

Reinforcing and Toughening Theories of Polymer Composites

聚合物复合材料 增强增韧理论

● 梁基照 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

华南理工大学出版基金图书

聚合物复合材料增强增韧理论

梁基照 著



华南理工大学出版社
SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

· 广州 ·

图书在版编目(CIP)数据

聚合物复合材料增强增韧理论/梁基照著. —广州:华南理工大学出版社, 2012. 4
ISBN 978-7-5623-3644-0

I. ①聚 II. ①梁… III. ①聚合物-复合材料 IV. ①TB33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 081176 号

聚合物复合材料增强增韧理论

梁基照 著

出版发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

E-mail: scutcl3@scut.edu.cn <http://www.scutpress.com.cn>

营销部电话: 020-87113487 87111048 (传真)

责任编辑: 何小敏

印刷者: 广州市穗彩印厂

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 14.5 字数: 362 千

版 次: 2012 年 4 月第 1 版 2012 年 4 月第 1 次印刷

印 数: 1~2 000 册

定 价: 32.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

聚合物材料具有价廉、质轻、耐化学性、易加工成型等一系列特点,日益广泛地应用于工农业和日常生活中。若将粉状或纤维状的有机、无机、金属或非金属材料通过填充等方式制成聚合物基复合材料,则将赋予更优异的性能,如高的比强度和比模量、良好的抗冲击韧性以及其他功能性质如隔热保温、导热、隔音、消声、阻燃、抗静电等。因此,聚合物复合材料的应用更为广阔,尤其是在化工、轻工和包装行业以及航天、船舶、机械和汽车等领域。近半个世纪以来,聚合物复合材料的研究获得显著的发展,而在开发与加工方面,更是产生了质的飞跃。聚合物复合材料工业已成为国民经济的重要支柱之一。

聚合物复合材料强度和韧性是其使用性能重要指标。定量地描述其力学性能和揭示增强增韧机理有助于指导新材料的研制和加工,以及加工机械设计与优化,这也是聚合物复合材料研究者和工程技术人员长期致力的目标之一。

本书内容分为12章。第1章绪论;第2章聚合物复合材料拉伸力学性能;第3章聚合物复合材料冲击性能;第4章聚合物复合材料弯曲力学性能;第5章聚合物复合材料粘弹特性及其定量表征;第6章聚合物复合材料界面;第7章聚合物复合材料拉伸力学性能的定量表征;第8章聚合物复合材料界面应力及表征;第9章聚合物复合材料增强理论;第10章聚合物复合材料增韧理论;第11章聚合物复合材料断面的分形表征;第12章无机粒子在树脂基体中的分散及评价。

迄今,有关聚合物复合材料增强增韧理论方面系统的著述甚少。本书全面地阐述了聚合物复合材料的增强增韧理论,可指导聚合物复合材料的研究、设计与制备,既适合于从事高分子材料加工行业的工程技术人员使用,又可作为大专院校相关专业的师生的参考用书。

作者自20世纪90年代中起师从香港城市大学 Robert K. Y. Li 教授研究聚合物复合材料增强增韧机理;在后继的研究中,进一步深化了认识。本书是基于这些研究以及参考有关文献资料撰写而成的。限于作者的学识和水平,书中的缺点和疏漏在所难免,真诚地希望读者指正。

在本书的著述过程中,得到了华南理工大学出版基金项目资助、家庭及同事的关心和支持。此外,研究生王丽、李敖、刘冠生、吴成宝、陈莹、马文勇、王芳等也给予协助。在此,对所有曾经帮助过本书出版的人士谨致最衷心的感谢。

作 者

目 录

第1章 绪论.....	1
1.1 概述	1
1.2 聚合物复合材料的起源	3
1.3 聚合物复合材料的应用及发展	3
1.4 聚合物复合材料力学性能及特点	5
1.5 聚合物复合材料的增强与增韧	6
1.6 小结	7
参考文献.....	7
第2章 聚合物复合材料拉伸力学性能.....	8
2.1 概述	8
2.2 拉伸曲线	8
2.3 弹性模量.....	10
2.4 拉伸强度.....	12
2.5 拉伸断裂伸长率.....	16
2.6 小结.....	18
参考文献	18
第3章 聚合物复合材料冲击性能	20
3.1 概述.....	20
3.2 聚合物/无机粒子复合体系的冲击性能	20
3.3 纤维增强聚合物复合体系的冲击性能.....	40
3.4 小结.....	43
参考文献	44
第4章 聚合物复合材料弯曲力学性能	45
4.1 概述.....	45
4.2 聚合物/无机粒子复合体系的弯曲性能	45
4.3 纤维增强聚合物复合体系的弯曲性能.....	50
4.4 小结.....	52
参考文献	52
第5章 聚合物复合材料粘弹特性及其定量表征	53
5.1 概述.....	53
5.2 储能模量.....	53

5.3	损耗模量	56
5.4	力学阻尼与玻璃化转变温度	59
5.5	粘弹特性的定量表征	63
5.6	储能模量的预测	64
5.7	小结	68
	参考文献	69
第6章	聚合物复合材料界面	70
6.1	概述	70
6.2	聚合物复合材料的结构形态	70
6.3	树脂与填料之间的界面	74
6.4	树脂-填料界面作用的表征	86
6.5	界面层厚度	90
6.6	小结	91
	参考文献	91
第7章	聚合物复合材料拉伸力学性能的定量表征	92
7.1	概述	92
7.2	粒子填充聚合物复合体系弹性模量	92
7.3	纤维增强聚合物复合体系弹性模量	96
7.4	粒子填充聚合物复合体系拉伸强度	96
7.5	纤维增强聚合物复合体系拉伸强度	101
7.6	其他拉伸力学性能	103
7.7	小结	103
	参考文献	104
第8章	聚合物复合材料界面应力及表征	106
8.1	概述	106
8.2	聚甲醛/EVA/碳酸钙复合材料拉伸载荷下的界面应力分布	106
8.3	聚苯硫醚/碳酸钙复合材料冲击载荷下的界面应力分布	114
8.4	聚丙烯/硅藻土复合材料弯曲载荷下的界面应力分布	121
8.5	界面强度及表征	129
8.6	界面强度因子及表征	136
8.7	小结	137
	参考文献	137
第9章	聚合物复合材料增强理论	139
9.1	概述	139
9.2	增强理论的一般描述	139
9.3	无机粒子增强机理	142
9.4	无机纤维增强机理	147
9.5	小结	152

参考文献	152
第 10 章 聚合物复合材料增韧理论	154
10.1 概述	154
10.2 弹性体增韧理论的一般论述	154
10.3 非弹性体增韧理论的一般论述	158
10.4 聚合物复合材料脆-韧转变的定量描述	160
10.5 聚合物/无机粒子复合材料增韧机理	164
10.6 聚合物/弹性体/无机粒子复合材料增韧机理	166
10.7 聚合物/纤维复合材料增韧机理	170
10.8 小结	173
参考文献	173
第 11 章 聚合物复合材料断面的分形表征	176
11.1 概述	176
11.2 分形学的基本理论	176
11.3 聚合物/无机粒子复合材料断面的分形模型	179
11.4 聚合物/无机粒子复合材料断面的分形特征及其测定方法	182
11.5 聚丙烯/纳米碳酸钙复合材料冲击强度与断面分形维的关系	186
11.6 ABS/中空玻璃微珠复合材料断面分形维及其与冲击强度的关系	194
11.7 小结	200
参考文献	201
第 12 章 无机粒子在树脂基体中的分散及评价	203
12.1 概述	203
12.2 无机纳米粒子在树脂基体中的分散	203
12.3 基于分形学理论的分散效果评价	208
12.4 基于流变学理论的分散效果评价	213
12.5 无机粒子在树脂基体中分散的其他定量评价方法	219
12.6 小结	221
参考文献	221

第1章 绪 论

1.1 概述

1.1.1 聚合物复合材料的基本概念

1. 聚合物复合材料的定义

聚合物主要包括橡胶、合成树脂和合成纤维。由于聚合物具有价廉、质轻、耐化学性、易加工成型等一系列特点，从而被广泛地应用于工农业和日常生活中。然而，对用作工程结构材料或功能性用途材料，单一的聚合物将存在一定的局限性，如强度、韧性、耐热、隔热保温、隔音消声、抗静电等。为了进一步拓宽聚合物材料的应用范围，需对其进行改性。一般说来，聚合物改性主要分为化学改性和物理改性两大类。其中，物理改性主要包括共混改性和填充改性。实践证明，若将粉状或纤维状的有机、无机、金属或非金属材料通过某种方式（如共混填充等）与树脂复合，则制成的复合材料可赋予其更优异的性能，如高的比强度和比模量、良好的抗冲击韧性，或其他功能性质如隔热保温、隔音消声、抗静电和阻燃等。

所谓复合材料，就是通过两种或两种以上不同构成成分巧妙的组合，就能实现各成分在单独状态下所不能发挥的高度性能。就形态结构而言，复合材料是一个连续相与一个或多个分散相的复合，或两个或多个连续相与一个或多个分散相在每个连续相中复合的材料。通常称连续相为基体，而分散相则为填料，起增强、增韧、增刚或其他功能特性等作用。复合材料一词的使用，国外始于20世纪50年代，国内约始于20世纪60年代。这里所说的“相”，并非热力学概念中的相，而是指材料体系中的一个结构均匀部分。从使用角度来看，复合材料的目的在于改善（提升）其力学性能或某种功能。据此，复合材料的定义可表述为：由两种或两种以上连续相物质进行复合，其中一相起增强某种性能或功能作用，另一相则对其起敛集粘附作用，所形成的复合物各组分保持原物质的同一性，并使复合物的性质有重要的改进。按此观点定义的复合材料，称之为狭义复合材料。习惯上将上述两相称之为填充材料和基体材料。

综上所述，可给出聚合物基复合材料的定义为：以聚合物作为基体材料的复合材料称之为聚合物基复合材料或高分子基复合材料。

2. 聚合物复合材料的命名

为反映事物的特征和便于记忆，聚合物复合材料通常根据填充材料与基体材料的名称来命名。其中，将填充材料置前，基体材料放后，再加上“复合材料”。为书写简便，也

可仅写它们的缩写名称，中间用一斜线隔开，后面再加“复合材料”。例如，碳纤维和环氧树脂构成的复合材料，可写成“碳纤维/环氧树脂复合材料”，或“碳/环氧复合材料”。在国外文献中，也有将基体材料置前，填充材料放后的表示形式，如“环氧树脂/碳纤维复合材料”。此外，还可在填料与树脂之间加上“填充”或“增强”，如“玻璃纤维增强环氧树脂复合材料”、“硅藻土填充聚丙烯复合材料”等。

1.1.2 复合材料的分类

如前所述，聚合物复合材料的范围很广，即便是狭义聚合物复合材料，也是种类繁多，其名称随分类方法的不同而异。如按增强原理分类，有弥散增强型聚合物复合材料、粒子增强型聚合物复合材料和纤维增强型复合材料。若按复合过程的性质分类，有化学复合的复合材料、物理复合的复合材料和自然复合的复合材料。如按复合材料的功能分类，则有电功能聚合物复合材料，热功能聚合物复合材料，光功能聚合物复合材料等。

根据前述的复合材料定义和命名原则，聚合物复合材料的分类有如下几种。

1. 按基体材料类型分类

按基体材料的加工性能，聚合物复合材料可分为热塑性聚合物复合材料和热固性聚合物复合材料两大类。

若按基体材料的组成，聚合物复合材料可分为单一树脂基复合材料和聚合物共混物基复合材料。

2. 按增强纤维类型分类

按增强纤维类型，聚合物复合材料可分为：碳纤维增强聚合物复合材料、玻璃纤维增强聚合物复合材料、有机纤维增强聚合物复合材料、硼纤维增强聚合物复合材料、混杂纤维增强聚合物复合材料。

3. 按填充材料的形状分类

按填充材料的形状，聚合物复合材料可分为：

(1) 连续纤维增强聚合物复合材料，包括玻璃纤维、合成纤维、碳纤维、植物纤维和金属纤维等增强聚合物复合材料。

(2) 纤维织物或片状材料增强聚合物复合材料，如云母、滑石粉和高岭土等增强聚合物复合材料。

(3) 短纤维或纤维状材料增强聚合物复合材料，如短玻璃纤维、短碳纤维和灰石等增强聚合物复合材料。

(4) 颗粒填充复合材料增强聚合物复合材料，包括有机粒子填充复合材料、无机粒子填充聚合物复合材料和金属粉体填充聚合物复合材料。

4. 同质或异质复合的聚合物复合材料

(1) 同质复合的聚合物复合材料，包括不同密度的同种聚合物材料的复合等。

(2) 异质复合的聚合物复合材料，前述的复合材料多属此类。

1.2 聚合物复合材料的起源

聚合物复合材料的历史,可分为两部分:

- ①自然聚合物复合材料;
- ②人造聚合物复合材料。

前者是后者的先导,后者为前者的继承和发展。

1.2.1 自然聚合物复合材料

自然聚合物复合材料的起源,可追溯到几亿年前的原始生物时代。自然聚合物复合材料最早发现是在生物类方面,例如,贝壳就是碳酸钙和某种蛋白质的复合材料。其中,碳酸钙可严格地区分为方解石型(牡蛎壳等)和文石型(文蛤壳等)两种结晶结构不同的物质。另外,一些海洋生物的遗骸成为硅藻土,而有时用作填料的一种称为硅藻的生物,其细胞壁是由硅酸质无机物蓄积在多糖类基质上的复合材料所构成的。

琥珀也属于一种自然聚合物复合材料,它是数千万年前的树脂被埋藏于地下,经过一定的化学变化后所形成的一种树脂化石,是一种有机的似矿物。琥珀的形状多种多样,表面常保留着当初树脂流动时产生的纹路,内部经常可见气泡、古老昆虫或植物碎屑。

1.2.2 人造聚合物复合材料

最早的人造聚合物复合材料大约于公元前 5000 年出现在中东。在造船工业中,沥青被用作芦苇的粘合剂制成造船材料。公元前 2000 年,古埃及人将切碎的稻草掺入粘土中,然后晒制成砖头。稍后,底比斯人应用虫胶作为粘合剂制成层压板,开创了聚合物基复合材料的历史。

古代聚合物混凝土的历史可追溯至公元前 4000 年。经考证,巴比伦古城堡的建筑灰浆中含有 25%~30% 的沥青。其余为粘土、砂、短切稻草或芦苇。在公元前 2500—公元前 2100 年,古埃及、希腊、巴基斯坦等国的古建筑中,以及位于西亚死海耶哥利的古城墙内均发现含有两种以上天然聚合物配制的聚合物混凝土复合材料,用几种聚合物混掺,可起性能互补作用。古代中国在公元前 221 年用糯米浆拌石灰建造长城,以及 500 年前用油浸渣石灰做皇宫用的金砖等,都属于古代人造聚合物复合材料。

1.3 聚合物复合材料的应用及发展

工业材料的聚合物基复合材料的起源,可追溯到 1839 年美国人 Goodyear 发明的硫化橡胶,并开创了橡胶工业的新纪元。硫化橡胶是在原料橡胶中加入硫化剂、填料、加工助剂和防老剂等而制得的一种复合材料。而于 20 世纪初发现的补强填料——炭黑,更是进一步加速了橡胶工业的发展。

19 世纪合成有机化学的出现,奠定了现代聚合物工业的基础。聚合物材料的固有特性,引发人们寻求对其改性的各种途径,尤其是在热固性塑料方面。所有的热固性塑料都

很少单独使用，大多与一些填料复合后使用。例如酚醛树脂复合适当的填料，如木粉、石棉、云母、纸片和无纺布等，不饱和聚酯则多用纤维增强，形成所谓纤维增强高分子材料（简称 FRP）。表 1-1 列出了聚合物基复合材料的发展历程。从表中可知，近 20 多年来，聚合物基复合材料的发展迅速，各种类型的高分子材料的结构和功能复合材料不断面世。此外，相应的聚合物复合材料增韧和增强机理，以及改性理论的研究，也获得重大的进展。

表 1-1 聚合物基复合材料的发展历程

时 间	材 料	时 间	材 料
公元前 1500 年	胶合板	1951 年	玻璃纤维增强聚苯乙烯
1839 年	硫化橡胶	1956 年	酚醛-石棉（隔层）复合材料
1909 年	酚醛复合材料	1964 年	碳纤维增强塑料
1928 年	脲醛复合材料	1965 年	硼纤维增强塑料
1938 年	三聚氰胺甲醛复合材料	1969 年	碳纤维-玻璃纤维混合复合材料
1942 年	玻璃纤维增强聚酯	1972 年	芳酰胺纤维增强塑料
1946 年	环氧树脂复合材料	1975 年	芳酰胺石墨纤维混合物
1946 年	玻璃纤维增强尼龙	1976 年后	混杂复合材料、原位复合材料、纳米复合材料等

近年来，新的复合技术不断出现，例如，纳米复合技术、分子复合技术和原位复合技术等。分子复合技术是指刚性高分子链式微纤分散在柔性聚合物基体中所形成的高强度和弹性模量的材料；原位复合技术是指用高分子热致液晶作增强剂与热塑性聚合物基体共混而成的，因液晶在低剪切作用下在原位形成微纤。纳米复合技术更是将填料粒子大小提升至分子水平并分散到聚合物基体材料中，其增强增韧效果或其他性能的改善更为显著。为了强化基体与填料之间界面的粘合强度，提高复合效果，人们对高分子链段在各种刺激场（如微波场、激光场、等离子体、 γ 射线辐照、振动场等）作用下的运动及结构形态变化而导致复合材料性能的改变进行了多方面的探索。随着这些技术的不断完善和作用机理的深入了解，可以预见，聚合物复合材料的应用领域将不断扩展，发展速度加快，其市场前景更加宽广。

未来聚合物复合材料的发展方向，主要是朝混杂复合（混合叠层）、功能复合材料、复合材料的仿生学等方向发展。

混杂复合材料是指两种或两种以上的不同种类的填料，采用混合叠层的复合方式，使其充分发挥各自的优点，互补不足，从而使综合性能得以大大提高。例如碳纤维与玻璃纤维混合叠层，可改善碳纤维的断裂伸长率小、耐冲击性能差的缺点，发挥其高比强度和高比模量的特点，同时也可大大降低成本。

功能复合材料是指除了有较好的力学性能，可作为结构材料功能外，还应兼有绝热或保温、隔音、耐磨、耐腐蚀、导电等其他的功能。此外，一些经复合的材料，可产生原组

分所不具备的新功能,即所谓复合相乘效应。例如,具有 X/Y 功能的甲组分与具有 Y/Z 功能的乙组分,经复合后转为 X/Z 的新功能,这相当于 $X/Y \cdot Y/Z = X/Z$ 。新开发的温试用自控发热体,就是利用塑料受热变形的功能(热/变形功能)与石墨粒子由于变形而改变接触电阻的功能(变形/接触电阻功能)。当电流通过塑料/石墨复合材料时,基体树脂受热变形,使得分散在其中的石墨粒子也随之发生形变,其接触电阻变大,电流变小,导致材料的温度降低。这种自控发热体可用于石油化工管道保温等方面^[1]。

1.4 聚合物复合材料力学性能及特点

近数十年来,聚合物复合材料发展迅速,其应用范围不断扩大,这主要由于其自身的一系列其他材料所无法比拟的特性。除材料成本和造价低廉之外,聚合物复合材料具有更优异的比强度和比模量,比一些金属及其合金还要高。各种材料的力学性能的比较如表 1-2 所示。由表中可以看出,聚合物复合材料具有如下几方面的特点。

表 1-2 各种材料的力学性能

材 料	密度/(g/cm ³)	拉伸强度/GPa	弹性模量/GPa	比强度	比模量
钢	7.8	1.03	2.1	0.13	0.27
铝合金	2.8	0.47	0.75	0.17	0.27
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

1. 比强度、比模量高

比强度和比模量高是聚合物复合材料主要特点之一。例如,碳纤维/环氧复合材料的比强度为钢的 5 倍,铝合金的 4 倍,钛合金的 3.5 倍。其比模量是铜、铝、钛的 4 倍。这对于航空飞行器来说是十分理想的,因为飞行器非常注重减轻其结构重量。

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。而聚合物复合材料中填料与基体的界面能阻止裂纹的扩展。因此,其疲劳破坏总是从填料(如纤维)的薄弱环节开始,再逐渐扩展到结合面上,且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达到其拉伸强度的 70%~80%。

3. 减震性好

一般说来, 受力结构的自振率除与结构本身形状有关外, 还与结构材料的模量的平方根成正比。由于聚合物基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。此外, 基体与填充物之间的界面具有吸振能力, 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, 结果表明, 轻合金梁需 9 秒才能停止振动, 而树脂/碳纤维复合材料梁只需 2 秒就停止了同样的振动。

4. 耐烧蚀性能好

聚合物复合材料的组分具有高的比热容、熔融热和汽化热的特性, 在很高的温度下, 它们能吸收大量的热能。因此, 为保护进出大气层的飞行器内的人员, 聚合物复合材料常用作必需的耐热烧蚀材料。

5. 过载时安全性好

对于纤维增强树脂复合材料, 横截面上每平方厘米含有数千(万)根的纤维。当构件过载并有少量纤维断裂时, 载荷会迅速地重新分配到未被破坏的纤维上。这样, 构件不会在短时间内失效。

6. 工艺性能好

聚合物复合材料制品制造工艺简单, 适合整体成型, 从而减少了零部件、紧固件和接头的数目。此外, 所用生产设备简单, 加工周期短, 成本远低于金属制件。

聚合物复合材料存在的缺点和问题主要有: 材料工艺的稳定性差; 材料性能的分散性大; 长期耐高温与抗环境老化性能差; 抗冲击性能低; 横向强度和层间剪切强度低。

总而言之, 聚合物复合材料属于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。必须指出的是, 其他类型添加剂, 只有当掺混量达到一定的含量(超过 5%), 才对力学性能有重要的影响, 这样的添加剂可以认为和常用的填料有相同的重要性。

1.5 聚合物复合材料的增强与增韧

如前所述, 通过某种方式(如共混填充等)将粉状或纤维状的有机、无机、金属或非金属材料与树脂复合, 以便制成具有更优异性能的聚合物复合材料, 如高的比强度和高的比模量、良好的抗冲击韧性, 或其他功能性质如隔热保温、隔音消声、抗静电等。而无论制成何种功能性的复合材料, 具有良好的强度和韧性是不可或缺的。所以, 聚合物的增强和增韧一直是高分子材料科学的重要研究领域。

聚合物增韧的根本问题是通过引入某种机制, 使材料在形变、损伤与破坏过程中耗散更多的能量。对于聚合物多相体系, 韧性的影响因素很多, 包括基体-分散相的界面粘结; 分散相粒子的大小、形状及粒径分布; 分散相的含量及粒子间的相互作用; 分散相的特性及其与基体性质的关系等。从断裂力学的观点来看, 聚合物多相复合体系的形变、损伤和断裂过程有多种途径, 增韧机理应当是多种能量耗散机制的综合。这些能量耗散机制包括基体的形变和断裂、分散相的形变和断裂、界面的脱粘等。对于不同的体系, 某一种耗散机制可能居主导地位。从根本上说, 不同能量耗散机制之间的竞争取决于特定环境条

件下组分各自的特性、界面状况以及各组分所处的应力状态。当基体和分散相性质一定时,界面粘结的强弱对分散相粒子附近基体的局部形变和损伤机理乃至复合材料的韧性具有决定性的作用,这也许就是对于同一聚合物复合体系,有些有增韧效果、亦有些无增韧效果的根本原因^[2]。与此同时,对于刚性无机粒子增韧聚合物体系,聚合物基体的结晶结构这一重要因素被很多研究者忽略了。应当注意到,很多无机填料对结晶性聚合物有成核作用,而成核作用的强弱与聚合物-填料的界面相互作用有着密切的关系。这一因素的存在使得结晶性聚合物的微观结晶形态,尤其是填料颗粒附近的晶粒尺寸和晶片排列的方式出现某种局部的改变。

通常,聚合物的增韧是通过共聚或共混在体系中引入弹性体组分来实现的,但同时带来了物料刚性下降的问题^[3]。近十几年人们发现,在一些含有硬质的分散相粒子的聚合物共混体系,以及某些聚合物无机填料复合体系,其冲击断裂韧性在一定条件下高于基体。同时复合体系的刚性也有不同程度的提高^[4-7]。换言之,硬质粒子对聚合物材料具有显著改性效果和优良的综合性能,而研究其相应的增强增韧机理也有待深化。

显然,研究聚合物复合材料的增强增韧机理,对指导研发新型聚合物复合材料具有实际意义,对推动材料科学的发展具有重要的理论意义。

1.6 小结

本章论述了聚合物复合材料的基本概念,包括聚合物复合材料的定义、命名和分类,聚合物复合材料的起源、应用及发展。且在讨论和分析聚合物复合材料力学性能及特点的基础上,阐明了聚合物复合材料的增强与增韧的必要性和重要性,以及研究聚合物复合材料增强与增韧机理的理论意义和实际意义。

参考文献

- [1] 梁基照. 聚合物基复合材料设计与加工 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [2] 王珂, 吴景深, 曾汉民. 刚性粒子增韧聚合物体系的研究发展 [J]. 材料科学与工程, 2001, 19 (3): 15-24.
- [3] Liang J Z, Li R K Y. Rubber toughening in polypropylene: A review [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77 (2): 409-417.
- [4] Liang J Z, Li R K Y. Mechanical properties and morphology of glass bead filled polypropylene composites [J]. Polymer Composites, 1998, 19 (6): 698-703.
- [5] Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Tensile properties and morphology of PP/EPDM/glass bead ternary composites [J]. Polymer Composites, 1999, 20 (3): 413-422.
- [6] Liang J Z, Li R K Y. Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads. Polymer, 1999, 40 (11): 3191-3195.
- [7] Liang J Z. Toughening and reinforcing in rigid inorganic particle filled polypropylene: A review. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83 (7): 1547-1555.

第2章 聚合物复合材料拉伸力学性能

2.1 概述

拉伸力学性能是材料使用性能的主要指标之一，故提高聚合物复合材料的拉伸力学性能是对树脂进行改性的主要目的之一。常用的聚合物复合材料拉伸力学性能主要有拉伸屈服强度、拉伸断裂强度、拉伸弹性模量和拉伸断裂伸长率等。影响聚合物复合材料拉伸力学性能的因素繁多，除填充材料和基体树脂的自身性能之外，还包括填充材料的形状、大小及其分布，填料在基体树脂中的分散状态、填料与树脂基体间界面的组成和结构等，而后者又取决于两者之间的相容性和制备方式^[1-9]。此外，相应制品的性能还会在一定程度上受加工成型设备及工艺条件的影响^[10-15]。因此，基于聚合物复合材料拉伸力学性能的测量数据，分析影响聚合物复合材料拉伸力学性能的因素，有助于探寻聚合物复合材料增强机理。

近年来，Liang 及其合作者制备了玻璃纤维（GF）增强聚苯硫醚（Polyphenylene Sulfide，简称 PPS）/纳米碳酸钙（nano-CaCO₃）复合材料^[16-17]、硅藻土填充聚丙烯（PP）/复合材料^[18]、PP/氢氧化铝（Al（OH）₃）/氢氧化镁（Mg（OH）₂）/硼酸锌（Zn₃（BO₃）₂）阻燃复合材料^[19]和玻璃微珠（GB）填充 PP 复合材料^[20]，考察了填料含量及其表面处理对室温下拉伸力学性能的影响，包括应力与应变关系、弹性模量、屈服强度、断裂强度和断裂伸长率等。本章着重论述聚合物复合材料拉伸力学性能的特点，分析影响聚合物复合材料拉伸力学性能的因素。

2.2 拉伸曲线

2.2.1 玻璃纤维增强聚合物复合体系

拉伸曲线是材料在拉伸载荷下的应力与应变关系曲线，反映出材料内部结构的力学响应，如刚性、屈服和断裂行为等。图 2-1 和图 2-2 分别展示了 PPS/GF/nano-CaCO₃ 三元复合材料不同质量分数下的拉伸应力与应变关系曲线，其中，S I 复合体系为用硬脂酸对 nano-CaCO₃ 作表面处理，S II 复合体系为用钛酸酯偶联剂对 nano-CaCO₃ 作表面处理。从图 2-1 和图 2-2 中可以看出，各复合体系的拉伸应力（ σ ）均随着应变（ ε ）的增加而增大，且尚未达到最大值状态就发生断裂。这意味着在实验条件下，PPS/GF 和 PPS/GF/nano-CaCO₃ 复合体系的为强硬材料，其拉伸失效属于脆性断裂。比较而言，PPS/GF/

nano- CaCO_3 复合材料的拉伸断裂强度 (σ_b) 和拉伸断裂应变 (ε_b) 较之 PPS/GF 复合体系的有所提高。这表明, 加入经表面处理的纳米碳酸钙粒子, 有利于改善 PPS/GF 复合体系的拉伸强度和拉伸断裂韧性。

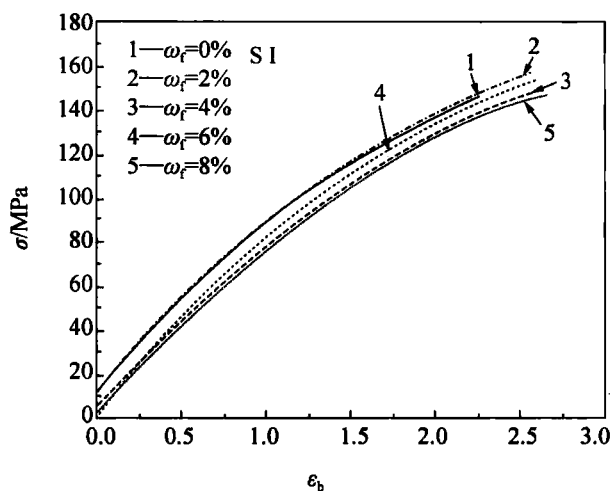


图 2-1 S I 复合体系的拉伸应力 - 应变曲线

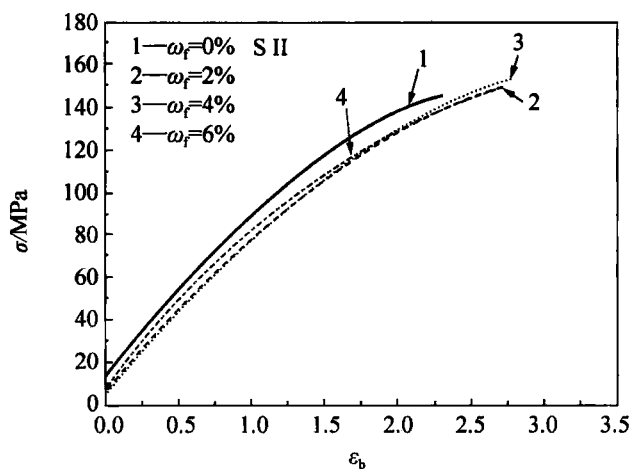


图 2-2 S II 复合体系的拉伸应力 - 应变曲线

2.2.2 无机粒子填充聚合物复合体系

1. 玻璃微珠填充聚丙烯复合材料

图 2-3 显示了 PP/GB 复合材料的应力与应变关系曲线, 其中, 玻璃微珠经硅烷偶联剂作表面处理。从图 2-3 中可以看出, 各复合体系的拉伸应力 (σ_t) 均随着应变 (ε) 的增加而增大, 达到最大值后则均随着 ε 的增加而减小; 而最大拉伸应力随着 GB 质量分数的增加而下降。PP 树脂及低 GB 质量分数 ($\omega_f \leq 11\%$) 填充体系出现颈缩现象, 拉伸

断裂伸长率较大；随着 GB 粒子质量分数的进一步增加，复合材料的断裂伸长率减低。这表明，复合体系的拉伸失效属于韧性断裂，微珠的加入令 PP/GB 复合材料的拉伸延展性能有所削弱。

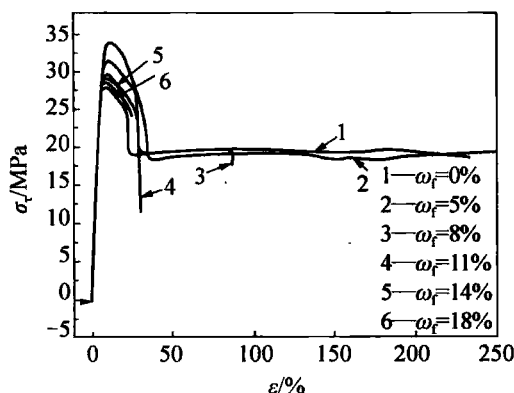


图 2-3 PP/GB 复合体系的拉伸应力 - 应变曲线

2. 聚丙烯阻燃复合材料

图 2-4 是氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氢氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、硼酸锌 ($\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$)、纳米碳酸钙 (nano-CaCO_3) 填充聚丙烯/乙烯 - 辛烯共聚物 (POE) 阻燃复合材料的拉伸应力 - 应变曲线。类似地，复合体系的拉伸应力 (σ_t) 随着应变 (ε) 的增加而增大，达到最大值后则均随着 ε 的增加而减小；最大拉伸应力随着 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量的增加而下降。在较低的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 体积分数 (φ_f) 下，拉伸断裂伸长率随 φ_f 的增加有所减小，当 φ_f 大于 33% 后，拉伸断裂伸长率急剧减小。这表明， $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量的增加，复合体系的拉伸延展性能随之削弱；而在较高 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量时，其拉伸断裂由韧性逐渐转为脆性。

2.3 弹性模量

2.3.1 玻璃纤维增强聚合物复合体系

拉伸弹性模量是表征材料抗拉刚性的主要参数。图 2-5 显示了 PPS/GF/ nano-CaCO_3 三元复合体系拉伸弹性模量 (E_c) 与 nano-CaCO_3 粒子质量分数 (ω_f) 的关系。当 $\omega_f < 6\%$ 时，复合体系的 E_c 值随着 ω_f 的增加而有所提高，两体系的 E_c 均于 $\omega_f = 2\%$ 处达到最大值。相对而言，SI 体系的 E_c 值起伏较大。这是因为，少量刚性的 nano-CaCO_3 粒子在熔融共混中易在基体中均匀分散，阻碍了基体树脂分子链的运动，从而令填充 PPS/GF 复合材料的抗拉刚性有所提升。

2.3.2 无机粒子填充聚合物复合体系

1. 玻璃微珠填充聚丙烯复合材料