

GAOFENZI FUHE CAILIAO HEXIN LILUN JI JINZHAN YANJIU

高分子复合材料 核心理论及进展研究

彭淑鸽◎著



中国原子能出版社

高分子复合材料 核心理论及进展研究

彭淑鸽◎著



中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子复合材料核心理论及进展研究 / 彭淑鸽著.

-- 北京: 中国原子能出版社, 2018.7

ISBN 978-7-5022-9279-9

I. ①高… II. ①彭… III. ①高分子材料—复合材料—研究 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 179545 号

内 容 简 介

本书主要对高分子复合材料的核心理论及进展进行了研究, 主要内容包括: 高分子材料及其制备、通用高分子材料、高分子复合材料的制备、高分子复合材料的性能、高分子复合材料的工程应用等。本书论述严谨, 结构合理, 条理清晰, 内容丰富新颖, 是一本值得学习研究的著作。

高分子复合材料核心理论及进展研究

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 张 琳

责任校对 冯莲凤

印 刷 三河市铭浩彩色印装有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 14

字 数 251 千字

版 次 2019 年 3 月第 1 版 2019 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-9279-9 定 价 70.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

E-mail: atomep123@126.com

发行电话: 010-68452845

版权所有 侵权必究

前 言

材料是人类赖以生存的物质基础,是人类物质文明的标志。材料的发展将人类社会文明推向更高的层次。科技对材料提出的更高要求带动了材料向复合化发展,从而诞生了第四大类材料——复合材料。复合材料具有轻质、高强、防腐、耐水、隔热及电绝缘等优异性能,被公认是除了金属材料、无机非金属材料、高分子材料之后的最有发展前景的一大类材料,已发展成为 21 世纪的主要工程材料。

高分子复合材料是以聚合物为基体,与多种增强材料或填充材料复合而成的多组分、多相的复合材料,具有优异的力学性能和其他性能,是一种具有广阔发展前景的材料。

面对新材料、新工艺的不断涌现,高分子复合材料呈现出低成本、高性能、功能化、结构功能一体化和智能化的发展趋势;同时高分子复合材料新标准、新规范也不断地更新。作者针对于此撰写了本书,在对高分子复合材料的发展、制备技术、性能及应用相关知识进行系统介绍的基础上,引出近年来复合材料领域的一些主要发展热点,如复合材料增料增韧、界面改性、纳米复合材料、功能复合材料等,在讲解基础知识的同时注重对知识归纳和提炼。在内容安排上由浅入深、通俗易懂,突出了基础性和可操作性。尽可能反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术和新工艺,突出先进性。

全书共 6 章。第 1 章为绪论,第 2 章为高分子材料及其制备,第 3 章为通用高分子材料,第 4 章为高分子复合材料的制备,第 5 章为高分子复合材料的性能,第 6 章为高分子复合材料的工程应用。

作者在多年研究的基础上,广泛吸收了国内外学者在高分子复合材料方面的研究成果,在此向相关内容的原作者表示诚挚的敬意和谢意;同时感谢国家自然科学基金和河南科技大学“千人计划”的经费资助!

由于作者水平有限,加之时间仓促,错误和遗漏在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

2018 年 4 月

目 录

第 1 章	绪论	1
1.1	高分子复合材料概述	1
1.2	聚合物共混体系	5
1.3	高分子复合的重要意义	12
第 2 章	高分子材料及其制备	15
2.1	高分子材料的概念	15
2.2	高分子材料的分类	19
2.3	高分子材料的制备原理	22
2.4	高分子材料的合成方法	36
2.5	高分子材料的前景展望	43
第 3 章	通用高分子材料	45
3.1	高分子材料的结构	45
3.2	高分子材料的性能	54
3.3	塑料	55
3.4	橡胶	63
3.5	纤维	72
第 4 章	高分子复合材料的制备	81
4.1	高分子复合材料的组成	81
4.2	高分子复合材料的设计	103
4.3	高分子复合材料的制备与成型	104
4.4	高分子纳米复合材料及其制备	115
第 5 章	高分子复合材料的性能	134
5.1	高分子复合材料的力学性能	134

5.2 高分子复合材料的摩擦性能 156

5.3 高分子复合材料的传热性能 170

5.4 高分子复合材料的隔声性能 177

5.5 高分子复合材料的导电性能 187

第 6 章 高分子复合材料的工程应用 197

6.1 高分子微米复合材料的应用 197

6.2 高分子纳米复合材料的应用 203

6.3 未来趋势与挑战 208

参考文献 212

第 1 章 绪论

自从 20 世纪初发明了合成塑料、合成橡胶和合成纤维开始,人类就一直受益于高分子材料。但当今的人类社会需求已经不是单一高分子材料可以满足的了。单一高分子材料存在的种种缺陷必然会在使用时受到限制。设计和开发一个新的高分子材料涉及合成新材料和优化现有材料两种途径,且这两种途径是互补的。高分子复合材料是根据结构、性能和市场的需要进行优化和组合的材料,其研究开发和应用在高分子材料中占有重要地位。

1.1 高分子复合材料概述

1.1.1 高分子复合材料的基本概念

1. 高分子复合材料的定义

高分子材料主要包括橡胶、合成树脂和合成纤维。对用作工程结构材料或功能性用途材料,单一的高分子材料存在一定的局限性,如强度、韧性、耐热、隔热保温、隔声消声、抗静电等。为了进一步拓宽高分子材料的应用范围,需对其进行改性。一般来说,高分子材料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更优异的性能,如更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、隔声消声、抗静电和阻燃等。

所谓复合材料,指的是两种或两种以上不同成分组合在一起,可以发挥出单一成分不具备的高性能。复合材料一词的使用,国外始于 20 世纪 50 年代,国内始于 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的作用,另一相则对其起敛集黏附作用,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,称为狭义复合材料。习惯上将上述两相称为填充材料和基体材料。

综上所述,可给出高分子基复合材料的定义为:以高分子材料作为基体材料的复合材料称为高分子基复合材料或聚合物基复合材料,也可称为高分子复合材料或聚合物复合材料。

2. 高分子复合材料的命名

为反映事物的特征和便于记忆,高分子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 高分子复合材料的分类

如前所述,高分子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。例如,按增强原理分类,有弥散增强型高分子复合材料、粒子增强型高分子复合材料和纤维增强型复合材料;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;按复合的复合材料的功能分类,则有电功能高分子复合材料、热功能高分子复合材料、光功能高分子复合材料等。

根据以上所述的复合材料定义和命名原则,高分子复合材料的分类有如下几种^①。

1. 按基体材料类型分类

(1) 按基体材料的加工性能

可分为热塑性高分子复合材料和热固性聚合物复合材料两大类。

① 梁基照. 高分子复合材料隔声学导论[M]. 北京:科学出版社,2017.

(2)按基体材料的组成

可分为单一树脂基复合材料和高分子共混物基复合材料。

2.按增强纤维类型分类

可分为碳纤维增强聚合物复合材料、玻璃纤维增强高分子复合材料、有机纤维增强高分子复合材料、硼纤维增强高分子复合材料、混杂纤维增强高分子复合材料。

3.按同质或异质复合类型分类

(1)同质复合的高分子复合材料

包括不同密度的同种高分子材料的复合等。

(2)异质复合的高分子复合材料

前述的复合材料多属此类。

1.1.3 高分子复合材料的物性

高分子复合材料的物理力学性能是其使用性能和加工性能的重要指标,主要包括力学性能、传热性能、隔声性能和导电性能等。影响高分子复合材料物性的因素众多且十分复杂,如基体树脂和填充材料自身的物性,填料含量、大小及其在基体中的分散与分布状态以及作用等。因此,揭示高分子复合材料物性的成因,进而定量地预测其物性,有助于指导新型聚合物复合材料的研制和加工,以及加工机械设计与优化。

1.力学性能

力学性能是材料使用性能的主要指标之一。因此,提升高分子复合材料的力学性能是对树脂进行改性的主要目的之一。常用的高分子复合材料的力学性能主要包含静态力学性能和动态力学性能两大类。静态力学性能包括拉伸力学性能、冲击断裂韧性、弯曲力学性能、压缩力学性能等;动态力学性能主要有弹性储能模量、损耗模量、力学阻尼因子和玻璃化温度等。

对于用作工程结构构件的高分子复合材料而言,增强增韧是人们致力追求的重要目标,故一向成为高分子复合材料力学性能研究的重点和热点。影响高分子复合材料力学性能的因素繁多,且相互关系也十分复杂。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布与分散状态、填料与树脂基体间界面的组成、相互作用和结构等,而后者又取决于两者之间的相容性种材料的制备方式。

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。

2. 传热性能

高分子复合材料的传热性能是其使用性能的另一重要方面,在应用上涉及隔热(保温)材料和导热材料的设计与制备。所谓导热高分子复合材料,是指以高分子材料为基体,以导热性物质为填料,经过共混分散复合而得到的、具有一定导热功能的多相复合体系。导热高分子材料大体分为两种:一是结构型导热高分子材料;二是填充型导热高分子材料。

研究发现,在较低的导热粒子含量下,高分子复合材料的导热系数随着导热粒子含量的增加而缓慢提高;当导热粒子含量达到一定的水平,且能在基体树脂形成导热网络时,高分子复合材料体系的导热系数会迅速提高,出现所谓的逾渗现象。

3. 隔声性能

高分子复合材料的隔声性能,指的是利用隔声材料或隔声板来隔离或阻挡声能的传播,尽可能地把噪声源制造的吵闹环境控制在有限的区域内或是在吵闹的环境中制造出一个较为安静的区域。为了合成具有优良隔声性能的高分子复合材料,高分子复合材料的隔声性能已成为材料科学的研究重点之一。

4. 导电性能

高分子材料一向以其优良的电绝缘性能著称,并且被广泛应用于电学领域,但是这一性能也给人们的生产和生活带来了麻烦甚至事故。例如,矿井中的塑料转送带和输油管道由于携带的静电不能释放产生电火花而发生爆炸;静电在以高分子为基材的精细集成电路板上的积聚可能会导致电路的静电击穿;精密仪器中静电产生的附加电磁场会影响仪器的测量精度,等等。因此,改变高分子材料的绝缘性,发展抗静电和导电高分子材料在电子信息特别是大规模集成电路飞速发展的今天显得尤为重要。

就结构上的不同和制备过程的差异而言,高分子导电材料包括结构型和复合型两类。高分子复合材料的导电性能具有如下特点:

①电导率随着导电填料粒子体积分数的增大而降低,且呈非线性。当填料粒子达到某一体积分数时,会发生导体-绝缘体转变,也就是导电逾渗行为,此时填料粒子的体积分数即为逾渗阈值。

②导电填料在某一范围内时,复合材料的电阻率随着温度的升高而升

高,当温度上升到临界值时电阻率会发生突变,在该临界温度附近,复合材料能够发生由导体变成半导体或绝缘体的转变,即电阻正温度效应(Positive Temperature Coemcient,PTC)。

1.2 聚合物共混体系

聚合物共混能够显著提升高分子材料的综合性能,聚合物共混物指的是通过物理或化学方法将两种或两种以上聚合物混合成的宏观上均匀、连续的固体高分子材料。

两种聚合物不同的组合方式见图 1-1。

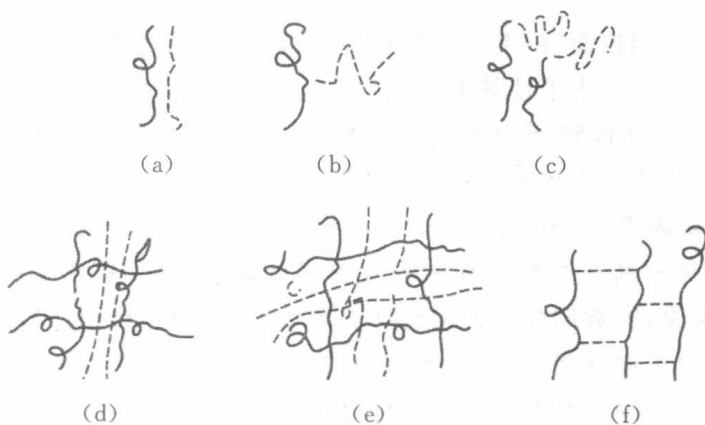


图 1-1 两种聚合物组分间不同组合方式^①

(a)机械共混物;(b)接枝共聚物;(c)嵌段共聚物;(d)半-IPNs;
(e)IPNs;(f)交联型共聚物

1.2.1 通用塑料系共混材料

聚乙烯材料对环境应力的开裂较为敏感。在环境试剂和应力的共同影响下,聚乙烯材料发生环境应力开裂。在改善聚乙烯对环境应力开裂性的过程中,一方面应进行增韧,另一方面应该减小环境试剂中亲油基团与聚乙烯的作用,加强亲水基团与聚乙烯的作用,主要通过向其中加入亲水性的乙烯-乙酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物和聚氧化乙烯或橡胶等来实现。如表 1-1 所示,为聚氧化乙烯改善低密度聚乙烯环境应力开裂的结果。实

^① 黄丽. 聚合物复合材料[M]. 北京:中国轻工业出版社,2012.

验中选用仲辛基苯基氧化乙烯醚作为环境试剂,聚氧化乙烯具有与其亲水性基团相同的链结构。

表 1-1 低密度聚乙烯/聚氧化乙烯共混材料的耐环境应力开裂性

低密度聚乙烯/聚氧化乙烯 组成比(质量比)	F_{50}/h	低密度聚乙烯/聚氧化乙烯 组成比(质量比)	F_{50}/h
100/0	120	99/5	500 未开裂
99/1	500 未开裂	90/10	500 未开裂

其中,SEBS 橡胶粒径和粒间距对聚丙烯缺口冲击强度的影响见图 1-2。当 SEBS 含量为 15%时,临界橡胶粒径(D_c)=0.48 μm ,而临界橡胶粒间距 $A=0.25 \mu\text{m}$ 。

和聚乙烯相较而言,聚丙烯具有更高的强度和耐热性,但冲击韧性反而比聚乙烯材料差。为了使其冲击韧性得到明显提高,应选用氢化苯乙烯-乙烯-丁二烯三嵌段橡胶(SEBS)与聚丙烯共混或用马来酸酐接枝的乙丙三元橡胶与聚丙烯或马来酸酐接枝的聚丙烯共混制备超韧聚丙烯共混材料。在制得的共混体系中,聚丙烯、SEBS 分别构成了连续相和分散相。加入 SEBS 能够使材料在形变过程中吸收更多的能量,从而提升材料的冲击韧性。一般来说,影响韧性的因素包括橡胶粒子的大小(粒径)、形状、粒间距、含量、橡胶粒子内的交联密度、橡胶粒子与连续相的黏合性和分散相的形态。如图 1-2 所示,为橡胶粒径和粒间距对聚丙烯材料缺口冲击强度的影响。当 SEBS 含量为 15%时,临界橡胶粒径(D_c)=0.48 μm ,而临界橡胶粒间距 $A=0.25 \mu\text{m}$ 。

1.2.2 工程塑料系共混材料

如图 1-3 所示,大多数热塑性工程塑料都有缺口敏感性,也就是抵抗断裂生长的能力远不如抵抗断裂引发的能力。通过提高工程塑料的缺口冲击敏感性能够显著改善材料的韧性,多数情况下应用可反应性增容的橡胶进行增韧。

通常情况下,选用三元乙丙橡胶(EPDM)和氢化苯乙烯-乙烯-丁二烯三嵌段橡胶(SEBS)对聚酰胺进行增韧。利用马来酸酐(MA)接枝的 EPDM 和 SEBS 以及经酰亚胺化丙烯酸酯接枝共聚物作为增容剂的橡胶增韧聚酰胺,能够显著改善聚酰胺材料的缺口冲击强度。此类橡胶增韧聚酰胺又被称作超韧(Super Tough)聚酰胺。如图 1-4 所示,为超韧聚酰胺的最佳形态。

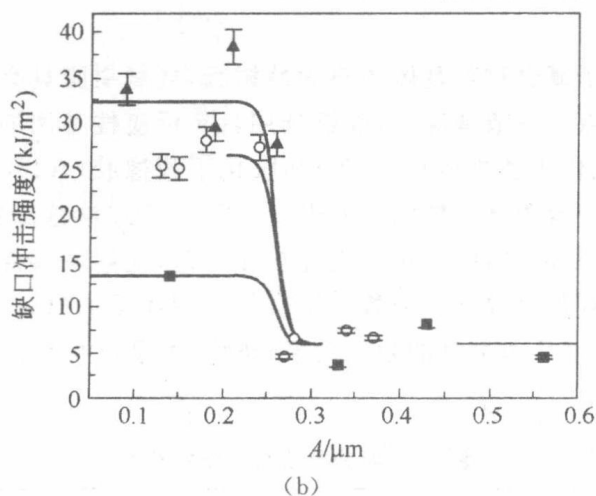
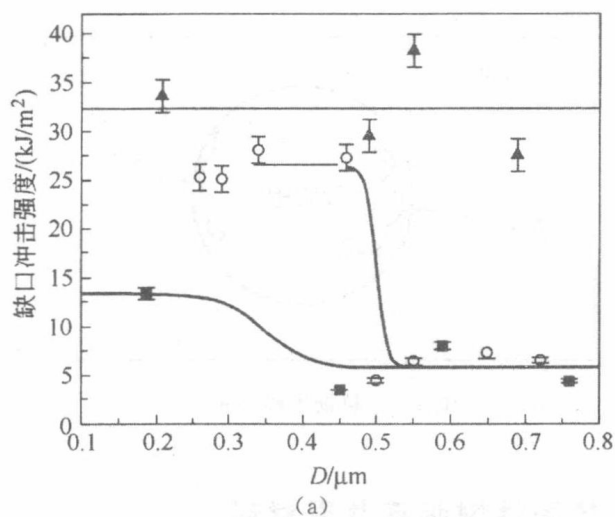
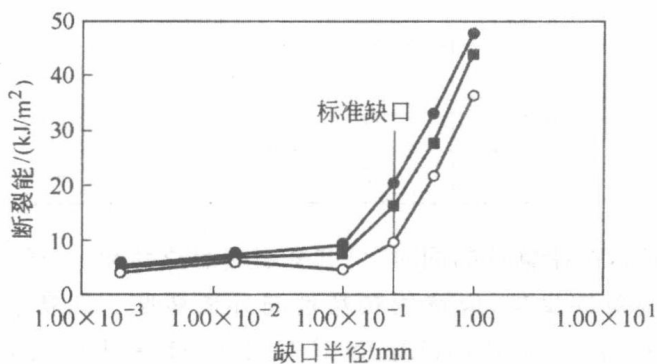


图 1-2 橡胶粒径和粒间距对缺口冲击强度的影响

■SEBS 含量为 10%; ○SEBS 含量为 15%; ▲SEBS 含量为 20%

(a)橡胶粒径的影响;(b)粒间距的影响

图 1-3 一种脂肪族聚醚酮的缺口冲击敏感性(标准缺口半径为 250 μm)

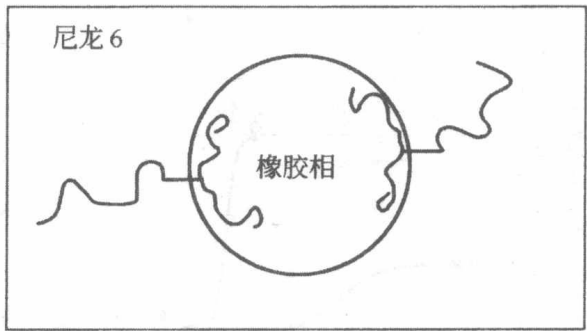


图 1-4 超韧聚酰胺的形态

1.2.3 热固性树脂系共混材料

作为高分子复合材料基体的热固性树脂,环氧树脂具有韧性低以及湿热性能差的缺点。一般情况下,能够选用具有反应性基团的羧化聚丁二烯橡胶(CTB)、羧化丁腈橡胶(CTBN)和胺化丁腈橡胶(ATBN)和环氧树脂构成共混体系来改善环氧树脂。如表 1-2 所示,为反应性橡胶的结构参数。其反应性基团与环氧树脂的化学键连接在一起,能够使共混材料的界面黏合性和韧性得到显著提升。随着对聚合物共混体系的研究,科研人员已证实含羟基、羧基或环氧端基的超支化聚合物液体橡胶可用于增韧环氧树脂,如图 1-5 所示。

表 1-2 反应性橡胶的结构参数

反应性橡胶	比黏度	丙烯腈含量/ %	相对分子 质量	羧基含量/ %	氨基当量
CTB 2 000×162	8.04	0	4 000	1.9	—
CTBN 130×15	8.45	10	3 600	2.47	—
CTBN1 300×8	8.77	18	3 500	2.37	—
CTBN 1 300×13	9.14	27	3 400	2.40	—
ATBN 130×16	—	17	—	—	900

在提高环氧树脂韧性的同时,可能会引起耐热性和力学性能的减弱,为了避免这种现象的发生,应选用热塑性与环氧树脂。四功能团环氧树脂(EPON HPT 1071)、固化剂(EPON HPT 1061M)和聚醚酰亚胺的共混体系,如图 1-6 所示。

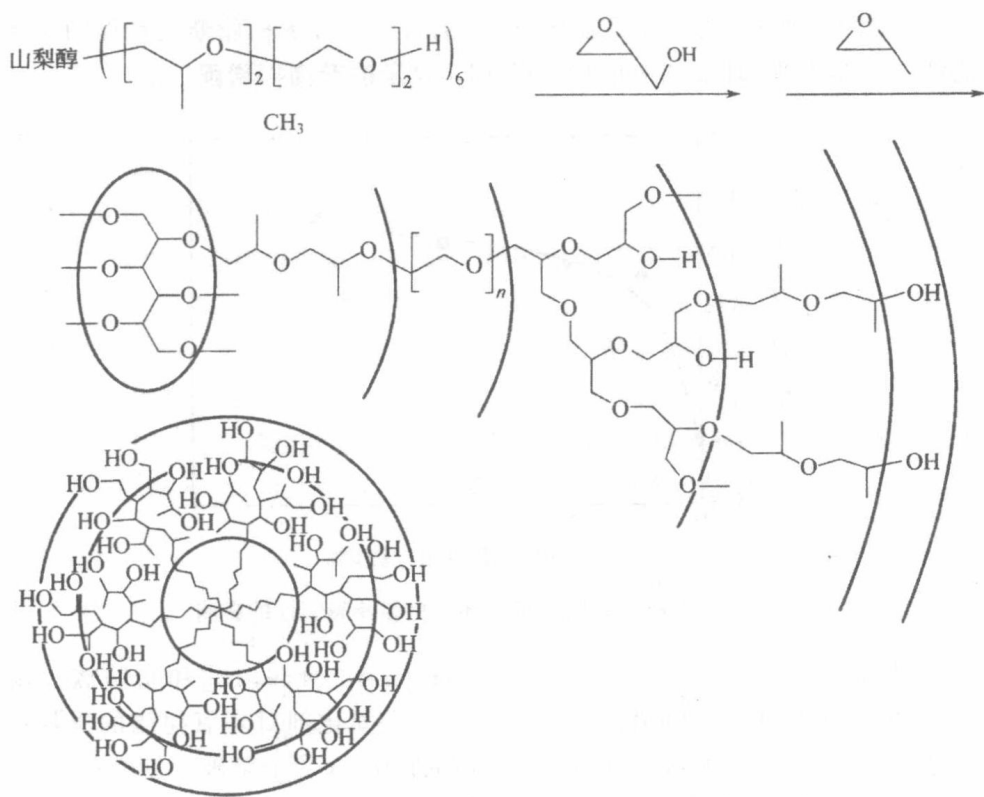


图 1-5 环氢树脂的增韧

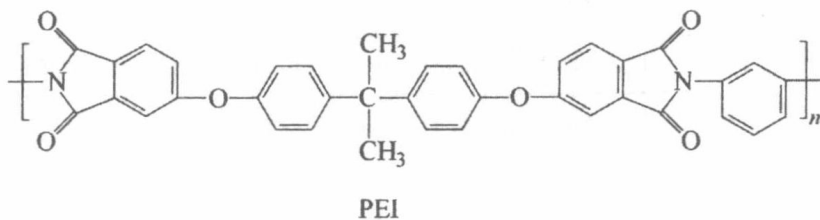
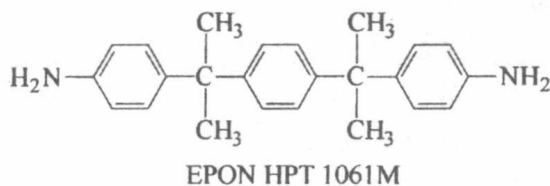
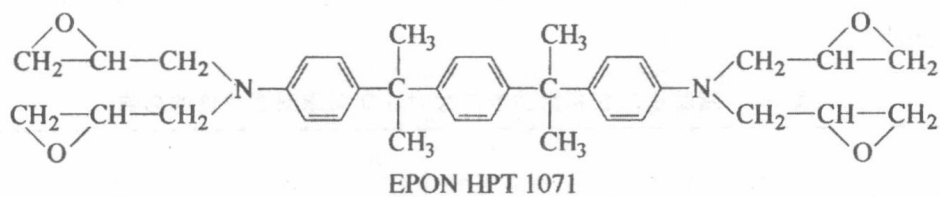


图 1-6 环氧树脂(EPON HPT 1071)、固化剂(EPON HPT 1061M)和聚醚酰亚胺的共混体系

如图 1-7 所示,为聚醚酰亚胺(PEI)的含量与环氧树脂断裂韧性的关系曲线。不难发现,环氧树脂的韧性随 PEI 含量的升高而增强。

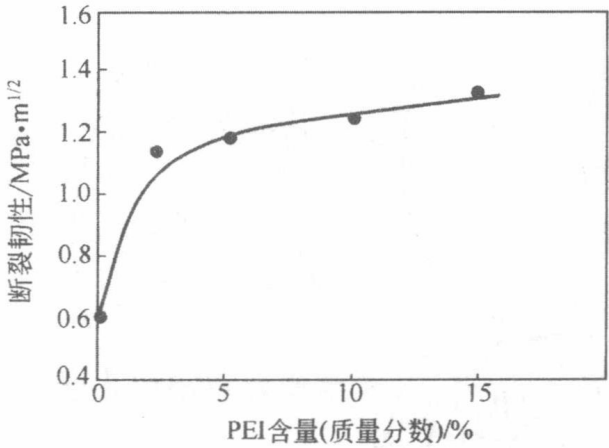


图 1-7 聚醚酰亚胺含量对环氧树脂断裂韧性的影响

用脂肪族二胺[$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, $n=2,4,6,12$]和脂肪族二酸[$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$, $m=2,4,8,10$]作固化剂对环氧树脂的湿热性能进行了研究:① T_g 和吸水率随 n, m 提高而减小;②干态破坏韧性(K_C)随 n, m 提高而提高,湿态破坏韧性(K_C)随 n, m 提高而先减小后提高(表 1-3)。根据上述研究结果,研制出了耐湿热性较强的主链刚性的多官能团环氧树脂。

表 1-3 脂肪族二胺和脂肪族二酸对环氧树脂耐湿热性的影响

材料	n 或 m	$T_g/^\circ\text{C}$	吸水率/%	K_C (干态)/ $9.8\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$	K_C [湿态(600 h)]/ $9.8\text{ MPa}\cdot\text{mm}^{1/2}$
脂肪族二胺	2	133	2.85	3.57	4.63
	4	121	2.52	4.37	4.86
	6	115	2.09	4.75	4.35
	12	93	1.46	5.74	5.58
脂肪族二酸	2	101	2.21	6.37	4.75
	4	83	1.61	7.23	4.64
	8	69	0.97	13.98	4.10
	10	51	1.03	19.62	6.86

1.2.4 互穿聚合物网络

作为高分子共混材料,互穿聚合物网络(Interpenetrating Polymer Networks, IPN)具有拓扑网络结构,由两个较为独立的交联网络构成,能够记为X/Y IPN, X、Y 分别代表第一个、第二个聚合物网络。按照合成方法的不同,互穿聚合物包括异时互穿聚合物网络和同时互穿聚合物网络。顾名思义,前者是先构成第一个聚合物网络,再形成第二个聚合物网络;而后者是同时构成两个聚合物网络。如果两个聚合物网络都为弹性体,则将其称作互穿弹性体网络。如果一个聚合物网络包含线型高分子,则将其称作半互穿聚合物网络。如图 1-8 所示,为互穿聚合物网络与共交联的聚合物网络的结构。

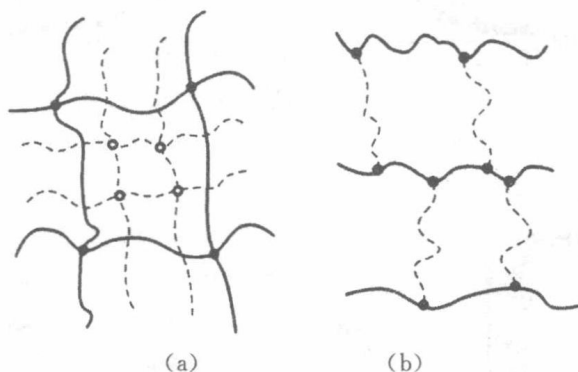
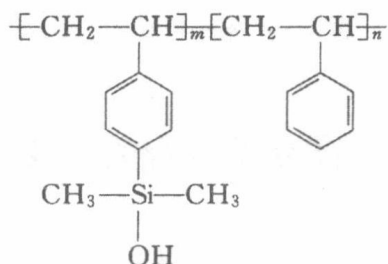


图 1-8 互穿聚合物网络和共交联聚合物网络

(a)互穿聚合物网络;(b)共交联聚合物网络

互穿聚合物网络具有高的阻尼特性,作为阻尼材料有广泛应用。聚氨酯/聚苯乙烯(60/40)与用 TMI 接枝的聚氨酯/聚苯乙烯互穿聚合物网络的 $\tan\delta$ -温度曲线见图 1-9,2.5%接枝的聚氨酯/聚苯乙烯互穿聚合物网络具有最好的阻尼性能。

苯乙烯和 4-乙烯基苯基二甲基硅烷醇共聚物(ST-VPDMS):



其中,二甲基硅烷醇基团具有氢键给体和可交联性。当 ST-VPDMS 与聚