



● 高 等 学 校 教 材

高分子化学

主编 林 权 崔占臣

高等教育出版社

高等学校教材

高分子化学

Gaofenzi Huaxue

主编 林 权 崔占臣

编者(按姓氏笔画排序)

吕长利 孙海珠 张俊虎

张 恺 张 皓 姜世梅

高等教育出版社·北京

内容提要

本书是为高等学校化学类专业高分子化学课程编写的教材, 主要以聚合反应和聚合物化学反应的机理 / 动力学为主线, 配以多种聚合物实例作辅线, 意在交织深化。在剖析聚合机理一般规律时, 紧密结合典型聚合物作案例分析, 以便让读者加深印象。全书分九章: 绪论、逐步聚合反应、自由基聚合、乳液聚合、离子聚合和配位聚合、开环聚合、新型聚合反应、聚合物的化学反应和功能高分子。每章后附本章总结、参考文献和习题与思考题。

本书可作为高等学校化学、化工和材料等专业的高分子化学课程教材, 也可供相关专业师生和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学 / 林权, 崔占臣主编. — 北京: 高等教育出版社, 2015. 11

ISBN 978-7-04-043933-5

I. ①高… II. ①林… ②崔… III. ①高分子化学—高等学校—教材 IV. ①O63

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第223938号

策划编辑 曹 瑛
插图绘制 杜晓丹

责任编辑 曹 瑛
责任校对 刁丽丽

封面设计 于文燕
责任印制 耿 轩

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 三河市宏图印务有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 25.5
字 数 620千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版 次 2015年11月第1版
印 次 2015年11月第1次印刷
定 价 39.60元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 43933-00

前言

自 20 世纪初期至今,高分子化学经过近百年的发展,已成为了一门内容丰富、涵盖面广的重要学科。当今时代是高分子化学的鼎盛时期,高分子材料在国民经济、国防工业和高尖技术等领域都得到了越来越广泛的应用,已经成为现代社会生活中衣、食、住、行所不可缺少的部分。由于高分子化学的重要性,其已成为化学学科中与传统的无机化学、有机化学、分析化学和物理化学并列的二级学科。另一方面,高分子化学的研究内容也在与其他学科的相互交叉、相互渗透中不断深入和拓展。可以说,懂得高分子化学的一般原理,对各行各业的工程技术人员做好本职工作无疑是有益的。

本书是由吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室林权、崔占臣、张皓、张俊虎、姜世梅和张恺,以及东北师范大学化学学院吕长利、孙海珠等合作编写而成。在编写过程中,编者总结自身多年讲授高分子化学课程的经验,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出,强调基本概念,重视实际应用。在构思过程中,确定以聚合反应和聚合物化学反应的机理/动力学作主线,配以多种聚合物品种实例作辅线,意在交织深化。学习高分子化学的目的是设计、制备和使用聚合物,因此本书在剖析聚合机理一般规律时,紧密结合典型聚合物案例分析,以便让读者加深印象。

全书共分九章。第一章绪论,主要介绍高分子的基本概念、发展历程和常用测试方法及基本的加工方法。第二章和第三章分别介绍高分子化学中两类主要的聚合过程:逐步聚合和自由基聚合。在接下来的第四章、第五章、第六章,分别介绍了乳液聚合、离子聚合和配位聚合、开环聚合等聚合方式。在第七章中补充介绍了近些年发展起来的新型聚合反应。针对已经形成的高分子化合物,可以通过高分子反应对其进行改性,提高其物理、化学性能和赋予新功能,所以在第八章中论述了高分子的化学反应。最后在第九章中,结合当前科研成果,介绍了一些新型的功能高分子。同时,在章节中加入一些小知识和小提示,提高读者对学习专业知识的兴趣。为了使读者能巩固学到的知识,每章后均配有本章总结、习题和思考题。

在编写本书时,努力做到每一部分都准确精练,有据可依。但限于编者的认知水平,不妥或错误之处在所难免,希望使用本书的读者不吝指正。

编者

2014 年 12 月 8 日

目 录

第一章 绪论	1	和类型	43
1.1 高分子的基本概念	1	2.1.1 逐步聚合反应的一般特点	43
1.2 聚合物的分类与命名	2	2.1.2 逐步聚合反应的类型	43
1.2.1 聚合物的分类	2	2.2 线型缩聚反应机理	46
1.2.2 聚合物的命名	7	2.2.1 缩聚反应单体的官能度	46
1.3 制备高分子的聚合反应	8	2.2.2 官能团的等活性概念	46
1.3.1 按单体转变成聚合物过程中的 结构变化分类	8	2.2.3 线型缩聚反应机理	48
1.3.2 按聚合反应机理分类	10	2.2.4 数均聚合度和反应程度	49
1.4 分子量及其分布	11	2.2.5 缩聚中的副反应	52
1.4.1 聚合物的平均分子量	11	2.3 线型缩聚动力学	54
1.4.2 聚合物的分子量分布	13	2.3.1 缩聚反应速率及其测定	54
1.5 线型、支链型和交联型高分子	13	2.3.2 不可逆条件下的缩聚动力学	55
1.6 高分子表征方法	14	2.3.3 平衡条件下的缩聚动力学	59
1.6.1 测定聚合物分子量的方法	14	2.4 线型缩聚物的分子量及其分布	60
1.6.2 聚合物的链结构表征	16	2.4.1 数均聚合度的影响因素	60
1.6.3 聚合物聚集态的表征	17	2.4.2 线型缩聚物的分子量分布	68
1.6.4 聚合物的热分析	19	2.5 非线型逐步聚合反应	71
1.6.5 聚合物的力学性能	21	2.5.1 支化逐步聚合反应	71
1.7 聚合物的成型加工	22	2.5.2 体型逐步聚合反应	76
1.7.1 聚合物的成型加工方法与分类	22	2.6 逐步聚合反应实施方法	87
1.7.2 高分子材料的添加剂	24	2.6.1 熔融聚合	88
1.7.3 聚合物成型加工的主要方法 与分类	24	2.6.2 溶液聚合	88
1.8 高分子科学发展史	35	2.6.3 界面缩聚	90
1.8.1 合成聚合物的发展史	35	2.6.4 固相缩聚	91
1.8.2 高分子科学的发展史	36	2.7 重要的逐步聚合物举例	92
本章总结	38	2.7.1 聚酯	92
参考文献	38	2.7.2 聚碳酸酯	93
习题与思考题	39	2.7.3 聚酰胺	95
第二章 逐步聚合反应	40	2.7.4 聚氨酯	99
2.1 逐步聚合反应的一般特点		2.7.5 酚醛树脂	103
		2.7.6 氨基树脂	107
		2.7.7 环氧树脂	109

II 目录

2.7.8 高性能逐步聚合物	111	3.10 多元共聚	165
2.7.9 高度支化聚合物(树枝型和超 支化聚合物)	117	3.11 单体和自由基的相对活性	167
本章总结	120	3.11.1 基本概念	167
参考文献	122	3.11.2 单体和自由基的相对活性	167
习题与思考题	125	3.12 $Q-e$ 的概念	171
第三章 自由基聚合	128	3.13 共聚速率	173
3.1 连锁聚合反应	129	3.13.1 化学控制终止	173
3.1.1 连锁聚合反应的特点	129	3.13.2 扩散控制终止	175
3.1.2 自由基的产生	129	3.14 聚合反应热力学	175
3.1.3 自由基的活性	129	3.14.1 聚合热力学的基本概念	176
3.1.4 通过自由基聚合得到的聚合物	129	3.14.2 单体结构效应	177
3.2 连锁聚合反应的单体	130	3.14.3 对于1,2-二取代乙烯的 聚合反应	177
3.2.1 单体种类及特点	130	3.14.4 聚合-解聚平衡和聚合上 限温度	177
3.2.2 取代基的电子效应	130	3.15 自由基聚合的聚合方法	179
3.2.3 取代基的位阻效应	131	3.15.1 本体聚合	180
3.3 自由基聚合机理	131	3.15.2 溶液聚合	181
3.3.1 基元反应	131	3.15.3 悬浮聚合	184
3.3.2 引发剂	134	3.15.4 乳液聚合	186
3.4 聚合反应动力学	140	本章总结	190
3.4.1 聚合反应速率及方程式	140	参考文献	191
3.4.2 自动加速效应	144	习题与思考题	191
3.4.3 聚合度	146	第四章 乳液聚合	193
3.4.4 转移反应对聚合度的影响	146	4.1 乳液聚合概述	193
3.5 阻聚和缓聚	150	4.1.1 乳液聚合的特点	193
3.5.1 阻聚作用和缓聚作用	150	4.1.2 乳液聚合方法发展历史	194
3.5.2 阻聚剂和阻聚机理	151	4.1.3 乳液聚合产品及应用	196
3.6 分子量分布	153	4.2 乳液聚合机理	198
3.6.1 歧化终止	153	4.2.1 乳化剂	199
3.6.2 偶合终止	154	4.2.2 单体	202
3.7 自由基共聚	155	4.2.3 引发剂	202
3.7.1 概述	155	4.2.4 乳液聚合体系的物理模型	203
3.7.2 共聚物的类型及命名	155	4.2.5 乳液聚合动力学	204
3.8 共聚物组成微分方程	156	4.2.6 聚合物胶乳的稳定	207
3.8.1 共聚物组成微分方程	156	4.3 乳液聚合技术进展	208
3.8.2 共聚物组成与原料组成曲线	158	4.3.1 种子及核/壳乳液聚合	209
3.8.3 共聚物组成与转化率的关系	161	4.3.2 无皂乳液聚合	211
3.9 共聚物链段的序列分布	163		

4.3.3 反相乳液聚合	213	6.2 环醚的开环聚合	275
4.3.4 细乳液聚合	215	6.2.1 阴离子聚合	275
4.3.5 微乳液聚合	217	6.2.2 阳离子聚合	277
4.3.6 分散聚合	219	6.3 内酰胺的开环聚合	280
本章总结	221	6.3.1 阳离子聚合	281
参考文献	222	6.3.2 阴离子聚合	282
习题与思考题	222	6.3.3 水解聚合反应	283
第五章 离子聚合和配位聚合	223	6.4 内酯的开环聚合	284
5.1 阴离子聚合	224	6.4.1 阳离子聚合	284
5.1.1 阴离子聚合的单体	224	6.4.2 阴离子聚合	285
5.1.2 阴离子聚合的引发剂和引发反应	225	6.4.3 配位聚合	285
5.1.3 单体和引发剂的匹配	227	6.5 其他开环聚合反应	286
5.1.4 阴离子聚合反应机理	229	6.5.1 开环易位聚合	286
5.1.5 阴离子聚合反应动力学	231	6.5.2 含硫杂环化合物	287
5.1.6 阴离子聚合增长速率常数及其 影响因素	232	6.5.3 环硅氧烷	287
5.1.7 丁基锂的配位能力和定向作用	235	6.5.4 环缩醛	288
5.2 阳离子聚合	237	6.5.5 环胺	290
5.2.1 阳离子聚合的单体	237	6.5.6 含磷环酯	290
5.2.2 阳离子聚合的引发体系和 引发作用	239	6.6 环氧树脂及其应用概况	291
5.2.3 阳离子聚合机理	241	6.6.1 环氧树脂的定义及发展简史	291
5.2.4 阳离子聚合动力学	243	6.6.2 环氧树脂的应用领域及国内 外应用发展概况	294
5.2.5 影响阳离子聚合速率常数的因素	245	6.6.3 环氧树脂及其应用的新进展	297
5.2.6 聚异丁烯和丁基橡胶	246	本章总结	300
5.3 配位聚合	246	参考文献	301
5.3.1 配位聚合的基本概念	247	习题与思考题	301
5.3.2 聚合物的立体异构现象	248	第七章 新型聚合反应	303
5.3.3 Ziegler-Natta 引发体系	252	7.1 自由基活性(可控)聚合	303
5.3.4 茂金属引发剂	258	7.1.1 无金属引发体系的可控自由 基聚合	304
5.3.5 ω -烯烃配位聚合的机理	259	7.1.2 可逆加成-断裂链转移自由 基聚合	306
5.3.6 共轭二烯烃的配位聚合	263	7.1.3 原子转移自由基聚合	308
5.4 离子聚合与自由基聚合的比较	266	7.2 超分子聚合	312
本章总结	269	7.2.1 超分子聚合物的概念	312
参考文献	270	7.2.2 (准)聚轮烷和聚索烃的合成 和应用	313
习题与思考题	270	7.2.3 聚索烃的合成和应用	317
第六章 开环聚合	274		
6.1 开环聚合机理和动力学	274		

7.2.4 小分子自组装构筑超分子 聚合物	320	8.3.4 交联	362
7.3 点击化学	325	8.4 聚合度变小的化学转变—— 聚合物的降解	366
7.3.1 CuAAC 法在聚合物合成中 的应用	326	8.4.1 水解、化学降解和生化降解	367
7.3.2 利用点击化学法对聚合物 进行修饰	327	8.4.2 热降解	367
7.3.3 生物大分子与聚合物共轭 材料的制备	328	8.4.3 聚合物的防老化和绿色 高分子概念	371
7.3.4 通过点击化学法合成嵌段、星型、 梳型等结构复杂高分子材料	328	本章总结	373
7.4 其他新型聚合方法	335	参考文献	374
7.4.1 基团转移聚合	335	习题与思考题	374
7.4.2 等离子体聚合	340	第九章 功能高分子	375
7.4.3 模板聚合	341	9.1 天然高分子	375
本章总结	343	9.1.1 多聚糖	375
参考文献	344	9.1.2 蛋白质	378
习题与思考题	345	9.1.3 动、植物分泌物	379
第八章 聚合物的化学反应	346	9.2 生物医用高分子	380
8.1 聚合物化学反应的分类、特征 和影响因素	346	9.2.1 生物医用高分子材料分类	380
8.1.1 聚合物化学反应的分类	346	9.2.2 生物医用高分子材料特性	381
8.1.2 聚合物化学反应的特征	346	9.2.3 生物医用高分子材料应用	381
8.1.3 聚合物化学反应的影响因素	347	9.3 功能高分子膜及分离吸附 高分子	383
8.2 聚合物的相似转变	349	9.3.1 高分子分离膜	383
8.2.1 聚二烯烃的加成反应	349	9.3.2 吸附分离功能高分子	385
8.2.2 聚酯酸乙烯酯的醇解	350	9.4 智能(响应)高分子	388
8.2.3 聚烯烃和聚氯乙烯的氯化	351	9.4.1 设计构筑与制备方法	388
8.2.4 苯环侧基的取代反应	352	9.4.2 分类	389
8.2.5 聚丙烯酸酯类的基团反应	353	9.5 光电功能高分子	392
8.2.6 环化反应	353	9.5.1 导电高分子	392
8.2.7 纤维素的化学改性	354	9.5.2 压电聚合物	393
8.3 聚合度变大的化学转变	356	9.5.3 光学功能高分子	393
8.3.1 扩链反应	356	9.5.4 光电高分子	394
8.3.2 接枝共聚	357	9.5.5 高分子液晶	396
8.3.3 嵌段共聚	361	本章总结	397
		参考文献	398
		习题与思考题	399

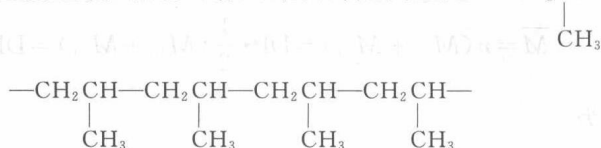
第一章 绪 论

高分子科学是一门独立的学科,由高分子化学、高分子物理及高分子成型加工等组成。高分子化学是高分子科学的重要组成部分,主要研究对象是高分子的合成方法及高分子的化学反应和改性。本教材以高分子的合成方法为中心,仅在绪论中介绍一些必要的结构表征方法及基本的成型加工方法和应用。在本章中,首先介绍与高分子相关的基本概念及命名与分类,进而介绍高分子的合成反应、分子量^①及分子量分布、高分子结构的表征方法及高分子基本加工方法,最后简单介绍高分子科学的发展史,为学习和理解后续章节的内容奠定基础。

1.1 高分子的基本概念

高分子也称聚合物(或高聚物),但二者之间有细微的差别,高分子有时可指一个大分子,而聚合物往往指许多高分子形成的聚集体。高分子就是通过化学键将许多小分子连接起来而形成的分子量很大的分子,高分子的分子量一般为 $10^4 \sim 10^7$ 。随着分子量的增加,高分子分子间的非价键作用力也在增大,导致高分子分子间的作用力超过化学键的键能,使高分子在加热时不能沸腾只能分解,也使高分子的聚集体具有力学强度,这是高分子的特性也是其在性能上和有机小分子的根本区别。

高分子是由有机小分子经化学反应而得到的,能够通过化学反应制备高分子的化合物统称为单体,而由小分子制备高分子的化学反应称为聚合反应。一个高分子往往是由许多结构相同的化学结构基元通过共价键重复连接而成。例如,聚丙烯是由基元 $-\text{CH}_2\text{CH}-$ 重复连接而成:



上式略去了高分子链的其他部分和端基,上式也可以写成以下形式: $[-\text{CH}_2\text{CH}-]_n$ 。方括号内的 $-\text{CH}_2\text{CH}-$ 是构成聚丙烯的结构基元,称为结构单元,因是重复连接的故又称做重复单元。它

是由聚丙烯单体经反应转化而来的结构,其元素组成和排列都与单体相同,仅电子结构发生变化,故又称单体单元。线型大分子类似一根链子,重复单元又可称为链节。因此聚丙烯分子中由单体反应后生成的结构,可称作单体单元、重复单元、结构单元或链节。方括号外的 n 代表重复

^① 本书中,分子量即指相对分子质量。

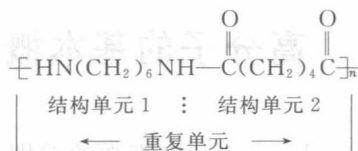
连接的次数,在烯烃加聚生成聚合物的情况下,又称为聚合度(DP),定义为结构单元数目。聚合度是表征高分子大小的重要参数。此类高分子的分子量就是结构单元的分子量(M_0)与聚合度或结构单元数 n 的乘积,可表示为

$$M = DP \cdot M_0 = n \cdot M_0$$

例如,常用聚氯乙烯的聚合度为 $600 \sim 1\,600$, 结构单元的分子量为 62.5, 因此其分子量为 3.75 万~10 万。

聚乙烯的分子式习惯写成 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}_n$,而不写成 $\text{—CH}_2\text{—}_n$,以便显示其单体单元。

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物,如聚氯乙烯和聚乙烯。由两种以上单体共聚而成的聚合物则称作共聚物,如氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和丁二烯-苯乙烯共聚物。还有一类聚合物,与聚氯乙烯不同,是由两种单体聚合生成的高分子。例如,由己二胺和己二酸生成的商品,名称为尼龙-66的高分子。其重复单元由两种结构单元— $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ —和— $\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}$ —组成:



这两种结构单元分别来源于单体己二胺 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和单体己二酸 $[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}]$, 聚合过程中消除小分子水而失去了一些原子, 这些结构单元不宜再称单体单元。在这种情况下, 重复单元数 n 和聚合度 DP 是不一样的, 聚合度 DP 将是重复单元数的两倍, 也就是说在加成聚合和缩合这两种情况下, 聚合度 DP 总是表示为结构单元数。则在聚酰胺类聚合物中, 聚合度与重复单元数有如下关系:

$$DP=2n$$

聚合物的分子量应表示为

$$\overline{M} = n(M_{10} + M_{20}) = DP \cdot \frac{1}{2}(M_{10} + M_{20}) = DP \cdot \overline{M}_0$$

聚合物的分子表示为



其中 M_{10} 和 M_{20} , 分别是结构单元 1 和结构单元 2 的分子量。 $\overline{M}_0$ 为结构单元平均分子量。

1.2 聚合物的分类与命名

1.2.1 聚合物的分类

随着高分子科学研究的不断深入和高分子合成技术的发展,聚合物的品种和数量日益增多,

需要一种科学的分类方案和命名法来对其进行分类和命名。

聚合物的分类方法有许多种,根据聚合物固有的特点,可以按聚合物的来源、合成方法、用途和结构等进行分类。

按聚合物的来源分类,可以将其分为天然高分子、合成高分子和改性高分子等;按用途分类,可以分为塑料、橡胶、纤维、涂料和黏结剂五大类,这也是高分子最基本的应用领域;按聚合物受热后的行为分类,可以分为热塑性聚合物和热固性聚合物;按主链结构分类,可以分为碳链聚合物、杂链聚合物及元素有机聚合物三大类。

碳链聚合物是指高分子主链完全由碳原子组成,不含其他元素,这类聚合物一般由烯烃及二烯烃类单体通过加聚反应得到。聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等属于此类,如表 1-1 所示。

表 1-1 碳链聚合物

聚合物	符号	重复单元	单体	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-125	135(线型)
聚丙烯	PP	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-10	176(全同)
聚异丁烯	PIB	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-73	44
聚苯乙烯	PS	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	95(100)	240(全同)
聚氯乙烯	PVC	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	81	—
聚偏氯乙烯	PVDC	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	-17	198
聚氟乙烯	PVF	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{F} \end{array}$	-20	200
聚四氟乙烯	PTFE	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$		327
聚三氟氯乙烯	PCTFE	$\begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_2=\text{CF} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	45	219

续表

聚合物	符号	重复单元	单体	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$
聚丙烯酸	PAA	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	106	—
聚丙烯酰胺	PAM	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	6	—
聚丙烯酸甲酯	PMA	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	10	—
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—CH}_2\text{—C—} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	105	—
聚丙烯腈	PAN	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	97	317
聚醋酸乙烯酯	PVAc	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	28	—
聚乙烯醇	PVA	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}(\text{假想}) \\ \\ \text{OH} \end{array}$	85	258
聚乙烯基烷基醚		$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	—25	85
聚丁二烯	PB	$\text{—CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH=CH}_2$	—108	2
聚异戊二烯	PIP	$\text{—CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH=CH}_2$	—73	—
聚氯丁二烯	PCP	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{C=CH—CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CClCH=CH}_2 \end{array}$	—	—

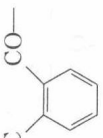
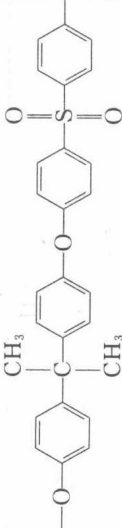
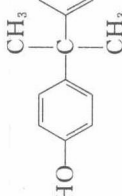
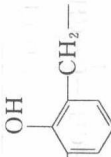
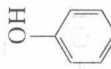
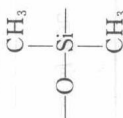
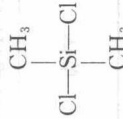
杂链聚合物是指高分子主链中除了含有碳原子以外,还含有氧、氮或硫等杂原子。这类聚合物一般由带官能团的有机小分子通过逐步聚合而来,聚醚、聚酯、聚酰胺及天然高分子多属于此类聚合物,如表 1-2 所示。

元素有机聚合物分子中的主链没有碳原子,主链由硅、氧、氮、硫、磷和硼等原子构成,但其侧基是有机基团,如甲基、乙基和苯基等。聚硅氧烷是此类聚合物的典型例子。如果主链和侧基均不含碳原子,则该聚合物属于无机高分子,如硅酸盐类,如表 1-2 所示。

表 1-2 杂链聚合物和元素有机聚合物

类型	聚合物	结构单元	单体	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
聚醚 —O—	聚甲醛	—OCH ₂ —	H ₂ CO 或 (H ₂ CO) ₃	—82	175
	聚环氧乙烷	—OCH ₂ CH ₂ —		—67	66
	聚双(氯甲基)丁氧环			10	—
	聚苯醚			220	480
	环氧树脂			—	—
聚酯 —OCO—	涤纶树脂	—OC——CO·OCH ₂ CH ₂ O—	HOOC——COOH + HOCH ₂ CH ₂ OH	69	267
	聚碳酸酯			149	265
	不饱和聚酯	—OCH ₂ CH ₂ OCOCH=CHCO—		—	—

续表

类型	聚合物	结构单元	单体	$T_g/^\circ\text{C}$ $T_m/^\circ\text{C}$
聚酯 —OCO—	醇酸树脂	$\begin{array}{c} \text{—OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O—OC—} \\ \\ \text{O} \end{array}$ 	$\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$	—
聚酰胺 —NHCO—	尼龙-66	$\text{—HN(CH}_2)_6\text{NHOC(CH}_2)_4\text{CO—}$	$\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$	50
	尼龙-6	$\text{—HN(CH}_2)_5\text{CO—}$	$\text{HN(CH}_2)_5\text{CO}$	49 228
聚氨基酯 —NHCOO—		$\text{—O(CH}_2)_2\text{O—CNH(CH}_2)_6\text{NHC—}$ 	$\text{HO(CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN(CH}_2)_6\text{NCO}$	—
聚脲 —NHCONH—		$\text{—NH(CH}_2)_6\text{NH—CNH(CH}_2)_6\text{NHC—}$ 	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{OCN(CH}_2)_6\text{NCO}$	—
聚砒 —SO ₂ —	双酚 A 聚砒		 $+\text{Cl—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—Cl}$	195
酚醛	酚醛树脂		 $+\text{HCHO}$	—
脲醛	脲醛树脂	$\text{—NHCNH—CH}_2\text{—}$ 	$\text{CO(NH}_2)_2 + \text{HCHO}$	—
聚硫	聚硫橡胶	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—S}_x\text{—}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_x$	—50 205
聚硅氧烷 —OSiR ₂ —	硅橡胶			—123

1.2.2 聚合物的命名

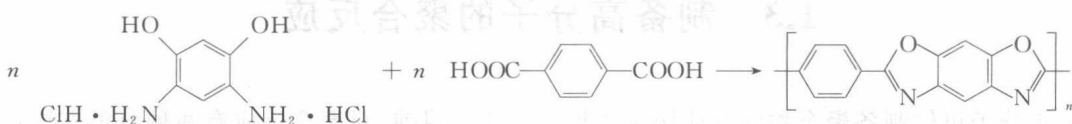
聚合物的命名法不如有机小分子的命名法统一、规范,往往根据单体或聚合物结构来命名,有时也常用商品名或俗名。1972年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出了线型有机聚合物的系统命名法,但该命名法较烦琐,应用并不广泛,常用的还是传统命名法。

(1) 根据单体来源或制法命名

很多聚合物的名称是由单体或假想单体名称前加一个“聚”字而来,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等。聚乙烯醇的名称是由假想的乙烯醇单体而来的。由于乙烯醇是不稳定的,以乙醛的形式存在,所以实际上聚乙烯醇是由聚乙酸乙烯酯经醇解而得到的。这种命名法使用方便,又能把单体原料来源标明,因此应用广泛。然而,有时也会产生混淆,如聚己内酰胺和聚6-氨基己酸是同一种聚合物,因有两种原料单体,故出现两个名字。

(2) 根据聚合物的结构特征命名

很多聚合物是由两种单体通过官能团间的缩合反应制备的,在结构上与单体有较大差别,因此可根据结构单元的结构来命名,前面冠以“聚”字。例如,由对苯二甲酸和乙二醇制备的聚合物叫聚对苯二甲酸乙二酯,由己二胺和己二酸制备的叫聚己二酰己二胺等。有些聚合物是经缩聚关环多步反应制备的,单体的结构保留得较少,更需要由聚合物的结构特征命名。例如,20世纪80年代出现的一种高强度、高模量、耐高温的聚亚苯基苯并二噁唑聚合物,其单体和聚合物结构如下,在聚合物结构中已看不出单体来源了。



(3) 根据商品命名

聚合物的命名比有机小分子复杂得多。在商业生产和流通中,人们仍习惯用简单明了的称呼,并能与应用联系在一起。例如,用有机玻璃称呼聚甲基丙烯酸甲酯类聚合物。塑料类聚合物常加后缀“树脂”,如酚醛树脂、脲醛树脂和醇酸树脂是分别由苯酚和甲醛、尿素和甲醛、甘油和邻苯二甲酸酐制备的聚合物。聚氯乙烯有时俗称氯乙烯树脂。橡胶类的聚合物常加上后缀“橡胶”,如丁二烯和苯乙烯共聚物称为丁苯橡胶,丁二烯和丙烯腈共聚物称丁腈橡胶,乙烯和丙烯共聚物称乙丙橡胶,等等。纤维类聚合物,在我国常用“纶”作后缀,如聚对苯二甲酸乙二酯的商品名称叫涤纶,聚己内酰胺又称锦纶,聚乙烯醇缩醛又称维尼纶,聚氯乙烯纺成纤维又称氯纶,聚丙烯腈纤维称腈纶,聚丙烯纤维称丙纶。还有直接引用国外商品名称音译的,如聚酰胺又称尼龙,聚己二酸己二胺称尼龙-66,聚癸二酸癸二胺称尼龙-1010,其中第一个数字表示二元胺中碳原子的数目,第二个数字为二元酸中碳原子的数目,因此尼龙610则是己二胺和癸二酸的缩聚产物。

(4) IUPAC 系统命名法

为了避免聚合物命名的混乱,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出了以结构为基础的系统命名法,其主要原则如下:

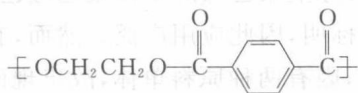
① 确定聚合物的最小重复单元;

② 排好重复单元中次级单元的次序；

③ 按小分子有机化合物的 IUPAC 命名法则来命名重复单元；

④ 在此重复单元命名前加一个“聚”字。

例如,聚环氧乙烷、聚乙二醇和聚氯乙醇的重复单元都一样,为 $[-CH_2CH_2O-]$ 。按原则②所排的次级单元为 $[-OCH_2CH_2-]$,按原则③命名为氧化乙烯,因此按 IUPAC 系统命名法的规定,这种聚合物应叫聚氧化乙烯 (polyoxyethylene)。聚丁二烯的正确重复单元应为 $[-CH=CHCH_2CH_2-]$,故应称聚 1-次丁烯基。聚氯乙烯的重复单元应为 $[-CHClCH_2-]$,称聚 1-氯代乙烯。聚对苯二甲酸乙二酯的重复单元应为



称聚氧化乙烯氧化对苯二甲酰。前面的聚亚苯基苯并二噁唑的 IUPAC 命名则为 poly{(benzo[1,2-d;5,4-d']bisoxazole-2,6-diyl)-1,4-phenylene}, 中文名为聚{(苯并[1,2-并;5,4-并]二噁唑-2,6-二基)-1,4-亚苯基}。

IUPAC 系统命名法比较严谨但太繁琐,仅在学术性较强的论文中使用,尚不普及,且 IUPAC 不反对继续使用习惯命名。

1.3 制备高分子的聚合反应

由小分子单体制备聚合物的反应统称为聚合反应。目前,对聚合反应有两种分类方法:一种是按单体转变成聚合物过程中的结构变化进行分类,可将聚合反应主要分为三类,即缩聚反应、加聚反应和开环聚合反应;另一种是按聚合反应机理和动力学进行分类,可将聚合反应分为逐步聚合和连锁聚合两大类。

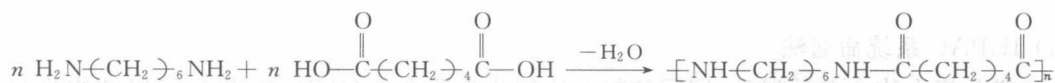
1.3.1 按单体转变成聚合物过程中的结构变化分类

按单体转变成聚合物过程中的结构变化可将聚合反应分为以下三类:

(1) 缩聚反应

具有官能团的小分子单体,通过缩合反应彼此连接在一起,并消除小分子副产物,生成长链高分子的反应统称缩聚反应。这类反应能制备很多品种的分子材料,如尼龙、聚酯、酚醛树脂、脲醛树脂和环氧树脂等,通过缩聚反应合成的聚合物常称为缩聚物。

尼龙是二元胺和二元酸的缩聚物,其中尼龙-66 是己二胺和己二酸的缩聚物:

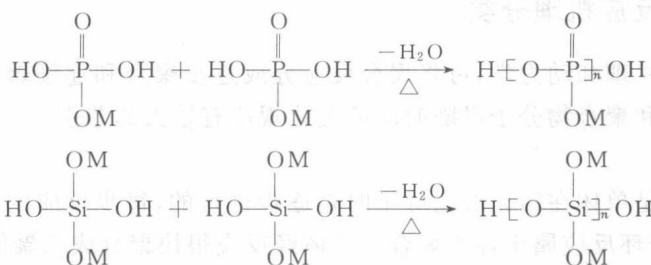


聚酯是二元酸和二元醇的缩聚物,其中对苯二甲酸和乙二醇缩聚生成的是聚对苯二甲酸乙二醇酯:



由邻苯二甲酸酐和甘油制备的是醇酸树脂,由于甘油分子有三个羟基,是多官能团单体,生成的聚合物具有支化和交联结构。酚醛树脂是由苯酚和甲醛缩聚生成的,为交联体型聚合物,具有坚硬、外形尺寸稳定的性质。脲醛树脂是由尿素和甲醛缩聚生成的交联体型聚合物,性质类似于酚醛树脂,但色泽浅,可着色。

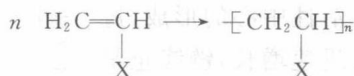
还有一些无机聚合物是通过缩聚反应制备的,如聚硅酸盐、聚磷酸盐是由相应的硅酸盐和磷酸盐脱水缩聚而成,反应方程式如下:



生物高分子则是在酶催化下经缩聚反应生成。例如,蛋白质是在酶催化下,在一定的生物化学环境中,按一定顺序把 20 余种 α -氨基酸缩聚生成超高分子量聚合物。葡萄糖则在特定的生化环境和酶催化下生成淀粉、纤维素或糖原。核酸则缩聚成 DNA 或 RNA。

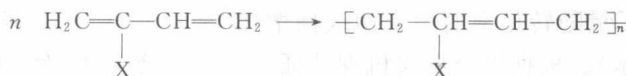
(2) 加聚反应

烯类、炔类或醛类等含有不饱和键的小分子单体,通过 π 键断裂进行加成形成高分子的反应称为加聚反应,其产物称加聚物。单体通过加聚反应转变成加聚物的结构单元的过程中,只是电子结构有所变化,元素组成及原子之间连接次序不变。因此在不考虑端基的情况下,加聚物的分子量是单体分子量的整数倍。可以用下面的反应通式来说明:



烯烃类加聚物属于碳链聚合物,有些杂链聚合物也属于加聚物,如聚甲醛。单烯类单体形成的聚合物为饱和聚合物,双烯类单体形成的聚合物中留有双键,可以进一步反应。

双烯类单体经加聚反应生成聚合物,如下式所示:



(3) 开环聚合反应

某些环状单体在催化剂存在下,开环聚合生成高分子量的线型聚合物的反应称为开环聚合反应。杂环单体开环聚合得到的聚合物是杂链聚合物,结构类似缩聚物,因反应时无小分子副产物产生又类似加聚反应。例如,聚甲醛是通过三氧六环单体开环聚合制备的,己内酰胺聚合生成尼龙-6,环氧化物开环生成聚醚等。