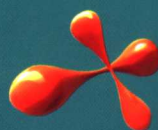


高 等 学 校 教 材

复合材料 新进展



刘雄亚 编著



化学工业出版社

高等学校教材

复合材料新进展

刘雄亚 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对复合材料当前的研究状况进行了全面、详细的论述。全书分三部分。第一部分论述了中国改革开放以来各种复合材料的研究、生产、发展状况和技术水平,分析了中国复合材料工业发展的有利条件和工业前景。第二部分详细介绍了热塑性复合材料的发展状况、生产工艺和应用前景,并对作者的最新研究成果热塑性片状模塑料进行了详细的介绍。第三部分介绍了各种新型无机复合材料的研究进展,并详细介绍了玻璃纤维增强氯氧镁基复合材料的研究状况、生产工艺和应用前景。本书是高校师生和科技工作者全面了解复合材料最新发展状况不可多得的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

复合材料新进展/刘雄亚编著. —北京:化学工业出版社, 2007.1
高等学校教材
ISBN 978-7-5025-9887-7

I. 复… II. 刘… III. 热塑性-复合材料-高等学校-教材 IV. TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 002639 号

责任编辑: 杨 菁 陶艳玲
责任校对: 吴 静

装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京市彩桥印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 8½ 字数 206 千字 2007 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

现代复合材料工业，在中国已有 50 多年的历史。从 1970 年起，复合材料工业开始由军工重点转向军工和民用并重以来，尤其是改革开放以后，复合材料工业得到快速发展，从原材料、技术水平到技术装备，都已形成完整的工业体系。

在原材料生产方面，已得到长足发展。玻璃纤维年产量已超过 90 万吨，居世界产量大国的第二位，电子玻璃布产量为 721 万平方米，居世界第一，连续玄武岩纤维生产技术居国际前沿水平。不饱和聚酯树脂产量已经达 100 万吨/年，生产能力达 200 万吨/年，环氧树脂产量达 50 万吨/年，酚醛树脂产量达 36 万吨/年。各种玻璃钢的总产量已达到 222 万吨/年（其中热固性玻璃钢 182 万吨/年，热塑性玻璃钢 40 万吨/年）。

随着玻璃钢工业的发展，各种玻璃钢/复合材料制品，已广泛应用于国民经济的各个领域，成为国民经济建设不可缺少的组成部分。随着国际石油涨价，不饱和聚酯树脂也不断的涨价，而玻璃钢产品价格却上不去，致使很多中小玻璃厂难维持生计，全国玻璃钢/复合材料的总产量踏步不前，近两年还出现了倒退现象，为了解决生产厂家的燃眉之急，本文着重推荐高性能低成本无机复合材料和热塑性复合材料，而这两种复合材料都是国内专家和本人的研究创新成果，作者希望本书能引起行业领导和同行的重视，能对促进行业发展起到有益的效果。

本书论述了中国改革开放以来各类复合材料的研究和发展状况，分析了当前中国复合材料工业发展的有利条件、技术水平及工业前景，并针对中国复合材料工业发展中存在的问题和发展方向提出了个人建议。

作者

2006 年 10 月

目 录

1 中国复合材料发展现状和前景	1
1.1 中国复合材料的发展现状	1
1.1.1 金属基复合材料	1
1.1.2 无机非金属基复合材料	2
1.1.3 聚合物基复合材料	3
1.2 中国复合材料工业的技术水平	4
1.2.1 技术装备拥有情况	4
1.2.2 生产技术状况	4
1.3 对中国玻璃钢复合材料工业前景分析及建议	5
1.3.1 前景分析	5
1.3.2 对加速复合材料工业发展的建议	6
2 热塑性复合材料	8
2.1 概述	8
2.1.1 发展概况	8
2.1.2 热塑性复合材料的生产工艺	8
2.1.3 热塑性复合材料的基本性能	9
2.2 原材料	10
2.2.1 热塑性树脂基体	10
2.2.2 增强材料	15
2.3 中长纤维增强热塑性复合材料	19
2.3.1 纤维增强热塑性复合材料粒料挤出成型	19
2.3.2 热塑性复合材料注射成型	22
2.4 热塑性片状模塑料 (GMT)	28
2.4.1 玻璃纤维增强片状模塑料	28
2.4.2 连续玻璃纤维增强热塑料片状模塑料的基本性能和生产工艺	30
2.4.3 热塑性片状模塑料应用	31
2.5 热塑性片状模塑料制品成型工艺研究	31
2.5.1 产品设计	32
2.5.2 产品性能	32
2.5.3 热塑性片状模塑料的成型特点	34
2.5.4 产品压制成型工艺	35
2.5.5 片状模塑料冲压成型设备	36
2.5.6 对发展热塑性片状模塑料的几点意见	38
2.6 年产 3000t 热塑性 GMT 生产线可行性论证报告	38
2.6.1 概述	38
2.6.2 供需预测和生产规模的确定	40

2.6.3	原材料供应	41
2.6.4	建厂地区条件及厂址选择	41
2.6.5	技术与设备	41
2.6.6	辅助生产设施	42
2.6.7	企业组织及定员	42
2.6.8	投资估算及资金来源	43
2.6.9	经济效益分析	44
3	无机复合材料	45
3.1	中国无机复合材料的现状及展望	45
3.1.1	概述	45
3.1.2	玻璃纤维增强水泥复合材料 (GRC)	45
3.1.3	玻璃纤维增强石膏复合材料	47
3.1.4	氯氧镁基复合材料	48
3.1.5	结论	51
3.2	高性能玻璃纤维增强氯氧镁复合材料的研究和应用	52
3.2.1	国内外发展情况	52
3.2.2	高性能无机复合材料的性能和特点	53
3.2.3	高性能无机复合材料性能设计及制品生产工艺	54
3.2.4	高性能无机复合材料制品开发应用	57
3.2.5	结论	60
3.3	高性能氯氧镁复合材料性能研究	60
3.3.1	原材料	60
3.3.2	玻璃纤维增强氯氧镁复合材料耐水性研究	64
3.3.3	高强、耐水玻璃纤维增强氯氧镁复合材料的研究	68
3.4	高性能、低成本 GWF 管	72
3.4.1	概述	72
3.4.2	GWF 管的连接	75
3.4.3	GWF 管设计	76
3.4.4	GWF 管生产技术	91
3.4.5	GWF 管道性能试验及检验方法	95
3.4.6	GWF 管道安装及经济分析	104
3.5	高性能、低成本氯氧镁复合材料制品生产可行性论证报告	108
3.5.1	年产 30 万平方米高性能客车防火复合地板厂的可行性论证报告	108
3.5.2	高性能无机复合材料压力管可行性论证报告	114
3.5.3	年产 40000m ² 复合材料门的可行性论证报告	118
3.5.4	年产 600000m ² (20 万张) 高性能高强度防火、防水薄板论证报告	122
3.5.5	高性能无机复合材料窖井盖的论证报告	126
参考文献		128

1 中国复合材料发展现状和前景

1.1 中国复合材料的发展现状

复合材料按基体材料的不同分为金属基复合材料、无机非金属材料基复合材料和聚合物基复合材料三大类。无机非金属材料基复合材料和聚合物基复合材料在中国始于 20 世纪 50 年代, 现已形成了完整的工业体系, 改革开放以来, 发展速度很快; 金属基复合材料的研究始于 80 年代, 现在国内已形成热门研究方向。现就各类复合材料的发展状况概述如下。

1.1.1 金属基复合材料

金属基复合材料 (Metal Matrix Composites) 简记为 MMC, 是以金属、合金和金属间化合物为基体, 以无机纤维如硼 (B)、碳化硅 (SiC)、氧化铝 (Al_2O_3)、钨 (W)、镍 (Ni)、铍 (Be)、不锈钢和金属间化合物等纤维为增强材料, 通过浸渗、固结工艺制得的复合材料。

金属基复合材料中比较重要的有硼纤维-碳化硅涂层/铝复合材料, 硼纤维-碳化硅涂层增强铝复合材料, 硼纤维-BC 涂层增强/Ti-6Al-4V 复合材料, 碳纤维增强铝复合材料, 碳纤维增强铝复合材料, 碳纤维增强铜复合材料, 碳化硅 (连续纤维、碳化硅晶须、碳化硅颗粒) 增强铝复合材料, 氧化铝纤维增强铝及镁复合材料, 钨纤维增强铜复合材料, 共晶和原位复合材料等。金属基复合材料中, 根据不同的性能要求, 基体材料占材料的体积比可在 25%~90% 范围内变化, 最多为 80%~90%。

金属类复合材料的特点是比强度、比模量高, 韧性好, 比聚合物基复合材料的使用温度高 (可达 400~700℃), 导电和导热性好, 尺寸稳定性和耐磨性高, 阻尼性好, 不吸湿, 耐老化及无放气污染, 抗辐射, 性能再现性好, 表面裂纹敏感性低, 对温度变化或热冲击敏感性低等。与此同时, 还可以通过在金属基体中掺杂高模量、低密度纤维, 提高其强度和降低密度。

金属基复合材料的特有性能, 决定了它在航天航空领域的地位。用铝合金、镁合金和硼纤维、石墨纤维复合材料作航天飞行器和卫星的结构件, 火箭发动机外壳, 飞机翼蒙皮, 高性能发动机和喷气发动机增压叶片等; 用钛基合金、镍基合金及金属间化合物与碳化硅纤维、钨丝复合材料制造汽车发动机的发动活塞、缸套、连杆等零件; 在电子工业领域, 用银、钢、铝和高模量石墨纤维复合材料制造集成电路散热元件和基板等。

金属基复合材料在中国目前尚处于研究试用阶段, 从事这方研究的单位约 25 个, 研究的内容涉及面很广, 其中以上海交通大学、中科院沈阳金属研究所、国防科技大学、东南大学、哈尔滨工业大学等单位实力最强。国家对发展金属基复合材料很重视, 已在上海交大建立了国家级金属基复合材料研究室, 在国防科大建立了碳化硅生产线。由于金属基复合材料技术难度大, 制造困难, 价格昂贵, 目前主要用于宇航工业。随着国防工业和航天技术的发展, 预计“十一五”期间, 中国金属基复合材料将会有较大的发展, 并可能应用于民用工

程的产品上。

1.1.2 无机非金属基复合材料

无机非金属基复合材料分为高性能陶瓷基复合材料、碳/碳复合材料及无机胶黏剂基复合材料三种。

1.1.2.1 陶瓷基复合材料

中国是地球上最早制造陶瓷的国家，陶瓷是以无机非金属天然矿物或化工产品为原料，经过原料处理、成型、干燥、烧成等工艺制成的产品。作为现代陶瓷的原料是微米、亚微米级高纯度人工合成氧、碳、氮、硼、硅、硫等无机非金属物质的化合物。其成型方法主要是热压铸、压力浇注、干压、冷等静压、注射、流延法、气相沉积、浸渍等，然后再用陶瓷燃成方法进行燃结。燃结的方法很多，一般要求在真空或惰性气氛中进行。

陶瓷的耐高温性能人所共知，作为高温结构材料已成为宇航工业中的惟一选择，但是，单一的陶瓷材料抗弯强度低，断裂韧性差，限制了其作为耐高温结构材料在宇航、航空等工业中的应用。用晶须、碳化硅纤维、碳纤维、氮化硼纤维或粒子增强陶瓷制成的复合材料，能大大改善陶瓷的力学性能，使其具高强度（如 SiC 晶须增强 Si_3N_2 复合材料的弯曲强度可达 900MPa，断裂韧性达 20MPa）、高硬度、耐磨、耐腐蚀、耐高温（1200~1700℃ 条件下正常使用）等特点。目前研究成功的陶瓷基复合材料有碳纤维增强碳化硅、碳纤维增强碳化硅、碳化硅增强氧化铝、氧化锆及晶须增强氮化硅等。以莫来石碳化硅复合材料为例，其强度达到 720MPa，能在 1300℃ 条件下长期工作。陶瓷基复合材料主要用于高温结构件，如涡轮叶片、切削刀具、高温振动材料、高温冲击结构件和气轮机壳体、活塞杆等。我国陶瓷基复合材料近年来发展很快，国家已将其列入重点开发、研制课题，以满足高科技工程技术发展需要。国内开展这方面研究的单位有十多家，其中以中科院上海硅酸盐研究所、国防科技大学、西北工业大学、山东工业陶瓷学院、北京航空航天大学、武汉理工大学实力最强，在武汉理工大学还建立了国家级重点实验室，预计 21 世纪中国陶瓷基复合材料将会有很大发展，实现工业化生产，以适应高科技重点工程需要。

1.1.2.2 碳/碳复合材料

碳/碳复合材料是一种高性能耐高温复合材料，它是用碳纤维、石墨纤维增强石墨基体制成的复合材料。碳/碳复合材料的主要特点是：①密度小（约为 1.5 左右），重量轻；②拉伸强度为 276MPa；③压缩强度为 165MPa；④层间剪切强度为 13MPa；⑤在 1650℃ 以上高温下，能保持原有强度；⑥热膨胀系数低；⑦耐烧蚀；⑧抗冲击损伤。实践证明碳/碳复合材料在 2500℃ 以上高温条件仍能保持原来的温度，甚至还能随着温度的升高而使强度增加，确是一种难得的耐高温结构材料。

碳/碳复合材料的生产方法有三种：一种是用有机基体浸渍过的纤维制成产品形状，使其固化后再经热分解获得最终产品；另一种是先用有机纤维制成产品形状，然后再反复浸渍有机基体，固化后热分解而获最终产品；第三种方法则是用增强纤维做坯型，经化学气相沉积直接渗入碳而获得产品。

碳/碳复合材料作为高温结构材料，已成功地应用了航天飞机的鼻锥和前沿、火箭发动机喷管、导弹端头帽及飞机制动器等，还用于热压模具、连续静铸模型、铜焊夹具、高温化学反应设备、高温炉热挡板、核燃料成分覆盖层、研磨轮、高温密封轴承、导航轮等。在中国开展这方面研究工作的主要有西北工业大学、哈尔滨工业大学、航天公司

43 所等。

1.1.2.3 无机胶黏剂基复合材料

无机胶黏剂基复合材料是指用玻璃纤维、碳纤维、有机纤维增强无机胶黏剂而制成的复合材料。中国对这类复合材料的研究始于 1958 年,虽然经过不少波折,现在已形成工业化生产能力的有抗碱玻璃纤维增强低碱水泥、有机纤维及玻璃纤维增强石膏、玻璃纤维和有机纤维增强氯氧镁复合材料等。由于这类复合材料的资源丰富,价格便宜,防火,强度较高及制造方法工业化等,可开发和应用的领域很多,已成熟的有纸面石膏板生产线、玻璃纤维水泥波形板及平板生产线、玻璃纤维氯氧镁防水防火板生产线等。特别是高性能氯氧镁复合材料研究成功以及解决了聚酯玻璃钢与氯氧镁复合材料湿态一次复合成型难题后,其发展速度和使用范围进展很快。已开发应用的产品有通风管道、装饰板材、墙板(轻质)、水箱、压力管道、防火门等。可以预言,由于高性能氯氧镁复合材料的性能好,成本低,现有的聚酯玻璃钢制品,很大一部分将由高性能氯氧镁复合材料制品代替。

1.1.3 聚合物基复合材料

聚合物基复合材料在中国被称为玻璃钢,它可分为热固性和热塑性玻璃钢两大类。

(1) 热固性玻璃钢是指用玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂、环氧树脂和酚醛树脂等。其中以聚酯玻璃钢和环氧玻璃钢的研究最早,发展最快。根据中国玻璃钢工业协会 2006 年统计,2005 年中国玻璃纤维的产量约为 90 万吨,居世界第二位,电子玻璃纤维布的产量达 721 万平方米,居全球之首位。此外,还研制成功低介电玻璃纤维、镀金属膜玻璃纤维、三维立体织物芯材等。中国不饱和聚酯树脂的产量和消费量已居世界首位,产量已达 100 万吨/年,生产能力可达 200 万吨,环氧树脂 50 万吨/年,酚醛树脂 36 万吨/年。碳纤维和芳纶纤维在中国也都研究成功,但不能自给,生产主要还依靠外国进口。

中国玻璃钢的年产量已达到 182 万吨(其中环氧玻璃钢和酚醛玻璃约 80 万吨),产量居世界第一,热固性玻璃钢主要用于管道和贮罐(39%)、建筑(32%)、工业器材(16%)、车辆及地面设施(5%)、船艇(3%)和其他(11%)方面。

(2) 热塑性玻璃钢是以玻璃纤维或其他纤维增强热塑性树脂(塑料)而制成的复合材料。热塑性玻璃钢的优点是生产过程无污染,废料和次品可回收利用,冲击韧性好,价格较热固性玻璃钢低,是玻璃钢/复合材料工业中的重要发展方向,中国 2005 年热塑性玻璃钢(FRTP)产量已达 40 万吨。

热塑性玻璃钢的生产方法主要是挤出、注射片状模塑料(GMT)几种。挤出和注射成型法,主要是利用短玻璃纤维增强热塑性塑料生产小型和线型产品,如各种把手、线型制品、机器零件及各种汽车配件等。GMT 则用于冲注成型生产各种壳体、汽车保险杠、前后盖板门、仪表盘、挡泥板、座椅支架等。短纤维增强热塑性塑料零件,是用增强粒料和塑料注射机生产;线型塑料制品(如、板、型材等)则是用增强粒料和挤出机进行生产。国内利用“863”项目研究成果,已建立了有独立知识产权的 GMT 生产线,年产能力 2600 吨,并已用于汽车保险杠、发动机罩、座椅支架及底板等产品。

聚合物基复合材料(玻璃钢)是中国复合材料工业中产量最大、用量和用途最广的品种,今后仍将占主导地位,“十一五”期间,热塑性玻璃钢的发展速度将会超过热固性玻璃钢的发展。

1.2 中国复合材料工业的技术水平

“十五”期间，中国复合材料工业的生产技术和设备拥有量都有很大发展。

1.2.1 技术装备拥有情况

各种机械化生产设备，中国都已拥有。

(1) 纤维缠绕设备已有 352 条生产线，其中从国外引进连续制管生产线两条：定长管生产线 21 条；高压管生产线 22 条（其中引进美国生产线 5 条）。

(2) 离心浇铸玻璃钢管生产线两条，全部是引进设备。

(3) SMC（片状模塑料）生产线 87 条，其中引进技术 17 条，配套压机 3500t。

(4) BMC（团状模塑料）生产线 100 条，其中引进设备 7 条，中小型压机国内均能配套。

(5) 拉挤成型机组 285 条，其中引进 41 条。中国众多厂家都可以生产。

(6) 连续制板生产线 110 条，其中从国外引进设备 6 套。

(7) 喷射成型机（含多彩胶衣）580 台，其中引进 500 台。

(8) 树脂注射成型机（RTM）130 台，其中引进设备 120 台。

(9) 热熔浸渍生产线 1 条（引进）。

1.2.2 生产技术状况

(1) 缠绕成型复合材料产品技术水平 中国年产缠绕玻璃钢制品能力已达 55 万吨（单班）。技术已达到国外先进水平。

a. 纤维缠绕高压环氧玻璃钢管，已在石油、天然气及化工行业中推广使用，缠绕技术方面在缠绕角、树脂固化体系、螺纹制造等方面，都较国外引进技术有所改进，已建成高压玻璃钢管生产线 22 条，“九五”期末实际使用量已达 1600km。

b. 定长缠绕夹砂管生产技术已达到成熟和大力推广阶段，夹砂玻璃钢管已成为行业的最大产量品种，加砂方式由国外的上加砂改为下加砂，并研究成功多次加砂和树脂预混合湿态加砂技术，生产效率提高很多。缠 1 根内径为 2m、长 12m、工作压力为 0.6MPa、刚度为 7000 的夹砂玻璃钢管，只要 45min，为了城市改造需要，武汉理工大学李卓教授攻克顶管技术难关，一天可使内径为 2.5m 的大口径管顶进 9m，达到国际领先水平。

玻璃钢夹砂管在“十五”期间的用量已达 5000 多千米，年产量达 30 万吨。内径为 3.1m 的大口径玻璃钢夹砂管已在额尔多斯河到乌鲁木齐的引水工程中使用，效果良好。此外，中国的玻璃管还出口到巴基斯坦、马来西亚、越南、伊拉克、俄罗斯、哈萨克斯坦、阿联酋等国家及中国台湾。

c. 纤维缠绕玻璃钢贮罐已生产的有立式和卧式两种。卧贮罐的封头是一次整体缠绕成型。玻璃钢贮罐已广泛应用于国民经济的各个领域，贮存各种液体、气体和固体粉末等。中国目前已能生产 2000m³ 容积的玻璃钢缠绕贮罐。

(2) 拉挤成型技术 拉挤成型技术中国 20 世纪 70 年代就开始研究，最早的产品是装甲车天线、矿坑用锚杆、伞骨等，后来发展到高级电缆保护管、增强混凝土用玻璃钢筋及各种型材。生产玻璃钢用的门窗型材，中国目前已拥有 385 条生产线，实现了规模化生产，年产量已达 50 万平方米。玻璃钢门窗的优点很多，它具有轻质高强、隔热、保温、隔音、抗寒、耐久、

节能等优点,已被建设部门认可,它属于门窗改革的第四代产品,目前正在大力推广之中。

拉挤型材还用于格栅、钓鱼竿、帐篷支杆、石油开采中的抽油杆、抽油带、电缆桥架、冷却塔骨架结构等。采用45度多轴向缝编织物表面材、三元引发剂,已能产出高250mm工字型玻璃钢结构型材,用环氧树脂拉挤成型的玻璃钢管和棒材,已规模化生产,并大量出口到国外。

用元位聚合法拉挤PMMA型材已研究成功,可代替合金钢用于生物工程中的人体骨折固定。

(3) SMC和BMC技术 中国第一条SMC生产线1975年建于北京玻璃钢研究院。发展SMC和BMC玻璃钢制品,对玻璃钢工业促进很大,采用低温快速成型技术,对降低产品成本、减少压机与模具投资、提高产品质量等都取得了很大效果。

BMC注射成型机已在江浙和广东研究成功,它可以注射成型形状复杂的各种玻璃钢零件。

SMC模压成型产品厚度已能达到25mm,主要产品有组合式水箱板、公路防眩板、汽车仪表盘、前后保险杠、挡泥板、车门及前后箱盖板等。

用SMC压制成型的玻璃细门,已在浙江宁波规模化生产,产品主要出口日本、美国及东南亚等国。

(4) 连续制板生产技术 国内第一条连续制板生产线是上海玻璃钢研究所在20世纪70年代研究成功的,增强材料采用玻璃纤维纱,制板机组带有短切毡成型机。秦皇岛引进的连续制板机是用短切毡作增强材料,近年来随着轻钢结构工业厂房的发展,透明玻璃钢波形板和彩条玻璃钢板的需求量大增,促使玻璃钢制板工业大量发展。目前中国的玻璃钢板材生产能力已达到1400万平方米/年。

(5) 喷射成型技术及树脂传递模塑成型技术 喷射成型技术生产出来的产品是一面光,主要用于生产船壳体、冷却塔壳体、浴盆、整体卫生间、沼气池及平板、曲形板材。喷射成型玻璃制品的喷射机,大都是进口产品,但中国已研制成功,并已推入市场。

树脂传递模塑成型技术生产出来的产品可以保证两面光。它是由对模、纤维毡及真空注入流动性高的脂固化成型,主要用于生产各种小型船艇,产品质量较好。中国已开始采用CF、GF、CF与GF混合物、PVC泡沫、巴沙木、PP蜂窝及乙烯基酯树脂等原料生产高速快艇,并成功的打入2004年雅典奥运会,打破了欧美等国一统天下的局面。中国玻璃钢渔船已生产了100多条,最大长度达33m。目前,中国水上救生艇已玻璃钢化,船型有敞口式和封闭式、耐火型和圆球型等多种。

“十一五”期间国家将大力开发自然能源,1.5MW风力等发电机组已投入生产。34m长的玻璃钢叶片研制成功,并安装使用;利用生物能的沼气池已研究成功,它封闭性好,不渗气,工期短,使用寿命达30年以上。沼气池一般为6~8m³热固性增强塑料。

在航天工程,哈玻院研制的碳纤维飞船构件使“神六”质量减轻30%,使中国载人航天飞船技术跃居世界第三。

1.3 对中国玻璃钢复合材料工业前景分析及建议

1.3.1 前景分析

中国是发展中国家,举国上下都在党中央的统一领导下,为2020年实现小康社会而奋斗,当前历史发展使命和国家的政策对复合材料工业的发展提供了十分有利的条件。

(1) 中国经济建设速度历年来均居世界之首,各工业经济部门的发展都需要复合材料,这就为复合材料工业的发展,提供了良好的大环境。

(2) 复合材料工业与国内其他工业相比,不存在经济结构改革问题,它是市场经济的产物(从军转民以后),绝大部分企业都是民营经济,能够在历次国家经济增长缓慢和滑坡的时候,保持稳定增长。

(3) 国内市场潜力很大,中国地大,人多,工业、农业与人民生活相关的各个方面,都需要玻璃钢产品,待开发领域和需要的产品种类还很多。目前中国的玻璃钢产量已达 182 万吨,居世界第一位,但按年人均占有量,却只有 0.74kg,而美国的年人均占有量则为 5.7kg,相差近 8 倍,由此可见,中国复合材料市场需求和发展前景,潜力都很大。

(4) 国家领导重视,中央提出我们要建设成自主创新国家。航空航天、化工、汽车、造船、农业、建筑、交通等工业都加强了创新工业,而各行业的创新都需要复合材料支持,因此各工业部门的领导,对复合材料的发展应用极为重视,也加强了研究投资。

(5) 提供社会就业岗位。在中国实现小康社会,农民是关键问题,当前农村大量剩余劳动力需要进城务工,发展复合材料工业,投资少,上马快,效益高,劳动力密集,城乡都可以开办各种大、中、小企业,容纳大量农民工。

(6) 开发新产品,拓宽市场。中国现有的复合材料产品品种仅 3000 余个,国外已开发的产品种类多达 3.6 万个。可见,中国待开发的产品品种和应用领域还很广泛,而开发新产品会给企业带来更高的经济效益。

(7) 发展条件具备。中国目前从原材料、机械装备及技术水平,已形成了复合材料工业研究和生产的完整体系,除可以满足国内复合材料工业大发展的需要外,每年都有不少原材料、复合材料产品和生产设备出口国外。

综上所述,中国复合材料工业虽然有了很大发展,但发展空间和有利条件仍很大很多,相信中国复合材料工业的发展速度,定会领先于国民经济的其他部门,并有一个广阔的前景。

1.3.2 对加速复合材料工业发展的建议

为了加速玻璃钢复合材料工业的发展,建议重视以下问题。

(1) 加速研究成果工业化转变。我们国家的复合材料方面的研究能力和技术水平举世公认,成果累累,但因多年来经济体制的影响,研究和生产脱节,研究成果转化率很低,大部分技术从国外引进。因此,总是和先进国家的生产有一定的差距。我们要建设独立创新国家,就必须加强研究,特别是加强研究成果的工业化转变。

(2) 加强企业管理,提高产品质量水平。目前国内复合材料产品质量参差不齐,优质产品可以参加国际竞赛,出口国外,但大多数中小企业,特别是乡镇和个体企业,一味追求降低售价,质量达不到保证,以无机玻璃钢通风管为例,本来是一种优于其他材料通风管的好产品,由于不少厂家不注意质量,使其在用户中失去信任,因此,加强企业和行业管理,保证产品质量是当务之急。

(3) 加强宣传工作。过去中国复合材料的会议,大都是行业内部会议,而对外介绍及向用户宣传较少,这使玻璃钢/复合材料的发展应用作用太少,因此,我建议今后多开展一些能向用户和领导进行宣传的会议,普及玻璃钢/复合材料知识,扩大市场效果。

(4) 大力开发新产品和创名牌产品。开发新产品是扩大市场的重要方面,新产品会给企

业带来惊人的经济效益。创名牌产品，在我们行业中还没有引起足够的重视，根据国际经验，名牌产品的效益不容忽视，名牌产品可以提高市场的竞争力。

(5) 积极宣传和推广无机复合材料（无机玻璃钢）和热塑性玻璃钢。在无机玻璃钢中重点推广高性能无机复合材料和高性能无机复合材料与聚酯玻璃钢再复合技术。在这方面的研究，中国居世界领先水平，这种材料能在很大范围内代替聚酯玻璃钢使用，而且具有比聚酯玻璃钢更耐温、防火及廉价的优点；在热塑性玻璃钢中，重点发展连续玻璃纤维增强 PP 复合材料。PP 复合材料可回收利用，相对密度只有 1.2，比聚酯玻璃钢还要轻 1/3。在国家重点发展汽车工业和聚酯玻璃钢涨价的今天，推广热塑性玻璃钢和无机玻璃钢的现实意义更大。

(6) 根据国家现行节能政策，加强对风力发电的复合材料叶片研究，加强沼气发生器用复合材料沼气池的研究，加强汽车使用玻璃钢部件的开发和研究，努力减轻汽车自重，减少油耗和污染，提高中国汽车工业的生产水平。

2 热塑性复合材料

2.1 概述

2.1.1 发展概况

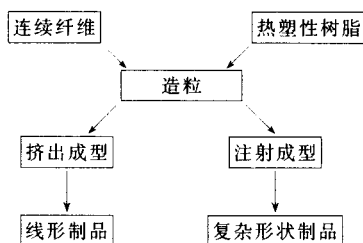
热塑性复合材料是以玻璃纤维、碳纤维及芳纶纤维增强各种热塑性树脂的总称，其中以玻璃纤维增强热塑性复合材料所占比例最大。国外称之为 FRTP (Fiber Reinforced Thermoplastics)。热塑性复合材料比热固性复合材料发展较晚，20 世纪 50 年代美国 Fibetin 公司首先实现短玻璃纤维增强尼龙的工业化生产，20 世纪 70 年代后 PPG 公司研究开发了连续玻璃纤维增强聚丙烯片状模塑料 (AZDEL)，此后，法国、前苏联、日本等国家都开展了热塑性复合材料的研究，使其发展很快，每年以 15% 的速度增长。

中国对热塑性复合材料的研究始于 20 世纪 60 年代，通过引进玻璃纤维增强聚丙烯挤管工艺，此后长沙塑料研究所研究成功玻璃纤维增强塑料注射成型技术。进入 80 年代，武汉工业大学（理工大学）和南京玻璃纤维研究院对连续玻璃纤维增强聚丙烯、聚氯乙烯等进行了研究和工业化生产试验，取得了很大成绩，我国热塑性复合材料发展较国外先进国家落后很多，但近年来发展较快。2005 年中国热塑性复合材料年产量已增长到 40 万吨，约占 FRP 产量的 1/4。热塑性复合材料分短纤维和连续纤维增强两种，而以注射和挤出法生产的短纤维热塑性复合材料制品为主。连续纤维增强热塑性复合材料 (GMT) 虽然也建立了试生产线，但仍处在研制开发阶段。随着汽车工业的高速发展，预计 2010 年中国的热塑性复合材料的生产规模和技术水平将会赶上世界先进水平。

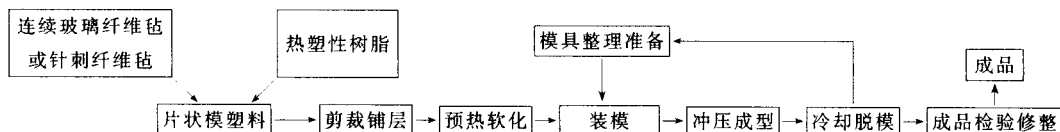
2.1.2 热塑性复合材料的生产工艺

热塑性复合材料的生产工艺根据增强纤维的长度分为两种：短纤维增强热塑性复合材料制品多采用挤出和注射成型；连续纤维和长纤维增强制品则采用冲压成型工艺。

(1) 短纤维增强热塑性复合材料制品的生产工艺



(2) 连续纤维增强热塑性复合材料制品生产工艺流程



2.1.3 热塑性复合材料的基本性能

热塑性复合材料具有许多热固性复合材料达不到的优越特性。表 2.1 和表 2.2 对此进行了比较。

(1) 强度高、相对密度小。热塑性复合材料的相对密度为 1.1~1.6，仅为钢材的1/7~1/6，比热固玻璃钢轻 1/4~1/3。不论是通用塑料还是工程塑料，用玻璃纤维增强后，都能提高强度应用档次。

表 2.1 热塑性复合材料与其他材料比较

种类	材料名称	相对密度	拉伸强度/MPa	比强度
金属材料	普通钢 A3	7.85	400	50
	不锈钢	8	550	68
	合金结构钢 50CrVA	8	1300	163
	硬铝合金 LY12	2.8	470	164
	铸铁 HT25-47	7.4	250	34
热固性玻璃钢	环氧玻璃钢	1.96	320	163
	聚酯玻璃钢	1.96	265	135
	酚醛玻璃钢	1.8	180	100
热塑性复合材料 (玻璃纤维含量 30%)	短玻璃纤维增强尼龙 66	1.34	170	127
	短玻璃纤维增强聚碳酸酯	1.42	140	98
	短玻璃纤维增强聚丙烯	1.12	90	80
	短玻璃纤维增强聚氯乙烯	1.61	112	69
	连续纤维增强聚丙烯	1.13	150	133
	连续玻璃纤维增强聚氯乙烯	1.61	210	130
	单向玻璃纤维增强聚丙烯	1.3	230	176

注：玻璃纤维含量 30%~70%。

(2) 断裂韧性，对于不同树脂，增强后的冲击强度影响不同，有的能提高，有的则反而降低，选用时必须充分注意。

表 2.2 热塑性树脂与增强热塑性复合材料的性能比较

树脂名称	类 别	冲击强度/(kgf/cm ²)	玻璃纤维增强	冲击强度/(kgf/cm ²)
尼龙 66	未增强	1.8~4.5	纤维 30%	≥4.5
尼龙 6	未增强	1.8~5.4	纤维 30%	≥5.4
聚丙烯	未增强	0.9~3.4	橡胶增韧	18~21
聚氯乙烯	硬质	0.72~36	增塑改性	不定
聚甲醛	均聚物	2.5~4.1	玻璃纤维 25%	2.7
ABS	中等耐冲击	5.4~10.8	玻璃纤维 20%~40%	1.8~3.3
聚四氟乙烯	模制	5.4	F ₄₆ 共聚	不定
聚苯醚	未增强	5.4	玻璃纤维 30%	2~7
聚乙烯	低密度	不定	高密度	1.4~36
聚碳酸酯	未增强	25.6~32.4	玻璃纤维小于 17%	7.2~9

注：1kgf/cm²=98kPa。

(3) 耐化学腐蚀性好, 热塑性树脂种类很多, 可以根据使用腐蚀条件, 选用相应的耐腐蚀树脂。

(4) 电性能好, 热塑性复合材料介电性好, 不反射无线电波, 能透过微波。加入导电填料, 可改善导电性, 防止产生静电。

(5) 可重复加工。废料能回收利用, 不污染环境, 降低成本。

(6) 工艺过程短, 成型效率高。短纤维增强热塑性复合材料制品, 可以用一般塑料的加工设备生产。

热塑性复合材料由于性能好, 价格低, 广泛地用于以下方面。

(1) 汽车工业方面。主要有仪表盘、发动机罩、座垫板、外部后视镜座、引擎底盖、前后保险杠、汽车底板、导风板、进气管、行李搁板、引擎隔音板、输入轴总座等。

(2) 机电工业方面。在机械方面主要应用的有机罩、壳体、支架、滑轮、齿轮、蜗轮、蜗杆等; 在电器方面主要用于高低压开关、线圈支架、电器插件、洗衣机壳体、盖板、积水箱、计算机壳体、仪表罩壳、电缆保护管等。

(3) 建筑工程及防腐工程应用。在建筑工程中主要用作模板、座椅、浴盆、门窗材料、水箱、装饰板、卫生间的给排水管等。防腐工程中, 主要用作化工容器、防腐管道、泵、阀、过滤机搅拌器等。

(4) 其他方面。主要用途有温室栽培床; 作为耐高温零件 (PEK 复合材料能耐 200°C 以上) 可用于航天工程; PP 片状模塑料和短纤维增强 PP, 可用作飞机座椅、行李架、机轮内衬板等。

2.2 原材料

热塑性复合材料的原材料主要是热塑性树脂、增强材料及外加剂。

2.2.1 热塑性树脂基体

热塑性树脂是一种高分子聚合物, 其性能取决于化学组成和聚合度 (分子量)。高分子聚合物种类很多, 有着完全不同的独特性能, 聚合物树脂按其用途可分为 5 大类。

(1) 通用树脂 这类树脂产量大, 用途广, 价格低。主要有聚烯烃 (聚乙烯和聚丙烯)、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。

(2) 工程树脂 这类树脂的机械性能高, 可以代替金属用作工程材料, 常用的有聚甲醛、聚碳酸酯、聚酰胺等。

(3) 弹性体 在常温下有一定的弹性, 可代替橡胶材料, 如聚氨酯弹性体等。

(4) 耐高温树脂 可在高温下工作, 常用于宇宙飞船、火箭、导弹、原子能等国防工程, 如氟树脂、硅树脂等。

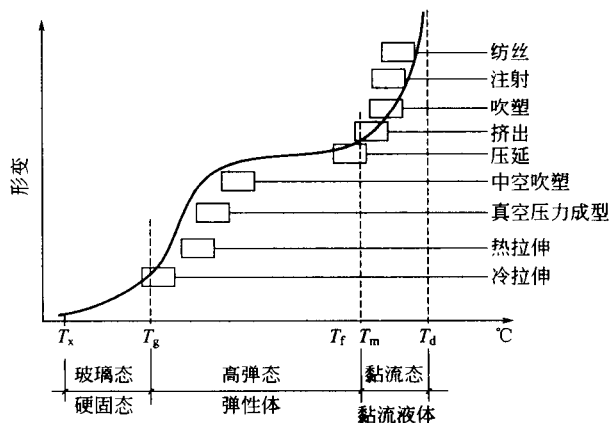


图 2.1 热塑性聚合物温度-形变曲线与成型方法的关系

(5) 特殊用途树脂 如离子交换树脂、环氧树脂等。

热塑性树脂一般为长链结构，在温度和外力作用下，存在着三种状态，即玻璃态、高弹态和黏流态。图 2.1 为热塑性树脂在恒定应力下的形变和温度曲线。

图 2.1 中，在一定的的外力作用下，温度较低时，聚合物树脂处于固体状态，变形很小，而且可以回复，这种现象称为玻璃态；当温度升高时，分子运动能量不断增加，聚合物的体积膨胀达到一定温度时，虽然整个分子链不能移动，但分子中的链段都有足够的活动空间，能够产生位移，聚合物出现柔软而富有弹性高弹态；当温度继续升高时，分子运行能量继续增加，整个大分子链可以移动，聚合物树脂就出现具有一定黏度的流动状态，即黏流态。

热塑性树脂的三态与加工成型关系很大，一般黏流态适宜于注射成型和挤出成型，高弹态则适宜于模压成型，玻璃态多用于机械加工。

聚烯烃类树脂 (PO) 主要有聚乙烯和聚丙烯两类。

(1) 聚乙烯 (PE) 聚乙烯树脂为白色透明物质，外观像石蜡，可着色，其性能优良，成型方便，原料丰富，价格便宜，产量大，用途广，是使用最广的复合材料基体材料，聚乙烯结构为 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ ， $n \geq 750$ 。

根据其密度不同，可分为低密度聚乙烯 (0.91~0.93) 和高密度聚乙烯 (0.94~0.97)。低密度聚乙烯 (LDPE) 采用高压法生产，故称高压聚乙烯。高密度聚乙烯 (HDPE) 采用低压法生产，故又称低压聚乙烯。低密度聚乙烯的分子量一般为 1500~4000，高密度聚乙烯的分子量为 70000~350000。

聚乙烯能熔融燃烧，无烟，熄灭后有蜡味。聚乙烯可用火焰燃烧法鉴别，即容易连续燃烧，火焰上端黄、下端蓝，熔融物滴落，有石蜡燃烧的气味。

聚乙烯的性能特点如下。

a. 电性能 聚乙烯树脂基本上无极性，加上吸湿性小，因而具有优异的电绝缘性，可作为高频绝缘材料。

b. 化学性能 聚乙烯具有烷烃化学结构，为惰性聚合物，在常温下能耐稀硫酸、稀硝酸、任何浓液的盐酸、氢氟酸、磷酸、甲酸、氨胺、过氯化氢、过氧化钠等，但不耐强氧化剂（发烟硫酸、浓硝酸、铬酸和硫酸混合液等）。在 90~100℃ 时，硫酸和硝酸能破坏聚乙烯。

c. 热性能 聚乙烯的玻璃化温度，可以低到 -130℃。低密度聚乙烯的熔点 110~115℃。高密度聚乙烯的熔点为 125~131℃。聚乙烯的耐热性不高，使用温度为 85~100℃。

d. 力学性能 聚乙烯的分子量与密度对机械性能有很大影响，如表 2.3 所示。

(2) 聚丙烯树脂 (PP) 聚丙烯的结构式为 $(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 1400$)，分无规结构、等规结构和间规结构三种。等规结构约占目前生产的 95%。

聚丙烯树脂的相对密度为 0.8~0.91，在常用树脂中密度最轻。聚丙烯耐弯曲、耐疲劳及耐化学腐蚀性好。聚丙烯耐热性在通用树脂中性能最好，其拉伸强度在不超过 80℃ 时降低很少。聚丙烯的高温冲击强度好，其熔点为 164~170℃，低负荷在 110℃ 下可连续使用，继续使用温度可达 120℃，无负荷时能达 150℃。

聚丙烯易受光、热、氧作用，产生老化现象，因此在加工过程中，必须加稳定剂。