

21 世纪复合材料应用技术丛书
丛书主编 刘雄亚

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

TQ 322
4444
2

21世纪复合材料应用技术丛书
丛书主编 刘雄亚

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



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

本书为《21世纪复合材料应用技术丛书》之一。

热固性树脂复合材料及其应用一直是复合材料研究的一个方向。本书对不饱和聚酯树脂复合材料、环氧树脂复合材料、酚醛树脂复合材料、聚酰亚胺树脂复合材料、双马来酰亚胺树脂复合材料、氰酸酯树脂复合材料、有机硅树脂复合材料、三聚氰胺甲醛树脂复合材料及它们的应用等进行了系统的介绍,对每种热固性树脂复合材料均从树脂基体、复合材料制备、生产成型工艺、工业应用四个方面进行了详尽的阐述。

本书系统全面,内容前沿,具有一定的先进性和实用价值。可供与热固性树脂复合材料有关的生产、教学和科研等方面有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

热固性树脂复合材料及其应用/黄志雄等编著. —北京:
化学工业出版社, 2006. 7
(21世纪复合材料应用技术丛书)
ISBN 978-7-5025-9068-0

I. 热… II. 黄… III. 热固性树脂-复合材料-基本知识 IV. TQ322. 4

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第075912号

21世纪复合材料应用技术丛书

丛书主编 刘雄亚

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

责任编辑:张玉崑

文字编辑:冯国庆

责任校对:蒋宇

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

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 376千字

2007年1月第1版 2007年1月北京第1次印刷

ISBN 978-7-5025-9068-0

定价:39.00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 曾竟成 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

热固性树脂复合材料是材料科学中的一支新秀，尽管其开发应用仅半个多世纪，但因其具有高比强度、耐高温、耐腐蚀以及其他诸多优点，因此应用非常广泛，特别是在航空航天领域中它是不可缺少的重要材料，对尖端科学技术的发展起到了重大作用。

热固性树脂复合材料及其应用的研究一直是复合材料研究的一个重要内容。编著者在复合材料行业从事多年研究工作，深感在热固性树脂复合材料及其应用方面缺乏系统的工艺技术书籍，而目前国内实际生产技术水平较国际上先进技术水平相差甚远。有鉴于此，尽我们的所能汇集了国外最新的技术资料，结合国内当前实际，编写了本书，以提供给生产、教学与科研等方面的人员参考。

本书共分9章，分别对不饱和聚酯树脂复合材料、环氧树脂复合材料、酚醛树脂复合材料、聚酰亚胺树脂复合材料、双马来酰亚胺树脂复合材料、氰酸酯树脂复合材料、有机硅树脂复合材料、三聚氰胺甲醛树脂复合材料及它们的应用等进行了系统介绍；对每种热固性树脂复合材料均从树脂基体、复合材料制备、生产成型工艺、工业应用四个方面进行详尽阐述。

参加编写的人员和具体分工如下：黄志雄（第1章）、秦岩（第2章）、王雁冰和付承菊（第3章）、彭永利（第4章）、黄志雄和李俊菊（第5章）、黄志雄和于浩（第6章）、黄志雄和李建（第7章）、谢文峰和程栋材（第8章）、梅启林和李建（第9章）。

由于时间仓促和作者的学识水平所限，本书不当之处，敬请读者批评指正。

编著者
武汉理工大学
2006年12月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 热固性树脂基复合材料的发展概况	1
1.2 热固性树脂基复合材料的分类与成型工艺	4
1.3 热固性树脂基复合材料的性能	6
1.4 热固性树脂基复合材料的应用	7
1.4.1 热固性树脂基复合材料在国防、军工及航空航天领域中的应用	7
1.4.2 热固性树脂基复合材料在建筑业中的应用	8
1.4.3 热固性树脂基复合材料在化学工业中的应用	9
1.4.4 热固性树脂基复合材料在交通运输与能源工业中的应用	10
1.4.5 热固性树脂基复合材料在机械电器工业中的应用	11
1.4.6 热固性树脂基复合材料在电子工业中的应用	11
1.4.7 热固性树脂基复合材料在医疗、体育、娱乐方面的应用	12
1.4.8 热固性树脂基复合材料在农、林、牧、渔及食品业中的应用	12
1.5 热固性树脂基复合材料的发展方向	13
参考文献	13
第 2 章 不饱和聚酯树脂复合材料及其应用	14
2.1 概述	14
2.1.1 不饱和聚酯树脂的概念及其特性	14
2.1.2 国内外发展概况	15
2.1.3 不饱和聚酯树脂的技术进展	16
2.1.4 不饱和聚酯树脂的应用	18
2.2 不饱和聚酯树脂	22
2.2.1 合成原理	22
2.2.2 合成方法	22
2.2.3 原料酸和醇对聚酯性能的影响	23
2.2.4 不饱和聚酯树脂的固化	25
2.2.5 不饱和聚酯树脂的品种及其改性	27
2.3 聚酯模塑料	32
2.3.1 片状模塑料	33
2.3.2 其他模塑料	36
2.4 非增强型不饱和聚酯复合材料	37
2.4.1 聚酯混凝土	37
2.4.2 聚酯腻子	39

2.4.3 人造石	45
参考文献	48
第3章 酚醛树脂及其复合材料	51
3.1 概述	51
3.1.1 酚醛树脂及其复合材料的发展简史	51
3.1.2 酚醛树脂及其复合材料的性能和应用	52
3.2 酚醛树脂的分类、合成与固化	54
3.2.1 热塑性酚醛树脂	54
3.2.2 热固性酚醛树脂	56
3.2.3 改性酚醛树脂	58
3.2.4 酚醛树脂的应用	71
3.3 酚醛树脂复合材料	72
3.3.1 酚醛泡沫材料	73
3.3.2 酚醛摩擦复合材料	77
3.3.3 酚醛烧蚀复合材料	78
3.3.4 碳-碳复合材料	80
3.4 酚醛复合材料的成型工艺	84
3.4.1 酚醛模塑料	84
3.4.2 酚醛层压材料	87
3.4.3 酚醛片状模塑料	88
3.5 酚醛树脂及其复合材料的发展趋势	89
3.5.1 酚醛树脂及其复合材料的最新发展	89
3.5.2 酚醛树脂及其复合材料的回收利用	90
参考文献	92
第4章 热固性环氧树脂复合材料及其应用	97
4.1 概述	97
4.1.1 环氧树脂的定义	97
4.1.2 环氧树脂的性能及其应用特点	97
4.1.3 环氧树脂的主要应用领域	99
4.2 热固性环氧树脂	100
4.2.1 热固性环氧树脂的分类	100
4.2.2 热固性环氧树脂的合成	101
4.2.3 热固性环氧树脂的改性	101
4.2.4 热固性环氧树脂的固化	104
4.2.5 新型耐热、耐湿热固性环氧树脂	110
4.3 热固性环氧树脂复合材料的应用	111
4.3.1 热固性环氧树脂在灌封复合材料中的应用	111

4.3.2	热固性环氧树脂在绝缘复合材料中的应用	119
4.3.3	热固性环氧树脂在混凝土复合材料中的应用	120
4.3.4	热固性环氧树脂在液晶复合材料中的应用	121
4.3.5	热固性环氧树脂在纳米复合材料中的应用	132
	参考文献	144
第5章	热固性聚酰亚胺树脂复合材料	148
5.1	热固性聚酰亚胺树脂	148
5.1.1	热固性聚酰亚胺树脂的合成原理	149
5.1.2	热固性聚酰亚胺的近期发展	152
5.1.3	热固性聚酰亚胺在复合材料中的应用	154
5.2	纤维增强热固性聚酰亚胺复合材料	156
5.2.1	玻璃纤维增强热固性聚酰亚胺复合材料	156
5.2.2	碳纤维增强热固性聚酰亚胺复合材料	159
5.2.3	PMR-15 纤维增强复合材料	163
5.2.4	耐高温聚酰亚胺纤维增强复合材料	167
5.2.5	碳纤维增强热固性聚酰亚胺复合材料在航空航天领域中的应用	172
5.3	聚酰亚胺树脂无机纳米复合材料	174
5.3.1	聚酰亚胺/黏土纳米复合材料	174
5.3.2	聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料	175
5.4	聚酰亚胺树脂自润滑复合材料	177
5.4.1	聚酰亚胺自润滑复合材料常用的添加剂	177
5.4.2	聚酰亚胺自润滑复合材料的研究进展	178
	参考文献	179
第6章	热固性双马来酰亚胺树脂复合材料及其应用	181
6.1	概述	181
6.1.1	双马来酰亚胺的概念	181
6.1.2	双马来酰亚胺的合成与性能	182
6.2	双马来酰亚胺树脂的改性	187
6.2.1	扩链增韧	188
6.2.2	烯丙基化合物的增韧	189
6.2.3	橡胶的增韧	192
6.2.4	热塑性树脂的增韧	193
6.2.5	环氧树脂的增韧	195
6.2.6	合成新型单体	196
6.2.7	双马来酰亚胺的工艺改性	197
6.3	双马来酰亚胺树脂复合材料	200
6.3.1	双马来酰亚胺复合材料的性能	201

6.3.2	玻璃纤维增强双马来酰亚胺复合材料	207
6.3.3	双马来酰亚胺树脂复合材料的应用	209
	参考文献	221
第7章	氰酸酯树脂复合材料及其应用	226
7.1	概述	226
7.1.1	氰酸酯树脂的概念和特点	226
7.1.2	氰酸酯树脂的发展和应用	227
7.2	氰酸酯树脂	228
7.2.1	氰酸酯树脂的合成原理	228
7.2.2	氰酸酯树脂的固化反应	229
7.2.3	氰酸酯树脂的改性	230
7.3	氰酸酯树脂及其复合材料的应用	234
7.3.1	氰酸酯树脂复合材料在高性能印刷电路板中的应用	234
7.3.2	氰酸酯树脂复合材料在雷达天线罩中的应用	236
7.3.3	氰酸酯树脂复合材料在导弹材料中的应用	238
7.3.4	氰酸酯树脂在宇航复合材料中的应用	242
	参考文献	243
第8章	有机硅树脂及其复合材料的应用	246
8.1	概述	246
8.1.1	有机硅的发展简史	246
8.1.2	有机硅化合物的命名	247
8.2	有机硅树脂	249
8.2.1	有机硅树脂的定义及性能	249
8.2.2	有机硅树脂的分类及制备	250
8.2.3	有机硅树脂复合材料	254
8.2.4	有机硅树脂在复合材料中其他方面的应用	258
8.3	硅橡胶	258
8.3.1	硅橡胶的定义及性能	258
8.3.2	硅橡胶在复合材料中的应用	260
8.4	硅烷偶联剂	263
8.4.1	硅烷偶联剂的定义	263
8.4.2	硅烷偶联剂的结构特征及偶联机理	263
8.4.3	硅烷偶联剂的主要品种及物理性能	267
8.4.4	选用硅烷偶联剂的一般原则	268
8.4.5	硅烷偶联剂的使用	269
8.4.6	应用领域	272
8.5	有机硅脱模剂	276

8.5.1 概述	276
8.5.2 有机硅脱模剂的品种及产品形态	277
8.5.3 脱模剂的制法	282
8.5.4 脱模剂在复合材料中的应用	282
参考文献	283
第9章 其他热固性树脂及其复合材料	287
9.1 三聚氰胺甲醛树脂及其复合材料	287
9.1.1 概述	287
9.1.2 三聚氰胺甲醛树脂的合成与固化	288
9.1.3 三聚氰胺甲醛树脂及其复合材料的应用	291
9.2 苯并环丁烯树脂及其复合材料	296
9.2.1 概述	296
9.2.2 苯并环丁烯树脂	297
9.2.3 苯并环丁烯树脂及其复合材料的应用	303
参考文献	305

第 1 章 绪 论

材料科学是推动当代科技进步的重要支柱之一，热固性树脂基复合材料由于具有各种优越的性能，能够满足不同的实际需要，越来越受到人们的重视。

1.1 热固性树脂基复合材料的发展概况

合成树脂是一种人工合成的高分子化合物，由于其性能和外形类似于天然树脂而得名，其表现可为液态、固态、半固态或假固态。根据固化方式的不同，可分为热固性树脂和热塑性树脂两种。不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等是最常用的热固性树脂，加固化剂并受热后，将形成不溶不熔的固化物，因此称为热固性树脂；聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等具有线型分子链的结构，可反复受热成型，因此称为热塑性树脂，经常称为塑料。热固性树脂中使用最多的是不饱和聚酯树脂，原因是不饱和聚酯树脂的原材料来源较为广泛，价格较为便宜，且有成型工艺简单、成型温度较低、生产成本低等优点。不饱和聚酯树脂的品种牌号很多，可分为通用型、耐腐蚀型、耐热型、阻燃型、胶衣树脂、SMC/BMC 专用树脂等几种。2002 年中国生产不饱和聚酯树脂 58.3 万吨，进口 14.9 万吨，出口 4556 吨。2001 年美国不饱和聚酯树脂产量 71.96 万吨，出口 3.15 万吨。2001 年日本产量 19.4 万吨。

世界合成树脂工业经过数十年的发展和变革，生产规模之大、数量品种之多及产品应用之广泛已形成一定的格局，进入 21 世纪后，随着合成树脂生产企业追求低成本、高效率、专业化、高性能，世界合成树脂工业的趋势是生产规模大型化、产业结构专业化和产品性能高性能化。热固性树脂基复合材料也称纤维增强塑料 (fiber reinforced plastics)，我国俗称玻璃钢，是由热固性树脂基体和纤维增强材料所组成的一种多相材料，其性能比单一材料优越，是目前技术比较成熟、应用最为广泛的一类复合材料。

在热固性树脂基复合材料中，树脂通过固化将纤维增强材料黏结为一个整体，起到传递载荷的作用，它赋予复合材料各种优良的综合性能，如电绝缘性、耐腐蚀性、耐高温性、工艺性等，在很大程度上决定了材料的最终性能。不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂是最常用的热固性树脂基体。树脂基体与增强材料的界面黏结状况对树脂基复合材料的力学性能、耐腐蚀性、耐老化性有很大影响，一般常

用偶联剂对增强材料进行表面处理来改进界面性能。

热固性树脂基复合材料于 1932 年在美国首先出现，第二次世界大战期间首次用玻璃纤维增强聚酯树脂，以手糊工业制造军用雷达罩、远航飞机油箱、飞机机身和机翼。第二次世界大战以后迅速扩展到民用，风靡一时，发展很快。1946 年纤维缠绕成型技术在美国出现，为纤维缠绕压力容器的制造提供了技术储备。1949 年成功研究了玻璃纤维预混料并制出了表面光洁、尺寸和形状准确的复合材料模压件。1950 年真空袋和压力袋成型工艺研究成功，并制出直升飞机的螺旋桨。20 世纪 60 年代美国利用纤维缠绕技术，制造出北极星、土星等大型固体火箭发动机的壳体，为航天技术开辟了轻质高强结构的最佳途径。在此期间，玻璃纤维-聚酯树脂喷射成型技术得到了应用，使手糊工艺的质量和生产效率大为提高。1961 年片状模塑料 (sheet molding compound, SMC) 在前联邦德国问世，利用这种技术可制出大幅面表面光洁、尺寸和形状稳定的制品，如汽车壳体、船的壳体以及卫生洁具等大型制件，从而更扩大了树脂基复合材料的应用领域。1963 年前后，在美国、法国、日本等国先后开发了高产量、大幅宽、连续生产的玻璃纤维复合材料板材生产线，使复合材料制品形成了规模化生产。拉挤成型工艺的研究始于 20 世纪 50 年代，20 世纪 60 年代中期实现了连续化生产，在 20 世纪 70 年代拉挤技术又有了重大的突破，近年来发展更快。除圆棒状制品外，还能生产管、箱形、槽形、工字形等复杂截面的型材，并还有环向缠绕纤维以增加型材的侧向强度。上述拉挤工艺生产的制品断面可达 $76\text{cm} \times 20\text{cm}$ 。在 20 世纪 70 年代树脂反应注塑成型 (reaction injection molding, RIM) 和增强树脂反应注塑成型 (reinforced reaction injection molding, RRIM) 两种技术研究成功，进一步改善了手糊工艺，使产品两面光洁，现已大量用于卫生洁具和汽车的零件生产。1972 年美国 PPG 公司研究成功热塑性片状模塑料成型技术，1975 年投入生产。这种复合材料的最大特点是改变了热固性基体复合材料生产周期长、废料不能回收问题，并能充分利用塑料加工的技术和设备，因而发展得很快。制造管状构件的工艺除缠绕成型外，20 世纪 80 年代又发展了离心浇注成型法，英国曾使用这种工艺生产 10m 长的复合材料电线杆、大口径受外压的管道等。综上可知，新生产工艺的不断出现推动着聚合物复合材料工业的发展。

20 世纪 70 年代以前，对复合材料的研究仅仅处于采用玻璃纤维增强树脂的局面，人们一方面不断开辟玻璃纤维-热固性树脂复合材料的新用途，同时也发现，这类复合材料的比刚度要求很高，因而开发了一批如碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、硼纤维、芳纶纤维、高密度聚乙烯纤维等高性能增强材料，并使用高性能树脂、金属与陶瓷为基体，制成了先进复合材料 (advanced composite materials, ACM)。这种先进复合材料具有比玻璃纤维复合材料更好的性能，是用于飞机、火

箭、卫星、飞船等航空航天飞行器的理想材料。

经过 70 余年的发展,热固性树脂基复合材料已形成了原材料、成型工艺、机械设备、产品种类及性能检测等一套完善的工业体系。

中国对热固性树脂基复合材料的研究始于 1958 年,最早用于军工制品,1978 年后逐渐扩展到民用。1958 年以手糊工艺研制了玻璃钢艇,以层压和卷制工艺研制玻璃钢板、管和火箭弹,1961 年研制成用于远程火箭的玻璃纤维-酚醛树脂烧蚀防热弹头,1962 年引进不饱和聚酯树脂、喷射成型和蜂窝夹层结构成型技术,并制造了玻璃钢的直升机螺旋桨叶和风洞叶片,同年开始纤维缠绕工艺研究并生产出一批氧气瓶等压力容器。1970 年用玻璃钢蜂窝夹层结构制造了一座直径 44m 的雷达罩。1981 年复合材料的年产量为 1.5 万吨,到 1986 年达到 6.5 万吨,年增长率为 13%。1987 年以后受到国内原材料品种数量不足的影响,发展曾一度停滞。在此期间,在国家改革开放政策的指导下,大量引进国外先进技术,如在原材料方面引进了池窑拉丝、短切毡、表面毡、喷射纱、缠绕纱以及各种牌号树脂和辅助材料的生产技术。在成型工艺方面引进了制造管罐的大型缠绕系统、拉挤工艺生产线、SMC 生产线、连续制板机组、树脂传递模型机组、喷射成型技术、树脂注塑成型技术等先进工艺和设备,形成了研究、设计、生产及原材料相互配套较完整的工业体系。到 1995 年国内玻璃钢产量已达到 16.5 万吨,产品近 2000 种,拥有缠绕生产线 120 条、SMC 生产线 31 条、BMC 生产线 5 条、拉挤工艺生产线 100 条,喷射机 260 台、树脂传递模塑成型机(RTM)70 台、连续制板机组 3 条,机械化年生产能力达 25 万吨。

从生产工艺来看,尽管引进了很多先进技术设备,但利用率不高,所有制品仍有 80% 是手糊成型,仅有 20% 由缠绕、拉挤、SMC 及 RTM 等设备成型,因此玻璃钢工业的生产潜力很大。我国的树脂基复合材料经过 40 余年的发展,已经取得了很大进步,但也存在很多问题。

(1) 原材料水平困扰我国 FRP 制品品质的提高 增强纤维、树脂只有大规模的工业化生产才能使质量稳定、成本降低,这已是众所周知的常识。由于中国特定的经济发展历程,迄今原材料的生产仍是分散、小规模、低层次的。目前,中国 FRP 工业的发展已到了一个新的转折点,提高原材料水平实为当务之急。步入 20 世纪 80 年代之后,改革开放政策极大促进了我国 FRP 工业的发展。但企业规模大多不大,生产能力有限。此外,一些辅助原材料在国内亦没有大规模的生产企业,尽管用量不多,亦须自国外进口。

(2) FRP 新产品开发不足 这不仅仅是 FRP 业者的事,更主要还是社会认识和社会需求的事。品种与规模制约着产品开发的周期及生产规模。要把 SMC 生产线开工率提高到 30%,没有产品的开发与批量是绝对不可能的。FRP 近年

发展较快也是由于汽车、家用电器、机械、化工等部门的需要而自然发展起来的。

(3) 广大业者素质有待提高 目前我国 FRP 厂 80% 以上为乡镇企业，对外称 3000 家企业，实际远不止此数。如河北省枣强县仅注册的 FRP 厂即有 500 余家，而 FRP 厂总数达 1600 多家。大多数乡镇企业技术水平低下、管理水平低下，素质亟待提高。少数企业的产品质量低劣还造成生产（用户）事故与人身伤亡事故。许多企业的 FRP 产品质量低下，以致社会大众一提到 FRP，就误以为是低质量的东西。加强对广大乡镇企业的技术、管理的教育与职业行为规范的教育刻不容缓。

(4) 将科研成果转化为生产的能力不足 国内 FRP 原辅材料、装备、结构研发能力已得到海内外较高的评价，然而商品化不够。如从国外引进的一些 FW 机，硬软件均不如我国的水平。FRP 产品开发同样有此问题。这有待于引导与有机地组织。

1.2 热固性树脂基复合材料的分类与成型工艺

根据热固性树脂基体的不同，树脂基复合材料分类如表 1-1 所示。

表 1-1 热固性树脂基复合材料的分类

热固性树脂基复合材料	环氧树脂复合材料	高官能团环氧复合材料 环氧/酚醛复合材料
	酚醛树脂复合材料	低压酚醛复合材料 高压酚醛复合材料 改性酚醛复合材料 环氧酚醛复合材料
	不饱和聚酯基复合材料 双马来酰亚胺基复合材料 脲醛基复合材料 聚氨酯基复合材料 热固性聚酰亚胺基复合材料 三聚氰胺基复合材料 有机硅基复合材料	

复合材料成型工艺是复合材料工业的发展基础和条件，随着复合材料应用领域的拓宽，复合材料工业得到迅速发展，其旧的成型工艺日臻完善，新的成型方法不断涌现。目前聚合物基复合材料的成型方法已有 20 多种，并成功地用于工业生产，如以下几种工艺。

① 手糊成型工艺-湿法铺层成型法。

- ② 喷射成型工艺。
- ③ 树脂传递模塑成型技术 (RTM 技术)。
- ④ 袋压法 (压力袋法) 成型。
- ⑤ 真空袋压成型。
- ⑥ 热压罐成型技术。
- ⑦ 液压釜法成型技术。
- ⑧ 热膨胀模塑法成型技术。
- ⑨ 夹层结构成型技术。
- ⑩ 模压料生产工艺。
- ⑪ SMC 模压料注射技术。
- ⑫ 模压成型工艺。
- ⑬ 层合板生产技术。
- ⑭ 卷制管成型技术。
- ⑮ 纤维缠绕制品成型技术。
- ⑯ 连续制板生产工艺。
- ⑰ 浇注成型技术。
- ⑱ 拉挤成型工艺。
- ⑲ 连续缠绕制管工艺。
- ⑳ 编织复合材料制造技术。
- ㉑ 热塑性片状模塑料制造技术及冷模冲压成型工艺。
- ㉒ 注塑成型工艺。
- ㉓ 挤出成型工艺。
- ㉔ 离心浇注制管成型工艺。
- ㉕ 其他成型技术。

视所选用的树脂基体材料的不同,上述方法分别适用于热固性和热塑性复合材料的生产,有些工艺两者都适用。与其他材料加工工艺相比,树脂基复合材料成型工艺具有如下特点。

(1) 材料制造与制品成型同时完成 一般情况下,复合材料的生产过程,也就是制品的成型过程。材料的性能必须根据制品的使用要求进行设计,因此在选材、设计配比、确定纤维铺层和成型方法时,都必须满足制品的物理化学性能、结构形状和外观质量要求等。

(2) 制品成型比较简便 一般热固性复合材料的树脂基体,成型前是流动液体,增强材料是柔软纤维或织物。因此,用这些材料生产复合材料制品所需工序及设备要比其他材料简单得多,对于某些制品仅需一套模具便能生产。

1.3 热固性树脂基复合材料的性能

热固性树脂基复合材料作为一种复合材料，是由两个或两个以上的独立物理相，包含基体材料（热固性树脂）和增强材料所组成的一种固体产物。热固体树脂基复合材料具有如下的特点。

(1) 轻质高强，比强度高 热固性树脂基复合材料的密度在 $1.4\sim 2.2\text{g/cm}^3$ ，比强度（单位密度的强度）超过合金钢、铝合金、钛钢等。因此在要求减轻自身质量的产品，如航空、火箭、导弹、军械武器、交通运输等部门，具有重要意义。

(2) 电性能优良 在高频作用下，能保持良好的介电性能，不受电磁作用，不反射无线电波，却能透过电波，这是金属材料无法相比的。因此，是雷达、电器工业不可少的绝缘材料。

(3) 耐腐蚀性能优良 热固性树脂基复合材料一般都能耐酸、稀碱、盐、大部分有机物、海水、微生物等介质。在石油化工、医药、燃料中应用广泛。

(4) 绝热性优异 热固性树脂基复合材料热导率低，只有金属的 $1/100\sim 1/1000$ ，是一种较好的绝热材料。线膨胀系数也很小，如酚醛树脂耐瞬时高温的能力很强，是一种很好的耐烧蚀材料。

(5) 工艺性能多样化 有手糊、拉挤、注塑等多种成型方法。

(6) 其他性能 目前发展了导电、压电等功能性树脂基复合材料。

尽管具有诸多优异性能，热固性树脂基复合材料也存在弹性模量低、耐热性差、易老化、力学性能的各相异性、影响质量因素多以及材料性能多呈分散性等缺点。

热固性树脂基复合材料的整体性能并不是其组分材料性能的简单叠加或者平均，这其中涉及一个复合效应问题。复合效应实质上是原相材料及其所形成的界面相互作用、相互依存、相互补充的结果。它表现为热固性树脂基复合材料的性能在其组分材料基础上的线性和非线性的综合。复合效应有正有负，性能的提高总是人们所期望的，但有些材料在复合之后某些方面的性能出现抵消甚至降低的现象是不可避免的。

复合效应的表现形式多种多样，大致上可分为两种类型：混合效应和协同效应。混合效应也称作平均效应，是组分材料性能取长补短共同作用的结果，它是组分材料性能比较稳定的总体反映，对局部的扰动反应敏感。协同效应与混合效应相比，前者是普遍存在且形式多样的，反映的是组分材料的各种原位特性。所谓原位特性意味着各相组分材料在复合材料中表现出来的性能并不只是其单独存在时的性能，单独存在时的性能不能表征其复合后材料的性能。