

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅
总主审 李庆芬 廖 波 张宝生

材料科学与工程系列教材

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

张德庆 张东兴 刘立柱 主编
陈 平 郭亚军 主审

高分子材料科学导论

哈尔滨工业大学出版社



TB324
Z12

434696

材料科学与工程系列教材

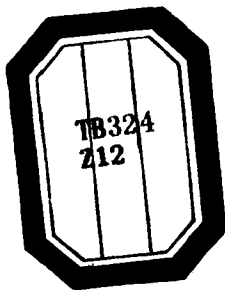
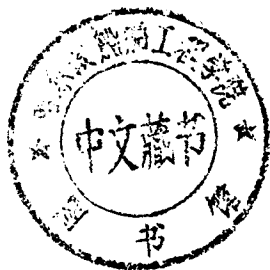
总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅
总主审 李庆芬 廖波 张宝生

高分子材料科学导论

张德庆 张东兴 刘立柱 主编
陈平 郭亚军 主审



00434696



哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨

内 容 简 介

本书以满足读者在短时间内了解掌握高分子材料科学基本知识的需要为宗旨,阐述了高分子材料结构与性能、高分子合成化学、高分子材料学及高分子材料成型加工等四个方面的基本内容。每章后附小结、常用术语、习题。论述深入浅出,取材新颖,理论联系实际,注重实用。

本书是高校材料科学与工程专业及化学工程与工艺、应用化学、轻化工程等专业高分子导论课程的教材,同时也适用于上述专业领域中从事高分子材料研究与应用工作的科技人员自学参考。

材料科学与工程系列教材 总编审委员会

主任委员 曹茂盛
副主任委员 张宝生 张显友 荆天辅
委 员 (委员按姓氏笔画排序)
邓启刚 王荣国 李大勇 李庆芬
孙德智 谢辅洲 陈 平 杨尚林
张德庆 姜兆华 赵 品 常铁军
戴金辉 廖 波

材料科学与工程系列教材

高分子材料科学导论

Gaofenzi Cailiao Kexue Daolun

张德庆 张东兴 刘立柱 主编

陈 平 郭亚军 主审

*

哈尔滨工业大学出版社出版发行

哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 15.75 字数 394 千字

1999年8月第1版 1999年8月第1次印刷

印数 1—3 000

ISBN 7-5603-1389-2/TG·50 定价 18.80 元

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的一套大型系列教学丛书,被列为国家新闻出版署“九五”重点图书出版计划。编写本套丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个捷径的原则,确定培养目标、编写大纲、书目及主干内容。为了确保图书品位、体现国家水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了长期细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。经过全体编审人员的共同努力,现在这套教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等院校材料工程类专业教育发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校学科归并的现实需求,坚持了加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 坚持体现教材内容深广度适中,够用为原则,增强适用性。
5. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本套系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本套系列教学丛书编审工作的单位有:哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、燕山大学、哈尔滨建筑大学、哈尔滨理工大学和齐齐哈尔大学等六所院校 50 余名专家学者,他们为本套系列教材编审付出了大量的心血,在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。在本套系列教材编审的过程中,得到了全国材料工程类专业教学指导委员会主任吴林教授和哈尔滨工业大学材料科学与工程学院副院长方洪渊教授的指导,中国工程院雷廷权院士应邀出席了本套系列教材的终审讨论会,并就学科建设、课程建设及教材建设提出了许多宝贵意见。在此,一并表示衷心的感谢。

限于编审者的水平,疏漏和不妥之处在所难免,欢迎同行和读者指正。

材料科学与工程系列教材
编审委员会
1999 年元月

序

高分子材料科学是当今世界上十分重要的非常活跃的科学领域之一。自从本世纪20年代德国化学家、诺贝尔奖获得者H·斯陶丁格尔创立了高分子概念以来,通过合成化学家、物理学家和材料工程学家等许多科学技术人员的辛勤劳动,至今已经形成了一个完整的高分子材料科学知识体系。

高分子材料科学与工程主要包括高分子化学、高分子物理学和高分子成型工艺学。研究的主要范围是,高分子的合成与改性;高分子的结构与性能;高分子的成型加工与应用。

随着科学技术的发展,各有关学科之间的相互渗透、依存和促进,在分子材料科学方面尤其明显。21世纪的材料科学工作者,不能再拘泥于以往材料科学固有的划分格局,再不能将无机非金属材料、金属材料和高分子材料严格地划分开来。为此,材料科学工作者应当全面了解各种材料,着眼于材料的复合和发展各种新型结构功能材料,以期扩大材料的应用领域与范围。正是基于以上原因,黑龙江省材料物理学会与哈尔滨工业大学出版社组织了有关高校的年青骨干教师编辑出版了以高等工科院校非高分子材料专业的学生和科技工作者为主要对象的《高分子材料科学导论》一书。全书通篇贯彻导论性教材的编写宗旨,以较小篇幅简明扼要地介绍了高分子材料学、高分子化学、高分子物理和高分子材料成型工艺等方面的基础知识。为适应现代科学技术的需要,高等工科院校为高分子材料相关专业的学生和科技工作者开设高分子导论课程是非常有远见的创举,相信该书的出版对这一创举将有所裨益。

魏月贞

1998年12月3日

前 言

材料、信息、能源是当代科学技术的三大支柱。材料科学是当今世界的带头学科之一。高分子材料是材料领域之中的后起之秀,它的出现带来了材料领域的重大变革,从而形成了金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多角共存的格局。随着高分子科学和高分子材料科学的建立以及石油化工的蓬勃兴起,形成了新兴而庞大的高分子材料工业。高分子材料在尖端技术、国防工业和国民经济各个领域得到了广泛的应用,已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各方面所不可缺少的材料。

高分子材料科学是本世纪 20 年代由极富创新精神的德国著名科学家 H·斯陶丁格尔所开创,是材料科学中一个分支学科。它是研究高分子材料性质,结构和组成,合成和加工,材料的性能(或行为)这四个要素以及它们之间相互关系的一门科学。高分子材料科学是当代科学技术发展中的一个热点,研究开发活动十分活跃。随着高分子材料生产和应用范围越来越大,在现有高分子科学的基础上发展高分子材料科学就十分必要,从而使生产能建立在更合乎科学的基础上,使人们对现有的高分子材料进一步提高性能,找到更广泛而合理的应用。

本书主要是为了满足高等工科院校非高分子材料专业的学生和科技工作者的需要而编写的。为此,本书涵盖了高分子化学、高分子物理、高分子材料学、高分子材料成型加工四个大方面的主要内容。在各部分内容的编写上坚持取材新颖,论理深入浅出,理论联系实际,重视应用的基本原则,从而既可使读者在短时间内从一定的深度和广度较为系统地掌握该学科的基本知识和概貌,又能基本了解今后可能的发展方向。

全书共十一章,其中第一、二、三、四、十一章由张德庆编写,第五、六、七、八章由张东兴编写,第九、十章由刘立柱编写。

令编者感到荣幸的是,哈尔滨工业大学高分子材料与工程专业博士生导师魏月贞教授为本书写了序言,哈尔滨理工大学陈平教授和哈尔滨工程大学郭亚军教授任本书主审,对本书提出了许多宝贵的建议,在此表示衷心的感谢。本书引用了许多国内外文献资料,谨此向文献资料的作者致以深切的谢意。

由于作者水平有限,本书定有不足之外,热诚欢迎高分子材料科学界的前辈和广大读者批评指正。

编 者

1999 年 3 月

来信请寄哈尔滨工业大学出版社 张秀华(收)

地址:哈尔滨市南岗区教化街 21 号

邮编:150001

目 录

第一章 绪论	1
1.1 高分子材料科学概述	2
1.2 高分子材料的分类	9
小结	11
常用术语	11
习题	12
第二章 高分子结构	13
2.1 高分子分子结构	13
2.2 高分子聚集态结构	17
2.3 高分子转变和松弛	29
2.4 高分子结构与性能的关系	36
小结	37
常用术语	38
习题	39
第三章 高分子溶液及分子量	41
3.1 高分子溶液基本理论	41
3.2 高聚物分子量及其分布	46
3.3 高聚物分子量及其分布的测定	48
小结	51
常用术语	52
习题	53
第四章 高分子材料性能与表征	55
4.1 高分子材料的流变特性	55
4.2 高分子材料的机械强度	59
4.3 高分子材料性能的物理试验	59
4.4 高分子材料的现代分析简介	64
小结	67
常用术语	68
习题	68
第五章 逐步聚合反应	70
5.1 引言	70
5.2 一般逐步聚合反应	71

5.3	逐步聚合反应动力学	75
5.4	逐步聚合反应机理	81
5.5	合成方法	85
	小结	92
	常用术语	92
	习题	93
第六章	自由基聚合反应	94
6.1	自由基聚合反应机理	95
6.2	自由基聚合引发剂及引发作用	97
6.3	链转移反应	102
6.4	自由基共聚合动力学	106
6.5	聚合方法	113
	小结	120
	常用术语	120
	习题	120
第七章	离子及配位聚合	123
7.1	阳离子聚合	123
7.2	阴离子聚合	129
7.3	配位聚合简介	134
	小结	137
	常用术语	137
	习题	138
第八章	高分子材料的化学反应	139
8.1	引言	139
8.2	高分子材料的反应特点及其影响因素	140
8.3	分子质量增加的化学反应	142
8.4	分子质量降低的化学反应	153
	小结	157
	常用术语	157
	习题	157
第九章	高分子合成材料	158
9.1	塑料	158
9.2	橡胶	183
9.3	纤维	190
第十章	高分子材料添加剂	194
10.1	概述	194
10.2	增塑剂	195
10.3	稳定剂	197

10.4 填充剂、增强剂和偶联剂	200
10.5 阻燃剂	204
小结	206
常用术语	207
习题	208
第十一章 高分子材料成型工艺	209
11.1 塑料成型加工	209
11.2 橡胶成型加工	219
11.3 化学纤维成型加工	221
小结	222
常用术语	223
习题	223
参考文献	225
附录一 常用高聚物英文缩写	226
附录二 部分常用高分子材料测试标准题录	232

第一章 绪 论

材料依其化学特征一般划分为无机材料与有机材料两大类。无机材料中除金属以外统称为无机非金属材料。传统上的无机非金属材料主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种,其主要化学组成均为硅酸盐类。因此,无机非金属材料亦称为硅酸盐材料,又因其中陶瓷材料历史最悠久,应用甚为广泛,故国际上也常将无机非金属材料称为陶瓷材料。

无机非金属材料学是一门多学科相互交叉的新兴科学,主要研究无机非金属材料的成分和制备工艺、组织结构、材料性能和使用性能四个要素,以及它们之间相互关系的科学。

40年代以来,随着新技术的发展,除了上述传统材料以外,陆续涌现出了一系列应用于高性能领域的先进无机非金属材料(以下简称为无机新材料),例如结构陶瓷、复合材料、功能陶瓷、半导体、新型玻璃、非晶态材料和人工晶体等。这些新材料的出现说明了无机非金属材料科学与工程学科近几十年来的重大成就,它们的应用极大地推动了科学技术的进步,促进了人类社会的发展。

在晶体结构上,无机非金属材料的结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。由于这些化学键的特点,例如高的键能和键强大的极性等,赋予这一大类材料以高熔点、高强度、耐磨损、高硬度、耐腐蚀及抗氧化的基本属性和宽广的导电性、导热性、透光性以及良好的铁电性、铁磁性和压电性等特殊性能。举世瞩目的高温超导性也是新近在这类材料上发现的。

在化学组成上,随着无机新材料的发展,无机非金属材料已不局限于硅酸盐,还包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫系化合物、硅、锗、Ⅲ-V族及Ⅱ-VI族化合物等,其形态和形状也趋于多样化,复合材料、薄膜、纤维,单晶和非晶材料占有越来越重要的地位。

传统的无机非金属材料是工业和基本建设所必须的基础材料,无机新材料更是现代新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础,也是发展现代军事技术和生物医学的必要物质条件。

无机新材料是科学技术的物质基础,是现代技术的发展支柱,在微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要的甚至是核心的地位。例如,微电子技术就是在硅单晶材料和外延薄膜技术及集成电路技术的基础上发展起来的。又如空间技术的发展也是与无机新材料息息相关的,以高温 SiO_2 隔热材料和涂覆 SiC 热解碳/碳复合材料为代表的无机新材料的应用,为第一艘宇宙飞船飞上太空做出了重要贡献。

无机非金属材料是建立与发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源及提高我国国际竞争力所不可缺少的物质条件。例如氮化硅系统、碳化硅系统

和氧化锆、氧化铝增韧系统的高温结构陶瓷及陶瓷基复合材料的研制成功,一改传统无机非金属材料的脆性大、不耐冲击的特点,而作为具有高强度的韧性材料用于制造热机部件、切削刀具、耐磨损、耐腐蚀部件等进入机械工业、汽车工业、化学工业等传统工业领域,推动了产品的更新换代,提高了产业的经济效益和社会效益。

国防工业和军用技术历来是新材料、新技术的主要推动者和应用者。在海湾战争中,高技术武器装备的大量、广泛的应用是多国部队赢得胜利的一个重要因素。在武器和军用技术的发展上,无机新材料及以其为基础的新技术占有举足轻重的地位。

由此可见,新世纪的到来会给无机非金属材料的发展带来新契机和新挑战,也为广大材料工作者提出了新任务和新课题。我们深信,随着科技的不断进步,研究手段的不断提高和完善,无机新材料的研究和开发工作会不断地获得新成果,并不断地推动社会进入新的时代。

1.1 高分子材料科学概述

材料是科学与工业技术发展的基础。一种新材料的出现,能为社会文明带来巨大变化,给新技术的发展带来划时代的突破。材料已当之无愧地成为当代科学技术的三大支柱之一。高分子材料科学尽管只有几十年的历史,但在新材料的发展中尤其引人注目。作为一门学科,高分子材料科学已与金属材料、无机非金属材料并驾齐驱,在国际上被列为一级学科。

高分子材料在自然界中是广泛存在的。从人类出现之前已存在的各种各样动植物,到人类本身,都是由高分子如蛋白质、核酸、多糖(淀粉、纤维素)等为主构成的。自有人类以来,人们的衣、食、住、行就一直在利用着这些天然高分子,须臾不可缺:人们住房建筑用的茅草、木材、竹材;制作交通工具用的木材、竹材、油漆,还有天然橡胶等等,都是高分子。此外,人类历史上早就使用的石棉、石墨、金刚石等也是高分子即天然无机高分子。显然,高分子材料对人类的生存与发展有着特别重要的意义和作用。

虽然人类一直在加工、利用这些天然高分子材料,但是,由于受科学技术发展的限制,长期以来,人们对它的本质可以说是毫无所知。高分子材料工业和高分子科学的发展是很晚才起步的。对天然高分子的化学改性只是从19世纪中叶才刚刚开始(橡胶硫化,硝化纤维等)。真正人工合成高分子产品的问世是20世纪的事。而在科学上,现代高分子概念在20世纪30年代才确立并获得公认,至今仅60余年。自此之后,尤其自50年代以来,伴随着石油化工的发展,合成高分子工业的发展迅猛异常,高分子材料的应用越来越广泛,越来越重要。至80年代初,全世界整个合成高分子材料(塑料、合成纤维、合成橡胶等)的年产量已达一亿吨以上,在体积上超过了所有金属的总和。今天,从最普通的日常生活用品到最尖端的高科技产品都离不开高分子材料。高分子材料是材料领域中发展最为迅速的一类。

高分子材料科学是材料科学中一个重要的分支学科。现代材料科学的范围定义为研究材料性质、结构和组成、合成和加工、材料的性能(或行为)这四个要素以及它们之间的相互关系。高分子材料科学的基本任务是:研究高分子材料的合成、结构和组成与材料的

性质、性能之间的相互关系;探索加工工艺和各种环境因素对材料性能的影响;为改进工艺,提高高分子材料的质量,合理使用高分子材料,开发新材料、新工艺和新的应用领域提供理论依据和基础数据。高分子材料科学是一门年轻而新兴的学科,它的发展要求科学和工程技术最为密切地配合,它的进步需要跨部门、多学科的最佳协调和共同参与。

高分子材料科学是当前科学技术发展中的一个热点,研究开发活动十分活跃。随着高分子材料工业生产和应用范围的扩展,在现有高分子科学基础上发展高分子材料科学是十分必要的。这有利于使高分子材料的生产能建立在更合理、更合乎科学的基础上,有利于人们进一步提高现有高分子材料性能,并找到更广泛而合理的应用。更重要的是使人们有可能按应用的需要创造出适用的新材料,达到高分子分子设计和材料设计的目标。

1.1.1 高分子性

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、正辛醇、乙酸乙酯等等,其相对分子质量一般均为数百以下,属小分子或低分子。与它们截然不同,高分子是一种许许多多原子由共价键联结而组成的相对分子质量很大($10^4 \sim 10^7$,甚至更大)的化合物。如果把一般的小分子化合物看作为“点”分子,则高分子恰似“一条链”。这条贯穿于整个分子的链称之为高分子的主链。高分子主链的长径比可达 $10^3 \sim 10^5$ 以上。Staudinger 在提出现代高分子的长链概念时,曾强调高分子是用共价键结合起来的大分子。今天,这个定义仍然被人们所沿用。但我们也可以把它的范围稍稍扩充一下:高分子是指其分子主链上的原子都直接以共价键连接,且链上的成键原子都共享成键电子的化合物。这样,组成高分子链的键的类型除了共价键外,还可包括某些配位键和缺电子键,而金属键和离子键是被排除在外的。

高分子化合物之所以区别于小分子化合物并具有种种高分子的特性如高强度、高弹性、高粘度、力学状态的多重性、结构的多样性等,都是由于高分子的长链结构所衍生出来的。由于每个高分子都是一根长链,与小分子化合物相比,其分子间的作用力要大得多,超过了组成大分子的化学键能,所以它不能像一般小分子化合物那样被气化,或用蒸馏法加以纯化。这也正是高分子化合物能具有各种力学强度而用作材料的内在因素。不同种类的高分子链可以是柔性、比较柔性或刚性的。由于键可以旋转,因而高分子链可以呈伸展的、折叠的、螺旋状的直至缠结的线团等等众多的构象。线型链上可以有支化的侧链,线型链间可以发生键合形成二维、三维的网状交联结构。分子链间的聚集可以形成各种晶态、非晶态聚集态结构。这些结构变化给予高分子材料千变万化的性质和广泛的应用,如硬性或韧性的塑料、高强度的纤维和高弹性的橡胶等等。

高分子在溶液中由于是一个伸展或缠结的线团,且相互缠结并包括了众多的溶剂分子,故而呈现出高粘度。高分子在熔融状态,由于分子链间的缠结和相互作用比溶液中更为强烈,其熔融粘度就更大。这是许多高分子在加工时会遇到的问题。高分子作为机械材料使用,一般都要求它呈化学惰性。但也有不少高分子品种其主链和侧基上含有种种可反应性基团,如羧基、羟基、酯基和酰胺基等等。这些基团在化学反应上除了和小分子化合物中的基团有相同的一面外,还有因连接于大分子上而带来的种种高分子效应和特性。高分子在化学反应性上的种种特性,使人们期望由此开拓各种功能高分子的新领域。

高分子材料的结构是非常复杂的,与小分子物质相比有以下几个特点:

(1) 高分子是由很大数目的结构单元组成的, 每一结构单元相当于一个小分子, 它可以是一种均聚物, 也可以是几种共聚物。结构单元以共价键相连接, 形成线型分子、支化分子、网状分子等等。

(2) 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度, 可以使主链弯曲而具有柔性。并由于分子的热运动, 柔性链的形状可以不断改变。如化学键不能作内旋转, 或结构单元间有强烈的相互作用, 则形成刚性链, 而具有一定的形状。

(3) 高分子是由很多结构单元所组成, 因此结构单元之间的范德华力相互作用显得特别重要。

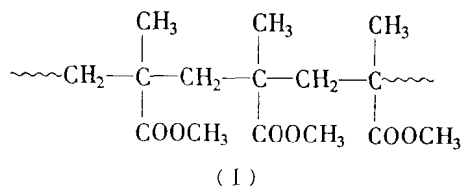
(4) 只要高分子链中存在交联, 即使交联度很小, 高聚物的物理力学性能也会发生很大变化, 最主要的是不溶解和不熔融。

(5) 高聚物的聚集态有晶态和非晶态之分, 高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多, 存在很多缺陷。但高聚物的非晶态却比小分子液态的有序程度高, 这是因为高分子的长链是由结构单元通过化学键联结而成的, 所以沿着主链方向的有序程度必然高于垂直于主链方向的有序程度, 尤其是经过受力变形后的高分子材料更是如此。

(6) 要将高聚物加工成为有用的材料, 往往需要在树脂中加入填料、各种助剂、色料等。当用两种以上高聚物共混改性时, 又存在这些添加物与高聚物之间以及不同的高聚物之间是如何堆砌成整块高分子材料的问题, 即所谓织态结构问题。织态结构也是决定高分子材料性能的重要因素。

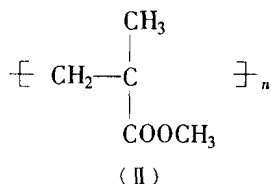
1.1.2 高分子合成的基本概念

以聚甲基丙烯酸甲酯为例



它是由许多相同的 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ 作为结构单元重复联结而成。“ \sim ”符号代表

高分子延伸的主链。为简便, 其结构式通常缩写为

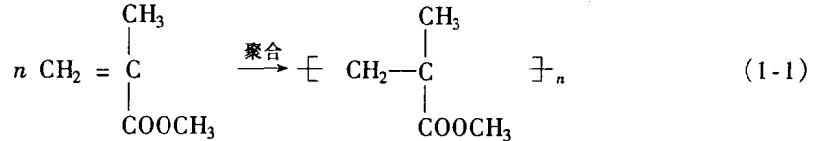


在结构式中, 其两端的端基只占大分子中很少一部分, 对聚合物性能的影响通常也甚微, 且在合成中往往也并不确知, 所以常略去不写。(II)式表示聚合物是由方括号内的结构单元重复联结而成, 所以括号内的结构单元也称重复结构单元或重复单元, 也称为链节。式中 $\left[\text{CH}_2\text{---C} \right]_n$ 是该高分子长链骨架, 即为主链; 主链旁的一 CH_3 和一 COOCH_3 等

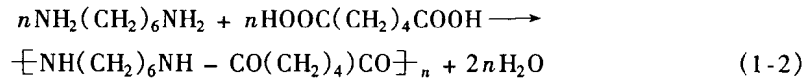
基团称之为侧基。“ n ”代表重复单元的数目,称为聚合度(DP)。

能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物称之为单体,它是合成聚合物的原料。由单体合成聚合物的反应称之为聚合反应。

在分子化学发展的早期,曾把聚合反应和聚合物分为两大类。即加聚反应和加聚物;缩聚反应和缩聚物。加聚反应和加聚物是指生成的聚合物结构单元与其单体相比较,除电子结构有改变外,其所含原子的种类、数目均未变化的聚合反应和聚合物



在加聚物中,结构单元即重复单元,也称单体单元,三者的含义是一致的。聚乙烯是个特例,其重复单元是 (CH_2) ,而结构单元和单体单元因为其单体是乙烯,所以写成 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ 。缩聚反应和缩聚物是指所生成的聚合物结构单元在组成上比其相应的原单体分子少了一些原子的聚合反应和聚合物。这是因为在这些聚合反应中官能团间进行聚合反应时失去某些小分子的原因。例如,由己二酸、己二胺两种单体经缩聚反应生成聚己二酰己二胺(尼龙66)的反应,如式(1-2)所示



这里的结构单元不宜再称为单体单元,且和重复单元的含义不同了。聚合物的相对分子质量 M 是聚合物的一个重要表征参数。显然有

$$M = nM_0 = \text{DP} \cdot M_0 \quad (1-3)$$

式中, M_0 代表重复单元的相对分子质量。例如聚甲基丙烯酸甲酯的相对分子质量 $M = 10^5$, 其 $M_0 = 100$, 则聚合度 $\text{DP} = 1000$ 。

在有些书籍中,将缩聚物的聚合度定义为结构单元数,记为 \bar{X}_n 。这样有下列关系式

$$M = \bar{X}_n \cdot \bar{M}_0 = 2n \cdot \bar{M}_0 = 2\text{DP} \cdot \bar{M}_0 \quad (1-4)$$

式中 \bar{M}_0 是重复单元内结构单元的平均相对分子质量。例如(1-2)式中尼龙66,如已知其相对分子质量为 2×10^4 , 由于 \bar{M}_0 为 113, \bar{X}_n 约为 117。

凡是聚合物中结构单元数目小(2~20),且其端基不清楚者,称为齐聚物或低聚物。一般由调聚反应生成的调聚物也是齐聚物,其端基随所使用的链转移剂而定。遥爪预聚物也是低分子聚合物,但具有已知功能团作为端基,常常是最终聚合物产品中间体或聚合物的改性剂。

在加聚反应中,由一种单体进行的聚合反应称之为均聚反应,所得的聚合物称为均聚物。由两种或两种以上单体进行的聚合反应称之为共聚反应,所得聚合物称为共聚物,相应地有二元、三元、四元等共聚物。

1.1.3 高分子材料科学发展简史

为了使读者对高分子材料科学的发展历史有个概括的了解,我们将高分子材料科学发展史上各个历史时期的发展特征、重要事件列于表 1-1。

表 1-1 高分子材料科学发展简史

年代及发展特征	高分子工业	高分子科学
19 世纪之前天然高分子的加工和利用	食物蛋白质、淀粉、棉、毛、麻、木、竹、纸、油漆、天然橡胶等天然高分子	1833 年, Berzelius 提出“Polymer”一词(包括以共价键、非共价键联结的聚集体)
19 世纪中叶天然高分子化学改性	天然橡胶硫化, 1838 年 硝化纤维, 1845 年 硝化纤维塑料, 1868 年 人造丝工厂, 1889 年	1870 年, 开始意识到纤维素、淀粉和蛋白质是大的分子 1892 年, 确定天然橡胶干馏产物异戊二烯的结构式
20 世纪初高分子材料科学创立的准备时期	酚醛树脂, 1907 年 丁钠橡胶, 1911 年 醋酸纤维和塑料, 1914 年 聚醋酸乙烯、醇酸树脂、PVA、PM-MA、UF, 1929 年	1902 年, 认识到蛋白质是由氨基酸残基组成的多肽结构 1904 年, 确认纤维素和淀粉是由葡萄糖残基组成 1907 年, 分子胶体概念的提出 1920 年, 纤维素结晶的研究 1920 年, 现代高分子概念共价键联结的大分子的提出
20 世纪 30 ~ 40 年代高分子材料科学创立时期	塑料: PVC, PS, PCTFE, PVB, LDPE, PVDC, 1931 ~ 1940 年 UP, EP, PTFE, PU, ABS, HDPE, 1941 ~ 1950 年 纤维: PVC, PA66, PU, 1931 ~ 1939 年 PA6, PET, 维纶, PAN, 1941 ~ 1950 年 橡胶: 氯丁橡胶, 1931 年 丁基橡胶, 1940 ~ 1942 年 丁苯橡胶, 1940 ~ 1942 年	1930 年, 纤维素相对分子质量测定研究, 现代高分子概念获得公认 1932 年, 《高分子有机化合物》出版 1929 ~ 1940 年, 缩聚反应理论 1932 ~ 1938 年, 橡胶弹性理论 1935 ~ 1948 年, 链式聚合反应和共聚理论 1942 ~ 1949 年, 高分子溶液理论及各种溶液法相对分子质量测定方法的建立 1945 年, 确定胰岛素一级结构 40 年代, 建立乳液聚合理论
20 世纪 50 年代现代高分子工业的确立, 高分子合成大发展时期	HDPE, 1953 ~ 1955 年 PP, 1955 ~ 1957 年 POM, 1956 年 PC, 1957 年 顺丁橡胶, 1959 年 众多新产品不断涌现	1953 年, Ziegler-Natta 催化剂和配位阴离子聚合 50 年代, 阴离子聚合活性高分子, 阳离子聚合, 结晶性高分子研究的发展 1957 年, 聚乙烯单晶的获得 1958 年, 肌球蛋白结构测定 1951 年, 蛋白质 α 螺旋结构提出 1953 年, H·Staudinger 获诺贝尔化学奖

续表 1-1

年代及发展特征	高分子工业	高分子科学
20 世纪 60 年代高分子物理大发展时期	工程塑料的出现和发展 PI, 1962 年 PPO, 1964 年 Polysulfone, 1965 年 PBT, 1970 年 耐高温高分子的开发 PBI, 1961 年 Nomex 纤维, 1967 ~ 1972 年 聚芳酰胺 异戊橡胶, 1962 年 乙丙橡胶, 1961 年 SBS, 50 年代	1960 ~ 1969 年, 结晶高分子, 高分子粘弹性, 流变学研究的进一步开展, 各种近代研究方法在 高分子结构研究中的应用和开发, 如 NMR, GPC, IR, 热谱, 力谱, 电镜等手段的应用, PVDF 的压电性研究。1963 年 Ziegler-Natta 获诺贝尔化学奖
20 世纪 70 年代高分子工程科学大发展 (生产的高效化, 自动化, 大型化)	高分子共混物 (ABS, MBS, HIPS, Noryl 等) 高分子复合材料 (如玻璃纤维增强树脂基复合材料生产的大型化) 30 万吨级的 PE, PP 工厂, PP, PVC 的 本体聚合, 大型聚合反应设备及新工艺的使用, 大型加工设备的出现, 新型合成方法的建立	70 年代, PE, PP 高效催化剂研制 1971 年, 聚乙炔薄膜研制 1972 年, 中子小角散射法应用 1973 年, Kevlar 纤维的开发, 高分子共混理论的发展 1974 年, P. J. Flory 获诺贝尔化学奖 1977 年, 掺杂聚乙炔的金属导电性
20 世纪 80 年代高性能材料研究, 精细高分子, 功能高分子, 生物医学高分子发展		分子设计的提出 1983 年, 基因转移聚合

在世界范围内, 人类在 19 世纪以前, 仅仅局限于对天然高分子材料的加工、利用。19 世纪中叶, 开始了对天然高分子的化学改性, 诸如天然橡胶的硫化、硝化纤维炸药和塑料等等。20 世纪初期是高分子科学创立的准备时期。这时期, 高分子的长链概念获得了公认。多种塑料、合成纤维、合成橡胶得到开发, 开始形成较完整的高分子工业体系。各种聚合反应理论也相继出现并得到发展。

自 50 年代以后, 随着石油化工的发展, 高分子工业获得了丰富、价廉的原料来源, 全世界高分子材料的生产蓬勃发展, 几乎一直以年 12% ~ 15% 的速率高速增长。究其原因, 可以概括为原料丰富、品种繁多、性能良好、成型简便、能源节省、成本低廉和用途广泛等方面。

今天, 高分子材料科学自高分子长链概念的确立算起, 经过 60 余年的发展, 尤其是近 30 年的发展, 它的三个主要组成部分: 高分子化学、高分子物理和高分子工程都得到了充

分发展。

由于对高分子结构和性能之间的关系已经积累了相当充分的认识,对合成原理、聚合方法、化学改性和加工工艺都已有了很好的理论基础和丰富的实践知识,从而为高分子合成的分子设计提供了依据和条件。高分子分子设计已经提到议事日程,部分已成为现实。

近年来,材料的功能化已经成为各种材料发展的重要方向。高分子材料的发展也不例外,尤其是耐高温、耐辐射、耐烧蚀、高强度和高绝缘等等特种高分子,以及具有各种特征的物理、化学、生物体功能的功能高分子的发展迅猛异常,已经成为高分子材料科学的重要发展方向。另一方面,分子生物学是现代生物学重要发展方向。生物大分子也是高分子化合物。不少科学家预言,高分子科学发展的下一个具有重大意义的突破将发生在高分子和生命科学的结合部——生物医学高分子方面。在生物体内,种种天然和生物大分子的极为有效的生物合成方法和它们的种种神奇功能,也将是今后努力探索并加以模仿的目标。为此,高分子材料科学家正在以下几个方面展开基础研究工作:(1)继续深入研究组成、结构和性能或功能之间定性、定量关系。(2)按需要合成具有指定链结构的高聚物。(3)研究在成型加工时,按需要产生一定的聚集态结构、高次结构以及与成型条件、工艺参数的内在联系和相互关系。(4)高分子材料科学与现代信息处理技术相结合,开发高分子材料分子设计软件、计算机辅助合成路线选择软件、计算机辅助材料选择专家系统和建设高分子材料数据库等。此外,正在推进在分子和原子一级水平设计和合成高分子材料的研究。

在我国,解放前没有合成纤维、合成橡胶工业,只有几家加工电木等的小型塑料厂,截至1949年,累计产量不及400t。化学界对高分子这个新名词也不甚了解。新中国成立后才逐步开展高分子科学的研究工作,创建全国性学术组织,出版学术刊物,制订发展规划,开展专业教育和国内外学术交流等,引进大中型技术设备,建立高分子材料工业。

科研工作,50年代处于创建时期,主要是根据国内资源情况、配合工业建设进行合成仿制,建立测试表征手段,在此过程中培养了大批生产和研究的技术力量,为深入研究奠定基础。60年代为满足新技术和高技术的需要,研制了大量特种塑料,如氟、硅高分子,耐热高分子及一般工程塑料,如浇注尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、聚芳酰胺;大品种如顺丁橡胶。高分子化学和物理也获得较快发展,研究了产品结构和性能的关系。近年来科研工作引向深入,开展了通用高分子的合成方法和合成机理、功能高分子合成和应用的研究。采用先进技术和测试手段进行结构、性能、加工关系的探索,形成了具有中国特色的新品种和新理论,如稀土催化的顺丁橡胶和高分子反应统计理论等,并加强了国际交流和合作。80年代以来,几十项高分子科技成果获得了国家级自然科学奖、发明奖、科技进步奖,其中个别项目已赶上或超过国际先进水平。

在工业技术方面,我国已建成大庆、齐鲁、扬子、燕山、上海金山等十大乙烯工程基地,形成约 2.1×10^6 t/年的乙烯生产能力。50年代我国仅从前苏联引进技术设备,70年代以后技术来源已转向世界范围。80年代引进方式多样化,根据需要分别引进软件或硬件。截至1988年底共引进项目:合成橡胶品种4个,生产能力 1.8×10^5 t/年;合成纤维品种5个,生产能力 1.079×10^6 t/年;塑料品种10个,生产能力 1.493×10^6 t/年;其他品种6个,生产能力 2.332×10^5 t/年。从增长速度看,我国的高分子工业发展是相当快的。以合成树