

聚合物复合材料

JU HE WU
FU HE CAI LIAO

- 英 P · P 谢尔登 著
- 陈义芳 顾文华 孙载坚 汪大绪 译
- 孙载坚 校

轻工业出版社

聚合物复合材料

[英] R.P. 谢尔登 著

陈义芳 顾文华 孙载坚 汪大绪 译
孙载坚 校

轻工业出版社

内 容 提 要

本书首先论述了聚合物复合材料的种类、性质和发展全貌，然后分别介绍复合聚合物的品种，详细地阐明常用的聚合物、填料及其组成的复合材料的力学、物理和化学性质，介绍了多种复合体系的组成、流变学和加工数据，以及聚合物共混物和共聚物的品种。最后列举了增强泡沫和合成泡沫、混合纤维增强材料和聚合物水泥等复合体系，展示了聚合物复合材料的发展前景。

本书可供从事聚合物加工、科研、教学和生产的技术人员和师生阅读参考。

COMPOSITE POLYMERIC MATERIALS

R.P. Sheldon

ISBN 0.85 334-129-X

© APPLIED SCIENCE

PUBLISHERS LTD 1982

聚合物复合材料

〔英〕R.P. 谢尔登 著

陈义芳 顾文华 孙载坚 汪大靖 译

孙载坚 校

轻工业出版社出版

（北京广安门南滨河路25号）

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米 1/32印张，6²/₃₂，字数：161千字

1989年10月 第一版第一次印刷

印数：1—3,100 定价：4.50元

ISBN7-5010-0421-9/TS·0279

译者序

在现代工业中，聚合物复合材料工业的发展特别迅速，聚合物复合材料已广泛应用于工业、农业和人们的衣、食、住、行各个方面。人们对这类新型材料的迫切要求，促进科学技术人员深入研究聚合物复合材料的组成、结构和性能之间的相互关系，这些研究又在应用科学上取得了很大的进展。当前，各种各样的聚合物复合材料已经成为材料科学领域中重要的组成部分。例如，一些重量轻、品质优的增强聚合物复合材料将继续扩大占领金属材料的应用市场，达到了节省资源和能源的社会要求。

《聚合物复合材料》这本专著在理论分析研究的基础上，结合近年来出现的新型聚合物复合材料，详细阐明了聚合物和填料构成的各种复合物的流变学、成型加工以及它们的物理、化学和力学性质；概括了聚合物共混和共聚物的特性；最后预示了聚合物复合材料的发展前景。和聚合物复合材料方面的其它著作相比较，本书取材新颖，反映了近代新的科研成果和新材料的开发利用，对于从事这方面的教学、科研和生产技术人员，是一本值得参考的专著。

限于译者水平，本书不妥和错误之处在所难免，敬希读者批评指正。

本书第1章由陈义芳、顾文华合译，第2、5章由陈义芳译，第3章由孙载坚译，第4章由汪大绪译，第6、7章由顾文华译。全书由汪大绪协助孙载坚副教授校对。在全书翻译过程中，得到南京大学朱永教授的指导和许多帮助，在此致谢。

译者

1987.5

序 言

最近几年来,随着对重量轻、性能高的材料的要求不断增长,以及能源和石油化学原料成本的逐步上升,可以看到对复合聚合物的兴趣极大地增长。在许多应用中,复合聚合物不仅取代了传统的工程材料,并且只有它们本身才能创造新的应用。在新材料的增长和对新材料的理解两方面的变化是如此的快,必然使得迄今发表的许多书籍或者显得分割得很窄,或者仅涉及某一特殊方面,或者只是对此主题的某一国际会议论文的汇编。本书打算对整个聚合物复合材料领域作广泛的论述,使得从事聚合物和材料的科学家、技术人员和工程师们以及高年级学生和研究生对它感兴趣。此外,本书对特别选择应用化学、颜料化学、纺织、物理作为专业的高年级学生也有参考价值。

在介绍复合聚合物的性质之后,本书接着详细讨论通常用来生产复合材料的聚合物和填料,它们的力学、物理和化学性质,关于各种体系的流变学、配料和加工的资料,并概述了聚合物共混物和共聚物的性质。最后一章用来讨论的一些主题,包括重要的复合物体系、增强和微珠组合泡沫塑料、混合纤维增强材料和聚合物水泥的一些例子。最后按照现在的情况估计复合聚合物材料可能的发展趋势。

R.P.Sheldon

词汇和缩写

- ABS 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物
- A-glass A型玻璃（玻璃的类型）其它玻璃包括B C、D、E、S等
- Alloy 掺混聚合物
- Aramid 芳香族聚酰胺
- Aspect ratio 纤维的长径比
- ASTM 美国测试及材料学会
- A-stage 甲阶段（热固性塑料固化第一阶段）
- BET 布鲁劳厄-爱梅特-泰勒表面测定技术
- BMC 〔增强塑料〕预制整体成型料
- BPF 英国塑料协会
- BS 英国标准
- B-stage 乙阶段（树脂固化第二阶段）
- CA 醋酸纤维素
- CAB 醋酸丁酸纤维素
- CF 碳素纤维，连续长丝
- CFRP 碳素纤维增强塑料
- CNR 羧基丁腈橡胶
- CR 氯丁橡胶
- CSM 短玻璃丝毡
- C-stage 丙阶段（树脂固化的第三阶段）
- CV rubber 粘度稳定的橡胶
- DAP 邻苯二甲酸二烯丙酯
- DBP 邻苯二甲酸二丁酯
- DMC 〔增强塑料〕团状成型料
- DSC 差示扫描量热法
- DTA 差热分析
- EPDM 乙烯-丙烯-二烯三元共聚物

EPM 乙烯-丙烯共聚物
EPR 乙丙橡胶
ESC 环境应力开裂
ESD 等效球径
EVA 乙烯-醋酸乙烯共聚物
Fish eyes 鱼眼 (PVC等中的球状结构杂质)
FRP (玻璃)纤维增强塑料
FW 长丝卷缠
Gel time [固化反应中的]胶凝时间
GF 玻璃纤维
GRP 玻璃增强塑料
GRTF 玻璃增强热塑性塑料
HDPE 高密度聚乙烯
HDT 热畸变温度
HET acid 六氯-丙-甲叉四氢邻苯二甲酸
HIPS 高耐冲击性聚苯乙烯
Hybrid 混和填料 (特别是纤维) 系统
IEN 互相穿透弹性体网络
ILSS 层间剪切强度
IPN 互相穿透的聚合物网络
ISO 国际标准组织
IUPAC 国际理论化学和应用化学联合会
K-Value K值
LCST 下临界溶解温度
 L/D 长径比 (挤塑机螺杆)
LDPE 低密度聚乙烯
 M (M_w) 分子量
MBS 甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物
M/F 三聚氰胺-甲醛树脂
MFI 熔体流动指数
MVT 透湿量
MWD 分子量分布

NBR 丁腈橡胶
NDT 非破坏性试验
NOL 海军军械试验所
NR 天然橡胶
PAN 聚丙烯腈
PC 聚碳酸酯
PCC 聚合物混凝土粘接剂
PCTFE 聚氯三氟乙烯
PET 聚对苯二甲酸乙二醇酯
P.F. 功率因数
P/F 酚醛树脂
phr 百份树脂中的份数
PIB 聚异丁烯
PIC 聚合物浸渍粘接剂
PMMA 聚甲基丙烯酸甲酯
PP 聚丙烯
PPO 聚苯醚
PPS 聚苯硫醚
PRI 塑料和橡胶研究所
PS 聚苯乙烯
PTFE 聚四氟乙烯
PTMT 聚对苯二甲酸丁二醇酯
PV 压力(或负载)-速度乘积(磨耗)
PVC 聚氯乙烯
RAPRA 橡胶和塑料研究协会
RF heating 射频加热
R.H. 相对湿度
RIM 反应注射模塑
RP 增强塑料
RRIM 增强反应注射模塑
RTP 增强热塑性塑料
RTV 室温硫化(橡胶)

SAN 苯乙烯-丙烯腈共聚物
SBS 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物
SIN 同时互相穿透网络
SIS 苯乙烯-异戊间二烯-苯乙烯嵌段聚合物
S-N 周期的应力数对疲劳（曲线）
S.P. 软化点
SPE 塑料工程师协会
SPI 塑料工业协会
SMC 片状成型料
Staple 短纤维
 T_g 玻璃态转化温度
 T_m 熔点
THF 四氢呋喃
TPE 热塑性弹性体
TPR 热塑性橡胶
TPU 热塑性聚氨酯
UCST 上临界溶解温度
UD 单向的（校直纤维）
U/F 脲醛树脂
UFC 通用疲劳曲线
UTS 极限拉伸强度
WFS 沸后揉曲强度
WLF Williams-Landel-Ferry（方程式）
WR 织用玻璃粗纱布
Z-blade Z形刮板（也叫做 Σ 形刮板）

目 录

词汇和缩写	(1)
第一章 聚合物复合材料的性质	(1)
1. 引言	(1)
2. 历史	(3)
3. 分类和几何形态学	(5)
4. 聚合物-填料 界面	(12)
5. 偶联剂	(21)
参考文献	(24)
第二章 聚合物和填料	(26)
1. 聚合物的性质和合成方法	(26)
2. 热固性和热塑性聚合物	(30)
3. 填料和增强剂	(41)
参考文献	(55)
第三章 复合材料的力学性能	(56)
1. 无填充体系的力学性能	(56)
2. 粒子填充聚合物的力学性能	(62)
3. 纤维填充复合材料的力学性能	(69)
参考文献	(89)
第四章 聚合物复合材料的物理和化学性质	(91)
1. 引言	(91)
2. 热学性质	(92)
3. 电学性质	(103)
4. 光学性质	(107)
5. 以磁性为基础的复合材料	(110)

6. 复合材料的声学应用	(111)
7. 复合材料的摩擦和磨耗	(112)
8. 化学性质	(114)
参考文献	(122)
第五章 复合材料的流变性、配料和加工	(125)
1. 聚合物体系的流动行为	(125)
2. 混合和分散	(133)
3. 复合材料的配料和加工	(135)
参考文献	(146)
第六章 聚合物共混物和嵌段共聚物	(148)
1. 引言	(148)
2. 聚合物共混物	(148)
3. 嵌段共聚物	(165)
参考文献	(173)
第七章 复合物体系	(175)
1. 引言	(175)
2. 热固性聚合物复合材料	(176)
3. 热塑性聚合物复合材料	(185)
4. 增强泡沫和微珠组合泡沫塑料	(190)
5. 混合复合材料体系	(192)
6. 聚合物水泥	(195)
7. 聚合物复合材料将来的发展	(196)
参考文献	(199)

第一章 聚合物复合材料的性质

1. 引言

对新材料的需求促使当今生产出更多更好的聚合物复合材料。在许多应用中,重量轻、性能好的工程塑料正在取代金属,总的来说在总体积产量方面合成聚合物已经取代迄今用作为主要结构材料的钢。然而,新型材料获得优势还有一些更令人信服的理由。技术的不断发展和日益进步以及所谓发展中国家的人们对生活较高标准的要求现正以惊人的速率开发着世界资源。所有这些促进了聚合物复合材料的重要性不断增长,而这些材料本身又依赖于从石油化工产品中得到的基本树脂和合成橡胶,但是什么原因造成这一情况还不很明确。

合成聚合物本身较大的生产量表明它孕育着较大的增长潜力。现在,世界上生产的一半以上的石油用作为运输提供能源和除生产石油化工产品之外的其它目的。越来越重要的问题是能否积极地开发其它能源,使材料资源得以保存,至少以转化的形式保存下来。让更多的石油和天然气用于生产合成高聚物,并减少它们作为直接能源的消耗,这对满足上述愿望大有好处。如果加入大量便宜的,相对能耗低的无机和矿物填料到树脂中,而这些填料又没有严重的缺点,那么原材料范围便可进一步扩大,这就是刚才所论述的情况。当然由基本化工产品生产聚合物也存在着不可补救的能量消耗问题。但这还是有利的,尤其在用体积计量,而不用重量计量时,更是如此。生产各种树脂包括生产其它材料所需能量的对比数据列于表1.1中。事实上节能在现代聚合物工业中引起很大的关注。朝这个方向进一步努力,我们将可以看到目前

表 1.1

生产各种材料的能量要求

材 料	能 量 MJ/kg	量 kJ/cm ³
瓶 玻 璃	18	41
低密度聚乙烯	69	64
高密度聚乙烯	70	67
聚丙烯	73	68
聚氯乙烯	63	69
聚苯乙烯	80	84
聚氨酯	130	100
聚丙烯/30%玻璃纤维	90	100
聚酯/30%玻璃纤维	90	150
酚醛塑料	150	200
钢	45	350
铝	>200	>540
青铜	95	600

尚属重要的一些聚合物可能会发生转化，能加进大量填料，多用途的聚合物将被放在首位。因为这些填料不会降低性能，甚至能改善性能。关于加工也可以探讨相同的主题。实际上，过去需精工细作而且制造过程中能耗高的聚合物体系现在已经可以用新技术或成本较低的快速生产技术来成型，从而可与迄今为止常用的材料竞争时处于优越地位。与非聚合物材料相比，聚合物这类材料的优点是能用快速、有效的技术加工成型并实现制品的大量生产。

环境保护部门推动着塑料的回收利用，这类塑料可以由聚合物共混物（另一类复合聚合物）来制造，虽然现在大规模回收再生的价格还相当高。然而，无疑地，合适的立法、政府的财政鼓励、材料品种的改变和价格等因素可以更进一步发展这个趋势。

上面已经讨论了聚合物的重要性与复合材料的实用意义，现在再来考察它们的生产吨位数。目前每年生产大约5000万吨合成

聚合物，可以预期在今后20年内这个数字将增长一倍。正如后面将谈到的那样，判断填料起什么作用是困难的（也就是说，它们究竟是兼作为填充剂的颜料呢，还是增强剂？）可以假定，填料约占这个数字的10%，有许多塑料现在含填料接近40%，其总比例还在逐年增加。虽然用吨位的概念，无机和矿物填料已占领市场。而用货币的概念，也可以估计，单是美国用于聚合物的填料价值，1985年将达140万美元，较大的部分用于纤维增强方面。填充聚合物的实际应用涉及许多领域，按生产的重要性，可以排成这样的顺序：运输、海运、建筑、防腐、电器和电子器件、仪表和商业设施、消费和娱乐、航空和宇航组件以及多种多样的应用。在这些不同部门中，增长速率并不相同，因此相对的顺序会有所改变。

总之，现在我们可以正确评价正在增长的复合聚合物材料的重要性了。在这样做的时候，我们需要看一看它们的性能，本质和更详尽的应用。然而在这样做以前，让我们先看一看它们的发展史，以便最后一章概括地剖析它们将来的发展趋势。

2. 历史

最早的人造聚合物复合材料大约于公元前5000年出现于中东、当时沥青在造船业中被用作芦苇的粘合剂（表1.2）。迄今在这些国家它仍被用于这个目的。更准确地说，在威尔士，被与中东有联系的凯尔特族人后裔用来建造捕鱼的柳条小船已经有2000年以上的历史了（顺便说一下，这件事是很有趣的：这一材料沥青现在被评价为超现代化的增强塑料的最重要组分之一——碳纤维的先驱）。在底比斯发现的层压木板可以追溯到大约公元前1500年，类似的虫胶树脂型层压板也早已众所周知，在印度至少用了3000年。在公元1世纪，Pliny叙述了胶合板的应用并强调复合材料的连续性质，但未讨论过全然不同的新型复合材料。

表 1.2

高聚物复合材料的历史发展

时 间	材 料
公元前5000年	纸莎草/沥青 (船)
公元前1500年	胶合板
1909年	酚醛复合材料
1928年	脲醛复合材料
1938年	三聚氰胺甲醛复合材料
1942年	玻璃纤维增强聚酯
1946年	环氧树脂复合材料
1946年	玻璃纤维增强尼龙
1951年	玻璃纤维增强聚苯乙烯
1956年	酚醛-石棉 (隔层) 复合材料
1964年	碳纤维增强塑料
1965年	碳纤维增强塑料
1969年	碳纤维-玻璃纤维混合复合材料
1972年	芳酰胺纤维增强塑料
1975年	芳酰胺石墨纤维混合物

从动物胶和鸟蛋中得到的蛋白质型树脂在欧洲、亚洲、美洲以及其它地方至少已用了1000年以上, 在炼丹家时代, 仍然需要蛋白质型树脂, 有远见的知识分子, 象Leonardo da Vinci对其发展趋势十分关注。在填料方面注意到这件事是很有趣的。Rhœnicians早就知道玻璃纤维, 并用以制造瓶子, 但直到1713年, 当它作为科学珍品在巴黎科学院展出时才再一次得到短暂的突破。但是, 甚至在这种情况下, 科学界不久又失去了兴趣, 到1930年再一次“重新发现”后才被迅速地采用加入聚合物中形成复合材料。之所以如此强调早就提到的这个观点, 就是说一个领域的发展能帮助另一个领域的发展。现在正是玻璃纤维和不饱和聚酯树脂都相互得益的时候了。

现代聚合物工业的基础真正开始于上世纪合成有机化学出现后。1847年瑞典化学家Berzelius制备了可能是第一个聚酯树

脂，而最早的商业塑料(与天然橡胶的改性截然不同，其技术着重于工程材料)直到1862年Parkes采用硝化纤维素，才进入市场。值得注意的是，即使在早期，这种聚合物严格地说也是一种混合物，因为它同樟脑混合。其后有深远意义的进展是约1909年起在市场上销售的Bakelite树脂，它是1900年前发现的酚醛树脂同纸或布组成的复合材料。这个成就引起了注意。但是，除作为增强材料的酚醛树脂之外，实际上许多其它现代重要聚合物，在当时只不过是一些化学珍品而已。1930年Carleeon Eliss、Carothers、Kienle和许多其它人对合成新的聚合物作出了重大的贡献，提出了复合材料的骨架，这是近40年来最杰出的贡献。大约在同一时期和稍后一段时间，许多乙烯型聚合物，特别是聚烯烃，聚氯乙烯、聚苯乙烯随之得到发展，然后是聚氨酯类、环氧树脂等等，以及近期的聚碳酸酯和以后发展的聚缩醛类聚合物。研究热稳定聚合物，极大地吸引人们，这些聚合物如聚砒、聚氧化丙烯醚、聚硫化丙烯醚、聚酰亚胺以及相关的树脂、芳香族聚酰胺和一大批令人兴奋的材料，它们都力求克服价格不利因素并根据其有用性能来确定其合理价格。遗憾的是，最合适的增强纤维成本较高(如碳纤维和硼纤维，生产时代价高昂)，这是极为不利的。当工程设计要求应用广度和应用数量两方面都增长时，上述的不利因素就有希望得到改善。

至此，除了表明聚合物复合材料是聚合物和填料的混合体系外，几乎还未涉及它的本质。它的实际应用范围，它的使用的重要性等往往被一些无足轻重的概念所冲淡，因而，研究复合材料的分类，同时阐明填料和聚合物彼此相处的几何形态或排列就很有价值了。

3. 分类和几何形态学

如果说，所有的聚合物都含有几种添加剂大概是确切的，添

加剂可以是极少量的催化剂残余物，也可以是大量的掺混物，如无机填料。按我们的观点，最重要的添加剂是为了某些特殊目的而加入的，因此它们应包括（按体积顺序）：填料、增塑剂、着色剂、增强纤维、发泡剂、热稳定剂和光稳定剂、阻燃剂、加工助剂和各种各样的添加剂。一般说来，聚合物复合物可以被认为是两种或多种成分的多相材料，其中聚合物形成连续相。聚合物复合材料通常含有填料或增强剂，两种物料的作用总是叠加在一起的。其它类型的添加剂，只有当掺混量达到一定的含量，大约超过5%时才对力学性能有重要影响，这样的添加剂可以认为和常用的填料有同样的重要性。因此，虽然有时我们把一些着色的聚合物或用某些阻燃防烟剂大量填充的那些聚合物也当作复合物，然而本书的意图不拟包括这样一些聚合物-添加剂体系。同样，增塑聚合物含有一种液体添加剂，也不在我们考虑之列，即使在某些情况下，它们可以存在明显的两相结构。在聚合物水泥中，连续相是陶土，它的性能实质上是酸性陶土而不是改性聚合物，因此聚合物水泥也与我们的意图关系不大。但为了尊重人们对各种复合材料，其中包括以金属为基础的复合材料正在增长的兴趣，在本书末（第七章）将简要介绍聚合物水泥。另一方面，那些处于多相状态的单纯聚合物体系，但不一定是晶相和无定形，例如接枝和嵌段共聚物，将包括在本书内，因为它们的行为和作为这种行为的基本原理与普通的复合材料，特别是与聚合物共混物是相似的，对这两种情况都将探讨添加普通填料的效果。

尽管存在这些限制，仍然有许多方法能使聚合物与它们的填料组分在空间彼此结合。或许最简单的结构方式是直接层压或接触层压的塑料，在层压塑料中，树脂层和片状填料层交替排列，不仅可利用填料和树脂的性质，而且还能用相对厚度和由不同材料提供的不同层数改变层压塑料的结构和性质，比如说象仿木桌面。为扩大应用，从力学意义看，各层可能具有各向异性，因此，各层可以按顺序排列，使各向异性的方向相同、交