



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子材料基础

第二版

张留成 瞿雄伟 丁会利 编著



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子材料基础

第二版

张留成 瞿雄伟 丁会利 编著



化学工业出版社

·北京·

本书以高分子结构-性能-应用为主线,联系其他材料科学,阐述了高分子材料的合成方法、结构性能和主要应用领域,并简要介绍了各类高分子材料的基础知识和有关的加工成型方法。全书共分7章:材料学概述;高分子材料的制备方法;高分子材料的结构与性能;通用高分子材料;功能高分子材料;聚合物共混改性和高分子基复合材料。结合当前纳米塑料的发展,在第2章增加了高分子材料制备反应新进展,可作为选讲内容;在第7章介绍了聚合物基纳米复合材料,特别是聚合物/蒙脱石纳米复合材料。最后一部分是每章的思考题和习题。

本书为高等工科院校高分子类专业教科书,也可供从事高分子材料及其他材料科学的教学、科研和生产技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料基础/张留成,瞿雄伟,丁会利编著.—2
版.—北京:化学工业出版社,2007.7
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-00651-6

I. 高… II. ①张…②瞿…③丁… III. 高分子材料-
高等学校-教材 IV. TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第087722号

责任编辑:杨 菁 文字编辑:林 丹
责任校对:凌亚男 装帧设计:潘 峰

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市延风装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张19 字数510千字 2007年7月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.80元

版权所有 违者必究

第一版前言

高分子材料科学是材料科学与工程学科的一个重要组成部分，是高等学校相关专业的一门重要课程。自 1993 年《高分子材料导论》奉献给读者以来，受到许多院校高分子专业教师和学生们的欢迎，并将此书选作教科书或教学参考书。经过近十几年的教学实践，特别是教育部重新制定了新的专业目录，高校专业设置有了很大变化。与此同时高分子材料科学在近十几年中取得了飞速的发展，有必要对《高分子材料导论》进行修订，使之更适合于教学的需要，更有利于培养学生的创新能力和创业精神。本教材是由北京工业大学牵头，河北工业大学、福州大学、浙江工业大学等单位参加的教育部教改项目“面向 21 世纪高等工程教育内容和课程体系改革”立项课题“一般工科院校培养的人才素质要求与培养模式的研究与改革实践”的教改成果之一。为满足工科院校材料学科方面的共同要求，在原有教材的基础上改编成通用教材《高分子材料基础》，由教育部批准作为面向 21 世纪课程教材出版。

本教材的特点在于减少高分子类课程门数和学时数，突出基础性、系统性、实用性，将高分子化学、高分子物理、高分子加工等课程融为一体，并加强与其他材料科学的相互贯通。为此，对《高分子材料导论》进行了实质性修订，将原第 3、4、5 三章压缩为通用高分子材料一章，增加了高分子材料制备反应一章，其他各章都根据近十几年高分子材料的发展进行了大幅度增减；在第 7 章复合材料中增加了聚合物基纳米复合材料一节，对于目前广为关注的聚合物/蒙脱土纳米复合材料重点作了阐述，希望能对该类材料更为深入的研究起到抛砖引玉的作用。

本书编写工作的分工是：第 1、5、7 章由张留成编写，第 3、4、6 章由张留成、瞿雄伟共同编写，第 2 章由张留成、丁会利共同编写，刘国栋也参加了部分的工作，全书由张留成审校定稿。

尽管我们多年来从事高分子材料科学与工程方面的教学与科研工作，但限于水平，加之时间紧迫，书中错误及疏漏实属难免，诚望读者指正。同时，对支持此项工作北京工业大学、河北工业大学的同仁表示衷心的感谢。

编者

2001 年 10 月

第二版前言

高分子材料科学是材料科学与工程学科的一个重要组成部分，是高等学校相关专业的一门重要课程。自 2002 年作为面向 21 世纪课程教材《高分子材料基础》奉献给读者以来，受到许多院校高分子专业教师和学生的欢迎，并将此书选作教科书或主要教学参考书。经过近几年的教学实践，同时考虑到高分子材料科学在近几年中取得了飞速的发展，有必要对《高分子材料基础》进行修订，使之更适合于教学的需要，更有利于培养学生的创新能力和创业精神。在第 2 章增加了高分子材料制备反应新进展，包括基团转移聚合反应、开环易位聚合反应、活性可控自由基聚合反应和变换聚合反应；在第 6 章增加了脆韧转变理论、影响抗冲强度的主要因素等内容；在第 7 章对聚合物基纳米复合材料一节重新进行了编写，包括纳米复合材料的制备、结构表征、性能等，便于学生了解当今纳米复合材料的结构与性能间的关系；最后一部分增加了每章的思考题与习题，有利于学生对每一章节内容的理解与掌握。

本书编写工作的分工是：第 1、5、7 章由河北工业大学张留成编写，第 3、4、6 章由河北工业大学张留成、瞿雄伟共同编写，第 2 章由河北工业大学张留成、丁会利共同编写，刘国栋也参加了部分的工作，全书由张留成审校定稿。

本教材的特点在于减少了高分子类课程门数和学时数，突出了基础性、系统性、实用性，将高分子化学、高分子物理、高分子加工等课程融为一体，并加强与其他材料科学的相互贯通。

尽管我们多年来从事高分子材料科学与工程方面的教学与科研工作，但限于水平，加之时间紧迫，书中错误及疏漏实属难免，诚望读者指正。同时，对支持此项工作的化工出版社、河北工业大学的同仁表示衷心的感谢。

编者

2006 年 12 月

目 录

第 1 章 材料科学概述	1
1.1 材料与材料科学	1
1.1.1 材料及材料化过程(材料工艺过程)	1
1.1.2 材料的类别	1
1.1.3 材料科学的范畴及任务	5
1.2 材料结构简述	6
1.2.1 原子结构	6
1.2.2 结合键	7
1.2.3 原子排列	8
1.2.4 非晶态结构	8
1.2.5 晶体结构	8
1.2.6 结构缺陷	10
1.3 材料的性能	13
1.3.1 特征性能	13
1.3.2 功能物性(效应物性)	14
1.4 材料工艺及其与结构和性能的关系	14
1.4.1 材料工艺过程(材料化过程)	14
1.4.2 材料工艺与材料结构及性能的关系	15
1.5 材料的强化机制	16
1.5.1 冷变形强化(应变硬化)	16
1.5.2 细晶强化	16
1.5.3 固溶强化	16
1.5.4 多相强化	17
1.5.5 分散强化	17
1.5.6 马氏体强化	17
参考文献	17
第 2 章 高分子材料的制备反应	18
2.1 高分子与高分子材料	18
2.1.1 基本概念	18
2.1.2 命名	19
2.1.3 分类	19
2.1.4 高分子材料的组成和成型加工	22
2.1.5 聚合反应	22
2.2 连锁聚合反应	23
2.2.1 自由基聚合反应	25
2.2.2 自由基共聚合反应	34
2.2.3 离子型聚合	42
2.2.4 定向聚合	48
2.2.5 聚合实施方法	53
2.3 逐步聚合反应	62
2.3.1 缩聚反应	63
2.3.2 逐步加聚反应	66
2.4 高分子材料制备反应新进展	68
2.4.1 基团转移聚合反应	68
2.4.2 开环易位聚合反应	69
2.4.3 活性可控自由基聚合反应	71
2.4.4 变换聚合反应	75
参考文献	75
第 3 章 高分子材料的结构与性能	76
3.1 聚合物结构	76
3.1.1 大分子链的组成和构造	76
3.1.2 大分子链的分子量和构象	78
3.1.3 聚合物凝聚态结构	81
3.2 聚合物的分子运动及物理状态	85
3.2.1 聚合物分子运动的特点	85
3.2.2 聚合物的物理状态	86
3.2.3 聚合物的玻璃化转变及次级转变	88
3.2.4 聚合物熔体的流动	89
3.3 高分子材料的力学性能	92
3.3.1 力学性能的基本指标	93
3.3.2 高弹性	95
3.3.3 黏弹性	96
3.3.4 聚合物的力学屈服	98
3.3.5 聚合物的力学强度	101
3.3.6 摩擦与磨损	102
3.3.7 疲劳强度	104
3.4 高分子材料的物理性能	104
3.4.1 热性能	104
3.4.2 电性能	105
3.4.3 光性能	107
3.4.4 渗透性	108
3.5 高分子材料的化学性能	110
3.5.1 聚合物的化学反应	110
3.5.2 高分子材料的老化	110
3.5.3 高分子材料的燃烧特性	111
3.5.4 力化学性能	113
3.6 高分子溶液	116
3.6.1 高聚物的溶解	116
3.6.2 高分子溶液的热力学性质	118

3.6.3 高分子溶液的动力学性质	121	5.5 高分子催化剂	193
3.6.4 高分子浓溶液	122	5.6 医用高分子	194
参考文献	123	5.7 高吸水性树脂	194
第4章 通用高分子材料	124	5.8 导电性高分子材料	195
4.1 塑料	124	5.9 高分子功能膜材料	195
4.1.1 类型及特征	124	5.9.1 分类	195
4.1.2 塑料的组分及其作用	125	5.9.2 膜分离原理及应用	197
4.1.3 塑料的成型加工方法	127	5.9.3 其他功能膜材料	198
4.1.4 热塑性塑料	130	5.9.4 发展趋势	200
4.1.5 工程塑料	136	5.10 智能高分子材料	200
4.1.6 热固性塑料	140	5.10.1 刺激响应性高分子凝胶	200
4.2 橡胶	143	5.10.2 富勒球 (fullerenes)	201
4.2.1 结构与性能	144	5.10.3 智能超分子 (supra molecules) 体系	201
4.2.2 原料及加工工艺	145	参考文献	202
4.2.3 天然橡胶	147	第6章 聚合物共混物	204
4.2.4 合成橡胶	148	6.1 聚合物共混物及其制备方法	204
4.2.5 热塑性弹性体	154	6.1.1 基本概念	204
4.2.6 微孔高分子材料	155	6.1.2 制备方法	205
4.3 纤维	156	6.2 主要品种	208
4.3.1 引言	156	6.2.1 以聚乙烯为基的共混物	208
4.3.2 纤维制备工艺	156	6.2.2 以聚丙烯为基的共混物	209
4.3.3 天然纤维和人造纤维	158	6.2.3 以聚氯乙烯为基的共混物	210
4.3.4 合成纤维	160	6.2.4 以聚苯乙烯为基的共混物	211
4.4 胶黏剂及涂料	165	6.2.5 其他聚合物共混物	212
4.4.1 胶黏剂	165	6.3 聚合物之间的互溶性	212
4.4.2 涂料	173	6.3.1 聚合物/聚合物互溶性的基本 特点	213
参考文献	177	6.3.2 聚合物/聚合物互溶性的 热力学分析	214
第5章 功能高分子材料	178	6.3.3 不互溶体系相分离机理	218
5.1 液晶高分子	178	6.3.4 研究聚合物/聚合物互溶性的 实验方法	220
5.1.1 基本概念	178	6.4 聚合物共混物的形态结构	221
5.1.2 液晶高分子的类型及合成 方法	179	6.4.1 聚合物共混物形态结构的基本 类型	222
5.2 离子交换高分子材料与吸附性高 分子材料	185	6.4.2 聚合物共混物的界面层	226
5.2.1 离子交换树脂和离子交换 纤维	185	6.4.3 互溶性对形态结构的影响	229
5.2.2 吸附树脂与活性炭纤维	187	6.4.4 制备方法和工艺条件对形态 结构的影响	229
5.3 螯合树脂及配位高分子	189	6.4.5 形态结构的测定方法	234
5.3.1 配位化合物的基本概念	189	6.5 聚合物共混物的性能	236
5.3.2 螯合树脂	189	6.5.1 聚合物共混物性能与其组分 性能的一般关系	236
5.3.3 配位高分子	190	6.5.2 力学松弛性能	237
5.4 感光性高分子	190	6.5.3 模量和强度	238
5.4.1 感光性高分子的类型	191		
5.4.2 感光性高分子的合成方法	191		
5.4.3 感光性高分子的功能性质	192		
5.4.4 感光性高分子的应用	193		

6.5.4 聚合物共混物熔体的流变特性	238	7.1.2 增强剂	251
6.5.5 其他性能	239	7.1.3 聚合物基体	254
6.6 橡胶增韧塑料的增韧机理	240	7.1.4 制造及成型方法	255
6.6.1 引言	240	7.1.5 界面	256
6.6.2 增韧机理	240	7.1.6 性能	260
6.6.3 影响抗冲强度的主要因素	245	7.1.7 聚合物基复合材料的应用	266
6.7 非弹性体增韧	247	7.2 聚合物基纳米复合材料	267
6.7.1 有机粒子增韧	247	7.2.1 概述	267
6.7.2 无机粒子增韧	248	7.2.2 聚合物/无机纳米微粒复合 材料	272
6.7.3 非弹性体增韧作用机理	248	7.2.3 聚合物/蒙脱石纳米复合 材料	275
参考文献	249	参考文献	286
第7章 聚合物基复合材料	250	附录	287
7.1 聚合物基宏观复合材料	250	思考题与习题	289
7.1.1 概述	250		

第 1 章 材料科学概述

1.1 材料与材料科学

1.1.1 材料及材料化过程（材料工艺过程）

具有满足指定工作条件下使用要求的形态和物理性状的物质称为材料。这就是说，材料和物质这两个概念具有不同的含义。对材料而言，可采用“好”或“不好”等字眼加以评价，对物质则不能这样，材料总是和一定的用场相联系的。材料可由一种物质或若干种物质构成，同一种物质，由于制备方法或加工方法的不同，可成为用场各异的不同类型的材料。例如：对矾土 Al_2O_3 ，将其做成单晶就成为宝石或激光材料；做成多晶体就成为集成电路用的放热基板材料、高温电炉用的炉管或切削用的工具材料；做成多孔的多晶体时则可用作催化剂载体或敏感材料。但在化学组成上，它们是同一物质。又如化学组成相同的聚丙烯，由于制备方法和成型加工方法的不同，可制成纤维或塑料。

由化学物质或原料转变成适于一定用场的材料，其转变过程称为材料化过程或称为材料工艺过程。例如从 SiO_2 和 Na_2CO_3 制备玻璃的过程可由图 1-1 表示。

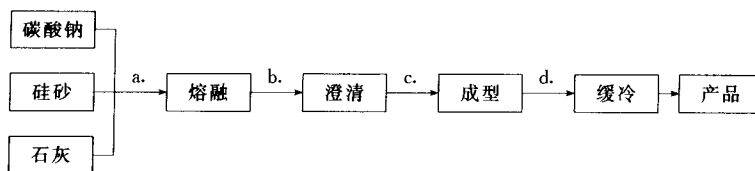


图 1-1 玻璃的制备过程

步骤 a. 中，碳酸钠分解为 Na_2O ， Na_2O 与 SiO_2 反应， Na^+ 把 $\text{Si}-\text{O}$ 键的一部分拆开，使体系黏度下降（发生化学反应即化学过程）这样就成为熔融态并转变成透明状（形态及物性变化，为材料化过程）。步骤 b. ~ d. 都属于材料化过程。步骤 b. 是除去熔融物中的气泡及杂质，使透明性提高；步骤 c. 是赋予一定的形状；步骤 d. 是消除内应力以提高强度。可见，为适应某种使用目的而对物质体系某种物性、强度、形状所进行的种种操作或加工，就是材料化过程即材料工艺过程。

金属材料中的铸造、热处理、焊接、机加工等，聚合物材料中的各种成型加工过程等，都属于材料化过程。

1.1.2 材料的类别

材料可从不同的角度进行分类。按化学组成分类，可分为金属材料、无机材料和有机材料（高分子材料）三类。按状态分类，有气态、液态和固态三类。一般使用的大都是固态材料。固态材料又分为单晶、多晶、非晶及复合材料等。按材料所起的作用分类，可分为结构材料和功能材料两种类型。对结构材料主要是使用其机械力学性能，这类材料是机械制造、工程建设、交通运输、能源利用等方面的物质基础。功能材料是利用其各种物理和化学特性，在电子、红外、激光、能源、通讯等方面起关键作用。例如，铁电材料、压电材料、光电材料、超导材料、声光材料、电光材料等都属于功能材料。此外，也可按照使用领域分为电子材料、耐火材料、医用材料、耐蚀材料、建筑材料等不同种类。材料的

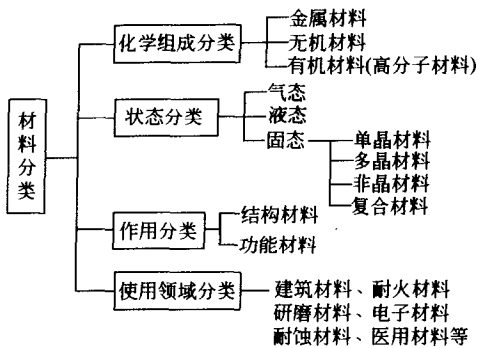


图 1-2 材料分类

分类可概括如图 1-2。

但是，为便于阐明材料结构-性能-应用之间的关系，通常都是把材料分成金属材料、无机材料、高分子材料和复合材料四种类别。

1.1.2.1 金属材料

金属材料有两种，一种是利用其固有特性以纯金属状态使用的，如作导体用的铜和铝；另一种是由几种金属组成或加入适当的杂质成分以改善其原有特性而使用的，如合金钢、铸铁等。金属的键合无方向性，其结晶多是立方、六方的最密堆砌结构，富于展性和延性、良好的导电及导

热性、较高的强度及耐冲击性。用各种热处理方法可以改变金属及合金的组织结构从而赋予各种特性。这些特点使金属材料成为用途最广、用量最大的材料。

在工业上，通常将金属材料分成黑色金属（铁基合金）和有色金属两种类型。

黑色金属主要是以铁-碳为基的合金，包括普通碳钢、合金钢、不锈钢和铸铁。钢的性能主要是由渗碳体的数量、尺寸、形状及分布决定的，而渗碳体的数量、尺寸、形态又由不同的热处理工艺所决定。合金元素的最重要功能是改善这些热处理能力有助于使产生的组织结构在高温下更加稳定。不锈钢至少含 12%Cr，这种钢暴露在氧气中时，形成一层薄的氧化铬，对表面起保护作用，因而具有优异的耐蚀性。铸铁为铁-碳-硅合金，典型的铸铁含有 2%~4% 的碳和 0.5%~5% 的硅。不同的铸造工艺可生成不同类型、不同用途的铸铁。

有色金属是除铁之外的纯金属或以其为基的合金。常用的有铝合金、镁合金、铜合金、钛合金等。

铝是一种轻金属，密度仅为钢的 1/3。采用不同的强化机制，如固溶强化、弥散强化、时效强化等与少量 Mn、Mg 等制成铝合金后，强度可比纯铝高出 30 倍。铝合金广泛用于飞机及汽车制造业。由于铝熔点较低，高温性能不好，耐疲劳性、硬性及耐磨性也都不如钢材好。

镁轻于铝，熔点较低，强度/质量比与铝的相当。镁合金用于宇航、高速机器、运输和材料处理装置等方面，镁易于燃烧故不宜用在铸造和机加工方面。镁对强化机制的响应性也比较差。

铍比铝轻，刚性比钢高。铍合金具有很高的强度/质量比，其性能可以保持到高温，是极好的工程材料。其缺点是价贵、性脆且有毒，制造技术复杂。

铜合金重于钢，具有抗疲劳、抗蠕变和耐磨的优点。许多铜合金也具有极好的延展性、耐蚀性、导电及导热性。纯铜为红色，添加锌可成黄色，加镍可生成银色，因此可制成各种装饰色彩。工业纯铜用于电气，加少量镉或银可改善其高温硬度，加碲或硫可改善其加工性能，加 Al_2O_3 可提高铜的硬度而不致使导电性明显下降。常用的铜合金有：铜锌合金（黄铜）、锰青铜、锡青铜、铝青铜、硅青铜等。

镍和钴合金具有高熔点、高强度、耐蚀等特点，用于阀、泵、叶轮、热交换器及化工设备等方面。

钛合金质轻、强度/质量比高，具有极好的耐蚀性和优异的高温性能。

1.1.2.2 无机材料

无机材料是由无机化合物构成的材料，其中包括诸如锗、硅、碳之类的单质所构成的材料。硅和锗是主要的半导体材料，由于其重要性，已独立成为材料的一个分支。

主要的无机材料是硅酸盐材料。硅酸盐是地壳上存在量最大的矿物，折合成 SiO_2 约占造岩氧化物的 60%。与 SiO_2 结合组成硅酸盐的氧化物主要有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 等。以硅酸盐为主要成分的天然矿物，由于分布广、容易采取，很早就被人类作为材料使用。在石器时代，直接用它制成各种工具；在史前时期，用它制成了陶器；随后发展到用它制成了玻璃、瓷器、水泥等各种硅酸盐材料。

以硅酸盐为主要成分的材料有玻璃、陶瓷和水泥三大类。硅酸盐材料在发展过程中，使用的原料除以硅酸盐为主要成分的天然硅石、黏土外，也采用了其他不含 SiO_2 的氧化物和以碳为主要成分的石墨等，按同样的工艺方法制成了各样制品。虽然这些材料已不是硅酸盐，但习惯上仍归属于硅酸盐材料。

20 世纪 40 年代以来，由于新技术的发展，在原有硅酸盐材料基础上相继研制成了许多新型的无机材料，如用氧化铝制成的刚玉制品，用焦炭和石英砂制成的碳化硅制品以及钛酸钡铁电体材料等。常把这些称作新型无机材料以与传统的硅酸盐材料相区别，在欧美各国常把无机材料通称为陶瓷材料，因此也称上述的新型无机材料为“新型陶瓷”。

无机材料一般硬度大、性脆、强度高、抗化学腐蚀、对电和热的绝缘性好。

1.1.2.3 高分子材料

高分子材料是由脂肪族和芳香族的 C—C 共价键为基本结构的高分子构成的，也称为有机材料。人们使用有机材料的历史很早，自然界的天然有机产物，如木材、皮革、橡胶、棉、麻、丝等都属于这一类。自 20 世纪 20 年代以来，发展了人工合成的各种高分子材料。高分子材料的一般特点是质轻、耐腐蚀、绝缘性好、易于成型加工，但强度、耐磨性及使用寿命较差。因此，高强度、耐高温、耐老化的高分子材料是当前高分子材料的重要研究课题。

高分子材料有各种不同的分类方法。例如，按来源可分为天然高分子材料和合成高分子材料。按大分子主链结构可分为碳链高分子材料、杂链高分子材料和元素有机高分子材料等。最常用的是根据高分子材料的性能和用途进行分类。

根据性能和用途，高分子材料可分为橡胶、塑料、纤维、胶黏剂（又名黏合剂）、涂料、功能高分子材料以及聚合物基复合材料等不同的类别。

1.1.2.4 复合材料

由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质，用适当的工艺方法组合起来，而得到的具有复合效应的多相固体材料称之为复合材料。所谓复合效应就是指通过复合所得的产物性能要优于组成它的材料或具有新的性能特点，多相体系和复合效应是复合材料区别于化合物材料和混合材料的两大特点。

广义而言，复合材料是指由两个或多个物理相组成的固体材料，如玻璃纤维增强塑料、钢筋混凝土、橡胶制品、石棉水泥板、三合板、泡沫塑料、多孔陶瓷等都可归入复合材料的范畴。狭义的用玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、陶瓷纤维、晶须、芳香族聚酰胺纤维等增强的塑料、金属和陶瓷材料。

从不同的角度可将复合材料分成若干的类别。

(1) 按构成的原料进行分类 如表 1-1 所示。

根据构成原料在复合材料中的形态，可分成基体材料和分散材料。基体是构成连续相的材料，它把纤维或颗粒等分散材料固结成一体。现在习惯上常把复合材料归入基体所属类的材料中，例如把以金属材料为基体的复合材料归入金属材料的范畴，而把以聚合物为基体的复合材料归入高分子材料的范畴等。但是，对于像包层金属、胶合板之类的复合材料就分不出哪个是基体，哪个是分散材料。

表 1-1 按原材料对复合材料进行的分类

基体 分散材料		金属材料	无机材料		高分子材料			其他
			陶瓷	水泥	木材	塑料	橡胶	
金属材料		FRM,包层金属	FRC,夹网玻璃金属陶瓷	钢筋混凝土		FRC,FP	轮胎	
无机材料	陶瓷	FRM,弥散强化金属	FRC,压电陶瓷,陶瓷模具	GRC		FRP,砂轮 FP	多层玻璃,轮胎	玻璃纤维,增强碳
	水泥				石棉胶合板	树脂混凝土	乳胶水泥	
	其他	碳纤维增强金属		石棉水泥板		CFRP,树脂石膏,摩擦材料	炭黑补强橡胶	碳-碳复合材料
高分子材料	木材			石棉胶合板		装饰板,WPC,FP		
	塑料	铝-聚乙烯薄膜			装饰板,WPC	复合薄膜,合成皮革		
	橡胶							
其他						泡沫塑料,人造革	橡胶布	漆布

注: FRM—纤维增强金属; FRC—纤维增强陶瓷; FRP—纤维增强塑料; CFRP—碳纤维增强塑料; FP—填充塑料; WPC—木材-塑料复合材料; GRC—玻璃纤维增强水泥。

根据这种分类的方法, 复合材料有三种命名方法: 一是以基体为主, 如塑料基复合材料、金属基复合材料等; 二是以分散材料为主, 如玻璃纤维增强复合材料、碳纤维增强复合材料等; 三是基体和分散材料并用, 如不饱和聚酯-玻璃纤维层压板、木材-塑料复合材料等。

(2) 按复合材料的形态和形状进行分类 可分为颗粒状、纤维状及层状三类。

在颗粒增强复合材料中, 分散的硬质颗粒均匀地弥散在软而具有延性的基体中。根据颗粒的大小及其对复合材料性能产生的影响, 颗粒状复合材料有两类, 即弥散强化复合材料及真正颗粒状复合材料。

弥散强化复合材料的颗粒很小, 直径在 10~250nm。由于小颗粒阻碍了位错运动, 因此产生显著的强化作用, 少量弥散颗粒就可得到显著的强化效应。弥散相通常是坚硬稳定的氧化物, 必须能有效地阻止滑移。弥散颗粒必须有最佳的尺寸、形状、分布及数量。弥散相在基体中的溶解度必须很小以保证多相结构的形成。这类复合材料的典型例子有含 14% Al₂O₃ 的烧结铝, 用 1%~2% ThO₂ 增强的镍、钨等合金。

真正颗粒状复合材料含有大量的粗大颗粒, 这些颗粒并不能有效地阻止滑移, 其目的往往不是为了提高强度而是为了获得不同寻常的综合性能。这类复合材料例子有陶瓷颗粒分散于金属基体中而得到硬质合金。将 Al₂O₃、SiC、金刚石颗粒用聚合物或玻璃粘在一起制成各种磨料、各种填充聚合物、用炭黑增强的橡胶等。

将强度高、刚性好的纤维加入到柔软、有延性的基体中可得到具有较高强度、抗疲劳、刚度及强度/质量比值大的纤维增强复合材料。这类复合材料的例子有: 钢筋混凝土、轮胎、玻璃钢等。

层状复合材料包括很薄的涂层、较厚的保护性表面层、包覆层、双金属、层压板等。很多层状复合材料是在保持价格低、强度高、质量轻的同时, 又具有高的耐蚀、耐磨以及好的外观。这类材料的例子有: 层压板、包覆金属、双金属等。

(3) 按复合性质分类 可分为合体复合(物理复合)和生成复合(化学复合)两种。合体复合在复合前后原材料的性质、形态、含量大体上没有变化。常见的复合材料, 如玻璃纤维增强塑料等, 都属这类复合。化学复合前后, 组成材料的性质、形态、含量等均发生

显著变化，其特点是通过化学过程形成多相结构。例如动物、植物组织等天然材料即属这类复合材料，目前已应用的人造生成复合材料为数尚少。

(4) 按复合效果分类 可分为结构复合材料和功能复合材料两大类，如图 1-3 所示。

结构复合材料亦称力学复合材料，是以提高力学性能为目的的复合材料。目前大量生产和应用的复合材料一般都是结构复合材料。

功能复合材料是指除力学性能以外，其他性能复合的复合材料，这是近几年开始发展的一类复合材料。研究表明，功能复合材料的效能常优于一般单质功能材料。以压电型功能复合材料为例，以锆钛酸铅粉末与高分子树脂复合可制成易于加工成型的复合压电材料，而且压电系数提高，远优于单一的锆钛酸铅。这类复合材料的发展前景是十分广阔的。

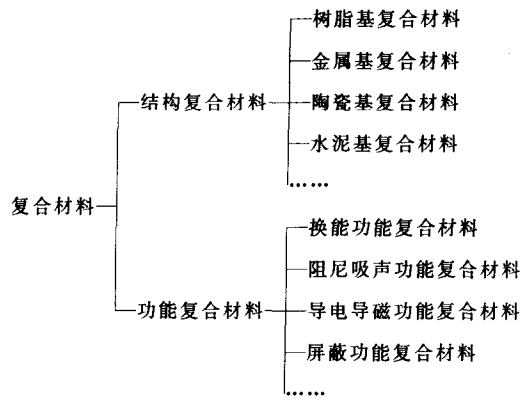


图 1-3 复合效果分类

由于现代科学技术的发展，特别是航空、航天和海洋工程技术的要求，复合材料的发展十分迅速。复合材料的品类很多，但目前应用最广的主要是聚合物基复合材料。金属基复合材料尚处于研究阶段，尚未达到大规模生产的程度。陶瓷基复合材料尚处于起步阶段。但是近年来，金属基复合材料和陶瓷基复合材料的发展趋势十分迅猛。

1.1.3 材料科学的范畴及任务

20 世纪 70 年代人们把能源、信息和材料归纳为现代物质文明的三大支柱，而其中，材料又是一切技术发展的物质基础。材料的使用和发展与生产力和科学技术水平密切相关。人类的历史也可以说是按使用的材料种类来划分的，由史前的“石器时代”经过了“青铜时代”、“铁器时代”，发展到了今天，材料的品种正日新月异的增加。事实上，一个国家使用的材料品种和数量是衡量这个国家科学和经济发展水平的重要标志。

以炼金术为开端发展起来的化学工业为人类以人工方法制备和合成各种材料奠定了基础，开辟了广阔的前途。继铜和铁之后，又冶炼出各种金属材料。利用天然石灰石、黏土烧制出了水泥。用石英砂、石灰石和苏打熔制出了玻璃。在此基础上建立了冶金和硅酸盐工业的庞大工业体系。近 30 多年来，随着石油化工和合成化学的发展又人工合成了橡胶、塑料、纤维、涂料等一系列高分子材料。

最初，各种材料的发展是分别进行、互不相关的。随着科学技术的发展，人们对材料的认识不断深化，积极吸取了近代物理、化学，特别是固体物理、量子化学等基础理论并应用各种先进分析仪器和尖端技术来研究和阐明材料的本性，为认识材料的性能-结构-应用之间的关系和探索新材料提供了理论基础。这样就在各种基础学科的渗透和现代科学仪器的帮助下，从 20 世纪 60 年代开始形成了一门新的综合性学科——材料科学。

材料科学是一门以材料为研究对象，介于基础科学与应用科学之间的应用基础科学。材料科学的内容：一是从化学的角度出发，研究材料的化学组成、键性、结构与性能的关系规律；二是从物理学角度出发，阐述材料的组成原子、分子及其运动状态与各种物性之间的关系。在此基础上为材料的合成、加工工艺及应用提出科学依据。因此材料科学是一门多学科性的综合性应用基础科学。

前已指出，物质并不等于材料。作为材料还必须经过一系列材料化过程（即材料加工

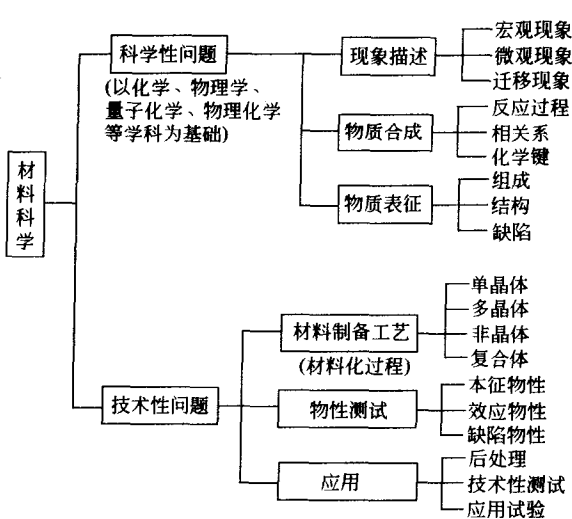


图 1-4 材料科学体系

工艺过程), 使之满足一定条件下的使用要求。所以材料科学的内容不仅包含化学及物理学的科学问题, 还包括材料制备工艺、材料性能表征及材料应用等技术性问题。整个材料科学体系见图 1-4。

材料科学恰如一座桥梁将许多基础科学的研究结论与工程应用连接起来。材料科学的主要任务就是以现代物理学、化学等基础学科理论为基础, 从电子、原子、分子间结合力、晶体及非晶体结构、显微组织、结构缺陷等观点研究材料的各种性能以及材料在制造和应用过程中的行为, 了解结构-性能-应用之间的规律关系, 提高现有材料的性能、发挥材料的潜力并能动地探索和发展新型材料, 以满足工农业

生产、国防建设和现代技术发展对材料日益增长的需求。

1.2 材料结构简述

材料结构从宏观到微观可分成不同的层次, 即宏观组织结构、显微组织结构及微观结构。

宏观组织结构是用肉眼或放大镜能观察到的晶粒、相的集合状态。显微组织结构或称亚微观结构是借助光学显微镜、电子显微镜可观察到的晶粒、相的集合状态或材料内部的微区结构, 其尺寸约为 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ m}$ 。比显微组织结构更细的一层结构即微观结构包括原子及分子的结构以及原子和分子的排列结构。因为一般分子的尺寸很小, 故把分子结构列为微观结构。但对高聚物, 大分子本身的尺寸可达到亚微观的范围。在亚微观结构的尺寸范围内, 靠近微观结构一端, 尺寸为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围的结构亦称为纳米结构。材料的性能依赖于材料本身的结构, 了解材料的结构是了解材料性能的基础。材料内部的结构与材料的化学组成及外部条件密切相关, 因此材料的性能与其化学组成及外部条件也是密切相关的。

1.2.1 原子结构

原子是由原子核及围绕原子核的电子组成。原子核由中子及带正电的质子组成。电子通过静电吸引被束缚于原子核周围。

原子的质量主要集中在原子核, 电子的质量可以忽略。元素的原子序数等于原子中质子的数目。原子核内的结合是非常牢固的, 这种结合力称为核力, 它比万有引力大 40 个数量级, 但其作用范围很小, 不超过 10^{-6} nm 。在材料科学中, 原子结构一般都指原子的电子结构。

根据量子力学原理, 在原子内, 电子具有不连续的能级, 每个电子的能级和状态由四个量子数即主量子数、角量子数、磁量子数和自旋量子数决定。主量子数 n 为正整数 1, 2, 3, 4, ..., 它表示电子所处的量子壳层。量子壳层往往用一个大写字母表示, $n=1, 2, 3, \dots$ 的壳层分别用字母 K, L, M 等表示。

每个壳层又分若干能级, 能级由角量子数 l 和磁量子数 m_l 决定。 $l = 0, 1, 2, 3 \dots n-1$, 分别称为 s 能级、p 能级、d 能级及 f 能级等。

每个角量子数能级或轨道数由磁量子数决定。磁量子数的总数为 $(2l+1)$, $-l$ 和 l 之间的整数给出 m_l 的值。例如 $l = 2$ 时, 磁量子数为 $2 \times 2 + 1$, 其值为 $-2, -1, 0, +1, +2$ 。

电子的自旋方向由自旋量子数 m_s 决定, m_s 取值 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。

在多电子的原子中, 电子的分布遵从以下两个原理。a. 泡利不相容原理, 在一个原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子。因此, 主量子数为 n 的壳层, 最多容纳 $2n^2$ 个电子。b. 能量最低原理, 即原子核外的电子是按能量高低而分层分布的。在同一电子层中电子的能级依 s、p、d、f 的次序增大。在稳态时, 电子总是按能量最低的状态分布, 即从 1s 轨道开始, 按照每个轨道中最多只能容纳 2 个自旋方向相反的电子这一规律依次分布在能级较低的空轨道上, 一直加到电子数等于原子序数 Z 时为止。例如锗的原子序数为 32, 其原子的电子结构可用简化符号表示为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 。

应当注意, 根据洪德规则, 为减少电子之间的排斥作用, 在相同能量轨道上分布的电子将尽可能分占不同的轨道, 而且自旋方向相同。例如碳原子在 2p 轨道上的排布是

↑	↑	
---	---	--

 而不是

↑	↓	
---	---	--

。

多电子原子的核外电子的能级常有交叉现象。例如 Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni 这些元素中, 4s 电子的能量低于 (但较接近) 3d 电子的能量。

以上所述都是指孤立原子的电子结构。当众多相同或不不同的原子结合在一起构成聚集状态的材料时, 材料内部的电子结构决定于原子之间的结合键及材料的组织结构。例如由金属键结合起来的金属材料, 其内部有可自由流动的电子, 因此称为导体。由共价键结合起来的材料则一般是绝缘体。又如具有不同缺陷结构的硅和锗, 具有不同的半导体性能等。

1.2.2 结合键

原子之间或分子之间的系结力称为结合键或价键。原子通过结合键可构成分子, 原子之间或分子之间亦靠结合键聚结成固体状态。

结合键可分为两大类即化学结合键 (化学键即主价键) 和物理结合键 (物理键即次价键)。化学键包括离子键、共价键和金属键。物理键亦称范德华键, 它包括偶极力、诱导力和弥散力三种。此外还有氢键, 它介于化学键和物理键之间, 但一般归入物理键的范畴。

当一种材料含有两种或两种以上原子时, 一种原子将其价电子贡献给另一种原子从而填满这种原子的外层能壳层, 所产生相反电荷的离子相互吸引形成离子键。离子键无方向性, 键能较大, 因此由离子键构成的材料具有结构稳定、熔点高、硬度大、膨胀系数小等特点。一般, 离子晶体无自由电子, 故为绝缘体。但高温下可使离子本身运动而导电。

原子之间通过共用电子对而产生的结合作用称为共价结合即共价键。共价键具有方向性和饱和性两个基本特点。由共价结合而形成的材料一般都是绝缘体。除高分子类由链状分子构成的材料外, 大多数共价结合的材料其延性和展性都比较差。

低价的金属元素往往失掉自己的价电子形成一个围绕原子的电子云。例如铝原子失掉 3 个价电子成为 Al^{3+} 。这时价电子不再与任何一个特定的原子有特殊的关系, 而是在电子云中自由运动, 成为与若干个 Al^{3+} 相关的电子。通过这种相互作用而产生的结合称为金属键。金属键无饱和性和方向性。当金属弯曲和改变原子之间的相互位置时不致使金属键破坏, 这就使金属具有良好的延展性, 并且由于自由电子的存在, 金属一般都具有良好的导电、导热性能。

物理键有三个来源, 即偶极之间的静电力、诱导力和弥散力 (色散力)。这三种力的比例取决于结构。物理键一般具有加和性, 这可以解释高聚物大分子之间何以具有较强的整体作用。物理键可在很大程度上改变材料的性质。不同的高分子物之所以具有不同的性能, 分子间的次价键力不同是一个很重要的因素。

氢键是一种特殊的分子间作用力。它是由氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的

原子 (O、F、N 等) 相结合而产生的具有比一般次价键大得多的键力。氢键具有饱和性。氢键在分子材料中特别重要, 它是使尼龙这样的聚合物具有较大的分子间力的主要因素。

1.2.3 原子排列

金属、陶瓷及高分子材料的一系列特性都和原子的排列密切相关。原子的排列可分为三个等级。第一种情况是无序排列, 如氩、氦等气体中原子的排列就是无序的。第二种是短程有序而长程无序。若材料中原子的规则排列只延伸至原子的最邻近区域, 则此种原子排列是短程有序。例如水蒸气中, 由于氢原子与氧原子构成一定结构的水分子, 所以对氢原子与氧原子而言是短程有序的, 但就水分子的排列而言是无序的。第三种情况, 原子排列的有序性遍及整个材料, 即为长程有序。晶体中原子排列是短程和长程都有序。液体是短程有序而长程无序的。

材料一般是以固体状态使用的。按固体中原子排列的有序程度, 固体有非晶态结构、结晶态结构两种基本类型。

1.2.4 非晶态结构

原子排列近程有序而远程无序的结构称为非晶态结构或无定形结构。最典型的非晶态材料是玻璃, 所以非晶态结构又称玻璃态结构。玻璃态结构的形成是由动力学因素决定的, 即主要决定于熔体的黏度。熔体黏度大时, 冷却过程中难以实现分子或离子长程有序的排列而形成玻璃态结构。黏度大的熔体在形成玻璃态时须含有聚合成链状或网状的大基团络合离子或分子。例如 SiO_2 熔化时形成紊乱的网状格子, 而且 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键又不会断开, 黏度很大, 故容易形成玻璃。 B_2O_3 、 P_2O_5 、 As_2O_5 等都是容易形成玻璃态的物质。多数聚合物由于具有长链状大分子, 一般容易生成玻璃态结构。玻璃化的难易除黏度因素外, 还与冷却速度密切相关。冷却速度越快, 越易形成玻璃态结构。

具有非晶态结构材料的共同特点是: 结构是长程无序的, 物理性质一般是各向同性的; 没有固定的熔点, 而是一个依冷却速度而改变的转变温度范围; 塑性形变一般较大, 热导率和热膨胀性都比较小。

1.2.5 晶体结构

1.2.5.1 晶胞

晶体是原子在三维空间呈周期性的无限有序排列的结构, 也称作点阵, 即称为阵点的点的集合, 这些阵点是按周期性方式排列的。这种周期性排列的最小单位是单位晶胞或称单位晶格, 它是规定晶体形状和大小的基本单位。单位晶胞由三条晶轴 a 、 b 、 c 及它们之间的夹角 α 、 β 、 γ (α — b , c 之间的夹角; β — a , c 之间的夹角; γ — a , b 之间的夹角) 共 6 个参数所决定, 称为晶胞常数或晶格常数。这 6 个常数组合起来共构成 7 个晶系, 如表 1-2 所示。这 7 个晶系的对称性互不相同。7 个晶系包括有 14 种空间点阵。

表 1-2 7 种晶系的特征

结构	轴	轴间夹角	空间点阵
立方	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	体心立方, 面心立方, 简单立方
正方	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正方, 体心正方
正交	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正交, 底心正交, 体心正交, 面心正交
六方	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	简单六方
菱形	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	简单菱形
单斜	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ$	简单单斜, 底心单斜
三斜	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	简单三斜

根据具体的阵点数可以确定晶胞的类别。计算属于每个晶胞的阵点数时必须考虑到阵点可由几个晶胞共享。晶胞一个角上的阵点由 7 个近邻晶胞共享, 每个角只有 1/8 属于一个特定的

晶胞，即每个角给出 1/8 个点，每个面心给出 1/2 个点，体心位置给出一个整点。例如简单立方晶胞的阵点数为 1，体心立方晶胞阵点数为 2，而面心立方晶胞的阵点数为 4。

每个晶胞的原子数是每个阵点所包含的原子数和每个晶胞阵点数之积。大多数金属晶体每个阵点就是一个原子。但对较复杂的结构，如化合物、陶瓷材料、高分子物等，每个阵点可能包含多个原子。

1.2.5.2 配位数及堆积因子

接触一特定原子（分子）的原子数（分子数）称为配位数。配位数是原子（分子）堆积紧密程度的一种指标。对于每个阵点只有一个原子的简单晶体而言，配位数直接由点阵结构决定。例如立方点阵结构每个原子的配位数为 6，体心立方点阵为 8，面心立方点阵为 12，这是最大的配位数。

原子堆积的紧密程度可用堆积因子表示。堆积因子就是原子占据空间的分数。

$$\text{堆积因子} = \frac{(\text{每个晶胞的原子数}) \times (\text{每个原子的体积})}{\text{晶胞体积}}$$

例如，在金属中，面心立方晶胞的堆积因子为 0.74，这是可能达到的最有效的堆积。体心立方晶胞的堆积因子为 0.68，而简单立方晶胞的堆积因子为 0.52。表 1-3 列出了一般金属晶体的一些特征值。

表 1-3 金属晶体的一些特征值

结构	配位数	堆积因子	典型金属
简单立方	6	0.52	无
体心立方	8	0.68	Fe, Ti, W, Mo, Ta, K, Na, V, Cr, Zr
面心立方	12	0.74	Fe, Cu, Al, Au, Ag, Pb, Ni, Pt
密排六方	12	0.74	Ti, Mg, Zn, Be, Co, Zr, Cd

1.2.5.3 晶面和晶向

在晶体中由原子组成的任一平面称为晶面。由原子组成的任一直线称为晶向。晶面和晶向可分别用晶面指数和晶向指数表征。

在不同的晶面和晶向上原子的排列各不相同，显示出不同的性质，称为晶体的各向异性。晶体中某些晶向和晶面是特别重要的。例如金属的变形就是沿着原子排列最紧密的方向和晶面发生的。

1.2.5.4 同素异构转变

组成相同的材料可以具有不同的具体结构，因而性能也迥然不同。例如石墨和金刚石都属于碳，但因晶体结构不同而具有显著不同的性质。又如，铁和钛具有多种晶体结构。低温时铁为体心立方结构，但高温时转变成面心立方结构。许多陶瓷材料和高分子材料都有类似的情况。

改变温度或压力等条件，可使固体从一种晶体结构转变为另一种晶体结构，这种现象称为同素异构转变。凡具有不止一种晶体结构的材料称为同素异构体或多晶型材料。

1.2.5.5 复杂晶体结构

对于共价键材料、离子键材料及金属键化合物来说，为适应键、离子尺寸差别和价数所引起的种种限制，它们往往具有较复杂的晶体结构。例如硅、碳、锗和锡的晶体具有所谓金刚石型立方结构，这是一种特殊的面心立方结构，堆积因子为 0.34。陶瓷晶体材料和高分子晶体材料都是复杂的晶体结构，不像金属晶体那样简单。

1.2.5.6 多晶结构

有序性贯穿整块晶体时，该晶体称为单晶。如果晶体的长程有序性在某一确定的平面突然