

## 简答题

- 1、金属晶体与非晶体的区别是什么？
- 2、简述合金与纯金属的区别是什么？，并举出三种常用的合金材料。
- 3、BN 有立方和六方两种晶型，请简要介绍二者的性质和应用领域。
- 4、简述无机非金属材料性能特点
- 5、纳米材料的四大效应是什么？对每一效应举例说明。
- 6、简要回答碳纳米管的三个主要性质？
- 7、简述功能高分子的定义及特点？并以一种功能高分子为例，阐述其特点及应用
- 8、简述光固化树脂的组成、技术特点及应用领域
- 9、橡胶材料具有弹性的条件。
- 10、橡胶配合体系的五大组成。
- 11、简述涂料的组成和各部分的作用。
- 12、简述胶粘剂的组成和各部分的作用
- 13、绿色环保纤维的应满足的三个条件
- 14、简述合成纤维的结构特点。
- 15、请比较热塑性和热固性树脂基体的性能特点。
- 16、请介绍复合材料的性能特点，聚合物基复合材料中基体的作用是什么？
- 17、简述 20 世纪 60 年代以来生物医用材料的三个发展历程（时间和对应生物材料种类）
- 18、什么是可降解生物高分子材料的一般要求？
- 19、简述锂离子电池正极材料的主要类型并举例说明某一类正极材料的特点
- 20、简述准（质）电容器的分类及其储能原理。
- 21、简述原子光谱和分子光谱的特点
- 22、根据原理说明显微分析技术的三种分类及每种显微镜的主要应用。

## 论述题

1、请解释金属材料的强度、硬度、韧性、塑性和弹性的概念。在此基础上分析金属材料与高分子材料或无机非金属材料在上述力学性能方面的异同点。

2、根据半导体的四个效应，介绍半导体的应用。

3、碳的同素异形体有哪几种，分别论述碳原子的杂化态和碳原子形成的空间结构与其性能的关系。

4、随着经济和社会的发展，塑料制品的广泛使用给人们生活带来不少方便，但也带来了严重的社会问题。人们把它形象化地称为“白色污染”。

针对以上问题，从高分子制备原料、工艺及后处理等方面阐述可行性的解决方案。并进一步阐述高分子材料未来发展趋势。

5、橡胶材料面临的困境及可能的解决办法。

6、微信公众号“涂料工业”在1月29日推送了一条新闻，中国挖掘机生产商“三一重机实现大规模水性涂料绿色涂装”，其所使用的是宣伟涂料和科思创本土研发专门开发的易喷涂的水性双组分聚氨酯涂料技术。该报道提到，“科思创针对工程机械产业推出的双组分水性聚氨酯涂料技术，不仅在性能方面可以达到甚至超过传统溶剂型涂料，其施工视窗宽敞，易于喷涂，VOC含量也可满足最新的中国法规标准。”

根据上述资料，请回答：

1) 从涂料分类方法角度，水性涂料和溶剂型涂料是根据什么来分类的？如何区分？

2) “易喷涂双组分水性聚氨酯涂料”中，所使用的成膜树脂是什么？将其用于挖掘机涂装，主要利用了该树脂的那些应用特点？涂料“易喷涂”特征对其在机械产业中的应用是否必要？为什么？

3) 从环保角度，以水性涂料代替溶剂型涂料有什么优点？除了水性涂料以外，在涂料领域，还有哪些环保型涂料？

7、绘制从丙烯腈单体制备高模量碳纤维的制备工艺流程，并给出每个工艺阶段的主要工艺参数。

8、例举两种典型的聚合物基复合材料成型工艺，说明其工艺流程及其工艺特点？

9、从纤维素、淀粉、甲壳素/壳聚糖、海藻酸、透明质酸及其衍生物五种天然高分子医用材料中选三种材料，每种材料论述其来源，结构及特点，生物学性能及用途

10、从定义、储能机理、性能特点及发展方向等方面对锂离子电池及双电层超级电容器进行比较述评。

11、论述红外光谱的原理及中红外光谱和近红外光谱的特点，并各举一个应用例子

## 1 材料基本概念：

材料是由一定配比的若干相互作用的元素组成、具有一定结构层次和确定性能，并能用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的物质。

**需要注意：**不是所有物质都可以称为材料。

物质到材料往往需要工艺转化，但不是全部需要。

材料不一定是单一物质（复合材料）

同一种物质,由于制备或加工方法不同,可成为用途不同的材料。

## 2 材料的分类

按化学组成分类（金属，非金属，高分子，复合等）

按材料的性能分类（结构，力学性能，抵抗外力，保持形状或结构；功能，声光电磁声热、生物、化学、能量转换，非结构）

按材料的应用分类，（航天航空，能源，光学，建筑）

按材料的尺寸分类，（零维材料，纳米粒子； 一维材料，纤维； 二维，薄膜； 三维，块状。

## 无机非金属材料的定义，分类及特点

定义：无机非金属材料是指一种或多种金属元素同一种非金属元素（如 C、O、N 等，通常为 O）结合而成的化合物，这些化合物主要是金属氧化物或金属非氧化物，它几乎包含了除金属材料和高分子材料以外的所有材料。

分类：传统无机非材料（水泥、玻璃、陶瓷）；先进无机非材料（先进结构陶瓷、先进功能陶瓷、先进无机非金属复合材料等）

特点：力学性能、物理、化学性能

### （一）力学性能

- A. 硬度极高（一般为 1000 ~ 5000 HV），耐磨性极高。维氏硬度
- B. 弹性模量高、刚度大，是各种材料中最高的。
- C. 强度：抗拉强度很低，抗弯强度稍高，而抗压强度很高。
- D. 塑性、韧性低，脆性大，在室温下几乎没有塑性，难以进行塑性加工。

### （二）物理、化学性能

- A. 熔点很高，大多在 2000℃以上，具有很高的耐热性能。
- B. 线膨胀系数小，导热性和抗热震性较差，受热易破裂。线胀系数：单位长度的材料每升高一度的伸长量；平均线膨胀系数是单位长度的材料在某一温度区间，每升高一度温度的平均伸长量。
- C. 化学稳定性高，抗氧化性优良，对酸、碱、盐具有良好的耐腐蚀性。
- D. 大多数无机非金属材料具有高电阻率，少数具有半导体性质；许多无机非金属材料具有特殊性能，如光学性能、电磁性能等。

## 重点掌握典型的 4 种结构材料及其特点： $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{SiC}$ , $\text{BN}$

### ① $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

A. 结构：属三方柱状晶体，晶体结构中，氧离子六方紧密堆积，铝离子则在 6 个氧离子围成的八面体中心。天然刚玉、红宝石(Cr)、蓝宝石 (Ti, Fe) 等矿物。

B. 性质： $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  熔点高，硬度大，耐化学腐蚀，优良的介电性，是氧化铝各种形态中最稳定的晶型，也是自然界中惟一存在的氧化铝的晶型。

### C 材料性能和应用:

I, 机械强度高:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分愈纯, 强度愈高。强度在高温下可维持到  $900^\circ\text{C}$ 。制装置瓷和其他机械构件。

II. 电阻率高, 电绝缘性能好: 制成基板、管座、火花塞、电路管壳等

III. 硬度高: 加上优良的抗磨损性, 广泛用以制造刀具、磨轮、磨料、拉丝模、挤压模、轴承等

IV 熔点高, 抗腐蚀: 用作耐火材料、炉管、玻璃拉丝坩埚、空心球、热电偶保护套等。

V 化学稳定性优良: 可以制成坩埚、人体关节、人工骨、羟基磷灰石涂层多晶氧化铝材料人工牙齿等。

VI 光学特性: 可以制成透光材料 (透光  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷), 用以制造钠蒸汽灯管、微波整流罩、红外窗口、激光振荡元件等。

举例: 全透明 MgAl 尖晶石材料 ( $\text{MgO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) 用作飞机挡风玻璃、汽车防弹窗、坦克观察窗、炸弹瞄准具等。

拓展: 应用氧化铝陶瓷是以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主成份 ( $>45\%$ ), 含少量  $\text{SiO}_2$ , 以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (刚玉) 为主晶相。随  $\text{SiO}_2$  含量增加, 出现莫来石相和玻璃相。75 瓷 (刚玉-莫来石瓷), 95 瓷和 99 瓷 (刚玉瓷)。刚玉瓷玻璃相少, 气孔少, 性能佳, 制造工艺复杂, 价贵。

### ② $\text{ZrO}_2$

结构: 单斜、四方、立方, 在不同温度下互变。



由于二氧化锆单斜型与四方型之间的可逆转变有体积效应, 使材料烧成时容易开裂。

稳定  $\text{ZrO}_2$ : 在  $1500^\circ\text{C}$  固溶时, 稳定剂的最小用量(摩尔分数):  $\text{MgO}13.8\%$ ,  $\text{CaO}11.2\%$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_36\%$ 。全稳定立方, FSZ; 稳定剂少于此限,  $\text{ZrO}_2$  不能全部形成立方晶系, 得到不同比例的立方、四方、单斜相混合物或纯四方相烧结物。这种  $\text{ZrO}_2$  材料为部分稳定, PSZ; 以  $\text{Y}_2\text{O}_3$  做稳定剂的四方  $\text{ZrO}_2$ , Y-TZP。

应用: A. 切割。Y-TZP。光纤剪刀、切纸刀、民用刀具和理发推剪, 韧性和强度要求不是很高。京瓷。

B. 生物。口腔，义齿

拓展：陶瓷相变增韧：

对部分稳定化的  $\text{ZrO}_2$  材料，加热到高温变为四方  $\text{ZrO}_2$  + 立方  $\text{ZrO}_2$ ，冷却时发生四方  $\text{ZrO}_2$  向单斜  $\text{ZrO}_2$  的转变，使  $\text{ZrO}_2$  陶瓷韧性大为增加，这就是相变增韧陶瓷。

**相变增韧原理** 是未稳定的  $\text{ZrO}_2$  弥散分布在陶瓷基体中，由于两者具有不同的热膨胀系数，在烧结后的冷却过程中， $\text{ZrO}_2$  粒子受到基体的压应力时，四方  $\text{ZrO}_2$  转变为单斜  $\text{ZrO}_2$  受到抑制，当  $\text{ZrO}_2$  粒子十分小时，其转变温度可降到室温以下（即室温下为四方  $\text{ZrO}_2$ ）。当材料受到外力时，基体对  $\text{ZrO}_2$  粒子压力减小，抑制作用松弛，四方  $\text{ZrO}_2$  转变为单斜  $\text{ZrO}_2$ ，体积膨胀，引起基体产生微裂纹，从而吸收了主裂纹扩展的能量，达到增加断裂韧性的效果。

增韧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷等

理想的高温绝热材料，热导率小，熔点  $2700^\circ\text{C}$ ，使用温度  $2000\text{--}2300^\circ\text{C}$ ，抗熔融金属侵蚀

### ③ SiC

基本结构与特性：硬度高 ( $H_v=25\text{GPa}$ )，强度好 (室温  $300\text{--}500\text{MPa}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  不下降)，热导率高 ( $120\text{W/m}\cdot\text{K}$ )，抗氧化性好 (在空气中可在  $1500^\circ\text{C}$  以下长期使用)。

SiC 有多种晶型，低温型为立方相  $\beta\text{-SiC}$ ， $2100^\circ\text{C}$  向高温型  $\alpha\text{-SiC}$  转变。SiC 没有熔点， $2300^\circ\text{C}$  开始升华， $2700^\circ\text{C}$  以上分解为 Si 蒸气和石墨。SiC 是应用最广泛的非氧化物材料。主要应用：功能陶瓷、高级耐火材料、磨料及冶金原料。举例：磨料（传统），汽车制动，化工“三耐”，有色金属冶炼工业的高温间接加热材料，窑具、热交换器、电子器件（半导体、光伏，高纯度）

### ④ BN 材料

结构和性质：BN 有两种晶型：立方 BN 和六方 BN，在高温高压下六方 BN 可转变为立方 BN。

立方氮化硼(CBN)：其结构和性能与金刚石类似，其硬度仅次于金刚石，化学惰性比金刚石和硬质合金好。

CBN 的主要用途：切削刀具、磨具和磨料，可用于切削包括黑色金属在内全部金属和非金属，且可用于精加工。

六方氮化硼(HBN)：其结构和性能与石墨类似，又称之为白石墨，是良好的高温润滑材料 and 高温电绝缘材料。

HBN 的主要用途与大多数金属不反应、不润湿，可作为熔化和输送金属的坩锅或管道；可制造高温结构部件，如火箭燃烧室内衬、宇宙飞船的热屏蔽、磁流体发电机的耐蚀件等；还可作为高温、高频、高压绝缘的散热部件，半导体封装散热底板，核反应堆中的中子吸收和屏蔽材料。

拓展：白色石墨烯。纳米片层材料

## 绝缘材料

**绝缘材料：** 体积电阻率( $\rho$ )  $\geq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$       相对介电常数( $\epsilon_r$ )  $\leq 30$

损耗因子( $\tan \delta$ )  $\leq 0.001$       介电强度(DS)  $\geq 5.0 \text{ kV/mm}$

绝缘材料还应具有良好的导热性、与导体材料尽可能一致的热膨胀性、耐热性、高强性及化学稳定性等。

**作用：** 电气电路或电子电路中，将导体物理隔离；绝缘材料还起着导体的机械支持、散热及电路环境保护等作用。绝缘材料又称装置材料。

**发展：** 集成电路、大规模集成电路以及超大规模集成电路需要，电路的基片与封装材料；绝缘件能、导热性能、热膨胀匹配性能、高频性能及快速响应性能等一系列性能优良的高性能精密绝缘材料。

**分类：**

普通电瓷：瓷质绝缘子。如高压电瓷，属长石

硬质瓷。

氧化物      **氧化铝瓷：** 刚玉瓷、刚玉-莫来石瓷、莫来石瓷；

99瓷、95瓷等。

镁质瓷：滑石瓷、镁橄榄瓷、尖晶石瓷、堇青石瓷

非氧化物：氮化铝、氮化硅、氮化硼、金刚石，属高导热瓷。

长石：含钙、钠和钾的铝硅酸盐

**高热导率基片/绝缘材料性能要求：**

高热导率，低膨胀系数，高绝缘电阻和抗电强度，低介电常数和低的介质损耗。机械性能优



良，易机械加工。表面平滑度好，气孔率小，微晶化。规模生产具可行性，适应金属化、成本低。

## 金属

**金属**是指具有良好的导电性和导热性、在固态状态下，具有良好的强度、延展性和韧性的一类材料、并具有特殊金属光泽的物质。

**金属材料**是由金属元素构成的；或以金属元素为主，并与其它金属或非金属元素为辅构成的合金，并具有金属特性的工程材料。

**准确定义：**凡具有正的电阻温度系数的元素即为金属。而所有的非金属其电阻都随温度的升高而下降。

**注意：**金属单质物理性质差别很大：如密度（Li；Os）、硬度（碱金属；Cr）、熔点（Hg；W）

## 金属键

**金属键：**金属阳离子与自由电子之间的强烈的相互作用所形成的化学键

**金属键特征：**金属离子化；金属离子排列有序性；电子公有化；电子无方向流动性。

该特征可以用来解释金属的特性：

金属原子趋向于紧凑而规则排列 → 强度

金属键不挑选结合对象，也没有方向性 → 延展性

## 金属的相结构

根据构成物质的质点在物质内部的排列特征区分晶体与非晶体（玻璃体）。

**晶体的特点：**一般具有规则的外形；有固定的熔点；各向异性。

**非晶体的特点：**可以有软化温度范围，但没有明显的熔点；各向同性

**单晶体：**内部晶格方位完全一致

**多晶体：**多晶体，是由很多取向各不相同的小的单晶体组成的，这些小的单晶体

的尺寸（对于金属）一般为几个微米到几十个微米左右，每一各最小的单元都是一个单晶体，不同取向的单晶体之间有晶界，就组成了多晶体。

单晶和多晶可以在一定条件下相互转化。

## 合金

由两种以上的金属（或金属跟非金属）熔合而成的具有金属特性的物质。

**注意：**合金的形成过程属于物理变化（熔沸点限制）

合金中一定含有金属

合金一定为混合物

合金中元素以单质的形式存在

**常见合金：**铜合金（黄 Zn、青 Sn、白 Ni）铁碳合金（生铁 2%-4.3%，钢，0.03%-2%，高中低碳钢）

## 金属和合金的比较

- （1）合金的熔点比它的各成分金属的熔点都低
- （2）合金的硬度和强度比纯金属的大，合金的密度较小
- （3）合金具有不同成分金属的特殊化学性能和机械性能

## 金属材料物理性能指标

**强度：**材质要能经得起应用场景中受力的考验，不弯、不断、不碎、不变形。

**硬度：**较硬的材质一般更抗刮擦，耐用，抗撕裂和压痕。

**韧性：**材质抗冲击能力，突然敲打一下，不会断裂或者破碎。

**塑性：**塑性,是指在外力作用下,材料能稳定地发生永久变形而不破坏其完整性的能力。

**延展性：**未出现裂纹前，材质在各个方向上能够改变形状的能力。延性特指长度方向上的受力变形能力。

**熔点：**由固态转变为液态时的温度称为熔点，用  $t_R$  表示。易熔金属(如锂、镁、锡、铅等)具有很好的塑性、铸造性和焊接性。难熔金属(如钨、钼、钽、铌、钛、

锆等)有很高的硬度、高温强度和耐腐蚀性,可用来制作各种耐高温器件

比热容:  $c$  表示单位质量的物体每升高  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  所吸收的热量,或每降低  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  所放出的热量,是制定材料热加工工艺规范的重要工艺参数。

热导率:金属材料热传导速度的物理量,衡量材料导热性好坏的指标,用  $\lambda$  表示。

热膨胀系数:金属在加热过程中发生体积增大的性能,通常以线膨胀系数  $\alpha_l$  做指标。

电导率(电阻率):指金属和合金传导电流的能力。用电导率  $\gamma$  或电阻率  $\rho$  来表示(二者互为倒数关系)。导电性高金属有银(定为 100%),铜(97%),铝(57%)等。通常金属的导电性随温度的升高而下降。

磁导率:磁导率是磁感应强度和磁场强度的比值,用  $\mu$  表示,用来衡量磁性材料磁化难易程度的指标,单位特斯拉/安培每米。

## 碳的同素异形体（金刚石、石墨、咔宾）及其基本性质

碳原子电子结构：1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>, 激发, 2s2p<sup>x</sup>2p<sup>y</sup>2p<sup>z</sup>;

碳原子成键杂化轨道类型:

sp<sup>3</sup>, 四个等同的σ共价键, 为面心立方晶体, **金刚石**;

sp<sup>2</sup>, 2s2p<sup>x</sup>2p<sup>y</sup> 三个在同一平面内形成互为 120°角的三个等价的σ键, 剩余的 2p<sup>z</sup> 轨道与σ键所在的平面垂直形成π键, 石墨。π电子属非定域电子, 在受到外电磁场作用时可在六元环网上自由运动, 形成金属键; π键较弱, 易发生断裂或解离性和自润滑性, 易形成层间化合物; 从而形成石墨特性: 1) 不熔融和极高的化学稳定性, a 面内抗拉强度极高; 2) 导电导热性好, 黑色; 3) 各向异性。

sp: 2 个σ键, 2 个π键, **咔宾**; 具有两种结构类型: 累积烯烃 =C=C=C=和聚炔结构, 线状, 单元链长 10-12C 原子, 六方晶体; 树脂状组织, 白色, 白碳。还处于研究阶段, 应用不多。

## 富勒烯、碳纳米管和石墨烯的基本结构及其基本性质

**富勒烯**是 1985 年被发现的新的碳相, 富勒烯的最常见结构为 C<sub>60</sub>, 即由 20 个六元环、12 个五元环构成的类似足球状的空心分子, 当六元环增加时, 则可形成更大的球形分子; 最大到 C<sub>960</sub>。C<sub>60</sub>C<sub>60</sub> 分子中碳原子价都是饱和的, 整个球状分子就是一个三维的大π键, 其反应活性相当高。每个顶点存在 5 次对称轴。

**纳米碳管**是 1991 年发现的, 日本 NEC 公司的饭岛澄男 (2011 年当选中国科学院外籍院士)。可以看做是石墨烯片层卷曲而成, 因此按照石墨烯片的层数可分为: 单壁碳纳米管(或称单层碳纳米管, SWCNTs)和多壁碳纳米管(或多层碳纳米管, MWCNTs)。单壁管典型直径在 0.6~2nm, 多壁管最内层可达 0.4nm, 最粗可达数百纳米, 但典型管径为 2~100nm。长度可达一微米。

### 碳纳米管 3 个重要的性质

- ① **力学性非常好，抗拉强度很高，而且柔性也很好：**强度是钢的 20 倍以上，模量是钢的 5 倍，与金刚石相当，并且可压缩比达 40%。比表面积为 1300-2600m<sup>2</sup>/g，在相同表面的材料中为最轻
- ② **导热性高，**特别是沿着轴向的导热性 4000W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> 以上，是硅的 20~30 倍，是 Cu 和 Ag 的约 10 倍，即使与以前导热率最高的金刚石相比，也高达其 2 倍左右；
- ③ **导电性比较特别，碳纳米管可以是半导体特性的、也可以是金属性质的导电性。**这是由于它形成管结构时候的六元环的螺旋度不一样造成的。就像是一张纸，可以对折起来，也可以用不同的角度斜着卷起来、碳纳米管中的六元环的边和卷的轴所形成的角度不一样，就可能是半导体、也可能金属特性的导电性。

**石墨烯** 2004 年，英国曼彻斯特大学的俄罗斯学者 Geim\_和 Novoselov\_以“关于二维石墨烯材料的开创性实验”发现，赢得 2010 年度的诺贝尔物理奖

拓展：高定向热解石墨，胶带剥离。在发现石墨烯以前，大多数物理学家认为，热力学涨落不允许任何二维晶体在有限温度下存在。

### 炭材料的定义及其基本性质

**定义：**炭材料：以煤、石油或加工或处理产物为原料，经加工处理后得到的，以碳元素为主要成份的非金属材料。狭义上，就是指人造类石墨材料，包括其无定形。过渡态和石墨晶体。广义定义则包含了所有的碳元素材料，包括金刚石、咔宾、石墨等。

**基本性质：**和金属一样具有导电、导热性

和陶瓷一样耐热、耐腐蚀

和有机高分子一样质轻、分子结构多样

还具有比强度、比模量高、震动衰减性好、生物相容性高、具有自润滑性和中子减速性等性能。这些都是三大固体材料所不具备的，因此炭及其复合材料被认为是人类所必须的第四类原材料。

$sp^n$  杂化结构的多变性导致了性质的多变性。性质和应用结合，产生了多种炭材料。

### **碳纤维及其复合材料：**

新型炭材料的代表，碳材料科学的基础，“小型化”、“轻质化”

**制备：**前驱体——成纤——炭化；

前驱体：需满足条件有一个碳六元环组成的连续链骨架；能够经受高温热处理而不分解或断裂。粘胶基，沥青基，聚丙烯腈基

表面处理：提高 CF 与基体树脂之间的界面结合力。非单独使用。

碳纤维复合材料：碳纤维增强树脂基复合材料 (CFRP)； 碳纤维增强碳基复合材料 (C/C)； 碳纤维增强金属复合材料 (CFRM)； 碳纤维增强陶瓷基复合材料 (CFRC)； 碳纤维增强橡胶/木材/水泥复合材料...

**先进复合材料的主体性能**是要求高的比强度和比模量，可用来制造强而轻、刚而薄的构件，是其得到广泛应用的基础。随科技的发展和市场需求，对复材要求新的功能特性，如导电性、导热性、耐热性、抗氧化性、耐磨性以及屏蔽电磁波性。

### **碳纤维复合材料的应用**

起步（钓鱼竿，飞机次承力结构）——成长时期（高尔夫球杆、网球拍、飞机主

承力结构)——扩张时期(工业应用起步)——全面扩张时期(飞机和汽车应用)

在航空航天领域的应用

树脂基复合材料 < 500℃ (PMC)

工作温度: 500℃以下, 比重 1.5 ~ 1.9g/cm<sup>3</sup>

环氧树脂基复合材料: 80℃、120℃以下工作环境

双马来酰亚胺树脂基复合材料: 180℃以下工作环境

聚酰亚胺树脂基复合材料: 400℃以下工作环境

用途: 航空航天飞行器的结构材料

金属基复合材料 < 1250℃ (MMC)

工作温度: 1250℃以下

铝基复合材料——B/Al、SiC/Al 工作温度 400-500 °C

钛基复合材料——SiC/Ti、SiO/Ti 工作温度 700-800 °C

镁基复合材料工作温度 400-500 °C

用途: 航空航天飞行器的结构材料

陶瓷基复合材料 1650℃以下

工作温度: 1650℃以下

C/SiC——1.8 ~ 2.1g/cm<sup>3</sup>

SiC/SiC——2.4 ~ 2.6g/cm<sup>3</sup>

用途: 高性能航空发动机和宇航器高能结构件

碳-碳复合材料 工作温度: 1800℃ ~ 2000℃

工作温度: 1800℃ ~ 2000℃

密度: 1.9g/cm<sup>3</sup>



推比 10: 1580°C ~ 1715°C

推比 15 ~ 20: 1980°C ~ 2080°C 发动机热端部件结构材料

用途: 导弹、航天飞机热结构及热防护结构件

拓展: 推比, 指推重比, 发动机产生的推力与其自身[重量](#)的[比值](#)

以下应用实例

民用飞机 (减重降耗), 军用飞机 (减重降耗, 吸波隐身), 制动刹车材料 (减重、热性能、寿命), 汽车和其它交通工具 (减重); 压力容器; 土木建筑及基础设施; 医疗器械和医用器材; 体育娱乐设施; 其它 (音响、电热、轻工制品)

## 纳米、纳米技术、纳米材料、纳米科学的概念

**纳米(nanometer):** 长度计量单位, 1 纳米 =  $10^{-9}$  米。

**纳米结构(nanostructure):** 以纳米尺度的物质单元为基础, 按一定规律构筑或组装一种新的体系, 它包括一维、二维和三维体系。

**纳米材料(nanomaterial):** 三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围( $10^{-9} \sim 10^{-7}$  m)或由它们作为基本单元构成的材料

**纳米科学(nanoscience):** 在纳米尺度上研究材料的制备及其性质、现象的科学。

**纳米技术(nanotechnology):** 在纳米尺寸上对物质和材料进行研究处理的技术称为纳米技术。纳米技术本质上是一种用单个原子、分子制造物质的技术。从小到大, 从下到上。

**纳米科学技术(Nano-ST):** 制造和研究纳米尺度 ( $10^{-9} \sim 10^{-7}$  m) 的器件和材料的科学技术。创造和制备纳米材料; 设计、制备各种纳米器件和装置; 探测分析纳米材料、器件的结构、性质及其相互关系和机理

**纳米概念发展:** Feynman, Taniguchi, Nanotechnology

**纳米材料的分类:** 粒子 (0 维, 粉末, 超细粉); 一维 (纳米纤维); 二维 (纳米薄膜, 颗粒膜和致密膜); 三维 (具有纳米结构的宏观块体材料)

**多样化的纳米结构:**

## 纳米材料的四大效应及其概念

**表面效应** 纳米粒子表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后引起的性质上的变化。比表面积 (单位质量物料所具有的总面积)

**量子尺寸效应** 粒子尺寸极小时, 费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级的现象。磁、光、声、电、热以及超导电性与本体材料的差异。能带间

隙和粒子尺寸相关

**小尺寸效应** 当纳米粒子尺寸与德布罗意波以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，对于晶体其周期性的边界条件将被破坏，对于非晶态纳米粒子其表面层附近原子密度减小，这些都会导致电、磁、光、声、热力学等性质的变化，这称为小尺寸效应

**宏观量子隧道效应** 微观粒子具有穿越势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，例如微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化，故称为宏观量子隧道效应

量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础，或者说它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限

## 高分子的定义

- A. 定义：高分子量的化合物 ( $>10000$ )
- B. 别称：聚合物；高聚物；大分子；
- C. 对应：低聚物( $<10000$ )，或齐聚物，寡聚物。

## 聚合反应 -

小分子到聚合物的反应过程。原料小分子,；重复单元（聚合物中化学组成相同的最小单位称为重复单元）；单体单元

## 聚合物聚合度与分子量

聚合度：大分子中的重复单元数或结构单元数,  $n$

分子量：数均分子量、重均分子量

## 聚合物结构类型

线型；支化型；交联型；星型及树状，超支化

**高分子材料材料特点：**质轻；耐温范围宽：硅橡胶( $-80^{\circ}\text{C}$ )，聚苯并咪唑( $600^{\circ}\text{C}$ )，碳纤维( $4000^{\circ}\text{C}$ )；性能优异，可调范围宽；可以进行功能化设计；抗腐蚀好；种类多：满足不同的需求；易加工：节能、低成本。

## 高分子材料发展历程

天然高分子利用；1839年，天然橡胶硫化，美国人古德伊尔(Charlers Goodyear)；1869年，第一种人工塑料，赛璐珞(Celluloid, 硝化纤维素)，美国人海厄特(Jhon Wesley Hyatt)；1887年，第一种人造丝，硝化纤维素，Count Hilaire de Chardonnet；合成高分子问世，1909年，第一种合成塑料，酚醛树脂，美国人，贝克兰德(Leo Baekeland)；大分子概念提出，1920年，提出聚合反应生成高分子化合物，施陶丁格(Hermann Staudinger)；奠定基础，1930-40年代，聚合方法及理论发展，卡罗瑟斯(Carothers)，美国人，弗洛里(Paul Flory)，美国人；大发展，1950年代，配位聚合(Coordination Polymerization)，齐格勒(Karl Ziegler)，德国人，纳塔(Giulio Natta)，意大利人；1960-70年代，高性能化，特种高分子合成，高强度、高模量、耐高温等。功能、复合高分子材料1980-90年代，功能高分子：导体和半导体高分子、磁性高分子、光敏高分子、光导高分子、生物医用高分子、液晶高分子、高分子催化剂等等。高分子合金：不同的高分子混合。复合高分子材料：与玻璃纤维、碳纤维等复合，如玻璃钢等

## 高分子分类：

从来源；从组成及功能；从用途

塑料，橡胶，纤维，涂料，粘合剂，功能高分子，天然高分子

通用(传统)高分子材料(结构高分子)：应用其机械力学性能作为结构材料使用。使用最多的有塑料、纤维和橡胶三类，俗称三大合成高分子材料。

### 塑料：

热塑性塑料：聚乙烯：产量最大，结构最简单；聚丙烯：最轻的塑料；聚氯乙烯：全能的塑料，价格低廉；聚甲基丙烯酸甲酯：最透明的塑料，不会碎的玻璃。

热固性塑料:热固性塑料(Thermosetts)：环氧树脂(Epoxy resins)：用作复合材料，粘合剂等。

酚醛树脂(Phenolic resins)：电器绝缘材料等。

聚酯树脂 (Polyester resins)：玻璃钢等。

**纤维：**长宽比在  $10^3$  倍以上、粗细为几微米到上百微米的柔软细长体。

天然纤维：棉、麻、丝

人造纤维：粘胶纤维 (Viscose fiber)：

醋酸纤维 (Acetate fiber)

硝酸纤维

合成纤维：尼龙 (Nylon)：结实耐磨，锦纶

涤纶 (Polyester fiber)：最挺括纤维

腈纶：最耐晒的纤维，聚丙烯腈

氯纶：保暖性最好的纤维，聚氯乙烯

丙纶：最轻的纤维，聚丙烯

维纶：聚乙烯基缩甲醛

氨纶：聚氨酯

特种纤维：碳纤维；芳纶(Kevlar)，聚酰亚胺 (PI)

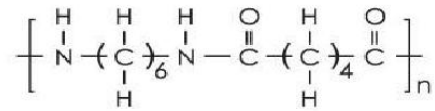
**橡胶：**(橡胶的通俗概念：施加外力时发生大的形变，外力除去后形变可恢复的弹性材料。)

天然橡胶 (Natural rubber)：综合性能最好，生产受地域限制。

合成橡胶 (Synthetic rubber)：丁苯橡胶：产量最大 (占 80%)；氯丁橡胶：用途广泛，价廉物美；丁腈橡胶：耐油性好；乙丙橡胶：比重最轻；顺丁橡胶：弹性最好；丁基橡胶：气密性最好；硅橡胶：低温性能最好。氟橡胶：全能橡胶，在最恶劣条件下使用。

### 3.锦纶

**结构：**尼龙，有锦纶 6 和锦纶 66 两种



**性能特点：**

断裂强度高，耐磨性是通用合成纤维中最高的。

初始模度低，容易变形，织物保型性、耐热性不及涤纶

细而柔软、弹性伸长大

吸湿性在合成纤维中仅次于维纶，染色性在合成纤维中属较好的。

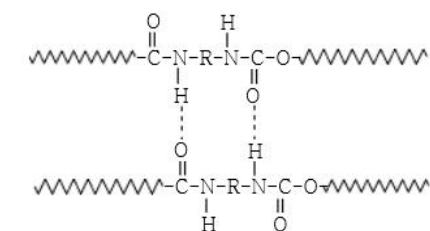
耐日光性不好，织物久晒就会变黄，强度下降

耐酸不耐碱。

**应用：**长丝，多用于针织和丝绸工业；短纤，大都与羊毛或毛型化纤混纺，做华达呢，凡尼丁等。工业：帘子线和渔网，也可作地毯，绳索，传送带，筛网等。

### 4、氨纶

**聚氨酯**



**性能特点：**弹性最好，强度最差，吸湿差，有较好的耐光、耐酸、耐碱、耐磨性。

氨纶比原状可伸长 5-7 倍，所以穿着舒适、手感柔软、并且不起皱，可始终保持原来的轮廓。

**用途：**氨纶利用它的特性被广泛地使用于内衣，休闲服，运动服，短袜，连裤袜，

专业运动服、健身服及锻炼用服装、潜水衣、游泳衣、比赛用泳衣等；绷带等为主的纺织领域，医疗领域等。

## 5、丙纶

聚丙烯

**性能特点：**丙纶纤维是常见化学纤维中**最轻**的纤维。几乎不吸湿，具有良好的芯吸能力，强度高，制成织物尺寸稳定，耐磨弹性、化学稳定性好。热稳定性差，不耐日晒，易于老化脆损。

**用途：**可以织袜，蚊帐布，被絮，**保暖填料**、尿布湿等。工业上：地毯、渔网，帆布，水龙带，医学上带代替棉纱布

## 五 绿色环保纤维

### 1、绿色环保纤维定义的三个要素

- (1)原料采用可再生资源，不会破坏生态平衡和导致资源枯竭；
- (2)生产过程不会对环境造成污染，符合节能和环保的要求，产品穿着健康舒适；
- (3)制成品废弃后可回收利用或可在自然条件下降解。

### 2、典型绿色环保纤维结构性能特点、制备方法、应用领域

#### A、Lyocell 纤维（里奥赛尔）

**结构：**Lyocell 纤维的主要组成与棉或粘胶一样是纤维素。其分子量和结晶度均介于棉和粘胶之间。

**制备方法：**N-甲基吗啉-N-氧化物（NMMO）为溶剂直接溶解纤维素（以针叶树为主的木质浆粕为原料）制成纺丝原液，而后利用干-湿法纺丝—拉伸—后处理制得的纤维素纤维，

**纤维素的溶解机理：**NMMO 与纤维素之间依靠“H”键形成络合物，先非晶区，再

晶区，破坏了纤维素大分子间原有的“H”键，使纤维素溶解于 NMMO 中。

### 两种溶解方法：

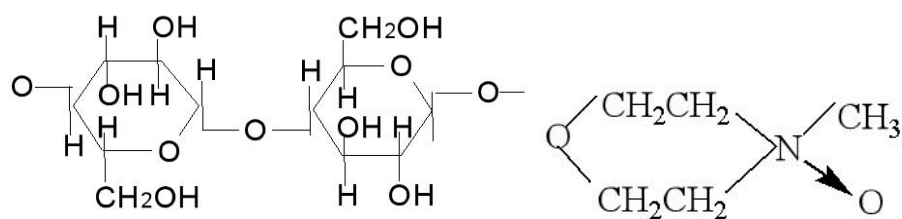
根据 NMMO 的特性，在干燥状态下是粉末固体， $T_m=172^{\circ}\text{C}$ ； $>150^{\circ}\text{C}$ 时有发生爆炸的危险 NMMO 分子中有活性氧原子，吸湿性强，可形成多种水合物。

吸湿量  $>4.5\%$  时，转为液体，在  $80^{\circ}\text{C}$  以上可溶解纤维素；

吸湿量  $>19\%$  时，不再能溶解纤维素。

a. 采用含水量  $4.5\sim19\%$  的 NMMO，加热到  $90\sim105^{\circ}\text{C}$  熔化，加入计量并粉碎的浆粕（ $\text{DP}=650\sim700$ ），先溶胀，再溶解，得到纤维素浓度  $15\sim18\%$ ，黏度约为  $700\sim750\text{Pa}\cdot\text{s}$  的纺丝原液。

b. 将粉碎后的浆粕，投入  $60\%$  的 NMMO 水中，然后将混合物加热蒸发除水，提高 NMMO 浓度。先使纤维素溶胀，然后慢慢溶解。当混合物中水含量降低到  $13\sim19\%$  时，纤维素被完全溶解，此法可使溶解温度  $<100^{\circ}\text{C}$ ，以减少纤维素的氧化降解，一般认为  $85\sim90^{\circ}\text{C}$  溶解效果较好。



**性能：**1) 强度——特别是湿强度（ $3.4\sim3.8\text{cN/dtex}$ ）和湿模量（ $5\%$ 伸长时的湿模量  $270\text{cN/dtex}$ ）高；伸长率适中，为  $14\sim16\%$ ；湿强/干强 =  $0.8\sim0.85$ 。

(2) 物理性能——

手感挺爽，吸湿透气性好，穿着舒适；



具有丝绸般的光泽,良好的手感和悬垂性,触感可由棉变到毛、真丝及各种感觉;颜色可使用传统方法,其色泽更好。

**特点：**废弃物可自然降解，生产过程中的氧化胺溶剂可 99.5% 回收再用，" 毒性极低，且不污染环境 "。

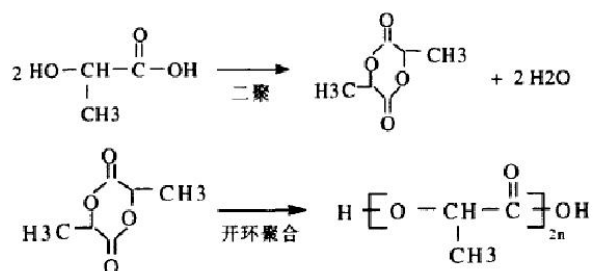
**制备:**

**原料**，乳酸，即 2-羟基丙酸，玉米、大米、甘薯等淀粉质原料经发酵法制备也可以通过乳腈法(也叫乙醛氢氰酸法)和丙烯腈法合成。

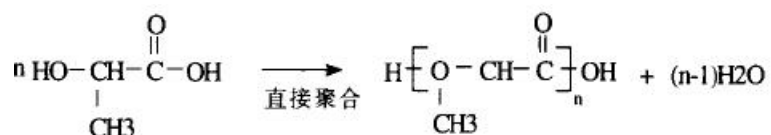
乳酸→PLA 低聚物→丙交酯 (移出)

丙交酯开环聚合得到预期的较高分子量 PLA 产品

丙交酯→ PLA (连续熔融聚合和间歇熔融聚合)



2) 直接聚合法: (溶液、熔融或固相)



**性能:**

绿色来源，全降解

抗菌性：聚乳酸是唯一具有优良抑菌及抗霉特性的生物可降解材料。

生物可降解性良好：使用后能被自然界中微生物完全降解，最终生成二氧化碳和水

安全性：无毒无副作用

柔软性好、缝合打结方便的特点，是理想的可吸收手术缝合线

## 应用

具有芯吸导湿性、良好的抗紫外线性和耐菌性，优良的阻燃性、出色的回弹性及悬垂性

农业；园艺方面，可用作种子培植、育秧、防霜及除草用布等；

在医疗卫生方面，可用作手术衣、手术覆盖布、口罩等，也可用作尿布、妇女卫生巾的面料及其他生理卫生用品；

在生活用品方面，可用作衣料、擦揩布、滤渣袋等。

## 六 高性能纤维：掌握至少 3 种高性能纤维的制备途径、掌握聚丙烯腈基碳纤维性能特点、掌握聚丙烯腈基碳纤维制备基本流程

### 1. 芳纶纤维：

**结构：**芳香族聚酰胺制备的纤维。芳酰胺典型的刚性链聚合物，分子间缠结少

**特点：**高强、高模、高温，热膨胀系数小

**特殊的纺丝技术：**干湿法纺丝（液晶纺丝）； 湿法纺丝

**主要用途：**宇航----航空、航天、导弹等， -- 发动机壳体；特种复合材料----防弹、气罐等； 保温隔热材料；橡胶增强材料；光缆、特种缆绳；高压容器、各种高速传送带、各种树脂基复合材料等

## 2. 高强聚乙烯 PE 纤维（超高分子量聚乙烯纤维）

**结构与性能：** 超分子量----百万以上；摩擦系数小，耐磨性优于其它工业用纤维；容易进行各种纺织加工；优良的耐化学药品，不吸水；电磁波透过性能好等

**特点：** 目前国际上最新的超轻、高比强度、高比模量、成本低的高性能有机纤维

**用途：** 缆绳、渔网、新型防弹衣

## 3、聚酰亚胺 PI 纤维

**结构：** 指高分子主链上含有亚胺环的一类高聚物,由含二胺和二酐的化合物，经逐步聚合制备。

**特点：** 目前工程塑料中耐热性最好的一种

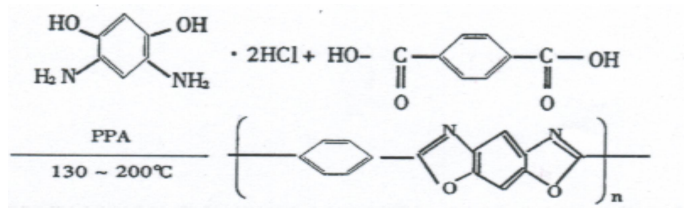
**性能：** 拉伸、弯曲、压缩强度较高；突出的抗蠕变性，尺寸稳定性（力）；耐高温、低温性好，很低的热膨胀系数（热）；优良的电绝缘性能。偶极损耗小，耐电弧晕性突出，介电强度高，随频率变化小（电）；耐油、有机溶剂酸、不耐碱(化学药品)；经射线照射后，强度下降很小（辐照）；自熄性聚合物，发烟率低（阻燃）

**应用：** 微电子器件；液晶显示；电-光材料；复合材料；薄膜；涂料； 高温介质及放射性物质的过滤材料和防弹、防火织物。

**制备：** 主要包括聚合物的制备、聚合物流体的制备和纺丝成型（干法、湿法或干湿法）三个过程

## 4.聚对苯并苯并双恶唑纤维(Poly-p-phenylene benzobisthiazole)

**合成：**



**制备：**干湿法液晶纺丝

**性能：**强度（5.8GPa）、模量（180-280GPa）、密度（1.54g/cm<sup>3</sup>）、分解温度：

650℃、LOI（68）强度和模量超过了碳纤维及钢纤维



**应用：**

## 5.陶瓷纤维：

**特点：**陶瓷纤维是一种纤维状轻质耐火材料，具有重量轻、耐高温、热稳定性好、导热率低、比热小及耐机械震动等优点，纤维表面光滑，其结构特点是内部组织结构是一种由固态纤维与空气组成的混合结构双连续结构，固态物质以纤维状形式存在，并构成连续相骨架，而气相则连续存在于纤维材料的骨架间隙之中，堆积气孔率高，而且气孔孔径和比表面积大。

### 分类（按组成）：

低温陶瓷纤维：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量大于 40%，使用温度 700～800℃

普通陶瓷纤维：Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量≥45%，有害杂质含量 3%～4%。纤维使用温度 1000℃。

高纯陶瓷纤维：工业氧化铝粉与硅石粉的合成料为原料，纤维使用温度 1100℃。

**高铝纤维：**以工业氧化铝粉与硅石粉合成料为原料。纤维  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量  $\geq 55\%$  纤维使用温度  $1200^\circ\text{C}$

**含铬陶瓷纤维：**在高纯陶瓷纤维合成料中加入  $3\% \sim 6\%$  三氧化二铬，以抑制非结晶纤维受热条件下出现的析晶变化，故又称铬稳定化纤维。纤维使用温度  $1200^\circ\text{C}$ 。

**含锆陶瓷纤维：**加入锆英砂，使纤维中  $\text{ZrO}_2$  含量达  $12\% \sim 15\%$ 。纤维使用温度提高到  $1300^\circ\text{C}$ 。

### **纺丝方法：**

**熔融纺丝：**原料熔融后用喷吹法或甩丝法形成纤维。

**挤出纺丝：**将陶瓷超细微粉配成浆料，经挤出、蒸发溶剂、煅烧、烧结等过程便可得到所需的陶瓷纤维

**基体纤维溶液浸渍法：**采用无机盐溶液浸渍基体纤维，然后烧结除去基体纤维而得到陶瓷纤维

**CVD 化学气相沉积法：**以一种导热、导电性能较好的纤维作为芯材，利用可以气化的小分子化合物在一定的温度下反应，生成目标陶瓷材料沉积到芯材上，从而得到“有芯”的陶瓷纤维

**先驱体转化法：**以一种可以通过反应转化成目标纤维的基体纤维为起始材料，与引入的化学气氛发生气—固反应形成陶瓷纤维

**溶胶凝胶法：**利用具有一定粘度的溶胶来成型纤维，通常是将金属盐类与羧酸混合，配制成一定粘度的溶胶，将溶胶纺丝后进行热处理而制备无机纤维的方法

**应用：**绝热保温材料；过滤材料；吸声隔音材料；增强增韧材料

## **6.玻璃纤维**

主要成分——氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、氧化硼、氧化铁、碱金属；

物理性能——线密度、含水率、断裂强度、硬挺度、可燃物含量、单位面积质量等;

密度——2.4~2.6 克/立方厘米;

直径——3~30 微米;

优点——吸湿小、尺寸稳定、耐热不燃烧、耐腐蚀、拉伸强度高;

缺点——剪切强度和耐磨性差

生产工艺: 池窑法

应用: 交通运输、建筑建材、电气、机械、石油化工、体育休闲、国防科技

## 7、玄武岩纤维

以纯天然火山岩为原料在 1450℃ ~ 1500℃熔融后, 通过铂铑合金拉丝漏板高速拉制而成的连续纤维。类似于玻璃纤维,其性能介于高强度 S 玻璃纤维和无碱 E 玻璃纤维之间。

**组成:**  $\text{SiO}_2$  、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 提高纤维的化学稳定性和熔体的黏度

$\text{FeO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 提高成纤的使用温度

$\text{TiO}_2$ 提高纤维的化学稳定性、熔体的表面张力和黏度

$\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  属于添加剂范畴, 有利于原料的熔化和制取细纤维

性质:

**化学稳定性:** 具有良好的耐酸、耐碱, 耐水性也相当强, 属于一级耐水材料;

**介电性能、电绝缘性能和电磁波的透过性:**

具有良好的介电性能,体积电阻率比玻璃纤维要高一个数量级,可用于制造新型耐

热介电材料。具有比玻璃纤维高的电绝缘性和对电磁波的高透过性。

**声绝缘性：**随着频率的增加，其吸音系数显著增加。隔音和吸音效果好，采用玄武岩纤维制作的隔音材料在航空、船舶等领域有着广阔的前景

**力学性能：**具有优良的力学性能，密度（2.65-3.05）、拉伸强度(3.0~3.5GPa)、弹性模量(79-93GPa)及断裂伸长率(3.2%)。

**绿色环保性：**由于玄武岩熔化过程中没有硼和其他碱金属氧化物等有害气体排出，使玄武岩纤维的制造过程对环境无害

**应用：**1) 摩擦材料：比传统石棉材料具有更高的剪切强度和更好的抗折强度。

(2) 隔热材料：隔热性能比羊毛好且不燃烧。

(3) 造船材料：有良好的耐海水性、耐热性及隔音性良好的加工性

(4) 军工航天材料：某些领域可代替碳纤维，可节约制造成本。

(5) 过滤材料

(6) 水泥基复合材料：短切纱是增强混凝土的最佳材料，可以提高沥青混凝土的高稳定性、低温抗裂性和抗疲劳性等。

## 8. 碳纤维

以碳元素为主组成，以有机高分子为原料，最终以无机碳形式的纤维成品

**特点：**性脆、色黑；高强度、高模量；质轻；耐高温；耐化学腐蚀；导电、导热；可编织、可缠绕等

**分类：**

PAN-CF：PAN 为原料（综合性能最好产量最大：90%以上）

Pitch-CF：沥青为原料

Rayon -CF: 纤维素为原料

纳米-CF: 高碳烃类有机化合物

### **性能:**

- (1)密度小、质量轻, 密度为  $1.5 \sim 2\text{g/cm}^3$ , 相当于钢密度的  $1/4$ 、铝合金密度的  $1/2$ ;
  - (2)强度、弹性模量高, 其强度比钢大 4-5 倍, 弹性回复 100%;
  - (3)具有各向异性, 热膨胀系数小 ( $0-10^{-6}\text{K}^{-1}$ ), 导热率 ( $10-160\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) 随温度升高而下降, 耐骤冷、急热, 即使从几千度的高温突然降到常温也不会炸裂;
  - (4)导电性好,  $25^\circ\text{C}$  时高模量纤维为  $775\mu\Omega/\text{cm}$ , 高强度纤维为  $1500\mu\Omega/\text{cm}$ ;
  - (5)耐高温和低温性好, 在  $3000^\circ\text{C}$  非氧化气氛下不融化、不软化, 在液氮温度下依旧很柔软, 也不脆化;
  - (6)耐酸性好, 对酸呈惰性, 能耐浓盐酸、磷酸、硫酸等侵蚀。
- 此外, 还有耐油、抗辐射、抗放射、吸收有毒气体和使中子减速等特性。

### **碳纤维组成结构 (PAN)**

- (1)组成: C、N、H、O, 其中  $\text{C} \geq 92\%$ ,  $\text{N} \leq 7\%$ ,  $\text{H} \leq 2\%$
- (2)直径:  $7\mu\text{m}$ (T300,T700),  $5\mu\text{m}$ (T800,T1000)
- (3)丝束大小: K (1, 3, 6, 12K), 24-360K
- (4)连续长度: 几千—上万公里
- (5)截面形状: 圆形或近似圆形

### **性能 (PAN)**

强度:  $3.5 \sim 7.0\text{GPa}$



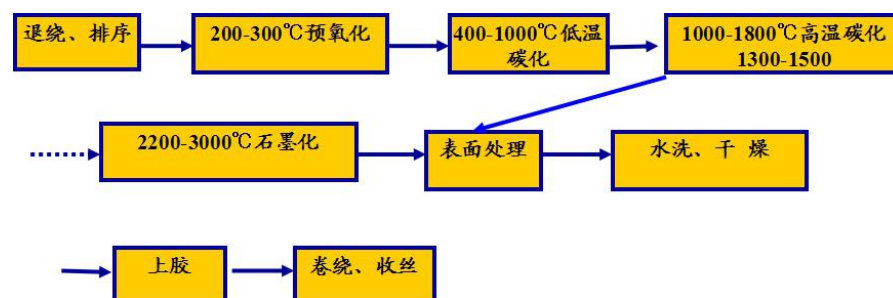
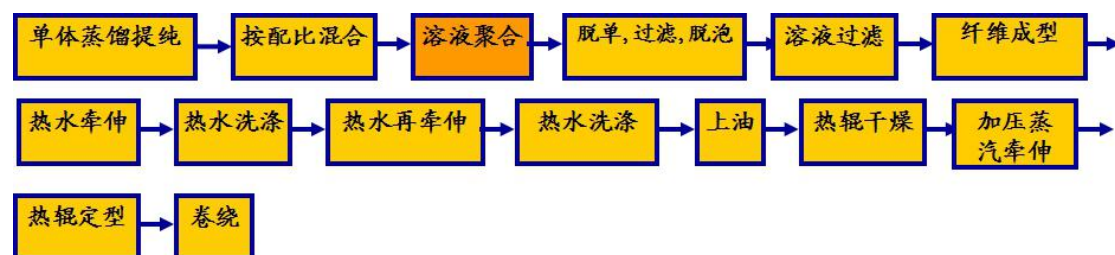
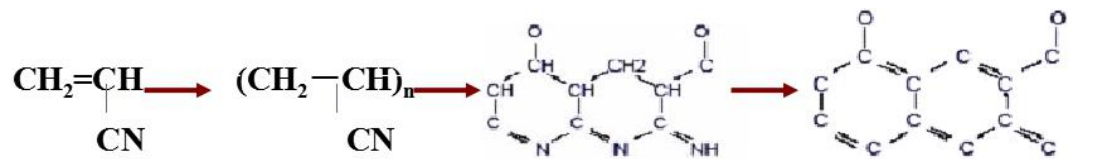
模量：200~700GPa

高强系列：T

高模系列：M

高强高模系列：M\*\*J

PAN 基碳纤维制备（原丝）



最常用表面处理：液相阳极氧化

应用：航天；卫星；民用飞机；油田开采；建筑补强；风力发电；汽车轻量化；

体育休闲；等等

我国碳纤维发展方向

1、高强度 2、低成本化 3、高强高韧化 4、拉压均衡化 5、关键设备国产化

#### 四、橡胶基础知识（一）

##### 1. 分类：

##### 按来源和用途分类：

天然橡胶； 合成橡胶：丁苯橡胶（SBR，产量最大的合成橡胶，轮胎），顺丁橡胶（BR，弹性最好，配合），异戊橡胶（IR，合成天然橡胶，异戊橡胶的顺式-1, 4 结构含量（92%-97%）没有天然橡胶高（> 98%）），

大品种特种橡胶（丁基橡胶（IIR，气密最好，溴化丁基橡胶（BIIR）是 IIR 的一种重要改性产品，改善高了 IIR 的反应活性，改善了自粘性、互粘性和 IIR 与不饱和橡胶的相容性、共硫化性，成就了现在的子午胎），丁腈橡胶（NBR，目前用量最大的特种合成橡胶，耐油高于氯丁，仅次于聚硫、硅、丙烯酸酯），乙丙橡胶（EPM，EPDM，耐热、耐老化、耐水是合成里最好的，密度最低，做车窗密封条，散热器软管等），氯丁橡胶（CR，耐候、耐燃、耐油、耐化学腐蚀等，密度最大，阻燃、耐油、粘合剂）；

特种合成橡胶，小品种特种橡胶：硅橡胶（SiR），丙烯酸酯橡胶（ACM，耐热氧、臭氧、耐热油，仅次于氟，水解和耐寒差，汽车密封件），氟橡胶（FKM），氯醚橡胶（CO、ECO）。具有特殊性能和特殊用途能适应苛刻条件下使用的合成橡胶，如耐高低温

拓展：

1) 产量最大的合成橡胶——丁苯橡胶

2) 比重最轻的橡胶——乙丙橡胶，特点：质轻色浅，绝缘性、耐热性、耐溶性和耐老化性都十分优良。

主要用途：制造工业橡胶制品；PP 改性剂，做汽车保险杠。

乙丙橡胶是 20 世纪 80 年代以来合成橡胶品种中发展最快的一种，其产量、生产能力和消费量仅次于丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶，位居世界 7 大合成橡胶品种中的第 3 位。

3) 弹性最好的顺丁橡胶：耐低温性能比天然橡胶还好， $T_g$  为  $-110^{\circ}\text{C}$ ，比天然橡胶低  $40^{\circ}\text{C}$ 。90% 以上用于制造轮胎。

4) 气密性好最好的丁基橡胶：制造车内胎的材料。

5) 耐油性好的丁腈橡胶：耐油性好，可用于制造印刷机的辊筒、油箱的密封垫圈、飞机油箱的里衬、胶管、劳保手套。耐热性良好，可以用于制造工作温度  $140^{\circ}\text{C}$  以下的传送带。

6) 用途广泛的氯丁橡胶：生产成本低，是一种物美价廉的通用胶。

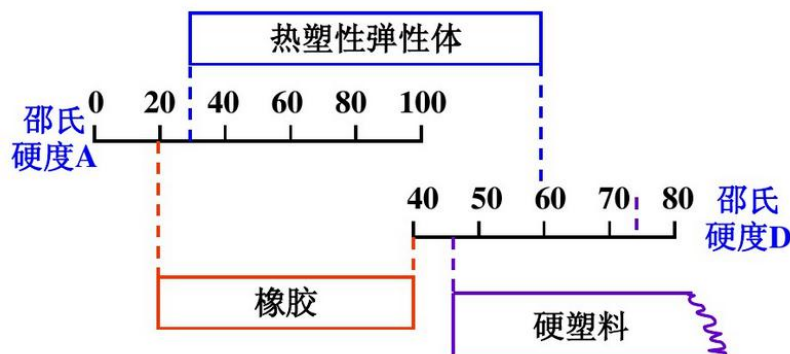
##### 按化学结构分类：

碳链橡胶：不饱和非极性（天然橡胶（NR），丁苯橡胶（SBR），顺丁橡胶（BR），异戊橡胶（IR））；不饱和极性（丁腈橡胶（NBR），氯丁橡胶（CR））；饱和非极性（乙丙橡胶（EPM），丁基橡胶（IIR））；饱和极性（氢化丁腈橡胶（HNBR））

杂链橡胶：硅橡胶（SiR）；聚氨酯橡胶（PU）；氯醚橡胶（CO、ECO）

按交联方式：化学交联的传统橡胶；热塑性弹性体——第三代橡胶

拓展 TPE：



通过聚合方法得到的嵌段共聚物；如：苯乙烯—丁二烯—苯乙烯三嵌段共聚物；

特点：力学强度高、硬度高、耐磨、耐油。

缺点：弹性较差、压缩永久形变较大、热稳定性较差、密度较高、价格昂贵等。

用途:用于注射,挤出成型制品、鞋底、涂布、涂料、粘合等

该领域研究得最深透的是阴离子聚合得到的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS),S/B 约为 30/70(质量比).还有聚氨酯弹性体

**按原料形态:**块状固体橡胶;粉末橡胶;液体橡胶

## 橡胶材料的弹性理论

A 具有橡胶弹性的条件:

柔性长链---使其卷曲分子在外力作用下通过链段运动改变构象而舒展开来,除去外力又恢复到卷曲状态(熵弹性)。

适度交联---可以阻止分子链间质心发生位移的粘性流动,使其充分显示高弹性。

关键橡胶弹性的结构影响因素:分子链的柔顺性

B 高弹性——聚合物(在  $T_g$  以上)处于高弹态时所表现出的独特的力学性质,又称橡胶弹性。

橡胶、塑料、生物高分子在  $T_g \sim T_f$  间都可表现出一定高弹性橡胶的  $T_g$  远低于室温,在室温下不结晶或结晶很少。

C 高弹性的特点:

弹性模量小;形变量大;弹性模量随温度上升而增大;高弹形变有时间依赖性——力学松弛特性;形变过程有明显的热效应(热弹效应)

## 2. 橡胶的加工与制备工艺

**A 橡胶的配合**——指为了满足橡胶制品的性能、加工工艺和成本的要求,确定橡胶以及各种配合剂的种类和用量。

**橡胶配合体系**通常包括 5 大体系:

- (1) 生胶体系——母体和基体材料
- (2) 硫化体系——使橡胶产生交联
- (3) 填充增强体系——提高力学性能、降低成本
- (4) 软化增塑体系——提高加工性能、提高制品柔软度和耐寒性
- (5) 防护体系——提高橡胶的耐老化性能

### B.名词术语:

生胶:没有加入配合剂且尚未交联的橡胶。一般由线型大分子或带有支链的线型大分子构成,可以溶于有机溶剂。

混炼胶:生胶与配合剂经加工混合均匀且未被交联的橡胶。常用的配合剂有硫化剂、促进剂、活性剂、补强填充剂、防老剂等。

拓展:① 硫化剂:用来使生胶的结构由线型转变为交联体型结构,从而具有一定强度、韧性、高弹性。常用硫化剂有硫磺和含硫化合物,有机过氧化物,胺类化合物、树脂类化合物、金属氧化物等。绝大多数不饱和橡胶:天然胶,乙烯基硅橡胶和不饱和度大于 2%的丁基橡胶均可用硫磺硫化。

② 硫化促进剂:缩短硫化时间,降低硫化温度,改善橡胶性能。不含促进剂的硫化体系,硫化时间长、硫磺用量多、不耐老化、机械性能差,所以现在硫磺硫化体系都是含促进剂的硫磺硫化体系,而且促进剂绝大多数是有机促进剂。常用促进剂有二巯基甲酸盐、黄原酸盐类、噻唑类、硫脲类和部分醛类及醛胺类等有机物。

③ 活化剂:用来提高促进剂的作用。常用活化剂有氧化锌、氧化镁、硬脂酸等。

根据对硫化有决定性影响的双分子反应,可将含有机促进剂的硫磺硫化过程分为四个基本阶段: i 硫化体系(硫磺、促进剂和活性剂)各组分间相互作用生成中间化合物(或络合物),这些中间化合物是事实上的硫化剂; ii 中间化合物与橡胶相互作用在橡胶分子链上生成活性侧基; iii 活性侧基相互间或与橡胶分子作用形成交联键 iv 交联键的继续反应。

④ 填充剂:用来提高橡胶的强度、改善工艺性能和降低成本。

用于提高性能的填充剂称为补强剂,如炭黑、二氧化硅、氧化锌、氧化镁等;另外还有用于降低成本的填充剂,如滑石粉、硫酸钡等。

⑤ 增塑剂:用来增加橡胶的塑性和柔韧性。

⑥ 防老剂:用来防止或延缓橡胶老化。

主要有石蜡、胺类和酚类防老剂。

常用增塑剂有石油系列、煤油系列和松焦油系列增塑剂。

硫化胶：混炼胶在一定的温度、压力和时间作用下，经交联由线型大分子变成三维网状结构而得到的橡胶。一般不溶于溶剂。

塑炼：在橡胶的加工过程中，首先通过机械、热、氧和加入化学试剂等方式，使生胶由强韧的弹性状态转变为柔软、便于加工的塑性状态。

减少橡胶分子链的长度（降低分子量），是降低分子间作用力、增大橡胶分子的塑性变形的最有效方法。橡胶的塑炼过程是一系列力——化学反应的结果

拓展：开放式炼胶机塑炼（开炼） 密闭式炼胶机塑炼（醚炼）

混炼：为了使各种橡胶制品性能符合使用要求，改善加工工艺性能、节约生胶降低成本，必须在生胶中加入各种配合剂，在炼胶机上将各种配合剂加至具有一定塑性的生胶中制成混炼胶的过程称为混炼。

包含生胶与配合剂的混合、分散和产生结合等过程，又包含 橡胶产生各种流动的过程。保证半成品和产品的性能，必须对混炼胶的质量进行控制。

拓展：影响粉状配合剂分散于橡胶中的因素

（1）配合剂表面特性：亲水性配合剂表面特性与生胶不同，不易被橡胶润湿；

疏水性配合剂表面特性与生胶相近，易被橡胶润湿。

（2）表面活性剂：加入表面活性剂，可改善无机填料与橡胶的界面状况，获得良好混炼效果。

（3）配合剂粒子大小和结构性：小粒子的炭黑难分散，而结构性强（二次结构）的炭黑易分散。

（4）配合剂在橡胶中的溶解性：有些配合剂能溶于橡胶中，在混炼胶中与橡胶构成复合的分散介质。

压延（补充）：包括将胶料制成一定厚度和宽度的胶片，在胶片上压出某种花纹，以及在作为制品结构骨架的织物上覆上一层薄胶（如贴胶、擦胶）等。

硫化：线性高分子通过交联作用而形成的网状高分子的工艺过程。

硫化工艺条件的确定：硫化温度、压力和时间-硫化三要素。

拓展：平板硫化、注压硫化（橡胶的注压成型，胶料预热塑化、注射、硫化、出模及修边），硫化罐硫化（硫化轮胎，胶布、管、鞋、球），共熔盐、沸腾床、微波、辐射等

C. 加工流程：

生胶、塑炼、混炼、硫化

### 3. 性能指标和表征方法

A 硬度是衡量橡胶抵抗变形能力的指标之一，反映橡胶的软硬。邵 A 硬度计—常用于橡胶。

拓展：邵氏硬度计，不同压头对应软硬不同的材料 0.79mm (A) ,0.2mm(D), 5mm(C)

B 拉伸强度 交联的橡胶/热塑性弹性体试样在预先设定的速率（一般为 500mm/min）被拉断时的工程应力。MPa

C 扯断(断裂) 伸长率 试样在拉伸破坏时，伸长部分的长度与原长度之比，通常以百分率（%）表示。

D 定伸应力 弹性体材料在一定伸长时所承受工程应力。通常测 100%和 300%时的定伸应力。

E 撕裂强度 表征橡胶耐撕裂性的好坏，试样在单位厚度上所承受的负荷，单位 kN/m。

F 耐 磨 性 表 征

$$\text{撕裂强度} = \frac{\text{撕裂过程中最大力值}}{\text{样品的厚度}}$$

1) 阿克隆磨耗 在阿克隆磨耗机上，以规定的砂布或 15 号材料用恒定的 2.12kg 的压力作用下，橡胶试样与砂轮磨耗 1.61km 时，用被磨损的体积来表征橡胶的耐磨性，单位  $\text{cm}^3/1.61\text{km}$ 。

2) DIN 磨耗 在规定的接触压力和一定的面积上，测定圆柱形橡胶试样在一定级别的砂布上和一定的距离内进行摩擦而产生的磨耗量。试验中试样可以是旋转的或者非旋转的磨耗是在圆柱形试样的一端产生。砂布包贴在旋转辊筒的表面，试样紧压在带有砂布的辊筒上，使得

试样沿辊筒测量试样的质量损失并通过试样的密度来计算体积磨耗量。

耐磨性指数：相同条件下参照胶料体积损耗与试样体积损耗之比，用百分数表示。

G 疲劳性能 硫化橡胶在周期性应力或应变的作用下，结构和性能的变化称为疲劳现象。

1) 定负荷压缩疲劳——古德里奇压缩疲劳：主要指标包括：动态温升，表征橡胶分子及填料的内摩擦程度；动态压缩永久变形

2) 屈挠疲劳——在反复屈挠硫化橡胶过程中，拉伸应力集中部位将产生龟裂裂口，此裂口在应力垂直的方向上扩展，有些硫化胶虽然具有较好的抗龟裂引发性能，但抗龟裂扩展性能较差，所以用屈挠龟裂方法测定硫化胶的抗龟裂引发和抗龟裂扩展性能都很有必要。

H 耐老化

1) 耐热氧老化 橡胶制品在热和氧两种因素的共同作用下产生的老化称之为热氧老化。硫化的拉伸撕裂样条可在热氧老化试验箱中在一定温度（如 100 度）下老化 24h、48h 测定其力学性能的变化反应橡胶的耐热氧老化性能。

2) 耐臭氧老化 露于含一定浓度臭氧的空气中和在规定温度且无光线直接影响的环境中进行耐臭氧龟裂的试验方法。通过观察一定时间、温度、臭氧浓度下老化后裂纹的等级，判断橡胶的耐臭氧老化性能。

I 门尼粘度 门尼粘度反映橡胶加工性能的好坏和分子量高低及分布范围宽窄。按照 GB 1232 标准规定，转动(门尼)粘度以 ML100°C1+4 或 MS100°C1+4 来表示。其中：

1——预热时间为 1min；4——转动时间为 4min；100°C——试验温度为 100°C；M 表示门尼，L 表示用大转子，S 表示用小转子。

✧ 门尼粘度高胶料不易混炼均匀及挤出加工，其分子量高、分布范围宽。

✧ 门尼粘度低胶料易粘辊，其分子量低、分布范围窄。

✧ 门尼粘度过低则硫化后制品拉伸强度低。

✧ 门尼粘度-时间曲线还能看出胶料硫化工艺性能。

## 五 橡胶的基础知识（二）

### 1. 天然橡胶

#### A. 天然橡胶的制造

植物，采胶，凝固、除水、干燥、烟熏、压片等工艺。（即用燃烧椰子壳所发生的烟和热对压去水分的天然胶片进行熏烤后所得的胶片。烟熏的目的是为了使胶片干燥并注入防氧化及防腐的甲酚物质。）

B. 天然橡胶的组成：橡胶烃：92~95%，非橡胶成分：7%（蛋白质：2~3%，丙酮抽出物：1.5~4.5%，少量灰分：0.2~0.5%，水分：0.3~1.0%）

C. 天然橡胶分类：来源、分级

#### D. 天然橡胶的结构：

1) 一次结构：顺式聚异戊二烯

顺 1,4-结构 97%以上，3,4-结构约 2%，100%头尾连接。

杜仲胶为反式 1,4 结构，与 NR 化学组成相同，但性能不同。

2) 二次结构：分子量与分子量分布。NR 的聚合度很高，~10000，分子量在 3~3000 万的范围内，分子量高，平均 30 万。NR 的分子量分布宽，呈双峰分布规律。低分子量部分有利于 NR 的加工。高分子量的部分使 NR 具有较高的强度及性能。

3) NR 中的凝胶：有 10%~70%的凝胶

4) 结晶性质：NR 的顺 1,4-结构可在低温或拉伸下结晶，属自补强橡胶。

10°C 以下开始结晶，-25°C 结晶最快，室温下结晶慢。结晶、无定形结构共存。

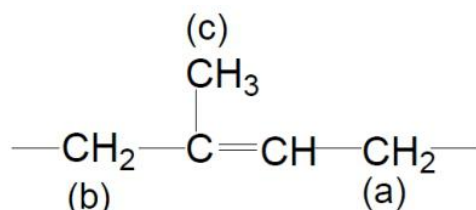
自补强性：在不加补强剂的条件下，橡胶能在低温下或拉伸过程中取向结晶，晶粒分布于无定形的橡胶中起物理交联点的作用，使本身强度提高的性质。

#### E. 天然橡胶的性能

化学性质：NR 具有链烯烃的化学特性：



NR 中有双键，能够与自由基、氧、过氧化物、紫外光及自由基抑制剂反应；  
NR 中有甲基（供电基），使双键的电子云密度增加， $\alpha$ -H 的活性增大，使 NR 更易反应。  
（硫化速度快，容易老化，容易被化学改性）



物理机械特性：

1) 高弹性：与双键相邻 C—C 键的容易内旋转。分子链上的侧甲基数量少。NR 非极性分子间作用力低。所以：

NR 具有很好的弹性，弹性模量 2-4MPa，约为钢铁的 1/30000，而伸长率为钢铁的 300 倍，塑料的伸长率虽和 NR 接近但弹性模量大 30 倍。NR 的回弹率在 0-100℃范围内可达 50-85% 以上，升温至 130℃时，仍能保持正常的使用性能，当低于 -70℃时，才丧失弹性成为脆性物质。 $T_g \sim -72^\circ\text{C}$

3) 较优良的力学性能---自补强，含凝胶，分子量高

NR 是一种结晶性橡胶，可拉伸结晶，NR 具有较高的分子量。

NR 纯胶硫化后强度可达 25MPa；用炭黑增强后可达 35MPa。

NR 的撕裂强度也很高，最高可达 98kN/m。

各种橡胶的机械强度比较：NR > CR > IIR > NBR > SBR > BR

耐老化性能：耐老化是天然橡胶的致命弱点。

天然橡胶在空气中容易与氧进行自动催化氧化的连锁反应，分子链断裂或过度交联，橡胶发生粘化和龟裂，使物理机械性能下降，这就是老化。

光、热、屈挠变形、金属都能促进橡胶老化；

未加防老剂的橡胶在强烈阳光下曝晒 4~7 天后即出现龟裂现象；

与一定浓度的臭氧接触，甚至在几秒内即发生裂口；

然而通过添加防老剂，可改善其老化性能。使其在阳光下曝晒两个月，看不出有多大的变化，在仓库内贮存三年后仍可照常使用。

F 天然橡胶的配合与加工

塑炼：除均粘和恒粘 NR 外均需塑炼。易塑炼，但易过炼。

混炼：对配合剂的湿润性好，易混炼。

压延压出：压延压出性好，胶料收缩率低，自粘和互粘性好。

硫化：硫化速度快，参数易控，硫化适宜温度 143℃。高温硫化易返原。

G 天然橡胶的应用

综合性能好，可用来做各种橡胶制品。（除了某些特殊性能要求的制品外，耐油、耐热等）

广泛用于：轮胎、胶管、胶带和各种工业橡胶制品。

加工性能好，可与其他橡胶并用

是用途最广泛的一种橡胶，天然橡胶的耗胶量占总耗胶量的 35%。

2. 丁苯橡胶（SBR）

A 定义：丁二烯和苯乙烯的共聚物。是用量最大的一种合成橡胶；占合成胶约为 55%，占总橡胶用量约为 34%。英文为 styrene-butadiene rubber，缩写 SBR。

B. 合成：乳液法（E-SBR）和溶液法（S-SBR）

C. 分类：按照制法分类

**D. SBR 的结构与性能**

（1）SBR 分子结构的内涵

宏观结构参数：单体比例，平均分子量、分子量分布、分子结构的线性程度、凝胶含量。

微观结构参数：丁二烯链段中顺 1，4；反 1，4 和 1，2 结构的比例；苯乙烯、丁二烯单元的分布（嵌段共聚/无规共聚）。

2) 单体比例

- ◆ 随着苯乙烯含量的提高，玻璃化转变温度提高，模量（定伸强度）提高、弹性下降、加工性能变好。
- ◆ 苯环还具有分散应力，提高耐磨性的作用。
- ◆ 耐热氧老化性能提高，耐寒性下降。
- ◆ 综合各种性能，普通 SBR 的苯乙烯含量一般约为 23.5%。

St含量	Bu含量	性能特点	用途
10%	90%	耐寒性好	耐寒橡胶制品
25%	75%	通用性好	汽车轮胎等
50%	50%	硬质制品	橡胶板等

(3) 分子量和分子量分布

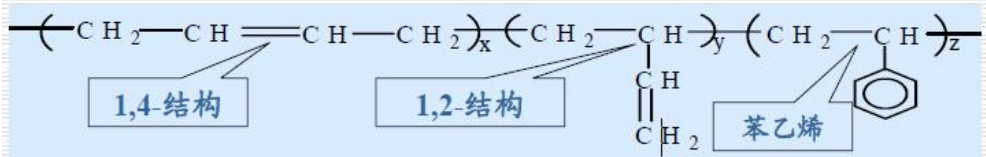
SBR 的数均分子量为 10~13 万。

- ◆ 分子量分布宽：强度低、链端多内耗大、加工性能好。
- ◆ 分子量分布窄：强度高，链端少内耗小、加工性能不好。

(4) 分子链支化度：高支化度有利于加工性能，但不利于力学强度；同时造成链端多内耗大。

(5) 凝胶（部分交联的橡胶）含量：凝胶含量高会造成力学性能下降——？凝胶处于交联状态，配合剂无法混入。

(6) 聚丁二烯的结构



- ◆ 乙烯基含量增加，会导致 T<sub>g</sub> 增高，弹性下降、加工性能、橡胶与地面的摩擦系数提高，橡胶抗湿滑性提高；但耐磨性能会略有下降。
- ◆ 顺式 1，4 结构分子链的回弹性高；其含量增高会导致弹性增大、加工性能与强度的下降。
- ◆ 反式 1，4 结构分子链的对称性高，分子间排布较紧密；其含量增多，弹性减小、模量和加工性能变好。

(7) 苯乙烯和丁二烯单元的分布

- ◆ 嵌段序列结构比无规结构更能发挥出该微观结构的性能特征。
- ◆ 乳液聚合得到的 E-SBR 因是自由基聚合机理，所以只能得到无规序列结构。
- ◆ 溶液聚合得到的 S-SBR 因是阴离子聚合机理，通过控制催化剂和反应条件，可以得到部分嵌段的序列结构，即无规-嵌段结构。

(8) 乳聚 SBR 和溶聚 SBR 结构性能对比

SBR 品种	高温 E-SBR	低温 E-SBR	S-SBR*
--------	----------	----------	--------

数均分子量	100000	100000	~100000
支化	大量	中等	少量
分子量分布系数	7.5	4~6	1.5~2.0
苯乙烯含量%	23.5	23.5	20~25
顺式%	~17	9.5	34~36
反式%	~46	55	38~29
乙烯基%	~14	12	8~10
序列特征	无规	无规	无规与嵌段

- ◆ 低温 ESBR 比高温 ESBR 具有更好的综合性能。
- ◆ 与低温 ESBR 相比，SSBR 的弹性高、内耗低，滚动阻力小；耐磨性能提高、抗湿滑性不变或稍有提高。
- ◆ 但 S-SBR 突出缺点是加工性能不好。

E SBR 的性能（相比于 NR）

- ◆ 存在大量的分子侧基（苯乙烯、乙烯基）分子链较僵硬，苯乙烯含量 23.5% 的 SBR 的  $T_g$  约为  $-45^{\circ}\text{C}$ ，远低于 NR 的  $T_g -72^{\circ}\text{C}$ ——弹性和耐寒性差。
- ◆ 非结晶性橡胶，不具备自增强性，纯硫化胶的强度只有  $2 \sim 3\text{MPa}$ 。必须使用增强填料补强。补强后的强度能达到纯 NR 硫化胶的水平。
- ◆ 耐撕裂性能也低于 NR。
- ◆ 内耗大，动态生热和滚动阻力高于 NR。
- ◆ 耐曲挠疲劳性低于 NR。
- ◆ 主链上双键含量及反应活性比天然橡胶低——耐热氧老化性、耐臭氧性能、耐磨性（高温，长时间）优于 NR 能提高。SBR 的使用上限温度比 NR 高  $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。但硫化速度较 NR 慢（因 SBR 的双键浓度较低和苯环的体积位阻效应）。
- ◆ SBR 的耐溶剂性能以及电绝缘性能与 NR 相似，因为均为非极性二烯类橡胶。
- ◆ 加工性能比 NR 稍差，尤其是 S-SBR 包辊性差，自粘互粘性差。

F SBR 的应用

SBR 是耗量最大的通用橡胶，应用广泛，除要求耐油、耐热、耐特种介质等特殊情况外的一般场合均可使用。

主要用于轮胎工业，如轿车胎、拖拉机胎、摩托车胎中应用比例较大，载重及子午胎中应用比例较小些。另外还用于运输带的覆盖胶，输水胶管，胶鞋大底，胶辊，防水橡胶制品，胶布制品、微孔海绵制品、防震制品等。



涂料的定义和作用

定义：涂料是一种涂覆在物体（被保护和装饰的对象，基材，基底）表面并能形成牢固附着的连续薄膜的配套性工程材料。

作用：装饰、保护、标记、功能

涂料组成，各部分的作用

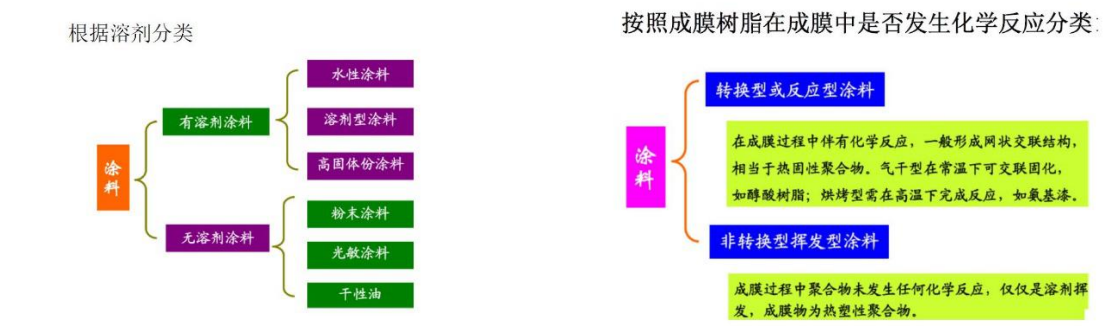
成膜物质（基料）：连接涂料中的各个组分，形成致密涂膜，决定涂料物理机械性能。

溶剂：溶解、分散涂料中其它组分，影响粘度和成膜性能。有机溶剂的挥发产生 VOC，污染环境。

颜料：提供颜色，填充体积，赋予功能等。

助剂：改善表界面功能。

涂料的其它分类方法



涂料按照成膜树脂分类

1	油脂漆	天然植物油、鱼油、合成油
2	天然树脂漆	松香及其衍生物、虫胶、乳脂素、动物胶、大漆及其衍生物
3	酚醛树脂漆	酚醛树脂、改性酚醛树脂、甲苯树脂
4	沥青漆	天然沥青、煤焦沥青、石油沥青
5	醇酸树脂漆	醇酸树脂及改性醇酸树脂
6	氨基树脂漆	氨基树脂、三聚氰胺树脂
7	硝基漆	硝基纤维素、改性硝基纤维素
8	纤维素漆	半纤维素、乙基纤维、羟甲基纤维、乙酸纤维、乙酸丁酯纤维
9	过氯乙烯漆	过氯乙烯树脂
10	乙烯树脂漆	氯乙烯共聚树脂、含氯树脂、氯化聚丙烯、石油树脂等
11	丙烯酸树脂漆	丙烯酸树脂
12	聚酯树脂漆	不饱和聚酯、聚酯
13	环氧树脂漆	环氧树脂、改性环氧树脂
14	聚氨酯漆	聚氨酯
15	元素无机漆	有机硅、有机氟树脂
16	橡胶漆	天然橡胶及其衍生物
17	其它漆类	聚酰胺树脂、无机高分子材料等

1.4.1 涂料其它分类方法

- 按涂料的形态分类
  - 固态涂料：即粉末涂料
  - 液态涂料：溶剂型涂料、水性涂料、水乳型涂料
- 按涂料的光泽分类
  - 高光型或有光型涂料、丝光型或半哑型涂料、无光型或亚光型涂料
- 按涂刷部位分类
  - 内墙涂料、外墙涂料、地坪涂料、屋顶涂料、顶棚涂料等
- 按涂料涂层状态分类
  - 平涂涂料、砂壁状涂料、含石英砂的装饰涂料、仿石涂料
- 按涂料的特殊性能分类
  - 建筑涂料、防腐涂料、汽车涂料、防腐涂料、防腐涂料、防水涂料、保湿涂料、弹性涂料等

高分子在涂料中的重要作用：主要成膜物质。连接涂料中的各个组分，形成致密涂膜，决定漆膜理化性能

四种主要的涂料用树脂，名称、结构特点、应用特点

醇酸树脂由多元醇、邻苯二甲酸酐和脂肪酸或油（甘油三脂肪酸酯）缩合聚合而成的油改性聚酯树脂。是涂料用合成树脂中产量和用量最大的一种，其产量约占涂料工业总量的 20% ~ 25%，它可以配制自干漆和烘漆，民用漆和工业漆，以及清漆和色漆。

丙烯酸酯多变&耐光,目前聚丙烯酸酯树脂涂料已经先后应用于工业涂料、建筑涂料等领域，在汽车、飞机、家具、罐头、机械等制造业和建筑物的内外墙装饰中得到了广泛应用。

在发达国家中，聚丙烯酸酯树脂涂料的产量已经稳居合成树脂涂料的第二位，而且聚丙烯酸酯在涂料中的应用领域也不断扩展，现已经成为水性涂料中应用最多的品种。

聚氨酯耐磨&附着，具有优良的附着力、耐化学品、装饰性及有优良的耐磨性能，是一种高档耐用的合成树脂涂料，产量仅次于醇酸树脂漆、丙烯酸树脂漆，成为第三大涂料品种。目前聚氨酯涂料在中国涂料总量中约占 7% ~ 8%

环氧树脂涂料具有优异的防腐性能和附着力，作为底漆几乎可以应用于所有的材料表面，广泛地应用于制造工业防腐用涂料、食品包装用涂料，电泳涂料和粉末涂料等。环氧涂料应

用领域来看，建筑领域发展最快，其用量占总量的 28.0%，主要用于传统的钢结构防腐和混凝土保护。零售店、医院、展厅、仓库等场所的地坪，环氧涂料能使地坪表面美观，且具有优异的光泽。车身及其他金属零部件的防腐、防锈处理上。数据显示，2015 年溶剂型环氧涂料占环氧涂料总消费量的三分之一以上，主要用于传统的钢结构防腐等。水性环氧涂料由于其低 VOC、高耐久性、快干性以及低污染性，未来的增长速度最快，年均增长率有望达到 9.0%。

#### **发展趋势：**

A 绿色环保：水性、高固含、辐射固化、粉末

B 配合高科技和国防特种装备需求，追求高性能化、智能化，对极端和特种条件的适应性等等。

**胶粘剂的作用：**通过粘接作用连接不同表面；**优点**（简单，低成本，效率高，适用一些其它连接方法不适用的情况）

#### **胶粘剂的组成，各部分的作用：**

**基料（主要成份）：**由一种或几种聚合物混合而成，如环氧树脂、聚酯、聚氨酯、有机硅树脂等，使胶粘剂具有粘接性能。

**固化剂：**使胶粘剂由可溶可熔变为不溶不熔

**溶剂或稀释剂：**调节粘度，便于施工时在固体表面铺展

**填料：**增加粘接强度、抗冲强度、耐热性或者赋予功能（石棉、炭黑、银粉等）

**其他辅料**（增韧剂促进剂稳定剂、偶联剂，等等）

1. 胶粘剂的各种分类方法，及其所产生的几个大的类别。
2. 界面粘接的实现机制：物理吸附、机械结合、分子扩散、化学键合

#### **胶粘剂和涂料中的 VOC 问题，以及解决方案（水性化，无溶剂化，光固化）**

**功能高分子材料的概念:**具有某些特殊功能的高分子

**功能高分子材料分类（特点）:**

A **化学反应功能**：离子交换树脂、膜；螯合高分子；感光性高分子；.高分子试剂；高分子催化剂、固定化酶

B.**力学性能**：超力学功能、超弹性材料；液晶高分子、高结晶材料

C. **物理功能**：光功能高分子、荧光或发光高分子；电功能高分子；磁功能高分子；热功能高分子；声功能高分子；分离功能高分子；高分子电解质

拓展：超弹性材料：超弹材料是指材料在,外力作用下产生,远超过弹性极限应变量的应变,而且卸载时应变可恢复到原来状态的材料。

A. **生物医用功能**：生物活性高分子;医用高分子;高分子药物;人工器脏;高分子农药

**典型的功能高分子材料**：感光高分子材料；液晶显示材料及液晶高分子；有机半导体（高分子）发光材料及器件

**感光高分子材料的组成、性能及应用领域**

感光高分子化学，研究光聚合、光交联、光降解、荧光以及光导机理。光敏涂料、光致抗蚀剂、光稳定剂、光可降解材料、感光性树脂、以及光致发光和光致变色高分子材料。

**1.光刻胶及成膜高分子**

**光刻胶（Photoresists）**：又称光致抗蚀剂(光阻胶)，是一类利用光化学反应进行精细图形转移的化学品。主要应用于集成电路、平板显示器、光伏电池、LED 等微电子器件制造产业，用来加工微细线路或图案

**光刻胶工艺流程**：涂胶、曝光、显影、刻蚀及光刻胶剥离；光刻胶一般作为牺牲层；是光刻工艺得以实现选择性刻蚀的关键材料。

**分类**：用途；显影方式；波长；

**性能评价**：分辨率(resolution)；对比度 (Contrast)；敏感度 (Sensitivity)；抗蚀性 (Anti-etching)；粘附性 (Adherence)

**组成**：溶剂、感光树脂、光敏剂、助剂

**成膜树脂**：其他组分的载体，能溶于显影液，直接决定光刻胶的分辨率、耐热性及刻蚀性能等；

光刻胶体系	成膜树脂	感光部分	曝光机&曝光波长
聚乙烯醇肉桂酸酯	聚乙烯醇肉桂酸酯	成膜树脂本体	高压汞灯&紫外全谱
环化橡胶-双叠氮	环化橡胶	双叠氮化合物	高压汞灯&紫外全谱
酚醛树脂 重氮萘醌型	酚醛树脂	重氮萘醌化合物	1.高压汞等&紫外全谱 2.G线Stepper& 436 nm 3.I线Stepper& 365 nm
248nm	聚对羟基苯乙烯及其衍生物	光致产酸剂	KrF Excimer Laser & 248 nm
193 nm	聚脂环族丙烯酸酯及其共聚物	光致产酸剂	ArF Excimer Laser & 193 nm
电子束	甲基丙烯酸酯及其共聚物	光致产酸剂	电子束

**发展方向**：高分辨率、高灵敏度、高抗刻蚀能力的光刻胶开发


## 2. 光固化（感光）高分子材料

**概念：**光（紫外/可见/电子束）引发单体（活性稀释剂）和光固化树脂聚合（交联固化）形成高分子固化膜

**光聚合反应机理：**以自由基聚合为例：包括引发、增长及终止机理。

**拓展：**开环聚合反应；混合引发反应；双光子技术等。

**光固化树脂组成：**

- 反应性低聚物
  - 反应性单体
  - 光引发剂
  - 添加剂：链转移剂、还原剂、光或热稳定剂、增塑剂、增色剂、氧抑制剂或自由基捕获剂（500-1000 ppm）
- 

**光固化光源：**以紫外光固化为例：紫外光是波长为 40-400 nm 的光。工业用紫外灯辐照源：汞灯、LED 灯

1970 年将中紫外和近紫外区的紫外光（UV）分为：UV A 315-400 nm；UV B 280-315 nm；UV C 200-280 nm

**光固化技术特点：**生态平衡，环保，少污染；节省能源；经济效率高；设备容易操作，设计紧凑；产品性能优异可加工热敏材料

**光固化产品分类：**UV 固化涂料；UV 喷墨打印；光固化 3D 打印技术；光固化密封胶；固化生物材料

**发展方向：**新的应用领域；从单一机械性能向功能性发展

## 液晶材料及液晶高分子的概念、分类及应用

1. **定义：**Liquid Crystals，介于各向同性的液体和完全有序的晶体之间的一种取向有序的流体，它既有液体的流动性，又有晶体的双折射等各向异性的特征。

2. **分类：**

**按液晶态形成的方式：**

**热致液晶：**这种液晶在一定的温度范围内呈现液晶相。

**溶致液晶：**这种液晶是由双亲化合物和某些溶剂（例如水）的作用而形成的，它们存在于某一定的区域内（regions），并随浓度和温度的变化而变化。

**液晶分子量的大小分类**

小分子液晶：分子量较小，主要应用于液晶显示，光电子材料。

高分子液晶：分子量较大，类似一般的高分子，主要用于高强度材料。

**液晶组装形态不同：**

最常见三种液晶相态：向列相（一维） 近晶相（二维） 胆甾相（三维周期性取向）

3. **液晶显示**

**简单原理：**液晶显示中用的是向列相液晶；液晶分子在电场作用下取向发生变化，进而控制背光源发出的光穿透或被遮挡，结合彩色滤光片实现彩色显示。

4. **聚合物分散液晶 PDLC (polymer dispersed liquid crystal)**

**基本概念和应用：**PDLC 薄膜是一种具有光电响应的功能膜材料，液晶以微小液滴形式弥散地分布到固体聚合物基材中，可以通过外加电压使分散膜实现透光 -

失透状态变换。在光电显示器件、光开关、选择透过性膜、热敏或压敏器件等方面显示出较强应用前景。

**PDLC 的基本特点：**电控光散射，其结构为两块透明 ITO 玻璃中间夹入固体聚合物作基材（10-30  $\mu\text{m}$ ），液晶微滴分布其中。

**作用机理：**不通电时：液晶微滴的光学主轴随机分布，液晶微滴对入射光的强烈多重散射，表现为乳白色状，即光窗处于关闭状态。通电时：向列液晶微滴光学主轴沿电场方向一致取向，光线可透过基体而呈透明态。

**制备方法**有封装法和相分离法两大类，采用更多的是相分离法，大致分为三种：热致诱导相分离法（TIPS）；溶致诱导相分离法；聚合诱导相分离法（PIPS）

**光聚合诱导相分离法：**将液晶分子分散于光固化单体中，添加少量光引发剂，混合均匀，涂膜，UV 辐照，发生光聚合。形成液晶微滴分散的光固化膜。

## 5. 液晶高分子：

主链液晶高分子：高强度、高模量、耐高温；聚酰胺主链型溶致液晶高分子（Kevlar，芳纶 II，1414）

具体在纤维专题介绍。

## 有机电致发光高分子材料的特点及在显示领域应用

### 1, 有机半导体器件

有机半导体材料和器件的研究是有机电子学研究的一个重要分支。有机半导体材料可用于制备各种光电子器件，如有机发光二极管(OLEDs)、有机场效应晶体管(OFETs)、有机太阳能电池(OPVs)等。其中 OLEDs 已经用于手机等显示，白光显示可用于照明(OLED Lighting)，OLED 技术有望取代 LCD 显示技；OFETs 有望能够达到非晶硅薄膜晶体管的性能。

### 有机半导体材料的优势：

器件制备工艺：Organic electronics are lighter, more flexible 轻、柔性

Low-Cost Electronics （溶液法和喷墨打印）

No vacuum processing 无需真空处理；No lithography (printing) 非光刻工艺；Low-cost substrates (plastic, paper, even cloth...) 基材选择的多样性，柔性显示

Direct integration on package (lower insertion costs) 直接集成，易加工

### 2.有机发光二极管（OLED）

美国柯达公司邓青云博士（Dr. Ching W Tang）

#### 基本构造：

基板：玻璃或塑料

阳极：一般为 ITO（氧化铟锡）

空穴传输层（HTL）：导电小分子或高分子三芳胺类

发光层(EL)：半导体小分子，或高分子喹啉类材料，聚芴聚对苯乙烯撑

电子传输层(ETL)：半导体小分子或高分子喹啉类材料

阴极：金属或合金

### 3. 聚合物 OLED 材料

1990 年，英国剑桥大学卡文迪许实验室(University of Cambridge, Cavendish Laboratory) Richard. H. Friend（理查德-弗兰德）发明的；

PLED 全名叫做聚合物发光二极管(Polymer Light-Emitting Diode)；



器件结构更为简单，工艺上聚合物层可以采用旋涂或喷墨打印方式成膜。

#### **4. OLED 显示特点**

自发光 Self-luminescent；无视角限制 No viewing angle limitation；轻薄 Thin, Light weight；低电压 Low operation voltage；柔性应用 Flexible substrate application

#### **5. 应用特点**

##### **柔性显示：**

**常见的柔性显示基材：**金属，可弯曲玻璃，聚合物，如聚酯薄膜（PET），聚酰亚胺（PI）

**最理想的柔性显示技术（全固态薄膜显示）：**有机发光器件（OLED）+ 柔性基材（聚碳酸酯（PC），聚酰亚胺（PI）或聚酯（PET）等）

**优点：**Ultra lightweight（超轻）；Thin form factor（超薄）；- Rugged（可绕曲）；Impact resistant（耐冲击）；Conformable（兼容性）