

GAOFENZI CAILIAO

高分子材料

主编 杨柳涛 关蒙恩



电子科技大学出版社

GAOFENZI CAILIAO

高分子材料

杨柳涛 关蒙恩 主编



电子科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料 / 杨柳涛, 关蒙恩主编. — 成都: 电子科技大学出版社, 2016.5
ISBN 978-7-5647-3504-3

I. ①高… II. ①杨… ②关… III. ①高分子材料—高等学校—教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 048607 号

高分子材料

杨柳涛 关蒙恩 主编

出版: 电子科技大学出版社 (成都市一环路东一段 159 号电子信息产业大厦 邮编: 610051)

策划编辑: 罗 雅

责任编辑: 罗 雅

主 页: www.uestcp.con.cn

电子邮箱: uestcp@uestcp.com.cn

发 行: 新华书店经销

印 刷: 四川永先数码印刷有限公司

成品尺寸: 185mm×260mm 印张 12.5 字数 320 千字

版 次: 2016 年 5 月第一版

印 次: 2016 年 5 月第一次印刷

书 号: ISBN 978-7-5647-3504-3

定 价: 35.00 元

■ 版权所有 侵权必究 ■

◆ 本社发行部电话: 028-83202463; 本社邮购电话: 028-83208003。

◆ 本书如有缺页、破损、装订错误, 请寄回印刷厂调换。

前 言

高分子材料是门内容广阔、与其他许多学科交叉渗透、相互关联的综合性学科。目前高分子材料的发展非常迅猛,例如高强度、高韧性、高耐温以及极端条件的高性能高分子材料发展很快,有力地推动了电子、机械、宇航等工业的发展。目前,高分子材料正向功能化、智能化、精细化方向发展。使其由结构材料向光、电、声、磁等功能化转变,导电材料、储能材料、智能材料、纳米材料、光导材料、生物活性材料、电子信息材料等方面的研究日趋活跃。与此同时,在高分子材料的生产加工中也引进了很多先进技术,如等离子体技术、激光技术、辐射技术和应力加工技术等。

材料科学的发展对人才的培养提出了新的要求,同时,社会的发展使得高分子材料不仅需要培养懂得塑料、橡胶、纤维、涂料、粘接剂等方面的知识和加工技能的专门人才,更需要培养熟悉高分子材料各个领域,甚至高分子材料科学发展前沿的高水平人才。

在此前提下,本书的特点是集中联系了当今材料科学发展的现状,在教材中以基础材料为根本,再深入浅出地导入各种功能材料、高分子共混材料、复合材料等新型材料。

该书突出了“实际、实用、实践”的“三实”原则,在讲述基本内容的基础上,注意补充了相关的新知识和新技术。本书可作为高等学校高分子材料和加工专业的本科生的教科书,也可作为研究生的主要参考书。

由于编者水平及时间有限,书中不足或不妥之处在所难免,技术上也可能存在缺点错误,敬请读者批评指正。

编 者

目 录

项目一 绪论	(1)
1. 1 高分子科学发展的历史	(1)
1. 2 高分子的基本概念	(5)
1. 3 高分子材料的命名和分类	(7)
1. 4 高分子材料的性能	(11)
1. 5 高分子材料的研究方法	(19)
项目二 塑料	(21)
2. 1 塑料的类型及特征	(21)
2. 2 塑料的组分及其作用	(22)
2. 3 塑料成型加工	(24)
2. 4 热塑性塑料	(30)
2. 5 工程塑料	(38)
2. 6 热固性塑料	(42)
项目三 橡胶	(47)
3. 1 概述	(47)
3. 2 天然橡胶	(50)
3. 3 合成橡胶	(54)
3. 4 热塑性弹性体	(60)
3. 5 橡胶通用加工工艺	(62)
3. 6 橡胶材料的再生利用	(68)
项目四 纤维	(70)
4. 1 纤维的基本知识	(70)
4. 2 天然纤维和人造纤维	(72)
4. 3 合成纤维概述	(74)
4. 4 常见的几种合成纤维	(76)
4. 5 高性能合成纤维	(81)
4. 6 功能合成纤维	(90)

项目五 涂料与胶黏剂	(98)
5.1 涂料	(98)
5.2 胶黏剂	(112)
5.3 胶黏剂的选用、配制及粘接步骤	(118)
5.4 印刷油墨	(122)
项目六 功能高分子材料	(123)
6.1 概述	(123)
6.2 功能高分子的获得途径	(124)
6.3 医用高分子	(128)
6.4 化学功能高分子材料	(139)
6.5 导电性高分子材料及聚合物光导纤维	(147)
6.6 电流变材料	(151)
项目七 聚合物基复合材料	(161)
7.1 概述	(161)
7.2 聚合物基体	(162)
7.3 增强剂	(164)
7.4 复合材料的添加剂	(168)
7.5 性能	(170)
7.6 先进复合材料	(177)
7.7 聚合物基复合材料的应用	(180)
7.8 界面相	(181)
项目八 高分子材料回收利用	(184)
8.1 概述	(184)
8.2 高分子废弃物	(185)
8.3 高分子材料回收利用概述	(187)
8.4 生物降解高分子材料及环境友好高分子材料	(188)
参考文献	(192)

项目一 绪论

1.1 高分子科学发展的历史

1.1.1 高分子的利用、改性和合成发展的历史

1. 天然高分子利用

天然高分子从古代就被人们发现并利用。在利用过程中，人们不断改进加工技术，将竹、木、棉、麻、丝、皮、毛等用于建筑、工具、用品、纺织、造纸、制衣制革、防寒制品等，把植物体内的“树脂”（树流出的油脂）用于涂料、胶黏剂、药物和溶剂等等。

2. 天然高分子改性的早期成果

天然橡胶的改性是由于发现了橡胶的硫化。起先人们用天然胶乳炼制成固体生胶后，要寻找它的溶剂，用于涂层防水。从 1763 年至 1823 年，先后有人发现了松节油、乙醚、石脑油可以溶解橡胶，但涂布后热黏冷脆开裂。到 19 世纪 30 年代，许多人想用当时已知的先进炼钢技术，用炼制“合金”的方法来使橡胶变成“合金”，提高强度。于是他们将许多物质，如焦炭、石灰、滑石、硫黄、酸、碱、油等，添加到橡胶中，或煮或熬或加热或搅拌，不知做了多少试验，费了多少精力，屡遭失败。1839 年侨居美国的英国人固特异（Goodyear）把硫黄加入已经燃烧的橡胶中时，发生了激烈反应，放出大量窒息性气体。后来，他再进入实验室，偶尔发现忙乱中撒在试验台上发黑的橡胶，加热时不发黏，高温下尚存弹性和强度。他从废物堆里找回丢掉的橡胶，研究了它的性能，分析那种难闻的窒息性气体是硫黄在空气中燃烧所致。他继续工作，研究隔绝空气、添加硫黄的最佳配比等，终于取得成功。

1844 年他获得硫化橡胶的专利。1858 年在法国举行的工业展览会上，硫化橡胶得到了推广应用，固特异成了公司总裁，橡胶销量从 1824 年不到 100 吨，上升到几千吨。

1832—1845 年，人们发现用硝酸处理洁净的纤维素，能得到硝化纤维，但难以加工。到 1872 年，有人发现加入樟脑后，硝化纤维易于加工，做成了叫“赛璐珞”的塑料。1884 年用来制作照相底片、电影胶片。它应用极普遍，可制台球，还用来制假牙、梳子、刀柄、镜框、镜架。做衣领可以防水、又不打褶，成为畅销品，但极易燃烧。

1855 年，法国人奥德马尔把硝化纤维溶解在乙醇—乙醚混合溶液中，将溶液通过毛细针管挤到空气中，溶剂挥发后得到一根人造丝，实现了人类多少年来的梦想。但由于硝化纤维易燃易爆，无法应用。1883—1884 年，英国一位学徒出身的业余科学爱好者，用硫化铵溶液对硝化纤维脱硝获得成功。1884 年法国人查东耐特将硝化纤维用细孔制成人造丝，并于 1891 年建厂，日产约 50kg。

1857 年德国人施韦策（Schweizer）发现纤维素可溶于铜氨液中。到 1890 年，德国人研究发现这种溶液遇到水、碱、酸，又能再生出纤维素来，利用这个原理生产铜氨再生人

造丝，1899 年建厂。1900 年英国建成年产 1000 吨的人造丝厂。1911 年改进凝固浴，使丝质大大改善。从此，以制备纺丝液 - 纺丝成形，凝固牵伸 - 后处理，形成完整工艺，其基本原理沿用至今。

3. 合成高分子的诞生与发展

早在 1872 年，德国的拜尔（A. Bayer）就提到苯酚和甲醛在酸性介质中反应形成树脂状物质，树脂可熔可溶，但未引起注意。因为当时人们追逐和好奇的是合成各种低分子物质，结晶提纯测定物理性质：研究其性质。而这种树脂状物质是合成低分子物的障碍。到 1891 年，有人用浓硫酸催化得到不熔不溶的多孔物质，仍然因为无法提纯结晶而放弃研究。直到 1907 年，在英国工作的比利时人贝克兰德（Bakeland）在前人基础上深入研究苯酚与甲醛的反应，指出在不同条件下，可得到两类树脂，一是酸催化下生成可熔可溶的，称虫胶代用品；另一个是碱介质中生成不熔不溶树脂。他准确提出了控制反应的三个阶段，A 阶段是开始阶段，生成物可溶可熔；B 阶段生成软而不溶物；C 阶段则生成不熔不溶产物。在第三阶段之前加入木粉，能提高韧性。他先后发表 119 篇专利，并有“热和压力”作为加工技术的专利。这是人类历史上第一个完全靠化学合成方法生产出来的树脂，命名为“Bakelite”。1907—1909 年投产，1910 年建成日产 180kg 的工厂，用作电气绝缘材料。其在中国的俗名叫“电木”。1925 年技术改进，由一步法改成现在仍采用的二步法。20 世纪 30 年代，酚醛树脂的应用，全面突破进展，产量已有二十多万吨，1932 年世界上第一个塑料外壳的黑色电话机问世，所用塑料就是酚醛树脂。

20 世纪 30 年代，由于合成氨工业的发展厂许多人对高压合成十分有兴趣。1933 年英国 ICI（帝国化学公司）的鲁宾逊建议用乙烯和苯甲醛作超高压反应，在 1000 ~ 2000atm（1atm = 101325Pa）、170℃ 反应未获结果，只发现在容器壁上附有蜡状物。1935 年又进行了乙烯的高压试验；由于密封不好漏掉了乙烯，压力下降，补充乙烯后，出乎意料，却获得了 8g 粉末，这就是聚乙烯。分析原因可能是在补充乙烯时，补充了微量氧气。1936 年获得专利，1939 年英国建立了高压聚乙烯的工厂。聚乙烯作为电缆料用于军事上，美国的杜邦公司和 UCC（联合碳化物公司）在第二次世界大战时投产。德国也在研究乙烯高压合成，到 1944 年达到中试规模。50 年代初高压聚乙烯年产已达十多万吨。

1950 年起，世界上有三个试验组在研究烯烃低压聚合方法。德国的齐格勒（Ziegler）在 1953 年用三乙基铝和 TiCl_4 搭配，使乙烯在常压下聚合，这使科技界十分震惊也使人们豁然开朗，破除了对“科学”的迷信。齐格勒催化剂也有了一系列品种。到 1969 年，比利时人研究“第二代”催化剂，活性又提高几百倍。

1954 年，意大利的纳塔（G. Natta）将齐格勒催化剂中 TiCl_4 改为 TiCl_3 （结晶态），用于丙烯聚合，获得整齐的“等规聚丙烯”，高熔点、高结晶度。纳塔用类似的方法聚合了苯乙烯和其他 α -烯烃。

在这之前，聚氯乙烯的研究十分活跃，第二次世界大战中，美德都制订了大规模生产计划，在 1943 年产量各自接近 4 万吨。美国和德国分别在 20 世纪 30 年代工业化生产聚苯乙烯。

1927—1931 年间，美国和德国先后生产有机玻璃，在 20 世纪 40 年代开始生产水溶性聚丙烯酰胺。1938 年发现四氟乙烯的聚合，1950 年美国杜邦公司正式工业化。

1900 年以后对天然橡胶的结构研究取得进展，人工合成橡胶登上历史舞台。第一次世

界大战时，德国用二甲基丁二烯制造合成橡胶，实现了工业化。由于当时没有研究好的工艺路线和条件，要在 30 ~ 35℃ 下聚合 6 个月。1916—1918 三年间德国生产了 2000 多吨甲基橡胶。

1925 年，苏联设计了第一个制造丁二烯的工厂，1931 年制成丁钠橡胶中试厂，同年建设了几个大型工厂生产丁钠橡胶。德国和美国先后开发并投产的有丁苯橡胶、丁腈橡胶，仅 1942—1944 年，美国和加拿大建有三百多家厂，生产 100 多万吨丁苯橡胶。同时期美国研制并投产了聚硫橡胶和氯丁橡胶、丁基橡胶。20 世纪 50 年代由于齐格勒和纳塔的定向聚合研究，丁钠橡胶被定向聚合方法取代，同样用丁二烯为原料，通过定向聚合得到了性能优异的顺丁橡胶。1954 年美国聚合异戊二烯生产所谓合成天然橡胶。

1912 年德国的克拉特获得人工合成聚合物制取纤维的第一个专利，是聚氯乙烯纤维，但未能工业化。到 1934 年改进后，将聚氯乙烯补充氯化，称过氯乙烯，制成氯化聚氯乙烯纤维，投入市场。

1927 年，美国杜邦公司推进基础研究，负责开发研究的是 32 岁才思敏捷的卡罗泽斯 (W. H. Carothers)，研究聚酯、聚酰胺合成与纺丝。1935 年，尼龙 66 纤维投产，杜邦称他们合成了比蜘蛛丝还细、比钢还强的丝，到 1939 年大规模工业化。与此同时，德国生产了另一种聚酰胺纤维——尼龙 6。卡罗泽斯还用脂肪族聚酯纺丝，但这些丝没有实用价值，熔点偏低，易于水解。1941 年英国温费尔德 (R. Whinfield) 和狄克逊 (T. Dickson) 提出以芳香二元酸代替卡罗泽斯使用的脂肪酸，得到熔点 250℃ 以上的缩聚产物，申请了专利。由于战争，专利 1946 年才发表。1950 年英国开始生产这种纤维（中国名称涤纶），到 1972 年产量已超过尼龙，占合成纤维首位。

1935 年，合成耐油的丁腈橡胶后，同时就有人研究用聚丙烯腈纺丝，1942 年找到了二甲基甲酰胺 (DMF) 是其良好的溶剂，1944 年开始建厂，到 1950 年正式大规模生产，这就是腈纶，俗名人造羊毛。1931 年就有人用聚乙烯醇生产纤维的研究，得到的纤维是水溶性的，到 1939 年，日本樱田一郎和朝鲜李升基共同提出热处理和缩甲醛化，1941 年建成。1949 年，日本高分子化学协会命名为“维尼纶”。

20 世纪六七十年代之后，高分子合成业蓬勃发展，新的产物和新工艺层出不穷，合成了各种特性的塑料，如聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺、氯化聚醚、聚吡咯、聚氨酯、环氧树脂、聚苯、聚甲醛、聚苯硫醚等等；合成了液体橡胶、热塑性橡胶；合成了芳纶耐高温特种纤维、特种涂料、胶黏剂，使高分子合成的产品成为国民经济与日常生活不可或缺的材料。

4. 高分子材料的工程化、功能化和向深度广度的发展

短短几十年时间里，高分子的合成吸引了千千万万的科学家、工程师和技师，人们先后合成了数以万计的高分子化合物，但实现工业化的大约不足十分之一，而为人类广泛使用的高分子则不过上百种而已，其中受人们青睐的高分子几乎屈指可数。究其原因不外乎是单体不易合成或单体合成、分离提纯的成本太高，因而使聚合物成本上升；或者是合成的高分子在工程实施上尚有困难；或者是这些高分子只有理论意义，缺乏实用价值；或者是这些高分子的性能，虽有某些优点，但仍有许多目前不可克服的缺点；或者是这些高分子的综合性能尚不足以取代目前大规模生产的高分子，其性能价格之比值不足以取代现有的材料。

因此，近一二十年间，绝大多数人致力于已有的高分子的改性、补强、低廉化和功能

化。对实验室报道的合成高分子和新开发的高分子则投入力量尽快实现工业化。

高分子合成出来是作为材料而使用的，因此，原料的来源，合成工程和技术实施，性能和价格是人们普遍关心的。对于被称为“通用塑料”或“通用橡胶”的大宗产品，则致力于研究它们的接枝、共聚、补强、共混、合金化以提高它们的机械性能，或得到透光、抗冲、耐寒、耐热、阻燃、抗裂、耐候等性能，使它适合作为工程材料，称为通用材料工程化；而对于特种材料、工程材料，则致力于高性能化研究。方兴未艾的是发展高分子合金，改进合金化的路线和技术是技术开发的热点。

此外，废高分子材料作为第二次资源的利用，单体合成技术的开发和优化，加工方法的改进和研究，正在高分子产业中蓬勃开展。

1.1.2 高分子学科的产生发展和进步

从19世纪中叶到20世纪20年代，人们对天然高分子的改性以及用二烯烃合成橡胶，生产酚醛树脂，取得了显著成果，但对高分子的概念以及这些物质的结构都不甚清楚。

虽然，这时已确认淀粉具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的通式，而且其水解产物是葡萄糖，但人们认为它们是靠分子力或部分价键聚集在一起的，对天然橡胶也这样认为。尽管已经肯定了异戊二烯，但仍解释是它们二聚成环，一环一环地聚集吸引在那儿。人工合成的酚醛树脂，学者们认为是由6个苯环和7个甲醛组成的一个大环。

德国化学家斯笃丁格 (H. Staudinger) 提出了《关于聚合反应》的论文，指出淀粉、橡胶等不是多元环的缔合、聚集而是共价键结构的长链高分子。到1924年，他在大量试验基础上，把天然橡胶加氢处理，可能破坏原设想的“环”，但仍然得到胶体，于是明确提出天然橡胶分子是高分子量的大分子。但当时绝大多数人仍坚持是环缔合结构。1926年秋，德国召开“自然科学研究者会议”，大家都主张纤维素、淀粉、橡胶是低分子环式结构，只有斯笃丁格孤军奋斗，坚持高分子说。会后，他和他的同事们进行了艰苦的实际工作，他用端基法求得了化学分子量，用渗透压法求得分子量，并建立了黏度法求分子量的方程，三种方法测得分子量都在104这个数量级。这期间许多科学家也研究了纤维素重复单元长度，大约为1.03nm，远远大于葡萄糖基元的长度（2倍以上）等等。

4年过后，德国以“有机化学与胶体化学”为题召开了胶体学会年会。会上，斯笃丁格、马克 (Mark)、米易 (Meyer) 等都以高分子说的支持者做了报告，坚持低分子说的只有赫斯 (Hess) 一人了，高分子说取得了胜利。斯笃丁格又发表了黏度法测分子量的方程，确定了斯笃丁格常数，高分子进入定量测定阶段。1932年他发表了高分子化合物的总结性论著，高分子学科奠基了，斯笃丁格名垂史册。1953年，他登上了诺贝尔化学奖的领奖台，在获奖演讲中，曾详细动情地回顾了高分子学科奠基的这一段历史。

1929年开始，卡罗泽斯研究了一系列的缩合反应，合成了聚酰胺、聚酯。他严格控制原料配比，远远超过一般有机合成的要求，发现了缩合反应的规律，研究了控制交联凝胶点的方程。曾经当过卡罗泽斯助手的弗洛里 (P. J. Flory) 于1939年总结了一系列缩合反应，提出了等活性假设，建立了缩聚方程的定量关系式，称弗洛里方程。至此，缩聚反应就可以被人们掌握了，此后，一系列特殊性能的缩合反应聚合物相继问世。

从1934—1940年，一系列分子量测定的方法出现。斯笃丁格的分子量与黏度关系的方程得到改进，终于建立了 $[\eta] = KM^a$ 这个最广泛的分子量测定方法（黏度法），其中

贡献最大的是弗洛里，同时，渗透压法、光散射法以及高分子溶液的性质研究都很快取得了重要成果。高分子溶液理论得到进一步发展。

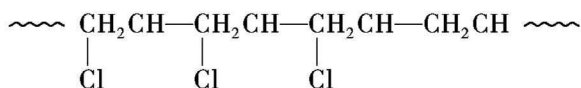
从 1935—1940 年间，乙烯类聚合物的研究推动了高分子学科的发展，研究了分子结构，证明大多数单体是头—尾连接的主链；研究了引发剂和诸因素。马克（Mark）和其他学者于 1935—1938 年相继推导出聚合速度方程，于 1938 年得到实验证实。随后 1941—1946 年间，一些科学家又建立了共聚合方程，现代高分子学科的主要骨架已经相继构成。

从 20 世纪 50 年代之后，由于齐格勒、纳塔的“催化剂”研究，出现了定向聚合，使许多聚合物面目一新。其后又研究发明了离子型聚合，研究了其合成机理。高分子的研究方法在 50 年代后得到了飞快发展，研究了高分子微晶和单晶结构，用先进工具测定了宏观和微观的结构与性能。到 60 年代以后，为适应各行业的需求，以及冷战、空间技术等需要，特种高分子、功能高分子、生物医学高分子、工程塑料、特种涂料、航空航天材料、复合材料、高分子合金理论和实践上都取得了惊人的成就，聚合理论、聚合方法、测试手段、应用技术，从工艺到工程都有惊人的发展。20 世纪末，美国丁·黑格、麦克迪尔米德和日本高分子科学家白川英树发现并研究了导电的高分子，为高分子学科又拓展了新领域。当代高分子技术研究成果和专著、资料十分丰富，高分子的学术会议、报告会议频频召开，高分子成为当今最活跃的学科之一。

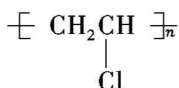
进入 21 世纪，高分子化学与物理、高分子材料学科、高分子与环境科学等理论与实践相得益彰，材料科学和新型材料技术是当今优先发展的重要技术，与信息技术、生物技术鼎足而立，推动技术和社会的进步。高分子材料成为材料学科的重要分支，必将在新的世纪里令人刮目相看。到目前为止，获得诺贝尔化学奖的高分子学科的科学家有斯笃丁格、弗洛里、齐格勒、纳塔、黑格、麦克迪尔米德和白川英树。

1.2 高分子的基本概念

高分子也称高分子化合物、大分子、聚合物或高聚物，其分子量有几万、几十万甚至达几百万，与它们对应的英文词汇分别为 macromolecule compound、macromolecule、polymer、highpolymer 等。这些英文词汇的含义并无本质区别，多数情况下是可以相互混用的。不过需要注意以下几点：macromolecule 往往是指大分子链排列不一定有规律，或虽有规律但单元未必经常重复，结构复杂的生物大分子，如酶、胰岛素；而 polymer、highpolymer 是指那些有确定重复结构单元（一种或多种单元），这些单元多次重复或有规律重复出现，通过共价键重复键接而成的大分子，其分子量很大，例如聚氯乙烯由氯乙烯结构单元重复键接而成：



式中，符号 $\sim\sim\sim$ 代表碳链骨架，略去了端基。为方便起见，上式可缩写成下式：



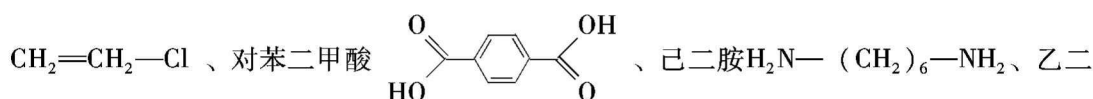
上述英文词汇在汉语中往往不加区分，可以简称高分子，但要注意的是大多数场合及

本书所提到的高分子材料均指“highpolymer”。

高分子与人们常见的小分子（如二氧化碳等）在分子量方面的差异不仅在分子量大小上，还有多分散性即不均一性。对于小分子而言，人们可以得到准确的分子量，如二氧化碳（ CO_2 ）的分子量为 44，乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ）的分子量为 28，己二酸（ $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ）的分子量为 146。而高分子由于其形成过程复杂，影响因素较多，实际得到的是不同分子量的高聚物分子的混合物，很难采用常规方法将它们完全分离，因此人们见到的高聚物的分子量实际上是一个统计平均值。

下面简单介绍几个与高聚物有关的常见基本概念。

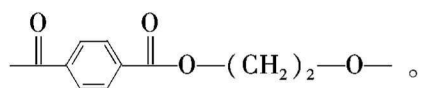
（1）单体。能合成高聚物的低分子化合物称为单体。例如乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、氯乙烯



醇 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、己二酸 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ 等。

（2）结构单元。由一种单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的那一部分称为结构单元。例如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl}-$ 。

（3）重复结构单元（链节）。大分子链上化学组成和结构均可以重复的最小单位。在 高 分 子 物 理 中 又 称 “ 链 节 ”。 例 如 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl}-$ 、



结构单元与重复结构单元的关系为：重复结构单元 $\geq$ 结构单元。

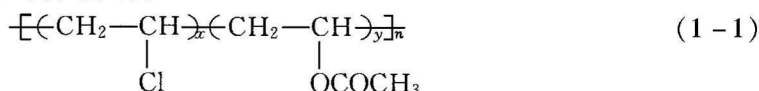
（4）聚合度（ DP ）。组成高分子的结构单元数（或重复单元数） n 。它实际上就是组成高分子链的单体个数。显然，对于线型高聚物来说，高聚物分子量（ M ）是结构单元（或重复单元）的分子量（ M_0 ）与聚合度（ DP ）的乘积，即

$$M = DP \times M_0$$

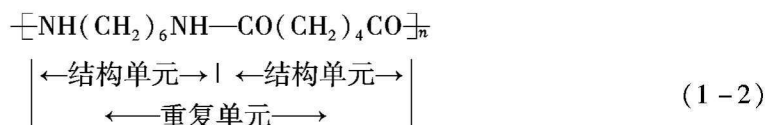
如聚氯乙烯的聚合度为 600 ~ 1600，其重复单元分子量为 62.5，因此分子量约为 4 万 ~ 10 万。

（5）均聚物。由一种单体参加的聚合反应称为均聚合反应。此时的聚合物称为均聚物，如聚乙烯、聚氯乙烯。

（6）共聚物。由两种或两种以上单体参加的反应称为共聚反应。此时的聚合物称为共聚物，例如氯乙烯—醋酸乙烯共聚物。



聚酰胺一类聚合物的结构式有着另一特征，例如聚己二酰己二胺（尼龙 66）。



上式中的重复结构单元由 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 两种结构单元组成。这两种结构单元比其单体己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 要少

一些原子，属聚合过程中失去水分子的结果。

高分子材料是以高聚物为基体组分材料，绝大多数高分子材料，除了主要成分为高聚物外，通常还含有各种添加剂，因此严格意义上讲，高聚物与高分子材料的含义是不一样的。高分子材料的组成及各成分之间的配比对制品的性能有一定影响，作为主要成分的高聚物对制品的性能起主宰的作用。不同类型的高分子材料需要不同类型的添加剂，例如，塑料需要增塑剂、热稳定剂、填料、润滑剂、阻燃剂等；橡胶需要硫化剂、硫化促进剂、补强剂、防焦剂、防老剂等；涂料需要增稠剂、溶剂、填充剂、颜料等，可见高分子材料的成分十分复杂。

1.3 高分子材料的命名和分类

1.3.1 高分子材料的命名

迄今已有的高分子材料几百万种，命名比较复杂，主要根据大分子链的化学组成与结构而确定。国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）于1973年提出了以结构为基础的系统命名法。

最简单的化学结构名称由构成高分子材料的单体名称，再冠以“聚”字组成。大多数烯炔类单体高分子材料均采用此法命名，如聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚丁二烯（PB）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）等。

有些高分子材料，以这类材料中所有品种共有的特征化学单元名称来命名。如环氧树脂（EP）是一大类材料的统称，该类材料都具有特征化学单元——环氧基，故统称环氧树脂。另如聚酰胺（PA）、聚酯、聚氨酯（PU）等杂链高分子材料也均以此法命名，它们分别含有特征化学单元——酰胺基、酯基、氨基。各类材料中的某一具体品种往往还有更具体的名称以示区别，如聚酰胺（PA）中有尼龙6、尼龙66等品种；聚酯中的PETP称聚对苯二甲酸乙二醇酯，PBTP称聚对苯二甲酸丁二醇酯等。

还有些高分子材料，以生产该聚合物的原料名称来命名。如生产酚醛树脂的原材料为苯酚和甲醛，生产脲醛树脂的原料为尿素和甲醛，取其原料简称，后面再加上“树脂”二字，构成高分子材料名称。

共聚物的名称多从其共聚单体的名称中各取一字组成，有些共聚物为树脂，则再加“树脂”二字构成其新名，如ABS树脂，A、B、S三字分别取自其共聚单体丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的英文名字头；有些共聚物为橡胶，则从共聚单体中各取一字，再加“橡胶”二字构成新名，如丁苯橡胶的丁、苯二字取自共聚单体“丁二烯”、“苯乙烯”，乙丙橡胶的乙、丙二字取自共聚单体“乙烯”、“丙烯”等。

除化学结构名称外，许多高分子材料还有商品名称、专利商标名称及习惯名称等。商品名称、专利商标名称多由材料制造商自行命名，许多厂家制定了形形色色的企业标准，由商品名不仅能了解到主要的高分子材料基材品质，有些还包括了配方、添加剂、工艺及材料性能等信息。习惯名称是沿用已久的习惯叫法，如聚酯纤维习惯叫涤纶；聚丙烯腈纤维习惯叫腈纶等。

高分子材料化学名称的标准英文名缩写因其简捷方便在国内外被广泛采用。英文名缩

写采用印刷体、大写、不加标点。表 1-1 列举了常见的高分子材料缩写名称。

表 1-1 常见的高分子材料缩写名称

高分子材料	缩写	高分子材料	缩写	高分子材料	缩写
聚乙烯	PE	聚甲醛	POM	天然橡胶	NR
聚丙烯	PP	聚碳酸酯	PC	顺丁橡胶	BR
聚苯乙烯	PS	聚酰胺	PA	丁苯橡胶	SBR
聚氯乙烯	PVC	ABS 树脂	ABS	氯丁橡胶	CR
聚丙烯腈	PAN	聚氨酯	PU	丁基橡胶	IIR
聚丙烯酸甲酯	PMA	乙酸纤维素	CA	乙丙橡胶	EPR

1.3.2 高分子材料的分类

高分子材料有多种分类方法，主要可按化学结构、性能和用途分类。

1. 按大分子主链结构分类

根据主链结构，高分子材料可分为碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子、无机高分子等几类。

碳链高分子指主链完全由碳原子构成的大分子。这是最重要的一类高分子化合物，绝大多数烯烃类和二烯烃类高分子材料都属于碳链高分子。根据主链上碳原子间化学键的类型，又分为饱和键和不饱和键碳链高分子。凡主链上只有饱和的 σ 键者为饱和链高分子；主链上含有不饱和的 π 键者，称不饱和链高分子。表 1-2 列举了一些重要的碳链高分子及其重复结构单元形式。

杂链高分子是指大分子主链中既有碳原子，又有氧、氮、硫等其他原子。常见的这类高分子材料有聚醚、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚砜、聚硫橡胶等。

元素有机高分子是指大分子主链中没有碳原子，而由硅、硼、铝、氧、氮、硫、磷等原子组成，但侧基却由有机基团如甲基、乙基、芳基等组成。典型的例子是有机硅橡胶。表 1-3 给出一些常见杂链高分子和元素有机高分子的例子。

若主链和侧基上均无碳原子，这类高分子称无机高分子。

表 1-2 一些重要的碳链高分子

高分子材料	缩写符号	重复结构单元	单体结构式
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚丙烯	PP	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚苯乙烯	PS	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
聚异丁烯	PIB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

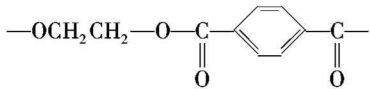
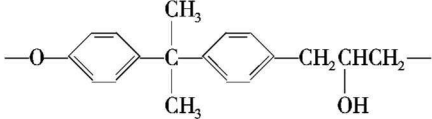
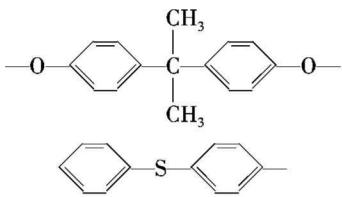
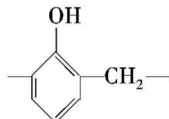
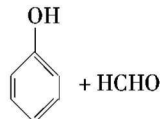
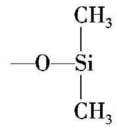
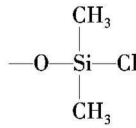
续表

高分子材料	缩写符号	重复结构单元	单体结构式
聚氯乙烯	PVC	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
聚偏氯乙烯	PVDC	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{—CH}_2=\text{C—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
聚四氟乙烯	PTFE	$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
聚丙烯酸	PAA	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
聚丙烯酰胺	PAM	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
聚丙烯酸甲酯	PMA	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚丙烯腈	PAN	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
聚醋酸乙烯酯	PVAc	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
聚丁二烯	PB	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2$
聚异戊二烯	PIP	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2=\text{C—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C—CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚氯乙烯	PCP	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—C=CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C—CH=CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$

表 1-3 一些常见的杂链高分子和元素有机高分子

高分子材料	重复结构单元	单体结构式
聚甲醛	$\text{—O—CH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\text{O} \text{ 或 } \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{—O} \end{array}$
聚环氧乙烷	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
聚环氧丙烷	$\begin{array}{c} \text{—O—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
聚苯醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO—} \text{—} \text{C}_6\text{H}_4 \text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

续表

高分子材料	重复结构单元	单体结构式
聚对苯二甲酸乙二醇酯		$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
环氧树脂		$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
聚砜		$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} +$ $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
尼龙 6	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_5\text{CO}$
尼龙 66	$-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$-\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
酚醛树脂		
脲醛树脂	$-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-$	$\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{HCHO}$
硅橡胶		

2. 按性能和用途分类

按照材料凝聚态结构，主要物理、力学性能，材料制备方法和在国民经济建设中的主要用途，高分子材料大致可分为塑料、橡胶、纤维、黏合剂、涂料等类型。在使用条件下材料处于玻璃态或结晶态，主要利用其刚性、韧性作为结构材料者称为塑料；使用条件下材料处于高弹态，主要利用其高弹性作为缓冲或密封材料者称为橡胶。纤维、黏合剂、涂料主要根据其用途来区分。近年来，一批新型高分子材料被赋予新的功能，如导电、导磁、光学性能、阻尼性能、生物功能等，于是又划分出一类新的功能高分子材料。

严格地讲，上述这种分类法不是很科学。因为一种高分子化合物，根据配方和加工方法、加工条件的不同，可能在一种条件下制作成塑料，在另一种条件下又制作成纤维或黏合剂。例如聚氯乙烯在多数情况下用作塑料，但也可纺丝而制成氯纶纤维；尼龙和涤纶是典型的纤维，但生产尼龙、涤纶的原料聚酰胺和聚酯又是非常好的工程塑料原料。

正是由于高分子化合物在分子结构、凝聚态结构及分子运动形式上的复杂性、多重

性,使高分子材料具有多种多样的品种和性能,用途十分广泛,没有必要对各类高分子材料严格加以区分。基于这种认识,人们还采用各种化学改性和物理改性方法,改造高分子材料,扬长避短,不断开发出性能优异、用途各异的新型材料品种,满足国民经济建设的不同需求。

1.4 高分子材料的性能

高分子材料应用比较广泛的一个很重要的原因,是高分子材料具有其他材料所不可比拟的性能。

1.4.1 高分子材料的力学性能

对大多数高分子材料来说,力学性能是最重要的性能指标。聚合物的力学特性是由结构特性所决定的。

1. 力学性能的基本指标

(1) 应力与应变。当材料受到外力作用而又不产生惯性移动时,它的几何形状和尺寸会发生变化,这种变化称为应变或形变。材料宏观变形时,其内部分子及原子间发生相对位移,产生原子间和分子间对抗外力的附加内力,达到平衡时附加内力和外力大小相等,方向相反。应力定义为单位面积上内力。材料受力的方式不同,发生形变的方式也不同。对于各向同性材料,有简单拉伸、简单剪切和均匀压缩 3 种基本类型。

(2) 弹性模量。弹性模量简称模量,是单位应变所需应力的大小,是材料刚性的表征。模量的倒数称为柔量,是材料容易变形程度的一种表征。相应的 3 种形变对应的模量分别为拉伸模量(E ,也称杨氏模量),剪切模量(G),体积模量(B ,本体模量)。

(3) 硬度。硬度是衡量材料抵抗机械压力的一种指标。试验方法不同名称各异。硬度的大小与材料的拉伸强度和弹性模量有关,所以,有时用硬度作为拉伸强度和弹性模量的一种近似估计。

(4) 强度。

①拉伸强度。曾称抗张强度,是在规定的温度、湿度、加载速度下,在标准试样上沿轴向施加拉伸力直到试样拉断为止。断裂前试样所承受的最大载荷与试样截面积之比称为拉伸强度。如果向试样施加单向压缩载荷测得的是压缩强度。

②弯曲强度。也称挠曲强度、抗弯强度,是在规定的条件下对标准试样施加静弯曲力矩,直到试样折断为止,然后根据最大载荷和试样的尺寸,按照公式计算弯曲强度。

③冲击强度。曾称抗冲强度,是衡量材料韧性的一种强度指标。定义为试样受冲击载荷破裂时单位面积所吸收的能量。

2. 高弹性能

高弹性是高分子材料极其重要的性能,其中橡胶是以高弹性作为主要特征。聚合物在高弹态都能表现一定程度的高弹性,但并非都可以作为橡胶材料使用,作为橡胶材料必须具有以下特点:

(1) 弹性模量小,形变大。一般材料的形变量最大为 1% 左右,而橡胶的高弹形变很大,可以拉伸 5~10 倍,弹性模量只有一般固体材料的万分之一左右。