

高等学校教材

聚合物基复合材料

JUHEWUJI FUHE CAILIAO

陈宇飞 郭艳宏 戴亚杰 编



化学工业出版社

高等学校教材

聚合物基复合材料

陈宇飞 郭艳宏 戴亚杰 编



化学工业出版社

·北京·

本书内容包括聚合物基复合材料的基本概述、增强材料、各种聚合物基复合材料、成型方法以及聚合物基复合材料的发展方向。本书可供从事聚合物基复合材料研究的学生和科研人员使用。具体内容包括：增强材料、材料的界面理论、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、氰酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、热塑性树脂、其他聚合物基体树脂、聚合物基复合材料成型、聚合物基复合材料的力学性能、聚合物基纳米复合材料的发展。

读者对象为复合材料专业的大专院校师生，也可供相关行业的科研开发、管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物基复合材料/陈宇飞, 郭艳宏, 戴亚杰编. —北京:
化学工业出版社, 2010.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-08152-0

I. 聚… II. ①陈…②郭…③戴… III. 高聚物-基质 (生物学)-复合材料-高等学校-教材 IV. TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 058569 号

责任编辑: 杨 菁 张 亮
责任校对: 王素芹

文字编辑: 颜克俭
装帧设计: 周 遥

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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 578 千字 2010 年 7 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

材料是人类赖以生存的物质基础，是人类物质文明的标志。材料的发展会将人类的社会文明推向更高的层次。材料是现代科技的四大支柱之一，现代科技的进步对材料提出了更高的要求，从而带动了新材料向复合化、功能化、智能化、结构功能一体化和低成本化的方向发展。在这一趋势下，聚合物基复合材料的作用和地位越来越重要。由于聚合物基复合材料的可设计性，使聚合物基复合材料既可以成为具有综合性能优异的结构材料，又可以成为具有特殊功能的功能材料，还可以成为结构功能一体化的结构件。聚合物基复合材料的可设计性给其自身的发展带来了无限的生机与活力。聚合物基复合材料是复合材料中的重要组成部分。

聚合物基复合材料从碎布与酚醛替代木材料，发展到广泛地采用玻璃纤维增强塑料到碳纤维、陶瓷纤维、陶瓷晶须等复合材料，且已广泛用于航空航天、桥梁建设等高新技术领域，发展十分迅速。

鉴于聚合物基复合材料在复合材料学科中的重要性、其应用的广泛性以及聚合物基复合材料的特殊性能，特将聚合物基复合材料所用的基体树脂、增强材料、聚合物复合材料界面理论、各种聚合物基复合材料、聚合物基复合材料成型方法、聚合物基复合材料的发展方向等内容编辑为本书，本书不但介绍了聚合物基复合材料基础知识，还介绍了相关的理论，可作为高分子材料相关专业的本科教科书、研究生及相关专业的科研人员参考书。

本书的第1章、第2章、第5章、第8章和第13章由陈宇飞（哈尔滨理工大学）编写，第4章、第6章、第7章和第10章由郭艳宏（哈尔滨工程大学）编写，第3章、第9章、第11章和第12章由戴亚杰（哈尔滨理工大学）编写。本书在编写过程中，参考并借鉴了许多相关文献及内容，谨此向作者致以深深的谢意。

由于编者水平有限，书稿不足之处在所难免，敬请广大师生和科研工作者批评指正。

编者

2010年2月

目 录

第 1 章 概论	1	2.5.4 玄武岩连续纤维的制备	23
1.1 复合材料的发展史	1	2.5.5 玄武岩纤维的应用	23
1.2 复合材料的定义及分类	1	2.6 其他纤维	24
1.2.1 复合材料的定义	1	2.6.1 碳化硅纤维	24
1.2.2 复合材料与化合材料、混合材料的区别	1	2.6.2 硼纤维	27
1.2.3 基体与增强体	1	2.6.3 氧化铝纤维	28
1.2.4 复合材料的分类	2	2.6.4 晶须	29
1.3 聚合物基复合材料的特性	2	参考文献	29
1.3.1 复合材料的基本性能	2	第 3 章 材料的界面理论	31
1.3.2 聚合物基复合材料的主要性能	2	3.1 概述	31
1.4 聚合物基复合材料的结构设计	3	3.2 表面现象和表面张力	31
1.5 聚合物基复合材料的应用及发展	4	3.2.1 表面现象	31
参考文献	6	3.2.2 聚合物固体的表面张力	33
第 2 章 增强材料	7	3.3 增强材料的表面性质与处理	37
2.1 概述	7	3.3.1 增强材料的表面性质	37
2.2 玻璃纤维及其制品	8	3.3.2 增强材料的表面处理	39
2.2.1 玻璃纤维的发展现况	8	3.4 聚合物基复合材料的界面	43
2.2.2 玻璃纤维的分类	8	3.4.1 复合材料复合结构的类型	43
2.2.3 玻璃纤维的结构及化学组成	8	3.4.2 复合材料的复合效果	44
2.2.4 玻璃纤维的物理性能	9	3.4.3 聚合物基复合材料的界面结构	45
2.2.5 玻璃纤维的化学性能	11	3.4.4 复合材料界面的研究方法	47
2.2.6 玻璃纤维及其制品	12	3.5 聚合物基复合材料界面的破坏	48
2.2.7 玻璃纤维的表面处理	13	3.5.1 界面粘接强度和断裂的表面形态	48
2.2.8 特种玻璃纤维	14	3.5.2 界面应力与界面粘接强度的估算	49
2.3 碳纤维	14	3.5.3 界面的破坏	50
2.3.1 概述	14	参考文献	52
2.3.2 碳纤维的分类	15	第 4 章 不饱和聚酯树脂	53
2.3.3 碳纤维的性能	15	4.1 概述	53
2.3.4 碳纤维的制造方法	15	4.1.1 不饱和聚酯树脂的概念及其特性	53
2.3.5 聚丙烯腈基碳纤维	16	4.1.2 国内外发展概况	53
2.3.6 碳纤维的应用与发展	19	4.1.3 树脂的技术进展	55
2.4 芳纶纤维(有机纤维)	19	4.2 不饱和聚酯树脂的合成	57
2.4.1 概述	19	4.2.1 合成原理	57
2.4.2 芳纶纤维的制备	20	4.2.2 合成方法	58
2.4.3 芳纶纤维的结构与性能	20	4.2.3 原料酸和醇	59
2.4.4 芳纶纤维的用途	20	4.2.4 不饱和聚酯树脂的固化	64
2.5 玄武岩纤维	21	4.2.5 树脂的品种及其改性	68
2.5.1 玄武岩纤维的发展	21	4.3 不饱和聚酯树脂的应用	72
2.5.2 玄武岩纤维的组成及结构	21		
2.5.3 玄武岩纤维的性能	22		

4.3.1 非纤维增强不饱和聚酯树脂的应用	73	7.1.4 硫三唑的热解反应	130
4.3.2 纤维增强不饱和聚酯树脂的用途	73	7.2 氰酸酯树脂的性能	131
参考文献	74	7.2.1 氰酸酯树脂的反应性	131
第5章 环氧树脂	75	7.2.2 环三聚反应及氰酸酯的固化机理	131
5.1 概述	75	7.2.3 氰酸酯树脂的物理性能	132
5.1.1 定义	75	7.2.4 氰酸酯树脂的工艺性能	134
5.1.2 环氧树脂的特性	76	7.2.5 氰酸酯树脂的流变性能	135
5.1.3 环氧树脂的分类	77	7.2.6 氰酸酯树脂固化物的性能	135
5.2 各类环氧树脂的结构特点及性能	77	7.3 氰酸酯树脂的应用	136
5.2.1 缩水甘油醚型环氧树脂	77	7.3.1 在电子行业中的应用	137
5.2.2 缩水甘油酯类环氧树脂	83	7.3.2 在航空、航天、航海领域的应用	138
5.2.3 缩水甘油胺类环氧树脂	85	7.3.3 氰酸酯树脂复合材料在导弹材料中的应用	139
5.2.4 脂环族环氧树脂	86	7.3.4 氰酸酯树脂在宇航复合材料中的应用	142
5.2.5 脂肪族环氧树脂	87	7.3.5 其他方面的应用	143
5.3 固化剂	88	7.4 氰酸酯树脂的发展趋势与前景	143
5.3.1 固化剂的分类	88	7.4.1 新型氰酸酯的合成	143
5.3.2 固化剂的用量	89	7.4.2 共混改性	143
5.3.3 固化剂的种类	90	参考文献	147
5.4 环氧树脂的应用	102	第8章 聚酰亚胺树脂	149
参考文献	103	8.1 概论	149
第6章 酚醛树脂	104	8.1.1 聚酰亚胺的性能	149
6.1 酚醛树脂的合成	105	8.1.2 聚酰亚胺的合成	150
6.1.1 酚醛树脂合成的原料	105	8.1.3 聚酰胺酸的合成和酰亚胺化	152
6.1.2 酚醛树脂合成的加成反应	107	8.1.4 聚酰胺酸的热环化	154
6.1.3 酚醛树脂合成的缩聚反应	108	8.2 缩聚型聚酰亚胺树脂	155
6.1.4 酚醛树脂合成的反应机理	109	8.3 加聚型聚酰亚胺	156
6.2 酚醛树脂的性能	110	8.3.1 双马来酰亚胺树脂	156
6.2.1 酚醛树脂的基本性能	111	8.3.2 降冰片烯封端聚酰亚胺树脂	161
6.2.2 酚醛树脂的热性能及烧蚀性能	112	8.3.3 乙炔封端聚酰亚胺	166
6.2.3 酚醛树脂的阻燃性能和发烟性能	112	8.4 聚酰亚胺薄膜、塑料及纤维	166
6.2.4 酚醛树脂的耐辐射性	113	8.4.1 薄膜	166
6.3 酚醛树脂的应用及发展	113	8.4.2 高性能工程塑料	168
6.3.1 酚醛树脂的应用	113	8.4.3 聚酰亚胺纤维	170
6.3.2 酚醛树脂的最新发展	115	8.5 聚酰亚胺胶黏剂	171
6.3.3 酚醛树脂的回收利用	125	参考文献	174
参考文献	127	第9章 热塑性树脂基体	176
第7章 氰酸酯树脂	128	9.1 聚乙烯	176
7.1 氰酸酯的合成	129	9.1.1 合成	176
7.1.1 酚类化合物与卤化氰的反应	130	9.1.2 性能	176
7.1.2 酚盐与卤化氰反应	130	9.1.3 用途	177
7.1.3 酚类化合物与碱金属氰化物的反应	130	9.2 聚丙烯	177
		9.2.1 合成	178

9.2.2 结构与性能	178	9.14.1 普通聚苯硫醚	196
9.2.3 用途	179	9.14.2 增强聚苯硫醚	196
9.3 聚氯乙烯	179	9.15 氟塑料	197
9.3.1 合成	179	9.15.1 种类和制法	197
9.3.2 结构与性能	180	9.15.2 性能	198
9.3.3 用途	180	9.15.3 用途	199
9.4 聚苯乙烯	181	参考文献	200
9.4.1 合成	181	第10章 其他聚合物基树脂	201
9.4.2 结构与性能	181	10.1 聚醚醚酮树脂	201
9.4.3 用途	182	10.1.1 聚醚醚酮树脂的合成	201
9.5 ABS	182	10.1.2 聚醚醚酮树脂的性能	202
9.5.1 合成	182	10.1.3 聚醚醚酮树脂的应用	204
9.5.2 性能	182	10.2 含炔基树脂	205
9.5.3 用途	182	10.2.1 聚芳基乙炔树脂	205
9.6 聚酰胺	183	10.2.2 含硅芳基乙炔树脂	209
9.6.1 种类和制法	183	10.2.3 炔基聚酰亚胺	213
9.6.2 结构与性能	183	10.3 苯并环丁烯树脂	218
9.6.3 用途	185	10.3.1 苯并环丁烯树脂的合成	219
9.7 聚甲基丙烯酸甲酯	185	10.3.2 苯并环丁烯树脂的性能	222
9.7.1 合成	185	10.3.3 苯并环丁烯树脂的应用	226
9.7.2 性能	185	10.4 聚酚酯	227
9.7.3 用途	186	10.5 聚酚氧	228
9.8 聚碳酸酯	186	10.6 聚苯并咪唑	229
9.8.1 合成	186	10.6.1 聚苯并咪唑树脂的合成	229
9.8.2 结构与性能	187	10.6.2 聚苯并咪唑树脂的性能	230
9.8.3 用途	188	参考文献	232
9.9 饱和聚酯	188	第11章 聚合物基复合材料成型	233
9.9.1 合成	189	11.1 概述	233
9.9.2 性能	189	11.2 手糊成型	233
9.9.3 用途	190	11.2.1 原材料选择	234
9.10 聚甲醛	190	11.2.2 手糊成型模具与脱模剂	234
9.10.1 合成	190	11.2.3 手糊工艺过程	236
9.10.2 性能	191	11.3 模压成型	238
9.10.3 用途	192	11.3.1 概述	238
9.11 聚苯醚	192	11.3.2 模压料	239
9.11.1 合成	192	11.3.3 SMC成型	239
9.11.2 结构与性能	192	11.4 层压成型	240
9.11.3 用途	193	11.4.1 概述	240
9.12 氯化聚醚	193	11.4.2 层压工艺	241
9.12.1 制法	193	11.4.3 层压设备	242
9.12.2 结构与性能	194	11.4.4 玻璃钢卷管成型	242
9.12.3 用途	195	11.5 缠绕成型	243
9.13 聚砜	195	11.5.1 概述	243
9.13.1 双酚A型聚砜	195	11.5.2 芯模	245
9.13.2 聚芳砜	196	11.5.3 缠绕形式	245
9.14 聚苯硫醚	196	11.5.4 缠绕设备	246

11.6 拉挤成型	247	12.3.1 线膨胀系数	278
11.6.1 概述	247	12.3.2 热导率	279
11.6.2 拉挤成型原理及过程	247	12.3.3 平均比热容	280
11.6.3 拉挤成型工艺	248	12.3.4 马丁耐热与热变形温度	280
11.7 离心法成型	249	12.3.5 温度形变曲线(热机械曲线)	280
11.7.1 概述	249	12.3.6 电阻系数(电阻率或比电阻)	281
11.7.2 工艺过程	249	12.3.7 介电常数和介质损耗角正切	281
11.7.3 模具和设备	250	12.3.8 击穿强度	282
11.8 树脂传递模塑成型	250	12.3.9 耐电弧	283
11.8.1 树脂传递模型	250	12.3.10 温度指数	283
11.8.2 反应注射模塑与增强型反应注射模塑	251	12.4 耐燃烧性	284
11.9 夹层结构成型	252	12.5 热稳定性	284
11.9.1 概述	252	12.5.1 热重法	284
11.9.2 玻璃钢夹层结构类型及特点	253	12.5.2 差热分析法和差示扫描量热法	284
11.10 喷射成型	253	12.6 吸水性	285
11.11 热塑性复合材料及其成型	254	12.7 耐化学腐蚀性	285
11.11.1 热塑性复合材料的发展概况	254	12.8 老化	285
11.11.2 热塑性复合材料成型理论基础	256	12.8.1 概述	285
11.11.3 挤出成型	256	12.8.2 大气老化试验方法要点	286
11.11.4 注射成型	263	12.8.3 加速大气暴露试验方法要点	287
11.12 热塑性片状模塑料及其制品冲压成型	266	12.8.4 人工加速老化试验方法要点	287
11.12.1 概述	266	12.9 复合材料制品检验技术	288
11.12.2 热塑性片状模塑料的生产工艺及设备	267	12.9.1 概述	288
11.12.3 热塑性复合材料制品冲压成型	268	12.9.2 制品的破坏性检验	289
参考文献	270	12.9.3 制品的无损检验	293
第12章 聚合物基复合材料的力学性能	271	参考文献	295
12.1 绪论	271	第13章 聚合物基纳米复合材料的发展	296
12.2 复合材料力学性能测试	271	13.1 概论	296
12.2.1 拉伸	272	13.1.1 纳米材料的结构	296
12.2.2 压缩	273	13.1.2 纳米材料的特性	296
12.2.3 弯曲试验	273	13.1.3 纳米复合材料的分类	297
12.2.4 剪切	273	13.2 纳米颗粒的制备方法	298
12.2.5 冲击	274	13.3 纳米热固性塑料	299
12.2.6 硬度	275	13.3.1 简介	299
12.2.7 摩擦	276	13.3.2 纳米环氧	300
12.2.8 磨耗	276	13.3.3 纳米不饱和聚酯	301
12.3 聚合物基复合材料物理性能测试	277	13.3.4 纳米炭粉改性酚醛	302
		13.4 聚合物-纳米复合材料的应用	303
		参考文献	305

第 1 章 概 论

1.1 复合材料的发展史

人类进步的历史与人类应用材料的发展有着密切联系，人们往往以人类应用材料的进步情况来说明人类文明发展的历史过程。纵观人类利用材料的历史，可以清楚地看到：每一种重要材料的发展和利用，都会把人类的生产和生活水平大大地推进一步，给社会生产力和人类生活带来巨大的变化。

当前是以信息、生命和材料三大学科为基础的新技术时代，它代表了人类物质文明的水平，在新型材料研究、开发和应用方面，材料特种性能的充分发挥以及传统材料的改性等诸多方面，材料科学研究者都肩负着重要的历史使命。近 30 多年来，科学技术迅速发展，对材料性能提出越来越高的要求。在许多方面，传统的单一材料已不能满足实际需要，这些都促进了人们对材料的研究逐步深入并摆脱过去单一的研究方法，而向着按实际工作中预定的性能设计新材料的研究方向发展。

最近几年我国连续发射了“神舟”系列飞船和“嫦娥一号”的事实足以证明我国在新材料的研制和开发上有了突飞猛进的进步，没有材料科学为基础就不会有高科技成果的产生。

1.2 复合材料的定义及分类

1.2.1 复合材料的定义

国际标准化组织将复合材料 (composite material, CM) 定义为：复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。复合材料的组分材料虽然保持其相对独立性，但复合材料的性能却不是各组分材料性能的简单加和，而是有着重要的改进。在复合材料中，通常有一相为连续相，称为基体；另一相为分散相，称为增强材料。分散相是以独立的形态分布在连续相中，两相之间存在着相界面。

复合材料的性能主要取决于：基体的性能、增强材料的性能、基体与增强材料之间的界面性能。

复合材料的特点：保持各组分的相对独立性，但性能不是简单加和，是有改进的；有协同作用。

1.2.2 复合材料与化合材料、混合材料的区别

区别主要体现在，多相体系和复合效果是复合材料区别于传统的“混合材料”和“化合材料”的两大特征。举例：砂子与石子混合，合金或高分子聚合物。

狭义定义：(通常研究的内容)用纤维增强树脂、金属、无机非金属材料所得的多相固体材料。

由此可以得出 $CM = \text{增强材料} + \text{基体材料}$

由于增强材料和基体材料的不同，因此决定了复合材料的品种和性能的千变万化。

1.2.3 基体与增强体

在复合材料中，通常有一相为连续相，称为基体；另一相为分散相，称为增强体。分散相是以独立的形态分布在连续相中，两相之间存在着界面。增强材料是复合材料的主要承力组

分,特别是拉伸强度、弯曲强度和冲击强度等力学性能主要由增强材料承担;基体的作用是将增强材料粘合成一个整体,起到均衡应力和传递应力的作用,使增强材料的性能得到充分发挥,从而产生一种复合效应,使复合材料的性能大大优于单一材料的性能。

复合材料可以是一个连续物理相与一个连续分散相的复合,也可以是两个或多个连续相与一个或多个分散相在连续相中的复合,复合后产物为固体时称为复合材料(复合后产物若为气体、液体,不能称为复合材料)。如:纤维、树脂、橡胶、金属等的优点,可按需要进行设计,从而复合成为综合性能优异的新型材料。

由于复合材料各组分之间“取长补短”、“协同作用”,极大地弥补了单一材料的缺点,获得了单一材料所不具有的新性能。复合材料的出现和发展,是现代科学技术不断进步的结果,也是材料设计方面的一个突破。

1.2.4 复合材料的分类

复合材料的分类方法很多,常用的方法分为以下几种。

(1)按增强材料形态分类 按增强材料形态可将复合材料分为:①连续纤维复合材料,作为分散相的纤维,每根纤维的两个端点都位于复合材料的边界处;②短纤维复合材料,短纤维无规则地分散在基体材料中制成的复合材料;③粒状填料复合材料,微小颗粒状增强材料分散在基体中制成的复合材料;④编织复合材料,以平面二维或立体三维纤维编织物为增强材料与基体复合而成的复合材料。

(2)按聚合物基体材料分类 复合材料按聚合物基体材料可分为:环氧树脂基、酚醛树脂基、聚氨酯基、聚酰亚胺基、不饱和聚酯基以及其他树脂基复合材料。

(3)按增强纤维种类分类 复合材料按增强纤维种类可分为:玻璃纤维复合材料、碳纤维复合材料、玄武岩纤维有机纤维(芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯纤维、高强度聚烯烃纤维等)复合材料、金属纤维(如钨丝、不锈钢丝等)复合材料和陶瓷纤维(如氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维等)复合材料。

(4)按材料作用分类 复合材料按材料作用可分为:结构复合材料,用于制造受力构件的复合材料和功能复合材料,具有各种特殊性能(如阻尼、导电、导磁、耐摩擦、屏蔽等)的复合材料。

1.3 聚合物基复合材料的特性

复合材料是由多种组分材料组成、许多性能优于单一组分材料。以纤维增强的树脂基复合材料为例,它具有质量轻、强度高、可设计性好、耐化学腐蚀、介电性能好、耐烧蚀及容易成型加工等优点。

1.3.1 复合材料的基本性能

- ①可综合发挥各种组成材料优点,使一种材料具有多种性能,具有天然材料所没有的性能。
- ②按对材料性能的需要进行材料的设计和制造。
- ③可制成所需的任意形状的产品,避免多次加工工序。

性能的可设计性是复合材料的最大特点。影响复合材料性能的因素很多,主要取决于增强材料的性能、含量及分布状况,基体材料的性能、含量以及它们之间的界面结合情况,同时还与成型工艺和结构设计有关。

影响复合材料性能的因素很多,主要取决于:增强材料性能、含量及分布状况,基体材料的性能、含量,及它们两者间的结合情况,作为产品还与成型工艺和结构设计有关。

1.3.2 聚合物基复合材料的主要性能

- (1)轻质高强 普通碳钢的密度为 $7.8\text{g}/\text{cm}^3$,玻璃纤维增强树脂基复合材料的密度为 $1.5\sim$

2.0g/cm³，只有普通碳钢的1/5~1/4，比铝合金还要轻1/3左右；而机械强度却能超过普通碳钢的水平。若按比强度计算（比强度是指强度与密度的比值），玻璃纤维增强的树脂基复合材料不仅大大超过碳钢，而且可超过某些特殊合金钢，碳纤维复合材料、有机纤维复合材料具有比玻璃纤维复合材料更小的密度和更高的强度，因此具有更高的比强度。几种材料的密度和拉伸强度见表1-1。

表1-1 几种材料的密度和拉伸强度

材料种类	密度/(g/cm ³)	拉伸强度/MPa	比强度/×10 ³ cm
高级合金钢	8.0	1280	1600
A3 钢	7.85	400	510
LY12 铝合金	2.8	420	1500
玻璃纤维增强环氧树脂	1.73	500	2890
玻璃纤维增强聚酯树脂	1.80	290	1610
玻璃纤维增强酚醛树脂	1.80	290	1610
玻璃纤维增强 DAP 树脂	1.65	360	2180
Kevlar 纤维增强环氧树脂	1.28	1420	11094
碳纤维增强环氧树脂	1.55	1550	1000

(2) 可设计性好 聚合物基复合材料可以根据不同的用途要求，灵活地进行产品设计，具有很好的可设计性。对于结构件来说，可以根据受力情况合理布置增强材料，达到节约材料、减轻重量的目的。对于有耐腐蚀性能要求的产品，设计时可以选用耐腐蚀性能好的基体树脂和增强材料，对于其他一些性能要求，如介电性能、耐热性能等，都可以方便地通过选择合适的原材料来满足。复合材料良好的可设计性还可以最大限度地克服其弹性模量、层间剪切强度低等缺点。

(3) 具有多种功能性 聚合物基复合材料具有多种功能性，如：耐烧蚀性好，聚合物基复合材料可制成具有较高比热容、熔融热和气化热的材料，以吸收高温烧蚀的大量热；有良好的摩擦性能；高度的电绝缘性能；优良的耐腐蚀性能；特殊的光学、电学、磁学特性。

(4) 过载时安全性好 复合材料中有大量增强纤维，当材料过载时有少数纤维断裂时，载荷会重新分配到未破坏的纤维上，使整个构件在短期不至于失去承载能力。

(5) 耐疲劳性能好 金属材料的疲劳破坏事先没有预兆，是突然性的，而聚合物基复合材料中纤维与基体的界面能阻止材料受力，使裂纹加深，疲劳破坏是从纤维的薄弱环节开始逐渐扩展到结合面上，有明显的预兆。

(6) 减震性好 受力结构的自振频率除与结构本身形状有关外，还与结构材料比模量的平方根成正比。由于复合材料的比模量高，用这类材料制成的结构件具有高的自振频率。同时，复合材料界面具有吸振能力，使材料的振动阻尼很高。例如，汽车减震系统轻合金梁需 9s 停止振动，而碳纤维复合材料需 2.5s 停止同样大小振动。

聚合物基复合材料也存在一些缺点和问题，比如，材料工艺的稳定性差、材料性能的分散性大、长期耐高温与耐环境老化性能不好等。另外，还有抗冲击性低、横向强度和层间剪切强度不够好，这些问题有待于解决，从而推动聚合物基复合材料进一步发展。

1.4 聚合物基复合材料的结构设计

复合材料本身是非均质、各向异性材料；而且复合材料不仅是材料，更确切地说是结构。复合材料设计可分为三个层次：单层材料设计、铺层设计、结构设计。单层材料设计包括正确选择增强材料、基体材料及其配比，该层次决定单层板的性能；铺层设计包括对铺层材料的铺层方案

做出合理安排，该层次决定层合板的性能；结构设计则最后确定产品结构的形状和尺寸。这三个设计层次互为前提、互相影响、互相依赖。因此，复合材料及其结构的设计打破了材料研究和结构研究的传统界限。应该强调的是：材料设计和结构设计必须同时进行，并在一个设计方案中同时考虑。

以纤维增强的层合结构来说：从固体力学角度，可将其分为三个“结构层次”，即一次结构、二次结构、三次结构。

一次结构：由基体和增强材料复合而成的单层材料，其力学性能决定于组分材料的力学性能、相几何（各相材料形状、分布、含量）和界面区的性能。

二次结构：由单层材料层合而成的层合体，其力学性能决定于单层材料的力学性能和铺层几何（各层厚度、铺层方向、铺层序列）。

三次结构：工程结构（产品结构），力学性能取决于层合体的力学性能和结构几何。

1.5 聚合物基复合材料的应用及发展

与传统材料（如金属、木材、水泥等）相比，复合材料是一种新型材料。如上所述，复合材料具有许多优良的性能，并且其成本在不断地下降，成型工艺的机械化、自动化程度不断提高，因此，复合材料的应用领域日益广泛。下面介绍在几个领域的主要应用。

(1) 在航空、航天方面的应用 由于复合材料的轻质高强特性，因此它在航空航天领域得到广泛的应用。在航空方面，主要用作战斗机的机翼蒙皮、机身、垂尾（垂直尾翼）、副翼、水平尾翼、雷达罩、侧壁板、隔框、翼肋和加强筋等主承力构件。在战斗机上大量使用复合材料的结果是大幅度减轻了飞机的质量，并且改善了飞机的总体结构。特别是由于复合材料构件的整体性好，因此极大地减少了构件的数量，减少连接，有效地提高了安全可靠。某飞机使用复合材料垂尾后减轻的结构质量见表 1-2。

表 1-2 飞机使用复合材料垂尾后减轻的结构质量

构件名称	铝合金设计质量/kg	复合材料设计质量/kg	质量变化/kg
翼梁	220	157.5	-62.5
肋	67.9	58.4	-9.5
蒙皮	87.5	61.7	-25.8
口盖	18.5	16.6	-1.9
其他	28.7	15.4	-13.3
合计	422.6	309.6	-113

复合材料在宇航方面的应用主要有火箭发动机壳体、航天飞机的构件、卫星构件等。

碳/碳复合材料是载人宇宙飞船和多次往返太空飞行器的理想材料，用于制造宇宙飞行器的鼻锥部、机翼、尾翼前缘等承受高温载荷的部件。固体火箭发动机喷管的工作温度高达 3000~3500℃，为了提高发动机效率，还要在推进剂中掺入固体粒子，因此固体火箭发动机喷管的工作环境是高温、化学腐蚀、固体粒子高速冲刷，目前只有碳/碳复合材料能承受这种工作环境。

如果人造地球卫星的质量减轻 1kg，运载它的火箭可减轻 1000kg，因此用轻质高强的复合材料来制造人造卫星有很大的优势。用复合材料制造的卫星部件有：仪器舱本体、框、梁、蒙皮、支架、太阳能电池的基板、天线反射面等。

(2) 在交通运输方面的应用 复合材料在交通运输方面的应用已有几十年的历史，发达国家复合材料产量的 30% 以上用于交通工具的制造。采用复合材料制造的汽车质量减轻，在相同条件下的耗油量只有钢制汽车的 1/4；而且在受到撞击时复合材料能大幅度吸收冲击能量，保护人员的安全。

用复合材料制造的汽车部件较多,如车体、驾驶室、挡泥板、保险杠、引擎罩、仪表盘、驱动轴、板簧等。

随着列车速度的不断提高,火车部件用复合材料来制造是最好的选择。复合材料常被用于制造高速列车的车厢外壳、内装饰材料、整体卫生间、车门窗、水箱等。

(3) 在化学工业方面的应用 在化学工业方面,复合材料主要用于制造防腐蚀制品。聚合物基复合材料具有优异的耐腐蚀性能。例如,在酸性介质中,聚合物基复合材料的耐腐蚀性能比不锈钢优异得多。

用复合材料制造的化工耐腐蚀设备有大型储罐、各种管道、通风管道、烟囱、风机、地坪、泵、阀和格栅等。

(4) 在电气工业方面的应用 聚合物基复合材料是一种优异的电绝缘材料,广泛地用于电机、电工器材的制造。例如,绝缘板、绝缘管、印刷线路板、电机护环、槽楔、高压绝缘子、带电操作工具等。

(5) 在建筑业方面的应用 玻璃纤维增强的聚合物基复合材料(玻璃钢)具有优异的力学性能,良好的隔热、隔音性能,吸水率低,耐腐蚀性能较好以及很好的装饰性。因此,这是一种理想的建筑材料。在建筑上,玻璃钢被用作承重结构、围护结构、冷却塔、水箱、卫生洁具、门窗等。用复合材料制备的钢筋代替金属钢筋制造的混凝土建筑具有极好的耐海水性能,并能极大地减少金属钢筋对电磁波的屏蔽作用,因此这种混凝土适合于制造码头、海防构件等,也适合于制造电信大楼等建筑。

复合材料在建筑业方面的另一个应用是建筑物的修补。当建筑物、桥梁等因损坏而需要修补时,用复合材料作为修补材料是理想的选择,因为用复合材料对建筑物进行修补后,能恢复其原有的强度,并有很长的使用寿命。常用的复合材料是碳纤维增强环氧树脂基复合材料。

(6) 在机械工业方面的应用 复合材料在机械制造工业中,用于制造各种叶片、风机、齿轮、皮带轮和防护罩等部件。

用复合材料制造叶片具有制造容易、质量轻、耐腐蚀等优点,各种风力发电机叶片都是由复合材料制造的。用复合材料制造齿轮同样具有制造简单的优点,并且在使用时噪声很小,特别适用于纺织机械。

(7) 在体育用品方面的应用 在体育用品方面,复合材料被用于制造赛车、赛艇、皮艇、划桨、撑杆、球拍、弓箭、雪橇等。用碳纤维、凯夫拉纤维、碳化硅纤维及合成陶瓷纤维等混杂纤维复合材料制作滑雪板。这种滑雪板具有良好的振动吸收和操作性、耐疲劳性,且滑行速度也能得到相应提高。用石墨纤维、硼纤维和开芙拉纤维混杂复合材料制造的自行车架,除了具有充足的静动态强度和抗冲击性能外,还可以使车的外形呈水滴流线型。由风洞试验证明,这种车架的气动阻力比原来下降19%,有骑手时还可降低5%~7%,而且行驶平稳,震动小。

(8) 在医学领域的应用 作为人体体内置换材料。混杂复合材料在外科整形医疗中有着重要作用,可以用它来制造人造骨骼、人造关节及人造韧带等。这是因为混杂复合材料在人的体温变化范围内,通过调节混杂比和混杂方式,可以使其热膨胀系数与人体的骨骼等膨胀系数相匹配,大大减轻了患者的痛苦。同时,由于碳纤维(CF)混杂增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)制造的颅骨修补材料已获国家发明专利,而以CF混杂增强纯刚玉复合材料制成的人工关节,在保持刚玉的强度及耐磨性条件下,克服其固有的脆性,现已进入临床试验。

作为人体外部的支撑材料。采用混杂复合材料制作的人体外部支撑系统,为残疾人和瘫痪者带来了福音。如采用碳纤维-玻璃纤维(CF-GF)混杂复合材料制成的假肢接受腔的支撑构架,再配合聚丙烯软性接受套,有效地分离了假肢接受腔的接受功能和承力功能,减轻了结构的质量并增加了使用寿命,改善了患者残肢与接受腔的配合状况,消除了患者的痛苦。

作为医疗设备材料。混杂复合材料不仅有效地应用于临床医学,而且在医疗设备方面也有应用实例,如用CF-GF或开芙拉纤维(KF)混杂增强的复合材料制作的用于诊断肿瘤位置的X射线发生器上的悬臂式支架,它除了满足刚度要求外,还能满足最大放射性衰减限制的要求。另

外, 混杂复合材料还可用于 X 射线床板样机和 X 射线底片暗匣等的生产和制作。

以上是复合材料应用的部分例子, 由于复合材料的应用领域非常广泛, 实际的应用远不止这些。

参 考 文 献

- [1] 周祖福. 复合材料学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1995.
- [2] 顾书英, 任杰. 聚合物基复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [3] 黄家康, 岳红军, 董永祺. 复合材料成型技术. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] 黄发荣, 周燕. 先进树脂基复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [5] 王荣国, 武卫莉, 谷万里. 复合材料概论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.
- [6] 霍文静, 张佐光, 王明超等. 复合材料用玄武纤维耐酸碱性实验研究. 复合材料学报, 2007, (24): 6, 77-82.
- [7] 刘瑾, 李真, 查思怡. 聚酰亚胺/纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 和聚酰亚胺/纳米 SiO_2N_4 杂化材料的结构与性能研究. 中国塑料, 2007, 5 (21): 11-15.

第2章 增强材料

2.1 概述

在复合材料中,凡是能提高基体材料力学性能的物质,均称为增强材料。增强材料是复合材料的主要组成部分,它起着提高树脂基体的强度、模量、耐热和耐磨等性能的作用,同时,增强材料能减少复合材料成型过程中的收缩率,提高制品硬度等作用。复合材料的性能在很大程度上取决于纤维的性能、含量及使用状态。

增强材料的种类很多,从物理形态来看有纤维状增强材料、片状增强材料、颗粒状增强材料等。其中纤维状增强材料是作用最明显、应用最广泛的一类增强材料。例如玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等。这是因为纤维状材料的拉伸强度和拉伸弹性模量比同一块状材料要大几个数量级。用纤维材料对基体材料进行增强可得到高强度、高模量的复合材料。

表 2-1 列出了常用非金属纤维与金属纤维的性能。

表 2-1 常用金属和非金属纤维增强材料的性能

纤维/丝	密度 (g/cm^3)	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	抗拉强度		拉伸弹性模量	
			极限值/MPa	比强度/ $\times 10^6 \text{ cm}$	模量值/GPa	比模量/ $\times 10^8 \text{ cm}$
铝	2.68	660	620	2.4	73	27
三氧化二铝	3.99	2082	689	1.8	323	13.3
二氧化硅	3.88	1816	4130	10.8	100	2.7
石棉	2.49	1521	1380	5.6	172	7.0
铍	1.85	1284	1310	7.0	303	16.6
碳化铍	2.44	2093	1030	4.5	310	12.9
氧化铍	3.02	2566	517	1.7	352	11.8
硼	2.52	2100	3450	13.9	441	17.8
碳	1.41	3700	2760	19.9	200	14.4
E 玻璃纤维	2.54	1316	3450	13.7	72	2.9
S 玻璃纤维	2.49	1650	4820	19.7	85	3.5
石墨	1.49	3650	2760	18.8	345	23.5
钼	10.16	2610	1380	1.4	358	3.6
芳酰胺	1.13	249	827	7	2.8	0.26
聚酯	1.38	249	689	5.1	4.1	0.29
石英(高硅氧)	2.19	1927			70	3.2
钢	7.81	1621	4130	5.4	200	2.6
锂	16.55	2996	620	0.4	193	1.2
钛	4.71	1668	1930	4.2	1.5	2.5
钨	19.24	3410	4270	2.2	400	2.1

作为聚合物基复合材料的增强材料应具有以下基本特征。

① 增强材料应具有能明显提高树脂基体某种所需特性的性能,如高的比强度、比模量、高导热性、耐热性、低热膨胀性等,以便赋予树脂基体某种所需的特性和综合性能。

② 增强材料应具有良好的化学稳定性。在树脂基复合材料制备和使用过程中其组织结构和性能不发生明显的变化和退化。

③ 与树脂有良好的浸润性和适当的界面反应,使增强材料与基体树脂有良好的界面结合。

④ 价格低廉。为了合理地选用增强材料,设计制备高性能树脂基复合材料,就要求我们对各种增强材料的制造方法、结构和性能有基本的了解和认识,以下将分别介绍。

2.2 玻璃纤维及其制品

2.2.1 玻璃纤维的发展现状

玻璃纤维是目前使用量最大的一种增强纤维。随着玻璃纤维增强塑料玻璃钢工业的发展,玻璃纤维工业也得到迅速的发展。自20世纪70年代开始的国外玻璃纤维的主要特点是:普遍采用池窑拉丝新技术;大力发展多排多孔拉丝工艺;用于玻璃纤维增强塑料的纤维直径逐渐向粗的方向发展,纤维直径为 $14\sim 24\mu\text{m}$,甚至达到 $27\mu\text{m}$;大量生产无碱纤维;大力发展无纺纤维织物,无捻粗纱的短切纤维毡片所占比例增加;重视纤维-树脂界面的研究,新型偶联剂不断出现,玻璃纤维的前处理受到普遍重视。

目前全球玻璃纤维制造的先驱是美国的Owens Corning公司(简称OC公司),该公司年产量达65万吨,下属20多家生产企业。中国最大的玻璃纤维生产厂家是中国玻纤巨石集团,该公司现生产的玻璃纤维品种和规格高达20多个大类,近500种规格,年产10万吨无碱池窑创造了全球单座池窑年产量最高纪录。该条池窑生产线采用了当前国际最先进的工艺技术与装备,如采用超大容量、纯氧燃烧单元窑,大大提高了窑炉的热效率,降低了能源消耗;采用高精度漏板控制技术,降低漏板温差,提高单根原丝直径均匀率;采用漏板高流量拉伸工艺技术,大大地提高了单机产量;采用原丝直接短切工艺,简化了生产工序,不仅节约了能源,还显著提高了生产效率。

2.2.2 玻璃纤维的分类

玻璃纤维的分类方法很多。一般按玻璃原料成分、单丝直径、纤维外观及纤维特性等方面进行分类。

(1) 以玻璃原料成分分类 这种分类方法主要用于连续玻璃纤维的分类。一般以不同的含碱量来区分。

① 无碱玻璃纤维(通称E玻璃纤维) 国内目前规定碱金属氧化物含量不大于0.5%,国外一般为1%左右,是以钙铝硼硅酸盐组成的玻璃纤维,此纤维强度较高、耐热性和电性能优良、能抗大气侵蚀、化学稳定性好(但不耐酸),其最大的特点是电性能好,因此有时被称为电气玻璃。

② 中碱玻璃纤维 碱金属氧化物含量为11.5%~12.5%。此纤维主要是耐酸性好,但强度不如E玻璃纤维高,主要用于耐腐蚀领域,价格较便宜。

③ 特种玻璃纤维 由纯镁铝硅三元组成的高强度玻璃纤维,镁铝硅系高强、高弹玻璃纤维,硅铝钙镁系耐化学介质腐蚀玻璃纤维、含铅纤维、高硅氧纤维、石英纤维等。

(2) 以单丝直径分类 玻璃纤维单丝呈圆柱形,以其直径的不同可以分成几种:粗纤维($30\mu\text{m}$);初级纤维($20\mu\text{m}$);中级纤维($10\sim 20\mu\text{m}$);高级纤维($3\sim 10\mu\text{m}$,亦称为纺织纤维);超细纤维(直径小于 $4\mu\text{m}$)。

单丝直径的不同,不仅使纤维的性能有差异,而且影响到纤维的生产工艺、产量和成本。一般 $5\sim 10\mu\text{m}$ 的纤维作为纺织制品使用; $10\sim 14\mu\text{m}$ 的纤维一般做无捻粗纱、无纺布、短切纤维毡等较为适宜。

(3) 以纤维外观分类 有连续纤维,其中有无捻粗纱及有捻粗纱(用于纺织)、短切纤维、空心玻璃纤维、玻璃粉及磨细纤维等。

(4) 以纤维特性分类 根据纤维本身具有的性能可分为:高强度玻璃纤维、高模量玻璃纤维、耐高温玻璃纤维、耐碱玻璃纤维、耐酸玻璃纤维、普通玻璃纤维(指无碱纤维及中碱纤维)。

2.2.3 玻璃纤维的结构及化学组成

(1) 玻璃纤维的物态 玻璃纤维是纤维状的玻璃。玻璃是无色透明具有光泽的脆性固体,它

是熔融态过冷时，因黏度增加而具有固体物理力学性能的无定形物体，属于各向同性的均质材料。

玻璃没有固定的熔点，随着温度的升高，逐渐由固体变为液体，其软化温度范围较宽。

(2) 玻璃纤维的结构 玻璃纤维的外观与块状玻璃完全不同，而且玻璃纤维的拉伸强度比块状玻璃高许多倍，但许多研究表明，玻璃纤维的结构仍与玻璃相同。关于玻璃结构的假说有多种，其中“微晶结构假说”和“网络结构假说”比较符合实际情况。

微晶结构假说：微晶结构假说认为，玻璃是由硅酸盐或二氧化硅的“微晶子”所组成，这种“微晶子”在结构上是高度变形的晶体，在“微晶子”之间由无定形中间层隔离，即由硅酸盐过冷溶液所填充。

网络结构假说：网络结构假说认为，玻璃是由二氧化硅四面体、铝氧四面体或硼氧四面体相互连成不规则的三维网络，网络间的空隙由 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子所填充。二氧化硅四面体的三维网状结构是决定玻璃性能的基础，填充的 Na^+ 、 K^+ 等阳离子为网络改性物。玻璃纤维结构示意图如图 2-1 所示。

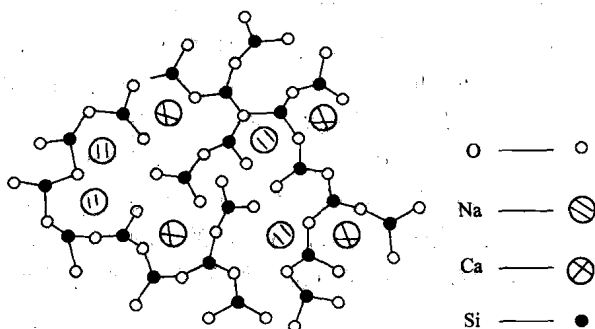


图 2-1 玻璃纤维结构示意图

(3) 玻璃纤维的化学组成 玻璃纤维的化学组成主要是二氧化硅、三氧化二硼、氧化钙、三氧化二铝等，它们对玻璃纤维的性质和生产工艺起决定作用。以二氧化硅为主的称为硅酸盐玻璃，以三氧化二硼为主的称为硼酸盐玻璃。氧化钠、氧化钾等碱性氧化物为助熔氧化物，可降低玻璃的熔化温度和黏度，使玻璃溶液中的气泡容易排除，它主要通过破坏玻璃骨架，使结构疏松，从而达到助熔的目的。氧化钠、三氧化二铝的含量越高，玻璃纤维的强度、电绝缘性能和化学稳定性都会相应地降低。加入氧化钙、三氧化二铝等，能在一定条件下构成玻璃网络的一部分，改善玻璃的某些性质和工艺性能；用氧化钙取代二氧化硅，可降低拉丝温度；加入三氧化二铝可提高耐水性。国内外常用的玻璃纤维成分见表 2-2。

表 2-2 国内外常用玻璃纤维的成分

玻璃纤维种类	玻璃纤维成分/%							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	ZrO_2	B_2O_3	Na_2O	K_2O
无碱 1#	54.1±0.7	15.0±0.5	16.5±0.5	4.5±0.5		9.0±0.5	<0.5	
无碱 2#	54.5±0.7	13.8±0.5	16.2±0.5	4.0±0.5		9.0±0.5	<2.0	
无碱 5#	67.5±0.7	6.6±0.5	9.5±0.5	4.2±0.5			11.5±0.5	<0.5
中碱 B17	66.8	4.7	8.5	4.2		3	12	
中碱 E	53.5	16.3	17.3	4.4		8	0~3	
中碱 C	65.0	4	14	3		6	8	
中碱 S	64.3	25.0	10.3				0.3	
中碱 G-20	71.0	1.0			16.0		2.49	
中碱 A	72.0	0.6	10	2.5			14.2	

2.2.4 玻璃纤维的物理性能

玻璃纤维具有一系列优异性能，如拉伸强度高，防火、防霉、防蛀、耐高温和电绝缘性能好等。它的缺点是具有脆性、不耐腐蚀、对人的皮肤有刺激性等。

(1) 外观与密度 玻璃纤维表面呈光滑的圆柱，其横断面几乎是完整的圆形。玻璃纤维直径从 1.5~30 μm ，大多数为 4~14 μm 。其密度为 2.16~4.30g/cm³，与铝几乎相同。

(2) 玻璃纤维的力学性能 作为增强材料，其力学性能是一个最为重要的指标。块状玻璃的