

中等专业学校教材

高分子化学与工艺学

泸州化工学校 编



中国工业出版社

中等专业学校教材



高分子化学与工艺学

泸州化工学校 编

中国工业出版社

本书是根据化学工业部教育司 1964 年制订的中等专业学校“高分子化学与工艺学教学大纲(草案)”编写而成,可作为中等专业学校基本有机合成专业的试用教科书。

全书除绪论外,共分七章。介绍了有关高分子化合物的一般概念,形成高分子物的加聚和缩聚两大基本反应的原理和方法,高分子化合物的化学变化,以及有关塑料、合成纤维和合成橡胶的一些基本知识、生产原理和工艺过程。

本书由泸州化工学校薛志序同志执笔,成都工学院徐僖同志审阅。

高分子化学与工艺学

泸州化工学校 编

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佳麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $4^{13/16}$ ·插页1·字数118,000
1965年11月北京第一版·1965年11月北京第一次印刷

印数0001—1590·定价(科四)0.60元

*

统一书号: K15165·4161(化工-416)

序 言

本书系根据化学工业部1964年制訂的中等专业学校基本有机合成专业“高分子化学与工艺学教学大綱（草案）”編写而成。全书共分七章：第一章介紹有关高分子化合物的一些基本概念；第二、三章叙述形成高分子化合物的加聚和縮聚两大基本反应的原理和方法；第四章为高分子化合物的化学变化；第五、六、七章分別介紹塑料、合成纖維和合成橡胶的基本知识及几个重要产品的生产原理和工艺过程。

在編写此书时，根据学生的实际水平和基本有机合成专业設置本門課程的目的，突出重点，加强基本概念和基本理論的講述。此外，为了帮助学生复习和巩固，每章都附有复习題。

本书各章所附复习題，主要由吉林化学工业学校胡学貴同志提供的。

本书在編写过程中，成都工学院徐僖同志对本书作了多次审阅，提出了不少宝贵意見，并作了詳細修改；中等专业学校“高分子化学与工艺学”教材編审小組曾开会进行討論；并經化学工业学校、上海化学工业学校、吉林化学工业学校試用，提出了許多宝贵意見；对本教材的修改定稿工作帮助都很大。在此，特向所有协助本书編写工作的同志們表示感謝。

因限于時間和編写水平，书中缺点和錯誤在所难免，希望使用本书的教师和讀者予以指正。

編 者 1965 年 5 月

目 录

序言

緒論	1
----------	---

第一章 高分子化合物的一般概念	3
-----------------------	---

第一节 高分子化合物的形成反应	4
-----------------------	---

第二节 高分子化合物的分子量和多分散性	4
---------------------------	---

第三节 高分子化合物的几何结构及性质	6
--------------------------	---

第四节 高分子化合物的分类与命名	7
------------------------	---

复习题	9
-----------	---

第二章 縮聚反应	10
----------------	----

第一节 縮聚反应的定义及分类	10
----------------------	----

第二节 单体结构对縮聚产物的影响	12
------------------------	----

第三节 綫型縮聚反应历程	15
--------------------	----

第四节 影响綫型縮聚反应的因素	19
-----------------------	----

第五节 控制綫型縮聚产物分子量的方法	22
--------------------------	----

第六节 共縮聚反应	24
-----------------	----

七节 体型縮聚反应	26
-----------------	----

第八节 縮聚反应的实施方法	28
---------------------	----

复习题	29
-----------	----

第三章 加聚反应	30
----------------	----

第一节 加聚反应的分类	30
-------------------	----

第二节 单体结构对加聚能力的影响	32
------------------------	----

第三节 游离基型聚合反应的历程	39
-----------------------	----

第四节 离子型聚合反应历程	46
---------------------	----

第五节 共聚合反应	50
-----------------	----

第六节 定向聚合反应	51
------------------	----

第七节 逐步聚合反应	53
------------------	----

第八节 除单体结构、聚合反应历程以外的其他影响加聚	
---------------------------	--

反应的因素	53
第九节 加聚反应的实施方法	61
复习题	68
第四章 高分子化合物的化学变化	69
第一节 概述	69
第二节 高分子化合物化学变化的类型	69
第三节 老化与防老	80
复习题	82
第五章 塑料	83
第一节 塑料的种类及发展概况	83
第二节 塑料的性能与用途	86
第三节 酚醛树脂及其塑料的生产	86
第四节 聚氯乙烯及其塑料的生产	100
复习题	106
第六章 合成纤维	107
第一节 纤维的种类及发展概况	107
第二节 聚酰胺-6纤维的生产	108
第三节 聚乙烯醇缩甲醛纤维的生产	117
复习题	125
第七章 合成橡胶	126
第一节 概述	126
第二节 丁苯橡胶的生产	127
第三节 氯丁橡胶的生产	140
复习题	146
主要参考书	147

緒 論

高分子化合物，又称高聚物，是一种由千百个原子通过主价鍵結合而成的大分子所組成的物质。

高分子化合物在自然界中的存在是很普遍的，例如虫胶、天然橡胶、纖維素、淀粉以及动植物体内的蛋白质等都是天然的高分子化合物。由于人类生活和生产的不断发展，天然高分子化合物，无論在数量与质量上都愈来愈不能滿足人們的需要，这就促使人們不得不一方面对天然的高分子化合物加以改性（如將纖維素硝化制取賽璐珞），另一方面通过人工的方法来合成新的高分子化合物。早在十九世紀末二十世紀初人們就實現了第一个合成高分子化合物——酚醛树脂。此后，由于一系列可以作塑料、橡胶、纖維、粘合剂、涂料等的新的分子化合物（如聚苯乙烯、聚氯乙炔、聚酰胺、聚乙烯醇縮醛、聚氯丁二烯及苯乙烯与丁二烯的共聚物等）的相继出現，并投入了生产，使高分子化学工业在短短的几十年中，就成为发展現代工业、农业、国防尖端技术和整个國民經濟不可缺少的一个重要部門。随着高分子化学工业的兴起和发展，对高分子化合物的理論研究工作也大大地开展起来，并在有机化学、物理化学等学科的基础上独立地形成了“高分子化学”这門新的学科。

高分子化合物在社会生产的发展中，之所以占有如此重要的地位，首先和它具有一系列宝贵的性能是分不开的。以高分子物为基础制成的产品品种多、性能好，不同的高分子制品又各有不同的特色：有的强度大，有的弹性高，有的耐高溫，有的耐腐蝕，有的絕緣性能好，有的光学性能好，可以适应各种用途所提出的各种要求。

其次，由于生产高分子物的原料主要是水、空气、盐、煤、

石油和天然气以及各种农副产品，不仅来源非常丰富，而且容易获得。加之用高分子物来生产制品，加工成型远较一般材料简便容易，这就为快速、大量生产，以满足国民经济各部门对其需要的不断增长提供有力保证。从本世纪四十年代起，全世界高分子化学工业的发展速度，即已大大超过了其他工业部门。近年来无论其产量与品种均在不断增加，应用范围也日益扩大，其发展前途是不可限量的。

旧中国几乎没有高分子化合物的研究与生产。解放后，由于党的极端重视，建国十五年来，已经大大改变了过去的落后面貌。我们不仅建立了自己的研究单位和工厂，而且还培养了大批的技术人材，使我国的高分子化学科学技术事业，无论在理论研究或生产实践方面，都取得了辉煌的成就，并在伟大的社会主义建设中发挥了巨大的作用。在塑料、合成纤维与合成橡胶的生产方面都取得了很大的增长，产量和品种正在不断地增加。毫无疑问，在党的正确领导下，在三面红旗的光辉照耀下，随着整个社会主义建设事业的突飞猛进，我国高分子化学工业亦必将得到新的发展，逐步赶上并超过世界先进水平。

第一章 高分子化合物的一般概念

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千百个原子以主价键相连接而构成的。它的分子量可以大到几万，几十万，甚至几百万。由于高分子化合物的分子量很大，因而在物理机械和化学性能方面与低分子化合物有很大的不同。表 1-1 所列常见的某些高分子化合物的分子量。

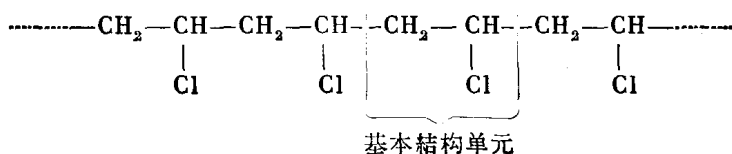
表 1-1 某些高分子化合物的分子量

天 然 的		合 成 的	
物 质	分 子 量	物 质	分 子 量
乳 酪	15,000~375,000	聚己内酰胺	20,000~25,000
淀粉	32,000~160,000	丁基橡胶	25,000~80,000
胶淀粉	100,000~1,000,000	聚苯乙烯	30,000~350,000
丝蛋白	约150,000	聚丙烯腈	50,000~250,000
天然橡胶	200,000~400,000	聚氯乙烯	50,000~250,000
果 胶	约270,000	氯丁橡胶	100,000~300,000
云杉、棕纤维素	约340,000	聚二甲基硅氧烷	290,000~2,800,000
棉纤维素	约1,750,000	聚甲基丙烯酸甲酯	500,000~1,000,000
芋 藕	约2,000,000		

在分子中含有许多相同的基本结构单元，称为链节。这些相同的基本结构单元间，当然也是通过主价键相互连接起来的。例如：聚氯乙烯的分子就是由许许多多个—CH₂—CH—这样的基



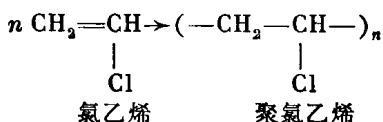
本结构单元所组成的：



第一节 高分子化合物的形成反应

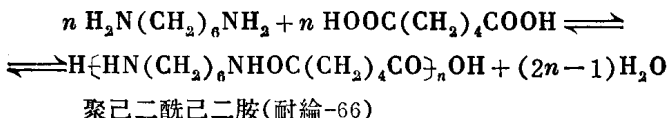
从原料低分子物质（或简称单体）合成高分子化合物的主要方法有两种：加成聚合反应（简称加聚反应）与缩合聚合反应（简称缩聚反应）。

加聚反应是原料低分子物质分子间，通过主价键的结合成为高分子化合物的化学反应。例如，氯乙烯经过加聚可以得到聚氯乙烯。



参加加聚反应的低分子可以是同一种单体分子，也可以是不同的单体分子。由于在反应过程中无其他低分子物质析出，因此由加聚反应所生成的高分子化合物的成分，与参加反应的单体的成分是相同的。

缩聚反应是由具有两个或两个以上官能团的原料低分子物质，通过分子间的缩聚作用形成高分子化合物，同时有水、醇、氨、卤化氢或其他低分子物质析出的化学反应。例如己二胺与己二酸经过缩聚可以得到聚己二酰己二胺（耐纶-66）：



与加聚反应同，参加缩聚反应的原料低分子物质可以是相同的或不相同的。由于在缩聚反应过程中除形成高分子化合物外，还有低分子物质生成，因此所生成的高分子化合物的成分与原料低分子物质不同。

第二节 高分子化合物的分子量和多分散性

通常我们把一个高分子所含有的链节数叫做聚合度（以 n 或 $D. P.$ 来表示）。例如某个聚氯乙烯分子的 $D. P. = 2500$ ，那就是

說，这个聚氯乙炔的分子是由2500个 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 鏈节构成的。



如果我們用 M 表示高分子的分子量， S 表示鏈节的分子量（即每个鏈节所含原子的原子量总和），則：

$$D.P. = \frac{M}{S}$$

这个聚氯乙炔分子的分子量便为：

$$M = D.P. \times S = 2500 \times 62.5 = 156,250$$

同样，只要知道高分子的分子量，又知道其鏈节的分子量，便可計算出聚合度。

大家知道，对任何一种低分子化合物來說，它的分子組成和分子量总是固定不变的。例如，常見的水，它的每个分子的組成都是 H_2O ，分子量都等于18。然而对高分子化合物來說，情况就不同了。由原料低分子物质形成高分子化合物时，由于反应几率的不同，無論采用什么制备方法，無論制得的高分子化合物如何純粹，各个分子虽然在化学組成和构成原則上是一致的，但是分子量却不一定相同。例如聚氯乙炔 $(\text{—CH}_2\text{—CH—})_n$ ，虽然它的每



个分子都是由許多个 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 构成的，但它們的分子鏈却有



长有短，彼此的分子量不一定相同。因此，高分子化合物是一种分子量不等的同系聚合物的混合物。

由于高分子化合物的分子量具有上述的多分散性性质，因而一般所指的某一个高分子化合物的分子量（或聚合度）都是指它的所有各个不同长度分子的分子量（或聚合度）的平均值（ $\overline{M}$ 或 $\overline{D.P.}$ ）而言的。也就是說，高分子化合物的分子量（ M ）或聚合度（ $D.P.$ ）只具有統計平均的意义。它并不代表它的任一个分子的真实分子量（或聚合度）。

第三节 高分子化合物的几何结构及性质

根据高分子链节的连接方式，高分子的构型可分为三类：

1. **线型高分子** 由许多链节彼此相连而成，没有支链的长链分子叫做线型高分子（图 1-1）。线型高分子的直径仅有几埃

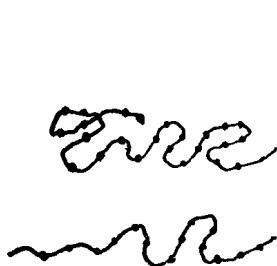


图 1-1 线型高分子



图 1-2 支链型高分子

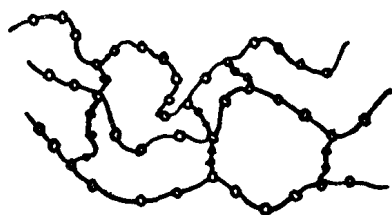


图 1-3 体型高分子

($\text{\AA}$)，而其长度可达直径的千万倍。例如分子量为 5.6×10^6 的聚异丁烯分子，其直径为 5 埃，长度约为 25 微米，长度等于其直径的 5 万倍，好比一根直径为一毫米，长度为 50 米的钢丝。由此不难想象，线型高分子是很容易呈现卷曲状态的。

2. **支链型高分子** 如果在高分子主链的两侧带有较主链为短的支链，这种高分子就叫做支链型高分子（图 1-2）。

3. **体型高分子** 在长链与长链之间借化学键的结合，交联而成的立体网状结构的高分子，称为体型高分子（或称网状高分子，如图 1-3 所示）。

高分子的几何结构与高分子化合物的性质有极为密切的关系。一般线型高分子化合物均具有弹性和塑性，在适当的溶剂中能溶胀、溶解，而具有一定交联密度的体型高分子化合物则显示脆性，在溶剂中只能溶胀，不能溶解。

第四节 高分子化合物的分类与命名

1. 高分子化合物的分类

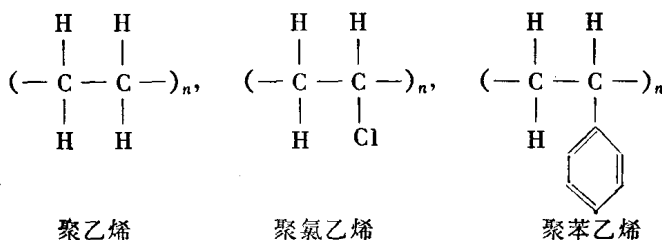
高分子化合物的种类繁多，性能和用途也各有不同。为了便于研究起见，有必要将现有的高分子化合物进行分类。表 1-2 所列常见的几种分类方法及其分类。

表 1-2 高分子化合物常用的分类方法及其分类

分 类 方 法	类 型
甲、按高分子化合物的来源分类	天然高分子化合物，合成高分子化合物
乙、按高分子化合物的形成反应分类	加聚高分子物，缩聚高分子物
丙、按高分子的几何结构分类	线型（包括支链型的）高分子化合物，体型高分子化合物
丁、按高分子化合物的热行为分类	热塑性高分子化合物，热固性高分子化合物
戊、按工艺性能分类	弹性体，塑性体

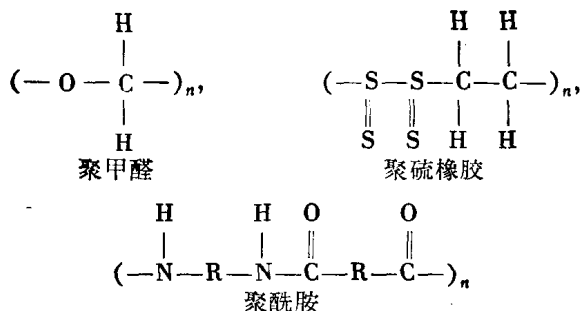
此外，根据高分子化合物化学组成的不同，还可将高分子化合物分为下列三类：

(1) 碳链高分子化合物：分子的主链全由碳原子所构成的高分子化合物，如聚乙烯，聚氯乙烯，聚苯乙烯等。

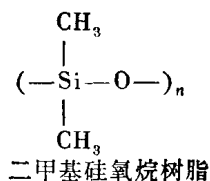


(2) 杂链高分子化合物：在分子主链中，除碳原子外，还含

有氮、硫等元素的原子。如聚甲醛，聚硫橡胶，聚酰胺等。



(3) 元素有机高分子化合物：含有硅、铝、钛、硼等元素的高分子化合物，如硅树脂等。



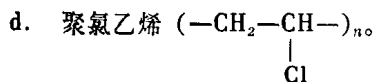
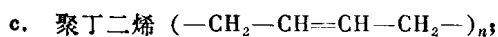
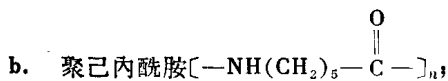
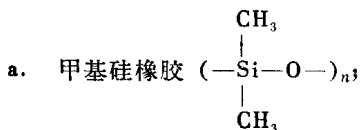
2. 高分子化合物的命名

高分子化合物的命名方法已有多种，迄未统一，但通常都采用习用的命名法。天然高分子化合物按来源或性质有其专用名称，如纤维素、淀粉、蛋白质、木素、虫胶等。加聚高分子化合物是在原料低分子物的名称之前加上“聚”字。例如，乙烯的加聚物称为聚乙烯；苯乙烯的加聚物称为聚苯乙烯。缩聚物是在原料低分子物之后加上“树脂”二字。如酚类和醛类的缩聚物称为酚醛树脂，但也有根据其链节结构名称并在其前加上“聚”字来命名的，如己二酸和乙二醇的缩聚物称为聚己二酸乙二醇酯。有些结构比较复杂的高分子化合物也可采用其商品名称，例如合成纤维中的“涤纶”（聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维），“维尼纶”（缩醛化的聚乙烯醇纤维）及“耐纶（或尼龙）-66”（聚己二酰己二胺纤维）等。

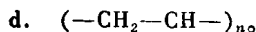
复 习 题

(包括緒論)

1. 高分子化合物具有那些特点？它在国民經济中的作用怎样？
2. 高分子化合物有那些分类方法？按化学組成和結構分，下列高分子化合物应属于那一类：



3. 下列高分子化合物应如何命名，并考虑用何种单体可以制得？



4. 写出聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯，和聚对苯二甲酸乙二醇酯等高分子物及其单体和鏈节的化学式。

第二章 縮 聚 反 应

第一节 縮聚反应的定义及分类

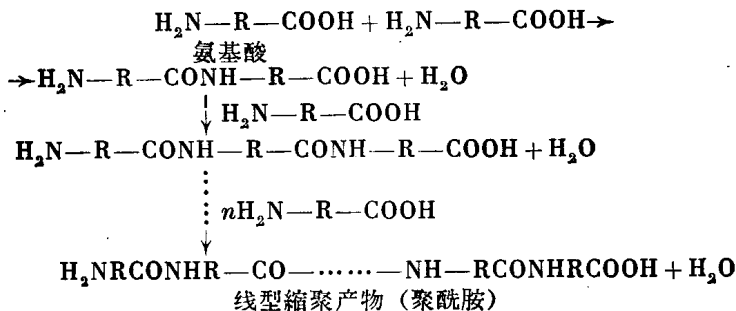
縮聚反应是由具有不少于两个官能团的原料低分子物质，通过分子間的縮聚作用形成高分子化合物的化学反应。在生成高分子化合物的同时还有水、醇、氨、卤化氢或其他低分子物质析出，反应过程具有逐步和可逆的性质。参加縮聚反应的原料低分子物质（单体）可以是一种，如由氨基酸合成聚酰胺的縮聚反应，也可以不止一种，如由二元酸与二元醇合成聚酯的縮聚反应。

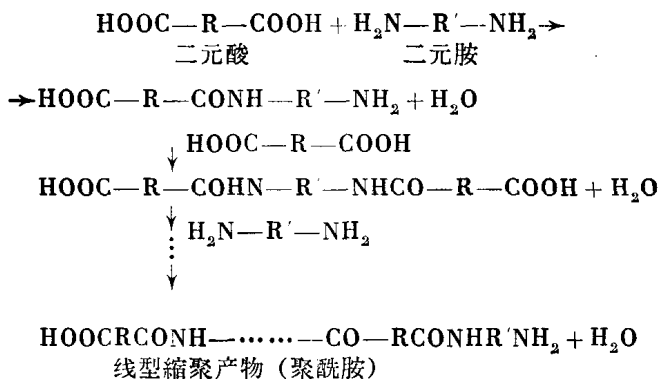
通过縮聚反应可以制得酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、聚酰胺、聚酯、聚硫、硅树脂以及离子交换树脂等高分子化合物，它們是現代塑料、纖維、橡胶、涂料、粘合剂、离子交换剂等的基本原料。所以縮聚反应在分子化合物的合成上占有极其重要的地位。

縮聚反应有以下两种分类方法：

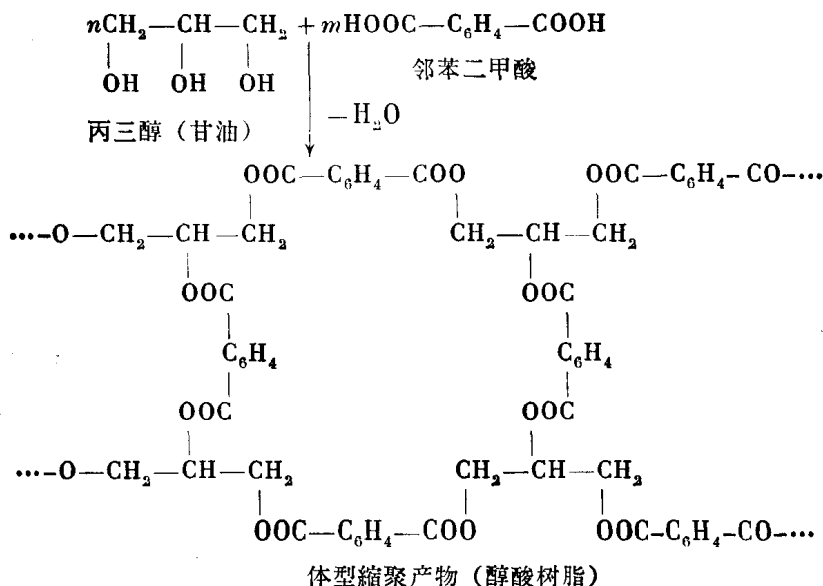
1. 按产物分子的几何結構分，可将縮聚反应分为綫型縮聚与体型縮聚两类

(1) 如果参加反应的单体分子只含有两个能够参加反应的官能团时，則反应后只能生成綫型分子产物，此种縮聚反应叫做綫型縮聚反应。





(2) 如果在参加反应的单体分子中, 有的单体的分子含有三个或三个以上能够参加反应的官能团时, 则反应后可生成具有网状结构分子的高分子化合物, 此种缩聚反应叫做体型缩聚反应。



2. 根据参加缩聚反应的单体种类的不同, 可将缩聚反应分为均缩聚、异缩聚和共缩聚三类

(1) 均缩聚: 同种单体分子间进行的缩聚反应叫做均缩聚