

高分子材料导论

程晓敏 史初例 编著

安徽大学出版社

图书在版编目(CIP)数据
高分子材料导论 / 程晓敏, 史初例编著. — 合肥: 安徽大学出版社, 2005.12
ISBN 7-5697-0155-5
I. ①高… II. ①程… ②史… III. ①高分子材料—高等学校—教材 IV. ①O62

Ⅰ. 高分子材料—高等学校—教材
Ⅱ. 程晓敏
Ⅲ. 史初例
Ⅳ. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第123456号

高 分 子 材 料 导 论	程晓敏史初例编著
出版发行 安徽大学出版社	经 销 新华书店
(合肥市肥西路 猿号 邮编 230026)	印 刷 合肥现代印务有限公司
联系电话 编辑室 0551-2610100	开 本 787mm×1092mm 1/16
发行部 0551-2610100	印 张 张 16
社 址 合肥市肥西路 安徽大学出版社	字 数 字数 40千字
责任编辑 徐建	版 次 2005年 12月 第 1版
封面设计 孟献辉	印 次 2005年 12月 第 1次印刷

ISBN 7-5697-0155-5 定价 15.00元

如有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换

内 容 提 要

摇摇本书是一本介绍高分子材料方面知识的入门读物。

全书共分愿章。第员章和第圆章简要叙述了高分子与高分子材料的基本知识,包括高分子的一些基本概念、发展趋势、如何制备高分子,以及高分子材料的结构和性质等,以帮助大家树立对高分子和高分子材料的正确认识。第猿章至第苑章则较系统地介绍了主要的高分子材料和它们的应用,包括塑料、橡胶、纤维、涂料和粘合剂,以及应用于信息、医学和分离等用途的新型功能高分子材料,反映了高分子材料对社会和经济发展的影响。最后一章介绍了“绿色高分子”概念,阐明如何实现高分子材料与生态环境的协调发展。

前摇摇言

摇摇材料是现代文明和技术进步的基石。历史学家常用材料来作为历史阶段划分的标志,如石器时代、青铜器时代、铁器时代等,可见材料在人类社会中的重要地位和作用。自 20 世纪 50 年代以来,高分子科学与技术的发展极为迅猛,高分子材料、特别是合成高分子材料由于其具有的优异性能,已在信息、生命等新技术领域以及工业、农业、国防、交通等各个经济部门中发挥着重要作用。现在,高分子材料已大量地取代了金属、木材、陶瓷、玻璃等材料,人类应用高分子材料的比重正在逐年上升。汽车轮胎、建筑涂料、塑钢门窗、化纤衣服、尼龙丝袜……用于生活中的高分子材料随处可见。然而,人们对高分子材料的认识 and 了解却与其重要性不成比例。因此有必要普及高分子材料方面的知识,使高分子材料在人们的工作和生活中发挥更大的作用。

本书以介绍高分子材料及重要用途为主要内容。我们在介绍高分子材料基本知识、原理的同时,更着重于在生产和生活中的具体应用,注重反映高分子材料对现代科技与生活的影响。在编写的过程中力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出,给读者一个有关高分子材料的完整认识。

本书是普及高分子材料知识的入门读物,可作为高校科技素质教育课程的教材,同时也非常适合非高分子的相关专业学生和对高分子材料感兴趣的读者参考,对拓宽知识面不无益处。

本书由程晓敏和史初例合作撰写,其中第 1~10 章由程晓敏执笔,第 11~15 章由史初例执笔,全书由程晓敏定稿。由于编者水平和编写时间的限制,书中疏忽、欠妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者 程 晓 敏
史 初 例
2015 年 1 月

目 录



第 1 章 认识高分子与高分子材料	1
1.1 现代生活中的高分子材料	1
1.2 高分子科学的发展概况	3
1.2.1 [阅读材料] 历史上有关高分子的争论	3
1.3 高分子的基本概念	5
1.3.1 什么是高分子	5
1.3.2 高分子的命名	5
1.3.3 高分子的分类	6
1.3.4 [阅读材料] 创立高分子学说的赫尔曼·施陶丁格	6
1.4 天然高分子	7
1.4.1 天然多糖	7
1.4.2 天然橡胶	7
1.4.3 蛋白质与核酸	7
1.5 半天然高分子(改性的天然高分子)	8
1.5.1 赛璐珞的发现	8
1.5.2 天然橡胶的硫化	8
1.6 合成高分子的制备方法	9
1.6.1 链式聚合反应	9
1.6.2 逐步聚合反应	9
1.7 高分子的侧基反应	9
1.8 高分子的共混	9



第 2 章 高分子材料的结构与性质	猿
2.1 高分子材料的结构	猿
2.1.1 单体的组成和结构	猿
2.1.2 高分子链的大小和形状	猿
2.1.3 高分子链的柔顺性	猿
2.1.4 高分子的凝聚态	猿
2.1.5 [小实验] 塑料薄膜的拉伸	猿
2.2 高分子材料的热性质	猿
2.2.1 玻璃化转变	猿
2.2.2 流动温度和粘流态	猿
2.3 高分子材料的力学性质	猿
2.3.1 力学性能的基本指标	猿
2.3.2 高弹性	猿
2.3.3 粘弹性	猿
2.3.4 聚合物的力学屈服	猿
2.3.5 聚合物的力学强度	猿
2.3.6 疲劳强度	猿
2.4 高分子材料的电学性质	猿
2.5 高分子材料的其他性质	猿
2.5.1 光学性质	猿
2.5.2 溶解性	猿
2.5.3 渗透性	猿
2.6 高分子材料的老化与防老化	猿
第 3 章 塑料	猿
3.1 塑料的分类与特点	猿
3.2 通用塑料	猿

聚乙烯	1
聚丙烯	2
聚氯乙烯	3
聚苯乙烯	4
橡胶树脂(丙烯酸—丁二烯—苯乙烯共聚树脂)	5
聚甲基丙烯酸甲酯	6
酚醛塑料	7
氨基塑料	8
工程塑料	9
尼龙(聚酰胺)	10
聚碳酸酯	11
热塑性聚酯(涤纶)	12
聚甲醛	13
聚砒	14
聚酰亚胺	15
特种塑料	16
聚四氟乙烯(特氟龙)	17
有机硅树脂	18
塑料制品的组分与作用	19
塑料制品的成型加工方法	20
挤出成型	21
注塑成型	22
压制成型	23
压延成型	24
吹塑成型	25
第 9 章 橡胶和纤维	26
橡胶的基本知识	27





为什么橡胶具有高弹性	苑
橡胶的基本性能指标	苑
橡胶的分类	愿
橡胶的基本配方	苑
合成橡胶的主要品种	苑
橡胶制品的加工	愿
干胶制品的生产	愿
橡胶乳制品的生产	愿
纤维的基本知识	愿
纤维的细度	愿
纤维的分类	愿
成纤聚合物	愿
合成纤维的主要品种	愿
聚酰胺纤维(尼龙纤维)	愿
聚酯纤维	愿
聚丙烯腈纤维	愿
聚丙烯纤维	愿
聚乙烯醇纤维	愿
聚氨酯纤维	愿
碳纤维	愿
芳纶	愿
纤维的加工	愿
熔融纺丝	愿
溶液纺丝	愿
第 缘章 涂料与胶粘剂	愿
涂料概述	愿
涂料及其功能	愿

第 1 章 涂料的组成	1
第 2 章 涂料的分类	2
第 3 章 涂装技术	3
第 4 章 涂料的应用	4
第 5 章 汽车中的特种涂料	5
第 6 章 乳胶漆的选用	6
第 7 章 防火涂料	7
第 8 章 胶粘剂概述	8
第 9 章 胶粘剂与粘接	9
第 10 章 胶粘剂的组成	10
第 11 章 胶粘剂的分类	11
第 12 章 粘接工艺	12
第 13 章 表面处理	13
第 14 章 胶粘剂的涂布	14
第 15 章 胶粘剂的固化	15
第 16 章 胶粘剂的应用	16
第 17 章 人造板材	17
第 18 章 医用胶	18
第 19 章 压敏胶(即时贴)	19
第 20 章 医用高分子材料	20
第 21 章 医用高分子材料与它的特殊要求	21
第 22 章 人工脏器	22
第 23 章 修复用高分子材料	23
第 24 章 高分子医疗用品	24
第 25 章 高分子药物缓释放与送达体系	25
第 26 章 功能高分子材料	26





第 1 章 感光树脂与光刻胶	吴源
第 2 章 塑料光纤	吴缘
第 3 章 导电高分子材料	吴范
第 4 章 本征型导电高分子材料	吴范
第 5 章 复合型导电高分子材料	吴惠
第 6 章 磁性记录材料	吴园
第 7 章 高分子膜与家用净水器	吴园
第 8 章 绿色高分子材料	吴蕊
第 9 章 绿色高分子概念	吴蕊
第 10 章 绿色高分子材料的设计与“零排放”	吴蕊
第 11 章 环境惰性高分子材料的循环利用	吴缘
第 12 章 高分子材料废弃物的来源	吴远
第 13 章 塑料的回收与利用	吴范
第 14 章 橡胶的回收与利用	吴恕
第 15 章 纤维的回收与利用	吴园
第 16 章 可环境降解高分子材料的开发利用	吴员
第 17 章 高分子材料与可持续发展	吴缘
附录	吴范
参考文献	吴园



第 1 章 认识高分子与高分子材料

1.1 现代生活中的高分子材料

材料是现代文明和技术进步的基石。历史学家常用材料作为历史阶段划分的标志,如石器时代、青铜器时代、铁器时代等,可见材料在人类社会中的重要地位和作用。自 20 世纪 50 年代以来,高分子科学与技术的发展极为迅猛。高分子材料特别是合成高分子材料由于其具有的优异性能,已在信息、生命等新技术领域,以及工业、农业、国防、交通等部门中发挥着重要作用。高分子材料占飞机总重的约 15%,占汽车总重约 10%。没有合成橡胶用于制备汽车轮胎,就没有现代汽车工业。回顾近年来,信息工业和微电子工业的飞速发展无一不是以电子高分子材料的发展为依托的:没有高分辨光刻胶和塑封树脂的发展就不可能有超大规模集成电路的成功,即今天的计算机技术;没有有机光缆和光信息存储材料的出现也不可能有信息高速公路的发展。高分子材料在现代生活,特别是人们衣食住行方面的应用更是不胜枚举,如果说我们生活在高分子的世界里,一点也不为过。

早晨起床洗漱时,所用的牙刷、水杯是塑料的,它们是高分子的材料,既轻巧又方便;准备早餐时,你用不粘锅煎鸡蛋,之所以不粘锅底,是因为锅底的表面被涂了一层叫聚四氟乙烯的高分子材料,它使你的劳动变得轻松;你用微波炉热食物,盛装食品的碗、碟是一种叫聚丙烯的高分子材料制成的。你在厨房还可以看到很多物品,如调味盒、果汁瓶、牛奶盒、洗菜的盆、淘米的篮、食品保鲜膜等,它们都是用高分子材料制造的。餐桌上有丰盛的食品,即使在冬季,你也可以看到黄瓜、西红柿等新鲜蔬菜甚至西瓜等夏季水果。这些



蔬菜和水果来自于如“图 员圆”所示的塑料大棚。严冬季节,冰封雪飘,但在祖国大地的塑料棚内,绿油油的农作物却显出一派生机。塑料大棚使海拔 缘园园米左右的青海、西藏等地,有史以来没有生长过农作物的许多地方,不但长出了农作物,还高产稳产。如果没有塑料大棚,北京市的居民可能至今还在靠储藏大白菜过冬。



图 员圆 拱型塑料大棚

再说衣着吧,你身上的外套是化纤的,或是毛涤混纺的,裤子是含高弹性莱卡纤维的,袜子是尼龙或氨棉的,皮鞋或运动鞋的鞋底是聚氨酯的,这些都来自于高分子材料。环顾你的家,塑钢门窗、窗纱、定型门、进水和排水管道、遮阳棚等,也是由高分子材料制造的。室内的墙壁、冰箱、家具处处都有高分子涂料的踪影。走出家门,室外的大楼、汽车、广告牌、路标、警示牌、信号牌等也都被涂料装饰。道路上车水马龙,大大小小的自行车、摩托车、汽车从你面前驶过,如果没有合成橡胶制造的轮胎,人们很难如此方便、快捷地出行。



(1)



(2)

图 员圆 宝马 猿系列轿车

不仅是橡胶轮胎,汽车中的很多部件都来自高分子材料。“图 1-1”是一款德国宝马 5 系系列轿车。让我们来解剖其结构,看一看哪些部分是由高分子材料制造的:保险杠、蓄电池壳、仪表壳、挡泥板、嵌板、发动机罩、空调系统制件、空滤器壳、水箱的材质是塑料的;座椅、仪表板、车内地板、减振器、护板的材质是塑料的;收音机壳、仪表壳、工具箱、扶手、散热格板、变速箱壳、反射镜壳体是塑料的;内护板、油箱、行李架、刮水器、扶手骨架是塑料的;气门罩、排气管、车身侧面护板是聚酯合金的;散热器盖、衬套、齿轮、皮带轮、气缸头盖、水泵叶轮是塑料的;电线电缆包材、地板垫是塑料的;加载齿轮、燃油泵、电气设备系统、各种轴承、衬套是塑料的;保险杠、前端板、车门把手、前灯是塑料的;后挡板、遮阳罩、灯罩是塑料的;嵌板、耐冲击格栅是塑料的;化油器是塑料的。在汽车工业领域大量使用塑料零配件替代各种昂贵的有色金属及合金材料,不仅提高了汽车造型的美观与设计的灵活性,降低了零部件的加工、装配与维修费用,还有利于节能和环保。



还有塑料拼装玩具、一次性医疗用品、婴儿尿不湿、隐形眼镜……高分子材料在现代生活中的应用随处可见。其实就连人自身的肌体除了水外,剩下的一半以上也是蛋白质、核酸等天然高分子,也属高分子科学的研究范畴。我们可以毫不夸张地说,如果没有高分子,就不会有世界和生命。那么,你了解高分子吗?为了更好地利用它们,享受高分子给我们带来的现代生活,让我们一起来认识高分子与高分子材料吧!

1.1 高分子科学的发展概况

人类直接利用天然高分子,可以追溯到远古时期,比如利用纤维素造纸、利用蛋白质缬丝和鞣革、利用生漆作涂料和利用动物胶作墨的粘合剂等等。但人工合成高分子化合物则是 19 世纪才开始的。虽然在 19 世纪的中后期人们已经知道对天然高分子进行改



性,典型例子如天然橡胶的硫化成功(1839年),由硝酸纤维素和樟脑制得的赛璐珞塑料(1839年),以及人造丝的发明(1839年)。然而真正从小分子出发合成高分子化合物是从酚醛树脂开始的(1869年),接着 1874 年出现了丁钠橡胶。

1858 年,德国人施陶丁格(1818—1876)发表了划时代的文献——《论聚合》。他提出了“高分子”、“长链大分子”的概念。他预言了一些含有某些官能团的有机物可以通过官能团间的反应而聚合,比如聚苯乙烯、聚甲醛等,后来都得到了证实。但在 1869 年的“自然科学研究者”会议(德国)上,大家都主张纤维素是低分子,只有施陶丁格孤军奋战,认为其为高分子。1874 年后,在法兰克福(德国)召开的“有机化学与胶体化学”年会上,“高分子”学说终于取得了胜利,而坚持纤维素是低分子的只剩一人。施陶丁格的学说在 1874 年法拉第学会上得到公认。施陶丁格是高分子科学的奠基人,为了表彰他的杰出贡献,1876 年,46 岁的他登上了诺贝尔化学奖的领奖台。

高分子学说的确立,有力地促进了高分子合成工业的发展。上世纪的 70 年代末和三四十年代,大量重要的新聚合物被合成出来,比如醇酸树脂(1874)、聚氯乙烯(1872)、脲醛树脂(1872)、聚苯乙烯(1874)、聚甲基丙烯酸甲酯(1874)、高压聚乙烯(1874)、聚酯酸乙烯(1874)、丁基橡胶(1874)、涤纶纤维(1874)、聚氨酯(1874)、环氧树脂(1874)、尼龙(1874)等。

到了 20 年代,德国的齐格勒(1898—1973)和意大利的纳塔(1903—1979)发明了新的催化剂,使乙烯低压聚合制备高密度聚乙烯(1951)和丙烯定向聚合制备全同聚丙烯(1951)实现工业化。这是高分子科学的又一个里程碑。1954 年,齐格勒和纳塔分享了当年的诺贝尔化学奖。此后,新的高效催化剂的问世,使聚乙烯、聚丙烯的生产更大型化,价格更便宜。顺丁橡胶(1951)、异戊橡胶(1951)和乙丙橡胶(1951)等弹性体获大规模发展,同时聚甲醛(1951)、聚碳酸酯(1951)、聚酰亚胺(1951)、聚砜(1951)、聚苯硫醚(1951)等工程塑料相继问世。各种新的高强度、耐高温等高分子材料层出不穷。所

以从这一时期开始高分子全面走向了繁荣。

高分子合成工业的成就又反过来极大地促进了高分子科学理论的发展。美国化学家弗洛里(云)从上世纪 40 年代至 50 年代在缩聚反应理论、高分子溶液的统计热力学和高分子链的构象统计等方面作出了一系列杰出的贡献,进一步完善了高分子学说。弗洛里因此获得了 1951 年的诺贝尔化学奖,成为高分子科学史上第三个里程碑。后来法国的德热纳(德)把现代凝聚态物理学的新概念如软物质、标度律、复杂流体、分形、魔梯、图样动力学、临界动力学等嫁接到高分子科学的研究中来。他的这些概念丰富了高分子学说。德热纳获得了 1991 年度诺贝尔物理奖。日本的白川英树(白)因在导电高分子方面的特殊贡献而获得了 1994 年的诺贝尔化学奖。

如今,高分子科学已经发展成为一门独立的学科,与其他传统学科不同,它既是一门基础学科又是一门应用科学。在基础化学一级学科中,高分子与无机、有机、分析、物化并列为二级学科;而在应用性的材料科学中,高分子材料与金属材料 and 无机非金属材料共同组成最重要的三个领域。高分子工业也发展迅猛,产量逐年增加。现在塑料的产量已超过了木材和水泥等结构材料的总产量;合成橡胶的产量也已超过了天然橡胶;而合成纤维的年产量在上世纪 80 年代就已达到了棉花、羊毛等天然和人造纤维的 10 倍。

当今,高分子科学与高分子工业的研究和发展方向是:①通过新型高效催化剂的开发,重要的通用高分子品种向更大型工业化发展;②通过新型聚合方法、化学和物理改性以及复合,获得新性能、新品种、新用途的高聚物;③开发功能高分子如生物高分子、光敏高分子、导电高分子等等。

[阅读材料] 历史上有关高分子的争论

面对高分子材料取得的辉煌成就,我们不能不缅怀高分子科学的奠基人、德国化学家赫尔曼·施陶丁格。今天,我们谈起高分子这个术语并未觉得有特殊的地方,然而人类对高分子组成、结构的认识却经历了漫长曲折的过程,曾引发过激烈的争论。





1828年,化学家在用酸水解木屑、树皮、淀粉等植物材料的实验中得到了葡萄糖,证明淀粉、纤维素都由葡萄糖组成。1846年,法拉第通过元素分析发现橡胶的单体分子是 悦匀,后来人们测出 悦匀的结构是异戊二烯。就这样,人们逐步了解了构成某些天然高分子化合物的单体。1839年,有个名叫古德意尔的美国人,偶然发现天然橡胶与硫磺共热后明显地改变了硬度较低、遇热发粘软化、遇冷发脆断裂的不实用的性质,而变为富有弹性、可塑性的材料。

但化学家们一直搞不清这些天然高分子的分子量究竟是多少,它为什么难于透过半透膜而有点像胶体,它为什么没有固定的熔点和沸点,不易形成结晶。这些独特的性质以当时流行的化学观来看是很难理解的。

早在 1858年,胶体化学的奠基人、英国化学家格雷阿姆曾将它们与胶体进行比较,认为纤维素是葡萄糖的缔合体(所谓缔合即小分子的物理集合),并从其溶液具有胶体性质着眼,提出了高分子的胶体理论。这一理论在一定程度上解释了某些高分子的特性,得到许多化学家的支持。当时只有德国有机化学家施陶丁格等少数人不同意胶体论者的上述看法。1859年,施陶丁格发表了《论聚合》的论文,他从研究甲醛和丙二烯的聚合反应出发,认为聚合不同于缔合,它的分子靠正常的化学键结合,天然橡胶应该具有线性直链的价键结构式。这篇论文的发表,就像在一潭平静的湖水中扔进一块石头,引起了一场激烈的论战。

1860年,施陶丁格进而提出了高分子是由长链大分子构成的观点,动摇了传统的胶体理论的基础。胶体论者坚持认为,天然橡胶是通过部分价键缔合起来的,这种缔合归结于异戊二烯的不饱和状态。他们自信地预言 橡胶加氢将会破坏这种缔合,得到的产物将是一种低沸点的低分子烷烃。针对这一点,施陶丁格研究了天然橡胶的加氢过程,结果得到的是加氢橡胶而不是低分子烷烃。而且加氢橡胶在性质上与天然橡胶几乎没有什么区别。结论增强了他关于天然橡胶是由长链大分子构成的信念。随后他又将研究成果推广到多聚甲醛和聚苯乙烯,指出它们的结构同样是由共价键结合形