

耐高温聚合物及其复合材料

——合成、应用与进展

周其凤 范星河 谢晓峰 编著



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

耐高温聚合物及其复合材料——合成、应用与进展/周其凤, 范星河, 谢晓峰编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 9

ISBN 7-5025-6015-7

I. 耐… II. ①周…②范…③谢… III. 耐高温高聚物-复合材料 IV. TB35

中国版本图书馆CIP数据核字 (2004) 第 079204 号

耐高温聚合物及其复合材料

——合成、应用与进展

周其凤 范星河 谢晓峰 编著

责任编辑: 邢 涛

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 陈 静 宋 玮

封面设计: 潘 峰

*

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

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 350 千字

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6015-7/TQ · 2057

定 价: 45.00 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

人类社会的进步，与当时新材料的发明与应用密切相关；人类的文明发展史，可以用新材料的出现作为划分时代的标志；一个国家材料的品种和产量是直接衡量其科学技术、经济发展水平和人民生活水平的重要标志之一；材料学科是当今世界的带头学科之一。所有这一切的表述都说明材料科学无所不在，广泛渗透于人类生活的各个方面，在社会发展、人民生活中发挥着巨大的作用。随着材料科学的发展和技术的进步，人们在对传统聚合物材料（高分子材料）不断地进行改性，以期扩大其使用范围的同时，还不断地研制出了许多新型聚合物材料。耐高温聚合物及其复合材料正是这些新型材料中的新秀，它是现代科学技术发展的产物，集多种学科成果的综合，又与其他学科相互渗透、相互补充、相互促进，广泛地应用于航天航空、石油化工、军工和民用等领域，有着广阔的前景。它们是近 20 多年来发展最快的聚合物材料，这些材料是高科技的产品，推动了当今世界高新技术的发展，是新材料革命的一个重要方向，已成为新技术革命的前沿和支柱，可见在当代及未来国际竞争中占有相当重要的地位。事实证明，耐高温聚合物及其复合材料是步入 21 世纪的新产业技术革新中的一个关键，是中国需要解决的一个紧迫问题。

我们这里讲的耐高温聚合物，主要是有机聚合物材料。在美国与西方工业发达国家，科研、企业与政府三位一体，集中优势力量向耐高温聚合物及其复合材料挑战，他们一方面与科学研究工作者的工作结合起来，另一方面把这种新产业和国家安全保障结合起来共同培育和发展，目前还在以军方为背景组织学校、研究单位、军工企业用多种形式进行研究开发。可以说耐高温聚合物及其复合材料已不再是传统材料的代用品，已成为工业、民用、国防和科技等领域的重要材料。

我国从事材料科学研究、应用的人越来越多，并已在各个领域取得了许多成果。但总的来讲，一方面还存在研究、生产和应用之间沟通不够，另一方面也存在学科单一、专业知识面过窄、知识结构不尽合理、不全面等不足。我国耐高温聚合物及其复合材料在产品数量和质量、生产加工技术与装备、科研开发力度，特别是应用技术等方面都落后于发达国家。进入 21 世纪，科学技术发展势头更快，从事高性能聚合物的科研开发人员、技术工人、管理人员和应用领域的科研工作者，都希望提高自己的专业知识水平，掌握更先进的专业技术，以跟上时代的步伐。为了总结过去、探讨未来，为了使人们对耐高温聚合物及其复合材料的

结构、性能、加工工艺和实际应用有一基本的了解，同时希望能反映我国耐高温聚合物及其复合材料科学发展的全貌和体现未来发展这一思路，我们编写了这本书。在编写过程中，对广大读者关注的各种合成耐高温聚合物及复合材料的性能与应用在写法上给予了高度重视，在内容取舍上充分注意了成熟、稳定、可靠、先进的技术内容，突出科学性、实用性、针对性和通用性。

本书比较系统地介绍了几种有新技术背景的耐高温聚合物新材料，如有机硅聚合物、聚芳环聚合物与聚酰亚胺等新材料和它们与有机-无机材料复合的耐高温材料等的结构与性能、主要加工工艺和实际应用等方面的知识；展示了近年来国内外在这一领域的研究成果，引导读者了解耐高温聚合物及其复合材料的分子设计思想，启发心智。读者从中可以了解到我国耐高温聚合物材料研究的概貌，又可从中看到一些高新技术的发展前景。

耐高温聚合物及其复合材料在利用分子设计时体现得更为充分，这类材料的开发和研究已成为极重要的课题和热点，也是聚合物的新的科技领域，不少科学家与科技工作者已进行了多方面的科研工作。基于这一领域当前的一些主要工作，本着促进耐高温聚合物及其复合材料研究和应用开发的进展，使我国在这一方面的工作赶上国际先进水平，并在多方位有更多的创新和发展的目的，本书取材于近年来国内外的有关资料和教育、科研工作的成果，在编辑中注意到了新型耐高温聚合物材料的设计、合成及应用，融入了作者近期研究成果，在此，我们向这些书、刊和文献的作者表示衷心的感谢。希望同仁们与我们一起继续深入开展耐高温聚合物及其复合材料的结构与性能的关系以及应用方法的研究，以期增进相互借鉴、拓展新的研究方法思路。我们深信本书的面世一定能促进我国耐高温聚合物新材料科学的发展，也能为我国聚合物产业化及有关新技术的发展起到抛砖引玉的作用；同时我们也深信耐高温聚合物新材料在技术革命中一定能更广泛地与相关学科相互交叉融合，推动社会生产力的快速发展。

目前，耐高温聚合物及其复合材料的发展非常迅速，使其与其他许多学科相互交叉渗透，交叉渗透的结果又大大加快了耐高温聚合物材料的发展，同时新的结构、性能不断得到研发，原有的理论正在不断完善，随着结构与性能关系的进一步深入研究，新的理论还将提出。本书的内容部分反映了耐高温聚合物及其复合材料发展的现状，不能、也不可能完全反映这一领域的所有成果，同时限于作者的水平，在内容的选取、编排和归类总结上以及已选入文献的内容也有可能存在不妥、疏漏及不当之处，殷切希望文献作者、读者及各方面的专家提出批评意见和建议，以便本书再版时能够进一步完善。同时，我们再次对引用的书、刊和文献的作者表示衷心感谢；对第5章第3节内容的主要提供者北京大学化学学院李磊博士和赵晓东研究生表示感谢；另外，对赵晓东研究生对本书中图表及化学结构式的编辑加工处理工作表示感谢。

本书既可作为从事耐高温聚合物新材料科研与开发人员的参考用书，也适合于作为高等学校开设特种聚合物材料课程的教材。

本书得到了科技部高技术研究发展计划（863 计划，No. 20134010）和国家重点基础研究发展计划（973 计划，No. 2003CB615600）的重要支持，特此表示感谢。

编 著 者

2004 年 6 月于北京大学

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 耐高温聚合物及其复合材料概述	1
1.1.1 聚合物材料分类及耐高温聚合物	2
1.1.2 耐高温聚合物复合材料	2
1.1.3 聚合物基复合材料成型工艺	6
1.1.4 树脂基复合材料的工艺特点	6
1.2 耐高温聚合物材料的分类与特点	7
1.2.1 耐高温聚合物类别	8
1.2.2 聚合物结构表征与性能评价方法	10
1.2.3 树脂基复合材料的化学性能	26
1.2.4 树脂基材料的流变性	26
1.3 耐高温聚合物及其复合材料的发展与应用	29
1.4 耐高温聚合物及其复合材料的成就与前景	32
1.5 高性能复合材料的破坏机理	34
1.5.1 短纤维/热塑性弹性体复合材料的破坏机理	34
1.5.2 拉伸强度理论预测	35
1.5.3 累积破坏承载能力的预测	36
1.6 耐高温聚合物及其复合材料今后的研究课题	38
主要参考文献	42
第 2 章 有机硅聚合物	43
2.1 有机硅聚合物材料概述	43
2.2 有机硅聚合物材料研究进展	44
2.2.1 国外有机硅聚合物研究进展	44
2.2.2 我国有机硅聚合物研究进展	46
2.3 常用有机硅树脂性能、合成	47
2.3.1 有机硅树脂性能	47
2.3.2 有机硅树脂合成	48
2.4 改性有机硅树脂合成方法	51
2.5 耐高温有机硅涂料及粘接剂	56
2.6 倍半硅氧烷及聚合物纳米复合材料	58

2.6.1	六面体倍半硅氧烷的合成	59
2.6.2	笼形六面体倍半硅氧烷在聚合物纳米复合材料中的应用	61
2.6.3	笼形六面体倍半硅氧烷制备有机/无机纳米复合材料	62
2.7	有机硅树脂实际应用	63
	主要参考文献	65
第3章	耐温高性能化环氧树脂	66
3.1	环氧树脂发展概况	66
3.1.1	生产概况	66
3.1.2	环氧树脂应用	67
3.2	环氧树脂合成与改性方法	68
3.2.1	环氧树脂合成	68
3.2.2	改性方法	70
3.3	树枝大分子改性环氧树脂	71
3.3.1	树枝形大分子	72
3.3.2	树枝状大分子改性环氧树脂的国外情况	72
3.4	液晶环氧树脂	73
3.4.1	液晶环氧化合物	73
3.4.2	国内外研究状况	73
3.5	耐温环氧树脂复合材料	74
3.5.1	环氧树脂/黏土纳米复合材料	74
3.5.2	环氧树脂/黏土纳米复合材料的性能	75
3.5.3	环氧树脂/黏土纳米复合材料的制备	75
3.6	耐温环氧树脂聚合物结构改性及新品种	77
3.6.1	含芳杂环结构的环氧树脂	77
3.6.2	环氧端基聚芳醚酮/环氧树脂复合体系	78
3.6.3	液晶环氧化合物	79
3.6.4	纳米 SiO ₂ /环氧树脂复合材料	79
3.6.5	聚硅氧烷共聚改性环氧树脂	80
3.6.6	丙烯酸改性环氧树脂	84
	主要参考文献	85
第4章	聚芳醚类耐高温聚合物材料	87
4.1	聚芳醚类耐高温聚合物发展概况	87
4.2	聚苯硫醚	90
4.2.1	国外聚苯硫醚发展概况	90
4.2.2	国内聚苯硫醚发展概况	91

4.2.3	聚苯硫醚热性能	93
4.2.4	主要合成工艺	94
4.2.5	聚苯硫醚合成实例	95
4.2.6	高性能的聚苯硫醚共混物	97
4.2.7	聚苯硫醚混配物的开发	98
4.2.8	聚苯硫醚的应用	99
4.2.9	聚苯硫醚发展前景	100
4.3	聚苯硫醚砜	101
4.3.1	发展概况	101
4.3.2	聚苯硫醚砜合成方法	102
4.4	聚苯醚	105
4.4.1	发展概况	105
4.4.2	聚苯醚的国内现状	105
4.4.3	聚苯醚合成方法	106
4.4.4	聚苯醚的应用	112
4.5	聚芳醚酮	113
4.5.1	国内外发展概况	113
4.5.2	聚芳醚酮性能	114
4.5.3	聚芳醚酮的主要类型	114
4.5.4	合成实例	118
4.5.5	含硅聚芳醚酮	130
4.5.6	应用现状及前景	133
4.5.7	21 世纪的展望	134
4.6	聚芳醚腈	134
4.6.1	概况	134
4.6.2	聚芳醚腈性能	135
4.6.3	合成实例	135
4.7	聚砜	136
4.7.1	概况	136
4.7.2	聚砜性能	136
4.7.3	合成实例	137
4.7.4	聚砜/热致液晶聚合物原位复合	138
4.7.5	研究实例	139
4.8	聚醚砜	139
4.8.1	概况	139

4.8.2	聚醚砜性能	140
4.8.3	聚醚砜合成方法	141
4.8.4	聚苯醚砜树脂的加工性能	142
4.8.5	主要应用领域	142
4.9	超支化聚醚酮	143
4.9.1	基本概念	144
4.9.2	聚醚酮 (PEK) 超支化聚合物树脂	144
4.9.3	超支化聚醚酮的合成	145
4.9.4	超支化聚醚酮的化学修饰	153
4.9.5	超支化聚醚酮的表征	157
4.9.6	应用及展望	159
	主要参考文献	160
第 5 章	苯并噁唑类杂环聚合物	165
5.1	苯并噁唑杂环化合物	165
5.1.1	国内外研究概况	165
5.1.2	合成与应用	166
5.1.3	苯并噁唑预聚物的合成实例	167
5.1.4	苯并噁唑树脂基纤维增强复合材料的性能及应用	167
5.2	聚苯并咪唑	167
5.2.1	发展概况	168
5.2.2	聚苯并咪唑聚合工艺	169
5.2.3	聚苯并咪唑合成实例	170
5.2.4	聚苯并咪唑性能及应用	170
5.3	聚亚苯基苯并噁唑	171
5.3.1	聚苯并噁唑发展过程与现状	171
5.3.2	聚苯并噁唑性能	174
5.3.3	合成工艺	175
5.3.4	4,6-二氨基间苯二酚盐酸盐的合成	176
5.3.5	聚苯并噁唑的聚合	178
5.3.6	聚苯并噁唑聚合实例	181
5.3.7	可溶性聚苯并噁唑预聚物的制备	187
5.3.8	预聚体的环化及表征	193
5.3.9	氨基盐合成聚苯并噁唑	198
5.3.10	聚苯并噁唑化学改性	199
5.3.11	聚苯并噁唑应用	201

主要参考文献	203
第 6 章 聚酰亚胺耐高温聚合物材料	206
6.1 聚酰亚胺发展概况	206
6.2 聚酰亚胺基体性能	207
6.3 聚酰亚胺合成方法及改性方法	208
6.3.1 聚酰亚胺合成方法	208
6.3.2 PI 改性方法	209
6.3.3 PI 合成方法改进	211
6.4 聚酰亚胺结构改性及新品种	212
6.4.1 聚酰亚胺合成新进展	213
6.4.2 聚酰亚胺结构改性实例	217
6.5 聚酰亚胺作为耐热材料的应用	222
6.6 聚酰亚胺基复合材料	223
6.6.1 聚酰亚胺复合材料特点及概况	223
6.6.2 聚酰亚胺/聚合物复合材料	224
6.6.3 聚酰亚胺与无机物复合材料	224
6.7 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料	226
6.7.1 发展概况	226
6.7.2 基体树脂及其复合材料	227
6.8 乙炔封端聚酰亚胺	229
6.9 聚酰亚胺纳米杂化复合材料	229
6.9.1 聚酰亚胺杂化材料的制备方法	230
6.9.2 溶胶-凝胶法制备 PI/SiO ₂ 杂化物的过程	230
6.10 聚酰亚胺/蒙脱石纳米复合材料	231
6.10.1 蒙脱石的性质及有机化处理	232
6.10.2 聚酰亚胺-蒙脱石/MMT 纳米复合材料的制备方法	232
6.10.3 大分子溶液插层法的制备过程	233
6.10.4 聚酰亚胺/蒙脱石纳米复合材料性能	233
6.11 PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料应用	234
6.12 双马来酰亚胺	236
6.12.1 双马来酰亚胺合成	236
6.12.2 双马来酰亚胺改性	237
6.12.3 双马来酰亚胺应用	238
6.13 其他聚酰亚胺材料	238
6.14 聚酰亚胺材料发展趋势	239

6.14.1	聚酰亚胺发展趋势	239
6.14.2	聚酰亚胺复合材料应用	240
	主要参考文献	241
第7章	耐温聚合物基纳米复合材料	244
7.1	耐温聚合物基纳米复合材料发展概况	244
7.2	耐温聚合物基纳米复合材料	246
7.2.1	纳米材料的表征	247
7.2.2	纳米技术在提高复合材料的热性能中的应用	248
7.3	聚合物纳米复合材料的类型	248
7.3.1	聚合物-聚合物纳米复合材料	249
7.3.2	聚合物-无机纳米复合材料	250
7.4	聚合物液晶复合聚合物材料	251
7.4.1	概况	251
7.4.2	聚合物液晶的研究现状	253
7.4.3	聚合物液晶在材料方面的发展动态及开发前景	259
7.4.4	液晶聚合物分子复合材料的进展	260
7.4.5	液晶聚合物分子复合材料的制备方法	262
7.4.6	关键科学问题和主要研究方向	264
7.4.7	液晶聚合物分子复合材料的发展前景	265
7.5	无机纳米粒子复合聚合物材料	265
7.5.1	概况	265
7.5.2	聚合物/纳米复合材料制备方法	266
7.5.3	聚合物-层状无机纳米复合材料的制备方法	271
7.5.4	熔体插层聚合物纳米复合材料的计算机模拟	274
7.5.5	无机纳米粒子改性热固性树脂的研究进展	275
7.6	碳纳米管聚合物复合材料	277
7.6.1	概况	277
7.6.2	碳纳米管的制备	278
7.6.3	碳纳米管纯化	279
7.6.4	碳纳米管功能化修饰	280
7.6.5	碳纳米管聚合物复合材料的类型及制备	280
7.6.6	碳纳米管纯化、表面改性实例	282
7.6.7	聚合物纳米复合材料的展望	283
	主要参考文献	284

第 1 章 概 论

1.1 耐高温聚合物及其复合材料概述

人类发展的历史证明，材料是社会进步、人类赖以生存和发展的物质基础，是工业革命的先导，关系到国民经济、社会发展和国家安全，是国家综合实力的重要标志。另一方面，材料是科学与工业技术发展的基础，它构成了人类文明的前提。可以说，人类的历史是材料逐步更新进步的历史，是材料发展的历史。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、有机聚合物材料。再者，材料科学是当今世界的带头学科之一，现代科技的发展始终与材料的革新相联系。纵观人类利用材料的历史，可以清楚地看到，每一种重要材料的发现和利用，都会把人类支配和改造自然的能力提高到一个新的水平，给社会生产力和人类带来巨大的变化。随着航空航天、电子信息、汽车工业、家用电器等诸多方面技术领域日新月异的发展，人类进入新世纪以来，对于材料提出了更高的要求。我国材料领域基础研究的战略目标是：围绕新时期我国对于材料的重大需求，在材料科学以及与之密切相关的工程技术领域中，选择若干重点基础科学问题取得突破，发展新的理论和技术，大幅度减污降耗，提高量大面广的钢铁、能源、交通、建筑材料等传统材料的性能和使用寿命，满足国家建设和发展的根本保证；增加材料制备的技术含量，提高材料的附加值，开拓信息、能源、航天、航空等新兴产业领域的高技术材料，增强我国国防、经济实力和国际竞争力，使我国材料科学与工程的一些基础研究进入国际先进行列，为我国国民经济和社会发展作出重大贡献。重点研究方向是：①传统材料的改造升级与高性能化；②发展高新技术产业材料的科学基础；③提高人民生活质量的材料科学基础；④材料科学自身发展的科学基础。对聚合物及其复合材料的要求也越来越高。如：高的耐热性和力学性能，优良的电性能和耐久性等，同时不断地朝着高性能化、多功能化、轻量化和低成本化方向发展。

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。耐高温聚合物及复合材料就是材料开发、改性的成果，它的主要特点是耐高温、高强度、高模量，它首先是为适应宇航工业的发展而发展、成长的，当然，它在一般航空工业、交通事业、文体用品等领域也起到重要的促进作用。

本书重点论述一些具有特种性能的耐温聚合物树脂基及其复合材料，涉及范围更接近功能性材料，但又不完全局限于这一领域，其主要原因是目前功能性树脂基复合材料的概念还有待商议，工业发展尚欠成熟。本书所述耐温聚合物树脂基主要是热塑性树脂，另外，还专章节介绍了近年来得到迅速发展的树脂基纳米复合材料。

1.1.1 聚合物材料分类及耐高温聚合物

聚合物材料有各种不同的分类方法，以聚合物化合物（树脂）为基础，可以分为天然聚合物材料和合成聚合物材料；按大分子主链结构分可以分为碳链聚合物材料、杂链聚合物材料和元素有机聚合物材料；按性能与应用分可以分为塑料、橡胶、纤维、胶黏剂、涂料、功能聚合物材料以及聚合物基复合材料等。

20 世纪以来，聚合物材料异军突起，引起了材料领域的重大变革，其使用量已从体积上远远超过了金属。从某种意义上讲，人类已进入了聚合物合成材料的时代。随着聚合物科学与聚合物材料科学的建立，特种高性能聚合物材料得到了长足的发展，在高新技术中获得了广泛的应用，已成为聚合物材料科学与工程中的一个重要的分支。

固体火箭的工作环境十分恶劣，加压燃烧室喷管、喉衬、涡轮叶片、导向叶片、燃气轮机等部件都与高温材料有着密切的关系。为了提高固体火箭发动机喷管喉部和其他热端部件效率，已经对耐高温材料提出了更高、更迫切的要求，并更紧密地依赖于耐高温材料的研究开发，耐高温材料已经成为航天先进材料中的优先发展方向。材料在高温下的应用对航天技术特别是固体火箭等领域具有极其重要的推动作用。

20 世纪 60 年代，美国和前苏联在发展航天计划时，正是基于对上述部件耐温性有很高的要求，于是研究和发展了耐高温聚合物，后来广泛应用于民用。聚合物耐温性的提高主要是采用对聚合物进行聚合、改性、共混等方法改变聚合物的主链、侧基以及链段的微观结构来实现。在许多方面，单一材料已不能满足实际需要，这就要求人们对材料的研究逐步摆脱过去单纯靠经验的摸索方法，转向按预定性能分子设计新材料的研究方向发展。

1.1.2 耐高温聚合物复合材料

要使耐高温聚合物得到长足的发展和充分展现其独特的性能，一般均采用复合材料（composite materials）。复合材料的出现和发展，是现代科学技术不断进步的结果，也是材料设计方面的一个突破。它综合了各种材料的优点，按需要设计、复合成综合性能优异的新材料。可以预言，如果用材料作为历史分期的依据，那么 21 世纪就是复合材料的时代。

两种或两种以上不同物理、化学性质的材料组合而成具有特定性能的复合材料，在复合材料或树脂中的第二相在亚微观或微观上的不均匀分散，常常能在一些性能上产生惊人的改进。在复合材料中，所形成的复合材料各组分保持原物质的同一性，又能通过复合材料中各组分的性能互补，获得原有单一组分材料不具备的优异性能。而树脂基复合材料最大的特点是适应性广，可以通过改变组分类型、用量配比及工艺条件等来满足不同使用要求。

复合材料在材料工程上与设计、应用和评价等学术问题有关，它涉及面广，非常复杂但有重大实用价值。复合材料包括先进复合材料（advanced composite materials）和工程复合材料（engineering composite materials）。一般说来，先进复合材料性能优越、制造工艺复杂、价格高，研究应用主要集中在国防工业；而工程复合材料一般性能低、价格较低廉、应用量大，但两者的界限是相对的，非绝对的。本书所提到的复合材料如没有特别说明，一般指的是先进复合材料。

从复合材料的发展过程，可以看到，早期发展出现的复合材料，由于性能相对比较低，生产量大，使用面广，一般可以称为常用复合材料。后来随着高新技术发展的需要，在此基础上又发展出了性能更高的先进复合材料。到 20 世纪 50 年代，随着航天航空技术的发展，对结构材料提出比强度、比模量、耐热、抗环境能力和加工性能都要求更好的材料。针对不同的需求，出现了高性能树脂基先进复合材料，标志在性能上区别于一般低性能的常用树脂基复合材料。对结构用先进复合材料，各技术发达国家都有自己的研制开发目标。如日本通商产业省制定的 1981~1988 年新一代材料工业基础发展计划，对复合材料提出的要求为：树脂基复合材料的耐热性能不低于 250°C ，拉伸强度达到 2.5GPa 以上。

1.1.2.1 聚合物基复合材料

聚合物基复合材料（polymer matrix composite materials）是以有机聚合物为基体，通过与纤维（碳纤维、玻璃纤维等）或其他材料（如无机粒子、有机聚合物）等复合而显著增强性能的材料，是一类很重要的复合材料，它原则上是与橡胶基（弹性聚合物基）复合材料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。

聚合物基复合材料经过 20 世纪 60 年代末期到 80 年代的高速发展期，逐渐形成了 $120\sim 170^{\circ}\text{C}$ 的环氧树脂体系、 250°C 的改性聚酰亚胺树脂体系以及高强度、高模量的耐热纤维基复合材料体系和陶瓷基复合材料体系等系列。

聚合物基复合材料的最明显特征是性能可设计性。影响复合材料性能的因素很多，主要根据应用场合的不同要求，合理设计组分组成、比例和成型工艺等。因此，读者必须了解不论对那一类复合材料，就是同一类复合材料的性能也不一定是一个定值。就使用温度而言，树脂基复合材料的使用温度一般为 $60\sim$

250℃；金属基复合材料为 400~600℃；陶瓷基复合材料为 1000~1500℃。聚合物基复合材料的另一特点是有很好的加工工艺性。复合材料可以采用手糊成型、模压成型、缠绕成型、注射成型和拉挤成型等各种方法制成各种形状的产品。从生产工艺的难易程度和成本高低方面分析，树脂基复合材料生产工艺成熟，产品成本最低；金属基复合材料次之；陶瓷基复合材料工艺最为复杂，产品成本也最高。

如上所述，复合材料是由两种或两种以上材料混合构成的高性能的材料。材料的结构、成分和加工工艺都会影响材料的性能。在复合材料中，所有组成材料相互依赖，处于不可分割的状态，同时发挥着各自的作用，即所谓的复合效果（composition effect）。复合材料性能优于原先材料的各自性能或具有新的性能特点。复合材料是由连续相（continuity phase）的基体材料和分散相（dispersed phase）的增强材料所组成。聚合物基复合材料的耐高温性从根本上来讲就是基体的耐高温性。作为耐高温复合材料的基体聚合物，其关键条件是必须能耐高温，以保证复合材料在高温下具有良好的性能。耐高温基体聚合物树脂不仅直接影响该复合材料的各项性能，而且还影响其加工工艺性能。没有任何一类树脂是绝对优秀的，优点和某些缺点往往并存，多年来研究开发各种类型树脂，寻求尽可能多方面的要求是始终的宗旨。随着聚合物基复合材料应用范围的扩大和数量的增加，需要不断开发新的耐温聚合物。

1.1.2.2 先进耐高温聚合物复合材料

先进耐高温聚合物复合材料是指不同性质的组分复合在一起得到的在性能和功能上远远超出其单质组分性能与功能的新型材料，是在不同尺寸、不同层次上结构设计和优化的结果，甚至产生了原单质材料根本不具备的全新的功能。今天，它也包括诸如纳米复合材料（nanocomposite materials）这样的新兴复合材料。由于填充物的纳米尺度效应、大的比表面积以及填充物与基体间强的界面相互作用，纳米复合材料的性能经常不受常规复合理论的约束，具有系列独特的力学、热力学和加工流变等性质，是一类高性能多功能的新型材料。从 20 世纪 90 年代开始，与纳米技术相关的国家研究经费逐年增加，形成了横跨各部委的机构，已将政府、产业界、大学组织起来，开始了国家的战略研究。纳米复合材料作为纳米技术中的重要一环，也备受重视。另外，纳米复合材料的发展也经历了一个由单一功能的改善到多功能、复合型改善的过程。

耐高温有机聚合物与有机或无机材料复合产生了以它们为增强体的复合材料。随着材料科学技术发展，其包含范围有了新的扩展，为能源、环保、运输、建筑、功能而开发的新型耐高温聚合物复合材料，它们也是先进复合材料一族。在先进复合材料中，高性能的耐高温聚合物基体必不可少，它首先是适应宇航工

业的崛起而发展、成长的，同时在一般航空工业、交通事业、生物工程、文体用品等领域起到重要的作用。目前，耐高温聚合物及其复合材料在国民经济中已发挥出重大作用，发达国家一直把它列为战略材料，列入为数有限的国防研究重点项目之一。

在 21 世纪，耐高温聚合物及复合材料有可能大规模取代目前正在大发展的钢丝、锦纶和涤纶。特别在一些高新产业和高新技术产业、航天工业和交通运输业也会得到广泛的应用。如在防弹材料方面，特种高性能耐高温聚合物复合材料会逐步替代传统的钢铁材料。现在军队用的防弹头盔已开始采用聚亚苯基苯并噁唑纤维，这比传统的钢铁制作的头盔重心要低很多，质量也轻很多。这将对传统的防弹材料造成冲击，特种高性能耐高温聚合物复合材料的需求会逐步增大。

随着航空技术的迅速发展，对材料的性能要求越来越高。高性能耐高温聚合物复合材料作为一种高强度、高模量、耐高温和密度小的材料，在航天航空技术中会得到很大的应用。在日本，高性能耐高温聚合物复合材料的市场正稳步增长，其中最大的用途是在汽车刹车片的代石棉方面，这是一个潜在的大市场。其他的用途还有作为轮胎的补强，以及在特殊的领域代替玻璃纤维。

随着交通工具的发展，交通客流的增加，环境保护要求的提高和能源的节约意识，都对未来的交通工具提出了轻量化高效率的要求。制造交通工具的材料必将越来越多地采用高性能耐高温聚合物复合材料。例如天然气能源的储藏罐，轮胎帘子布及刹车制动片等。另外，高性能耐高温聚合物复合材料，由于强度大和耐高温等特性，在防护服、防弹装备、高温过滤材料和橡胶补强材料方面都已经得到应用，但是目前价格比较贵，某些性能还需要改进。随着市场和高性能耐高温聚合物复合材料本身的双向发展，其材料成本和加工成本将会降低。因此 21 世纪初高性能耐高温聚合物复合材料在产业应用领域上会进一步得到推广，出现重大进展。这些情况值得重视。

概括来讲，由于将聚合物的韧性、优良的加工性能和填充材料的强度、模量、耐热性及尺寸稳定性等有机结合，聚合物基复合材料在以下方面具有显著作用和优势：①综合性能好，如高比强、高比模、低密度、良好的韧性和尺寸稳定性等；②能提高聚合物基体的耐温性，拓宽材料使用范围；③赋予材料阻隔、阻燃等功能；④可设计剪裁，整体性强。

综上所述，复合材料学科是一门综合材料、化学、力学等基础学科的边缘学科，它是在一些基础学科近代成就基础上发展起来的一门新兴学科。耐高温聚合物材料学科主要研究材料的制备、结构、性能和加工以及它们之间的相互关系；力争做到改进工艺，提高聚合物材料性能和合理使用聚合物材料，逐步实现按预定性能设计和制备新材料，最终达到聚合物结构-性能-应用和基础、应用、发展相结合的目标。据此，本书不仅侧重于阐明特种高性能聚合物材料中的耐高温聚

合物材料，并且以汽车、航空航天技术发展过程中所用的复合材料为重点进行叙述。

1.1.3 聚合物基复合材料成型工艺

聚合物基复合材料成型工艺是复合材料工业的发展基础和条件。除少数产品外，聚合物基复合材料的制造与传统的金属材料的制造是完全不同的。大部分聚合物基复合材料的制造实际上是把复合材料的制造和产品的制造融合为一体。聚合物基复合材料的制造主要涉及怎样把“纤维”等增强体均匀地分布在基体的树脂中，怎样按产品设计的要求实现成型、固化等。根据增强体和基体材料种类的不同，需要应用不同的制造工艺和方法。近年来国外在复合材料多种成型技术与生产过程的机械化和自动化方面，做了大量的研究，取得了飞速的进展。目前，复合材料成型工艺向着组合、预成型、质量监控与操作自动化的趋势发展。另一方面，随着复合材料应用领域的拓宽，复合材料工业得到迅速发展，其老的成型工艺日臻完善，新的成型方法不断涌现。目前聚合物基复合材料的成型方法已有20多种，并成功地用于工业生产的有：①手糊成型工艺，即湿法铺层成型法；②喷射成型工艺；③树脂传递模塑成型技术（RTM技术）；④袋压法（压力袋法）成型；⑤真空袋压成型；⑥热压罐成型技术；⑦液压釜法成型技术；⑧热膨胀模塑法成型技术；⑨夹层结构成型技术；⑩模压料生产工艺；⑪ZMC模压料注射技术；⑫模压成型工艺；⑬层合板生产技术；⑭卷制管成型技术；⑮纤维缠绕制品成型技术；⑯连续制板生产工艺；⑰浇铸成型技术；⑱拉挤成型工艺；⑲连续缠绕制管工艺；⑳编织复合材料制造技术；㉑热塑性片状模塑料制造技术及冷模冲压成型工艺；㉒注射成型工艺；㉓挤出成型工艺；㉔离心浇铸制管成型工艺；㉕其他成型技术等。根据所选用的树脂基体材料的不同，上述方法分别适用于热固性和热塑性复合材料的生产，有些工艺两者都适用。

复合材料的成型，无论采用哪种方法均离不开模具，而模具对制品的质量又起着决定性作用，因此复合材料的模具在生产制造中起着至关重要的作用。模具材料对模具质量有重要影响。近年国外推广使用先进复合材料制作模具，如用碳纤维复合材料制作模具。

1.1.4 树脂基复合材料的工艺特点

树脂基复合材料（resin matrix composite materials）的成型工艺灵活，其结构和性能具有很强的可设计性。树脂基复合材料可用模具一次成型法来制造各种构件，从而减少了零部件的数量及接头等紧固件，并可节省原材料和工时；更为突出的是树脂基复合材料可以通过纤维种类和不同排布的设计，把潜在的性能集中到必要的方向上，使增强材料更为有效地发挥作用。通过调节复合材料各组分