

机械工程非金属材料

齐宝森 王成国 主编

上海交通大学出版社

机械工程非金属材料

上
海
交
通
大
学
出
版
社

TH145

Q02

386065

高等学校教材

机械工程非金属材料

齐宝森 王成国 主编

TH145
Q02

上海交通大学出版社

(沪)新登字 205 号

内 容 提 要

本书从现代科学技术迅猛发展的迫切需要出发,简明而系统地介绍了机电行业中常用的非金属工程材料。全书内容包括高分子材料基础知识,工程塑料,橡胶材料,胶接材料,无机非金属材料及复合材料的组成、结构、性能、选材原则及应用。

本书可作为高等学校机电类各专业教材或参考书,亦可供有关工厂、企事业单位的工程技术人员、管理人员及广大职工等学习、参考。

机械工程非金属材料

出版:上海交通大学出版社

(上海市华山路 1954 号 邮政编码:200030)

发行:新华书店上海发行所

印刷:常熟市印刷联营厂

开本:787×1092(毫米)1/16

印张:7.25 字数:175000

版次:1996 年 1 月第 1 版

印次:1996 年 1 月第 1 次

印数:1—2000

ISBN7-313-01569-0/TB·031

定价:8.80 元

前 言

随着现代生产和科学技术的迅猛发展,人类对材料提出了更高、更迫切的要求。材料不仅是人类赖以生存而且是实现工业、农业、国防和科学技术现代化的重要物质基础。现在,人们已把材料与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱。在材料科学中,金属材料与非金属材料相互渗透,并且相互结合,组成了一个门类繁多的材料体系。传统的金属材料已经不能满足科学技术飞速发展对其提出的种种要求,因而促进了非金属材料的不断出现和应用。在机电工程中,高分子材料和复合材料的应用日益广泛,具有许多特殊性能的陶瓷材料也显露锋芒,许多原来用金属制造的零件正逐渐被非金属材料所替代。因此,作为机电类工程技术人员必须具备有关非金属材料的基本知识,并能合理选择、正确使用各种非金属材料。本书最初作为高等工科院校机电类本科、专科各专业学生开设“非金属工程材料”课程的讲义,经过连续几年的教学实践,又重新作了系统全面地增改和编写。全书共分六章。第一章高分子工程材料的基础知识,重点阐述高分子材料的组成、结构和性能等;第二章工程塑料,着重介绍了常用工程塑料的结构、性能及应用,工程塑料零件的选材等;第三、四、六章分别简要介绍了橡胶、胶粘剂和复合材料的性能特点及其在机电工业等方面的应用;第五章无机非金属材料则着重介绍了陶瓷材料尤其是特种陶瓷材料的组成、结构、性能及应用。

本书力图从非金属工程材料的内部结构特点来揭示其宏观性能变化规律,各章的重点是讨论非金属工程材料的性能与其成分、结构、加工工艺及应用之间的关系,以培养学生具有合理选用非金属工程材料的初步能力。在内容阐述上,本书力求做到通俗易懂,深入浅出,不过多地涉及有关专业理论及数学推导,以便于机电类各专业学生自学。本书既可作为高等工科院校本科、专科机电类各专业非金属材料课的教材和教学参考书,亦可供工厂、企事业单位有关工程技术人员、管理人员学习参考。

本书由齐宝森、王成国主编。按教材顺序第一、二章由齐宝森编写,第三章由侯绪荣编写,第四章由王成国编写,第五章由陈方生编写,第六章由董娟编写。全书由彭其凤主审。

本书在编写过程中曾得到孙希泰教授、丁守谦教授、乔毅南教授等的指导和帮助,对教材体系、章节安排、内容取舍等提出了宝贵意见。

由于编者水平有限,书中难免有许多缺点、错误,恳请广大读者批评、指正。

编者

1994年12月

目 录

第一章 高分子工程材料基础	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 高聚物的结构与性能	(5)
第三节 高聚物的力学状态	(12)
第四节 提高高分子工程材料性能的途径与方法	(15)
第二章 工程塑料	(22)
第一节 概述	(22)
第二节 工程塑料的性能及测定	(25)
第三节 工程塑料制品的成型、加工与热处理	(30)
第四节 常用工程塑料简介	(35)
第五节 工程塑料的选用	(57)
第三章 橡胶材料	(64)
第一节 概述	(64)
第二节 常用橡胶材料	(68)
第三节 橡胶材料的选择与应用	(71)
第四章 胶接材料	(75)
第一节 胶接材料的基础知识	(75)
第二节 胶接原理	(78)
第三节 常用的几种胶粘剂	(81)
第四节 胶接工艺简介	(84)
第五节 胶接技术的应用	(86)
第五章 陶瓷材料	(90)
第一节 陶瓷的分类	(90)
第二节 陶瓷的组织与结构	(90)
第三节 陶瓷的性能	(94)
第四节 常用工业陶瓷	(96)
第五节 陶瓷在机械工业中的应用	(99)
第六章 复合材料	(101)
第一节 概述	(101)
第二节 增强材料	(103)
第三节 塑料基复合材料	(104)
第四节 橡胶基复合材料	(105)
第五节 金属基复合材料	(105)
第六节 陶瓷基复合材料	(107)
参考文献	(108)

第一章 高分子工程材料基础

高分子工程材料是以高分子化合物为主要组分材料。

高分子化合物包括有机高分子和无机高分子化合物两大类。有机高分子化合物又有天然的和合成的。例如蛋白质、纤维素、天然橡胶等属于天然有机高分子化合物，而塑料、合成橡胶、合成胶粘剂等则属于合成有机高分子化合物。无机高分子化合物系在其分子组成中没有碳元素，例如硅酸盐材料，陶瓷，玻璃等。

本章主要讨论合成有机高分子化合物的有关基础知识。

第一节 概述

一、高分子化合物的有关概念

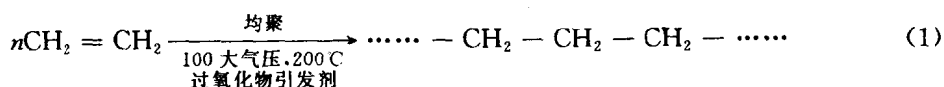
1. 高分子化合物的含义

高分子化合物系由一种或几种简单低分子化合物经聚合而组成的分子量很大的化合物，简称高聚物或聚合物，亦称高分子或大分子等。

高分子化合物是一类分子量很大的物质，其分子所含的原子数可达数万，甚至数十万；而低分子化合物分子的原子数不过几个，最多数百个。习惯上将分子量小于 500 的，称为低分子化合物；分子量大于 5000 的称为高分子化合物。应当说明的是评定高分子化合物并不能完全按分子量大小，实际上高分子化合物与低分子化合物之间并无严格界线。分子量在 500~5000 的化合物是否是高分子化合物，这要由它能否显示出高分子化合物的特性来判定。一般地说，低分子化合物无强度和弹性，而高分子化合物则具有一定的强度和弹性。因此，只有当化合物的分子量达一定数值，同时在物理、力学性能上具有与低分子化合物有较大差异的物质，才能称为高分子化合物。例如，分子量为 1000 的多糖为低分子化合物，而同样分子量为 1000 的石蜡，则为高分子化合物。

2. 高分子化合物的组成

高分子化合物的分子量虽大，但其化学组成却比较简单，它通常由 C、H、O、N、S 等元素构成，其中主要是碳氢化合物及衍生物。组成高聚物的每一个大分子链都是由一种或几种低分子化合物的成千上万个原子以共价键形式重复连接而成。这里的低分子化合物称为“单体”。例如，由数量足够多的乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)作单体，通过聚合反应打开它们的双键便可生成聚乙烯。其反应式如下：



乙烯(单体)

聚乙烯(均聚物)

聚乙烯的结构式可简写为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ 。这里“ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ”结构单元称为“链节”，而链节的重复个数 n 称为“聚合度”。

单体是组成大分子的合成原料，而链节是组成大分子的基本(重复)结构单元。

3. 高分子化合物分子量的多分散性

高分子化合物分子量的大小与其聚合度有直接关系,可表示为

$$M = n \cdot m$$

式中: M 为高分子化合物分子量; n 为聚合度; m 为链节的分子量。

聚乙烯的 $n = 100000$, 乙烯的分子量 $m = 28$,
则聚乙烯的分子量 $M = 2800000$ 。

高分子化合物是由聚合度不同的大分子链聚集在一起构成,所以高聚物是长度不同的众多的大分子链的聚集体。高聚物中各个大分子的分子量不相等的现象称为高聚物分子量的多分散性。

通常高分子化合物的分子量用平均分子量($\bar{M}$)表示。而高分子化合物分子量的多分散性用分子量分布曲线表示,如图 1-1 所示。

图中高聚物 A,分子量分布较宽,表示分子的大小很不均匀,即分散性大;而高聚物 B,分子量分布较窄,表示分子大小比较均一,即分散性小。

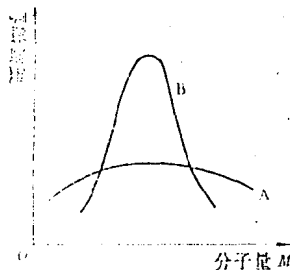


图 1-1 两种高聚物的分子量分布

高聚物的平均分子量及分子量分布宽窄,对高聚物的物理、力学性能有很大影响。一般说来,平均分子量大,高聚物的机械强度高,但分子量太大的高聚物其熔融粘度大,流动性差,给成型加工带来困难。当平均分子量基本相同时,分子量分布宽的高聚物熔融温度范围宽,有利于成型加工;分子量分布窄的高聚物,其制品往往具有某些性能(如抗开裂性)较好等。

总之,在分子材料的工业生产中,常常采用控制其分子量大小及分布情况,以适应不同的需要。而平均分子量大小及分布情况则由制备高聚物的反应条件和反应机理来决定。

二、高分子化合物的人工合成

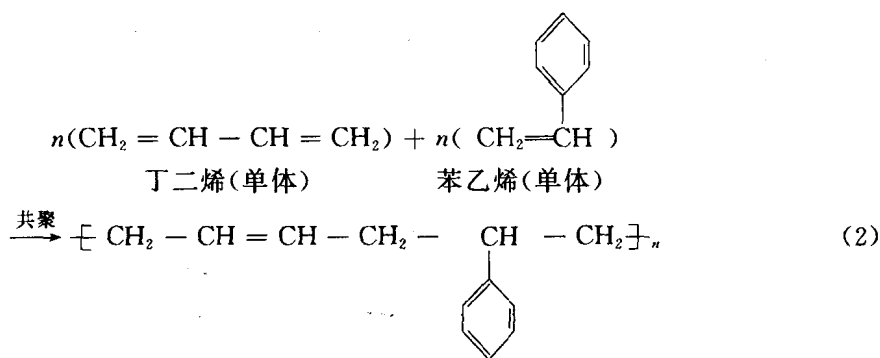
人工合成高聚物的基本方式可分为两类,即加成聚合反应(简称加聚反应)和缩合聚合反应(简称缩聚反应)。

1. 加聚反应

加聚反应系指由许多具有相同的或不不同的不饱和低分子化合物在光、热或引发剂作用下相互加成或者环状化合物开环而以共价键形式相互连接形成大分子的反应。在反应过程中无低分子物质析出,因此聚合物的组成与单体组成完全相同。

若参加加聚反应的单体是一种,这时的反应称为均加聚反应(简称均聚),所得产物称为均聚物。见前述反应式(1)。由此可见,均聚物实际上是一种单体的自聚物,犹如“纯金属”。

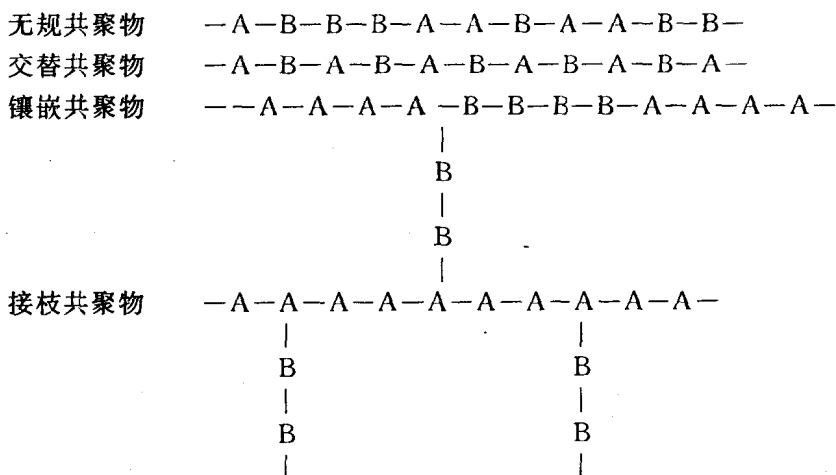
若参加加聚反应的单体是两种或多种时,则此时的反应称为共加聚反应(简称共聚),所得产物为共聚物。例如:



丁苯橡胶(共聚物)

由此可见,经共聚反应得到的共聚物则不是各种单体自聚物的混合物,而是在大分子主链中包含有两种或两种以上单体构成链节的新颖聚合物,犹如“合金”。共聚可有效地改善均聚物某些性能的不足,创制出新品种。组成共聚物的单体不同,共聚物的性能不同;而且同样两种(或多种)单体共聚时,单体的排列方式不同,各种单体所占百分比不同,共聚物的性能也有很大差别。所以共聚物的性能变化幅度相当大,很多性能优异的聚合物都是共聚合成的。如 ABS 塑料,它是由丙烯腈(A)、丁二烯(B)和苯乙烯(C)三种单体共聚而成,它汲取了三种单体均聚物的特性,具有良好的综合性能,通过调整不同配比,不同生产工艺,可以有不同的牌号,性能也在很大范围内变化,故把共聚物称为“高聚合物合金”。

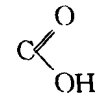
若以 A、B 表示两种不同的单体,根据单体链节在大分子链中排列方式不同,共聚物主要分为以下四种:



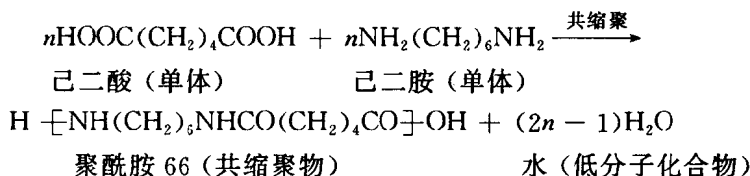
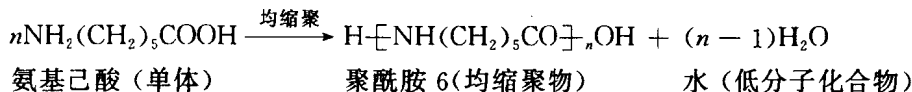
不难看出,除交替共聚物外都不是结构单元的简单重复。

综上所述,加聚反应的基本特征是:链节的化学结构与低分子单体相同,反应后无低分子副产物出现;反应速度快,能持续进行到底,无其他中间产物出现。因此加聚反应是目前有机高分子合成工业的基础,约有 80% 的高分子工程材料是由加聚反应得到的。

2. 缩聚反应

缩聚反应系指由许多相同或不不同的具有活泼官能团(如羟基—OH,羧基—)的低分子化合物(单体)相互化合制成的高分子化合物的反应,在反应过程中同时析出某

些低分子产物(如水,氨,卤化氢,醇或酚等)。缩聚反应的产物称为缩聚物。例如:



前者,同一种单体进行的缩聚反应,称为均缩聚反应;后者,不同的单体进行的缩聚反应,称为共缩聚反应。

缩聚反应的特征是:它是由若干步缩合反应构成的,其反应是逐步进行并可停留在某阶段上,因此可得到中间产物;缩聚产物链节的化学结构和单体的化学结构不同;缩聚反应过程中伴随有小分子副产物的析出;缩聚反应的每一步反应均是一个可逆的平衡过程。

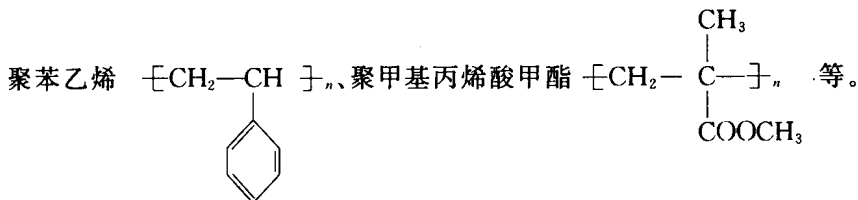
缩聚反应要比加聚反应复杂得多。它同样具有很大的实用价值。例如酚醛塑料、环氧塑料、聚酰胺、有机硅等重要的高分子工程材料都是由缩聚反应合成的。

三、高分子化合物的分类与命名

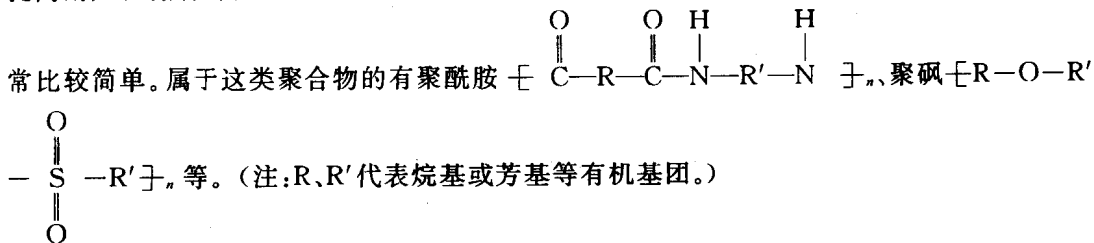
1. 分类

高聚物种类繁多,性能各异,为研究其结构与性质,必然要按一定原则对高聚物进行分类。常见的分类方法有:按高聚物的来源可分为天然高聚物与合成高聚物;按高聚物的性质可分为塑料、橡胶、纤维、胶粘剂及涂料等;按高聚物的热行为又可分为热塑性高聚物和热固性高聚物;但其中最本质和最重要的是按照化学组成及结构(即按主键结构)分类。

(1) 碳链高聚物 这类聚合物的特点,是大分子主链全部由碳原子组成,即 $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$ 或 $-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ 。前一种主链中无双键,为饱和碳链;后一种主链中含有双键,为不饱和碳链。它们的侧基可以是各种各样的,有氢原子、有机基团或其他取代基等。如



(2) 杂链高聚物 这类聚合物的大分子主链中除碳原子外,还含有氧、氮、硫、磷等原子,如 $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ 。杂原子的存在,能大大地改变聚合物的性能。例如,氧原子能增强分子链的柔性,因而提高聚合物的弹性;磷和氯原子能提高耐火、耐热性;硫原子能减少透气性;氟原子能提高化学稳定性等。这类分子链的侧基通常比较简单。属于这类聚合物的有聚酰胺



以上这两类高聚物又称为有机高聚物。其优点是可塑性好,易加工,化学性质较好,原料丰富。但它们的耐热性差,易燃烧,易老化,强度不太高。

(3) 元素有机聚合物 这类高聚物的大分子主链上不一定含有碳原子,而是由 Si, O, Al, Ti, B 等元素构成。其侧基则由有机基团组成。如硅橡胶 $\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\right]_n$ 。有机基团使聚合物具有强度和塑性,无机原子则能提高耐热性。

(4) 无机高聚物 其结构特点是主链和侧基均由无机元素或基团构成。如无机耐火橡胶 $\left[\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{P}}}=\text{N}-\right]_n$ 。这类分类方法反映了物质变化的内在联系,有重要的实际意义。

2. 命名

高聚物的命名尚未完全系统化,目前多采用习惯法命名。

(1) 天然高分子化合物以一般来源和性质而用其俗名,如纤维素、蛋白质、淀粉、虫胶等。

(2) 加聚物通常在常用单体的名称前加一“聚”字,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。

(3) 缩聚物及共聚物是可按结构单元(链节结构)加“聚”字,如聚己二酰己二胺(尼龙);有时以原料名称命名,并在名称之后加“树脂”或“橡胶”两字即可,如酚类和醛类的聚合物称为酚醛树脂,而由丁二烯和苯乙烯合成的聚合物称为丁苯橡胶等。

(4) 有些结构复杂的高聚物直称其商品名称,如聚丙烯腈纤维称腈纶,聚酰胺纤维称锦纶或尼龙,聚丙烯称丙纶,聚氯乙烯则称氯纶等。

(5) 为简化,有时用英文名称的缩写表示高聚物,如 PS 代表聚苯乙烯, PVC 代表聚氯乙烯等。

第二节 高聚物的结构与性能

由近代物质结构理论得知,无论什么物质,它的一切性质和行为都是由其内部结构所决定的。材料科学的基本理论明确指出了材料的化学成分、组织结构和加工工艺与材料性能之间的相互关系和变化规律。高分子工程材料当然也不例外。高聚物与低分子材料相比有许多特性,这是因为它有低分子材料所没有的大分子组织结构上的特点;不同的高聚物或者不同条件下的高聚物在性能上有着一定的差别,这是由于它们之间具有不同的结构或者不同条件下出现了结构上的差异而引起的。所以要了解并应用高分子工程材料,必须研究其微观结构及变化规律和性能的关系。

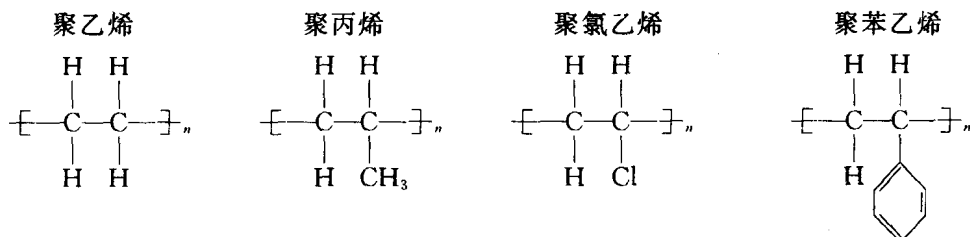
高分子化合物系由许多低分子单体聚合形成大分子,再由无数个大分子聚集成高聚物材料,这种聚集并不是杂乱无章的,而是按着一定方式结合起来形成多层次结构。通常按高聚物的结构层次,把大分子链结构、大分子链的构象和聚集态结构分别称为一次结构、二次结构和三次结构。

一、大分子链的结构(一次结构)

大分子链的结构(一次结构)指组成大分子结构单元的化学组成、链接方式、空间构型及大分子链的形态等。

1. 结构单元的化学组成

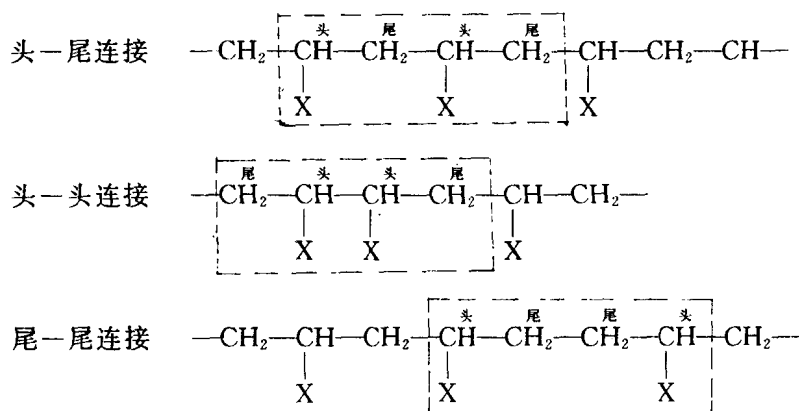
链状结构概念是认识高分子结构和性能的基础。但并不是所有元素都能结合成链状分子的,只有以下几种非金属和半金属能组成大分子链。化学元素周期表中ⅢA族:B,ⅣA族:C、Si,ⅤA族:N、P、As,Ⅵ族:O、S、Se。碳原子通过共价键组成的碳链高分子是最重要的 高分子材料。如常见的碳链高聚物的化学组成为:



组成大分子链的结构单元的化学组成不同,性能有很大差别。聚乙烯的性能是软而韧,如果以苯环取代链节中一个H,就成了硬而脆的聚苯乙烯。所以化学组成是高聚物结构的基础。

2. 结构单元的链接方式和空间构型

(1) 链接方式 结构单元在链中的连接方式和顺序取决于单体和合成反应的性质。缩聚反应的产物通常变化较少,受反应性质的限制,结构比较规一;加聚反应则不然,当链节中有不对称原子或原子团时,例如在乙烯类单体的聚合中,单体的合成可有以下几种形式:



其中,头-尾连接的结构最规整,强度较高。

在两种以上单体的共聚物中,连接的方式更为多样,可以是无规、交替、镶嵌(嵌段)或接枝共聚等。究竟以哪种连接方式存在,则以使聚合物能量最低为原则,不同的连接方式对聚合物的性能有很大的影响。不正常的连接将导致生成一些弱键,受热时这些弱键首先断开,使聚合物耐热性恶化。

(2) 空间构型 大分子中结构单元由化学键所构成的空间排布称为分子链的构型。大

分子往往含有不同的取代基,例如乙烯类 $\left[\text{—CH}_2\text{—CH—} \right]_n$ 。高聚物中的取代基 R,可有

三种不同的排布方式。取代基 R 全部处于主链的一侧,构成所谓“全同立构”(亦称等规立构);取代基 R 相间地分布在主链的两侧,构成所谓“间同立构”(亦称间规立构);取代基 R 在主链两侧作不规则地分布,构成所谓“无规立构”。全同和间同立构的高聚物容易结晶,是很好的纤维材料和定向聚合材料;无规立构的高聚物很难结晶,缺乏实际使用价值。

3. 大分子链的形态

大分子链有线型、支链型和体型(网状)三种形态,如图 1-2 所示。

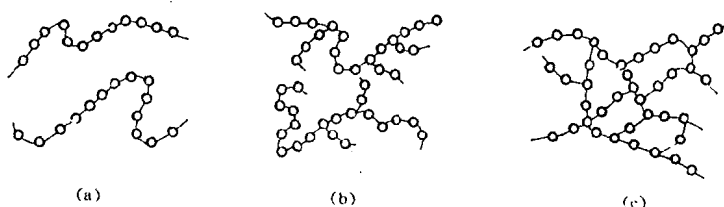


图 1-2 高聚物大分子的三种形态

(a) 线型 (b) 支链型 (c) 体型(网状)

(1) 线型大分子 其特征是大分子的基本链节相互联成一个长链分子,称作线型长链大分子,其直径与长度之比可达 $1:1000$ 以上。如此细长的线型分子链,在较高温度下或稀溶液中易呈卷曲状(如图 1-2(a)所示)。但在拉伸下则呈直线形状。在线型高聚物中,各长链大分子之间借助物理作用(即靠范德华力或氢键)结合在一起,但在热和溶剂的作用下,结合力减弱甚至消除,高聚物呈现可溶、可熔的特性(即能溶解在一定的溶剂中,加热时又可熔化),因此易于加工,可反复使用,并具有良好的弹性和塑性。属于此类聚合物有低压聚乙烯、聚丙烯以及未经硫化的天然橡胶等。

(2) 支链型大分子 其特征是在线型大分子主链上又接出一些短的支链(如图 1-2(b)所示),支链的长短和数量可以不同,有时甚至支链上还有支链,但其性质和线型大分子基本相同,也属于线型高聚物。实际聚合物中完全是线型大分子的情况较少,多少带有支链(即支链型大分子)的居多,故一般有短支链的也属于线型高聚物,如高压聚乙烯、接枝型 ABS 树脂和耐冲击型聚苯乙烯等。

(3) 体型(网状)大分子 其特征是线型或支链型大分子链之间通过支链或化学键连接成一体,的所谓“交联”结构,在空间呈网状(体型)(如图 1-2(c)所示)。体型高聚物由于大分子主链、支链之间交联成一体,链段以至整个大分子链的活动困难,其弹性、塑性很低,甚至失去弹性、塑性而呈现硬而脆;其加热时不能熔化、最多只能软化,具有较好的耐热性、难熔性、尺寸稳定性和机械强度,其不溶于有机溶剂、最多只能溶胀,即呈现不溶不熔的特性;这类材料不能反复使用。所谓“固化”(或“交联”)反应指的就是把线型或支链型大分子变成体型大分子的过程。如酚醛树脂、环氧树脂、硫化橡胶等都属于体型高聚物。具有体型结构的高聚物,加工时只能一次成型,固化后硬而脆。

总之,高聚物的一次结构直接影响着高聚物的某些性能,如熔点、密度、溶解性、粘度等,

并对化学反应性能、物理-力学性能也有影响。因此不同一次结构的高聚物,其物理、化学性质不同。例如,等规聚丙烯,其熔点为 175°C ,坚韧可纺丝,还可作工程塑料制品;而无规聚丙烯,则质软,在 -20°C 下硬而脆,用途不很大。等规聚苯乙烯,其熔点为 240°C ,不溶于苯;而无规聚苯乙烯,是带有脆性的硬塑料,其熔点为 80°C ,可溶于苯。这些性能的差别主要就是由于一次结构不同造成的。所以,选择适当的催化剂和工艺条件来控制一次结构,是改进高聚物性能的重要手段。

二、大分子链的构象(二次结构)

高聚物的二次结构系指由若干重复单元组成的链段的排列形状,它涉及单个大分子链构象的结构。而构象的改变是由单键内旋转而造成的。

1. 单键的内旋转与大分子链的构象

大部分高聚物如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等的主链完全由 $\text{C}-\text{C}$ 单键组成。每个单键都有一定的键长和键角,并且能在保持键长和键角不变的情况下任意旋转,这就是单键的内旋转,即每一单键都可围绕其相邻单键按一定角度进行旋转。图 1-3 为 $\text{C}-\text{C}$ 单键内旋示意图。例如: C_2-C_3 单键能在保持键角 $109^{\circ}28'$ 不变的情况下,绕 C_1-C_2 键自由旋转,此时 C_3 原子可出现在以 C_2 为顶点、 C_2-C_3 为边长、外锥角为 $109^{\circ}28'$ 的圆锥体的底边的任一位置上。同样, C_4 原子能处于以 C_3 为顶点、绕 C_2-C_3 轴旋转的圆锥体的底边上,等等,依此类推。

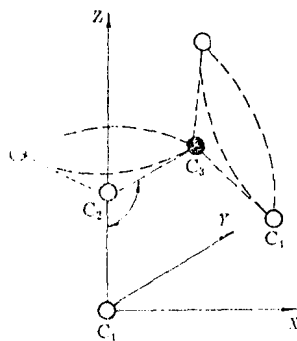


图 1-3 单键内旋示意图

由于单键内旋转的结果,导致原子排布方式的不断变换。一个大分子链中含有成千上万个单键,而且每个单键都可内旋转,这样必然造成大分子形态的瞬息万变,因而分子链会出现许许多多不同的形象。这种由于单键内旋转引起的原子在空间占据不同位置所构成的分子链的各种形象,称为大分子链的构象。

2. 大分子链的柔顺性及其主要影响因素

大分子链的空间形象变化频繁,即构象多。它时而扩张伸长,时而蜷曲收缩。统计规律表明,分子链主要呈无规线团状,如同一条长长蜷曲的高速切削的钢屑,能呈不同程度的蜷曲状态。大分子这种能由构象变化获得不同蜷曲程度的特性称为大分子链的柔顺性。它是高聚物许多基本性能不同于低分子物质,也不同于其他固体材料的根本原因。

大分子链的柔顺性取决于链中单键内旋的难易程度,而实际大分子链中的单键内旋是相互牵制的,即一个键的转动往往牵连到邻近链一起运动,所以大分子链的运动不会以单键或链节,也不会以整个大分子,而是以一些相联系的链节组成的链段为运动单元,依靠链段的协同移动实现大分子的运动。大分子链中能够独立运动的最小单元称为链段,它是组成大分子链的基本部分,通常包括几个、十几个、甚至几十个链节,一般可通过实验来测定。因此链段的长度可表明大分子链的柔顺性,其所包含的链节数愈少,则柔顺性愈好。

影响大分子柔顺性的主要因素是主链结构和取代基的特性。

主链结构对大分子链柔顺性的影响十分显著。比如,在常见的三类主链结构中,以 $-\text{Si}-$

—O—Si—结构中的单键内旋最容易,—C—O—C—次之,—C—C—C—较差。即含有Si—O结构的大分子链柔顺性好,因此合成橡胶的主链中常含Si—O结构。又如,主链中含有孤立双键时,柔顺性好,而当主链中夹有芳杂环时,由于内旋困难,其柔顺性较差,但其刚性好,能耐高温。

侧基极性的强弱对大分子链的柔顺性影响也很大。侧基的极性愈强,相互间作用力愈大,内旋受阻,链的柔顺性愈差。例如,聚丙烯腈、聚氯乙烯和聚丙烯中的取代基相应为—CN,—Cl,—CH₃,极性依次减小,所以它们的柔顺性依次增大。对于非极性的侧基,主要考虑其体积的大小和对称性。侧基体积大,空间位阻愈大,对单键的内旋愈不利,使链的刚性增加,所以聚苯乙烯带有较大体积的苯基,其柔顺性比聚乙烯小得多,呈硬而脆的性能。而聚异

丁烯由于在同一个碳原子上有两个对称的侧甲基 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$, 使主链间距离增大,链

间作用力减弱,内旋反而容易,故较聚丙烯 $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ (其侧基为非对称侧甲基) 柔顺性好。

正是由于高聚物二次结构特点,才使得高分子工程材料具有其他材料所没有的高弹性。

三、高聚物的聚集态结构(三次结构)

高聚物的聚集态结构(三次结构)包括大分子与大分子间的相互作用力和几何排列等。

1. 大分子间的相互作用力

孤立链状的大分子是不存在的。实际上高聚物分子总处于凝聚相中。因此要表征高聚物的特点,仅仅知道大分子链内化学键的类型和相互作用(共价键,主价力)显然是不够的,还必须了解大分子链间的相互作用(次价键,次价力)。实际上大分子间的相互作用力直接影响到材料的内聚能以至影响材料的强度、耐温等许多性质。

大分子之间的相互作用主要是范德华力和氢键。这类结合力虽为次价力,其大小仅为主价力的1%到10%,但因大分子链特别长,次价力具有加和性,即每个结构单元在分子中所产生的次价力等于一个单体分子的次价力,那么几千、几万甚至几十万个结构单元所具有的次价力叠加起来就可远远大于大分子链内的主价力,以至高聚物受拉时不是大分子链间先滑动,而是大分子链先断裂。因此分子间力对高聚物的强度起很大作用。分子间作用力对高聚物的熔点、粘度、溶解度、弹性等物理、力学性能都有很大影响,并由此决定了高聚物的性质或状态。例如,分子间力较小的高聚物,由于分子链运动自由,是弹性较好的橡胶材料;分子间力较大的高聚物,由于链的运动受阻,是较强较硬的塑料;分子间力很大的高聚物,如果分子排列较规整,则具有很高的强度,且是很好的纤维材料。

2. 大分子间的几何排列(聚集态结构)

高聚物由于大分子链特别长以及大分子间作用力也较大,容易聚集为液态或固态,而不形成气态。在固态高聚物中,众多大分子链组成高聚物时一般情况下既有规则排列的结晶型聚集态,也有无规排列的非晶型聚集态。

(1) 非晶型聚集态结构(无定形结构) 线型大分子链很长,当高聚物凝固时由于粘度

增大,皆很难进行有规则的排列,而多混乱无序地分布,组成无定形结构。其特点可近似理解为全然无序,相互缠结的无规线团。但现代实验研究表明,高聚物的无定形结构同低分子物质(如液态金属)无定形结构一样,都属于“远程无序、近程有序”结构(如图 1-5 所示)。所以无定形高聚物结构较准确的模型是:在基本的、各种长度的、大分子无规线团结构间,存在着一些排列比较规整的大分子折叠区。常见的高聚物有机玻璃、聚苯乙烯等属于此类结构。

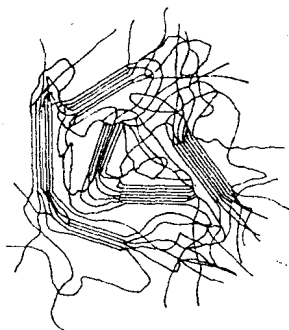


图 1-4 晶态高聚物结构示意图

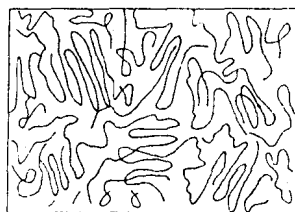
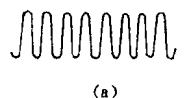


图 1-5 无定形高聚物结构示意图

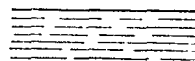
体型高聚物,由于分子链间有大量的交联,分子链不可能作有序排列,所以都是无定形结构。

(2) 结晶型聚集态结构 线型、支链型和交联少的网状形态的高聚物凝固时,要使大分子长链的每一部分都作规整排列非常困难,所以通常情况下都是部分区域作规则排列。这些大分子作规则排列的区域称为晶区(如图 1-4 所示),晶区的尺寸经测定一般为 $10\sim 16\text{nm}$,在晶区内长链大分子(往往是链的某些部分)按折叠或伸直链等结构形式(如图 1-6 所示)作规则排列。

高聚物中除晶区外,大分子均处于无序状态,这些区域称为非晶区。那么晶区所占有的重量百分数(或体积百分数)即为结晶度,一般结晶型高聚物的结晶度不得低于 40%。由于晶区与非晶区的尺寸远比大分子链的长度($10^3\sim 10^4\text{nm}$)小。所以每一个大分子链可同时穿过许多晶区和非晶区,并因此使晶区和非晶区紧密相连,而有利于高聚物的强度,且不形成明显的分界线。



(a)



(b)

四、高聚物的结晶

1. 结晶过程

高聚物熔融体冷却发生结晶的全过程,同金属一样,包括两个明显的阶段:一是晶核的形成,称为初级成核作用;二是微晶的长大,称为微晶的生长作用。

晶核的形成,即结晶作用的开始,可以均相地或非均相地发生。在均相成核作用中,是以大分子本身的聚集体为中心取向而结晶。通过熔体的热涨落导致大分子的“结晶团簇”不断形成与消失,当团簇等于或大于某一临界尺寸时,即为初始晶核。因此,均相成核通常有一诱

图 1-6 晶态高聚物分子链结构示意图

(a) 折叠链 (b) 伸直链

导期,然后结晶作用才继续进行。均相成核作用在高度过冷时进行得较快,应力的作用有利于大分子取向成列,故有利于结晶作用的发生。而在非均相成核作用中,是以某种不完整性或不纯物作为中心,大分子链围绕它发生初始取向排列。这些不纯物可以是链尾、外来杂质、未完全熔融的残存结晶高聚物、分散的小颗粒固体、容器的壁或特意加入的成核剂。微晶的数目和分布依赖于这些成核的晶格点的含量和分布。

微晶的长大,即更多的大分子按链折叠的机理以单分子层沉积到初始晶核的表面上,逐渐构成小晶粒,于是微晶不断长大,最后形成晶体。

所谓晶态高聚物,实际都是非完全晶态高聚物。随着高聚物的性质、结晶条件和处理方法的不同,晶区中晶体的形态是不同的,可以生成片状晶体(片晶)、球状晶体(球晶)、线状晶体(串晶)、树枝状晶体(枝晶)等。但通常情况下,高聚物熔融体实际冷却结晶时,均倾向于生成球晶结构,它是由无数微小晶片按结晶规律长在一起的多晶聚集体。因为在熔融状态下不允许结晶按理想过程发展,晶片来不及叠成晶体,为了减少表面能,往往形成球晶。球晶的基本结构仍是折叠链片晶,组成球晶的每个片晶不是孤立存在的,而是在片晶之间有许多微丝状的分子链相联系着。

2. 结晶对高聚物性能的影响

高聚物的聚集态结构有晶态和非晶态之分。非晶态高聚物即无定形高聚物,其大分子间的空间排列没有次序,晶态高聚物中的非晶区就属于此种结构。而晶态高聚物中大分子间的空间排列是很有次序的,但要完全无规则排列的大分子链全部整齐有次序地排列起来非常困难,因此一般晶态高聚物均是部分结晶,即晶区与非晶区共存于同种高聚物中,其结晶度在 50% 左右,只有少数晶态高聚物的结晶度在 80% 以上,而涤纶、尼龙的结晶度仅为 10%~40%。另外,晶态高聚物的晶区与非晶区的界线不像低分子结晶物质那样清晰。

高聚物结晶的结果,使高聚物的大分子链更加紧密地堆砌在一起,从而增强了大分子间的作用力,致使高聚物的密度、强度、耐热性、硬度、抗溶剂性、透气性等有所提高。同时,也使高聚物大分子的链段和整个大分子链的运动受到更大的限制,因而使高聚物的高弹性、断裂伸长率、抗冲击性能等都降低。

3. 影响高聚物结晶的内在原因

高聚物结晶过程是在三维空间中分子链进行有规则排列过程,这就要求大分子链应具有柔顺性。线型高聚物,其大分子链较规整、柔顺性好,故结晶度高;支链型高聚物和交联不多的网状高聚物,由于支链和交联的存在,使大分子链的规整性降低、柔顺性较差,其链段运动不如线型大分子灵活,不易进入晶格,因而使结晶度降低;交联程度较高的体型高聚物,由于大分子链不具有柔顺性,其链段不能运动,因此根本不能发生结晶。如线型的低压聚乙烯的结晶度为 85%~95%,支链型的高压聚乙烯的结晶度约为 60%,而体型高聚物酚醛塑料、硬橡皮等,则不可能发生结晶。

在结晶过程中,高聚物的分子量对结晶速率的影响很大。在相同温度下,同种高聚物,分子量越低,结晶进行得越快。这可能是因分子量低,大分子链短,能很快进入晶格的缘故。高聚物的分子量具有多分散性,因此分子量低的部分其结晶性要大于分子量高的部分。为了得到同样的结晶度,就要延长结晶时间,以使高分子量部分完成结晶。

高聚物大分子链的化学结构越简单,链节的对称性越高,取代基越小,就越容易结晶。如聚乙烯、聚四氟乙烯等,其化学结构既规则又对称,很容易结晶;而用常用聚合法制取的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯,由于取代基体积大且不对称,因此不能结晶。

高聚物大分子量的规整性越好,就越容易结晶。如上面提到的用普通法聚合制取的聚苯乙烯、有机玻璃等不能结晶,但若用定向聚合的方法使链侧基在空间按某一方式规整排列,则能使之结晶。

高聚物的大分子链之间的作用力越大,就越有利于大分子链紧密堆砌,即越有利于结晶。大分子链上有极性集团,能使大分子链间作用力增大,故具有较强极性基团的高聚物都能结晶。如聚酰胺等,含有强极性基团,故有较大的结晶。

综上所述,影响高聚物结晶的内在原因是其大分子结构。具有柔性的大分子链,其化学结构愈简单,分子量愈低,愈容易结晶;大分子链的侧链基的排列愈规整,愈有利于结晶;大分子链的规整性愈大,愈有利于结晶;大分子链间的作用力愈大,愈有利于结晶。

4. 影响高聚物结晶的外部条件

温度是影响结晶过程的重要外部因素。因绝大多数高聚物是以链段作为结晶单元排入晶格的,因此只有在链段可以活动的情况下才能结晶。所以高聚物的结晶温度在 T_g 与 T_m 之间。

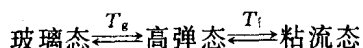
拉伸有利于高聚物的结晶。因为当拉伸能够结晶的高聚物时,非晶区的大分子链被强制伸长,链段进一步作规整排列,故而有利于结晶。例如聚异丁烯的大分子结构是能够结晶的,但只用冷却的方法,在任何温度下都不能结晶,可是在拉伸下可得到很高结晶度的高聚物。

第三节 高聚物的力学状态

高聚物的结构是决定其物理、力学性能的基础。但由于其分子链长,分子量大,分子长短不一,可能具有不同的侧基,可能存在交联、结晶、共聚等,以至受温度的影响时分子的运动单元出现多重性,而使得高聚物的力学状态产生多样化。所以,即使是同一物质、结构确定不变,也会由于分子运动方式不同,而表现出不同的物理、力学性能。这在高分子工程材料的加工成型、选材与应用上都有着重要意义。

一、线型非晶态高聚物的三种力学状态

线型非晶态高聚物(线型无定形高聚物)存在两种运动单元:一是链段的运动;二是整个大分子链的运动。在不同的温度范围内,其运动单元的运动方式不同,因此就产生三种不同的力学聚集状态:玻璃态、高弹态和粘流态。这三种力学状态可以相互转变:



由于这三种状态是在不同的温度范围内出现的,因而也称为热-力学状态。三种力学状态的转变可用形变-温度曲线(或称热-机械曲线)来描述,如图 1-7 所示。

1. 三种力学状态及其特征

(1) 玻璃态 在较低温度($T_b \sim T_g$)范围内,曲线基本上水平,形变量小,变化不大,但弹性模量较高。此时分子的热运动能量很小,不足以克服分子之间的相互作用力,因此整个大分子链的活动比较困难,即使是链段的内旋转运动也处于被冻结的状态,这种状态称为玻璃态。 T_g 称为玻璃化温度。在 T_g 温度以下,高聚物都处于玻璃态。处于玻璃态的线型高聚物,当受到外力作用时,由于键长的微小伸缩和键角的微小变动,而产生微小的形变;去掉外力后,立刻恢复原状。这种形变在力学上称为普弹形变(普通弹性形变)。处于玻璃态的高聚物