

有机建筑材料

防水与装饰

王幼平 主编

武汉工业大学出版社

鄂新登字13号

内容摘要

《有机建筑材料—装饰与防水》是一本较全面较系统地介绍有机建筑材料的书籍。全书分三篇。第一篇阐述了有关的有机高分子物理和化学基本理论,是全书的基础知识部分;第二篇重点介绍常用建筑塑料和建筑涂料的性能、应用;第三篇介绍了有关石油沥青和焦油沥青的基础知识,并着重介绍了防水卷材、防水密封材料和以乳化沥青为代表的防水涂料。

全书兼顾到基础理论和材料性能的关系;传统材料和新型材料的关系;材料性能和应用的关系。可作为大专院校材料类专业的教材,也可作为有关专业工程技术人员的参考书。

有机建筑材料

装饰与防水

王幼平 主编

*

责任编辑 王忠林

武汉工业大学出版社出版(武汉武昌珞狮路14号)

新华书店湖北发行所发行 各地新华书店经销

核工业中南三〇九印刷厂印刷

开本: 787×1092mm 1/16 印张: 9.5 字数: 209 千字

1992年8月第一版

1992年8月第一次印刷

印数 1—2000册

定价: 2.55元

ISBN 7-5629-0638-6/TQ.56

编者的话

多年来，教学和科研的实践，使我深感有机材料尤其是高分子材料在建筑上的应用越来越广泛。普通《建筑材料学》已远远不能满足要求。于是，着手将有机建筑材料的一些主要部分如建筑装饰材料、建筑防水材料作为建筑材料有关专业高年级的选修课介绍给学生，学生的欢迎程度大大超过我的预料。这时，着手编写一本《有机建筑材料学》的想法便由此产生了。

编写过程中，国内外同行的许多专著给我提供了极大的方便。在此，谨表示深深的感谢。由于本人才疏学浅，书中不当之处在所难免，敬请同行们给予指正。

编者

1991年7月

目 录

第一篇 有机建筑材料化学	1
第一章 概论	1
第一节 高分子有机材料的特点	1
第二节 高分子化合物的结构与性能	2
第三节 高分子化合物聚集状态与物性	4
第四节 高分子化合物的改性与老化	7
第二章 建筑中常用的高分子材料	11
第一节 建筑中常用的合成树脂	11
第二节 建筑中常用的橡胶和纤维	15
第三篇 建筑装饰材料	20
第一章 概论	20
第一节 国内外发展概况	20
第二节 分类	20
第三节 建筑装饰材料的功能及基本要求	21
第二章 涂料	23
第一节 涂料的基本概念	23
第二节 建筑装饰涂料	26
第三节 涂料性能指标及检验方法	34
第四节 建筑涂料施工技术	40
第三章 建筑塑料	44
第一节 塑料墙纸	45
第二节 塑料地板	50
第三节 化纤地毯	55
第四节 建筑用塑料异型材	59
第五节 塑料卫生洁具	65
第六节 塑料隔热材料	66
第三篇 建筑防水材料	71
第一章 石油沥青	71
第一节 分类与标号	71
第二节 化学结构与化学性质	74
第三节 物理性质	79

第二章 煤焦油 煤沥青	81
第一节 煤的组成、结构及热解过程	81
第二节 煤焦油和煤沥青	83
第三节 物性及其指标	86
第四节 煤沥青的配制及混合沥青	87
第三章 沥青改性	89
第一节 改性机理	89
第二节 性能特点	90
第三节 橡胶石油沥青	91
第四节 树脂石油沥青	92
第五节 聚合物煤焦油沥青	94
第四章 防水卷材	97
第一节 概述	97
第二节 沥青纸胎油毡	98
第三节 沥青玻璃布油毡	107
第四节 沥青玻璃纤维胎油毡	109
第五节 新型沥青防水卷材	112
第五章 密封材料	114
第一节 概述	114
第二节 密封材料粘接原理及其影响因素	115
第三节 粘接力及粘接强度	118
第四节 防水密封材料配方设计原理	120
第五节 典型配方实例	122
第六节 性能测试	124
第六章 乳化沥青	127
第一节 乳化沥青的特点	127
第二节 表面活性剂及其选用原则	128
第三节 乳化沥青的组成及性能指标	134
第四节 乳化沥青的配制	137
第五节 成膜硬化机理及成膜过程影响因素	141
第六节 乳化设备	142
主要参考文献	144
附表 树脂及塑料名称英文缩写表	145

第一篇 有机建筑材料化学

第一章 概 论

无机非金属材料 and 金属材料是建筑材料的主体。而有机材料，尤其是有机高分子材料（包括复合材料）因其性能独特，在建筑工程中的应用日益增多。

在有机化合物中，一般将分子量为几十、近百、乃至几百的化合物统称为低分子化合物，如乙烯、乙醇、苯、萘等；而分子量高于一万甚至几百万的称为高分子化合物，如聚乙烯、氯丁橡胶等。有时，分子量为1000~1500的也叫高分子化合物，它们之间的界线并不十分严格。高分子化合物是有机建筑材料学研究的主要对象。

第一节 高分子有机材料的特点

高分子化合物作为建筑材料，与传统建筑材料（主要指无机非金属材料，如：水泥、玻璃、砖瓦等和金属材料，如钢材、铝材等）相比，表现出如下特点：

1. 良好的装饰性

许多高分子材料如合成树脂掺入颜料后，可以得到所需要的各种颜色，并可制成色彩鲜艳、图案多样的建筑装饰制品。其装饰效果是传统材料所远远不及的。如塑料墙纸、塑料地板等，完全可以和高档装饰材料如织锦缎、木材媲美。

2. 密度小，比强度高

与钢材、混凝土等传统材料相比，高分子化合物的密度要小得多。例如，塑料的密度一般在 $0.8 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ 之间，与木材相当，只有钢材的 $1/8 \sim 1/4$ ，混凝土的 $1/3$ ，非常适应当代高层建筑的需要。

塑料的比强（指某材料按单位质量计算的强度，即抗拉强度/密度）多大于钢材和混凝土制品，如玻璃钢的抗拉强度可高达 $1700 \sim 5000 \text{ MPa}$ ，已用于大型拱形屋顶。

一些常用塑料及金属的强度列于表 1-1-1 中。

一些塑料及金属的强度

表 1-1-1

材料名称	密 度 (g/cm^3)	抗拉强度 (MPa)	比强
			抗拉强度 密度 ^①
高级钢材	8.0	1280	160
铸铁	8.0	150	19
杜拉铝	2.8	390	140
酚醛布质层层压板	1.4	150	110
玻璃布层压板	1.8	300~700	170~400
定向聚偏二氯乙烯	1.7	700	400

①密度单位为 g/cm^3

3. 耐水性和耐水蒸气性

许多高分子化合物具有极低的吸水性和透水蒸气性，非常适合于建筑物的防水、防潮，如石油沥青，煤焦油等。还有一些既有良好的憎水性，又有良好的透气性，可用作建筑物的饰面材料，如有机硅类。

4. 耐化学腐蚀性

一般高分子材料对酸、碱等化学药品的耐腐蚀能力都比金属材料 and 无机材料强，特别适用于化工建筑的需要。

5. 耐久性

高分子材料受环境(光、热、氧等)的影响性能会变坏，即高分子材料的老化。老化使其使用寿命缩短。这是高分子材料的最大弱点。也是从事高分子材料科研和生产人员所关心的问题。

6. 可燃性

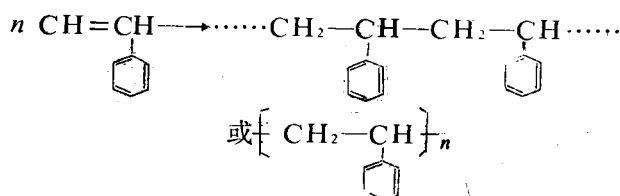
大多数高分子化合物具有可燃性。这也是使用中，尤其是高层建筑中应注意的。

第二节 高分子化合物的结构与性能

一、高分子化合物的结构

目前，能较好地反映高分子化合物结构的理论是“大分子学说”。它的基本内容简述如下：

高分子化合物常常由特定的结构单元多次重复组成。如苯乙烯作为结构单元多次重复形成聚苯乙烯：



括弧内为高分子化合物的一个结构单元，称为链节。 n 为链节的重复次数，称为聚合度。

同一高分子化合物具有不同的链节数，因而有不同的分子量。这种分子量的不均一性，称作多分散性。高分子化合物的分子量根据不同的统计方法和不同的用途，以不同形式的平均分子量表示。

1. 数均分子量($\overline{M}_n$)

某系统的总质量被分子总数所平均得到的平均分子量叫数均分子量，用 $\overline{M}_n$ 表示。

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i / M_i)}$$

2. 重均分子量($\overline{M}_w$)

重均分子量定义为：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

3. Z 均分子量($\overline{M}_z$)

Z 均分子量定义为：

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i}$$

Z均分子量很难说清楚其物理概念,只是由超速离心法测得的结果。

4. 粘均分子量($\bar{M}_v$)

粘均分子量定义为:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{2+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum W_i M_i^\alpha}{\sum W_i} \right)^{1/\alpha}$$

$\bar{M}_v$ 由粘度法测得。

上列各式中, N_i 、 W_i 、 M_i 分别代表某系列中*i*聚体的分子数、质量和分子量, α 为特性粘度-分子量关系式中的指数。

对于分子量均一的聚合物, $\bar{M}_n = \bar{M}_w$; 分子量不均一的聚合物, 一般 $\bar{M}_w > \bar{M}_n$, $\bar{M}_v$ 介于 $\bar{M}_n$ 与 $\bar{M}_w$ 之间, 接近于 $\bar{M}_w$ 。

高分子化合物的许多性质不仅受平均分子量的影响, 同时受分子量分布状况的影响, 因此, 在研究高聚物分子量时, 同时要研究其分布特点。一般可采用 $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ 比值的大小来表示分子量分布的宽度。典型聚合物的 $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ 值在1.5~2.0至20~50的范围之内。

高分子化合物的性质在很大程度上还决定于分子链的形状。根据分子链的形状不同, 可分为线型、球型、网状和体型等几种(见图1-1-1)。

线型结构分子中的主链原子, 常排列成一长链形状, 长链上接有或多或少长短不一的支链。这类结构的高聚物受热时, 往往可以熔化, 也能溶于特定的有机溶剂。具有形成晶体的可能性, 并可用人工定向。由于其中少量支链使分子间距增大, 结构变松, 从而机械强度降低, 溶解能力和可塑性增高。常用的这类高聚物有聚乙烯、聚氯乙烯等。

球形结构化合物的主链也是长链形状, 但带有大量支链, 并围绕在主链四周, 使分子成为球形[图1-1-1(b)], 其强度和弹性都不及线型结构高, 无显著熔点, 但具有良好的溶解能力。酚醛树脂、脲醛树脂等制备过程的中间产物属此类。

网状结构分子的主链也是长链分子, 但被横键所交联成网状。它们在高温下不熔化, 但能变软具有塑性, 在有机溶剂中不溶解, 但能溶胀。硫化橡胶即属此类。

体型结构分子中的长链在三度空间与其他许多分子发生交联而成, 也可在单体聚合过程中逐步交联而形成。体型结构的高聚物硬而脆, 在高温中既不熔化也无可塑性, 在有机溶剂中不溶。酚醛、胺醛、环氧、聚脂等树脂交联的最终产物属此结构。

综上所述, 高分子化合物的结构特点可归纳为以下几点:

1. 分子量大而且结构复杂;

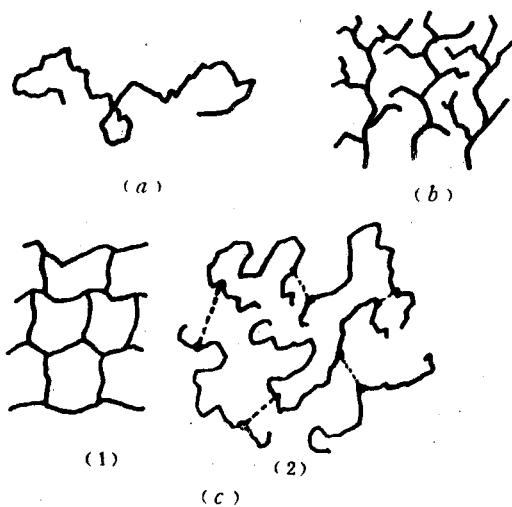
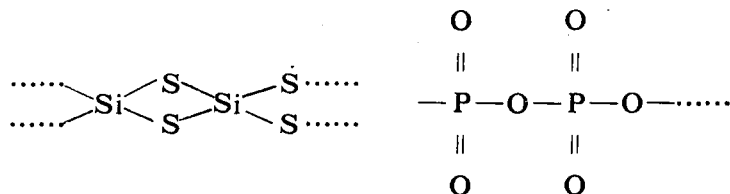


图1-1-1 高分子化合物结构

a-线型 b-支链型 c-体型

2. 元素组成简单, 多由同一结构单元多次重复形成;

3. 其主链常由C—C、C—N、Si—O等组成。主链上不含C—C链, 也不含有机取代基的高分子, 常称之为“无机高分子”, 如二硫化硅、聚偏磷酸盐等;



4. 高分子化合物的性质不仅取决于组成, 同时决定于结构。

高分子化合物的结构应是包括各个结构层次的综合的、完整的概念。分子中由化学键固定的几何排列, 是分子的第一层结构, 即一次结构, 或称之链的构型。上文所述线型、网型等结构均属此列。它是构成高分子的最基本的微观结构。

由高分子化合物分子内非键合原子间相互作用所表现出来的单个高分子在空间存在的各种形状, 形成高分子的二次结构, 又称远程结构或高分子构象。实质上它是指分子链中单键的内旋所形成的内旋转异构。

高分子的三次结构又称聚集态结构, 是指大分子与大分子间的几何排列。是在加工成型过程中形成的, 由微观结构向宏观结构过渡的状态。

高分子聚合物所显示的性能, 是各个结构层次对性能作贡献的综合表现。

二、高分子的柔顺性

大分子链的柔顺性, 是由于单键的内旋转性和长的分子链所引起的。

在任何碳链化合物中, C—C单键都是 σ 键, 其电子云分布是轴对称的。C—C单键能够绕着轴线相对自由旋转, 即“内旋转”。如果C原子上不带任何其他原子或基团, 则C—C键的内旋转没有负担也没有阻力, 能够完全自由地旋转, 如图1-1-2所示。C—C键的键角为 $109^\circ 28'$, C₁—C₂单键的内旋转则使C₂—C₃在固定的键角下绕C₁—C₂单键旋转, 旋转一周后的轨迹是一个圆锥面, C₃—C₄绕C₂—C₃旋转也是一个圆锥面。这种内旋转的速度很快, 事实上是一根高分子链的每一个单键都会同时内旋转, 而碳链上总要带其他原子或基团, 这些非键合原子之间, 存在着吸引或排斥作用, 使内旋转受到阻力, 因此, 内旋转总是不完全自由的。

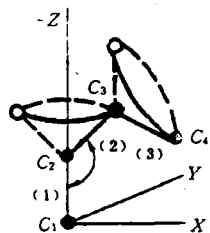


图1-1-2 单键内旋转示意图

C—C单键的内旋转引起了原子在空间位置上的变化, 它是分子内非键合原子间相互作用的结果, 这就是我们前面提到过的构象, 或二次结构, 这种结构形成了分子的柔顺性。

影响柔顺性的主要因素是大分子链的结构特点, 其次是环境因素。

第三节 高分子化合物的聚集状态与物性

根据物质的聚集态结构, 可以把高分子化合物分为晶态和非晶态两大类。非晶态高分子化合物中, 由于长分子链及其柔顺性的不同, 常具有三种力学性能不同的状态: 玻璃态、高

弹态、粘流态。由于这三种状态是在不同的温度范围内出现,因而也称为热-机械状态。

一、非晶态高分子化合物的聚集状态及物性

玻璃态、高弹态、粘流态的特征,主要从形变能力(一般以伸长率或压缩率 $\Delta l/l$ (%)来表示)表现出高聚物能从一个聚集状态随温度改变而过渡到另一个聚集状态(图 1-1-3)。

非晶态高聚物之所以具有这几种不同的聚集状态,是由于大分子链的结构特点所决定的。该大分子链有两种运动单元,一种是大分子链的整体,一种是链中的个别链段。这是由于链型分子中,相邻原子基团的旋转自由,使得同一分子相距较远的各部分的运动几乎不相关。在高聚物内部大分子之间存在着分子间的作用力,所以它们不易活动。这使高聚物具有固体的特性,有很高的粘度,甚至有的高聚物在高温下也不能流动。另一方面,由于高分子链节的不断内旋转,以致链段可以独立活动,这就使高聚物具有非常大的弹性和一定程度的柔顺性。高聚物的许多特性,都是由高分子的这种两重性所决定的。

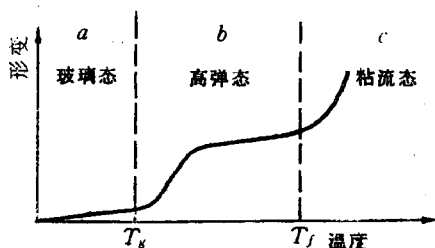


图1-1-3 非晶态高聚物变形性和温度关系

T_g —玻璃化温度 T_f —粘流(流动态)温度

1. 玻璃态 高分子化合物处于过低温下,所有分子间的运动和链段的运动都停止了,整个物质表现为非晶态的固体,和无机玻璃一样,所以叫玻璃态。这时分子的排列呈近程有序远程无序的状态。分子只能在其平衡位置附近振动,当加外力时,链段只作瞬时变形,相当于链段微小的伸缩和键角的变化。外力除去后,立即恢复原状。这种现象称为瞬时弹性变形或普通弹性变形。

塑料的玻璃化温度(T_g)高于室温,所以塑料是常温下呈玻璃态的非晶态高聚物。

玻璃态高聚物处在更低于 T_g 的某一温度时,分子振动也被“冻结”,这时加以外力,会出现不能拉伸的脆性现象,这个温度为脆化温度(T_b)。具有这种性质的塑料可在 T_g 与 T_b 之间的温度范围内使用。

2. 高弹态 随着温度上升,分子动能增加,当达到各个链节能自由旋转而分子链的链间还不能移动的温度时(在 T_g 和 T_f 之间),高聚物在不大的外力作用下,就会慢慢产生数倍的形变,除去外力后,又会慢慢恢复原状,这种状态叫高弹态。例如许多橡胶的抗张模量约为 10^6 Pa,而且它们能近乎完全可恢复地被拉伸到500%甚至更多。

橡胶通常由线型聚合物所制成,其中加有少量硫或过氧化物作为硫化剂。硫化剂和橡胶分子在一定温度条件下发生的交联反应,产生了网状结构。这是橡胶行为的基础。高分子量的线型高聚物,有时也可以有橡胶行为,这是由于大分子缠绕而产生类似交联的暂时网状结构之故。橡胶的弹性行为是由于网状结构中接点之间的部分处于链节的布朗运动状态造成的。这种运动的速度要比外力作用的速度快得多。由此可见,橡胶的弹性是大分子热运动引起的。当体系温度降低时,因分子动能减小,活动迟缓,这时受到外力作用时,分子间不会相互滑动,但链段仍可内旋转,有可能将链的一部分卷曲或伸展。一旦外力消除,在大分子热运动的影响下,立即恢复成卷曲状态,即产生收缩。由此说明,高弹态聚合物的形变是可逆的,并且温度越高,恢复平衡的速度越快。这种形变称为高弹形变。

橡胶的玻璃化温度低于室温，常温下呈高弹态。

3. 粘流态 温度继续上升到 T_f 以上，分子动能增加到整个分子链都可以移动的时候，整个体系成为可以流动的粘稠液体，这时的状态称为粘流态。这时给以外力，分子间产生滑动而变形，除去外力后，不能恢复原状，这种变形称为粘性流动变形或塑性变性。如果将温度降低到 T_g 以下，形状就被固定下来。利用高聚物的这种特性，进行某些高聚物的加工塑造成型。

玻璃态、高弹态、粘流态是非晶态高聚物的三种力学状态，它是以力学状态来区分的，这种状态的改变并不是相变。

晶态高分子化合物的结构分为两类：一类是由收缩成分子团组成的形状结构，另一类是由展开分子链组成的束状结构。前者称为球晶，后者称为纤维晶或胶束。实验结果证明，高聚物的球晶中，结晶部分和无定形部分同时分别独立存在(图 1-1-4)，而且每一个高分子链同时可以贯穿几个晶区和非晶区。

在非晶区中，高分子链是卷曲而互相缠绕的，这个概念最重要的特点是在晶区和非晶区之间不存在明确的界面，并指出近程有序区域。这就使大多数晶态高聚物处于这样的结构状态，即其晶形区大小有限且无序，非晶区的大小也有限但有序。胶束(晶区)在化学上被看作是抗侵蚀的区域，从力学观点看，它对非晶区起着一种硬的棒状的增强剂的作用。



图1-1-4 晶形区域和非晶形区域

高聚物在强迫形变、拉伸和粘性流动等过程中都产生高分子链的取向。由于高分子链的柔顺性，取向时实际上是两种运动结构单元的转动。一是小的链段的取向。(图 1-1-5a) 可以进行得很快，另一是整个分子链的取向，(图 1-1-5b) 进行得很慢。前者相当于高弹形变，后者相当于粘流性流动。高分子具有取向性也具有解取向性。

取向对高聚物的机械强度有显著影响，高聚物取向以后内部分子的排列如图 1-1-6 所

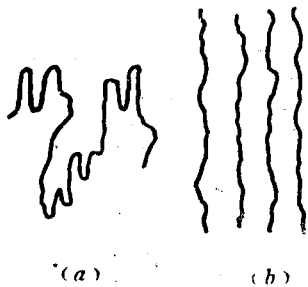


图1-1-5 高分子链的两种取向状态

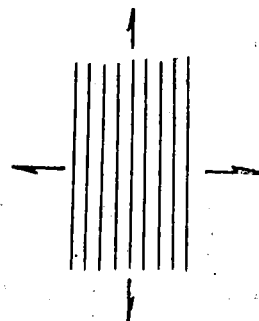


图1-1-6 取向高聚物中分子链排列示意图

示，垂直于取向方向的力是分子间力，而平行于取向方向的力是分子链中原子间的化学键力，显然后一种力比前一种力大得多。因此取向以后，与取向轴垂直的抗张强度比取向前减少，而与取向轴平行的抗张强度则大大增加。

好的纤维应该是既有高度的抗张强度又有高弹性能。例如聚酰胺纤维的抗张强度可与钢比拟，前者约为 400~600 MPa，最高可达 800 MPa，后者约为 40~60 MPa，最高可达

1000MPa。聚酰胺同时又具有很好的弹性，可伸长10~20%，比非高聚物纤维的弹性伸长大100~1000倍。

高聚物的取向对其抗裂性影响很大，如塑料制品内存在应力，迟早会产生裂缝，这种裂缝开始可能很小，只有几十纳米，但在裂缝的两端会产生应力集中(图1-1-7)，这种应力集中可能导致裂缝逐渐扩大，最终导致物件破裂。也有另一种可能就是这种应力集中使分子发生强迫高弹形变，使分子沿应力方向取向，此时，高聚物在这个应力方向的强度增加，裂缝就不再发展。如果高聚物取向的速度大于裂缝发展速度，那么材料也可能不破裂，或者裂缝“自愈”。所以，高分子取向快的塑料往往是抗裂强度大的材料。有时很硬的塑料往往不牢固(表现为脆性)，反不及增塑后的塑料强度大，原因在于取向速度的不同。

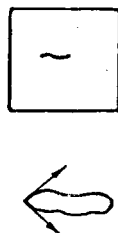


图1-1-7 高聚物裂缝及应力方向

第四节 高分子化合物的改性与老化

一、高分子化合物的改性

高分子化合物材料本身的某些性能往往不能满足工程上的某些特定要求，如环氧树脂是很好的粘接材料，但它的脆性使其经受不住撞击或震动。对于这些性能上的不足，可通过改性来弥补。通常我们需要改善高聚物的耐热性，低温脆性，耐磨性，化学稳定性，机械强度等等，以满足不同工程上的需要。

1. 脆性的改善

高聚物的聚集状态之一是玻璃态。透明且易碎为其特征。要改善材料的脆性，就必须阻止玻璃态的出现，其办法是降低玻璃化温度。其实质是在不破坏原分子结构的基础上，减弱分子间的作用力。

增塑剂的加入，可以改进高聚物的流动性，从而降低其玻璃化温度。

增塑剂是一些熔点较低，挥发性小，沸点高，化学性质稳定的有机小分子液体化合物，一般对高聚物有可溶性。增塑剂分子可钻到高聚物分子链中，使大分子溶胀，分子间距离增大，从而减弱分子间的作用力，破坏大分子的有序排列，提高各链节相对运动的自由程度，使其不易达到玻璃态的结构要求。

表1-1-2所列为一些常用增塑剂，可供使用时参考。

2. 力学强度的改善

高聚物力学强度的提高称为“增强”。许多材料可用来提高高聚物的力学强度，如：炭黑、碳酸钙、纤维、纸张等，这些材料称为增强材料。

(1) 粉状填料的增强作用

粉状填料加入聚合物中，不仅可以改善成型加工性能和制品使用性能。而且使成本显著下降。其中最突出的例子是橡胶的补强。炭黑或二氧化硅(白炭黑)对橡胶的增强作用是人们早已熟悉的。胶体二氧化硅对非晶态硅橡胶的增强效果更为突出，其抗张强度可提高40倍。

粉状填料的增强机理可用填料的表面效应来解释。

常用增塑剂的性质

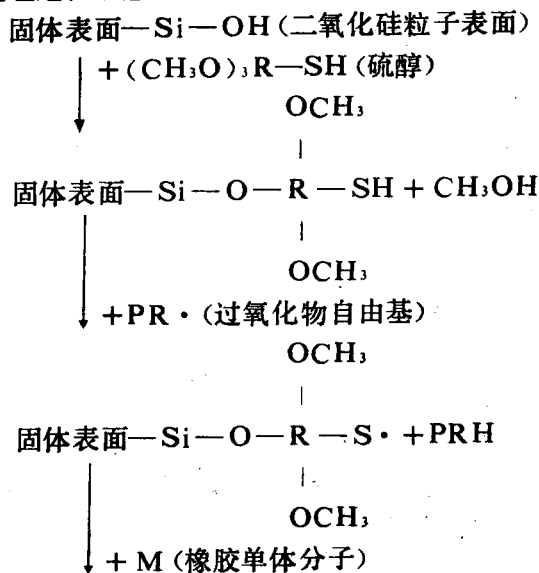
表 1-1-2

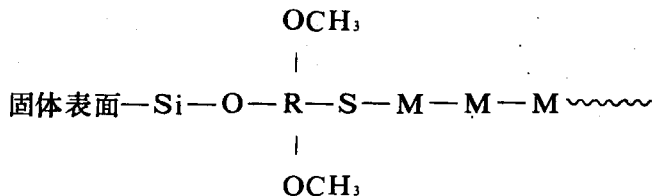
	凝固点 (°C)	沸 点 (°C) (101325Pa)	密 度 (g/cm ³) (20~25°C)	折 射 率 (20~25°C) (5893 nm)	水中溶解度 (%)
樟 脑	176	204	1.0	0.153	0.2
乙 二 醇	-12	197	1.115	0.143	完全溶解
甘 油	<17.9	290(部分分解)	1.126	0.1475	完全溶解
甘油三乙酸酯	-40	258	1.16	0.143	7.0(遇热水分解)
蓖 麻 子 油	-12	>300(部分分解)	0.96	0.148	(微溶)
邻苯二甲酸二丁酯	-35	335	1.05	0.1495	<0.02
邻苯二甲酸二辛酯	-30	386	0.985~0.99	0.1485~0.149	<0.02
癸 二 酸 二 丁 酯	-8	345	0.940~0.945	0.144~0.145	0.01
癸 二 酸 二 辛 酯	-55	256(50mm)	0.91	0.144~0.145	<0.02
磷酸三甲酚酯	-35	430	1.185	0.156	<0.02

活性填料粒子的表面能较好地吸附高聚物的大分子链，一个粒子表面可同时有几条大分子链通过，形成物理交联。吸附有大分子链的这种粒子能起均匀分布负荷的作用。当其中一条受到应力时，可通过交联粒子传递到其他链上，使应力分散。即使某一网链断裂，其他链仍可起作用，不致迅速危及整体。这样就降低了发生断裂的可能性。

显然，填料增强的效力与粒子和大分子结合的牢固程度有重要关系。为了加强这种结合，可采用一定的化学处理方法或加入耦联剂加以强化，使惰性填料变成活性填料。如二氧化硅用硫醇处理后，再以橡胶单体经自由基聚合，在二氧化硅粒子表面接上一段橡胶链，二者便可很好地亲合而产生牢固的结合。

二氧化硅的化学处理过程示意如下：





(2) 纤维增强塑料

纤维填料大量应用于塑料的增强。如环氧树脂，不饱和聚酯树脂等与玻璃纤维或其他织物复合成“玻璃钢”，力学强度和刚度、耐疲劳、耐蠕变及耐热性均得到明显提高。如玻璃纤维增强环氧树脂的抗张强度高达 $17900 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

纤维增强塑料的原因是靠纤维和树脂的复合作用。利用纤维的高强度承受应力，利用树脂的塑性流动及其与纤维的粘结性以传递应力。在应力作用下，与纤维方向平行的纤维的应变和基体树脂的应变应归于相等。由于树脂的模量比玻璃纤维小很多，且易塑性屈服，因而当玻璃纤维和基体处在相同应变时，纤维中的应力要比树脂中的大很多。即使有一些有裂口的纤维先断，紧靠断头的这部分纤维将不再承受负荷，然而由于断头部分受到粘着它的基体的塑性流动的阻碍，拉开断纤维的趋势被阻止，断纤维在稍离断头的未断部分仍然与其周围未断纤维一样承受相同的负荷。

复合增强的另一原因是基体抑制裂纹的效应。柔软基体依靠切变作用使裂纹不沿垂直应力的方向发展而发生偏斜，导致断裂功有很大一部分用于反抗基体对纤维的粘着力，因此抗裂纹的能力提高了。

纤维增强复合材料中基体在断纤维周围产生应力的结果表明，即使纤维全部都断了，复合作用原理仍然在起作用。这样可用大量短纤维来代替贯穿整个材料的长纤维起增强作用。

(3) 对于晶态高聚物，还可以用拉伸的方法增加其强度。这是由晶区结构的有序性和取向性决定的，这时，所有微晶沿拉伸方向取向，形成稳定状态。

线性高聚物中加入交联剂，使之形成网状结构或体型结构从而使强度增加的方法也是经常使用的。

二、高分子化合物的老化

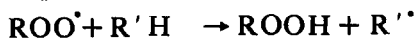
高分子化合物在加工或应用过程中，由于环境影响而破坏或丧失使用功能的现象叫老化。导致老化的因素主要是光、热、氧、水、霉菌、机械力及化学物质的作用。下面仅就影响最大的热氧老化和光氧老化作一简要介绍。

1. 热氧老化

热氧老化是热氧综合作用于高聚物的结果，热氧老化将导致材料的机械性能下降。通常认为，高聚物含氧游离基的分解使得高聚物主链断裂这个自动氧化过程是造成热氧老化的原因，氧化过程先形成过氧化物：



形成的游离基向大分子转移，形成新的大分子游离基

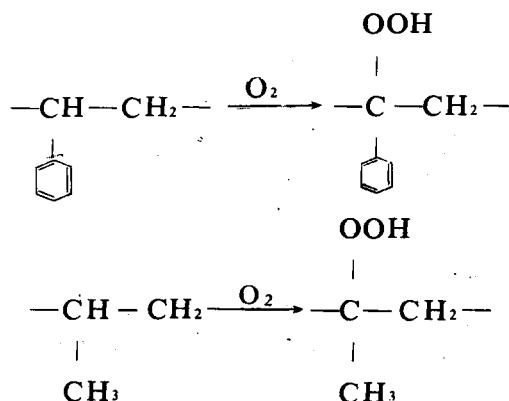


而 $\text{R}'^\cdot$ 又迅速吸收氧再形成 $\text{R}'\text{OO}^\cdot$ ；如此自动迅速反应下去，使大分子氧化。

不饱和高聚物要比饱和高聚物的热氧裂解速度快得多。主要原因是饱和双键处容易形

成过氧化物，加速了热氧老化的引发阶段，即加快了游离基的形成速度。

对于在叔碳原子上含有活泼氢原子的高聚物，可以直接氧化形成过氧化物。如聚苯乙烯、聚丙烯的热裂解，首先在叔碳上形成不稳定的过氧化物，从而诱发了自动氧化过程。



高聚物的热氧老化随着易于形成游离基物质的增多而加速。高聚物中残余的引发剂可以加速热氧老化过程，因此对引发剂的使用要合理控制。

如果在高聚物中加入抗氧化剂，中断自动氧化的连锁反应，则可大大降低热氧老化的速度。常用的抗氧化剂有芳香胺类(如苯基-β-萘胺)和阻碍酚类。前者主要作用是链转移，给出活泼氢的同时，本身形成较稳定的游离基，从而切断热氧化链锁反应。后者是利用空间阻碍和较高的共轭体系，使链转移后生成的游离基稳定。所以适当地合理选用抗氧化剂有利于提高高聚物的热氧稳定性，通常把这些抗氧化剂叫稳定剂或防老剂。

2. 光氧老化

光氧老化是指高聚物在空气、水、和氧的参与下，光化学裂解(或放射线化学裂解)的复杂过程。在很多情况下，光氧老化引起高聚物性能改变的基本原因是高聚物分子链被光激发的氧化连锁过程所破坏。

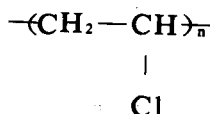
聚烯烃(如高压聚乙烯、聚丙烯)中支链结构的存，使叔碳的氢原子在光的作用下，很容易被氧化形成过氧化物。

为了使高聚物稳定，需加入光稳定剂，如光屏蔽剂(炭黑)、紫外线吸收剂(苯基水杨酸、二苯酮类、苯并三唑类等)和能量转移剂(含 Ni 或 Co 的络合物)。

第二章 建筑中常用的高分子材料

第一节 建筑中常用的合成树脂

一、聚氯乙烯(PVC)

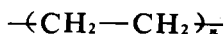


聚氯乙烯是工程中使用最多的一种树脂，它用过氧化物引发使氯乙烯聚合而成。常温下是无定形白色粉末，由线型或带少数支链的大分子构成，密度为 $1.33\sim 1.45\text{ g/cm}^3$ 、玻璃化温度 95°C ，在光、热或某些盐类作用下能分解放出氯化氢。常温下易溶于某些有机溶剂（酮、酯、氯化烃及有机混合溶剂）。对酸、碱及其他溶剂的抵抗能力极强。

由于对光、热的不稳定性以及强度较差，所以聚氯乙烯不能单独使用，一般都要加入其它助剂，主要是增塑剂、热稳定剂、填料等。

聚氯乙烯的应用面极广，从建筑材料到儿童玩具，从工农业用机件到日常生活用品，均有它的制品。用作建筑材料时，可作塑料地板、百叶窗、门窗框、墙纸、防水密封膏、防水涂料等。

二、聚乙烯(PE)



聚乙烯是产量最大，用途最广的合成树脂之一。按聚合方法不同分为高压、低压、中压聚乙烯三种。

高压聚乙烯含有较多短链分支，具有较低的密度、分子量和结晶度，因而质地柔软，适于制造薄膜。低压聚乙烯中只含很少的短链分支，有较高密度、分子量和结晶度，质地坚硬，能用作机械工业中的结构材料。

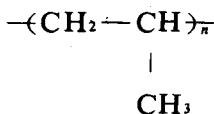
聚乙烯有优良的耐低温性 (-70°C) 和耐化学腐蚀性，有突出的电绝缘性和耐辐射性。又因为它只含碳、氢两种元素，其中没有极性元素存在，所以有良好的抗水性，只有在提高温度的情况下才能溶于烃类溶剂。

日光可导致聚乙烯链的降解。聚乙烯塑料能吸收油类而引起膨胀、变色、破裂。但它有很高的化学稳定性、耐水性、物理机械性能和介电指标。

聚乙烯能燃烧，使用时要严加注意。

聚乙烯可用作防水材料（护堤、防渗、给排水管道、混凝土建筑物的防水层）、涂料、绝缘材料等。

三、聚丙烯(PP)

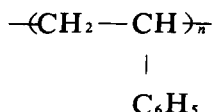


聚丙烯是50年代中期试制成功的一种性能优异的新型合成树脂。分子量为 $(15\sim70)\times 10^4$ ，根据分子量的不同，呈液态或固态。

聚丙烯密度较小(0.90 g/cm^3 左右)，机械强度高，耐热性好(熔点为 $165\sim 170^\circ\text{C}$)，能耐 100°C 以上温度)，耐低温性较差($-20\sim -15^\circ\text{C}$)，易老化，常温下有较好的抗张强度，弹性好而且表面硬度大，坚韧、耐磨、耐震。

主要用作薄膜、纺丝、管道，还可用作地毯、贴面砖、水箱等建筑装修配件。

四、聚苯乙烯(PS)

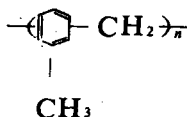


聚苯乙烯在常温下为透明玻璃态固体，玻璃化温度为 80°C ，软化点为 $70\sim 100^\circ\text{C}$ ，密度 $1.05\sim 1.07\text{ g/cm}^3$ ，具有很高的化学稳定性，耐水、耐光性及极好的电绝缘性和低吸湿性，但冲击强度、耐热性、耐候性均较差，易燃。

聚苯乙烯主要以板材、模制品以及泡沫塑料用于工程中，如厕所水箱，照明用配件等。抗冲击的聚苯乙烯(将聚苯乙烯和某些合成橡胶共混制得)薄片，可用于特别需要造型效果的制品，如百页窗、泡沫聚苯乙烯。制品机械强度高，导热性差，一般用作隔热、隔音材料。

用苯乙烯单体浸渍纸张、纤维、木材、木片甚至大理石碎粒可使这些材料粘接成坚固的并具有一定装饰效果的复合建筑材料。

五、酚醛树脂(PF)



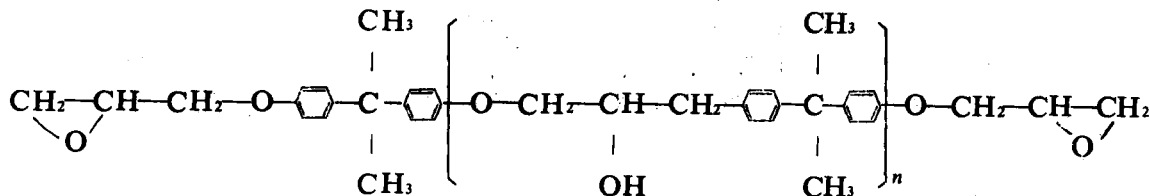
酚醛树脂是酚类化合物与醛类化合物缩聚而得，其中以苯酚与甲醛缩聚的酚醛树脂最重要。以酚醛树脂为基料的塑料是一种最通用，也是最古老的塑料，应用很广。

酚醛树脂有两种结构：线型大分子和体型大分子，前者属热塑性，后者属热固性。

热固性酚醛树脂由于合成时产生了醌类副产品，使其呈暗黑色。但由于这种树脂具有刚性好、强度大、耐热、耐腐蚀和自熄性等优良性能，所以在工程中得到广泛应用。主要用作模压制品，盥洗间马桶盖和电器配件，层压板、胶合板。此外，尚可用于配制涂料、粘结剂等。

六、环氧树脂(EP)

环氧树脂品种很多，其中最普通的是缩水甘油醚类，这类树脂中产量最大的是双酚基丙烷型。环氧树脂分子的简化式可写成：



反应条件不同，式中 n 值不同。 $n=0\sim 19$ 。当 $n=0$ 时，得到的是琥珀色或淡黄色低分子树脂， $n\geq 2$ 时，得到固体高聚物。