



# 高分子

Properties and Quantitative  
Characterization for Polymer Composites

# 复合材料

# 物性及其定量表征

梁基照 著



华南理工大学出版社  
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

TB324  
111

# 高分子复合材料

Properties and Quantitative  
Characterization for Polymer Composites

## 物性及其定量表征

梁基照 著



华南理工大学出版社  
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

高分子复合材料物性及其定量表征/梁基照著. —广州: 华南理工大学出版社, 2013. 12

ISBN 978 - 7 - 5623 - 4105 - 5

I. ①高… II. ①梁… III. ①高分子材料 - 复合材料 - 研究 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 274767 号

## 高分子复合材料物性及其定量表征

梁基照 著

出 版 人: 韩中伟

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

<http://www.scutpress.com.cn> E-mail: scute13@scut.edu.cn

营销部电话: 020 - 87113487 87111048 (传真)

责任编辑: 张 媛 潘宜玲

印 刷 者: 广州中大印刷有限公司

开 本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 16.25 字数: 422 千

版 次: 2013 年 12 月第 1 版 2013 年 12 月第 1 次印刷

印 数: 1 ~ 1000 册

定 价: 48.00 元



版权所有 盗版必究 印装差错 负责调换



# 前 言

高分子复合材料的物理力学性能是其使用性能的重要指标,主要包括力学性能、加工性能、动态黏弹性能、传热性能、隔声性能和导电性能等。影响高分子复合材料物性的因素众多且十分复杂,如基体树脂和填充材料自身的物性,填料含量、大小及其在基体中的分散与分布状态以及作用等。因此,揭示高分子复合材料物性的成因,进而定量地预测其物性,有助于指导新型高分子复合材料的研制和加工,以及加工机械设计与优化,这是高分子复合材料研究者和工程技术人员长期致力目标之一。

本书内容分为12章:第1章绪论,第2章高分子复合材料力学性能,第3章高分子复合材料力学性能的定量表征,第4章高分子复合材料加工过程中流变性能,第5章高分子复合材料流变特性的定量表征,第6章高分子复合材料黏弹特性及其定量表征,第7章高分子复合材料传热性能,第8章高分子复合材料传热性能的定量表征,第9章高分子复合材料隔声性能,第10章高分子/无机粒子复合材料隔声性能的定量表征,第11章高分子复合材料导电性能,第12章高分子复合材料导电性能的定量表征。

迄今,有关高分子复合材料物性及其定量表征方面系统的著述甚少。本书全面地阐述了高分子复合材料的物性及其定量表征,可指导高分子复合材料的研究、设计与制备,既适合于从事高分子材料加工行业的工程技术人员使用,又可作为大专院校相关专业师生的参考用书。

笔者自1980年起从事高分子复合材料物性及其定量表征的研究,并指导了多届研究生的课题研究,本书是基于这些研究以及参考有关文献资料撰写而成的。限于笔者的学识和水平,书中的缺点和疏漏在所难免,真诚地希望读者指正。

在本书的著述过程中,得到了华南理工大学出版基金的资助,家庭及同事的关心和支持。此外,研究生李锋华、蒋兴华、刘冠生、杨铨铨、吴成宝、李傲、邱玉琳、马文勇和朱波等也给予了协助。在此,对所有曾经帮助过本书出版的人士谨致最衷心的感谢。

作 者

2013年7月于广州



# 目 录

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 1 绪论 .....                 | 1   |
| 1.1 概述 .....               | 1   |
| 1.2 高分子复合材料的物性 .....       | 3   |
| 1.3 高分子复合材料物性的特点 .....     | 6   |
| 1.4 高分子复合材料物性的定量表征研究 ..... | 7   |
| 1.5 小结 .....               | 12  |
| 参考文献 .....                 | 12  |
| 2 高分子复合材料力学性能 .....        | 17  |
| 2.1 概述 .....               | 17  |
| 2.2 拉伸力学性能 .....           | 17  |
| 2.3 冲击性能 .....             | 27  |
| 2.4 弯曲性能 .....             | 51  |
| 2.5 小结 .....               | 59  |
| 参考文献 .....                 | 59  |
| 3 高分子复合材料力学性能的定量表征 .....   | 62  |
| 3.1 概述 .....               | 62  |
| 3.2 拉伸弹性模量的定量描述 .....      | 62  |
| 3.3 拉伸强度的定量描述 .....        | 66  |
| 3.4 脆-韧转变的逾渗模型 .....       | 73  |
| 3.5 界面层厚度公式 .....          | 76  |
| 3.6 冲击强度与断面分形维的关系 .....    | 77  |
| 3.7 界面强度及表征 .....          | 80  |
| 3.8 小结 .....               | 81  |
| 参考文献 .....                 | 81  |
| 4 高分子复合材料加工过程中流变性能 .....   | 83  |
| 4.1 概述 .....               | 83  |
| 4.2 入口压力损失 .....           | 83  |
| 4.3 流动性质 .....             | 86  |
| 4.4 挤出物胀大 .....            | 93  |
| 4.5 不稳定流动与壁面滑移 .....       | 97  |
| 4.6 第一法向应力差 .....          | 101 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 4.7 小结 .....                     | 105 |
| 参考文献 .....                       | 105 |
| 5 高分子复合材料流变特性的定量表征 .....         | 108 |
| 5.1 概述 .....                     | 108 |
| 5.2 入口收敛流动的定量表征 .....            | 108 |
| 5.3 末端压力效应的定量表征 .....            | 112 |
| 5.4 流体黏性的定量表征 .....              | 114 |
| 5.5 挤出物胀大的定量表征 .....             | 119 |
| 5.6 流动诱导结晶特性的定量表征 .....          | 121 |
| 5.7 法向应力效应的定量表征 .....            | 122 |
| 5.8 挤出不稳定流动的定量表征 .....           | 123 |
| 5.9 小结 .....                     | 125 |
| 参考文献 .....                       | 125 |
| 6 高分子复合材料黏弹特性及其定量表征 .....        | 129 |
| 6.1 概述 .....                     | 129 |
| 6.2 储能模量 .....                   | 129 |
| 6.3 损耗模量 .....                   | 132 |
| 6.4 力学阻尼与玻璃化转变温度 .....           | 135 |
| 6.5 黏弹特性的定量表征 .....              | 138 |
| 6.6 储能模量的预测 .....                | 140 |
| 6.7 小结 .....                     | 144 |
| 参考文献 .....                       | 144 |
| 7 高分子复合材料传热性能 .....              | 146 |
| 7.1 概述 .....                     | 146 |
| 7.2 高分子/中空微球复合材料隔热性能 .....       | 146 |
| 7.3 高分子/无机粒子复合材料导热性能 .....       | 149 |
| 7.4 高分子/金属粒子复合材料导热性能 .....       | 152 |
| 7.5 小结 .....                     | 158 |
| 参考文献 .....                       | 159 |
| 8 高分子复合材料传热性能的定量表征 .....         | 160 |
| 8.1 概述 .....                     | 160 |
| 8.2 高分子复合材料传热性能的表征方法 .....       | 160 |
| 8.3 导热物理模型 .....                 | 163 |
| 8.4 高分子/球形粒子复合材料导热系数的定量描述 .....  | 166 |
| 8.5 高分子/纤维复合材料导热系数的定量描述 .....    | 169 |
| 8.6 高分子/非球形粒子复合材料导热系数的定量描述 ..... | 170 |

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 8.7 高分子多相复合材料导热系数的定量描述 .....     | 171 |
| 8.8 小结 .....                     | 173 |
| 参考文献 .....                       | 173 |
| 9 高分子复合材料隔声性能 .....              | 175 |
| 9.1 概述 .....                     | 175 |
| 9.2 高分子/无机粒子复合材料 .....           | 175 |
| 9.3 高分子/中空无机粒子复合材料的隔声性能 .....    | 180 |
| 9.4 高分子复合材料的隔声机理 .....           | 182 |
| 9.5 小结 .....                     | 185 |
| 参考文献 .....                       | 185 |
| 10 高分子/无机粒子复合材料隔声性能的定量表征 .....   | 187 |
| 10.1 概述 .....                    | 187 |
| 10.2 声波传递的理论基础 .....             | 187 |
| 10.3 固体材料隔声特性研究方法 .....          | 192 |
| 10.4 高分子/无机粒子复合材料隔声模型 .....      | 195 |
| 10.5 高分子复合材料隔声量的预测 .....         | 201 |
| 10.6 高分子复合材料隔声量预测值与实测数据的比较 ..... | 203 |
| 10.7 小结 .....                    | 205 |
| 参考文献 .....                       | 205 |
| 11 高分子复合材料导电性能 .....             | 206 |
| 11.1 概述 .....                    | 206 |
| 11.2 HDPE/CB 复合体系的导电性能 .....     | 207 |
| 11.3 HDPE/CF 复合体系的导电性能 .....     | 212 |
| 11.4 HDPE/EVA/CB 复合体系的导电性能 ..... | 222 |
| 11.5 小结 .....                    | 229 |
| 参考文献 .....                       | 230 |
| 12 高分子复合材料导电性能的定量表征 .....        | 231 |
| 12.1 概述 .....                    | 231 |
| 12.2 高分子复合材料导电理论 .....           | 231 |
| 12.3 导电高分子复合材料 PTC 特性机理 .....    | 237 |
| 12.4 导电高分子复合体系的聚集体结构模型 .....     | 241 |
| 12.5 高分子复合材料电导率的预测 .....         | 245 |
| 12.6 小结 .....                    | 247 |
| 参考文献 .....                       | 248 |



# 1 绪论

## 1.1 概述

材料的物理力学性能是其使用性能的重要指标。因此,揭示材料物性的成因,进而定量地预测其物性,有助于指导新型材料的研制和加工,以及相关加工机械设计与优化,是材料科学研究者和工程技术人员长期致力目标之一。近半个多世纪以来,高分子复合材料日益为人们所关注,新型高分子复合材料的开发与应用不断地取得进展。本章首先阐述高分子复合材料的基本概念,包括定义、命名和分类等;进而介绍高分子复合材料物性及特点,如力学性能、流变性能、传热性能、隔声性能以及导电性能等;最后,对高分子复合材料物性表征的研究现状及其进展进行简要的述评。

### 1.1.1 高分子复合材料的基本概念

#### 1. 高分子复合材料的定义

高分子材料主要包括橡胶、合成树脂和合成纤维。由于聚合物具有价廉、质轻、耐化学性、易加工成型等一系列特点,而广泛地应用于工农业和日常生活中。然而,对用作工程结构材料或功能性用途材料,单一的高分子材料存在一定的局限性,如强度、韧性、耐热、隔热保温、隔声消声、抗静电等。为了进一步拓宽高分子材料的应用范围,需对其进行改性。一般来说,高分子材料改性主要分为化学改性和物理改性两大类。其中,物理改性主要包括共混改性和填充改性。实践证明,若将粉状或纤维状的有机、无机、金属或非金属材料通过某种方式(如共混填充等)与树脂复合,则制成的复合材料可赋予更优异的性能,如更高的比强度和比模量、良好的抗冲击韧性,或其他功能性质如隔热保温、隔声消声、抗静电和阻燃等。

所谓复合材料,就是通过两种或两种以上不同构成成分巧妙的组合,就能实现各成分在单独状态下所不能发挥的高性能。就形态结构而言,复合材料是一个连续相与一个或多个分散相的复合,或两个或多个连续相与一个或多个分散相在每个连续相中复合的材料。通常称连续相为基体,而分散相则为填料,起增强、增韧、增刚或其他功能特性等作用。复合材料一词的使用,国外始于20世纪50年代,国内始于20世纪60年代。这里所说的“相”,并非热力学概念中的相,而是指材料体系中的一个结构均匀部分。从使用角度来看,复合材料的目的在于改善(提升)其力学性能或某种功能。据此,复合材料的定义可表述为:由两种或两种以上连续相物质进行复合,其中一相起增强某种性能或功能的作用,另一相则对其起敛集黏附作用,所形成的复合物各组分保持原物质的同一性,并使复合物

的性质有重要的改进。按此观点定义的复合材料，称为狭义复合材料。习惯上将上述两相称之为填充材料和基体材料。

综上所述，可给出高分子基复合材料的定义为：以高分子材料作为基体材料的复合材料称为高分子基复合材料或聚合物基复合材料，也可称为高分子复合材料或聚合物复合材料<sup>[1]</sup>。

## 2. 高分子复合材料的命名

为反映事物的特征和便于记忆，高分子复合材料通常根据填充材料与基体材料的名称来命名。其中，将填充材料置前，基体材料放后，再加上“复合材料”。为书写简便，也可仅写它们的缩写名称，中间用一斜线隔开，后面再加“复合材料”。例如，碳纤维和环氧树脂构成的复合材料，可写成“碳纤维/环氧树脂复合材料”或“碳/环氧复合材料”。在国外文献中，也有将基体材料置前、填充材料放后的表示形式，如“环氧树脂/碳纤维复合材料”。此外，还可在填料与树脂之间加上“填充”或“增强”，如“玻璃纤维增强环氧树脂复合材料”“硅藻土填充聚丙烯复合材料”等。

### 1.1.2 高分子复合材料的分类

如前所述，高分子复合材料的范围很广，即便是狭义聚合物复合材料，也是种类繁多，其名称随分类方法的不同而异。例如，按增强原理分类，有弥散增强型高分子复合材料、粒子增强型高分子复合材料和纤维增强型复合材料；按复合过程的性质分类，有化学复合的复合材料、物理复合的复合材料和自然复合的复合材料；按复合的复合材料的分类，则有电功能高分子复合材料、热功能高分子复合材料、光功能高分子复合材料等<sup>[2]</sup>。

根据以上所述的复合材料定义和命名原则，高分子复合材料的分类有如下几种：

#### 1. 按基体材料类型分类

(1) 按基体材料的加工性能，高分子复合材料可分为热塑性高分子复合材料和热固性聚合物复合材料两大类。

(2) 若按基体材料的组成，高分子复合材料可分为单一树脂基复合材料和高分子共混物基复合材料。

#### 2. 按增强纤维类型分类

按增强纤维类型，高分子复合材料可分为：碳纤维增强聚合物复合材料、玻璃纤维增强高分子复合材料、有机纤维增强高分子复合材料、硼纤维增强高分子复合材料、混杂纤维增强高分子复合材料。

#### 3. 按填充材料的形状分类

按填充材料的形状，高分子复合材料可分为：

(1) 连续纤维增强高分子复合材料，包括玻璃纤维、合成纤维、碳纤维、植物纤维和金属纤维等增强型高分子复合材料。

(2) 纤维织物或片状材料增强高分子复合材料，如云母、滑石粉和高岭土等增强型高分子复合材料。

(3) 短纤维或纤维状材料增强高分子复合材料，如短玻璃纤维、短碳纤维和灰石等

增强型高分子复合材料。

(4) 颗粒填充增强高分子复合材料, 包括有机粒子填充高分子复合材料、无机粒子填充高分子复合材料和金属粉体填充高分子复合材料。

#### 4. 按同质或异质复合类型分类

(1) 同质复合的高分子复合材料, 包括不同密度的同种高分子材料的复合等。

(2) 异质复合的高分子复合材料, 前述的复合材料多属此类。

## 1.2 高分子复合材料的物性

高分子复合材料的物理力学性能是其使用性能和加工性能的重要指标, 主要包括力学性能、流变性能、动态黏弹性能、传热性能、隔声性能和导电性能等。影响高分子复合材料物性的因素众多且十分复杂, 如基体树脂和填充材料自身的物性, 填料含量、大小及其在基体中的分散与分布状态以及作用等。因此, 揭示高分子复合材料物性的成因, 进而定量地预测其物性, 有助于指导新型聚合物复合材料的研制和加工, 以及加工机械设计与优化, 是高分子复合材料研究者和工程技术人员长期致力目标之一。

### 1.2.1 力学性能

力学性能是材料使用性能的主要指标之一。因此, 提升高分子复合材料的力学性能是对树脂进行改性的主要目的之一。常用的高分子复合材料的力学性能主要包含静态力学性能和动态力学性能两大类。静态力学性能包括拉伸力学性能、冲击断裂韧性、弯曲力学性能、压缩力学性能等; 动态力学性能主要有弹性储能模量、损耗模量、力学阻尼因子和玻璃化温度等。

对于用作工程结构构件的高分子复合材料而言, 增强增韧是人们致力追求的重要目标, 故一向成为高分子复合材料力学性能研究的重点和热点。影响高分子复合材料力学性能的因素繁多, 且相互关系也十分复杂。除填充材料和基体树脂的自身性能之外, 还包括填充材料的形状、大小及其分布, 填料在基体树脂中的分布与分散状态、填料与树脂基体间界面的组成、相互作用和结构等, 而后者又取决于两者之间的相容性和材料的制备方式<sup>[3-12]</sup>。此外, 相应制品的性能还会在一定程度上受加工成型设备及工艺条件的影响<sup>[13-18]</sup>。

### 1.2.2 流变性能

高分子复合材料的加工性能主要分为固态加工性能和黏流态加工性能两大类。其中, 固态加工包括塑性加工和类似金工的制品加工, 如车、钳、刨、铣、钻等; 对于大多数高分子复合材料而言, 常见的黏流态加工成型方式有挤出、注射、塑炼(含开炼和密炼)、注模、压延、吹塑、纺丝、喷涂、拉挤等, 其加工成型通常经历变形、熔融(或黏流)流动乃至固化成形等过程, 即所谓的流变过程, 相应的性能称为流变性能。本书中论述的高

分子复合材料的加工性能主要为加工成型过程中表现的流变性质,包括流体(熔融态或黏流态)的黏弹性质,如黏度、末端压力损失、离模膨胀、法向应力差、不稳定流动或熔体破裂以及壁面滑移等<sup>[19-28]</sup>。

### 1.2.3 动态黏弹性能

高分子复合材料的动态力学性能如弹性储能模量、损耗模量、力学阻尼等,可提供较多有关分子链结构以及填料与树脂基体之间界面等方面的有用信息,即动态力学性能能够提供高分子复合材料应力松弛及相界面层相互作用的深入信息。高分子复合材料的动态力学行为直接与基体树脂有关,但同时它也在一定程度上反映了树脂基体与填料之间界面层的力学行为。一般来说,高分子复合材料的力学性能在相当程度上取决于其界面层的形态结构<sup>[29-33]</sup>。

储能模量(storage modulus)实质为杨氏模量,是复数模量的实数部分,表述材料存储弹性变形能量的能力。储能模量表征的是材料变形后回弹的指标,表示黏弹性材料在形变过程中由于弹性形变而储存的能量。换言之,储能模量是衡量高分子材料刚性及弹性性质的一个重要指标,故一直备受人们的关注。损耗模量(loss modulus)是复数模量的虚数部分,它描述材料产生形变时能量散失(转变)为热的现象,是能量损失的量度,为一阻尼衰减项,在黏弹性材料的力学性能测量中是一个重要参数。损耗模量愈小,表明材料的阻尼损耗因数也小,材料就愈接近理想弹性材料。模量中应力与变形异步的组元,表征材料耗散变形能量的能力,体现了材料的黏性本质。力学阻尼是构件在振动条件下对材料所耗散的能量的测量,通常用振动一次的能量耗散率来表示结构阻尼的强弱。高分子材料阻尼的本质是:在交变力场中,具有松弛特性的聚合物分子运动能够使机械能转化为热能,它在客观上表现出转变/松弛的力学阻尼峰。目前,人们已经能够用基团贡献的分析方法把高分子材料阻尼理论定量化。

### 1.2.4 传热性能

高分子复合材料的传热性能是其使用性能的另一重要方面,在应用上涉及隔热(保温)材料和导热材料的设计与制备。所谓导热高分子复合材料,是指以高分子材料为基体,以导热性物质为填料,经过共混分散复合而得到的、具有一定导热功能的多相复合体系。它既具有导热功能又具有高分子材料的许多优异特性,可以在较大范围内调节材料的导电、导热和力学性能,因而有着广泛的应用前景。导热高分子材料大体分为两种:一是结构型导热高分子材料;二是填充型导热高分子材料。

研究发现,在较低的导热粒子含量下,高分子复合材料的导热系数随着导热粒子含量的增加而呈线性或非线性缓慢提高;当导热粒子含量达到一定的水平,且能在基体树脂形成导热网络时,高分子复合材料体系的导热系数会迅速(或大幅度)地提高,出现所谓的逾渗现象<sup>[34,35]</sup>。

保温材料主要可分为无机保温材料、有机保温材料等。无机保温材料有膨胀蛭石、矿棉、玻璃棉、水玻璃珍珠岩和硅酸盐制品等。传统的无机保温材料有的具有较大的吸水



性,有的密度大,导热系数较高,多用于建筑行业。有机保温材料中泡沫塑料应用广泛。泡沫塑料是以各种树脂为基料,加入少量发泡剂、催化剂和稳定剂等辅助材料,经加热发泡而制成的一种轻质、保温、隔热、吸声和防震材料,其表观密度小、导热系数低、耐腐蚀霉变、加工成型方便和施工性能好等,作为一种优良的保温材料在工业、建筑等领域中的应用不断扩大,但是其力学性能差,不能用作结构材料<sup>[36-38]</sup>。

### 1.2.5 隔声性能

噪声是当今世界的三大污染之一。随着工业的发展,由生产、施工、交通及社会生活而引起的噪声日益恶化着人类的生活环境和工作环境,严重地影响人们的身体健康。噪声污染的防治与控制已成为目前全球关注的亟待解决的一个重大课题。为了有效地防治噪声和控制噪声,应考虑到由声源、传播途径及接受者三个环节组成的声学系统。由于第一和第三个环节属于客观存在,故人们主要着重于噪声的传播途径及其防治与控制方面的研究。目前,常用的控制噪声的方法是吸声和隔声,即:① 采取吸声材料、吸声结构降低反射引起的混响声从而达到控制噪声的目的;② 利用隔声材料制成隔声装置把噪声与其他环境隔离开以达到噪声的防治及控制。

近年来,人们在吸声材料及其相关结构等方面进行了大量的实验研究,开发出许多新材料和新技术。除了已广泛使用的岩棉、矿绵、珍珠岩外,还开发了空心玻璃棉,以及集阻燃、防老化和吸声等性能于一体的聚氨酯声学泡沫材料。所谓隔声,就是利用隔声材料或隔声板隔离或阻挡声能的传播,把噪声源引起的吵闹环境限制在局部区域内或者在吵闹的环境中营造出一个安静的场所。为研发隔声性能优异的高分子复合材料,探讨高分子复合材料的隔声性能已成为当今材料科学的研究热点和重点之一<sup>[39,40]</sup>。

### 1.2.6 导电性能

高分子材料一向以其优良的电绝缘性能著称,并且被广泛应用于电学领域,但是这一性能也给人们的生产和生活带来了麻烦甚至事故。例如,矿井中的塑料转送带和输油管道由于携带的静电不能释放产生电火花而发生爆炸;静电在以高分子为基材的精细集成电路板上的积聚可能会导致电路的静电击穿;精密仪器中静电产生的附加电磁场会影响仪器的测量精度,等等。因此,改变高分子材料的绝缘性,发展抗静电和导电高分子材料在电子信息特别是大规模集成电路飞速发展的今天显得格外重要。

就结构上的不同和制备过程的差异而言,高分子导电材料可以分为结构型(本征型)和复合型两大类。高分子复合材料的导电性能具有两个非常重要的特征,其一就是其电阻率随导电填料粒子体积分数的增加呈非线性的递减,当导电粒子的体积分数增大到某一临界值时,发生导体-绝缘体转变,即导电逾渗行为,相应的导电粒子体积分数的临界值称为逾渗阈值;其二就是导电填料在某一范围内时,复合材料的电阻率随着温度的升高而升高,当达到某一温度附近时电阻率发生突变,复合材料在一个很窄的温度范围内由导体变成半导体或绝缘体,即电阻正温度效应(positive temperature coefficient, PTC)<sup>[41-44]</sup>。



## 1.3 高分子复合材料物性的特点

黏弹性是高分子材料的固有特性,在 高分子复合材料中仍保持着这种特性。一般来说,加工性能和使用性能通常为人们所普遍关注。本节中关于高分子复合材料物性的特点侧重于论述力学性能的特点和加工性能的特点两个方面。

### 1.3.1 高分子复合材料力学性能的特点

与其他材料(如金属材料、陶瓷材料等无机材料)相比,高分子复合材料的力学性能具有如下几方面的特点:

#### 1. 比强度、比模量高

比强度和比模量高是高分子复合材料的主要特点之一。例如,碳纤维/环氧复合材料的比强度为钢的 5 倍、铝合金的 4 倍、钛合金的 3.5 倍。其比模量是铜、铝、钛的 4 倍。这对于航空飞行器来说是十分理想的,因为飞行器非常注重减轻其结构重量。

#### 2. 耐疲劳性能好

金属材料的疲劳破坏常常是没有明显预兆的突发性破坏。而高分子复合材料中填料与基体的界面能阻止裂纹的扩展。因此,其疲劳破坏总是从填料(如纤维)的薄弱环节开始,逐渐扩展到结合面上,破坏前有明显的预兆。大多数金属材料的疲劳强度极限是其拉伸强度的 30%~50%,而碳纤维/聚酯复合材料的疲劳强度极限可达到其拉伸强度的 70%~80%。

#### 3. 过载时安全性好

对于纤维增强树脂复合材料,横截面上每平方厘米含有数以千(万)计的纤维。当构件过载并有少量纤维断裂时,载荷会迅速地重新分配到未破坏的纤维上。这样,构件就不会在短时间内失效。

### 1.3.2 高分子复合材料加工性能的特点

高分子复合材料在外加物理场(如力场、温度场)的作用下,容易产生大的形变或流动,从而具备如下的加工性能特点。

#### 1. 加工成型工艺简单

高分子复合材料制品的制造工艺简单,适合整体成型,从而减少了零部件、紧固件和接头的数目。

#### 2. 加工成型形式多样化

用于生产高分子复合材料制品的加工成型形式多样化,包括热加工成型和冷加工成型两大类。热加工成型主要有:挤出、注射、开炼、密炼、压延、吹塑、压塑、熔体拉伸纺丝等,以及上述方式的组合,如注吹、注拉吹、拉挤等。冷加工成型主要有:车、钳、刨、铣、钻、冲等,以及挤塑等,类似于金属零件的机加工。

这就为生产各式各样的高分子复合材料制品提供了极大的方便。

### 3. 生产成本低

由于用作生产高分子复合材料制品的设备简单,加工周期短,故其生产成本远低于金属制件。

## 1.3.3 高分子复合材料的其他性能

### 1. 耐烧蚀性能好

高分子复合材料的组分具有高的比热容、熔融热和汽化热的特性。在很高的温度下,它们能吸收大量的热能。因此,为保护进出大气层的飞行器内的人员,高分子复合材料常用作必需的耐热烧蚀材料。

### 2. 减震性好

一般来说,受力结构的自振率除与结构本身的形状有关外,还与结构材料的模量的平方根成正比。由于高分子复合材料的比模量高,因此,用这类材料制成的结构件具有高的自振频率。此外,基体与填充物之间的界面具有吸震能力,使材料的振动阻尼很高。对相同形状和尺寸的梁进行振动试验,结果表明,轻合金梁需 9s 才能停止振动,而树脂/碳纤维复合材料梁只需 2s 就停止了同样的振动。

### 3. 耐腐蚀性能好

由于大多数的高分子链的化学惰性或不活泼,故高分子复合材料具有良好的耐腐蚀性能。

## 1.3.4 高分子复合材料存在的缺点和问题

相对而言,高分子复合材料存在的缺点和问题主要有:

- (1) 材料工艺的稳定性较差;
- (2) 材料性能的分散性较大;
- (3) 长期耐高温与抗环境老化性能差;
- (4) 抗冲击性能较低;
- (5) 横向强度和层间剪切强度较低。

## 1.4 高分子复合材料物性的定量表征研究

### 1.4.1 力学性能的定量表征

高分子复合材料的力学性能主要包括拉伸性能、冲击性能、弯曲性能和压缩性能等。其中,在高分子复合材料拉伸力学性能的定量表征方面,研究相对深化,提出过不少的数学模型。本节中着重论述高分子复合材料拉伸力学性能定量表征的研究进展。

## 1. 拉伸弹性模量

(1) 硬质球形或近似球形粒子填充高分子复合体系。对于硬质球形或近似球形粒子填充高分子复合材料的拉伸弹性模量,早在 20 世纪 40 年代已提出著名的 Einstein 公式<sup>[45]</sup>,式中引入了 Einstein 系数。Guth<sup>[45]</sup>通过引入硬质粒子相互作用项扩展了 Einstein 概念,提出硬质球形粒子填充高分子复合材料弹性模量公式。对于填料与树脂基体之间黏合良好的复合体系,弹性模量可由 Eilers-Van Dijk 公式估算<sup>[2]</sup>。对于含有近似球状粒子、有一定界面黏结的聚合物复合材料,可用 Kerner 公式估算拉伸弹性模量<sup>[46]</sup>。1970 年, Nielsen<sup>[47]</sup>基于 Halpin 和 Tsai 的研究,提出了一个适应性较强的弹性模量方程,称为 Nielsen 方程,或改进的 Halpin-Tsai 方程。1997 年, Liang 等人<sup>[48]</sup>考虑到填充材料的粒径分布、粒子几何形状、界面强度等因素,提出新的拉伸弹性模量公式。

(2) 硬质非球形粒子填充高分子复合体系。考虑硬质粒子为立方体状、外面包覆基体材料后形成夹心立方体块的复合体系。当边界上经受均匀应力时,通过推导可以得到 Paul 公式<sup>[1]</sup>。对于片状粒子填充复合材料,其拉伸弹性模量可用 Halpin-Tsai 公式描述<sup>[49]</sup>。基于片状硬质粒子在树脂基体中均匀分散等假设,引入界面强度因子的概念, Liang<sup>[2]</sup>提出填充高分子复合体系相对拉伸强度公式。类似地, Liang 导出针状刚性粒子填充高分子复合体系相对拉伸弹性模量公式。

当硬质填料粒子的含量较低时,高分子复合材料的弹性模量大多可用著名的混合法则作近似描述<sup>[2]</sup>。

(3) 非硬质球形粒子填充高分子复合体系。对于非硬质球形粒子(如橡胶和弹性体等)填充体系,若设粒子在树脂基体中呈均匀分布且界面无脱黏, Liang 等<sup>[50]</sup>提出新的拉伸弹性模量公式。

(4) 长纤维增强高分子复合体系。对于纤维增强高分子复合体系,若纤维很长,则纵向弹性模量可用混合法则进行估算,而横向弹性模量可用 Nielsen 公式进行估算。

(5) 短纤维增强高分子复合体系。类似地,基于短纤维在树脂基体中均匀分散及取向等假设, Liang<sup>[51]</sup>提出短纤维增强聚合物复合体系拉伸弹性模量公式。

## 2. 拉伸强度

(1) 硬质球形粒子填充高分子复合体系。当界面黏结强度比较小、树脂基体的模量比较高时,易发生界面脱黏,并易引发微裂纹,认为其屈服行为与填充材料的表面积有关,由此提出有名的 Nicholais-Narkis 公式<sup>[52]</sup>。Jancar 等<sup>[53]</sup>认为应力集中与粒子的含量有关,并随着树脂基体有效承载面积的减小而成为重要因素。Turcsanyi 等考虑到粒子的填充特性和弱界面黏合情形,提出了另一个表达式<sup>[52]</sup>。而对于存在一定的界面黏合情形, Turcsanyi 等<sup>[54]</sup>提出了一个涵盖范围较宽的经验表达式。对于界面黏结强度一般(介于黏结强度比较小的和黏结强度大的之间)的颗粒填充高分子复合材料,在发生屈服时,界面层能传递一小部分应力,同时会发生填充材料粒子与树脂基体界面脱黏。Liang 等<sup>[55,56]</sup>提出了脱黏模型和界面黏合角的概念,在球形粒子立方堆砌假设的基础上,提出了颗粒填充高分子复合材料拉伸屈服应力的计算公式。

(2) 硬质非球形粒子填充高分子复合体系。在界面黏结强度较大的前提下,高分子/片状填料复合材料的增强效果与填料的纵横比密切相关,且复合体系的拉伸强度与填料体积分数之间的关系大多符合混合法则。当纵横比小于临界纵横比时,复合体系的拉伸强度



可由合混合法则公式确定<sup>[2]</sup>。基于片状刚性粒子在树脂基体中均匀分散等假设,引入界面强度因子的概念,Liang 导出片状刚性粒子填充高分子复合体系相对拉伸强度公式。类似地,Liang 导出针状刚性粒子填充高分子复合体系相对拉伸强度公式。

(3) 长纤维增强高分子复合体系。对于长纤维增强聚合物复合体系,其拉伸强度在相当程度上取决于纤维的取向及取向度。例如,若纤维轴向完全平行于取向方向,则聚合物复合体系的纵向拉伸强度可用混合法则进行估算<sup>[2]</sup>。

(4) 短纤维增强高分子复合体系。基于短纤维在树脂基体中均匀分散及取向等假设,引入界面强度因子的概念,Liang<sup>[57]</sup>导出增强聚合物复合体系相对拉伸强度公式。

#### 1.4.2 加工性能的定量表征

如前所述,高分子复合材料的加工性能主要为加工成型过程中表现的流变性质,包括流体(熔融态或黏流态)的黏弹性质,如黏度、末端压力损失、离模膨胀、不稳定流动或熔体破裂以及壁面滑移等。本节着重论述高分子复合材料流体黏度的定量表征。

##### 1. 剪切黏度与填料含量的关系

无机粒子填充高分子基复合材料,在熔融状态下可视作刚性粒子悬浮在液体中的体系。Einstein<sup>[58]</sup>以球形粒子为对象提出了描述悬浮体系(熔体)黏度与填料粒子含量之间关系的方程。对于填料含量较大的体系,Guth 等<sup>[59]</sup>在 Einstein 方程的基础上提出了扩展公式。为适应宽广的填料含量范围,Mooney<sup>[60]</sup>引入最大堆砌分数参数,提出指数形式的黏度表达式。考虑到填料粒子的堆积特性对熔体剪切黏度的影响,Isahaya 等和 Kataoka 等引入粒子堆积几何形状参数,分别导出形式各异的黏度表达式<sup>[61]</sup>。

##### 2. 剪切黏度与填料粒度的关系

Gav 等考虑填料粒径及其分布对高分子基复合材料熔体黏度的影响,提出一指数形式的黏度方程<sup>[1]</sup>。

##### 3. 剪切黏度的一般表示

考虑到温度、剪切速率、填料粒子的含量和形状等因素对聚合物基复合材料熔体剪切黏度的影响,Liang<sup>[62]</sup>提出无机粒子填充高分子复合体系熔体剪切黏度的一般表示。

#### 1.4.3 动态黏弹特性的定量表征

高分子复合材料的动态黏弹性能主要包括弹性储能模量、损耗模量、力学阻尼等。本节着重论述弹性储能模量的定量表征。

##### 1. 纤维增强高分子复合体系弹性储能模量

与拉伸弹性模量类似,纤维增强高分子复合体系的弹性储能模量在相当程度上取决于纤维在基体树脂中的取向情况。

(1) 纤维在基体树脂中无明显取向。对于纤维在基体树脂中无明显取向的情况,若不考虑界面作用,则复合材料的弹性储能模量可用 Einstein 公式估算<sup>[63]</sup>;若考虑纤维与树脂基体之间的界面作用,则复合材料的储能模量可用 Mooney 公式估算<sup>[60]</sup>。

(2) 纤维在基体树脂中有明显取向。对于纤维在基体树脂中有明显取向的情况,对增



强纤维沿某个方向取向的复合体系, 可以用 Halpin-Tsai 公式来估算复合材料的模量<sup>[64]</sup>。

## 2. 无机粒子填充高分子复合体系

若不考虑粒子与树脂基体之间的界面作用, 则无机粒子填充高分子复合体系的储能模量可用 Sakaguchi 等<sup>[65]</sup>提出的公式估算。

若考虑到粒子与树脂基体之间的界面作用, Liang<sup>[66]</sup>基于 Eshelby 方法和 Mori 的工作, 提出新的高分子/无机粒子复合体系相对储能模量公式。

### 1.4.4 传热性能的定量表征

#### 1. 表征方法

导热系数是表征高分子复合材料传热性能的主要参数。影响高分子复合材料的等效导热系数的因素有各组分的导热系数、材料微几何结构和各组分的体积分数比, 当组分和结构不同时, 复合材料的等效导热系数会有不同函数的形式。人们对复合材料导热性能的表征进行了较为系统而深入的研究, 提出了一些预测复合材料等效导热系数的方法, 包括热阻网络法、傅里叶定律计算法、均匀化法、逾渗理论法等<sup>[67]</sup>。

#### 2. 导热物理模型

为解释和描述高分子复合材料的导热行为, 已提出过一些导热物理模型, 并在此基础上, 建立相应的预测导热系数的数学模型。目前, 较为熟悉的高分子复合材料的导热物理模型有: “海岛”模型、“海岛—网络”模型、逾渗模型、单胞模型、混杂模型等。

#### 3. 导热系数方程

根据所填充的导热材料种类及所应用的热传导模型, 可建立相应的预测高分子复合材料导热系数的数学模型。例如, 用于纤维填充高分子复合材料的热传导模型有 Rayleigh 经典模型、Springer-Tsai 和 Halpin 模型等; 而用于颗粒填充高分子复合体系, 则有早期的 Maxwell 和 Bruggeman 模型和目前应用较多的 Agari 模型等。Liang 等分析了隔热或导热粒子填充高分子复合材料的传热过程, 建立了相应的传热模型。例如, 基于中空微球在树脂基体中分散和分布均匀的假定和传热法则, 建立了描述高分子/中空微球复合体系的导热系数数学模型<sup>[68]</sup>。基于所构建的串联模型和并联模型, 推导出高分子/无机粒子复合体系的导热系数公式<sup>[69,70]</sup>。

现行的导热系数公式, 大多是基于高分子/无机粒子二元复合体系。最近, Liang 和 Zhu<sup>[71]</sup>基于先前的研究, 推导出高分子/无机粒子多元复合材料的导热系数公式。

### 1.4.5 导电性能的定量表征

#### 1. 基本理论

目前, 描述高分子复合材料导电性能与其他参数之间关系的基本理论主要有统计逾渗模型、界面热力学模型、有效介质模型和量子力学隧道效应理论等<sup>[72,73]</sup>。

(1) 逾渗理论的核心思想是: 当系统的成分或某种意义上的密度变化达到某一定值时, 系统的某些物理量的连续性会突然消失。逾渗理论是一个基于统计学的理论, 主要用来解释高分子导电复合材料的电阻率和导电填料含量之间的非线性关系, 它虽然