

XIANJIN GAOFENZI CAILIAO MOCAOXUE

先进高分子材料 摩擦学

潘炳力 著 牛青山 审



国防工业出版社

National Defense Industry Press

本书获河南科技大学学术著作出版基金资助

先进高分子材料摩擦学

潘炳力 著

牛青山 审

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书阐述了高分子材料基础理论,高性能高分子材料摩擦学研究的最新进展以及作者和其同事们长期从事该领域研究所取得的成果。

全书共8章,第1章和第2章对高分子材料的基础知识进行介绍,第3章对聚双环戊二烯以及相应的反应注射成型工艺进行详细介绍,第4章到第8章对主要的高分子材料摩擦学知识以及作者和其同事们近期的摩擦学研究工作进行介绍。

本书可作为高分子、材料化学、材料科学与工程、化学化工、机械类专业的高校教师和科研人员的参考用书,也可作为相关专业研究生和高年级本科生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

先进高分子材料摩擦学 / 潘炳力著. —北京:国防工业出版社,2016.8

ISBN 978-7-118-10911-5

I. ①先… II. ①潘… III. ①高分子材料—摩擦—研究 IV. ①TB324②O313.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 219802 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

三河市众誉天成印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 21 字数 406 千字

2016 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 98.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前言

PREFACE

材料是人类社会生活和所有科学技术的物质基础,先进高分子材料是材料领域的后起之秀,它的出现给材料领域带来了重大变革,形成了与无机材料(金属材料、无机非金属材料)共存的格局。先进高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济等各个领域得到广泛应用,已成为现代社会生活不可或缺的重要资源。

摩擦学是一门具有悠久历史的边缘学科,它除了涉及物理、化学、数学、力学、材料科学、热学和医学等领域的基础知识外,还涉及机械、测试、分析和表面技术等工程领域的理论与应用知识。先进高分子材料被用于摩擦系统的历史几乎与第一代高分子材料的历史一样长。1909年酚醛材料才开始被工业化生产,而酚醛高分子材料齿轮在1920年已经萌芽。经过近100年的发展,人们已经积累了大量的高分子材料摩擦学的知识,以尖端的生物材料中的人工关节为例:超高相对分子质量聚乙烯—金属配副的人工关节在市场上早已占3/4以上。

然而,由于高分子科学的核心内容归属于化学化工,而摩擦学的核心内容归属于机械工程,学科之间差别太大,导致从事先进高分子材料摩擦学的科研工作者、工程技术人员、研究生等往往只能站在自己学科的角度分析解决实际工程问题,而不能从交叉学科系统的角度上进行思考。这在很大程度上是由于缺乏系统介绍两学科的基础知识和前沿内容的参考书。

本书的主要内容为高分子材料科学的核心知识及有关高分子材料摩擦学的基础和主要研究进展,特别涉及作者近十年在相关领域所做的研究工作(国家自然科学基金(51105130,51675162),河南省科技攻关计划(162102310086),河南省骨干教师计划(2015GGJS-051))。本书涉及中英文参考文献380余篇(本),仅仅阅读这些文献,对了解先进高分子材料摩擦学的格局就有很大帮助。

本书由潘炳力同志统稿,牛青山同志审阅并提出许多宝贵意见。本书得到河南科技大学学术著作出版基金和“千人计划”基金的支持。

由于作为交叉学科的先进高分子材料摩擦学涉及知识面较广,加之作者水平有限,成文时间仓促,疏漏之处在所难免,恳请读者不吝赐教!

作者于河南科技大学开元校区

2015年11月

目 录

CONTENTS

第1章 先进高分子材料概述	1
1.1 概念、命名和发展状况	1
1.1.1 先进高分子材料的有关概念	1
1.1.2 先进高分子材料基体的命名	1
1.1.3 先进高分子材料的发展简史	2
1.2 先进高分子的合成方法和典型材料	4
1.2.1 先进高分子的合成方法	4
1.2.2 典型材料	5
1.3 先进高分子材料的微结构	9
1.3.1 高分子链间作用力	9
1.3.2 高分子材料的聚集态结构	10
1.4 先进高分子材料的典型物理性能	11
1.4.1 高分子运动的三大特点	11
1.4.2 高分子材料的状态及热转变	11
1.4.3 高分子材料的耐温性能	12
1.4.4 高分子材料黏弹性	12
1.4.5 高分子材料的力学性质	13
参考文献	18
第2章 先进高分子材料的成型加工	19
2.1 常用增强改性剂	19
2.1.1 纤维及其织物	19
2.1.2 晶须	28
2.1.3 颗粒	29
2.1.4 增强及填充材料的表面处理	31
2.2 成型加工方法	33

2.2.1 热塑性高分子材料	33
2.2.2 热固性高分子材料	34
2.3 热固性高分子材料固化动力学	39
2.4 热塑性高分子材料结晶动力学	40
参考文献	48
第3章 聚双环戊二烯与反应注射成型	50
3.1 聚双环戊二烯材料	50
3.1.1 聚双环戊二烯的结构	50
3.1.2 聚双环戊二烯的常规性能	53
3.2 聚双环戊二烯常规复合材料的性能	55
3.2.1 RIM-PDCPD(反应注射成型聚双环戊二烯)的概况	55
3.2.2 聚双环戊二烯基常规复合材料的力学性能	57
3.2.3 聚双环戊二烯复合材料的其他性能	62
3.2.4 产业化聚双环戊二烯	62
3.3 聚双环戊二烯纳米复合材料	64
3.3.1 纳米科学技术简介	64
3.3.2 纳米复合材料	64
3.3.3 聚双环戊二烯纳米复合材料	65
3.4 线形聚双环戊二烯	78
3.4.1 经典多组分催化剂合成的线形聚双环戊二烯	78
3.4.2 线形立构规整的聚双环戊二烯	81
3.5 双环戊二烯共聚物	87
3.5.1 环戊二烯-双环戊二烯共聚物	87
3.5.2 马来酸酐-双环戊二烯共聚物	89
3.5.3 一氧化碳-双环戊二烯共聚物(聚酮) ^[77]	92
3.5.4 乙烯-双环戊二烯共聚物	95
3.5.5 双环戊二烯生物聚合物	96
3.5.6 双环戊二烯多元共聚物	98
3.5.7 双环戊二烯改性石油树脂共聚物	99
3.6 聚双环戊二烯自修复材料	99
3.6.1 自修复材料简介	99
3.6.2 聚双环戊二烯自修复材料	100
3.7 RIM(反应注射成型)技术简介	102

3.7.1	反应注射成型的定义	102
3.7.2	符合 RIM 的聚合化学的条件	104
3.7.3	RIM 技术的发展史、优点和发展趋势	106
3.7.4	RIM 机组	109
3.8	聚双环戊二烯 RIM 技术	112
3.8.1	简史	112
3.8.2	配方	112
3.8.3	RIM 工艺的流变动力学研究	116
	参考文献	126
第4章	先进高分子材料表面与界面简介	131
4.1	高分子材料表面与界面的物理化学结构	131
4.2	高分子材料的表面特性	133
4.3	高分子材料的表面接触行为	134
4.4	高分子材料的黏着	136
4.5	高分子材料在摩擦中的黏合	137
4.6	高分子材料在磨损中的黏合	139
4.7	高分子材料表面能量耗散的黏合作用	139
4.8	控制高分子材料表面的黏合作用	140
4.9	表面界面效应的主要挑战	140
	参考文献	141
第5章	先进高分子材料的摩擦与磨损基础	142
5.1	摩擦学简介	142
5.1.1	从钻木取火到近代的摩擦科学与技术	142
5.1.2	现代摩擦学	144
5.1.3	摩擦学的发展趋势	145
5.2	摩擦学的基本概念与理论	147
5.2.1	概述	147
5.2.2	摩擦的类别	147
5.3	高分子材料摩擦学研究里程碑式的简史	149
5.4	摩擦磨损规律	152
5.4.1	摩擦的影响因素	152
5.4.2	磨损的影响因素	154
5.5	高分子常规复合材料的摩擦磨损行为	155

5.6	高分子纳米复合材料的摩擦学行为	158
5.6.1	纳米效应与纳米摩擦学	158
5.6.2	典型纳米填料改性高分子材料的摩擦磨损性能	159
5.6.3	纳米填料与微米填料摩擦磨损行为的比较	160
5.7	石墨烯在先进高分子材料摩擦学行为中的作用	160
5.7.1	石墨烯改性聚苯硫醚涂层的摩擦学行为	160
5.7.2	原位聚合 MC 尼龙/氧化石墨烯纳米复合材料的摩擦学行为 ...	166
5.7.3	单层氮化硼增强 MC 尼龙的摩擦学探索	172
5.7.4	单层氮化硼增强环氧/芳纶复合涂层的摩擦磨损性能	179
5.8	高分子材料的摩擦磨损机理	183
5.8.1	高分子摩擦的有关理论	183
5.8.2	高分子磨损的有关理论	188
	参考文献	194
第6章	典型先进高分子材料摩擦件	199
6.1	先进高分子材料摩擦块	199
6.1.1	摩阻性制品的应用工况	199
6.1.2	摩阻材料的要求	201
6.1.3	摩阻性高分子材料的组成	203
6.2	先进高分子材料导轨	204
6.2.1	滑动导轨的发展简史	204
6.2.2	各种导轨材料	205
6.2.3	聚四氟乙烯滑动导轨的设计	208
6.3	先进高分子材料齿轮	210
6.3.1	齿轮简介	210
6.3.2	先进高分子材料齿轮的设计与制造	211
6.3.3	高分子材料齿轮的现状与前沿	213
6.4	先进高分子材料轴承	216
6.4.1	轴承简介	216
6.4.2	MC 尼龙轴承	217
6.4.3	金属—塑料三层复合材料(轴承)	220
6.4.4	长纤维增强高分子材料轴承	223
6.5	提升设备用高分子材料	232
6.5.1	现代提升机的历史	233

6.5.2	摩擦衬垫	234
6.5.3	天轮(导向轮)衬块	240
6.5.4	耐磨塑料衬板	241
6.5.5	复合地辊	242
6.5.6	钢丝绳衬套	242
6.6	新型摩擦用高分子材料的进展	243
6.6.1	自身主动转移型摩擦用材料	244
6.6.2	高温发汗摩擦用材料	244
6.6.3	基于相变潜热调控型摩擦材料	245
参考文献		245
第7章 先进高分子材料摩擦热		248
7.1	摩擦热简介	248
7.1.1	摩擦热的产生和耗散	248
7.1.2	摩擦热的作用	249
7.2	摩擦闪温的计算	252
7.2.1	计算用术语及其作用	252
7.2.2	滑动接触的理想热模型	254
7.2.3	高分子材料齿轮的闪温	255
7.3	摩擦温度模拟与控制	257
7.3.1	摩擦温度场	257
7.3.2	通过高分子材料设计控制摩擦温度	265
7.3.3	摩擦温度的测量	267
参考文献		271
第8章 聚双环戊二烯材料摩擦学行为		273
8.1	纯聚双环戊二烯的摩擦学行为	273
8.1.1	纯 PDCPD 的力学性能	273
8.1.2	纯 PDCPD 材料在干摩擦下的摩擦磨损性能	274
8.1.3	纯 PDCPD 材料在石蜡油润滑下的摩擦磨损性能	275
8.1.4	摩擦磨损理论和机理分析	277
8.2	聚双环戊二烯材料的高速干摩擦行为	281
8.2.1	材料的制备方法	281
8.2.2	材料的摩擦学行为	283
8.2.3	材料的摩擦磨损机理	285

8.3	PDCPD 纳米复合材料的摩擦学行为	287
8.3.1	功能化的纳米 SiO_2 /PDCPD 复合材料的力学及摩擦学性能	287
8.3.2	偶联剂改性石墨/PDCPD 复合材料的力学性能和摩擦学性能	297
8.3.3	PEW/PDCPD 复合材料的力学及摩擦学性能	306
	参考文献	313
附 1	ANSYS 软件模拟摩擦热应用实例	315
附 2	常用材料的典型热属性	315
附 3	高分子材料的热性能	322

第 1 章

先进高分子材料概述

1.1 概念、命名和发展状况

1.1.1 先进高分子材料的有关概念

高分子材料(Macromolecular Materials)又称聚合物材料(Polymer Materials)。所谓聚合物(Polymer)或高分子化合物(Macromolecular Compound, Macromolecule),是指那些由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量在1万以上的化合物。高分子材料是以高分子化合物为基体组分材料。虽然许多高分子材料仅由高分子化合物组成,但大多数高分子材料,除基本组分高分子化合物之外,为获得具有各种实用性能或改善其成型加工性能,一般还含有各种添加剂。严格地讲,高分子材料与高分子化合物的含义是有区别的。

通常来说,先进高分子材料是指聚合物材料中与铝合金、钛合金、钢并驾齐驱的第四大结构材料,有时候称为先进聚合物复合材料;在本书的后半部分中,此术语特指具有优良摩擦学性能,即合适的摩擦系数、较高耐磨性的高分子类材料,大多数情况下为复合材料。

1.1.2 先进高分子材料基体的命名

由于先进高分子材料的基体属于高分子材料中的一类,因此其命名也可参阅高分子材料的命名。目前人们已知的高分子材料约几百万种,命名比较复杂,主要根据大分子链的化学组成与结构而确定。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)于20世纪70年代提出了以结构为基础的系统命名法,此命名法最为严谨,但其名称往往显得冗长繁琐,不易被广泛采用;实际科研、生产中常用基于起始单体结构组成的来源命名法。

来源命名法是最简单的高分子命名方法,一般是通过写出构成高分子材料的单体名称,再加以“聚”字组成。多数烯烃类单体高分子材料采用此法命名,如聚

乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)等。有些高分子是以这类材料中所有品种共有的特征化学单元名称来命名;如环氧树脂(EP)是一大类热固性高分子材料的统称,该类材料都具有特征化学单元——环氧基,故统称环氧树脂。另外,如聚酰胺(PA)、聚酯等杂链高分子也均以此法命名,它们分别含有特征化学单元——酰胺基、酯基。各类材料中的某一具体品种往往还有更具体的名称以示区别,如聚酰胺(PA)中有PA6、PA66等品种;聚酯中的PET通常代表聚对苯二甲酸乙二醇酯,而用PBT作为聚对苯二甲酸丁二醇酯的代称。还有些高分子材料,取生产该聚合物的原料名称来命名。如生产酚醛树脂的原材料为苯酚和甲醛,生产脲醛树脂的原料为尿素和甲醛,取其原料简称,后面再加上“树脂”二字,构成高分子材料名称。共聚物的名称多从其共聚单体的名称中各取一字组成,有些共聚物为树脂,则再加“树脂”二字构成其新名,如ABS树脂,A、B、S三个字母分别取自其共聚单体丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的英文名字头;有些共聚物为橡胶,则从共聚单体中各取一字,再加“橡胶”二字构成新名,如丁苯橡胶的丁、苯二字取自共聚单体“丁二烯”“苯乙烯”。

高分子材料除了有化学结构名称外,许多还有商品名称、专利商标名称及习惯名称等。商品名称、专利商标名称多由材料制造商自行命名,许多厂家制定了各种企业标准,由商品名不仅能了解到主要的高分子材料基材品质,有些还包括了配方、添加剂、工艺及材料性能等信息。习惯名称是沿用已久的习惯叫法,如聚酰胺通常称为尼龙,聚酯纤维通常称为涤纶,聚丙烯腈纤维通常称为腈纶,聚丙烯纤维称为丙纶等。

高分子材料的缩写因简捷方便而在国内外被广泛采用。英文名缩写采用印刷体、大写、不加标点。常见的高分子材料缩写名称见表1-1。

表 1-1 部分高分子材料缩写名称

高分子材料	缩写	高分子材料	缩写	高分子材料	缩写
聚乙烯	PE	聚氯乙烯	PVC	聚甲醛	POM
聚丙烯	PP	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	聚碳酸酯	PC
聚苯乙烯	PS	聚酰胺	PA	聚氨酯	PU
聚四氟乙烯	PTFE	聚苯硫醚	PPS	聚醚醚酮	PEEK
聚丙烯腈	PAN	聚双环戊二烯	PDCPD	聚酰亚胺	PI

1.1.3 先进高分子材料的发展简史

为了提高和改善军用飞机性能,美国空军材料研究所早在 20 世纪 50 年代中期就开始寻求比已经采用的铝合金、钛合金等金属材料的比强度、比模量更高的材料。为此,同期开发研究了先进高分子材料、铝锂合金等轻质高性能材料。先进高分子材料在航空、航天飞行器结构上的应用获得了成功,现已成为飞机机体结构的四大结构材料之一。

先进高分子材料的开发研究启迪于对玻璃纤维增强塑料(GFRP, 俗称玻璃钢)密度小、强度高而模量较低的认识和经验, 首先重点研究的是高模量、高强度、密度小的增强纤维。开始研究生产硼纤维, 是因为从化学元素周期表看, 硼(B)的相对原子质量小于玻璃纤维主要化学元素硅(Si)。1960年钨丝芯硼纤维小批量生产, 硼纤维直径约 $100\mu\text{m}$ 、拉伸模量 400GPa 、拉伸强度 3800MPa 。硼纤维增强环氧的拉伸模量达 200GPa , 比玻璃钢拉伸模量 40GPa (相对密度1.8)大5倍, 比铝合金拉伸模量 70GPa (相对密度2.7)约大3倍。据此, 美国空军材料研究所将硼纤维增强环氧命名为先进复合材料, 简称复合材料, 借此与以往的玻璃纤维增强塑料加以区别, 并且开始了用于飞机机体结构的应用研究。20世纪60年代末, 已研究出硼/环氧复合材料水平尾翼和垂直安定面翼盒结构件。但是, 硼纤维的生产工艺复杂、成本高、价格昂贵、硼纤维粗硬, 难以在结构上推广应用。随后, 新研究的纤维为碳纤维, 这是因为在化学元素周期表上碳元素居硼元素之后。1971年, 高强度碳纤维开始小规模生产, 并且价格优势日益明显。碳纤维增强环氧复合材料的耐湿热性能和工艺性均较好, 因而在飞行器结构上得到推广应用。

高分子基体是先进高分子材料的另一个主要组分材料。在先进高分子材料结构件成型过程中, 基体参与物理、化学反应并固化成型为结构。基体固化工艺决定了结构件的成型工艺和制造成本; 不同基体体系有不同工艺参数, 而不同工艺方法又要求不同的基体体系。基体对纤维起支撑、保护作用并传递载荷。基体性能直接关系到材料的使用温度和压缩性能, 横向性能和纵横剪切性能(包括层间剪切强度)等基本性能, 以及耐湿热性能、冲击损伤性能等。先进高分子材料在飞机结构上应用得越广, 对基体提出的要求也就越多、越苛刻。

先进高分子材料科学与现代高分子材料科学的基本任务相似, 主要包括: ①研究高性能高分子材料的结构、分子运动形态、凝聚态变化规律及其与各种材料物性的内在联系, 为合理使用高分子材料提供理论依据; ②研究高性能高分子材料的化学组成、键性、结构与性能的关系, 开发新材料, 研究新聚合方法; ③研究材料的合成工艺、加工方法以及由此造成的对材料结构、形态、性能、应用的影响规律, 提高高分子材料的品质。

先进高分子材料科学的主要发展趋势是研制、开发更高性能化、功能化、复合化、精细化和智能化的材料品种和制品。为满足航空、航天、电子信息、汽车工业、家用电器等多方面技术领域的需要, 要求材料在轻型化的同时, 进一步提高材料的力学性能、耐热性、耐久性和耐腐蚀性。高分子材料工业发展到今天, 已从“量”的稳定增长发展到“质”的提高深化时期, 对高分子科学的进步也提出了更高的要求 and 新的挑战。除了材料本身尚有许多问题需要解决外, 还包括生产工艺技术的合理化、自动化、最优化; 新技术、新设备、新方法的采用和推广; 能源和资源的节约; 污染、公害的减少与防治, 废料的再生利用; 天然高分子资源的利用等诸方面都是高分子科学和工程亟待研究和创新发展的领域。高分子材料科学主要分为高分子

化学、高分子物理、高分子工程三部分。三部分相互关联,密不可分;要紧紧抓住材料的“组成(合成)—结构—形态—性能(或功能)—加工、使用”这条主线。

1.2 先进高分子的合成方法和典型材料

1.2.1 先进高分子的合成方法

高分子通常是由小分子物质经过聚合反应所合成;只有一部分小分子物质能发生聚合反应,这些能够发生聚合反应的小分子称作单体。一般来说:双键在分子一端的烯烃、共轭双烯烃可以通过加成反应生成高分子化合物;二元羧酸与二元胺、二元醇可以通过缩合反应生成高分子化合物。

单体因加成而聚合起来的反应称为加聚反应,加聚反应的产物称加聚物,加聚物的化学组成与其单体相同,仅仅是电子结构有所改变;加聚物的相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。单体因缩合而聚合起来的反应称作缩聚反应,其主要产物称作缩聚物。缩聚反应往往是官能团间的反应,除形成缩聚物外,根据官能团种类的不同,还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生;由于低分子量的副产物的析出,缩聚物结构单元要比单体少若干原子,其相对分子质量不再是单体相对分子质量的整数倍;大部分缩聚物是杂链高分子材料,分子链中留有官能团的结构特征,如酰胺键— NHCO —等。随着高分子化学的发展,陆续出现了许多新的聚合反应,如开环聚合等。

后来,人们按聚合机理或动力学将聚合反应分成逐步聚合和链式聚合两大类。

逐步聚合反应特征在于反应是逐步进行的。反应早期,大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物(链式聚合反应则是单体在极短的时间形成相对分子质量高的聚合物),短期内转化率很高。随后低聚物间继续反应,直至转化率很高(>98%)时,相对分子质量才逐渐增加到较高的数值。逐步聚合反应在分子合成工业中占有十分重要的地位,除聚烯烃外,几乎绝大多数聚合物都是采用逐步聚合反应合成的,如常见的酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、尼龙、聚酯等。聚烯烃塑料的缺点之一是热变形温度低、强度不高,一些高强度、高模量、高耐温的综合性能好的工程塑料,例如聚碳酸酯、聚苯醚、聚砒、聚酰亚胺等都是通过逐步聚合反应制备的。

链式聚合的特征是整个聚合过程由链引发、链增长、链终止等几步基元反应组成,体系始终由单体、相对分子质量高的高分子和微量引发剂组成,没有相对分子质量递增的中间产物。随聚合时间延长,高分子物质的生成量(转化率)逐渐增加,而单体则随时间而减少。根据活性中心不同,可以将链式聚合反应分成自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。烯类单体的加聚反应大部分属于链式聚合反应,如有塑料王之称的聚四氟乙烯为采用自由基聚合机理进行的,而耐磨性

较好的超高分子量聚乙烯为采用配位聚合机理进行的。

逐步聚合采用的主要方法有熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。链式聚合反应采用的方法主要有本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合和溶液聚合;自由基聚合可以采用这四种方法中的任何一种,离子聚合通常采用溶液聚合的方法,配位聚合可以采用本体聚合和溶液聚合。

1.2.2 典型材料

先进高分子材料可以分为热塑性(如聚烯烃、聚酰胺等)和热固性(如不饱和聚酯树脂、环氧树脂等)两种;另外,按照其用途可分为通常型和耐高温型。对于各种基体材料已经有大量专著进行论述,在这儿仅就几种经典材料进行介绍。

1. 酚醛树脂——第一种合成高分子

酚醛树脂一般指由苯酚和甲醛经缩聚反应得的合成高分子材料,广义上是指酚类与醛类的缩聚产物。酚醛树脂是最早发明的一类热固性树脂,它于1910年进入工业化生产阶段,也标志着人类进入大规模利用合成高分子材料的新纪元。酚醛树脂的高温性能、不熔性、阻燃性、突出的瞬时高温耐烧蚀性能和广泛的改性余地,使其在飞机部件、舰船部件及隔板、大型交通工具(火车、地铁及大巴)组件、海上采油平台、缆线防护套管、电工及电子器件、建材(防火门窗及饰板)、体育器械、家电家具、机械部件(制动和传动)、管道以及安全设施等方面获得广泛应用。

1872年,德国化学家 A. Von Bayer 发现用 2 mol 苯酚和 1 mol 甲醛可以生成无色的树脂材料,将未转换的酚分馏以后,得到了熔点为 100℃ 的可流动树脂。1889—1903 年期间,人们做了许多工作来生产和改进这种树脂。1899 年由 A. Smith 申请了第一份专利。1907 年,比利时裔美国人 L. H. Backland 在他的专利中描述了制备实用化酚醛树脂的过程;同年,他又获得用碱性催化剂制备酚醛树脂的专利。1908 年,由 Lebach 发表了通过加强的无机酸使酚醛树脂固化的报道。1910 年,Novolaks 通过加入六亚甲基四胺和多聚甲醛使热塑性酚醛树脂固化为热固性。自此,人类进入了大规模合成高分子材料的新纪元。

目前,酚醛树脂主要用于塑料、胶粘剂、涂料及布、纸、玻璃布的层压复合材料等。酚醛树脂的优点是比环氧树脂价格便宜,但有吸附性不好、收缩率高、成型压力高、制品空隙含量高等缺点。因此较少用酚醛树脂来制造碳纤维复合材料。酚醛树脂的含碳量高,因此可用它制造耐烧蚀材料,用作宇宙飞行器载入大气的防护制件,它还被用作制造碳/碳复合材料的碳基体的原料。

2. 尼龙——产量最大的工程塑料

尼龙(聚酰胺)是一种典型的工程塑料,于 1939 年在美国杜邦公司开始工业化生产。当前,在工程上广泛使用的聚酰胺类工程塑料有:尼龙 6,尼龙 66,尼龙 11,尼龙 12,尼龙 46,尼龙 610,尼龙 1010 以及铸型尼龙等,其中尼龙 1010 为我国所独有。尼龙的共同特点是机械强度高,普通尼龙的压缩强度为 60~90MPa,剪切

强度为 40~60MPa,冲击强度为 10~49J/m;目前性能最为优良的为尼龙 46,其拉伸强度 100MPa,弯曲强度 144MPa,模量达 3.2GPa。尼龙的熔点较高,与某些塑料不同,它具有明显的熔点,不随温度的上升而逐渐变软。例如尼龙 6 的熔点为 215℃,在 150℃以下看不出明显的变形,可以在 120℃以下使用;一般制件可以在 -45~100℃范围内使用。它的韧性好,有很好的抗腐蚀性,不与弱碱、醇、酯、酮、汽油、油脂、润滑油和普通水等溶剂相互作用,只是对强酸的抗蚀力差,能溶解于热的浓硫酸中。

在摩擦学性能方面,其耐磨性优异,一般认为优于铜和普通钢材;而且具有一定的自润滑性。它的摩擦系数低,在油润滑下与金属间的摩擦系数为 0.08~0.15,但干摩擦时较高,达 0.3 以上,摩擦系数比较稳定。当 PV(P,密封流体压力,单位为 MPa;V,速率,单位 m/s)值为 0.11MPa·m/s 时,它可以在无润滑下良好地工作。而在润滑条件下,正常温度时的 PV 值可达 5.5MPa·m/s。尼龙突出的特点是比强度大,在常见的耐磨材料中,它是密度最小的一种。它还具有抗霉性、无毒性、价格低廉等优点。缺点是吸水性强,抗蠕变性能差以及热稳定性较差等,可以通过加入不同的填料加以改善,并提高某些方面的特殊性能。

目前,尼龙已被广泛地用于国防、农业、机械、汽车、造船、纺织、机车、化工等领域,节约了大量有色金属。根据初步统计,每 1t 尼龙可以代替 8t 铜而且可以省去车、铣、刨、磨等机加工工序,提高了劳动生产率,降低了成本,具有巨大的经济价值。

尼龙中有一种单体浇铸尼龙(铸型尼龙),它的聚合机理为阴离子聚合,成型过程是使尼龙单体熔体与碱催化剂一起流入模具内,在大气压力下聚合而成。这种成型法解决了注射、挤出成型大型零件时技术复杂、模具昂贵等问题,特别适于作大型零件,如从几千克至几十千克重的大型齿轮、蜗轮等,但其生产效率低,只适于单件、小批量、多品种的生产。

3. 聚四氟乙烯——“塑料王”

聚四氟乙烯是制作性能要求高的制品的优良材料之一,1943 年在美国开始工业化生产。所以,从工业生产与应用的角度来看,聚四氟乙烯的历史并不长。然而,对聚四氟乙烯的研究与应用,一开始就是与尖端技术的研究与应用紧密地联系在一起的。从 1942 年至 1966 年,美国投入了大量的资金与人力来从事与聚四氟乙烯相关的工作,主要解决在原子弹、宇宙航行等尖端技术以及民用工业方面的迫切需要。例如,美国的月球飞船阿波罗号上使用了金属基氟塑料自润滑轴承;民用方面,意大利生产的国际著名的菲亚特汽车上也使用聚四氟乙烯与其他材料合成的轴承。

生产氟树脂的技术比较复杂,由于其单体为四氟乙烯气体,其储存过程有一定的危险性。到目前为止,国外能够进行生产的厂家也不多。在过去的许多年中,美国、西欧、日本等工业发达国家与地区的技术进步促进了氟塑料的生产,开拓了新

的用途。在某些特殊应用领域氟塑料是一种具有很大发展前途的工程塑料。我国于1958年开始试制聚四氟乙烯树脂,1961年进行中间规模的生产,1965年正式投产。

聚四氟乙烯的优点包括以下几点。

(1) 较宽的高低温度使用范围。它可以在 $-200\sim 260^{\circ}\text{C}$ 的范围内长期连续使用,当温度超过 200°C 时,聚四氟乙烯开始分解,但 400°C 时才开始显著分解, 450°C 时升华。

(2) 化学稳定性优良。一般认为,聚四氟乙烯在已知的工程塑料中具有最好的化学稳定性。

(3) 优良的电绝缘性。而且不受环境条件、工作温度、湿度等的影响。

(4) 突出的表面不粘性。

(5) 良好的自润滑性。

(6) 摩擦系数很小,是已知可实用的滑动面材料中摩擦系数值最低的。

(7) 极强的耐大气老化性能。

(8) 完全不燃烧性。

它的缺陷与不足主要有:线膨胀系数较大,比一般金属大 $10\sim 20$ 倍;导热性很差;强度较低;弹性模量小;易蠕变。

高分子材料中还有一大类属于耐高温聚合物,包括聚酰亚胺(PI)、双马来酰亚胺(BMI)和聚苯并咪唑(PBI)、聚醚醚酮(PEEK)、聚砜(PS)、聚苯硫醚(PPS)等。其应用范围已从航空、宇航工业逐渐向电器和电子工业转移,以满足元器件小型化、轻量化、高性能和高可靠性的要求,同时以它为基体的复合材料将有可能代替许多种类的金属材料。

聚酰亚胺(Polyimide, PI)是目前产量最大的一类耐高温树脂,它对热和氧都十分稳定,并有突出的耐辐射性和良好的电性能。聚酰亚胺树脂能在较宽的温度范围内保持高的强度、高的热稳定性和氧化稳定性,具有优良的耐磨蚀特性、优良的电性能,且在高温下电性能基本保持恒定,具有自熄性能。凡主链上含有酰亚胺基团的聚合物通称为聚酰亚胺。聚酰亚胺可分为缩聚型和加聚型两类。缩聚型主要分为芳香族和脂肪族两种,但脂肪族的耐温性低,实用性差。

聚苯并咪唑(PBI)树脂于20世纪50年代末首次合成,它是在主链中含有苯并咪唑重复单元的芳杂环聚合物。PBI树脂具有优异的热稳定性,能在 300°C 空气中耐氧化。聚苯并咪唑由芳族二元胺和芳族二元酸反应生成的低分子量预聚体与芳香族四元胺和芳香族二羧酸的衍生物缩聚制得。

聚苯并咪唑树脂具有优良的耐高温性能(具有芳香链的PBI在 500°C 稳定、具有脂肪链的PBI可在 350°C 以下使用)。可用作耐高温粘接剂和复合材料基体;玻璃化转变温度大于 427°C ;耐蚀性好、电绝缘性好、不燃烧;工艺复杂,复合材料成型需要高压、原料贵、成本高;纤维增强的PBI基复合材料耐热性好,如T300/