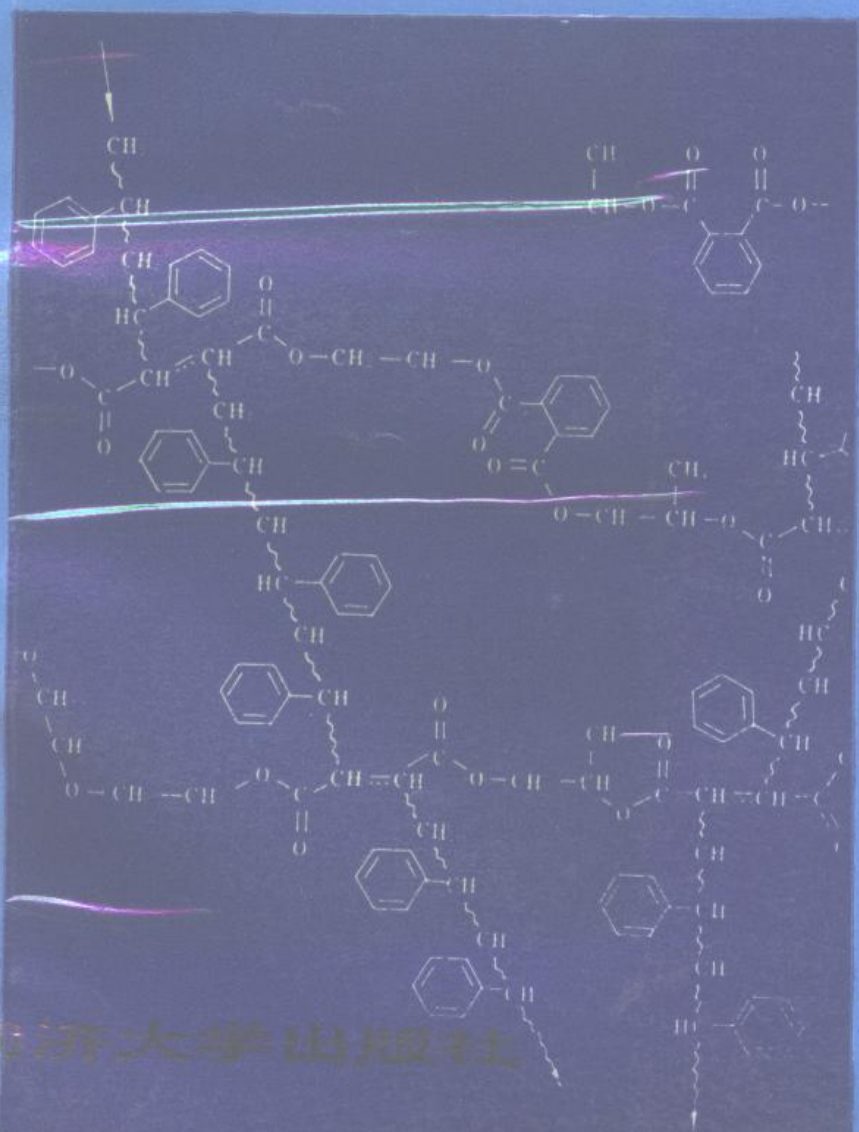


高分子材料学

王公善 编著



同济大学出版社

TB 324

W 20

高分子材料学

王公善 编著

同济大学出版社

内 容 提 要

全书共分7章,内容包括:概论;高分子的合成与反应;高分子的聚集形态、形成过程和态间的转变;高聚物的性能;合成材料;添加剂对聚合物工程材料的改性;聚合物成型加工基础和方法。为减少读者阅读的困难,增加了高分子化学和高分子物理课程的内容。每一章后都有习题和思考题,帮助读者充分复习和巩固已学过的知识,本书供非高分子材料专业的学生和科学工作者使用。

责任编辑 张智中

封面设计 王肖生

 高分子材料学
王公善 编著

同济大学出版社出版

(上海市四平路1239号)

新华书店上海发行所发行

望亭发电厂印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 10 字数 250 千字

1995年9月第1版 1995年9月第1次印刷

印数 1-1500 册 定价: 6.40 元

ISBN 7-5608-1456-5/O·137

前 言

材料科学是本世纪和即将来临的 21 世纪最活跃、最富有生命力、最有发展前途的学科之一。材料永远是一切科学和技术发展必不可少的基石。可以十分肯定，无论是传统的工业如建筑、机械、交通、纺织等，还是新兴的工业如宇航、微电脑、新能源、生命工程等，都将随材料科学的新成就、新发明而有飞跃的发展。高分子材料科学是材料科学中的新秀，它在本世纪 20 年代，才由极富有独创精神的德国学者 Herman Staudinger 所开创，继而形成一门独立的学科。高分子材料科学至今仍在十分迅速的发展，许多新课题已被世界各国列为 21 世纪重点研究的课题。例如，21 世纪材料科学的前沿是纳米 (nm) 级材料以及相应的复合功能材料。单独高分子链的凝聚颗粒，正好落在纳米级材料中。近年来的研究表明，两种或多种纳米级材料的复合有着灿烂的前景，纳米级复合材料的应用必将带来科学技术突破性的进展。

从上述发展来看，无机非金属材料专业增设高分子材料课程是非常有远见的举措。因为，21 世纪的材料科学工作者，不能再拘泥于当今材料科学划分的格局。再不能将无机非金属材料、金属材料和高分子材料严格地区分开来。材料科学工作者应全面了解各种材料，着眼于材料的复合和发展各种新材料。

本书的主要读者是非高分子材料专业的学生和科学工作者。为此，除介绍高分子材料的知识外，还增加了学习高分子材料必不可少的基本知识——高分子化学和高分子物理课程的内容。考虑到高分子材料的结构与性能还和高分子材料的成型加工工艺密切相关，本书亦介绍了成型加工工艺方面的基本知识。有些大学的学生选读了德语语种，而且德国的高分子科学发展在世界上属

先进行列，为了有别于大多数的高分子材料上介绍的英语专业词汇，本书另辟蹊径，选用德语专业词汇，作为一种拓展，以广读者视野。

本书编写过程中，复旦大学陈维孝教授和同济大学阮金望教授给予了许多有益的指教，并审阅了初稿，同时还得到了上海医药工业研究院屠式玫高级工程师的大力支持和帮助，在此一并表示衷心的感谢。笔者也向本书所引用文献的作者致以深切的敬意。

由于笔者才疏学浅，本书必然存在不少缺点和错误，热诚欢迎高分子科学界的前辈和广大读者的批评。

王公善 1995 年 8 月于同济

目 录

前 言

第一章 概 论 (1)

1. 高分子材料科学的内容及研究范围..... (1)

2. 高分子科学的发展简史..... (2)

3. 高分子材料科学的展望..... (5)

思考题与习题 (7)

第二章 高分子的合成反应 (8)

1. 基 础..... (8)

2. 加聚反应 (20)

3. 缩聚反应 (41)

4. 缩加成反应 (50)

思考题与习题 (51)

第三章 高分子的聚集形态、形成过程和态间的转变 (53)

1. 液态 (53)

2. 高弹态 (84)

3. 玻璃态 (96)

4. 结晶态..... (112)

5. 取向态..... (117)

6. 熔融与结晶..... (120)

7. 高分子液晶..... (125)

思考题与习题 (131)

第四章 高聚物的性能 (133)

1. 力学性能..... (133)

2. 电学性能..... (165)

3. 高聚物的流动特性..... (180)

4. 高聚物的热稳定性和老化	(189)
思考题与习题	(194)
第五章 合成材料	(195)
A. 热塑性塑料	(195)
1. 苯乙烯类聚合物	(195)
2. 聚烯烃	(201)
3. 聚氯乙烯(PVC)	(207)
4. 丙烯酸树脂	(214)
5. 工程塑料	(216)
B. 热固性塑料	(229)
1. 酚醛类树脂	(229)
2. 环氧树脂(EP)	(236)
3. 聚氨酯(PUR)	(245)
4. 不饱和聚酯树脂(UP)	(251)
5. 氨基类树脂	(255)
6. 硅树脂(SI)	(258)
C. 特种塑料	(260)
1. 聚酰亚胺(PI)	(260)
2. 聚酰胺-酰亚胺(PAI)	(261)
3. 聚砜(PSF)	(262)
4. 聚醚砜(PES)	(262)
5. 聚苯硫醚(PPS)	(262)
6. 聚苯并咪唑(PBI)	(263)
7. 全芳香族聚酯	(263)
D. 橡胶和纤维	(265)
1. 橡胶	(265)
2. 化学纤维	(269)
思考题与习题	(272)
第六章 添加剂对聚合物工程材料的改性	(274)
1. 加工助剂	(274)

2. 着色剂	(276)
3. 阻燃剂	(280)
4. 热稳定剂	(282)
5. 抗氧剂	(285)
6. 光稳定剂	(289)
7. 增塑剂	(294)
思考题与习题	(297)
第七章 聚合物成型加工基础和方法	(298)
1. 聚合物成型加工基础	(298)
2. 塑料制品的加工方法	(300)
3. 橡胶和纤维的成型加工	(308)
思考题与习题	(311)
参考文献	(312)

第一章 概 论

1. 高分子材料科学的内容及研究范围

高分子科学是当今世界上十分重要和非常活跃的科学领域之一。自从本世纪 20 年代,德国富有独创精神的化学家 Herman Staudinger 创立了高分子概念以来,通过许多合成化学家、物理化学家和物理学家的辛勤劳动,至今已经形成了一个完整的高分子科学知识体系。

从两个基本事实,就足以证明这门学科的重要性。首先,合成高分子材料的世界年产量已达到亿吨量级。据 1985 年统计,世界年总量达 76000 万吨。按体积计算,产量已超过该年世界钢铁、铝、铜、锌的总产量。高分子材料在生产和生活中,已成为不可缺少的一部分。几乎所有的工业均离不开高分子材料,其中以建筑、包装、电器、交通运输、轻工等方面需求量最大。其次,生命科学已经证实,一切生命物质的基本结构单元,如核酸、蛋白质、淀粉、纤维素等,均属于高分子。

高分子科学主要包括高分子化学、高分子物理学和高分子工程学。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;高分子的成型与应用。

科学发展的特点是随着本学科和其他学科的发展,进一步分化与综合,从而产生一些新学科。高分子科学的发展,促使高分子材料工业的生产规模越来越大,应用范围越来越广,加上其他学科的发展,特别是测试手段和加工技术的发展,终于产生了高分子材料科学这样一门新兴学科。虽然,目前一般仍认为高分子材料科学隶属于高分子科学,但因其自身的独立性和系统性越来越强,独立出一个完整的知识体系是势在必行。

高分子材料科学的主要研究对象是塑料、纤维和橡胶三大合成材料，此外也包括天然高分子材料。它的基本任务是：研究高分子材料的结构与性能之间的关系；研究加工设备、加工工艺和各种环境因素对结构与性能的影响；研究高分子材料的合理使用及其质量的提高；开发以高分子为基础的新材料和新加工技术及工艺；研究高分子材料的应用领域及其扩充。所有这些任务中，都包含了理论依据的研究和基础数据的积累。

合成高分子材料，由于其原料丰富、性能优异、加工成型简单方便、社会节能显著、价格低廉和用途广泛等优点，已成为国民生产中不可缺少的材料。不仅与人们的衣、食、住、行密切相关，而且在新的产业革命中，国内外不少学者都认为，高分子材料将是核心技术之一。从历史上看，材料是一切工业和科学技术的基础，新材料的出现，必然引起科学技术上的重大变革。例如半导体材料的出现，使电子工业从真空时代跃变为半导体时代。高分子材料的出现，也同样影响了科学技术和各行各业的变革。这方面的例子太多了。以电子工业为例，当前高分子材料在各种元器件、集成电路、计算机储存盘、高性能电容器、电位器及高压、高频绝缘材料等方面已广泛使用。很难想象，没有高分子材料，会有当今电子工业的发展。

2. 高分子科学的发展简史

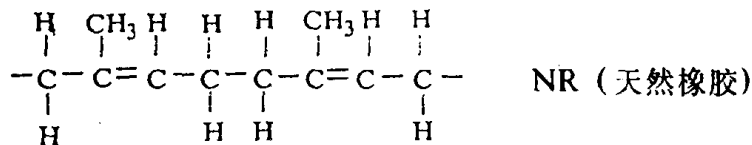
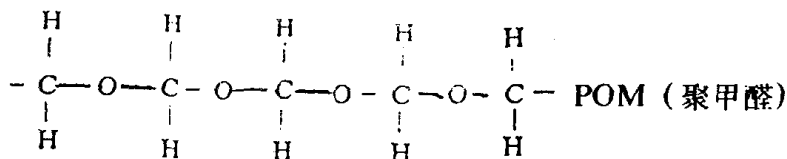
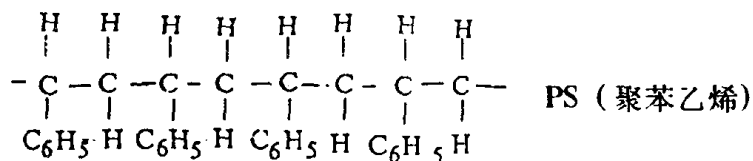
高分子科学是本世纪 20 年代从有机化学中独立出来的一门科学。然而，在这之前，它却走过了漫长的路程。天然橡胶是人们最早发出的天然高分子之一。美洲有大量的野胶树林，南美洲亚马逊河的土著，首先利用了橡胶树汁——天然乳胶，并取名为“橡胶”。在印地安语中，“橡胶”一词的意思是“木头流泪”。当然，这种乳胶性能不好，只能做玩游戏的球。1832 年，德国 F.Lüdersdorf 用松节油和 3% 的硫磺与乳胶液共煮，获得有弹性又不发粘的产品，这实际上就是硫化橡胶。英国女皇的御用车车轮曾用这种橡胶包覆。1838 年，Regnault 首先在实验室中用小

分子合成出了大分子的聚氯乙烯 (PVC)。1872 年, A.Bager 用苯酚和甲醛在酸性介质条件下, 制得了酚醛树脂。1909 年, 由 L.Baekeland 实施了工业化生产, 以“电木”名称投入商品市场。

高分子科学真正作为一门学科, 只有 70 多年的历史, 其发展大致经历了三个阶段:

第一阶段 创立高分子学说和形成高分子化学的奠基阶段

1920 年, 德国 Herman Staudinger 提出了分子链设想, 在《论聚合反应》论文中, 创立了大分子概念。在他之前, 虽然已有不少人开始对高聚物进行研究, 但是包括一些著名学者在内, 都认为高聚物是大环化合物或胶体。研究工作始终没有大的进展。Staudinger 在论文中提出的聚苯乙烯 (PS)、聚甲醛 (POM) 和天然橡胶 (NR) 为线型长链结构:



这些化学式直到今天仍然是被人们接受的。1932 年他又发表了《高分子有机化合物》的论文，进一步阐明了高分子的概念。由于他卓越的工作，1953 年他成为高分子科学家中第一位诺贝尔奖获得者。

在这期间，还有许多优秀的科学家作出了贡献。30 年代美国人 W.H.Carothers 就是突出的一例。Carothers 是尼龙的发明者，他系统地研究了缩聚反应，对高分子合成贡献巨大。到 40 年代，几乎所有现在称为大品种的高聚物被相继工业化，这些工作作为高分子化学的形成奠定了基础。

第二阶段 高分子化学和其他学科相互渗透，发展为完整的高分子科学体系

大约在本世纪五六十年代进入了这一阶段。高分子化学进一步完善，高分子物理、高分子物理化学、高分子工艺等分科蓬勃发展。这些分科在这阶段均有重大研究工作的突破和深入。分科均已完整建立，高分子科学体系形成。

高分子链立体规整性方面的突破是这阶段成熟的标志之一。1953 年德国 K.Ziegler 发明了 Ziegler 催化剂，使乙烯能在常温常压下聚合成聚乙烯。当年他已 57 岁，但仍坚持重视基础理论研究和工业应用相结合的道路——米海姆化学之路。1954 年意大利的 G.Natta 改进了 Ziegler 催化剂，得到了结晶型聚苯乙烯及聚丙烯。G.Natta 还建立了配位聚合机理。尽管 5 年后他病瘫在床，他仍顽强工作，在妻子帮助下共完成 700 多篇论文。1963 年 Ziegler 与 Natta 同时获得诺贝尔奖。

在这期间，除 K.Ziegler 与 G.Natta 外，还有许多杰出的代表，如 W.H.Carothers (美)、P.J.Flory (美)、H.F.Mark (美)、A.V.Tobolsky (美)，以及我国的著名科学家唐敖庆、钱人元等等，都在高分子科学完整体系过程中做出了重大贡献。P.J.Flory 成为 1974 年诺贝尔奖得主。

高分子材料工业在这期间也飞速发展。据美国统计，1929 年美国共生产 5000 万磅合成树脂，而 1967 年达 270 亿磅，增长

了500多倍。全世界的发展也大致相仿。这一惊人的速度，也体现了科学的成熟。

第三阶段 高分子科学的各分科再次结合成为高分子材料科学

这一阶段既是高分子科学的深化，又是高分子材料学科的成长和发展阶段。本门学科进入聚合工程年代、高分子设计年代，并向生物高分子迅速发展。高分子材料的品种也随生产实践的需要又有所发展，出现了功能高分子，耐高温高分子等。

3. 高分子材料科学的展望

高分子科学的发展形成了高分子材料科学。展望它今后的进展，主要在高性能化、高功能化和生物化三个方面发展。

高性能化主要是指大大提高高分子材料现有的主要性能，例如高分子材料的耐热性、力学性能及加工性能等，主要从下述三个方面开展工作。

(1) 改进聚合物的结构

聚乙烯结构的改进是成功的例子。1939年开始工业化的聚乙烯是采用高温高压法生产的低密度聚乙烯(LDPE)，它有多数和较长的支链。低密度聚乙烯虽有较好的综合性能，但它生产成本低、普适性差、加工稳定性差。1957年采用Ziegler催化剂合成出了高密度聚乙烯(HDPE)，它采用低压法生产，分子较少支链，生产成本较低，普适性也有所提高，被称为“第二代聚乙烯”。然而其加工性能不太好。70年代底到80年代初又发展了线性低密度聚乙烯(LLDPE)。在很短时间内，它就获得了迅速增长。线性低密度聚乙烯的分子结构特点是在线性主链聚乙烯上，具有非常短的支链，支化程度比低密度聚乙烯少，比高密度聚乙烯多。其生产投资仅为前者的二分之一，能耗也低四分之一。各方向性能均较好，被称为“第三代聚乙烯”。

从改进聚合物分子结构来提高其性能，是高性能化的一个方面。聚合物化学家将在这方面作不懈的努力。

(2) 复合的途径

这是很有潜力的途径之一。复合指高分子材料和金属复合，高分子材料和无机材料复合，高分子材料和陶瓷、玻璃纤维的复合等。通过复合发挥各种材料的长处、掩盖各种材料的短处。玻璃纤维增强塑料（在我国俗称玻璃钢）的迅速发展和广泛使用就是一个例子。

(3) 共混的途径

这也是很有潜力的途径之一。共混指把两种或两种以上的高聚物混合起来，形成一个多相体系，这种多相体系使高分子材料性能大大提高，并可适合各种场合的各种需要。利用共混改进了性能。例如美国现在平均每年有 2000 多种专用材料问世，其中绝大多数是利用共混法制得的。

高功能化主要是指具有特定作用能力的高分子材料。这种特定作用能力，即“特定功能”是由于高分子上的基团或分子结构或二者共同作用的结果。这类高分子材料又称为功能高分子。它的内容与范围也在扩大。当前发展很快的有：离子交换树脂及分离膜、导电高分子材料、感光高分子及液晶高分子等。

生物化是高分子材料发展最快的一个方向。据 1986 年收入 CA (Chemical Abstracts) 的论文统计，有 40.4% 的文章是属于高分子材料生物化的。有人认为，除人体仅 1.5kg 重的大脑外，其他一切器官均可用高分子材料代替。此外，生命的基础，细胞、蛋白质、胰岛素等也均属于高分子。生物化于是成为高分子科学的一个最重要发展方向。

我们还可以从世界产量来看高分子材料的发展，表 1-1 列出了世界高分子材料的产量。由此可见高分子材料发展的速度。再从人们的需要来看，1987 年世界人均消耗高分子材料 15kg，其中芬兰为 109kg、前联邦德国为 107kg、美国为 83.9kg、日本为 65.7kg。

表 1-1 世界高分子材料的产量 (单位: $\times 10^4$ t)

年 份	产 量	年 份	产 量
1904 年	0.56	1970 年	3 100
1939 年	34	1975 年	4 030
1950 年	162	1980 年	5 900
1960 年	680	1991 年	11 600

我国在解放前, 高分子材料工业几为空白。1958 年开始才基本形成高分子材料工业体系。真正的发展是近十多年。目前我国正在建设七大石化公司。1987 年产量近 200 万吨, 1990 年产量也仅 260 万吨。1985 年按国家产量每人只能消耗 1.2kg 高分子材料, 然而实际却消耗了 2kg。1990 年每人只能消耗 2.5kg, 但实际却消耗 4kg 以上。这些数字表明, 我国高分子材料工业急需发展。

思考题与习题

1. 对高分子的定义, 学者们各有不同, 这是什么原因?
2. 请比较高分子材料和无机非金属材料各自的发展特点。
3. 叙述材料科学, 特别是 20 世纪 20 年代发展起来的高分子材料科学在科学技术发展中的地位。

第二章 高分子的合成反应

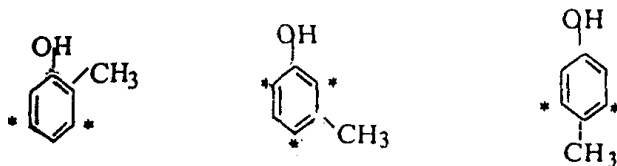
1. 基础

由低分子量的化合物（通常称为单体）生成高分子量化合物的各种化学反应称为高分子的合成反应。当然，合成反应只有在一定的化学、热力学和动力学等条件下才可能进行。

高分子化合物又可称高聚物、聚合物、大分子化合物等。顾名思义，它们是一些分子量特别大的化合物。虽然高和低、大和小都是相对概念，但高分子化合物与低分子化合物还是有一个大致的界限。W.H. Carothers 从有机物进行蒸馏的角度出发，曾提出分子量在 1500 以上的物质为高分子。实际上，有使用价值的聚合物（Polymer）的分子量往往都在 10 000 到 1 000 000 之间。因此，有人把分子量为 1 500~10 000 的物质称为低聚物（Oligomer）。

1.1. 单体

聚合物是由一种或一种以上的单体（Monomer），经合成反应而制得。这些单体都是含有官能度的低分子化合物。所谓官能度是指每个分子在一定条件下能够起化学反应的位置的数目。它可以是零以上的包括分数在内的各数值。之所以有分数，可通过下例来理解：对于纯的邻甲酚、间甲酚、对甲酚，它们分别有 2, 3, 2 个官能度。而若为三者之比为 1 : 1 : 1 的甲酚混合物，其官能度即为 2.33。此外，官能度与官能团的含义并不相同。例如：乙烯 C_2H_4 有两个官能度，但它只有一个官能团。



当单体的官能度大于等于 2 时，则可以形成链分子。合成聚合物的单体一般含有 2 个或 2 个以上的官能度。除此之外，这些低分子化合物在聚合反应中的自由能 ΔG 必须是负值；它们应非常易于活化且结合反应速率远大于失活的反应速率。符合上述条件的低分子化合物才能作为高分子合成用的单体。

目前石油和天然气是提供单体的最主要资源。煤化学加工过程也为聚合物提供不少原料。此外，也可因地制宜地从农副产品中得到某些原料。

1.2 确定聚合物性能的因素

聚合物的化学和物理性质，主要基于下述四个因素间的相互关系。即结构、分子量和分子量的分布、分子间作用力、温度。前三者可认为是内因，温度属于外因。当然作为高分子材料，考虑其加工和应用性能时，还需加入许多助剂，如阻燃剂、抗氧剂、稳定剂、增塑剂、颜料、增强剂等。这些助剂也会影响其化学和物理性能。这些问题将在以后讨论。

1.2.1 聚合物的结构 (Polymerstrukturen)

聚合物具有较复杂的结构。为明了起见，一般可分成几个层次来认识它，称之为一次结构、二次结构、三次结构和四次结构等。

一次结构 (Primärstruktur) 是由单体和聚合方法来确定的，它描述了高分子的基本化学单元和这些单元的基本排列情况。可见一次结构表明了高分子的化学组成和构型。

世界是可以被人类认识的。高分子的分子量虽然极大，但它们仍可被认识。经实践及研究证实：组成高分子的原子或原子团并不是杂乱无章地排列的，高分子的分子量虽可达 $10^4 \sim 10^6$ ，构成的原子数也有 $10^3 \sim 10^5$ ，但一个高分子，特别是合成高分子往往是由相同的结构单元有规则地通过价键连接重复排列而成。因而高分子又称作链状分子。

从分子主链来看，若全部由碳原子以共价键相连接的称为碳链高分子。例如 $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$ ；它们也可带有取代基 $\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$ ，这