

■ 夏宇正 陈晓农 编著

精细

高分子化工 及应用

化学工业出版社

精细化工出版中心



精细高分子化工及应用

夏宇正 陈晓农 编著

化学工业出版社
精细化工出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

精细高分子化工及应用/夏宇正 陈晓农编著. —北京:
化学工业出版社, 2000.9
ISBN 7-5025-2903-9

I. 精… II. ①夏… ②陈… III. 高聚物-精细化工
IV. TQ31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 31123 号

精细高分子化工及应用

夏宇正 陈晓农 编著

责任编辑: 王秀鸾

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市云浩印制厂印刷

北京市同文印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 15¼ 字数 376 千字

2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-2903-9/TQ·1259

定 价: 34.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

在改革开放后的 20 年中,我国的石油化工和高分子化工行业迅速发展,石油化工和合成橡胶、合成纤维及塑料三大高分子材料基本上是以引进技术和成套设备为主来满足国内不断增长的市场需求,精细高分子化工的迅速发展,得益于石油化工和通用性高分子材料为精细高分子化学品的制备提供了丰富的原料,也为石油开采、石油加工所需精细高分子化学品提供了多种重要助剂,同时三大高分子材料的高性能化也需在多种精细高分子化学品的辅助下才能发挥其潜在的性能。另一方面,建筑业、纺织行业、造纸行业、皮革化工、水力工程、日用化工、电子行业的快速发展,也大大推动了精细高分子化工的快速发展。

在我国很多精细高分子化学品都是自行开发生产的,只有少数精细高分子化学品是引进成套技术,与发达国家相比我国的精细高分子化学品不仅产品种类少,而且质量参差不齐。为了适应我国精细高分子化工发展的需要,同时鉴于目前国内尚无精细高分子化工的专门书籍或教材,将产品设计、科研、生产转化融为一体、且具有科普性质的参考资料则甚少。为此本书将以产品的设计、研究、生产转化为线索,并结合编者多年从事科研、生产转化的实际经验,汇集相关资料而成,本书可供科技、生产人员使用,也可作为大专院校相关专业的教材。

本书共分十章,在内容上基本涵盖了各类精细高分子化学品。第一章“绪论”,主要介绍了精细高分子化学品的定义、特征、由来和范畴,同时概括介绍了国内精细高分子化工的现状和存在的问题及应采取的对策,使读者对精细高分子化工学科有一个概括的了解。

第二章“精细高分子化学品的结构与性能的关系”,简要介绍了精细高分子化学品的通用性能、专用性能和特种功能及其与聚合物分子结构、聚集态结构之间的关系,使读者对各类精细高分子化学品的结构—性能关系有清晰的理性认识,同时也为相应产品的分子设计打下基础。

第三章“精细高分子化学品的设计与生产转化”,向读者介绍如何利用高分子化学、高分子加工、高分子的化学反应等基础知识设计多种精细高分子化学品,并列举若干实例来阐明如何依据合成路线来设计工艺和设备。

第四章“具有化学功能的精细高分子化学品”,分别介绍了具有反应、催化、聚合功能的大分子等,如各类离子交换树脂、光敏低聚物、各类高分子反应试剂和高分子催化剂的制备方法、生产转化及应用。

第五章“具有物理功能的精细高分子化学品”,分别阐述了具有分离功能、导电功能、光致变色、光致导电及吸附功能的大分子的合成方法和生产工艺过程。

第六章“涂料”和第七章“粘合剂”,在这两章中主要阐述了涂料和粘合剂的种类、制造方法、特种涂料的设计方法,使读者对常见的产品设计、制造方法有一个梗概的认识。

第八章“微胶囊技术及其应用”,介绍了微胶囊的定义、制备方法和工艺过程及微胶囊的应用。

第九章“高分子型助剂”。高分子型助剂是精细高分子化学品的重要组成部分,本章以塑料助剂为先导,按应用领域阐述了涂料用高分子类助剂、粘合剂用高分子类助剂、油田开

采用高分子类助剂、燃油和润滑油用高分子类助剂、水泥混凝土用高分子类助剂的分子结构设计及制备方法和工艺。

第十章“精细高分子化工工艺与设备”，以精细高分子化学品的使用形态为前提，介绍了液态聚合体系的流程和设备、固态聚合物的制备流程和设备，阐明了设计柔性生产装置的原则。

本书的主要内容曾在北京化工大学精细化工专业和高分子化工专业试用过，收到了良好的效果，在撰写本书时对大部分内容进行了调整、删减和补充。

本书的第二章和第三章由陈晓农编写，第一章和第四章至第十章由夏宇正编写，全书由北京化工大学张洋教授审核。限于编者水平有限，书中不妥之处尚望读者指正。

在本书的编写中得到了焦书科教授和王静、石书先、马秀文、李豪青等同志的支持及北京化工大学化新教材建设基金的资助，在此一并表示感谢。

编者

2000年5月

内 容 提 要

本书是根据我国精细高分子化工发展的需要、精细高分子化学品种类的扩大、质量标准的提高,结合编者长期从事科研、生产、教学的经验 and 积累的成果编写而成的。全书共分十章,前三章重点介绍了我国精细高分子化工的重要性、现状、聚合物结构—性能关系及精细高分子化学品的设计、研究与生产转化过程。第四章至第九章分别介绍具有化学功能的精细高分子化学品、具有物理功能的精细高分子化学品、涂料、粘合剂、微胶囊技术,第十章按产品使用形态为线索介绍柔性生产装置的设计原则、单元设备的选型。

全书以产品设计、研究、生产转化为线索,叙述简明扼要,科学性强,因此本书既适合从事高分子合成、精细化工专业的读者,也可供从事相关专业的科技、生产人员使用,还可作大专院校化工专业教材。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 概述	1
一、精细高分子化学品研发的复杂性	1
二、精细高分子化学品的由来和范畴	1
第二节 精细高分子化学品的范畴	2
第三节 精细高分子化工生产的特点	3
第四节 精细高分子化工的作用和地位	4
第二章 精细高分子化学品的结构与性能的关系	6
第一节 聚合物结构的内容	6
第二节 精细高分子化学品的通用性能与结构的关系	7
一、基本力学性能	7
二、聚合物的耐寒性和耐热性	8
三、电性能与结构的关系	11
第三节 精细高分子化学品的专用性能(功能)与结构的关系	14
一、导电性	14
二、透气性和气密性	15
三、耐油性	15
四、聚合物的耐老化性能	16
第三章 精细高分子化学品的设计与生产转化	17
第一节 单体聚合	17
一、概述	17
二、活性聚合与嵌段共聚物	18
三、接枝聚合与接枝聚合物	22
四、交替共聚	26
五、等离子聚合	28
六、非均相聚合	31
第二节 聚合物的化学反应、加工方法与材料功能化	33
一、大分子化学反应的特点和影响因素	33
二、大分子反应类型和应用	35
三、高分子材料的加工与功能化	39
四、复合与混杂化制备功能材料	41
五、包皮纤维与纤维的功能化	41
第四章 具有化学功能的精细高分子化学品	44
第一节 概述	44
第二节 大分子单体与反应性低聚物	44

一、大分子单体	44
二、反应性低聚物	47
第三节 离子交换树脂	48
一、离子交换树脂的分类、结构与功能	49
二、离子交换树脂的合成	50
三、离子交换树脂的应用	52
第四节 高分子试剂与高分子催化剂	53
一、一般性问题	53
二、高分子化学反应试剂	55
三、高分子催化剂	63
第五章 具有物理功能的精细高分子化学品	70
第一节 具有导电功能的精细高分子化学品	70
一、导电高分子的发展	70
二、导电高分子材料的定义和分类	70
三、电子导电型高分子的制备	70
四、离子导电型高分子材料的制备	74
五、导电聚合物的应用	76
第二节 高分子分离功能膜	78
一、分离技术与高分子功能膜的发展	79
二、膜分离原理和分离过程	80
三、高分子功能膜的结构与性能关系	80
四、高分子功能膜的分类	82
五、高分子功能膜的制备方法	83
六、分离膜技术的应用与进展	87
第三节 高分子吸附性树脂	91
一、高分子吸附性树脂简述	91
二、非离子型高分子吸附树脂	92
三、高分子螯合树脂	92
四、离子型高分子吸附树脂	96
第四节 高吸水性树脂	96
一、高吸水树脂的发展	96
二、高吸水性树脂的制备	97
三、高吸水性树脂的基本特性	104
四、高吸水树脂的构造和吸水机理	106
五、高吸水树脂的应用	108
第五节 光致导电与光能转换高分子	109
一、光致导电精细高分子化学品	109
二、光能转换精细高分子化学品	111
第六章 涂料	113
第一节 概述	113

一、涂料的作用·····	113
二、涂料的组成·····	113
三、涂料的分类和命名·····	117
第二节 涂料的性能·····	119
第三节 涂料品种简介·····	121
第四节 涂料的生产·····	128
一、一般性问题·····	128
二、清漆的生产·····	130
三、色漆的生产·····	130
四、环保型涂料的生产·····	131
第五节 专用涂料和特种涂料·····	134
一、专用涂料·····	134
二、特种涂料·····	137
第七章 粘合剂 ·····	142
第一节 概述·····	142
第二节 粘接化学·····	142
一、粘接力的产生·····	142
二、粘接过程的界面化学·····	143
三、影响粘合强度的因素·····	145
第三节 粘合剂的组成与分类·····	146
一、粘合剂的组成·····	146
二、粘合剂的分类·····	148
第四节 粘合剂的性能·····	149
一、粘合剂的性能参数·····	149
二、粘合剂的机械性能·····	150
三、粘合剂的物理化学性能·····	152
第五节 粘合剂品种简介·····	152
一、热塑性高分子粘合剂·····	152
二、热固性树脂粘合剂·····	155
第六节 特种粘合剂·····	160
一、热熔粘合剂·····	160
二、压敏粘合剂·····	163
三、厌氧粘合剂·····	166
四、微胶囊粘合剂·····	167
五、其他·····	167
第八章 微胶囊技术及其应用 ·····	168
第一节 微胶囊技术与发展·····	168
第二节 微胶囊化方法与工艺·····	169
一、微胶囊化方法简介和分类·····	169
二、应用化学原理制备微胶囊·····	169

三、以物理化学原理为基础的微胶囊制备技术·····	177
第三节 微胶囊制备技术新进展·····	189
一、纳米胶囊的制备·····	189
二、微生物胶囊法的新进展·····	190
第四节 微胶囊技术的应用·····	190
一、微胶囊在医药中的应用·····	191
二、微胶囊在涂料等行业中的应用·····	192
三、微胶囊在摄影材料中的应用·····	195
四、微胶囊在食品工业中的应用·····	196
五、微胶囊在纺织行业中的应用·····	196
六、微胶囊在日用化学品和农牧业中的应用·····	198
第九章 高分子型助剂·····	200
第一节 塑料用高分子型助剂·····	200
一、加工助剂·····	200
二、增韧剂·····	203
第二节 油田及油品用高分子型助剂·····	206
一、油田用高分子型助剂·····	206
二、油气集输用高分子型助剂及燃油、润滑油流动改性剂·····	210
第三节 涂料用高分子型助剂·····	212
一、颜料润湿分散剂·····	212
二、增稠剂·····	215
三、防缩孔、流平剂·····	216
第十章 精细高分子化工工艺与设备·····	220
第一节 概述·····	220
第二节 由单体聚合引发的工艺·····	220
一、液态精细高分子化学品的制备工艺·····	221
二、固态精细高分子化学品的制造工艺与设备·····	227
第三节 大分子的反应工艺和加工工艺·····	234

第一章 绪 论

第一节 概 述

一、精细高分子化学品研发的复杂性

化工行业进入 20 世纪 70 年代初,开始进入了精细化工时代,生产的精细化学品涵盖了小分子化学品和高分子化学品,其中又可分为功能性和专一性两大类。品种多、产量小、产品寿命短、经济效益高、技术密集性强构成了精细化工生产的主要特点。随着精细化工的发展,精细高分子化学品在精细化学品中占的比例越来越大,因此这些笼统的分类和概括性的生产特点已很难囊括高分子化学品在研究开发和生产转化及生产过程中的特点。高分子的多分散性、骨架对侧链官能基的协同效应,使得精细高分子化学品在研发、技术转化等方面有其自己的特性,即影响其功能或专一性的因素要更为复杂,它们不仅与配方设计有关,还与反应器的设计或选型、后处理方法和设备有关,因为这些均与产品可能形成的结构、形态有关。有时单体配比相同,因采用的生产工艺不同,得到的产品功能却不一样。而小分子化学品,原料的配比和反应器及后处理工艺和设备的选择主要影响反应时间、收率及色相等指标,而基本不影响产品的性质或功能。但这并不是说精细高分子化学品的生产是不可控制的。近年来发展起来的多种聚合技术,使得精细高分子化学品在性能和结构上已达到“定制”水平。现在所有的高分子化学品首先是以先进的聚合反应技术、先进的化学改性技术或精巧的加工工艺为先导,然后再根据产品的功能或专一性能选取适当的单体或大分子为原料、选取正确的反应器类型、后处理手段和设备而完成的。和小分子精细化学品相比,精细高分子化学品除上述共同的特点外,在配方、工艺选择、生产上还具有如下特点:

(1) 配方设计与反应工艺、后处理工艺的选取一体化,无所谓轻重之分,这些均影响产品的性能或功能;

(2) 同一套聚合装置采用同一聚合技术可生产的品种和功能远多于生产小分子产品的装置;

(3) 可用普通的设备装置可生产具有特殊功能的产品,装置的适应性相对较宽;

(4) 大分子的反应及加工技术的应用比例大。几乎近三分之一的高分子化学品是通过功能化技术实现的,而经加工方法形成的小分子化学品却很少见;

(5) 生产工艺流程相对短,生产装置无管路化,一般为多功能生产装置,具有柔性生产的适应性;

(6) 为了达到某种专一性能或功能,研发者除必须了解和掌握聚合技术、大分子反应技术、聚合设备技术等,还需掌握其他多学科的技术,单凭热力学方程和动力学方程已很难设计合用的生产装置。

二、精细高分子化学品的由来和范畴

精细高分子化学品的发展,一方面是因为小分子精细化学品的特殊性能或特殊功能已不能满足某些领域所要求的性能或功能而发展起来的,典型的例子是高分子型助剂的应用和发

展,如高分子量的增塑剂(增韧剂)、高分子表面活性剂、高分子型催化剂、高分子型皮革鞣剂及高分子型阻燃剂的发展。PVC塑料制品使用过程中会因小分子增塑剂逐渐迁移表面而脆裂、小分子阻燃剂会因迁移而使制品失去阻燃功能、高分子催化剂因易于回收利用和高分子皮革鞣剂无污染而逐渐取代小分子催化剂和小分子铬盐鞣剂,都可说明这点。另一方面,精细高分子化学品的发展源于共聚物结构的特殊性,共聚物的特殊性能和特殊功能一般是由骨架结构和侧链结构的协同效应而产生的,骨架既是功能侧基的担载体又可与之产生协同效应。例如,问世最早的功能性精细高分子化学品——离子交换树脂主链为交联的聚合物骨架,交联结构的骨架确保树脂不熔不溶,侧基苯环上的磺酸基或季铵盐基团承担与离子的交换,骨架和侧基的协同作用结果,使树脂具有吸附、净化、催化等功能。羧基、羟基、醚基及氨基等均无吸水和保水功能,这是人所共知的,而交联的聚丙烯酸钠、聚醚、聚氨酯等则吸水倍数可高达200~1000,原因也是高分子骨架结构与侧基功能的协同效应。因此精细高分子化学品的发展不仅与专门用途有关,最重要的是共聚物的结构与性能具有独特的协同效应。

精细高分子化学品的范畴很广,尚无明确的定义,只能从生产特点、结构和性能方面的特性给以概括性的含义。按目前的分类方法,可以说精细高分子化学品是从精细化学品中高分子化学品和功能高分子材料中提取出来的。一方面,精细化学品涵盖了精细高分子化学品,精细高分子化学品是精细化学品的重要组成部分,另一方面,精细高分子化学品又包含了近年来发展起来的功能高分子材料,它们都具有一定的专一性能或功能。因此精细高分子化学品的含义可概括为,具有特殊性能或特殊功能的高分子量的精细化学品,更确切地说,凡是能增进或赋予一种(或一类)产品以专用性能或功能及本身具有特定性能或功能的且批量小、分子量高的化学品,统称为精细高分子化学品。

第二节 精细高分子化学品的范畴

在某种意义上说,精细高分子化学品就是高分子量的精细化学品,如,精细化学品中的粘合剂、涂料、离子交换树脂、皮革鞣剂、油品降凝剂、特种橡胶等均为精细高分子化学品,因此精细高分子化学品在精细化工中占有相当的地位。随着社会的需求和科学技术水平的飞速发展,新的精细高分子化学品不断地被开发出来,很多特定性能或功能的低分子精细化学品被取代,同时很多高聚物经填充或功能化成为精细高分子化学品,因此精细高分子化学品的种类和品种与日俱增,新型高分子助剂、新型高分子药物、医用高分子材料、高分子反应试剂和高分子类催化剂、感光高分子材料等逐渐为人们所认识、所应用。而生命科学、计算机科学、信息技术、宇航技术等尖端科学领域的飞速发展,对精细高分子化学品的性能和功能提出了更高的要求,各种新型精细高分子化学品必将以不同的特殊性能和功能而出现和应用,同时,众多的精细高分子化学品的开发和应用也将大大促进了各类尖端技术的进步。精细高分子化学品虽然品种繁多,但和精细化学品分为特殊性能类和特殊功能类一样,也是由特殊性能和特殊功能两大类高分子产品构成,因共聚物的特殊协同效应,功能性高分子产品在精细高分子化学品中占有重要地位。前者强调某一方面的突出性能(performance),后者则强调某一方面的突出功能(function),当然一种精细高分子化学品也可以同时具有多种性能或(和)功能。而在精细化学品定义中所指的功能(specialty)包括了性能和功能两种含义。精细高分子化学品范畴中特殊性能材料见表1-1。

表 1-1 特殊性能材料

种 类		用途和特殊性能
涂料 粘合剂 耐热聚合物 特种橡胶 阻燃材料 降解聚合物		表面防护与装饰 粘接 高温下保持力学性能 耐油、耐候 阻燃防火 环境保护
高分子助剂	高分子增塑剂 高分子絮凝剂 高分子增容剂 高分子减水剂 高分子增稠剂 高分子增韧剂	降低硬度 净化水 提高共混相容性 增加水泥流动性、提高水泥强度 提高溶液稠度 提高材料抗冲击性
油品降凝剂		提高油品的低温流动性
皮革助剂	高分子类加脂剂 高分子类鞣剂	提高皮革使用寿命 提高皮革的抗折性

精细高分子化学品范畴中特殊功能材料见表 1-2。

表 1-2 具有特殊功能的精细高分子化学品

种 类	用途和特殊功能	种 类	用途和特殊功能
离子交换树脂	分离、净化及吸附	高分子液晶材料	高模量、能量转换、信息记录
高分子试剂与催化剂	反应与催化	导电高分子	导电、抗静电
电活性高分子材料	信息记录	吸水、吸油树脂	环境保护、卫生、防水
感光高分子材料	成像、保护、变色、能量转换	医用高分子材料	组织材料、生物活性、高分子药物
高分子功能膜材料	分离、富集、渗析		

第三节 精细高分子化工生产的特点

精细高分子化工作为精细化工的重要组成部分，除具备以上特点外，还具有它本身固有的特点，最重要的一个特点是生产过程都包含聚合反应或大分子化学反应过程，与精细低分子化学品的生产相比，由于高分子的大分子量以及多分散性使之在生产过程的反应、控制和后处理以及物料传递和输送都更为复杂。精细高分子化学品因分子量高和分子量的多分散性，故在反应、后处理过程中很难用常规的反应设备和分离设备进行。除有的聚合反应可在常规反应器中进行外，往往采用挤出反应和共混共硫化反应，原因是，精细高分子化学品的溶（熔）体粘度大，不利于反应过程中的传质和传热，另一方面，精细高分子化学品的后处理工序大多采用脱挥或脱灰分及造粒等，这些工序和设备的设计仍是化学工业上的前沿课题。

尽管精细高分子化学品品种繁多、制造方法和工艺过程各不相同，但总体而言不外乎以下 3 种制备路线。

(1) 通过单体聚合 聚合反应是获得专用聚合物的最基本的方法，在精细高分子化学品的制备中占主要地位，大多涂料的成膜物质、粘合剂及大多超强吸水剂均是通过单体和交联单体直接进行共聚得到的。

(2) 通过高分子材料的化学改性 以天然高分子为原料的精细高分子化学品几乎都是通过这种方法制造的，最早出现的产品就是硝基漆，而最近发展起来的甲壳素保健品，就是对

甲壳素进行降解改性得到的。以大品种通用合成材料为原料的精细高分子化学品也依赖于大分子侧基的化学反应。离子交换树脂早在 20 世纪 30 年代就为人类所应用，它就是在交联的酚醛树脂的苯环上，通过磺化或氯甲基化反应得到的。最近发展起来的聚合物表面光接枝技术，目的就是使表面极性低的聚合物，如聚乙烯或聚丙烯膜在强电子束的作用下进行表面改性，使其表面带有极性的侧基，从而达到抗静电、防雾、保鲜或提高与油墨的印染力等。

(3) 通过合理的加工成型实现材料的功能化 最典型的例子就是高分子分离膜的制造，例如反渗透膜、超滤膜、微滤膜等均为微孔膜，它们的分离功能不仅与高聚物材料的本身有关，更重要的是如何得到多微孔结构的材料，这就完全依赖于精巧的成膜方法。具有不同特性的多种材料，经成型复合可以获得具有新功能的精细高分子化学品，是这种方法的重要发展，塑料光纤就是由高折射率的芯材（玻璃纤维）和低折射率的塑料皮层（聚四氟乙烯）以及保护层经成型制得的。上述方法可以相互渗透、适当组合，从而制得成千上万种精细高分子化学品。

总之，精细高分子化学品因其分子量高、分子量的多分散性，及骨架与侧基的协同效应，使之在制备方法、制备工艺及专用性能或功能上与精细低分子化学品有明显不同。

第四节 精细高分子化工的作用和地位

精细高分子化学品和传统的精细化学品在使用过程有所不同，精细高分子化学品大多直接使用，而传统的精细化学品除医药、涂料、粘合剂等少数几类直接使用外，绝大部分是作为辅助原料或材料出现在生产和生活两大部类资料之中。精细高分子化学品和传统的精细化学品一样，具有相同的作用。

1. 增进或赋予各种材料以特性

精细高分子化学品中的高分子型助剂可分为数百种，其功能主要是赋予或增进某些材料以某种特性。如超高强水泥建筑必须通过高效减水剂的加入才能达到要求，高分子型增粘剂在粘合剂组分中只占 2%~10%，但却可将粘合剂的初粘力和持粘力提高数倍，碳纤维可作为高分子材料的补强剂，它的补强效果远远优于炭黑的补强。

许多特殊环境使用的结构材料，均需精细高分子化学品来完成和提高，汽车是我国的四大支柱产业之一，汽车的整车水平代表了一个国家的化工尤其是精细高分子化工、电子、冶金等工业水平的高低。其中精细高分子化学品在汽车中承担着主要作用，据统计，每辆轿车使用的特种橡胶就达 7 种，使用的特种塑料 6 种，粘合剂和涂料数种。尤其是航天、军工等高科技及特殊环境下使用的结构材料都得在精细高分子化学品的辅助下达到耐寒、耐辐射、耐紫外线和隐形等功能。

2. 环境保护与丰富人民生活

据统计，化学材料从资源的消耗、加工过程的费用及使用过程的寿命方面计算，化学品是最经济又环保的材料，它的费用只是钢铁的 1/10。尽管目前人们还存在环境污染与化学品密切相关的概念，但从长足发展上，精细高分子化学品具有更大的环境效益，因此开发民用精细高分子化学品对丰富人民生活具有广阔的前景。

3. 高经济效益

和传统的化学工业产品相比，精细高分子化学品的量虽小，但它在国民经济中已占有相当的地位，已对国民经济产生重要的影响，这虽与我国的开放政策和经济体制改革有关，但更重要的是它在国民经济中的作用所致。目前我国精细高分子化学品的生产厂多为个体或集

体企业，甚至国有大型化工企业目前的投资方向也在向精细高分子化工方向发展，原因就是精细高分子化工是高密度技术和低资本型的生产过程，另一原因是适应市场能力强，生产弹性大，可及时调整产品的结构和品种。

目前，我国的精细高分子化工和国外先进技术相比，无论是在产品的研发和生产方面均处于落后的局面，尤其是生产出来的精细高分子化学品的质量仍以低劣为主，可以说失去了“精细”的内涵。精细高分子化学品的高经济效益、合用的功能和性能、广阔的市场，使众多的国内企业和公司，甚至国家大中型化工集团不得不在产品结构上进行调整，以追求更高的经济效益和产品在市场的适应性。同时也吸引了众多的化学工作者和企业经营者，投入了大量的人力和物力去开发和生产各种不同功能或性能的精细高分子产品。存在的问题是，虽关于精细高分子化学品的研发文献报道很多，但离实用化技术还有一段距离，其原因是多方面的：一是研发资金的限制，很多应用基础项目的资助力度均局限于配方及规律研究，很少涉及工程实验研究；二是研发者往往是独立进行，限于一个人或几个人的知识范围，往往不能将一个产品从配方设计时就立足于工艺设备基础之上，而是先进行配方研究，然后在单独考虑工艺设备的设计或选型。而国外大公司在产品开发、生产转化、生产多为一条龙化、产品系列化，产品推陈出新的周期短，因此造成发展中国家很多的精细高分子化学品多依赖进口的局面。国内生产的精细高分子化学品，除涂料外，其他精细高分子化学品的生产则多集中在个体、小型或中型企业。鉴于国内精细高分子化工的上述现状，本书将以主要类型的精细高分子化学品为例，阐述它们的性能与分子结构设计、工艺选择与生产转化过程。

第二章 精细高分子化学品的结构与性能的关系

任何高分子材料，最基本的组分是聚合物，聚合物分子链的化学结构和聚集态结构对聚合物的性能起着决定性作用，精细高分子化学品也不例外。尤其是精细高分子化学品的骨架结构和功能侧基的选择对其专用性能或功能尤为重要，是精细高分子化学品研发的基础，这就要求研究人员必须掌握聚合物结构与性能之间关系的规律和控制、调节分子链结构及聚集态结构的相关技术和方法。聚合物的结构与性能关系包含两个层次的含义，一是聚合物结构和聚合物通用性能的关系，另一层含义是聚合物的结构与专用性能或功能的关系。通用性能包括聚合物的力学性能、介电性、耐老化性、耐热性等，而聚合物的结构和专用性能的关系可包括：聚合物的透气性、耐油性、导电性、感光性、超吸水性、絮凝、增韧、化学反应性、分离、吸附及催化功能等。了解精细高分子化学品的结构与性能关系，首先需了解聚合物的结构内容。

第一节 聚合物结构的内容

聚合物的结构具有多层次性，可分为近程（一级）结构、远程（二级）结构和聚集态（三级）结构。

近程结构是指聚合物的主链和侧基或侧链的化学结构，包括链的化学组成、单体的链接方式、结构单元的空间构型。其中链接方式又包括头头、尾尾、头尾结构，共轭双烯聚合生成的1,4、1,2加成结构，支化与交联结构，共聚组成与序列分布，端基结构等内容。空间构型则包括立体异构（旋光异构）以及双烯类单体1,4加成产生的顺反异构（几何异构）。近程结构是聚合物的最基本结构，是在单体聚合过程或大分子化学反应过程中形成的，通过物理方法不能改变聚合物的近程结构。

远程结构包括分子量大小及其分布，分子链构象和柔顺性，其中柔顺性是反映高分子链改变其构象的能力，柔顺性大小受主链和侧基结构、分子间作用力（极性、氢键等）、分子链的立构规整性以及分子量大小的制约。柔顺性决定聚合物在外界因素作用下分子链的运动行为即构象转变行为，因此柔顺性对聚合物的物理性能和力学性能有重大影响。

聚集态结构是指分子链之间的排列和堆砌结构，根据聚集态的不同特征，聚合物的状态可分为无定形态、结晶态（只针对结晶性聚合物）、取向态、液晶态（只针对液晶聚合物）以及织态结构（只对共混高聚物），各种状态都有各自的结构模型。一种聚合物以何种聚集态出现，不但取决于分子链的化学结构，还取决于外界因素，而且聚集态结构是分子链采取特有构象的宏观体现，因而聚集态是决定聚合物本体性质的主要因素，对于实际应用中的高聚物材料或制品，其使用性能直接决定于在加工成型过程中形成的聚集态结构，在这种意义上可以说，链结构只是间接地影响高聚物材料的性能，而聚集态结构才是直接影响其性能的因素。

总之，聚合物的各种性质和性能是1次、2次和3次结构共同决定的，这一点对认识聚合物结构与性能的关系至关重要。

第二节 精细高分子化学品的通用性能与结构的关系

一、基本力学性能

1. 力学状态

任何精细高分子化学品在使用中必须有一定的力学性能，用途不同，所要求的力学性能也不一样，而力学性能与聚合物所处的力学状态有关。若其为非晶态聚合物，其力学状态可分为玻璃态、高弹态和粘流态，随温度从低到高而出现的这3种力学状态是聚合物大分子处于不同运动状态的宏观表现。

在玻璃态时，主链和链段处于被冻结状态，只有侧基、支链和小链节能运动，整个大分子不能实现构象转变，外力只能促使高聚物发生刚性形变，此时聚合物可作为塑料或纤维使用。随着温度升高达到玻璃化温度 (T_g) 时，链段运动被激发，高聚物进入高弹态，分子链可以在外力作用下改变构象，在宏观上表现出很大的形变，但是由于整个大分子未发生整体运动，形变显然是可回复的，此时高聚物可作为橡胶使用。温度继续升高达到粘流温度 (T_f) 时，整个分子链可发生互相滑动，外力作用下高聚物发生不可逆变形—流动，这是一般材料进行成型、挤出等的加工温度。

对于结晶性聚合物，若分子量足够大，则随着温度从低到高，将出现晶态、高弹态（温度高于熔点 T_m 而低于 T_f ）和粘流态。若分子量比较小，因 $T_f < T_m$ ，所以温度从低到高变化时聚合物从晶态直接进入粘流态。

高聚物所处状态的不同，表现出来的力学性能有很大差别。处于玻璃态时，材料的弹性模量比处于高弹态时的模量高 10^3 数量级，而应变却低若干个数量级。在某一温度下，聚合物所处的力学状态是由分子链的结构决定的，也就是说分子链的结构从根本上限定了聚合物的 T_g 、 T_m 和 T_f ，进而决定了聚合物在常温下的基本力学性能和使用形式。例如，顺1,4聚丁二烯的 T_g 为 -110°C 左右，常温下只能以橡胶形式使用，而聚苯乙烯 (PS) T_g 为 $+105^\circ\text{C}$ ，常温下只能以塑料形式使用，聚乙烯 (PE) 虽然 T_g 为 -113°C ，但因具结晶性且 T_m 为 137°C ，所以常温下只能用作塑料而不能用作橡胶。

因此在进行高分子化学品设计时，应首先了解其要求的力学性能，然后选择适当的聚合物，包括其正常使用温度下的力学状态。

2. 影响高聚物机械强度的结构因素

高聚物的弹性模量依赖于结构因素。凡属分子量较大、柔顺性较小、极性较强、取向度较高、结晶度较高和交联密度较大的高聚物，弹性模量的数值均较大。

高聚物的其他力学性能与弹性模量之间有相互对应的关系。弹性模量较大的聚合物，抗冲击强度就较小，但硬度、挠曲强度、抗压强度均较大。需要强调的是，抗冲击性是高聚物材料使用性能的重要方面，提高分子链的柔顺性可以改善高聚物的抗冲击性。冲击力是一种快速作用力，往往使分子链来不及作出构象调整，即链段来不及作松弛运动以分散应力，从而出现脆性破坏。只有高聚物处于高弹态或分子链柔顺性大者，才具有较好的抗冲击性。通过使用增塑剂、增韧剂或共混改性可以改善高聚物材料的抗冲击性，不过这些不是本节所讨论的范围。这里主要讨论高聚物本身的结构对性能的影响。

(1) 链节结构的影响 刚性是柔顺性的反面，例如 PS 侧基的苯环体积大极性较强，不利于大分子链节转动，妨碍了链段运动，所以 PS 制品较硬且脆，受力达到屈服点附近时即出现脆性破坏。一般地说，分子链间的作用力小、取代基体积小、极性弱的大分子链，其柔顺