

王煦漫 王琛 张彩宁 ©编著

Materials Science

高等学校教材 · 材料科学与工程

高分子纳米复合材料

GAOFENZINAMI
FUHECAILIAO

西北工业大学出版社

GAOFENZI NAMI FUHE CAILIAO

高分子纳米复合材料

王煦漫 王 琛 张彩宁 编著

西北工业大学出版社

【内容简介】 根据教育部拓宽专业知识面的指导思想,本教材从高分子复合材料、纳米材料和高分子纳米复合材料三方面,综述高分子纳米复合材料的理论基础、性能及应用领域,既阐述该复合材料的制备及相关原理,又列举大量实例。本教材共分七章,即绪论(第一章)、高分子复合材料(第二章)、纳米材料与纳米科技(第三章)、纳米材料制备方法(第四章)、纳米塑料(第五章)、其他纳米复合材料(第六章)以及纳米材料测试技术(第七章)。

本教材可供高等院校材料科学与工程专业(尤其是高分子材料、复合材料及纳米材料方向)的专科生、本科生及硕士生选用,也可供相关领域的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子纳米复合材料/王煦漫,王琛,张彩宁编著. —西安:西北工业大学出版社,2017.8
ISBN 978-7-5612-5537-7

I. ①高… II. ①王… ②王… ③张… III. ①纳米材料—复合材料—高等学校—教材 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 201802 号

策划编辑:季 强

责任编辑:胡莉巾

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印刷者:陕西富平万象印务有限责任公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:11.625

字 数:279 千字

版 次:2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

定 价:28.00 元

前 言

材料是人类进步的里程碑,是人类一切生产和生活水平提高的物质基础。复合材料是现代科学技术发展起来的具有广阔前景的一类材料。高分子复合材料是以聚合物为基体,与多种增强材料或填充材料复合而成的多组分、多相的复合材料,具有优异的力学性能和其他性能,是一种具有广阔发展前景的材料。纳米科技是 21 世纪最富有活力的新兴科技,它将对社会进步、经济振兴产生深远的影响。纳米材料是纳米科技领域的重要组成部分,高分子纳米复合材料则是纳米材料领域发展最迅速、应用前景最广阔的材料。

关于高分子纳米复合材料的书籍很少,笔者在总结国内外最新科学研究成果的基础上,结合本科生专业教学的需求,编写本教材。

本教材首先介绍高分子复合材料的概况及重要品种;接着介绍纳米材料和纳米科技的概念、特性、应用领域及各种纳米材料的制备方法;最后介绍高分子纳米复合材料的研究和应用的进展以及测试技术,其中重点介绍纳米塑料的制备及性能以及纳米复合橡胶、纳米复合纤维、纳米复合胶黏剂、纳米复合涂料和纳米复合生物材料的研究概况。

本教材共分七章。其中,第一章至第三章由王琛编写,第四章和第七章由张彩宁编写,第五章和第六章由王煦漫编写。全书由王煦漫统稿。

笔者衷心感谢西安工程大学教务处给予的经费资助,同时对关心和支持本教材编写的有关人士表示最诚挚的谢意。

由于高分子纳米复合材料内容繁多、研究成果日新月异,加之笔者学识有限,书中难免有疏漏或不妥之处,恳请读者批评指正。

编著者

2017 年 5 月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 复合材料概述	1
1.2 复合材料的发展概况、应用及展望	4
思考题	7
第二章 高分子复合材料	8
2.1 高分子复合材料概述	8
2.2 填充改性复合材料	9
2.3 纤维增强复合材料	17
2.4 聚合物共混物	26
2.5 复合材料的界面	29
思考题	34
第三章 纳米材料与纳米科技	35
3.1 纳米材料	35
3.2 纳米科技概述	42
3.3 纳米科技的应用及展望	46
思考题	52
第四章 纳米材料制备方法	53
4.1 纳米材料制备概述	53
4.2 0维纳米材料的制备	56
4.3 1维纳米材料的制备	67
4.4 2维纳米材料的制备	79
4.5 3维纳米材料的制备	85
4.6 纳米复合材料的制备	87
4.7 纳米材料制备方法展望	95
思考题	95

第五章 纳米塑料	97
5.1 纳米塑料概述	97
5.2 纳米通用塑料	110
5.3 纳米工程塑料	119
5.4 纳米功能塑料	134
5.5 纳米塑料展望	144
思考题	144
第六章 其他纳米复合材料	145
6.1 纳米复合橡胶	145
6.2 纳米复合纤维	148
6.3 纳米复合涂料	153
6.4 纳米复合胶黏剂	156
6.5 纳米复合生物材料	159
思考题	165
第七章 纳米材料测试技术	166
7.1 纳米材料测试技术概述	166
7.2 纳米材料的尺寸测试	167
7.3 纳米材料的形貌测试	173
7.4 纳米材料的物理化学特性分析测试	174
7.5 纳米材料特殊性能的测试	176
7.6 纳米材料测试技术展望	176
思考题	177
参考文献	178

第一章 绪 论

本章提要

复合材料对现代科学技术的发展,起着十分重要的作用。本章主要介绍复合材料的概念、分类、特性、发展概况以及应用情况等。

材料是人类社会进步的物质基础和先导,是人类进步的里程碑,材料反映人类认识自然和改造自然的能力。人类获得和使用材料有数千年的历史,每当出现一种划时代的新材料时,生产力就会获得一次巨大的发展,人类社会都会出现一次飞跃。

现代科学技术的发展更紧密地依赖于新材料的发展,同时也对材料提出了更高的要求,特别是航空、航天和海洋开发领域的发展对材料提出了越来越苛刻的要求。例如,火箭、航天飞机等空间飞行器的发动机和现代武器系统,要求材料具有质轻、高强、高韧、耐热、抗疲劳、抗氧化、抗腐蚀、吸波、隐身等特性。当前单一的金属、陶瓷、聚合物等材料虽然仍在不断地发展,但是这些材料由于其固有的局限性不能满足现代科学技术发展的需要。

由于复合材料具有比强度和比模量高,化学稳定性优良,减摩、耐磨、自润滑性好,耐热性高,韧性和抗热冲击性高,导电和导热性优良等特点,得到了各国的高度重视。有些经过特殊设计的复合材料还具有耐烧蚀性、耐辐射性、耐蠕变性以及特殊的光、电、磁等性能。这些优良的特性使复合材料能满足现代科学技术发展的需要,使其在工农业、国防及日常生活等领域得到了广泛的应用。

1.1 复合材料概述

1.1.1 复合材料的概念

按照国际标准化组织的定义,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。

复合材料的各组成材料虽然保持其相对独立性,但复合材料的性能却不是组成材料性能的简单加合,而是有较大改进。在复合材料中,通常一相为连续相,称为基体;另一相为分散相,称为增强相(增强体),分散相可以是增强纤维,也可以是颗粒状或弥散的填充剂或聚合物。分散相以独立的形态分布在连续相中,两相之间存在着相界面。

1.1.2 复合材料的命名

复合材料通常是按照增强体或基体的名称来命名的,一般有以下 3 种情况。

(1)强调基体时以基体材料的名称为主,如高分子复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料等。

(2)强调增强体时以增强体材料的名称为主,如玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料、陶瓷颗粒增强复合材料等。

(3)基体材料名称与增强体材料名称并用,这种命名方法常用来表示某一种具体的复合材料,习惯上把增强体材料的名称放在前面,基体材料的名称放在后面,如玻璃纤维增强环氧聚合物复合材料,简称为玻璃纤维环氧聚合物复合材料或玻璃纤维环氧。

1.1.3 复合材料的分类

材料的分类方法较多,如按材料的化学性质、物理性质和用途分类等。按物理性质分类,有绝缘材料、磁性材料、透光材料、半导体材料和导电材料等;按用途分类,有航空材料、电工材料、建筑材料和包装材料等。目前,复合材料常见的分类方法有下述5种。

1.按基体材料类型分类

(1)高分子复合材料:以有机聚合物(主要为热固性聚合物、热塑性聚合物)为基体制成的复合材料。

(2)金属基复合材料:以金属为基体制成的复合材料,如铝基复合材料、铁基复合材料等。

(3)无机非金属基复合材料:以陶瓷材料(也包括玻璃和水泥)为基体制成的复合材料。

2.按增强体材料种类分类

(1)玻璃纤维复合材料。

(2)碳纤维复合材料。

(3)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。

(4)金属纤维(如钨丝、不锈钢丝等)复合材料。

(5)陶瓷纤维(如氧化铝纤维、碳化硅纤维、硼纤维等)复合材料。

用两种或两种以上的纤维增强同一基体制成的复合材料称为混杂复合材料。混杂复合材料可以看成是两种或多种纤维复合材料相互复合得到的,即“复合材料的复合材料”。

3.按增强材料形态分类

(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。

4.按用途分类

(1)结构复合材料:主要用于承力和次承力结构,要求其质量轻、强度和刚度高,且能耐受一定温度,在某种情况下还要求有热膨胀系数小、绝热性能好或耐介质腐蚀等性能。

(2)功能复合材料:具有除力学性能以外其他性能的复合材料,即具有各种电学性能、磁学性能、光学性能、声学性能、摩擦性能、阻尼性能以及化学分离性能等的复合材料。

5.按性能分类

(1)普通复合材料:普通玻璃、合成或天然纤维增强的复合材料,如玻璃钢、钢筋混凝土等。

(2)先进复合材料:高性能增强剂(碳、硼、氧化铝、SiC 纤维及晶须等)增强高温聚合物、金属、陶瓷和碳(石墨)等复合材料。先进复合材料的比强度和比刚度应分别超过 $400 \text{ MPa}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 和 $40 \text{ GPa}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 。

1.1.4 复合材料的特性

复合材料既保留原组成材料的重要特色,又通过复合效应获得原组分所不具备的性能。可以通过材料设计使各组分的性能互相补充并彼此关联,从而获得更优越的性能。复合材料与一般材料的简单混合有本质区别。

总的来说,复合材料具有以下特性。

1. 比强度和比模量高

复合材料最突出的特点是比强度与比模量高。比强度是拉伸强度与密度之比,比强度高的材料能够承受高的应力;比模量是弹性模量与密度之比,比模量高说明材料质轻且刚性大。由表 1-1 可以看出,碳纤维/环氧复合材料的比强度约为钢的 7 倍,铝合金的 6 倍,钛合金的 5.5 倍,其比模量约为钢、铝和钛的 4 倍。

表 1-1 复合材料与金属材料的性能比较

材 料	密度 10^3 kg/m^3	拉伸强度 GPa	弹性模量 10^2 GPa	比强度 $10^5 \text{ N} \cdot \text{m/kg}$	比模量 $10^7 \text{ N} \cdot \text{m/kg}$
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/环氧复合材料	1.45	1.5	1.4	1.03	0.97
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

2. 抗疲劳性能优良

复合材料的另一突出优点便是具有优良的抗疲劳性能。抗疲劳性能好的原因主要是复合材料基体中分布着大量纤维,疲劳产生的裂纹的扩展常常经历非常复杂和曲折的路径。其疲劳破坏是从纤维的薄弱环节开始,逐步扩展到界面上的,破坏前有明显的前兆。因此,纤维复合材料的疲劳强度比较高。一般金属材料的疲劳强度极限是其拉伸强度的 $30\% \sim 50\%$,而碳纤维复合材料的疲劳强度是其拉伸强度的 $70\% \sim 80\%$ 。

3. 良好的过载安全性

在纤维复合材料中,由于有大量独立的纤维,在 1 cm^2 面积上的纤维数少则几千根,多则数万根。当过载时,复合材料中即使有少量纤维断裂,载荷仍会迅速重新分配到未被破坏的纤维上,不至于造成构件在瞬间完全丧失承载能力而断裂,而仍能安全使用一段时间。

4. 具有可设计性

复合材料性能的可设计性是指通过改变纤维、基体的种类及体积分数、纤维的排列方向以及铺层次序等就可以满足复合材料结构与性能的各种设计要求。例如,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、减轻质量的目的。对于具有耐腐蚀性能要求的产品,可选用耐腐蚀性能好的基体聚合物和增强材料。

5. 良好的加工性能

可采用手糊成型、模压成型、缠绕成型、注射成型和拉挤成型等成型方法将复合材料制成各种形状的产品。这些方法能满足各种类型制品的制造需要,特别适合大尺寸、形状复杂、数量少的制品的制造。

1.2 复合材料的发展概况、应用及展望

1.2.1 复合材料的发展概况

自然界中存在许多天然的复合材料。例如树木和竹子是纤维素和木质素的复合体,动物骨骼则由无机磷酸盐和蛋白质胶原复合而成。人类很早就接触和使用各种天然复合材料,并仿效自然界制作复合材料。例如早在 6 000 多年前,我国陕西西安半坡人就懂得用草梗和泥筑墙;5 000 年前,中东地区的人就会使用芦苇增强沥青造船;古埃及人修建金字塔时,用石灰、火山灰等作胶黏剂,混和砂石等作砌料,这是最早、最原始的颗粒增强复合材料。但是,这些复合材料都取材于天然材料,对复合材料还处于不自觉的感性认识阶段。

现代复合材料始于 20 世纪 40 年代,其标志性事件为 1942 年玻璃纤维增强聚酯聚合物复合材料被美国用于制造飞机构件。随着玻璃纤维和合成聚合物的大量商品化生产,纤维复合材料发展成为具有工程意义的材料,同时人们相应地开展了与之有关的研究、设计工作,可以认为这是现代复合材料的开始。1940—1960 年这 20 年,是玻璃纤维增强塑料时代,被认为是复合材料发展的第一代。1960—1980 年这 20 年,则是先进复合材料的发展时期:1965 年英国研制出碳纤维,1971 年美国杜邦公司开发出 Kevlar-49,1975 年先进复合材料“碳纤维增强环氧聚合物复合材料”及“Kevlar 纤维增强环氧聚合物复合材料”已用于飞机、火箭的主承力件上。这一时期被称为复合材料发展的第二代。1980—1990 年这 10 年,是纤维增强金属基复合材料的时代,其中以铝基复合材料的应用最为广泛。这一时期是复合材料发展的第三代。1990 年至今则被认为是复合材料发展的第四代,期间主要发展多功能复合材料,如机敏、智能复合材料和梯度功能材料等。随着新型复合材料的不断涌现,复合材料不仅应用在导弹、火箭、人造卫星等尖端技术领域中,而且也应用到工业、农业、医疗、体育和日常生活等各个部门。

航天航空技术的发展,对结构材料的比强度、比模量、韧性、耐热、抗环境能力和加工性能提出更高要求,促使高性能聚合物基先进复合材料的出现,之后又陆续出现金属基和陶瓷基先进复合材料。先进复合材料是指高强度、高弹性模量连续纤维形式增强的聚合物、金属或陶瓷基复合材料,主要有以下几类。

(1) 聚合物基先进复合材料。其增强体纤维有碳纤维、芳纶,或两者混杂使用;聚合物基体主要是固化体系为 120 ℃ 或 175 ℃ 的环氧聚合物,还有少量聚酰亚胺聚合物,可适应耐热性高达 250 ℃ 的要求。聚合物基高性能复合材料已用于制造军用和民用飞机的承力结构,近年来

又逐步进入其他工业领域。

(2)金属基先进复合材料。20世纪70年代末期发展了用高强度、高模量的耐热纤维与金属复合,特别是与轻金属复合而成的金属基复合材料,克服了高分子复合材料耐热性差和不导电、导热性低等不足。金属基复合材料具有金属基体的良导电和导热性;纤维增强体不仅提高了材料的强度和模量,而且降低了密度。此外,这种材料还具有耐疲劳、耐磨耗、高阻尼、不吸潮和热膨胀系数低等优点,已经广泛用作航空航天等尖端技术领域的结构材料。

(3)碳/碳复合材料。20世纪60年代用碳纤维或石墨纤维作为增强体,以可碳化或石墨化的聚合物浸渍,或用化学气相沉积碳作为基体,制成碳/碳复合材料。这种材料能在高温(可达 2700°C)下仍保持其强度、模量和耐烧蚀性,主要用以制造导弹尖锥、发动机喷管,以及航天飞机机翼的前缘部件等。

(4)陶瓷基先进复合材料。20世纪80年代开始逐渐发展陶瓷基复合材料,采用纤维补强陶瓷基体以提高韧性。其主要目标是用以制造燃气涡轮叶片和其他耐热部件,但仍在发展中。

1.2.2 复合材料的应用

由于复合材料具有质量轻、强度高、加工成型方便、弹性优良、耐化学腐蚀和耐候性好等特点,已逐步取代木材及金属合金,广泛应用于航空航天、交通运输、建筑工业和日常生活等众多领域。

1. 在航空航天中的应用

由于复合材料热稳定性好,比强度、比刚度高,可用于制造飞机机翼和前机身、卫星天线及其支撑结构、太阳能电池翼和外壳、大型运载火箭的壳体、发动机壳体以及航天飞机结构件等。如美国的F-22战斗机机身的55%采用高强度、低质量的复合材料。直升机旋翼桨叶采用复合材料不但可减轻质量,还可大大延长疲劳寿命。航天工业上应用复合材料可增加载重或提高火箭的射程。如玻璃纤维缠绕固体火箭发动机壳体大大减轻了火箭质量;美国“北极星A-3”导弹中复合材料结构质量比原金属结构质量减轻50%~60%,用芳纶纤维代替玻璃纤维,又使“三叉戟”导弹结构减轻35%以上,使其射程增加500 km。

2. 在交通运输中的应用

复合材料由于具有特殊的振动阻尼特性,可减振、降低噪声且抗疲劳性能好,损伤后易修理,便于整体成型,故可用于制造车身、受力构件、传动轴、发动机架及其内部构件。高速列车的车头驾驶室外壳、厢内壳及许多装饰件都已采用复合材料。

船舶和近海工程主要利用复合材料轻质高强、防腐性能好、维护费用低等优点。应用的船舶种类包括渔船、游艇、高速艇、扫雷艇等。近海工程包括在港口建设工程和海洋工程(如海洋钻井、海洋采油)上的应用。

3. 在建筑工业中的应用

复合材料在建筑工业上可作为结构材料、装饰材料、功能材料以及用来制造各种卫生洁具和水箱等。主要用其来制造用作承载结构的柱、桁架、梁、屋面板、楼板、各种装饰板、大型浮雕及工艺美术雕塑等。由于价格的原因,多采用玻璃纤维复合材料。

4. 在日常生活中的应用

在医疗方面,复合材料可用于制造人工心脏、人工肺及人工血管等。此外,在复合材料牙齿,复合材料骨骼及用于创伤外科的复合材料呼吸器、支架、假肢、人工肌肉、人工皮肤等的应

用上均有成功事例。

在体育用品方面,复合材料可用于制造赛艇、冲浪板等;球类运动器材如网球拍、羽毛球拍及垒球棒、篮球架的篮板等都可用复合材料制造;冰雪运动中有复合材料滑雪板、滑雪杖、雪橇、冰球棒等;跳高运动用的撑杆、射箭运动的弓和箭等也都选用复合材料代替传统的竹、木及金属材料。

在娱乐设施中,复合材料已大量用于游乐车、游乐船、水上滑梯、速滑车、碰碰车和儿童滑梯等产品,这些产品充分发挥了玻璃钢质量轻、强度高、耐水、耐磨、耐撞、色泽鲜艳、产品美观及制造方便等特点。目前国内各大公园及各游乐场的娱乐设施,都已基本上用玻璃钢代替了传统材料。复合材料钓鱼竿也是娱乐器材中的大宗产品,它主要分为玻璃钢钓鱼竿和碳纤维复合材料钓鱼竿两类。其最大优点是强度高、质量轻、可收缩、携带方便和造型美观等。

1.2.3 复合材料的展望

复合材料是一门新兴的材料学科,其理论体系日趋完善与成熟,新的复合材料也不断被开发出来。现代科学技术的发展迫切需要研制与开发出性能更高、适用性更强的复合材料。与材料学科的其他领域相比,复合材料具有明显的优势与特色,因此未来的复合材料必然会开拓出更多的新领域。比较引人注目的新材料主要有功能复合材料、多功能复合材料、机敏复合材料、智能复合材料、纳米复合材料和仿生复合材料等。

1. 功能复合材料

现有的功能复合材料已有不少品种得到应用,但从发展的眼光看还远远不够。功能复合材料涉及范围非常宽。在电功能方面有导电、超导、绝缘、吸波(电磁波)、半导体、屏蔽或透过电磁波、压电与电致伸缩等;在磁功能方面有永磁、软磁、磁屏蔽和磁致伸缩等;在光功能方面有透光、选择滤光、光致变色、光致发光、抗激光、X射线屏蔽和透X光等;在声学功能方面有吸声、抗声呐等;在热功能方面有导热、绝热与隔热、耐烧蚀、阻燃、热辐射等;在机械功能方面有阻尼减振、自润滑、耐磨、密封、防弹装甲等;在化学功能方面有选择吸附和分离、抗腐蚀等;其他不一一列举。在上述各种功能中,复合材料均能够作为主要材料或作为必要的辅助材料而发挥作用。可以预言,不久的将来会出现功能复合材料与结构复合材料并驾齐驱的局面。

2. 多功能复合材料

多功能复合材料是功能复合材料的进一步发展,充分体现了成分多元化与自由度、成分与组织的可设计性。多功能复合材料可以是多种功能之间的复合,也可以是力学性能与物理性能的复合。例如军用飞机自我保护的隐身功能,将机壳的吸收电磁波与高强度密切结合,兼有吸收电磁波、红外线等功能。

3. 机敏复合材料

机敏复合材料包含传感功能材料与执行功能材料。传感功能材料感受外部环境,对执行功能材料发出命令;执行功能材料主动响应,做到材料的自诊断、自适应、自修复。机敏复合材料有希望得到应用的领域有国防尖端技术、建筑、交通运输、水利、医疗卫生、海洋渔业等。使用机敏复合材料能够节省能源、减少污染、提高安全性。

4. 智能复合材料

智能复合材料是功能复合材料的高级形式。它在机敏复合材料的基础上加上自决策能力。该类材料具有人工智能系统,可对外部信息详细分析、做出决策,并指挥执行材料做出优

化动作。智能复合材料的传感部分与执行部分具有高的灵敏度、精确度和响应速度。这样就对材料的传感部分和执行部分的灵敏度、精确度和响应速度提出更高的要求。尽管难度很大但具有重要的意义。

5. 纳米复合材料

当材料尺寸进入纳米尺度范围(1~100 nm)时,材料会产生纳米效应,如表面与界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等。如果能将这些纳米材料分散在某种基体之中构成纳米复合材料,则可发挥其特殊效应,从而使纳米复合材料不仅具有优良的力学性质而且会产生光学、非线性光学、光化学和电学的功能作用。目前纳米复合材料已成为材料研究的热点。

6. 仿生复合材料

天然的生物材料基本上是复合材料。仔细分析这些复合材料可以发现,它们的组成结构、排列分布非常合理。例如,竹子以管式纤维构成,外密内疏,并呈正反螺旋形排列,成为长期使用的优良天然材料。又如,贝壳由无机质成分与有机质成分呈层状交替叠层而成,既具有很高的强度又有很好的韧性。这些都是生物在长期进化演变中形成的优化结构形式。大量的生物体以各种形式的组合来适应自然环境的考验,优胜劣汰,为人类提供了学习借鉴的途径。为此,可以通过系统分析和比较,吸取有用的规律并形成概念,将从生物材料学习到的知识与材料科学的理论和手段结合起来进行新型材料的设计与制造,因此逐步形成新的研究领域——仿生复合材料。

思 考 题

1. 试述复合材料的概念。
2. 复合材料如何分类?
3. 试举例说明复合材料的特性。
4. 试述复合材料的发展历史及未来发展趋势。
5. 复合材料有哪些应用领域?试举例说明。

第二章 高分子复合材料

本章提要

高分子复合材料是复合材料最重要的类型,在建筑、化学、交通运输、机械电器、电子工业、医疗以及国防等领域都得到了广泛应用。本章分别介绍高分子复合材料的概念及分类,填充改性复合材料、纤维增强复合材料和聚合物共混物的组成、性能及制备方法,以及复合材料的界面特性和界面作用理论等。

2.1 高分子复合材料概述

2.1.1 高分子复合材料的概念

高分子复合材料是以有机聚合物为基体,以颗粒状、片状或纤维类增强材料为分散相的复合材料。

高分子复合材料可分为填充改性复合材料、纤维增强复合材料和聚合物共混物三大类。其中,纤维增强复合材料是目前技术比较成熟且应用最为广泛的一类复合材料。这种材料是用短切或连续纤维及其织物增强热固性或热塑性聚合物基体经复合而成的。

2.1.2 高分子复合材料的发展史

高分子复合材料最早于1932年在美国出现。1940年又以手糊成型方法制成了玻璃纤维增强聚酯的军用飞机的雷达罩。其后不久,美国莱特空军发展中心设计制造了一架以玻璃纤维增强树脂为机身和机翼的飞机,并于1944年3月在莱特-帕特空军基地试飞成功。从此纤维增强复合材料开始受到军界和工程界的注意。1950年真空袋和压力袋成型工艺研究成功,并制成直升飞机的螺旋桨。20世纪60年代美国利用纤维缠绕技术,制造出北极星、土星等大型固体火箭发动机的壳体,为航天技术开辟了实现轻质高强结构的最佳途径。在此期间,玻璃纤维-聚酯树脂喷射成型技术得到了应用,使手糊工艺的质量和生产效率大为提高。

20世纪70年代,复合材料的研究突破了仅仅采用玻璃纤维增强树脂的局限。人们一方面不断开辟玻纤-树脂复合材料的新用途,同时也发现,这类复合材料的比刚度不能满足要求很高的尖端技术的需求,因而开发了一批如碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、硼纤维、芳纶纤维等高性能增强材料,并使用高性能聚合物、金属与陶瓷为基体,制成了先进复合材料。这种先进复合材料具有比玻璃纤维复合材料更好的性能,是应用于飞机、火箭、卫星和飞船等航空航天飞行器的理想材料。

2.1.3 高分子复合材料的结构

复合材料由分散相、连续相以及它们之间的界面共三部分构成。增强体和基体是根据组成的物理、化学性质和在最终复合材料中的形态来区分的。连续相就是基体相,是可包围增强相并相对较软和韧的贯连材料。分散相则以独立的形态分布在连续相中,可以是细丝(连续的或短切的)、薄片或颗粒状等形状,具有较高的强度、模量、硬度,在复合材料承受外加载荷时是主要承载相,因此又称为增强相或增强体。位于增强相和基体相之间并使两相彼此相连的、化学成分和力学性质与相邻两相有明显区别、能够在相邻两相间起传递载荷作用的区域,称为复合材料的界面。复合材料中界面层的厚度通常在亚微米级以下,但界面层的总面积很大,且复合材料的界面特征对复合材料的性能、破坏行为及应用效能有很大影响。

2.2 填充改性复合材料

2.2.1 填充改性复合材料概述

填充改性复合材料是以聚合物为基体,添加颗粒状、纤维状或片状填充剂的复合材料。

在塑料、橡胶等聚合物的加工过程中,常加入一定量的填充剂。人们在聚合物中添加填充剂有时只是为了降低成本,但也有很多时候是为了改善聚合物的性能。由于填充剂大多是无机物,所以填充改性涉及有机高分子材料与无机物在性能上的差异与互补,这就为填充改性提供了广阔应用空间。

在填充改性复合材料中,炭黑对橡胶的填充补强是最为卓越的范例。正是这一补强体系促进了橡胶工业的发展。在塑料改性中使用矿物填充剂作为填充剂,不仅可以显著降低塑料制品的原材料成本,而且可以有效地改善塑料的性能。随着新型改性填充剂、复合填充剂的出现,填充剂已被认为是一种功能性添加剂,在改性塑料的生产过程中占有十分重要的地位。涂料与胶黏剂行业也经常使用填充剂,以改善其使用性能和施工性能。

2.2.2 填充剂对复合材料性能的影响

1. 填充剂对复合材料力学性能的影响

(1)弹性模量。填充剂的加入使填充聚合物的弹性模量增大,这主要是因为填充剂的模量比聚合物的模量大很多。一般来说,窄分布的大颗粒填充剂引起的填充体系的弹性模量的增加幅度较小,而当填充剂颗粒为片状或纤维状时,填充体系的弹性模量显著增大。

(2)拉伸强度和伸长率。在复合材料中填充剂为分散相,被分割在基体聚合物的连续相中,在受力截面上基体聚合物的面积小于纯聚合物构成的材料的面积,所以填充塑料的拉伸强度较未填充体系可能有所下降。但如果经过表面处理,填充剂与基体聚合物的界面黏合良好,填充体系的拉伸强度可能会高于基体的拉伸强度。高长径比、高径厚比的纤维状或片状填充剂都能使复合材料的拉伸强度得到改善。因填充剂的存在,在受到拉伸应力时,填充体系断裂伸长率一般会有所下降,其主要原因是绝大多数填充剂本身是刚性的。但试验研究发现,当填充剂用量低于5%,而且填充剂的粒径很小时,填充聚合物的断裂伸长率有时比基体聚合物本身的断裂伸长率要高,这可能是低用量时填充剂的细小颗粒与基体一起移动的缘故。

(3)冲击强度。填充剂的加入往往使填充聚合物抗冲击性能下降。作为分散相的填充剂颗粒在基体中起到应力集中点的作用。一般来说,这些填充剂的颗粒是刚性的,不能在受力时变形,也不能终止裂纹或产生银纹吸收冲击能,因而会使填充聚合物的脆性增加。

(4)弯曲强度。对大多数填充剂来说,填充聚合物的弯曲强度都会随加入填充剂的质量分数增加而下降,其下降程度与基体聚合物是否为韧性聚合物及填充剂的几何形状有关,还与填充剂在基体中的分散情况及加工时的取向有关。径厚比大的填充剂(片状填充剂)或用偶联剂等表面处理剂处理过的填充剂,可使韧性聚合物的弯曲强度提高。另外,使填充剂在复合材料中取向的混合方法和加工工艺,是提高填充体系弯曲强度最有希望的途径。

此外,填充剂对复合材料的压缩强度、撕裂强度等力学性能,及其硬度、摩擦性能、热性能、光学性能、电磁性能等其他性能也都会带来一定影响。

2. 填充剂对复合材料化学性能的影响

主要是指填充剂的加入对复合材料耐化学腐蚀性、基体聚合物的降解性、交联性和燃烧性能(或阻燃性能)的影响。

(1)对复合材料耐化学腐蚀性的影响。聚合物具有优异的耐化学腐蚀性,其中以聚四氯乙烯塑料耐化学腐蚀性最强,其他种类的塑料对于酸、碱也具有良好的抗腐蚀性能。而许多无机矿物填充剂耐酸、碱性能并不强。填充剂的加入往往使材料的耐化学腐蚀性能下降。填充体系耐化学腐蚀性不仅与材料本身性质有关,还与填充剂在基体聚合物中的分散状态和被聚合物包覆情况、包覆层的厚度、填充量等有关。在填充剂被基体聚合物包覆良好的情况下,即使是不耐化学腐蚀的无机填充剂仍然可用于耐化学腐蚀的场合。

(2)对基体聚合物降解性、交联性的影响。填充剂本身一般不会对基体聚合物的降解、交联等起促进作用,但是填充剂中的杂质,即使是微量的,有时也会对基体聚合物的降解具有促进作用。试验证明,锰、铜、钒等金属的化合物对高分子化合物具有催化降解作用或在热固性聚合物成型时具有阻聚作用。因此在使用填充剂时,需要注意填充剂的纯度、杂质的含量。

(3)对基体聚合物燃烧性能的影响。聚合物为有机材料,是易燃物质,而无机填充剂一般是非燃性物质。多数情况下使用碳酸钙、滑石、高岭土、云母等无机填充剂都会使填充聚合物的可燃性下降。为了避免聚合物燃烧带来的危害,达到抑制、减轻火灾发生的目的,需加入专门用于阻燃的阻燃剂。如在进行塑料制品配方设计时,需添加一些无机阻燃剂,如氢氧化铝、氢氧化镁、二氧化锑等。

2.2.3 填充剂概述

填充剂种类繁多,可按多种方法分类。按化学成分,可分为无机类填充剂和有机类填充剂。其中无机填充剂包括碳酸盐类、硫酸盐类、金属氧化物类、金属粉类、金属氢氧化物类、含硅化合物类和碳素类等种类,有机填充剂包括木粉、果壳粉等。按来源填充剂可分为矿物填充剂、植物填充剂和合成填充剂。按外观形状可分为粉状、粒状、薄片状、纤维状和中空微球填充剂等类型。

1. 填充剂的作用

填充剂不仅能降低聚合物加工过程中原材料成本,而且可以利用不同种类填充剂所具有的独特物理、化学特性来改变聚合物基体的某些性能或赋予聚合物新的功能。填充剂在聚合物中主要有下述作用。

(1)降低成本。聚合物制品的总成本中,原材料的费用占了很高比例。因此在不影响制品使用性能的前提下,可加入廉价的填充剂,以降低原料费用,给企业创造更好的经济效益。

例如,塑料打包带如果使用纯聚丙烯,不仅功能大大过剩,而且各层相互咬合的摩擦力不够。采用碳酸钙填充改性,不仅可使聚丙烯打包带原材料费用下降近 50%,而且因其表面纹路清晰,打包后各层相互之间不会滑动,更有利于使用。

(2)增强作用。纳米级填充剂的表面具有很高活性,可与聚合物分子链结合,使基体形成交联结构。由此形成的填充剂交联点可起传递、分散应力的作用,提高产品的强度及硬度。

(3)提高热性能。无机填充剂的热性能远优于聚合物。因此在聚合物中加入这些填充剂后,可提高其热稳定性和耐热性。

(4)改善聚合物的化学性能。填充剂可改变聚合物的界面反应性、化学活性、耐水性、耐候性、阻燃性、耐油性和渗透性等。

(5)调节聚合物的流变性。在聚合物成型加工或施工过程中调节聚物流体的流变性能,如可塑度、黏性,可防止收缩,改进表面性能等。

(6)赋予聚合物功能性。使制品获得本身所不具备的某些特殊性能,如导电性、导热性、压电性、隔声性以及电磁波的吸收和对放射性的防护等。这些填充剂一般称为功能填充剂。

2. 常用的填充剂

(1)碳酸盐。碳酸盐类型的填充剂是聚合物填充剂中最重要的一类,包括碳酸钙、碳酸镁等,以碳酸钙最为常用。碳酸钙又可分为天然矿石磨碎而成的重质碳酸钙(简称重钙)和用化学法生产的轻质碳酸钙(简称轻钙)。

1)重质碳酸钙。可由天然碳酸钙矿物如方解石、大理石、白垩磨碎而成,粉碎方法有干法和湿法两种。现在使用的重质碳酸钙多用方解石为原料制备得到。

2)轻质碳酸钙。按粒度可以分成 3 种,通常把 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 粒径的称为微细碳酸钙,把 $0.02\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 粒径的称为超细碳酸钙,把粒径 $\leq 0.02\ \mu\text{m}$ 的称为超微细碳酸钙。上述数据指的仅仅是碳酸钙在结晶时形成的初生粒子尺寸,由于超细粒子的表面能很高,极易形成粒度较大的松散团聚体。

轻质碳酸钙比重质碳酸钙的纯度高,在同样用量下,填充轻质碳酸钙制品的表面划伤性和折弯白化性比填充重质碳酸钙的小。轻质碳酸钙的最大特点是有补强作用,可提高制品的冲击强度。为了改善碳酸钙与基体的相容性,提高制品的力学性能,需要对填充剂表面进行改性处理。通常把经过表面处理的碳酸钙称为活性碳酸钙(俗称白艳华)。粒径在 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下的碳酸钙经表面处理后,在橡胶和塑料中的分散性良好,制得的制品表面光泽度较高。

碳酸钙在塑料、橡胶等聚合物加工过程中得到广泛应用,主要在于其具有以下优点:价格低廉,是最便宜的填充剂;无毒、无刺激性;为白色,对其他颜色的干扰小,易着色;硬度低,对加工设备的磨损较小;耐热,热分解温度在 800°C 以上;无结晶水,易干燥。

在聚合物中加入碳酸钙,除降低成本外,还可起到以下作用:

- 1)提高制品的耐热性,如在聚丙烯中添加 40% 的碳酸钙,热变形温度可提高 20°C 左右;
- 2)改进塑料的散光性,起到遮光或消光的作用;
- 3)改善塑料制品的电镀性能或印刷性能;
- 4)减少塑料制品尺寸收缩率,提高尺寸稳定性。

此外,碳酸钙还可作为聚氯乙烯糊及不饱和聚酯的黏度调节剂。但是由于碳酸钙易被酸