

非金属材料讲义

化学教研室

沈阳航空工业学院

PDG

目 录

第一章 高分子化合物的基本性质

§ 1—1 聚合物的化学结构	2
一、什么是高分子化合物	2
二、高分子化学结构与形状	3
三、分子量的多分散性与平均分子量	5
§ 1—2 聚合物的分类及命名	7
一、聚合物的分类	7
二、聚合物的命名	10
§ 1—3 聚合物的物理状态	11
一、结晶与无定形高聚物	11
二、无定形高聚物的三种物理状态	12
§ 1—4 聚合物的溶液	16
一、聚合物的溶解与溶胀	16
二、溶液的粘度	17
三、增塑作用	19
§ 1—5 聚合物的合成原理	23
一、加聚反应的机理与反应特性	24
二、缩聚反应的反应机理与反应特征	29

第二章 增强塑料

§ 2—1 常用的几种合成树脂	34
一、线型树脂的反应机理与固化	36
树脂结构与性能	39
二、环氧树脂的合成原理、树脂结构与性能的关系	40

三、不饱和聚脂树脂的制备.....	5 5
§ 2—2 增强材料——玻璃纤维及其织物.....	6 6
一、玻璃纤维及其制品的分类和性能.....	6 6
二、玻璃纤维及其制品的品种及规格.....	6 8
三、玻璃纤维及其制品的表面处理.....	7 3
§ 2—3 玻璃钢成型工艺简介.....	8 3
一、低压成型.....	8 3
§ 2—4 玻璃钢夹层结构夹芯用的材料.....	8 9
一、玻璃布蜂窝夹芯.....	8 9
二、泡沫塑料夹芯.....	1 1 1
§ 2—5 碳纤维复合材料.....	1 1 6
一、碳纤维的制造与性能和结构.....	1 1 6
二、碳纤维复合材料的特性及制造工艺.....	1 3 2

第三章 工程塑料

§ 3—1 聚苯乙烯ABS尼龙.....	1 3 9
§ 3—2 聚碳酸酯.....	1 4 5
§ 3—3 氟塑料.....	1 5 5
§ 3—4 有机玻璃.....	1 5 9

前 言

非金属材料的发展，尤其是多种新型复合材料的出现和应用，对现代工业生产起着重要作用。非金属材料有某些不可比拟的物理、机械、化学、电气及成型工艺特性，因此在国民经济各部门中以及国防尖端技术中，获得日益广泛的应用。航空及宇航中非金属材料应用也越来越多，反过来也促进了非金属材料的迅速发展。

目前非金属材料的品种很多，这里不能全面介绍。

为了使从事“飞机专业”的同学能对非金属材料有个初步的了解。本着这个目的，编写此教材。本册着重介绍，高分子化合物的基本概念，增强塑料，工程塑料。

由于编写时间仓促，选材不一定很恰当。缺点和错误一定不少，请同志们在学习中提出批评指正。

在教材编写过程中得到飞机系主任张金钟老师审阅。在此致谢！

第一章 高分子化合物的基本概念

§ 1—1 聚合物的化学结构

一、什么是高分子化合物

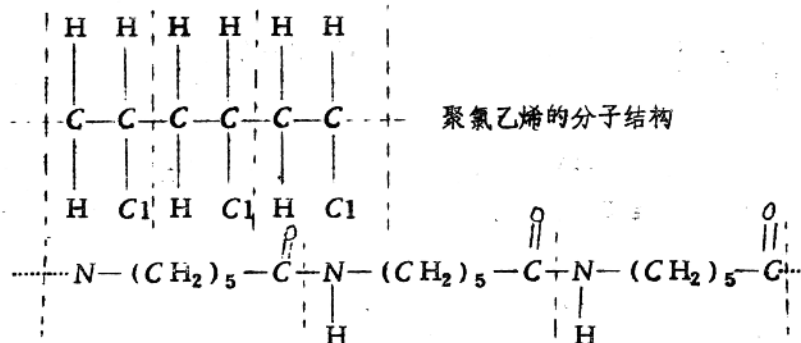
高分子化合物是我们经常用到和见到各种塑料，橡胶和纤维等材料的总称。高分子化合物可以是天然的，也可以是人工合成的。天然的高分子化合物在自然界中存在相当普遍，与人类的关系也极为密切。例如，从我们穿吃用的棉，丝，蛋白质，木材，纸张等都属于高分子化合物。就连人的皮，毛，指甲等也是由高分子物质所组成。因此，人类接触高分子化合物的时间可以说从有人类就开始了。

那么高分子化合物到底具有什么特征？顾名思义，高分子化合物必定具有很大的分子量，也就是说，组成它们的分子十分巨大。大家知道，以前学过无机化合物与有机化合物的分子一般只有几个或十几个原子那么大，最多也不过几十个原子那么大。所以，这些化合物我们通常称为低分子化合物。可是，高分子化合物的分子即高分子，一般都含有几百个，几千个甚至上万个原子，其分子量从几千到几百了。

高分子化合物所以具有一系列优异的性能，最基本因素就在于它们的分子特别长，分子量特别大。那么，高分子化合物与低分子化合物之间有没有一个分界线？分子量大到多少才算是高分子化合物？其实，分界线也只能是相对的。一般认为，分子量低于5000的叫做低分子化合物，大于5000的叫高分子化合物。至于介乎二者之间的，即要看具体情况，根据特性加以判断。低分子化合物一般没有强度与弹性，而高分子化合物都具有一定强度与弹性。

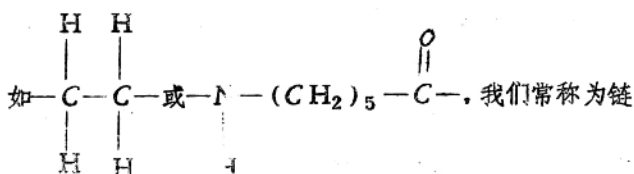
二、高分子化学结构与形状

高分子化合物通常都是几种简单的低分子化合物（叫做单体）聚合而成的，加上分子量很高，所以又称为高聚物。高聚物的分子量虽然很大，但它们化学结构都十分简单。



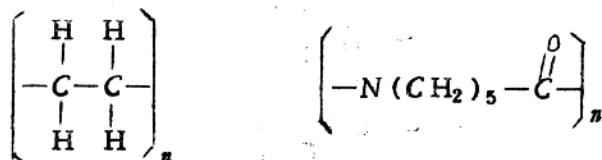
聚己内酰胺（尼龙—6）分子结构式

从上面两种分子结构式不难看出，高分子的化学结构有如下的特点：（1）和有机化合物一样，只有几种简单的有机元素如碳、氧、氢、氮等所组成，同时有原子或原子团之间都是以共价键（式中用“—”表示）相连结的。可见，这种高分子化合物和有机化合物在本质上是相同的（Ⅱ）由若干相同的结构单元（式中用虚线隔开的部分）所构成。这些相同的结构单元，



节。

一列火车，它的整个车身是由三、四十节车厢所组成。与此类似，高分子也是由许多结构相同的链节所组成，这里链节类似于车厢。这样上面的两种结构式可简写为



组成一个高分子的链节的数目，如上式中的 n ，我们叫聚合度。显然，高分子的聚合度又表示它的分子量的大小。它们之间有如下关系

$$M = n \times m$$

M —高分子的分子量

n —高分子的聚合度

m —链节的分子量

例如，对聚氯乙烯大分子而言，如果 $n = 2500$ ，即这个聚

氯乙烯大分子是由2500个链节 $\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ 构成的，其中链节

的分子量 $m = 62$ ，由公式可算出大分子的分子量 M 来。

$$M = n \times m \quad 2500 \times 62 = 155000$$

相反地，知道了大分子的分子量，也可求出分子的聚合度 n 来。实质上，分子量和聚合度是一回事。（Ⅱ）高分子是一个很长的分子链，它的长度比直径大几万倍。这相当于直径为一毫米而长度为50米的一根长“链条”。

总之，高分子的化学结构可以这样概括：它是由许多相同的结

构单元，以共价相联结的，以长链为基础的大分子。

除了上面说的线型大分子外，常见大分子形状还有支链型和网（体）型两种（见图一）。在线型大分子中又分伸直和蜷曲的两种。由线型大分子组成的高聚物是可熔可溶的，也就是遇热可熔化，在溶剂中能溶解。

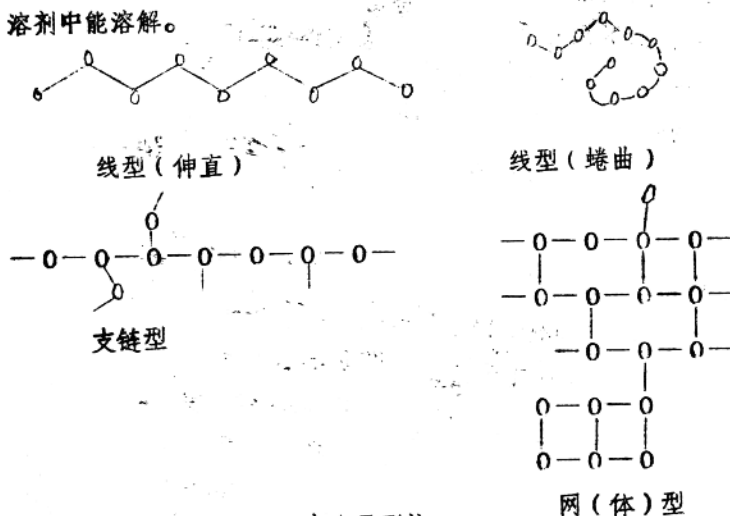
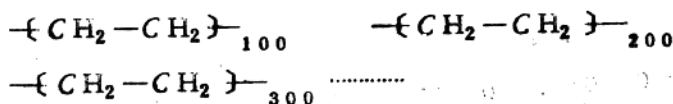


图1 大分子形状

网型大分子的特点是在长链大分子之间，交链着若干短链桥或键桥，象似网的形状。这也有两种情况：一是轻度网型的，交链密度较小；一是网型大分子进一步空间交链，得到交链密度较大的体型大分子。体型高聚物是整个一个大分子，不存在单个大分子。因不熔不溶的，加热不熔不化，只能分解变焦，没有可溶解它的溶剂，如固化的酸醛树脂。轻度网型的高聚物，在一定溶剂中可以溶胀，不能溶解如硫化橡胶。

三 分子量的多分散性与平均分子量

高分子化合物的多分散性是指它的分子大小的不均匀性。我们以前学过的低分子化合物的分子大小或分子量是均匀的。如水的分子量是18，就是所有的水的分子量都是18，绝无例外。同时分子量的计算方法也很简单，即分子量等于组成分子的所有原子的原子量的总和。但是，对高分子化合物来说情形不一样。例如，由乙烯聚合成的聚乙烯塑料，其中各部分的分子的大小都不相同，有大有小，有时相差比较悬殊。分子量一万的、二万的、还有三万的、四万……等等。它们的分子结构式虽然一样，但是组成各部分大分子的链节数目即聚合度不同：



高聚物的分子量的这种不均匀或者说大分子大小的参差不齐的特性，我们称为分子量的多分散性。因此，我们一般所说的高分子化合物的分子量不是指它的绝对值，而是指的平均值，即表示为 $\bar{M}$ 。

多分散性越大，表示高聚物的分子量的分布的越宽，分子量的上限与下限离开平均值越远。相反地，多分散性越小，表示高聚物的分子量分布越窄，分子量的上限与下限越集中于平均值。分子量的大小及其多分散性，对高聚物的使用与工艺性能影响很大，在制备和加工过程中必须加以控制。

正因为这样，我们仅仅指出高聚物的分子量很大这一点，还不足以完全表达高聚物分子的特性，还必须指出它的分子量的多分散性的大小。

关于高分子化合物的多分散性的表示方法，平均分子量的统计与测定方法以及它们与高分子化合物性能之间的关系，我们这里不

介绍。请参考《高分子化学及物理学》一书。

§ 1—2 聚合物的分类及命名

一 聚合物的分类

高聚物的品种繁多，性质也是多种多样，为了指导生产便于进一步研究高聚物的结构和性质，必须按一定的原则将高聚物进行分类。由于分类时着眼点不同，因此分类方法很多，其中以按化学组成和分子结构进行分类最合理也最重要。现分别简述于下：

1 一般常见的分类法

现将高聚物的主要分类原则（方法）列成下表

表 1 — 1

编 号	分 类 原 则	类 别	特 征 与 举 例
1	按高聚物的来源	天然高聚物	天然存在的如橡胶、丝、棉、松香、虫胶等。
		人造高聚物	人工改性的天然高聚物，如硝酸纤维素，醋酸纤维素，硫化橡胶等。
		合成高聚物	如酚醛树脂，聚氯乙烯等。
2	按高聚物的应用对象	塑 料	具有强度，可做结构材料，如增强塑料，工程塑料等。
		橡 胶	具有高弹性（形变），可做橡皮，密封材料。
		纤 维	单丝强度很高，可做纺织与增强材料

按高聚物的 主链结构	碳链高聚物	主链只由碳原子组成，如聚乙烯，聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃等）。
	杂链高聚物	主链是由碳、氧、氮等原子组成，如聚脂，聚酰胺等。
	元素有机高聚物	主链是由有机元素与非有机元素共同组成，如硅有机聚合物，硼酚醛树脂等。
	芳杂环高聚物	主链含有大量的环状结构，如聚酰亚胺。
按高聚物的合成反应	加聚物	由链的加成反应制得，多数为碳链高聚物。
	缩聚物	由能团之间的反应制得，多数为杂链高聚物。
按高聚物的热行为	热塑性	分子为线型结构，加热可熔，如聚乙烯。

热固性

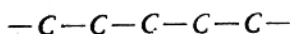
聚碳酸酯，聚酰胺等。

为线型分子，但遇热变为不溶不溶的体型大分子，如酚醛塑料、硫化橡胶（橡皮）等。

不同的分类方法有不同的特点，各有所长。但是，从本质上看，按主链结构的分类方法似乎更为可取。因为它可以指示出高聚物的内存的联系与特征。

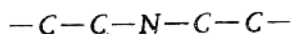
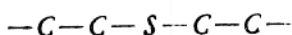
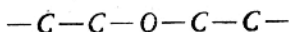
下面着重介绍一下第三种分类方法：

(1)碳链（又称均链）高聚物。这一类高聚物的大分子主链全是由碳原子所组成：



此主链为非极性主链，分子间作用力主要取决于极性侧基。如 $-Cl$ 、 $-OH$ 等。因此，碳链高聚物的侧基对性能影响甚大。不同的侧基构成不同的高聚物。属于这类高聚物的有聚烯烃和聚二烯烃类（橡胶）。

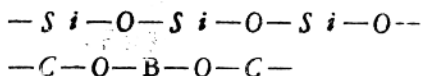
(2)杂链高聚物。在这种大分子主链中，除了碳原子外，还含有氧、氮、硫等原子，如：



它们都是极性主链。侧基一般都比较简单，且不象碳链高聚物那样重要。因此，对高聚物性能有决定作用的是主链的极性与键能大小。这类高聚物的性能比较全面，用途比较广泛。例如聚脂，酚醛树脂，

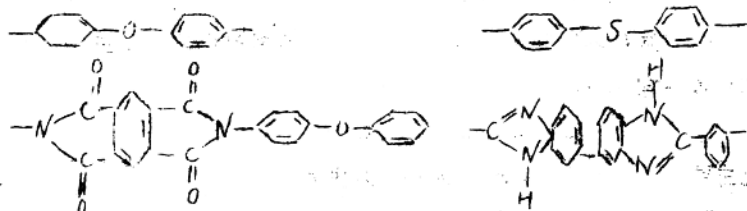
环氧树脂、聚酰胺、聚硫等。

(3)元素有机高聚物。这种高聚物主链结构的特点是不但含有碳、氧、氮等有机元素，同时还含有硅、硼、锡等非有机元素。如：



由于这种主链键能特别高，极性特别大，所以它们大都适做耐高温的结构材料。其中，硅有机聚合物最为常见。如硅树脂，硅橡胶和硅油。

(4)芳杂环高聚物。这是近些年来发展得很快的一类新型高聚物。在它们的主链中引进了大量的芳杂环结构。如：



(聚酰亚胺)

(聚苯并咪唑)

大量的牢固而笨重的芳杂环存在，使这类高聚物具有特别优异的耐热性与机械性能，成为目前最好的耐高温结构材料。

二聚合物的命名

高分子化合物的名称可用习惯法或系统法来命名。前比较简单，在实际中常采用；而系统法来命名则比较复杂，不易掌握，故少采用。因此，我们下面仅介绍一下习惯命名法

天然聚合物，一般按来源或使用性均有习惯专用名称。如橡胶，纤维素，松香，虫胶等。对合成聚合物来讲，通常是以生成高分子

化合物的原料名称为基础来命名的。有时在原料名称前加个“聚”字，如聚乙烯，聚甲基丙烯酸甲脂等，有时在原料名称后面加个“树脂”二字。如酚醛树脂，醇酸树脂等。还有的在链节结构名称前面加个聚字。如聚酰胺，聚脂，聚胺基甲酸脂等。

应当指出，在高分子化合物作为某种商品时，还常用到一种或几种商品名称。这种名称没有一个固定的命名原则，但实际中经常遇到。这里也提一下。对同一种聚合物材料，各个国家或各个工厂商都有不同的叫法。例如聚酰胺纤维，美国叫尼龙，苏联叫卡普隆，中国则叫锦纶。

§ 1—3 聚合物的物理状态

前面我们介绍了单个大分子的大小，化学结构和形状。实际上，单个大分子很难独立存在，除体型结构外，一种高分子化合物，总是由千千万万个大分子聚集在一起的，而聚集起来的状态又具有什么特点？这就牵涉到高分子化合物的物理结构与物理状态问题。

一、结晶与无定形高聚物

以分子空间分布上看，高聚物和低分子化合物一样，有两种情形：一是分子空间排列得整齐而有规则，即结晶高聚物；一是分子杂乱无章堆积而成，即无定形高聚物。众所周知，低分子化合物很容易结晶，高分子化合物能够结晶吗？这个问题不是一开始就清楚的，而是随着科学实验的不断发展，逐渐弄清的，而且也逐渐完善作为最早发现的结晶高聚物是聚乙烯。

常见的结晶高聚物有聚乙烯，聚四氟乙烯，尼龙，线型聚脂，天然橡胶和顺丁橡胶等。常见的无定形高聚物有自由基聚合得到聚苯乙烯，有机玻璃，丁苯橡胶和丁腈橡胶等。有的高聚物要在一定条件下也得到结晶结构，如定向聚合可得到结晶的聚丙烯，聚苯乙

烯和有机玻璃。在拉伸和冷冻情况下，天然橡胶，氯丁橡胶可以结晶。

总之，根据大分子的空间排列的规整性的不同，高聚物有三种不同的物理结构，即结晶的、无定形的和取向的，如图二所示。



图 1—2 结晶与无定形高聚物的分子结构示意图

结晶取向结构 结晶结构 无定形结构

和低分子结晶不同，高分子的结晶不是有百分之百的结晶。在结晶的高聚物中，总要存在着结晶部分和无定形部分，后者即是缺陷。所以，对高聚物的结晶结构来讲，就有个结晶（程）度的问题。结晶度是指在结晶高聚物中，结晶部分与非结晶部分的百分比。一般认为，结晶度在 60% 以上就算是高聚物了。结晶高聚物的很多性能都优越于无定形高聚物。因此，使高聚物结晶或提高结晶度，是改进高聚物性能的一个重要途径。

二无定形高聚物的三种物理状态

所谓物理状态就是指在一定的物理条件下，某物质是具有相同的物理状态。例如，在固定的外力作用下，可用形变随温度变化的特性的不同来区别它们的状态。无定形高聚物一般都是有三种不同物理状态，即玻璃态，高弹态和粘流态。而无定形低分子物只有两种物理状态，即玻璃态与粘流态。

图 3 是无定形低分子物在一定的物理作用下，测得的形变——温度曲线。图中纵坐标是形变，它表示在固定外力作用下，某温度

时被压缩或拉伸的尺寸；横坐标是温度，就是做实验时样品外的温度（也可视为样品温度）。 T_g 是玻璃化转变温度。曲线告诉我们



（图1—3无定形低分子物的
温度——形变曲线）

们。当无定形低分子物温度外于 T_g 形变很小。若去掉外力，

则形变可以恢复。表示出固体具有普弹性变的特点。当温度超过 T_g 时，情况不大一样，形变随温度的增加急剧地增大。

即使再减小外力，形变也十分容易，而且当外力去掉以后，形变不能恢复。整个样品表现出流体的特性。由此可见， T_g 以上或 T_g 以下它们物理特性截然不同。就是同在 T_g 以下时，虽然形变有所增加，但是总的特点是变化很小。这就是无定形低分子物的“玻璃态”同样在 T_g 以上是另一个物理状态即粘流态。

无定形高聚物的形变——温度曲线如图4所示。图中 T_g 为玻璃化转变温度， T_d 为分解温度。曲线告诉我们，当高聚物处在 T_g 以下时，表现出和上面低分子物玻璃态相类似的特性。所以称高聚物的玻璃态。当温度在 T_f —— T_d 之间时，高聚物表现出和上面讲过低分子物的粘流态又相类似的特性。因此，称高聚物的粘流态。所不同的是高聚物多了一个 T_g — T_f 之间的状态。这个状态的特点是只要加不太大的外力就可产生很大的形变，从百分之几十到百分之几百。而且当外力去掉以后，形变可以恢复。因为它可以恢复，

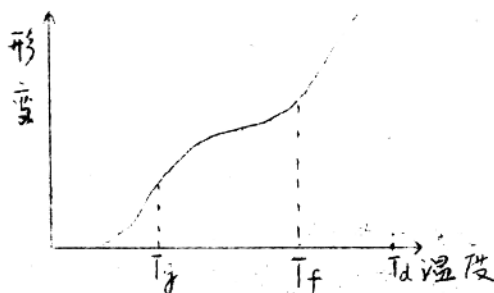


图 1-4 (无定形高聚物温度—形变曲线)

所以是弹性形变，又由于形变值很大，因此叫做高弹形变。相应的状态就叫做高弹态。高弹态是高分子化合物所独有的一个物理状态，是区别于低分子化合物的一个极重要的标志。

从物化中知道，物质的物理状态总是和分子的热运动相关系的。状态的不同反映着分子的热运动状态的不同。实验指出，高分子链很长，不可能象小分子那样以整个分子为运动单元，而是具有两种运动单元——链段（大分子链的一部分）和大分子链。因此，高聚物的物理状态必然和这两种运动单元相关联。

下面就从大分子链的两种运动单元的角度，进一步说明一下无定形高聚物三种物理状态的特征。

玻璃态。它是高聚物固态，是高聚物作为塑料使用的状态。它的特性直接影响着高聚物的使用性能。在玻璃态中，由于温度较低，大分子链和链段都被固定住，根本不能运动。但是，在外力作用下链节和链段尚可做轻微的伸缩与振动，就引起很小的形变。而且这种形变是可恢复的：

