

聚合物共混物及复合材料

〔美〕 J.A. 曼森 L.H. 斯珀林 编

化学工业出版社

聚合物共混物及复合材料

〔美〕J. A. 曼森 L. H. 斯珀林 编

汤华远 李世荣 郑倩瑜 译

化学工业出版社

这是一本关于聚合物共混物和聚合物复合材料的专著。它首先回顾了一般均聚物的结构和性能，接着介绍聚合物共混物的一般性能。然后分章论述机械共混物、接枝共聚物、嵌段共聚物、离子聚合物、互相贯穿聚合物网络以及聚合物复合材料的相区结构及其对最终材料物理机械性能的影响，特别是利用电子显微镜研究相分离的最新成就。所涉及的材料包括塑料、橡胶、纤维、涂料、聚合物浸渍材料（例如浸渍木材或混凝土）、纤维和粒子增强的塑料和弹性体等。本书取材新颖，叙述简练而且图文并茂，并引用了大量的文献资料和有关专著，便于读者进一步查阅参考。

本书适于从事高聚物科学研究及从事塑料、橡胶、纤维、木材加工和建筑材料生产的人员阅读，对高等学校有关高分子化学、化工各个专业的教师及高年级学生作为教学参考书亦甚合适。

J. A. Manson and L. H. Sperling
POLYMER BLENDS AND
COMPOSITES

Plenum Press, New York, 1976

聚合物共混物及复合材料

汤华远 李世荣 郑倩瑜 译

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

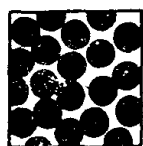
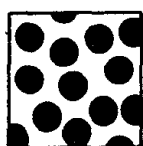
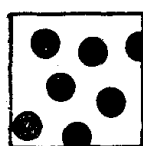
化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

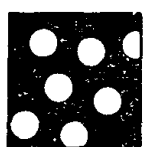
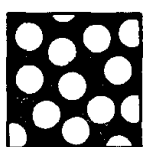
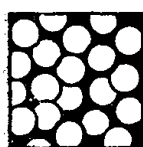
开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $16^{2/3}$ 字数432千字印数1—4,210

1983年4月北京第1版1983年4月北京第1次印刷

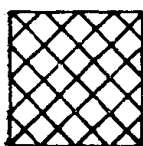
统一书号15063·3470定价2.00元



P 基材中的 R 粒子



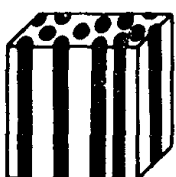
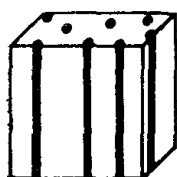
R 基材中的 P 粒子



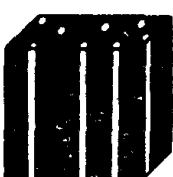
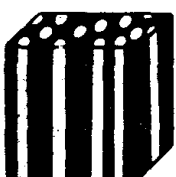
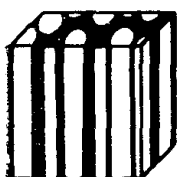
P 基材中的 R 网络



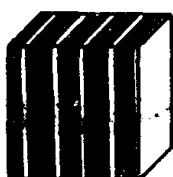
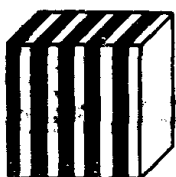
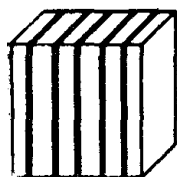
R 基材中的 P 网络



P 基材中的 R 棒



R 基材中的 P 棒



P-R 交替层状结构

由塑料 (P) 和橡胶 (R) 组分构成的相结构示意图。橡胶含量从左至右逐渐增加。引自 M. Matsuo and S. Sagaye, "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", G. E. Molau, ed., Plenum, New York (1971)。

译者序

聚合物共混物的应用距今至少有半个多世纪的历史。聚合物复合材料的问世可能更早一些。但时至今日对这一方面的工作仍然是方兴未艾。橡胶和塑料共混产生了一大类具有优异性能的工程材料,在工业上得到广泛的使用;橡胶和橡胶共混则是当今橡胶工业的普遍规律;至于聚合物复合材料就更加丰富多彩。在橡胶工业中,除胶乳制品外不加填料的纯橡胶制品是很少的。纤维增强塑料和纤维增强橡胶也屡见不鲜。聚合物改性木材以及聚合物与混凝土的混用等都是典型的聚合物复合材料。随聚合物共混方法的改进,结构和性能研究的深入,必将出现性能更好,应用范围更广的新型材料。

近三十年来,有关聚合物共混物及复合材料的研究论文也如雨后春笋般地在有关刊物上发表,并出版了这方面的专著。J. A. 曼森和L. H. 斯珀林编著的“聚合物共混物及复合材料”一书简要地介绍了各类共混物的形态学和物理机械性能,重点是相分离的概念和相区结构的特征。取材比较新颖,基本上反映了近年来这方面的研究成果。对于初学者固然是一本很好的入门书,就是对于正在从事这方面工作的研究人员和生产人员也会有所裨益。

译者将这本书介绍给我国的读者,希望能对在这一领域内工作的同志以及希望了解这一学科的同志有所帮助。但是本书涉及的专业范围较广,而译者的知识有限,加之某些专用名词也没有统一的译法,不妥之处在所难免,敬希读者指正。

本书第1、2、10、13章由郑倩瑜译、周国楹协助校改,第3、9、11、12章由李世荣译,第4、5、6、7、8章由汤华远译,全书由汤华远进行统一和校订

科学院化学所漆宗能同志对第3、5章初稿及第9章的部分初稿提过宝贵意见,特此致谢。

原 序

我们为大学高分子专业高年级学生介绍有关聚合物共混物和复合材料的参考资料时，感到有编写一本这方面专著的必要。过去十年中，在这个领域内，虽然由大量重要的研究工作形成了很多专题论丛，综述评论，报告集刊和科技期刊论文以及专利说明书等，但还没有一本专书编印出来。另外，为制订 Lehigh 大学材料研究中心的研究规划也是促使编写本专著的另一个原因。我们为本书搜集了数以百计的参考文献并和聚合物共混物和复合材料领域的许多专家取得了联系。

这里反复强调的概念也许是：这类工程材料之所以有用是因为其具有复杂的组分，对此不能轻视。聚合物共混物和复合材料之所以强韧，是因为其抵抗损伤的各种方式都具效果。这种多重作用过程是难以按单一的理论来阐述的，所以我们只能把所能得到的各种新发展和实验结果一并加以介绍。这样论述就好像在有机化学里对共振问题的经典讨论那样，正因为可能有更多的电子构型，才更增加了分子结构的稳定性。

为了方便，本书分为四部分：第一部分即第 1 章是有关均聚物，目的是使读者对聚合物的结构和性能有一基本认识。通过大学课程、研究工作或工程技术工作，对聚合物已很熟悉的读者将发现这些都是最基本的复习材料。尽管已把其中细节压缩到最低限度，我们仍试图把理解以后各章节关键的有关聚合物科学的各种概念加以介绍。

第二部分，即第 2~9 章，是聚合物共混物，包括机械共混物，接枝共聚物，嵌段共聚物，离子聚合物，以及互相贯穿聚合物网络。大多数章节的叙述是从合成到形态学，然后说明形态学是如何影响和控制最终材料的物理机械特性的。其中强调了过去

十年中，最令人振奋的发展是利用电子显微镜去研究相分离的详细情况。

第三部分，即10~12章，研究复合材料的性质，其中通常有一个组分是非聚合物。这些复合材料分两大类来讨论：聚合物浸渍材料，（例如浸渍木材或混凝土）以及纤维和粒子增强的塑料和弹性体。对其研究处理，处处都涉及到基础化学，材料科学和工程学。这里所讨论到的相区是比较大的而又是轮廓分明的，但在相界面处相与相的相互作用，对确定其性能方面也有决定作用。

第13章，作为第四部分，是对最近发展的简介，其中有些是尚未解决的难题。从广义上说，根据物理行为的不同，可把聚合物分为三大类：弹性体，塑料和纤维。按照应用不同，通常还可分出两小类，涂料和胶粘剂。令人感兴趣的是这五类材料的每一种，有相当一部分是以聚合物共混物，复合材料或者兼有两者的形式投入使用的。因此，读者可以在同一页上看到几种明显不同的工业的参考资料并列叙述的情况。

在编写本书的过程中，作者认为对聚合物共混物和复合材料进行系统的分类，很有必要。有多少种方法可以使聚合物和另外的聚合物或者另外的非聚合物进行混合？在已知的各种混合方式中，存在着什么内在关系？以及，我们怎样着手揭示那些还没有被发现的组合方式？虽然多处提到分类这一课题，但实际的分类法仍放在第13章中论述。

每一本专著有其特定的读者，我们期望那些在聚合物领域工作的，或新近进入这一领域的化学家，化学工程师和材料学科研究工作成为本书的主要读者。虽然本书不准备作为大学教科书使用，不过可作为非主课课程，特别是作为一年级研究生的参考书。

J. A. 曼森

L. H. 斯珀林

1976年于Lehigh大学

目 录

译者序

原序

第1章 均聚物的结构和行为	1
1.1. 高聚物	1
1.2. 分子的大小和形状	2
1.2.1. 链构象	6
1.2.2. 链缠结	6
1.3. 分子结构	7
1.3.1. 聚合物链的构型	7
1.3.2. 空间异构和几何异构	8
1.3.3. 无规支化	10
1.3.4. 有规支化	11
1.3.5. 交联	12
1.4. 结晶度和有序	13
1.4.1. 缨状胶束模型	14
1.4.2. 折叠链单晶	16
1.4.3. 伸展链晶体	19
1.4.4. 球晶	19
1.5. 力学响应: 弹性和粘弹性	20
1.5.1. 分子运动和链段运动	20
1.5.2. 模量-温度行为	21
1.5.3. 粘弹行为的五个区域	22
1.5.4. 类橡胶弹性	23
1.5.5. 动态力学谱	25
1.5.6. 应力松弛和蠕变行为	27
1.5.7. 时间-温度关系	29
1.6. 断裂能和断裂力学	34

1.6.1. 断裂的一般探讨	31
1.6.2. 断裂中的能量平衡	34
1.6.3. 弹性体的粘弹性断裂	35
1.7. 聚合物的力学试验	37
1.7.1. 应力-应变和断裂行为	38
1.7.2. 冲击强度	39
1.7.3. 疲劳	41
附录 A. 聚合物的合成	42
附录 B. 基本力学性能和相关性	44
聚合物专著和期刊目录	46
第 2 章 聚合物混合物的一般行为	49
2.1. 聚合物的混合方法	50
2.1.1. 聚合物共混物	50
2.1.2. 接枝共聚物	51
2.1.3. 嵌段共聚物	51
2.1.4. 互相贯穿聚合物网络 (IPN)	52
2.2. 互相扩散	52
2.3. 命名	52
2.4. 电子显微镜	56
2.5. 不相容性问题	57
2.5.1. 混合的热力学	58
2.5.2. 聚合物-聚合物相图	59
2.6. 两相聚合材料的本体特性	62
2.6.1. 玻璃化转变	62
2.6.2. 模型聚合物共混物的模量-温度行为	62
2.6.3. 应力-松弛性质	64
2.6.4. Takayanagi模型	67
2.6.5. 自由体积模型	70
2.6.6. 其它模型	72
2.6.7. 形态-模量的相互关系	72
2.7. 聚合物共混物和结晶均聚物之间的相似性	73
2.8. 聚合物共混物发展年表	73
附录 A. 类似的金属合金和无机玻璃的相分离特性	74

聚合物共混物论文集目录	76
第3章 橡胶增韧塑料	77
3.1. 合成与形态学	77
3.1.1. 抗冲击聚苯乙烯	77
3.1.1.1. 溶液型接枝共聚物	79
3.1.1.2. 相逆转	81
3.1.1.3. 接枝与机械包封	82
3.1.2. ABS树脂	83
3.1.2.1. 乳液聚合	84
3.1.2.2. 胶乳接枝物的结构	84
3.1.3. 细胞结构的起因	85
3.1.4. 聚氯乙烯共混物	87
3.1.5. 混合胶乳共混物	89
3.2. 聚合物共混物的物理机械行为	90
3.2.1. 相容性对转变行为的影响	90
3.2.2. 抗冲击性能和形变	93
3.2.2.1. 冲击性能	94
3.2.2.2. 张力与蠕变行为	97
3.2.2.3. 疲劳行为	103
3.2.3. 增韧机理	104
3.2.3.1. 银纹和剪切现象	104
3.2.3.2. 橡胶的特性	111
3.3. 聚合物共混物的光学性能	117
3.4. 聚合物共混物的氧化与天候老化	118
第4章 二嵌段和三嵌段共聚物	121
4.1. 合成	121
4.1.1. 双锂引发剂	122
4.1.2. 机械化学法	122
4.2. 嵌段共聚物的溶液性质	122
4.3. 塑料组分	124
4.4. 热塑性弹性体	127
4.5. 长程有序区域结构	129
4.6. 区域结构的热力学特性	132

4.7. 相分离的热力学判据	133
4.7.1. 零点近似法	133
4.7.2. 稀溶液法	135
4.7.3. 扩散方程法	137
4.8. 溶剂浇铸对形态的影响	141
4.9. 变形对形态的影响	142
4.10. A-B 嵌段共聚物和 A 与 B 的机械共混物的混合物	145
4.11. 嵌段共聚物的流变行为	147
第 5 章 多嵌段共聚物和离子聚合物	150
5.1. 嵌段聚氨酯橡胶	150
5.1.1. 模量和溶胀性能	155
5.1.2. 应力-应变行为	157
5.1.3. 应力-光学现象	158
5.1.4. 抗张强度和耐磨性	160
5.1.5. 几点归纳	161
5.2. 羧基橡胶和离子聚合物	161
5.2.1. 羧基橡胶	162
5.2.2. 离子聚合物	164
5.2.3. 离子聚合物的相结构	165
第 6 章 结晶嵌段共聚物	167
6.1. 苯乙烯-氧化乙烯结晶嵌段共聚物	167
6.1.1. 合成及一般性质	168
6.1.2. 介晶凝胶	170
6.1.3. 熔体的结晶形态	172
6.1.4. 溶液浇铸的结晶形态: 球粒形态	173
6.1.5. 稀溶液中的结晶形态: 单晶	178
6.1.6. 本体热和转变行为	179
6.1.7. 力学, 介电和流变性能	181
6.2. 结晶: 概况	185
6.2.1. 分级	186
6.2.2. 结构模型	187
6.2.3. 结晶稳定性的判据	189
6.2.4. 能学	191

6.3. 结晶动力学	193
6.3.1. 溶解温度的影响	194
6.3.2. 最初结晶温度的影响	196
6.3.3. 晶核的数量和性质	198
6.3.4. 最终结晶温度的影响	199
6.3.5. 结晶速度	201
6.3.6. 分体积的变化	202
6.4. 硅氧烷嵌段共聚物	203
6.4.1. 合成	203
6.4.2. 形态和性能	204
6.5. 异质同晶聚合物	206
6.6. 嵌段共聚物体系结语	208
第7章 其它接枝共聚物	210
7.1. 概述	210
7.2. 表面接枝共聚物	212
7.2.1. 表面接枝的应用	213
7.2.2. 蛋白质的表面接枝	213
7.3. 降解和交联反应	214
7.4. 纤维素材料上的接枝	215
7.4.1. 合成方法	215
7.4.2. 相对非均相型接枝	216
7.4.3. 相对均相型接枝	218
7.5. 尼龙接枝共聚物	220
7.6. 多官能团单体的接枝	223
7.6.1. 聚烯烃	224
7.6.2. 聚氯乙烯	225
7.7. 多种聚合物接枝	234
7.8. 阳离子接枝共聚物	235
第8章 互相贯穿聚合物网络	237
8.1. 合成	238
8.2. IPN的形态	239
8.2.1. 概貌	239
8.2.2. 聚合顺序的影响	242

8.2.3. 相容性和互相贯穿作用	243
8.3. IPN的物理和力学性能	246
8.3.1. IPN的静态松弛	247
8.3.2. 动态力学谱 (DMS)	250
8.4. IPN的基本力学性能	254
8.5. 互相贯穿弹性体网络 (IEN)	256
8.5.1. IEN的形态	257
8.5.2. IEN的力学性能	257
8.6. 半-IPN的结构和性能	260
8.6.1. 半-IPN的定义	261
8.6.2. 形态学	261
8.6.3. 力学性能	262
8.7. AB交联共聚物	263
8.8. IPN的形貌学	265
8.8.1. 同时产生的互相贯穿网络 (SIN)	265
8.8.2. 乳胶IPN	267
8.9. IPN中双重相连续	269
第9章 其它聚合物共混物	272
9.1. 橡胶-橡胶共混物	272
9.2. 双组分纤维和共混纤维	274
9.2.1. 双组分纤维体系	274
9.2.2. 共混纤维体系	276
9.3. 熔融共挤压的多层薄膜	279
9.4. 合成纸聚合物共混物	279
9.5. 电荷镶嵌隔膜	280
9.6. 两组分体系的流动性与形态学	281
9.7. 相容性聚合物共混物	289
9.7.1. 无定形聚合物的相容性共混物	289
9.7.2. 类质同晶聚合物	291
9.8. 木材——聚合物共混物-复合材料	292
9.8.1. 化学与形态学	293
9.8.2. 机械行为	295
9.8.3. 木材的改性	296

9.9. 缔合络合物	296
第10章 弹性体的补强	299
10.1. 历史背景	299
10.2. 填充剂类型	301
10.3. 弹性体补强剂的粒子大小与表面特性	302
10.3.1. 填充剂表面化学	304
10.3.2. 炭黑的形态及微结构	305
10.4. 聚集与附聚作用	306
10.4.1. 炭黑结构	307
10.4.2. 炭黑在弹性体中的分散	308
10.4.3. 白炭黑的结构	309
10.5. 结合胶	311
10.6. Mullins软化效应	313
10.7. 补强弹性体的粘弹性破坏	315
10.8. 填充剂表面对分子运动的限制	318
10.9. 补强的热力学特点	319
10.9.1. 模量的增加	320
10.9.2. Flory-Rehner方程式	321
10.9.3. 抗张强度	322
10.9.4. 补强机理和力学	324
10.10. 填充弹性体中溶胀异常现象	325
10.11. Guth-Smallwood关系	325
10.12. 结晶弹性体	326
10.13. 弹性体-填料的模型体系	327
10.14. 压力对补强作用的影响	331
10.15. 补强模型的相对重要性	331
第11章 填充的多孔性体系	334
11.1. 引言	334
11.2. 聚合物浸渍木材	335
11.2.1. 实验条件	336
11.2.2. 聚合反应特性	337
11.2.3. 性能: 尺寸稳定性	341
11.2.4. 机械性能	342

11.2.5. 一般评论	345
11.3. 聚合物浸渍水泥、砂浆和混凝土	346
11.3.1. 单体-浸渍水泥混合物	347
11.3.2. 胶乳-混凝土混合物	348
11.3.3. 聚合物浸渍水泥和混凝土	352
11.3.3.1. 机械性能	354
11.3.3.2. 水吸收和有关行为	360
11.3.3.3. 热性能	361
11.3.3.4. 耐环境性能	361
11.3.3.5. 力学行为模型	363
11.3.3.6. 有关体系	369
11.3.4. 简略评论	371
第12章 粒子增强与纤维增强塑料	373
12.1. 粒子相	373
12.1.1. 小应变时的力学性能	374
12.1.1.1. 静态模量与动态模量	374
12.1.1.2. 应力松弛和蠕变	383
12.1.1.3. 阻尼	385
12.1.2. 大应变下的力学性能	387
12.1.2.1. 大应变与小应变	387
12.1.2.2. 应力松弛	387
12.1.2.3. 屈服和强度	388
12.1.2.4. 断裂韧性	399
12.1.3. 迁移性与其它物理性能	411
12.1.3.1. 渗透性	412
12.1.3.2. 导热性与导电性	423
12.1.3.3. 热膨胀系数和密度	426
12.2. 纤维增强复合材料	434
12.2.1. 机械性能	434
12.2.1.1. 模量和抗张强度	436
12.2.1.2. 疲劳行为	441
12.2.2. 基材和界面的作用	443
12.3. 界面和界面行为	446

12.3.1. 刚性包容物的分子效应	446
12.3.1.1. 填料对松弛行为和其它转变的影响	450
12.3.1.2. 吸着与透气性	456
12.3.1.3. 界面有序机理	457
12.3.2. 环境的影响	459
附录A 预测粒子复合材料模量的典型方程	460
第13章 未来的展望	463
13.1. 复合材料的分类	463
13.2. 聚合物共混物分类	466
13.3. 聚合物的低共熔混合物	468
13.4. 聚合物混合问题	470
13.4.1. 聚合物稀溶液——空气界面	470
13.4.2. 乳液聚合物构象	471
13.4.3. 聚合物共混物的相界	474
13.4.4. 聚合物的界面张力	475
13.5. 噪音和振动衰减	478
13.5.1. 振动——阻尼共混物	478
13.5.2. 延伸阻尼和限制阻尼层	480
13.5.3. 梯度IPN	481
13.5.4. 限制层涂料	481
13.6. 涂料与粘合剂	482
13.7. 在前进世界中的古老工艺	483
参考文献	485

第1章 均聚物的结构和行为

聚合物共混物和复合材料具有广阔的性能范围，从韧性好的橡胶、抗冲击能力强的塑料到纤维增强热固性塑料乃至聚合物浸渍过的混凝土。由于这类材料独特的两相结构，可提供非线性的协同性能，所以具有实用上的重要性。本书所谓聚合物共混物是指两种聚合物的并用，而所谓复合材料则是指那些既含有聚合材料，又含有非聚合材料的体系。

在讨论共混物和复合材料本身性能之前，先简要地考察一下作为形成这些材料性能的基础物质，即均聚物的重要性质。本章以回顾均聚物的合成、结构、形态和力学性能为目的。主要将涉及诸如聚合物结构、立构规整性、结晶性和网络结构等属于形态学方面的性质。对形态学和诸如玻璃-橡胶转变、橡胶弹性，粘弹性流动，破坏现象等物理性质之间的关系，亦将简短地加以讨论。更详细的材料可查阅许多教科书和专著，其中大多数已和一些重要的聚合物杂志一起列入本章最后面所列的聚合物专著和期刊目录中，聚合物的合成方法也将在本章附录A中简要的加以叙述。

本章第二个目的是使读者熟悉几种重要的实验技术，在以后各章还将要讨论到。在实验室里，均聚物和复杂体系的实验内容是类似的。虽然，按照均聚物来开展这些实验稍嫌简单些，但也可作为以后各章的开场白。

1.1. 高聚物

高聚物是由很多结构单元 (Subunit) 或所谓链节 (mers) 联接在一起而构成的长链分子*。事实上，“高聚物”这一名词包含

* 按聚合物的英文名称 “Polymer” 即有 “多链节” 之意。