 “十二五”国家重点图书出版规划项目  
化学化工精品系列图书

# 新型高分子合成 与制备工艺

XINXING GAOFENZI HECHENG YU ZHIBEI GONGYI

胡 桢 张春华 梁 岩 主 编



哈尔滨工业大学出版社  
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十二五”国家重点图书出版规划项目  
化学化工精品系列图书

# 新型高分子合成与制备工艺

胡 楨 张春华 梁 岩 主编

哈爾濱工業大學出版社

## 内容简介

本书是高分子化学与物理学科和化学工程与工艺学科的硕士研究生课程体系中最重要专业课程所选用的教材。全书共13章,分别介绍了高性能聚合物纤维、耐烧蚀树脂、功能缓蚀剂、导电高分子、聚合物膜材料、纳米碳材料/高分子复合材料、功能化富勒烯生物材料的合成与制备工艺以及聚合反应设备、聚合分离设备、聚合脱水及干燥设备的结构和性能。本书在吸取国内多家院校相关课程建设成果的基础上,结合编者多年的教学实践体会和科研经验编写而成,力求取材新颖,从多方面反映高分子材料科学的科研及生产的最新成果。

本书内容丰富,理论性强,可作为高分子化学、高分子材料与工程、应用化学等专业本科生及研究生的教材,也可作为从事高聚物合成与改性研究工作的科技人员的参考资料。

## 图书在版编目(CIP)数据

新型高分子合成与制备工艺/胡桢,张春华,梁岩主编. —哈尔滨:  
哈尔滨工业大学出版社,2014.5  
ISBN 978-7-5603-4607-6

I. ①新… II. ①胡… ②张… ③梁… III. ①高分子  
材料-合成材料-生产工艺-高等学校-教材 IV. ①TQ316

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 030791 号

策划编辑 王桂芝 任莹莹

责任编辑 何波玲

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 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 16.25 字数 370 千字

版 次 2014 年 5 月第 1 版 2014 年 5 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-4607-6

定 价 35.00 元



(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 前 言

高分子材料工业是国民经济中的重要支柱之一,给人们的生活带来诸多深刻的变革。近几十年来,高分子材料科学迅速发展,在分子科学理论及工业应用上取得了巨大的成就。高分子材料新的品种、新的生产技术不断涌现,特别是新型高分子材料、功能高分子材料、特种高分子材料等一系列新材料在国民经济中起到越来越重要的作用。为了面对高分子材料科学飞速发展带来的机遇与挑战,高分子专业人才不仅需要具备扎实的理论功底,同时应紧跟学科前沿具备宽阔的知识面。为了培养和造就一批符合时代要求的高素质专业人才,本书在编写过程中吸收了国内外最新的科研进展及工业生产技术,并结合编者多年的科研实践经验,旨在拓宽专业知识面,使读者在分子合成原理、合成方法、生产工艺与装备等方面有所提高。

本书由胡桢、张春华和梁岩共同编写,具体编写分工如下:张春华负责第1、4~8章,胡桢负责第2、3、9、10章,梁岩负责第11~13章。

本书在编写过程中参考了国内外有关高分子材料合成、制备、加工、装置等专业教材、专著及论文,并引用了其中部分资料,对相关著者表示感谢。本书在编写过程中得到了哈尔滨工业大学化工学院领导及教师的支持与帮助,在此一并致谢!感谢国家自然科学基金(No. 51103031 及 No. 51273050)、国家863计划(No. 2012AA03A212)对书中部分科研工作的资助。

由于编者水平有限,疏漏及不当之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

2014年1月

# 目 录

第1章 绪论	1
1.1 高分子合成材料的结构特征与性能	1
1.2 新型高分子合成材料的种类	5
1.3 高分子设计与合成方法	10
1.4 高分子合成工艺过程	10
1.5 三废处理与回收过程	14
第2章 聚苯撑苯并二噁唑高性能纤维	16
2.1 概述	16
2.2 PBO 聚合用单体的制备	18
2.3 PBO 的聚合方法	21
2.4 聚苯并噁唑类聚合物的合成研究	27
2.5 PBO 纤维的纺丝及后处理工艺	31
2.6 PBO 纤维的结构与性能	36
第3章 聚(2,5-二羟基-1,4-苯撑吡啶并二咪唑)高性能纤维	38
3.1 概述	38
3.2 PIPD 单体 2,5-二羟基对苯二甲酸的制备	39
3.3 PIPD 单体 2,3,5,6-四氨基吡啶的制备	41
3.4 PIPD 脱氯化氢聚合工艺	48
3.5 PIPD 的 TD 盐聚合工艺	49
3.6 PIPD 纤维的纺丝工艺	52
3.7 PIPD 的结构与性能	53
第4章 耐烧蚀酚醛树脂缩合聚合工艺	56
4.1 概述	56
4.2 对苯基苯酚酚醛树脂的合成	58
4.3 影响对苯基苯酚酚醛树脂反应的因素	66
第5章 咪唑啉季铵盐的合成工艺	69
5.1 缓蚀剂发展概述	69
5.2 缓蚀剂吸附理论研究进展	73
5.3 咪唑啉类缓蚀剂	76
5.4 咪唑啉季铵盐的合成工艺	78
5.5 缓蚀剂性能评价方法	83
第6章 聚苯胺导电高分子的合成与制备	88
6.1 概述	88

6.2	微乳液合成聚苯胺的物料体系 .....	98
6.3	聚苯胺聚合反应工艺过程 .....	101
6.4	微乳液聚合影响因素 .....	102
<b>第7章</b>	<b>SBS 嵌段共聚物阴离子聚合工艺 .....</b>	<b>104</b>
7.1	概述 .....	104
7.2	SBS 阴离子聚合体系 .....	106
7.3	SBS 嵌段共聚物阴离子聚合工艺 .....	108
<b>第8章</b>	<b>PVDF 超滤膜制备工艺及亲水改性技术 .....</b>	<b>115</b>
8.1	概述 .....	115
8.2	PVDF 超滤膜的制备方法 .....	116
8.3	PVDF 超滤膜结构的影响因素分析 .....	119
8.4	PVDF 超滤膜的亲水改性技术 .....	121
<b>第9章</b>	<b>碳纳米管、石墨烯高分子复合材料的制备工艺 .....</b>	<b>126</b>
9.1	概述 .....	126
9.2	碳纳米管的共价化学修饰 .....	127
9.3	碳纳米管的非共价化学修饰 .....	132
9.4	碳纳米管/聚合物复合材料的制备 .....	133
9.5	碳纳米管对聚合物性能的增强 .....	135
9.6	碳纳米管/PBO 复合纤维的制备工艺 .....	137
9.7	石墨烯/聚合物复合材料的制备 .....	151
9.8	石墨烯/PBO 复合纤维的制备工艺 .....	155
<b>第10章</b>	<b>具有生物功能的 C<sub>60</sub> 大分子的制备工艺 .....</b>	<b>161</b>
10.1	概述 .....	161
10.2	功能化 C <sub>60</sub> 大分子的制备方法 .....	161
10.3	功能化 C <sub>60</sub> 大分子的生物活性 .....	176
10.4	水溶性 C <sub>60</sub> 大分子对细胞凋亡的抑制作用 .....	182
<b>第11章</b>	<b>聚合反应器 .....</b>	<b>193</b>
11.1	釜式反应器 .....	193
11.2	管式聚合反应器 .....	206
11.3	塔式聚合反应器 .....	210
11.4	流化床聚合反应器 .....	213
11.5	其他聚合反应器 .....	215
11.6	聚合反应器的选用 .....	219
11.7	对开发聚合反应生产技术的认识与建议 .....	222
<b>第12章</b>	<b>聚合物分离过程及设备 .....</b>	<b>223</b>
12.1	脱挥发分分离过程及设备 .....	224
12.2	凝聚分离过程及设备 .....	228
12.3	离心分离过程及设备 .....	230

12.4 聚合物分离过程及分离设备的选择原则 .....	232
<b>第13章 聚合物脱水及干燥设备 .....</b>	<b>233</b>
13.1 脱水过程与脱水设备 .....	233
13.2 干燥过程及干燥设备 .....	235
<b>参考文献 .....</b>	<b>245</b>

# 第1章 绪论

## 1.1 高分子合成材料的结构特征与性能

### 1.1.1 高分子合成材料的结构特征

高分子是由重复链单元组成且相对分子质量大于 $10^4$ 的有机聚合物,聚合物结构单元运动的多重性使其具有柔性,结构单元间的作用力及分子链间的交联结构,直接影响它的聚集态结构。这些与低分子化合物不同的基本结构特征,使高分子化合物具有许多独特的优异性能,如机械强度大、弹性高、可塑性强、硬度大、耐磨、耐热、耐腐蚀、耐溶剂、电绝缘性强、气密性好等,使高分子材料具有非常广泛的用途。

高分子合成工艺是影响高分子结构及性能的关键因素,也是高分子材料设计应首先考虑的问题。最初人们为了改进天然高分子(如纤维素、蛋白质、天然橡胶)的性能,根据它们分子结构上的活性官能团结构和性能,选用相应的有机化合物进行合成反应,制得硝化纤维、醋酸纤维、毛皮制成革、天然胶硫化等改性天然高分子产品。随着高分子科学技术的发展,特别是高分子化学、高分子物理及高分子近代测试手段的出现,人们对高分子合成与结构、性能的关系的理解越来越深入,研究从理论到实践日趋完善和成熟,并积累了大量资料和数据,为进行分子设计创造了条件,打下了基础。依据材料实际应用的技术要求,提出聚合物的性能参数,通过分子结构设计、拟定聚合配方及合成工艺,进行新型高分子材料的开发,科学地解决合成性能及结构的关系,利用成熟的理论及规律知识进行高分子的分子设计,具有科学性、准确性和可靠性的特点。

### 1.1.2 高分子的微观结构

高分子的微观结构包括相对分子质量及其分布,高分子一次、二次、三次及高次结构,大分子上的官能团、链节组成等,这些微观结构直接影响高分子材料的宏观性能。高分子的相对分子质量大小及分布是影响其力学性能、溶解性能以及流动性等的关键因素。对不同性能的产品相对分子质量要求不同,如对力学性能要求高的橡胶及纤维材料要求具有高的相对分子质量,对于塑料、涂料及黏合剂类高分子材料,突出体现的是材料的功能性,相对分子质量要低一些,而对液体高分子及浇铸和灌封材料来说,相对分子质量相对更低。相对分子质量分布宽窄决定于产品的性能及成型加工的要求,相对分子质量及其分布具有多分散性。

高分子的组成结构是影响其性能的重要因素之一。均聚物分子中有头-头结合、头-尾结合、尾-尾结合,共聚物中不同单体的用量比,不同单体在分子链上分布的差异,将会形成性能及结构的不同,形成不同的品种。如丁苯橡胶随苯乙烯含量的变化,可合成



通用丁苯橡胶和高苯乙烯树脂、高苯乙烯耐磨橡胶。在聚合物分子链组成结构中,单体的含量和分布不同,构成的高分子微观结构不同,产物的物性就不同。同一种单体与不同的第二种单体进行共聚,生成的是不同特性的共聚物。缩聚反应中两种单体的官能团不同会形成不同的共缩聚物。高分子生产中不少品种都有系列牌号,原因之一就是共聚单体组成的变化而形成的。

高分子链结构分为线型结构、支链结构和交联结构。影响高分子链结构的主要因素是合成反应的工艺方法和工艺参数,在合成过程中三种结构都可能生成。工艺参数设计和合成反应过程控制对给定合成体系来说至关重要。由于分子组成及结构的不同,分子间的作用力差别很大,大分子基团在空间位置不同,可形成间同结构、全同结构、等规和无规结构,二烯类聚合物分子有顺式和反式结构、1,2位结构、3,4位结构,在合成反应中不同的引发剂或催化剂形成各种序列结构的大分子。等规的和无规的大分子性能的差异很大,顺式聚丁二烯是很好的弹性体,而反式聚丁二烯、1,2-聚丁二烯是热塑性的树脂,在分子设计中必须明确。

高分子的一次结构与物性之间存在着内在联系。大分子的一次结构是由合成反应的条件决定的。相对分子质量大小及分布、分子链节组成,分子链的基团及活性官能团、大分子空间立体结构等是由合成的配方、组成、催化剂及反应条件所控制的。大分子的一次结构又对二次、三次及高次结构及物性起决定性的作用。

高聚物的聚集态分为结晶型和无定型,对于成纤材料就要求分子链有高的结晶度,对于弹性体则是不希望有高的结晶度。大分子的结晶性能是由一次、二次结构及其组成,分子主链及侧链的基团极性等因素决定的,如主链中含有 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 等基团,分子间作用力增加,容易结晶,而大分子支链多,极性弱则不易结晶。高分子的聚集态结构不同于晶态,大分子链存在晶态结构也存在非晶态结构,这不仅与一次结构有关,也与存在环境有关。不少高分子聚集态为两相并存。在进行高分子设计时,可以根据不同单体及大分子的结构,控制聚集体的两个相态的分布,设计出非晶态无规线团和各向异性晶体的模型,包括两相结构聚合物预计的模型。高分子液晶是各向异性晶体转入各向同性的液态过渡阶段的产物。在不同的环境下,晶态大分子的排列又有各种结构。有的高分子聚集体在一定的温度和外力作用下才转变为晶态结构,一般是在 $T_m \sim T_g$ 之间的温度范围内产生结晶。不同聚合物的结晶速度不同,如聚乙烯较快,天然橡胶较慢,尼龙类比聚酯结晶快一些。分子设计中可以通过一次结构及组成的改变,合成出具有高结晶度、高强度、耐高温的特种高分子材料。在开发一种新材料时,进行分子设计必须注意研究一次、二次与三次结构及高次结构的内在联系。微观结构对高分子聚集体的综合物性的变化起关键作用。

### 1.1.3 高分子的宏观性能与微观结构的关系

高分子设计的主要目的是希望开发预定性能的新材料。从使用的要求来说,新的材料的宏观性能需要达到各种技术指标,如力学性能、耐热性能、低温性能、黏弹性、流变性、耐化学溶剂性能、耐光、耐老化、耐油等各种物化性能。不同的产品对主要特性的要求不同。高聚物的宏观性能与分子微观结构有密切关系,高分子微观结构对宏观性能有重要

的影响,宏观性能不仅与高分子材料的合成有关,而且与其加工也有密切关系。高分子品种多,用途广泛,同样的一个品种可以制成塑料,也可制成黏合剂、涂层材料,不同用途对宏观性能的要求、生产技术指标都不同。不管制作成什么产品,其宏观性能都与分子结构、分子组成、分子链的官能团相关。

### 1. 高分子的力学性能

高分子的力学性能包括拉伸性能、压缩性能、冲击性能、抗撕裂性能、耐磨性能。聚合物相对分子质量大、交联度高、结晶度大、分子链带有极性基团、分子链之间作用力大都能够提高高分子材料的力学性能。柔性链大分子比刚性链的强度低一些。提高力学性能除控制和调整合成反应配方及工艺条件外,在成型加工过程通过固化、硫化、交链或加入补强助剂可提高材料的力学性能。如生产高分子结构材料,在合成反应时,增加大分子主链刚性链的单元结构和极性基团单元结构,制得的聚合物分子间相互作用力增大。高分子材料的力学性能不同于一般金属材料,它的变形有可逆和不可逆两种变化。无定型高分子的流变性不同于晶态的高分子,在应力作用下的变形产生可逆和不可逆部分,前者为弹性变形,后者为塑性变形。高分子材料永久变形比金属材料大。高分子材料力学性能的另一特点是具有高弹性,这是由于大分子链很长,有柔性,在外力作用时,表现高弹性。与普通材料不同,普通材料变形主要是由内能变化所引起的,高弹性变形内能不是主要的,是由于它的构象熵的改变所产生的。由于大分子链的高分子黏弹性在外力作用下表现出力学松弛现象,高分子的松弛现象与温度有关,这是高分子材料独特的力学状态。高聚物的高弹态的特点表现为:①弹性变形大,可高达1000%,而一般金属不到10%;②弹性模量小,高弹模量只有 $10 \sim 10^2 \text{ N/cm}^2$ ,而一般金属为 $10^6 \sim 10^7 \text{ N/cm}^2$ ,且随绝对温度的增加而减小,而金属材料则相反;③在快速(绝热)拉伸时,高聚物温度升高,而金属相反。高分子材料这种特性,使材料在外力作用下从一定的平衡状态改变到另一平衡态,引起内能和熵值的变化。高分子材料的力学特性使其在加工成型和应用中具有许多宝贵的使用价值。在进行高分子的分子设计时,从分子链的结构及单体的组合方面解决这些特性。从一次结构到高次结构都有不同的因素影响力学性能。

### 2. 高分子的流变性能

高分子的玻璃化转变温度  $T_g$  和熔融温度  $T_m$  是影响高聚物的流变行为的重要性能参数,当线型分子超过  $T_g$  时就具有流变性能,超过  $T_m$  时呈熔融状态。而高分子的  $T_g$  和  $T_m$  取决于聚合物的相对分子质量大小及分布、分子间的作用力、支链长短及数量以及分子链交联情况。塑料成型、纤维纺织、橡胶的硫化混炼等过程都与流变性能有关。高分子材料本身属于非牛顿流体,应力应变关系不服从牛顿流体,它的剪切黏度  $\eta$  不是常数,而是随剪切应力  $\sigma$  和剪切应变  $d\gamma$  的不同变化的,剪切黏度随剪切变速率的变化而变化很大,剪切速率随相对分子质量增大而增加,而剪切黏度随剪切速率增加而下降。相对分子质量的大小对表观剪切黏度影响极大,如聚丙烯 PP 的熔体相对分子质量大,流动性差,黏度  $\eta_0$  增高,熔融指数小。当相对分子质量增至  $M_c$  (临界相对分子质量) 以上时,  $\eta_0$  与重均相对分子质量  $M_w$  的关系式为  $\eta_0 \propto M_w^{3.4}$ ,  $\eta_0$  与高分子化学结构和相对分子质量分布无关。当  $M_w < M_c$  时,  $\eta_0$  与数均相对分子质量  $M_n$  的关系为  $\eta_0 \propto M_n^{1.0-1.6}$ , 与化学结构和温

度有关。 $\eta_0$  正比于  $M_w$  的主要原因,是因为高分子链的相互缠结。 $M_c$  可看成是发生相对分子质量链缠结的最小相对分子质量。这也是高分子固体的温度形变曲线上高弹态平台所需的最小相对分子质量值,即  $M < M_c$  时没有高弹态。低于  $M_c$  的高分子不能作为弹性体。橡胶的相对分子质量一般较高,可达几十万。纤维的相对分子质量低一些,在橡胶和塑料之间,否则  $\eta_0$  太大,流动性不好,无法纺丝。

### 3. 高分子的热行为

高分子的热行为也是高分子设计中所要研究的主要问题,已知绝大多数高分子材料是由有机化合物合成的。它们不仅对湿度敏感,而且在较高和较低温度下其综合性能变化较大。高分子和低分子一样不停地进行热运动,高分子由于分子链很长,链的长径比极大,因此分子链有一定柔性。这种柔软长链的振动、转动和移动比低分子困难得多。因而使它的聚集态结构和织态结构具有一定的力学性能。当其受热后,大分子链的振动、转动及移动逐渐加速,分子链的结构及状态发生改变,分子间作用力下降,互相排列位置发生变化,流动性增加,力学性能下降。当温度超过  $T_m$  时,熔融成液态。当加热升至高温吸收能量超过化学键能,就会使化学键断裂,大分子降解或侧链基团脱离,主键破坏。熔点  $T_m$  取决于熔解过程的热焓和熵的变化,按热力学第二定律,  $T_m = \Delta H/\Delta S$ 。因此若要求高聚物能耐高温,它的  $T_m$  就要高,则  $\Delta H$  值大,  $\Delta S$  要小。 $\Delta H$  值为由固相变成液相(熔体)所需热量。其大小与分子间作用力(即范德华力)和氢键有关。 $\Delta S$  为固相和液相分子活动自由度的差。固态高聚物分子间作用力大,自由度小,熔解后分子间作用力减小,自由度增大。这说明要设计一种耐高温的高分子材料,大分子链的作用力要大,氢键数要多,要求的键能要高。

为了提高聚合物热稳定性,在分子设计中,要设法降低分子自由度,在分子结构上引入大的或较多的侧基,降低分子链的柔性,增加刚性,在链中减少单键,增加环状结构包括脂环、芳环和杂环。不少高分子工程材料,是按这种原理开发的。引入极性基团,提高立构规整性,提高结晶度,以及合成梯形、螺旋形、石墨型的高分子,就可以提高分子间作用力。在主链上避免弱键相连接,选择键能高的原子或较稳定的原子组合进入主链,设计耐高温的主链,通过交联或加入其他配合剂也可提高热稳定性。

耐低温性能对某些高分子材料是重要的,从分子结构看,增加分子的柔性,  $T_g$  值可下降。二烯类弹性体、硅橡胶等的分子链柔性好,具有较好的弹性,玻璃化温度低。在分子设计中主链柔性增加,降低分子间氢键数,适当增加支链及其长度,也可采用加入软化剂或增塑剂,提高低温时分子链段及分子间的活动能力,从而增加分子活动的自由度。

高分子材料的其他宏观性能如导电性、绝缘性、热老化性能、抗冲击性能,以及功能高分子、特种高分子所要求的某些特性,在分子设计中主要从分子的结构、组成、官能团等各种微观结构的变化合成出一种新的高分子。

## 1.2 新型高分子合成材料的种类

### 1.2.1 高性能合成纤维

高性能合成纤维具有普通纤维所无法比拟的力学性能、热性能和化学性能。其主要品种有对位芳纶(聚对苯二甲酰对苯二胺)、全芳香族聚酯、超高相对分子质量聚乙烯纤维及聚苯并双噁唑等。

#### (1) PBO 纤维

聚对苯撑苯并双噁唑(Poly-p-phenylene-benzobisoxazole, PBO)纤维是目前发展最快的高强高模合成纤维。在众多的高性能纤维中,PBO纤维被认为是目前综合性能最好的一种有机纤维。PBO纤维是材料学家从结构与性能关系出发进行分子设计的产物,其化学结构如图1.1所示。

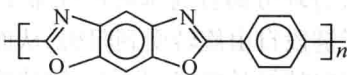


图 1.1 PBO 分子结构

PBO 聚合物分子链由苯环和苯并双噁唑结构组成,其链接角(即刚性主链单元上的环外键之间的夹角)均为  $180^\circ$ ,且重复单元结构中只存在苯环两侧的两个单键,不能内旋转,所以为刚性棒状分子,能够形成溶致性液晶。PBO 分子结构中无弱键,加之液晶纺丝工艺使得纤维中不仅保持了液晶分子良好的取向,而且赋予了纤维一定程度的二维和三维有序性,所以其纤维展现出优异的力学性能和耐热等性能。其拉伸强度达  $5.8 \text{ GPa}$ ,拉伸模量为  $280 \text{ GPa}$ ,断裂伸长率为  $2.5\%$ ,密度为  $1.56 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,因此 PBO 纤维具有更高的比强度、比模量。PBO 纤维的另一个优异性能为热性能,其在空气中热分解温度高达  $650^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$  下 PBO 纤维强度仍保持室温下的  $40\%$ ,PBO 纤维的阻燃性、耐溶剂、耐磨性优异。从 PBO 分子链伸展构象的键长、键角、变形力常数计算的纤维理论模量为  $730 \text{ GPa}$ ,而 PBO 纤维的实际模量仅为  $280 \text{ GPa}$ ,这表明人们对 PBO 纤维结构与性能的关系还并没有完全掌握,PBO 纤维的性能还有极大的提高空间。因此,深入研究 PBO 纤维结构与性能的关系,极大发挥 PBO 纤维的优异力学性能研究对高聚物纤维和高分子材料的发展具有重大的理论指导意义。

PBO 纤维如此优异的性能使得其在宇航、武器军备以及其他许多领域中有广阔的应用前景。用 PBO 纤维制造的防弹衣在达到同样防护水平的同时比以往的纤维更轻、更薄;其编织物已用作自行车的赛车服、头盔、公路赛车轮辐、网球拍、帆船比赛用船帆、光缆补强材料、各种绳索、桥墩等加固材料;PBO 纤维毡作为铝锭出炉时的垫材,寿命比以往产品高数倍;PBO 纤维是制作消防服,防火花和高温焊接的作业服、手套、鞋和电线护套的理想材料。

#### (2) 芳香聚酰胺纤维

Kevlar 纤维是全对位芳香聚酰胺,即聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA),其结构式如图

1.2 所示。

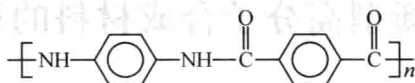


图 1.2 聚对苯二甲酰对苯二胺

CBM 纤维是在原 PPTA 的基础上引入对亚苯基苯并咪唑类杂环二胺,经低温缩聚而成的三元共聚芳酰胺体系,其结构如图 1.3 所示。

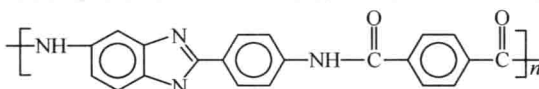


图 1.3 三元共聚芳酰胺

Armos 纤维是目前报道的世界上规模化生产的对位芳酰胺纤维中机械性能最好的品种,是 Terlon 纤维和 CBM 纤维按一定的比例混合纺丝而得到的一种纤维。从芳纶纤维的结构中可知:芳纶中酰胺基团被芳环分离且与苯环形成  $\pi$  共轭效应,内旋位能相当高,分子链节呈平面刚性伸直状,分子链段自由旋转受到阻碍,从而形成一种沿轴向排列的有规则的褶皱层结构,它具有高度取向的结晶微区,存在一些缺陷和空隙,但没有无定形区,且对称性高、结晶度高,但是分子链之间的横向作用力弱。

芳纶纤维最突出的特点就是高强度、高模量,又具有密度小、比硬度大、比强度极高(相当于钢丝的 6~7 倍)、耐腐蚀、耐磨损、热稳定性好、低电导、韧性强和抗蠕变等诸多优良特性。另外,芳纶纤维也存在一些不足之处:如溶解性、耐光性较差,横向压缩模量较低,压缩和剪切性能差及易劈裂等,因此,为了充分发挥芳纶纤维优异的力学性能,必须对其进行改性。

### 1.2.2 耐热树脂

耐热树脂是指能在 250~300℃ 下长期使用的高分子树脂材料。含有芳杂环结构的聚合物如聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚噁二唑等。这些聚合物不仅具有很高的耐热性,同时还具有耐射线、高强度、耐腐蚀和介电性能优异等特点,可在 250~300℃ 下长期使用,短时可用到 400℃ 以上。

#### (1) 聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺(PI)是一类分子主链上含有酰亚胺环的高分子材料。聚酰亚胺材料具有极其优异的耐热性、介电性能、黏附性能、耐辐射性能、力学性能以及化学物理稳定性等,而芳香型聚酰亚胺由于其主链上芳环密度大、刚性强,因此具有很高的耐热性,分解温度在 450~600℃,玻璃化转变温度( $T_g$ )一般在 250℃ 以上,有的品种可高达 400℃ 以上,可在 200~380℃ 长期使用。对聚酰亚胺进行改性的目的之一是使其既具有良好的溶解性又能保持其优异的耐热性能。PI 树脂熔融温度高,溶解性差,导致其成型加工性能差。目前使用的结构改性方法有在 PI 分子主链上引入柔性结构单元或引入扭曲的非共平面结构,在侧链上引入大的侧基以及通过共聚引入破坏分子对称性和重复规整度的第二单元结构。

## (2) 有机硅树脂

有机硅树脂是一类由交替的硅和氧原子组成骨架,不同的有机基团再与硅原子连接的聚合物,因此在有机硅产品的结构中既含有有机基团,又含有无机结构。这种特殊的组成和分子结构使它集有机物的特性与无机物的功能于一身,具有耐高低温和生理惰性等诸多优异性能。纯有机硅树脂主要用途之一是用作高温防护涂料。道康宁公司用 DC-805 有机硅树脂与铝粉浆配制耐温 650 ℃ 的涂料,该涂料已在 DC-9 飞机的热交换器上使用。以梯形聚硅氧烷、硅醇盐为原料,再加入纤维增强的陶瓷复合材料烧结制成的涂料,耐温超过 1 000 ℃。用苯基或烃基二烷氧基硅烷、苯基三烷氧基硅烷和聚硅氧烷反应,得到苯基烃基硅树脂,制成涂料,将其涂于钢片上,在 380 ℃ 下烘烤 1 min 后,涂层在 350 ~ 400 ℃ 加热时无剥落现象,经弯曲实验也无裂纹产生。

## (3) 耐高温环氧树脂

实现环氧树脂的高性能化一般有两种方法,一是通过各种改性方法对现有的环氧树脂进行改性,二是合成含有新型结构的环氧树脂或固化剂。刚性棒状结构改性环氧树脂由于刚性棒状环氧树脂具有良好的热性能、力学性能和电性能,通常被用于电子和空间技术领域。耐高温环氧树脂通常包括以下几种形式:

### ① 含酰亚氨基环氧树脂(图 1.4)。

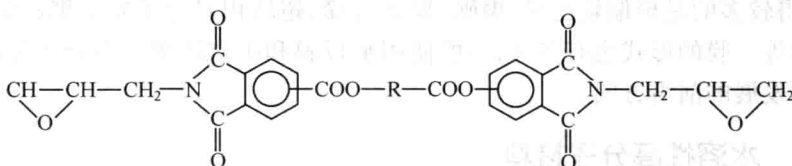


图 1.4 含酰亚氨基环氧树脂

### ② 利用萘结构的耐热性、耐水性而合成耐热耐水性好、膨胀率低的含萘基环氧树脂(图 1.5)。

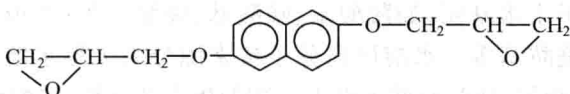


图 1.5 含萘基环氧树脂

### ③ 利用联苯结构的刚性,合成高强度、高耐热性、低内应力的含联苯基环氧树脂(图 1.6)。

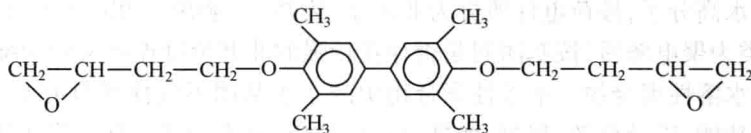


图 1.6 含联苯基环氧树脂

### ④ 以吸湿性低、耐热性高为特点的四官能团环氧树脂(图 1.7)。

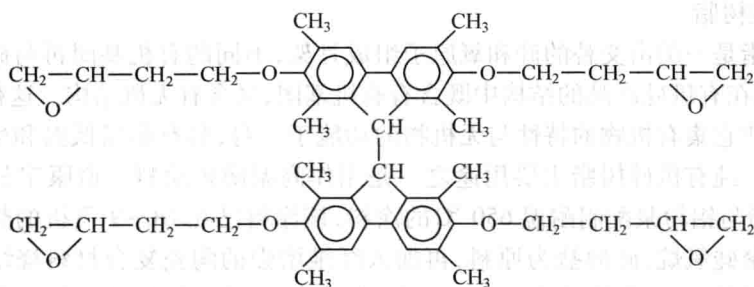


图 1.7 四官能团环氧树脂

### 1.2.3 高分子分离膜

高分子分离膜是用高分子材料制成的具有选择性透过功能的半透性薄膜。采用这样的半透性薄膜,以压力差、温度梯度、浓度梯度或电位差为动力,使气体混合物、液体混合物或有机物、无机物的溶液等进行分离的技术膜分离相比,具有省能、高效和洁净等特点,因而被认为是支撑新技术革命的重大技术。膜分离过程主要有反渗透、超滤、微滤、电渗析、压渗析、气体分离、渗透汽化和液膜分离等。用来制备分离膜的高分子材料有许多种类,现在用得较多的是聚偏氟乙烯、聚砜、聚氯乙烯、超高相对分子质量聚乙烯、纤维素脂类和有机硅等。膜的形式也有多种,一般使用平板膜和中空纤维。高分子分离膜是膜科学和膜技术发展的前沿方向。

### 1.2.4 水溶性高分子材料

水溶性高分子化合物又称为水溶性树脂或水溶性聚合物。通常所说的水溶性高分子是一种强亲水性的高分子材料,能溶解或溶胀于水中形成水溶液或分散体系。在水溶性聚合物的分子结构中含有大量的亲水基团。亲水基团分为三类:①阳离子亲水基团,如叔胺基、季胺基等;②阴离子亲水基团,如羧酸基、磺酸基、磷酸基等;③极性非离子亲水基团,如羟基、醚基、胺基、酰胺基等。水溶性高分子按来源分为天然水溶性高分子如淀粉类、纤维素、植物胶、动物胶等,化学改性天然聚合物如羧甲基淀粉、醋酸淀粉、羟甲基纤维素、羧甲基纤维素等,合成聚合物包括聚合类树脂和缩合类树脂两类,如聚丙烯酰胺、水解聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮三大类;按大分子链连接的水化基团分为非离子型亲水高分子和离子型亲水高分子;按荷电性质分为非离子、阳离子、阴离子和两性离子水溶性高分子,其中后三类为聚电解质;按基团间是否存在较强的非共价键连接又分为缩合水溶性聚合物和非缩合水溶性聚合物。水溶性聚合物中的亲水基团不仅使其具有水溶性,而且还具有化学反应功能,以及分散、絮凝、增黏、减阻、黏合、成膜、成胶、螯合等多种物理功能。

水溶性高分子材料的几种主要功能是:

①水溶性。水是最廉价的溶剂,来源广,无污染。水溶性高分子之所以溶于水,是因为在水分子与聚合物的极性侧基之间形成了氢键。水溶性高分子的溶解具有一个重要的条件,即溶质和溶剂的溶度参数必须相近,但这仅为溶解的必要条件而非充分条件,还需考虑高分子的结晶结构的影响。

②分散作用。由于绝大多数水溶性高分子都含有亲水基团和一定数量的疏水基团,因而都具有一定的表面活性,可以在一定程度上降低水的表面张力,有助于水对固体的润湿,这对于颜料、填料、黏土之类的物质在水中的分散特别有利。此外,许多水溶性高分子可以起到保护胶体的作用,即通过水溶性高分子的亲水性,使水-胶体复合体吸附在胶体颗粒上形成外壳,让其屏蔽起来免受电解质所引起的絮凝作用,使分散体系保持稳定。

③絮凝作用。指水溶性高分子中的极性基团吸附于水中的固体粒子,使粒子间架桥而形成大的聚集体。絮凝作用在水处理中有很重要的应用,由于用量少、见效快、效率高等优点,已成为目前水溶性高分子材料的最大用途。

④增黏性。作为增黏剂使用是水溶性高分子的主要用途。增黏性是指水溶性高分子有使别的水溶液或水分散体的表观黏度增大的作用。

⑤减阻作用。指向流体中添加少量化学药剂以使流体通过固体表面的湍流摩擦阻力得以大幅度减小的现象。在一些情况下,添加少量水溶性高分子材料,就可以使流动阻力减少 50% 甚至 80% 以上,这对于工业、交通、国防等领域都有实际的应用价值。

⑥流变性。指物质在外力作用下流动变形的特性。流变性对水溶性高分子的应用极其重要,不同水溶性高分子溶液在不同条件下可以具有各种流变性质,不同流变性可以满足不同的需要。

⑦悬浮作用。水溶性高分子本身或与其他物质所形成的水基流体的悬浮性在石油和天然气的开采及其他行业都具有极其重要的意义,如涂料悬浮颜料离子、水煤浆的输送等。

### 1.2.5 导电高分子材料

导电高分子材料兼具有机高分子材料的性能及半导体和金属的电性能,具有质量轻、易加工成各种复杂的形状、化学稳定性好及电阻率可在较大范围内调节等特点,在电子工业中的应用日趋广泛,促进了现代科学技术的发展。导电高分子材料一般可分为结构型导电高分子材料和复合型导电高分子材料两类。

#### (1) 结构型导电高分子材料

结构型导电高分子材料,是高分子本身的结构或经过一定的掺杂作用而具有导电功能的材料,一般是电子高度离域的共轭聚合物经过适当电子受体或供体进行掺杂后得到的物质。从导电时载流子的种类来看,结构型导电高分子材料又分为电子型和离子型两种。电子型导电高分子材料是指以共轭高分子为主体的导电高分子材料,导电时的载流子是电子或空穴,这种材料是目前世界导电高分子材料中研究开发的重点。离子型导电高分子材料通常又称为高分子固体电解质,导电时的载流子主要是离子,主要有聚苯胺、聚苯硫醚、聚吡咯、聚噻吩等。

#### (2) 复合型导电高分子材料

复合型导电高分子材料,是以高分子聚合物为基体,加入一定数量的导电物质通过不同的复合工艺而构成的材料,兼有高分子材料的加工性和金属的导电性。与金属相比,导电性复合材料具有加工性好、工艺简单、耐腐蚀、电阻率可调范围大、价格低等优点。复合型导电高分子材料在技术上比结构型导电高分子材料具有更加成熟的优势,用量最大、最



为普及的是炭黑填充型及金属填充型。复合型导电高分子材料的主要品种有导电塑料、导电橡胶、导电纤维织物、导电涂料、导电胶黏剂及透明导电薄膜等,可作为电气零件、电子照相、电路材料、防静电材料、电磁场屏蔽、光记录和磁记录材料等。

### 1.3 高分子设计与合成方法

依据结构与性能的关系,合成制备满足使用要求的新型高分子材料,首先需要进行分子设计。要实现设计的要求,主要是通过合成反应使生成高分子的结构、组成及物性达到设计的目的,因此合成反应的理论和方法就成为分子设计的焦点。由单体转变成相对分子质量达数千、数十万,乃至上百万的大分子。这种转化是有条件的,不同的条件可制得不同类型、不同大小、不同结构、不同性能的大分子。同一个单体采用不同合成方法(不同反应条件)可以制成多种的产品,如加成聚合有自由基反应、离子型反应。自由基反应体系中随条件变化又分本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合、溶液聚合。离子聚合又分阴离子聚合、阳离子聚合、配位阴离子聚合等聚合方法。每种方法又随单体引发剂、催化剂、调节剂、乳化剂等助剂的不同而合成出不同的高分子,它们的结构、分子组成及物性有很大的不同。加之聚合时单体的变化,有的是均聚物,有的是两种或多种单体进行共聚。制得的共聚物又有无规共聚、交替共聚、接枝共聚、嵌段共聚等。进行分子设计,需针对不同合成反应的机理及合成方法进行研究,由于合成反应的条件及反应机理的复杂性,给分子设计带来不少的困难和问题。有不少问题目前尚难以用分子设计解决,在反应中控制分子结构和性能,对有的产品可以解决,有的产品即使采用新催化剂和新合成方法也不易解决。在合成新的共聚物,合成有特殊性能和功能,有特定分子结构,以及对现有高分子通过合成改性等方面利用分子设计的原理和方法是有指导意义的。

### 1.4 高分子合成工艺过程

#### 1.4.1 高分子生产过程的特点

与低分子反应相比,聚合反应和高分子生产有以下特点:

- ①反应机理多样,动力学关系复杂,重现性差,且微量杂质的影响大。
- ②在聚合过程中,一方面要考虑单体转化率,另一方面要考虑产物结构控制,如相对分子质量及其分布、共聚物组成及其分布、高分子链结构等。
- ③聚合过程体系黏度大且多为多相体系,使传质、传热和动量传递具有复杂性。
- ④对于新型高分子合成,聚合反应热力学和动力学数据缺乏,影响因素不易确定,规模化生产难度很大。

高分子材料合成的生产过程不同于一般化工产品,如酸、碱、盐以及有机化合物的生产过程,具有以下特性:

- ①要求单体具有双键和有活性官能团,分子中含 $C=C$ 及两个或两个以上的官能团,通过分子中双键和活性官能团,生成高聚物。单体中的三官能团以上的化合物,对大分子