

高分子材料概论

韩冬冰 王慧敏 编著



中国石化出版社

高分子材料概论

韩冬冰 王慧敏 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书简要叙述了高分子科学和高分子材料的基本知识,全面介绍了通用塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂、高分子复合材料和高分子材料的加工、利用,并专章介绍了工程塑料、功能高分子材料、医用高分子材料、有机氟材料、有机硅材料和聚氨酯材料等新型高分子材料。本书既有广度,又有一定的深度。

本书既可作为化工、轻工、高分子材料学科的大学本科基础教材,又可作为有关工程技术人员的参考书,是普及高分子材料学科知识的一本不可多得的读物。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料概论/韩冬冰,王慧敏编著.
—北京:中国石化出版社,2003
ISBN 7-80164-436-0

I. 高… II. ①韩…②王… III. 高分子材料-高等学校-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 074205 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 17 印张 436 千字 印 1—3000

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月第 1 次印刷

定价:32.00 元

前 言

材料在人类生活中的地位是自不待言的。材料不仅是用品、用具、器具，还是工具和各种手段的主要物质基础。材料的发展和进步，直接影响到人类生活的改善和科学技术的进步，这些不必铺陈，读者自会想得清楚。人们把材料分为天然材料和合成材料或者无机材料和有机材料，通常又分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料，这并不等于材料的全面，但基本覆盖了材料的范畴。

我们这里讲的是高分子材料，也就是有机高分子材料。人类在远古或古代使用的材料中，使用高分子材料的比重较大，可能约占 80% 以上。随着历史的演进，高分子材料使用的比重逐步缩小，大量的金属材料被应用，甚至人类使用材料中有 80% ~ 90% 都是金属。但是到 20 世纪 30 年代之后，化学家和工程师们合成了许多有特色的高分子材料，不仅替代了资源有限的天然高分子材料，扩大了应用范围和用量，而且替代了许多金属材料，因为它比金属材料更轻、更韧、更好加工等等。况且随着石油工业的发展，它的资源丰富甚至曾被误认为可以“取之不尽”。仅仅替代金属尚不足道，随着高新技术和尖端科学领域的开发，高分子材料出现了许多金属或其它材料不可替代的性能和功能，有些地方成了非它不可的材料。当代，人类应用高分子材料的比重在逐步上升，已经接近 40%。三种材料接近于三分天下之势。

高分子材料学科很年轻，但充满活力，在当今能源工程、信息工程、生物工程和材料工程这被称之为文明大厦和未来进步的“四大支柱”中，占有重要的地位，其实在另外三个支柱的发展中也一刻离不开材料，甚至于一刻也离不开高分子材料。正是因为它年轻，藏在深闺人不识，因此有必要普及高分子材料方面的知识。这本书无疑是一本入门的读物。什么叫入门？入门不等于钻进去，更不等于钻得很深，而是在入门时给读者、或者说是“高分子材料公园”的游客们，在“门口”看一张“导游图”。这个图力求做到纵览全局，简练又不失深度，

全面又不失重点；点面结合，深浅相得，既有科学又有工程，既可以依此深钻下去，细细“游览”，也不妨看一看略知一二，作为知识储备。这种思维和成书体系，正是作者的初衷，不知读者是否有同感。

工程不同于自然科学和社会科学，它是人类创新和创造的产物，是一种综合文化和设计文化，也是创新文化，因此在培养工程学科学生时要尽早地让他们接触工程，认识工程，具有工程意识，具有工程师的思维。所以，在由烟台大学化工系虞乐舜教授牵头，韩冬冰教授、任万忠教授等共同承担的山东省教学科研项目“化工专业课程体系和化工工艺学教材研究”中，对工程教育和工程基础教育，包括化学工程与工艺、高分子材料、环境化工等专业的课程体系做了规划研究。“高分子材料概论”作为上述专业方向的新生在入学后第一个学期就接触到的一门工程和工艺的基础课，供学生选修或限选，让工科学生更早地接触工科知识和工程基础。实践证明这是很好的安排。这个科研项目获得山东省研究二等奖。本书不仅是对高分子材料有兴趣的人们的入门读物，也是大学本科高分子材料专业学生们低年级教材。

本书由韩冬冰和王慧敏合作，分别编著有关章节，其中第二、三、五、六、十三、十四、十五章由王慧敏编写，其它由韩冬冰完成。由于材料和水平的限制，况且材料学科进步迅速，本书错漏缺失之处在所难免，诚望专家和读者提出宝贵意见以俟修正。

在本书编著过程中，得到领导和老师的支持，特致谢忱。

编者

2003年7月

目 录

第一章 认识高分子	(1)	二、高分子材料性能的测定	(46)
第一节 什么是高分子	(1)	第三章 通用塑料	(47)
一、高分子的定义	(1)	第一节 通用塑料概述	(47)
二、高分子的分类	(1)	第二节 通用塑料分类和成型	(47)
第二节 高分子科学发展的历史	(3)	一、通用塑料分类	(47)
一、高分子的利用、改性和合成的发展	(3)	二、塑料的成型	(47)
二、高分子学科的产生发展和进步	(6)	第三节 通用塑料性能和用途	(48)
第三节 高分子学科的术语和基本概念	(7)	一、通用塑料的性能	(48)
一、有关高分子合成的概念	(7)	二、通用塑料的用途	(49)
二、有关高分子形态结构的概念	(12)	第四节 重要的通用塑料	(49)
三、高分子的命名	(16)	一、聚乙烯	(49)
第四节 高分子的结构	(20)	二、聚丙烯	(52)
一、高分子的一次结构	(20)	三、聚氯乙烯	(54)
二、高分子的二次结构	(20)	四、聚苯乙烯	(55)
三、高分子的三次结构	(21)	五、ABS	(55)
四、高分子的高级结构	(21)	六、酚醛塑料	(56)
五、高分子的结晶取向和液晶	(21)	七、氨基塑料	(57)
六、高分子的宏观状态	(22)	第五节 塑料用助剂	(58)
第五节 高分子的结构和性能	(23)	第四章 工程塑料	(60)
第六节 合成高分子的方法	(24)	第一节 工程塑料概述	(60)
一、逐步聚合反应	(25)	一、什么是工程塑料	(60)
二、连锁聚合反应	(28)	二、工程塑料分类	(60)
三、高分子的侧基端基化学反应	(30)	三、工程塑料的发展历史和现状	(61)
四、高分子共混和高分子合金	(31)	四、工程塑料的主要特性	(64)
第二章 高分子材料概述	(32)	第二节 重要的工程塑料及其应用	(65)
第一节 材料和高分子材料	(32)	一、聚酰胺	(65)
第二节 高分子材料分类	(33)	二、聚碳酸酯	(68)
一、按照高分子材料的来源分类	(34)	三、聚甲醛	(72)
二、按照高分子化合物的主链结构分类	(34)	四、聚苯醚和改性聚苯醚	(74)
三、按照高分子材料的用途分类	(34)	五、热塑性聚酯 PBT 和 PET 等	(77)
第三节 高分子材料的相关概念、术语	(36)	第三节 特种工程塑料	(80)
第四节 高分子材料的性能	(37)	一、聚酰亚胺	(80)
一、高分子材料的力学性能	(37)	二、聚砜	(83)
二、高分子材料的物理性能	(41)	三、聚醚酮	(84)
三、高分子材料的化学性能	(44)	四、聚苯硫醚	(85)
四、高分子溶液	(44)	五、热致性液晶	(86)
第五节 高分子材料的研究方法	(45)	六、其它特种工程塑料	(87)
一、高分子材料结构的测定方法	(45)	第四节 工程塑料的高分子合金	(87)

第五章 合成橡胶	(88)	二、主要的涂料用树脂	(116)
第一节 概述	(88)	三、高性能树脂和特种涂料	(118)
第二节 通用橡胶概述	(91)	四、粉末涂料	(118)
一、天然橡胶	(91)	五、水性涂料	(119)
二、丁苯橡胶	(91)	六、紫外线固化涂料(UV 涂料)	(119)
三、顺丁橡胶	(92)	七、防火涂料	(120)
四、异戊橡胶	(93)	第二节 胶粘剂	(120)
五、氯丁橡胶	(94)	一、概述	(120)
六、乙丙橡胶	(94)	二、热塑性高分子胶粘剂	(121)
七、丁基橡胶	(95)	三、热固性高分子胶粘剂	(121)
八、丁腈橡胶	(96)	四、橡胶型胶粘剂	(122)
第三节 特种合成橡胶	(97)	五、结构胶粘剂和耐热胶粘剂	(122)
一、硅橡胶	(97)	六、热熔胶粘剂	(123)
二、氟橡胶	(97)	七、压敏胶	(123)
三、聚丙烯酸酯橡胶	(97)	八、水基粘合剂(水性胶粘剂)	(124)
四、聚硫橡胶	(98)	九、其它胶粘剂	(124)
五、聚氨酯橡胶	(98)	第三节 印刷油墨	(124)
六、氯醚橡胶	(98)	第八章 医用高分子	(126)
第四节 热塑性弹性体	(98)	第一节 概述	(126)
第五节 粉末橡胶和液体橡胶	(100)	第二节 医用高分子材料的基本要求	(132)
一、粉末橡胶	(100)	一、组织相容性	(132)
二、液体橡胶	(100)	二、酶生物老化性	(133)
第六章 合成纤维	(102)	三、血液适应性	(133)
第一节 概述	(102)	第三节 医用高分子材料概论	(133)
一、天然纤维	(102)	一、血液相容性高分子材料	(133)
二、化学纤维	(103)	二、人工器官和应用的高分子材料	(134)
第二节 合成纤维概述	(103)	三、高分子药物、药物释放媒介	(136)
一、合成纤维分类	(103)	四、医疗器械和包装材料	(138)
二、合成纤维性能和应用	(104)	五、医用硅橡胶和医用聚氨酯简述	(138)
第三节 常见的几种合成纤维	(105)	第九章 功能高分子	(143)
一、聚酯纤维	(105)	第一节 概述	(143)
二、聚丙烯腈纤维	(106)	第二节 功能高分子的获得途径	(144)
三、聚酰胺纤维	(107)	一、功能高分子结构与性能的特点	(144)
四、聚丙烯纤维	(108)	二、功能高分子的分子设计	(146)
五、聚乙烯醇纤维	(109)	三、功能高分子材料的获得(合成)	(146)
六、聚氨酯纤维	(109)	第三节 重要的功能高分子述略	(148)
七、聚氯乙烯纤维	(110)	一、离子交换树脂	(148)
第四节 其它品种纤维	(110)	二、高分子吸附剂和吸附树脂	(152)
一、天然纤维	(110)	三、光敏性高分子	(154)
二、人造纤维	(111)	四、磁性记录材料	(155)
三、特种合成纤维	(112)	五、高分子试剂和催化剂	(155)
第七章 涂料和粘合剂	(114)	六、高分子膜材料	(155)
第一节 涂料	(114)	七、导电高分子	(156)
一、概述	(114)	八、高分子液晶和其它功能高分子	(157)

第十章 有机硅	(158)	六、其它特种氟橡胶	(195)
第一节 概述	(158)	七、氟橡胶硫化和加工	(197)
第二节 有机硅单体	(161)	第十二章 聚氨酯	(198)
一、常用单体	(161)	第一节 概述	(198)
二、一般单体	(165)	第二节 聚氨酯的单体和聚合工艺	(201)
三、特殊单体(特种硅烷)	(166)	一、多异氰酸酯	(201)
第三节 硅油	(168)	二、多元醇	(208)
一、概述	(168)	三、聚氨酯的聚合反应	(210)
二、主要硅油	(168)	四、聚合反应工艺的影响因素	(214)
三、其它硅油和特殊硅油	(171)	五、分子结构与性能的关系	(214)
四、硅脂和硅乳液等硅油再加工产品	(172)	第三节 材料形态和应用领域	(215)
第四节 硅橡胶	(172)	一、泡沫塑料	(215)
一、概述	(172)	二、聚氨酯弹性体	(217)
二、高温硫化硅橡胶	(173)	三、聚氨酯涂料	(220)
三、混炼胶	(175)	四、聚氨酯胶粘剂	(221)
四、室温硫化硅橡胶	(175)	五、聚氨酯纤维	(222)
五、硅橡胶的改性	(178)	六、聚氨酯人造革和合成革	(223)
第五节 硅树脂	(178)	七、聚氨酯铺地材料	(223)
一、概述	(178)	八、聚氨酯防水材料	(224)
二、纯硅树脂	(179)	九、水性聚氨酯	(224)
三、改性硅树脂	(180)	第十三章 聚合物基复合材料和高分子合金	(227)
第六节 有机硅材料应用举例	(180)	第一节 聚合物基复合材料概述	(227)
第十一章 有机氟	(183)	一、复合材料概述	(227)
第一节 概述	(183)	二、聚合物基复合材料的分类	(227)
第二节 基础原料和基本单体的合成	(183)	三、聚合物基复合材料的基材	(228)
一、无水 HF 合成	(183)	四、聚合物基复合材料的增强剂	(229)
二、四氟乙烯合成	(184)	五、复合材料的添加剂	(231)
三、三氟氯乙烯合成	(185)	六、聚合物基复合材料的性能和用途	(233)
四、全氟丙烯(六氟丙烯)	(186)	七、聚合物基复合材料的成型方法	(234)
五、偏氟乙烯	(186)	第二节 聚合物共混和高分子合金	(234)
六、氟乙烯	(186)	一、聚合物共混的目的	(235)
七、全氟辛酸	(186)	二、聚合物共混的方法	(235)
第三节 氟树脂	(186)	三、高分子合金的性能	(236)
一、聚四氟乙烯	(186)	四、高分子合金的主要品种	(238)
二、聚偏氟乙烯	(188)	第十四章 高分子材料的加工	(241)
三、聚三氟氯乙烯	(189)	第一节 塑料的加工	(241)
四、聚氟乙烯	(190)	一、成型物料的配制	(241)
五、四氟乙烯-全氟丙烯共聚物	(191)	二、塑料的挤出成型	(242)
第四节 氟橡胶	(192)	三、塑料的注射成型	(245)
一、氟橡胶 23	(192)	第二节 橡胶的加工	(246)
二、氟橡胶 26	(193)	一、橡胶配合剂	(246)
三、氟橡胶 246	(193)	二、橡胶的加工	(247)
四、四丙氟橡胶	(193)	第三节 纤维的加工	(248)
五、氟硅橡胶	(194)	一、纺丝	(248)

二、纤维的后加工	(249)	二、二级回收	(255)
第十五章 高分子材料回收利用	(252)	三、三级回收	(255)
第一节 概述	(252)	四、四级回收	(256)
第二节 高分子废弃物	(253)	第四节 高分子材料的回收利用	(256)
一、工业性废弃物	(253)	一、废塑料的回收利用	(256)
二、一般性混杂废弃物	(253)	二、废橡胶的回收利用	(259)
第三节 高分子回收利用概述	(255)	三、废纤维的回收利用	(262)
一、一级回收	(255)	主要参考文献	(264)

第一章 认识高分子

在我们的周围，高分子无处不在。当我们一觉醒来，睁开眼一看，我们的床，桌子，椅子，床头的灯罩，导线的包皮，床头的方便开关，电视机的外壳、冰箱的涂层；电脑的机壳、屏幕；窗上的玻璃，旁边一泻到地的窗帘；窗外的绿树、红花，飞舞的蜜蜂；我们穿的衣服，盖的被子，穿的袜子、拖鞋，吃的早点面包，用的电话，坐的汽车其轮胎、外壳涂料、内部衬垫、装修材料；地上的岩石，泥土，混凝土的楼房……都含有多种高分子。

第一节 什么是高分子

一、高分子的定义

尽管我们生活在高分子的世界里，真的要给高分子下一个定义，也不容易。

通常定义是分子量(现称相对分子质量)大于 10^4 ，即分子量超过 1 万的分子叫高分子，实际上有时七八千分子量也是高分子，再小一些也许还可以叫高分子。高分子的“高”，可能又来自于另一个字源。与“高分子”对译的英文名词有两个，一个写作“*macromolecule*”，直译是“大分子”；另一个写作“*high polymer*”，直译为“高的聚合物、高级聚合物或高聚合的聚合物”，简称“高聚物”，汉语成了“高分子”，也许是“高聚物大分子”的简称。

仔细推敲，这 *macromolecule* 和 *high polymer* 还是有区别的。按照 IUPAC(国际纯粹化学和应用化学协会)命名法委员会的规定，这后一个英文词汇，指的是组成单元相互多次重复连接而成的那种物质(东西)；前词指的是不一定有规律或者虽有规律但未必老是重复的单元，反正是分子量很大的东西，诸如酶、胰岛素之类大约这样称呼较好。在汉语里有时不分，统称为高分子，很少有人叫“大分子”的。对于那些多次重复单元连接成的物质(*high polymer*)常常叫高分子，有时叫聚合物、聚合体、高聚物、高聚体等，通用的叫法是“高分子”或高分子物质，有时也有人称为高分子材料。其实，材料另有定义(下一章介绍)，但叫惯了，似乎也可以理解。高分子物、高分子物质应与高分子材料加以区别。

大多数情况下，人们研究的“高分子”，指的是那种 *high polymer*，有时用 *polymer*，即指那些有固定的链条单元(也许不止一种单元)，这些单元又多次重复或有规律重复出现而分子量又足够大的分子。例如三聚甲醛、多聚乙二醇等，它们有单元重复出现，可是它们不是高分子，因为其分子量不够大。那些分子量足够大，可是不大好找重复出现单元的 *macromolecule*，往往在其它领域(如生物学、天然物质化学等)研究，不大归于“高分子”这个学科。还有一些物质，也可以找到重复单元，以一定形式连接，分子量也足够大，如水晶、硅酸盐之类，但也不在“高分子”这个学科。它们被人类发现和研究得较早，当时还没有高分子这个名词，现在硬要改过来似乎也无必要，已独立成为一个学科分支。现今有人把它们划于“无机高分子”，但支持者不多。

二、高分子的分类

任何一个分类方法都是人为的。人们总认为他们的分类符合科学，实际上，并非如此。

因此采取折衷的做法，就是按许多方法、许多标准来分类。分过来合过去，意义并不重要，但对想了解高分子的人，还是应当了解一下各种分类的说法。

按生物和生命活性来分，则有生命高分子和非生命高分子之分。生命高分子并不全指生物体内制造出来的高分子，而只特指其中的控制化学反应、遗传、信息等生命功能的高分子。可见，生命高分子基本不随时间地点和个体而转移。非生命高分子则不尽然。

按天然和人工制造的途径划分为天然高分子和人工合成的高分子。

这又出了一个问题，改性的天然高分子算哪一类？改性不等于形状的改变，如纤维素变成纸，只是用化学或其它方法改变性能和物状，因此又分为以下三类：

{ 天然高分子
天然产物改性的高分子
人工合成的高分子

按高分子链条的主链条来看，通常可以分为无机高分子和有机高分子。

这又有问题了，比如主链是碳，而此外所有原子都不是 C 或 H，算无机物还是有机物？比如主链不是碳可是和主链上原子连接的全是烃基团，算无机还是有机高分子？于是又折衷，增加一个类别，叫半无机高分子。

{ 有机高分子
无机高分子
半无机高分子

还可以按高分子主链条的原子种类来分：

{ 有机高分子 { 碳链高分子
碳杂链高分子
非碳链高分子 { 无机高分子
半无机高分子(元素有机高分子)

如果按高分子链条和主体的微观结构划分又可以分为：

{ 线性高分子
梯形高分子
网状高分子
立体交联高分子
交叉穿插高分子
高分子合金

以上各种分类法又被天然的高分子和人工合成的高分子分类法所涵盖，有机高分子中有天然的、合成的和改性的几种；无机高分子中也有天然的、合成的和天然产物改性的几类。

天然的有机高分子一般是生物体制造的，包括维持形态的一种，如肌肉、骨皮毛爪、纤维素、细胞壁等；还包括另一种具有生命功能的，如酶类，则又是生命高分子。

天然无机高分子大约是地球从熔融态冷却下来就存在的，如云母、水晶、岩石。实际上，天然无机高分子也在“生长”，晶体也在变，有没有生命尚不得而知。合成的有机高分子、半有机半无机高分子，又可以按高分子链条来分成若干种，总之，分类只是粗略的，不很准确的。

高分子按使用形态划分可分为橡胶、塑料和纤维，随着使用形态的扩展，又可以增加许多形态，一般分类为：

塑料
橡胶
纤维
涂料
粘合剂
其它

这种分类方法又与材料的分类相交叉，很难把用作材料的高分子物和材料本身截然分清。如果按用途分则可以分类更多、更细。

本书介绍的主要是人工合成的高分子和部分天然高分子改性的半人工合成的高分子，而且以有机高分子半有机高分子为主，不包括一些人工合成的无机高分子，比如玻璃、硅酸盐、陶瓷等。实际上这些物质通常人们也不叫它们高分子，而叫无机非金属材料。所以，高分子这个概念几乎狭窄到仅指人工合成的有机高分子，包括少数无机和半无机高分子以及部分改性的天然高分子。

第二节 高分子科学发展的历史

一、高分子的利用、改性和合成的发展

1. 天然高分子利用

天然高分子从古代就被人们发现并利用。在利用过程中，人们不断改进加工技术，将竹、木、棉、麻、丝、皮、毛等用于建筑、工具、用品、纺织、造纸、制衣制革、防寒制品等，把植物体内的“树脂”(树流出的油脂)用于涂料、粘合剂、药物和溶剂等等。

2. 天然高分子改性的早期成果

天然橡胶的改性是由于发现了橡胶的硫化。起先人们用天然胶乳炼制成固体生胶后，要寻找它的溶剂，用于涂层防水。从 1763 年至 1823 年，先后有人发现了松节油、乙醚、石脑油可以溶解橡胶，但涂布后热粘冷脆开裂。到 19 世纪 30 年代，许多人想用当时已知的先进炼钢技术，用炼制“合金”的方法来使橡胶变成“合金”，提高强度。于是他们将许多物质，如焦炭、石灰、滑石、硫黄、酸、碱、油等，添加到橡胶中，或煮或熬或加热或搅拌，不知做了多少试验，费了多少精力，屡遭失败。1839 年侨居美国的英国人古特异(Goodyear)把硫黄加入到已经燃烧的橡胶中时，发生了激烈反应，放出大量窒息性气体。后来，他再进入实验室，偶而发现忙乱中撒在试验台上发黑的橡胶，加热时不发粘，高温下尚存弹性和强度。他从废物堆里找回丢掉的橡胶，研究了它的性能，分析那种难闻的窒息性气体是硫黄在空气中燃烧所致。他继续工作，研究隔绝空气、添加硫黄的最佳配比等，终于取得成功。1844 年他获得硫化橡胶的专利。1858 年在法国举行的工业展览会上，硫化橡胶得到了推广应用，古特异成了公司总裁，橡胶销量从 1824 年不到 100t，上升到几千吨。

1832~1845 年，人们发现用硝酸处理洁净的纤维素，能得到硝化纤维，但难于加工。到 1872 年，有人发现加入樟脑后，硝化纤维易于加工，做成了叫“赛璐珞”的塑料。1884 年用来制作照相底片、电影胶片。它应用极普遍，可制台球，还用来制假牙、梳子、刀柄、镜框、镜架。做衣领可以防水、又不打褶，成为畅销品，但极易燃烧，男人穿上这种衣领，不敢抽烟。

1855 年，法国人奥德马尔把硝化纤维溶解在乙醇-乙醚混溶液中，将溶液通过毛细针

管挤到空气中，溶剂挥发后得到一根人造丝，实现了人类多少年来的梦想。但由于硝化纤维易燃易爆，无法应用。1883~1884年，英国一位学徒出身的业余科学爱好者，用硫化铵溶液对硝化纤维脱硝获得成功。1884年法国人查东耐特将硝化纤维用细孔制成人造丝，并于1891年建厂，日产约50kg。

1857年德国人施韦策(Schweizer)发现纤维素可溶于铜氨液中。到1890年，德国人研究发现这种溶液遇到水、碱、酸，又能再生出纤维素来，利用这个原理生产铜氨再生人造丝，1899年建厂。1900年英国建成年产1000t的人造丝厂。1911年改进凝固浴，使丝质大大改善。从此，以制备纺丝液——纺丝成形，凝固牵伸——后处理，形成完整工艺，其基本原理沿用至今。

3. 合成高分子的诞生与发展

早在1872年，德国的拜尔(A. Bayer)就提到苯酚和甲醛在酸性介质中反应形成树脂状物质，树脂可熔可溶，但未引起注意。因为当时人们追逐和好奇的是合成各种低分子物质，结晶提纯测定物理性质，研究其性质。而这种树脂状物质是合成低分子物的障碍。到1891年，有人用浓硫酸催化得到不熔不溶的多孔物质，仍然因为无法提纯结晶而放弃研究。直到1907年，在英国工作的比利时人贝克兰德(Baekeland)在前人基础上深入研究苯酚与甲醛的反应，指出在不同条件下，可得到两类树脂，一是酸催化下生成可熔可溶的，称虫胶代用品；另一个是碱介质中生成不熔不溶树脂。他准确提出了控制反应的三个阶段，A阶段是开始阶段，生成物可溶可熔；B阶段生成软而不溶物；C阶段则生成不熔不溶产物。在第三阶段之前加入木粉，能提高韧性。他先后发表119篇专利，并有“热和压力”作为加工技术的专利。这是人类历史上第一个完全靠化学合成方法生产出来的树脂，命名为“Bakelite”。1907~1909年投产，1910年建成日产180kg的工厂，用作电气绝缘材料。在中国的俗名叫“电木”。1925年技术改进由一步法改成现在仍采用的二步法。20世纪30年代，酚醛树脂的应用，全面突破进展，产量已有二十多万吨，1932年世界上第一个塑料外壳的黑色电话机问世，所用塑料就是酚醛树脂。

20世纪30年代，由于合成氨工业的发展，许多人对高压合成十分有兴趣。1933年英国ICI(帝国化学公司)的鲁宾逊建议用乙烯和苯甲醛作超高压反应，在1000~2000atm(1atm=101325Pa)、170℃反应未获结果，只发现在容器壁上附有蜡状物。1935年又进行了乙烯的高压试验，由于密封不好漏掉了乙烯，压力下降，补充乙烯后，出乎意料，却获得了8g粉末，这就是聚乙烯。分析原因可能是补充乙烯时，补充了微量氧气。1936年获得专利，1939年英国建立了高压聚乙烯的工厂。聚乙烯作为电缆料用于军事上，美国的杜邦公司和UCC(联合碳化物公司)在第二次世界大战时投产，德国也在研究乙烯高压合成，到1944年达到中试规模。50年代初高压聚乙烯年产已达十多万吨。

1950年起，世界上有三个试验组在研究烯烃低压聚合方法。德国的齐格勒(Ziegler)在1953年用三乙基铝和 $TiCl_4$ 搭配，使乙烯常压下聚合，这使科技界十分震惊也使人们豁然开朗，破除了对“科学”的迷信。齐格勒催化剂也有了一系列品种。到1969年，比利时人研究“第二代”催化剂，活性又提高几百倍。

1954年，意大利的纳塔(G. Natta)将齐格勒催化剂中 $TiCl_4$ 改为 $TiCl_3$ (结晶态)，用于丙烯聚合，获得整齐的“等规聚丙烯”，高熔点、高结晶度。纳塔用类似的方法聚合了苯乙烯和其它 α -烯烃。

在这之前，聚氯乙烯的研究十分活跃，二次大战中，美德都制定了大规模生产计划，在

1943年产量各自接近4万吨。美国和德国分别在30年代工业化生产聚苯乙烯。

1927~1931年间，美国和德国先后生产有机玻璃，在40年代开始生产水溶性聚丙烯酰胺。四氟乙烯的聚合于1938年发现，1950年美国杜邦公司正式工业化。

1900年以后对天然橡胶的结构研究取得进展，人工合成橡胶登上历史舞台。第一次世界大战时，德国用二甲基丁二烯制造合成橡胶，实现了工业化。由于当时没有研究好的工艺路线和条件，要在30~35℃下聚合6个月。1916~1918三年间德国生产了2000多吨甲基橡胶。

1925年，前苏联设计了第一个制造丁二烯的工厂，1931年制成丁钠橡胶中试厂，同年建设了几个大型工厂生产丁钠橡胶。德国和美国先后开发并投产的有丁苯橡胶、丁腈橡胶，仅1942~1944年间，美国和加拿大建有三百多家厂，生产100多万吨丁苯橡胶。同时期美国研制并投产了聚硫橡胶和氯丁橡胶、丁基橡胶。50年代由于齐格勒和纳塔的定向聚合研究，丁钠橡胶被定向聚合方法取代，同样用丁二烯为原料，通过定向聚合得到了性能优异的顺丁橡胶。1954年美国聚合异戊二烯生产所谓合成天然橡胶。

1912年德国的克拉特获得人工合成聚合物制取纤维的第一个专利，是聚氯乙烯纤维，但未能工业化。到1934年改进后，将聚氯乙烯补充氯化，称过氯乙烯，制成氯化聚氯乙烯纤维，投入市场。

1927年，美国杜邦公司推进基础研究，负责开发研究的是32岁才思敏捷的卡罗泽斯(W.H. Carothers)，研究聚酯、聚酰胺合成与纺丝。1935年，尼龙66纤维投产，杜邦称他们合成了比蜘蛛丝还细、比钢还强的丝，到1939年大规模工业化。与此同时，德国生产了另一种聚酰胺纤维——尼龙6。卡罗泽斯还用脂肪族聚酯纺丝，但这些丝没有实用价值，熔点偏低，易于水解。1941年英国温费尔德(R·Whinfield)和狄克逊(T. Dickson)提出以芳香二元酸代替卡罗泽斯使用的脂肪酸，得到熔点250℃以上的缩聚产物，申请了专利。由于战争，专利1946年才发表。1950年英国开始生产这种纤维(中国名称涤纶)，到1972年产量已超过尼龙，占合成纤维首位。

1935年，合成耐油的丁腈橡胶后，同时就有人研究用聚丙烯腈纺丝，1942年找到了二甲基甲酰胺(DMF)是其良好的溶剂，1944年开始建厂，到1950年正式大规模生产，俗名人造羊毛。1931年就有人用聚乙烯醇生产纤维的研究，得到的纤维是水溶性的，到1939年，日本樱田一郎和朝鲜李升基共同提出热处理和缩甲醛化，1941年建成中试厂。1949年，日本高分子化学协会命名为“维尼纶”。

20世纪六七十年代之后，高分子合成业蓬勃发展，新的产物和新工艺层出不穷，合成了各种特性的塑料，如聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺、氯化聚醚、聚吡咯、聚氨酯、环氧树脂、聚苯、聚甲醛、聚苯硫醚等等；合成了液体橡胶、热塑性橡胶；合成了芳纶耐高温特种纤维、特种涂料、粘合剂，使高分子合成的产品成为国民经济与日常生活不可或缺的材料。

4. 高分子材料的工程化、功能化和向深度广度的发展

短短几十年时间里，高分子的合成吸引了千千万万的科学家、工程师和技师，人们先后合成了数以万计的高分子化合物，但实现工业化的大约不足十分之一，而为人类广泛使用的高分子则不过上百种而已，其中受人们青睐的高分子几乎屈指可数。究其原因不外乎是单体不易合成或单体合成、分离提纯的成本太高，因而使聚合物成本上升；或者是合成的高分子在工程实施上尚有困难；或者是这些高分子只有理论意义，缺乏实用价值；或者是这些高分子的性能，虽有某些优点，但仍有许多目前不可克服的缺点；或者是这些高分子的综合性能

尚不足以取代目前大规模生产的高分子，其性能 - 价格之比值不足以取代现有的材料。

因此，近一二十年间，绝大多数人致力于已有的高分子的改性、补强、低廉化和功能化。对实验室报道的合成高分子和新开发的高分子则投入力量尽快实现工业化。

高分子合成出来是作为材料而使用的，因此，原料的来源，合成工程和技术实施，性能和价格是人们普遍关心的。对于被称为“通用塑料”或“通用橡胶”的大宗产品，则致力于研究它们的接枝、共聚、补强、共混、合金化以提高它们的机械性能，或得到透光、抗冲、耐寒、耐热、阻燃、抗裂、耐候等性能，使它适合作为工程材料，称为通用材料工程化；而对于特种材料、工程材料，则致力于高性能化研究。方兴未艾的是发展高分子合金，改进合金化的路线和技术是技术开发的热点。

此外，废高分子材料作为第二次资源的利用，单体合成技术的开发和优化，加工方法的改进和研究，正在高分子产业中蓬勃开展。

二、高分子学科的产生发展和进步

从 19 世纪中叶到 20 世纪 20 年代，人们对天然高分子的改性以及用二烯烃合成橡胶，生产酚醛树脂，取得了显著成果，但对高分子的概念以及这些物质的结构都不甚清楚。

虽然，这时已确认淀粉具有 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的通式，而且其水解产物是葡萄糖，但人们认为它们是靠分子力或部分价键聚集在一起的，对天然橡胶也这样认为。尽管已经肯定了异戊二烯，但仍解释是它们二聚成环，一环一环地聚集吸引在那儿。人工合成的酚醛树脂，学者们认为是由 6 个苯环和 7 个甲醛组成的一个大环。

德国化学家斯笃丁格(H. Staudinger)提出了《关于聚合反应》的论文，指出淀粉、橡胶等不是多元环的缔合、聚集而是共价键结构的长链高分子。到 1924 年，他在大量试验基础上，例如把天然橡胶加氢处理，可能破坏原设想的“环”，但仍然得到胶体，于是明确提出天然橡胶分子是高分子量的大分子。但当时绝大多数人仍坚持是环缔合结构。1926 年秋，德国召开“自然科学研究者会议”，大家都主张纤维素、淀粉、橡胶是低分子环式结构，只有斯笃丁格孤军奋斗，坚持高分子说。会后，他和他的同事们进行了艰苦的实际工作，他用端基法求得了化学分子量，用渗透压法求得分子量，并建立了粘度法求分子量的方程，三种方法测得分子量都在 10^4 这个数量级。这期间许多科学家也研究了纤维素重复单元长度，大约为 1.03nm，远远大于葡萄糖基元的长度(2 倍以上)等等。

4 年过后，德国以“有机化学与胶体化学”为题召开了胶体学会年会，会上，斯笃丁格、马克(Mark)、米易(Meyer)等都以高分子说的支持者作了报告，坚持低分子说的只有赫斯(Hess)一人了，高分子说取得了胜利。斯笃丁格又发表了粘度法测分子量的方程，确定了斯笃丁格常数，高分子进入定量测定阶段。1932 年他发表了高分子化合物的总结性论著，高分子学科奠基了，斯笃丁格名垂史册。1953 年，他登上了诺贝尔化学奖的领奖台，在受奖演讲中，曾详细动情地回顾了高分子学科奠基的这一段历史。

1929 年开始，卡罗泽斯研究了一系列的缩合反应，合成了聚酰胺、聚酯。他严格控制原料配比，远远超过一般有机合成的要求，发现了缩合反应的规律，研究了控制交联凝胶点的方程。曾经当过卡罗泽斯助手的弗洛里(P.J. Flory)于 1939 年总结了一系列缩合反应，提出了等活性假设，建立了缩聚方程的定量关系式，称弗洛里方程。至此，缩聚反应就可以被人们掌握了，此后，一系列特殊性能的缩合反应聚合物相继问世。

从 1934 ~ 1940 年，一系列分子量测定的方法出现。斯笃丁格的分子量与粘度关系的方程得到改进，终于建立了 $[\eta] = KM^a$ 这个最广泛的分子量测定方法(粘度法)，其中贡献最大

的是弗洛里，同时，渗透压法、光散射法以及高分子溶液的性质研究都很快取得了重要成果。高分子溶液理论得到进一步发展。

从1935~1940年间，乙烯类聚合物的研究推动了高分子学科的发展，研究了分子结构，证明大数单体是头-尾连接的主链；研究了引发剂和诸因素。马克(Mark)和其它学者，于1935~1938年相继推导出聚合速度方程，于1938年得到实验证实。随后1941~1946年间，一些科学家又建立了共聚合方程，现代高分子学科的主要骨架已经相继构成。

从20世纪50年代之后，由于齐格勒、纳塔的“催化剂”研究，出现了定向聚合，使许多聚合物面目一新。其后又研究发明了离子型聚合，研究了其合成机理。高分子的研究方法在50年代后得到了飞快发展，研究了高分子微晶和单晶结构，用先进工具测定了宏观和微观的结构与性能。到60年代以后，为适应各行业的需求，以及冷战、空间技术等需要，特种高分子、功能高分子、生物医学高分子、工程塑料、特种涂料、航空航天材料、复合材料、高分子合金理论和实践上都取得了惊人的成就，聚合理论、聚合方法、测试手段、应用技术，从工艺到工程都有惊人的发展。20世纪末，美国丁·黑格、麦克迪尔米德和日本高分子科学家白川英树发现并研究了导电的高分子，为高分子学科又拓展了新领域。当代高分子技术成果研究成果和专著、资料十分丰富，高分子的学术会议、报告会议频频召开，高分子成为当今最活跃的学科之一。

进入21世纪，高分子化学与物理，高分子材料学科，高分子与环境科学等理论与实践相得益彰，材料科学和新型材料技术是当今优先发展的重要技术，与信息技术、生物技术鼎足而立，推动技术和社会的进步。高分子材料成为材料学科的重要分支，必将在新的世纪里令人刮目相看。到目前为止，获得诺贝尔化学奖的高分子学科的科学家有斯笃丁格、弗洛里、齐格勒、纳塔、黑格、麦克迪尔米德和白川英树。

第三节 高分子学科的术语和基本概念

一、有关高分子合成的概念

1. 单体

可与同种或其它分子聚合而生成高分子物质的那些低分子原料统称为单体。生成一种聚合物，可能就是一种单体，也可能不止一种单体。单体一般按聚合反应中的情况可分为4类。

(1) 含有不饱和键的烃及其衍生物类，如乙烯、苯乙烯、丙烯酸等。

(2) 一些环状化合物，如己内酰胺、环氧乙烷、环内酯、环醚等。

(3) 有两个或两个以上化学反应官能团的，如二醇、二异氰酸酯、环氧氯丙烷、二胺、二酸、三醇、二酸酐等。

(4) 隐性的多官能度单体，在反应中互相作用激活的，而有两个以上官能度的分子，如苯酚、二甲酚、甲醛、含硫双键低分子等。

2. 官能团和官能度

官能团又称官能基，在有机化合物中，表示同一族的特性，与其它化合物反应可生成化学键的活性基团，如羟基、胺基、羧基、卤代基等。官能团在生物体中的定义，是指酶的活性中心氨基酸上的活性基团，这部分定义与高分子合成关系不大。

官能度实际上相当于一个单体所含官能团的数目。这与单体参与的反应体系有关。严格定义应当是单体在某一个聚合反应体系中，实际上参加反应显示的官能团数目，叫做官能度。例如苯酚在与光气反应体系中显示一个官能团，而与甲醛反应，显示2~3个官能团，甚至4个官能团。二甲酚表面上只有1个官能团，实际上与甲醛反应或与O₂反应，则显示两个官能团。所以官能度与反应体系有关。

3. 本体聚合

不用溶剂只有单体本身和微量添加剂(常有引发剂、催化剂或其它)进行聚合的方法称为本体聚合。方法简单，产物较纯，能适用于逐步聚合和连锁聚合。在连锁聚合中由于粘度大，不易除去反应热，此外出料问题也必须研究解决。在逐步聚合体系中亦广为应用。

4. 溶液聚合

单体引发剂或催化剂溶解在溶液中进行的聚合反应称为溶液聚合。粘度较低，反应热易于散去，反应平和，好控制，分子量较均匀，适合于实验室研究和直接使用溶液的场合，如纺丝、粘合剂、涂料等。

5. 悬浮聚合

悬浮聚合以水为介质，加入分散剂，强烈搅拌下将单体和引发剂分散成小液滴进行聚合，是自由基聚合的一种方法。液滴内等于本体聚合。聚合热易于散去，温度好控制，分子量较均匀。为了使悬浮液稳定，往往添加稳定剂、pH值缓冲剂、消泡剂等等。

6. 乳液聚合

乳液聚合在水相中借助于乳化剂的作用，将单体分散成被乳化剂胶束包围的“油滴”，少部分单体分散在水中，大多数单体进入乳化剂胶束形成增溶液束。其引发剂不同于悬浮聚合，悬浮聚合引发剂是溶于单体的，这里引发剂通常在水中。引发剂自由基进入增溶液束引发单体聚合。生成单体/聚合物胶粒，最终得0.05~0.2 μ m的乳液胶粒。若用油溶性引发剂，则同悬浮聚合。

7. 均聚合和共聚合

由一种单体进行的聚合反应称均聚，又叫均一聚合，聚合物相应称均聚物。

共聚合指由两种或两种以上单体进行的连锁聚合，得到的聚合物称共聚物。由两种单体参与的叫二元共聚，同理有三元共聚、多元共聚之说。共聚物里各单体形成的单元一般是不规则的(有少数有规则的)。在二元共聚物中，两种单体各自接成长链并相互连接的称嵌段共聚物；一种单体组成主要链，另一种单体主要是以支链形式时，叫接枝共聚物。注意，逐步聚合通常不止一个单体，但得到的聚合物不叫共聚物。

8. 逐步聚合

逐步聚合就是分步聚合的意思，通常指两个或两个以上官能度单体，通过官能团化学反应实现的聚合。其特点是，第一步反应有时叫预聚合，由两个单体或两个以上单体(碰撞几率大的单体)，通过化学反应变成二、三、四、五或六聚物，只要条件成熟，单体几乎很快消失(接近消失)，生成的低聚物具有同单体相同的官能团(度)。随着时间延长，它们之间继续反应，分子量逐步或成倍增大，聚合时间较长。逐步聚合一般分两类，一类叫逐步缩聚反应，在反应中，缩合去掉低分子物如水、HCl、NH₃、醇等；另一类叫逐步加聚反应，基于活泼氢的加成，不产生低分子物质，但它们“逐步”的特点是很清楚的。典型的高聚物如聚酰胺、聚酯、酚醛树脂、聚氨酯、环氧树脂、聚苯硫醚、聚碳酸酯等。

缩聚聚合是逐步聚合中常见的。所以，有一段时间人们甚至把逐步聚合误称为“缩聚”。