

GAOFENZI CAILIAO

# 高分子材料

高俊刚 李源勋 主编



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

28

78300  
G256

# 高分子材料

高俊刚 李源勋 主编

化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心  
·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

高分子材料/高俊刚,李源勋主编. —北京:化学  
工业出版社,2002.6  
ISBN 7-5025-3754-6

I. 高… II. ①高…②李… III. 高分子材料  
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 015482 号

---

**高 分 子 材 料**

高俊刚 李源勋 主编

责任编辑:丁尚林

责任校对:李 林

封面设计:于 兵

\*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(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

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 29 字数 728 千字

2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3754-6/TQ·1513

定 价:58.00 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

## 出版者的话

材料是国民经济和社会发展的先导，它与能源、信息并列为人类现代文明和现代科学技术的三大支柱。在历史上，材料曾被作为社会文明进化的标志，而将人类历史划分为石器时代、陶器时代、青铜时代、钢铁时代，直到现代的高分子材料时代等。人类经历的几次世界范围的产业革命都是和新材料的开发分不开的。第一次产业革命是在钢铁、铜新材料开发之后而发明、推广和应用了蒸汽机为先导；第二次产业革命以石油开采、新能源广泛使用为突破口，支持这一产业革命的是合金钢、合金铝和无机非金属材料的发展。当今的信息产业革命是从单晶硅和大规模集成电路的开发为先导而兴起的；而所有现代先进科学技术的发展又与高分子材料的研究、开发和应用分不开。

从材料的种类划分来说，主要分为金属材料、无机非金属材料和高分子材料。就每种材料的性能而言，都有自己的优缺点。为了做到相互取长补短，又设计出了复合材料。目前材料正向着高性能化、功能化方向发展，新型功能化的金属材料、无机非金属材料、高分子材料和功能化复合材料的研究也日益深入，以及 20 世纪末纳米材料的研究开发，这些都将为更深刻、更高水平的产业革命奠定了物质基础。

我国从事材料科学研究的人越来越多，并在各个领域都取得了一批可喜的成果。但就总体来讲，材料研究者和生产者还存在着学科单一、专业知识面过窄、知识结构不尽合理、不全面等方面的不足。目前关于材料科学方面的图书，大多专业性较强，这对于一个学生或研究者在短时间内了解或掌握某一种材料的生产制备原理、种类和加工工艺及结构性能是不方便的。因此，我们组织行业内有关专家，编写了如下四本系列图书：

《高分子材料》

《金属材料》

《无机非金属材料》

《先进复合材料》

书中将材料的基本理论、制备方法、加工工艺、结构、性能以及新产品的开发等方面的知识汇集于一起，既简明扼要，又重点突出，内容由浅入深，以期能给予材料科学工作者、研究人员和青年学者及所有与材料科学有关的自然科学工作者和工程技术人员以参考。

化学工业出版社

2002 年 6 月

# 前 言

材料是人类进化的里程碑，是科学与工业技术发展的基础。先进的材料已成为当代文明的主要支柱之一。材料一般分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料三大类。

高分子材料是一门新兴学科，作为一门独立的学科，它的基本任务是：研究高分子材料的合成、结构、组成与材料的性质之间的相互关系；探索加工工艺和使用环境对高分子材料性能的影响；最终为提高高分子材料的质量，合理使用高分子材料，开发新型高分子材料和新的应用领域提供依据。

目前高分子科学主要分为高分子化学、高分子物理、高分子加工工艺和高分子材料四个分支。对于从事材料化学、材料物理以及其他相关专业的学生和科学技术人员而言，需要对高分子科学和高分子材料有一个概括了解，以改变其知识结构，为应用和研究高分子材料奠定基础。基于此观点。作者将上述四个分支合为一体，深入浅出地从高分子化学合成、高聚物结构、物理力学性能、高分子材料、高分子材料成型加工等几个方面给予了介绍和阐述。近年来由于功能高分子材料发展迅速，而一般的高分子材料书中对这一部分论述较少。本书在对通用高分子材料阐述之后又在第八章及第十章中分别用了较长的篇幅，较全面的介绍了功能高分子材料及纳米高分子材料。我们认为这本书对科技工作者和工程技术人员来说是有较好参考价值的。

本书的编写人员分工如下：第一章、第二章、第七章和第八章由李源勋执笔；第三章~第五章、第十章由高俊刚执笔；第六章由赵敏执笔；第九章、第十一章由杨丽庭执笔。本书由高俊刚、李源勋主编。

在编写过程中，张留成教授给予了指导和支持，李燕芳、刘国栋、李书润等同志从事了大量文字工作，保证了编写工作的顺利进行。我们在此表示衷心感谢。并且，对出版本书贡献力量其他同志表示感谢。

由于作者水平所限，书中难免存在错误和缺点，敬请读者批评指正。

编者

# 目 录

|                               |    |                                     |     |
|-------------------------------|----|-------------------------------------|-----|
| <b>第一章 引言</b> .....           | 1  | 共聚物的微观结构 .....                      | 58  |
| 1.1 高分子材料在国民经济和科学技术中的地位 ..... | 1  | 2.4.4 自由基型共聚反应 .....                | 59  |
| 1.2 材料的类别 .....               | 1  | 2.4.5 离子型共聚反应 .....                 | 61  |
| 1.2.1 金属材料 .....              | 2  | 2.4.6 配位共聚反应 .....                  | 62  |
| 1.2.2 无机非金属材料 .....           | 3  | 2.5 逐步聚合反应 .....                    | 63  |
| 1.2.3 高分子材料 .....             | 3  | 2.5.1 概述 .....                      | 63  |
| 1.2.4 复合材料 .....              | 3  | 2.5.2 功能度 .....                     | 64  |
| 1.3 高分子材料发展趋势 .....           | 3  | 2.5.3 平均聚合度与反应程度、功能基的物质的量比的关系 ..... | 65  |
| 1.3.1 高分子材料科学发展趋势 .....       | 3  | 2.5.4 线型逐步聚合的动力学 .....              | 68  |
| 1.3.2 高分子材料生产技术发展趋势 .....     | 5  | 2.5.5 逐步聚合实施方法 .....                | 70  |
| 1.3.3 高分子材料性能测试及评价技术 .....    | 5  | 2.5.6 非线性逐步聚合反应 .....               | 71  |
| 1.3.4 高分子设计和材料设计 .....        | 6  | 2.5.7 凝胶化作用和凝胶点 .....               | 73  |
| 参考文献 .....                    | 6  | 2.5.8 逐步共聚反应 .....                  | 75  |
| <b>第二章 高聚物的合成基础</b> .....     | 7  | 参考文献 .....                          | 75  |
| 2.1 高分子化合物的概述 .....           | 7  | <b>第三章 高聚物的结构</b> .....             | 76  |
| 2.1.1 高分子的基本概念 .....          | 7  | 3.1 高分子的链结构 .....                   | 76  |
| 2.1.2 高分子化合物的分类和命名 .....      | 7  | 3.1.1 高分子链的化学结构 .....               | 77  |
| 2.1.3 高分子的特性 .....            | 8  | 3.1.2 高分子链的立体化学 .....               | 80  |
| 2.2 自由基聚合 .....               | 10 | 3.1.3 高分子链的构象 .....                 | 81  |
| 2.2.1 概述 .....                | 10 | 3.2 高聚物的晶态与非晶态结构 .....              | 86  |
| 2.2.2 自由基链式聚合基元反应 .....       | 11 | 3.2.1 非晶态高聚物的结构 .....               | 86  |
| 2.2.3 链引发反应 .....             | 13 | 3.2.2 结晶态高聚物的结构 .....               | 87  |
| 2.2.4 自由基链式反应动力学 .....        | 20 | 3.2.3 影响高聚物结晶的因素 .....              | 91  |
| 2.2.5 分子量和链转移反应 .....         | 23 | 3.2.4 结晶高聚物的熔融与熔点 .....             | 93  |
| 2.2.6 阻聚和缓聚 .....             | 26 | 3.3 高聚物的取向结构 .....                  | 95  |
| 2.2.7 聚合反应的实施方法 .....         | 28 | 3.3.1 高聚物的取向结构 .....                | 95  |
| 2.2.8 原子转移自由基聚合反应 .....       | 32 | 3.3.2 高聚物的取向机理 .....                | 95  |
| 2.3 离子、配位聚合及其他聚合反应 .....      | 33 | 3.3.3 取向的应用 .....                   | 96  |
| 2.3.1 阴离子聚合 .....             | 34 | 3.4 高分子液晶态及结构 .....                 | 97  |
| 2.3.2 阳离子聚合 .....             | 40 | 3.4.1 液晶的化学结构与类型 .....              | 97  |
| 2.3.3 配位聚合 .....              | 44 | 3.4.2 高分子液晶的结构 .....                | 98  |
| 2.3.4 基团转移聚合 .....            | 51 | 3.4.3 高分子液晶的应用 .....                | 99  |
| 2.4 链式共聚反应 .....              | 53 | 参考文献 .....                          | 101 |
| 2.4.1 概述 .....                | 53 | <b>第四章 高聚物的物理性质</b> .....           | 102 |
| 2.4.2 二元共聚物的组成 .....          | 54 | 4.1 高聚物的分子运动和热转变 .....              | 102 |
| 2.4.3 共聚物组成及组成分布的控制、          |    | 4.1.1 高分子热运动的特点 .....               | 102 |
|                               |    | 4.1.2 高聚物的力学状态 .....                | 103 |

|                       |                           |     |                      |                  |     |
|-----------------------|---------------------------|-----|----------------------|------------------|-----|
| 4.1.3                 | 高聚物的玻璃化转变理论               | 105 | 5.4.1                | 高聚物屈服的应力分析与微观机理  | 159 |
| 4.1.4                 | 高聚物结构与玻璃化温度的关系            | 106 | 5.4.2                | 影响高聚物屈服的因素       | 161 |
| 4.1.5                 | 高聚物玻璃化温度的测量               | 109 | 5.5                  | 高聚物的断裂和强度        | 163 |
| 4.2                   | 高聚物熔体的流变性                 | 112 | 5.5.1                | 高聚物材料的脆性断裂和韧性断裂  | 163 |
| 4.2.1                 | 流变学基本概念                   | 112 | 5.5.2                | 高聚物银纹化           | 164 |
| 4.2.2                 | 高聚物熔体的流动特性                | 114 | 参考文献                 |                  | 165 |
| 4.2.3                 | 影响高聚物熔体流变性的因素             | 116 | <b>第六章 高分子材料成型加工</b> |                  | 166 |
| 4.3                   | 高聚物的电性能                   | 120 | 6.1                  | 塑料添加剂及成型物料配制     | 166 |
| 4.3.1                 | 高聚物的介电性能                  | 120 | 6.1.1                | 添加剂              | 166 |
| 4.3.2                 | 高聚物的导电性                   | 122 | 6.1.2                | 成型物料的配制          | 171 |
| 4.3.3                 | 高聚物的电击穿                   | 124 | 6.2                  | 塑料挤出成型           | 173 |
| 4.3.4                 | 高聚物的静电现象                  | 125 | 6.2.1                | 挤出成型设备           | 173 |
| 4.4                   | 高聚物的热性能                   | 126 | 6.2.2                | 塑料挤出成型工艺及原理      | 180 |
| 4.4.1                 | 高聚物的热稳定性和耐高温高分子材料         | 126 | 6.2.3                | 挤出过程的主要工艺参数及质量控制 | 182 |
| 4.4.2                 | 高分子材料的热膨胀和热传导             | 130 | 6.2.4                | 典型制品挤出成型工艺及质量控制  | 183 |
| 4.4.3                 | 高分子材料的燃烧特性                | 132 | 6.3                  | 塑料注射成型           | 187 |
| 4.5                   | 高分子材料的气密性                 | 135 | 6.3.1                | 注射成型设备           | 188 |
| 4.5.1                 | 高分子材料的透气性理论               | 135 | 6.3.2                | 注射成型加工工艺         | 195 |
| 4.5.2                 | 影响高分子材料透气性的因素             | 137 | 6.3.3                | 注射成型新工艺简介        | 200 |
| 4.5.3                 | 复合包装材料                    | 139 | 6.4                  | 塑料压缩模塑成型与热成型技术   | 203 |
| 参考文献                  |                           | 142 | 6.4.1                | 压缩模塑成型           | 203 |
| <b>第五章 高聚物材料的力学性能</b> |                           | 143 | 6.4.2                | 传递模塑成型           | 204 |
| 5.1                   | 力学性能及其物理量                 | 143 | 6.4.3                | 热成型技术            | 205 |
| 5.1.1                 | 应力和应变                     | 143 | 6.5                  | 吹塑成型技术           | 210 |
| 5.1.2                 | 弹性模量                      | 144 | 6.5.1                | 吹塑成型             | 210 |
| 5.1.3                 | 几种常用的力学性能指标               | 145 | 6.5.2                | 吹塑技术的发展趋势        | 212 |
| 5.2                   | 玻璃态和结晶态高聚物的力学性质           | 147 | 6.6                  | 塑料成型新工艺          | 213 |
| 5.2.1                 | 玻璃态高聚物的力学行为               | 147 | 6.7                  | 橡胶的加工            | 217 |
| 5.2.2                 | 结晶态高聚物的力学行为               | 149 | 6.7.1                | 橡胶制品的配方          | 217 |
| 5.2.3                 | 交联高聚物的力学状态                | 150 | 6.7.2                | 橡胶加工工艺           | 219 |
| 5.2.4                 | 多相聚合物的力学状态                | 150 | 6.8                  | 纤维成型加工方法         | 222 |
| 5.3                   | 高弹态聚合物的力学性质               | 150 | 6.8.1                | 化学纤维的纺丝          | 222 |
| 5.3.1                 | 高聚物的高弹态与分子结构              | 150 | 6.8.2                | 化学纤维的后加工         | 224 |
| 5.3.2                 | 能弹性和熵弹性                   | 151 | 参考文献                 |                  | 225 |
| 5.3.3                 | 高聚物的粘弹性与力学松弛              | 152 | <b>第七章 高分子材料</b>     |                  | 227 |
| 5.3.4                 | 温度和外力作用时间对松弛过程的影响——时温等效原理 | 157 | 7.1                  | 塑料               | 227 |
| 5.4                   | 高聚物的屈服行为                  | 159 | 7.1.1                | 塑料概述             | 227 |
|                       |                           |     | 7.1.2                | 通用塑料             | 232 |
|                       |                           |     | 7.1.3                | 工程塑料             | 239 |
|                       |                           |     | 7.2                  | 橡胶               | 258 |

|                                 |            |  |            |
|---------------------------------|------------|--|------------|
| 7.2.1 橡胶概述 .....                | 258        | 8.7.4 感光性高分子的构成 .....                  | 365        |
| 7.2.2 天然橡胶 .....                | 263        | 8.7.5 感光性高分子的应用和前景 .....               | 370        |
| 7.2.3 合成橡胶 .....                | 264        | 8.8 反应分离膜(合成聚合物分离膜) .....              | 370        |
| 7.2.4 热塑性弹性体 .....              | 270        | 8.8.1 概述 .....                         | 370        |
| 7.3 纤维 .....                    | 272        | 8.8.2 膜材料和膜制备 .....                    | 371        |
| 7.3.1 概述 .....                  | 272        | 8.8.3 膜技术的应用举例 .....                   | 374        |
| 7.3.2 结构与性能 .....               | 273        | 8.9 高吸水性树脂 .....                       | 377        |
| 7.3.3 天然纤维和人造纤维 .....           | 275        | 8.9.1 概述 .....                         | 377        |
| 7.3.4 合成纤维 .....                | 277        | 8.9.2 高吸水性树脂的制备 .....                  | 377        |
| 7.4 胶粘剂和涂料 .....                | 283        | 8.9.3 高吸水性树脂的特性 .....                  | 380        |
| 7.4.1 胶粘剂 .....                 | 283        | 8.9.4 高吸水性树脂的构造和吸水<br>机理 .....         | 381        |
| 7.4.2 涂料 .....                  | 296        | 8.9.5 高吸水性树脂的应用 .....                  | 381        |
| 参考文献 .....                      | 306        | 参考文献 .....                             | 382        |
| <b>第八章 功能高分子材料</b> .....        | <b>307</b> | <b>第九章 高聚物的共混与复合材料</b> .....           | <b>383</b> |
| 8.1 概述 .....                    | 307        | 9.1 高聚物共混的一般行为 .....                   | 383        |
| 8.2 反应性聚合物 .....                | 308        | 9.1.1 高聚物共混改性的意义 .....                 | 383        |
| 8.2.1 概述 .....                  | 308        | 9.1.2 高聚物之间的相容性 .....                  | 384        |
| 8.2.2 聚合物载体 .....               | 308        | 9.1.3 研究高聚物之间相容性的<br>方法 .....          | 385        |
| 8.2.3 聚合物负载有机合成 .....           | 311        | 9.1.4 高聚物共混物的形态学 .....                 | 386        |
| 8.3 生物医用高分子 .....               | 332        | 9.2 高聚物共混物的制备方法 .....                  | 387        |
| 8.3.1 前言 .....                  | 332        | 9.2.1 物理共混法 .....                      | 387        |
| 8.3.2 生物相容性高分子 .....            | 333        | 9.2.2 共聚-共混法 .....                     | 389        |
| 8.3.3 人工器官的研究 .....             | 336        | 9.2.3 IPN法 .....                       | 389        |
| 8.3.4 几种重要的医用高分子 .....          | 338        | 9.2.4 增容与原位反应共混 .....                  | 389        |
| 8.3.5 其他 .....                  | 341        | 9.3 共混高聚物的物理力学性质 .....                 | 392        |
| 8.4 导电高分子材料 .....               | 343        | 9.3.1 高聚物共混物性能与其纯组<br>分性能之间的一般关系 ..... | 392        |
| 8.4.1 概述 .....                  | 343        | 9.3.2 高聚物共混物的玻璃化转变及力<br>学松弛性能 .....    | 394        |
| 8.4.2 导电高分子的导电机理 .....          | 343        | 9.3.3 高聚物共混物的力学强度 .....                | 396        |
| 8.4.3 导电高分子的合成和性能 .....         | 345        | 9.3.4 高聚物共混增韧 .....                    | 398        |
| 8.4.4 导电高分子的应用 .....            | 350        | 9.4 高聚物复合增强 .....                      | 399        |
| 8.5 液晶态高分子 .....                | 351        | 9.4.1 复合增强的意义 .....                    | 399        |
| 8.5.1 概述 .....                  | 351        | 9.4.2 复合材料增强机理简介 .....                 | 400        |
| 8.5.2 热致液晶高分子 .....             | 352        | 9.5 高聚物基复合材料 .....                     | 401        |
| 8.5.3 溶致液晶高分子 .....             | 356        | 9.5.1 对高聚物的要求 .....                    | 401        |
| 8.5.4 液晶高分子的应用 .....            | 357        | 9.5.2 热固性高聚物 .....                     | 401        |
| 8.6 高分子金属络合物 .....              | 358        | 9.5.3 热塑性高聚物 .....                     | 402        |
| 8.6.1 高分子金属络合物的电、光、<br>磁性 ..... | 358        | 9.5.4 增强材料及表面处理 .....                  | 402        |
| 8.6.2 高分子金属络合物的分离<br>功能 .....   | 360        | 9.6 复合材料的发展趋势 .....                    | 402        |
| 8.7 感光性高分子 .....                | 361        | 9.6.1 复合材料的功能化 .....                   | 402        |
| 8.7.1 引言 .....                  | 361        | 9.6.2 原材料发展动向 .....                    | 403        |
| 8.7.2 感光性高分子的功能 .....           | 361        |  |            |
| 8.7.3 感光性高分子的分类 .....           | 365        |  |            |



|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| 9.6.3 成型工艺的发展 .....                  | 404        |
| 9.6.4 复合材料的应用 .....                  | 404        |
| 参考文献 .....                           | 404        |
| <b>第十章 纳米高分子材料 .....</b>             | <b>405</b> |
| 10.1 纳米粒子的特性 .....                   | 405        |
| 10.1.1 纳米粒子的特性 .....                 | 405        |
| 10.1.2 纳米材料的表面改性 .....               | 405        |
| 10.2 高分子纳米材料的合成及应用 .....             | 406        |
| 10.2.1 高分子纳米材料的合成 .....              | 406        |
| 10.2.2 高分子-无机纳米复合材料的<br>制备方法 .....   | 407        |
| 10.2.3 纳米高分子材料性能及应用 .....            | 409        |
| 10.3 纳米材料改性塑料 .....                  | 411        |
| 10.3.1 纳米材料改性聚丙烯 .....               | 411        |
| 10.3.2 纳米材料改性聚乙烯 .....               | 416        |
| 10.3.3 纳米材料改性尼龙6 .....               | 418        |
| 10.3.4 纳米材料改性聚酯(PET) .....           | 419        |
| 10.3.5 纳米材料改性聚氯乙烯 .....              | 419        |
| 10.3.6 无机纳米材料改性聚甲基丙烯<br>酸甲酯 .....    | 420        |
| 10.3.7 纳米材料改性环氧树脂 .....              | 421        |
| 10.4 纳米材料改性橡胶 .....                  | 422        |
| 10.4.1 纳米氧化锌对橡胶的改性 .....             | 423        |
| 10.4.2 纳米碳酸钙改性丁腈橡胶、丁<br>苯橡胶 .....    | 424        |
| 10.4.3 纳米粘土改性橡胶 .....                | 426        |
| 10.4.4 纳米炭黑和纳米白炭黑(SiO <sub>2</sub> ) |            |

|  |            |
|--|------------|
| 改性橡胶 .....                               | 427        |
| 10.5 纳米材料改性涂料 .....                      | 429        |
| 10.5.1 抗菌型和抗老化型纳米涂料 .....                | 429        |
| 10.5.2 隐身型纳米涂料 .....                     | 431        |
| 10.5.3 导电型涂料 .....                       | 431        |
| 10.5.4 无机纳米粒子在涂料中的分<br>散作用 .....         | 431        |
| 参考文献 .....                               | 432        |
| <b>第十一章 高聚物的分析与表征 .....</b>              | <b>435</b> |
| 11.1 高分子材料的化学分析 .....                    | 435        |
| 11.1.1 简单定性分析 .....                      | 435        |
| 11.1.2 高分子材料的溶解性 .....                   | 435        |
| 11.1.3 高分子材料的分离和纯化 .....                 | 443        |
| 11.2 高分子材料的波谱分析 .....                    | 447        |
| 11.2.1 红外光谱法 .....                       | 447        |
| 11.2.2 核磁共振与电子顺磁共振<br>波谱法 .....          | 450        |
| 11.3 高分子材料的热分析与热-力<br>分析 .....           | 452        |
| 11.3.1 DTA、DSC、TG 及其在高<br>分子研究中的应用 ..... | 452        |
| 11.3.2 高聚物的热-力分析 .....                   | 453        |
| 11.4 透射电镜与扫描电镜在高分子材料<br>研究中的应用 .....     | 454        |
| 11.4.1 结晶 .....                          | 454        |
| 11.4.2 多相高分子体系 .....                     | 454        |
| 参考文献 .....                               | 454        |

# 第一章 引言

## 1.1 高分子材料在国民经济和科学技术中的地位

材料、能源、信息是当代科学技术的三大支柱。材料科学是当今世界的带头学科之一。材料又是一切技术发展的物质基础。人类的生活和社会的发展总是离不开材料，而新材料的出现又推动生活和社会的发展。人们使用及制造材料虽已有几千年的历史，但材料成为一门科学——材料科学，仅有 30 多年的时间，此为一门新兴学科，是一门集众多基础学科与工程应用学科相互交叉、渗透、融合的综合学科，因而对于材料科学的研究，具有深远的意义。

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛的应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富，制造方便，品种繁多，节省能源和投资，用途广泛，相当于金属、木材和水泥之和，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快。高分子材料不仅为工农业生产及人们的日常生活提供不可缺少的材料，而且为发展高新技术提供更多更有效的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

现代材料科学主要研究材料的制备、结构、性能和加工以及它们之间的相互关系。高分子材料科学是主要研究高分子材料的合成、结构和组成与材料的性质、性能之间的相互关系；探索加工工艺和环境对材料性能的影响；为改进工艺，提高高分子材料的质量和合理使用高分子材料，开发新材料、新工艺和新的应用领域提供理论依据和基础数据。即从材料的化学组成和结构（包括分子结构和聚集态结构）原理来阐明材料性能变化的规律性。在此基础上应用于实践，以达到提高产品质量、改进工艺，更合理、更有效地使用高分子材料的目的，并逐步实现按预定性能设计和制备新材料，也就是以高分子结构-性能-应用为主线，力贯彻基础、应用、发展三者相结合的特点。

材料本身的结构决定了其性能，而性能又决定了用途，用途又反过来要求人们去合成和设计出新材料和新制品，这是唯物辩证的认识规律。人类与材料的关系由原先的由材料固有的特性来制约应用，转变到先有性能需要再去研制满足这种需要的材料，也就是达到高分子分子设计和材料设计的目标。从此出发，本书首先论述高聚物的合成基础，安排了高分子材料的结构和性能的关系，以高分子化学组成和结构原理为基础，来了解材料性能的规律性，并对形态学、流变学等方面知识加以介绍，这是合理使用材料和发展新材料的理论基础，这样对材料认识将会从必然王国走向自由王国。高分子材料设计除考虑结构以外，尚需充分了解材料制品使用的工作环境和要求，才能确定其配方和加工方案，这样才能完成整个工程材料的最优化设计方案。因此本书除对基础理论知识做重点介绍外，对高分子材料的品种、材料加工及发展趋势均进行了论述。

## 1.2 材料的类别

材料可以按不同的角度进行分类。按化学组成分类可分为金属材料、无机非金属材料 and

有机高分子材料三类。按结构形态分类，可分为单晶、多晶、非晶和复合材料等。按材料所起的作用分类，可分为结构材料和功能材料两种。对结构材料主要是使用其机械力学性能，这类材料是机械制造、工程建设、交通运输、能源利用等一切工农业的诸方面的物质基础。功能材料则是具有特殊的物理、化学乃至生理功能的材料。功能高分子是指具有特定的物理和化学乃至生理功能作用，可作为功能材料使用的高分子材料。此外，也可按使用的领域分为电子材料、耐火材料、医用材料、耐蚀材料、建筑材料等不同的类型，材料的分类如图 1-1 所示。

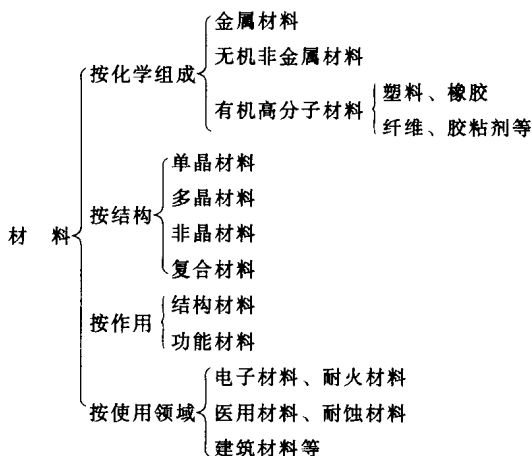


图 1-1 材料的分类

下面就金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料四种类型做简单叙述。

### 1.2.1 金属材料

一般有两种：一种是以纯金属使用；另一种是由几种金属所组成或适当加入某种杂质，以提供其特殊的性能而使用，称之为合金的金属材料，如钢铁、铸铁、青铜、铝合金等。

在工业上，将金属材料分为黑色金属和有色金属两种类型。

黑色金属通常指铁和铁基合金。这是工业上应用最广泛的金属材料。其中又主要是以铁-碳为基的合金，包括碳钢、合金钢、不锈钢和铸铁。碳钢又称碳素钢。根据含碳量的不同可分为：低碳钢（含碳 0.25% 以下）、中碳钢（含碳 0.30% ~ 0.60%）和高碳钢（含碳 0.6% ~ 2%）。合金钢是含有一定量的合金元素的钢。常用的合金元素有铬、钼、钨、钛、钒、钽、铜、铝、镍、钴、锰、硼、硅等，种类很多，广泛地应用在各个工业部门。根据合金元素含量不同可分为：低合金钢（合金元素的总含量一般在 3% ~ 5% 以下）、中合金钢（一般 5% ~ 10%）和高合金钢（一般 10% 以上）。根据合金元素的种类可分为镍钢、铬钢、钨钢、钼钢、锰钢、硼钢、铬镍钢、铬钒钢、锰硅钢等。根据用途可分为合金结构钢、合金工具钢和特种合金钢（如不锈钢、耐热钢等）。不锈钢是指能抵抗酸、碱、盐等腐蚀作用的合金钢总称。主要是含铬合金钢，一般含铬量不低于 12%，这种钢暴露在氧气中时，形成一层薄的氧化铬，对表面起保护作用，因而具有优异的耐蚀性。比较常用的有铬不锈钢（含铬 12% 或更多）和铬镍不锈钢（通常含铬 18% 和镍 8%）两类。铸铁是含碳量大于 2% 的铁碳合金，并含有锰、硅与少量的磷和硫。典型的铸铁含有 2% ~ 4% 的碳和 0.5% ~ 5% 的硅。不同的铸造工艺可生成不同类型、不同用途的铸铁。

有色金属通常是指除铁和铁基合金以外的其余金属。可分为四类：①重金属，如铜、

锌、铅、镍等；②轻金属，如钠、钙、镁、铝等；③贵金属，如金、银、铂、铱等；④稀有金属，如锗、铍、镧、铀等。稀有金属在现代工业中具有重要的实际意义。往往从有色金属中划出，与黑色金属和有色金属并列为三大类。另外还包括以这些金属为基的合金。常用的有铝合金、镁合金、铜合金、钛合金等。

### 1.2.2 无机非金属材料

由无机化合物构成的材料称无机非金属材料，其主要是硅酸盐材料。因为硅酸盐是地球上存在量最大的矿物，是由  $\text{SiO}_2$  和不同的氧化物结合，如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2$  等形成不同的硅酸盐。按其使用情况来看是玻璃、陶瓷和水泥三大类产品的主要成分。

当然除上述以外，像锗、硅等都可构成材料，特别是锗和硅是目前主要的半导体材料。

随着新技术的发展，在原有硅酸盐材料的基础上相继研制了许多新型的无机材料，如用氧化铝制成的刚玉制品，用焦炭和石英砂制成的碳化硅制品以及氮化硼、钛酸钡铁电体材料等。常把这些称为新型无机非金属材料。

### 1.2.3 高分子材料

高分子材料也称为聚合物材料，它是以高分子化合物（树脂）为基体，再配有其他添加剂（助剂）所构成的高分子材料。

高分子材料有各种不同的分类方法。按来源可分为天然高分子材料和合成高分子材料。按大分子主链结构可分为碳链高分子材料、杂链高分子材料及元素有机高分子材料。按性能和用途可分为塑料、橡胶、纤维、胶粘剂、涂料、功能高分子材料以及聚合物基复合材料等。

### 1.2.4 复合材料

由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质以不同方式组合，而得到一种具有复合效果的多相固体材料称之为复合材料。所谓复合效果也就是构成的复合材料其性能优于原先材料的各自性能或具有新的性能特点。复合材料是有连续相的基体材料（如树脂基、金属基、陶瓷基等）和分散相的增强材料（如各种纤维、织物及粉末填料等）所组成。如玻璃钢就是用玻璃纤维或玻璃布增强的塑料。常在饱和聚酯树脂中加入苯乙烯和固化剂等，涂布于玻璃纤维或玻璃布上，再经固化成型而得。也可用酚醛树脂、环氧树脂、呋喃树脂、有机硅树脂等，命名为玻璃纤维增强树脂基复合材料。近年来由于碳纤维的开发利用。以碳纤维作为增强材料的复合材料得到了迅速发展。

复合材料具有比强度和比模量非常高的特点，被广泛地用于航空、航天、导弹、核工业等方面。

## 1.3 高分子材料发展趋势

### 1.3.1 高分子材料科学发展趋势

随着生产和科学技术的发展，对材料提出各种各样的新的要求。但总的来说，今后高分子材料科学发展的主要趋势是高性能化、高功能化、复合化、精细化和智能化。

#### (1) 高性能化

为了满足航空和航天、电子信息、汽车工业、家用电器等多方面技术领域的需要，要求材料的机械性能、耐热性、耐久性、耐腐蚀性等性能进一步提高。因此高性能材料的开发和研究是高分子材料科学近年来发展的一个主要方面。高分子材料高性能化研究主要包括单一高分子材料的高性能化，通过改性技术高性能化以及与高性能材料研究并行的高分子材料试

验评价技术的研究。高性能化的主要途径有：①创制新颖分子结构的高分子聚合物；②通过变更聚合催化剂、聚合工艺条件、共聚、共混、交联、结晶化等进行高分子结构改性；③通过新的加工方法，改变聚合物聚集态结构，达到高性能化；④通过微观复合方法，例如原位复合、分子复合、自增强，达到高性能化。对现有品种的改性是今后提高性能、发展品种最主要的途径。

## (2) 高功能化

功能高分子是高分子材料科学中充满活力的新领域。目前虽处于发展初期，但正十分广泛而活跃地进行研究、开发、创新，并且已在深度和广度上获得进展。出现了一大批各种各样的高功能高分子材料。主要包括电磁功能高分子材料，光学功能高分子材料，物质传输、分离功能高分子材料，催化功能高分子材料，生物功能高分子材料和力学功能高分子材料等。例如像金属那样导电的导电性高聚物，能吸收大量水分的吸水性树脂，用于制造大规模集成电路的光刻胶，作为人造血管和人造心脏等原料的医用高分子材料等等。不难看出，随着时间的推移，将会有更多的高功能化高分子材料问世。无疑，功能高分子材料将是高分子材料科学的希望所在。

## (3) 复合化

复合材料可以克服单一材料的缺点，发挥各组成材料的优点，扩大材料的应用范围，提高材料的经济效益。复合材料是材料的发展方向。复合材料与高分子材料紧密相关。高分子树脂是结构复合材料的最主要的基体材料，许多高性能的增强材料也是由高分子材料所构成。玻璃纤维增强树脂复合材料，当前已大规模地生产和应用，占高聚物基复合材料的绝大部分。主要用于交通运输、建筑、船舶、家电等领域。而且今后仍会有所发展。目前研究的重点正以汽车应用领域为中心，进行成型材料和加工技术的开发，提高生产率。

高性能结构复合材料是新材料革命的一个重要方向，目前主要应用于航空、宇航、军事、造船、海洋工程技术等方面。其中应用最多的是高聚物基高性能复合材料。当前复合材料中基体树脂以热固性树脂为主，但热塑性树脂作为基体材料，近年来研究开发也十分活跃。今后复合材料领域中的研究方向主要是：①高强度、高模量的纤维增强材料的研究与开发；②创制兼具有优良强度、成型加工性和耐热性优良的新基体树脂；③界面特性、粘接性提高及其评价技术的改进；④确立无损检测技术，提高复合材料可靠性；⑤微观复合和宏观复合的综合利用；⑥崭新成型加工技术的开发。

## (4) 精细化

近年来电子信息技术迅猛发展，这就要求所用的原材料及采用的加工工艺技术，进一步向高纯化、超净化、精细化、功能化方向发展。例如超大规模集成电路用光致抗蚀剂，目前光刻工艺分辨率可达 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ ，研究水平接近 $0.1\ \mu\text{m}$ 。为了发展亚微米级( $0.01\ \mu\text{m}$ )和纳米级( $0.001\ \mu\text{m}$ )的超微细光刻工艺，除了要发展适于波长更短的光源(紫外光、电子束、X射线等)曝光的新型光致抗蚀剂外，还必须改进光刻工艺。有机电子材料(例如有机导体和超导体、有机与高分子非线性光学材料、有机铁磁体、有机半导体、光导体等)相继问世。这一研究领域非常活跃，属高科技领域。目前基本上正处于探索阶段。

## (5) 智能化

材料智能化是一项富有挑战性的重大课题。智能材料是使材料本身带有生物所具有的高级功能，例如具有预知预告性、自我诊断、自我修复、自我增殖、认识识别能力、刺激反应性、环境应答性等种种特性，对环境条件的变化能做出合乎要求的应答。例如要开发事先能

预告疲劳、裂缝和寿命的材料；对应环境变化、折射率、透光率、反射率会作相应变化的光学材料；根据人体的状态，控制和调节释放药剂的微胶囊材料；根据生物体生长或治愈的情况，或继续生长或发生分解的血管、人工骨等医用材料等等。从功能材料到智能材料，这是材料科学的一次飞跃。它将是新材料、分子、原子级工程技术、生物技术和人工智能多方面学科知识渗透、融合的产物。

### 1.3.2 高分子材料生产技术的发展趋势

高分子材料生产技术的发展，一方面是改进原有品种的性能或者研制赋有新功能的高聚物；另一方面在技术上必须着眼于工艺技术的合理化、自动化和最佳化，必须在生产过程中重视节省能量和资源、消除污染、防止公害以及注意安全性和劳动卫生。因此产品质量的改进与提高以及工艺技术的完善与最佳化，将成为今后高分子材料生产技术的发展趋势。

#### (1) 综合利用原料，强化生产，简化工艺，实现连续化、自动化、最佳化

虽然在今后相当长的一段时间内，高分子材料的原料仍将以石油为主，但从油、气、煤及农副产品多种途径取得原料的趋势，将会更加明显。综合利用大量价廉的原料，并为此开辟新的合成工艺，例如裂解产物  $C_3$  以上组分合理充分利用，一些烷烃、合成气以及其他工业副产物的利用，从生物资源中制造新材料；简化原有工艺，缩短流程，发展一步或直接合成的单体技术。

开发高效催化剂和引发剂，缩短聚合时间。目前在聚烯烃的生产中，高活性、高定向的高效催化剂已逐步取代常规催化剂，这种趋势将继续发展。不同催化剂或改变催化剂的组成、状态，可以使高聚物具有不同的微观结构，并制取具有不同性能的产品。对于通用高分子材料品种，采用本体聚合工艺将是其发展趋势。

高分子聚合物只有通过成型加工才能成为有使用价值的制品，高分子加工是高分子材料生产中不可缺少的环节。高速化、大型化、自动化是高聚物加工手段的发展趋势，主要是对现有加工方法的完善、改良和合理化。其中最突出的将是电子计算机的应用、复杂成型过程的自动化以及多台加工设备的集中控制。缩短成型周期，简化加工工艺，改善成型方法，发展直接成型将越来越受到重视。在成型加工中，新技术的应用也将引起注意，诸如激光、多种粒子束、微波、超声波、等离子体、磁场等的应用将会取得成效。合成材料加工助剂是成型加工中必不可缺的辅助原料，今后发展趋势是开发高效能、多功能、无毒性的新品种。

#### (2) 节省资源、能源，防治污染

今后高分子材料生产中，不论是单体合成，还是聚合工艺，以至加工成型，技术发展的出发点要着眼于节省资源、能源和无公害。特别是防治污染。因伴随着高分子材料消费量的日益增长，用途不断地扩大，相应的废弃物也愈来愈多。对高分子合成材料废弃物的处理和回收利用，是高分子材料技术发展中的一个必须和亟待解决的问题。

### 1.3.3 高分子材料性能测试及评价技术

材料评价技术对工业材料的开发及利用起着至关重要的作用。材料评估技术包括对材料性能的预测及判定、材料设计以及测试技术三个方面。对高分子材料而言，在各种使用场合下，如何预测制品的性能，尤其是对耐环境性、耐久性、长期使用寿命等的预测，虽尚未成熟，但十分重要。如对高性能高分子材料，需要研究开发和建立在极端环境下材料使用可靠性的实验方法，以及对材料结构缺陷的分析（包括点缺陷、线缺陷和面缺陷）和无损检测技术的开发。对高功能高分子材料需要解决极高精度的结构测定和功能评定技术。这些当然不仅指对单一性能的评价，而是还要求对复合性能的评价。在分子材料的生产制造和应用研

究过程中，应从高分子科学基础出发，结合具体问题综合研究来控制质量，提出比较容易测定，又能在本质上表达复杂结构或性能主要特点的表征参数，从而较好的解决实际问题。

#### 1.3.4 高分子设计和材料设计

根据需要合成具有制定性能或功能的高分子材料，即所谓的“高分子分子设计”和“材料设计”。目前已开展的工作有几种。①继续深入研究组成、结构和性能（或功能）之间的关系，找出定性、定量关系；这里所指的结构不仅包括分子结构、大分子结构，还包括超分子结构以及通过填充、共混、复合等所形成的复杂结构；对聚集态的研究和设计更显重要。②按需要合成具有制定链结构的高聚物；这些链结构包括定链节单元、定聚合度、定支化度、支化、定向、定序、定交联点。③研究在加工成型时，按需要产生一定的聚集态结构、高次结构以及成型条件、工艺参数的内在联系和相互关系。④高分子材料科学和现代信息处理技术的相互结合，开发高分子材料分子设计软件、计算机辅助合成路线选择软件、计算机辅助材料选择的专家系统以及建设高分子材料数据库等。此外，正在推进在分子和原子一级水平设计和合成高分子材料的研究。

#### 参 考 文 献

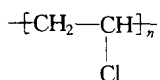
- 1 国家自然科学基金委员会. 自然科学学科发展战略调研报告. 高分子材料科学. 北京: 科学出版社, 1994
- 2 张留成主编. 高分子材料导论. 北京: 化学工业出版社, 1993
- 3 张留成, 李源勋, 高俊刚. 高教研究. 1997, (1): 108
- 4 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 5 师昌绪. 新型材料与材料科学. 北京: 科学出版社, 1988

## 第二章 高聚物的合成基础

### 2.1 高分子化合物的概述

#### 2.1.1 高分子的基本概念

高分子化学是研究高分子化合物的合成和反应的一门科学；高分子化合物（简称高分子）的相对分子质量高达  $10^4 \sim 10^6$ ，往往是由许多相同的、简单的结构单元通过共价键（有些是以离子键）有规律的重复连接而成。因此，高分子又称高聚物。例如聚氯乙烯有如下表示的结构：

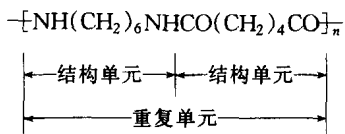


方括号内为高聚物的结构单元，也是其重复结构单元并简称为重复单元，有时也称为链节。 $n$  代表重复单元数，又称为平均聚合度。重复单元的分子量 ( $M_0$ ) 与  $n$  的乘积为该高聚物的平均分子量  $\bar{M}$ ：

$$\bar{M} = M_0 \times n$$

由于高聚物的  $n$  值很大，所以链端基通常略去不计。由能够形成结构单元的小分子所组成的化合物，称为单体，是合成高聚物的原料。像聚氯乙烯的结构单元和所用原料氯乙烯单体相比，原子种类和各种原子的个数完全相同，这种单元又可称为单体单元；由一种单体聚合而成的高聚物称为均聚物，如上述聚氯乙烯。若由两种以上的单体共聚而成的高聚物则称为共聚物，如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物。

聚酰胺一类高聚物的结构式则有不同。例如尼龙 66。



其重复单元由  $\text{-NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH-}$  和  $\text{-CO(CH}_2\text{)}_4\text{CO-}$  两种结构单元所组成。这两种结构单元比其单体己二胺  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  和己二酸  $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_4\text{COOH}$  少一些原子，是聚合过程中失去小分子的结果，此类结构单元不宜称为单体单元。

#### 2.1.2 高分子化合物的分类和命名

##### (1) 分类

可以从不同的角度进行分类，如来源、高聚物的结构、用途及大分子链的结构形态等。

从来源可简单的分三类：①天然高分子，包括天然无机（石棉、云母等）和天然有机高分子（纤维素、蛋白质、淀粉、橡胶等）；②合成高分子；③半天然高分子（醋酸纤维、改性淀粉等）。

根据主链结构也可分为三类：①碳链高分子，大分子主链完全由碳原子组成，例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等乙烯基类和二烯烃类高分子；②杂链高分子，主链除碳原子外还含有氧、氮、硫等杂原子的高分子化合物，如聚醚、聚酯、聚酰胺等；③元素有机高分子，



主链不是由碳原子，而是由硅、硼、铝、氧、氮、硫、磷等原子所组成，但侧基却由有机基团如甲基、乙基、乙烯基、芳基等组成，如有机硅橡胶。

根据高分子化合物的用途可区分为塑料、纤维和橡胶（弹性纤维）三大类，如果加上涂料、胶粘剂和功能高分子则有六大类。

## (2) 命名

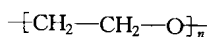
高分子化合物目前尚未有统一的命名法，目前命名大致以所用单体及高分子的结构来命名，还有商品名和俗名，以及根据国际理论与应用化学联合会（IUPAC）所提出的结构系统命名法。

① 据单体和高分子结构命名 天然高分子用的是习惯专有名称，例如纤维素、淀粉、蛋白质等。对于合成的高分子，则在单体化合物前面冠以“聚”字而成，如聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚甲醛等。当然聚乙烯醇则是其假想单体“乙烯醇”的高聚物。由两种或两种以上单体经共聚所得高分子化合物，则在两单体间加“-”，再加“共聚物”后缀为名。如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。对于两种或两种以上单体经缩聚而得高分子化合物，习惯上有两种命名法。一种是在二单体反应物前，冠以“聚”字，如聚对苯二甲酸乙二醇酯；另外一种是取两种单体的名称后再加后缀“树脂”，如酚醛树脂、脲醛树脂。“树脂”是一技术术语，是指未加助剂的高聚物粉料和粒料等产物。

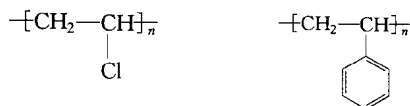
许多合成弹性体为共聚物，往往从共聚单体中各取一字，后缀以“橡胶”二字，如乙（烯）丙（烯）橡胶、丁（二烯）苯（乙烯）橡胶等。

我国对合成纤维习惯称之为“纶”，如锦纶（聚己内酰胺）、腈纶（聚丙烯腈）、涤纶（聚对苯二甲酸乙二醇酯）等。

② IUPAC 的结构命名法 人们虽已习惯于上述名称，但不严格，还会引起混乱。如：



主要是以环氧乙烷开环聚合而成，所以习惯上称聚环氧乙烷，除此之外，通过乙二醇、氯乙醇及氯甲醚都能合成。为了学术交流，IUPAC 提出以结构为基础的系统命名法。按下列顺序进行：a. 确定重复单元结构，加上括号；b. 排出重复单元中次级单元的次序；c. 给重复单元命名；d. 冠以“聚”字。像上述化合物，按 IUPAC 法命名应叫聚（氧化乙烯）Poly（oxyethylene），再如，聚氯乙烯、聚苯乙烯应命名为聚（1-氯化乙烯）和聚（1-苯基乙烯）。



另一原则是含元素最少的基团先写，如： $\text{—[CH}_2\text{—CH—O]}_n\text{—}$  应命名为聚 [氧化（1-氟化乙烯）]。

IUPAC 系统命名虽然比较严谨，但显得冗长繁琐。IUPAC 并不反对继续使用以原料来源为基础的较清晰的命名，但希望在学术交流中尽量少用。

### 2.1.3 高分子的特性

#### (1) 聚合反应的类别

高分子化学发展早期曾根据单体和高聚物的组成和结构发生的变化，将为数不多的聚合反应分成加聚反应和缩聚反应两大类。加聚反应的产物叫加聚物，加聚物的元素组成与其单体相同，仅仅是电子结构有所改变。加聚物的分子量是单体分子量的整倍数，氯乙烯加聚成