


GAOFENZI CAILIAO

● 主 编 贾红兵
朱绪飞
● 主 审 潘祖仁

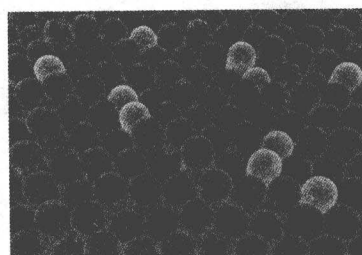
高分子材料

 南京大学出版社

GAOFENZI CAILIAO

高分子材料

○主 编 贾红兵
朱绪飞
○主 审 潘祖仁



图书在版编目(CIP)数据

高分子材料 / 贾红兵, 朱绪飞主编. —南京: 南京大学出版社, 2009. 11

ISBN 978-7-305-05694-9

I. 高… II. ①贾…②朱… III. 高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 210809 号

出版者 南京大学出版社
社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093
网 址 <http://www.NjupCo.com>
出版人 左 健
书 名 高分子材料
主 编 贾红兵 朱绪飞
主 审 潘祖仁
责任编辑 蔡文彬 编辑热线 025-83686531
照 排 南京南琳图文制作有限公司
印 刷 南京人民印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 16.5 字数 397 千
版 次 2009 年 11 月第 1 版 2009 年 11 月第 1 次印刷
ISBN 978-7-305-05694-9
定 价 31.00 元
发行热线 025-83594756
电子邮件 Press@NjupCo.com
Sales@NjupCo.com(市场部)

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

高分子材料是一门与多学科紧密交叉、相互渗透关联、且内容宽泛丰富的综合性学科,是材料科学与工程学科的一个重要组成部分,也是高等学校相关专业的一门重要专业课程。

本教材是编者在长期从事高分子材料教学和科研工作经验积累的基础上,参阅了大量国内外有关专著和文献资料后编写的。全书对研究已经较为深入且应用较为广泛的通用高分子材料、高性能高分子、功能高分子材料及高分子材料加工助剂作了较为全面系统的介绍。在编写过程中,力图以通俗简练的语言介绍各种材料的主要性能、应用和发展方向。在理论联系实际的同时,尽可能反映这些领域的最新研究成果。

本书在编写过程中,重点参考了潘祖仁先生主编的《高分子化学》增强版、黄丽主编的《高分子材料》、王国建等主编的《功能高分子材料》等著作,从中得到很多启迪与教益,在此深表感谢。

本教材共10章,其中第1章~第4章由贾红兵教授编写、第5章~第7章由朱绪飞副教授编写,第8章~第10章由贾红兵教授编写,全书由贾红兵教授进行统稿、定稿。

在此,要特别感谢我的恩师浙江大学潘祖仁教授,感谢先生对我们编写本书的鼓励,更感谢先生对本书所做的全面、详细的审阅和修改。先生严谨的治学态度和对科学、教育事业的献身精神将使我们终身受益。

在编写本书的过程中,得到了南京理工大学研究生院、中国兵器科学研究院材料工艺处的大力支持,以及南京理工大学陆路德教授的关心与帮助,祝丽娟、巩延果等硕士生 in 文稿的输入和编排方面付出了大量辛勤的劳动,在此表示深深的谢意。

由于本书涉及的内容较为广泛,尽管在编写过程中力图正确与准确,限于编者的编写水平,书中的疏漏和错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2009.9 于南京理工大学

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 高分子材料发展简史	1
1.2 高分子材料的类型	2
1.2.1 通用高分子材料	2
1.2.2 高分子复合材料	6
1.2.3 高分子合金	6
1.2.4 高性能高分子材料	7
1.2.5 功能高分子材料	7
1.3 聚合物的制备	7
1.3.1 聚合反应	8
1.3.2 聚合物的化学反应	9
1.4 聚合物成型加工	9
1.4.1 塑料成型	10
1.4.2 橡胶成型	12
1.4.3 合成纤维的加工	13
1.4.4 聚合物基复合材料的制备	13
1.5 高分子材料的结构	15
1.5.1 大分子微结构	15
1.5.2 聚合物的分子量	16
1.5.3 聚集态结构	18
1.5.4 聚合物的热转变	18
1.6 高分子材料的性能	19
1.6.1 力学性能	19
1.6.2 物理性能	20
1.6.3 高分子材料的化学性质	22
第 2 章 通用高分子材料	24
2.1 塑料	24
2.1.1 通用塑料	24
2.1.2 工程塑料	28
2.2 橡胶	32
2.2.1 通用橡胶	33
2.2.2 特种橡胶	35

2.3 纤维	38
2.3.1 天然纤维	39
2.3.2 人造纤维	39
2.3.3 合成纤维	40
2.4 涂料	44
2.4.1 油基树脂漆	44
2.4.2 合成树脂漆	44
2.4.3 水性涂料	46
2.4.4 粉末涂料	46
2.5 胶粘剂	47
2.5.1 环氧树脂胶粘剂	47
2.5.2 酚醛树脂粘剂	47
2.5.3 丙烯酸酯类胶粘剂	48
2.5.4 其他常用胶粘剂	48
2.6 热塑性弹性体	49
2.6.1 苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物	49
2.6.2 聚酯共聚物	50
2.6.3 热塑性聚氨酯	50
2.6.4 聚酰胺嵌段共聚物	51
2.6.5 聚烯烃类热塑性弹性体	51
2.6.6 热塑性硫化胶	52
第3章 高分子材料的加工助剂	53
3.1 交联剂	53
3.1.1 橡胶的硫化	53
3.1.2 过氧化物自由基交联	54
3.1.3 交联剂的官能团与高分子反应	55
3.1.4 交联剂引发自由基反应和交联剂官能团反应相结合	57
3.1.5 金属氧化物及其过氧化物的交联机理	57
3.1.6 金属卤化物	58
3.1.7 硼酸及磷化物的交联	58
3.1.8 光交联	58
3.1.9 辐射交联	59
3.2 偶联剂	60
3.2.1 硅烷偶联剂	60
3.2.2 钛酸酯类	61
3.2.3 有机铬络合偶联剂	62
3.2.4 锆类偶联剂	62
3.3 相容剂	63

3.4 发泡剂	64
3.5 填充和补强剂	65
3.5.1 纤维增强材料	65
3.5.2 颗粒增强增韧材料	67
3.6 增塑剂	68
3.6.1 邻苯二甲酸酯类增塑剂	68
3.6.2 二元脂肪酸酯类增塑剂	69
3.6.3 磷酸酯增塑剂	69
3.6.4 环氧化合物增塑剂	70
3.6.5 聚酯增塑剂	70
3.6.6 含氮化合物	70
3.6.7 含能增塑剂	71
3.7 成核改性剂	71
3.7.1 聚丙烯用成核剂	71
3.7.2 聚酯用成核剂	72
3.7.3 聚甲醛用成核剂	72
3.7.4 聚酰胺用成核剂	72
3.8 增韧剂	72
3.8.1 橡胶增韧塑料	73
3.8.2 刚性粒子增韧塑料	74
3.9 抗氧化剂	74
3.10 抗臭氧剂	76
3.10.1 臭氧老化机理	76
3.10.2 抗臭氧剂分类	77
3.11 润滑剂	78
3.11.1 烃类润滑剂	78
3.11.2 脂肪酸类	79
3.11.3 金属皂类	79
3.11.4 复合润滑剂	79
3.12 阻燃剂	79
3.12.1 添加型阻燃剂	80
3.12.2 反应型阻燃剂	81
3.13 抗静电剂	81
3.13.1 导电填料	82
3.13.2 导电高分子	82
3.13.3 表面活性剂	82
3.14 着色剂	83
3.15 透明剂	83
3.16 荧光增白剂	84

第4章 化学功能高分子材料	86
4.1 高分子吸附剂	86
4.1.1 聚苯乙烯型吸附树脂	86
4.1.2 甲基丙烯酸酯类吸附树脂	88
4.2 高吸油性树脂	88
4.2.1 聚(烷基)丙烯酸酯系	89
4.2.2 聚烯烃系	89
4.3 高吸水性树脂	90
4.3.1 淀粉类高吸水性树脂	91
4.3.2 纤维素类高吸水性树脂	91
4.3.3 壳聚糖型高吸水性树脂	91
4.3.4 聚丙烯酸类高吸水性树脂	92
4.3.5 聚乙烯醇类	92
4.3.6 复合型高吸水材料	92
4.4 离子交换树脂	93
4.4.1 凝胶型离子交换树脂	94
4.4.2 大孔型离子交换树脂	95
4.4.3 载体型离子交换树脂	96
4.5 螯合树脂	96
4.5.1 胺基羧酸类(EDTA类)螯合树脂	97
4.5.2 肟类螯合树脂	97
4.5.3 8-羟基喹啉类螯合树脂	98
4.5.4 聚乙烯基吡啶类	98
4.5.5 其他	98
4.6 高分子分离膜	99
4.6.1 高分子膜材料	100
4.6.2 膜分离技术	102
4.6.3 高分子分离膜的制备	104
4.7 反应功能高分子材料	107
4.7.1 高分子试剂	107
4.7.2 高分子催化剂	108
第5章 光、磁功能高分子材料	111
5.1 光功能高分子材料	111
5.1.1 感光性树脂	111
5.1.2 光致变色高分子材料	114
5.1.3 光电导高分子材料	116
5.1.4 聚合物非线性光学材料	119

5.2 磁性高分子材料	123
5.2.1 结构型磁性高分子材料	124
5.2.2 复合型磁性高分子材料	126
第6章 电绝缘高分子材料	129
6.1 聚合物的极化与介电常数	129
6.1.1 电介质极化的宏观参数与微观参数之间的关系	129
6.1.2 聚合物的介电常数与结构的关系	134
6.2 聚合物的介质损耗角正切	136
6.2.1 介质损耗角正切和德拜(Debye)弛豫方程	136
6.2.2 聚合物的介电松弛特性	138
6.2.3 介电松弛和聚合物结构	140
6.3 聚合物的电导	142
6.3.1 导电性的表征	142
6.3.2 聚合物电绝缘性的基本特点	143
6.4 聚合物的介质击穿	144
6.4.1 聚合物击穿的主要机制	145
6.4.2 击穿场强与聚合物结构	149
6.5 聚合物的静电现象	150
6.5.1 静电起电原理	150
6.5.2 静电的危害与防止	151
第7章 电功能高分子材料	154
7.1 导电高分子材料	154
7.1.1 结构型导电高分子	154
7.1.2 复合型导电高分子	163
7.1.3 离子型导电聚合物	166
7.2 压电高分子材料	169
7.2.1 压电聚合物的结构要求	169
7.2.2 压电高分子材料的种类	170
7.2.3 压电高分子材料的应用	175
7.3 电致变色材料	177
第8章 生物医用高分子材料	180
8.1 概述	180
8.2 生物医用高分子材料的分类及特点	181
8.2.1 生物医用高分子材料的分类	181
8.2.2 对生物医用高分子材料的特殊要求	182
8.3 医用高分子材料的生物相容性	183

8.3.1	组织相容性	183
8.3.2	血液相容性	184
8.4	血液相容高分子材料	185
8.5	生物惰性高分子材料	186
8.5.1	有机硅材料	187
8.5.2	聚丙烯酸树脂类材料	187
8.5.3	聚氨酯	188
8.5.4	聚四氟乙烯	188
8.5.5	水溶胶	189
8.6	可降解吸收生物材料	189
8.6.1	高分子材料的生物降解	189
8.6.2	生物吸收天然高分子材料	190
8.6.3	生物吸收合成高分子材料	191
8.7	药用高分子材料	196
8.7.1	药用辅助材料	196
8.7.2	高分子药物	197
8.7.3	高分子药物缓释材料	200
第9章	高性能高分子材料	205
9.1	耐高温高分子材料	205
9.1.1	聚酰亚胺	205
9.1.2	聚苯并咪唑类	210
9.1.3	梯形聚合物	211
9.1.4	聚醚醚酮树脂	213
9.1.5	聚醚酮酮树脂	213
9.1.6	聚苯硫醚树脂	214
9.1.7	聚芳醚砜	215
9.2	耐腐蚀高分子材料	216
9.2.1	聚四氟乙烯	216
9.2.2	氯化聚醚	217
9.3	高强高模高分子材料	217
9.3.1	芳香族聚酰胺纤维	218
9.3.2	芳香族聚酯纤维	221
9.3.3	芳香族杂环类纤维	222
9.3.4	超高分子量聚乙烯纤维	224
9.4	高防热高分子材料	224
9.4.1	酚醛及改性酚醛	225
9.4.2	聚芳基乙炔	228
9.5	液晶高分子	230

9.5.1 液晶高分子的分类	230
9.5.2 溶致主链液晶高分子	231
9.5.3 热致主链液晶高分子	231
9.5.4 溶致侧链液晶高分子	232
9.5.5 热致侧链液晶高分子	232
9.6 高阻尼高分子材料	233
9.6.1 高分子材料的阻尼机理及特点	233
9.6.2 宽温域高性能阻尼材料	235
9.6.3 智能型阻尼材料	236
9.6.4 聚合物基阻尼复合材料	237
9.6.5 高分子-小分子复合阻尼体系	237
9.7 隐身高分子材料	237
9.7.1 雷达隐身材料	238
9.7.2 红外隐身高分子材料	239
9.7.3 吸声材料和隔声材料	241
第 10 章 高分子材料的循环利用和资源化	245
10.1 高分子材料的物理循环利用	245
10.1.1 废旧聚合物的修复或原物利用	245
10.1.2 橡胶硫化胶粉的制备与利用	245
10.1.3 热塑性塑料的简单再生利用	246
10.1.4 热塑性塑料的改性再生利用	247
10.1.5 热固性塑料的回收利用	248
10.2 废弃高分子材料的化学回收	248
10.2.1 热分解	248
10.2.2 废旧高聚物的化学分解	250
10.3 废弃高分子材料的能量回收	250

第1章 绪论

1.1 高分子材料发展简史^[1]

与金属、陶瓷、玻璃、水泥等传统材料相比,高分子合成材料是20世纪才兴起的新型材料,但其在工农业、科技国防、日常生活等诸多领域中已经发展成为不可或缺的重要材料。

远在几千年以前,人类就使用棉、麻、丝、毛等天然高分子作织物材料,使用竹木作建筑材料,直至20世纪20~30年代,还只有少数几种合成材料,而现在高分子材料的体积产量已经远超过钢铁和金属,在材料结构中的地位愈来愈重要,已与金属材料、无机材料并列。

19世纪中叶,开始发展天然高分子的化学改性,如天然橡胶的硫化(1839年),硝化纤维赛璐珞的出现(1868年),粘胶纤维的生产(1893~1898年)。20世纪初期,开始出现了第一种合成树脂——酚醛塑料,1909年工业化。第一次世界大战期间,出现了丁钠橡胶,此后,醇酸树脂(1926年)、醋酸纤维(1924年)、脲醛树脂(1929年)也相继投入生产。

20世纪30~40年代是高分子化学和工业开始兴起的时代,1935年研制成功尼龙-66,并于1938年实现了工业化。在此期间,还工业化了一批经自由基聚合而成的烯类加聚物,如聚氯乙烯(1927~1937年)、聚醋酸乙烯酯(1936年)、聚甲基丙烯酸甲酯(1927~1931年)、聚苯乙烯(1934~1937年)、高压聚乙烯(1939年)等。

20世纪40年代,高分子工业以更快的速度发展。相继开发了丁苯橡胶(1937年)、丁腈橡胶(1937年)、丁基橡胶(1940年)、不饱和聚酯(1942年)、聚氨酯(1942年)、氟树脂(1943年)、有机硅(1943年)、环氧树脂(1947年)、ABS树脂(1948年)等。由于原料问题,1940年开发成功的涤纶树脂到1950年才工业化。聚丙烯腈纤维也在解决了溶剂问题以后,才于1948~1950年投产。

20世纪50~60年代,高分子发展得更快,规模也更大,出现了许多新的聚合方法和聚合物品种,如高密度聚乙烯和等规聚丙烯(1953~1954年)、聚甲醛(1956年)、聚碳酸酯(1957年)、顺丁橡胶和异戊橡胶(1959年)、乙丙橡胶(1960年)以及SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)嵌段共聚物(热塑性弹性体,1965年)、聚砜(1965年)、聚苯醚(1964年)、聚酰亚胺(1962年)等。许多耐高温和高强度的合成材料也层出不穷。

20世纪70~90年代,高分子材料的发展进入了新的时期。新聚合方法、新型聚合物、新的结构、性能和用途不断涌现。除了原有聚合物以更大规模、更加高效地工业生产以外,更重视新合成技术的应用,以及高性能、高功能、特种聚合物的研制开发。新的合成方法涉及茂金属催化聚合、活性自由基聚合、基团转移聚合、丙烯酸类-二烯炔易位聚合、以CO₂为介质的超临界聚合,以及大分子取代法制聚磷氮烯等。高性能涉及超强、耐高温、耐烧蚀、耐油、低温柔性等,相关的聚合物有聚对苯二甲酸丁二醇酯(1970年)、聚苯硫醚(1971年)、芳杂环聚合物(1970~1980年)、液晶高分子(1970~1980年)、梯形聚合物(1970~1980年)、非线性光学聚合物(1980~2000年)、聚磷氮烯(1980~2000年)、聚亚苯基亚乙烯基(1980~2000年)、远螯聚合物(1980~2000年)等。聚合物在纳米材料中也占着重要的地位。还开

发了一些新型结构聚合物,如星形和树枝状聚合物,新型接枝和嵌段共聚物,无机-有机杂化聚合物等。

功能高分子除继续延伸原有的反应功能和分离功能外,更重视光电磁功能和生物功能的研究和开发。光电磁功能高分子材料,在半导体器件、光电池、传感器、质子电导膜中起着重要作用,是信息和能源等高技术领域的物质基础。在生物-医药领域中,生物医用高分子材料不仅是组织工程的重要组成部分,还涉及药物控制释放和酶的固载,胶束、胶囊、微球、水凝胶等。此外具有热敏、光敏、离子敏、生物敏、力敏等功能的智能高分子材料的研究将成为 21 世纪材料科学的研究热点。

功能高分子材料的多样化结构和新颖性功能不仅丰富了高分子材料研究的内容,而且扩大了高分子材料的应用领域。

1.2 高分子材料的类型^[2-7]

高分子材料也称为聚合物材料。其中除以聚合物作基本组分外,为了改善加工性能和使用性能,往往添加有多种助剂或添加剂。如加工之前的橡胶称为生胶,加工后,则称为硫化胶;加工前的塑料和纤维常称为合成树脂,终产品则叫塑料和纤维。有关高分子材料的助剂详见第三章。

1.2.1 通用高分子材料

从应用角度考虑,按照传统习惯,可将高分子材料分为塑料、橡胶、纤维、涂料、胶粘剂五大类。随着科学技术的发展,还发展了聚合物基复合材料、高分子合金、高性能高分子材料、功能高分子材料等。

(1) 塑料

塑料是以聚合物为主要成分,另加有(或不加)改性用的添加剂或加工助剂,在一定温度、压力条件下可塑化成型、并在常温下保持形状不变的材料,有时还包括塑料的半成品,如压塑粉、注塑粒料等。

塑料中聚合物又叫树脂,它决定塑料的类型和主要性能,一般而言,塑料用聚合物的内聚能介于纤维与橡胶之间,使用温度范围在其脆化温度和玻璃化温度(T_g)之间。对非晶态的塑料而言,其使用温度通常处于其 T_g 以下,而结晶塑料的使用温度可以在 T_g 以上或者以下。塑料中树脂含量一般为 40%~100%。几种常用塑料的玻璃化温度和熔点如表 1-1。

表 1-1 几种主要塑料的玻璃化温度及熔点^[3]

名称	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	名称	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
PE	-125	线形 135	POM	-82	175
PP	-10	全同 176	PPO	220	480
PMMA	105	—	PET	69	267
PS	95~100	全同 240	PC	149	265

少数几种塑料只由聚合物单一组分构成,如聚四氟乙烯不加任何添加剂;聚乙烯、聚丙烯

烯塑料只加少量添加剂。而大多数塑料是多组分体系,除基本聚合物外,还有多种添加剂,如改进加工性能的润滑剂、热稳定剂,改善力学性能的抗冲改性剂和增塑剂,防止使用过程中老化的抗氧化剂和光稳定剂,防止燃烧性能的阻燃剂等。

塑料的密度轻、电绝缘性能好、力学性能变化范围宽,其品种繁多,性能差异较大,可以从不同的角度进行分类:①按树脂种类,可由聚合物名称来分,如聚苯乙烯塑料、聚乙烯塑料等;②按成型方法和形态,可以分为模压塑料、层压塑料、粒料、粉料、糊塑料、塑料溶液等;③按热行为和加工性能,可分为热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料主要是线形聚合物,受热后软化,冷却后又变硬,可以反复互变、循环使用。热固性塑料多半是线形或支链形低聚物,受热时熔融塑化并交联,一旦冷却,就固化定型,不再熔融塑化,无法反复使用;④从应用角度考虑,可分为通用塑料、工程塑料、功能塑料。通用塑料的产量大、用途广、价格低,主要用于对强度要求不高的结构材料,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛塑料、氨基塑料等。工程塑料具有较高的力学性能,能够经受较宽的温度变化范围和较苛刻的环境条件,并且在此条件下能够长时间使用,且可作为要求较高的结构材料。而在工程塑料当中,人们一般把长期使用温度在 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围内的塑料,称为通用工程塑料,如聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚等;长期使用温度在 150°C 以上的塑料称为特种工程塑料,如聚酰亚胺、聚芳酯、聚苯酯、聚砜、聚苯硫醚、聚醚醚酮、氟塑料等。此外,将特殊功能的塑料列为功能高分子,如导电、导磁塑料、离子交换树脂等。

通用塑料和工程塑料的性能比较可从表1-2中略见一斑。

表1-2 通用塑料和工程塑料的基本物性^[2]

项 目	通用塑料		工程塑料			
	PS	PP	PC	POM	PES	PEEK
结晶性或非结晶性	非结晶	结晶	非结晶	结晶	非结晶	结晶
透光率/%	91	半透明	88	半透明/不透明	透明	不透明
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.05	0.91	1.20	1.42	1.37	1.32
拉伸强度/MPa	46	38	50	75	86	94
弯曲弹性模量/MPa	3 100	1 500	2 500	3 700	2 700	3 700
悬臂梁冲击强度(缺口)/ $\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}$	17	31	90	80	86	85
热变形温度/ $^{\circ}\text{C}$	88	113	140	170	210	>300
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	—	175	—	178	—	338
耐溶剂性	一般	优	一般	优	良	优

随着科学技术的迅速发展,对高分子材料性能的要求越来越高,工程塑料的应用领域不断开拓,各工业部门对工程塑料的需求量迅速增长,特别是20世纪80年代之后,随着对高分子合金、复合材料的深入研究,对高分子合金的聚集态结构和界面化学物理的深入研究,反应性共混、共混相容剂和共混技术装置的开发,大大地推进了工程塑料合金的工业化进程。通过共聚、填充、增强、合金化等途径,使得工程塑料与通用塑料之间的界限变得模糊,并可使通用塑料工程化,这就可以大大地提高了材料的性价比。通过合金化的途径,发展互穿聚合物网络技术,可实现工程塑料的高性能化、结构功能一体化。通过改进合金化路线、改进加工方案、发展复合材料技术和开发纳米材料,可促进高性能工程塑料的实用化。进一

步寻找合理的单体合成路线,使原料消耗及能耗降低,使原料中间体和产品价格化等。

(2) 橡胶

橡胶是有机高分子弹性体,在很宽的温度范围内(-5~150℃)具有优异的弹性。

橡胶材料中初始聚合物叫生胶,最终的橡胶制品又叫硫化胶。橡胶制品的主要原材料是生胶(再生胶)和各种配合剂(硫化剂、促进剂、补强剂等),有些制品需要纤维和金属材料作为骨架。

生胶是橡胶制品中的重要成分,是由线形大分子或带支链的大分子构成,在玻璃态以下变硬,在高温下变软,力学性能低,基本无使用价值,必须通过交联(硫化)形成网状结构才能使用。橡胶用聚合物一般为非极性高分子(如顺丁橡胶),分子链柔顺,玻璃化温度很低(如表1-3),分子量或聚合度很高,大多为非晶态聚合物。

表 1-3 几种主要橡胶的玻璃化温度及使用温度范围^[3]

名称	$T_g/^\circ\text{C}$	使用温度/ $^\circ\text{C}$	名称	$T_g/^\circ\text{C}$	使用温度/ $^\circ\text{C}$
天然橡胶	-73	-50~120	丁腈橡胶(70/30)	-41	-35~175
顺丁橡胶	-105	-70~140	乙丙橡胶	-60	-40~150
丁苯橡胶(75/25)	-60	-50~140	聚二甲基硅氧烷	-120	-70~275
聚异丁烯	-70	-50~150	偏氟乙烯-全氟丙烯共聚物	-55	-50~300

按来源,橡胶(生胶)可分为天然橡胶和合成橡胶两大类。天然橡胶是从植物中获得的。合成橡胶是各种单体经聚合反应合成得到的,按其性能和用途可分为通用合成橡胶和特种合成橡胶。

通用合成橡胶可以代替天然橡胶,用来制造轮胎及其他常用橡胶制品,如丁苯橡胶、顺丁橡胶、乙丙橡胶等。具有耐寒、耐热、耐油、耐臭氧等特种性能的橡胶,则称为特种合成橡胶,如丁基橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶等,随着其综合性能的改进、成本的降低、推广应用的扩大,有些特种合成橡胶也可当作通用合成橡胶使用,因此通用橡胶和特种橡胶的划分并没有严格的界限。

需要注意的是,由于制备方法和加工方法不同,同一种聚合物可以用作橡胶,也可用作纤维或塑料。

橡胶制品用途广泛,最大的用途是制造轮胎,其次为胶管、胶滚、胶鞋、乳胶制品等,特殊的则可制作减震、密封、耐磨、防腐、绝缘、粘结等材料。

常用的橡胶制品中的配合剂包括交联用的硫化剂、硫化促进剂、硫化活化剂,增强用的补强剂,加工用的防焦剂、软化剂,老化防护剂等。有些橡胶制品中还有骨架材料如纺织纤维、钢丝、玻璃纤维等。

除了通用合成橡胶和特种合成橡胶以外,还发展了热塑性弹性体(TPE)。这是一类介于热固性橡胶和热塑性塑料之间的材料,具有类似于硫化橡胶的物理机械性能,又有类似于热塑性塑料的加工特性。可以采用加工热塑性塑料的方法和设备来成型,在加工过程中产生的边角料及废料均可以重复加工使用。

(3) 纤维

纤维是指长度比直径大很多倍并且有一定柔韧性的纤细物质,包括天然纤维(棉花、麻、蚕丝)和化学纤维。化学纤维是天然高分子或合成高分子化合物经过化学加工而制的纤维,

又分人造纤维及合成纤维。人造纤维以天然聚合物为原料,主要有粘胶纤维、铜铵纤维、乙酯纤维、再生蛋白质纤维等。合成纤维由合成的聚合物制得,品种繁多,已工业化生产的有40余种,其中最主要的产品有聚酯纤维(涤纶)、聚酰胺纤维(锦纶)、聚丙烯腈纤维(腈纶)三大类,这三大类纤维的产量占合成纤维总产量的90%以上。

合成纤维中初始聚合物称为成纤聚合物,也可叫树脂,最终产品叫纤维。纤维用聚合物往往带有一些极性基团,以增加次价力,并有较高的结晶能力,拉伸可以提高结晶度。纤维的熔点应该在200℃以上,以利热水洗涤和烫熨,但不宜高于300℃,以便熔融纺丝。纤维用聚合物应能溶于适当溶剂中,以便溶液纺丝,但不应溶于干洗溶剂中。纤维用聚合物的 T_g 应适中,过高,不利于拉伸;过低,则易使织物变形。

纤维的成型加工包括:成纤聚合物的制备、纺丝(熔体和溶液纺丝)、初生纤维的二次加工。

合成纤维具有强度高、耐高温、耐酸碱、耐磨损、质量轻、保暖性好、抗霉蛀、电绝缘性好等特点,广泛地用于纺织工业、国防工业、航空航天、交通运输、医疗卫生、通讯联络等各个领域,已经成为国民经济发展的重要部分。

(4) 涂料

涂料是合成树脂另一种应用形式,用来涂覆物体表面,形成保护或装饰膜层。涂料是多组分体系,主要组分包括成膜物、颜料和溶剂。

① 成膜物 也称基料,它是涂料最主要的成分,其性质对涂料的性能(如保护性能、力学性能等)起重要作用。作为成膜聚合物必须与物体表面和颜料表面具有良好的结合力。原则上各种天然和合成的聚合物都可以作为成膜物质。与塑料、橡胶、纤维等所用聚合物的主要差别是,涂料聚合物的分子量较低,一般为非晶态聚合物。

成膜物质分为转化型(反应)和非转化型(非反应)。前者在成膜过程中伴有化学反应,形成网状交联结构,一般由植物油或具有反应活性的低聚物、单体构成,如环氧树脂、醇酸树脂等。非转化型成膜物质一般是热塑性聚合物,如纤维素衍生物、氯丁橡胶、热塑性丙烯酸树脂等,在成膜过程中不发生化学反应,借溶剂挥发而后成膜。

② 颜料 主要起遮盖和赋色作用,还有增强、赋予特殊性能(如防锈)、改善流变性能、降低成本的作用。一般为0.2~10 μm的无机粉末或有机粉末。

③ 溶剂 通常是用以溶解成膜物的易挥发性有机液体。涂料涂敷于物体表面后,溶剂基本上应挥发尽,但溶剂对成膜效果和性能有很大的影响。常用的溶剂包括甲苯、二甲苯、丁醇、丁酮、乙酸乙酯等。溶剂的挥发是涂料对大气污染的主要根源,溶剂的安全性、对人体的毒性也是涂料工作者在选择溶剂时所要考虑的。

除上述三种主要组分外,涂料中一般都加有其他添加剂,分别在涂料生产、贮存、涂装和成膜等不同阶段发挥作用,如增塑剂、湿润分散剂、浮色发花防止剂、催干剂、抗沉降剂、防腐剂、防结皮剂、流平剂等。

涂料的品种有上千种,可以从不同角度进行分类:①按形态,可分为水性涂料、溶剂性涂料、粉末涂料、高固体粉涂料等;②按施工方法,可分为刷涂涂料、喷涂涂料、辊涂涂料、浸涂涂料、电泳涂料等;③按施工程序可分为底漆、中涂漆(二道底漆)、面漆、罩光漆等;④按功能可分为装饰涂料、防腐涂料、导电涂料、防锈涂料、隔热涂料、示温涂料、耐高温涂料等;⑤按用途可分为建筑涂料、汽车涂料、飞机涂料、家电涂料、木器涂料、塑料涂料、桥梁涂料、

纸张涂料等。

(5) 胶粘剂

胶粘剂也称粘合剂,能将材料紧密粘合在一起的物质。

胶粘剂一般是多组分体系。其主要组分为高分子,除了主要组分外,还有许多辅助成分,辅助成分可以对主要成分起到一定的改性或提高品质的作用。常用的辅料有固化剂、促进剂、硫化剂、增塑剂、填料、溶剂、稀释剂、偶联剂、防老剂等。

胶粘剂可以分为无机胶粘剂和有机胶粘剂。有机胶粘剂有多种分类方法:按胶接强度分为结构型胶粘剂、次结构型胶粘剂、非结构型胶粘剂;按使用形式分为单组分和双组分胶粘剂;按形态分为水溶性、溶剂型、无溶剂型、膏状物、固态形状胶粘剂等;按组分结构分,有天然胶粘剂和合成胶粘剂,本书将按组成结构进行分类。

① 天然胶粘剂包括动物胶、植物胶和矿物胶,如骨胶、虫胶、鱼胶、淀粉、阿拉伯树胶、矿物蜡、沥青等。

② 合成胶粘剂包括热塑性树脂如聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚丙烯酸酯、聚酰胺类等,热固性树脂如环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯等,橡胶如氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、聚硫橡胶、热塑性弹性体等。

由于高分子胶粘剂的粘接方法对材料的使用范围比较宽,被粘材料无论是金属材料、无机非金属材料还是有机高分子材料都可采用胶粘剂来粘接,因此胶粘剂的发展受到越来越广泛的重视。

1.2.2 高分子复合材料

复合材料是由两种或两种以上物理和化学性质不同的材料组成,并具有复合效应的多相固体材料。复合材料往往由基体和增强体两相组成。增强体可以是粒料、纤维、片状材料或它们的组合,被基体所包围,起着承受外加负荷的作用。基体材料在复合材料中呈连续相,包围着增强体。

聚合物基复合材料是以高分子聚合物为基体,聚合物基体包括:① 热固性树脂,如环氧树脂、不饱和树脂、热固性酚醛树脂等;② 热塑性树脂,如聚酰亚胺、双马来酰亚胺、热塑性酚醛树脂、聚醚醚酮等。

复合材料中广泛应用的增强材料为纤维,如碳纤维、芳纶纤维(Kevlar)、硼纤维、碳化硅纤维、超高分子量的聚乙烯醇纤维等。此外高性能的晶须和颗粒(Al_2O_3 、SiC)也常被用作增强体。

聚合物基复合材料具有许多优异性能,如具有很高的比强度及比模量,高耐疲劳性、耐高温性及高减震性能,高过载安全性,具有很强的可设计性。

1.2.3 高分子合金

高分子合金,又称多组分聚合物,指含有两种或多种高分子链的复合体系,包括嵌段共聚物、接枝共聚物以及各种共混物等。

可以采用物理共混和化学共混的方法来制备聚合物合金。前者包括机械共混、溶液共混和胶乳共混。后者包括溶液接枝和互穿聚合物网络。

聚合物合金能明显改善工程塑料性能,改性成型加工性,增加工程塑料品种和品级,扩