

石油化工工人技术培训教材

高分子化学及物理基础

(初 级 本)

王宗慧 侯维民 编



中国石化出版社

石油化工工人技术培训教材

高分子化学及物理基础

(初 级 本)

王宗慧 侯维民 编

2000.11

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 简 介

本书为石油化工工人技术培训教材(初级本),结合塑料、合成纤维、合成橡胶行业工人的特点,主要介绍了高聚物的基本概念,逐步聚合反应、连锁聚合反应、高聚物的化学变化、高聚物的结构与性能、高聚物溶液等。每章之后都附有习题。适用于和高聚物科学有关行业的工人技术培训,同时也可供有关技校师生参考。

石油化工工人技术培训教材

高分子化学及物理基础

(初 级 本)

王宗慧 侯维民 编

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码, 100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 5印张 1插页 104千字 印1—1970

1991年9月北京第1版 1991年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-159-2/Q·007 定价: 2.40元

前 言

本书根据中国石油化工总公司制定的《合成树脂、塑料操作工技术理论培训教学计划、教学大纲》和《化工、化纤工人技术等级标准》中、初级工“应知、应会”的内容编写的。它可做为塑料、合成纤维、合成橡胶操作工初级技术理论培训和技工学校的教材。

本教材以讲述石油化工业合成高聚物的基本原理及方法、高聚物的结构与性能、高聚物的化学变化、高聚物溶液及分子量的测定方法、以及合成材料中典型产品的性能和应用为主要内容。其深、广度具备了初级工培训所需的基本理论和基本知识，对石化系统有较强的适用性。

本书的第一、四、五(1~2)、六章由王宗慧编写，第二、三、五(3~6)章由侯维民编写。

在编写中得到梁杉垣、李淑卿、李良泉、姜丽颖、陶宏、倪海祥、李世英、肖淑丽、张文新、薛华等同志的帮助。在此向参加审稿和为本书编写提供帮助的同志一并表示感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，书中难免有缺点和错误，希望读者批评指正。

编 者

一九八九年四月

42037

目 录

第一章 概述	1
第一节 高分子化合物的基本概念	1
第二节 高聚物的分类与命名	4
第三节 高聚物的基本特性	10
第四节 聚合反应分类	13
复习题	18
第二章 逐步聚合反应基础	20
第一节 缩聚反应基础	20
第二节 线型缩聚反应概述	29
第三节 体型缩聚反应概述	38
第四节 缩聚反应实施方法介绍	43
复习题	44
第三章 连锁聚合反应基础	46
第一节 连锁聚合反应的特点及其单体	46
第二节 自由基聚合的一般机理	49
第三节 离子型聚合反应的一般机理	61
第四节 共聚合简介	74
第五节 连锁聚合反应实施方法简介	80
复习题	83
第四章 高聚物的化学变化	84
第一节 高聚物官能团的反应	85
第二节 高聚物的交联反应	87
第三节 高聚物的降解反应	89
第四节 高聚物的老化	95

复习题.....	98
第五章 高聚物的结构与性能.....	100
第一节 概述.....	100
第二节 高聚物的物理状态.....	103
第三节 结晶对高聚物性能的影响.....	108
第四节 高聚物的结晶条件.....	110
第五节 高聚物的结晶过程.....	116
第六节 高聚物的取向.....	120
复习题.....	125
第六章 高聚物溶液.....	126
第一节 概述.....	126
第二节 高聚物的溶解过程.....	130
第三节 溶剂的选择与溶解性能.....	132
第四节 高聚物分子量及分布的测定.....	139
复习题.....	147
参考资料.....	149

第一章 概 述

第一节 高分子化合物的基本概念

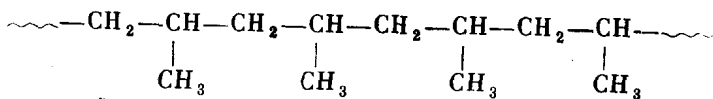
一、高分子化合物含义

无机化学和有机化学涉及到的化合物绝大多数属于低分子化合物,其分子量低于1000。而高分子化合物则是分子量巨大的物质。它是低分子经过化学反应使成千上万个原子通过共价键彼此连接起来的大分子,其分子量可达几万、几十万、甚至上百万。所以高分子化合物和低分子化合物相比,是一类由简单的基本结构单元组成,分子量巨大的化合物,高分子化合物一般也称为高聚物。

二、链节、结构单元、聚合度、平均分子量

高聚物有天然的和人工合成的两类。天然的高聚物,如天然橡胶、木材、毛皮、棉、麻等;人工合成的高聚物,如合成橡胶、聚酯、尼龙、聚乙烯、有机玻璃等。合成的高聚物大都由一种或几种低分子化合物聚合而成,这些低分子化合物统称为单体。常用的高聚物的分子量为 $10^4 \sim 10^6$,构成的原子数多达 $10^3 \sim 10^5$ 。

高聚物的分子量虽然很大,但其分子往往都由许多相同的基本结构单元通过共价键重复连接而成。例如,聚丙烯分子是由许多丙烯基本结构单元重复连接而成的。其分子结构如下:



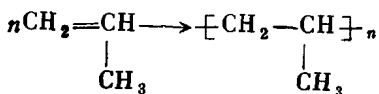
上式符号“ $\sim\sim\sim$ ”代表碳链骨架。为方便起见，可将上式缩写成 $[\text{CH}_2\text{—CH}]_n$



该式就是聚丙烯的结构式。因在高聚物的大分子中端基与整个分子相比只占有很少一部分，故在高聚物的结构式中可略去端基不计。上式中， $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 是重复连接的基本

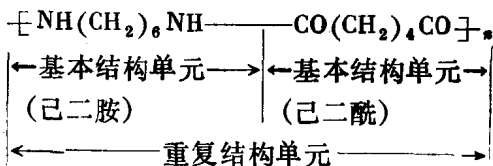


结构单元，简称重复单元，也称作链节或单体单元。式中 n 是重复单元的数目，即链节数，也称为聚合度。聚合度常以 X_n 或 DP 表示。重复单元的结构式可以代表高聚物分子的结构，而聚合度是表示高聚物分子大小的一个指标。聚丙烯的聚合反应式可写为：



类似聚丙烯这样由一种原料单体聚合而成的高聚物，称为均聚物。均聚物的基本结构单元数（重复结构单元数）、链节数及聚合度（ X_n ）都为同一数值。

然而，有些高聚物则是由两种以上的原料单体缩聚而成的。这种高聚物也称共聚物，它的每一个重复结构单元中包含两种不同的基本结构单元。例如，尼龙-66（聚己二酰己二胺）的分子式为：



上式中的重复结构单元由 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ 两种不同基本结构单元组成。这两种基本结构单元比其单体原料己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ 要少一些原子，这是因为缩聚反应过程中失去水分子的结果。所以这种高聚物的基本结构单元与原料单体分子式就有些不同。

三、平均分子量和聚合度的计算

如果用 M 表示高聚物的分子量，用 M_0 表示重复结构单元（链节）的分子量，用 X_n （或 DP ）表示聚合度，则三者的关系为：

$$M = X_n \cdot M_0 \quad \text{或} \quad X_n = M/M_0$$

应用上式可以计算某些高聚物的分子量或聚合度。

例1 尼龙-66聚合度(X_n)为79，求它的分子量是多少？

解：由尼龙-66的分子式 $[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n$ 计算出 M_0

$$\begin{aligned} M_0 &= 2N + 6C + 14H + 6C + 8H + 2O \\ &= 2 \times 14 + 6 \times 12 + 14 \times 1 + 6 \times 12 + 8 \times 1 + 2 \times 16 \\ &= 226 \end{aligned}$$

$$\text{则 } M = X_n \cdot M_0 = 79 \times 226 = 1.8 \times 10^4$$

答：尼龙-66的分子量为1.8万。

例2 已知聚氯乙烯的分子量 $M=12$ 万，求其聚合度？

解：聚氯乙烯的分子式为 $[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}]_n$ ，

$$M_0 = 2C + 3H + \text{Cl} = 62.5$$

$$X_n = M/M_0 = \frac{12 \times 10^4}{62.5} = 1920$$

答：该聚氯乙烯的聚合度约为1920。即高聚物分子大约

由1920个氯乙烯单体单元组成。

在合成高聚物的反应过程中，由于多种因素的影响，无法使各分子链都增大到同一程度，即高聚物产物是由许多分子量大小不一的分子所组成，因此，高聚物是同系聚合物的混合物。这些同系聚合物的化学成份相同而分子量不等，且分子结构也可以不一样。这是高聚物区别于低分子化合物的重要标志。它的分子量不能按分子式求得，必须用物理-化学方法测定。因此所谓高聚物的分子量（或聚合度）都是平均分子量（或平均聚合度）。

第二节 高聚物的分类与命名

一、高聚物的分类

高聚物的种类繁多，性质也是多种多样的。由于分类的角度不同，因而高聚物的分类方法有很多。这里介绍常用的几种分类方法（习惯法）和以高聚物的化学结构为基础的系命名法。

1. 常用的分类方法（习惯法）

表1-1列出了高聚物的几种分类方法。

表 1-1 高聚物的习惯分类方法

分 类 方 法	高 聚 物 的 类 型
按高聚物的来源分类	(1) 天然高聚物 (2) 合成高聚物
按反应类型分类	(1) 加聚物 ^① (2) 缩聚物 ^②
按大分子的形状分类	(1) 线型高聚物 (2) 支链型高聚物 (3) 体型高聚物
按高聚物的热行为分类 ^③	(1) 热塑性树脂 ^③ (2) 热固性树脂
按性能和用途分类	(1) 塑料 (2) 橡胶 (3) 纤维

① 由加聚反应所得到的高聚物称为加聚物。

② 由缩聚反应生成的高聚物称为缩聚物。

③ 高聚物受热后软化，冷却时硬化，如再次受热又重新变软，这种高聚物称为热塑性树脂。与此相反，冷却后若再加热，不再软化，这种高聚物称为热固性树脂。

2. 按高聚物的化学结构分类

按高聚物的化学结构分类,以有机化合物为基础,根据主链结构,将高聚物分为碳链高聚物、杂链高聚物及元素有机高聚物三类。

(1) 碳链高聚物

其大分子主链完全由碳原子组成。绝大部分烯类和二烯类单体所形成的高聚物都属于这一类。如聚氯乙烯、聚丁二烯等都属于碳链高聚物,详见表1-2。

(2) 杂链高聚物

其大分子主链中除碳原子外,还有氧、氮、硫等杂原子。如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚硫橡胶等都属于杂链高聚物,详见表1-3。

(3) 元素有机高聚物

元素有机高聚物,其大分子主链中没有碳原子,主要由硅、硼、铝及氧、氮、硫、磷等原子组成,但侧链却由有机基团组成,如甲基、乙基、乙烯基、芳基等。

有机硅橡胶聚二甲基硅氧烷是典型的元素有机高聚物。它的结构式为:

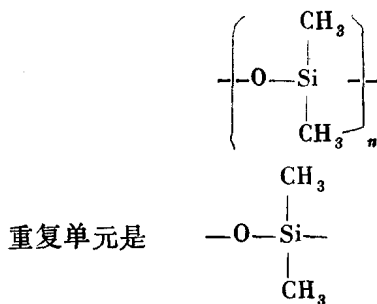


表 1-2 碳键高聚物

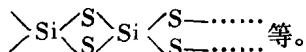
习 惯 名 称	单 体	重 复 单 元	结 构 式
聚乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right\}_n$
聚丙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	$\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \right\}_n$
聚丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN}$	$\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CN} \right\}_n$
聚丙烯酸乙酯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOCCH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OOCCH}_3$	$\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{OOCCH}_3 \right\}_n$
聚乙烯醇	$\left(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH} \right)$ 假想	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$	$\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \right\}_n$
聚丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (1,4聚合)	$\left\{ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right\}_n$

表 1-3 杂链高聚物

习惯名称	单体	重复单元	结构式
聚环氧乙烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \quad (\text{主链上有O})$	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
聚酯	$\begin{array}{c} \text{HO}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})- \\ \text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ (主链上有O)	$\left[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
尼龙-6	$\begin{array}{c} \text{HO}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})- \\ \text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ (主链上有N)	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
尼龙-66	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \\ + \\ \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH} \\ \\ \text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ (主链上有N)	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$
聚氨酯	$\begin{array}{c} \text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \\ + \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ (主链上有O和N)	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$

其单体是 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; 经水解缩聚而得有机硅橡胶。

此外, 大分子的主链上不含碳原子, 侧链上也不含有机基团的高聚物, 则称为无机高聚物。如聚二硫化硅



二、高聚物的命名

高聚物有多种命名法, 一种高聚物往往有几种不同的名称。现将常见的命名法简介如下。

1. 习惯命名法

(1) 根据高聚物的来源和制法命名

以单体或假想单体名称为基础, 前面冠以“聚”字, 作为高聚物的名称。如由丙烯聚合生成的高聚物称作聚丙烯。大多数由烯类单体聚合生成的高聚物均按此方法命名。如聚乙烯, 聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯分别是由乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合生成的高聚物。聚乙烯醇则是假想单体乙烯醇的高聚物(因乙烯醇不能单独存在, 容易异构化为乙醛, 故不能由此单体直接聚合)。

(2) 以原料名称命名

两种原料通过缩聚反应生成结构复杂的高聚物时, 其命名方法是在两种原料名称的后面加上“树脂”二字, 而不冠以“聚”字。如苯酚和甲醛缩聚反应的生成物称为酚醛树脂。尿素与甲醛的缩聚反应产物称为脲醛树脂。

现在树脂名称的应用范围扩大了, 常将未加工的高聚物称为树脂, 如聚乙烯树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂等都是指未加工的高聚物。

(3) 以高聚物的结构特征命名

如由对苯二甲酸与乙二醇缩聚生成的聚酯称为聚对苯二甲酸乙二(醇)酯；己二胺与己二酸缩聚生成的聚酰胺称为聚己二酰己二胺；癸二酸与癸二胺缩聚生成的聚酰胺称为聚癸二酰癸二胺。

(4) 商品名称

商品名称因简单而受大家欢迎。我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品的后缀字。如将聚对苯二甲酸乙二(醇)酯称为涤纶；聚己内酰胺称为锦纶(尼龙-6)；聚乙烯醇缩甲醛称为维尼纶；腈纶是聚丙烯腈共聚物纤维；氯纶是聚氯乙烯纤维；丙纶是聚丙烯纤维等。

许多合成橡胶是共聚物，往往从共聚单体中各取一字，后附“橡胶”二字来命名。如由丁二烯与苯乙烯共聚生成的橡胶称为丁苯橡胶；丁二烯与丙烯腈共聚生成的橡胶称为丁腈橡胶；乙烯与丙烯共聚生成的橡胶称为乙丙橡胶等。

另外，将聚甲基丙烯酸甲酯称为有机玻璃。将丙烯腈—丁二烯—苯乙烯的共聚物称为ABS树脂。

2. 系统命名法

上述的习惯命名法大家乐意接受，而且已普遍使用。然而在科学上并不严格，它不能充分反映出高聚物的结构。又由于采用不同的原料可制成同一种高聚物，这就容易造成混乱。为澄清高聚物命名中的混乱现象，国际纯化学和应用化学联合会IUPAC提出了以结构为基础的系统命名法。如，聚苯乙烯 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ ，系统命名为(聚1-苯基乙烯)；聚

丙烯 $\left[\text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2} \right]_n$ ，系统命名为聚(1-甲基乙烯)。

按结构系统命名比较严谨，但因十分烦琐，目前尚未普遍使用，在此不多作介绍。

第三节 高聚物的基本特性

高聚物能被广泛地应用于交通运输、工业、农业和国防尖端技术及医疗卫生事业等方面，原因是它们具有很多优良的、综合的、低分子物质所没有的物理机械性能和化学性能。其突出表现如下。

一、高聚物的分子量大

高聚物又称为高分子化合物，对应称一般有机化合物为低分子化合物。高分子与低分子之间并无严格的界限，可按分子量的大小粗略划分，见表1-4。

表 1-4 高分子与低分子的划分

分子类别	分子量	碳原子数	分子长度($\times 10^{-10}\text{m}$)
低分子	$16 \sim 10^3$	$1 \sim 10^2$	$1 \sim 10^2$
中分子	$10^3 \sim 10^4$	$10^2 \sim 10^3$	$10^2 \sim 10^3$
高分子	$10^4 \sim 10^6$	$10^3 \sim 10^5$	$10^3 \sim 10^5$

由于高聚物分子的分子量很大，所以称其为大分子或高分子。分子量的大小对高聚物的性能影响很大，对任何一种高分子材料来讲，对其分子量都有一定的要求，否则不能满足应用的目的。当高聚物的聚合度低于30时，则无机械强度。但分子量过高、也会给加工成型带来困难，如聚乙烯的分子量若在一百万以上，则很难加工，无法应用。

高聚物从物理状态上看，只有固态和液态而无气态，这也是因为分子量较大的缘故。绝大多数高聚物在常温下为固

体。

二、高聚物分子量具有多分散性

众所周知,任何一种低分子化合物其分子量都是恒定的,而高聚物存在着分子量的多分散性。由于在合成反应过程中,各种因素的影响,所获得的高聚物则是化学组成相同、结构不同而且分子量不等的同系混合物。这种性质称为高聚物分子量的多分散性和结构多分散性。高聚物分子量的多分散程度,通常用分子量分布曲线和多分散性指数表示(详见第六章)。

高聚物的物理机械性能不但与分子量有密切关系,而且受分子量分布的影响。某些高聚物的平均分子量虽高,但其中所含短链分子若占多数,则性能未必良好。例如,聚酯的平均分子量可达2.5万左右,但其中所含分子量在一万以下的短链分子若占多数,则该聚酯就不适宜作为纤维的原料。

大多数常用高聚物分子量处于1万以上,相当于聚合度100以上。橡胶类和纤维素往往超过此值。典型常用高聚物分子量如表1-5所示。

表 1-5 常用高聚物分子量

塑 料	分子量,万	纤 维	分子量,万	橡 胶	分子量,万
低压聚乙烯	6~30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
聚氯乙烯	5~15	尼龙-66	1.2~1.8	丁苯橡胶	15~20
聚苯乙烯	10~30	维尼纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
聚碳酸酯	2~8	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12

三、高分子链的形态

微观的小分子通过分子间共价键聚合成大分子,无数大