

21

世纪复合材料应用技术丛书

丛书主编 刘雄亚

纤维增强热塑性 复合材料 及其应用

张晓明 刘雄亚 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

21

世纪复合材料应用技术丛书

丛书主编 刘雄亚

TB33

1266

2

纤维增强热塑性 复合材料 及其应用

张晓明 刘雄亚 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

进入 21 世纪后, 热塑性树脂基复合材料再次受到人们的青睐, 前景广阔。本书分别介绍了热塑性复合材料、基体聚合物和增强材料的特点、常用的基体聚合物和增强材料, 不同纤维增强热塑性复合材料的成型工艺技术和性能特点、常用的热塑性半成品材料, 以及热塑性复合材料的近期应用等。本书内容注重实用性, 既考虑了系统性, 又兼顾了近年来热塑性复合材料的新技术和新产品, 取材广泛, 体现了一定的前瞻性。

本书适合工程技术人员和科研开发人员使用, 亦可供大专院校复合材料专业人员参阅。

图书在版编目 (CIP) 数据

纤维增强热塑性复合材料及其应用/张晓明, 刘雄亚
编著. 北京: 化学工业出版社, 2006. 8
(21 世纪复合材料应用技术丛书)
ISBN 7-5025-9216-4

I. 纤… II. ①张… ②刘… III. 热塑性-复合材料 IV. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 099793 号

21 世纪复合材料应用技术丛书

丛书主编 刘雄亚

纤维增强热塑性复合材料及其应用

张晓明 刘雄亚 编著

责任编辑: 张玉崑

文字编辑: 林 丹

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 337 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9216-4

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

丛书前言

材料是人类赖以生产、生活所必需的物质基础，也是社会文明进步的标志。在人类历史发展过程中，每一种新材料的出现和制造技术的进步，都不同程度地促进了社会生产力的发展。

复合材料是指由两种以上的异质、异形、异性的材料，经过复合而形成的新材料，它除保留原组分材料的主要特点外，还能通过复合效应获得原有组分材料所不具备的新的优异性能。按其基体材料的不同，复合材料可分为聚合物（树脂）基复合材料、金属基复合材料和无机非金属材料基复合材料三大类。

在 2200 年前，我们的祖先就已开始利用复合材料。如在西安半坡村原始人遗址中发现，用草（天然纤维）拌泥作墙和地面，防止黏土干裂和剥落，提高墙体与地面的强度和耐风雨侵蚀能力，这可以看作是纤维增强无机复合材料的始祖。1972~1974 年在我国湖南马王堆古墓中出土的漆器是西汉时代的文物，它是用丝和麻作增强材料，用大漆作胶黏剂制成的鼎、酒壶、盆具、茶几等物品，在地下埋藏了两千多年，仍然熠熠生辉。湖北隋县出土的曾侯乙墓中，有许多用于战车的戈戟和殳，它们的柄是用 3~4m 长的木杆芯，外面包以纵向竹丝，再用大漆和蚕丝进行环向缠绕，然后再浸渍大漆经干燥后形成复合材料，产品坚硬光滑，耐水耐热，耐化学腐蚀。这和现今的树脂基纤维缠绕增强复合材料的成型是相似的。魏晋南北朝时期，在改革底胎和面漆的基础上，先塑造出泥胎，再在泥胎上粘贴麻布、涂漆和彩绘，当油漆干固后挖出并用水冲去泥胎，形成中空漆麻复合材料佛像。这种佛像轻巧美观、坚固耐久，几米高的佛像，一个人就可以举着行走（称为“行像”）。这种技术流传到日本后，至今还保留着当年唐代高僧鉴真和尚东渡日本，在该国圆寂时塑制的漆麻复合材料座像，作为日本的国宝文物，每年只对外开放几天，供人瞻仰。这种制造佛像技术与当今的手糊玻璃钢成型工艺几乎没有多大区别。

现代复合材料的历史只有 60 多年，它始于 20 世纪 40 年代，是由美国人发明的，用玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂复合材料，并在第二次世界大战中用于制造军用飞机雷达罩和远航副油箱。1942 年用手糊工艺制成第一艘复合材料（玻璃钢）渔船。到了 20 世纪 60~70 年代，树脂基复合材料制品已广泛应用于航空、机械、建筑、化工及体育用品等领域。现代复合材料的发展一直是围绕着解决传统材料不能适应的工程技术难题和尖端科学技术提出的新材料需求而发展的。由于复合材料的最大特点是性能的可设计性，因而使它能广泛地应用于国民经济各个领域，顺利

解决了尖端科学技术中宇航材料、隐形技术、复合装甲、信息技术材料、新能源材料、生物医用材料及智能材料等一系列高精尖技术难题。在一般民用经济建设中,复合材料又能起到改善性能、降低成本的作用。复合材料在国民经济各个领域的开发和应用,可以说是无所不能、无所不在。因此,学术界和工程界的专家都一致认为 21 世纪将是复合材料时代。

我国现代复合材料的发展始于 20 世纪 50 年代,是由当时的建材部赖际发部长首先倡导的,他根据 1956 年访问苏联时对“Стеклопластика”的认识,认为这种新材料内含有玻璃,强度又比钢高,遂起名玻璃钢,这种叫法虽然不尽科学,但国内已然约定俗成,在国际交往中也被认可。自此以后,我国复合材料得以持续不断发展、壮大,研究、生产、教育以及行业建设、媒体传播、标准化工作等相继提到日程并付诸实施。

几年前,笔者曾参与化学工业出版社出版的《复合材料大全》主编工作,该书受到各界读者的好评和鼓励,出版社和笔者都收到了大量读者来信、来电咨询,反响较为强烈。由于该书篇幅所限,很多内容不能深入阐述,为了满足广大读者的要求,化学工业出版社经过广泛调查研究并征求专家意见后,特邀请本人组织编写这套《21 世纪复合材料应用技术丛书》,本丛书共分八册:

《无机非金属材料及其应用》(刘雄亚 郝元恺 刘宁 编著)

《透光复合材料、碳纤维复合材料及其应用》(刘雄亚 欧阳国恩 张华新 刘宁 编著)

《夹层结构复合材料设计原理及其应用》(王兴业 杨孚标 曾竞成 肖加余 编著)

《复合材料建筑结构及其应用》(晏石林 杨学忠 刘雄亚 庄英 编著)

《热固性树脂复合材料及其应用》(黄志雄 彭永利 秦岩 梅启林 编著)

《防腐蚀复合材料及其应用》(张大厚 编著)

《功能复合材料及其应用》(曾黎明 编著)

《纤维增强热塑性复合材料及其应用》(张晓明 刘雄亚 编著)

参加编著的作者都是复合材料界的专家,具有丰富的科研、生产和教学实践经验,在编写过程中,作者们除收集最新资料外,还写入了自己多年的研究成果和实践经验,相信会对读者有所裨益。希望这套丛书能为我国复合材料工业的发展起到积极的推动作用。书中倘有不足,敬请赐教。

《21 世纪复合材料应用技术丛书》主编

刘雄亚 于武汉理工大学

2006 年 5 月

前 言

在过去的半个世纪中,热固性树脂基复合材料作为一种高强轻质,功能和结构可设计的新型材料早已获得工程界的普遍承认,进入工业化生产阶段,并以相当高的速度保持快速增长。但是,热固性复合材料仍然存在着某些不足,比如抗冲击性能和抗损伤能力较低;成型过程中经常挥发有害气体,既污染环境也不利于健康;回收困难等。尤其是近二十年来,由于汽车工业的快速发展和复合材料在汽车材料应用领域的迅速扩大,热固性复合材料的有害气体挥发和废弃物回收问题显得尤为突出。欧美等工业发达国家已经开始要求复合材料制造商对热固性复合材料废弃物进行回收处理,并限制热固性复合材料成型过程中有害气体的排放。而热塑性复合材料以其轻质高强、抗冲击性能优于热固性复合材料、成型时间短、废料可以回收再利用等独特优点,已经引起了复合材料工业界的关注,一些工业发达国家的相关企业纷纷加强热塑性复合材料成型技术和产品的开发,扩大热塑性复合材料的生产规模,其增长速度已超过热固性复合材料。

进入 21 世纪后,作为可回收再利用的材料,热塑性复合材料再次引起人们的关注。尽管热塑性复合材料的研究开发还在继续,一些潜在的优点尚未完全被人们认识,但是,工业发达国家正在加速致力于这种材料的开发和应用研究,尽快促进它的成熟和推广应用,预计产业化所需要的时间要比热固性复合材料短得多。

热塑性复合材料的发展历史可以追溯到 20 世纪 50 年代,最初出现的热塑性复合材料是短纤维增强的热塑性复合材料,70 年代初出现了长纤维增强热塑性复合材料,80 年代初连续纤维增强热塑性复合材料取得了突破性进展。我国热塑性复合材料的研究开发工作起步较早,短纤维增强尼龙于 1969 年开始工业化生产,中长纤维增强热塑性复合材料和连续纤维增强热塑性复合材料起步于 80 年代末,目前均没有产业化。鉴于我国热塑性复合材料的现状,急需加大应用技术研究,快速开拓此类材料在我国的应用领域,尤其是在汽车工业领域的应用。

1987 年,在 863 计划的支持下,本人开始从事连续纤维增强热塑性复合材料及其制备技术的研究工作,后期开始涉及中长纤维增强热塑性复合材料和长纤维增强热塑性复合材料的研究与开发工作。直到应约着手写这本书的时候,才开始对十几年的热塑性复合材料研究工作进行系统的总结,查阅了当时收集的有关数据和资料,补充了一些新的数据和资料,以及近期热塑性复合材料应用的实例。本书注重实用性,力图较全面地反映热塑性复合材料的性能和特点、基体树脂和增强材料、工艺技术和应用技术等方面的知识。但由于受知识面的限制,在写作过程中难免有

不妥之处，欢迎广大读者不吝指教。

本书为《21 世纪复合材料应用技术丛书》之一。全书共分 6 章，除第 4 章由刘雄亚编写外，其余章节均由张晓明撰写。全书最后由张晓明统一定稿。

最后，深深地感谢在哈尔滨玻璃钢研究所工作期间的刘其贤所长在热塑性复合材料方面的教诲和指导，感谢许多课题组成员多年来对本人工作的支持和帮助。

编著者

2006 年 7 月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 热塑性复合材料的特点	4
1.3 热塑性复合材料的历史与发展	5
1.4 热塑性复合材料的技术关键	8
1.4.1 浸渍技术	8
1.4.2 界面控制技术	10
1.4.3 成型工艺技术	11
1.4.4 结构设计	11
参考文献	14
第 2 章 热塑性基体树脂	16
2.1 概述	16
2.2 热塑性复合材料基体树脂的种类及特点	17
2.2.1 链增长型聚合物	17
2.2.2 无定形聚合物	19
2.2.3 液晶聚合物	20
2.2.4 半结晶聚合物	20
2.3 常用的基体树脂及其性能	24
2.3.1 聚乙烯	24
2.3.2 聚丙烯	27
2.3.3 聚氯乙烯	30
2.3.4 聚碳酸酯	32
2.3.5 聚对苯二甲酸乙二醇酯	35
2.3.6 聚对苯二甲酸丁二醇酯	37
2.3.7 聚酰胺	39
2.3.8 聚甲醛	43
2.3.9 聚苯硫醚	46
2.3.10 聚醚砜	48
2.3.11 聚醚醚酮	50
2.3.12 热塑性聚酰亚胺	53
参考文献	58
第 3 章 增强材料	59
3.1 概述	59

3.2 增强材料的种类	59
3.2.1 无机纤维	60
3.2.2 有机纤维	60
3.2.3 天然纤维	60
3.2.4 金属纤维	60
3.3 常用的增强材料	61
3.3.1 玻璃纤维	62
3.3.2 聚芳酰胺纤维	71
3.3.3 碳纤维	82
参考文献	105
第4章 短纤维增强热塑性复合材料	108
4.1 概述	108
4.1.1 短纤维增强热塑性复合材料的性能特点	108
4.1.2 发展及应用	114
4.2 热塑性复合材料粒料的制备	116
4.2.1 长纤维粒料生产技术	116
4.2.2 短纤维粒料生产技术	121
4.3 影响热塑性复合材料质量的因素	126
4.3.1 树脂基体对热塑性复合材料性能的影响	126
4.3.2 纤维含量对热塑性复合材料性能的影响	127
4.3.3 纤维质量对热塑性复合材料性能的影响	127
4.4 热塑性复合材料制品注射成型	129
4.4.1 注射成型原理	129
4.4.2 注射成型机的种类与构造	130
4.4.3 热塑性复合材料注射成型的特性	134
4.4.4 注射成型机的磨损和腐蚀	138
4.5 产品及模具设计	138
4.5.1 产品设计	138
4.5.2 模具设计	140
4.6 短纤维增强热塑性复合材料的生产及应用	142
4.6.1 玻璃纤维增强尼龙(聚酰胺树脂)复合材料	142
4.6.2 玻璃纤维增强聚烯烃复合材料	147
4.6.3 玻璃纤维增强聚苯乙烯复合材料	152
4.6.4 增强聚甲醛复合材料	154
4.6.5 增强聚碳酸酯复合材料	156
4.6.6 增强聚苯硫醚复合材料	159
参考文献	161

第5章 长纤维增强热塑性复合材料	162
5.1 概述	162
5.2 长纤维增强热塑性复合材料的制造工艺	164
5.2.1 长纤维增强热塑性复合材料半成品预浸料的制造工艺	164
5.2.2 长纤维增强热塑性复合材料部件的成型工艺	170
5.3 长纤维增强热塑性复合材料的微观结构及力学性能	175
5.3.1 长纤维增强热塑性复合材料的微观结构	175
5.3.2 长纤维增强热塑性复合材料的力学性能	177
5.4 典型的长纤维复合材料产品及制造工艺	183
5.4.1 长纤维增强热塑性复合材料粒料	183
5.4.2 玻璃纤维毡增强热塑性复合材料	187
5.4.3 直接法长纤维增强热塑性复合材料及其制造技术	200
5.5 长纤维增强热塑性复合材料的应用	204
5.5.1 建筑和结构方面的应用	205
5.5.2 体育休闲用品的应用	207
5.5.3 汽车领域的应用	207
5.5.4 热塑性复合材料的回收与利用	218
参考文献	220
第6章 连续纤维增强热塑性复合材料	222
6.1 概述	222
6.2 连续纤维增强热塑性复合材料的成型工艺技术	224
6.2.1 浸渍工艺技术	225
6.2.2 部件制备技术	236
6.3 连续纤维增强热塑性复合材料的性能	250
6.3.1 室温力学性能	250
6.3.2 韧性	253
6.3.3 耐温性	254
6.3.4 耐腐蚀性能	256
6.3.5 阻燃性能	257
6.4 连续纤维增强热塑性复合材料产品	257
6.4.1 半成品热塑性复合材料	258
6.4.2 热塑性复合材料制品	263
6.5 连续纤维增强热塑性复合材料的应用	266
6.5.1 航空航天领域中的应用	266
6.5.2 汽车工业上的应用	269
6.5.3 一般工业上的应用	271
6.5.4 体育休闲/防护用品上的应用	272
参考文献	273

第 1 章 概 述

1.1 引言

第二次世界大战以后,随着科学技术的不断进步,尤其是航空航天等尖端技术领域的飞速发展,对结构材料和功能材料提出了越来越高和越来越多的技术要求,如提高强度、减轻质量、结构功能一体化、降低成本等,传统的单一材料已经难以同时满足这些要求。现代科学技术的发展迫切地渴望材料科学家能够按照使用性能的要求,对材料和结构进行科学的设计。树脂基复合材料就是材料设计和制造方面的一个突破,它结合了聚合物基体和增强纤维的优点,是按照结构和功能的不同需求进行设计和制造的性能优异的复合材料。

在过去的半个世纪中,热固性树脂基复合材料作为一种高强轻质、功能和结构可设计的新型材料早已获得工程界的普遍承认,已经进入工业化生产阶段,并以相当高的速率保持快速增长。但是,热固性复合材料仍然存在着某些不足,如耐热性差、抗冲击和抗损伤能力低等。表 1-1 列出了航空、航天、交通运输等工业领域用复合材料对基体树脂的主要技术要求。由表 1-1 可以看出,典型环氧树脂的力学性能均可以满足复合材料对树脂基体的要求,并且具有良好的耐溶剂性能。但是,环氧树脂的耐热性和韧性均达不到材料设计的要求,耐热性刚刚达到材料设计的最小值,断裂伸长率和断裂韧性均不能满足复合材料对基体树脂的要求,尤其是韧性,环氧树脂的断裂韧性仅为 0.1kJ/m^2 ,远远低于设计值。在航空工业中,现代飞机设计要求作为主结构的复合材料,其断裂伸长率应该达到 2%,而现有环氧基复合材料的断裂韧性仅为 1.1%;尤其是增强材料的发展,对复合材料的基体树脂也提出了新的要求。目前,日本 T1000 碳纤维的拉伸强度已经达到 7.6GPa,断裂伸长率达到 2.4%,比 T300 的断裂伸长率提高了 40%,迫切地需要具有相应性能的基体材料相匹配,以获得最佳的力学性能。在结构复合材料的设计中,通常要求基体材料的断裂伸长应为增强材料 2 倍,即要求基体材料的断裂伸长应该达到 3%~6%,如此才能充分地发挥纤维的增强作用;而环氧树脂的断裂伸长率一般为 1%左右,影响了高性能纤维优异力学性能的充分发挥。在汽车的可靠性和安全性设计中,同样也要求材料具有良好的韧性和抗冲击性能。为此,提高树脂基体的韧性和耐热性,提高复合材料的抗损伤和抗冲击能力成为复合材料研究人员的研究目标。

表 1-1 复合材料对基体树脂的技术要求

性 能	最 小 值	设 计 值	典型环氧树脂(175℃)
拉伸强度/MPa	70	>100	70~75
拉伸弹性模量/GPa	2.0	>3.0	3.8
断裂伸长率/%	5	>10	1~2
断裂韧性/(kJ/m ²)	3	>5~1.8	0.1
玻璃化转变温度/℃	121	>177	121
抗溶剂性		相当于环氧树脂	优良

为了使复合材料能够达到上述技术指标，材料科学家试图分别从两个途径来提高树脂基体的韧性和耐热性：一种途径是对现有的热固性树脂基体进行增韧改性；另一种途径就是寻求新的韧性聚合物来作为树脂基体。到目前为止，复合材料界的科学家普遍认为热塑性聚合物是一种可供选择的基体材料，具有很大的发展潜力。尤其是进入 20 世纪 80 年代以来，以聚醚醚酮、聚苯硫醚为代表的新型工程塑料相继问世，以及聚酰胺、热塑性聚酯等工程塑料快速发展。这些工程塑料具有良好耐热性和韧性，可以作为复合材料理想的基体树脂。高性能热塑性聚合物的物理力学性能见表 1-2 和表 1-3。

表 1-2 高性能热塑性聚合物基体的热性能

聚合物名称	玻璃化转变温度/℃	熔点/℃	结晶度/%	黏度/Pa·s
环氧 3501	193	—	—	2~3
J-2 聚合物	156	—	—	>1000
K-聚合物	250	—	—	>10000
N-聚合物	350	—	—	>100000
PEKK	156	338	26	2500
PEEK	143	334	33	3500
HTX	205	383	20	—
PPS	85	285	—	—
PAS-2	215	—	—	—
PEI	217	—	—	—
PES	260	—	—	—
PAI	288	—	—	—

由表 1-2 可以看出，上述高性能聚合物均具有较高的玻璃化转变温度（ $T_g > 121^\circ\text{C}$ ）和较高的熔融温度，耐热性能良好；但是，聚合物熔体均具有较高的熔体黏度，给热塑性复合材料的纤维浸渍和加工成型带来了一定的困难。由表 1-3 可以看出，热塑性聚合物的断裂韧性和断裂伸长率均大于传统的环氧树脂，具有代表性的高性能聚合物聚醚醚酮（PEEK）的断裂韧性为 2.0kJ/m^2 ，是环氧树脂的 20 倍，是航空和航天结构复合材料的理想基体材料，并赋予热塑性复合材料良好的韧性、耐热性和其他优异的综合性能。单向碳纤维增强复合材料的力学性能见表 1-4。

表 1-3 高性能聚合物基体的力学性能

聚合物名称	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	断裂韧性/(kJ/m ²)
环氧 3501	69.0	4.43	1.7	0.1
J-2 聚合物	103	3.17	25	2.0
K-聚合物	102	3.76	14	1.8
N-聚合物	110	4.17	6	2.5
PEKK	102	4.48	4	1.0
PEEK	93.8	3.6	4.7	2.0
HTX	86	2.48	13	—
PPS	90.3	3.76	7	—
PAS-2	100	2.76	7.3	—
PEI	104	2.96	60	2.5
PES	76	2.41	7	—
PAI	136	3.30	25	3.4

表 1-4 单向碳纤维增强复合材料的力学性能

聚合物基体	增强纤维	纤维体 积含量 V _i /%	拉伸性能		压缩性能		弯曲性能		断裂剪 切强度 /MPa	断裂韧性 /(kJ/m ²)	冲击(28J)后的压缩性能	
			强度 /MPa	弹性 模量 /GPa	强度 /MPa	弹性 模量 /GPa	强度 /MPa	弹性 模量 /GPa			应力 σ /MPa	应变 ϵ_1 /%
APC-2	AS-4	61	2130	134	1100	117	1880	273	105	2.40	331	5.1
APC-HTX	AS-4	58	1986	132	1138	165	1770	257	—	2.19	—	—
PPS	AS-4	60	1828	134	938	136	1990	275	69	0.84	221	0.63
PPS-2	AS-4	60	1483	131	897	130	1660	241	78	0.98	—	—
J-II	AS-4	60	2130	131	1100	160	1450	210	86	2.01	—	—
Torlonc	AS-4	54	1830	142	1380	200	2070	300	110	—	365	0.96
K-III	AS-4	60	2130	—	1007	146	1532	222	97	1.75	317	0.60
Udelp 1700	AS-4	—	1330	129	1041	151	1480	214	—	1.35	—	—
环氧 3501	AS-4	66	1965	128	1317	137	1875	272	93	0.19	179	0.32

近 10 年来, 由于汽车工业的快速发展和复合材料汽车部件应用的迅速扩大, 汽车工业也对汽车复合材料的性能提出了更高的要求, 不仅要求复合材料汽车部件能进一步提高强度和抗冲击能力, 以增大汽车的安全性; 同时, 还要求汽车复合材料能进一步降低质量和减少制造成本。尤其现在全世界都在极度关注废弃物和有害气体对环境造成的日益严重的污染问题, 欧美等工业发达国家已经开始要求复合材料制造商对热固性复合材料废弃物进行回收处理, 并限制热固性复合材料成型过程中有害气体的排放。热塑性复合材料以其轻质高强、抗冲击性能优于热固性复合材料、成型时间短、废料可以回收再利用等独特优点, 在汽车工业中得以广泛应用。因此, 欧美等工业发达国家的相关企业纷纷扩大热塑性复合材料的生产规模, 加强热塑性复合材料成型技术和产品的开发。在世界范围对环境保护意识日益增强的今天, 热塑性复合材料作为可回收和再利用的材料已经成为世界复合材料的关注热

点。最近的工业发展研究表明,在今后的10年里,热塑性复合材料的发展速度将达到8%~15%,其增长速度超过热固性复合材料。

1.2 热塑性复合材料的特点

近年来,热塑性树脂基复合材料之所以受到航空航天工业,尤其是工业界汽车制造业的高度重视,其主要原因是与热固性基体复合材料相比,热塑性复合材料具有以下特点。

(1) 密度小,比刚度和比强度大 普通钢材的密度为 $7.8\text{g}/\text{cm}^3$,热固性复合材料的密度一般为 $1.7\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$;由于热塑性塑料的密度通常小于热固性树脂,因此,热塑性复合材料的密度一般为 $1.4\sim 1.6\text{g}/\text{cm}^3$,密度小于热固性复合材料,比强度较高,力学性能较好。

(2) 韧性优于热固性树脂,复合材料具有良好的抗冲击性能 热固性树脂复合材料在成型过程中,树脂基体交联固化为三维网络结构。因此,热固性复合材料的刚度较高、脆性较大、抗冲击和抗损伤的能力较差。热塑性复合材料是以线形高分子聚合物为基体材料,韧性良好的线形高分子聚合物赋予了复合材料优异的抗冲击性能和抗损伤能力,是汽车减重的理想材料。

(3) 复合材料的物理性能良好,适合于复合材料的多种应用 一般热塑性塑料的长期使用温度为 $50\sim 100^\circ\text{C}$,经纤维增强后复合材料的使用温度可提高至 100°C ,纤维增强工程塑料的长期使用温度可以达到 $120\sim 150^\circ\text{C}$,高性能热塑性复合材料的长期使用温度可达 250°C 以上,耐热性优异。热塑性复合材料的耐水性一般优于热固性复合材料,玻璃纤维增强聚丙烯的吸水率为 $0.01\%\sim 0.05\%$,而玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料的吸水率为 $0.05\%\sim 0.5\%$,即使是耐水性较好的玻璃纤维增强环氧复合材料的吸水率也在 $0.04\%\sim 0.2\%$ 左右,耐水性低于热塑性复合材料。

(4) 加工过程中不发生化学反应,成型周期短 热固性树脂基复合材料的加工过程实质上是树脂基体在固化剂的作用下,由线形的分子结构聚合为体形分子结构的过程,这需要一定的反应时间。不同的热固性树脂的反应时间不同,对于反应速度较快的不饱和聚酯树脂复合材料来说,模压一个薄壁汽车部件所需要的成型时间通常超过1min。热塑性树脂的聚合反应通常在复合材料成型前完成,复合材料的加工过程仅仅是一个加热熔融变形,冷却固结定型的一个物理变化过程。由于热塑性复合材料的加工过程中不发生化学反应,因此,它的成型速度快,成型周期短,一般为 $20\sim 60\text{s}$,生产效率高,制造成本较低。

(5) 简化部件的成型工艺环节,制造成本低 对于一些形状复杂的金属部件,由于受到金属材料特性和加工工艺的限制,需要将复杂的部件分解设计成为多个形

状较为简单的零件,将这些零件分别加工后再组装成为具有一定功能的部件。由于复合材料具有材料设计和结构设计一体化的特点,可以通过适当的设计来简化复合材料部件的结构,复杂的部件可以一次成型,简化了复杂部件的加工工艺,使得制造成本降低。另外,对于一些需要表面装饰的汽车内饰件,也可以通过特殊的成型技术,将装饰材料与结构材料一次成型,从而减少了表面装饰材料装配的工艺。

(6) 成型压力较低,成型模具费用低 适合于模压成型的长纤维增强热塑性复合材料,不仅可以在较低的温度下热成型,而且成型压力较低,一般为 $0.05 \sim 1.0 \text{ MPa}$,成型时间一般在 1 min 以内,纤维含量可根据不同部件确定。由于热塑性复合材料的成型压力较低,对于成型模具的承压能力要求也较低。与热固性复合材料相比,热塑性复合材料的模具制造费用可节省 25% 左右,非常适合于制造小批量的复合材料部件。

(7) 预浸材料无存放条件限制,使用方便 制备热固性复合材料 SMC、BMC 和预浸料等半成品过程中,需要向基体树脂中加入可以引发树脂固化交联所需的固化剂,并产生一定的预交联反应,是一个化学变化过程。因此,半成品的预浸材料通常需要在一定的温度条件下保存,预浸材料的使用期也有严格的限定。与热固性预浸材料不同,在制备热塑性复合材料增强粒料、GMT 片材、纤维混合材料和预浸带等半成品材料时,热塑性树脂基体是一个加热熔融浸渍、冷却固结的物理变化过程,而且热塑性树脂在通常条件下一般不会发生化学反应,因此没有存放条件的限制,使用方便,节省储存费用。

(8) 废料可以回收重新利用 热塑性复合材料作为可回收再利用的材料已经引起了人们的关注。最近,有关资料多次报道了热塑性复合材料的回收和再利用的消息。瑞士的 Symalit 公司利用回收的热塑性片材部件和生产废料,开发出一种称为 GMT-R 的片材,回收再利用的材料用量为 $20\% \sim 50\%$ 。最近,TOYOTA 发动机公司和杜邦工程聚合物公司声称,经过气密、爆破和破坏强度等一系列的试验结果,采用 100% 再利用的尼龙 6 混合料制成的空气进气道部件符合使用要求,证实了杜邦复合材料尼龙 6 的再利用技术方法的可行性。

尽管热塑性复合材料的研究开发还在继续,一些潜在的优点尚未完全被人们认识,但是,工业发达国家(尤其在欧洲)正在加速致力于这种材料的开发和应用研究,尽快促进它的成熟和推广应用,预计产业化所需要的时间要比热固性复合材料短得多。

1.3 热塑性复合材料的历史与发展

热塑性复合材料的发展一直伴随着热塑性塑料的发展而向前推进。热塑性塑料的发展历史可以追溯到 20 世纪 20 年代。早在 1924 年,美国的 H. Standinger 就研

制出了醋酸纤维素；随后，W. H. Carothers 研制出了聚醋酸乙烯酯。30 年代后期，热塑性塑料得到快速发展。1937 年，英国的 ICI 公司首先获得了高压聚乙烯；1938 年，美国的杜邦公司发明了尼龙 66；1939 年实现了聚乙烯的工业化生产。1953 年，德国的齐格勒 (K. Ziegler) 研制成功了低压聚乙烯，1957 年正式在世界各国工业化生产。聚丙烯也于 50 年代实现了工业化生产。随着石油和化学工业的发展，热塑性塑料发展速度加快，为热塑性复合材料的发展奠定了基础。

20 世纪 50 年代初期，出现了最早的玻璃纤维增强热塑性复合材料。此后，热塑性复合材料经历了以下主要的发展阶段：短纤维增强热塑性复合材料；长纤维增强热塑性复合材料；连续纤维增强热塑性复合材料。

1951 年，美国的 Bradt 首先采用短玻璃纤维增强了聚丙烯，拉开了热塑性复合材料的序幕。Fiberfil 公司很快将这项新技术用于工业化生产，成功地制造出短玻璃纤维增强尼龙 66。但是，直到 20 世纪 60 年代中期，螺杆式注射机被广泛使用后，纤维增强热塑性复合材料才得以大规模生产和使用。早期的短纤维增强热塑性复合材料一般选用聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC) 等通用塑料作为基体材料，增强材料主要是玻璃纤维。这类热塑性复合材料的特点是韧性好、成型工艺简单、制造周期短；缺点是热变形温度低、刚性差。因此，主要用于电器、电子、五金工具、汽车等工业用品的非承力构件。随着聚酰胺 (PA)、聚甲醛 (POM) 等工程塑料应用领域的扩大，以及聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚醚砜 (PES)、聚苯硫醚 (PPS)、聚醚醚酮 (PEEK) 等新型工程塑料的相继问世，以这些物理力学性能优异、耐热性高的工程塑料作为基体材料，以玻璃纤维、碳纤维和 Kevlar 纤维为增强材料的新一代热塑性复合材料，大大提高了以往热塑性复合材料的耐热性和力学性能，将其一般工业品非结构件的应用领域扩大到了汽车、石油化工、机械等工业领域的结构件。

长纤维增强热塑性复合材料出现于 20 世纪 70 年代。美国于 60 年代初就开始了熔融法制备中长纤维增强热塑性复合材料片材的工艺研究；70 年代中期，以 Azdel 为商品名称的中长玻璃纤维毡增强聚丙烯的热塑性片材的出现，揭开了长纤维增强热塑性复合材料的序幕；80 年代末和 90 年代初，由于生产工艺的改进，长纤维增强热塑性复合材料 (LFRT) 的发展又引起人们的关注。与短纤维增强热塑性复合材料不同，长纤维增强热塑性复合材料中的纤维可以平行排列和分散，纤维长度不被破坏，长度均匀统一，树脂能够充分浸渍增强纤维，而且纤维含量较高 (通常体积含量高于 30%)，其力学性能远远高于短纤维复合材料部件。由于该类材料具有刚度高、抗冲击性能好、重量轻、可以一体成型以及与钢有良好的粘接性能、低的热膨胀系数等金属材料所不具备的优势，在汽车工业领域已经显示出巨大的竞争优势。尤其是近几年来，作为可回收再利用的热塑性复合材料，长纤维增强

的热塑性复合材料的再利用技术引起了注重环境保护国家的重视,德国 Mitras Kunststoffe 公司研究开发的热塑性复合材料回收和再利用技术,可以将 25% 的热塑性复合材料的废料重新加工制成汽车部件,这些部件完全符合德国标准的技术要求。长纤维增强热塑性复合材料已经成为增强塑料行业增长速度最快的产业之一。

20 世纪 80 年代初,随着以聚醚醚酮为代表的特种工程塑料的商品化,以及航空和航天工业对高耐热性和高韧性树脂基复合材料的迫切需求,在解决了连续纤维的浸渍问题以后,连续纤维增强热塑性复合材料取得了突破性进展,以 APC-1 和 APC-2 为代表的连续纤维增强高性能的先进热塑性复合材料相继问世。最初的连续纤维增强热塑性复合材料主要用于满足航空工业和一些特殊的工业需求,进入 21 世纪后,随着世界碳纤维产量的快速增长,碳纤维的应用得以普及。美国、德国等发达的工业国家将连续纤维增强热塑性复合材料和其成型技术的应用目标转向民用工业,以聚丙烯和聚酰胺的通用塑料和工程塑料为基体的连续纤维增强热塑性复合材料已经开始用于汽车部件、体育用品、建筑修补加强片等工业品的制造。

我国早在 20 世纪 60 年代初就开始研究纤维增强热塑性复合材料。1969 年,短玻璃纤维增强尼龙首先投入工业化生产,随后,玻璃纤维增强聚丙烯于 70 年代在长沙投入生产。目前,我国的短纤维热塑性复合材料的品种已与发达国家接近,但是,产量与发达国家有很大的差距,尤其是工程塑料与国外差距更大。目前国内使用的工程塑料 85% 需要进口,国产工程塑料的自给量仅为 15%。这一现状也为热塑性复合材料提供了很大的发展空间。

国内中长纤维增强热塑性复合材料的研究始于 20 世纪 80 年代末。哈尔滨玻璃钢研究院在国内率先开始悬浮法制备中长玻璃纤维增强聚丙烯片材研究,华东化工大学和南京玻璃纤维研究院合作开展了熔融法制备玻璃纤维增强聚丙烯片材研究,经过近十年的努力,已经完成中试研究。

我国连续纤维增强热塑性复合材料的研究始于 20 世纪 80 年代末,几乎与发达国家同步开展此项研究。在国家“863 计划”的支持下,哈尔滨玻璃钢研究院开展了连续增强高性能热塑性复合材料的熔融浸渍工艺技术、热塑性复合材料缠绕工艺和拉挤工艺的实验室技术研究,北京玻璃钢研究院和北京航空材料研究院开展了静电粉末法浸渍连续纤维增强热塑性复合材料实验室技术研究。至今,国内尚无连续纤维增强热塑性复合材料的公开报道。

在世界范围对环境保护意识日益增强的今天,作为可回收再利用的材料,热塑性复合材料已经引起人们的关注,材料研究人员正在加大应用技术研究,快速开拓这类材料的应用领域。