

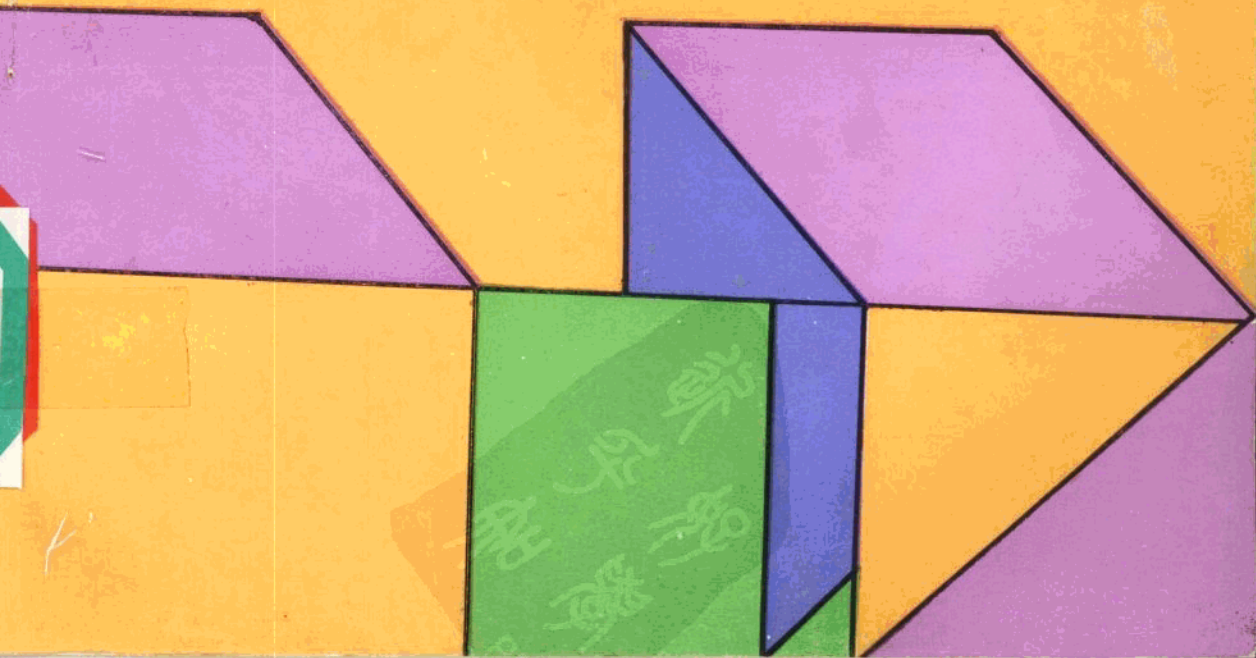
高等学校试用教材

非金属材料学

吉林工学院 隋福楼 编著

FEIJINSHU
CAILIAO
XUE

华中理工大学出版社



高等学校试用教材

非金属材料学

隋福楼 编著

华中理工大学出版社

高等学校试用教材
非金属材料学
隋福楼 编著
责任编辑 刘宣藩

*

华中理工大学出版社出版发行

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社沔阳印刷厂印刷

*

开本:787×1092 1/16 印张:9.25 字数:220 000

1994年9月第1版 1994年9月第1次印刷

印数:1-1 000

ISBN 7-5609-1034-3/TG·41

定价:5.80元

(鄂)新登字第10号

前 言

目前正处在金属+非金属材料的新时代。今天材料的种类日新月异,变化万千,材料已成为现代科学技术的基础。随着材料科学与工程的发展,非金属材料在材料发展中正在异军突起,方兴未艾。特别是高分子材料和复合材料发展更为迅速,具有许多特殊性能的陶瓷材料也已显露锋芒。许多原来用金属材料制造的机器零件逐渐被非金属材料所代替。尤其是在代替有色金属和其它贵重金属方面,经济效果更为突出。今天人们在材料方面的成就和应用,已很难用某一种类的材料来概括了。从一个微型半导体器件,一个激光器,到巨大的原子能电站以及探空航天飞机、火箭和卫星,无不有赖于各种各样的材料来发挥它们的特有功能和效用。因此,我们必须打破只重视应用单一金属材料的传统观念,而必须建立起应用金属+非金属材料的新观念。这就要求工程技术人员和科研人员还必须掌握非金属材料方面的基本知识,并能够合理设计和选用非金属材料。

为了适应现代科学技术飞速发展和生产建设的需要,扩大学生在非金属材料领域的知识,根据1987年苏州全国高等学校非金属材料会议精神编写了这本《非金属材料学》教材。

非金属材料品种非常繁杂,它涉及到有机化学、无机化学、高分子化学及物理学、材料力学、物理化学、矿物学、固体材料结构基础、生物学等学科的知识,所以要想深入了解,必然会遇到许多理论问题,为了便于学生学习,在编写时力求做到深入浅出,注重实用,不过多涉及有关专业理论,以便于自学和教学;既可讲清某些道理,又可使读者知其然又略知其所以然。本书有些章节可以通过自学进行掌握,不必全面讲授。如常用塑料、常用橡胶、常用工业陶瓷、其他无机非金属材料(耐火材料、玻璃和石棉)等内容,各院校可结合学生的专业要求,选讲有关部分,同时在可选讲的章节前加了“*”号,以便讲授时注意。

本书既有基本理论,又有具体数据与实例,在一定程度上兼顾原理和应用,相对说来比较新颖。是一本篇幅适中,内容比较全面的非金属材料的简明教材。由于本书是一本通用性较强和引导入门的教材,所以对很多不同专业是适用的。

全书共分六章,第一章为理论部分,阐述高聚物的组成、结构和性能等基础知识;第二章至第六章分别介绍常用塑料、橡胶、陶瓷及复合材料等的组成、结构、性能特点及其应用,以及其它非金属材料——耐火材料、玻璃、石棉等简介。书后并附有各种硬度换算关系、胶接技术的应用和常用塑料的鉴别方法举例。

本教材在编写过程中除了参考国内外有关文献外,有些章节内容是根据本人多年来教学经验体会和在工厂进行生产实践调查积累以及有关科研成果进行总结编写的,因此,教材具有“理论—实践—应用”相结合的特点。本书对指导以后生产、科学研究及产品设计均有一定参考价值。

本书由吉林工学院隋福楼副教授编写,吉林工学院杨志范教授主审。

限于编者水平,加之编写时间仓促,书中难免有缺点和错误,恳切希望广大读者提出宝贵意见,以便改进。

编 者

1993年8月8日

目 录

绪论	(1)
一、材料科学和非金属材料	(1)
二、非金属材料在国民经济中的作用	(3)
三、本门课程的任务、目的和要求	(5)
第一章 高分子材料的基础知识	(7)
§ 1.1 高分子化合物的基本概念	(7)
一、高分子化合物的含义	(7)
二、高分子化合物的组成	(8)
三、大分子链的结构和性质	(13)
四、高分子化合物的分类与命名	(15)
§ 1.2 高聚物的基本特征	(18)
一、巨大的分子间力	(19)
二、单键的内旋转和大分子链的柔顺性	(23)
三、高弹性及可塑性	(26)
四、耐腐蚀性和绝缘性	(26)
五、大分子的可分割性和裂解反应	(27)
§ 1.3 高聚物的聚集态结构与性能	(27)
一、高聚物的聚集态结构	(27)
二、高聚物的结晶及对性能的影响	(29)
三、高聚物的力学状态	(31)
§ 1.4 高聚物的基本反应	(35)
一、加聚反应	(35)
二、缩聚反应	(38)
第二章 塑料	(40)
§ 2.1 塑料概述	(40)
一、塑料的概念、组成及分类	(40)
二、塑料的性能及应用	(41)
* § 2.2 常用塑料简介	(44)
一、热塑性塑料	(45)
二、热固性塑料	(55)
* § 2.3 塑料零件的结构设计	(59)
一、零件外形设计	(60)
二、内腔的设计	(61)
三、零件壁厚的设计	(62)

四、加强筋的设计	(63)
五、孔的设计	(63)
六、嵌件设计	(64)
七、制塑方法对零件结构的要求	(66)
§ 2.4 塑料零件选材的一般知识	(66)
一、选材原则	(66)
二、选材方法	(68)
§ 2.5 塑料制品的成型与加工	(69)
一、塑料制品的成型	(69)
二、塑料制品的其它加工方法	(72)
三、塑料零件的表面处理	(73)
第三章 橡胶	(75)
§ 3.1 橡胶概述	(75)
一、橡胶的发展	(75)
二、橡胶的组成及分类	(75)
三、橡胶的主要性能	(76)
四、橡胶制品的成型工艺	(76)
* § 3.2 常用橡胶简介	(78)
一、天然橡胶	(78)
二、合成橡胶	(78)
§ 3.3 橡胶制品的应用	(81)
第四章 无机非金属材料陶瓷	(85)
§ 4.1 陶瓷材料概述	(85)
§ 4.2 陶瓷的组织结构与性能	(87)
一、陶瓷的结构	(87)
* 二、陶瓷的性能	(93)
§ 4.3 陶瓷结构零件设计要求	(101)
* § 4.4 常用工业陶瓷简介	(103)
* 第五章 其它无机非金属材料简介	(107)
§ 5.1 耐火材料	(107)
一、耐火材料的组成和分类	(107)
二、耐火纤维	(108)
§ 5.2 玻璃	(110)
一、玻璃的性质和分类	(110)
二、几种常用的工业玻璃	(111)
三、安全玻璃	(112)
§ 5.3 石棉	(113)
一、石棉的组成及分类	(113)
二、石棉制品	(114)
第六章 复合材料	(118)

§ 6.1 复合材料概述	(118)
一、复合材料的性能特点	(118)
二、复合材料的分类及复合方法	(120)
§ 6.2 复合材料的增强机制及复合原则	(123)
一、复合材料的增强机制简介	(123)
二、纤维材料的复合原则	(124)
* § 6.3 常用复合材料简介	(125)
一、玻璃纤维复合材料	(125)
二、碳纤维复合材料	(127)
三、硼纤维复合材料	(128)
* § 6.4 层叠复合材料	(129)
一、夹层结构复合材料	(129)
二、塑料—金属多层复合材料	(130)
§ 6.5 复合材料的设计与选材	(131)
附录	(132)
I 各种硬度换算表	(132)
II 胶接技术在生产维修中的应用举例	(132)
III 常用塑料的鉴别方法	(137)

绪 论

一、材料科学和非金属材料

随着现代科学技术和生产的不断发展,要求工程技术人员具备更广泛的材料学方面的知识。不仅要了解金属材料,还要了解近几十年来飞速发展的有机合成高分子材料、新型陶瓷材料以及复合材料等非金属材料。

本世纪以来,科学技术以惊人的速度向前发展,对材料的要求也愈来愈高,从而极大地促进了材料科学的发展。世界上第一架飞机用的材料是木材和帆布,当时飞行速度为 16 km/h。而当今的航天飞机飞行速度达六倍音速,体积表面温度高达 1000℃ 以上,没有性能优良的材料是不能实现高速飞行愿望的。超音速战斗机座仓罩、全风挡用聚碳酸酯塑料做成,不仅性能优异,而且成本低。美国海军制作了当今世界上最大的增强塑料扫雷艇中所用的泡沫塑料达 45000kg。宇宙飞船中所用材料总体积的一半是塑料。在金属切削机床上用塑料制造的零部件,大约为机床总零件的 20%。又如一万公里传统的通讯电缆需要 5×10^6 kg 铜和 2×10^7 kg 铅,若采用光导纤维,只需几十公斤就够了,而且抗干扰性能更为优良。

正像中国科学院院士雷天觉同志预测的那样:“到下一个世纪的某一个时期(可能 2010 年后)‘金属切削机床’这个名字将逐渐被忘掉,因为到那时,在机器制造业中,金属不再是主要原料。代之而起的将可能是加强精密陶瓷或其它非金属材料。这好像是一个难于实现的幻想,然而却是必然要到来的现实。因此,我们不能只安于懂得自己的有限专业。”所以现代工程技术人员仅具备金属材料方面的知识,而对飞速发展的非金属材料知识缺乏了解,在以后的科研、生产实践中是很难胜任其工作要求的。

什么是非金属材料?

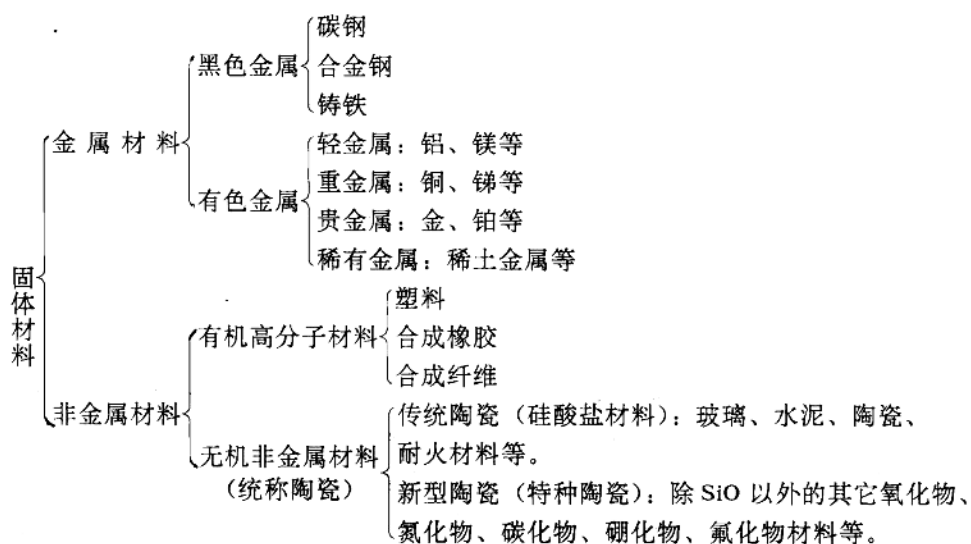
非金属材料广义上讲是金属材料以外的一切材料的总称。它是指由有机物和无机物或各种有机物或无机物在适当的组合下,经过一定的物理或化学方法处理后而得到的材料。

当今的材料可谓浩如烟海。一般可分为金属材料,无机非金属材料(耐火材料、陶瓷、玻璃等)和有机非金属材料(塑料、橡胶、纤维等)三大类。按用途分,也可分为结构材料和功能材料两大类。前者主要是按材料的力学性能划分,后者则按所具有特殊物理化学性能,可以完成某种特殊功能来划分。

应用于机械工程上的非金属材料种类也非常繁多,按材料来源常分为天然非金属材料,如天然橡胶、棉、麻、木材、皮革等以及人造非金属材料即人工合成材料,如合成橡胶、合成纤维*等。由于天然材料受其性能和资源的局限,在工业上主要使用合成材料。

由于材料的种类繁多,分类方法也多样,为了便于研究应用,常按下列化学组成分类:

* 合成橡胶和合成纤维是用人工方法合成的。它们的性能均优于天然橡胶和天然纤维。



目前，在机械工程上应用最广泛的是三大有机合成材料——塑料、橡胶和合成纤维。

材料是人类社会进行生产、改善生活和其它活动的物质基础，也是一切科学技术发展的物质基础。材料与人类社会的关系极为密切，翻阅人类文明史册可以发现，生产技术的进步总是和材料的应用密切相关。比如石器工具可作为人类的出生证，而铁器的使用可作为奴隶制社会和封建制社会分期的依据。总之，每当出现一种新材料，社会生产就获得一次大发展，整个人类社会也随之而产生一次新飞跃。因此，史学家常将人类的文明史按石器时代→陶器时代→铜器时代→铁器时代来划分。如今，人类似乎又正在跃入一个新时代——人工合成材料时代。

作为机械工程用的材料，长期以来一直使用金属材料，特别是钢铁材料，这是由于金属材料具有一系列优良的性能，特别是具有优良力学性能的缘故。然而人类拥有的金属矿产资源毕竟不可能是无穷无尽的。

近半个世纪以来，材料领域飞跃的发展，特别是非金属材料的发展更为惊人，非金属材料的品种、数量和质量已成为衡量一个国家技术水平、经济水平和国防力量的重要标志。其中发展最快的是有机合成材料。从 1872 年在实验室内试制成酚醛树脂，到 1907 年美国实现工业化生产，至今仅有 80 多年的历史，就已发展成为能与已有二千多年历史的钢铁材料相匹敌的工程材料。本世纪特别是近二三十年以来，有机合成高分子材料以 3~4 倍于金属材料的发展速度突飞猛进地向前发展着，并正在广泛地应用于国民经济生产中，无机非金属材料方面的研究和应用，进展也很迅速。

在非金属材料中，由于合成高分子材料发展最快（只不过有 100 多年的历史），全世界从 1929~1969 年，40 年内共增长 500 倍。目前在工业上已得到广泛应用，并且将越来越多地被采用。仅以塑料为例：全世界塑料的产量大约 5 年翻一番。1985 年已达 1 亿吨/年，到 2000 年将达 3.5 亿吨/年；1983 年全世界塑料产量的体积与钢铁产量的体积相等，2000 年（体积）可为钢铁产量（体积）的四倍。因此，非金属材料的发展正在打破和改变以钢铁为中心的时代。

由于塑料原料来源广，制作方便，所以塑料工业不仅发展速度快，而品种之多也令人惊叹。迄今为止，世界塑料品种已有 1800 多种。其中比较成熟的品种就有四五十种。如三四十

年代发展的聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚酰胺、环氧塑料、ABS 塑料等；以及五六十年代发展起来的聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚、聚砒等工程塑料，至今仍是常用的工程塑料。

无机非金属材料中发展最快的是现代陶瓷，它是 50 年代发展起来的，现已成为高温材料、功能材料和超导材料的主力军。陶瓷发动机已问世，陶瓷发动机的研制成功被认为是发动机的一次大的革命。它的特点是轻量化（其比重是钢的一半）、省燃料（和金属发动机相比，其燃料消耗减少 30%，热效率提高 50% 左右），寿命长（其耐磨损性能是金属件所无可比拟的）。此外，采用多种燃料方面、减少污染方面以及改善启动性能方面等都具有独特性能。

目前在材料领域里，金属材料、高分子材料和陶瓷材料已成为三足鼎立的形势，构成固体材料的三大支柱。

随着科学技术的发展，特别是宇航、导弹、原子能工业对材料的要求（高的比强度、比刚度）常常无法用传统的单一材料去满足。近代复合材料的出现为集中各种材料的优异性能于一体开辟了新的的重要途径。复合材料可以是金属与金属、金属与非金属，也可以是非金属与非金属复合而成的。

高分子材料获得高速发展，不仅因为它原料来源丰富，更重要的是具有传统金属材料所没有的优良性能。最突出的就是比重小、比刚度、比强度高。比重在 1~2 之间，比重小可减轻机器的自重，从而使燃料消耗下降，节约能源；还可以一次加工成型，减少了机械加工，降低材料消耗；其次是耐磨、自润滑性能良好。工程塑料、合成纤维都比天然材料耐磨。某些工程塑料，如聚四氟乙烯、超高分子量聚乙烯、尼龙等都具有良好的自润滑性能（在无润滑油情况下），对减少环境污染有重要意义。除此之外，还具有耐蚀性、良好的电绝缘性、消音减震性等。

由于上述的优良性能，所以使高分子材料在国防、机械、电气、化工、建筑、农业、车辆、造船、宇航、医药、民用等工业中获得广泛应用。并已部分代替金属，特别是有色金属和贵金属以及木材、水泥等。

正如前面所述，由于合成高分子的出现和发展，使黑色金属渐渐地失去了它的主宰地位。人类正面临着从钢铁时代向高分子材料时代的转变，明天的材料世界应该是高聚物的世界。到本世纪末，合成材料与金属材料的比例将为 4:1，高分子合成材料的发展必将促进许多工业发生重大的变革。

二、非金属材料在国民经济中的作用

限于篇幅，现仍以高分子合成材料中的塑料为例进行说明。下面主要介绍塑料在机械、车辆、交通、化工、机电等方面的应用。

1. 在机器、农业机械等方面的应用

机器制造业是消耗金属较多的行业，生产一个普通齿轮要经过几十道工序，还要切削大量金属。而用塑料来代替金属，一台普通注射机的年产量便相当于一个拥有 20 台滚齿机和五台车床的齿轮车间的年产量。例如雷达上用的各种齿轮，现改用塑料制造，工效提高 20 倍，而成本降低了 20 倍。

近 30 年来，塑料已由日用品迅速扩大到机械工程上。如结构件、传动件、摩擦磨损件、耐蚀件、绝缘件、装饰件等，用来制造框架、齿轮、轴承、凸轮、泵叶、密封圈、摩擦副以及各种罩壳等。在机床上能用塑料制作一些零部件，如手轮、摇把、传动齿轮、齿条、液压油管、导轨滚柱框和线槽板等。机床导轨是很容易磨损的，往往是机床其它部分还没有损坏，

而导轨却已经磨损坏了，因而只得进行大拆修。如果在铸铁导轨上粘贴或喷涂一层聚乙烯或聚四氟乙烯等塑料，就可以延长导轨使用寿命，表层塑料磨掉之后还可以再贴一层，这样可以大大延长导轨使用寿命。用塑料齿轮代替金属齿轮，具有重量轻、防腐蚀、低噪声，不需经常保养和有很好的自润滑性等优点。例如机床挂轮改用塑料齿轮后，可以明显降低噪声。聚酯、尼龙、聚甲醛等塑料都是较好的齿轮材料。

特别是许多机器中的滑动轴承用某些塑料代替原来的轴承合金材料，不仅大幅度提高了轴承的使用寿命，且使机器运转平稳，并可实现无油润滑，对减少环境污染非常有利。

用聚甲醛代替铸铁制作播种机上的零件，使用 20 多年无损伤且播种机成本降低 30%。

目前有的手扶拖拉机上已有 30 多种零件是用塑料制造的。另外在畜牧机械和植保机械中，不少零件要求有高的抗腐蚀能力，可用工程塑料代替制造工艺复杂的铜合金和不锈钢。

2. 在汽车、机车、车辆、航空等方面的应用

汽车、机车、车辆等交通运输工具，采用塑料零件后，减轻了自重并提高速度和节约燃料。在每辆汽车上约有 300~400 个塑料零件，其中有汽化器、燃料箱、蓄电池壳、风扇、分电盘、驾驶盘、仪表壳、齿轮、衬套、球座和垫片等。例如用尼龙 66 制造汽车油泵齿轮，行驶 80 万公里毫无损伤。用增强塑料制成汽车车身可以减轻重量 400~500kg。从美国汽车工业上应用塑料的情况也可看出这一点，50 年代初美国每辆汽车上应用塑料几乎为零。到 1960 年为 9kg/辆，1980 年就发展到 104.5kg/辆，每辆汽车上用 300~400 个塑料零件，这不仅降低了造价，减轻了重量，而且能源消耗大大下降。增强塑料还可以做机车的车厢、门、窗等。大型超音速客机中 2500 个零件是用塑料制作的，飞机的两翼可以用以玻璃钢（即玻纤增强塑料）为面板的塑料蜂窝结构材料制造。还有目前出现的全塑汽车、全塑飞机等都离不开塑料。随着生产的不断发展，塑料在这些方面的应用将会越来越广泛。

3. 在化工、机电和仪表等方面的应用

在化学工业中，高分子材料的应用基本上解决了防腐蚀的问题，全世界每年因腐蚀而损失的钢铁数量是十分惊人的。若在金属容器管道等表面涂以耐蚀高分子材料，或用塑料代替金属，这样可以大大减少金属材料的损耗。

例如，化工设备的腐蚀就是一个很严重的问题，化工厂每年管道报废率可达 80%。目前许多管道、容器、泵、阀门和测量仪表等都采用塑料来制造，节省了大量的不锈钢、有色金属和钛合金等。如一个耐酸的离心泵，除心轴以外，现全部用氯化聚醚或三氟乙烯等塑料制成，这样不但延长了使用寿命，还减轻了重量又节省了不锈钢。又如各种气体压缩机和制氧机，为了防止爆炸危险和得到纯净的气体，要求使用无油润滑活塞环。采用填充的聚四氟乙烯塑料制成的无油润滑活塞环，其使用寿命达 6000~10000 小时。

塑料工业的发展，推动了电机、电子工业的发展。如果采用耐热的有机硅树脂材料，使电机能在 180~200℃ 的温度下安全运转，将电机的使用寿命延长 10 倍。印刷电路是电子仪器仪表的重要元件之一。目前印刷电路板，计算机、电视机、收音机外壳，电话机和仪器仪表的结构材料、绝缘材料及功能材料都用塑料来制作。

在各种仪器仪表上采用塑料齿轮、凸轮、字母轮、面板和齿轮罩壳等，大量简化了成型工艺，降低了成本。例如用聚碳酸酯塑料制造八线示波器的齿轮，就可以提高生产效率、降低噪声和延长使用寿命。轧钢机轴承若用塑料制造，可延长寿命 3~4 倍，减少电能损耗 30%。

此外，塑料在建筑、纺织、农业温室育苗、渔业、民用、食品包装等也广泛应用。至于在军工、国防工业及宇航、造船方面，塑料更是不可缺少的材料。例如，我国“长城考察

站”就是采用北京化工四厂的新型高效保温材料——硬质聚氨酯泡沫塑料制成的。用它与铁皮加工成12厘米厚的复合墙板，其重量每平方米仅为18kg。而保温效果却可以代替3米厚的砖墙。每平方米的墙上能顶住5300N（牛）的推力，完全能挡住南极24级狂风的袭击。

总之，以工程塑料为主体的非金属材料在机械工程中的应用目前正在迅速扩大。其发展方向将是：①对现有品种进行衍生改性。②继续研制某种优良性能的新品种。③研制复合材料，提高材料的综合性能。特别是力学性能和耐高温性能。④发展功能高分子材料。

三、本门课程的任务、目的和要求

随着非金属材料的研制和应用，材料科学已进入世界科学的前列，成为当前世界新技术革命的三大前沿科学（材料工程、微电子技术、生物工程）之一。材料、能源、信息作为现代技术的三大支柱，材料居首。其发展格外迅猛，在材料中非金属材料发展尤其迅速，特别是前面提到的人工合成高分子材料发展最快。据最新统计资料公布，有机合成材料每年以14%的速度增长，而金属材料增长仅为4%，到70年代中期全世界的有机合成材料和钢的产量的体积已经相等，除了作为结构材料代替钢铁外，目前，正在研究和发展具有良好导电性能和耐高温的有机合成材料。另外，陶瓷材料除了具有一些特殊功能（例如可作光导纤维、激光晶体等）外，它的脆性和抗热震性能正在逐步获得改善，可望作为高温结构材料使用，所以工程结构已不再只使用金属材料了。

近20多年来，金属与非金属互相渗透，并且互相结合，组成了一个完整的材料体系。材料科学也就在金属学、高分子科学和陶瓷学等的基础上很快地发展起来了。其任务也是揭示材料的成分、结构和性能之间的关系，但研究对象都是一切固体材料。所以工程技术人员了解和掌握有关非金属材料方面的知识是非常必要的，是势在必行的发展趋势，这是时代对我们提出的要求。特别是如何迅速增加非金属材料的产量、品种、提高其性能，更广泛地将非金属材料推广应用于国民经济的各个部门，这是从事研究材料的工作人员和有关工程技术人员的重要任务之一。

目前高分子合成已经发展到可以事先设计的阶段*。例如芳烃与杂环单体合成产物与钢一样坚硬，而重量不到钢的1/2就是一个例子。

由于“快速聚合”技术在实验室试验成功，在未来的日子里人类的衣服不必经过纤维、纺纱、织布、缝制等，而会神话似的直接由原料喷成衣服。

以工程塑料为主体的非金属材料，在工程上的应用正在迅速扩大。怎样选择非金属材料，在实际生产中合理设计和应用非金属材料，更好地为四化建设服务则是我们这门课的主要目的。学习好这门课程后，要初步掌握正确选择、合理使用非金属材料的能力，并将其应用到生产实际中来。

怎样学习好这门课呢？首先要和金属材料对照起来学。要抓住成分—结构—性能—用途这条主线。特别是结构对性能的影响很大。在金属学中，我们学过同素异构转变现象（或称同素异晶转变），即同种组成，结构不同性能差别很大。在高分子材料中也一样，甚至构型相同而构象不同，性能上也有很大差别。

“非金属材料学”是一门内容新颖，知识性强和涉及多学科的科学。掌握它一定会成为工程技术人员的良好益友。

* 就是在合成指定性能的高分子材料时，首先弄清构成材料的分子结构和组成描绘成设计图，然后再根据设计图来合成高分子化合物，这个过程也称分子设计。

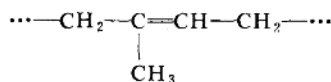
总之，随着材料科学的进步，随着我国四个现代化事业的不断发展，各类非金属材料，在其性能上、品种上，产量上、价格上，必将不断有所创新，一定能为机械工程提供更多更好的材料。

第一章 高分子材料的基础知识

随着现代科学技术和生产的不断发展,高分子科学已成为近代发展最迅速的科学之一。它以三大合成材料——塑料、橡胶、合成纤维为主要研究对象,也涉及矿物和生命现象等方面的问题。

高分子材料也叫大分子材料,也可称为聚合物材料。人们通常所说的高分子材料,实际是指高分子化合物。高分子化合物可以是天然的,也可以是人工合成的。工程上的高分子材料主要是人工合成的各种有机材料。

有史以来,人类就同高分子化合物接触,世界上没有哪种物质与人类的关系能像高分子化合物那样密切。如我们吃的粮食中所含的淀粉,作衣料用的棉、麻、蚕丝、羊毛及其他植物中存在的纤维素等就是天然高分子化合物。又如组成人类自身肌体(包括其它生物体)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高分子化合物,如胰岛素的分子量为 6000,而某些复杂酶的分子量大于 100 万。没有蛋白质就没有生命。天然橡胶是以异戊二烯为主要成分的不饱和状态的高分子化合物。



上述均为自然界存在的高分子化合物,称为天然有机高分子化合物。

尽管高分子与人类的生命、生活息息相关,但由于高分子化合物的结构都很复杂,所以人类对它的认识很晚。早期,人们笼统地把高分子错误地看作是小分子的简单堆积,如认为橡胶是含大量原子的胶体分子,彼此通过次价键“缔合”,否认大分子的存在。

随着科学技术的进步,直到 1920 年才确立了高分子的结构理论——大分子链结构学说,揭开了高分子化合物本质之谜,也就促进了高分子工业的发展。

1938 年,世界第一种合成纤维——尼龙 66 实现了工业化生产。塑料也就从最早合成的热固性酚醛树脂,发展到各种热塑性塑料——聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等多种品种。三大合成材料自此就飞速发展起来。如食品包装袋、塑料薄膜,合成橡胶,穿着用的涤纶衫、尼龙袜等都是合成高分子化合物。

本章以大分子学说为基本概念,介绍高分子化合物的结构及其主要性能特征,这是学习高分子材料的基础知识。

§ 1.1 高分子化合物的基本概念

一、高分子化合物的含义

高分子化合物是指分子量很大的一类化合物,具体地讲,一般把分子量在 10^4 以上的化合

物称为高分子化合物。其分子量可达 10^5 、 10^6 或更高的数量级。分子量很大是它的一个特征，所以高分子化合物又简称为“高分子”或“大分子”。

低分子化合物的分子量一般只有几十、几百。例如：水 H_2O 分子量为 18，乙烯 C_2H_4 分子量为 28，糖 $H_{22}O_{11}C_{12}$ 分子量为 342...等。

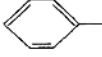
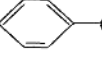
高分子化合物的种类很多，按组成可分为有机高分子化合物（如塑料、橡胶等）、无机高分子化合物（如石棉、云母、无机硅酸盐等），还有像有机硅那样的无机与有机共存的高分子化合物，高分子化合物的范围很广。本章只研究有机高分子化合物。

低分子化合物与高分子化合物之间并无严格的明显界限，人们经过长期的实践对二者进行比较表明，在分子化合物中并无特殊的元素，所含元素大量存在于低分子化合物中，同时也无特殊的结构与化学键，其主要区别在于分子量。所以分子量很大（分子量 $>10^4$ ）是高分子化合物区别于低分子化合物的一个突出特点。从表 1-1 中可知高分子化合物与低分子化合物的分子量差别相当大。

表 1-1 某些高分子化合物和低分子化合物的分子量

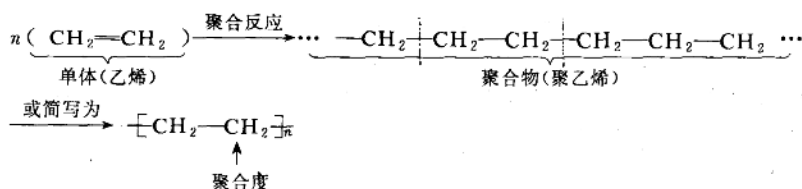
低分子化合物		高分子化合物			
名 称	分子量	名 称	分子量	名 称	分子量
水	18	淀粉	$1\sim8\times10^4$	腈纶	$6\sim50\times10^4$
乙醇	46.05	果胶	2.7×10^4	聚乙烯	$2\sim20\times10^4$
氯乙烯	62.5	乳酪	$1.5\sim37.5\times10^4$	有机玻璃	$5\sim14\times10^4$
甘油	92.04	丝蛋白	$\sim15\times10^4$	聚氯乙烯	$2\sim16\times10^4$
己内酰胺	113	天然纤维	$\sim200\times10^4$	聚己内酰胺(锦纶树脂)	$1.5\sim2.5\times10^4$

二、高分子化合物的组成

高分子化合物虽然分子量很大，但化学组成并不复杂。它的每个大分子都是由一种或几种较简单的低分子一个个连接起来组成的。所以高分子化合物亦称高聚物或聚合物。这类能组成高分子化合物的低分子化合物叫作单体。单体是高聚物聚合时的原料，有的高聚物是由一种单体聚合而成，有的则是由几种单体聚合而成。例如：聚乙烯是由低分子乙烯（ $CH_2=CH_2$ ）单体组成的；聚氯乙烯的单体为氯乙烯（ $CH_2=CHCl$ ）；丁苯橡胶的单体为丁二烯（ $CH_2=CH-CH=CH_2$ ）和苯乙烯（）；ABS 塑料的单体为丙烯腈（ $CH_2=CHCN$ ）、丁二烯（ $CH_2=CH-CH=CH_2$ ）和苯乙烯（）。所以，单体就是高分子化合物的合成原料。

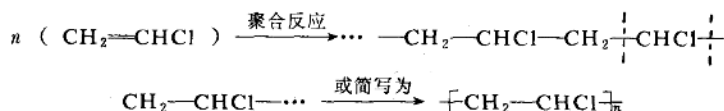
高分子化合物的分子很大，主要呈长链形，因此常称为大分子链或分子链。大分子链极长，其长度可达几百纳米* 以上，而截面一般不到 1 纳米，是由许许多多结构相同的基本单元重复连接构成的，就像一根链条是由众多链环连接在一起一样。如聚乙烯是由许多乙烯小分子（ $CH_2=CH_2$ ）打开双键连接成许多大分子链组成的。可以写成下面化学式：

* 1 纳米 (nm) = 10^{-7} 厘米 (cm)，或简写 $1n=10^{-7}cm$ 。



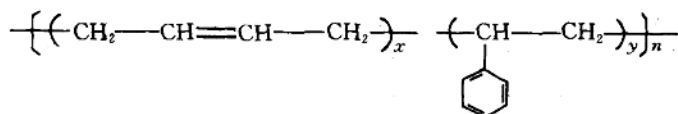
组成大分子的重复结构单元*称为“链节”。上面聚乙烯大分子链就是由许多—CH₂—CH₂—结构单元重复连接构成的。这个结构单元就是聚乙烯的链节。聚乙烯大分子链的结构式可以简写为 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$ 。

同样，聚氯乙烯的化学式为

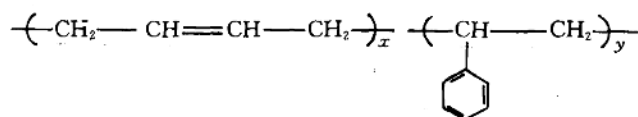


其中，—CH₂—CHCl—即为聚氯乙烯的链节。

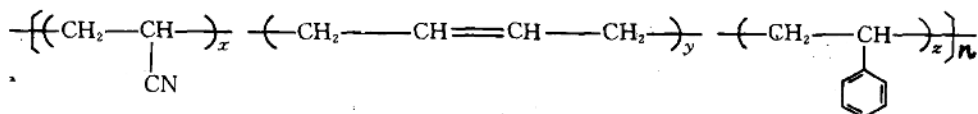
丁苯橡胶的结构式为



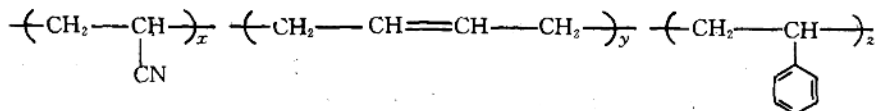
它的链节为



ABS塑料的结构式为



它的链节为



从以上可知，链节的结构和成分代表高分子化合物的结构和成分。它为合成高分子化合物的各单体结构的特定连接。当高分子化合物只由一种单体组成时，单体的结构即为链节的结构，也就是整个高分子化合物的结构。但链节的组成有时与单体不完全一样，例如缩聚法生产的聚合物，大都是不同的。表 1-2 中列出了几种高分子化合物的单体和链节。

* “重复结构单元”简称“结构单元”，若结构单元与单体比较，仅电子结构有所改变，组成元素与单体相同，也称作“单体单元”，如聚乙烯分子的重复单元、结构单元、单体单元均为—CH₂—CH₂—。

表 1-2 几种高分子材料的单体和链节

高聚物名称	单体(原料)名称及结构	重复结构单元(链节)
聚乙烯	乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
聚丙烯	丙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}$ CH_3	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3
聚苯乙烯	苯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 
聚四氟乙烯	四氟乙烯 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
聚丁二烯 (顺丁橡胶)	丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
氯丁橡胶	氯丁二烯 $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Cl	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Cl
聚丙烯腈 (腈纶)	丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CH}$ CN	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CN
聚对苯二甲酸乙二醇酯 (涤纶)	乙二醇 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ + 对苯二甲酸 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (缩聚反应)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$

高分子化合物的大分子链由大量链节连成。大分子链中链节的重复次数(上式中的“ n ”)叫做聚合度。或者说高聚物内含链节的数目叫做该聚合物的聚合度。可见高分子化合物的分子量与聚合度 n 有直接关系,聚合度是衡量高分子大小的一个指标。常用下式表示:

$$M = mn \quad (1-1)$$

式中: M —— 大分子的分子量;

m —— 重复单元(链节)的分子量;

n —— 大分子的聚合度*。

* 确切地说“ n ”为重复单元数,也称聚合度($\overline{DP}$),在此 $\overline{DP}=n$ 。聚合度是以结构单元数为基准的,即聚合物分子链中所含结构单元数称为聚合度。因此, $M=mn$ 也可写成 $M=mn=m\overline{DP}$ 。