



化工技工学校试用教材

# 高分子化学及工艺学

兰州化工技工学校  
上海市高桥化工厂技工学校 等合编

胡强升 主编

化学工业出版社

化工技工学校试用教材

# 高分子化学及工艺学

兰州化工技工学校  
上海市高桥化工厂技工学校 等合编

胡强升 主编

化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书是按全国化工技工学校《高分子化学及工艺学教学大纲》编写而成。

全书由绪论、自由基聚合、离子型聚合及定向聚合、共聚合反应、聚合反应的实施方法、逐步聚合反应、高聚物的结构与性能及化学变化、合成树脂与塑料、合成纤维、合成橡胶等章组成。初稿及第二稿均经教材编审小组集体审改通过，最后定稿由方萍同志审阅。本书可供化工技工学校有关专业的教材使用，也可供从事高分子物合成及应用等专业的生产工人自学和青工培训用书。

化工技工学校试用教材  
高分子化学及工艺学

兰 州 化 工 技 工 学 校      等 合 编  
上海市高桥化工厂技工学校  
胡强升 主编

责任编辑：刘师学  
封面设计：许 立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷  
新华书店北京发行所发行

开本787×1092<sup>1/32</sup>印张8<sup>7/8</sup>·字数194千字印数1—14,170

1985年8月北京第1版1985年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3754 (K-279) 定价 1.40 元

## 前 言

本书系根据1982年8月在吉林召开的化工技工学校有机专业教材编审工作会议上修订的《高分子化学及工艺学教学大纲》编写而成。可作为技工学校的塑料、合成纤维及合成橡胶等有机专业的教材，也可供从事上述专业的工人自学和青工培训用书。

本书在使学生掌握高分子化学的基本概念和基础理论之后，由浅入深地学习高分子化合物的结构、性能及制备方法。在工艺方面重点论述供做塑料、纤维和橡胶三大合成材料用的十二种高分子产品、各校还可按所在地区品种布局的不同灵活选用，为学生毕业后从事化工生产操作打下良好基础。

本书基础理论部分，重点章节是突出在自由基聚合和逐步聚合两章上，且着重阐述高聚物的形成反应和特征，反应机理的叙述，各种助剂的作用和影响聚合反应因素的探讨等。在工艺部分，着重论述目前生产技术较先进、产量较大的产品作代表，只讨论它们的生产新工艺，凡已被淘汰的陈旧工艺均予以精简。理论力求联系实际、工艺力求符合当前我国国情。另外，体现了技工教育特点，力求学以致用。为了保证教材内容具有系统性，还采用以小号字排版的形式作为补充内容，供选学之用。为了加深理解本书内容并便于系统复习，在各章均留有适当的复习题。

本书是在化工部化工技工学校有机专业教材编审委员会领导下编写的，经“高分子化学及工艺学”编审小组全面审

查，其中第二、三两章由高桥化工厂技校方萍编写，其余各章由兰州化工技校胡强升编写，参加审稿的还有兰州化工技校孙庆平和岳阳化工总厂技校倪海祥。全书稿由方萍主审。

限于编者教学和知识水平，书中错误和不妥之处，请使用本书的同志批评指正。

编者

1984.4.

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 绪论 .....                      | 1  |
| 一、高分子化合物名称的由来 .....           | 1  |
| 二、高聚物分子式的表示式、聚合度和分子量的关系 ..... | 2  |
| 三、高聚物的基本特性 .....              | 3  |
| 四、高聚物的合成反应 .....              | 6  |
| 五、高聚物的命名与分类 .....             | 7  |
| 六、高分子工业的发展及展望 .....           | 11 |
| 复习题 .....                     | 13 |
| 第一章 自由基聚合 .....               | 14 |
| 第一节 概述 .....                  | 14 |
| 第二节 自由基型聚合反应机理 .....          | 18 |
| 一、自由基的产生和活性 .....             | 18 |
| 二、自由基型聚合反应机理 .....            | 20 |
| 第三节 引发剂和引发方式 .....            | 25 |
| 一、引发剂的种类和引发方式 .....           | 25 |
| 二、引发剂的选用原则 .....              | 30 |
| 第四节 阻聚剂和缓聚剂 .....             | 32 |
| 一、阻聚作用和缓聚作用 .....             | 32 |
| 二、阻聚剂的类别与阻聚机理 .....           | 33 |
| 第五节 影响自由基型聚合反应的因素 .....       | 36 |
| 一、温度 .....                    | 36 |
| 二、压力 .....                    | 39 |
| 三、单体浓度 .....                  | 40 |
| 四、引发剂 .....                   | 40 |
| 五、单体的纯度和杂质 .....              | 41 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 复习题 .....                   | 42 |
| <b>第二章 离子型聚合及定向聚合</b> ..... | 43 |
| 第一节 阳离子聚合 .....             | 43 |
| 一、单体、催化剂和共催化剂 .....         | 43 |
| 二、阳离子型聚合反应机理 .....          | 45 |
| 第二节 阴离子聚合 .....             | 49 |
| 一、单体、催化剂 .....              | 49 |
| 二、阴离子聚合反应机理 .....           | 50 |
| 第三节 定向聚合 .....              | 52 |
| 一、高聚物的立体异构现象 .....          | 53 |
| 二、单烯烃的定向聚合 .....            | 56 |
| 复习题 .....                   | 64 |
| <b>第三章 共聚合反应</b> .....      | 66 |
| 第一节 共聚合反应的特点和分类 .....       | 66 |
| 一、研究共聚合反应的意义 .....          | 66 |
| 二、共聚物的类型及其命名 .....          | 67 |
| 第二节 自由基共聚合反应 .....          | 69 |
| 一、共聚合反应机理 .....             | 69 |
| 二、共聚物组成微分方程 .....           | 70 |
| 第三节 共聚物组成曲线 .....           | 74 |
| 一、竞聚率的意义 .....              | 74 |
| 二、共聚物组成曲线的类型 .....          | 75 |
| 三、控制共聚物组成的方法 .....          | 79 |
| 复习题 .....                   | 80 |
| <b>第四章 聚合反应的实施方法</b> .....  | 82 |
| 第一节 概述 .....                | 82 |
| 第二节 液相聚合 .....              | 82 |
| 一、本体聚合 .....                | 82 |
| 二、溶液聚合 .....                | 84 |

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| 三、悬浮聚合.....             | 85        |
| 四、乳液聚合.....             | 87        |
| 复习题.....                | 93        |
| <b>第五章 逐步聚合反应.....</b>  | <b>94</b> |
| 第一节 逐步聚合反应的分类.....      | 94        |
| 一、缩聚反应.....             | 94        |
| 二、逐步加聚反应.....           | 94        |
| 第二节 缩聚反应.....           | 96        |
| 一、缩聚反应的特点.....          | 96        |
| 二、缩聚反应的分类.....          | 97        |
| 第三节 单体结构与缩聚反应.....      | 104       |
| 一、单体中反应基团的反应能力.....     | 104       |
| 二、单体中反应基团的相对活性.....     | 105       |
| 三、单体中反应基团的空间分布.....     | 105       |
| 四、反应基团的数目.....          | 106       |
| 第四节 线型缩聚反应.....         | 106       |
| 一、缩聚反应平衡.....           | 106       |
| 二、平衡常数与聚合度的关系.....      | 108       |
| 三、线型缩聚反应机理.....         | 108       |
| 四、线型缩聚反应的副反应.....       | 110       |
| 第五节 影响线型缩聚反应的因素.....    | 112       |
| 一、单体结构.....             | 112       |
| 二、原料用量比.....            | 112       |
| 三、催化剂.....              | 113       |
| 四、温度.....               | 113       |
| 五、压力.....               | 114       |
| 六、反应程度和参加反应的官能团的性质..... | 114       |
| 第六节 体型缩聚反应.....         | 115       |
| 一、体型缩聚反应的特征.....        | 115       |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 二、预聚体的结构分类 .....                | 116 |
| 三、热固性聚合物的形成过程 .....             | 116 |
| 第七节 缩聚反应的实施方法 .....             | 117 |
| 一、熔融缩聚 .....                    | 117 |
| 二、溶液缩聚 .....                    | 117 |
| 三、界面缩聚 .....                    | 118 |
| 四、固相缩聚 .....                    | 119 |
| 复习题 .....                       | 120 |
| <b>第六章 高聚物的结构与性能及化学变化</b> ..... | 122 |
| 第一节 高聚物的结构和物理状态 .....           | 122 |
| 一、高聚物的结构 .....                  | 122 |
| 二、高聚物的物理状态 .....                | 124 |
| 第二节 高聚物结构对性能的影响 .....           | 129 |
| 一、高聚物结构对机械性能的影响 .....           | 129 |
| 二、高聚物结构对电性能及其它性能的影响 .....       | 131 |
| 第三节 高聚物的化学变化 .....              | 133 |
| 一、高聚物官能团的反应 .....               | 133 |
| 二、高聚物的交联反应 .....                | 137 |
| 三、高聚物的降解反应 .....                | 139 |
| 第四节 高聚物的老化和防老化 .....            | 144 |
| 一、热氧老化与防老化 .....                | 144 |
| 二、光氧老化和防老化 .....                | 146 |
| 复习题 .....                       | 147 |
| <b>第七章 合成树脂与塑料</b> .....        | 148 |
| 第一节 概述 .....                    | 148 |
| 一、树脂的基本概念 .....                 | 148 |
| 二、塑料的基本概念 .....                 | 148 |
| 三、塑料的发展概况 .....                 | 151 |
| 第二节 聚乙烯的生产 .....                | 151 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 一、聚乙烯的发展概况        | 151 |
| 二、聚乙烯的结构与性能       | 152 |
| 三、聚乙烯的用途          | 153 |
| 四、聚乙烯的生产工艺        | 154 |
| 第三节 聚苯乙烯的生产       | 170 |
| 一、概述              | 170 |
| 二、原料要求            | 171 |
| 三、生产方法            | 171 |
| 四、生产工艺及影响因素       | 173 |
| 五、生产中注意事项         | 177 |
| 第四节 ABS树脂的生产      | 177 |
| 一、概述              | 177 |
| 二、生产方法及乳液接枝法的生产原理 | 178 |
| 三、生产工艺            | 180 |
| 四、生产中注意事项         | 183 |
| 第五节 聚氯乙烯的生产       | 184 |
| 一、概述              | 184 |
| 二、生产原料            | 186 |
| 三、氯乙烯的聚合方法及聚合机理   | 188 |
| 四、氯乙烯悬浮聚合工艺       | 190 |
| 五、生产中注意事项         | 193 |
| 第六节 环氧树脂的生产       | 194 |
| 一、概述              | 194 |
| 二、性能与用途           | 195 |
| 三、原料              | 196 |
| 四、生产原理            | 196 |
| 五、环氧树脂的固化与固化剂     | 198 |
| 六、环氧树脂的生产工艺       | 199 |
| 七、影响环氧树脂合成的因素     | 200 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 复习题 .....             | 202 |
| <b>第八章 合成纤维</b> ..... | 203 |
| 第一节 合成纤维的基本概念 .....   | 203 |
| 一、发展概况 .....          | 203 |
| 二、化学纤维的分类 .....       | 204 |
| 三、化学纤维的特性 .....       | 204 |
| 四、高聚物的成纤条件 .....      | 205 |
| 第二节 涤纶的生产 .....       | 206 |
| 一、发展概况 .....          | 207 |
| 二、涤纶的性能和用途 .....      | 207 |
| 三、生产方法及生产原理 .....     | 209 |
| 四、生产工艺 .....          | 212 |
| 五、生产中注意事项 .....       | 214 |
| 第三节 锦纶的生产 .....       | 215 |
| 一、发展概况 .....          | 216 |
| 二、锦纶的性能和用途 .....      | 216 |
| 三、聚酰胺-6的生产 .....      | 217 |
| 四、聚酰胺-66的生产 .....     | 222 |
| 五、聚酰胺的纺丝和后加工 .....    | 224 |
| 第四节 腈纶的生产 .....       | 226 |
| 一、发展概况 .....          | 227 |
| 二、腈纶的性能和用途 .....      | 227 |
| 三、原料 .....            | 228 |
| 四、聚合原理 .....          | 230 |
| 五、生产工艺 .....          | 232 |
| 六、生产中注意事项 .....       | 237 |
| 复习题 .....             | 238 |
| <b>第九章 合成橡胶</b> ..... | 239 |
| 第一节 概述 .....          | 239 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 一、合成橡胶的发展概况 .....     | 239 |
| 二、合成橡胶的分类 .....       | 240 |
| 三、橡胶的特性、硫化及填充剂 .....  | 243 |
| 第二节 低温丁苯橡胶的生产 .....   | 244 |
| 一、概述 .....            | 244 |
| 二、乳液聚合丁苯橡胶的主要原料 ..... | 245 |
| 三、聚合反应机理 .....        | 250 |
| 四、生产工艺过程 .....        | 251 |
| 五、生产中注意事项 .....       | 256 |
| 第三节 顺丁橡胶的生产 .....     | 259 |
| 一、发展概况 .....          | 260 |
| 二、顺丁橡胶的类别 .....       | 261 |
| 三、顺丁橡胶的性能及用途 .....    | 261 |
| 四、原料 .....            | 262 |
| 五、顺丁橡胶的生产工艺过程 .....   | 266 |
| 六、生产中注意事项 .....       | 271 |
| 复习题 .....             | 272 |
| 附录 非SI单位的换算系数 .....   | 273 |
| 参考文献 .....            | 273 |

## 绪 论

高分子合成材料是一类以高分子化合物又称高聚物为主要组份的新型材料。由于它的原料丰富，制造方便，加工成型简单，性能变化万千，所以它在工农业生产、国防、尖端科学技术、日常生活上都是不可缺少的材料。

随着高分子合成材料的兴起和发展，对高分子化合物的理论研究工作也相继开展起来，终于在有机化学、物理化学、物理、力学等学科基础上，逐渐形成了一门新的学科领域——高分子科学。高分子化学及高分子物理是这门科学的两个分支，是研究高分子化合物的合成原理、结构、性能等的一门新兴学科。高分子合成工艺学则又是以这门学科为基础建立起来的应用学科，专门论述高分子化合物的大规模生产知识的。

### 一、高分子化合物名称的由来

在人们生活中，衣食住行都离不开高分子化合物。吃的肉、蛋、牛奶、米、面和水果，穿的棉、麻、丝、毛等的主要成分都是天然高分子化合物。在工业、农业、交通运输业、国防工业品中和日常生活民用品中，所用的合成橡胶、合成塑料、合成纤维等则都是以人工合成的高分子化合物为主要组份。这些物质中的高分子化合物和我们熟知的水、盐、酒精之类低分子化合物相比，前者分子量可达几万、几十万、甚至几百万；后者分子量只有几十或几百。

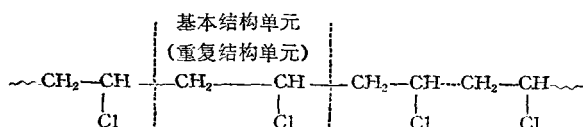
低分子化合物和高分子化合物之间并无严格的明显界线。一般把分子量低于1000的化合物称为低分子化合物，其分

子长度约 $1\sim 10^3 \text{ \AA}$ ①；分子量在 $10^3$ 以上的化合物则称为高分子化合物。一般典型的高分子化合物，分子量可达 $10^4\sim 10^6$ ，分子长度约 $10^3\sim 10^5 \text{ \AA}$ 。

## 二、高聚物分子式的表示式、聚合度和分子量的关系

高分子化合物与高聚物两词往往相互混用。高聚物的每一个分子都是由许多相同的基本结构单元，通过主价键相互连接而成，所连接成的线型大分子，类似一条链子，因此有时又将基本结构单元称做链节。

例如聚氯乙烯的分子是由许多个氯乙烯的基本结构单元重复连接而成。其分子结构式如下：



由于各个大分子中的端基只占大分子的很少一部分，故可略去，未予书出。式中“ $\sim$ ”符号代表碳链骨架。为了方便起见，上式可以缩写为 $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\right)_n$ ，括号表示重复连

接的意思， $n$ 表示基本结构单元数或链节数。书刊上也常以分子中所含基本结构单元的数目另名为聚合度，并用 $DP$ 表示的。聚合度是衡量高分子化合物大小的一个指标。

上述聚氯乙烯是由一种原料单体聚合而成，这种聚合物称为均聚物。均聚物的基本结构单元数(重复结构单元数)、链节数及聚合度( $DP$ )都为同一数值。但聚酰胺、聚酯等，则是两种以上原料单体经过缩聚而成的，它的每一个重复结

①  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ 。

构单元中包含两种不同结构的基本结构单元。例如聚酰胺类的尼龙-66的分子式为：



上式中的重复结构单元由  $\text{---NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH---}$  和  $\text{---CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO---}$  两种不同基本结构单元组成。这两种基本结构单元比其原料单体己二胺  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  和己二酸  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  要少一些原子，这是由于缩聚反应过程中失去水分子的结果。因此这种高聚物的基本结构单元与原料单体的分子式就不相同。

聚合物的分子量是用  $M$  来表示，基本结构单元（链节）的分子量以  $M_0$  表示。很容易看出，均聚物的分子量  $M$  是基本结构单元分子量  $M_0$  与聚合度（DP）的乘积。

$$M = \text{DP} \cdot M_0 \quad (\text{或 } nM_0)$$

聚酰胺、聚酯一类聚合物的分子量  $M$ ，则为聚合度 DP 与两种不同基本结构单元分子量之和的乘积。

### 三、高聚物的基本特性

#### 1. 高聚物的分子量大

一般高聚物分子量在  $10^4 \sim 10^6$  之间，比低分子有机化合物的分子量大的多。由于量的变化引起了质的变化，高聚物的许多特殊性能都是由于分子量大的缘故。

高聚物的物理、机械性能与一般低分子化合物就有明显的区别。高聚物的溶解性质和低分子化合物相比，它较难溶，甚至不溶，溶解过程往往要先经过溶胀过程，所成溶液的粘度比低分子物质溶液高得多。它在常温下一般为固体，并具有一定的机械强度，可抽丝、能制膜、有弹性。

## 2. 高聚物分子量具有多分散性

任何一种低分子化合物，它的分子量总是固定不变的。例如水的分子量为18、甲烷的分子量为16、乙醇的分子量为46.05等。然而对于高分子化合物来说，情况就不同了，同一种高分子化合物的各个分子，虽然在化学组成上是一致的，但是分子量不一定相同，即它的分子链有长有短。如平均分子量为10万的聚氯乙烯，它是由分子量从2万一直到20万的不同大小的聚氯乙烯分子混合而成。所以，高分子化合物是一种化学组成相同、结构不同而且分子量不等的同系物的混合物。这种分子量的不均一性，特称为高聚物分子量的多分散性。因此高聚物的分子量或聚合度通常都是指其平均值而言，可用物理或化学的方法进行测定。

高聚物分子量的多分散程度，通常用分子量分布曲线来表示。图 0-1 所示为两种高聚物的分子量分布曲线。图中纵

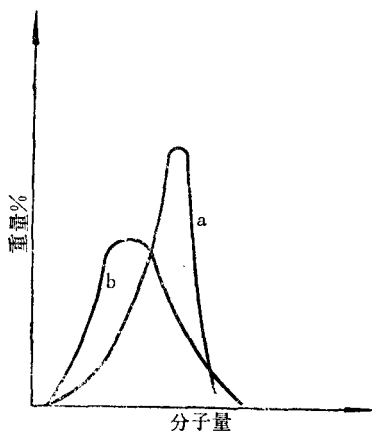


图 0-1 分子量分布示意图

坐标表示高聚物中某一分子量的分子在总分子中占的重量百分数，横坐标表示高聚物的分子量。曲线 a 表示所测高聚物的分子量分布较窄，即多分散程度小；曲线 b 表示所测高聚物的分子量分布较宽，即多分散程度大。

一般来说，天然高聚物的分子量分布较合成高聚物为窄。作纤维

用的高聚物要求分子量分布要窄。而作塑料和橡胶制品用的高聚物要求分子量分布要较宽。

### 3. 高聚物分子的空间结构排列复杂

根据高聚物分子中基本结构单元连接方式不同，高聚物分子的空间结构形态（几何构型）可分为线型、支链型和体型结构三种。

线型高聚物，它是由许多链节彼此相连，没有支链的长链分子所组成，各个分子均为线状的长链大分子，且大多数呈卷曲状。例如未硫化的天然橡胶和一些合成高聚物如聚丙烯、涤纶树脂等，都是线型高聚物。如图0-2之a所示。

支链型高聚物 其分子的主链上带有较主链为短的支链（支链的长短和数量可以不同，甚至有时支链上还有支链）如图0-2之b所示。如高压聚乙烯和ABS树脂等。另外，还包括近年来合成的一些新的支链型高聚物，如星形、梳型和梯型高聚物等。如图0-3所示。

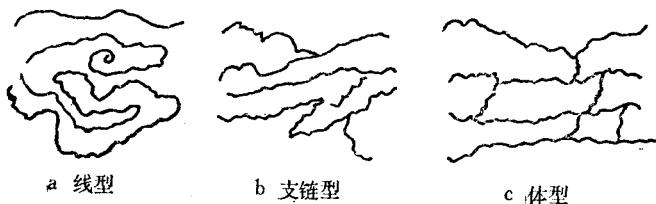


图 0-2 大分子的几何构型

体型高聚物 是线型或支链型高聚物分子间以化学键交联形成的。体型高聚物的分子呈空间网状结构。如硫化后的天然橡胶、酚醛树脂及离子交换树脂等。如图0-2之c所示。

由于高聚物的几何构型不同，也会导致物理性能间的差异。线型高聚物易溶解、熔融，有宝贵的可塑性；支链型高