

工程非金属材料基础

梁光启 编写

国防工业出版社

内 容 简 介

近代材料科学和材料工程的爆炸性发展，以及四个现代化建设的需要，要求工科院校的材料课程中增加非金属材料的内容；要求在职的机械工程技术人员掌握一些非金属材料的基本知识，为此编写了这本书。

本书简要地介绍了高分子材料、陶瓷材料和复合材料的基础知识。使读者能从微观物理本质上认识这些材料各种性能的由来和依据，以及各种性能随内、外条件变化的规律。

本书可供机械类大学生（包括电大等大专院校）、在职的机械工程技术人员和其他有关人员阅读。

工程非金属材料基础

梁光启 编写

责任编辑 唐朝瑛

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

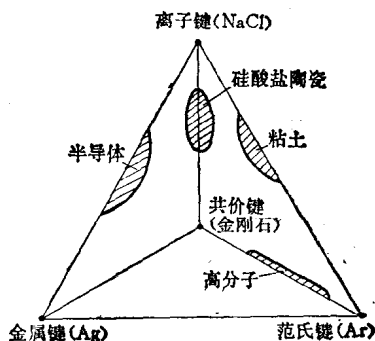
787×1092¹/₃₂ 印张 6⁵/₈ 138千字

1985年8月第一版 1985年8月第一次印刷 印数：0,001—8,000册

统一书号：15034·2785 定价：1.35元

序 言

人们常常根据材料组成和结合键的性能，把材料分为金属材料、高分子材料、陶瓷（无机非金属材料）以及半导体材料四大类。价键四面体（见下图）清晰地表示出各类材料之间的本质区别和内在联系。



价键四面体

人类社会的进步，从一开始就和材料的发展紧密地联系在一起。历史学家以石器时代、铜器时代、铁器时代来划分历史发展的各个阶段，这说明人类的文明史是以材料的发展为里程碑的。材料的创新和进步，对推动社会生产力的发展，不论是过去、现在，还是将来，都起着重要的作用。

近几十年内材料的发展速度和水平，超过了以往几百年、上千年。并已形成了跨学科的材料科学学。材料已成为现代化建设的基础和近代科技发展的支柱。金属材料的产量继续

提高（世界年产量达八、九亿吨）、品种继续增加、性能不断改善（强度好，韧性好，耐高、低温，耐腐蚀，抗辐射等）。人工合成高分子材料从本世纪二十年代问世，虽然只有短短的几十年时间，但其产量之大、应用之广已经可以和传统的钢铁材料相媲美。1982年世界合成高聚物产量已达一亿吨，按体积计算，已与钢产量并驾齐驱。古老的陶瓷材料也发生了革命性的突破，它已远远超出传统的日用、工艺、化工、电工陶瓷范畴，成为高温结构材料和特殊功能材料（有能量转换功能的材料）的主要来源。

近代科技发展和各项建设工程都要求工程技术人员必须具有比过去任何时候都要更全面的材料知识；合理选择、正确使用各种材料将会带来显著的技术经济效益；此外从高分子材料已渗入社会生活各个方面这一事实出发，了解一些非金属材料知识，也已成为必要的了。

这本小册子是编者在清华大学和中央电视大学讲授“工程材料”的基础上，经过整理、补充和修改而编写成的。书中简要地介绍了高分子材料、陶瓷和复合材料的物理本质；重点叙述材料内部组织结构特征与宏观性能之间的关系及变化规律。目的是使读者能了解各种材料不同性能的由来和依据，并了解各种内外条件（组成、温度、应力、环境因素等）对组织结构和性能的影响。期望能对读者了解非金属材料的基础知识有所帮助，能对正确认识、合理选择这些材料起到一定作用。

编写本书时特别注意了以下几点：尽量考虑自学者的特点，内容力求深入浅出，避免应用过多的专门术语；注意将非金属材料与金属材料进行对比，以便使读者在比较中认识各种材料有哪些相同之处，有哪些差异之点；尽量结合工程

目 录

第一章 高分子材料	1
第一节 概述	1
一、什么是高分子?	1
二、大分子链学说的建立和人工合成高聚物的发展	3
三、高分子材料的分类和命名	5
第二节 高聚物的结构	9
一、大分子链的组成	11
二、大分子链中链节的连接顺序和链的构型	17
三、大分子链的构象——链的柔性及分子链热运动特点	21
四、高聚物中大分子链的聚集态	25
五、高聚物的高次结构	34
第三节 高聚物的流变行为——物理状态及热转变	37
一、线型无定型高聚物的流变行为	38
二、结晶和交联对高聚物流变行为的影响	47
第四节 高聚物的成型加工	50
一、热塑性高聚物粘性流动及成型	52
二、热固性高聚物的加工成型工艺	66
三、高分子溶液与加工成型	67
四、其他成型加工工艺	69
第五节 高聚物的力学性能	71
一、高弹性	73
二、粘弹性	75
三、强度与断裂	86
四、高聚物材料的摩擦、磨损性能	94
第六节 高聚物的其他性能	95

一、高聚物的电学性能	95
二、高聚物的化学稳定性和老化	99
第七节 塑料及其应用	102
一、几种常见工程塑料	103
二、选用工程塑料的几个问题	119
第八节 橡胶、合成纤维、胶粘剂及其应用	121
一、橡胶	121
二、合成纤维	124
三、胶粘剂	125
第二章 陶瓷材料	129
第一节 概述	129
一、陶瓷发展简介	129
二、陶瓷材料的特点	131
三、陶瓷的分类	138
第二节 陶瓷的组成相及其结构	138
一、晶相	139
二、玻璃相	149
三、气相	156
第三节 陶瓷的相转变特点	157
一、几种常见的陶瓷体系	158
二、陶瓷的相变	162
三、陶瓷的显微组织结构	163
第四节 陶瓷材料的性能	165
一、陶瓷的力学性能	165
二、陶瓷的热性能	176
三、陶瓷的其他性能	180
第三章 复合材料	183
第一节 概述	183
一、历史的回顾	183

二、复合材料的特点	184
三、复合材料的种类	188
第二节 复合理论简介	189
一、纤维增强	189
二、复合材料设计的概念	194
第三节 玻璃钢性能及应用	195
一、玻璃钢的性能特点	195
二、玻璃钢的应用	199
参考资料	202

第一章 高分子材料

第一节 概 述

一、什么是高分子？

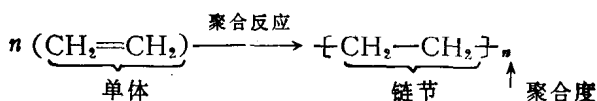
分子是保持物质化学性质不变的最小结构单元。它是通过化学键结合在一起的原子小集团，分子型物质都是由不同复杂程度的分子集聚而成，如 H_2O （水）， NH_3 （氨）， CH_4 （甲烷）等。每种分子型物质的分子量是不同的，如 H_2O 的分子量为18，石英（ SiO_2 ）为60，乙烯（ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ）为28，单糖（ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ）的分子量为180。

（葡萄糖）

所谓高分子是指分子量特别大的有机化合物，它是相对低分子而言。一般把分子量小于500的物质称为低分子化合物，简称化合物。分子量大于1000的物质为高分子化合物。一些常见高分子材料的分子量也是很大的，聚乙烯分子量可从几万至百万以上。聚氯乙烯则为2~16万；橡胶为10万左右。世界上没有哪种物质与人类的关系能象高分子化合物那样密切，如我们食用的淀粉就是天然高分子化合物。它的分子是由大约1000个葡萄糖单元组成的大分子，分子量约为20万左右；我们穿的棉纤维也是由特别长的大分子链组成的高分子化合物，每个长链大约是由10000个葡萄糖单元连接而成，分子量约为100万左右；组成人类自身肌体的蛋白质也是高分子化合物。不同的蛋白质都是由相同的基本结构单元氨基酸以不同的连接方式组成的，如胰岛素的分子量为6000，而

某些复杂酶的分子量要大于 100 万。

高聚物虽然分子量很大、结构复杂，但组成高聚物的大分子链都是由一种或几种简单的低分子有机化合物重复连接而成的，就象一根链条是由众多链环连接在一起一样。如聚乙烯是由许多乙烯小分子 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 打开双键 连接成许多大分子链组成的。可以写成下面化学式：



有几个常用的名词介绍一下：

凡是可以聚合成大分子链的低分子有机化合物称之为单体。如聚乙烯的单体是乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)；聚丙烯的单体是丙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$)。单体是人工合成高聚物的原料，并不是所有的低分子有机化合物都可以作为单体来合成高分子材料的，关于这方面内容后面还要详细介绍。

大分子链中的重复结构单元称之为“链节”。如聚乙烯的链节为 $\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}$ 。

组成大分子链时，链节的数目 (n) 叫做聚合度。不难理解大分子链的分子量就是链节分子量和聚合度的乘积。

高分子材料也可以由两种或两种以上单体以不同的连接方式和顺序组成。著名的工程塑料“ABS”就是由丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种单体组成的高分子材料。

不同单体组成的高分子材料性能不同，如聚苯乙烯硬而脆，可做肥皂盒、汽车尾灯盖等。而聚乙烯既可 做肥皂盒，也可制成薄膜做包装材料。

相同单体组成的高分子材料，由于分子量大小不同或链节连接方式不同其性能也不同。如超高分子量聚乙烯（大于

100万)变得硬而韧,可做纺梭。又如淀粉和纤维的单体都是单糖,由纤维分子量比淀粉大得多,且两者分子链形状也不完全相同,所以两者性能不同。人可以消化淀粉,消化过程是淀粉在人体内酸和某种酶的作用下,将大分链打开,生成葡萄糖,再通过氧化葡萄糖变为人体所需要的能量。但是人不能消化纤维。纤维的分子链只有在某些食草类动物体内才能转化为葡萄糖。

大分子链的组成、结构、聚集状态和低分子不同,这种差别导致了高分子材料的一系列特异性能,如高弹性等。了解大分子链的组成、结构、聚集态及运动规律是本书的重要内容。

二、大分子链学说的建立和人工合成高聚物的发展

虽然高分子材料与人类有着极为密切的关系,但是人类对高聚物本质的了解却要比其他材料晚得多。上世纪末,人们已经可以用苯酚和甲醛制成酚醛树脂(电木),但由于错误地把高分子材料划入胶体化学范畴,使得高分子的发展受到很大的阻碍。直至1920年德国学者斯托丁格尔(H. Staudinger)提出了大分子链学说,并成功地解释了高分子材料结构和性能之间的关系以后,高分子的人工合成和广泛应用才逐步发展起来。必须指出的是大分子链学说提出后,曾遭到学术界不少人的强烈反对,直到1950年大分子链学说才获得学术界的最后确认,斯托丁格尔也荣获了诺贝尔奖金。在大分子链学说理论的指导下,人工合成高分子材料在短短的几十年中,象雨后春笋般的接连不断地研制出来:1920~1940年研制出聚苯乙烯、聚氯乙烯、有机玻璃(即聚甲基丙烯酸甲酯)、尼龙(即聚酰胺)。1938年第一双人造尼龙袜问世,曾

引起社会上不小的轰动。

1940~1950年,高分子材料的产量和品种迅速地增加。著名的工程塑料“ABS”问世,人们用它制作汽车方向盘一类机器零件。被称为“塑料王”的聚四氟乙烯研制成功,它可在“王水”中煮沸而不被腐蚀,耐磨性能也极好。有机硅特种橡胶出现,使橡胶使用温度扩大到从低温 -100°C 至高温 300°C 范围内。

1950~1960年,具有优良综合性能的聚碳酸酯研制成功。它具有很高的冲击强度和尺寸稳定性,可在 130°C 至 -100°C 之间正常工作,成为最有发展前途的工程塑料之一。聚丙烯、聚甲醛也相继出现。

1960年以后聚砜等新型高分子材料研制成功。

从1920年以来,人工合成高分子材料的产量大体是每4~5年翻一番,1970年的产量达4000万吨,据报导1982年全世界年产量为一亿吨以上。由于高分子材料的比重只有钢铁的 $1/4\sim 1/7$,所以如按体积百分比计算,已可以和钢铁并驾齐驱了(世界钢铁产量七亿吨左右)。

从下表可看出塑料产量发展趋势

年代(年)	1910	1930	1940	1950	1960	1970
产量(万吨)	1	10	35	150	690	3000

1970年世界人工合成高分子材料4000万吨,其中除3000万吨塑料外,橡胶为500余万吨,已大大超过天然橡胶的产量,合成纤维为400多万吨,和当年的天然纤维(棉、麻、丝等)产量接近。这样快的发展速度是其他任何材料不可比的。目前高分子材料已渗透到人类社会生活的各个方面,在各类

工程和机器设备中的应用也越来越多了。高分子材料发展这样快的原因是：

(1) 大分子链学说引导人们正确地认识了高聚物的本质。

(2) 人工合成高分子材料所用原料十分丰富，如煤、石油、天然气等。

(3) 人工合成高分子材料的生产过程不受自然条件的制约。如生产1000吨天然橡胶，需要大约5000人在数千亩土地上种植大量的橡胶树才行。而生产1000吨合成橡胶只需几十人，在工厂内就可完成。

(4) 高分子材料具有许多特异性能，如高弹性、绝缘、耐腐蚀、比重小、易加工成型等。可满足人类生产和生活的各种要求，这点是高分子材料大发展的巨大动力。

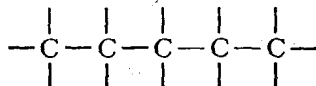
目前，高分子材料的发展方向是：性能上要提 高 强度、刚度和耐热性；品质和寿命上要提 高 抗老化能力；在生产和使用过程中要很好解决不被污染、保持生态平衡的问题。

三、高分子材料的分类和命名

高分子分为生物高分子和非生物高分子两大类。按其来源又分为天然高分子和人工合成高分子。本书研究人工合成的非生物高分子材料。根据不同要求有以下分类方法。

1. 按化学组成分

碳链高分子：即大分子主链全部由碳原子键结而成，即



杂链高分子：大分子主链中除碳原子外，还有O、N、S等其他原子。

元素有机高分子：大分子主链上还有Si、Al、Ti、B等元素。

2. 按分子链的几何形状分

有线型高分子，见图1-1(a)、支链高分子，见图1-1(b)、体型网状高分子，见图1-1(c)。

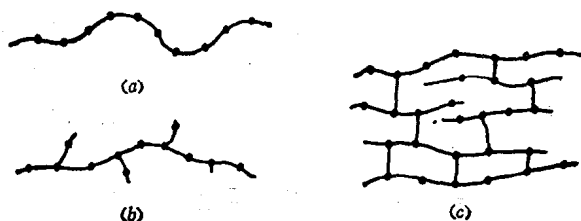


图1-1 分子链的几何形状

3. 按合成反应分

有加聚聚合物（其中又分均聚物和共聚物）和缩聚聚合物。所以高分子化合物常称为高聚物或聚合物。高分子材料称为高聚物材料。

4. 按高聚物的热行为及成型工艺特点分

有热塑性高聚物和热固性高聚物两种。

热塑性高聚物系指那些在熔融状态下，可塑化成某种形状，待冷却后定型，再重新加热又可塑化并形成新的形状，而不会引起严重的分子链断裂，性能也没有显著变化的高聚物。上述加热熔融、冷却固化的过程可反复进行。可方便地对这类高聚物的碎屑进行再加工。聚乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺（尼龙）等都是这种热塑性高分子材料。

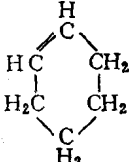
热固性高聚物系指那些经加热、加工成型后，不能再熔融或再成型，若继续加压、加热将导致大分子链的破坏的高

聚物。酚醛树脂（电木）、环氧树脂等均属此类高分子材料。它们很象水泥的混合和变定。

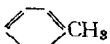
高分子材料命名方法和名称比较复杂，有些名称是专用词，如纤维素、淀粉、蛋白质等。有许多是商品名称，不胜枚举。研究高分子学科采用的命名方法，和有机化学中各类物质的名称有密切的关系。对于加聚物，通常在其单体原料名称前加一个“聚”字即为高聚物名称，乙烯加聚反应生成聚乙烯，氯乙烯加聚反应生成聚氯乙烯。对缩聚反应和共聚反应生成高分子，在单体名称后加“树脂”或“橡胶”，如酚醛树脂、乙丙橡胶。有些高聚物名称是在其链节名称前加一个“聚”字即可，如聚乙二酰己二胺（尼龙-66）。一些组成和结构复杂的高聚物常用其商品名称，如有机玻璃（聚甲基丙烯酸甲酯）、涤纶（聚对苯二甲酸乙二酯）等。

表 1-1 列出了有机化合物中一些主要名词、术语。

表 1-1

名 称	分类、组成、化学式举例	
烃 (碳氢化合物的简称)	脂肪烃（碳原子连成直链的烃）	烷烃：碳原子间只有单键，如丙烷 $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ 烯烃：碳原子间有双键，如乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 炔烃：碳原子间有三键，如乙炔 $\text{CH}\equiv\text{CH}$
	脂环烃：含有碳环的脂肪烃，如环己烯	

(续)

名 称	分类、组成、化学式举例	
烃 (碳氢化合物的简称)	芳香烃 (具有苯环基本结构的环状烃)	苯: 由六个碳原子和六个氢原子组成的环状烃, 如甲苯  萘: 两个苯环共用二个碳原子的环状烃, 如  蒽: 三个苯环共用四个碳原子的环状烃, 如 
卤 烃	烃分子中一个或几个氢原子被卤素原子取代后形成的化合物, 如氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	
醇	OH 叫羟基, 羟基和烃基组成醇, 如甲醇 CH_3OH	
醚	两个烃基和一个氧原子组成化合物叫醚, 如乙醚, 化学式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	
醛	>C=O 叫羰基, 羰基和一个氢原子组成醛基, 如甲醛 $\text{HC}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{<} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	
酮	一个羰基和二个烃基连接组成酮, 如丙酮 $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{>} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	
羧酸 (有机酸)	羟基 ($-\text{OH}$) 和羰基 (>C=O) 组成羧基, ($-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{>} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$)。羧基和烃基的化合物叫羧酸 (有机酸), 如乙酸 (也叫醋酸) CH_3COOH	

(续)

名 称	分类、组成、化学式举例
酰 卤	羧酸去掉一个羟基 ($-\text{OH}$) 后叫酰基 ($\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}$), 酰基与卤素原子结合生成化合物叫酰卤。如乙酰氯 CH_3COCl
酰胺	酰基和胺基 ($-\text{NH}_2$) 结合生成物叫酰胺。如乙酰胺 CH_3CONH_2
酯	结构式为 $\text{RC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$ 的化合物叫酯。它是有机酸和醇作用失去水分子的产物, 如醋酸乙酯 $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$
酐	两个羧酸分子中的羧基 ($-\text{COOH}$) 作用失去水后生成物叫酸酐, 如乙酸酐 (也叫醋酐) $\text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$
胺	氨分子 (NH_3) 失去一个氢原子后的原子团叫氨基 ($-\text{NH}_2$), 氨基和烃基结合生成物叫胺, 如苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
腈	一个氮原子和一个碳原子结合成的原子团叫氰基 ($-\text{CN}$), 烃基和氰基连接生成物叫腈, 如丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$

第二节 高聚物的结构

高聚物和金属、陶瓷等材料一样, 它们的各种性能都是由不同的化学组成和组织结构决定的。只有从不同的微观层次上正确地了解高聚物组成和组织结构特征与性能 (包括使用性能和工艺性能) 间的关系, 才能合理地选用高聚物材料。

高分子材料的组织结构要比金属复杂得多, 其主要特

点是:

(1) 大分子链是由众多 ($10^3 \sim 10^5$ 数量级) 简单结构单元重复连接而成的, 链的长度是链直径的 10^4 倍;

(2) 大分子链具有柔性、可弯曲;

(3) 大分子链间以分子间 (范氏力) 结合在一起, 或通过链间化学键交联在一起, 范氏力和交联情况对性能有很大影响;

(4) 高聚物中大分子链聚集态结构有晶态 (长程有序结构) 和非晶态等等。

图 1-2 为高聚物结构研究内容。

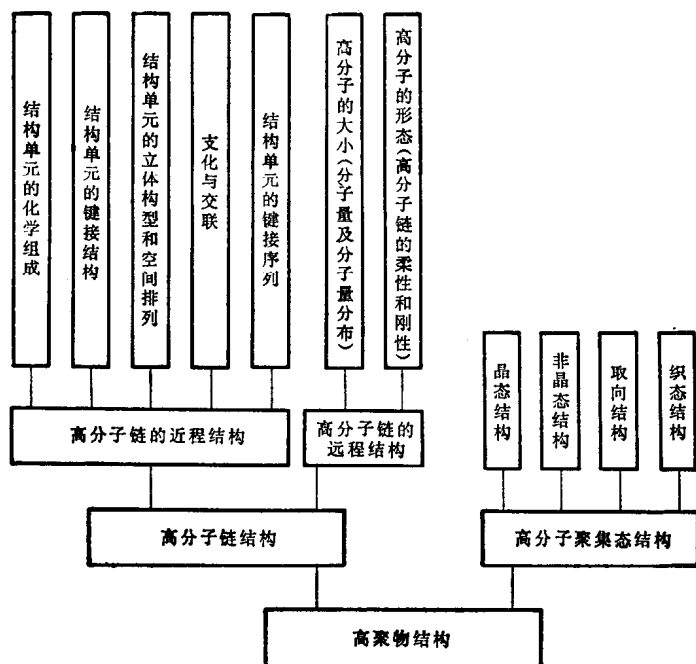


图1-2 高聚物结构研究内容