

高等学校教学用书

合成树脂化学

И. П. 洛 謝 夫 著
Г. С. 彼得罗夫

高等教育出版社

合成树脂化学

第二版

化学工业出版社

高等学校教学用书



合成树脂化学

И. П. 洛谢夫, Г. С. 彼得罗夫著

王葆仁 馮新德等译校

高等教育出版社

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的洛謝夫 (И. П. Лосев) 和彼得罗夫 (Г. С. Петров) 合著的“合成树脂化学” (Химия искусственных смол) 1951 年版譯出的。原書經苏联高等教育部审定为高等化工学校及化工系用教科書，亦可供有关合成树脂生产及加工工業部門的工程技术人员参考。

本書專門叙述由聚合和縮合反应得到的合成树脂的合成及其結構的理論基础。介紹了合成树脂的概念、結構、性質及研究方法；講述了聚合与縮合过程的理論基础并闡述了聚合与縮合树脂的一些主要型式。

参加本書翻譯工作的为化学工業部陈建侯、陈演汉、呂烈文、楊穆堂、賈翠玲、徐澄宇、陈桂英，中国科学院王葆仁、王有槐、賀澤、朱秀昌、庄亞輝、陈培德、張树政及北京大学陈慧英；参加校閱工作的为化学工業部楊光啓，中国科学院王葆仁、張树政及北京大学馮新德。

合成树脂化学

И. П. 洛謝夫 Г. С. 彼得罗夫著

王葆仁 馮新德等譯校

高等教育出版社出版 北京宣武門內大街 27 号

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 354 号)

人民教育印刷厂印刷 新华书店发行

統一書号 15010·278 开本 787×1092¹/₁₆ 印張 16¹/₈ 插頁 5

字數 366,000 印數 5,001—7,000 定价 (7) 册 2.50

1957 年 2 月第 1 版 1959 年 1 月北京第 2 次印刷

序

合成树脂化学包括了合成有机化合物化学中的一个广阔领域, 这些化合物的大部分都是高分子化合物。由于高分子化合物的树脂状态的特征, 在研究合成树脂时, 不仅利用有关这些物质的化学本质、变化及物理-化学性质的数据, 而且还需运用固体物理学方面的概念。

由于苏联合成树脂化学的蓬勃发展, 以及每年有大量新的著作和研究作品出现, 就要求这门学科的教科书中的内容不断更新。因此, 我们认为必须将我们所著的“合成树脂及塑料化学概论”(“Введение в химию искусственных смол и пластических масс”, Госхимиздат, 1938)一书叙述的材料加以彻底的审查和改写, 并于其中增加一些新的章节。

本书中材料的安排及解说, 在教学方法上是按照现行的教学计划及教学大纲的。

本书区别于外国的合成树脂化学书籍的地方, 就是这些外国书多半是专利证及某几种树脂的制造配方的彙集, 而在本书中我们试图有系统地阐述合成树脂的结构问题, 合成树脂合成的理论基础, 及其性质变化的法则。

在阐明聚合反应及其最后生成物—聚合体—的近代概念时, 乃是以 A. M. 布特列洛夫(Бутлеров)的天才工作为依据的。他是化学结构学说的创始人, 并给聚合过程的理论奠定了基础。

高分子化合物的近代学说是在萧雷金(П. П. Шорыгин)、卡尔金(В. А. Каргин)、梅德维杰夫(Х. С. Медведев)、乌沙可夫(С. Н. Ушаков)、鲁道夫斯基(Б. Н. Рудовский)、柯尔沙克(В. В. Коршак)、王舍特(А. А. Ваншейдт)、罗果文(З. А. Роговин)以及其他苏联学者们的论著中发展起来的, 我们在树脂结构问题的叙述中即根据这种高分子化合物的近代学说的观点, 批判地研究了波良尼亚(Полянья)、卡罗节尔斯(Карозере)、马克(Марк)及施陶定格(Штаудингер)等人的理论观点。但在合成树脂化学领域中, 很多问题目前还仍没有一致的意見, 而是在爭論着。在这种情况下, 本书同时引用了本国及外国作者们的一些著作。

合成树脂化学是一门先修课程, 其中扼要地叙述了为以后掌握塑料、弹性体、人造皮革、人造纤维、油漆工艺学等专业课程所必需的知識。

在这门课程中叙述可以作成树脂状态的有机物质时, 我们把合成橡胶也包括进去了, 虽然通常它是不包括在合成树脂化学教科书中的。天然的高分子产物, 如纤维素、淀粉、蛋白质等在本书中不加讨论; 本书中所列举的关于它们的一些材料只是为了比较用的。

在本书的开头, 我们对物质的树脂状态作了一般的阐述, 并试图给树脂这个概念下一个定义。

我们认为本书以颇大部分来讲述合成树脂的检验方法是必需的, 因为关于合成树脂的结构及性质的正确概念是与它的检验方法的完善同时获得的。

在“X 射线测定”章中简要地阐述了几种最重要的、有代表性的合成树脂。这样作是从教学的观点来考虑的, 因为以后的叙述要求对这些物质有即使是很简单的基本概念。教材的这种排

列由多年的實踐證明是恰當的。學生在此後課程的講授中，不僅對這種或那種合成樹脂的組成會有較清晰的瞭解，而且對它的分子的立體結構也會有較清晰的瞭解。

對合成樹脂的物理-機械性質只作了簡短的敘述，只是為了說明樹脂的這些性質與其結構之間的关系所必需的。而關於合成樹脂的化學性質的材料，我們是從這樣的觀點出發來加以綜述的：闡明利用高分子化合物的官能團的反應將一種樹脂變為另一種樹脂以及制得具有各種各樣性質的新樹脂的可能性。

在講述聚合反應與縮聚反應的各節中，除了反應過程的理論外，還敘述了幾種最重要的、有代表性的聚合及縮聚合成樹脂。並且將縮聚樹脂分為兩類：綫狀縮聚產物及立體縮聚產物。

緒論及第一至第十章是 И. П. 洛謝夫 (Лосев) 教授寫的，第十一章及第十二章是 Г. С. 彼得羅夫 (Петров) 教授寫的。在編寫這本教科書時，技術科學副博士 Е. В. 特洛斯強斯卡婭 (Тростянская)，技術科學副博士 О. Я. 菲多托娃 (Федотова)，化學副博士 О. В. 斯米爾諾娃 (Смирнова)，技術科學副博士 А. И. 弗拉基米洛夫 (Владимиров)，技術科學副博士 К. Н. 弗拉索娃 (Власова)，工程師 В. И. 巴哈莫夫 (Пахомов) 等在本書及某些章節的準備上，給了作者極大的幫助，作者敬致深厚的謝意。

И. П. 洛謝夫 Г. С. 彼得羅夫

目 录

序	7
緒論	9
树脂的分类	12
■ 物質的無定形态及結晶态的特性	13
有机化合物的固-液态	15
單体的树脂	15
高分子的树脂	17
物質的树脂状态的特征	20

第一篇 树脂的研究方法、結構及性質

第一章 树脂的研究方法	21
分級分离	21
分子量的測定	25
測定分子量的化学方法	25
測定分子量的物理方法	27
冰点降低法及沸点升高法	27
滲透压法	28
粘度法	30
扩散法	34
超速离心分离法	35
光学研究法	37
X射綫法	37
綫型結構高分子树脂的X射綫照相术	40
碳鏈高分子化合物的X射綫照相术	42
杂鏈高分子化合物的X射綫照相术	47
酚甲醛树脂的X射綫照相术	50
纖維素的X射綫照相术	50
綫狀蛋白質物質的X射綫照相术	51
电子射綫照相术	52
紅內綫光譜測定	53
紫外綫光譜測定	57
并合散射光譜的研究	57
电子显微镜检查	58
第二章 合成树脂的結構及其物理性質	62
合成树脂的結構	62
微粒理論	62
分子的鏈狀結構理論	63
膠粒理論	63
現代的大分子学說	64
合成树脂的物理性質	71

高分子化合物的相态	71
高聚物的某些物理机械性能与其结构的关系	76
机械性能	76
粘附性(胶粘性)	80
电导度	81
气体渗透性	81
第三章 高分子化合物的化学变化	84
热裂解	84
光的作用	87
氯化	87
氧化	90
官能基的反应	95
聚合度相似的化学变化	97
杂环化合物主链破裂的反应	98

第二篇 聚合

第四章 聚合反应	101
单体结构对聚合反应的速度及聚合度的影响	110
物理因素对聚合过程的影响	116
光的作用(光化聚合反应)	116
温度的影响	119
压力的影响	119
聚合反应的催化剂及引发剂	120
催化聚合反应	121
引发的聚合反应	123
进行聚合反应的方法	127
整体聚合反应	128
在溶剂中的聚合反应	128
乳液聚合反应	130
在气体介质中的聚合反应	133
共同的聚合反应(共聚合反应)	133
第五章 不饱和烃的聚合反应	138
烯烃的聚合物	138
聚乙烯	138
聚异丁烯	148
苯乙烯及其取代物的聚合物	151
聚苯乙烯	151
苯乙烯的共聚合物	153
聚氯苯乙烯	153
羧基及酯的聚合物	153
羧基的聚合物	154
酯的聚合物	154
羧基-酯树脂	155
聚乙烯基吡啶	156
二烯烃类的聚合物	156
丁二烯(联乙烯)的聚合物	156

丁二烯的共聚合物	162
聚异戊二烯 (天然橡胶、古塔波胶)	163
异丁烯与异戊二烯的共聚合物 (异丁橡胶)	165
聚二甲基丁二烯 (甲基橡胶)	166
乙炔的聚合产物	166
第六章 卤代乙烯的聚合作用	169
乙炔烯代的聚合物	169
一氟乙烯聚合物	169
二氟乙烯聚合物	169
四氟乙烯聚合物	170
三氟氯乙烯聚合物	171
氯代乙烯的聚合物	171
氯乙烯聚合物	171
二氯乙烯聚合物	176
氯乙烯和二氯乙烯的共聚合物	177
过氯乙烯树脂	180
聚氯丁二烯 (氯丁橡胶)	181
第七章 不饱和醇类及其醚类、酯类缩醛类聚合物的制取	183
不饱和醇类的聚合物	183
聚乙烯醇	183
聚丙烯醇	185
聚乙烯基乙炔代甲醇类	186
不饱和醚类的聚合物	186
乙烯醚类的聚合物	186
丙烯醚类的聚合物	188
不饱和酯类的聚合物	190
聚酯酸乙烯酯	190
醋酸乙烯酯与氯乙烯的共聚合物 (Виннелт)	193
丙烯酯类的聚合物	194
二元酸类二丙烯酯的聚合物	195
聚乙烯醇缩醛	196
第八章 不饱和醛类、酮类和酸类的聚合作用	198
不饱和醛类的聚合物	198
丙烯醛聚合物	198
丁烯醛聚合物	198
不饱和酮类的聚合物	198
甲基乙烯基酮聚合物	198
甲基异丙烯基酮聚合物	200
不饱和酸类及其衍生物的聚合物	201
丙烯酸衍生物的聚合物	202
甲基丙烯酸衍生物的聚合物	204
丙烯酸衍生物和甲基丙烯酸衍生物的共聚合物	205

第三篇 縮聚作用

第九章 縮聚反应	208
反应过程的动力学	209
各种因素的影响	209
縮合树脂的分类	212
第十章 綫型縮合	214
綫型的聚酯树脂	214
綫型聚酯的合成	215
綫型聚酯树脂的性质	216
聚酰胺树脂	219
氨基酸的縮聚作用	219
从内酰胺制备树脂	219
二元胺和二元酸的縮合	221
聚亚胺羧酸	223
聚烯硫化物(聚硫橡胶)	226
第十一章 体型縮合	228
体型結構的聚酯树脂	228
体型結構聚酯的合成	228
体型結構的順丁烯二酸树脂的固化作用	233
复杂化的聚酯树脂	233
脲甲醛(碳酰胺)树脂	236
脲-甲醛树脂的形成及其結構	238
脲-甲醛树脂的固化作用	240
从二羥甲脲的醃制出的树脂	241
酰脲	243
三聚氰胺-甲醛树脂	243
酚醛树脂及已凝酚醛树脂	245
酚与醛的初期縮合产物	246
綫型酚醛树脂	248
可溶酚醛树脂	250
酚-甲醛树脂的固化作用	252
已凝酚醛树脂	253
由酚及甲醛聚合体制成的树脂	256
由酚及高級醛制成的树脂	257
含氮的酚-甲醛树脂	257
第十二章 硅有机物聚合物	259
硅有机單体	259
聚硅氧烷	261
混合基聚硅氧烷	263
其他硅有机聚合物	265

高等学校教学用书



合成树脂化学

И. П. 洛谢夫, Г. С. 彼得罗夫著

王葆仁 馮新德等译校

高等教育出版社

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的洛謝夫 (И. П. Лосев) 和彼得罗夫 (Г. С. Петров) 合著的“合成树脂化学” (Химия искусственных смол) 1951 年版譯出的。原書經苏联高等教育部审定为高等化工学校及化工系用教科書, 亦可供有关合成树脂生产及加工工業部門的工程技术人员参考。

本書專門叙述由聚合和縮合反应得到的合成树脂的合成及其結構的理論基础。介紹了合成树脂的概念、結構、性質及研究方法; 講述了聚合与縮合过程的理論基础并闡述了聚合与縮合树脂的一些主要型式。

参加本書翻譯工作的为化学工業部陈建侯、陈演汉、呂烈文、楊穆室、賈翠玲、徐澄宇、陈桂英, 中国科学院王葆仁、王有槐、賀溥、朱秀昌、庄亞輝、陈培德、張树政及北京大学陈慧英; 参加校閱工作的为化学工業部楊光啓, 中国科学院王葆仁、張树政及北京大学馮新德。

合成树脂化学

И. П. 洛謝夫 Г. С. 彼得罗夫著

王葆仁 馮新德等譯校

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺 7 号

(北京市书刊出版业营业許可證出字第 154 号)

人民教育印刷厂印刷 新华书店发行

统一书号 15010·278 开本 787×1092¹/₁₆ 印张 16⁴/₈ 插页 5

字数 366,000 印数 5,001—7,000 定价 (7) 册 2.50

1957 年 2 月第 1 版 1959 年 1 月北京第 2 次印刷

目 录

序	7
緒論	9
樹脂的分类	12
■物質的無定形态及結晶态的特性	13
有机化合物的固-液态	15
單体的樹脂	15
高分子的樹脂	17
物質的樹脂状态的特征	20

第一篇 树脂的研究方法、結構及性質

第一章 树脂的研究方法	21
✓分級分离	21
分子量的測定	25
✓測定分子量的化学方法	25
測定分子量的物理方法	27
冰点降低法及沸点升高法	27
滲透压法	28
✓粘度法	30
扩散法	34
超速离心分离法	35
光学研究法	37
X射綫法	37
綫型結構高分子樹脂的X射綫照相术	40
碳鏈高分子化合物的X射綫照相术	42
杂鏈高分子化合物的X射綫照相术	47
酚甲醛樹脂的X射綫照相术	50
纖維素的X射綫照相术	50
綫狀蛋白質物質的X射綫照相术	51
电子射綫照相术	52
紅外綫光譜測定	53
紫外綫光譜測定	57
并合散射光譜的研究	57
电子显微鏡檢查	58
第二章 合成树脂的結構及其物理性質	62
合成樹脂的結構	62
微粒理論	62
分子的鏈狀結構理論	63
膠粒理論	63
現代的大分子學說	64
合成樹脂的物理性質	71

高分子化合物的相态	71
高聚物的某些物理机械性能与其结构的关系	76
机械性能	76
粘附性(胶粘性)	80
电导度	81
气体渗透性	81
第三章 高分子化合物的化学变化	84
热裂解	84
光的作用	87
氯化	87
氧化	90
官能基的反应	95
聚合度相似的化学变化	97
杂环化合物主链破裂的反应	98
第二篇 聚合	
第四章 聚合反应	101
单体结构对聚合反应的速度及聚合度的影响	110
物理因素对聚合过程的影响	116
光的作用(光化聚合反应)	116
温度的影响	119
压力的影响	119
聚合反应的催化剂及引发剂	120
催化聚合反应	121
引发的聚合反应	123
进行聚合反应的方法	127
整体聚合反应	128
在溶剂中的聚合反应	128
乳液聚合反应	130
在气体介质中的聚合反应	133
共同的聚合反应(共聚合反应)	133
第五章 不饱和烃的聚合反应	138
烯烃的聚合物	138
聚乙烯	138
聚异丁烯	148
苯乙烯及其取代物的聚合物	151
聚苯乙烯	151
苯乙烯的共聚合物	153
聚氯苯乙烯	153
萘酚及萘的聚合物	153
萘酚的聚合物	154
萘的聚合物	154
萘酚-萘树脂	155
聚乙烯基吡唑	156
二烯烃类的聚合物	156
丁二烯(联乙烯)的聚合物	156

丁二烯的共聚物	162
聚异戊二烯 (天然橡胶、古塔波胶)	163
异丁烯与异戊二烯的共聚物 (异丁橡胶)	165
聚二甲基丁二烯 (甲基橡胶)	166
乙炔的聚合产物	166
第六章 卤代乙烯的聚合作用	169
乙氟烯代的聚合物	169
一氟乙烯聚合物	169
二氟乙烯聚合物	169
四氟乙烯聚合物	170
三氟氯乙烯聚合物	171
氯代乙烯的聚合物	171
氯乙烯聚合物	171
二氯乙烯聚合物	176
氯乙烯和二氯乙烯的共聚物	177
过氯乙烯树脂	180
聚氯丁二烯 (氯丁橡胶)	181
第七章 不饱和醇类及其醚类、酯类缩醛类聚合物的制取	188
不饱和醇类的聚合物	188
聚乙烯醇	188
聚丙烯醇	185
聚乙烯基乙炔代甲醇类	186
不饱和醚类的聚合物	186
乙烯醚类的聚合物	186
丙烯醚类的聚合物	188
不饱和酯类的聚合物	190
聚酯酸乙烯酯	190
醋酸乙烯酯与氯乙烯的共聚物 (Винилит)	193
丙烯酯类的聚合物	194
二元酯类二丙烯酯的聚合物	195
聚乙烯醇缩醛	196
第八章 不饱和醛类、酮类和酸类的聚合作用	198
不饱和醛类的聚合物	198
丙烯醛聚合物	198
丁烯醛聚合物	198
不饱和酮类的聚合物	198
甲基乙烯基酮聚合物	198
甲基异丙基酮聚合物	200
不饱和酸类及其衍生物的聚合物	201
丙烯酸衍生物的聚合物	202
甲基丙烯酸衍生物的聚合物	204
丙烯酸衍生物和甲基丙烯酸衍生物的共聚物	205

第三篇 縮聚作用

第九章 縮聚反应	208
反应过程的动力学	209
各种因素的影响	209
縮合树脂的分类	212
第十章 綫型縮合	214
綫型的聚酯树脂	214
綫型聚酯的合成	215
綫型聚酯树脂的性質	216
聚酰胺树脂	219
氨基酸的縮聚作用	219
从内酰胺制备树脂	219
二元胺和二元酸的縮合	221
聚亞胺羧酸	223
聚烯硫化物(聚硫橡膠)	226
第十一章 体型縮合	228
体型結構的聚酯树脂	228
体型結構聚酯的合成	228
体型結構的順丁烯二酸树脂的固化作用	233
复杂化的聚酯树脂	233
脲甲醛(碳酰胺)树脂	236
脲-甲醛树脂的形成及其結構	238
脲-甲醛树脂的固化作用	240
从二羥甲脲的醚制出的树脂	241
酰脲	243
三聚氰胺-甲醛树脂	243
酚醛树脂及已凝酚醛树脂	245
酚与醛的初期縮合产物	246
綫型酚醛树脂	248
可溶酚醛树脂	250
酚-甲醛树脂的固化作用	252
已凝酚醛树脂	253
由酚及甲醛聚合体制成的树脂	256
由酚及高級醛制成的树脂	257
含氮的酚-甲醛树脂	257
第十二章 硅有机物聚合物	259
硅有机單体	259
聚硅氧烷	261
混合基聚硅氧烷	263
其他硅有机聚合物	263

序

合成树脂化学包括了合成有机化合物化学中的一个广阔领域, 这些化合物的大部分都是高分子化合物。由于高分子化合物的树脂状态的特征, 在研究合成树脂时, 不仅利用有关这些物质的化学本质、变化及物理-化学性质的数据, 而且还需运用固体物理学方面的概念。

由于苏联合成树脂化学的蓬勃发展, 以及每年有大量新的著作和研究作品出现, 就要求这门学科的教科书中的内容不断更新。因此, 我们认为必须将我们所著的“合成树脂及塑料化学概论”(“Введение в химию искусственных смол и пластических масс”, Госхимиздат, 1938)一书叙述的材料加以彻底的审查和改写, 并于其中增加一些新的章节。

本书中材料的安排及解说, 在教学方法上是按照现行的教学计划及教学大纲的。

本书区别于外国的合成树脂化学书籍的地方, 就是这些外国书多半是专利证及某几种树脂的制造配方的彙集, 而在本书中我们试图有系统地阐述合成树脂的结构问题, 合成树脂合成的理论基础, 及其性质变化的法则。

在阐明聚合反应及其最后生成物—聚合物—的近代概念时, 乃是以 A. M. 布特列洛夫(Бутлеров)的天才工作为依据的。他是化学结构学说的创始人, 并给聚合过程的理论奠定了基础。

高分子化合物的近代学说是从蕭雷金(П. П. Шорыгин)、卡尔金(В. А. Каргин)、梅德維杰夫(Х. С. Медведев)、烏沙可夫(С. Н. Ушаков)、魯道夫斯基(Б. Н. Рудовский)、柯尔沙克(В. В. Коршак)、王舍特(А. А. Ваншейдт)、罗果文(З. А. Роговин)以及其他苏联学者们的论著中发展起来的, 我们在树脂结构问题的叙述中即根据这种高分子化合物的近代学说的观点, 批判地研究了波良尼亞(Полянья)、卡罗节尔斯(Карозерс)、馬克(Марк)及施陶定格(Штаудингер)等人的理论观点。但在合成树脂化学领域中, 很多問題目前还仍没有一致的意見, 而是在爭論着。在这种情况下, 本书同时引用了本国及外国作者们的一些著作。

合成树脂化学是一门先修课程, 其中扼要地叙述了为以后掌握塑料、弹性体、人造皮革、人造纖維、油漆工艺学等專業课程所必須的知識。

在这门课程中叙述可以作成树脂状态的有机物质时, 我们把合成橡胶也包括进去了, 虽然通常它是不包括在合成树脂化学教科书中的。天然的高分子产物, 如纖維素、淀粉、蛋白質等在本书中不加讨论; 本书中所列举的关于它们的一些材料只是为了比較用的。

在本书的开头, 我们对物质的树脂状态作了一般的阐述, 并试图给树脂这个概念下一个定义。

我们认为本书以颇大部分来讲述合成树脂的檢驗方法是必需的, 因为关于合成树脂的结构及性质的正确概念是与它的檢驗方法的完善同时获得的。

在“X 射线测定”章中简要地阐述了几种最重要的、有代表性的合成树脂。这样作是从数学的观点来考虑的, 因为以后的叙述要求对这些物质有即使是很简单的基本概念。教材的这种排