

机械工程非金属材料

浙江大学 西安交通大学 江苏工学院 华东纺织工学院 合编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书介绍机械工程常用的非金属材料。重点是常用工程塑料的性能和选用。全书分七章,内容包括高分子材料的基础知识;工程塑料;塑料零件的成型加工、结构与选材;胶粘剂;合成橡胶;工业陶瓷和复合材料。

在编写时不过多地涉及到专业理论,力求深入浅出、通俗易懂。介绍高分子基础知识主要是为了掌握塑料的化学结构和性能之间的关系。

本书可供大专院校机械、纺机、农机等专业作为教材,也可供工程技术人员阅读。

机械工程非金属材料

浙江大学 西安交通大学
江苏工学院 华东纺织工学院 合编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 8 字数 183,000

1984 年 11 月第 1 版 1984 年 11 月第 1 次印刷

印数: 1—10,300

统一书号: 15119·2327 定价: 1.40 元

前 言

随着科学技术的不断发展,对工程材料的要求愈来愈高,传统的金属材料在许多方面已不能满足要求,因而促进了新材料的不断出现和推广应用。在机械工程中,非金属材料的应用日益增多,尤其是高分子材料和复合材料发展更为迅速;具有许多特殊性能的陶瓷材料也已显露锋芒。许多原来用金属制造的零件逐渐被非金属材料所代替。因此,工程技术人员需要掌握非金属材料的基本知识,并能够合理选用非金属材料。

为了适应这一形势的需要,许多大专院校相继开设或正在准备开设这类课程,为使学生掌握非金属材料知识打下基础。然而,目前适应各种不同类型要求的教材和参考书还不多,为此编写本书以供选用。

本书是一本介绍机械工程常用非金属材料基本知识、理论与实践密切结合的基础读物。编写时力求做到既通俗易懂,深入浅出,不过多的涉及有关专业理论,便于教学和自学;又讲清某些道理,使读者知其然又略知其所以然。

本书既有精炼的基本理论,又有具体数据与实例,是一本篇幅适中、内容比较全面的非金属材料的简明书籍。既可作为非材料专业的大专院校教材,又可供工程技术人员学习参考。

参加本书编写的是:浙江大学黄振源(绪论、第三章);西安交通大学胡美玲(第一章);江苏工学院洪金玉(第二章、第四章)和华东纺织工学院李灵炘(第五章、第六章、第七章)。由黄振源担任主编。

本书编写过程中得到清华大学梁光启老师及浙江大学材料系、上海硅酸盐研究所、上海胜德塑料厂等单位大力支持,并对书稿提出许多宝贵意见,谨表谢意。

本书初稿曾于一九八三年,在28所院校有关教师参加的交流讲习班中试用过。在讲习期间,得到了与会教师的热情支持与鼓励。会后,根据有关意见与建议,作了适当修改。由于业务水平的限制,书中一定还有缺点错误,敬请读者批评指正。

编 者 1983年8月

目 录

绪论	1
第一章 高分子材料的基础知识	3
第一节 高分子材料的合成	3
一、单体、聚合度、平均分子量	3
二、聚合反应类型	4
第二节 大分子链的结构和性质	6
一、大分子链的结构	6
二、大分子链的组成与形态	6
三、大分子间的作用力	7
四、高聚物的分类	9
第三节 聚集态结构与性质	10
第四节 高分子材料的柔顺性	11
一、高分子链节的柔顺性	11
二、影响柔顺性的因素	12
第五节 高分子材料的三态	13
一、线型无定形高聚物的温度-形变曲线	13
二、线型结晶高聚物的物理状态	14
三、体型高聚物的力学状态	15
第六节 聚合物的化学反应	15
一、大分子的交联反应	15
二、大分子的裂解反应	16
三、聚合物的老化与防老化	16
第七节 聚合物的改性	17
一、物理改性	17
二、化学改性	17
第二章 工程塑料	19
第一节 塑料的组成与分类	19
一、塑料的组成	19
二、塑料的分类	20
第二节 塑料的性能	21
一、机械性能	21
二、热性能	22
三、化学性能	24
第三节 常用工程塑料	24
一、聚烯烃塑料	24
二、ABS 塑料	28
三、聚酰胺(PA)	29

四、聚甲醛(POM)	32
五、聚碳酸酯(PC)	33
六、聚砜(PSF)	34
七、聚四氟乙烯(F-4)	36
八、氯化聚醚	37
九、有机玻璃(PMMA)	38
十、酚醛塑料	39
第三章 塑料零件的成型加工、结构与选材	40
第一节 塑料零件的成型与加工	40
一、工程塑料的工艺性能	40
二、几种主要成型方法	42
三、塑料制品的加工	47
第二节 塑料零件的结构设计	51
一、零件外形设计	51
二、零件内腔设计	52
三、壁厚与筋的设计	53
四、孔的设计	54
五、嵌件设计	56
第三节 塑料零件的选材	58
一、选材的原则与方法	58
二、几种主要类型塑料零件的选材	60
第四章 合成橡胶	62
第一节 概述	62
一、橡胶的特点及应用	62
二、橡胶的组成	62
第二节 常用橡胶材料	63
一、天然橡胶	63
二、通用合成橡胶	63
三、特种合成橡胶	66
第三节 橡胶制品的成型工艺	68
第四节 橡胶的老化及防止	69
一、影响橡胶老化的因素	70
二、橡胶老化的防止	71
第五章 胶粘剂	72
第一节 胶粘剂的组成与分类	73
一、胶粘剂的组成	73
二、胶粘剂的分类	74
第二节 胶接机理	74
一、粘合力与胶接强度	74
二、吸附理论	75
三、化学键理论	75
四、其他理论	76
第三节 常用胶粘剂	76
一、环氧胶粘剂	76

二、改性酚醛胶粘剂	80
三、聚氨酯胶粘剂	81
四、 α -氰基丙烯酸酯胶	82
五、厌氧胶	82
六、无机胶粘剂	82
第四节 胶接工艺	85
一、胶粘剂的选用	85
二、胶接接头的设计	86
三、表面处理	87
四、胶层厚度	88
五、固化温度、压力与时间	88
第六章 工业陶瓷	90
第一节 陶瓷的分类和生产工艺	90
第二节 陶瓷的结构与性能	92
一、陶瓷的晶体结构	92
二、陶瓷的显微结构	93
三、陶瓷的性能	95
第三节 陶瓷制品的成型	96
一、可塑法	96
二、注浆法	97
三、压制法	97
第四节 常用工业陶瓷	100
一、普通瓷	100
二、氧化铝陶瓷	101
三、氮化硅陶瓷	102
四、碳化硅陶瓷	105
五、氮化硼陶瓷	105
第七章 复合材料	107
第一节 纤维增强复合材料概述	107
一、纤维增强复合材料的特点	107
二、结构设计与强度复合简介	103
三、纤维与基体材料	110
第二节 纤维增强复合材料	111
一、玻璃纤维-树脂复合材料	111
二、碳纤维-树脂复合材料	112
三、其它纤维增强复合材料	113
第三节 层合复合材料	114
一、双层金属复合材料	114
二、塑料-金属多层复合材料	114
三、夹层结构复合材料	115
第四节 颗粒复合材料	115
第五节 复合材料的成型加工方法	116
一、树脂-纤维复合材料的成型与加工	116
二、金属-纤维复合材料的成型与加工	117

绪 论

机械工程材料是影响机械设备使用性能的重要因素之一,因此一直被人们所重视。近代科学技术的发展,在很大程度上与新材料的研制和应用有关。例如,火箭导弹、原子能和航天工业的发展,如果没有耐高温材料和高强度材料,是难以实现的。在一般机械工程中,由于新材料的应用,也促使许多产品更新换代。

长期以来,机械工程材料一直是以金属材料为主,特别是以黑色金属为主。虽然金属材料具有许多优良的性能,如强度高、热稳定性好、导电导热性好等;但也存在许多缺点,有些要求如比重小、耐腐蚀、电绝缘等,金属材料是不能满足的。本世纪以来,由于许多合成材料和近代工业陶瓷的出现,使机械工程材料领域大为扩大,再也不是金属材料一家独揽了。目前在机械工程中使用的非金属材料主要有工程塑料、合成橡胶、合成胶粘剂、工业陶瓷和复合材料,其中以工程塑料的应用最广。

合成高分子材料是近半个世纪以来才迅速发展起来的。虽然在十九世纪末就已成功地人工合成酚醛树脂,但塑料在机械工程中的应用是本世纪三十年代聚酰胺问世以后的事情。具有较高强度的聚酰胺的出现并在机械工程中应用成功,引起人们极大的关注。随后,新的塑料品种不断涌现。继三十年代合成聚氯乙烯、有机玻璃、聚苯乙烯、低密度聚乙烯和聚酰胺取得成功之后,四十年代出现了ABS塑料和聚四氟乙烯塑料;五十年代出现了高密度聚乙烯、聚丙烯和聚碳酸酯;六十年代出现了聚甲醛、聚氯醚和聚砒。这些塑料品种成为目前最常用的工程塑料。

胶粘剂是一种粘结材料,近年来在机械工业中得到广泛的应用,因此胶粘剂也逐渐为工程技术人员所关注。

人们使用陶瓷材料已有悠久的历史,但在工业上应用也只有几十年。非金属材料在机械工程中的应用尚属初始阶段,然而却已显示出它的无穷潜力。有人曾预言,在不久的将来,非金属材料特别是合成高分子材料在工程中的应用将超过金属。

非金属材料在机械工程中的应用之所以发展迅速,是由于具有许多独特的性能。一般地说,工程塑料具有以下特性:

1. 质轻比强度高

塑料的比重一般为1.0~2.0,只有钢的 $1/8 \sim 1/4$,铜的 $1/9 \sim 1/5$,铝的 $1/3 \sim 2/3$ 。因此,按材料单位重量计算的强度(强度/比重)比较高。这对于具有单位功率自重指标要求的运输机械,有着十分重要的意义。

2. 化学稳定性好

塑料对一般酸、碱等介质均有良好的抗腐蚀能力。这种性能使塑料特别适用于制造化工机械零件和在腐蚀介质中工作的其它零件。

3. 良好的电绝缘性

塑料的电绝缘性能与陶瓷相近,是机械零件理想的绝缘材料。

4. 优良的耐磨性、减摩性和自润滑性

工程塑料可以在有液摩擦和干摩擦的条件下工作。这种性能对难以采用人工润滑条件下工作的摩擦副是十分可贵的。

5. 良好的异物理埋没性和就范性

对于工作条件恶劣,常有磨粒或杂质进入摩擦表面的摩擦副,这种性能是很重要的。它可以避免摩擦副咬死或擦伤。

6. 良好的吸振性和消声性

这种性能可以降低机械振动,减少噪音,使机械提高工作速度。

7. 良好的成型工艺性

大部分工程塑料都可以用注塑或挤出的方法成型。与用铸锻方法制造毛坯、再经切削加工的同类型金属零件相比,其生产率高、成本低。这是工程塑料应用迅速发展的重要原因之一。

工程塑料虽然具有上述优点,但也有许多缺点。例如强度和硬度不及金属材料高,耐热性和导热性差,蠕变和胀缩变形大以及易老化等。这些缺点使它的使用范围受到限制。

其它合成高分子材料和工业陶瓷材料也都具有各种特殊的性能,如合成橡胶具有极好的弹性,工业陶瓷具有优良的耐蚀性、耐高温性、耐磨性和电绝缘性。这些性能都是金属材料所不能比拟的。

目前,工程塑料已在机械工程材料中占据重要地位,它的“足迹”遍及国民经济的各个领域。从国防工业到民用工业,从尖端技术到一般工农业生产部门,都可见到工程塑料制造的零部件,有的甚至非用它不可。在机床与工程机械中,工程塑料用以制造手轮、手柄、齿轮、齿条和导轨。在交通运输方面,应用更为普遍。一辆汽车就有300~400个塑料零件。一架飞机多达2500个塑料零件。在化工机械方面,大量用于制造管道、容器、阀门和泵等零件。在仪器仪表工业中,工程塑料用于制造齿轮、凸轮、面板、罩壳等零件。在纺织机械上,用塑料代替木材,提高零件寿命。在农用器械上,工程塑料逐步取代了有色合金制造管接头、小管及其它容易腐蚀的零件。

以使用条件区分,各工业部门使用的塑料零件有以下几类:结构零件,用于传递动力或在机械力作用下工作;摩擦零件,主要用于各种轴承、导轨面及各种型式的摩擦副;耐蚀零件,用于制造化工容器、管道、槽及各种衬里。

以工程塑料为主体的非金属材料在工程上的应用正在迅速扩大,主要发展方向有以下几方面:①继续研制具有某种优良性能的新品种,如高强度、耐高温、耐磨、耐蚀的新材料。②对现有品种进行改性。这种方法能充分发挥各种材料的优势,是工程塑料发展的重要方向。③研制复合材料。这是一种综合性工艺,目前主要类型有纤维增强复合材料和以塑料为主体包含金属或无机化合物的复合材料。④研制功能塑料,如导电导磁塑料、光敏塑料和医用塑料等。这些研究的每一项成就,都将使非金属材料在工程材料中的地位大大提高。

第一章 高分子材料的基础知识

高分子材料是以高分子化合物为主要组分材料。

高分子化合物是分子量很大的化合物。每个分子可含有几千、几万甚至几十万个原子。通常，高分子的分子量在 5000 以上。而低分子化合物的分子一般只包含几个到几十个原子，分子量很少超过一千。分子量介于 1000 至 5000 之间的物质属于低分子还是高分子，这要由它们的物理机械性能来决定。一般说来，高分子化合物具有较好的强度和弹性，而低分子化合物则没有。

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，松香、淀粉、纤维素、蛋白质和天然橡胶等，属于天然有机高分子化合物。由人工合成的方法制得的有机高分子化合物称为合成有机高分子化合物。例如，塑料、合成橡胶、合成纤维等，都属于合成有机高分子化合物。无机高分子化合物则在它们的分子组成中没有碳元素，例如硅酸盐材料、玻璃、水泥、陶瓷等。

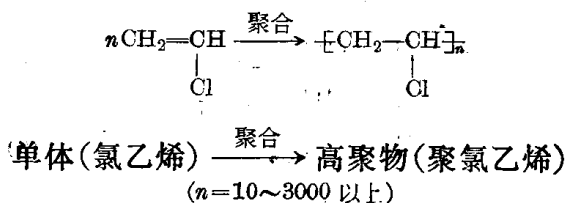
本章主要叙述合成有机高分子化合物的基础知识。

第一节 高分子材料的合成

一、单体、聚合度、平均分子量

高分子化合物的分子量虽然很大，但它的化学组成一般并不复杂。它们都是由一种或几种简单的低分子化合物重复连接而成。高分子化合物又称为高聚物，意思是分子量很大的聚合物。由低分子化合物到高分子化合物的转变，称为聚合。聚合以前的低分子化合物称为单体。

聚氯乙烯树脂的聚合可表示如下



由此可见，高分子化合物系由特定的结构单位多次重复组成的。其中特定的结构单位，称为链节；特定结构单位的重复个数，称为聚合度。上例中聚氯乙烯的链节为 $\text{---CH}_2-\text{CH---}$ ，聚合度为 n 。

高分子化合物中每个链节好象一条长链条里的每一个环节，聚合度即链上环节的数目。同一种高分子化合物各个分子所含链节数是不等的，因此各个分子的分子量也就不同。

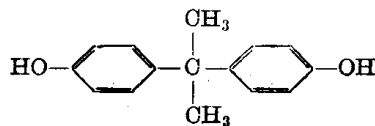
高分子化合物的分子量 = 链节分子量 $\times$ 聚合度

可作单体的化合物很多，常见的烯烃单体列于表 1-1。

表 1-1 常见的烯烃单体

单 体	结 构	典型聚合物
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	聚乙烯
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	聚丙烯
苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	聚苯乙烯
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	聚氯乙烯
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	丁腈橡胶
四氟乙烯	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$	聚四氟乙烯
丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	丁二烯橡胶
异戊二烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	合成天然橡胶
二甲基丁二烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \end{array}$	甲基橡胶

由表 1-1 可知这些单体都具有双键。此外,一些复杂的环状化合物和一些含有特殊官能团的化合物也可以作单体。例如,聚甲醛的单体是三聚甲醛 $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{CH}_2$, 合成聚碳酸酯的单体是双酚 A



巨大的分子量是高聚物的根本特点之一,而多分散性则是高聚物的另一特点。高聚物是各种长度的分子的混合物,即许多不同分子量的同系高分子的混合物。

由于每个分子的 n 不同,因此其分子量常在一定范围内变动,例如:

高聚物	结构式	分子量
聚氯乙烯	$[\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n$	20,000~160,000
聚苯乙烯	$[\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5]_n$	10,000~300,000
聚丙烯腈	$\begin{array}{c} [\text{CH}_2-\text{CH}]_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$	60,000~500,000

因此,高分子化合物的分子量,指的是平均分子量。平均分子量的大小及分布情况,对于高分子化合物的性质有很大影响,是高分子化合物的一项重要技术指标。例如,当聚乙烯分子量增加时,它的拉伸强度及伸长率增加,但流动性下降。而对同一分子量的聚乙烯,当分子量的分布范围增加时,它的抗蠕变能力增加,耐低温脆性及耐应力开裂性提高,但它的冲击韧性下降。因此,在工业生产上需控制分子量的大小及其分布情况以得到预期性能的高聚物。平均分子量的大小及分布情况决定于制备高聚物的反应条件和反应机理等因素。

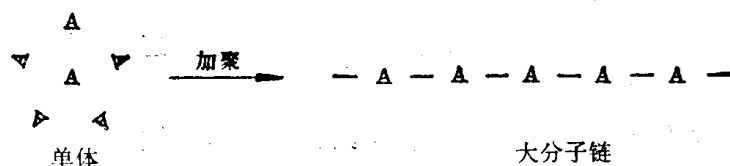
二、聚合反应类型

高聚物是由一种或几种简单化合物聚合而成。由低分子物质合成为高聚物的基本方法有两个: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)。

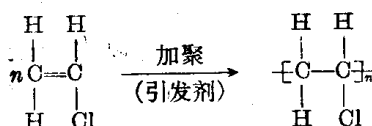
1. 加聚反应

加聚反应的单体一般都是含有双键的有机化合物,例如烯烃和二烯烃等。

高聚物的原子是以共价键相连接的。共价键就是原子的价电子自旋配对所形成的键,它可以有两类:一类是 σ 键,它的电子云分布在键的方向,具有对称性。 σ 键比较牢固、稳定。另一类是 π 键,它的电子云分布没有对称轴。 π 键比较活泼。因此,高聚物经过光照,加热或用化学药品处理等引发作用,就可以把双键打开,使 π 键断裂,第一个分子便和第二个分子连结起来,第二个分子又和第三个分子连结,一直连成一条大分子链。这样的化学作用就象分子和分子一个一个相加起来成为一个大分子,所以称为加聚反应。可示意如下

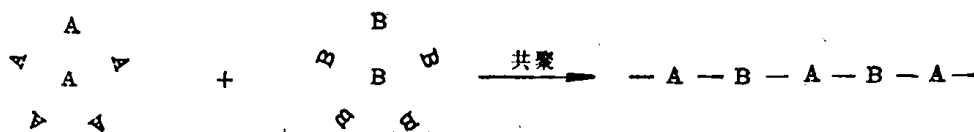


例如,氯乙烯在引发剂的作用下,打开双键,逐个地连接起来便成为聚氯乙烯。



参加加聚反应的单体可以是一种,也可能是两种或多种。前者称为均聚,得到的产物是均聚物;后者称为共聚,生成的是共聚物。

共聚过程示意为



加聚反应有以下特点:

① 反应一旦开始,就进行得很快,直到形成最后产物为止,中间不能停留在某阶段上,也得不到中间产物。

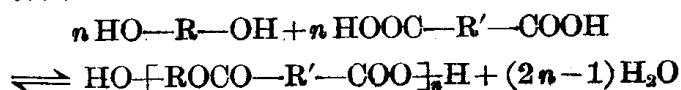
② 链节的化学结构和单体的化学结构相同。

③ 反应中没有小分子副产物生成。

一般说来,凡是带有双键的有机化合物,原则上都可以发生加聚反应。加聚反应是目前高分子合成工业的基础,约有 80% 的高分子材料是由加聚反应得到的,例如合成橡胶、聚烯烃塑料等。

2. 缩聚反应

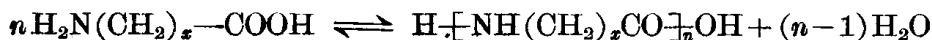
缩聚反应是由相同或不同的低分子物质聚合,在生成高聚物的同时,有 H_2O 、 NH_3 、卤化氢、醇等低分子物质析出的过程。所得到的高聚物,其组成与原料物质的组成不同。例如,二元酸和二元醇的酯化作用,得到聚酯。



根据所用单体的不同, 缩聚反应可分为均缩聚和共缩聚两种。

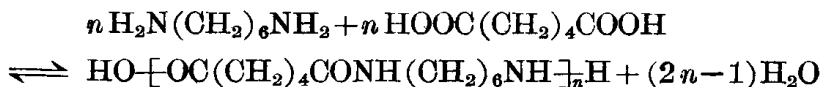
(1) 均缩聚反应

含有两种或两种以上官能团的一种单体, 进行的缩聚反应称为均缩聚反应。例如, 氨基酸均缩聚得到聚酰胺。



(2) 共缩聚反应

含有不同官能团的两种(及两种以上)单体进行的缩聚反应称为共缩聚反应。例如, 己二胺和己二酸经共缩聚反应生成尼龙 66。



(3) 缩聚反应的特点如下:

① 缩聚反应是由若干个聚合反应构成的。因此它是逐步进行的, 也就是缩聚反应可以停留在某阶段上, 可以得到中间产物。

② 缩聚产物链节的化学结构和单体的化学结构不完全相同。

③ 在缩聚过程中总有小分子副产物析出。

缩聚反应也有很大的实用价值, 虽然在目前合成高分子工业中占的比例不如加聚反应那样大。但是从原则上讲, 所有已知的聚合物都可以由缩聚反应来制备。所以它的前途是相当宽广的。酚醛树脂、环氧树脂、聚酰胺、有机硅树脂以及一些其它工程塑料等都是用缩聚反应合成的。

综上所述, 通过缩聚反应和加聚反应, 可以得到各种品种的高聚物。它们具有各种特殊优良的性能。但随着生产的发展, 对材料提出更高的要求, 因此还需要利用物理或化学的方法, 来提高现有高聚物的综合性能。这个措施称为高分子化合物的改性。这是当前高分子材料研究的一个重要方向。

第二节 大分子链的结构和性质

一、大分子链的结构

大分子链有以下特点:

大分子是原子以共价键相结合而成的长链分子, 它具有各种不同的形状, 不一定是伸展着的直链。

由于大分子的各个结构单位是不断变化的, 因此, 大分子可以呈现出不同的几何形状。

由大分子链组成的高聚物, 它的性质取决于分子量的大小、链的形状和可蜷曲的程度、化学结构以及结合力大小等因素。

二、大分子链的组成与形态

按照大分子链的几何形状, 可以分成线型和体型两种结构。前面已提到的聚氯乙烯就属于线型。这种结构是由许多链节联成一个长链, 如图 1-1(a) 所示。其分子直径与长度之比可达 1:1000 以上。这样长而细的结构, 如果没有外力拉直, 是不可能成为直线状的。因此, 通常它们蜷曲成不规则的线团状。有一些高分子化合物的大分子链带有一些小的支链, 如图 1-1(b) 所示。这两种都是属于线型结构。

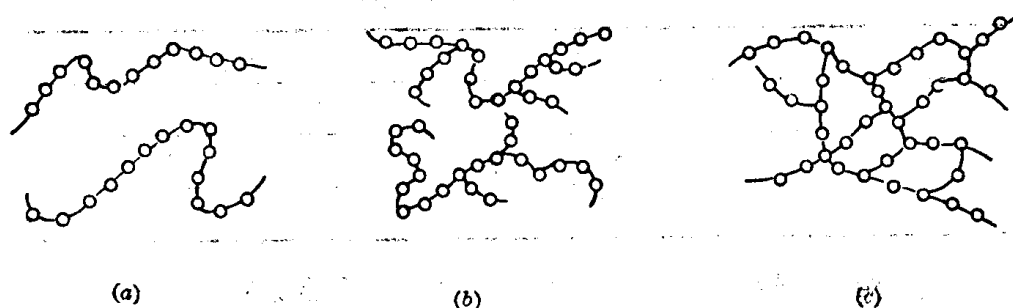


图 1-1 高分子化合物的结构示意图

(a)一线型; (b)一带有支链; (c)一体型

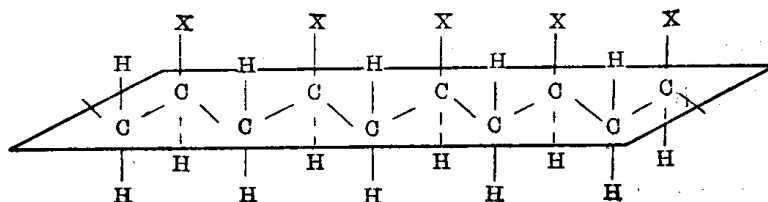
具有线型结构的高分子化合物, 它的物理特性是具有弹性和塑性, 在适当的溶剂中可溶胀或溶解, 升高温度时则软化、流动。

如果分子链和分子链之间有许多链节相互交联起来, 成为立体结构, 如图 1-1(c) 所示, 则称为体型结构。体型高分子的形成是按三维空间进行的, 象一张不规则的网, 因此也称为网状结构。

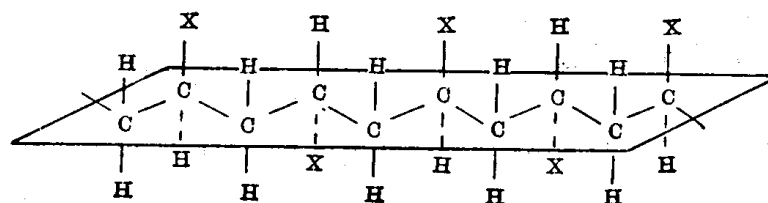
具有体型结构的高分子化合物, 主要特点是脆性大, 无弹性和塑性, 不溶于任何溶剂(有的会有一些溶胀), 分解温度低于熔化温度。

一个大分子通常含不同的取代基。根据取代基所处位置的不同, 大分子又有不同的立体构型。如乙烯类高分子链常有以下三种构型:

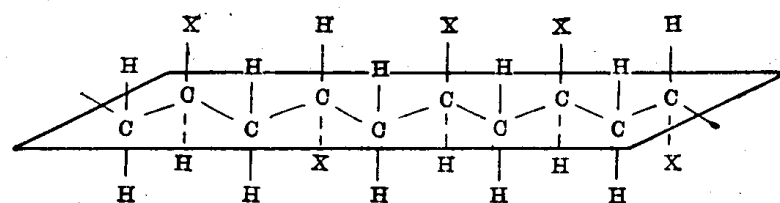
① 全同立构取代基 X 全部处于主链的一侧。



② 间同立构取代基 X 相间地分布在主链的二侧。



③ 无规立构取代基 X 在主链二侧作不规则的分布。



三、大分子间的作用力

高聚物的大分子中各原子是由共价键结合起来的, 称之为主价键。分子中两原子核间的位置决定了主价键的键长。分子形成能和离解能就是主价键的键能。键长和键能对高聚

表 1-2 几种共价键的键能

共 价 键	键能 (kJ/mol)	共 价 键	键能 (kJ/mol)
C—C	345.6	Si—Si	221.8
C—O	357.8	Si—H	318.0
C—H	413.0	Si—O	451.9

物的性能,特别是熔点、强度有着重要影响。表 1-2 为几种常见的共价键的键能。

一切物质的分子间都存在着相互作用力,虽然分子间力比分子内原子间化学键力要小得多,一般只有化学键力的十分之一到百分之一。但是分子间的作用力对物质的性能(熔点、沸点、气化热、熔融热、溶解度、粘度等)有着很大影响。例如,低分子化合物中的水和氨,它们的分子量差不多,但是两者的沸点却相差很大。水为 100°C ,氨为 -33°C 。这是因为水的分子间力较氨的分子间力要大得多。又例如,乙烯呈气态,而聚乙烯呈固态并有相当强度。这也是因为分子间力作用的结果。因此,对分子量很大的高聚物来说,大分子间的作用力是极为重要的。

尽管分子中正、负电荷的总值相等,呈中性,但由于正负电荷分布中心不一定重合,就有极性,非极性之分。

① 非极性分子 正、负电荷的分布中心重合,例如 CCl_4 、 H_2 、 CO_2 等。

② 极性分子 正、负电荷的分布中心不重合,例如 HCl 、 H_2O 等。

分子间的极性可用偶极矩来表示:

$$\mu = qr$$

式中 μ ——偶极矩(D —— 1×10^{-18} 静电单位厘米);

q ——电荷量(10^{-10} 静电单位);

r ——正、负电荷的分布中心之间的距离($\text{\AA}$ —— 10^{-8}cm)。方向规定从正到负。

分子之间的作用力主要有范德华力和氢键:

范德华力是永远存在于分子间或分子内非键结合的力,它是一种相互吸引的作用力,包括静电力、诱导力和色散力。

① 静电力 静电力是极性分子间的相互作用力,是由极性分子永久偶极之间的静电作用所引起的。

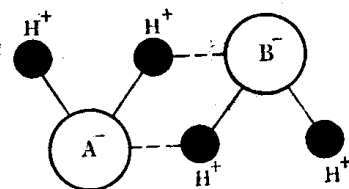
② 诱导力 当极性分子与非极性分子相互作用时,非极性分子中产生了诱导偶极,这种诱导偶极与极性分子固有偶极间的作用称为诱导力。诱导力的作用通常比较小。

③ 色散力 色散力存在于一切分子之中,对非极性分子更为重要。在一般的非极性高聚物中,可占分子间相互作用力总值的 $80 \sim 100\%$ 。色散力的产生是因为分子中某些电子的运动与原子核间发生了瞬时的相对位移,使分子具有瞬时偶极矩,因而导致分子间引力的产生。

氢键是氢原子在分子中与一个原子 A 键合时,还能形成与另一个原子 B 的附加键。氢键的产生主要是由于氢与 A 原子形成共价键时,共有电子对向 A 原子强烈偏离。这样氢原子几乎变成一个半径很小的带正电荷的核,因此这个氢原子还可以和 B 原子相吸引形成这个附加键,如图 1-2 所示。如若 A、B 均是负电性很强的原子(如 F、O、N 等原子)则能形成极性很强的氢键。

上述这些分子间的作用力都是一些物理吸引力,称为次价力。它与发生化学作用而结合的力(主价键力)相比较要小得多。

次价力虽小,但在高分子中却起相当大的作用。因为聚合物的分子非常大,若大分子链上每个结构单元产生的次价力等于一个单体分子的次价力,则10~100个结构单元连成的大分子,其全部次价力就等于其主链键力的主价力了。通常聚合物的聚合度高达几千到几万,因此次价力常超过主价力。在聚合物拉伸时,常常是先发生分子链断裂,而不是先发生分子链之间的滑脱。例如,近年发展的一种超高分子量聚乙烯,其分子量超过100万以上(普通聚乙烯分子量在50万以下),拉伸强度40 MPa(一般普通的聚乙烯约为20 MPa)。目前纺织机上飞速撞击的纺梭就采用超高分子量聚乙烯来制造。



——— 氢键
图 1-2 氢键示意图

大分子间的作用力影响聚合物的许多物理和化学性能,例如:①极性较小的碳氢化合物,由于分子间力小(聚乙烯、聚异戊二烯等)有良好柔性。②如果在分子链上没有大的侧基,运动就比较自由,显示出较好的弹性。③带有极性基团则分子间力大,如果又有大的侧基,影响了链的运动,因此就具有一定的硬度和强度。④如果带有强极性基团则分子间力更大(如氢键),再加上分子结构比较规整,就使这样的聚合物具有很高的强度和其它力学性能。目前应用很广的尼龙就是这一类的高聚物。

四、高聚物的分类

高分子化合物种类繁多,每年又有许多新的品种出现,极需要有一个系统的分类方法,以便于深入研究和应用。但至今还没有一种方法,既能使高聚物分门别类,又能反映它的内在联系。目前常用的是以下三种分类方法:

1. 按工艺性质分类

可分为塑料、橡胶及纤维三类。塑料中又分为热塑性和热固性塑料两种。橡胶又分为天然橡胶和合成橡胶。纤维也可分为天然纤维(棉花、羊毛、蚕丝、麻等)和化学纤维(粘胶纤维、尼龙和涤纶等)。

2. 按聚合反应的类别分类

可将高聚物分为加聚物和缩聚物。

加聚物是由单体经过加成聚合而成,其链节结构的化学式与单体的分子式相同,例如聚烯烃。

缩聚物是由单体经过缩合聚合而成,缩聚过程中有低分子副产物产生。因此,其结构单位的化学式与单体的分子式不同,例如酚醛树脂。

3. 按高聚物的主链结构分类

可分为碳链、杂链和元素高聚物三类。

(1) 碳链高聚物

这一类高聚物的主链全由碳原子构成, —C—C—C— 它的侧基可以是各种各样的。属于这一类的高聚物有聚烯烃、聚二烯烃(橡胶)等。

(2) 杂链高聚物

这一类高聚物的主链的化学结构除了碳原子以外,还含有氧、氮、硫、磷等原子,如 —C—C—O—C—C— 、 —C—C—N— 、 —C—C—S— 。属于这一类的高聚物有聚酯、聚酰胺

胺、聚砷等。

(3) 元素高聚物

这一类高聚物的主链上,不一定含有碳原子,而是由硅、氧、铝、钛、硼等元素构成,例如聚硅氧烷、氯钛氧烷等。其分子式为



第三节 聚集态结构与性质

高聚物在组成与结构上都与低分子化合物有很大差异,所以它具有许多与低分子化合物不同的特殊性质。这些性质与高聚物的聚集态结构有着密切的关系。

按照大分子排列是否有序,高聚物可分为结晶型与无定形两类。结晶聚合物分子排列规整有序;无定形聚合物分子排列杂乱不规则。

1. 结晶聚合物的结构

高聚物的结晶作用,只发生在线型高聚物或支链型高聚物和含交联链不多的网状高聚物内。

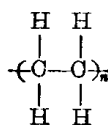


图 1-3 高聚物的晶区与非晶区示意图

结晶聚合物由“晶区”(分子作有规则紧密排列的区域)和“非晶区”(分子处于无序状态的区域)所组成,如图 1-3 所示。晶区所占的重量百分数,称为结晶度。例如低压聚乙烯在室温时的结晶度约为 85~95%。

高聚物的结晶性与它的结构有以下关系:

① 高聚物的化学结构越简单,越容易结晶。例如,聚乙烯和聚氯乙烯相比,聚乙烯的化学结构较为简单:

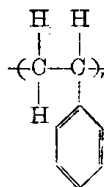


因此,它的结晶性较聚氯乙烯 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{---}[\text{C}-\text{C}]_n\text{---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ (有取代基 Cl)为好。

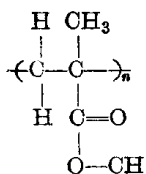
② 如果在主链上带有侧基,侧基体积小、对称性高,就容易形成结晶。例如,聚四氟乙烯

$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ | \quad | \\ \text{---}[\text{C}-\text{C}]_n\text{---} \\ | \quad | \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$ 是一种典型的结晶聚合物,因为 C—F 键的键能高,又是对称分布。

③ 在主链上带有庞大的侧基,或对称性差,就不容易结晶。例如,聚苯乙烯



的侧基是苯环,体积大,又不对称,因此结晶性很差。又例如,聚甲基丙烯酸甲酯



的侧基对称性低, 结晶性也很差。除非在特殊条件下, 例如拉伸这一类高聚物,

才能使它们的大分子出现一定程度有顺序的排列, 即出现一些晶区。

④ 分子链间的作用力的大小, 对结晶性也有很大影响。分子间力大, 使分子链相互之间容易接近, 有利于结晶的形成。例如, 聚酰胺的结构并不对称, 也不简单, 它却是一个典型的结晶聚合物。这是由于它的分子中存在很多的氢键, 使分子间的作用力大大增加, 因此它的结晶性很强。

2. 无定形聚合物的结构

无定形聚合物的结构过去一直认为其大分子排列是杂乱无章的, 相互穿插交缠的。近来研究发现, 无定形聚合物的结构只是大距离范围内无序, 小距离范围内是有序的, 即远程无序, 近程有序。

3. 结晶对聚合物性能的影响

聚合物的机械性能与分子链中的化学键、分子链间引力、分子链的柔顺性和结晶性等因素有关。对同一种聚合物来说, 结晶度的大小有着重大影响。

结晶使大分子呈现规整有序的排列。结晶度愈大, 晶区范围愈大, 分子间的作用力愈强, 因此强度、硬度、刚度愈高(熔点愈高、耐热性和耐化学性愈好), 而与链运动有关的性能如弹性、伸长率、冲击强度等则降低。

第四节 高分子材料的柔顺性

一、高分子链节的柔顺性

高分子化合物具有大分子链, 这是它与低分子化合物的主要区别。它的另一特点, 就是单键的内旋转。

单键的内旋转, 是指每一 σ 键可以绕着它邻近的键, 按一定键角来旋转。这是 σ 键的特性之一。现以 C—C 键为例, 当 C 原子不带有任何原子或基团, 在保持键角不变时, 内旋转完全是自由的, 如图 1-4 所示。键 2 按 α 角绕键 1 旋转, C_3 原子可以在 C_2 为顶点的圆锥形底边的任何位置上出现。同样, C_4 可以在以 C_3 为顶点的圆锥形底边的任何位置上出现。一

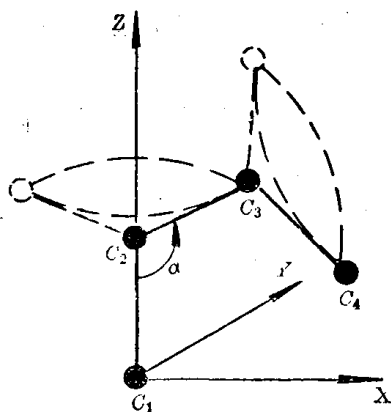


图 1-4 C—C 键内旋转示意图

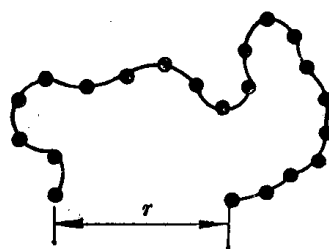


图 1-5 高分子的形状及末端距 r