

材料科学丛书

高性能聚合物基 复合材料

陶婉蓉 吴叙勤 张元民 编著

上海科学技术出版社

71.11
57

材料科学丛书

高性能聚合物基 复合材料

陶婉蓉 吴叙勤 张元民 编著

31000601

上海科学技术出版社

材料科学丛书
**高性能聚合物基
复合材料**

陶婉蓉 吴叙勤 张元民 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 常熟市兴隆印刷厂印刷

开本 850 × 1156 1/32 印张 15.5 字数 404,000

1989年8月第1版 1989年8月第1次印刷

印数: 13,70

ISBN7-5323-0778-6/TB·8

定价: 9.50元

内 容 提 要

本书用大量的图表与精选的实例介绍了聚合物基复合材料的特点、分类、结构及应用，同时还着重介绍了其工艺方法及其材料的选择。

本书共分十一章，内容包括：绪论、基体、增强基与界面、纤维增强复合材料、摩擦复合材料、耐蚀复合材料、绝缘复合材料、生物复合材料、磁性复合材料、导电复合材料、透光复合材料，以及复合材料性能和结构测试。

本书内容选材精练，图文并茂，叙述深入浅出，可作为高等院校材料科学与工程大学生、研究生的教学参考书，也可供复合材料的聚合物基体、增强剂的研制、生产单位技术人员参考。

《材料科学丛书》编辑委员会

金属材料方面

主任委员 周志宏

委员(以姓氏笔划为序)

马龙翔

王启东

师昌绪

孙德和

李薰

汪显

吴自良

陈新民

张文奇

邹元炳

周行健

周惠久

林栋梁

胡为柏

徐采栋

郭可信

黄培云

蒋导江

葛庭燧

魏寿昆

王之玺

田庚锡

孙珍宝

许顺生

李恒德

沈华生

杨尚灼

杜鹤桂

张沛霖

邵象华

周宗祥

郁国城

柯俊

钱临照

徐祖耀

顾翼东

傅元庆

童光照

谭庆麟

无机非金属材料方面

主任委员 严东生

委员(以姓氏笔划为序)

丁子上

千福熹

江作昭

苏锵

吴中伟

张绶庆

袁润章

盛绪敏

黄蕴元

程继健

高分子材料方面

主任委员 钱宝钧

委员(以姓氏笔划为序)

于翹

王孟钟

方柏容

孙书棋

吴人洁

吴祥龙

李世璠

范棠

张承琦

姚锡福

徐僖

钱人元

郭钟福

姜书城

《材料科学丛书》序

无论在发展农业、工业、国防和科学技术方面，还是在人民生活方面，材料都是不可缺少的物质基础。材料的品种、数量和质量无疑是国家现代化程度的标志之一。随着材料的广泛生产和研究工作的不断深入，以及与材料有关的基础学科的日益发展，对材料的内在规律有了进一步了解，对各类材料的共性初步得到了科学的抽象，从而诞生了“材料科学”这个新的学科领域。

材料科学主要研究材料的组分、结构与性能之间的相互关系和变化规律，它是介于基础科学与应用科学之间的一门应用基础科学，与物理、化学、化工、电子、冶金、陶瓷等学科相互交叉、彼此渗透。热力学、动力学、固体物理、固体化学、化学物理等基础学科为材料科学提供理论基础，而材料科学又为应用科学提供发展新材料、新工艺和新技术的途径。

从当前来看，材料科学的发展大致有下列几方面的趋势：

(1) 高分子材料原料丰富、性能优良，在结构材料中所占的位臵日益重要。塑料、合成橡胶和合成纤维比其他传统材料将有更大的发展。

(2) 功能材料显示广阔的发展前景。半导体的广泛应用，集成电路的发展，红外、激光和超导材料的发现和应用，使功能材料犹如异军突起，建立奇功。

(3) 在新能源材料方面，随着太阳能的利用，磁流体发电等的进展，出现了各种换能和储能材料，并已普遍受到重视。

(4) 对结构材料和耐磨、耐蚀等材料提出更高的要求，包括严酷的使用条件、更长的使用寿命等。

(5) 复合材料、定向结晶材料、初化陶瓷、定向石墨以及各种类型的表面处理与涂层的利用，使材料的效能进一步得到发挥。

(6) 探索材料在极端条件下的性能，例如玻璃态金属、超低温

下的金属及金属氢都具有优越的性能。

(7) 改进制备工艺，提高质量，改进设计，更有效地使用材料。

(8) 对材料科学的基础研究趋向于更加深入和细致。尤其在表面，非晶态，原子象，固态中的杂质与缺陷，一维与二维结构，非平衡态，相变的微观机制，变形、断裂和磨损等的宏观规律和微观过程以及点阵结构的稳定性等领域，探索性研究正日益活跃。

人们期望，对材料基本规律的掌握将有助于按预定性能设计材料的原子或分子组成以及结构形态等。

我国在1978~1985年科学技术发展规划中把材料科学列为重点之一。我们必须十分重视和大力发展材料科学。

为了及时传播材料科学的基础理论，总结研究成果并扩大其工程应用，以有助于更快、更广泛地提高我国材料科学技术的水平，我们成立了《材料科学丛书》编辑委员会，由上海科学技术出版社出版这套丛书。

本丛书分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料三个方面，选题包括材料科学的基础理论，研究方法和测试技术，研究成果，以及实际应用等方面。热忱地期望我国广大科学工作者，共同策进本丛书的编辑、出版工作，努力为我国早日实现四个现代化贡献力量。

《材料科学丛书》编辑委员会

一九七九年十二月

前 言

工业材料的发展是工业技术发展的基础，新材料的出现往往给新技术带来突破。例如超纯半导体单晶硅材料的问世促进了电子工业的突飞猛进，而光导纤维材料的出现使通信技术得到划时代的进展。

电子信息技术、能源技术、生命科学和材料科学在今后一段时间中将构成科学技术发展的主要领域。在材料这个领域中，目前正从金属、无机非金属、高分子聚合物这三大类材料蓬勃发展成一个综合各类材料特性又具备其本身特点的复合材料，有人称之为第四类材料，亦有的认为是今后5~20年间将飞跃发展的新型材料。在金属基、无机非金属基及高分子聚合物基三类复合材料中，无论从品种、产量与实际应用来讲都以聚合物基复合材料为主。

聚合物基复合材料的综合优良特性、可设计性及易加工性等特点促使其在国民经济中得到迅速的应用。例如以碳纤维增强的碳基材料是一种耐高温结构材料及耐摩擦耐磨蚀材料，已在航空、宇航、化工、热核反应等方面开始应用；四十年代即开始应用的玻璃纤维增强塑料——称为第一代的聚合物基复合材料已迅速发展为以碳纤维、有机纤维等高强高模量纤维增强的第二代复合材料，用上述第一代、第二代聚合物基复合材料制成的汽车零部件，使汽车重量减轻近30%；有的国家已在飞机结构上应用复合材料。目前正由军用转入民用，由小型补强材料、二次结构材料转为大型一次结构材料。从生活上看，复合材料的应用领域亦十分广泛，例如钙塑天花板、钙塑箱、复合装饰板、人造革、浮雕型塑料地板、墙纸、复合包装薄膜、蒸煮食品袋、聚氨酯复合衣片等等，不胜枚举。

聚合物基复合材料已经得到如此广泛的应用，又正处于十分活跃的蓬勃发展阶段。在我们长期从事复合材料教学工作、科研工作及与社会各方面人员接触中，不少同志都提出希望有一本以理论联系实际从聚合物复合材料的基础知识开始进而以应用理论及实践来突出叙述各类各具应用特点的聚合物复合材料的结构、性能和原理应用的书籍。本书是这方面的一个尝试，希望通过本书对我国的教学、科研及开发工作有所帮助。在编写过程中试用比较深入浅出的文笔，注重原理与实例的联系分析，做到每一章突出重点兼叙全面的有关知识，并尽量介绍一些国内外最新的发展动态。在内容选编上以本国情况为主兼叙国外的实例及一些有实用意义的资料，供有关人员参考。这样的写法可能与一些同类型的书籍不同。是否能达到预期的效果，尚待读者验证。

本书编写分工如下：第一、四、八、十章由张元民教授编写；第二章第一、二节、第三章第一节、第五、六、七、九章由陶婉蓉副教授编写；第二章第三节、第三章第二节、第十一章由吴叙勤教授编写，最后由张元民教授统审。

编著者

1987年11月

目 录

前 言

第一章 绪论	1
第一节 复合材料的定义及在国民经济中的作用	1
第二节 聚合物基复合材料的分类及组成	3
第三节 聚合物基复合材料的特性	7
第二章 基体、增强基与界面	10
第一节 聚合物基体	10
第二节 增强基	50
第三节 复合材料的界面	59
第三章 纤维增强复合材料	87
第一节 玻璃纤维增强复合材料	87
第二节 碳纤维复合材料	126
第四章 摩擦复合材料	144
第一节 摩擦机理	144
第二节 聚合物基摩擦复合材料	155
第三节 聚合物基减摩复合材料	217
第五章 耐蚀复合材料	225
第一节 概述	225
第二节 腐蚀理论	226
第三节 GFRP的耐蚀结构	251
第四节 耐蚀复合材料用树脂	253
第五节 耐蚀复合材料用的增强基	262
第六节 复合材料的耐腐蚀性	267
第七节 腐蚀与界面	276
第八节 腐蚀老化的检查方法	278

第九节	耐蚀复合材料的进展	280
第六章	绝缘复合材料	285
第一节	引言	285
第二节	绝缘用压塑料	285
第三节	绝缘用层压板	293
第四节	复合箔	309
第五节	印刷线路板基板	310
第六节	电气绝缘封装材料	349
第七节	绝缘复合材料展望	352
第七章	生物复合材料	365
第一节	概述	365
第二节	人工脏器用复合材料	373
第三节	齿科用的复合材料	388
第四节	骨科与创伤外科用复合材料	395
第五节	生物高分子-合成高分子复合材料	399
第六节	生物复合材料的现状与展望	403
第八章	磁性复合材料	409
第一节	概述	409
第二节	聚合物基稀土钴磁性复合材料	410
第三节	成型	414
第九章	导电复合材料	417
第一节	引言	417
第二节	导电复合材料用树脂	419
第三节	导电性填料	420
第四节	碳黑系导电复合材料	421
第五节	金属系导电复合材料	424
第六节	TCNQ 盐复合材料	426
第七节	导电FRP	427
第八节	导电高分子复合材料展望	430
第十章	透光复合材料	436

第一节	概述	436
第二节	原理	438
第三节	树脂-聚合物基体	442
第四节	透光复合材料的老化	446
第十一章	复合材料性能和结构的测试	449
第一节	引言	449
第二节	国内外主要测试标准及组织	453
第三节	有关复合材料的测试方法及其标准	455
第四节	测试方法总则	457
第五节	特定的测试项目和要求	462
第六节	非破坏性试验方法	471

第一章 绪 论

本章叙述聚合物基复合材料的基本概念、发展、分类、结构与特性以及在国民经济各个部门所起的作用。通过本章的叙述，为下一章叙述聚合物基复合材料有关的基础知识及以后的分类打下基础。

第一节 复合材料的定义及在国民经济中的作用

一、人类的历史与材料的发展息息相关^[1]

人类发展的历史从来就和材料发展的历史息息相关的，所以历史学家把人类的发展史按石器时代、陶器时代、铜器时代、铁器时代等来划分。研究人类历史的人都可以看到，我们人类历史上各方面的进步都和新材料的创造，发现和应用分不开。现代科学技术的发展已进入一个各种材料综合使用的新阶段。材料一般可分为金属材料、无机非金属材料(包括水泥、玻璃、砖瓦、晶体等)、高分子聚合物材料(包括塑料、橡胶、合成纤维、涂料等)及复合材料四大类。

二、复合材料的定义^[1,2]

复合材料是由两种或两种以上的固相组分组成的(在加工成型时可以有一个从液相转变为固相的过程);并具有与其组成物不同的新的性能。也就是说,复合材料是一种由不同的材料结合在一起的结构较复杂的材料,此种材料的组成成分应保持其一致性,而且在性能上必须有重要的改进或不同于原来组成成分的性质。

现代材料科学所讨论及研究的复合材料一般是指纤维增强、颗粒物增强或自增强的金属基、陶瓷基(即无机非金属基)或高分

子聚合物基的复合材料。现代复合材料包括基体、增强纤维、界面粘结、可设计性、成型工艺、力学结构、性能测定等方面并逐步形成了一门与化学、物理、力学及各种应用学科有关的跨学科性的材料科学。

本书所讨论的是以聚合物为基体的复合材料，这是一种多组分多相高分子材料。这类材料大致可分为用聚合物填充的材料和用增强材料增强的聚合物两种。亦有将这类材料与高分子共混材料统称为聚合物基复合材料。

本书所叙述的聚合物基复合材料实际上主要由基体和增强剂两个连续相组成。基体由聚合物组成，包括共混聚合物；增强剂包括一维的(纤维)、二维的(片状料)及三维的(颗粒料)。亦可加以其他用以改进性能的组分。这样的一类材料，习惯上把增强剂的名称放在前面，基体的名称放在后面来命名，例如以玻璃纤维和聚丙烯构成的复合材料称为“玻璃纤维增强聚丙烯基复合材料”或简称为“玻璃纤维聚丙烯复合材料”或“玻璃纤维增强聚丙烯”。亦可写成“玻璃纤维/聚丙烯复合材料”。

三、复合材料的应用及展望

现代复合材料是综合了人类长期以来在金属、无机非金属及高分子聚合物材料上的理论及实际应用方面的成就，并赋予复合材料本身的特点所导致的理论及实际应用，加以统筹考虑而组成的一类材料。与传统的三大材料相比，复合材料要年轻得多，从这个意义上讲，复合材料确实是一种新材料、发展中的材料甚至是未来的材料。

在三类复合材料中，聚合物基复合材料的应用最广，发展也最快。从本世纪四十年代出现玻璃纤维增强聚酯复合材料(在我国亦称之为“玻璃钢”)以来，现代复合材料的发展十分迅速。现代聚合物基复合材料的应用可以讲是遍地都是。例如在运输(如汽车、航空、船舶等)，宇航、航空及军事应用，建筑、工业用罐、管道、电气、机械设备、消费品等各个方面都有广泛的应用。

复合材料目前正处于蓬勃发展的阶段。我国的聚合物基复合

材料是从1958年以玻璃钢开始发展的^[2]，目前已在石油化工、交通运输、建筑、造船、机电、环境保护、农业以及国防军工等各个方面推广应用，并将继续不断地向前发展。而且各种新颖的高性能聚合物基结构复合材料及功能复合材料正在出现及发展中。

玻璃钢起始于美国四十年代，产品品种、产量一直遥遥领先，产量约占全世界的一半。美国、欧洲、苏联、日本的聚合物基复合材料产量一直在稳定上升。各国发展重点也不同。由于宇航、航空、军工及体育用品的发展，碳纤维增强复合材料发展迅速，已在改变宇航、航空工业以往采用轻质铝合金的面貌，从设计方法、生产方法都发生了很大的变革。

第二节 聚合物基复合材料的分类及组成

几乎所有的塑料都是采用增强剂或颗粒状填料而形成复合材料；橡胶亦采用各种增强剂来组成复合材料的形式以制成制品；而合成纤维则往往作为复合材料中的增强剂。在以上这些形式中，采用各种塑料作为基体是聚合物基复合材料的主要形式。

聚合物基复合材料的发展是与高分子聚合物的发展息息相关的。以塑料来讲，本世纪初出现酚醛树脂以后不久就以木粉为增强剂而制成电木粉，这是以合成聚合物为基体的最早的复合材料之一。从那时开始特别是近三、四十年来，聚合物合成材料工业得到了飞速发展，已成为人们生活及国民经济各个部门的主要材料之一，而它的应用往往是以复合材料的形式出现的。

高分子聚合物在结构上的主要特征是相对分子质量很大，一般认为高分子聚合物有以下特征：

(1) 由很大数目($10^2 \sim 10^5$)结构单元组成。每一单元的小分子结构单元可是一种(均聚物)、几种(共聚物)。通过共价键连成线型分子、支化分子或网状分子。

(2) 一般有一定程度内旋转，使主链弯曲而具有柔性，并由于

分子的热运动使柔性链形状可时刻改变。

(3) 如主链不能内旋转,或结构单元之间有强烈的相互作用,则形成刚性链而有一定形状。

(4) 结构单元间有相互作用的范德华力。

(5) 只要高分子链中存在交联,其物理力学性质会发生很大变化,最明显的是不溶性。

(6) 高分子聚集态有晶态和非晶态之分,晶态比小分子晶态的有序程度差得多,存在很多缺陷。但高分子的非晶态都比小分子液态的有序程度高。因为高分子分子移动较难,分子的几何不对称性大,使其非晶态有一定程度的有序排列。

虽然单纯的聚合物具有一定的强度、比重轻、有良好的电绝缘性、耐腐蚀性及各种化学、物理特性,但一般还具有强度较小、耐热性较低、机械变形大及耐老化性较差等缺点。这些缺点的弥补及克服,一方面可以采用合成新型聚合物或进行聚合物的改性、共混等方法来改进,而另一方面可以采用一个非常有效的方法,即加以增强剂及其他配合剂——形成复合材料以改进其性能的方法。表 1-1 是一些聚合物加入玻璃纤维后的性能改进情况。从表中可以看到其强度及其他性能得到很大程度的改善。

应该指出的是,聚合物在加以增强剂及其他配合剂后,虽然在强度及其他性能上得到很大的改善,但是由于其基体是聚合物,所以这种复合材料的一些基本特性特别是功能特性仍保持聚合物的一些特征,不过因为加了纤维、片状料、颗粒料及其它配合剂后,其物理状态有一定幅度的变化、界面上往往有一定的化学作用,因而其微区特性具有一定程度的变化,这是研究、设计、制造及应用聚合物基复合材料人员长期以来予以注意的问题,亦是复合材料结构与性能关系的关键性问题。有不同应用特性要求的聚合物基复合材料在结构、组成及界面处理上都要作相应的理论研究及实践考验,这是在推广应用中的一个材料工作者必须时刻考虑的问题。这些内容在以后各章节中将择要进行讨论。

由于高分子聚合物分类的不同,亦出现相应的聚合物基复合

表 1-1 各种增强和未增强塑料的性能比较

塑 料	性 能										
	拉伸强度 (MPa)	伸长率 (%)	冲击强度(带 缺口)(23°C) (J/cm ²)	拉伸强度(带 缺口)(23°C) (MPa)	弹性 (MPa)	剪切强度 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	压缩强度 (MPa)	负载变形 (280MPa)	吸水率 (24h)	热变形温度 (1.50MPa) (°C)
聚酰胺	70	60	0.55	0.28	0.61~1.26	67	100	90	2.5	1.5	66~86
	210	2.2	2.03	98		259	168	0.6	200		
聚苯乙烯	59	2.0	0.16	0.28	0.85	/	77	98	1.6	0.03	88
	98	1.1	1.34	63		140	119	0.6	104		
聚碳酸酯	63	60~100	6.4	0.22	1.19	64.4	100	77	0.3	0.3	132~138
	140	1.7	/	84		180	133	0.1	147~149		
SAN 塑料	77	3.2	0.24	0.36	1.05	/	119	119	/	0.2	93
	126	1.4	1.61	87.5		182	154	0.3	107		
聚丙烯	35~40	200	0.4~0.5	0.14	0.32	32.2	42~56	56	/	0.03	63
	60~71	3.6	1.2	33.0		77	/	/	127		
聚甲醛	70	60	0.76	0.28	0.57	66.5	98	113	/	0.25	110
	84	1.5	—	63.7		112	—	1.0	168		
聚乙烯	93	60	0.8	0.84	0.63	—	25~29	19.5~25.0	—	0.01	48
	77	3.5	2.41	38.5		84	42.0	0.41	120		
线型 聚酯	80	200	0.40	0.29	0.90	63.0	117	—	—	0.26	85
	120	1.5	0.85	—		145~175	130.0	—	240		