

聚合物科学与工程学基本原理

〔加拿大〕A. 鲁丁 著

科学出版社

聚合物科学与工程学基本原理

〔加拿大〕A. 鲁丁 著

徐支祥 译

科学出版社

1988

内 容 简 介

本书是高分子科学和工程学的一本很有特色的入门教科书,尤其适用于工科院校师生和高分子工业科技人员阅读。

全书共12章,内容主要介绍高分子的基本原理、高分子合成、高分子反应工程学、高分子的物性以及和高分子的改性有密切关系的高分子掺合物。本书不同寻常之处是阐述了分子量统计的基础、聚合反应工程、基于统计热力学和方法的聚合物混合以及自由基共聚的临界分析。全书论述条理清晰,简明扼要。每章末附有大量习题。

本书也适用于理科院校师生和科研人员参阅。

Alfred Rudin

THE ELEMENTS OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

Academic Press, 1982

聚合物科学与工程学基本原理

〔加拿大〕A. 鲁丁 著

徐支祥 译

责任编辑 郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行,各地新华书店经售

*

1988年7月第一版	开本: 850×1168 1/32
1988年7月第一次印刷	印张: 14 5/8
印数: 0001—3,000	字数: 383,000

ISBN 7-03-000345-4/O·92

定价: 6.70 元

译 者 的 话

最近几十年来,高分子材料得到了飞速的发展,它已渗透到各个工业领域,深入到人类生活的各个方面。目前,工程技术人员会经常遇到高分子材料,他们应当对高分子材料有个基本的理性认识。当前,在不少大学里都设有高分子专业,这些大学生也需要一本具有系统理论并与实际相结合的高分子参考书。A.鲁丁所著《聚合物科学与工程学基本原理》正是迎合人们的这种需要而产生的,是这方面的一本优秀著作。

该书从聚合物的基本原理讲起,论述了聚合物工程学,还从理论上分析研究了实际工程中的一些问题,把聚合物科学和聚合物工程二者结合起来。因此,本书既适合于有关专业的师生学习、参考,也适合于在工作中接触到聚合物的广大工程技术人员阅读。为了便于读者理解和掌握书中所讲的内容,每章末都列有习题。需要更详细了解有关论点的读者,还可从书中所列参考文献查到有关的原始资料。

限于译者水平,译文不当之处在所难免,希望读者批评指正。

译稿经钟惠娟、何平笙、何嘉松和厉宝琯审校,在此表示感谢。

序 言

本书是为作为二到三个学期的合成高分子课程的基础教材而编写的。同聚合物打交道、但没有专门学过这门课程的工程师和科学家也可把本书作为自学指南。因此,书中的内容是从基本概念讲起,并适当地介绍目前的实际应用。

在篇幅有限的一本书中,内容不易包罗万象。因此,我打算重点讲述聚合物科学和工艺学的基本原理。由于它们与传统的化学和化学工程学的思路有些不同,学生可能需要一些预备知识。本书的内容并不难懂,但思维方法要作些改变,才能适应聚合物和小分子的差别。读者理解了本书,就将能进一步深入学习其它专题著作、论文和有关技术文献。

由于高分子材料具有很高的商业价值,因此,有关它的技术也在迅速发展。这些技术对于理解高分子的科学基础和工程问题十分有用。本书中所有例子都取自工业实践。

第一章是一般性介绍,目的是使读者了解合成聚合物的术语、应用及其多样性。

在我看来,许多人对聚合物分子量的分布和平均值都了解不多,虽然这个问题并不难理解。这可能是许多教科书只给出了 $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ 等量的基本公式,却没有解释它们的由来和含义。令人遗憾的是,正是由于研究者对他所处理的分子量数据的含义及局限性理解错了或理解得不完全,结果常常白费了许多精力。第二章重点叙述分子量统计学基础和分子量平均值的测定。第三章是描述分子量测定方面最重要的实验技术。这一章对现在从事这方面实验的读者比对刚开始学习的学生更为有用。教师可以根据情况把这一章一带而过。

第四章介绍了橡胶弹性的基础知识,这是了解聚合物构象变

化必然要涉及到的内容。然而,关于橡胶弹性的内容并不一定要放在这里讲授,可以把这部分甚至整个第四章都安排在别处讲授。第五至第七章和第九章完全是传统写法。不过,我在第五章中加进了醇酸树脂的计算,那是涂料工业的一个实例。

第八章论述自由基共聚合反应。几年来这个领域已被看成是研究得很充分了,然而,近年来的研究表明,在这个领域中,我们的许多概念需要重新考虑。在本章中我试着对这一领域的现状作点评论。

在撰写本书时,还没有一本论述聚合反应工程的入门书。我在第十章中做了些努力,试图填补这一空缺。因为篇幅所限,不能论述具体的加工成型工艺。正由于这种局限性,所以本章比其它各章更有综述的特点。

第十一章论述了聚合物固体和熔体力学性能的基本原理。本章中有抗冲强度之类的内容,因为这些性能在聚合物应用中是极其重要的。

第十二章所论述的是目前具有更重要商业价值的聚合物混合物。在这个领域工作的人员主要有两类:研究聚合物混合物的统计热力学的科学家和制造共混物的工艺师。但两者互不关心。在本章中,我试着介绍上述双方观点的一些基本原理,并指出一方能得益于另一方。

本书只列出了那些在论述某些特殊概念方面比本书更为详细的文献。这种省略并不意味着那些未列参考文献的观点都是作者本人的,书中凡超出一般化学书中所述概念的内容,都来自有关著者的有关书籍。然而,本书中倘有错误,则应完全由我负责。

尽管本书所采用的量几乎都是用 SI 或较老的单位制,但不是只用 SI 术语。许多从事实践的人员已经用非 SI 单位对某些量的意义和量值有了直观理解,看来没有必要去全部或硬性地改变这些参数。

每章所附的习题是用来说明和扩大本书的内容。理解了该章内容的学生在解题时不会耗费太多的时间。我们尽可能使所列的

习题只要求数字答案，而不是简单的文字答案。因为用手比比划划成不了一门好的工程学或科学。教员还可从中发现另一个优点，那就是可以借助于答案手册较快地给出这些问题的答案评分。

我感谢在写书之前和写作时给予支持的所有学生；并感谢有关的科学家和工程师，是他们的观点和见识形成了我们对合成聚合物的理解。

A. 鲁丁

目 录

第一章 基本概念和定义	1
1.1 若干定义	1
1.2 聚合度	6
1.3 聚合反应和官能度	7
1.4 合成聚合物为何有用	13
1.5 共聚物.....	17
1.6 分子构造	21
1.7 热塑性和热固性塑料	23
1.8 弹性体、纤维和塑料	24
1.9 其它术语	28
1.10 聚合物命名	28
习题	35
第二章 聚合物分子量的基本原理	42
2.1 控制分子量的重要性	42
2.2 本章的计划	43
2.3 算术平均值	43
2.4 作为矩比的分子量平均值	48
2.5 分布宽度	54
2.6 分布的概述	57
2.7 $\bar{M}_z \geq \bar{M}_w \geq \bar{M}_n$	58
2.8 积分式和求和式	58
2.9 平均分子量的直接测定	59
2.10 依数性和 $\bar{M}_n$	61
2.11 维利方程	66
附录 2.1 Bienaymé-Tchebycheff 不等式	68

附录 2.2 宽分布聚合物共混物的平均分子量	69
习题	71
第三章 分子量测定技术	74
3.1 $\bar{M}_n$ 的测定方法	74
3.2 光散射法	82
3.3 稀溶液的粘度测定法	92
3.4 凝胶渗透色谱法	105
习题	116
第四章 聚合物的同分异构效应和构象的变化	119
4.1 结构上的异构	119
4.2 构型异构	124
4.3 聚合物的构象	130
4.4 非晶态中分子的大小	133
4.5 橡胶的弹性	139
4.6 棒状大分子	147
习题	148
第五章 逐步聚合	151
5.1 缩聚物和加聚物	151
5.2 逐步增长和链式增长聚合	154
5.3 逐步聚合反应的必要条件	157
5.4 在平衡态逐步聚合中聚合物的大小和官能团的转 化程度	162
5.5 酰氯和其它活性单体的界面聚合和溶液聚合	178
5.6 逐步增长共聚反应	181
习题	182
第六章 自由基聚合	186
6.1 范围	186
6.2 单体的可聚性	186
6.3 自由基聚合的总动力学	188
6.4 终止速率常数的注释	195

6.5	产生自由基的方法	196
6.6	聚合物的动力学链长和数均聚合度	204
6.7	链终止方式	205
6.8	链转移	205
6.9	阻聚和缓聚作用	217
6.10	自由基聚合反应时易观察的特征	220
6.11	自由基的寿命和浓度	221
6.12	k_p 和 k_t 的测定	222
6.13	对理想动力学的偏离	223
6.14	分子量分布	226
6.15	温度效应	229
6.16	自由基聚合反应实施方法	234
	习题	234
第七章	乳液聚合	238
7.1	乳液聚合	238
7.2	乳液聚合反应动力学	244
7.3	对理想行为的偏离	250
7.4	乳液配方中的其它成分	251
7.5	乳液聚合反应过程	252
	习题	253
第八章	共聚反应	256
8.1	链式增长共聚反应	256
8.2	简单的共聚方程	257
8.3	由竞聚率推断共聚物结构	260
8.4	恒比共聚物的组成	264
8.5	二元共聚物积分方程	266
8.6	竞聚率的测定	268
8.7	多组分共聚反应	272
8.8	共聚物中的序列分布	273
8.9	共聚反应和交联过程中凝胶的形成	276

8.10	自由基和单体的反应性	278
8.11	反应性数据的分析	282
8.12	反应条件的影响	283
8.13	自由基共聚的反应速率	288
8.14	其它共聚反应模型	291
	习题	292
第九章	离子型聚合和配位聚合	296
9.1	离子型聚合与自由基聚合的比较	296
9.2	负离子聚合反应	298
9.3	正离子聚合反应	315
9.4	配位聚合	330
	习题	337
第十章	聚合反应工程	339
10.1	范围	339
10.2	逐步聚合	339
10.3	链式增长聚合反应	343
10.4	均相和非均相聚合过程	343
10.5	间歇、半间歇和连续工艺	351
10.6	聚合反应器	352
	习题	361
第十一章	固体和液体聚合物的力学性能	365
11.1	引言	365
11.2	热转变	365
11.3	聚合物的结晶	369
11.4	玻璃化转变	382
11.5	聚合物的粘弹性	391
11.6	热转变时的动态力学行为	404
11.7	应力-应变试验	407
11.8	玻璃态聚合物中的银纹	410
11.9	韧性和脆性	410

习题.....	411
第十二章 共混聚合物.....	414
12.1 相容性	414
12.2 热力学理论	415
12.3 溶剂和增塑性	430
12.4 分级	432
12.5 聚合物共混的实施	434
习题.....	448
参考文献.....	451

第一章 基本概念和定义

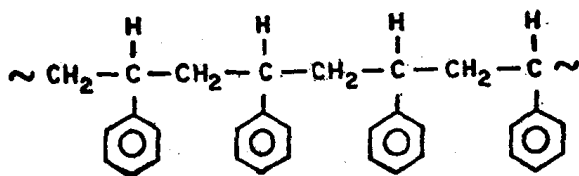
1.1 若干定义

本章综述了高分子文献中所用术语的一些基本概念和定义。聚合物科学中目前使用的许多术语都来自生产工艺，它们的某些含义既可按定义来理解，也可按习惯来理解。本章所以收入了一些工艺术语，是因为，要对高分子材料的性质和潜在能力作充分评价，不但需要熟悉该领域的理论，还需要熟悉其技术发展过程。本书的目的在于向读者介绍基础知识和词汇，以便进一步独立学习这两方面的内容。

聚合物工艺的出现要比聚合物科学的建立早得多。例如，在 1820 年，天然橡胶首先被塑炼，使它能溶解或涂敷在布面上。大约 20 年后出现了关于硫化的第一个专利。然而，又经过约一百年，人们才普遍认为天然橡胶和其它聚合物是由共价键合的巨大分子所组成的，这些分子与“普通”分子的区别主要只是在于分子的尺寸上（在 Flory 论述聚合物化学的经典著作中^[1]，追溯过聚合物构成的现代概念的发展史，而 Brydson^[2] 则综述了聚合物工艺的历史）。因为我们将要讲述的某些术语是从工艺来的，与读者在其它学科分支中学到的术语相比，这些术语定义得不太确切。这也不必担心，因为后面用到的全部较重要的定义在正常使用的上下文中都是清楚的。

1.1.1 聚合物

“聚合物”这个词意味着“很多组成部分”，并且表示是由较小的重复单元组成的大分子。这样，聚苯乙烯的结构可写成：

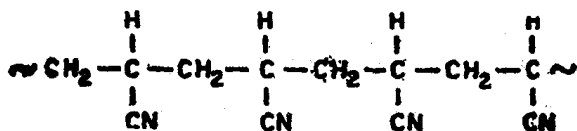


1-1

聚合物的分子量一般都大于 5000，但是，不需要确定严格的下限，因为从聚合物这一词的应用来看其含义通常是很清楚的。大分子是聚合物的同义词。

1.1.2 单体

单体是与其它相同或不同类型的分子结合以形成聚合物的一种分子。丙烯腈 ($\text{CH}_2 = \text{CHCN}$) 是聚丙烯腈的单体：



1-2

上式是“丙烯腈”纤维的基本成分。

1.1.3 低聚物

低聚物是一种低分子量的聚合物。它至少含有两个单体单元。三十六碳烷 [$n\text{-CH}_3 - (\text{CH}_2)_{34} - \text{CH}_3$] 是聚乙烯



1-3

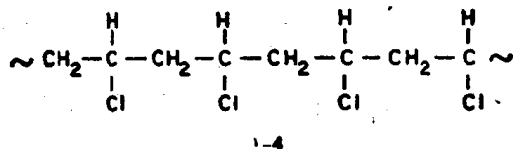
的低聚物。一般讲，如果制品具有明显的力学强度，则构成它的物质称为聚合物；若制品没有足够的使用强度，则构成它的物质就叫做低聚物。然而，因为低聚物与其相应的聚合物在大多数重要的性能上没有明显的转变，所以两者在尺寸上的差别是含糊的。

以上所用的术语起源于希腊文的词根: meros (部分), poly (许多), oligo (几个), mono (单个)。

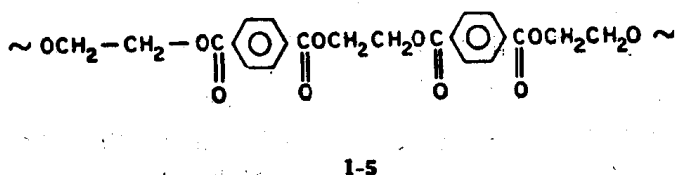
1.1.4 重复单元

线形聚合物的重复单元(下面将予以定义)是大分子的一个部分,而完整的聚合物(除了末端)可以是由足够多的这种重复单元,通过特定原子间的键连接而成的。

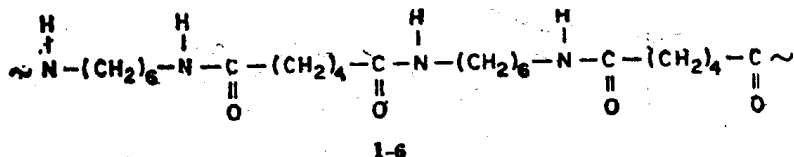
这种重复单元可以是构成下述聚合物的、单一的、相同的前体,例如,聚苯乙烯(1-1),聚丙烯腈(1-2),聚乙烯(1-3),或聚氯乙烯



重复单元也可由几种较小分子的碎片组成,如聚对苯二甲酸乙二酯

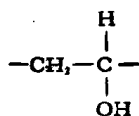


中的或如聚己二酰己二胺(尼龙-66)

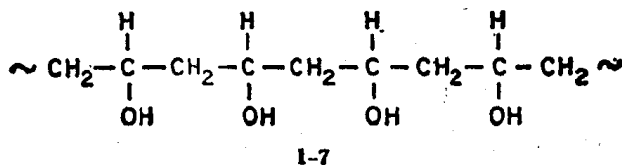


中的那样。以上已谈到的这些聚合物实际上只是由所示的那些重复单元结构的分子所合成的。对“重复单元”这一术语无需下定

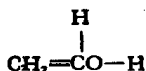
义,而这样一种合成也是可能的,例如:



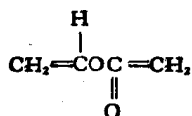
显然是聚乙烯醇的重复单元:



从表面上看这种聚合物的前体是乙烯醇:

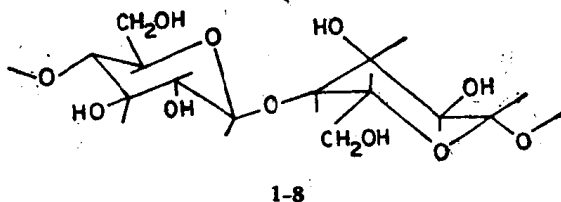


但乙烯醇并不存在(因为它是乙醛的不稳定互变异构体)。广泛用作水溶性包装薄膜、悬浮剂和不溶性纤维的聚乙烯醇,是先将乙酸乙烯酯单元



键合在一起,然后用甲醇或乙醇将聚乙酸乙烯酯醇解而制得的。

同样,象蚕丝一样的蛋白纤维可降解为氨基酸的混合物。可是,至今仍不能直接合成蚕丝。目前尚无法合成的另一个聚合物是纤维素,它是由 β -1, 4-键合成的 *D*-吡喃葡萄糖单元组成的:

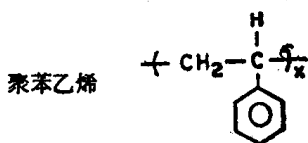


对于高度支化的聚合物、支链相互交联的物质以及由几种不同的较小初始单体合成的聚合物来说,相同的、简单的重复单元的

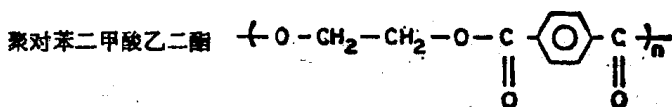
概念就失去了某种实用意义。当最终的聚合物结构是由不同的较低分子量聚合物键合而成时，使用上述概念也产生同样的困难。在本书后面讨论象醇酸树脂（见 1.6 节）之类的聚合物时，该定义的局限性就会更加清楚。由于重复单元的概念事实上仅在原子基团容易表示时才应用，所以这个术语在一般应用中的缺点并不明显。

1.1.5 聚合物结构的表示方法

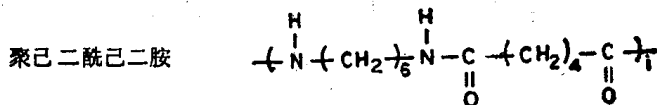
聚合物结构通常如下面那样只用一个重复单元表示。下面的每一个表示式都与前述的相应结构等价。



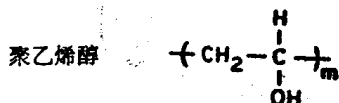
1-1a



1-5a



1-6a



1-7a

脚注 x, n, i, m 等代表在聚合物分子中重复单元的数目。对工业合成的聚合物样品，这个数目通常不能确切地知道。本书将在以后章节中解释其原因。