

聚合物化学导论

〔美〕 R.B.西摩 C.E.卡拉赫 合著

宋家琪 译 戴耀松 校

新 时 代 出 版 社

聚合物化学导论

〔美〕 R.B.西摩 C.E.卡拉赫 合著

宋家琪 译 戴耀松 校

新 时 代 出 版 社

内 容 简 介

本书原为美国大学高分子专业的一本新型教材。内容新颖、丰富,涉及了聚合物的所有领域。全书共分十六章,主要包括:聚合物的结构和分子量;流变学和溶解性;聚合物的理化性能及试验;聚合反应或缩聚反应;离子型链式聚合和络合配位聚合;自由基链式聚合;共聚合;无机聚合物、天然聚合物;填料和增强材料、增塑剂、稳定剂、阻燃剂和其它添加剂;聚合物的反应,聚合工艺学等。每章后有小结、术语汇编、习题,书后并有习题答案,书中使用的符号、聚合物的商品名称等附录。本书可作为高等院校高分子专业的教学参考书也可作为从事本专业的科研人员、工程技术人员的参考书。

POLYMER CHEMISTRY

INTRODUCTION

Raymond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr.

MARCEL DEKKER, INC. 1981

*

聚合物化学导论

〔美〕 R.B.西摩 C.E.卡拉赫 合著

宋家琪 译 戴耀松 校

责任编辑 赵锡正

新时代出版社出版 新华书店北京发行所发行

河北涿州市一中印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 24.75印张 563千字

1988年4月第1版 1988年4月北京第1次印刷

印数: 00001—03080册

ISBN 7-5042-0014-X/TQ1 定价 6.50元

译 者 序

聚合物化学导论 (Polymer Chemistry An Introduction) 一书, 是西摩和卡拉赫教授根据美国化学学会制定的新教学大纲编写的一本大学教科书。

本书内容广泛, 几乎涉及到聚合物化学的所有领域。此外, 对高分子物理、聚合物加工工艺、聚合物的反应、主要单体及反应物的合成、聚合物材料的各种主要配合剂等, 都作了简要介绍。由于聚合物化学导论的主要目的是: 为了让学生们了解有关聚合物的基础知识, 因此本书论理浅显, 尽量避免烦杂的数学推导, 而往往只给出最终的结果。

本书在内容编排上比较新颖, 没有专门的章节来介绍诸如聚乙烯、聚苯乙烯、环氧树脂等典型的聚合物, 而有关这些聚合物的知识, 都穿插在各有关的章节中介绍。

本书可以作为大学化工、轻工、纺织、生物、环保等非高分子专业讲授聚合物化学课程的教材或教学参考书。本书对从事塑料、橡胶、纤维、涂料、胶粘剂等工作的工程技术人员和一切希望了解有关聚合物基础知识的人员, 也是一本极有价值的参考书。

本书译稿经戴健吾和习复同志先后审定。许多同志对我们的翻译工作给予了大力支持和帮助, 在此一并致谢。在翻译过程中, 我们对原文中的一些印刷错误已尽可能地作了改正, 比较重要的错误除改正外并加注说明。由于水平有限, 译文中的错误和不妥之处在所难免, 恳请广大读者指教。

译 者

原 序

近年来,美国已有约五十所大学开始以某种形式进行聚合物科学和工艺学的系统教学,同时有更多的学校开设了该领域的若干专业课程。因此要求个别指导帮助的学生数量比几年前大为增加。现在已经有几本好的聚合物教科书:其中有些书侧重于有机化学方面,即着眼于聚合物及其单体的合成,而另一些书则侧重于表征和结构测定的物理化学方法,还有一些书的兴趣集中于加工和应用。此外,某些老一点的教材在反映聚合物近年来的进展方面,显然有些过时了。

在我看来,R. B. 西摩 (Seymour) 教授和C. E. 卡拉赫 (Carracher) 教授编写的这本新的聚合物化学教科书,对使用者来说有下列几方面重要的好处:

该书内容新颖,包括了所有重要的现代方法和观点;

该书较好地权衡了当前聚合物领域中各个学科分支;

该书篇幅较短,编写得极其清楚明瞭,既阐述了所有的要点,又避免了不必要的烦杂。

基于这一简要的评价,并考虑到按照学生日后专业的情况而向他们提供不同教材的必要性,西摩和卡拉赫教授的新教科书将是一部极受欢迎的教材。

纽约理工学院名誉教授

H. F. 马克

前 言

为本书撰写序言的著名教授马克 (Mark) 于1940年在布鲁克林理工学院为研究生开设了普通聚合物化学课程, 不久, 本书的主要作者西摩教授于1945年在查塔努加大学首次开设了他的聚合物化学大学课程。当时仅有的大学教科书是由保罗·鲍尔斯 (Paul Power) 博士编写的《合成树脂和橡胶》(“Synthetic Resins and Rubbers”)。

这部先驱著作在聚合物化学发展的初期是为人们所接受的。但当西摩教授到洛杉矶商业技术学院任副教授和到萨尔罗斯州立大学任教授的不到十五年的时间, 该书即不再合适了。因此根据在商业技术学院和萨尔罗斯大学讲课的讲稿编写了《聚合物化学入门》(“Introduction to Polymer Chemistry”)一书。

《聚合物化学入门》一书由麦格劳-希尔 (McGraw-Hill) 出版公司出版。并已翻译成好几种文字。然后, 又由麦格劳-希尔工学社 (东京) 出版了国际版, 并由克里格 (Krieger) 出版公司进行了再版。可是, 该书现已不再适合作为大学教科书, 因为它已不符合美国化学学会 (ACS) 新的指导方针和美国化学学会高分子教育委员会提出的教学大纲。该委员会提出的教学大纲及其在我们这本新书中的相应章节和美国化学学会委员们收到的、从97所学校发回的127封调查复信中的得分情况, 都列在下面的表中 (这一调查的全部结果发表在“Journal of Chemical Education, 57(6), 436, (1980)”上, 题目为导论性聚合物化学的基础课程)。

由该表中所列章节可以看出, 《聚合物化学导论》一书包括了美国化学学会高分子教育联合委员会采用的教学大纲中推荐的所有主要专题和供选择的专题 (对该教学大纲较为全面的讨论, 可参见附录D——教学大纲)。我们在本书中突出了全国调查中得分高的专题。在美国化学学会的聚合物化学标准考试的改革中, 也采纳了类似的观点。本书还包括无机聚合物 (第十一章) 和反应物的合成 (第十五章) 等有关章节, 对聚合物的历史和添加剂也作了适当的强调, 以期使本书成为聚合物化学方面的一本较为全面的教科书。

书中虽然没有专门介绍商品聚合物的章节, 但这些重要的产品, 以及正在出现的和已经预计到将来会积极研究的领域, 在全书中都有讨论。

传统的大学有机化学和物理化学等课程中已经讲过的知识与聚合物化学所要介绍的知识是相互联系的。这就有助于学生把他们所学到的化学知识系统化, 同时也说明理论化学和应用化学的知识是密切相关的。此外, 本书将工业实践和试验方法与各个专题的理论分析结合在一起, 有助于读者跨越工业实践与课堂知识之间的鸿沟。书中还讨论了重要聚合物的生产方法、产量和使用, 以便使读者能更好地判断所列材料的重要性和潜在的用途。

我们增加了有关缩聚、逐步反应动力学、乙烯基聚合物和链式反应动力学等专题的章节, 因为这些专题对理解聚合物化学来说是关键性的, 而且对学生来说也是常常容易混淆的。

建议的教学大纲

主要的专题	建议的课时百分数	本书相应的章节	调查评分 ^①
1. 绪论	5	1	-
2. 聚合物的结构 (形态学)	10	2	104 86
3. 分子量	10	3, 4	104
4. 逐步反应聚合物	10	7	100
5. 链式反应聚合物 离子和络合配位 自由基	10	8 9	83 100
6. 共聚合	10	10	86
7. 试验和表征 供选择的专题	10	5	51
8. 流变学	5	3	85
9. 溶解性	5	3	85
10. 天然和生物高分子	5	6	11
11. 添加剂	5	12, 13	4
12. 聚合物反应	5	14	61
13. 反应物合成	5	15	-
14. 聚合物加工工艺	5	16	28

① 评分依据：认为该专题应包括在导论性课程中的为 + 1；可有可无的为 0；应删去的为 - 1。表中各项的评分值，是根据 97 所学校的 127 封复函的意见统计所得。

第一章比其他几章短，这是为了给学生有一段适应的时间。然而，其余十五章每章的授课时间都不应超过一周，因此适合安排在一学期授课时间内讲完。在一学年分为四季度的学校中，如果授课时间为一学期，则列在教学大纲选择栏中的有些专题可以删去；如果授课时间超过二学期，则内容还可扩展些。

本书的各章节基本上是独立的，但每一章同其前面几章都有联系。对于一些难理解的概念，我们尽可能分散在几章内论述。在每一章的后面，都附有术语汇编、习题和参考书目。一些有关的商品名称可以在术语汇编中找到，许多商品名称则列在书末的附录 B 中。单体和反应物毒性的讨论，贯穿在全书各章中。

本书除可以用作授课时间为一学期以及四学期制的一学期或二学期的大学聚合物化学教科书外，对生物学家、环境科学家、工程师和从事塑料、纤维、弹性体（橡胶）、涂料（油漆）、胶粘剂、生物高分子或其他大分子工作的工艺师也很有参考价值。

R. B. 西 摩

C. E. 卡拉赫

关于命名法的说明

如同大多数科学领域的情况一样，与反应及特殊化学和物理试验等有关名称是历史上沿用下来的，并没有全面的指导原则。加上聚合物科学的内容广泛庞杂，造成了在聚合物命名上的五花八门。虽然国际理论化学和应用化学会（IUPAC）有一个关于聚合物命名法的常设委员会〔该委员会的报告有：“关于大分子领域命名法的报告”，*Journal of Polymer Science*, **8**, 257 (1952)；“有关高聚物立构规整性的命名法报告”，*Pure and Applied Chemistry*, **12**, 645 (1966)；“有关聚合物术语的基本规定”，*IUPAC Information Bull. App.*, **13**, 1 (1971)；和“规整的单链有机聚合物的命名法”，*Macromolecules*, **6**, (2), 149 (1973) 等〕，但即使是有关简单聚合物命名的这些建议，在很大程度上尚未为聚合物科学界的许多人所接受。

虽然在实际的聚合物命名中存在着各种各样的方法，但我们将集中于最广泛使用的三种命名系统上。附表给出了一些普通聚合物的名称，用来说明这三种命名系统。只有IUPAC命名法是正规的命名系统，它符合有机化学命名法的规则〔“有机化学命名法”，*Butterworths*, London, 1971；和“有机化学命名法的暂行规定第E部分——基础立体化学”，*IUPAC Information Bulletin*, **35**, 36 (1969)，和*Journal of Organic Chemistry*, **35**, 2849 (1970)〕，这一系统使人们既能命名简单的聚合物，又可命名复杂的聚合物。第二个系统简称为工业命名法，因为许多工业协会在他们的出版物中使用这个命名系统。第三个系统称之为习惯命名法，因为这一系统是历史上沿用下来的。后两个系统是非正规的（半规则的），只适用于比较普通的简单聚合物，它们之间的主要差别仅仅在于有没有括号。

有趣的是，多数的大学教科书采用工业命名系统，而几乎没有一本高分子的教科书采用IUPAC系统来命名普通的聚合物〔必须指出，发表在《*Macromolecules*, **6** (2), 149 (1976)》上的IUPAC报告有这样一段内容：“委员会考虑到许多普通聚合物有半规则的或通俗的，即根据习惯定的名称，因此不准备立刻用以结构为基础的名称来代替它们。尽管如此，还是希望科学交流中尽量少使用半规则或通俗的聚合物名称”〕。事实上，趋势还是倾向于使用工业命名系统。

聚合物名称的对照

习惯命名系统	工业命名系统	IUPAC 命名系统
聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile)	聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile)	聚(1-腈基亚乙基) (Poly(1-cyanoethylene))
聚(氧化乙烯) (Poly(ethylene oxide))	聚氧化乙烯 (Polyethylene oxide)	聚(氧亚乙基) (Poly(oxyethylene))
聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (Poly(ethyleneterephthalate))	聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate)	聚(氧亚乙基对苯二酰) (Poly(oxyethylene-oxyterephthaloyl))
聚异丁烯 (Polyisobutylene)	聚异丁烯 (Polyisobutylene)	聚(1, 1-二甲基亚乙基) (Poly(1, 1-dimethylethylene))

(续)

习惯命名系统	工业命名系统	IUPAC 命名系统
聚(甲基丙烯酸甲酯) (Poly(methyl methacrylate))	聚甲基丙烯酸甲酯 (Polymethyl methacrylate)	聚[(1-甲氧基羰基)-1-甲基亚乙基] (Poly[(1-methoxycarbonyl)- 1-methylethylene])
聚丙烯 (Polypropylene)	聚丙烯 (Polypropylene)	聚亚丙基 (Poly(propylene))
聚苯乙烯 (Polystyrene)	聚苯乙烯 (Polystyrene)	聚(1-苯基亚乙基) (Poly(1-phenylethylene))
聚(四氟乙烯) (Poly(tetrafluoroethylene))	聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethylene)	聚(二氟亚甲基) (Poly(difluoromethylene))
聚(醋酸乙烯酯) (Poly(vinylacetate))	聚醋酸乙烯酯 (Polyvinyl acetate)	聚(1-乙酰氧基亚乙基) (Poly(1-acetoxyethylene))
聚(乙烯醇) (Poly(vinyl alcohol))	聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol)	聚(1-羟基五乙基) (Poly(1-hydroxyethylene))
聚(氯乙烯) (Poly(vinyl chloride))	聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride)	聚(1-氯亚乙基) (Poly(1-chloroethylene))
聚(乙烯醇缩丁醛) (Poly(vinyl butyral))	聚乙烯醇缩丁醛 (Polyvinyl butyral)	聚[(2-丙基-1,3-二氧杂环己烷-4, 6-二氧基)-亚甲基] (Poly[(2-propyl-1,3-dioxane-4,6- diyl)-methylene])

目 录

第一章 聚合物科学导论	1
1.1 聚合物的历史	1
小结	6
术语汇编	7
习题	8
参考书目	9
第二章 聚合物的结构 (形态学)	12
2.1 高分子的立体化学	12
2.2 分子间的相互作用	16
2.3 聚合物结晶	22
2.4 聚合物结构与性能的关系	26
小结	27
术语汇编	28
习题	31
参考书目	32
第三章 流变学和溶解性	36
3.1 流变学	36
3.2 溶解性	39
3.3 粘度法	44
小结	48
术语汇编	49
习题	51
参考书目	53
第四章 聚合物的分子量	57
4.1 引言	57
4.2 平均分子量	58
4.3 多分散系统的分级	60
4.4 凝胶渗透色谱 (GPC)	60
4.5 端基分析	62
4.6 沸点升高和冰点下降法	62
4.7 渗透压法	62
4.8 折射法	64
4.9 光散射法	64
4.10 超速离心沉降	67
小结	68
术语汇编	69
习题	71

参考书目	72
第五章 聚合物的试验和表征	79
5.1 典型的应力-应变曲线	79
5.2 物理试验	80
5.3 聚合物的光谱特性	84
5.4 热分析	89
小结	91
术语汇编	92
习题	94
参考书目	95
第六章 天然聚合物	102
6.1 多糖	102
6.2 黄原酸酯粘胶法	104
6.3 甲壳质	106
6.4 淀粉	106
6.5 其他多糖	106
6.6 蛋白质	106
6.7 核酸	109
6.8 天然的聚异戊二烯	112
小结	118
术语汇编	119
习题	123
参考书目	124
第七章 逐步聚合反应或缩聚反应	128
7.1 聚合物类型与聚合反应动力学	128
7.2 引言	134
7.3 逐步反应动力学	134
7.4 一般的逐步聚合反应	139
7.5 聚酯	141
7.6 合成聚酰胺	143
7.7 聚酰亚胺	144
7.8 聚苯并咪唑及有关的聚合物	145
7.9 聚氨酯和聚脲	145
7.10 聚硫化合物	146
7.11 聚醚	147
7.12 聚砜	148
7.13 酚醛塑料和氨基塑料	148
7.14 有关逐步聚合反应的一般知识	151
7.15 缩聚机理	151
7.16 合成方法	152
小结	156
术语汇编	157

习题	160
参考书目	162
第八章 离子型链式聚合和络合配位聚合 (加成聚合)	166
8.1 阳离子聚合	166
8.2 阴离子聚合	171
8.3 使用络合配位催化剂的聚合	174
8.4 1,3-丁二烯的聚合物	176
8.5 立构规整性	177
小结	179
术语汇编	180
习题	182
附录	184
参考书目	184
第九章 自由基链式聚合 (加成聚合)	187
9.1 自由基链式聚合的引发剂	187
9.2 自由基聚合的机理	190
9.3 链转移	196
9.4 聚合方法	198
小结	204
术语汇编	205
习题	208
参考书目	209
第十章 共聚合	213
10.1 共聚合的动力学	213
10.2 Q-e组合	217
10.3 商品共聚物	219
10.4 嵌段共聚物	219
10.5 接枝共聚物	222
10.6 嵌段和接枝共聚物的一般知识	223
10.7 共混聚合物	224
小结	224
术语汇编	225
习题	227
参考书目	228
第十一章 无机聚合物	231
11.1 聚硅氧烷 (聚硅酮)	231
11.2 磷脂聚合物 (聚磷腈)	232
11.3 卡硼烷聚合物	233
11.4 二茂铁聚合物	233
11.5 其他有机金属聚合物	234
11.6 配位聚合物	235

11.7 其他无机聚合物	237
小结	237
术语汇编	238
习题	239
参考书目	239
第十二章 用于聚合物的填料和增强材料	242
12.1 填料的作用原理	242
12.2 填料	243
12.3 增强材料	246
12.4 偶联剂	247
小结	248
术语汇编	248
习题	250
参考书目	251
第十三章 增塑剂、稳定剂、阻燃剂和其他添加剂	254
13.1 增塑剂	254
13.2 抗氧剂	255
13.3 热稳定剂	257
13.4 紫外线稳定剂	257
13.5 阻燃剂	258
13.6 阻燃机理	258
13.7 着色剂	259
13.8 固化剂	259
13.9 其他各种添加剂	261
小结	262
术语汇编	262
习题	264
参考书目	265
第十四章 聚合物的反应	268
14.1 聚烯烃的反应	268
14.2 聚多烯烃的反应	268
14.3 脂肪族侧基的反应	270
14.4 芳香族侧基的反应	274
14.5 聚酰胺的反应	275
14.6 聚合反应	275
14.7 聚合物的降解	275
14.8 近期发展方向	276
小结	277
术语汇编	278
习题	280
参考书目	281

第十五章 聚合物的反应物及中间体的合成	284
15.1 逐步聚合反应的反应物	284
15.2 乙烯基单体的合成	289
15.3 自由基引发剂的合成	292
小结	295
术语汇编	296
习题	296
参考书目	297
第十六章 聚合物工艺学	299
16.1 纤维	299
16.2 弹性体	300
16.3 薄膜、片材、涂料和胶粘剂	301
16.4 聚合物泡沫材料	302
16.5 增强塑料	303
16.6 模塑塑料	303
16.7 挤出	305
小结	306
术语汇编	306
习题	309
参考书目	310
习题答案	314
附录	333
附录A 符号一览表	333
附录B 商品名称	338
附录C 实验的来源	372
附录D 教学大纲	376
附录E 英中人名对照表	378
附录F 本书使用的非法定计量单位和法定计量单位换算率	380

第一章 聚合物科学导论

1.1 聚合物的历史

由于现在大多数的化学工程师的工作涉及到聚合物科学或工艺学的某些领域，所以人们把这个时代称之为聚合物时代。实际上，我们一直是生活在聚合物时代里的。

古希腊人把一切物质分为动物质、植物质和矿物质，动物质和植物质大多数是聚合物，其中大部分又总是比矿物质更为重要。

聚合物 (polymer) 一词是由希腊语的poly和meros派生而来的，它们分别表示许多和部分的意思。有些科学家喜欢用大分子 (macromolecule或large molecule) 一词，而不喜欢用聚合物。有些人主张天然聚合物或生物高分子与合成聚合物应该用不同的方法来研究。然而同一原理可适用于一切聚合物。如果不考虑最终用途，所有聚合物 (包括塑料、纤维以及弹性体或橡胶) 之间的差异主要取决于分子之间的分子间力和每个分子内部的分子内力，以及分子中存在的官能团。

蛋白质是最重要的聚合物，除了它本身是生命的基础外，过去和现在一直是氨基酸和能量的来源。古人用陈化和烧煮的方法使咬不动的肉中的蛋白质降解或解聚，通过加热和向蛋中加醋使蛋白变性。

人类早期就已学会了羊毛、蚕丝等天然蛋白质纤维和亚麻、棉花等碳水化合物纤维的加工、染色和编织。早期南美的一些发达地区，例如，阿兹台克 (Aztec) 曾使用天然橡胶 (巴西三叶胶) 来制造弹性物体和用于织物防水。

天然纤维和橡胶一直很丰富，但自然界却几乎没有塑料。当然，古人在用鞣制动物生皮中的蛋白质来制造皮革时和加热制造龟甲中，曾使用过一种粗糙的塑造技术。他们也曾用天然柏油作为捻缝材料，并从小球虫 (Coccus lacca) 的排泄物中提取虫胶。

因为炼金术士强调点铁可以成金和信仰“生命力”学说，所以直到1828年沃勒 (Wöhler) 用无机物合成尿素为止，有机化学几乎没有什么发展。尽管有了沃勒的重大突破，但在十九世纪五十年代，凯库勒 (Kekule) 提出目前所公认的结构式书写方法前，人们对有机化学的了解并没有多少进展。

然而，在聚合物科学发展之前，聚合物科学家一直显示出凭借经验而有所发现的才能。所以，在凯库勒提出结构式的书写方法之前很久，查尔斯·古德伊尔 (Charles Goodyear) 和纳尔逊·古德伊尔 (Nelson Goodyear) 就用天然橡胶与少量和大量硫共热的方法，使其从粘性的热塑性塑料分别转变成了有用的弹性体 (硫化橡胶) 和坚硬的热固性塑料 (硬质橡胶)。

同样，舍恩贝茵 (Schonbein) 进行了使纤维素与硝酸的反应，1846年梅纳德 (Ménard) 把该反应产生的硝酸纤维素溶于乙醇和乙醚的混合液中，制成了火棉胶。火棉胶曾用作液体庭院灰泥墙粉，在十九世纪六十年代帕克斯 (Parkes) 和海厄特 (Hyatt) 则用它作原料来制造赛璐珞 (赛璐珞是第一种合成的热塑性塑料)。查多奈特 (Chardonnet) 曾用它作原料来制造人造丝。

虽然这些早期发现大多数是根据经验得到的，但它们可以用来解释现代聚合物科学中的一些术语和理论。必须指出，所有这些发明者同古人一样，都是把天然的聚合物转变成了更有用的产品。例如，查尔斯·古德伊尔用硫磺在异戊二烯长链分子间形成少量连接键（即交联键），从而把加热能软化的热塑性天然橡胶转变成了对热不太敏感的产品。

纳尔逊·古德伊尔用硫磺使聚异戊二烯链之间形成大量的交联键，这样产品就不再呈现热塑性，而成了热固性塑料了。热塑性塑料是二维分子，加热可使其软化，冷却又可使它恢复原来的状态；而热固性塑料是三维网状聚合物，加热不能使其再成型。

纤维素和硝酸纤维素都是线型（即二维）聚合物，但纤维素不能软化，因为在链状分子间存在着大量氢键。硝酸纤维素用作炸药时，要完全硝化，基本上是纤维素的三硝酸酯。可是，帕克斯和海厄特曾用过纤维素的二硝酸酯，即二级硝酸纤维素，这种硝酸纤维素含有许多残余的氢键，并且有较高的可燃性。

帕克斯为了减小纤维素分子间的氢键作用以达到增塑的目的，曾添加过蓖麻油。为了同一目的，海厄特用过樟脑。康特·希莱尔（Count Hilaire）、查多奈特设法让梅纳德火棉胶通过叫做喷丝头的很小的孔，将混合溶剂挥发后得到长丝。利用亚硫酸氢钠的脱氮作用可以降低这种赛璐珞长丝的可燃性。

值得指出的是，古德伊尔用加硫形成少量和大量硫交联键的方法，把热塑性的弹性体转变成了热固性的弹性体和坚硬的热固性塑料。舍恩贝茵则通过纤维素与硝酸的反应，降低了纤维素中的分子间氢键的数目。虽然纤维素和纤维素二硝酸酯都不溶于乙醇或乙醚，但梅纳德却成功地将纤维素二硝酸酯溶于这两种溶剂的等摩尔溶液中。

海厄特用添加樟脑的方法软化了可燃的纤维素二硝酸酯。因为樟脑降低了分子间氢键的有效性。查多奈特将纤维素再生成连续长丝的形式，经脱氮和拉伸后，这些长丝具有原始纤维素的所有物理和化学性质。

然而，因为在那时无人知晓聚合物是什么东西，因此他们对一些有用的橡胶、塑料和纤维在早期生产中所发生的复杂变化毫无概念。甚至今天，有些有机化学家还感到要想象这些大分子是困难的。在一个多世纪以前，格雷厄姆（Graham）给尺寸在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$ 范围内的聚集体创造了一个新的术语——胶体。遗憾的是，许多高分子的尺寸就在这一范围内，但应该指出，高分子与胶体不同，高分子是一个独立分子，如果将这些链状分子中的原子连接在一起的共价键不断裂，这种分子的尺寸是不会减小的。

1860年人们制得了分子量很低的乙二醇聚合物（低聚物），并给出了正确的结构 $[\text{HO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}]$ 。然而，菲丁（Fitting）和恩格尔霍恩（Engelhorn）却对他们在1880年制得的聚甲基丙烯酸 $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}]$ 提出了一个错误的环状结构。有些化学家曾利用拉乌尔（Raoult）定律和范特霍夫（van't Hoff）理论，测得聚乙二醇和聚甲基丙烯酸以及其他线型聚合物具有高的分子量值，但由于当时还想象不出大分子那样的东西，所以他们得出结论，认为拉乌尔方法不适合测定这类分子的分子量。

十九世纪的权威有机化学家普遍承认苯酚能同甲醛缩合，但由于当时他们还没有建立官能度的概念，所以贝耶尔（Baeyer）、迈克尔（Michael）和克莱伯格（Kleeberg）只制得了一些无用的交联粘性物质和半流质，然后又把他们的研究返回到单官能度反应物的反应上。可是史密斯（Smith）、勒夫特（Luft）和布卢默（Blumer）通过使用过

量很多的苯酚却得到了热塑性的缩聚产物。

虽然没有证据可以证明当时贝克兰 (Baekeland) 已经认识到了大分子的存在, 但由于他懂得了官能度的概念, 因此通过控制苯酚和甲醛的用量, 获得了能转变成热固性塑料的热塑性树脂。他创造了新的术语——A阶段酚醛树脂, 以描述在碱性条件下用过量甲醛和苯酚缩聚制得的热塑性酚醛树脂 (贝克莱特, Baklite)。这种A阶段酚醛树脂经进一步加热, 或进一步聚合, 即可转变成热固性的 (不熔的) 交联的C阶段酚醛树脂。贝克兰还通过苯酚和少量甲醛在酸性溶液中缩聚制得了线型酚醛清漆的热塑性树脂, 线型酚醛清漆添加六亚甲基四胺 (由它产生甲醛) 可转变成热固性树脂。虽然1910年以前已在实验室中合成了其他一些聚合物, 但酚醛树脂是第一个合成塑料。目前制备酚醛树脂的方法同早先的专利基本一样, 这一事实可以说明贝克兰的独创性和当时他已经掌握了三官能度苯酚与二官能度甲醛缩合的化学知识。

第一次世界大战前, 赛璐珞、虫胶、酪朊塑料 (加拉利思, Galalith)、酚醛树脂和醋酸纤维素塑料; 天然橡胶、棉花、羊毛、蚕丝和人造丝纤维; 甘酞聚脂 (格利普泰尔, Glyptal) 涂料、沥青或柏油以及香豆酮-茛树脂和石油烃类树脂都有商品出售。可是从表1.1列出的按年代顺序编排的资料中可以看出, 由于缺乏聚合物科学的知识, 在第二次世界大战之前, 聚合物工艺几乎没有进一步发展。

1920年诺贝尔 (Nobel) 奖金获得者 赫尔曼·斯托丁格 (Herman Staudinger) 证明了天然和合成聚合物不是象胶体那样的聚集体, 也不是象环己烷那样的环状化合物, 而是具有特征端基的长链状分子, 从而奠定了现代聚合物科学的基础。然而斯托丁格博士的同事却这样忠告他: “亲爱的同事, 抛弃大分子的概念吧……, 绝不会有 大分子那样的事。”遗憾的是, 有些不再相信 “生命力” 学说的非聚合物科学家也象 斯托丁格的同事一样, 仍然怀疑大分子的存在或重要性。

1928年迈耶尔 (Meyer) 和马克利用X射线技术测定了纤维素和天然橡胶中微晶的尺寸。第二年, 卡罗瑟斯 (Carothers) 合成并表征了线型脂族聚脂。因为这些物质不适合制造纤维, 所以他又合成了聚酰胺, 其俗名就是众所周知的尼龙。有趣的是天然羊毛和蚕丝蛋白质纤维也是聚酰胺。

表1.1 商品聚合物的发展 (按年代顺序编排)

年 代	材 料
1800年以前	棉花、亚麻、羊毛和蚕丝纤维; 沥青捻缝材料; 玻璃和水凝水泥; 皮革和纤维素片材 (纸); 天然橡胶 (巴西三叶胶), 古塔波胶, 巴拉塔树胶和虫胶。
1839年	橡胶的硫化 (查尔斯·古德伊)
1846年	纤维素的硝化 (舍恩贝茵)
1851年	硬质橡胶 (硬橡胶; 纳尔逊·古德)
1860年	虫胶和古塔波胶的模塑
1868年	赛璐珞 (增塑的硝酸纤维素; 海厄特)
1889年	再生纤维素纤维 (查多奈特)
1889年	硝酸纤维素胶片 (赖切巴赫 (Reichenbach))
1890年	铜铵人造丝纤维 (德斯佩赛斯 (Despeisses))
1892年	粘胶人造丝纤维 (克罗斯 (Cross), 贝文 (Bevan) 和比德尔 (Beadle))
1907年	苯酚-甲醛树脂 (贝克莱特; 贝克兰)