

高等学校交流讲义

高分子化学

GAOFENZI HUAXUE

中山大学化学系高分子化学教研组编

人民教育出版社

高等院校交流讲义



高分子化学

GAOFENZI HUAXUE

中山大学化学系高分子化学教研组编

人民教育出版社

本书是以中山大学化学系高分子化学教研组所编写的“高分子化学”讲义为基础，經中山大学、南京大学和吉林大学等校代表于1961年4月修改而成。

本书主要内容包括高聚物结构和物性的关系，聚合反应原理和主要品种高聚物分論三部分。本书可作为綜合大学、高等师范学校化学各专业用教材。

編写本书时主要参考了苏联斯洛尼姆斯基教授在中国所作高分子物理学系統讲座，錢人元等著“高聚物分子量的測定”，P. J. Flory著“Principles of Polymer Chemistry”，米光祚著“合成树脂及塑料”等书籍。

簡装本說明

目前 850×1168 毫米規格紙張較少，本书暫以 787×1092 毫米規格紙張印刷，定价相应减少 20%。希鉴諒。

高 分 子 化 学

中山大学化学系高分子化学教研组編
人民教育出版社出版 高等学校教学用书編輯部
北京宣武門內成恩寺7号
(北京市书刊出版业营业許可証出字第2号)

中华书局上海印刷厂印装
新华书店上海发行所发行
各地新华书店經售

統一书号 13010.999 开本 787×1092 1/32 印張 15 3/16 插頁 1
字數 410,000 印數 1—10,300 定价 (5) 洋 1.52
1961年8月第1版 1961年8月上海第1次印刷

目 录

第一章 緒論	1
§ 1-1 高分子化合物的分类和命名	1
一、按工艺性质分类	1
二、按聚合反应类别分类	2
三、根据高分子主鏈的结构分类	2
§ 1-2 高分子化学发展簡史	5
一、天然高分子化合物的利用与加工时期	5
二、天然高分子化合物的改性时期	6
三、合成高分子化合物时期	6
四、高分子化学学科的建立	7
§ 1-3 高分子化合物在发展国民經济中的重要作用	7
一、在重工业方面的应用	8
二、在农业上的应用	9
三、在尖端技术及国防上的应用	9
四、在建筑业上的应用	9
五、在交通运输业中的应用	10
六、在輕工业及人民生活上的应用	10
七、在医药卫生上的应用	11
§ 1-4 高分子化学的发展方向	11
第二章 高聚物結構与物性	14
§ 2-1 高聚物的大分子学說	15
§ 2-2 高分子的柔順性	15
一、分子的內旋轉	16
二、影响高分子鏈柔順性的因素	17
§ 2-3 高聚物的物理状态	20
一、綫型非晶相高聚物的物理状态	20
二、結晶高聚物的物理状态	24
三、体型高聚物的特征	26
§ 2-4 高聚物的高彈态(橡胶态)	27

一、高彈体的特征	27
二、彈性松弛現象	28
三、松弛过程和高聚物結構的关系	30
*四、高聚物力学松弛的理論	32
*五、滞后現象	41
§ 2-5 高聚物的玻璃态	43
一、玻璃态化現象	43
二、玻璃态化温度和分子結構的关系	48
*三、强迫高彈性和脆性 脆化温度	52
§ 2-6 高聚物的粘流态(流动态)	55
一、高聚物粘流态的特点	55
二、高聚物粘流态的实际意义	57
§ 2-7 高聚物的結晶和取向	58
一、高聚物的結晶过程	58
二、高分子結構对結晶形成的影响	60
三、結晶高聚物的熔融	66
四、高聚物的取向	74
*§ 2-8 高聚物的电学性质	78
一、电导	78
二、击穿电压	80
三、介电常数	80
四、介电损耗	80
第三章 高聚物溶液	83
§ 3-1 高聚物溶液的特点	84
§ 3-2 高聚物的溶解	87
*§ 3-3 高聚物溶液热力学	90
§ 3-4 高聚物溶液的渗透压	91
一、高聚物溶液渗透压的特点	91
*二、高聚物溶液渗透压的热力学推导	93
*三、渗透压公式中第二維利系数的意义	93
§ 3-5 高聚物溶液的粘度	94
一、高聚物溶液粘度的特点	94
二、特性粘度和分子量的关系	96
*三、特性粘度与溶剂及温度的关系	98
四、特性粘度和濃度的关系	99
§ 3-6 高聚物濃溶液的性质	100

§ 3-7 增塑作用	102
第四章 分子量分布和分子量测定	106
§ 4-1 高聚物分子量的意义	106
§ 4-2 高聚物的分子量分布	108
一、高聚物的分級方法	108
二、分級曲綫	113
§ 4-3 測定高聚物分子量的方法	115
一、端基分析法	115
二、渗透压法	116
三、粘度法	121
*四、沸点升高冰点下降法	122
*五、光散射法	123
*六、超离心法	126
第五章 縮聚反应	129
§ 5-1 高分子化合物的制备	129
§ 5-2 綫型縮聚反应的历程	130
*§ 5-3 綫型縮聚反应动力学	137
*一、基本假定	137
*二、聚酯反应动力学	138
*§ 5-4 縮聚物的分子量分布与平均分子量	143
*一、統計方法的处理	143
*二、动力学方法的处理	147
§ 5-5 分子量控制問題	149
§ 5-6 共縮聚	152
§ 5-7 体型縮聚反应	154
*§ 5-8 凝胶化現象	155
§ 5-9 縮聚的方法	158
一、液相縮聚	158
二、界面縮聚	158
三、固相縮聚	159
第六章 加聚反应	160
§ 6-1 加聚反应的特征及分类	160
§ 6-2 单体結構与聚合性能的关系	161
一、单体聚合的选择性	162
二、单体聚合的活性	163

§ 6-3	游离基聚合反应历程	165
§ 6-4	鏈的引发	167
	一、引发剂引发	167
	二、光引发	171
	*三、高能辐射引发	172
	*四、热引发	174
§ 6-5	鏈的增长	175
§ 6-6	鏈的終止	180
§ 6-7	鏈的轉移	182
	一、鏈游离基向低分子的轉移	183
	二、鏈游离基向大分子的轉移——支化和交联	183
§ 6-8	游离基聚合反应动力学	185
§ 6-9	动力学鏈长与平均聚合度	190
	一、动力学鏈长	190
	二、鏈轉移及聚合度	193
*§ 6-10	反应速率常数的測定及其意义	196
*§ 6-11	聚合物的分子量分布和平均分子量	198
§ 6-12	温度对加聚反应的影响	200
*§ 6-13	压力对加聚反应的影响	205
§ 6-14	阻聚剂及阻滯剂	206
§ 6-15	聚合反应的方法	209
	一、整体聚合	209
	二、溶液聚合	210
	三、悬浮聚合	211
	四、乳液聚合	213
§ 6-16	聚合方法的新发展	219
	一、固相聚合	219
	二、輻射聚合	219
§ 6-17	正离子型聚合反应	220
	一、鏈的引发	220
	二、鏈的增长	221
	三、鏈的終止	223
§ 6-18	負离子型聚合反应	225
*§ 6-19	定向聚合反应	228
第七章 共聚合反应		234
§ 7-1	共聚合反应	234

§ 7-2	游离基共聚合反应的动力学——共聚物組成方程式	235
§ 7-3	共聚物組成和配料比之間的关系	238
*§ 7-4	控制共聚物組成的分布	245
§ 7-5	单体竞聚率与分子結構的关系	245
	一、游离基与单体的活性問題	245
	二、空間效应	248
	三、单体极性因素	248
§ 7-6	离子型共聚反应	249
§ 7-7	接枝共聚合及鑲嵌共聚合	251
	*一、接枝共聚物	252
	*二、鑲嵌共聚物	255
第八章	高聚物的降解与交联反应	258
§ 8-1	降解和交联反应与老化的关系	258
§ 8-2	热裂反应	259
*§ 8-3	解聚反应动力学及历程	264
§ 8-4	机械作用	270
*§ 8-5	超音波作用	271
§ 8-6	光化作用	272
*§ 8-7	高能輻射作用	274
§ 8-8	氧化作用	277
	一、聚双烯类的高聚物	278
	二、飽和的碳鏈高聚物	279
第九章	塑料	281
§ 9-1	塑料的定义	281
§ 9-2	塑料的发展	281
§ 9-3	塑料的种类	282
*§ 9-4	塑料原料的来源	283
*§ 9-5	塑料的配料与成型	283
	一、塑料的配料	283
	二、塑料的成型	287
§ 9-6	聚乙烯	291
	一、聚乙烯的制造方法	291
	*二、聚乙烯的結構	295
	*三、聚乙烯分子量的測定	298
	四、聚乙烯的性能	298

	五、聚乙烯的用途	300
§ 9-7	聚丙烯	302
§ 9-8	聚苯乙烯	304
	一、苯乙烯的聚合	304
	二、苯乙烯的共聚物	306
	三、聚苯乙烯的性能	307
	四、聚苯乙烯的用途	308
§ 9-9	聚醋酸乙烯酯及聚乙烯醇	308
	一、聚醋酸乙烯酯	308
	二、聚乙烯醇	310
	三、聚乙烯醇缩醛	314
§ 9-10	聚氯乙烯	317
	一、氯乙烯的聚合	317
	*二、聚氯乙烯的分子结构	319
	三、聚氯乙烯的性能及用途	319
§ 9-11	聚偏二氯乙烯	320
	一、偏二氯乙烯的聚合	320
	二、聚偏二氯乙烯的性质及用途	321
§ 9-12	聚四氟乙烯	321
	一、四氟乙烯的聚合	321
	*二、聚四氟乙烯的分子结构	322
	三、聚四氟乙烯的性质和用途	322
§ 9-13	丙烯酸类塑料	323
	一、甲基丙烯酸酯类	324
	*二、丙烯酸酯类	326
§ 9-14	酚醛树脂	328
	一、酚醛树脂的形成	328
	二、酚-甲醛树脂的化学性质	332
	三、酚-甲醛树脂的应用	334
	*四、糠醇树脂	334
§ 9-15	氨基塑料	336
	一、脲-甲醛树脂	336
	二、三聚氰胺-甲醛树脂	339
§ 9-16	醇酸树脂	340
	一、线型聚酯	340
	二、体型聚酯	341
	三、不饱和聚酯树脂	345

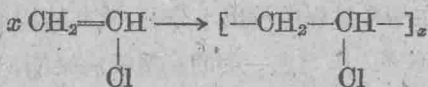
§ 9-17	环氧树脂	351
	一、环氧树脂的制造	351
	二、环氧树脂的性能	358
	三、环氧树脂的种类和用途	354
*§ 9-18	聚碳酸酯树脂	359
	一、制法	359
	二、加工成型	361
	三、特性和用途	361
§ 9-19	离子交换树脂	361
	一、离子交换树脂分类	361
	二、离子交换树脂之基本性能	363
	三、离子交换树脂的合成	366
	四、离子交换树脂的应用	369
*§ 9-20	新型高聚物 and 新的使用领域	371
	一、新型高聚物	371
	二、新的使用领域	372
第十章	化学纤维	376
§ 10-1	纤维的定义和分类	376
§ 10-2	制造化学纤维的基本要求	378
	一、纤维的基本结构	378
	二、巨分子的形状	380
	三、高分子化合物的分子量和聚合度	380
	四、巨分子链之间的相互关系	382
	五、高聚物的溶解和熔融性质	383
*§ 10-3	化学纤维的成型过程(纺丝)	383
	一、熔纺法	383
	二、湿纺法及干纺法	385
*§ 10-4	纤维素纤维	389
	一、粘胶纤维	389
	二、醋酸纤维	392
	三、硝酯纤维	394
§ 10-5	合成纤维	395
	一、合成纤维的分类	395
	二、合成纤维的原料	395
§ 10-6	聚酰胺	395
	一、聚酰胺的制备方法	398
	二、聚酰胺的物理机械性质	399

	三、聚酰胺的化学性质	401
§ 10-7	耐纶 66	401
	一、成盐	401
	二、缩聚	402
	三、耐纶 66 的性质与用途	403
	*四、耐纶 66 的结构	404
§ 10-8	耐纶 6	404
	一、耐纶 6 的聚合	404
	*二、耐纶 6 的纺丝	405
	三、耐纶 6 的性质及用途	405
*§ 10-9	耐纶 11, 耐纶 9 及耐纶 7	406
	一、耐纶 11	406
	二、耐纶 9	406
	三、耐纶 7	407
§ 10-10	聚酯	407
	一、缩聚	408
	二、聚酯的性质及用途	412
*§ 10-11	聚丙烯纤维(等规聚合物纤维)	412
	一、定向聚合	412
	二、聚丙烯纤维成型的特点	412
	三、聚丙烯纤维的性能及其用途	412
§ 10-12	聚丙烯腈纤维	413
*§ 10-13	含氟聚合物纤维	414
第十一章	橡胶	417
§ 11-1	橡胶的分类	417
§ 11-2	橡胶的硫化	421
	一、硫化时橡胶性质的改变	421
	*二、硫化的历程	423
	三、硫化促进剂和助促进剂(活化剂)	426
*§ 11-3	橡胶的氧化和老化	429
*§ 11-4	橡胶制品制造的工艺过程	431
§ 11-5	合成橡胶的制备	435
	一、丁二烯的聚合	435
	二、丁二烯和苯乙烯的共聚合	435
	三、丁二烯和丙烯腈的共聚合	436
	四、氯丁二烯的聚合	436

	五、异丁烯的聚合	437
	六、异丁烯和甲基丁二烯的共聚合	437
	七、氯乙烯的聚合	437
	八、二甲基硅二醇的缩聚	437
	九、聚硫橡胶的制备	437
§ 11-6	合成橡胶和天然橡胶性质的比较	438
第十二章	元素有机高聚物	442
§ 12-1	绪论	442
§ 12-2	硅有机高聚物	443
	*一、有机硅化合物的分类	443
	*二、有机硅单体的制备	445
	三、单体的水解缩合	447
	四、聚硅氧烷的品种及其应用	448
	*五、性能与结构关系	452
	*六、硅有机高聚物的最新发展方向	455
§ 12-3	元素有机硅氧烷	455
	一、主链上含硅、氧及其他元素的聚有机硅氧烷	456
	二、主链由氧及其他元素所组成	458
*§ 12-4	其他元素有机高聚物	459
	一、第三族 B, Al	459
	二、第四族 Ge, Sn, Pb, Ti, Zr	462
	三、第五族 N, P	464
	四、第六族 S, Se	469
	五、第八族 Fe (Co, Ni)	469
	六、螯合高分子	469

第一章 緒論

高分子化合物是分子量很大的化合物，其分子是由千百個原子以共價鍵相聯結而組成的。高分子化合物的分子量雖然很大，但其化學組成一般比較簡單，合成的高分子化合物都是由一種或幾種簡單化合物（稱為单体）聚合而成，因此又稱為高聚物。組成高分子的单体結構單位稱為鏈節，一個高分子中的鏈節數稱為聚合度。例如由 x 個氯乙烯单体聚合而成的聚氯乙烯



x 值即為聚合度。聚合度 \times 鏈節分子量 = 高分子化合物的分子量。

經過聚合而形成的高聚物，各個分子鏈的聚合度總是不同的，因此實際上高聚物是分子量大小不同的同系混合物，故其分子量只有統計平均的意義。

§ 1-1 高分子化合物的分類和命名

高分子化合物的種類繁多，由於合成工業的發展和新聚合反應和方法的出現，種類正在繼續擴大中，所以需要分類使之系統化，便於研究。然而高分子化學是一門新興的科學，雖然研究的對象和領域已經明確，亦有人提出了不少分類方法，但要找到一種既能使高聚物分門別類，又能反映其內在聯系的分類方法尚需繼續討論。現將常遇到的三種分類方法簡述如下：

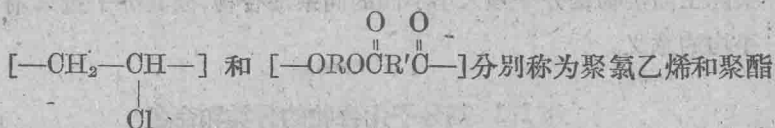
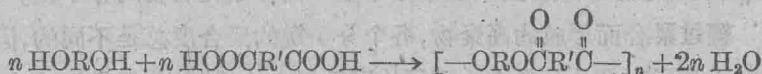
一、按工藝性質分類

可分為塑料（包括塗料）、橡膠及纖維三類。塑料又可分熱塑性和

热固性两种,前者受热软化或变形,可多次反复加热压模,如聚苯乙烯,聚乙烯,聚酰胺等綫型聚合物。热固性塑料在压模成型后,受热不能再变形,不能多次加热压模,如酚醛树脂,脲醛树脂等不熔且坚硬的体型聚合物均是。橡胶又有天然橡胶和合成橡胶(聚丁二烯,聚氯乙烯等弹性体)。纤维亦可分天然纤维(棉花,羊毛,蚕丝,麻等),化学纤维(化学纤维包括人造纤维如粘胶纤维和合成纤维如耐纶,特丽纶等)。

二、按聚合反应类别分类

可将高分子化合物分为加聚物和缩聚物。加聚物是由单体经加成聚合而制得,其链节结构的化学式与其单体的分子式是相同的,如聚烯烃类,聚氯乙烯,聚异戊二烯等属于这一类。缩聚物是由单体经缩合聚合而制得,由于在缩聚过程中放出小分子,故其结构单位的化学式与单体的分子式并不相同,属于这一类的高聚物有聚酯,聚酰胺,酚醛树脂和脲醛树脂等。如聚酯的生成可由下式表示:



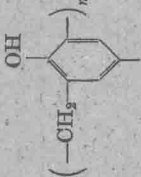
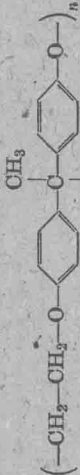
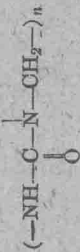
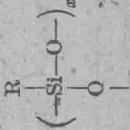
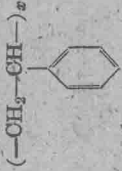
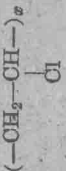
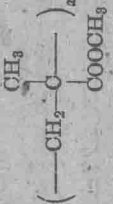
的重复结构单位,前者由一个链节组成,后者由二个链节组成。因此后者的聚合度 $x = 2n$ 。

三、根据高分子主链的结构分类

可分为碳链高聚物(主链全由碳原子所构成,如聚氯乙烯,聚苯乙烯),杂链高聚物(主链中除碳原子之外尚有其他氧,氮,硫等元素。如酚醛树脂,环氧树脂)和元素高聚物(主链上不一定含有碳原子,而是由硅、氧、铝、钛、硼等元素构成)。

为了更清楚地反映以上几种分类方法的内在联系,可用下表来综合表示。

表 1-1 高聚物分类综合示意图

	缩聚物	加聚物	物
塑	 <p>酚醛树脂</p>	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ <p>聚乙烯</p>	
	<div style="border: 1px dashed black; padding: 5px;">  <p>环氧树脂</p> </div>  <p>脲醛树脂</p>  <p>硅树脂</p>	 <p>聚苯乙烯</p>  <p>聚氯乙烯</p>  <p>聚甲基丙烯酸酯</p>	
料			

(續表)

	縮聚物	加聚物
橡 膠	$(-S-S-R-S-S-)_n$ 聚硫橡胶 $\begin{array}{c} O \\ \\ (-C-NH-R'-NH-C-O-R-O-)_n \end{array}$ 聚亚胺酯 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (-Si-O-)_n \\ \\ CH_3 \end{array}$ 硅橡胶	$(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$ 聚丁二烯 $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (-CH_2-C-CH-CH_2-)_n \end{array}$ 聚异戊二烯 $\begin{array}{c} Cl \\ \\ (-CH_2-C-CH-CH_2-)_n \end{array}$ 聚氯丁二烯
纤 維	$(-O-R-O-C(=O)-R'-C(=O)-)_n$ 聚酯纤维 $(-NH-R-NH-C(=O)-R'-C(=O)-)_n$ 聚酰胺纤维 杂链及元素链	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (-CH_2-CH-)_n \end{array}$ 聚丙烯纤维 碳链 $(-CH_2-O-)_n$ 聚甲醛纤维

简单高聚物的命名常根据原料(单体)的名称并在前面加上“聚”字。例如:聚苯乙烯是苯乙烯的聚合物,乙烯的聚合物称为聚乙烯。有些縮聚物的命名常在原料名称之后加上“树脂”二字,如酚和甲醛的縮聚物称为酚醛树脂,但亦有在原料名称前加上“聚”字来命名的,如己二酸和乙二醇的縮聚物称为聚己二酸乙二酯。由于结构复杂不便于用上述命名的或习惯上用商品牌号名称的高聚物亦很多。例如天然高聚物中的蛋白质、纤维素等,合成纤维中的“特丽纶”、“维尼纶”及“耐纶 66”等便是。这种命名是完全不反映各该物质的结构,但有简短的优点。苏联高分子化学家科尔沙克(B. B. Коршак)按高聚物结构提出一种系统命名法,我国化学家钱保功、高国经根据科尔沙克方案并参照 1951 年国际纯粹与应用化学会高分子小组所提方案,提出供制定我国高分子化合物命名法参考用的命名原则。但这些系统命名法目前很少使用,故不详细介绍。

§ 1-2 高分子化学发展簡史

高分子化学的发展大概可分为下列几个时期。

一、天然高分子化合物的利用与加工时期

我国古代在这一方面有辉煌成就。传说在黄帝时代(5000 年以前)劳动人民已经会养蚕缫丝,到商朝(公元前 2000 年)我国蚕丝业已极发达,汉唐时代(四至五世纪)我国丝绸已行销国外。关于纤维素的利用和加工,在战国时(公元前 710—249 年)我国纺织业已较发达。在造纸方面,东汉以前(公元前三至四世纪)我国即已发明造纸术,汉和帝时(公元 89—105 年)蔡伦再加以改进,西方国家用纸要比我国晚很多年。其他各国劳动人民对天然高分子的应用上也有不少重要的贡献。

二、天然高分子化合物的改性时期

由于工业的发展,天然高分子化合物本身远不能适应要求,人们就设法利用化学方法来改变天然高分子化合物的性质,使之合乎使用要