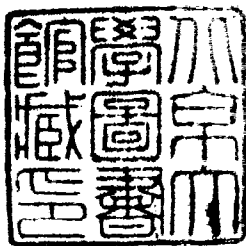


纺织高等教育教材

高分子化学和物理

赵振河 主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书内容分为高分子化学和高分子物理两大部分。高分子化学部分包括自由基聚合、自由基共聚合、离子聚合、缩聚反应及高分子化学反应。对近年来高分子合成方面的新进展也做了介绍。高分子物理部分着重阐述了高分子的链结构、聚集态结构、高聚物的分子运动、高分子溶液、高聚物熔体的流变性、高聚物材料的力学强度等方面的内容。

本书既可作为高等院校高分子材料与工程专业的教材,也可以作为化工类及其他相关专业的教材和参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学和物理/赵振河主编. —北京:中国纺织出版社, 2003

纺织高等教育教材

ISBN 7-5064-2666-8/TS·1674

I. 高… II. 赵… III. ①高分子化学—高等学校—教材
②高聚物物理学—高等学校—教材 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 054772 号

策划编辑:李东宁	责任编辑:王力凡	特约编辑:张永康
责任校对:楼旭红	责任设计:李 然	责任印制:初全贵

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

电话:010-64160816 传真:010-64168226

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing @ c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销

2003 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:25

字数:540 千字 印数:1—3000 定价:46.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前 言

高分子科学已经发展成为一门独立的学科,它是塑料、合成纤维、合成橡胶三大合成材料生产的理论基础,在国民经济建设和科学技术中占有重要的地位。近年来,合成聚合物的方法日益增多,陆续合成出具有特定结构和功能的聚合物,高分子科学的理论体系也日趋完善。功能高分子的发展,不仅推动了对力学性能的深入研究,而且也促进了对热、光、电、磁以及其他物性与结构关系的进一步探索。高分子的分子设计在逐渐成熟,并显示出无限广阔的发展前景。当前,在世界新技术革命过程中涌现出一系列新技术,如微电子技术、生物工程、光通信技术、新能源技术、海洋工程等等,所有这一切都离不开一个材料问题。材料科学是当今世界的带头学科之一。高分子材料是材料领域的后起之秀。它的出现带来了材料领域的重大变革,从而形成金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料共存的局面,并广泛应用于人类的衣食住行和各产业领域。它的广泛应用和不断创新是材料科学现代化的一个重要标志。

在高等院校化工类教学计划中,高分子化学和高分子物理是各自作为一门课程设置的。随着学生知识面的扩大,教学课时有所减少,通常把高分子化学和高分子物理合二为一。本教材的编排,在分子化学和分子物理的内容力求均衡的指导思想下,在取材上以教学大纲为依据,使内容精练而不失系统性,在叙述上尽量做到概念清楚、层次分明、突出重点、兼顾一般。

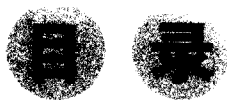
本书是在参考国内外多本高分子科学教科书或专著的基础

上,结合编者多年的教学体会写成的。本教材在西安工程科技学院化工系已试用多年,在此基础上,重新修订成正式出版物。本书编写分工如下:赵振河编写第一章,第二章,第五章,第六章,第七章,第九章,第十一章;王树根编写第三章,第十章,第十三章;贺江平编写第四章,第八章,第十二章。全书由赵振河统一定稿。

由于作者水平有限,不妥之处敬请读者指正。

编 者

2003 年 3 月



第一章 绪论	(1)
第一节 高分子化合物的基本概念	(1)
第二节 聚合物的命名和分类	(3)
一、聚合物的命名	(3)
二、聚合物的分类	(5)
第三节 聚合反应	(10)
一、按元素组成和结构变化关系分类	(10)
二、按反应机理分类	(11)
三、聚合物的化学转化	(11)
第四节 聚合物的分子量和分子量分布	(12)
第五节 高分子链的结构形态	(15)
第二章 自由基聚合	(18)
第一节 概述	(18)
第二节 连锁聚合的单体	(19)
第三节 自由基聚合反应机理	(22)
一、链引发	(22)
二、链增长	(23)
三、链终止	(23)
四、链转移	(24)
第四节 引发剂和引发作用	(25)
一、引发剂种类	(25)
二、引发剂的分解速率、半衰期和引发效率	(27)

三、其他引发	(28)
四、引发剂的选择	(31)
第五节 自由基聚合反应动力学	(32)
一、自由基聚合反应速率方程	(32)
二、温度对聚合速率的影响	(35)
一、自动加速作用	(36)
第六节 平均聚合度和链转移	(38)
一、动力学链长和聚合度	(38)
二、温度对聚合度的影响	(39)
三、链转移的平均聚合度	(39)
四、向大分子链转移	(41)
第七节 阻聚剂和阻聚作用	(43)
一、阻聚剂和缓聚剂	(43)
二、烯丙基单体的自动阻聚作用	(44)
第八节 聚合反应实施方法	(45)
一、本体聚合	(45)
二、溶液聚合	(46)
三、悬浮聚合	(46)
四、乳液聚合	(48)

第三章 离子聚合反应

(52)

第一节 阳离子聚合	(52)
一、阳离子聚合的单体	(53)
二、阳离子聚合的烯类聚合物	(54)
三、催化剂和共催化剂	(55)
四、溶剂	(56)
五、阳离子聚合反应的机理	(58)
第二节 阴离子聚合和活的高分子	(60)
一、阴离子聚合的单体	(60)
二、阴离子聚合的烯类聚合物	(61)
三、催化剂	(62)

四、溶剂	(63)
五、阴离子聚合机理	(63)
六、活的高分子	(67)
第三节 离子聚合与自由基聚合的比较	(70)
第四节 配位聚合和立体规整聚烯烃	(71)
一、烯类聚合物的立体异构现象及立体异构体	(72)
二、Ziegler—Natta 型催化剂	(75)
三、配位聚合机理	(77)
第四章 自由基共聚合反应	(83)
第一节 共聚合反应的特征	(83)
一、研究共聚合反应的意义	(83)
二、共聚物的类型	(84)
第二节 原料组成与共聚物组成的关系	(85)
一、共聚物组成微分方程	(86)
二、共聚物组成微分方程的讨论	(89)
三、三元共聚	(90)
第三节 共聚物组成曲线	(92)
一、竞聚率的意义	(92)
二、共聚物组成曲线的类型	(93)
第四节 竞聚率的测定及其影响因素	(96)
一、单体竞聚率的测定法	(96)
二、影响竞聚率的因素	(97)
三、转化率对共聚物组成的影响	(99)
四、控制共聚物组成的方法	(100)
第五节 影响共聚物组成的因素	(101)
一、单体的相对活性	(101)
一、自由基的活性	(102)
三、共轭效应	(103)
四、极性效应	(105)
五、空间效应	(106)

六、Q—e 概念	(107)
----------------	-------

第五章 缩聚反应及其他逐步聚合反应

第一节 概述	(111)
第二节 缩聚反应单体	(114)
一、反应基团的数目与官能度	(114)
二、双官能度单体的成环反应	(115)
第三节 平衡缩聚反应	(116)
一、功能基的等反应性理论	(116)
二、反应程度与聚合度	(118)
三、平衡常数与聚合度	(120)
第四节 影响缩聚平衡的因素	(122)
一、温度的影响	(122)
二、反应程度的影响	(123)
三、压力的影响	(123)
四、缩聚反应的副反应	(123)
第五节 分子量的控制及分子量分布	(126)
一、缩聚反应产物分子量的控制	(126)
二、缩聚反应产物的分子量分布	(128)
第六节 体型缩聚反应	(131)
一、特点	(131)
二、凝胶点的预测	(132)
第七节 缩聚反应实施方法	(133)
一、熔融缩聚	(134)
二、溶液缩聚	(135)
三、界面缩聚	(137)
第八节 其他逐步聚合反应	(139)
一、开环聚合反应	(139)
二、重键加成反应	(144)
三、亲核取代反应	(146)
四、环化缩聚反应	(148)

第六章 高分子化学反应	(153)
第一节 高分子化学反应的特征及分类	(153)
第二节 聚合物功能基反应	(155)
一、影响聚合物功能基反应能力的因素	(155)
二、聚合物功能基反应的应用	(159)
第三节 聚合物的交联和接枝	(164)
一、交联	(164)
二、接枝	(166)
第四节 聚合物的扩链反应	(169)
一、端基聚合物	(169)
二、嵌段共聚物	(170)
第五节 聚合物的降解反应	(171)
一、热降解	(172)
二、氧化降解	(174)
三、机械降解	(176)
四、化学降解	(176)
五、热分解反应	(177)
六、聚合物中的“弱键”	(178)
第六节 聚合物的老化和防老化	(178)
一、光氧老化及稳定	(179)
二、热氧老化及稳定	(181)
 第七章 高分子的链结构	 (184)
第一节 高分子链的近程结构	(184)
一、结构单元的化学组成	(184)
二、均聚物结构单元的键接方式	(186)
三、共聚物结构单元的键接方式	(187)
四、支化与交联	(188)
五、互穿聚合物网络	(190)
六、结构单元的立体构型	(191)
第二节 高分子链的远程结构	(193)

一、高分子链的内旋转构象	(193)
二、高分子链柔顺性的表征	(196)
第三节 影响高分子链柔顺性的结构因素	(198)
一、主链结构的影响	(198)
二、侧基的影响	(199)
第四节 高分子链的构象统计	(200)

第八章 高分子的聚集态结构 (206)

第一节 高分子链的聚集态	(206)
一、高分子间的作用力	(206)
二、高分子聚集态的类型	(207)
第二节 高聚物的非晶态结构	(208)
第三节 高聚物的晶态结构	(208)
一、晶体的基本结构	(208)
二、高聚物的结晶形态	(211)
三、晶态高聚物结构模型	(214)
四、高聚物的结晶度	(215)
第四节 高聚物的结晶过程	(216)
一、高聚物的结构与结晶能力的关系	(216)
二、高聚物结晶过程与动力学	(217)
三、结晶高聚物的熔点与结构的关系	(220)
第五节 高聚物的取向态结构	(223)
一、取向单元	(223)
二、取向方式	(224)
三、取向度及其测定方法	(225)
四、取向研究的应用	(226)
第六节 高分子液晶态及结构	(230)
一、液晶的化学结构与类型	(230)
二、高分子液晶的结构	(231)
三、高分子液晶的应用	(233)
第七节 共混高聚物的织态结构	(235)

一、高分子混合物的概念	(235)
二、高分子的相容性	(236)
三、共混高聚物聚集态的主要特点	(237)
四、非均相共混高聚物的织态结构	(238)
五、共混高聚物的聚集态结构对性能的影响	(239)
 第九章 高聚物的分子运动	(241)
第一节 高聚物分子运动的特点	(241)
一、运动的多重性	(241)
二、运动的时间依赖性	(241)
三、运动的温度依赖性	(242)
第二节 高聚物的玻璃化转变	(242)
一、非晶态高聚物的两种转变及三种力学状态	(242)
二、玻璃化转变机理	(244)
三、影响玻璃化温度的因素	(246)
四、玻璃态高聚物的分子运动——次级松弛	(249)
第三节 晶态高聚物力学状态及转变	(252)
第四节 高聚物的高弹性	(253)
一、高弹性	(253)
二、高弹形变的热力学分析	(253)
三、平衡态高弹形变的统计理论	(255)
四、橡胶的使用温度	(259)
五、高弹性的特点	(263)
第五节 高聚物的粘弹性	(264)
一、应力松弛现象	(264)
二、蠕变	(267)
三、影响高聚物蠕变的因素	(270)
四、时间—温度等效原理及其应用	(271)
五、波兹曼叠加原理	(273)
六、动态变形下的滞后损耗	(274)

第十章 高分子溶液	(279)
第一节 高聚物的溶解及溶剂的选择	(279)
一、溶解过程及溶胀	(279)
二、溶剂的选择	(280)
第二节 柔性链高分子溶液的热力学性质	(284)
一、混合焓	(285)
二、混合热和混合自由能	(286)
三、稀释自由能	(287)
四、高分子溶液的 θ 状态	(288)
第三节 高聚物的分子量及分子量分布的测定	(290)
一、分子量的测定方法	(290)
二、分子量分布的测定	(302)
第四节 交联高聚物的溶胀	(308)
第五节 高分子电解质溶液	(309)
一、大分子酸类与碱类溶液及其电离现象	(309)
二、影响聚电解质线团密度和粘度的因素	(311)
第六节 高分子浓溶液	(312)
一、聚合物的增塑	(312)
二、纺丝溶液	(313)
三、凝胶与冻胶	(314)
四、高聚物的共混	(315)
五、共混聚合物相容性的热力学判别	(316)
第十一章 高聚物熔体的流变性	(318)
第一节 高聚物的粘性流动	(318)
一、高聚物分子流动机理	(318)
二、高聚物熔体的流动曲线	(319)
三、高聚物熔体的普适流变曲线	(321)
第二节 高聚物的流动性表征	(323)
一、熔融指数的测定	(323)
二、表现粘度的测定及影响粘度的因素	(324)

三、影响高聚物熔体表现粘度的因素	(326)
第三节 高聚物熔体流动中的弹性效应	(330)
一、包轴现象	(330)
二、膨胀现象	(331)
三、不稳定流动	(332)
第四节 拉伸粘度概念	(333)
第五节 共混聚合物的流变行为	(334)
第十二章 高聚物材料的力学强度	(337)
第一节 高聚物的应力应变特性	(338)
一、应力—应变曲线的类型	(338)
二、高聚物的冷拉伸	(340)
三、温度和形变速率对应力—应变曲线的影响	(342)
第二节 高聚物的断裂和强度	(344)
一、理论强度和实际强度	(344)
二、断裂方式和断裂表面形态	(344)
三、高聚物的破坏理论	(345)
四、影响断裂强度的因素	(347)
第三节 高聚物的增强	(350)
一、粉状填料增强	(350)
二、纤维增强塑料	(352)
三、橡胶增强塑料	(356)
第四节 高聚物材料的冲击强度	(359)
一、冲击强度试验	(359)
二、影响冲击强度的因素	(361)
三、银纹化现象和高聚物的增韧	(362)
第十三章 高聚物的电学性质	(365)
第一节 高聚物的介电性能	(366)
一、分子的极化	(366)
二、介电系数	(368)

高分子化学和物理

三、介电损耗	(369)
四、影响高聚物介电性的因素	(370)
第二节 高聚物的导电性	(374)
一、导电性的表示	(374)
二、高聚物绝缘体导电机理	(375)
三、导电高分子	(376)
第三节 高聚物的电击穿	(378)
第四节 高聚物的静电作用	(380)
一、静电的产生	(380)
二、静电的消除	(381)
参考文献	(383)

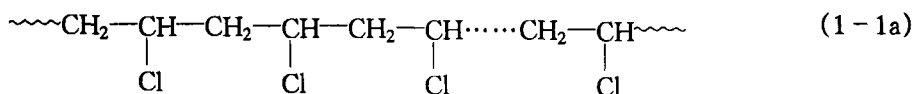
第一章 绪 论

第一节 高分子化合物的基本概念

高分子化学是研究高分子化合物合成和反应的一门科学。它分为有机高分子化学和无机高分子化学,本课程主要是研究与塑料、橡胶、纤维等非生物有机高分子有关的化学。

低分子和高分子之间并无严格的界线。一般把分子量^①低于 1000 或 1500 的化合物称做低分子化合物;分子量在 10000 以上的称做高分子化合物;介于其间的是分子量中等的化合物。

常用的高分子化合物,分子量虽然高达 $10^4 \sim 10^6$, 构成的原子数多达 $10^3 \sim 10^5$, 但一个大分子往往由许多相同的简单结构单元通过共价键重复连接而成。例如聚氯乙烯分子是由许多氯乙烯结构单元重复连接而成:



式中,符号 $\sim\sim\sim$ 代表碳链骨架。为方便起见,式(1-1a)可缩写成:



上式是聚氯乙烯的结构式,端基只占大分子中很少一部分,故略去不计。其中 $\text{—CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—}$ 是结构单元,也是其重复结构单元(简称重复单元)。重复单元连接成的线型

大分子,类似一条链子,因此有时将重复单元称做链节。由能够形成结构单元分子所组成的

① 分子量(molecular weight 或 molecular mass)是高分子学科的一个重要物理量。在化学学科中分子量的定义是:物质的分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比。其量纲为 1。国际标准化组织考虑到分子量并不是重量(weight)而是量纲为 1 的量,故将其改名为 relative molecular mass,国标 GB 3102.8 等均采用国际标准 ISO 31-8,将其译为“相对分子质量”,要求“有计划地逐步采用”这个名称。但国内外高分子界普遍认为,在高分子学科中分子量是一个统计概念,更多采用的是各种平均分子量的概念,在这种情况下,强调其相对性(relative)已属多余。全国自然科学名词审定委员会考虑到分子量这一术语经长期使用,未发生任何困难、误解和混乱,按照约定俗成和简明的原则,在公布的《化学名词》中将平均分子量作为规范词列出,而不是平均相对分子质量。本书按照《化学名词》的规定仍采用分子量这一术语。——出版者注

化合物称做单体,也就是合成聚合物的原料。聚氯乙烯结构单元和氯乙烯单体相比,除了电子结构改变以外,原子相同,这种单元又可称做单体单元。对于聚氯乙烯一类聚合物,结构单元、重复单元、单体单元是相同的。式(1-1b)中方括号(也可用圆括号)表示重复连接的意思, n 代表重复单元数,又称做聚合度。重复单元的结构式可以代表高分子的结构。聚合度是衡量高分子大小的一个指标。

高分子化合物一般又称做聚合物(polymer),两词往往相互混用。聚合物是指由许多大分子所组成的物质,如组成该大分子的重复单元数很多,增减几个单元,并不显著影响其物理性质,一般情况下,称此种聚合物为高聚物。如组成该大分子的结构单元较少、增减几个单元对物性有显著影响的聚合物,则称做低聚物(oligomer)。从广义上说,聚合物是总称,包括高聚物和低聚物。应该理解到,高分子化合物中大部分是聚合物,但也有可能不是重复单元连接而成,而仅仅是分子量高的物质,这就不宜称做聚合物。但有时也混用。

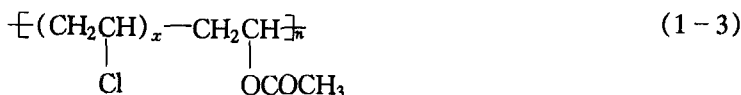
根据式(1-1b),很容易看出,聚合物的分子量 M 是重复单元分子量 M_0 与聚合度 DP (或重复单元数 n) 的乘积。

$$M = DP \cdot M_0 \quad (1-2)$$

例如,常用的聚氯乙烯分子量为 5 万~15 万,其重复单元分子量为 62.5,由此可以算出平均聚合度约为 800~2400。也就是说,一个聚氯乙烯分子约由 800~2400 个氯乙烯单元构成。

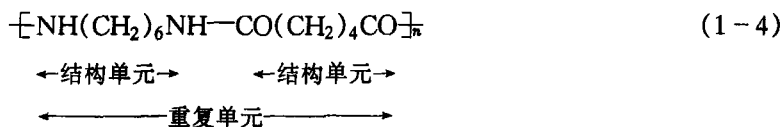
聚乙烯的分子式为 $-(CH_2-CH_2)_n-$, 其中 $-CH_2-CH_2-$ 是其重复单元,与其单体单元 $-CH_2-CH_2-$ 相同。但习惯上并不认为其重复单元是 $-CH_2-$ 。

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物,如上述聚氯乙烯和聚乙烯。由两种以上单体共聚而成的则称做共聚物,如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物:



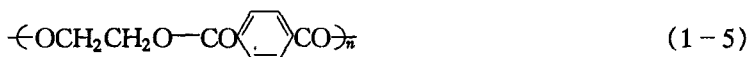
大部分共聚物中单体单元往往是无规律排布的,很难指出正确的重复单元,式(1-3)只能代表大致的结构。

聚酰胺一类的结构式有着另一特征。例如尼龙 66:



式(1-4)的重复单元由 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 两种结构单元组成。这两种单元比其单体己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 要少一些原子,是聚合反应过程中失去水分子的结果。这种结构单元不宜再称做单体单元。

涤纶也有类似的情况:



有些书刊,将聚酰胺、聚酯一类聚合物的两种结构单元总数称做聚合度(DP)。这样,式(1-4)和式(1-5)中的聚合度将是重复单元数的2倍,即 $DP = 2n$ 。

第二节 聚合物的命名和分类

随着高分子科学技术的发展,聚合物的类别、品种日益增多,迫切需要提出一个系统命名法和合理的分类方案。

一、聚合物的命名

按照习惯,聚合物往往根据其来源和制法来命名。以单体或假想单体名称为基础,前面冠以“聚”字,就成为聚合物的名称。例如氯乙烯的聚合物称做聚氯乙烯。大多数烯类单体的聚合物均按此命名,如聚乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯分别是乙烯、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的聚合物。聚乙烯醇则是假想单体乙烯醇的聚合物。

苯酚和甲醛、尿素和甲醛、甘油和邻苯二甲酸酐的反应产物分别称为酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂。这类聚合物取其原料简名,后附“树脂”二字来命名,而不冠以“聚”字。

也有以聚合物的结构特征来命名的,如聚酰胺、聚酯和聚砜等。这些名称都代表一类聚合物。具体品种应该有更详细的名称。如己二胺和己二酸的反应产物称为聚己二酰己二胺,如式(1-4)。这样的命名似嫌冗长,商业上往往称做尼龙66,尼龙代表聚酰胺一大类,尼龙后第一个数字表示二元胺的碳原子数,第二个数字表示二元酸的碳原子数。这样,尼龙610就是己二胺和癸二酸聚合成的聚酰胺,学名是聚癸二酰己二胺。尼龙名字后面只附一个数字的则代表氨基酸或内酰胺的聚合物,数字也代表碳原子数,如尼龙6 $[-NH(CH_2)_5CO-]_n$ 是己内酰胺或 ω -氨基己酸的聚合物。

商业名称因简单而受大家欢迎。如式(1-5)学名为聚对苯二甲酸乙二(醇)酯,大家习惯称做涤纶,是聚酯类中常用的一种。我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品的后缀字,如锦纶(尼龙6)、维尼纶(聚乙烯醇缩甲醛)、腈纶(聚丙烯酸)、氯纶(聚氯乙烯)和丙纶(聚丙烯)等。

许多合成橡胶是共聚物,往往从共聚单体中各取一字,后附“橡胶”一字来命名,如丁(二烯)苯(乙烯)橡胶、丁(二烯)(丙烯)腈橡胶和乙(烯)丙(烯)橡胶等。

在一般情况下,按来源、制法和商业名称等习惯命名法已经为大家所接受,而且普遍使用。但在科学上并不严格,有时会引起混乱。例如 $[-OCH_2CH_2-]_n$, 根据结构式,并不能说明单体来源,因为环氧乙烷、乙二醇、氯乙醇和氯甲醚等单体通过适当途径,都能制得上述产物。只因为主要由环氧乙烷开环聚合而成,所以习惯上称做聚环氧乙烷。按结构命名,应称做聚氧化乙烯(polyoxyethylene)。