因此,

实现稳定的前端聚合是获得高性能修复材料的关键前提。通过优化反应体系配方与聚合条件,实现对聚合前端温度与前端传播速度的稳定控制,并系统研究上述因素对材料固化度、玻璃化转变温度及力学性能的影响规律,最终实现在模拟太空修复过程中对 DCPD 树脂前端开环易位聚合行为的精确调控。

- (2) 开发适用于太空修复的碳纤维增强 DCPD 树脂基复合材料 (CF/DCPD)。将单体双环戊二烯与连续碳纤维束浸渍复合,制备快速固化、力学性能优异的 CF/DCPD 复合材料,探究碳纤维含量对 CF/DCPD 材料力学性能的影响规律。
- (3)结合快速固化与直写式 3D 打印技术,模拟 CFRP 构件的太空在轨修复过程。设计并组装连续纤维浸渍-逐层沉积 3D 打印装置及无支撑 3D 打印装置,通过精确调控打印速度与前端开环易位聚合(FROMP)速率之间的协同关系,实现 CF/DCPD 复合材料在打印过程中同步固化,从而完成 CFRP 构件的高效修复。
- (4)修复机理研究与修复样件性能评估。系统研究纤维含量、树脂粘度及修复条件等因素对前端温度、前端传播速度、树脂固化度、玻璃化转变温度、复合材料界面特性、力学性能及能耗的影响规律,揭示复合材料的微观结构演变过程,阐明其固化机理,进而建立 CFRP 复合材料的组分-结构-性能之间的构效关系。

2.1.2 研究内容

本研究的主要内容包括:

(1) 用于修复的 CF/DCPD 材料制备与配方优化

开展纯 DCPD 树脂及 CFRP 修复材料的制备,重点优化适用于 前端开环易位聚合的树脂体系。采用热引发方式,以第二代 Grubbs 催 化剂搭配亚磷酸盐或苯基环己烷作为抑制剂,通过调控催化剂与抑制剂比例,实现对聚合前端速率和温度的控制^[18]。系统测试树脂固化度、玻璃化转变温度、流变性能、拉伸与弯曲强度、层间剪切强度及断裂伸长率,据此优化树脂配方,并为后续 CFRP 材料的 3D 打印制备提供基础。

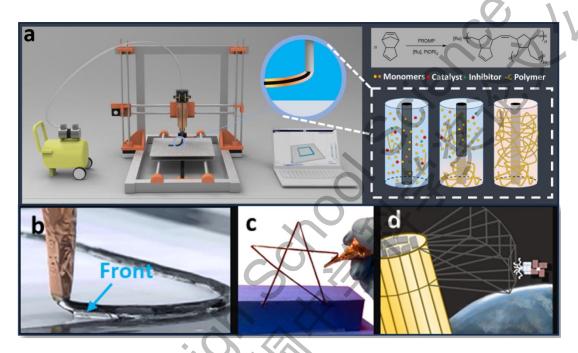


图 2-3. 基于前端开环易位聚合的 CFRP 构件太空 3D 打印原位修复技术: (a) 基于前端开环易位聚合的 CF/DCPD 材料 3D 打印机及固化原理, (b) 有支撑逐层打印, (c) 无支撑悬空打印, (d) 航天器在轨修复场景示意图。

(2) CF/DCPD 复合材料 3D 打印工艺开发

开发了直写式 3D 打印工艺,实现了 CF/DCPD 材料的打印-固化一体化成型。设计了两种打印模式(图 2-3):有支撑逐层打印与无支撑悬空打印。有支撑模式适用于航天器零部件的制造与损伤构件的替换;无支撑模式则面向舱外机械臂对桁架等复杂空间结构的在轨修复[^{25][27]}。在此基础上,我们研制出适用于太空机械臂操作的专用打印头系统,实现了树脂与碳纤维的同步挤出与充分浸润。依托 DCPD 树脂的室温液态特性,通过精确协同前端聚合反应速率与打印速度,确

保打印过程中的实时固化,显著提高成型效率,降低树脂消耗,有效 克服传统熔融沉积成型在复合材料制造中的局限性。

(3) 固化机理与修复性能研究

制备 CFRP 3D 打印试样,系统研究纤维含量、树脂配方、粘度及聚合参数对前端温度与速率、固化度、玻璃化转变温度、界面性能、层间粘结强度及宏观力学性能的影响。结合 SEM、DSC 等测试手段,阐明固化反应机制与微观结构演变规律,建立材料结构-性能关联模型,为配方设计与工艺优化提供理论依据,并基于实验结果反馈调整聚合条件,实现工艺的闭环优化。

2.2 CF/DCPD 修复材料制备方法

2.2.1 实验原料和试剂

表 2-1 实验原料及试剂

9.21				
试剂名称	试剂规格	试剂厂商		
双环戊二烯(DCPD)	2.5L,96%,含 0.03%BHT 稳定剂	阿拉丁 Aladdin		
5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB)	25mL, > 98%	阿拉丁 Aladdin		
亚磷酸三丁酯(TBP)	100mL, 93%	阿拉丁 Aladdin		
吉布斯二代催化剂(GC2)	1 g	阿拉丁 Aladdin		
苯基环己烷	100 mL, > 97%	梯希爱 TCI		
碳纤维丝束	1k	日本东邦		
碳纤维丝束	3k	日本东邦		
碳纤维丝束	6k	日本东邦		
碳纤维丝束	12k	日本东邦		

本节聚焦连续碳纤维(CF)与 DCPD 树脂复合 3D 打印丝束的制备工艺及性能调控。将 DCPD 混合液与不同含量(0-60 wt%)的碳纤维丝束浸润,通过静态浸渍过程,确保树脂充分包裹纤维;

在浸渍过程中,树脂逐步预聚成小分子聚合物,黏度逐渐增大;待树脂达目标黏度后,采用电阻丝局部热引发,通过红外热像仪实时监测前端温度和前端速度,量化纤维含量对聚合动力学的影响;将固化后的哑铃型样条进行拉伸测试,获取强度/模量数据;结合断口 SEM 观测,揭示纤维-基体界面结合状态与失效机制,为太空打印工艺参数提供理论支撑。表 2-1 是本研究制备基于前端聚合的树脂基复合材料所需要使用的实验原料及试剂的规格信息。

2.2.2 DCPD 树脂的制备

本研究以 DCPD 为树脂单体,其熔点为 30℃,常温下为固态,不利于浸渍。为此,将 DCPD 在 50℃下熔融后加入 5wt%的共聚单体 ENB 以降低熔点,使体系在室温保持液态。 DCPD 与 ENB 质量比固定为 95:5。采用格拉布斯二代催化剂 GC2 作为催化剂,其与 DCPD 的摩尔比为 1:10000;以苯基环己烷为溶剂,磷酸三丁酯 TBP 为抑制剂,TBP/GC2 摩尔比在 0~3 之间。为便于操作并提高称量精度,预先配置一定浓度的 GC2 和 TBP 溶液,按需取用。

针对抑制剂对自引发时间的影响,系统配制了 13 组不同TBP/GC2 比例的溶液开展实验,其中 TBP/GC2 (mol/mol) 配制比例分别为 0、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00、2.25、2.50、2.75、3.00。研究结果表明,TBP/GC2 (mol/mol) 配制比例为 1.5时可以同时保留前端开环易位聚合的活性和稳定性,是最优配比。

2.2.3 CF/DCPD 复合材料丝束制备

在上述树脂制备的基础上,制备 CF/DCPD 复合材料丝束,具体制备过程包括:首先,配制 100mL 的树脂混合液,配比为 TBP:GC2 = 1.5 (最优配比)。将 1k、3k、6k、12k 连续碳纤维浸渍在预先配制

好的 DCPD 树脂中,静置 3 小时以确保树脂能够充分渗透到碳纤维中,如图 2-4 所示。

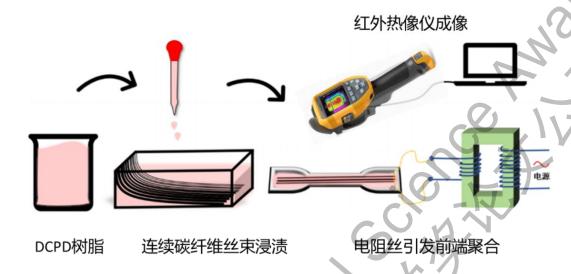


图 2-4. CF/DCPD 复合材料的制备流程

当树脂的粘度达到 10000 mPa·s 时,其状态有利于前端聚合的引发和稳定进行。此时使用电阻丝引发反应,并通过热像仪记录反应过程中的前端温度及前端速度。

2.2.4 CF/DCPD 复合材料丝束表征

对制备的连续碳纤维增强 DCPD 树脂 3D 打印丝束进行表征,重点关注浸渍工艺优化、前端聚合行为、界面特性及力学性能。采用承德优特 JY-PHB 接触角测试仪对碳纤维在 DCPD 树脂中的浸渍性能进行评价,通过测量不同时间点下 DCPD 溶液与碳纤维束的接触角,每 5 分钟记录一次数据,绘制接触角随时间的变化曲线。采用 Perkin Elmer 的差示扫描量热仪 DCS 6000 测量物质的反应热,分析不同纤维丝束 CF/DCPD 复合材料中 DCPD 的固化度和玻璃化转变温度,升温速率为 10 °C/min。采用深圳市科比试验设备有限公司提供的微机控制电子万能试验机,搭配 CTM620 型拉力传感器(最大载荷为 2 kN)进行单向拉伸实验测试,评估 CF/DCPD 复合材料的拉伸性能。采用日立 Regulus 8200 型高分辨冷场发射扫描电子显微镜(SEM)对

复合材料断面形貌及纤维分布进行形貌结构表征。该设备可将电子束与样品表面相互作用产生的信号转换为高分辨率图像,以分析微观结构。通过 Flir E86 红外热像仪进行监测反应过程中前端聚合行为,记录聚合过程前端温度与前端速度的瞬时变化。

2.3 CF/DCPD 复合材料修复模式

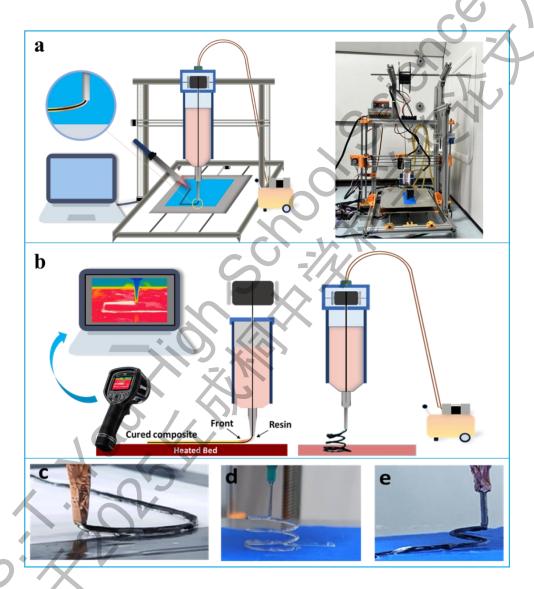


图 2-5. CF/DCPD 复合材料直写式逐层打印(有支撑)与无支撑打印模式: (a) 3D 打印机原理图和实物图, (b) CF/DCPD 复合材料的逐层打印(无气压)和无支撑 悬空打印(带压力泵)原理图, (c) 连续碳纤维增强 DCPD 复合材料的逐层打印实物图, (d) 纯 DCPD 树脂的无支撑打印实物图, (e) 连续碳纤维增强 DCPD 复合材料的无支撑打印实物图。

本研究所设计的打印装置分为直写式逐层打印(有支撑)与直写式无支撑打印两种,成型方式对应无气压与有气压两种工作模式(图 2-5b),分别适用于不同的在轨航天器零部件修复场景。两种模式对应,其选择需根据具体零件结构特征与空间环境条件决定。

2.3.1 有支撑逐层打印修复

逐层打印(图 2-5a)可以用于损坏的零部件进行修复,以及航天器外壳面板、支架基座等具有平板附着基础的结构的增材制造。通过已固化部分对未固化纤维束施加持续张力,实现纤维的稳定输出。树脂凭借其黏度在剪切作用下随纤维共同挤出,喷嘴直径的大小直接控制树脂含量与纤维体积分数。

逐层打印过程中,纤维在张力作用下保持较高平直性(图 2-5c),确保复合材料在载荷作用下多纤维同步受力,适用于承力结构件的在轨修复。若前端速度与打印速度失配,可能导致纤维卷曲,造成受力不均与性能下降。通过调控喷嘴直径与纤维k数,可实现树脂量与纤维体积分数的优化匹配,满足前端聚合反应需求与力学性能要求。装置无需气泵,系统复杂度低,适用于航天器资源受限环境和具有稳定支撑基础的打印路径,但是无法实现悬空结构制造。

2.3.2 无支撑悬空打印修复

无支撑打印(图 2-5b)专用于无支撑结构的在轨制造,如航天器内部线缆支架、螺旋线圈、三维网状结构等悬空件修复。该模式通过气压推动高黏度树脂产生剪切应力带动纤维输出,主动控制供料过程。无支撑打印消除纤维张力对悬空结构的不利影响,避免已固化部分被拉扯偏离路径;可完成复杂空间结构的直接成型,适应航天器轻量化与集成化设计需求。

有支撑逐层打印与无支撑 3D 打印满足的航天器修复需求和应用场景如表 2-2 所示。无支撑打印中纤维料盘需设置可控阻力:阻力过大会导致纯树脂挤出;阻力过小则纤维过量输出,树脂供给不足;需协同调控四个参数:纤维料盘转动阻力,气压输出压力,树脂前端聚合速度和打印移动速度。通过实验标定不同树脂黏度与纤维 k 数下的参数匹配关系,方可实现高精度无支撑打印(图 2-5d 和 2-5e)。

表 2-2 打印模式和修复场景

修复需求	打印模式	航天器应用场景
平面/低曲率结构修复	逐层打印	外壳破损修补、支架基座重构
高纤维含量平直性承力件制造	逐层打印	承力杆件、连接件替代修复
悬空/复杂空间结构制造	无支撑打印	线缆固定架、天线支撑圈、轻 量化网格结构

通过两种打印模式的有机结合,可覆盖绝大多数航天器零部件的在轨修复需求,其中无气压模式侧重基础结构与高性能部件制造,有气压模式扩展了空间自由成型能力,共同构成完整的空间 3D 打印修复技术体系。

3. 实验结果与讨论

3.1 碳纤维特性与工艺参数对 CF/DCPD 修复材料的影响规律

3.1.1 碳纤维体积分数对前端聚合行为的影响规律

碳纤维体积分数与树脂黏度是影响 CF/DCPD 修复材料性能的两个关键物理参数。在 CF/DCPD 材料的打印过程中,树脂黏度控制在约 10000 mPa·s 时,所打印构件具备良好的成形性。然而,碳纤维体积分数对前端聚合行为及其复合材料力学性能的影响尚不明确。因此,我们系统探讨了不同纤维规格(从 1k 至 12k 的纤维束)对前端聚合过程的影响。

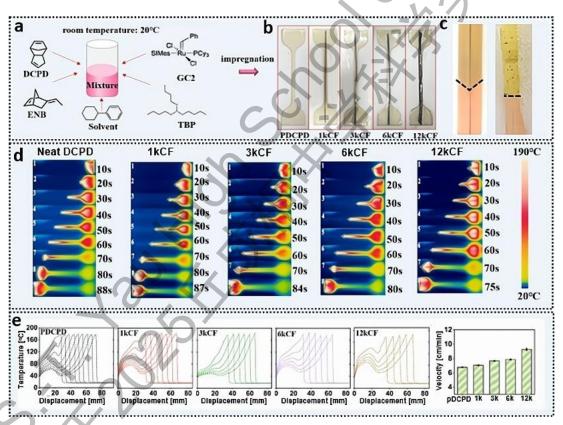


图 3-1.3D 打印 CF/DCPD 复合材料的制备与前端聚合行为表征: (a) DCPD 树脂的制备; (b) CF/DCPD 复合材料的制备,过程中将碳纤维预埋于 DCPD 树脂,并通过电阻丝加热引发聚合反应; (c) 前端聚合过程中,连续碳纤维增强 DCPD (c-CF/DCPD) 与纯 DCPD 的前端锋面对比; (d) 基于红外热成像的 CF/DCPD 前端聚合过程(碳纤维规格分别为 1k、3k、6k 和 12k); (e)不同 k 数碳纤维对前端温度与前端速度的影响。

图 3-1 展示了不同 k 数碳纤维束增强 DCPD 复合材料的制备过程及其前端开环易位聚合行为。碳纤维的"k 数"指每束纤维中所含单丝的数量,如 3k 表示每束 3000 根,12k 表示每束 12000 根。通过电阻丝局部引发前端聚合反应(输入能量 4.92 J),并利用红外热像仪实时监测不同纤维规格(1k-12k)复合材料的聚合过程,

纯树脂(pDCPD)的聚合锋面呈圆弧形(图 3-1c),平均前端温度为 178.98±1.24 ℃,前端速率最低(图 3-1e)。然而,在碳纤维增强体系中,纤维的导热性能改变了热场分布,使锋面形态趋于尖锐(图 3-1d)。前端温度随纤维含量增加呈"V"型变化(图 3-1c):6k CF/DCPD的温度最低(180.32±3.17 ℃),12k CF/DCPD最高(184.42±3.48 ℃)(图 3-1e)。前端速率则随纤维含量单调上升,这归因于碳纤维良好的导热性促进了聚合过程放出的热量沿纤维方向传导。

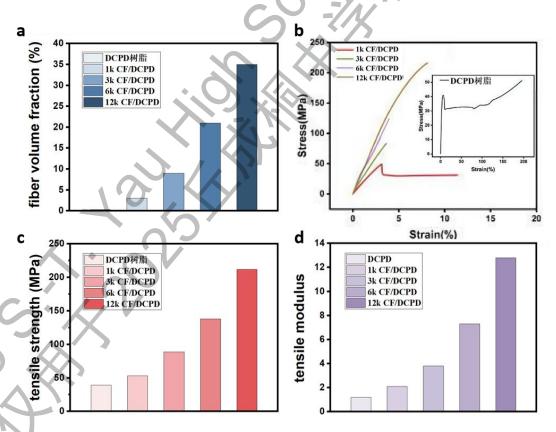


图 3-2. CF/DCPD 复合材料的拉伸曲线: (a) pDCPD、1kCF/pDCPD、

3kCF/pDCPD、6kCF/pDCPD、12kCF/pDCPD 复合材料的碳纤维体积分数, (b) 应力-应变曲线, CF/pDCPD 复合材料的 (c) 拉伸强度和 (d) 弹性模量随不同碳纤维丝束的变化曲线。

碳纤维体积分数不仅显著影响前端聚合行为,也明显调控 CF/DCPD 复合材料的力学性能,如图 3-2 所示。纯 pDCPD 的拉伸强度较低,表现出较高的韧性,其断裂伸长率达 181.51% ± 17.35% (图 3-2b)。引入不同规格的碳纤维束后,复合材料力学性能发生显著变化。随着纤维含量增加,复合材料的断裂伸长率逐渐降低(图 3-2b),而拉伸强度则呈上升趋势(图 3-2c 和图 3-2d)。这说明在拉伸过程中,轴向应力从 pDCPD 基体通过界面传递至连续碳纤维,由纤维承担主要载荷,从而发挥增强作用。断裂伸长率下降幅度较大,主要源于连续碳纤维自身的断裂伸长率较低(约 1.5%)。因此,不同纤维规格所带来的力学性能差异,主要归因于碳纤维体积分数的不同。

3.1.2 碳纤维浸渍时间对界面结合强度的影响规律

树脂与纤维的浸渍效果对纤维增强树脂基复合材料的力学性能 具有至关重要的影响。浸渍效果受浸渍时间、树脂粘度以及树脂对纤 维表面的浸润性等多种因素共同作用;一般而言,浸渍效果愈佳,碳 纤维与树脂间的界面结合能力就越强,复合材料力学性能也相应提高。

通过接触角测试仪评估 DCPD 混合溶液对碳纤维的浸润行为,结果如图 3-3 所示。随着树脂粘度降低和浸渍时间延长,树脂在纤维表面的接触角逐渐减小,表明浸渍效果得到改善。

树脂与纤维的浸渍质量直接决定复合材料的最终力学性能。如图 3-3 接触角测试结果显示,DCPD 混合液与碳纤维束的接触角在 3 小时内可稳定在 15.8°以下,表现出优异的浸润性能;超过该时间后接触角则逐渐增大。因此,确定 3 小时为最佳浸渍时间窗口——该时段

内树脂粘度适中(<10000 mPa·s)、流动性良好,能够实现对纤维表面的充分浸润。

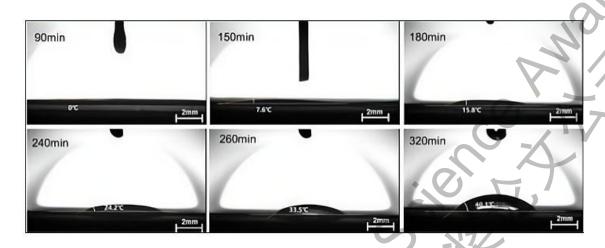


图 3-3. 碳纤维和 DCPD 树脂的接触角随时间变化示意图。

3.2 CF/DCPD 材料模拟在轨修复效能分析



图 3-4. 3D 打印制备的航天器零部件与结构件及复杂形状构件: (a) DCPD 弹簧件, (b) DCPD 轻量化支撑结构, (c) DCPD 蜂窝结构, (d) 基于平板支撑打印的 DCPD 复杂结构(一笔直写), (e) 悬空打印的 DCPD 复杂结构, (f) 基于平板支撑打印的 CF/DCPD 复杂结构, (g) CF/DCPD 弹簧件与轻量化支撑结构, (h) CF/DCPD 支架, (i) CF/DCPD 修复后的桁架结构, (j) CF/DCPD 修复后的承力 筒结构。

我们设计了逐层打印与无支撑打印两种打印工艺来实现 CF/DCPD 复合材料的在轨修复。逐层打印与无支撑打印分别适用于不同结构类型和空间应用场景的修复需求。逐层打印主要用于航天器零部件的再制造与修复,而无支撑打印则适用于无依托结构的在轨制造,例如航天器内部的线缆支架、螺旋线圈、三维网状结构等悬空部件的修复[²⁸][²⁹]。图 3-4 是采用逐层打印和无支撑打印工艺对航天器在轨服役过程中可能出现的零部件与结构件损伤进行了修复模拟。

3.2.1 逐层 3D 打印及修复

碳纤维增强 DCPD 树脂 (CF/DCPD) 复合材料逐层 3D 打印技术 是结合前端开环易位聚合反应与增材制造工艺实现高性能复合材料 的层层堆积,完成在轨快速成型与修复[30][31]。该方法通过精确调控 DCPD 树脂中单体、催化剂与阻聚剂的比例,调控聚合速率与固化温 度,使打印速度与聚合前端传播速度匹配,确保在逐层堆叠过程中实 现瞬时固化,如图 3-5 所示。



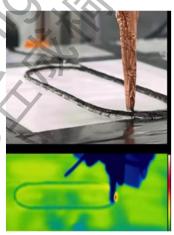




图 3-5. CF/DCPD 复合材料的逐层打印实物图和热像图。

在逐层打印过程中,已固化部分通过连续碳纤维牵引未固化纤维束,同时,树脂凭借黏度所产生的剪切应力随碳纤维同步挤出。通过优化喷嘴直径与纤维 k 数,有效控制了树脂含量与纤维体积分数,在

实现高纤维占比的同时,保障了前端聚合过程的稳定性与材料均匀性。该工艺无需额外支撑结构,特别适用于损坏零部件的重新制备以及平面或低曲率结构(如外壳、支架等)的修复。

在轨修复应用中,逐层 3D 打印技术表现出显著的环境适应性与功能优势。其无气压逐层打印机制依托 CF/DCP 材料的固化部分牵引未固化部分所形成的自然张力,有助于维持碳纤维的平直性,避免因纤维卷曲引起的应力集中与非协同断裂,从而有效提升修复构件的力学性能。考虑到前端聚合的自蔓延特性及低外部能量输入的依赖性,该工艺特别适用于太空资源受限与微重力环境下复杂结构的原位制造与修复,例如卫星蜂窝板(图 3-4c)、弹簧件(图 3-4a 与图 3-4g)、承力结构(图 3-4 h-j)以及复杂形状样件(图 3-4 d-f)。

3.2.2 无支撑 3D 打印及修复

无支撑打印则采用气压驱动机制,通过协同控制料盘阻力、气压 大小、前端聚合速度与打印移动速度,实现悬空和自由结构的高精度 成型。这种打印方式可以有效避免碳纤维张力对复杂路径打印的干扰, 适用于桁架、螺旋线圈、网状连接件等难以借助支撑体成型的复杂空 间结构修复,如图 3-6 所示。

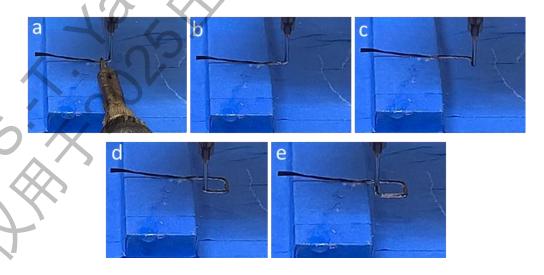


图 3-6. CF/DCPD 复合材料的无支撑打印过程。

在连续碳纤维增强 DCPD 的无支撑打印过程中,悬空打印时仅有少量聚合热扩散到周围环境中,大部分热量被传递至未反应区域,如图 3-7a 和图 3-7b 所示。该传热机制可以良好地维持聚合前端的稳定传播,无需借助打印床辅助加热就可以顺利完成打印过程。如图 3-7c 和图 3-7d 是采用单向打印路径记录并分析打印过程中前端温度与前端速度的变化。

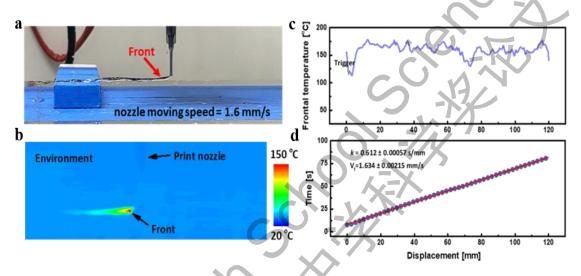


图 3-7. CF/DCPD 复合材料无支撑打印的边打印边固化过程以及前端聚合性能: (a) 无支撑打印实物图, (b) 无支撑打印热像图, (c) 打印过程的前端温度, (d) 打印过程的时间-位移曲线。

图 3-8a 展示了打印过程中前端聚合的热像图,红色区域表示聚合前端的位置。将打印速度设置略低于前端速度,可以有效控制前端的位置,确保前端紧跟喷嘴路径,从而最大限度地减少因纤维拉伸造成的结构损伤.。

图 3-8b 展示了打印的样品。使用 3k 纤维打印的螺旋线树脂含量较高,透明树脂部分清晰可见,且受益于较低的打印速度,结构得以良好保持。而使用 12k 碳纤维打印的螺旋线碳纤维含量较高,树脂含量较低导致打印件整体呈现黑色外观。由于碳纤维有良好的热传导能力,12k 碳纤维增强的 DCPD 材料具有较高的前端速度。在修复过程

中可以根据具体需求调整碳纤维含量和打印速度。

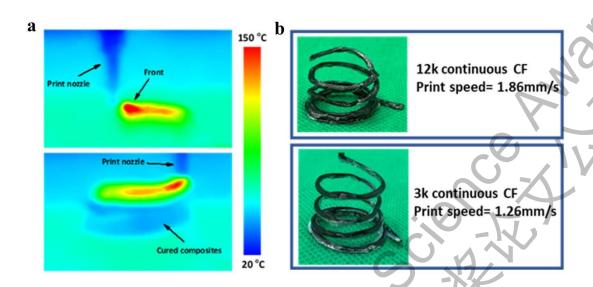


图 3-8. CF/DCPD 复合材料的无支撑打印及其打印样件: (a) 12k 连续碳纤维复合材料螺旋线构件打印的红外图像; (b) 12k 和 3k 碳纤维丝束 CF/DCPD 打印得到的螺旋结构。

考虑到机械臂在航天器舱外执行在轨修复任务时所面临的空间 环境限制,我们对无支撑打印装置进行了优化设计,将其改进为便携 式 3D 打印笔,如图 3-9 所示。这种打印笔利用已固化部分对纤维丝 的牵引作用形成自然张力,成功完成实时打印与实时固化的同步过程。 这种设计摒弃了传统的气压泵装置,简化了系统结构,提高了在太空 应用中的可靠性与适应性。

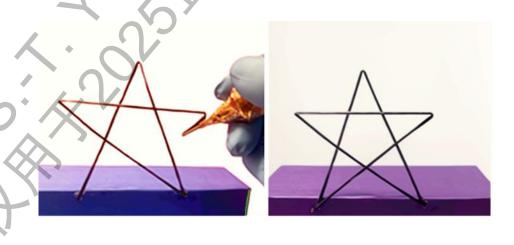


图 3-9. 采用 3D 打印笔无支撑打印 CF/DCPD 构件。

3.2.3 空间结构件的修复

CF/DCPD 复合材料凭借其独特的快速固化特性与空间环境适应性,为航天件结构的在轨修复提供了先进技术途径^{[32][35]},比如桁架结构(图 3-4i)、承力筒(图 3-4j)。该材料体系通过前端开环易位聚合反应实现自蔓延固化,能量需求低且无需全程外部加热,非常适合太空环境中能源受限的场景。

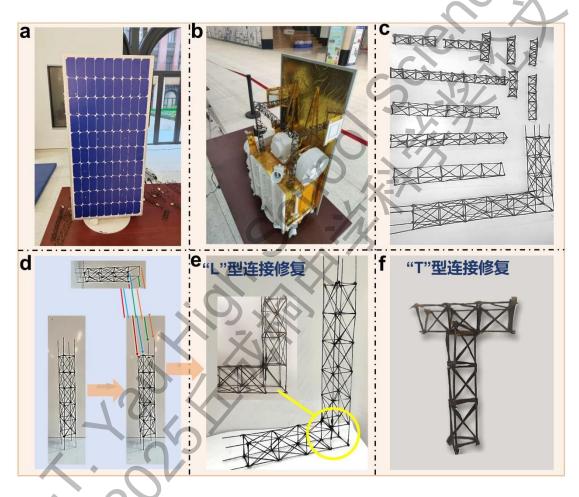


图 3-10. CF/DCPD 复合材料在桁架结构修复中的应用: (a) 中山大学研制的卫星; (b) 卫星中所使用的桁架结构; (c) 基于前端聚合技术制备的 CF/DCPD 桁架及修复构件; (d) 桁架修复过程; (e) "L"型连接修复样式; (f) "T"型连接修复样式。

针对桁架这一类具有空间拓扑、难以依附基板、需要悬空打印的结构特点,无支撑 3D 打印模式可借助气压精确控制纤维输出与树脂

浸渍,通过协同调控打印速度和前端聚合速率,实现悬空轨迹的高精度稳定打印,有效避免因纤维张力导致的路径偏离或喷嘴堵塞。修复后的桁架构件可以恢复到原有结构形态和力学强度,更因连续碳纤维的增强作用,获得优异的比强度与刚度,满足航天轻量化与高性能维护需求,如图 3-10 所示。

3.2.4 真空环境下的 3D 打印

为模拟太空极端环境下的在轨制造过程,本研究采用自行搭建的真空罐实验系统,对 CF/DCPD 复合材料进行了真空环境下的 3D 打印试验,如图 3-10 所示。真空环境可有效排除氧气和水分对前端开环易位聚合(FROMP)反应的抑制作用,避免催化剂失活,从而保障聚合前端的自持传播与材料的充分固化。在打印过程中,通过协调送料速度、聚合前端移动与温度分布,实现了在低压条件下 DCPD 及其碳纤维增强复合材料(CF/DCPD)的稳定打印与成型。



图 3-10. CF/DCPD 复合材料在真空环境下的 3D 打印。

在真空环境下,DCPD体系表现出更优的反应活性和热管理性能: 聚合前端温度更高、传播更为平稳,所得构件的固化程度和力学性能 优于空气中打印的样品。此外,真空条件消除了空气对流造成的非均 匀散热,有助于提高打印尺寸精度和形状稳定性,提升了 CF/DCPD 复合材料在类太空真空环境中进行 3D 打印的可行性,为未来航天器 在轨制造与长期在轨维护提供技术支持。

3.3 CF/DCPD 模拟在轨修复构件的性能表征

3.3.1 模拟构件的固化度和玻璃化转变温度

模拟在轨原位修复构件的固化度和玻璃化转变温度通过 DSC 进行表征。液态 DCPD 以及经前端聚合打印得到的热固性 pDCPD 和 CF/DCPD 材料,在 DSC 曲线中均未出现明显的后固化放热峰,如图 3-11 所示。

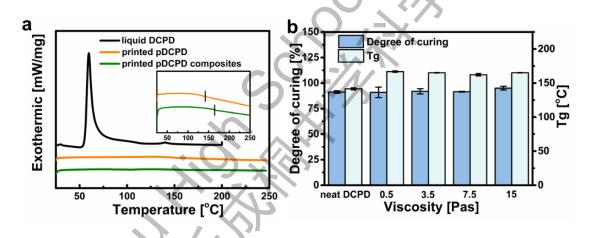


图 3-11. (a) 液态 DCPD 单体、以及经前端聚合打印得到的热固性 pDCPD 和 CF/DCPD 复合材料的 DSC 曲线,插图为玻璃化转变温度 Tg; (b) 打印样件的 固化度和玻璃化转变温度随 DCPD 黏度变化的规律。

图 3-11a 插图是纯 DCPD 和 CF/DCPD 的 DSC 曲线。从图中可以看出 CF/DCPD 复合材料的玻璃化转变温度显著高于纯 pDCPD。从图 3-11b 可以看出,以不同黏度 DCPD 为基体制备的 CF/DCPD 复合材料,其固化度均保持在 90%以上。同时,由于碳纤维的引入,复合材料的玻璃化转变温度得以提高,其 Tg 值优于大多数已报道的 3D 打印 CFRP 材料,因此打印构件无需进行后固化处理。碳纤维的加入不

仅提高了反应速率,还降低了聚合前端温度。反应热部分通过纤维向未反应区域传递,使聚合过程更加平稳,缓解了局部过热现象,减少了小分子降解,从而进一步提升了玻璃化转变温度。

3.3.2 模拟构件微观结构和界面形貌

在 CFRP 材料的制备过程中,树脂基体对纤维的浸渍程度至关重要。传统工艺通常采用预浸料制备并结合铺层与热压的多步成型方法,确保树脂充分浸润纤维。然而,在本研究提出的打印工艺中,浸渍与固化可以同步进行。碳纤维在流经填充树脂的料管形成 CFRP 材料,此时 CFRP 被其中的碳纤维牵引,挤出打印头,打印并迅速固化,整个过程耗时较短,导致纤维浸渍程度有限。在使用低 k 数纤维(如 1k、3k)进行打印时,由于纤维根数较少,树脂尚可充分渗入纤维内部;但在采用高 k 数纤维,例如 12k 碳纤维时,纤维数量显著增加、内部孔隙增多,短暂的同步浸渍过程难以实现充分浸润,需要对碳纤维进行预浸渍处理。

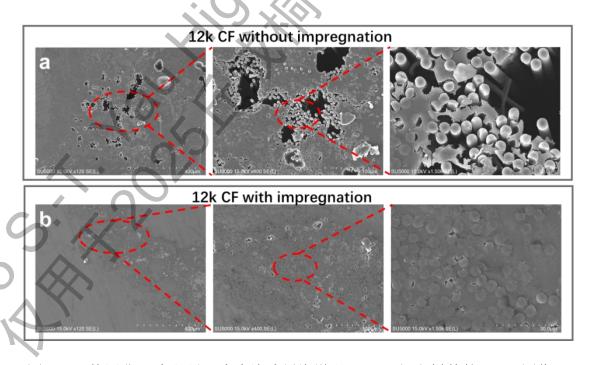


图 3-12. 使用非浸渍和预浸渍连续碳纤维增强 DCPD 打印样件的 SEM 图像。

通过对比预浸渍与未浸渍 CF/DCPD 材料的截面形貌可见,未经预浸渍的 12k 纤维打印 CF/DCPD 样品内部存在明显孔隙,树脂未能充分渗入纤维束内部,如图 3-12a 所示。这些孔隙在树脂固化后保留于材料中,降低了载荷传递效率,导致力学性能下降。而经预浸渍处理的纤维所制备的样品则表现出更完整的浸润状态,单束纤维内部孔隙显著减少,有效改善了复合材料的整体性能,如图 3-12b 所示。

3.3.3 模拟构件的力学性能

采用逐层沉积工艺制备了用于力学性能测试的 3D 打印标准样条,包括 3k 未浸渍、12k 未浸渍和 12k 预浸渍三类碳纤维增强样品。所有样品均经增强片粘贴后进行拉伸测试,结果如图 3-13 所示。

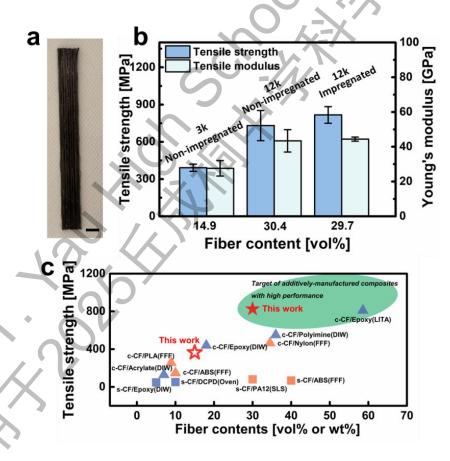


图 3-13. (a) 打印的连续纤维增强 DCPD 拉伸样件; (b) CF/DCPD 打印样件 的拉伸强度和拉伸模量随碳纤维体积分数的变化; (c) 通过 FP-DIW 方法制备的 CF/DCPD 试样的拉伸强度与先前报道的 3D 打印 CFRP 样件进行对比。

3k 纤维打印样件的纤维体积分数较低,为 14.9 vol%,而两种 12k 纤维样件均保持在 30 vol%左右。实验结果说明使用 12k 碳纤维可显著提高打印样件的拉伸强度与模量;若进一步采用预浸渍工艺,其力学性能还可进一步提升。

为量化评估桁架结构修复前后力学性能的恢复程度,本研究以基频变化作为核心评价指标,结合有限元仿真与实验分析进行综合验证,具体流程如图 3-14 所示。实验是将将桁架试件(图 3-14a)一端固定来模拟悬臂梁边界条件,采用非接触式光学变形测量方法^[33]记录其动态响应(图 3-14b),并提取前三阶模态参数,用于与有限元仿真结果进行对比^{[36][37]}。

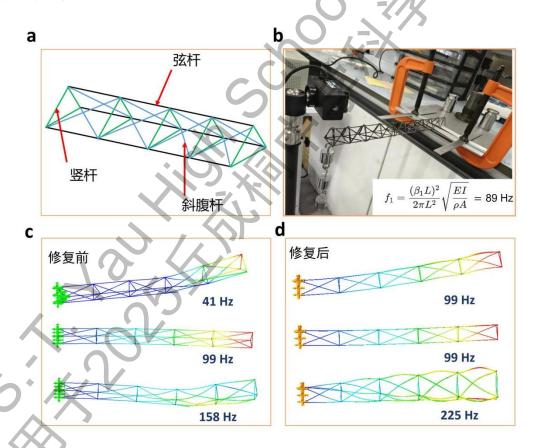


图 3-14. CF/DCPD 复合材料桁架的修复与模态分析: (a) 桁架结构示意图; (b) 基于变形法的修复后桁架基频测试实验; (c) 修复前桁架前三阶模态的有限元模 拟结果; (d) 修复后桁架前三阶模态的有限元模拟结果。

通过变形法测得的修复后 CF/DCPD 桁架的一阶模态频率为 89 Hz(图 3-14b),与有限元仿真所得结果 99 Hz 较为接近(图 3-14d),验证了仿真模型的可靠性。进一步对比修复前后桁架的前三阶模态发现,修复后的模态频率较修复前(图 3-14c)均有显著提升,说明 CF/DCPD 修复工艺可有效恢复结构的动力特性,证明了该修复方法的有效性与工程可靠性。

当逐层打印技术和无支撑打印模式相结合,可以将修复范围拓展至开孔、凹坑、悬空及三维自由曲面等多种复杂结构的修复,且修复后的构件表现出优异的综合性能。

3.3.4 模拟修复过程的能耗表征

能耗是航天器在轨运行的关键挑战之一。在轨修复过程中,修复任务通常依赖机械臂、机器人或专用工具在轨持续作业,并进行高精度操作,因此对能源供给提出了较高要求^[38]。与传统热聚合方法相比,前端聚合在能耗方面具有显著优势。传统方法需将整个反应体系(包括大型热压机或热压罐,以及其中的树脂、模具和纤维增强体等)长时间加热并维持高温,能量消耗巨大^[39]。而前端聚合仅需通过瞬时、局部的能量刺激(如点热源或者光源)引发反应,随后依靠反应释放的热量自蔓延地推动聚合前端传播,实现自持式固化,无需外部持续供能。

本研究将前端聚合方法与传统聚合方法及其他工艺进行对比。从图 3-15 可以看出,基于 DCPD 复合材料的前端聚合 3D 打印工艺,其能耗较传统热压固化工艺降低了六个数量级,较环氧树脂体系的前端聚合降低一个数量级。此外,环氧体系由于反应活性较低,难以通过前端聚合实现 3D 打印修复。

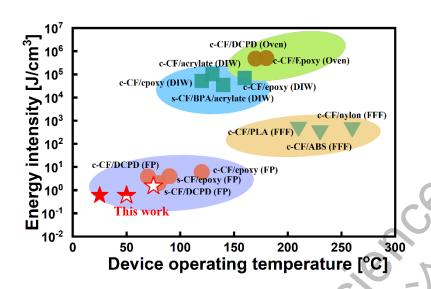


图 3-15. 通过 FP-DIW 工艺制备的 CF/DCPD 试样能耗与文献报道的 3D 打印及传统成型方法对比。

前端聚合通过"以反应自身之热,治反应自身之需"的核心原理,将能量消耗从传统的"整体加热"模式转变为精确的"点激发"模式,从根本上杜绝了巨大的热能浪费,在太空制造、大型复合材件生产和现场快速修复等能源敏感领域展现出颠覆性的应用前景。

4. 结论

面向航天器热固性复合材料在轨修复的重大需求,本研究构建了集快速固化材料、连续纤维直写式 3D 打印技术与固化机理于一体的系统解决方案。在空间适应性材料、无模具在轨修复工艺及构效建模等方面取得突破,为航天器结构的快速、自主、可靠在轨修复提供了关键技术支撑。

在材料层面,基于双环戊二烯(DCPD)的前端开环易位聚合反应,开发出适用于空间真空/微重力环境的快速自蔓延固化系统,成功制备碳纤维增强 DCPD 复合材料。通过精确调控配方与纤维体积分数,实现了固化速率与浸润特性的协同调控,克服了传统热固性材料对外部热源的依赖。

在工艺与装备层面,提出了连续碳纤维浸渍铺覆 3D 打印新方法, 集成反应型挤出头与智能控制系统,实现了打印 - 固化一体化。该技术可在能源与空间受限的舱内环境中完成凹坑、孔洞等损伤的无模具 修复,突破了传统工艺周期长、能耗高的瓶颈。

在机理层面,揭示了树脂交联、界面应力传递与浸渍行为对固化过程的作用机制,建立了"固化度-流变性能-力学性能"构效模型,明确了配方、纤维含量与聚合条件对性能的调控规律,为工艺优化与配方迭代提供了理论依据。

本研究形成了"材料—装备—工艺—机理"融合的完整技术体系, 攻克了高纤维体积分数下前端聚合易猝灭的关键难题,填补了热固性 复合材料在轨快速修复的技术空白。成果为航天器在轨维修维护提供 了一种自主、绿色、低能耗的修复新途径,预期可显著提升航天器的 服役寿命与任务弹性。

参考文献

- [1] Bachmann J, Hidalgo C, Bricout S. Environmental analysis of innovative sustainable composites with potential use in aviation sector—a life cycle assessment review[J]. Science China Technological Sciences, 2017, 60(9): 1301-1317.
- [2] Timmis A J, Hodzic A, Koh L, et al. Environmental impact assessment of aviation emission reduction through the implementation of composite materials[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2015, 20(2): 233-243.
- [3] 韩建超,赵衍华,颜家勇,等.太空制造技术的发展与思考[J].航天制造技术,2025,(03):1-20+87.
- [4] 祁俊峰,曾如川,王震,等.太空原位制造和修复技术研究现状分析[J].载人航天,2014,20(06):580-585.
- [5] Friedrich K, Almajid AA. Manufacturing aspects of advanced polymer composites for automotive applications[J]. Applied Composite Materials, 2013, 20(2): 107-128.
- [6] Abliz D, Duan Y, Steuernagel L, et al. Curing methods for advanced polymer composites - a review[J]. Polymers and Polymer Composites, 2013, 21(6): 341-348.
- [7] Suslick, B. A.; Hemmer, J.; Groce, B. R.; Stawiasz, K. J.; Geubelle, P. H.; Malucelli, G.; Mariani, A.; Moore, J. S.; Pojman, J. A.; Sottos, N. R., Frontal Polymerizations: From Chemical Perspectives to Macroscopic Properties and Applications. Chemical Reviews 2023, 123 (6), 3237-3298.
- [8] 陈怡,贾平,袁培培,等.航天领域增材制造技术由地面制造向太空制造拓展[J]. 卫星应用,2019,(06):13-17.
- [9] 杨兴文,韩静涛,刘靖,等.空间在轨制造技术发展综述及展望[J].宇航学报,2021,42(11):1343-1354.
- [10]王功,赵伟,刘亦飞,等.太空制造技术发展现状与展望[J].中国科学:物理学 力 学 天文学,2020,50(04):95-105.

- [11] Zhang Y Y, Jin Z J, Zhang W. Application of 3D Printing in Future Manned Space Exploration[J]. Materials Science Forum, 2020, 982:92-97.
- [12]张婧,王国瑾,陈心仪,等.3D 打印在大规模空间建造中的应用[J].空间电子技术,2024,21(05):11-17.
- [13]卢秉恒,张琦,李斌潮,等.太空 3D 打印技术及未来发展[J].火箭推进,2025,51(03):1-18.
- [14] Gary D, Ngo D, Bui J, et al. Charge transfer complexes as dual thermal/photo initiators for free-radical frontal polymerization[J]. Journal of Polymer Science, 2022, 1624-1630.
- [15] Li Q, Shen H X, Liu C, et al. Advances in frontal polymerization strategy: From fundamentals to applications[J]. Progress in Polymer Science, 2022, 127: 101514.
- [16] Zhang Z, Liu R, Li W, et al. Frontal polymerization-assisted 3D printing of short carbon fibers/dicyclopentadiene composites[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 71: 753-762.
- [17] Hayne D J, Singleton M A, Patterson B A, et al. Assessing the properties of poly(dicyclopentadiene) reinforced with discontinuous carbon fibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2022, 155: 106839.
- [18] Schwab P, France M B, Ziller J W, et al. A series of well-defined metathesis catalysts synthesis of [RuCl2(=CHR')(PR3)2] and its reactions[J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 1995, 34(18): 2039-2041.
- [19] Davydovich O, Paul J E, Feist J D, et al. Frontal polymerization of dihydrofuran comonomer facilitates thermoset deconstruction[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(19): 8790-8797.
- [20]Patel A J, Sottos N R, Wetzel E D, et al. Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites [J]. Composites Part A, 2010, 41(3):360-368.
- [21] Stawisaz K J, Paul J E, Schwarz K J, et al. Photoexcitation of grubbs' second-generation catalyst initiates frontal ring-opening metathesis polymerization[J]. ACS Macro Letters, 2020, 9(11): 1563-1568.
- [22] Paul J E, Gao Y, Koett L E R, et al. Controlled patterning of crystalline domains

- by frontal polymerization[J]. Nature, 2024, 634(8032):18.
- [23] Jiang H, Abdullah A M, Ding Y, et al. 3D printing of continuous fiber composites using two-stage UV curable resin[J]. Materials Horizons, 2023, 10(12): 5508-5520.
- [24] Heidari-rarani M, Rafiee-afarani M, Zahedi A M. Mechanical characterization of FDM 3D printing of continuous carbon fiber reinforced PLA composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 175: 107147.
- [25] Goh G D, Diskhit V, Nagalingam A P, et al. Characterization of mechanical properties and fracture mode of additively manufactured carbon fiber and glass fiber reinforced thermoplastics[J]. Materials & Design, 2018, 137: 79-89.
- [26] Liao G, Li Z, Cheng Y, et al. Properties of oriented carbon fiber/polyamide 12 composite parts fabricated by fused deposition modeling[J]. Materials & Design, 2018, 139: 283-292.
- [27] Matsuzaki R, Ueda M, Namiki M, et al. Three-dimensional printing of continuous-fiber composites by in-nozzle impregnation[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 23058.
- [28] Ming Y, Zhang S, Han W, et al. Investigation on process parameters of 3D printed continuous carbon fiber-reinforced thermosetting epoxy composites[J]. Additive Manufacturing, 2020, 33: 101184.
- [29] An Y, Jang J H, Youk J H, et al. Frontally polymerizable shape memory polymer for 3D printing of free-standing structures[J]. Smart Materials and Structures, 2022, 31(2): 025013.
- [30] Der Klift F V, Koga Y, Todoroki A, et al. 3D printing of continuous carbon fibre reinforced thermo-plastic (CFRTP) tensile test specimens[J]. Open Journal of Composite Materials, 2016, 06(01): 18-27.
- [31] Gao C, Liu R, Li W, et al. Collaborative printing and in-situ frontal curing of highly-viscous thermosetting composites[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 89: 1-9.
- [32] He X, Ding Y, Lei Z, et al. 3D printing of continuous fiber-reinforced thermoset composites[J]. Additive Manufacturing, 2021, 40: 101921.

- [33] Li P, Ning H, Yan J, et al. Design and mechanical characterisation of a large truss structure for continuous manufacturing in space[J]. Materials, 2022, 15(17): 6025.
- [34] Liu S, Li Y, Li N. A novel free-hanging 3D printing method for continuous carbon fiber reinforced thermoplastic lattice truss core structures[J]. Materials & Design, 2017, 137:235-244.
- [35]Zhao B , Lin Z , Fu J ,et al.Generation of truss-structure objects with implicit representation for 3D-printing[J].International Journal of Computer Integrated Manufacturing, 2016, 30(8):871-879.
- [36]鞠苏.复合材料桁架弯曲特性与非线性约束优化设计[D].国防科学技术大学,2011.
- [37]李红建.三棱柱桁架结构在轨连续建造方案研究[D].哈尔滨工业大学,2020.
- [38] Robertson I D, Yourdkhani M, Centellas P J, et al. Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites via frontal polymerization[J]. Nature, 2018, 557(7704): 223-227.
- [39] Yang G, Lee J K. Curing kinetics and mechanical properties of endodicyclopentadiene synthesized using different Grubbs'catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(8): 3001-3011.

致谢

这篇关于卫星在轨修复的构想,萌芽于我自小浸润的家庭与学习氛围中。我成长在航天名校——哈尔滨工业大学的校园里,常常耳濡目染有关卫星与飞船的讨论。小学时,我曾随父亲接待瑞士宇航员Claude Nicollier 教授,他讲述的出舱修复哈勃太空望远镜的经历,让年幼的我第一次真切地意识到:"卫星也会像人一样需要治疗。"母亲是一名外科医生,她为病人诊断和手术的场景,更让我联想到:太空工程师或许也能成为"太空医生",为卫星实施修复手术。逢年过节,我也常聆听父亲导师曹喜滨院士关于浩瀚星空的深邃见解以及对卫星在轨修复的畅想,这些点滴逐渐让我坚定了探索在轨修复技术的信念。随着航天器在轨服役时间的延长,如何开展高效、低成本的在轨修复已成为国际航天领域的前沿问题,这也进一步强化了我研究该方向的学术价值。

从航天氛围浓厚的哈尔滨工业大学,到人文气息厚重的岭南中山大学,生活环境虽已改变,但我的初心未曾动摇。童年仰望星空的纯真,已化作对"修复卫星病灶"的热情,也成为我提出"太空 3D 打印原位修复"研究课题的不竭动力。

衷心感谢我的指导老师——中山大学材料学院陈文多副教授,在研究过程中给予了无偿的全程指导。结合航天器材料与在轨修复的学术前沿,帮助我确定了研究方向;在研究及论文撰写过程中,多次与我讨论思路、提出改进建议,并耐心审阅并指导论文结构与逻辑。包

括课题设想,文献整理、实验设计与实施等在内的项目研究工作均由本人独立完成,研究过程中,我也遇到过一些困难。如,在数据分析环节,由于缺乏经验,我自学了相关计算与可视化方法,多次验证结果的可靠性;论文写作中思路的系统化表达,也是导师建议和反复修改后才逐渐完善的。

同时,我要感谢广州市第六中学谭超嫦老师,在科学启蒙与实验探索的道路上给予的宝贵指引和持续鼓励。感谢陈文多副教授团队的陈壮鹏、冯志杰师兄、李阳师姐,在先进修复材料及在轨修复实验方法上给予的启发帮助与分享经验。感谢上海航天技术研究院唐生勇研究员与中科宇航技术股份有限公司创新中心王英诚总经理,他们分享的航天器前沿知识与实践经验,为我拓展了更广阔的视野。他们的帮助主要体现在学术交流和启发思考上,均未直接参与研究成果。

更要感谢我的家庭与身边的人,他们的支持、理解与鼓励,是我 勇敢追寻"太空修复师"梦想的最坚实后盾。感谢丘成桐中学科学奖 组委会及评审专家们,提供了宝贵的学习与交流平台。

谨以此篇凝聚的热忱探索,致敬为中国航天事业筚路蓝缕、奠基立业,并为守护人类共同太空资产不懈奋斗的先驱们。愿未来,我能像母亲守护病人健康那样,成为守护卫星生命力的"太空医生",为轨道的安全与人类探索深空的步伐贡献力量。

参赛选手简介:

张可,女,2008年3月出生于中国哈尔滨,先后就读于哈尔滨市 复华小学、中山大学附属小学和附属中学,现为广州市第六中学学生。 自幼对科学研究与创新实践具有浓厚兴趣,长期关注太空探索与空天 技术等前沿,具备较强的动手能力与创作热情。其创作的科普短视频 《飞向太阳系边际》荣获第十六届广东省科普作品创作大赛三等奖。

辅导教师简介:

陈文多,女,中山大学材料学院副教授,博士生导师,广东省科技厅、深圳市科创局、深圳市发改委评审专家。通过整合实验研究、多尺度模拟与机器学习方法,建立了一套具有普适性的高分子多尺度结构连贯研究方法。成功研制了快速固化树脂及其复合材料,系统揭示了环氧树脂、聚酰亚胺等高分子及其复合材料在制备过程中的结构演变规律,明确了组分-工艺-结构-性能之间的定量构效关系,解决了高分子材料研究中长期存在的多尺度结构关联缺失问题,实现了高分子材料的高效分子设计与性能精准调控。相关成果已在国防领域及企业中得到转化和应用。已发表学术论文 50 余篇,申请专利 16 项,授权软件著作权 8 项,先后主持和参与国家自然科学基金、国防特区项目、国家重点研发计划、深圳市面上项目等各级项目 30 多项。

谭超嫦,广州市第六中学化学高级教师,她在学校负责拔尖创新 人才的培养工作,有丰富的学科竞赛和科技创新指导经验,多次指导 学生参加全国青少年科技创新大赛等赛事。