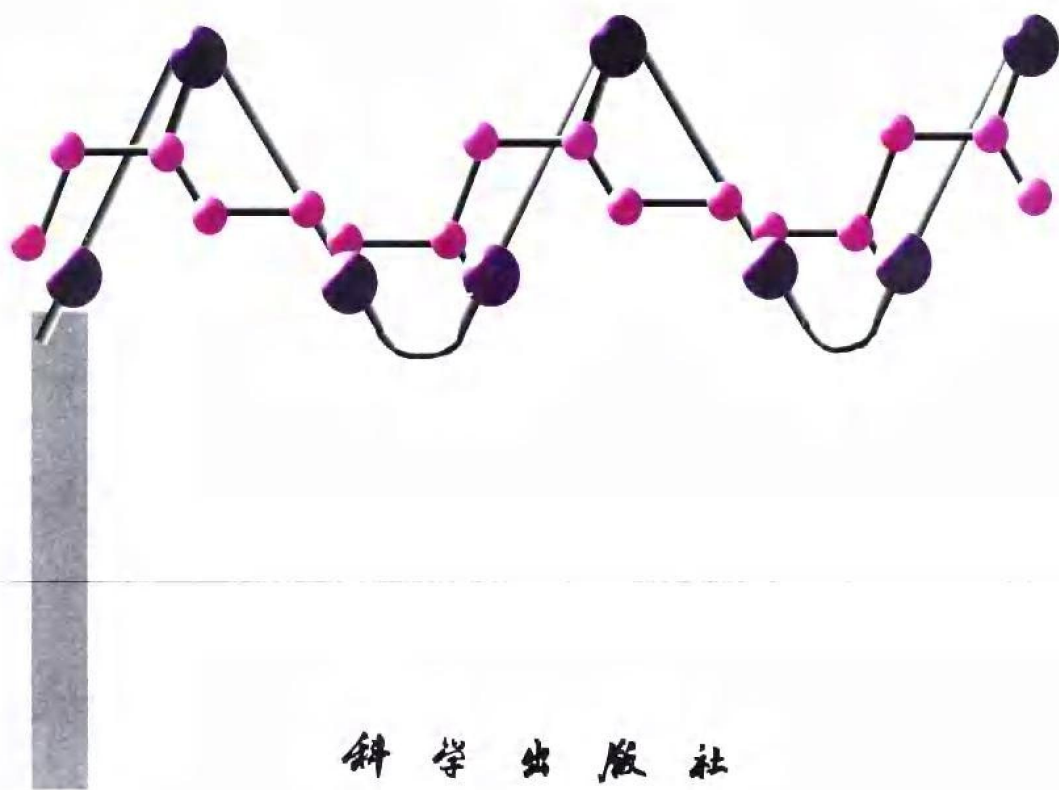


高等院校选用教材系列

# 高分子合成原理及工艺学

李克友 张菊华 向福如 主编



科学出版社

# 高分子合成原理及工艺学

李克友 张菊华 向福如 主编

科学出版社

1999

## 内 容 简 介

本书是高分子材料科学与工程专业本科生的必修课教材。全书共六篇二十八章，详细论述了高分子材料在国民经济中的作用及前景，高分子材料合成基本原理，包括自由基反应、离子型反应、缩聚反应、加成缩聚反应等不同合成方法的理论，以及高分子材料合成与分子设计等内容。书中对高分子合成所用的主要单体，合成树脂、合成橡胶、合成纤维、涂料、粘合剂、工程高分子材料、特种高分子、功能高分子等众多品种的生产制备方法、生产工艺过程、工艺设备等也作了详细的阐述。还介绍了不少新的高分子材料，同时对高分子材料的结构、性能、加工及应用作了相应介绍。全书从多方面反映了高分子材料科学的科研与生产的最新成果。

本书内容丰富，涉及高分子材料多种学科，具有较高的理论水平和较强的实用性，因此本书不仅可作为本科生教材，也可供研究生、大专生、科研人员、工程技术人员、技术管理干部参考学习。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

高分子合成原理及工艺学/李克友等主编. -北京: 科学出版社, 1999  
(高等院校选用教材系列)  
ISBN 7-03-007554-4

I. 高… II. 李… III. ①高聚物-人工合成-理论-高等学校-教材②高聚物-人工合成-工艺学-高等学校-教材 IV. TQ31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 17407 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号  
邮政编码: 100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1999 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16  
1999 年 10 月第一次印刷 印张: 47 1/4  
印数: 1—3 000 字数: 1 106 000

定价: 70.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈北燕〉)

## 前 言

高分子合成原理及工艺学是高分子材料与工程专业的主要必修课之一，是本专业学生在学完基础课和专业技术基础课之后的一门重要专业课程。

众所周知，高分子材料工业是国民经济中重要的支柱产业之一，高分子材料是当今世界工业、农业、日用化工、国防、科技、电气电子工业、建筑、交通运输、航空、轻工纺织、生物医药、信息工程等行业不可缺少的重要材料。高分子材料的迅速发展，带动和促进了其他工业和高新技术的发展。经过近 50 年的大规模生产和开发研究，高分子材料工业的发展速度已超过许多其他工业部门。合成高分子材料的总产量已超过一亿吨，生产品种达数百种之多，不少高分子材料生产大型企业年产量达数十万吨，全世界高分子材料创造的产值上万亿元，不仅有十分可观的经济效益，而且有很好的社会效益。

新中国成立之前，我国的高分子合成材料工业还是空白，新中国成立后，我国政府十分重视高分子材料的开发。50 年代初，我国第一个五年计划中就筹建了石油化工和高分子材料合成及加工的大型企业，并相应设立了高分子的科研单位，高等院校设立了高分子材料专业，为我国高分子材料工业培养了大批高级技术人才。随着我国石油化工及高分子材料的不断发展，特别是改革开放 20 多年来，我国的工业、农业、国防、科技及其他行业取得了高速发展，人民生活改善，城市建设、交通运输均有很大的变化，高分子材料工业也获得了飞速发展，无论在高分子材料的理论研究方面还是其生产、开发方面都取得了巨大成就，新的品种、新的生产技术不断出现，特别是新型及特种高分子材料、功能高分子材料、精细化工用高分子材料等一系列新的高分子材料在国民经济中起着越来越重要的作用。随着高分子材料科学与工业向纵深方向发展，对专业人才的要求不仅要具有高新技术和高的理论水平，而且应具有较宽的知识面，高等教育必须与生产科研的发展相适应，教材内容必须更新。为迎接国内外高新科技的挑战，培养和造就一批符合 21 世纪要求的高素质的专业人才，本书编写过程中吸收了国内外新的科技成果和工业生产技术，拓宽了专业知识面，在分子材料科学与工程专业的深度、广度、理论的系统性、理论与实践联系、高分子合成原理、合成方法、合成品种、生产的工艺及装备等方面有所加强，以便提高教学质量。

本教材内容丰富，涉及高分子材料多方面的科技领域，其中有的内容作为讲授内容，有的可作为学生自学内容，有利于培养学生分析问题和解决问题的能力，发挥学生学习的主动性、积极性和创新性。同时，对教学、科技开发、技术改造具有科学性、启发性和实用性。

本书第一至四章、二十三至二十五章由李克友编写，第五、六、七、九、十二章由向福如编写，第八章由吴若邻编写，第十、十一章由黄光速编写，第十三章至二十一章由张菊华编写，第二十二章由关键编写，第二十六至二十八章由淡宜编写。全书由李克友、向福如、张菊华统编，李克友定稿。

本书编写中参考了国内外出版的有关高聚物合成、加工、塑料、橡胶、化纤等专业教材、专著、手册及论文，并引用了其中一些资料，对有关著者表示感谢。本书在编写中得到了四川大学材料工程院校系领导、教研组教师和关吉勋教师的支持和帮助，余荣同志等编排打印，特此一并致谢！

高分子材料科学与工程专业的教学改革是一项长期而艰巨的工作，我们进行积极探索的同时，突出了拓宽知识面和实用性，但由于本书编写时间短促，不当之处难免，敬请广大读者批评指正，以便再版时修订。

李克友

1999年1月

# 目 录

## 第一篇 绪 论

<b>第一章 高聚物合成发展过程</b> .....	( 1 )
1.1 高分子科学的形成 .....	( 1 )
1.2 高分子材料工业的发展 .....	( 3 )
1.3 我国高分子工业的发展过程 .....	( 4 )
1.4 高分子材料的发展前景 .....	( 5 )
1.5 高分子材料在国民经济中的作用 .....	( 7 )
<b>第二章 高分子合成与分子设计</b> .....	( 10 )
2.1 概述 .....	( 10 )
2.2 高分子合成、结构与性能的关系 .....	( 10 )
2.3 高分子设计与合成方法 .....	( 17 )
<b>第三章 高聚物单体的合成</b> .....	( 28 )
3.1 石油化工原料生产单体 .....	( 29 )
3.2 石油裂解制乙烯、丙烯 .....	( 31 )
3.3 丁二烯的生产 .....	( 34 )
3.4 氯乙烯的合成 .....	( 36 )
3.5 乙酸乙烯酯的合成 .....	( 37 )
3.6 苯乙烯的合成 .....	( 38 )
3.7 丙烯腈的生产 .....	( 41 )
3.8 丙烯酸酯的合成 .....	( 42 )
3.9 氯丁二烯的合成 .....	( 44 )
<b>第四章 高聚物的生产过程简述</b> .....	( 47 )
4.1 高聚物生产过程的特点 .....	( 47 )
4.2 原材料的准备和精制 .....	( 48 )
4.3 引发剂和催化剂 .....	( 48 )
4.4 聚合反应过程 .....	( 49 )
4.5 高聚物生产中的分离过程 .....	( 51 )
4.6 聚合物后处理 .....	( 52 )
<b>参考文献</b> .....	( 54 )

## 第二篇 自由基聚合原理及工艺

<b>第五章 自由基聚合工艺基础</b> .....	( 56 )
----------------------------	--------

5.1	概述	( 56 )
5.2	自由基聚合反应的单体及聚合反应的特征	( 56 )
5.3	自由基聚合反应的历程	( 57 )
5.4	自由基聚合的引发剂	( 59 )
5.5	分子量控制与分子量调节剂	( 67 )
5.6	自由基聚合的实施方法	( 69 )
<b>第六章</b>	<b>本体聚合</b>	( 72 )
6.1	概述	( 72 )
6.2	气相本体聚合——低密度聚乙烯	( 73 )
6.3	熔融本体聚合——聚苯乙烯	( 84 )
6.4	非均相本体聚合——本体法聚氯乙烯	( 90 )
6.5	本体浇铸聚合——有机玻璃	( 95 )
<b>第七章</b>	<b>悬浮聚合</b>	( 103 )
7.1	概述	( 103 )
7.2	悬浮聚合的成粒机理	( 103 )
7.3	聚合物粒子的形态和结构	( 112 )
7.4	悬浮聚合的物料组成	( 113 )
7.5	悬浮聚合工艺控制因素	( 119 )
7.6	悬浮聚合的后处理	( 128 )
7.7	氯乙烯悬浮聚合	( 131 )
7.8	悬浮法聚苯乙烯	( 142 )
7.9	甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合	( 149 )
7.10	微悬浮聚合、反相微悬浮聚合	( 152 )
<b>第八章</b>	<b>乳液聚合</b>	( 155 )
8.1	概述	( 155 )
8.2	物料体系	( 156 )
8.3	乳液聚合原理	( 166 )
8.4	乳液聚合影响因素	( 171 )
8.5	乳聚丁苯橡胶的生产	( 173 )
8.6	丁腈橡胶的合成	( 184 )
8.7	氯丁橡胶的生产	( 190 )
8.8	乳液接枝掺合法生产 ABS 树脂	( 202 )
8.9	聚乙酸乙烯酯乳液的生产	( 207 )
8.10	聚氯乙烯乳液的生产	( 208 )
8.11	聚丙烯酸酯乳液	( 210 )
8.12	乳液聚合的进展	( 214 )
<b>第九章</b>	<b>溶液聚合</b>	( 218 )
9.1	概述	( 218 )
9.2	溶剂的影响和选择	( 218 )

9.3 链转移作用的应用	( 220 )
9.4 丙烯腈的溶液聚合	( 222 )
9.5 乙酸乙烯酯的溶液聚合及聚乙酸乙烯酯的改性	( 232 )
9.6 (甲基)丙烯酸酯及丙烯酰胺等的溶液聚合	( 242 )
参考文献	( 245 )

### 第三篇 离子型聚合原理及工艺

<b>第十章 阳离子聚合</b>	( 246 )
10.1 概述	( 246 )
10.2 阳离子聚合反应	( 246 )
10.3 丁基橡胶	( 252 )
10.4 聚异丁烯	( 264 )
<b>第十一章 阴离子聚合</b>	( 271 )
11.1 概述	( 271 )
11.2 阴离子聚合体系	( 272 )
11.3 阴离子聚合反应原理	( 275 )
11.4 阴离子聚合反应动力学	( 281 )
11.5 丁苯嵌段共聚物 SBS	( 283 )
11.6 溶聚丁苯橡胶	( 300 )
11.7 锂系-聚异戊二烯橡胶	( 310 )
11.8 锂系聚丁二烯橡胶	( 314 )
<b>第十二章 配位聚合</b>	( 318 )
12.1 概述	( 318 )
12.2 配位聚合反应的特点	( 318 )
12.3 乙烯配位聚合	( 319 )
12.4 丙烯配位聚合	( 338 )
12.5 聚丁二烯橡胶	( 352 )
12.6 聚异戊二烯橡胶	( 373 )
12.7 乙丙橡胶	( 387 )
参考文献	( 405 )

### 第四篇 缩合聚合反应原理及工艺

<b>第十三章 缩聚概述</b>	( 406 )
13.1 缩聚反应的特点及其分类	( 406 )
13.2 缩聚反应的单体	( 409 )
13.3 缩聚反应的实施方法	( 411 )
<b>第十四章 熔融缩聚</b>	( 413 )



14.1	概述 .....	( 413 )
14.2	涤纶树脂的合成 .....	( 425 )
14.3	聚对苯二甲酸丁二醇酯的合成 .....	( 433 )
14.4	聚己二酰己二胺的合成 .....	( 435 )
14.5	热致液晶聚合物简介 .....	( 437 )
<b>第十五章</b>	<b>溶液缩聚 .....</b>	<b>( 439 )</b>
15.1	概述 .....	( 439 )
15.2	聚间苯二甲酰间苯二胺的合成 .....	( 446 )
15.3	溶致液晶聚合物简介 .....	( 446 )
<b>第十六章</b>	<b>界面缩聚 .....</b>	<b>( 449 )</b>
16.1	概述 .....	( 449 )
16.2	界面缩聚实例 .....	( 460 )
<b>第十七章</b>	<b>乳液缩聚与固相缩聚 .....</b>	<b>( 462 )</b>
17.1	乳液缩聚 .....	( 462 )
17.2	固相缩聚 .....	( 467 )
<b>第十八章</b>	<b>甲醛与酚类、氨基类化合物的反应及其聚合物 .....</b>	<b>( 477 )</b>
18.1	甲醛与苯酚的缩聚反应及产物 .....	( 477 )
18.2	甲醛与脲的缩聚反应及产物 .....	( 487 )
18.3	甲醛与三聚氰胺的缩聚与产物 .....	( 489 )
18.4	苯胺甲醛树脂 .....	( 493 )
<b>第十九章</b>	<b>环氧树脂 .....</b>	<b>( 495 )</b>
19.1	双酚 A 型环氧树脂的合成 .....	( 495 )
19.2	环氧树脂的交联固化 .....	( 500 )
19.3	环氧树脂制品中的其他添加剂 .....	( 504 )
<b>第二十章</b>	<b>醇酸树脂 .....</b>	<b>( 506 )</b>
20.1	邻苯二甲酸丙三醇树脂及改性醇酸树脂的合成 .....	( 506 )
20.2	醇酸清漆的合成 .....	( 507 )
20.3	醇酸树脂与其他树脂混用涂料 .....	( 508 )
<b>第二十一章</b>	<b>不饱和聚酯树脂 .....</b>	<b>( 509 )</b>
21.1	不饱和聚酯树脂用原料 .....	( 509 )
21.2	不饱和聚酯树脂的类型及合成、固化 .....	( 510 )
21.3	预浸料和模制混合料 .....	( 513 )
21.4	气干型不饱和聚酯树脂 .....	( 516 )
<b>第二十二章</b>	<b>逐步加成聚合 .....</b>	<b>( 518 )</b>
22.1	概述 .....	( 518 )
22.2	聚氨酯的合成原理 .....	( 520 )
22.3	聚氨酯的主要生产原料 .....	( 527 )
22.4	聚氨酯泡沫塑料的生产 .....	( 533 )
22.5	聚氨酯橡胶的生产 .....	( 540 )

22.6	聚氨酯纤维的生产 .....	( 546 )
22.7	聚氨酯涂料的生产 .....	( 550 )
22.8	聚氨酯粘合剂 .....	( 556 )
22.9	聚氨酯工业的发展 .....	( 563 )
<b>参考文献</b> .....		( 566 )

## 第五篇 新型及特种高分子

<b>第二十三章</b>	<b>高分子工程材料</b> .....	( 568 )
23.1	概述 .....	( 568 )
23.2	聚碳酸酯的合成 .....	( 569 )
23.3	氯化聚醚 .....	( 576 )
23.4	聚砜高聚物 .....	( 578 )
23.5	聚苯醚 .....	( 581 )
23.6	聚甲醛 .....	( 583 )
23.7	聚酰亚胺 .....	( 586 )
23.8	其他工程材料用高聚物 .....	( 593 )
<b>第二十四章</b>	<b>特种高分子</b> .....	( 596 )
24.1	含硅有机高聚物的合成 .....	( 596 )
24.2	含氟高聚物的合成 .....	( 604 )
24.3	丙烯酸酯弹性体 .....	( 612 )
24.4	聚硫橡胶 .....	( 621 )
24.5	环氧(聚醚)橡胶 .....	( 627 )
<b>第二十五章</b>	<b>功能高分子</b> .....	( 634 )
25.1	分离功能高分子 .....	( 635 )
25.2	导电高分子 .....	( 642 )
25.3	高分子液晶 .....	( 650 )
25.4	医药用高分子 .....	( 656 )
25.5	其他功能高分子 .....	( 665 )
<b>参考文献</b> .....		( 680 )

## 第六篇 聚合物生产设备

<b>第二十六章</b>	<b>聚合物合成设备</b> .....	( 682 )
26.1	釜式聚合反应器 .....	( 682 )
26.2	管式聚合反应器 .....	( 698 )
26.3	塔式聚合反应器 .....	( 701 )
26.4	流化床聚合反应器 .....	( 704 )
26.5	特殊型式及新型聚合反应装置 .....	( 706 )

26.6 聚合反应器的选用 .....	( 711 )
<b>第二十七章 聚合物分离过程及设备 .....</b>	<b>( 714 )</b>
27.1 脱挥发分分离过程及设备 .....	( 714 )
27.2 凝聚分离过程及设备 .....	( 719 )
27.3 离心分离过程及设备 .....	( 720 )
27.4 聚合物分离过程及分离设备的选择原则 .....	( 722 )
27.5 聚合物的洗涤及水洗塔 .....	( 722 )
<b>第二十八章 聚合物脱水及干燥设备 .....</b>	<b>( 725 )</b>
28.1 脱水过程及脱水设备 .....	( 725 )
28.2 干燥过程及干燥设备 .....	( 728 )
<b>参考文献 .....</b>	<b>( 746 )</b>

# 第一篇 绪 论

---

本篇主要内容是论述高分子科学与材料工程的开发简史与现状，介绍高分子材料在人类生活及国民经济中的作用，合成高聚物的生产过程，高聚物的合成与高分子的分子设计。并介绍高分子主要原料——单体的生产技术路线，这些基本专业知识，是培养未来 21 世纪具有创造发明才能的人才所必需的，也是利用前辈科学家工程技术人员的成就开发新品种，改进工业生产技术，提高产品质量为人类社会创造更多财富应该具有的基本知识。

## 第一章 高聚物合成发展过程

### 1.1 高分子科学的形成

高分子科学发展到现在，是不少学者和科学家、工程技术人员作了不少工作逐渐发展起来的，是理论与实践相结合，科研与生产相结合，由简单到复杂，由低级到高级，由少到多逐步发展的。

从上世纪末就开始有关高分子研究的报道，当时高聚物的分子概念尚未形成，很多这方面科研都是同胶体化学相联系的，而将高聚物的性能结构都用胶体化学去解释。但也有少数学者，开始注意到高分子的概念，如 Berzelius 于 1832 年首先使用“Polymeric”（聚合的）这个名词，他当时的意思并不是高分子长链聚合物。1834 年后 Berthelot 在他的论文中为解释乙炔加热后转化为苯和苯乙烯，称其为“聚合物”，它们也不是现在长链大分子的概念。19 世纪中期以后，随着有机化学分子结构的研究逐步完善和成熟，A. W. Hofmann 等人对苯乙烯加热转为固体橡胶状产物，经分析结构与苯乙烯相同，他们称为变态苯乙烯（Metastyrol）。Berthelot 等人对乙烯、丙烯、戊烯、蒎烯等化合物进行了聚合反应实验，制得低聚物。1860 年，G. Williams 在巴黎从天然胶中分离出异戊二烯及其二聚物，分析证明天然胶的结构单元就是异戊二烯。1875 年 Bouchardat 用分离出的异戊二烯在 280℃ 下加热 10h，又得到一种粘液，从中分离出二聚物。1879 年他将异戊二烯在盐酸作用下生成橡胶，这就为合成出橡胶有所启示。此后英国的 Mathews, Strange 和德国 Harries 都制出了合成橡胶。共轭二烯聚合的研究相继出现。Kondakov 研究了 2, 3-二甲基丁二烯，S. V. Lebedev 报道了丁二烯的聚合过程。1901 年 Kondakov 提出了二烯的双键极性，这对乙烯衍生物的催化聚合起重要作用。在此同一时期对淀粉、纤维素、蛋白质等大分子作了不少分析测试，未能明确大分子的概念。

19世纪末胶体化学起主导作用，当时胶体领域的权威 Ostwald, Freundlich, W. Pauli 等利用胶体化学解释高分子，影响了人们对自然界大分子的研究。尽管19世纪末到20世纪初有不少学者从事高分子合成的探索研究，而且合成了一些高聚物，但是高聚物的大分子长链的概念仍未建立。对合成大分子链的结构不清，直到1920年前后，苏黎世联邦理工学院有机化学教授 H. Staudinger 决心从事大分子化合物的研究，当时不少学术界同行反对他从事大分子的研究。在1919年瑞士学术会上，他提出“高分子化合物”是由以共价键连接的长链分子所组成。此后，他的系统研究证明了聚合物不是缔合物，而是具有普通价键的长链分子组成。同时对纤维素结构研究证明纤维素由葡萄糖组成。此后 Meyer 和 Mark 的研究，也证明纤维素的链状结构，Staudinger 的观点逐步为学术界接受。他不仅建立了大分子链的学术观点，而且为德国工业界新材料的开发打下了理论基础。1931年 W. H. Carothers 提出高聚物溶解与合成的理论。特别是尼龙及氯丁二烯的聚合为高聚物合成发展从理论上进一步证实 Staudinger 的观点。随着高聚物的分析测试技术的发展，大分子长链的观点已为学术界认可。Staudinger 系统研究了加聚反应，Carothers 则广泛研究了缩聚反应，为官能团的反应如醚化、酯化、酰胺化的缩聚反应打下了基础，也为缩聚类高分子材料的生产提供了科学根据。

随着高分子链学说的建立，从事加聚及缩聚反应广泛研究，合成反应动力学、反应机理研究从事的科学家和学者在20世纪30年代以后越来越多，本体聚合、乳液聚合、悬浮聚合、溶液聚合、自由基理论、阴离子、阳离子聚合理论的研究都十分活跃。本世纪四五十年代出现了不少高聚物，对不同合成方法的合成原理，不同产品进行了大量的科研。Schulz 和 Flory 也作出了不少贡献。50年代以后，Ziegler-Natta 配位离子定向聚合又进入新的高潮。高聚物的化学、物理学、物理化学研究内容十分广泛。现代分析方法的出现，对高分子科学走向成熟起了重要作用。出现了不少高分子材料方面的化学家、物理学家和分析测试专家。

从40年代末开始出版了不少高分子方面的学术著作，包括教材和专著。进入50年代以后，高分子材料科学已成为重要的学术领域，不少国家都有专门的高分子学术刊物及学会或协会，为促进高分子学科的建立起了重要作用。Staudinger 最早发表的“Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen”阐述了高分子长链的观点。40年代 H. Mark 等人编写了“High Polymers-Monograph Series”以后，F. Krczil 等人又编写出“Kurzes Handbuch der Polymerisations Technik”，1945年 S. B. Twiss 系统编写的化学进展第一卷（Volume 1）为“High Polymer”，1946年 C. C. Price 总结大量研究资料编写“Mechanism of Reaction at Carbon-Carbon Double Bonds”正式出版，这对推动烯烃化合物的聚合起了一定作用；为了适应高等教育的需要，1948年 C. E. H. Baun 编写的“The Chemistry of High Polymer”出版后，作为研究生教材，荷兰的 R. Haumink 于50年编著“Elatomer and Pastomer”；1951年 L. Kucheler 编著“Polymerization Kinetek”，1952年 P. J. Flory 编著“Principles of Polymer Chemistry”，此书作为大学正式教材；1954年出版的“Emulsion Polymerization”系统总结了50年代乳液聚合的研究资料，对进一步发展乳液聚合的理论及生产起了十分重要的作用；1956年 C. E. Schildknecht 编著的“Polymer Processes”一书，对主要高分子生产品种及方法作了全面介绍。在此期间，原苏联学者 B. B. Карцак 编写的《高分子化学》（中译本）也是大学教材；1957

年 C. Walling 写的“Free Radicals in Solution”是自由基溶液聚合的专著；1967 年 R. W. Lenz 为研究生编写的“Organic Chemistry of Synthetic High Polymers”公开出版；1962 年 F. W. Billmeyer 再版了他的编著“Textbook of Polymer Science”；1966 年 A. W. North 出版了他写的“The Kinetics of Free Radical Polymerization”；1969 年 T. Tsuruta 等人合编了“Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization”；1970 年 G. Odian 编著的“Principles of Polymerization”等先后出版。进入 70 年代以后，关于阳离子聚合、阴离子聚合、配位定向聚合、高聚物化学、高分子物理学、高聚物结构与性能等方面不少国家出版了不少专著及教材。国内外出版了不少高分子材料方面的专著，内容涉及聚氨酯、聚酯、聚氯乙烯、聚烯烃、酚醛树脂、环氧树脂、接枝嵌段共聚、合成纤维、合成橡胶、塑料成型加工、涂料、粘合剂、特种橡胶、工程塑料等方面。从合成、加工到应用都出版了系列书刊。这不仅加速了高分子材料科学的发展，也使高分子科学成为一门完整的独立学科体系，并形成高分子领域的多门学科以及形成某些前沿学科。

从上世纪到现在，高分子科学经过 100 多年的奋斗，不少学者和科学家作出了贡献，Staudinger, Natta, Ziegler, Flory 等人还荣获诺贝尔奖。

解放后，由于国家政府的高度重视，我国高分子科学得到了高速的发展，建立了科研教学体系。从事这方面的学者、专家、科学家作出了巨大的贡献，形成了我国高分子材料的科研、教育、生产体系。

## 1.2 高分子材料工业的发展

人类利用高分子材料已有很久的历史。人们首先使用的是天然高分子材料，如植物中的棉、麻、树木、植物纤维可作衣服、鞋、帽、住房、工具等，动物的皮革、毛、丝等。天然橡胶、天然树脂等高分子材料是人类的宝贵财富，是人们衣吃住行不可缺少的资源。如棉、毛、丝、天然胶等至今仍是极为重要的高分子材料；天然皮革制成的各类革制品是其他材料不可替代的；天然胶是工业中宝贵的战略物资，其他合成材料无法代替。

天然高分子材料不仅产量有限，而且性能有局限性，不能充分满足人类生活、生产的需要。19 世纪，一些科研人员利用天然高分子改性，提高其使用的综合性能。自 1493 年 C. Columbus 发现拉美的当地人利用天然胶后，直到 1841 年 Goodyear 发现硫磺与天然胶反应后，硫化胶的综合性能得到大大提高，天然胶才迅速发展，在交通、电气、国防工业、汽车、飞机上广泛应用。1832 年，H. Braconnot 发现用硝酸处理纤维素。1847 年，C. F. Schonbein 制得了硝化纤维，可用作无烟炸药，含氮量少的二硝酸纤维素可作成塑料制品。1872 年，J. W. Hyatt 制得了赛璐珞，A. Eastman 1884 年用其制造照相胶片。1855 年又利用它制造人造纤维，1889 年建厂生产。1920 年利用硝化纤维制造汽车涂料。1857 年德国制得铜氨纤维，1865 年发明用乙酸酐与纤维素作用可制得醋酸纤维，以后又制得粘胶纤维。这类高分子材料迄今仍然有广泛用途。

人们利用改性天然高分子的同时，随着 19 世纪后期工业的发展，开始合成新的高分子化合物。1870 年，Bayer 报道了苯酚和甲醛的缩合物，即酚醛树脂，Baekeland 制得了酚醛塑料和线型酚醛清漆。美国通用酚醛公司于 1910 年正式工业化生产。1906 年

W. R. Dunstan 提出利用异戊二烯制合成橡胶, 1909 年 F. Hofmann 提出了异戊二烯聚合的专利。1910 年 C. H. Harries 等人用钠聚合异戊二烯, 1915 年 Ostromislensky 研究了用酒精制备丁二烯的方法 (二步法)。Lebedev 用一步法从酒精制丁二烯, 聚合后制得丁钠胶。第一次世界大战期间德国纳粹党开会决定生产合成橡胶。组织开发生产甲基橡胶, 生产了 2500 吨, 因性能不好而停止生产。1930 年后相继合成出丁苯, 丁腈 (Buna S. Buna N), 1929 年美国合成了聚硫橡胶, 1935 年生产出丁苯胶, 丁腈胶正式生产。1931 年 Carothers 等科学家研制出氯丁胶, 并开发出尼龙-66, 到 1935 年正式生产。尼龙纤维的出现, 为人类作出了巨大贡献。德国的 Otto Rohm 在 30 年代申请了合成有机玻璃丙烯酸酯的高聚物及聚乙酸乙烯酯的专利。1943 年, Whinfield 在 Carothers 工作基础上改善缩合条件制得了聚酯纤维, 对缩合高聚物的生产及理论研究又起了促进作用。1947 年, Bayer 报道了聚氨酯、聚脲的制造技术, 为聚氨酯的系列产品生产打下了基础。高压聚乙烯是在 1939 年试生产, 美国 1943 年建厂投产。

60 年代初定向聚合发现后, 低压聚乙烯、聚丙烯、顺丁胶、异戊橡胶相继出世。Ziegler-Natta 催化剂出现后, 60 年代利用接枝嵌段共聚制得了不少新的材料, 如 MBS、ABS、SBS、SIS 等。在此期间, 氯醇橡胶、乙丙胶、溶液丁苯、液体丁腈等新材料大量生产, 含硅及含氟高聚物也大规模生产。另外一个大品种 PVC 早在 1941 年已问世。聚苯乙烯研究得很早, 到 50 年代初才正式生产。60 年代至 70 年代不仅很多工程塑料、特种橡胶、合成纤维得到发展, 品种越来越多, 而且精细化工所需的高聚物如涂料、油漆、粘接剂、功能高分子材料得到飞速发展。医药卫生用的高分子材料, 以及航空、航天用的特种高分子如碳纤维和耐高温、耐烧蚀、高强度、耐寒的新型高分子材料, 以及液晶、生物高分子进入了高速发展。热塑性弹性体在 70 年代以后也有了新的发展。高分子材料工业发展使人们知道高分子材料工业是当今世界最有生命力的工业, 石油化工中的高分子材料, 已是国民经济中重要经济支柱。

经过本世纪近 100 年的历史, 高分子材料中的塑料、橡胶、纤维、油漆、涂料、粘合剂等总生产量已超 1 亿吨, 按体积计算, 超过了生产金属的总体积, 橡胶产量达 1600 万吨, 塑料约为 1 亿吨, 主要的大品种有数十种, 其他合成高聚物达百种之多。

### 1.3 我国高分子工业的发展过程

我国古代祖先早已使用各种天然高分子材料, 如利用木材、纤维造纸, 生皮制革, 利用天然丝、麻、棉、毛、生漆等自然资料, 满足生产及生活中对高分子材料的需要。从我国出土文物中, 曾发现 4000 年前的各种织物残片、绢丝、麻等生活用品。纤维素造纸是我国最早发明的, 各类生皮制革到周代已发展到一定规模。利用蚕口吐出蚕丝, 制成丝的纺织品, 在我国的历史悠久, 因而生产的丝绸也驰名世界。我国利用天然高分子的时间很长, 有许多迄今仍起一定的作用。但直到 19 世纪末期我国才开始出现天然高分子材料加工工业。1898 年, 在天津办了最早的制革工厂, 此后上海、广州、重庆等地相继办起一些制革厂, 1915 年前后在上海和广州开办了油漆厂, 1920 年以后在上海办起了赛璐珞工厂及酚醛电木粉厂, 1915 年在上海办了第一家橡胶加工厂, 1930 年天津永明油漆厂利用国产桐油制成酚醛清漆。至 1949 年, 我国主要合成树脂产量约

200 多吨，橡胶产量也只有 200 吨左右。

解放前，我国一些科学家和工程技术人员也开始在分子领域进行科研工作，如梁希、吴宪、曾昭伦、张铨、李运华、黄鸣龙、王葆仁等科学家在植物化学及蛋白质、皮革、橡胶及分子原料方面从事研究。1947 年冯新德教授在清华大学开设了分子课，在当时我国的条件下能作一些工作是很可贵的。

新中国成立后，国家非常重视开发分子材料，在原来少数橡胶加工厂、酚醛电木、脲醛树脂、皮革加工等工厂的基础上，国家计划发展不少分子材料工厂。中国科学院、大专院校、工业部门成立了分子的研究机构，设立了分子专业，培养中高级人才。鉴于分子材料科学的迅速发展以及它在国民经济中的重要作用，对分子材料新品种、新技术进行开发的同时，也加强了基础理论的研究工作。50 年代，注重培植天然胶农场，合成丁苯胶、聚氯乙烯、有机玻璃、尼龙-6 等产品，进口前苏联和东欧的合成橡胶和塑料生产技术。60 年代以后继续从国外引进塑料及合纤生产技术，国内开发了分子新材料，如顺丁胶、乙丙胶、异戊胶、含氟硅分子材料、尼龙、聚甲醛、交联聚乙烯等。在分子化学、分子结构及性能、分子物化、物理的研究的同时，还进行分子加工方面的系统研究。进入 70 年代以后，我国已逐步形成了较完整的分子材料科学体系，具有独立自主开发新材料的能力，同国际上进行学术交流。开发出了高功能、高性能的材料，如离子交换树脂、工程塑料、聚酰胺、耐高温材料、碳纤维复合材料，耐烧蚀材料等。合成纤维、塑料、橡胶、油漆、涂料、粘合剂不少新品种组织生产，形成一定规模。为了扩大国际合作，进入 80 年代无论理论研究或新品种开发、老品种改性、分子成型加工得到了较快发展，缩小了与国外差距。从科研、生产、教学等方面都在全国形成了完善的体系。我国老一代科学家及不少中青年科技人员为我国分子化学、物理、物化等方面作了不少工作，取得了不少成绩。

60 年代以后我国建立了世界上大型的石油化工企业，如兰州、北京、吉林、山东、上海、南京、广州、大庆、大连等省市都建有石油化工及分子材料生产基地，通用的高分子、特种高分子、工程塑料、特种橡胶、油漆、涂料、粘合剂等均有配套产品。合成高聚物及高聚物加工、应用的工厂、公司、遍及全国各省、市，建成了原料生产、合成、加工及应用整个分子工业体系。我国不仅有丰富的石油、天然气、煤及农副产品可作为分子生产原料，而且已培养出上万的高分子工业方面科研、生产及教学的高级科学家及学者。所以随着我国四化建设的高速发展，分子材料与科学也将以最快的速度发展，为我国及世界作出有益的贡献。

## 1.4 分子材料的发展前景

分子合成材料发展到现在，已是一个完整的工业体系。它的品种多、技术成熟、生产效率高、成本低、用途十分广泛，已是人类生活、生产必不可少的重要材料。目前生产的通用分子材料、特种及工程分子材料大规模生产的制品上万种，在此基础上还将继续向纵深方面发展：

1. 对通用的大规模生产品种，如塑料中的聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、合成纤维中的聚酯、尼龙、聚丙烯腈、维尼纶，合成橡胶中的氯丁、丁苯、丁腈、顺丁、



乙丙胶、异戊橡胶等，扩大生产规模。一方面对单体的生产技术进一步改进，降低成本；另一方面对聚合的方法、生产工艺，作进一步改进，提高生产率，提高产品的综合性能，降低消耗定额，研究新的催化剂。特别是高效催化剂的使用，简化了生产过程。通用高分子的改性也是重要的发展领域，通过共聚、接枝共聚、交联改性，利用分子设计原理，在大分子链上引入有反应性能的官能团制得新的品种，改变原有品种的分子结构及组成，从而改变了高聚物聚集态及综合性能，也可用物理方法共混，填充，互穿网络制得复合材料，或加工中加入不同高分子材料或其他增强材料使通用高分子改性。在这方面研究和开发的内容是极为丰富的。

2. 对工程塑料及特种橡胶领域的开发是很有意义的。现有的工程塑料及特种橡胶，所用单体成本高，对单体的生产技术和方法必需改进降低成本。高分子合成有不少问题需进一步改善，如工程塑料中聚苯醚、聚砜、聚酯、聚酰胺、含硅及含氟高分子材料的改性以及新品种的开发都是十分重要的。特种橡胶在航空、航天、工业、交通、电子、信息、日用电气等部门有广阔的市场。如氟橡胶、硅橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯橡胶等类产品是高新技术的重要原材料，特种橡胶密封制品要求耐高温、耐寒、耐油、耐紫外线、耐辐射等性能，随着国防工业的现代化，对材料的性能要求越来越高，原有的品种不适应要求。所以在这方面继续进行研究。

3. 功能高分子领域要求开发更新的材料。利用分子设计原理，把具有不同功能的官能团引入大分子主链或侧链，使其具有光学功能的光敏高分子材料、高分子磁性材料、高分子导电材料，在大分子中引入反应型的基团，制成各种高分子试剂、高分子催化剂、高分子生物酶，用于医药上的缓释剂、高分子药物。高分子离子交换树脂已是众所周知的重要材料，用途广泛，品种多。高分子膜材料已是生产中的重要材料。高分子液晶是一种新型材料，具有生命力，用于高性能工程材料、信息工程、色谱分离等方面。高分子吸附材料、高吸水材料，医学上用的人工心脏、人工肺、人工牙、人造乳房、人造皮肤等也是新的高分子材料。这方面的研究大有作为。生物高分子材料是各国积极开发的热门领域。特别是农业科学上所需的各类功能高分子，如生长剂、除草剂、除害虫的药物、食品添加剂等方面的研究才起步，有大量科研工作等待人们去开发研究。

4. 高分子精细化工产品也是今后高分子材料开发的重要领域。各种高性能涂料，包括船舶、汽车、火车、摩托、自行车、家具、家电设备所用各类油漆涂料；建筑行业所需内外装修用的高分子材料；日用化工中高分子品种也很多，包装材料、衣服、皮革、皮衣、高档印刷纸等也需用各种高分子涂饰材料；纺织印染工业的发展也需要特殊性能的高分子材料。

为了进一步研制开发各种特性的新的高分子材料，在分子化学、物理学及物化方面的合成、加工及应用的基础理论研究，显得十分重要，如反应热力学、动力学、催化理论、新的合成方法的探索，是进行分子设计及新材料开发基础。高分子物理学对大分子结构、大分子构象、构型、聚集相态、结晶、分子序列结构高分子溶液理论的进一步深化，也是应该深入研究的领域。特别值得人们关注的是生物高分子的合成、结构及性能的研究，蛋白质的合成遗传基因在生物中作用等方面研究是当代极为重要领域，它的发展直接影响到人类及生物（包括动植物）的生存与发展。生物高分子科学已是当今世