

高分子基础



浙江教育出版社

朱永群 编著

高 分 子 基 础

浙 江 教 育 出 版 社

责任编辑 胡松乔

高 分 子 基 础

朱永群编著

光

浙江教育出版社出版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张9.25 字数204,000

1985年2月第一版

1985年2月第一次印刷

印数: 1-3,500

统一书号: 7346·199

定 价: 1.17 元

前 言

高分子化合物是一类十分重要的化合物，高聚物材料是一类应用广泛，发展迅速的重要材料。尽管合成高聚物材料只是本世纪才出现，三十年代才蓬勃发展起来的，然而今天，它已大量用于工业、农业、国防、尖端科学技术等各个领域，就是作为世界新产业革命主要内容的“信息”，有不少也是用高聚物材料记录和传递的。合成高聚物材料现已充满了人类生活的各个方面。如果说人类曾经经历过石器时代、铜器时代和铁器时代，那么可以毫不夸张地说：现在人类正处于高分子时代。

由于高分子科学和高聚物工业在我国的迅速发展，一些论述高分子化学和高分子物理基础理论的专著，以及结合日常生活介绍塑料、橡胶、纤维等基础知识的科普读物相继出版。然而，在一定深度上介绍高分子科学的基本概念和基础理论，深入浅出地介绍高分子的结构、性质和制备方法，以及介绍与人民生活密切有关的三大合成材料基本知识的读物尚属少见。为此，编者写成本书，希望它对于非高分子专业的大专学生、中学教师以及从事高聚物生产的技术人员有所帮助；同时也为对高分子科学有兴趣的广大自学青年提供一本入门参考书。

编者虽抱有上述愿望，但限于水平，漏误之处亦必颇多，尚祈国内专家和读者给予指正为感。

本书内容包括：聚合物的基本概念、聚合物的合成和化学反应、聚合物的结构和物性、聚合物的分析鉴定和加工成型，以及重要的合成聚合物材料及其发展前景。

本书初稿写成之后，承蒙吉林大学化学系汤心颐教授审阅，并提出了许多宝贵意见，谨此表示深切的谢意。

编 者

1984年5月于杭州

目 录

前 言

第一章 绪论	1
§ 1-1 聚合物的特征及基本概念	2
§ 1-2 聚合物的命名和分类	9
§ 1-3 三大合成材料的重要意义	15
第二章 聚合物的形成反应	19
§ 2-1 缩聚反应	19
§ 2-2 加聚反应	39
§ 2-3 共聚合反应	61
§ 2-4 聚合反应的实施方法	70
第三章 高聚物结构	78
§ 3-1 大分子链的结构	78
§ 3-2 高分子的聚集态结构	87
§ 3-3 线型非晶相高聚物的力学状态	91
§ 3-4 体型和结晶聚合物的力学状态与 转变	96
第四章 高聚物的物性	102
§ 4-1 高聚物的热性能	102
§ 4-2 高聚物的力学性能	111
§ 4-3 高聚物的电学性能	129
第五章 高聚物的分析鉴定	138
§ 5-1 高聚物固态的鉴定	138
§ 5-2 高聚物的分子量测定	154

第六章 高分子的化学反应	166
§ 6-1 概述	166
§ 6-2 高分子的官能团反应	168
§ 6-3 高分子的交联和扩链反应	171
§ 6-4 高分子降解与高聚物老化	174
第七章 高聚物的加工成型	181
§ 7-1 塑料的加工成型	181
§ 7-2 纤维的加工成型	188
§ 7-3 橡胶的加工	195
第八章 三大合成材料	200
§ 8-1 塑料	200
§ 8-2 纤维	222
§ 8-3 橡胶	241
第九章 高分子材料展望	254
附录 1 常见聚合物的英文缩写	274
附录 2 常用聚合物的溶剂及粘结剂	278
附录 3 常用塑料的性能与用途	279
附录 4 主要橡胶品种的性能及用途	280
附录 5 常用纤维(天然、人造、合成)的 性能及用途	281
附录 6 不同材料粘合时胶粘剂的选用	284
附录 7 常用塑料的简易识别(燃烧法)	286
附录 8 常见纤维的简易识别	287
附录 9 常用橡胶的简易识别	288
附录 10 聚合物分析鉴定的常用方法和仪器	289

第一章 绪 论

提起高分子化合物，我们并不感到陌生，今天，高聚物材料的应用已达无所不至的境地，就以我们日常生活中的穿着、用品、器具而论，很大一部分就是由五光十色的塑料、化纤、橡胶材料所制成。它们品种繁多，外观优美，性能千差万别，有的柔软富有弹性，有的坚韧强度很大，有的可抽丝，有的可制成薄膜，有的可在极短时间内加工成各种形状的器具。

新一代高聚物材料给材料的结构带来了深刻的变化，这也要求我们去认识它的结构特征、制取和加工的方法、结构与性能之间关系，以及高分子化合物如何命名等等。高分子化合物与低分子化合物特别是有机化合物在上述方面有类同之处，但又有它自己的特征。

首先从化学的角度，应给高分子化合物下一个定义，即什么是高分子。简单地说就是分子量极大的一类化合物。经典的有机化合物中，分子量超过1000的很少，而对高分子化合物来说分子量比1000要大得多。要准确地说达到多大分子量才是高分子，并无多大意义，但一般而言，如果达到化合物的物理、化学性质不因分子量稍有不同而变化这种程度的分子量，那么该化合物就叫高分子。当然各种高分子因品种不同，而对分子量的要求各异，但提到高分子总是指分子量在1000以上的化合物，它们多数是有机物，但也有部分无机物。

以高分子化合物为研究对象的科学，称为高分子科学，或聚合物科学，它是以合成化学、物理化学、物理学、生物

学等为基础的一个新的学科。

§ 1-1 聚合物的特征及基本概念

一、聚合物的特征

聚合物可分为天然聚合物（如棉花、淀粉等）和合成聚合物（如塑料、合成纤维、合成橡胶等）两大类。无论是天然的或是合成的聚合物，在结构和性能上均有其特征而有别于低分子化合物。

结构特征：

首先，聚合物的分子都是由数目很大（一般为 $10^3 \sim 10^5$ 个）的重复结构单元，以共价键连接在一起。巨大的分子量是聚合物的根本特点之一，所以聚合物又称为高分子化合物或高聚物。象结构最简单的聚乙烯，就是由成千上万个重复结构单元——乙烯(CH_2CH_2)聚合而成的高分子。

表1—1 高分子与低分子的区分

分子类别	分子量范围	碳原子数目
低分子	$10 \sim 10^3$	$1 \sim 100$
高分子	$10^4 \sim 10^6$	$10^3 \sim 10^5$

其次，高分子链的几何形状可为线形、支链形、或交联成网状和体型结构，它们的加工方式、制品性能等也各不相同。如化学纤维一般为线形高分子，硫化后的橡胶和压制成型的酚醛塑料（俗称胶木）等都是网状或体型高分子。

第三、高分子的链与链之间靠次价力（范德华引力、氢键等）使之聚集在一起，成为晶态的或非晶态的结构。而晶态与

非晶态可以同存于一种高聚物之中，这一点与低分子化合物（或为晶态或为非晶态，二者绝然分开）的特征很不一样。象低压聚乙烯，一般有30~70%左右的结晶区，其余是非晶区。

第四、聚合物材料的组成中，一般总是混有其他添加剂，形成更复杂的结构，这种添加剂可以是低分子的（如常用的各种填料和增塑剂等），也可以是另一种高分子（如橡胶-塑料共混高聚物）。

由于高聚物在结构上的上述特点，才决定了它在性能上有很多与低分子化合物很不相同的特征，这些特征主要有以下几点：

（1）高分子的巨大分子量，直接影响到它的外观、沸点和熔点等物理性质：

表1-2 聚乙烯 $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}$ 的分子量和熔点、沸点的关系

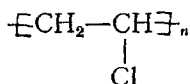
n 的数值	分子量	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	常温下的态
1	30	-183	-88.6	气 体
2	58	-135	-0.5	气 体
3	86	-94	69	液 体
4	114	-57	126	液 体
5	142	-30	174	液 体
10	282	38	205	蜡 状
15	422	66	235/1毫米汞柱*	蜡 状
20	562	81	241/0.3毫米汞柱*	蜡 状
30	842	99	分 解	蜡 状
60	1682	104	分 解	蜡状固体
100	2802	106	分 解	脆性固体
1000	28002	110	分 解	坚硬固体

* 指在1毫米和0.3毫米汞柱压力下的沸点。

它是由小分子化合物氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}$) 经聚合反应而成的

高分子，若把 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 看作聚氯乙烯大分子中的一个
 $\begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$

重复结构单元，则聚氯乙烯可简写为

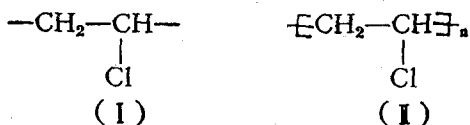


一般，把能构成这种重复结构单元的低分子化合物称为单体 (*monomer*)，如上例的氯乙烯；相应组成的大分子称为聚合体或聚合物 (*Polymer*)，如上例中的聚氯乙烯。

当这种重复结构单元很大 (如 10^3 以上) 时称为高聚物；而当这种重复结构单元较少，减少几个重复单元对其物性有显著影响时，则把这种聚合体称为低聚物或齐聚体 (*Oligomer*)。

2. 链节、链段、大分子链

在线形高分子里，常常把一个重复结构单元称作大分子链的一个链节，这就象一根自行车链条由许多同样大小和形状的小节组成一样。例如聚氯乙烯的一个链节可写作 (I)，



而 (I) 表示大分子链。有时在讨论大分子的分子运动时还要用到链段这一概念，它是大分子链中可以独立运动的一个区段，可由十几个至上百个链节组成，视高分子链的刚柔性而定。

3. 聚合度、分子量、分子量多分散性

一条高分子链所含有的链节数目称为聚合度，即上例

(I)表示式中 n 的数目。很容易看出,聚合物的分子量(用 M 表示)是链节分子量(用 M_0 表示)与聚合度(n)的乘积:

$$M = M_0 \times n$$

应当指出,除了个别天然高分子化合物(如某些蛋白质)和阴离子聚合方法得到的高聚物以外,绝大多数的高聚物都是由不同链长的大分子所组成,从有机化学的观点来看,同一种聚合物是一组由不同聚合度和不同结构形态的同系列组成的混合物,谈到它的分子量或聚合度,只是这种大小不一的大分子的统计平均值,或者说分子量或聚合度是一个在一定范围内的分布,这种现象称为高聚物分子量的多分散性。这一点就象总数是几万人在广场上自由组合站队一样,每一队的长度都不相同,而说起每队的人数,只能是指这些长短不一的各队的统计平均值。

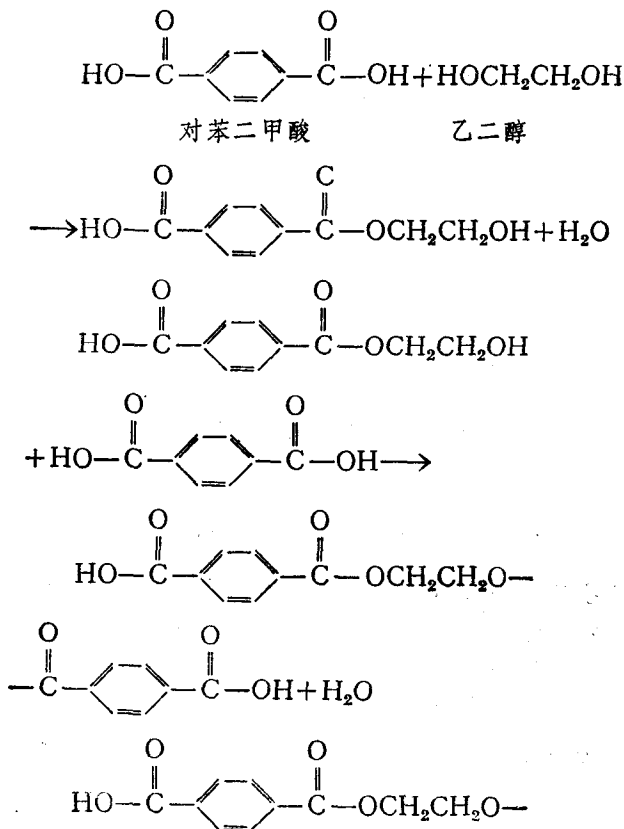
聚合物的分子量分布范围越大,则分子量的分散性越大,反之亦然;有时两种聚合物的平均分子量很接近,但其分子量的分布范围(或称分子量的分散性)可以相差很多。这一点与低分子化合物在纯态时的分子量大小,只有一个唯一的准确值不同,高聚物只有平均分子量和平均聚合度,通常分别用符号 $\overline{M}$ 和 $\overline{DP}$ 来表示。例如常用聚氯乙烯树脂的分子量为 5~15 万,而其重复结构单元分子量(M_0)为 62.5,由此可算出聚合度(n)的范围是 800~2400,亦即此种聚氯乙烯的平均聚合度($\overline{DP}$)在 800~2400 之间的某一个值,这个值的大小还要看长短分子链在聚合物中所占的比重大小,及计算分子量时所采用的统计平均方法,这点以后还要详述。

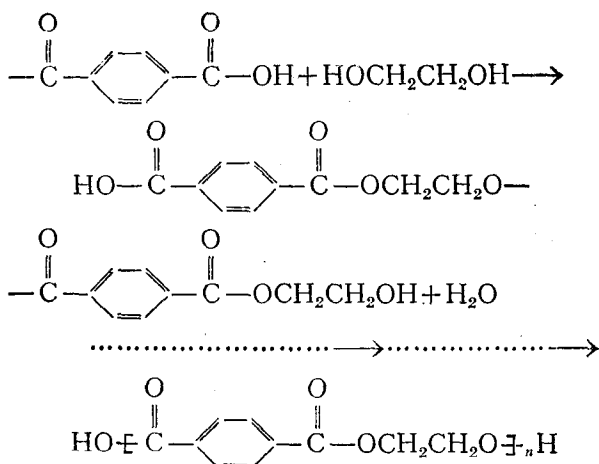
4. 缩聚反应和加聚反应

绝大多数高聚物是通过缩合聚合反应(简称缩聚反应)和加成聚合反应(简称加聚反应)制得的,它们分别称作缩聚物

和加聚物。

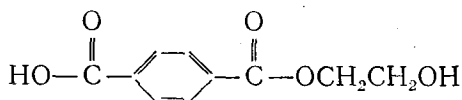
缩聚反应类似于低分子有机化合物的缩合反应，它是含有两个以上官能团的低分子化合物经多次缩合，去掉小分子副产物后生成的高分子，如涤纶树脂就是由对苯二甲酸和乙二醇这两种低分子化合物，经下列多次缩合反应(在此例中亦即酯化反应，缩去小分子水)聚合而得的高分子化合物。



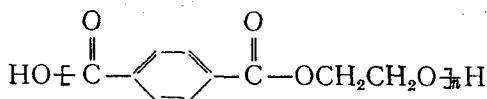


聚对苯二甲酸乙二酯即涤纶树脂

第一步反应生成的对苯二甲酸单乙二醇酯



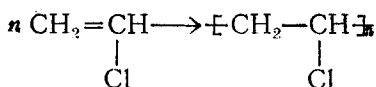
可以看作是涤纶树脂的单体，而最后产物



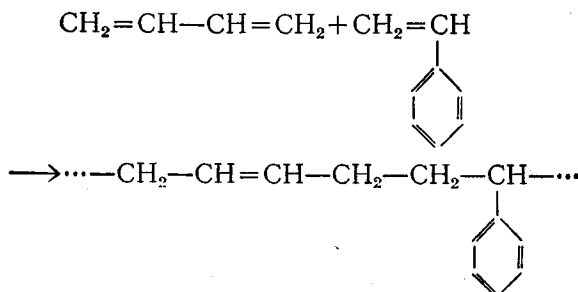
方括号内即为涤纶树脂的一个重复结构单元(或称链节)，括号外的数字 n 即为聚合度。需要指出的是，缩聚物的组成与单体组成之间略有差别，因为已经缩去了小分子，这点与加聚物中结构单元组成即为单体组成不一样。

加聚反应类似于低分子化合物的加成反应，一般是含有一个或两个不饱和键的低分子化合物经过加成聚合反应制得高分子的过程。前面提到的氯乙烯加聚合成聚氯乙烯的反应

就是一例:



可以看出, 聚合物的链节组成与单体组成相同。这种只有一种单体进行的加聚反应, 习惯上称为均聚反应, 得到的聚合物称为均聚物。如果有两种单体一起进行加聚反应, 则称为共聚反应(又称共聚合反应), 得到的聚合物称为共聚物。例如丁苯橡胶即为丁二烯和苯乙烯共聚而成的。需要指出的是, 大



部分共聚物中两种单体的排列次序是无规律的, 很难指出一个准确的重复结构单元, 上式只是大致表示丁苯共聚物的组成。共聚合反应是扩大单体来源, 改善已有聚合物性能和增加聚合物品种的重要途径。这一点类似于由单一金属制造性能更优的合金。

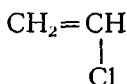
§ 1-2 聚合物的命名和分类

一、聚合物的命名

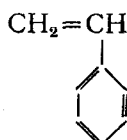
聚合物的命名方法主要有三种。

1. 习惯法

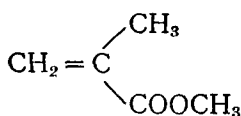
按照原料单体的名称,在它的前面冠以“聚”字来命名。如:



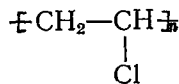
氯乙烯



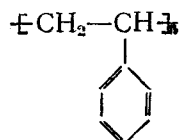
苯乙烯



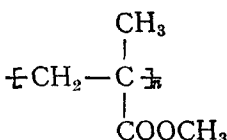
甲基丙烯酸甲酯



聚氯乙烯



聚苯乙烯



聚甲基丙烯酸甲酯

大多数烯类单体的聚合物可按此法命名,部分缩聚物也有按此类似方法命名的。如:

