

目 录

第一章 绪论	1
第一节 聚合物基复合材料的特点	2
第二节 复合材料的含义	4
第三节 复合材料的命名	6
第四节 复合材料的分类	7
参考文献	8
第二章 增强材料	9
第一节 概述	9
第二节 碳纤维	12
第三节 芳纶纤维	60
第四节 玻璃纤维	75
参考文献	85
第三章 聚合物基体	88
第一节 概述	88
第二节 聚合物的结构与性能	92
第三节 聚合物的类型	109
第四节 聚合物基体的固化与固化剂	161
第五节 聚合物基体的增韧与其它组分	186
参考文献	197
第四章 聚合物基复合材料的界面	200
第一节 概述	200
第二节 增强材料的表面性质与表面处理	223
第三节 聚合物基复合材料的界面	247

第四节 聚合物基复合材料界面的破坏	273
参考文献	287
第五章 聚合物基复合材料的制造	289
第一节 概述	289
第二节 预浸料	291
第三节 聚合物基复合材料成型固化工艺	297
第四节 复合材料固化工艺质量评定	335
参考文献	341
第六章 复合材料的力学性能	342
第一节 单向复合材料的强度和刚度	343
第二节 应力—应变关系和强度准则	391
第三节 短纤维复合材料的模量和强度	399
第四节 复合材料的冲击性能	415
第五节 复合材料的疲劳性能	438
第六节 环境影响	463
参考文献	479
第七章 混杂纤维复合材料及其它纤维复合材料	485
第一节 混杂纤维复合材料	485
第二节 有机纤维及其复合材料	508
第三节 硼纤维、碳化硅纤维、 陶瓷纤维及其复合材料	513
参考文献	523

第一章 絮 论

人们使用和制造材料已有几千年的历史，然而发展成为一门科学只是近三十年来的事。长期以来，人们对于材料的认识仅仅停留在强度、硬度、比重、透光等宏观性质观测的水平上。由于近代物理、近代化学，特别是固体物理、量子化学等理论的发展，加上各种精密测试仪器和微观分析技术的出现，使人们对材料的研究逐步由宏观现象的观测深入到微观本质的探讨，由经验性的认识深入到规律性的认识。在这样的背景下，形成了一门新兴的综合性学科——材料科学。

材料科学是一门应用性的基础科学。它用化学组成和结构的原理来阐明材料性能的规律性，进而研究和发展具有指定性能的新材料。

材料的品种繁多，从使用上看，可分为两大类：（1）结构材料；（2）功能材料。对于结构材料，主要使用它的力学性能，这就需要了解材料的强度、刚度、变形等特性。对于功能材料，主要使用它的声、光、电、热等性能，这就需要了解材料在声、光、电、热场中的行为。

近二十年来，科学技术的发展非常迅速，对材料提出了更为严格的要求，使材料研究正逐步摆脱靠经验和摸索的办法研制材料的轨道，向着按预定性能设计新材料的方向发展。用金属、非金属和高分子材料通过一定的工艺方法可制成复合材料，使它保留原有组分的优点，克服缺点，并显示出一些新的性能。这种复合材料的出现和发展，就是材料设

计方面的一个突破。

复合材料是由基体材料和增强材料两部分组成的。根据所用基体材料的不同，可分为金属基复合材料、非金属基复合材料和聚合物基复合材料。复合材料中的增强材料通常为纤维状材料，如玻璃纤维、碳纤维、硼纤维和有机纤维等。本书仅介绍聚合物基复合材料。

聚合物基复合材料是以有机聚合物为基体，连续纤维为增强材料组成的复合材料。纤维的高强度、高模量特性，使它成为理想的承载体。但是，必须有一种粘接性能好、模量较低的基体材料把纤维牢固地粘接起来。同时，基体又能使载荷均匀分布，并传递到纤维上去。由此可知，纤维和基体之间界面的结合也是非常重要的。

第一节 聚合物基复合材料的特点

对于航空与航天飞行器来说，非常注重减轻飞行器的结构重量。因此具有高的比强度、比模量的复合材料是飞行器理想的结构材料。表 1-1 对各种材料的力学性能做了比较。

从表中可以看出聚合物基复合材料具有以下几方面的特点：

1. 比强度、比模量大：高模量碳纤维/环氧复合材料的比强度为钢的五倍，铝合金的四倍，钛合金的三倍半。其比模量是铜、铝、钛的四倍。
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。而聚合物基复合材料中纤维与基体的界面能阻止裂纹的扩展。因此，其疲劳破坏总是从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%，

表1-1 各种材料的力学性能

材料	比重, 克/厘米 ³	拉伸强度, $\times 10^4$ 公斤/ 厘米 ²	弹性模量, $\times 10^8$ 公斤/ 厘米 ²	比强度, $\times 10^7$ 厘米	比模量, $\times 10^9$ 厘米
钢	7.8	1.03	2.1	0.13	0.27
铝合金	2.8	0.47	0.75	0.17	0.26
钛合金	4.5	0.96	1.14	0.21	0.25
玻璃纤维复合材料	2.0	1.06	0.4	0.53	0.20
碳纤维Ⅰ/环氧复合材料	1.45	1.5	1.4	1.03	0.97
碳纤维Ⅱ/环氧复合材料	1.6	1.07	2.4	0.67	1.5
有机纤维/环氧复合材料	1.4	1.4	0.8	1.0	0.57
硼纤维/环氧复合材料	2.1	1.38	2.1	0.66	1.0
硼纤维/铝复合材料	2.65	1.0	2.0	0.38	0.57

而碳纤维/聚酯复合材料的疲劳强度极限可为其拉伸强度的70~80%。

3. 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，因此用这类材料制成的结构件具有高的自振频率。同时，复合材料中的基体界面具有吸震能力，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得知，轻合金梁需九秒钟才能停止振动，而碳纤维复合材料梁只需两秒半就停止了同样大小的振动。

4. 耐烧蚀性能好：聚合物基复合材料的组分具有高的比热、熔融热和汽化热。在很高的温度下，它们能吸收大量热能。因此常用复合材料做为飞行器再入大气层所必需的耐烧蚀材料。

5. 过载时安全性好：复合材料中有大量独立的纤维，每平方厘米面积上的纤维数少至几千根，多达数万根。当这类材料的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，在短时间内不会使整个构件失去承载能力。

6. 工艺性好：复合材料构件制造工艺简单，适合整体成型，从而减少了零部件、紧固件和接头的数目。所用工艺装备简单，加工周期短，较金属制作可大大降低成本。

聚合物基复合材料也存在着一些缺点和问题，如材料工艺的稳定性差、材料性能的分散性大、长期耐高温与环境老化性能不好等。此外，抗冲击性能低、横向强度和层间剪切强度都不够好。但这些问题也正是需要研究解决，从而推动复合材料发展的问题。

聚合物基复合材料具有上述的优异性能，使它首先在航空与宇航工业中得到应用，随后在国民经济的其它领域得到越来越广泛地应用。

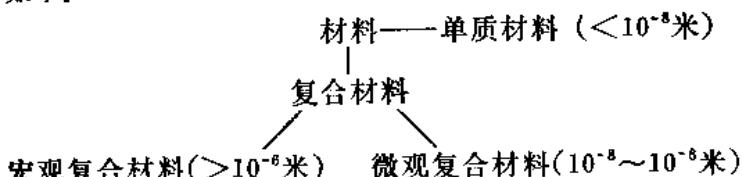
五十年代研究与发展的玻璃纤维复合材料，可以说是复合材料的先导。六十年代发展起来的碳纤维复合材料，丰富了复合材料领域，是复合材料科学的重要突破。它的比强度与玻璃纤维复合材料大体相同，但比模量则为后者的4~5倍，这使结构的承载能力大为提高。因此，碳纤维复合材料不仅应用于一般结构件，而且已开始应用于主要承力构件。

七十年代发展起来的有机纤维复合材料，由于其重量更轻，在航空工业中开始受到重视。同期发展起来的混杂纤维复合材料也引起了人们极大的兴趣。

第二节 复合材料的含义

复合材料一词，国外于五十年代开始使用，国内使用大约始于六十年代。Richardson^[1]在论述复合材料时指出：“不同的材料结合在一起形成一种结构较为复杂的材料，这

种材料的组成成分应保持同一性，新形成的材料在性能上必须有重要的改进或不同于原组成成分的性质。”同时还指出复合材料是“一个连续相与一个分散相的复合，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。” Holliday^[2]也指出，在上述材料中所说的“相”并非热力学概念中的相，而仅仅是材料系统中的一个均匀结构部分。进而，Richardson提出根据分散相粒子的尺寸，将材料分类如下：



基于上述观点，复合材料所包括的范围非常广，从金属到墙泥，从塑料、橡胶到各种高模量纤维复合材料。这样的含义包罗万象，对于理解当代的复合材料是不利的。根据这种含义定义的复合材料，我们可称为广义的复合材料。

在科学技术领域中，做为优良结构材料使用的复合材料，实际上比上述的范围小得多。

Holliday 按组分几何排布的模型提出了复合材料的含义。他指出，复合材料由两个连续相复合，其中第一连续相的体积分数可以大于 50%，第二连续相可以少于 50% 或更低；而第二连续相可以是一维、二维或三维状态，其模型如图 1-1 所示。按这种含义来理解复合材料，范围可大大缩小。

复合材料的含义，应当尽量反映事物的本质。考虑到历史和现状，可在上述模型的基础上增加增强的概念，就较为完整。因此，复合材料的含义可理解为：由两种或两种以上

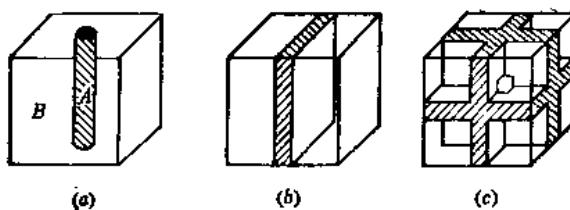


图1-1 两种连续相复合模型

(a) 一维; (b) 二维; (c) 三维。

连续相物质进行复合，其中一相起增强作用，另一相对增强材料起收集粘附作用；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。按这种含义所定义的复合材料，即纤维增强的复合材料，我们称为狭义的复合材料。本书着重讨论这类复合材料。

第三节 复合材料的命名

物应有其名。但历史的发展又往往是事物的发展先于其科学命名，故常常先使用一些通俗、形象的名称。如国内五十年代开始出现的玻璃纤维复合材料，当时曾称为“玻璃钢”。后来其它名称才相继出现，如玻璃纤维增强塑料、玻璃塑料、玻璃布层压板、玻璃纤维复合材料等。对于一种材料，若其名称很多，互不统一，甚至有的名称含义不确切，就容易引起混乱，造成错觉，不利于材料的应用与发展。

有机化合物发展至今，人们已经可以根据需要的性质来设计一些化合物的化学结构，并能合成出来。这当然是化学家的贡献，但其中科学的命名法也起了一定的作用。根据1892年日内瓦命名法，对已有的有机化合物进行命名，并能在已知的化合物结构的基础上，设计新结构的化合物，并预

知其性能。

总结物质命名的原则，应该根据物质的组成、结构和特性的相互关系来确定名称。名称应在一定程度上反映事物的特征。名称除应便于学习和记忆外，还应对事物的发展有一定的推动作用。

因此，复合材料可根据增强材料与基体材料的名称来命名。将增强材料的名称放在前面，基体材料的名称放在后面，再加上“复合材料”。如碳纤维和环氧树脂构成的复合材料，叫做“碳纤维环氧树脂复合材料”。为书写简便，也可仅写增强材料和基体材料的缩写名称，中间加一斜线隔开，后面再加“复合材料”。如上述碳纤维和环氧树脂构成的复合材料，也可写做“碳/环氧复合材料”。有时为突出增强材料或基体材料，视强调的组分不同，尚可简称为“碳纤维复合材料”或“环氧树脂复合材料”。碳纤维和金属基体构成的复合材料叫做“金属基复合材料”，也可书写为“碳/金属复合材料”。碳纤维和碳构成的复合材料叫“碳/碳复合材料”。

第四节 复合材料的分类

随着材料品种不断增加，人们为了更好地研究和使用材料，需要对材料进行分类。

材料的分类，历史上已有很多方法。如按材料的化学性质分类，可有金属材料、非金属材料之分。按物理性质分类，可有绝缘材料、磁性材料、透光材料、半导体材料、导电材料、耐高温材料等。按用途分类，可有航空材料、耐烧蚀材料、电工材料、建筑材料、包装材料等。尚有更简单的分类方法，即概括为结构材料与功能材料两大类。

复合材料的分类方法也有不少。如根据增强原理分类，

有弥散增强型复合材料、粒子增强型复合材料和纤维增强型复合材料。根据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。根据复合材料的功能分类，有电功能复合材料、热功能复合材料、光功能复合材料等。

根据本书提出的复合材料含义和命名原则，复合材料的分类有如下几种：

一、根据基体材料类型分类：

(一) 金属基复合材料；(二) 聚合物基复合材料；(三) 无机非金属基复合材料。

二、根据增强纤维类型分类：

(一) 碳纤维复合材料；(二) 玻璃纤维复合材料；(三) 有机纤维复合材料；(四) 硼纤维复合材料；(五) 混杂纤维复合材料。

三、根据增强物的外形分类：

(一) 连续纤维增强复合材料；(二) 纤维织物或片状材料增强的复合材料；(三) 短纤维增强的复合材料；(四) 粒状填料复合材料。

四、同质复合的与异质复合的复合材料：

(一) 同质复合的复合材料。包括碳纤维增强碳复合材料，不同密度的同种聚合物的复合等。(二) 异质复合的复合材料。前面分类中提到的多属此类。

参 考 文 献

- [1] Richardson, M. O. W., *Polymer Engineering Composites*, P. 5 (1977).
- [2] Holliday, I.(ed) *Composite Materials* Elievier, (1966).

第二章 增强材料

第一节 概述

聚合物基复合材料主要成分是增强材料和聚合物基体。用于受力构件的复合材料，其增强材料有碳纤维、有机纤维、玻璃纤维和硼纤维等。详细的分类见表2-1⁽¹⁾。

聚合物基体通常不能承受高应力，因为它们在相当低的应力下，就会出现屈服，产生塑性变形。

为了提高屈服强度，一方面可以改变聚合物的结构，另一方面可引入第二相物质，如在聚合物中加入粉状填料或纤维状填料。

表2-1 用于复合材料的增强纤维

无机化合物	非晶体——高硅酸盐纤维、玻璃纤维、氧化硅纤维
	氧化铝、碳化硅等晶须
	单晶体(晶须) 铬、铜、铁等金属晶须
	陶瓷纤维——氧化铝、氧化锆、氮化硼、碳、碳化硼、碳化硅
	多晶体 石棉纤维——镁、含水硅酸盐
	金属纤维——铝、钽、铍、钛、铜、钨、铂、铌、不锈钢等
	多相、复合纤维 硼/钨、硼/碳、 碳化硅/钨、氧化铝/钨、 氧化铝/碳
	高分子纤维
	尼龙纤维
	芳纶纤维

对于粉状填料的复合材料(即粒子增强复合材料)，在承受载荷时，起主要作用的是基体材料；在纤维增强的复合材料中，起主要作用的是纤维。所以，两种复合材料的增强

原理是不同的。粒状填料增强的材料，强度取决于分散的粒子阻止基体位错的能力。在纤维增强的复合材料中，基体几乎只是通过界面粘附强度和基体的剪切强度起传递载荷作用。

粉状填料的表面与聚合物间的作用大体有两种类型，即物理的粘附和化学力的结合。一般认为填料密度越大，粒子越细，表面积越大，与聚合物粘接力越大，增强效果也越显著。通常要求粒子直径在0.1微米以下。例如，比表面积大于 4.0×10^5 厘米²/厘米³的石油焦碳黑是聚氯乙烯的增强剂。此外橡胶中的碳黑增强也是很好的例子。当材料受力时，聚合物与填料粒子之间的结合力能阻止填料从大分子上脱落而起到增强作用。一般说来，填料对弹性体的增强效果显著，而对玻璃态及高度结晶的聚合物，增强效果视填料的类型而异。如果粉状填料粒子直径大于0.1微米则增强效果不明显，甚至可能引起强度下降。这是由于直径大的粒子容易引起应力集中，粒子成了应力集中源。

在聚合物中引入粉状填料来提高材料力学性能的效果是有限的。因此一般不把粉状填料称为增强材料。这样，增强材料就主要指的是各种纤维及其织物了。

关于增强材料的含义可以引用McCrum的论述⁽²⁾。他指出，当代航空与航天科学技术的发展，特别需要弹性模量高、强度高而密度低的结构材料。因此提出应用材料力学概念，来评价纤维增强复合材料的增强作用。

当材料受简单负荷时，材料的强度(σ)与材料密度(ρ)的比值为($\frac{\sigma}{\rho}$)。比值越高，材料越好，对结构材料来说，使用价值越高。同样薄壁圆柱体受弯曲载荷时，模量与

密度的比值为 $(\frac{E}{\rho})$ ， E 是杨氏模量。而薄壁圆柱体在受压弯折的情况下，其模量和密度的比值为 $(\frac{E^{1/2}}{\rho})$ 。对于平板的弯折和圆柱体在破裂压力受弯折时，比值是 $(\frac{E^{1/2}}{\rho})$ 。

将几种常用的结构材料（铝、钢、钛）的上述比值与复合材料的相应比值进行比较，其数据见表2-2。从表2-2中可

表2-2 几种结构材料性能比较

性 能 材 料	ρ , 克/厘米 ³	σ , 公斤/厘米 ²	E , 公斤/厘米 ²	σ/ρ , 公斤/厘米 ²	E/ρ , 公斤/厘米 ²	$E^{1/2}/\rho$, 公斤/厘米 ²	$(E/\rho)^{1/2}$, 克/厘米 ³
铝 (355-T6)	2.69	2460	7.24×10^5	914	2.69×10^5	916	33.4
钢 (结构用)	7.85	4214	2.1×10^6	537	2.68×10^5	185	16.3
钛合金	4.52	7260	1.19×10^6	1606	2.63×10^5	241	23.4
玻璃纤维/ 聚酯复合材料	2.0	12700	4.92×10^5	6350	2.46×10^5	351	39.5
高强度碳纤维/ 环氧复合材料	1.45	15000	1.4×10^6	10345	9.7×10^5	816	77.2
高模量碳纤维/ 环氧复合材料	1.60	10700	2.4×10^6	6687	1.5×10^6	968	83.7
有机纤维/ 环氧复合材料	1.40	14000	8.0×10^5	10000	5.7×10^5	639	66.3

以看出，除玻璃纤维复合材料的 (E/ρ) 值低于铝合金外，各种复合材料的各种比值均高于金属材料。因此，可把凡是能和聚合物复合、形成复合材料后其弹性模量、强度与密度的比值超过现有金属材料性能相应比值的物质称为增强材料。反之，复合后材料的上述性能指标达不到金属材料相应性能指标的添加物，称为填料。这样便把增强材料与填料区别开了。

第二节 碳 纤 维

一、概 述

碳纤维由有机纤维经高温碳化而成。早在1879年, Edison 曾发表用碳丝做电灯丝的专刊,但直到 1950 年美国才制成了具有一定机械性能的碳纤维。这使碳纤维能够用做复合材料的增强材料, 开始了碳纤维发展的新阶段。1959 年美国在碳纤维的制造上实现了工业化生产, 生产了 ThorneI-25、40、50、100 等牌号的碳纤维。1961~1964 年期间, 日本和英国均以聚丙烯腈为原料制成了碳纤维, 其型号有 Modmor I、I、T-300 和 M-40。此后由于碳纤维在航空与宇航工业中得到了应用, 因而发展迅速。到 1980 年国外已有十六家公司生产碳纤维。1978 年碳纤维产量为 800 吨。估计 1980 年的国外销售量为 910 吨, 1985 年将达 2700 吨以上。再以美国战斗机为例, 在 F-14、F-15 两种飞机中, 碳纤维用量仅占全机重量的 2%, 而 F-16 机中占 4.6%; YF-17 机中占 12%, F-18 机中占 18%, 正在研制的 F-18L 飞机已增加到 30% 以上。碳纤维的产量与用量之所以如此迅速增长, 与其性能的提高分不开。以日本东丽公司生产的碳纤维的技术指标为例, 73 年提供的 T-300 纤维其拉伸强度大于 250 公斤/毫米², 断裂延伸率为 1.3%。1982 年曾介绍该纤维拉伸强度为 340~360 公斤/毫米², 延伸率为 1.4~1.5%。另外据报导, 该公司还发展了新品种高强碳纤维 T-400, 其拉伸强度可达 420 公斤/毫米², 断裂延伸率为 1.7%。同时, 该公司正在研制拉伸强度为 460 公斤/毫米²、断裂延伸率为 1.8% 的 Z550 碳纤维及拉伸强度高达 500 公斤/毫米² 和断率延伸率为 2.0% 的高级碳纤维。另外还

有M-46高模量碳纤维，其弹性模量可达46000公斤/毫米²，拉伸强度为230公斤/毫米²，断裂延伸率为0.5%。

碳在自然界中是最丰富的元素之一。碳纤维的发展是从研究碳的结构与性能开始的。

一般说来，材料的刚度取决于原子间的键，而后者又完全受轨道电子排列所支配，与原子核无关。因此研制高比模量、比强度的材料时，必然要选用重量轻的物质。在元素周期表中最轻的三个元素是氢、氦、锂。根据它们的性质和现有技术条件是不能选用的。在这三个元素后面是铍和硼。这两种元素有很突出的性能。现在硼纤维已研制成功并得到了应用。由于铍在加工过程中毒性大而未被重视。碳是第六个轻元素，当然受到材料科学人员的注意。

碳的原子量是12.011，是由98.9%的C₁₂和1.1%的C₁₃组成。60年代初已用石墨制造火箭发动机的喷管。此种石墨构件是用热压方法得到的，具有好的耐腐蚀性能、高的顺纹强度及高温性能。块状石墨密度为2.15克/厘米³。表2-3^[3]列出块状石墨的力学、物理性能。分析表中数据，有两点值得注意：其一是耐热性能，不仅耐高温，而且随着温度提高性能增加，直到2500℃有个最高值。这种耐高温性能是除一些耐热金属陶瓷以外，很多材料所不能比拟的；其二是材料有方向性，它的顺纹杨氏模量、拉伸强度是相应横纹性能的3~4倍，而压缩强度则相反，横纹约为顺纹的两倍。导热系数顺纹又是横纹的两倍。

上述的性能是石墨结构所决定的，石墨是六方晶体结构，如图2-1。在石墨层面上，碳原子以短的共价键连接，沿层面排布开来。碳原子间的距离为1.415埃，而层与层之间由范德华力连接着，层与层之间的距离用x光衍射精密测定结

表2-3 块状石墨(ZTA) 高温性能

性 能	温度 (°C)	顺纹 (平均)	横纹 (平均)
拉伸强度, 公斤/厘米 ²	室温	310	108
	1000	358	123
	1500	441	135
	2000	600	151
	2500	708	172
	2700	538	168
弹性模量, 公斤/厘米 ²	室温	2.1×10^5	5.20×10^4
	600	2.19×10^5	5.27×10^4
	1000	2.28×10^5	5.41×10^4
	1400	2.44×10^5	5.91×10^4
	2000	2.71×10^5	7.17×10^4
	2400	2.83×10^5	8.15×10^4
	2800	2.64×10^5	7.87×10^4
弯曲强度, 公斤/厘米 ²	室温	394	165
压缩强度, 公斤/厘米 ²	室温	498	886
导热系数, 卡·厘米 ⁻¹ ·秒 ⁻¹ ·°C ⁻¹	室温	0.517	0.208
比电阻, 10^{-4} 欧姆	室温	6.91	21.87

果为 3.3538 埃。在层面内的键强度约为 150 千卡/摩，而层与层之间的粘合能只有 1.3 千卡/摩。材料的弹性模量取决于它的原子间的作用力，因此对高强度各向异性的石墨晶体结构，在平行于层面方向施加应力时，即试图拉伸共价键时，呈现高的弹性模量。而在垂直于层面方面施加应力时，由于面层相互间结合力弱，因此弹性模量值就低。

金刚石和石墨都是碳的单质，两者均是由碳形成的巨大