

中等专业学校教材

高分子化学及物理

轻工业部广州轻工业学校 编

中国轻工业出版社

中等专业学校教材

高分子化学及物理

轻工业部广州轻工业学校 编

中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学及物理/轻工业部广州轻工学校编。-北京：中国轻工业出版社，1999重印

ISBN 7-5019-1161-4

I. 高… II. 轻… III. ①高分子化学-专业学校-教材②高聚物物理学-专业学校-教材 IV. 063

中国版本图书馆CIP数据核字 (96) 第05246号

责任编辑：赵红玉

*

出版发行：中国轻工业出版社（北京东长安街6号，邮编：100740）

印刷：三河市艺苑印刷厂

经销：各地新华书店

版次：1992年4月第1版

1999年2月第4次印刷

开本：850×1168 1/32

印张：13.875

字数：348千字

印数：13001—16000

书号：ISBN 7-5019-1161-4/TQ·041

定价：19.80元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

编写说明

本教材是根据全国轻工中专1988年塑料成型专业教材编审会通过的《高分子化学及物理》教材编写大纲编写的。

全书共分11章，包括绪论、逐步聚合反应、自由基型聚合反应、离子型聚合反应、高分子链结构、高聚物聚集态结构、高聚物力学性能、高聚物熔体流变性、高分子溶液、高聚物的化学变化、高聚物的其他性能（电性能、胶粘性、透气性、光学性能）等。在编写时既注意从本专业的学生需要掌握的基础理论知识出发，又注意到中专学生的知识结构、接受能力，以论述高聚物的结构与性能为中心，适当介绍高分子的合成原理、最新理论观点和技术。各章均提供图、表，力求与生产实际相结合。

本书为轻工部教育司确认的中等专业学校塑料成型专业的教材，也可供有关专业技术人员、生产人员作培训教材或参考书。

本书由轻工业部广州轻工业学校朱羨任主编，黄英强参编，北京塑料工业学校张贵福任主审。编写分工：第一、五、六、七、八、十章由朱羨编写，第二、三、四、九、十一章由黄英强编写。编写过程中戚亚光、贾明珠、张仁杰等同志均参加审稿并提出了宝贵意见，在此一并致谢。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 高分子科学发展概况	1
第二节 高分子化合物的基本概念	3
一、高分子化合物	3
二、高分子化合物的分子	4
三、高分子化合物的特性	7
第三节 高分子化合物的命名及分类	13
一、高分子化合物的命名	13
二、高分子化合物的分类	15
第四节 高聚物的合成方法	19
一、按元素组成和结构变化关系分类	19
二、按反应机理分类	20
第五节 塑料成型专业学习《高分子化学及物理》的目的	20
思考题	21
第二章 缩合聚合反应	23
第一节 概述	23
一、逐步聚合反应	23
二、逐步聚合反应的分类	23
第二节 缩合聚合反应	26
一、缩合与缩聚反应	26
二、缩聚反应的特点	28
三、缩聚反应的分类	29
第三节 线型缩聚反应	32
一、线型缩聚反应单体	32
二、线型缩聚反应历程	33
三、线型缩聚反应中的副反应	35
四、缩聚反应平衡	36

五、影响缩聚反应的因素	41
六、线型缩聚反应的分子量控制	46
第四节 体型缩聚反应	48
一、凝胶化及凝胶点预测	48
二、体型缩聚的预聚	51
第五节 缩聚反应实施方法	55
一、熔融缩聚	55
二、溶液缩聚	55
三、界面缩聚	55
四、固相缩聚	56
思考题	56
第三章 自由基型聚合反应	58
第一节 概述	58
一、连锁聚合的特征及类型	58
二、连锁聚合的单体	61
第二节 自由基型聚合机理	64
一、自由基的产生与活性	64
二、引发作用与引发剂	64
三、自由基型聚合的基元反应	67
四、链转移反应及分子量控制	71
第三节 自由基型聚合的影响因素	74
一、温度的影响	74
二、压力的影响	75
三、单体浓度的影响	75
四、引发剂的影响	76
五、杂质的影响	76
六、氧的影响	77
七、阻聚剂和缓聚剂	78
第四节 共聚合反应	79
一、共聚合反应与共聚物	79
二、共聚合反应机理	81

三、其他共聚合反应	86
第五节 自由基型聚合的实施方法	90
一、本体聚合	90
二、悬浮聚合	92
三、乳液聚合	93
四、溶液聚合	96
思考题	97
第四章 离子型聚合反应	98
第一节 阳离子型聚合反应	98
一、单体	98
二、催化剂与助催化剂	99
三、阳离子型聚合机理	100
第二节 阴离子型聚合反应	102
一、单体	102
二、催化剂	103
三、阴离子型聚合机理	104
四、活性聚合物	105
第三节 离子型聚合与自由基型聚合的比较	106
第四节 定向聚合反应	108
一、概述	108
二、高聚物分子的立体异构现象	108
三、定向聚合催化剂	111
四、 α -烯烃定向聚合机理	112
思考题	116
第五章 高分子链的结构	118
第一节 高聚物的结构层次	118
一、高分子的一次结构	118
二、高分子的二次结构	119
三、高分子的三次结构	120
四、高次结构	121
第二节 高分子链的近程结构	122

一、高分子链的化学组成与结构	122
二、结构单元的连接方式 (序列结构)	124
三、支化与交联结构	127
四、端基	131
五、高分子的构型	132
第三节 高分子链的远程结构	133
一、高分子链的柔韧性	133
二、影响高分子链柔性的因素	140
三、高分子链柔性的表征	143
思考题	146
第六章 高聚物的聚集态结构	148
第一节 基本概念	148
一、高分子的分子间作用力	148
二、聚集态和相态	152
第二节 高聚物的非晶态	155
一、线型非晶态高聚物的力学状态	155
二、影响高聚物温度-形变曲线的因素	162
三、高聚物的玻璃化转变及体积松弛	170
四、影响玻璃化温度的因素	174
五、玻璃化温度的测定	181
第三节 高聚物的结晶	182
一、晶体的基本结构	182
二、高聚物的结晶形态	187
三、高分子结构与结晶能力	195
四、结晶速度及其影响因素	197
五、结晶高聚物的熔融	205
六、结晶及结晶度对高聚物性能的影响	214
第四节 高聚物的取向	219
一、取向与解取向	219
二、取向的类型	220
三、取向机理	221

四、取向度	224
五、影响取向的因素	225
六、取向对高聚物性能的影响	227
第五节 高分子混合物的聚集态结构	234
一、高分子混合物	234
二、共混高聚物结构的主要特点	235
三、非均相高聚物的聚集态结构	236
思考题	237
第七章 高聚物的力学性能	240
第一节 力学性能的基本概念	240
一、材料力学的几个常用名词	240
二、高聚物的松弛特性	245
三、高聚物力学性能的分类	247
第二节 高聚物的高弹性	248
一、高弹性的特点	248
二、高弹性与高聚物结构的关系	249
第三节 高聚物的力学松弛特性——粘弹性	251
一、蠕变	251
二、应力松弛	257
三、滞后现象和内耗	262
第四节 高聚物的强迫高弹性与脆化	265
一、强迫高弹性	265
二、玻璃态高聚物的脆性和脆化温度	268
第五节 结晶高聚物拉伸过程的形变特性	270
第六节 高聚物的力学强度	272
一、力学强度的主要指标	272
二、高聚物的强度	275
三、影响高聚物强度的因素	279
第七节 高聚物的增强	284
一、粉状填料增强	284
二、纤维填料增强	286

思考题	289
第八章 高聚物熔体的流变特性	290
第一节 基本概念	290
一、高聚物熔体的流变特性	290
二、牛顿型流体和粘度	292
三、非牛顿型流体及表观粘度	294
第二节 高聚物熔体的剪切流动特征	296
一、高聚物熔体的流动曲线	297
二、高聚物流体假塑性流动行为	299
第三节 高聚物熔体剪切粘度测定	301
一、意义	301
二、测定方法概述	301
第四节 影响高聚物剪切粘度和流动性的因素	303
一、链结构	304
二、切变速率的影响	309
三、表观粘度与温度的依赖关系	313
四、压力的影响	315
五、熔体结构的影响	316
六、共混的影响	316
七、添加剂的影响	316
第五节 高聚物熔体的弹性效应	317
一、包轴现象	317
二、挤出物胀大(出口膨胀)现象	318
三、不稳定流动和熔体破裂	321
第六节 拉伸流动和拉伸粘度	324
一、研究的意义	324
二、拉伸流动与剪切流动的比较	325
思考题	328
第九章 高分子溶液	330
第一节 概述	330
一、高分子溶液的特点	330

二、高分子溶液的性质与其浓度的关系	332
三、高聚物溶解过程的热力学	333
四、高聚物的溶解过程及特点	335
第二节 高聚物溶剂选择	337
一、极性相近原则	338
二、溶剂化原则	338
三、内聚能密度相近原则	339
四、混合溶剂法	344
五、改变高分子结构	345
第三节 高分子浓溶液的性质	345
一、凝胶和冻胶	345
二、增塑作用	346
第四节 高聚物的共混	349
第五节 高聚物分子量及分子量分布	352
一、高聚物的分子量及其表征	353
二、高聚物的分子量测定方法	358
三、高聚物分子量分布及其研究方法	362
思考题	367
第十章 高聚物的其他性能	369
第一节 高聚物的电性能	369
一、高聚物的极化	369
二、介电常数	371
三、介电损耗	372
四、电导与电阻	375
五、高聚物半导体和导体	377
六、电击穿	377
七、高聚物的静电作用	380
第二节 聚合物的胶粘性	383
一、胶粘理论	383
二、影响胶粘性的因素	387
三、胶接工艺步骤	390

第三节 高聚物的透气性	390
一、气体透过原理	391
二、高分子材料的结构对透气性的影响	393
三、透气性研究的应用	394
第四节 聚合物的光学性能	396
一、基本概念	396
二、高分子材料的透明性	397
思考题	398
第十一章 高聚物的化学变化	400
第一节 概述	400
一、研究高聚物化学反应的意义	400
二、高聚物化学反应的特点	403
三、高聚物化学反应的类型	404
第二节 高聚物官能团反应	405
一、高聚物主链构型不变的化学反应	405
二、高聚物主链构型改变的化学反应	408
第三节 大分子的降解与交联	408
一、聚合度变大的化学反应	409
二、聚合度变小的化学反应	413
第四节 高聚物的老化与稳定	418
一、高聚物的老化及防老化的意义	418
二、引起高聚物老化的因素	420
三、高聚物老化的机理	423
四、高聚物的防老化	427
思考题	428

第一章 绪 论

第一节 高分子科学发展概况

高分子化学及物理是在有机化学、结构化学、物理化学及化学工程学等学科的基础上建立起来的一门新兴科学，随着高分子工业的不断发展，而不断地发展和完善。高分子材料的研究和应用，大致经历了以下三个时期：

(1) 天然高分子材料的应用和加工时期。

天然高分子材料是指由动、植物直接制成的高分子材料，如棉麻、丝、树脂、虫胶等。我国早在 5000 年前就会养蚕取丝，到公元前 7 世纪以棉麻丝为原料的纺织业已相当发达。直到 18 世纪初，人类还可以直接利用这些天然高分子材料为人类的生产和生活服务。

(2) 天然高分子材料的改性时期。

随工业的发展，天然高分子材料已远远不能满足人类应用的需求，科学家们通过化学方法对天然高分子进行改性，使之满足使用的要求。到 19 世纪末，人们先后对天然纤维素经硝化制得了火药，经乙酰化而制得了不着火的胶片，由天然合成的植物淀粉经化学处理，制得了使用价值更高的葡萄糖，将树脂经硫化制得橡胶制品，这些都是以天然高分子为原料，经化学处理改性后再应用的。人类在这方面取得的成就，又不断地促进了化学工业的发展。

(3) 合成高分子材料时期。

自 20 世纪初到 20 世纪 60 年代，是高分子工业高速发展的时期。随着化学工业的发展，在天然高分子的研究和应用的基础上，1872 年用人工合成方法，以苯酚和甲醛为原料，成功地制备了合

成高分子材料——酚醛树脂。历经半个多世纪的研究和探索,1920年由斯托丁首先提出高分子的长链式结构理论,他认为高分子是由若干原子彼此以共价键相连接而成的长链状大分子,而高分子材料就是由这类分子组成。1926年斯旁斯勒等用X-线衍射法对纤维素进行研究,结果判定纤维素是由长链状的大分子组成。这一定论为人类合成高分子材料奠定了理论基础,从而确定了“大分子学说”。

高分子长链结构的确立,指导着高分子合成工业的高速发展,先后合成了聚酯、聚酰胺,以及随后出现的聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯等等。在这不足半个世纪的时间内,人类合成的高分子材料多达几百种。进入60年代,大量的科学研究工作着眼于高分子材料的综合改性及综合应用,以及特殊高分子材料的开发。

随着高科技的发展,为高分子材料的应用研究提供了可靠的手段。高分子化合物的分子量及分子量的多分散性,在实验和理论上得到证明后,在分子合成反应机理及其力学性能的研究方面,基础理论进一步完善,40年代高分子化学已独立成为一门新兴的学科。50年代,德国科学家齐格勒(K-ziegler)以烷基金属卤化物为催化剂,在常温下成功地制得了几乎不含支链的高密度聚乙烯。同时期,意大利的科学家纳塔(G. Natta)又以类似的催化剂使 α -烯烃聚合,制得了分子链具有空间立构规整性的多种高分子化合物。这类高分子具有很好的结晶性。这在高分子合成方法上是一重大的突破,为定向聚合理论及高分子结晶学的建立奠定了可靠的基础,这在高分子科学的发展史上,也具有深远的意义。

近代高科技成果,应用于高分子材料的结构、性能及应用方面的研究,创建了高分子物理学。借电子显微镜和各类波谱法的研究手段,通过大量的基础研究工作,人们找到了提高高分子材料强度的途径。人们可以根据客观的需要,进行高分子的结构设计,从而自如地合成给定结构与性能的高分子材料,这将是高分子科

学从“必然王国”走向“自由王国”的飞跃。

总之，高分子科学是在生产实践与科学试验的基础上建立和发展起来的。今后高分子的发展趋势是提高产量，改进性能，增加品种，发展具有特殊性能和特殊功能的聚合物，如高强度、耐高温、耐烧蚀、耐辐射等。在电绝缘材料方面，扩展到半导体、导体，以及具有特殊光学、磁学及声学性能的高分子材料，并向生物高分子发展，直接进行生物高分子合成。

高分子化学和高分子物理将为这些方面的发展提供理论基础。

第二节 高分子化合物的基本概念

一、高分子化合物

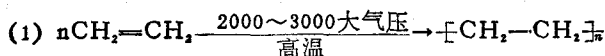
在人们的生活中，衣食住行都离不开高分子化合物。我们吃的米面、蔬菜、鱼肉，穿的棉、麻、丝、毛等都是天然高分子化合物。而常用的塑料、合成橡胶、合成纤维则是合成高分子化合物。这些物质和我们熟知的水、盐、糖之类的物质相比，就其分子量来说，差别是很大的。水、盐、糖之类的物质的分子量只有几十、几百；而塑料、橡胶、纤维之类的物质的分子量却为几万、几十万、几百万甚至上千万。前者称为低分子化合物，后者

表 1-1 一些高分子化合物和低分子化合物的分子量

一般低分子有机化合物		高 分 子 化 合 物			
		天 然		合 成	
物质名称	分子量	物质名称	分子量	物质名称	分子量
乙醇	46.05	淀粉	$1 \sim 8 \times 10^4$	涤纶树脂	$1.5 \sim 2.5 \times 10^4$
氯乙烯	62.5	果胶	2.7×10^4	聚氯乙烯	$2 \sim 16 \times 10^4$
甘油	92.05	乳酪	$1.5 \sim 37.5 \times 10^4$	聚乙烯	$2 \sim 20 \times 10^4$
葡萄糖	198.04	丝蛋白	约 15×10^4	腈纶	$6 \sim 50 \times 10^4$
蔗糖	342.12	天然纤维素	约 200×10^4	有机玻璃	$5 \sim 14 \times 10^4$

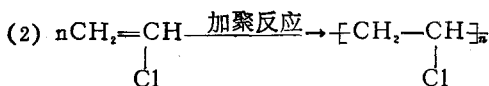
称为高分子化合物。表 1-1 列出了一些常见的高分子化合物和低分子化合物的分子量。

由此可见，相对于低分子化合物而言，高分子化合物由分子量很大 ($10^4 \sim 10^6$) 的分子，即高分子所组成的物质，称为高分子化合物，也常称为聚合物、高聚物、高分子。这类物质为长链状大分子，它是由许许多多化学组成相同的或不同的基本链节作为结构单元，通过共价键联接在一起的。例如：



乙烯
低分子单体
(气体)

聚乙烯
(高聚物， n 表示基本链节数)
(固体)



氯乙烯
(冷冻下，液体)

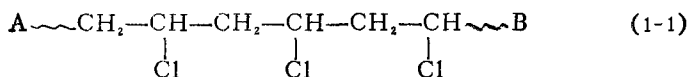
聚氯乙烯
(固体)

由这两个合成反应可以看出，由单体（低分子原料）合成高聚物的过程，是单体的许多小分子，经过化学反应，使低分子间彼此以化学键结合起来而转变成为大分子的过程。

由于高分子聚合物是长链状的大分子组成的，其分子间有很强的相互作用力，使之具有足够的力学强度，并具有一定的弹性和韧性，而没有气态。

二、高分子化合物的分子

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或不同的简单的结构单元通过共价键重复连接而成。大分子的化学组成主要看链节的化学组成。例如聚氯乙烯分子的结构式是：



上式 A 和 B 代表大分子两端的原子或原子团，称端基，两者可能相同，也可能不同，一般是引发剂的一部分或端基封锁剂的部分原子团或单体一端的原子或官能团，视聚合反应而异（详见第二～第四章高分子合成机理）。端基只占大分子中极少一部分，写结构式和计算分子量时一般忽略不计。符号 $\sim$ 代表碳链骨架，其中 $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 是结构单元。由重复单元连接成的线型大分

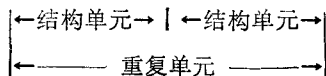
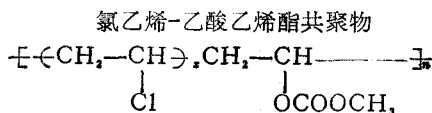


子，类似一条链子，而称为分子链，重复单元也称为链节。像聚氯乙烯一类由一种单体经加成聚合而成的聚合物，结构单元也是重复单元。为方便起见，式 1-1 可写成：



式两端“—”为连接已省略端基的价键，式中圆括号（也可用方括号）表示重复连接的意思， n 代表重复单元数（链节数），又称聚合度。所以聚合度也是衡量高分子大小的一个指标。常以 DP 表示。

由两种以上单体共聚而成的共聚物或缩合聚合物，一般重复单元由两个或两个以上的结构单元组成。例如：



聚己二酰己二胺(尼龙66)