

XIANKIN JUHEWUJI FUHECAILIAO JI YINGYONG

王淑红 金政 汪成 / 编著

先进聚合物基 复合材料及应用

哈尔滨地图出版社

先进聚合物基复合材料及应用

XIANJIN JUHEWUJI FUHECAILIAO JI YINGYONG

编著 王淑红 金 政 汪 成

主审 白续铎

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨

本编(专)著得到以下基金项目的资助:

国家自然科学基金面上项目(20872030)

黑龙江省教育厅海外学人科研项目(1154H01)

哈尔滨市青年创新人才基金项目(2007RFQXG096)

国家自然科学基金国际(地区)合作交流项目(20910402040)

黑龙江省科技攻关项目(2009G0726)

黑龙江大学青年基金面上项目(QL200812)

黑龙江省教育厅项目(11531265)

中国博士后科学基金面上项目和黑龙江省博士后经费资助项目

特对以上基金管理部门对于我们撰稿人给予的支持表示感谢!

图书在版编目(CIP)数据

先进聚合物基复合材料及应用/王淑红,金政,汪成
编著. —哈尔滨:哈尔滨地图出版社, 2009. 6

ISBN 978-7-5465-0088-1

I. 先… II. ①王… ②金… ③汪… III. 高聚物—复合材料—研究 IV. TB333

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第109157号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址:哈尔滨市南岗区测绘路2号 邮政编码:150086)

哈尔滨天兴速达印务有限责任公司印刷

开本:880 mm×1 230 mm 1/32 印张:12.5 字数:320千字

2009年6月第1版 2009年6月第1次印刷

ISBN 978-7-5465-0088-1

印数:1~1 000 定价:32.00元

前 言

复合材料是指两种或两种以上物理和化学性质不同的材料，用适当的方法复合制成的一种新材料。复合材料中一相为连续相，成基体，占主要成分；另一相为分散相，以独立的形态分布在整个连续相中。按照基体材料的各类分类，复合材料目前有聚合物基复合材料、金属基复合材料以及无机非金属基复合材料。

人类在科学技术上的进步离不开新材料的开发和应用，多种材料的复合改善了某些单一材料在使用上的局限性，人们用两种以上材料复合成新的材料克服单一材料性能的缺点，并使某些复合材料表现出新的性能。

作为 20 世纪人类创造的奇迹之一，聚合物基复合材料展现出奇特的化学和物理特性，使其在航空航天、汽车、船舶、电子、建筑、化工防腐、体育等领域得到越来越广泛的应用。

本书根据聚合基复合材料的最新研究与发展动态，参考了国内外的有关的资料和大量的最新科研成果，从纤维增强复合材料、聚合物基纳米复合纤维，聚合物/无机半导体纳米纤维复合纤维等三个方面综述了聚合物基复合材料的理论基础及应用前景。本书阐述了聚合物基复合材料的制备及相关原理，又引用了大量的科研实例，适合于高分子材料及复合材料等专业的研究生及从事相关领域的工程技术人员参考使用。

本书分 3 编共 11 章，其中第 1, 2, 3, 4 章由金政编写，第 5, 7, 8 章由王淑红编写，第 9, 10, 11 章由汪成编写，第 6 章由王淑红和汪成共同编写。全书的统稿和审定工作由王淑红完成。由黑龙江大学白续铎教授主审，特此表示感谢！在本书的编写和审定过程中，得到了李子阳同学的大力帮助，在此一并致谢！

鉴于聚合物基复合材料的相关科研成果仍在不断丰富和发展过程中，加之编者学术水平有限，书中不妥之处敬请读者不吝批评指正。

编 者
2009 年 6 月

目 录

第 1 编 纤维增强复合材料.....	1
第 1 章 增强纤维.....	1
1.1 碳纤维.....	1
1.1.1 碳纤维简介.....	1
1.1.2 碳纤维种类.....	2
1.1.3 碳纤维表征技术的研究现状.....	3
1.1.4 国内外研究现状.....	5
1.1.5 碳纤维的表面性质.....	10
1.1.6 表面改性.....	12
1.2 PBO纤维.....	23
1.2.1 PBO纤维简介.....	23
1.2.2 国内外PBO纤维研究发展现状.....	26
1.2.3 PBO纤维表面改性研究现状.....	31
1.3 玻璃纤维.....	34
1.3.1 玻璃纤维的分类.....	35
1.3.2 玻璃纤维的制造方法.....	37
1.3.3 玻璃纤维的组成和结构.....	38
1.3.4 玻璃纤维的性能.....	40
1.3.5 特种玻璃纤维.....	42
1.3.6 玻璃纤维表面处理.....	46
1.4 芳香族聚酰胺纤维.....	49
1.4.1 制造方法.....	49
1.4.2 结构与性能.....	53
1.4.3 改性研究.....	59
1.5 芳香族聚酯纤维.....	63

1.5.1	制造方法.....	63
1.5.2	研究进展.....	65
1.6	超高相对分子质量聚乙烯纤维.....	66
1.6.1	聚乙烯纤维.....	66
1.6.2	结构与性能.....	67
1.6.3	国内外研究进展.....	68
第 2 章	聚合物树脂基体.....	84
2.1	热固性树脂.....	84
2.1.1	环氧树脂 (EP)	84
2.1.2	聚酰亚胺树脂 (PI)	89
2.1.3	双马来酰亚胺树脂 (BMI)	91
2.1.4	氟酸酯树脂 (CE)	91
2.1.5	聚芳基乙炔 (PAA)	92
2.1.6	不饱和聚酯.....	94
2.1.7	其他热固性树脂.....	95
2.2	热塑性树脂.....	95
2.2.1	聚烯烃树脂.....	96
2.2.2	聚酰胺.....	99
2.2.3	聚甲醛.....	101
2.2.4	聚碳酸酯.....	102
2.2.5	氟树脂.....	104
2.2.6	聚砒.....	106
2.2.7	聚苯硫醚.....	108
2.2.8	聚醚醚酮.....	109
第 3 章	纤维增强树脂基复合材料及成型方法.....	124
3.1	纤维增强热固性复合材料.....	124
3.1.1	预浸料技术.....	124
3.1.2	SMC技术	127

3.1.3	RTM和RFI技术.....	128
3.1.4	电子束固化.....	130
3.1.5	纤维缠绕技术.....	132
3.1.6	拉挤技术.....	136
3.1.7	反应注射成型 (RIM)	138
3.1.8	其他成型方法.....	139
3.2	纤维增强热塑性复合材料.....	141
3.2.1	纤维增强热塑性复合材料的性能特点.....	141
3.2.2	纤维增强热塑性复合材料成型方法.....	143
3.2.3	纤维增强热塑性复合材料的性能.....	148
第 4 章	聚合物基复合材料界面研究现状.....	156
4.1	界面结合理论.....	156
4.2	润湿和吸附现象.....	158
4.3	聚合物基复合材料界面研究进展.....	160
4.3.1	聚合物组分在增强体表面的竞争性吸附	160
4.3.2	溶剂对吸附过程的影响.....	162
4.3.3	增强体表面性质对复合材料界面结合的影响163	
4.3.4	固-液体系统吸附作用机理研究进展.....	165
第 2 编	纳米复合纤维.....	171
第 5 章	纳米材料及纳米纤维.....	171
5.1	概述.....	171
5.2	纳米材料.....	173
5.2.1	纳米的概念.....	173
5.2.2	纳米材料分类.....	174
5.2.3	纳米材料的特性.....	178
5.2.4	纳米材料的性能.....	179
5.3	纳米纤维.....	180
5.3.1	纳米纤维的定义.....	180

5.3.2	纳米纤维的特性.....	182
5.3.3	纳米纤维的前景.....	184
5.3.4	纳米纤维的制备方法.....	185
5.3.5	几种纳米纤维制备方法的比较.....	191
5.4	纳米复合纤维.....	192
5.4.1	纳米复合纤维的定义.....	192
5.4.2	纳米复合纤维的性能.....	192
第 6 章	静电纺丝技术.....	196
6.1	静电纺丝的基本概念.....	197
6.2	静电纺丝纤维形成机理.....	199
6.2.1	射流(纤维束)的形成.....	199
6.2.2	射流(纤维束)的移动和细化.....	200
6.2.3	射流(纤维)的固化.....	202
6.3	影响静电纺丝的基本参数.....	203
6.3.1	原料的影响.....	204
6.3.2	溶液参数.....	212
6.3.3	控制参数.....	217
6.3.4	环境参数.....	224
6.4	静电纺丝的分类及实验装置.....	226
6.4.1	溶液纺丝中按喷丝头分类.....	227
6.4.2	溶液纺丝中按接收装置分类.....	232
第 7 章	聚合物基纳米复合纤维.....	251
7.1	静电纺丝制备纳米复合纤维方法.....	251
7.1.1	共混静电纺丝法.....	251
7.1.2	多喷头静电纺丝法.....	251
7.1.3	多层混合静电纺丝法.....	252
7.1.4	同轴共纺法.....	252
7.1.5	共混复合静电纺丝法.....	253

7.2	无机/高聚物纳米复合纤维.....	253
7.2.1	无机/高聚物纳米复合纤维的研究现状.....	253
7.2.2	无机/高聚物纳米复合纤维的制备.....	255
7.2.3	无机/高聚物纳米复合纤维种类.....	257
7.3	生物高分子基纳米复合纤维.....	279
7.3.1	生物高分子静电纺丝的研究现状.....	280
7.3.2	生物高分子基纳米复合纤维.....	290
7.4	高聚物/高聚物纳米复合纤维.....	299
第 8 章	静电纺丝纳米复合纤维的应用.....	314
8.1	生物医用材料.....	314
8.1.1	组织工程支架.....	314
8.1.2	药物传输.....	317
8.1.3	药物控释材料.....	319
8.1.4	纳米结构膜材料.....	320
8.1.5	天然绷带材料.....	321
8.1.6	医用口罩等过滤材料.....	322
8.2	生物传感器.....	324
8.3	复合增强材料.....	324
8.4	高效过滤.....	325
8.5	纳米管和纳米纤维的模板.....	326
8.6	防护服.....	330
8.7	纳米电子装置.....	331
8.8	光催化敏化材料.....	332
8.9	电静纺丝技术存在的问题及展望.....	332
第 3 编	聚合物/无机半导体纳米纤维的制备及其光学性能研究.....	337
第 9 章	聚对苯乙炔/二氧化钛纳米纤维的制备及性能研究.....	337
9.1	概述.....	337
9.2	单体和聚合物的制备.....	339

9.2.1	聚对苯乙炔的制备.....	339
9.3	聚对苯乙炔/二氧化钛纳米纤维制备.....	341
9.3.1	纳米二氧化钛的制备.....	341
9.3.2	纺丝溶液的制备.....	342
9.3.3	高压静电纺丝.....	342
9.3.4	复合/非复合聚合物/TiO ₂ 纳米纤维的表征	344
9.4	结果与讨论.....	344
9.4.1	影响PPV纤维制备和性能的因素.....	344
9.4.2	PPV/二氧化钛纳米复合纤维的性能研究	349
9.5	结论.....	356
第 10 章	PVP/PVA/CdS纳米纤维的制备及光电性能研究	361
10.1	概述.....	361
10.2	制备和表征.....	362
10.2.1	试剂.....	362
10.2.2	PPV/PVA/CdS纳米复合纤维的制备	363
10.2.3	PPV/PVA/CdS纳米复合纤维的表征	365
10.3	结果与讨论.....	365
10.4	结论.....	374
第 11 章	影响PVA/CuS纳米复合纤维制备的因素.....	378
11.1	概述.....	378
11.2	实验部分.....	379
11.2.1	材料.....	379
11.2.2	各种纺丝溶液和纳米纤维的制备过程	379
11.2.3	表征手段.....	380
11.3	结果与讨论.....	380
11.3.1	电纺溶液的性质对PVA/CuS纤维的影响.....	380
11.3.2	应用电压对复合纤维的影响	382
11.3.3	接收距离对纤维的影响.....	383

目 录

11.3.4 硫化铜的含量对纤维形态的影响	384
11.4 结论	386

第 1 编 纤维增强复合材料

第 1 章 增强纤维

1.1 碳纤维

1.1.1 碳纤维简介

碳纤维(carbon fiber/CF)是由有机纤维经过一系列热处理转化而成的含碳量在 90%以上的纤维材料。

生产碳纤维所用的有机纤维叫碳纤维原丝。将碳纤维原丝在一定温度下,经过一定时间的预氧化、炭化和石墨化处理等过程,而制得不同等级的碳纤维。

碳纤维具有元素碳的各种优良性能,如比重小、耐热性好、热膨胀系数小、导热系数大、耐腐蚀性和良好的导电性及振动阻尼性等。同时,它又具有纤维般的柔曲性,可进行编织加工和缠绕成型。碳纤维的密度在 $1.5\sim 2.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间,力学性能和热膨胀系数具有各向异性的特点。碳纤维具有良好的导电性,良好的耐磨性、润滑性、耐热性、耐低温性、耐油性以及抗辐射性,此外还具有吸收有毒气体和减速中子等特点。因此,碳纤维是先进复合材料用的优异增强材料。

碳纤维的最优良的性能是比强度和比模量高过一般的增强纤维。特别是在 $2\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上高温惰性环境中,碳纤维是唯一强度不下降的物质,这是金属及其合金所无法比拟的。

碳纤维是制造高级复合材料的主要骨架材料之一,与树脂形成复合材料的比模量比钢和铝合金高 5 倍左右,而比强度也高 3~4 倍。因此碳纤维复合材料不仅在宇航(航空、航天)、文体休闲用品

及一般产业等三大领域中得到广泛应用,而且在核电站、超导材料、悬浮列车和机器人制造等方面得到应用。

1.1.2 碳纤维种类

碳纤维根据生产原丝的原料不同,分为三种,见表(1-1):

(1)沥青基碳纤维

是以煤焦油沥青、石油沥青或合成沥青为原料,经过提纯加工后得到中间相沥青,再纺制生产碳纤维所用的原丝,此法生产的通用级碳纤维大多数为非晶态结构,也就决定了其品质较低,拉伸强度、杨氏模量低,断料生产小,总体性能较差,但其成本也较低,此法生产的碳纤维的产量处于第二位。高性能沥青基碳纤维由于其所用原料和加工工艺的不同,也具有较好的性能,具有高模量、高密度、高热导率和电导率。

(2)黏胶基碳纤维

它是以黏胶纤维为原丝而生产的碳纤维。此法生产的产品品质高于沥青基碳纤维,属于中档产品,主要用于耐烧蚀材料和隔热材料,民用方面可用做电热产品和活性吸附产品。前苏联是该纤维生产的大国。

(3)聚丙烯腈基碳纤维

它是以聚丙烯腈纤维为原丝生产的碳纤维。其品质是三种之中最好的,产量也是最高的。目前日本的东丽公司是这一技术的代表,属于国际领先水平。

表 1-1 碳纤维分类

序号	按原料划分	按加工工序划分	备注
(1)	沥青基碳纤维	预氧化纤维	
(2)	黏胶基碳纤维	碳纤维	
(3)	聚丙烯腈基碳纤维	石墨纤维	

由于生产聚丙烯腈原丝所用的溶剂不同,该法又按溶剂分为许多不同的工艺路线。

根据使用要求和热处理的温度不同,碳纤维又分为:

- (1) 预氧化纤维 (耐燃纤维, $300\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- (2) 碳纤维 ($1\,000\sim 1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 含碳量为 $90\%\sim 95\%$);
- (3) 石墨纤维 ($2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 含碳量高达 99% 以上)。

1.1.3 碳纤维表征技术的研究现状

1.1.3.1 碳纤维的表面结构与性能的表面

(1)表面结构 扫描电子显微镜(SEM)、扫描隧道电镜(STM)、透射电子显微镜(TEM)是目前国际上强有效的几种表面分析技术。其中 SEM 是最常用于研究碳纤维表面形貌的方法之一,它可以比较直观地反映出处理前后碳纤维表面形貌的变化,丝束间以及丝束内各丝条被处理的均匀程度,以及不同的处理程度对于碳纤维表面形貌的影响等。而 STM 不仅具有原子鉴别能力,而且能够分析碳纤维表面 60 nm 以内,直径为 $0.6\sim 1.1\text{ nm}$ 超微孔。利用 STM 发现,当碳纤维的表面石墨层片边缘大面积氧化时,其复合材料的剪切性能最优,这与边缘活性点的数量有关,边缘活性点使凹凸的表面更利于与基体契合。Donnet 及同事用 STM 观察等离子氧化和阳极氧化处理的碳纤维,表明电化学处理可提供适度氧化,且不改变碳纤维的表面形态,而是大大提高碳纤维表面的反应性。进一步研究发现,电化学氧化大都优先发生在石墨晶粒的边缘位置上,其微结构与用 STM 观察到的低温炭化碳纤维的微结构相似,而等离子体处理则是碳纤维表面整体降解。TEM 较之于扫描电镜虽具有较高的分辨率,但是由于它制样比较繁杂,需用 OsO_4 染色,并用微胶囊包埋做成超薄切片,才能获得较好的测试结果,所以使用得少些。

(2)微结构 对于碳纤维微结构的研究,一般主要研究其孔隙率、表面积和活性比表面积 (ASA)。BET(Brunauer-Emmett-Teller)法是最常用于测量碳纤维孔隙率和表面积的方法,它是根据朗格谬尔

(Langmuir)单分子层吸附理论,随着压力的提高,被吸附分子覆盖的固体表面逐渐扩大,最终在整个表面形成吸附质的单分子层,再根据单分子层的吸附用量,即可求得吸附剂的比表面积。BET法测定所用的吸附气体,常用的有液氮、二氧化碳和氩等。用于测量碳纤维的孔洞分布的方法还有压汞法、小角X散射法(SAXS)等。活性比表面积(ASA)测量法比较成熟。X光衍射法可用于研究处理前后碳纤维中结晶结构的变化。

(3)浸润性能与表面能 碳纤维经表面处理之后表面能增加,使其表面呈现亲水性,显著改变了碳纤维与树脂之间的润湿性,纤维与树脂的接触角减小。可使用浸润仪用动态毛吸法测定接触角、纤维表面能和表面张力。

1.1.3.2 碳纤维表面的官能团

目前,关于碳纤维表面官能团的分析方法主要有以下几种:碱滴定中和法;标识探针法;傅立叶变换红外光谱衰减全反射法(FTIR-ATR);X射线光电子能谱法(XPS)。这些方法中,XPS被国际上公认为碳纤维表面结构分析的权威方法。

1.1.3.3 碳纤维复合材料的界面性能

界面强度的表征一直是复合材料研究领域里十分活跃的课题。目前,表征复合材料界面强度的方法可分为三类:复合材料宏观实验、微复合材料实验和复合材料原位(微观)实验等方法。

宏观实验方法包括层间剪切(短梁剪切)、横向(或偏轴)拉伸、导槽剪切、Iosipescu剪切和圆筒扭转等。这些实验方法都是界面、基体甚至纤维的共同破坏的复合材料宏观实验。得到的强度都依赖于纤维、基体的体积含量、分布及其性质以及复合材料中孔隙及缺陷的含量与分布。Judd的研究表明:孔隙率每增加1%,短梁剪切强度便下降7%;横向拉伸强度对孔隙及缺陷则更加敏感。因

此, 这些方法被称为间接法。扭辫分析 (TBA) 是在扭摆动态力学测量方法基础上发展起来的一种半微量动态力学方法。主要是用来研究树脂固化的过程、结构、分子运动与动态力学谱的关系等。扭辫分析的试样是复合材料, 它的动态力学图谱上, 在基体的内耗主转变峰高温一侧有一个界面内耗峰, 它反映着复合材料承受连续周期负荷时, 纤维-基体界面上发生的能量耗散, 若粘接不良, 则此能量耗散大。它的变化直接反映了界面力学状态的改变, 因此, TBA 是表征表面处理好坏的一种较为灵敏的方法。

微复合材料实验包括临界纤维长度、单纤维拔出等方法。它能直接定量或半定量测出界面剪切强度, 并且有些实验值已被用于复合材料宏观设计和估算损伤残余刚度及寿命的研究等方面。但是由于样品制备及实验技术的复杂性和微观力学模型的简化等因素, 使得各种方法测得的界面强度值相差较大。

复合材料原位实验包括微脱粘和单纤维顶出方法。它们的基本原理是在光学显微镜下借助于精密定位机构, 由金刚石探针针对复合材料试件中选定的单根纤维施加轴向压力, 得到受压纤维端部与周围基体发生界面微脱粘或顶出时的轴向压力。然后通过有限元分析可得到界面剪切强度。该方法测得的强度值同样随模型的应用而相差较大。

1.1.4 国内外研究现状

早在 20 世纪 80 年代初发达国家已开始进行化纤产业的结构调整, 把投资重点由传统化纤转向高科技化纤, 尤其是美国和日本的高科技纤维已处于垄断地位, 为其经济的高速健康发展和产业的更新换代及实现国防的现代化起到了积极的推动作用。

1992 年, 航空应用中对碳纤维的需求开始有所减少, 主要是受到了商业飞机业衰退的影响, 但是在 1995 年初有得到了迅速的恢