

国家基础化学科学研究和教学人才培养基地
南开大学近代化学教材丛书

近代高分子科学

张邦华 朱常英 郭天瑛 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

近代高分子科学/张邦华,朱常英,郭天瑛主编. —北京:化学工业出版社,2005.6

国家基础化学科学研究和教学人才培养基地

南开大学近代化学教材丛书

ISBN 7-5025-7343-7

I. 近… II. ①张…②朱…③郭… III. ①高聚物物理学
②高分子化学③高分子材料-理论 IV. ①O63②TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 068099 号

国家基础化学科学研究和教学人才培养基地
南开大学近代化学教材丛书

近代高分子科学

张邦华 朱常英 郭天瑛 主编

责任编辑:杨 菁

责任校对:李 林

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 34 字数 968 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7343-7

定 价: 69.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

化学要為中國的

經濟繁榮

學術進展

做出更大的貢獻

楊石先

一九八二年

南开大学近代化学教材丛书编委会

主 编	申泮文	院士		
副 主 编	王积涛	教授		
编 委	何锡文	教授	朱志昂	教授
	袁满雪	教授	程 鹏	教授
	刘靖疆	教授	林少凡	教授
	张邦华	教授	左育民	教授
	高如瑜	教授	车云霞	教授
	邱晓航	博士		(以上南开大学)
	赵 康	教授		(天津大学)
通信编委	姚守拙	院士	方肇伦	院士
		(湖南大学)		(东北大学)
	宋俊峰	教授	徐辉碧	教授
		(西北大学)		(华中科技大学)
	庞代文	教授	王延吉	教授
		(武汉大学)		(河北工业大学)
	李玉生	高工	王华正	高工
		(航空航天工业部)		(航空航天工业部)
	陈 亮	教授		
		(山西大学)		

序

自 1997 年，南开大学化学学院开始进行面向 21 世纪的化学教育改革试点，首先参考了国内外高校的先进化学教育方案，设计了一套创新的教学计划和课程体系，优化的化学课程设置体例如下。

南开大学化学教育课程设置试点方案

第一类课程 必修基础课（本科一年级至三年级）
化学概论 物理化学（含结构化学） 无机化学 有机化学 近代分析科学 实验化学——基础实验化学 中级实验化学 综合实验化学
第二类课程 副修课程（三年级下学期开设，每学生任选 3 门）
高等有机化学 高分子科学 量子化学与应用 计算机化学 化学生物学 近代化学工程
第三类课程 专业选修课及任选课（四年级）
分支学科专业指定选修课 学士毕业论文研究 特别任选课 绿色化学 纳米化学 组合化学 药物化学 材料化学 等

大学本科一年级第一门启蒙课程“化学概论”，即国际高校通行的 General Chemistry，过去此课程名称错译为“普通化学”，就当前改革大潮之际，应及时加以纠正。经征求教育部高教司的同意，正式定名为“化学概论”。这门课程的教学目的是：以概论的形式向学生讲授化学学科的科学属性，它在科学体系中的地位及其与其他相关学科的关系，它在人类社会中对人类生活与生产的作用与意义，本学科的发展历史和它在当代的发展形势，特别是它的分支学科与边缘交叉学科在进入新世纪的发展趋势，它对支持人类社会可持续发展中的重要作用，本学科的教学计划和培养目标，对学生的要求等。本课程是一门学科概貌的引论课，是高中化学与大学化学沟通的桥梁课，既是通才教育课，又是素质教育课，同时也是本门学科基础知识讲授课，教书育人，多种任务并举。采用的主教材是申泮文主编的《近代化学导论》（高等教育出版社，2002）。

在化学概论课之后，继之以物理化学与结构化学大课，在物理与结构化学原理的指导下，后面并列先后开设无机化学、有机化学、近代分析科学三门化学主干课。化学实验课分年度独立设课。以上安排构成了基础必修课程体系（第一类课程），这种课程设置模式，体现了 21 世纪学科发展特点的多学科知识交叉与渗透，本学科的继往开来，适应当前社会经济建设发展趋势，提高和拓宽学生的理论知识水平。

本课程体系独有的特色，是设立了副修课程（第二类课程），目前暂设 6 门课：高

等有机化学、高分子科学、计算机化学、量子化学与应用、化学生物学与生物技术、近代化学工程。学生在读完了必修基础课之后，可以在自己感兴趣的化学领域，自主选择（或在教师的咨询指导下）选修其中的3门选课，构成一个未来方向的知识准备。例如，某学生在基础课学习中，对有机化学结构理论和反应机理产生了浓厚的兴趣，准备将来在这方面作理论深入，这样，他可以在副修课程中选读高等有机化学、量子化学和计算机化学3门，做未来深入的准备。如果另一学生对生命科学和生物技术感兴趣，他可以选读化学生物学、高分子科学和近代化学工程3门课，作为未来前进的准备等。把选课自主权授给学生自己掌握，为的是培养学生的自主选择自主发展意识，发挥他们自主的创新才能。副修课程准备常年开设，学生如果愿意增选其中一门或两门课程，可以在四年级有余力的时候加选。

到四年级，学生分入分支学科专业，按专业需要选修专门选修课和毕业论文。另外鼓励全院教师发挥积极性，百花齐放、百家争鸣，开设当今前沿知识课，繁荣化学教坛。

千里之行，始于足下，欲使教学改革方案得到具体实施，必须把改革方案落实到新课程的教材上，没有实体教材，任何教学改革只能是一句空话。为此，我们为教学改革作了最大的力量投入，组织校内外（兄弟院校和科技机构）的优势力量共同协作，成立了南开大学近代化学教材丛书编辑委员会，群策群力，按照教改方案和课程设计，编撰一整套新教材，迎接教育改革新时代的到来。

我们新教材的编撰原则是：①以百年诺贝尔自然科学奖为背景，展示化学未来发展趋势；②收列文献新颖度水平达到国际前沿；③重视我国科学家的科学成就；④重视培养学生的自主学习能力和发展创新思维。我们编撰系统的整套教改教材的举措，在高等学校也是一项创举，感谢南开大学校院领导、天津市教育委员会、教育部高教司等领导单位给予的大力支持，也感谢高等教育出版社、科学出版社和化学工业出版社所给予的慷慨帮助，分担了全套教材的出版任务。我们也对参加本套丛书编撰工作的兄弟院校和研究机构的专家学者（通信编委和顾问）表示衷心的感谢，没有他们的参与，本丛书是难以胜利完成的。

本编委会将继续工作，努力于编撰高年级选修课和研究生课程的教材，希望和祝愿兄弟院校的专家和学者们，肯于把你们的化学专著参加到我们的行列中来，我们肯定会全心全意地做好我们的服务工作。

本项教改课程方案和教材丛书适用于大学本科化学各类专业，希望得到广泛的批评和指正，谢谢！

南开大学近代化学教材丛书编委会

2004年10月

前 言

高分子科学目前已经发展成为一门独立的学科。它既是一门基础科学又是一门应用科学。它是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科基础上，逐渐发展形成的一门新兴学科。由于高分子材料品种多、产量大、应用广、经济效益高，因而迅速渗透到许多科学技术领域，在国民经济中占有重要地位。一场新材料革命已经开始，高分子科学将在这场革命中起到越来越重要的作用。

为了适应本学科的发展需要，本书编写的宗旨是以 20 世纪高分子科学领域的诺贝尔自然科学奖项成就作为本书相关部分的背景，涵盖了高分子化学、高分子物理和高分子加工工程学，吸收国内外最新的科研成果、教学成果与本学科的基础理论融为一体，围绕培养目标进行论述。该书内容丰富，重点突出，理论联系实际，特别注重微观结构与宏观性能的结合，融会近代科学前沿新知识，具有鲜明的创新特色。本书各章除精心选择设计的习题外，还提供了近年来有关高分子科学教学内容的参考文献，有利于读者检索，扩大知识面和加深对教学内容的理解。

本书分上、下两篇，共 16 章。上篇高分子化学共 8 章，均由朱常英和张敏合作执笔；下篇高分子物理共 8 章，其中第 1、2、6 章由郭天瑛执笔。第 3、4、5 章由郝广杰执笔。第 7 章由薛奇执笔。第 8 章由唐颂超执笔。全书由张邦华统稿、定稿。

限于编者水平，疏漏不当之处，敬请同行们和广大读者不吝指教。

张邦华

2005 年 1 月于南开园

目 录

上篇 高分子化学

第 1 章 绪论	3	2.7 自由基聚合反应速率	40
1.1 高分子科学的发展	3	2.7.1 稳态速率方程	41
1.1.1 聚合反应初探	3	2.7.2 对稳态速率方程的验证	43
1.1.2 高分子工业的诞生	4	2.7.3 对正常速率方程的偏离	44
1.1.3 高分子学说的建立	5	2.7.4 温度对聚合反应速率的影响	45
1.1.4 高分子科学和工业的蓬勃发展	5	2.7.5 自由基的平均寿命	46
1.2 高分子的基本概念	7	2.8 自由基聚合反应参数的测定	46
1.2.1 聚合物的含义	7	2.8.1 聚合速率的测定	46
1.2.2 几个重要概念	8	2.8.2 引发速率的测定	47
1.2.3 高聚物的基本特征	9	2.8.3 k_p 和 k_t 的测定	48
1.3 聚合物的命名与分类	11	2.8.4 τ 的测定	48
1.3.1 聚合物的命名	11	2.8.5 自由基聚合参数	54
1.3.2 聚合物的分类	13	2.9 自动加速现象	54
1.4 高分子的分子量及分子量分布	13	2.10 阻聚和缓聚作用	57
习题	14	2.10.1 概述	57
第 2 章 自由基型聚合反应	16	2.10.2 阻聚与缓聚动力学	58
2.1 自由基聚合反应的特征	16	2.10.3 阻聚剂的类型及其作用机理	60
2.2 连锁聚合反应的单体	17	2.10.4 其他物质的阻聚作用	63
2.2.1 连锁聚合反应单体的种类	17	2.11 动力学链长和平均聚合度	64
2.2.2 取代基对烯类单体聚合选择性的影响	17	2.11.1 动力学链长	64
2.3 连锁聚合反应热力学	19	2.11.2 无链转反应时的平均聚合度	64
2.3.1 聚合反应的可能性	19	2.11.3 有链转移反应时的平均聚合度	65
2.3.2 聚合热 (焓)	20	2.11.4 链转移常数的测定及其影响因素	66
2.3.3 聚合极限温度	21	2.11.5 链转移反应的应用	69
2.3.4 聚合熵变	22	2.12 分子量分布	70
2.4 自由基聚合反应机理	23	2.12.1 歧化和转移终止时的分子量分布	70
2.4.1 链引发	23	2.12.2 偶合终止时的分子量分布	71
2.4.2 链增长	24	2.12.3 兼有歧化 (或转移) 和偶合终止时的分子量分布	72
2.4.3 链终止	24	2.12.4 高转化率时的分子量分布	73
2.4.4 链转移	25	2.13 “活性”/可控自由基聚合	73
2.5 自由基聚合的引发剂	27	2.13.1 可逆终止自由基聚合	73
2.5.1 引发剂的类型和分解反应	27	2.13.2 可逆加成-断裂转移聚合	75
2.5.2 引发剂分解动力学	32	2.13.3 原子转移自由基聚合	76
2.5.3 引发效率	34	习题	77
2.5.4 引发剂的选择	35	第 3 章 自由基聚合实施方法	80
2.6 其他引发作用	36	3.1 本体聚合	80
2.6.1 热引发	36	3.1.1 本体聚合的分类	80
2.6.2 光引发	36		
2.6.3 辐射引发	39		

3.1.2 本体聚合的特点	80	特征	130
3.1.3 影响本体聚合的主要因素	80	4.4.3 三元环醚的阴离子开环聚合	131
3.2 溶液聚合	81	4.4.4 其他环醚的阳离子开环聚合	133
3.2.1 溶液聚合的类型	81	4.4.5 三氧六环(三聚甲醛)的阳离子开环聚合	134
3.2.2 溶液聚合的特点	81	4.4.6 己内酰胺的阴离子开环聚合	135
3.2.3 溶剂对溶液聚合的影响	82	4.4.7 环硅氧烷的开环聚合	136
3.3 悬浮聚合	82	4.4.8 羰基化合物的聚合	137
3.3.1 悬浮聚合的特点	82	4.5 离子型聚合在分子设计中的应用	138
3.3.2 悬浮聚合体系的组成	82	4.5.1 计量聚合	138
3.3.3 单体液滴与聚合物粒子的形成过程	84	4.5.2 遥爪聚合物	138
3.3.4 粒径的大小与形态	85	4.5.3 嵌段、接枝、星形聚合物的合成	140
3.4 乳液聚合	85	4.5.4 聚异丁烯和丁基橡胶	145
3.4.1 乳液聚合的特点	85	4.5.5 烷基锂催化下丁二烯和异戊二烯的聚合	145
3.4.2 乳液聚合体系的组成	85	4.6 基团转移聚合	147
3.4.3 乳化剂的类型与特点	86	4.6.1 引言	147
3.4.4 乳液聚合机理	88	4.6.2 活性中心结构和引发增长机理	148
3.4.5 乳液聚合动力学	90	4.6.3 催化剂	149
3.5 分散聚合	91	4.6.4 引发剂	150
3.5.1 基本组成和作用	92	4.6.5 单体	150
3.5.2 成核与稳定机理	92	习题	151
3.5.3 聚合动力学	93	第5章 连锁共聚合反应	153
3.6 微乳液聚合	93	5.1 共聚物的分类和命名	153
3.6.1 微乳液概念	93	5.1.1 共聚物的分类	153
3.6.2 O/W型微乳液聚合	95	5.1.2 共聚物的命名	153
3.6.3 W/O型微乳液聚合	96	5.2 共聚物组成	154
3.7 典型的自由基聚合产品	97	5.2.1 共聚反应机理及竞聚率	154
3.7.1 高压聚乙烯	97	5.2.2 共聚物组成方程式	155
3.7.2 聚甲基丙烯酸甲酯	98	5.2.3 共聚物组成方程式的其他形式	155
3.7.3 聚氯乙烯	99	5.3 共聚物组成曲线	156
3.7.4 聚苯乙烯	100	5.3.1 恒比共聚 ($r_1 = r_2 = 1$)	156
3.7.5 聚丙烯腈	101	5.3.2 交替共聚 ($r_1 = r_2 = 0$)	157
3.7.6 聚四氟乙烯	102	5.3.3 嵌均共聚 ($r_1 > 1$ 、 $r_2 < 1$, 或 $r_1 < 1$ 、 $r_2 > 1$)	158
习题	103	5.3.4 无规共聚 ($r_1 < 1$ 、 $r_2 < 1$)	159
第4章 离子型聚合反应	105	5.3.5 混均共聚与嵌段共聚 ($r_1 > 1$ 、 $r_2 > 1$)	160
4.1 离子型聚合和自由基聚合的比较	105	5.4 共聚组成与转化率的关系	160
4.2 阳离子聚合	106	5.4.1 转化率——共聚物组成方程式	160
4.2.1 引发剂和引发作用	106	5.4.2 控制共聚物组成的方法	162
4.2.2 链增长及异构化聚合	108	5.5 共聚物的序列分布	163
4.2.3 链终止和链转移	110	5.6 二元共聚合竞聚率的测定及其影响因素	165
4.2.4 聚合动力学	113	5.6.1 竞聚率的测定	165
4.2.5 影响阳离子聚合的因素	115	5.6.2 影响竞聚率的因素	168
4.3 阴离子聚合	117	5.7 单体和自由基的相对反应活性	169
4.3.1 链引发	117	5.7.1 单体的相对活性	170
4.3.2 链终止和链转移	120	5.7.2 自由基的相对活性	170
4.3.3 阴离子聚合反应动力学	123	5.7.3 影响单体和自由基相对活性的	
4.3.4 阴离子聚合增长速率及影响因素	124		
4.4 开环聚合	128		
4.4.1 环烷烃开环聚合热力学	129		
4.4.2 杂环开环聚合机理和动力学			

因素	171	7.3.1 反应程度和平均聚合度	220
5.8 Q, e 概念	173	7.3.2 官能团等活性理论	221
5.8.1 $Q-e$ 关联式	173	7.3.3 外加酸催化聚酯反应动力学	222
5.8.2 Q, e 值的求法	174	7.3.4 自催化聚酯反应动力学	223
5.8.3 Q, e 值的用途	174	7.3.5 聚酯化反应以外的逐步聚合 反应: 催化与非催化	224
5.9 共聚速率	175	7.3.6 官能团的不等活性	225
5.9.1 化学控制终止	175	7.3.7 影响平衡缩聚反应的因素	226
5.9.2 扩散控制终止	176	7.4 线形缩聚物的分子量控制	227
5.10 离子型共聚合	177	7.4.1 平衡常数 K 对聚合度的影响	227
5.10.1 阳离子共聚	177	7.4.2 原料对比对聚合度的影响	228
5.10.2 阴离子共聚	178	7.4.3 单官能团化合物对聚合度的 影响	229
5.11 典型的共聚合产品	179	7.5 线形缩聚物的分子量分布	230
5.11.1 ABS 树脂	179	7.5.1 分子量分布函数	231
5.11.2 丁苯橡胶	180	7.5.2 分子量分布宽度	232
习题	181	7.6 不可逆缩聚反应	233
第 6 章 配位聚合反应	183	7.7 体形缩聚	235
6.1 聚合物的异构现象	183	7.7.1 官能度和平均官能度	235
6.1.1 结构异构	183	7.7.2 凝胶化现象和凝胶点的预测	236
6.1.2 立体异构	183	7.8 缩聚反应实施方法	241
6.2 立构规整度的表征	186	7.8.1 熔融缩聚	241
6.3 自由基和离子型聚合的立体定向 能力	189	7.8.2 溶液缩聚	241
6.3.1 自由基聚合	189	7.8.3 界面缩聚	242
6.3.2 离子型聚合	190	7.8.4 固相缩聚	243
6.4 配位聚合的基本概念	192	7.9 重要的逐步聚合产品	243
6.5 Ziegler-Natta 引发剂	192	7.9.1 重要的线形缩聚物	243
6.5.1 Ziegler-Natta 引发剂的组成	192	7.9.2 重要的体形缩聚物	249
6.5.2 Ziegler-Natta 引发剂的性质	193	习题	256
6.6 丙烯的配位聚合	193	第 8 章 聚合物的化学反应	259
6.6.1 丙烯配位聚合引发剂	194	8.1 聚合物的基团反应	259
6.6.2 Ziegler-Natta 引发体系的发展	196	8.1.1 聚合物基团反应的特点	259
6.6.3 丙烯配位聚合增长机理	197	8.1.2 影响基团反应能力的因素	260
6.6.4 丙烯配位聚合动力学	199	8.1.3 纤维素的化学改性	263
6.7 乙烯的配位(共)聚合	204	8.1.4 聚乙酸乙烯酯的醇解	264
6.7.1 聚乙烯生产	204	8.1.5 聚乙烯和聚氯乙烯的氯化	265
6.7.2 乙烯共聚物	205	8.1.6 苯环上的取代反应	265
6.8 茂金属引发剂	207	8.1.7 二烯类橡胶的氢化、氯化 and 氢 氯化	266
6.9 共轭二烯烃的配位聚合	208	8.1.8 环化反应	266
6.9.1 丁二烯配位聚合	208	8.2 聚合物的接枝共聚和嵌段共聚	267
6.9.2 异戊二烯的配位聚合	209	8.2.1 接枝共聚	267
6.9.3 二烯烃定向聚合的机理	210	8.2.2 嵌段共聚	270
习题	213	8.3 聚合物的化学交联	271
第 7 章 逐步聚合反应	215	8.3.1 固体橡胶的硫化	271
7.1 缩聚反应的特点与分类	215	8.3.2 低聚物固化反应	273
7.1.1 缩聚反应的特点	215	8.4 聚合物的降解	274
7.1.2 缩聚反应的分类	216	8.4.1 热降解	274
7.2 平衡缩聚反应的复杂性	217	8.4.2 化学降解	278
7.2.1 大分子增长是可逆过程	217	8.4.3 氧化降解	278
7.2.2 缩聚反应过程中的裂解、交换 和其他副反应	217	8.4.4 光降解	280
7.3 线形平衡缩聚反应动力学	220		

8.5 聚合物的老化和防老化	280	8.6 聚合物的燃烧性和阻燃剂	283
8.5.1 聚氯乙烯的防老化	280	习题	283
8.5.2 烯烃类聚合物的防老化	282	参考文献 (上篇)	285

下篇 高分子物理

第1章 高分子链结构	289	3.3 高聚物结晶的形态和结构	349
1.1 高分子链的构造	289	3.3.1 高聚物的结晶形态	349
1.1.1 高分子链的化学组成	289	3.3.2 结晶聚合物聚集态模型	353
1.1.2 侧基与端基	290	3.4 高分子结晶动力学	354
1.1.3 支化与交联	291	3.4.1 高分子的结晶能力	354
1.1.4 链接结构	292	3.4.2 结晶对材料性能的影响	354
1.2 高分子链的构型	293	3.4.3 结晶度、结晶速度及其测试方法	355
1.2.1 几何异构体	293	3.4.4 Avrami 方程	356
1.2.2 旋光异构	293	3.4.5 结晶速度与温度的关系	357
1.2.3 共聚物的结构	295	3.4.6 影响结晶速率的其他因素	359
1.2.4 高分子构造的表征方法	295	3.5 高分子结晶热力学	359
1.3 高分子链构象	296	3.6 高聚物的取向结构	360
1.3.1 高分子链的形状	296	3.6.1 高分子的取向机理	361
1.3.2 高分子链的尺度	297	3.6.2 取向度的表征	362
1.3.3 高分子的大小	304	3.6.3 高分子取向的实际应用	363
习题	317	3.7 高聚物的液晶态结构	364
第2章 高分子溶液	318	3.7.1 小分子液晶态的结构	364
2.1 高分子的溶解	318	3.7.2 高聚物液晶	365
2.1.1 溶解过程及热力学解释	318	3.7.3 溶致型高分子液晶的流变性能	367
2.1.2 溶剂的选择	319	3.8 高分子合金	369
2.2 高分子溶液的热力学性质	323	3.8.1 化学共混	370
2.2.1 Flory-Huggins 理论	323	3.8.2 物理共混	371
2.2.2 高分子稀溶液理论	327	3.8.3 高聚物共混体系的相分离机理	371
2.3 高分子溶液理论的应用举例	330	习题	372
2.3.1 渗透压	330	第4章 高分子的分子运动	374
2.3.2 交联高分子的溶胀	332	4.1 高分子运动的特点	374
2.3.3 基于相平衡的聚合物分级分离	333	4.1.1 高分子运动的多重性	374
2.4 高分子溶液的流体力学性质	335	4.1.2 分子运动的时间依赖性	375
2.4.1 扩散与沉降	336	4.1.3 松弛时间与温度的关系	375
2.4.2 黏度	337	4.1.4 高聚物的典型力学状态和热转变	376
2.5 高分子浓溶液	338	4.1.5 高聚物的次级转变	377
2.5.1 增塑聚合物体系	338	4.2 高聚物的玻璃化转变理论	377
2.5.2 纺丝液	339	4.2.1 玻璃化转变现象和玻璃化转变温度的测量	377
2.5.3 浓溶液的黏度测定方法	340	4.2.2 玻璃化转变的机理	379
2.6 聚电解质溶液	341	4.3 影响玻璃化转变温度的内部因素	381
2.7 聚合物共混体系	342	4.3.1 影响玻璃化转变温度的结构因素	381
习题	344	4.3.2 其他结构因素的影响	384
第3章 高分子的聚集态结构	345	4.4 影响玻璃化转变温度的外部因素	386
3.1 高分子聚集态的分子间作用力	345	4.4.1 升温速度	386
3.1.1 范德华力与氢键	345	4.4.2 外力	386
3.1.2 离子键	347	4.4.3 围压力	386
3.1.3 内聚能密度	347		
3.2 无定型高聚物的分子形态	348		
3.2.1 折叠链缨束模型	348		
3.2.2 无规线团模型	349		

4.4.4 外力的频率	386	中的应用	455
4.5 高聚物的黏性流动	387	7.2.3 固体高分辨 NMR 谱在分子	
4.5.1 高聚物黏性流动的特点	387	结构研究中的应用	456
4.5.2 影响黏流温度的几种因素	389	7.3 X 射线衍射 (XRD)	460
习题	390	7.3.1 X 射线的基本原理	461
第 5 章 高分子的力学性质	391	7.3.2 XRD 测定方法及数据处理	461
5.1 固态高聚物的力学性能	391	7.3.3 XRD 在分子结构研究中的	
5.1.1 基本概念	391	应用	462
5.1.2 机械强度的衡量指标	393	7.4 小角散射	466
5.1.3 高聚物的拉伸行为	394	7.4.1 SAXS 及其在分子结构研究中	
5.1.4 高聚物的屈服现象	396	的应用	466
5.1.5 高聚物的强度和破坏	397	7.4.2 小角中子散射	467
5.2 高弹态高聚物的力学性质	401	7.5 电子显微镜	469
5.2.1 橡胶的使用温度	401	7.5.1 基本原理	469
5.2.2 高聚物的弹性特征	403	7.5.2 电子显微镜及相关检测技术	469
5.3 高聚物的黏弹性	404	7.5.3 高分子材料的制样方法及相关	
5.3.1 几种典型的力学松弛现象	404	技术	471
5.3.2 黏弹性的力学模型	407	7.5.4 电子显微镜在分子科学中的	
5.3.3 时温等效原理	410	应用	472
5.3.4 Boltzmann 叠加原理	412	7.6 热分析	476
5.3.5 高聚物黏弹性的测定	413	7.6.1 热重分析法	476
习题	413	7.6.2 差热分析法	478
第 6 章 高分子的电学、光学及		7.6.3 示差扫描量热分析法	479
耐热性能	414	7.6.4 动态力学热分析	481
6.1 高分子材料的电性能	414	习题	484
6.1.1 聚合物的介电性质	414	第 8 章 高分子加工工程学概论	485
6.1.2 聚合物的导电、击穿与静电		8.1 聚合物加工流变学基础	485
现象	423	8.1.1 聚合物熔体的流动特性	485
6.2 聚合物的光学性质	430	8.1.2 聚合物熔体剪切黏度的影响	
6.2.1 光折射与非线性光学性质	430	因素	487
6.2.2 光的吸收与反射	432	8.1.3 流变测定	490
6.3 聚合物的耐热性能	433	8.1.4 聚合物熔体剪切流动中的弹性	
6.3.1 聚合物受热时的结构变化	433	表现	493
6.3.2 热稳定性的表征	435	8.1.5 聚合物熔体的拉伸黏度	498
6.3.3 改善热稳定性的途径	435	8.2 高分子材料组成与混合	499
习题	440	8.2.1 高分子材料	499
第 7 章 高分子的评价、表征和分析 ...	441	8.2.2 添加剂	501
7.1 红外和拉曼光谱	441	8.2.3 混合	505
7.1.1 高分子红外光谱的解析	441	8.3 聚合物加工工艺学	509
7.1.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 的		8.3.1 塑料成型加工	509
应用	443	8.3.2 橡胶成型加工	518
7.1.3 激光拉曼散射光谱	450	8.3.3 化学纤维纺丝成型	522
7.2 核磁共振波谱法	452	习题	524
7.2.1 核磁共振的基本概念	452	参考文献 (下篇)	526
7.2.2 溶液 NMR 谱在分子结构研究			

上 篇

高分子化学

第 1 章 绪 论

1.1 高分子科学的发展

1.1.1 聚合反应初探

自古以来，人类生活就与高分子密切相关。在人类发展的漫长岁月里，人们一直都在自觉不自觉地使用着高分子，无论是用来充饥而赖以生存的淀粉和蛋白质，还是用来御寒的棉、麻、丝、毛、皮，或者是用于制造房屋和运载工具的木、竹等，都是天然的高分子化合物，就连人体自身也是由各种生物高分子构成的。尽管如此，人类对高分子的认识还是经历了一个相当漫长的过程。

1.1.1.1 聚合一词的渊源

Polymeric（聚合的）一词首先是由 J. Berzelius 在 1832 年使用的，是对于一些原子相对比例数目相等而绝对数目不等的物质而言的。例如当时发现的乙烯和丁烯（当时认为分子式为 CH_2 和 C_4H_8 ），后者被认为是前者的聚合体。1896 年 Amold 在《化学总结》一书中，提出了 Polymerization 一词，引述了一些化合物如甲醛 CH_2O 、乙酸 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 、乳酸 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 作为聚合作用的例证。但是，上述聚合的概念与我们近代术语中聚合的概念并不相同。聚合物（Polymer）是指由大量单体链节连接而成的长链，而早期的科学家只是把化学组成比例相同而分子量不等的有机化合物叫做聚合物。

首先研究加成聚合的是 Simon，1839 年他把苏合香脂放在碳酸钠溶液中蒸馏得到一种被他称为 Styrol 的油（现在称之为苯乙烯，styrene），并发现其在空气中受光和热作用均能转化成类似橡胶的物质。Blyth 和 F. Hoffman 进一步研究，发现苯乙烯转化成固体物质时是如此之快，表明它不可能是与氧的结合；另外，他还用实验证明了苯乙烯在室温下存放几个月的确不吸收氧气，同时将苯乙烯加热生成的橡胶状产物做元素分析，结果与未反应的苯乙烯相同。于是，他们将之称为变态苯乙烯（Metastyrol）。

1863 年 4 月 27 日 Berthelot 在巴黎化学会的演说中第一次对聚合反应进行概述。他说“所有能与氢、氯化氢、水加成的化合物一定能与本身等同的化合物加成”，他预料“不完整的（即不饱和）醇或酸也会聚合”。6 年后，他发表了一篇论文，记述了他对乙烯、丙烯、戊烯以及蒎烯的聚合（但都是低聚体），他把乙烯通过沸腾的碱得到了高沸点烯烃（十六碳烯），丙烯用硫酸聚合得到其四聚或五聚体。

1.1.1.2 试图合成天然橡胶

在 19 世纪 60~70 年代，有相当多的研究工作者研究天然橡胶。他们把天然橡胶裂解蒸馏，希望从所得的碎片中得到线索。1860 年 G. Williams 分离出异戊二烯及其二聚物，声称“橡胶的成分与异戊二烯一致，只是橡胶不是结晶的，难以用化学方法提纯”，并且“对橡胶加热仅仅是把聚合体破坏成与其母体有简单关系的物质”。在此以后，科学家又试图把天然橡胶的裂解反应倒回去。1875 年 A. Bouchardat 首先将异戊二烯在 280°C 加热 10h，得到一种黏稠液体，从中分离出二聚物；1879 年他又得到了更有意义的结果，标题是“含水酸（盐酸）对异戊二烯的作用：橡胶的再生”。

1907 年德国人 F. Hoffman 及 A. Coutelle 申请了异戊二烯热聚合的专利。1910 年，英

国的 F. E. Matthews 等与德国的 C. H. Harries 分别发明了碱金属催化异戊二烯聚合，专利时间相差不超过三天；同时，俄国的 С. В. Лебедев 关于丁二烯钠引发异戊二烯聚合的成果也发表了。这是橡胶合成的一个里程碑，然而对“橡胶合成创始人”的问题却长期争论不休。

1.1.1.3 乙烯基衍生物的聚合

1843 年 Redtenbacher 发现丙烯醛能转化成树脂状物，但当时他认为是二聚物，并未意识到发生了聚合。Wislicenus 合成了乙烯基甲醚后，原想把碘加成到双键上，不料“混合后产生了剧烈的反应……能流动的液体迅速变得像糖浆那样黏稠”，说明在碘的引发下乙烯基甲醚发生了聚合。同期，Fittig 蒸馏甲基丙烯酸时也发现有白色小片从液体中分离出来（其实是甲基丙烯酸发生了热聚合）。

早期科学家的这些工作虽然还没有从理论上认识聚合反应的本质，但他们的工作为以后的高分子科学的发展奠定了基础。

1.1.2 高分子工业的诞生

尽管人类早期对高分子还没有明确的认识，但从 19 世纪中叶就已经对天然高分子通过化学反应进行了改性，并相继合成了酚醛树脂和橡胶。

(1) 天然橡胶的硫化 1832 年德国的 F. Ludersdorff 将橡胶与松节油和 3% 的硫磺共煮，以减少它的黏性。1838 年，美国的 C. N. Goodyear 进一步研究天然橡胶硫化，经过几年的努力，得到不黏而有弹性的橡胶制品，并于 1843 年申请了专利；同期，英国的 Montosh 和 Hancock 也在这方面做了大量工作。橡胶的硫化对于橡胶工业的兴起是十分关键的，这是最早将线形天然橡胶分子用硫磺作交联剂，使其形成网状结构的开创性工作。

(2) 纤维素的改性 1833 年 H. Braconnot 就报道了各种纤维素的硝化作用。1845 年 C. F. Schonbein 用硝酸硫酸混合酸处理纯净的纤维素得到氮含量 12.0%~13.5% 的硝化纤维（三硝酸纤维素），用于制备无烟炸药；1872 年，J. W. Hyatt 发现含氮量较少（10.5%~11%）的二硝酸纤维素添加樟脑后容易加工成性能柔韧的产品，从而出现了叫做赛璐珞的硝化纤维塑料；后来，人们又发现硝酸纤维素可以溶解在乙醇和乙醚的混合溶剂中制造清漆；1920~1923 年间，美国已相当大规模地将硝化纤维用于汽车车身的喷涂；1884 年和 1885 年，英国的 J. W. Swan 和法国的 H. de Chardonnet 先后将硝酸纤维素经脱硝处理制得纤维素（人造丝），1889 年建成最早的人造丝工厂。

1892 年英国的 C. F. Cross 和他的同事又发现纤维素能够在碱性二硫化碳溶液中转变成水溶性的黄原酸盐，而后再还原成纤维素，这就是“黏胶纤维”，其性能比人造丝更好。到 1906 年，世界上就有 22 个工厂生产黏胶纤维（德国 7 个、法国 6 个、瑞士 4 个、意大利 3 个、英国 2 个）。

早在 1865 年，P. Schutzenberger 就将乙酸酐与纤维素在封管中加热得到乙酸纤维素，但未能获得实际应用。其后，在多人努力的基础上，1903 年 G. W. Miles 发现不溶解于丙酮的这种乙酸纤维经无机酸部分水解后得到能溶解于丙酮的乙酸纤维。1914 年瑞士建厂生产，用于涂布飞机机翼，1920 年英国成立 Celanese 工厂制成乙酸纤维人造丝。

(3) 酚醛树脂的生产 1872 年 A. Von Bayer 研究了苯酚和甲醛的缩合反应，得到了树脂状物质，由于无法用经典的有机化学方法结晶提纯，未能深入研究下去；1891 年，W. Kleeberg 用浓盐酸催化苯酚和甲醛的反应，反应剧烈，得到不溶不熔的多孔物质，也因无法结晶提纯而终止了研究；1894 年，L. Lederer 与 O. Mauassal 改用苯酚的钠盐水溶液与甲醛反应，只得到邻羟基苯甲醇；1907 年美国的 L. Baeheland 在前人工作的基础上，深入研究了苯酚和甲醛的缩合反应，得出结论：反应条件的改变可得到两类不同的树脂，一是可溶可熔的，另一是不溶不熔的，并提出了控制反应的三个阶段：A 阶段（可溶可熔）、B 阶段（软而不熔、溶胀而不熔）、C 阶段（不溶不熔），在形成 C 阶段时加入木粉能提高韧性。1907~1909 年开始少量生产，1910 年建立日产 180kg 的正式工厂，主要用于电绝缘器材上。后来，美国和德国分别成立了酚醛公司，开始了酚醛树脂的大规模工业化生产。

(4) 合成橡胶 1912 年, 德国 Bayer 工厂的 C. Duisberg 将其生产的橡胶轮胎送美国纽约展出, 引起了人们的注意。第一次世界大战时, 由于对德国实行天然橡胶禁运, 德国又以 2,3-二甲基-丁二烯为原料、金属钠为引发剂合成了甲基橡胶, 仅在 1916~1918 年间就生产了 2500 吨, 但由于成本高质量低, 战后随即停产。

1.1.3 高分子学说的建立

1920 年前后, 德国苏黎世联邦理工学院有机化学教授 H. Staudinger (当年 39 岁) 在多年的研究中已形成了大分子的概念并决心为之奋斗。当时化学界的权威人士以不屑一顾的态度评价这一领域, 他们认为相对分子质量大于 5000 的有机分子根本不存在, 那些不能用蒸馏和结晶方法来纯化的油脂状化合物都是具有胶体行为的小分子缔合体。

Staudinger 关于“高分子化合物”是由共价键连接的长链分子所组成的猜想, 最早是于 1917 年向瑞士化学会作的一次有关橡胶的讲演中提出的, 并于 1919 年以论文形式在瑞士发表。次年, 他又详细阐述了这一观点, 并以甲醛、溴乙烯、苯乙烯的聚合为例, 提出“大量的分子, 可能是成百个分子, 结合直到建立起大分子间的平衡, 此平衡依赖于温度、浓度和溶剂”。此后, 他的六个学生对此进行了更系统的研究并于 1929 年进行了广泛的总结并发表, 共有以下四个重要结果, 成为研究长链分子的一个重要里程碑。

① 聚合物不是缔胶体, 而是具有普通价键的长链分子。

② 这种链的链端没有自由价, 而是为特殊官能团所终止。

③ 通过测定端基浓度可以估算聚合物的平均链长。

④ 长链分子可以结晶。晶胞的大小或晶体的大小都与线形高分子的长度无关, 从而解决了长期以来有机化学家确信非常大的分子似乎是无定型的问题。

至此, 高分子学说已经建立, 并被多数化学家接受。1930 年 H. Staudinger 进一步提出了高分子稀溶液的黏度与分子量之间的关系, 从而进入定量测定高分子分子量的阶段。由于 Staudinger 对高分子科学的杰出贡献, 于 1953 年获诺贝尔化学奖。

1.1.4 高分子科学和工业的蓬勃发展

高分子学说的建立促进了高分子化学与工业的蓬勃发展。W. H. Carothers 从 1929 年始研究了一系列的缩合聚合反应, 1935 年成功地合成了尼龙 66, 相对分子质量高达 20000, 并于 1938 年实现了工业化。

1940 年英国的 T. R. Whinfield 与 J. T. Dichson 首先合成了聚对苯二甲酸乙二醇酯 (涤纶), 并发现其具有很好的纤维性能。但由于第二次世界大战的影响, 搁置至 1945 年英国 ICI 公司才进入工业化研究, 并于 1950 年建成年产 5 万吨的规模。以后, 各国也相继生产, 至 20 世纪 70 年代已经成为合成纤维中发展最快, 产量最大的第一号品种。

在 1928~1937 年间, 曾为 Carothers 助手的 P. J. Flory 研究了一系列的缩聚反应, 于 1939 年提出了官能团等活性原理, 推导了缩聚反应动力学, 并提出了聚合度与反应程度的关系式, 为缩聚反应的研究奠定了良好的基础。

20 世纪 40 年代后期自由基聚合方法的利用合成并生产了聚丙烯腈, 目前已成为合成纤维三大品种之一。

关于合成橡胶, 美国的 J. A. Nieuwland 和 R. T. Collins 首先由乙炔制得 2-氯-1,3-丁二烯, 并聚合得到氯丁橡胶, 1932 年开始工业化生产。1943 年美国 (R. T. Thomas, W. J. Sparks) 正式生产丁基橡胶, 德国 1934 年采用乳液共聚合生产丁苯和丁腈橡胶, 当时前苏联则生产丁钠橡胶, 1948 年美国又开始生产低温丁苯橡胶。到了 20 世纪 60 年代, 由于 Ziegler-Natta 催化剂的出现, 又合成了新型的乙丙橡胶、顺丁橡胶和异戊橡胶等。

塑料的发展也十分迅速。

氯乙烯的自由基聚合在 1912 年就已经发现, 但一直无法加工成型。至 1928 年, 由氯乙烯与乙酸乙烯酯共聚合成功, 利用内增塑解决了它的加工成型问题。1932 年又发现了聚氯乙烯的增塑剂, 成功地解决了加工问题, 从此聚氯乙烯成为产量最大的热塑性塑料。

德国的 I. G. 工厂于 1930 年、美国的 DOW 公司于 1934 年开始生产聚苯乙烯, 并作为

优异的高频绝缘材料使用。第二次世界大战后，聚苯乙烯及其共聚物塑料获得迅速发展，成为热塑性塑料第二大品种。

Rhom-Hass 公司于 1927 年在德国、1931 年在美国先后生产聚甲基丙烯酸甲酯，它是透明性的塑料，被称为有机玻璃。

1938 年发展了四氟乙烯的聚合，1950 年由美国 Du Pont 公司正式工业化。聚四氟乙烯具有优异的耐化学腐蚀性，甚至连王水都不能使其溶解，又具有很好的电绝缘性能，具有“塑料之王”之称。

1939 年英国 ICI 公司正式生产高压聚乙烯，1943 年以后其他各国相继生产。

以上的几种塑料都是由自由基聚合技术生产的。在这期间，不少工业部门建立了高分子合成与应用研究机构，并资助大学建立研究实验室，于是自由基聚合的理论研究也成为这一时期的中心。1935~1938 年，H. Mark, J. W. Breitenbach, G. V. Schulz 等相继推导出聚合反应的速率方程和动力学方程，并得到实验证实。1941~1946 年间，F. T. Wall, F. R. Mayo 等推导出共聚反应的竞聚率和共聚合方程，T. Alfrey, C. C. Price 等提出了 Q、e 概念。P. D. Bartlett, G. M. Burnett, H. W. Melville 等人于 1945~1957 年间，通过间歇光照法测定出自由基聚合反应的速率常数，使得自由基聚合反应机理和动力学进入比较完善的阶段。

1953 年，德国 Max Planck 研究所的 K. Ziegler 初次将常温常压聚合所得的聚乙烯展出，所用催化体系为三乙基铝与四氯化钛。1955 年，Hoechst 公司建立第一个低压聚乙烯工厂。1955~1956 年，意大利的 G. Natta 将 Ziegler 催化剂进一步改为 α -三氯化钛与烷基铝体系，实现了丙烯的定向聚合。1957 年，意大利 Montecatini 公司首先生产。此后，又用配位聚合方法合成了高顺式的顺丁橡胶以及乙丙橡胶等。由于 Ziegler 和 Natta 在配位聚合中的突出贡献，两人在 1963 年荣获诺贝尔化学奖，时年 Ziegler 70 岁，Natta 60 岁。

1956 年，Szwarc 研究了没有链终止的负离子聚合，从而又出现了结构和分子量明确的嵌段共聚物和热塑性弹性体。

20 世纪 60 年代，高分子化学界又出现了新的特征。为了适应当时宇宙飞行与航空事业的发展需要，耐高温、耐低温、高强度高分子（特种高分子）的研究出现了高潮。第一类是芳香族聚酰胺，典型的例子有高强度、高模量的 Nomex 纤维和 β -纤维。第二类是芳香族杂环高分子，例如聚酰亚胺和聚苯并咪唑，用于耐 300~600℃ 的涂层、黏合剂密封材料、耐火纤维等。第三类是梯形高分子，例如能耐 600℃ 的 BBB 纤维（聚双苯并咪唑-苯并菲绕琳二酮纤维）与能耐 4000℃ 的碳纤维，可用作火箭头部的结构材料。

20 世纪 70 年代中期，科学家又发现了导电高分子，改变了人们长期以来对高分子只能是绝缘体的概念，进而开发出具有光、电、磁活性的高分子材料。在这一领域辛勤工作的代表人物是美国学者 A. J. Heeger、A. G. MacDiarmid 和日本学者白川秀树（Hideki Shirakawa），他们因发现导电塑料分享了 2000 年诺贝尔化学奖，时年分别为 64 岁、73 岁和 64 岁。

在分子化学与工业的蓬勃发展的同时，高分子的表征技术也同时发展起来。最具代表性的是一系列分子量测定方法的出现。1940 年 T. Svedberg 发明了超速离心法，可以直接测定从几万到几百万的分子量和分子量分布。与此同时，H. Staudinger 的黏度与分子量关系公式得到进一步改进（W. Kuhn, 1934; H. Mark, 1938; R. Houwink, 1940），从而成为最广泛应用的分子量测定方法。此外渗透压法（R. M. Flouss, B. H. Zimm, 1946）以及光散射法（P. Debye, 1944; B. H. Zimm, 1945~1948）也相继成为更有效的鉴定分析工具。

随着相关学科理论的发展和多种表征技术的出现，对高分子物理性质的研究和认识也逐步深入。

1932 年，K. H. Mayer 等从热力学基础来分析橡胶的未拉伸状态，认为就是高熵状态。同年 W. Kuhn 应用统计力学原理计算了长链分子拉伸与未拉伸时末端距的概率，并在 1938 年提出黏弹性能的松弛公式与机械模型。