

M 高等学校“十一五”规划教材
材料科学与工程系列

高分子绝缘材料化学基础

Chemical Basics of Polymer Insulation Materials

主编 李长明
主审 于威廉

交叉性 前沿性 融合相关学科 代表材料领域的发展方向
先进性 科学性 院士专家著书 反映材料科学的最新成果
可读性 广交性 内容丰富翔实 促进材料工程的应用实践

哈尔滨工业大学出版社

M 高等学校“十一五”规划教材
材料科学与工程系列

高分子材料

高分子物理

高分子绝缘材料化学基础

高分子材料加工工艺与设备

功能高分子材料

Chemical Basics of Polymer Insulation Materials

策划编辑 张秀华
杨 桦
责任编辑 杨 桦
许雅莹
封面设计 卞秉利

ISBN 978-7-5603-2266-7



9 787560 322667 >

定价 28.00 元

高等学校“十一五”规划教材
材料科学与工程系列

高分子绝缘材料化学基础

主 编 李长明
副主编 韩宝忠 韩志东
主 审 于威廉

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书重点讲述高分子绝缘材料聚合反应的原理与技术,主要包括连锁聚合反应和逐步聚合反应;高分子绝缘材料的化学变化原理以及实际使用中发生的老化反应和防老化技术;高分子绝缘材料的结构与性能,涉及流变性能、力学性能、电学性能,以及结构与性能的关系。介绍了一些重要的高分子绝缘材料的聚合方法、结构、性能及应用等。

本书是高等学校材料学、电气工程等专业本科生教材,同时可作为相关专业研究生、本科生、专科生的教学参考书,也可供工程技术人员在实际工作中参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子绝缘材料化学基础/李长明主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2007

(材料科学与工程系列教材)

ISBN 978-7-5603-2266-7

I. 高… II. 李… III. 高分子材料:绝缘材料-高分子化学-高等学校-教材 IV. TB324 TM21

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 022368 号

策划编辑 张秀华 杨 桦

责任编辑 杨 桦 许雅莹

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 肇东粮食印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 15.25 字数 345 千字

版 次 2007 年 3 月第 1 版 2007 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-2266-7

印 数 1~3 000 册

定 价 28.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

本书系参考材料学、电气工程等专业教学大纲,由哈尔滨理工大学多年从事高分子绝缘材料教学、研究工作的教师编写的本科生教材。本书也可作为其他相关专业研究生、本科生、专科生的教学参考书,并可供生产、研究部门的工程技术人员参考。

本书共分5章。第1章为绪论,简单介绍了高分子绝缘材料定义、用途,包括高分子化合物及其形成反应、相对分子质量、几何形状和性质、命名和分类;第2章讲述连锁聚合反应原理与技术,主要内容包括自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、配位聚合及定向聚合和共聚合,介绍了绝缘领域中常用的几种连锁聚合树脂的聚合方法、结构、性能及应用等;第3章讲述逐步聚合反应原理与技术,介绍了绝缘领域中常用的几种逐步聚合树脂的聚合方法、结构、性能及应用等;第4章讲述高聚物的化学变化、高分子材料的老化、防老化原理与方法;第5章讲述高聚物的结构与性能,主要内容有高分子绝缘材料的流变性能、力学性能、电学性能以及结构与性能的关系。本书第2、3章由哈尔滨理工大学李长明编写,第1、4、5章由哈尔滨理工大学韩宝忠、韩志东共同编写。

全书由李长明统稿,哈尔滨理工大学于威廉主审。

由于编者水平有限,书中定有不足之处,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2006年10月

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 绪言	(1)
1.2 高分子化合物及其形成反应	(2)
1.3 高聚物的相对分子质量及其分布	(5)
1.4 高分子的几何形状和性质	(7)
1.5 高分子化合物的命名和分类	(9)
习 题	(13)
第 2 章 连锁聚合反应	(15)
2.1 概述	(15)
2.2 自由基聚合反应	(19)
2.3 影响自由基聚合反应速率和聚合物相对分子质量的其他因素	(26)
2.4 自由基聚合反应的链转移	(29)
2.5 阴离子聚合	(32)
2.6 阳离子聚合	(36)
2.7 配位聚合和定向聚合	(38)
2.8 共聚合	(41)
2.9 连锁聚合反应的实施方法	(45)
2.10 高分子绝缘材料常用的几种连锁聚合树脂	(47)
习 题	(53)
第 3 章 逐步聚合反应	(55)
3.1 概述	(55)
3.2 逐步聚合反应的单体	(57)
3.3 逐步聚合反应的历程及其特点	(62)
3.4 线型逐步聚合产物相对分子质量的控制	(66)
3.5 体型逐步聚合反应	(70)
3.6 逐步聚合反应的实施方法	(73)
3.7 酚醛树脂	(74)
3.8 环氧树脂	(78)
3.9 聚酯树脂	(85)
3.10 聚酰亚胺及聚氨酯树脂	(87)

习 题	(90)
第 4 章 高聚物的化学变化	(92)
4.1 概述	(92)
4.2 聚合度相似的化学变化	(93)
4.3 聚合度变大的反应	(95)
4.4 降解与解聚	(104)
4.5 高分子材料的老化	(115)
4.6 高分子材料的防老化原理与方法	(123)
习 题	(136)
第 5 章 高聚物的结构与性能	(137)
5.1 高分子的结构	(137)
5.2 高聚物的分子热运动和热转变	(152)
5.3 高聚物的玻璃态和玻璃化转变	(158)
5.4 高聚物的粘性流动与流变学	(164)
5.5 高聚物溶液	(172)
5.6 高聚物的结晶	(183)
5.7 高聚物的取向	(191)
5.8 高聚物的增塑和共混	(198)
5.9 高聚物的力学性能	(205)
5.10 高聚物的介电性能	(218)
习 题	(232)
参考文献	(234)

第1章 绪 论

1.1 绪 言

电机、电器设备主要由导体材料、磁性材料、绝缘材料与结构材料构成。绝缘材料是电导率很小、可用以隔离不同电位带电体的材料。在实际使用中,绝缘材料把电位不同的导体隔离开,以保证电机、电器的正常运行,达到能量转换、能量传输与信息传输的目的。例如,在电机中导体周围的绝缘材料将匝线隔离并使之与接地的定子铁心隔离开;用绝缘子将高压输电线与接地铁塔隔离开;用绝缘层将电缆的导体与护层隔离开。

绝缘材料种类很多、性能各异,按其来源可分为合成绝缘材料和天然绝缘材料;按其化学组成可分为有机绝缘材料和无机绝缘材料;按其相对分子质量高低可分为高分子绝缘材料和低分子绝缘材料。其中合成的有机高分子绝缘材料是目前应用很广、很重要的一类绝缘材料,人们常说的高分子绝缘材料主要是指这一类物质。绝缘材料也称为电介质,不过,“电介质”这一名词常用于学术方面,而“绝缘材料”这一名词常用于工程技术方面。

绝缘材料在电机、电器制造工业、电线电缆制造工业、电力工程、电信工程和电子工业上非常重要,而且需用量很大。例如,生产1台30万kW的汽轮发电机,需用绝缘漆、云母制品、层压板、薄膜等绝缘材料24t左右;1台3150kV·A的变压器,其中绝缘材料占总质量的34%;生产1km长载流量为1200A的220kV交联聚乙烯电缆,要消耗3.5t交联聚乙烯。绝缘材料是决定电机电器技术经济指标的关键因素之一。电机的重要技术经济指标之一是质量功率比,即kg/kW值。据报道,从1900年到1976年,1hp(英马力,1hp=0.75kW)的电机质量由40kg减少到10kg,自1920年以来,这个数值平均每10年降低15%~20%,到目前为止已降低到6kg/kW的水平,导致这种变化的重要原因是采用耐热性高的绝缘材料。降低质量功率比可节约大量金属材料,降低电机的成本。如一台A级电动机采用H级绝缘之后,可缩小体积30%~50%,节约20%铜、30%~40%硅钢片、25%铸铁。当然,采用同一型号机座时,用耐高温等级更高的绝缘材料可以提高功率或延长电机的使用寿命。

目前,在电力工程领域越来越向高压、超高压方向发展,并努力提高发电设备的单机容量。例如,750kV超高压电缆已正常运行,火力发电设备最大单机容量已超过130万kW。这对绝缘材料的耐热性能、电绝缘性能和其他物理-机械性能提出了更高的要求。

高分子绝缘材料是高分子材料的一个分支。《高分子绝缘材料化学基础》的主要内容是:以各种合成有机高分子绝缘材料为中心,阐明高分子绝缘材料的结构与性能的关系,介绍高分子的合成原理和高分子化学的一般理论。电机、电器和电缆工业上常用的高分子绝缘材料包括各种合成塑料、天然橡胶和合成橡胶、合成纤维、合成薄膜、合成涂料、粘

合剂等,尽管在品种上、产量上只占高分子材料的一部分,但它们在科学技术领域和许多工业部门中占有十分重要的地位。这是因为高分子绝缘材料不但是各种电工产品不可缺少的材料,而且对于提高产品质量和使用寿命、对于制造新产品和推广新技术都有着决定性的影响。不仅如此,高分子绝缘材料还以各种方式和各种形式应用于机械、化工、电信、电子、交通、医药、农业、国防、空间技术等科学技术部门,例如耐高温、耐低温、防霉、防辐射、防化学腐蚀、耐高电压、耐高频、高强度、高模量绝缘材料等。

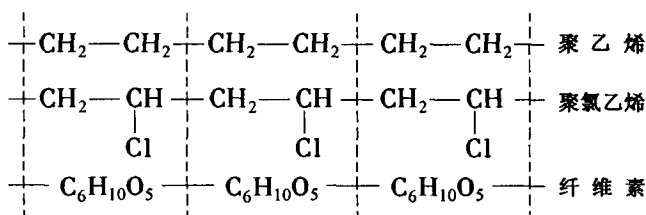
1.2 高分子化合物及其形成反应

1.2.1 高分子化合物的基本概念

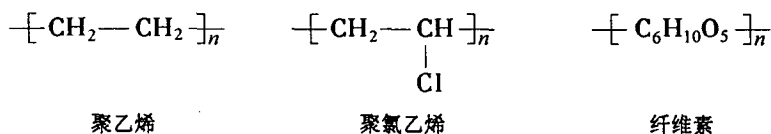
高分子化合物常简称高分子,是由成百上千个原子组成的大分子构成的。大分子是由一种或多种小分子通过主价键一个接一个连接而成的链状或网状分子。

在无机化学和有机化学中,人们所接触的主要是无机化合物和基本有机化合物,如氯化钠、碳酸钙、乙醇、乙酸等,其相对分子质量一般在数百以下,属小分子或低分子。与它们不同,高分子是一种由许许多多原子以共价键连接而组成的相对分子质量很大的化合物。低分子和高分子之间并无严格界限,一般情况下,相对分子质量在 10^4 以上者常称作高分子化合物。

实际上,单凭相对分子质量的大小来区别高分子和低分子是不科学的。高分子化合物的主要特征是:它的分子是由一种或多种结构单元重复联结而成的,天然的或合成的高分子化合物都是如此,如



故此,高分子化合物又称高聚物或聚合物(polymer),是由一种或数种类型的结构单元按有规或无规重复特征而构成的相对分子质量很大的物质。以上三种高分子的结构可用简式表示:



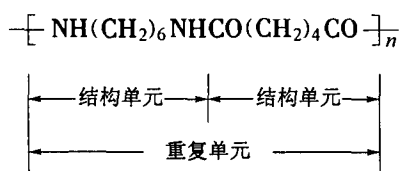
以上分子式括号内的式子表示高分子的结构单元,也是其重复结构单元并简称重复单元。许多重复单元连接成线型大分子,类似一条链,因此又将重复单元称为链节。重复单元的数目,又称为聚合度(用 DP 表示),是衡量高分子大小的一个指标。因为一个高分子是由若干个链节以共价键结合而成的,所以聚合物的相对分子质量(M)是重复单元的相对分子质量(M_0)与聚合度(DP)或重复单元数(n)的乘积:

$$M = DP \cdot M_0 = n \cdot M_0$$

由能够形成结构单元的小分子所组成的化合物,称为单体,是合成聚合物的原料。聚氯乙烯的结构单元与所用原料氯乙烯单体的分子相比,除了电子结构有所改变外,原子种类和各种原子的个数完全相同,这种单元又称为单体单元。对于聚氯乙烯(PVC)而言,其结构单元、重复单元和单体单元是相同的。这一类聚合物还有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物,如聚乙烯和聚氯乙烯。由两种或两种以上单体共聚而成的聚合物称为共聚物,共聚物中一般含有两种或两种以上单体单元,例如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物,乙烯-丙烯共聚物。

亦有一些高分子化合物的单体、结构单元与重复单元有所不同,例如聚酰胺 66,其结构为



聚酰胺 66 是由 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (己二胺)和 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (己二酸)两种单体聚合得到的,其重复单元由 $\text{—NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH—}$ 和 $\text{—CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO—}$ 两种结构单元构成。聚合过程中失去水分子导致两种结构单元比单体要少一些原子,这种结构单元不能够再称为单体单元。

1.2.2 高聚物的形成反应

由低分子单体合成聚合物的反应称作聚合反应。聚合反应可以从不同角度进行分类,以下介绍两种分类法。

1. 加聚反应和缩聚反应

按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化,聚合反应分为加聚反应和缩聚反应。

(1) 加聚反应

单体加成而聚合起来的反应称作加聚反应。加聚反应的产物称作加聚物。例如,氯乙烯加聚成聚氯乙烯:

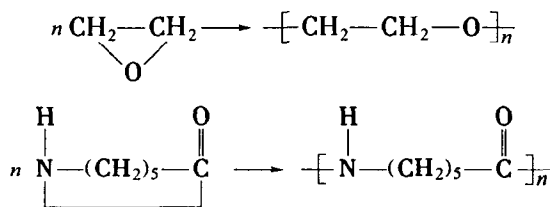


加聚反应的特点是:

- ①低分子物借双键或环的打开而形成高分子物;
- ②加聚反应中无低分子副产物生成;
- ③高聚物元素组成与其单体相同,仅仅是电子结构有所改变;
- ④加聚物的相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。

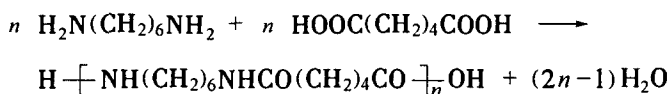
碳链聚合物大多是烯类单体通过加聚反应合成的。比较典型的加聚物有聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇等。有些新的聚合反应,如开环聚合,根

据聚合反应的特点,也可归入加聚反应,例如聚环氧乙烷、聚酰胺 6(尼龙 6):



(2) 缩聚反应

由多官能基低分子物间的相互作用以形成高分子物,同时析出某些低分子副产物的反应,称为缩聚反应。缩聚反应的产物称作缩聚物。例如, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (己二胺)和 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (己二酸)反应生成聚酰胺 66(尼龙 66)的反应:



缩聚反应的特点为:

- ①缩聚反应往往是官能基间的反应;
- ②除形成缩聚物外,还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生;
- ③缩聚物的结构单元要比单体少若干个原子;
- ④高聚物相对分子质量不再是单体相对分子质量的整数倍。

因此,缩聚反应兼有缩合出低分子和聚合成高分子的双重意义。

比较典型的缩聚物有酚醛树脂、环氧树脂、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯等。缩聚物中往往留有官能基的特征,如醚键($-\text{O}-$)、酯键($-\text{OCO}-$)、酰胺键($-\text{NHCO}-$)等。因此,大部分缩聚物是杂链聚合物。但杂链聚合物并不完全由缩聚反应制成,如聚甲醛、聚环氧乙烷是由开环聚合制得,可归为加聚反应。

2. 连锁聚合和逐步聚合

按聚合机理或动力学可将聚合反应分为连锁聚合和逐步聚合两种类型,本书将在后两章详细阐述这两类聚合反应,这里首先作初步介绍。

连锁聚合反应主要包括烯烃及其衍生物、二烯烃及其衍生物的加聚反应。它的特征是单体分子一经活化,就能引起一系列单体分子的反应,在非常短的时间内($10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ s}$)就有数百至上千个单体分子一个接一个地连接到增长链的活性中心上,形成聚合物分子。活性中心可以是自由基、阳离子、阴离子,因而有自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合之分。整个聚合过程一般包括链引发、链增长、链终止等几步基元反应,各步的反应速率和活化能差别很大。连锁聚合反应是不可逆的,由单体生成聚合物的反应是在瞬间完成的。

逐步聚合反应主要包括具有多反应性官能基单体的缩聚反应。它的特征是单体与单体间反应,首先生成二聚体、三聚体等,而后又逐步形成低聚物,低聚物之间再反应形成高聚物。在低分子转变成高分子的过程中,反应是逐步进行的,每一步的反应速率和活化能大致相同。反应体系中的单体在反应初期就大量减少,在逐步聚合过程中,体系由单体和相对分子质量递增的一系列中间产物所组成。大多数逐步聚合反应是可逆的。

1.3 高聚物的相对分子质量及其分布

1.3.1 高聚物的相对分子质量

高分子是由小分子单体聚合而成的,虽然两者的化学结构相似,其物理性能却有很大差异。例如,单体一般是气体、液体,即使是固体,其机械强度和韧性也很低。然而把它们聚合成高分子材料后,其机械强度却可以和木材、水泥甚至钢铁相比,其韧性不亚于棉、毛和天然橡胶。这说明,高分子的许多优良性能是由于其相对分子质量大而得来的,并且这些性能还随着相对分子质量的增加而提高。不过,当相对分子质量增大到一定数值后,上述各种性能提高的速度减慢,最后趋向于某一极限值,如图 1.1 所示。又因为高聚物的熔体粘度也随着相对分子质量的增加而增加,当相对分子质量大至某种程度时,其熔融状态的流动性很差,给加工成型造成困难。因此,兼顾到使用性能和加工性能两方面的要求,须对聚合物的相对分子质量加以控制。

低分子化合物一般有一固定相对分子质量,如甲烷为 16,甘油为 92,蔗糖为 342 等,但聚合物却是相对分子质量不等的同系物的混合物,一种高分子材料中含有的高分子的聚合度有大有小,有相同的,有不同的。

因此,高聚物是相对分子质量大小不同的聚合物的混合物,它的相对分子质量和聚合度具有统计平均的意义,通常用平均相对分子质量(或平均聚合度)或相对分子质量分布来表示。高聚物相对分子质量的不均一性称作多分散性。

因此,高聚物的相对分子质量具有相对分子质量特别大和多分散性的特点。在低分子化合物中,相对分子质量不同就意味着是不同的物质,因而性质也就不同;但在高分子化合物中,虽然也有类似的情况,然而程度已大为不同,当相对分子质量大到使聚合物能显示强度和弹性的程度之后,其同系物的物理性质变化极小。因此,即使用最有效的分级方法,也很难把它们分离成相对分子质量完全均匀一致的聚合物,只能用相对分子质量的统计平均值来描述聚合物的性质。根据统计方法的不同,有多种不同的平均相对分子质量,常用的两种平均相对分子质量现介绍如下。

1. 数均相对分子质量(\bar{M}_n)

以数量为统计权重,某体系的总重量(W)为分子总数所平均,所得相对分子质量即为数均相对分子质量。将平均每一个大分子中所含有的结构单元数定义为数均聚合度,常用 \bar{x}_n 表示。

设高聚物试样的总重量为 W ,其中含有各种不同聚合程度的聚合物,它们的相对分子质量分别为 $M_1、M_2、M_3、\dots$,相应的分子数为 $N_1、N_2、N_3、\dots$,则每种同样相对分子质量的分子重量为 $N_1M_1、N_2M_2、N_3M_3、\dots$,总重量(W)可表示为

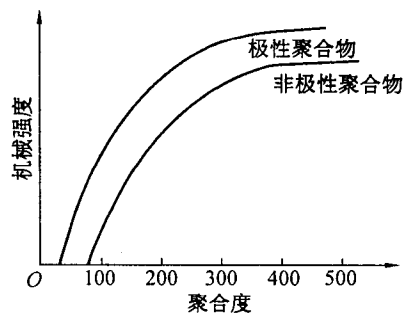


图 1.1 高聚物的聚合度对机械强度的影响

$$W = N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \cdots = \sum_i N_iM_i$$

而试样的总分子数(N)为

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \cdots = \sum_i N_i$$

显而易见,数均相对分子质量(\bar{M}_n)应为

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum_i N_iM_i}{\sum_i N_i} = \sum_i \frac{N_i}{N}M_i = \sum_i n_iM_i$$

式中, n_i 为第*i*种分子的分子数占分子总数的分数。所以高聚物的数均相对分子质量也可定义为试样各级分的数量分数(n_i)与其相对分子质量乘积之和。凡是以高分子溶液中分子数为基础的测定方法,如端基分析法、渗透压法等测定的相对分子质量都是数均相对分子质量。低分子部分对数均相对分子质量有较大贡献。

2. 重均相对分子质量(\bar{M}_w)

重均相对分子质量是相对分子质量按重量平均,或按重量分布函数 $W(M)$ 的统计平均值。它的定义为:试样各级分的重量分数 w_i 与其相对分子质量乘积之和,其数学表达式为

$$\bar{M}_w = \frac{W_1M_1 + W_2M_2 + W_3M_3 + \cdots}{W_1 + W_2 + W_3 + \cdots} = \sum_i w_iM_i$$

由上式还可以得到

$$\bar{M}_w = \frac{N_1M_1^2 + N_2M_2^2 + N_3M_3^2 + \cdots}{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \cdots} = \frac{\sum_i N_iM_i^2}{\sum_i N_iM_i}$$

用光散射法测得的相对分子质量为重均相对分子质量。高相对分子质量部分对重均相对分子质量有较大贡献。

我们所说的高聚物,是指平均相对分子质量比较大的聚合物,其平均聚合度可达几十、几百、几千、几万甚至更高。常用的一些高分子材料的相对分子质量范围是:聚乙烯为 6 万~30 万,聚氯乙烯为 5 万~15 万,聚苯乙烯为 10 万~30 万,尼龙 66 为 1.2 万~1.8 万,丁苯橡胶为 20 万~40 万。实际使用的高聚物中,往往也含有少量的聚合度较低的聚合物,只要它的含量不超过一定范围,对高分子材料的性能影响就不大。

对于仅含有少量单体链节的聚合物,如二聚体、三聚体、四聚体等,或它们的混合物,则称为低聚物。一般所说的齐聚物(Oligomer),往往是指端基性质不清楚的低聚物,通常是粘性液体或无定形体、晶体,它们并不具有高分子的特性。

1.3.2 高聚物的相对分子质量分布

由于高聚物的相对分子质量具有多分散性,仅用平均相对分子质量还不足以表征高聚物分子的特征。因为平均相对分子质量相同的试样,其相对分子质量分布却可能有很大差别,即相对分子质量的多分散性不同。常用两种方法表示相对分子质量多分散性,即相对分子质量分布指数和相对分子质量分布曲线。

1. 相对分子质量分布指数

以 \bar{M}_w/\bar{M}_n 来表示相对分子质量分布的宽度,该比值称为相对分子质量分布指数。如

果高聚物各个分子的相对分子质量都相等,即 $M_1 = M_2 = M_3 = \dots = M_i$, 则 $\bar{M}_w = \bar{M}_n$, 是相对分子质量均一的体系, \bar{M}_w/\bar{M}_n 值为 1。在多分散性的体系中, \bar{M}_w 与 \bar{M}_n 是不相等的, 而且 \bar{M}_w 总是大于 \bar{M}_n 。体系越不均一, 则 \bar{M}_w 与 \bar{M}_n 的差别越大, 比值越大, 表明相对分子质量分布越宽。然而, 相对分子质量分布指数只能定性地表征相对分子质量分布的宽窄, 而不能定量地给出具体相对分子质量分布的情况。要了解相对分子质量分布的具体信息, 还需要相对分子质量分布曲线。

2. 相对分子质量分布曲线

平均相对分子质量相同的聚合物, 相对分子质量分布可能不同, 其原因就在于相对分子质量相等的各部分所占比例不一致。把高聚物试样按分子大小分成若干个级分, 再逐一测定每个级分的相对分子质量 (M_i) 和重量分数 (W_i), 以 M_i 为横坐标, 以 W_i 为纵坐标作图, 即可得到相对分子质量分布图 (见图 1.2), 可粗略地描述各级分的含量和相对分子质量的关系。

然而, 合成聚合物体系要比以上情况复杂得多, 它实际上是许多同系物的混合物。各级分的化学组成相同而相对分子质量不同, 相对分子质量的最小差值可以是一个结构单元的相对分子质量。因为级分数目可多至几千甚至几万, 结构单元的相对分子质量比聚合物的相对分子质量又小几个数量级, 因此可用近似连续型的曲线表示相对分子质量分布 (见图 1.3)。图 1.3 中的横坐标是相对分子质量 (M), 是一个连续变量, 纵坐标是相对分子质量为 M 的组分的相对重量, 该参数是相对分子质量的函数, 用 $W(M)$ 表示, 称为相对分子质量的重量微分分布函数, 相应的曲线称为重量微分分布曲线。

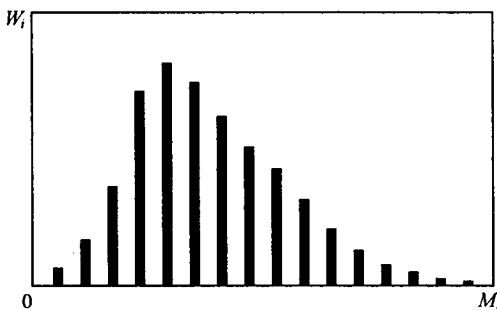


图 1.2 离散型的相对分子质量分布图

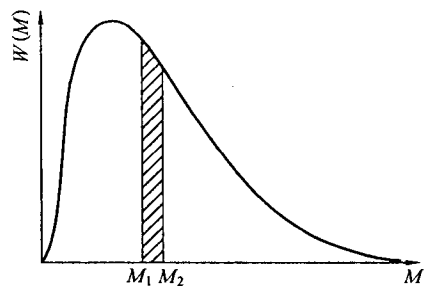


图 1.3 相对分子质量的重量微分分布曲线

在平均相对分子质量一定时, 相对分子质量分布也是影响聚合物性能的重要因素之一。低分子部分将使聚合物强度降低, 相对分子质量过高的部分又使成型加工时塑化困难。不同聚合物材料应具有适当的相对分子质量分布, 例如, 合成纤维的相对分子质量分布宜窄, 而合成橡胶的相对分子质量分布通常较宽。因此, 通过聚合物相对分子质量分布的研究和控制以改进产品质量是一项重要的课题。

1.4 高分子的几何形状和性质

按照高分子链中基本链节的连接方式, 高分子的几何形状可分为线型、支链型和交联

型,如图 1.4 所示。

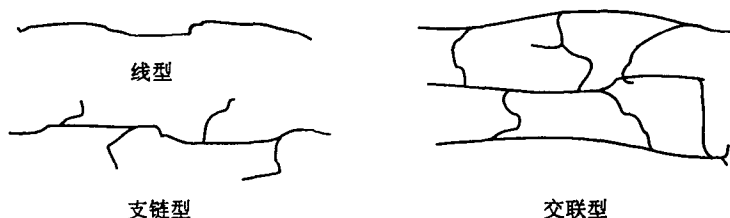


图 1.4 大分子的形状

1. 线型

许多链节连接成一个线型长链分子,其形状有比较蜷曲的和比较舒展的各种状态。非极性的线型聚合物较软,有弹性,但机械强度和耐热性较差。极性的线型聚合物大多具有较高的机械强度和耐热性,因为它们的分子链间的作用能较大。线型聚合物是可溶可熔的,即具有热塑性。所谓热塑性是指加热时可以塑化,冷却时则凝固成型,能如此反复进行的热行为。高聚物的加工成型就是利用其可溶可熔性。

2. 支链型

这类高分子在其线型主链的两侧有相当数量的侧链。当支链是由与主链相同的重复单元构成时,称为支链聚合物;当支链是由与主链不同的重复单元构成时,称为接枝共聚物。例如,当聚氯乙烯接上含有丁二烯链节的支链时就成为接枝共聚物。支链型聚合物的性能接近于线型聚合物,也具有可溶可熔的性质,但由于支链的存在增大了分子间的距离,减少了高分子链间作用力,使分子链容易蜷曲而具有较大的变形能力,从而提高了聚合物的弹性和塑性。

3. 交联型

当线型大分子链以化学键(交联键)连接起来时就形成交联结构,这种结构也称为网型结构或体型结构。有人认为:分子链间交联键不多的是网型结构,交联键较多、分子链间连成三维空间的网格的称为体型结构。但有时对网型、体型不加区分,实际上也难以区分。交联型聚合物的性质与线型、支链型聚合物有很大差别,既不能溶解,也不能熔化,是不溶不熔的。但有些交联程度较低的聚合物在某些溶剂中能膨胀(这种现象称为溶胀,如有的橡皮在汽油中会溶胀),受热时能软化。交联型聚合物的物理性质与分子链间化学键的性质、数量以及它们的规整性有关。在一定范围内,随着交联度的增加,聚合物的机械强度增大,硬度和弹性模量增加,耐热性提高,相对伸长率减小,所以,交联可以提高高分子材料的机械强度和耐热性。属于交联型的聚合物有硫化橡胶、交联聚乙烯、已成型的热固性树脂。所谓热固性是指聚合物在成型时从线型或支链型结构转化成体型结构,继续加热时不再塑化的行为。交联型聚合物的交联度可用交联点密度或交联点间链段的相对分子质量表示,可用溶胀法或力学方法测定。对于交联聚乙烯的交联度,国际电工委员会(IEC)规定用溶液萃取法测定,即以甲苯、二甲苯或十氢化萘(萘烷)为溶剂萃取交联聚乙烯试样中未交联的部分,以未被萃取的质量占原试样的质量分数作为交联度的指标。

1.5 高分子化合物的命名和分类

1.5.1 聚合物的命名

长期以来,聚合物没有统一的命名法,往往按照习惯根据所用单体或聚合物结构来命名,此外,还有商品名或俗名。下面介绍一些常用的聚合物命名方法。

(1) 最常用的简单命名法系参照单体名称来命名。对于一种单体经加聚制成的聚合物,常以单体名为基础,前面冠以“聚”字,就成为聚合物的名称。例如,氯乙烯的聚合物称作聚氯乙烯,苯乙烯的聚合物称为聚苯乙烯。

(2) 由两种不同单体聚合成的聚合物,常摘取两种单体的简名,后缀“树脂”两字来命名。例如,苯酚和甲醛的缩聚产物称为酚醛树脂;尿素和甲醛的缩聚产物称为脲醛树脂;甘油和邻苯二甲酸酐的缩聚产物称为醇酸树脂。

(3) 也有以聚合物的结构特征来命名,如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯等,这些名字都代表一类化合物,具体品种另有更详细的名称,如己二胺和己二酸的反应产物的学名是聚己二酰己二胺,这样的名称很长、很烦琐,商业上称之为尼龙 66。尼龙后第一个数字代表二元胺的碳原子数,第二个或以后数字代表二元酸的碳原子数。又如尼龙 610 是己二胺和癸二酸合成的产物,学名是聚癸二酰己二胺。

(4) 我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品名的后缀字,如涤纶(聚对苯二甲酸乙二酯)、锦纶(尼龙 6)、维尼纶(聚乙烯醇缩醛)、腈纶(聚丙烯腈)、氯纶(聚氯乙烯)、丙纶(聚丙烯)。

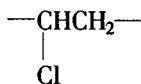
(5) 通过共聚方法制得的合成橡胶,往往从共聚单体中各取一字,后缀“橡胶”二字来命名,如丁二烯与苯乙烯共聚所得的丁苯橡胶。

直到 1972 年,纯化学和应用化学国际联合会(IUPAC)才对线型有机聚合物提出结构系统命名法,命名程序如下:

- (1) 确定重复单元结构;
- (2) 排好重复单元中次级单元的次序;
- (3) 给重复单元命名;
- (4) 在重复单元名称前加“聚”。

为正确命名,必须注意重复单元书写顺序:

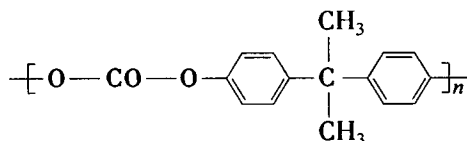
- (1) 应先写有取代基的部分,如



- (2) 所连接的侧基元素最少的先写,如



按照 IUPAC 系统命名,比较严谨,但因繁琐,目前尚未普遍使用。例如,双酚 A 聚碳酸酯的英文名称非常冗长 poly(oxycarbonyl oxy - 1,4 - phenylene - isopropylidene - 1,4 - phenylene):



对于一些名称很长的聚合物,往往用英文缩写符号表示,如聚甲基丙烯酸甲酯的英文名称为 poly(methyl methacrylate),常用的缩写符号是 PMMA。

1.5.2 聚合物的分类

高聚物的种类很多,而且新品种还在不断涌现,为了研究方便,需要加以分类,使之系统化。可以从不同角度对聚合物进行多种分类,如从单体来源、合成方法、最终用途、受热行为、聚合物结构等角度,一些常用的分类方法如表 1.1 所示。

表 1.1 高聚物的分类

分类方法	类 别		代表性聚合物	
按来源分类	天然高聚物		天然橡胶、纤维素	
	合成高聚物	加聚物	聚乙烯、聚氯乙烯	
		缩聚物	酚醛树脂、尼龙	
按组成元素分类	无机高聚物		硅酸盐、聚氯化磷腈	
	有机高聚物		聚乙烯、纤维素	
	元素有机高聚物		硅橡胶、钛环氧树脂	
按主链结构分类	碳链聚合物		大部分聚烯烃、橡胶	
	杂链聚合物		蛋白质、聚酰胺	
按工艺性能分类	橡胶	天然橡胶	三叶橡胶、古塔波胶	
		合成橡胶	丁苯橡胶、乙丙橡胶	
	塑料	热塑性塑料	聚乙烯、聚氯乙烯	
		热固性塑料	酚醛塑料、环氧塑料	
	纤维	天然纤维		纤维素、蚕丝
		化学纤维	合成纤维	涤纶、锦纶
人造纤维			人造棉	

有时把合成的高分子物(未加配合剂的)叫做合成树脂。树脂这一名称是由树木分泌的脂质而来的。其实,天然树脂未必都从树木中得来,如虫胶(可制成漆片)就是热带昆虫的分泌物;沥青虽然也叫树脂,却是煤或石油加工的副产物。而且树脂也不一定是高分子物,如松香是天然树脂,它的主要成分是松香酸($\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$)。树脂状物质一般为粘稠的液体或固体,是透明或半透明的无定形体(非晶体),没有固定的熔点,加热时逐渐软化,它能溶于某些有机溶剂中。由低分子物经加聚反应或缩聚反应获得的产物(有时是高分子物,有时是低分子物,其相对分子质量从几百到几千不等),其物理状态与树脂相类似,所以就叫合成树脂。习惯上,合成树脂是指合成橡胶以外的各种合成高分子物,这些物质可