

21世纪高等院校教材

高分子科学 简明教程

夏炎 主编



科学出版社
www.sciencep.com

O63-43
X227:1

高分子科学简明教程

夏炎主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是为高等师范院校化学系学生选修高分子课程而编写的教材。

全书分为三大部分。高分子化学部分介绍了各种重要的聚合反应类型及其反应机理、高分子化学反应、功能高分子；高分子物理部分着重阐述了聚合物的结构与力学、电学、热学、溶液、老化等性能之间的关系；工艺和应用部分简要叙述了主要聚合物的应用范围及其加工成形方法。本书第一章概述了高分子科学技术的发展历史和展望以及一些基本概念。每章后附有习题和重要参考书。

本书内容简明扼要，深入浅出。除作为高等师范院校的教材外，还可供中等师范院校化学专业和高等院校非高分子专业师生以及中学教师和工程技术人员参阅。

高分子科学简明教程

夏 炎 主 编

责任编辑 郑飞勇 杨淑兰

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

· 邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

丽源印刷厂* 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1987年8月第一版 开本:850×1168 1/32

2004年1月第九次印刷 印张:13

印数:25 101—28 100 字数:339 000

ISBN 7-03-001396-4/O·298

定价:26.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

高分子科学已经发展成为一门独立的学科,它是塑料、合成纤维、合成橡胶三大合成材料生产的理论基础,在国民经济建设和科学技术中占有重要的地位。近年来,合成聚合物的方法日益增多,陆续合成出具有特定结构和功能的聚合物,高分子科学的理论体系也日趋完善。功能高分子的发展,不仅推动了对力学性能的深入研究,而且也促进了对热、光、电、磁以及其它物性与结构关系的进一步探索。高分子的分子设计在逐渐成熟,并显示出无限广阔的前景。当前,在世界新技术革命过程中涌现出一系列新技术,如微电子技术、生物工程、光通讯技术、新能源技术、海洋工程等等,所有这一切都离不开一个材料问题,其中,功能高分子的应用和发展,尤为重要。

由于高分子科学在国民经济建设和科学技术方面的重要作用,中学化学课程中已列入高分子的内容;除综合性大学和高等工科院校已设有高分子专业课程外,高等师范院校也将普遍开设高分子科学选修课程。本书就是为了适应高等师范院校教学的需要而编写的。鉴于高等师范院校开设的高分子科学课程一方面要涉及高分子化学、物理和工艺等方面的内容,反映出高分子领域中的新成就和发展趋势,另一方面课程学时却又较少,因此在编写中除了力求教材的科学性、完整性以外,还特别注意了教材的简明性、实践性和知识性等方面,以使本书能符合实际教学的需要。

1983年10月,华东师范大学、福建师范大学、华南师范大学、华中师范大学四校合编成《高分子科学简明教程》第一稿,并印成讲义供十多所院校试用。在此基础上,由原作者进行修改,1984年又打印成第二稿讲义,经各校使用后,由华东师范大学修改,并分别送交北京大学、中国科学技术大学、南开大学、浙江大学、成都

科技大学等校两次审阅。由华东师范大学夏炎、周培庆、孙家俊、徐荣南根据两次审阅意见修改定稿。

本书编写分工如下：

- | | | |
|--------|--------|---------|
| 第一章 | 华东师范大学 | 孙家俊、夏炎 |
| 第二章 | 华东师范大学 | 徐荣南、夏炎 |
| 第三章 | 华南师范大学 | 杨辉荣 |
| 第四章 | 福建师范大学 | 潘学渊、金章岩 |
| 第五章 | 华中师范大学 | 杨自善 |
| 第六章 | 华南师范大学 | 杨辉荣 |
| 第七章 | 广西师范大学 | 张乃正 |
| | 福建师范大学 | 金章岩 |
| 第八章 | 华东师范大学 | 周培庆、夏炎 |
| 第九章及附录 | 华东师范大学 | 孙家俊、夏炎 |

由于本学科内容广泛，发展迅速，教材中肯定有欠妥之处，希广大读者批评指正。

本书编写过程中，承蒙中山大学林尚安教授热情支持，提出许多宝贵建议。延安大学杨德全、曲阜师范学院陈树豪、江西师范大学蔡兆群等同志对本教材也提了许多宝贵意见，谨此致谢。

夏 炎

目 录

第一章 绪论	1
1. 高分子材料的发展和四个现代化.....	1
1.1 高分子科学是一门应用科学	1
1.2 高分子科学又是一门基础科学	6
2. 高分子科学的基本概念.....	7
3. 聚合物的命名和分类.....	9
3.1 聚合物的命名	14
3.2 聚合物的分类	16
4. 聚合物的平均分子量和分子量分布.....	18
4.1 平均分子量的意义	18
4.2 多分散性和分子量分布	20
5. 高分子链的结构形态.....	21
习题.....	23
参考文献.....	23
第二章 自由基聚合反应	25
1. 概述.....	25
2. 自由基聚合的聚烯烃.....	26
2.1 聚乙烯	26
2.2 聚氯乙烯	27
2.3 聚苯乙烯	27
2.4 聚甲基丙烯酸甲酯	28
2.5 聚丙烯腈	28
2.6 聚乙酸乙烯酯	28
2.7 聚四氟乙烯	29
3. 自由基聚合反应机理.....	29
3.1 链引发	29

3.2	链增长	30
3.3	链终止	30
3.4	链转移	31
3.5	阻聚作用	32
4.	引发剂和引发作用	34
4.1	引发剂种类	34
4.2	引发剂的分解速率、半衰期和引发效率	34
4.3	其它引发	37
5.	自由基聚合反应动力学	39
5.1	自由基聚合反应速率方程	39
5.2	温度对聚合速率的影响	42
5.3	自动加速作用	43
6.	平均聚合度和链转移	46
6.1	动力学链长和聚合度	47
6.2	温度对聚合度的影响	47
6.3	链转移的平均聚合度	48
6.4	向大分子链转移	51
7.	聚合反应的单体	53
7.1	单体的聚合能力	53
7.2	单体结构和聚合物结构	54
7.3*	单体聚合热力学	57
8.	阻聚剂和阻聚作用	61
8.1	阻聚剂和缓聚剂	61
8.2	烯丙基单体的自动阻聚作用	64
9*	反应速率及速率常数的测定	65
9.1	聚合速率	65
9.2	v_d, k_d, v_i, f	67
9.3	k_p 和 k_t	68
10.	聚合反应实施方法	73
10.1	本体聚合	73
10.2	溶液聚合	73
10.3	悬浮聚合	74

10.4 乳液聚合	76
习题	83
参考文献	86
第三章 离子聚合反应	87
1. 正离子聚合和聚异丁烯	87
1.1 正离子聚合的烯类聚合物	87
1.2 催化剂和共催化剂	89
1.3 溶剂	91
1.4 正离子聚合反应的机理	92
2. 负离子聚合和活的高分子	95
2.1 负离子聚合的烯类聚合物	95
2.2 负离子聚合的催化剂和溶剂	96
2.3 负离子聚合机理	98
2.4 活的高分子	102
3. 离子聚合与自由基聚合的比较	107
4. 配位聚合和立体规整聚烯烃	108
4.1 烯类聚合物的立体异构现象及立体异构体	109
4.2 Ziegler-Natta 型催化剂	113
4.3 配位聚合机理	117
4.4 低压聚乙烯	119
习题	123
参考文献	123
第四章 共聚合反应	125
1. 概述	125
2. 常见的共聚物	126
2.1 丁苯橡胶	126
2.2 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	128
2.3 ABS 树脂	129
2.4 SBS 热塑性弹性体	130
3. 共聚合方程	131
3.1 二元共聚合方程的推导	131
3.2 竞聚率的意义	134

4. 共聚物组成曲线.....	136
4.1 $r_1 < 1, r_2 < 1$	136
4.2 $r_1 = 0, r_2 = 0$	137
4.3 $r_1 = 1, r_2 = 1$	138
4.4 $r_1 > 1, r_2 < 1$	138
4.5 $r_1 > 1, r_2 > 1$	139
5. 竞聚率的测定.....	140
5.1 实线交叉法	140
5.2 简易法	140
6. 影响共聚物组成的因素.....	142
6.1 单体的结构效应	143
6.2 温度和压力的影响	148
6.3 $Q-e$ 概念.....	149
习题.....	153
参考文献.....	154
第五章 缩聚反应及其它逐步聚合反应.....	155
1. 概述.....	156
2. 几种缩聚物.....	161
2.1 聚酯	161
2.2 聚酰胺	162
2.3 酚醛树脂	164
2.4 聚碳酸酯	164
2.5 聚砜	165
3. 缩聚反应单体.....	167
3.1 反应基团的数目与官能度	167
3.2 双官能度单体的成环反应	168
4. 平衡缩聚反应.....	169
4.1 功能基的等反应性理论	169
4.2 反应程度与聚合度	172
4.3 平衡常数与聚合度	174
4.4 影响缩聚平衡的因素	176
5. 分子量的控制及分子量分布.....	179

5.1 缩聚反应产物分子量的控制	179
5.2 缩聚反应产物的分子量分布	183
6. 体形缩聚反应	186
6.1 特点	186
6.2 凝胶点的预测	187
7. 缩聚反应实施方法	190
7.1 熔融缩聚	190
7.2 溶液缩聚	191
7.3 界面缩聚	195
8. 其它逐步聚合反应	197
8.1 开环聚合反应	197
8.2 重键加成反应	203
8.3 亲核取代反应	205
8.4 环化缩聚反应	209
习题	213
参考文献	214
第六章 高分子化学反应	215
1. 高分子化学反应的特征及分类	215
2. 聚合物功能基反应	217
2.1 影响聚合物功能基反应能力的因素	217
2.2 聚合物功能基反应的应用	221
3. 聚合物的交联和接枝	226
3.1 交联	226
3.2 接枝	228
4. 聚合物的扩链反应	233
4.1 端基聚合物	233
4.2 嵌段共聚物	235
5. 聚合物的降解反应	235
5.1 热降解	237
5.2 氧化降解	237
5.3 机械降解	240
6. 聚合物的老化和防老化	240

6.1 光氧老化及稳定	241
6.2 热氧老化和稳定	244
习题	246
参考文献	246
第七章 功能高分子	248
1. 离子交换树脂	249
2. 光敏高分子	252
2.1 感光树脂	252
2.2 光致变色高分子	256
2.3 光降解高分子	257
2.4 光导高分子	258
3. 导电性高分子	259
3.1 高分子半导体	259
3.2 高分子超导体	261
3.3 高分子驻极体	262
4. 高分子催化剂和试剂	262
4.1 高分子催化剂	262
4.2 高分子试剂	266
5. 医用高分子	266
5.1 医用高分子材料	267
5.2 高分子药物	268
6. 高分子膜	270
6.1 渗透膜,反渗透膜,超滤膜和微过滤膜	271
6.2 离子交换膜	272
6.3 气体分离膜	272
习题	273
参考文献	274
第八章 聚合物的结构和性能	275
1. 高分子的链结构	276
1.1 近程结构	276
1.2 远程结构	277

2. 高分子聚集态结构	280
2.1 聚合物的结晶态	280
2.2 聚合物的液晶态	289
2.3 聚合物的取向态	292
2.4 聚合物的非晶态	294
2.5 共混聚合物的结构状态	295
3. 聚合物的力学状态及其转变	298
3.1 聚合物的力学状态	298
3.2 玻璃化转变	302
3.3 聚合物的粘性流动	309
4. 聚合物的力学性能	313
4.1 玻璃态和晶态聚合物的力学性能	313
4.2 高弹态聚合物的力学性能	320
4.3 聚合物的力学松弛现象——粘弹性	322
5. 聚合物的电学性能	327
5.1 介电性	327
5.2 导电性	329
5.3 静电现象	329
6. 聚合物的耐热性	330
6.1 热变形性	330
6.2 热稳定性	331
7. 高分子溶液	334
7.1 高分子稀溶液	335
7.2 高分子浓溶液	338
8. 聚合物分子量及其分布的测定	340
8.1 聚合物分子量的测定	340
8.2 聚合物的分级	349
习题	356
参考文献	358
第九章 聚合物的应用和加工成形	360
1. 塑料	360

1.1	塑料的分类	360
1.2	塑料的组成	361
1.3	塑料的成形	367
2.	橡胶	371
2.1	橡胶的种类	371
2.2	橡胶的加工	374
3.	纤维	377
3.1	主要的天然纤维	377
3.2	化学纤维的种类	377
3.3	化学纤维的纺丝	381
4.	胶粘剂	386
4.1	胶粘剂的种类	386
4.2	胶接机理	386
4.3	胶接工艺	388
5.	涂料	390
5.1	涂料的组成	391
5.2	涂料的分类	392
	习题	394
	参考文献	394
附表1	聚合物的英文名称(和缩写)、中文名称和商品名称	395
附表2	聚合物简易鉴别法	399
A.	聚合物的燃烧试验	399
B.	溶解性试验	401
附表3	某些聚合物的溶解性	402
附表4	主要胶粘剂及其适用对象	403
附表5	部分常用非法定计量单位换算表	404

注：凡打“*”号的作为选学内容，由教师灵活掌握。

第一章 绪 论

1. 高分子材料的发展和四个现代化

1.1 高分子科学是一门应用科学

1.1.1 历史的回顾

人类活动与聚合物有着密切的关系。在漫长的岁月里，人们一直在利用天然的聚合物。无论是充饥用的淀粉和蛋白质，还是御寒用的棉、麻、丝、毛和皮，或者是用于建筑和制造生产工具、生活用具的竹、木等等，都是天然的聚合物。就连人体本身基本上也是由各种生物高分子构成的。

直至十九世纪中叶，才出现对天然聚合物的化学改性，天然橡胶的硫化（1839年）便是重要一例。其原理是用硫黄将线形结构的天然橡胶分子交联，转变为网状结构的聚合物，从而赋予橡胶制品坚韧而有弹性的优良性能。这对现代橡胶工业的兴起和发展具有决定性的作用。1868年硝酸纤维素的出现和1924年醋酸纤维素的发明，是对天然纤维素的化学改性，从此出现了人造的纤维素纤维——人造丝，有的还用于制造塑料（赛璐珞）和涂料（蜡克——硝基木器清漆）。

全部以小分子化合物为基本原料，通过聚合反应来合成聚合物，是本世纪初才开始的。1909年，第一个合成聚合物——酚醛树脂和塑料（电木）的工业化，满足了当时日益发展的电气工业和机器制造业对绝缘材料的需求。二十年代，醇酸树脂和脲醛树脂也相继投产。不过，在这期间合成聚合物只凭经验生产，很少有理论的指导。

高分子材料工业的萌发，迫切需要科学理论的指导。经过长期的学术争论，本世纪二十年代，德国化学家 H. Staudinger 提出

了“链式大分子”的概念，从而进入了建立高分子科学的阶段。

三十年代初，人们通过对烯类、双烯类化合物聚合反应的大量研究，从小分子自由基链式反应出发，建立了高分子的链式自由基聚合反应理论。另一方面，缩聚反应理论也在同一时期，由美国化学家 W. H. Carothers 等人在研究聚酰胺和聚酯的合成反应基础上建立起来。此后，美国化学家 P. J. Flory 在缩聚反应理论、高分子溶液的统计热力学和高分子构象的统计力学方面也作出了杰出的贡献。在理论指导下，开发了大批的合成聚合物（见表 1-1）。

五十年代，德国化学家 K. Ziegler 和意大利化学家 G. Natta 应用新型配位催化剂，在较低压力和温度下，制得了高密度聚乙烯和具有立体规整结构的聚丙烯。之后，美国化学家 M. Szwarc 又开拓了活的高分子的新领域，使分子量的控制，嵌段和接枝共聚物的段长、枝长和序列的安排，以及星形、梳形和远螯（telechelic）等高分子的合成均成为现实。在缩聚反应方面，建立了环化缩聚、脱氢缩聚等新的合成方法。所有这些成就，表明聚合物合成有了新的突破，因而进入六十年代以后，在聚烯烃、合成橡胶、工程塑料、耐热高分子等方面都有了全面的发展。

新品种的出现，促使高分子科学工作者深入地去研究它们的性能，并进一步探索性能与其结构之间的关系，同时还要进行加工技术和应用开发。此外，还要进一步研制性能更加优异、能适应各种特殊要求的新型合成聚合物。七十年代起，不仅继续研究以力学特性为中心的高分子材料，而且还大力开展了具有特殊功能的高分子材料的研究，并在诸如光敏性高分子，高分子半导体、导体、光导体，高分子试剂和催化剂，高分子药物等方面取得了一定的进展。

八十年代的今天，信息技术、能源技术和生命科学已构成当前科学技术发展的三大领域，一场与之相适应的“新材料革命”已在蓬勃兴起。高分子科学在加速对各种高强度、高功能的新材料开发方面也将起着极其重要的作用。

表 1-1 合成聚合物生产发展简史

年 份	聚 合 物	年 份	聚 合 物
1909	酚醛树脂	1947	环氧树脂
1926	醇酸树脂	1948	ABS 树脂
1927	聚氯乙烯	1950	聚丙烯腈纤维
1929	脲醛树脂	1950	聚乙烯醇缩醛纤维
1931	氯丁橡胶	1953	聚酯纤维
1936	聚甲基丙烯酸甲酯	1955	高密度聚乙烯
1936	聚乙酸乙烯酯	1956	聚甲醛
1937	丁苯橡胶	1957	聚丙烯纤维
1937	丁腈橡胶	1957	聚碳酸酯
1938	聚苯乙烯	1959	氯化聚酯
1938	聚酰胺纤维(尼龙-66)	1959	顺丁橡胶
1939	三聚氰胺-甲醛树脂	1959	异戊橡胶
1939	聚偏氯乙烯	1960	乙丙橡胶
1940	丁基橡胶	1965	聚酰亚胺
1942	不饱和聚酯树脂	1965	聚砜
1942	低密度聚乙烯	1968	聚苯硫醚
1943	有机硅树脂	1970	乙烯-四氟乙烯共聚物
1943	含氟树脂	1970	乙烯-三氟氯乙烯共聚物
1943	聚氨酯	1974	芳香族聚酰胺

历史的回顾揭示了这样一个真理,即科学来源于实践,又指导和推动生产的发展。所以,尽管从第一个合成聚合物——酚醛树脂的工业化生产至今尚不到一个世纪,但高分子材料工业的发展速度是相当惊人的(见表1-2)。在1940—1970的三十年里,每隔十年全世界三大合成材料的年产量均翻了两番多。从70年代到80年代,尽管受世界石油危机的严重影响,全世界合成聚合物的年产量仍增加了一倍多。当前,合成橡胶的产量已为天然橡胶的两倍,化学纤维的产量已与天然纤维相当。与此同时,一支庞大的高分子科技队伍已经形成,据估计,欧美各国有1/3乃至1/2的化学化工技术人员实际上从事着与合成聚合物有关的生产或研究工作。

我国的合成高分子材料工业虽然起点低,底子薄,但是近年来

正以世界罕见的速度在发展。如塑料工业，1976年年产量仅35.7万吨，到1985年即已增加至235万吨，九年时间就增长了6倍多，与1978年相比，则翻了两番。又如化纤工业，1985年年生产能力已达100万吨，居世界第六位。主要合成纤维品种全部能够大批量生产，其中用途广泛的涤纶，产量已占化纤的60%以上。目前国产化纤在纺织纤维中的比重已占到22%，成为仅次于棉花的第二大类原料来源。可以预料，我国的高分子材料工业，今后必将会有更大的发展。

表 1-2 三大合成材料的世界年产量(万吨)

	1940年	1950年	1960年	1970年	1981年
塑 料	35	150	685	3009	8500
合成橡胶	4.3	54	202	585	840
合成纤维	0.2	7	71	493	1000
合 计	39.5	211	958	4087	10340

1.1.2 高分子材料在实现四个现代化中的作用

合成高分子材料工业之所以能够迅速发展，一个原因是原料丰富，适合现代化生产，经济效益高；且不受地域、气候的限制，也不受自然灾害的影响。如一大型合成纤维厂年产合成纤维20万吨，相当于400万亩高产棉田的产量，或相当于4000万头绵羊一年的产毛量。这些合成纤维能织成15亿米化纤布，可供全国十亿人口每人添制一件新衣。又如年产一万吨天然橡胶，需要热带或亚热带的土地十万亩，栽种3000万株橡胶树，需要劳动力5万个，而且从栽树苗至可割胶需化6—8年时间。但每年生产等量的合成橡胶，却只需一个拥有150人规模的合成橡胶厂，而且回收投资的时间短，见效快。

原因之二是高分子材料具有许多优良性能，如比重小、比强度大、弹性高、电绝缘性能好、耐热、耐寒、耐腐蚀、耐辐射、透明以及其它一些特殊功能。高分子材料品种繁多，每个品种往往具有上