

“十三五”普通高等教育本科规划教材

中国石油和化学工业优秀教材奖

聚合物基复合材料

(第二版)

陈宇飞 马成国 编

Polymer
Matrix
Composites



化学工业出版社

“十三五”普通高等教育本科规划教材

中国石油和化学工业优秀教材奖

聚合物基复合材料

(第二版)

陈宇飞 马成国 编

Polymer
Matrix



Composites



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性能测试、聚合物基纳米复合材料。

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, 马成国编. —2 版.

—北京: 化学工业出版社, 2019.9

“十三五”普通高等教育本科规划教材 中国石油和
化学工业优秀教材奖

ISBN 978-7-122-34829-6

I. ①聚… II. ①陈… ②马… III. ①复合材料-高等
学校-教材 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 141145 号

责任编辑: 王 婧 杨 菁

装帧设计: 张 辉

责任校对: 宋 夏

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 刷: 北京京华铭诚工贸有限公司

装 订: 三河市振勇印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 461 千字 2020 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888

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: 59.00 元

版权所有 违者必究

前言

《聚合物基复合材料》出版后，一些院校的教师在使用过程中提出了许多宝贵建议，鉴于学科的不断发展和教学改革的深入，不同学校对本课程的要求也不完全相同，为了适应“新工科”发展的需要，有必要对本书进行修订。第二版的内容仍以基础知识和基本原理为主，力求做到少而精和简明扼要，并利用互联网资源以二维码的方式呈现电子章节，同时增加了聚氨酯基复合材料的相关内容和相关研究成果。

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，复合材料的作用和地位越来越重要。因为复合材料的可设计性，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。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。

本书由陈宇飞、马成国编写，其中第1~9章、第14章由陈宇飞编写，第10~13章由马成国编写，全书由陈宇飞统稿。

本书的主要内容包括聚合物基复合材料的基本概述、增强材料、各种聚合物基体及复合材料成型方法。本书可供聚合物基复合材料的本科教学和从事相关研究、生产的科研人员使用。本书在编写过程中，参考并适度引用了相关文献，谨此向作者致以深深的谢意。

由于编者水平有限，不足之处在所难免，敬请各学校教师和科研工作者批评指正。

编者

2019年2月

第一版前言

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

1.1 复合材料的发展史	001
1.2 复合材料的定义及分类	001
1.2.1 复合材料的定义	001
1.2.2 复合材料与混合材料、化合材料的区别	001
1.2.3 基体与增强体	001
1.2.4 复合材料的分类	002
1.3 聚合物基复合材料的特性	002
1.3.1 基本性能	002
1.3.2 主要性能	003
1.4 聚合物基复合材料的结构设计	004
1.5 聚合物基复合材料的应用及发展	004

第2章 增强材料

2.1 玻璃纤维及其制品	006
2.1.1 发展现况	006
2.1.2 分类	006
2.1.3 结构及化学组成	006
2.1.4 物理性能	007
2.1.5 化学性能	009
2.1.6 玻璃纤维及其制品	010
2.1.7 表面处理	011
2.1.8 特种玻璃纤维	012
2.2 碳纤维	012
2.2.1 分类	013
2.2.2 性能	013
2.2.3 制造方法	014
2.2.4 聚丙烯腈基碳纤维	014
2.2.5 应用与发展	017

2.3 芳纶纤维	017
2.3.1 制备	017
2.3.2 结构与性能	018
2.3.3 用途	018
2.4 玄武岩纤维	018
2.4.1 组成及结构	019
2.4.2 性能	019
2.4.3 制备	020
2.4.4 应用	021
2.5 其他纤维	021
2.5.1 碳化硅纤维	021
2.5.2 硼纤维	021
2.5.3 氧化铝纤维	021
2.5.4 晶须	021

第3章 材料的界面理论

3.1 表面现象和表面张力	022
3.1.1 表面现象	022
3.1.2 聚合物固体的表面张力	024
3.2 增强材料的表面性质与处理	024
3.2.1 表面性质	024
3.2.2 表面处理	025
3.3 聚合物基复合材料的界面	029
3.3.1 复合结构的类型	029
3.3.2 复合效果	030
3.3.3 界面结构	031
3.3.4 复合材料界面的研究方法	034

第4章 不饱和聚酯树脂

4.1 概述	035
--------------	-----

4.1.1	概念及其特性	035
4.1.2	国内外发展概况	035
4.1.3	进展	035
4.2	合成	038
4.2.1	合成原理	038
4.2.2	合成方法	039
4.2.3	原料酸和醇	039
4.2.4	固化	045
4.2.5	树脂的品种及其改性	048
4.3	应用	052
4.3.1	非纤维增强不饱和聚酯树脂的 应用	053
4.3.2	纤维增强不饱和聚酯树脂的 应用	053

第5章 环氧树脂

5.1	概述	054
5.1.1	特性	055
5.1.2	分类	056
5.2	各类环氧树脂的结构特点及性能	057
5.2.1	缩水甘油醚类环氧树脂	057
5.2.2	缩水甘油酯类环氧树脂	063
5.2.3	缩水甘油胺类环氧树脂	064
5.2.4	脂环族环氧树脂	066
5.2.5	脂肪族环氧树脂	067
5.3	固化剂	068
5.3.1	固化剂的分类	068
5.3.2	固化剂的用量	069
5.3.3	固化剂的种类	070
5.4	环氧树脂的应用	082

第6章 酚醛树脂

6.1	合成	084
6.1.1	原料	084
6.1.2	加成反应	085
6.1.3	缩聚反应	086
6.1.4	反应机理	087
6.2	性能	088
6.2.1	基本性能	090
6.2.2	热性能及烧蚀性能	090
6.2.3	阻燃性能和发烟性能	090
6.2.4	耐辐射性	091
6.3	应用及发展	091

6.3.1	应用	091
6.3.2	最新发展	093
6.3.3	回收利用	093

第7章 氰酸酯树脂

7.1	合成	097
7.1.1	酚类化合物与卤化氰的反应	098
7.1.2	酚盐与卤化氰反应	098
7.1.3	酚类化合物与碱金属氰化物的 反应	098
7.1.4	硫三唑的热解反应	099
7.2	性能	099
7.2.1	反应性	099
7.2.2	环三聚反应及氰酸酯的固化 机理	100
7.2.3	物理性能	101
7.2.4	工艺性能	103
7.2.5	流变性能	103
7.2.6	氰酸酯树脂固化物的性能	103
7.3	应用	105
7.4	发展趋势与前景	105
7.4.1	新型氰酸酯的合成	105
7.4.2	共混改性	106

第8章 聚酰亚胺树脂

8.1	概论	110
8.1.1	性能	110
8.1.2	合成	111
8.1.3	聚酰胺酸的合成和酰亚胺化	113
8.1.4	聚酰胺酸的热环化	115
8.2	缩聚型聚酰亚胺树脂	116
8.3	加聚型聚酰亚胺树脂	117
8.3.1	双马来酰亚胺树脂	117
8.3.2	降冰片烯封端聚酰亚胺树脂	124
8.3.3	乙炔封端聚酰亚胺	128
8.4	聚酰亚胺薄膜、塑料及纤维	128
8.4.1	薄膜	128
8.4.2	高性能工程塑料	130
8.4.3	聚酰亚胺纤维	132
8.5	聚酰亚胺胶黏剂	133

第9章 聚氨酯树脂

9.1	原料	137
-----	----------	-----

9.1.1	多元异氰酸酯	137
9.1.2	多羟基化合物和聚合物	138
9.1.3	助剂	140
9.2	聚氨酯的合成原理	144
9.2.1	异氰酸酯的化学反应	144
9.2.2	聚氨酯的生成反应	146
9.3	聚氨酯的制造工艺	147
9.3.1	熔融法	147
9.3.2	溶液法	147
9.4	聚氨酯的应用	148
9.4.1	聚氨酯泡沫塑料	148
9.4.2	聚氨酯弹性体	148
9.4.3	聚氨酯涂料	148
9.4.4	聚氨酯胶黏剂	148

第 10 章 热塑性树脂基体

10.1	聚乙烯	149
10.1.1	合成	149
10.1.2	性能	149
10.1.3	用途	150
10.2	聚丙烯	151
10.2.1	合成	151
10.2.2	结构与性能	151
10.2.3	用途	152
10.3	聚氯乙烯	152
10.3.1	合成	152
10.3.2	结构与性能	153
10.3.3	用途	154
10.4	聚苯乙烯	154
10.4.1	合成	154
10.4.2	结构与性能	154
10.4.3	用途	155
10.5	ABS	155
10.5.1	合成	155
10.5.2	性能	155
10.5.3	用途	156
10.6	聚酰胺	156
10.6.1	种类和制法	156
10.6.2	结构与性能	156
10.6.3	用途	158
10.7	聚甲基丙烯酸甲酯	158
10.7.1	合成	158
10.7.2	性能	159
10.7.3	用途	159

10.8	聚碳酸酯	159
10.8.1	合成	160
10.8.2	结构与性能	160
10.8.3	用途	161
10.9	饱和聚酯	162
10.10	聚甲醛	162
10.11	聚苯醚	162
10.12	氯化聚醚	162
10.13	聚砜	162
10.14	聚苯硫醚	162
10.15	氟塑料	162
10.16	其他新型树脂	162

第 11 章 其他聚合物基树脂

11.1	聚醚醚酮树脂	163
11.1.1	合成	163
11.1.2	性能	164
11.1.3	应用	166
11.2	含炔基树脂	167
11.2.1	聚芳基乙炔树脂	168
11.2.2	含硅芳基乙炔树脂	172
11.2.3	炔基聚酰亚胺	176
11.3	苯并环丁烯树脂	180
11.3.1	合成	181
11.3.2	性能	185
11.3.3	应用	189
11.4	聚砜树脂	190
11.4.1	合成	191
11.4.2	性能	192
11.4.3	应用	195
11.5	聚苯并咪唑	195
11.5.1	合成	195
11.5.2	性能	197

第 12 章 聚合物基复合材料成型

12.1	手糊成型	199
12.1.1	原材料选择	200
12.1.2	模具与脱模剂	200
12.1.3	手糊工艺过程	202
12.2	喷射成型	204
12.3	树脂传递模塑成型	205
12.3.1	概述	205
12.3.2	反应注射模塑与增强型反应注射	

模塑	206
12.4 夹层结构成型	208
12.4.1 概述	208
12.4.2 玻璃钢夹层结构类型及特点	208
12.5 模压成型	208
12.5.1 模压料	209
12.5.2 SMC 成型	210
12.6 层压成型	211
12.6.1 层压工艺	212
12.6.2 层压设备	212
12.6.3 玻璃钢卷管成型	213
12.7 缠绕成型	213
12.7.1 芯模	214
12.7.2 缠绕形式	216
12.7.3 缠绕设备	216
12.8 拉挤成型	216
12.8.1 原理及过程	217
12.8.2 拉挤成型工艺	217
12.9 离心法成型	218
12.9.1 工艺过程	219
12.9.2 模具和设备	219
12.10 热塑性复合材料及其成型	220
12.10.1 特性	220
12.10.2 发展概况	221
12.10.3 理论基础	221
12.10.4 挤出成型	222
12.10.5 注射成型	222
12.11 热塑性片状模塑料冲压成型	225
12.11.1 生产工艺及设备	226
12.11.2 热塑性复合材料制品冲压成型	228

第 13 章

聚合物基复合材料的性能测试

13.1 力学性能测试	231
13.1.1 拉伸	231
13.1.2 压缩	232
13.1.3 弯曲	232

13.1.4 剪切	233
13.1.5 冲击	233
13.1.6 硬度	234
13.1.7 摩擦	235
13.1.8 磨耗	236
13.2 物理性能测试	237
13.2.1 线膨胀系数	237
13.2.2 热导率	238
13.2.3 平均比热容	239
13.2.4 马丁耐热与热变形温度	240
13.2.5 温度形变曲线(热机械曲线)	240
13.2.6 电阻系数(电阻率或比电阻)	241
13.2.7 介电常数和介质损耗角正切	241
13.2.8 击穿强度	242
13.2.9 耐电弧	243
13.2.10 温度指数	243
13.3 耐燃烧性	244
13.4 热稳定性	244
13.4.1 热重法	244
13.4.2 差热分析法和示差扫描量热法	245
13.5 吸水性	245
13.6 耐化学腐蚀性	245

第 14 章

聚合物基纳米复合材料

14.1 概论	247
14.2 纳米颗粒的制备方法	249
14.3 纳米热固性塑料	251
14.3.1 纳米环氧	251
14.3.2 纳米不饱和聚酯	253
14.3.3 纳米炭粉改性酚醛	253
14.4 聚合物-纳米复合材料的应用	255

推荐阅读

257

参考文献

259

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体现人类文明发展的历史过程。纵观人类利用材料的历史，我们可以清楚地看到，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。随着科学技术迅速发展，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。

我国航空、航天事业的飞速发展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 复合材料与混合材料、化合物的区别

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物的两大特征。举例：砂子与石子混合，合金或高分子聚合物。

复合材料的狭义定义（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，则不能称为复合材料）。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更优异的性能。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、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：① 结构复合材料，用于制造受力构件的复合材料；② 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，它具有质量小、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 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、含量以及它们两者之间的结合情况，作为产品还与成型工艺和结构设计有关。

1.3.2 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 $1.5\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，只有普通碳钢的 $1/5\sim 1/4$ ，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/ $\times 10^3\text{cm}$
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；较高的电绝缘性能；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，而碳纤维复合材料只需 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，其力学性能取决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，其力学性能取决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），其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



第 2 章 增强材料

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 列出了常用金属与非金属纤维的性能。

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 /℃	抗拉强度		拉伸弹性模量	
			极限值/MPa	比强度/×10 ⁶ cm	模量值/GPa	比模量/×10 ⁸ 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。

2.1 玻璃纤维及其制品

2.1.1 发展现况

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;大力发展无纺织玻璃纤维织物,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。

2.1.2 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 [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)。

2.1.3 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。

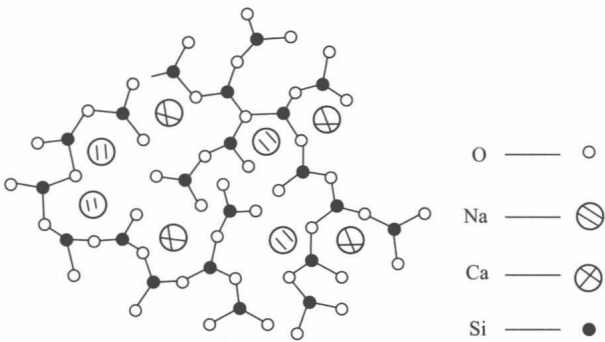


图 2-1 玻璃纤维结构示意图

(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、三氧化二铝的含量提高，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	

2.1.4 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。玻璃纤维直径为 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) 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。块状玻璃的强度不高，很易被破坏，当将玻璃拉成玻璃纤维后，不仅变得具有柔曲性，而且强度也大大提高。

① **拉伸性能** 玻璃纤维的最大特点是拉伸强度高。其拉伸强度比同成分的块状玻璃高几十

倍。一般玻璃制品的拉伸强度只有 40~100MPa，而直径 3~9 μm 的玻璃纤维拉伸强度则高达 1500~4000MPa，较一般合成纤维高约 10 倍，比合金钢还高 2 倍。

关于玻璃纤维高强的原因，有许多不同的假说，其中比较有说服力的是微裂纹假说。微裂纹假说认为，玻璃的理论强度取决于分子或原子间的引力，其理论强度很高，可达到 2000~12000MPa。但实测强度很低，这是因为在玻璃或玻璃纤维中存在着数量不等、尺寸不同的微裂纹，因而大大降低了它的强度。微裂纹分布在玻璃或玻璃纤维的整个体积内，但以表面的微裂纹危害最大。由于微裂纹的存在，使玻璃在外力作用下受力不均，在危害最大的微裂纹处产生应力集中，从而使强度下降。玻璃纤维比玻璃的强度高得多，这是因为玻璃纤维高温成型时减少了玻璃熔液的不均匀性，使微裂纹产生的机会减少。此外，玻璃纤维的断面较小，使微裂纹存在的概率也减少，从而减少应力集中，使纤维强度增高。

影响玻璃纤维强度的因素很多，主要有以下几点。

a. 纤维直径和长度对拉伸强度的影响：一般情况，玻璃纤维的直径越细，拉伸强度越高，见表 2-3。玻璃纤维的拉伸强度和长度有关，随着纤维长度的增加，拉伸强度显著下降，见表 2-4。

表 2-3 玻璃纤维拉伸强度与直径的关系

纤维直径/ μm	拉伸强度/MPa	纤维直径/ μm	拉伸强度/MPa
160	175	19.1	942
106.7	297	15.2	1300
70.6	356	9.7	1670
50.8	560	6.6	2330
33.5	700	4.2	3500
24.1	821	3.3	3450

表 2-4 玻璃纤维拉伸强度与长度的关系

纤维长度/mm	纤维直径/ μm	拉伸强度/MPa	纤维长度/mm	纤维直径/ μm	拉伸强度/MPa
5	13.0	1500	90	12.7	860
20	12.5	1210	1560	13.0	720

直径和长度对玻璃纤维的拉伸强度影响，可以用微裂纹假说来解释。主要是因为随着纤维直径和长度的减小，纤维中的微裂纹会相应减少，从而提高了纤维强度。

b. 化学组成对强度的影响：一般来说，含碱量越高，强度越低。这是因为高强和无碱纤维由于成型温度高、硬化速度快、结构键能大。

c. 存放时间对纤维强度的影响——纤维的老化：当纤维存放一段时间后，会出现强度下降的现象。这主要取决于纤维对大气水分的化学稳定性。

d. 施加负荷时间对纤维强度的影响——纤维的疲劳：纤维强度随施加负载时间的增加而降低。其原因在于吸附作用的影响，即水分吸附并渗透到纤维裂纹中，在外力作用下，加速裂纹的扩展。

e. 玻璃纤维成型方法和成型条件对强度的影响：玻璃硬化速度越快，拉直的纤维强度也越高。

- ② 弹性
- a. 玻璃纤维的延伸率，比其他有机纤维的延伸率低，一般为 3% 左右。
- b. 玻璃纤维的弹性模量，约为 $7 \times 10^4 \text{ MPa}$ ，与铝相当，只有普通钢的 1/3，致使复合材料的刚度较低。对玻璃纤维的弹性模量起主要作用的是其化学组成。实践证明，加入氧化铍、氧化镁能够提高玻璃纤维的弹性模量。含氧化铍的高弹玻璃纤维其弹性模量比无碱玻璃纤维提高