

印刷中等专业学校试用教材

高分子材料

周珊珊 李长胜 编



印刷工业出版社

0752/08

高分子材料

周珊珊 李长胜 编

印刷工业出版社

(京) 新登字 009 号

内 容 提 要

随着印刷技术的发展, 高分子材料在印刷工业中得到日益广泛的应用。本书系统阐述了高分子材料的基本组成、命名、分类及合成途径, 重点介绍了高分子材料的结构、理化性能及高分子溶液的特性, 并介绍了一些重要的高分子材料在印刷、制版中的应用。全书语言简练、重点突出, 系统性强, 并注意了理论和实践的联系。

本书是新闻出版署组织编写的印刷中专试用教材之一, 供各类印刷中等职业学校试用, 也可作为中级印刷技术人员和管理人员的培训教材, 还可供印刷业职工自学参考。

印刷中等专业学校试用教材

高分子材料

周珊珊 主编

印刷工业出版社出版发行

(北京复外翠微路 2 号)

顺义振华印刷厂印刷

850×1168 毫米 1/32 5 印张 110 千字

1993 年 6 月第 1 版 第 1 次印刷

印 数: 1—3000 册

ISBN7—80000—125—3/TS·95 定价: 4.00 元

前 言

本书是根据国家新闻出版署制定的印刷中等专业学校制版专业《高分子材料教学大纲》编写的，作为中等专业学校制版专业的试用教材，也可作为制版专业技术人员的参考书。

本课程的主要任务是使学生了解高分子材料的基本组成、理化性质及合成途径，并使学生掌握一些重要高分子材料的性能以及它们在印刷工业中的应用，为今后在印刷领域中更广泛地开发和利用高分子材料打下理论基础。

全书共分七章并附三个实验，由北京印刷职工中等专业学校周珊珊主编，上海印刷技工学校俞永年主审。第一、二、三、四、五章及实验部分由周珊珊执笔；第六、七章由辽宁出版学校李长胜执笔。最后，由周珊珊统一修改定稿。

本书在编写过程中得到国家新闻出版署人事司、北京印刷工业总公司、北京印刷职工中专及辽宁新闻出版学校有关领导的关怀与指导，在此深表谢意。

由于编者水平有限，缺点和错误在所难免，恳切欢迎广大读者批评指正。

印刷中专教材编审委员会

主任委员 孙竞斋

副主任委员 崔润泉 肖道钧

委员 (按姓氏笔画为序)

刘跃坤 孙兆喜 孙竞斋

何介中 肖道钧 周以成

苟志者 范凌群 俞永年

崔润泉 廉 浩

出版说明

一九八九年五月，中华人民共和国新闻出版署成立了印刷中专教材编审委员会，组织新闻出版系统印刷职业技术学校的教师及有关专家，编写了制版和印刷专业的试用教材。

这套教材共十九种，其中有：

专业公共教材四种：《印刷概论》、《印刷色彩学》、《专业英语》、《印刷企业管理》；

制版专业教材八种：《制版工艺学》、《电子分色原理》、《照相排版》、《制版光学》、《制版化学》、《晒版与打样》、《高分子材料》、《制版实习手册》；

印刷专业教材七种：《印刷工艺学》、《印刷工艺设计》、《印刷机结构》、《印刷材料科学》、《特种印刷》、《印刷机电路》、《印刷实习手册》。

教材的编审是严格按照制版和印刷专业的教学计划所设课程的教学大纲进行的。教材突出了印刷中等专业教育的特点。对统一印刷中等专业学校的教学内容，保证教学质量、提供了依据和标准。

这套教材不仅适用于各类印刷中等职业学校教学的需要，同时也可作为中级印刷技术人员和管理人员的培训教材，还可作为印刷企业职工的自学参考书。

教材的编写、出版过程中，有关省、市新闻出版局、出版部门和全国新闻出版系统各级、各类学校，都给予了热情支持。在此，我们表示崇高的敬意和衷心的感谢。

统一编写全国印刷中等专业学校教材，我们还缺乏经验，缺点和错误在所难免，恳切欢迎广大读者批评指正，以利这套教材的日臻完善。

印刷中专教材编审委员会

1991年10月

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 高分子材料的基本概念	(3)
第一节 高分子材料的基本组成和性质	(3)
一、高分子材料的定义	(3)
二、高分子材料的基本组成	(3)
三、高分子材料的基本性质	(5)
第二节 高分子材料的命名与分类	(7)
一、高分子材料的命名	(7)
二、高分子材料的分类	(10)
复习思考题	(12)
第三章 高分子材料的合成	(13)
第一节 加聚反应	(13)
一、加聚反应的概念	(13)
二、加聚反应机理	(14)
三、共聚合反应	(28)
四、加聚反应的特点	(32)
第二节 缩聚反应	(32)
一、缩聚反应的基本概念	(32)
二、缩聚反应的特点	(33)
三、缩聚反应的分类	(34)
四、缩聚反应机理	(37)
复习思考题	(38)

第四章 高分子材料的结构及理化性能	(40)
第一节 高分子材料的结构及聚集态	(40)
一、高分子的链结构	(40)
二、高聚物的聚集态	(44)
第二节 高分子材料的力学三态及其热转变	(46)
一、线型非晶性高分子材料的力学三态及其热转变	(46)
二、结晶高分子材料的物理状态	(52)
第三节 高分子材料的结构对其性能的影响	(55)
一、高分子材料的热性能	(55)
二、高分子材料的力学性能	(58)
三、高分子材料的电学性能	(61)
第四节 高分子材料的化学变化	(62)
一、高聚物官能团的反应	(63)
二、高分子材料的交联反应	(66)
三、高分子材料的降解反应	(68)
四、高聚物的老化与防老化	(70)
复习思考题	(72)
 第五章 高分子溶液及分子量的测定	 (74)
第一节 高分子溶液	(74)
一、高聚物的溶解过程	(74)
二、高分子溶液的特点	(75)
三、溶剂选择的基本原则	(76)
四、高聚物的增塑	(77)
第二节 高聚物的分子量测定	(79)
一、高聚物分子量的表示方法	(79)
二、高聚物粘均分子量的测定	(82)

复习思考题	(86)
-------------	--------

第六章 重要的高分子材料	(87)
--------------------	--------

第一节 高分子材料的分类	(87)
--------------------	--------

一、天然高分子材料	(87)
-----------------	--------

二、合成高分子材料	(88)
-----------------	--------

第二节 重要的天然高分子材料	(88)
----------------------	--------

一、纤维素及其衍生物	(88)
------------------	--------

二、蛋白质	(90)
-------------	--------

第三节 合成树脂与塑料	(92)
-------------------	--------

一、合成树脂与塑料	(92)
-----------------	--------

二、塑料的分类与组成	(93)
------------------	--------

三、塑料的成型与加工	(94)
------------------	--------

四、几种重要的合成树脂与塑料	(97)
----------------------	--------

第四节 合成橡胶	(103)
----------------	---------

一、丁苯橡胶	(104)
--------------	---------

二、丁腈橡胶	(105)
--------------	---------

三、氯丁橡胶	(105)
--------------	---------

四、聚氨酯橡胶	(106)
---------------	---------

第五节 合成纤维	(107)
----------------	---------

一、聚酰胺纤维	(107)
---------------	---------

二、聚丙烯腈纤维	(108)
----------------	---------

第六节 粘合剂	(108)
---------------	---------

一、合成粘合剂的组成	(109)
------------------	---------

二、粘接机理	(109)
--------------	---------

三、印刷工业中常用的几种粘合剂	(110)
-----------------------	---------

第七节 涂料	(111)
--------------	---------

一、涂料	(111)
------------	---------

二、印刷品的上光	(112)
复习思考题	(112)
第七章 感光性高分子材料及其在印刷制版中的应用	(114)
第一节 概述	(114)
一、功能性高分子材料	(114)
二、感光性高分子的基本概念	(114)
第二节 光交联型感光性树脂	(115)
一、重铬酸盐感光胶	(116)
二、聚乙烯醇肉桂酸酯感光胶	(118)
第三节 光分解型感光性树脂	(119)
一、重氮盐类感光性树脂	(119)
二、重氮醌类感光性树脂	(123)
三、叠氮类感光性树脂	(126)
第四节 光聚合型感光性树脂	(128)
一、光聚合型感光性树脂的组成	(128)
二、光聚合反应历程	(131)
三、光聚合型感光树脂在印刷制版中的应用	(132)
第五节 感光性树脂的应用	(133)
复习思考题	(134)
实验部分	(135)
实验一、聚醋酸乙烯的制备与醇解	(135)
实验二、粘度法测定高聚物的分子量	(138)
实验三、酚醛树脂的合成	(142)
附录 常见聚合物的英文缩写	(144)

第一章 绪 论

人类的活动与高分子材料有着密切的关系。在漫长的岁月中，人们一直在利用着天然高分子材料，无论是充饥用的淀粉和蛋白质，还是御寒用的棉、毛、丝、麻，都是天然高聚物。到19世纪中期，出现了对天然高聚物的化学改性，如天然橡胶的硫化(1839年)，用天然纤维素改性后制造的人造丝。本世纪初，第一个合成高分子材料——酚醛树脂工业化生产，满足了当时电气工业与机器制造业对绝缘材料的需求。到30年代高分子材料蓬勃发展起来。今天它已大量用于工农业、国防、尖端科学技术以及民用等各个领域。

高分子材料是研究高分子化合物的合成原理、结构、性能的一门学科。高分子化学与高分子物理是这门学科的两个分支，高分子合成工艺是以这门学科为基础的一个应用学科。

本书简要地介绍了高分子材料的基本概念与基础理论，深入浅出地介绍了高分子的结构、理化性能与合成途径，并介绍了与印刷专业有关的高分子材料。

高分子材料发展的历史不长，但它的品种、产量、使用范围却日新月异。新的具有特殊功能的合成材料不断涌现。由于近年来高聚物科学理论的发展，对高分子结构与性能关系上的深入研究，人们已能按实际需要进行分子设计，合成具有耐热、耐腐蚀、高绝缘等特定性能及特殊功能的高分子材料。

高分子材料在印刷工业中也得到了广泛的应用。由于铅合金对人体的危害及印版的笨重，人们已尝试了用聚氯乙烯、聚酰胺、聚丙烯橡胶等制做印版，用浸过酚醛的纸打型。有一类遇光

能进行聚合反应的物质常用来制作凸版感光树脂版材。平版晒版的感光层现在几乎全都是高聚物体系，如动物胶、植物胶、聚乙烯醇等配制的重铬酸盐感光层，用重氮化合物、叠氮化合物配制的预涂感光版的感光层等。印刷的三大材料——纸张、油墨及印版几乎都广泛地应用了高分子材料。纸张本身就是高分子材料——纤维素。油墨中的树脂连接料也是高分子材料。印版更是与高分子材料密切相关。此外，橡皮布、胶辊、感光材料的片基、装订用胶等等都是高分子材料。可以说印刷业是利用与处理高分子材料的专业。

本课程是印刷制版专业的一门专业基础课，是继续学好专业课和进一步深造的基础，因此学好这门课对于我们具有很重要的意义。

第二章 高分子材料的基本概念

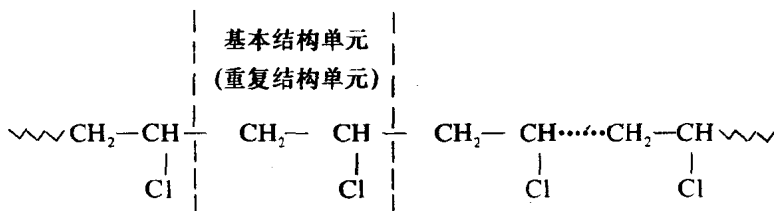
第一节 高分子材料的基本组成和性质

一、高分子材料的定义

高分子材料是分子量极大的一类化合物构成的材料。经典的有机化合物中，分子量超过 1000 的很少。通常，把分子量低于 1000 的化合物称为低分子化合物，其分子长度约为 $1 \sim 10^3 \text{ \AA}$ ①；分子量在 10^3 以上的化合物称为高分子化合物。一般典型的高分子化合物分子量可达 $10^4 \sim 10^6$ ，分子长度约 $10^3 \sim 10^5 \text{ \AA}$ 。

二、高分子材料的基本组成

(一)单体、聚合物 常用的高分子化合物，分子量虽然高达 $10^4 \sim 10^6$ ，构成大分子的原子数多达 $10^3 \sim 10^5$ 个，但是一个大分子往往是由许多基本结构单元以共价键重复连接而成。如聚氯乙烯



① $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

它是由低分子化合物氯乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}$)聚合而形成的高分子。

若把 $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 看作聚氯乙烯大分子中的一个重复结构单

元，则聚氯乙烯可简写为 $\begin{array}{c} | \\ \text{-(CH}_2-\text{CH)-}_n \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ 。一般，把能构成这种

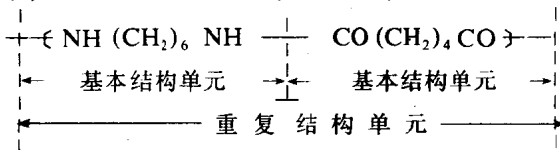
重复结构单元的低分子化合物称为单体，如上例的氯乙烯；相应组成的大分子称为聚合物，如上例的聚氯乙烯。

(二)链节、链段、大分子链 线型高分子类似一条链子故称为大分子链。每个重复结构单元称作大分子链的一个链节；重复单元数 n 称为链节数。在讨论高分子的分子运动时，还要用到链段这一概念，它是大分子链中可以独立运动的一个区段，可由十几个至上百个链节组成，视高分子链的刚柔性而定。

(三)聚合度、分子量 一条高分子链所含有的链节数目，称为该聚合物的聚合度，可用 DP 或 X 表示，即式 1-1 中 n 的数目。聚合物的分子量 M 是链节分子 M 与聚合度 n 的乘积，即

$$M = nM. \quad (1-1)$$

聚氯乙烯是由一种原料单体聚合而成，这种聚合物称为均聚物。均聚物的基本结构单元数、重复结构单元数、链节数及聚合度都为同一数值。但聚酰胺、聚酯等，则是两种以上原料单体经缩聚反应而成，它的每一个重复单元中包含着两种不同结构的基本结构单元，如聚酰胺-66(尼龙-66)：



上式中的重复结构单元由 $\text{—NH(CH}_2)_6\text{NH—}$ 与 $\text{—CO(CH}_2)_4\text{CO—}$ 两种不同基本结构单元组成。这两种基本结构单元比其原料单体己二胺 $\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$ 要少一些原子，这是由于在缩聚反应过程中，失去水分子的结果。由此，这种高聚物的基本结构单元与原料单体的分子就不相同。

三、高分子材料的基本性质

(一) 高聚物分子量大 一般高聚物的分子量在 $10^4 \sim 10^6$ 之间，比低分子有机化合物分子量大得多。由于量的变化引起了质的变化，高聚物的许多特殊性能都是由于分子量大的缘故。如高聚物的溶解性能与低分子化合物相比，它较难溶，甚至不溶；溶解过程往往要先经过溶胀过程。溶液的粘度也比低分子溶液要高得多。由于分子量大，分子链长，分子间作用力大，高聚物不能气化，在常温下一般为固体。并具有一定的机械强度，可抽丝、能剥膜、有弹性。

(二) 高聚物的分子量具有多分散性 任何一种低分子化合物，它的分子量总是固定不变的，如水的分子量为 18，甲烷的分子量为 16 等。然而，同一种高分子化合物的各个分子虽然在化学组成上是一致的，但是分子量不一定相同，即它的分子链有长有短。如平均分子量为 10 万的聚氯乙烯，它是由分子量从 2 万到 20 万的不同大小的聚氯乙烯分子混合而成。所以高分子化合物是一种化学组成相同，结构不同，而且分子量不等的同系物的混合物。这种分子量的不均一性称为高聚物分子量的多分散性。因此，高聚物的分子量或聚合度通常是指其平均值而言。

(三) 高聚物分子的空间结构排列复杂 根据高聚物分子中基本结构单元连接方式不同，高聚物分子的空间形态(几何构型)可分为线型、支链型和体型结构三种。

线型高聚物整个分子犹如一根线型长链，如图 1a 所示，且大多数呈卷曲状，易溶解、熔融、具有可塑性。

支链型高聚物是在分子链上带有一些长短不一的支链，如高压聚乙烯、ABS 树脂等。如图 1b 所示。由于支链的存在，使分子不易规整地排列，因此在性能上与线型高分子有很大差异。支链型高聚物的溶解能力较线型高聚物大，而密度、熔点和机械强度则较低。

体型高聚物是线型或支链型高聚物分子间以化学键交联形成的。体型高聚物的分子呈空间网状结构。如硫化后的天然橡胶、酚醛树脂及离子交换树脂等。如图 1c 所示。体型高聚物则难以溶解及熔融。

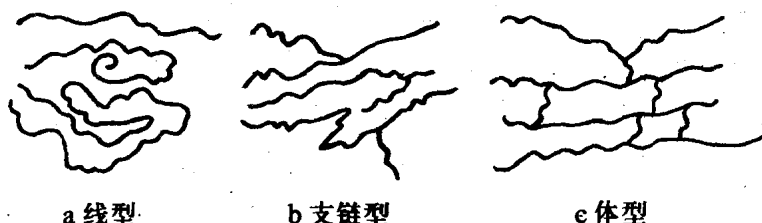


图 1 大分子的几何构型

(四)一般高分子材料都有比重小、强度大、电绝缘性能好、耐化学腐蚀等特点。