

文章编号:1673-2049(2017)06-0093-11

# 纤维增强复合材料性能表征方法研究进展

杨曙兰,刘伟庆,方 园

(南京工业大学 土木工程学院,江苏 南京 211816)

**摘要:**综述了几种探究纤维增强复合材料各层面性能的性能表征方法,包括最具代表性的宏观及微观界面力学测试法、热分析法、显微镜法等,其中宏观力学测试法用于测试材料的基本属性,最为普遍也较为成熟;微观界面力学测试法用于测试材料中基体与纤维之间的黏结强度;热分析法用于研究复合材料基体的热物理和动力学特性;显微镜法则是运用高科技手段测试材料内部元素组成、结构及形态变化情况。最后对纤维增强复合材料性能表征方法的未来发展进行了简要展望。结果表明:显微镜法是成像最直观、测试速度最快的方法,近年来得到了飞速发展;除此之外,还有其它方法可从各角度对复合材料的性能进行研究。

**关键词:**纤维增强复合材料;材料性能;表征方法;热分析法;显微镜法

**中图分类号:**TU501

**文献标志码:**A

## Research Progress of Characterization Method of Performance of Fiber Reinforced Polymer

YANG Shu-lan, LIU Wei-qing, FANG Yuan

(College of Civil Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

**Abstract:** Several characterization methods of testing the performance of different levels of fiber reinforced polymers were overviewed, including the macro and micro mechanics, thermal analysis and microscope methods, etc. Among which, the macro mechanical tests were the most commonly used for testing the basic material properties. The micro mechanics method was used to test the bonding strength between matrix and fiber of material. Thermal analysis method was used to study the thermal physical and dynamic characteristics of composite matrix. Microscope method was used to test the internal elements material composition, structure and morphological changes means with high-tech. Furthermore, a brief prospect on the future development was proposed. The results show that microscope method is the intuitive and fastest, and develop rapidly in recent years. In addition, many other methods are available to research the performances of polymer.

**Key words:** fiber reinforced polymer; material performance; characterization method; thermal analysis method; microscope method

## 0 引言

纤维增强复合材料(Fiber Reinforced Polymer,

FRP)是指由纤维为增强相、树脂为基体相和介于两者之间的界面相组成的非均匀新材料,它除了保留原组分材料的主要特点外,还能通过复合效应获得

收稿日期:2017-07-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51030010,51408304);江苏省科技厅基础 Research 计划(自然科学基金)青年基金项目(BK20140947)

作者简介:杨曙兰(1989-),女,江苏常州人,工学博士研究生,E-mail:zhuxuan0826@126.com。

通讯作者:刘伟庆(1964-),男,江苏常州人,教授,博士研究生导师,工学博士,E-mail:wqliu@njtech.edu.cn.com。

原组分材料所不具备的新的优异性能<sup>[1]</sup>。3 个组成相在复合材料中分别起着不同的作用:纤维主要起承载作用;树脂主要起连接纤维和传载作用;界面是纤维和树脂基体连接的桥梁,同时是应力及其他信息的传递者<sup>[2]</sup>。由于纤维增强复合材料具有比强度高、比模量高、抗损伤性能好、耐腐蚀性以及可设计性强等其他材料不可比拟的优点,使得复合材料成为新材料的重要发展方向。目前,它已被广泛应用于航空航天、船舶、汽车以及民用等领域中<sup>[3-4]</sup>。

当复合材料在选用不同的增强纤维、树脂材料时,由于组成成分的不同,界面的结合形式、性能和复合效应均会不同;在不同的环境下服役后,材料受到各环境因子的影响(如紫外辐射、氧、臭氧、水、温度、湿度、化学介质、微生物等)会发生一系列物理或者化学变化,使得性能发生改变<sup>[5]</sup>。多方位、全面、准确地测量复合材料性能,掌握性能的变化趋势和规律,利用量化描述,对复合材料进行有效控制和设计,是保证复合材料高性能的关键。目前,纤维增强复合材料性能的表征主要从表面性能、界面性能以及宏观力学性能等角度进行。

## 1 力学表征法

### 1.1 宏观力学测试

机械性能测试是最常用的测试方法,其中包括拉伸、弯曲、压缩和剪切性能。这些测试通常仅需要万能试验机就能完成。

作为最基本的材料属性,拉伸性能仍是研究者广泛关注的指标。利用试验数据可以确定材料的弹性极限、伸长率、弹性模量、比例缩减量、拉伸强度、屈服点、屈服强度和其他拉伸性能指标<sup>[6]</sup>。王自柯等<sup>[7]</sup>运用拉伸试验研究了 4 种含量的蒙脱土/玄武岩增强纤维纳米复合材料(BFRP)的耐湿热性能。结果表明,随着有机蒙脱土含量的增加,BFRP 纳米复合材料的拉伸强度和拉伸模量均呈现先增加后降低的趋势,且在含量(质量分数)为 2% 时达到峰值。同时发现添加有机蒙脱土可减缓 BFRP 复合材料受湿热环境的侵蚀。

压缩性能与拉伸性能一样,是材料机械性能的基本性能之一,压缩试验主要适用于脆性材料,可以测出材料的压缩强度、弹性模量、比例极限和屈服强度等。吴以婷等<sup>[8]</sup>在研究碳纤维增强环氧树脂基复合材料的耐湿热性能时选择测试了型材的动态压缩性能。

弯曲试验法主要用来表征小应变复合材料抗拉

和抗压的综合性能,其中包括四点弯曲试验、三点弯曲试验和悬臂梁弯曲试验。

四点弯曲试验是通过处于平板上下表面且水平对称的 4 个支杆发生相对移动,使平板发生弯曲。若将处于平板中心的一个支点替代四点弯曲试验装置中的 2 个内支杆,则成为三点弯曲试验。方园等<sup>[9]</sup>、孙博等<sup>[10]</sup>均选择三点弯曲试验,分别研究了玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料在盐雾环境中的耐久性能和玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料的耐湿热性能。

### 1.2 微观界面力学测试

微观界面力学测试最早是在 20 世纪 60 年代由 Kelly 等<sup>[11]</sup>提出的用于计算脆性纤维增强-铜基复合材料的界面强度测量方法。从此,研究者开始采用各种测试手段来测量复合材料中基体和纤维之间的剪切强度,如短梁剪切试验、单纤维拔出试验、纤维顶出试验等。

单纤维拔出试验是众多试验方法中最早出现,也是最为直观的方法[图 1(a)]。它是通过将一根或一束纤维的一端埋入基体,然后将荷载施加在纤维另一端,直到将纤维从基体中拉出,来模拟复合材料破坏过程。微滴包埋脱黏试验是将纤维拔出试验中的基体形状由块状改为微滴状[图 1(b)]。若将纤维拔出变为顶出,则为纤维顶出试验<sup>[12]</sup>[图 1(c)]。假定界面剪切应力  $\tau$  沿整个界面近似不变,就有下式成立

$$F = 2\pi r L_c \tau \quad (1)$$

式中: $F$  为纤维与基体之间发生脱黏或者相互滑移所需拉力; $r$  为纤维半径; $L_c$  为纤维被包埋长度。

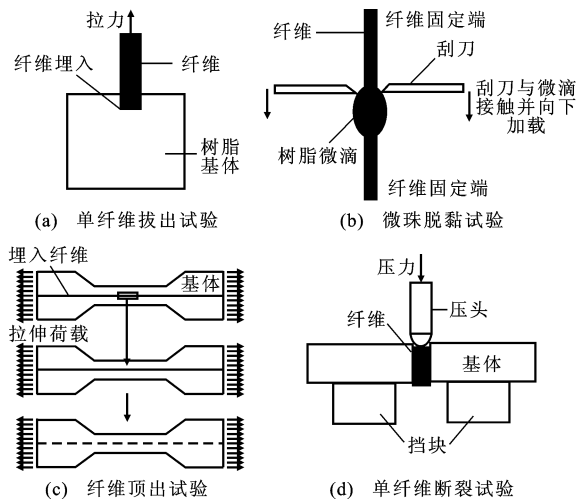


图 1 传统单丝复合体系试验

Fig. 1 Traditional Single-fiber-composite System Test

由式(1)可计算得到界面脱黏剪切应力  $\tau_d$  和界

面摩擦剪切应力。

单纤维断裂试验是使用最为广泛的方法之一。它是将一根纤维完全包埋在哑铃型基体之内,随后对试样施加拉力。通过拉应力在界面、纤维与基体之间的传递,使纤维发生断链且断裂数逐步增加,直到获得最短的纤维断裂段[图 1(d)]。该方法的优点在于实时观测界面破坏过程,但需要保证基体的应变极限至少是纤维的 3 倍。通常以纤维临界长度来描述纤维的界面破坏剪应力<sup>[11]</sup>,如下式所示

$$\tau=\sigma_{fu}d/(2L_c)$$
(2)

$$L_c=\frac{4}{3}\bar{L}$$
(3)

式中: $d$  为纤维直径; $\sigma_{fu}$  为纤维强度在临界纤维长度下的值; $L_c$  为临界纤维长度; $\bar{L}$  为各纤维断裂段长度的平均值。

纤维断点周围基体破坏形式不同代表界面黏结强度的不同。王宏岗等<sup>[13]</sup>在研究中运用临界纤维断裂长度分析法研究聚丙烯/玻纤复合材料的界面剪切强度(IFSS),表 1 和图 2 给出了界面结合的强弱与断口周围基体形态的对应关系。

表 1 聚丙烯/玻纤复合材料的界面剪切强度与纤维断口周围基体形态对应关系

Tab. 1 Correspond Relationship Between IFSS of Polypropylene/Glass Fiber Composites and Matrix Forms Around Fiber Fracture		
界面剪切强度/MPa	纤维断口形态	界面结合程度
<4	平行于纤维,呈空管状	弱
4~7	应力分布区域化	适当
>7	细长裂缝垂直于纤维	过强

三点短梁剪切试验常被用来测定高强单向长纤维增强复合材料的层间剪切强度[图 3(a)]。为保证试样的破坏模式为层间剪切破坏,三点弯曲的宽厚比应满足  $b/h\leq 5$ 。由于这种方式得到的数据可靠性不高,更多学者提倡使用纤维呈  $\pm 45^\circ$  交叉排布

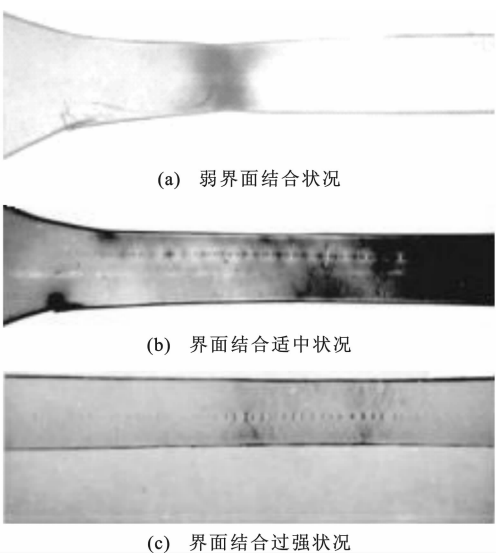


图 2 断裂单丝纤维周围基体的形态

Fig. 2 Matrix Forms Around Fracture Single-fiber 的复合材料板条作拉伸试验,来测定层间剪切强度[图 3(b)]。界面剪切应力  $\tau$  为

$$\tau=\frac{3P}{4bh}$$
(4)

式中: $P$  为中性面剪切破坏时的破坏荷载; $b,h$  分别为试验片横断面的宽度和厚度。

除了上述常用的界面测定方法外,还有 Losipescu 剪切法<sup>[14]</sup>[图 3(c)]。Hojo 等<sup>[15]</sup>设计的双纤维张开法和由 Gundel 等<sup>[16]</sup>和 Tandon 等<sup>[17]</sup>设计的十字型张拉试验等,见图 4。

1.3 微量冲击分析法

微量冲击分析法是以一定速度对微小试样进行冲击,记录下冲击过程中冲击锤受到的反作用功与冲击时间对应关系的一种方法,其中,基体变形表示为  $U_1$ ,纤维拔出或脱黏所需的能量为  $U_2$ 。郑安呐等<sup>[18]</sup>用该方法研究了未经处理、氧等离子处理、接枝聚丙烯酰胺和接枝聚丙烯酸 4 种碳纤维制成的复合丝样品在室温下的界面结合性能,结果如图 5 所

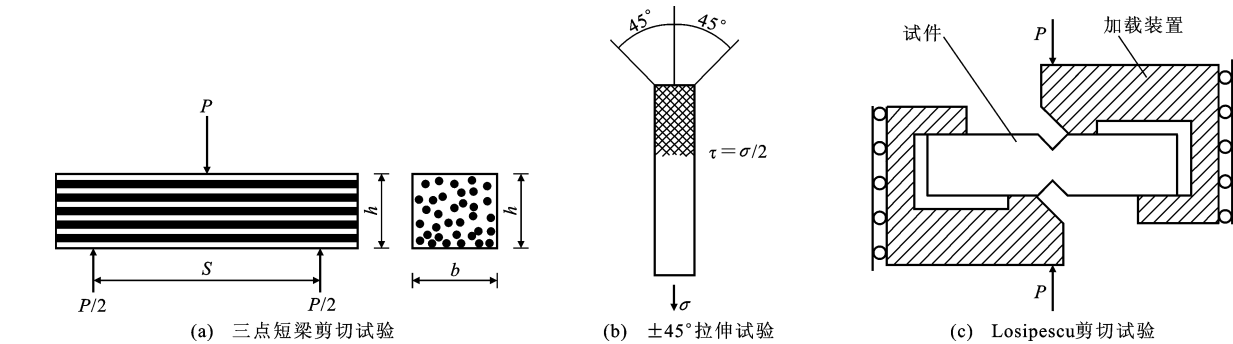


图 3 复合材料层间剪切强度试验

Fig. 3 Composite Material Interlaminar Shear Strength Tests

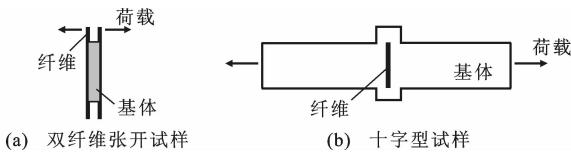


图 4 界面拉伸试验  
Fig. 4 Interfacial Tension Tests

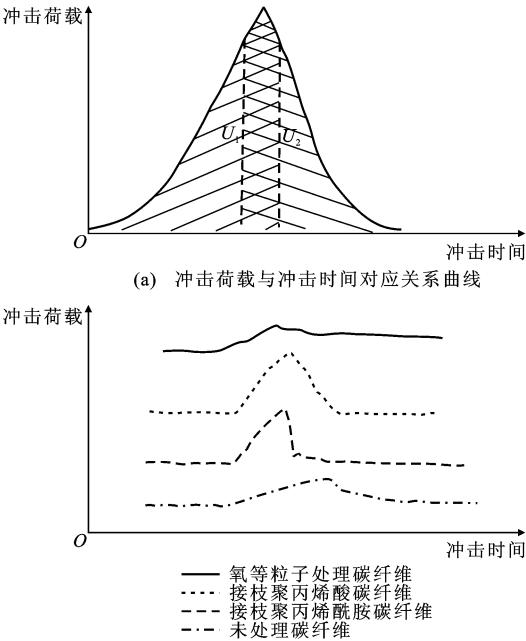


图 5 微量冲击试验曲线  
Fig. 5 Curves of Trace Impact Test

示,界面结合力由大到小依次为接枝聚丙烯酰胺碳纤维、接枝聚丙烯酸碳纤维、氧等粒子处理碳纤维、未处理碳纤维。

2 热分析法

对于纤维增强复合材料,热分析可用来研究基体的热物理和动力学特性,判断基体破坏可能发生的位置及状态,这点对分析复合材料整体老化情况起到至关重要的作用<sup>[19]</sup>。

2.1 差示扫描量热法

差示扫描量热法(DSC)是在程序温度控制下测量单位时间内试样与参比物之间能量差(或功率差)随温度变化的一种技术<sup>[20]</sup>,可分为热流型 DSC 和功率补偿型 DSC 两种,可用于测量玻璃化转变温度( $T_g$ )、热容( $C_p$ )、融化( $T_m$ )和结晶温度、固化度等。文献<sup>[21]</sup>中使用此方法研究了碳纤维增强环氧树脂基复合材料在 180 °C 下再固化时的玻璃化转变温度和固化度。从热流信号中可以清晰地看到随着固化反应进程的实际玻璃化转变(图 6)。

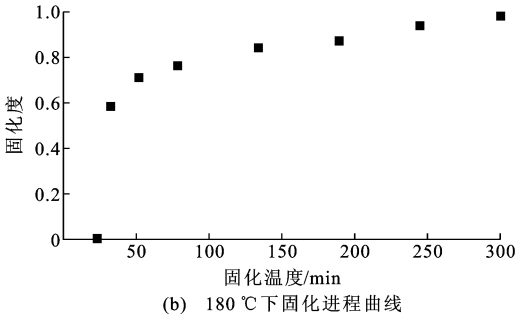
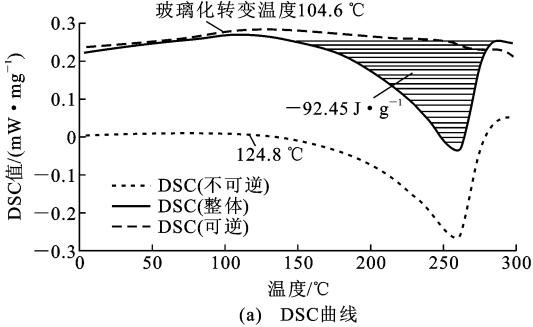


图 6 差示扫描量热法特征曲线  
Fig. 6 Differential Scanning Calorimetry Characteristic Curves

2.2 热机械分析法

热机械分析法(TMA)又称为热-力法,是在加热过程中对试样进行力学测定的方法,可以分为静态法和动态法 2 种。静态法是对物质施加一个恒定且较小的荷载,测定试样形变大小随温度变化规律。动态法可以确定贮能弹性模量和弹性损耗能量。杨强等<sup>[22]</sup>用 TMA 测定了 3 种不同树脂基复合材料在湿热环境下的玻璃化转变温度变化,发现玻璃化转变温度随吸湿量的增加而降低,且试验值与理论值基本一致。

2.3 动态力学热分析法

动态力学热分析法(DMTA)主要应用于研究聚合物的黏弹性和黏弹性行为。通过测量材料在正弦应力下所发生的应变,得到复合模量的大小。改变测试温度和应力的频率,可获得不同的复合模量,还可以用来确定由分子运动导致的聚合物各种特征拐点,如玻璃化转变温度、熔点、分解温度等。王莉莉等<sup>[23]</sup>通过 DMTA 测试了浸泡前后 3 种状态的复合材料试样的动态力学性能,发现  $T_g$  基本不变,表明浸泡过程中树脂基体未发生水解反应,当复合材料吸水时,水分优先进入树脂主体而不是界面区的树脂网络内(图 7,其中  $E'$  为材料耗能模量, $E''$  为材料贮能模量)。

2.4 热重分析法

热重分析法(TGA)是在程序控温下测量物质

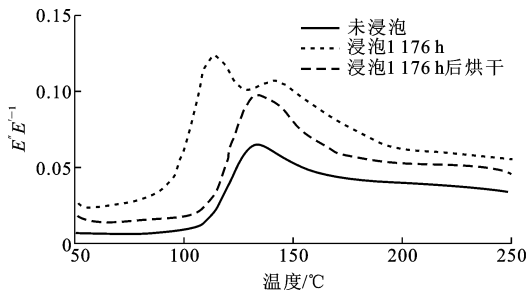


图 7 浸泡前后复合材料的 DMTA 力学损耗温度谱  
Fig. 7 DMTA Mechanical Loss Temperature Spectrum of Composite Material Before and After Soaking

的质量与温度变化关系的一种技术,分为动态和静态热重法,可用来测量腐蚀、高温分解、吸附/解吸附、氧化/还原反应、水合/脱水、分解末等性质。试验得到的曲线称为热重曲线(TG 曲线),以质量作纵坐标,以温度(或时间)作横坐标。文献[24]分别通过热重分析和差示扫描量热法进行了分析,从中均发现材料的  $T_g$  随着添加纳米  $\text{SiO}_2$  量的增加而增大(图 8)。

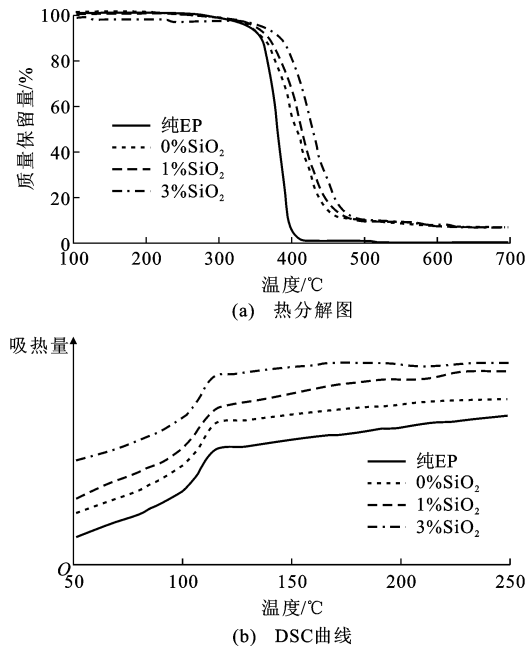


图 8 材料的热分析曲线

Fig. 8 Thermal Analysis Curves of Material

热分析技术除上述方法外,还有调制 DSC (MDSC)<sup>[25]</sup>、温度调制 DSC (TMDSC)<sup>[26]</sup> 和介电分析(DEA)<sup>[27]</sup>等。

### 3 显微镜法

#### 3.1 原子力显微技术

原子力显微技术 (AFM) 是一种材料表面分析技术。利用针尖与样品表面间的相互作用力作为成

像信号<sup>[28]</sup>,能够以纳米尺度分辨率获得试样表面的三维图像<sup>[29]</sup>,直接推断出界面特性<sup>[30]</sup>。图 9 为 AFM 检测到不同时间  $t$  的 AS4/VRM34 复合材料暴露于湿热环境中形貌的变化<sup>[31]</sup>。图 10(a),(b)分别显示了未经处理和经过硅烷处理的沥青基碳纤维的三维图像<sup>[32]</sup>,可以看出碳纤维表面并不光滑,经过电化学氧化处理后,表面山峰基本消失。

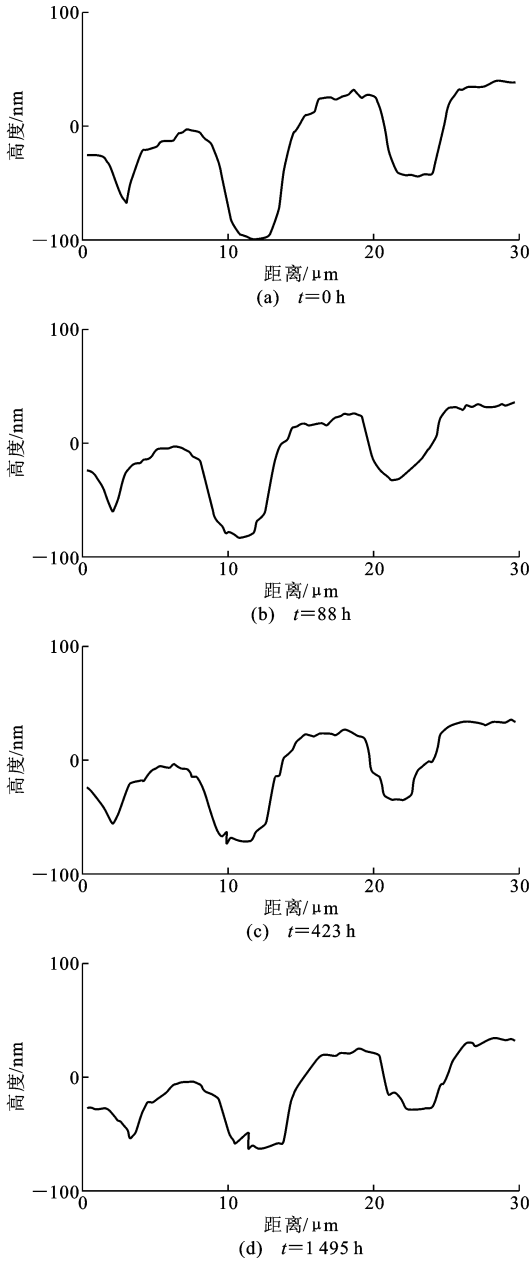


图 9 AS4/VRM34 复合材料暴露于湿度为 100% 环境中不同时期的形貌变化

Fig. 9 Topography Changes of AS4/VRM34 Composite Material Exposed to 100% RH in Different Periods

#### 3.2 X 射线法

X 射线衍射法 (XRD) 是对材料进行 X 射线衍

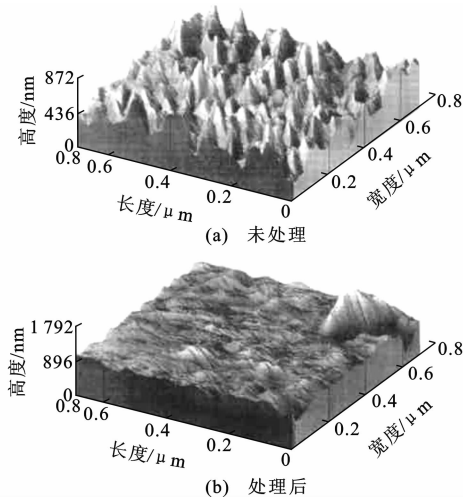


图 10 碳纤维的原子力显微镜三维图像

Fig. 10 AFM Three-dimensional Images of Carbon Fibers  
射,从图谱中获得材料的成分、内部原子或分子的结构或形态等信息的研究手段。图 11 为老化温度  $T$  为  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时竹纤维/聚乳酸(BF/PLA)复合材料试件 XRD 图谱,其中  $2\theta$  为衍射角。特征衍射峰的峰高反映了 PLA 结晶度大小<sup>[33]</sup>。

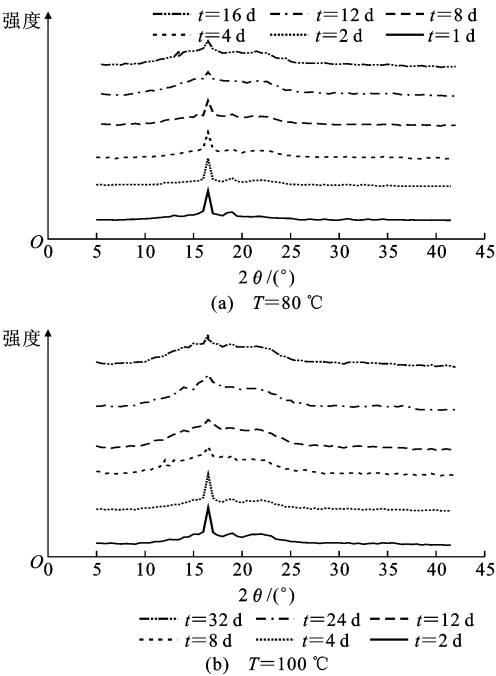


图 11 BF/PLA 复合材料 XRD 图谱

Fig. 11 XRD Spectra of BF/PLA Composite Material  
X 射线能量分析法(EDX)和能量色散谱仪(EDS)可以分析原子量相对较大的界面元素组成及其变化行为。X 射线光电子能谱分析(XPS)是通过分析原子或分子内层电子受激发后的动能及相对强度,研究待测物组成。Felix 等<sup>[34]</sup>使用这种方法研究了改性纤维和 PP/MAFP 共聚物直接的黏结性

能。文献[33]运用 XPS 技术研究了电子强度与未经处理混杂纤维、硅烷处理后纤维以及异氰酸酯处理后混杂纤维结合能的关系。在图 12 中  $532\text{ eV}$  和  $280\text{ eV}$  处清晰地观测到  $\text{O}_{1s}$  和  $\text{C}_{1s}$  的吸收峰,而 Si 的 XPS 谱图在  $105\text{ eV}$  处可以观测到小的吸收峰。

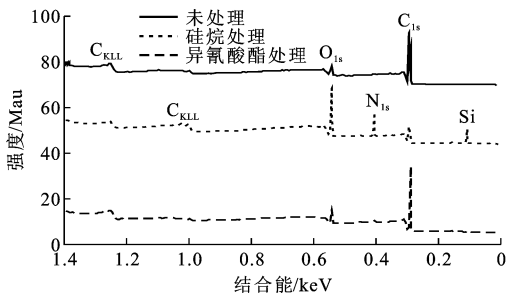


图 12 混杂纤维的 XPS 谱图

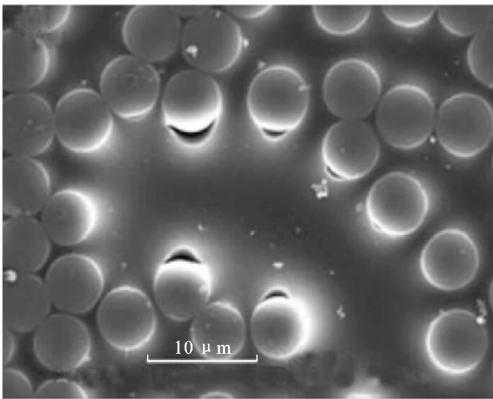
Fig. 12 XPS Spectra for Flax Fiber

3.3 扫描显微技术

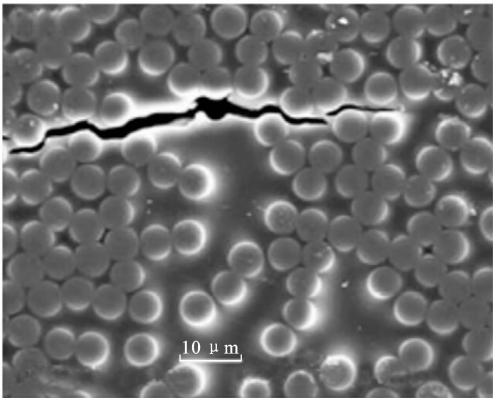
扫描电子显微镜(SEM)是介于透射电镜和光学显微镜之间的一种微观形貌观测手段,是利用二次电子信号成像来观察样品表面形态。从[图 13(a)]可以看到,当试件经过 100 个大气热循环后,纤维与树脂间出现了稍许脱黏现象,同时可以在基体上发现细小的裂纹[图 13(b)]<sup>[35]</sup>。环境扫描电镜样品室非常接近大气环境<sup>[36]</sup>,适用于观测易于保持样品新鲜度的样品,以保证测试的精确性。透射电子显微镜(TEM)的分辨率为  $0.1\sim0.2\text{ nm}$ ,适用于观察超微结构(小于  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ )。

3.4 拉曼光谱分析法

拉曼光谱分析法可用于探索各种材料的微观结构。在各种体系中,它可以点对点确定沿着纤维与基体界面上的应力和应变<sup>[37]</sup>。结合扫描技术,观察各光谱或某一特征峰沿直线的变化,推测试样微观结构的变化。图 14 为碳纤维增强环氧树脂基复合材料上选定的 4 个观测点在吸湿前后拉曼光谱的频移<sup>[38]</sup>,发现在湿热环境下长期吸湿,纤维所受轴向残余应力由吸湿前的热残余压应力转变成吸湿后的湿热残余拉应力。红外光谱可以用来研究分子结构和化学组成<sup>[39]</sup>。图 15 为固化过程中各化学组成的位置和形状变化的红外谱图<sup>[26]</sup>(顶部为 H-N-H 和羟基,中间为 OH,相对吸光度范围为  $0\sim1$ )。傅里叶变化拉曼光谱(FTIR)是由红外激发拉曼技术与傅里叶变化相结合的技术,可测定含荧光和对光不稳定的化合物的拉曼光谱。该方法扫描速度快,谱图重现性好。文献[26]用 FTIR 研究了玻璃纤维/环氧树脂间的界面行为。可以发现,在此期间一定



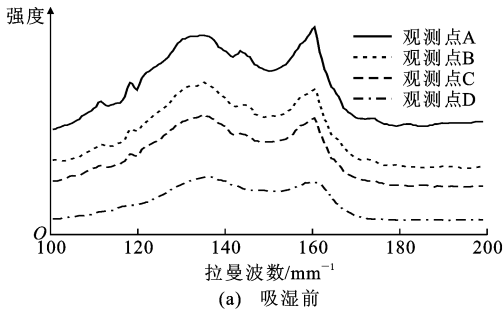
(a) 放大2 700倍



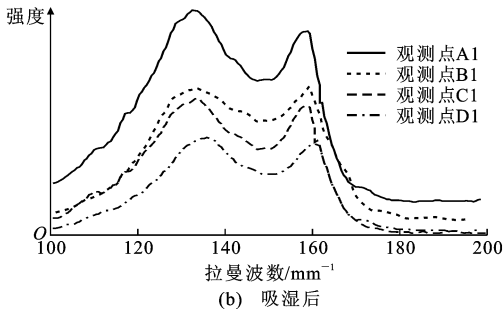
(b) 放大1 400倍

图 13 100 个大气热循环后复合材料扫描电镜图像

Fig. 13 SEM of Composite Material Subjected to 100 Thermal Cycles in Air



(a) 吸湿前



(b) 吸湿后

图 14 吸湿前后复合材料上不同点的拉曼谱图

Fig. 14 Raman Spectra on Different Points of Composite Material Before and After Moisture Absorption

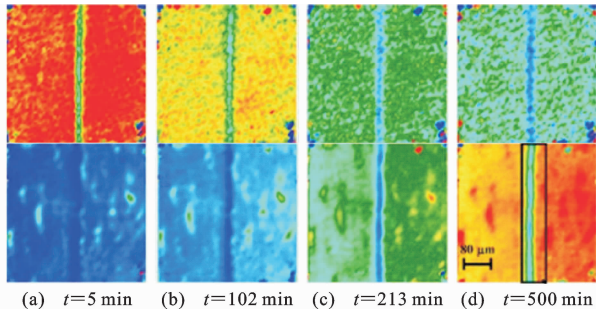


图 15 固化过程中胺基吸收红外的化学图像

Fig. 15 Chemical Image of Amine Absorption Infrared Rays in Curing Process

程度的水可以催化聚合反应。同时,在干湿交替的环境下,由于剩余水分的吸收使得界面性能迅速退化。双酚-A 环氧树脂的红外光谱图见图 16。

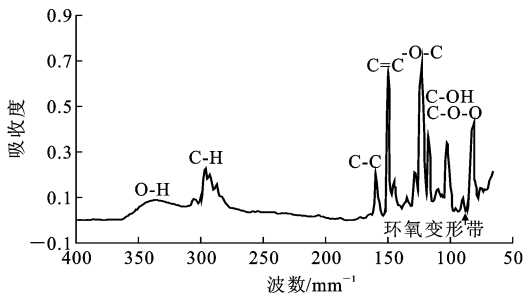


图 16 双酚-A 环氧树脂的红外光谱图

Fig. 16 FTIR Spectrum of Bisphenol-A-based Epoxy Resin

## 4 其他表征方法

纳米压痕测试近期被用来测试界面特性<sup>[40]</sup>。与传统的硬度测试不同,纳米压痕技术是通过程序控制压入材料表面的荷载连续变化,实时测量压痕的深度,其深度测量级别可以达到纳米级。这种方法适用于测量薄膜、涂层等超薄材料的力学性能。图 17<sup>[41]</sup>为对碳纤维增强环氧树脂基复合材料断面纤维之间的树脂部分做纳米压痕分析时所形成的压痕金相图像。

Carra 等<sup>[42]</sup>通过对聚酯基复合材料和乙烯基复合材料在自然及紫外线加速环境老化后明度和颜色的测量,发现改变复合材料明度和颜色的主要因素是太阳光中的紫外线部分;孙静等<sup>[43]</sup>通过研究材料表面浸润性,考察了不同温度下树脂的表面张力,发现树脂与纤维的接触角随温度升高而减小,随润湿时间的延长而减小;沈功田等<sup>[44-45]</sup>对碳纤维(CF)增强聚酰亚胺复合材料的加热固化过程进行了声发射散(AE)监测,分析了不同温度下材料的幅度、持续时间等 AE 信号特征,得出 AE 方法是监测 CF 增强



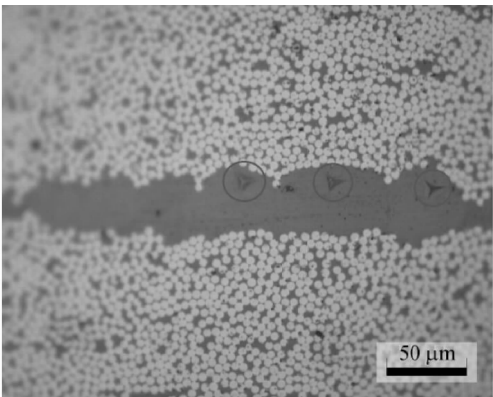


图 17 碳纤维增强环氧树脂基复合材料表面的纳米压痕金相图像

Fig. 17 Nano-indentation Metallograph of CF Reinforced Epoxy Resin Composites Material Surface

聚酰亚胺复合材料凝胶点的可靠方法(图 18);文献[46]中,利用凝胶渗透色谱(GPC)研究了不同温度下 BF/PLA 复合材料中 PLA 分子量的变化情况;文献[47]利用碳纤维电阻法监测单丝复合体系在外荷载作用下纤维轴向应力的变化,表征了不同体系的界面传载能力,其工作原理如图 19 所示;此外,反气相色谱分析法(IGC)可用于研究固体或液体的表面能<sup>[48]</sup>。

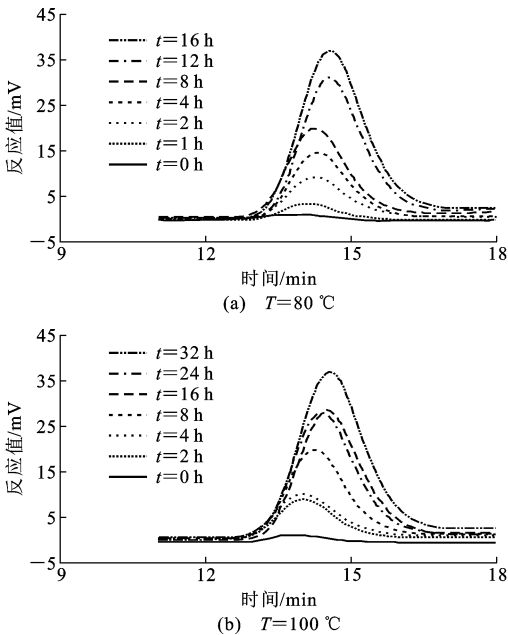


图 18 BF/PLA 复合材料在 80 °C 和 100 °C 热老化后 PLA 的凝胶渗透色谱图

Fig. 18 Gelpermeation Chromatography of PLA in BF/PLA Composite Material After Thermal Aging at 80 °C and 100 °C

5 结 语

(1)随着 FRP 材料的研究和开发逐渐完善,其

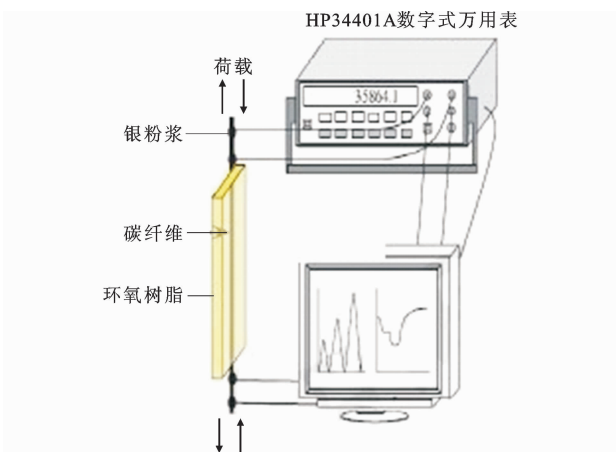


图 19 碳纤维电阻法试验

Fig. 19 Carbon Fiber Resistance Test

制品在各领域的应用范围越来越广,数量越来越多。由于组成形式和应用环境的复杂多变,为了能准确地研制出适应于实际服役环境的高性能复合材料,准确并全面地探究复合材料的性能成为了影响复合材料应用的关键因素之一。

(2)考虑到不同的 FRP 复合材料有着不同的组成结构、不同的尺寸大小、不同的服役环境,因此材料的性能及性能变化形式均存在着不小的差异。为了科学有效地研究 FRP 复合材料的性能,应该有针对性地选择恰当的研究方法。了解每种方法的优缺点和适用性,由宏观性能把握老化方向,微观上解释机理、掌握老化过程,从而建立起全面完整的评价机制。虽然目前研究 FRP 复合材料性能的表征方法有很多,也有很多高科技手段被应用,但每种方法还是独立存在,没有能建立起相互之间的联系。能扬长避短地把传统方法和新兴方法结合起来进行测试,进而定量建立各测试结果之间的对应关系是以后发展的目标。

参考文献:

References:

[1] JONES R M. Mechanics of Composite Materials[M]. 2nd ed. London: Taylor & Francis, Inc, 1999.

[2] 洗杏娟. 纤维增强复合材料界面的力学行为[J]. 力学进展, 1992, 22(4): 464-478.

XIAN Xing-juan. Mechanical Behaviour of Interfaces in Fiber Reinforced Composite Materials [J]. Advances in Mechanics, 1992, 22(4): 464-478.

[3] WU H C, YAN A. Durability Simulation of FRP Bridge Decks Subject to Weathering[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 51: 162-168.

[4] 诸葛萍, 丁 勇, 布占宇. 碳纤维材料应用于桥梁工程



- 的耐久性研究[J]. 宁波大学学报:理工版,2013,26(3):99-104.
- ZHUGE Ping, DING Yong, BU Zhan-yu. Study on the Durability of CFRP Applied in Bridge Engineering [J]. Journal of Ningbo University: NSEE, 2013, 26(3):99-104.
- [5] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- CAO Chu-nan. China's Material Corrosion Environment[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2005.
- [6] EFTEKHARI M, FATEMI A. Tensile Behavior of Thermoplastic Composites Including Temperature, Moisture, and Hygrothermal Effects [J]. Polymer Testing, 2016, 51:151-164.
- [7] 王自柯, 戚贵军, 李 惠. 玄武岩纤维/有机蒙脱土/环氧树脂纳米复合材料力学及其耐久性能研究[C]//白云. 第九届全国建设工程 FRP 应用学术交流会论文集. 北京:《工业建筑》杂志社有限公司,2015:46-50.
- WANG Zi-ke, XIAN Gui-jun, LI Hui. Study of Mechanical Properties and Durability of Basalt Fiber/Organo-Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites [C]//BAI Yun. Proceedings of the Ninth National Symposium on FRP Application for Construction Projects. Beijing:Industrial Construction Co. Ltd,2015:46-50.
- [8] 吴以婷, 葛东云, 李 辰. 湿热环境下 Carbon/Epoxy 复合材料层合板动态压缩性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(2):259-264.
- WU Yi-ting, GE Dong-yun, LI Chen. Dynamic Compressive Properties of Carbon/Epoxy Composite Laminates Under Hygrothermal Environment [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2):259-264.
- [9] 方 园, 梁亚杰, 刘伟庆, 等. 盐雾环境中玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料腐蚀深度对弯曲性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(6):1223-1233.
- FANG Yuan, LIANG Ya-jie, LIU Wei-qing, et al. Effects of Corrosion Depths on Flexural Properties of Glass Fiber/Unsaturated Polyester Composites in Salt Spray Environment [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(6):1223-1233.
- [10] 孙 博, 李 岩. 复合材料湿热老化行为研究及其耐久性预测[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(4):28-34.
- SUN Bo, LI Yan. The Study on Hygrothermal Aging Behavior of Composites and the Prediction Model of Durability[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(4):28-34.
- [11] KELLY A, TYSON W R. Tensile Properties of Fibre Reinforced Metals — II. Creep of Silver-tungsten[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1966, 14(4):177-184.
- [12] HUGHES J D H. The Carbon Fibre/Epoxy Interface — A Review[J]. Composites Science and Technology, 1991, 41(1):13-45.
- [13] 王宏岗, 郑安呐, 戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料界面结合的研究 2. 界面剪切强度的影响因素及最佳值的判断[J]. 复合材料学报, 1999, 16(3):51-56.
- WANG Hong-gang, ZHENG An-na, DAI Gan-ce. Study on the Interfacial Bonding of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composite 2. Effect Elements on Interfacial Shear Strength and Determination of Its Optimum[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(3):51-56.
- [14] IOSIPESCU N. New Accurate Procedure for Single Shear Testing of Metals[J]. Journal of Materials, 1967, 2(3):537-566.
- [15] HOJO M, MATSUSHITA Y, TANAKA M, et al. In Situ Observation of Interfacial Crack Propagation in GF/Epoxy Model Composite Using Bifiber Specimens in Mode I and Mode II Loading[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(13):2678-2689.
- [16] GUNDEL D B, MAJUMDAR B S, MIRACLE D B. Evaluation of the Transverse Response of Fiber-reinforced Composites Using a Cross-shaped Sample Geometry[J]. Scripta Metallurgica ET Materialia, 1995, 33(12):2057-2065.
- [17] TANDON G P, KIM R Y, BECHEL V T. Evaluation of Interfacial Normal Strength in a SCS-0/Epoxy Composite with Cruciform Specimens[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(12/13):2281-2295.
- [18] 郑安呐, 吴叙勤, 李世缙. 碳纤维表面处理及其复合材料界面优化的研究 VI. 碳纤维复合材料的界面结合 [J]. 华东理工大学学报, 1994, 20(4):485-491.
- ZHENG An-na, WU Xu-qin, LI Shi-jin. Studies on the Surface Treatment of the Carbon Fiber and Optimization of Its Composite Interface VI. Study on the Interface Bonding of the Composites Reinforced by the Carbon Fibers[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1994, 20(4):485-491.
- [19] MIRACLE D B, DONALDSON S L. ASM Handbook-Composites Volume 21[M]. Materials Park: The Materials Information Company, 2001.
- [20] 徐国华, 袁 靖. 常用热分析仪器[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1990.
- XU Guo-hua, YUAN Jing. The Commonly Used Thermal Analysis Instrument[M]. Shanghai: Shanghai

- hai Scientific & Technical Publishers, 1990.
- [21] HUTCHINSON J M, SHIRAVAND F, CALVEN-TUS Y, et al. Isothermal and Non-isothermal Cure of a Tri-functional Epoxy Resin (TGAP): A Stochastic TMDSC Study[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 529: 14-21.
- [22] 杨 强, 王山根, 范 棠. 湿热对单向复合材料玻璃化转变温度和力学性能影响的研究[J]. *航空材料*, 1987, 7(1): 45-52.
- YANG Qiang, WANG Shan-gen, FAN Tang. Investigation on the Effects of Moisture and Temperature on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Unidirectional Composite Materials[J]. *Aeronautical Materials*, 1987, 7(1): 45-52.
- [23] 王莉莉, 杨小平, 于运花, 等. 湿热环境对抽油杆 CF/VE 拉挤复合材料的影响[J]. *复合材料学报*, 2004, 21(3): 131-136.
- WANG Li-li, YANG Xiao-ping, YU Yun-hua, et al. Effects of Hygrothermal Environment on Pultruded Carbon Fiber/Vinylester Resin Composite Used for Sucker Rods[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004, 21(3): 131-136.
- [24] 蒋玉梅, 陆绍荣, 张晨曦, 等. 环氧树脂/超支化聚酯/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(3): 134-137.
- JIANG Yu-mei, LU Shao-rong, ZHANG Chen-xi, et al. Preparation of Epoxy Resin/Hyperbranched Polyester/Nano-silica Composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(3): 134-137.
- [25] THOMAS L C. Use of Multiple Heating Rate DSC and Modulated Temperature DSC to Detect and Analyze Temperature-time-dependant Transitions in Materials[J]. *American Laboratory*, 2001, 33(1): 26, 28, 30-31.
- [26] RAY B C, RATHORE D. Durability and Integrity Studies of Environmentally Conditioned Interfaces in Fibrous Polymeric Composites: Critical Concepts and Comments[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209(7): 68-83.
- [27] 刘爱能. 介电分析法——一种重要的辅助工艺[J]. *轨道交通装备与技术*, 1996(9): 21-23.
- LIU Ai-neng. Dielectric Analysis — A kind of Important Auxiliary Process[J]. *Rail Transportation Equipment and Technology*, 1996(9): 21-23.
- [28] KIM J K, SHAM M L, WU J S. Nanoscale Characterisation of Interphase in Silane Treated Glass Fibre Composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(5): 607-618.
- [29] 许燕杰, 肇 研, 汤冰洁, 等. UVA 紫外辐射对室内碳纤维增强环氧树脂基复合材料性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 63-69.
- XU Yan-jie, ZHAO Yan, TANG Bing-jie, et al. Effects of UVA Irradiation on Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites Indoor[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 63-69.
- [30] VANLANDINGHAM M R, MCKNIGHT S H, PALMESE G R, et al. Nanoscale Indentation of Polymer Systems Using the Atomic Force Microscope[J]. *The Journal of Adhesion*, 1997, 64(1/2/3/4): 31-59.
- [31] WANG Y, HAHN T H. AFM Characterization of the Interfacial Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites Subjected to Hygrothermal Treatments[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(1): 92-101.
- [32] 王成忠, 杨小平, 于运花, 等. XPS, AFM 研究沥青碳纤维电化学表面处理过程机制[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(5): 28-32.
- WANG Cheng-zhong, YANG Xiao-ping, YU Yun-hua, et al. Study on the Mechanism of Electrochemical Oxidized Pitch-based Carbon Fiber by XPS and AFM [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(5): 28-32.
- [33] 李新功, 郑 霞, 吴义强, 等. 竹纤维增强聚乳酸复合材料热老化性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(5): 101-106.
- LI Xin-gong, ZHENG Xia, WU Yi-qiang, et al. Thermal Aging Properties of Bamboo Fibers Reinforced Polylactic Acid Composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(5): 101-106.
- [34] FELIX J M, GATENHOLM P. The Nature of Adhesion in Composites of Modified Cellulose Fibers and Polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(3): 609-620.
- [35] LAFARIE-FRENOT M C, ROUQUIE S. Influence of Oxidative Environments on Damage in C/Epoxy Laminates Subjected to Thermal Cycling[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64(10/11): 1725-1735.
- [36] 袁莉民, 蒋蔚霞. 对环境扫描电子显微镜(ESEM)的认识[J]. *现代科学仪器*, 2001(2): 53-56.
- YUAN Li-min, JIANG Wei-xia. About Environmental Scanning Electron Microscope[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2001(2): 53-56.
- [37] PITKETHLY M J, FAVRE J P, GAUR U, et al. A Round-robin Programme on Interfacial Test Methods [J]. *Composites Science and Technology*, 1993, 48(1/

- 2/3/4);205-214.
- [38] 黄 远,何 芳,万怡灶,等.碳纤维增强环氧树脂基复合材料湿热残余应力的微 Raman 光谱测试表征[J].复合材料学报,2009,26(4):22-28.  
HUANG Yuan,HE Fang,WAN Yi-zao,et al. Testing and Characterization of Hygrothermal Stresses in Carbon-fibers Reinforced Epoxy Composites Using Raman Spectroscopy[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2009,26(4):22-28.
- [39] 宋 宏.高分子材料的研究与测定[M].大连:大连工学院出版社,1988.  
SONG Hong. Research and Determination of the Polymer Materials[M]. Dalian:Dalian Institute of Technology Press,1988.
- [40] GIESSIBL F J. Advances in Atomic Force Microscopy[J]. Reviews of Modern Physics,2003,75(3):949-983.
- [41] DIXSON R G,KOENING R G,TSAI V W,et al. Dimensional Metrology with the NIST Calibrated Atomic Force Microscope[C]//SINGH B. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XIII. Santa Clara:SPIE,1999:20-34.
- [42] CARRA G,CARVELLI V. Ageing of Pultruded Glass Fibre Reinforced Polymer Composites Exposed to Combined Environmental Agents [J]. Composite Structures,2014,108(1):1019-1026.
- [43] 孙 静,杨浩邈,王明刚,等.温度对聚酯树脂与纤维的接触角影响分析[J].重庆理工大学学报:自然科学,2011,25(4):61-64,85.  
SUN Jing,YANG Hao-miao,WANG Ming-gang,et al. Influence Analysis of Contact Angle Between Polyester Resin and Fibers Under Different Temperature[J]. Journal of Chongqing University of Technology:Natural Science,2011,25(4):61-64,85.
- [44] 沈功田,秦平彦,张 敏,等.碳纤维增强聚酰亚胺复合材料加热固化过程的声发射监测[J].无损检测,1998,20(5):126-128.  
SHEN Gong-tian,QIN Ping-yan,ZHANG Min,et al. Acoustic Emission Monitoring of Carbon Fibre Reinforced Polyimide Composite During Heating and Solidifying[J]. Nondestructive Testing,1998,20(5):126-128.
- [45] 郭 勇,李大纲,陈玉霞,等.声发射在纤维增强聚合物基复合材料中的应用进展[J].工程塑料应用,2013,41(4):107-110.  
GUO Yong,LI Da-gang,CHEN Yu-xia,et al. Application Progress of AE in Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites[J]. Engineering Plastics Application,2013,41(4):107-110.
- [46] DORRIS G M,GRAY D G. Surface Analysis of Paper and Wood Fibres by ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). I. Application to Cellulose and Lignin[J]. Cellulose Chemistry and Technology,1978,61(3):545-552.
- [47] PARK J M,LEE S I,DEVRIES K L. Nondestructive Sensing Evaluation of Surface Modified Single-carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites by Electrical Resistivity Measurement[J]. Composites Part B: Engineering,2006,37(7/8):612-626.
- [48] FELIX J H,GATENHOLM P,SCHREIBER H P. Controlled Interactions in Cellulose-polymer Composites. I: Effect on Mechanical Properties[J]. Polymer Composites,1993,14(6):449-457.