

945010

TQ311
1035K

石油化工工人技术培训教材

高分子化学及物理

(中 级 本)

王宗慧 侯维民 编



中国石化出版社

945010

TQ311
1035K

TQ311
1035K

石油化工工人技术培训教材

高分子化学及物理

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是按中国石化总公司人事部审定的高分子合成材料操作工中级技术理论培训教学大纲编写而成。全书以石化系统生产的主要高聚物产品为主线,主要介绍生产中涉及的高分子化学、高分子物理等内容。

全书由概论、逐步聚合、自由基聚合、离子型聚合及定向聚合、共聚合、聚合反应实施方法、高聚物的化学变化、高聚物的结构、高聚物的性能、高分子溶液等章组成。每章后附有复习题。本书可供从事高分子合成材料(塑料、纤维、橡胶)等专业培训中级技工使用,也可做为技工学校相关专业的教材。

石油化工工人技术培训教材

高分子化学及物理

(中级本)

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)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 13¹/₈印张 2插页 295千字 印1—3500

1992年7月北京第1版 1992年7月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-219-X/TQ·111 定价:6.90元

前 言

本书根据中国石化总公司制定的合成树脂、塑料操作工中级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、中级工应知、应会的内容而编写的，可作为中级工技术理论培训和技工学校的教材。

本书系统讲述了石油化工行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。其深广度具备了中级工培训所需的基本知识、基本理论，对石化系统有较强的适用性。

全书共十章，其中第三章由侯维民编写，其余各章由王宗慧编写。

本书在编写中得到梁杉垣、李淑卿、李良泉、李世英、娄丽颖、陶宏、倪海祥、肖淑丽、王仁宝、高一中、薛华、马少君等同志的帮助，并经辽阳石油化纤公司教材审查小组初审、中国石化总公司人事部培训处组织的审定会审定通过，在此谨向参加审稿和为本书编写提供帮助的同志一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，书中难免有缺点和错误，希望读者予以批评指正。

编 者

1990年8月

EA055/09

目 录

第一章 绪论	1
第一节 合成材料与高分子化学	1
第二节 高分子化合物的基本概念	4
第三节 高聚物的分类与命名	8
第四节 高聚物的基本特性	19
第五节 高聚物的合成反应分类	25
第二章 逐步聚合反应	31
第一节 逐步聚合反应的特点及分类	31
第二节 缩聚反应	36
第三节 线型缩聚反应	49
第四节 体型缩聚反应	77
第五节 缩聚反应的实施方法	81
第三章 自由基聚合反应	87
第一节 概述	87
第二节 连锁聚合的单体结构和聚合能力	88
第三节 自由基聚合反应机理	99
第四节 自由基聚合反应动力学简介	123
第五节 影响自由基聚合反应的因素	133
第四章 离子型聚合及定向聚合	141
第一节 概述	141
第二节 阳离子型聚合反应	143
第三节 阴离子型聚合反应	155
第四节 定向聚合	164
第五节 开环聚合反应	181

第五章 共聚合反应	192
第一节 共聚合反应的特点和分类	192
第二节 自由基共聚合反应	198
第三节 共聚物组成曲线	199
第四节 影响高聚物组成的因素及共聚反应的控制	208
第六章 聚合反应的实施方法	217
第一节 概述	217
第二节 本体聚合	221
第三节 溶液聚合	227
第四节 悬浮聚合	232
第五节 乳液聚合	237
第七章 高聚物的化学变化及改性	247
第一节 高聚物的化学变化	247
第二节 高聚物的老化与防老化	264
第三节 高聚物的化学改性	271
第八章 高聚物的结构	284
第一节 高聚物的分子结构	285
第二节 高分子链的柔性及运动	291
第三节 高聚物的结晶	298
第四节 高聚物的取向	310
第五节 高聚物的力学状态	314
第九章 高聚物的性能	321
第一节 高聚物的力学性能	321
第二节 高聚物的热性能	344
第三节 高聚物的流体及粘度	357
第四节 高聚物的电学性能	367
第五节 光学性能和化学稳定性	376
第十章 高分子溶液	382
第一节 高分子溶液的特点	382

第二节	高聚物的溶解	386
第三节	溶剂的选择和溶解性能	389
第四节	高分子溶液的粘度	391
第五节	高聚物分子量及分布的测定	400
附录	高聚物特性粘数-分子量关系参数表	416
参考文献		419

第一章 绪 论

第一节 合成材料与高分子化学

一、高分子合成材料的产生及意义

能源、材料和信息已成为当代文明的三大支柱，而材料又是其它两者的基础。纵观人类社会的发展史，都是与发现、利用、生产各种材料相联系。如人类社会曾经历了石器时代、青铜器时代、铁器时代等。

早期人类所使用的天然材料，如棉、麻、丝、皮、毛以及天然橡胶等，它们的化学结构有很大共同点，都是由天然高分子化合物组成，所以我们称其为天然高分子物或天然高聚物。天然高分子物普遍存在于自然界中。随着科学研究和生产技术的发展，人类对材料性能的要求越来越高。十九世纪中叶以后，出现了化学改性的天然高分子材料，如硫化橡胶、硝化纤维等。本世纪初，出现了用人工方法合成的高分子材料，如酚醛树脂、醋酸纤维素纤维、醋酸纤维素塑料、聚氯乙烯、脲-醛树脂等。

这些材料的产生标志着人类完全依赖于天然高聚物的历史已经结束，而依靠人类的智慧来生产自然界不存在的物质的时代已经到来。上述用人工方法合成的高分子材料称为合成高分子化合物或高聚物。由于它的原料丰富、制造方便、加工成型简单、性能优良，故已成为工农业生产、国防、科学技术、日常生活上不可缺少的材料。

二、高分子科学与合成材料的应用

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。它在有机化学、物理化学、物理、力学等学科基础上,逐渐形成了一门新的学科领域——高分子科学。高分子化学及高分子物理是这门科学的两个分支。高分子化学是研究高聚物的合成原理、原料、催化剂、乃至分子设计、最后合成出预计结构的高聚物;而高分子物理是研究高聚物的结构与性能之间的关系,从而达到应用的目的。总之,这两个分支是相互联系,又相互制约的,对探索高分子化合物的合成原理、合理生产、加工和使用起着很大的作用。

高分子材料虽然只有几十年的发展史,但其发展速度之快、应用之广,远远超过人类历史上任何一种其它材料,尤以合成纤维、合成橡胶、塑料更为显著(见表1-1)。高分子材料已逐渐代替部分金属、木材、皮革和无机材料,广泛

表 1-1 世界三大合成材料年产量(单位:百万吨)

产 量 种 类	1970	1975	1980	1985	1990	2000 (估计)
塑 料	27	46	53	75	107	175
合成纤维	4.9	8.6	12	18	24	35
合成橡胶	5.5	9.4	13	16	23	44
总 计	37.4	64	78	109	154	254

用于国民经济和国防建设中。因高分子材料具有质轻、比强度大、高弹性能好、透明、电绝缘、耐腐蚀、耐寒、耐辐射、耐燃等各种各样的优异性能，有一些特殊高分子材料还具有光学、磁学、声学等性能，因此，高分子合成材料不仅在衣、食、住方面，和人民生活密切相关，而且在工业、农业、通讯、交通、运输、医疗、卫生福利、教育、国防、体育等诸方面也起着重要作用。

三、高分子科学的发展方向

由于高分子合成工业的迅速发展，对高分子科学提出了一系列新课题。目前，高分子的发展总趋势是提高性能，发展功能。提高性能即以各种方法对现有品种进行改性，使其性能特别是综合性能得到提高或得到某一突出性能。例如，高分子复合材料是使高分子材料代替或超过金属材料的一个重要途径。发展功能是发展具有光、电、磁等物理功能的高分子材料。

同时，生物学、医学和高分子科学相互渗透，又产生一门新兴的学科分支——高分子设计合成。它必须解决两个问题：一是要弄清高分子化合物的结构与其性能的关系；二是确定可以合成具有特定结构高分子的方法。这一任务的完成将标志着高分子材料的研究进入新的阶段。

随着人类在精神上和物质上不断更新的期望，高分子工业还会向更高更新的领域发展。

四、学习本课程的目的

我国的石油化工和高分子合成工业是五十年代末、六十年代初发展起来的。七十年代引进了一些大型石油化工生产装置。石油化工和高分子合成工业是“知识密集型工业”、“资本密集型工业”。高分子合成工业的生产工艺过程比较

复杂，技术和设备比较先进，在石油化工、塑料、橡胶、化纤生产过程的自动化及电子计算机（技术）的应用，对生产工人提出了更高的要求，因此学习和提高是非常重要的。

学习高分子化学与物理，概括地说，是为了提高科学文化和业务技术水平，了解高分子材料合成及加工的主要生产原理。通过学习，要使化工中级工的高分子化学与物理的理论知识达到四～六级工的应知水平，能用理论来指导实际生产操作。

从事高聚物合成、加工成型生产的操作工人，为搞好生产，必须掌握高分子化学与物理课程的基础知识。本课程讲述了高聚物的结构与（物理、化学）性质的关系，性质与应用的关系，而高聚物的结构则取决于合成反应的原料、机理、条件与实施方法。掌握了这些本质问题，才能选择原料，调整操作参数，控制加工工艺，分析产品性能优劣的原因，了解原料分析及产品性能检验的方法，生产出优质的产品。

第二节 高分子化合物的基本概念

一、高分子化合物

物质包括单质和化合物。化合物按分子大小又可分为低分子化合物和高分子化合物。象水、盐、酒精、乙烯等化合物的分子比较小，分子量从几十到几百的化合物，叫做低分子化合物。另外一些化合物，象纤维素、蛋白质以及人工合成的聚乙烯、聚氯乙烯等，它们分子量比较大，可以达到数万、数十万甚至数百万，叫做高分子化合物。

高低是个相对概念，低分子化合物和高分子化合物之间

并无严格的明显界线。一般把分子量低于 10^3 的化合物称为低分子化合物，其分子长度约 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ m。分子量在 10^4 以上的化合物则称为高分子化合物。介于其间的是分子量中等的化合物。一般典型的高分子化合物，分子量为 $10^4 \sim 10^6$ ，分子长度约 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ m。表1-2列举了一些高分子化合物与一般化合物的分子量的比较。

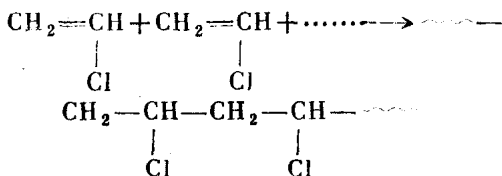
表 1-2 高分子化合物与一般化合物的分子量

一般有机化合物		高 分 子 化 合 物			
		合成高分子化合物		天然高分子化合物	
物 质	分子量	物 质	分 子 量	物 质	分 子 量
氯 乙 烯	62	聚氯乙烯	20000 ~ 160000	淀 粉	10000 ~ 80000
苯 乙 烯	104	聚苯乙烯	100000 ~ 300000	天然橡胶	200000 ~ 400000
丙 烯 腈	52	聚丙烯腈	60000 ~ 80000	天然纤维素	约200000
甲基丙烯酸甲酯	100	聚甲基丙烯酸甲酯	50000 ~ 140000	丝 蛋 白	约15000

高分子化合物是由许多原子以共价键结合而成。高分子的分子量虽然很大，但其化学组成一般比较简单，是由许多相同的结构单元按一定方式以共价键连接起来的。由此可以给高分子化合物以简单的定义：高分子化合物是由许多相同的简单的结构单元，通过共价键重复连接起来，分子量在 10^4 以上的大分子化合物。合成的高分子化合物大都由一种或几种简单的化合物聚合而成，因此又称高聚物或聚合物。

二、高聚物的基本结构单元和聚合度

由氯乙烯聚合成聚氯乙烯的反应，可用下式表示：



上式中“ $\sim\sim\sim$ ”代表碳链骨架。象氯乙烯这样能形成高聚物的低分子化合物，统称为单体。上式可缩写成 $\text{[CH}_2-\text{CH}]_n$ ，



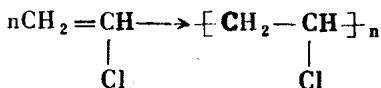
该式是聚氯乙烯的结构式。由于大分子端基只占大分子中的很少一部分，故可略去，上式中 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 是基本结构单



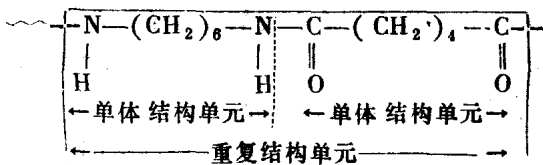
元，也是重复结构单元，简称重复单元。重复单元连接成的线型大分子象一条链子，因此重复单元也叫链节。在 $\text{[CH}_2-\text{CH}]_n$ 中，括号表示重复连接的意思， n 代表重复单

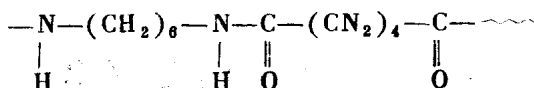


元数，又称为聚合度（常以 X_n 或 DP 表示）。聚合度是衡量高分子化合物的一个指标。因此，聚氯乙烯的聚合反应式可写成：



类似聚氯乙烯这样的由一种单体聚合而成的高聚物，其重复结构单元就是单体结构单元，故也称其为单体单元。还有另外一种情况是，高聚物的重复结构单元与基本结构单元（单体结构单元）不一致，例如聚酰胺-66（尼龙-66）：





它的重复结构单元是由两种不同的基本结构单元组成的。

通过上面的例子可以看出：

(1) 由一种原料单体聚合而成的高聚物，称为均聚物，其基本结构单元—CH₂—CH—与重复结构单元相同。而且它



的基本结构单元数、重复结构单元数，聚合度都为同一数值。

(2) 由二种单体聚合而成的高聚物，称为共聚物，其基本结构单元与单体的分子式不同，基本结构单元数与重复结构单元数也不同。

若以 M 代表高聚物的分子量，以 M_0 代表重复结构单元的分子量， X_n 代表聚合度（链节数或重复结构单元数目），则：

$$M = M_0 \cdot X_n$$

或

$$X_n = M / M_0$$

例1 聚氯乙烯 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}}{\text{CH}} \right]_n$ 的聚合度为1000时，求其

分子量。

$$M = M_0 \cdot X_n$$

$$= (12 \times 2 + 1 \times 3 + 36 \times 1) \times 1000 = 63000$$

例2 尼龙-66 $\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$ 重复单元分子量 M_0 为 $M_0 = 14 \times 2 + 12 \times 12 + 1 \times 22 + 16 \times 2 = 226$ ，当聚合度为150时，求其分子量 M 。

$$M = M_0 \cdot X_n = 226 \times 150 = 33900$$

第三节 高聚物的分类与命名

高聚物的种类繁多，性质千差万别。随着高分子合成工业的发展和新的聚合反应方法的出现，高聚物的品种在不断增加。为了使之系统化、规范化，需将高聚物进行分类。这里主要介绍常规分类方法（习惯法）和按高聚物化学结构分类方法。

一、常规分类方法

1. 按来源分类

- (1) 天然存在的高聚物；
- (2) 纯粹合成的高聚物；
- (3) 对天然高聚物进行化学处理而得到的高聚物。

- | | |
|------------|--|
| (1) 天然高聚物 | { 无机高聚物〔石棉、云母等〕
有机高聚物〔蛋白质纤维(丝、羊毛)天然橡胶、纤维素等〕 |
| (2) 合成高聚物 | { 无机高聚物〔聚氯磷腈(无机橡胶)合成云母〕
有机高聚物〔乙烯基高聚物(如聚氯乙烯)聚酰胺(锦纶)、聚酯(涤纶)、聚烯烃(聚乙烯、聚丙烯)、甲醛树脂(脲醛树脂、酚醛树脂)、聚氨基甲酸酯等〕 |
| (3) 半合成高聚物 | { 无机高聚物〔玻璃〕
有机高聚物〔醋酸纤维素、硝酸纤维素等〕 |

2. 按性能和用途分类

- (1) 纤维 纤维素、蛋白质纤维(毛丝等)、涤纶、

锦纶、丙纶、腈纶、维纶等。

(2) 塑料 聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、酚醛树脂、脲醛树脂等。

(3) 橡胶 天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚硫橡胶、聚氨酯橡胶、丁基橡胶等。

3. 按热成型的性质分类

(1) 热塑性树脂：它受热后软化或熔化，冷却后定型，且这一过程可反复进行。如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等都具有这种性质。

(2) 热固性树脂：与热塑性树脂相反，它加工成型后，受热不再软化。象不饱和聚酯、酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂和环氧树脂等都属于热固性树脂。

4. 按大分子的形态分类

如图1-1所示，可分为线型高聚物，支链型高聚物、体型高聚物。各种类型还可详细分，见图1-5。



图 1-1 大分子的几何形状

5. 按合成产物分类

可分为加聚物和缩聚物。前者是指由加聚反应生成的高聚物；后者是指由缩聚聚合反应生成的高聚物。

(1) 加聚物：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等；

(2) 缩聚物：聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯等。

二、按高聚物的化学结构分类

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

1. 碳链高聚物

碳链高聚物,其大分子主链完全由碳原子组成。绝大部分烯烃类和二烯烃类单体所形成的高聚物都属于这一类。详见表1-3。

2. 杂链高聚物

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1-4。

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,而主要由硅、硼、铝及氧、氮、硫、磷等原子组成,但侧链上含有有机取代基,如甲基、乙基、乙烯基、芳基等,所以元素有机高聚物兼有有机和无机高聚物的特性。

有机硅橡胶(聚二甲基硅氧烷)是典型的元素有机高聚

