

◆ 吴培熙 沈健 主编

TEZHONG XINGNENG SHUZHIMI FUHE CAILIAO

特种性能树脂基 复合材料



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

特种性能树脂基复合材料

吴培熙 沈 健 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

北 京

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

特种性能树脂基复合材料/吴培熙, 沈健主编. —北京: 化学工业出版社, 2002.10
ISBN 7-5025-4127-6

I. 特… II. ①吴…②沈… III. 树脂-纤维增强
复合材料 IV. TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 079720 号

特种性能树脂基复合材料

吴培熙 沈 健 主编
责任编辑: 龚浏澄
责任校对: 蒋 宇
封面设计: 武蕴韬

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010)64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 477 千字
2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4127-6/TQ·1623
定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

树脂基复合材料是一类新型合成材料，它是以合成树脂为基体，与各种填充-增强材料复合而成的多组分、多相体系，通常具有很高的比强度、比模量，即力学性能卓越，所以在作为结构材料方面已获得广泛应用。随着现代科学技术及国民经济的飞速发展，对于具有特种性能（或称功能性）树脂基复合材料的需求越来越强烈和广泛。因此，近年来人们大力研究和开发这类材料，形成一个新的热点。由于此一领域起步较晚，不论在理论方面，还是生产工程技术方面都欠成熟，而且鲜有系统、全面的论著可供参考。为此，我们专业委员会（中国复合材料学会树脂基复合材料界面工程专业委员会）组织有关专家合作编著此书，以供有关学术、工程及教育界的人员参考，希望能对我国特种性能树脂基复合材料的发展尽以微薄之力，并盼能起到抛砖引玉之作用。

本书在论述树脂基复合材料基本概念、组成、形态、界面及填充-增强材料表面处理技术发展基础上，系统地介绍了八类具有特种性能的树脂基复合材料的结构原理、所用原材料、生产技术、应用领域等，其中包括综合性能卓越的纳米复合材料以及阻燃性、耐腐蚀性、摩阻性、减摩性、防静电和导电性、磁性、密封性等树脂基复合材料。

本书由吴培熙、沈健担任主编，各章的编著分工如下：

- | | |
|---------|-----------------|
| 第一章及第七章 | 吴培熙（河北工业大学） |
| 第二章 | 沈健、嵇根定（南京大学） |
| 第三章 | 笪有仙、孙慕瑾（中科院化学所） |
| 第四章 | 王立新（河北工业大学） |
| 第五章 | 黄元富（南京大学） |
| 第六章 | 成国祥、张立永（天津大学） |

- 第八章 焦明华 (合肥工业大学)
第九章 张福强 (河北工业大学)
第十章 许家瑞、刘冶球 (中山大学)
第十一章 许家瑞、蔡长庚 (中山大学)

全书最后由吴培熙负责统稿

本书各章内容取材尽力吸收国内外的最新成就，并注意融入了各章作者自身的研究成果和心得，限于水平和篇幅，疏漏甚至谬误之处在所难免，敬请广大读者给以批评指正。

编 者

2001年10月

于天津

内 容 简 介

树脂基复合材料是一类新型合成材料，通常具有很高的比强度和比模量。本书在论述树脂基复合材料基本概念、组成、形态及填充-增强材料表面处理技术基础上，系统地介绍了八类具有特种性能的树脂基复合材料的结构原理、所用原材料、生产技术、应用领域等，其中包括综合性能卓越的纳米复合材料以及阻燃性、耐腐蚀性、摩擦性、减摩性、防静电和导电性、磁性、密封性等树脂基复合材料。

本书内容丰富、新颖，论述深入浅出，图、文并茂，适于大专院校有关专业师生及从事材料科学领域研究以及从事相关材料、制品生产的工程技术人员阅读参考。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 树脂基复合材料的基本概念	1
第二节 树脂基复合材料的发展动态	4
一、树脂基体的发展	4
二、填充、增强材料的发展	10
三、加工成型技术的发展	15
四、树脂基分子复合材料的发展	17
五、树脂复合改性与共混改性技术相结合的发展	21
参考文献	24
第二章 树脂基复合材料的组成、形态与界面	26
第一节 树脂基复合材料的组成	26
一、树脂	27
二、粉粒填料与纤维	32
三、表面改质剂及其他助剂	34
四、几种树脂基复合材料简介	35
第二节 树脂基复合材料的形态	39
一、引言	39
二、粉粒填料、纤维树脂基复合材料的宏观结构形态	40
三、粉粒填料、纤维流动取向对复合材料宏观结构形态的影响	41
四、粉粒填料、纤维树脂基复合材料中树脂基体的微观形态	42
五、加工条件对树脂制品形态的影响	45
第三节 树脂基复合材料界面	54
一、复合材料界面的形成	55
二、复合材料界面区的结构、组成	56
三、复合材料界面作用机理	60
四、复合材料界面破坏以及与宏观破坏的关系	66
五、复合材料界面的改善方法	68

六、树脂基复合材料的界面设计	70
七、树脂基复合材料的界面工程	72
第四节 树脂基复合材料表面、界面性质的表征	73
一、宏观表征方法	73
二、微观结构的表征	80
参考文献	87
第三章 增强及填充材料的表面处理	91
第一节 表面处理的意义及一般原则	91
第二节 表面处理方法、原理及评价	95
一、碳纤维表面处理改性	95
二、有机纤维表面处理改性	104
三、玻璃纤维表面处理改性	107
四、粉粒增强材料(填料)的表面改性	127
第三节 表面改性 with 界面粘接强度	129
一、粘接界面的作用力与粘接强度	129
二、影响界面粘接强度的因素	130
三、表面改性效果的表征	131
参考文献	142
第四章 综合性能卓越的树脂基纳米复合材料	145
第一节 树脂基纳米复合材料概述	145
一、树脂基纳米复合材料的特点	145
二、树脂基纳米复合材料的制备方法	146
第二节 树脂/粘土纳米复合材料	150
一、粘土的结构及性能	151
二、树脂/粘土纳米复合材料的制备方法及应用	154
三、树脂/粘土纳米复合材料的微观结构及其特征	155
四、树脂/粘土纳米复合材料的发展、性能及应用前景	157
五、树脂/粘土纳米复合材料的插层热力学和动力学	160
六、树脂/粘土纳米复合材料的展望	162
第三节 树脂/无机粒子纳米复合材料	163
一、无机纳米粒子的特点	164
二、树脂/无机纳米粒子复合材料研究进展	165
三、无机纳米粒子改性树脂的机理	169

第四节 综合性能卓越的几种典型树脂基纳米复合材料	171
一、聚酰胺基纳米复合材料	171
二、环氧树脂基纳米复合材料	177
三、聚酰亚胺基纳米复合材料	180
四、聚丙烯基纳米复合材料	181
参考文献	185
第五章 耐燃性树脂基复合材料	191
第一节 概论	191
第二节 阻燃特性原理	193
一、引言	193
二、阻燃树脂基复合材料特性原理	194
三、阻燃剂的作用原理	195
四、新技术在阻燃剂中的应用	208
第三节 基本组成、组成与性能的关系	218
一、基本组成	218
二、组成与性能的关系	219
第四节 典型生产工艺	227
一、配方讨论	227
二、耐燃树脂基复合材料生产及加工成型讨论	229
第五节 应用简介	234
参考文献	235
第六章 耐腐蚀性树脂基复合材料	237
第一节 概论	237
第二节 树脂基复合材料的腐蚀原理	238
一、腐蚀类型	238
二、腐蚀原理	239
第三节 材料的组成与结构及对耐腐蚀性能的影响	247
一、树脂基体的种类及固化情况的影响	248
二、增强材料及其他添加剂的种类及表面特性的影响	254
三、界面粘结性能的影响	261
四、耐腐蚀层构成形式的影响	263
第四节 新型耐腐蚀性树脂基复合材料	266
一、拉挤玻璃钢型材	266

二、聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	267
三、树脂基PEMG超混杂复合材料	268
四、其他新型材料简介	271
第五节 腐蚀试验	272
一、静态浸渍试验	272
二、浸渍前后试样力学性能的测定	272
三、介质中的蠕变试验	272
四、介质中的应力松弛试验	274
五、环境应力开裂试验的其他方法	275
第六节 耐腐蚀构件与设备的结构设计、评价及检查	275
一、耐腐蚀构件的结构设计准则	276
二、玻璃钢耐腐蚀设备的结构	277
三、设备耐腐蚀性的评价	277
四、耐腐蚀设备的检查	278
第七节 应用简介	279
参考文献	282
第七章 摩擦性树脂基复合材料	284
第一节 摩擦性树脂基复合材料的摩擦学特性	285
一、摩擦学基本概念	285
二、摩擦性树脂基复合材料的摩擦与磨损	293
第二节 摩擦性树脂基复合材料应具有的特性及其影响因素	316
一、符合要求的摩擦因数 (μ)	317
二、符合要求的较低的磨损率	319
三、摩擦因数及磨损率的抗热衰退性	320
四、摩擦因数的正常恢复性	322
五、适当的硬度	323
六、足够的力学强度	329
七、无摩擦噪声	330
八、有限的热膨胀性	332
九、防湿性及防腐蚀性	334
十、对偶材料的低磨蚀性	336
第三节 摩擦性树脂基复合材料的组成	337
一、粘结剂	338

二、增强剂	360
三、摩擦性能调节剂	381
四、典型配方示例	395
第四节 制动器衬片的生产	397
一、鼓式衬片生产工艺流程	397
二、盘式衬片生产工艺流程	398
三、生产工艺讨论	399
第五节 离合器面片的生产	403
一、干式离合器面片的生产	403
二、湿式离合器面片的生产	410
参考文献	414
第八章 减摩性树脂基复合材料	418
第一节 引言	418
第二节 减摩性树脂基复合材料的组织结构、分类及性能特点	419
一、材料的组织结构	419
二、材料的分类及性能特点	421
第三节 减摩性树脂基复合材料的摩擦磨损分析	423
一、概述	423
二、影响因素分析	426
第四节 几种重要的减摩性树脂基复合材料（性能、制备及应用）	436
一、聚四氟乙烯基复合材料	436
二、聚酰胺（尼龙）基复合材料	442
三、聚甲醛基复合材料	444
四、酚醛树脂基复合材料	445
五、钢背-青铜粉-改性树脂三层复合材料	447
参考文献	452
第九章 防静电性及导电性树脂基复合材料	453
第一节 静电的产生及其消除	454
一、静电的产生	454
二、防静电的技术路线	455
三、防静电性能的表征	457

第二节 炭黑填充型树脂基复合材料	461
一、炭黑的特性	461
二、树脂基复合材料的导电机理	466
三、导电性树脂基复合材料的结构与性能	472
第三节 其他导电性填料填充的树脂基复合材料	489
一、金属填料填充的树脂基复合材料	490
二、碳系填料填充的树脂基复合材料	494
三、金属氧化物和无机盐填充的树脂基复合材料	496
参考文献	497
第十章 磁性树脂基复合材料	500
第一节 粘接磁铁概述	501
一、磁性橡胶	501
二、磁性塑料	505
第二节 磁性塑料的种类、组成及其特性	507
一、铁氧体类磁性塑料	507
二、稀土类磁性塑料	508
三、SmFeN类磁性塑料	514
四、纳米晶复合交换耦合永磁材料磁塑	516
五、粘接磁性塑料的发展方向	517
第三节 磁性高分子微球和磁性离子交换树脂	518
一、磁性高分子微球	518
二、磁性离子交换树脂	521
参考文献	522
第十一章 密封性树脂基复合材料	526
第一节 概述	526
第二节 各种密封性树脂基复合材料	528
一、热塑性树脂	528
二、热固性树脂	533
三、其他树脂	542
第三节 发展趋势	543
一、共聚改性	543
二、交联改性	544
三、共混改性	544

四、复合改性	544
五、增强改性	545
六、改进加工工艺	545
参考文献	547

第一章 绪 论

第一节 树脂基复合材料的基本概念^[1~3]

材料被人类利用已有几千年的历史。最早，人类仅会使用天然的材料为生存而服务，如自然界中的石材和木材。随着文明的发展，有了陶瓷材料、金属材料的出现。到了近代，材料领域中已包括了三大体系，即金属材料、非金属无机材料、有机高分子材料。

近半个世纪以来，科学技术与工程领域的飞速发展，对各种材料的性能提出了更为广泛和更为严格的要求，以致人们一方面必须致力于不断开发新品种材料，另一方面又要着力于已有品种材料的改性。

合金材料和复合材料的发展就是材料改性的成果。目前，合金材料有金属合金与高分子合金之分；复合材料则有金属基复合材料、陶瓷基复合材料、聚合物基复合材料以及碳/碳复合材料等四大类。

复合材料的分类是基于构成该复合材料的基体材料而加以区别的。所以，顾名思义，聚合物基复合材料的基体为聚合物。而树脂基复合材料则是以聚合物中的树脂为基体的，它原则上与橡胶基（弹性聚合物基）复合材料是作为不同的研究对象来对待的，两者的性能及应用领域也有显著的不同。

复合材料的基本组成除上述基体材料之外还必须有一类作为基体材料的填充、增强材料。后者应与基体材料不属于同一材料类型。例如金属与金属复合，聚合物与聚合物复合都不应归属于复合材料范畴。

填充材料（填充剂）在树脂基复合材料中的主要作用是降低基体的成本，所以工业中常称之为填充剂或填料。填充剂多为粉粒状

物质；增强材料在树脂基复合材料中的作用更为广泛，除增强基体的强度、刚度、硬度外，有的也可降低成本。增强剂多为纤维状物质。实际上，填充剂与增强剂有时难以严格区分，某些物质（例如微片状或短纤维状）就兼具填充及增强作用，但改性效果并不见得在哪一方面更为突出。

综上，树脂基复合材料的含义为：以有机合成树脂为基体，以粉粒状、微片状、短的或长的纤维状的其他类别物质（非有机合成树脂）为填充、增强剂复合而成的一类新型高分子材料。

树脂基复合材料作为复合材料中的一类，它们在结构形态上有着基本的、共同的特点，也就是它们都是多组分（至少两组分）、多相（至少两相）体系。复合材料中的基体物质必须呈现为连续相，而填充、增强物质则根据应用性能的需要，使之呈现为分散相或连续相。需要说明的是，这里所说的“相”并非热力学概念中的相，而仅仅是材料系统中的一个均匀结构部分。树脂连续相是树脂基复合材料的最主要组分，它是材料的母体，并起到填充、增强剂载体和粘合剂的作用。当填充、增强剂呈现为复合材料中的分散相时，其尺度应该非常微小，大多数场合在数微米至数十微米范围，少数场合也有大到接近毫米或小至纳米的情况。呈分散相的填充、增强剂又可称为分散剂，其增强作用往往低于呈连续相的纤维（及其织物）类增强剂。

树脂基复合材料的命名是根据所用填充、增强物质和树脂的名称而定的。习惯上，填充、增强物质名排在前面，树脂名排在后面。例如玻璃纤维和聚酯树脂构成的复合材料，称为玻璃纤维聚酯树脂复合材料。有时，为了突出改性效果和简化名称，上述复合材料又可称为玻璃纤维增强聚酯。类似，有石墨填充聚氯乙烯、碳酸钙填充聚丙烯、碳纤维增强环氧等等。为书写简便，也可仅在两组分缩写名之间加一斜线隔开，后再加“复合材料”，如玻纤/聚酯复合材料、C/环氧复合材料。

树脂基复合材料的品种繁多，已工业化生产的就在百种以上，习惯上的分类模式有如下几种：

(1) 按填充、增强剂类别分，如碳酸钙填充类、二氧化硅填充类以及玻璃纤维增强类、碳纤维增强类等；

(2) 按填充、增强剂几何形状分，如粉粒体填充、短纤维增强、长纤维增强、织物增强类等；

(3) 按树脂类别分，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂类等等；

(4) 按树脂热行为分，如热塑性树脂复合材料、热固性树脂复合材料类；

(5) 按复合材料应用特性分，如高强度树脂基复合材料、耐高温树脂基复合材料、导电性树脂基复合材料等等；

(6) 按复合材料应用领域分，如航空航天类、建筑类、电工类等复合材料。

当前在广泛的材料科学领域，认为所有材料可概括分为结构材料和功能材料两大类，树脂基复合材料亦不例外，也常做这样的区分。此外，作为结构材料，强调的是其优良的力学性能，如高拉伸强度、高弯曲强度、高冲击强度、高剪切强度、高弹性模量等等以及高的比强度；另一方面，作为功能材料，通常在保证一定的力学性能水平基础上，更着重某种功能特性，如导电性、压电性、热电性、热敏性、感光性、形状记忆性、离子交换性等等。

迄今，树脂基复合材料被应用作为结构材料已相当普遍和较为成熟，近些年来又有不少的重要进展，形成一个重要分支，即所谓“先进复合材料”（Advanced Composite Materials），简称 ACM，以区别于通用的复合材料。ACM 的主要特点是高强度、高模量、耐高温和低密度，通俗地称为“三高一低”的特性，它首先是为适应宇航工业的崛起而发展、成长的，当然，它在一般航空工业、交通事业（尤其是汽车工业）、生物工程、文体用品等领域也起到重要的促进作用。树脂基的先进复合材料除了要具有“三高一低”的特性外，还应具有低膨胀系数、高尺寸稳定性、卓越耐老化和抗疲劳特性以及优异的减震性。鉴于 ACM 应用领域广泛，对材料性能要求苛刻，ACM 有时还需具备某种功能性，因此结构材料和功能

材料的特性会集于某些 ACM 一身之上。

本书重点论述一些具有特种性能的树脂基复合材料，涉及范畴更接近于功能性材料领域，但又不完全局限于这一领域，主要原因是功能性树脂基复合材料的概念与工业发展尚欠成熟。本书所述特种性能树脂基复合材料包括耐燃、耐腐蚀、摩阻、减摩、防静电、导电、磁性及密封性等类型，另外，还专章介绍了近年来得到迅速发展的树脂基纳米填充复合材料，其许多特性均因填充剂的纳米化而大大提高。

第二节 树脂基复合材料的发展动态

实际上，自从 20 世纪初，比利时裔的美国科学家巴克兰 (Bakeland) 使人类的第一种人工合成的合成树脂——酚醛树脂实现工业化生产以后，就几乎同时诞生了树脂基复合材料，因为酚醛树脂只有与各种填充、增强材料（例如木粉、纸、布、云母、石棉等）复合成复合材料才能克服脆性、提高强度、增加耐热性、耐腐蚀性等性能。此后，在 20 世纪几乎整整一个世纪中，尤其是其 50 年代以来，为满足国民经济各领域急速发展的需求，在科学技术全面进步的基础上，尤其在合成高聚物科学、复合材料科学等学科的支持下，树脂基复合材料得以获得迅速地、全面地发展。

树脂基复合材料的发展，始终围绕着提高性能、增加功能、降低成本、便于生产等目标而进行。不言而喻，人们必须首先从组成树脂基复合材料的组分（树脂、填充或增强剂、各种助剂）着眼，扩展新的品种，改善它们自身的性能，探讨它们的互相匹配，研究它们之间的作用原理等等。与此同时，还必须设计发明各种先进的复合技术及制品成型技术，这些技术应该使生产快捷，成本低廉，而且能使产品质量获得保证。下面扼要介绍近年来树脂基复合材料在各个方面的发展动态。

一、树脂基体的发展^[1,4~7]

在树脂基复合材料组成中，树脂的主要作用是作为粘接剂。在该复合材料的成型过程中，树脂经过化学作用、物理作用或两者综