

非金属材料学

殷凤仕 姜学波 等编

机械工业出版社

非金属材料学

殷凤仕 姜学波 等编

机械工业出版社

全书共分六章,内容包括:高分子材料的基础知识、工程塑料、橡胶、胶粘剂、陶瓷、复合材料的组成、结构、性能、加工和改性方法及应用。

本书力求简明扼要,从材料学的角度介绍各种非金属材料的特点及应用。书中名词术语、计量单位都采用最新标准。

本书可作为高等院校机械类、近机类及市场营销专业学生的教材,也可供有关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

非金属材料学/殷凤仕,姜学波等编,—北京:机械工业出版社,1998.10

ISBN 7-111-06661-8

I. 非… II. ①殷…②姜… III. 工程材料:非金属材料 IV. TB32

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 22185 号

出版人:马九荣(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑:余茂祚 责任校对:余茂祚,殷凤仕

北京市密云县印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行

1999 年 3 月第 1 版第 2 次印刷

850mm×1168mm¹/₃₂·5.375 印张·145 千字

2 501—4 500 册

定价:10.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

前 言

为了适应科学技术飞速发展的需要,原国家教委对高校基础课程的教学基本要求作了重大修改,并于 1995 年正式发文(教高司[1995]82 号)。其中对“工程材料及机械制造基础”课程中的工程材料部分提出了“熟悉常用工程塑料的种类、结构特点、性能和应用,了解橡胶、陶瓷和复合材料的特点及应用”的基本要求。为贯彻基本要求,加强非金属材料内容的教学,我们组织了长期从事本学科教学研究工作并有丰富教学经验的教师编写了本书。机械类专业学生在学习金属材料的同时再学习本书,可以对整个材料体系有一个全面的了解,这有利于工程设计选材时不同类型材料的相互代用,充分发挥各类材料的优越性。

本书在内容的选择和组织上注意了下面几个问题:

第一,精选发展较快、在机械工程中应用较广的高分子材料、陶瓷材料和复合材料作为本书的主要内容。并以目前应用极广的高分子材料作为本书的重点内容;

第二,从材料学的角度介绍各种非金属材料的性能特点及应用;

第三,增加了非金属材料工艺学的内容。

本书由山东工程学院殷凤仕(绪论、第一、二、三章)、姜学波(第五、六章)、山东潍坊高等专科学校李健心(第四章)编写,由殷凤仕负责全书统纂。栾振涛主审。本书的编写和出版得到了山东工程学院教材基金的资助和山东工程学院教材科葛文庆老师和山东工程学院印刷厂王欣老师的大力帮助,本书书稿由山东工程学院印刷厂毕义花小姐排版,在此一并表示感谢。编者还特别感谢机械工业出版社研究员级高工余茂祚,为本书修改提出了许多宝贵意见。

由于编者水平有限,书中难免有错误和不妥之处,敬请读者批评指正。

编者

目 录

前言

绪论 1

第一章 高分子材料的基础知识 3

第一节 概述 3

一、高分子化合物的含义 3

二、高分子化合物的合成 4

三、高聚物的平均分子质量及其分布 10

四、高聚物的分类和命名 11

第二节 高聚物的结构 12

一、大分子链的结构 13

二、大分子链的柔顺性 16

三、高聚物的聚集态结构 19

第三节 高聚物的物理状态 23

一、线型无定形高聚物的物理状态 23

二、结晶高聚物的物理状态 27

三、体型高聚物的物理状态 28

第四节 高聚物的性能 29

一、高聚物的弹性 29

二、高聚物的粘弹性 31

三、高聚物的力学性能 34

四、高聚物材料的摩擦、磨损性能 38

五、高聚物的热性能 38

六、高聚物的化学稳定性 39

七、高聚物的老化与防老化 40

第五节 提高高分子材料性能的途径和方法 43

一、填充改性 43

二、增强改性 45

三、共混改性 45

四、化学改性	47
第二章 工程塑料	50
第一节 概述	50
一、塑料的组成	50
二、塑料的分类	53
三、塑料的主要性能	54
第二节 塑料制品的成型与加工	58
一、塑料的主要成型方法	59
二、塑料制品的加工	63
第三节 常用工程塑料品种简介	64
一、热塑性工程塑料	64
二、热固性工程塑料	86
第四节 工程塑料的选用	93
一、工程塑料选用的原则	93
二、几种典型工程塑料零件的选材	95
第三章 橡胶	97
第一节 概述	97
一、橡胶的组成	97
二、橡胶的主要性能	99
三、橡胶制品的成型工艺	101
第二节 常用橡胶材料	102
一、天然橡胶	102
二、合成橡胶	103
第三节 橡胶材料的选择与应用	109
一、橡胶材料选用的原则	109
二、典型橡胶零件的选材及应用实例	110
第四章 胶粘剂	113
第一节 概述	113
一、胶接的特点	113
二、胶粘剂的组成与分类	114
三、胶接原理	116
第二节 常用的几种胶粘剂	119
一、环氧树脂胶粘剂	119

二、改性酚醛树脂胶粘剂	122
三、聚醋酸乙烯乳液胶	123
四、氯丁橡胶胶粘剂	124
五、 α -氰基丙烯酸酯胶粘剂	125
六、无机胶粘剂	126
第三节 胶接技术的应用	126
一、胶接材料的选用原则	126
二、胶接工艺	128
三、胶接技术的具体应用	129
第五章 陶瓷	132
第一节 概述	132
一、陶瓷的概念	132
二、陶瓷的分类	132
第二节 陶瓷的生产	133
第三节 陶瓷的结构	135
一、晶体相	135
二、玻璃相	137
三、气相	137
第四节 陶瓷的性能	137
一、力学性能	138
二、热性能	140
三、电学性能	140
四、化学稳定性	141
第五节 普通陶瓷	141
一、普通陶瓷的组成	141
二、普通陶瓷的分类和应用	142
第六节 特种陶瓷	143
一、特种陶瓷的制备	144
二、常用的特种陶瓷	145
第六章 复合材料	149
第一节 概述	149
一、复合材料的定义	149
二、复合材料的分类	150

三、复合材料的复合方法	150
第二节 增强材料	151
一、基体	151
二、常用增强材料	151
第三节 复合材料的增强机制及复合原则	153
一、增强机制	153
二、连续纤维单向增强复合材料力学性能指标	154
第四节 复合材料性能特点	155
一、复合材料的性能特点	155
二、复合材料结构设计概念	157
第五节 常用复合材料	157
一、玻璃钢	157
二、碳纤维复合材料	159
三、金属基复合材料	160
四、陶瓷基复合材料	161
参考文献	161

绪 论

材料是用来制造器件、构件和其它可供使用物质的总称,是人类生产和生活必须的物质基础。70 年代人们把材料、能源、信息称为现代技术的三大支柱,其中材料又是后两者的物质基础,在一定程度上能源和信息的发展又依赖于材料的进步,因此许多国家都把材料科学作为重点发展学科之一,使之为新技术革命提供坚实的基础。

材料按化学组成可分为金属材料,如黑色金属(铸铁、碳素结构钢和合金钢)和有色金属(铝及其合金、铜及其合金等);无机非金属材料,如传统的硅酸盐材料(水泥、玻璃、陶瓷和耐火材料)和新型陶瓷(氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷、硼化物陶瓷等);有机非金属材料,如合成橡胶、塑料、纤维、胶粘材料及天然动植物材料等。按用途可分为结构材料和功能材料,前者是利用其物理力学性质;后者是利用光学、电学、声学、磁学、化学、物理化学及生物化学等特性完成特定功能。按状态可分为单晶材料、多晶材料及非晶材料等。

非金属材料由于资源丰富、能耗低、具有优良的电气、化学、力学等综合性能,在近几十年来得到迅速发展,其中合成高分子材料和陶瓷材料尤为迅速。70 年代世界有机合成高分子材料产量每年以 14% 的速度增长,其总量已达 4000 万 t,而金属材料的增长率仅为 4%,有机合成高分子材料已成为一种重要的新型工程结构材料。80 年代世界有机合成高分子材料的体积产量已经和钢铁产量相当。除了可代替钢铁、木材和皮革以外,目前又正在开发和研制一些具有耐高温和导电性能的有机合成材料。预计到本世纪末,有机合成高分子材料的产量可达到 3.5 亿 t,将为钢铁产量(体积)的四倍。陶瓷是无机非金属材料主体,其中新型陶瓷是一类极有发展前途的新型工程材料。它具有金属和有机合成高分子材料所没有的高强度、高硬度、耐腐蚀、导电、绝缘、磁性、透光、半导体以及压电、铁电、光电、电光、超导、生物相容性等特殊性能,目前已从日用、化工、建筑、装饰

发展到微电子、能源、交通及航天等领域,是继金属材料、有机合成材料之后的第三大类材料,将成为取代金属和塑料的替换材料。例如新近研制的高强度陶瓷、高温陶瓷、高韧陶瓷、光学陶瓷等高性能陶瓷,可制作切削工具、高温陶瓷发动机、陶瓷热交换器以及柴油机的绝热零件等,从而大大拓宽了陶瓷的应用领域。

金属、陶瓷和高分子材料今后将是三足鼎立构成固体材料的三大支柱。为了使材料具有多种功能而发展起来的复合材料,它是将两种或两种以上不同化学性质或不同组成相的物质,以微观或宏观方式组合而成的一类新颖工程材料。它在强度、韧性和耐蚀性能方面比单一的金属、陶瓷和聚合物都优越。材料的复合化已成为当今材料发展的大趋势。

非金属材料是除金属材料以外的一切材料,范围广,种类多,并具有许多优良的独特性能,已在机械工程材料中占据重要地位,它的应用遍及国民经济的各个领域。如塑料,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塑料制造的零部件,有的非用它不可。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;在农用机械上用塑料代替有色合金制造管接头、小管及其它容易腐蚀的零件。

非金属材料学课程是机械制造类各专业的一门技术基础课,其主要目的是使学生对非金属材料的结构、性能及应用有充分了解,从而具备初步解决在设计制造、运用与维修中涉及非金属材料有关问题的能力,掌握分析及改善非金属材料性能的途径和方法。

本课程的内容由高分子材料、陶瓷材料、复合材料三部分组成,其基本要求如下:

1. 掌握高分子材料的基本概念,了解高分子材料的结构与性能的关系;
2. 熟悉常用工程塑料的种类、结构特点、性能和应用;
3. 了解橡胶、陶瓷、复合材料等的特点和应用。

第一章 高分子材料的基础知识

第一节 概 述

一、高分子化合物的含义

高分子材料是以高分子化合物为主要组分材料,所谓高分子化合物主要是指分子质量特别大的有机化合物,它是相对低分子而言。一般把相对分子质量小于 500 的物质称为低分子化合物,简称化合物,如水、甲烷、葡萄糖、蔗糖等。相对分子质量大于 1000 的物质称为高分子化合物,如聚乙烯、有机玻璃、淀粉等。

高分子化合物根据来源不同,可分为天然高分子化合物和合成高分子化合物两类。从自然界直接得到的高分子化合物叫做天然高分子化合物,如淀粉、蛋白质、纤维素和天然橡胶等。由人工用单体制造的高分子化合物叫做合成高分子化合物,如聚氯乙烯、聚苯乙烯、丁苯橡胶和有机玻璃等。高分子化合物的相对分子质量都很大,一般在 $10^3 \sim 10^7$ 的范围内,分子质量大是高分子化合物最基本的特性。高分子化合物的分子质量虽然很大,但其化学组成一般却比较简单,通常由 C、H、O、S、N 等元素构成,其中主要是碳氢化合物及其衍生物。合成高分子化合物是由一种或几种简单的低分子化合物聚合而成,如聚氯乙烯就是由氯乙烯聚合而成的,其化学反应式可写成:

$$n\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \rightarrow \left[\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$$

从化学反应式中可以看出,聚氯乙烯高分子化合物是由许多氯乙烯小分子打开双键连接而成的由相同结构单元多次重复组成的大分子链。这种可以聚合成高分子化合物的低分子化合物称为单体,组成高分子化合物的相同结构单元称为链节,一个高分子化合物中链节的数目叫做聚合度,用 n 表示。例如聚氯乙烯的单体是氯乙

烯,链节是 $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—}$,聚合度 n 为 300~2500,相对分子质量为

2~16 万。

由于高分子化合物是由低分子物质聚合而成的,因此高分子化合物又称高聚物或聚合物。

二、高分子化合物的合成

由低分子物质(单体)合成高分子化合物的主要方法有两种:加聚反应和缩聚反应。

(一) 加聚反应

由不饱和和低分子化合物相互加成或由环状化合物开环连接成大分子的反应叫作加聚反应。

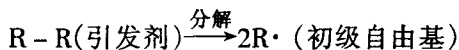
加聚反应可分为自由基型和离子型两类,在生产上应用最多的是自由基型加聚反应。自由基型加聚反应是借助于引发剂,在热能、光能或辐射能等的作用下使单体分子活化成自由基,这个自由基再与另一个单体分子作用得到链增长的自由基,这个增长的自由基再与单体分子作用生成新的自由基,如此反复作用得到高分子链。

1. 加聚反应的历程

自由基型加聚反应大致可分为链的引发、链的增长、链的终止和链的转移四个阶段。

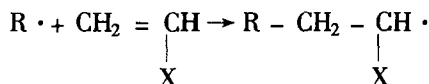
(1) 链的引发 链的引发是在光、热、辐射等的作用下,或借助于引发剂使单体分子活化成单体自由基的过程。借助于引发剂形成单体自由基的过程可分为两个步骤:

第一步 引发剂分解为初级自由基,形成活性中心

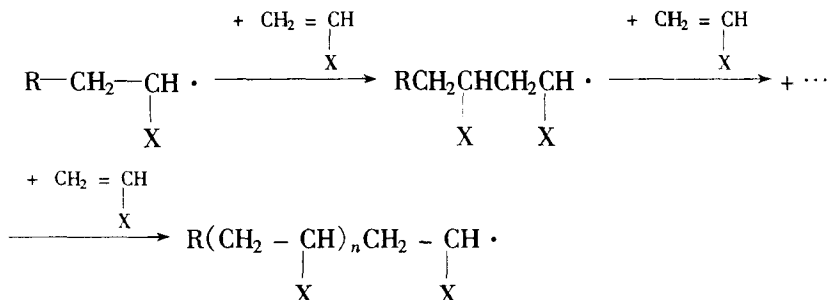


常用的引发剂有过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈。

第二步 初级自由基与单体分子反应生成单体自由基



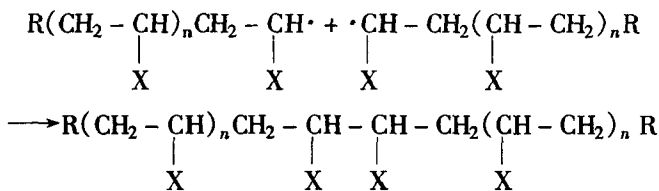
(2) 链的增长 链的增长是单体自由基与单体分子反应生成链自由基(即活性链)的过程。



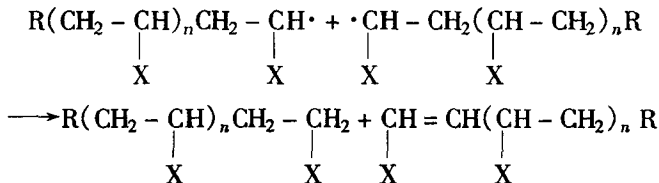
由于自由基与单体反应的活化能很低,链增长反应放出的热量完全可以满足自由基与单体反应活化能的需要,使链增长反应极快。例如由 1000 个单体连成的聚氯乙烯大分子链,约在 1/100 ~ 1/1000s 内即可形成,反映了加聚反应的一个突出特点——连锁反应的特点。

(3) 链的终止 链的终止是长链自由基失去活性停止增长成为稳定的大分子的过程。链终止的原因是因为自由基有相互作用的强烈倾向。链终止的方式主要有以下两种:

1) 双基偶合终止 即两个长链自由基结合生成一个没有活性的稳定大分子。

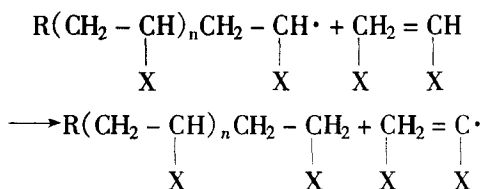


2) 双基歧化终止 即两个长链自由基相互作用,通过氢原子的转移,彼此都失去活性,变成两个稳定的大分子。



(4) 链的转移 链转移是增长着的活性链与其它物质(如溶剂、

单体、杂质等)作用自身失去活性成为稳定大分子,同时又产生一个新的自由基的过程。



链转移的结果是活性链中心的转移,但未消失,而新的活性自由基同样继续进行链的增长,不过此时加聚物的平均分子质量因链的转移而降低。根据这一原理,工业上合成高聚物时,可按需要加入一定量的易发生链转移的物质(通常称为调节剂),有意限制长链游离基的增长,达到调节高聚物分子质量的目的。常用的调节剂有卤代烃和硫醇等。

2. 加聚反应的实施方法

按反应介质和反应条件的不同加聚反应的实施方法可分为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合四种。

(1) 本体聚合 本体聚合是指在不加入溶剂或其它介质的情况下使单体进行聚合的一种方法。这种方法因无散热介质存在,反应热难以排出,容易产生局部过热,致使高聚物分子质量的多分散性较大,有气泡产生,严重时甚至发生“暴聚”。但是其产品纯净,宜作透明制品,生产快速,设备简单,无需复杂的后处理工序。工业上常用这种方法生产有机玻璃板材与型材,以及聚苯乙烯等热塑性高聚物。

(2) 溶液聚合 溶液聚合是指单体在溶剂中进行聚合的一种方法。由于有溶剂存在散热容易,反应速度便于控制,所以生成的高聚物分子质量不高,但分布较窄,同时反应速度也缓慢,产品纯度不如本体聚合的高,后处理工序增多,生产成本较高。氯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯、丙烯酰胺等均可用此法进行聚合反应。另外也常用此法生产各种胶粘剂、涂料和合成纤维的纺丝液。

(3) 悬浮聚合 悬浮聚合是指借助机械搅拌和剧烈振荡使单体分散成液滴悬浮于介质(通常是水)中进行聚合的一种方法。由于聚合反应发生在液滴内,每粒液滴相当于一个小型的本体聚合,所不同

的是由于水相存在,聚合时放出的热量容易扩散,反应容易控制。悬浮聚合法所得产品的分子质量比溶液聚合的高,由于产物都是球型颗粒,所以易于分离和洗涤。悬浮聚合是烯类单体聚合中最重要的工业生产方法之一,聚氯乙烯、聚苯乙烯等聚合物均采用此法进行大规模生产。

(4) 乳液聚合 乳液聚合是指单体在有乳化剂的条件下,借助机械搅拌和振荡,使单体分散于水介质中成乳液状进行聚合的一种方法。由于以水为介质,不仅价廉安全,而且散热良好,容易控制温度,反应速度快,产物分子质量高。聚合后的乳液可以直接用作涂料和织物处理剂等,如聚醋酸乙烯乳液、丙烯酸酯乳液以及它们的共聚物乳液等可制成乳胶漆。该法的缺点是所得聚合物的纯度不如本体和悬浮聚合法,聚合物常常带有乳化剂和电介质,从而影响成品的透明度和电性能等。

3. 加聚反应的特点

1) 加聚反应的单体一般都具有不饱和结构或环状结构。

2) 加聚反应属不可逆的连锁反应,生成的聚合物的分子质量与时间无关,单体转化率随时间的延长而增加。

3) 高聚物链节与单体具有相同的化学组成。

4) 加聚反应过程中没有小分子副产物生成。

目前世界各国产量较大的高聚物品种,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、合成橡胶等都是加聚反应的产物。

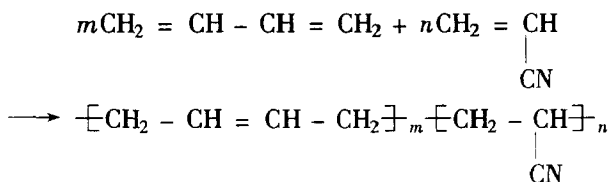
4. 加聚反应的分类

按照加聚反应的单体种类,加聚反应可以分为均聚合和共聚合。

(1) 均聚合 由一种单体进行的聚合反应叫均聚合,其产品叫均聚物。如由乙烯单体加聚反应生成聚乙烯。此外,产量大、用途广的聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯等都是均聚物。

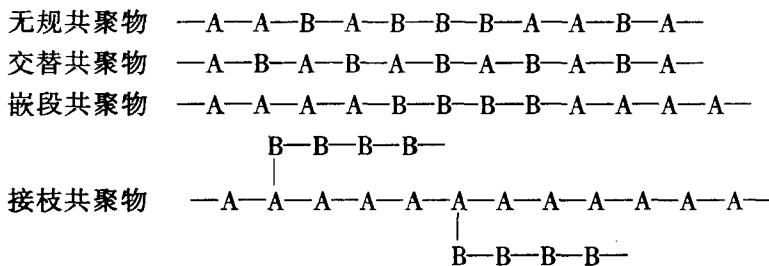
均聚合得到的聚合物性能往往比较局限,甚至有明显的不足,不能满足各种使用要求。

(2) 共聚合 由两种或两种以上单体进行的加聚反应叫共聚合,其产品叫共聚物。如丁二烯与丙烯腈共聚,可以得到丁腈橡胶,反应式为



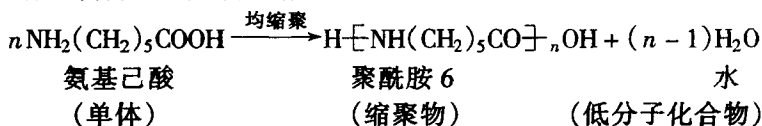
经共聚反应得到的共聚物不是各种单体均聚物的混合物,而是在大分子主链中包含有两种或两种以上单体构成的链节的新型聚合物,犹如“合金”。共聚可有效地改善均聚物某些性能的不足,而创制出新品种。组成共聚物的单体不同,共聚物的性能也不同;而且同样两种(或多种)单体共聚时,单体的排列方式不同,各种单体所占比例不同,共聚物的性能也有很大差别。所以共聚物的性能变化幅度相当大,很多性能优异的聚合物都是共聚合成的。如 ABS 塑料就是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种单体共聚而成,它吸取了三种单体均聚物的特性,具有良好的综合性能,通过调整不同配比,不同生产工艺,可以有不同的牌号,性能也在很大范围内变化。故常把共聚物称为“高聚物合金”。

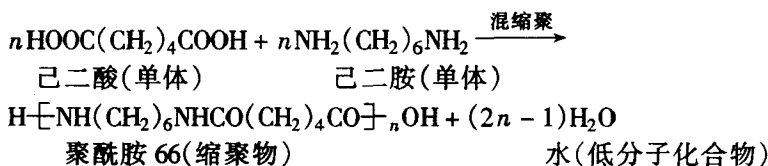
若以 A、B 表示两种不同的单体,根据单体链节在大分子链中排列方式不同,共聚物又分为以下四种:



(二) 缩聚反应

由相同或不同的低分子物质聚合成高分子化合物,同时析出某些小分子物质(如水、氨、醇、氯化氢等)的反应叫作缩聚反应。缩聚反应的产物称为缩聚物。例如





1. 缩聚反应的特点

- 1) 缩聚反应的单体都含有两个或两个以上的官能团。
- 2) 缩聚反应属可逆的逐步反应,随反应过程的进行逐步地形成大分子链,单体转化率与时间无关,生成的高聚物的分子质量随时间的延长而增加。

3) 缩聚产物链节的化学组成和单体的化学组成不同。

4) 缩聚反应过程中伴随小分子副产物析出。

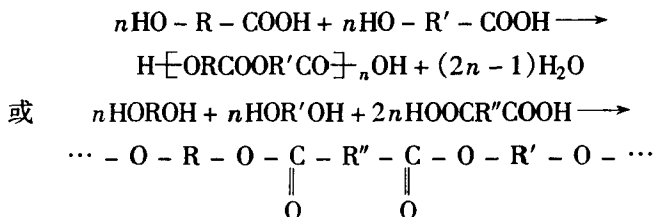
2. 缩聚反应的分类

根据所用单体的不同,缩聚反应可分为均缩聚、混缩聚和共缩聚三种:

(1) 均缩聚 含有两种或两种以上官能团的一种单体进行的缩聚反应叫均缩聚反应。如氨基己酸均缩聚成聚酰胺 6。

(2) 混缩聚 也称杂缩聚,是两种不同单体分子间的缩聚反应。这类单体中任何一种都不能进行均缩聚。如己二酸与己二胺进行的缩聚反应。

(3) 共缩聚 在均缩聚或混缩聚中再加入其它种类的单体,此时进行的缩聚反应称为共缩聚反应。如:



3. 缩聚反应的实施方法

缩聚反应的实施方法很多,而且还在不断发展。主要有熔融缩聚、溶液缩聚两种。此外还有界面缩聚和固相缩聚等方法,但目前工业生产上还很少使用。