



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

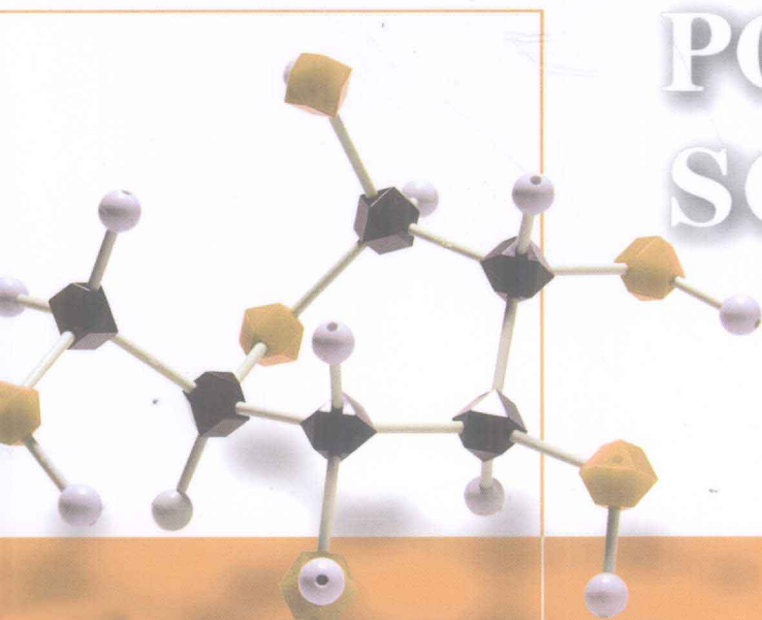
● 主编 韩哲文

编著 张德震 庄启昕 徐世爱 李欣欣 钱军

高分子科学教程

TEXTBOOK OF (第二版)

POLYMER
SCIENCE



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

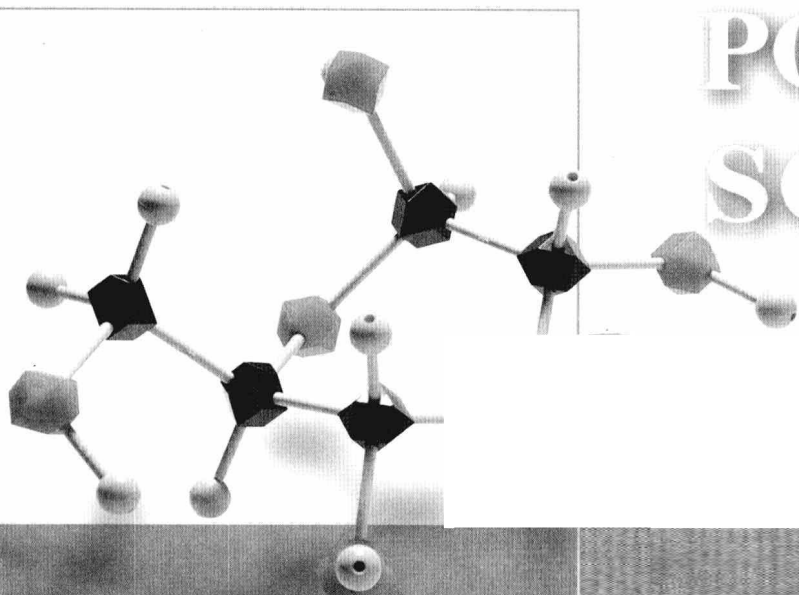
● 主编 韩哲文

编著 张德震 庄启昕 徐世爱 李欣欣 钱军

高分子科学教程

TEXTBOOK OF (第二版)

POLYMER
SCIENCE



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学教程/韩哲文主编—2版. —上海:华东理工大学出版社,2011.2

ISBN 978-7-5628-2941-6

I. ①高… II. ①韩… III. ①高聚物-教材 IV. ①063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 246319 号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子科学教程(第二版)

主 编 / 韩哲文

责任编辑 / 徐知今

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

社址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 25.5

字 数 / 662 千字

版 次 / 2011 年 2 月第 2 版

印 次 / 2011 年 2 月第 1 次

印 数 / 15131-19130 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2941-6/TQ·157

定 价 / 39.50 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

内 容 提 要

高分子科学是工科“材料科学与工程”和理科“化学”一级学科中共同含有的重要学科分支。本书既适用于材料学各相关专业的基础教学,也适用于“高分子化学与物理”的理科基础教学。可作为材料、化学和化工等各相关专业的教学参考书。本书第二版是作为国家级规划教材而修订的。

全书共分为 13 章,内容包括:绪论、逐步聚合、自由基聚合、离子和开环及“受控”聚合、共聚合及聚合物的化学反应等前 6 章的高分子化学内容;聚合物的链结构、非晶态、结晶态聚合物、高分子溶液性质、聚合物的力学性能、电性能和热性能等后 6 章的高分子物理内容;最后第 13 章讲述聚合物的成型加工原理。本书强调高分子科学的基本原理、概念、理论和实践的论述。介绍了各类高分子化合物的合成、材料的制备、结构与性能,以及三者之间的关系。另外,每章末均附有习题。

本书可作为高等院校高分子专业的基础教材,也可以作为材料、化学和化工类各专业师生涉足高分子科学和高分子材料领域的基础教学参考书,还可供从事高分子材料科研和生产的技术人员参考。

前 言

(第二版)

2001年12月本书出版以来,已使用了8年,共印刷5次,合计出版14 000余册。除了本校高分子材料专业、材料物理专业和复合材料专业的学生使用本书外,一些兄弟院校也选本书作教学主要参考书。同时本书也深受广大报考硕士、博士研究生学生的喜爱,选为主要学习参考书。本书作为上海市普通高校“九五”重点教材,作者受上海市教育委员会委托对全书进行认真筹划、精心撰写,多次修订而编写完成。2003年获上海市普通高校优秀教材。2004年获华东理工大学出版社优秀教材。2006年,本书被教育部列入普通高等教育“十一五”国家级规划教材出版项目,重新修订完成第二版。本教材内容涵盖的“高分子化学”和“高分子物理”课程均被评为上海市精品课程。

近年来,高分子科学发展迅速,新的高分子化合物合成反应、高分子材料结构表征及性能测试领域方面的新成果,新的高分子材料制备及加工技术,以及新的高分子凝聚态理论规律在阐明高分子材料的合成制备、结构与性能三者之间关系上逐渐清晰透彻。结合编者在近几年精品课程建设和课堂理论教学中大量而持久的工作,以及在科学研究中的刻苦钻研和教学领域中取得的经验和成果,决定进行修订以便更适合读者和教学改革的需要。本书第二版更新和增加了很多内容,同时为避免教科书越修订篇幅越多的弊病,删减了陈腐的内容和被淘汰技术的内容。

长江后浪推前浪,一大批青年主讲教师青出于蓝而胜于蓝。本次修订,主编高兴地邀请了钱军副教授修订了本书的第1、6章,庄启昕副教授修订了第2、3章,李欣欣副教授修订了第4、5章,张德震副教授修订了第7、8、9、10章,徐世爱教授修订了本书的第11、12、13章。主编和所有修订教师坚持了编著第一版的宗旨,遵守第二版修订的立意约定,反复讨论修改,多次改稿,希望能不辜负新老读者的厚望以及“十一五”国家级规划教材的要求。即便如此,书中仍难免存在缺漏和不足之处,敬请读者和广大教师不吝批评和斧正。

韩哲文
2010年10月

前 言

(第一版)

本教科书是为了适应 21 世纪课程教学体系和课程内容的改革,为高等学校高分子材料科学与工程专业、化学及化工类各专业基础教学而编写的。高分子科学教程由高分子化学、高分子物理和高分子成型加工原理三部分构成。由于高分子材料品种多、产量大、用途广、效益高,所以各行各业都有可能涉及高分子材料的制备、物性表征和测定,以及材料的加工和应用等。因此,一些非高分子专业的学生也有必要去拓宽他们的知识面,以了解一些最基本的高分子科学基础知识。本书是一本适用面很广的高分子学科基础教科书和参考书,可供上述专业的本、专科学生使用。

本书编写时除了参考国内外很多高分子方面的教科书之外,还汲取了近年来科学技术进步的有关成果。为适应教育改革的需要,从以下两个方面作了改进:一是任何学科的发展都依赖于构成该学科的基础资料的积累和选择。新的科研成果与理论,时时对旧的成果与理论产生冲击,教科书必须捕捉到这些变化。二是由于计算机和信息工程的高速发展,方便了资料的检索,因此教科书也不需要很大的篇幅罗列那些资料。世界各国的教育体系都在寻求改革,逐渐兴起用一些时间培养学生的独立思考和工作能力,我国教育改革也需要缩短教学学时,增加学生自学和自我提高能力的机会。所有这些都要求新的教科书在保持其综合性、系统性、科学性的同时尽量使陈述部分简洁,概念要清晰,并以高分子化合物的合成、结构和性能三者关系为主线,贯通整个高分子科学教程体系。目的是让学生把高分子科学理解为一个简明单一的学科体系,为进一步学习和研究打下良好的基础,并提高其寻求和处理详尽资料的能力。

高分子科学教程是在授完高等数学、物理、有机化学和物理化学课程之后所安排的较高年级的教学内容。本书是基于作者多年来在高分子化学、高分子物理等课程教学经验的基础上编写的,为便于学生理解和复习,每章末均附有习题。

本书内容共分 12 章,第 1 章绪论,介绍高分子化合物与小分子化合物在合成、结构和性能方面的显著区别,以及一些基本的和初始的高分子科学中的名词和概念。有了初步的高分子概念后,从第 2 章开始到第 5 章介绍合成各种类型的高分子化合物的聚合反应。为便于学生由浅入深地理解,第 2 章讲述与有机化学衔接最为紧密的逐步聚合反应,一种通过官能团间缩合反应形成高分子化合物的过程。第 3 章和第 4 章分别介绍自由基、离子和络合催化型等链式聚合反应,这些反应能使烯烃或不饱和键的小分子原料生成高分子化合物。第 5 章介绍共聚合反应,是由多种单体进行的聚合反应,它使聚合物的结构产生多变性,极大地增加了高分子材料的品种。第 6 章介绍高分子化合物的化学反应,其中一些高分子反应可用于制备新的高分子化合物,有一些是有害的高分子反应,能使高分子材料品质变坏,在实用中应尽量避免。第 7 章到第 11 章介绍高聚物的结构与性能。其中第 7 章讲述高分子化合物的链结构和聚合物的凝聚态结构。第 8 章论述高分子链的分子运动及聚合物的力学状态、流变性。第 9 章介绍高分子的溶液性质、相对分子质量及相对分子质量分布的表征和测定。第 10 章介绍聚合物的力学性能,第 11 章则分别介绍高分子材料的电学、热学等方面的性能。本书最后的第 12 章简要地介绍聚合物成型加工原理,以及不同成型加工类型对高分子材料的结构

和性能的影响。

本书由韩哲文教授编写第1、4、5章,杨全兴副教授编写第2、3、6章,张德震副教授编写第7、8、9章,王彬芳教授编写最后3章。全书由韩哲文教授修改统稿,并请吴平平、吴和融教授给予精心审阅,提出了许多宝贵的修改意见。由于水平有限,本书在内容的选择和文字表述上均可能出现缺点和不足,敬请读者和同行给予指正。

本书的编写、印制和与读者见面,正是跨世纪之际,在以年代叙述时,已用数字代替了上、本、下世纪的提法,适逢新世纪之年出版此教科书,是千载难逢的机遇,令人兴奋不已。

编者
2001年12月

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 高分子科学及其发展历史	(1)
1.1.1 高分子科学的历史回顾	(1)
1.1.2 合成聚合物的发展历史	(2)
1.1.3 高分子科学发展趋势与展望	(3)
1.2 高分子的基本概念	(4)
1.3 聚合物的分类	(8)
1.3.1 按聚合物的来源分类	(8)
1.3.2 按聚合物的性能分类	(8)
1.3.3 按主链结构分类	(8)
1.3.4 按反应分类	(9)
1.3.5 按分子链形状分类	(9)
1.4 聚合物的命名	(9)
1.4.1 根据单体来源或制法命名	(9)
1.4.2 根据聚合物的结构特征命名	(9)
1.4.3 根据商品命名	(10)
1.4.4 IUPAC 的系统命名法	(10)
1.5 合成高分子的制备方法	(10)
1.5.1 缩聚反应	(11)
1.5.2 加聚反应	(11)
1.5.3 开环聚合反应	(12)
1.5.4 高分子转化反应	(13)
1.6 聚合物的相对分子质量和相对分子质量分布	(13)
1.6.1 聚合物的平均相对分子质量	(14)
1.6.2 聚合物的相对分子质量分布	(16)
习题与思考题	(16)
第2章 逐步聚合	(18)
2.1 引 言	(18)
2.1.1 逐步聚合反应分类	(20)
2.1.2 逐步聚合反应的单体	(21)
2.2 缩聚反应	(23)
2.2.1 缩合与缩聚	(23)
2.2.2 线型缩聚反应特征	(24)
2.3 缩聚反应平衡	(25)
2.3.1 官能团等活性概念	(25)

2.3.2	反应程度、平衡常数与平均聚合度的关系	(26)
2.3.3	影响缩聚平衡的因素	(29)
2.4	线型缩聚反应动力学	(29)
2.4.1	自催化体系	(29)
2.4.2	外加酸催化体系	(31)
2.5	线型缩聚物的相对分子质量与相对分子质量分布	(32)
2.5.1	线型缩聚物相对分子质量的控制	(32)
2.5.2	线型缩聚物的相对分子质量分布	(34)
2.6	体型缩聚	(36)
2.6.1	概述	(36)
2.6.2	Carothers 凝胶点方程	(37)
2.6.3	凝胶点的 Flory 统计法预测	(38)
2.6.4	凝胶点的实验测定	(40)
2.7	逐步共聚反应	(40)
2.7.1	共聚物的类型	(41)
2.7.2	共聚反应的应用	(41)
2.8	其他逐步聚合反应	(41)
2.8.1	芳族取代反应制备聚砜	(41)
2.8.2	逐步加成聚合制聚氨酯	(42)
2.8.3	加成缩合聚合制环氧树脂	(43)
2.8.4	氧化偶合反应制聚苯醚	(45)
2.9	重要的线型缩聚物	(46)
2.9.1	涤纶(PET)	(46)
2.9.2	聚酰胺(PA)	(46)
2.9.3	聚碳酸酯(PC)	(47)
2.9.4	聚酰亚胺	(48)
2.9.5	聚砜和聚苯醚砜	(49)
2.9.6	聚硅氧烷	(49)
2.10	逐步聚合方法	(50)
2.10.1	熔融缩聚	(50)
2.10.2	溶液缩聚	(50)
2.10.3	界面缩聚	(50)
2.10.4	反应注射成型(RIM)	(51)
2.10.5	固相缩聚	(51)
	习题与思考题	(51)
第3章	自由基聚合	(54)
3.1	自由基聚合机理	(55)
3.1.1	自由基的活性与反应	(56)
3.1.2	单体结构与聚合类型	(57)
3.1.3	自由基聚合的基元反应	(59)

3.1.4 自由基聚合反应的特征	(63)
3.2 聚合热力学	(64)
3.2.1 热力学的一般概念	(64)
3.2.2 聚合热(焓变)	(64)
3.2.3 聚合上限温度	(65)
3.3 引发剂和引发反应	(66)
3.3.1 引发剂的种类	(66)
3.3.2 引发剂分解动力学	(69)
3.3.3 其他引发形式	(72)
3.4 自由基聚合速率	(75)
3.4.1 聚合速率及其测定方法	(75)
3.4.2 稳态期聚合速率方程	(76)
3.4.3 温度对聚合速率的影响	(79)
3.4.4 各基元反应速率常数及聚合主要参数	(80)
3.4.5 自动加速现象	(82)
3.4.6 聚合过程中速率变化的类型	(83)
3.5 相对分子质量和链转移反应	(84)
3.5.1 无链转移时的相对分子质量	(84)
3.5.2 链转移反应对聚合度的影响	(85)
3.5.3 相对分子质量分布	(90)
3.6 阻聚和缓聚作用	(90)
3.6.1 阻聚剂和阻聚反应	(90)
3.6.2 烯丙基单体的自阻聚作用	(92)
3.7 聚合方法	(92)
3.7.1 引言	(92)
3.7.2 本体聚合	(93)
3.7.3 溶液聚合	(94)
3.7.4 悬浮聚合	(96)
3.7.5 乳液聚合	(97)
3.7.6 各种聚合方法的比较	(102)
3.8 重要自由基聚合产物	(102)
3.8.1 低密度聚乙烯	(102)
3.8.2 聚氯乙烯	(103)
3.8.3 聚苯乙烯	(103)
3.8.4 聚甲基丙烯酸甲酯	(104)
3.8.5 聚丙烯腈	(104)
3.8.6 聚醋酸乙烯酯	(104)
3.8.7 含氟聚合物	(104)
习题与思考题	(105)

第4章 离子、开环及受控聚合反应	(108)
4.1 正离子型聚合	(109)
4.1.1 正离子聚合适用的单体和引发剂	(109)
4.1.2 正离子聚合反应机理	(110)
4.1.3 正离子聚合动力学	(114)
4.2 负离子型聚合	(118)
4.2.1 负离子聚合适用的引发剂和单体	(118)
4.2.2 负离子聚合反应机理	(119)
4.2.3 活性聚合物	(121)
4.2.4 负离子聚合动力学	(121)
4.2.5 自由基聚合与离子型聚合的比较	(125)
4.3 络合配位聚合	(126)
4.3.1 聚合物的立构规整性	(126)
4.3.2 非极性烯烃单体的 Ziegler-Natta 聚合反应	(130)
4.3.3 双烯类单体配位聚合	(134)
4.3.4 π -烯丙基配合物和氧化铬催化剂的聚合反应	(136)
4.4 开环和开环异位聚合	(137)
4.4.1 环状单体的种类	(137)
4.4.2 环状单体的聚合活性	(138)
4.4.3 逐步开环聚合	(139)
4.4.4 自由基型开环聚合	(139)
4.4.5 正离子开环聚合	(140)
4.4.6 负离子开环聚合	(142)
4.4.7 开环异位聚合	(143)
4.5 基团转移聚合	(144)
4.5.1 基团转移聚合机理	(145)
4.5.2 基团转移聚合(GTP)的条件	(145)
4.5.3 基团转移聚合的受控聚合特征	(147)
4.6 原子转移自由基聚合	(147)
4.6.1 “活性”自由基聚合的发展	(147)
4.6.2 原子转移自由基聚合	(149)
习题与思考题	(151)
第5章 共聚合反应	(152)
5.1 概 述	(152)
5.1.1 共聚合反应的意义	(152)
5.1.2 共聚物的类型	(153)
5.2 共聚物的组成	(154)
5.2.1 二元共聚物组成微分方程	(154)
5.2.2 共聚物组成曲线和共聚合反应类型	(156)
5.2.3 共聚物组成的积分方程	(160)

5.2.4 共聚物组成分布及其组成的控制方法	(162)
5.2.5 共聚物组成方程的偏离	(164)
5.2.6 多元共聚	(164)
5.3 共聚合速率方程	(164)
5.3.1 化学控制终止反应的速率方程	(164)
5.3.2 扩散控制终止反应的速率方程	(165)
5.4 竞聚率的测定和影响因素	(165)
5.4.1 竞聚率的测定方法	(166)
5.4.2 竞聚率的求算方法	(166)
5.4.3 影响竞聚率的因素	(168)
5.5 单体活性与自由基活性	(169)
5.5.1 单体的相对活性	(169)
5.5.2 自由基的相对活性	(170)
5.5.3 影响单体活性的结构因素	(170)
5.6 $Q-e$ 概念和 $Q-e$ 方程	(172)
5.6.1 $Q-e$ 方程	(172)
5.6.2 单体的 Q 值和 e 值与共聚类型	(173)
5.7 离子型共聚合反应	(174)
习题与思考题	(176)
第6章 聚合物的化学反应	(178)
6.1 聚合物化学反应的特征及影响因素	(178)
6.1.1 聚合物的化学反应特征	(178)
6.1.2 影响大分子链上官能团反应能力的因素	(180)
6.2 聚合物的化学转化反应	(182)
6.2.1 聚合物的相似转变	(182)
6.2.2 聚合度变大的化学转化	(184)
6.3 聚合物的降解	(191)
6.3.1 热降解	(192)
6.3.2 机械降解	(195)
6.3.3 氧化降解	(196)
6.3.4 化学降解和生化降解	(197)
6.3.5 光降解和光氧化	(199)
6.4 聚合物的老化和防老化	(201)
6.5 功能高分子	(202)
6.6 废弃高分子的再利用和绿色高分子概念	(205)
6.6.1 绿色高分子概念	(205)
6.6.2 环境惰性高分子废弃物的处理	(205)
6.6.3 可环境降解高分子材料的开发利用	(206)
习题与思考题	(206)

第7章 高分子的链结构	(208)
7.1 高分子的链构造	(208)
7.1.1 高分子链的化学组成	(209)
7.1.2 高分子链结构单元的链接方式	(209)
7.1.3 高分子链的支化与交联	(209)
7.2 高分子链的构型	(210)
7.3 高分子相对分子质量及其分布	(212)
7.4 高分子相对分子质量及其分布的测定	(214)
7.4.1 端基分析法	(215)
7.4.2 蒸气压渗透法(VPO)	(215)
7.4.3 膜渗透压法	(217)
7.4.4 光散射法	(218)
7.4.5 黏度法	(224)
7.4.6 凝胶渗透色谱	(228)
7.5 高分子链的构象	(232)
7.5.1 高分子链的内旋转构象	(232)
7.5.2 高分子链的柔性	(233)
7.5.3 高分子链的均方末端距	(235)
习题与思考题.....	(237)
第8章 非晶态聚合物	(239)
8.1 分子间的相互作用	(239)
8.2 聚合物的非晶态结构模型	(241)
8.3 非晶态聚合物的分子运动和热转变	(242)
8.3.1 高分子运动的特点	(242)
8.3.2 非晶态聚合物的热转变和力学状态	(243)
8.4 非晶态聚合物的玻璃化转变	(244)
8.4.1 玻璃化温度的测量	(244)
8.4.2 玻璃化转变理论	(245)
8.4.3 影响玻璃化温度的因素	(246)
8.4.4 玻璃化温度以下的转变	(250)
8.5 聚合物熔体的黏性流动	(250)
8.5.1 黏性液体的流动特征	(250)
8.5.2 影响聚合物黏流温度的因素	(252)
8.5.3 影响聚合物熔体黏度的因素	(254)
8.5.4 聚合物熔体黏度的测定	(258)
8.5.5 聚合物熔体的拉伸流动	(261)
8.6 取向聚合物	(262)
习题与思考题.....	(265)

第 9 章 结晶态聚合物	(266)
9.1 结晶聚合物的晶体结构	(267)
9.1.1 结晶聚合物的晶胞和分子链的构象	(268)
9.1.2 结晶聚合物的结晶形态	(272)
9.1.3 结晶聚合物的结构模型	(275)
9.2 结晶聚合物的结晶度	(276)
9.2.1 聚合物结晶度的定义及其测定方法	(276)
9.2.2 聚合物结晶度对其性能的影响	(279)
9.3 聚合物的结晶过程	(279)
9.3.1 结晶速度及其测定方法	(279)
9.3.2 Avrami 方程应用于聚合物等温结晶动力学	(281)
9.3.3 影响结晶速度的因素	(282)
9.4 结晶聚合物的熔融和熔点	(284)
9.4.1 结晶聚合物的熔融特征和熔点测定	(285)
9.4.2 影响结晶聚合物熔点的因素	(286)
9.5 液晶态聚合物	(291)
9.5.1 高分子液晶的结构	(292)
9.5.2 高分子液晶的流动性质	(293)
9.5.3 高分子液晶的应用	(294)
习题与思考题	(294)
第 10 章 高分子的溶液性质	(296)
10.1 聚合物的溶解	(296)
10.1.1 聚合物溶解过程的特点	(296)
10.1.2 聚合物溶解过程的热力学分析	(297)
10.1.3 聚合物溶剂的选择	(297)
10.2 高分子溶液热力学理论	(300)
10.2.1 Flory-Huggins 似晶格模型理论	(301)
10.2.2 Flory-Krigbaum 稀溶液理论	(304)
10.3 高分子溶液的相分离和分级	(306)
10.3.1 高分子溶液的相分离	(306)
10.3.2 高分子的分级	(307)
10.3.3 数据处理	(308)
10.4 聚合物多组分混合体系	(310)
习题与思考题	(312)
第 11 章 聚合物的力学性能	(313)
11.1 描述力学性能的基本物理量	(313)
11.1.1 应变与应力	(313)
11.1.2 模量与柔量	(314)
11.2 聚合物的高弹性	(315)

11.2.1	聚合物高弹性的特征	(315)
11.2.2	高弹性的高分子结构特征	(316)
11.2.3	橡胶弹性理论	(318)
11.2.4	橡胶网络的结构与溶胀	(323)
11.3	聚合物的黏弹性	(324)
11.3.1	蠕变	(325)
11.3.2	应力松弛	(327)
11.3.3	滞后现象	(327)
11.3.4	黏弹性的力学模型	(329)
11.3.5	时温等效原理	(331)
11.4	聚合物的力学强度	(332)
11.4.1	聚合物的拉伸强度和拉伸过程	(332)
11.4.2	脆性断裂和韧性断裂	(336)
11.4.3	银纹和剪切带	(337)
11.4.4	影响聚合物强度的因素	(338)
11.4.5	冲击韧性	(341)
	习题与思考题	(343)
第 12 章	聚合物的电学性能和热学性能	(345)
12.1	聚合物的电学性能	(345)
12.1.1	聚合物的介电性能	(345)
12.1.2	聚合物的导电性	(353)
12.2	聚合物的热学性能	(357)
12.2.1	聚合物的耐热性	(357)
12.2.2	聚合物的耐热性与分子结构的关系	(358)
12.2.3	耐热聚合物的结构	(358)
	习题与思考题	(361)
第 13 章	聚合物的成型加工	(362)
13.1	高分子材料	(362)
13.1.1	塑料	(362)
13.1.2	橡胶	(363)
13.1.3	纤维	(364)
13.2	高分子材料的添加剂	(366)
13.2.1	增塑剂	(367)
13.2.2	填料	(367)
13.2.3	润滑剂	(369)
13.2.4	稳定剂	(369)
13.2.5	着色剂	(373)
13.2.6	偶联剂	(374)
13.3	聚合物的成型加工	(374)

13.3.1 聚合物的成型加工性·····	(376)
13.3.2 聚合物的成型加工方法·····	(377)
13.3.3 塑料的成型加工·····	(378)
13.3.4 橡胶的成型加工·····	(382)
13.3.5 纤维的成型加工·····	(383)
13.3.6 成型加工过程中的化学与物理变化·····	(384)
习题与思考题·····	(388)

第 1 章 绪 论

1.1 高分子科学及其发展历史

高分子科学是一门新兴的学科,包括高分子化学、高分子物理及高分子成型加工原理,它既是一门基础科学,也是一门应用科学。它是在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科的基础上发展起来的。由于高分子材料产量大、品种多、应用面广,因而迅速渗透到各个科学技术领域,在材料体系中高分子材料已发展到具有时代特征的重要意义。

高分子科学是研究高分子化合物的合成和反应,以及聚合物的结构、性能、成型加工及其应用的一门学科。

从远古时代人类就开始利用天然高分子材料,如食物中的蛋白质、淀粉,御寒的棉、麻、丝、毛以及皮革,居住建筑的竹木等都是高分子材料,但直到 19 世纪末才知道它们的一些基本结构,因为早期的科学家没有发现适当的方法来测定溶液中高分子的相对分子质量,不相信共价键能连接成非常大的高分子。直到 1888 年, Brown 和 Morris 使用冰点降低测定方法估算了淀粉水溶物的相对分子质量为 30 000 左右, Gladstone 和 Hibbert 用同样的方法测定到天然橡胶相对分子质量在 6 000 到 12 000 之间,或许还要高。但是,提出淀粉、橡胶、蛋白质等这些物质具有很高的相对分子质量的结论并不被当时的学术界所承认,相反却认为冰点降低测定方法出了毛病,误认为高的相对分子质量数值是小分子缔合的结果。从 1890 到 1919 年间, Emil Fisher 在研究蛋白质的结构时开始提出高分子结构的论据。1920 年以后,由 Staudinger 提出聚苯乙烯、天然橡胶、聚甲醛都是共价键连接的大分子结构后,高分子的概念才逐渐被公众所承认。即使如此,高分子概念在此之后的 10 年间仍遭到强烈的抨击。

1.1.1 高分子科学的历史回顾

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。虽然早在 19 世纪中叶当时并没有形成长链分子这种概念,但高分子材料已经得到了应用。当时主要是通过对天然高分子进行化学改性,比如 1839 年美国人 Goodyear 发明了天然橡胶的硫化,1855 年英国人 Parks 用硝基纤维素和樟脑制得赛璐珞塑料,1883 年法国人 de Chardonnet 发明了人造丝等。直到 1920 年德国科学家 Staudinger 提出了高分子的长链结构,才逐渐形成高分子的概念,从而开始了用化学方法制备合成高分子的时代。

随着人类社会对高分子材料的强烈需求,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,并通过这些反应相继开发出尼龙(聚酰胺)-66、氯丁橡胶、丁苯橡胶、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等一大批高分子新材料,从而形成了“高分子化学”的研究领域。随着大批合成高分子聚合物的出现,对这些聚合物的性能表征,以及了解其结构对性能的影响等问题也随之变得很有必要了。因此从 20 世纪 40 年代至 50 年代,一批科学家投入了这方面的研究,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迅速扩展,高分子材料的成型加