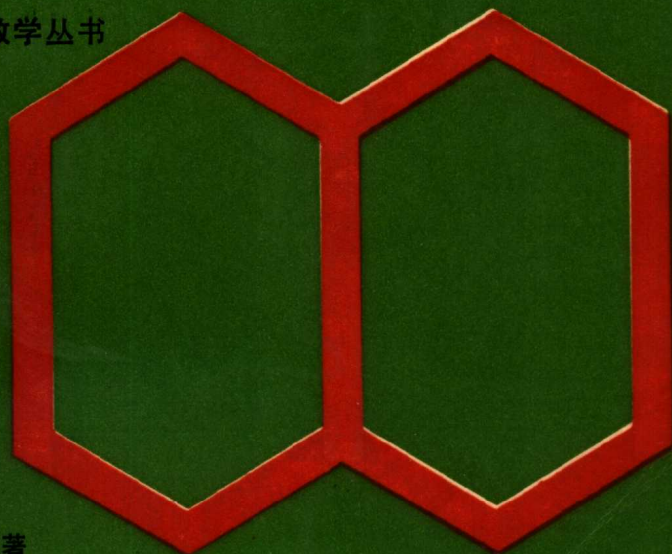
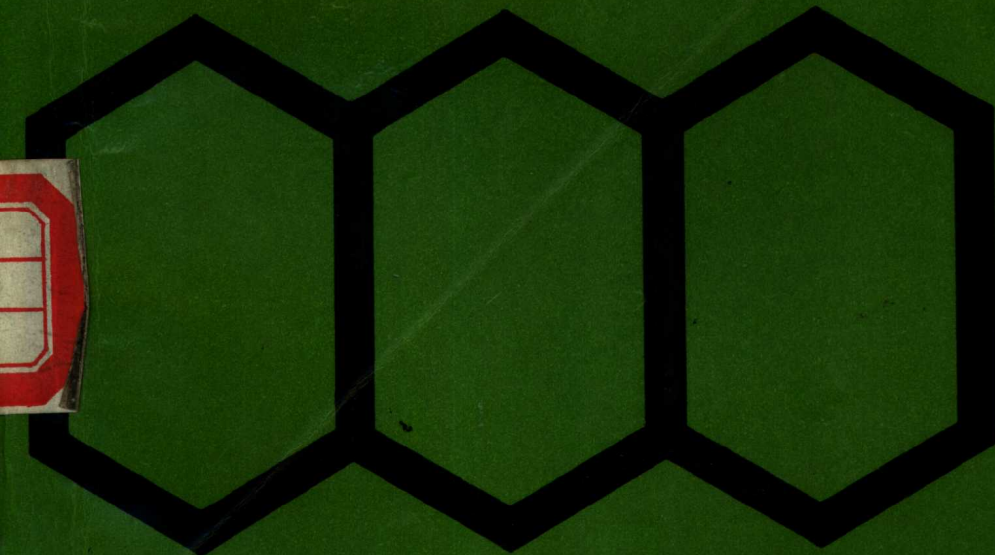


商品学教学丛书



李琼芬编著

高分子材料学概论



商品学教学丛书

高分子材料学概论

李琼芬 编著

中国人民大学出版社

封面设计：祝东平

商品学教学丛书

高分子材料学概论

李琼芬 编著

*

中国人民大学出版社出版

(北京西郊海淀路39号)

中国人民大学出版社印刷厂印刷

(北京鼓楼西大街石桥胡同61号)

新华书店北京发行所发行

*

开本：850×1168毫米32开 印张：13.75 插页1

1986年12月第1版 1986年12月第1次印刷

字数：348,000 册数：10,000

统一书号：13011·31 定价：2.95元

编者说明

《高分子材料学概论》是中国人民大学商品学教研室组织编写的《商品学教学丛书》中的一个分册。

本书是根据商品学专业教学要求编写的专业基础课教材，也可供商品检验、商品养护等专业使用；还可供从事高分子材料工业及研究部门的技术人员，以及从事商品储运和商品科技工作的技术人员阅读。

本书系统地阐述了高分子材料的基础理论和基本知识，重点分析了高分子材料的物理性能及化学性能，是研究以高分子材料为原料的商品质量、性能以及包装材料学、商品养护学所必备的基础理论知识。

本书在编写过程中参考了国内外近期出版的高分子物理、高分子化学以及高分子材料科学等文献及教材的体系和内容，并结合我国实际情况和教学实践编写而成。

在编写过程中我校商品学教研室张大力、王静波、诸鸿等同志对全书的体系、内容等方面提出了宝贵意见，刘程同志负责全书的编辑加工，并由中国科学院化学研究所漆宗能、聂绪宗两位副研究员进行审稿，特此致谢。

由于编者水平有限，难免有不少缺点错误，恳请批评指正。

1985年5月

内 容 简 介

本书是商品学专业教学用书，主要内容有高分子材料的合成、高分子材料的主要性能及其一些主要物理参数的测定方法。此外，还简单介绍常见的高聚物。本书还可供商品养护、商品检验等专业师生以及从事高分子材料的工业部门和研究部门，从事商品储运及商品科技工作的技术人员阅读。

目 录

绪论	1
一、高分子的概念	1
二、高分子的命名	2
三、高分子的分类	6
四、高分子合成材料的应用	9
五、高分子的发展概况	18
第一章 高分子的合成	22
第一节 游离基型聚合反应	23
一、游离基型聚合反应历程	24
二、影响聚合物质量的因素	28
第二节 离子型聚合反应	33
一、阳离子型聚合反应	34
二、阴离子型聚合反应	38
第三节 定向聚合反应	43
一、络合聚合	44
二、其它定向聚合方法	48
第四节 缩合聚合反应	49
一、缩聚反应的特点	49
二、缩聚反应的分类	50
三、平衡缩聚	53
四、影响缩聚产物分子量的因素	59
第五节 共聚合反应	62
一、共聚合反应的特点和分类	62
二、竞聚率与共聚物组成的关系	64
三、共聚合的方法及意义	65
第六节 聚合实施方法	67

一、加成聚合方法	8
二、缩合聚合方法	8
第二章 高分子的结构	8
第一节 高分子链的化学结构与构型	8
一、高分子链结构单元的化学组成	8
二、高分子链结构单元的链接方式	8
三、高分子链的几何形状	8
四、高分子链的构型	8
第二节 高聚物的分子量及分子量分布	9
一、高聚物分子量的多分散性	9
二、常用统计平均分子量的表示	9
三、分子量分布的表示	9
第三节 高分子链的柔顺性	9
一、主链键的内旋转	9
二、高分子链柔顺性的表示	9
三、影响高分子链柔顺性的因素	10
第四节 分子间的作用力	10
一、分子间作用力的类型	10
二、分子间作用力的表示方法	10
第五节 高聚物的结晶	11
一、高聚物结晶的概念	11
二、高聚物结晶结构模型	11
三、高聚物的结晶过程	11
四、高分子的结构对其结晶能力的影响	11
五、结晶对高聚物性能的影响	12
第六节 高聚物的取向	12
一、高聚物的取向模型	12
二、高聚物取向的特征	12
三、高聚物取向后的性能变化	12
四、高聚物取向的应用	12
第三章 高聚物的物理特性与热转变	13

第一节 高聚物分子运动的特点	133
一、运动单元的多重性	133
二、高分子运动对时间的依赖性	134
三、高分子运动对温度的依赖性	135
第二节 高聚物的物理状态	136
一、线型非晶态高聚物的物理状态	136
二、结晶态高聚物的物理状态	139
第三节 高聚物的玻璃化转变	140
一、高聚物的玻璃化温度	141
二、影响玻璃化温度的因素	143
三、玻璃化温度以下的次级转变	150
第四节 结晶态高聚物的熔融与熔点	152
一、高聚物熔融的特点	152
二、高分子的结构与其熔点的关系	154
第五节 高聚物的高弹性	158
一、高弹性的特征	158
二、高弹性与分子结构的关系	159
第六节 高聚物的粘流态	162
一、高聚物的粘流温度	162
二、高聚物的表观粘度	164
三、高聚物熔体的出口膨胀现象	167
第七节 高聚物的粘弹性	169
一、粘弹性特征	169
二、静态粘弹性	171
三、动态粘弹性	177
第四章 高聚物的力学性能	182
第一节 描述力学行为的基本物理量	182
第二节 高聚物的拉伸破坏	186
一、非晶态高聚物的应力-应变特征	186
二、结晶态高聚物的应力-应变曲线	191
三、高聚物的拉伸断裂形式	194

第三节 高聚物的强度	196
一、高聚物的理论强度	196
二、高聚物的主要力学强度	199
三、影响高聚物强度的因素	202
第四节 复合材料及其力学性能	210
一、橡胶的补强	211
二、增强塑料	213
三、共混高聚物材料	215
第五章 高聚物的热性能及其老化	218
第一节 高聚物的耐热性	218
一、高聚物耐热性的表征	218
二、高聚物结构与耐热性的关系	220
第二节 高聚物的热稳定性	228
一、概念	228
二、高聚物的热分解反应	231
三、高聚物的热稳定性与其结构的关系	233
第三节 高分子材料的老化	237
一、紫外光对高聚物性能的影响	238
二、高能辐射降解与交联	241
三、氧化降解与交联	244
四、水解降解	248
第四节 几种主要高分子材料的老化与防老化	252
一、聚氯乙烯的老化与防老化	252
二、聚乙烯和聚丙烯的老化与防老化	257
三、橡胶的老化与防老化	258
四、聚酰胺的老化与防老化	260
第六章 高聚物的电学性能	263
第一节 基本概念	263
一、分子在电场中的极化	263
二、介电常数	265
三、介电损耗	266

第二节	高聚物的介电常数	269
一、	介电常数和高聚物结构的关系	269
二、	外电场频率的影响	271
三、	温度的影响	272
第三节	高聚物的介电损耗	275
第四节	高聚物的导电性	279
一、	基本概念	279
二、	高聚物的导电性	281
三、	高聚物半导体	283
第五节	高聚物的电击穿	289
第六节	高聚物的静电作用	292
第七章	高聚物的其它性能	295
第一节	高聚物的溶解性	295
一、	高聚物溶解的特点	295
二、	高聚物的溶解规律	297
第二节	高聚物功能团的反应性	302
一、	高聚物的改性	303
二、	制备离子交换树脂	305
三、	合成功能性高分子	308
第三节	高聚物的透气性	308
第四节	高聚物的光学性质	311
一、	高聚物的透光性	311
二、	高聚物的光导性	312
第五节	高聚物的胶粘性	315
一、	胶粘原理简述	315
二、	影响粘结强度的因素	316
第八章	高聚物的鉴定	320
第一节	高聚物的分子量及分子量分布的测定	320
一、	高聚物的分子量测定	320
二、	高聚物分子量分布的测定	325
第二节	高聚物几个特征温度的测量	329

一、玻璃化温度的测量	329
二、粘流温度、软化温度及热分解温度的测量	330
三、结晶态聚合物熔点的测定	332
第三节 高聚物的结晶度与取向度	333
一、结晶度	333
二、取向度	335
第四节 高聚物的热分析	338
一、差热分析 (DTA)	339
二、热重分析法 (TGA)	346
第五节 裂解气相色谱在高聚物鉴定中的应用	349
一、高聚物的直接鉴定	350
二、共聚物组成的分析	350
三、共混物与共聚物的区分	351
第六节 高分子老化试验方法	352
一、大气老化试验	353
二、人工气候试验	354
三、热空气老化试验	355
四、湿热老化试验	355
五、臭氧老化试验	355
第七节 高分子材料剖析	356
一、组份的分离与纯化	356
二、组份的分析和鉴定	358
第九章 聚合物简介	363
第一节 碳链聚合物	363
一、聚乙烯	363
二、聚丙烯与乙丙共聚物	365
三、聚苯乙烯与ABS树脂	369
四、聚氯乙烯	371
五、聚甲基丙烯酸甲酯	373
六、聚丙烯腈	376
七、聚丁二烯与丁苯共聚物	378

八、聚异戊二烯	381
九、聚氯丁二烯	382
十、聚异丁烯	384
十一、聚四氟乙烯	385
第二节 杂链高聚物	387
一、聚酯	387
二、聚酰胺	392
三、聚氨酯	395
四、酚醛树脂	397
五、脲醛树脂	399
第三节 元素有机聚合物	401
一、有机硅聚合物	401
二、主链上有环的含硼聚合物	407
三、主链上有环的有机磷聚合物	408
第四节 功能高分子	409
一、感光性高分子	409
二、高分子试剂及催化剂	413
三、反应性低聚物 (遥爪预聚物)	415
四、高分子药物	416
五、仿生高分子	419
附录 聚合物缩写代号	423

绪 论

一、高分子的概念

物质包括单质和化合物。化合物又可分为低分子化合物和高分子化合物。象蔗糖、食盐等这一类分子比较小、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，象蛋白质、纤维素等，它们的分子比较大，分子量可以达到数万、数十万甚至数百万的，叫做高分子化合物，简称为高分子或高聚物。

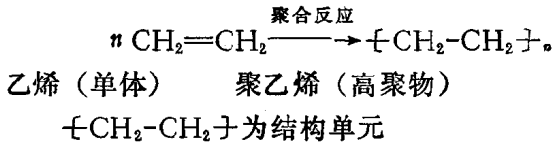
蛋白质、纤维素是天然高分子，它们存在于棉、麻、毛、丝、角、革、胶等天然材料以及动植物机体的细胞中。用化学方法可以人工制造出许许多多高分子，称之为合成高分子。合成高分子包括通用高分子（常用的塑料、合成纤维、合成橡胶、合成涂料和合成粘合剂等），特殊高分子（具有耐高温、高强度、高模量等特性的高分子），功能高分子（具有光、电、磁等物理特性的高分子）以及各种无机高分子和高分子复合材料。

任何一类高分子化合物都是由许多原子以共价键结合而成的。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。由此可以给高分子以简单定义：高分子化合物是以共价键联结若干重复单元所形成的长链结构为基础的高分子量化合物。

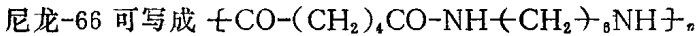
有些高分子只有一种结构单元，例如，聚氯乙烯的分子是由“ $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ ”结构单元组成的。有些高分子有两种结构单元，例如，尼龙-66的分子含有“ $-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ ”和“ $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ ”两种结构单元，它们以共价键结合成尼龙分子的结构单元“ $[-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-]$ ”，然后由这种结构单元重复排列成尼龙-66大分子。分子链中结构相同的单位

称为重复单元。

合成高分子是由一种或几种小分子化合物通过化学聚合反应而形成的，因此又称为聚合物或高聚物。可以起聚合反应的简单化合物称为单体，单体分子经聚合反应先变成高分子化合物的结构单元，然后形成聚合物：



n 为高聚物所含结构单元 (或重复单元) 的数目，称为聚合度，它是一个平均值。高聚物可以用结构单元 (或重复单元) 的分子式和聚合度来表示，例如：



高分子的基本特点是分子量大，因此，它具有低分子化合物所没有的一些宝贵的物理-机械性质，如机械强度大、高弹性和可塑性等。通常，高分子材料是由高聚物加入各种添加剂 (如增塑剂、填充剂、防老剂等) 而成。其主要性质是由高聚物决定的，添加剂的作用仅在于保持或更好地发挥高聚物的优良性质，或改良它的性质。

二、高分子的命名

高分子命名和有机化合物命名相似，有习惯命名法和系统命名法。

习惯上，高分子主要是根据其化学组成来命名。

由一种单体聚合而得到的高分子，其命名法是在单体名称前冠以“聚”字，如聚乙烯、聚甲醛、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯，等等。大多数烯类单体的聚合物均按此法命名。

由两种单体，如对苯二甲酸与乙二醇，己二酸与己二胺缩聚而得到的高分子缩聚物，分别称为聚对苯二甲酸乙二(醇)酯和聚

己二酰己二胺。由两种或两种以上的单体经聚合反应得到的共聚物，如丙烯腈-苯乙烯共聚物，可称为腈苯共聚物，又如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物，称为腈丁苯共聚物。

苯酚与甲醛，尿素和甲醛，甘油和邻苯二甲酸酐等的反应产物分别称为酚醛树脂，脲醛树脂，醇酸树脂。这类聚合物取其原料简名，后附“树脂”二字来命名，而不冠以“聚”字（习惯上把未经加工成型的高分子化合物也称为“树脂”）。

此外，还有以聚合物的结构特征来命名的，如聚酰胺、聚酯、聚砜等。这些名称是代表一类聚合物，具体品种有更详细的名称。如聚己二酰己二胺为聚酰胺类中的一种。

由于高分子的各类产品已广为使用，因此又有许多习惯名称和商品名称。比如许多合成橡胶都是共聚物，其命名法大都是从共聚单体各取一字，后附“橡胶”二字，如丁（二烯）苯（乙烯）橡胶、丁（二烯）（丙烯）腈橡胶、乙（烯）丙（烯）橡胶等。

商品名称则因其较简单而被常用，如己二胺和己二酸的反应产物学名称为聚己二酰己二胺，商业上称为尼龙-66，尼龙代表聚酰胺一大类，尼龙后面第一个数字表示二元胺的碳原子数，第二个数字表示二元酸的碳原子数。这样，尼龙-610就是己二胺和癸二酸缩合而成的聚酰胺，学名是聚癸二酰己二胺。尼龙名字后面只附一个数字的则是代表氨基酸或内酰胺的聚合物，数字代表碳原子数，如尼龙-6是己内酰胺或 ω -氨基己酸的聚合物。我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品的后缀字，如锦纶（尼龙-6），腈纶（聚丙烯腈），氯纶（聚氯乙烯），丙纶（聚丙烯），涤纶（聚对苯二甲酸乙二酯）等。

上述习惯命名法虽已普遍使用，但在科学上并不严格，有时会引起混乱，故国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）提出了以结构为基础的系统命名法。进行结构命名时，应遵循下列程序：（1）确定重复单元结构；（2）排好重复单元中的次级单元（Subunit）的次序；（3）给重复单元命名；（4）在重复单元名称

表0-1 常见高聚物的结构式与名称

化学名称	结构式	习惯名称或商品名称	系统命名	缩写符号
聚乙烯	$\left\langle \text{CH}_2\text{CH}_2 \right\rangle_n$	聚乙烯	聚次乙基, 聚乙烯	PE
聚丙烯	$\left\langle \text{CHCH}_2 \right\rangle_n$ CH ₃	聚丙烯	聚(1-甲基乙烯)	PP
聚氯乙烯	$\left\langle \text{CH}-\text{CH}_2 \right\rangle_n$ Cl	聚氯乙烯	聚(1-氯代乙烯)	PVC
聚苯乙烯	$\left[\begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	聚苯乙烯	聚(1-苯基乙烯)	PS

型 料

<p>合成纤维</p> <p>聚对苯二甲酸乙二酯</p> <p>聚己二酸己二胺</p> <p>聚丙烯腈</p>	$\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{CO} \end{array} \right]_n$ $\text{---NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO---}$ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right\rangle_n$	<p>涤纶</p> <p>尼龙-66 (或锦纶-66)</p> <p>腈纶</p>	<p>聚(氧化乙烯 氧化对苯二甲 硫)</p> <p>聚(亚胺基六 次甲基亚胺基 己二酰)</p> <p>聚(1-氧 代乙烯)</p>	<p>PETP</p> <p>PA-66</p> <p>PAN</p>
<p>合成橡胶</p> <p>顺聚丁二烯</p> <p>顺聚异戊二烯</p>	$\left\langle \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \right\rangle_n$ $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle_n$	<p>顺丁橡胶</p> <p>异戊橡胶</p>	<p>聚(1-次 丁烯基)</p> <p>聚(1-甲基 1-次丁烯基)</p>	<p>BR</p> <p>IR</p>