

高 等 学 校 教 材

# 高分子合成材料学(上)

陈 平 廖明义 主编



化学工业出版社  
教材出版中心

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

高分子合成材料学. 上/陈平, 廖明义主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 1  
高等学校教材  
ISBN 7-5025-6111-0

I. 高… II. ①陈… ②廖… III. 高分子材料: 合成材料-高等学校教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 090893 号

---

高等学校教材  
**高分子合成材料学 (上)**  
陈 平 廖明义 主编  
责任编辑: 杨 菁  
文字编辑: 李 玥  
责任校对: 李 林  
封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)  
发行电话: (010) 64982530  
<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京彩桥印刷厂印装  
开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 1/4 字数 486 千字  
2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷  
ISBN 7-5025-6111-0/G · 1604  
定 价: 35.00 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

材料、信息、能源是当代科学技术的三大支柱。高分子材料是当今世界上十分重要的、非常活跃的领域。它是材料领域中的后起之秀。自从 20 世纪初德国化学家 H. Standinger 创立高分子长链概念以来,通过化学家、物理学家和材料工程学家等许多科技工作者的辛勤劳动,至今已经形成了一个较完整的高分子材料科学理论知识体系。高分子合成材料的出现与发展给材料领域带来了重大的变革,从而形成了金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多元共存的格局。

高分子合成材料学是以高分子化学、高分子物理学和高分子成型工艺学为基础的,研究的范围是高分子材料的合成与改性、高分子的结构与性能、高分子材料的制备(成型加工)及其应用的一门科学。

高分子合成材料的发现、应用及推广,构成了人类进步与文明。从 20 世纪 50 年代迅速发展起来的合成树脂是目前产量最高、需求量最大、应用面最广的高分子合成材料,已经成为继金属、水泥、木材之后的第四种人类生存与发展的支柱材料,已在机械、化工、交通、航空、航天、船舶等众多国民经济与人民生活、国防建设与尖端技术领域发挥着重要的作用。

高分子合成树脂种类繁多,本书主要介绍具有重要应用价值的热固性高分子合成材料和热塑性高分子合成材料的合成工艺原理、制造工艺、改性原则、结构与性能关系、成型加工及其应用等内容。本书主要是为了满足高等工科院校高分子材料专业学生和相关工程技术人员需要编写的教材。为此,本书在内容编写上坚持取材新颖、理论深入浅出、理论联系实际、重视应用等基本原则,尽量做到既可以使读者在较短的时间从一定的深度和广度较为系统地掌握当今高分子合成树脂材料的基本知识概貌,又能基本了解今后可能的发展方向。

全书分为上、下两册,上册主要介绍酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂、双马来酰亚胺树脂等热固性高分子合成材料,下册主要介绍聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯等热塑性高分子合成材料。全书由陈平教授统稿。上册绪论由陈平编写,酚醛树脂由黄发荣和陈平编写,不饱和聚酯树脂由沈开猷和陈平编写,环氧树脂由陈平和唐传林编写,聚氨酯树脂由李绍雄和陈平编写,双马来酰亚胺树脂由梁国正和顾媛娟编写,聚酰亚胺树脂由陈平编写,氰酸酯树脂由包建文和陈平编写,有机硅树脂由罗运军和陈平编写;下册由廖明义副教授编写。本书在编写时引用了大量的国内外文献资料,谨此向文献资料的作用致以深切的谢意。在本书出版的过程中得到了大连理工大学和沈阳航空工业学院教材出版基金资助,在此表示感谢。

由于作者水平有限,书中可能会存在一些缺陷与不足之处,恳请读者批评指正。

编者

2005 年 1 月

# 目 录

|                           |   |
|---------------------------|---|
| 绪论 .....                  | 1 |
| 0.1 高分子材料的发展简史 .....      | 1 |
| 0.2 高分子的定义、分类、特征、命名 ..... | 2 |
| 0.2.1 定义 .....            | 2 |
| 0.2.2 分类 .....            | 2 |
| 0.2.3 特点 .....            | 3 |
| 0.2.4 命名 .....            | 4 |

## 上册 热固性高分子合成材料

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 酚醛树脂 .....              | 5  |
| 1.1 酚醛树脂的原材料 .....            | 6  |
| 1.1.1 酚类 .....                | 6  |
| 1.1.2 醛类 .....                | 8  |
| 1.2 酚醛树脂的生成反应和结构 .....        | 9  |
| 1.2.1 热塑性酚醛树脂的生成反应和分子结构 ..... | 10 |
| 1.2.2 热固性酚醛树脂的生成反应和分子结构 ..... | 12 |
| 1.3 酚醛树脂的制造工艺 .....           | 15 |
| 1.3.1 热固性酚醛树脂的制造工艺 .....      | 15 |
| 1.3.2 热塑性酚醛树脂的制造工艺 .....      | 16 |
| 1.3.3 影响酚醛反应的因素 .....         | 17 |
| 1.4 酚醛树脂的固化 .....             | 20 |
| 1.4.1 热固性酚醛树脂的固化反应 .....      | 20 |
| 1.4.2 热塑性酚醛树脂的固化反应 .....      | 25 |
| 1.5 酚醛树脂的基本性能 .....           | 26 |
| 1.5.1 酚醛树脂的热性能及烧蚀性能 .....     | 27 |
| 1.5.2 酚醛树脂的阻燃性能和发烟性能 .....    | 28 |
| 1.5.3 酚醛树脂的耐辐射性 .....         | 29 |
| 1.6 其他酚醛树脂 .....              | 30 |
| 1.6.1 间苯二酚树脂 .....            | 30 |
| 1.6.2 苯酚糠醛树脂 .....            | 31 |
| 1.6.3 纯油溶性酚醛树脂 .....          | 31 |

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| 1.7 改性的酚醛树脂.....           | 32        |
| 1.7.1 苯胺改性的酚醛树脂.....       | 32        |
| 1.7.2 二甲苯树脂改性的酚醛树脂.....    | 33        |
| 1.7.3 苯酚改性的二苯醚树脂.....      | 35        |
| 1.7.4 聚乙烯醇缩丁醛改性的酚醛树脂.....  | 36        |
| 1.7.5 植物油改性的酚醛树脂.....      | 36        |
| 1.7.6 耐热的酚醛树脂.....         | 37        |
| 1.8 酚醛树脂的应用.....           | 37        |
| 1.8.1 酚醛模塑料.....           | 39        |
| 1.8.2 酚醛树脂层压塑料.....        | 41        |
| 1.9 酚醛树脂的新进展.....          | 41        |
| 1.9.1 树脂.....              | 41        |
| 1.9.2 复合材料及其加工工艺.....      | 43        |
| <b>第2章 不饱和聚酯树脂</b> .....   | <b>45</b> |
| 2.1 不饱和聚酯树脂基体、原材料.....     | 46        |
| 2.1.1 不饱和二元酸.....          | 46        |
| 2.1.2 饱和二元酸及酸酐.....        | 47        |
| 2.1.3 二元醇.....             | 49        |
| 2.1.4 交联单体.....            | 51        |
| 2.1.5 引发剂.....             | 52        |
| 2.1.6 阻聚剂.....             | 57        |
| 2.2 不饱和聚酯树脂复合物的组成及其固化..... | 59        |
| 2.2.1 不饱和聚酯树脂复合物的组成.....   | 59        |
| 2.2.2 不饱和聚酯树脂的固化.....      | 59        |
| 2.2.3 有机引发剂.....           | 61        |
| 2.2.4 热分解引发.....           | 62        |
| 2.2.5 化学分解引发.....          | 63        |
| 2.2.6 光引发.....             | 64        |
| 2.2.7 阻聚与缓聚.....           | 64        |
| 2.3 不饱和聚酯树脂的老化与防老化.....    | 65        |
| 2.3.1 紫外光的作用.....          | 65        |
| 2.3.2 空气中氧和臭氧的作用.....      | 67        |
| 2.3.3 水解降解作用.....          | 67        |
| 2.4 不饱和聚酯树脂的性能与应用.....     | 67        |
| 2.4.1 层压塑料与模压塑料.....       | 68        |
| 2.4.2 BMC、SMC .....        | 68        |
| 2.4.3 人造大理石和人造玛瑙.....      | 69        |
| 2.4.4 云母带黏合剂.....          | 69        |
| 2.4.5 油改性不饱和聚酯漆.....       | 69        |
| 2.4.6 无溶剂漆.....            | 70        |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| <b>第 3 章 环氧树脂</b>     | 72  |
| 3.1 环氧树脂的合成、制造、质量指标   | 72  |
| 3.1.1 双酚 A 型环氧树脂的合成制造 | 72  |
| 3.1.2 脂环族环氧树脂的合成      | 75  |
| 3.1.3 环氧树脂的质量指标       | 76  |
| 3.2 环氧树脂的基本性能         | 77  |
| 3.2.1 双酚 A 型环氧树脂      | 77  |
| 3.2.2 双酚 F 型环氧树脂      | 78  |
| 3.2.3 双酚 S 型环氧树脂      | 79  |
| 3.2.4 氢化双酚 A 型环氧树脂    | 79  |
| 3.2.5 线性酚醛型环氧树脂       | 79  |
| 3.2.6 多官能基缩水甘油醚树脂     | 80  |
| 3.2.7 多官能基缩水甘油胺树脂     | 80  |
| 3.2.8 具有特殊机能的卤化环氧树脂   | 81  |
| 3.3 环氧树脂的固化反应、固化剂和促进剂 | 83  |
| 3.3.1 环氧化物的反应性        | 83  |
| 3.3.2 含羟基化合物的固化反应     | 84  |
| 3.3.3 胺类的固化反应和固化剂     | 86  |
| 3.3.4 有机羧酸的固化反应       | 94  |
| 3.3.5 酸酐的固化反应         | 96  |
| 3.3.6 酸酐类固化剂          | 100 |
| 3.3.7 合成树脂类固化剂        | 105 |
| 3.3.8 环氧树脂固化反应用促进剂    | 106 |
| 3.4 环氧树脂用辅助材料及其改性     | 108 |
| 3.4.1 稀释剂             | 108 |
| 3.4.2 增韧剂             | 111 |
| 3.4.3 填料              | 112 |
| 3.5 环氧树脂的应用           | 113 |
| 3.5.1 环氧树脂涂料          | 114 |
| 3.5.2 环氧树脂胶黏剂         | 117 |
| 3.5.3 环氧树脂成型材料        | 119 |
| 3.5.4 纤维增强塑料和复合材料     | 122 |
| 3.5.5 环氧树脂的反应注射成型     | 124 |
| <b>第 4 章 聚氨酯</b>      | 126 |
| 4.1 聚氨酯的基本原料          | 127 |
| 4.1.1 多元异氰酸酯          | 127 |
| 4.1.2 多羟基化合物和聚合物      | 129 |
| 4.1.3 助剂              | 130 |
| 4.2 聚氨酯的合成原理          | 137 |
| 4.2.1 异氰酸酯的化学反应       | 137 |

|              |                       |            |
|--------------|-----------------------|------------|
| 4.2.2        | 聚氨酯的生成反应 .....        | 139        |
| 4.3          | 聚氨酯的制造工艺 .....        | 140        |
| 4.3.1        | 熔融法 .....             | 140        |
| 4.3.2        | 溶液法 .....             | 140        |
| 4.4          | 聚氨酯的应用 .....          | 141        |
| 4.4.1        | 聚氨酯泡沫塑料 .....         | 141        |
| 4.4.2        | 聚氨酯弹性体 .....          | 145        |
| 4.4.3        | 聚氨酯涂料 .....           | 149        |
| 4.4.4        | 聚氨酯黏合剂 .....          | 152        |
| 4.4.5        | 聚氨酯密封胶 .....          | 153        |
| <b>第 5 章</b> | <b>双马来酰亚胺树脂 .....</b> | <b>155</b> |
| 5.1          | 双马来酰亚胺的合成原理 .....     | 155        |
| 5.2          | 双马来酰亚胺的性能 .....       | 157        |
| 5.2.1        | 熔点 .....              | 157        |
| 5.2.2        | 溶解性能 .....            | 157        |
| 5.2.3        | 反应性 .....             | 158        |
| 5.2.4        | 耐热性能 .....            | 158        |
| 5.2.5        | 力学性能 .....            | 158        |
| 5.2.6        | BMI 固化物的热稳定性 .....    | 158        |
| 5.3          | 双马来酰亚胺树脂的改性 .....     | 159        |
| 5.3.1        | 与链烯基化合物的共聚改性 .....    | 159        |
| 5.3.2        | 二元胺改性 BMI .....       | 164        |
| 5.3.3        | 热塑性树脂改性 BMI .....     | 166        |
| 5.3.4        | 环氧改性 BMI .....        | 171        |
| 5.3.5        | 氰酸酯改性 BMI .....       | 171        |
| 5.3.6        | 降低后处理温度工艺改性 .....     | 172        |
| 5.4          | 新型双马来酰亚胺的合成 .....     | 172        |
| 5.4.1        | 链延长型 BMI .....        | 173        |
| 5.4.2        | 取代型 BMI .....         | 178        |
| 5.4.3        | 稠环型 BMI .....         | 178        |
| 5.4.4        | 噻吩型 BMI .....         | 178        |
| 5.4.5        | 含特殊元素 BMI .....       | 179        |
| 5.4.6        | 树脂传递模塑用 BMI 树脂 .....  | 179        |
| 5.4.7        | 线性酚醛型多马来酰亚胺树脂 .....   | 180        |
| 5.5          | 双马来酰亚胺树脂的应用 .....     | 181        |
| 5.5.1        | 电气绝缘材料 .....          | 181        |
| 5.5.2        | 高温黏合剂 .....           | 181        |
| 5.5.3        | 航空航天结构-功能复合材料 .....   | 181        |
| <b>第 6 章</b> | <b>聚酰亚胺 .....</b>     | <b>183</b> |
| 6.1          | 均苯型聚酰亚胺 .....         | 183        |

|              |                      |            |
|--------------|----------------------|------------|
| 6.1.1        | 用熔融缩聚法制备聚酰亚胺 .....   | 183        |
| 6.1.2        | 用两步法制备聚酰亚胺 .....     | 184        |
| 6.2          | 可熔性聚酰亚胺 .....        | 190        |
| 6.2.1        | 6F 二酞型聚酰亚胺 .....     | 191        |
| 6.2.2        | 二苯醚四羧酸二酞型聚酰亚胺 .....  | 193        |
| 6.2.3        | 用含亚胺环的二酞制备聚酰亚胺 ..... | 194        |
| 6.3          | 加成型聚酰亚胺 .....        | 194        |
| 6.3.1        | PMR 酰亚胺 .....        | 194        |
| 6.3.2        | 乙炔端基酰亚胺 .....        | 196        |
| 6.4          | 聚酰亚胺的性能 .....        | 197        |
| 6.4.1        | 聚酰亚胺的热稳定性 .....      | 197        |
| 6.4.2        | 聚酰亚胺的化学稳定性 .....     | 201        |
| 6.4.3        | 聚酰亚胺的介电性能 .....      | 202        |
| 6.4.4        | 聚酰亚胺的力学性能 .....      | 203        |
| 6.5          | 改性聚酰亚胺 .....         | 204        |
| 6.5.1        | 聚酰胺酰亚胺 .....         | 204        |
| 6.5.2        | 聚酯酰亚胺 .....          | 206        |
| 6.5.3        | 聚酯-酰胺-酰亚胺 .....      | 208        |
| 6.5.4        | 聚苯并咪唑-酰亚胺 .....      | 208        |
| 6.5.5        | 聚砜-酰亚胺 .....         | 208        |
| 6.6          | 聚酰亚胺的应用 .....        | 209        |
| 6.6.1        | 聚酰亚胺薄膜 .....         | 209        |
| 6.6.2        | 聚酰亚胺漆 .....          | 212        |
| 6.6.3        | 聚酰亚胺胶黏剂 .....        | 213        |
| 6.6.4        | 高性能工程塑料 .....        | 215        |
| 6.6.5        | 聚酰亚胺纤维 .....         | 218        |
| 6.6.6        | 聚酰亚胺复合材料 .....       | 220        |
| <b>第 7 章</b> | <b>氰酸酯树脂 .....</b>   | <b>222</b> |
| 7.1          | 氰酸酯树脂单体的合成 .....     | 222        |
| 7.2          | 氰酸酯树脂的固化反应 .....     | 224        |
| 7.2.1        | 氰酸酯固化反应机理 .....      | 224        |
| 7.2.2        | 催化剂对固化反应的影响 .....    | 227        |
| 7.3          | 氰酸酯树脂的基本性能 .....     | 230        |
| 7.3.1        | 氰酸酯树脂的结构与性能 .....    | 230        |
| 7.3.2        | 氰酸酯固化物的热分解机理 .....   | 235        |
| 7.3.3        | 氰酸酯树脂基复合材料的性能 .....  | 235        |
| 7.4          | 氰酸酯的改性 .....         | 239        |
| 7.4.1        | 氰酸酯改性环氧树脂 .....      | 239        |
| 7.4.2        | 氰酸酯改性双马来酰亚胺树脂 .....  | 244        |
| 7.4.3        | 氰酸酯的增韧改性 .....       | 246        |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 7.5 氰酸酯的应用 .....                  | 248        |
| <b>第8章 有机硅树脂 .....</b>            | <b>250</b> |
| 8.1 硅及硅键的化学特性 .....               | 250        |
| 8.2 有机硅单体的合成 .....                | 252        |
| 8.2.1 有机卤硅烷的合成方法 .....            | 252        |
| 8.2.2 甲基氯硅烷的合成 .....              | 254        |
| 8.2.3 苯基氯硅烷的合成 .....              | 258        |
| 8.2.4 其他有机硅单体的合成 .....            | 260        |
| 8.3 聚有机硅氧烷的生成反应 .....             | 260        |
| 8.3.1 水解缩合 .....                  | 260        |
| 8.3.2 催化重排 .....                  | 267        |
| 8.3.3 在高温下利用空气中氧的作用提高相对分子质量 ..... | 269        |
| 8.3.4 杂官能单体缩聚制备聚有机硅氧烷 .....       | 269        |
| 8.4 有机硅树脂的性能 .....                | 270        |
| 8.4.1 热稳定性 .....                  | 270        |
| 8.4.2 聚有机硅氧烷液体及弹性体的特征 .....       | 272        |
| 8.4.3 电绝缘性 .....                  | 273        |
| 8.4.4 机械性能 .....                  | 275        |
| 8.4.5 耐候性 .....                   | 276        |
| 8.4.6 耐化学药品性 .....                | 278        |
| 8.4.7 憎水性 .....                   | 278        |
| 8.5 有机硅树脂的改性 .....                | 279        |
| 8.5.1 有机硅改性醇酸树脂 .....             | 279        |
| 8.5.2 有机硅改性聚酯树脂 .....             | 281        |
| 8.5.3 有机硅改性丙烯酸树脂 .....            | 282        |
| 8.5.4 有机硅改性环氧树脂 .....             | 282        |
| 8.5.5 有机硅改性酚醛树脂 .....             | 284        |
| 8.5.6 硅氧烷改性聚酰亚胺树脂 .....           | 284        |
| 8.6 有机硅树脂的应用 .....                | 286        |
| 8.6.1 有机硅绝缘漆 .....                | 286        |
| 8.6.2 有机硅胶黏剂 .....                | 291        |
| 8.6.3 有机硅塑料 .....                 | 296        |
| 8.6.4 微粉及梯形聚合物 .....              | 302        |
| <b>主要参考文献 .....</b>               | <b>304</b> |

# 绪 论

## 0.1 高分子材料的发展简史

高分子材料具有许多独特而优异的性能，用途十分广泛，已广泛应用于机械、化工、交通运输、航空航天及民用生活等各工业领域中，成为各工业领域中不可缺少的基础材料。

高分子合成材料不仅是人们生活和生产必须的物质基础，而且影响到相关领域的发展。比如，有了耐腐蚀性能非常优异的氟化高分子材料，原子能工业用浓缩铀的贮存问题才得到解决；再比如，有了耐高温、抗烧蚀的酚醛树脂材料，才可能制造宇宙飞船、人造卫星、洲际导弹等国防尖端材料。当前各高新技术领域的发展都越来越离不开高分子材料，当然对其性能也提出了越来越苛刻的要求。

高分子材料在自然界中是广泛存在的。从人类出现之前，广袤的大自然就已经存在了各种各样的动植物，到人类本身，都是由高分子如蛋白质、核酸、多糖（淀粉、纤维素）等为主构成的。自从有了人类以来，人们的衣食住行就一直在利用这些天然高分子。人们住房建筑用的茅草、木材、竹材；制作交通工具用的木材、油漆，还有天然橡胶等都是高分子材料。此外，人类历史上早就使用的棉、麻、丝、角等天然材料均是高分子材料。显然，高分子材料对人类的生存和发展有特别重要的意义和作用。

虽然人类一直在利用这些天然高分子材料，但是，长期以来人们对它的本质可以说是一无所知。高分子概念的形成和高分子科学的出现始于 20 世纪 20 年代。虽然在 19 世纪中叶还没有形成长链高分子这种概念，但是高分子就已经得到了应用。与古代人类直接利用天然高分子材料相比，那时主要是通过化学对天然高分子进行改性，现在称这类高分子为人造高分子。比如，1839 年美国人 Goodyear 发明了天然橡胶的硫化；1855 年英国人 Parks 由硝化纤维和樟脑制得了赛璐珞（celluloid）塑料；1883 年法国人 de Charclonnet 发明了人造丝（rayon）等。当时由于高分子聚合物结构非常复杂，但是在早期由于受到生产力和科学技术水平发展的限制和认识上的局限性，曾把高分子溶液误认为是胶体溶液，把高分子看成是小分子的简单堆积，形成了所谓的“胶团”，而否认已经发生了质变，否认“大分子的存在”。

随着科学技术的发展，特别是随着高分子合成工业及近代科学技术的进步，1920 年由德国具有创新意识的科学家 H. Staudinger 提出了高分子的长链结构，并形成了高分子的概念，从而开始了用化学方法制备合成高分子的时代，由此，高分子化学渐渐萌生和发展。这时一些有机化学家开展了缩聚反应及自由基聚合反应的研究，通过这些反应，比利时出生的美国化学家巴克兰（Bakeland）在 1907 年第一次合成了具有工业价值的人类历史上第一个合成树脂——酚醛树脂，申请了关于酚醛树脂“加压、加热”固化的专利技术，并于 1910

年10月10日成立了Backlite公司。到1927年第一个热塑性塑料——聚氯乙烯的生产实现了商品化。1930年高分子链结构学说被广泛地公认后,相继开发了合成橡胶(丁苯、丁腈、氯丁等)、合成纤维(尼龙66、聚丙烯腈、聚酯等)、合成塑料(聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等)一大批高分子合成材料,从而形成了包括聚合反应理论、新的聚合方法及改性方法、高分子基团反应、高分子降解、交联与老化等研究在内的高分子化学研究领域。随着大批新合成的高分子的出现,解决这些聚合物的结构与性能表征,了解其结构与性能关系等问题随之变得很必要了。因此,20世纪40年代至50年代,一批化学家、物理学家投入到这方面的研究,这样渐渐形成了“高分子物理”研究领域。随着高分子化学、高分子物理研究工作的深入及高分子材料制品向人类生活各个领域的扩展,高分子材料的成型加工原理及制备技术研究、高分子化合物生产中的工程问题的研究日渐产生,从而形成了涉及高分子材料成型、加工、制备和聚合反应工程研究在内的“高分子材料工程”研究领域。

高分子化学、高分子物理和高分子工程等研究领域组成了高分子科学的基本内涵,从而形成了“高分子材料科学与工程”学科,它实际包括两个学科分支:一个是理科(理学)——高分子化学与物理;一个是工科(工学)——高分子材料与工程。

高分子合成材料学是以高分子化学、高分子物理、高分子成型工艺学为基础,研究高分子材料合成与改性、结构与性能、制备技术及开发应用的一门科学。掌握这一门综合性的科学需要比较渊博的基础理论知识和丰富的实践经验。在分子科学的形成与发展过程中,除Staudinger外,世界上许多科学家对此也做出了巨大的贡献,比如Ziegler(德国)、Natta(意大利)、Flory(美国)和de Gennes(法国),他们分别在配位聚合反应和高分子物理等领域对高分子科学的发展做出了开创性或奠基性的工作而荣获诺贝尔科学奖。

## 0.2 高分子的定义、分类、特征、命名

### 0.2.1 定义

高分子化合物是一种由许许多多由共价键联结而成的相对分子质量很大( $10^4 \sim 10^7$ ,甚至更大)的一类化合物。如果把一般的分子化合物看作“点”分子,则高分子恰似“一条链”。这条贯穿于整个分子的链称为高分子的主链。Staudinger在提出高分子长链概念时,曾强调高分子是用共价键结合起来的大分子。今天,这个定义仍然被人们沿用,但是其内涵已有所扩展。

### 0.2.2 分类

高分子化合物的种类繁多,随着高分子合成研究的发展,新的聚合方法的不断出现,制品的品种仍然在继续增加,因此准确的分类是困难的。但是为便于研究与讨论,通常的分类方法如下。

#### 0.2.2.1 按应用功能分类

一般可分为通用高分子材料、特种高分子材料、功能高分子材料、仿生高分子材料、医用高分子材料、高分子药物、高分子试剂、磁性高分子材料、高分子液晶材料、高分子催化材料等。

通用高分子材料是量大面广的高分子材料,例如塑料中的“四烯”(聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯),纤维中的“四纶”(涤纶、锦纶、腈纶和维纶)和橡胶中的“四胶”(丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶)都是主要的通用高分子材料。

特种高分子材料主要是一类具有优良机械强度和耐热性能的高分子材料，如聚碳酸酯、聚酰亚胺等材料，以广泛应用于工程材料上。

#### 0.2.2.2 按高分子性质分类

可分为塑料、橡胶和纤维三大类。塑料又可分为热塑性塑料和热固性塑料。

(1) 热塑性高分子材料 由线形高聚物组成，能够溶解和熔融，可以反复多次成型加工。

(2) 热固性高分子材料 由反应性低分子量预聚体或带反应性官能团的高分子合成材料通过加热固化而成。在成型过程中通过反应性官能团发生交联反应形成体形网状结构，固化后的热固性高分子材料不溶不熔，可以在恶劣的环境下使用。

#### 0.2.3 特点

高分子化合物之所以区别于小分子化合物并具有种种高分子的特征，如高强度、高弹性、高黏度、力学状态的多重性、结构的多样性等，都是由于高分子所具有的长链结构特征所衍生而来的。

由于每个高分子都是一根长链，与小分子化合物相比，其分子间的作用力要大得多，超过了组成高分子的化学键能，所以它不能像一般小分子化合物那样被气化，或用蒸馏法加以纯化。这也正是它能具有各种力学强度而用做材料的内在因素。不同种类的高分子链可以是柔性、比较柔性或刚性的，由于键可以旋转，因而高分子链可以呈现伸展的、折叠的、螺旋的甚至可以缠结成线团状等众多的构象。线形链上可以有支化的侧链，线形链间可以发生键合形成二维、三维的网状结构。分子链间的聚集可以形成各种晶态、非晶态聚集态结构。这些结构变化赋予高分子材料千变万化的性质和广泛的应用，如强韧性的塑料、高强高模的纤维和高弹性的橡胶等。

高分子材料的结构是非常复杂的，与小分子物质相比有以下几个特点。

(1) 高分子是由很大数目的结构单元组成的，每一个结构单元相当于一个小分子，它可以是一种均聚物，也可以是几种共聚物。结构单元以共价键联结而成，形成线形分子、支化分子、网状分子等。

(2) 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而具有柔性。并由于分子的热运动，柔性链的形状可以不断改变。如化学键不能做内旋转，或结构单元间有强烈的相互作用，则形成刚性链，而具有一定形状。

(3) 高分子是由很多结构单元组成的，因此结构单元之间的范德华力相互作用显得特别重要。

(4) 只要高分子链中存在交联，即使交联度很小，高聚物的物理力学性能等也会发生很大变化。由最初的可溶可熔状态变成可熔不溶状态，最后变成不溶解和不熔融。

(5) 高聚物的聚集态有晶态和非晶态之分。高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多，存在很多缺陷。但是高聚物的非晶态却比小分子液态的有序程度高。

(6) 要将高分子合成材料加工制成有使用价值的材料，往往需要在合成树脂中加入填料、各种助剂、色料等。当两种及两种以上高聚物共混改性时，又存在这些添加物与高聚物之间以及不同的高聚物之间是如何堆砌成整个高分子材料的问题，即所谓的织态结构问题。织态结构也是决定高分子材料性能的重要因素。

高分子材料在使用过程中有两个有别于其他材料的特征是蠕变和应力松弛。所以高分子聚合物材料的性能强烈地依赖于温度和时间，其性能是作用时间和温度的函数。

### 0.2.4 命名

高分子合成材料目前最为广泛使用的主要有三种命名方法，分别是习惯命名法、商品（或称工业）命名法、IUPAC 命名法。IUPAC 命名法是由国际理论化学和应用化学会一个关于聚合物命名的常设委员会制定的，它符合有机化学命名的规则。这一系统使人们既能命名简单的高分子合成材料，又可命名复杂的高分子合成材料。然而有趣的是，多数的大学教材目前仍然采用商品命名法系统，而几乎没有一本高分子教科书完全采用 IUPAC 系统来命名普通的聚合物。这一命名方法在很大程度上尚未被高分子科学界的许多人所接受。

高分子合成材料目前主要是根据其化学组成来命名的，由一种单体聚合而得到的高分子合成材料，其命名为在单体名称前冠以“聚”字，例如聚乙烯、聚甲醛等。由两种单体如对苯二甲酸与乙二酸、己二酸与己二胺缩聚而得的高分子合成材料，分别称为聚对苯二甲酸乙二酯（习惯称为涤纶）和聚己二酰己二胺（习惯称为锦纶 66 或尼龙 66）等。

由两种或两种以上单体经加聚反应而得到的共聚物，如丙烯腈-苯乙烯共聚物，可称为腈苯共聚物（通常采用两种单体英文名称的第一个字母，简称为 AS 共聚物）。如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物称为 ABS 共聚物。

由两种原料经缩聚反应得到的缩聚物，其命名常在原料名称之后加上“树脂”二字。此外，“树脂”二字习惯上也泛指在化工合成出来的未经成型加工的高分子化合物，如苯酚与甲醛的缩聚产物称为酚醛树脂，不饱和己二酸与甘油（丙三醇）的缩聚物称为醇酸树脂，聚乙烯树脂等。这些被称为树脂的高分子化合物经过与其他填充剂（催化剂、促进剂、增强剂、填料等）共混，在适当的制备条件下，根据不同应用领域的要求可以加工得到“塑料”、“纤维”和“橡胶”。表 0-1 给出了一些普通聚合物的名称对照，用来说明 3 种命名方法之间的差别。

表 0-1 聚合物的名称对照

| 习惯命名系统      | 工业命名系统    | IUPAC 命名系统                    |
|-------------|-----------|-------------------------------|
| 聚丙烯腈        | 聚丙烯腈      | 聚(1-腈基亚乙基)                    |
| 聚(氧化乙烯)     | 聚氧化乙烯     | 聚(氧亚乙基)                       |
| 聚(对苯二甲酸乙二酯) | 聚对苯二甲酸乙二酯 | 聚(氧亚乙基对苯二酰)                   |
| 聚异丁烯        | 聚异丁烯      | 聚(1,1-二甲基亚乙基)                 |
| 聚(甲基丙烯酸甲酯)  | 聚甲基丙烯酸甲酯  | 聚[(1-甲氧基酰基)-1-甲基亚乙基]          |
| 聚丙烯         | 聚丙烯       | 聚亚丙基                          |
| 聚苯乙烯        | 聚苯乙烯      | 聚(1-苯基亚乙基)                    |
| 聚(四氟乙烯)     | 聚四氟乙烯     | 聚(二氟亚甲基)                      |
| 聚(乙酸乙烯酯)    | 聚乙酸乙烯酯    | 聚(1-乙酰氧基亚乙基)                  |
| 聚(乙烯醇)      | 聚乙烯醇      | 聚(1-羟基亚乙基)                    |
| 聚(氯乙烯)      | 聚氯乙烯      | 聚(1-氯亚乙基)                     |
| 聚(乙烯醇缩丁醛)   | 聚乙烯醇缩丁醛   | 聚(2-丙基-1,3-二氧杂环己烷-4,6-二氧基亚甲基) |

以高分子科学为基础的高分子合成材料学的任务是研究材料的组成、结构特性、结构与性能之间的内在联系，发掘现有高分子合成材料在各应用方面的潜力，为实现分子设计、制取具有预期性能的新型高分子材料提供科学依据，为更好地开发利用以及拓展其应用领域提供试验依据。人类已经进入 21 世纪，随着高分子科学工作者对高分子材料认识的更加深入，对高分子材料科学的掌握必将更加运用自如，高分子科学和材料必将为人类社会的发展做出更加丰富多彩的新贡献。

# 上册 热固性高分子合成材料

## 第 1 章 酚 醛 树 脂

酚醛树脂是工业上应用最早，至今仍大量应用的热固性高分子合成树脂。早在 1872 年，德国化学家拜耳（Baeyer）首先发现苯酚和甲醛在酸的作用下可以缩合得到无定形的棕红色的树脂状产物，但是此发现在当时并没有引起注意。接着化学家克莱堡（Kleeberg）在 1891 年和史密斯（Smith）在 1899 年再次对苯酚和甲醛的缩合反应进行了研究。他们详细发表了在浓盐酸和五倍子酸作用下甲醛与多元酚的反应，但是易生成不溶不熔物。并且发现可以溶解在甲醇等溶剂中，蒸出溶剂得到片状或块状硬化物，再经过切削加工成各种形状的制品，但是树脂易收缩变形，难以达到实用要求。

进入 20 世纪，由于机电工业和其他设备制造业的发展，天然树脂和其他天然材料在数量上和质量上已经不能满足需要，这就促使人们寻求新的材料。这样苯酚和甲醛的缩合反应越来越引起各国化学家的兴趣。到 1902 年布卢默（Blumer）由苯酚和甲醛经缩聚反应第一次制得溶于酒精的树脂溶液，称为“清漆树脂”，用来代替虫胶，成为第一个商品化的酚醛树脂，但是没有形成工业化规模。因此酚醛树脂作为材料还未有突破性的进展。这是因为酚醛树脂性脆易碎，在固化过程中放出水分等，易使制件成为多孔，并存在龟裂等问题。

直到 1905~1909 年间，比利时出生的美国科学家巴克兰（Bakeland）对酚醛树脂进行了广泛而系统的研究之后，提出了两个改进的方法：一是加入木粉或其他填料，可以克服树脂的脆性；二是采用热压法，所用的压力需要大于水的蒸气压，以防止树脂的多孔性，缩短生产周期。从而于 1907 年申请了关于酚醛树脂的“加热、加压”的固化专利，并于 1910 年 10 月 10 日成立了 Bakelite 公司，1939 年附属于美国联碳公司，分布在世界许多国家和地区。该公司先后申请了 400 多项专利技术，解决了酚醛树脂加工成型的关键问题，预见到除酚醛树脂作烧蚀材料之外的重要应用。正因为如此，有人曾提议将 1910 年作为酚醛树脂之年，将 Bakeland 称为酚醛树脂之父。

巴克兰把碱性催化剂制得的热固性酚醛树脂，根据其缩聚的程度的不同，分别称为 A（可溶、可溶性）酚醛树脂，又称甲阶酚醛树脂、B（不溶、可溶性）酚醛树脂，又称乙阶酚醛树脂、C（不溶、不溶性）酚醛树脂，又称丙阶酚醛树脂。

通用的巴克兰公司最初生产并进入市场的就是甲阶酚醛树脂系列的纸层压板，以木粉、云母、石棉作为填料的模塑料，主要用于制作电器绝缘制品。1911 年艾尔斯沃思（Aylesworth）发现六亚甲基四胺（乌洛托品）加热可以使热塑性酚醛树脂转变为不熔不溶的产物，并且产物具有优良的电气绝缘性能，所以可以将甲阶酚醛树脂粉碎，加入六亚甲基四胺

(乌洛托品)混合后,易加工,并且可以长期贮存。以此作为绝缘材料,广泛用于电器工业部门。依靠巴氏专利技术,德国、英国、法国和日本等国都先后实现了酚醛树脂的工业化生产。

1913年,德国化学家阿尔伯特(Albert)发现酚醛树脂的甲阶产物与松香作用后可溶解在植物油及其他碳氢化合物溶剂中,后又发现树脂与桐油结合可以制成油漆,这些发现为酚醛树脂在涂料工业上的应用提供了新的途径。

20世纪40年代以后,合成方法与改性方法进一步成熟,并趋于多元化。出现了许多改性酚醛树脂,综合性能不断提高,其应用也发展到航空工业。美国、前苏联在20世纪50年代就开始将酚醛复合材料用于空间飞行器、火箭、导弹和超音速飞机部件,也作耐瞬时高温和烧蚀材料。

20世纪80年代初世界趋于和平,发达国家经济繁荣、交通发达、建筑趋于高层化。但是火灾事故发生频繁。从而各国政府在建筑、交通运输等领域对材料提出了严格的阻燃、低火或低发烟、低毒性等要求,所以酚醛树脂在该领域的应用也日益重视。此外,高反应性酚醛树脂与新型成型工艺成为酚醛树脂发展的两大方向。如美国Dow化学、OCF公司和ICI公司等先后研制和开发出满足SMC、拉挤、手糊成型等工艺要求的新型酚醛树脂复合体系。

我国生产酚醛树脂具有50多年的历史。1946年上海塑料厂就有少量生产。解放后,天津树脂厂、长春市化工二厂等相继生产酚醛模塑料粉。目前我国生产酚醛树脂及模塑料的工厂有70多个。20世纪90年代末从国外引进酚醛树脂发泡技术,在烟台开发区建立生产基地。

酚醛树脂由于原料来源丰富,合成方便,工艺简单,成本低,具有较好的力学性能、电绝缘性能和热稳定性,因此在工业上得到了广泛的应用。虽然在酚醛树脂之后,也有许多新颖的合成树脂出现,但是在世界各国热固性树脂的生产中,酚醛树脂的产量仍然占据三大热固性树脂的首位。

## 1.1 酚醛树脂的原材料

用不同的酚和醛可制得各种不同的酚醛树脂,常用的酚类有苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚等。常用的醛类主要是甲醛,在某些情况下也用乙醛、糠醛、丙烯醛等。

### 1.1.1 酚类

#### 1.1.1.1 苯酚

纯苯酚为无色针状晶体,有特殊气味,在空气中受氧和光的作用常呈微红色,有少量氨、铜、铁的存在会加速变红。

苯酚的熔点为 $40.9^{\circ}\text{C}$ ,其密度为 $1.0545\text{kg/L}$ ( $45^{\circ}\text{C}$ ),如含有杂质则熔点降低,由此可判断苯酚的纯度,当其中含质量分数为1%的水则熔点为 $37^{\circ}\text{C}$ ,含5%的水则熔点为 $24^{\circ}\text{C}$ ,如含水较多(10%~20%),则在常温下为液体。苯酚的沸点为 $181.7^{\circ}\text{C}$ ,当压力为 $13.33\text{kPa}$ 时则为 $120^{\circ}\text{C}$ 。

苯酚能溶于乙醇、苯、脂肪烃油、脂肪酸和甲醛的水溶液中,但在水中能部分溶解,随温度增高溶解度增大,当温度达到 $65.3^{\circ}\text{C}$ 以上时,能与水按任何比例混溶。

苯酚呈弱酸性,其电离常数为 $1.15\times 10^{-10}$ ( $25^{\circ}\text{C}$ ),故有石炭酸之称。苯酚上的羟基是给电子基,可使苯环上一个对位和两个邻位的碳原子的电子云密度较大,取代反应能力强,

故与甲醛反应时可认为有 3 个官能度。

苯酚有毒，对皮肤有刺激性和腐蚀性，容易渗入皮肤，操作时应注意劳动保护。空气中苯酚蒸气的最大允许浓度为  $0.5\text{cm}^3/\text{m}^3$ 。

苯酚的质量随制法和来源而略有差异，最早的提取方法是由煤焦油减压蒸馏而得，但产量有限，纯度也差，因此一般多采用合成苯酚。工业上可从苯磺酸或氯化苯来制取苯酚，也可用甲苯氧化来制取，但目前大量生产苯酚还是用异丙苯氧化的方法。

生产树脂前，需将苯酚熔化，熔化的方法有热水法、热空气法、水蒸气法和热酚法等。

热水法是将装苯酚的桶放入  $60^\circ\text{C}$  左右的水槽中，约经 2h 左右苯酚熔化，如图 1-1 所示，用此法熔化的苯酚在贮存和用管道输送时都需加热保温，但纯度不变。

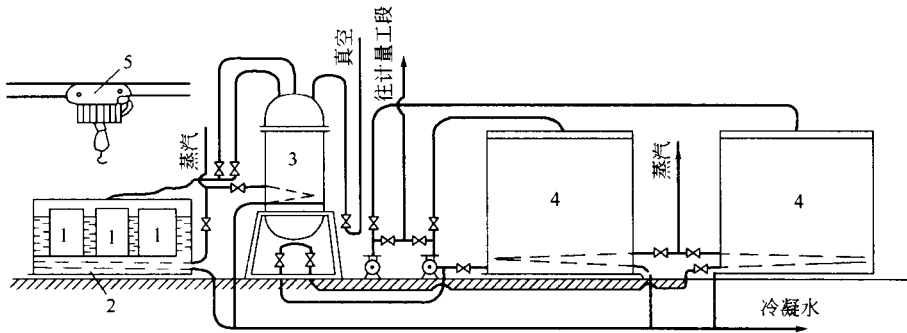


图 1-1 热水法熔化苯酚流程图

1—苯酚桶；2—热水槽；3—中间贮罐；4—苯酚贮罐；5—吊车

热空气法是将装苯酚的桶放入装有蒸汽排管烘房中，待熔化后往往是经称量而直接进入反应釜中。此法效率不高，对于小量生产时较适用。

水蒸气法是使桶口向下，向桶口喷入  $2\sim 3\text{atm}$  ( $202\sim 303\text{kPa}$ ) 的水蒸气，熔化的苯酚同冷凝水一起流入下面的槽中。此法效率较高，因苯酚中含有水分呈液体，在贮存与输送时不需加热保温，但纯度降低。

热酚法与水蒸气法相似，是用加热苯酚喷向桶口。此法效率高，纯度不变，但在一般小量生产中应用不多。

### 1.1.1.2 甲酚

工业甲酚是 3 种甲酚异构物的混合物，故又称三混甲酚。它通常取自煤焦油的分馏物，常温下为暗褐色油状液体，沸点在  $185\sim 205^\circ\text{C}$  之间，其相对密度为  $1.030\sim 1.060$ ，其中含间甲酚  $26\%\sim 42\%$ 、邻甲酚  $35\%\sim 40\%$ 、对甲酚  $25\%\sim 28\%$ 。3 种甲酚的性质如表 1-1 所示。

表 1-1 甲酚的性质

| 异构物 | 凝固点 $T/^\circ\text{C}$ | 沸点 $T/^\circ\text{C}$ | 相对密度(20 $^\circ\text{C}$ ) | 水中溶解度(40 $^\circ\text{C}$ )/% | 外 观     |
|-----|------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------|---------|
| 邻甲酚 | 30.9                   | 191.0                 | 1.0465                     | 3                             | 无色或白色结晶 |
| 对甲酚 | 34.7                   | 201.9                 | 1.0347                     | 2.3                           | 无色结晶    |
| 间甲酚 | 12.2                   | 202.2                 | 1.0336                     | 2.5                           | 无色油状液体  |

3 种甲酚中只有间甲酚具有 3 个官能度，另外两种只有两个官能度。在制漆用树脂时，三混甲酚中间甲酚含量可少于  $40\%$ ，而在制塑料用树脂时，则要求其中间甲酚含量不低

于 40%。

用甲苯进行磺化，丙烯烷基化或氯化也能制得甲酚。用磺化的方法主要是得到对甲酚，也有些邻位的。用氯化方法得到的生成物中，间甲酚占优势（约 50%），也有些邻位和对位的，这两种甲酚的量约相等。用烯烷基化方法所得生成物中，间位与邻位之比约为 2:1，而邻位的则少于 5%。

由于工业甲酚中各种异构物的含量可能有变化，生产中最好是大批混合后使用，并经常检查，否则会造成树脂的生产和性能指标的不稳定。

工业甲酚溶于乙醇、乙醚和甲醛水溶液，但它在水中的溶解度远低于苯酚。甲酚的毒性与苯酚相似，在使用时应多加注意。

#### 1.1.1.3 二甲酚

工业二甲酚得自煤焦油的分馏物，是 6 种异构物的混合物，其中各异构物的组分不定。通常为暗褐色黏稠状液体，相对密度为 1.035~1.040，沸点为 210~225℃。

二甲酚中只有 1, 3, 5-二甲酚具有 3 个官能度，其余的异构物只有两个或一个官能度，因此如单独用二甲酚与甲醛反应制成树脂，虽然介电性能较好，但力学性能不高，所以通常是和苯酚或甲酚一起合用，如用 40% 的苯酚和 60% 的二甲酚，或是用 60% 的甲酚和 40% 的二甲酚。

#### 1.1.1.4 间苯二酚

间苯二酚为无色或略微带色的结晶体，稍有气味，在空气中氧和光的作用下逐渐变红。其熔点为 110~111℃，沸点为 281℃。能溶于醇类和甲醛水溶液，在水中也能很好地溶解。间苯二酚与甲醛的反应速度比苯酚快，不加催化剂在低温下也能与甲醛反应生成树脂，且所得树脂在低温下也能固化。

间苯二酚通常是用苯经磺化成间苯二磺酸而制得。由于它的价格较贵，一般只用于制造特殊用途的树脂，如制造冷固化的黏合剂，另外在苯酚树脂中加入 3%、10% 的间苯二酚或间苯二酚与甲醛的预聚物可以加速树脂的固化。

### 1.1.2 醛类

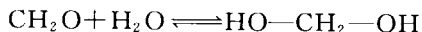
#### 1.1.2.1 甲醛

甲醛为具有特殊刺激气味的气体，沸点是一 21℃，常温下易自行聚合，其聚合物  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  为高熔点的白色粉末状固体。气体甲醛或固体聚甲醛应用不便，在制酚醛树脂中很少应用。

甲醛易溶于水，在水中最多可吸收 50% 的甲醛，甲醛的水溶液常称为福尔马林，制造酚醛树脂时一般多用福尔马林。

福尔马林为无色有刺激性气味的液体，工业上福尔马林中甲醛的质量分数一般为 37% 左右，相当于质量浓度约 0.40kg/L（质量分数×密度=质量浓度），其密度随甲醛浓度而有不同，约为 1.10kg/L。

甲醛溶于水中生成水合物甲二醇



在水溶液中未水化的甲醛单体的质量分数很低，通常小于 0.01%，甲二醇有聚合倾向，生成聚合体  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 。在质量浓度为 0.40kg/L 的甲醛水溶液（35℃）中，甲二醇的质量分数占 26.81%，其余多为  $n=2\sim6$  的聚合体。

甲二醇及其二聚体均溶于水中，聚合度再高，则易从水中析出白色沉淀，甲醛的浓度越