

中等专业学校试用教材



高分子化学 及工艺学

泸州化工专科学校等合编

薛志序主编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

高分子化学及工艺学

泸州化工专科学校等合编

薛志序 主编

本书根据全国化工中等专业学校《高分子化学及工艺学》教材编写大纲编写而成。

全书除绪论外共分三篇。绪论部分介绍高聚物的基本概念；第一篇阐述合成高聚物过程的基本规律及机理，反应过程动力学；第二篇叙述高聚物结构与物理-力学性能、分子量测定及高聚物的化学变化；第三篇介绍了塑料、合成纤维和合成橡胶中典型产品的生产过程及应用。

绪论和第一篇由泸州化工专科学校薛志序、林展如、邢萱编写；第二篇由石家庄化工学校屈锡伸编写；第三篇由吉林化工学校胡学贵编写。全书由薛志序主编。并由教材编审小组集体审稿，又经成都科技大学徐僖教授及安智珠、夏笃祎、吴大诚等修改。

本书可作为中等专业学校塑料、合成纤维及合成橡胶等专业的教材，也可供从事上述专业的工人、技术人员参考。

中等专业学校试用教材

高分子化学及工艺学

泸州化工专科学校等合编

薛志序 主编

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张15字数342千字印数12,151—21,350

1980年11月北京第1版1982年7月北京第2次印刷

统一书号15063·3209(K-218)定价1.20元

统一书号 15063·3209(K-218)

定 价 1.20 元

目 录

绪论	1
一、合成材料与高分子化学	1
二、高聚物的基本概念	2
三、高聚物的结构、性能	4
四、高聚物的合成	6
五、高聚物的命名与分类	7
六、高分子合成材料的发展方向	11
参考资料	13

第一篇 高聚物的形成反应

第一章 逐步聚合反应	14
第一节 逐步聚合反应的特点及分类	14
第二节 缩聚反应	17
一、缩聚反应的特点	17
二、缩聚反应的分类	18
三、单体结构与缩聚反应	25
第三节 线型缩聚反应	27
一、线型缩聚反应机理	27
二、线型缩聚反应动力学	41
三、线型缩聚产物的分子量分布及分子量的控制	46
第四节 体型缩聚反应	54
一、体型缩聚反应的特点	54
二、凝胶化、凝胶点的预测	55
第五节 缩聚反应的实施方法	59

II

一、熔融缩聚	59
二、溶液缩聚	60
三、界面缩聚	61
四、固相缩聚	61
参考资料	62
第二章 游离基型聚合反应	63
第一节 概述	63
第二节 单体结构与聚合能力	64
一、单体结构	64
二、单体聚合反应热力学	68
三、单体结构与聚合速率	73
四、单体结构与高聚物结构	75
第三节 游离基型聚合反应机理	77
一、游离基的产生	77
二、游离基型聚合反应机理	78
三、阻聚剂与缓聚剂	98
第四节 游离基型聚合反应动力学	103
一、游离基型聚合反应速率方程式	104
二、游离基聚合反应速率及其测定	110
三、“稳态”假定的局限性	115
第五节 游离基动力学链长与平均聚合度	116
一、动力学链长的定义	116
二、动力学链长与平均聚合度	117
三、平均聚合度方程的讨论	118
第六节 高聚物的分子量分布	126
一、动力学法	127
二、几率(统计)法	130
第七节 游离基型聚合反应的影响因素	133
一、温度的影响	133

二、压力的影响	137
三、单体的浓度	138
四、引发剂的影响	138
五、单体的纯度和杂质的影响	139
参考资料	140
第三章 离子型聚合反应及配位聚合反应	141
第一节 阳离子型聚合反应	141
一、单体	141
二、催化剂、共催化剂	142
三、阳离子型聚合反应机理	146
四、阳离子型聚合反应动力学	149
第二节 阴离子型聚合反应	151
一、单体	151
二、催化剂	151
三、阴离子型聚合反应机理	152
四、活性高聚物	158
第三节 定向聚合反应	159
一、概述	159
二、高聚物中的立体异构现象	160
三、单烯烃的定向聚合	163
四、二烯烃的定向聚合	177
第四节 开环聚合反应	179
一、开环聚合反应的特点	180
二、离子型开环聚合反应的特点	180
三、离子型开环聚合反应机理	181
四、其它开环聚合反应	182
参考资料	186
第四章 共聚合反应	187
第一节 共聚合反应的特点和分类	187

IV

第二节 游离基型共聚反应	190
一、游离基型共聚物的组成	190
二、竞聚率及其测定方法	193
三、共聚物组成和单体浓度、竞聚率之间的关系	197
四、单体结构与竞聚率	202
五、共聚速率与共聚体分子链长	205
第三节 其它共聚合反应	207
一、离子型共聚合反应	207
二、接枝共聚合反应	208
三、嵌段共聚合反应	209
参考资料	209
第五章 聚合反应的实施方法	210
第一节 气相聚合	210
第二节 液相聚合	211
一、本体聚合	211
二、溶液聚合	214
三、悬浮聚合	219
四、乳液聚合	224
第三节 固相聚合	232
参考资料	232

第二篇 高聚物的性能

第六章 高聚物的结构和物理-力学性能	234
第一节 高分子链的柔性与热运动	234
一、高分子链的内旋转与柔性	234
二、高聚物运动单元的双重性	236
第二节 高聚物的物理状态	236
一、线型非晶相高聚物的物理状态	237
二、结晶性高聚物的物理状态	239

第三节 高聚物的热转变	241
一、高聚物的玻璃化转变与玻璃化温度	241
二、结晶高聚物的熔融与熔点	245
三、高聚物的粘流温度	247
第四节 高聚物的结晶与取向	249
一、结晶对高聚物性能的影响	249
二、高聚物的结晶条件	250
三、高聚物的结晶过程	252
四、高聚物的取向	255
第五节 高聚物的电性能	257
一、电导	258
二、电击穿	259
三、介电常数	259
四、介电损耗	260
第七章 高聚物溶液及分子量的测定	263
第一节 高聚物溶液	263
一、高聚物的溶解过程	263
二、高聚物溶液的特点	265
三、高聚物的增塑作用	267
第二节 高聚物分子量的测定	268
一、高聚物分子量的统计意义	269
二、高聚物平均分子量的测定方法	271
第八章 高聚物的化学变化	283
第一节 概述	283
第二节 高聚物分子的官能团反应	283
一、高聚物与试剂的反应	283
二、高聚物分子内的官能团反应	285
第三节 高聚物分子的交联反应	286
第四节 高聚物的降解	290

VI

一、连锁降解作用	290
二、无规降解作用	295
第五节 高聚物在机械作用下的化学变化	296
第六节 高聚物在高能辐射下的化学变化	297
第七节 高聚物的老化与防老化	299
本篇参考资料	304

第三篇 高聚物的合成工艺

概述	305
一、塑料的基本概念	307
二、合成纤维的基本概念	308
三、合成橡胶的基本概念	311
第九章 合成树脂及塑料	314
第一节 酚醛树脂及其塑料的生产	314
一、热塑性酚醛树脂	315
二、热固性酚醛树脂	317
三、热塑性酚醛树脂与模塑料的生产工艺过程	320
四、热固性酚醛树脂及层压塑料的生产	328
五、其它用途	330
第二节 环氧树脂及其塑料的生产	331
一、环氧树脂的原料	331
二、环氧树脂的合成原理及其结构	333
三、环氧树脂的工业生产方法	337
四、线型环氧树脂的性能与用途	341
五、环氧树脂的固化与固化剂	341
六、环氧树脂的其它助剂	349
七、环氧树脂的应用	350
第三节 聚乙烯及其塑料	351
一、主要原料	351

二、乙烯的聚合原理与生产工艺	353
三、聚乙烯的结构和性能	366
第四节 聚氯乙烯树脂及塑料的生产	369
一、主要原料	369
二、氯乙烯的聚合原理	370
三、氯乙烯的聚合方法	372
四、悬浮聚合法生产聚氯乙烯树脂	373
五、聚氯乙烯的结构与性能	383
六、聚氯乙烯塑料的生产	384
第十章 合成纤维	390
第一节 聚酯纤维的生产	390
一、主要原料	391
二、生产方法与缩聚原理	392
三、连续化生产聚酯	394
四、聚酯的纺丝	399
五、聚酯纤维的用途	400
第二节 聚酰胺纤维的生产	400
一、聚酰胺-6	402
二、聚酰胺-66	406
三、聚酰胺纤维的纺丝	410
第三节 聚乙烯醇缩甲醛纤维的生产	414
一、醋酸乙烯酯的聚合	415
二、聚醋酸乙烯酯的醇解	418
三、聚乙烯醇的纺丝及缩醛化	420
第四节 聚丙烯纤维的生产	427
一、丙烯	427
二、聚合原理	428
三、聚丙烯生产过程	428
四、聚丙烯纺丝	430

五、聚丙烯纤维的后加工	431
六、聚丙烯纤维的性能及用途	431
七、聚丙烯纤维的染色	432
第五节 聚丙烯腈纤维的生产	432
一、主要原料	433
二、丙烯腈的聚合	434
三、聚丙烯腈的性能	439
四、聚丙烯腈的纺丝	439
五、聚丙烯腈纤维的改性方向	445
第十一章 合成橡胶	447
第一节 丁苯橡胶的生产	447
一、主要原料	448
二、聚合原理	449
三、生产工艺过程	452
四、丁苯橡胶的性能和用途	461
第二节 异戊橡胶的生产	462
一、异戊二烯	462
二、异戊二烯的聚合	463
三、聚异戊二烯橡胶的性能和用途	468
本篇参考资料	469

绪 论

一、合成材料与高分子化学

高分子化合物普遍地存在于自然界中，远在几千年前人类就已使用棉、麻、丝、皮、毛等天然高分子材料。直至十九世纪初叶才有化学改性的天然高分子材料出现，如硫化橡胶、硝化纤维素等。本世纪初，第一种由人工方法合成的高分子材料（即合成材料）——酚醛树脂投入工业生产。此后，合成材料的品种逐渐增多。近五十年来，合成材料因其原料丰富、制造方便、加工成型简单，又适于大量工业化生产，且具有质轻、比强度高、耐化学性好、电绝缘性能优异……等各式各样的性能，因而已成为现代工农业、国防科学技术和人民生活等各方面不可缺少的材料。

近年来，合成材料的发展异常迅速，在主要的三大合成材料——塑料、合成纤维、合成橡胶中，塑料最为突出。1977年世界塑料产量已接近4871.7万吨；合成纤维产量达930万吨；合成橡胶产量达842万吨。展望本世纪末，高分子合成材料工业在国民经济各部门中的作用将与日俱增。

随着高分子合成材料的兴起和发展，对高分子化合物的理论研究工作也相继开展起来，并终于在有机化学、物理化学等学科的基础上，逐渐形成了一门新的学科——高分子化学。高分子化学是研究高分子化合物的合成原理、性质及其化学结构的一门新科学。

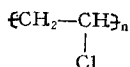
虽然“高分子化学”的创立还不久，但其发展却很快。尤

其是近年来对反应动力学和化学热力学研究，以及对高分子合成理论的探讨，大大推动了高分子化学的发展；不少新的合成方法陆续问世，一系列新的高聚物品种不断涌现，其应用范围也更加扩大。随着人类社会和现代科学技术的进步，高分子化学和高分子合成材料工业的发展将是不可估量的。

二、高聚物的基本概念

高分子化合物是由高分子所组成的物质，每一个高分子又是由成百上千、甚至上万个原子以主价力结合而成。其分子中虽也可包括离子键及金属键，但以共价键为主。合成的高分子化合物大都由一种或几种简单的化合物化合而成，因此又称为高聚物或聚合物。而用来合成高聚物的这些低分子原料，统称为单体。分子量大或分子链很长是高聚物最根本的特点，也是它与低分子化合物的质的区别。一般低分子化合物的分子量 $< 10^3$ ，其分子长度约 $1 \sim 10^3 \text{ \AA}$ 。而典型的高聚物的分子量为 $10^4 \sim 10^6$ 或更高，分子长度约 $10^3 \sim 10^5 \text{ \AA}$ 。

虽然高聚物的分子量很大，但其分子大都由许多相同的基本结构单元重复组成。组成大分子的每一基本结构单元称为链节。例如，聚氯乙烯的分子式可用下式表示：



式中括号内的 $-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 是重复结构单元，即聚氯乙烯分子的

链节，它和单体氯乙烯 $\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}$ 的分子组成相同，其链节分子

量 S 就是单体的分子量 62.5。式中括号外的 n 是重复结构单元的数目，即链节数，称为聚合度（常以 X_n 或 $D, P,$ 表示）。如

果 $n = 2,000$ ，就是说一个聚氯乙烯大分子链由 2,000 个氯乙烯链节重复而成，这个大分子的分子量即是 $2,000 \times 62.5 = 125,000$ 。可见，高聚物的分子量 M 是聚合度 (X_n) 和链节分子量 S 的乘积，可以下式表示：

$$M = X_n \times S$$

或
$$X_n = \frac{M}{S}$$

根据高聚物的物理-力学性能研究发现，高聚物都具有能呈现其特性的最低分子量，否则就不能称为高聚物。如聚氯乙烯分子量要在 5,000，聚碳酸酯要在 11,000，聚异丁烯要在 1,000 以上才是高聚物，低于此值就是低聚物。

在合成高聚物的反应过程中，由于各种因素的影响，无法使各分子链增长到同一长度，亦即产物是由分子量大小不一的许多分子所组成。实际上，一般高聚物均系由化学成分相同而分子量不等和结构不同的分子所组成之同系聚合物的混合物。这个特性称为高聚物分子量的多分散性和结构多分散性。由于高聚物具有这种特性，故与低分子化合物不同，其分子量不能按分子式求得。通常所指高聚物的分子量（或聚合度）都是平均分子量（或平均聚合度），必须用物理-化学方法测定。

高聚物分子量的多分散程度，通常用“分子量分布”表示。测定分子量分布的实验方法称为“分子量分级”。将测定结果作图，即得“分子量分布曲线”。如图 0-1 所示为两种高聚物的分子量分布。纵座标表示高聚物中某一种分子量的分子在总分子中所占的重量百分数，横座标表示分子量。曲线 a 表示所测高聚物的分子量分布较窄（即多分散程度小）；曲线 b 表示所测高聚物的分子量分布较宽（即多分散程度大）。一般天然高聚物的分子量分布较合成高聚物为窄，也有少数天然的单分散高聚物，

它们是由单一分子量的品种构成。

由于分子量和多分散性的大小都将影响到高聚物材料的性能和加工成型。因此，合成高聚物时应尽可能使所得产物的分子量均一。

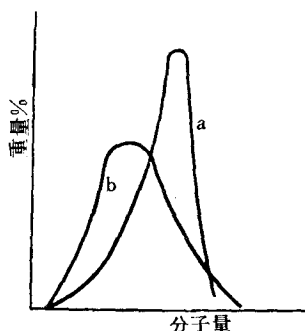


图 0-1 分子量分布示意图

三、高聚物的结构、性能

高聚物的各种性能主要决定于分子结构，因此了解结构与性能的关系对合成新型高聚物，对老品种改性以及对高分子材料的合理使用，都具有极其重大的意义。

现将高聚物结构与性能的关系介绍如下。

1. 链节结构

链节中取代基的极性和大小以及有无芳烃、杂环是影响高聚物性能的重要因素。

2. 主链结构

除化学组成外，链节在主链上的排列状况，例如头-尾相连或头-头相连，全同立构或无规立构，在二烯类高聚物中还有1,4加成和1,2加成、顺式和反式结构等，都将在不同程度上影响高聚物的性能。

3. 大分子的几何构型

根据链节在空间连接位置的不同，高聚物的大分子可以分为线型、支链型和体型三种结构。如图0-2所示。

线型高聚物——其分子为线状长链大分子，大多呈蜷曲状。未经硫化的天然橡胶和一些合成树脂如聚丙烯、聚酯等都是线型高聚物。低压聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等大分子基本上

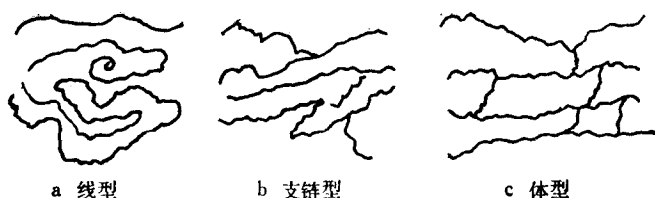


图 0-2 大分子的几何构型

也是线型的。

支链型高聚物——大分子主链上带有侧链。如高压聚乙烯、接枝型的ABS树脂等。近年来还合成了一系列新的支链型高聚物（如星型、梳型高聚物）和梯形高聚物等。如图0-3所示。

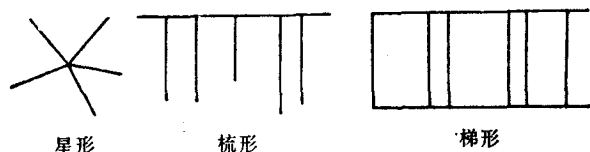


图 0-3 一些新的支链型高聚物和梯形高聚物示意图

体型高聚物——是线型或支链型高聚物分子间以化学键交联形成的。体型高聚物的分子呈空间网状结构。如硫化后的橡胶、酚醛树脂、环氧树脂、离子交换树脂等。

高聚物的几何构型与其物性有密切关系。例如，线型和支链型大分子以较小的分子间力聚集在一起，可以通过加热或溶剂溶解的办法来克服这部分物理力，使大分子之间松散开来，从而出现熔融或溶解现象。所以这两种高聚物大多属于热塑性的，即加热可以塑化，冷却又能凝固。但是由于大分子的几何构型不同，即使两者有相同的化学组成和分子量，其物性也各有差异。支链型高聚物因分子间排列较松散，分子间作用力更