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：诸论、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。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

《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 王之玺
王启东 田庚锡
师昌绪 孙珍宝
孙德和 许顺生
李 薰 李恒德
汪 显 沈华生
吴自良 杨尚灼
陈新民 杜鹤桂
张文奇 张沛霖
邹元烟 邵象华
周行健 周宗祥
周惠久 郁国城
林栋梁 柯 俊
胡为柏 钱临照
徐采栋 徐祖耀
郭可信 顾翼东
黄培云 傅元庆
蒋导江 童光煦
蒿庭燧 谭庆麟
魏寿昆

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
干福熹
江作昭
苏 锵
吴中伟
张俊庆
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 翘
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

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

《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置日益重要。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、韧化陶瓷、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

41101

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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。

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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。在编写过程中试图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

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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　聚合物基摩阻复合材料 ……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 ……273
第八节　腐蚀老化的检查方法 ……278

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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，从这个意义上来讲，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

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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(10^2～10^5)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

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

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，最明显的是不熔性。

(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

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

http://www.talktpe.com/

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℃)(J/cm²)	拉伸弹性模量(10^4 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(1.86MPa)(℃)
聚酰胺	未增强	70	60	0.55	0.28	67	100	90	2.5	1.5	66～86
	增强	210	2.2	2.03	0.61～1.26	98	259	168	0.4	0.6	200
聚苯乙烯	未增强	59	2.0	0.16	0.28	/	77	98	1.6	0.03	88
	增强	98	1.1	1.34	0.85	63	140	119	0.6	0.07	104
聚碳酸酯	未增强	63	60～100	6.4	0.22	64.4	100	77	0.3	0.3	132～138
	增强	140	1.7	/	1.19	84	180	133	0.1	0.09	147～149
SAN塑料	未增强	77	3.2	0.21	0.36	/	119	119	/	0.2	93
	增强	126	1.4	1.61	1.05	87.5	182	154	0.3	0.15	107
聚丙烯	未增强	35～40	200	0.4～0.5	0.14	32.2	42～46	56	/	0.03	63
	增强	60～71	3.6	1.2	0.32	33.0	77	/	/	0.05	127
聚甲醛	未增强	70	60	0.76	0.28	66.5	98	113	/	0.25	110
	增强	84	1.5	—	0.57	63.7	112	—	1.0	1.1	168
聚乙烯	未增强	23	60	0.8	0.84	—	25～29	19.5～25.0	—	0.01	48
	增强	77	3.5	2.41	0.63	38.5	84	42.0	0.41	0.04	120
线型聚酯	未增强	80	200	0.40	0.29	63.0	117	—	—	0.26	85
	增强	120	1.5	0.85	0.90	—	145～175	130.0	—	—	240

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

材料的各种名称，这是以基体结构的不同来加以分类的方法，如：

1. 以天然或合成聚合物为基体

(1) 天然聚合物基复合材料：以纤维素衍生物为基体的复合材料。

(2) 合成聚合物基复合材料：增强塑料、增强橡胶等常常都是以合成塑料及合成橡胶为基体制成的。

2. 以热固性或热塑性聚合物为基体

(1) 热固性聚合物基复合材料：常常是采用以缩聚反应形成的聚合物，或者是以加聚反应形成的聚合物再经交联而成制品。

(2) 热塑性聚合物基复合材料：常常是采用以加聚或共聚反应形成的聚合物为基体。

3. 以单组分聚合物基体或共混聚合物为基体

(1) 单组分聚合物基复合材料。

(2) 共混聚合物基复合材料。

以增强剂来分类则有：玻璃纤维复合材料、碳纤维复合材料、混杂纤维(指采用两种或两种以上纤维)复合材料等。

将基体和增强剂都指出的分类方法是上述两种方法的综合。如：碳纤维环氧复合材料(碳/环氧复合材料)、碳纤维碳基复合材料(碳/碳复合材料)、玻璃纤维聚酯复合材料（玻纤/聚酯复合材料)等。

以上所讲的都是以其结构来分类的方法。此外，从应用为出发点的分类方法亦是很有特色的，特别是突出了应用这个方面。目前我国及世界一些国家的规划中往往是采用以应用来分类的方法。聚合物基复合材料可以分为结构复合材料及功能复合材料两大类。

1. 结构复合材料

纤维增强复合材料都属于这个范畴，除要求强度高、模量高、密度小、可设计性及各种机械性能外，还特别注意在提高温度情况下的各项机械性能，目前已提出要求达到耐温 300～350℃ 的结构材

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

料。强度在很大程度上取决于纤维（各种高强及缺陷小的纤维）、聚合物基体的力学传递性能及界面状态。

2. 功能复合材料

功能复合材料主要是突出其功能性，但往往兼有其结构性。功能复合材料发展很迅速，品种也愈来愈多。如：具有能量转换功能的复合材料，摩擦磨耗复合材料，阻尼材料（柔性刚性材料间界面摩擦，材料变形时压力引起晶形变化或状态变化而吸收能量），电磁屏蔽材料（将吸收层、共振材料配合一起组成多层界面反射），磁性材料、导电材料、压电材料、耐烧蚀材料等。

第三节 聚合物基复合材料的特性

这一节讨论的是聚合物基复合材料的共同特性，至于它在不同应用领域中的特殊要求的性质将在本书以后各章中分别讨论。

聚合物基复合材料所以得到如此广泛的应用及迅速发展，主要是有以下几方面的特性。

1. 比强度、比模量大

由表 1-2 可见，玻璃纤维有较高的比强度、比模量，而碳纤维、有机纤维、硼纤维增强的聚合物基复合材料的比强度比钛合金还高 3～5 倍，它们的比模量比金属要大近 4 倍之多，这种性能因纤维排列的不同而在一定范围内变动。

2. 耐疲劳性能好

金属材料的疲劳破坏常常是没有明显预兆的突发性破坏，而聚合物基复合材料中纤维与基体的界面能阻止材料受力所致裂纹的扩展。因此，其疲劳破坏总是从纤维的薄弱环节开始，逐渐扩展到结合面上，破坏前有明显的预兆。大多数金属材料的疲劳强度极限是其拉伸强度的 30～50%，而碳纤维/聚酯复合材料的疲劳强度极限可为其拉伸强度的 70～80%。

3. 减震性好

受力结构的自振频率除与结构本身形状有关外，还与结构材

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 1-2 各种材料的比强度和比模量

材料	密度 (g/cm³)	抗拉强度 (10^3 MPa)	弹性模量 (10^5 MPa)	比强度 (10^7cm)	比模量 (10^9cm)
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 II/环氧复合材料	1.45	1.5	1.4	1.03	0.97
碳纤维 I/环氧复合材料	1.6	1.07	2.4	0.67	1.5
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

料比模量的平方根成正比。由于复合材料的比模量高，因此用这类材料制成的结构件具有高的自振频率。同时，复合材料中的界面具有吸震能力，使材料的振动阻尼很高。对相同形状和尺寸的梁进行振动试验得知，轻合金梁需 9 秒才能停止振动，而碳纤维复合材料梁只需 2.5 秒就停止了同样大小的振动。

4. 过载时安全性好

复合材料中有大量独立的纤维，当材料过载而有少数纤维断裂时，载荷会迅速重新分配到未破坏的纤维上，使整个构件短期不致于失去承载能力。

5. 具有多种功能性

(1) 耐烧蚀性好。聚合物基复合材料可以制成具有较高的比热、熔融热和气化热，可吸收高温烧蚀时的大量热能。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(2) 有良好的摩擦性能，包括良好的摩阻特性（高摩擦系数材料）及减摩特性（低摩擦系数材料）。

(3) 高度的电绝缘性能。

(4) 耐腐蚀性。

(5) 具有特殊的光、电、磁特性的聚合物与其它组成的多种功能复合材料。

6. 加工工艺性好及具有预定性能的可设计性

聚合物基复合材料还存在一定的缺点，目前致力于进一步提高耐温性，具有高比强、高比模、高韧性、耐疲劳综合性能的复合材料，提高其耐老化性及强度的各向同性或一致性等。并努力在理论上加以解释及指导实践，使其性能的可设计性向更高的水平迈进。

参 考 文 献

[1] 张元民、谢维章编《材料科学与工程概论》，华东化工学院讲义
[2] 《玻璃钢》，1982 年第 4 期，p.1～5

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第二章 基体、增强基与界面

第一节 聚合物基体

一、热固性树脂[1,2]

热固性树脂是发展较早，应用最广的聚合物基体。常用的聚合物基体的主要品种有：①不饱和聚酯树脂以其室温低压成型的突出优点、使其成为玻璃纤维增强塑料用的主要树脂；② 环氧树脂广泛地用作碳纤维复合材料及绝缘复合材料。③酚醛树脂则大量应用作为摩擦材料。

1. 不饱和聚酯树脂[3~5]

不饱和聚酯树脂是指不饱和聚酯在交联单体(例如苯乙烯)中的溶液。目前大约一半以上玻璃纤维增强塑料制品是用不饱和聚酯制备的，它可用以制造雷达罩、救生艇、交通艇、飞机部件、汽车外壳和构件、化工防腐蚀容器和管道、运输包装箱、活动房屋、浴缸、波形瓦等。此外不饱和聚酯树脂还可用作聚酯钮扣，用于电气部件的包覆以及粘合剂等。

(1) 合成原理 不饱和聚酯是由不饱和的二元酸（顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸)、饱和二元酸或酸酐(邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸等)与二元醇(乙二醇、丙二醇1，2、一缩乙二醇等)经缩聚反应合成相对分子质量不高的聚合物，它的合成过程完全遵循线型缩

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

聚反应的历程：

在聚酯化过程中，顺式双键可向反式双键转化，其转化程度对不饱和聚酯的性能（例如固化性能）以及固化树脂的耐化学介质性能、耐热性和机械强度都有很重要的影响。

酸值是指使 1 g 树脂消耗的 KOH 的毫克数，可用其计算不饱和聚酯的数均相对分子质量。

不饱和聚酯树脂合成时所用的醇和酸（酸酐）的种类、配比不同，赋予不饱和聚酯具有各种不同的特性。当不饱和酸的含量较低时，三向交联的结构是比较松散地连接在一起的，随着不饱和酸含量的降低固化就慢，固化后树脂的柔韧性较大，热变形温度和耐化学腐蚀性也随之降低。表 2-1 列出了常用的不饱和聚酯树脂的工业牌号及主要性能。

(2) 交联固化　由于苯乙烯价格便宜，与聚酯相溶性好，固化时与聚酯中不饱和双键能很好共聚，以及固化树脂的物理性能较好等优点，使它成为最常用的单体。苯乙烯与树脂的比例为 1:2。

乙烯基甲苯有较短的固化时间与较高的固化放热峰温度、吸水性小、耐电弧性好，固化时体积吸收率比苯乙烯树脂低 4% 左右，特别适用于制造耐开裂产品。

二乙烯基苯非常活泼，固化物硬度高、耐热性高，可与苯乙烯混用。当甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯并用时，可使聚酯固化后有优异的坚牢性和浅的色泽。邻苯二甲酸二丙烯酯（D. A. P.）常用以制备聚酯预混料，流动性好，收缩率低，制品尺寸易控制。三聚氰酸三丙烯酯作交联单体可改进聚酯的热稳定性，在 160℃ 下基本可长期使用，但工艺性较差。

总之交联单体的结构可使固化后的不饱和聚酯具有不同的性能，应根据产品的性能要求加以选用，选用时尚需考虑与不饱和聚酯的共聚倾向及成型加工性。

交联固化时使用的引发剂为过氧化物，加入促进剂可使不饱和聚酯室温固化。表 2-2 列出了催化剂与促进剂的浓度变化对树

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-1 国产常用的不饱和聚酯树脂主要性能

型号	牌号	主要成分	主要技术指标	性能	用途
通用型	306 沪	乙二醇、苯酐、顺酐、环己醇	酸值 40～50 粘度 130～180 s 挥发物 <1% 聚合速度 50～60 s	刚性	船舶、车身用
	307 沪	丙二醇、顺酐、苯酐	酸值 40～50 粘度 150～180 s d_4^{25}1.13～1.15	刚性	船舶，车用，石油化工设备等
	182 常	乙二醇、苯酐、顺酐、醋酐	酸值 20～28 固含量 50～65% 凝胶时间 8～16 min (25℃)	刚性	船舶
	306 A 津	乙二醇、苯酐、顺酐、醋酐	粘度中等、酸值 <40 胶化时间 5～9 min	刚性	船舶、水泥耐酸地面(与 182 树脂配合用)
	303 沪	一缩二乙二醇、乙二醇、苯酐、顺酐	酸值 <50	半刚性	汽车车身、罩壳
	196 常	丙二醇、一缩二乙二醇、顺酐、苯酐	酸值 17～25 含固量 64～70% 凝胶时间 8～16 min	半刚性	车身、罩壳、安全帽
	3061	丙二醇、环己醇、顺酐一缩二乙二醇、苯酐	酸值 <40 胶化时间 5～9 min	半刚性	汽车车身、罩壳等
	304 沪	乙二醇、顺酐、苯酐、蓖麻油	酸值 <15(50%苯乙烯溶液) 粘度 >45 s	柔性	电工以及环氧树脂增韧用

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

型号	牌号	主要成分	主要技术指标	性能	用途
通用型	3193 沪	乙二醇、苯酐、顺酐、己二酸	酸值 <40 聚合速度 50～80 s 粘度 90～95 s	韧性	船舶、电机化工
	2号涂料 沪	丙二醇、苯酐、顺酐、癸二酸	酸值 <50 聚合速度 50～90 s	柔性	涂料、油漆
	182 津	苯酐、一缩二乙二醇、顺酐	酸值 <30 胶化时间 5～9 min	柔性	环氧树脂增韧用
	712 津	乙二醇、顺酐、苯酐、癸二酸	酸值 <40 胶化时间 5～9 min	韧性	环氧树脂增韧用
耐化学介质型	331 津	乙二醇、顺酐、双酚A与环氧丙烷加成物	酸值 <25 胶化时间 5～9 min	耐化学介质	化工防腐蚀用
	197 常	乙二醇、顺酐、双酚A与环氧丙烷加成物	酸值 9～17 含固量 47～53% 凝胶时间 15～25 min	耐化学介质	化工防腐蚀用
光稳定型	195 常	丙二醇、苯酐、顺酐、含甲基丙烯酸甲酯	酸值 27～35 含固量 59～65% 凝胶时间 30～54min n_D^{20}1.5130～1.5170	透光率达80%以上	透明玻璃钢用
	193 常	一缩二丙二醇、丙二醇、苯酐、顺酐、含甲基丙烯酸甲酯	酸值 19～27 含固量 56～62% 凝胶时间 8～15 min n_D^{20}1.5230～1.5270	透光	制透明板材

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

型号	牌号	主要成分	主要技术指标	性能	用　途
丙烯酸型	309 沪	二缩三乙二醇、苯酐、甲基丙烯酸	酸值 <5 聚酯含量 ≥96% 聚合速度 1～3 min 密度1.13～1.22(20℃)	低粘度	粘合剂玻璃钢
	311 沪	甘油、苯酐、甲基丙烯酸	酸值 <15 粘度 400～2100 s 聚酯含量 ≥93% 密度1.14～1.20(20℃)	耐光	涂料
	313 沪	二缩三乙二醇、甲基丙烯酸	酸值 <5 聚酯含量 ≥96% 聚合速度 1～3 min 密度1.05～1.13(20℃)	粘度低 耐光	粘合剂、涂料
固体型	184 常	丙二醇、季戊四醇、苯酐、顺酐	酸值 20～40 熔点 70～85℃	室温时为固体	用于无纺带浸渍、干法制玻璃钢以及制玻璃毡等
耐热型	198 常	丙二醇、顺酐、苯酐	酸值 20～28 含固量 61～67% 凝胶时间 10～20 min	耐热 刚性	中等耐热层压板及浇注件
	199 常	丙二醇、间苯二甲酸、反丁烯二酸	酸值 21～29 含固量 58～64% 凝胶时间 11～21 min	耐热 刚性	120℃以下耐热电绝缘制品
	6471 津	647 酸酐（内次甲基四氢邻苯二甲酸酐）、丙二醇、顺酐	酸值 <40 胶化时间 5～9 min	刚性、粘结性好	韧性耐热制品
胶衣型	901 常	丙二醇一缩二乙二醇、间苯二甲酸、顺酐	酸值 15～23 含固量 65～71% 外观混浊	表面性能好	用于表面层
触变型	P17 1号触变添加剂 常	丙二醇、苯酐、顺酐	外观混浊 凝胶时间 15～25 min	触变性	用于倾斜面或垂直面施工

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-2 催化剂与促进剂浓度变化对树脂固化的影响

过氧化物（%）	二甲基苯胺(%)	N,N二甲基对甲苯胺(%)	环烷酸钴(%)	30℃胶凝时间(min)
过氧化苯甲酰	0.4			4.0
	0.3			5.5
	0.2			8.0
	0.1			16.0
	0.05			35.0
过氧化苯甲酰		0.4		<2.0
		0.2		2.0
		0.1		4.0
		0.05		11.0
		0.03		31.0
		0.02		>130.0
过氧化二乙酰		0.4		13.0
		0.3		18.0
		0.2		30.0
		0.1		70.0
过氧化环已酮			0.2	4.0
			0.1	7.0
			0.075	9.0
			0.05	13.5
			0.025	27.0
过氧化甲乙酮			0.6	14.5
			0.5	16.0
			0.4	18.5
			0.3	22.5
			0.2	29.0
			0.1	47.0

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

脂固化的影响[6]。

常用的氧化-还原引发体系有过氧化苯甲酰-二甲基苯胺和过氧化环己酮-环烷酸钴。前者固化速度较快，后者固化速度缓慢，适用制备大型制件。若在过氧化酮类-环烷酸钴体系中添加少量环烷酸锰，可降低树脂的固化速度，使树脂有较长的适用期，但在60～90℃时可快速固化，这种引发体系特别适用于制备储槽、管道等产品。由于不饱和聚酯具有室温固化的特点，这种良好的工艺加工性能，为其在复合材料中的应用创造了条件。

不饱和聚酯固化过程中引发剂的选用是非常重要的，可用其他过氧化物引发剂(如过氧化甲乙酮)或混合催化体系产生协同作用来改进固化性能[7,8]。人们在实践中往往根据下述两方面的条件来选用：① 引发剂的活性，② 成型工艺上提出的要求。

(3) 不饱和聚酯树脂的增粘特性　不饱和聚酯树脂在碱土金属氧化物或氢氧化物(例如 $MgO \cdot CaO$ $Ca(OH)_2$)等的作用下，在短时间内粘度增加很快[9]，直到成为不能流动的、不粘手的类似凝胶状物为止。树脂处于这一状态时并未交联，加热时还有良好的流动性。利用这种增粘特性，可制备聚酯预混料(SMC，BMC)，来压制玻璃纤维增强塑料制品。SMC 可进行自动化、机械化连续大生产，并且用它可压制大型制品以替代人工手糊成型。制备预混料的技术关键之一是要获得包括树脂填料在内稳定的增粘体系。它要求起始增粘过程尽可能缓慢，以便于树脂-填料体系能很好地浸渍玻璃纤维，而在浸渍玻璃纤维后的增粘过程，要求快速进行、并能达到稳定的增粘程度。

(4) 特殊性能的不饱和聚酯　由于通用型不饱和聚酯成型方便、性能优良，因而获得了广泛的应用。随着使用范围的扩大，还要求不饱和聚酯树脂具有特殊性能，如耐腐蚀性、耐温性及低收缩率。由间苯二甲酸合成的间苯二甲酸型不饱和聚酯，对氧化性酸具有优良的耐蚀性。二酚基丙烷型聚酯树脂系用二酚基丙烷与环氧丙烷的加成物(又称 D-33 单体)代替部分二元醇，再通过与二元酸的缩聚反应而合成。由于在不饱和聚酯的分子链中引进二酚

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

基丙烷的链节，对酯基起屏蔽保护作用，使这类树脂固化后具有优良的耐化学腐蚀性、耐酸性、耐碱与耐水解性以及耐热性。国内商品牌号有3301#和323#，国外牌号ATLAC[10]。乙烯基酯树脂[11]是六十年代未发展起来的一类新型不饱和聚酯树脂，其特点是聚合物中具有端基或侧基不饱和双键，合成的方法主要是通过不饱和酸与低相对分子质量聚合物分子链中活化点进行反应，引进不饱和双键，常用的骨架聚合物如环氧树脂(通常用二酚基丙烷型环氧树脂)，常用的不饱和酸如丙烯酸、甲基丙烯酸或丁烯酸等。由于可选用一系列不同的低相对分子质量聚合物作为骨架与一系列不同类型的不饱和酸进行反应，因此可合成一系列不同类型的乙烯基酯树脂。它的热变形温度在200℃以上，是一种耐热、耐腐蚀的树脂，其玻璃纤维增强塑料或内衬已用作排烟脱硫装置。以上两种树脂耐热性和耐腐蚀性的提高，主要是由于引进耐热的芳环，减少酯基的密度、空间屏蔽作用及增加交联密度的缘故。最近由日本ビストロ公司开发了具有不饱和醇酸耐热结构的聚酯[12]，在200℃ 4000 h加热，失重4～5%。收缩率的降低是不饱和聚酯改进的另一个方向，以适应制造人造大理石、钮扣与SMC等的需要。引进长链柔性的多缩乙二醇，减少交联密度，均可降低收缩率，据报导[13]用一缩乙二醇、新戊二醇、间苯二甲酸、己二酸合成饱和聚酯，酸值可控制到7，加到通用型不饱和聚酯中、收缩率可达0.8%。表2-3列出了耐蚀不饱和聚酯玻璃纤维增强塑料的机械性能。

(5) 通用型不饱和聚酯的性能。已固化的未增强的不饱和聚酯的机械强度仅次于环氧树脂，用玻璃或其他材料增强后的机械性能决定于树脂与增强材料的粘结程度，它又依赖于增强材料的表面处理。表2-4列出了它们的机械性能。

这些树脂具有优良的电性能，例如低的介质损耗角正切，以及良好的介电性能和抗电弧性，用玻璃或其他纤维增强后会降低其他某些性能。

不饱和聚酯树脂在室温或较高温度65℃下对于稀浓度或中

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-3 耐蚀不饱和聚酯玻璃纤维增强塑料的机械强度①

机械强度(MPa)	ATLAC-580-65 ②	乙烯基酯树脂
抗弯强度	120	102
抗拉强度	109	87
抗弯弹性模量	59.5×10^3	44.1×10^3
抗拉弹性模量	72.1×10^3	63.0×10^3

① 0.32 cm 层压板数据。

② 以二酚基丙烷型聚酯为骨架的乙烯基酯树脂的国外商品牌号。

表 2-4 3.2 mm 厚，无填料，未增强的浇铸聚酯和聚酯玻璃钢板的典型机械性能[14]

	未增强的通用刚性树脂浇铸件	未增强弹性树脂浇铸件	未增强的柔性树脂浇铸件	用有机硅处理过的 181 型玻璃布增强的通用刚性树脂板
抗弯强度(MPa)	117.6	112.7	①	413.4
抗弯弹性模量(MPa)	0.47×10^4	0.28×10^4	①	2.11×10^4
抗拉强度(MPa)	73.9	49.3	7.6	316.9
延伸率(%)	1.8	8	65	2
抗压强度(MPa)	158.5	216.2	①	249.3
缺口悬臂梁式抗冲强度 (J/cm²)	0.22	0.27	0.38	13.6
24 h 吸水率(%)	0.21	0.23	0.40	0.13
在 1.86 MPa 荷载下，热变形温度(℃)	90	60	①	200
密度(g/cm³) 固化的	1.22	1.22	1.11	1.49
液态的	1.13	1.14	1.05	
热膨胀系数 10^{-5}/℃ (10～52℃)	3.5	①	①	0.8
巴柯硬度	48	31	0	69
树脂含量(%)	100	100	100	38

① 太柔软，无法测定。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

等浓度的酸，无机盐和某些碱具有良好的耐腐蚀性。它还能耐许多有机盐和其他化学试剂的腐蚀。

不饱和聚酯树脂作为浇铸的电器零件，一般可在150°C下连续工作，在175°C间歇工作可达10 min，在205°C经过一段时间后，树脂才解聚并破坏。但它在受热情况下热机械性能较差。

2. 环氧树脂[15]

(1) 合成原理　环氧树脂是指分子中含有两个或两个以上环氧基团(CH_2—CH—)的有机高分子化合物。一般情况下，它们的

相对分子质量较低。由于分子结构中含有活泼的环氧基团，使它可与多种类型的固化剂发生交联反应而形成不熔的具有三向网状结构的体型高聚物。

工业上产量最大的环氧树脂品种是由二酚基丙烷（简称双酚A）与环氧氯丙烷缩合而成的二酚基丙烷型环氧树脂，简称双酚A型环氧树脂。通用的商品环氧树脂的典型性能见表2-5。其结构式如下：

环氧值是指100g树脂中所含的环氧基的克当量数。环氧当量是指含有1g当量环氧基的环氧树脂的克数。环氧值的倒数乘以100即得环氧当量。根据树脂的环氧值或环氧当量的数据，可以大致估算其平均相对分子质量。环氧树脂的另一项重要的性能指标是无机氯和有机氯的含量。

(2) 交联固化　由于环氧树脂的分子结构是以分子链中含有活泼的环氧基团为其特征，本身是热塑性的线型结构，所以必须向树脂中加入固化剂，使其在一定温度条件下进行交联固化反应，生成体型网状结构。用作环氧树脂的固化剂虽然种类繁多，但大体

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-5 通用的商品环氧树脂的典型性能

近似相对分子质量	粘度 Pa·s(25℃)或熔点	平均环氧值(当量/100 g)	平均聚合度(n)
360～380	7～10 Pa·s	0.54	0.10
370～400	12～16 Pa·s	0.52	0.15
380～420	16～20 Pa·s	0.50	0.21
390～450	25～32 Pa·s	0.47	0.30
460～560	半固体	0.39	0.60
770～1000	60～75℃	0.23	1.80
850～1100	65～75℃	0.21	2.20
1750～2050	95～105℃	0.10	5.50
4000～5000	125～135℃	0.05	14.40
5000～8000	145～155℃	0.03	16.00

上可分为反应性固化剂与催化型固化剂两类：

(i) 反应性固化剂　它是一种可与环氧树脂分子进行加成，并通过逐步聚合反应的历程使它交联成体型网状结构的反应性固化剂，一般都含有活泼氢原子，在反应过程中伴有氢原子的转移。例如多元伯胺，多元羧酸，多元硫醇和多元酚等。

(ii) 催化型固化剂　它可引发树脂分子中的环氧基按阳离子或阴离子聚合的历程进行固化反应，例如叔胺和三氟化硼络合物。

上述两类固化剂都是通过与树脂分子结构中具有的环氧基或仲羟基反应完成固化过程的。

催化性固化剂用量一般在 1～10 phr(100 份树脂所需的固化剂用量) 左右。反应型固化剂可按树脂的环氧值与固化剂中活性基团的数量来加以计算。例如脂肪族多元胺与环氧树脂中环氧基的反应是通过氨基上的活泼氢，理论上氮原子每一个活泼氢原子可使一个环氧基打开。

胺用量(phr) = 胺当量 × 环氧值

胺当量 = 胺相对分子质量/胺中活泼氢数目

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

对于酸酐类固化剂

酸酐固化剂用量(phr) = C × 酸酐当量 × 环氧值

酸酐当量 = 酸酐相对分子质量/酸酐的数目

C 为常数。一般的酸酐 $C = 0.85$

含卤素的酸酐 $C = 0.60$

加有叔胺催化剂 $C = 1.0$

式中的 C 主要作用是用来修正。酸酐的结构、催化剂的添加以及复杂的反应历程。

实际上理论计算量仅作为一个大致的范围、对每一具体的固化体系的最适宜比例最好由实验决定，对于常用的固化剂，文献中均报导推荐用量。推荐用量一般与理论量相接近。

由于环氧树脂的固化剂种类很多，不同的固化剂固化后环氧树脂的性能各不相同，因此选用合适的固化剂，可得到合乎性能要求的不同产品。一般说来，胺类固化剂是最常用的一类固化剂，特别是脂肪族多元伯胺可室温固化，应用极其广泛。为提高耐热性，可用芳香胺及酸酐，芳香胺固化热变形温度 150℃ 左右，用酸酐固化，热变形温度、耐辐射性、耐酸性均优于胺类固化剂。咪唑是近年来发展起来的中温固化剂，使用方便，性能较好。改性胺通常是一种胺加成物，其目的是用以减少或消除在未改性时可能出现的使用或固化方面的问题。例如用苯酚、甲醛或双酚 A 的改性脂肪胺[16]可降低脂肪胺的毒性，并可在潮湿条件下固化。聚酰胺代表了另一类胺类固化剂。它们是不饱和脂肪酸与多元胺的缩合聚合物，用聚酰胺固化环氧体系的突出性能是具有较高的冲击强度、较大的柔性，树脂与固化剂混合比例要求不严格、混合误差的容许范围大和操作较安全(即皮肤过敏性小)，因此用量很大，但耐热性和耐化学性能下降。潜伏性固化剂是适应单组份的需要而发展起来的新型固化剂，目前常用的是双氰胺，它在室温下适用期为 6 个月以上，但在 145～165℃ 下，80 min 可硬化。此外乙氧基苯脲与金属制成的络合物 50 天不起反应，100～150℃ 迅速反应。适用于环氧树脂的其他类型固化剂有聚硫、叔胺、胺盐以及三氟化硼络合

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-6　环氧树脂固化剂体系的特性

	粘　度 Pa·s×10⁻³ (25℃) 或熔点℃	推荐的典型固化剂用量 (phr)①	适用期②	典型的固化周期	ASTM 热变形温度(℃)	突出的特点	应用③
酸酐类固化剂 邻-苯二甲酸酐 PA	131℃	30～75	110℃，$3\frac{1}{2}$ h 200℃ 30 min	150℃/4～24 h	110～147	机械强度好、耐高温性能良好、电性能良好、价廉	CA, E
甲基环戊二烯，顺丁烯二酸酐加成物 (Methy lendomethylene THPA) (NMA)	175～225	80～90	25℃ 至少 24 h 100℃，30 h	140℃/2 h 和 200℃/2～192 h	150～175	浅色，低粘度和适用期长耐热性良好	A CA, E FW. L
六氢邻-苯二甲酸酐 (H HPA)	35～37℃	50～100	至少 28 h	100℃/2 h 或 100℃/2 h 和 149℃/2 h	110～130	低粘度混合物、适用期长、中等耐热、耐冲击性良好	CA, E FW
四氢邻-苯二甲酸酐 (THPA)	99～101℃	70～80	100℃，3 h	100℃/2 h 和 150℃/4 h	122	成本低、固化后性能与 907 体系相似	A, E FW

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

（续表）

	粘度 Pa·s×10⁻³ (25℃) 或熔点℃	推荐的典型固化剂用量 (phr) ①	适用期②	典型的固化周期	ASTM 热变形温度(℃)	突出的特点	应用③
顺丁烯二酸酐(MA)	52.5℃	（通常和其它酸酐混合使用）			—	压缩强度高	CA
正十二烷基丁二酸酐 (DDSA)	200	130～150	60℃ 24 h	121℃/2 h 或 100℃/4 h 和 204℃/2 h	60～70℃	良好的电性能 低粘度、适用期长、增加柔韧性	CA, E L
HET 酸酐 (Chlorenclic anhydride)	240℃	100～140	120℃ 约 30 min	120℃/24 h	145℃	高温机械性能优良、耐火焰、高温电性能良好	A, CA E L
均苯四甲酸二酐 (PMDA)	284～286℃	32	3～4 d	221℃/5～20 h	282℃	物理性能高，耐热性优良	A, CA E, L
聚酰胺固化剂聚酰胺	(40℃) 8000～12000	40	115 min	25℃ 胶凝和 100℃/8 h	110℃	电性能良好、粘接性能优良、对湿度的敏感性较小、低收缩性	A, CA F, L, T
聚酰胺	3～6 CP 3000～6000	40	75 min	149℃/2 h	110℃	对各种被粘物有优良的粘接力、突出的耐冲击性能耐化学药品和溶剂	A, CA L, T

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

（续表）

	粘度 Pa·s×10⁻³ (25℃) 或熔点℃	推荐的典型固化剂用量 (phr)①	适用期②	典型的固化周期	ASTM 热变形温度(℃)	突出的特点	应用③
多元胺固化剂 改性多元胺	500～900	35	40 min	25℃/14 d 或室温/16 h 和 100℃/2 h	59～83	能够在高湿度空气的条件下完全固化、对混凝土粘接好、简单无临界混合比	A. CA F. T
改性多元胺	300～600	13～25	35 min	25℃/7 d 或室温胶凝和 100℃/2 h	100	安全、低粘度、低收缩性和优良的形状稳定性、良好的电性能和良好的耐化学药品	CA. E F. L T
改性液体芳族胺	3000～5000	20	>3 h	80℃/2 h 和 204℃/4 h 或 120℃/12 h 和 204℃/4 h	154～160	在150℃具有良好性能、耐化学药品性优良和电性能良好	A. CA E. L
二乙撑三胺 (DETA)	大致5	8～12	30 min	25℃/7 d 或 65℃/24 h	80	25℃时粘度低、室温性能良好、快速固化	A. CA F. L. T

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

http://www.talktpe.com/

（续表）

	粘度 Pa·s×10⁻³ (25℃) 或熔点℃	推荐的典型固化剂用量 (phr) ①	适用期②	典型的固化周期	ASTM 热变形温度(℃)	突出的特点	应用③
三乙撑四胺	大致 25	10～13	30 min	25℃/7 d 或室温胶凝和 100℃/2 h	115～120	机械和电性能良好、耐化学药品性良好、25℃时粘度低、快速固化	A. CA E. F.L
间-苯二胺(MP DA)	62.6℃	13～15	大致 $3\frac{1}{2}$ h	154℃/3 h	165	热变形温度高、高温强度特性良好、耐化学药品性优良	CA. E FW. L
二氨基二苯砜(D DS)	170～180℃	36	100℃/3 h 至 140℃ 75 min	120℃/24 h 或 120℃/24 h 和 175℃/24 h	145～190	热变形温度高、热稳定性优良、突出的耐化学药品性能	A. CA E. L
三氟化硼-胺乙酸络合物	89℃	1～5	至少 6 个月	105℃/2 h 和 150℃/1 h 或 105℃/2 h 和 200℃/4 h	125～175	室温适用期长、强度和耐热性良好，电性能良好、对湿度不敏感	A. CA. E FW. L

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

（续表）

	粘度 Pa·s×10⁻³ (25℃) 或熔点(℃)	推荐的典型固化剂用量 (phr) ①	适用期②	典型的固化周期	ASTM 热变形温度(℃)	突出的特点	应用③
双氰胺(Dicy)	208℃	4	至少 1 d	170℃/1 h	—	室温贮藏期长，快速高温固化	A. L
二乙胺基代丙胺 (DEAPA)	大致 2	4～8	2～3 h	100℃/24 h	100	低粘度，粘结性良好，比 950 和 951 具有更长的适用期	A CA F. L. T
二甲胺基乙醇 ("S-1"或 DMAE)	大致 3	6	40 min	室温胶凝和 80℃/2 h	100	低粘度，耐化学药品性优良，改良其他胺类	A. CA F
二乙胺基乙醇 ("S-2"或 DEAE)	大致 4	8	大致 20 h	室温胶凝和 80℃/2 h	86	低粘度，耐化学药品性优良，放热效应低	A. CA F
N-氨基乙基哌嗪 (N-AEP)	大致 30	13～23	15 min	室温胶凝和 100℃/8 h	114	初期粘度低，室温介电性能良好、冲击强度高	CA. E L
哌　啶	大致 10	6	6～15 h	150℃/2 h 到 150℃/15 h	100～120	室温放热效应低，适用期长	CA

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

(续表)

	粘度 Pa·s×10⁻³ (25℃) 或熔点℃	推荐的典型固化剂用量 (phr) ①	适用期②	典型的固化周期	ASTM 热变形温度(℃)	突出的特点	应用③
甲撑替二苯胺 (M DA)	77～84℃	27～30	50℃，$2\frac{1}{2}$ h	100℃/$1\frac{1}{2}$ h 或 120℃/24 h 和 175℃/4 h	137	突出的耐化学药品性，高温性能良好	A. CA L
芳族多元胺	大致80℃	22～30	大致 65℃，$1\frac{1}{2}$ h	80℃/2 h 和 150℃/3 h	108～150	热变形温度高，耐化学药品性良好，在高温度的条件下电性能良好	CA. E

① phr＝每百份树脂中的固化剂重量份数，取决于使用的树脂和促进剂．促进剂通常是：BDMA(苄基二甲胺)；邻羟基苄基二甲胺(DMP-10)；2，4，6 三次甲基胺基苯酚(DMP-30)Argus DB VIII，或 Araldite DP-128，0.5～8 phr。

② 除非特别指出，均指室温(23～25℃)。

③ 应用检索：A—粘合剂；CA—浇铸；E—电气方面；F—地板材料；FW—纤维缠绕；L—层压；T—工具制造。

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性体论坛

http://www.talktpe.com/

物，但它们应用并不广泛。环氧树脂固化体系的特性列于表2-6[17]。

(3) 其他类型的环氧树脂　在以保持环氧树脂良好粘结性的前提下，为提高其耐温性和介电性能，发展了许多种其他类型的环氧树脂，下面作简略介绍。

(a) 酚醛多环氧树脂是由线型酚醛树脂与环氧丙烷缩聚而成的，它与二酚基丙烷型环氧树脂相比，在线型分子中含有两个以上的环氧基，因此固化产物交联密度大、耐热性好。

(b) 胺基四官能环氧树脂是由二元胺与环氧丙烷缩合而得。同样由于具有四个环氧基而使其耐热性提高。

(c) 用四溴双酚A来代替一部分双酚A合成含溴环氧树脂，使环氧树脂具有自熄性。

(d) 脂环族环氧树脂是六十年代初期在工业上开始提供的一类新颖环氧树脂，由于其环氧基直接连在脂环上，因此具有极好的耐温性。脂环族环氧树脂一般用酸酐固化，但其中二氧化双戊烯基醚树脂可用胺类固化。固化物具有高强度、高耐热性及高延伸率，机械强度比二酚基丙烷型环氧树脂高50%，热变形温度可达235°C，延伸率约5%。

(e) 环氧化聚丁二烯树脂是使低相对分子质量液体聚丁二烯树脂分子中的双键经环氧化而得，它的分子结构中既带有环氧基又具有双键，可用多种类型的改性剂进行改性。环氧化聚丁二烯树脂固化体系在高温下有非常突出的机械强度保留率，它主要用于浇铸、玻璃纤维增强塑料、粘合剂、电器密封涂料及用作其它类型环氧树脂的改性剂。

(f) 在二酚基丙烷型环氧树脂的分子结构中引进其他的元素。有助于获得具有特殊性能的环氧树脂，常见的有机硅环氧树脂和有机钛改性双酚A型环氧树脂。硅元素的引入提高了树脂的耐热、耐水和电绝缘性能。钛元素的引入可提高树脂的防潮性、电绝缘性和热老化性。

(4) 通用型环氧树脂固化物性能　易变性(品种、改性、性

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-7 未经增强的树脂体系的特性

性能		体系①				
		A	B	C	D	E
粘度 Pa·s×10⁻³ (25℃)	起始	2280		0.50	3.90	0.61(46℃)
	4 h 后	1900		1.07	10.00	胶凝
	7 h 后	2180		1.10	15.00	—
固化周期 (h/℃)	25 h 后	5.50		1.34	21.00	—
		2/100		2/100	2/100	3/154
		+2/138	+2/180	+2/149	+2/154	
		+2/180	+20/230		+8/200	
热变形温度 (℃)		150	185	130	145	165
抗拉性能 25℃						
	极限强度 (MPa)	71.5	55	81.3	65.1	74.9
	弹性模量 (MPa)	3.2×10³	3.4×10³	2.8×10³	3.0×10³	2.5×10³
	延伸率 (%)	2.9	2.2	5.2	2.9	4.6
93℃						
	极限强度 (MPa)	57	54.3	38.5	—	56
	弹性模量 (MPa)	1.0×10³	0.7×10³	2.4×10³	—	2.0×10³
	延伸率 (%)	4.8	5.2	15.0	—	6.2
149℃						
	极限强度 (MPa)	13.1	20.5	—	14.2	19.7
	弹性模量 (MPa)	0.6×10³	2.2×10³	—	0.6×10³	1.2×10³
	延伸率 (%)	31.0	8.4	—	6.8	16.7

① 体系 A 和 B: "Araldite" 6005+88phr 甲基环戊二烯、顺丁烯二酸加成物(NMA)+1.75 phr 苄基二甲胺(BDMA);

C: "Araldite" 6005+88 phr六氢邻苯二甲酸酐 (HHPA) +4.0 phr "Araldite" DP-128;

D: CIBA EPN-1138+90.0phr 六氢邻苯二甲酸酐(HHPA)+4.0 phr "Araldite" DP-128;

E: "Araldite" 6005+14.5 phr 间-苯二胺(MPDA)。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

能、固化方法、固化条件和应用方面的多样易变性)是环氧树脂最突出的特性。不同的树脂与各种固化剂相配合，可获得一系列不同性能的产品。它的粘附力高，韧性好、收缩率低，因此它的机械强度在热固性合成树脂中占首位。且具有良好的尺寸稳定性。环氧树脂体系具有极好的耐碱性、良好的耐酸性和耐溶剂性。其耐化学性取决于所选用的树脂和固化剂的种类。环氧树脂体系在宽广的频率和温度范围内具有良好的电性能，它是一种具有高介电强度、耐电弧、耐表面漏电的优良绝缘材料。环氧树脂体系还具有良好的热稳定性、有些环氧树脂在超过 250°C 的温度下仍然是稳定的。此外还能耐霉菌和耐水。缺点是价格较贵，某些固化剂毒性较大。未增强的环氧树脂体系的特性列于表 2-7[18]。

3. 酚醛树脂

(1) 酚醛树脂的制备　酚醛树脂[19]是最古老和最便宜的一类热固性聚合物，在美国酚醛树脂是第三种最重要的复合材料粘结剂。与全部转化为聚合物的不饱和聚酯树脂或环氧树脂相比，酚醛树脂的操作较困难，因为它在聚合时释放出水分。酚醛树脂适宜在要求较高强度和较高耐热性（可达 315°C）的场合中使用，如酚醛层压制件大量用于需要耐高温的宇航工业中，多年来由于其价格低廉，在许多商业上早已获得应用，例如汽车、家具和器具模压制件。

酚醛树脂是由酚类(苯酚、甲酚、二甲酚等)和醛类(甲醛、乙

图 2-1　酚醛树脂生成示意图

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

醛、糠醛等)在酸或碱的催化下合成的缩聚产物，是典型的体型缩聚过程，两种原料单体的官能度总数应不少于5，在合成过程中原料单体的官能度数目，两种单体的摩尔分子比，以及催化剂的类型对生成的树脂有很大的影响。根据酚和醛的官能度，两者的摩尔分子比及反应介质的pH，可获两类主要的酚醛树脂(图2-1)。

热固性酚醛树脂的结构为：

$\xrightarrow{\Delta}$ 形成体型结构

$n=2-5$ $m=4-10$

热塑性酚醛树脂的结构为：

$m=10-12$

在热塑性酚醛树脂合成中，由于酚：醛>1，因此苯酚中的活化性氢尚有一部分未起反应，当加入六次甲基四胺时

3个二阶树脂的分子链～～～～～+六次甲基四胺 ⟶

在pH 4～7的范围内，可合成酚环主要通过邻位连接起来的高邻位热塑性酚醛树脂，属于这一类催化剂的二价金属离子中最有效的是锰、镉，锌和钴，其次为镁和铅。其中锰与钴的氢氧化物是生成OO′-二羟基甲酚最有效的催化剂。高邻位热塑性酚醛树脂的最大优点是固化速度比一般的热塑性酚醛树脂快2～3倍左右，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

因此适合于热固性注射成型，其模压制品的热刚性也较好。

热固性酚醛树脂多用于层压制品，而热塑性酚醛树脂一般制成模塑粉用于模压。酚醛树脂也可用酸固化，一般用作粘合剂与胶泥。

(2) 酚醛树脂的改性 其目的主要是改进它的脆性或其他物理性能、提高它对玻璃纤维的粘结性能或改善成型工艺条件（例如降低成型压力）。改性一般可通过下列途径：①封锁酚羟基，由于克服酚羟基的存在而引起的一系列性能劣化，并调节树脂的固化速率；② 引入其他组份，引入与酚醛树脂发生化学反应或与它相容性较好的组份，分隔或包围羟基，从而达到改变固化速度、降低吸水性的目的。工业上应用得最多的改性酚醛树脂是聚乙烯醇缩醛改性的酚醛树脂，它可提高树脂对玻璃纤维的粘结力，改善酚醛树脂的脆性、增加机械强度，降低固化速率从而降低成型压力。它广泛地用作航空零件的模压料。用40%的热固性酚醛树脂和60%的二酚基丙烷型环氧树脂混合物兼具有环氧树脂优良的粘结性和酚醛树脂优良的耐热性，广泛地用作绝缘材料。用有机硅单体与酚醛树脂中酚羟基或羟甲基发生反应以改进酚醛树脂的耐热性和耐水性，是制备耐高温酚醛树脂的一个重要方面。其复合材料可作为瞬时耐高温材料，用作火箭导弹等烧蚀材料。在酚醛树脂的分子结构中引入了无机硼元素，可提高耐热性、瞬时耐高温性和机械性能，并能适应低压成型的需要。在酚醛树脂的结构中引入疏水结构的二甲苯环，可改善改性后的酚醛树脂的耐水性和耐碱性和提高韧性和机械强度以及延长固化时间，以适用于低压成型工艺要求。由二苯醚和甲醛缩合成的二苯醚树脂，具有刚性柔性结构良好的耐热性和较高的机械强度，由它制备的玻璃纤维增强塑料可作为H级绝缘材料，此外还具有耐辐照和耐氟里昂等性能。芳烷基醚树脂是由芳烷基醚化合物与甲醛反应而成，具有快速固化的特征，其玻璃纤维增强塑料在高温下有较高的弯曲强度保留率，在250℃、老化1000 h后，其弯曲强度仍保留80%以上，在275℃、曝置750～1000 h或300℃曝置300 h后，弯曲强度仍

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

保留50%以上，是良好的高温使用材料。

(3) 酚醛树脂固化物的性能　酚醛树脂具有良好的机械性能与电性能，木粉填充的酚醛树脂价格低廉，大量用于一般性能要求的模压制品。酚醛树脂材料的耐热性能突出，试验证实能经受260～315℃的温度，在短时期内甚至可暴露在更高的温度环境内使用。它被广泛应用于军用飞机和火箭领域。尤其使人们感兴趣的是，它是一种重要的烧蚀材料。酚醛树脂的耐化学腐蚀性能优于环氧树脂和不饱和聚酯树脂，它能耐许多有机溶剂、弱酸和碱。耐热酚醛玻璃织物复合材料的机械性能见表2-8。

表2-8　耐热酚醛玻璃织物复合材料的机械性能

性　　能①	室　　温	260℃ 30min
抗拉强度(MPa)	387	338
抗拉弹性模量(MPa)	2.5×10^4	2.3×10^4
抗压强度(MPa)	599	387
抗压弹性模量(MPa)	3.0×10^4	2.5×10^4
抗弯强度(MPa)	556	430
抗弯弹性模量(MPa)	2.8×10^4	2.5×10^4
密度(g/cm³)	1.88	

① 按美国标准测试法406测试。

4. 其他类型的热固化树脂

(1) 脲醛树脂　主要用作木材的粘合剂和涂料。

(2) 三聚氰胺甲醛树脂　具有良好的耐电弧性和自熄性，用于制造高级电工绝缘产品。

(3) 呋喃树脂　突出的性能是耐腐蚀性与耐温性，近年来随着工艺条件的改进，已引起人们重视。

(4) 有机硅树脂　以优良的耐热性和电性能用作绝缘材料。

(5) 全碳氢结构的1，2聚丁二烯和丁苯树脂[20~22]　其特点是高频和超高频下具有优异的电性能，用作雷达罩及高频绝缘子，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

且耐水性、耐酸碱性能优良(特别是耐碱性)。这种塑料还能耐高温下强氧化剂的侵蚀。这些内容将在下面涉及的有关章节中进一步阐述。

二、热塑性树脂[23,24]

热塑性树脂在复合材料中的应用，其产量不能与热固性树脂相比，但它的增长速度却不容忽视，这类树脂很多品种直接以石油化工产品作原料，来源广泛，价格便宜，复合后增强效果明显，可以明显地改善热塑性树脂强度低、耐热性差等缺点，因此可以预料热塑性树脂在复合材料中的地位将日益重要。

1. 聚丙烯

虽然聚丙烯是50年代后期才工业化生产的高分子合成材料，但是由于丙烯原料来源广泛，价格低廉，性能良好，因此发展速度比任何一种塑料都快，尤其引入注目的是聚丙烯塑料经玻璃纤维等增强材料增强后，性能有很大的提高，所以增强聚丙烯的发展特别迅速。

聚丙烯是丙烯经齐格勒-纳塔（Zeigler-Natta）催化剂配位聚合得到的，其形状呈立体规整性，主要包含全同立构的大分子链，熔点在170～175℃范围内。相对分子质量一般在150000～700000范围内。聚丙烯是非极性高聚物，具有优良的电性能，在室温时体积电阻为10^{17}(Ω·cm)，130℃时为10^{13}(Ω·cm)，维卡软化温度105～110℃，热变形温度为90～105℃，长期使用温度可超过100℃。聚丙烯的耐酸碱性能良好，无论在常温或较高温度(70～100℃)条件下，其耐碱及各种盐类的性能尤为突出，在芳烃和氯代烃中，室温仅使之膨胀。它的缺点是耐蠕变性能及老化性能较差。聚丙烯用各种无机填料(如玻璃纤维、石棉粉、碳黑等)增强后，可改善制品的机械强度以及蠕变和室外老化性能，例如用碳黑增强的聚丙烯制成的农用灌溉管道，可以在炎热和太阳照射的环境条件下长期使用。用玻璃纤维增强后的机械强度与耐热性有明显改善，见表2-9。玻璃纤维的添加量一般为20～40%。

2. 聚酰胺

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-9 玻璃纤维增强聚丙烯的性能

性　　能	未　增　强	玻璃纤维增强
抗拉强度(MPa)	35～40	60～70
伸长率(%)	>200	3.6
抗冲强度(J/cm²)		
带缺口 23℃	0.4～0.5	1.2
抗拉弹性模量(MPa)	1.4×10^3	3.2×10^3
抗弯强度(MPa)	42～56	77
热变形温度(℃)(1.86 MPa)	63	127
线膨胀系数(10^5/℃)	8.5	4.9

聚酰胺可分为脂肪族、芳香族和脂环族聚酰胺三大类。用作复合材料基体的大多为脂肪族聚酰胺、工业上常用的聚酰胺是通过氨基和羧基的缩聚反应制得的。

聚酰胺具有较高的抗拉、弯曲和抗冲击性能以及良好的耐磨性能和自润滑性能。聚酰胺吸收溶剂的性能随着溶剂本身形成氢键能力的降低而减小，因此耐烃类、酯类、酮类等溶剂的性能比较显著，而强的无机酸、酚类和氟代醇甚至在室温下就可以解聚聚酰胺的均聚物。聚酰胺的耐碱性一般还比较好。由于聚酰胺分子链中的酰胺基团可以相互作用形成氢键，使聚合物有较高的结晶度和熔点，但其热变形温度较低，长期使用温度低于 100℃，又有较大的吸水性、不能作良好的电绝缘材料，也不能用以制造尺寸要求精密的机械零件，但用玻璃纤维增强后，其热变性温度明显提高，线膨胀系数和吸水性降低，见表 2-10～2-11。例如添加 30% 玻璃纤维的锦纶 1010 与普通锦纶 1010 相比，其机械强度提高三倍左右，线膨胀系数显著降低(2～3 倍)。

3. 涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)

聚对苯二甲酸乙二醇酯属于是由对苯二甲酸和乙二醇通过缩聚反应合成的热塑性树脂。涤纶树脂主要是用来生产合成纤维和

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-10 干态聚酰胺的热变形温度

聚酰胺型号	热变形温度①℃
聚酰胺 66($\overline{M}_n$ 18000)	104
聚酰胺 66($\overline{M}_n$ 34000)	104
聚酰胺 6	67
聚酰胺 610	66
聚酰胺 612	82
聚酰胺 11	54
聚酰胺 12	51
聚酰胺 66+30% 玻璃纤维	249
聚酰胺 6+30% 玻璃纤维	216
聚酰胺612+30% 玻璃纤维	210

① 按 ASTM D_{648} 测定，负荷 1.85 MPa.

表 2-11 干态聚酰胺的线膨胀系数

聚酰胺型号	线热膨胀系数①(/℃)
聚酰胺 66	8.1×10^{-5}
聚酰胺 6	8.3×10^{-5}
聚酰胺 610	9.0×10^{-5}
聚酰胺 612	9.0×10^{-5}
聚酰胺 11	9.9×10^{-5}
聚酰胺 12	9.5×10^{-5}
聚酰胺 66+33% 玻璃纤维	2.5×10^{-5}
聚酰胺 6+30% 玻璃纤维	3.8×10^{-5}
聚酰胺612+33% 玻璃纤维	2.5×10^{-5}

① 按 ASTM D_{696} 测定。

薄膜，六十年代后通过控制结晶过程和相对分子质量，用注塑成型的方法生产了涤纶塑料，并可通过玻璃纤维增强以形成复合材

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

料，这种新材料具有高的表面硬度和耐磨性、低的表面摩擦性能以及高的刚性、强度和模量，同时还具有良好的电性能，可代替很多金属用途，被广泛用于汽车制造、化工设备及电器工业等部门。另外，涤纶耐水，稀无机酸和普通氧化剂水溶液的性能良好，在一般有机溶剂中也是稳定的，但在较高温度下对上述介质的侵蚀较敏感，而无机碱、有机碱和氨的水溶液在室温下对树脂有侵蚀作用。在室温条件下，它可溶于氟化及氯化醋酸和酚类，当温度升高时可溶于二甲基酮、联苯、二苯醚，芳香族酮及邻苯二甲酸二丁酯，而不溶于脂肪烃。用玻璃纤维增强后，涤纶的热变形温度和抗拉强度有明显的提高，见表 2-12。玻璃纤维增强涤纶的抗拉强度虽比增强尼龙 66 要低些，但它们的耐疲劳性能及韧性都比尼龙66好。在吸水性小，尺寸稳定性方面也比聚酰胺优异。

表 2-12 玻璃纤维增强的涤纶①的性能

性能	未增强	用 20% 玻璃纤维增强
抗拉强度(MPa)	74	130～135
抗拉伸长率(%)	50	4
抗弯强度(MPa)	125	150
抗冲强度(J/cm²)		
缺口	0.4	0.5～0.6
无缺口	未破坏	2.5
线膨胀系数(/℃)	7×10^{-5}	3×10^{-6}
热扭变温度(℃)(1.86MPa)	68	211

① 未增强树脂牌号：Hostadur KP 4022，用 20% 玻璃纤维增强树脂牌号：Hostadur KVP8022 6VI，其他用作复合材料的基体的热塑性树脂尚有聚氯乙烯(主要增强强度和刚度)和聚苯乙烯等等。

三、共混基体[25]

1. 聚合物共混物的分类

广义地说，复合材料包括一切双组份结构体，这里仅讨论至少含有一种聚合物组成的复合材料。作为复合材料的基体的聚合

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-2 聚合物共混物分类图

IPN——互相贯穿聚合物网络，是一种均匀的聚合物共混物；
半IPN——接枝共聚物，其中一个是交联聚合物，而另一个基本上是线型的聚合物网络；
SIN——同时产生的互相贯穿网络；
IEN——相互贯穿的弹性体网络

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

物，除了单独使用外，共混物也是近年来的发展方向。它可以在不开发聚合物新品种的前提下，得到赋有二种或几种聚合物优点的共混物，图 2-2 示出了的聚合物共混物的分类图表，图中以组和分组的形式将材料分类[26]。

2. 聚合物的混合方法

将两种聚合物分子混合的主要方法有：机械共混、接枝共聚、嵌段共聚以及两种网络的互相贯穿等。

(1) 聚合物共混物　它是两种聚合物的均匀混合物，它们之间不存在共价键。最古老和最简单的方法是机械掺和法，如掺进线型聚丁二烯来生产高冲击性能的聚苯乙烯。

用橡胶增韧 PVC 是提高 PVC 性能的重要的方法。例如甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS) 加橡胶后使 PVC 具有耐冲击性并改善其透明度。PVC 是一种硬而脆的塑料，由于混入了腈橡胶而大大提高 PVC 的韧性[27]。聚丁二烯橡胶与极性的 PVC 是不相容的，在聚丁二烯组份中加入少量的作为共聚单体的丙烯腈，使其具有更大的极性和提高与 PVC 的相容性。

在轮胎工业中，为了改善加工性能或其他性能，通常将两种橡胶共混。例如制造耐臭氧龟裂的橡胶时，一项重要的措施是把乙烯-丙烯-双烯三元共聚物 (EPDM) 等饱和橡胶分散在聚丁二烯胶和天然胶中。聚丁二烯橡胶和天然橡胶的主链上都有碳-碳双键，在臭氧作用下很容易断裂，与此相反，饱和橡胶没有双键，能耐臭氧老化，它能阻止不耐氧化相中裂纹的进一步发展；顺式 1，4 含量高的聚丁二烯橡胶难于加工，而且摩擦系数低，如与 SBR 共混，则可克服这些缺点，对回弹性和化学稳定性无不良影响；天然橡胶与 SBR 共混可提高回弹性和粘性[28]。

(2) 嵌段共聚物　它是近代化学中一类比较新的产品。在嵌段共聚物中各组份末端相互联结。最通用的合成方法是阴离子聚合，要是没有极性杂质存在，链增长反应就不会停止，称为活性聚合物。假如第一种单体消耗完了以后，加入第二种不同单体，链增长反应又重新开始并形成嵌段共聚物。当然第二种单体完了以后

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

还可以再加入第一种单体或第三种单体等等，最后可很方便的暴露于空气或者用水、醇等使反应链终止。例如热塑性弹性体是一种三元嵌段聚合物，中间部分是弹性体，两边是短的刚性嵌段链[29]。最重要的工业产品是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯（SIS）体系。在塑料组份的玻璃化温度以下是强韧的高弹性材料，在较高温度下接近线型聚合物的流体状态，既具有热塑性塑料加工的流动性，又具有良好的高弹性。嵌段聚氨酯橡胶由软链段和硬链段交替组成，它能改变链的长度和调整产品所需要的性能[30]。此外，还有结晶嵌段共聚物：①由聚苯乙烯/聚氧化乙烷组成的玻璃态/结晶态嵌段共聚物；②聚二甲基硅氧烷/聚二苯基硅氧烷组成的橡胶态/结晶态嵌段共聚物；③聚乙烯/聚丙烯组成的结晶态/结晶态嵌段共聚物。

机械化学法也能制备嵌段共聚物，在单体 II 的存在下，将聚合物 I 用机械方法降介，这种方法在强大的剪切作用下，将聚合物分子撕裂为二，产生自由基和其他活性中心而引发聚合反应，形成不规则的嵌段共聚物。此法要消耗较多的能量，在产物中除嵌段共聚物外，还包含大量均聚物。

(3) 接枝共聚物　接枝共聚可使力学性能作进一步的改进。第一聚合物(经常是橡胶)被溶解在塑料的单体中，而产生聚合作用。当进行聚合反应时，部分或所有第二聚合物便结合到第一聚合物中去。例如把 5～10% 橡胶（按重量计）溶解在苯乙烯单体中，进行聚合，制备高冲击性能聚苯乙烯[31]。和机械共混物相比，两种组份混合得更加完全。当尼龙接枝共聚物中的苯乙烯含量至少在 33% 以上时，其摩擦系数和尼龙 6 基本相等。为改善物理机械性能，可以将聚合物和能够交联的多官能团单体混合进行辐射，这方面进行过大量的研究工作，相应的聚合物有聚乙烯、聚丙烯、不饱和聚酯和聚氯乙烯等[32]。

(4) 互相贯穿聚合物网络（IPN）[33] 这类新型聚合物和同时互相贯穿网络(SIN)[34]、互相贯穿弹性体网络(IEN)[35]一起构成另一种重要的两相聚合物体系。IPN 可由已交联的聚合物网络

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

溶胀于第二单体，并与活性剂、交联剂配合在一起进行"在位"聚合而成，第二次反应形成的交联聚合物网络贯穿于第一网络之中。SIN和IPN有所区别。SIN的两种网络形成，或多或少是同时进行的，例如同时互不干涉地进行加聚和缩聚反应，每个反应各有其适当的交联剂。JPN 和 SIN 同样形成明显的和特有的区域型结构，但必须在整个宏观物质中，两种组份都是连续的。IEN 系由两种不同聚合物胶乳混合、凝固并紧接着进行简单的交联反应而成，得到一种三度空间镶嵌式的结构。

四、耐热树脂的新进展

1940 年以来，伴随着高分子工业的发展，开发了很多具有良好的耐蚀性、热性能和电性能的材料，但是耐热温度不高，易燃是它们最大的缺点。现在常用的不饱和聚酯树脂、环氧树脂等复合材料用树脂耐热性较低，能在 200°C 以上连续使用的材料还比较少。表 2-13 列出了各种塑料连续使用时的上限温度[36]。从耐热树脂的发展来看，硅树脂、氟树脂为第一代的耐热树脂，以后开发的聚亚胺、聚苯骈咪唑、芳香族聚酰胺等第二代耐热树脂的研究发展迅速。本节着重介绍第二代以来，特别是最近的新的耐热树脂的进展。

1. 耐热树脂的结构

耐热树脂的设计主要考虑以下三点：(1) 具有高的熔点，

$$T_m = \Delta H / \Delta S,$$

即 ΔH 愈大，ΔS 愈小则耐热性愈好；(2) 不易发生热分解反应，主链应导入分解能大的键，氢原子数目少或利用稳定的环结构作为骨架[37]等；(3) 耐腐蚀，对水解和氧化反应稳定。

2. 耐热树脂的现状和开发

(1) 芳香族系树脂　一般芳香族耐热树脂可分为聚亚胺等高极性和聚砜等中～低极性两大类，已工业化的品种有聚亚胺、聚酰胺亚胺、芳香族聚酰胺和芳香聚酯。

(i) 高极性树脂：芳香族聚酰胺与聚亚胺是其中代表性的品种，芳香族聚酰胺主要品种为芳纶纤维(Kevlar)，作为一种耐热的

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-13 各种塑料的使用上限温度(连续使用时)

材	料	使用上限温度(℃)
热塑性	聚缩醛(共聚物)	100
	聚乙烯(高密度)	～120
	聚氯乙烯	65～75
	聚碳酸酯	120
	聚苯乙烯	65～75
	聚　砜	170
	聚二氟氯乙烯	180
	聚四氟乙烯	250
	聚丙烯	～120
	ABS(耐热用)	85
	尼　龙 66	80
热固性	醇酸树脂(加无机填料)	170
	环氧树脂(浇注)	120
	(加无机填料)	170
	酚醛树脂(加玻璃纤维)	150
	蜜胺树脂(加石棉)	160

有机纤维用作复合材料的增强基(见本章第二节)。

聚亚胺商品牌号模压品为 Vespel，FRP 层压品为 Pyralin，它是由四酸酐与芳香族二胺经开环加成聚合和环化缩合两步反应而得：

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

此外，还尚有使用方便、成本低的可溶性聚亚胺，其结构式为：

NR-150 B_2 是由

与

NH_2— —NH_2 缩聚而得，其耐热性列于表 2-14，在加热到玻璃化温度以上，利用其流动性可以加工成型。LAR 160 树脂的单体如下式：

BTDE M.W=414.4

NE M.W=210.2

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$n=0, 1, 2$

NR 150 有良好的耐热氧化性，但加工性能差。LAR 160 具有良好的加工性和突出的机械性能。缺点是较脆、耐热氧化性较差。

聚亚胺的最突出的优点是：优异的耐热性，零强度温度(0.14 MPa 的荷载时 5 s 破断的温度)为 800℃，比铝高 270℃，在空气中 250℃ 可连续使用，在不含氧的气氛中可在 300℃ 使用，与酚醛树脂(SiC 充填)相比，拉伸强度大，破断伸长约为其 10 倍，是一种很强韧的材料[38~40]。此外，聚亚胺的摩擦摩蚀特性、电气性、耐放射性也非常优异，在耐蚀性方面，可抵抗多数的酸和有机溶剂，不耐强碱，吸水率为 23℃、24h、0.32%，50℃、48 h、0.82%。NR 150

表 2-14 6F 聚亚胺的玻璃化温度

Ar	Tg (℃)
	285
	283
	291
	297
	326
	336
	337
	365

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

和 LARC J60 可作为未来的宇宙输送系统的材料。

另一个开发的品种为 Amco 公司的 Torlon 聚酰胺亚胺(PAI)，其结构式如下：

它可在 260～280°C 下使用[41]，其耐热性比聚亚胺低，但在宽广的温度范围内保持高的强度，冲击强度高，耐磨性能好，可以进行高精密度的注射成型，其价格也较低。可作为复印机部件，电工电器零件、轴承活动部件和密封圈等。它还可补偿一些现有材料性能上的不足，例如比 D.A.P 树脂增强涤纶耐温性高、蠕变性小，比 PPS 延伸率高、耐冲击性好，高温性能和尺寸稳定性好。

硬化型聚亚胺在高温下可保持很高的强度，它的结构式如下：

硬化时依靠末端的顺丁烯二酸酐的双键聚合成体型结构（Phone-Poulenc 公司的 Kinel， Kerimid 等）[42]。改性的双马来亚胺树脂 V-378[43]在 0.7 MPa、温度350°C固化，然后在246～260°C后固化，它可在 315°C 保持强度，在高温条件下反复操作不发生微裂纹，尤其突出的是：采用与环氧树脂同样的方法进行加工成型。

PMR 型聚亚胺[44]按下式合成：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

它可用玻璃纤维和碳纤维增强，其碳纤维复合材料质轻，对热氧化稳定，可用于宇宙空间输送系统。

A-2 树脂[45]的结构式如下：

末端的月桂酰基与 BMI 间通过 Diols Alder 加成反应而固化，在288°C保持良好的初期的机械性能。

其他的可溶性杂环树脂[38]有苯骈咪唑(Cellanese 公司)、聚乙二酰脲(Esso 公司)和聚噁嗪二酮(Bayer 公司)等，在芳香族或杂环聚合物的侧链上引入苯基可增加其溶解性。

(ii) 低极性树脂：代表性的聚芳醚是 G. E 公司的 P. P. O (Noryl)，第二代的 P. P. O 克服了甲基存在易老化的缺点，热变形温度为 190°C，抗拉强度为 63～70 MPa (25°C)、32 MPa (127°C)，电性能在广泛的温度范围内稳定，耐蚀性和吸水性也好。

工业化的聚芳砜品种有 Union Carbide 公司的 Udel

3M 公司的 Astrel 360

ICI 公司的 PES。

PES 由于相对分子质量大，不含有脂肪族基团，在高温下氧气

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

存在时稳定。Astel 软化点 274℃ 是目前注射成型树脂中耐热性最好的一种。Udel 热变形温度为 174℃，抗弯强度为 108 MPa，伸长率 50～100%。最近 Armco 公司开发了新的聚芳砜 Mindel A-650，热扭变温度为 150℃，伸长率为 30%[46]。

聚苯硫醚 P.P.S [47]

玻璃化温度为 93℃，熔点为 288℃，在 315～360℃ 氧气存在下加热处理架桥反应得到高分子的不熔不溶聚合物。一般 P. P. S 在 260℃ 时较稳定，在高温下耐水、耐湿、耐蚀性优异。它的玻璃纤维或碳纤维增强复合材料有可能作为飞机结构材料。

Carborudum 公司开发的聚芳酯 Ekonol

结晶温度 325～360℃，在此温度以上压缩烧结成型，特点是热传导性大，有可能成为与聚亚胺竞争的材料。

ICI-America 公司开发的聚醚酮 PEEK

是结晶性聚合物，熔点为 334℃，对酸、碱和有机溶剂具有优异的耐蚀性。可以注射和挤出成型[48]。

(2) 其他树脂　酞花青树脂 (Phthalocyenine) 是 Naval Research Labratory 开发的新型耐热树脂(C—10)[49]，具有如下的结构：

其中 $n=8$，200℃ 固化后得的结构式示于图 2-3。固化后树脂在 260℃ 短时间、245℃ 长时期稳定，耐蚀性好、吸湿性小，特别适宜作复合材料。在予浸料贮芷性能方面优于聚亚胺。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-3 聚酞花青树脂网状结构

耐热酚醛树脂的开发方向是耐热、尺寸稳定和韧性同时兼备。GE 公司的 MX-582 是一种弹性体改性的 Novolac 树脂[50]。它的耐冲击性优异，热变形温度在 288℃ 以上。

提高不饱和聚酯耐热性的途径是通过在聚酯链引入刚性基团、增加交联密度和改变单体种类等。最近ビストロン公司制备的耐热不饱和聚酯[51]是苯乙烯系具有不饱和醇酸的耐热结构。在200℃ 4000 h 加热时，其失重为 4～5%。

对于环氧树脂，现有的双酚A型热变形温度为 130℃，脂环族环氧热变形温度为 175～227℃，而 Novolac 型耐热性为 200℃以

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

上。要提高耐热性同样是在主链上导入刚性基团与多官能型增加交联密度[52]。

另一类耐热树脂是 GE 公司合成的聚硅氧烷梯形聚合物，其结构如下：

它可在 300°C 使用 200 h 以上[53]。

N 氰基砜基酰胺树脂(NCNS) 固化后是交联型的芳香族聚三聚氰胺，其特点是：成本低、耐热性好，经 204°C 氧化试验1500 h后仍保持相当高的层间剪切强度[54]。

第二节 增 强 基

增强基是复合材料中主要承力组份，它不仅能提高基体的强度和模量，而且能减少收缩，提高热变形温度和低温冲击强度等。玻璃纤维是应用最广的一种增强材料，近年来碳纤维和有机纤维也有很大的发展，特别是碳纤维复合材料的研究进展相当迅速。

1. 玻璃纤维

(1) 玻璃纤维的化学组成与性能　玻璃纤维的化学组成主要是二氧化硅，三氧化硼，它们对玻璃纤维的性质和工艺特点起决定性的作用。以二氧化硅为主的硅酸盐玻璃和以三氧化硼为主的硼酸盐玻璃，加入氧化钠、氧化钾等碱性氧化物后能降低玻璃的熔化温度和粘度，这种氧化物称为助熔氧化物。加入氧化钙、三氧化

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

二铝等，能在一定条件下构成玻璃网络一部分，改善玻璃的某些性质和工艺性能。含碱量在1%以下的称为无碱纤维（E玻璃纤维），含碱量在2～6%称为低碱纤维。中碱纤维含碱量<12%。有碱纤维（A玻璃纤维）含碱量在10～16%之间。如果在其成分中除去硼酐，或者加入TiO_2、ZrO_2、CuO、Fe_2O_3等成分，则可大大改变玻璃纤维的耐酸性（C玻璃纤维）。

玻璃纤维的抗拉强度很高，但它的扭转强度和剪切强度均较其它纤维低得多。玻璃纤维耐热性较高，软化点为550～850°C，主要取决于化学成分。石英和高硅氧纤维耐热性可达2000°C以上。玻璃纤维是良好的绝缘材料，其电性能取决于化学组成以及温度和湿度。一般说来，无碱纤维的电性能优于有碱纤维。玻璃纤维能耐大多数有机溶剂，无碱纤维的耐水性比有碱纤维好，而有碱纤维的耐酸性却远优于无碱纤维，这两种纤维的耐碱性都较差。耐酸纤维的耐水性和耐酸性能均优于前两种玻璃纤维。

目前生产玻璃纤维应用最广泛的有池窑拉丝和拉丝炉拉丝两种，池窑拉丝工艺的优点是省掉了制球工序。玻璃纤维纱分无捻纱和加捻纱两种，无捻纱一般用增强型浸润剂，由原纱直接并股、络纱制成，加捻纱则多用纺织型浸润剂，原纱经过退绕、加捻、并股、络纱而制成。

玻璃纤维及其织物品种繁多，常见的有玻璃纤维布、玻璃纤维毡及无纺布等，玻璃布根据织法不同，又分为平纹布、斜纹布、无捻粗纱布、无纺布等。短切玻璃毡铺复性好，无定向性，价格便宜。无纺布是由直径为12～15μm的连续纤维平行或交叉排列后用粘合剂粘合而成的片状材料。无纺布的出现，为使用粗纤维制造玻璃钢创造了条件，近年来国外已开始用50～100μm的纤维制造无纺布。

(2) 特种玻璃纤维　① 高强度高模量纤维　高强度玻璃纤维有镁铝硅酸盐（S玻璃）和硼硅酸盐两大类。S玻璃纤维抗拉强度为4900 MPa，弹性模量为9×10^4 MPa，其耐热性也较高，但其拉丝温度在1400°C以上。硼硅酸盐纤维抗拉强度为4400 MPa，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

弹性模量 7.4×10^4 MPa，拉丝温度低于S玻璃。氧化铍(Beo)能大幅度提高玻璃纤维的弹性模量(M玻璃)，其弹性模量为 11.5×10^4 MPa，抗拉强度与E玻璃纤维相似，玻璃液相温度为1110℃。由于BeO有毒，近年来用二氧化锆(ZrO_2)、二氧化钛(TiO_2)和二氧化钍(ThO_2)来替代，其模量可达 12.6×10^4 MPa。

② 耐高温玻璃纤维　石英纤维是一种优良的耐高温材料，二氧化硅含量为99.95%，软化温度为1250℃，膨胀系数为普通玻璃的1/10～1/20。高硅氧玻璃含二氧化硅95%，其耐热性和石英纤维相似，但强度较低，仅为普通无碱玻璃的1/10。铝硅酸盐玻璃纤维的特点是 Al_2O_3 占50%以上，其熔化温度为1760℃，最高使用温度为1260℃。

③ 空心玻璃纤维、玻璃棒、玻璃粉　空心玻璃纤维重量轻、电性能好、导热系数低，但性质较脆。毛细系数是空心玻璃纤维性能的重要指标，当体积重量为 $1.6\sim1.8\times10^{-2}$ N/cm³ 时，毛细系数为0.6～0.7，近年来国外发展了一种高模量空心纤维。

在两层平纹玻璃布之间，单向地夹入玻璃棒和无捻粗纱，每两根玻璃棒之间，平行地配置两束无捻粗纱，玻璃棒和玻璃布的接触处，用聚酯树脂稍加粘合。玻璃棒复合增强材料主要用于玻璃钢船体制造，它不仅能增加产品刚度，而且从成型工艺方面考虑，也是很合理的。

近来国外发展了一种新型组合复合材料——玻璃纤维和玻璃微珠组合增强材料。玻璃微珠主要是作为填料加入到树脂中，它的作用是减少树脂用量、降低成本和减少玻璃钢中的空隙，从而提高玻璃钢强度。

用极薄的微玻璃片(2～30 μm)填充在耐蚀塑料中作为化工设备耐蚀衬里，这种衬里称为薄片衬里。它具有极优良的抗渗性能，可作为排烟脱硫装置及其他防公害装置的理想衬里材料。

2. 石棉

石棉是纤维状耐火矿物，按化学成分又分为蛇纹石石棉和角闪石石棉两大类。角闪石石棉又称蓝石棉，其耐酸性好，但纤维较

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

脆，纺丝性差，因此用作增强材料的主要是蛇纹石石棉，又称温石棉，温石棉产量占世界石棉产量的95%。

温石棉的物理力学性能如下：(1)密度2.4～2.6 g/cm³；(2)拉伸强度500～2500 MPa；(3)折光率1.50～1.57；(4)熔点1500°C；(5)耐热性长期使用温度550°C，短期使用温度700°C；(6)导热系数（容重为0.25～0.50×10⁻² N/cm³）为2.7×10²～3.8×10² W/m·K；(7)耐碱性强、耐酸性差。

3. 碳纤维

碳纤维以其轻量化、节能和优良的耐热性、比强度、高模量以及化学稳定性好，除硝酸等一部分强酸外，几乎对所有药品均稳定，对碱也稳定，对X射线透过性非常优越，还可赋于塑料以导电性和导热性等特点获得了迅速的发展。它可作为宇宙开发的飞机、宇宙飞船等结构材料，其次也可作为汽车结构零件的材料。

制造碳纤维常用的原料有人造纤维、聚丙烯腈、木质素和特制沥青[55]。它可分为高模量的HM纤维与高强度的HT纤维两类。HT纤维抗拉强度为2500～3500 MPa，HM纤维抗拉模量为5～7×10⁵ MPa，但模量提高、延伸率即下降，一般最大达1%；HT纤维的延伸率大于HM纤维。

4. 碳化硅纤维

玻璃纤维模量低、耐热温度低，不能用于高性能复合材料。高模量的碳纤维虽然可作为飞机和汽车用的复合材料，但在氧气存在时，400°C开始氧化，不能作为耐热材料使用，与熔融金属的浸润性差，不容易制成金属基复合材料。1975年日本[56]研制成功的碳化硅纤维能弥补上述纤维不足之处。它的代表性的性能如下：纤维直径10～15 μm，密度2.55 g/cm³，抗拉强度2500～3000 MPa，模量1～2×10⁵ MPa，热膨胀系数3.1×10⁻⁶/°C，电阻1～50×10⁻³ Ω·cm，并具有极好的耐热性，1200°C抗拉强度几乎不下降(图2-4)。由于碳化硅纤维的共价键十分稳定，对HCl、H_2SO_4、HNO_3、30% NaOH水溶液等十分稳定，具有极好的耐蚀性，因此表面氧化处理不能提高其强度。碳化硅纤维主要用作耐

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-4 碳化硅纤维的高温抗拉特性(大气中)
1—抗拉强度; 2—抗拉弹性模量

热材料和增强基，特别适宜作金属基的增强材料。但价格昂贵。

5. 氧化铝纤维

氧化铝纤维主要用于耐热复合材料，不同方法制取的氧化铝纤维的物性列于表 2-15 [57]。它的强度与碳纤维相同，即高于玻璃纤维；模量与碳纤维相同，也即高于玻璃纤维三倍，在近 1000°C 时仍可保持高的弹性模量，且具有良好的电绝缘性能(玻璃纤维绝缘性好但模量低，碳纤维模量高但具有导电性)。它耐蚀性良好，几乎对所有的酸稳定，对 30% 苛性钠溶液 80°C 6 h 重量减少 10%。无色透明，表面活性大，与金属和树脂粘合性良好，其用途与碳化硅相同，目前的问题是降低成本、应用开发和工业化。

6. 芳纶纤维

芳纶纤维是全芳香族的聚酰胺，结构式为：

$$\left[Ar-X-Ar'-X'\right]_n$$

XX′为酰胺基。1972 年Du pont 公司的芳纶纤维(Kevlar)首先应用于市场[58]。芳纶纤维用作为复合材料的有机增强基，也可作为一种耐热高分子。目前日本以其独特的技术开发了芳纶纤维 HM-50[59]。Kevlar 复合材料已用作飞机材料，由于其具有如图

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-15 氧化铝纤维的制法和物性

制法	密度 (g/cm³)	纤维直径 (μm)	抗拉强度 (MPa)	抗拉弹性模量 (MPa)	最高使用温度 (℃)	组成 wt %
TYCO 法	3.99	250	2400	46×10^4	2000①	Al_2O_3 (100)
Du pont 法	3.9	10	1400～2000	39×10^4	1100	Al_2O_3(99.5) MgO(0.5)
ICI 法	3.4	3	1000	10×10^4	1600②	Al_2O_3(95) SiO_2(5)
3 M 法	2.5	11×15③	1750	15×10^4	1300	Al_2O_3(95) SiO_2(25), B_2O_2
住友化学法	3.2	9	2600	25×10^4	1300	Al_2O_3(85) SiO_2(15)

① 1200℃ 时强度为室温值的 1/3.

② 作为绝热材料使用的最高温度，在 1200℃ 以上强度急剧下降。

③ 断面形状为椭圆形。

2-5 所示的质轻、比强度高等突出的优点，无疑地这种纤维今后的需要将不断地增加。

Kevlar 的结构式为：

由对苯二胺与对苯二酰氯低温时溶液聚合而得。特性粘度 5 以上的高聚合度的合成技术是保证最佳性能的重要因素。20%的刚性结构和结晶性的 P.P.T 溶于 100% 硫酸中，得到液晶粘稠物，通过纺丝喷嘴在稀硫酸中纺丝、凝固、水洗和收卷。也有用乾湿法纺丝法加以改良。Kevlar 29 在氮气中 550°C 长时间保持，定向、结晶化，使模量成倍地增加，这种纤维称为 Kevlar 49。帝国人造丝公司的 HM-50 的结构

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-5 各种增强纤维的特性

1—HM—50; 2—芳纶纤维; 3—碳纤维(HT); 4—硼纤维; 5—碳纤维(HM); 6—S—玻璃纤维; 7—E 玻璃纤维; 8—碳化硅纤维; 9—氧化铝纤维; 10—钢

由于聚合链中具有刚性柔性链，在有机溶剂中溶解湿法纺丝后，高倍率高温延伸，得到的纤维具有 Kevlar 同样的特色。

其弹性模量、抗拉强度、伸长率和温度的关系。与其他纤维的应力-应变曲线的比较见图 2-7。Kevlar 与尼龙聚酯相比，强度约为 2.5 倍，模量大 5～10 倍。Kevlar 29 的模量与玻璃纤维相同，Kevlar 49 则要大得多。Kevlar 的性能介于玻璃纤维与碳纤维之间，用其制得的复合材料可挠性好、韧性大。它的缺点是耐水性差，剪切应力和压缩应力小。表 2-16 列出了 HM-50 与 Kevlar 的性能比较。

芳纶纤维的复合材料，具有比重小、振动衰减小以及冲击性能

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-6 Kevlar 的弹性模量抗拉强度，伸长率与温度的关系
1—弹性模量； 2—抗拉强度； 3—伸长率

图 2-7 各种增强材料的应力-应变曲线
1—碳纤维 HM； 2—碳纤维 HT； 3—Kevlar； 4—HM-50；
5—玻璃纤维

良好的特点，被广泛用于飞机、船体和汽车的结构材料，有可能代替已有的玻璃纤维增强塑料。

7. 高频振动切削的金属纤维

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-16 Kevlar 与 HM-50 的性能比较

	密度 (g/cm³)	强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	伸长率 (%)	250℃ 100 h 加热后的强度保持率(%)
HM-50	1.39	3100	81300	4.0	66
Kevlar	1.45	2830	114800	2.3	43

利用金属纤维的强度与其他特殊功能制成复合材料已开始引起人们的重视。金属纤维是利用高频振动切削加工而成[59]。金属纤维可用于增强混凝土，如用 1～2% 体积混入，可使混凝土的拉伸强度提高 1.5～2 倍，韧性增加 100 倍。金属纤维混入塑料可使它具有导电性。此外还可作为摩擦材料。

8. 加工矿物纤维 PMF[60]

美国 Jim walter Resour ces 公司开发的 PMF 是由 42.1% SiO_2、8.1% Al_2O_3、35.4% CaO、7.8% MgO 和其他无机物 6.6%（以上为重量比）。纤维长 1～10 μm，长径比平均 40～60，抗拉强度493 MPa弹性模量10.57×10^4 MPa，玻璃化温度760℃，熔点 1260～1315℃。PMF 的性能与软玻璃相同，价格约为其 1/3，还可能用以代替石棉。

9. 晶须

晶须是目前已知纤维中强度最高的一种，其机械强度几乎等于相邻原子间的作用力。晶须分陶瓷晶须和金属晶须，用作增强材料的主要是陶瓷晶须，但价格较贵。

钛酸钾晶须[61]，最初美国作为耐热绝热用的矿物纤维材料开发，后用于复合材料。晶须直径为 0.1～0.3 μm，平均长度为 20～30 μm，长径比为 100 左右，熔点为 1300～1350℃，抗拉强度为 7000 MPa，弹性模量为 28×10^4 MPa，体积电阻为 3.3×10^{15} Ω·cm，$\varepsilon=3.5-3.7$，$\tan\delta=0.06-0.09$。用它来增强 P.B.T，抗拉强度从 58 MPa 提高到 110 MPa，用以增强热塑性塑料可克服用玻璃纤维增强时存在的易产生气孔、翘曲、表面粗糙及玻璃纤维不

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

易混入模型末端等缺点。

1978 年美国海军研究所从稻壳制造 SiC 晶须的新方法，价格为原来的 1/50～1/100。晶须直径为 0.2～0.5 μm，长径比为 80，据推测抗拉强度室温可达 20000 MPa[63]。

10. 粉状填料

粉状填料的作用是降低成本和改善复合材料的性能，如填料的加入可减少树脂的流动性、收缩性、降低固化时因放热而引起的温度升高等。还可不同程度地提高制品的耐酸性、耐磨性、耐热性和导热性等使用性能。但填料相应地降低了制品的某些机械性能，如抗冲和抗拉强度，因此用量要适当，填料的用量除了考虑制品的各种性能要求外，还要满足工艺上的要求，并保证填料能被树脂所润湿。

目前国内填料的品种有木粉、碳黑、长石、硫酸钡(包括重晶石)、三氧化二铁、四氧化三铁、氧化锌、三氧化二铝(包括铝钒土)、矿渣、石英粉、氧化铅、氧化锰、碳酸钙、陶土、滑石粉、铬铁矿粉等。

填料的选择应根据需要，木粉是绝缘电木的主要填料，价廉。如在酸性介质中使用，则选用辉绿岩等耐酸度大于 98% 的填料；需要导热的则可选用石墨粉或金属粉。

第三节　复合材料的界面

所有的复合材料不外乎有两种类型，一是使用高强度、高模量的增强剂(也称填充剂)与低强度、低模量的基体复合，形成了既具有填充剂和基体又具有这两者间界面的多相材料。另一是使用两种或两种以上性能不同的高分子进行共混，形成一类具备相间界面特征的“高分子合金”多相材料。极大多数的多相材料即复合材料均具有优良的力学性能和耐热、耐化学腐蚀等综合性能。尤其是前者由于填充剂、基体、界面等三个因素可按需要进行调节，致使整个材料性能具备了可设计性，所以其发展前景非常诱人。

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

复合材料在力场中，除填充剂和基体受力外，界面也起了重要作用。外力场只有通过界面才能使填充剂和基体二相起到协同作用，力的传递也必需依靠界面才能进行，即使是耐热和耐腐蚀也与界面密切相关。因而界面是直接影响复合材料整个性能的关键之一。当前，在复合材料领域中主要有高分子基、碳基、陶瓷基和金属基等品种。下面将对高分子基的界面作详细介绍。

一、基本概念及理论

为了提高高分子基复合材料(即增强塑料FRP)的全面性能，自1942年以来经过不少科技工作者的努力已提出了多种制造和改性方法以及多种增强和界面的理论。这些方法和理论已取得某些成效和肯定。下面就常用的几种有关理论和机理作简略论述。

1. 填充剂的表面处理

填充剂经表面处理后，可使整体材料的全面性能都有显著提高，并带来了很多的经济效益。由此发展了一系列的表面处理剂，表面处理技术和相应的界面理论。

对填充剂的表面处理，随填充剂的品种，所用基体的品种不同而异。对于玻璃纤维和无机填料而言，在表面处理中应用最多的是化学试剂处理即偶联剂处理。当前，国内外常用的偶联剂主要有下列几种品种：

(1)有机硅烷型；(2)钛酸酯类；(3)含铬酸络合物类；(4)叠氮类；(5)复合型(使用一种以上的偶联剂、或添加有其它助剂、表面活性剂的混合液)。

但对于结构稳定的碳纤维而言，以上这些偶联剂的处理效果是不显著的，故又发展了另一类表面处理法。目前使用较多的有：(1)硝酸或其它氧化剂的液相表面氧化；(2)臭氧氧化法；(3)电解沉积和电解聚合法；(4)等离子体蚀刻法。

2. 复合材料界面区的定义及力学性能

复合材料中的界面并非是一个单纯的几何面，而是一个多层结构的过渡区域，界面区是从与填充剂内部性质不同的某一点开始，至与基体内整体性质相一致的点间的区域。此区域的结构与

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

性质都异于两相中的任一相，从结构来分，这一界面区由五个亚层组成(见图2-8)，每一亚层的性能均与基体和填充剂的性质、偶联剂品种、复合材料的成型方法等密切有关。

图2-8 界面区示意图

1—外力场； 2—基体； 3—基体表面区； 4—相互渗透； 5—填充剂表面区； 6—填充剂本体

与复合材料性能有关的界面增强机理，既有物理方面也有化学方面，不能截然划分而是较复杂的统一体。由于界面区相对于整体材料所占比重甚微，欲单独对某一性能进行度量有较大困难[63]。因此常借用整体材料的力学性能来表征界面性能，如层间剪切强度（ILSS)就是研究界面粘结的良好手段，如再能配合断裂形貌分析等即可对界面的其他性能作较深入研究。

由于复合材料的破坏形式随作用力的类型、原材料结构组成不同而异，故破坏可始于基体或填充剂，也可始于界面。S. W. Tsai[64]等通过力学分析指出，界面性能较差的材料大多呈剪切破坏，且在材料的断口可观察到脱粘、纤维拔出、纤维有应力松弛等现象。但界面粘结过强的材料呈脆性也降低了材料的复合性能。界面最佳态的衡量是当受力发生开裂时，这一裂纹能转为区域化而不产生进一步界面脱粘。即这时的材料具有最大断裂能和一定的韧性。由此可见，在研究和设计界面时，不应只追求界面粘结而应考虑到最优化和最佳综合性能。

3. 复合材料界面的近代理论

(1) 界面浸润理论

这一理论始于 Zisman[65]在1963年发表的一篇文章，其主要论点是填充剂被液体树脂良好浸润是极其重要的，因浸润不良在界面上产生空隙，易使应力集中发生开裂，如能全浸润，则基体在填充剂间的粘结强度，将大于基体的内聚强度。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

要二相间浸润，则必须符合 Dupre[66] 的定义和 Yong[67] 方程式(2)，由此得到的各种浸润现象列于表 2-17。如果是全浸润[68]，则

$$W_{ASV}=\gamma_{LV}+\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$$

$$\cos\theta=\frac{\gamma_{SV}-\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

式中 W_{ASL} 浸润时的粘附功

γ_{LV}，γ_{SV} γ_{SL} 分别为液-气；固-气；固液的表面能

$\cos\theta$ 基体对填充剂的接触角

表 2-17 接触角、粘附功和浸润现象的关系

接触角 θ	$\cos\theta$ (I)	粘 附 功	填充剂的被浸润现象
0	1	$2\gamma_{LV}$	最大
$0°<\theta<90°$	$0<I<1$	$\gamma_{LV}<W_{ASL}<2\gamma_{LV}$	部分
90°	0	γ_{LV}	0
$90°<\theta<180°$	$-1<I<0$	$0<W_{ASL}<\gamma_{LV}$	部分不浸润
180°	-1	0	完全不浸润

从上两式可见如能预先测定各个 γ 值，则浸润现象可事先加以计算。γ 值的量度是每单位长度力或每单位面积的能。

基体表面张力 γ_{LV} 或表面能的测定随粘度高低不同而异。对于低粘度(10 Pa·s以下)，可选用毛细管升高法和最大气泡法。高粘度的树脂则应选用滴重法。拉环法的使用也不宜于作高粘度基体表面张力的测量。

γ_{SV} 是填充剂固体表面能，依照经典定义[70]是在真空中使两相邻原子平面单位面积分开并分离到很远时所需能量的二分之一。显然，定义是假定固体为完全弹性体和热力学平衡时，且无任何其他气氛存在下的理想情况，实际上是无法能予实现的，所以固体表面的能量测定只能借助于间接方法，通常使用的有下列三种：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

1) 测定固体与不同液体之间的接触角，应用 Girifales[74] 和 Good 提出的方程式进行计算，但计算较复杂，在复合材料领域上的使用受到限制。

2) 把固体熔体的表面张力数据外推到室温，但此方法难以实现之处是某些固体填充剂无熔点或熔点太高。

3) 测定临界表面张力 γ_{Cr}。根据 Zisman[65] 的假定 $\gamma_{Cr}=\gamma_{SV}$（即固体的表面张力近似于能在此固体上作最大浸润 $\cos\theta=1$ 的液体在该时的表面张力，此一方法对于研究复合材料较为相宜，更适用于基体对填充剂的浸润现象判别。

γ_{Cr} 的测定比较方便，只需测定填充剂与几种已知表面张力 γ_{LV} 液体之间的接触角，将实验数据 $\gamma_{LV}\sim\cos\theta$ 作图得图 2-9，再外推到 $\cos\theta=1$，由此所得的 γ_{LV} 值即为此填充剂的临界表面张力，从这一方法得到的数据载于表 2-18。

图 2-9 填充剂临界表面张力的求取图

实验采用已知 γ_{LV} 的溶剂是乙二醇：$\gamma_{LV}=45$；二碘甲烷 $\gamma_{LV}=50$；甲酰胺 $\gamma_{LV}=57.5$；甘油 $\gamma_{LV}=62.5$。水 $\gamma_{LV}=72$。

从浸润性的观点认为：欲使基体能在填充剂上铺展，基体的表面张力必需要小于填充剂或经过偶联剂处理后的临界表面张力。已有资料指出双酚A环氧树脂的表面张力为 42.5×10^{-5} N/m；聚酯树脂为 35×10^{-5} N/m。所以要求玻璃的临界表面张力对

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-18 从接触角求取的纤维状填充剂的 γ_{cr}

名　　称	γ_{cr}(N/m×10⁻⁵)
有碱玻璃	33.5
无碱玻璃	43.0
碳	30.0
涤纶(PET)	33.5
维尼纶	35.0
Kevlar 49	43.0

环氧至少是 42.5 N/m 以上，对聚酯应在 35 以上，否则在界面上将会引起空隙。这一理论在实践中证明并非如此，但如在基本粘结要求达到后，进一步改善性能应在于改进基体对填充剂的浸润性。

(2) 化学键理论[73]

界面区上的化学因素是指化学键理论，其主要论点是处理填充剂的偶联剂应既含有能与填充剂起化学作用的官能团，又含有能与基体起化学作用的官能团。由此在界面上形成共价键，如能满足这一要求则在理论上可获最强的界面粘结能（210～220J/mol）。例如使用甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、乙基三氯硅烷和烯丙基烷氧基及二烯丙基烷氧基硅烷于不饱和聚酯/玻璃体系中。结果表明含不饱和基硅烷的制品强度比饱和基的高出几乎两倍，显著地改善了树脂/玻璃二相间的界面粘结。但也有实验证明如填充剂和基体间单纯是共价键的化学粘结，则比传统的偶联剂从水溶液中沉淀到填充剂上的要差，这里也说明了必须同时存在物理因素的重要性。

(3) 变形层理论

考虑到能改善复合材料性能的理想界面应是具有塑性的界面区。原因是在成型时基体和填充剂的膨胀系数相差较大，这些在成型时产生的内在应力将是材料使用时的不利因素。为了能提供消除这些应力的可能，要求处理剂具备足够的松弛性是必需的。因在这情况下如发生微裂纹就有自行消除的可能。然而，不易解

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

释的是填充剂经传统处理后，界面上偶联剂的数量对松弛所要求量显然是不够的。因此，在这一理论的基础上又有经过修正的优先吸附理论和柔性层理论，即认为偶联剂应当导致生成不同厚度的柔性基体界面层，而柔性层厚度与偶联剂本身在界面区的数量无关。此理论对高分子基的石墨碳纤维复合材料较为适宜。

(4) 拘束层理论

该理论认为界面区的模量若介于基体和填充剂之间，则可最均匀地传递应力。吸附在填充剂上的基体比本体更为聚集紧密。且聚集密度离界面区距离增大而渐降。这一理论接受者并不多，且缺乏必要的实验根据。

(5) 可逆水解理论[75]

该理论提出在有水存在于偶联剂和填充剂间时，受应力的键能够可逆地断裂与重新形成。这样，就在另一角度提出了界面区的应力松弛，而保持了粘结性的存在。并且这一理论也提及了偶联剂的存在可保护界面免受水的侵蚀，但却忽视了化学键的重要作用，最近文献报导指出，并非一切偶联剂都符合这规律，而只有同时能和基体、填充剂存在化学键的偶联剂界面区，才能免受水的侵蚀[75]。

(6) 扩散层理论

按照这一理论[76]，偶联剂形成的界面区应该是带有能与树脂基体相互扩散的聚合链活性硅烷层或其它的偶联剂层。原先此理论是建立在纯粹的高分子材料相互粘结的基础上，但不能解释高分子基的玻纤或碳纤增强塑料，因无法解释高分子怎样向玻璃、碳纤等固体表面进行扩散的过程。之后，偶联剂的使用使这一理论在增强塑料领域中也得到了很多学者的承认。近年来[77]所提出的相互贯穿网络理论实际上是化学键理论和扩散理论在某种程度上的结合。

二、玻璃纤维增强塑料(GFGP)的界面

GFRP 是国内外发展最早、研究最多、使用最广的增强塑料。长期来，为了提高 GFRP 的性能，最有效的途径是用偶联剂对玻

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-19 偶联剂结构及其对基体的相容性

商业名称	结构式	推荐、适用的基体
A151	$CH{=}CHSi(OC_2H_5)_3$	不饱和聚酯，PP，PE
A174，Z6030	$C{=}C(CH_3)-C(=O)-O-C_3H_6-Si(OCH_3)_3$	不饱和聚酯 PP，PE
A172 Z6075 KH570	$CH_2{=}CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$	不饱和聚酯 PP，PE
A1100 KH550	$NH_2C_3H_6Si(OC_2H_5)_3$	环氧，酚醛，聚酰亚胺
A1120 Z6020，KH343	$NH_2C_2H_4NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$	环氧，酚醛，聚酰亚胺
A186		环氧
A187，Z6040 KH560		环氧
A189，Z6062，KH580	$HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$	橡胶类高分子
南大－42		环氧，聚亚胺
Si-69，KH844	$(C_2H_5O)_3-Si-C_3H_6-S_4-C_3H_6-Si(OC_2H_5)_3$	橡胶类高分子
	$ClC_3H_6Si(OCH_3)_3$	环氧
沃蓝		聚酯，环氧，酚醛
B301	$Cr(NO_3)_3$	聚酯、环氧、酚醛

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

纤表面进行处理。并且在实践中也证明玻纤经表面处理后提高了与树脂基体的相容性和界面粘结能，由此制得的 GFRP 性能比原样有成倍的增加。基于这一优点，发展了很多的表面处理、测量和表征等研究方法。

1. 偶联剂的适用性

作为玻纤表面处理剂应用最多的是有机硅烷和含铬络合物。玻纤经偶联剂处理后，界面结构随偶联剂而异。常用的处理方法是先将玻纤表面浸润剂在高温下烧去，然后浸渍于含 0.1～1% 的偶联剂水溶液中 1～2 min，取出烘干即成。如用含铬络合物则在烘干后，经水洗去残留的可溶性盐类，再行烘干。常用偶联剂的品种繁多所含结构基团各异，对各种树脂的相容性相差也极大，选用时务必予以注意。为便于选用，表 2-19 列出了常用偶联剂的结构及其对基体的相容性。

硅烷偶联剂除用浸渍法对玻纤处理外，也可用迁移法，即直接加到基体中去，当成型时与玻纤接触而迁移至玻纤上。几乎所有的硅烷偶联剂均可用通式 $Rsi(OR')_3$ 表示，式中 R 为能与有机基体相容的基团，R' 为 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$ 等烷基。处理时经与玻纤表面接触进行反应后生成含有偶联剂结构的界面，这一界面区与基体形成的玻纤/偶联剂/基体的体系可用图 2-10 作示意说明。

2. 玻纤处理前后界面区的变化

(1) 界面区的组成　根据 Sehrader [74] 的研究认为：玻纤经处理后，形成的界面区存在三个亚层即物理吸附层、化学吸附层和化学共价键结合层。吴叙勤[78]等在最近从另一角度出发，用 X 光电子能谱仪(XPS)对玻纤界面的元素组成作了测定，得到的结果如图 2-11 所示。图中的 A 谱线是玻纤未经偶联剂 KH-550 处理前的组成，其中含有 C、Ca、Cl、Fe、O、Si、Al 等元素。但经 KH 550 处理后，表面元素呈 B 谱线所示，因被偶联剂层覆盖，其 Ca、Cl、Fe 等元素均未出现，而增加了 KH550 的 N 元素特征峰。此一界面层在冷水中淋洗 30 min 后组成基本未变(图上 C 谱线)，说明受冷水解析的部分数量并不多。但当被沸水洗涤 3 hrs 后，所得的 D 谱

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-10 玻纤/偶联剂/基体界面作用的示意图

1—玻纤本体； 2—树脂本体； 3—界面

线，氮的能谱峰却告消失。实际上KH550却仍存有与玻纤表面形成共价键的残留部分。这一推论的证明体现在表2-20所列的单丝模型粘结能的变化。图中XPS谱线上虽未出现氮特征峰，但其粘结能与原始未处理试样相比仍有显著增加，所以氮峰的消失仅能说明界面上的氮元素的浓度已低于XPS的检出灵敏度。换言之，XPS不宜用作为检测表面低浓度元素的仪器。

(2) 化学结构 处理后的玻纤，其界面区结构随所用偶联剂而异，故对基体有选择性，适宜的结构将使材料强度或单丝模型粘结能增加，表2-21列出了界面区化学结构变化对界面粘结能的影响[75]，是与表2-19推荐的基体一项相吻的。随着处理前后，界面结构发生的变化导致与基体粘结能也相应发生剧变。不能参与环氧固化反应的结构反而阻碍了环氧基与玻纤表面的粘结，促使了界面粘结能下降。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-11 经 KH-550 处理前后，玻纤界面的元素组成

A—处理前； B—处理后； C—冷水洗 30 min； D—沸水洗 3 h

表 2-20 界面层对单丝模型粘结能的影响①

	未处理	KH550 处理	处理后冷水洗 30 min	处理后热水洗 3 h
粘结能($\times10^{-5}$N/m)	13	58	67	35

① 基体：环氧树脂(三乙烯四胺作固化剂)；

单丝：中碱玻纤。

(3) 界面形貌 用电子显微镜对 S-玻璃作观察，在 2 万倍下其表面仍是光滑，粗糙度相当小的平面。但经偶联剂处理后，其照片表明：单丝间缝隙内有水解硅烷的不均匀微粒沉积，同样玻纤表面上也是如此[73]。

对于复合材料受力折断断面的观察，在未用扫描电镜(SEM)之前，光学显微镜由于焦距只能对准某一小点平面，而不能达到应

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-21 界面区化学结构变化对界面粘结能的影响①

界面区化学结构	粘结能(N/m×10⁻⁵)	相对于未处理试样提高(%)
KH-550	58.46	+276
A-186	55.44	+256
A-151	8.63	−44.6
A-174	9.03	−42.0
B 301	8.16	−47.5
未处理	15.57	0

① 基体与单丝同表 2-21。

有的观察目的。但自 SEM 问世以来，极大地扩展了视野，观察区已不再局限于平面。六十年代后期对材料断面仔细深入的研究发现，即使是使用低倍数电镜，也能得到满意结果。如 Hartlein[79] 摄制的220倍率玻纤增强聚丙烯的电镜照片，清晰地显示出未经偶联剂处理的试样断面，有众多玻纤从聚合物中被完整拔出。但经偶联剂处理后断面上的玻纤表面都保留有高低不平的树脂基体，极少有表面光滑的拔出玻纤。图片形象化地说明，经偶联剂处理后的界面有良好的相容性和粘结性，这是导致复合材料力学性能提高的主要原因。

3. 界面区性质的表征方法

(1) 化学反应后生成共价键的证明 有关界面区的形成机理，早在七十年代初就有较多报导[80,81]，但受当时检测手段所限，对是否由于存在化学反应而生成共价键的界面区不能作出结论。1978 年 Ishida 和 Koenig [82,83] 利用气相凝聚 SiO_2 作为玻纤模型与 A 151 的水溶液或齐聚物作用，将产物作富利埃红外 (FT-IR)，得到了玻纤界面上存有既非玻纤 SiOSi 也非 A 151 聚合物 SiOSi 1160, 1072, 1080 cm^{-1} 等吸收峰，故将此两波峰作为界面存在共价键的特征吸收峰。这一结果仅是产物的红外光谱，不能确切证明界面上发生的缩合反应，严格说来尚有不足之处。1985 年吴叙勤等[84] 将 A 151 注入经严格去除水分的 CCl_4 或 SiO_2-CCl_4 体系中，待作用后用气相色谱技术对反应后的澄清液进行检

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

测，得到了图 2-12 的色谱图。在右图上未检出乙醇峰，证明 CCl_4 体系不与 A 151 发生任何化学反应。在左图上乙醇峰的出现，证明 A151 上的 $-OC_2H_5$ 与气相 SiO_2 表面上 SiOH 发生缩合，类如实验在南大－42，KH 550 等其他含-OR 基的偶联剂上可以重演。这是对界面上存在化学键的最佳说明。

(a) A151-CCl_4-SiO_2 体系　　(b) A151-CCl_4 体系

图 2-12　A151 偶联剂在不同反应体系下的色谱图

A，A'—作用前谱线　　B，B'—作用后谱线

1—注样峰；2—CCl_4 峰；3—乙醇峰

为了更好阐明界面经缩合反应后生成物的结构，用 FT-IR检测 A151-SiO_2-H_2O，A 151-SiO_2-CCl_4 两种体系的界面生成物，见表 2-22 所示结果。两体系的相异之处在于含水的界面近似偶联剂水解后的均聚物，无水体系近似偶联剂本身。但两者均不存在 SiO_2 上 SiOH 的特征吸收峰；而出现气相 SiO_2 上 Si_g OH 和偶联剂 Si_v-OR 之间缩合后形成的 Si_g-O-Si_v 1105～1120 cm^{-1} 新的特征峰，所以这也是化学反应的另一种佐证。

(2) 界面区偶联剂含量的测定　利用近代技术和仪器对界面区偶联剂的含量作定量或半定量测定已不乏报导[73]。但关键问题是怎样选用仪器以满足对偶联剂的检测灵敏度，如国外曾使用 C^{14} 同位素作检测的标记，但该方法的试剂和检出仪器等都不易在

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体；意即谈论橡塑与弹性

表 2-22 用 A151 处理 SiO_2 后，界面上红外吸收峰的归属

化学键结构	红外吸收峰波数			
	A151[85] 偶联剂	A151 均聚物	A151-H_2O-SiO_2 界面	A151-CCl_4-SiO_2 界面
$\nu(C=C)$	1602	1602(w)	1608(w)	1607(w)
$\delta(=CH_2)$	1411	1411(m)	1410(m)	1410(m)
$\delta(-CH)$	1277	1277(w)	1277(w)	1271(w)
$\nu_{as}(Si_v-O-Si_g)$	—	—	1120(s)	1105(s)
$\nu_{as}(Si_v-O-Si_v)$	—	1056(s)	1063(s)	—
$\nu(SiOH)$	—	880(m)	900(m)	—
$\nu(SiC)$	775	772(m)	769(m)	800
$\delta(-CH=)$	545	545(m)	543(m)	545

常规实验室中普及，对推广存有困难。国内[86]对经含铬偶联剂处理后玻纤表面偶联剂含量的测定，系使用 3N HNO_3 对被测试样浸洗 12 h，然后对浸洗液作原子吸收光谱测定。由此得到的图谱示于图 2-13。从图上各谱线的高度依下式计算即可得到玻纤表面上含铬偶联剂的正确含量，这一方法对含金属原子的其他偶联剂也可适用。例在检测经 B-301 处理后的玻纤时，

$$C_r^{+3}=\frac{(h-h_0)C_{标}}{h_{标}}\cdot\frac{W_{HNO_3}}{W_g}\times10^{-6}\ g/g玻纤$$

式中：h，h_0——分别为玻纤经偶联剂处理前后的 3 NHNO_3 浸洗液的吸收峰高度；

$C_{标}h_{标}$——分别为已知 C_r^{+3} 浓度标准液的浓度（ppm）和吸收峰高度；

W_{HNO_3}、W_g——分别为 3 NHNO_3 浸出液的使用量（g）和玻纤重量(g)。

得其表面铬含量为 360×10^{-6} g/g 玻纤，冷水解析后残存量为 302，热水解析后残存量为 239 的实验结果。

原子吸收光谱的检出对非金属有机硅类偶联剂基本无效，但若采用较灵敏的紫外吸收光谱（UV），选用具有共轭结构的偶联剂即可得到较为满意的结果。如对经南大－42偶联剂处理后的玻

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-13 3 N HNO_3 浸洗液的 Cr^{+3} 原子吸收光谱
$t=190℃$ $\lambda=3575\times10^{-10}$ m 12 mA

纤界面偶联剂含量测定，利用下式[87]和图 2-14 的测定结果，即能得到满意的数据。例对经处理后玻纤的测定，其结果是偶联剂总含量为 1.83×10^{-5} mol/g 玻纤

$$南大42(BMES)含量=\frac{A\cdot C_{标}\cdot P/d}{A_{标}\cdot 1000\times W}(mol/g玻纤)$$

式中：A，$A_{标}$ ——分别是 5.0% NaOH 浸洗液和已知南大－42质量的溶液的吸光度；

$C_{标}$ ——加入已知量偶联剂于 5.0% NaOH 中，所组成的溶液浓度(mol/l)；

$d\cdot P$.——分别表示 5.0% NaOH 的密度(g/cm³) 和质量(g)。

其中，冷水可解吸其 19.7%，热水可解吸其 79.8% 最后仅存 20.2%。从这些残留量数据，可见含铬偶联剂在玻纤表面的吸附能力远大于有机硅型偶联剂。

(3) 界面区对树脂基体增强的有效性 何种界面结构对树脂基体增强有效，长期来缺乏一有效的简便方法能定量或半定量地进行测定。1985 年国内研究者[87]采用硅胶薄层层析法初步解决这一方面的问题。

测量此有效性的仪器和方法均甚简便。将硅胶 G与 5% 偶联剂溶液一起研磨，然后涂于载玻片上厚约 1 mm左右，置烘箱中 40

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 2-14 南大 42(BMES)的紫外光谱图(5.0%NaOH 水溶液)

A—含量 3.94×10^{-5} mol/l 标准液;
B—经 1% 南大 42 处理后玻纤的第一次浸洗液;
C—玻纤的第二次浸洗液.

~60°C,1h,110°C,0.5 h.将被试树脂点样于硅胶上.展开剂为丙酮:苯=1:1(体积比)的混合液.检出剂为 $K_2Cr_2O_7$-H_2SO_4,测定结果见图 2-15 所示.图上的X为点样处,黑斑为树脂展开后的迹点,黑斑上部的波纹线为展开线的前沿.从图可用下式计算试样的滞留因子 R_f.

图 2-15 基体在薄层层析板上展开的示意图

A—$R_f>0$,未经偶联剂处理;
B—$R_{f_1}=0$, $R_{f_2}>0$,对基体有效的偶联剂;
C—$R_f\approx0$,对基体效果较小的偶联剂;
D—$R_f>0$,对基体无效的偶联剂;
E—空白的层析板

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

http://www.talktpe.com/

表 7-23 界面区结构对基体有效性的影响

偶联剂名称	不饱和聚酯			环氧树脂			等乙烯	
	R_f 值		FRP 抗弯强度(10^8Pa)	R_f 值		FRP 抗剪功(10^3 J/m²)	R_f 值	
	室温	80℃/15 min 后		室温	80℃/15 min 后		室温	80℃/15 min 后
无	0.66	0.70	1.78	0.90	0.90	0.43	0.90	0.85
A151	0.73	$R_{f1}=0$ $R_{f2}=0.71$	2.59	0.95	0.90	/	0.95	0.80
A174	0.90	$R_{f1}=0$ $R_{f2}=0.70$	3.17	0.90	0.95	0.45	0.95	0.95
KH550	$R_{f1}=0.1$ $R_{f2}=0.69$	0.1	2.11	0.90	$R_{f1}=0$ $R_{f2}=0.90$	0.84	0.90	0.90
南大-42	0.70	0.68	2.05	0.90	$R_{f1}=0$ $R_{f2}=0.90$	0.57	0.90	0.90

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体论坛

$$R_f=\frac{\text{点样处至黑斑点的距离 } 1'}{\text{点样处至溶剂前沿的距离 } 1}$$

用 R_f 检测某些偶联剂界面对基体有效性的结果列于表2-23。

从表中数据可看出

(a) 不论何种结构的界面区，常温下因 R_f 很大，说明对基体或交联剂均无效。

(b) 只要 $R_f>0$，即说明界面区与基体未发生化学反应，故不能把树脂固定下来。

(c) $R_{f1}=0$ 是基体与界面发生化学反应而被固定在原处，$R_{f1}>0$ 是剩余未参与界面区反应的基体被展开至第二迹点。

(d) 与界面区发生反应的是不饱和聚酯中的双键，和环氧树脂中的环氧基而不是苯乙烯中的双键。

(e) 由能与界面区发生化学反应的基体制成的FRP 强度显著增加。

日常使用的树脂均是高粘度的液体甚至是固体，要在纤维上达到浸润平衡再测量其接触角，这一动力学过程极长，故造成很大困难。Yamaki[88] 根据基体液滴在单纤维上形成的椭圆外形曲线和长(l)短(k)轴，导出了下面微分方程：

$$\frac{d^2y}{dx^2}=\frac{-\Delta P}{\gamma_L}\left[1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]^{3/2}+\left[1+\left(\frac{dy}{dx}\right)^2\right]/y.$$

式中：x、y——与 l、k 相应的坐标轴；

ΔP——液滴内外压力差；

γ_L——液体树脂的表面张力；

$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0}=\tan\theta$——接触角正切。

经计算机可解得一曲线簇。从而在读数显微镜中测得纤维表面基体液滴的 l、k 后，即能在曲线簇中查得两者的接触角。这种方法较简单方便，对两者浸润性良好、接触角较小的试样特别适宜。例玻纤经 B301 及 B301+S185 复合型偶联剂处理后的临界表面张力虽有下降，但其与聚丙烯的浸润性相反却有了增加，表现

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-24 玻纤经偶联剂处理前后的 γ_{cr} 及与基体聚丙烯的浸润现象

名　　称	γ_{cr}(N/m×10⁻⁵)	与聚丙烯的接触角(度)
未处理	34	7.5
B 301	30.5	4.8
B301+S185	27.5	4.0

在两者的接触角进一步减小。这一实验结果列于表 2-24。

三、碳纤维增强复合材料(CFRP)的界面

在本书碳纤维复合材料的碳纤维表面处理中已介绍过数种表面处理方法，今就其中最常用发展最快的电解涂层和等离子体对碳纤处理后生成的界面作较详细介绍：

1. 碳纤表面电解聚合涂层后的界面结构和特征

近年来，国外相继开展了对碳纤表面经电介聚合涂层后生成的界面进行研究。Lipatova[89] 等用 X 射线衍射法测定了碳纤的界面，认为经电介聚合处理后，碳纤表面形态无明显变化，也无新的裂纹产生。其他学者[90~91]用 IR，UV，NMR 和元素分析证明碳纤界面上高聚物结构后，指出：

(1) 碳纤表面在处理过程中借助电子转移产生活性点而被引发接枝，故碳纤表面存在有官能团，可以经链转移生成自由基。

(2) 碳纤维表面上的电解聚合涂层不仅有物理吸附，同时也存在着化学接枝反应。

(3) 电场强度对所生成的聚合物立体构型存在影响。

(4) 在碳纤维界面上进行电介聚合时，不同结构的单体，不同极性的电极，均对聚合物的聚合过程和结构产生影响。如炔基或氰基化合物，在 DMF 溶液中于阴极上，为阴离子聚合，分子量 3000，呈头尾结合。含氮杂环的丙烯基类单体，在阳极上为阳离子聚合。但如单体为 α-(1-氮杂环丙烯)乙烯甲基丙烯酸酯时，在阳极上是氮杂环丙烯的开环聚合，在阴极上是乙烯基加聚。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

Donnet[92]等认为碳纤维表面存在能量梯度。经电聚涂层后，在 SEM 下能观察到存在 1～10 μm 的团状聚集体，且表面张力相差很大。在电解聚合过程中的聚合反应速率常数和活化能可以进行测定。

以上这些界面电聚合涂层对 CFRP 的增强效果，可用改进的单丝拔出模型进行检测[93]。得到的结果是界面可划分为强、中、弱三种粘结类型，当界面粘结为中等类型时，CFRP 的综合性能达至最佳。但对于界面增强机理的论证，有待作进一步的研究。

2. 碳纤维表面经等离子体处理后形成的界面特征

图 2-16 碳纤维表面浸润性与等离子体处理的关系

A, B—经处理后碳纤； C, D—未处理碳纤

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

碳纤维表面经 O_2、N_2、NH_3、Ar、丙烯腈、烯、炔等各种气体等离子体处理后，其物化性能发生显著变化，最重要的有：

(1) 表面浸润性的变化　碳纤表面经等离子体处理后，其被浸润速度和浸润量方面呈图 2-16 所示的变化[94]。从图中可知，均有显著增加。根据界面浸润理论，这将有助于 CFRP 整体力学性能的提高。

(2) 碳纤强度和直径　实质上等离子体处理是对纤维表面作了蚀刻，对纤维强度和直径都将产生影响。实验发现，处理前后碳纤强度和直径的变化列于表 2-25。用经处理后碳纤制成的 CFRP 除力学性能外湿热性能也比处理前有明显提高。

表 2-25　经等离子体处理后纤维强度和直径的变化

纤维表面	抗拉强度(10^6 Pa)	直径 (μm)
未加处理	3.12×10^3	6.45
已作处理	3.07×10^3	6.36
损失(%)	1.6	2.30

(3) 表面组成的变化　无机等离子体由含 O、N 等多种活性粒子组成，这些活性粒子与碳纤表面的 CH 基团发生反应，除生成 $=C-OH$，$>C=O$ 和 $-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ 等基团外，还能与环氧树脂中的环氧基形成化学共价键，同时还能与环氧树脂胺类固化剂中氮原子上的氢产生氢键以共同提高 CFRP 的整体性能。经 XPS 和元素分析检测，其表面成分与处理前相比有明显变化，见表 2-26。

有机等离子体一般由有机气体自由基组成，在碳纤维表面形成聚合层。如丙烯腈等离子体能在碳纤表面生成厚度为 50～100 Å (10^{-10}m) 的涂层，并因这涂层上存有自由基，当在真空中或在丙烯腈单体中进行后处理时，表面组成也将随处理时间的增长

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 2-26 碳纤表面经等离子体处理后组成的变化

碳 纤	$-\underset{\underset{-O}{\vert}}{C}=O$ (%)	$-C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ (%)	$-C-OH$(%)	$>C=O$(%)
未处理碳纤	2.96	4.4	33.45	10.67
处理后碳纤	1.75	6.8	36.94	14.40

碳 纤	$-CH$(%)	N(%)	C(%)	O(%)	H(%)
未处理碳纤	51.42	4.26	94.99	<0.30	0.22
处理后碳纤	40.08	3.24	92.54	1.59	0.30

而发生变化。

四、含颗粒状填充剂复合材料的界面

颗粒状填料的品种甚多如碳酸钙、滑石、陶土、二氧化硅，玻璃微珠、水合氧化铝等等，用于热塑性塑料中的数量和品种远大于在热固性塑料中的应用。这一类型的填料不仅在于增强且还具有降低成本的巨大作用。要达到这二目的，进行填料表面处理是一非常有效的途径。这类填料品种繁多，选一有效的偶联剂以使生成理想界面是目前偶联剂的主要研究课题。

1. 界面热效应

在复合材料中衡量界面作用力的强弱往往采用宏观方法，存在很多不足之处。但自改用量热法测定界面热效应后发现这是一比较有效的方法，不仅能反映界面上的作用力大小，也能反映填料和基体间相容性的优劣。如炭黑吸附丁苯或正癸烷时，对其热效应的测定结果表明[95]，尽管不同类别的炭黑表面上电子结构、氧化官能团类型和数目等均不同，但由相互作用而释放的热量却几乎相等。这说明碳氢化合物与炭黑之间属于范德华力的偶极矩诱导力在吸附中占主导地位。Tsutsumi[96] 等曾用量热法结合其

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

他新技术，定量地研究了炭黑与乙醇的相互作用力，并由此提出界面上的作用力是静电力和氢键力的总和。

2. 界面上的渗透和贯穿

在颗粒状填充剂表面上，存在由偶联剂形成的界面区，当此界面区未呈交联、未曾与基体产生作用前，只起到浸润和分散作用。在加工温度下，界面区与熔融的基体热塑性树脂互相渗透，冷却后，树脂凝固，在界面区中就形成了一个互相贯穿的新相。如在加工时，界面区本身产生交联，或受过氧化物的作用产生交联，则此界面区就能围住该贯穿相的热塑性基体，增加了界面粘结。Plueddemann[77] 认为这即是无活性高分子基体与被偶联剂处理过的填充剂之间发生作用的主要原因。

3. 界面上的大分子链段结构

在填充剂的界面上不仅处于不同吸附状态下的大分子构象不同，且即使在相同的吸附状态下，其构象也不相同。当一个大分子中的一部分与界面区相互贯穿后，其余部分即以环圈的形式存在，而这些环圈又是与其它基体大分子相连接的桥梁，环圈的大小取决于基体分子的柔性和基体单分子层的厚度。

图 2-17 是一大分子被完全吸附在填料[97]表面上时的几种构象示意图。对于具定向排列的构象，一般是先行吸附再行定向，并在定向时出现取向结晶现象。这种取向结晶能最大限度地降低排列自由能面使结晶生长速度加快(见图 2-17 右图所示)。

图 2-17 填料表面上的大分子构形

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

五、共混高分子材料中的界面

将两种或多种性能各异的均聚物借助化学或机械方法，共混成一种类似金属合金的高分子共混物，也称为高分子合金。这一体系与简单的混合物存在根本差别，具有比任一单独的原组分或混合物更为优良的性能。其特征与固体填料增强的复合材料相同，即同时存在着连续相、分散相和二相间的界面三个主要组成部分。涉及此一界面的特点主要有：

1. 共混物的表面能量和活性

两种均聚物共混后，低表面能的聚合物易于迁移和富集于共混物的表面，使临界表面张力大幅度下降[99]。例如聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸，聚偏二氯乙烯和含氟低聚物共混合，表面张力随低聚物用量而发生明显变化，见载于表2-27[98]。并且，含氟聚合物也由此显著地产生了表面活性。

表 2-27 含氟低聚物共混高分子的临界表面张力(γ_c)

含 0.25% 氟化合物	20℃ 时的 γ_{cr}(N/m×10^{-5})		
名　　称	聚苯乙烯	聚甲基丙烯酸甲酯	聚偏二氯乙烯
无	32.5	39.5	40.5
$F_{59}H_{31}C_{45}O_{18}$	21.8	14.8	17.3
$F_{59}H_{10}C_{34}O_{12}\cdot N$	22.4	14.7	17.3
$F_{53}H_{16}C_{36}O_{10}N_2I$	14.1	14.3	15.7

共混物的表面分子构形也严重影响表面张力。如表面上的聚γ-甲基 L谷氨酸酯为线团形结构时，表面张力为 48 N/m×10^{-5}，但如呈伸展链构型时即下降至 36 N/m×10^{-5}。

2. 影响界面相容性的主要因素

共混物应是一均匀分散体系，但如均聚物选用或加工处理等不当，则整个体系将产生分层等现象，这主要原因是：

(1) 均聚物的溶介度参数 (δ)[100] 共混物要求形成分散体

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

系的两种均聚物具有较接近的δ，不然将产生分层。如聚碳酸酯PC和少量聚乙烯(PE)共混物，由于PC的$\delta_A=9.8$，PE的$\delta_B=7.9$，两者相差较大，界面相容性很差，体系呈不相容的二相结构边界清晰分明。当PE用量增加时，更出现严重分层而影响整体性能。克服这一缺陷的办法是加入第三组分，如PE和马来酸酐的接枝共聚物等。当第三组分加入后的共混体系在电镜下可显示出有完全不同的分散现象，界面相容性增加，边界清晰的界面消失，由此制成的材料，性能全面提高。

(2) 分子结构　组成共混物的分子结构对界面相容性产生严重影响，于同隐[10]等认为在聚异戊二烯/异戊二烯-苯乙烯共聚物组成的共混物中，分子结构是影响相容性的重要因素，当聚异戊二烯主链上存在有若干个连接点与聚苯乙烯支链发生微相分离时，处于界面区的连接点对形成微区的主链产生较多的构象限制。从形态上说，接枝共聚物与相应均聚物的相容性较差，线型嵌段共聚物与相应均聚物的相容性较佳。

参　考　文　献

[1] 上海华东化工学院玻璃钢教研室 "合成树脂"中国建筑工业出版社 (1979)

[2] 哈尔滨玻璃钢研究所等译 (G·Lubin 著)"增强塑料手册"中国建筑工业出版社 (1975)

[3] 滝山栄一郎"ポリエステル树脂"日刊工业新闻社 (1970)

[4] Edited by H. F Mark "Encyclopedia of Polymer Science & Technology" Vol 11 p129～167 John willey & Sons, Inc. (1969)

[5] 滝山栄一郎 "プナスチッタス" 32 No5 p 121～134 (1981)

[6] Technical Bulletins, Lucidol Divison, Wallaceand Tierman, Inc

[7] James B. Harrison, etc. "Mod. Plast" 39 No5 p 135～146, 63 (1962)

[8] Luperox GmbH, Günzbury "Reinforced Plast" 24, No9 p 268～269 (1980)

[9] 英国专利 1, 165. 622

[10] 日本第20届ガラス繊维强化プラスチックス講演会講演要旨集 p 65～67 (1975) T. Alfrey, JR., F.F Anderson

[11] SPI Reinforced Plastic/composites 31 th 15E (1976)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[12] 安西健司 "プラスチックス" 32 No5 p125～128 (1981)
[13] 特公昭 56—9930
[14] Technical Bulletins and Data Sheets, Plastic Division, Allied Chemical Corp
[15] May. Clayton A., Tanaka, Yoshio, "Epoxy Resins; Chemistry and Technology" New York, Dekker (1973)
[16] 黑田王範 荒木道郎"防食技术" 34 No6 p368～369 (1986)
[17] Snyder, C. W. "Epoxy Resins" "Modern Plastics Encyclopedia" New York Mc Graw-Hill Inc, 1965
[18] "Epoxy Resin-Hardener Systems for wet Filament Winding" CIBA Technical Service Note, TSN 94
[19] Edited by H. F. Mark "Encyclopedia of Polymer Science & Technology" Vol 10 John Willey & Sons, Inc. (19[illegible])
[20] 陶婉蓉、赵玉庭等"华東化工学院学报" No3 p353～361 (1983)
[21] 赵玉庭、陶婉蓉等"华東化工学院学报" No1 p13～24 (1982)
[22] 陶婉蓉、赵玉庭等"玻璃钢" No1 p1～4 (1980)
[23] W. V. Titow, B. J. Lanham, "Reinforced Thermoplastics", Applied Science Publishers Ltd., London (1975)
[24] 章学平 "热塑性增强塑料"轻工业出版社 (1984)
[25] 汤华远 李世荣 郑倩瑜译 (J. A. Manson 著) "聚合物共混物及复合材料" 化学工业出版社(1983)
[26] Edited by Sperling L. H. "in Recent Advance in Polymer Blends, Grafts, and Blocks"N. Y. Plenum p93 (1974)
[27] Matsuo, M. "Japan Plastics" 2 (july) P. 6 (1968)
[28] Cornish, P. J, Powell B. D. W., "Rubber Chem. Technol." 47 p481 (1974)
[29] Robinson, R.A., White. E. F. T. "in Block Polymers" Edited by Aggarwal. S. L., N. Y. Plenum p123 (1970)
[30] Huh. D. S., Copper, S. L., "Polym. Eng. Sci. 11 p369 (1971)
[31] Molau, G. E., Keskkula, H. "Appl. Polym. Symp" 7 p35 (1968)
[32] Szymczak, T. J., Manson., J. A. "Mod. Plast" 51 No8 p66(1974)
[33] Sperling, L. H., Friedman, D. W. "J.Polym. Sci" A-2 7 p425 (1969)
[34] Sperling L. H., Arnto R. R., "J. Appl Polym. Sci" 15 p2317 (1971)
[35] Klempner, D. 等 "J. Polym. Sci"A-2 8 p921 (1970)
[36] 高分子学会編 "高分子材料の工学的性质" p131 地人書館 (1977)
[37] 小沢周二 "高分子" 26 No5 p341～347 (1977)
[38] 今井淑夫 "プラスチックス" 28 No8 p6～11 (1977)
[39] 小林昭 "プラスチックス構造材料" p71～74 工業调查会 (1970)
[40] Bergen, O. D., Lockerby, S. C. Maximovich, M. G., 12th Natl SAMPE

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

Tech. Conf p51～53 (oct. 1980)
[41] 王仲政译 "玻璃钢/复合材料" No2 p49～53 (1986)
[42] Kourtides, D. A."Plast. Design Process" 20 No1 p16～28 (1980)
[43] Street, S. W. 25th Natl SAMPE Symp p366～375 (May 1980)
[44] Alston, W. B; 12th Natl SAMPE Tech. Conf., p121～136 (oct. 1980)
[45] Kray, R. A., NASA Contract Rep. No NASA-CR-3276 p1～164 (1981)
[46] "Plast Technol" 26 No9 p23,25 (1980)
[47] Hartness, J. T.,25th Natl SAMPE symp p376～378 (May, 1980)
[48] Stening, T. C. etc. SPE Ann. Tech. Conf 39. p935～937 (1981)
[49] Ting, R. y., etc. "Polym. Eng. Sci" 21 No8 p441～448 (1981)
[50] Bertolucci, M. D.; SPE Ann. Tech. Conf 39 p325～327 (1981)
[51] 安西健司.,"プラスチックス"32 No5 p125～128 (1981)
[52] King, J. J., etc. 12th Natl SAMPE Tech. Conf. p319～327(oct, 1980)
[53] 高分子学会编"高分子材料便览 p7～9 (1973)
[54] Kray, R. A. NASA Contract Rep. No NASA-CR-3276 p1～164 (1981)
[55] 奥田"炭素原料の高度利用" p193 CPC 研究会编(1980)
[56] Yamija S., "Adv Fibers Compos Elevated Temp" p29～39 (1980)
[57] 安部康明,藤村和彦,堀切尚三"日本複合材料学会誌" 6 No3 p89～97 (1980)
[58] 小沢国一"高分子" 28 No5 p341～347 (1979)
[59] 梶浦淳资"复合材料学会第43回月例研究会资料" p1～7 (1981)
[60] 中川成雄 铃木清 小山浩幸"金属" 50 p7～11 (1980)
[61] 井手家光治,"工業材料" 29 No5 p50～54(1981)
[62] 千千和史郎"工業材料" 29 No5 p44～49 (1981)
[63] 梅川光吉"複合材料知万事典"日本複合材料学会编 アグネ p55～57(1982)
[64] S. W. Tsai, H. T. Hahn. Adhesion & Absorption of Polym. Ed. by Lieng-Haug Lee, Part B(1979)
[65] Zisman W. A. Ind. Eng Chem. 55, (10),19,(1963)
[66] R. Howwink &G Salomon Adhesion & Adhesise (Elserier, New York, 1962)
[67] Young T., Phil Trous., Roy. Soe. (London) 65, (1805)
[68] 吴叙勤 合成纤维工业杂誌(12),45,(1983)
[69] 北大化学系物化教研组, 物理化学实验, 北大出版社 241(1981)
[70] Clark D. T. & Feast W. J. Polymer Surface Chichaster New York. (1978)
[71] Girifalco, L. A & Good, R. J,, J. Phys Chem. 64, 561(1960)
[72] Bascom, W. D. Proe SPI Conf. Reinforced Plast. Div 20 th, sect. 15-B (1965)
[73] Plueddemann E. P. Interfaces in Polymer Matrix Composites (1974). 华东化工学院玻璃钢教研组译 建工出版社 (1980)

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

[74] Kwei T. K. J. Polym Sei 3A, 3229 (1965)
[75] 邱永坚，顾里之，吴叙勤，张元民 中国腐蚀与防护学报 6,(3), 167(1986)
[76] Voyutskii S. S. et al. Rubber Clem. Teelonol. 30, 544(1957)
[77] Plueddeman E. P. Proc SPI Conf. Reinforced Plasts. Div 35th, sect 20-B (1980)
[78] 林永渭、吴叙勤等. 中国腐蚀与防护学报 (1987)
[79] Hartlein R. C. Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop. 10(1), 12(1971).
[80] Witt R. K., J. Adhesion, 2, 134(1970)
[81] Hair M. L., et al., J. Phy. Chem., 77, 1965(1973)
[82] Ishida H., Koenig J. L., J. Colloid & Interface Sei 64, 555, (1978)
[83] Ishida H., Koenig J. L., J. Colloid & Interface Sei 64, 565, (1978)
[84] 吴叙勤，甘树榜，张元民，华东化工学院学报 11 (4),451(1985)
[85] Sadtler Research Laboratorier, "Sadtler Infrared Spectra" Prism 3018, (1980)
[86] 吴叙勤，金培文，张元民 复合材料学报 2(2), 15(1985)
[87] 甘树榜，吴叙勤，张元民 华东化工学院学报 11,(1), 41,(1985)
[88] Yamaki, J. I., J. Appl. Poly. Sei. 19, 2897～2909(1975)
[89] Lipatova, T. E., et. al., Carbon 23,(1), 59(1985)
[90] Subramanian R. V., et al., Polym. Eng. Sei 18, 590(1978)
[91] Subramanian R. V., et. al., Polym. Bull. 1, 421(1979)
[92] Schutz J. etal., J. Adhesion 12,(3), 221(1981)
[93] Fitzer E. et. al., Carbon 18, 389(1980)
[94] 孙慕谨，胡宝菅"碳纤维表面冷等离子体连续化处理鉴定资料"(1986)
[95] Wade, W. H., Carbon (10) 117(1971)
[96] Haguoura s, Tsutsumi K., Carbon, 19, 107,(1981)
[97] Wundertich B., Maero Phys., I. A and Press N Y. 1973
[98] Bernett, M. K., Polym. Eng. Sei 17, 450(1977)
[99] Wu Souheng, Polymer Interface and Adhesion, Marel Debker, Inc., U. S. A. (1982)
[100] 徐凌云，柳立志 上海市化学化工学会年会学术論文汇编，203,(1985)
[101] 江明，曹宪一，于同隐，上海市化学化工学会年会学术論文汇编 204,(1985)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第三章 纤维增强复合材料

第一节 玻璃纤维增强复合材料[1~4]

一、概述

玻璃纤维增强材料是以玻璃纤维及其制品作增强材料来增强聚合物基体的一种复合材料，学名为玻璃纤维增强塑料(GFRP)。俗称玻璃钢。

根据聚合物基体的化学结构及加工性能的不同，可分为热固性玻璃钢和热塑性玻璃两大类。

1. 玻璃钢的特性

玻璃钢集中了玻璃纤维和聚合物基体的优点，具有：

(1) 轻质高强 玻璃钢的密度在1.5～2.0之间，是普通碳钢的1/4～1/5、比轻金属铝还轻1/3左右，而机械性能达到或超过普通碳钢，按比强度计算，不仅大大超过普通钢，而且可达到或超过某些特殊合金钢，因此在航空、火箭、导弹、宇宙飞行器、高压容器以及其他要求减轻自重制品的应用中，具有卓越的成效。

(2) 耐腐蚀性好 玻璃钢一般都具有良好的耐海水，耐一般浓度的酸、碱、盐及耐多种油类和有机溶剂的性能，是一种优良的耐腐蚀材料。在一定范围内取代了碳钢、不锈钢、木材和有色金属，并具有防锈和防虫蛀的作用。实践证明，玻璃钢是一种性能优良，大有发展前途的耐腐蚀材料。

(3) 电性能良好 玻璃钢是一种优良的电气绝缘材料，在高频下仍能保持良好的介电性能，特别是微波透过性，这是金属所不具备的，是制造雷达罩的专用材料。

(4) 热性能良好 玻璃钢导热系数低，在室温时一般为0.35～0.46 W/(m·k)，只有金属的1/100～1/1000，它在超高温的作

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

用下能吸收大量的热量，加之优良的绝热作用，因而可作为热防护耐烧蚀材料。

(5) 成型工艺可设计性好　玻璃钢工艺性良好，可从制品的几何形状、尺寸大小、技术要求、用途和数量去选择成型方法。玻璃钢适合整体成型，对于形状复杂、数量少，不易定型的产品，效果尤其显著。有些玻璃钢可室温固化，低压手糊成型，这种优良的工艺性能为玻璃钢的应用开辟了广阔的前景。它的可设计性好，可从原材料的性能和配比、工艺条件、铺陈方式等进行工艺设计，也可从受力情况进行结构设计，以适应各种产品的需要。玻璃钢的可设计性给产品设计提供了灵活性，这是一个比较复杂、综合性很强的技术问题。要充分发挥材料的优点、避免缺点，达到更好的复合效果。

玻璃钢的缺点是弹性模量低，长期耐温性差和在各种机械应力及化学侵蚀作用下，导致性能变坏。

2. 玻璃钢的应用

玻璃钢作为一种新型的工程材料，由于它具有比较突出的优异性能，被广泛应用于国民经济各个领域。

二、手糊成型工艺[5]

手糊成型或接触成型法是用不饱和聚酯、环氧树脂等室温固化的热固性树脂，将玻璃纤维及其织物等增强材料粘结在一起的一种成型方法，它可分为无压固化和低压固化成型两大类，属于前者的有简单手糊法和喷射成型，属于后者有压力袋法、真空袋法等。它的优点是操作简便，设备简单，在一定程度上不受产品尺寸和形状的限制，可根据产品设计要求，铺设不同厚度的增强材料。缺点是生产效率低，劳动强度大，产品质量不够稳定。由于其优点突出，因此在与其他成型方法竞争中仍不受淘汰，甚至在工业发达的先进国家中还保留着一定的地位，在我国玻璃钢的制造中，手糊成型工艺占主要地位。

在手糊成型工艺前，必须对产品性能，构造特点及施工条件等进行全面了解，并在分析研究的基础上制订工艺路线。一般应根据产品的性能要求，合理选择纤维种类，树脂配方及铺糊方法和根

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

据产品的几何尺寸和强度要求，正确选择模具材料及成型方法。如手糊和喷射成型的产品强度较低，但产品尺寸不受限制，低压成型法则相反。应根据气候条件，任务缓急，确定固化方式，15℃ 以上室温固化，要经过 24 h 才能脱膜，因此冬季施工或者任务紧迫，必须采用热固化工艺。树脂含量高的产品，可采用无压手糊成型，胶含量可达 50～80%，而低压成型的树脂含量只有35～55%。喷射成型只能使产品有一个平整平面，袋压真空成型则能使产品内外表面都较光滑。此外，低压成型产品的几何形状要受加压袋柔软度限制。

（一）原材料准备

1. 玻璃布

手糊成型用的玻璃布要预先经过脱蜡（经浸润剂前处理的玻璃布不必脱蜡）和表面处理，在使用前保持不受潮湿，不污染油垢，织物选用应以易于快速浸透与保证强度为原则。

2. 树脂

合理选择树脂的种类和配方是至关重要的。树脂工艺特性应包括：

(1) 树脂粘度　粘度过高会造成涂胶困难，不易浸透玻璃布，过低又会产生流胶现象，使产品出现缺胶，影响质量，一般应控制在 0.2～0.8 pa·s 为好。

(2) 胶凝时间，胶凝时间应大于手糊成型作业所需的时间，如时间过短，在施工过程中树脂发粘，胶液不能浸透玻璃布，造成粘结不良，影响质量。反之，如果胶凝时间太长，糊制完毕后，长期不能凝胶，引起树脂胶液流失和交联剂挥发，使产品固化不完全，强度降低，树脂的胶凝时间比制品的凝胶时间短，这是因为加入玻璃纤维后，要消耗一部分树脂的反应热。树脂的胶凝时间除与配方有关外，还与环境温度、湿度、制品厚度等有关。因此在每次生产之前一定要作胶凝时间试验，随时修改配方。聚酯树脂的胶凝时间可以通过调整引发剂和促进剂的用量来实现，环氧树脂可用混和不同活性的固化剂来调节，树脂的胶凝时间还与配胶量有关，配

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

胶量大，胶凝时间短，一般控制在 500g 为佳，需要充分胶凝时间施工的大面积制品，可采取加入阻聚剂办法来解决。

(3) 固化度　固化度分脱模程度和使用程度。前者要求玻璃钢固化到具有脱膜的强度，使产品能从模具上无损地取下来；后者则需要使产品固化到能够使用的强度，生产过程中的固化度控制，用调整配方中固化剂用量和控制固化条件来实现。对于手糊制品，希望能控制在 24h 内脱模，因此在室温低于 15℃ 时，应当采取加热或保温措施。

3. 胶衣树脂

玻璃钢制品的表面胶衣层除增加制品的美观外，还可提高其耐久性。胶衣树脂国内主要在常州 253 厂生产，其品种列于表 3-1。

表 3-1　几种牌号的胶衣树脂

牌号	说　　明
901	有良好耐水性的间苯二甲酸型胶衣树脂
902	与柜填料混合使用的自熄性胶衣树脂
903	适于制造不透明制品的自熄胶衣树脂
904	间苯二甲酸—HET 酸型耐火自熄胶衣树脂
905	有良好自熄性能的不透明间苯二甲酸—HET 酸型胶衣树脂

4. 辅助材料

为降低成本，改善树脂某些性能（如耐磨性、自熄性、提高强度等），往往在树脂中加入一些填料，主要有粘土、碳酸钙、白云石、石英砂、金属粉（铁、铝）石墨、聚氯乙烯粉等。加入水合氧化铝，与卤素化合物配合，可提高阻燃性。在树脂中加入气相轻质 SiO_2，可使树脂具有触变性，即当树脂受外力时才能流动，适用于糊制玻璃钢垂直和倾斜的部件。

为了使玻璃钢色泽美观，在树脂中加入无机填料，碳黑由于对聚酯有阻聚作用一般不用。色料在国内主要是常州 253 厂生产，它

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

制成了各种颜色的颜料糊，使用时可与各种牌号的聚酯树脂混合调匀。颜色有黄、橙、红、绿、蓝、乳白、淡蓝、淡黄、灰白、白、黑色等。

（二）模具和脱膜剂

1．模具结构和材料

模具是手糊成型工序中的主要设备，合理选用模具的结构形式及其材料，对玻璃钢制品质量和成本有很大关系。

手糊成型的模具，要求表面光滑、密实、无孔隙、无裂缝和无凹陷或其他不规则处，因为这些缺陷会影响制品质量。模具设计和制品成型条件的关系十分密切，模具设计的每一项内容都必须联系制品制造过程进行设计，既要体现制品的结构要求；又要考虑容易脱模，如在模具中放"顶出杆"，也可在模具中设计气孔或水孔，允许注入压缩空气或高压水来帮助脱模。对一些形状复杂的制品，或用金属材料难于制造的模具，或为了缩短模具的制造周期，往往采用翻造玻璃钢模具代替金属模具。用玻璃钢翻造对合模具，一般需要先用木材制造标准的仿型模具做母模，再根据母模翻制过渡模，用母模和过渡模成型出所需的模具。

模具结构形式一般分为阴模、阳模、敞口式对模三种（图3-1）。阴模的工作面向内凹陷，常用于生产外表面要求光滑和尺寸精度较高的制品；阳模的工作面是凸出的，用阳模生产的制品内表面光滑，尺寸准确，操作方便，质量容易控制，便于通风处理，在手糊成

图3-1 模具示意图

1—阴模； 2—阳模； 3—敞口式对模

型中，除制品有特殊要求外，一般均选用阳模成型；敞口式对模是由阳模和阴模两部分组成，带有溢料飞边的陷槽，通过定位销定位，如果制品的外型、厚度和表面都要求严格，用这种模具较为妥当，但在成型过程中要上下翻动，故不适用于大型制品；由于某些

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

玻璃钢制品结构复杂或者为了脱模方便，常将模具分成几部分制造，然后拼装而成，如各种活络模、抽心模、石蜡金属组合模具等，对于这种模具形式要靠模具设计人员的技巧。

模具的质量除取决于模具结构设计外，最根本的问题是制模材料的基本性能是否和模具的制造要求与使用条件相适应。用于制作模具的材料很多，选择材料时应考虑模具的使用寿命。对于大批生产和制造尺寸精度要求较高的制品，采用钢材和铝材制造模具；对于短期使用和大型制品使用金属模具就不经济，可选用非金属模具材料。模具材料应不受树脂和辅助材料的侵蚀，不影响树脂的固化，能经受一定温度范围的变化，价格便宜，来源方便，制造容易。

金属模具材料常用品种有铸铁、铸铝、铸铝合金、碳素钢等，钢模表面可进行镀铬、镀镍处理。黄铜对聚酯固化有阻聚作用，不宜用作聚酯玻璃钢的模具材料。金属材料制造的模具，可以加温加压，使用寿命长，光洁度好，表面精度高，不易变形，但加工复杂、制造周期长、造价贵，主要适用于批量生产或精度要求较高的中、小型玻璃钢制品。

用非金属材料制造模具，加工方便，价格低廉，可缩短模具生产周期，降低模具成本。目前常用的非金属材料有木材、石膏、混凝土、增强塑料、石蜡等。木材是常用的材料之一，最好使用柚木、银杏木、红松等硬木，含水量不大于10%，模具表面需要用腻子填补孔隙，打光，再用虫胶密封处理；石膏模具常用半水石膏铸造而成，为了提高模具刚度一般在石膏中加入水泥（石膏：水泥＝7:3）进行铸造，表面也需封孔处理，木模和石膏模适用大型制品及几何形状较复杂的小型制品的成型；混凝土模具塑造较方便，成本低，刚性好，不易变形，可长期多次使用，表面需磨光封孔密封处理，适用于线型光滑，规则和形状不复杂的大、中型制品；增强塑料模具有聚酯或环氧玻璃钢和用矿物填充的环氧树脂，后者通常是在双酚A型环氧或脂环族环氧树脂的配方中，加入一倍左右重量的填料塑造的，填料有铝粉、氧化铝、石英粉、碳化硅、钢丝绒等，它的线膨

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

胀系数和收缩率小，精度较高，适用于表面质量要求较高，形状复杂的中、小型玻璃钢制品。石蜡模具制造方便，为减少石蜡模具的收缩变形，提高模具的刚度，可在石蜡中加入5%左右的硬酯酸，主要用来成型形状复杂和脱模困难的小型异型制品，但精度不高。用红砂加少量聚乙烯醇溶液制成的模具成本很低，但不耐久，只适用于形状简单、数量少的大型制品。

2. 脱模剂

为防止制品粘着模具，便于脱模，成型之前在模具工作面上涂敷一层脱模剂。凡是与合成树脂粘结力小的非极性或极性微弱的一类物质，都可作脱膜剂用，但脱模剂还应具备下列条件：不腐蚀模具，不影响树脂固化，成膜均匀、光滑、成膜时间短，使用方便和价格低廉。脱膜剂种类很多，一般分为片状、溶液型、油蜡类三类。

(1) 片状脱膜剂　有玻璃纸、涤沦薄膜、聚氯乙烯薄膜、聚乙烯薄膜、聚酰亚胺薄膜、聚四氟乙烯。使用时将油膏把薄膜粘贴在模具工作表面，最常用的是涤沦薄膜，使用方便，脱模效果好，但在复杂型面上不易贴平，聚氯乙烯薄膜和聚乙烯薄膜不适用聚酯玻璃钢的脱模，因聚酯树脂中的苯乙烯易把这类薄膜溶胀，对于高温固化的玻璃钢制品要用聚四氟乙烯薄膜、聚酰亚胺薄膜等。

(2) 溶液型脱模剂　这种脱模剂种类很多，应用最广泛，目前国内手糊成型最常用的一种是聚乙烯醇溶液，其配方如下：聚乙烯醇5～8份(醇解度88%)；乙醇35～60分，水60～35分。使用温度在150°C以下，若使用温度不超过120°C，则脱模效果最好。配制时先将聚乙烯醇溶解在水中，过滤，滴加乙醇。为减少涂刷时产生气泡，可加入0.01～0.05%的消泡剂，如辛醇和磷酸三丁酯，加入4～5%的甘油使涂膜富有弹性，为防止钢模具生锈可加0.75%苯甲酸钠，为防止漏涂可适量加入一些颜料溶液如酞青蓝酒精溶液。这种脱模剂成膜时间长，且与湿度有关；聚苯乙烯脱模剂是将颗粒状的聚苯乙烯5分，溶于95分甲苯中，使用温度100°C，成膜时间短，成膜平滑光亮，但其溶剂有毒，应注意通风。适用于环氧

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

玻璃钢脱模，但不能用于聚酯玻璃钢；硅油、硅酯或硅橡胶溶解在多氯乙烷、二甲苯、苯等中，配成1～2%的浓度用喷涂或刷涂涂布，如在200°C烘2h则效果更好，可作高温(200°C)脱膜剂。

(3) 石蜡、油膏脱模剂有石蜡、汽车蜡、地板蜡、耐热油膏、石蜡汽油乳液、凡士林油等。它使用方便，但易使制品沾污，给制品涂漆造成困难，一般只能适用于室温固化，用于要求不高的场合。

采用复合型脱模剂，使制品脱模时在粘合力最小的两层脱模剂之间分离，这对于大型和形状复杂的制品以及模具强度不高时有一定的现实意义。过氯乙烯(粉状) 5～6份，甲苯和丙酮(1:1) 90～95份混和溶解或市售的过氯乙烯清漆，用香蕉水适当地稀释，此溶液渗透性好，可用作多孔性模具的封孔，再与其他脱模剂复合使用，使用温度120°C以下，甲苯毒性较大；醋酸纤维素溶液配方如下：二醋酸纤维素5份、乙醇4份、乙酸乙酯20份，双丙酮醇5份、甲乙酮24份、丙酮48份，这种脱模剂适用于聚酯玻璃钢脱模，用于环氧玻璃钢最好与聚乙烯醇复合使用，使用温度150°C，成膜

图 3-2 手糊成型工艺流程

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

光洁，使用方便，毒性小，但溶剂价格较贵。

（三）手糊工艺过程

手糊成型工艺流程示于图3-2，它的主要工序是在涂有脱模剂的模具上，交替地刷或喷一层树脂胶液，铺一层纤维增强材料，并注意浸透树脂，排除气泡，如此重复操作，直到达到设计厚度。

手糊成型工艺中树脂胶液的配制是很重要的一道工序，常用配方列于表3-2，3-3。

糊制时，制品表面往往先做一层树脂含量高的胶衣层，它可以

表3-2 常用不饱和聚酯树脂配方（重量%）

原料	配方编号					
	一	二	三	四	五	六
聚酯树脂	100	100	100	85	60	100
触变剂				15	40	
引发剂H或M	4(2)	4(2)		4(2)	4(2)	
促进剂E	1～4	1～4		1～4	1～4	
引发剂B			2～5			2～4
促进剂D			4			
邻苯二甲酸二丁酯		5～10				

注 (1) 引发剂H—50%过氧化环己酮的邻苯二甲酸二丁酯糊；引发剂B—50%过氧化二苯甲酰的邻苯二甲酸二丁酯糊；引发剂M—过氧化甲乙酮溶液（活性氧0.8%）；促进剂E—含6%萘酸钴的苯乙烯溶液；促进剂D—含10%二甲基苯胺的苯乙烯溶液。

(2) 配方一为常用配方；配方二适用于有弹性的制品；配方三快速固化，能在低温潮湿环境下使用，掌握不好易固化不均；配方四、五适用于垂直面施工；配方六要加热固化。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-3 常用环氧树脂配方(重量%)

原料	配方编号 一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	十一	注
环氧树脂 E-51, E-44, E-42	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	室温固化
乙二胺	6～8											
三乙烯四胺		10～14										
二乙烯三胺			8～12									
多乙烯多胺				10～15								
间苯二胺					14～15							
间苯二甲胺						20～22						
酰胺基多元胺							40					低毒
T_{31}								15～20				低毒
120 固化剂	β-羟乙基乙二胺								16～18			加热固化
590 固化剂	间苯二胺衍生物									15～20		60℃
591 固化剂	二乙烯三胺衍生物										20～25	12 h

注：(1) 固化剂变动范围要根据温度、湿度和制品大小适当调整。

(2) 环氧树脂的粘度，一般靠加入5～15%的邻苯二甲酸二丁酯、环氧丙烷丁基醚或丙酮等稀释剂加以调整。

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

http://www.talktpe.com/

是纯胶衣树脂层，也可用表面毡增强，其厚度一般为 0.25～0.4 mm。当胶衣层开始凝胶时，即用选定的树脂胶液糊制玻璃钢，对聚酯玻璃钢为避免阻聚，糊制完毕后，表面必须与空气隔绝，待完全固化后脱模。糊制的工具是毛刷和刮刀，也有用胶辊，关键是排除层间气泡，使玻璃布贴合紧密，含胶量均匀。手糊制品的含胶量一般控制在 45～55% 之间。操作时，室温一般应保持在 15℃ 以上，湿度不高于 80%。所用的金属镶嵌件必须经过酸洗去油，并先在模具上定位。锐角、夹角等部位应填充玻璃纤维和树脂。厚的玻璃钢制品应分次糊制，每次糊制厚度以 10 mm 为宜。

手糊聚酯玻璃钢一般在成型后 24 h 可达到脱模温度，脱模后再放置一周左右即可使用。但要达到最高强度值，往往需很长时间。判别玻璃钢的固化程度除测强度和固化度外，尚可测巴柯硬度值来表示，巴柯硬度达到 15 以上可以脱模。

为了缩短玻璃钢制品的生产周期，常常采用加热后处理措施。加热处理的方式很多，小型制品可以在烘箱内加热，稍大一些放在干燥室内处理，大型制品采用加热模具或红外线加热等。

（四）喷射成型工艺

喷射成型是利用喷枪将玻璃纤维及树脂同时喷到模具上而制成玻璃钢的工艺方法。

喷射成型是为了改进手糊法而制造的一种半机械化工艺，在国外喷射成型占全部玻璃钢制品的 32%，居各类成型方法的首位。

喷射成型的主要工序包括：树脂和固化剂组份喷射，玻璃粗纱切断和喷散，沉积在模具表面的树脂纤维铺层滚压、固化、脱模及后处理等。其中最关键是前三道工序。

喷射工艺参数选择：

1. 树脂含量

一般为60%，过低，纤维浸胶不匀，粘结不牢。调整胶液贮罐压力，能改变树脂的喷射量，大多控制在 0.05～0.15 MPa。

2. 喷雾压力

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

喷雾压力大小要能保证两种树脂组分均匀混合，同时还要使树脂损失最小，压力大小与树脂粘度有关，当粘度为2Pa·s时，雾化压力0.3～0.35 MPa。

3. 喷枪夹角

两种不同组分树脂在枪口外的混合程度与喷枪夹角有关，一般为操作方便，选用20°。

4. 玻璃纤维

喷射成型用无捻粗纱，一般都是前处理，玻璃纤维含量控制在35%左右，少于25%滚压方便，但强度太差，大于45%时不易滚压，气泡也较多。纤维长度以25～50 mm为宜，长度小于10 mm时，强度要降低，大于50 mm时，纤维不易分散，而且输送也较困难。

（五）袋压成型工艺

袋压成型是在手糊成型的制品上，通过橡胶袋或聚乙烯、维尼纶薄膜的作用，将气体压力施加到未固化的玻璃钢制品的表面而成型制品的方法。袋压成型的优点是：产品两面都较平滑、能适应各种树脂（如聚酯、环氧、酚醛）、提高质量和缩短周期。缺点是成本较高，不适于大尺寸产品。

袋压成型工艺基本上分为两种：

1. 加压袋法

系将手糊或喷射成型后未固化的玻璃钢，放上一个橡皮袋，通入压缩空气或蒸气，使玻璃钢表面承受一定压力，一般为0.4～0.5 MPa。同时受热固化。

2. 真空袋法

系将手糊或喷射成型后未固化的玻璃钢连同模具，放上一个大的橡胶袋或聚乙烯等薄膜包上，抽真空，使玻璃钢表面受大气压力，经固化即得制品。

两种袋压成型工艺，为了加快生产周期，一般采用加热固化。

三、层压成型工艺

层压成型工艺是根据产品的要求，将若干层浸胶布层叠起来，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

送入热压机内，在一定的温度和压力下压制成型的工艺方法。层压成型工艺的特点是制品质量较高，也比较稳定，缺点是只能生产板材，且规格受设备限制。层压工艺属于玻璃钢干法、加压成型工艺。由于玻璃钢卷管生产工艺及原理与层压工艺有许多相同之处，因此一并加以讨论。

1. 玻璃胶布的制备

玻璃胶布是玻璃布层压板、玻璃钢管和布带缠绕玻璃钢制品的原材料，它由玻璃布经热处理或表面化学处理后浸渍树脂烘干而得，它的质量对玻璃钢的性能与层压工艺条件关系十分密切。

常用的树脂为酚醛树脂、芳烃甲醛树脂、有机硅树脂和环氧树脂。玻璃布经热处理或化学处理后，经过浸胶槽，浸渍一定量的树脂溶液，再经过烘干炉，除去大部分溶剂等挥发物，并使树脂有一定程度的固化，最后裁切成胶布或胶布带。

浸胶必须使玻璃布均匀地充分浸透，并达到一定的含胶量。它可以通过胶液的浓度、粘度和浸渍时间来控制。一般来说，粘度小、浓度低，则玻璃布易浸透，但含胶量低，常用密度来控制，如酚醛树脂胶液和环氧酚醛树脂胶液通常控制其密度在 1.00～1.10 范围内。在生产中除了控制上述三个工艺参数外，还必须在机械上加以密切配合，其中主要是玻璃布在运行过程中的张力控制和设置适当的刮胶或挤胶机构，这对保证上胶量和均匀性是很重要的。

玻璃胶布的质量指标主要是：①树脂含量；②不溶性树脂含量和挥发分含量；③流动度。树脂含量高，机械强度低，但电性能好。一般控制含胶量为 29±3%，绝缘板控制在 50%左右。胶布中挥发分含量，无论是残留在玻璃钢中或者在热压过程中形成细微孔道而排出，对于玻璃钢的性能都有不同程度的影响(表3-4)。不溶性树脂含量表示胶布上的树脂予缩聚的程度，在一定程度上反映了胶布在热压过程中的软化温度、流动性等工艺特性，当其含量在 20～70% 时，力学性能高而且稳定(表 3-5)。流动度表示在

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-4 挥发分含量对 616 酚醛玻璃钢力学性能的影响

挥发分含量(%)	树脂含量(%)	压制外观	抗弯强度(MPa)	层间剪切强度(MPa)
1.58	32.2	粗糙	280	27
3.31	32.6	一般	270	25
4.41	32.2	光滑	184	17
5.25	32.5	光滑	171	17
7.76	30.5	光滑、缺胶	152	16

表 3-5 不溶性树脂含量对 616 酚醛玻璃钢力学性能的影响

不溶性树脂含量(%)	剪切强度(MPa)	弯曲强度(MPa)	不溶性树脂含量(%)	剪切强度(MPa)	抗弯强度(MPa)
0	17	180	42.3	30	200
1.4	32	151	46.8	28	200
2.8	17	184	60.7	33	213
10.3	21	194	63.9	33	194
15.3	27	196	65.9	28	196
15～20	26	195	74.6	32	190
23.3	30	194	80.3	39	194
24.1	33	218	80.3～83.6	30	302
32.0	25	193	82～100	29	217

压制过程中胶布的流动性，流动度与含胶量、不溶性树脂含量和挥发分含量之间存在一定的依赖关系。树脂含量愈高、挥发分含量愈高，流动度愈大，不溶性树脂含量愈高则相反。

玻璃胶布在存放过程中，不溶性树脂含量随时间的增长而增高。存放时间过长，胶布变老发脆，甚至不能使用。环境温度对其也有影响。因此对胶布的储存期必须予以充分注意。在夏天，环氧酚醛胶布宜在 20℃ 以下冷藏处理。

2. 层压工艺过程

层压工艺流程示于图 3-3。

热压是关键操作，温度、压力、时间是三个最重要的工艺参数。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 3-3 层压工艺流程

在热压过程中，玻璃布除了被压缩外，没有其他变化，起变化的是胶布中的树脂，应从树脂的特性来考虑温度制度和压力大小。此外还应适当地考虑压制制品的厚薄、大小、性能要求以及设备条件等其他一些因素。

在层压工艺中，压力的作用是：(1)用来克服挥发分的蒸气压力，这是主要的。(2)使粘稠的树脂有一定的流动性。(3) 使胶布层间有较好的接触，并使玻璃布受到一定的压缩。(4)防止玻璃钢在冷却过程中变形。加热的作用是使树脂固化，由B阶变成不熔不溶的C阶树脂。控制加压的时机是十分重要的，一般在预热(全压的 1/2～1/3) 后树脂已能流动，在将要凝胶而尚未凝胶之时，即当流出的树脂不能拉成细丝时加全压，然后升温保温，保温时间除取决于树脂的固化特性外，还与层压板的厚度有关。

3. 卷管成型工艺

卷管是用胶布在卷管机上热卷成型的一种制造玻璃钢管的方法。它的优点是成型方法简便，缺点是需用玻璃布作增强材料，且只能制定长管。

(1) 胶布质量指标的选定　卷管用胶布不溶性树脂含量要低，含胶量要高，这是因为卷管压力比层压低得多，一般在0.5MPa左右，且受压时间短，只有在卷制过程中有压力即可。若胶布的不溶性树脂含量高，含胶量低，其流动性就差，在低压下层间不易粘合。卷管工艺用选用的玻璃布要不易变形，常用的玻璃胶布质量指标列于表3-6。

(2) 卷管工艺过程　可分卷管、固化和脱管三个工序。前支承辊的表面温度是卷管工艺的一个重要参数。卷管温度是否合适

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-6 卷管用玻璃胶布质量指标

玻璃布规格	粘结剂	胶布指标		备注
		含胶量（%）	不溶性树脂含量（%）	
0.1 mm 或 0.2 mm 平纹布	616 酚醛	35～43	<5	要求胶布不相互粘在一起为宜
0.1 mm 平纹布	环氧酚醛（6:4）	35～43	<3	
0.2 mm 高硅氧布	616 酚醛	33～41	<5	
0.15 mm 单向布	环氧酚醛（6:4）	38～44	<3	

主要根据胶布预热的情况来判断，胶布在卷入时必须发软发粘，以保证层间有良好的粘合，但又不要有明显的流胶现象，这是因为流胶多了容易引起粘后辊和表面起皱等不良现象，使产品质量不好。另一个重要参数是张力控制，通过张力的作用来获得一定的层间压力，张力略大一些有利于将管卷紧和清除气泡。卷管时应注意胶布张力的均匀性，如果出现一边松一边紧的情况应及时采取措施。在卷管过程中，为了使胶布能粘到管芯上并使玻璃钢管卷紧，应先在管芯上包上底布，不溶性树脂含量要高一些，以免底布很快粘到一处而使底布卷不紧。手卷底布时要卷齐卷紧，放在卷管机上去后，应空转二、三周，使底布卷紧后再卷管。卷管后的热处理应根据树脂品种和管子厚度而定。

四、模压成型工艺[6]

模压成型工艺是将一定量的模压料在金属制作的对模内，在一定的温度和压力下压制而成玻璃钢制品的一种工艺方法，属加压成型方法之一，主要用于玻璃钢异型制品的成型，这种方法生产率高，制品尺寸精确，表面光滑，价格低廉，多数结构复杂的制品可一次成型，不用二次加工，它的缺点是压模设计与制造较复杂，初次投资较高，易受设备限制，一般只适用于制备中小型玻璃钢制品，如阀门、管件等。模压成型法按增强材料的物理形态，大致可分为：短切纤维料模压法；毡料模压法；碎布料模压法；层压模压法；缠绕模压法；定向铺设模压法；多向织物模压法等。其中应用最

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-7 典型模压料配方*举例(一)

组份	树脂	辅助剂	溶剂	纤维	备注
配方	*634:①616=60:10	MoS_2 加入量为树脂总量的4%	树脂:丙酮=1:1	纤维含量在模压料中占60%	先将 MoS_2 溶于丙酮，再倒入树脂液中充分搅拌再行浸胶
	648	NA 稀释:树脂=80:100 二甲基苯胺加入量为树脂重量的1%	树脂:纤维=1:1	树脂:纤维=40:60	树脂在加热升温到130℃后加入NA稀释充分搅拌，温度回升到120℃时滴加二甲基苯胺，并在120～130℃反应6 min后倒入丙酮，充分搅拌冷却后待用
	镁粉酚	油溶黑加入量为树脂量的4～5%	酒精加入量应使树脂液比重控制在1.0范围内	树脂:纤维=40:60	先将油溶黑溶于酒精再倒入树脂液中
	镁粉酚:聚乙烯醇缩醛=100:12.5	苯胺 2% 油酸 4%	酒精加入量使树脂浓度50%左右	树脂:纤维=35～45:65～55	将聚乙烯醇缩醛先溶于酒精，再加入到酚醛树脂中

① 表中的比例均为重量比。

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

表 3-8 典型模压料配方举例(二)

模压料种类	组成：树脂系统	组成：玻璃纤维
尼龙酚醛模压料	尼龙酚醛再加0.6%油酸作脱模剂，酒精适量。	高硅氧或普通加捻纤维，树脂:纤维=40:60(重量比)纤维长度15～30 mm。
硼酚醛模压料	硼酚醛树脂40份；K_{39}为树脂量的8%；油酸为树脂量的3%，酒精适量。	高硅氧纤维60分或粗纱，加捻纱60份，纤维长度15～30 mm。
甲苯二异氰酸酯接枝酚醛一环氧模压料	甲苯二异氰酸酯接枝酚醛 15.2 E44环氧 22.8 单硬脂酸甘油酯 0.7 溶剂(胶液中乙酸乙酯:酒精=1:2.0～2.8) 羟甲基尼龙(按100%固体计) 2.5～3.0 本基二甲胺(环氧为100计) 0.1	短切无碱开刀丝；经B_{201}处理之短切无碱开刀丝；连续无碱无捻或低捻玻璃纤维，用量为62份。(胶液/纤维=4/6)纤维长度40～60 mm
	F46酚醛树脂 100分 BF_3/MEA(树脂量计) 3分 丙酮 过量	单向布或玻璃纤维，树脂:增强材料=4:6(重量比)

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物(橡塑指代), e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

广，发展最快的是短纤维料模压法。

以聚酯树脂为粘合剂的片状模塑料（SMC）和料团模塑料（BMC）的出现，使模压工艺有可能用以制造大型玻璃钢制品。

1．模压料

(1) 模压料制备　在模压成型中所用的原材料半成品称为模压料。模压料系用合成树脂浸渍增强材料经烘干（切割）后制成，除树脂及相应的固化剂、促进剂外，常需加入一定量的辅助剂，辅助剂的作用主要是赋予模压料良好的工艺性能及模压制品一些特定的性能。如为改善模压料的充模能力及制品质量均匀性而加入一定量的粉状填料，为使制品具有特定的色泽而加入一定量的颜料，为使脱模容易加入一定量内脱模剂等。常用配方列于表 3-7、表 3-8。

模塑料的制备可采用下面两种方法：

(a) 预混法：先将玻璃纤维切成 15～30 mm 的长度，然后与一定量的树脂搅拌均匀再经烘干而得，它的特点是纤维较松散且无定向。

(b) 预浸法：将玻璃纤维整束的经过浸胶、烘干、切短而制得。它的纤维成束状，比较紧密。

(2) 模压料的工艺性　主要是指流动性、收缩率和压缩比。

(a) 流动性：它是指压制时物料在一定温度下充满膜腔的能力，模压料流动性过大会导致物料和树脂自模内大量流失，或造成树脂和纤维的局部集聚。若流动性过小，需提高成型温度和增加成型压力或会引起制品局部缺料及无法成型。一般说来，希控制树脂在模压料中处于B阶初期，有适当的挥发份含量。增加纤维长度可使制品强度增加，但流动性降低。预混料呈片状和蓬松状态时，则物料流动性大。流动性是一个重要的工艺特性，而且影响因素很复杂，但目前国内尚无统一的测定标准。

(b) 模压料的收缩率：是指在室温下模具和模压制品在相应方向的尺寸差，这种收缩由制品的热收缩和分子结构收缩所组成。模压料的收缩率取决于下列诸因素：树脂品种、纤维及填料含量、

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

模压料质量指标、制品结构及成型工艺条件，一般为0～0.3%，以0.1～0.2%居多。

(c) 模压料的压缩比：它是指在压力矢量方向上压制前料坯的尺寸和压制后制品相应方向尺寸的比值，它主要取决于模压料的理化特性和成型工艺过程，也和制品结构有一定的关系。如体积大的预混料，其压缩比甚至可达2～3:1，而定向铺设模压工艺中，由于料坯具有十分紧密的堆积，压缩比仅为1.3:1左右。

2. 模压工艺过程

此工艺的简要流程如图3-4所示。

图3-4 模压成型工艺流程

将一定量经过一定预处理的模压料放入预热的压模内，施以较高的压力使模压料充填模腔。由于温度的作用，模压料在模腔内逐渐固化。然后将模制品从压模中取出，再进行必要的辅助加工即得产品。模具应事先涂有脱模剂，常用的脱模剂一般有石蜡、机油、油酸、硬脂酸酯、硅橡胶等。模压料在压力作用下充模的过程，不仅树脂流动，而且玻璃纤维也随树脂流动，使树脂和玻璃纤维同时充填模腔的各个部位。只有当树脂粘度足够大，粘结力又很强，与纤维紧密地粘结在一起的条件下，才能产生树脂和纤维的同时流动。因此模压工艺采用的压力一般比较大，其大小取决于模压料的品种、制品结构与尺寸。制品结构愈复杂，所需成型压力

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-9　装模及加压时几种模压料的质量指标变化

指　标	树脂				树脂		
	环氧-酚醛-玻璃纤维				616*酚醛+硅氧纤维+KH550		
	各种法				法		
	预浸法 40/40—41 t		预混法 80/5—热处理		预混法		
	装模时料指标	加压时料指标	装模时料指标	加压时料指标	装模时料指标	加压时料指标	
挥发物含量(%)	2.02	1.19	1.21	0.61	3.70	2.42	2.64①
不溶性树脂含量%	3.6	5.4	2.2	4.9	6.8	8.4	/
树脂含量%	44.3	43.1	33.3	36.8	36.7	36.7	36.6
加压时机		装模后 52 min 99℃加压		装模后 61 min 99℃加压		装模后 45 min 104℃加压	装模后 85 min 102℃加压

① 该指标提高可能是由于此时树脂反应，副产物增加之故。

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

表 3-10 几种常用模压料的加压时机

模压料	镁酚醛模压料(快速成型用)	616 酚醛模压料(慢速成型用)	环氧酚醛模压料		
			小制品	中制品	大制品
加压时机	合模 10～50 s 成型温度下加压，加压方式，多次抬模放气，反复充模。	在80～90℃装模后，经30～90 min，在105±2℃下加全压。加压方式，一次加全压。	80～90℃装模后，约 20～40 min，在105±2℃ 下加压，加压方式，一次加全压	60～70℃装模后，约 60～90 min，在 90～105℃ 下加压，加压方式，一次加全压。	50～3[illegible]℃装模后，经 90～120min，在90～105℃ 下加压，加压方式，一次加全压。

表 3-11 几种典型模压料的成型温度和保温时间

模压料	镁酚醛型	酚醛环氧型	氨酚醛型	硼酚醛型	F46 环氧/NA 型	聚酰亚胺型
成型温度(℃)	155～160	170±5	175±5	180～300	230	250±5
保温时间(min/mm)	0.5～2.5	3～5	2～5	5～18	5～30	18

模压料	尼龙酚醛型	F-46/BF_3·MEA 型	异氰酸酯接枝酚醛/F-44 型	甲酚甲醛环氧-酚醛接枝聚合物型	新酚树脂型
成型温度(℃)	155±5	170	175±5	175～180	170～180
保温时间(min/mm)	1～2	>3	1	1	5

愈大，制品厚度过大或过小，所需成型压力也大。加压时机是一个关键操作，必须是在树脂本身在热压下流动而又同时使玻璃纤维随同树脂一起流动和在树脂即将凝胶而尚未凝胶时加压才能得到合乎要求的制品。温度制度包括装模温度、升温速度、成型温度及保温。成型温度主要取决于模压料的品种，升温速度不宜过大，一般 1～2°/min，升温过慢影响生产效率。模压制品在保温结束后，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

在压力下逐渐降温，脱模温度一般在60°C以下。

成型压力可根据所选用的压机加以计算：

$$KP_{表}\cdot F_{柱塞}=P_{单}\cdot f_{制品}$$

式中：$P_{表}$——压机表压(MPa)；

$F_{柱塞}$——柱塞截面积(cm^2)；

$P_{单}$——制品单位压力(MPa)；

$f_{制品}$——制品水平投影面积(cm^2)；

K——压机有效作用系数，粗略计算可设 $K=1$。

几种常用的模压料的模压工艺条件列于表 3-9～3-11。

3. SMC 和 BMC

料团模压料(BMC)和片状模塑料(SMC)是短纤维增强热固性树脂的模压料。成型加工时，无须进一步固化及干燥以去除挥发成分或经过其他加工步骤。在足以使材料能够流动和压实的不大的压力下模压，而且没有反应副产物。料团模压料是把各种成分通过强烈的混和方式配制，呈纤维油灰状。片状模塑料是将树脂、填料和其它成分预先混合好，再将短纤维片浸渍其中而制成。

树脂糊中包括：树脂、引发剂、交联剂、增稠剂、脱模剂、低收缩添加剂，目前已商品化的片状模塑料用的树脂主要是不饱和聚酯树脂，粘度在2.5 Pa·s左右。增稠作用是一个关键因素，因为SMC与BMC在制备时要求树脂粘度较低，以利树脂对玻璃纤维和填料的浸润，而在模压成型时，又要求坯料粘度较高，以便于模压操作和使制品的收缩率降到最低。树脂糊的增稠程度直接关系到制品的成型，增稠剂用量一般为3%，应用较多的有三种类型：(1)Ca，Mg的氧化物和氢氧化物系统；(2)MgO与环状酸、酐的组合系统；(3)LiCl和MgO的组合系统。第一类应用最普遍也最重要。钙、镁的氧化物和氢氧化物系统能增加稠化速度，但不可能获得最大的粘度，而酸和酐的增稠系统可获得较高的极限粘度。加入5%重量分的低密度聚乙烯粉（颗粒直径小于30 μm)可减少收缩引起的缺陷，如使用液态丙烯酸单体，在聚酯反应放热时，丙烯酸单体发生均聚作用并发生泡沫状的吸着物，这些泡沫状吸着物

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

在生成时可能产生压力，因而阻止了聚酯的收缩。

料团模压料的增强材料有玻璃、石棉、剑麻及各种有机纤维。短切玻璃纤维分连续纤维束之短切原纱，短切的圈状毛纱和一种经树脂涂复的短切原纱(HSI——高集束性原纱)。用HSI制品性能好。剑麻纤维可制成流动性良好的模压料，适用于制造不需要有高度防水性但又大而较复杂的零件。用尼龙碎布可制得耐水性和耐污染性优良、电性能良好、成本低廉、表面光滑的模压品，但模压料松散。聚乙烯醇纤维能使制品有优良的韧性，良好的抗冲强度、表面光滑，但耐温性差。为兼顾制品的各种性能，可混合使用各种增强材料。片状模塑料通常用可溶性粘合剂粘结的短切纤维毡片增强，纤维长度约5 cm左右。最近的新发展是将短切纤维直接灌积到树脂-填料基体中，而无须将预制毡片浸渍，这种纤维长度可在5 cm以内。

聚酯料团和片状模塑料配方列于表3-12～3-13。

SMC, BMC成型工艺操作简单方便，模压温度、压力要求不高，且能适应自动化、机械化生产的要求，为高效率的生产异型聚酯玻璃钢制品提供了一条新的途径。目前浴缸等制品大多用SMC生产。

4. 树脂传递模塑[7]

表 3-12 聚酯料团配方表

组份	规格	用量(%)	重量(kg)
3108 聚酯树脂	酸值<42	32～35	17.9
D.A.P	沸点 305℃	以树脂为基30%	7.6
短切玻璃纤维	80支含碱量<0.5%	35～38	28.7
硬酯酸锌	轻质	2	1.5
滑石粉		22～25	17.3
氧化锌	含量>99.7%	2	1.5
固化引发剂	50%B.P.O糊	以树脂为基 2%	0.5

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-13 片状模塑料树脂糊配方表

组分	配方			
	S2510	S2511	S2512	重量分
聚酯树脂 196 或 198(kg)	18	18	18	100
苯乙烯(kg)	2.7	2.7	5.4	15～30
过氧化二异丙苯(g)	180	200	200	1～1.1
碳酸钙(双飞)(kg)	21.6	21.6	21.6	120
氯乙烯—醋酸乙烯共聚物(kg)	3.6	3.6	—	20
聚苯乙烯(kg)	—	—	3.6	20
氧化镁(g)	540	—	540	3
硬脂酸锌(g)	360	360	360	2
氧化钙/氢氧化钙(1.6/1.0)(g)	—	460	—	2.6
色浆(g)	360～540	适量	适量	2～3
水(视环境而异)	—	—	—	0.4

树脂传递模塑(RTM)自五十年代开发以来，于七十年代成功地用于生产两面光滑、尺寸精确的 GFRP 模塑制品。

RTM 的基本工艺过程为：将液态热固性树脂（通常为不饱和聚酯树脂)及固化剂，由计量设备分别从储桶内抽出，经静态混合器混合均匀，注入事先铺有玻璃纤维增强材料的密闭模内，固化、脱模后加工而成制品。RTM 用树脂系统应满足如下要求：(1)粘度低，一般在 0.25～0.30 Pa·s 为最佳；(2)固化放热峰低，一般为 80～140℃；(3)固化时间短，胶凝时间控制在 5～30 min 之间。增强材料以玻璃纤维为主，含量为 25～40%(重量)。加入填料不仅能降低成本，而且能在树脂固化放热期间吸收热量，但要控制用量(通常为树脂量的 20～40%)，使与树脂混合后的粘度不超过 RTM 成型机所允许的粘度范围。常用的填料有碳酸钙、氢氧化铝、云母、粘土和微玻璃球等。

RTM 法是一种介于开模成型法(如手糊法、喷射法)和对模模压法(如 SMC、BMC、模压法)之间的适于生产中等产量产品的成型工艺方法。对于产品数量在 1000～5000 件之间，用 RTM 是一种最为经济的方法。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

5. 热塑性片状模塑料(STX)[8]

图 3-5 STX 尼龙片材之构成
1—连续玻璃纤维；2—尼龙 6，短切玻璃纤维无机填料

STX 现已研制成功并投入生产，结构如图 3-5 所示。由于 STX 的独特制法，使其树脂和玻璃纤维填料之间混和均匀彻底，制品质地致密，外形美观，加工性、涂饰性、耐冲击性优良，在欧美等国用来生产汽车部件，因此发展极为迅速。它与金属相比，重量轻，不生锈，形状设计自由，设备投资费低；与 FRTP 注射制品相比，强度和刚度好，尺寸精确，冲击强度大，不必担心制品联接时会发生问题，相同材质的 STX 制品，可采用环氧树脂粘合剂或超声波焊接。当它与金属制品联结时，可采用铆接、螺栓螺母、自攻螺钉等方式。易制作大型制品，压力也不要求过大，成本较低，与 SMC 相比，质量轻，抗冲强度高，成型周期短。

STX 的成型主要是将 STX 片料根据产品尺寸裁剪成一定大小的料坯，将其进行预热，然后放在压机中压制成型。料坯预热有两种形式；一种是将料坯在材料的熔点以上进行预热，以便压制时材料能在模具中充分流动，称为热流动冲压成型，另一种将料坯在熔点以下 10～30°C 进行预热，称为整体加压冲压成型。STX板材种类及性能列于表3-14[9]。

五、缠绕成型工艺

缠绕成型工艺就是将连续纤维经过浸胶后，按照一定的规律缠绕到芯模上，然后在加热或常温下固化，制成一定形状的制品的工艺方法。根据缠绕时树脂基体所处的化学物理状态不同，生产上可分为干法、湿式和半干法三种。纤维缠绕制品在空间技术和商业产品方面都有生产，空间技术产品要求性能良好，但价格昂贵。商品生产则要求降低成本，发展趋势是使用便宜的无捻粗纱，用聚酯来代替价贵的环氧、简化缠绕设备以利高速生产。耐腐蚀与高介电性能的材料正在开辟新的市场。纤维缠绕制品主要特点

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-14 STX板材种类和性能

增强塑料名称			STX			SMC	FRP	FRTP 注射品	
			250	350	504				
基体树脂名称			PA_6	PA_6	高密度 PE	不饱和聚酯	不饱和聚酯	PA	PE
主要用途			外壳用	结构用	—	—	—	—	—
性　能	ASTM	单位	—	—	—	(15～30)*	(23～28)*	(10～60)*	(20～40)*
密　度	D792	—	1.46	1.5	1.11	1.8～2.1	1.35～1.45	1.21～1.70	1.1～1.28
抗拉强度	D638	MPa	113	140	55	60～130	80～100	95～230	60～80
抗拉弹性模量	D638	MPa	7640	8440	4210	11000～18000	5600～8000	—	—
伸长率	D638	%	2.25	4.2	4	0.3～1.5	1～2	1～4	2～3
抗弯强度	D790	MPa	177	169	67	130～210	160～200	120～340	70～100
抗弯弹性模量	D790	MPa	7520	7030	3520	9800～13000	5600～8000	4690～19600	4300～7700
缺口冲击	D256	J/cm	0.56	1.80	0.54	4.24～8.48	4.24～6.36	0.53～2.12	0.53～0.69
热变形温度 (1.86 MPa)	D648	℃	193	210	118	200～260	180	190～215	120～125
吸水率 (24 h)	D570	%	1.0	1.0		—	—	—	—

* 玻璃纤维百分含量。

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

是：比强度高（可超过钛合金），玻璃纤维含量高（可达80%），产品质量高且稳定，生产率高，便于大批生产，但层间剪切强度低，设备要求高，通常适用于制造圆柱体、球体和某些正曲率回转体产品。

1．缠绕的基本材料

缠绕用的树脂大多数为环氧树脂、也有用不饱和聚酯。用于缠绕工艺的玻璃纤维，按其状态可分有捻纤维和无捻纤维两种，对应力环的强度来说，无捻纱优于有捻纱，但从工艺性能来说，使用中容易发生松散、起毛、张力控制困难、不利于成型。

2．内衬和芯模

一般玻璃钢具有渗透性，制成的内压容器在压力下会发生渗漏，因此常用内衬来解决。内衬主要起密封作用。如内衬有一定的强度和刚度时，可直接在内衬上进行缠绕。如内衬起不到芯模的作用时，缠绕过程中需在内衬中加一芯模，或者在芯模上缠绕制成产品后再将内衬放入。在防腐方面常用橡胶和塑料内衬，同时也起防腐作用。

3．缠绕规律

可归结为环向缠绕、纵向缠绕和螺旋缠绕三种类型。

(1) 环向缠绕　缠绕时，芯模绕自己的轴线作匀速转动，丝嘴在平行于芯模轴线方向的筒身区间运动，芯模每转一周，丝嘴移动一个纱层宽度，如此循环下去，直到纱片均匀布满芯模圆筒段表面为止（图3-6）。环向缠绕的特点是缠绕只能在筒身段进行，不能缠封头，邻近纱布之间相接而不相交，纤维的缠绕角通常在85～95°之间，布带的缠绕角通常为75～90°。

(2) 平面缠绕　又称纵向缠绕。缠绕时，丝嘴在固定平面上

图3-6　环向缠绕

1—封头；　2—纱带；　3—筒身

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 3-7 纵向缠绕

作匀速圆周运动，芯模绕自己的轴线慢速旋转，丝嘴每转一周，芯模绕过一个微小的角度，反映在芯模表面是一个纱片宽度，纱片与芯模纵轴成 0～25° 的交角，并与两端极孔相切，依次连续缠绕到芯模上，各股纱片互相紧挨着，不发生纤维交叉，纤维缠绕轨迹是一条单圆平面封闭曲线（图 3-7）。芯模转数与丝嘴旋转的转数比称为平面缠绕的速比（i），纱片与纵轴的夹角为缠绕角（α），由下式导出：

$$\operatorname{tog}\alpha = \frac{r_1 + r_2}{lc + le_1 + le_2}$$

式中：r_1，r_2——两封头极孔直径；

lc——筒身段长度；

le_1，le_2——两封头高度。

若两端极孔相同，且封头高度一样，则：

$$\operatorname{tog}\alpha = 2r/lc + 2le$$

$$\alpha = \operatorname{tg}^{-1}2r/lc + 2le$$

宽度为 b，缠绕角为 α 的纱片，在芯模平行圆上所占弧长

$$s = \frac{b}{\cos\alpha},$$

与这个弧长所对应的芯模转角 $\Delta\theta = \frac{s}{\pi b}\cdot 360°$。如丝嘴旋转一周的时间为 t，则纵向缠绕的速比为：

$$i = \frac{\frac{\Delta\theta}{360°}\times\frac{1}{t}}{\frac{1}{t}} = \frac{b}{\pi b\cos\alpha}$$

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(3) 螺旋缠绕：缠绕时，芯模绕自己轴线匀速转动，丝嘴按特定速度沿芯模轴线方向往复运动，于是，在芯模的筒身和封头上就实现了螺旋缠绕（图3-8），其缠绕角为12～70°。在螺旋缠绕中，纤维缠绕不仅在圆筒段进行，而且在封头上进行，纤维从容器一端的极孔圆周上某点出发，沿着封头曲面上与极孔圆相切的曲线绕过封头，随后按螺旋线轨迹绕过圆筒段，进入另一端的封头，再返回圆筒段，最后绕回到开始缠绕的封头，如此循环下去，直到芯模表面均匀布满纤维为止。由此可见，纤维缠绕的轨迹是由圆筒段的螺旋线和封头上与极孔相切的空间曲线所组成，在缠绕过程中，纱片若以右旋螺纹缠到芯模上，返回时，则以左旋螺纹缠到芯模上。螺旋缠绕的特点是每条纤维都对应极孔圆周上的一个切点，相同方向邻近纱片之间相接不相交，不同方向的纤维则相交，这样当纤维均匀缠满芯模表面时，就构成了双层纤维层。

图3-8 螺旋缠绕

1—螺旋缠绕纤维；2—切点；3—极孔圆；4—封头曲线；5—筒身段

由于平面缠绕，环向缠绕的缠绕规律较简单，且在一定条件下可以看作螺旋缠绕的特例，故主要讨论螺旋缠绕规律，有关缠绕规律的研究有两种分析方法，即标准线法和切点法。标准线法的基点是通过容器表面的某根特征线来研究制品结构尺寸和丝嘴相对运动规律，此法直观性强，易学易懂，但分析演算过程较为复杂，精确性也不太高。切点法是研究缠绕线型在极孔上对应切点的分布规律，由此来研究纤维缠绕芯模转角与线型、速比的关系，此法理论性强，数学推演比较严密。

单位时间内，芯模主轴的转数N与丝嘴往返次数j的比值称为速比，当速比决定后，对缠绕机来讲，就可绕出相应的缠绕规律了。由标准线法可推算得：$i=1+2\frac{K}{n}$（K为纤维自筒身一端的基

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

准线绕到另一端基准线处筒身所转过等分格数，n为把筒体人为地等分数目）。但实际工作经验告诉我们，在选择缠绕规律时，n，K不是可任意确定的，而应考虑到头部包角β（标准线在头部的包角，此角表示纤维自进入封头到绕出封头时芯模所转过的角度）和筒身进角γ（纤维从筒身一端到另一端时，芯模转过的角度）等因素，且需满足关系式$\beta+\gamma=180°+\frac{K}{n}\cdot 360°$，这些参数又与容器尺寸，缠绕角$\alpha$与$d_t$直接有关，只有全面研究后，才能选择恰当的$n$，$K$值，以使此缠绕规律适合容器情况，避免纤维在绕制过程中打滑、偏离等异常情况发生。

由切点法描述，首先根据封头测地线（又叫等张力线，曲面上两点间的最短距离）的缠绕要求，赤道圆处缠绕角$\sin\alpha=\frac{X}{R}$（X 为封头极孔半径，R 为圆筒段半径），单程线芯模转角

$$\theta_t'=\frac{l\,\mathrm{tg}\,\alpha}{\pi D}\cdot 360°+2\left[90°+\sin^{-1}\frac{(2h\,\mathrm{tg}\,\alpha-d)}{D}\right]$$

（D 为圆筒段直径，d 为封头极孔直径，l 为长度，h 为封头高度）。芯模转角 $\theta_n'=2\theta_t'$。根据 θ_n' 查表[4] 后修正相应的容器尺寸或改变缠绕角，然后按公式 $i=i_0-\frac{b}{n\pi D\cos\alpha}$ 求得速比（其中 b 为纱带宽度，i_0，n 可查表而得）。

4．缠绕工艺过程

缠绕成型工艺流程图示于3-9。

影响缠绕玻璃钢制品性能的主要工艺参数有：玻璃纤维的烘干和热处理、玻璃纤维的浸胶、胶液含量及分布、胶纱烘干、缠绕张力制度、纱片缠绕位置及纱片宽度的变化、固化制度、缠绕速度和环境温度等，把每一个参数孤立出来研究是很困难的，这些因素多半是紧密地联系在一起，有些参数的影响与其他工艺类同。这里重点叙述缠绕张力制度的影响。缠绕张力是缠绕工艺的重要参数，张力大小，各束纤维间张力的均匀性以及各缠绕层之间纤维张力的均匀性，对制品质量影响极大。张力过小，制品强度偏低，内

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 3-9 缠绕工艺流程图

衬所受压缩应力较小，因而内衬在充压时变形较大，其疲劳性能就越差。张力过大，则纤维磨损增大，使纤维的强度损失加大，制品强度下降。此外，过大的缠绕张力还可能造成内衬失稳。纤维缠绕内压容器承压后，开裂首先在垂直纤维方向的基体开始，因为垂直纤维方向的允许变形（破坏变形约为 2%）比顺纤维方向的允许变形（破坏变形约为 2%）低十倍左右。预加应力的螺旋缠绕纤维可使与其相邻的环向缠绕纤维间的树脂产生预应力，而环向缠绕纤

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

维同样也可使螺旋缠绕纤维间的树脂基体产生预应力，从而提高了垂直纤维方向树脂基体的拉伸强度，即提高了垂直纤维方向的允许变形，故增强树脂基体抵抗开裂的能力。各束纤维之间的张力必须均匀，否则承载时纤维不能同时承力而可能使纤维强度的发挥和利用大受影响。由于外层纤维的缠绕张力可使内衬和全部内层纤维同时产生压缩，故缠绕内衬上的每层纤维张力便随新缠上一层纤维而减小。为了使制品各缠绕层不致于在缠绕张力作用下出现内松外紧现象，应使张力逐层有规律递减，以使内外层纤维的初始应力状态相同，从而在容器充压后，内外层纤维能同时承受荷载。缠绕张力对纤维的浸渍质量及制品含胶量也有影响，张力大，含胶量降低，制品的致密程度与缠绕张力成正比。

六、挤出和注射成型工艺

挤出和注射成型工艺主要用来加工热塑性玻璃钢，近年来热固性玻璃钢也开始采用这种方法。

用玻璃纤维增强热塑性树脂后能较大地改善了塑料的物理力学性能，又保留了其设计灵活性，易加工制造价廉的特点。1956年美国 Fiberfil 公司首先工业化生产玻璃纤维增强尼龙以来，产量直线上升，品种不断增多，发展速度比热固性玻璃钢大得多，国内已研究成功的有增强尼龙、聚丙烯、聚乙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯等。

注射成型是将热塑性增强粒料或热固性树脂浸渍料加热软化后注射到预先合模的金属模具中的一种工艺方法。挤出成型是用螺旋挤出机将热塑性增强粒料连续挤出而成制品的一种工艺方法。玻璃纤维增强热塑性粒料可分为长纤维和短纤维两种，长纤维增强法是将玻璃纤维呈束状被包复在树脂中，再切成定长粒料。短纤维增强法是将树脂与切成一定长度的短纤维预混合挤出造粒。

热塑性玻璃钢注射成型是塑料从玻璃态经粘流态回复到玻璃态的物理过程。热固性玻璃钢的注射成型是树脂从线型到体型的化学过程，它应严格控制温度，使物料运动到喷嘴时粘度达到最低值，然后固化成型。要求注射料在料筒内塑化后能保留足够的停

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

留时间，而一旦注满模具后又能快速固化。使用玻璃纤维增强粒料时，成型温度一般比未增强时增加10～20°C。热塑性螺杆转速为25～50 r/min，热固性为30～80 r/min。

玻璃钢在注射成型的充模过程中，总是有不同程度的定向作用，定向作用随着物料进模温度的升高和脱模深度(即产品厚度)增加而减弱，当增加浇口长度、注射压力和充模时间时，定向作用显著增加。

七、连续成型工艺

所谓连续成型工艺就是从原材料开始，经过浸渍，模制、固化、切割等最后得到玻璃钢制品，整个工艺过程是连续不断地进行的。它包括连续缠绕、连续挤拉、玻璃钢波形瓦连续成型等。热塑性增强塑料挤出成型也可属于这一范围。

挤拉成型工艺是将浸渍过树脂胶液的连续玻璃纤维束或布带，通过成型模模塑成型，在模中或在加热炉中进行固化，在牵引机构拉力作用下，连续引拔出无限长度的玻璃钢型材的方法。此种工艺适于成型各种断面形状的玻璃钢型材，如管、棒和各种截面形状(如方形、工字形、槽形)制品。

建筑用的半透明瓦，打开了进入连续加工增强塑料的第二扇大门。拉引多股玻璃纤维粗纱通过切割机，切成长约4 cm，把这种纤维撒到控制速度的连续移动带上，使成品有适当的树脂/玻璃比，然后这种连续玻璃毡直接运送到玻璃纸上，就在玻璃纸上搀入需要量的树脂，移动时让树脂湿透玻璃纤维，在适当的地点盖上一层玻璃纸，然后通过夹辊，除去过量的树脂和空气泡，并通过一只具有温度梯度的长隧道炉，炉底上加上给予玻璃钢所需波纹和形状的模具。目前改进的方法是用聚氟乙烯薄膜代替玻璃纸，让它直接粘在聚酯玻璃钢板上使其具有优良的耐老化性能。

玻璃钢工业从间隙法转变为连续法的另一个方面是纤维缠绕制管工业。提供一根缠绕用的芯棒，然后能抽出芯棒或者留着芯棒作为结构的整体，它成为设计这类设备的一个基本问题。一般有四种工艺：(1)通过缠绕头一根接一根地放进金属芯模，然后在

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

两根芯棒接头切割已固化的玻璃钢管，抽出芯棒放回机器中；(2)预先做一个薄的热固性的内衬，在连续缠绕头中缠绕到内衬上去，避免使用芯棒；(3) 利用微波加热的极短固化带在固定的芯棒上进行缠绕，在缠绕和固化的同时，从这根固定的芯棒连续抽出玻璃钢管；(4)在流水线中放进挤压机和纤维缠绕机，把挤出的热塑性塑料管作为芯棒缠绕。

连续成型法能够把各种增强材料与各种树脂结合起来加工，使成品品种增加，成本降低。它的优点是易于实现机械化和自动化，产品质量稳定，劳动强度低，用连续生产法制成的制品范围的扩大，将促进复合材料工业的巨大发展，但要求的技术水平较高，初期投资大，只有产品需求量大，市场稳定，原材料来源充足的情况下，采取连续化生产才是适宜的。

玻璃钢的其他成型方法，尚有离心铸塑法制造管道[10,11]，此方法基于金属离心绕铸原理，在加热到某一特定温度的金属圆筒形模具中心推进一根预先卷绕玻璃纤维的滚筒，利用离心力的作用进行树脂浸渍。此法含胶量高，气泡少，质量好，日本已制成$\phi 2000\times 6000$ mm 规格的管道。

八、玻璃钢结构设计简介[12]

玻璃钢的可设计性是它的优点之一，再加以其易成型性及具有多方面的优异性能，使人们在结构形状的设计和材料性能的设计上有较大的自由。

目前玻璃钢结构设计方法，基本上是所谓等代设计，即在结构物形状、荷载，使用环境都不变的条件下，用玻璃钢材料代替其他材料制作零件。所用的设计计算方法是沿用原来材料的设计方法，稍为考虑一些玻璃钢的特点，有时甚至只作等强度或等刚度的替换。原惯用材料的设计计算方法是人类在生产斗争中积累起来的经验，是应该而且是必须借鉴的。在今后一段时间内，等代设计可能仍是常用的设计方法。这种设计方法，有时是可行的，有时不一定是可行的。近年来也有报导用复合材料设计准则来进行设计[13,14]，在结构设计中，希望能最有效地使用玻璃钢。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

下面讨论一些结构设计中应注意的问题。

1. 强度和弹性的可设计性

玻璃纤维的强度或弹性模量比树脂大几十倍，而玻璃纤维在宏观范围内是单向强度的材料，所以玻璃钢的强度或弹性模量在相当大的程度上取决于所含的玻璃纤维量及其分布的方向。一般说来，可以设计成三种类型：①准各向同性材料；②两个垂直方向上有较高强度或弹性模量的正交各向异性材料；③只在一个方向上有特高强度的单向性材料。

准各向同性玻璃钢可以用短切纤维预混料压成，也可以用短切纤维毡制成，其纤维含量约为15～45%；也可以用玻璃布作0°、±45°、90°铺陈，其纤维含量在50%左右，还有用单向丝片作0°、±60°铺陈，其纤维含量可高达80%。这类材料在铺陈平面内各个方向上，基本上有相同的强度和弹性模量，但其绝对值是低的，对于强度或刚度要求不高的产品，或者对于荷载情况不甚清楚而只能要求具有准各向性能时，例如一些机电零件或头盔等产品，可以选用这类组成。

双向铺陈可以用玻璃布或单向丝片作0°、90°铺陈，在0°及90°方向上可以有相同的强度或弹性模量，或者有一定比例的强度或弹性模量，其数值是较高的，但在45°方向上则较低。对于一般矩形或近似矩形的平板或薄壳形构件可以采用这种铺陈。

单向铺陈可以用单丝片或股纱在一个方向上铺陈，在这个方向上有特高的强度或弹性模量，其拉伸强度可达1000 MPa，但在垂直于这个方向的第二方向上，强度是很低的，最多也只有树脂的拉伸强度50 MPa左右。对于荷载情况清楚而产品重量要求又很严格的产品，可以考虑这种铺陈形式，一般比较保险的是选用4:1或7:1的铺陈形式。

2. 各向异性性能

玻璃钢由树脂和玻璃纤维复合而成，最简单的设计方法是：假定玻璃纤维是主要受力基材而忽略树脂的强度，同时假定树脂具有无限剪切刚度并将纤维维持在固定的空间内。将零件简化为一

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

个网格结构，利用简单的力学计算就可以确定零件的截面尺寸。在玻璃钢设计中，由于其各向异性性能，除满足主要荷载的要求外，对于由各相异性性能引起的一些现象，至少要能够定性的了解它，以便在设计和成型工艺上利用它。

3. 低弹性模量

玻璃钢的弹性模量是比较低的，当设计一个有刚度要求的构件时，一般都需要改变截面尺寸以弥补低弹性模量这一弱点。如要减轻重量，则要在结构布置上作适当考虑，或者减小梁、肋间距或者增加次梁、次肋以减薄壁板，或者采用夹层结构，以便使整个结构重量下降。图 3-10 表示出圆筒形贮槽用加强筋[15]。

图 3-10 圆筒形贮槽用加强筋

1—玻璃钢覆盖带刻；2—玻璃钢覆盖聚氨酯泡沫塑料；3—玻璃钢覆盖纸卷或粗纱玻璃绳；4—玻璃钢覆盖木材、泡沫塑料或纸板

玻璃钢的低弹性模量还表现在它的更低的剪切弹性模量，在设计有抗扭要求的构件，需要足够的注意。

低弹性模量对刚性结构来说，固然是一个缺点，但对某些需要抗冲的零件来说，却是一个优点，如用于消振系统等，在结构设计中，希望最有效的使用玻璃钢。

4. 低剪切强度和低层间拉伸强度

双向玻璃钢的剪切强度为其拉伸强度的 10% 左右，而单向玻璃钢，有时在 5% 以下，层间拉伸强度也在这个量级上。这样低的强度数据，使结构物的连接问题比较突出。希望尽可能利用它易

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

成型的特点，将可并的零件尽可能并成一个，从而减少连接点以保证整个结构物的强度。对于结构设计而言，空间薄壁结构是较好的结构型式，但希望对局部区域能有所加强。对一些要用剪切强度传递荷载的构件，可以作一些结构上的处理，避免使用玻璃钢的低剪切强度。由于各种条件限制，有时必须用到这种低剪切强度时，例如胶接联接，必须考虑连接的几何形状，常用的办法是不要出现截面突变情况。

5. 线弹性性能

玻璃钢的应力应变曲线直到破坏是线性破坏，不像金属有明显的塑性阶段。玻璃钢的线弹性性能，抵抗冲击能量的应变虽然较低，但这不说明玻璃钢不能承受冲击荷载，相反，它的单位弹性应变能比钢或铝要大好几倍。在小冲击荷载下，金属结构物可能由于多次冲击而使累计残余变形达到一定程度而不能使用，但玻璃钢结构物可能仍然是完好的。在大的冲击荷载下，金属结构物可能会出现较大的残余变形而还未断裂，而玻璃钢结构物则可能招致破坏。在设计承受冲击荷载的结构物时，希望尽可能进行一些动力计算。

6. 强度分散性

玻璃钢的强度分散性较大，其离散系数中，较大一部分是来自于玻璃纤维的离散性。当前的问题是应有意识的累积数据，根据强度平均值和离散系数，定出合适的性能标准。此外应该防止大缺陷的产生，在设计一个大尺寸结构物时，需要注意这个问题，因为结构物尺寸愈大，大缺陷出现的可能性也愈大，总体强度就会下降。一般说来，结构体愈长愈宽，强度愈低，结构件增厚时，强度趋于平均值。

7. 易成型性

在制成玻璃钢零件以前，它是流动的树脂和柔软的玻璃纤维或织物。它的成件灵活性类似于铸造工艺，能够比较容易和经济地模制出大型的复杂形状的零件。这给设计带来了很大的方便。如设计成整体结构，也可在工厂中生产素材，在现场组合起来[16]。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

结构外形可以做成流线形，曲面形式对满足气动性能和提出结构刚度都是有利的，厚度变化的灵活性也较大，在强度设计上完全可制成等强度的形状，还可局部加厚等。在成型时，应注意树脂收缩变形而引起对强度的影响。

8．复合材料观念

玻璃钢本身是一种复合材料，在设计一个玻璃钢产品时，仍然要记住复合材料这个观点，利用其他材料的长处去弥补玻璃钢的短处。例如玻璃钢高压容器的渗漏问题，不强求玻璃钢本身去防渗漏，而是利用金属内衬或其他防渗漏衬里去解决。又如耐腐蚀方面，利用某些热塑性塑料的耐腐蚀性，将这些塑料作内衬，外面再用玻璃钢以保证强度要求。用 PP、PVC 氟塑料作内衬外用 GFRP 增强的贮槽施工技术已有报导[17]。PVC-GFRP组合的复合塑料管充分发挥了 PVC 和 GFRP 两者的长处，它是一种既经济，结构又合理的耐压耐腐蚀管道[18,19]。用 P.P[20]、聚四氟乙烯[21] 作内衬的玻璃钢管也有应用。

如果我们把纤维和树脂或胶粘剂作为基本材料，那末玻璃钢这类材料更像一个结构物，对一些有多种要求的结构物，有可能从这样的观念去设计需要的材料。如耐蚀玻璃钢设计成表面耐蚀层、中间耐蚀层、增强层和外表面层，以适应不同的需要[22]。耐蚀层起防腐作用，增强层保证强度和刚度的需要，外表面层是为了美观及外部防蚀。此外树脂可用共混基体，纤维可用玻璃纤维和碳纤维及其他有机纤维混杂等。

9．安全因素

对于玻璃钢来说，除了少数品种标准化如 40 l 铝内衬玻璃纤维缠绕的玻璃钢气瓶制订了规范以及玻璃纤维增强聚酯耐腐蚀卧式容器制订了专业标准外，其余均没有标准。因而惯用材料的一些规范和经验仍然是要借鉴的。

如果我们以 $R_{许}$ 表示许用应力，$R_{极}$ 表示设计用的极限强度，K 表示安全因素，则

$$R_{许}=R_{极}/K$$

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

当按各向同性材料的计算公式和静荷考虑时，强度用的安全因素K值可参用表3-15所列的数值

表3-15 安全因素K值的参用数值

正常情况	K=2
短期静荷	K=2～3
长期静荷	K=4
交变荷载	K=4～6(随循环特征、频率和振幅而异)
重复冲击荷载	K=10

由于玻璃钢的弹性模量小，刚度安全因素应尽可能小些以免构件过重。

10. 模型试验

玻璃钢自投入使用的时间不长，各向同性材料的计算公式不一定能够安全搬用，全玻璃钢的设计经验又不足，再加上没有可靠的检定方法，抽样的足尺原型试验是必需的，一方面检定结构物是否可靠，另外通过它积累资料，分析原结构是否合理。如果条件许可，做一些分析的元件试验或缩尺的模型试验也是需要的。

第二节 碳纤维复合材料

近年来随着科学技术的高速发展，在航空宇航汽车等重要工业上对材料尤其是对结构材料的要求日益增高，往往要求一种材料具有多种功能的综合性能，由于这一社会的需求驱使人们去探索、研究和开发各种类型的复合材料，在这范畴中碳纤维复合材料(CFC)以其独特的材质性能而引起各界注意。

一、碳纤维增强材料的特性

碳纤维增强复合材料(CFC)一般是指以碳纤维或碳纤维与其他特种纤维混杂作为分散相(即称为基材)，以高分子树脂或金属、陶瓷、碳本体作为连续相(称为基体)，通过这两相之间在界面上的

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

相互渗透和粘结而形成的一种结构材料。对 CFC 而言构成材料的三大主要成分的碳纤维、基体和界面左右着材料的全部性能。具体内容将在后文作详细讨论。

据美国[23]和日本[24]等有关公司的报导，当今世界上生产的CFC是以热固性高分子树脂作基体为主的，主要用于航空航天、体育用品和工业工程三大方面[26]。其中航天航空又占了应用上的大部分。为了便于对高分子基的CFC性能有一基本了解，特列表3-16加以说明。

除表中的具体性能外，经长期使用和对比，CFC还有如下优点：

(1) 优良的耐疲劳性：经1千万个周期后，仍能保持原强的70%，而该时的金属制品已仅能保持50%。

(2) 热稳定性：为金属的1/5。

(3) 耐磨性：干石墨零件其良好的耐磨性可与金属轴承媲美(磨损系数为1.0×10^{-6})。

(4) 突出的阻尼特性：呈声频或机械振动时的停止时间为金属的1/10。

从介绍的这些性能可知，CFC 的综合性能比单纯的金属材料或某些复合材料更佳。尤其在模量方面要比玻纤增强材料高出一个数量级，与硼品须复合材料相比性能相同而重量更轻。因而CFC在各尖端技术方面逐步取代其它高性能材料并非偶然。

二、碳纤维

碳纤维是CFC的主要增强剂，具有稳定、高强、高模和比重轻等优点。

CFC 的性能与碳纤维的质量密切相关，而碳纤维的质量又随原料和碳化方法而异。通常情况下往往采用有机原丝和高温碳化，一般不用气相化学沉积或石墨晶须，因原丝碳化在技术上已成熟且经济效益高[27]。

用于碳化的有机原丝需满足下列四个要求：①在碳化过程具适宜的强度以保持纤维的移动；②不能在任一步骤中发生熔化；

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-16 高分子基 CFC 的典型性

性能	硼/环氧（单向）	碳纤/环氧（中模量）	碳纤/环氧（高模量）	碳纤/聚亚胺（中模量）
密度	2.01	1.60	1.56	1.60
抗张强度 (MPa)	1380	1520～1720	783～1436	1100～1380
抗张模量 (GPa)	207	138～207	207～324	117
抗弯强度 (MPa)	1780	1650～1860	620～1600	1520～1580
抗压强度 (MPa)	2430	1740～1580	620～703	—
层间剪切 (MPa)	90	55～110	24～56	110
抗冲强度 (J/cm²)	—	15	—	—
泊松比	0.21	0.045	0.199	—
导热系数 (W/m²·k)	0.02～0.03	0.86～1.44	4.03～5.04	—
线胀系数 (℃⁻¹×10⁻⁶)	4.14	—	—	—
最高使用温度 (℃)	177	177	177	371
高温抗张 (MPa/℃)	1170/191	1380/191	793/197	1030/177
高温抗张模量 (MPa/℃)	179/191	110/191	207/177	131/177
高温抗弯 (MPa/℃)	1520/191	1310/191	—	1240/177

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

能[253]与其他复合材料的比较

碳纤/环氧（织物）	芳酰胺/环氧（无纺织物）	芳酰胺/环氧（织物）	玻璃/环氧	玻璃/聚亚胺
1.59	1.35	1.33	1.8～1.9	2.05
585～620	1260	511	379～517	345～565
70.3	77～82	31	23～26	20～29
841～1034	625	345	517～654	517～695
690	235～270	83	345～413	475～550
56～62	28～49	55	27.6	26.4
—	26	—	16	—
0.077	0.31	—	0.12～0.16	—
—	0.46	0.21	0.16～0.33	—
—	0.36～0.54	—	10.6	—
177	177	177	149	288～371
593/177	—	262/149	447/288	—
71.0/177	—	—	—	—
566/177	382/177	207/149	200/288*	—

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

③不能气化，且在经济上证明裂介中生成的碳的数量是可接受的；④为了获得优良的碳纤，碳原子本身须排列成石墨化结构，又由于要求较高石墨化组成和取向使纤维具较好的力学性能、这即是制取高质量碳纤必不可少的要求、能满足此四项要求的有机原丝有聚丙烯腈(PAN)、粘胶和沥青三大类。下面分述如下：

1．从聚丙烯腈(PAN)原丝制备碳纤

PAN是制备碳纤中使用最多的一种原料。制备碳纤维分五个步骤进行，即纺丝成型、纤维牵伸、220℃空气中受张力下的稳定化（国内称为预氧化，由此得到的纤维称为预氧丝，实质上是使PAN环化成梯形结构）、1500℃惰性气体中碳化、3000℃惰性气体中石墨化。从这最后两个步骤可见，碳纤进一步石墨化即得石墨纤维，两者本质上无根本差别，但性质上有着表3-17上的不同点。

表3-17 碳纤维和石墨纤维性质的异同

性质	碳纤维	石墨纤维
主要元素组成	碳	碳
结晶度	结晶形和无定形	类同石墨结晶*
含碳量	80～95%	99%
密度(g/cm³)	1.7	2.1**

碳纤维力学性能与碳化温度有关，如在2000℃下裂介[29]，模量高达345 GPa，但抗张并不太高。在1200～1400℃下裂介，抗张可达最佳值为3100 MPa。其他电磁性能也均与裂介温度有关。据最近东丽公司报导[30]，该公司的新产品高强度中模量石墨*，理想的石墨结晶晶胞中碳层距离为3.35×10^{-10}m，石墨纤维为3.37～3.45×10^{-10}m[28]**，PAN的密度为1.2 g/cm³；理想的石墨为2.26 g/cm³。碳纤T-1000，强度达7200 MPa，超过现有的碳纤(模量为300 GPa)。

2．从沥青原丝制备碳纤维

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

沥青是蒸馏焦油、裂介油品中的副产物，如其经熔纺、低温长期的热固化处理、惰性气体中碳化、超高温应力下石墨化等过程后，即可制得抗张强度2585 MPa、模量超过480 GPa，性能不亚于PAN母体的碳纤。但因长时热固化和超高温应力这二过程所耗的高昂费用而降低了经济效益。后改为在400～450℃惰性气体下先行转变为液晶态，再将液晶态沥青作纺丝固化、碳化、石墨化以降低操作费用，才使沥青碳纤有了生命力。原来改用沥青作原丝的目的是认为沥青来源广、价格低可作为碳纤降价的突破口[31]，但1984年三季度联合碳化公司却将沥青碳纤的价格从$39.6元增至$79.2元，使原有的意图成为泡影。

3. 从人造纤维原丝制碳纤

用醋酸纤维、铜铵纤维等作原丝制备的碳纤，由于内在的空隙含量过高而达不到要求。如采用粘胶原丝则可达到与PAN相似的指标。但粘胶原丝在碳化过程中得率较低，理论值虽为55%，实际仅为10～30%，故在经济上受到很大限制[32]。粘胶碳纤抗张强度为690～3445 MPa，模量为690～760 GPa，密度为1.3～1.9 g/cm³。目前国内外向市场提供的碳纤绝大部份均来自PAN原丝，沥青次之，粘胶最少。

三、碳纤维的表面处理

从已有的数据表明：如碳纤维的模量越高，则其CFC的层间剪切强度越低。为了克服这一反比关系，[32A]，合理使用碳纤，发挥碳纤的长处就必须对碳纤作必要的表面处理。经处理后的碳纤各项物理性能都能获得明显的改善，其他如与基体的相容性、手感和防止在使用中发生断裂等也能获得改善和提高。

碳纤的表面处理方法很多，使用者可针对不同要求而作选择。现今国内外所采用的基本方法有如下几种：

1. 表面浸涂有机化合物

将碳纤似纺织中的浆纱一样，使与含有反应性端基的树脂相接触，如羧端基的丁二烯/丙烯酸共聚物、硫醇基的丁二烯/丙烯酸共聚物、聚缩水甘油醚或脂环族环氧化合物等涂复于纤维表

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

面[33A]，所用树脂浆料必需与基体树脂存有优良的相容性。有关浸涂的装置列于图3-11。

经此涂层后，碳纤表面含浆料为0.4～5.0%(重量基)，最佳含量为0.9～1.6%。另有报导：[34]据称使用浓度为1～2%的1，3-双缩水甘油-5，5二甲基乙内酰胺水溶液时，具有与环氧相容性好、无毒、阻燃和纤维不易起毛等优点。

图3-11 碳纤维浸涂树脂的装置

1—纤维；2—纤维卷筒；3—加热管；4—热空气进口管；5—管壁孔口；6—浆料槽；7.8.9—导辊；10—收卷装置

除涂复树脂外，也可浸涂异氰酸酯或有机金属等以改善其界面粘结性。

2. 表面涂复无机化合物

用图3-11装置也可浸涂无机化合物，其涂层的品种有：

(1) 表面上沉积无定形碳 石墨化碳纤的杨氏模量至少在80 GPa以上，环氧树脂的模量一般为2800～4200 MPa，两者相差极大，在受力时产生的剪切力将导致界面脱粘。因而CFC的抗剪强度往往较低(见表3-16)，但如采用低模量无定形碳纤时，界面粘结良好，其抗剪强度反高。故可在高模量结晶型碳纤表面加涂一层无定形碳以[35]提高界面的粘结力。其涂层方法有两种，一是在电阻炉中加热至1200℃，然后与甲烷-氮混合气体相接触，使甲烷在热碳上分解，以形成无定形碳涂层。碳纤经此处理后，制成的CFC，其抗剪强度可提高两倍。

另一方法是先浸涂聚喹噁啉溶液，再经过干燥，于1600℃下裂介后得到碳纤，由此制成的CFC，其抗剪可提高2.7倍。

(2) 加涂碳化物 涂复于碳纤上的碳化物主要有如下几种：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(1) 加涂碳化硅[36]。将碳纤在高温下使与氢-四氯化硅混合气接触以便在碳纤表面生成碳化硅。

(ii) 加涂碳化硼。

(iii) 加涂碳化铬。先使每克纤维吸附0.8ml左右醋酸铬溶液，然后在120℃下干燥，1200℃下停留15～20 s，以使分解成的碳化铬能沉积于碳纤表面。

(3) 其他常用的方法 除加涂碳化物外，还可通过类似装置加涂卤化金属或硼氮化合物等。

3. 表面化学处理

(1) 酸处理 碳纤经氢溴酸或氢碘酸处理后，可提高纤维的导热性和结晶性，经强氧化性酸如发烟硝酸或发烟硫酸等处理后，降低了导热和导电性，尤其适宜作消融性材料。

如处理介质用1～3%的次氯酸溶液(pH为4.0～6.0为V)，使碳纤表面氧化，可取得与树脂有较好的界面粘结。

此种处理方法由于有大量的废酸废液产生，对环境污染影响很大，故近来已被逐渐淘汰而改用氧或臭氧对碳纤表面进行处理[36A]。

(2) 氨处理 这是一种较好的处理方法，可用各种热源使碳纤维温度达1000℃以上，通入的是10～100%氨和无氧化性如氮、氩、氢、氦等的混合气。经处理后，可提高CFC的剪切强度，但纤维本身的抗张强度将有所下降。

也有专利[36B]提出：先将碳纤表面氧化再在100～500℃下与氨或有机胺接触，以形成与合成树脂有亲和力的界面。

(3) CO_2处理。

(4) 盐溶液处理 先浸涂甲酸、乙酸、硝酸等的铜、铅、钴等盐类溶液然后在空气或氧气中于200℃至600℃下氧化，使碳表面粗糙而达至改善界面粘结的目的。

4. 电解处理

电解处理的装置如图3-12所示[37]。

在此一装置上，于室温(25℃)下用含活性氯5.25%的次氯酸

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 3-12 碳纤维的电解处理装置

1—碳纤；2—张紧轮；3—阳极；4—阴极；5—电解液；
6—热空气干燥器；7—热空气鼓风机；8—收卷装置

钠溶液(pH = 11)，电流密度为 2.5～12 mA/cm²，将碳纤在其中停留 2～10 min，经洗涤和干燥，则碳纤在未处理时的密度 1.925 g/cm³、模量 524 GPa、抗张 2192 MPa、CFC 的层间剪切 21.7 MPa、抗弯 834 MPa、抗弯模量 243 GPa，变为处理后的模量 517 GPa、抗张未变、CFC 层间剪切 58.9MPa、抗弯 882MPa、抗弯模量 234 GPa。由以上数据可见，因改善了界面粘结，致使其它性能几乎不发生变化之下，明显地提高了 CFC 的层间剪切强度达两倍以上。

5. 等离子体处理

等离子体的处理有高温和低温两种，高温等离子处理的设备[38]，其功率是8 MHz 下有10 kW的信号，在含5～15%氩的混合气中产生等离子体，温度为 4000 K，最高达 8000 K。低温等离子体设备如图 3-13[39]所示，在惰性气体、0～150℃、(1～3)×10⁵Pa 下产生等离子。此一设备能使浸有苯的碳纤，在惰性气体等离子区中于 2 min 左右的时间，生成一层 100×10⁻¹⁰m 厚度的聚苯撑，此结果已由 IR 予以证明。经表面处理后的碳纤，其杨氏模量和原始强度均未受影响，但表面与树脂基体的亲和力却获得了极大的改善。

国内冷等离子体对碳纤的处理也有报导[40]，其设备如图3-14所示。此等离子体发生器的频率为 20 MHz，功率为 300 W，真空度为 13.33～0.133 Pa，碳纤经处理后，其层间剪切强度可从 60

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 3-13 碳纤维的低温等离子处理装置[39]

1—气体进口；2—进气管；3—导轮；4—碳纤；5—处理液贮槽；6—供料轮；7—循环泵；8—升压线圈；9—振荡器；10—直流电源；11—涂层区；12—热电偶；13—等离子发生器；14—指示表；15—出气口；16—导轮；17—收卷

MPa 提高至 100 MPa 左右。

四、碳纤维增强复合材料的制备与性能

CFC 的制备与性能与被碳纤维增强的基体密切相关。当前，最常用的基体[41]有碳素、高分子、陶瓷和金属等四种，也有将两种

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 3-14 冷等离子体处理装置

1—供丝轮；2—碳纤维；3—接真空泵支管；4—收丝轮

基体结合使用[42]，如碳素-金属，碳素-树脂等，以克服 CFC 的不足。但目前国内外使用最多的是以高分子聚合物为基体的CFC。今将由各种基体制成的 CFC 介绍如下：

1. 碳素基体的 CFC

碳纤增强碳素的复合材料亦称为碳/碳复合材料，此种材料具有耐高温、高强度而被用作为重返大气层的导弹外壳或作为高性能刹车片的能量吸收材料。

碳/碳复合材料的制备方法，一般是采用高温裂介烃类——惰性气体的混合气，当烃类裂介后生成的碳素沉积于预成型的碳纤维制品上而制成的产品。这一工艺流程示于图 3-15[43]。虽已沿用多年，但其基本步骤未有多大变化。

图 3-15 碳/碳复合材料的制备工艺流程

在上述工艺中使用的碳氢化合物为苯，也可以用其他烃类代替。混合气的总压为 10^5Pa 左右，总压增高有利于碳素沉积，烃

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

类分压的调节有利于避免碳黑的生成。制备时使用的沉积炉示于图3-16，从此炉可制得的产品可用于火箭发动器的喷嘴。

图3-16 制备碳/碳复合材料的碳素沉积炉

1—火箭发动机的喷管(制品)；2—直立式裂化炉；3—三角支架；4—接泵口

2. 陶瓷玻璃基体的CFC

陶瓷本身是高强度材料，但其性脆，尤其对缺口抗冲更为敏感，但用碳纤增强后，这一缺陷可获得极大改善。

据美国专利[44]报导，使用碳纤与能够硬化的陶瓷质含水浆状物结合在一起经固化后，形成的材料，其抗弯、开裂、剥落等性能均得到显著提高。

与陶瓷基相类似的是用碳纤来增强玻璃，以制成复合材料。所用的浆状物由15%玻璃粉、15%聚乙烯醇，70%甲乙酮组成。碳纤涂上浆状物后，经900℃、34.5MPa压力下处理即得。

3. 金属基复合材料

由于金属在高温时强度很低，故早在1973年[45]就对由碳纤维增强的镍或其合金产生了兴趣，企图制成一类用于航空的耐高温、耐氧化和高强度的新材料。例如由碳纤维增强的轻金属合金、铅-锡合金等现已脱颖而出。此外，铜基CFC用于电解工业，也已成为高性能材料之一。这些CFC与纯金属性能的对比列于表3-18。从表中可见，这些金属经碳纤增强后，可降低密度，而模量和抗张强度即获得了成倍或几倍的增长。

由于金属复合材料既具有金属的韧性又具有石墨的润滑性，因此这种材料的低摩擦系数和磨损性甚为引人侧目。对这一材料的制备主要过程示于图3-17[46]。

4. 高分子基的CFC

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表3-18[47] 金属和金属基CFC的性能对比

材料名称	密度 (g/cm³)	模量 (MPa×10³)	抗张强度 (MPa)
钢	7.05	53.8	13.8
碳纤-镍铬	5.76	112	327
锌	7.15	37.5	150
锌-铝	6.65	68.9	145
碳纤-锌 (含35%体积)	5.29	116	765
碳纤-锌 (含50%体积)	5.15	117	503
铜	8.9	110	226～379
碳纤-铜 (含65%体积)	4.07	206	1551
碳纤-铝 (41%体积)	2.33	172	1075
铅	11.35	47.5	47.5
碳纤-铅 (30%体积)	8.00	186	868
碳纤-铅 (41%体积)	7.48	200	717

图 3-17 金属复合材料的制备主要过程

如前述这一类型的CFC是目前世界上应用得最多的品种之一。因高分子本身的特点故又有热固性和热塑性之别。通常，热固性高分子基体往往使用环氧树脂，但通用型环氧在高温下的使用温度不能超过177°C。且不耐湿，限止了它的使用性。为提高其耐湿性，美国TRW和Hercules[48]公司开发了一种乙烯基改性的耐湿环氧树脂，其特点是成本低，加工性好。用其制成CFC后，经49°C，95%相对湿度120天的老化，在135°C下的抗弯强度仍与干态时几乎相等。此外，法国[49]研制的低成本芳醛缩合物和美国杜邦的热固性聚酰亚胺[50]等也都是在高温领域中取代环氧的重

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

要品种。

除了热固性基体外，热塑性的基体有聚砜、尼龙66、聚酯、聚硅酮等。

(1) 热固性基体的CFC 热固性基体除环氧外，使用较多的有热固性聚酰亚胺如P13N和P105A[51]等，最近几年研制的各种聚酰亚胺品种有PMR[52]、NR-105[53]，LaRC-160[54]以及由乙炔基封端的Thermid 600[55]等。其他如聚苯噻噁啉[56]，聚苯并咪唑[57]，聚亚胺噻噁啉[58]等，最近几年也获得了发展。但由于热固性基体在加工中的诸多不便以及其他方面的不足，故由热塑性基体制成的CFC已日益增多。这两种基体在成型加工和使用中所产生的利弊可归纳如下：

热固性基体的不足之处有：使用期较短；成型时要求有较长的固化时间；成型后的后加工较麻烦；不易修理，如焊接、粘接等；成本较高，品种较少。

而热固性基体的优点在于：使用温度较高；不易发生蠕变；长时间的耐腐蚀性较好；加工成型的方法较多。

(2) 热塑性基体的CFC 近年来这一类型的CFC发展较快，这其中又有用长丝增强和短切丝增强两种。

(i) 长丝增强：此种CFC的制备有四种工艺，即溶剂涂层、薄膜层叠、熔融压制和纤维交织等。其中以溶液涂层法使用最为广泛。

溶剂涂层不仅可以用于单向纤维带也可用于织物。制成的预浸料加工极为方便，并可根据所要求的机械性能进行铺叠设计，类似于环氧树脂的预浸料。但必需注意：在成型时不能有残留溶剂存在，不然将形成较多空隙，并应选用在常温下可溶介聚合物的溶剂。

薄膜层叠法缺点是：需要大尺寸的压机，加工周期较长(需加热和冷却)，纤维容易在层压过程中发生位移，影响纤维的平行度。优点是：可以减少制品的空隙率和含有较多的树脂基体。

连续熔融压制的方法是用二辊或三辊机熔炼，然后在辊隙间

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 3-19 短切碳纤增强热塑性高分子复合材料的性能对比表①

性能	品种						
	聚丙烯	尼龙 6	聚砜	聚酯	聚苯撑砜	聚乙烯/四氟乙烯	聚碳酸酯
密度(g/cm³)	1.06	1.28	1.32	1.47	1.45	1.73	1.30
吸水率(24h)%	—	0.5	0.15	0.04	0.04	0.015	—
模压收缩率(%)	—	1.5～2.5	2～3	1～2	1	1.5～2.5	—
抗张强度(MPa)	37.2	241	131	138	186	103	79.2
延伸率(%)	2.2	3～4	2～3	2～3	2～3	2～3	2.1
抗弯强度(MPa)	46.2	351	176	200	234	138	118
抗弯模量(GPa)	4.1	20	14.1	13.8	16.9	11.4	7.45
剪切强度(MPa)	—	89.6	48.3	—	—	48.2	—
带缺口抗冲(J/m)	37.4	80.1	58.7	64.1	58.7	213～267	160.2
热变形温度(℃)(1.82 MPa)	120	257	185	221	260	241	145
线胀系数(℃⁻¹×10⁻⁵)	2.8	1.89	1.26	0.9	1.08	1.44	2.8
导热系数(W/(m²·℃))	—	12.1	9.5	11.2	9.0	9.7	—
表面电阻系数(Ω)	—	3～5	1～3	2～4	1～3	3～5	—

① 含 30%体积比的短切碳纤

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

直接挤压入模具，同时引入纤维，再经冷辊切出所需的长度，树脂含量通过辊隙间的距离予以调节。此法之优点在于树脂含量易控制，制品无空隙，制造速度快而且可连续，成本低、经济效益高。

纤维交织法的优点是：将碳纤和尼龙，聚酯、聚丙烯等纤维一起交织，减少了能量和材料的损耗，易于精确控制树脂量，改善了耐化学性。缺点是：仅能与纤维状材料进行交织，限制了品种的增加。

(ii) 短切纤维增强：制备短切纤维的CFC是用单或双螺杆挤出机将原物料先制成6.4～12.7 mm长度的小粒，然后用注塑机进行注射成型或压缩模成型。同样原料由于不同的成型方法，对产品的抗张压缩和疲劳性能将产生影响。如压缩模成型的CFC是呈脆性断裂，但注塑模样品却表示为在最终断裂前有较大的可延展性。表3-19为含30%体积比的短切碳纤的典型热塑性高分子基体CFC的主要性能对比表[25]。

参 考 文 献

[1] Weatherhead R. G "FRP Technology. fiber reinforced resin system" Applied Science Publishers LTD (1980)

[2] Ranney Maurice William "Reinforced Plastics and elastomer recent developments" Noyes Data Corporation (1977)

[3] Harris Edd "Development in GRP Technology-1" (1983)

[4] 上海化工学院、武汉建材学院、哈尔滨建工学院"玻璃钢工艺学"中国建工出版社(1979)

[5] 上海玻璃钢研究所"玻璃钢手糊成型工艺"中国建工出版社(1984)

[6] 黄家康 沈玉华"玻璃钢模压成型工艺"中国建工出版社(1982)

[7] 李林"玻璃钢/复合材料"No. 1 p42～46 (1986)

[8] "工业材料"26 No.5 p91 (1978)

[9] 章学平 "热塑性增强塑料"p267～271 轻工业出版社(1984)

[10] 韩季璋"腐蚀与防护"No.5 p6～8(1982)

[11] 史宝全 玻璃钢 No.5 p53～56(1981)

[12] 上海玻璃钢结构研究所"玻璃钢结构设计"p1～14 中国建筑工业出版社(1980)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物.(橡塑指代)，e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[13] 刘锡礼、王来权"复合材料力学基础"中国建筑工业出版社(1984)
[14] 朱颐令等译(瑞斯著)"复合材料力学"上海科学技术出版社(1981)
[15] 强化プラスチック工技術协会 接触压形による制品基准 FRPS-C-001-75
[16] Niederstadt G "Kunststoff-Rundschall" 19. No 9 487 (1972)
[17] 刘宝 "腐蚀与防护" No.2 p23～26(1986)
[18] Lawrence J. Ciancia SPI Reinforced Plastics/composites 32nd 10F (1977)
G. N. Haddad SPI Reinforced Plastics /composites 32nd 5F (1977)
[19] 刘宝"腐蚀与防护"No.6 p19～20(1985)
[20] 张惠林 玻璃钢/复合材料 No.1 p21～24(1985)
[21] 施中元 玻璃钢/复合材料 No.3 p27～30(1986)
[22] 宫崎义隆"プラスチック防蚀管理一成型加工の实际と应用" p154～156化学工业社株式会社(1980)
[23] 美国格鲁门公司 Aviation week & Space Technology June,11(1984)
[24] 日本东丽石油化学新报 4月18日 p3～5(1986)
[25] George lubin Handbook of Composites Van Noctrand Reinhold Company P. 746 (1982)
[26] 石油化学新报 4月18日 P3～5(1986)
[27] H. M.Ezekial etal J. Polym Sci. Part c 19,249(1967)
[28] C. L. Mantell Carbon &Graphite Handbook, Wiley-Interscience New York (1968)
[29] W. Wall etal," Proceeding of the third Conference on Industrial Carbon & Graphite" Society of Chemical Industry, London (1970)
[30] 化学工业日报 8月22日 p5(1984)
[31] 化学工业日报 5月15日 (1986)
[32A] J. B Ponnet etal Carbon 15, 145(1977)
[32] P. J Goedhew etal Sci Eng 17, 3(1975)
[33] W. E Weldy U. S. P 3944504 (1976)
[33A] G. Riess etal "Proceeding of the Second International Conference on Carbon Fibers" London 29 (1974)
[34] R. G Spain etal U. S. P 4145472(1979)
[35] J. B Byrne U. S. P 3853610(1974)
[36] J. L. R. G Randou U. S. P 4131697(1978)
[36A] F. Tuinstra etal J. Composites Materials 4, 492(1970)
[36B] H. Fujinaki U. S. P 4009305(1977)
[37] M. L. Druin U. S. P 3859187(1975)
[38] A. A Boom U. S. P 3824398(1974)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[39] IC. C Hou U. S. P 3853600(1974)
[40] 孙慕瑾等 中科院化学所复合材料界面组鉴定会资料 5 月 (1986)
[41] Marshall Sittig Carbon & Graphite Fiber Mauafacture & Application (1980)
[42] R. W Sebold et al U. S.P 4100322(1978)
[43] R. L Bickdike U. S. P 3233014 (1966)
[44] L. G Bevan U. S. P 4111710(1978)
[45] R. G Carlson U. S. P 3719538(1973)
[46] R. T Pepper U. S. P 3918141(1975)
[47] Marshall Sittig Carbon & Graphite Fiber Noyes Pata Comporation U. S. A p. 269 (1980)
[48] C. E Browning SAMPE J 23rd National SAMPE Symposium Araheim California p54(1978)
[49] B. Block 同 26 p836(1978)
[50] R. J Frbiam Mater Eng 26～31 No.8(1971)
[51] S. L Kaplan 29th SPI Technical Conference 11-B (1974)
[52] R. D Vannucci Atlantn Georgia 8th Natieral SAMPE Technical Confeference p177 (1977)
[53] H. H Gibbs & J. R Ness 23rd National SAMPE Symposium p806 (1978)
[54] T. L. st Clair 同[31] p520
[55] N. Bilow L. B Keller 同[31]p791
[56] N. Sung & F. J Mc Garry. Polym Eng Sci 16 426, (1976)
[57] R. A Mayor 同[30]p.178(1977)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第四章 摩擦复合材料

摩擦材料按其应用特性可分为摩阻材料(高摩擦系数材料)和减摩材料(低摩擦系数材料)两类。

上述两类摩擦材料无论是通用的制品或者正在发展中的新品种都是复合材料。它们采用金属、陶瓷及聚合物为基体，常常加以各种增强剂及性能调节剂而组成。

摩阻材料中除少量由金属基体或陶瓷基体所组成以外，大多数的摩阻材料及其制品都是以聚合物为基体的，广泛用于航空、汽车、拖拉机、各种机器及仪器运转部分的制动、控速、传动及转向等机构中。

采用聚合物为基体的减摩材料近年来发展很快，具有轻、节能(摩擦系数小)、无润滑运转、耐磨性好等特点。

第一节 摩 擦 机 理

一、摩擦的一般原理[1,2]

摩阻材料和对偶材料组成的摩擦副在工作时将产生摩擦力，阿蒙顿定律为最简单的数学描述，即

$$\mu=\frac{F}{N} \tag{4-1}$$

式中：μ——摩擦系数；

F——摩擦力；

N——加在摩擦物体上的垂直负荷。

摩擦时的能量消耗主要是产生热，若摩擦热不能从摩擦表面及时散掉，摩擦表面的温度就必然上升。力求摩擦热不致大量积聚，这是使摩阻材料能够稳定工作的重要因素之一。磨损则是与

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

摩擦表面损耗有关的问题。

摩擦是物体在运动中产生的一种表面现象。物体的表面甚至在极精细的抛光后还是高低不平的。表 4-1 为钢经不同的机械加工后表面不平的情况。图 4-1 为摩阻材料中某种拖拉机离合器摩擦片的表面电镜图，从图可以看出，表面是各种组分混和在一起的，各种组分的硬度不一，摩擦后的表面亦是高低不平的。图 4-2 为摩阻材料中火车制动用二种聚合物基制动闸瓦的表面高低不平的情况。

表 4-1 钢经机械加工后的表面情况

加工内容	表面凸凹高度变动深度 (μm)
车削	2.8
精镗	1.4
研磨	0.32
细磨	0.131
超精磨	0.025

图 4-1 离合器摩擦片表面电镜图

图 4-2 两种火车制动用聚合物基闸瓦的表面情况(垂直放大 2000 倍，水平放大 40 倍)

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

摩擦表面既然是不平的，因此在相互摩擦时总是在个别点上发生接触，而真实接触面积(物体接触的实际微小面积之和)比名义接触面积(接触物体的外形尺寸)要小得多。其比值因接触材料的机械性质、接触表面的光洁程度、摩擦时的化学物理作用而异。由于真空接触面积(A)很小，所以即使在负荷(N)很小时，真实接触面积上也产生很大的压力。

对上述摩擦表面的基本情况，常用的干摩擦"粘着理论"和"分子机械理论"的解释主要如下。

1. 粘着理论

认为在很大压力的影响下，硬的或韧性强的金属都会发生塑性变形，在塑性接触点上的应力等于较软材料的压缩屈服强度极限或流动压力(P_m)，而真实接触面积等于负荷与流动压力之比，即

$$A=\frac{N}{P_m} \tag{4-2}$$

接触点表面在摩擦时可以产生很高的温度，摩阻材料在使用时接触点表面瞬时高温可达摄氏1000°以上，因而引起相对摩擦的两物体发生"粘着"现象，在相对移动时，"粘着点"又被剪切断掉，使相对摩擦的两物体发生"滑溜"。摩擦过程是这种"粘着"与"滑溜"交替进行的跃动式过程。当摩擦速度增加时，跃动式过程快速连续进行。这种过程的结果是使运动受到阻力，此阻力等于各"粘着点"被剪断时阻力的总和。这是构成摩擦力的主要内容，称为摩擦力的剪切项，这项摩擦力(F)为剪切面积(A)与材料剪切强度(S)的乘积，即

$$F=A\cdot S \tag{4-3}$$

粘着理论认为，硬物在摩擦时其粗糙度所致的突出物嵌入相对较软的摩擦对偶内亦可以形成粘着。在相对移动时，这些"粘着点"被剪断而产生构成摩擦力的另一内容，称为摩擦力的粗糙度项，即刨削项(当表面光滑时此项力可忽视不计)。此时，摩擦系数为材料剪切强度与流动压力之比，即

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\mu = \frac{F}{N} = \frac{A \cdot S}{A \cdot P_m} = \frac{S}{P_m} \tag{4-4}$$

由上式可见，材料的剪切强度愈高，则摩擦时的摩擦系数 μ 也愈高，材料的压缩屈服极限或流动压力愈低，则摩擦系数也愈高；反之则愈低。

摩擦时，"粘着点"的不断形成和破坏就造成材料的磨损。

2. 分子-机械理论

认为在很大单位压力的影响下，摩擦副接触时是弹塑性混合状态，表面互相啮合而接触，在相对滑动时，啮合处被剪断而产生阻力，摩擦力就是各个接触点上产生阻力的总和。此外，在表面互相接触的部位非常接近时，产生分子引力(N_0)，这个分子引力的作用等于施加负荷的作用。摩擦是由克服机械互相啮合及克服分子引力二项所决定，因此称之为分子-机械理论。按此理论所定义的摩擦系数(μ')是摩擦力与垂直负荷和两物体分子引力之和的比值，即

$$\mu' = \frac{F}{N + N_0} \tag{4-5}$$

也可写成

$$F = \mu'(N + N_0) \tag{4-6}$$

上式即通称的摩擦二项式定律。

式(4-6)与式(4-1)的关系，即摩擦二项式定律与阿蒙顿定律的关系可用下式表示

$$\mu = \frac{F}{N} = \mu'\left(1 + \frac{N_0}{N}\right) \tag{4-7}$$

μ' 即为真实摩擦系数，是一个恒量，一般计算出来的摩擦系数 μ 不是一个恒量，而是随着负荷的增加而减少的。

影响摩擦系数的因素比较多，目前认为以下六种是主要的：(1)材料的本性（刚性、弹性及其他有关的化学、物理性质）及摩擦表面是否形成摩擦膜；(2)负荷大小与施加负荷的速度；(3)摩擦表面相对移动的速度；(4)摩擦副的温度状态；(5)摩擦表面状态、光洁度与接触特性；(6)摩擦副周围的各种介质。

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

影响磨损的因素也是很多的，它是由材料的本性如强度、硬度、弹性及有关化学、物理性质以及工作条件(时间、负荷、速度、温度、表面膜、介质、有无化学反应)等决定的。

二、摩擦与磨损的分类

摩擦与磨损的分类对研究机理及分析材料性质都是需要的。

1. 摩擦的分类

按运动学摩擦可分为滑动、滚动和旋转三种或同时具有两种以上。

按物体位移大小及其与切向力的关系，摩擦力可分为全静摩擦力、非全静摩擦力及动摩擦力。

按摩擦物体表面情况，摩擦可分下列四种：

(1) 纯净摩擦　也称物理干摩擦，指在两物体表面上均无他种介质(吸附膜、化合物膜以及其它加入物)的摩擦。这种摩擦可在物体表面发生显著塑性变形时所裸露的纯净表面间产生。

(2) 干摩擦　指摩擦表面间没有任何润滑剂所发生的摩擦。

(3) 液体摩擦　是指两个物体的摩擦表面有一层连续的液体薄膜的摩擦，摩擦表面完全被液体介质层分开，如将气体介质也包括则称为流体摩擦。

(4) 混合摩擦　为中间形式的摩擦。特点是摩擦表面有一层很薄的介质或有部分介质存在。混合摩擦有三种：①边界摩擦，其摩擦表面由介质(油脂、固体等)膜隔开但又未全隔开。介质膜仅0.1μm厚或更薄，使之有与介质整体性质不同的特性；②半干摩擦，其摩擦表面上同时存在干摩擦和边界摩擦二种类型的摩擦；③半液体摩擦，其摩擦表面上同时存在液体摩擦和边界摩擦，或液体摩擦和干摩擦。

2. 磨损的分类

按摩擦表面发生的现象分为氧化磨损、热磨损(包括热分介磨损)、研磨磨损(也称磨粒磨损或机械磨损)、点蚀磨损等。

按摩擦表面破坏的原因分为粘着磨损、研磨磨损、分子-机械磨损、腐蚀磨损、接触疲劳磨损等。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

聚合物基摩擦复合材料的磨损主要表现为以下形式：

(1) 粘着磨损　一般聚合物的磨损都有粘着磨损，当对摩表面之一是聚合物时，由于局部过热而变软了的聚合物粘附于金属表面上，产生粘着磨损。粘着情况与两者的表面张力有关。当某些低表面张力的聚合物摩擦时(如聚四氟乙烯)，由于表面粘着性很低也可几乎没有粘着磨损，而是其它类型的磨损。

(2) 切削磨损　对摩两表面的较硬表面上的凸峰会压入较软材料内，滑动时将软材料刨削。聚合物比金属软，所以容易产生这种切削磨损。

(3) 磨粒磨损　当第三种物质(如尘粒、砂粒) 进入摩擦界面时，会擦伤摩擦表面而产生磨粒磨损。粒子嵌入较软的聚合物体时，这种磨损减轻。

(4) 疲劳磨损　疲劳是表面多次承受剪切力的结果，在摩擦时极大的应力往往集中在表面层以下的地方，当裂缝逐步扩大后会使表面层大片剥落。聚合物基复合材料的疲劳性能受聚合物基体与增强剂间界面粘结状况的影响很大。

三、聚合物基摩阻复合材料的摩擦特点

摩阻复合材料的使用要求主要是要有足够大及平稳的（或按要求变化)的摩擦系数，并且耐磨损；在工作时能吸收能量(消耗能量)，其表面接触点的温度总是在工作的瞬间升高，甚至升至1000°C 以上而又下降，总是处于变化的状态；相对摩擦速度可由大而小而停止（制动时)。这里主要是应力和热两者的反复作用，因而还存在耐疲劳的问题。

根据以上这种特点，讨论聚合物基摩阻复合材料的摩擦特点如下：

1. *摩擦力(以摩擦系数为表征的参数)*

摩擦产生的高温一般使聚合物基复合材料及金属对偶材料的表面结构都发生变化，这是必须考虑的特点之一。金属对偶材料的散热量远多于比导热性差的聚合物基复合材料。由聚合物基摩阻材料构成的火车制动用的闸瓦，工作时，一般金属对偶（即车轮

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

及与之相连的机构）要承担散发热量95～97%，金属对偶的表面温度在高速摩擦时也上升很快。一般要求金属对偶材料的表面温度不超过600℃，这对降低磨损是有利的。在聚合物基复合材料-金属对偶材料的摩擦副工作时，金属表面除了产生氧化膜外（四氧化三铁、三氧化二铁直至一氧化铁），还有金相组织的变化。据报导摩擦冷却速度的不同会在表层中得到淬火和回火的结构组织，且发生原子间的相互扩散，引起对偶材料中的碳及合金元素重新分配而形成一种特殊的结构，称为摩擦奥氏体（奥氏体-马氏体-碳化物），它与一般奥氏体相比，其硬度较高。

摩擦时聚合物基复合材料的表面情况是很复杂的，这里以聚合物基体、增强剂及所加的摩擦性能调节剂所组成的摩擦材料加以分析。

(1) 聚合物基体在分解温度以下，主要呈现塑弹性，而外力的作用也促使聚合物的聚集态向高弹态及粘流态转变，因为摩擦副工作时的应力方向是固定的，这就有利于这种转变。因此聚合物基体在分解温度以下的温度区域中的摩擦磨损机理主要考虑其塑弹性产生的粘着和变形，这也是粘着理论及分子-机械理论在这里的具体应用，即总的摩擦力(F)为两者摩擦力之和：

$$F = F_{粘着} + F_{变形} \tag{4-8}$$

这里的$F_{粘着}$按前述式(4-3)为：

$$F_{粘着} = A \cdot S \tag{4-9}$$

这里，A为接触点处剪切面积的总和；S为摩阻复合材料的剪切强度。

一般因为摩阻复合材料工作时表面层在瞬间升温极快，所以可以考虑表面层是塑性层，而次表面层是塑弹性层或弹性层。对于塑性层来讲可以应用前述的式(4-4)，即

$$\mu_{粘着} = \frac{S}{P_m} \tag{4-10}$$

这里的S是摩阻复合材料的平均剪切强度，而P_m为其流动压力。据报导：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\mu_{粘着} = K_1 \frac{E}{P\gamma} \operatorname{tg} \delta \qquad (4\text{-}11)$$

式中：K_1——由摩擦力确定的常数；

E——有效综合模量，为总应力与总变形之比（按正应力方向）；

P——外力；

γ——系数（取 0.2）；

$\operatorname{tg}\delta$——机械损失切向损耗角，$\operatorname{tg}\delta = \frac{E'}{E}$（其中 E' 为损耗模量，为与正应力成 90° 方向的总应力与总变形之比）。

而变形所产生的 $\mu_{变形}$ 为：

$$\mu_{变形} = K_2 \left(\frac{P}{E}\right)^n \operatorname{tg}\delta \qquad (4\text{-}12)$$

式中：K_2 为常数；n 为常数。

因此，总的摩擦系数为式(4-11)及(4-12)两式之和，即

$$\mu = K_1 \frac{E}{P\gamma} \operatorname{tg}\delta + K_2\left(\frac{P}{E}\right)^n \operatorname{tg}\delta \qquad (4\text{-}13)$$

(2) 有机聚合物基体分解区域有：①产生的小分子物造成各种混合摩擦。其中有气体介质产生；有气体被金属表面吸附而形成气体膜，此膜又在压力下不断破坏，有些较大分子的分解物则形成液体膜，液体膜在不断形成及破坏的过程中；②逐步形成的分解残余膜及未分解层组成的摩擦界面仍保持一定的摩擦性能。值得注意的是，这种分解反应与聚合物一般的分解条件有下列不同：(a)在方向固定面经常变化的应力作用下，这种应力对聚合物聚集态的改变、定向及刨削时产生游离基发生进一步作用都有关系；(b) 在高温-降温-高温的反复作用下，特别是在瞬时高温作用下；(c)摩擦副工作时表面一般是处于缺氧情况，而摩擦副分开不工作时一般是暴露在空气中的；(d) 反复作用时的疲劳作用，特别对聚合物与其它添加物间界面的作用；(e) 最终分解物可形成碳微粒在界面中存在。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(3) 增强材料产生的摩擦系数一般视作为干摩擦对材料形成摩擦力的贡献。如石棉的摩擦系数一般是 0.4～0.7，随着在450～710℃ 范围中水分的脱出，处于不稳定状态，在 710℃ 以上还有相转变存在。又如碳纤维就比较稳定，在一般摩擦温度范围中可保持在 0.11～0.13 之间。

(4) 摩阻复合材料中加有多种摩擦性能调节剂，有无机填料、有机摩擦粉及金属等。这些调节剂都有其一定的摩擦特性。以无机填料来讲，由于铸铁对偶材料的莫氏硬度是4～5，填料的硬度不同其摩擦作用也不一样。图 4-3 示出了硬度不同的填料对金属对偶的作用。从图中可知，摩擦力 $F=A\cdot S$ 按式(4-3) 来分析也是不一样的。实际上填料的作用不但和硬度有关，还和它的结晶形态、相变化等有关。

图 4-3 硬度不同的填料对金属对偶的作用

(a) 硬度较低填料的作用； (b) 硬度较高填料的作用

1—金属； 2—填料比金属稍硬 (A 较小)；

3—填料比金属硬得多 (A 较大)

上面这些分析是将各组分单独考虑的，实际还有压力、温度作用的相互影响和物理化学作用，因此还要复杂得多。

2. 磨损

聚合物基摩阻复合材料的磨损机理在一般情况下是由粘着的剪切、机械刨削等因素决定的，而在高温下，基体的分解成为磨损的主要原因。此外，由于其摩擦力的产生是由多种因素所决定，所以影响磨损的因素也是多方面的。

有人将磨损直接与使用条件联系起来进行研究，如酚醛树脂为粘合剂的摩阻复合材料在 SAEJ 661 a 摩擦试验机上进行研究，可得出下列关系：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\Delta W = \alpha P^{a} V^{b} t^{c} \tag{4-14}$$

式中：ΔW——磨损量；

P——正压力；

V——滑动速度；

t——摩擦时间；

α、a、b、c——常数。

α、a、b、c 是由材料种类的不同及大气条件下决定的常数。摩擦面温度小于 232℃ 时，a 是一定的。霍姆提出，$a=b=c=1$在许多摩擦材料的试验中是符合的。在对 232～300℃ 时的研究表明情况较复杂，式(4-14)可改写为：

$$\Delta W = \beta P^{a} V^{b} t e^{-E/RT} \tag{4-15}$$

式中：β 为常数；E 是摩擦材料产生磨损的活化能（E 值与酚醛树脂热分解反应的初级活化能值相接近）；R 为气体通用常数；T 为绝对温度。很明显，研究者是把式(4-14)与物理化学中测定活化能的阿累尼乌斯公式 $k=Ae^{-E/RT}$（式中 k 为反应速度常数，A 为经验常数）连系起来考虑的。这也说明高温对聚合物基体的分解反应对磨损的重要意义。当然，作为聚合物为基体的材料来讲，热老化、疲劳对材料磨损的影响也是不容忽视的。

从以上讨论可见，聚合物基摩阻复合材料的摩擦磨损是复杂的物理化学过程，影响因素很多。要在多种使用条件变化下提供较高而稳定的摩擦系数并能耐磨损及具备各种使用性能的材料必须是一个多组分的复合材料。经过大半个世纪的发展，聚合物基摩阻材料已经形成这样一个三元复合材料的结构，即聚合物基体、增强剂及多组分摩擦性能调节剂。这正是上述摩擦机理所产生的综合摩擦性能的具体体现。而研究这类材料的性能也必须以其结构组成所呈现的摩擦机理及相互的作用来考虑。

四、聚合物基减摩复合材料的摩擦特点

减摩复合材料的使用要求主要是①摩擦系数尽可能小；②耐磨损；③符合工作时的其它要求，如强度、耐热性等。从摩擦系数这个要求来讲正好与上面讲的摩阻复合材料的要求是相反的，因

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

此可以同样运用上面对摩阻复合材料摩擦特点的各种分析，但是出发点是如何减少其摩擦系数。

对聚合物基减摩复合材料来讲，有一个重要的参数，就是 Pv 值(10^5Pa·m/s)，对一定的材料在用作轴承时都有一定的 Pv 极限值。这里 P 是作用于轴承的单位压力，v 是轴承的转动速度。实际上 Pv 值在不同使用情况时是有变化的。

1. 滑动速度

例如四种聚合物的 Pv 极限值随着滑动速度的变化而变化，见表 4-2。

表 4-2 Pv 值随滑动速度的变化

材料名称	Pv 值(10^5Pa)		
	0.051(m/s)	0.51(m/s)	5.1(m/s)
聚甲醛	1.41	1.26	<0.9
尼龙	1.08	0.90	<0.9
氯化聚醚	1.08	0.72	/
聚四氟乙烯	0.43	0.64	0.89

由上表可见，一般聚合物的 Pv 极限值随滑动速度的增加而有所降低，但聚四氟乙烯例外。

2. 润滑状态

Pv 值与润滑状态的关系极大。以聚酰胺来讲：

(1) 当工作时($Pv<1$)，聚酰胺轴承可不必润滑，但装配时要涂一次较多的润滑脂；

(2) 如轴承定期加润滑脂润滑，Pv 可 ≥ 1；

(3) 在始终存在润滑脂润滑时，轴承的 Pv 可 ≥ 10；

(4) 在循环润滑或浸在油中使用时，轴承的 Pv 可增加至 36 以上。

又如纯聚甲醛在一般情况下 Pv 值仅为 1.26，经过改性后可达 2.8 或更高，而在滴油润滑情况下可达 36。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

3. Pv 值与材料使用时的环境温度的关系

温度愈高则允许的 Pv 值愈小。

实验还证明了以下两个情况：

(1) 对多数聚合物来讲，速度 v 较压力 P 起更大作用，因此其 Pv 值 K 更好的表示方法要作适当的修正，修正后的值 (K) 为：

$$K = Pv^{a}$$

一般聚合物的 a 都比 1 大一些，大得愈多说明对速度愈敏感，也有小于 1 的。试验结果，聚酰胺的 a 值为 1.47，聚甲醛为 1.20，而聚四氟乙烯则比 1 小。

(2) 各种聚合物减摩复合材料还有各自的极限 P 值和极限 v 值，也就是说，即使 Pv 值未超过规定，但 P 和 v 值单项超过允许值后，使用效果也不好，此时摩擦系数增加磨损亦加快。

第二节 聚合物基摩阻复合材料

一、概述[3]

摩阻复合材料是一类以高摩擦系数为特征的复合材料，在现代机械运动工件的传动及控制中(包括制动、转向、调速、传动、控制张力等)是必不可少的材料。图 4-4 为这类材料的典型产品。作为一种与工件运行及安全密切相关的消耗性材料，各国对其质量控制及延长使用寿命都十分注意。按照国内外生产及科研工作的情况，一般可将摩阻复合材料分为以下五大类：

(a) 制动摩擦片 (b) 离合器摩擦片

图 4-4 以摩阻复合材料制成的产品

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

1. 聚合物基石棉纤维增强摩阻材料

一般通用的可在250℃以下使用，含有机聚合物达50～60%(容积比)，密度1.6～1.8，由有机聚合物、石棉纤维及填料(包括有机摩擦粉)等组成。此类摩阻材料的特点是摩擦系数较高，一般情况下使用寿命亦较长，强度较高、硬度较低、可压缩性大。如使用温度较高(>250℃)则组成中有机聚合物用量大为减少(一般在20%以下)；采用更多种类的摩擦性能调节剂，密度2.2～2.8，使用温度可达540℃或更高(指表面摩擦温度)，如应用在重型卡车、频繁制动及传动的场合、高速汽车、比赛汽车。类似的材料在含多量金属碎屑、丝或粉时用于飞机的一般鼓式制动器或一些盘式制动器中。

2. 聚合物基非石棉纤维增强摩阻材料

近年来发展的聚合物基非石棉纤维增强摩阻材料采用的纤维有：矿物纤维、玻璃纤维、金属纤维、碳纤维、有机纤维等或采用二种或二种以上混杂使用。

我国早在六十年代就在有些地区采用玻璃纤维代替部分或全部石棉制造摩阻材料。

半金属基摩阻材料在五十年代已出现，采用大量金属粉或屑、丝，目前已作为非石棉摩阻材料之一，如美国专利3，973，394采用15%的铁粉；3，856，120加入15%的钢纤维，钢纤维增强摩阻材料还存在易生锈及界面热应力大的问题而仍在改进中。最近报导一种半金属基的碳纤维与金属纤维混用材料，其配方为：20%酚醛树脂、15%钢纤维、20%碳、9%碳纤维、21%无机填料、15%有机摩擦粉。摩擦系数0.31。聚芳酰胺(Kevlar)增强的亦在发展中。

当前亦有在研究无纤维型摩阻材料，很可能发展为今后的新型摩阻材料。

3. 金属陶瓷摩阻材料

采用粉末冶金工艺制成的铁基、铜基金属陶瓷材料可用于更高的使用温度，其价格较高，材料使用时噪音较大及工艺亦较复杂，因此限制了其应用。一般用于一些高速飞机、特殊机械结构中

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（如湿式离合器等）。

4. 半金属摩阻材料

它是介于前述第1、2种与第3种之间的材料，一般采用高组分的铁及石墨（有的典型配方中用量高至一半以上）。它比1、2种摩阻材料有更多金属组分，但又不象第3种金属陶瓷摩阻材料那样以粉末冶金工艺烧结在一起，而是以聚合物为基体粘结在一起的。这是一类近年来发展很快的摩阻材料，可在260～540°C温度下使用，用于较高负荷的场合，已大量用于制动力需要十分平稳的火车闸瓦中，有高速列车用的高摩擦系数闸瓦及一般列车用的中摩擦系数闸瓦（代替铸铁闸瓦）两种。它的热传导性好，但可压缩性较差。

5. 碳-碳摩阻材料

它是以聚合物为基体碳纤维（或织物）增强的材料经碳化处理后制成的碳-碳摩阻材料，具有高度稳定的摩擦系数及很小的磨损、良好的热传导性及耐热性所致的高吸收功率。碳-碳摩阻材料已成为一种新型的制动器材料。近年来广泛用于飞机、汽车的盘式制动器中。

除以上五类外还有无机材料（陶瓷摩阻材料）、电磁摩阻材料等，就不一一类举了。

以上五大类中除第三类金属陶瓷摩阻材料外，其它四类都是以聚合物为基体的，都是我们要讨论的聚合物基摩阻复合材料。

二、应用要求

按照国内外的标准及使用要求，归纳起来对摩阻材料的要求有以下几点。

1. 符合要求的摩擦系数

这方面的要求可以从不同使用角度作出规定，而现代石棉摩擦材料在摩擦系数上的标志是：

(1) 在一定温度(t)及速度(v)范围内，摩擦系数有一定的数值。符合一定的$\mu-t$（摩擦系数-温度）及$\mu-v$（摩擦系数-速度）曲线的规定。例如汽车、拖拉机摩擦片一般要求0.35～0.50，火

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

车闸瓦(中摩擦系数) 要求 0.15～0.25 等。有的要求制动初期 μ 要大，有的要求制动后期 μ 要大，有的要求平稳，传动用离合器的摩阻材料则要求静摩擦系数与动摩擦系数间差别小。因此一般都有一定的 $\mu-t$ 及 $\mu-v$ 曲线的规定。例如图 4-5 为一种高温摩阻材料的 $\mu-t$ 曲线，图中曲线一根为上限，一根为下限，实际测定所得 μ 值要求在此两根曲线中间的范围内。

图 4-5 高温摩阻材料的 $\mu-t$ 曲线

也可采用制动力矩与时间的关系曲线来衡量这方面的性能(见图 4-6)。按照在制动力矩试验台上的测试结果，可以测定其最大力矩($M_{最大}$)、最小力矩($M_{最小}$)，并计算其稳定性及波动度：

$$稳定性=\frac{M_{平均}}{M_{最大}};\quad 波动度=\frac{M_{最小}}{M_{最大}}$$

一般在力矩试验中还能测出制动一次所需的时间、磨损量及滑行距离。

图 4-6 制动力矩与时间的关系

1—$M_{最小}$; 2—$M_{平均}$; 3—$M_{最大}$

图 4-7 为一种通用摩阻材料的 $\mu-t$ 及 $\mu-v$ 曲线图，从图中可以看出，在允许使用的温度及速度范围内，要求摩擦系数变化

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

小。近年来更要求当施加压力变化时，μ 的变化亦要小。

(2) 不但干摩擦 μ 要符合要求，而且在有水、油等的情况时仍有一定数值的 μ。

图 4-7 一种通用摩阻材料的 μ-t 及 μ-v 曲线

(3) 在使用中 μ 要有抗"热衰退"性及有合适的"恢复性"，由于温度升高引起摩擦系数急剧降低的现象叫做"热衰退"，所以一般规定有最高使用温度。摩阻材料在使用时，表面摩擦温度可在瞬间急剧上升甚至超过规定限度，因此要求"热衰退"后的摩阻材料有合适的"恢复性"(μ 恢复至正常值)。

(4) 良好的磨合性能。接触面是产生摩擦力的决定因素之一，摩阻材料的良好贴合性是由其合适的变形能力保证的，因此往往规定达到一定的挠度或要求达到一定的模量（如火车闸瓦曾提出以 10^6Pa 为好)，或者简单的提出硬度的要求。

2. 有大的单位面积吸收功率及低的磨损量

单位面积吸收功率是衡量摩擦性能的另一标准。可以计算如下：

运动部件的动能为：

$$\frac{1}{2}\cdot\frac{W}{g}\cdot v^2 \tag{4-15}$$

单位面积的吸收功率则是：

$$F=\frac{1}{2}\cdot\frac{W}{g}\cdot v^2\cdot\frac{1}{A}\cdot\frac{1}{t}\times 0.01333\times 10^4$$

式中：F——单位面积吸收功率(735 W/m²)；

W——运动部件重；

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

g——重力加速度(m/s²)；

t——制动时间(s)；

v——制动初速度(m/s)；

A——摩阻材料所制成摩擦片的摩擦面积(m²)。

前已叙及，常温下聚合物基摩阻材料引起磨损的主要原因，是由硬质材料的凸出点在剪切强度较低的摩阻材料表面上起刨削作用引起的。这里剪切强度是个很重要的因素。在表面瞬时高温的作用下，基体的热分解，特别是一些高温工作下的聚合物基摩阻材料，其磨损的主要原因在此。这里涉及基体的热分解温度提高的问题。如何兼顾既有好的贴合性（分子要柔软）又要分解温度高（分子要刚性）和分解后残留物仍保持有一定的摩擦性能和强度，这是需要解决的问题。

3．机械强度

摩阻材料应用时，从表面至结构内部沿厚度方向的温度梯度很大。除对摩擦表面要求有良好的耐分解性及高温剪切强度等要求外，摩阻材料在常温时要有良好的结构强度，以保证整个制品装配、使用的坚固度及铆钉连接底板的固结强度。而且还要求在200～300°C时，也保持一定的强度要求。

对常温时的机械强度，有的国家规定一定的抗压强度要求，有的对剪切、弯曲、拉伸强度规定一种或几种。剪切在国外规定也是个参考数值，主要是看摩擦性能合格与否。如剪切强度的规定有的型号只是91.5×10^5Pa，有的略大一些如119、140、98×10^5Pa等，也有高至$400\sim800\times10^5$Pa的，所以还是只作参考的。从国外样品看，一般摩阻材料冲击强度都在0.65～0.9J/m²。

4．噪音

这一点对使用单位和环境来讲很重要。噪音的原因很复杂，与摩阻材料、制动或传动机构及使用条件等都有关系。现在一般公认的是摩阻材料的硬度不能过高，避免在摩擦时发生振动。国外样品实测硬度大都在布氏硬度值11～25之间。

5．其他要求

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

如不允许腐蚀紧固摩阻材料制品用的铆钉（由控制材料内的腐蚀因素如Cl^-量来保证）；不允许严重损伤对偶金属材料；不允许产生金属带嵌在摩阻材料内或摩阻材料粘附在对偶金属上的现象。

摩阻材料的导热系数也很重要，国外聚合物基石棉增强摩阻材料的导热系数一般为0.55～0.97 W/cm·℃。以玻璃纤维代石棉的非石棉型一般在0.35～0.47W/m²·℃。

图4-8 一些摩阻材料的热失重曲线

曲线1～4-分别为美、日、英、联邦德国的摩阻材料；
曲线5～6-国产的摩阻材料

摩阻材料在高温时的分解速度也很重要，从图4-8中可看到，我们收集的四种国外样品及二种国内样品（都是大量生产的）的热失重情况。这些样品在350°～400°C的热失重大致为10～15%，曲线在某些温度产生增重现象是某些基团热氧化的结果。

三、摩阻材料的结构组成

前已述及，聚合物基摩阻材料是由聚合物基体、增强纤维（石

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

棉或玻璃纤维、钢纤维、碳纤维等非石棉增强纤维)与摩擦性能调节剂三部分构成。摩阻材料的结构合理与否涉及以下问题：

(1) 纤维的充分分散利用及取向；

(2) 有机基体的结构；

(3) 摩擦性能剂的最优组合及配比；

(4) 整个材料的配比；

(5) 增强纤维与基体、填料等摩擦性能调节剂与基体间的界面结合；

(6) 加工成型工艺。

下面概述一下三个组分(详细的叙述在以后各节中进行)：

1. 聚合物基体

国外在较低温度使用的摩阻材料中采用一些聚酯树脂（材料使用温度小于150℃)、环氧树脂(材料使用温度小于300℃)，但用量不多，大量使用的是酚醛改性树脂，改性的目的是增加酚醛树脂的耐热性、改进其脆性及增强共混效果，并在高温分解后仍能维持一定的强度。从这一点来讲，有的适当采用一些耐高温的非酚醛类型的聚合物，如采用聚芳酯(最简单如聚对羟基苯甲酸聚酯)、聚酰亚胺、聚芳酰胺等。酚醛树脂的改性物中较多使用油脂及腰果壳油，亦有采用硼酚醛。其他使用的聚合物为二甲苯甲醛、芳烷基醚树脂、三聚氰胺甲醛树脂、呋喃树脂、聚酚醚树脂等。

从整个基体的合适模量即贴合性的保证来看，在树脂中加入一些橡胶进行共混是有好处的。随着各种"高分子合金"及共混技术的发展，摩擦材料的基体已日趋采用树脂和橡胶共混的方法来达到用得较多的橡胶是丁苯和丁腈橡胶。

2. 增强材料

石棉仍作为摩阻材料的增强剂，不过比较强调如何减少石棉的配比。目前欧美及日本等国已提出限制及定期禁止摩阻材料中使用石棉作为增强剂，大力发展非石棉型摩阻材料。采用石棉以外的增强剂有：天然矿吹炼成的矿物纤维、钢纤维、玻璃纤维、碳纤维、有机纤维等。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

石棉在摩阻材料中一般不用偶联剂等表面处理剂，可能是因为石棉表面的高度极性与一般热固性树脂易于浸渍之故，但在热塑性聚合物的石棉增强建筑材料中，有采用表面处理剂的方法。湿法成纱的发展促使石棉采用阴离子表面剂来处理，也有的采用湿法纺制石棉线后再制成摩阻材料的方法。其他纤维在使用时的表面处理技术是很重要的。

3. 摩擦性能调节剂

摩阻材料的摩擦性能是由表面结构综合呈现的宏观表面性能，因此除了增强材料和有机基体所呈现的摩擦性能以外，不足之处往往依靠各种摩擦性能调节剂来弥补。摩阻材料的预期摩擦效果、磨损的减少，提高恢复性、改善热衰退及噪音和有水、油时的摩阻效率的保持等，都和摩擦性能调节剂的加入及用量有关。国外一些摩阻材料生产公司都有自己的摩擦性能调节剂系列来满足各种要求。下面分别作一概述。

(1) 无机填料　普通采用莫氏硬度2～9的各种天然矿石、合成氧化物及盐类。其中有：陶土、高岭土、云母、碳酸镁、硅藻土、硫酸钡(包括重晶石)、氧化钡、三氧化二铝(包括铝矾土)、硅石、氧化铬、氧化锑、碳化硅、氧化亚铜、硫化铅、碳酸钙、氧化锌、硫化铁、磷化铁、二硫化钼、氧化铜、氧化铅、硫酸铅、二氧化钛(包括金红石)，二氧化锰、氟化钙、碘化亚铜、铁矿石、蛭石等。

(2) 有机摩擦粉　除了早年使用的碳素、石墨等(现在还在某些配方中应用，使摩擦系数稳定)以外，还发展有橡胶粉、腰果壳油改性树脂粉等。专利上报导的还很多，如芳烷基醚摩擦粉、聚烯烃、氟聚合物等。

(3) 金属　主要是改善导热性减少磨损及高温摩擦系数稳定性，有人认为在表面层的某些金属碎屑，当摩擦温度接近其熔点时，金属的熔融涂层对摩擦表面起一定的增强及高温摩擦作用。采用的形式有金属粉、金属屑、丝状物等；采用的金属种类有铁、铜、黄铜、锌、铝、铸铁、铅等。

四、摩阻材料及其制品的制造工艺概述

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 4-9 摩阻材料及其制品的制造工艺

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

通用的制造工艺如图4-9所示。主要是采用改性酚醛树脂及与橡胶共混的基体生产方法。

从国内外生产工艺的调查来看，由于摩阻材料所用的聚合物基体除改性酚醛树脂外，还有多种多样；采用增强剂的品种及形式很多，有的还要经过表面处理；又要加以多种摩擦性能调节剂，所制造的制品的要求及规格亦有各自不同的规定；因此除了上述的通用制造工艺外，还有各种不同的生产工艺，例如：

(1) 将极短的石棉用类似造纸的方法制成加有树脂、填料的纸板，再热压成型；

(2) 采用以橡胶为主的基体，利用橡胶制品的方法加工成型，如：挤出成带形、滚压成片再切割成带等；

(3) 湿法混料后挤压成块，经干燥，然后热压成型；

(4) 干法混料后预压成坯型，然后热压成型；

(5) 热固性注射成型工艺；

(6) 冷压成型低压固化工艺；

(7) 干法混料时加少量水的半干法工艺；

(8) 挤出或滚压成带后在常压固化成型。

五、摩阻材料对聚合物基体的要求及其结构

摩阻材料对基体的要求是多方面的[4]：

(1) 采用少量基体能将所有组成粘结在一起，并在材料各组成物间形成良好的界面；

(2) 按照前面所述的摩擦的"粘着理论"，要求基体有比较小的模量及合适的剪切强度；

(3) 在应用时有良好的摩擦系数，并在各种工况下尽可能稳定，即在材料所处的温度、压力、速度变化时摩擦系数附合要求；

(4) 磨损要小；

(5) 有足够的常温机械强度；

(6) 作为次摩擦层(受摩擦表面层摩擦热的影响层次)时要求的耐热性、耐老化性及高温强度；

(7) 良好的应力传递性能；

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(8) 比较高的热传导能力；

(9) 耐大气性；

(10) 对金属的无腐蚀性及对对偶材料的无损伤性；

(11) 摩擦时的振动吸收性，无噪音；

(12) 被油、水污染后保持一定的摩擦性能。

能满足以上全部要求的基体是难以找到的，按照目前用于各类摩阻材料的聚合物的性能来看，以上的第(1)、(2)、(3)、(5)、(6)、(7)、(10)、(11)各点都比较容易满足，经共混后的基体则更有利，特别是合适的模量及在一定工况范围下适应各种使用情况的能力。其不足之处可以用增强剂及性能调节剂来弥补。但是聚合物在耐热性、耐分解性上毕竟不如金属及无机陶瓷基体，当摩擦表面的速度很高及单位面积吸收能量过大时，所形成的高温会使聚合物明显地分解，使材料的摩擦性能发生热衰退现象及增大磨耗，甚至剥落破坏，这些已成为聚合物基体进一步应用的主要问题。因此，作为一个摩阻材料中的基体，对聚合物必须着重考虑以下四个问题：

(1) 合适的模量：合适的模量可以保证在摩擦时有较大的实际接触面积，而且使摩擦偶在工作时稳定而不易产生振动；

(2) 足够的耐热性：对次摩擦层来讲，材料在200～300℃时要有足够的强度，这是摩擦表面工作的良好基础；

(3) 足够的耐分解性：要求分解温度高一些。通用摩阻材料中的聚合物一般分解温度转折点在300～400℃之间，如果能把这个温度提高100℃甚至200℃，将使材料性能提高一个幅度。还要求分解速率要缓和，不能过快，各国样品测试结果，其350～400℃的热分重大致为10～15%，超过此值易引起显著的热衰退现象。如果把350～400℃的热失重值降至5%以下，而在500～600℃或更高温度下的失重降低至20%以下，将使材料性能提高一个幅度。

(4) 分解后的残留物有一定的摩擦性能：理论研究和实践都已证明，聚合物基摩阻材料的摩擦工作层在到达一定温度后，实际

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

上是一个分解层，因此分解后的残留物摩擦特性对这类材料的应用性能有特殊意义。

在本节中我们将根据以上的分析来综述讨论以下四个问题。

1. 从结构及合成方法上提高热固性聚合物的耐热性及耐分解性

目前酚醛类树脂仍不失为聚合物基摩阻材料的通用基体。为了改进其模量及残留物性质，目前普遍采用改性的方法。例如腰果壳油改性酚醛树脂在一定使用条件下可较好地满足要求。具体内容将在摩阻材料所用酚醛树脂的改性一节作详细叙述。

对热固性聚合物来讲，其耐热性的提高主要是如何提高高分子链的刚性以抵御热运动，而耐分解性的提高是如为何提高键能以抵御热分解。所以根本问题是聚合物的结构。下面举例说明。

(1) 硼酚醛 B—O 的键能很高(774 kJ 键)，因此将硼引入酚醛树脂后，它的热分解温度提高至 460°C 以上，分解结束，温度从 600°C 增加至 780°C，而且还有 6% 的残留物。国内已合成双酚 A 型酚醛树脂并已试用于非石棉增强型摩阻材料中，效果是令人满意的。

(2) 钼酚醛：以氧化钼、氯化钼等与苯酚、甲醛反应可以将钼引入酚醛树脂结构中去。当钼含量为 10% 时，可使热分解温度提高至 560°C，700°C 失重仅 41.90%。

(3) 用芳烷基卤化物(或醚)与甲酚制得的聚酚醚树脂，由于结构比较规整(见下面的结构式)，热分解温度可达 400°C 左右，失重 10% 温度超过 430°C，而酚醛树脂失重 15% 温度为 376°C。

2. 共混基体的作用

采用共混基体(橡胶与树脂共混)是解决摩阻材料兼顾高耐热性、高分解温度和较低模量的有效方法，常用的是以少量橡胶(5～20%)为分散相，分散在硬质树脂的连续相中。在采用分解温度高达 400°C 或 500°C 以上的树脂时，必须充分考虑采用共混基体，发挥共混基体的作用。这种共混基体与原来未共混树脂母体在性能上的比较列于 表 4-3。从表上可见共混体呈现的性能对于摩阻材

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

料是很有利的。

共混过程中的二个关键步骤是二相混和以及成型过程的一相析出。亦是树脂和橡胶相容、共混在一起，然后再使橡胶在树脂连续相中析出微粒分布的分散相的过程。在下一节中还要较系统的叙述这些问题。

表 4-3 共混基体与未共混树脂母体性能比较

性能	树脂母体	共混基体
冲击强度	较小	成倍或成十倍增长
断裂伸长率	较小	明显增大
断裂功	较小	明显增大
模量	大	小
抗张强度	大	小
透明度	大	小
熔体流动性	大	小
耐热性及耐分解性	共混体中母体的耐热、耐分解性未变	

3. 重新估价热塑性聚合物及橡胶在摩阻材料中的作用

前已叙，摩阻材料中的聚合物除了耐热性的要求外，很重要的是其耐分解性及残留物特点。这与一般通用聚合物、工程使用的结构或耐热聚合物的要求是有所不同的。随着热塑性聚合物及橡胶耐热性的提高，不少品种已经可以胜任次摩擦层300°C的耐热性要求，而不少品种的耐分解性是很好的。有的在高温时会进一步交联，有的在分解的同时发生结构环化，这些都有利于提高摩擦表面层的性能，而且热塑性聚合物及橡胶在 200～300°C 时还有十分合适的模量及良好的贴合性。凡此种种，目前面临一个重新估价热塑性聚合物及橡胶在摩阻材料中作用的问题，事实上近年来不少专利已开始这方面的应用。下面举例说明。

(1) 一些热塑性聚合物由于它们是线型高分子化合物，熔点并不高，但是由于其结构比较规整，键能亦较高，因此还比较耐分

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

解。例如聚乙烯是不耐热的，一般只能在70～80°C间使用，经过加填料后可提高至130～180°C，但其半分解温度（将聚合物在真空中加热30 min损失50%重量的温度）高达414°C，比塑料王聚四氟乙烯的半分解温度509°C低不了太多。聚乙烯醇也有类似情况。以上二者都曾少量用于摩阻材料并证明其性能还是可以的，而贴合性则明显改善。我们在采用热固性聚合物时常常感到热分解温度高的树脂会因为不易形成分解后的摩擦面而感到初期摩擦性能不稳定、贴合不好，但在使用上述例子的摩擦片时这些情况有所改善。有些国家曾对聚丁二烯用于摩阻材料做了不少工作，证明亦是比较耐分解的。聚丁二烯的半分解温度比聚乙烯稍低，为407°C，但是它在高温时形成的环形结构是很理想的。我国一些学者也已阐明在酚醛树脂、顺丁胶、丁腈胶的摩阻材料体系中在表面摩擦层存在交联及环化作用。

（2）近年来人们已经充分掌握热塑性聚合物提高耐热性的途径，并作了不少有成效的探索。人们早就观察到有机化学中的$(C_6H_4)_n$中的n等于2时，熔点为70°C，n等于3时升高至213°C，而$n=7$时熔点达600°C。上述情况说明在聚合物分子链主链中引入苯环对提高耐热性的作用。

近年来出现了许多有用的主链含苯环的聚合物，如：

以上六个聚合物分子结构的共同特点是：两个苯环间有三个单键存在，对刚性有一定影响，但熔点已提高至450～550°C。第

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

①种是对二甲苯氧化偶合生成，在此基础上发展了全氟取代的衍生物；硬度比聚四氟乙烯要高；第②种的耐热性比聚甲醛要好得多；第③种尚未具体化；第④种是全芳族的聚酯，耐热性大大高于通用聚酯；第⑤种是全芳族聚酰胺。④及⑤两种在摩阻材料中已有应用。

如把两个苯环间的单键数减至两个，耐热性可更高，如：

①

②

③

④

⑤

⑥

上面六种除第⑥种聚砜外，熔点达550～560°C。其中有的已有应用，如第①种和第②种。

如把两个芳环间只用一个单键联结还可增加耐热性，如：

①

聚酰亚胺

②

聚苯并咪唑

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

③

聚恶二唑

上述三种熔点达650～750°C，都很难成型应用。通常都是使其杂环先部分闭环，在保持一定的流动性下成型。然后再热处理使之充分闭环。以上第①种已用于摩阻材料中，有的与热固性树脂并用，也有单独用聚酰亚胺的，效果良好。

(3) 耐热聚合物在通常情况下为线型结构，不少品种可以通过交联剂的加入使之转变为热固性的体型结构。这种性质对摩阻材料来讲是非常有利的，如交联聚酰亚胺、聚苯硫醚等。以聚苯硫醚为例，如用高锰酸钾使之交联，可使开始分解温度从402°C提高至420°C，半分解温度自553°C提高至592°C，而分解终了温度也自660°C提高至743°C。

4. 摩擦热的利用

摩阻材料应用时，利用摩擦热形成二次粘合物早有报导，近年的进展是利用摩擦热来使聚合物形成二次的粘合物。上面已谈到热塑性的线型结构聚合物在受热后，可进一步交联、环化，都将形成新的粘合物，并具有更好的耐热性和耐分解性。

这里谈一下最简单的聚芳酯在摩阻材料中的应用。羟基苯甲酸制备聚合物能在300°C长期使用，完全可以满足次摩擦层的耐热性要求，而它几乎没有熔点，分解温度高达500°C以上，分解速率慢，而且在分解时形成环化产物也有利于摩擦，已经成为有希望制成耐特殊高温的聚合物基摩阻材料。例如：采用对羟基苯甲酸与碳酸二苯酯即可制得聚芳酯，其反应式为：

生成物的热分解温度为500～530°C，在400°C加热一小时的失重仅1%左右，比目前所用的热固性树脂要好得多。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 4-4 通用摩阻材料用酚醛树脂

类别	状态	树脂成分	应用
直链型酚醛树脂	粉末	二步法树脂中加5～10%固化剂	干法生产摩阻材料及其制品
	液态	一步法树脂的乙醇溶液	湿法生产摩阻材料
甲酚树脂	粉末	加5～10%固化剂的甲酚二步法树脂	干法用，耐热性较好
	液态	一步法树脂的乙醇溶液	湿法用，耐热性较好
腰果壳油改性树脂	粉末	加5～10%固化剂的二步法树脂	干法用，耐热性、摩擦系数高
	液态	酸作用下改性，溶于甲苯，加少量固化剂	湿法用，适合与合成橡胶共混使用
油改性树脂	粉末	二步法树脂，加固化剂5～10%	干法用，耐热性、摩擦系数高
	液态	二步法树脂与干性油反应并溶于溶剂的树脂	湿法用，适合于合成橡胶共混使用
一步法粉末树脂	粉末	一步法树脂的粉末	干法用，硬度低，热稳定性好
三聚氰胺改性树脂	粉末	三聚氰胺、苯酚、甲醛在碱性介质反应，用六次甲基四胺等固化剂固化	干法，热稳定性好
	液态	同上，液态树脂，用甲醇、甲苯为溶剂	湿法用

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

此外，将有机聚合物无机化，在高温下形成以无机为主的粘合物或残留物也是十分有希望的途径，这里就不一一讨论了。

六、摩阻材料中现用聚合物概述[5~7]

目前国内外在摩阻材料中所用的聚合物主要是酚醛树脂及其改性物，也用到一些其他树脂。

酚醛树脂及其改性物能较好地满足上节所提的要求。随着使用条件的提高，对树脂的要求也愈来愈高，这就促使进一步改进树脂结构及发展新型树脂。

日本用于通用摩阻材料的酚醛树脂有六种(见表 4-4)。

美国一般采用耐热的酚醛树脂，近年还有采用无机粘合剂的。美国专利 3438917 采用苯酚异丁醛缩合物制造摩擦元件；3624234 用无机粘合物制汽车用制动片及离合器片，粘合剂由氢氧化锂改性的二氧化硅溶胶即多硅酸锂及少量的半无机或有机型硅酮酸盐添加剂制成；3629195用三个羟基乙基异三聚氰酸盐反应的腰果壳油；3725334 是酚树脂异氰酸盐三聚化合产品及含有上述物质的材料；3766130 是含氟碳颗粒的摩擦片；3845008 是含沥青的制动片；3003980 是环氧基摩擦材料。

英国较多采用腰果壳油改性酚醛树脂。近年专利所用树脂比较广泛，如英国专利 1405883 用不饱和聚酯树脂制摩阻材料，采用顺丁烯二酸、反丁烯二酸和环氧乙烷或环氧丙烷的双酚 A 型不饱和聚酯；1073918 采用糠醛树脂复合物；1084902 采用聚酰亚胺树脂粘结的摩阻材料；1096842、1131549、1217357、1267370 是采用酚醛、酚醛改性及橡胶改性的二步法酚醛树脂的摩阻材料；11337-26 是新型能硫化的有机聚硅氧烷的摩阻材料；1137396 为热塑性摩擦和磨蚀复合物；1350581 是加有硅酸钠的芳烷基醚树脂制造的摩擦材料；芳烷基醚树脂是由芳烷基醚及过量摩尔的酚或对甲酚、对苯基苯酚、二苯氧基丙烷等制成；1323116 是湿法化学开松石棉制摩阻材料，除采用酚醛树脂及橡胶乳胶为粘合剂外，还加入聚四氟乙烯、水玻璃等；1315605 所述摩阻材料除用改性酚醛外(改性酚醛包括甲酚改性、腰果壳油改性、油改性、三聚氰胺改

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

性、环氧改性、呋喃改性、丙烯改性及橡胶改性），还加入丙烯酰胺及其衍生物，如甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-甲氧基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、氮基三甲基丙烯酰胺及其单聚或共聚物等；1389172是有良好的金属粘着性和耐热性的苯胺酚醛树脂-丁腈橡胶组成的摩阻材料、1439797是以偏硼酸盐改善酚醛树脂性能的摩阻材料；1474753介绍是采用含氮和硼的热固性树脂的摩阻材料；1477606介绍有丁苯、丁腈橡胶和亚胺的酚醛树脂的摩阻材料等。

苏联过去广泛采用合成橡胶（特别用丁钠橡胶）和酚醛树脂（特别是松香改性树脂）为摩阻材料粘合剂。标号Сф-381酚醛树脂是在合成阶段加进30%的松香的改进树脂，用以制造摩阻材料"莱齐纳克斯"（Ретинакс）的粘合剂。该材料用于重荷载工作场合，摩擦系数稳定，可经受1000～1100°C的摩擦温度，主要是制动时，材料表面能形成特殊性能的工作层。并且采用丁钠橡胶与Сф-381共混使用。近年来的文献中提到采用多种树脂。如用油、松香、氨基衍生物改性树脂；二甲苯酚醛树脂；用六次甲基四胺和硼酸或磷酸固化的树脂；甲酚甲醛树脂；异丙基酚甲醛树脂；腰果壳油改性酚醛；芳烷基醚树脂；二苯醚酚醛树脂（据认为二苯醚酚醛树脂热稳定性好、弹性好及摩擦系数稳定）；三聚氰胺改性酚醛树脂（认为有高的摩擦系数及良好耐磨性）；用异氰尿酸盐、二异氰酸酯、氰基双胺和其他成分稳定的酚醛树脂（认为耐磨而不损伤对偶材料）；用腰果酸和三个（羟乙基）异氰尿酸盐反应的醚制造的树脂（认为有很高的热稳定性和耐磨性）；酚-苯胺-甲醛树脂（300°C热失重很少，再升高温度失重也少，加入铜粉和焦炭等导热体后在450～1000°C的热裂纹较少，摩擦性能较好）；尼龙改性的酚、甲酚或二苯甲酚甲醛树脂（尼龙加入1～15%，使摩阻材料有较高强度，且摩擦特性比较稳定）；酚醛加芳香族聚酰胺，在摩阻材料中添加热固性芳基酰亚胺树脂和酚、乙醛缩聚物有利于强度和摩擦性能的提高；用聚酰亚胺制摩阻材料（有更高的热稳定性、耐磨性及强度）；硅酮树脂制传动用摩阻材料；呋喃树脂；酚醛树脂中加10～

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

30% 糠醇（可长期经受400°C），异丁醛改性酚醛和橡胶共用；聚磷氯氮化物；酚和偏硼酸盐缩聚物；沥青以15～35% 三氧化硼在200～300°C 加热制成粘合剂；多聚甲醛和硼酸盐缩聚物；酚醛树脂和聚四氟乙烯或六氟丙烯和四氟乙烯共聚物；含有热固性粘结剂(10～25%)和热塑性微型物质(0.2～15%)的摩阻材料；热塑性聚芳基烯树脂(可用干法或湿法，290°C 成型)；用浸渍了邻苯二甲酸和甘油合成的树脂的石棉制造摩阻材料；木素改性酚醛。目前广泛采用的树脂和橡胶的共混基体，使用干性油改性、烷基酚或腰果壳油改性树脂。

从上述的各国现用聚合物来看，主要是酚醛树脂及其改性物，加其它高分子物质特别是橡胶来共混改性。至于一些新型耐高温聚合物一般还在研究开发中，或者用于特殊应用的场合。

七、摩阻材料所用酚醛树脂的改性

上面已经讲到现用聚合物基摩阻材料较多的采用改性酚醛树脂。关于酚醛树脂的合成原理、生产工艺及固化机理等在一般的高分子化学有关书籍中已有介绍，本节主要从摩阻材料这个角度概述酚醛树脂的改性并举一些改性树脂的例子。

1. 概述

一般酚醛树脂具有一定的性能(见表4-5)。它们的介电性能、耐水性、耐酸性、耐烧蚀性都较好。缺点是延伸率低、较硬而脆性大，机械强度一般较低，对有些增强纤维的粘结性差、不耐碱等。因而在单一使用酚醛树脂制造摩阻材料时，存在硬度过高(布氏硬度往往在50左右)、冲击强度过低，而且容易在使用时形成硬而脆的摩擦残留表面并产生热衰退，并使摩擦性能不稳定，而且在摩阻材料内部组分间的界面上易产生应力裂缝。由于以上原因，摩阻材料使用的酚醛树脂一般都是各种改性酚醛树脂。

(1) 从缩聚机理及酚醛树脂反应机理来看，可以在原料中加入改性单体采用共缩聚的方法进行改性，或者将酚醛树脂的初级缩聚物进行改性，也可以将缩聚中期产品进行改性，例如：

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 4-5 酚醛树脂的性质

性质	数值	性质	数值
密度	1.17～1.18	马丁耐热(℃)	100～125
抗拉强度(MPa)	16～20	体积电阻(Ω·cm)	10^{11}～10^{13}
抗弯强度(MPa)	50～65	表面电阻(Ω·cm)	10^{11}～10^{12}
抗压强度(MPa)	80～100	击穿电压(kV/mm)	10～14
冲击强度		吸水率(%)	0.3
布氏硬度	20～30	导热系数 W/(m²·℃)	0.24～0.27

耐化学性：对 20% HCl 或 50% H_2SO_4 稳定，碱液使树脂发生龟裂

1) 封锁酚羟基：树脂分子中留下的酚羟基容易吸水，是造成树脂强度不高的原因，也是使树脂容易生成醌变色的原因，这个基团的耐热性也较差。封锁酚羟基可改善酚醛树脂的性能。如在二苯醚甲醛树脂或芳烷基醚甲醛树脂中，酚羟基被苯环或芳烷基所取代；有机硅改性或有机硼改性树脂也封锁了酚羟基，这类树脂的耐热性、耐分解性都大为提高。

2) 引进其他组分：通过引进其他组分，分隔或包围酚羟基，从而达到改变固化速度、降低吸水性、提高性能的目的。如工业上大量生产的聚乙烯醇缩丁醛改性、环氧改性酚醛树脂。酚改性二甲苯树脂中，由疏水的二甲苯代替酚醛树脂中一半或部分酚类，可使制成树脂的吸水性降低，耐热性及其他性能提高。

3) 采用橡胶改性：可在反应时加入，也可在以后共混改性(内容参看下节)。

(2) 从工艺上看，树脂改性的优点在于：①树脂改性后可与橡胶有较合适的相容性，有利于共混改性；②混料时可采用醇类以外的溶剂；③有些改性树脂可改进流动性。

(3) 前已讲过，酚醛树脂在将其酚羟基等弱键改性或引入硅、硼等后，其热分解温度可提高很多。采用其他有机物质改性时，即使其分解温度有些下降，但是各种有机物改性酚醛树脂的耐热衰

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

退性及耐磨性大都优于纯酚醛树脂，这主要是由于：

1) 改性树脂的分解残留物的摩擦性能，在一定条件下比未改性酚醛树脂要好；

2) 改性树脂的弹性模量在高温时一般远小于未改性酚醛树脂，使摩阻材料在工作时的贴合性改善。

有文献认为三聚氰胺改性酚醛树脂的性能较好，具有较高的摩擦系数及耐磨性。未改性酚醛树脂分解时生成小分子及焦油状物，会使摩擦系数降低，而三聚氰胺改性树脂中碳含量减少，分解物以气体为多。

在采用甲酚改性树脂作为摩阻材料时，用含65～80%间异构体的甲酚改性酚醛树脂性能最佳。

据各国文献报导及我国摩阻材料工业用酚醛树脂的改性工作概括起来有以下几个方面：

① 采用其他酚类原料及醛类原料。除苯酚甲醛外，还采用甲酚、二甲酚、烷基酚及其它醛类如糠醛、乙醛等。这一类树脂文献上有的作为改性树脂，也有的不作为改性树脂。

② 其他有机物代替部分苯酚，如用苯胺、三聚氰胺、二甲苯等。

③ 用其他聚合物改性，如尼龙、芳纶、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、环氧树脂等。

④ 用油脂或类似物改性：如用松香、干性油、腰果壳油等。

⑤ 引入其它元素：如硼酚醛、钼酚醛等。

⑥ 采用固化剂改性：如用磷酸或硼酸等。固化的线型酚醛树脂可提高摩阻材料的热稳定性，而且在450℃温度下磨损亦小。

下面列举一些较典型的用作摩阻材料的改性酚醛树脂的实例加以说明。

2. 改性酚醛树脂的举例

(1) 聚乙烯醇缩醛改性　聚乙烯醇缩醛由聚乙烯醇在酸性条件下与醛缩合而成，它含有不同比例的羟基、缩醛基及乙酰基侧链

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的聚合物：

缩合要求聚乙烯醇缩醛分子中含有一定量的羟基(11～15%)以提高它在乙醇中的溶解性，有利于酚醛树脂的相互混溶，并能在成型温度（145～160℃）时与酚醛树脂中羟甲基反应成接枝共聚物。其反应如下：

反应结果对原来的酚醛树脂起增韧作用。

常用的聚乙烯醇缩丁醛改性酚醛树脂的配方如下(重量分)：

苯酚(纯度95%以上)	100分
苯胺(纯度97%以上)	6.3分

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

甲醛(36%)	134 分
聚乙烯醇缩丁醛(10%乙醇溶液)	125 分
油酸	2.5 分
乙醇	适量
氧化镁(催化剂)	3.3 分

(2) 腰果壳油改性树脂　腰果壳油为褐色液体，取自巴西东北和西印度群岛产的一种热带植物的果实壳中，我国南方地区也产。它是约 90% 腰果酸及少量腰果酸酐、酚的混合物：

腰果壳油改性酚醛树脂有以下结构：

腰果壳油改性树脂的特点：

1) 高温时有较好的可挠性；

2) 在石油系溶剂、干性油中有溶解性，与天然、合成橡胶相溶性较好；

3) 分解后残渣的摩擦性能较好。

(3) 硼酚醛树脂　前已述及 B-O 的键能很高，因此将硼引入酚醛树脂后，它的耐热性、瞬时耐高温性、分解温度都有提高。

通用的硼酚醛树脂是先用硼酸和苯酚反应生成不同反应程度的硼酸酚醛混合物，然而再与甲醛水溶液或多聚甲醛反应：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

制成树脂的固化与一般酚醛树脂一样，须经过 A 阶段至 B 阶段直至固化的 C 阶段。由上可见，硼酚醛的改性主要在于：

1）引入 B-O 键使性能得到改善；

2）树脂中的 $-O-\underset{\underset{O}{|}}{B}-O-$ 结构、支链度比一般酚醛树脂高；

3）硼元素的引入使之能吸收慢中子，可在一定程度上防止中止幅射；

4）由于强极性的羟基被硼取代，所以邻位、对位的反应活性降低，固化速度比一般酚醛树脂慢，但可适应低压成型的要求。

通用硼酚醛的缺点是易水解，给压塑料制备过程造成困难，压制成型时亦易起泡。易水解的主要原因是 $-O-\underset{\underset{O}{|}}{B}-O-$ 键的存在，由于硼原子的配位数未饱和，因此易发生水解。据报导，用双

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

酚衍生物和硼化合物反应，硼元素可以形成硼氧碳环存在于树脂缩聚物中。这样就使硼氧酯键对水解的稳定性大为提高，而原来的特点仍保持。

试验证明，采用硼酸或硼砂、双酚 A 及甲醛，于氢氧化钠催化下制得的双酚 A 型硼酚醛，其防潮性能较通用硼酚醛树脂大为改善，而且改进了原来通用硼酚醛在压制成型时易粘模具的缺点，其机械强度及耐高温性仍很优良，用它制造摩阻材料效果良好。

(4) 二甲苯改性酚醛树脂　二甲苯引入酚醛树脂结构中可改进其韧性，某些机械强度、耐水性和耐碱性亦可提高，固化时间则延长。

二甲苯改性酚醛树脂分二步制成：

1) 二甲苯甲醛树脂的合成。一般用硫酸作催化剂，也可用磷酸、氢氟酸、无水三氯化铝、对甲苯磺酸和活性粘土。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

间位、邻位和对位三个异构体的二甲苯在硫酸催化下的反应速率比例为11:3:2，以间二甲苯的反应最快。

间二甲苯与甲醛在硫酸催化下的反应如上。

二甲苯甲醛树脂为I、II、III、IV的混合物（含有2～6个二甲苯环），相对分子质量约350～700。

2）二甲苯甲醛树脂与苯酚、甲醛进一步反应。二甲苯甲醛树脂在加入六次甲基四胺后仅能使树脂相对分子质量进一步增加，但不能使之固化。因此必须进行此第二步反应，将它与苯酚、甲醛反应，可制得所需的热固性树脂。

制得的二甲苯改性酚醛的耐热性亦是颇为优异的。图4-10(a)为其热失重曲线，可见其热分解温度可达350°C，400°C的热失重仅10%左右。图4-10(b)为这类树脂在300°C长期加热的热失重情况，可见在300°C经受长达26个h后，其热失重还不到10%。

(a)

(b)

图4-10 二甲苯改性酚醛树脂的热失重曲线

(5) 聚酰胺改性酚醛树脂 在聚合物基摩阻材料中，聚酰胺改性酚醛树脂亦是有所应用的一种。

聚酰胺-66直接与酚醛树脂反应是困难的。可以先将聚酰胺

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

—66 羟基化后再与酚醛树脂反应，即：

具体生产时可将聚酰胺-66 在过量的甲酸及少量甲醛下先反应成含羟甲基 5～12% 的羟甲基聚酰胺，再与苯酚，甲醛制成树脂。

八、摩阻材料中聚合物的热分解

聚合物基摩阻材料在工作时，摩擦表面由于摩擦热产生高温，可以使增强剂发生化学物理变化（如石棉失水产生镁橄榄石 Mg_2SiO_4、二氧化硅及偏硅酸镁 $MgSiO_3$；玻璃纤维熔融成珠、碳纤维氧化等），亦可以使填料发生相变化，但最主要的是聚合物的热分解，理论及实践都证明高温工况时摩阻材料中所含有的聚合物在摩擦表面的热分解行为是构成磨损的主要原因。

下面以摩阻材料中常用的酚醛树脂为例来讨论其热分解。

1. Conley 及 Bieron 对固化后的酚醛树脂的热降解现象

用红外光谱、元素分析、热重分析、色谱等仪器并采用模型化合物及降解聚合物合成等方法进行了研究，今将有关的情况加以讨论。

(1) 据报导酚醛树脂中有三个连接键：亚甲基键 (I)，甲基醚键(II)及二苄基醚键(III)，可表示如下。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(I)

(II)

(III)

在一步法 resol 型酚醛树脂中存在有酚环及甲基醇键间的连接键，在二步法 Novolok 型酚醛树脂中亚甲基是主要的连接键。而在加热后形成的体系中三种连接键都存在。但有人报导在固化酚醛树脂中没有醚键(III)，而有亚甲基键(I)及甲基醇键(II)，将样品在高真空中以 400°C 的温度加热 1h 后，以红外光谱检查未发现甲基醇键。

(2) 试验证明酚醛树脂无氧时在 200°C 以内的温度范围中是稳定的，而有氧存在时则不然：

1) 将酚醛树脂以 120°C 固化 3 h 所得样品，在真空中 100～200°C 加热 50h 后进行红外光谱测定，未发现有 C=O 键；

2) 将酚醛树脂在氮气中加热使之固化，然后置于无氧气芬(氮气或真空)中再加热，取样测定其红外光谱未发现发生任何化学变化。但如将此树脂置于空气中加热即发现产生化学变化；如再移入无氧气芬中，则化学变化又即停止；

3) 200°C 加热酚醛树脂的氧化反应以红外光谱来观察其变化，见表 4-6。

从表中所呈现的变化中最先出现的新的峰为 1650 cm^{-1} 的 C=O 键。

由此推测酚醛树脂氧化的第一步反应如下：

可见酚醛树脂的初期氧化反应是在亚甲基键开始的，最后形成 C=O 键。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表4-6 200°C 加热酚醛树脂的官能团变化

cm^{-1}	官 能 团	变 化	出现的时间(h)
3300	—OH	减 少	18
3200	—COOH(OH)	增 加	4
1650	C=O	增 加	1
1720	—COOH	增 加	4
1480	—CH—	减 少	1
875820	1, 2, 4-三取代基芳香环	减 少	18

从上面的讨论认为：摩阻材料中的酚醛树脂在 200°C 以下是较稳定的。摩擦表面上的酚醛树脂在有空气时的初期化学变化是氧化反应并先产生 O—O 键，其次可能出现的是 —COOH(OH) 及—COOH键。我们知道摩阻材料与对偶材料贴合的工作面是缺氧的，工作时间亦是间断的，因此可以认为在 200°C 时摩阻材料中的酚醛树脂对摩擦性能是以物理作用为主的。

2. Conley 测定了酚醛树脂以 300～1000°C 加热时逸出的分解物。包括有苯、甲苯、甲酚、醛及甲烷、一氧化碳和二氧化碳(见图 4-11)。

由图可见：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 4-11 酚醛树脂的分解逸出物

1—CO; 2—CO_2; 3—醛; 4—甲酚;
5—CH_4; 6—苯; 7—甲苯

(1) 300°C 开始逸出一氧化碳，550°C 开始逸出二氧化碳，两者逸出量到 800°C 时可达树脂量的 15% 左右，但在 400°C 时还只有 5% 左右。这里所述的情况是在一般连续加热时的情况，应该指出：摩阻材料工作时表面一般是缺氧的，而且当摩擦面与对偶材料分开时虽然暴露在大气中但表面温度下降很快，所以情况是不同的。

(2) 从图中可见，在 400～500°C 时，有甲烷、苯、甲苯、甲酚、醛等低分子物逸出，可见，此时酚醛树脂的主链开始断裂。对高温分解的残留物进行了分析，证明这些反应都是氧化分解反应，在空气存在时是如此，在无空气存在时，因树脂本身含氧也是如此。

图 4-11 所示 300～1000°C 热分解的反应式为：

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

从上述可以认为：摩阻材料的摩擦表面在300～1000°C工作时，无论是暴露在空气中或在与对偶材料贴合的缺氧情况下都发生氧化分解现象。分解物为苯、甲苯、甲酚、醛等低分子化合物及甲烷、一氧化碳、二氧化碳等气体。这些低分子化合物在受热时可以化为气体，冷却时又成为液体，并与甲烷、一氧化碳及二氧化碳等气体一起组成了液-气相的界面层，使原来摩阻材料与对偶材料的干摩擦成为有边界摩擦、液体摩擦及本液体摩擦的混合摩擦。这很可能使摩阻材料发生热衰退现象（摩擦系数下降）的一个原因。

(3) 树脂的热失重曲线如以热失重速率的对数对绝对温度的倒数作图，所得关系图的斜率求得热失重时分解反应的活化能值；同样，由摩阻材料热分解或工作时的摩损速率也可求得其活化能值。美国Bendix公司的Rhee在1971年报导了这两方面的实验数据为140 kJ/mol和135 kJ/mol，两者十分接近。这就进一步证明了以下的看法：

1) 表面摩擦温度在300°C以下时，酚醛树脂基摩阻材料的磨损主要是机械因素(如剪切、机械变形等)；

2) 表面摩擦温度在300°C以上时，酚醛树脂基摩阻材料的磨损主要是树脂(包括其他有机物质)的分解。

由于摩阻材料工作时，表面层的温度会很快升到300°C以上，故提高树脂的热分解温度对提高材料的摩擦性能具有特别重要的意义。热分解温度的提高既可使摩擦时低分子物及气体的逸出减少以防止热衰退现象，使摩擦系数稳定，又可降低高温磨损。

3. 酚醛树脂等有机物质在热分解后的残留物的强度及摩擦性能也需要进行研究

作者曾将材料的摩擦面加热至800°C及将整个材料加热至800°C煅烧后测定其强度及摩擦性能，对良好的材料来说，一般冲击强度仍可保持4.7×10^5Pa以上，摩擦系数仍可维持在0.3以上。

英国Bark等人近年来以模型配方（酚醛树脂25%，硫酸钡

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

25%及石棉50%）的摩阻材料的摩擦工作层用热解气体色谱分析及元素分析进行研究，证明在热分解过程中，酚醛树脂可以形成一些脱氧的结碳聚合物（试验时近摩擦面处的热电偶温度为520℃）。

九、聚合物基体的共混改性

摩阻材料基体的共混改性主要是聚合物共混的物理方法的范畴，而且主要是以树脂为主采用橡胶共混的基体，目的是改善基体的韧性（降低弹性模量）而不太影响其耐分解性。

1. 共混机理[8、9]

目前出现的一些理论还不能很好地对共混机理作出满意解释。

目前比较公认的有效的共混必须考虑以下几点：

(1) 共混组成物本身的特点，取长补短的可能性；

(2) 共混组成物合适的相容性；

(3) 合适的共混工艺以得到合适的共混基体中的微粒分布。

2. 共混组成物的相容性

两个聚合物（树脂或橡胶等）能否形成一个以不连续的有一定颗粒组成的分散相均匀的分布于另一个的连续相内，而且界面结合良好，这是共混要解决的问题。要使粒子得到这样的分布用普通的机械方法是解决不了的，必须考虑其相容性，即溶度参数的接近程度。

在物理化学中研究小分子的化学反应的方向和限度时，常用自由能状态函数来判断。对小分子的混合来讲，能否达到真正的混合，决定于达到平衡时的热力学关系，即自由能变化（ΔF）是热焓变化（ΔH）与绝对温度（T）和熵变（ΔS）积之差：

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \qquad (4\text{-}16)$$

并且规定，ΔF 是负值时才能真正的混和。

式(4-16)用于这里的共混体系时：

(1) 在共混时，质点运动总是更混乱些，ΔS总是正的，$-T\Delta S$这一项总是负的。

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(2) 如果 ΔH 这一项也是负的，即如果共混时是放热，则 $\Delta H - T\Delta S$ 就一定是负值，即可以共混得好。

问题是聚合物的共混一般都不是放热而是吸热反应，因此 ΔH 始终是正值。因此聚合物共混时很难达到真正的均匀、单相的共混，往往呈二相体系。

实际上现在制备橡胶、塑料、胶粘剂、清漆、密封剂及其他多组分聚合物材料的工艺实践中表明，可以将各种性能不同的聚合物用各种混和方法使之混合在一起。例如在高于组成物的玻璃化温度的合适温度时，用开放式或密闭式炼胶机，几乎可将任意一对聚合物加以混和，这是由于聚合物体系的粘度高，松弛时间很长；但是这种宏观的机械混和不能达到有一定颗粒组成、均匀分布及互相结合得好的要求，不能很好发挥共混改性的作用，这也是目前有些生产线上共混工艺得不到应有效果的原因所在。

(3) 在 ΔH 始终是正值，$-T\Delta S$ 始终是负值时，要使 ΔF 成为负值，必需的条件是：

$$T\Delta S > \Delta H \tag{4-17}$$

即要求熵变 ΔS 要大，而焓变 ΔH 要小。

ΔS 的大小与所用组分的结构、配比及工艺方法都有关系，而 ΔH 从溶液理论来讲是与两种组分的溶度参数 δ（也称溶解度参数）密切相关的。

ΔH 可用下式计算：

$$\Delta H = V(\delta_A - \delta_B)^2 \phi_A \phi_B \tag{4-18}$$

式中：V——混合物的摩尔体积；

δ_A、δ_B——组分 A、B 的溶度参数；

ϕ_A、ϕ_B——组分 A、B 的容积分数。

混合熵可由下式计算：

$$\Delta S = -R(n_A \ln\phi_A + n_B \ln\phi_B) \tag{4-19}$$

式中：R——气体常数；

n_A、n_B——组分 A、B 的克分子分数。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

将式(4-18)、(4-19)代入式4-16，得

$$\Delta F = V(\delta_A - \delta_B)^2 \phi_A \phi_B + RT(n_A \ln\phi_A + n_B \ln\phi_B) \qquad (4\text{-}20)$$

对公式(4-16)～(4-20)讨论如下：

1) 从式(4-18)可见：

$$\Delta H \propto (\delta_A - \delta_B)^2$$

表4-7 树脂的溶度参数

树 脂	溶度参数参考值($J^{1/2}/cm^{3/2}$)
对叔丁基酚-甲醛树脂	18.97～19.38
聚氨基甲酸酯	20.4
苯酚甲醛树脂(二步法)	21.42
六次甲基四胺-间苯二酚树脂	21.75
环氧树脂	22.24
古马隆树脂	14.08
二甲苯树脂	19.87
聚乙烯	15.71～17.03
聚丙烯	16.73～18.77
聚氯乙烯	19.18～22.03
聚偏二氯乙烯	20.20～24.89
聚四氟乙烯	12.65
聚醋酸乙烯	19.07～21.54
聚甲基丙烯酸甲酯	18.56～26.11
聚丙烯腈	25.50～31.42
聚环氧乙烷	15.30～20.20
聚环氧氯丙烷	19.18
尼龙66	27.74
聚乙二醇对苯二甲酸酯	19.79～21.83
聚甲基丙烯腈	21.83

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

δ_A 与 δ_B 相差愈小，ΔH 也愈小，则愈易符合式(4-17)所提出的条件 ($T\Delta S > \Delta H$)。所以在实际应用上，为了求得相容性尽可能好，必须使 $(\delta_A - \delta_B)^2$ 尽量小，即需要选举两种溶度参数相接近的聚合物，可以获得较好的共混效果。表 4-7 及 4-8 为一些常用的树脂及橡胶的溶度参数值。

表 4-8 橡胶的溶度参数

橡胶	溶度参数 ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)
乙丙橡胶	16.32
丁基橡胶	16.50
丁钠橡胶	16.77
顺-1，4-异戊二烯橡胶	16.83
丁苯橡胶：苯乙烯含量 4%	16.83
13.5%	16.93
28.5%	17.30
49%	17.44
聚二甲基硅氧烷	15.50
聚苯基甲基硅氧烷	18.36
氯丁二烯	19.22
丁腈橡胶：丙烯腈含量 18%	18.22
26%	18.97
40%	20.20
丁二烯-苯乙烯甲基乙烯基吡啶橡胶	16.87

举例：由表 4-7 与 4-8 来考虑摩阻材料的共混机体，体系为酚醛树脂与橡胶共混。从表中可见一般二步法酚醛树脂的溶度参数是 10.5。如采用丁苯橡胶，其溶度参数为 8.25～8.55。二者相差较大，所以共混增韧效果并不好。如将一般二步法酚醛树脂

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

改用改性酚醛树脂如对叔丁基酚甲醛树脂（δ 为 9.10～9.40），情况就好些。如将丁苯橡胶改用丁腈橡胶（δ 为 8.93～9.90），共混效果亦是好的。具体实践时与上述情况是可以符合的。

2）除了相容性问题外，在式(4-16)中还必须注意混合熵 ΔS 在共混过程中的变化。

在树脂中加入少量橡胶时，如果橡胶能以颗粒的形式均匀的分布在树脂里，这样共混的效果最好。正是这些橡胶微颗粒的存在可以有效地阻止裂缝的扩展，达到增韧的目的。不少研究者用电子显微镜研究了这个现象。例如在环氧树脂中加入 5～10% 液体羧端基丁腈橡胶可使断裂能提高数倍至数十倍。但是必须使橡胶先与环氧树脂很好地相溶，然后随着树脂的交链而固化，使体系的 ΔS 随之下降。这时体系的 $\Delta F>0$，使橡胶粒子析出。这个析出的过程亦是十分重要的。研究结果指出，如果 δ_A 及 δ_B 完全相等，就发生溶涨和溶解的过程，以后不易析出适当的橡胶粒子，因此共混效果不好。有的研究认为两者的溶度参数相差 0.4～0.6 时，既有利于共同混合的相容性，又有利于在固化过程中微颗粒的析出，因此共混的效果最好。

3）此外在式 4-16 中还有个 T 的问题。

橡胶微颗粒在树脂相中的分布还有个颗粒大小的问题。有的资料指出：当橡胶微颗粒具有双分布特点时，可获得良好的共混增韧效果，通常大粒子为 1～5 μm、小粒子为0.5μm左右时，可使增韧效果良好。从式(4-16)来看，当固化温度较低时，析出的橡胶微粒较小，反之析出粒径大的橡胶微粒。

由上讨论可见，树脂与橡胶的共混必须注意选择共混物合适的溶度参数，采用合适的工艺方法并控制合适的固化工艺。

3. 溶度参数的测定及计算

聚合物的溶度参数在有关书籍中可以查到，也可实验求取。先求出聚合物的内聚能 ΔE，然后求出其内聚能密度（内聚能密度 $=\Delta E/V$，V 为摩尔体积），而溶度参数 δ 与内聚能密度的关系是：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\delta=\left(\frac{\Delta E}{V}\right)^{1/2} \tag{4-21}$$

小分子化合物的内聚能密度可由实验直接测定，因聚合物不能气化所以不能直接测定。但当某一聚合物等于某一溶剂的内聚能密度时，此聚合物可在此溶剂中达到最大扩张，所得的粘度也最大，用此法可测得聚合物的溶度参数。

内聚能密度的测定方法在一般物理化学及高分子物理中都提到。近年来亦有人利用聚合物分子各基团对分子引力常数的贡献值的加合量来计算聚合物的溶度参数，这里不都一一叙述了。

4. 通用的共混工艺方法

(1) 熔融共混　又称为机械共混或混炼法。采用炼胶机（开放式或密炼式）、挤出机等。优点是不需要后处理、杂质少，缺点是易引起链的断裂、交联及接枝等。有些聚合物熔融时"相容"在一起，冷却时又析出，所以这种方法有时较难掌握及控制质量。

(2) 溶液共混　聚合物溶在溶剂中再进行共混（所用溶剂要相溶）的方法。可在常温进行，而且聚合物粒子得到高度分散，共混的质量及效果易控制。主要缺点是需用溶剂及后处理去除之。溶液共混的一种变通方法就是把聚合物溶在另一种单体里进行聚合。例如高抗冲聚苯乙烯的制备：把橡胶溶于苯乙烯中，然后加引发剂聚合而得。国内有的工厂制造摩阻材料曾采用将丁腈橡胶溶于糠醛中，然后与丙酮缩聚。这类方法不需要大量的溶剂及后处理，是比较合理的共混方法，也是湿法生产摩阻材料传统工艺的改革与发展。

(3) 乳液共混　采用乳化剂使各种粒子互相分散，可以混和得很均匀。将混合乳液经凝聚、洗清和干燥，再进行造粒，有些牌号的 ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）就是这样制造的。

乳液共混也可用一种聚合物的乳液加上其他单体进行聚合而完成。例如：把丁苯橡胶的乳液加上丙烯腈和苯乙烯，引发聚合，既生成丙烯腈和苯乙烯对橡胶的接枝产物，又有丙烯腈和苯乙烯共聚体产生。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

不少生产单位用丁腈乳胶直接加入搅和机中与酚醛树脂混和来制造摩阻材料，事实证明是很好的共混方法。

还有采用低相对分子质量的液体橡胶与树脂共混的方法。例如用低相对分子质量带有活性端基的液体丁腈橡胶来增韧改性环氧树脂。

5．鉴定共混效果的方法

两种聚合物是否相容，最简单的剖断方法是把两种聚合物溶解于可相容的两种溶剂或同一溶剂中，然后把两种溶液相混，不分相即表示有相容性。

将共混的溶液涂成薄膜，如果得到透明的薄膜，在显微镜下亦可观察其相容与否。

将两种聚合物在滚压机上热滚成薄片拉下，如果得到光滑的薄片表示能够相容；如得到膏状薄片则不相容。

以上这些方法比较粗糙，但简便快捷。

利用共混所呈现物理状态可采用有关仪器测定之：

(1) 测定共混体的玻璃化温度：共混体呈现的玻璃化温度是一个还是两个或更多，这是表征相容性及微粒析出情况的具体内容。测定玻璃化温度的方法有：比容法、折光率法、热机械曲线法、差热分析法等。

(2) 测定动态力学性能：例如用扭摆仪即其一法。不相容的共混体一般有两个损耗峰。有时可按损耗峰高度来推测共混体组成，微粒的大小对损耗峰亦有影响。

(3) 显微镜观察：相位差显微镜及电子显微镜是研究共混的直观控制方法，可区别共混体中的连续基体和分散微粒，直接观察其共混的形态并可拍成照片。相位差显微镜可以区别0.2～1.0 μm直径的微粒，而电子显微镜可看到小至0.01 μm以下的微粒，比一般共混体的区域要小，因此可看出组成粒子区域的大小、粒子形态和相容的情况。

此外，还有用测定模量、介质损耗等方法来研究共混的，这里不一一列举了。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

十、增强基

(一) 石棉

聚合物基摩阻材料的增强剂，多年来采用石棉，近年来在欧美日本等国发展无石棉摩阻材料，但尚有一个过程，世界上不少国家及地区仍在生产石棉摩阻材料。

石棉为天然矿产的纤维材料，一般都是镁、铁的含水硅酸盐。

石棉分为蛇纹石石棉(蛇纹岩中产生)及角闪石石棉（角闪岩中产生)两大类。

1. 蛇纹石石棉

即通称的温石棉，化学通式如下式所示：$Mg_6[(OH)_4Si_2O_5]_2$，占工业用石棉的80～90%。目前石棉摩阻材料主要采用温石棉。

2. 角闪石石棉

它可分为下列五种：

(1) 青石棉 $Na_2MgFe_5^{2+}[(OH)Si_4O_{11}]_2$

(2) 铁石棉 $MgFe_6^{2+}[(OH)si_4O_{11}]_2$

(3) 直闪石石棉 $(Mg, Fe)_7[(OH)Si_4O_{11}]_2$

(4) 透闪石石棉 $Ca_2Mg_5[(OH)si_4O_{11}]_2$

(5) 阳起石石棉 $Ca_2(Mg, Fe)_5[(OH)Si_4O_{11}]_2$

青石棉(又称蓝石棉、紫蓝石棉)特别用作防辐射、耐酸、过滤材料。青石棉、铁石棉及直闪石石棉大量用作建筑塑料及其他塑料，有的还与石墨一起用作耐烧蚀材料。

四种石棉的性质列于表4-9，从表中可见，石棉不但有纤维的增强作用，而且有优良的耐热性能及摩擦性能，又有独特的表面性能，这些都是用来制备摩阻材料的良好性能。

(二) 无机纤维

近年来各国在研制无石棉聚合物基摩阻材料时，采用各种无机纤维来取代石棉纤维。

能够取代石棉的无机纤维希望具备和石棉一样或可比拟的耐热性、摩擦性、增强性等基本性能，最好还能弥补石棉的一些缺点，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表4-9 四种石棉的性质

性 能	温石棉 (Chrysotile)	青石棉 (Crocid olite)	铁石棉 (Amosite)	直闪石 (Antho-phyllite)
色泽	白到灰色	蓝	棕	灰到棕色
柔软性	好	尚 好	差	差
莫氏硬度	2.5～4	4	5.5～6.0	5.5～6.0
抗拉伸强度 (MPa)	1380～3070	3300～4260	1040～1429	
模 量 (MPa)	0.16×10^6	0.19×10^6	0.17×10^6	0.16×10^6
密 度	2.4～2.6	3.15～3.3	3.1～3.25	2.9～3.2
折射指数	1.5～1.57	1.70	1.64	1.61
体膨胀系数, (°F)	5×10^{-5}			
熔点(℃)	1520	950～1200	950～1200	950～1200
摩擦系数	0.4～0.7			
纤维直径 (10^{-10}m)	160～300	500～1000	500～1000	500～1000
表面积 (BET法, m^2/g)	1.7～60	9～10.5	8～9	6～7
PH 值	10.3	9.1	9.1	9.4
在水中电荷	正	负	负	负
等电离点	11.3～11.8			
耐酸性	差	好	好	好
耐碱性	好	好	尚 好	好
化合水、结晶水(%)	12～16	<3	<3	<3
四氧化三铁含量(%)	0～5.2			
在聚酯树脂中拔出强度 (MPa)		8.1		

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

而且价格不能太贵。现在还很难找到全部符合这些要求的纤维。近年来的研究及探索的无机纤维有下列几种：

1. 矿物纤维

矿物纤维的耐热性好、价格便宜，但强度低，因此必须强化基体。美国在1975年采用含SiO_2 45～50%的火成岩纤维，其成份为：

SiO_2 49.06%
TiO_2 1.36%
Al_2O_3 15.70%
Fe_2O_3 5.38%
FeO 6.37%
MgO 6.17%
CaO 8.95%
Na_2O 3.11%

摩阻材料配方：

火成岩纤维 5
酚醛树脂 1
铬铁矿粉 1
重晶石 2
黄铜粉 1

所得摩阻材料，在70°C时摩擦系数为0.41，240°C时为0.38。

2. 玻璃纤维

玻璃纤维的强度高、耐热性好、摩擦系数高，这些都是它的优点；缺点是制成摩阻材料的硬度相当高，磨损较大；此外，玻璃纤维在800°C以上的温度时易形成微珠，摩擦系数在两个温度区有凹峰，而且往往需要用偶联剂处理表面以改善界面状态。

美国1976年公布的玻璃纤维的配方为：

玻璃纤维 40
酚醛树脂 15

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

橡胶	3
铜屑	10
石墨	4
填料	24

可以看出，此配方采用了橡胶增韧的共混基体以降低摩阻材料的模量。

作者最近所作的研究工作证明：选用双酚A型硼改性酚醛树脂及了睛橡胶组成的共混基体，加以玻璃纤维为增强剂及合适的名类摩擦性能调节剂（填料等）可以制成具有实用意义的汽车、拖拉机用摩阻制品。

3．金属纤维

金属纤维强度大、导热性好、耐热，已成为一种比较理想的摩阻材料增强剂，但要注意工艺处理及界面的结合。在使用上亦有这样的过程，即先与石棉共用或在金属基摩阻材料中用作增强剂，发展到逐步代用，再发展到完全使用金属纤维。

例如采用40～75%石棉中加入40～25%钢纤维增强及改性，而在较高温度使用时采用全部或几乎全部钢纤维，或采用粘合能力强的基体，如用橡胶（天然或合成）与酚醛树脂的共混物等，则效果好。

4．碳纤维

它是七十年代在飞机盘式摩擦制动片中逐渐应用发展的，对减轻飞机重量是有效的。这是因为：由于耐热性的提高，盘式制动器可设计得小而轻，而且使用寿命大为延长。由于碳纤维价格的降低，有些国家已开始用在汽车中，代替石棉而成为无石棉型摩阻材料的发展趋势之一，可以预料将在汽车离合器及制动器中得到应用。这种摩阻材料的主要问题是要防止高温时的氧化（尤其是非摩擦面部位）及湿态摩擦系数的下降。具体措施简略如下：

① 六十年代早期产品用金属丝、屑压入碳基体中以提高制品导热能力及强度等性能；或用碳与铁粉混合制成干、湿态摩擦系数稳定的制品，或用大量石墨加在金属一起，这些都是碳基产品。②

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

在七十年代出现了加碳纤维的碳基产品（简称碳一碳材料及其制品）。报导采用石墨板作盘式制动器的摩擦部分及热吸收部份；③用2800°C形成石墨摩擦片或碳摩擦片；④碳摩擦片的边缘传动部分采用碳纤维增强；⑤用块状石墨作底基，碳纤维增强层作面层以降低价格，一般用聚丙烯腈碳布、酚醛树脂，经160°C固化后在惰性气体气氛中高温碳化而成；⑥用含65%碳纤维增强的底盘制碳质摩擦片；⑦采用浸渍煅烧法，用碳纤维（如HNG-50牌号的）涂以树脂石墨混合物，再挠于筒芯、去除溶剂、加热至软化压成坯，最后以1800°C焙烧八小时并反覆浸渍糠醇及焙烧以减少气孔；⑧有的报导则专门研究碳摩擦盘的石墨化过程，使结晶和无定形碳的平均层间距在15°C时小于3.39×10^{-10}m，碳盘弯曲强度可大于1662.5 Pa；⑨尚有报导可重复使用或更换的碳摩擦片；⑩尚有在结构上采用铁基摩擦片与碳基片交叉叠放的盘式制动器，前者干、湿摩擦系数都是0.2～0.3，后者干摩擦系数0.3～0.4、湿态为0.1，交叉叠放结构可以使制动器在沾水时的摩擦系数仍维持一定水平。

对碳-碳摩阻材料的抗氧化问题也提出了多种方法，如：①用金属罩屏蔽于非摩擦部分；②用碳布增强罩屏蔽于非摩擦部分；③用高碳纤维含量的条带作氧化屏蔽；④加以抗氧化剂（如硅和硼的氧化物，钡和钙的氟化物）；⑤用抗氧化涂层（制品表面涂硅、再涂镍和铬）。

（三）有机纤维

有机纤维的强度高、韧性好、轻，但导热性及耐热性差，一般进行表面金属化或无机化处理，或配入配方后进行后处理（如焙烧）。有报导采用人造丝或聚丙烯腈纤维及无机粘合剂，在40×10^5Pa压力下成坯后以900°C焙烧成型。也有将有机纤维进行预处理使之表面无机化。

本节着重介绍聚芳酰胺纤维作为摩阻材料增强剂的特点与用途。

聚芳酰胺纤维由美国Du Pont公司开发，称之为"Kevlar"纤维，我国亦有类似物研制及小量生产。图4-12为是用Kevlar纤

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

维制造的产品，图中弧形片为汽车制动摩擦片、环形片为离合器片，厚的一块是火车制动闸瓦，还有不少中间带孔的衬垫及一些手柄零件。

取代石棉的各种无机纤维虽各有特点，但都有这样那样的缺点(见表 4-10)，只有 Kevlar 纤维不但可与石棉比拟，而且某些性能更好。前已述及，石棉在摩阻材料中起的是增强纤维及填料的双重作用，因此改用 Kevlar 纤维后用量可减少到 2～5%（制动片）或 8～10%（离合器片）而摩损大为减少(见图 4-13)。

表 4-10 无机纤维及 Kevlar 用作摩阻材料的优缺点比较

纤维名称	优点	缺点
kevlar	高强度、高弹性模量，高热稳定性，磨损小	混料时需特别处理
钢纤维	高强度及模量 高热稳定性	密度太大 易腐蚀，低温摩擦系数小
玻璃纤维	高强度及模量	高温时熔融而“热衰退”，高剪切混和时，纤维要损伤，磨损大
碳纤维	高强度很高的模量 不熔融 热稳定性高	混和时易损伤纤维

试验用的配方为：50% 硅灰石，20% 硫酸钡、15% 摩擦粉及 15% 树脂，另加以 2% 或 5% Kevlar。

十一、填料[10]

聚合物基摩阻复合材料三元组成之一的填料是很重要的组成部分，对材料的摩擦性能起着多方面的调节作用，因此常称之为摩擦性能调节剂。但其作用不仅在于摩擦性能的调节，因此这里仍

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 4-12 以 Kevlar 制成的一些产品
（包括摩阻材料产品）

图 4-13 含 Kevlar 的摩阻材料的高温
磨损量（Δg/hp·hr 即 g/746 W—h

▲—通用的含石棉摩阻材料； ■—含 2% Kevlar 的无石棉摩阻材料； •—含 5% Kevlar 的无石棉摩阻材料； ●—金属基摩阻材料

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

沿用填料这个名词，并将其范围扩大至金属及有机摩擦粉。

1．填料的作用

(1) 摩擦性能的调节。摩阻材料如单用树脂、橡胶等粘合剂和石棉等增强剂，虽然也有一定的摩擦系数及耐磨性质，但性能往往是不理想的。聚合物在一定高温时会分解使原来的干摩擦成为有气体、液体介质的混合摩擦而使摩擦系数下降。石棉结晶水、化合水在高温时放出、相态变化造成摩擦系数不稳定。不少无机、有机纤维的摩擦系数-温度曲线都是不平坦的。因此如何使摩阻材料的摩擦系数在各种使用情况下稳定而且耐磨，特别是 μ-t（摩擦系数-温度）、μ-v（摩擦系数-速度）、μ—p（摩擦系数-压力）曲线的平稳，就不能单纯依靠基体及增强剂的二元组成，通常是靠加入各种填料解决的，填料还可解决热衰退、过恢复、湿摩擦性能、表面自洁性等问题。

(2) 在一般情况下加入填料使摩阻材料的强度降低，但不少填料经过处理后尚可起一定的增强作用。填料的加入还对材料的刚度、硬度有所提高。

(3) 控制热膨胀系数、收缩率，提高尺寸稳定性。

(4) 改善热性能（如导热性、阻火性等）。

(5) 改善流变性，提高加工性能。

(6) 改变外观色泽、密度，降低成本。

2．填料的分类

按照填料的化学成分可分为以下几类：

(1) 无机填料　国内采用的无机填料有：碳黑、石墨、长石、硫酸钡（包括重晶石）、三氧化二铁、四氧化三铁、氧化锌、三氧化二铝（包括铝矾土）、矿渣、石英粉、氧化铅、氧化锰、碳酸钙、锆英石、陶土、滑石粉、硅藻土、铬铁矿粉、氧化镁、氟化钠、氟化钙。

国外公开发表配方中无机填料有：陶土、云母、碳酸镁、硅灰石、氧化钡、三氧化二铝、氧化铬、氧化锑、碳化硅、氧化亚铜、硫化铅、沉淀碳酸钙、氧化锌、硫化铁、磷化铁、二硫化钼、无水氧化铜、氧化铅、硫酸铅、二氧化钛、碳墨、石墨、铁矿石、硫化钛、硫化

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代）；e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

锑、冰晶石、碘化铅、氟化钙、水玻璃、玻璃微珠等。

(2) 金属国内有：黄铜、铜、铅、还原铁粉或丝、屑。国外有：铜、铁、铝、锌、黄铜、镍、铸铁、铅等。

(3) 有机摩擦粉 国内使用的摩擦粉有：轮胎粉、沥青、松香钙、腰果壳油摩擦粉等。国外公布配方中摩擦粉有：腰果壳油摩擦粉、芳烷基醚摩擦粉、橡胶粉及一些热塑性树脂、热固性树脂等。

按照填料对摩阻材料的作用，可分为以下三类：

(1) 减摩填料：可提高材料的耐磨性、摩擦稳定性、减少噪音及降低摩擦系数；如石墨、二硫化钼、碳黑、铅、铜及其化合物等。

(2) 摩阻填料：起增加摩擦系数的作用。大部分的无机填料及部分金属是摩阻填料。

(3) 有机摩擦粉：主要提高材料的摩擦稳定性及一定温度限度内的耐磨性。

3. 填料的增强机理

按照凯来 (Kelly) 的强固体理论，1976 年 J. 赖特纳(J.Lednor)和 R.T. 吴特汉姆司(R.T.Woodhams)以聚酯树脂及玻璃微珠为填料的模型，对材料的强度进行实验方法测定及理论计算，得出了含填料的复合材料强度的关系式，认为填料与基体的粘结好坏是个重要因素。在填料与基体无粘结时，材料的强度低，且随填料直径加大而降低，而增加正压力可改善强度。在填料与基体间有粘结时有两种情况：当填料的体积分数很小时，情况类似于无粘结；当填料的体积分数大时，材料强度取决于界面粘结强度、基体剪切强度。下面概述这方面的情况。

按照凯来的理论，将填料微粒假定为球形（见图 4-14），半径为 r，并将此球形微粒分为许多微单元。采用下列性能的聚酯树脂：拉伸强度 58.5 MPa、弯曲强度 137.1 MPa、剪切强度假设为拉伸强度的一半(29.3 MPa)，密度 1.13，对直径不同的六个牌号的玻璃微珠(密度为0.28，直径 0.044～0.354 mm)，进行表面不

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 4-14 填料模型上的应力分布

处理及处理以求取填料-基体无粘结及有粘结的实验数据并进行理论推导。他们将填料微粒上应力分布 σ 与 $\frac{x}{r}$ 作图(图 4-15)。由图可见，界面无粘结时平均应力只有8.9MPa，而粘结时平均为72MPa。还可看出，对于不同的 x/r，其应力大小也不一样。

图 4-15 填料微粒上应力分布 σ 与 $\frac{x}{r}$ 的关系图

1—填料与基体的界面有粘结时，平均应力(图(a))=72 MPa 2—填料与基体的界面无粘结时，平均应力(图(b))=8.8 MPa

(1) 基体-填料间无粘结时的应力 理论上，如基体-填料间无粘结，则依靠两者间的摩擦力、传递应力，则：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\tau_x = Py^{\alpha}$$

式中：τ_x——x 轴方向的摩擦力；

P_y——基体作用在填料微粒上的压力在 y 方向的分力；

α——基体和填料间的摩擦系数。

在图 4-14 中微单元上作用的摩擦力为：

$$dF = 2\pi y_0 \tau_x dx \tag{4-22}$$

而

$$y_0 = \sqrt{r^2 - (x - r^2)} = \sqrt{2rx - x^2}$$

将它代入式(4-22)中，得

$$dF = 2\pi\tau_x\sqrt{2rx - x^2}\,dx \tag{4-23}$$

将上式积分后得到微粒上作用的全部剪切力（即摩擦力）为：

$$F = \pi P\alpha r^2\left[\left(\frac{x}{r}-1\right)\sqrt{2\left(\frac{x}{r}\right)-\left(\frac{x}{r}\right)^2} + \sin^{-1}\left(\frac{x}{r}-1\right)+\frac{\pi}{2}\right] \tag{4-24}$$

此剪切力的受力面积为：

$$A = \pi y^2 = \pi(2rx - x^2) = \pi r^2\left[2\left(\frac{x}{r}\right) - \left(\frac{x}{r}\right)^2\right]$$

因此球形微粒上分布的应力为：

$$\sigma = \frac{F}{A} = P\alpha\frac{\left(\frac{x}{r}-1\right)\sqrt{2\left(\frac{x}{r}\right)-\left(\frac{x}{r}\right)^2}}{2\left(\frac{x}{r}\right)-\left(\frac{x}{r}\right)^2} + \frac{\sin^{-1}\left(\frac{x}{r}-1\right)+\frac{\pi}{2}}{2\left(\frac{x}{r}\right)-\left(\frac{x}{r}\right)^2} \tag{4-25}$$

由图 4-15 可见，微粒上平均应力为 $\sigma - \frac{x}{r}$ 曲线下的面积，即平均应力 σ_{avg} 为：

$$\sigma_{avg} = \int_0^1 \sigma d\left(\frac{x}{r}\right) = 0.83\,P\alpha \tag{4-26}$$

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

可见σ_{avg}与填料微粒的直径无关。而填料所承受的全部应力σ_f为：

$$\sigma_f = 0.83\,P\alpha V_f \quad (V_f\text{为填料的体积分数}) \tag{4-27}$$

基体所承受的应力σ_m为：

$$\sigma_m = K\sigma_{um}(1-V_f) \tag{4-28}$$

式中：K——由于填料加入而使基体发生的强度降低系数，与填料微粒直径有关，一般为0.7～1，$K=a+bd^{-1/2}$（d为微粒直径）；

σ_{um}——基体的最大应力。

因此，材料的强度σ_{uc}为：

$$\sigma_{uc} = \sigma_f + \sigma_m = 0.83\,P\alpha V_f + K\sigma_{um}(1-V_f) \tag{4-29}$$

由式(4-29)可见：

1）材料强度是填料体积分数V_f的线性函数；

2）在填料V_f为一定值时，材料的强度因填料直径增大而降低（通过K的降低而影响σ_{uc}）；

3）在填料-基体间界面无粘结时，可通过增加两者间的摩擦系数α及正压力（界面压力）P来提高材料的强度。

(2) 基体-填料间有粘结时的应力　此时基体到填料的应力传递是通过剪切应力和界面拉伸应力在x方向的分力实现的。按上同样的计算，可得球形微粒上分布的应力σ为：

$$\sigma = \sigma_a + \tau_m \frac{\left(\frac{x}{r}-1\right)\sqrt{2\left[\frac{x}{r}-\left(\frac{x}{r}\right)^2\right]}}{2\left(\frac{x}{r}\right)-\left(\frac{x}{r}\right)^2} + \frac{\sin^{-1}\left(\frac{x}{r}-1\right)+\frac{\pi}{2}}{2\left(\frac{x}{r}\right)-\left(\frac{x}{r}\right)^2} \tag{4-30}$$

式中：σ_a——界面粘结强度在x方向所能传递的最大拉应力；

τ_m——界面剪切强度，一般假设其等于基体剪切强度。

在材料的破坏点，填料、基体能承受的应力分别为：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\sigma_f(\text{填料承受应力}) = (\sigma_a + 0.83\,\tau_m)V_f \qquad (4\text{-}31)$$

$$\sigma_m(\text{基体承受应力}) = \sigma_a S(1 - V_f) \qquad (4\text{-}32)$$

式中：S 为应力集中系数，规定为：

$$S = \frac{\text{材料破坏时基体内的平均拉应力}}{\text{基体-填料界面 } x \text{ 方向拉应力}(\sigma_a)} \qquad (4\text{-}33)$$

当填料体积分数高，基体-填料界面粘结良好时，材料的强度 σ_{u*} 为：

$$\sigma_{u*} = (\sigma_a + 0.83\,\tau_m)V_f + \sigma_a S(1 - V_f) \qquad (4\text{-}34)$$

当填料的体积分数较少，基体受附加载荷作用产生应力集中引起界面破坏，但还不足以使材料全部破坏时，其强度与无粘结状态相似。

由上可见，界面粘结强度对材料强度影响甚大，填料的颗粒大小亦有相当影响。采用较小直径的微粒可增加材料强度；而成型时压力大小会影响界面正压力的大小，也与材料强度有关。

4．填料的硬度

从摩擦机理上讲，硬的质点引起软的材料的剪切应力是导致摩擦力的直接因素，所以填料的硬度高低与其在摩擦材料表面所起的作用关系甚大。因为莫氏硬度是以物质接触时对擦伤的抵抗能力来分级的，所以将填料以莫氏硬度来分级对摩阻材料来讲是有意义的。莫氏硬度分为十级，相应的填料及有关材料列于表4-11。

莫氏硬度是一种抗刮伤能力的比较，以10为最硬。莫氏硬度与其他硬度之间的关系示于图4-16，此图适合于较硬材料的对比。而较软的材料，莫氏硬度1对应的 H_B（布氏硬度）为0.5～5、莫氏硬度2对应的 H_B 为6～25。

常用的一些树脂的硬度及摩擦性能见表4-12。

前已述及，摩擦系数 μ 为材料剪切强度 S 与流动压力 P_m 之比，即 $\mu = \dfrac{S}{p_m}$ 而此 P_m 与材料模量的 n 乘方成比例关系。

我们知道模量是与硬度有关的，测定 H_B 时：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 4-11 一些填料及相应材料的莫氏硬度

硬度值	填料	相应的其他材料
1	滑石，石墨，水云母 雄黄(AsS)(1.5-2)	橡胶及一部分 软塑料
2	石膏，石盐，白云母，硫，硫化铅(2-2.5)，硫化锑，辰砂(HgS)(2-2.5)，高岭土(2.5)	手指甲，塑料
3	方解石，黄铜，白云石(3.5)，硫酸钡(重晶石)(3-3.5)，硫化锌(3.5-4)石灰(3.5)	塑料
4	萤石，硫化钙，氟石，硅灰石(4-5)，碳酸镁(菱镁矿，4-5)	钢铁
5	磷灰石，玻璃，氧化镁(5.5)，铬铁矿粉(5.5)，三氧化二铁(5.5)	钢铁
6	长石，斜锆石(ZrO_2，6.5)，四氧化三铁，二硫化铁(6-6.5)，二氧化钛(金红石)(6-6.5)	
7	石英，锆英石($ZrSiO_4$，7-8)	
8	黄玉，黄晶	
9	金刚砂，氧化铝	
10	金刚石	

图4-16 莫氏硬度与布氏硬度、洛氏硬度的关系

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 4-12 一些树脂的硬度及摩擦性能

树脂	洛氏硬度 R 值	洛氏硬度 M 值	肖氏硬度 (D 值)	摩擦系数	磨损 DIN 53516 (mg)
聚乙烯(低密度)			59		
聚乙烯(高密度)	40		71	0.23	2
酚醛树脂	125		82	0.61	60
三聚氰胺甲醛树脂	130		90		
不饱和聚酯树脂	125	75	82		
聚丙烯	100		74	0.37	
聚苯乙烯		75	78	0.28	610
聚氯乙烯	115	60	80	0.50	
聚三氟氯乙烯	110		71	0.56	160
聚四氟乙烯	85		66	0.10	470
聚甲基丙烯酸甲酯	125	95	85	0.40	
聚氧化甲烯	120	94	80		
聚乙二醇对苯二甲酸酯	120	98		0.25	
尼龙 66	114		75	0.36	25
尼龙 6	85		72	0.39	15
醋酸纤维	100	25		0.55	

注：数据来源："Technical data on plastics," manufact.Chem. Assoc., Washington, 1957; B. Carlowitz, "Kunststoff Tabellen", Schiffmann, Bensberg-Frankenfort, 1963; "Plastic materials Guide 1970～1971", British Plastics, Jan, 1970.

$$\frac{W}{E} \approx 3(d_1 - d_2)\ (d_1 D)^{1/2} \tag{4-35}$$

式中：W——所用的负荷；

E ——杨氏模量；

d_1——压入深度；

d_2——除去负载后回弹后的深度；

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

d_1-d_2——恢复的距离；

D——压入钢球的直径。

由式(4-35)可在测定 H_B 时，量取 d_1 及 d_1-d_2，可很容易计算出材料的模量 E，因为其它如 W、D 都是规定值。

图 4-16 表明了莫氏硬度与 H_B 有一定对应关系，因此填料的莫氏硬度值在一定程度上决定了材料的模量 E，E 决定着 P_m，而 P_m 又决定着材料的摩擦系数 μ。因此表 4-12 填料的莫氏硬度值成为十分有用的参数。有关问题讨论如下：

(1) 在填料未发生相变化或化学变化时，莫氏硬度值低于钢铁对偶材料：①硬度值在 3 以下通常是减摩填料，硬度值在 4～6 间是常用的摩阻填料；②硬度值在7以上(高于钢铁)是一些特硬填料，只用极少量即可使摩擦系数上升，但要用极细的，而且对金属对偶的刮伤是一个值得注意的问题。

(2) 在填料发生相变化或化学变化时，其生成物的莫氏硬度有同样意义。

(3) 填料在摩擦材料基体中形成分散的硬质点，在摩擦表面，使摩擦表面起自洁作用，但如硬度不够或用量不够则自洁作用并不明显。因此为了避免摩擦片在应用时表面起过硬的分解层而形成热衰退以及清理浮垢，除了在配比组成的化学作用上考虑外，填料的物理性自洁作用也是应该考虑的。生产中常加极少量的三氧化二铝超细粉(莫氏硬度为 9)，就可起到这种作用。

(4) 有报导认为采用莫氏硬度 ≥5 的粉状填料，在以酚醛树脂 5～40%、玻璃纤维或石棉 10～70% 组成的摩阻材料中，要使填料能对摩擦系数的抗衰退性有效，则其硬度与用量间可用下面的经验式来估算：

$$(\text{莫氏硬度})^2 \times \text{容积\%} \geq 25 \qquad (4\text{-}36)$$

由式(4-36)可见，填料的莫氏硬度为 5 时，在配方中此填料的容积%有 1% 或稍多即可，而硬度为 7 时，只要 0.5% 即可。

这里采用容积%是合理的，因为填料在摩擦表面起作用的是与其比表面积大小有关，而这是与容积%直接相关的。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(5) 填料的硬度决定于成分与构造，网面结点密度愈大的硬度愈高，其他因素也有影响，如电价、离子半径及配位数。阳离子的电价愈高、半径愈小，配位数愈高，则排列愈紧密，距离愈小，吸引力愈大。抵抗外力的强度愈大，即硬度亦愈大；反之则硬度小。

5. 填料的晶体形态

无机填料的晶体形态是与摩擦性能直接有关的结构因素，上面对硬度的讨论已涉及这个问题。

同一化学组成的晶体，在不同的温度、压力等热力学环境中，内部构造可能不同，晶体形态也相应变化。即使同一化学组成及构造的晶体，由于形成时的热力学环境差异，常呈现不同晶形。

填料晶体形态是决定其性能的内在因素，上面所讲的硬度就与晶体直接有关，填料本身的剪切强度及抗压强度是两个与摩擦性能直接有关的参数，而这些都与晶体形态有关。

概括地讲，晶形可分为三轴显著差异的异轴系（如石墨、二硫化钼、陶土、碱式碳酸镁、硅藻土等）及三轴相似的等轴系（如碳黑、硫酸钡、氧化锌、氧化铁、碳酸钙等）。前者具有异向异性的晶体强度性质，其中剪切强度较小的，按照本章第一节所涉的摩擦机理，应该是摩擦系数较小的减摩填料；而剪切强度相对较大的，摩擦系数也相应较大，可用作摩阻填料。即使是摩阻填料，由于其不同晶形所呈现的不同的硬度和强度特性，都使其与对偶材料摩擦时的摩擦系数变化。这是各种填料（特别是无机矿物填料）呈现不同摩擦特性的内在因素。

6. 填料的相变化及化学变化

在制造摩阻材料及其制品过程中，温度一般低于200°C，此时没有什么变化，但在进行某些制品的高温表面处理或在摩阻材料摩擦时，表面摩擦的结触点温度可达上千度以上，邻近摩擦面的层次温度也很高，此时无机填料的相变化及化学变化就不容忽视了，例如：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(1) PbO 在 400℃ 以下摩擦系数低(0.12 左右)，400～450℃ 后变成 Pb_3O_4，摩擦系数升高，这是 PbO 在一定温度时对摩阻材料 μ 起补偿作用的原因。

(2) 石英(SiO_2)在常温为 β-石英，相变化为：

$$\underset{(三方)}{\beta\text{-石英}} \xrightleftharpoons{573\,℃} \underset{(六方)}{\alpha\text{-石英}} \xrightleftharpoons{870\,℃} \underset{(六方)}{\alpha\text{-鳞石英}} \xrightleftharpoons{1470\,℃} \underset{(等轴)}{\alpha\text{-石英}}$$

(3) 方解石($CaCo_3$)是三方晶系，硬度为 3，860℃开始放出 CO_2，940℃ 最剧烈，分解后的 CaO 的晶体为等轴晶系，硬度增加(3.5)。

(4) 石棉高温相变化可生成镁橄榄石和偏硅酸镁。镁橄榄石如和 FeO 结合在一起，会形成 $MgSiO_4$–$FeSiO_4$，莫氏硬度达 6.5～7，比原来石棉的 2.5～4 增加很多。这是某些高温摩擦片在使用中"过恢复"的原因之一。

十二、摩阻材料组成的确定

1. 总则

(1) 将三元组成先分别进行性能测定、调整组成，然后合起来考虑。

(2) 按组成特点分别考虑其特定要求，如基体的耐热性、强度、热分解性，石棉等纤维的增强性等。但每一组成的特定要求都应从摩擦性能的要求来考虑，都应服从材料摩擦性能的要求。

图 4-17 分为六段来观察 μ-t 曲线

1—含 25% 粘合剂的摩阻材料；2—含 20% 粘合剂的摩阻材料；3 及 4 为 1，2 经调整配方后较理想的曲线。

(3) 要确定一个合适的摩擦试验机，在选择组成配比时最好采用能提供如图 4-17 所示 μ-t 曲线的试验机，而最后确定应根据

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

制品技术标准规定的摩擦试验机进行测定，并进行力矩试验及装车道路试验。

(4) 对材料进行全面性能测试并作必要的调整配比，重复3和4两点步骤至满意为止。

(5) 在考虑配比同时应综合考虑压塑料工艺与加工成型、机械加工工艺的现实性，以及原料来源及经济性等各方面问题。

2. 基体组成的确定

(1) 对基体总的要求在前已叙述，包括：常温结构强度、高温强度的保持能力、较低的模量、高的分解温度、分解物少而分解速率慢、分解残留物仍保持一定的摩擦性能等。这些要求总起来是个热性能的问题，需要首先对基体的热性能进行各种测定才能正确选用之。

(2) 摩阻材料中基体用量不宜太多，只要能将各组分粘结完整、材料强度达到要求即可。图4-18中的曲线1是某基体为25%树脂的摩阻材料，其摩擦系数在第二段中已急剧下降；而曲线2是含20%树脂的摩阻材料，其摩擦系数在第二段开始下降，到第三段才剧烈下降；经过长时间热处理后的材料(曲线3)及经过摩擦性能调节剂加入后(曲线4)的性能则比较理想。

(3) 基体选用尚可根据应用工况来考虑，如：轻型负载的考虑以一般橡胶为主；较重型及重型的可考虑以树脂为主加入橡胶共混；特殊重型的应根据要求分别考虑半金属型的或以树脂为主不加橡胶，而加些特殊耐高温树脂及热塑性添加物等。

图4-18 三种树脂的μ-t曲线

1—酚醛树脂； 2—间酚甲醛树脂； 3—油改性酚醛树脂

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 4-13 以二元组成复合物测定的摩擦性能

石棉或填料	石棉或填料：树脂	摩擦系数	磨损(毫米)
氧化铁	2.12	0.473	0.20
重晶石	2.12	0.364	0.05
矿渣棉	2.12	0.438	0.092
一氧化铅	2.12	0.570	0.10
铁粉	—	0.37	0.08
铅粉	—	0.660	0.08
黄铜粉	—	0.515	0.27
钢纤维	—	0.414	0.23
石灰	2.12	0.212	0.11
白石膏	2.12	0.258	0.08
高岭土	2.12	0.41	0.17
炉式碳黑	0.69	0.196	0.02
白碳黑	0.5	0.054	0.05
石墨	1.0	0.215	0.02
石棉(样品1)	2.12	0.234	0.10
石棉(样品2)	2.12	0.236	0.13
石棉(样品3)	2.12	0.232	0.11

注：采用酚醛树脂，在Z形捏和机中混合，模塑料在60～80℃干燥至挥发物含量<3%，然后在160～170℃、650×10^5 Pa、1 min/mm厚条件下成型。
摩擦试验条件：2.7×10^5Pa，100～120℃，7.5m/s，并在5.8 N·m恒定摩擦力矩下2h测磨耗。

(4) 基体选用确定后可单独固化测定摩擦性能，观察其$\mu-t$曲线。对一个三元组成复合材料来讲，充分了解基体的性能是对材料配比考虑的基础。图4-18是日本通用的两种酚醛树脂及一种改性酚醛树脂的$\mu-t$曲线。

3. 纤维增强问题

在上述单独基体的工作基础上，将增强剂(短切)加入基体树

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

脂或在增强剂(线或织物)上浸渍树脂，观察其机械强度的变化及确定采用什么形式的纤维，多少量及采用什么工艺。至于纤维的摩擦性能也要考虑，这在下面加以填料时可一起考虑。

4. 二元组成材料的性能

研究多元组成复合材料时，很重要的一个方法是采用二元组成材料的方法来研究，这样可减少组成物的相互影响，便于了解各单独组成的性能特点。

用二元组成材料研究其性能时，采用的基体为一元，另一元是要研究的对象，通常是各种填料，主要研究其摩擦性能（如 μ-t 曲线)、磨损量及强度等。

表 4-13 列出了十四种填料及包括三种石棉的摩擦性能。

进一步的试验可采用两种填料与基体配成材料并测定其摩擦性能来观察其协同效应。

5. 标准组成的方法

以上所叙述的方法，可对各种基体、增强剂、填料（摩擦性能调节剂）的性能作出测定而形成所需材料的三元结构组成。不少生产、科研单位都积累了大量的实践经验，制订了一些本单位的标准配方组成，因此在制订特定性能的摩阻材料时，可用标准配方组成为基础参照基体、纤维、填料测定所积累的数据加以调整而肯定，不少文献中提到这类方法。

第三节 聚合物基减摩复合材料

聚合物基减摩复合材料是制造轴承的材料，通常称之为塑料轴承、夹布胶木轴承。一般用于需要干摩擦、重荷载低转速或一些特殊使用场合，它们的优点是：

(1) 在一定使用条件下，可以不用润滑脂来工作；

(2) 摩擦系数小，节电节能；

(3) 磨损小，使用寿命长(在附合材料 Pv 值的条件下)；

(4) 金属轴不易磨损。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

轧钢机轴承通常使用棉布增强的酚醛层压塑料制成，以上四个优点都可充分发挥，特别是在低速运转情况下能承受的负载很大。

汽车上的一些轴承如万向节轴承、钢板弹簧衬套、转向节衬套、转向拉杆轴承(球头座)、车门球形轴承、风扇机构的轴套、电气系统的一些轴承等，都有采用聚合物基材料来制造。例如，我国的八吨半挂车钢板弹簧衬套采用尼龙来制造，使用 16000 km，磨损仅0.25～0.3 mm；汽车转向系统横、直拉杆球座采用聚甲醛和尼龙制造，使用 60000 km，磨损仅 0.01～0.02 mm，而合金钢制的一般都要更换。

用超高密度聚乙烯制成的材料在无润滑条件下，其磨损率极小（见图 4-19）从图中可知，后一段（B 区）的磨损率比前一段（A 区）要大。

图 4-19 无润滑条件下，超高密度聚乙烯

减摩材料在摩擦系数要求上与摩阻材料相反，但有关原理是共同的，只要从不同的性能要求去考虑即可。下面简述减摩材料的组成及应用问题。

1. 减摩材料组成

早期采用酚醛树脂的纸、布、木质层压塑料及碎布塑料，成功的沿用于高负荷、低转速的干摩擦工况中，在汽车（钢板弹簧衬套、转向拉杆轴承等），轧钢机以及轻工机械上都有应用，其一般性质及摩擦性能列于表 4-14、4-15。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 4-14 一些用作轴承的酚醛塑料的性能

材料名称	密度	抗拉强度 (MPa)	冲击强度 (J/m²)	布氏硬度
纸质层压板	1.3～1.4	14220×10²	196×10³	25
布质层压板	1.3～1.4	(833～9807)×10²	343×10³	35
碎布塑料	1.25～1.4	(3452～2942)×10²	(98～196)×10³	30～50
木质层压板	1.3～1.4	25497×10²	785×10³	19

表4-15 材料的摩擦系数

材料名称	当速度为1.1m/s时的摩擦系数	当速度为3.45m/s时的摩擦系数
布质层压板	0.0062	0.003
碎布塑料	0.0018	0.0018
木质层压板	0.0044	0.005
碎木塑料	0.007	0.0055

目前使用更多的是一些热塑性塑料，其性能列于表 4-16。

尼龙、聚四氟乙烯是较多使用的塑料。以汽车中应用来讲，应用尼龙制造离合器踏板轴衬套、NJ 130 型汽车的钢板弹簧衬套、SH 141 型汽车的转向器衬套等，但是尼龙的吸水性相当大(见图 4-20)，限制了它在轴承中的应用。MC 尼龙是一种采用单体在模具中聚合成型的浇铸尼龙，在我国船舶上已用作轴承。

聚四氟乙烯未经填充时的摩擦系数非常小，只有0.04，可作自润滑材料，但耐磨性差，加工成型较复杂。近年来用于轴承的热塑性塑料有聚甲醛、聚酰亚胺、聚砜、聚苯醚及氯化聚醚等。

聚甲醛的强度、耐疲劳和抗蠕变性好，吸水性尺寸稳定性与耐

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

http://www.talktpe.com/

表 4-16 用于轴承的热塑性塑料的性能

性能 / 材料	抗弯弹性模量 (MPa)	冲击强度 (带缺口) (J/m²)	热变形温度 K		线膨胀系数 ($\times10^{-5}$/K)	摩擦系数	P_v 极限 (10^5Pa·m/s)	吸水性 (24h, %)
			负荷0.46 (MPa)	负荷1.86 (MPa)				
尼龙	26.2×10^2	$(54\sim73)\times10^3$	453～458		8～11	0.15～0.4	0.9	1.5～1.6
MC 尼龙	34×10^2	95×10^3	423～463	328～333	8.3	0.15～0.3	—	0.9
聚甲醛	27.56×10^2	75×10^3	431	383	8.1	0.15～0.35	1.26	0.25
聚四氟乙烯	4.02×10^2*	161×10^3	394	322	10	0.04	0.84	0.00
氯化聚醚	11×10^2*	$(21.6\sim69)\times10^3$	414	373	8.0	—	0.72	0.01
聚苯醚	26.2×10^2*	$(79\sim98)\times10^3$	433	463	5.7～5.9	0.18～0.23	—	0.06～0.13
聚酰亚胺	31×10^2	$(79\sim98)\times10^3$	—	633	5.5～6.2	0.17	—	0.1～0.2

注：带*者系拉伸弹性模量。

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

磨性优于尼龙，摩擦系数低而稳定。聚甲醛在加入少量氟塑料、纤维增强剂及导热性改性剂后性能更好，使用的 Pv 值极限提高近一倍。缺点是只能用于 373 K 以下。

聚酰亚胺主要特点是耐高温，在 533 K 温度范围内可长期工作，间隙使用可达 753 K。用氟聚合物改性及加以纤维增强剂后使用。

聚苯醚可在 433 K 使用，成型收缩率低。缺点是有应力开裂倾向以及较低的疲劳强度。

图 4-20 尼龙轴承的吸水性

聚砜在 423 K使用，用氟聚合物填充后使用。

氯化聚醚摩擦性能可与聚甲醛相比，机械强度稍差，特点是耐腐蚀性突出，可用作用于腐蚀介质的轴承。通常在减摩材料中加以各种减摩填料，所以可以说是一种二元复合材料。石墨、二硫化钼是常用的两种，轧钢机轴承中通常都加有两者之一或两种都有。尼龙中加 5% 石墨后，其摩擦系数的进一步降低情况，见图 4-21。

采用高分子量的聚乙烯作减摩材料，成型亦比较方便，在加以填料 Pb_3O_4 及 CuO 后，其磨损量大为减少（见图 4-22）。

图 4-21 尼龙中石墨含量与摩擦系数的关系

1—0.2m/s 转速； 2—1.6m/s转速

图 4-22 高相对分子质量聚乙烯减摩材料的磨损特性曲线

1—未加填料时； 2—加有 30% Pb_3O_4 及 5% CuO 时

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

2. 减摩材料的应用特点

(1) 首先要注意特定的聚合物基减摩复合材料所特定的 Pv 值，不要超过其极限值。即使在规定的 Pv 值内，增加荷载及速度一般都使摩损增加。使用时还要注意环境温度不能过高及尽可能加以润滑。

(2) 减摩材料用作轴承的耐磨性，与配对轴所用材料有关。从表 4-13 中可以看到，聚四氟乙烯与铝合金的磨损为对碳钢磨损的 20～50 倍。此外，轴表面光洁度愈高，磨损亦愈小。

表 4-17 聚四氟乙烯与不同材料轴工作时的磨损

轴材料	相对磨损
碳钢	1
铸铁	1～2
不锈钢	1.5～3
钢镀硬铬	10～20
青铜(轴严重磨损)	1～2
铝合金	20～50

(3) 减摩材料的摩擦特性亦不是一成不变的，它与 P（荷载）及 v（滑动速度）都有关系：

$$\mu \propto P^{-\beta} \text{ 或 } \mu = \frac{K_1}{P^{\beta}} \tag{4-37}$$

$$\mu \propto v^{\gamma} \text{ 或 } \mu = K_2 v^{\gamma} \tag{4-38}$$

式中：μ——摩擦系数；

P——负载；

v——滑动速度；

β、γ、K_1、K_2——常数。

一般塑料的 $\beta=0.17\sim0.26$；尼龙与钢摩擦时的 $K_2=0.06$，$\gamma=0.18$；聚四氟乙烯与钢摩擦时的 $K_2=0.037\sim0.078$，$\gamma=0.13$。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(4) 为了对散热有利起见，除了特殊情况外，宁可采用较短的轴承（一般长度不应超过其内径）和较薄的壁厚（一般轴衬的壁厚为其内径的1/10～1/20）。

(5) 在研究尼龙用作汽车万向节轴承时，发现影响其工作效率的一个因素，就是将轴承压入轴套时的张紧力。由于尼龙在一般温度时弹性系数较低，蠕变亦较金属大，所以要采用比金属大的张紧力。张紧力要足够的大，不但可在压装时可使轴承紧紧的固定住，而且可以补偿轴承在长期使用时由于蠕变而产生的变形。

(6) 聚合物基减摩复合材料的缺点之一是：由于冷收缩和热膨胀的变形量都比金属大得多，在用作轴承时，轴承与轴的配合是十分重要的。下面作简略的介绍。

① 外径压配过盈量的确定

一般尼龙6与66和聚甲醛轴承的过盈量h，在轴承座的公称内径D小于50 mm时，可按下式计算：

$$h = 0.008D + 0.8(\text{mm}) \tag{4-39}$$

实际作用时按材料及使用条件不同，应按上式计算结果加以调整。其过盈量大致在0.7～1.5% D之间。使用聚甲醛时，轴承座内径小于30 mm时过盈量可取0.7% D，轴承座内径为30～50毫米时，取0.9% D。

② 内径配合间隙的确定

尼龙6与66和聚甲醛轴承内径的配合间隙可按下式估算：

$$C = S[K(t_p - t_0) + 0.04] \tag{4-40}$$

式中：C——配合间隙；

S——轴承壁厚；

K——线膨胀系数；

$t_p \sim t_0$——轴承工作温升。

参 考 文 献

[1] D. T. Clark and W. J. Feast, Polymer Surfaces, 1978

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[2] 张元民：石棉摩擦材料的结构与性能，中国建筑工业出版社，1982年出版
[3] 张元民：有机摩擦材料进展，《摩擦材料文集》，1984，1～8
[4] 张元民：有机摩擦材料基体及其研究方法，同上：70～75
[5] 张元民，汤希庆译：摩擦材料最新进展，中国建筑工业出版社，1986年出版
[6] 英国专利 1，350，581；1，323，116；1，405，883
[7] 美国专利 3，850，874；3，842，031；3，967，037；1，413，130；1，201，387；3，477，983；3，494，884；3，650，357；1，405，883；3，832，325；3，896，075；3，227，249；3，261，440
[8] D. W. Van Krevelen, Properties of Polymers, their estimation and correlation with chemical structure, 1976
[9] John A. manson and Leslie H. Sperling, Polymer Blends and Composites, 1976
[10] I. Barin of O. knacke, Thermochemical Properties of Inogranic Substances, 1973

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第五章 耐蚀复合材料[1~3]

第一节 概 述

腐蚀的定义是指材料在环境的作用下引起的破坏和变质[1]。

金属和合金的腐蚀主要是化学或电化学作用引起的破坏，有时还同时包括机械、物理或生物作用。单纯物理作用的破坏，如合金在液态金属中的物理溶解，仅是少数的例外。

对于非金属来说，破坏一般是由于直接的化学作用或物理作用(如氧化、溶解、溶胀等)引起的。

就目前而言，在工程领域里作为耐蚀材料，聚合物材料已越来越占重要的地位，其品种之多、数量增长之快，涉及范围之广，都是可以与金属匹敌的。耐蚀聚合物基复合材料，由于其组成成分的多样性，组合设计上的可变性，在耐蚀领域中更是独树一旗，发展异常迅猛。当然由于这种材料使用的历史还不长，其腐蚀机理的研究，综合物理机械性能的提高，施工技术的改进，则还处于初期发展的阶段，这也是必须予以充分注意的。

本章仅以纤维增强复合材料（FRP）和粒子分散型复合材料以及复合材料单独作为结构构件使用时和同其他材料混合使用时（例如作为衬里）为对象，在化学介质环境中考察复合材料耐腐蚀性的有关问题，以使用最广泛的GFRP为重点，其他作一般介绍。

FRP由于是树脂和增强材料组成的复合材料，因此因基体的种类、成型条件、增强材料的选用与匹配以及其含量的不同而在化学、物理方面显示非常广泛的不同的性质。同时FRP成型方面，一般日用品的GFRP成型方法（主要是使用通用型不饱和聚酯、增强基选用玻璃席）或SMC成型，它与化学工业用的耐蚀GFRP成型方法差异极大。对于FRP首先考虑它不是一种柔性材料，而

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

是近似一种脆性材料，它最大的特点是各向异性，在单独作为结构材料或内衬使用时，应力的不均一性相当大，而且根据基体的选择还存在着水解的危险性。因此满足所有条件的万能的耐蚀材料是不存在的，FRP 也不例外，要使 FRP 成功地用作耐蚀材料，必须对各种因素加以周密的考虑。

第二节 腐蚀理论

一、FRP 的老化机理[4]

塑料的基本化学老化是在塑料基体中有吸收环境介质的现象，即环境介质向作为基体的树脂扩散、浸透、透过等问题。如果树脂中带有能与介质起反应的官能团，则介质与树脂进行化学反应引起结构的破坏。其次是环境介质渗透到增强材料处，在基体和增强基的界面上产生剥离，以至增强基老化、破坏。图 5-1 示出了 FRP 被环境介质浸透而引起的应力破损机理的示意图。

一般来说，在界面上的老化机理归根结底还是表面处理剂（偶联剂）同环境介质的作用。当环境介质通过 GFRP 的表面层、耐

图 5-1 由环境剂浸入引起的 FRP 应力破坏示意图

1—应力；2—环境介质的浸入；3—纤维；4—基体；5—基体的破坏；6—纤维的破坏；7—界面的破坏

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

腐蚀层然后进入增强层时，药液（特别是首先浸透这些成分的水）很快渗透到玻璃纤维，树脂-玻璃纤维的粘合力下降引起分离，由于粘合不充分，药液在沿着纤维产生的空孔上产生渗透压继续破坏界面，与此同时，由于毛细管现象水急速浸透界面的空隙。

另外，玻璃纤维中 SiO_2 约占55%，其余的成分是 Al、Ca、Mg 等金属氧化物，而且在电子显微镜下可以看到靠近表面的金属氧化物同内部的金属氧化物差异很大，象这种非二氧化硅的成分以 $15\sim20\times10^{-10}$m 的不同大小而存在，一旦它们接触环境介质时，Ca、Al、Mg 等以离子的形式溶出，玻璃纤维的自身老化就是从它的表面开始的。

Bott[5] 指出，如果将玻璃纤维浸泡在水、盐酸、NaOH 的水溶液中，几小时以后就可观察到腐蚀从表面开始并逐步加深，一直到超过 100×10^{-10}m，然后腐蚀层进一步扩大，即使在沸水中浸泡很短时间和在高温空气(200～600°C)中暴露很短时间，在玻璃的表面上也会引起破坏，这就是 Griffith 龟裂的原因。

拉伸应力是产生纤维表面缺陷的根本原因，由于缺陷引起裂纹，以致达到破损。

图 5-2 在空气中单向增强 GFRP 的龟裂传播情况
(a) 纤维拉伸； (b)层间剥离

图 5-3 单向增强 GFRP 在腐蚀性环境中龟裂的传播情况

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

GFRP 龟裂的形成情况如图 5-2 的模型所示，图(a)可看到在空气中破坏面上有许多纤维被拉伸，图(b)可看到纤维与基体层间的剥离。在药液环境下的破坏面上没有发生纤维的拉伸，由于环境介质的作用促使纤维的破损面如图 5-3 所示，由(a)～(d)，一般情况下是平滑的。Hogg 认为用缠绕法制的 GFRP 在 55℃ 盐酸作用下也能观察到同样的现象。

综如上述，支配耐腐蚀的因素有如下几点：

(1) 基体树脂的种类和固化度。

(2) 增强材料的种类及其特性。

(3) 增强材料与基体材料的粘合性。

(4) 耐腐蚀层的构成形式。

二、渗透速度和扩散系数

1. 介质的渗透与扩散

在复合材料被腐蚀的这种多相反应中，反应速度与扩散、渗透有关。在腐蚀介质等小分子物质与高聚物作用时，由于大分子及其分解产物的热运动困难，不易向周围环境扩散而暴露出新的表面，腐蚀介质只能通过部分分解和溶胀了的高聚物渗透到内部进行反应。耐蚀复合材料一般是不带或少带化学活性基团的，即使具有能与介质很快反应的特性基团，材料的腐蚀速度仍主要取决于介质向其内部扩散渗透的能力。此外，由于介质扩散渗透，有些从溶胀进而引起溶解，有些由于应力的存在，从微裂纹(Craze 局部延伸、分子定向）发展到龟裂（Crack）。衬里设备的寿命更直接取决于介质渗透到基体所需的时间。因此为了弄清复合材料的化学老化，首先应该研究介质如何进入，然后再研究渗入的介质分子与材料的相互作用。

在耐蚀复合材料中，经常测定浸渍增重（失重）率来评定材料的耐腐蚀性能。增重(失重)率实质上是介质向材料内渗透扩散与材料组成物质、腐蚀产物逆向溶出的总的表现。由于在防腐领域中使用的复合材料耐腐蚀性较好，大多数情况下向介质溶出的量很少，可以忽略，但在实际的腐蚀试验中，根据具体情况，必须考虑

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

溶出这一因素。

增重率是指渗入的介质重量与样品原始重量的比值，其意义是单位重量的样品所吸收的介质量。介质是通过样品表面渗入的，渗入速度在很大程度上依赖于样品的总表面积 A。使用单位面积的渗入量（即 q/A）来描述聚合物基复合材料的渗透规律，在浸渍初期比增重率更符合实际。单位时间内通过单位面积渗透到材料内部的介质重量，被定义为渗透率，以 J 表示

$$J = q/A \cdot t$$

环境介质的吸附，近似地可处理成 Fick 理想扩散，但严格地说，理想扩散式的成立困难是很多的，如图 5-4 表明的那样，在大的浓度梯度时扩散的 Sigmoid 型（图 5-4 曲线（b））和连续的小浓度梯度的吸附二段型（图 5-4 曲线（c））的情况是很多的，不过这样的非理想扩散在实用时数学上不能处理，允许可按图中虚线近似地作 Fick 扩散处理。

在浓度分布方面[6]如图 5-5 所示，有些是浓度保持一定，见图 5-5（c、d），有些随时间而变化，见图 5-5（a、b）。其浸入距离 x 和重量变化 q 的关系见图 5-6（图 5-6 曲线与图 5-5 相对应）。

支配这种吸附过程的因素很多，最重要的两个因素是浸入分子与聚合物分子的结构。在各种物质的透过性中以 O_2 和水的透过性为最重要，即使气体透过性很小的材料，也存在着对水透过性很大的情况，当然也有相反的例子，可用接枝、嵌段聚合等方法来

图 5-4 吸附曲线的类型

(a) Fick 型 (b) Sigmoid 型 (c) Two-Stage 型

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5 5 浓度分布的形式

图 5-6 浸入距离和重量变化的关系

与其他材料相结合和用放射线改变表面状况以及表面贴合透过性小的材料或加大材料厚度的方法来改善其透过性。

2. 扩散系数的测定

扩散系数表征介质在聚合物材料内渗透能力的常数，这个数值对耐蚀材料设计十分重要，在推定内衬寿命时是一个重要的因素。

评定耐腐蚀性的方法是采用常用的静态浸渍增重法，增重系药液吸附的增重与高分子物质分解溶出重量之总和，因此不能正确地求得扩散系数。为了克服上述不足，下面讨论几种求扩散系数的方法。

(1) 着色法测定浸入深度 药液侵入能自然着色的场合，可由着色法测定药液浸入深度，但着色边缘的环境药液浓度不明，比着色深度更深的地方浸入的可能性也存在。硬质聚氯乙烯在盐酸中浸渍能自然着色，以其与重量变化法相比较，求得变色边缘的药

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

液浓度和测定浸入深度。厚 3 mm 硬质聚氯乙烯在 36% 盐酸中浸渍时的重量变化示于图 5-7。着色深度 X_c 与时间 t 的双对数曲线示于图 5-8。

图 5-7 浸泡在 36% 盐酸中的硬聚氯乙烯的重量变化
试片：硬聚氯乙烯　　尺寸：50×25×3 mm
1—20℃；　2—40℃；　3—60℃

图 5-8 浸泡在 36% 盐酸中的硬聚氯乙烯的着色深度
试片：硬聚氯乙烯　　尺寸：50×25×3 mm
1—40℃；　2—60℃

设扩散系数 D 一定，试片厚度为 $2l$，浸泡无限长时间后介质渗入量（即平衡增重）为 M_∞，则在时间 t 时介质渗入量为 M_t，可用下式表示：

$$\frac{M_t}{M_\infty}=1-\sum_{n=0}^{\infty}\frac{8}{(2n+1)^2\pi^2}\cdot\exp\left(\frac{-D(2n+1)^2\pi^2t}{4l^2}\right) \quad (5\text{-}1)$$

在 $M_t/M_\infty<0.55$ 范围内

$$\frac{M_t}{M_\infty}=\frac{4}{\sqrt{\pi}}(D_t/l^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5\text{-}2)$$

因而图 5-7 的初始斜率为 1/2。

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

在 $M_t/M_\infty>0.55$，可近似地为

$$\frac{M_t}{M_\infty}=1-\frac{8}{\pi^2}\exp\left(-\frac{\pi^2}{4}\frac{Dt}{l^2}\right) \tag{5-3}$$

即

$$\ln\left(1-\frac{M_t}{M_\infty}\right)=-\frac{\pi}{4}\frac{Dt}{l^2}+\ln\frac{8}{\pi^2} \tag{5-4}$$

当 M_∞ 用实验不能确定时，根据方程式5-4，可以由进行到任意时间的实验曲线，用试差法求得 M_∞，从而进一步求得扩散系数 D。

此外，在图5-8中，反映变色深度的各种温度下的曲线，均是斜率为1/2的直线，在渗入深度X较小，即当 X/l 约0.1以下时可作为理想扩散考虑，因此当时间为 t，深度为X处的浸入药液的浓度用C表示，则：

$$\frac{C}{C_0}=\mathrm{erfc}\,\frac{X}{2\sqrt{D\cdot t}} \tag{5-5}$$

式中 C_0 为饱和吸液时的浓度。在温度一定时，变色临界点的浓度可认为是常数，所以在浸泡初期，由式5-5可以看出，得变色深度与 $t^{1/2}$ 成正比。另一方面由式5-2可知，在浸泡初期 M_t 与 $t^{1/2}$ 也成正比，所以从这两个关系式中可以认为 X_c 与 M_t 成正比。

在 X_c 与 l 较接近时 $(0.4<X_c/l<0.9)$，可近似地表示为：

$$\frac{C}{C_0}=1-\frac{4}{\pi}\,e^{-\frac{\pi^2 Dt}{4l^2}}\cos\frac{\pi(l-X_c)}{2l} \tag{5-6}$$

即

$$\ln\left\{\cos\frac{\pi(l-X_c)}{2l}\right\}=\frac{\pi^2 Dt}{4l^2}-\ln\frac{\pi}{4}\left(\frac{1-C_c}{C_0}\right) \tag{5-7}$$

若试验条件、温度确定后，C_c/C_0 可认为定值，因此

$$\ln\left\{\cos\frac{\pi l-X_c}{2l}\right\}$$

与 t 之间呈直线关系，求其斜率则可求出扩散系数。

(2) 指示剂法测浸入深度　将1 mm的ABS树脂板在30% HNO_3 中浸渍一定时间后取出，从试片中央切与药液浸入面垂直厚100 μm左右的薄片，另取1%甲基红的乙醇、二甲苯及正丁醇的等重量混合溶液，用KOH醇溶液中和到黄色，将上述切片薄片

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

放到该溶液中，由指示剂对酸的浸入部分着色，用显微镜测定其着色深度。着色深度 X_c 与 $t^{1/2}$ 的关系示于图 5-9。另外，根据重量变化法求得 D、C_0，并按式(5-5)推算着色深度 X_c 处的酸浓度 C_c（图 5-10）。由图可知，若温度确定，尽管分散性较小，但只要酸浓度在几 mg/cm³ 树脂以下就不变色，这个数值相当于饱和浓度的 80%。

图 5-9 指示剂显示的着色深度
试样：ABS 树脂 环境药液：30% HNO_3
1—15℃；2—40℃；3—60℃

图 5-10 着色临界点的酸浓度
试样：ABS 树脂 环境药液：30% HNO_3
1—15℃；2—40℃；3—60℃

由于温度的影响，变色边缘部分的酸浓度有很大的差距，其原因是 ABC 树脂浸泡在 30% HNO_3 中，产生少量膨润，特别在高温时这倾向更强烈，但在高温下，水被选择性地吸收得更多，即作为稀酸而渗入，使树脂内的酸浓度降低，所以需要渗入更多的试液，才开始引起变色。另外，在树脂内水被选择性地快速吸收，可以认为，由于水分子的直径特别小（2.7×10^{-10}m），药液的浸入可认为是小分子带动的结果。此外，由于高聚物中酸浓度的变化，必然引起渗透压的下降，药液浓度愈高，则下降愈快。

(3) 测定电性能变化的方法 药液浸入高聚物后，必然引起电气性能的下降。测定由于药液浸入而引起的电阻、电容、tanδ 等直流、交流电气性能的变化，不仅可不受静态浸渍试验中溶出部分的影响，而且方法简单，在有机内衬的中心测定高聚物的化学老

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

化，有实现监控的可能。

设高聚物材料本身的比电阻为 R_1，渗入的药液比电阻为 R_2，试片厚度为 l，其单位面积的电阻 R 可表示为

$$R=\int_0^l \frac{dX}{\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}} \tag{5-8}$$

若认为其中药液部分提供的电导率与渗入的药液浓度成正比，即

$$R_2=\frac{1}{KC} \tag{5-9}$$

图 5-11 $R/R_{t=\infty}$ 对 Dt/l^2 曲线图（Fick 扩散情况下的电阻计算值）

图 5-12 在各种介质中环氧树脂电阻的下降

环氧树脂 1—10%NaCl40℃（膜厚100μm）；2—水(130 μm)；3—30%H_2SO_4(170 μm)；4—10% H_2CrO_4 (110 μm)；5—10%HCl (100 μm)；6—30%HCl(150 μm)；7—30% CH_3COOH(140 μm)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

由此得

$$R=\int_0^t \frac{dX}{KC+\frac{1}{R_1}} \tag{5-10}$$

假定体系是扩散系数为定值的Fick扩散，当初始浓度为零，饱和浓度为C_0，扩散系数为D时，时间t时的浓度分布符合式(5-6)，同时$1/R_1$可认为无穷小，那末$t=\infty$时的电阻$R_{t=\infty}$由下式给出：

$$R_{t=\infty}=1/KC_0 \tag{5-11}$$

以$R/R_{t=\infty}$对Dt/l^2作图(图5-11)用试差法求扩散系数。

图5-12表示环氧树脂涂在软钢板上后，在各种介质中的电阻变化情况，用其求得的扩散系数与重量法求得的扩散系数的比较列于表5-1。从表中可知，除了10%氯化钠外，用电阻法测得的扩散系数稍小，其原因可能是由于出现了鼓泡。

表5-1 扩散系数的比较(环氧树脂，40°C；cm^2/h)

介质	电阻法	浸泡法
水	5.52×10^{-6}	6.84×10^{-6}
10% NaCl	7.5×10^{-6}	5.37×10^{-6}
30% H_2SO_4	2.16×10^{-6}	5.31×10^{-6}
10% HCl	3.61×10^{-6}	4.30×10^{-6}
10% H_2CrO_4	8.4×10^{-6}	
30% HNO_3	1.69×10^{-6}	
2% HNO_3	6.08×10^{-6}	

(4) 其他方面的研究　关于渗入并扩散到高聚物材料中溶质的浓度分布，已被模式化地表示于图5-5中。其测定方法还有把染料作为示踪物质，再用微光度计测定染料浓度的方法[7]，也有薄膜卷法[8]，折光率变化法、X射线法[9]，同位素示踪法[10]、表面切片化学分析法等等[11]。

3. 影响扩散系数的因素

(1) 厚度的影响　图5-13列出了不饱和聚酯在不同的酸的种类、浓度和温度下，厚度对扩散系数的影响。图中表明：厚度对

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-13 扩散系数和厚度的关系（不饱和聚酯）
1—30% HCl 70℃；2—50%$HNO_3$50℃；3—30%$HNO_3$71℃；4—50%$HNO_3$22℃；5—15% HNO_3 50℃（加有颜料）；

图 5-14 不饱和聚酯在硝酸中浸渍时温度对扩散系数的影响
1—50% HNO_3； 2—30%HNO_3；3—15% HNO_3

图 5-15 不饱和聚酯在硝酸中浸渍时浓度对扩散系数的影响
1—60℃； 2—40℃； 3—22℃

图 5-16 环氧树脂在硫酸中浸渍时浓度对扩散系数的影响(温度22℃)

扩散系数没有影响。

(2) 介质温度的影响 图 5-14[12] 所示的温度对扩散系数的影响符合 Arrhenius 方程式，在某一温度之上，开始偏离该方程，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

确定这种临界温度的工作是很有意义的。

(3) 介质浓度的影响 一般地说，浓度对扩散系数是有影响的。不饱和聚酯树脂在硝酸中浸渍时浓度的影响与硫酸浓度对环氧树脂的影响示于图 5-15，5-16[12]。

三、溶解与溶胀

1. 高聚物的溶解与溶胀

在防腐蚀领域中，讨论溶胀或溶解的目的，主要是研究如何避免材料因溶胀、溶解而损失，并针对已给定的化工生产条件(介质、温度、压力等)，选取不易被溶解或溶胀的耐腐蚀材料。一般地说，复合材料由于基体(高聚物)包复在增强基外面，且其耐溶剂性较差，因此主要讨论高聚物溶胀而引起的腐蚀破坏。

溶剂化是高聚物材料充分溶胀或溶解的首要条件。通常耐蚀高聚物材料与介质的亲和力不会太大，溶剂化程度不强烈，该材料大多仅被轻度溶胀而不溶解，但若遇到溶剂化能力强的溶剂，则高聚物可能溶解，在溶解前表面先出现溶胀层，其结构如图5-17。在 $T<T_g$ 时，非晶态高聚物的溶胀层(ξ)由四层组成(图5-17(a))，各层的厚度分别为 ξ_1，ξ_2，ξ_3，ξ_4。大多数情况下总厚度约为 10^{-2}～10^{-1}cm。最外面的 ξ_1 中，高分子已全部被溶剂化，呈粘液状，称液状层；ξ_2 层中有大量溶剂，呈透明凝胶状，称凝胶层；在 ξ_3 层中含有较少的溶剂，高聚物呈溶胀状，仍处于玻璃态，称为固体溶胀层；

图 5-17 非晶态高聚物溶胀层的结构示意图

1—ξ_1； 2—ξ_2； 3—ξ_3； 4—ξ_4

I：高聚物 II：溶剂

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

ξ_4层中溶剂很少，主要存在于高聚物的微裂纹及空洞中，称为渗透层。高聚物溶剂体系及溶解条件不同，ξ_1～ξ_4各层的厚度及其中高聚物的含量也不同。在总厚度ξ中ξ_1及ξ_2所占的比例最大，由于它们的存在(特别是ξ_2)，妨碍了小分子的进一步渗透，所以是影响溶解速度的主要障碍。高聚物分子量愈大，ξ也愈大，并存在如下关系

$$\xi = AM^{1/2} \tag{5-12}$$

式中：ξ——溶胀层总厚度；

M——高聚物相对分子质量；

A——与高聚物溶剂体系及溶解条件有关的常数。

实验证明，当$M>6\times10^5$时ξ明显增大，这可能是大分子链间发生严重缠结使大分子向溶剂扩散十分困难所致，因此溶解速度显著下降。

结晶态高聚物与溶剂接触时，结晶部分的大分子聚集紧密，小分子难以进入，溶胀也不易发生，即使可能溶胀，也先从非晶区开始，逐渐进入晶区，所以速度要缓慢得多。溶剂不能使大分子充分溶剂化时，即使对于线型高聚物来说，也只能溶胀到一定的程度，而不能发生高聚物材料的自动溶解。这种现象称为有限溶胀。当条件改变时，有时也能变为无限溶胀，即能逐渐溶解。

交联的高聚物材料溶胀时，只能使交联键伸直，难以使其断裂，所以不能溶解，只能溶胀。交联程度增加，溶胀度下降。

从宏观上看，高聚物溶胀的结果，使体积显著膨胀，虽仍保留

图 5-18 硬聚氯乙烯中水的渗入量及其对性能的影响

1—抗拉强度；2—伸长率；3—抗冲强度；4—重量变化

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

固态性能，但强度、伸长率急剧下降甚至丧失性能。图5-18为硬氯乙烯因水分子的渗入使力学性能下降的情况。表5-2为聚乙烯在汽油、煤油中抗拉强度和伸长率变小的情况。由于溶胀与溶解对高聚物的力学、机械性都有很强的破坏作用，所以在防腐使用中要尽量防止和减少。

表5-2 聚乙烯在介质中的抗拉强度(σ, MPa)和伸长率(ε, %)

材料	空气		汽油		煤油		水	
	σ	ε	σ	ε	σ	ε	σ	ε
低密度聚乙烯	18	540	26	260	9	250	18	550
高密度聚乙烯	26	710	34	340	10	310	25	700

2. 溶解度参数及其测定

(1) 溶解度参数　内聚能密度的平方根$\left(\sqrt{\frac{E_n}{V}}\right)$定义为溶解度参数，以$\delta$表示[13]，可用以判断高聚物的耐溶剂性。

众所周知，溶解过程自发进行的必要条件为

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M < 0 \tag{5-13}$$

若不考虑大分子因溶剂化而产生的熵变，ΔS_M这一项仅与分子排列的几率有关。溶解过程中分子的排列趋向混乱，使熵增加，即$\Delta S_M > 0$，因此在一定温度下ΔG_M的正负就取决于ΔH_M的正负与大小。

对于极性大的高聚物-溶剂体系来说，若因强烈相互作用而放热，即混合热$\Delta H_M < 0$，则$\Delta G_M < 0$，溶解过程就自发进行。

对非极性而又未结晶的高聚物来说，要使溶解过程自动进行，通常要求与溶剂的溶解度参数尽量接近，因为非极性体系的溶解一般是吸热或无热过程，即$\Delta H_M \geqslant 0$，这时要使$\Delta G_M < 0$，就必需满足$\Delta H_M < T\Delta S_M$。

$$\Delta H_M = \phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \tag{5-14}$$

式中：$\phi_1\phi_2$——组分1和2的体积分数；

$\delta_1\delta_2$——组分1和2的溶解度参数。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

从上式可知，要使 $\Delta G_M<0$，应使 ΔH_M 愈小愈好，也就是说，溶剂与高聚物的 δ 越接近愈好。一般地说，溶解度差的绝对值 $|\delta_1-\delta_2|>3.5\sim4.1J^{\frac{1}{2}}/cm^{3/2}$，高聚物在该溶剂中就不溶解。有人建议将耐溶剂性按溶解度参数差分为三级：

$|\delta_1-\delta_2|>5.1(J^{1/2}/cm^{3/2})$ 耐腐蚀

$|\delta_1-\delta_2|=3.5\sim5.1(J^{1/2}/cm^{3/2})$ 尚耐腐蚀

$|\delta_1-\delta_2|<3.5(J^{1/2}/cm^{3/2})$ 不耐腐蚀

因此从溶剂与高聚物溶解度参数即可判断非极性高分子材料的耐溶剂能力，差值大时耐溶剂性好。

对于玻璃纤维增强塑料耐有机溶剂腐蚀性可用其合成树脂的溶解度参数来加以评定。作者[14]进行的研究表明，合成树脂的 δ 大致指出了其玻璃纤维增强塑料在溶剂中使用的范围。δ 范围愈大，其玻璃纤维增强塑料耐溶剂的危险区愈大。树脂与溶剂的 $|\delta_1-\delta_2|$ 值愈小，其玻璃纤维增强塑料在此溶剂中破坏可能就愈大。弱氢键溶剂 $\delta=24.1$；中强氢键溶剂 $\delta=20.2$；强氢键溶剂 $\delta29.6=J^{1/2}/cm^{3/2}$ 左右时，是常用的热固性玻璃纤维增强塑料使用的危险区域。

(2) 溶解度参数的测定 ①理论估算[15] 高聚物溶解度参数可按其结构式和基团加和法近似地进行估算。下面举例说明

例 5-1 聚氯乙烯

结构式：

$$\delta=\frac{\rho\Sigma F}{M}$$

式中：F——结构单元中基团或原子的 mol 吸引常数；

ρ——高聚物密度；

M—— 结构单元的相对分子质量

基团加和法：

基团	mol 吸引常数$(J\cdot cm^3)^{1/2}/mol$

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

—CH_2—	272
—CH—	57
|	
—Cl	552
	$\Sigma F = 881$

聚氯乙烯结构单元的相对分子质量 $M = 62.5$ g/mol，密度 $\rho = 1.4$ g/cm³。

$$\delta_{PVC} = \frac{\rho \Sigma F}{M} = \frac{1.4 \times 881}{62.5} = 19.7\ J^{1/2}/cm^{3/2}$$

例 5-2　环氧树脂[16]

结构式：

基　　团	个　　数	V_i(cm³/mol)	E_{ni}(J/mol)
—CH_2—	4	4×16.85	4×4180
>CH—	1	1×9.45	1×4.8
—O—	3	3×10.00	3×6720
—CHOH—	1	1×19.15	1×25500
—⟨苯环⟩—	2	2×65.50	2×25080
—CH_3	2	1×52.40	1×12540
|	1		
—C—			
		$\Sigma V_i = 305.40$	125498

$$\delta = \sqrt{\frac{\Sigma E_i}{\Sigma V}} = \sqrt{\frac{125498}{305.4}} = 20.2\ J^{1/2}/cm^{3/2}$$

耐蚀复合材料在使用中经常接触混合介质，混合溶剂的溶解能力可能比单独使用任何一种溶剂时都大，在使用中应引起重视。混合溶剂的溶解度参数 $\delta_{混}$ 可由纯溶剂的溶解度参数 δ_A、δ_B 及其体积分数 V_A V_B 求得：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\delta_{混} = \delta_A V_A + \delta_B V_B \tag{5-15}$$

② 实验测定[16] 由于聚合物不能气化，因此不能直接用量热法测定 E_n 来求溶解度参数。

1) 无热溶解法：将聚合物试样浸入 δ 不同的一系列溶剂中，用量热法测定 ΔH_s，以 ΔH_s 对 δ 作图，对这种聚合物（溶解或溶胀）既不放热也不吸热的溶剂的 δ 值即为聚合物的 δ。

2) 最大溶胀度法：将聚合物试样浸入一系列能溶胀该聚合物的 δ 不同的溶剂中，测定平衡体积比 $Q(V/V_0)$，V_0 为聚合物体积，V 为平衡时聚合物溶胀后的体积，以 Q 对 δ 作图，$(\delta)_{Q最大}$ 即为聚合物的 δ。

该法适合于网状聚合物，经放射或交联处理轻度网状化的线型聚合物也可用此法测定，轻度网状化后对 δ 值的影响可以忽略不计。

3) 最大特性粘度法：对于能溶解的线型聚合物，以特性粘度 $[\eta]$ 对溶剂的 δ 作图，当 $[\eta]$ 极大时的溶剂的 δ 值即为聚合物的 δ。

(3) 溶解度参数概念的深化 在式(5-14)中仅考虑结构单元之间的色散力，但是对于很多液体和无定形聚合物，内聚能同样依赖于极性基团的相互作用和氢键，在这些情况下定义的溶解度参数应与总的内聚能一致。

对应于三种类型的相互作用力，在形式上可将内聚能分为三个部分：

$$E = E_d + E_p + E_h \tag{5-16}$$

式中 E_d 为色散力的贡献；E_p 为偶极力的贡献；E_h 为氢键的贡献。

对于溶解度参数相应的方程是

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \tag{5-17}$$

式(5-14)可等价地写成：

$$\Delta H = \phi_1\phi_2[(\delta_{d_1} - \delta_{d_2})^2 + (\delta_{p_1} - \delta_{p_2})^2 + (\delta_{h_1} - \delta_{h_2})^2] \tag{5-18}$$

遗憾的是 δ_h；δ_p；δ_d 的数值不能直接测定。

为了更复杂的应用溶解度参数的概念，原则上有两种方法：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(a)除溶解度参数外，还使用另外的可测定物理量，以表示出液体的溶剂性质；(b)间接地测定溶解度参数分量 δ_d；δ_p 和 δ_h。

Beerbower[17] 等使用第一种方法，他用氢键数 $\Delta\gamma$ 表示氢键能量的大小。这个量被 Gordy 和 Stanford 定义为：当一种给定的液体被加入氯化甲醇的苯溶液时，在 4μm 区域中红外吸收谱带的移动。

Growley[18] 推广了这种方法，在表征中包括了溶剂的偶极矩，但是这样就要用三维坐标系来比较一些溶剂，因此并不实用。

Hansen[19] 所发展的第二种方法是，应用式(5-17)、(5-18)，测定 δ_d；δ_p 和 δ_h。给定溶剂的 δ_d 值被假定等于化学结构大致相同的非极性物质(例如烃类)的 δ_d 值，这就可以计算出

$$\delta_p^2+\delta_h^2=\delta^2-\delta_d^2。$$

他测定了一些溶剂的 δ_d；δ_p 和 δ_h 值，还同样测定了所含聚合物的 δ_d；δ_p 和 δ_h。这种方法的缺点是，对聚合物和溶剂相互作用的图解必须要三维结构。而对于实际应用来说两维的方法更为优越。

Bagley[20] 等对热力学讨论的结论是，δ_d 和 δ_p 的效应是十分近似的，但 δ_h 的效应有完全不同的本性。因此，他们引入

$$\delta_v=\sqrt{(\delta_d^2+\delta_p^2)},$$

这样就可用 δ_v 和 δ_h 在坐标轴上作图(图 5-19)。

由 Chen[21] 提出的一种表示方法与图 5-19 相似，他引入一个量

$$x_H=\frac{V_s}{RT}[(\delta_{ds}-\delta_{dp})^2+(\delta_{ps}-\delta_{pp})^2] \qquad (5\text{-}19)$$

其中下标 s 和 p 分别指溶剂和聚合物。然后把溶解度数据作成 δ_h-x_H 图。这个方法的缺点是，必须要预先估算出聚合物的特性。

表示溶解度数据的另一些二维的方法有 Henry 提出的 δ_p-δ_h 图和 Hoernschemeyer 提出的 δ-δ_t 图。从目前看来，δ_v-δ_h 图是表示聚合物-溶剂相互作用的最有效的方法。

溶解度参数分量也可用下列各式由基团贡献加以估算：

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-19 δ_p--δ_h 图上聚苯乙烯在各种溶剂中的溶解度

●—溶解； ○—几乎溶解； □—强烈溶胀；
O—溶胀； ×—稍微溶胀； +—无效应

$$\delta_d = \frac{\Sigma F_{di}}{\Sigma V} \tag{5-20}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\Sigma F_{pi}^2}}{\Sigma V} \tag{5-21}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\Sigma E_{hi}}{\Sigma V}} \tag{5-22}$$

若有两个相同的极性基团存在于对称位置，极性分量还要进一步降低。为了考虑到这种效应，还必须把式(5-21)计算的 δ_p 值乘上一个对称因子。对于一个对称面，其值为 0.5；对于 2 个对称面，其值为 0.25；对于更多的对称面，其值为 0。

这种"F-方法"不能计算 δ_h。正如 Hansen 已经指出的，每个结构基团氢键能量 E_{hi} 近似为一常数，对于几个对称面的分子，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$\delta_h = 0$。

必须指出，溶解度参数的概念只能应用于无定形聚合物，为使这种法适合于高度结晶的聚合物，可把熔化热 ΔH_m 包括到自由焓的方程中，即

$$\Delta G_M = \Delta H_M + \Delta H_m - T(\Delta S_M + \Delta S_m) \qquad (5\text{-}23)$$

3. 影响高聚物耐溶剂性的因素

凡使溶解熵 ΔS 以及溶解过程放热量（ΔH 为负值）增大的因素，均导致自由能变小、高聚物耐溶剂能力下降。凡使大分子热运动能力和向溶剂中扩散能力降低的因素，均使材料耐溶剂性提高。

溶剂化程度好，溶质与溶剂间形成次价键时放出的能量就多，材料耐溶剂能力就差。体系（高聚物与溶剂）的化学结构决定了其极性大小以及电负性和相互间的溶剂化能力，所以是影响材料耐溶剂能力的最根本内因。

温度升高，溶剂化能力就增强，同时大分子链段热运动能力也增大，分子间距增加（自由体积增多）或使晶格破坏，于是溶剂分子就易进入材料内部。当温度接近玻璃化温度或熔点时，上述影响尤其显著，并使耐溶剂性迅速下降。温度升高还能使 $T\Delta S$ 的绝对值增大，有利于 ΔG 的下降。同时还也能帮助大分子向溶剂扩散。

大分子链的柔性增大可使混合熵变大，利于溶解，但是柔性太小时往往会使堆砌密度变小，大分子间隙增多，这样溶剂分子就易于进入材料内部。此外，大分子的部分链段因相距较远，而没有形成次价键，当溶剂化时，就不必消耗拆散链段间次价键所需的能量，于是放出混合热就多，因此大分子链柔性太小也有可能导致耐溶剂能力下降。

结晶能力增强，结晶度增大，均有利于提高聚合物耐溶剂腐蚀的能力。

高聚物分子量大，耐溶剂性能好。相对分子质量分布宽，常使耐溶剂能力下降，因为小的相对分子质量部分对混合熵的影响大，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

也易于向溶剂扩散，使材料孔隙增多。

交联有利于改善材料的耐溶剂性。交联高聚物只能溶胀不能溶解。交联密度增加，溶胀度亦相应减小，所以热固性树脂（如玻璃纤维增强塑料）固化时必须控制一定的固化度，固化度太低时耐蚀性不好。热塑性塑料在改善其耐溶剂性及力学性能时，也有采用交联方法的。但是若不加入填料，交联密度也不能太高，否则在溶剂中易于造成环境应力开裂。

四、聚合物与介质的化学反应

1. 官能团间的相互作用

耐蚀复合材料中，应尽量不含有易于与环境介质作用的官能团，实际上无论哪种高聚物，总有一些基团与特定的介质作用，并引起性能的变化，即使是聚四氟乙烯也会被熔融态或溶解了的金属钠所腐蚀，所以研究介质与高聚物进行化学反应的规律，在防腐工作中有重大的意义。

研究高聚物的耐介质腐蚀能力，与低分子的情况一样，主要讨论其官能团的反应能力，但在高聚物中还必须考虑相对分子质量与扩散能力的问题。实验证明，官能团的反应能力不依赖于分子链的大小，在研究其耐腐蚀性能时，只要考虑邻近基团即链节内基团间相互影响即可。关于扩散能力，由于复合材料是典型的多相反应，因此扩散速度对反应速度影响极大。当反应速率很大时，反应程度主要取决于小分子即腐蚀介质在材料内的扩散速度。

气体中的氧与液相介质中的水具有很大的渗透能力和反应活性，因此氧化和水解是腐蚀破坏的两种主要反应，其它还有侧基的取代、卤化、交联等。

2. 影响高聚物化学反应能力的因素

键能的大小对材料的耐氧化能力有很大的影响，碳链高聚物的耐氧化能力从上至下顺次减小：

高密度聚乙烯

$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$$

低密度聚乙烯

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

聚丙烯

聚二烯烃

这实质上反映了与叔碳原子相连的或与双键α-位碳原子相连的C-H键键能的强弱。

$$R-CH_2-H\ (4.10\times10^5 J/mol)$$
$$>R_2CH-H\ (3.95\times10^5 J/mol)$$
$$>R_3C-H\ (3.80\times10^5 J/mol)$$
$$>CH_2=CH-CH_2-H\ (3.55\times10^5 J/mol)$$

聚二烯烃特别不耐氧化的另一个原因是，其双键中π键键能低($2.59\times10^3 J/mol$)，所以易被激发加成，在大分子中引入卤素后，耐氧化能力有所改善。聚氯乙烯、含氟塑料等均不易被氧化，而杂链大分子比碳链难于氧化。在氧化性介质中，极性强的酯键比醚键更稳定。同样是不饱和聚酯，卤代酸形成的酯键耐氧化能力更强。各种不饱和聚酯的耐氧化性如图5-20所示。实验结果表明，不饱和聚酯含有很多醚键，只有少量酯键的环氧丙烯酸系最不耐氧化。由卤代酸形成的聚酯树脂有优越的耐氧化能力。

图5-20 不饱和聚酯玻璃钢在30%铬酸(70℃)中的耐腐蚀性能

1—卤代酸系A； 2—卤代酸系B； 3—环氧丙烯酸系； 4—双酚A系

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

键的极性大，将易受水等极性介质的侵入，并发生水解反应，这种反应在酸、碱的催化下更易进行。

高聚物耐水、酸、碱的能力，主要与其水解基团在相应的酸、碱介质中的水解活化能有关。环氧树脂、聚氨酯、氯化聚醚、聚酰亚胺以及有机硅树脂等高聚物，均有很多能水解的基团，如酯键、酰胺键、醚键等。表 5-3 列出了上述基团的水解活化能。活化能高，耐水解性就好。在双酚A 基团中引入卤素，既可保留其耐水、耐碱等抗水解能力，又可因卤素的引入而大大提高树脂的耐氧化性。

空间屏蔽效应对大分子化学反应能力也有很大的影响。氯化聚醚与环氧树脂一样，其主链中含有大量醚键，但氯化聚醚中的醚键两边均是体积庞大的有着两个氯甲基的叔丁基，由于两侧基团的空间屏蔽效应，使介质分子不易

接近醚键，水解反应难以进行。再则，氯化聚醚结晶性好，在熔点以下晶区不易被一般介质所渗透，所以其耐腐蚀性在许多方面都比有醚键的环氧树脂优越。

表 5-3 各基团的水解反应活化能

基团类型		酰胺键	酯键	酰亚胺键	醚键	硅氧键
		—C(=O)—NH—	—C(=O)—O—C—	—C(=O)—O—N(—C(=O)—)—C(=O)—	—C—O—C—	—Si—O—Si—
活化能 J/mol×10³	酸性介质	~83.6	~75.2	~83.6	~100.3	~50.2
	碱性介质	66.9	58.5	66.9	—	—

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

环氧树脂的耐腐蚀性能因所用的固化剂不同而不同，用酸酐固化形成的酯基交联键就不耐碱。胺类固化环氧树脂其交联键中的醚键和C—N键可为强酸、路易酸和有机酸所水解，而且用不同的胺类固化，交联键类型不同，耐腐蚀性能也不相同。图5-21表明芳香族二胺固化的树脂，由于体积屏蔽效应，促使其耐酸、耐碱性均优于脂肪族胺类固化剂。苯酐固化的树脂耐酸性显然优良。

(a) 20%HCl (b) 20%NaOH (c) H_2O

图5-21 环氧玻璃钢的耐水解性能

1—20%HCl; 2—20%NaOH; 3—H_2O

固化剂1—苯酐衍生物; 2—芳香族二胺; 3—三乙四胺

表5-4反映了特定基团对各类高分子材料的影响趋势。

综如上述，复合材料的腐蚀破坏是由多种因素引起的，既有扩散、溶解(溶胀)的物理过程，又有官能团之间的化学作用、而且复合材料是由基体和基材组合而成，既与基体、基材的性质有关，也与成型方法和界面结合状况有关，因此必须对腐蚀的原因加以全面的分析。下面介绍一个破坏实例以说明之[22]。

例5-3 1977年日本大阪府某高位水槽破裂，造成100t水喷出的事故。给水塔如图5-22所示。上部直径8m，下部直径7.5m，高2.5m，GFRP厚2.5cm。破坏时水槽侧壁六块GFRP中有四块飞走，开始是发现漏水，水槽外侧有70cm长的龟裂最后发生事故。从上例可以看出，液体从龟裂处向GFRP内部浸透，引起扩散膨胀，因扩散进入树脂的水，与酯基发生反应进行水解，由于龟裂，因毛细现象向整个厚度扩散，渐渐使材料破坏，失去刚性，在侧壁连接点的薄弱环节处破坏。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 5-4 官能团与高分子材料性质间的关系

	有利的基团	不利的基团
耐酸性	OH, -Cl-CH₃-, O	NH₂—OC—, —NHC—, —Si-O-
耐碱性	—Cl —CH₃, O	OH, —OC—, —NHC—, —C—OH
耐水性	—CH₃—, —C—OR	—OH —NH₂ —SO₃H —C OH (及其盐)
耐油性	—OH—Cl—NH₂—CN—O—C—	—CH₃ —O—CH₃ —C OR
耐氧化性	—C—C— —Cl —F —O—	—C—C—C—
耐磨性	—OH NH C—	—CH₂— —C OR

龟裂、破坏发生的原因可认为是，第一，复合设计上的失误，选用通用型不饱和聚酯，酯基含量高，不耐水解，此外用毡作增强基，其强度在 FRP 中为最低，一般不应列入耐蚀 FRP 范围。第二，成型加工时的失误（成型残余应力等存在）。第三，铁架台制作装配失误（铁架台上面的挠度等），

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-22 给水塔简图

1—聚氨酯绝热材料； 2—铁架台； 3—给水筒

第三节 GFRP 的耐蚀结构

GFRP 作为耐蚀材料使用时，有一层玻璃纤维含量少的耐蚀层和表面铺有表面毡的表面层。由于不含玻璃纤维的浇铸体的腐蚀介质(水先渗透，应首先考虑水)的平衡增重率最小，因此 FRP 的耐蚀性主要取决于树脂的种类与它的耐药品性。但必须指出，玻璃纤维含量高，其渗透速度却比较小，图 5-23 示出了厚度为

图 5-23 水对玻纤增强双酚A树脂的渗透率(浸渍 3 周的数据)

浸渍条件：100℃蒸馏水 厚度：1 cm

1—不含玻纤注射成型； 2—含 10Wt% 玻纤表面毡；

3—含 27 Wt% 短玻璃毡； 4—方格布

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

1 cm 而玻纤含量不同时的渗透性能。因此在比较 FRP 的耐腐蚀性时，不应象其他塑料那样，仅按重量变化或渗透率作标准，而应如 ASTM(C 581)规定的那样，以浸渍一定时间后的强度保留率来表示。当然，最好是进行应力负荷状态下的浸渍试验。

耐蚀 FRP 设备的有关的标准，在美国以"NBS Voluntary product Standard PS·15-69"作为政府标准，在日本"接触成型增强塑料制备耐蚀设备(FRPS-C-75-101)"作为增强塑料协会的标准。对特定的腐蚀环境和由纤维缠绕法和压力成型法制得的 FRP，应参照个别的有关标准进行设计。

多层复合的耐腐蚀 FRP 结构，已为世界各国广泛采用（图 5-24），下面介绍各层的概况。

图 5-24 耐蚀用 FRP 结构层的组合例子

1—耐蚀层； 2—增强层； 3—90% 树脂，表面毡；
4—70% 树脂，短纤维毡，2层； 5—45% 树脂，方格布

(1) 表面耐蚀层 它是与环境接触的最内层，由 10% 玻璃表面毡或合成纤维或石棉等增强的富树脂层。基体一般用可挠性大的双酚型不饱和聚酯，厚度为 0.25～0.5 mm。

(2) 中间耐蚀层 由 20～30% 短切纤维毡增强(2 层)，厚度大于 2～2.5 mm。中间耐蚀层的作用是使表层内能发生介质的渗透，到增强层时不再发生。

(3) 增强层 由 30～50% 的短切纤维毡与方格布交叉铺陈，构成所需的厚度。增强层应满足抗拉强度、抗弯强度和弹性模量

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的要求。其作用主要是承受荷载。

(4) 最外层　玻璃纤维含量为20～30%，用一层表面毡，或必要时用一层平纹布。主要是为了外观和外部防蚀的需要。

最佳耐蚀结构的研究列于表5-5[23]。实验表明III结构为最好。

表5-5　表面层的效果(弯曲强度保留率%)

结　构	初期强(MPa)	水	5%NaOH	25%硝酸
I	110	43	29	55
II	100	70	69	118
III	78.7	95	85	95

表注：

I { E玻璃毡3层
表面毡层

II { 0.25 mm C玻璃表面毡
E玻璃毡3层
0.25 mm C玻璃表面毡

III { 0.51 mm C玻璃表面毡
E玻璃毡3层
0.51 mm C玻璃表面毡

第四节　耐蚀复合材料用树脂

一、耐蚀热固性树脂

1. 不饱和聚酯

最常用的耐蚀树脂有双酚型、间苯二甲酸型不饱和聚酯、乙烯基酯树脂（环氧丙烯酸酯）等。这些树脂制得的FRP统称耐蚀FRP，其化学结构式、特性列于表5-6。

一般认为，尤其在接触碱、次氯酸钠介质及其他的酸碱中和过程中，树脂中的酯键耐化学腐蚀性能较差。上述树脂中酯键的相对比值(均为50%的苯乙烯溶液)列于表5-7。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 5-6　耐蚀不饱和聚酯的化学结构和特性

树脂的种类		代表的化学结构	酯基浓度 (mol/ml)	骨架	特性
不饱和聚酯树脂	邻苯二甲酸型（一般用）		$5\sim10\times10^{-3}$	苯骨架	(1) 顺反双键反应活性不同； (2) 对湿气、溶液类耐蚀性小。
	间苯二甲酸型（中耐蚀用）		$5\sim10\times10^{-3}$		(1) 耐酸、耐盐； (2) 应用于地下埋设汽油贮槽等。
	双酚型（高耐蚀用）		$3.4\sim3.6\times10^{-3}$	双酚骨架	(1) 耐酸、耐碱、耐盐； (2) 使用温度100～120℃； (3) 能耐中等浓度的碱溶液和漂白粉。

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

http://www.talktpe.com/

（续表）

树脂的种类	代表性化学结构	高聚度 (mol/ml)	骨架	特性
乙烯基酯树脂	环氧丙烯酸酯系（高性能用）	1.7～3.4×10⁻³	双酚骨架	(1) 二端丙烯酸反应活性相同； (2) 耐酸、碱、盐、溶剂性优良； (3) 延伸率抗弯强度大； (4) 低粘度，与玻璃亲和力好； (5) 使用温度100～120℃；
	酚醛多环氧丙烯酸酯系（高性能用）	—		耐温性高于上述树脂

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

表 5-7 耐蚀树脂中酯链的相对比值

耐蚀树脂的种类	相对比值
环氧丙烯酸酯树脂	1
双酚型聚酯	2
酚醛多环氧丙烯酸酯	2
通用不饱和聚酯树脂	5

由此可见，以长骨架二酚基丙烷型环氧树脂为基体的乙烯基酯树脂应有较好的耐化学腐蚀性能。酚醛多环氧丙烯酸酯交联密度大，耐热性好。

应用不饱和聚酯作为耐蚀材料，如用新戊二醇或甲基丙烯酸可改进其耐候性。为增加韧性和可挠性，减少收缩性，可加入热塑性聚酯。这种热塑性聚酯是一种有兴趣的新材料，用20～30%玻璃纤维增强，注射成型，除具有抗冲强度高、抗蠕变能力大等优良的机械性能外，还具有热稳定性高、结晶快，注射周期短等优点[24]。

2. 环氧树脂

环氧树脂的耐蚀性与固化剂关系很大，它决定固化条件和最终用途。环氧树脂作为耐蚀材料的典型用途是缠绕成型的贮槽和泵，例如 Ciba 公司用环氧树脂缠绕的高强薄壁管，具有耐温性高(260°C)、耐溶剂和耐碱性好、尺寸稳定性等特点，缺点是耐酸性较差，价格较贵。

3. 酚醛树脂

酚醛树脂具有良好的耐热性和耐酸性。由于固化时需要温度和压力，所以只适用于尺寸较小的制品，如小口径的泵，绝缘气体开关，小型压力容器等。由酚醛树脂制得的 GFRP 管能耐 150°C 温度，0.7 MPa 压力。

4. 呋喃树脂

以往呋喃树脂由于与催化剂反应过程中易高度发热，使水分蒸发，致使复合过程产生气泡，且存在固化和玻璃纤维增强困难，但是近来由于催化剂的开发，呋喃树脂与不饱和聚酯、环氧树脂一样，可作为 FRP 使用。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

呋喃树脂既耐酸、又耐碱，其层压板燃烧时发烟较少，热变形温度高达 260°C，因此可用作送水管、蒸发器、贮槽及继电器等。呋喃树脂的缺点是树脂较脆，抗氧化性差。

近年来，美国 Quaker Oats 公司研制的韧性好的改性树脂[25]，可在有机溶剂存在下耐酸、耐碱，可作为公害防止设备。但是如前所述不耐氧化。

5．聚亚胺

它是一种耐热树脂，由于成本很高，自 1964 年开发以来，很少用于化学设备。随着化学设备对材料的高温要求愈来愈高，这种材料已引起人们的注目。最常用的聚酰亚胺，具有与聚亚胺同样的性质。聚亚胺增强材料在空气中能耐 260°C，并具有抗火焰以及对有机溶剂和化学药品抗蚀力强等特点。在高温的水或水蒸汽下能被水解，强酸、强碱下能被侵蚀。此外，还具有优良的耐摩擦性，除作轴承、轴衬等小零件外，最近用于压力容器等大型设备。

二、热固性复合材料的特征及其应用实例

1．耐蚀 FRP 的利用[26]

(1) 在碱性条件下 FRP 的性能　ICI 公司对耐蚀 FRP 用的双酚聚酯(刚性、耐热树脂 Atlac-382)、可挠性树脂(Atlac-4010)、阻燃树脂 Atlac-711)、乙烯基树脂(耐蚀级、刚性、耐热级) 进行了试验，结果如图 5-25 所示。对于 NaOH 可得出下列结论：① 低浓度 NaOH 在 79～93°C 时不能使用 FRP，浓度在 25% 以下的 NaOH 的使用温度必须保证在 66°C 以下。② 对浓度 50% 的 NaOH，双酚型可耐 93°C。③双酚型树脂对高浓度 NaOH 的耐蚀性优于乙烯基树脂。

(2) 在湿氯气和氯化条件时的性能　对湿氯气，FRP 可在 93°C下使用。93°C 氯盐水对FRP是苛刻的条件，但在日本用双酚聚酯在 90°C 下成功地使用四年。

(3) 在次氯酸钠中的性能　次氯酸钠是一种腐蚀性极大的药液，使用时必须严加注意：①不稳定或过氯化次氯酸钠溶液不能用 FRP。②不能用 FRP 的触变剂。③ 使用温度必须在 52°C 以下。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-25 NaOH 的浓度和温度与 FRP 化学老化的倾向

④pH 必须调整在 9.5 以上。⑤必须按 ASTM C-581 标准制造。

2. 用最低的成本更新旧的输送管系的方法[27]

将长距离的古老的铁制输送管系清洗干净，在其中导入新的 FRP 输送管系，这是 A. O. Smith-Inland 公司开发的产品，在日本三菱树脂也用这个方法更新输送管系。

3. 耐蚀 FRP 使用例[28]

在加拿大最早使用 FRP 在纸浆和造纸工业，其中有贮槽、天盖、贮槽内衬；辊筒包复、管道、烟囱、塔、槽、气体洗净器，风机等，应用十分广泛。

4. 大口径 GFRP 的发展

大直径玻璃钢管已使用到4.27m，在美国 TITUSVLLE FLA 发电厂的废水系统中最近安装了直径为 2.74 m，长为 762m 的玻璃钢管，这管线埋设在高速公路下。

三、耐蚀热塑性树脂

1. 通用耐蚀热塑性树脂的动向与发展

通用的耐蚀热塑性树脂有聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等。聚氯乙烯使用温度为 20～65℃。耐热聚氯乙烯在同样的临界应力下，比一般的聚氯乙烯约高 20℃(表 5-8)。与硬聚氯乙烯有相同程度耐药品性。使用温度更广泛的树脂是聚丙烯，一般说来聚丙烯比聚乙烯不易发生应力开裂。各种热塑性树脂的耐腐性能列于表5-9。为增加热塑性塑料的强度，一般采用热塑性树脂与 FRP 或其他材

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 5-8 热塑性树脂的耐腐蚀性

	水	无机盐	汽油、石油	原油	天然气	碱	稀无机酸	浓无机酸	有机酸	醛基化合物	氯化物	氨基化合物	酮、酯、醚	芳香族化合物	肥皂洗涤剂
聚缩醛						/	×	/	/			/	×		
纤维素				×		×	×	/	/	×	/	/	/	/	
ABS树脂			×	×				/	/	×	/	/	/	/	
丙烯酸类树脂						×		/	×	×	/	×	/	/	
氯化聚醚											×	×	×	×	
聚四氟乙烯															
聚全氟化乙丙烯															
聚三氟氯乙烯											×	×	×		
聚氟乙烯												×			
过氟化烷氧基树脂												×			
离子交联聚合物								×	×			×			
聚酰胺				×		×	/	/	/		×				
聚碳酸酯						/			×		/	/	×	/	×
聚酰亚胺						/		/				/			
低密度聚乙烯			/	×				×			/			×	
高密度聚乙烯、聚丙烯								×			×			×	
聚酚氧											/		×	/	
聚苯硫醚											×			×	
聚苯乙烯			/	/	×	×	×	/	/	×	/	/	/	/	
聚砜											/		/	/	
聚氯乙烯									×		/	/	/	/	

注：表中空格为良；×为使用前要做试验；/为不可。

料复合。

目前发展中的热塑性树脂有：

(1) 聚缩醛树脂 耐温 105℃，耐各种无机物和有机物，不耐强酸、强碱和氧化剂。

(2) 氯化聚醚 耐温 121℃、耐酸、耐碱、不耐溶剂，在介质浸渍时要避免高的应力。

(3) 氟树脂 不仅能耐酸耐碱，而且耐有机溶剂，可称为万能耐蚀材料，但其加工较复杂，与其他热塑性树脂相比，尚需注意一

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 5-9 通用硬聚氯乙烯与耐热聚氯乙烯的比较

通用硬聚氯乙烯			耐热聚氯乙烯		
温度(℃)	介质	临界应力(MPa)	温度(℃)	介质	临界应力(MPa)
40	空气	25	40	空气	30
	水	25		水	20
	浓 HNO_3	15		浓 HNO_3	25
	浓 HCl	<15		浓 HCl	20
	浓 H_2SO_4	<15		浓 H_2SO_4	20
	10% NaOH	15		10% NaOH	20
	40% NaOH	20			
60	空气	15	60	空气	20
	水	15		水	20
	浓 HNO_3	15		浓 HNO_3	25
	浓 HCl	15		浓 HCl	20

些问题，例如树脂的多孔性，透过率较大，在高压下吸收蒸汽，快速减压造成鼓包。复合材料内衬管在真空中发生内衬材料的压扁，因此不仅在真空中，而且在液体输送管中负水压处要注意这个问题。在交变温度下要引起材料的疲劳，因热胀冷缩在内衬管法兰盘附近发生疲劳破坏。除偏氟乙烯外，其他树脂均不发生应力开裂。常见的品种有聚四氟乙烯(290℃)、全氟乙丙烯树脂(200℃)、聚三氟氯乙烯(180℃)、聚偏氟乙烯(加工性能好，可用溶液或乳液喷涂和直接用粉末成型内衬)、偏氟乙烯和六氟丙烯共聚物(长期耐温 150℃ Du Pont 公司的 Xiton)、过氟化烷氧基及乙烯-三氟氯乙烯共聚物(耐温分别为 200℃ 和 175℃，其耐药品性和加工性能均良好，是有发展前途的一种氟树脂)[29]。

(4) 聚酰胺 机械性能好，耐温 100℃，吸水性大，耐酸性不好，在酸和碱中易引起应力开裂。尼龙 11、12、13 可作为耐蚀树脂使用。

(5) 离子交联聚合物 耐温 70℃，耐候性好，不耐有机酸和有机溶剂。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(6) 聚苯醚 耐温120°C，用玻璃纤维增强改性聚苯醚(Noryl)，在高温时尺寸稳定性好，阻燃，耐火，成本低，有实用价值。

(7) 聚亚胺 在190～370°C使用，短时可达510°C，有优良的疲劳强度和耐摩性，耐药品性也优异。

(8) 聚苯硫醚 在－170～190°C使用，它和各种无机填充料、增强材料亲和性好，用玻璃纤维增强后的强度和模量很高，并可改善未增强树脂冲击强度低的缺点。

(9) 聚砜 可耐酸、碱和氧化剂，但却能为某些溶剂所侵蚀。使用时要注意应力开裂。

2. 热塑性树脂耐腐蚀性的问题

对热塑性树脂耐腐蚀性中的主要问题，即渗透作用和应力作用，在设计时必须引起注意。图5-26示出了热塑性树脂对有机化合物的吸收，在半对数纸上显示为直线。由于热塑性树脂在介质作用下易引起应力开裂，因此为使在使用时有高度的安全感，必须尽可能进行长时间的试验，一般要试验100000h以上。此外，热塑性树脂在使用时尚需注意耐火性、耐燃性等安全问题和静电效应。

图5-26 热塑性树脂对有机化合物的吸收

1—二甲基甲酰胺；2—丁醛；3—苯；4—乙醇；5—醋酸乙酯；6—汽油

四、热塑性耐蚀复合材料的使用实例

《Chem-Therm内衬》是美国Dodge-Fluorglas公司的商品

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

名，系聚偏氟乙烯与玻璃纤维的层压品[30]。它和聚偏氟乙烯有同样的耐腐蚀性，其热冲击性为其6～8倍，149℃时与其他材料的线膨胀系数比较列于表5-10。从表中的数据可以看出《Chem-Therm内衬与碳钢线膨胀系数最接近，最适宜作内衬。

Chem-Therm的成本比较列于表5-11。

表5-10 Chem-Therm内衬与其他材料的线膨胀系数的比较

《Chem-Therm内衬》	$\alpha=1.8\times10^{-5}/℃$
聚四氟乙烯	$\alpha=9.9\times10^{-5}/℃$
全氟乙丙烯树脂	$\alpha=16.9\times10^{-5}/℃$
聚偏氟乙烯	$\alpha=15.3\times10^{-5}/℃$
碳　　钢	$\alpha=1.4\times10^{-5}/℃$

表5-11 Chem-Therm内衬与其他材料的成本比较

橡胶内衬	1
聚偏氟乙烯乳液衬里	2～3
《Chem-Therm内衬》	6
搪玻璃	8
全氟乙丙烯树脂内衬(0.15 mm厚)	8～10
聚偏氟乙烯薄板衬里(0.15 mm厚)	12～14

《Chem-Therm内衬》虽能在喷砂后使用粘合剂粘接，但粘合面上若有残留的气泡，使聚偏氟乙烯粘合困难。为了解决此问题，开发了所谓真空袋法，即用聚乙烯薄膜包复衬里对象，抽真空除去粘合面上的气泡，使之粘合牢固。

第五节　耐蚀复合材料用的增强基

一、玻璃纤维

1. 玻璃纤维的种类

*E*玻璃纤维是常用的耐蚀增强基，其耐蚀性好，并具有良好的耐水性和合理的经济性。在耐酸方面对*C*玻璃纤维作为FRP的增强基寄于很大的希望。*S*玻璃纤维具有和*C*玻璃同样的耐蚀

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

性，强度高，但价格较贵。国内大多用无碱和中碱纤维。

2. 玻璃纤维的破坏

介质(特别是水)通过表面层、耐蚀层进入增强层时，树脂和玻璃的结合力降低，引起界面分离，更进一步由于毛细现象引起玻璃纤维本身的破坏。由于GFRP的负重大部分由玻璃纤维承担，因此玻璃的破坏促进了GFRP整体的老化破坏。

$$\sim\sim Si\text{--}ONa \xrightleftharpoons{H_2O} \sim\sim SiO^- + Na^+ \rightleftharpoons \sim\sim SiOH$$

$$\sim\sim Si\text{—}O\text{—}Si\sim\sim\sim + OH^- \rightleftharpoons \sim\sim SiOH + \sim\sim\sim Si\text{—}O^-$$

如上式所示，可认为玻璃的表面被硅醇（～SiOH）覆盖，在其羟基上由于氢键形成了化学吸附水层，进而在其外侧形成了物理吸附的多分子水层。还可认为，由于OH^-的存在，改变了玻璃-树脂的结合状况。

由于玻璃的成分不同而引起GFRP耐腐蚀性的不同，见表5-12。

表 5-12 几种典型玻璃纤维的耐腐蚀性能

纤维种类	耐水性		耐酸性	耐碱性
	在沸水中煮1h后失重(%)	试验后水的电阻(Ω)	在1N H_2SO_4溶液中煮1h后失重(%)	在0.1 N NaOH沸液中煮1h后失重(%)
E玻璃纤维	1.7	10000	48.2	9.7
C玻璃纤维	0.13	72000	0.1	—
A玻璃纤维	11.1	2500	6.2	12.0～15.0

3. FRP中玻璃的含量

在FRP中玻璃纤维承担荷载的95%，复合材料的抗拉强度、杨氏模量随玻璃含量的增加而急剧地增大，抗压强度、剪切强度随基体的不同而不同，但玻璃含量对其没有影响。用作耐蚀FRP的玻璃纤维制品主要为短切纤维毡(M)、方格布(RC)、平纹布(G)。平纹布强度均匀，但价格贵，一般较多地应用于高耐蚀的衬里。短

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

切纤维毡在固化时收缩为2～3%，易引起与树脂界面分离，发生翘曲。方格布一般都铺设在平纹布与短切纤维毡的中间，玻璃含量高，有利于厚度大的结构件成型。短切纤维毡与方格布的组合可以从以下几方面考虑[31]：

(1) 与强度相比厚度为更重要的场合

600 M + 570 RC + 600 M + 570 RC + …900 M + 570 RC + 900 M + 570 RC + …

(2) 在需要的强度下尽可能薄的场合

450 M + 860 RC + 300 M + 860 RC + …

(3) 在保证强度和厚度的条件下尽可能减少层数的场合

600 M + 860 RC + 600 M + 860 RC + …

如用胶衣层，则

胶衣层 + 表面毡 (S M) + M (450～600) + RC (570～860) + M + RC + …

由于方格布厚度大，成型时树脂不易浸透，可用辊筒去除气泡。表面毡一般用耐酸性好的C玻璃。合成纤维（涤纶、维尼纶等）的强度比玻璃纤维低，但耐腐蚀性好，延伸率大，多用于表面层。此外，玻璃纤维不耐氢氟酸腐蚀，使用时需予以注意。

FRP的耐腐蚀性主要由树脂承担，表面层的树脂含量愈高，则耐腐蚀性愈好。但是玻璃含量太低（低于20%），由于应力的作用，树脂易发生龟裂，因此作为结构材料是没有价值的。

4. 玻璃含量与板厚

玻璃含量高时，抗拉强度增加，但由于厚度减小，最大承载几乎不变。玻璃含量过高，则浸润不良，而且气泡不易赶净。玻璃含量过低时，由于树脂是脆性材料，易发生龟裂。玻璃纤维的种类和板厚的关系可用下式表示：

$$t = \frac{1 - G\cdot C(1 - d_r/d_g)}{G\cdot C\, d_r} \times w_g \times 100(\%) \qquad (5\text{-}24)$$

或

$$G\cdot C = w_g/w_g + w_r \times 100(\%)$$

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

$$\because \quad w_r = d_r(t - w_g/d_g)$$

$$\therefore \quad G\cdot C = w_g/w_g + d_r(t - w_g/d_g)$$

$$= w_g/w_g(1 - d_r/d_g) + d_r t \qquad (5\text{-}25)$$

式中：$G\cdot C$——玻璃含量(%)；

w_g——玻璃基材的单位重量(g/m²)；

d_g——玻璃纤维的密度 2.54～2.57(g/cm³)；

d_r——固化树脂的密度 1.2～1.23(g/cm³)；

t——FRP 板厚(m)。

按上式计算的结果示于图 5-27。

图 5-27 每 100g/m² 的 G. C 和板厚的关系

① 使用 600 g/m² 的玻璃毡，如 G·C 为 28%，则以 28% 为横座标，从图中可得纵座标为 0.25 mm (100 g/m²)，故厚度为 600/100×0.25＝1.5 mm

② 用 450 g/m² 的玻璃毡两层，厚度为 3 mm 时，450 g/m²×2＝900 g/m²，故每 100 g/m² 的厚度为 3 mm/9＝0.33 mm，由图可查得 G·C 为 22%。

③ G·C-230 的玻璃布 12 层，厚度为 3 mm 时，230×12＝2760 g，每 100 g/m² 的厚度为 3/27.6＝0.11 mm，查得 G·C 为 53%。

例 5-4 按图 5-28 结构，2m×50 m 高的烟囱，忽略表面毡层，耐蚀层和增强层的玻璃纤维含量为

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-23 GFRP 的结构实例

I：耐蚀层 II：增强层

1—表面毡 2 层；G. C—10%；2—M—450g/m²；3—RC800g/m²，M—450g/m²

$$450\ \mathrm{M} \times 6 = 2700\ \mathrm{g/m^2}$$

$$800\ \mathrm{RC} \times 4 = 3200\ \mathrm{g/m^2}$$

$$\therefore\quad G \cdot C = (2700+3200)/[(2700+3200)(1-1.2/2.54) + 1.2\ \mathrm{g/cm^3} \times 0.8\ \mathrm{cm} \times 100 \times 100]$$

$$= 5900/(3068+9600) = 5900/12668 \approx 0.465$$

$$\approx 46.5\%$$

二、碳纤维

碳纤维增强的复合材料（CFRP）的耐腐蚀性预计是相当好的。中西、进藤将 CFRP 和 GFRP 在沸水中浸渍后进行了老化特性比较，他指出 GFRP 的吸水率对空隙率有很大的依赖性，如果是在水中使用时必须尽可能地在成形时降低空隙率。他们还对在沸水中浸渍 500 h 以及在各种不同浓度的盐水中浸渍的 CFRP 和 GFRP 的抗弯强度和层间剪切强度的下降率和吸水率的关系进行了研究（图 5-29），研究表明，其抗弯强度和层间剪切强度与煮沸时间或盐水浓度没有直接关系，只依赖于吸水率。根据 CFRP 的耐水性认为可在海水环境中使用。

与 GFRP 相比，CFRP 耐水性优良的主要原因是增强基为碳纤维。将碳纤维、玻璃纤维及环氧树脂在 100°C 空气中加热500h，以及在纯水中或者在盐水中煮沸处理后，测定其抗拉强度，测定结果表明：碳纤维抗弯强度没有下降，环氧树脂抗弯强度最高下降 18%，而玻璃纤维的抗弯强度下降了 50～70%。另外将玻璃纤维保持一定长度在 100°C 空气中加热，其强度下降最高达 31%，由

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

此可知CFRP的优势。

根据推算10^5h（11.4年）后蠕变破损应力的结果可知，在30℃、4%的盐水中，CFRP的强度保留率为49%，GFRP的强度保留率为12%。在30℃大气中CFRP为60%，GFRP为25%，由于CFRP的弹性模量高，即使承受同一应力，CFRP的变形较小。

图5-29 CFRP与GFRP浸渍在海水中吸水率对抗弯强度和层间剪切强度的影响

1—CFRP; 2—GFRP

盐水浓度：%

●○—0 ▲△—4 ■□—9 ▼▽—23

第六节 复合材料的耐腐蚀性

一、GFRP在各种介质中的试验结果

以下介绍的试验结果均以典型的耐蚀结构材料［90%树脂表面毡-70%短切纤维毡2层-45%树脂方格布和45%毡交替4层］(ASTM C-582-65T)为试验对象。

1. 水

图5-30，5-31，5-32表示了各种不饱和聚酯的蒸馏水的透过率、温度的影响及其与机械性能的关系[32]。双酚型聚酯具有最小的透过率，在100～125℃时，透过率急速上升，随着透过率的增加，机械性能即下降。

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-30 水对各种类型不饱和聚酯的渗透率(浸泡一周后的数值)
浸渍条件：蒸馏水100℃
板厚：10mm 树脂：短切纤维毡
1—通用邻苯二甲酸型；2—间苯二甲酸型；
3—双酚 A 型

图 5-31 温度对水渗透的影响
(浸泡3周)
浸渍条件：蒸馏水
板厚：10mm 树脂：双酚A型树脂

图 5-32 水的吸收量和老化的关系
浸渍条件：蒸馏水 板厚：10 mm 树脂：双酚A型聚酯
1—80℃； 2—100℃； 3—125℃
I：80℃ 24 周的线 II：125℃ 2周的线

2. 酸

在硫酸中，随着酸浓度的增加，水的透过率几乎直线地下降(图 5-33)，一个月后水的透过率减少，各种浓度均呈同一的倾向。例如在 5% H_2SO_4 中，第二个月的透过率为第一个月的 1/2。15% 盐酸中的水，显示出与蒸馏水相同的渗透率，且此值在三个月内无变化。

图 5-34、5-35 表示在 100℃、25% 的硫酸及 15% 盐酸水溶液

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

中浸泡6个月后硫酸根离子和氯离子在试片内的分布。渗透得最快的是最初二个月，以后迅速降低，所以可认为浸入到耐蚀层需几年的时间。表面毡的影响见图5-36、5-37。对于硫酸根表面毡有阻碍作用，而对氯离子没有效果。图5-38表示了100°C硫酸浓度的影响。

其次，为了研究阳离子对阴离子的影响，比较了相同氯离子浓度的HCl和NaCl水溶液。图5-39表明：由于Na^+直径大，所以扩散速度小，又因在复合材料内部必须保持电中性，因此限制了阴离子的运动，从而使渗透量减少。

图5-33 硫酸浓度对水渗透率的影响(一个月后的数值)
试验条件：100°C；衬厚10mm；材料：双酚A反丁烯二酸聚酯

图5-34 在25%硫酸中SO_4^{2-}对双酚A反丁烯二酸聚酯玻璃钢板的渗透
I：外侧(空气) II：25% H_2SO_4 100°C
III：增强层 IV：耐蚀层(无表面毡)
1—2个月；2—4个月；3—6个月

图5-35 在15%盐酸中Cl^-对双酚A反丁烯二酸聚酯玻璃钢板的渗透
I：外侧(空气) II：15% HCl 100°C
III：增强层 IV：耐蚀层(无表面毡)
1—2个月；2—4个月

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-36 在25%的硫酸中，SO_4^{2-}对双酚A反丁烯二酸聚酯玻璃钢板的渗透(有无表面毡的影响)

I：外侧空气 II：25%H_2SO_4,100℃

III：增强层 IV：耐蚀层(浸泡4个月)

1—无表面毡； 2—有表面毡

图 5-37 在15%盐酸中Cl^-对双酚A反丁烯二酸聚酯玻璃钢板的渗透（有无表面毡的影响）

I：外侧空气 II：15% HCl，100℃

III：增强层 IV：耐蚀层(浸泡4个月)

1—无表面毡； 2—有表面毡

图 5-38 在不同浓度的硫酸溶液中，SO_4^{2-}对双酚A反丁烯二酸聚酯玻璃钢板的渗透

I：外侧空气 II：H_2SO_4，100℃

III：增强层 IV：耐蚀层(无表面毡)，浸泡4个月

1—5% H_2SO_4； 2—25% H_2SO_4； 3—50% H_2SO_4

图 5-39 在含有14.6%Cl^-的水溶液中，Cl^-对双酚A反丁烯二酸聚酯玻璃钢的渗透(二个月后的数值)

I：外侧空气 II：14.6% 100℃ III：增强层 IV：耐蚀层

1—NaCl水溶液； 2—HCl水溶液

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

3. 碱

5种GFRP在90℃、5%和10% NaOH中浸泡一年的数据如图5-40所示[33]。一般说，耐蚀性与酯基含量、双键含量和位置有关，特别是酯基对不饱和聚酯的耐蚀性特别重要[34]。酯基的含量对树脂的溶胀和表面硬度也有相当的影响(图5-41)。

图5-40 在90℃碱溶液浸泡下各种玻璃钢的强度保存率

(a) 90℃ 5% NaOH (b) 90℃ 10% NaOH

1—八环氧树脂(<Epikote>827-TETA)

2—○环氧丙烯酸酯型聚酯(R802)

3—○环氧丙烯酸酯型聚酯(R806)

4—●双酚A型聚酯

5—间苯二甲酸型聚酯

试验方法	ASTM 181-68
玻璃组分	S-M-M-S
玻璃含量	25±2%
试验温度	20℃

4. 有机溶剂

应用了双酚A型不饱和聚酯、HET酸不饱和聚酯、乙烯基酯树脂和环氧-酚醛-乙烯基酯树脂四种树脂，试片厚度为3.2 mm SPI标准片（表面毡/450 g/m²短切纤维毡2层/表面毡），介质有苯、氯苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、脂肪酸、酮类、醋酸乙酯和氯化物、吗

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-41 树脂酯基含量对耐碱性的影响

(a) 温度 100℃；
NaOH
1—30% 240h
2—40% 48h
3—50% 48h
4—5% 48h
5—1% 48h

(b) 温度 100℃
NaOH
2—1% 240h
4—5% 48h
5—1% 48h

啉、乙二醇和环氧乙烷等。试验结果表明[35]：(1)在所有试验条件下，环氧-酚醛乙烯基酯树脂具有最好的耐蚀性；(2)可从试验介质的耐蚀性推测其他的带有同样基团的介质对 GFRP 的影响；(3)脂肪族和芳香族化合物氯化后，对 GFRP 的腐蚀力减小；(4)不饱和化合物比饱和化合物溶胀力小；(5)苯环上脂肪族取代基数目增加，溶胀力减弱；(6)同系物中，随着碳原子数目增加，活性降低。

二、复合材料对腐蚀性环境的耐久性[4]

1. GFRP 在环境介质中的蠕变状态

北条等人作了 GFRP 在介质中的蠕变破损试验，与在空气中

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的强度相比，强度大大地下降了(图 5-42)，特别是根据E玻璃纤维毡/乙烯基酯树脂的GFRP(玻璃体积含量为40.2%)蠕变破损曲线，在10%(重量)HCl溶液中能观察到在静态浸泡试验中看不到的明显变化。

图 5-43 表示通过静态浸泡后强度保持率(虚线)和蠕变破损(实线)的关系。由双方强度-时间关系可知，老化机理与试验方法无关。

通过应力负荷使老化第一阶段→第二阶段→第三阶段的转化加快，只以静态浸泡试验方法来评价受长时间负荷时的耐腐蚀性是不够的。

图 5-42 在50℃的各种环境介质中E玻璃纤维毡(40.2体积%)的GFRP蠕变破损曲线

1—空气； 2—水； 3—NaOH； 4—HCl

图 5-43 浸泡试验与蠕变曲线的函数关系[E玻璃纤维毡(40.2体积%)的GFRP]

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

温度 50°C

	浸 泡	蠕变破损
H_2O	—	●
HCl(10 Wt%)	□	■
NaOH(2 Wt%)	◇	◆
NaOH(10 Wt%)	△	▲

Friedrich 对 30～40%(重量)玻璃纤维毡乙烯基酯的 GFRP 进行的蠕变破损曲线示于图 5-44 所示。由于环境介质的种类不同，应力扩大系数与破损时间之间有很大差异。

图 5-44 在各种介质中 E 玻璃纤维毡(30～40 体积%)乙烯基酯的 GFRP 的初期应力扩大系数与破损时间曲线

1—空气； 2—水； 3—3% HCl； 4—10% HCl； 5—3% H_2SO_4

2. GFRP 在环境介质中的疲劳状态

图 5-45 表示 GFRP 在静态浸泡后的试验片在空气中的疲劳试验及在水中的定荷重片振动拉伸疲劳试验的结果。由图看出，吸湿材料时间长了以后，就逐渐向空气中的曲线靠近。

图 5-46 表示与吸水量的关系。在水中疲劳时的吸水作用比在空气中的吸水作用显著加快，在空气中由于疲劳而引起的内部缺陷使吸水量增长，但在水中，由于缺陷的生成与吸水同时作用，进一步促进了吸水，其结果更糟。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 5-45 在湿润状态下的疲劳状态(朱子毛织品 GFRT)(定荷示型 与振动拉伸 1000 次/min) $\theta=0°$

1—干燥材料空气中； 2—吸湿材料空气中； 3—干燥材料水中

图 5-46 由在水中疲劳的吸水与机械因素引起破坏的吸水的比较

(a) $\theta=0$ n/N

1—水中疲劳； 2—1； 3—0.7； 4—0.58； 5—0.39； 6—0.19； 7—无负荷

(b) $\theta=45°$ n/N

1—水中疲劳； 2—1； 3—0.5； 4—0.33； 5—0.17； 6—0.07； 7—无负荷

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

3. 在动态条件下的耐腐蚀性的评价法(试验法)

关于在动态条件下的耐腐蚀性试验，除上述蠕变法、疲劳法外，奥田聪推荐一个简便且切实可行的评价法。图5-47示出了在丙酮中的各种GFRP的应变曲线。

图5-47 在丙酮中的各种GFRP的应变曲线

○—呋喃树脂基
●—双酚A型不饱和聚酯树脂基
⊗—酚醛型乙烯基酯树脂基
初期应力 $s=0.15$MPa

第七节 腐蚀与界面[36]

复合材料在腐蚀介质中的破坏，聚合物基体、基材和界面是材料本身影响耐腐蚀性的三个主要因素。如前所述，耐蚀复合材料与介质接触的一侧为富树脂的耐蚀层，一般选用化学惰性优良的耐蚀树脂，但尽管如此，介质还是可能由于各种原因通过扩散或吸收进入聚合物基体内部，然后渗透到界面，引起界面剥离，进一步破坏基材，最后使复合材料的整体破坏，因此在选用耐蚀性优良的聚合物基体的前提下，保证界面良好的粘合状态是提高复合材料耐腐蚀性的一个重要方面。关于玻璃和树脂的界面，在第二章第三节中已作详细的叙述。偶联剂的应用将有效地改善界面粘合状态，特别提高了抵抗水的侵蚀的能力。从耐蚀角度来看，利用复合材料界面研究的方法和手段，研究腐蚀介质对界面的影响，并与材料的耐蚀性能(如重量变化、强度变化)联系起来，探讨聚合物复合材料的耐蚀机理，结合扩散、溶解和化学作用，对完整和深化聚

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

合物复合材料的腐蚀理论有很大的意义。由于耐蚀材料一般在荷载的作用下较长时间的经受腐蚀介质的作用，如能进一步研究应力环境下的界面腐蚀，则能为将来成功地预测腐蚀-强度-时间行为提供有力的论证。在积累界面腐蚀研究的大量的数据的基础上，提出控制界面状态的措施，还将有利于设计新的耐蚀复合材料。一般来说，复合材料作为耐蚀材料使用时要求界面结合牢固，且不期望有较大的变形，因为大的变形导致分子距离的增加，使腐蚀介质易于侵入，因而促进界面的破坏。但如作为结构材料使用，一方面需要界面有牢固的结合，另一方面又需要有较大的韧性，以适应受力时变形的需要。

鉴于界面腐蚀的重要意义，国内外学者已进行了一些工作。石田[37]用 Fourier 红外技术确定了界面上共价键的存在。青木[38]指出：在玻璃纤维的前处理不适合，树脂、施工不妥（浸润不良）或者渗透性的介质和水分作用下，玻璃纤维和树脂的粘合力要下降。例如：12mm 厚的 GFRP 板材，仅经过 2～3 个月的渗透、浸出，在外面形成了白色的结晶，经研究表明，这时树脂和纤维已完全分离。前田[39]应用 ESCA 研究了涂膜-金属的界面。ESCA一方面可进行高聚物的官能团分析，同时又可测定金属表面的化学状态（氧化、硫化等），而这两者与金属和涂膜的结合有直接的关系。涂膜采用环氧系涂料，金属采用软钢。通过腐蚀剥离面、润湿剥离面和粘合面的研究，表明界面上极性基团的定向，虽然使界面结合力提高，但同时却易引起水分子的渗透。关于界面破坏的研究方法，Outwater 和 Murphy[40] 对 Broutman提出的单丝模型作了改进，在原来的模式中钻一小孔，使介质能直接与部分界面接触。他们推导出界面脱粘开始时，界面粘合断裂能

$$G_{II} = \frac{\varepsilon_r^2 \cdot E_f \cdot d}{8},$$

其中 ε_r 为基体应变，E_f 为纤维模量，d 为纤维直径。为研究界面裂纹的扩展情况 Ripling[41] 等设计了一个尖型双悬臂梁试样，粘附体为铝合金或玻璃板，粘合剂为环氧树脂。裂纹伸展能 G 可按

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

下式计算：

$$G=(4p^2/Eb^2)[(1/h)+3a^2/h^3]$$

其中 a 为裂纹长度，p 为负载，E 为粘附体模量。张元民[42]等参考了 Outwater 所提出的测定界面粘合能模型，用单丝模型研究了偶联剂处理对复合材料界面粘合能的作用。实验证明：单丝模型中单丝直径与界面粘合能无关；对玻纤进行适当的表面处理，能大大改善界面的耐腐蚀性能。

值得指出的是由于聚合物基复合材料是一种新材料，其界面的研究虽然从 1963 年开始，已引起了各方面的重视，七十年代国内外的研究工作不断报导，但因研究历史短暂，影响因素复杂，研究方法和手段尚处于探索和不断改进中，因此尚不能获得完全满意的结果。在界面腐蚀方面，Bascom 对复合材料界面上水的吸附，湿致裂纹的增长和 Plueddemann 对硅烷偶联剂处理后形成耐水的粘合等进行过较完整的叙述，但在其他介质作用下的报导较少，在应力环境中的界面腐蚀的研究更为鲜见。随着腐蚀科学的发展，预见这方面工作将日益为人们所重视，界面腐蚀的深入研究必然会推动聚合物基复合材料腐蚀理论的进展和开拓耐蚀复合材料的应用领域。

第八节　腐蚀老化的检查方法[43]

1. 肉眼检查

最初阶段用肉眼进行检查，观察变色、龟裂、凹面，裂纹、剥离、气泡和层间剥离等，如能照相，可作为以后的参考资料。

2. 硬度测定

材料表面用巴柯硬度计测定，树脂衬里膜的硬度测定标准在日本按树脂衬里工业会标准 NO PLA-R-104-80(1980)。

3. 厚度测定

FRP 板材的厚度，树脂衬里层的厚度测定主要是用磁性或电气的方法，关于树脂衬里膜的厚度测定标准在日本按树脂衬里工

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

业会标准 PLA-R-103-78(1978)。

4. 粘合强度的测定

树脂衬里、涂层与基板的粘合对寿命有很大的影响，用携带式试验机测定衬里的粘合强度，检查衬里的老化程度。树脂内衬的粘合强度测定标准，在日本按树脂衬里工业会基准 PLA-R-105-85(1985)。

5. 气泡检查

按日本衬里工业会标准 PLA-R—102-76(1976)测定。

6. 电解湿式试验法

用本法可检出膜厚 1 mm 以下内部的缺陷。将被检查体用电解液润湿，从外部电源通过试验电极加直流电压来检出缺陷。即不用外部电源，试验液在缺陷处与基板金属反应，以显色反应表示它的位置。试验液用亚铁氰化钾(1g/l)和氯化钠(10 g/l)。

7. 浸透探伤法

用着色液或萤光液从材料表面向内部浸透来检出小孔和龟裂。

8. 超声波法

测定超声波在被试验体中传播的时间和衰减。根据声波的到达温度或共振时驻波的频率，检知层的厚度和内部的缺陷。

9. X射线检查法

测定 X 射线的透过，检查材料内部存在的比较大的龟裂或空洞。

10. 音响法

用塑料制的水锤轻轻地叩敲，由音响检查其缺陷。

11. 应变仪法

将应变仪贴在结构件上，由预先校正过的应力-应变曲线，求得作用在危险部分的应力。

12. 用声发射法检查 FRP 和粘合接头的老化

将声发射(AE)应用于 FRP 已有相当多的实例。由于 AE 的发射率与材料受负荷时应力相对应，因此根据 AE 的测定，可推算

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

它的寿命，还可预知有缺陷的FRP结构件的事故[44]。在适当的位置上放3个以上的传感器，根据在一定的位置发生的声波的衰减和距离的关系可决定缺陷部分的位置。

第九节 耐蚀复合材料的进展[45]

一、提高原材料性能

1. 耐蚀性

大量的实例表明，GFRP的耐蚀性是优良的，但对强氧化性介质的耐蚀性较差，今后要求树脂既能耐水解，又能耐强氧化性介质。

2. 耐溶剂性

不饱和聚酯树脂不耐有机溶剂，要求改进其对混有溶剂的腐蚀介质的耐蚀性。应用乙烯基酯树脂、呋喃树脂可以改进这方面的性能，但希望有价格便宜、工艺性好、操作方便的更好的新树脂。

3. 耐热性

双酚A型聚酯树脂安全连续使用的温度，液体为100℃以下，气体为120℃以下，特殊设计的层压结构，使用范围可扩大到150～170℃。从根本上讲，希望改进树脂的耐热性。

酚醛、呋喃树脂可提高使用温度，但其工艺性差，要求研究成本低廉的耐热树脂。

4. 耐炎阻燃性

介质为危险品的情况，一般不使用GFRP，阻燃型聚酯树脂因价格较贵，在日本不大应用，但在美国、加拿大等应用较多，近来，对这种树脂的需要量将大大增加。

5. 提高增强材料的性能

随着成型技术的多样化，有各种各样的玻璃毡，今后可能要占玻璃纤维总量的一大半，因成型的机械化，要求适应快速成型和操作方便的增强材料。还有有机纤维和碳纤维的实用化将有很大的进展。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

二、提高成型技术和成型制造厂的动向

今后，手糊成型技术仍有广泛应用的可能，要培养技术熟练的成型操作工人。成型技术的机械化在耐蚀领域的应用将是大量生产的标准部件如法兰、管子在有设计FRP能力的工厂内手糊成型成定制的产品。此外不能搬运的大型制品的成型技术的发展也是今后的研究课题。

三、价格的动向

价格是市场竞争的一个重要因素，除降低原材料成本、成型成本外，用途的开发也是很重要的一个方面。利用FRP的轻质高强和安装方便，在工艺流程中有效地利用FRP设备。降低总成本，提高竞争力。

四、腐蚀机理的研究动向[46]

腐蚀机理的研究尚处于初级的、定性的、半定量的阶段，虽然各国学者在复合材料耐腐蚀机理方面做了大量的工作，但迄今为止，未能对有关问题作出满意的解释，也不能对复合材料的腐蚀-强度-时间行为成功地进行预测。在介质对树脂基体的腐蚀方面，较多的工作是应用近代仪器研究树脂在介质作用下的结构变化。如小笠原[47]用扫描电镜、IR和X射线分析仪研究了不饱和聚酯在水和NaOH水溶液中的腐蚀行为，发现在NaOH水溶液中腐蚀从表面开始，水解速度很快，腐蚀表面上形成海绵状的腐蚀层，当其厚度变厚后，腐蚀与$\sqrt{t}$成比例，即腐蚀层对扩散起阻碍作用；粒子理论是一种较新的观点[48]，认为聚合物断裂前能承受的最大应力E_{crit}与粒子的表面张力γ、杨氏模量及粒子间的界面长度（正比于粒子直径）有关，$E_{crit}\sim\sqrt{\gamma/E\cdot l}$，当有一低表面张力$\gamma_2$的介质渗到聚合物原界面上时，因$\gamma_2<\gamma_1$，故$E_{crit_2}<E_{crit_1}$，则材料在此液体介质浸润情况下会引起应力断裂；对腐蚀界面的研究引起人们很大的兴趣，今后在应力环境下介质对复合材料及其界面破坏的影响的研究工作将会进一步得到加强；介质在材料中扩散过程的研究主要是确立测定扩散系数的实验方法（如电阻法[49]、电容法[50]）和研究扩散规律；在复合材料的耐溶剂腐蚀方面，较多的

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

是研究溶解度参数。

五、应用开拓的研究[51,52]

使用寿命的预测对应用研究是十分重要的。在本世纪六十年代，设备更新期短，主要选用能耐蚀5～6年的材料。但是自1975年后长期使用的设备增多，因此，现有设备剩余使用寿命的推算引起人们的兴趣。用极值统计来预测设备更新期和评价危险药品的腐蚀泄漏的可靠性高，但测定方法、预测大型设备等尚需进一步改进。

化工厂当今的一个变化是产品精细化。例如胶带用的薄膜10年前厚度为100 μm，最近为10 μm。制造薄膜的设备，特别是直接接触的部位不允许有μm级的腐蚀与机械损伤，因此要求评价材料表面的微量腐蚀的形态和它的程度。此外还有由于设备用的材料而引起高纯度物质的污染问题。玻璃能耐沸腾的水，但是对室温下的纯水，就会发生钠离子的污染。环境-耐蚀性的综合评定从mm/Y向μm/Y变化，溶出量的评价要求PPb级，微量腐蚀的评定成为十分必要。

化工厂设备材料的选用，不能仅考虑介质的条件，必须综合讨论加热、冷却载体的流量和加工等其他因素，新的耐蚀材料的选用，尚需在同样环境条件下，作为替代材料进行腐蚀或应力腐蚀数年的寿命试验。目前介质-温度-浓度关系的资料较多，再结合设备-加工方法-应力等因素，以此作为选用材料的指针，期待着应用计算机的人工智能的出现。

拥有数量众多制品的电气工厂的材料部门与设计、生产部门联系，进而与原材料生产工厂的开发部门协作，进行了各种新产品的开发。但是由于知识和经验的不足，尚有一些问题未得到解决。作为机电领域的大型设备，已取得很多有效的成果，但在煤的液化和气化、燃料电池等新能源开发所需的必要的结构材料，目前还不够理想，希望有更好的高度耐蚀的新材料。电子零件、印刷线路板基板和带有接线柱的电路用材料的腐蚀问题，与包装和使用环境有很大的关系，应用经验解决了一些问题，也进行了可靠性试验，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

对其腐蚀行为的解说将是今后的研究课题。

随着高度工业化的社会向高度情报化社会的变化，在各领域尖端技术开发竞争中，必然会对耐蚀材料提出进一步的要求。应该预见到这种发展并与其相适应。如预防医学。医用材料等等。耐蚀材料在各领域的广泛应用，也将进一步推动腐蚀科学的发展。

参 考 文 献

[1] 左景伊"腐蚀数据手册"化学工业出版社(1982)

[2] 陈正钧 杜玲仪主编"耐蚀非金属材料及应用"化学工业出版社(1985)

[3] 奥田 聪"耐腐蚀塑料及其耐腐蚀性研究的新动向"化学工业出版社(1982)

[4] 奥田 聪"武汉建材学院译丛"p106～114(1984)

[5] A. J. Barker T. R. Bott "Trans Instn Chem Engrs" 47 T212 (1969)

[6] 奥田 聪"化学工学"33 No 11 p 1059(1969)

[7] R. McGregor, R. H. Peters, "J. Soc. Dyers Colour" 77 p 709 (1961)

[8] T. Iizima, S. Ikeda "Angrew. Makromol. Chem." 14 p 177 (1970)

[9] D. Richman, F. A. Long, "J. Ame Chem. Soc." 82 No 3 p 509, 513 (1960)

[10] 古贺满男，河口英樹，"化学工学"33 No 11 p 1062 (1969)

[11] 奥田聪，井口高行，岩濑德威"化学工学协会第 38 年会"(1973)

[12] G. Menges, W. Schneider "Kautschuk und Gummi-Kunststoffe" 25 No 5. p215 (1972)

[13] Hildebrand, J. H. Scott R. L."The Solubility of Nonelectrolytes"Reinhold Publishing Comp. New. York. (1949)

[14] 陶婉蓉等"合成树脂的溶解度参数及其玻璃纤维增强塑料耐有机溶剂腐蚀性的关系""中国腐蚀与防护学报"No 4 p 295 (1984)

[15] P. W. 范克雷维伦"聚合物的性质一性质的估算及其与化学结构的关系"科学出版社(1981)

[16] 金丸 競"接着と接着剤"大日本圖書出版社(1978)

[17] Beerbower, A., Kaye L. A. and Pattison, D. A. "Chem. Eng."Dec 18, p118 (1967)

[18] Crowely J. D., Teague, G. S. and Lowe J. W., "J. Paint Technol." 38 p269, (1966) 39 p 19 (1967)

[19] Hansen C. M. "J. Paint Technol" 39 p 104, 511 (1967)

[20] Bagely, E. B., Nelson, T. P. and Scigliano, J. M. "J. Paint Technol" 43 p35 (1971)

[21] Chen. S. A. "J Appl polymer." 15 p 1247 (1971)

[22] 宫崎義隆"プラスチック防蚀管理一成形加工の実察と応用"化学工業社

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(1980)
[23] A. F. Torres, S. S. Feuer "SPI 18th 11-C" (1963)
[24] W. J. Shearer, "Thermoplastic Polyesters for use in the Electrical Industry" p 158 (1975)
[25] W. R. Schnell 1975 Plastics Seminar "Managing Corrosion Problems With plastics" p 74 (1975)
[26] B. G. Dixon et al., 同上 p 12 (1975)
[27] E. J. Boucher 同上 p 5 (1975)
[28] R. C Maybee, 同上 p 6 (1975)
[29] G. A. Toelcke "Modern Plastics" 50 No 12 p 74 (1973)
[30] M. E. Johnson 1975 Plastics Seminar "Managing Corrosion Problems with Plastics" p 26 (1975)
[31] 竹鼻三雄"Plastic Age" No 6 (1970)
[32] R. F. Regester "Corrison-NACE" 25 No 4 p 157 (1969)
[33] N. Yamazaki, T. Yabe, S. Ikeda, "Japan Plastics Age" 44 (May 1972)
[34] H. Updegraff "Chem Engineering" No 11 p 206 (Mar 1968)
[35] T. F. Anderson, 神永刚"プラスチックマテリアル" 17 p 46 (Sept 1976)
[36] E P 普罗德曼主编 上海化工学院玻璃钢教研室译 "聚合物基体复合材料中的界面"中国建工出版社(1980)
[37] H. ISHIDA "Case Western Reserve University Ph D 论文"(Aug 1976)
[38] 青木茂"工業材料"34 No 7 p 37～43(1986)
[39] 前田重義"表面"24 No 3 p 164～174 (1986)
[40] Outwater J. O. and Murphy, M. C. "SPI conf Reinforced Plast", 25th 6D (1970)
[41] Ripling, E. J. et al, "J. Adhesion" 3 p 145 (1971a) 3 p 107 (1971b)
[42] 邱永坚 顾里之 吴叙勤 张元民 "中国腐蚀与防护学报" 6 No 3 p 167～176 (1986)
[43] 奥田 聪"工業材料"34 No 7 p 20～35 (1986)
[44] 石根 野中 初鹿野 岛村"材料"31 p 934 (1982)
[45] 奥田 聪监修"防食技術ハンドブック"化学工業社 東京 p 482～486 (1979)
[46] 邱永坚 顾里之 张元民 吴叙勤 "中国腐蚀与防护学报" 6 No 3 p [illegible] 166 (1986)
[47] 小笠原 强, ピーナ. リジャール, 北條英光"材料科学"22No 5 280～290(1986)
[48] Lutterbeck, K., Men es G., SPI Reinforced Plastics composites 38th 2-A (1983)
[49] 李国莱等"中国腐蚀与防护学报"3 No 3 p 159(1983)
[50] 李法科等"中国腐蚀与防护学报"6 No 4 p 241～247 (1986)
[51] 今川博之"防食技術"35 No 1 p 1～2 (1986)
[52] 吉田弘美"防食技術"35 No 7 p 1～2 (1986)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第六章 绝缘复合材料

第一节 引 言

绝缘复合材料是一种功能材料，它直接影响到各种电工设备运行的可靠性和技术经济指标的先进性，国外工业发达的国家对它的发展都十分重视。电工绝缘材料主要应用于电机、电器设备，其发展历史较早，如云母和油纸绝缘都有上百年的历史，目前主要的仍是高压绝缘。近年来，由于电子工业飞跃的发展，电子装置及元件的绝缘也有很大的发展，今后必顺适应电子装置及元件的大型化，微型化，高密度化发展的需要。本章主要介绍电工绝缘及电子装置用的复合材料及其发展趋向。

第二节 绝缘用压塑料[1]

一、品种和性能

1. 酚醛压塑料

酚醛压塑料是一种广泛使用的电工塑料，酚醛树脂是由酚类与醛类化合物在催化剂存在干缩聚而成的。近年来，国外对酚醛树脂进行改进，如：(1) 采用一步法生产树脂和压塑料；(2) 采用二价金属或其氧化物和盐类制取高邻位酚醛树脂，以提高成型速度和降低成本；(3) 采用在反应釜内安装冷却线圈，分步添加甲醛或催化剂或自动控温等方法，防止反应釜大型化后造成反应热集中在反应初期释出。(4) 采用加压提高沸点或用高浓度甲醛液，以缩短反应时间，后一种方法还有助于减少公害。

近年来发展酚醛压塑料的品种有玻纤增强，注射成型和耐燃等。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-1 酚醛压塑料的性能[2]

制造公司	住友ブークテイト（日本）	Genenal Electric Co(美国)	SKW（联邦德国）	苏联	Montie Martini（意大利）	东芝（日本）	东芝（日本）
商品名	PM-8603J	Genal12535E	SP	A[illegible](B)		KM-7[illegible]75	KM-300
密度	1.40	1.52	1.9	1.7～1.9	1.35	1.38～1.42	1.67
吸水性（%）	0.2～0.3	0.25	/	/	0.45	0.25～0.35	<0.5
抗弯强度（MPa）	80～110	100	132.5	120	75	90～110	90～120
抗冲强度（J/cm²）	0.25～0.30	/	6.50	3.00	0.16	0.15～0.35	0.25～0.35
击穿强度（kV/mm²）	6～9	/	54	13	13	12～15	10～15

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

http://www.talktpe.com/

(续表)

制造公司	住友ブークテイト(日本)	Genenal Electric Co(美国)	.SKW(联邦德国)	苏　联	Montie Martini(意大利)	东　芝(日本)	东　芝(日本)
绝缘电阻(Ω)	10^{9}～10^{10}	/	/			10^{10}～10^{11}	10^{10}～10^{11}
体积电阻率(Ω·cm)	/	/	2.4×10^{12}	10^{12}	10^{11}	/	/
收缩率(%)	1.4～1.6	4.0～5.5×10^{-3} cm/cm	0.02	0.15	0.6～0.8	1.1～1 3(注射) 0.07～0.09(压制)	0.35～0.50
备　注	供无流道成型用	非石棉耐燃压塑料				快固化	无氯,玻纤和其他添料的混合填料

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物(橡塑指代), e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

酚醛注射料在所有压塑料中比例最大，日本占70%，欧美约为30～40%。为减少注射成型中废边料的损失，各国竞相发展适于无流道，少流道，无浇口注射成型酚醛塑料，如日本住友酚醛树脂公司生产的スシコン PM-8000T 系列，住友电工公司生产的 CY-9000 系列，美国通用电气公司生产的 GenalP4300E-CM 和 Genal P4202-CM，日立化成工业公司生产的 CPI 系列。

为改进酚醛塑料的耐泄漏性，一些公司采用三聚氰胺与酚醛共聚，这种材料的成型件还有较高的表面硬度与耐磨性，其耐燃性也相对提高，但三聚氰胺键比较不稳定，后固化收缩率也较大，在使用温度超过 150°C 的场合下，选择这种材料应特别注意。

表 6-1 列出了国外生产的酚醛塑料的性能对照表。

2. 氨基压塑料

氨基压塑料包括脲醛塑料和三聚氰胺塑料。氨基压塑料具有色彩、硬度大和耐电弧性高等特点，但脲醛的耐水性和耐热性不如酚醛压塑料，而三聚氰胺因交联过快，韧性甚差，为克服这些缺点，国外近年来对氨基树脂及其固化系统进行了不少研究。

在树脂改性方面，采用聚酯、聚酰胺、环氧、聚乙烯和丁苯橡胶与氨基树脂共混或共聚，例如采用醋酸乙烯酯和相对分子质量为200～1500 聚乙烯醇缩丁醛共聚，以提高其机械强度，采用聚酯和酚醛树脂共聚，以提高其热变形温度和吸水性。

在氨基塑料成型过程中，脱模是一个严重问题。国外在研究脱模技术方面，利用能与甲醛发生共聚反应的分子基团，使之有效地脱模。

在品种方面，主要是发展注射成型，耐热、耐开裂、抗冲击和易于进行表面加工的新品种，特别是氨基注射塑料基，其成本可降低25%。

3. 不饱和聚酯压塑料

不饱和聚酯压塑料特别是玻璃纤维压塑料即聚酯料团(SMC、BMC) 的用量现在很大，其特性见表 6-2[3]。近年来的发展动向是：(1) 延长贮存期，扩大注射成型。(2) 发展耐燃品种。(3)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-2 聚酯料团的性能

制造公司	Permali (英国)	Monti Martini (意大利)	BIP (英国)	Rostone Corp (美国)		东芝 (日本)
牌号	33/GE	TP44	Type G	3550C	3550 FM	AP-302
密度 (g/cm³)	1.5～2.0	2.1	1.73	1.94	1.80	2.0～2.1
吸水性 (%)	10～90 mg (0.32 cm)	0.15	/	0.1	0.1	0.05～0.06
抗张强度 (MPa)	60～100	49	61	50～60	80～80	30～40
抗弯强度 (MPa)	90～200	100	135	150～300	180～250	100～130
抗压强度 (MPa)	180～300	105	/	200～220	20～250	100～120

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

(续表)

制造公司	Permali (英国)	Monti Martini (意大利)	BIP (英国)	Rostone Corp (美国)		东芝 (日本)
抗冲强度 (J/cm²)	0.86～2.14	1.80	2.00	0.64～1.07	2.56～3.85	1.50～2.00
击穿强度 (kV/mm²)	2.1～3.4	15	8.0	/	/	11～13
表面电阻率 (Ω)	10^{10}～10^{16}					10^{13}～10^{14}
体积电阻率 (Ω·cm)	10^{13}～10^{15}			2×10^{14}	$1\sim10\times10^{14}$	10^{14}～10^{15}
介质损耗角正切	0.01～0.02	1.6%	0.013	0.007～0.019	0.007～0.015	/
收缩率(%)			0.15	0.005	0.005	0.005～0.006
备注				玻纤含量15%	玻纤含量30%	

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

发展耐开裂和嵌件性好的品种。(4) 发展抗冲性好的聚酯料团。(5) 研究无苯乙烯不饱和聚酯压塑料。

4. 邻苯二甲酸二丙烯酯压塑料

邻苯二甲酸二丙烯酯(DAP)和间苯二甲酸二丙烯酯(DAIP)由于其流动成型性好，压缩收缩率小，制件尺寸稳定，耐热性高以及防霉、防潮、耐化学、耐气候性良好，特别适于制造在温度交变和潮湿条件下使用的电气零件，其用量不断增加。这类压塑料的发展方向和不饱和聚酯相似。

5. 聚酰亚胺压塑料

聚酰亚胺是耐热树脂中应用最广泛的树脂，最早的聚酰亚胺压塑料是美国 DuPont 公司的 Vespel，随后该公司又发展成型加工性更好的聚酰亚胺 NR-150。据报导，利用其在 Tg 以上的温度热压下的流动性可压制成制品。美国 Amoco 公司在亚胺链中引入酰胺基制成聚酰胺亚胺，这种树脂的注射料在原来的注射机稍经改进便能进行注射成型，市售的这类产品有 Torlon。法国 Rhône Ponlene 公司发展了另一类亚胺压塑料，它是由双马来酰亚胺树脂添加玻璃纤维或石墨纤维制成，其特点是在室温 250°C 范围内有良好的机电性能，而且加工容易，价格也较均苯型的便宜。国外若干公司生产的聚酰亚胺压塑料的性能对照表列于表 6-3[4]。

6. 聚芳烷基醚(Xylok)压塑料

Xylok 树脂是一种价格较廉的耐热树脂，目前其主要用途是作层压制品和压塑料的粘合剂。Xylok 树脂有 Xylok 210 和 Xylok225 两大类，它们可和各种填料制成压塑料，这类压塑料性能优异，加工性亦好，例如添加石棉的 Xylok 塑料(SX55619)，其流动性基本上和酚醛的相同，固化收缩率很小，耐热 250°C。

在热固性压塑料中，还有环氧、二苯醚、有机硅和聚丁二烯等，其中环氧压塑料主要用于电子器件包封(模塑成型)。但随着环氧液体注射成型技术的发展，环氧压塑料的生产将受一定的影响。

在电气电子工业中，除了采用热固性压塑料外，还有许多场合

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-3 耐热压塑料的性能

制造公司	Du Pont (美国)	Amoco (美国)	Rhône-Poulenc 法国	Albright8 Wilson(英国)	信 越 (日本)
商品名	Vespel		Kinel-5508	Xylok	KMC-420
种 类	均苯型亚胺	酰胺亚胺	双马型亚胺	聚芳烷基苯酚醚	有机硅
密度(g/cm³)	1.43	1.45	1.55	0.65～0.75	1.9
抗张强度(MPa)	105	269	110	60～80	30
抗弯强度(MPa)	150	240～307	70	90～110	70
抗压强度(MPa)	>240	320～340	110	300～380	100
击穿强度 (kV/mm²)				200-300V/ 2.5×10^{-3}cm	30
体积电阻率 (Ω·cm)				10^{12}～10^{13}	1×10^{16}
介电常数				3.0～4.0	3.9
介电损耗角正切				0.025～0.030	0.0023
耐热性(℃)	260	280			

采用热塑性注射塑料，特别是随着玻璃纤维增强热塑性塑料的出现和发展，在一些原来采用热固性压塑料的场合，已被热塑性塑料所取代。

在热塑性注射塑料中，聚对苯二甲酸丁二醇酯发展特别快，这种树脂是美国 GE 公司在 1970 年研究成功的，现在许多国家都

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

有制造。一些耐热性好的热塑性塑料，例如，PS、PES、PPO、改性PPO、PPS和Ekonol等，由于其成型容易，近年来在电工中的应用逐渐增加，特别是添加玻璃纤维或阻燃剂的品种，国外有的公司甚至用这类注射料注射成型印刷线路板。

二、成型工艺

压塑料的成型工艺主要有压制成型、传递模型和注射成型三种。

(1) 压制成型　优点是能成型形状复杂的制品，方法简单，缺点是压制周期长，效率低。为克服其缺点，国外发展了高频预热压制法或全自动压床，一方面缩短周期，另一方面减轻劳动强度，降低成本。

(2) 传递模塑　周期比压制成型短，目前成型机有两种，一种有红外线加热，另一种用螺杆式。美国和西欧原主要以这两种成型方法为主，这两种方法的自动化普及率达40%。近年来由于注射成型显示了其明显的优越性，欧美各国也竞相转为采用注射成型。

(3) 注射成型　注射成型的普及率在世界上是最高的，如酚醛压塑料，达70%左右。

注射成型的一个明显的缺点是废边料的比例大，约占25%。近来各国发展了冷流道、少无流道注射成型，使废边料大大下降。注射成型的另一个明显缺点是注射纤维增强材料时，制件的浇口中心周围会出现各向异性现象，为克服此弊病，国外发展了注射压制成型，既具有注射成型快速的长处，又具有压制成型制品各向同性的优点。总之，对热固性塑料的成型方法是向大型化(小型化)、自动化方向发展。虽然注射成型发展很快，但要完全取代压制和传递模塑成型在某些场合还难于在短期内实现。

第三节　绝缘用层压板

一、概述[5~11]

层压制品在电工绝缘材料中占有重要地位，其产量约占全部

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

固体绝缘材料的40%左右，作为电绝缘材料和结构材料广泛用于电气和电子工业。

电工用层压制品包括压板(复箔板)、棒、管、筒和环等。在实际生产中大致有90%层压制品为层压板和复箔板，其中印刷线路用的复铜箔板需要量很大，从七十年代初起，产量已超过一般电工用层压板。这将在下节详细叙述。

国外电工用层压制品已有近百个品种，但正式纳入国家标准的不过六十多个品种，大多数仍是酚醛和环氧系列，属H级的耐热层压制品只是有机硅系列。

层压制品的性能决定于所用粘合剂和基材的种类、组成及制造工艺。目前电工用层压制品的粘合剂绝大多数是热固性树脂，主要是酚醛、环氧、不饱和聚酯、三聚氰胺和某些耐热树脂等，其中酚醛层压制品产量最大，其次是环氧层压制品。电工用层压制品的基材有纸、棉布、玻璃布、玻璃毡、石棉布、合成纤维纸、混纺布和某些玻璃粗纱。其中纤维素纸多作为酚醛层压制品的基材，用于一般要求的日用电器和电子装置中；玻璃纤维布或无纺布一般作为环氧层压制品和其他耐热层压制品的基材，用于要求耐热和高冲击负荷的场合。层压制品的成型工艺，按其压力分为高压成型和低压成型两种，高压成型需7～17.5 MPa的压力，低压成型压力在3 MPa以下，电工层压制品以高压成型居多。最近十多年来，国外出现了一些新的成型方法，如连续成型法、SMC，引拔成型法、真空压力浸胶法和缠绕成型法，使制造过程实现了连续化和自动化。

二、品种和性能

1. 酚醛层压制品

酚醛层压制品是最古老的层压制品，现在仍然是一般层压制品中产量最大的品种，但近年来，作为民用电子设备用的纸质复铜箔酚醛纸板的需要量增长很快。

(1) 纸质酚醛层压板　电绝缘性能良好，主要用于制造电器绝缘制件如各种接线板、绝缘垫圈、垫板、盖板等。纸质板有良好

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的机械加工性能，如钻、铣、冲压、锯等。它的绝缘性能和使用的温度和湿度有关，缺点是电弧能使纸质焦化而变为异体。

(2) 布质酚醛层压板　布质层压板与纸质层压板相比，有较高的抗压强度、抗冲强度与抗剪切强度，但耐水及绝缘性能比纸质低。所有这些性能在高温(150℃以上)会剧烈下降。在电气制造工业中常用以制造电话及无线电设备以及要求不高的绝缘零件，如电机的槽楔、绝缘辊、绝缘皮带轮、轴瓦等。

(3) 环氧酚醛玻璃布层压板　环氧与酚醛的重量比为=67.5:32.5(重量比)、改善了酚醛层压板的粘结性能。它有较高的机械强度，虽然在高温(185℃)下抗拉和抗冲击强度都有所降低，但仍然高于布质与纸质层压板，它的线膨胀系数很小 ($0.35\times10^{-5}\sim1\sim0.7\times10^{-5}$/℃) 吸湿性也较低、耐潮湿性与耐大气性都较纸质、布质层压板优良，并具有较高的耐热、耐火、耐电弧性。它的主要缺点是相对伸长率小(1.5～2.8%)，在平行玻璃布的方向上，其抗压强度较低。

各种基材酚醛层压塑料的性能见表6-4[12]、表6-5。

2. 环氧层压制品[13]

据报导，近年来日本、欧美等国电绝缘用环氧树脂每年需求量约占环氧树脂总需求量的25%。

环氧树脂和固化剂的种类、配比对层压板的性能影响很大，一般层压板90%以上是使用双酚A型树脂，通常用环氧当量400～2000的固体树脂或环氧当量180～250的液状树脂。为提高层压板的耐热性，常加入20～30%的脂环族环氧或酚醛环氧，前者耐候性、耐电弧性和抗泄漏性较好，但耐潮性和粘结性较差；后者的耐热性、耐药品性好，但性脆。近来由于对耐燃性要求严格、用溴代双酚A作原料的含溴环氧树脂用量日增。环氧固化剂广泛使用的有双氰胺、芳香胺、苯酐、六氢苯酐。

由于环氧树脂的耐热性和电绝缘性能均比酚醛树脂的好，因此环氧层压制品多以玻璃纤维制品作基材，以充分发挥其优点，但玻璃布板的冷冲剪切性差，一些公司采用玻璃毡或纸来代替玻璃

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-4 各种基材酚醛层压塑料的性能

性能		纸质	布质	玻璃布质	备注
密度(g/cm³)		1.30～1.45	1.30～1.45	1.65～1.70	
抗拉强度(MPa)	纵向	80～100	85～100	150～300	
	横向	100～120		180～250	
抗弯强度(MPa)	纵向	100～140	145～160	200～250	
	横向	100～120		180～250	
抗裂强度(MPa)		17～20		20～30	厚度为10 mm或更厚的板
抗冲(J/cm²)	纵向	1.80～2.00	3.50	10～15	
	横向	1.5	/	8～15	
布氏硬度		25	/	30	
马丁耐热(℃)		250	125	185～200	
耐热性(℃)		115～125			
耐油性(h)		4①		4①	在变压器油中130℃加热时间
吸水性(g/dm²)		0.5～0.6	0.35	0.30～0.35	20±2℃(在蒸馏水中浸24 h后)
表面电阻(Ω)		1×10^{10}～1×10^{11}①		10^{13}①～10^{11}②～10^{12}③	
体积电阻(Ω·cm)		1×10^{10}～1×10^{11}①		10^{13}①～10^{11}②～10^{12}③	

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

性　能	纸　质	布　质	玻璃布质	备　注
表面电阻 (Ω·cm)	$1\sim10^{10}\sim1\times10^{9}$①		10^{10}①～10^{8}②～10^{9}③	厚度 8 mm 以上的板
介质损耗角正切 (50 Hz)	0.1①		0.05①	
介电常数(50 Hz)	8①		6①	
垂直于板层的击穿强度(50Hz)(kV有效值/mm)				在 90±2℃ 变压器油中浸 5 min 后在20±5℃测定
1. 厚度 1 mm 以下	25①～16①			
1～2 mm	15.5①～22①			
2～3 mm	14①～19①			
2. 厚度 1 mm 以下	12①			
1～2 mm	11①			在 90±2℃ 时测定
2～3 mm	9.4①			
平行于板层击穿强度(50Hz)(kV有效值/mm)				在 90±2℃ 的变压器油中浸 5 min 后测定
8 mm 以上	1.4①～1.6①			在 20±5℃ 测定
8 mm 以上	0.8①			在 90±2℃ 测定

① 样品先在 70±2℃ 烘 4h，再在 20±5℃ 及相对湿度 65±5% 下至少放置 6 h，然后进行试验。

② 样品在温度 20±5℃ 的蒸馏水中浸 24h 后进行试验。

③ 在温度 20±5℃ 及相对湿度 95±3% 的介质中经 24 h 后进行试验。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-5 酚醛层压纸板的性能

制造公司		日立化成（日本）			Formica Ltd（英国）	Micatil（瑞士）	Montie Martini（意大利）
商品名		LP-31B N	LP-37B N	LP-40N	$P1/B_2$	Resocel30	Tricmme 756
密度 (g/cm³)		1.30～1.36	1.34～1.40	1.30～1.36			1.37
抗张强度(MPa)		70～130	70～130	70～130	140	MR*/QR→13000/12000	150
抗弯强度(MPa) 平行层间		110～170	120～170	110～150		MR/QR⇒18000/13000	17 360
压缩强度 (MPa)	平行层间	250～320	230～310	230～300		>250	
	垂直层间	180～240	150～200	180～240		>150	
体积电阻率 (Ω cm)		10^{11}～10^{15}	10^{11}～10^{13}	10^{10}～10^{12}		$>10^{9}$	8×10^{13}
表面电阻率 (Ω)		10^{11}～10^{13}	10^{10}～10^{13}	10^{10}～10^{13}		$>10^{8}$	10^{13}

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

（续表）

制造公司		日立化成（日本）			Formica Ltd（英国）	Micatic（瑞士）	Montie Martini（意大利）
介质损耗角正切（1MHz）		0.03～0.05	0.03～0.06	0.03～0.06	0.036	0.1～0.3(50Hz)	0.022(50 Hz)
介电常数(1MHz)		4～6	4～6	4～6	4.6	5～10	4.8(50 Hz)
击穿强度 kV/mm	垂直层间	>18	>17	>17	28 kV/1.57 mm	15～25(3 mm)	
	平行层间	>17(6 mm)	>10(6 mm)	>10(6 mm)	66 kV(油中)	2.5～3.0(25 mm)	80 kV
吸水性(%)		0.6～0.9	0.7～0.9	0.6～0.9	8 mg/0.79 mm	<1.6(<210 mg)	
耐热等级		140℃	130℃	130℃		E	E
说明		防潮、电绝缘性能好，相当于 NEMA XXX	高级电工绝缘材料相当于 NEMA XXX	高级绝缘和船舶用耐热材料	机电性能良好，加热到140℃可进行冲剪	机电性能良好	高压用、耐变压器油、机械性能高，相当于 NEMA XXX

注：OR——横向；MR——纵向。

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

表 6-6 环氧层压玻璃布板的性能

制造公司		日立化成（日本）	Formica（英国）	Micafil（瑞士）	Permali（英国）	Montie Martini（意大利）	美国	苏联
商品名		LE-61N	GE15	Vetresit 14	Pemaglass 2:FE/25	Epovit 165	G-10	CTэф
密度(g/cm³)		1.8～1.9			1.75	1.94		
抗张强度 (MPa)			490	MR/QR=> 300/220	400	270	245	400～500
抗弯强度(MPa) 平行层间		350～450				520		
抗压强度 (MPa)	平行层间					500	490	
	垂直层间			>400				
击穿强度 (kV/mm²)	垂直层间	>15	40 kV	15～25(3 mm)	16	22(3 mm)	2.76	2.5～3.0
	平行层间	>1[illegible]	23 kV(1.57 mm)	2.5～4.0(2[illegible] mm)	24			

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

（续表）

制造公司	日立化成（日本）	Formica（英国）	Micafil（瑞士）	Permali（英国）	Montie Martini（意大利）	美国	苏联
体积电阻率（Ω·cm）	10^{11}～10^{13}		$>10^{12}$		5×10^{12}		10^{13}～10^{14}
表面电阻率（Ω）	10^{10}～10^{12}		$>10^{12}$		10^{13}		
介电常数（1MHz）	4～6	4.8	4～5（50 Hz）	5.0（50 Hz）	4.2	5.2	
介质损耗角正切（1MHz）	0.03～0.04	0.029	<0.05（50 Hz）	0.006（50 Hz）	0.017	0.025	
吸水性（%）	0.2～0.35	3.0 mg/0.75 mm	<0.15（25 mg）	0.06（6 mm）	0.07（3 mm）	≯0.25（1.6 mm）	0.05
耐热等级	180℃		155℃	F	F 相当于 NEMA G-10		

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

布或采用酚醛纸芯结构来加以改进。

目前环氧玻璃布板主要用在要求高性能的电子设备中，某些日用电器和弱电产品，为提高其可靠性和满足耐燃性的要求，也采用这种层压板和复箔板。表 6-6 列出了若干公司生产的环氧玻璃布板的性能对照表。

3. 聚芳烷基醚(Xylok)层压制品

聚芳烷基醚树脂是由芳基卤化物(二氯甲苯)或芳烷基醚与苯酚缩聚而成。按其交联方式可分为两类：一类以乌洛托品交联体系交联，另一类以环氧交联体系交联。前者热稳定性较好，后者在固化过程中挥发物少，特别适合制造某些要求形状精确、结构紧凑的粗、厚制件。

Xylok 层压制品的共同特点是：(1) 易于加工，可在普通酚醛或环氧加工设备上进行加工，但为使固化充分，一般需在 170～250°C 温度下后处理 5～24 h；(2) 有良好的热稳定性，能在 250°C 以上的温度长期使用；(3) 高温下机械性能良好，比一般酚醛和有机硅好；(4) 电性能优良；(5) 吸水率小，尺寸稳定性好。(6) 对金属有很好的粘结性，在 200°C 下剥离强度率高达 90%，适合作复铜箔板。(7) 原料来源丰富，价格低廉，是一种新型耐热层压制品。

4. 聚二苯醚(Doryl)层压制品

聚二苯醚树脂的主要原料为二苯醚和甲醛，此外根据合成路线的不同还需加入氯化氢和醋酸。

聚二苯醚玻璃布板的绝缘强度和机械强度均高于有机硅玻璃布板，尤其是机械强度，前者约比后者高一倍多。聚二苯醚玻璃布板有良好的耐热性，实验表明，在 250°C 保持 3000 h 后，其粘结强度下降甚少，在 200°C 空气中 600 h 仍不失重，在 25°C 相同时间后仅失重 0.5%。聚二苯醚层压板的高温介电性能良好，介电常数和介质损耗角正切在 150°C 几乎无变化，在 200°C 变化也很小。耐燃性也很好，即使碳化也不熔化，能保持外形及其强度，但是这类层压制品压制时固化反应慢，需很长的后处理时间，而且固化时

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

释出不少低分子物。一般未反应的单体和低分子在后处理时往往成为制品开裂的原因、使之难于制造厚板，针对这些缺点，国外采取了一些改进措施，例如，引入环氧基团或双键结构，采用高官能度二苯醚，利用新的固化机理和加入某些吸水剂等，不过这样做有时会使耐热性下降。

5. 三聚氰胺-甲醛层压制品

三聚氰胺-甲醛树脂是最早出现的合成树脂之一，由于三聚氰胺分子的分子核上有六个反应活性点，能与甲醛反应，容易生成三向交联结构，而且三聚氰胺的氨基三氮杂环在树脂化过程中保持独立完整，因此有较好的耐电弧性，耐水性、机械强度和稳定性，这使三聚氰胺-甲醛层压制品在潮湿环境下仍有良好的电气性能，适合于作船舰用开关板。

三聚氰胺树脂贮存期短，流动性差，国外在这方面进行了一些改性，例如在三聚氰胺水溶液中加入树脂量的0.05～2.0%的硼砂作稳定剂，其贮存期可延长到三个月左右；在三聚氰胺树脂中加入环乙撑脲或羟次甲基化合物可改进流动性和板材的冲孔性。

除用纯三聚氰胺-甲醛树脂外，也有三聚氰胺-甲醛树脂与酚醛树脂的混合物或与各种聚合树脂的混合物，这类层压制品的强度，耐水性和耐热性较高。

6. 乙烯基酯层压制品

乙烯基酯树脂是由双酚A环氧树脂与不饱和聚酯树脂接枝而成，即借助乙烯基单体如丙烯酸与环氧树脂端基反应合成含双键的端基，加入苯乙烯、DAP等乙烯基单体用自由基引发聚合，其优点是：(1) 起始树脂化学结构精确，相对分子质量小；(2) 羟基有利于固化和与玻璃纤维粘结；(3) 酯基比不饱和聚酯少，吸水性和耐化学性优于聚酯；(4) 环氧骨架有较好的回弹性；(5) 固化物结构均匀，内应力小；(6) 固化时没有低分子物产生。如适当选择乙烯酯结构，可在180°C下长期工作，而其价格要比其他H级层压制品便宜。如果采用溴代环氧树脂，在结构中引入溴原子，则相应的板材具有耐燃性。

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

7. 不饱和聚酯层压制品

不饱和聚酯层压制品具有良好的机械性能、电气性能和尺寸稳定性，可以低压成型，工艺性好，成本低和原料来源方便等特点。由于可以低压成型，给制造工艺带来不少方便，使其可采用六十年代兴起的一些新的成型加工方法，如连续成型法，引拔成型法和缠绕成型法，实现自动化连续制造板、管、棒及各种型材，降低工时和成本。也有利用玻璃毡作底材，采用片材成型法制造层压制品。

近年来国外还发展了无臭无苯乙烯型不饱和聚酯和含卤素的阻燃性不饱和聚酯。目前阻燃性不饱和聚酯产量已占不饱和聚酯树脂总产量的50%。

8. 丙烯酯层压制品

丙烯酯树脂中最常用的是邻苯二甲酸二丙烯酯(DAP)，它在同类树脂中耐热性稍低。间苯二甲酸二丙烯酯(DAIP)和对苯二甲酸二丙烯酯树脂(DATP)的耐热性均高于DAP。这类层压制品用于电工方面数量较少。

三聚氰酸三丙烯酯和三聚异氰酸三丙烯酯树脂比DAP树脂有更高的耐热性和耐电弧性。

9. 聚苯酯(Ekonal)层压制品

聚苯酯是聚羟基苯甲酸的简称，是1970年开始工业生产的新型树脂，由对羟基苯甲酸自聚而成。这种树脂具有高的刚性、抗弯弹性模数，极高的耐蠕变性和容易进行机械加工，绝缘强度超过聚酰亚胺和氟塑料，一般用冷成型热烧结方法成型，也可用等离子体喷涂在金属箔上，再烧结成复箔板。

10. 聚丁二烯层压制品

1，2聚丁二烯树脂的介电性能良好，是一种价廉质优的材料，如用放射线照射使双键交联成梯形结构，则可制成耐热性很高的制品，如双键在交联后呈无规结构，则其介电性能良好，但耐热性一般。由于聚丁二烯的粘结性差，所以作粘合剂时往往须要加以改性。丁二烯和苯乙烯共聚制成的丁苯树脂，用玻璃纤维布增强

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的丁苯玻璃钢也属于这一类型。这类树脂由于固化时利用双键交联，因此，可低压成型。因为聚丁二烯玻璃钢和丁苯玻璃钢的树脂具有全碳氢结构，所以有良好的介电性能，特别是高频介电性能，在 10^6Hz 时，$\tan\delta$ 为 $2\sim3\times10^{-3}$。ε 在 4.05～4.2。10^{10}Hz 下，$\tan\delta$ 2.23×10^{-3}，ε 为 4.29，可作雷达罩和高频绝缘子[14][15]。

11. 有机硅层压制品

有机硅层压制品的耐热性、阻燃性和耐电弧性良好，并具有优异的热稳定性、低的吸潮性和介质损耗，但粘结性差，机械强度低，所以要进行某些改性才能满足使用要求。

五十年代末六十年代初，在—Si—O—Si—主链上引入 β 氯乙基和 γ-三氟丙基等侧基，可大大提高其耐溶剂性。近年来，在侧基改性方面进展不大，大量工作集中在主链上引入其他热稳定性基团及耐热聚合物（如聚酰亚胺）等进行嵌段共聚。

12. 聚芳杂环树脂层压制品

研究表明，芳杂环聚合物可满足现代许多技术对高温和高性能的要求，但既具有优良的耐高温性能又具有良好的成型性并能付诸实际应用的品种并不多。据美国报导，美国有几十家公司参与研究耐热聚合物，但投入工业生产的只有聚酰亚胺和聚苯骈咪唑等少数品种。

(1) 聚酰亚胺层压制品　聚酰亚胺是目前已实用化的杂环聚合物之一。

由不同的多元酸酐和不同的多元胺可以制成种类繁多，各具特色的聚酰亚胺树脂，其中用作层压制品的主要有三类：

(i) 均苯型亚胺：用这种树脂压制层压板的方法有两种：一种是用聚酰胺酸溶液上胶后压板。在压板的同时脱水环化形成亚胺环；另一种是用已环化的上胶布压板，其制品性能优于前一种。这种层压板可在 250°C 长期使用，但抗冲性和耐碱性差些，如用二苯醚四酸二酐与二氨基二苯醚反应制取聚酰亚胺，所得产物是可溶性的，成型工艺比不溶性的有所改善，但耐热性差，一般在 230°C 下长期工作（见表 6-7）[16]。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-7 耐热层压玻璃布板的性能

制造公司	东レ（日本）	DuPont（美国）	美国	美国	苏联	Dow Corning Corp（美国）	信越（日本）	东芝（日本）	日立（日本）	Permali（英国）
商品名	TIL		Kerimiol 601/181E	G-7	CTK			SL	LS-61N	Perma-glass 22FF/3
种类	聚酰亚胺	聚酰亚胺	聚酰亚胺	有机硅	有机硅	有机硅	有机硅	有机硅	有机硅	Xylok
密度	1.9									1.8
抗张强度 (MPa)	350		500	280	150～200	105～210	190	120～200	80～120	300
抗弯强度 (MPa)		375	700	414 ⊥140					100～200	500～600
抗压强度 (MPa)			500	315		105～175			300～450	600

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

击穿电压 (kV/mm²)	垂直层间	17		25	15.8	12.0	7.2～25.2	710			
	平行层间	20 kV/6 mm²									
体积电阻率 (Ω-cm)		10^{15}	3.3×10^{11}	6×10^{14}		1.0×10^{14}	5×10^{15}	1.3×10^{15}	1×10^{14}	10^{11}～10^{13}	
表面电阻率 (Ω)		10^{22}	1.8×10^{13}								
介电常数 (1MHz)		4.9	3.3	4.5	4.2		3.6～4.2		3.5～4		4.5
介质损耗角正切 (1 MHz)			0.09	0.012	0.003	0.01 (180℃)	0.005～0.003		0.005～0.0025		0.009
吸水性 (%)		0.3			≯0.55 (1.6 mm)		0.07～0.2	0.17	0.06～0.07	1.5～1.9 (3 mm)	19 mg
耐热等级		280℃	250～300℃								

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

(ii) 双马来酰亚胺：由于用顺酐代替均苯四酸二酐，成型条件与环氧接近，而且是加聚反应。压板时不会象缩聚时产生低分子化合物，但这类聚酰亚胺的耐热性低于均苯型的。日本东芝电气公司还利用这类树脂的无溶剂粘合剂制成层压板。

(iii) 乙炔基封端的聚酰亚胺：它是由含乙炔基的脂肪胺和芳香胺参与聚酰亚胺缩聚制成的。这种预聚物是乙炔基封端的齐聚物，相对分子质量小于2000，当加热到200°C以上时，预聚物交联，乙炔基在交联过程中形成芳环结构。由于这种交联过程是加成聚合，没有挥发物产生，制品中空隙极少，而且这种预聚物的溶解性很好，熔点也低，可在适中的温度压制，工艺简单，压制的层压板可在300～350°C长期使用。

制造层压制品的聚酰亚胺，要注意采用高纯单体，因为杂质会影响聚合物的加工性能和制品的质量。

影响聚酰亚胺质量的另一个重要因素是聚合物中残留的原料和副产物，因此，聚合物要经纯化处理，另外，消除制品中残留溶剂以及对制造过程中溶剂回收也是十分重要的。

(2) 聚唑层压制品　在聚唑类树脂中，目前作为层压制品的只有聚苯并咪唑，它是由间苯二甲酸二苯酯与联苯四胺缩聚脱酚最后在380°C脱水环化而成的，但因分子链为刚性链，玻璃化温度高达480°C以上，因此失去热塑性树脂的特点而更接近于热固性树脂。它可溶于浓硫酸、DMF、DMA、NMP及二甲基亚砜，在已知聚合物中耐瞬时温度最高，在相同时间内，聚苯并咪唑可耐538°C，而聚酰亚胺只能耐482°C，长期使用温度为－250～370°C，对水相当稳定，压制时要进行后处理以排除生成的酚和水，否则容易起泡。

(3) 聚三嗪层压制品　这种树脂是由耐热单体或预聚物上的氰基由路易氏酸作触媒加热交联而成的。由于单体或预聚物的分子量不大，可熔可溶，加工处理方便，固化反应为加聚型，没有副产物，其制品具有良好的耐热性，耐电弧性和其他电性能，可代替聚酰亚胺作印刷线路板，是一类值得注意的新型耐热层压板。对三

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

嗪树脂，目前有以下几类：

1）三嗪-双马来酰亚胺(B.T)树脂：它是由三嗪和双马来酰亚胺结构组成的，其玻璃化转变温度为315℃，但熔点较低，适于作层压材料。

2）双酚A-三嗪树脂：它是由双酚A与氢氰酰氯反应制成双酚A的氢氰酸酯，并利用氰基在加热时加聚成三嗪结构而实现交联。

3）苯骈噻唑-三嗪树脂：它是由含氰基的苯并噻唑加热交联成三嗪结构。

第四节 复 合 箔

电机电器的发展，单一绝缘材料往往不能满足要求，七十年代以来发展采用薄膜复合材料(复合箔)。目前广泛使用的复合箔有：

表 6-8 国外生产的 DMD 复合箔的性能

生产厂家	型 号	厚度(mm)	延伸率(%)	抗张强度(MPa)	击穿电压(kV)	耐热等级
美国	DMD	0.08/0.08/0.08	40/50	0.79/0.56	36kV/mm	B
日本		0.232	57.5/46.6	2.67/2.62	60kV/mm	B
英国		0.250	20.4/31.4	2.17/1.84	58kV/mm	
联邦德国	Pucaro-Triflexil	0.2			10～12	B
瑞士	Myoflexpv	0.17～0.30		10～20/10～20	6～12	F
苏联		0.24	80/80	0.68/0.78	50kV/mm	B

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(1) 青壳纸/聚酯薄膜/青壳纸复合箔　由聚酯薄膜两面粘贴青壳纸制成，耐热E级，普遍用于电机绝缘。

(2) 聚酯毡/聚酯薄膜/聚酯毡复合箔（简称DMD）　由聚酯薄膜两面粘贴聚酯毡制成，厚度一般为0.2～0.3 mm，产品一般分浸渍型和非浸渍型两大类，国外若干公司生产的这种复合箔的性能列于表6-8[17]。这种复合箔耐热性一般定为B级，也可作F级使用。

(3) 聚芳酰胺纸/聚酯薄膜/聚芳酰胺纸复合箔　由聚酯薄膜两面粘贴聚芳酰胺纸制成，耐热F级。它们的性能列于表6-9[18]。

(4) 聚芳酰胺纸/聚酰亚胺薄膜/聚芳酰胺纸复合箔　由聚酰亚胺两面粘贴聚芳酰胺制成。主要用作中小型低压电机槽绝缘。

第五节　印刷线路板基板

一、概述[19]

在电子工业的发展中，除了半导体技术的飞跃进步外，印刷线路基板的飞跃发展也是不可忽视的一个方面。在绝缘体基板上用印线配线的方式构成平面的电气回路。用以连接电气各零件的印刷线路板可使电机、电子仪器的可靠性大幅度提高以及小型化、轻量化，并由于大量生产的可能而使成本下降。今后与半导体技术的发展相配合，印刷线路板要求向接线高密度化、高性能、高质量、高可靠性发展。

印刷线路板的基板是在绝缘体的合成树脂板上用铜等金属材料形成回路，对它的要求除外观、尺寸精度、翘曲率、耐热性、耐焊性、剥离强度、抗弯强度、体积电阻率、表面电阻、绝缘电阻、粘合剂面的表面电阻、介电常数、介质损耗角正切、耐药品性、吸水率、阻燃性、热机械性能等基本特性外，由于接线密度的高密度化，打孔加工时孔径小，孔径间隔小，导线的直径小等，因此对线路板有高的加工性能要求。此外，由于接线密度高，考虑到发热问题，除了耐热性外，尚需考虑其传热性，成本低也是需要注意的一个重要方面。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-9　各国生产的聚芳酰胺纸/聚酯薄膜/聚芳酰胺纸的性能[18]

型　号		NMN	Hypetiem F	NYN	Myo FlexN	Pucaro-TriflexiLN	MyoflexN
生产厂家		英　国	英　国	日立化成	法　国	西　德	瑞　士
厚　度 (mm)		0.05/0.125/0.05	0.05/0.125/0.05	0.194	0.23	0.14/0.036/0.14	0.08/0.05/0.08
抗张强度 (MPa)	纵	0.87	2.17	230N/15 mm 宽	1.70 N/cm		
	横	0.84	1.84		1.50 N/cm		
延伸率%	纵	20	20.4	18			
	横	30	31.3				
击穿电压		58 kV/mm	58 kV/mm	10 kV	10 kV	10 kV	10±3 kV
耐热等级		F	F	F	F	F	F

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

印刷线路板的种类，从形状来分可分为硬质印刷线路基板和柔性印刷线路基板、从结构来分有一层、二层、三层、挠性、四层以上等，在其中民用的大多为一层，工业用大多为二层。从基材的材质来看，硬质印刷线路板为酚醛树脂和纸、环氧树脂和玻璃布，环氧树脂和纸、不饱和聚酯树脂与玻璃纤维复合材料。此外，还有环氧树脂和合成纤维布、环氧树脂与玻璃布和纸、聚亚胺树脂与玻璃布等复合。柔性线路板用的薄膜基材大多为聚酯树脂和聚亚胺树脂，也有用环氧树脂与玻璃纤维复合或氟树脂等(表 6-10)。

印刷线路板近年增长速度是很快的，以日本为例，1975 年～1980 年间每年以 20～30% 的速率增长。我国对印刷线路板的需求量也不断增加，过去主要依靠向日本(日立和松下电器公司)进口。目前已引进国外技术，虽未完全国产化，但预计不久的将来，国产化问题将会很快得到解决。

二、硬质印刷线路基板[20]

表 6-10 印刷线路基板材料分类表

- 印刷线路基板
  - 硬印刷线路基板
    - 酚醛树脂—纸
    - 环氧树脂—玻璃纤维布
    - 环氧树脂—纸
    - 不饱和聚酯—玻璃纤维布
    - 环氧树脂—合成纤维布
    - 环氧树脂—纸—玻璃纤维
    - 聚亚胺树脂—玻璃纤维布
  - 柔性印刷线路基板
    - 聚酯树脂
    - 聚亚胺树脂
    - 环氧树脂—玻璃纤维合成
      - 氟树脂
        - (聚四氟乙烯……)
    - 聚乙二酰脲酸(仲斑酰)树脂

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

1. 制造工艺

硬质印刷线路板基板是以增强塑料的绝缘薄片一面或两面粘合铜箔的复合材料，开发初期是用粘合剂将铜箔粘合在层压板上，现大多用一步法即成型时将铜箔与层压板复合在一起，其结构如图6-1所示。在这种复合材料中，基材赋于其机械特性，与树脂成分的电气绝缘性、耐化学药品性、耐热性等组合，使复合材料具备了印刷线路板所要求的各种特性，而且与铜箔的粘结给予了形成必要的电气通路的可能性。因此不仅构成复合材料的基材、树脂、铜箔、粘合剂的特性直接影响到复箔板的性能，而且基材和树脂、树脂和粘合剂、粘合剂和铜箔间的亲和性、粘合性、浸透性等的相互作用等对其也有很大的影响。复合材料的原材料的物理或力学性能，构成复合材料各原材料间的粘合性、界面亲和性，对复合材料的力学性能起决定性作用。酚醛树脂对纸的浸透程度是保证性能的主要因素和环氧玻璃布层压板中树脂和玻璃布的亲和性，粘合性对力学性能的影响就是其中的几个例子。同样铜箔与层压板的粘合是异种材料的结合，因此粘合面是否表面处理、界面上与粘合剂的亲和性等是影响铜箔剥离强度下降的原因。

图 6-1 复铜箔板的结构

1—铜箔； 2—粘合剂层； 3—层压板

硬质印刷线路基板多数是酚醛-纸、环氧-玻璃布、环氧-纸、不饱和聚酯-玻璃席的一面或两面的铜箔板。最近有热固性聚亚胺-玻璃布那样的耐热复铜箔板、打孔加工性好的环氧-纸铜箔板。此外，尚有环氧-合成纤维布等铜箔板，但其数量不多。

硬质印刷线路基板的制造工艺示于图6-2。

首先将酚醛树脂、环氧树脂等清漆溶液在纸、布、玻璃布等的

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 6-2 硬质印刷线路基板的制造工艺

1—树脂； 2—溶液； 3—清漆； 4—原料纸(布)； 5—铜箔； 6—复铜箔板
I：浸渍； II：清漆槽； III：干燥； IV：切断； V：叠合； VI：组合、称量； VII：预浸料的保管和铺层室； VIII：多层压机； IX：预浸料的插入和复箔板的取出用电梯； X：复箔板的取走； XI：检查

基材上涂布，涂布时树脂在基材上的均一性对印刷线路板的特性、质量的均一性有直接的关系，涂布后在干燥机中干燥，挥发除去溶剂，和使热固性树脂进一步塑化到B阶，并切成所需的大小。

铜箔在层压使用前必顺经氧化处理和上胶，铜箔阳极氧化实际上是将铜箔本身作为阳极，不锈钢板作为阴极，以碱溶液作电介质，通过电化学作用和酸洗，使原来的金属态零价铜，生成二价或一价的氧化铜和氧化亚铜膜。这样一方面增加铜箔的表面积，便与胶布(纸)层压时增加机械啮合力；另一方面铜箔表面带有一层棕褐色的带极性的氧化亚铜膜层，使铜箔与带极性的粘合剂粘合时，除机械压合力外还增加化学键和接枝，提高了粘合性和耐化学侵蚀性，如耐氰化物镀银等特性，对复箔板质量的提高和稳定，起了很大的作用。铜箔电化学碱性氧化处理流程示于图6-3。

将已氧化处理过的成卷压延铜箔或电解铜箔在上胶机上进行单面涂胶，粘合剂常用的是聚乙烯醇缩丁醛，也可根据浸胶用树脂的种类来选择合适的粘合剂，经焙烘到一定的质量要求，并切成与

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 6-3 铜箔电化学碱性氧化处理流程图

胶纸(布)同样大小。如铜箔不上胶，则应在胶纸(布)与铜箔之间放一层涂布粘合剂的胶布[12]。

根据胶纸或玻璃胶布的重量及所需压制的板材厚度可估算胶纸(布)的张数，即

$$P=\frac{Fhd}{1000}$$

式中：P——胶纸或玻璃胶布的重量(kg)；

F——复箔板的面积(cm^2)；

h——复箔板的厚度(cm)；

d——复箔板的比重(一般纸质以1.4，玻璃布质以1.7～1.8算)。

在重量计算时，应接近低容差计算，因尚有铜箔的厚度未计算在内。

将铜箔和胶布组成的选合本在热机上热压，为保证厚度公差与传热均匀，在模板与压机板面间最好加衬纸与铜丝网或铅丝网。在板材四边的流胶将固化即不易拉丝时，马上将压力加足到全压，压制完毕后为避免翘曲应缓慢冷却。最后在切板机上进行剪切，切掉铜箔边缘以外的多余材料和毛边。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

2. 品种和性能

(1) 酚醛-纸复铜箔板　它是最早实用化的印刷线路基板，由于价格低廉，是印刷线路基板中产量最大的一个品种，日本占80～90%，主要用于无线电和电视机等家用电器中。厚度一般为1.0～2.0 mm(1.6 m 者最多)，铜箔为 35 μm 的单面和双面板。与日本相比，美国酚醛纸板生产量较少，民用设备所用的印刷线路基板主要从日本等国进口。

今后对这类复箔板提出的新的要求是，① 阻燃性；② 良好的工艺性，要求能在室温下进行冲剪加工；③ 尺寸稳定性好，其中包括在加工过程中反复受潮、加热干燥后所引起的翘曲和弯曲形变要小，在高温下热膨胀系数要小，尺寸保持稳定，能承受加工过程中各种化学试剂的作用；④ 良好的环境性，要求层压板在加工或加热过程中没有有毒或恶臭的低分子物逸出。

铜箔与层压板的粘合直接影响到复箔板的剥离强度、耐浸焊性和耐热性。松下电工株式会社以硫化氢、硫化氢碱金属盐、硫化氢胺盐、碱金属硫化物、硫化铵、稀土金属的硫氢化物中任一种或两种以上，与硫醇、二元硫醇、硫醛、硫酚、硫氰酸等任一种或两种以上混合物处理(或用硫醇、硫乙二醇、硫羧酸、硫酚等一种或二种以上处理)[21]铜表面，可提高复箔板的强度。如用 35 μm 铜箔用 KSH 0.4 g，硫酚 0.6 g，乙醇 100 g，在 40～50℃，2 min 水洗，未处理时剥离强度为 0.14 MPa，处理后为 0.21 MPa；再如，用 70 μm 铜箔用硫醋酸在室温浸渍 30 min，50℃ 干燥 1 h，粘合剂用聚乙烯醇缩丁醛-酚醛，70～90℃ 干燥 15 min，用酚醛胶纸层压，未处理时强度为 0.07 MPa，处理后强度为 0.14 MPa。

对于酚醛-纸层压板，酚醛树脂对纸的完全浸透是一个关键的因素，这取决于纸的质量和酚醛树脂的结构。为得到优良的电气性能，纸的选择是十分重要的。α 纤维素聚合度大，结晶化程度高，耐水性和电性能好，半纤维素聚合度小，亲水性大。当半纤维素混入 α 纤维素中使耐水性和电性能下降。但当半纤维素和 α 纤维素混和时，在造纸工艺过程中，半纤维素进入 α 纤维素微胞间隙

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

中，与其牢固地结合，如图 6-4 所示那样，其尺寸变化率比 100%α 纤维素加热时小。住友电工株式会社提出[22]，在全纤维素中半纤维素的含量以 10～30% 为宜。10% 以下半纤维素在 α 纤维素的微胞细隙中牢固地结合不够，大于 30% 使其耐水性下降。此外纸的密度也是重要的因素，在树脂浸透不充分的情况下，层压板内部残留有微细的空隙，这是造成复铜箔板尺寸不稳定与翘曲性不好的原因。密度愈小，浸透愈容易，为保证纸的强度，其密度一般在 0.4～0.6 g/cm³。此外，为赋于纸的阻燃性，在制造时加入三氧化二锑，制成阻燃纸。酚醛树脂的相对分子质量大小也是影响浸透程度的因素，将浸胶用纸以 1～2 酚核的羟甲基苯酚甲醛树脂预浸渍的方法可提高尺寸稳定性[23]（表 6-11）。在表 6-11 中，实施例 1 为酚醛-纸铜箔板；实施例 2 为环氧-纸铜箔板，它们是用二胺基二苯甲烷固化，DMP 30 作催化剂；比较例为不用预浸渍。从表 6-11 可知，采用预浸渍方法可显著提高尺寸稳定性。

为改进酚醛树脂的脆性，可用桐油亚麻仁油改性酚醛树脂或二甲苯甲醛树脂[24]。其打孔加工温度为30～70℃；用长链脂肪酸和多元醇反应的酯化产物，与苯酚类在酸性催化下加成，再与醛类

表 6-11 低相对分子质量酚醛预浸渍的影响

		实施例 1	实施例 2	比 较 例
绝缘电阻 (Ω)	常 态	10^{12}～10^{13}	10^{12}～10^{13}	10^{12}～10^{13}
	煮沸后	7×10^{9}	5×10^{10}	9×10^{9}
吸水率 (%)		0.7	0.4	0.6
翘曲、扭曲(mm)①		1.0	0.8	2.7
尺寸变化率(%)②		0.08	0.10	0.23

① 制作 300×400 mm 的模板，140℃ 5 min 干燥工艺 3 次反复后，在平板上平置，测翘曲高度。

② 上述试验后测尺寸变化率。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 6-4 半纤维素含有率对尺寸稳定性的影响

表 6-12 复铜箔板的牌号与特征

JIS 牌号	NEMA 相当的牌号	特　　征
PP2	XXXP	高电气性能，加热打孔
PP2F		同 PP2，有阻燃性
PP3	XXXPC	高电气性能，低温打孔
PP3F	FR-2	同 PP3，有阻燃性
PP4	(XXP)	较高电气性能时，加热打孔
PP4F		同 PP4，有阻燃性
PP5		较高电气性能，低温打孔
PP5F		同 PP5，有阻燃性
PP6	(XP)	一般电气性能，加热打孔
PP6F		同 PP6，有阻燃性
PP7	(XPC)	一般电气性能，低温打孔
PP7F		同 PP7，有阻燃性

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

在碱性条件下催化而得的酚醛树脂[25]，其打孔加工温度为80℃，这类树脂的性能与桐油改性的 Resol 树脂相近，但后者透明性差，成本高，易受桐油价格的影响。为赋于室温冲剪性，采用热固性酚醛树脂或苯酚改性芳烃树脂与聚丁二烯、丁苯橡胶等混合作粘合剂，加入聚酚氧树脂作增塑剂，用水溶性酚醛树脂和水溶性三聚氰胺混合液处理基材，不但使层压板有良好的室温冲剪性，而且有良好的抗潮性和电性能。

酚醛-纸铜箔板的性能列于表 6-12～6-17。

表 6-13 长度、宽度和尺寸容许差(JIS-C6485)

单位：mm

长度及宽度	尺寸容许误差
500×500	+10 0
1000×1000	+20 0

表 6-14 翘曲与扭曲率(JIS-C6485)

单位：%

厚度(mm)	铜箔 0.035 mm		铜箔 0.070 mm	
	单面	双面	单面	双面
0.8	14以下	6以下	14以下	6以下
1.2	12以下	6以下	13以下	6以下
1.6	10以下	5以下	11以下	5以下
2.0	7以下	3.5以下	8以下	3.5以下
2.4	6以下	3以下	8以下	3以下
3.2	6以下	3以下	8以下	3以下

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-15 耐浸焊性的试验条件(JIS-C6485)

厚度 (mm)	试验温度 (℃)	试验时间 (s)	处理条件
0.8 1.2	246	10	s_1
1.6 2.0 2.4 3.2	260	5	s_2

表 6-16 吸水率

单位：%

厚度(mm)	PP2	PP2F	PP3	PP3F	PP4	PP4F	PP5	PP5F
0.8	1.30以下		1.30以下		2.80以下		2.80以下	
1.2	1.30以下		1.30以下		2.80以下		2.80以下	
1.6	1.00以下		0.75以下		1.80以下		1.80以下	
2.0	1.00以下		0.75以下		1.80以下		1.80以下	
2.4	0.85以下		0.65以下		1.40以下		1.40以下	
3.2	0.75以下		0.55以下		1.10以下		1.10以下	

(2) 环氧-玻璃布复铜箔板　由环氧-玻璃布制成的单面或双面复铜箔板，一般电气性能和机械性能比酚醛-纸复铜箔板优越；但打孔加工性较差。

环氧-玻璃布复铜箔板制造时所用的固化剂大多为胺类固化剂，目前国内已工业化生产的是双氰胺。由于固化剂的不同，因而有各种不同的复铜箔板。为改善冲孔加工性，使环氧树脂充分浸透纸基材，松下电工株式会社[26]用水溶性环氧树脂

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-17 酚醛-纸复铜箔板的牌号和特性(JIS-C6485)

项目	单位	处理条件①	PP2 PP2F	PP3	PP3F	PP4	PP4F	PP5	PP5F	PP6	PP6F	PP7	PP7F	试验方法(JIS-6481)
外观		A	1. 条件 (1) 在铜箔面上没有气泡、折痕、开裂、实用上有害的凹凸伤痕和锈 (2) 将其等分成 250 mm 的四方形时，每个中 0.1 mm 以上，0.38 mm 以下的针孔 1 个以下，整件中 1000 mm 的四方形板 9 个以下，500 mm 的四方形板 2 个以下 (3) 针孔最大直径不超过 0.38 mm 2. 层压板面表面平滑没有气泡、裂纹、实用上有害的灰尘、颜色不匀、伤痕、凹凸和条纹 3. 粘合剂面没有实用上有害的伤痕、铜粉，颜色不匀和条纹											5.2
尺寸	—	A	见表 6-13											5.3
翘曲率和扭曲率	—	A	见表 6-14											5.4
耐浸焊性	—	A	见表 6-15 的条件试验，没有气泡和剥落											5.5
耐热性	—	A	130℃ 30 min 加热处理后没有气泡和剥落											5.6

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

(续表)

项目		单位	处理条件①	PP2	PP2F	PP3	PP3F	PP4	PP4F	PP5	PP5F	PP6	PP6F	PP7	PP7F	试验方法(JIS-6481)
铜箔 0.035 mm	常态	N/cm	A	12(约 12)以上												5.7
	浸焊处理后		S_1 S_2	12(约 12)以上												
	加热时		E-1/105	5(约 5)以上												
铜箔 0.070 mm	常态		A	14(约 14)以上												
	浸焊处理后		S_1 S_2	14(约 14)以上												
	加热时		E-1/105	6(约 6)以上												
抗弯强度		MPa	A	80(约 80)以上												5.8
体积电阻率	常态	Ω·cm	C-96/20/65	5×10^{12} 以上		5×10^{12} 以上		5×10^{11} 以上		5×10^{11} 以上		—		—		5.9
	吸湿处理后		C-96/20/65 + C-96/40/90	5×10^{11} 以上		5×10^{11} 以上		—		—		—		—		
粘合剂面的表面电阻	常态	Ω	C-96/20/65	10^{12} 以上		10^{12} 以上		10^{10} 以下		—		—		—		5.10
	吸湿处理后		C-96/20/65 + C-96/40/90	10^{11} 以上		10^{11} 以上		—		—		—		—		

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

层压板面的表面电阻	常态	Ω	C-96/20/65	10^{11} 以上	10^{11} 以上	10^{9} 以上	—	—	—	5.10
	吸湿处理后		C-96/20/65 +C-96/40/90	5×10^{9} 以上	5×10^{9} 以上	—	—	—	—	
绝缘电阻	常态	Ω	C-96/20/65	10^{11} 以上	10^{11} 以上	10^{10} 以上	10^{10} 以上	10^{9} 以上	10^{9} 以上	5.11
	煮沸后		C-96/20/65 +D-2/100	5×10^{8} 以上 10^{8} 以上②	5×10^{8} 以上 10^{8} 以上①	5×10^{7} 以上 10^{7} 以上①	10^{7} 以上	5×10^{6} 以上 10^{6} 以上②	10^{6} 以上	
介电常数 (1MHz)	常态		C-96/20/65	5.0 以下	5.0 以下	5.5 以下	5.5 以下	—	—	5.12
	吸湿处理后③		C-96/20/65 +D-48/50	5.3 以下	5.3 以下	6.0 以下	6.0 以下	—	—	
介质损耗角正切 (1MHz)	常态	—	C-96/20/65	0.04以下	0.04以下	0.05以下	0.05以下	—	—	5.12
	吸湿处理后③		C-96/20/65 +D-48/50	0.05以下	0.05以下	0.1 以下	0.1 以下	—	—	
耐药品性	耐三氯乙烯性	—	A	PP2, PP4, PP2F, PP4F, PP6F, 5min; PP3, PP5, PP7, PP3F, PP5F, PP7F 2 min 浸后没有气泡和脱落，外观无显著变化						5.13.1
	耐氰化钾性	%		剥离强度下降率在 30% 以内						5.13.2
吸水率		%	E-24/50 +D-24/23	见表 6-16						5.14

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

http://www.talktpe.com/

（续表）

项目		单位	处理条件①	PP2	PP2F	PP3	PP3F	PP4	PP4F	PP5	PP5F	PP6	PP6F	PP7	PP7F	试验方法(JIS-6481)
耐燃性	燃烧时间	s	A	—	15以下	—	15以下	—	15以下	—	15以下	—	15以下	—	15以下	5.15
	燃烧距离	mm		—	25以下	—	25以下	—	25以下	—	25以下	—	25以下	—	25以下	

注：① 处理条件，根据 JIS-C6481 由下面表示。

(1) 字母表示试片处理的种类

A 原始试样未经处理；

C 恒温恒湿空气处理；

D 浸在恒温的水中处理；

E 恒温的空气中处理；

S_1 S_2 按表 6-15 规定的温度熔化焊锡，浮在其上按规定时间处理。

(2) 最初的数字表示处理的时间。

(3) 第二个数字表示处理的温度。

(4) 第三个数字表示处理的相对湿度。

(5) 字母与数字以横线隔开，数字与数字以斜线隔开。

(6) 两种以上的处理，用加号(+)连接，按顺序进行。

例 C-96/20/65+D-2/100

表示在温度 20℃，温度 65%的恒温恒湿的空气中处理 96 h，然后浸在 100℃ 水中煮沸 2 h。

② 仅适用于厚度 0.8 mm 的层压板。

③ 适用于厚度 1.6 mm 以上的层压板。

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

来改良对纸的浸透性。

具体方法如下：用水溶性环氧树脂加8 phr双氰胺溶于甲乙酮中预浸渍纸基材，80℃干燥10 min，含胶量5%，然后再浸渍环氧807（含10 phr双氰胺）的甲乙酮溶液，80℃干燥40 min，胶纸含胶量43%，压制成复箔板，耐浸焊性60 s以上，ASTM冲孔试验，表面或断面无裂纹。

环氧-玻璃布复铜箔板的特性列于表6-18～6-22。

表6-18 环氧-玻璃布复铜箔板的牌号和特性
(JIS-C6484)

项目	单位	处理条件	GE-1	GE-2	GE-3	GE-4	试验方法 JIS-C 6481
外观	—	A	1. 条件 (1) 在铜箔面上没有气泡、折痕、开裂、实用上有害的凹凸、伤痕和锈 (2) 将其等分成250 mm的四方形时，每个中0.1 mm以上、0.38 mm以下的针孔1个以下，整体中1000 mm的四方板9个以下，500 mm的四方板2个以下 (3) 针孔最大直径不超过0.38 mm				5.2

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

项目			单位	处理条件	GE-1	GE-2	GE-3	GE-4	试验方法 JIS-C 6481
外观			—	A	2、层压板面表面光滑、没有气泡、裂纹、实用上有害的灰尘、颜色不匀，伤痕、凹凸和条纹 3、粘合剂面没有实用上有害的伤痕，铜粉、颜色不匀和条纹				5.2
尺寸			—	A	见表6-19，6-20				5.3
翘曲率和挠曲率			—	A	见表6-21				5.4
耐浸焊性			—	A	260℃、20s的条件试验不起泡和剥落				5.5
耐热性			—	A	140℃、60 min加热处理后不起泡或剥落				5.6
剥离强度	铜箔 0.035mm	常态	N/cm	A	14 以上				5.7
		浸焊处理后		S_4	14 以上				
	铜箔 0.070mm	常态		A	16 以上				
		浸焊处理后		S_4	16 以上				

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

项目		单位	处理条件	GE-1	GE-2	GE-3	GE-4	试验方法 JIS-C 6481
抗弯强度		MPa	A	320 以上				5.8
体积电阻率	常态	Ω·cm	C-96/20/65	10^{13} 以上				5.9
	吸湿处理后		C-96/20/65 +C-96/40/90	5×10^{12} 以上				
粘合剂面的表面电阻率	常态	Ω	C-96/20/65	10^{12} 以上				5.9
	吸湿处理后		C-96/20/65 +C-96/40/90	10^{11} 以上				
绝缘电阻	常态	Ω	C-90/20/65	5×10^{11}				5.10
	煮沸后		C-90/20/65 +D-2/100	10^{9} 以上				
层压板面的表面电阻	常态	Ω	C-96/20/65	10^{11} 以上				5.9
	吸湿处理后		C-96/20/65 +DC-96/40/90	5×10^{10} 以上				
介电常数 (1MHz)	常态	—	C-96/20/65	5.5 以下				5.11
	吸湿处理后		C-96/20/65 +D-48/50	5.8 以下				
介质损耗角正切 (1 MHz)	常态	—	C-96/20/65	0.035 以下				5.11

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

项目		单位	处理条件	GE-1	GE-2	GE-3	GE-4	试验方法 JIS-C 6481
介质损耗角正切 (1MHz)	吸湿处理后	—	C-96/20/65 +D-48/50	0.045 以下				5.11
耐药品性	耐三氯乙烯性	—	A	浸入5 min不起泡，不剥落，外观无显著变化				5.12.1
	耐氰化钾性	%	A	剥离程度的下降率在30%之内				5.12.2
吸水率		%	E-24/50 +D-24/23	见表6-22				5.13
阻燃性	燃烧时间	s	A	15以下	—	15以下	—	5.14
	燃烧距离	mm		25以下	—	25以下	—	
加热时抗弯强度保留率		%	E-1/150	40以上	40以上	—	—	5.15

注：处理条件S_4浮在260℃熔化的焊锡上处理20 s，其他同表6-17。

表6-19 环氧树脂-玻璃布复铜箔板长度和宽度容许差 (JIS-C6484)

单位：mm

长度和宽度	尺寸容许差
500×500	$^{+10}_{0}$
1000×1000	$^{+20}_{0}$

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-20 环氧树脂-玻璃布复铜箔板的厚度和厚度容许量
(JIS-C6484)

单位：mm

厚度	厚度容许量	
	第 1 种	第 2 种
0.8	±0.17	±0.10
1.2	±0.19	±0.11
1.6	±0.19	±0.13
2.0	±0.21	±0.14
2.4	±0.23	±0.15
3.2	±0.31	±0.15

表 6-21 环氧树脂-玻璃布复铜箔板的翘曲和扭曲率
(JIS-C6484)

单位：%

厚度(mm)	铜箔 0.035 mm		铜箔 0.070 mm	
	单面	双面	单面	双面
0.8	10以下	2.5以下	10以下	2.5以下
1.2	7 以下	2.5以下	7 以下	2.5以下
1.6	6 以下	2 以下	6 以下	2 以下
2.0	5 以下	2 以下	5 以下	2 以下
2.4 以下	4 以下	2 以下	4 以下	2 以下
3.2 以下	4 以下	2 以下	4 以下	2 以下

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-22 环氧树脂-玻璃布复铜箔板的吸水率
(JIS-C6484)

单位：%

厚度(mm)	GE-1	GE-2	GE-3	GE-4
0.8	0.80以下	0.80以下	0.80以下	0.80以下
1.2	0.80以下	0.80以下	0.80以下	0.80以下
1.6	0.35以下	0.35以下	0.35以下	0.35以下
2.0	0.25以下	0.25以下	0.25以下	0.25以下
2.4	0.25以下	0.25以下	0.25以下	0.25以下
3.2	0.20以下	0.20以下	0.20以下	0.20以下

通用的印刷线路板除上述酚醛和环氧铜箔板外，在美国用不饱和聚酯作印刷线路复箔板，由于其工艺简便，将来有希望代替酚醛纸板和环氧纸板。

(3) 耐热印刷线路板 酚醛和环氧硬质复箔板目前在市场上占多数，但从科学技术发展来看，由于线路高密度化，耐热印刷线路板的研究工作正在不断地增加。

耐热印刷线路板基板以聚亚胺为主，现已有几种品种工业化生产。

1) PABM 是法国 Rhône-Poulene 公司开发的聚亚胺，1978 年日本三井石油化学公司与其共同合作产品，Kerimid·Kinel（ケルイミド・キネル）是 PABM 与填料复合物的商标[26] PABM 结构式为

$n=2\sim3$

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

过剩的顺丁烯二酸酐双键用架桥来交联。图 6-5 列出了各种聚亚胺耐热性比较。它主要用于高密度多层印刷线路基板、大型计算机中央演算装置(CPU)、卫星搭载的多层线路板，其层压板可作H级、C 级绝缘材料。它的缺点是抗冲性差(表 6-23)。

表 6-23 Kerimid 601 层压板的性能

物性项目		单位	试验方法	试验条件	Kerimid 601 层压板
物理性能	外观	—	—	—	褐色
	密度g/cm³	—	ASTM D792	—	1.95
机械性能	抗弯强度	MPa	ASTM D790	25℃	490
				200℃	420
				250℃	350
	抗拉强度	MPa	ASTM D638	25℃	350
	抗弯弹性模量	MPa	ASTM D790	25℃	28000
				200℃	26600
				250℃	22100
	悬臂梁式冲击强度	J/cm²	ASTM D256	有缺口	7.1
				无缺口	8.2
	巴柯硬度	—	—	—	约 70
	压缩强度	MPa	ASTM D695	25℃	350
	层间剥离强度	MPa	ASTM D2345	25℃	15
热性能	热膨胀系数(厚度方向)	1/℃	ASTM D696	20～250℃	50×10^{-6}
	导热系数	W/(m·K)	—	25℃	0.35

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

物性项目		单位	试验方法	试验条件	Kerimid 601 层压板
电气性能	体积电阻	Ω·cm	ASTM D257	初期	6×10^{14}
				水浸渍24 h	1.5×10^{13}
				250℃ 2000 h	2.2×10^{15}
	击穿电压 (1 kHz)	kV/mm	ASTM D149	初期	25
				水浸渍24 h	20
				180℃ 1000 h	>16.5
				200℃ 1000 h	>16.5
				220℃ 1000 h	12
	介电常数	—	ASTM D150	初期	4.5
				水浸渍24 h	5.4
				180℃ 10000 h	5.5
				200℃ 10000 h	5.5
				220℃ 10000 h	4.7
	介质损耗角正切	—	ASTM D150	初期	1.2×10^{-2}
				水浸渍24 h	1.6×10^{-2}

用以测定性能的层压板制造条件：

① Kerimid 601 45%NMP 溶液；

② 玻璃布：胺基硅烷处理的 181 E 玻璃布；

③ 预浸料中树脂含量 30～35%；

④ 12 层；

⑤ 压制条件：180℃，1.5 MPa，1 h；

⑥ 后处理条件：200℃，48 h。

2) 东芝化学公司开发的聚亚胺树脂（イミダロイ）[27]，其结

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

构式为：

由于硬化时无水或挥发性物质产生，制品无气泡和裂纹。市场上出售的聚亚胺产品，复箔板有 TLC-583，多层印刷线路板有 TLP-583。在 200°C 时的刚性，表面强度和铜箔的粘合力与常温几乎相同，而且耐碱性、吸水率、透明性、煮沸后绝缘特性好。冲孔性与环氧玻璃布铜箔板相似，特别是污斑发生率比 G-10 级高几级。

图 6-5 各种聚亚胺的耐热性

1—PABM； 2—BT 树脂（双马来亚胺三嗪）； 3—聚醚亚胺；
4—全芳香族聚亚胺； 5—聚酰胺亚胺

3) 东レF型聚亚胺复铜箔板，是聚亚胺层压板中间具聚四氟乙烯板的单面或双面复铜箔，用作高频线路基板（图 6-6）[28,29]。其特性如表 6-24，图 6-7，图 6-8 所示。在广泛的频率范围内介电常数和 tanδ 变化很小，特别是微波区域值非常小。在加工方面具有优异的冲孔、钻孔性能。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 6-6 东レPTFE 复箔板的结构

I—双面复铜箔板 II—单面复铜箔板

1—铜箔； 2—聚亚胺层； 3—聚四氟乙烯

图 6-7 介电常数和频率的依赖关系

1—TILC型； 2—TILF 型

图 6-8 介质损耗角正切与频率的依赖关系

1—TILC型； 2—TILF 型

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-24 东レPTFE 复铜板(F 型)的特性表

项目	单位	特性值
比重		2.1
热膨胀系数(纵·横向)	1/℃	4×10^{-5}
(厚度方向)		20×10^{-5}
抗弯强度	MPa	130
抗弯弹性模量	MPa	6000
抗拉强度	MPa	46
铜箔剥离强度(常态)	N/cm	18
(260℃焊锡 20 s 处理)	N/cm	18
耐浸焊性	s	(260℃)>120
表面粗度	μm	2
耐三氯乙烯性(煮沸 5 min)	—	不变化
吸水率(23℃水中 24 h)	%	0.15
阻燃性(火焰等级)	—	UL 94 V-0
体积电阻率(常态)	Ω·cm	$>10^{16}$
(40℃ 95% RH 中 96 h 后)	Ω·cm	$>5\times10^{15}$
表面电阻(常态)	Ω	$>10^{15}$
(40℃ 95% RH 中 96 h 后)	Ω	$>10^{14}$
绝缘电阻(常态)	Ω	$>10^{14}$
(煮沸 2 h 后)	Ω	$>5\times10^{12}$
介质损耗角正切(常态)	—	0.002
(1MHz 50℃ 水中 48 h 后)	—	0.004
(1GHz 常态)	—	0.004
(10GHz 常态)	—	0.006
介电常数(常态)		2.3
(1MHz 50℃ 水中 48 h 后)		2.3
(1GHz 常态)		2.3
(10GHz 常态)		2.3

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

4）聚醚亚胺是一种热可塑的非结晶材料，由美国GE公司开发的[30]，其结构式为：

由于亚胺和醚相结合，兼具高功能性和加工性，有良好的机械特性、流动性和加工性，玻璃化温度和热变形温度相差甚小，在180°C保持2×10^3 MPa的抗弯弹性模量（图6-9），介电常数和tan δ几乎不受温度而变化，在10^9 Hz以上的高频下保持稳定的介电常数和tan δ(图6-10)。

表6-25列出了实用化的耐热性的复铜箔板的一般特性。从表中可以看出，Kerimid 601的耐热性最佳。

图6-9 抗弯弹性模量与温度的关系

1—聚醚亚胺2300；2—聚醚亚胺2200；
3—聚醚亚胺2100；4—聚醚亚胺1000

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 6-10 tan δ 与温度的关系

1—聚砜； 2—聚醚亚胺

表 6-25 耐热性复铜箔板的一般特性

项 目	BT 树脂	Kerimid 601	三聚 A	树脂 M/环氧树脂	Kapton
玻璃化温度（℃）	240～330	250～300	255	150～180	300～360
长期耐热性（℃）	170～210	180～190	165	130～160	190～220
浸焊耐热性（s）（200℃）	<600	<600	<600	<600	<600
铜箔粘合力（N/cm）	14～19	12～14	17～19	16～18	16～18
150℃（N/cm）	13～16	9～11	16～18	0.9～1.1	9～11
200℃（N/cm）	11～13	5～7	14～16	0.3～0.5	4～56
阻燃性	HB-V-0	V-1～V-0	HB-V-0	HB-V-0	V-0

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

项　目	BT树脂	Kerimid 601	三嗪A	树脂M/环氧树脂	Kapton
吸水率（饱和状态）%	0.3～0.6	1.5～2.0	0.6～0.7	1.0～1.6	2.6～3.0 3.2～3.8
介质损耗角正切（1MHz）	0.002～0.008	0.007～0.01	0.003	0.017～0.022	0.002～0.004 Cu 0.02～0.022
介电常数（1MHz）	4.1～4.2	4.5～4.6	4.2	4.4～4.8	3.2 Cu 4.4～4.8
绝缘电阻（Ω）	5×10^{14}	5×10^{13}	5×10^{13}	2×10^{12}	4×10^{14}
体积电阻率（Ωcm）	5×10^{15}	5×10^{14}	1×10^{15}	2×10^{14}	2×10^{16}
表面电阻（Ω）	5×10^{14}	5×10^{14}	5×10^{14}	5×10^{14}	5×10^{14}
热膨胀系数（1℃）x, y	$4\sim6\times10^{-5}$ $1\sim1.5\times10^{-5}$	$4\sim5\times10^{-5}$ $1\sim1.5\times10^{-5}$	5×10^{-5} $1\sim1.5\times10^{-5}$	$6\sim9\times10^{-5}$ $1.5\sim1.7\times10^{-5}$	$4\sim6\times10^{-5}$ $6\sim9\times10^{-5}$（Cu粘合层）
巴柯硬度	71	70	70	68	—
150℃	68	66	66	40	—

（4）金属芯子印刷线路板[20]　在铁板、铝板等金属板上预先打好孔，再用流动浸渍法和静电涂装法等把环氧树脂或瓷（搪瓷）等覆盖上去，在其表面组成印刷线路板。与上述的印刷线路板相比，其散热性和机械强度好。涂覆瓷的金属芯子印刷线路板，用丝网印刷导电性厚膜，600～700℃烧结形成线路。

金属芯子印刷线路板散热性好，可抑制线路发热而引起的温度上升（图6-11），没有翘曲、扭曲，而且由于机械强度高可以安装重量大的零部件。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图6-11 铝芯印刷线路板装配的DIP的温度上升

1—DIP(无PWB)； 2—环氧玻璃； 3—环氧铝板

3．硬质印刷线路基板的阻燃性[31]

近年来，对印刷线路板的阻燃性能要求愈来愈高。印刷线路用基板的阻燃试验一般用UL标准的（美国UL安全试验所Underwriters Laborataries INS简称UL试验所）[32,33] 水平燃烧法(94HB)和垂直燃烧法(94-V-0～94-V-5)，目前经常要求V-0级。

印刷线路基板的阻燃性可用基材阻燃和树脂阻燃，如纸基材中加入Sb_2O_3可成阻燃纸，但是需要较好的阻燃性能，一般需要树脂阻燃。

聚合物阻燃主要是在树脂结构中引入阻燃成分或添加阻燃剂消除本身燃烧的因素和隔绝氧气。阻燃化所用的阻燃剂分添加型和反应型两种，添加型系物理分散，反应型与热固性树脂的预聚体发生化学变化形成热固性树脂。一般反应型阻燃剂对聚合物其他物性的下降影响较小。

几种阻燃剂的合用可以有协同作用，如氧化锑与含Cl和含Br的阻燃剂，氧化锡水合物、硼酸亚铅与卤素系阻燃剂等。也有三元协同作用，如氧化锑-磷系-卤素阻燃剂、硫系-卤素系-氮系阻燃剂等。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

由于阻燃剂的加入，往往增加加工的困难和降低机械性能和电性能，因此在配方选择时要加以综合考虑。

(1) 环氧树脂的阻燃化　环氧树脂是热固性树脂中易燃烧的品种。磷酸铵、磷-卤素混合物，有机磷化合物、含 Cl 与 Br 等化合物均对其他阻燃有效(表 6-26, 6-27)。

表 6-26　卤化磷酸酯对环氧树脂的阻燃效果①

阻燃剂		固化物中卤素含量②		耐炎性		巴柯硬度
种类	重量(g)	种类	重量(g)	耐火性③	耐炎性④	标准 87—89
—	0	—	—	非自熄	7～6 min	76～84
三(β 氯乙基)磷酸酯	6	Cl	1.9	自熄	150～910s	71～76
三(β 氯乙基)磷酸酯	11	Cl	3.4	自熄	30～60s	69～74
三(β 氯乙基)磷酸酯	16	Cl	4.7	自熄	8～10s	65～71
同　上	22	Cl	6.5	同上	0s	56～62
同　上	28	Cl	7.5	同上	0s	28～33
同　上	33	Cl	8.5	同上	0s	12～16
三(二氯丙烷)磷酸酯	6	Cl	2.5	同上	40～70s	69～74
同　上	11	Cl	4.5	同上	8～13s	67～73
三(β 溴乙基)磷酸酯	6	Br	3.0	同上	30～50s	72～77
同　上	11	Br	4.7	同上	6～15s	70～75
三(二溴丙烷)磷酸酯	6	Br	3.5	同上	30～50s	68～75
同　上	11	Br	6.2	同上	3～10s	67～74
Ephichlor E-5	25	Cl	4.3	同上	8～16s	84～86
DER 542	25	Br	8.2	同上	4～8s	86～92

① Epikote 815 100 g/TTA 11g 的混合物 25～30℃ 24h 60℃ 2h 固化；

② 计算值；

③ 接近火焰的状态；

④ 按 JIS K6741, K6745 标准，离开火焰后的状态(到灭火的时间)。

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性

表 6-27 环氧树脂用的添加型阻燃剂

磷酸酯系：

磷酸三甲苯酯(TCP)

b.p 420℃
密度 1.117

磷酸甲苯二苯酯 b.p 245℃
密度 1.210

磷酸三苯酯 b.p 370℃

磷酸辛基二苯酯

磷酸三丁酯 b.p 289℃
密度 0.98

磷酸三乙酯 b.p 210～320℃

卤化磷酸酯：

三(β氯乙基)磷酸酯

b.p 210～220℃
密度 1.492

三(二氯丙基)磷酸酯 密度 1.515

三(2，3二溴丙基)磷酸酯

三(溴氯丙基)磷酸酯

卤化物：

氯化石蜡

溴化聚苯

氯化聚苯

四溴丁烷

1，2二溴三氯丙烷

1，2，3三溴丙烷

四溴苯

六溴苯

氯化三联苯

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

在环氧树脂中加入 SiO_2、水合氧化铝等粉末无机填料、玻璃纤维等无机材料可赋于其阻燃性。如混和60%水合氧化铝，氧指数超过30%（图6-12，6-13）。添加2%磷和6%Cl化合物可以达到自熄；如与 Sb_2O_3 并用则效果更好。单独用卤素阻燃必须含26～30%Cl、13～15%Br。此外，四溴邻苯二甲酸酐与HET酸作为固化剂也可提高阻燃性能。日立制作所发表的电子计算机用的印刷线路板上涂布用的难燃性复合物是环氧-酚醛清漆40～60%中加入5～15%二溴甲酚缩水甘油醚[34]。

图6-12 无机材料对环氧树脂阻燃化的效果

1—水合氧化铝；2—二氧化硅；3—氧化铝

图6-13 环氧树脂中填充剂的混合效果

（总填充率为45 vol%）

横坐标 I：二氧化硅 vol%

II：水合氧化铝 vol%

1—耐电弧性；2—氧指数

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(2) 酚醛树脂的阻燃化　酚醛树脂的燃烧性在可燃与阻燃之间，起火温度为480～490℃，360℃开始分解。由于燃烧过程中交联与石墨化，因此重量损失小，发烟量也小。

酚醛树脂用的阻燃剂与环氧树脂相似，用各种磷化物可达阻燃效果，如加入6%磷即自熄，2%磷和2%氮和硼化合物也有同样效果。300份酚醛清漆和31份H_3BO_3可提高耐热性和阻燃性。用卤-磷协同体系也有良好的效果。松下电工株式会社[35]用100份酚醛树脂、17.1份四溴双酚A、13.7份磷酸三甲苯酯组成的树脂复合物压制铜箔板，具有良好的阻燃性能。为减少阻燃剂加入后对铜箔粘结性的影响，铜箔与胶纸之间须加一层阻燃剂含量较少的酚醛胶纸，复铜箔板剥离强度为0.2MPa，耐浸焊性为30s，耐炎性为16s，加热处理后14s(UL94)。有关引入P或卤素再合成阻燃性酚醛树脂的报道有[36]：

也有将5～25 phr

作添加剂[37]，这种添加剂在酚醛、环氧、不饱和聚酯中溶解性好，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

可提高铜箔板的阻燃性。还有一些公司用添加偏硼酸钡的二氧化硅和三氧化二锑的混合物抄制的纤维素纸作基材和在酚醛树脂中加入氯化磷腈或溴代环氧树脂。

三、柔性印刷线路板基板

柔性印刷线路板在美国1959年开始应用，当时用于宇宙开发和军用仪器上，现在已在民用电气、电子设备，如电子计算机、电话、照相机、音响设备等上广泛应用。由于重量轻、设计简单化和成本低，成为电子工业中引人注目的材料。

1. 柔性复铜箔板的制造

将塑料薄膜在涂布机上涂上粘合剂干燥后与铜粘合，整个过程须连续进行。

市场上柔性复铜箔板用的薄膜大多为聚酯和聚亚胺，国内外因特殊用途用环氧树脂-玻璃布和乙烯-四氟乙烯的柔性复铜箔板，其最高使用温度比较列于表6-28。在选用时必须同时考虑其耐热性和成本。

表6-28 柔性复铜箔板的最高使用温度

聚酯	最高连续使用温度	130℃
玻璃布-环氧树脂	同上	150℃
聚亚胺(用热固性粘合剂)	同上	150℃
乙烯-四氟乙烯共聚体	同上	250℃
聚亚胺(无粘合剂)	同上	250℃以上

柔性聚酯复铜箔板是价廉常用的品种，在电话，汽车等配线板上广泛使用，其缺点是软化点只有230～240℃，焊接时粘合层易剥离，但如果从线路设计和安装技术上改进也还是可以克服的。

聚亚胺薄膜与热固性粘合剂制成的复铜箔板具有优良的阻燃性、机械性能、电气性能，其物性随温度变化小，可焊接，线路连续使用温度达150℃。Du Pont公司Kapton薄膜在150℃、250℃及蚀刻后尺寸变化列于表6-29、6-30。从耐热性看大体上可与环

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

氧-玻璃布的柔性铜箔板匹敌。与硬质线路板连接，可制成柔性和硬质一体化的线路板或制成多层柔性复铜箔板使用，其成本远高于聚酯薄膜，用于小型照相机、钟表、电子计算机等。不用粘合剂而用特殊粘合方法的聚亚胺铜箔板主要用于宇宙开发用的仪器设备中，具有可挠性和自熄性，能耐400℃温度，其缺点是价格昂贵。

在一层玻璃布上涂上可挠性的环氧树脂，用一般的环氧树脂复铜箔板同样制法制得的柔性复铜箔板，最高连续使用温度为150℃左右。价格在聚酯和聚亚胺之间，性能与聚亚胺相似，但其耐折性差，可挠性比硬质复铜箔板好，用于柔性不需要太大的情况。

表 6-29 聚亚胺薄膜在150℃加热和蚀刻后的尺寸变化

处理条件	1 mm 薄膜		2 mm 薄膜	
	平均 MD/TD①	2σ MD/TD	平均 MD/TD	2σ MD/TD
150℃/30 min	1.07/1.18	0.29/0.48	1.14/1.29	0.32/0.32
150℃/30 min+150℃/30 min	0.10/0.09	0.18/1.16	0.10/0.08	0.12/0.14
蚀刻($FeCl_3$)	0.47/0.56	0.16/0.32	0.48/0.51	0.16/0.26
150℃/30 min+蚀刻	0.14/0.12	0.26/0.24	0.18/0.16	0.10/0.24

① MD——纵向； TD——横向。

表 6-30 聚亚胺薄膜250℃加热和蚀刻后的尺寸变化

处理条件	1 mm 薄膜		2 mm 薄膜	
	平均 MD/TD	2σ MD/TD	平均 MD/TD	2σ MD/TD
250℃/30 min	2.17/2.30	0.46/1.01	2.26/2.26	0.48/0.80
250℃/30 min+250℃/30 min	−0.04/−0.03	0.12/0.10	0.00/0.02	0.08/0.16
蚀刻($FeCl_3$)	0.47/0.56	0.16/0.32	0.48/0.51	0.16/0.26
250℃/30 min+蚀刻	0.06/0.01	0.16/0.24	0.07/0.08	0.16/0.18

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

2. 柔性复铜箔板的性能

表 6-31 列出了不同基材的柔性复铜箔板的特性和用途。表 6-32 列出了柔性复铜箔板的一般性能。

表 6-31 柔性复铜箔板的特性和用途

基材	使用温度范围（℃）	特点	缺点	焊锡加工性	用途
聚酯	−60～+120	成本低，可挠性良好	易燃	困难，特别是不适用于波纹焊	利用可挠性的用途
聚亚胺（热固性粘合剂）	−40～+150	在广泛的温度范围内尺寸稳定，阻燃	焊接加工前材料必须预干燥	焊锡与波纹焊均可能	一般用于多层线路板、军用仪器
玻璃布-环氧	−20～+150	尺寸稳定性好，加工性好	弯折，易产生裂纹	可波纹焊	一般用
氟共聚物	−80～+250	使用温度广泛，耐湿性好	价贵，加工性差	可波纹焊	用于高温
聚亚胺（无粘合剂）	−100～+400	耐湿最高者	价贵，不能大规模覆盖	可波纹焊	用于高温使用的宇宙开发仪器

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-32 柔性印刷线路板的一般特性

试验项目	单位	处理条件	PEs	PI	PVC	F.EpX·G	试验方法
绝缘电阻	Ω	C-30/20/65 +D2/100	8×10^{14} 4×10^{13}	6×10^{14} 2×10^{13}	6×10^{14} 2×10^{14}	1×10^{13} 2×10^{11}	JIS-K6911
表面电阻	Ω	C-90/20/65 +C-96/40/90	7×10^{14} 1×10^{14}	8×10^{13} 5×10^{12}	4×10^{14} 1×10^{14}	1×10^{13} 3×10^{12}	JIS-K6481
体积电阻	Ω·cm	C-90/20/65 +C-96/40/90	4×10^{15} 3×10^{15}	8×10^{15} 2×10^{15}	2×10^{15} 1×10^{15}	2×10^{14} 1×10^{13}	JIS-K6481
层间击穿电压	kV/mm²	D-48/50	85	80	43	54	ASTM-D -149
介电常数	—	A D-24/23	3.1 3.3	4.0 4.4	3.0 3.3	4.4 5.5	JIS-K6911 (1MHz)
介质损耗角正切	—	A D-24/23	0.027 0.031	0.034 0.038	0.020 0.024	0.045 0.058	JIS-K6911

弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

http://www.talktpe.com/

（续表）

试验项目	单　位	处理条件	PEs	PI	PVC	F.EpX.G	试验方法
剥离强度	N/cm	A 焊锡浴浸渍后	15 14	16 15	13 —	17 19	JIS-K6481 (180℃方向)
耐浸焊性	0℃/s	A	220/30	280/60	—	260/60	
耐药品性			无异常	无异常	—	无异常	
基板耐折强度	次	A	>5000	>5000	400	200	JIS-P8115 (负载 15N)
吸 水 率	%	D-24/23	0.4	2.6	0.4	1.0	
尺寸变化率	%	D-48/125	0.1～0.5	0.03～0.2	—	−0.1～+0.1	
基板厚度	μm		50	50	30	160	
阻 燃 性	—		—	自熄	自熄	—	

注：PEs 为聚酯基材；　PI 为聚亚胺基材；　PVC为聚氯乙烯基材；　F. EpX·G 为柔性环氧-玻璃布。

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体,"意即谈论橡塑与弹性

第六节 电气绝缘封装材料[38~40]

一般来说，如IC，LSI的电子零件，由于受到机械的、电气的、物理的、化学的恶劣影响，必须加以保护，通常用封装的方法，使用的材料称为电气绝缘封装材料。电子零件的封装分两种方式：第1种为气密封装的金属外壳和陶瓷封装，其成本高，气密性好，可靠性高；第二种用树脂（环氧树脂、有机硅树脂）封装，其可靠性、气密性稍差，但成本低，在民用上广泛使用。气密封装与树脂封装的比例为20:80，树脂封装占主要的地位。最近，64K，RAM的超LSI上也采用树脂封装。

从树脂封装技术来看，有浇铸法（浇灌、铸塑）、粉状油漆法（浸渍、流动浸渍、扩散、转动法等）和传递成型法等。目前绝大多数封装采用低压传递成型法，其产品外观、气密性、成型技术或封装树脂的性能都很好。

半导体元件封装用树脂必须满足下列性能：① 耐热性高、热传导快、热膨胀系数与导线相近，热变形温度高；② 对导线的粘合力好，对接头没有不良的影响；③ 绝缘电阻高，对Al的腐蚀性小；④ 内应力小、机械强度大；⑤ 吸水率小；⑥ 固化收缩率低，成型性、脱模性好，固化温度低，速度快；⑦ 适用期长，无毒、阻燃等。

现有的封装材料大多为热固性树脂，加入固化剂、固化促进剂、填料、脱模剂、改性剂（包括阻燃剂）和其他添加剂，以一定配比混合，加热，搅拌，按各种不同的方式成型。用作封装的树脂有环氧树脂、环氧有机硅树脂、有机硅树脂、DAP树脂、DAP-环氧树脂、二甲苯树脂等，它们的特性见表6-33。

其中最常用的是环氧树脂，基本上能满足上述要求。粘性双酚A型是液体树脂的主体，其相对分子质量大，可得到可挠性，用处大，但玻璃化温度比Novolac缩水甘油醚型和脂环族型低。Novolac缩水甘油醚型环氧树脂的玻璃化温度高，耐热性好，用处

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-33 各种树脂的特性比较

特性		材料					备注
		环氧树脂	有机硅树脂	酚醛树脂	苯二甲酸二丙烯酯树脂	二甲苯树脂	
成型性	流动性	△～◎	△～○	△～○	△～○	◎	以低压成型的压力大小表示
	固化性	△～◎	△	○～◎	○	◎	以固化时间长短表示
	脱模性	△～◎	◎	◎	◎	△	
机械性能	强度	△～◎	△	○～◎	○～◎	○～◎	以抗弯，抗拉和抗压的综合强度表示
	耐冲击性	△～○	×～○	×～○	×～○	○～◎	
电气性能	绝缘性	○～◎	○～◎	×～○	○	○～◎	
	介电特性	△～○	○～◎	△～○	○	△	
耐热性		△～○	◎	×～△	○	○	以热变形温度和连续使用温度综合评价表示
耐水性		○～◎	○～◎	×～○	○～◎	△～○	
耐药品性		○～◎	△～○	△～○	○～◎	△～○	主要是对无机药品的抵抗
耐燃性		○～◎	◎	○	○	△～○	
保存性		×～△	×～△	○	○	○	
相对价格		△～○	×	○～◎	△	○～◎	价格便宜的顺序为◎，○，△，×

注：顺序为：(优)◎＞○＞△＞×(劣)。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-34 功率晶体管用的封装树脂的代表特性

性能	树脂			
	有机硅树脂	环氧树脂	有机硅-环氧树脂	DAP-环氧树脂
代表性的商品牌号	KMC-10, 13 (信越化学) MC6410 (东丽)	MP 400 (日东电工) KMC 140 (信越化学) EM 5030 (三菱气体化学)	MC6455 (东丽)	CV 2011 (松下电工)
抗弯强度(MPa)	50～65	120～210	95	120～150
压缩强度(MPa)	95	250～300	220	200～250
燃烧性(UL)	94V-0	94V-0(或相当)	94-V-0	94 V-0(相当)
热变形温度(℃)	>300	200	>300	>250
导热系数W/(m·K)	0.83	0.83～2.09	0.83～1.25	2.51
收缩率(%)	0.28～0.30	0.59	0.49	0.49
耐电弧性(s)	200～250	130～150	160～200	130～200
击穿电压(kV/mm²)	15～20	10～15	13～18	10～15
介电常数(1MHz)	3.5～4.0	3.5～4.1	3.6～4.3	3.6～4.1
介质损耗角正切 (1MHz)	0.004	0.010	0.007	0.012
吸水率(%)	0.4～0.5	0.45～0.85	0.45	0.80
线膨胀系数(1℃)	3.0～3.5 ×10⁻⁵	1.8～2.6×10⁻⁵	2.0～3.0 ×10⁻⁵	2.7×10⁻⁶

较多。脂环族型环氧树脂耐拉纤性强、耐气候性好，用于大型浇铸件。也有用低粘度环氧树脂，粘度小，封装方便。固化剂有酸酐型，

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

是大型电气设备绝缘的主要原料，它的特点是极性基少，电气性能好，但由于吸湿引起不良影响。胺固化剂低温固化性能好，但极性基团多，电气性能、保存稳定性差。Novolac 缩水甘油醚型环氧树脂用的苯酚系固化型处理容易，吸湿引起的不良影响小，成型性好，用处较大。

作为填料的主要是熔融硅和结晶硅，用以调节固化收缩率、热膨胀系数、热传导率、机械性能等。脱模剂用高级脂肪酸、蜡。改性剂主要是指特殊增韧剂，使其低应力化，其他添加剂有着色剂、阻燃剂等，使其具有颜色和阻燃性。

各种树脂封装材料的性质见表 6-34。

第七节 绝缘复合材料展望

一、电气电子工业的发展对材料性能的要求

1. 电工绝缘材料方面

由于电机、电器向高压、超高压和大型化发展以及一般中小型电机、电器的提高技术经济指标，因此对电工绝缘材料的要求仍以高压绝缘为主。

大型高压发电机以汽轮发电机发展最快，现在的电压为 26～28 万 V，单机容量二极的为 130 万 kW，四极的 165 万 kW，估计 2000 年将增加到 200～300 万 kW级，即达到汽轮机发电机单机容量的容许极限。大型高压电机的另一个研究方向是发展超导电机，这种电机单机容量可达 1000 万 kW。据国外对超导电机的估计，九十年代将制成百万千瓦级工业用发电机，到二十一世纪将成为发电机的主流，发电机的超导电将使绝缘简化，同时低温绝缘的研究将加强。

中小型低压电机正向小型化、耐热性和高性能化发展，从耐热等级来看，E 级绝缘可能被淘汰，美国已不用 E 级绝缘，西欧，日本和苏联也都在发展 F 级绝缘，但向 H 级绝缘的过渡的可能性小。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

高压电器将继续向高压和超高压发展，过去每二十五年电压约升高一倍，如按这样速度升高，到2000年将达到150～220万V。在这样的高压下，电缆绝缘要发生较大的变化，将主要采用合成纸复合绝缘，据此今后对合成纸的研究将加强。

2. 电子技术的动向及对复合材料的要求

从真空管收音机开始的家用电器、电子工业经过了晶体管到集成电路(IC)、大型集成电路(LSI)的实用时代，电气电子材料的应用开发是与使用工艺的进展相对应[41]。

(1) 高密度化　印刷线路板在晶体管收音机上自五十年代采用以来，在其上装配的电子零件从晶体管开始向IC、MSI、LSI、超LSI集成度高的方向发展，与此同时，印刷线路板也向高密度线路化、小型化、高性能化发展。线路制成后，最小导体宽度初期为1.0 mm，1959年为0.3 mm，1964年达0.1 mm，线路板上的导线间隔也从1.5 mm缩小到0.3 mm，线路板二面线路的合并精度也要求在1/10以下。此外，以往的铜箔厚3.5 μm的印刷线路板基板，要批量生产100 μm以下的微小谱线是困难的，用于高密度线路板的铜箔厚2～15 μm，可形成几十μm宽的谱线。从元件高密度化、微小化的动向看，IC的谱线5～10 μm，最近LSI的谱线1～4 μm，超LSI的制造，用X射线或电子射线来代替光，要达到0.5 μm。

这样高密度化的优点是使大量的情报高速度地正确地传达，可提高线路的可靠性和信号传递速度，改善漏话和杂音的发生和改良性能，但是增加了装配零件的发热量，使线路或零件的性能下降，因此在设计上必须考虑采用强制冷却的方法，同时必须开发耐热绝缘材料。

(2) 耐热化、高传导化　由于线路高密度化、线路的发热密度提高，因此需要开发高温下绝缘性能良好或热传导性好的绝缘材料。最近正在开发的有耐热高分子材料、无机-有机高分子复合材料，金属-有机高分子复合材料。

(3) 阻燃化　由于在美国彩电成为火灾起源而引起的火灾事

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

故多次发生，因此对电气电子材料有阻燃要求，绝缘材料的阻燃要求，根据仪器的种类和使用场合而不同，高电压、高功率的仪器，火灾的发生率高、阻燃要求也高。

(4) 高频化　资料通信和传真通信那样的情报处理技术的高频化，使每一根电源的通路路线增加，显著地提高经济效益。由于高频化，要求材料有低的介电常数和介质损耗角正切。

(5) 生产工艺的合理化　质量和价格是市场竞争的两个要素。为了质量管理和低成本化，生产工艺向合理化和自动化发展。对树脂模塑封装方法，封装内的线路由过去的金属薄片框架改为聚亚胺薄膜，向连续化方向努力等。

二、开发动向

1. 高压绝缘材料

研究高介电强度、低损耗的新型材料，如环氧树脂(大电机)和挤出绝缘，添加耐电压特性好的填料和添加剂，提高耐电晕性和防止电老化，如云母(大电机)、电压稳定剂(电缆)；采用保证无气隙绝缘的材料和工艺，如真空压力浸渍(大电机)、无溶剂粉云母带(大电机)、油浸绝缘(变压器和电缆)；为考虑阻燃性，从含氟或含氯的烯烃材料中加入适当的添加剂，到本世纪末，电缆突破到更高电压级是可能实现的。

2. 耐热绝缘材料

各国开发的耐热树脂，量以千计，但其中商品化生产有下列几种[42]：Amoco 公司的聚酰胺-亚胺(Torlon)；Carborundum 公司的聚酯 (Ekonol)；Du Pont 公司的聚亚胺 (Vespel)；聚酰胺(Kevlar)GE 公司的 P.P.O；ICI 公司的PES；3M的聚砜(Astrel)；Phillips 的 PPS(Ryton)；Rhône Poulenc 公司的聚亚胺(Kerimid 601)(Kinel)；Uniroyal 的聚丙烯酸酯(Arylon)，其中以 Du Pont 公司的聚亚胺与芳香族聚酰胺占主要地位，其次 Rhône Poulene 的不用溶剂成型加工的聚亚胺也引人注目。此外环化聚丁二烯耐热性在 400°C 以上，用作电子近距离屏蔽材料是十分有效的[43,44]。聚梯形有机硅氧烷

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

R 为甲基时耐热性最高[45]，热分解温度 740°C。

3. 复合箔[46~48]

近年来国外出现一些新的复合箔为：

(1) 聚酯薄膜/玻璃布/聚酰亚胺薄膜复合箔　它是苏联最近试制成功的，牌号为 Изофлекс，耐热 130～140°C，厚度范围 0.2～0.4 mm。现有两种类型，一种供手工下线用，粘合剂是弹性的，另一种供自动下线用，粘合剂是刚性的。

(2) 聚酰亚胺薄膜/玻璃布/聚酰亚胺薄膜复合箔　它是苏联试制成功的，牌号Цминфелес，耐热H级，厚度范围 0.1～0.5 mm，可作H级槽绝缘。Цминфелес 的另一种复合形式是聚酰亚胺薄膜/玻璃布或玻璃布/聚酰亚胺薄膜/玻璃布，粘合剂为环氧酯。

(3) 聚海因薄膜/玻璃布/聚芳酰胺纸复合箔　它是法国专利(2223188)提出的，由 Nomex 纸两面贴聚海因薄膜，外面玻璃布复合制成，耐热H级，适于作槽绝缘。

(4) 聚丙烯薄膜/电缆纸复合箔　是英国卡连德电缆公司研制成功，这种复合箔浸渍性好，绕包方式和电缆纸一样，包带机和包带工艺不须作重大修改，其溶胀只沿径向，轴向几乎不发生。目前该公司用这种薄膜试制 13.2 万 V 高压电缆。据称，还可用于 75～100 万 V 电缆。

(5) 聚四氟乙烯薄膜/电缆纸复合箔　是日立电线公司和巴川制作所联合试制成功，由聚四氟乙烯薄膜和电缆纸热压制成，可作百万伏级充油电缆的绝缘带。

(6) 聚乙烯薄膜/电缆纸复合箔　是日本昭和电线公司研制成功，由聚乙烯薄膜和电缆纸复合制成，具有优异的介电性能，特别是介质损耗小，绝缘强度高，可以减薄电缆绝缘厚度，使电缆尺

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

寸小，成本低，能满足75～100万V级充油电缆的绝缘要求。

4. 封装材料[49,38]

封装材料的开发目标是：高的导热系数，低的应力性，提高耐裂纹性，减少Al电极腐蚀，提高玻璃化温度，减少成型时间。

由于电子元件的高集成化，因此零件的发热量增大，要提高导热系数，可以加多量导热性好的填料(图6-14)，但太过量则引起流动性下降，成型时导线易断线，调节填料的种类和数量可以在不损害其他性能(流动性、机械强度)的条件下达到目标，而且同时还可使热膨胀系数降低。

电子零件封装的应力是由于树脂固化时的收缩及元件和树脂的热收缩不同而引起的。

$$\sigma = K \cdot E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

K是常数，E是弹性模量，α为线膨胀系数，ΔT是T_g与室温之差。从上式可看出，E，α降低和T_g和室温接近则可获得低应力。低应力树脂以有机硅树脂为代表。耐裂纹性与低应力要求一致，可添加改性剂，此外填料的质、量、树脂的结构对耐裂纹性有影响。

树脂的性能在玻璃化温度时发生很大的变化，一般在T_g下使用，因此希望T_g高一些，但这与低应力要求相矛盾，必须兼顾二者要求，使T_g达到150℃。

关于环氧树脂封装材料的低应力化，最近的报道指出从降低弹性模量着手[50]，因为降低线膨胀系数，实际上效果不高。要降低T_g则会引起其他性能的下降。要降低弹性模量，可使环氧树脂本身弹性模量降低或者改变封装材料各组成，例如使链增长既降低模量又降低玻璃化温度，或者环氧树脂与硅橡胶、聚酯弹性体接枝等[51]。但是即使这样也必须同时考虑对其他性能的影响。

要降低Al电极腐蚀和提高体积电阻需考虑防止水分侵入，减和Cl^-和Na^+的含量（表6-35）。此外控制pH在中性附近也是有效的办法(图6-15)。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 6-14 填料量与导热系数的关系

图 6-15 铝腐蚀浓度与 pH 的关系

表 6-35 树脂中不纯物的容许范围

	指　　标	KMC-140 新产品	KMC-100 老产品
抽出水传导度	100 以下	80	100
pH	5～9	4	4.2
Na^+ ppm	5 以下	5	5
Cl^- ppm	10	8	8

与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

成型时间的缩短，主要是依助于催化剂的种类和用量。

近年来，用热塑性树脂来作封装材料的研究工作正在不断发展，作为封装用热塑性树脂的第一候补者聚苯硫醚(pps)的研究已有不少报道[52][53]、热塑性的聚苯硫醚具有像热固性树脂那样的特性，如耐热性，不溶解性、耐药品性和阻燃性以及良好的电气和机械性能。七十年代已有用作封装材料的专利，Phillips Petroleum 公司用作晶体管封装材料的牌号为 BR-06C，之后以 R-9-02 商品目录化。其与环氧树脂的性能比较见表 6-36，6-37。

表 6-36 NPN 晶体管

试验项目	试验时间 (h)	不良个数/试验个数 R-9-02	环氧
高温，反偏压 175℃ 20 V	168	1/50	1/150
	1000	1/50	4/150
	2000	1/50	4/150
	5000	36/50	12[illegible]/150
耐湿 偏压 85℃/85%RH	168	0/50	4/150
	1000	0/50	4/150
	2000	0/50	6/150

表 6-37 OP/AMP 装置

试验条件	不良率 (%) BR-06-C	环氧
耐湿性(偏压)85℃ 85%RH 3600 h	0	0
1000 h	0	50
1800 h	0	100
压力蒸煮(偏压) 2550 h	0	100
115℃ 0.17 MPa 2713 h	1	100
3200 h	1	100

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

PPS 作为封装材料有可能改善热固性树脂的缺点[54]，如(1)可期望低应力化；(2) 能缩短成型时间；(3) 有可能无人连续模塑；(4) 不用脱模剂，不污染模具；(5) 浇道结块部分可以再利用；(6) 不易溢料。但是也还存在一些不足：

(1) 耐热性。PPS 的熔点是 280℃，热变形温度在 260℃ 以上，因此半导体的要求连续保存温度 150℃ 是不成问题的，但是根据日本 JIS 标准，在浸焊液浸渍条件(260℃ 10 s；350℃13 s)时要求形状和电气性能均不发生变化，在使用上要经 260℃，5 min、300℃，10s 的试验，这时需要封装件整体放入浸焊浴中，PPS 是否能经受该项试验尚属疑问，还有如将 PPS 在熔点附近热处理几小时，虽因交联可使热变形温度上升，但是这样的处理可能引起集成电路块和金属部件的劣化。

(2) 机械强度。PPS比环氧树脂内应力小，但机械强度也差，加入玻璃纤维增强可提高机械强度，不过同时也使流动性降低。

(3) 耐湿性。密着性和不纯物是影响耐湿性的因素，PPS 基本上是线型的热塑性树脂，结构不如热固性的环氧树脂紧密，制造过程中产生的 NaCl 及其精制纯度，这些均会引起耐湿性的下降。

(4) 价格。PPS 的价格为环氧树脂的 3 倍，如对浇道结块部分加以利用，提高材料利用率、其原材料成本为环氧树脂 2 倍。

另一个引人注目的动向是液晶高分子的开发研究，自 1985 年来不断地有文献报道，熔融状态时显示液晶性的热致型的液相高分子有希望用作未来的电子工业的封装材料[55]。

综如上述，关于封装材料的开发可归纳为以下几个方面：(1) 有关填充剂(二氧化硅)的局部应力等的研究。(2) 基体和填充剂的分散均匀和界面现象的研究。(3) 新型封装材料 PPS 的开发研究。(4) 有关用注射成型的 IC 的树脂封装成型方面的研究[56]。

5. 印刷线路板[57]

为适应高密度化和表面安装技术的需要，多层印刷线路板的

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

应用将会很快发展，4～8 层左右一般用环氧玻璃布板。多层板的层数一增加，为控制安装时的加热、尺寸变化等，要使用高耐热性的层压板[58~60]。用各种树脂进行改性，来改进聚亚胺的缺点。新开发的还有 Ciba-Geigy 公司的 XB 3207/XB 3288[61]、Du Pont 公司的 Cor-Lam[62] 层压板等，此外用异氰酸酯作环氧树脂的固化剂开发的耐热的多层板[63~64]，使具备 6～12 层多层板的性能，并期待实现低成本化。用 Kevlar-玻璃纤维混纺布与环氧树脂作成的层压板热膨胀系数为 6×10^{-6}/℃[65]，但其他特性、加工性、成本等尚不能完全满足要求。日立化成公司[66]用 D. D. S 作环氧树脂的固化剂。聚亚胺方面有 BMI 及其改性树脂，制成多层耐热层

压板，其性能列于表 6-38，6-39。

表 6-38 聚酰亚胺树脂基板与环氧基板的特性比较

试验项目	处理条件	单位	Kevlar 聚酰亚胺	石英聚酰亚胺	玻璃聚酰亚胺	玻璃环氧
绝缘电阻	A	Ω	2×10^{14}	1×10^{13}	3×10^{13}	6.2×10^{14}
	D-2/100		3×10^{9}	8×10^{11}	3×10^{12}	6.7×10^{12}
介电常数	A	—	3.8	3.7	4.7	4.7
	D-48/50		3.9	3.8	4.8	4.9
介质损耗角正切	A	—	0.0100	0.0051	0.0121	0.0180
	D-48/50		0.0120	0.0065	0.0139	0.0212
热膨胀系数*	纵向	10^{-6}/℃	4.7	6.4	14	18
	横向		5.6	6.3	16	20
玻璃化温度		℃	260	260	260	130

* 氧化铝的热膨胀系数为 $6\sim7\times10^{-6}$/℃。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-39 耐热的多层板特性[67]

项目		试号 1	试号 2	试号 3	试号 4
试样		改性型 MCL-I-67 GIA-67N	改性型 MCL-I-67 GIA-67N	未改性型 MCL-I-68 GIA-68N	未改性型 一般商品
热压条件（温度）		两段加热 130℃ 25 min 170℃ 90 min	两段加热 130℃ 25 min 200℃ 90 min	两段加热 130℃ 25 min 200℃ 90 min	一段加热 200℃ 120 min
钻孔加工性（污斑）	直径0.8 mm	无	无	无	—
	直径 0.4 mm	发生 不足30% 20% 30%以上 15%	发生 不足30% 5% 30%以上 0%	无 不足30% 0%	发生 不足30% 0% 30%以上 0%
内层乙烯树脂的强度(N/cm)		8.0	6.2	1.2	1.2
玻璃化温度(℃)		175	210	222	210
热分解温度(℃)		305	305	343	343
耐热性 MIL 湿度处理+射流钎焊 260℃，0.75 m/min		5 循环后 无异常 6 循环凸出	7 循环后 无异常 8 循环凸出	7 循环后 无异常 8 循环凸出	6 循环 无异常 7 循环凸出

聚丁二烯、聚氟乙烯层压板具有低的介电常数，也具有很好的耐热性，可用作高速传送，作为阻抗控制的多层板，对于加工性的改进，材料的应用开发的研究正在进行中。用感光性的聚亚胺薄

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

膜，不用电镀制线的方法的工作也令人感兴趣[67,68]。

此外，高耐热性的热塑性树脂与填料混合，有制成均一的印刷线路板的可能性。聚砜[69]、聚酰亚胺[70]等玻璃化温度比环氧高，介电常数比环氧低。目前适用于高密度印刷线路板的材料可以说还没有，如果这种材料的印刷线路板的制造技术一确立，将成为高密度印刷线路板用的新材料。

为改善有机材料和无机材料复合体系界面的结合力，电子零件中偶联剂应用的研究也不断地进行，除有机硅烷外，尚有钛酸酯和铝系偶联剂[71,72]。钛酸酯偶联剂(配位数为6)对各种填料均有效，而且水解稳定性比有机硅烷高，抗冲强度和流动性可以得到改善，可用于电磁屏蔽和金属超微细粉中[73]。

目前和不远的将来，多层印刷线路板多数为环氧层压板，高级的用聚亚胺层压板，但是随着电子仪器性能要求的不断提高，安装技术的多样化，多样化的各种新材料的开发，是开发的另一动向。

参 考 文 献

[1] 桂林电器科学研究所编"电工绝缘材料"一机部科技情报所编辑出版(1980)

[2] "东芝レビュー"31 No.3 (1976); 33 No.9 (1978)

[3] "Insulation/Circuits" 22 No.12(1976)

[4] "プラスチックス" 28 No.8 (1977)

[5] "プラスチックス" 28 No.3 p.75 (1977)

[6] "プラスケックスーマテンアル" 17 No.2 p.29, 50, 56

[7] "工業材料" 24 No.5 p.52 (1976)

[8] "Пласт. Массы" No.7, 40～47 (1977)

[9] "Reinforced Plastics in Electrical and Electronic Applications" p.138 (1975)

[10] "Modern Plastics Encyclopedia" p.777 (1976～1977)

[11] "绝缘材料通讯" No.4 p.18(1975)

[12] 上海化二厂编"酚醛与环氧层压板" p.89 上海人民出版社 (1973)

[13] 陈德芳、金松生"电工环氧绝缘材料的制造和应用"p.141～169 机械工业出版社 (1985)

[14] 陶婉蓉、赵玉庭、项慧卿、张炳玉"玻璃钢" p.1～4 (1980)

[15] 赵玉庭、陶婉蓉、赵德仁、李世绪"华东化工学院学报" No.1, p.13～24(1982)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[16] "工業材料" 24 No.5 (1976)
[17] "工業材料" 19 No.9 (1971)
[18] "Электротехника" No.5 (1972); "工業材料" 21 No.10 (1973)
[19] 英一太"プリント配線用材料と加工技術" p.37～38 (1981)
[20] 桧垣寅雄 "エレクトロニクス用有機材料" p.157～179. シーエムシー東京 (1980)
[21] 特公昭 57—26310, 57—26311
[22] 特公昭 52—36911
[23] 特公昭 52—36912
[24] 特公昭 52—16508 特公昭 54—32675
[25] 特公昭 56—46485
[26] 藤沢松生 "電子工業用プラスチックス" (工業調査会編集部編) p.152～157 (1983)
[27] 小池 淵 "電子工業用プラスチックス" (工業調査会編集部編) p.138～143 (1983)
[28] 桃島昭紘 永井和三 "電子工業用プラスチックス" (工業調査会編集部編) p.187～190 (1983)
[29] 片岡俊郎、北野幸重"工業材料" 24 No.5 p.52～53
[30] 未松 清"電子工業用プラスチックス"(工業調査会編集部)
[31] 西澤 仁"ポリマーの難燃化ーその化学と実際技術" p.100～105 (1979)
[32] 周光哉"1983年绝缘电介质学术讨论会论文集" p.167～172 (1983)
[33] 美国UL安全试验所出版物"UL94 Standard for Safety Tests for Flammability of Plastics Materials for Parts in Devices and Appliauces"
[34] 特公昭 54—37663
[35] 特公昭 54—37034; 54—37995; 56—46484; 154—32673
[36] 特公昭 52—22393
[37] 特公昭 54—32813
[38] 小宮章弘"電子工業用プラスチックス"(工業調査会編集)p.58～63工業調査会株式会社 東京(1983)
[39] シーエムシー編"エレクトロニクスと機能性高分子"p.113～116 (1982)
[40] 半导体封装用环氧树脂模塑化合物"日立化成尖端产業技術交流会 1986,4
[41] 英"ファイニケミカル" 8 No.21 p.9 (1979)
[42] 桧垣寅雄 "エレクトロニクス用有機材料" p.220～224 シーエムシー東京 (1980)
[43] "日经エレクトロニクス" 1981 年 3 月 30 日号 p.99
[44] 和田、堂田、栃木、榛田"第16回集积回路シニポジウム予稿集"p.24(1979)
[45] S. Takeda et.al "158th Electro Chemical Society Meeting"p.819(1980)
[46] Insulation/Circuits 22 No.13(1976)
[47] "Электротеника" No.10 (1976)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[48] 法国专利 2223188
[49] 川崎徹 "工業材料" 34 No.7 p.101～111 (1986)
[50] 筧、池田、越部"低应力化が"進む VLSI 用エポキシ封止材"Nikkei Electronics Microdevices (1984)
[51] 特开昭 58—34824
[52] 特开昭 53—22363, 55—22816 特公昭 60—28392
[53] Leland (岡部) "Thermoplastic Encapsulation of Electronic Devices with Polyphenye Sulfide" 可能性技術协会予稿(1984, 12)
[54] 嶋貫"半導体の最新动向と封止材への期待"同上(1985,11)
[55] 小出,"高分子液晶的特性と研究动向"同上(1985,11)
[56] 酒井"射出成型法によるエしの树脂封止成型"日本合成樹脂技術协会研究发表予稿(1985,3)
[57] 高木 清"工業材料" 34 No.4 p.70～76(1986)
[58] "日经エレクトロニクス", NEレポートp.50 (1985,12)
[59] 馬場、渡里等"日经エレクトロニクス" p.233(1985,7)
[60] 小林、村田等"日经エレクトロニクス" p.268(6985,11)
[61] T. Hang; Proc. PC World ConvIII WCIII—53(1984,5)
[62] W. F. Graham, D. J. Parker; "Proc. IPC 22nd Annual Meeting"IPC-TP-258(1979,4)
[63] K. Azuma; Proc. PC World Con VIII WCIII—19(1984,5)
[64] 山岡、水野"热硬性樹脂" 6 No. 2 p.15(1985)
[65] H. Doi, A Nishimlera 等 "Proc. Ist IEEC CHMT Meeting Tokyo (1984, 10)
[66] 中川武寿"電路板材料の开発与特性"日立化成尖端产品技术交流会(1986, 4)
[67] R. J. Jensen, J. P. Cummings, H. Vora; IEEC Trans CHMT CHMT—7 No.4 p.384(1984,12)
[68] 旭化成(株)技術资料"感光性ポリイミド"前驱体"テータシート"(1985,5)
[69] 堀 "電子技術" No.2, p.42(1986)
[70] 岡村"電子技術"No.2, p.42(1986)
[71] 竹内、土呈、高橋:"表面化学" 3 p.65(1982)
[72] 味の素"プレンアクト, 技術ニエース", No 21(1982)
[73] 尾崎"工業材料"29 No.5 p 85(1983)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第七章 生物复合材料

第一节 概 述

一、医用高分子材料的现状

在科学技术高度发展的今天，许多科学工作者致力于生命奥秘的探索，研究生物体组织的化学结构和化学结构与器官功能的关系以及生命体的人工合成等。这必须涉及到对材料的性能提出复杂而严格的多功能要求。由于合成高分子材料与生物体——天然高分子有着极其相似的化学结构，因此可合成出具有近似的化学与物理特性的物质，部分或全部取代生物体的有关器官。这从已经合成出的医用高分子材料在临床或动物试验的实际应用中得到证明。在医用高分子材料中医用高分子复合材料在其中占相当重要的地位。目前高分子材料在人体各部位的应用列于表 7-1[1]

医用高分子材料的研究已有四十年左右的历史，早在 1947 年美国已发表了展望性的论文，以后各工业发达的国家如美国、日本、欧洲等人工脏器学会不断有论文发表，有些已在临床上得到应用[2,3]。许多国家在高等学校设置了与医用高分子紧紧相关联的生物医学工程专业，专门培养从事这方面科研工作的人才。我国的研究历史较短，1980 年也成立了中国生物医学工程学会，1982 年又成立了中国医学工程学会人工器官及生物材料专业委员会。

二、医用高分子材料的条件及对人体的适应性

1. 医用高分子的条件

作为医用高分子材料，首先必须满足下列基本条件：

(1) 在化学上是不活泼的，不会因为与体液接触而变化；(2) 周围组织不会引起炎症和异物反应；(3) 不会致癌；(4)不会发生

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 7-1 医用高分子材料应用概况

制品	功能	材料
人工玻璃体	充填眼球玻璃体，腔	硅橡胶海绵，聚四氟乙烯海绵，聚甲基丙烯酸甘油酯
人工角膜	提供光线传递到视网膜的途径	聚甲基丙烯酸甲酯，水凝胶
人工晶状体	矫正白内障引起的问题	聚甲基丙烯酸酯镜片，尼龙，聚丙烯
人工咽喉管	提供清洁的通气管	硅橡胶，聚四氟乙烯
人工中耳	代替病变的中耳骨	聚甲基丙烯酸甲酯，碳纤维增强的聚四氟乙烯
心肌和心内膜刺激（起搏器）	维持心脏节律	硅橡胶，环氧树脂
心脏瓣膜	置换病变的瓣膜	低温同性碳、钛合金和硅橡胶或裂解碳
人工血管和人工心脏部件	置换病变的动脉和血管	嵌入聚氨酯、硅橡胶或聚酯网
心脏辅助装置	置换心脏，加强病变心脏功能	保护的裂解碳，聚烯烃织物，聚四氟乙烯
人工髋关节 人工膝关节 人工肩关节 人工肘关节 人工腕关节	置换关节	Co-Cr-Mo-Ni 合金关臼和高分子量高密度聚乙烯。聚甲基丙烯酸甲酯固着剂，聚甲醛，多孔聚四氟乙烯，聚四氟乙烯碳金属涂层。聚甲基丙烯酸甲酯碳纤维复合材料

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

制　　品	功　　能	材　　料
骨板，骨钉	修补骨折	聚砜碳纤维复合材料，聚乳酸和聚乙烯醇复合材料
髓内钉	对齐骨折面	同上
哈林顿氏杆	矫正慢性脊柱弯曲	同上
永久性植入的人工肢	置换缺损的肢体	聚砜碳纤维复合材料，聚乳酸聚乙烯醇复合材料，尼龙或聚酯丝硅橡胶复合材料
牙槽骨置换和下颌骨重建	修复牙槽，以改善牙的固定	聚四氟乙烯碳纤维复合材料和聚乳酸聚乙烯醇复合材料
牙齿置换和植入体(片，固位倒凹，螺旋小柱)	置换病变，损伤或松动牙齿	低温同性碳；聚甲基丙烯酸甲酯和聚四氟乙烯复合材料
鼻、耳、颊	代替病变组织	硅橡胶，聚乙烯，聚四氟乙烯
人工乳房	美观	硅凝胶和聚酯
颅骨缺损和上颌面修	充填缺损部位	自凝丙烯酸树脂、聚乙烯和聚醚型聚氨酯-聚酯复合材料
人工关节软骨	置换因关节炎遭致损伤的关节软骨	聚醋酸乙烯酯，聚氨酯以及聚四氟乙烯-碳纤维复合材料
人工尿道，人工膀胱和人工肠壁	代替病变组织	聚四氟乙烯，尼龙-聚氨酯复合材料，经处理的牛心包硅橡胶
人工皮	治疗严重烧伤	超薄硅橡胶膜，尼龙薄膜复合材料
脑积水引流管	引流和降压	硅橡胶

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

变态反应性的过敏反应；(5)长期埋植在体内(即使是作为内脏的一部分)也不会丧失抗拉强度和弹性等物理机械性能；(6)具有抗血栓性，即不会在表面产生凝血；(7)经受必要的消毒措施而不产生变化；(8) 易于加工成所需的复杂形状。

2. 组织适应性

医用高分子材料必须与人体相适应，主要是高分子材料的化学稳定性(如聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和硅橡胶)和在体液作用下溶解性物质溶出少，溶出物无毒(一般环氧树脂、脲醛树脂等热固性树脂要比聚丙烯，氟树脂等热塑性树脂溶解量大，人体反应大)。此外残余的单体，未处理的中间体及加工时引入的添加剂都会在使用时渗出而引起问题，因此医用高分子材料的生产过程中都必须严格的控制。不同形状的高分子材料对人体的组织反应也不同；片状纤维、粉末、海绵状对组织的反应较强，而表面光滑的则组织反应较小。

3. 材料的体内老化

能与生物体相适应的高分子材料，还必须探讨在生物体内与血液、体液接触的条件下结构与强度的变化，以考察高分子材料在体内长时期的适应情况。按材料的类别来分析，尼龙最显著，聚氯乙烯、聚氨酯次之，聚丙烯腈及聚酯类较耐老化，硅橡胶和聚四氟乙烯最耐老化(表7-2～7-5)。但是对医用高分子材料而言，“老化”一词并不一定是贬义的，要根据使用寿命，对某些使用寿命短者的要求是在老化分解过程中不应该产生有害于人体的副产物。

表7-2 埋植于狗腹主动脉中不同的合成纤维的强度变化

材料	埋植天数	抗拉强度损失(%)
尼龙	1073	80.7
聚酯	780	11.4
聚丙烯腈	735	23.8
聚四氟乙烯	677	5.3

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 7-3 某些高分子材料埋植后的强度变化

材料	时间	抗拉强度(MPa)	延伸率(%)
聚乙烯	对照 17 月	19 13.6	780 420
聚四氟乙烯	对照 17 月	20.8 26.2	320 250
尼龙	对照 17 月	65.5 36.6	550 140
硅橡胶	对照 17 月	6.7 6.6	800 890

表 7-4 某些高分子材料在狗体内埋植26 月的老化数据

材料	试验方法①	重量残存率(%)	抗拉强度(MPa)	延伸率(%)
聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚酯)	C	—	271	130
	S	—	210	74
	A	100	204	63
	T	100	200	71
	V	100	180	57
聚氯乙烯(牌号 Tygon)	C	—	17	490
	S	—	19	460
	A	100	18	370
	T	99	19	400
	V	92	21	450
医用硅橡胶(牌号ファイコン)	C	—	4.6	560
	S	—	5.7	650
	A	100	5	470
	T	100	5.3	510
	V	99	5.7	540

① C——埋植试验开始时未处理;
S——开始试验时经煮沸消毒;
A——在空气中室温下放置;
T——消毒后在 pH=7.4 的缓冲液的封管中于 37℃ 下放置;
V——消毒后在狗的皮下组织中埋植。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 7-5 某些高分子材料在狗皮下埋植 36 月的老化情况

材料	试验方法①	重量残存率(%)	抗拉强度(MPa)	延伸率(%)
聚乙烯醇-丙烯酸甲酯接枝共聚物(PVA-MA)	C	—	3.3	400
	S	—	3.7	460
	A	100	7.1	320
	T	99	6.4	380
	V	100	7.8	350
乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)	C	—	10	1220
	S	—	6	790
	A	100	13	840
	T	100	12	680
	V	100	12	800
聚丁烯基对苯二甲酸酯(Hytrel 4055)	C	—	49	1360
	S	—	33	1370
	A	100	34	890
	T	100	25	870
	V	99	30	860

① 试验方法同表 7-4 用福尔马林消毒。

此外，由于消毒灭菌的需要，须经高压蒸气消毒，环氧乙烷消毒，放射线辐射消毒和其它消毒方法而不影响其性能。[4]

4. 材料的血适应性的研究

动物或人体的血液，在表皮受伤时会自动凝固，实质上是一种自然的保护性反应，这种血凝固现象称为血栓。高分子材料与血液接触时也必然会产生血栓，因此不解决医用高分子的抗血栓问题，就谈不上其应用，尤其是谈不上人工脏器的研究应用问题。抗血栓的研究可通过以下途径：

(1) 物理化学途径形成表面不活泼材料 如果选用憎水性聚

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

合物，固体材料的表面自由能低，则与血液接触时对血液中各成分的相互作用力小，造成血栓的可能性也小，这就是所谓表面不活泼材料，一般说，临界表面张力较小者，抗凝血性优异[5~6]。由于聚氨酯对血清蛋白吸附量大，对血小板粘附小，成为一种优异的抗血栓材料[7]。与上述方法相反的措施是制造具有亲水表面的聚合物，尤其是高含水量的亲水性聚合物，这类聚合物具有与血浆类似的特性，所以对血液适应性优异。现在广泛使用的是聚甲基丙烯酸羟乙酯，聚丙烯酰胺，聚乙烯吡咯酮等。它们的均聚物虽然具有良好的亲水性，但强度较差，一般是通过交联剂或依靠分子间氢键、离子力等的结合，形成具有网状结构的聚合物，能吸水而膨胀，但不会溶解，通常称为水凝胶(Hydron)。通过化学方法或放射线辐照的方法，还可以把 Hydron 接到某些高分子材料的表面，使它既具备抗血栓的表面又保持原来的强度和加工性，可在医学上大量使用(表 7-6)[7]。

表 7-6 表面亲水化的高分子材料的抗血栓性

	血浆蛋白质(μg/cm²)		
	血清蛋白	纤维胶原	γ-球蛋白
聚 氨 酯	0.58	0.92	0.93
聚氨酯-丙烯酰胺表面聚合(交联)①	0.19	0.18	0.29
聚氨酯-丙烯酰胺表面聚合(不交联)①	0.97	0.11	0.09
聚氨酯-甲基丙烯酸羟乙酯表面聚合②	0.38	0.33	0.58

① 化学涂层法； ② 微波放电涂层法。

(2) 化学及生物化学途径制造活性表面 高分子材料表面引入化学性或生物化学性的活性基团，可以积极地阻止血液凝固，如将 1-氨基-8 萘酚-2.4 二磺酸引入聚合物表面，对血小板粘附少，抗血栓性好。高分子材料用骨胶原加以生物化处理，也显示出优异的抗血栓性。高分子材料表面肝素化，制成肝素化的亲水性高分子材料，这样肝素可以持续地释放出来，起到抗凝血作用[8]。日本人丝公司用含有叔胺盐基团的聚酯季胺盐化之后与肝素反应[9]

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

形成离子型结合，此高分子材料有长期的抗血栓性。此种材料用于制人工肾透析膜、血液回路管道、人工肺血液透气膜，人工血管及与血液直接接触的其他器官等。该公司还发表了与上述聚酯同类型的医用软质高分子材料的制造方法[10]。Mumcu 提出另一种通过季胺盐使高分子材料与含有羧基的季胺盐及肝素钠溶液接触而发生离子型结合的表面肝素化反应的方法[11]。如果肝素与高分子化合物通过化学共价键结合，则比离子型结合更牢固，形成了不会脱落的永久性抗血栓材料。日本ゼオン公司将纤维素用高碘酸处理，将断链的纤维素与肝素反应并形成共价键[12]，这一类膜的凝血试验结果列于表7-7。除肝素外，与一些抗凝血剂如血清蛋白或与一些促进血栓溶解的物质如链霉素、生物碱等结合，也能得到优异的抗血栓性材料。

表 7-7 肝素化膜的凝血效果

类别	膜	开始凝血时间 (min)	凝血终止时间 (h)
例 1	肝素化膜	360	10 以上
	未肝素化膜	11	0.266(即 16 min)
例 2	涂肝素化膜	240	10 以上
	不涂肝素的同种膜	8	14

(3) 其它途径　由于正常人血管内壁是带负电荷的，血球也带负电荷，则在高分子材料表面上结合某些非生物性的负电荷物质，如阴离子表面活性剂也是有效的[13]。或者干脆使材料形成十分容易凝血的表面，反倒形成一层与人体器官内壁相似的膜，称为假内膜，如用高分子无纺布上的网状结构[14]或超细高分子微纤维布制成的极薄的膜固定在高分子材料上，这些假内膜材料已在人工血管中广泛采用。此外，在表面上形成了一种特殊的平面六角形蜂窝状的碳化结构，孔深 25 μm，把聚酰胺、聚酰亚胺、硅橡胶、醋酸纤维、嵌段聚氨酯与这种物质混合，制成加工性能好，柔韧性佳，而且抗血栓能力强的医用高分子材料。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第二节 人工脏器用复合材料

一、人工心脏

1. 人工心脏主体

(1) 对材料的要求 在目前疾病死亡率中，心脏病占据首位。对于无法医治的心脏病，心脏的置换是起死回生的有效方法。心脏置换可用他人心脏移植，但较复杂，且他人提供的心脏总十分有限，因此真正挽救心脏病患者，必然会提出人工心脏的移植问题。心脏是血液循环的加压站，人工心脏既需有高的凝血性要求，又由于每天由于十万次之上的往复力作用，需要材料富有弹性，有优良的抗拉强度，与血液，体液长期接触要稳定，不被腐蚀和发生老化。如果人工心脏准备使用十年就必须牢固地经受几亿次往复搏动，并且要维持它的弹性和强度。由于这些苛刻的条件，人工心脏材料尚处于不断的研究试验之中。1982 年美国犹太大学Deveries医生为病人 Clark 植入世界第一个永久性的人工心脏，病人存活了 120 天[15]。

(2) 人工心脏的类型 现在的人工心脏分胎型和袋型两种。所谓胎型是指外壳内还有一层胎膜，由胎膜的一侧鼓入空气，挤压另一侧血液，空气鼓入的频率就是血液搏动的频率，也就相当于一般生物体心脏搏动的频率。袋式人工心脏是指用高分子合成材料制成一个袋状的套与血液相连。

(3) 人工心脏用材料 1957 年 Cleveland 医疗研究所研制出第一个人工心脏，它是用聚氯乙烯塑料溶胶在中空的模子中加工而制成，瓣膜也用聚氯乙烯。当时 Kolff 把它植入狗的胸膜，存活 90 min。1958 年使用聚酯聚氨酯，1960 年使用硅橡胶，但是抗血栓性和强度均不能满足要求。用硅橡胶经网格化处理，造成一个纤维林立的表面使组织细胞浸润，造成假内膜来防止凝血，或表面平滑化或用充填剂改良提高它的抗血栓性[16]，这些方法至今还在继续使用。硅橡胶有 Dow Corning 公司生产软、中、硬三种级

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

别[17]，硬、中二级分别由聚二甲基硅氧烷和少量甲基乙烯基硅氧烷共聚而成，软级除上述组分外尚有少量的苯基甲基硅氧烷。1970 年左右 Nose 利用牛心膜以天然橡胶进行增强，制作了人工心脏材料[18]，但强度仍感不足。后来他把 Hexsyn 用于胎膜人工心脏。Hexsyn 是 Good Year 公司的产品，它是用溶液聚合的 EPPM 型橡胶，主链是戊烯和甲基戊二烯共聚结构，用硫磺硫化，模压成型，抗拉强度 12 MPa，断裂伸长率 45%[19]。其配方是聚合物 100，碳黑 50，氧化锌 2.0，硬脂酸 2.0，促进剂 TMTD1.0，促进剂 M 0.5，硫磺 2.0。Nose 先在橡胶表面形成结构化表面，再在其上附上一层明胶，最后用戊二醛固定，形成生物化的表面层，用这个方法制成全人工心脏或左心房辅泵，在没有使用抗凝剂的情况下，在牛中植入长达十个半月。

另一方面 1967 年 Boretos 等开发了嵌段聚醚聚氨酯，其结构如下：

其弹性和抗血栓性优于过去各种材料。目前商品牌号有 Avcothane51[20]（Avco 公司生产）。它是由 90% 聚醚聚氨酯与 10% 聚二甲基硅氧烷共聚物溶于四氢呋喃和二氧六环(2:1)中，浸渍成型加工而成，抗拉强度 43.7 MPa，断裂伸长率 58%，犹太大学的 Jarrik-3 型人工心泵就是用这种材料作心泵隔膜，其主要缺点是加工成型周期长，粘性差，表面难于植绒。Biomer[17]（Ethicon 公司产品）已有十多年的使用历史，它是一种多嵌段聚醚型象聚氨酯弹性体，软段是聚四亚甲基醚，硬段由 MDI 和乙二胺组成，其产品以二甲基甲酰胺溶液的形式提供。其制成的血泵曲挠次数已超过 320 $\times 10^6$ 次，生物相容性和血液相容性好，耐水解，易于植绒，是一种比较理想的人工心脏材料。1982 年美国犹太大学给病人植入的

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

Jarrik-7型人工心脏的心泵隔膜是由Biomer制造，其缺点是能渗透水汽，耐磨性稍差，难于制造形状复杂的制品。此后又发展了用水作扩链剂的压延型 Biomer[21]。Pillethane 2263[22](Upzohn 公司产品)是一种以辛酸锡为催化剂制备的聚醚型聚氨酯，最终产品的含锡量在 40 ppm 以下。采用注模加工或压延加工，抗拉强度 42.3～47.5 MPa，断裂伸长率 430～550%，主要缺点是耐疲劳性差。Tecothane B(Thermo Electre 公司产品)是双组份交联型聚酯聚氨酯，交联剂是三羟甲基丙烷，催化剂是三乙二胺，抗拉强度 17.6 MPa，伸长率 600%，可模压和注模成型[17]，缺点是耐水解性差，长期曲挠使用尚有限制。Tecoflex HR[17](Thermo Electron 公司产品)，是由脂肪族聚醚、丁二醇、二异氰酸酯经二月桂酸二辛锡催化反应而得，用直接浇注或浸渍法加工成各种形状。抗拉强度 34.5 MPa，伸长率 900%，它有较好的耐水解性和耐曲挠性，易于植绒，缺点是不能用蒸汽消毒，不甚耐磨。

此外研制中的人工心脏抗拉薄膜是用聚氨酯；Cleveland Clinic 的人工心脏用乙烯橡胶。人工心脏外壳可用各种材料制成，Jarrik 设计的医用聚氨酯外壳以注塑溶液形成包层，Thermo Electron 公司用钛合金切削外壳，Cleveland Clinic 的人工心脏用环氧树脂注塑而成[23]。

综上所述，由于人工心脏用的高分子材料，除了机械物理性能和血液相容性外，还必须考虑到制备的难易程度和加工成型的可能性，因此某些理想材料也只是部分或大部分满足要求，只能选择相对适应的高分子材料，或在某些情况下由几种不同的材料复合。

2. 心脏瓣膜[19]

(1) 支持材料　用钨铬合金或钛等金属材料的支持框，用涤纶或聚四氟乙烯织成的布覆盖起来。

(2) 底部轮圈材料　在金属圈外面包上一层薄薄的涤纶或聚四氟乙烯覆盖层，而在金属圈与覆盖层之间衬上一层用硅橡胶制成的海绵，使其具有一定的弹性。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(3) 活门材料 所用的高分子材料有聚四氟乙烯、聚乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯、聚甲醛和硅橡胶等。硅橡胶制的活门用得较多，加入涤纶和聚四氟乙烯的网状编织物以增加强度。为改进人工瓣膜的抗血栓性，用其他动物瓣膜与覆盖聚四氟乙烯网状织物的金属轮圈配合组成，先把动物瓣膜的可溶性蛋白洗去，用过卤酸钠氧化，然后用戊二醛处理，使之进行交联反应，动物组织中骨胶原的抗原性基团便失去作用，可防止排异反应。

二、人工肾

1. 人工肾的作用[24]

所谓人工肾就是利用透析、过滤和吸附的原理，用合成高分子材料制成承担透析和过滤作用的膜，并通过一整套装置完成人体肾脏的过滤，排泄等功能(图 7-1)。

图 7-1 人工肾

1—自动脉来；2—进静脉；3—排泄；4—透析液；5—水、肌酐、尿素；6—电解质

2. 人工肾的类型

(1) 透析型人工肾 把各种类型的高分子透析膜装入容器中组成不同类型的人工肾，它可分为平板型、螺旋管型和空心丝型三种：

1) 平板型也称契尔型，由几块聚丙烯或其他高分子板制成支承板，板内刻有细沟，在板间放几张半透膜，血液在半透膜间流动，板与板之间充满渗透液，通过半透膜进行过滤。

2) 螺旋管型又称盘卷型和考尔夫(Kolff) 型，由高分子材料制成细管状透析膜，卷成螺旋状，装在圆筒内而成。

3) 空心丝型是用高分子材料制成的极细的空心毛细管(即空心丝膜)，把它们几千根甚至上万根地束集在一个圆筒形容器中，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

血液在空心丝中心流动，透析液在空心丝膜外侧流动，通过膜壁进行渗析。此种人工肾透析面积大，但由于聚集状态紧密，因此应力集中易破裂，因此除材料外，安装方法的研究也成为重要的问题。

(2) 过滤型人工肾　透析型人工肾除去血液中的废物是以血液和透析液的彼此渗透为基础的，对代谢产物中尿素、肌酐和尿酸等小分子杂质有较高的清除率，但对中等相对分子质量（1000～5000之间）去除率不高。从这点出发，人们研制了靠液体静压力差作为推动力，使血液中的水和要清除的代谢物通过而除去的过滤膜。

(3) 吸附型人工肾　一般慢性肾功能衰竭的患者，用透析型人工肾进行血液透析处理，每周要三次，每次要几h，随着透析次数的增加和为了提高透析器的效率，透析膜的面积要增大，这样会使血液和异物接触机会大，从而引起人体反应。虽然用血液过滤法能够提高血液处理的效率，但为了进一步缩短血液解毒处理时间，使装置更加简单化，利用吸附剂把血液中代谢废物除去的方法，对于血液急性中毒的解救尤为有效。这种血液直接流经吸附层而解毒的处理方法叫血液的灌流处理，此类人工肾称为吸附型人工肾。

3. 对材料的要求

处理血液的透析器是人工肾的主要部件，而透析器中的透析膜是其中的关键，它必须具有相当的强度和对血液的稳定性，能制成极薄的片状或极细的丝状，以增加与血液的接触面积，能随制造工艺的不同控制膜孔的大小，以满足血液透析或过滤处理的需要。

对于吸附型人工肾，吸附剂应有吸附解毒性，又能于血液很好相适应。

4. 人工肾的材料

(1) 渗透过滤膜

1) 铜氨法再生的纤维素膜　现在世界上使用的纤维素系的

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

平膜和契尔膜几乎全部是联邦德国的ENKA的Cuprophan(又叫铜珞玢)，它的外形可分平状、管状的和中空丝状三种，用铜氨法再生比用粘胶丝法解聚少，可制成薄的膜，这对作渗透膜是十分有利的，但是铜珞玢有缺点，从人工肾需要的实际出发，以下几方面的作为研制新的合成高分子材料膜的方向：(a) 铜珞玢膜对中等分子量的毒物去除率不够高，希望有对中等分子量物质去除率比它高2～3倍；对小分子毒物去除率是它的2倍的膜。在血液中应除去的毒物，小分子量是指水，尿素(相对分子质量60)、肌酐(相对分子质量113)、尿酸(相对分子质量168)等。中等分子量是指相对分子质量在1000～5000左右，如维生素B_{12}(相对分子质量1355)、菊粉(分子量5200)等；(b) 超过滤性能是铜珞玢的1.5倍，不必过大；(c) 吸水状态时破裂强度高，而且延伸率小，尺寸稳定；(d) 稳定性、耐热性较好且加工容易，可以用加热或以γ射线辐照灭菌消毒。

2) 醋酸纤维法再生纤维素膜　使用中空纤维作血液透析器最先开发成功的是美国的Cordis Dow公司，它的透析膜是醋酸纤维中加入相溶性优良的增塑剂(如砜茂烷)熔融纺丝后，用碱水解，制成再生纤维素空心丝膜。在脱醋酸的工序中，增塑剂被溶解出，使膜有微孔，所以有透析性。但这种制法可能因为醋酸纤维素的结晶度小而影响机械强度，因此可加入与醋酸纤维素相溶性不好的增塑剂(如聚醚)，再进行熔融纺丝，则膜中非结晶部分有增塑剂存在，用碱水解时这部分增塑剂被水解，其结果也具有微孔，而且制得的空心丝膜强度大、透析性好。表7-8列出了使用两种不同的相溶性的增塑剂对它的透过性能的影响比较。

由湿法制得的醋酸纤维素再生膜与Cordis Dow公司的产品相比，中等分子量的过滤性，超过滤性和机械强度好，这主要是纺丝方法的影响，醋酸纤维素在再生时剧裂解聚，不能得到好的中空纤维膜[25]。在中空纤维型血液透析的圆筒中，纤维平行地排列，二端用聚氨酯或硅橡胶束结。

3) 聚甲基丙烯酸甲酯膜(PMMA)　用纯的甲基丙烯酸甲酯

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 7-8 醋酸纤维法再生纤维素膜的渗透性与增塑剂的关系

透过物质的性质	不同增塑剂的渗透性	
	砜茂烷	聚醚
尿素(cm/min)	23×10^{-2}	2.4×10^{-2}
肌酐(cm/min)	1.6×10^{-2}	1.9×10^{-2}
维生素 B_{12}(cm/min)	1.0×10^{-3}	1.8×10^{-3}
超过滤速度(cm/min/100Pa)	1.7×10^{-4}	2.3×10^{-4}

进行聚合，可以制得具有优异透析性能和机械强度的膜。日本東レ公司的制法[26]是把甲基丙烯酸甲酯聚合成等同立规或间同立构型的异构体，混溶在二甲基亚砜的溶剂中，通过一个空心纺丝喷头进行纺丝，它对中等分子量具有很好的透析性能[27]。其与Cuprophan®的比较见图 7-2。

图 7-2 透析溶质分子量和透析器的清除率的关系(水溶液)

1—尿素；2—肌酐；3—维生素 B_{12}；4—菊粉

膜面积：○—M-1(0.61 m²)

M-1 聚甲基丙烯酸甲酯中空纤维型；

△—Kiil(0.72 m²)

Kiil 平板型 Cuprophan® PT 150；

•—CDAK-M4(1.3 m²)

CDAK-M4 醋酸纤维素(醋酸纤维素加水解的中空纤维)；

$\bar{Q}_B=200$ ml/min； $\bar{\delta}_0=500$ ml。

膜压：1.33×10^4Pa

4) 乙烯-乙烯醇膜 (EVA) 太田和夫用其作中空丝型透析器进行体外和短期临床试验[28,29]，小便渗透率及中等分子量除去

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

能力分别为 18 ml/min/10^4Pa 和 53 ml/min。比同一面积的 Cuprophan 中空透析器高得多。对尿素、肌酐的清除率为 139 ml/min 和 119 ml/min。临床使用没有副作用，是净化血液的有用的透析膜。Kuraray Co Ltd 公司用含乙烯 33% 摩尔分子的乙烯-乙烯醇共聚的颗粒，溶解在二甲基亚砜中成膜，其成膜温度 3°C，膜的孔隙大于 2 μm。

5) 聚丙烯腈(PAN)膜[25] 聚丙烯腈的主链内聚力大，制成的多孔膜在吸水状态下强度降低不大。市场上出售的 PAN 膜的多层螺尔透析器是法国 Rhône-poulenc 公司的产品，它的膜是 10% 甲基丙烯酸磺酸钠与丙烯腈的共聚物，甲基丙烯酸磺酸钠使膜的亲水性和血液适应性得到改善。超过滤速度和中等分子量溶质的透过性和强度比 Cuprophan® 大。

6) 聚醚碳酸酯膜[31] 其结构为

亲水性的聚醚部分能使溶质透过，疏水性高的双酚 A 的碳酸酯部分使膜的强度提高，已开始了临床应用，由于其具有热熔的特点，组合容易，可使透析器小型化，轻量化。

7) 聚砜膜 对中等分子量溶质的透过性好，高温时主链稳定。当水分子进入时，主链也很稳定，因此吸水时强度大，但与血液接触面不光滑，对血球容易损伤，而且除去的水份过多。

人工透析用半透膜的性能列于表 7-9。

(2) 吸附剂 1970 年 Chang 等经长期努力，用椰子壳制成的活性炭外面用硝化纤维素-白朊双重覆盖的吸附剂，用于慢性肾功能衰竭者[32]。所用的硝化纤维素能防止活性炭游离，而白朊则在硝酸纤维的表面，使之与血液有很好的适应性。当然吸附设备还必须与超过滤法或透析法一起使用。表 7-10 列出了目前正在应用的活性炭及其覆盖材料。以甲基丙烯酸羟乙酯和聚丙烯酰胺相

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 7-9　人工肾透析用半透膜的性能

材料		铜氨纤	铜氨纤	乙酸纤维素	乙酸纤维素	聚丙烯腈	聚丙烯腈	聚砜聚硫橡胶
牌号		150 PM	B_2AH①	—	CA-1	RP-AN 69	—	PMD
国别		联邦德国	联邦德国	美国	美国	法国	美国	美国
公司		ENKA	ENKA	Cordis-Dow	Celanese	Phōne-Poulenc	American Membrane	Amicon
形状	外形	平板型	空心丝型	空心丝型	平板型	平板型	平板型	空心丝型
	膜厚(μm)	12.3(干)	16.4(干)	35(干)	34(湿)	31(湿)	20.6 湿	58(干)
	内径(μm)	—	203 (干)	206 (干)	—	—	—	215 (干)
性能	尿素透过性 cm/s	8.64×10^{-4}	8.13×10^{-4}	6.67×10^{-4}	1.28×10^{-4}	13.2×10^{-4}	17.7×10^{-4}	8.21×10^{-4}
	B_{12} 透过性 cm/s	0.47×10^{-4}	0.525×10^{-4}	0.556×10^{-4}	1.79×10^{-4}	2.35×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.46×10^{-4}
	超滤透水性 cm/s·MPa	3.26×10^{-4}	5.0×10^{-3}	2.58×10^{-4}	22.2×10^{-4}	6.41×10^{-3}	$7.[illegible]\times10^{-4}$	45.3×10^{-4}

① ENKA 公司最近生产另一种高效空心丝膜，厚 [illegible] μm，内径 [illegible] μm 与 B_2AH 相比，V_{B12} 的透过率提高 [illegible] 倍。

http://www.talktpe.com/
橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体论坛

比较，由于后者单体的毒性较大，因此前者应用广泛。

用活性炭作吸附剂，防止活性炭微粒的游离是关键问题，用高分子材料包覆制造所谓微胶囊的结构，如活性炭本身制成球状颗

表 7-10 直接灌流用的活性炭和覆盖材料

活性炭种类	覆盖材料	试验对象
椰壳，粒状	硝化纤维素-白朊①	人
椰壳，粒状	聚甲基丙烯酸羟乙酯	动物，有碳粉游离
椰壳，粒状	聚甲基丙烯酸羟乙酯	人(肝脏不全)
石油树脂造粒	聚甲基丙烯酸羟乙酯②	人
椰壳，微粉		动物
椰壳，粒状		动物
石油树脂造粒	硝化纤维素	人
椰壳，粒状	再生纤维素(以醋酸纤维加水分离)	动物
—	聚丙烯酰胺水凝胶	人
石油树脂造粒	硝化纤维素-白朊	人
石油树脂造粒	硝化纤维素-白朊	人
微粒	羟基乙基纤维素	纤维状(在玻璃管内)
石油树脂造粒	含有肝素的亲水聚合物	动物
椰壳，粒状	硝化纤维素戊二醛-交联牛白朊	人
椰壳，粒状	聚甲基丙烯酸羟乙酯	动物

① 取 0.8 g 硝化纤维素在 415 ml 的乙醚与 25 ml 的甲醇中溶解，再把 400 g 椰子壳制成的活性炭加入后摇匀，移入蒸发器，放入干燥箱内，在 50℃ 除去乙醚，然后用水仔细洗净放入高压罐，以 121℃ 30 min 消毒。在 1 g 中加入 100 ml 的人体白朊溶液处理，即可用于临床。

② 以石油树脂制得的颗粒状活性炭（$\phi=0.99$ mm）750 g 用注射蒸馏水洗净，放入浓度为 0.1% 的精制的聚甲基丙烯酸羟乙酯的 95% 甲醇溶液 1 kg 中，浸渍 10 min，过滤，将滤去溶液的活性炭在 80℃ 经 20 h 干燥、洗净，再重复浸渍干燥一次。然后把它放在高压消毒罐中，以 121℃ 30 min 的消毒杀菌处理，即可临床使用。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

粒则效果更好[33]。用椰子壳制的碎活性炭粒用醋酸纤维素覆盖后，再用碱水解，使纤维素在炭粒上再生，将这种覆盖层与原始的活性炭和不经水解处理的覆盖层相比较(图 7-3) 可以看出，不经水解处理的覆盖层吸附肌酐的效果是差的，经水解后效果接近活性炭，但没有碳粉游离。

图 7-3 覆盖层处理前后的活性炭的吸附变化

1—不经水解处理；2—经过水解处理；3—原始的

用多孔性的有机高分子制成的球形活性炭，再用一般的覆盖层涂覆，具有安全而优异的吸附性能[34]。如把聚乙烯醇 5 g、羟甲基纤维素 1.7 g、氯化钠 56 g，加入 1.5 ml 蒸馏水溶解，溶解后再加入 200 g 苯乙烯、145.5 g 二乙烯苯、230 g 丁醇、1.5 g 过氧化苯甲酰溶液，在加入上述溶液过程中，须不断进行搅拌，然后在 50°C 搅拌反应 6 h，得到苯乙烯和二乙烯苯的共聚物，其假密度为 0.39 g/cm³，把这个共聚物 40 g 放在发烟硫酸 500 g 中，在 110°C 进行 6 h 的磺化反应，以后把它洗净，干燥，再在 N_2 的保护下以 300°C/h 的速度升到 1000°C，即熔烧成强度较好的球状碳。实际上是苯乙烯与二乙烯苯共聚物为骨架的碳化物。它的假密度为 0.55 g/cm³，平均孔径为 $50\times10^{-10}\sim200\times10^{-10}$ m 的活性炭在每克中占 0.6 ml，随后再进行活化操作，把这种碳粒在水蒸汽的汽雾中 (800°C) 处理 2 h 得到比表面积为 1100 m²/g 的球状活性炭。与一般活性碳比较，它对尿酸和肌酐的吸附能力要高得多。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

把活性碳在PVA溶液中除尘，分散，加缩合材料，由凝聚物微胶囊化，这样制得的微胶囊水洗，在高压灭菌器中，经过115℃ 40 min消毒，可供实验使用。另一部分在消毒后，用肝素溶液浸渍，试验肝素添加的影响。结果表明：PVA覆盖对活性炭的吸附速度稍稍减少，肝素对其几乎没有影响(图7-4)，肝素化对血液凝固阻止能力和血小板减小也几乎没有差别，因此用PVA作为活性炭微胶囊材料是优良的[35]。此外，血液净化时，PVA中空丝膜对葡聚糖的透过率(相对分子质量1万、4万、11万、25万、50万、200万)均为100%，而EVA中空丝膜分别为75%、33%、14%、9%、6%、1%等。

三、人工肺

1. 对材料的要求

现在人工肺归纳起来可分为三大类：第一类人工心肺装置主要在胸膜手术时应用。第二类辅助人工泵，主要用于肺功能不全的患者，第三类完全人工肺，装入体内使用。人工肺要达到肺的功

(a) 亚甲蓝被PVC-AC的吸收　　(b) BSP被PVC-AC的吸收

图7-4 添加肝素的影响

1—肝素(−)；2—肝素(+)；3—胶囊(−)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

能，首先要在血液中加入氧，其次要相应的排出 CO_2。目前主要型式是膜型，对膜的要求是：(1)对氧和二氧化碳的透过系数大；(2)与血液接触时不致引起血液的损伤；(3)机械强度大，不易破损；(4)能经受消毒处理。

2. 膜型人工肺的材料[36]

膜型人工肺从1955年开始试制，曾采用过赛璐玢、聚乙烯、醋酸纤维素、聚四氟乙烯等，但对气体的透过性不够。1960年以来，主要用硅橡胶（聚二甲基硅氧烷），其气体透过性高，而且 O_2 与 CO_2 的透过性比为1:5，对血液适应性相对也较好。为了弥补强度不足，加入重量20～40%二氧化硅细粉的硫化的硅橡胶(SSR)，但加入填料后血液适应性差，因此采用与不加填料的硅橡胶(FFSR)复合。此后也有用聚酯，尼龙织物或无纺布与FFSR复合的膜。Dow Corning 公司的牌号 Silastic 是平膜和空心丝膜，富士公司的牌号 Phycon 是增强的平膜。目前使用最多的 Kolobow 型肺用的是聚酯网增强的 FFSR 与 SSR 的复合膜。其他聚二甲基硅氧烷和聚碳酸酯或聚苯乙烯嵌段共聚物和聚烷基砜(PAS)膜也正在研究中，它对气体的透过性虽不及 SR，但强度、加工性、血液适应性好。聚烷基砜是由 α 烯烃在亚硫酸中聚合而得的价格低廉的热塑性塑料，具有优良的溶解性、气体透过性，可做成平膜或中空纤维。由于分子内存在大的侧链，主链间的间隔较大，当侧链在 C_{16} 左右，气体透过性向上，当为 C_{18} 时由于高结晶化，强度向上，气体透过性降低。单独使用时易伸长，机械性能差，因此常在

表 7-11 聚烷基砜的气体透过性

	气体透过性①	
	O_2	CO_2
聚烷基砜 C_{16}	6.9	30
聚烷基砜 C_{16}-C_{18}(1:1)	8.5	30.8
硅橡胶	53	236
MEM 213	13.8	86.2
聚四氟乙烯	0.54	1.5

① (ml·cm 厚/cm²·s·MPa)×10⁻⁶。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 7-12　用聚4甲基戊烯-1 制成的膜的透过性

原材料混合比 wt	成型速度	中空纤维				平膜	
		平均内径 (μm)	平均厚度 (μm)	$\left(\frac{ml(STP)cm}{cm^2\cdot sMPa}\right)\times10^6$		$\frac{ml(STP)cm}{cm^2\cdot sMPa}\times10^6$	
				O_2	CO_2	O_2	CO_2
聚4甲基戊烯-1	280	240	20	2.5	7.1	2.8	7.2
聚4甲基戊烯-1	280	45	9	2.5	6.1	2.8	7.2
聚4甲基戊烯-1	280	30	7.5	1.8	4.0	2.8	7.2
聚丁烯油：聚4甲基戊烯-1							
1:1	230	300	50	8.5	22.3	6.9	20.8
2:1	210	300	75	22.3	75.4	8.5	25.4
聚丁烯油:硅油:聚4甲基戊烯-1							
0.5:0.5:1	235	400	62	16.9	46.2	12.3	36.2
0.5:0.5:1	235	120	28	13.8	40	12.3	36.2
0.5:0.5:1	235	60	20	12.3	37.7	12.3	36.2
硅油:聚4甲基戊烯-1							
1:1	250	190	40	30.8	100	11.5	27.7
1:1	250	65	10	12.3	29.2	11.5	27.7
硅油溶胀性的硅橡胶							
1:9	250	310	40	33.8	164.6	27.7	119.2
1:9	250	225	28	42.3	162.3	27.7	119.2
1:9	250	127	20	37.7	144.6	27.7	119.2

http://www.talktpe.com/

橡塑与弹性体论坛：talktpe, talk=谈论, t=定冠词, 无实际含义, p=polymer聚合物（橡塑指代）, e=elastomer弹性体, 意即谈论橡塑与弹性体

多孔质膜上涂布（表7-11）。对于透过性低的膜可在聚合物上分散气体透过性好的液体。如把聚丁烯油或硅油0.2～0.3μm粒子分散在聚4甲基戊烯中制成中空纤维（表7-12）。在膜的表面没有添加油，没有混合血液的危险。

多孔膜最早商品化的是聚四氟乙烯，气体交换能力高，临床上使用的孔径为0.5μm或稍大。由于通过孔的气化物损失大，因此时间一长，气体交换能力减少。为了解决这一问题，可使用0.1μm聚丙烯膜(MPP)。现在TMO型肺大多用这种膜，用MPP中空丝制成的人工肺是由日本新开发的[37]，它是由膜经冷拉伸多孔质化而制得。沿拉伸方向有狭长的孔。均质膜和多孔质膜可做成复合膜。多孔质膜作为支持体，与血液接触的一侧用FFSR或PAN，使气体透过性和血液的亲和性好。MPP膜与SR或PAS膜的复合膜正在研究中。

各种合成聚合物的O_2、CO_2气体透过量和透过性比列于表7-13。

表7-13 各种合成聚合物的O_2、CO_2气体透过量和透过性比①

聚合物	O_2透过量	CO_2气体透过量	透过性比
聚氯乙烯	16	13	0.8
聚酯	176	304	1.7
醋酸纤维素	1705	8680	5.1
	3500	15965	4.5
聚乙烯	3200	5880	2.4
	8800	27000	3.0
聚丙烯	2900	9905	3.4
聚苯乙烯	4850	23790	4.9
聚四氟乙烯	17600	48000	2.7
乙基纤维素	25600	104000	4.0
硅橡胶	1568000	8040000	5.0

① 以膜厚25μm换算25℃ $cm^3/m^2Pa\cdot24h\times10^{-5}$。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

四、人工肝及其他人工脏器

肝脏是人体内的一个加工厂和仓库，具有贮藏糖原，合成蛋白质，解毒等多种功能，而完全具备这样复杂功能的人工肝脏还在研究中，目前使用的人工肝脏在某些方面近似人工肾脏，它也采用涂有高分子材料的活性碳和高分子材料制成透析膜，用血液的直接灌流和透析法对肝昏迷患者进行急救解毒。最早使用的是以纤维素制成透析膜，利用动物肝脏的冻结干燥粉末，对肝代谢障碍患者的血液进行透析。以吸附解毒和透析解毒相结合的人工肝脏装置系统所采用的透析膜是用聚丙烯腈等高分子材料制成，所用的活性碳，有的以蛋白进行表面涂覆，有的则以新型的多孔性的聚苯乙烯离子交换树脂来取代活性炭。此外，通过醋酸纤维素空心纤维与聚丙烯腈空心纤维相结合，制成了可用来治疗腹水的装置[38]，经醋酸纤维空心纤维除去癌细胞和细菌，经聚丙烯腈空心纤维浓缩蛋白质再回到病人的静脉内。

其他人工脏器，如人工气管可用改性的聚乙烯制成，还用狗的心膜作覆盖层[39]；用聚乙烯、聚四氟乙烯编织的管，或用氟树脂膜卷成管状，再以聚四氟乙烯或涤纶增强成的人工食道；用亲水性的聚甲基丙烯酸羟乙酯水凝胶以涤纶纤维编成的网状物增强做成人工尿管等等。

第三节　齿科用的复合材料

一、引言[40~42]

齿科治疗与一般疾病治疗不同，除了重视药物治疗外，为了修补和恢复齿部的某些功能，还必须特别重视治疗材料的选择和应用。从齿科医疗立场出发，根据使用目的大致可分为：(1) 齿冠修复材料；(2) 粘合材料；(3) 人工齿冠材料；(4) 人工齿材料；(5) 义齿床材料；(6) 印模材料；(7) 托架；(8) 其他材料。本节将从龋齿填补，修牙镶补及骨内埋植等方面加以叙述。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

二、龋齿填补

1. 龋齿填补用树脂

充填于龋齿空洞部分所采用的高分子复合材料必须在填补之后在常温下几分钟内硬化，补好空洞，抑制龋斑，保护牙组织的正常生理功能。最早应用的是 PMMA，重点是研究常温引发固化系统。1941 年德国的 Schnebel 在颗粒状聚甲基丙烯酸树脂中，加入过氧化苯甲酰，在甲基丙烯酸甲酯单体中溶入叔胺类物质，将单体和树脂调成树脂膏糊，但叔胺在空气中会氧化变色。1948 年 Hagger 用亚磺酸、亚磺酸盐作常温聚合的引发剂，所得的聚合物无色透明不变色，可制成与人齿相适应的色调。但对人齿的粘合力减弱。1962 年增原、小嶋等用三丁基硼作常温聚合引发剂，改进了上述缺点，在此基础上联邦德国 Kulzer 公司用丙二酰脲酯类与 Cu^+、Cl^- 系统的引发剂并用，固化速度快、操作方便，但粘合性稍有下降。Colgate-Palmolive 公司提出用硫脲类来代替常用的芳香叔胺类的新的氧化还原体系，以改进树脂受紫外光照之后变色[43]，其实例如下，双酚 A 和甲基丙烯酸缩水甘油酯反应产物 71 份，聚二甲基丙烯酸乙二醇酯 29 份，8-甲基丙烯酸羟丙酯-三甲氧基硅烷 5 份，烯丙基硫脲 1.05 份，再加 5.5 份非结晶的二氧化硅粉末混成膏糊，取出此膏糊 0.8 份，加入 0.04 份过氧化异丙苯调匀，注入印模 3 min 固化，紫外光照射 55 h 不变颜色。L.D Caulk 公司出售的填补用树脂是用苯偶姻甲醚之类的紫外光敏剂，用紫外光照射 30～60 min 内即可固化，但紫外光照射要引起过敏，对厚度 1.5 mm 以上固化情况不良。

2. 树脂的增强与复合

为改进 PMMA 树脂表面硬度差、耐磨性不佳等缺点，可在 PMMA 单体中加入百分之几的二甲基丙烯酸乙二醇酯作为交联剂，配一个可共聚的单体，而在 PMMA 树脂颗粒中加入玻璃粉，玻璃纤维短丝组成复合材料，但它不能解决耐磨、耐水问题。1962年 Bowen 用双酚 A 和甲基丙烯酸缩水甘油酯的复合物（Bis-GMA）为基础材料，在其中再配合三缩乙二醇酯，加入 70～75（重量%）

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的石英粉等制成填补用复合材料，用过氧化物和叔胺类氧化还原体系，常温下 3～5 min 即可固化，其表面硬度、耐压强度、耐磨损性能都有所提高，固化时收缩小，固化物热膨胀系数小，其性能列于表7-14。这种材料在临床使用时易呈脆性，与齿组织粘结性差，在填补后 6～12 月有齿髓炎发生。Lee Henry L 合成了一种新的填补用混合树脂[44]认为效果较好，其制法如下：将甲基丙烯酸羟乙酯加到环己烷、邻苯二甲酸酐中，制得 I 式结构的产物；

(I)

然后将 I 与甲基丙烯酸缩水甘油酯用三乙基膦催化而制得 II 式结构的产物

(II)

表 7-14 填补用树脂与人齿组织的机械性能

项目	齿组织	PMAA	填补用混合树脂（含玻璃粉填料）
（表面强度Knoop HON）	珐琅质 300	最小 16	40
	象牙质 65	最大 18	80
抗压强度(MPa)	250～300	最小 35	120
		最大 100	300
抗拉强度(MPa)	最小 10	最小 27	23
	最大 52.5	最大 36	35
热膨胀系数($C^{-1}\times10^{-6}$)	11	最小 80	25
		最大 85	34
固化时收缩(%)	—	最小 6.0	0.4
		最大 8.0	2.7

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

取II 100份加入阻聚剂0.12份，紫外线吸收剂90.56份混合制成树脂，然后将硅烷处理过的二氧化硅和BPO混合，加入到树脂中去（与树脂的重量比为4:1）。把上述混合物100份与60份Bis-GMA、20份二甲基丙烯酸三缩乙二醇酯、20份聚二甲基丙烯酸乙二醇酯，低温引发剂及一定的填料混合，即成为一种新型填补用树脂。目前要提高这一类树脂对龋齿的封闭性能。

三、假牙与人工牙根

假牙必须具有较好的机械强度和耐磨性。1965年开始引入多官能的甲基丙烯酸酯单体，以形成高度交联的热固性树脂。1970年热田等用60%二甲基丙烯酸双酚A酯（BPDMA）与40%二甲基丙烯酸三缩乙二醇酯配成共聚单体，与颗粒状PMMA配合制成聚合物，是一种硬度、抗压强度、耐磨性都较满意的假牙材料。商品牌号为Thermo-jel的假牙材料是用75%甲基丙烯酸二缩乙二醇酯和25%二甲基丙烯酸双酚A组成共聚单体，与PMMA配合制成，商品牌号为Diamon D的假牙材料（Amco公司产品）是用50%二甲基丙烯酸乙二醇酯，50%甲基丙烯酸甲酯组成的共聚单体与PMMA配成的，其中还加入部分无机填料以增加耐磨性（表7-15）。主要存在的问题是脆性，而且高交联度聚合物与颗粒状聚合物以及周围混合部分有微观分离状态，形成三个相，造成聚合物色光呆板不美观。

表7-15 假牙用树脂的物理机械性能（加热聚合后）

性能	一般假牙树脂（PMMA）	硬质假牙树脂（高度交联聚合物）	超硬型假牙树脂（加入填料的交联聚合物）
表面硬度	16～18	18～25	25～28
抗压强度(MPa)	110	120	350～400
磨损减少量	7.2	2.4	0.5
抗冲强度(J/cm²)	0.5	0.45	0.45
吸水量(Mg/cm²)	合计1.74%	合计2.0%	合计1.7%

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

1975年今井等用聚砜作为人工齿根已在临床应用，它的特点是冲击强度高于PMMA类树脂2～3倍。用表面发泡材料进行齿槽骨内的种植，观察发现，生物组织向细孔侵入，材料与组织适应性好。1978年Y. S. Kuo在聚砜中加入等量的磷酸钙，磷灰石，氢氧化钙，钨，葡萄糖，半乳糖等组成复合材料制成人工牙根，在鼠、兔、狗三类动物中进行种植试验，也得出了与生物体组织有良好适应性。

四、腐蚀预防材料

1. 氟化物配合的腐蚀材料

氟元素能强化齿质的无机质，因而赋予腐蚀的抵抗性。下面介绍磨光材料和汞齐合金。

(1) 磨光材料　在用汞齐合金修复前，先在窝洞内涂布溶解珐玛树脂的乳洞磨光剂，能使汞齐修复的边缘封锁性提高，在这种空洞磨光剂中配合氟化物，如1 ml珐玛树脂的磨光剂中加入50 mg的氟化钠。此外有东洋制药公司的膏状氟磨光剂，氟元素向齿质中沉积附着，有象牙细管的封锁效果、抑制象牙质的知觉过敏症状和强化齿质等作用，由于此膏料的粘贴要维持数小时不动，因而齿牙表面与膏料的粘着性是需解决的问题。

(2) 汞齐　在臼齿修复材料中，汞齐是最好的一种，但发生二次腐蚀率高，在汞剂削片中加入0.5 g氟化锡，材料性能不下降，但有抑制二次腐蚀的效果[45]。矢田化学工业公司的商品牌号为Yeta alloy F，加入0.5%氟化锡与不添加的相比，抗拉强度提高，其压缩破坏能比未添加增大35%，因此窝洞狭小部分破折小，这是抑制二次腐蚀的重要原因[46]。

2. 小窝裂沟封锁材料

(1) Bis-GMA系　基材的主要成分是Bis-GMA，为了降低粘度和提高交联效果，配合各种甲基丙烯酸系或二甲基丙烯酸的单体。最早开发的是美国L. D. Caulk公司，聚合引发剂为BPO和叔胺，紫外光或可见光。由于填补小窝裂沟，必须流经微小的凹凸面，因此不能用大量的填料。为了提高硬化后的力学性质，可加

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

入少量的微细填料，但要能以注射为宜。

(2) MMA-TBB 体系　持田制药的 Enamite 是唯一的制品，原料的主要成分是 MMA，引发剂为 TBB，常温聚合。

五、新型齿科复合材料

1. 高性能高分子齿科材料

作为修补用的材料，其树脂复合物用 Bis-GMA 和硅酸盐玻璃粉末制成，由于无机填料与高分子基体结合力弱，填料露出后脱落，因此表面粗糙，易失去光泽。最近用 SiO_2 凝胶与各种双甲基丙烯酸酯混合聚合的微细粉末(有机质复合填料)作为制品，改进了填料和基体的结合力，提高了抗压、抗弯强度以及口腔内的耐磨耗性和表面光滑性等。今后不断开发品种有：用 75% 特殊玻璃超细填料或像石围墙那样最密集填充形式的填料和球状 SiO_2 凝胶等。

其它为防止树脂复合物与齿质的细隙之间发生二次腐蚀，粘合性嵌入件的研究也很活跃，代表性的制品是磷酸酯系的甲基丙烯酸单体，有临床效果及普及化的意义。

2. 光聚合型高分子材料

可见光型照射树脂的主要成分是氨基甲酸乙酯、甲基丙烯酸酯，另外混有共聚单体，并添加一种催化剂，它的作用是，如不用波长为 470 nm 左右的特定可见光照射不会聚合。80% 的充填料是覆盖着钡的小玻璃球(10 μm)，1 min 即可实现硬化。现在使用的齿科材料有修复用的树脂复合物和硬质齿冠用树脂两种：第一种是将膏料在避光情况下装入灌注器，注射压按到齿面。填料还可用无机质超微粒子或有机质复合填料，混和到无气泡，光增感剂樟脑酮和还原剂叔胺合并使用。市场上代表性制品的性能列于表 7-16[47]。第二种硬质齿冠用材料的化学组成与上面相同，但用新技术改进了它的脆性，代表性的制品是 Kulzer 公司的产品。

3. 高功能高分子齿科复合材料

其代表性例子是齿科用粘合性树脂，具有齿质与树脂、齿质与

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 7-16 光聚合型复合树脂的性能

公司名	E. S. P. E	Kulzer	L. D Caulk	Viradent
照射器名	ELiper	Translux	Prisma-Light	Heliomat
波长(nm)	450	500	500	500
树脂名	Visio-Disp	Durafill	Prisma-Fil	Heliosit
填料	无机 69%	有机微细粉	无机 76%	有机微细粉
固化深度	3.3±0.1	3.7±0.2	3.9±0.1	3.4±0.1
布氏硬度	37.6±1.4	30.8±1.1	45.9±1.9	25.4±0.9
抗压强度(MPa)	399±1.7	401±2.6	364±1.2	404±4.4
吸水量	0.009	0.016	0.013	0.028
操作时间	3	2	1.5	3

齿科用合金强烈粘合的功能。

目前有临床实用价值的齿科复合材料的有两类：一类是4-META (4-甲基丙烯酸羟乙酯偏苯三酸酐 4-Metharyloxyethytrimelitic Anhydrid)的复合制品[48]。另一类是磷酸酯单体的复合物。前者在MMA单体中加入5%的4-META，再加入3～5% TBB-0引发体系，常温聚合，进一步在象牙质表面，用10%柠檬酸中加入氯化铁或氯化铜混合溶液处理60 s，可提高粘合强度。上述的PMMA+4-META+TBB-0体系，对用铝微粉 (φ50 nm) 喷砂的齿科合金表面平均拉伸粘合强度20 MPa，对不锈钢钴络合金特别有效。对于贵金属合金与镍铬合金在喷砂时，表面要进行氧化处理。

带有磷酸基的树脂与甲基丙烯酸酯与玻璃填料混合，用过氧化物叔胺等引发固化，是一种嫌氧粘合材料。固化物抗压强度大，耐水性好，厚度较薄时性脆。4-META是带有酸酐基团的化合物，在齿质和金属表面上相当稳定。带有磷酸基团的对珐琅质和金属表面粘合性好，但对骨胶原那样的有机物有粘合不良的倾向。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第四节 骨科与创伤外科用复合材料

一、人工骨、人工关节和接骨材料

代替骨的高分子材料的应用研究，已有很长的历史，1850年已有人用硫化橡胶和赛璐璐制成头盖骨，但组织刺激性高，1939年德国用PMMA制成人工头盖骨，它对组织刺激性小，比重轻，机械性能好，成型加工容易，还是比较理想的。目前使用时要注意它的单体是否完全聚合，并应严加消毒。最近注目于一种表面发泡的高分子材料，Struthus提出聚氯乙烯，聚四氟乙烯等表面发泡材料适用作人工骨材料。之后又有一种发泡的氧化铝陶瓷浸在环氧树脂中制成的增强复合材料，牌号为Cerosium Rod用于临床[49]。在聚砜中混入20%的磷酸钙、氢氧化钙等调制的发泡材料比不添加发泡材料的聚砜，新生骨的形成时间缩短，有明显的骨形成促进作用；将磷酸钙、镁、氧化锌、ZrO_2、$BaSO_4$(对x造影有利)等加入到聚甲基丙烯酸甲酯中，然后再与单体混合，无机物含量28%，结果表明：含有ZrO_2的PMMA生物体适应性、x造影性和机械性能较好，同时添加硫酸钙是有效的；作为与钙有结合性的材料，合成了下列四种：

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

发现 PSS-Na 骨形成刺激性最小，PMA-Na 组织反应最大[50]。古尾光太郎[51]对 MTBC 与 CMW[52]骨水泥进行比较。CMW 是 PMMA 与 MMA 单体 2:1 混合聚合而得。单体中含有氢醌和助催化剂二甲基苯胺，PMMA 中含有 BPO。MTBC 是聚合物：MMA 为 2.4:1。聚合物是 MMA 与甲基丙烯酸乙酯的共聚物，其中有助催化剂过氧化氢和 x 造形剂 $BaSO_4$，单体中有氢醌，每 20ml 单体加催化剂 TBB（三丁基硼）1 ml。新的骨水泥 MTBC 有以下特征：(1)在不延长聚合时间时，聚合最高温度比 CMW 约低20℃，减少对组织的热损伤；(2)与骨的粘合力强，抗压和抗弯强度符合骨水泥的要求，比 CMW 软，与骨的力学适应性好；(3)在临床使用中，与骨有良好的组织适应性。

作为人工关节的材料有高的相对分子质量高密度聚乙烯（磨损较大）、聚甲醛、多孔聚四氟乙烯、PMMA 碳纤维复合材料。作骨钉、骨板、髓内钉、哈林顿氏杆，永久性植入人工肢的有聚砜碳纤维复合材料，聚乳酸和聚乙烯醇复合材料。此外，尼龙或聚酯丝硅橡胶复合材料也可作永久性植入人工肢。

作为接骨材料，除上述 PMMA 骨水泥外，尚可用硫代硅橡胶，Swanson 用其接人体的下肢和做成指骨关节。

作为人工骨材料除了需要一定的强度和生理适应性外，因人工骨与生物体骨愈合时，当承受过重外力的情况下，又会发生骨吸收现象而造成与人体骨分离，因此必须研究高分子材料与生物组织物理化学，生物化学方面的相互影响。

二、人工肌肉和人工皮肤

1. 人工肌肉

美国巴特尔哥伦布研究所已研制成功一种可植入体内具有肌肉功能的人体肌肉系统[53]，这样人工肌肉是由一根硅橡胶管包着一根涤纶织物管组成。涤纶织物管作为人工肌腱从硅橡胶的两端伸长，以便附着在天然肌键或接可能附着在骨骼上。在人工肌肉较宽的中央部分，涤纶织物褶叠在一起，以便让人工肌肉的中央突出部分能自由活动，织物的长度又限制着人工肌肉的伸展，使臂

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

或腿不能反到超过伸直的位置。

2. 人工皮肤

目前人工皮肤实质上皮肤治疗过程中的一种暂时性的创面保护覆盖材料。它的主要作用有三个：(1) 防止水份和体液从创面蒸发和流失；(2) 防止感染；(3) 使肉芽或上皮能逐渐生长，促进愈合。

纤维织物类的人工皮肤是由基底层与织物层结合而成，织物层系由尼龙、涤纶、聚丙烯等合成纤维制成，基底层由硅橡胶或聚多肽制成。

用于现场急救的可用聚甲基丙烯酸羟乙酯为基体的醋酸乙酯溶液，美国称 Nobecutane，英国称 Rczifilm。但醋酸乙酯对血管有害。可用作人工皮肤的薄膜还有聚四氟乙烯多孔性薄膜，聚乙烯薄膜，软质聚氯乙烯薄膜，以及外层为微孔聚丙烯薄膜，内层为网状聚氨酯泡沫等，在动物试验和临床也有一定效果。

Abrahams[54] 开发了一种醇溶性的亲水的人工皮肤，他先在创面上涂一层分子量为 400 的聚乙二醇，然后再洒上以聚甲基丙烯酸羟乙酯为主体的粉末状聚合物，形成一种具有透明性的，与创面紧贴的柔韧的覆盖层。这种特殊的亲水聚合物是由甲基丙烯酸羟乙酯在 IPP（过氧化二碳酸二异丙酯）引发下 65°C 聚合而得。商品名为 Hydron 有下列优点：能良好地与组织粘着，富有弹性，无排异性，生理惰性和良好的抗菌性，抗菌素能通过薄膜在伤口产生作用，但由于水的渗透性过好，容易脱落。英国 Geistlich 公司的 Geliperm 也是丙烯酸类材料，是一种交联的聚丙烯酰胺网状结构中加入聚糖酸盐的凝胶状包扎带，这种产品含水量高，富有柔软性，强韧，由于它是透明的，可以观察治疗的过程。Geliperm 易变质，需要经常保持润湿，与 Hydron 一样也可以浸入水溶性药物。澳大利亚的 Erwin Walliczek 开发了透水性丙烯酸聚合物薄膜 Cynthaskin。这种柔软薄膜的制造方法是将明胶和甘油在热水中混合，然后把它加到丙烯酸共聚合乳液中，进行搅拌，蒸发、干燥[55]。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

改性的聚氨酯薄膜有 Cpsite(Smith and Nephew 公司产品)，是一种低密度弹性的聚氨酯薄膜，在薄膜的一面涂布聚环氧乙烷粘合剂。Lyofoam (Montedison 公司产品) 是一种具有单晶结构和平滑表面的聚氨酯片。Synthaderm(Lock Laboratories/Armout Pharmaceuticals 公司) 也是一种具有单晶结构的膜片，但比 Lyofoam 薄。

MIT 的 Ioannis Yannas 和 John Butle 开发的第一代双重聚合物膜 (图 7-5)，兼具耐疲劳性和生物活性。硅橡胶控制水份蒸发，同时防止细菌感染。胶原蛋白层促进中皮细胞及外表细胞从损伤部位周围的生长和扩散，起到为再生而制作纸模型的作用。随着胶原蛋白慢慢地分解形成新的表皮层，经过大约 40 天，剥下硅橡胶层，生成薄薄的本体生长的表面。第二代双重膜是将从患者的小片健康皮肤上取下的未成熟的内皮及外皮细胞，移植到第一代膜上，如果伤口愈合，就盖上植过种子的新的外皮膜片，与其说细胞从伤口周围生长，不如说从培植过的细胞上生成，不会产生疤痕。第二代膜尚处于试验中，如能成功，是一种改革性的转变。

图 7-5 第一代双重聚合物膜

1—生物分解性蛋白质；2—硅胶层；3—身体的水分；4—通过外皮细胞浸透；5—通过内皮细胞浸透

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第五节 生物高分子-合成高分子复合材料[56]

医用高分子材料特别是在外科领域中的应用，要求埋入材料不仅对身体无害，而且在体内不老化，维持一定的形状等，条件是十分苛刻的，一般利用造型如编织、丝网和海绵状来加强与身体组织的结合，但受身体组织与材料之间结合力的限制。由于结合力弱，发生生物排异及在生物体内发生位置移动，天然有机材料如胶原(colloagen)等作为埋入材料在人体中分解吸收，长时间保持一定物性和形状是有困难的。因此如能把两者结合起来，即生物体亲和性由胶原来承担，用高分子材料作为支持体，这样的生物高分子-合成高分子组合的复合材料近年来引起人们广泛的兴趣，将成为研究方向之一。当然，对于人工材料的组织反应除考虑化学因素外，材料的形态、大小、硬度、表面形状等物理性能也有很大的影响，必须综合加以考虑。

一、胶原-合成高分子复合体

1. 复合体

如简单地把胶原在合成高分子表面上涂布，则二者在水中浸渍时就会分离。冈村、日野[57]在塑料表面进行等离子化处理成活性基团，然后在其上涂上胶原，进而进行紫外线、γ射线照射或戊二醛处理进行架桥反应。在这种复合材料中，合成高分子胶原被膜内和胶原界面间，均形成架桥复合化，这种复合材料在干燥状态下具有强的剥离力[58](图 7-6)，在水中浸渍也不发生剥离。

2. 组织反应

在聚乙烯、聚乙烯醇、硅橡胶等薄膜表面，经胶原复合化，在家兔皮下埋植，观察组织反应，结果表明，复合后复合面上全部有组织附着(图 7-7)，显示了复合物与生物体良好的亲和性。

胶原的涂布量，架桥程度对组织反应是有影响的。埋植 1 个月后涂布量大的剥离力大，5 个月后变化不大（图 7-8）。γ射线照射量或膨润度的影响见 图 7-9。5 个月膨润度对剥离力仍有很大

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 7-6 胶原和各种高分子的粘合和照射量的关系

•—聚乙烯；▲—硅橡胶；×—聚酯(涤纶)；○—聚四氟乙烯

火花长 1 cm 放电时间 3 s/cm²，放电后胶原涂布、干燥，然后进行 γ 线照射。

图 7-7 复合体埋入一周后断面照片

一面胶原复合体的组织反应

影响，表明架桥反应能抑制生物反应[59]。

实际应用时，合成高分子材料往往用丝网状或海绵状，采用胶原复合物，与未复合材料比较显示了与生物组织良好亲和性（图 7-10）。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(a) 1个月后　　(b) 5个月后

图 7-8　埋植前的胶原涂布量与其和生物体组织间剥离力的关系

•—3×10⁴GY；　×—5×10⁴GY

γ线照射　γ线照射

图 7-9　混入的胶原膨润度与埋植5个月后的复合体和生物体组织间剥离力的关系

•—3×10⁴GY；　×—5×10⁴GY

γ线照射　γ线照射

(a) 合成高分子海绵

图 7-10

(b) 胶原合成高分子复合体海绵

图 7-10 埋入1个月后的组织标本复合体组织浸入良好

胶原-合成高分子复合体可用作人工心膜、横膈膜、气管等，比单独用聚氨酯和聚乙烯等高分子炎症反应小，粘连小[60]。

图 7-11 功能性合成高分子复合体模式图

覆盖在合成高分子上的胶原的羧基与酶的胺基结合而成的功能性高分子复合体

1—片氨酸或天冬氨酸；2—胶原 E：酶 I：失活 II：半失活

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

二、新材料的开发

合成高分子表面胶原化，使材料的生物反应与胶原相接近，提高了组织的适应性，但仍然不是最理想的材料。近年来研究用酶或抗生物质固定化，开发了如纤溶酶、尿激酶固定化的纤溶活性功能材料[61]、溶菌酶或多肽系抗生物质多粘菌素B固定化的抗菌素材料[62~63]（图7-11）。尿激酶固定化的材料可期待作为将来的人工血管材料，尿激酶和多粘菌素B固定化材料有好的抗菌力，有希望作为人工气管那样与外界接触的部位。这种以与生物体无反应的非活性的高分子材料用胶原复合化，再以各种生理活性物质固定化，可望得到有全新的生物体反应或生物体功能材料，在这方面今后将有很大的发展。

第六节　生物复合材料的现状与展望

医用高分子材料自五十年代问世以来，由于它在医疗上的巨大作用，使它具有强大的生命力，经久不衰地向前迅速发展，在工业发达的美国、日本、西德、英国等国家的医院中，已经普遍使用以医用聚烯烃为主的一次性使用的制品，而人工心肺辅助装置，人工肾、人工肝装置等亦已成为常用的医疗器械，在这些国家中医用高分子材料种类繁多，制品的品种规格齐全，涉及整个医疗领域，其产品性能可靠，产量大，销售业务遍及世界各地，构成了能适应各个医疗专业需要的系列化产品。在上述西方国家中医用高分子材料以每年20～25%的速率不断发展。1980年全世界用医用高分子销售额为200亿美元，预计1990年可达500亿美元。在技术水平方面发展也极迅速，1982年美国为病人埋入了世界上第一个永久性人工心脏，不少国家设立了专门的研究机构和在高等学校设置了相应的专业。从医用高分子材料的发展趋势来看，材料的复合化将是一个很重要的发展方向。我国在五十年代来开始研究塑料输血袋，起步虽迟，但发展也很快，今后的发展趋势是使现有的医用高分子材料和制品规格化，系列化，加强对人工心脏、人工肝、人工

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

肾等人工器官的研究。

作为医用高分子材料的尖端课题人工脏器，目前处于加强临床应用基础的阶段，其大小、形状、功能尚不能与生物体自身的脏器相比，今后的研究方向是以提高功能及小型内脏化作为最终目标。人工脏器的材料的今后课题是功能的完全化和功能的复合化。前者如作为人工脏器的长期使用，在更严格条件下的抗血栓性。目前血液和材料接触几秒钟到几分钟的血栓形成机理尚一般掌握，长期是否作用是关键之一。至于后者人工肾脏在体内埋入时除透析性和吸附性外，抗血栓性和组织适合性是非常重要的，因此高度复合化的材料的开发是必要的[64,65]。

材料的抗血栓性是医用材料的重要特性。抗血栓性材料按其功能发现的顺序来分类，大致可分为四种类型 (1)抑制血小板活性化型。(2)抑制血液凝固因子的活化型。(3)促进血栓的可溶化型。(4)促进假内膜形成型。在1型中被注目的高分子材料是由A组份链和B组份链段构成的A-B-A嵌段共聚物。嵌段共聚物的组合有亲水—疏水，硬链—柔性链；结晶—非结晶；电解质—非电解质；天然聚合物—合成聚合物等。如甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)为A组份，二甲基硅氧烷(DMS)或苯乙烯为B组份，大小为几十nm结晶区域的结构能抑制血小板粘附凝聚。软段的聚醚型和硬段的聚异氰酸酯，该聚合物分子在溶液中导致微相分离，具有微相分离的材料可以对各种蛋白质分子选择性吸附，具有抗血栓性，这类材料有称为Lvcra（杜邦公司）的是聚羟端基四亚甲基醚和芳香族二异氰酸酯的聚氨酯，联氨作扩链剂。加藤等还开发了含氟聚氨酯，均具有优异的抗血栓性。在乙型中常用肝素及其它抗凝固剂固定在各种高分子材料上。对于3型为促进血栓的可溶化，作为纤溶剂是众所周知的尿激酶和链激酶等。这些酶能促进血栓的溶化。将纤溶剂固定在各种高分子材料上，制得混合型抗血栓材料。为探讨促进4型假内膜形成材料，必须要设计一个在材料表面细胞壁易繁殖的环境，为此需要对材质的设计及材料表面形态的设计，将胶原和纤维蛋白为原料制成组织亲和性好

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的混合材料[66]。在材料表面引进亲水性聚合物，生成髭鬚，与未引入亲水聚合物的比较，吸附自由能曲线的极小值消失(图7-12)，显著地抑制血液成份的吸附[67]。

图 7-12 在表面生成亲水聚合物髭鬚对血液成份的粘附防止机理

①—材料；②—血浆蛋白；③—亲水聚合物
1—渗透排斥；2—空间障碍排斥；a—范德华引力

图 7-13 PGI_2 与聚苯乙烯混合型高分子材料

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

混合型高分子材料无疑是今后的研究方向，它是生理活性物质与药理活性物质经复合化的高分子材料，对混合型化以分子水平，细胞水平，组织水平作为研究对象。分子水平的混合型如带支链的乙烯类接枝共聚物与肝素以离子形式结合起来，或者在乙烯共聚物表面进行接枝聚合而成的顺丁烯二酸共聚体的支链上再进行尿激酶固定化的材料。最近 Kim 等人在聚苯乙烯那样的合成高分子材料上成功地将以二氨基十二烷撑为基材的 PGI_2 混合型化(图 7-13)，据报导具有卓越的抗血栓性。在细胞水平方面的混合型，研究在材料表面将生物体细胞混合化，故具有生物体组织原来的功能，或在材料表面培养肝细胞等等。作为载体的合成高分子材料有聚苯乙烯、聚丙烯、涤纶、硅橡胶、聚四氟乙烯、聚乙烯醇、聚氨酯为基材制成的薄膜、丝网、海绵、管子等。

参 考 文 献

[1] 郑兴仪 王斌 "医用高分子通讯" No.4 1-10(1984)
[2] "医学のあゆみ"105 No.5 P 335～341(1978)
[3] "医学のあゆみ"105 No.5 P 290～297(1978)16, p.721～733(1983)
[4] "化学总说" No.21 p. 197～232(1978)
[5] "高分子论文集" 34 No.4 p 309～316(1977)
[6] "Chemtech" 4 p. 240～246(1977)
[7] "医学のあゆみ"105 No.5 p.352～361(1978)
[8] "原子力工业" 5 P 45～48(1978)
[9] 特开昭 53～6429
[10] 特开昭 53～6430
[11] Ger offen 2629229
[12] 特开昭 53—57287
[13] "工業材料" 25 No.1 p.25～32(1977)
[14] "Textile Research J" 43 No.12 p.728～734(1973)
[15] Kolff. W. J"Trans Am Soc Art Int org"29 p.6～24(1983)
[16] Liotta. D et. al."Trans. Am Soc. Art Int org" 12 p.129(1966)
[17] Szycher M and Robinson W J "Synthetic Biochemical Polymers Concepts and Applications"Technomic publication p.73～115(1980)
[18] Nose Y et. al"Trans Am Soc Art. Int Org" 17 p.482(1971)
[19] Kiraly R. J et. al"Trans. Am. Soc Art Int Org" 23 p.127～133(1977)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[20] Nyilas E. Ward R. S "J. polym Prep" 16 No.2 p.681～686(1975)
[21] Michael D et. al "J. Biomedical materials Research" 17. No. 1 P. 1～22 (1983)
[22] Szycher M, Robinson W. J"Synthetic Biomedical Polymers Concepts and Applications".Technomic publication p. 29～38(1980)
[23] "工業材料" 7 p. 14(1983)
[24] 汪锡安 胡宁先等"医用高分子"上海科技文献出版社(1980)
[25] 渥美和彦等"医用高分子"p. 39～54 共立出版株式会社(1982)
[26] 来华技术座谈 空心纤维透析膜及其临床应用
[27] 佐中 孜等"人工脏器" 5 p. 216(1976)
[28] 太田和夫、佐中，孜"医用高分子材料"医用高分子编集委员会p.379～387(1981)
[29] 星野敏久，太田和夫等"人工脏器" 7 p. 264(1978)
[30] 特公昭 52—152877
[31] 化学工学 42 No.9 p. 469～470(1978)
[32] 化学总说 No 21 p. 149～168(1978)
[33] Peuti "J. Biomed. mater Res." 9 p. 143(1975)
[34] 特公昭 53—48.89
[35] 太田和夫等"人工脏器" 7 p.189(1978)
[36] シーエムシー编集"最先端の医療技術、材料，新薬开発" p.18～22 シーエムシー株式会社(1983)
[37] 森皎一郎"人工脏器" 8 602(1979)
[38] 国外科技消息 12 p. 25(1977)
[39] 高分子材料便覧 p 900(1973)
[40] シーエムシー编集部"新レム歯科材料" p, 219～230 シーエムシ株式会社 (1984)
[41] E. C. Bart et. al U. K patt 19270/1973(1973)
[42] 加藤清规"ポリマーの友"No.6 p. 388～389(1982)
[43] Neth Appl 7609611 (1978)
[44] U. S 4102856(1978)
[45] 美浓卫玄、谷嘉明ウ"歯科器誌" 16 p. 99(1976)
[46] 谷嘉明"Pental Diamond" 5 No.10 p. 101(1980)
[47] 增原英一 门磨義則"サ"ークインテッセンス" 2 No.10 p. 38～50(1983)
[48] 宫入裕夫"材料科学" 22 No.4 p. 27～30(1986)
[49] 化学总说 No.21 p. 97～110(1978)
[50] 增原英一 "医用高分子材料" 医用高分子材料编集委员会编学会出版センター p. 107～114(1981)
[51] J Charnley "Acrylic Cement in Orthopaedic Surgery" E & Living Stone (1970)
[52] 古屋光太郎、河内贞臣"医用高分子材料 "医用高分子材料编集委员会编 学会出版センター p.114～120(1981)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[53] 科技参考消息 No.6 p.21(1976)
[54] Ger offen 2623056(1977)
[55] 李美爱译"医用高分子通讯" No.10 p. 49～53(1985)
[56] 鶴田禎二 櫻井靖久"ハイ方マテリアルサイエンス""第1集 酵素、抗体、細胞の机能制御とその応用"p.171～181 東京 南江堂株式会社(1982)
[57] 松延政一 清水庆彦 和田洋己 山本博昭、寺松孝、日野常稔、冈村诚三、"人工脏器" 7 No1 p.168(1978)
[58] 宫田晖夫、日野常稔"表面" 10. No.2 p. 82(1972)
[59] Shimizu. Y, Miyamoto, Y Teramatsu, T Okamura, S Hino, T. "Biomat. Med. Dev Art. Org." 6 No.14 p.375～391(1978)
[60] 松本守海，山本博昭，寺松孝、清水 彦，加藤弘文，宫本好博，柴田右一，日野常稔，冈村诚三 "人工脏器" 8 No.1 p.75(1979)
[61] 渡部 智，清水 彦、寺松 孝，远藤治郎，村地孝，日野常稔"人工脏器"8 No 1 p. 218(1979)
[62] 渡部 智 加藤弘文，清水 彦，寺松 孝，村地孝，日野常稔"人工脏器"9 No.1 p. 267(1980)
[63] 渡部 智 加藤弘文 清水庆彦 寺松 孝 日野常稔 "人工脏器" 9. No. 6 p. 915(1980)
[64] 今井庸三 "生体埋进材料の生物学の评価法"，"高分子材料の试验法と评価"(高分子学会编)培风馆
[65] 鶴田禎二、櫻井靖久"バイオマテリアルサイエンズ"第2集"医用機能性材料の新展開"南江堂株式会社 p. 81(1982)
[66] 金佩文"医用高分子通讯" No 8 p. 86～91(1985)
[67] 森有一ウ 第十九回 日本人工脏器学会发表(1981)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第八章 磁性复合材料

金属磁性材料一般比重甚大，非金属磁性材料既硬又脆，加工亦不方便。人们渴望得到一种比重小、富有韧性的磁性材料。本章所介绍的聚合物基磁性复合材料可以在一定程度上满足这方面的要求。

第一节 概 述

聚合物基磁性复合材料一般采用磁性物质组分与聚合物组合而成。聚合物为基体，其磁性则依靠加入的磁性物质并在成型时使之定向而形成磁性[1,2]。

所用的聚合物可以是橡胶，亦可以是塑料[3]。目前所用的磁性组分一般采用铁氧体或稀土类两种。

由于以上两个组分的复合，组成的磁性复合材料有以下一些特点：[4,5]

(1) 可以一次成型得到高精度尺寸的磁体。一般烧结磁体的成型收缩率达15～20%，而聚合物基磁性复合材料的成型收缩率可以控制在0.2～0.5%，而且往往不需要后加工。

(2) 可以制成薄片与形状复杂的磁性零件。

(3) 可以自动成型生产，能耗低。

(4) 磁体较柔韧，不象烧结磁体那样硬脆易碎。

(5) 密度比烧结磁体小0.7倍。

(6) 容易通过改变铁氧体、稀土类磁性材料的成分、含量调整磁特性，其矫顽力和烧结磁体相同。

由于以上特点，近年来聚合物基磁性复合材料发展很快。

磁性复合材料开始时用于冷藏库门及冰箱的衬垫及玩具上，

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

目前已向工业方面的应用进展。

稀土型磁体价格比烧结型高，按单位磁能积比较，用注射模塑成型方法生产的稀土类磁体比烧结型成本高3～4倍，尽管如此，但是由于聚合物基磁性复合材料的特点及某些场合非此不行，因此稀土型磁体仍在大力发展中。

第二节 聚合物基稀土钴磁性复合材料

这里以聚合物基稀土钴磁性复合材料为例来介绍这种功能复合材料。

稀土类磁铁的发展，成分及主要性能列于表8-1。

表8-1 稀土类磁性材料

年代	主要研究者	成分	化合型	最高磁能积 $(BH)_{max}$
1967	Strnal	YCo_5	RCo_5	1.2 MG·Oe
	Strnal	$SmCo_5$	RCo_5	5.1
1968	Velge	$SmCo_5$	RCo_5	8.1
	Buschow	$SmCo_5$	RCo_5	18.5
	Nesbitt	$Sm(Co, Cu)_5$	RCo_5	9
	俵，先纳	$Ce(Co, Cu)_5$	RCo_5	8
1969	Buschow	$SmCo_5$	RCo_5	20
	Das	$SmCo_5$	RCo_5	20
1970	Benz	$(SmPr)Co_5$	RCo_5	23
1971	Charles	$(SmPr)Co_5$	RCo_5	26
1972	俵，先纳	$Ce(Co, Cu, Fe)_5$	RCo_5	12
1973	俵，先纳	$SmCo(Co, Cu, Fe)_7$	R_2Co_{17}	18
1974	先纳，俵	$SmCe(Co, Fe, Cu)_{7.2}$	R_2Co_{17}	20
	金子，米山	$Sm(Co, Fe, Cu)_7$	R_2Co_{17}	20
1975	先纳，俵	$Sm(Co, Fe, Cu)_{6.8}$	R_2Co_{17}	26
1976	Bachmann	$Sm(Co, Fe, Mn, Cr)_8$	R_2Co_{17}	30
1977	尾岛，金子	$Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_{7.4}$	R_2Co_{17}	30
	猪俣	$Ce(Co, Fe, Cu, Ti)_{6.5}$	R_2Co_{17}	13
1979	德永	$Sm(Co, Fe, Cu, Hf)_{7.3}$	R_2Co_{17}	30
1980	米山，福野	$Sm(Co, Fe, Cu, Zr)_{7.7}$	R_2Co_{17}	33

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

用烧结方法制成的稀土钴磁体比通常应用的永磁材料具有优异的磁特性，所能达到的磁性能为其自身理论值的90%。目前，稀土钴的商品磁体可由 $SmCo_5$、$Sm(Co_{0.8}Fe_{0.08}Cu_{0.14})_7$、$Sm_2(Co_{0.672}Cu_{0.08}Fe_{0.22}Zr_{0.028})_{17}$ 等，通过真空熔炼、碾碎、磁场下成型和烧结而制成的。其特点是有高的磁性能，所以在永磁电机、微波铁氧体器件及电真空器件、磁悬浮轴承以及各种需用磁性体的超小型器件中显示出优越性。但是这种材料的缺点在于：

(1) 质硬而脆，装卸加工时易碎裂；

(2) 加工困难，只能采用研磨、电腐蚀、超声波等工艺进行加工。

稀土钴磁性材料采用树脂基体粘合固化成磁体后，以上缺点得以克服。这种聚合物基稀土钴磁性复合材料比早期采用的铁氧体粉或铝镍钴合金粉末制成磁性复合材料的磁性能亦大为提高。

表 8-23 列出了铁氧体等磁性材料与稀土钴 $SmCo_5$ 和 $Sm(Co_{0.672}Cu_{0.08}Fe_{0.22}Zr_{0.028})_{8.35}$ 制成的聚合物基磁体的磁性能对照表。因此稀土钴为磁性物制成的聚合物基磁性复合材料的应用日益增长，例如，永磁电动机、微波器件、开关、手表等。

这种磁性复合材料及其制品的一般工艺流程示于图 8-1[6]。

表 8-2 各种磁体的磁性能对照表

磁体材料	磁性能		
	Br	BH_2	$(BH)_{max}$
铁氧体	2400 G	2150 Oe	1.4 MG·O_2
$SmCo_5$	6100～7000 G	3300～5700 Oe	10～12 MG·O_2
$Sm(Co_{0.672}Cu_{0.08}Fe_{0.22}Zr_{0.028})$	9000 G	5300 Oe	18 MG·O_2

图 8-1 中的生产方法 I 是最通用的工艺流程。稀土钴磁性物制备后先经磨细至合适的粒度，然后将经过选分组合的磁性物细

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 8-1 聚合物基稀土钴磁性复合材料及其制品的生产工艺流程

粉与适量的树脂混合，最后压制成制品。为了调节性能范围和满足特殊需要，稀土钴化合物可以采用不同类型的合金进行混合。为了使磁性粉末在制品中有较高的取向度，成型应在约 10000 Oe 的磁场下进行。

由于环氧树脂具有良好的粘结性和耐腐蚀性以及尺寸收缩小和强度高等特点，所以常采用环氧树脂作为基体。

磁性物通用的有 $SmCo_5$ 粉末。树脂含量对最后制成磁体的磁性能及机械性能都有很大的关系。

采用图 8-1 的生产方法 I 制得的 $SmCo_5$ 磁体的典型性能[4]

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

列于表 8-3。

表 8-3 $SmCO_5$ 磁体的典型性能

Br(G)	6400～7000
BHe(Oe)	5300～5700
$(BH)_{max}$(MG·Oe)	10～12
温度系数(C^{-1}) −20～+100℃	0.04
密度(g/cm³)	6.3～6.5
硬度(HRF)	30～40
抗拉强度(MPa)	180
抗压强度(MPa)	0.32
弯曲强度(MPa)	0.8～1.2

最近日本研制成新的聚合物基 Sm_2Co_{17} 型磁性材料。他们研究了分子式为 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$($x=0$～0.7) 的合金，当用 Fe 取代金属 Co 时，合金的饱和磁化强度增加。典型的化学成分有 $Sm[Co_{0.60}Cu_{0.08}Fe_{0.30}Zr_{0.02}]_{8.35}$和$Sm[Co_{0.672}Cu_{0.08}Fe_{0.22}Zr_{0.028}]_{8.35}$ 两种。生产工艺流程按图 8-1 的 II 进行。合金在感应炉中于氩气保护下进行制备。Sm、Co、和 Cu 的化学纯度分别为 99.9、99.5 和 99.9%，Fe 为电解铁，金属锆中含有少量的铪和 0.4% 的杂质。这种合金锭在 1140℃ 固溶处理 4 h，然后在氩气中淬火到室温，最后在氩气中 800℃ 保温 16 h 进行磁性时效处理。磁性物经粉碎以及在 16000 Oe 的磁场下压制成型，再去浸渍树脂。

图 8-1 中两种生产方法相比，II 法的饱和磁化强度较高，其中固溶热处理对合金的磁性时效显得十分重要，它可以消除成分偏析、非均匀性、内应力和晶格缺陷，对提高磁性物的性能作用很大。成型时足够的磁场强度亦是十分重要的。磁性物与基体的均匀分布亦是形成一个良好磁性体的重要因素。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

采用聚合物为基体来发展稀土钴磁体的发展前境是十分可观的。稀土钴永久磁体的磁性能十分好，但是它的价格比铝镍钴和永磁铁氧体高得多，而且烧结法制成的钴磁体的加工困难、尺寸精度低，故无法发挥其优势，尤其难于应用于小型、高精度及异形的磁体中，而聚合物基稀土钴磁体的出现在很大程度上解决了这个问题。下面举例来。

作为石英手表步进电机的稀土钴磁体要求在磁体尺寸严格限定的条件下具有足够的转矩和很小的功率损耗，即要小、轻及有足够的功率。它的特性参数为：

转矩：3.5 mg·cm

电流损耗：3.5 μA

效率：21%

这种手表步进电机的磁体尺寸小、精度高，并且内孔带衬套。所用的稀土钴磁体，其尺寸为：外径＝1.3 mm，内径＝0.3 mm，厚度＝0.6 mm，精度为±1/100 mm。用烧结法制造这种磁体是十分困难的，而用树脂为基体加以稀土钴粉末可以一次成型制成磁体。而不需要经过加工，精度和表面光洁度达到要求，内孔镶件可以在成型中直接压入内孔形成组合件。

第三节 成 型

热固性聚合物基体的磁性复合材料采用液压机模压成型，而热塑性聚合物基体的磁性复合材料则一般采用注射模塑成型。与一般的聚合物材料不同的是，所用的液压机及注射成型机，在模具周围都装有可以产生强大磁场的线圈，使之在强大磁场下成型，达到磁性物定向产生磁性的目的。

表8-4列出了一种小型注射成型机 TL-50 MGS 的特性能。

由表可见，磁场发生线圈所用的功率是相当大的。此线圈可随模具的闭合及开启而左右移动，磁场发生线圈的位置是装在模

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 6-4 TL-50MG3 性能

螺杆直径(mm)	28
螺杆转速(r/min)	295
螺杆转矩(N·m)	210
最大注射容积(cm³)	67
最大注射压力(MPa)	16
锁模力(T)	50
油压泵压力(MPa)	14
油槽容积(L)	100
加热装置(kw) (交流 200 V, 三相, 50 Hz)	3.4
电动机(kw) (交流 200 V, 三相, 50 Hz)	7.5
磁场发生线圈(kw) (交流 200 V, 三相, 50 Hz)	8.0
重量(t)	2.6

具的周围，使之发生足够的磁场使成型制品内达到定向磁化的目的。当取出成型物时，线圈可自动移至模具右侧，使操作者易于检查模具及取出成型产品。这种注射模塑成型机可以用于以铁氧体或稀土类磁性粉末与热塑性聚合物组成的磁性复合材料的成型。

参 考 文 献

[1] 32nd Annual Technical Conference, 1977 (Reinforced Plactics/Composite Institute. The Society of the Plastics Industry), Section 14—G

[2] 日本公开特许：昭 53—64797,53—43697, 53—126198,53—32331

[3] 日本公开特许：昭 53—69799,53—43697

[4] «仪表材料», Vol. 12, No.6(1981),pp.21～29

[5] 粘结型 Ce—Co—Cu—Fe 磁体在石英钟上的应用，«仪表材料», Vol.12, No.6

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(1981), pp.30～39

[6] T. Shimoda et al, 《IEEE Trans. Magnetics》9, 1980, Vol.16, No.5, pp 991～996

[7] タナベフウギョウ株式会社样本

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第九章 导电复合材料

第一节 引 言[1,2]

随着电子工业的迅速发展和合成树脂的多功能化，在导电性低的高分子材料中引入高导电性的金属或碳素粒子、微细纤维的复合材料，日益显示其重要性。导电复合材料的制法大致可分为三类：(1)高分子粒子同导电粒子的混合物压缩成型。(2)高分子融液或浓溶液与导电粒子混合，冷却或除去溶剂成型。(3)单体和导电粒子混合后聚合成型。这些材料均具有共同的特性：第一，出现 PT 现象，当导电性粒子含量增大时，开始仅表现电导度的增加，当达到某一含有率时，电导度急激地出现 10 位数以上的跳跃，也就是说，超过这一限度时成为导电材料。这与粒子在复合材料中导电通路开始形成的临界值相对应。第二温度对电导度的影响显著，电导度随着温度的上升而下降，这与金属相类似，但它们的导电机理完全不同。

一、导电复合材料的分类

导电复合材料是以电阻大小来加以分类（图 9-1）。图中：上面为绝缘材料，下面为导电材料，体积电阻在 10^{13} 数量级以上的合成树脂具有绝缘材料的特性，但为了避免各式各样的障碍，根据用途加以导电化也是非常必要的。一般来说电阻值在 $10^{10}\sim10^{13}\Omega\cdot cm$ 的带电防止处理的树脂也包括在导电材料的范围内。

如按填料来分，可分为炭素系导电复合材料，金属系导电复合材料、金属氧化物系导电复合材料，这些导电填料以微细粉末状、粒状、长纤维状等种种形态与高分子化合物基体组成复合材料。

二、导电复合材料的结构

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 9-1 各种材料的体积电阻和导电材料的分类

导电复合材料的结构是指粒子在高分子基体中的分散状态，其粒子的大小一般在光学显微镜到电子显微镜的观察范围内，因此选择适当的试样断面进行照相即可观察，特别是扫描电镜的应用是十分有效的，这种照片可得到分散均一性的情报，进而在某些

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

场合下可推定粒子的接触数[3]和粒子的分散情况。

第二节 导电复合材料用树脂[4]

使合成树脂具有的导电性可在合成树脂中加入导电性物质组成分散系复合导电树脂，或者是合成树脂本身具有导电性的有机导电体和电子导电体。本节主要叙述在高分子结构中引入离子传导官能团的离子性电导体。这类官能团中最常用的有磺酸盐和叔胺盐，分别称为阴离子和阳离子导电体。阳离子型有丙烯酸叔胺盐聚合物、聚苯乙烯叔胺盐聚合物、环氧系叔胺盐聚合物等。阴离子型有聚苯乙烯磺酸盐聚合物，如

这些树脂是分子量为几千～数万的中等相对分子质量聚合物、水溶性，常以固含量30～50%的溶液状态使用。

图 9-2 导电树脂的用途

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

导电树脂的用途列于图9-2。从图中可知，导电树脂除作为情报记录纸的低电阻处理剂或带电防止剂外，还可用作电解电镀、废水处理用助剂、纤维带电防止剂等，但主要是用作情报记录纸用的低电阻处理剂。日本每年总需要量500 T左右，其中80～90%作为低电阻处理用，静电记录纸和电子复写纸各占一半。廿一世纪是情报化的时代，记录、复写的比重愈来愈大，胶板印刷、穿孔纸、PPC、复写纸等均是情报时代的重要功能材料，今后高速传真印刷，电子复写等等，对低电阻处理用必要的导电性塑料的需要将大大增加。

第三节 导电性填料

导电复合材料用的填料，近年来发展迅速，开发的品种繁多，如图9-3所示，目前的问题是评价其导电性较为困难，因为目前各制造商用在数佰kg压力下压制成锭剂型试片作为试验，这与实际使用时的不同的形状、密度、粒径、表面积、表面状态是不相同的。而且当基体和填料混炼时填料间的接触不可能与锭剂型试片相同。为解决这个问题，最近在相当小的压力下测定接触电阻来评定其导电性的方法[5]引起人们很大的兴趣。这个方法虽不能简单地估算在混炼状态下的导电性，但是研究有关填料形状的区别对导电性的影响还是有效的。一般地说，在得到低电阻材料的情况下，在添加量相同时，对导电效果的影响以短纤维状最大，其次为薄片和粒子状。但炭黑由于粒径非常小而例外。

除导电性外，作为导电性填料还有下列要求：(1)由于填料的添加引起导电性的增加，在混炼时电阻变化小；(2)复合材料老化性能好；(3)复合物温度、流动性、成型适合性有良好的配合；(4)复合时安全性高；(5)价格便宜。要完全满足以上要求是比较困难的，总的来说以炭黑为好，因此目前常用的导电材料一般以炭黑作为填料。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 9-3 各种导电填料的分类

第四节 碳黑系导电复合材料

碳黑与金属一样是粒子状填料，粒子直径 10～40 nm，其大小约是金属的百分之一。由合成树脂与各种填料复合后导电效果各不相同，其中碳黑的优点是很显著的，这是因为碳黑粒子小，粒子间接触的机会多，并在合成树脂的结晶部分排列成链状。碳黑的作用除导电外，还具有着色和补强的作用。碳黑的粒子直径、表面积、表面状态等性质应予以特别重视。表 9-1 列出了三种不同牌号碳黑的物理特性[6]。这三种牌号的碳黑与合成树脂混炼时，体积

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

电阻的变化如图 9–4 所示，导电效果与粒子直径与表面积有关。Boonstra[6]用各种炉法碳黑的实验也证实了这一点，这是很容易理介的，因为从表面积考虑表面积大的当然导电效果好。

作为导电复合材料，除导电性外还需考虑其他性能，如熔融指数也是其中一个重要的方面。图 9–5 表示表面积大的填料，其流动性受到妨害。拉伸强度和伸长率也有同样的规律（图 9–6，图 9–7）。此外，尚需注意的是：碳黑的分散性和混炼时材料的各种成型适合性以及碳黑中不纯物含量等。对于分散性来说，一般碳黑表面积小的分散性好，相应的树脂结晶性大分散加工困难。以聚烯烃为例，其分散性按下列次序排列：聚丙烯＜高密度聚乙烯＜低密度聚乙烯＜EVA＝EEA＝EAA，当同一的碳黑同一浓度添加时，其导电性与分散性的序列相反。因此结晶性较高的聚丙烯和高密度聚乙烯比其他树脂添加量少时可能具有同等的导电性。混炼时，剪断应力的大小和混炼时间也对导电性和分散性有影响，因此尽可能希望在碳黑的结构不破坏的情况下，在必要的最小限度的剪断应力和短时间内完成混炼。

表 9–1 导电碳黑的物理特性

物　　性	碳 黑 A	碳 黑 B	碳 黑 C
N_2 表面积(m^2/g)	929	180	7
DBP 吸油量($cm^3/100\ g$)	350	178	250
表面积(CTAB; m^2/g)	480	86	78
粒径(nm)	30	29	42
挥发分(%)	0.6	1.5	0.4
灰分(%)	0.45	0.84	0.05

Sodolsky[7]等研究了碳黑与不饱和聚酯复合体系成型时 Co^{+2}（反应促进剂）的影响，证明当碳黑用量在 1 phr 时，它对导电性是有影响的。虽然目前尚未发现显著的效果，但是预料第三组份的活用将成为今后重要的课题。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 9-4 碳黑添加量与体积电阻的关系
1—碳黑 A 2—碳黑 B 3—碳黑 C
树脂：高密度聚乙烯(MI=5.0)

图 9-5 碳黑添加量与熔融指数的关系
1—碳黑 A; 2—碳黑 B; 3—碳黑 C
测定条件：温度 190℃ 负荷 100 N

图 9-6 碳黑添加量和拉伸强度的关系
1—碳黑 A; 2—碳黑 B; 3—碳黑 C

图 9-7 碳黑添加量和伸长率的关系
1—碳黑 A; 2—碳黑 B 3—碳黑 C

前田[8]等研究了两种碳纤维导电复合材料的纤维含有量和电导度的关系。第一种是切成 100 nm 的碳纤维与粉末状 PE 和尼龙 6 混炼的预成型料，第二种是切成 2 cm 的碳纤维混在塑料中在 30 r/min 的速度混炼 5 min 的预成型料，后者在低的 V_c（临界体

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

积百分率）时出现P·T现象。在氯丁中以PE的F_c值低。此结果与上述理论相一致。

如上所述，导电性碳黑作为导电填料组成的复合材料，可以说对树脂要求的成型适合性比导电性更重要。与碳黑复合后，熔融弹性，熔融时的伸长、流动性减少和成型载荷的提高，对各种成型方法均带来一定的不利。因此为在考虑物性的同时提高成型适应性，需对树脂进行改性。

第五节　金属系导电复合材料

金属系导电填料比碳黑用作导电复合材料的历史短，仅用于导电涂料或一部分特殊的用途。当今，由于电磁屏蔽问题的存在，出现了包括电镀品的许多金属系填料。

导电性金属填料与碳黑不同，有粒状和薄片状，添加量不到相当大的程度不能期望其有导电性，因此一般用作导电涂料。对于电镀品，由于电镀糊的好坏与否对导电性影响和电镀剥离等不稳

图 9-8　金属纤维添加量与体积电阻的变化

1—黄铜纤维(60μm×3mm)；　2—黄铜纤维(60μm×3mm)；

3—钢纤维（60μm×3mm)；　4—铝纤维（60μm×3mm)；

5—不锈钢纤维(60μm×3mm)(高频振动切削法)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

定因素，不能简单地采用。近几年来金属填料中以铝、黄铜、不锈钢为代表的金属短纤维的研究正在不断的进行。

日本东大生产技术研究所用高频振动切削法和拉丝法开发了不锈钢纤维，图9-8表示了用高频振动切削法制得的各种金属纤维与树脂混炼后体积电阻的变化以及金属本身的电阻和长径比对复合材料的导电性的影响。从图中可以看出，当金属纤维为50～70 nm时，大致添加10%(体积%)，可获良好的效果，如小于30～40 nm时，由于纤维间接触机会增加，添加量少一些也可能达到同样的效果。

Bigg[9]研究了Al纤维-PP复合材料。Al纤维和薄片与P·P(一部分热固性聚酯)在200°C混炼，冷却制成5 mm直径的粒子，再在200°C压缩成型(表9-2)。图9-9表示了纤维的体积百分数与电阻的关系，很明显的存在着P·T现象。图9-10表明，纤维的长径比对临界体积百分数的影响是非常大的。

表14-2 Al纤维的性能

纤维	长度(mm)	直径(mm)	长径比	大小分布
I型Al纤维	1.25	0.1	12.5	单分散性
II型Al纤维	5.6	0.2	28.0	同上
III型Al纤维	3.05	0.127	24.0	同上
Al薄片	1.27*	0.076**	16.7	同上
磨碎的玻璃纤维	0.10	0.012	8.0	多分散性

* 长度； ** 厚度。

后处理可改变粒子-粒子压缩成型物的电性能。Bhatlacharyya等[10]用直径6.2 mm的铜粉和平均直径为112 nm的PVC，在常温476×10^5Pa压力加压，升温到130°C，保温10 min制得的复合材料，在50°C、氩气中处理10天后非欧姆性消失，温度-电阻的可逆性、性能稳定性上升，显示了退火的有效性。对于这种复合材料，退火是不可缺少的过程。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 9-9 Al 纤维-PP 复合材料的电导度与纤维的体积百分数的关系

图 9-10 Al 纤维-PP 复合材料的临界体积百分率 V_c 与纤维的长径比的关系

目前金属纤维导电填料存在的问题是：由热循环而引起的电阻上升、成型性、成型物外观不良，强度较差等。由热循环而引起的电阻上升是由于金属氧化物的形成或树脂膨胀与收缩反复过程中产生的填料间的接触不良所致，如易于氧化的金属铝等主要是由于氧化，其他的如铜与不锈钢，由于在树脂中不易氧化，接触不良是主要原因。成型性和成型物的外观不良与填料大小有关，使用直径小的纤维可改善这种状况。由于金属纤维的直径最小为20～30 nm，因此它不如碳纤维和玻璃纤维，希望它有如碳纤维和玻璃纤维那样的增强效果，但在拉伸强度和冲击强度方面不可避免地有所下降。

如上所述，金属纤维导电复合材料，不仅限于用作电磁屏蔽材料，今后以工程塑料为基体，克服强度和成型性方面的不利因素，可用作电子材料的一部分。

第六节 TCNQ 盐复合材料[11]

前文介绍的是金属或碳黑的粒子与高分子化合物混合复合材

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

料，如果粒子添加物在高分子中有某种程度的溶解而对复合物导电性发生影响，则成为与前述不同的新的粒子复合材料。从这样的观点出发，最近岸本·下妻把 TCNQ(7，7′，8，8′ 四氰基喹诺二甲烷）的 Na 盐和聚氨酯作为增塑剂混入 PVC 组成复合材料。当 TCNQ 的量少时，分子分散情况作为 TCNQ 的阴离子游离基自身的离子电导，当多量的添加物作为粒子分散时电导成为非欧姆性的，有关的种种研究见文献[12]。

第七节 导 电 FRP

导电 FRP 是在组成 FRP 的不饱和聚酯和玻璃纤维中加入导电物质，通常是用碳粉。FRP 以优异的机械性能和耐药品性已用作各种设备。在导电领域的应用主要是解决金属材料存在的腐蚀问题。目前主要用于电集尘器的电极和盖。

日本东技营株式会社生产导电 FRP 的集尘极板（商品牌号サミット），是由热固性树脂和碳与玻璃纤维增强制成的。由于其导电性和耐蚀特性，作为电气集尘器用的电极，充分发挥了它的优越性。其结构如图 9-11。它的优点是：(1)耐化学性、耐腐蚀优越；(2)质轻；(3)由于高压成型质量均一；(4)表面电阻小($1.67\times10^2\ \Omega$)；(5)使用温度范围广；(6)热膨胀系数小。《サミット》的性质与其他材料的比较列于表 9-3～9-5。

(a) 板式　　(b) 管式

图 9-11

1—通电层、耐蚀层；　2—增强层、中间耐蚀层

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 9-3 与其他材质物性的比较

项目		材质					
		サミット	碳钢 (S540)	不锈钢 (SUS28)	耐盐酸（耐铬耐热）镍基合金 C	铅	聚氯乙烯
比重		1.65	7.91	8.0	8.8	11.3	1.45
物性	抗拉强度 (MPa)	132	464	596	562	15	50
	弹性模量 (MPa)	5500	211000	157000	183000	1400	2400
	屈伏点 (MPa)	140	232	246	351	8	50
	线膨胀系数 ($c^{-1}\times10^{5}$)	2.3	1.2	1.6	1.1	2.94	7.0
	导热系数 ($w/(m^2\cdot k)$)	0.24×10^{-3}	49.8×10^{-3}	16.8×10^{-3}	11.6×10^{-3}	27.6×10^{-3}	0.16×10^{-3}
	耐热性(℃)	−100～170	200以上	200以上	200以上	60以下	50以下

表 9-4 サミット的物理性质

比重	约1.65
抗拉强度(MPa)	132
抗拉弹性模量(MPa)	7900
抗弯强度(MPa)	141
抗弯弹性模量(MPa)	5500
抗压强度(MPa)	124
巴柯硬度	45
剪切强度(MPa)	94
体积电阻(Ω cm)	2.89×10^{13}
表面电阻(Ω)	1.57×10^{2}
耐弧性	因导电不能测
耐电压	因导电不能测

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 9-5 耐药品性

药品	材料				
	サミット	铅	碳钢	不锈钢	FRP 蒙皮
氢氟酸 HF	0	×	×	0	0
硫化氢 H_2S	0	0	×	×	0
氯化氢 HCl	0	×	×	×	0
硫氧化物 SO_x	0	0	×	×	0
氯 Cl_2	0	×	×	×	0
氟化硅 SiF_4	0	×	×	0	0
氨 NH_3	0	0	×	0	0
氯化磷 PCl_x	0	×	×	0	0
硫酸 80% 以下	0	0	×	×	0
氮氧化物 NO_x	0	×	×	0	0
碳化物 CO_x	0	×	×	×	0

注：0 表示耐蚀性好；× 表示耐蚀性不好。

富士化工株式会社开发的电集尘机用电极板（商品牌号フシプレトC)是由石棉纤维作基材，添加碳粉或碳纤维而成，使用碳纤维时表面电阻($1\sim2\times10^{1}\Omega$)比使用碳粉小得多（表 9-6）。其基体是环氧树脂，可用双酚A型环氧树脂，也可因使用条件不同，使用乙烯酯环氧树脂，或者在使用环氧树脂时用耐蚀的青石棉纤维

表 9-6 用碳粉和碳纤维制成的电极板的电阻

种类 / 电阻	用碳粉			用碳纤维
	混在石棉纤维纸中		与树脂混合	
	10%	20%	10%	
表面电阻(Ω)	5.5×10^{3}	2.03×10^{2}	2.22×10^{2}	1.07×10^{1}

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

作中间层。碳纤维作为表面增强层基材，因此具有优异的耐蚀性。由于基体具有良好的耐热性，因此可能在流体温度为120℃时使用。フミプレートO由于由合成树脂、青石棉、碳纤维等组成，重量只有铅电极板的1/6，由此导致成本下降。它是一种表面电阻小、集尘效果好、使用温度高的电集尘器的电极板。

第八节 导电高分子复合材料展望

导电性高分子复合材料目前市场上的商品是以镍粉配合在粘合剂中制成符合UL及EMI标准的制品，填料除了镍外，尚有石墨、碳纤维、导电金属氧化物、铜、铝、银、金和表面化学电镀的玻璃、石墨、云母、二氧化硅等粉末、银镀铜粉或者它们二种以上混合使用等等，这些导电性填料在树脂复合体中使用时，当其含量增加，电导度增加，在某一临界值后电导度急剧增加，只有在这个临界值以上(PT现象)，导电复合材料才有实用意义。有关导电复合材料的导电性、填料粒子的接触数，接触电阻、隧道(tunnel)电导性、热电子辐射性等已有不少论述[13]。下面将在树脂和基材方面，概述导电高分子复合材料的进展。

日本财团法人生产开发科学研究所开发了一种复合材料用的白色导电材料[14]，该技术是用一种或数种水溶性金属化合物加水分解，在纤维表面形成金属氧化膜，高温灼烧，纤维状钛酸钾表面就牢固地均一地形成了在热和湿度等外界因素作用下不丧失导电功能的导电氧化膜，制得了微细纤维状的复合材料用的白色导电材料(图9-12)。现有的纤维状钛酸钾表面形成的以氧化锡为主要成分的透明导电氧化膜方法制得的制品长径比小，带有淡色，且装置复杂。用上法制得的纤维状钛酸钾 $K_2O \cdot nTiO_2(n \geq 1)$ 是单晶晶须，色白、耐热性、绝热性优良，长径比大，与高分子化合物复合后除在提高拉伸强度的同时，改善耐热性、绝热性、耐摩耗性外，还能改善加工性、尺寸稳定性和表面光滑性。作为导电涂料、导电薄板，导电成型制品，将广泛地用作电子仪器、通讯、生物工程、汽车

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

等方面的零部件。

① 纤维状钛酸钾

色彩、形状：白色针状结晶

化学组成： $K_2O \cdot nTiO_2$

纤维长： 10～20 nm

纤维直径 0.2～0.5 nm

融点 1300～1350

② 氧化物导电层

色彩、透明

化学组成： SnO_2/SbO_3

图 9-12 复合材料用白色导电材料的制造工艺

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

以聚烯烃作为基体很早前已有报导，最近发表的专利有聚丙烯和碳纤维混合[15]；聚烯烃中加入炭纤维及石墨充填的热熔胶[16]；热收缩聚乙烯中充填炭黑[17]；在主链和侧链带有不饱和双键的橡胶中添加多巴(二羟基苯丙氨酸)的方法[18]；在橡胶中添加导电性填料和增塑剂[19]，在EPDM中加入碳黑[20]；乙烯-醋酸乙烯共聚体中加入炭黑的半导体薄膜[21]，乙烯-丙烯酸共聚体中混入碳黑的热熔胶[22]；苯乙烯-α甲基苯乙烯共聚体中以钼酸盐粉末充填等等[23]。还有以一般的热塑性树脂为基体与带有导电性覆盖膜的填料混和的料团[24]，金属薄片25～35%，金属纤维或炭黑中空粒子1～4%混合的电磁波屏蔽材料[25]；表面粘接树脂中加入2～30%碳黑的导电性薄膜[26]；紫外线固化型导电性组成物[27]；在热塑性树脂中加入硬质粒子或金属粉[28]；导电性SnO_2配合的复合纤维等[29]。作为树脂改性剂有3，6二庚氧基=[(对乙烯基氨基)苯基]铝酸酯或环己氧基乙氧基钛·双(氯苯基)=乙烯基焦磷酸酯，发表了上述改性剂的报导[30]。

有关聚酯或聚酰胺树脂的导电复合材料方面有聚己内酰胺中加入碳黑的半导体[31]；聚丁二醇苯二甲酸酯中加入复Al的玻璃纤维的成型物[32]；乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚体和乙二醇苯二甲酸酯中混和铝薄片[33]，聚碳酸酯、聚砜中混和用金属被覆的TCNQ络合物[34]，聚酰胺中配合SnO_2[35]，分散在聚环氧乙烷中的SnO_2与聚酰胺或聚酯混合而得的成型物和纤维[36]等等也已有报导。

在丙烯酸系粘合剂方面其导电涂料在市场上很多，也有附着硫化铜的聚丙烯腈纤维制品。最近发表的专利有丙烯酸系纤维上附着SnO_2/Sb_2O_3[37]；在丙烯酸系聚合体中分散导电性粒子的复合纤维[38]；Al、Cu、Zn等金属粉末存在下丙烯酸系单体聚合或共聚合的方法[39]；作为聚丙烯薄膜用的导电涂料丙烯酸酯苯乙烯共聚体与碳黑配合的乳液[40]。聚氨酯系粘合剂方面有阴离子性的聚氨酯分散液中加入碳黑[41]；聚酯聚氨酯中加入炭粉、异氰酸酯和溶剂等配成的炭浆料[42]等等。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

含卤素聚合物粘合剂的导电材料有聚乙烯、聚氯乙烯、氯化聚乙烯系橡胶状配合物中分散碳黑[43]；作为聚丙烯静电油漆底漆的醇酸树脂、氯化聚丙烯中分散石墨的涂料[44]；氟树脂涂料中分散石墨[45]；偏氯乙烯中分散 $LiClO_4$ 的离子电导薄膜[46]。

此外热固性导电树脂的最新研究有导电性酚醛树脂[47]；含有导电性填料的环氧树脂[48]；带有反应性硅基团的聚醚中混入导电性填料的橡胶[49]；含有铜粉的双酚A甲醛树脂[50]，含有导电材料的环氧、苯骈咪唑树脂[51]，带有叔胺基的丙烯酸树脂[52]，烧结用导电涂料[53]等。

在当今信息、电脑时代，电子材料的高频化，集成化不断发展，导电材料将向高功能、多品种方向发展。

参 考 文 献

[1] 北野、尚男ウ"導電性樹脂の實際應用技術"シーエムシー株式会社(1984)

[2] 徐部 博之監修 "導電性高分子材料"シーエムシー東京(1983)

[3] J. Gurland"Trans Met Soc AIME, 212 452(1958)

[4] シーエムシー编"エレクトロニクスと機能性高分子"215～216(1982)

[5] 齐藤 信夫"工業材料"32 No 2 46(1984)

[6] B. B. Boonstra"Ind Eng Chem"41 218

[7] H Sodolski., R Zielinski, T. Slupkowski, B Jachym."Phys stat.sol.(a)32, 603(1975)

[8] 前田修、山木準一，片三祐山"高分子論文集"32,42(1975)

[9] D. M. Bigg"Polymer Eng & Sci 19,1188(1979)

[10] S. W. Bhattacharyya, S. Basu, S. K. De, A.K. Pal, S. Chowdbury"J. Appl. Phys.49 3001(1978)

[11] Y Kishimoto, W. Shimotsuma"J. Polym. Sci Phyz. Ed 20,845(1982)

[12] T. Tamura et al 日本化学会誌, 1978, 1209 (1978). "J. Appl Polym Sci"21, 2721.(1977),24,465.(1979),U. S. patent3,632,526

[13] J. Gurland"Trans Met Soc"AIME212 452(1958); 236,642,(1966)
S. M. Aharoni"J. Appl Phys"43 2463(1972)
P. Scheng et al"Phys Rev Lett"40,1197(1978)
E. K. Scichel et al"Phys. Rev"B,18 5712(1978)
R D. Sherman et. al."Polym. Eng & Sci"23,36,(1983)

[14] "工業材料"34 No.5 p.20～21(1986)

[15] 日本石油化学(株)特开昭58—46508

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[16] 東京インキ(株)古川電工(株)特开昭58—[illegible]35
[17] 大日本インキ化学工業(株)特开昭58—4635
[18] 横浜ゴム(株)特开昭59—11342
[19] 国ゴム工業(株)特开昭59—11343
[20] 日立電線(株)特开昭59—73906
[21] 日立化成工業(株)特开昭58—46517
[22] 東京インキ(株)特开昭58—53932
[23] A. A. Ovchinnkov et. al. Dokl. Akad. Nauk SSSR 271 No.5 1123 (1983)
[24] カネボウ合繊(株)特开昭58—29857
[25] アロン化成(株)特开昭58—127743 127744
[26] 株りコー特开昭59—18734
[27] 東洋紡績(株)特开昭59—20305
[28] ダイヤモンド・シャムロック社特开昭59—20837
[29] 帝人(株)特开昭58—104219
[30] H. Charles U. S. P 4,374,760(1983)
[31] 住友化学工業株特开昭58—85209
住友電工(株)特开昭58—85208,85210,85211
[32] 東レ(株)特开昭58—89647
[33] 東レ(株)特开昭58—89646
[34] 松下電器产業(株)特开昭58—101130
[35] 东レ(株)特开昭58—117251
[36] コニチカ(株)特开昭59—1775,1777,21722,26534
[37] 帝人(株)特开昭58—109622
[38] カネボウ合繊(株)特开昭58—115118
[39] 三菱モンサント(株)Ger Offen 3,306,731(1983)
[40] 藤森工業(株)特开昭58—92540
[41] 東洋ゴム工業(株)特开昭59—6355
[42] 三井東压化学(株)特开昭59—25823
[43] 昭和電工(株)特开昭57—192444
[44] 本田技研工業(株)特开昭58—61144
[45] ダイキン工業(株)特开昭58—25368 Eur Pat Appl 85413(1983)
[46] E. Tsuchida et al Electrochim Acta,28,591,833(1983)
[47] 三井東压化学(株)特开昭57—209953
[48] 東京芝浦電氣(株)特开昭59—82546,82547,82548
[49] 鍾淵化学工業特开昭59—24750
[50] 松下電器産業(株)特开昭58—61144 (还可参考58—101167, 103565、103566 103567,104969)
[51] 东洋インキ(株)特开昭59—20370,20371
[52] 特开昭59—8731

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[53] 特开昭 59—25823
[54] 旭化成工業(株)特开昭59—24706
[55] 松下電器産業(株)特开昭59—8731
丰田合成(株)特开昭 59—25823

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第十章 透光复合材料

传统沿用的透光材料是玻璃。从玻璃发展起来的一种安全玻璃——夹层玻璃，也是一种复合材料。夹层玻璃是将玻璃薄片与富有韧性的聚合物薄片一层层叠放粘结而成的。最简单的是三层式的，即两层薄玻璃片间粘结一层聚合物。这样，玻璃的坚硬性与聚合物的强韧性结合在一起，使抵抗打碎的能力大为提高而且在打碎时不会破裂成分离的碎块。这类夹层玻璃中间一层聚合物早期采用硝酸纤维素、醋酸纤维素，现在更多的是采用聚乙烯醇缩丁醛，还可采用聚氨酯、聚异丁烯(加硅酮)、乙烯共聚物、丙烯酸类等。虽然夹层玻璃多了一层聚合物，但一般仍归类于玻璃。玻璃可以认为是第一代的具有透光特性的透光材料。

第二代的透光材料是各种透光率很好的聚合物，最通用的是有机玻璃的聚甲基丙烯酸甲酯，还有其改性物。

我们这一章所要叙述的，也可以说是第三代的透光材料。主要是以玻璃纤维增强的、以不饱和聚酯或丙烯酸树脂为基体或加以第三组分(填料等)所组成的透明片材，在我国俗称为“透明玻璃钢”。

第一节 概 述

第三代透光材料——透光复合材料保持及发挥了聚合物的高度透光率及玻璃纤维增强复合材料的结构特性，它的密度只是玻璃的60%左右，而强度则很高不易破碎。它的导热系数比玻璃小2～5倍，这对保温及节能都是有意义的。透光均匀、柔和，还可以根据应用的需要，在一定范围中可以调节透光强度及光的质量，并可在一定程度上自动调节透光率。它具有极好的抗撞击性。除了

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

以上性能上的特点以外，在成型上可以连续成型，大量生产，而且可一次成型成形状复杂的大尺寸采光制品，使采光设计及建筑结构可以简化，施工程序简化，亦带来了建筑造价降低等经济效益，而且管理保养、维修亦很方便。

由于以上这些特点，因此这种透光复合材料被广泛应用于农业、水产养殖业与建筑行业中。

以玻璃纤维增强及聚合物为基体的透光复合材料的性能取决于基体(树脂)、增强剂(玻璃纤维)以及填料、纤维、树脂间界面的粘结性能及光学参数的匹配。一般来说，强度和刚度等力学性能主要由纤维所承担，纤维的光学性能一般是比较固定的；树脂在相当程度上与材料的各种化学、物理性能有关。研究工作的重点之一是如何使树脂的光学性能与玻璃纤维相匹配又兼顾其他性能(机械性能、阻燃性、经济性、耐老化性、色泽等)。界面粘结不但与材料的结构强度有关，亦与耐大气老化性能有关。

透光复合材料基本上有下面两类构成：

(1) 不饱和聚酯树脂 系热固性树脂，适用于与无碱纤维(E玻璃纤维)组成透光材料。透光不饱和聚酯的基本品种是通常采用的顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐和丙二醇合成的，含单体苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯40%。由于温室、建筑采光、化工防腐等各种应用的需要，制成的牌号有耐化学腐蚀的、自熄的、耐热(120°C)的、透紫外光的、透红橙光的、近红外光的及特别耐老化的等。这样就导致采用各种不同原料及合成工艺制成的不饱和聚酯树脂，采用材料有间苯二酸、新戊二醇、四氯或四溴苯二甲酸酐、六氯内次甲基四氢苯二甲酸酐，用作阻燃的卤代物或磷酸酯，用以调节树脂折射率的成分(如甲基丙烯酸甲酯)及耐老化添加剂(如加以0.2～1.5%紫外线吸收剂等)，亦可适当加以一些着色剂。

(2) 丙烯酸型树脂 系热塑性树脂，适用于与有碱玻璃纤维(C玻璃纤维)组成透光材料。这类透光树脂能透过紫光光达70%，不易变色，树脂的折射率与C玻璃折射率1.51～1.52十分接近，可以制成光学参数十分匹配的透光材料[1、2、3、4]。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

透明复合材料选用的玻璃纤维一般要有一致的光学参数，在工艺上分散性好、易于与树脂粘结，还须要有抗静电性等。

第二节 原 理

一、折射率与透光率的关系

透光复合材料的光学性能决定于树脂与玻璃纤维光学性能的匹配[5~8]，理论与实验都证明，若聚酯树脂的折射率与玻璃纤维的折射率相一致，则透明性最好。但是，要做到在所需的光波范围内，两者的折射率不太可能完全一致，这就导致光线进入透光复合材料内部时的漫射光及在界面上的多次反射和折射(见图10-1)。

图 10-1 光在透光复合材料中的反射和折射

在这样的情况下，对透光率影响的因素有下列几个方面：

1. 树脂对纤维的相对折射率及界面反射率

在聚酯树脂折射率 $\eta_r=1.5480$，无碱玻璃纤维的折射率 η_g 为 1.5440(即两者非常接近时)，两者的相对折射率为：

$$nrg=\frac{1.5480}{1.5440}=1.0026$$

单色光通过两个透明介质的界面时，界面上的反射率可由 Fresnel 公式计算，即：

$$R=\frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(\alpha-\gamma)}{\sin^2(\alpha+\gamma)}+\frac{\tan^2(\alpha-\gamma)}{\tan^2(\alpha+\gamma)}\right] \qquad (10\text{-}1)$$

式中：R——界面反射率；

α——入射角；

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

γ——折射角。

当光线垂直入射，式(11-1)可简化为：

$$R=\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{10-2}$$

式中 n 为折射率。聚酯树脂与玻璃纤维的界面反射率可计算为：

$$R=\left(\frac{n_{rg}-1}{n_{rg}+1}\right)^2=\left(\frac{1.0026-1}{1.0026+1}\right)^2=1.68\times10^{-6}$$

从上可见，当聚酯树脂与玻璃纤维的折射率接近时，界面反射率很小，可以忽略不计。

2. 透光率 τ

如图 11-1 所示，入射光将在透光复合材料内多次反射，透光率 τ 为：

$$\tau=(1-R)^2+R^2(1-R)^2+R^4(1-R^2)+R^6(1-R)^2+\cdots \tag{10-3}$$

式(11-3)可化为：

$$\tau=\frac{1-R}{1+R} \tag{10-4}$$

当入射角较小时，可以采用上述的式(11-2)，整理后得：

$$\tau=\frac{2n}{1+n^2} \tag{10-5}$$

式(11-5)是用来计算透光复合材料透光率的基本公式。如果聚酯树脂的 n 为 1.5480，则

$$\tau=\frac{2\times1.5480}{1+1.5480^2}=91.2\%$$

3. 透光扩散性能

透光复合材料除了反射光外，还有一部分散射光，将入射光散射到空间各个方向，其中前向散射，仍是透过光的一部分，而后向散射为透光损失。

根据 Rayleigh 公式[9]，散射光强度 $I(\theta)$ 与入射光强度 I_0 的比率为：

$$\frac{I(\theta)}{I_0}=\frac{9\pi^2}{2}(1+\cos^2\theta)\left(\frac{n_g^2-n_r^2}{n_g^2-n_r^2}\right)\cdot\frac{N\cdot V_g^2}{\lambda^4} \tag{10-6}$$

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

式中：θ——散射角；

n_r——树脂折射率；

n_g——玻璃纤维折射率；

N——玻璃纤维在单位容积中的数目；

V_g——玻璃纤维在单位容积中所占的体积；

λ——入射光的波长。

可见：(1)散射强度与玻璃纤维的体积平方和数目成正比。因此透光复合材料中玻璃纤维的用量要加以限制，如用得过多，透光率将大为下降；(2)散射强度与λ的四次方成反比，从较短波长散射出来的$I(\theta)$较高，散射作用能使透光复合材料在不同角度观察时，呈现出多种颜色；(3)散射强度和玻璃纤维折射率与周围介质的折射率有关，差值愈大，散射强度愈大。

散射性能还可以用透明度T或浊度D来表示。这对实验测定很重要，因为实验测定无法将反射损失与散射损失分开，只能测定透过光的总和。因为透光率(τ)是由定向透光率τ_D与散射透光率τ_k两部分组成，即

$$\tau = \tau_D + \tau_k \tag{10-7}$$

而透明度的定义是：

$$T(\%) = \frac{\tau_D}{\tau} \times 100 = \frac{\tau - \tau_k}{\tau} \times 100 \tag{10-8}$$

由此可见，透明度T是定向透光率τ_D与总透光率τ的比值，而浊度D是扩散透光率τ_k与总透光率τ之比，即

$$D(\%) = \frac{\tau_k}{\tau} \times 100 = \frac{\tau - \tau_D}{\tau} \times 100 \tag{10-9}$$

综上所述，影响透光率的因素有：(1)反射损失与厚度无关，只决定于材料折射率的大小；(2)散射损失既与散射体积有关，也与玻璃纤维和树脂的折射率有关；(3)还有个吸收的损失，近似地与玻璃钢的厚度成正比。

二、聚酯树脂折射率的加和性关系

1. 单体交联剂折射率的加和性

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

Biot 及 Arago 提出，混合物的折射度由各组分的折射度相加而成，即

$$\gamma_{AB}=\gamma_A\cdot x+\gamma_B(1-x) \tag{11-10}$$

式中 γ 为折射度，x 为 A 组分的百分含量。

并发现，在同一温度下，在一定范围内，结构相似的两种互溶的单体，折射率也具有加和性，即：

$$n_{AB}=n_A\cdot x+n_B(1-x) \tag{11-11}$$

式 (11-11) 对调整聚酯交联剂单体混合组分的折射率是有意义的。

2. 聚酯树脂折射率的调整

为了得到透明的聚酯树脂为基体、玻璃纤维为增强剂的透光复合材料，最好的条件是：

$$(n_{pr})_{固化}=n_g \tag{11-12}$$

即聚酯树脂固化后的折射率需要等于玻璃纤维的折射率。

液态聚酯树脂固化后物质结构与聚集状态发生了变化。固态与液态折射率可表示为：

$$(n_{pr})_{固化}=(n_{pr})_{未固化}(1+\beta) \tag{11-13}$$

式中 $$\beta=\frac{(n_{pr})_{固化}-(n_{pr})_{未固化}}{(n_{pr})_{未固化}}$$

β 值的大小反映了聚酯树脂固化前后的折射率的增长比值，称为“折射增长系数”。

液态聚酯树脂由不饱和聚酯与交联剂单体混溶而成，故聚酯树脂的折射率为

$$n_{pr}=n_p\cdot y+n_{AB}(1-y) \tag{11-14}$$

式中：n_{AB}——交联剂的折射率；

n_p——聚酯的折射率；

y——聚酯的百分含量。

上式可用以调整聚酯树脂的折射率。

三、周围环境温度对透光率的影响

由图 10-2 可见，玻璃纤维的折射率几乎不受环境温度变化的

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

影响，但树脂的折射率则随着环境温度的升高而降低，使树脂和纤维的折射率产生差距。因此，透光复合材料的透光性能将随着环境温度的变化而变化。这种现象就是透明复合材料透光性能的自调作用，在应用上这种性能是可以加以利用的。

图 10-2 玻璃纤维和树脂的折射率与环境温度的关系

1—树脂；2—玻璃纤维

第三节 树脂-聚合物基体

一、一种通用透光树脂

通用的以邻苯二甲酸酐，顺丁烯二酸酐，1、2-丙二醇制成的不饱和聚酯采用苯乙烯单体固化后，其折射率与无碱玻璃纤维不相一致，因此必须进行改性。改性的方法是：减少苯乙烯的用量，相应的增加甲基丙烯酸甲酯用量，并加以紫外线吸收剂，这样就能有效地降低了树脂的折射率，并提高了耐气候性和增加了对玻璃纤维的浸润性。用这种树脂为基体、以 0.2 mm 厚无碱方格玻璃纤维布为增强剂制成的透光复合材料的透光率为 86～88%，应用于农业温室试用效果良好。

1，2-丙二醇与邻苯二甲酸酐及顺丁烯二酸酐的摩尔分子比

表 10-1 树脂的性能指标

外观：无色透明
酸值：30 mgKOH/g 以下
胶化时间(82℃)：5～10 min
折射率(25℃)：1.5135 左右
粘度(30℃ 时，4 号涂料杯：1 min 10 s＋20 s

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

为2.15:1:1，树脂合成后分别加入苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯，制得树脂的指标[8]列于表10-1。

以上胶液中单体含量的不同将对折射率产生影响（见图10-3），单体含量愈高，折射率愈小。

图 10-3 单体总含量对树脂溶液折射率的影响

交联单体中除苯乙烯外还加以甲基丙烯酸以调节树脂的折射率，甲基丙烯酸用量的不同对树脂浇铸固化体的折射率有明显的影响(见图10-4)。

图 10-4 单体中甲基丙烯酸甲酯含量对折射率的影响

将以上树脂(含不同量甲基丙烯酸甲酯)与无机玻璃纤维（国产无碱玻璃纤维方格布，折射率为1.543）制成透明板材后的透光率的变化示于图10-5。从图中可见，在单体中甲基丙烯酸甲酯含量为40～50℃时%，其透光率较好，含量为46%时，透光率最好。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 10-5 单体中甲基丙烯酸甲酯含量对材料透光率的影响

将上述单体中含甲基丙烯酸甲酯 46% 的树脂制成树脂浇铸体在不同温度时测定其折射率，其变化见图 10-6。由于无碱玻璃布的折射率为 1.543，故以树脂与无碱玻璃布制得的板材在温度为 25℃ 及 26℃ 时的透光率最好，而在夏天(如 36℃)时，由于树脂折射率下降为 1.5402，因此透光板材的透光率将自动降低，起到自动调节透光率的作用。

图 10-6 温度对树脂浇铸体折射率的影响

二、一种自熄性透光树脂

为了使不饱和聚酯具有燃烧自熄性(阻燃性)，普遍采用下面两种方法[9]：

1. 选用卤化中间体或含磷单体

在缩聚过程中，把起阻燃作用的元素引入树脂结构中，这类化合物有：2-氯苯乙烯，2、5-二氯苯乙烯，二溴苯乙烯，乙烯基-2氯乙

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

醚，四溴邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三丙烯酯，苯基磷酸二丙烯酯、甲苯基磷酸二丙烯酯、烯丙氧基锑化氢等。常用阻燃型自熄性聚酯树脂的原料列于表 10-2。

表 10-2 阻燃型聚酯树脂的原料

类	型	卤含量(%)
二元醇：	二溴新戊二醇	61
	四溴双酚 A	58.8%
	四氯双酚 A	49.5%
	二氯-1，3-丙二醇	41.1%
	三氯环氧丙烷	65.9%
	四溴双酚 A 缩水甘油醚	65.6%
二元酸：	HET 酸	50.2%
	四氯苯酐	49.6%
	四溴苯酐	68.8%
	桥二氯甲撑四氯苯二甲酸酐	50.2%
	氯化顺丁烯二酸(一氯或二氯)	26.8～42.5%
	氯化富马酸(一氯或二氯)	23.8～28.4%

2. 阻燃剂

阻燃剂有：氯化和溴化石蜡，四氯和四溴乙烷，四氯和四溴双酚 A，四溴双酚 A 醋酸酯，三氯乙基磷酸酯，磷酸三苯酯，磷酸三甲苯酯，磷酸三乙酯，磷酸三(双溴丙基)酯，磷酸三氢胺，磷酸二氢胺，全氯戊环癸烷，五溴甲苯，六溴苯，十溴二苯醚，聚氯乙烯，过氯乙烯等。还可加以阻燃性无机填料，如氢氧化铝，三氧化二锑，硼酸锌，偏硼酸钡，硼酸，硼酸铵，磷酸锌，双磷酸铵，溴化氨，碳酸钙，氧化钛，氧化锆，酒石酸锑钾，石棉粉、滑石粉等。

应用上述两种方法制成的自熄性阻燃透光聚酯树脂时，必需充分注意保证透光率及其它光学性能。

最近国内研究一种具有实用意义的自熄性透明聚酯，采用最

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

通用的原料环氧氯丙烷、顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、二元醇和磷酸酯为原料，与无碱玻璃布制成的透光复合材料，其全光线透过率在 80% 以上，氧指数可达 30 以上。

第四节 透光复合材料的老化

透明玻璃钢的光学性能果然重要，但真正影响透光复合材料使用寿命的是材料的老化问题。如何延长其老化现象，使树脂不易发黄龟裂，纤维不易显露发白，透光率不易下降，成为提高透光复合材料质量的主要问题之一。

国外自五十年代开始就对透光复合材料的老化现象进行各种工作[2、3、10、11]，国内在一开始进行透光复合材料时亦进行了这方面大量的工作。对不同树脂类型及配方的老化性能进行了测定，包括透光率与色泽变化及力学性能；进行了人工加速暴晒试验和自然大气老化试验，包括水浸泡、湿热、紫外照射、热老化等不同方法的老化试验；还进行了表面贴膜的老化试验(如贴以聚酯薄膜或聚单氟乙烯薄膜)。现将户外暴露中的老化现象综述如下。

(1) 在紫外线下发生变黄、脆化、毛糙与龟裂现象。

(2) 有水份时发生水解、树脂发干、表面光泽减少。

(3) 水份侵入时，造成界面破坏现象。

(4) 由于阳光的辐射热和气温的变动，在树脂及玻璃纤维之间产生应变。

(5) 以上发生任何一种老化现象时，都使材料的透光率下降。

人们的研究已经使透光复合材料的耐老化性能大为提高，以下所用的方法是有效的：

(1) 透光复合材料的老化中主要的实质问题之一是树脂与玻璃纤维界面的破坏，在有水分子侵入时，总是先在界面侵入的，界面的分离明显的使折射率改变，透光率明显下降。因此改善界面的状态对防止老化是十分有效的，包括：改变纤维对树脂的浸润

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

性，采用在界面上有化学偶联作用的偶联剂及适当的处理方法。

(2) 提高树脂原材料的纯度，对透光复合材料的耐老化性是有所改善的。以精制原料制成树脂的透光复合材料经27天人工加速暴晒后，透光率降低很少(自87.62%降至84.03%)。

(3) 选用合理的树脂配方和固化体系，是改善透光复合材料变黄老化的有效途径。

(4) 加入某些色料及紫外线吸收剂等有屏滤作用的防老化组分，可以延慢老化现象。

(5) 丙烯酸酯树脂的耐光性较好，色泽变化小，是一种耐紫外光照射，又能很好透过紫外光的树脂，比较适合于制作透光复合材料。

(6) 采用在透光复合材料外覆合以防老化薄膜是十分有效的措施，如覆以聚酯或聚单氟乙烯薄膜的透光复合材料。亦有的是采用耐老化性好的聚丙烯酸酯类树脂与玻璃纤维制成透光板后，在透光板的内外表面涂有60 μm厚的胶衣层，再在外层复合聚单氟乙烯薄膜，使透光复合材料成为一个多层复合体而达到延长使用寿命的目的。

采用表面处理及添加剂等方法可以使材料的使用寿命延长5～7年。

参 考 文 献

[1] 吉川嘉信・阴山务«强化プラスチックス»,Vol.20,No.11,p.493

[2] «Modern Plastics»,Vol.35,No.7,p.134

[3] «Reinforced Plastics»,Vol.9,No.5,p.137

[4] SPI.20th, Section13-A; 22th,section 6—B

[5] 周菊兴等"透明聚酯玻璃钢光学性能的理论研究"，«复合材料学报»

[6] «强化プラスチック»[改订版],1975,p.304～305

[7] 大塚保治,高分子,27卷2月号,p.90～96(1978)

[8] 武汉建材学院透明玻璃钢组«透明玻璃钢用聚酯»(1979)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

[9] «玻璃钢», 1984 年第 2 期
[10] 铃木智«强化プラスチックス», Vol.17, No.5, p.193(1971)
[11] 栗原福次[日]«塑料的老化», p.295., 1970, 国防工业出版社

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第十一章 复合材料性能和结构的测试

第一节 引 言

正确反映复合材料的基本性能、结构和组成，就必须进行一系列的检测，由此得到的各种性能数据，首先可反馈到研究和制造部门，作为一种信息以评价所选原材料结构、配方、成型工艺等参数是否合理和正常，进而可作为探求更佳结构和加工工艺参数的依据。其次是提供于使用部门作为在使用和设计时的依据。再次，性能测试的过程可模拟高温、低温、高湿、高速等各种不同程度的环境有利于进一步了解材料结构对性能的影响，从而能够设计和试制新型复合材料。因此测试不仅是尖端科学和国防上所关心的问题，也是复合材料能够结合实用及高速发展的重要工具。至今，复合材料性能测试及其测试技术在各部门均已日益倍受重视。近年来，电子计算机和测试仪器的联合使用，不仅扩大了测试范围，而且提高了测试速度和精度。

复合材料学科的发展与测试息息相关，测试是学科中的重要一环。同时由于复合材料本身还是一种比较新型的材料，尽管受到各方面的关注，但毕竟不够成熟，不象金属材料那样已被人们比较全面地认识和了解。所以测试方法及有关的标准，很多方面还是沿用金属和塑料的标准。为了使测试能符合复合材料的发展，国内外已制订了一些方法和标准。

对复合材料性能进行测试时，一般有下面两类试验方法：

(1) 破坏性试验 这是一种常规的试验方法，诸如力学性能的拉、弯、冲、剪、压、劈、硬度等；绕缠制品的爆破压力；电性能的击穿电压等。经试验后样品的外形和性能完全破坏。故属于破坏

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

性试验的范畴。

(2) 非破坏性试验　在试验前后样品的外形和性能不变。在国内外已越来越受到人们重视。如已用于作复合材料产品检验的有：X光、超声波、声发射、液晶探伤等。电性能的介质损耗、电阻系数和密度等，这些试验均不影响材料和制品的原有性能。试样经试验后仍有实用价值。

复合材料之所以能得到快速发展，是和近代仪器的发展分不开的。近代仪器对复合材料的基体结构、界面结构、材料形貌等表征，对耐久性的跟踪检测等都发挥了巨大作用。为了便于读者的使用和了解，表 11-1 列出了常用大型仪器的名称和用途。

表 11-1　常用仪器的名称与用途

1. 测量基体、基材、界面化学结构的仪器
紫外光谱法(UV)
红外光谱法(IR)
富里哀红外光谱(FT-IR)
质谱法(MS)
核磁共振(NMR)
裂介色谱(PGC)
拉曼光谱(RaS)
顺磁共振(ESR)
原子吸收光谱(AS)
2. 测量复合材料热性能和热分析的仪器
热天平法(TG)
差热分析(DTA)
微分热天平(DTG)
差示热扫描仪(DSC)
热机械分析(TMA)
热扭辫分析(TBA)
热膨胀仪(TD)

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

（续表）

直读式动态粘弹谱(DDV)
3．测定基体分子量及材料聚集态结构
凝胶色谱(GPC)
反相色谱(IGC)
广角X光衍射(WAXS)
小角X光衍射(SAXS)
激光小角散射(SALS)
偏光显微镜
4．测定材料形态
扫描电镜(SEM)
透射电镜(TEM)
5．测量材料表、界面结构
X-光电子能谱(XPS)
电子能谱(ESCA)
俄歇能谱(AES)
二次离子溅射质谱(SIMS) Second Ion Mass Spectroscopy

以上这些仪器是研究复合材料必不可少的有力工具。并且其中某些仪器还可一机多用，如电镜不仅测定材料形貌、也能测定聚集态结构。质谱除了测定被测试样结构外，也能测定相应分子质量和纯度。

为了便于设计者对复合材料的性能有总的了解，表 11-2 列出了复合材料的各项主要性能以供制造者参考。

表中所列试验项目，对某一种制品，并非要求全面检测，而应根据制品的使用要求、质量和性能的评定要求等，从一批产品中取样或在同样制备条件下取样进行测定。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 11-2 复合材料的重要性能

一、机械性能

1. 抗张性能
   抗张强度；弹性模量；
   弹性极限；屈服强度。
2. 抗压性能
   强度；模量。
3. 抗弯性能
   强度；模量。
4. 抗剪性能
5. 抗冲性能
6. 高速加负载下的性能
   （动态性能）
7. 抗剪性能
   强度；刚性模量
8. 表面硬度
   压痕硬度；耐括；耐磨。
9. 蠕变性能（蠕变开裂和应力）

二、热性能

1. 热膨胀
2. 热收缩
3. 热传导
4. 比热
5. 热变形温度（在负载下的弯曲扁度）
6. 可燃性（耐燃性）
7. 最高使用温度
8. 粘流温度
9. 脆变温度

三、电性能

1. 绝缘电阻（体积和表面电阻系数）
2. 介电强度（击穿电压）
3. 介电常数和功率因子（损耗因子）
4. 耐弧

四、耐化学性和稳定性

1. 耐化学试剂性能
   酸；碱；溶剂；燃油；微生物及霉菌；
   盐雾
2. 吸水性
3. 水气渗透性（扩散系数）
4. 加速老化试验（温度和湿度）
5. 阳光和大气下老化试验
6. 耐辐射性
7. 毒性
8. 挥发物损失量（除气率）
9. 应力开裂
10. 疲劳（交变性能）
11. 泊桑比
12. 抗震性
13. 抗撕性

五、光学性能

1. 光传导性
2. 折射率
3. 光扩散
4. 耐微裂隙
5. 内应力
6. 光学均匀性和扭曲
7. 光学的表面稳定性

六、其他物理性能

1. 密度
2. 孔隙率
3. 可加工性
4. 冲孔质量

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

第二节 国内外主要测试标准及组织

一、国际标准化组织及ISO标准

1. 国际标准化组织简介

国际标准化组织(International Organization for Standardization)由它颁布的标准即称为ISO标准，我国简称为国际标准，实际上应称其全名，因尚有国际电工委员会标准(IEC)、世界卫生组织(WHO)等等好几个。

ISO是世界上最大的国际标准化专门机构，截至1985年已制订有标准8610条[1](中间有几个缺号，故实际颁布的标准略少于此数)，如加上推荐标准和技术报告则还远远超过此数。ISO每年要召开专业会议近千次以制订和修改有关标准。

2. ISO标准的特点与内容

ISO标准以TC-1——TC-186表示，即共分有178大类(TC是Technical Committe的缩写)·其中与复合材料有关的有TC-47化学TC-45增强塑料、TC-61塑料等三大类。由于近年来世界塑料生产不论在品种上或数量上都有大幅度增长，自1971年起，塑料产品已超过除钢外所有金属的总和，为了尽快满足塑料(包括增强塑料)制品国际贸易需要，并消除技术上的阻碍，ISO已公布有900条术语和500多个定义的德、荷、波、捷、英、法、俄七种语言对照的词汇；制定产品质量及其稳定性评定和检测方法等标准100多条。这些标准都涉及到制品的机械性能、老化、光、电热和化学物理等性能，而这些数据均是国际贸易、产品检测等工作中必须了解的。

ISO标准每隔五年(或少于五年)必须重新审定一次，一项标准往往已经过多次修订，因此在使用时应查阅最新版本，并应注意修订原因。

查阅ISO时的主要检索工具是标准目录(ISO Catalogue)每年2月份出版，刊载上一年12月底前所发行的ISO全部标准。在此刊物上载有三种主要检索表：(1)主题索引，依所载主题作粗分

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

类，在此索引上可查到分类号和标准号，并获得有关的标准总数，但无标准的标题名称，故不能检索到具体的主题。(2)分类目录：根据全年标准分类号从TC-1开始，依次序归类发表，从此表可知某一分类已发表的标准总数，但也不注明标题。(3)标准序号目录：从分类号及标准号在这目录上查得所需的具体标题。

ISO标准中，TC是标准，ISO/R则就不是正式颁布的标准，而是推荐标准，又ISO/TR是技术报告，也不能作为标准，这在查阅ISO时必须予以注意的事项。

二、美国材料试验学会与美国标准

1. ASTM简介[2]

ASTM是American Society of Testing Materials美国材料试验协会的缩写，是美国制定有关材料试验标准的一个主要机构。在世界上具有权威性，它的许多标准被美国国家标准协会采用成为美国国家标准(ANSI)。

ASTM标准号最前面的大写英文字母是分类号，在1982年分为7大类：A—黑色金属；B—有色金属；C—水泥、陶瓷与建筑材料；D—杂类材料；E—杂项材料；F—专用材料；G—材料的腐蚀、变质与分解。1983年起又增添二项，ES—应急标准和P—建议。

2. 其他标准

美国是各种标准发布得最多的一个国家。但与复合材料关系较密切的重要标准有：

IPS—印刷线路学会；NEMA—国家电器制造者联合会；SAE—自动化工程师学会；AMS—航空材料规范；FTMS№406—联邦试验方法标准中的塑料部份；MIL-HDBK-17，MIL-HDBK-23军用标准中的复合材料和增强塑料部份。

三、苏联国家标准

苏联标准简称ГОСТ，共分26大类。除ГОСТ外，尚订有专业标准ОСТ；加盟共和国标准(РСТ)；和企业标准(СТП)。对ГОСТ的检索，可用苏联国家标准目录，此目录每年出版一次，一般分为三卷发行，其中第三卷为主题索引。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

四、我国的国家标准

我国原先的标准并不多，但发展很快，至1984年已颁布的标准有3765条[3]，一般都从部颁标准上升而来。我国的标准号以GB(Guo Biao)表示。因不按字序排列，故查阅时比较困难。

我国的国家标准是先由归口单位提出，再由归口部提至国家标准局审批，并给定标准号才能生效。我国除国家标准GB外，还有专业标准、部颁标准和企业标准等。与复合材料关系较密切的有HG化工部标准，JG建材部标准，GJB国家军用标准，JB机械工业部标准，SG轻工业部标准等。

第三节 有关复合材料的测试方法及其标准

为了便于对标准的查阅，本节把国内参考应用最多的ASTM和我国的国家标准GB为主，结合其它主要国家的标准，把与复合材料有关内容列于表11-3。

我国的GB 2575"玻璃钢水浸试验方法"，JC 291"玻璃钢加速水浸试验"，实际是GB 3857耐化学药品性试验方法中的一种水介质而已。故GB 3857的建立，上二测试标准似已无使用的必要。

由碳纤维增强的复合材料，由于碳纤维呈单向排列，强度性能有方向性，故其测试方法另有标准规定，如GB3354，3355，3356，3357，3856依次为拉、纵横剪切、弯、层间剪切、压缩等性能的测试方法。又因碳纤维本身在高温下要氧化，故其树脂含量也另订有GB 3855-83的测试方法。

一、由纤维缠绕成型的复合材料

近年来、缠绕成型发展甚为迅速，使与之有关的规范和标准发布，其数量也大量增加，如我国的GB中就有GB1458，1459，1460，1461，2578等标准号，依次为纤维缠绕环形试样的拉伸、压缩、弯曲、剪切和试样制作等内容。与此相应的ASTM有：D 2290—抗张；D 2291—环形试样制作；D 2344—短梁剪切；D 2585—压力容器的抗张；D 2586—压缩；D 2996—热固性树脂管材；D 3299

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），è=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

表 11-3 复合材料的性能测试及标准

试 验 项 目	我国GB标准号	ASTM标准号	其他标准号
1. 抗拉性能(强度，模量，泊松比，应力-应变曲线，伸长率)	GB1447—83[4]	D638—77 D2290—76	ГОСТ-11262—68
2. 抗压性能(强度，模量)	1448—83	D695—77	ГОСТ-4651—68
3. 抗弯性能(挠度，强度，模量，载荷-挠度曲线)	1449—83	D790—71	ГОСТ-4648—71
4. 层间剪切强度	1450—83	D2344—76	
5. 抗冲击强度(简支梁式)	1451—83	D256—73	ГОСТ-4647—69
6. 巴氏硬度试验	3854—83	D2583—81	
7. 耐化学药品性	3857—83	C581—78	
8. 吸水性	1462—78	D570—77	ГОСТ-4650—73
9. 导热系数	3139—82		
10. 平均比热	3140—82		
11. 线膨胀系数	2572—81	D696—70	FTMS406-2032
12. 树脂含量	2577—81		
13. 树脂不可溶分含量	2576—81		
14. 湿热试验	2574—81		
15. 大气暴露	2573—81	D1435—79	
16. 密度	1463—78		ГОСТ15139—69
17. 热变形温度		D621—64	FTMS406-1101
18. 工频击穿电压	1408—78	D149—75	
19. 介电损耗及介电常数	1409—78	D150—75	
20. 电阻系数	1410—78	D257—76	
21. 耐电弧	1411—78	D495—73	

一贮槽的耐化学药品规范等标准发布。

二、波形板状复合材料

波形板状复合材料品种也较多，使用最广的波形瓦即是其中的重要品种。为了采购上的方便，我国制订有JC-316—“普通玻

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

璃钢波形瓦”。ASTM 有 D 1494—“扩散光透过率测定”；D 1502—“波形板横断面负荷测定”。由于波形板在建筑上使用时需要联接，但 D 1502 中却不能测定实际负荷，故 ASTM 又提出 D1602 标准作测定实际负荷方法之用。

除美国外，英国 BS 4154—“热固性聚酯树脂透明波纹板”；日本 JIS-A 5701 “玻纤增强聚酯波纹板” 也对波形平板的性能和测定作出规定。

三、金属基复合材料

由纤维增强的金属基复合材料有其特殊性，在我国尚处于初始阶段，无相应的标准可予应用。但美国发展较快在26年前已有相应的标准发布。如 ASTM D 3552 是“连续或短切高模量纤维增强金属基体的抗张性能试验方法”标准。ASTM D 3553是“用消溶法检测增强型金属基复合材料的纤维含量方法” 标准。方法中规定在化学消溶时采用酸还是碱由金属基体而定，经消溶后的纤维残渣，经过滤、洗涤、干燥和称重以确定其在复合材料中的用量。

第四节　测试方法总则

一、试样的结构和形态

试样的构形对数据重演性是一关键问题。往往不同的结构，要求试样形态也随之能作相应变更。在某些情况下，为了能得到比较合符材料的客观性能，当修改和制订标准时，试样形态作有规定或必要的改进。如我国标准在 1983 年以前，涉及复合材料拉伸性能的试样，均规定为握铃形两端宽、中间窄直、过渡区为 R 75 圆弧的长条。这种试样的过渡区往往不易精确加工，所以在测试过程中高强度试样的断裂常不发生在中间窄直的检测部位，而发生于过渡区，致使测试数据报废或重演性极差。1983年修订时，吸收国外和国内测定工作上的经验，改成为均匀直条两端加粘本身材料或比本身材料模量低的材料作加强(加强用材料的厚度为 1～3mm)片。但同时为了照顾原有的试验习惯，只要断裂部位合理，也不排

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

斥握铃形试样继续使用。

二、进行测试时的环境条件和试样的状态调节

有很多品种的复合材料对温度和湿度均较敏感，所以各国的标准对试样在测试前的状态都规定必须进行调节，测试时的环境也都订有标准，目的是使试样和测定都能保持相对稳定，以使测定数据易于重演。表 11-4 是各个标准所规定的调节环境和要求。

表 11-4 试样测试前的调节要求

项目	ASTM D618-61	GB 1446-83	FTMS-406	ГОСТ-17035-71
温度(℃)	23±2	23±2	23±1.1	23±2
湿度(%)	50±5%	45～55%	50±4	50±5
调节时间(h)(最少保存小时数)	≤6.35 mm 厚度 40 >6.35 mm 厚度 80	不论何种厚度均为 24	≤3.175 mm 厚度 48 >3.175 mm 厚度 96	>3

从表中规定的试样状态调节来看，ASTM 和 FTMS 两种标准比较严格，因实际上试样中的基体含量、纤维排列的方向、试样的几何形态，在不同的温湿度下，对大气中不同湿度的平衡态都不相同，故只规定一个时间或仅只 3h，似是达不到稳定的要求。尤其某些试样，当相对湿度能影响其刚性时，在进行弯曲疲劳测试中更存在显著影响[5]。

三、在特定环境中作暴露试验时应注意事项

随着军事、工业、民用上的需要，很多标准是针对在某些特种环境下，检测试样的劣化和降解的试验方法，这些内容有：

1. 耐腐蚀性能的检测

复合材料在腐蚀环境中的使用日益广泛，越来越多在腐蚀环境中的金属制品已被复合材料所取代。所以不论是实验室中模拟使用环境还是工厂的实地挂片，在检测耐腐蚀性能时，均必须注意复合材料的特殊性[6]，特别是基体更为关键，如酚醛树脂复合材料是不能暴露于碱性的化学介质中，更不能得出酚醛树脂耐碱的结

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

论，

2. 大气的风蚀老化检测及特定环境下的老化检测

这一检测项目，对室内制品并非是关键。但对户外制品在检测时，应注意暴露过程中的环境条件，须要记录，如温度、湿度及其变化情况等。

对特定环境下的暴露，测试报告中更须记录，除温湿度外的诸如深冷温度、真空度、压力、辐照剂量等数据。对高温环境下的性能试验，要使试样与环境温度平衡至少须10～30 min。对高温物理性能的检测，我国尚无相应的标准，但可借用ASTM D 759，该项标准的使用温度在 －269～＋550℃。如要检测热老化性，则推荐使用JB 1765和ASTM D 794，该项标准检测复合材料在长期受热下(从分钟至数星期)或交变受热下的性能变化。此外，在测量性能变化时，还得注意温度与其它因素的协同效应及其对试样的影响。

四、试样的方向性和试验时的加载速度

复合材料的很多品种呈各向异性，各方向上的力学性能、导热和扩散性能等均不相同，因此在试验结果报告上应记录这些数据。例如对纤维增强的层压板，其垂直于层压方向和平行于层压方向上的性能相差就很显著。

复合材料的机械性能与试验中负荷加载速度密切相关，为此，几乎所有标准中都规定有加载速度。如在我国的拉伸性能试验方法标准中就规定测模量时，为2 mm/min；测强度时，长方形试片为10 mm/min，握铃形试片为5 mm/min。而ASTM D 638的试验速度可由规定表格中进行选择，试验时间为0.5～5 min，加载速从5 mm/min～500 mm/min。如嫌这一加载速太慢，则可采用高速加载。ASTM D 2289。此标准的加载速分2.5，25，250 mm/min三挡。在高加载速下进行测试，试样中应力波的分布将变得比较重要，应予以注意。

一般情况下，高速加载中测定的数值要高于低速加载，且数值的分散性较大。所以仲裁试验，往往是在最低的规定加载速下进

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

行。

五、取样，计算和报告

1. 试样的容量

从理论上讲，被测的试样数量 n 越大，则所得的结果越正确，实际上这无法实现，但最少测量的样本数量 n 应多少才能达到基本要求，这对检测甚为重要。故须以平均值 $\bar{x}$，标准差 σ 为基础作数理统计后才能确定。即要求检测中得到的实验值能符合于 Gosset W. S 发表的 t 检验表的分布。如取 t 表的置信区间为0.95（对复合材料已足够），则 n 很小时，增加 n，t 分布的数值减小很快，但当 $n>5$ 后，即开始变慢，$n>10$ 后，变化就不显著。所以样本的数量最高不必超过 10。一般取 5 已足够，但不得少于 3，$n<3$ 所得的数据是无法进行数据处理的。有关这方面的标准可取于 ASTM D 2188"实验室中复合材料试验的统计设计"。取样的过程参考 ASTM D 1898。总之，检验既要考虑到不能取数量 n 过大的试样数，又必须具有与总体统计数值间有最小的允许误差[7]。

2. 计算及报告

对于在测试中得到的一批数据，往往可发现有一个或数个过大或过小的突出数值。有时，测定人员根据主观的判定加以取舍，这就易于引入人为因素，缺乏统一的准则。一批试样的数据来自同一个总体，但由于操作中的疏忽带入了过失误差，或混入了另一个总体的数据，导致出现过大过小的异常数值。对于怀疑为异常之数据，最好能分析出明确的原因，然后决定取舍。但对此分析往往不易做到，则就应采用统计学上异常数据处理法来决定取舍。

对异常数据的取舍也有一个发展过程，较早的处理法则采用 $4d$ 判别，d 为平均偏差。即异常数据与正常数据的平均值之间（此平均值不包括异常数值），其偏差不大于平均偏差的 4 倍。采用这一准则运算，易为人们所接受。但这一方法不严格，在 $4d$ 以内或 $4d$ 以外的数值，其各出现的概率是多少，分布怎样，都不清楚，且与测定次数也无连系。实践证明，这一方法有其很大的局限性。以后，在统计学上，F.E.Grubbs 介绍的异常数据处方法，经各方面使

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

用后认为最佳。此法简解如下：

假设对某一试样的测试值呈正态分布，则各测定值可按大小依次排列。再假定一个危险率(即把正常数据判为异常数据的概率)依 $T=\frac{|\bar{x}-x_i|}{S}$ 公式计算。式中 T 为 T 值；$\bar{x}$ 为测定的平均值；x_i 为任一次的测定值；S 为标准差。将计算结果与表 11-5 的 T 值相比，大于 T 值表的 x_i 则舍去，小于 T 值表的均为正常数据。

用此法作判别时，应注意危险率不宜选得过小，因过小，能把原属异常的数据判为正常，反之如危险率选择过大，则易把正常数据判为异常。这些情况都将提高误差的出现概率、降低了准确性。对高分子材料专业而言，危险率选为5% 也就足够了。

依照规定的标准进行检测和计算后，应予试验报告形式作为试验结果。一般情况下除试样来源、形式、数量、测定仪器型号等外，仅报告：

(1) 试样的算术平均值 $\bar{x}$ $\bar{x}=\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$

表 11-5 Grubbs T 值表[8]

危险率 (%)	测定次数 3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5	1.15	1.46	1.67	1.82	1.94	2.03	2.11	2.18	2.23	2.29	2.33
2.5	1.15	1.48	1.71	1.89	2.02	2.13	2.21	2.29	2.36	2.41	2.46
1	1.15	1.49	1.75	1.94	2.10	2.22	2.32	2.41	2.48	2.55	2.61

危险率 (%)	测定次数 14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
5	2.37	2.41	2.44	2.47	2.50	2.53	2.56	2.58	2.60	2.62	2.64	2.66
2.5	2.51	2.55	2.59	2.62	2.65	2.68	2.71	2.73	2.76	2.78	2.80	2.82
1	2.66	2.71	2.75	2.77	2.82	2.85	2.88	2.91	2.94	2.96	2.99	3.01

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

(2) 标准差 S $$S=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}$$

(3) 离散系数 C_v $$C_v=\frac{S}{\bar{x}}$$

必要时，可以给出每个试样的性能值及试验结果的统计分析。在这方面的有关标准有 GB 1446-83"纤维增强塑料性能试验方法总则"；BS2782-82"塑料试验方法 0 分册的引言部分"。

第五节 特定的测试项目和要求

复合材料品种繁多，使用领域非常宽广，由于各领域的要求悬殊，因此对复合材料的测试项目和目的要求相异甚大，有些项目有标准可循，但有些项目却要另行重建或对现有标准加以修订。在实际应用时更需注意复合材料的共性和具体产品各自的特性，例如对高分子基复合材料不论在何种情况下，含胶量、基体不可溶分含量、空隙率、硬度等对任一种产品都是重要的，务必予以重视。但具体产品的具体使用要求又是不同的，如透光复合材料要求的是透明度，结构材料要求的是强度，电工材料要求的是绝缘程度故就不能强求统一。今将各有关的标准、某些特殊的要求和在标准文本易于疏忽的部分作简略介绍。

一、有关含胶量、基体不可溶分含量、空隙率和硬度的检测

在我国对某些具体产品往往忽略了这几项指标的测定，实际是很大失误。因如这几项指标能达至要求值，其余的机械、热、电等性能均将迎刃而解，反之，其它一切指标也均不能达至预期要求。

1. 含胶量和固化度

含胶量和基体不可溶分含量(固化度)是涉及高分子基复合材料的组成和结构问题。树脂虽然强度低但它能固定和粘结纤维，填塞材料中的空隙使起增强作用的纤维发挥作用。过多的树脂将会使材料强度下降，但过少的树脂起不到固定、粘结纤维的作用。

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

同样不能发挥材料的整体性，而使强度下降。

固化度的期望值是100%，但任何一种热固性树脂均不能达到，一般的室温固化树脂在85%以上，加热固化的在90%以上，基本已达至要求即能在复合材料中发挥粘结纤维的作用。固化度不高的树脂，由于结构中含有较多的低分子量的线型结构，使树脂本身性能显著下降。

含胶量和固化度是两个重要数值，测定时尚需注意其中增强剂的成分，如含有易被氧化或烧蚀的部分，则应选用专门标准。为此，在国内对含稳定增强剂的有GB 2577-81玻璃钢树脂含量试验方法；GB 2576-81玻璃钢中树脂不可溶分含量试验方法（这一方法也同样适用含SiO_2粉末，硅藻土和碳酸钙等热固性复合材料）。但对于易导电的碳纤维则应改用GB 3855-83碳纤维增强塑料树脂含量试验方法；GB 3366-82碳纤维增强塑料纤维体积含量检验方法；ASTM D 3355-74电阻率法单向纤维复合材料纤维含量标准测试方法等。

2. 硬度

复合材料的硬度测试有着特殊意义，且非常方便，尤其是巴氏硬度，由于其仪器有外形小、重量轻、操作方便和易于携带等特点，近来已有取代布氏硬度的趋势，在国内外被大量使用和受到欢迎。因硬度和热固性树脂的固化度密切相关，故可以利用硬度来研究树脂的固化体系，确定对树脂的最低要求。由于复合材料的硬度高低相差很大。低硬度的可使用HG 2-152-65"塑料邵氏硬度试验方法"；中等硬度的可使用GB 3854-83"纤维增强塑料巴氏硬度试验方法"；对金属基的高硬度复合材料则须使用布氏硬度试验方法。

日常对热固性复合材料使用最多的巴氏硬度计示于图11-1，其进口的型号是GYZJ 934-1国产的是HBa-1型巴氏硬度计。两者除结构略有相差外，其余均一致。一般情况下，当巴氏硬度达至40以上（25℃下测定）的热固性树脂，其固化度均大于85%。

使用巴氏硬度确定固化度时，尚需注意：当树脂在高固化度

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

图 11-1 巴氏硬度计示意图

1—机壳与机架组合件；2—销钉；3—支脚；4—下部柱塞导向装置；5—弹簧；6—锥端；7—止动环；8—锥头导管；9—弹簧导管；10—锁紧螺母；11—杠杆；12—埋头螺丝；13—指示器；14—机架螺丝；15—弹簧；16—柱塞上部导向螺母；17—柱塞；18—销钉

后，巴氏硬度对固化度的变化已不灵敏，故所得的数值只能确定已达至最低固化度，而不能定量表达具体的固化率百分数。

3. 空隙率

空隙率是涉及制造工艺的重要参数，不同的制造工艺，操作的认真与熟练程度都将使此值产生变化。此项试验主要对非人为的空隙含量进行测定。在测试过程中需使用到含胶量数据，故对含稳定填料（包括增强剂）的复合材料与含碳纤维的应使用不同标准。

JC 287-81 玻璃钢孔隙含量试验方法，这一方法的基本假设是认为复合材料中树脂和大块浇铸树脂的密度相同。但实际上由于成型时加热、加压与基材间的界面状态均与浇铸树脂本体存在较多差别。这一差别在空隙率较大时，尚不显著，然而当空隙率很小时，将由此而产生明显误差。简言之，此标准仅适用于高空隙率的测定，而不适用低于 1% 空隙率的样品。不然，在测定结果中甚至会出现负值的异常现象。

二、稳定性能的检测

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

复合材料在某些特定环境中随时间消逝，材料中的组分和结构也将发生变化，如溶胀、溶解、交联或降解等，这些都将导致复合材料在宏观性能上的逐渐降低或变化，最终失去使用价值。对这一性能随时间变化过程的检测称为材料的稳定性试验，也称为老化试验。

在日常的工农业和科技中经常会遇到稳定性的问题。最常遇的有：热稳定性、大气稳定性、化学介质稳定性和辐照稳定性等。今作如下介绍：

1. 热稳定性

复合材料的热稳定性主要包含两个方面，其一是材料被破坏的温度或称为热分解温度，这一试验我国目前尚无相应的标准。其二是在某一温度下的使用时间即热寿命也称为热老化。我国的JB 1765-76 评定绝缘层压板热老化试验方法即是与这方面有关的试验方法标准，此一试验的基本立足点在于测定复合材料经30000 h 使用后，性能下降百分之五十的该时温度。但由于操作的困难，故发展了老化方程式和快速法。经实验后仍嫌常规的老化方程式费时过多，而由热失重确定的快速法又不够精确。因而目前使用最多的是由点斜法确定老化方程式，即从热失重中求得活化能作为方程式斜率，从较高温度下性能快速下降 50% 时的时间作一特定点而得出方程式。这一方程式比较切合实际，故为人们所乐用[9]。

与热老化试验方法的有关标准主要是 IEC-216 电绝缘材料的热寿命曲线图。在该标准内列出四个分题：(1)试验的历程；(2)与被检测材料有关而指定的性能表；(3)试验数据的统计方法；(4)计算热寿命曲线图的程序。与 IEC-216 相同的有 BS5691-79 电绝缘材料耐热性测定方法。

因热老化试验基本上皆对电绝缘材料而设，故在 IEC 上有较详细的测定方法，在 ISO 上就无相应的测试标准。

2. 大气中的稳定性

检测复合材料在大气中的稳定性即大气中的老化性能，对在

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

户外使用的材料尤为重要。户外使用的材料均受自然界各种因素如日光、风雷、雨、电、水、霜、雾等综合袭击，性能随时间增长而逐渐下降，最终失去使用价值。但各种材料由于结构不同，所处自然界环境不同，因此所表现的老化特征也就各异。如透明玻璃钢在自然界经日晒雨淋，会发生变色、变脆、剥落、露出玻纤、强度和透明度下降等，户外的电缆电线包皮会出现变硬、破裂，由复合材料制成的贮槽也会发生剥落，力学性能变劣等。这些现象一般情况下，都将伴同发生，仅是各种性能改变的速度不同而已。

为了对材料的大气老化进行研究，各国均制订有相应的标准试验方法。在这些方法中主要有常规法和加速法两种。各有其优缺点而不能偏废其一。

(1) 常规法　属此试验方法在国内有GB 2573-81"玻璃钢大气暴露试验方法"，国外有ASTM D 1435"塑料室外气候老化推荐实施方法"；ASTM E782"自然光暴露耐候性试验方法"等。因被测材料颇近于实际使用环境，由此所得数据比较可靠，故一直受到人们的重视和采用。但该法也有不易克服的缺点：如试验场地要求很大，试验周期要求很长，至少要一年以上甚至十年。且随着今后材料的不断改进，试验周期更将遥遥无期，这不仅给试验带来困难，对科研的选材和鉴定也更是满足不了要求。尤其如在试验期间遇见不正常的年景，则由此得到的数据往往也缺乏代表性。以上这些缺点即是促进人工气候老化得以快速发展的主要原因。

(2) 加速法　由于常规老化旷日持久往往满足不了科研生产的选材需要。因此，国内外现对加速老化均甚重视，但由于影响复合材料大气老化的因素极为复杂，在实验室中无法完全模拟，故加速老化至今仍不能完全取代常规老化，有时且要以大气老化的试验作对比基础，以对人工老化和加速老化作校核，这在试验时务必予以注意。

加速老化试验也分有两种方法：

(1) 加速大气老化试验　加速大气老化试验仍在大气环境中

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

进行，通过活动老化架对太阳进行跟踪转动，使老化架上的试样始终正对太阳，以更多接受辐照能量加速老化速度，还有一种是除了跟踪外还加装多块反射镜对太阳光起反射集光作用，为了降温和增加湿度尚加装有鼓风和喷水装置。这种老化试验机对试样的老化速度比常规的可提高 1～10 倍。这种试验方法由于光谱与常规的相同，减少了由光谱不同而引起的差异。但缺点是设备投资高、试样投放量不多，设备的使用寿命较低等。与此法有关的标准国内尚在建立之中，国外有 ASTM D 4364“塑料在天然阳光集光照射下的加速老化试验”，ASTM E838“加速户外试验法”等。

(2) 实验室人工加速老化　为了便于在实验室中选材，对复合材料可使用下列两种方法

1) 沸水泡煮方法：此方法基于复合材料在户外老化时，其性能下降的主要因素是由潮湿水分所引起，所以有人经实验后认为，如在 96.5～98.5℃ 水中煮 8h，于 80℃ 干燥 1 h，则可相当于印度半岛南端进行户外曝晒 6 个月的结果。此方法仅考虑了热和水分的影响，却忽视了日光紫外线、风电等诸项重要因素。因而有较大局限性，更不适用于耐热不良和易水解的制品。但对从耐湿热老化的对比角度选材，本法仍不失其具有快速简便的使用价值。

沸水泡煮法对具有空隙和界面的非均相材料有一定的适用性，但至今尚无相应的试验方法标准，一般都在实验中作选材对比之用。

2) 人工气候老化试验：人工气候老化试验主要是在箱内进行以模拟大气中受到的光、热、氧、湿度和降雨等，其中光是最重要的因素。光的因素包含着两个方面：一是辐照强度；另一是辐照的波长。经多次实验证明：紫外线是老化中的主要成分，所以人工气候箱所用的发射光波都力求能接近紫外光，即 290～400 nm 间波长的光线。

人工气候老化试验与常规相比，老化速度可以增快，但增加倍数不高，一般为 4～5 倍，最多也仅 7～8 倍。由人工气候老化取得的数据虽能说明一些问题，但与常规天然老化总有一定距离而不

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

能完全代替。与此测试方法有关的标准，国内尚未见发布，国外有ASTM D756"在加速老化试验下重量和外形变化的检测"。

3）与大气老化有关的其他试验：这也是检测复合材料稳定性的数据之一，如湿热老化(GB-2574)；臭氧老化；盐雾腐蚀老化试验；二氧化硫腐蚀试验；人工抗霉试验等。

3. 复合材料的辐照老化

在高空、宇航和原子能发电站等处使用的复合材料，除必需具有机械性能、热性能和电性能外，同时必需具备耐辐照性。一般高分子基的复合材料其耐辐照性均比无机复合材料或金属材料要差，使用前必需先作耐辐照性试验。在进行辐照试验时要注意下面几点：

(1) 辐照计量单位

1）电子伏特(eV)：是试验中最常用的能量单位，其定义是单位电子(带有1.60×10^{-19}C)在电压为1V的两点间移动时，电场力所作的功；所以是

$$1\,eV=1.60\times10^{-19}C\times V.$$

2）辐射源的强度单位(居里)：进行辐照老化试验时，所用的放射性同位素由于不稳定原子核的重排而发射出高能辐射，这种辐射源的强度即以居里(Ci)为单位，其定义是每秒蜕变3.7×10^{10}次的放射性元素的数量，所以$1Ci=3.7\times10^{10}\cdot s^{-1}$，由居里数即可计算出放射源的输出能量数。

3）辐射通量(伦琴)：在作辐照试验时，不仅要求考虑辐射源的总输出功率，还必须注意离辐射源的距离位置，以测量在这位置点上实际受到辐照束的强度或通量。这强度或通量可用伦琴(R)表示，即根据空气中产生电离的辐照通量而定的一种单位。也是表示X射线或γ射线辐照的专用单位。有两种表示形式，其一是：照射0.001293g的空气(即在标准状态时的1 cm^3干燥空气)使其产生正负离子的总电荷为1个静电单位所需的X射线或γ射线的剂量，定为1伦琴。即

$$1R=2.58\times10^{-4}C/kg.$$

橡塑与弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

其二是：用X或γ射线照射1克干燥空气，当其吸收的能量为88尔格时，该时射线的剂量为1伦琴。所以 $1R=88\times10^{-7}J/g$。

4）能量的积累单位（拉德）：1拉德（Gr）相当于某一种被研究介质中吸收 $10^{-5}J/g$ 的能量。因拉特的单位太小，一般用兆拉德（MGr）表示。根据计算，拉德与伦琴可以互换，即 $1R=0.88\ Gr$。

（2）辐照源的分类　辐照源一般可分为两类，一类是利用不稳定原子核蜕变时所发射的粒子流，如α、β、γ、质子、中子等、这类辐照源可为天然存在，如核反应堆、废核燃料棒、天然放射性元素、放射性同位素等。第二类为人造辐射源与核变无关，而直接依赖于利用高压技术，使粒子加速至高能量，如电压倍增加速器，电容加速器，线性加速器，电子回旋加速器，同步加速器等。需要高辐照场的往往采用人造辐射源，但由于人造的辐射源其产生的辐照透入射程较浅（浅表部位），比天然的辐照源要小得多，一般最高也仅只几厘米，故使用前必需结合试样的特点以作选择。

（3）经辐照老化后的检测指标　辐照老化与辐照交联相异，此乃致力于检测在辐照累积剂量下性能下降百分率。与其他老化实验相似，可检测复合材料的某些性能随辐照累积计量增加而变化的百分率。也可检测性能下降一半即老化半衰期所需的辐照累积剂量。被测的复合材料性能可根据材料的特性和实验室条件而定，与此有关的标准有 ASTM D 2953 "在核环境下使用时，高分子材料的辐射暴露"。但我国未发布有相应的试验方法标准。

4．复合材料的化学药品老化

复合材料的化学药品老化，实际就是耐化学药品性，或称耐腐蚀性。这是一门边缘学科，发展很快，但以往侧重于金属方面，直至近年对非金属复合材料引起重视才产生了有关的标准。最常用的有 ASTM C 581 "玻璃纤维增强结构用热固性树脂耐化学药品性标准试验方法"；GB 3857 不饱和聚酯树脂玻璃纤维增强塑料耐化学药品性试验方法"。这些标准仅对选材方面作相对比较时有较大意义，但由于试验时间冗长，对选材也带来诸多不便，故促

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

使人们去研究复合材料的耐腐蚀机理和寻找快速的检测方法。目前研究最多的有以下数种(详见第五章所述)；

(1) 由重量法对扩散系数的测定　在耐腐蚀领域上使用最多的复合材料是高分子基复合材料，造成这一材料老化的基本原因之一，是化学介质渗透和扩散至材料内部，且与其发生化学和物理作用。所以对渗透和扩散量的测定是检测高分子基复合材料耐腐蚀性的重要方法之一。

(2) 用指示剂检测化学介质对材料扩散层的厚度　将1 mm厚的复合材料板材浸泡于化学介质中，经规定时间后取出，外观上可能看不到存有明显变化，但如在试样中心部分沿着介质浸入面的垂直方向上切取100 μm厚的薄片，使用指示剂则可使化学介质渗入的部份发生变色，并在读数显微镜下测出这一变色层的厚度。此法通常仅适于酸碱的腐蚀，但如与近代大型分析仪器联用，则对一切介质均能适用。

(3) 测定浸泡过程中材料电性能变化值　化学介质渗透至复合材料内部，其电性能必然变化可用电阻率、$\tan\delta$ 和 ε 来表征。

三、阻燃性能的测定

国际上民用的高分子基复合材料都需有阻燃性能，且其指标应符合消防上的安全规定，我国也颁布有相应的测试方法标准。其中：GB 2406 是"塑料燃烧性能试验方法(氧指数法)"；

GB 2407 是"塑料燃烧性能试验方法(炽热棒法)"；

GB 2408 是"塑料燃烧性能试验方法(水平燃烧法)"。

这三种燃烧方法均是评定在实验室下材料的燃烧性能，而不能作为评定实际使用条件下着火危险性的依据。各方法均各有特点。需注意的是，GB 2406 是检测能使材料燃烧时氧氮混合气体中的最低氧气浓度。GB 2407 的特点是用加热至950±10℃的灼热SiC棒与试样接触3 min记录其燃烧的现象。GB 2408 是检测试样条处于水平位置时，由本生灯点燃后，试样的燃烧现象。前两标准对柔软试样也能适用。后者因需水平自撑，故仅适于硬的复合材料。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

有关这一测定方法的国际标准有ISO-181和ISO-1210，这两标准和GB 2407相似，是用炽热棒接触试样以测定试样的燃烧性能。日本的JIS-A 1321是内装修材料和施工方法的耐燃性试验。该标准将耐燃级别定为1，2，3，4，等四级，各级以燃烧时发烟的多寡，通过计算所得的发烟系数而分。其中1级为30(阻燃性最佳)，2级为60，3级为120，这是该标准对试样的主要检测指标。

本节所介绍的内容是复合材料除常规检测外，在各种场合实地使用时必须注意的特定项目，对从事复合材料研究、制备或应用的人员更需予以关注。

第六节 非破坏性试验方法

非破坏性试验(NDT)的目的在于检测试样的缺陷和其它不正常情况，而在检测过程中又不损害或破坏试样的使用性。对于某一产品或试样其质量是否合格，则取决于在工程上的适用性，NDT是欲通过检测试样性能与缺陷间的关系从而作出恰似其分的评价。

NDT正作为一种重要的试验方法去检测试样，以确保工业和国防军事材料的可靠性和使用中的安全性。NDT虽然随着工业发展而日益得到重视，且有较长的使用历史，但总的来说发展并不十分迅速，能被检测的项目也不能使人满意。目前NDT大致有以下几方面内容：

1. NDT中的目测检验

目检是NDT中使用最方便和最多的方法。目检中可以检测到的缺陷有变色(可能由于过热引起)、夹杂、裂纹、凹痕、锈斑、气泡、擦伤、橘皮状疙瘩、鼓泡、空隙量、基体过多、基体不足、褶皱、空洞和分层等。检测可在强光或放大镜观察下进行。折射光对表面的不平整性检测较为有利。对于透光材料则可借助光照以检测缺陷。但目检也有很大局限性，它仅适于检测样品中较大的或表面

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的一些缺陷，很多方面是无能为力的。在这方面资料有ASTM D 2563“在玻纤增强层压板和零部件制造中目检缺陷的分类”标准，文中作有详细的阐述。

对于蜂窝状夹层结构的复合材料，目检应在固化后从热源中取出时立即进行，此原因是：试样出热源时所显示的缺陷如脱粘或分层等产生的气泡，经冷却后由于内应力的减小，这些气泡可能会消失。

2. 超声检测

超声检测是NDT中使用最多的方法之一。被用作检测源的声能频率超过20 KHz（一般为100 KHz～25 MHz，属于超声范围），低频可闻声波因其较长的波长，在行进过程中将绕过缺陷而觉察不出，故较少使用。但即使是超声波也不易检测直径为0.5 cm以下的孔洞位置。

检测时，当超声波到达某一界面或不连续处，则部分声能将被反射。反射量取决于超声波在被测材料中的行进速度和损耗量，故与材料的材质及密度密切有关。当超声波在行进中遇有空隙，则由于空隙密度与材料相差甚远，反射量显著变化，在超声测试仪的显示屏上即出现与此空隙形状相应的黑色区域。因而凭借超声检测可以定出空隙的位置。

检测过程是：先在脉冲发生器上输出电脉冲，通过同轴电缆加至探头上，经压电装置而转变为机械能。而这些机械能必须通过偶联介质才能施加于试样上。一般常用的介质有水、油、甘油或水胶体等。经试样后的反射声波被探头采集再转换成电能，这一电能输入阴极射线管后就可给予显示或记录。根据声波反射衰减现象，被测试样不能太薄也不能过厚，太薄将使原始脉冲和试样背面的反射脉冲产生干扰，过厚又将导致超量衰减损耗检测不到应有的信号。

超声检测不仅用于检测缺陷，也可用于测量厚度，如对平板试样在0.318～1.27 cm厚度时，其测量精度为2%。另有报导[10]介绍利用下式凭籍超声波在不同试样中的速度不同，可测定材料

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性

的弹性模量：

$$V_L=\frac{E}{\rho}\left[\frac{(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}\right]^{1/2}$$

式中：V_L——纵波的速度；

E，ρ，σ——各为材料的弹性模量、密度、泊桑比。对于由玻纤增强的环氧、酚醛、聚酯、有机硅、聚苯并咪唑等复合材料，可简化成下列关系式

$$V_L^2\rho=0.0124E$$

与超声非破坏性测试有关的标准有 ASTM E113 "使用共振法的超声检测"；ASTM E114 "使用接触法的超声脉冲短梁试验"；ASTM E214 "使用脉冲纵波反射法的浸没式超声检测"；ASTM E317"超声脉冲回波试验系统的性能和特征评价"；ASTM E494"在材料中的超声速度测定"。

近年来超声技术的发展，已使显示屏幕上原有的线条状图案，改为实物景象，这就是B型超声波的主要特点。使用这一仪器后不仅提高了检测的实感性，且也提高了精确度。

3．声波检测

利用频率为10 Hz～20 KHz的声波作为检测源，对复合材料或设备作小鎚轻敲检测，当材料结构完整、粘结良好，则鎚音清晰和脆亮；当材料中有分层、空隙和空洞时，则鎚音混浊和哑钝。能被声频检出的缺陷需在2.5 cm^2以上，再小就不易检出。所以仅对平面或蜂窝结构的密集裂纹和较大部分脱粘的检测才比较有效。如这种检测改用电子控制仪以控制敲击力，使用蜂鸣器和显示记录仪则可提高有效性，并从记录中可发现遇有缺陷时，音波频率减小，当粘结完好时，声频保持为一常数。

近年来音频检测已发展成声频共振技术，其原理是当施加于试样的声波力频率与试样固有频率相当时，即开始共振。这也需通过探头和检测仪相联，然后记录，但晶体探头和试样间必需存在水或甘油等其它介质以作偶联。检测时环境温度如有波动，则将影响读数而引起偏差。

弹性体论坛：talktpe，talk=谈论，t=定冠词，无实际含义，p=polymer聚合物（橡塑指代），e=elastomer弹性体，意即谈论橡塑与弹性