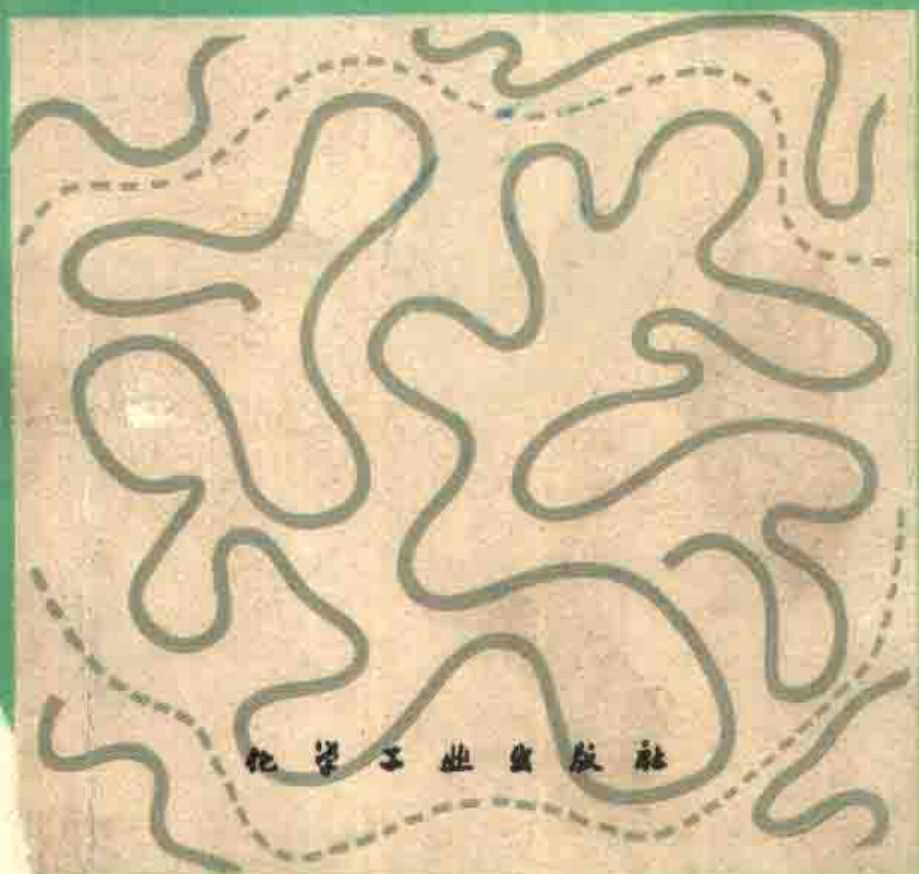


高分子材料的 试验方法及评价

〔日〕高分子学会 编



化学工业出版社

高分子材料的 试验方法及评价

〔日〕 高分子学会 编

朱洪法 译

张宝臣 漆宗能 校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书为日本高分子学会组织编写,介绍有关高分子材料物性的各种试验方法,包括力学试验,化学及物理化学试验,电学性能试验,光学性能试验,表面性能试验,耐老化试验,以及生物学试验等方法。每部分详细叙述了各种方法的基本原理及使用装置。利用这些试验方法,对于提高高分子材料的可靠性,指导高分子材料的合成、加工成型及选材都具有十分重要的作用。此外,书中还列出一些短评,专门介绍高分子材料领域的最近发展动向。

本书是高分子材料测试方面内容较为全面的一部著作,可供从事高分子材料工作的科研人员、高等院校师生、及有关工程技术人员阅读。

高分子学会 编
高分子材料の試験法と評価

培風館 1980年
高分子材料的试验方法及评价

朱洪法 译
张宝臣 漆宗能 校

责任编辑:侯堃荣
封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $21^{1/2}$ 字数496千字
1988年9月第1版 1988年9月北京第1次印刷

印 数 1—2,000

ISBN 7-5025-0096-0/TQ·58

定 价 5.00元

编 者 序

高分子材料已用于各个工业部门，而且其用途今后还将不断扩大。目前，以高分子物性为基础的各种使用方法已得到发展。这时，用户往往对生产者提出两个方面的要求，即提供材料的质量要符合一定的标准，并在长期使用时产品不变质。这就要求进一步提高材料的可靠性。

当评价高分子材料物性时，必须确定合适的试验方法，因为随着用途的进一步扩大，只依靠原有的试验方法已经不能对物性进行充分评价，为此，必须提出和确定新的材料试验方法。

本书是根据高分子学会出版委员会的意图，为适应现在的形势发展而编辑的。目的在于提高高分子材料的可靠性，在对原有试验方法进行考察的同时，介绍新的试验方法及克服材料评价上的困难。在编写过程中，说明试验方法原理时结合了适当的例子，并着重解释那些现场可以直接使用的方法。此外，即使是目前并不常用的，但认为将来有希望发展的新试验方法也在本书中作了概述。关于产品的可靠性，是在说明试验方法的具体实例中加以介绍。

在各个条目中，在对某一物性进行评价时，除了原有的方法以外，对今后应该开发哪种方法，或者今后的试验方法应该如何进行，也提出了展望，通过这种展望，高分子材料试验方法及其质量评价将有可能进一步得到发展。

神户博太郎

1980年9月

目 录

1. 材料的可靠性及其试验方法	1
1.1 什么是材料	1
1.2 高分子材料的发展史	3
1.3 高分子材料质量的可靠性	4
1.4 高分子材料试验方法的开发	6
1.5 材料质量的耐久性	7
2. 力学试验法	9
2.1 序言	9
2.1.1 力学试验的目的及其功用	9
2.1.2 力学试验的分类	10
2.1.3 和实际使用可靠性的关系	19
2.2 疲劳	21
2.2.1 塑料	21
2.2.2 橡胶	30
2.2.3 纤维	39
2.3 磨耗	47
2.3.1 有关磨耗的基本概念	51
2.3.2 摩擦及磨耗的机理	53
2.3.3 摩擦及磨耗的试验方法	57
2.4 粘合	65
2.4.1 应力状态及破坏	65
2.4.2 粘合接头的强度	67
2.5 尺寸稳定性	83
2.5.1 什么是尺寸稳定性	83
2.5.2 尺寸公差の設定	84

2.5.3 尺寸测定法	86
2.5.4 尺寸测定器的校正	93
2.5.5 测定塑料时的测定误差	96
2.5.6 加工时的尺寸稳定性	102
2.5.7 尺寸的时间稳定性	105
2.6 内部畸变	112
2.6.1 利用状态曲面解释残余应变生成机理的概述	113
2.6.2 残余应变的测定方法	115
2.6.3 通过物理或机械性能变化鉴别机械应变变化及 其测定实例	117
3. 热性能试验法	122
3.1 耐热及耐寒试验	122
3.1.1 耐热试验	122
3.1.2 耐寒试验	138
3.2 燃烧试验	147
3.2.1 难燃性试验方法	147
3.2.2 耐焰试验	164
3.3 热历史	178
3.3.1 示差扫描量热计(DSC)	179
3.3.2 测定、分析方面的各种注意事项	180
3.3.3 高分子熔融转变的特殊性	181
3.3.4 热历史测定实例	186
3.4 加速老化	199
3.4.1 加速老化试验的基础知识	200
3.4.2 有关加速老化试验的IEC标准	204
3.4.3 有关加速老化试验的最近动向	220
4. 化学及物理化学试验法	223
4.1 耐油及耐化学药品性	223
4.1.1 标准试验方法	224

4.1.2 其他耐油、耐化学药品性试验方法	227
4.1.3 耐油及耐化学药品性试验中存在的问题	230
4.1.4 耐油及耐化学药品性试验结果的评价方法及寿命预测	234
4.2 环境应力龟裂	237
4.2.1 评价材料的耐环境应力龟裂测定法	238
4.2.2 评价产品的耐环境应力龟裂测定法	247
4.2.3 影响测定结果的主要因素	250
4.2.4 寿命分布及耐久时间的表示方法	253
4.3 阻气性	257
4.3.1 透气性试验方法概述	258
4.3.2 检测渗透气体压力的试验法——压力法	260
4.3.3 检测渗透气体浓度增大的试验法——浓度法	265
4.3.4 今后有希望的阻气性试验法	270
4.3.5 表示透气性的单位	271
4.4 吸水性及耐水性	273
4.4.1 目前使用的试验法	273
4.4.2 试验法的选择方法	279
4.4.3 试验法的改进	280
4.4.4 理想的试验法	281
4.4.5 间接试验法	283
4.5 选择渗透性	284
4.5.1 气体选择渗透性试验法	286
4.5.2 液体混合物的选择渗透性	295
4.5.3 溶质的选择渗透性	298
4.6 迁移性及渗出性	305
4.6.1 迁移性试验法	306
4.6.2 渗出性试验法	308
4.6.3 溶出试验	310

4.6.4 色材溶出试验法	312
5. 电学性能试验法	315
5.1 介电性质	315
5.1.1 介电性质的基本概念	315
5.1.2 各种测定法	319
5.1.3 使用半同轴空腔谐振器的高频介电测定法	320
5.2 电老化	334
5.2.1 树枝状老化	335
5.2.2 水击树枝状老化	338
5.2.3 局部放电老化	342
5.2.4 漏电痕迹老化	346
5.2.5 绝缘破坏	351
5.3 带电现象	357
5.3.1 带电状态的仪器测定	357
5.3.2 防静电	369
6. 光学性能试验法	373
6.1 透明性	373
6.1.1 透明性衡量基准	373
6.1.2 透明性的一般测定法	375
6.1.3 光学低损失塑料的透明性	384
6.2 折光性	396
6.2.1 折射率分布	397
6.2.2 从反射率求折射率的方法	397
6.2.3 纵向干涉条纹法	400
6.2.4 横向干涉条纹法	405
6.2.5 聚焦法	415
6.2.6 双折射的测定	417
7. 表面及界面性质试验法	421
7.1 表面结构	421

7.1.1 表面润湿特性的利用	421
7.1.2 显微镜观察	425
7.1.3 热分析	428
7.1.4 密度测定	433
7.1.5 膨胀计	435
7.2 表面组成	439
7.2.1 表面分析对象	439
7.2.2 表面分析方法	440
7.2.3 X-射线光电子能谱(ESCA)	444
7.2.4 傅利叶变换红外光谱(FT-IR)	452
7.3 润湿性	461
7.3.1 润湿的定义及基准	461
7.3.2 润湿性测定方法	462
7.3.3 表面能分析	470
7.4 吸附及脱附试验	474
7.4.1 利用重量法测定吸附及脱附	475
7.4.2 利用容量法测定吸附及脱附	484
8. 耐老化性试验法	489
8.1 耐候性	489
8.1.1 实验注意事项	490
8.1.2 热老化	495
8.1.3 光老化	500
8.1.4 水解	516
8.2 化学流变学(热、氧化等)	520
8.2.1 交联高分子的单一老化	521
8.2.2 交联高分子的复合老化	532
8.3 耐辐射性	537
8.3.1 影响聚合物老化的放射线作用特点	538
8.3.2 耐放射线试验法	541

8.3.3 今后的研究课题	553
8.4 耐菌性及生物降解性	557
8.4.1 试验方法	557
8.4.2 塑料的微生物老化	559
8.4.3 高分子材料的微生物降解	562
9. 生物学试验法	585
9.1 国内外标准及试验法	585
9.1.1 根据厚生省公布的标准	585
9.1.2 材质试验	587
9.1.3 洗出物试验	592
9.1.4 生物学试验	597
9.2 抗血栓性	608
9.2.1 什么是血栓	608
9.2.2 抗血栓性材料的评价指标	615
9.2.3 抗血栓性材料的试验法	617
9.3 植入体内材料的生物学评价法	626
9.3.1 组织反应	627
9.3.2 致癌性	633
9.3.3 在试管内的试验法	636
9.3.4 活体内材料的降解及老化试验	649
附录	651
1. 塑料标准	651
2. 保险商实验所(UL)的塑料标准	672

1. 材料的可靠性及其试验方法

1.1 什么是材料

十年前在某所大学刮起来的争论刚平静下来，作为大学改革的一环，又产生了所谓建立以学校范围为基础的新设想大学的议论，在提出的某些新研究课题中，其中有物质科学及生命科学。它们也就是英语中的material science及life science。特别是前者，工程学系的人一开始就建议它为材料科学，但理科的人则提出了不同见解，这就是改称为物质科学的由来。

无论是material science还是life science，这两个名词现在都已实际使用。第二次世界大战以后，美国那些有自然科学系的大学，已从原先的分科改为理、工、农、医，如果将它们按纵的来分类，当然不如按横的来分类更为恰当些。在日本比较新的国立大学中，学科水平已从这些方面体现出来，而较老的帝大这类大学却还依旧如故。姑且不论在那里将material science是指材料科学或是物质科学，但毕竟是一个有争议的问题（life science称为生命科学也有不同意见，ライフサイエンス有人也用假名来书写，这就涉及到其他方面的事情了）。

如果查英和辞典，material既可作形容词，也可作名词，作形容词是“物质”的意思，作名词是“材料”的意思。当然也可能省略了某些表达意义，但有趣的是，形容词中没有“材料的”这一解释，名词中也没有“物质”这一解释。形容词是从名词matter（matter的意思是物质）变来的，而名词的用法

有一定限制。因此，把material science的material看作是形容词（如同physical及chemical那样），那就应该称作物质科学比较正确。可是，如果将material看作名词，那就应该称为材料科学。但近来也出现将名词当作形容词用的情况，如polymer science就是一例。又如，日本材料学会的英文名称是The Society of Materials Science, material是指复数，显然是一个名词，在这里复数名词起着形容词的作用。

另外，我们还可来看一下Webster编著的Third New International Dictionary(1971)中关于material作名词用的含义：“所谓material是指用来制造某些有形物体(如机械、工具、建材、织物等的整体或部分)的基本物质(如金属、木材、塑料、纤维等)”。如果按这种定义，那么称原材料要比称材料更为合适。

因此，材料这一名词，应该以自什么东西制得什么东西这一前提下才存在。例如，水和空气是物质，但不能称它们为材料。可是通过固定空气中的氮来制取肥料时，空气就变成原料。这种原料，在英语中是指(raw)materials。石油是一种物质，不是材料。可是将石油分馏制成重油、煤油、汽油等燃料时，石油就成为石油化学产品的原料。在石油化学加工中得到的乙烯、苯乙烯等单体也同样是原料，可是聚乙烯、聚苯乙烯就称为塑料制品的材料。所以，材料的特点往往是为了获得产品。但从材料转变为产品的过程通常不会发生化学变化。成型、加工等过程往往只经过物理及力学变化就可转变成产品。

大多数高分子物质是当作制取塑料、纤维、弹性体的材料使用的，为了保证材料的质量，提高产品的性能，生产者应该从石油化工角度考虑，用户应该从制造工业角度考虑，建立必要的高分子的材料试验方法。

1.2 高分子材料的发展史

天然高分子用作材料这一事实可以追溯到远古时代，那时将动植物纤维用作衣服材料，将木材用作房屋材料，无疑要比有史以前使用陶器及铁器更为早一些。但采用聚合反应合成高分子材料还只是五十年前的事情。由施陶丁格 (Staudinger) 提出的关于高分子化合物的概念也只是二十世纪二十年代末的事。以后，随着六十年代石油化学的大力发展，大量高分子产品在市场上出现。早期的合成高分子只是天然高分子的代用品，也就是所谓人造纤维、人造树脂。施陶丁格一开始就立志于研究用作天然橡胶代用品的聚苯乙烯及当作纤维素原型的聚醚。以后，杜邦公司的 Carothers 发明了尼龙，使得聚醚丧失了用作纺织品材料的机会。接着，在第二次世界大战中，用作雷达高频绝缘材料的聚乙烯、聚苯乙烯相继出现，同时用乳液聚合合法合成的苯乙烯-丁二烯橡胶弥补了天然橡胶的不足。自此以后，新的合成高分子接二连三地出现，随着采用大量增塑剂降低软化温度的聚氯乙烯薄膜投入市场，战后，在我们的生活中，乙烯制品几乎达到冷温的程度。

在新的高分子不断出现的同时，必须相应地开发它们的用途。如作为无机高分子发展方向的硅酮树脂，以及在原子能研究中当作副产物出现的聚四氟乙烯等耐热性塑料，开辟了高分子的新方向。从1958年开始，宇航时代的到来，直到1969年阿波罗宇宙飞船在月球登陆，所投入的大量研究费用中有一部分就是用于开发高耐热性高分子。新合成的耐热性高分子数量在1962年达到高峰，其数目不是数百，而是数千之多。但在阿波罗登月计划完成以后，开发宇宙的兴趣慢慢减弱下来，可是按上述目的合成出来的许多耐热性高分子的实际用途依然不多，

不能转入生产。一旦停止投入生产，成果的应用也就成为泡影。显而易见，如果没有找到用途，也就不存在当作材料的价值，当然也不值得投入生产。

1.3 高分子材料质量的可靠性

所谓材料主要是由金属、陶瓷、塑料这三大支柱组成，而塑料则是相当新的材料。从近代工业历史来看，铁、铜及玻璃、水泥的使用历史要比塑料工业更长一些。机械材料中由于材料改进，其强度及弹性模量的增大情况如图1.3.1所示¹⁾。图中示出的值是指单位重量的数值。从图中可以看出，最重要的工业材料钢，它的弹性模量在1900~1980年之间几乎没有什么改进，强度也只不过增大二倍左右。在钢之后，于1920年才出

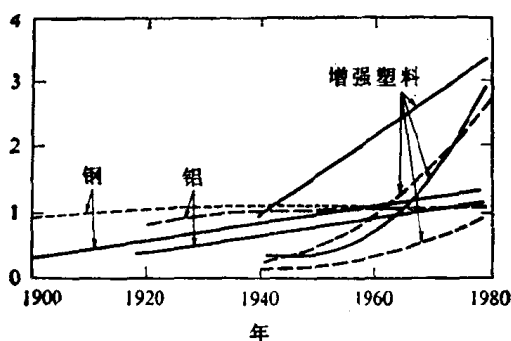


图 1.3.1 各种材料的比强度及比杨氏模量的变化

——比拉伸强度($10^6 \text{psi} \cdot \text{in}^3 \cdot \text{lb}^{-1}$)
 - - -比杨氏模量($10^6 \text{psi} \cdot \text{in}^3 \cdot \text{lb}^{-1}$)

现的铝材料的情况也几乎相同。虽然最近几十年来，对这些金属材料仍在持续不断地进行研究，但性能上并没有太多的提

高。换句话说，金属材料已是一种完善了的材料，其材料性能已接近极限。与此相比，同是材料，增强塑料材料的提高却十分明显。它们在1940年问世，但到1980年为止，其强度增加3~7倍，弹性模量提高5~12倍。上述图中列出的还只是六十年代末期的数据，与现在多少有些差别，但至少可以看出，这些材料通过进一步改进，在性能上还会更提高一步。从1960年以来，我国的高分子研究发展很快，化学研究领域中有三分之一从事于高分子研究。可以期望，用作某些材料的高分子研究，其成就将是辉煌的。

在图1.3.1中，对钢及铝来说，从它们各自的两条曲线可以看出两种性能的变化，而对增强塑料来说，它们的性能可从两条曲线的间隔表示出来。这意味着，具有新的改进余地的增强塑料材料，通过改变组分配比及其他措施，可使材料性质产生较大改变，并使其质量也有很大变化。从图中来预测，因为强度曲线的间隔逐渐变小，而弹性模量曲线的间隔却明显加大，所以，弹性模量的最高极限还会有明显提高。

把高分子称为新材料也会出现一个问题。就钢铁及铝材料来说，它们在技术上比较完善，质量比较稳定，因为具有较长的使用经验及技术水平，所以可以根据规定的规格来决定质量，获得具有稳定性能的材料。这意味着，用这些材料来制取产品时，材料的可靠性是相当高的。与此相比，高分子材料的使用历史短，质量稳定性差，即使制取材料的技术比较优越，由于伴随的各种因素，也会导致质量上的偏差。例如，高分子的特点是本身容易加工，采用简单的操作就可制得各种产品。可是，正因为加工性好，反而导致加工条件难以严格控制，成为产品性能发生偏差的原因之一。如果经过长年累月，将这些影响因素逐渐解决以后，当然可能制得具有稳定性能、可靠性又

高的材料。可是，就目前来说，即使认为高分子材料的可靠性要比金属材料差一些，那也没有什么办法。

从图1.3.1可以看出，目前制造的增强塑料的比强度要比钢的比强度更高。可是，尽管具有较高的比强度，但是还不能认为比弹性模量也比钢要高得多。作为宇航材料，用来制造火箭壳体时，希望材料具有高比强度及高比弹性模量。从图中数据来看，当然是增强塑料的性能好，可是实际上还是用高强度钢来制造，其原因就在于增强塑料材料的可靠性差，设计者在选用时存在一些顾虑。显然，要获得这种应用，就应该去提高材料质量的可靠性。

参 考 文 献

- 1) D. V. Rosato, "Environmental Effects on Polymeric Materials", Vol II, p. 1843 Interscience, New York (1968).

1.4 高分子材料试验方法的开发

材料质量的测定要通过材料试验来进行，测定材料某些性能以后，就可根据材料使用的目的定出其质量如何。所谓材料试验方法就是从材料用户的角度出发，判断材料必要的质量条件由什么决定，从而定出测定单个性能的方法。近来，由于材料品种增多，用途日益在扩大，高分子材料试验方法也逐日在改进，所以必须考虑补充一些新方法。随着材料质量的改进和使用条件的复杂化，试验方法也必须不断提高。

美国材料试验学会（ASTM）是十九世纪末建立的民间组织，其目的不仅是制定材料的特性及性能标准，而且也制定产品、设备及辅助设备的特性和性能标准。它是为了协调生产者、

用户及科学研究者这三者关系、制定标准而自发组成的技术委员会。其特点是标准的制定主要依据三方共同的观点并考虑工业及行政管理的方便，至于标准的使用纯属自愿。标准没有任何约束力，一会儿使用不符合标准的产品，一会儿又按标准来做，这样做也无所谓。可是由于大家齐心协力制定标准，遵守它、培育它的结果，工作也就产生显著成就。目前，在美国，这种成果正在蒸蒸日上。

其他各国也有类似的工业标准，日本是JIS，英国是BS，联邦德国是DIN，国际上的标准是ISO。对材料及其试验方法来说，大家都充分认识到建立共同基础的必要性，可是，从另一角度考虑，由于材料发展十分迅速，制定标准时不能完全照抄。对于还没有确定标准材料，更应设法建立试验方法。

随着试验方法的改进，质量好坏的评价也就有了可能，质量管理有了基础，自然也就有了材料的可靠性。

1.5 材料质量的耐久性

材料一旦成为产品，那就是产品的因素，至于制造的作用也就结束了。可是，即使变成产品的形式，物质的性能还必须保持。一般来讲，与制造阶段相比，所得产品的物质性能要更为受重视。

高分子材料作为产品的形式，有塑料制品、薄膜、纤维、橡胶制品等等。它们在一定的使用条件下会经受各种力学形变，这就需要它们能承受这些形变，保持原来的形态。当材料受到外力作用时是否发生破坏的这一性质可用强度标准来测定，这一点对任何材料来说都是很重要的。由这些力学性质，就可根据材料具有何种性能去选择它的用途，如果不能确定一定的标准范围，也就没有用作材料的价值，聚甲基丙烯酸甲酯具有很