

电工絕緣用 高分子化合物

〔苏〕K. A. 安德里阿諾夫著



机械工业出版社

本书綜述了合成聚合物在各类电工絕緣中应用的一般状况，扼要說明了电工絕緣材料生产中已經或即将广泛应用的聚合物的制造方法和应用工艺，列举了这些聚合物的重要性质和耐热等級的数据，并論述了合成聚合物在电机、电器、电缆和无綫电设备制造中的发展方向。

本书可供电工絕緣材料和合成聚合物制造工业，电机、电器、电缆和无綫电制造工业以及其他有关部門的工作人員和高等学校学生参考。

К. А. Андрианов
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ИЗОЛЯЦИИ

ГЭИ 1961

(根据苏联动力出版社一九六一年版譯)

* * *

电工絕緣用高分子化合物

[苏] К. А. 安德里阿諾夫著

湯永年譯

*

机械工业出版社出版 (北京阜成門外南礼士路北口)

(北京市书刊出版业营业許可証出字第 117 号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印張 $8 \frac{1}{16}$ · 字数 204 千字

1966年5月北京第一版·1966年5月北京第一次印刷

印数 0,001—2,800 · 定价(科六) 1.20 元

*

統一书号: 15033 · 3996

《北京大学数学丛书》编委会

主 编：程民德

副主编：江泽培 丁石孙

编 委：钱 敏 丁同仁 姜伯驹 张恭庆 应隆安

责任编辑：邱淑清

说 明

此丛书是以数学、计算数学、概率统计及有关专业的高年级、研究生、青年教师及数学研究工作者为读者对象的出版物。丛书特点是内容新颖，力图反映现代数学的新成就；叙述精练，约相当于一学期三学时研究生课程的取材。我们编辑出版此丛书的主要目的是为了适应我们国家培养研究生的需要，同时，又可作为数学及有关系科高年级选修课程的参考书，为提高本科生的教学质量贡献一份力量。

我们诚恳地希望：广大读者对于书目的选择，内容的取材提出宝贵意见，作为我们今后出版或再版时的参考。

《北京大学数学丛书》编委会

一九八一年元月

目 次

第一章 高分子化合物的物理和化学性质	1
1-1 高分子化合物的一般概念	1
1-2 聚合物的分子量和基本性质	4
1-3 多分散性	9
1-4 线型高分子化合物	10
1-5 链合和体型分子的聚合物	13
1-6 聚合物的结构及其物理性质	14
1-7 借聚合物的化学作用生成大分子的反应	17
1-8 接枝和镶嵌共聚物	18
第二章 高分子化合物的裂解和老化	22
2-1 裂解作用的分类	22
2-2 机械裂解	24
2-3 超声波裂解	25
2-4 热裂解	26
2-5 光化裂解	27
2-6 聚合物在电场作用下的裂解	28
2-7 氧化裂解	30
2-8 在化学药剂作用下的裂解	31
2-9 聚合物的老化	31
第三章 聚合反应	32
3-1 聚合反应的分类	32
3-2 单体的聚合能力	33
3-3 聚合反应机理	34
3-4 聚合方法	38
第四章 由聚合反应制得的重要高分子化合物	42
4-1 聚乙烯	42
4-2 低压法聚乙烯	45

IV

4-3	低压法聚丙烯	47
4-4	聚苯乙烯	48
4-5	全同立构型聚苯乙烯	52
4-6	聚异丁烯	53
4-7	丁二烯聚合产物	55
4-8	异戊二烯橡胶	60
4-9	聚氯乙烯	61
4-10	聚四氟乙烯	67
4-11	聚三氟氯乙烯	70
4-12	聚乙烯醇及其衍生物	71
4-13	聚甲醛	76
4-14	丙烯酸和甲基丙烯酸及其酯的聚合物	76

第五章 由缩聚反应制得的聚合物

5-1	缩聚反应	81
5-2	苯酚甲醛树脂	82
5-3	甲酚甲醛树脂	93
5-4	苯胺甲醛树脂	94
5-5	脲甲醛树脂	95
5-6	三聚氰胺甲醛树脂	101
5-7	聚酯树脂	110
5-8	不饱和聚酯及其共聚物	124
5-9	环氧树脂	135
5-10	聚胺酯树脂	144
5-11	聚酐	148
5-12	聚碳酸酯	150

第六章 纤维素酯

6-1	概述	152
6-2	硝化纤维素	154
6-3	乙酸纤维素酯	155
6-4	纤维素醚	159
6-5	苄基纤维素	161

第七章 硅有机高分子化合物	165
7-1 概述	165
7-2 聚有机硅氧烷的生成过程	171
7-3 硅有机高分子化合物的结构和性质	179
7-4 硅有机弹性体	181
7-5 聚有机硅氧烷树脂	190
第八章 高分子化合物的老化	200
8-1 一般概念	200
8-2 有机聚合物的热稳定性和热氧化稳定性	203
8-3 有机、氟有机和硅有机聚合物的热稳定性	211
第九章 原子射线对高分子化合物的作用	223
9-1 辐射形态	223
9-2 聚合物在辐射作用下的化学转化	224
9-3 聚合物在辐射作用下的化学和物理性质的变化	227
9-4 利用辐射作用制取镶嵌和接枝聚合物	231
第十章 电气绝缘用合成聚合物化学的重要发展方向	237
参考文献	250

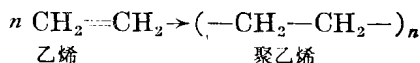
第一章 高分子化合物的物理和化学性质

1-1 高分子化合物的一般概念

高分子化合物可用两种方法制得:

- 1) 聚合反应;
- 2) 缩聚反应。

聚合反应 这是指单体分子相互作用生成聚合物分子的反应。生成聚合物分子时, 没有反应副产物分出。聚合物的元素组成与单体分子相同。例如, 聚乙烯的生成反应即为聚合反应:



聚合度 n 与聚合物的分子量有如下关系:

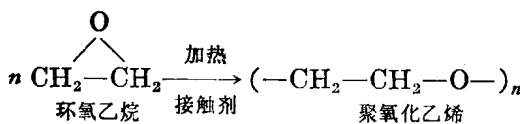
$$n = \frac{M}{B}$$

式中 M ——聚合物的分子量;

B ——链节的分子量。

因此, 聚合度愈高, 聚合物的分子量也愈大。

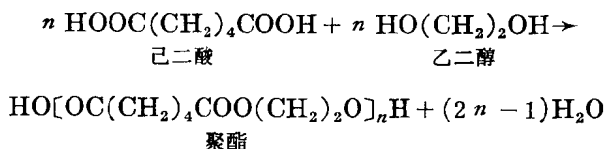
带有双键的单体化合物能发生聚合反应。在许多情况下, 环状结构的化合物也能发生聚合反应。例如, 由环氧乙烷能生成聚氧化乙烯:



在上述情况下, 聚合反应的活化点不是双键, 而是由环氧乙烷三节环打开时所产生的游离价键。

许多电介质是基于聚合反应制成的。

縮聚反应 这是指当单体化合物形成聚合物分子时有反应副产物分出的反应。聚合物的元素組成与单体分子的元素組成不同。例如，聚酯的生成反应即为縮聚反应：



在此情况下，伴随反应分出的是水；在其他情况下，也可能分出一些其他的产物，如HCl，H₂，醇等。

如单体化合物含有能够相互作用的化学活性基团，就能发生縮聚反应。

基于縮聚反应能够制成許多重要的热硬性高聚物，如酚醛树脂、醇酸树脂等。这一反应是可逆的。只有在副产物被移出反应范围时，才能向预期的方向进行。

所有高分子化合物都不是单一的物质，而是同系聚合物的混合物。这是指：任何高分子化合物都是由不同分子量的分子所組成的。例如，聚苯乙烯 $(-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-)_n$ 是由具有不同聚合度 n 值的分子所組成，其聚合度值可为20、21、22、23……也就是说，各同系聚合物具有同一种鏈节，但彼此又是不一样的。

从这些物质中分出单一化合物是很困难的。因为它们彼此互溶，其熔点和沸点相差甚微。所以，不能把高分子化合物視作单一物质。

在分子化合物中存在許多同系聚合物，因而常常使它呈现玻璃态。这是因为互相溶解的物质形成了难以結晶的溶液。高分子物质不揮发，也不能蒸餾。所以提純物质的一般方法，如精餾、結晶等是不适用的。高分子化合物由于揮发性很小，因而可以很长久地保持在薄膜状态。

高分子化合物在各种溶剂中溶解时，不同于低分子物质，它能生成粘滯状溶液。溶液的高粘度与聚合物的分子量有关，也与

聚合物分子彼此間的相互作用有关。

聚合物溶液的稳定性不如低分子物质。低分子物质溶于溶剂后，如果它的数量不超过溶解极限，则能形成在贮存过程中性质保持不变的溶液。高分子物质溶液的性质会发生变化，所以，它的溶液是不稳定的。

这是因为，虽然低分子物质与高分子化合物一样，都能生成真溶液或分子溶液，但高分子物质的分子要大得多，因此它們分子間的作用力表現得更明显。高分子化合物溶液的不稳定性还受到能发生相互作用的化学活性基团的影响，它們能够改变分子的分子量及結構，因而影响到在某种溶剂中的溶解性。通常，它会使聚合物溶解性下降，因而使聚合物从溶液中析出。

溶液的粘度取决于聚合物在溶剂中的濃度、分子量的大小以及聚合物分子的化学結構。

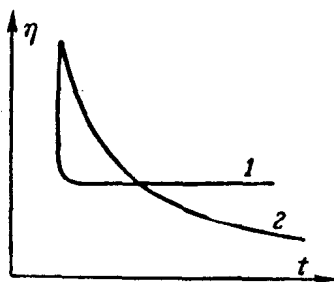


图1-1 粘度与温度的关系:

1—低分子物质；2—高分子物质。

高分子物质的粘度随温度变化的特性比低分子物质更为显著。高分子和低分子化合物的粘度与温度的关系如图 1-1 所示。曲线 2 表示高分子物质的粘度随温度变化的特性，它可以具有各种斜率。曲线 1 表示低分子物质的同一性质，在这条曲线上的转折点相当于物质的熔点。这些曲线分别表明单一组成的结晶的低分子物质和非单一组成的聚合物。因为聚合物的粘度是逐渐变化的，没有突变。所以它在一相当宽的温度区间内熔化，不像低分子结晶物质那样有一定的熔点。

高分子化合物溶液涂于任何材料的表面都能成膜，因而它在绝缘和塗料工业上用得很广泛。

某些聚合物可以拉成絲，其纖維具有很高的机械强度，这是低分子化合物所不能作到的。絲和纖維在拉伸时会引起分子取向，

因而可以增大聚合物在拉伸应力方向的强度。

1-2 聚合物的分子量和基本性质

按照现代观点，高分子化合物是以化学亲合势为主要力量而构成分子的物质。关于高分子化合物是由聚结成复合物或胶束的小分子构成的一切陈旧观念都是没有根据的。现在已经完全确实地证明了，即使对于纤维素，胶束理论也不能得到实验证实。

分子的大小直接关系到该高分子化合物的分子量。所以聚合物的一系列性质，如熔点、溶解性、溶液粘度、机械特性及其他性质等不仅取决于聚合物的化学本性和结构，还取决于它的分子量。

提高聚合物的机械性能是十分重要的。因此，必须研究聚合物分子量和化学结构与其机械性质的关系。

高分子化合物的机械强度，亦即它的抗断强度可以用固体聚合物的每一元素与其相邻元素之间结合力的大小来评定。若以每平方毫米上的键数为计算单位来表示这一强度，就可以得到聚合物机械强度的理论值。聚乙烯的理论值为3000公斤/毫米²。

但是，材料的强度不仅取决于—C—C—、—C—O—C—或其他原子间的键能，它还取决于分子间的相互作用力。这种由各个基团和分子链之间相互作用所产生的力常称为范德华力，它比化学键力要小得多。分散力的理论计算表明，此力仅及化学力的十分之一。例如，聚苯乙烯的机械强度，如按分子力计算，约为60公斤/毫米²。

理论强度与弹性系数有直接关系。对它测定后，可以说明是什么样的力决定了各种聚合物的机械强度。

计算表明，—C—C—键的理论弹性系数为30000公斤/毫米²。此值甚大。但按照分子力计算得的弹性系数值却要小得多。对于由—C—C—原子构成主链的聚合物，约为600公斤/毫米²。聚乙烯的弹性系数实测值也等于600公斤/毫米²。由此可见，聚乙烯的

机械性质并不取决于元素的化学键，而是取决于聚合物分子鏈之間的相互作用力。

其他分子結構不呈綫型，而是体型的聚合物，如酚醛树脂，設想它可能会出现化学亲合势的力。对它研究后所得到的彈性系数数值为 600 公斤/毫米²。对于其他聚合物，如分子没有定向，也得到相同的数值。

具有定向分子，亦即在一定方向拉伸过的聚合物具有更大的彈性系数。其值近似于按化学力計算出来的数值。例如，亚麻、大麻、天然絲的彈性系数为 11000 公斤/毫米²。因此，具有大分子量并在分子的大直径方向定向的聚合物总是在化学键被破坏时才发生形变的。例如，以亚麻、大麻等纖維結構为主要成分的纖維素就是如此，在一 C—O—C—键断裂时才发生形变。

这一实例說明，聚合物以及我們所知道的由它組成的电介质，其机械强度取决于分子間相互作用力的本性。从聚合物的机械常数数值可以推測物质的結構和构成。

聚合物的实际机械强度比按分子間相互作用力計算出的数值要低，这是因为聚合物帶有很大的不均匀性。亦即，其中有裂縫，机械杂质和其他疵点，它們是在聚合物的制造和应用过程中产生的。聚合物机械性能的实测值低于理論計算值的情况可从表 1-1 中看出。

聚合物的机械性质取决于分子量的大小。其机械强度随分子量的增大而增大，在达到最高值后，分子量再继续增大时，它实际上就不再变化了。

材料对弯曲作用的稳定性也随分子量的增大而增强。因此，聚合物的机械性质取决于：

- 1) 物质的化学組成和結構；
- 2) 分子量的大小；
- 3) 其中是否存在极性基团；
- 4) 聚合物的多分散性，它影响到分子鏈間的相互作用力。

表1-1 聚合物的机械性质

物 质 名 称	分子主鏈的結構	彈性系数 kg/cm^2		抗斷强度 kg/cm^2	
		理論值	实測值	理論值	实測值
纖維素纖維: 亞麻	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	11000~11000		1000	170
天然絲	$-\text{CO}-\text{NH}-$	27000~10000		2500	80~100
人造絲	$-\text{CO}-\text{NH}-$	27000	500	—	3
定向的人造絲	$-\text{CO}-\text{NH}-$	—	—	—	80
C阶段酚醛树脂(体型結構的)	$-\text{C}-\text{C}-$	30000	600	50~70	4~7
胺基塑料	$-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$	$\begin{cases} 2700 \\ 600 \end{cases}$ ①	800	80	4~5
聚甲基丙烯酸甲酯	$-\text{C}-\text{C}-$	600 ①	400	~30	6~7
聚苯乙烯	$-\text{C}-\text{C}-$	600 ①	~600	~30	2.6 ② 9.6 ③

① 按分子間相互作用力計算的。

② 未定向的。

③ 定向的。

采用对聚合物施加应力的方法調整分子在聚合物中的方向后, 可以改变它的机械强度。例如, 工业上用挤压法使聚苯乙烯通过噴絲头上的細孔, 可将其机械强度提高到3~4倍。耐綸和卡普綸在拉伸成絲时, 其强度可增强到15倍以上。工业上已广泛采用这些方法来生产电介质, 例如苯乙烯膜等。

高分子化合物的熔点决定了綫型鏈結構聚合物的耐热性。耐热性还取决于聚合物的分子量和結構。

低分子化合物的熔点随分子量增长的变化比高分子化合物更为明显(表1-2)。这时, 化合物的化学本性起了很大作用。例如, 碳氢化合物的熔点和沸点随分子量增大的变化就比含有极性基的化合物为小。但是, 沸点和熔点随分子量的增长而上升却是普遍規律。它对有机、硅有机各类高、低分子化合物都能适用(图1-2)。

溶解性是聚合物的一种特性, 它取决于分子結構和分子量, 随分子量的增大而变化, 通常是随分子量的增大而下降(表1-2)。

聚合物中有极性基存在($-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$)时会使

其熔点显著增高。这可从表 1-3 中看出。表中载有含 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 极性基和具有一 $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ 分子结构的聚酰胺的熔点数据。

芳基（苯、萘、联苯基）对聚合物的熔点有很大影响。这种影响表现得很明显，它决定了聚合物的某些性质，特别是耐热性和抗寒性。

芳基对于聚合物熔点的影响可从表 1-4 中看到。

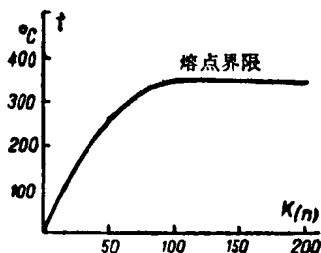


图1-2 聚合物的聚合度对其熔点的影响。

如果苯基或其他芳基不被引入聚合物的分子主链中，而是以

表1-2 结构为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 的烷烃的分子量对其物理性质的影响

链中碳原子数	烷烃名称	分子量	熔点 °C	沸点 °C	在氯仿中的溶解性
1	甲烷	16	-186	-165	—
2	乙烷	30	-172	-93	—
3	丙烷	44	-145	-44.5	—
4	丁烷	58	-135	+1	可溶
5	戊烷	72	-131	+36.3	可溶
10	十烷	142	-31	+173	可溶
15	十五烷	212	+10	+270	可溶
30	卅烷	422	+66	—	可溶
60	六十烷	842	+101	—	难溶
90	九十烷	1262	+110	—	难溶
1000~2000	聚乙烯	15000~30000	+125	—	不溶，不会馏出

表1-3 聚酰胺的熔点和分子量的关系

分子量	熔点 °C	分子量	熔点 °C
2000	205~206	5600	246~247
2500	213~214	14800	247~248
2800	223~224	19500	248~249
4000	243~244	23000	251~292

表1-4 芳基对聚合物熔点的影响

链节结构单元	熔点 °C
$\left[\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O} \right]_n$	+346
$[\text{CO}(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_n$	+87
$\left[\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{O} \right]_n$	+214
$[\text{CO}(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}(\text{CH}_2)_8\text{O}]_n$	+76

侧基状存在，例如，聚苯乙烯，那末，它对熔点发生的影响就比较小。这是由于侧基减弱了链之间的相互作用，分子链间的距离增大。因而使这类聚合物链的聚集密度减小，它就容易受热的作用而发生形变。

聚合物的热稳定性不仅取决于熔点，还取决于高分子物质开始分解的温度。通常，对于同一类高分子物质，其分解温度随分子量的增大而降低。这可从图 1-3 中看出。

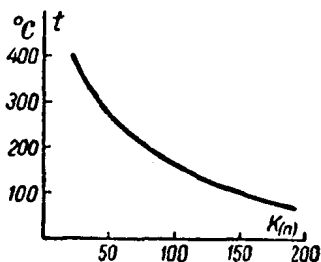


图1-3 聚氧化乙烯分解温度与聚合度的关系。

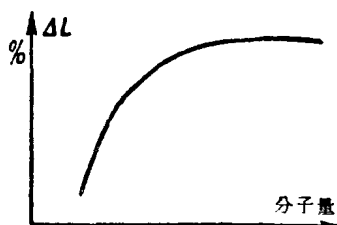


图1-4 聚合物分子量与断裂延伸率的关系。

如以图形来表示聚合物的某些机械性质与其平均分子量的关系，可以得到如图 1-4 至 1-6 所描述的规律。

高分子化合物最重要的特性是它在溶解时形成溶液的能力，溶液的粘度与聚合物浓度及其分子量有关。此外，能溶于溶剂中的物质数量也取决于聚合物的平均分子量。聚合物的分子量愈高，当其溶解时所能获得的极限浓度就愈小。

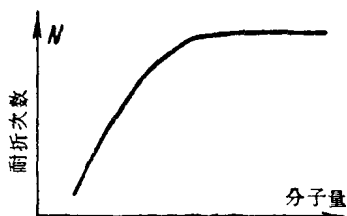


图1-5 聚合物分子量与折弯数的关系。

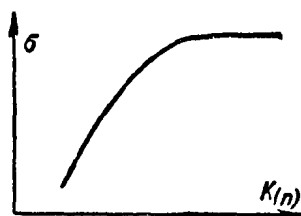


图1-6 聚合度与抗断强度的关系。

分子量还决定了聚合物被拉成丝的能力。能够拉成丝的分子量值取决于聚合物的化学组成。但是，即使对于完全是线型的无支链的聚合物，其分子量也不应低于 10000。分子量更低的聚合物不能拉成丝状产品。可以拉成丝的聚合物分子应具有 1000 埃以上的长度，其链节数不能低于 100 个。具有支链的聚合物，即使它具有上述条件，也不能拉成丝状产物，这是因为分子链的聚集很疏松以及材料具有过高的冷流动性。

1-3 多分散性

所有高分子物质都是化学组成相同、分子大小不等的分子所组成的混合物。这种混合物中包含了不同分子量的分子。在一些情况下，分子量的差别很小。例如，结构为 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ 的聚合物，其聚合度 n 是 190~200。这样的聚合物具有很小的多分散性。亦即，其中大小分子的分子量比值不大。还有许多聚合物具有分子量差别很大的分子，其中大小分子的聚合度相差悬殊，可在 10~1000 范围内。这种聚合物就具有很高的多分散性。多分散性又决定了物质的一系列物理性质。

多分散性可以用表示各个级份含量与聚合度关系的分布曲线来描述（图1-7，1-8）。这些曲线对于各种聚合物是不相同的。用聚合反应制成的聚合物具有最大的多分散性，而基于缩聚反应方法合成的聚合物则较小。

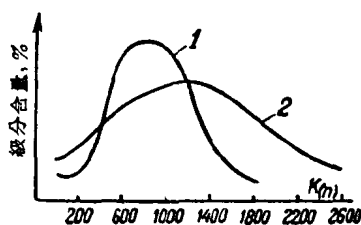


图1-7 各級份含量与聚合系数的关系:

1—硝基纖維素; 2—聚苯乙烯。

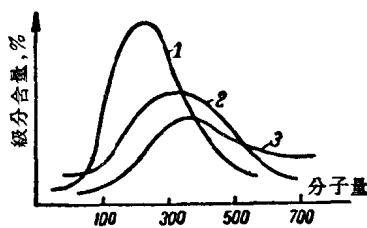


图1-8 各級份含量与分子量的关系:

1—布納 (丁苯橡胶); 2—氯丁橡胶; 3—天然橡胶。

聚合物的多分散性增大了它的彈性,但降低了它的抗断强度。这是由于,存在于高分散性聚合物組成中的小分子量分子漫散在大分子鏈之間,因而减弱了大分子鏈間的相互作用力。就是說,它起着“潤滑剂”的作用而降低了分子鏈之間的摩擦。

这种用低分子物质可增大聚合物彈性的性质在工业上被广泛地用来增塑聚合物。利用增塑作用,不但可以改变聚合物的彈性,还能改变它的冻结温度。

1-4 綫型高分子化合物

具有直链或支鏈的綫型分子的高分子化合物系由二官能度化合物,亦即由能在两点上发生反应的单体物质制成的。属于这类化合物的有:在其分子組成中含有一个双鍵的化合物、具有两个官能基并能以两个反应点参与縮聚反应的化合物。

綫型聚合物的分子鏈是由碳原子組成的曲折綫,各碳原子互以約 109° 的角度布置。两原子間的距离为 1.5 埃。最簡單的綫型聚合物——聚乙烯分子鏈的結構如图 1-9 所示。綫型分子中碳原子的距离以及价角的大小实际上是不变的。但是分子的形状可以改变,特别是在溶液中。在溶液中分子形状的变化取决于分子鏈的柔軟性。

具有柔軟鏈的分子可以呈現各式各樣的形狀。任何鏈節在保持 109° 的價角和原子間的距离時，對其他鏈節可能作相對旋轉這一點可以長鏈具有柔軟性來解釋。

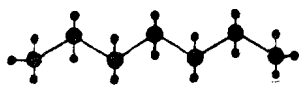
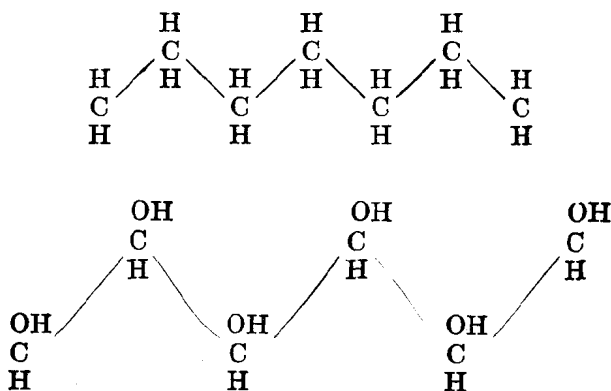


图1-9 聚乙烯的结构图型。

A. 亚历山大洛夫 (A. Александров) 和 B. 拉楚金 (B. Лазуркин) 曾指出: 在碳原子上连有其他原子和基团时 (如下图所示), 会妨碍聚合物线型分子链中链节的旋转自由:



与聚合物鏈中碳原子相連的基团愈复杂，特别是其极性愈大时，鏈节的旋轉就愈困难。因此，鏈节在旋轉一定角度时所需要的能量对于碳原子上的每一个取代基都不相同。

这种能量取决于綫型分子中碳原子上的取代基的大小、数量和化学本性。例如，对于聚乙烯，即使与碳相連的是很小的氢原子，也需要 3000 千卡/分子的能量才能使分子鏈节自由旋轉。由此可知，聚乙烯在低温下具有拉成綫狀的分子鏈。如果温度升高，那末，分子就可能形成像柔曲的絲一样的形状，也可能卷曲成其他形状。

除温度外，溶剂对于分子链的形状也有很大影响。在溶液中，链之间的相互作用力大为减弱。特别是在温度升高时，分子可以