

世界科学名著精选
高分子化合物

卷一 物理化学



科学出版社出版

世界科学技术新成就

高分子化合物

王葆仁

1042

科学普及出版社

本書提要

“高分子化合物”是一种新型的、应用很广的化学材料。它不但能代替纖維、陶瓷，而且还能代替木材、橡膠和金屬。它可以随着对各种材料不同的需要而研究制造出不同性能的材料来。它的原料却只是空气、水和煤，这是到处全有的东西。因此它最大的优点便是不受地区和物資的限制，無論什么地方都能建立起高分子化合物的工業系統来，所以它的發展前途是非常广阔的。

在这本小冊子中簡潔扼要地告訴你什么是高分子化合物，怎样制造？有什么特点？目前已有多少种？它在人类生活上起了什么重大作用？也指出它在本質上的缺陷，以及亟待改进的地方。文中不但举了許多例子，还配了許多插圖，使讀者对高分子化合物有概括的和正确的認識。

总号：440

高分子化合物

著者：王 葆 傑

出版者：科学普及出版社

(北京市西直門外新街口)

北京市書局出版業許可證字第91號

發行者：新华书店

印刷者：北京市印刷二厂

(北京市西直門南大街71號)

开本：787×1092 1/16

印张：1

1957年1月第1版

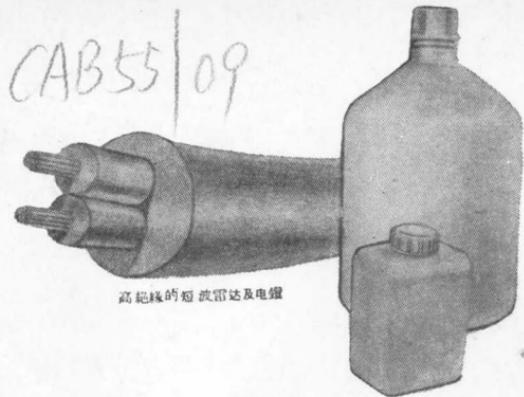
字数：19,100

1957年1月第1次印刷

印数：12,570

统一书号：13051·13

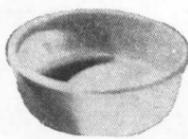
定价：(9)1角3分



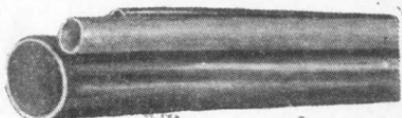
高絕緣的短波導管及電線



巨大的不透明的瓶子

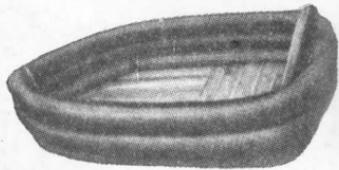


清潔耐久的醫院用盆

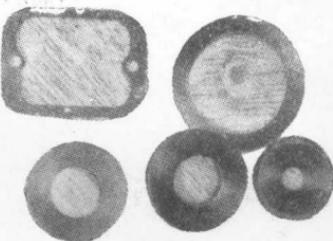


耐久耐用的工厂用水管

圖 1 聚乙烯的制品。



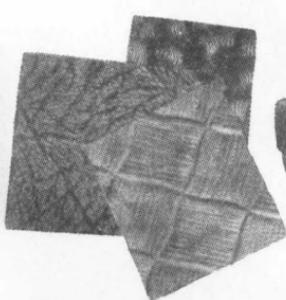
能吹氣的小船



人造膠皮墊圈



代替皮革用的日用品



各種人造織紋皮及車墊



舒服的皮靠椅

圖 2 聚氯乙烯制品。



圖 8 聚苯乙烯制成品。



圖 9 用聚甲基丙烯酸甲酯做的假牙和牙托。



圖 10 酚醛塑料制成品。

高分子化合物的一般介紹

一、高分子化合物是一种新型的化学材料

在生产过程中材料和技术是兩個最主要的因素。有适宜的材料才能够制造出品質优良的产品来。新型材料的出現，不但能提高产品質量和增加产品种类，有时还能促进生产力的向前發展，因而推动了文化进步。同时，文化进步也能使生产技术提高，及促使新型材料的不断發現。所以文化和生产互相影响，而且有着不可分割的关系。

人类的历史，是从我們祖先能利用石头来制造工具的时候开始的，我們称那个时代做“石器时代”。以后我們祖先找到銅做材料，用它做成的工具比石头制的堅韌鋒利，可以进行种种較精細的操作。它又能耐火傳热，可以制成鼎鑊，煮熟食物。从此人类的文化得以大大地向前推进一步。这就是“銅器时代”。再以后我們祖先又發現了鐵，知道用它做出来的工具比銅更坚硬鋒利，更适合工業和农業生产，这就进入了“鐵器时代”，这时期人类的文化有了很大的發展。

石头的利用是很方便而自然的，只要找到質地、大小和形狀适宜的石塊就行，不需要复杂的加工。用銅做材料就不同了，虽然銅在自然界中也存在，但是人們必須要学会高温熔融和模鑄的技术，才能把它做成工具来使用。鐵的利用就需要具有更高的技术了。元素的鐵在自然界中除了陨石里以外是不存在的，人們只能从鐵的矿石里用化学冶炼的方法把它提煉出

来。至于制造各种钢材那就更复杂了，没有高度的文化，不掌握高度的技术，是不可能制造出优良的钢材的。

随着时代的进步，人们所使用的材料也不断增加。直到上一个世纪末为止，主要的材料有：石料、木材、竹材、棉花、麻、丝、羊毛、皮革、钢铁、各种金属、砖瓦、陶瓷、水泥、玻璃、橡胶等等。这些材料有的是从自然界取来直接应用的，有些是在取得后再经过冶炼、提取、焙烧等等化学加工手续制造出来的。凡是经过化学加工得来的材料都可以叫做化学材料。

从本世纪开始，化学家们又研究出了一类很重要的新型材料——高分子化合物。这些高分子化合物在工业上迅速地得到了应用。它们首先是作为木料、陶瓷等的代用品。随着它们的优越性能不断地为人们所了解，它们的新品种也不断地增加，现在已经成为工业上一类最重要的材料了。许多“合成”出来的高分子化合物在电气工业、飞机工业、汽车拖拉机工业和其他一些工业里都有它重要的用途。缺少了高分子化合物，这些工业是不可能建立起来的。此外制造重型机器中，也需要高分子化合物做轴承、轴瓦。雷达和一些通讯器材需要高分子化合物做绝缘材料。纺织工业要用合成纤维。电影片、照相胶卷、录音胶带、留声机片也都是高分子化合物做成的。总之，我们可以这么说，缺少了高分子化合物这一类化学材料，要建设现代化的工业和现代化的国防是不可能的，要提高和丰富人民的物质生活 and 文化生活也是不可能的。

从“石器时代”到上一个世纪的末期，人们所使用的材料，种类虽然有很大的增加，可是它们都具有相同的局限性，就是受

天然資源的限制。缺乏了某种原料，就不可能制得某种材料。如橡膠樹只生長在熱帶和亞熱帶，許多矿产在各个地区的分布極不平均。这样就使得某些地区因为不能得到某些重要的材料而建立不起某种工業来。但高分子化合物就沒有这样的局限性，因为制造各种各样的高分子化合物所需的原料，主要的只是煤、水、鹽和空气，这些原料是到处都有的。各种高分子化合物的性質又是多种多样，适于各种不同用途的材料。这就是說，我們可以在任何国家任何地区建立起高分子化合物的工業，来适应各个地区材料的需要。这在材料的供应上是一个飞躍的进步。

目前世界各国都在建立高分子化合物的工業，大量的来生产高分子化合物。在市場上出現的高分子化合物已有一千多种，在研究試制阶段的就更多了。全世界高分子化合物制品的年產总量达六七百万吨。这样大的数字，除了鋼鐵工業和石油工業以外，是沒有其他的工業比得上的。这就反映了高分子化合物的重要性。

二、高分子化合物的分子結構

什么是高分子化合物呢？首先介紹分子这个名詞。大家都知道分子是一切化合物最小的單位粒子。每一个分子是一定数目的原子由化学能力結合起来的。这些原子可以是同一元素的原子也可以是不同元素的原子。一般的化合物中每一分子只含有几个到几十个原子，比較最复杂的有机化合物分子也不过含有二三百个原子。可是高分子化合物每一个分子內却含有几千个、几万个甚至几十万个原子。每一个高分子比起平常的低分子来，那是要龐大得多，真像是大象比老鼠，南瓜比豌豆，所

以叫做高分子。

我們常見的水，在它的每一个分子內，只含有三个原子，其中包括二个氢原子，一个氧原子。它的化学程式是 H_2O 。

蔗糖就比較复杂了，每一个蔗糖分子含四十五个原子。它的化学程式是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。

在牛油里面含有一种化合物叫做三硬脂酸甘油酯。这是比較复杂的化合物，但是在每一分子里也不过只有一百七十三个原子。它的化学程式是 $C_{57}H_{110}O_6$ 。

高分子就不同了，我們也来举几个例子：

耐綸（又叫尼隆，就是做玻璃絲袜的材料）的分子里大約含有四千个原子。它的化学程式是 $(C_{12}H_{22}O_2N_2)_n$ ，“n”是聚合度（解釋見后面），在这里大約在一百左右。

天然橡膠每一个分子里大約含有五万到六万个原子。它的化学程式是 $(C_6H_8)_n$ ，“n”大約在五千左右。

木材里面有一种高分子化合物，叫做纖維素，它的每一分子里約含有十万到二十万个原子。它的化学程式是 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，“n”約为五千到一万。

上面所說的高分子化合物的化学程式都是在括弧外面有一个“n”，它表示“聚合度”。每一个高分子化合物分子分子里含有几千到几十万个原子，这許多原子都是按一定方式排列起来的。它們首先是排成許多相同的小單位，許許多这样的小單位再連接成为一个高分子。比如橡膠分子里面的小單位是 (C_6H_8) ，每一个橡膠分子分子里含有“n”个小單位像下面这样連結起来：

……— (C_6H_8) — (C_6H_8) — (C_6H_8) — (C_6H_8) — (C_6H_8) —……

这些小單位我們叫它們做“鏈節”，好像鎖鏈裏面的每一環，“ n ”是“聚合度”，就是表示有多少個鏈節聚合在一起的意思。

像耐綸、橡膠這一類的高分子化合物，它們的分子結構是許多鏈節連成一個長鏈的高分子，叫做“綫型”結構。如圖 3 里的（1）所表示的。

許多綫型分子構成高分子化合物如（2）。當然每一個分子通常都蟠曲成不規則的綫團如（3）。在這些鏈節串連的時候也可以連成分枝的型式如（4）。

如果在分子鏈和分子鏈中間再有許多鏈節把它們“交聯”起來，這樣就成為像（5）那樣的立體型結構，實際上分子的形狀當然不是像一堵牆，而是比較蟠曲的，像一張不規則的網子。如果交聯很多，分子形狀固定，就成為很牢固的化合物。堅硬的金剛石結構如（6），是一個交聯多的典型例子。

在綫型分子結構的高分子化合物中，如果在它們的鏈節里

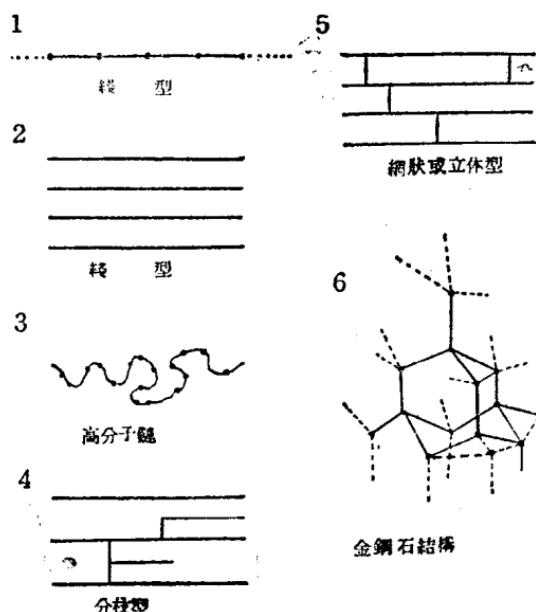


圖 3 高分子化合物結構示意圖。

样就成为像（5）那样的立體型結構，實際上分子的形狀當然不是像一堵牆，而是比較蟠曲的，像一張不規則的網子。如果交聯很多，分子形狀固定，就成为很牢固的化合物。堅硬的金剛石結構如（6），是一个交聯多的典型例子。

含有可以相互起化学反应的基团*，也可以在适当的情况下发生化学反应，分子鏈和分子鏈交联起来，成为立体型結構。这种从綫型結構轉变成为立体型結構的变化，在高分子化合物的应用方面是很重要的，在后面还要詳談。

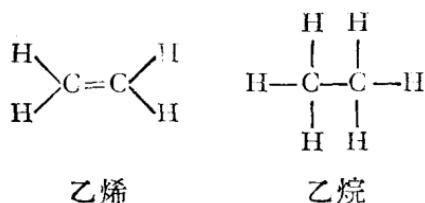
三、高分子化合物的“合成”方法

自然界里存在很多高分子化合物。比如木材、竹材、棉、蔬里的纖維素；蚕絲、羊毛、角、髮、皮革的主要成分蛋白質；还有各种粮食里面所含的淀粉等都是高分子化合物。这些东西我們早就利用来制造生产資料和生活資料了。但是它們的生产量有限；种类不多，性質又是固定的，不能适应各种不同的要求。現在我們所要說的高分子化合物主要是指的靠“合成”的方法制造出来的化学材料。

所謂“合成”，就是把簡單的低分子化合物經過化学方法加工处理，把它們聚合起来成为复杂的高分子化合物。这些可以起聚合反应的低分子化合物，又叫做“單体”，高分子化合物又叫做“聚合体”。所用的化学方法有兩种：一种叫“加成聚合”；一种叫“縮合聚合”。

在有机化合物里面有一类化合物叫做烯类化合物。它們的分子，像乙烯(C_2H_4)所含的 H 原子要比乙烷 (C_2H_6) 少些。乙烯和乙烷的結構式是：

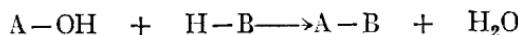
* 基团——在化学中又叫“基”，又叫“原子团”，比如是 CH_3- （甲基）， $-CHO$ （醇基）， $-CO$ （酮基）， $-COOH$ （酸基）， $-NH_2$ （氨基）， $-NO_2$ （硝基）……等等。它們在化学反应中好像一个簡單的原子，有它自己独立不同的性質；化合物的化学性質就和所含的基有关系。



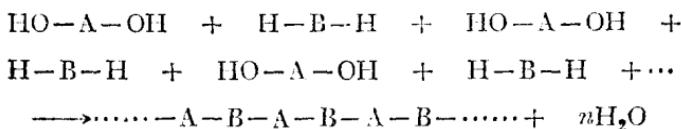
在乙烯中碳原子中间就有一个双键，其他的烯类化合物也都有双键。因此，可說在它們分子里面有一部分潜在的化合能力还没有用完。当我们把这些烯类化合物用光去照射、加热，或者用某一些化学药品去处理的时候，它們潜在的化合能力就活躍起来，许多个烯类分子就相互化合，也就是聚合成为一个高分子。这样的化合作用好像是分子和分子一个一个相加起来，成为一个大分子，所以叫“加成聚合”。又像铁轨和铁轨接起来成为轨道一样。烯类單体的分子像是一根一根的铁轨，而聚合成的高分子像是接成的轨道。在这里我們很清楚的看出来每一个烯类分子在聚合以后就成为高分子的一个鏈节，它們的化学組成是完全相同的。从“ n ”个分子經過加成聚合而形成的高分子就有“ n ”个鏈节。

“縮合聚合”就比較复杂一些，首先我們要了解“縮合”的意义。在許多化合物里都含有所謂“官能团”，这就是一些可以起化学反应的基团。比如有兩种化合物，一种含有 OH（化学家叫它做羟基）的官能团，另一种含有 H（化学家叫它做活泼的氢原子）的官能团，当这两种化合物發生化学变化时，它們两个分子可以縮去一分 H_2O （即是放出一分子水）結合成为一个較大的分子。这种反应在化学里叫縮合反应。（縮合反应，不一定是縮掉了 H_2O ，也可以縮掉 HCl 、 NaCl 、 H_2S 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等

等，这里仅仅是举一种例子来說明。)



現在如果第一种化合物里含有不只一个 OH，第二种化合物里含有不只一个 H，它們在化合的时候就可以有許多分子縮去了許多水，聚合成为一个高分子。这种反应就叫做“縮合聚合”：



我們可以設想“縮合反应”好像是把二根短綫打一个結連起来，把打結处多余的綫头剪掉（就等于縮掉一段），結成一根綫。“縮合聚合”就好像是把許多根短綫打結連起来成为一根很長的繩子。这样高分子的鏈节（現在是 A-B），它的化学組成是和原来的單体不相同的（縮掉了 H₂O）。

現在我們可以应用种种烯类單体經過加成聚合的方法，应用种种含有官能团的單体經過縮合聚合的方法，制造出种种不同的高分子化合物。單体不相同，聚合成的高分子化合物当然也不相同。單体相同，如果聚合度不相同，也会得到不同性質的高分子化合物。此外兩种或兩种以上的單体还可以聚合到一起成为一個高分子化合物，这叫做共聚合。因此，可能制造出来的高分子化合物种类是無穷無尽的了。

一种高分子化合物在制成以后还可以进行化学反应，轉變成另一种高分子化合物。最重要的就是前面所提到的从綫型的高分子化合物轉变为立体型的高分子化合物。这里可以有兩种方法使它轉变。一种方法就是某一些高分子化合物在它每一个

分子里含有双键，这些双键可以和硫黄起化学反应生成交联。例如生橡胶经过硫化以后变成橡皮就是这种变化。另一种方法是某一些高分子化合物的分子里还有一些官能团，在较高的温度中可以继续发生化学反应生成交联。电木粉在高温度受压力以后变成坚硬的电木就是由于发生了这种变化。

四、高分子化合物的几个基本性质

高分子化合物在每一个分子里含有成千上万个原子，这些原子并且依照一定的规律排列起来，或是成为链状的线型分子，或是成为网状的立体型分子，这已经在前面叙述过了。这种分子结构和低分子化合物的分子结构是截然不同的，因此高分子化合物有许多性质也是和低分子化合物截然不同的。这里我们谈几个基本性质：

第一是弹性。前面说到过，线型高分子化合物的分子在普通的情况下是蜷曲着的，好像是一团不规则的线团。我们可以想象到当力量加上去时这种蜷曲着的分子可以被拉得直一些，当拉力除去以后，分子又可以恢复到原来蜷曲的形状。橡皮之所以具有弹性就是因为它的分子是很柔顺的线型分子。许多线

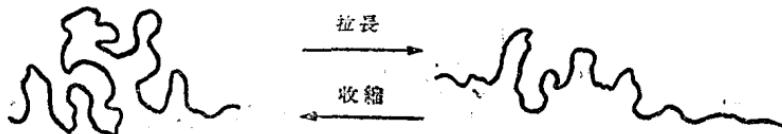


圖 4 高分子化合物的彈性。

型分子都具有不同程度的弹性，凡弹性的我们都叫它们做橡胶类的高分子化合物。立体型的高分子化合物如果交联不多也可以伸长缩短，比如橡皮。但是高度硫化的硬橡皮交联很多，就变成很僵硬，不能再伸长缩短了（交联达到最大程度的金剛

石，是世界上最硬的东西）。

第二是可塑性。綫型高分子當加熱到一定溫度以上就漸漸軟化。這時可以把它們在模子里做成一定式樣，或是用機器滾壓成一定式樣，在冷下來以後它們就保持了那個式樣。這種性質叫做可塑性。利用這種性質我們可以把高分子化合物做成各式各樣的物体。高分子化合物不但在軟化的時候可以加工，還可以加高溫度使它們熔融成為液體來澆鑄物件，或是从小孔里擠出來做出管子、棒子或拉成細絲、吹成容器等等。這些加工成形的方法都是利用它們的可塑性。很大一部分高分子化合物，因為它們具有可塑性，可以塑製成各種物件，因而它們被稱為塑料類的高分子化合物。

高分子化合物便於加工成形的可塑性也是它們作為材料的重要優點之一。巨大的物件如整個船的壳子，工廠房屋頂，都可以一下子壓鑄出來。小的如精細的螺絲、齒輪也可以澆鑄。並且鑄出來以後表面就很光滑細致，不需要再在車床鉋床上加工，可以直接使用，這樣就大大地縮短了工序。

立體型的高分子化合物在加熱的時候不能軟化和熔融，所以又叫熱穩定性高分子化合物。前面曾經說到，有一些綫型高分子化合物在加熱的時候會繼續起化學反應轉變為立體型的，那些高分子我們叫它們做熱固性高分子化合物。具有一般可塑性即是熱時變軟冷時變硬的，我們叫它們做熱塑性高分子化合物。

第三是結晶性。當許多分子按照一定的形式很整齊的排列起來時，就形成了結晶。低分子化合物因為分子小，容易排得整齊，所以都容易結晶。高分子化合物每一個分子都很長大，

又蜷曲成不規則的綫團，所以不能排列成為整齊的形式，因此也就不能結晶。可是許多綫型高分子化合物，當把它們拉長的時候，它們裏面的各个分子鏈的鏈節和鏈節之間有一些地方可以排得很整齊，這些地方就成為結晶狀態；在另外地方還是不整齊的非結晶狀態，這種情況叫做部分結晶。如果分子鏈和分子鏈之間因為含有某一些基團彼此發生了較強的吸引力，這種部分結晶狀態就可以固定下來，分子鏈也不再恢復到原有的形

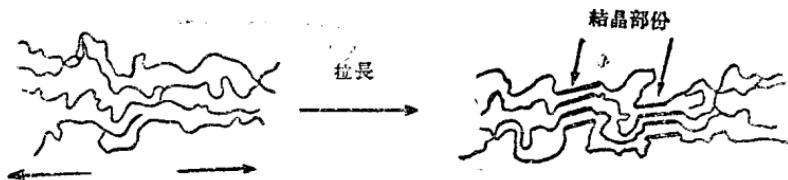


圖 5 高分子化合物的部分結晶。

狀。具有這種性質的高分子化合物可以拉成很細而堅牢的絲，我們叫它們做纖維類的高分子化合物。

像耐綸這些高分子化合物，當把它們熔融以後從細孔里擠出來成為細絲的時候，這些細絲並不堅韌。只有在把它們拉長使它們發生了部分結晶以後才具有相當大的強度。這個拉長的步驟叫做“冷拉”。

第四是對電的絕緣性。高分子化合物都不能傳電，所以有很好的絕緣性，可以廣泛地用做絕緣材料。許多低分子化合物也有很好的絕緣性，但是它們不可能像高分子化合物這樣當作絕緣材料來使用。比如蔗糖、牛油都有絕緣性，但是我們不可能把它們做成電氣材料如電燈頭或是插銷、朴落等。同時高分子化合物一般都是不吸水的，因此它們的絕緣性質就比無機的低分子化合物更好。因為水能傳電，所以越不吸水的，絕緣性

就越好。

我們把几种高分子化合物的絕緣常數列在表 1 里面，并且把它們同玻璃和瓷的絕緣常数做一个比較。我們就可以看到像

	容阻 Ω	表阻 Ω	击穿电压 KV/min
聚乙烯	10^{14}	10^{14}	60
聚苯乙烯	10^{14}	10^{14}	60
耐綸	10^{13}	10^{13}	24
醋酸纖維素	10^{12}	10^{12}	24
聚氯乙烯	10^{13}	10^{13}	50
玻璃、瓷	10^{13}		45

表 1 高分子化合物的絕緣常数。

	抗拉 磅/平方吋	抗压 磅/平方吋	抗冲击 磅/平方吋	抗弯 磅/平方吋
聚酯—玻璃布層壓品	100,000	70,000	70	80,000
鋼	100,000	50,000	45	
鋁	25,000	12,000	20	
聚乙稀	1,800		不破	彈性
聚氯乙稀	2,000	1,000	不破	
聚苯乙稀	8,000	13,000	2	17,000
耐綸(纖維)	50,000	14,000	不破	17,000
聚氯乙稀(硬)	7,000	10,000	1.5	16,000
醋酸纖維素	6,000	14,000	3	12,000
有机玻璃	3,000	12,000	0.4	17,000

表 2 高分子材料的机械强度。