

165486

高等学校教材

合成材料

上海铁道学院 戈 洪 主编
北方交通大学 杨淑智 主审

77041

中国铁道出版社

1990年·北京

内 容 简 介

本书是根据铁道车辆专业教学计划中“合成材料”课程的教学大纲编写的。重点介绍了塑料、橡胶、涂料、胶粘剂等材料的基本性能及在铁道车辆上的应用。并介绍在车辆设计和研究工作中如何合理地选择这些材料等问题。

本书除作为铁道车辆专业的教材外，也可供铁路车辆部门从事科研、生产的有关技术人员学习参考。

高等学校教材

合 成 材 料

上海铁道学院 戈洪 主编

*

中国铁道出版社出版、发行

责任编辑 吴桂萍 封面设计 王毓平

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 8 字数: 198千

1990年3月 第1版 第1次印刷

印数: 0001—15,000册

ISBN7-113-00774-0/TB·17 定价: 1.65元

前 言

《合成材料》试用教材是根据1977年11月修订的铁道车辆专业教学计划和1978年10月在上海召开的铁道车辆专业《合成材料》教材编写会议制订的教学大纲编写的。自1981年出版以来，除铁路高等院校采用外，还被不少机械类学校作为参考教材。

经过多年来各院校对《合成材料》教材使用的经验和近年来新材料、新技术的发展，试用教材所选的部分内容已不能适应需要，故1983年9月铁道车辆专业“工艺、合成材料”教材编审会上决定，修订本教材，并仍由原编者修订。在修改过程中，广泛征求意见，对原书的内容作了调整。删去了制造工艺和产品设计部分的内容，增添了在车辆上应用的部分新材料和合理选材等方面的内容，对全书各章、节也作了一次系统的修改。

本教材的特点是密切结合专业，重点介绍了目前铁道车辆生产中有发展前途的四种高分子合成材料（塑料、橡胶、涂料和胶粘剂）的基本性能和它们在国内、外铁道车辆上的应用情况，优缺点比较，今后发展方向，以及在车辆设计和研究工作如何合理地选用这四种合成材料等问题。

本书由戈洪（上海铁道学院）主编，杨淑智（北方交通大学）主审。参加本书修订编写的有：赵宝信（兰州铁道学院）第一章、戈洪编绪论和第二章、陈海丽（西南交通大学）第三章、陈世和（大连铁道学院）第四章、杨淑智第五章。

在本书的修订过程中，曾得到了有关院校、厂、段和研究单位的大力支持和帮助，在此表示衷心的感谢。

编者

1988.2

目 录

绪 论	(1)
第一章 高分子化合物概述	(4)
第一节 高分子化合物的含义	(4)
第二节 高分子化合物的分类和命名	(6)
第三节 高分子化合物的基本反应	(9)
第四节 高分子化合物的结构与物理状态	(13)
第五节 高分子化合物结构与性能	(19)
第六节 高分子化合物的老化和防老化	(20)
第二章 塑 料	(22)
第一节 塑料的组成和分类	(22)
第二节 常用塑料的性质	(25)
第三节 塑料的改性和增强	(36)
第四节 塑料在车辆上应用	(44)
第五节 塑料的选用原则	(58)
第三章 橡 胶	(67)
第一节 生橡胶及其性质	(67)
第二节 橡胶配合剂和加固材料	(73)
第三节 橡胶在车辆上应用	(75)
第四节 橡胶选用原则	(80)
第四章 涂 料	(84)
第一节 涂料的组成和分类	(84)
第二节 常用涂料的性质	(91)
第三节 涂料在车辆上应用	(98)
第四节 涂料的选用和成膜机理	(101)
第五章 合成胶粘剂	(104)
第一节 胶粘剂的组成和分类	(104)
第二节 常用胶粘剂的性质	(107)
第三节 胶粘剂在车辆上应用	(119)

绪 论

一、合成材料在车辆生产中的地位和作用

铁道车辆是一种陆上交通运输工具。在客、货车生产制造中，需要大量的原材料，而且材料品种繁多，有钢铁、铜、铝合金、木材、塑料、橡胶、玻璃、保温材料和涂料等。随着我国冶金工业、高分子合成工业的迅速发展和对铁道车辆现代化的要求，各种新颖材料如合金钢、铝合金、工程塑料、合成橡胶和胶粘剂等，正在车辆制造业中得到日益广泛地应用。它们在提高车辆零部件质量，改善制件的技术性能，减轻车辆自重，提高客车内部的舒适美观，改善车辆的减振、缓冲、隔热、隔音、密封、防腐性能，延长零部件使用寿命，减少车辆维护、检修工作量等方面起了重要的作用。

在这些不同的材料中，基本上可以分为金属材料和非金属材料两大类。有关金属材料已在《机械工程材料》、《金属工艺学》和《车辆制造与修理工艺学》等课程中讲授，本书不再介绍。

化学工业在最近四十年中制造了种类繁多、琳琅满目的新产品，极大地改变了世界面貌，人类对结构材料的需要，将越来越由价廉物美的合成材料所代替。近年来，随着高分子化学工业的发展，各种各样的合成材料不断涌现。如以塑料为例，不论在国内、国外，塑料工业都是以极快的速度向前发展，其发展速度已远远超过了三大基础材料：钢铁、水泥和木材。目前，塑料工业已成为国民经济中的重要组成部分，并已成为生产力发展的重要标志之一，人类已开始进入了合成材料的时代。一个国家或地区的大型综合产品的现代化水平，也相应程度地体现在采用合成材料的数量上。

过去认为塑料仅仅是金属或其它非金属材料的代用品，现在则由于其本身的独特性能，已成为现代工业不可缺少的、极有价值的一项工程材料。采用合成材料不但解决了金属或其它非金属材料所不能解决的许多技术问题，而且大量地节约了各种材料，特别是如镍、铬、铜等贵重的有色金属材料。

在铁道车辆制造中，采用各种塑料，对于提高车辆零部件产品质量，改善制件的技术性能，延长使用寿命，减少车辆维护、检修工作量，减轻车辆自重，提高客室舒适美观程度等方面都起着重要的作用，并已收到了良好的技术经济效果。

目前，塑料在国内车辆上的应用，还处于大量的试验研究和运用考验阶段。从趋势来看，它有着极其广阔的发展前途，并将为我国铁路运输的多拉快跑和实现祖国的四个现代化创造良好的条件。

橡胶工业是化学工业的另一个重要组成部分。橡胶是一种重要的、不可缺少的高弹性材料，它对促进工业、农业、交通运输业和现代科学技术的发展，以及提高人民的物质生活，都起着极为重要的作用。橡胶工业的发展程度和橡胶的消费量，也是衡量国家工业水平的指标之一。

近四十年来, 具有不同特殊性质的各种人造合成橡胶的相继出现, 为铁道车辆采用橡胶制品提供了良好的条件。

橡胶元件在车辆上的应用, 是技术革命的重要内容, 是铁道车辆现代化的有机组成部分。随着列车速度的不断提高, 机车车辆对线路相互的动力作用急剧增加, 引起了车轮以及车辆转向架零部件的剧烈振动和急速磨耗。为此, 必须大量采用橡胶作为减振元件。它对改善转向架的动力性能, 提高列车运行平稳性, 减少噪音, 以及有效地吸收高频颤动, 保护车辆零件不致因受振动、冲击而损坏变形, 延长制品使用寿命等方面都起了重要的作用。同时, 还减轻了结构重量, 降低了机车车辆转向架部分的维修费用。

钢铁腐蚀是当前铁道车辆存在的严重问题之一, 它不仅增加了车辆的维修工作量和材料的消耗, 而且严重地影响了车体钢结构的使用寿命, 引起了铁路部门的普遍重视。为了保护车辆的金属零件, 减缓车体钢结构的锈蚀, 延长车辆使用寿命, 在车辆生产中最常用、最经济而有效的方法之一, 就是在车辆结构及零部件的表面敷以涂料。

涂料工业是化学工业又一个重要组成部分, 以合成树脂作为主要成膜物质, 给涂料工业增添了种种新的优异品种, 为铁道车辆采用优质涂料提供了有利的条件。使用它们涂布在车辆零部件表面, 形成了一层坚牢、耐磨的涂膜, 不仅表面光泽, 有助于增加车辆美观, 提高装饰效果, 而且耐水、耐酸碱化学腐蚀、耐热、耐候性都好, 能提高涂膜防护效果, 使车辆可以在酷热、严寒、强烈光照、风沙袭击、盐雾腐蚀等特殊环境中使用, 从而延长车辆零部件的使用寿命。

最近数十年来, 由于化学工业的发展, 出现了以高分子化合物为基料的合成胶粘剂。这类新颖胶粘剂的出现, 为胶粘剂的生产和使用开拓了新的前景, 胶接技术也逐步发展成现代科学技术中的一个重要分支。

在各种合成材料日益普遍应用的同时, 两种不同性质材料之间的连接却产生了新的问题。胶接技术的应用, 圆满地解决了许多其它连接方法(如焊接、铆接和螺栓连接等)所不能解决的问题, 并且还具有粘接强度高, 应力分布均匀, 表面平整光滑、不变形, 密封性好, 绝缘, 耐腐蚀, 减轻结构重量和工艺简便等许多优点。因此, 它的应用范围日益增多, 在许多场合下, 已成功地取代了焊接、铆接等连接方法。

胶接技术在我国铁道车辆受力结构上的应用刚属开始阶段, 从几年来现场试用状况来看, 它在提高修车质量、缩短周期、减少工时、降低成本等方面, 已获得了良好的技术经济效果。这一情况展示出了胶粘剂在车辆制造业中的发展前途是非常广阔的。例如, 在今后铁道车辆上, 玻璃钢、复合材料、夹层结构等新材料和合成橡胶元件的应用, 无疑地要借助于胶接技术。

二、本课程的目的与任务

《合成材料》是研究铁道车辆应用高分子材料的一门综合性的技术课程。

设置本课程的目的在于重点讲授近年来在国内、外迅速发展和国民经济各部门广泛采用的四种合成材料(塑料、橡胶、涂料和胶粘剂)的基本性能, 它们在国内、外铁道车辆上的应用情况, 各种合成材料的优缺点比较, 在使用中所遇到的问题, 以及今后的发展趋势等。

在掌握材料性能,了解车辆零部件的工况和应用情况的基础上,结合铁道车辆专业培养目标的要求,进一步讲授了在今后车辆设计和研究工作中,如何更合理地选用这四种合成材料。这样,不仅能够确保车辆零部件的技术经济指标得到充分改善,而且也能做到物尽其用,使这些“有用之材”为社会主义四个现代化建设发挥出更大的作用。

《合成材料》是一门与生产实践紧密联系的课程。学习本课程时,必须采用理论联系实际的方法,除了课堂理论教学外,还需通过参观、实习和实验等教学环节进行。

塑料、橡胶、涂料和胶粘剂等合成材料属于高分子有机化合物,在具体学习各种合成材料之前,必须具有一定的有机化学和高分子化合物的基本知识。故在课程内容的安排上,增添了高分子化合物基本知识的介绍。

根据上述要求,本书的内容包括高分子化合物概述、塑料、橡胶、涂料和胶粘剂等五个部分。

第一章 高分子化合物概述

第一节 高分子化合物的含义

自然界中的成千上万种物质，基本上可以归纳为两大类：

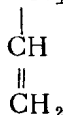
一类物质称为无机化合物，例如金属单质、非金属单质和酸、碱、盐以及氧化物等。在它们的分子组成中是不含有碳元素的（但 CO 、 CO_2 、 H_2CO_3 和碳酸盐除外）。

另一类物质称为有机化合物，例如蔗糖、淀粉、蛋白质、纤维素和橡胶等。在它们的分子组成中含有碳元素，而且都有一个共同的性质，即当受热到一定温度时，会发生碳化现象。由于在数目繁多的有机化合物中，大多数含有氢元素，而且多数还是由这种碳氢化合物所衍生出来的，所以我们通常把碳氢化合物及其衍生物称为有机化合物。

在有机化合物中，按其组成的分子量的大小来分，可以分为低分子有机化合物和高分子有机化合物两类。一般情况下，低分子有机化合物的每个分子只含有几个或几十个原子。即使比较复杂的低分子有机化合物，其每一分子也只不过含有二、三百个原子，分子量在一千以下。例如：乙烯（ C_2H_4 ）每个分子含有六个原子，分子量为28；苯每个分子含有十二个原子，分子量为78；蔗糖（ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ）每个分子含有四十五个原子，分子量为342。可是，高分子有机化合物却不同，它的每一个分子都含有几千、几万甚至几十万个原子，它们的分子量可以从几千、几万达到几十万、几百万。按其化合物的来源，高分子有机化合物又可以分为天然高分子有机化合物和合成高分子有机化合物两类。从自然界直接得到的高分子有机化合物叫做天然高分子有机化合物。例如：淀粉、蛋白质、纤维素和天然橡胶等。纤维素 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ ， n 约为五千到一万，每个分子里约含有十万到二十万个原子，分子量为八十万到一百多万；天然橡胶 $[\text{C}_5\text{H}_8]_n$ ， n 约为五千左右，每个分子中约含五万到六万个原子，分子量为二十万至四十万。由人工用单体制造的高分子有机化合物叫做合成高分子有机化合物。例如：聚氯乙烯、聚苯乙烯、丁苯橡胶和聚丙烯腈等。聚氯乙烯 $[\text{CH}_2-\text{CH}]_n$ ， n 约为三



百到二千五百，每个分子里约含有一千八百到一万五千个原子，分子量为二万到十六万；丁苯橡胶 $[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2]_x[\text{CH}_2-\text{CH}]_y[\text{CH}_2-\text{CH}]_z$ ，每个分子里约含有一万三



千个到三万九千个原子，分子量为十五万到二十万。表1—1中列出了高分子有机化合物和低分子有机化合物的分子量比较。

从表中可以看出，高分子有机化合物的分子量都很大，一般在 $10^5 \sim 10^7$ 的范围内，比一般低分子有机化合物约高100~10000倍。所以，分子量大是高分子化合物最基本的特性。

高分子化合物的分子量虽然很大，但其化学组成一般却比较简单。合成高分子化合物均

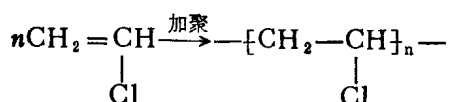
由一种或几种简单的化合物聚合而成。例如：聚氯乙烯是由氯乙烯加成聚合而形成的，其化

高分子有机化合物和低分子有机化合物的分子量比较

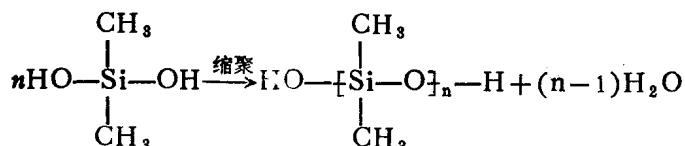
表1—1

低分子有机化合物		高 分 子 有 机 化 合 物			
		天然高分子有机化合物		合成高分子有机化合物	
物 质	分子量	物 质	分 子 量	物 质	分 子 量
甲烷	16	淀粉	约100万	聚苯乙烯	5万以上
乙烯	28	蛋白质	约15万	聚异丁烯	1~10万
苯	78	纤维素	约20万	聚甲基丙烯酸甲脂	5~14万
甘油	92	果胶	约27万	聚氯乙烯	2~16万
蔗糖	342	乳酪	1.5~37.5万	聚丙烯腈	6~50万

学反应式如下：



聚硅醚（或聚硅氧烷、或硅橡胶）是由硅二醇缩聚而形成的，其化学反应式如下：



组成高分子有机化合物的低分子有机化合物叫做单体，例如上面两个化学反应式中的氯乙烯和硅二醇。

从上面两个例子的化学反应式可以看出，高分子化合物是由单体结构单位多次重复组成的。组成高分子化合物的单体结构单位叫做链节，一个高分子化合物中的链节数目叫做聚合度，用 n 表示。例如：聚氯乙烯分子中的链节是 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ ，聚合度 n 为300~2500，分子

量为2~16万；聚硅醚分子中的链节是 $\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}\text{—O—}$ ，聚合度 n 为3700~3900，分子量为28~29万。

高分子化合物的分子量=链节分子量×聚合度

经过聚合而成的高分子化合物，各个分子链的聚合度是不同的，因此实际上高分子化合物是分子量大小不同的同系混合物。对高分子化合物来说，其分子量是指平均分子量。

根据高分子化合物中基本结构单位的连接方式，其形状可以分为线型、支链型和体型三种，如图1—1所示。

1. 线型 由许多单体结构单位联成一个线型长链高分子结构，象一根弯弯曲曲的长线，它可以具有各种形状，如图1—1(a)所示。线型高分子化合物的直径和长度相差很大，它的直径一般是几个Å，而长度则为几千个Å。因此这种大分子不是呈直线型，而是卷曲的，有时甚至成线团状。

2. 支链型 在长链两边有相当数量的侧链,其形状如图1—1(b)所示。当支链由相同单体结构单位组成时,叫做接枝均聚物。当支链由不同单体结构单位组成时,叫做接枝共聚物。

3. 体型 在线型或支链型高分子化合物分子之间通过化学键的交联而形成网状结构,如图1—1(c)所示。整个高分子化合物可以看作是一个庞大的分子结构。

高分子化合物又称高聚物或大分子化合物。它是制造塑料、橡胶、涂料、胶粘剂及纤维等合成材料的基本原料。

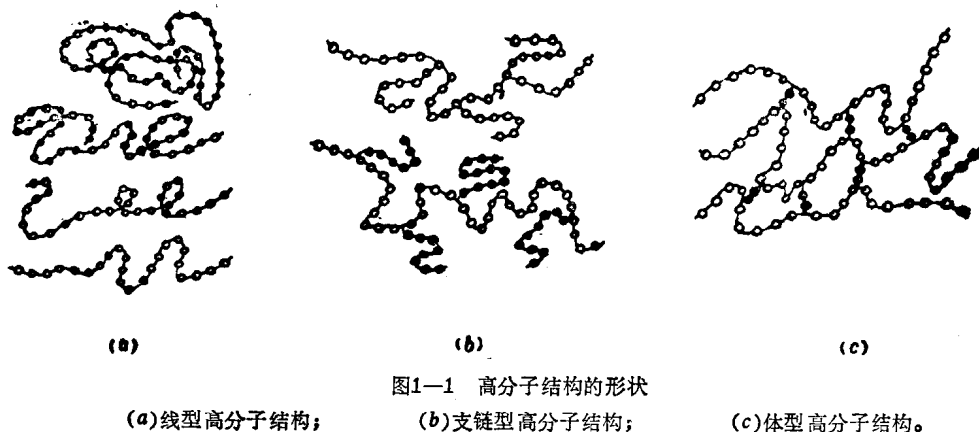


图1—1 高分子结构的形状

第二节 高分子化合物的分类和命名

一、高分子化合物的分类

高分子化合物的种类很多,除上面谈到的有机高分子化合物之外,还有一类无机高分子化合物,例如玻璃、云母以及石墨等。

这里,主要讨论的是合成有机高分子化合物。合成有机高分子化合物的品种和数量已经大大超过了天然有机高分子化合物和无机高分子化合物,而且随着合成工业的发展和新的聚合反应方法的出现,其品种和数量还将继续增长。高分子化学作为一门新兴学科,正在得到迅速的发展。对于高分子化合物,有不少人从不同的角度提出了许多分类方法,但至今尚未得到一个公认的最合理的分类原则。现就经常使用的几种分类方法介绍如下:

(一) 按高分子化合物的产品应用情况分类

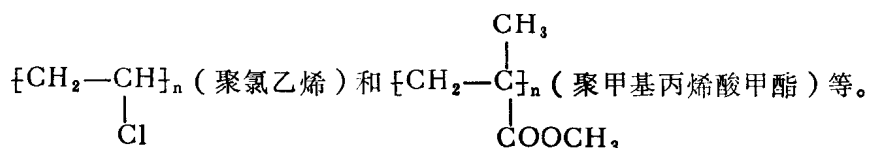
1. 塑料 塑料是具有塑性的高分子化合物。它在一定的温度和压力下,具有流动性和可塑性,可以任意模塑成形;当除去压力,恢复原来的温度时,其形状仍保持不变。塑料可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。

2. 橡胶 橡胶是具有高弹性的高分子化合物。它在外力的作用下可以变形,而当除去外力后又能够恢复原来的形状。橡胶可以分为天然橡胶和合成橡胶两大类。

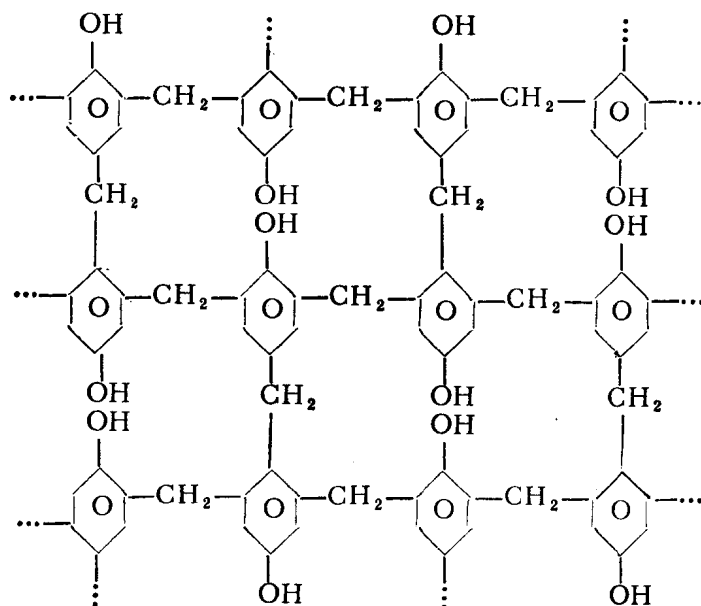
3. 纤维 纤维在工业上是指柔韧、纤细而且均匀的线条或丝状物,它具有相当的长度(约为其本身直径的100倍以上)、强度和弹性。纤维可以分为天然纤维和化学纤维(包括人造纤维、合成纤维)两大类。

(二) 按高分子化合物的分子结构分类

1. 线型高分子化合物 它是由许多基本结构单位(链节)连接成的一个长链高分子化合物,在主链上可以不带支链,也可以带有支链。例如: $\{\text{CH}_2-\text{CH}_2\}_n$ (聚乙烯)、

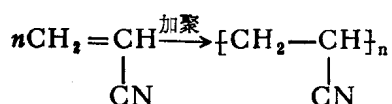


2. 体型高分子化合物 它是由线型高分子化合物互相交联形成的网状三度空间结构的高分子化合物。例如: 酚醛树脂, 其分子结构式如下:

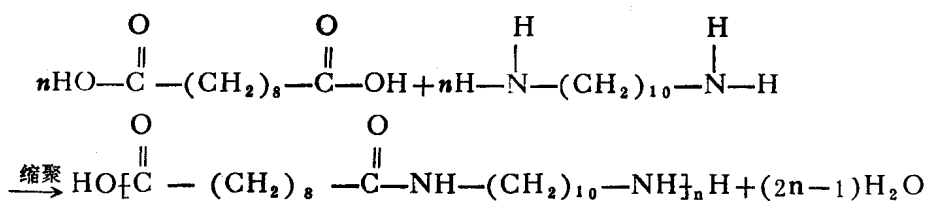


(三) 按高分子化合物聚合反应的类别分类

1. 加聚物 凡是通过加聚反应制成的高分子产物均叫做加聚物。例如: 聚丙烯腈, 其化学反应式如下:



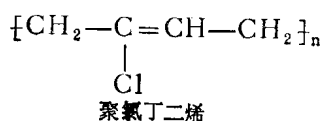
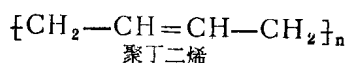
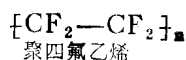
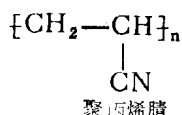
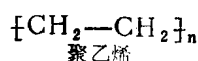
2. 缩聚物 凡是通过缩聚反应制成的高分子产物均叫做缩聚物。例如: 尼龙1010, 是由癸二酸和癸二胺两种小分子作用, 缩去一分子水, 聚合而成的化合物。其化学反应式如下:



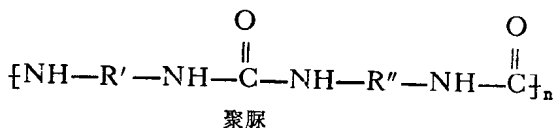
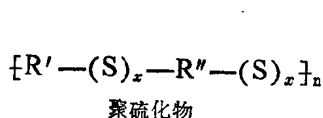
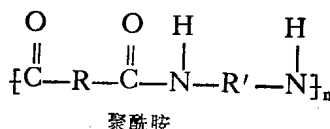
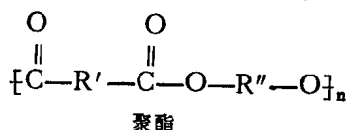
(四) 按高分子化合物主链的结构分类

1. 碳链高聚物 大分子主链全部由碳原子构成。例如聚乙烯、聚丙烯腈等聚乙烯类衍

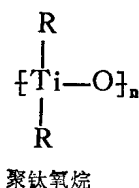
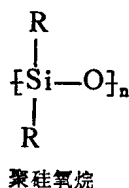
生物和聚二烯及其衍生物等。



2. 杂链高聚物 大分子主链中除含有碳原子以外, 还含有氧、氮、硫、磷等在有机化合物中常见元素的原子。例如聚酯、聚酰胺等。



3. 元素高聚物 大分子主链上不一定含有碳原子, 而是由硅、氧、铝、钛、硼等元素构成。例如聚硅氧烷、聚钛氧烷等。



二、高分子化合物的命名

高分子化合物的命名方法目前常见的有以下两种:

(一) 根据商品牌号的名称命名 是按商品的来源或性质确定它的名称。例如: 天然有机高分子化合物中的蛋白质、纤维素、淀粉、橡胶等; 合成高分子化合物中的电玉、电木、尼龙及维尼纶等。这种命名的优点是简短, 缺点是不能完全反映高分子化合物的结构和特性。

(二) 根据单体的名称命名 它着眼于高分子化合物的化学结构而以起始原料或链节来源的单体为基础进行命名。例如: 有的在单体名称前冠以“聚”字, 如聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚己二酸己二胺等; 有的在起始原料之后加上“树脂”、“橡胶”、“纤维”, 如酚醛树脂、丁苯橡胶、醋酸纤维素等。

按链节结构来源的单体进行命名比较方便, 而且能反映出高分子化合物的结构, 是比较好的命名方法。见表1—2。

为了方便起见, 有时人们常用一些单体英文词的第一个字母表示, 如丙烯腈(A)、丁二烯(B)、苯乙烯(S)树脂, 写作ABS树脂; 聚苯乙烯写作PS, 其中P表示“聚”, S表示“苯乙烯”。通用聚苯乙烯写作GPS, 其中G表示“通用”。常见的高分子化合物的缩写见表1—2。

一些常见高分子化合物的名称举例

表1—2

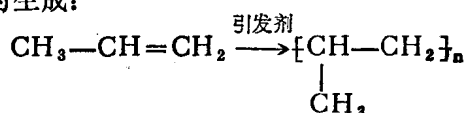
单 体 名 称	高 分 子 化 合 物 名 称	缩 写
乙烯	聚乙烯	PE
丙烯	聚丙烯	PP
氯乙烯	聚氯乙烯	PVC
甲基丙烯酸甲酯	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA
四氟乙烯	聚四氟乙烯	PTFE
苯酚, 甲醛	酚醛树脂	PF
丙烯腈	聚丙烯腈	PAN
硅二醇	聚硅氧烷	SI
丙烯酸	聚丙烯酸	PAA
三聚氰胺, 甲醛	三聚氰胺-甲醛树脂	MF
己二酸, 己二胺	聚己二酸己二胺	PA66

第三节 高分子化合物的基本反应

高分子化合物的基本反应有两大类：即加聚反应和缩聚反应。

一、加 聚 反 应

由许多相同或不不同的不饱和低分子化合物相互加成或由环状化合物开环相互连接形成大分子的反应叫做加聚反应（又叫聚合反应或加成聚合反应）。在加聚反应过程中，没有低分子产物析出，而且生成的聚合物和原料具有相同的化学组成，其分子量为低分子化合物分子量的整倍数。例如聚丙烯的生成：



丙烯就是聚丙烯的单体。

最常见的加聚反应的单体是烯类化合物，例如：乙烯及其衍生物和丁二烯-1, 3 及其衍生物。另外，羰基化合物和环状化合物也可以进行加聚反应，如表1—3所示。

单体分子结构的对称性、未饱和程度、重键的位置以及取代基的活性大小均能影响加聚反应的速度和聚合物的聚合度。

凡是结构不对称的单体分子，由于其偶极矩大于零，所以聚合能力比相应的结构对称单体分子高。例如： $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (2-甲基丁二烯) 的聚合能力大于 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (丁二烯)；

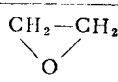
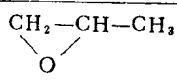
CH_2 (丁二烯)； $\text{Cl} \searrow \text{C}=\text{CH}_2$ (1, 1-二氯乙烯) 的聚合度大于 $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ (1, 2-二氯乙烯)。

除了结构对称性以外，单体分子的未饱和程度也影响其聚合度。一般来说，越不饱和的单体分子越容易聚合。例如： $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ (丁二炔-1, 3) 在0℃时，5min内即有部

分单体分子聚合，而在35℃时发生爆炸性聚合； $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （丁二烯-1,3）在150℃时，在密封的容器内需要十天才能全部聚合，而在350℃时，作用1h后70%的单体分子便转变为聚合物。

常见的单体及其加聚物

表 1—3

单 体 名 称	单 体 结 构 式	加 聚 物 名 称	加 聚 物 结 构 式
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	聚乙烯	$\{\text{CH}_2-\text{CH}_2\}_n$
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	聚氯乙烯	$\{\text{CH}_2-\text{CHCl}\}_n$
苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	聚苯乙烯	$\{\text{CH}_2-\text{CH}\}_n$ 
丙烯	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	聚丙烯	$\{\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$ CH_3
异丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	聚异丁烯	$\{\text{CH}_2-\text{C}\}_n$ CH_3 CH_3
丁二烯-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	聚丁二烯	$\{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$
异戊二烯	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ CH_3	天然橡胶	$\{\text{H}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$ CH_3
甲醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	聚甲醛	$\{\text{CH}_2-\text{O}\}_n$
环氧乙烷		聚环氧乙烷	$\{\text{OCH}_2-\text{CH}_2\}_n$
环氧丙烷		聚环氧丙烷	$\{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}\}_n$ CH_3
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	聚丙烯腈	$\{\text{CH}_2-\text{CH}\}_n$ CN
己内酰胺	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{H}_2\text{C} \diagdown \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O} \end{array}$	聚己内酰胺	$\{\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}\}_n$
甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_3$ CH_3	聚甲基丙烯酸甲酯	$\{\text{CH}_2-\text{C}\}_n$ CH_3 COOCH_3

含有共轭双键的单体分子比含有非共轭双键的单体分子容易聚合。例如： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （丁二烯-1,3）很容易聚合，而 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ （己二烯-1,5）的聚合速度却极为缓慢。

单体的聚合能力还与取代基的引入有关。一般来说，所引入的取代基活性越大，越能加快加聚反应的速度。

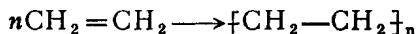
在烯烃类单体的加聚反应中，从键的结构来看，每一次加成结果均是打开一个双键，同

时形成二个单键，从键能的角度来看，打开双键需要60700J/mol的能量，形成二个单键放出70400J/mol的能量。所以，加聚反应一般都是放热反应。

虽然加聚反应是放热反应，但首先要给予打开双键的活化能，否则反应还是不能顺利的进行。人们往往采用光、热、引发剂引发和酸、碱、金属以及有机化合物催化的方法，形成活性中心，以降低反应的活化能。

按参加反应的单体的种类及高分子化合物本身的构型，加聚反应可分为均聚合、共聚合和定向聚合三种。

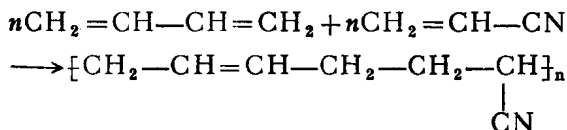
1. 均聚合 只有一种物质（单体）进行的聚合反应，叫做均聚合。其产物为均聚物，例如：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等都是均聚物。聚乙烯的反应式为：



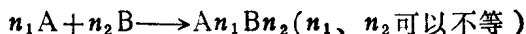
其通式为



2. 共聚合 由两种或两种以上的物质（单体）进行的聚合反应，叫做共聚合。其产物为共聚物，例如：丁二烯-1, 3 与丙烯腈共聚，可以制得丁腈橡胶。丁腈橡胶的反应式为：



其通式为



由两种单体制得的共聚物，在分子链中可以有以下四种排列方式：

交替共聚体 $\cdots-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\cdots$

无规共聚体 $\cdots-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\cdots$

镶嵌共聚体 $\cdots-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{B}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\cdots$

接枝共聚体 $\cdots-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\cdots$



这种共聚物往往具有单一高聚物各自的优越性能，因而就扩大了聚合范围，改变了聚合体的性能，并增加了它们的用途。例如：丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物ABS树脂，它兼有丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三种组分的优点，故有较好的综合性能，所以目前得到广泛使用。但要注意的是，并不是所有能均聚合的物质都可以进行共聚合，而能进行共聚合的化合物也不一定都可以进行均聚合。

3. 定向聚合 它是讨论烯类单体上的取代基在分子链上的立体排列。众所周知，在饱和的碳氢化合物分子中，碳原子的四个价键互成 $109^\circ 28'$ 的角度，分布在碳原子的四周，所以碳原子是四面体的立体构型。对高分子化合物来说，有三种不同的排列方式，即全同立构型、间同立构型和无规立构型。例如聚丙烯，其主链上的碳原子不在一条直线上，而成锯齿形。这些碳原子伸展在同一平面上时，与它们相连的甲基和氢原子则分布在平面的上、下两侧，如图1—2所示。

(1) 所有甲基都规则地排在一边，叫做全同立构型，如图1—2(a)所示。

(2) 甲基和氢原子交替地排列在上、下两侧，叫做间同立构型（或交替立构型），如图

1—2(b)所示。

(3) 甲基和氢原子排列不规则,叫做无规立构型,如图1—2(c)所示。用一般方法合成的高分子化合物,都是无规立构型。

在聚合过程中,控制反应条件,使单体分子在聚合物中保持一定的空间构型,即全同立构型或间同立构型的聚合方法,叫做定向聚合。定向聚合的产物叫做定向聚合物。要达到定向聚合必须采用具有高效定向作用的催化剂,使得单体分子在聚合过程中,能够按一定的空间排列进入高分子化合物的链中,从而得到空间排列规则的高分子化合物。

定向聚合是三十年来高分子化学领域中的重大科学发现和新成就。使用这个方法可以合成具有优异性能的高分子化合物。例如:用一般方法合成的聚丙烯,其软化温度为75°C;而全同立构型的聚丙烯,其软化温度高达158~170°C,且硬度、机械强度也有所增加,可用来制造特殊的塑料和纤维。又如:普通的聚苯乙烯,其软化温度在70~100°C之间;而全同立构型的聚苯乙烯,其软化温度可以高达230°C。

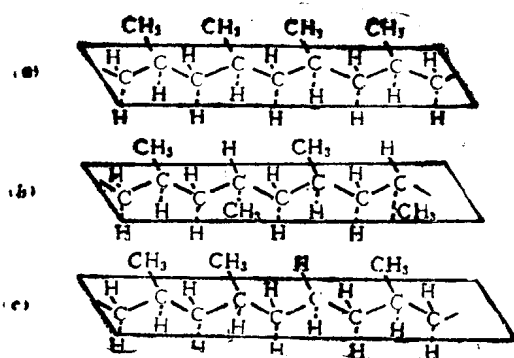


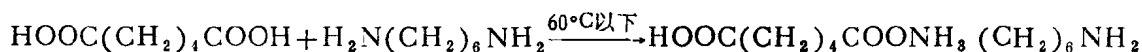
图1—2 聚丙烯的定向聚合

(a)全同立构型; (b)间同立构型; (c)无规立构型。

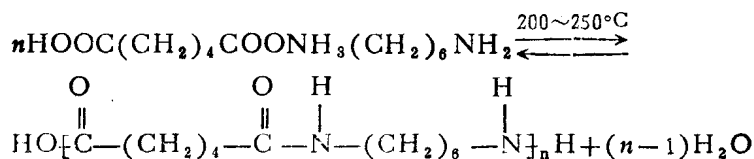
二、缩聚反应

由许多相同或不相同的低分子化合物(单体)相互化合制成高分子化合物,同时析出某些低分子产物(例如水、氨、卤化氢、醇或酚等)的过程,叫做缩聚反应。

尼龙66是由己二酸和己二胺缩聚制成的。首先,将等当量的己二酸和己二胺制成己二酸己二胺盐(或称尼龙66盐),其反应式如下:



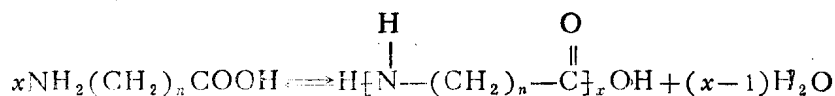
然后,将尼龙66盐在200~250°C下,在氮气中进行缩聚反应生成尼龙66,其反应式为:



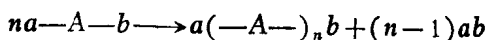
这里要注意,并不是所有化合物都能进行缩聚反应,只是具有两个或两个以上官能团的化合物,才能进行缩聚反应。

按参加反应的单体的不同,缩聚反应可分为均缩聚、杂缩聚和共缩聚三种。

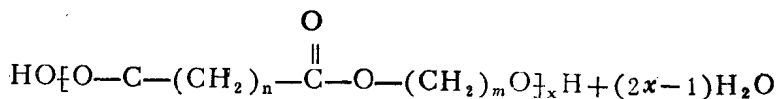
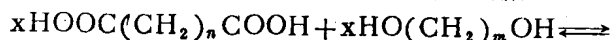
1. 均缩聚反应 只有一种单体(含有两种或两种以上不同官能团)分子所进行的分子间的缩聚,叫均缩聚反应。例如:氨基酸经缩聚生成聚酰胺:



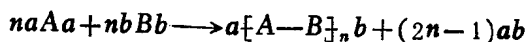
当两种官能团在同一分子上时, 则反应过程的通式为:



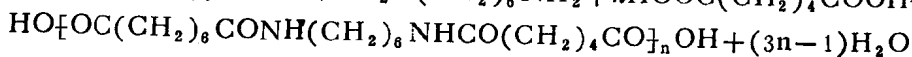
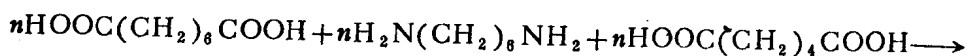
2. 杂缩聚反应 由两种单体(具有不同官能团)分子所进行的缩聚, 叫做杂缩聚反应(也叫异缩聚反应)。例如: 二元酸和二元醇经缩聚生成聚酯:



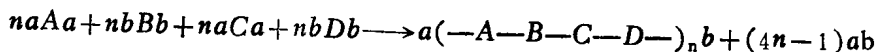
其反应的通式为:



3. 共缩聚反应 几种不同的单体混合缩聚, 使所得的高分子化合物中含有几种不同单体的基本结构, 这种反应叫做共缩聚反应。例如: 辛二酸、己二胺和己二酸经反应生成聚辛二酸己二胺己二酸:



其反应的通式为:



在缩聚反应中, 如果采用官能度等于2的单体时, 进行的是线型缩聚, 得到的高分子化合物是线型分子; 如果采用官能度大于2的单体时, 根据原料的配比和反应程度, 就可获得支化或交联的体型缩聚(三向缩聚), 这样得到的高分子化合物是体型分子。

第四节 高分子化合物的结构与物理状态

一、高分子链的柔顺性

不少高分子化合物, 如天然橡胶或合成橡胶都具有良好的弹性。可拉伸10倍, 而又弹回。又有许多高分子化合物有着很好的热可塑性, 把它们加热到相当的温度, 就可以任意塑制成型。这些弹性、热可塑性究竟是怎样产生的呢? 显然, 反映在材料上的这些外在特点, 与其高分子本身的内部结构有关。如果我们能先把高分子本身的内部结构与特性关系搞清楚, 那么对高分子材料的许多宏观的特性也就容易理解了。

1. 高分子链的两种独立运动单元

对高分子化合物的分子链来说总是处于不停顿的无规则的热运动之中, 如果我们认为高分子化合物分子的热运动和低分子物质热运动完全一样的话, 那么它们的稀溶液具有相同的热力学性质, 应近似符合理想溶液的拉乌尔定律。但是实验表明, 高分子化合物稀溶液不符合拉乌尔定律, 其误差极大。比如一个分子量为28万的聚异丁烯分子, 在稀溶液中, 就相当于200~250个低分子量化合物的分子反映出来的热力学性质。

上述实验表明, 对于分子量为28万的聚异丁烯大分子来说, 除去大分子本身作为一个独立运动单元之外, 还应有200~250个能独立运动的单元。通常人们把高分子化合物分子链上这些能作独立运动的小部分, 叫做“链段”。