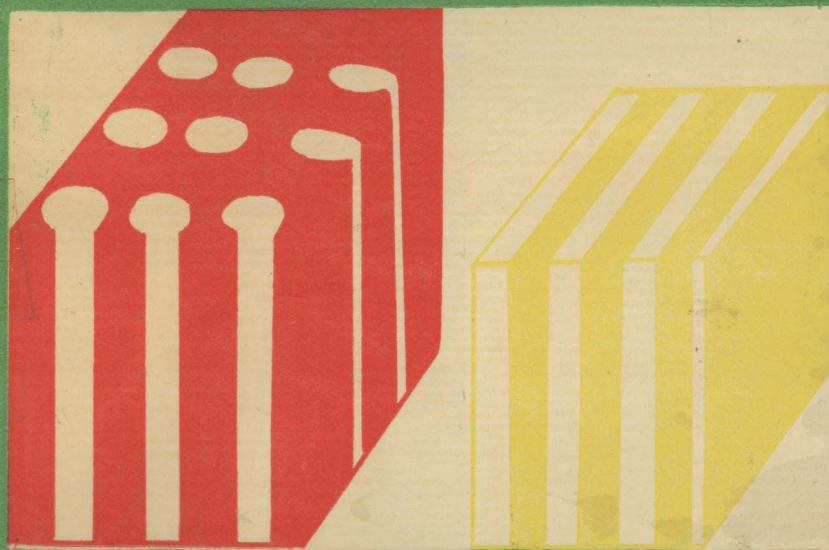


高分子材料

赵书兰 编著



哈尔滨船舶工程学院出版社

高 分 子 材 料

赵书兰 编 著

哈尔滨船舶工程学院出版社

(黑) 新登字第 9 号

内 容 简 介

全书共分六章。前面介绍高分子材料的理论,包括高聚物结构(链结构、聚集态结构和取向结构)、高聚物分子运动与力学行为(结构对玻璃化转变温度、熔点的影响)以及高聚物化学性能和电性能等。后面介绍高分子材料共混改性,结合作者多年科研实践,论述了粉煤灰中的玻璃微珠填充尼龙和橡胶以及聚丙烯的共混改性。

本书力求简明扼要、理论联系实际,有一定的理论深度和实用性,可供理工高等院校师生及科技工作者参考。

高 分 子 材 料

赵书兰 编 著

哈尔滨船舶工程学院出版社出版发行

黑龙江省幼师印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张5.5625 字数120千字

1994年4月 第1版 1994年4月 第1次印刷

印数: 1—2000册

ISBN 7—81007—428—8

TQ·5 定价: 6.50元

前 言

高分子材料，由于它具有原料来源丰富、品种繁多、易于加工、性能优异等特点，所以随着现代科学技术的发展，高分子材料已成为整个科学领域、国民经济以及国防工业各部门不可缺少的重要材料。在材料划分和学科建设中，高分子材料与金属和无机非金属材料并驾齐驱，成为材料学科建设中一门新兴的学科。

为了适应国民经济发展的需要，广大工程技术人员对于掌握高分子材料理论和新型材料地要求越来越迫切。在高等院校，尤其是理工大学，开设高分子材料课程也越来越多。这本《高分子材料》，就是编者在从事教育工作中多年来讲授高分子材料课程，在编写讲义的基础上撰写的。全书共分6章。前5章主要介绍高分子材料学科的有关理论，最后1章高分子材料改性，主要是编者多年的科研课题，重点介绍了粉煤灰中玻璃微珠填充改性尼龙和橡胶以及聚丙烯共混改性。

由于编者水平所限，编写时间又比较仓促，缺点和不足之处在所难免，编者诚挚地欢迎广大师生和科技工作者提出宝贵意见，以臻完善。

书稿脱手后，承蒙哈尔滨工业大学魏月贞教授，在百忙之中为本书审阅了部分书稿，并提出了许多很有价值的修改

建议。同时，在本书编写中还参考了国内外不少的著作和文献。为此，对魏教授等同志以及本书所参阅著作及文献的作者一并表示感谢。

编著者

1993年10月于哈尔滨

目 录

第一章 绪 论

- 第一节 高分子材料的发展概况.....(1)
- 第二节 高聚物的分类和命名.....(3)
- 第三节 高聚物的合成方法.....(10)

第二章 高聚物的结构

- 第一节 高聚物的分子量及分子量分布.....(19)
- 第二节 高分子的链结构.....(23)
- 第三节 高聚物的聚集态结构.....(29)
- 第四节 高聚物的取向态结构.....(38)
- 第五节 高分子合金结构和液晶结构.....(44)

第三章 高聚物的分子运动与力学行为

- 第一节 高聚物的分子运动.....(47)
- 第二节 高聚物的力学行为.....(49)
- 第三节 高聚物结构对玻璃化转变温度的影响.....(60)
- 第四节 高聚物结构对熔点的影响.....(66)
- 第五节 高聚物的能弹性、熵弹性和粘弹性.....(73)

第四章 高聚物的化学性能

- 第一节 高聚物的化学反应性.....(86)
- 第二节 高聚物的力化学反应.....(96)

第五章 高聚物的电性能

- 第一节 高聚物的介电性能.....(102)
- 第二节 高聚物的介电松弛.....(109)
- 第三节 高聚物的导电性.....(112)

第一章 绪 论

第一节 高分子材料的发展概况

高分子材料一般是指高聚物（或高分子化合物简称高分子）或以高聚物为主要成分，加入各种助剂，再经过加工成型材料。高聚物的结构和性能对高分子材料的结构和性能起着决定性的作用。高分子材料属于高分子科学的范畴。

自本世纪30年代起，高分子科学从有机化学中独立出来，成为一门综合性强、发展迅速的多学科性科学。

高分子材料科学是以塑料、橡胶和化学纤维三大合成材料为主要研究对象的，其发展过程归纳起来分为三个阶段。

从本世纪20—50年代，是创立高分子学说和形成高分子化学的奠基阶段，称为高分子材料科学的第一阶段。

1920年德国科学家 H·Staudinger 首先提出了链型高分子的概念，他认为“无论天然或合成高聚物，其形态和特性，都可以由具有共价键连接的链型高分子结构来解释”，从化学结构上论述了高聚物的共性。并认为链型高分子是由许多相同的小的化学单元以化学键重复地连接而成的大分子长链，高聚物的特性是来源于其长链型结构，从而奠定了大分子学说的科学基础，建立了高分子学说。1953年，H·Staudinger 获诺贝尔奖金。

由于测试技术的不断发展，例如，扫描电镜、偏光显微镜、双折射等对研究高分子的结构和性能起到了很大的促进

作用。

从本世纪50—60年代，是高分子化学与其他学科相互结合、渗透，逐步完善形成高分子科学体系的阶段，称为高分子材料科学的第二阶段。此阶段对于高分子化学、物理和力学等方面进行了深入的研究，尤其是关于高分子链立体规整性方面具有突破性成果。其中德国科学家K·Ziegler对金属有机化合物的研究中，发明了金属有机催化剂的作用而制取了极高分子量、几乎无支链、结晶度高和密度大的聚乙烯。后来，意大利化学家G·Natta又用类似的催化剂制取了聚丙烯等规立构规整的高分子化合物，从而，建立了定向聚合理论和立构规整高分子的结晶学说，并被应用于橡胶的合成。从此人们开始用人工合成的方法制取与天然橡胶具有同样结构的高分子物质已成为现实。1963年K·Ziegler—G·Natta的“关于有机金属化合物及聚烯烃催化聚合的研究”荣获诺贝尔奖金。

从本世纪70年代以来，是将各个学科综合起来形成比较完善的高分子材料科学的阶段，称为高分子材料科学发展的第三阶段。此阶段的特点是人们可以根据社会需要，合成设计具有给定结构、性能和用途的高分子材料。其中，美国科学家P·J·Flory，在分子物理化学理论与实验方面的研究对高分子材料科学的发展具有较大的贡献，于1974年荣获诺贝尔奖金。

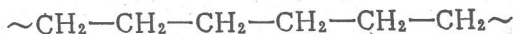
高分子材料科学是在生产实践和科学实验的基础上，逐渐发展和完善起来的。由于高分子材料原材料易得、价廉，易于加工，同时具有性能优异等特点，高分子材料已经成为整个科学领域，国民经济及国防军事等各个部门不可缺少的重

要材料之一。在材料科学方面，它与金属材料、无机非金属材料并驾齐驱。高分子材料广泛地应用于工农业生产、国防科技和日常生活的各个领域。在国民经济建设中，高分子材料取代其它材料，如木材、陶瓷、皮革以及金属、玻璃等；在工业生产中，应用于机器制造、造船、汽车等方面，用高分子材料制成各种主要零部件；在电子工业中可大量制成绝缘性能优良的电器元件；在化学工业中，利用高分子材料制成耐腐蚀性好的管道、槽、罐等。

随着高新科学技术的不断发展，对高分子材料的性能等方面的要求也越来越高。因此，那种某些性能虽好的单一种材料，也无法满足现代科学技术发展的要求。对单一种材料的改性和橡塑并用技术以及复合材料的发展就成为高分子材料发展的主要趋势。

第二节 高聚物的分类和命名

高分子化合物(简称高聚物、高分子、大分子)是以分子量很大为特点。高分子的分子量通常可达 10^4 — 10^6 。但是，它的结构往往是由较简单的结构单元多次的重复而形成的，即由小分子(单体)聚合而成。所以，高分子又称高聚物。例如：聚乙烯的结构可以写成



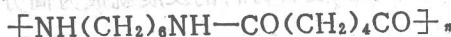
简写成 $[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-]_n$ ，是由乙烯 ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) 聚合而得到的聚乙烯。同样，聚氯乙烯的结构单元可以写成 $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Cl})-]_n$ ，聚氯乙烯的结构可写成 $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{Cl})-]_n$ ，聚乙烯醇可

以写成 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ _n，天然橡胶的结构单元可以写成 —CH—



—C=CH—CH— 等等。它们都是由同一种单体聚合而成，称为均聚物。 n 为聚合度。

如果由两种单体或两种以上的单体聚合而成的聚合物则称为共聚物。例如：A/S（丙烯腈—苯乙烯共聚物）、CAB（乙酸—丁酸纤维素）、CAP（乙酸—丙酸纤维素）、EAA（乙烯—丙烯酸共聚物）、ABS（丙烯腈—丁=烯—苯乙烯共聚物）等。如果是由两种单体聚合而成的聚合物，它的聚合度是重复结构单元的两倍，例如：尼龙—66，结构为：



结构单元



结构单元

重复结构单元为 n ，聚合度为 $2n$ 。

聚合物的分类方法很多，如果从单体来源、合成方法、用途、热行为、结构等不同角度分类，其分类方法也不一样。从聚合物用途的角度可把合成材料分为塑料、橡胶、纤维，统称为三大合成材料。

一、塑料类

1. 树脂

(1) 树脂的定义

树脂就是未加助剂的聚合物粉料、粒料等物料，广义地讲，作为塑料基料的任何聚合物都可称为树脂。

树脂的命名。1972年，纯化学和应用化学国际联合会

(IUPAC)对线型有机聚合物提出结构系统命名法。此法命名严谨,但是比较烦琐,因此经常仍用俗名。聚合物(或树脂)的命名是参照其单体名称而命名的,前面冠以“聚”字。例如,由乙烯聚合而成的聚合物称为聚乙烯;由氯乙烯聚合物而成的则称为聚氯乙烯,以此类推。

由两种单体聚合而成的聚合物,常取两种单体的简名,再加后缀“树脂”。例如:苯酚和甲醛的缩聚产物称为酚醛树脂;尿素(脲)和甲醛缩聚产物则称为脲醛树脂;甘油(丙三醇)和邻苯二甲酸酐的缩聚产物则称为醇酸树脂,以此类推。

有些聚合物则从结构特征来命名。如,聚酰胺、聚酯、聚砷、聚碳酸酯等。

(2) 树脂的分类

树脂常见的分类方法有以下三种:

① 按其来源分类为: a. 天然树脂,它是由动植物分泌物而得到的有机物。如:松香、琥珀、虫胶等; b. 合成树脂,是由简单有机物经合成所得到的产物。

② 按树脂合成反应分为: a. 加聚物如 PE (聚乙烯)、PP (聚丙烯)等; b. 缩聚物如,酚醛树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂等。

③ 按树脂分子主链组成为: a. 碳链聚合物如, PE、PP 等; b. 杂链聚合物如, 聚甲醛、聚酰胺、聚砷、聚醚等; c. 元素有机聚合物主要由硅、氧、铝、钛、硼、硫、磷等元素构成,如有机硅。

2. 塑料

(1) 塑料的定义。它是以树脂(有时用单体在加工过程

中直接聚合)为主要成分(如聚乙烯 PE、聚丙烯 PP、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 等),大部分含有添加剂(增塑剂、填充剂、润滑剂、颜料等),而且在加工过程中能流动成型的材料。一般不包括弹性体、纤维、涂料、粘接剂。

(2) 塑料的分类

目前塑料尚无统一的分类法,一般可分为如下四种:

① 按塑料的物理化学性能分为: a 热塑性塑料。在特定温度范围内能反复加热软化和冷却硬化的塑料。如,聚乙烯、聚氯乙烯, b 热固性塑料。因受热或其它条件能固化成为不熔不溶性物料的塑料,如酚醛塑料、环氧塑料。

② 按塑料用途分为: a 通用塑料。一般指产量大、用途广、成型性好、价廉的塑料。如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等; b 工程塑料。一般指能承受一定的外力作用,并具有良好的机械性能和尺寸稳定性。在高、低温下仍能保持其优良性能,可以作为工程结构件的塑料。如,尼龙、聚砒、耐热环氧等; c 特种塑料,一般指具有特种功能(如耐热、自润滑等),应用于特殊要求的塑料,如氟塑料、有机硅等。

③ 按塑料成型方法分为: a 模压塑料。指供模压用的树脂混合物。如,热固性塑料; b 层压塑料。指浸有树脂的纤维物,可经叠合、热压结合而成的整体材料; c 注射、挤出和吹塑塑料。一般指能在料筒温度下熔融、流动,在模具中迅速硬化的树脂混合料。如,一般热塑性塑料; d 浇铸塑料。能在无压或稍加压力情况下,倾注于模具中能硬化成一定形状制品的液态树脂混合料,如 MC 尼龙; e 反应注射模塑料。一般指液态原材料。如,聚氨酯类。

④ 按塑料半制品和制品分为: a 模塑粉,又称塑料

粉，主要由热固性树脂（如酚醛）和填料等经充分混合、滚压、粉碎而得；b 增强塑料。加有增强材料使某些力学性能比原树脂有较大提高的一类塑料；c 泡沫塑料。整体内含有无数微孔的塑料；d 薄膜。一般指厚度在 0.25mm 以下的平整而柔软的塑料制品。

此外，还有些不同的分类方法，不一一介绍了。

二、橡胶类

1. 橡胶的定义

橡胶是一种有机高分子弹性化合物。它的分子量一般都在几十万以上，有的甚至达到 100 万左右。组成这种大分子的原子通常排列成柔性的直链或含有支链，由于原子的不断旋转和振动，分子链呈卷缩状态。

2. 橡胶的分类

橡胶按其来源可分为两类：天然橡胶和合成橡胶。前者发展较早，取自橡胶树；后者发展较晚，随着石油化工的发展，提供了合成橡胶的丰富而价廉的原料，使合成橡胶迅速发展起来。

(1) 天然橡胶

一般所说的天然橡胶，就是指橡胶树所产的橡胶。天然橡胶分为：烟片胶、皱片胶、其他品种天然橡胶和天然乳胶。

① 烟片胶是由胶乳经凝固、压片、干燥、熏烟等工艺制成的。胶片干、强力好，杂质少。

② 皱片胶又分为白皱片、褐皱片和纯洁皱片胶。

③ 其他品种天然橡胶分为风干胶片；胶清橡胶；硬性

天然橡胶和特性橡胶。而特性橡胶又可分为易操作橡胶、喷雾法橡胶、纯化橡胶、颗粒橡胶、充油橡胶、恒粘度橡胶、接枝橡胶等。

④ 天然乳胶又分为原乳胶、浓缩乳胶和防冻乳胶。

(2) 合成橡胶

合成橡胶就是用人工合成的方法制成的高分子弹性材料。合成橡胶的主要原料是石油、天然气和煤，还有木材和农副产品。合成橡胶按其性能和用途可分为通用合成橡胶和特种合成橡胶。

① 通用合成橡胶

尽管通用合成橡胶某种或若干性能方面优于天然橡胶，但其综合性能还不如天然橡胶。所以通用合成橡胶需要改进其性能，降低价格。几种主要的通用合成橡胶为：

a. 丁苯橡胶 它是由丁二烯和苯乙烯共聚而制得的，在诸多合成橡胶品种中，其用量最大，品种也较多。它具有耐磨、耐热、耐老化等优点，被广泛用于汽车轮胎、制造胶带、胶管、模型制品和胶鞋等。

b. 聚丁二烯橡胶 它是丁二烯的弹性聚合物。该橡胶具有生成热小，耐磨性较好，而且具有较好的高弹性和低温性能，其产量仅次于丁苯橡胶。

c. 聚异戊二烯橡胶 由于它的分子结构和性能与天然橡胶相似，故称为“合成天然橡胶”。由于原料丰富和聚合工艺的改进，其成本不断地降低，而性能逐步改进，所以发展较快。

d. 氯丁橡胶 它是氯丁二烯的弹性高聚物。其单体原料为乙炔和氯化氢。该橡胶原料来源广泛，性能好，适合制

成通用橡胶制品，是合成橡胶中获得广泛应用的品种之一。

除此之外，还有丁基橡胶、乙丙橡胶和丁腈橡胶，其用途也很广泛，获得较快的发展。

② 特种合成橡胶

这种橡胶是为了满足某些技术上、经济上的特殊需要而合成的一类橡胶。这类橡胶主要有以下三种。

a. 聚氨基甲酸酯橡胶 它的简称为聚氨酯橡胶，是由聚酯或聚醚和异氰酸盐反应而制成的。它具有优良的耐磨性，强度和弹性较好，在高硬度下仍保持一定的伸长率。同时还具有良好的耐油、耐低温和耐臭氧老化等性能。该橡胶广泛地用于油封、胶带、胶管等工业制品中，同时也可用于实心轮胎等制品。

b. 硅橡胶 它是分子主链中含有硅氧结构（ $-\text{Si}-\text{O}-$ ）的合成橡胶。是由环状有机硅氧烷开环聚合或与少量其他单体共聚而成的。硅橡胶无味、无毒、可用于食品工业，耐高温橡胶制品以及人造心脏、人造血管等。

c. 氟橡胶 氟橡胶是含氟的高分子弹性体。它具有良好的耐高温、耐油和耐酸碱腐蚀性能，其耐高温性能与硅橡胶相当，而耐腐蚀性能是所有橡胶中最优秀的一种。为此，氟橡胶被广泛应用于飞机、导弹等特殊零部件中。

属于特种合成橡胶的还有氯磺化聚乙烯橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯橡胶、氯醇橡胶和氯化聚乙烯橡胶等。

三、纤维类

工业上，将柔韧、纤细的丝状物称为纤维。它是具有相

当的长度、强度、弹性和吸湿性的高聚物，通常不溶于水。多数是有机物质，少数是无机物质。根据来源可分为两大类。

1. 天然纤维

它是从天然物质中获得的，有植物性的、动物性的和矿物性的。主要用于纺织工业、造纸工业等。如，棉、麻、羊毛、蚕丝等。

2. 化学纤维

它是用化学方法制得的。有些用天然纤维加工制成，有些用较简单的原料合成，其性能比天然纤维优越，主要用于纺织工业。如，粘胶纤维、锦纶（尼龙-6）、涤纶等。

纤维的命名方法。天然纤维一般根据来源命名，如棉纤维、麻纤维、木材纤维、毛纤维等。化学纤维通常在纺丝原料名称后面加“纤维”二字，如粘胶纤维、玻璃纤维、聚丙烯纤维、酰胺-66纤维等。但是，许多品种也往往采用商品名称，如锦纶、涤纶、维尼纶等。

第三节 高聚物的合成方法

高聚物的合成方法较多，合成方法的分类一般从两个角度来划分。一是从高分子（高聚物）的反应机理上来划分，一是从生产工艺方法来划分。

一、按高分子反应机理分类

1. 加成聚合

单体加成而聚合起来的反应称为加成聚合。在加成聚合