



1989.10

第1辑 新材料

# 化学进展

学科调研报告

中国科学院数理化学局  
中国科学院文献情报中心

编

# 化学进展

## 学科调研报告

第1辑 新材料

江苏工业学院图书馆  
藏书章

中国科学院数理化学局 编  
中国科学院文献情报中心

1989年10月

封面设计:张洪波  
责任编辑:初桂荫

化学进展——学科调研报告  
第1辑 新材料

中国科学院数理化学局 编  
中国科学院文献情报中心

中国科学院文献情报中心 印刷

1989年10月

## 前 言

当代化学的发展是十分迅速的。化学各分支学科间以及化学与其他学科间广泛的交叉渗透使化学学科不断萌生出新的研究领域和生长点,生命化学、激光化学、分子电子学等等都是很好的例子。化学与国民经济和国防建设已有紧密联系的进一步加深,对化学学科不断提出新的要求和挑战。学科和应用发展的需求促使我们不断调整学科政策,这就要求我们随时掌握新情况、新动向。

因此,还是在院机构调整之前,化学学部的同志们便一直在考虑如何进一步健全我院的化学情报系统,加强情报调研工作。作为措施之一,我们结合规划工作,于1986年确定了第一批情报调研课题。去年,我们收到了正式调研报告共30余篇,其中不少是写得很好的,有参考价值。为了更好地发挥这些报告的作用,我们请化学化工学科专家委员会的同志们从中挑选出一部分,按领域分集,不定期内部出版。这个内部刊物定名为“化学进展——学科调研报告”。“新材料专辑”是它的第一集,以后陆续将有“催化化工”“有机合成”“生命化学”等等集子与读者见面。我们希望在今后的调研、编写和出版过程中能得到大家的积极支持,随时给我们提出宝贵意见,也希望本刊能当好广大化学工作者和各级管理部门的参谋,为四化建设作出有益的贡献。

錢文藻

1989年8月

# 目 录

## 高分子材料的新发展

- 高分子材料的最新发展..... 严 舫 黄永奎(1)
- 利用分子水平的复合方法研制杂混材料..... 严 舫 黄永奎(26)
- 1987年日本科学技术厅与通产省关于新材料发展的预测 .....
- ..... 严 舫 黄永奎(38)

## 对于发展高技术有机功能新材料的展望

- 高技术新材料——MOCVD用的金属有机化合物的研制 .....
  - 周伟克等(42)
  - 激光引发化学气相沉积——LICVD .....
  - 史济良(45)
  - 铁电压电信息高分子材料研究概况及前景..... 闻建勋(48)
  - 固体高分子电解质(SPE)的合成及应用 .....
  - 马敬骥(53)
  - 电子束正性含氟光刻胶..... 徐保培(57)
  - 导电高分子..... 张景云(62)
  - 有机光导纤维..... 刘汉民(65)
  - 光致色变化化合物的研究..... 吴国生(68)
  - 磷氮烯高分子的合成及其在高技术中的应用..... 张荣徐(72)
  - 高技术有机硅涂料..... 戴学茜(82)
  - 材料数据库与计算机辅助材料设计..... 郑崇直(85)
- 激光与非线性光学材料的战略发展研究 .....
- 方亿雄等(88)
- 超微粉末的研究与开发 .....
- 洪广言等(98)
- 光信息记录材料中某些新兴内容..... 姚绍明等(107)
- 气相沉积润滑与耐磨层的研究情况调查及对今后工作的建议..... 徐锦芳等(143)
- 新型Ⅱ-VI族多晶复合物光伏能源材料的发展前景调研 .....
- 肖亦农等(162)
- 无机粘合剂发展概况..... 田建中等(172)

# 高分子材料的最新发展

严 舫 黄永奎

(中国科学院化学研究所)

美国国会技术评价办公室的备忘录<sup>[1]</sup>和美国化学会召开的 CHEMRAWN 会议<sup>[2]</sup>都强调了先进材料、电子信息技术和生物技术为未来的三大高技术领域。先进材料中的先进陶瓷和聚合物基质复合材料,将于今后 25 年内在世界上发挥重大作用,并可能是美国在国际生产与技术竞争中保持强力地位的关键技术领域。新材料包括金属与合金、无机材料(陶瓷、玻璃、半导体等)及有机聚合物材料。聚合物材料的主要应用领域包括运输业(飞机、宇宙飞行器、舰船等),光电子通讯技术(绝缘体、导体、感光和信息记录材料),能源系统(太阳能、核能、耐油管道材料等),生物医用材料,包装和建筑材料。最近美国 NASA 在费城召开的会议<sup>[3]</sup>谈到新材料的主要内容包括聚合物、复合材料、磁性材料、半导体材料、光学纤维和陶瓷。虽然新材料仍在不断发现中,但今后的着重点却在于现有材料的新的加工技术。指出“随着超导材料的发现,现在发现新材料的时代渐趋于结束,我们正处于创造(加工已有材料)时代的黎明期”。<sup>[2]</sup>有关聚合物最近发展的评论文章<sup>[4]</sup>指出:“没有重大飞跃,但却在逐步前进”。由于经济的强烈刺激作用,现有材料的加工制造日益变成改进普通聚合物性能和生产聚合物新产品的最好方法<sup>[5]</sup>。随着聚合物科学理论的发展,聚合物材料取得了新的进展。聚合物材料科学理论有:耐热理论(向芳杂环链结构、缩合复环梯形碳化网和石墨化稠环结构发展);分子取向自增强理论(分子拉伸取向结晶、液晶聚合物直接纺丝等);聚合物共混互补增强理论(两种以上聚合物合金、共混物、混合物);增强剂理论(聚合物基质增强复合材料);聚合物的多层次结构理论<sup>[6]</sup>(分子水平、毫微米水平、微米水平、宏观水平等四级或四层次,通过对各级结构的控制可获得性能的改善)。在这些理论指导下,研制出了一系列新型聚合物,通过加工制造技术改进了性能和扩大了应用。现从两个方面讨论 1980 年以来聚合物材料的进展。

## 一、高性能聚合物材料

正如美国通用电气公司(GE)塑料部市场研究总经理韦舍尔(Wascher)<sup>[80]</sup>所说:“美国



80年代高分子材料发展的最大史迹是高性能塑料的高速发展和广泛应用,年增长速度达到12%”。今天我们在使用着大约40多类聚合物材料。美国约有300多个生产聚合物树脂的厂家,其中只有20多个才算“工程级”;树脂的最大生产公司为GE,它主要生产聚碳酸酯、聚苯醚和聚酯(PBT);第二号最大公司为杜邦公司,它是尼龙的最大生产者,也是聚缩醛和聚酯的主要生产者。1985年美国工程树脂的消费总量为10亿磅,到1991年将达到18亿磅,最大使用领域为运输业(占30%)<sup>[21]</sup>。1985年和1986年世界工程塑料的消费总量为32亿磅,每年增长7%,到1991年将达到48亿磅。在1985年世界工程树脂<sup>[25]</sup>消费量中,五大品种尼龙为13亿磅(41%)、聚碳酸酯6.72亿磅(21%)、聚缩醛类5.44亿磅(17%)、改性聚苯醚3.52亿磅(11%)、热塑性聚酯2.9亿磅(9%),其它树脂0.32亿磅(1%)。

高性能聚合物是指高强度、耐冲击、耐高温、耐油、耐辐射等性能的聚合物。

#### 1. 高强度聚合物

理论和实践证明获得高强度聚合物材料的办法<sup>[10,11]</sup>是:(1)提高聚合物主链的芳环密度(例如芳族聚酰胺的强度高于脂肪链聚酰胺);(2)提高分子的取向度(例如对柔性链聚乙烯纤维进行超拉伸使分子沿链长方向取向);(3)培养单晶型晶须(例如聚甲醛的杨氏模量可达到 $>100\text{GP}$ 。<sup>[13]</sup>);(4)芳族聚合物液晶纺丝,为一种特殊状态下的分子取向,直接由液晶聚合物(树脂)纺制高强度纤维(例如芳族聚酰胺纺制成的Aramid长丝,达到了最高强度)。

近年来聚合物性能提高的惊人进展之一是超高强度和超高分子量聚乙烯(UHMW PE)的问世。Allied公司<sup>[6-8]</sup>利用“凝胶纺丝法”(gel spinning)和用电子束辐射交链技术,制得了超高强度和超高分子量聚乙烯纤维(商品名Spectra 900)。这是一种典型的自增强聚合物(Self-reinforced polymers)。它的抗张强度达到了375000 psi(2.6~4.8GPa),弹性模量17,000,000 psi,比相等重量钢的强度大10倍,比过去最高强度的Aramid纤维还高出30~50%。它的分子量为2~5百万,密度0.97(比水轻),有低吸湿性,耐化学腐蚀,适用制作轻、软、硬、防水等物品,可用于潜艇、舰船。可用作高强度的纤维和增强剂,已生产出细度为1200 $\mu$ 的长丝用作帆船绳索,将扩大用作防弹背心、硬盔甲等。现在价格为每磅22美元,已有1000万磅的市场需求。但是这种超高强度聚乙烯,也与普通聚乙烯一样不耐热,其熔点为300F,在200F下只有一半强度,不能在高温使用,也难于填充增强。

重要的是,上述技术可推广到所有聚烯烃类如聚丙烯、聚缩醛、聚醋酸乙烯酯等和某

些聚合物合金。例如最近日本人在加拿大多伦多一次学术会议上报道<sup>[74]</sup>,他们制得了超拉伸的聚缩醛纤维,耐温性超过了聚乙烯(PE 为 265 F),热膨胀低于其它塑料,几乎与陶瓷相等,抗张强度接近于钢,硬度相当于铝,此项技术已委托 Asahi 化学公司生产,预期将应用于航海船舰、宇航工业、汽车和建筑业。现在也制得了高强度芳族聚酯<sup>[9]</sup>。各种高性能聚合物纤维的强度见表 1。

表 1 高性能高分子纤维性能<sup>[12,15]</sup>

纤维	密度 g/cm <sup>3</sup>	强度 GPa	弹性模量 GPa	断裂伸长率 %
PET(聚酯)	1.38	1.15	12.5	13(10-16)
PPTA(聚对苯二甲酰对苯二胺)	1.45	2.85	130	2.4
共聚 Aramid, Nomex	1.39	3.1	75	4.2
Kevlar	1.44	3.7	60	3-4
全芳族聚酯	0.40	3.47-4.2	132-142	2.4-2.9
超高分子量 PE	0.99	2.6-4.8	70-130	2-5
PBT(聚苯并噻唑)	1.33-1.5	2.4(4.2)	250(365)	1.5(1.1)
碳纤维(PAN)HT	1.7-1.9	2.8-3.5	200-250	1-1.5
碳纤维(PAN)HM	1.7-1.9	2.0-2.5	350-400	0.5
碳纤维(沥青)	2.0-2.1	2.1	390-700	-0.5
玻璃纤维(E型)	2.5	2.2	70	4.0
玻璃纤维	2.55	2	55	4.0
石墨纤维	1.8-2.1	1-4	100-700	0.6-1.6
钢丝	7.9	2-3	180-200	2-3

## 2. 耐热性高强度聚合物

通常,金属和无机材料可耐 500℃以上的高温,泛用工程塑料只能耐 210~130℃,主链含芳杂环结构的特殊工程树脂耐温性在 150℃以上,最高可达到 400~500℃(详见图 1)。

耐热树脂实际上是特种工程树脂或叫高性能工程树脂。它们大部分为芳香族或芳杂环高分子化合物,大致可分为六大类:(1)芳烃聚合物,(2)芳族聚醚类,(3)芳族聚酯类,(4)芳族聚酰胺类,(5)芳族聚酰亚胺类,(6)芳族复环聚合物及梯形聚合物。这种聚合物加



工困难,材料价格昂贵,废品不能受环境风化分解,不能作为一次使用,应考虑再循环使用,“我们不仅要发展新型材料、改进加工技术、革新材料的应用,还需要组织各材料之间的交流使用”<sup>[74]</sup>,例如用高性能工程塑料制造的飞机或汽车,在飞机和汽车用坏报废后,废车、废机应送回收转化工厂,加工后再用于建筑材料(壁板、管道等),这将是今后聚合工业的一大发展方向。

从 50 年代末到 60 年代,以美苏为中心曾进行了宇宙开发竞争,发展了宇航用第一代热稳定性高分子材料<sup>[14]</sup>。到 70 年代宇宙开发热逐渐冷静下来,开发速度减慢。进入 80 年代后因高技术工业发展的要求,为适应电气、电子、宇航、汽车、能源、机器人、医学等应用,由军用扩大到全面民用,进一步改进第一代耐热聚合物的加工技术和降低成本,同时进入第二代新材料<sup>[14]</sup>的研究,包括耐热导电材料、耐辐射和耐放射性材料、光电感应传感材料、生物医用材料等。

第一代耐热聚合物的代表,主要为:(1)杜邦公司开发的芳族聚酰胺类,其中最重要的产品有高强度耐热纤维 Kevlar(开夫拉)、Aramid(阿拉米德)和 Nomex,它们可连续在 300℃使用,到现在为止还是耐热性聚合物材料中的“冠、亚军”。(2)杜邦公司开发的聚酰亚胺类,其中最重要的是 Vespel 树脂, Kapton 薄膜,它们可连续在 250~300℃使用,这一大类后来在世界各国极大发展,产品多种多样,几乎成了统治航空、宇宙及导弹等武器系统应用的“聚合物王”。这类聚合物可分为三大群系和 30 多个品种。到现在为止,它们在性能上还是先进高分子材料的“主帅”。后来的许多耐高温聚合物新品种都是它们的衍生物。(3)聚苯并咪唑类,这是一种 Celanese 公司于 60 年代生产的宇航用的耐热纤维,热分解温度 450℃,在 250℃可连续使用,也可用作耐热性粘合剂,其纤维的 T/E/Mi(抗张强度/断裂伸长率/弹性模量)=380MPa/30%/5.6GPa。(4)芳族聚砜。(5)聚苯醚,这是一种用途很广的工程塑料,由 GE 公司等许多厂家生产。

80 年代研制的部分新型耐热性聚合物品种(详见表 2),在耐热性、可加工性或降低成本方面有其优点。这些产品尚处于开发和发展初期,今后会有较大应用市场。

下一代工程树脂(表 3),是预计在 1990~2000 年将获得大发展的未来新品种,它们现在还处于研究阶段。这些公司都处于开发新聚合物的最前沿。

据报道<sup>[25]</sup>,美国 Polimotor 公司从 1980 年起率先研究塑料汽车发动机(2.3 升轻质 4 缸小型发动机),使用 Torlon 树脂制作各种部件,并进行早期模型试验。同样, Detroit 汽车公司的两个发动机厂和欧洲三个汽车厂也在试制 Torlon 发动机部件:弹簧承座、气门阀

杆、金属-Torlon 复活材料活塞、空心曲柄轴、连接杆。Amoco 公司的规划规定,到 1990 年汽车发动机部件将不断轻量化,到 90 年代中期将主要采用塑料复合材料部件。1985 年密执安大学材料研究所已用 Torlon 制成了各种发动机部件,例如连接杆用于 5 马力单缸发动机试验操作了 3000 小时,四活塞与连接杆试操作达 7000 小时,证明塑料可以代替金属,具有强度好、耐油、轻量、价廉、能减少震动,可简单模制等优点,已引起了许多舰艇船发动机厂家的兴趣。

图 1. 工程塑料及其性质

1. 普通品种

- 尼龙(6,66,11)(PA), $T_g 50^{\circ}\text{C}$ , $T_m 260^{\circ}\text{C}$
- 聚缩醛(聚甲醛)
- 聚苯二甲酸丁酯(PBT), $T_g 20^{\circ}\text{C}$ , $T_m 224^{\circ}\text{C}$
- 聚苯二甲酸乙二酯(PET),使用温度  $150^{\circ}\text{C}$
- 强化聚对苯二甲酸乙二酯(PET), $T_g 70^{\circ}\text{C}$ , $T_m 260^{\circ}\text{C}$
- 酚醛,使用温度  $110^{\circ}\text{C}$
- 聚碳酸酯(PC), $T_g 150^{\circ}\text{C}$
- 改性聚苯醚(PPO), $T_g 90^{\circ}\text{C}$ (GE)
- 聚乙烯(PE), $T_g 300^{\circ}\text{F}$ ,使用温度  $100^{\circ}\text{C}$

2. 特殊品种

- 聚苯硫(PPS), $T_g 90^{\circ}\text{C}$ , $T_m 288^{\circ}\text{C}$ (Phillips 石油公司)使用温度  $240^{\circ}\text{C}$
- 芳族聚醚醚酮(PEEK), $T_g 143^{\circ}\text{C}$ , $T_m 334^{\circ}\text{C}$ (ICI 公司),使用温度  $250^{\circ}\text{C}$
- 全芳族聚酯(Ekonol E2000), $T_m > 400^{\circ}\text{C}$
- 含氟聚合物(PTFE), $T_g 133-428^{\circ}\text{F}$ ,使用温度  $200^{\circ}\text{C}$

CM-X 使用温度  $240^{\circ}\text{C}$

ETFE—乙烯—四氟乙烯共聚物,商品 Halon ET

- 芳族聚酰胺(PI);Kevlar, $T_m 470^{\circ}\text{C}$ ,连续使用于  $300^{\circ}\text{C}$

Aramid  $T_m 375^{\circ}\text{C}$ , $220^{\circ}\text{C}$ 连续使用

Nomex  $T_m 375^{\circ}\text{C}$ , $T/E/M=550-670\text{MPa}/35-50\%/7-10\text{GPa}$

- 聚芳酯(PAr), $T_g 190^{\circ}\text{C}$ ,有优良耐寒性能,可耐  $-80^{\circ}\text{C}$ ;Ekonol-2000, $T_m > 400^{\circ}\text{C}$
- 芳族聚亚砜(PSF), $T_g 189^{\circ}\text{C}$ (UCC 的产品)“Radel”,1984 市售
- 聚酰亚胺(PI),Vespel, $91\text{MPa}/7-9\%$  3.2GPa, $480^{\circ}\text{C}$ ,( $T_m$ )

Kapton,  $T_m 400-500^{\circ}\text{C}$ ,  $250^{\circ}\text{C}$  使用 10 年,  $300^{\circ}\text{C}$  1 个月 [15]

Upilex (日本宇部兴产), 使用温度  $270^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g 500^{\circ}\text{C}$

- 聚酰胺-酰亚胺 (PAI), Torlon  $T_m 260^{\circ}\text{C}$ ,  $215^{\circ}\text{C}$ , 连续使用  $170^{\circ}\text{C}$ ,  $225^{\circ}\text{C}$ , (Amoco 公司)
- 聚芳醚-酰亚胺 (PEI),  $T_g 217^{\circ}\text{C}$ , (GE 公司), Ultem 使用温度  $120^{\circ}\text{C}$
- 芳族聚醚-砜 (PES),  $T_g 225$ , 使用温度  $180^{\circ}\text{C}$  (ICI 公司产品, "Victrex PES")
- 有机硅橡胶, 使用温度  $190^{\circ}\text{C}$
- 聚氨基双马来酸酰亚胺 (PABM), 连续使用  $200-250^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g 250-300^{\circ}\text{C}$
- 聚吡嗪
- 聚苯并咪唑 (PBI ABPBI),  $T_g 400^{\circ}\text{C}$
- 环氧树脂, 使用温度  $150^{\circ}\text{C}$
- 聚酯-酰亚胺 (PEI), 使用温度  $120^{\circ}\text{C}$
- 双马来酸酰亚胺, Kinel, Kerimid,  $T_g 250-300^{\circ}\text{C}$

表 2 80 年代的耐热高分子

名 称	性 能	研 制 者	文献来源
芳族聚醚类: PEEK Victrex (聚醚醚酮)	$T_g 144^{\circ}\text{C}$ , $T_m 335^{\circ}\text{C}$ , 结晶聚合物 连续使用温度 $220-240^{\circ}\text{C}$	ICI 公司 Victrex PEEK 出售	[15]
芳族聚酯酰亚胺: Ultem (PEI)	$T_g = 215^{\circ}\text{C}$ , 连续使用 $170^{\circ}\text{C}$	GE 商品 1982 年上市	[15] [16]
芳族聚醚酰亚胺: PEI (NR-150)	4.2GP., $T_g 280^{\circ}\text{C}$	GE, 1982 上市	[17, 14]
聚苯并二噁唑 (PBT, PPT)	抗张强度 T/断裂伸长率 E/挠曲 弹性模量 M: 4.2GP./1.1%/ $250\text{GP.}$ , $T_m = 400^{\circ}\text{C}$	美空军 1982 年发 表	[13, 18, 14]
聚对苯二噁唑 (PBO)	$T_m 400^{\circ}\text{C}$ , 弹性模量 $250\text{GP.}$	美空军 1982 年发 表	[18, 13]
聚碳酸酯-酰亚胺 (PC-1)		NASA, 1985 报道	[14, 19]

名 称	性 能	研 制 者	文献来源
聚酰亚胺亚砷(PISO)	$T_g$ 482-662 F, 弹性模量 700000psi	NASA 研制, Cenanes 生产	[21]
含氟聚合物 CM-X	相当于:使用温度 500 F (一般含 氟塑料为 300 F) PEEK 抗张强度 = 5000-6000psi, 聚四氟乙烯 3000-4000psi PAI 挠曲模量 = 650000psi (聚四 氟乙烯 90000psi)	Allied 公司	[20]
抗蠕变聚四氟乙烯与乙烯共聚 物(Halon ET)	相当于杜邦公司的 Tefzel 产品	Allied 公司	[20]
聚苯喹噁啉(PPQ)		波音公司开发, NASA 报道	[19]
聚对苯(PPP)	弹性模量是 275GP., 空气中 550°C 不失重, T/E/M = 35MP./ 1.4%/3.9GP., 低吸湿	ICI 宣布	[13]
有机硅-酰亚胺		M&T 公司	[22]
LARC-TPI(聚酰亚胺类)	$T_g$ = 264°C	NASA, 1981 年	[ 14, 19]
ABPBI 聚-2.5(6)-苯并咪唑	增强 PBT 复合物强度相当于铝	美空军 1983 发表	[ 15, 10]
聚酰亚胺类(PI) Upilex	$T_g$ = 285°C, Upilex 可在 270°C 连 续使用	日本宇航部兴产, 1983 年	[ 14, 19]
PABM(聚氨基双马来酸酰亚胺)	产品有 Kerimid, Kinel $T_g$ = 250- 300	Rhone-Poulenc 公 司	[15]

表 3. 下一代工程树脂(1990~2000 年)<sup>[23]</sup>

名 称	性 能	开 发 公 司
1. 聚联苯硫(PPS)	使用温度达 700 F, 1973 年商品“Ryton”, $T_m$ : 280°C	Phillips 公司
2. 聚芳醚-酰亚胺 (PEI)	质量耐温超过 200°C (392 F), 连续使用 170°C	GE 公司
3. 聚酰亚胺-亚砷	玻璃转变温度 482~662 F, 透明, 耐化学腐蚀, 挠曲模量 7000,000psi (GE 公司“Ultem”产品)	NASA 研制 Celanese 开发
4. 芳聚酮(新型)	性能和价格在聚芳醚亚砷与 PEEK 之间	ICI America
5. 聚酯聚碳酸酯 (PE-PC)	600~700 F	Mobay 公司
6. 尼龙 4,6	热解温度 300 F, 为尼龙耐热最高者, 自增强树脂	荷兰国家矿物公司
7. 聚酰胺酰肼和聚酰肼 (X-500)(X-702)	可与 Kevlar 相抗衡	Monsanto 公司[24]

### 3. 耐辐射性聚合物<sup>[26]</sup>

曾对各种高分子材料用放射线( $\gamma$ 、 $\alpha$  电子射线)进行照射试验, 结果证明具有芳族主链结构的聚合物较稳定, 例如聚苯乙烯比脂肪链烯烃聚合物更耐辐射。发现 PEEK 和 PPS 两种聚合物最耐辐射, 它们对辐射的稳定性相同, 但前者在极低温下(20K 以下)机械强度劣化, 而 PPS 可耐极低温, 在极低温下还有优良的耐放射性。PPS 和 PEEK 在室温下放射性剂量达到  $8 \times 10^8$  rad, 其抗张强度和断裂伸长率仍然不变。它们适用在核反应堆中或受宇宙射线作用的宇宙飞船中作电绝缘材料、密封材料、润滑剂、涂层等, 也适用作食品包装材料, 因为现在的包装必须用  $\gamma$  射线消毒杀菌, 而不耐射线的聚合物材料会分解, 使人中毒等, PI(聚酰亚胺类)也有很好的耐放射性。

### 4. 耐热电子材料<sup>[27]</sup>

由于电子材料的需要日益增加, 耐热电子材料用作漆料、薄膜、电线包覆绝缘、层压板、电路绝缘等方面有极重要的作用。曾经对几种典型的聚合物材料进行了耐热和耐火试验, 其中有 PC、PTFE、PE、PEEK、PI 和硅橡胶等。按其热解氧化指数和冒烟量评价, 性能最

优良者为 PI 和 PEEK, 其次为 PTFE、有机硅、PE、PC。由于 PI 的缺点是有吸湿性, 价昂, 故性能和价格平衡结果, PEEK 应为电子产品绝缘材料中最佳者。更重要的是 PEEK 和 PI 都有优良的耐放射性, 应为核反应堆、核潜艇和宇航领域的选用材料。

### 5. 多组分聚合物系统

聚合物材料近年来发展的一个最大趋势是发展多组分复合物系统, 包括共聚物(嵌段、接枝)、聚合物合金(polymer alloys)、聚合物共混物(polymer blends, polyblends)、聚合物复合物(composites)、相互穿插网络(IPNS)以及杂混物(hybrid)。据统计, 现在的聚合物材料以混合物形式使用者, 约占总量的 20%, 到本世纪末可能达到 50%。其所以采用混合物, 一方面是由于高分子混合物能改进单一品种的性能, 使二者的优缺点互补, 扩大应用范围。已发现两种组分有“协同效益”, 其效果常常大于二者性能的和, 为  $1+1=3$ ; 另一方面是当今聚合物品种繁多, 研制高性能的新化合物已很难超越已有产品, 所花代价常得不偿失, 而通过两种普通聚合物共混加工可获得意想不到的性能提高, 这是提高“成本有效性”的最好途径。

**聚合物合金和共混物** 聚合物合金和共混物都是聚合物的混合物。它们在工程塑料和结构塑料中日益重要<sup>[11]</sup>。“聚合物合金”是指由两种以上聚合物为组分所形成的聚合物材料<sup>[28]</sup>。均聚物和无规聚合物的各自混合共聚体或相互混合共聚体, 嵌段和接枝聚合物的同族混合物或与它族的混合物, 都属于聚合物合金。共混物偏重于聚合物的物理和/或机械混合。一般共混物是相分离的, 当树脂的分子量和温度增加时更加明显。实际上聚合物合金和共混物都是混合物<sup>[30]</sup>, 它们之间没有明显分界线。共混物的定义是两种以上聚合物以任何方式的混合物, 彼此间的相界面以化学键结合着(氢键是重要的), 各相是间断或连续的, 有时表现为均相的, 实际上仍是混合物。Monsanto 公司认为在聚合物合金到共混物之间存在三种状态的混溶性: 1) 完全能够混溶的体系(合金), 这种共混物的性能常有惊人的提高; 2) 完全不混溶的(混合物), 两相间发生分离, 可用匹配剂改善其相溶性; 3) 部分混溶性(共混物), 可通过两种组分的并料配比浓度而达到自匹配以改善其相分离状态。在共混合物中, 要求两种聚合物能很好分散混溶, 最好形成“无相分离”的体系(合金)。但现在只有很少数的聚合物才能很好地混溶, 只有聚苯乙烯与聚苯醚的共混物是最成功的混溶体系, 它们能以任何浓度进行混合相溶。各以 50% 的浓度混溶的共混物“合金”可以完全改善聚苯乙烯的脆性和耐冲击性。这两种聚合物组分产生了“协同性效应”, 形成了一种高韧性和耐冲击的材料。通常硬棒状芳杂环聚合物(例如 PBI、PBO 或 PBT)与柔软卷

曲键聚合物(如尼龙)的共混物,性能可大大得到改善,硬棒状分子对尼龙起着增强分子纤维的作用<sup>[18]</sup>。

聚合物合金和共混物,今后将有更大发展。其结构与性能研究是当前发展这种技术最重要的科学基础。这要求研究聚合物——聚合物的混溶性的热力学过程、热力学与力学的匹配性、相图与形态学、相间粘附作用等<sup>[31]</sup>。研究回答的问题<sup>[32]</sup>是:1)两种以上的聚合物共混物是否为相容性的? 2)共混物是什么样的结构形态? 3)共混物的加工性能如何? 4)如果共混物中添加有增强剂,则增强剂在每个聚合物相中的分布如何? 对性能的影响? 即设计者如何使产品各物理和机械性能及材料的价格比达到最佳。例如现在可能使两种硬而脆的聚合物(聚碳酸酯、聚苯二酸丁酯等)与柔软的橡胶增韧剂共混而改善它们的耐冲击强度。聚碳酸酯和非晶性尼龙的耐冲击性都远远低于PET,现在美国通用电气公司推出的PC与尼龙共混物的耐冲击强度却比PET大100倍<sup>[74]</sup>。60年代只报道了12种共混物;70年代以更加巧妙的混合技术制得了高冲击强度和高性能的共混尼龙工程塑料;今天已有500多种可混溶的聚合物与聚合物的共混物。

相互穿插网络(IPNs) 近几年来出售一种加工用塑料相互穿插网络材料,可用来进行熔融加工(注射成型或挤压成型)。它们的物理性能和加工优点引起人们关注。热塑IPNs现在主要有两个厂家,一是Petrarch System公司,另一个为美国液氮加工公司(按Petrarch的技术转让合同生产者),使用“Rimplast”技术。

什么是IPNs?

据文献<sup>[33]</sup>报道,IPNs是一类独特的交联聚合物的混合物,在各聚合物之间基本上不存在共价键或接枝结构。各自身交链的均聚物相互穿插形成复杂网络,得到的混合物只发生有限的相分离。IPNs是在一种反应性加工过程中形成,各聚合物的混合作用与各自的交链发生是同时完成的,因而在各聚合物形成交链过程中相互穿插发生永久性相互联结和纠缠(正象一团多根的乱麻丝搅混在一起)。因通过相互渗透穿插形成的分子网络(IPN)足以达到相互联结,对原来单一聚合物性能改进。图2上部分为真正的IPN,可看出各聚合物是物理分离的,但又机械地紧密保持在一起,不同的聚合物各自身发生交链,而非二者彼此交链;各聚合物链又相互穿插交错而不可逆地纠缠在一起。这可以以热固性树脂的共混物加工成网为例(例如聚酯—聚胺酯IPN和聚胺酯—环氧系统)。图的中间部分是半IPN或假的IPN系统,可看出在两种聚合物的混合物中,一种是热固性的能形成交链,另一种为长链热塑性聚合物,两种链不能相互交错纠缠,但也形成了IPN网。例如交



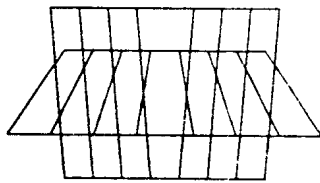
联有机硅网与热塑性塑料相互穿插和二异氰酸酯—热塑性塑料形成的 IPN。图 2 下部分是一种表现性 IPN,是由三种组分的热塑性塑料组成,都不产生交链。其中两种热塑性塑料被另一种嵌段共聚物匹配剂(其主链上的许多嵌段部分能与其它两种聚合物组分相匹配粘接)结合。

现在 Rimplast 是一大类热塑 IPN,包括尼龙 6、66、610、612、PBT、聚缩醛、ABS、PP(聚丙烯)和 Ultem。这些聚合物含有碳纤维、玻璃纤维、阻燃剂、PEEK 润滑剂等,主要用注入模制和挤压。典型的 IPN 类材料的价格为每磅 2.50~4.50 美元。大多数产品含有 5~10%的硅橡胶以增加熔体流动性、润滑性和脱模性。尼龙 66 与聚缩醛的 IPN 成型品,比它们的单一产品更耐热,更耐磨,产品表面更光滑明亮。另一种 Petrarch 热塑弹性体可用于医学。这种材料的抗剪切和抗张强度比原来的有机硅橡胶高 3~5 倍并改善了弹力,改善了硅橡胶的生物体适合性。

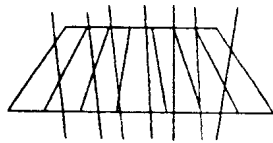
### 复合材料

复合物是聚合物基质与增强剂的结合。通过多组分材料设计和组合最佳化以提高性能和扩大应用。我们把复合材料叫做“裁制材料”。用高强度增强剂(如 Aramid、Kevlar、碳或石墨等纤维)增强高性能聚合物基质制

真正的相互穿插聚合物网



半穿插或假穿插聚合物网



表现相互穿插聚合物网

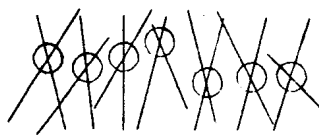


图2 相互穿插聚合物网(IPNs)概念

成的复合材料,才是真正的先进复合材料。它们的力学性能相当于高强度钢:抗张强度为 700MPa (100,000 psi),重量仅为钢的 1/5,硬度为钢的 7 倍。各种复合材料的高水平设计和精细制造极端重要。例如 Aramid 与碳纤维分别增强的同样聚合物基质,不仅

强度和硬度有差别,而且还有其它性能差别:Aramid 增强塑料在破坏失效时可吸收 2~3 倍的能量(大于碳纤维增强塑料值),很象金属,破坏部分仍保持大面积的机械完整性,而碳纤维增强塑料在破坏时变脆,碎裂而失去机械整体性<sup>[1]</sup>。今天以聚合物为基质的复合材料主要用于宇宙飞行器、飞机、导弹、体育用品(网球拍、高尔夫球棒等)。今后 10~15 年

内将主要用于大型运输机(将占其总量的65%以上)、汽车车身和部件、船舰、桥梁和建筑物、宇宙飞行器和空间站<sup>[1]</sup>。1983年先进陶瓷材料的世界市场销售额为2.5亿美元,预计到本世纪末达到10~50亿美元;而聚合物基质复合材料1985年销售额为14亿美元,到2000年将达到100亿美元<sup>[1]</sup>。

波音公司于50年代后期到60年代生产的波音707、727、737运输机和B-52战略轰炸机,基本上未使用复合材料;70年代的改进机型747开始采用玻璃纤维增强塑料;80年代后期的757和767机采用了Kevlar纤维和石墨纤维增强塑料。大小如小汽车的小型727机,12天绕地球一周,携带的燃料为自身重量的5倍<sup>[34]</sup>。然而1987年的Voyager小飞机<sup>[74]</sup>,用石墨纤维增强环氧树脂制成,只有2600磅重,两个驾驶员绕地球飞行一周,中途未续加燃料,燃料仅为机身重量的73%。波音757喷气机采用新型聚合物复合材料代替了部分金属和玻璃纤维复合材料,使飞机体重减轻了3%,每年可节省燃料22,500卡仑<sup>[34]</sup>。波音767机,采用了更新更多的复合材料用于机翼和发动机。767机的机翼和美国的导弹翼都采用了80年代的新型PEEK塑料和Kevlar与石墨增强剂复合材料。767机的外表面有30%使用了复合材料,机身有16处使用了复合材料,全机身12处使用了聚合物粘合剂。由于使用聚合物复合材料使飞机重量减少了3%。但是波音767机现在所使用的聚合物复合材料,主要还用作非结构材料或次级结构材料(非主要结构材料)。而飞机主要结构为机身,水平稳定器、垂直稳定器、机翼、机尾等。今后波音767将在其主结构上采用聚合物复合材料<sup>[34-36]</sup>。

最近文献<sup>[74]</sup>报道,现在世界上三大飞机公司(波音公司、道格拉斯公司和欧洲Airbus公司)都在大力发展用聚合物复合材料代替金属以减少飞机重量和成本。在其下一代新式飞机的主结构上将较多地采用复合材料,据称这样每年每架飞机可节省燃料25亿加仑。按照1980年波音公司与NASA一起制定的联合计划,将研制5架波音7J7型可乘150人的新式客机,于1992年投入使用,采用碳纤维增强聚合物复合材料制作水平和垂直稳定器,并在考虑用复合材料制作机翼<sup>[74]</sup>。道格拉斯公司的军用小型运输机C-17采用复合材料制作小的机翼,正在生产的几种大型运输机MD-80和MD-87用聚合材料制作了次级结构部件减轻重量1000磅,每架飞机共使用了2500磅复合材料,仅在主结构机尾上使用了复合物结构材料部件。他们与NASA共同为芬兰民航研制的DC-10机,用碳纤维增强环氧树脂制造了垂直稳定器,但到现在还未用复合材料制造机翼和机身。但他们计划在下一代新式MD-94机的主结构上采用聚合物复合材料,使飞机总重减少35%和降低