

高等院校試用教材

高分子化学

上册

华东紡織工学院 編

中国財政經濟出版社

高等院校試用教材
高 分 子 化 学
上 册

华东紡織工学院 編

*

中国財政經濟出版社出版
(北京永安路18号)

北京市書刊出版业营业許可証出字第111号

北京通县印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行

各地新华書店經售

*

787×1092毫米1/32·12 $\frac{2}{32}$ 印張·320 千字

1961年 9 月第 1 版

1961年 9 月北京第 1 次印刷

印数: 1~1,500

定價(1) 1.60 元

統一書号: 15106·032

高等院校試用教材

高 分 子 化 学

上 冊

华东紡織工学院 編

、中国財政經濟出版社、

1961年·北 京

前 言

为了进一步贯彻党的教育方针，培养具有相当水准的纺织工业科学技术人才，纺织工业部于1959年5月召开了高等和中等专业学校的教材编写工作座谈会，会后制订了1959、1960两年的教材编写计划，并即组织力量着手编写工作。由于各院校党委的积极领导，各地纺织厅局的重視和支持，许多教师和部分工程技术人员努力，这一工作已取得了很大成绩。已出版的教材经各院校使用后，一般反映较好。1961年3月纺织工业部为了贯彻中央指示，进一步解决教材的供应和提高教材质量，再次召开了教材工作座谈会，并在过去的基础上继续制订了1961、1962年的教材编写计划，目前正在组织力量逐步实现这个计划。

有组织、有领导、有计划地编写教材的工作，时间还不长，经验还不多，难免有一些不够完善的地方，需要不断充实和提高。因此，希望教师和学生在学习的过程中，读者在阅读以后，能对教材的内容不断提出宝贵意见，使这一套纺织专业教材日益完善，质量日益提高，以适应纺织建设事业不断发展的需要。

本书由华东纺织工学院编写，复旦大学、华东化工学院、上海化工研究院、上海纺织科学研究所、上海合成纤维厂、安乐人造纤维厂等单位参加初审，最后由纺织工业部复审定稿。

纺织工业部教材编审委员会

1961年5月

編 写 說 明

高分子化学是现代新兴的一門学科，也是化学纖維专业的基础理論課程。通过本課程的学习，要求能系統地掌握高分子化学的基本概念，具有有关化学纖維工业生产理論上所必需的基本知識。

本教材的初稿是于1959年春，为了教学上的需要，在学校党委的領導和支持下，由林琰同志执笔編写的。在編写过程中采取了边写、边教、边改的方法，贯彻群众路綫，师生結合，进行了反复修改和全面审查，最后在两年教学实践的基础上，根据中央关于选編教材的要求再次作了校閱。本教材适用于高等紡織院校的化學纖維专业，全書可供課堂講授80小时左右。

为了更好地結合化学纖維专业的特点，全書共分四篇：第一篇为合成高分子物的反应，第二篇为高分子物的性質，第三篇为高分子物各論，第四篇为纖維素化学。我們將纖維素从各論中分开，独立成篇，主要是由于纖維素在化学纖維生产工艺中占有重要地位，要求同学对纖維素化学能有比較完整而深入的了解。在纖維素化学一篇中，主要說明纖維素的特性，至于纖維素作为高分子物的共性的部分仍在第二篇中叙述。本書在选材时，考虑到化学纖維专业的特点，着重叙述綫型高分子物。在說明各种問題时，着重于基本概念的理解，而不作过多的数学推导。

除个别情况外，書中对于一般的内容資料都不注明来源，但为了便于同学更进一步的学习起見，将每一章的主要参考文献列于各章之后。

本書虽已尽了最大努力进行审查和修改，但由于時間和編者水平的限制，缺点和錯誤在所难免，我們誠懇地希望国内专家，尤其是兄弟院校的教師指正，并希望同学在使用过程中对本書的选材、編排以及文字說明等方面提供意見，以便再版时修正。

华东紡織工学院

1961年

目 錄

緒 論	(7)
-----------	-------

第一节 引言	(7)
--------------	-------

第二节 高分子化合物的特性	(10)
---------------------	--------

第三节 巨分子的结构和形状	(13)
---------------------	--------

第四节 高分子物的命名和分类	(15)
----------------------	--------

第五节 研究高分子物的方法	(19)
---------------------	--------

第一篇 合成高分子物的反应	(21)
---------------------	--------

第一章 縮聚反应	(24)
----------------	--------

第一节 縮聚反应概述	(24)
------------------	--------

第二节 单体的结构和縮聚反应	(28)
----------------------	--------

第三节 縮聚反应平衡	(33)
------------------	--------

第四节 縮聚反应历程	(38)
------------------	--------

第五节 縮聚反应动力学	(45)
-------------------	--------

第六节 进行縮聚的方法	(47)
-------------------	--------

第七节 体型縮聚反应的特性	(50)
---------------------	--------

第二章 聚合反应	(52)
----------------	--------

第一节 聚合反应概述	(52)
------------------	--------

第二节 自由基型鏈式聚合反应	(55)
----------------------	--------

第三节 离子型鏈式聚合反应	(84)
---------------------	--------

第四节 单体的结构和聚合能力	(99)
----------------------	--------

第五节 共聚作用	(111)
----------------	---------

第六节 实施聚合的方法	(123)
-------------------	---------

第七节 逐步聚合作用	(129)
------------------	---------

第三章 环-綫型轉化聚合	(133)
--------------------	---------

第一节 环-綫型轉化聚合的热力学	(134)
------------------------	---------

第二节 己内酰胺的轉化聚合.....(137)

第三节 三元环和四元环的轉化作用.....(148)

第二篇 高分子物的性質.....(151)

第四章 高分子物的化学变化.....(151)

第一节 概述.....(151)

第二节 聚合度相似的化学变化.....(154)

第三节 聚合度变大的化学变化.....(158)

第四节 聚合度变小的化学变化.....(162)

第五节 高分子物的力学化学变化.....(173)

第六节 高分子物在高能輻射下的化学变化.....(176)

第七节 高分子物的陈化(老化).....(179)

第五章 高分子物的結構与物理机械性質.....(181)

第一节 巨分子的化学組成和长鏈的柔曲性.....(181)

第二节 高分子物結構.....(187)

第三节 高分子物的力学性質.....(197)

第四节 高分子物的三种状态.....(209)

第五节 高分子物的电学性質.....(221)

第六章 高分子物溶液.....(228)

第一节 高分子物溶液的本質.....(228)

第二节 高分子物的溶胀.....(230)

第三节 高分子物的溶解.....(231)

第四节 高分子物溶液的粘度.....(237)

第五节 高分子物濃溶液.....(239)

第六节 高分子物稀溶液.....(244)

第三篇 高分子物各論.....(277)

第七章 綫型碳鏈化合物.....(280)

第一节 飽和碳鏈高分子物.....(280)

第二节 不飽和碳鏈聚合物.....(316)

第八章 线型杂链聚合物.....(330)

第一节 含氧化合物.....(330)

第二节 含氮化合物.....(334)

第三节 含磷化合物.....(349)

第九章 体型高分子物及元素有机高分子物.....(353)

第一节 酚醛树脂类.....(353)

第二节 醇酸树脂.....(358)

第三节 尿素甲醛树脂-氨基塑料.....(361)

第四节 三聚氰胺甲醛树脂.....(363)

第五节 环氧树脂.....(366)

第六节 离子交换树脂.....(372)

第七节 元素有机高分子物.....(376)

第
七
章
赵
明

緒 論

第一节 引 言

在自然界里，高分子化合物是普遍存在的。环顧一下我們的周圍，穿的如棉、毛、麻、絲、皮革等制品，吃的如粟米、果蔬、魚肉，建筑用的如木材、竹子等，这都是天然高分子物，其中以蛋白質、纖維素等高分子化合物和人类的联系最为密切。

用化学方法改造天然高分子物或合成自然界里根本不存在的新的高分子物，是近代化学发展的結果。賽璐珞是纖維素經過化学加工所制得的塑料，它的应用已有90年历史。化学纖維誕生迄今已有70年。酚醛塑料(电木)的大量应用也已经有50余年。过去，人們对于高分子物的化学本質虽然認識不足，但是它們的特殊物理机械性質很早就受到人們的注意。几十年来，各种利用天然或合成高分子物的工业发展很快，最近20多年中的发展速度尤为惊人，例如，塑料的世界年产量从1945年的50万吨增至1957年的410万吨，增加了7倍多；合成橡胶的世界产量从1940年的4万多吨增到1957年的135万吨，达到天然橡胶产量的69.9%；化学纖維的发展也同样迅速，1930年的世界产量为20.7万吨，仅占紡織纖維总产量的3%，而在1960年則增长到330万吨，約占紡織纖維总产量的30%。現在各种高分子材料的制造工业(如化学纖維、塑料、合成橡胶、离子交换树脂等工业)，以及各种利用高分子材料进行加工的工业(如紡織、橡胶、塑料加工、造纸、制革、油漆、胶片等工业)，不但产品的品种范围相当广泛，而且产量也非常大，这些工业已经成为国民經济中极其重要的部門。高分子物在生产上和生物学上占有重要的地位，引起了人們在实践和科学方面的巨大兴趣。由于这方面的知識迅速积累，终于使高分子物化

学在半世紀內成为一門丰富多采的独立学科。

高分子物所以获得如此巨大而迅速的发展，是与它們卓越的性质分不开的。不論机械性质、物理性质或化学性质方面，高分子物都具有独特的地方，其他材料很难和它相比。如从机械性质来看，最强韧的化学纖維的强度超过同样长度和重量的鋼絲。高分子物具有高超的回弹性质，特别是橡胶，延伸到200%以后仍能在撤去負荷后回复原状。从物理性质来看，某些高分子物的比重可小于水，泡沫塑料的比重甚至可小到0.01；有机玻璃的透光性能不亚于光学玻璃；高分子物一般都具有很好的电絕緣性质，有时还能成为半导体；在适当条件下，它們可以抽絲、模塑、焊接或在机床上加工切削。从化学性质来看，不少高分子物具有抵抗化学試剂腐蝕的能力；某些类型的高分子物还有离子交换的功能。正因为高分子物具有这許多优良的特性，它在应用方面就成为“多面手”。例如各种高分子塑料已成为优良的构造材料，聚氯乙烯塑料早已广泛应用于房屋的內部装修，用玻璃絲或玻璃布和酚醛树脂或聚酯制成的玻璃层压塑料，質輕而强度可与鋼相比，并且又絕緣絕热，現在已广泛应用于制造汽車車身、飞机机身、船舶的船身以及建筑工业中的各种零件。聚酰胺塑料所制的齿輪和轴承运转时既耐磨，又无声，而且可以用水潤滑。各种塑料也是制造精密机器、仪器零件的材料。在化学工厂中，聚乙烯和聚氯乙烯塑料可用作管道、儲槽的材料，質輕而耐腐蝕。泡沫塑料質地非常輕，但仍具有相当强度，絕热性能极好，可以作为絕热材料、汽車座等，最近并用以制造紡織品，显示出非常优越的性能。氟塑料对任何酸碱和氧化剂的作用极为稳定，是化学工业中的重要材料。用硅树脂制成的有机硅塑料，耐热可达400°C，用它作絕緣材料可提高电机的效率50~60%，并可延长它的使用期限6~8倍。

橡胶是高分子物的另一重要应用部門。除天然橡胶外，合成的氯丁橡胶耐磨，丁腈橡胶耐油，丁基橡胶不透气，这些都是天

然橡胶所不及的。聚氨基甲酸酯橡胶的耐磨性能极其优良，用它制成的轮胎的寿命可与汽车的寿命一样长。

化学纤维是一种正在迅速发展的重要的纺织材料，不论人造纤维或合成纤维的绝对产量都在不断增长，应用范围也日益扩大。它们已不再是天然纤维的代用品，人们完全能够依照需要来设计并制造出具有特定性质的化学纤维，并在物理、机械和化学性质方面胜过天然纤维，可以满足日用品工业和国防工业等对纺织品的各种要求。在天然纤维的应用方面，我们也能用高分子化学的方法，使它们改良性质，从而大大提高制成纺织品的使用价值。

离子交换树脂已广泛用来除去水和水溶液中的杂质，分离金属和稀有元素，分离和纯化抗生素以及其他化学产品。

随着科学技术的发展，高分子物材料的应用范围正在日益扩大。现在连火箭技术、原子核工程、宇宙飞行等方面都少不了它。因此，苏联谢苗诺夫院士说：“如果人们常把19世纪称做蒸汽和电的时代，那末20世纪可以称做原子能和聚合物材料的时代”。

高分子物之所以能占有这样重要的地位，除性质优越以外，还有另一原因，那便是它们的制造原料充沛，适于大规模生产。在自然界中，纤维素的数量是非常丰富的，而且年年生长，永远取用不竭。在合成高分子物材料时，主要原料是水、空气、煤、石灰石、食盐等，它们的获得是比较容易的。

在中华人民共和国建国以前，我国在分子物的生产和科学技术方面几乎是空白点。建国十一年来，在党的正确领导下，各种高分子物材料的制造和加工工业获得了空前巨大的发展。不论塑料、天然橡胶、合成橡胶、化学纤维、高级绝缘材料，或油漆用树脂、离子交换树脂、照相胶片等工业，都已奠定了基础。随着高分子物材料和加工工业的发展，我国在分子物化学方面的研究工作也正在迅速展开。在聚合反应机理、反应动力学以及分子溶液性质等方面，我们的科学工作者也做了不少工作，取得了一定

的成績。在党的社会主义建設总路綫的鼓舞下，我国高分子物工业将在一定时期內建立起完整的体系，理論研究工作也将在生产实践的基础上更全面地发展起来，这必将使我国高分子化学的科学技术工作逐步地登上世界高峰。

第二节 高分子化合物的特性

高分子物的分子具有以下一些基本特性。

首先，高分子物分子具有很高的分子量。它們的分子中含有数千以至数十万个原子，分子量可自几万至几十万、几百万，甚至上千万；而普通低分子物質的分子量只是几十或几百。

在1882年前，人們还无法了解淀粉、纖維素等为高分子物，因为当时测定分子量的方法只有蒸汽密度法，这仅适用于易揮发的简单的有机化合物。1882~1885年，拉烏尔应用冰点降低法测定分子量后，有很多化合物(包括一部分高分子物在內)的分子量被测定出来。以后更逐步发现了渗透压法以及超速离心法等方法。随着分子量测定方法的发展和操作技术的改进，极大多数物質(包括高分子化合物如纖維素、橡胶、蛋白質以及合成高分子物)的分子量都得到了测定。表1所示的是某些高分子物的分子量。

表1 某些高分子物的分子量和低分子物的分子量的对比

一般有机化合物		高分子化合物			
		天然的		合成的	
物質	分子量	物質	分子量	物質	分子量
· 水	18	淀粉質	10000~80000	聚乙烯苯	10000~30000
乙醇	46.05	果 胶	約270000	聚氯乙 烯	20000~180000
苯	78.05	乳 酪	15000~375000	聚異丁 烯	10000~100000
葡萄糖	198.11	天然纖維素	約2000000	聚丙烯 腈	60000~500000
蔗糖	342.12	絲 蛋 白	約150000	聚甲基丙 烯 酸 甲 酯	50000~140000
甘油	92.06				

分子量大是高分子物的最根本的性質，从表 1 可以看出高分子化合物的分子量都很大。一般在 $10^3 \sim 10^7$ 範圍內，比普通化合物約高100~10000倍。

其次，高分子化合物的分子是以共价鍵結合的巨分子。

虽然人們很早就知道纖維素和淀粉的最簡式是 $C_6H_{10}O_5$ ，但直到1922年为止，对于如何形成这样高分子量物質的方式尚沒有正确的概念，不了解巨大的分子量是由这些基本結構 $C_6H_{10}O_6$ 以分子間力締合成的胶团而来，还是由于各基本結構直接以共价鍵連接而成。以前人們認為橡胶是由异戊二烯中双鍵的剩余价力締合而成的胶团。1922年施篤定根^①将天然橡胶进行氢化，生成高分子量的烷屬。橡胶在氢化过程中不能使胶团中的分子間力变为共价鍵，但氢化后的橡胶成为高分子量烷屬的这个事实，只能由天然橡胶分子中各基本結構是以共价鍵方式連接來說明。

高分子物的分子是共价鍵結合而成的巨分子，这是一个基本概念。普通C—C共价鍵的离解能約需80千卡，而两个不同分子的次甲基 CH_2 鏈节的分子間力不过是0.5千卡。一个低分子物在机械作用过程中，分子間的相互移动比起分子本身的裂解要容易得多，所以低分子物的机械强度是很低的。对于高分子物来講，一个由次甲基 CH_2 鏈节接連起来的碳原子鏈的高分子物，由于巨分子鏈中含有无数个 CH_2 鏈节，它的分子間力就等于0.5千卡乘其中次甲基鏈节的数目。当分子間力总和大于80千卡时，則在机械作用过程中，断裂就可发生在C—C共价鍵部分。这就說明了为什么高分子物具有机械强度，能作为材料应用的原因。

第三，高分子物具有多分散性。

一个純粹的高分子物，其中各分子的組成相同，但它們的分子量是不同的。因此即使所謂純粹的高分子物，也都是大小不同的同系分子的混合物。这个特性就称为多分散性。由于这个特

① H. Standing

性，一般測得的高分子物的分子量都是平均分子量。

高分子物的分子量可以在一定幅度內变化（例如有的基本結構重复1000次，有的重复1010次），而实际上都是同一种物質，它們的化学性質和物理性質的差別都很小，这将如何解释呢？我們从表2就可得到解释。

表2

烃系化合物性質的变化

烃中的碳原子数	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)
1	-184	-162
2	-171	-89
3	-168	-42
4	-135	0.5
5	-130	36
6	-95	69
10	-30	174
15	+10	270
20	+37	205(在15毫米 水銀柱时)
30	+66	
60	+101	
90	+110	
1900~2000	+108~120	

从表2中可观察到分子量小的化合物，当增加一个碳原子时，分子的性質有显著的改变，例如碳原子数从1增到2时，沸点从-162°C上升到-89°C。但是从碳原子60增到90时，熔点仅从101°C增到110°C。当碳原子数从1000增到2000，即增加了1000个碳原子时，熔点只从108°C上升到120°C。由此可見，同系物的性質虽随着分子量增加而变化，但当分子量已足够大时，分子量增加对性質变化的影响就很小。同理可知，高分子物的性質能随着它的分

子量的增加而改变，但当分子量增加到一定程度时，性質逐漸趋于一定，所以高分子物的分子量可以在一定幅度內变化而不影响它的性質。

由于以上所說的高分子物的特性，使高分子物在物理性質、溶液性質和机械性質方面，具有与低分子物显然不同之处。

在物理性質方面，高分子物在常温下大都为固体，而且不能用蒸餾法或結晶法純化。高分子物分子間力随分子量的增加而增大，溶解度和揮发性則随之减少，所以高分子物在常温时大都为固体。它們的軟化温度可以一定，也可以不一定，也可以根本不熔融。高分子物虽是固体，但由于巨大的分子量和多分散性，不能有很好的結晶性，显然不能用結晶去純化。当蒸餾时，則往往由于所加的热在未足以克服分子間力之前，已足以使它的共价鍵断裂，因此也不能用蒸餾法提純。

在溶液性質方面，高分子物比低分子物难溶，有許多高分子物根本不溶。当溶解时，它的溶液粘度往往較含有相同重量的低分子物的溶液高数十倍，甚至数百倍。

在机械性質方面，前已說过，高分子物具有机械强度，能拉成高强度的細絲与制成高强度的薄膜。高分子物的比重很低（一般有机高分子物的密度为 $0.9 \sim 2.3$ 克/厘米³）。这种强度高与比重低的特性使高分子物具有重大的工业使用价值。此外，高分子物还具有高度弹性形变，若干高分子物的高弹形变值可以很大，大家熟知的橡皮很易拉长，但当作用力除去后，拉长了的橡皮又收縮回去，这种变形，我們称之为高弹形变，也是为高分子物所独有的。

第三节 巨分子的結構和形状

高分子物又常称为高聚物，因为大多数高分子物中巨分子是由具有一定組成的基本单位重复而成，可以 $A'-A-A \cdots A''$ 或 $A'(-A-)_{n-1}A''$ 表示。

A表示基本結構单位。端基A'和A''的組成可以与A相同，也可以不同。巨分子中基本結構单位的重复次数就称为聚合度，聚合度往往簡写为 $\overline{PD}$ 、P. 或 $C. \Pi.$ 。由于高分子物的多分散性，其中巨分子的聚合度是高低不一的，因此通常我們說到高分子物的聚合度时，一般都是指平均聚合度。平均聚合度亦可以 $\overline{P}$ 表示，但为了省略起見，仍常写作P。

聚合度可通过下式換算成分子量：

$$M = P \times m_A$$

式中 m_A 为基本結構的分子量；P为聚合度；M为高分子物的分子量。

但是必須注意，并不是所有的巨分子都是由一定組成的基本单位重复而成的，例如蛋白質常常不是由一种基本单位重复而成。对合成高分子物来講，即使以一种单体为原料，每一个基本单位也可以由于联接方式的不同，使生成的巨分子結構不規則，不呈單純的重复。再如由两种以上的单体制备而成的高分子物，其組成变化的可能性更大，結構更是不規則。严格說来，此类物質只可称为高分子化合物，不宜用高聚物的名称。

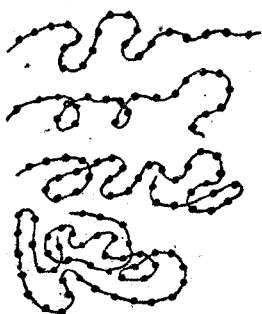


图1 綫型巨分子的各种形状

根据巨分子中基本結構单位的联接方式，巨分子的形状可分为三类：

1. 綫型：許多基本单位連成一个綫型长鏈分子。长鏈分子是比較蜷曲的，可以具有各种形状，如图1所示（图中黑点代表基本鏈节）。
2. 支型：在长鏈两边有相当数量的側鏈，其形状如图2所示。

当支鏈由相同基本单位組成时，称为接枝聚合物。当支鏈由不同基本单位組成时，称为接枝共聚物。

3. 体型：当巨分子的鏈与鏈間有交鍵把它們連接起来时，形成体型結構，如图 3 所示。当交鍵不多时，則称为网 状 高 分 子 物。由于碳元素原子价的方向是分布在空間的，所以形成的网状結構也是三度空間的。

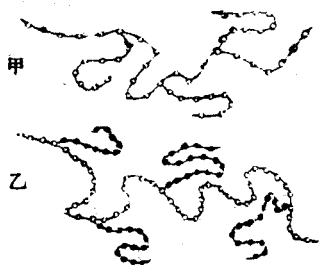


图 2 高分子的形状
甲. 接枝聚合物 乙. 接枝共聚物

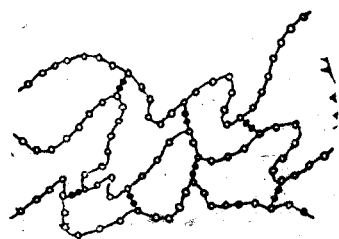


图 3 体型巨分子物的形状

綫型和支型巨分子所組成的高分子物称为綫型高分子物，而体型結構的高分子物則称为体型高分子物。巨分子的形状和高分子物的性質有密切的关系。例如，綫型巨分子和支型巨分子組成的高分子物，由于巨分子形状不同，分子間互相作用力也因不同。所以即使两者具有相同的化学組成和相同的分子量，但支型巨分子組成的高分子物，由于分子間力較弱，它的溶解度較綫型的为大，而密度、熔点和机械强度則較小。一般說来，綫型高分子物可以溶解或熔融，体型高分子物則不能溶解也不能熔融。

能作为化学纖維原料的高分子物多是綫型巨分子物所組成的高分子物。

第四节 高分子物的命名和分类

直到現在为止，高分子化合物的名称还没有系統地制訂。天然高分子物一般地都有其专有名称，例如纖維素、淀粉、蛋白質和木質素等，但它并不能反映出該物質的結構。