

应用型高分子材料与工程专业系列教材

GAOFENZI
HUAXUE
JIAOCHENG

高分子化学教程

- 李青山 主编
- 张其锦 主审

化学工业出版社

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

高分子化学教程

李青山 主编

张其锦 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书从现实应用高分子设计出发,系统讲述了从小分子单体合成高分子化合物的重要聚合反应,按逐步聚合、连锁聚合机理顺序,讨论聚合反应动力学、热力学、聚合反应的实施方法、单体结构和反应条件对聚合反应及其产物性能的影响,以及高分子的化学转变原理和重要功能高分子的合成方法。全书共分 11 章,内容分别是:绪论;逐步聚合;自由基聚合;离子聚合;配位聚合;开环聚合;共聚合;功能高分子;高分子化学反应;超分子自组装;天然高分子材料等。

本书可作为应用技术型高等院校高分子专业本科生或具有化学背景非高分子专业研究生的教学用书,也可作为从事高分子生产的技术人员以及其他涉及高分子科学领域的研究人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学教程/李青山主编. —北京:化学工业出版社, 2012.6

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 978-7-122-14208-5

I. 高… II. 李… III. 高分子化学-高等学校-教材
IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 087546 号

责任编辑:杨 菁

文字编辑:王 琪

责任校对:周梦华

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 276 千字 2012 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:24.00 元

版权所有 违者必究

前 言

自 20 世纪 20 年代 Staudinger 创建高分子学说以来, 高分子科学已经历了近百年的发展而成为一门独立的学科, 内容包括高分子化学、高分子物理、高分子工艺。由于聚合物产量大、品种多、应用广、经济效益高, 因而现代高分子工业发展迅速。随着与生物学、医学、信息科学等多学科的日益交叉渗透, 高分子科学为近代社会和科学技术的发展做出了巨大的贡献, 在人类生活和社会发展中所起的作用越来越大。现在全球每年生产约 2 亿吨的聚合物, 以满足全世界 60 亿左右人口的各种需要, 人类对聚合物的需求量还将继续上升。相应地, 社会对高分子专业人才的需求日趋增加, 学生对高分子科学的兴趣也越来越大, 因此越来越多的高校开设了高分子方面的专业课程。本书是作为高分子及相关专业的核心课程——高分子化学的教材而编写。同时, 由于高分子化学涉及的领域日益广泛, 许多非高分子专业人才也需要掌握或了解高分子化学的基础知识, 本书可作为参考书满足这部分读者的实际需要。

高分子化学一直是高分子科学中最为活跃的研究领域, 已出现大量令人振奋的新成果, 它们反过来又极大地丰富了高分子化学的内涵。目前, 高分子化学已发展到可通过聚合物的分子设计, 按应用性能的要求“定制”具有指定结构和大小的高分子。作为一本教材, 除了强调学科的基本知识框架之外, 还应反映本学科发展的前沿。本书吸取了近 30 年来高分子化学领域的一些最新研究成果, 如基团转移聚合、活性自由基聚合、茂金属和后过渡金属单活性中心烯烃聚合引发剂、新型功能高分子等, 这些都作为新知识点介绍给读者。

本书共分 11 章, 各章编写分工如下: 第 1 章由李青山编写; 第 2 章由洪伟、张振琳编写; 第 3 章、第 7 章由张小舟编写; 第 4 章、第 5 章由师奇松编写; 第 6 章、第 8 章由李青山、贾宏葛编写; 第 9 章由孙俊芬编写; 第 10 章由贾宏葛编写; 第 11 章由胡玉洁编写。全书由李青山统稿。

本书是作者在整合了 35 年高分子化学教学经验、汲取国内外高分子化学教材之精华的基础上编写而成的。编排上力求内容完整、结构严谨、层次清晰。但由于编者本身时间有限, 不妥之处在所难免, 恳请广大读者不吝赐教。燕山大学高分子专业博士研究生洪伟、刘军, 硕士研究生左春燕、赵舟、詹彪、关龙龙等参加书稿整理和文献查阅, 在这里一并表示感谢!

编 者

2012 年 4 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 高分子科学的发展简史	1
1.2 高分子的基本概念	3
1.2.1 聚合物的含义	3
1.2.2 几个重要概念	3
1.3 高聚物的基本特征	4
1.4 高聚物的命名与分类	4
1.4.1 由一种单体合成的高分子命名	4
1.4.2 由两种单体合成的高分子命名	5
1.4.3 根据商品命名	5
1.4.4 IUPAC 的系统命名法	5
1.4.5 英文缩写	5
1.5 高分子的分类	6
1.5.1 按照来源分类	6
1.5.2 按照高分子主链结构分类	6
1.5.3 按照性质和用途分类	6
1.6 聚合反应的分类	6
1.6.1 按照单体和聚合物的组成分类	6
1.6.2 按照反应机理分类	6
1.6.3 按照单体和聚合物的结构分类	7
习题	7
第2章 逐步聚合	10
2.1 缩聚反应	10
2.1.1 缩聚反应的特点	10
2.1.2 缩聚反应的分类	11
2.1.3 平衡缩聚反应	11
2.2 线形缩聚反应	13
2.3 体型缩聚	15
2.3.1 凝胶化现象和凝胶点	15
2.3.2 凝胶点的预测	16
2.4 逐步聚合的实施方法	18
2.4.1 熔融聚合	18
2.4.2 溶液聚合	19
2.4.3 界面缩聚	19
2.4.4 固态缩聚	19
2.5 重要的逐步聚合产品	20
2.5.1 重要的线形缩聚物	20
2.5.2 重要的体型缩聚物	25
习题	29
第3章 自由基聚合	35

3.1 连锁聚合反应的特征	35
3.2 单体的聚合能力	36
3.2.1 聚合热力学	36
3.2.2 单体的聚合能力	39
3.3 自由基聚合的基元反应	41
3.3.1 链引发反应	41
3.3.2 链增长反应	42
3.3.3 链终止反应	42
3.3.4 链转移反应	43
3.3.5 自由基聚合反应的特征	44
3.4 链引发反应	44
3.4.1 引发剂和引发作用	44
3.4.2 引发剂分解动力学	46
3.4.3 引发剂的合理选择	48
3.4.4 其他引发反应	48
3.5 聚合反应动力学	49
3.5.1 概述	49
3.5.2 聚合动力学研究方法	49
3.5.3 自由基聚合微观动力学	50
3.5.4 动力学方程的偏离	52
3.5.5 自由基聚合基元反应速率常数	53
3.5.6 自动加速现象	53
3.6 相对分子质量和链转移反应	55
3.6.1 动力学链长和聚合度	55
3.6.2 链转移反应	56
3.7 影响聚合过程的因素	59
3.7.1 温度的影响	59
3.7.2 压力的影响	60
3.7.3 单体浓度的影响	60
3.7.4 引发剂的影响	60
3.7.5 单体纯度与杂质的影响	60
3.8 阻聚和缓聚	61
3.8.1 阻聚剂和阻聚机理	61
3.8.2 相对分子质量分布	61
3.9 自由基聚合反应的特征	62
习题	62
第4章 离子聚合	67
4.1 引言	67
4.2 阳离子聚合	67
4.2.1 阳离子聚合单体	68
4.2.2 阳离子聚合引发体系	68
4.2.3 阳离子聚合反应机理	69
4.2.4 阳离子聚合反应动力学	71
4.2.5 阳离子聚合反应的影响因素	71
4.2.6 阳离子聚合工业应用——聚异丁烯和丁基橡胶	72

4.3 阴离子聚合	73
4.3.1 阴离子聚合单体	73
4.3.2 阴离子聚合反应机理	74
4.3.3 活性阴离子聚合反应动力学	76
4.3.4 阴离子聚合反应的影响因素	76
4.3.5 自由基聚合与离子聚合的比较	78
习题	78
第5章 配位聚合	81
5.1 聚合物的异构现象	81
5.1.1 结构异构	81
5.1.2 立体异构	81
5.1.3 立构规整聚合物的性质	82
5.1.4 立构规整度及其测定	83
5.2 配位聚合的基本概念	83
5.3 Ziegler-Natta 引发剂	84
5.4 α -烯烃的配位聚合反应	85
5.4.1 α -烯烃配位聚合的机理	85
5.4.2 丙烯的配位聚合	86
5.4.3 乙烯的配位聚合	87
5.4.4 二烯烃的配位聚合	87
5.5 配位聚合的新型引发剂体系	88
5.5.1 茂金属引发剂	88
5.5.2 后过渡金属引发剂	89
习题	91
第6章 开环聚合	93
6.1 环烷烃开环聚合热力学	93
6.2 杂环开环聚合热力学和动力学	94
6.3 三元环醚的阴离子开环聚合	94
6.3.1 环氧乙烷的阴离子开环聚合机理和动力学	95
6.3.2 聚醚型表面活性剂的合成	95
6.3.3 环氧丙烷的阴离子开环聚合机理和动力学	96
6.4 环醚的阳离子开环聚合	97
6.4.1 概述	97
6.4.2 丁氧环和四氢呋喃的阳离子开环聚合	97
6.5 羰基化合物和三氧六环的阳离子聚合	98
6.5.1 羰基化合物	98
6.5.2 环缩醛的阳离子开环聚合	98
6.6 己内酰胺的阴离子开环聚合	99
6.6.1 概述	99
6.6.2 己内酰胺阴离子开环聚合机理	99
6.7 聚硅氧烷(有机硅)	101
习题	102
第7章 共聚合	103
7.1 共聚合反应的特征	103
7.1.1 共聚合反应及分类	103

7.1.2 共聚物的类型与命名	103
7.1.3 研究共聚反应的意义	104
7.2 二元共聚物的组成	104
7.2.1 共聚物组成质量比微分方程	107
7.2.2 共聚物组成曲线	107
7.2.3 共聚物组成与转化率的关系	110
7.2.4 共聚物组成控制	110
7.3 单体和自由基的活性	111
7.3.1 单体的活性	111
7.3.2 自由基的活性	112
7.3.3 取代基对单体活性和自由基活性的影响	112
7.4 $Q-e$ 概念	113
习题	113
第8章 功能高分子	116
8.1 吸附分离功能高分子	116
8.1.1 概述	116
8.1.2 吸附分离功能高分子骨架结构的合成	116
8.1.3 化学吸附功能高分子	116
8.1.4 物理吸附功能高分子	117
8.2 高分子试剂与高分子催化剂	118
8.2.1 概述	118
8.2.2 高分子试剂与高分子催化剂的优越性	118
8.2.3 高分子试剂	118
8.2.4 高分子催化剂	119
8.3 高分子分离功能膜	119
8.3.1 高分子分离功能膜及其分类	120
8.3.2 高分子分离膜的分离机理	120
8.3.3 高分子分离膜聚合物的选择与大分子设计	120
8.3.4 膜分离过程	121
8.4 生物医用高分子材料	122
8.4.1 生物医用高分子材料的范畴及其基本要求	122
8.4.2 修复性医用高分子	123
8.4.3 高分子药物	124
8.5 导电高分子	124
8.5.1 共轭高分子的合成	125
8.5.2 导电高分子的应用举例	125
习题	125
第9章 高分子化学反应	126
9.1 高分子化学反应的特点、影响因素与分类	126
9.1.1 高分子化学反应的特点	126
9.1.2 高分子化学反应的影响因素	126
9.1.3 高分子化学反应的分类	127
9.2 聚合度相似的化学转变	127
9.3 高分子试剂与高分子催化剂	128
9.3.1 扩链反应	128

9.3.2 嵌段反应	128
9.4 接枝反应	129
9.5 交联反应	129
9.6 聚合物的降解反应	130
习题	132
第10章 超分子自组装	134
10.1 超分子自组装的定义	134
10.2 超分子自组装的研究内容	135
10.3 超分子自组装的预期目标	135
10.4 超分子自组装的研究价值	135
习题	136
第11章 天然高分子材料	137
11.1 聚糖	137
11.1.1 纤维素	137
11.1.2 淀粉	146
11.1.3 甲壳素、壳聚糖材料	153
11.2 天然橡胶	158
11.2.1 天然橡胶的化学结构	158
11.2.2 天然橡胶的性能	158
11.3 木质素	159
11.3.1 木质素的结构	159
11.3.2 木质素的物理性质	161
11.4 蛋白质及多肽	163
11.5 生漆	164
11.6 天然无机高分子材料	164
习题	165
参考文献	166

第 1 章 绪 论

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。人类社会的发展历程，是以材料为主要标志的，材料是历史发展的里程碑。

高分子材料（macromolecular material）是以高分子化合物为基础的材料。包括塑料、纤维、橡胶、涂料、胶黏剂和高分子基复合材料。高分子材料是材料领域里的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。

高分子材料的科学研究可以分为高分子化学、高分子物理和高分子工程三部分。高分子化学的任务是通过化学合成或者改性来制备具有一定结构的聚合物，包括研究聚合反应和高分子化学反应的原理、确定聚合路线和实施方式、寻找催化剂、制定反应条件等。高分子物理研究高聚物的聚集态结构和本体性能的关系，成为沟通合成与应用的桥梁。高分子工程的任务是研究聚合反应工程和高分子的成型加工，使高分子化合物最终成为有应用价值的制品。

1.1 高分子科学的发展简史

高分子材料的发展大致经历了四个时期，即天然高分子的利用与加工、天然高分子的改性与合成、高分子的工业生产（高分子科学的建立）和高分子的发展四个时期。

- (1) 天然高分子的直接利用 大漆、淀粉、蛋白质、棉麻丝、竹、木等。
- (2) 天然高分子的化学改性 天然橡胶的硫化，硝化纤维的合成等。
- (3) 高分子的合成 缩聚反应，自由基聚合、配位聚合、离子聚合等。
- (4) 高分子的发展 耐高温、耐低温、高强度的高分子。

回顾高分子科学的发展历史，可以看到高分子科学和高分子工业发展一直是相互促进、密切相关的，它为现代工业、农业、交通运输、医疗卫生、国防尖端技术、航空航天以及人们的衣食住行提供了新型的高分子材料，因此它是现代材料科学的一个重要组成部分。高分子科学发展大事记见表 1-1。

表 1-1 高分子科学发展大事记

时 间	大 事 记
公元前 700 多年	中国发现和使用天然生漆，天然生漆具有防腐蚀、耐酸、耐碱、防潮绝缘、耐高温、耐土抗性等特点。天然生漆也是世界公认的“涂料之王”
15 世纪	美洲玛雅人用天然橡胶做容器、雨具等生活用品
1833 年	Berzelius 提出“polymer”一词(包括以共价键、非共价键连接的聚集体)
1839 年	美国人 Charles Goodyear 发现天然橡胶与硫黄共热后明显地改变了性能，使它从硬度较低、遇热发黏软化、遇冷发脆断裂的不实用的性质，变为富有弹性、可塑性的材料
1869 年	美国人 John Wesley Hyatt 把硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物在高压下共热，制造出了第一种人工合成塑料——“赛璐珞”
1870 年	开始意识到纤维、淀粉和蛋白质是大的分子
1887 年	法国人 Count Hilaire de Chardonnet 用硝化纤维素的溶液进行纺丝，制得了第一种人造丝
1892 年	确定天然橡胶干馏产物异戊二烯的结构式
1902 年	认识到蛋白质是由氨基酸残基组成的多肽结构

续表

时 间	大 事 记
1904 年	确认纤维素和淀粉是由葡萄糖残基组成的
1907 年	分子胶体概念的提出
1909 年	美国人 Leo Baekeland 用苯酚与甲醛反应制造出第一种完全人工合成塑料——酚醛树脂
1920 年	德国人 Hermann Staudinger 发表了“关于聚合反应”的论文提出:高分子物质是由具有相同化学结构的单体经过化学反应(聚合),通过化学键连接在一起的大分子化合物,高分子或聚合物一词即源于此
1926 年	瑞典化学家斯维德贝格等设计出一种超离心机,用它测量出蛋白质的相对分子质量,证明高分子的相对分子质量的确是从几万到几百万
1927 年	美国化学家 Waldo Semon 合成了聚氯乙烯,实现了工业化生产
1930 年	纤维素相对分子质量测定研究,现代高分子概念获得公认。聚苯乙烯(PS)发明。德国人用金属钠作为催化剂,用丁二烯合成出丁钠橡胶和丁苯橡胶
1932 年	Hermann Staudinger 总结了自己的大分子理论,出版了划时代的巨著《高分子有机化合物》。成为高分子化学作为一门新兴学科建立的标志
1935 年	杜邦公司基础化学研究所有机化学部的 Wallace H. Carothers 合成出聚酰胺 nylon 66,即尼龙。尼龙在 1938 年实现工业化生产
1940 年	英国人 T. R. Whinfield 合成出聚酯纤维(PET)。Peter Debye 发明了通过光散射测定高分子物质相对分子质量的方法
1945 年	确定胰岛素一级结构,建立乳液聚合理论
1948 年	Paul Flory 建立了高分子长链结构的数学理论
1953 年	德国人 Hermann Staudinger 将天然橡胶氢化,提出了关于高分子的黏度性质与相对分子质量关系的施陶丁格定律,创办了《高分子化学》杂志
1955 年	美国人利用齐格勒-纳塔催化剂聚合异戊二烯,首次用人工方法合成了结构与天然橡胶基本一样的合成天然橡胶
1956 年	Szwarc 提出活性聚合概念。高分子进入分子设计时代
1957 年	聚乙烯单晶的获得
1958 年	肌细胞胞膜结构测定
1960~1969 年	结晶高分子、高分子黏弹性、流变学研究的进一步开展,各种近代研究方法在高分子结构研究中的应用和开发,如 NMR、GPC、IR、热谱、电泳等手段的应用,PVDF 的压电性的研究。1963 年德国人 Karl Ziegler 与意大利人 Giulio Natta 分别用金属络合催化剂合成了聚乙烯与聚丙烯
1971 年	S. L. Wolek 发明能耐 300℃ 高温的 Kevlar
1972 年	中子小角散射法应用
1973 年	纤维的开发,高分子共混理论的发展
1974 年	P. J. Flory 因高键分子物理化学研究成果荣获诺贝尔化学奖
1977 年	掺杂聚乙炔的金属导电性分子设计提出
1980 年	冯新德当选为中国科学院院士,他长期以来从事高分子化学教学与基础研究,领域涉及烯类自由基聚合与电荷转移光聚合以及接枝与嵌段共聚合
1990 年	原子转移自由基、茂金属催化、超临界 CO ₂ 、聚合物无机复合材料
1991 年	Pierre-Gilles de Gennes 对液晶和聚合物的研究获得重大突破,荣获 1991 年的诺贝尔物理学奖。徐僖、沈家骢、程镕时、王佛松当选为中国科学院院士
1993 年	林尚安当选为中国科学院院士
1995 年	沈之荃当选为中国科学院院士
1999 年	中国人李官奇发明大豆功能纤维
2000 年	Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger 和 Alan G. MacDiarmid 因对导电聚合物的发现和发展获得诺贝尔化学奖
2001 年	振动式电磁塑料成型原理及设备研究,结构型磁性高分子的合成及新磁性材料研究,杜仲树天然橡胶研究
2002 年	高分子稳定金属纳米簇的合成及催化研究。复旦大学邵正中教授与牛津大学合作在《Nature》杂志上发表了关于“由丝蛋白一类的结构性蛋白质所形成的动物丝,其性能将主要取决于成丝(纤)过程及蛋白质的高级结构”的论文

续表

时 间	大 事 记
2003 年	《高分子链在稀溶液中的折叠和组装》获得国家自然科学奖二等奖。主要完成人为吴奇、江明, 主要完成单位为中国香港中文大学、复旦大学
2004 年	颜德岳在《Science》杂志上发表了关于超分子自组装的研究论文。吉林大学在超分子领域的研究成果“有机、聚合物体系的层状组装与功能”获得国家自然科学奖二等奖。主要完成人为沈家骢、张希; 南京大学和清华大学共同完成的成果“有机杂环化合物在金属表面的化学及电化学聚合”获得国家自然科学奖二等奖。主要完成人为薛奇
2005 年	北京, 全国高分子年会
2007 年	张希院士, 清华大学, 高分子化学和物理
2009 年	天津, 全国高分子年会

1.2 高分子的基本概念

1.2.1 聚合物的含义

聚合物(高分子)(polymer; high polymer; macromolecule)是由大量一种或几种较简单结构单元组成的大型分子, 其中每一结构单元都包含几个连接在一起的原子, 整个高分子所含原子数目一般在 1 万以上, 而且这些原子是通过共价键连接起来的。由于高分子多是由小分子通过聚合反应而制得的, 因此也常被称为聚合物或高聚物, 用于聚合的小分子则被称为“单体(monomer)”。

1.2.2 几个重要概念

(1) 单体单元(monomer; momer) 能与同种或他种分子聚合的小分子的统称。是能发生聚合反应或缩聚反应等而生成高分子化合物的简单化合物。一般是不饱和的、环状的或含有两个或多个官能团的低分子化合物。

(2) 结构单元(structural unit) 构成高分子链并决定高分子结构以一定方式连接起来的原子组合称为结构单元。

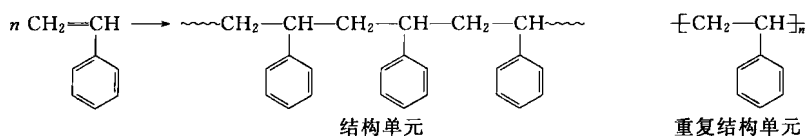
(3) 重复单元(repeating unit; identity period; chain element; structural unit) 又称重复结构单元、链节或恒等周期。在聚合物的大分子链上重复出现的、组成相同的最小基本单元称为重复单元。是构成高分子链并决定高分子以一定方式连接起来的原子组合。高分子链中重复单元的重复次数称为聚合度。其结构式代表高分子链的结构。

重复结构单元(即链节)与结构单元有时相同, 有时则不同。如聚氯乙烯(CH_2-CHCl)_n, 其重复结构单元与结构单元是相同的, 都是一 CH_2CHCl —; 而聚乙烯则不同, 重复结构单元是一 CH_2-CH_2 —, 结构单元是一 CH_2 —。

(4) 聚合度(DP 、 X_n)(degree of polymerization) 衡量聚合物分子大小的指标。以重复单元数为基准, 即聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值, 以 n 表示; 以结构单元数为基准, 即聚合物大分子链上所含结构单元数目的平均值, 以 X 表示。聚合物是由一组不同聚合度和不同结构形态的同系物的混合物所组成的, 因此聚合度是统一计平均值。

对于由一种单体聚合形成的聚合物, 其重复结构单元也就是结构单元, 但是对于由两种或者两种以上单体聚合形成的聚合物, 其重复结构单元就不等于结构单元了。下面是聚苯乙烯和尼龙-66 的结构式, 并分别标明了结构单元和重复结构单元。

由一种结构单元组成的高分子如下:



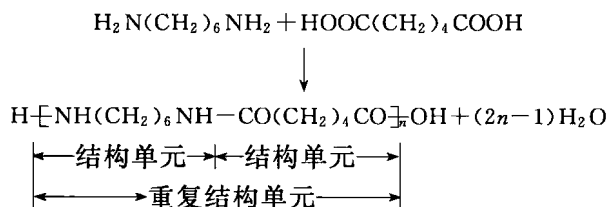
n 表示重复单元数, 也称链节数, 在此等于聚合度。在这里, 两种聚合度相等, 都等于 n , 由聚合度可计算出高分子的相对分子质量。

$$\overline{M} = \overline{X}_n M_0 = \overline{DP} M_0$$

结构单元 = 单体单元 = 重复结构单元 = 链节

式中, M 是高分子的相对分子质量; M_0 是结构单元的相对分子质量。

合成尼龙-66 则具有另一特征:



单体在形成高分子的过程中要失掉一些原子, 结构单元 $\neq$ 重复单元 $\neq$ 单体单元。

高分子的相对分子质量如下:

$$\overline{X}_n = 2 \overline{DP} = 2n \quad \overline{M} = \overline{X}_n M_0 = 2 \overline{DP} M_0$$

注意: M_0 是两种结构单元的平均相对分子质量。

1.3 高聚物的基本特征

相对分子质量大是高分子的根本性质, 因此高分子的溶液具有难溶甚至不溶、黏度高、不能汽化等特性; 固体聚合物能抽丝、能制膜。

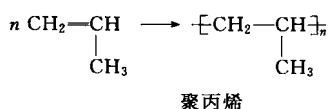
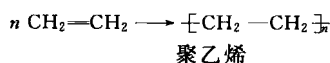
高分子具有相对分子质量的多分散性, 即相对分子质量不均一 (即相对分子质量大小不一、参差不齐) 的特性。

高分子化合物几乎无挥发性, 在常温下常以固态或液态存在。固态高聚物按其结构形态可分为晶态和非晶态。前者分子排列规整有序; 而后者分子排列无规则。同一种高分子化合物可以兼具晶态和非晶态两种结构。大多数的合成树脂都是非晶态结构。

1.4 高聚物的命名与分类

1.4.1 由一种单体合成的高分子命名

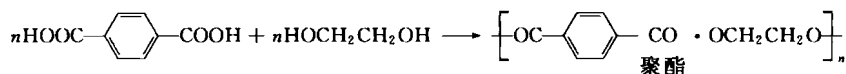
命名方法是: “聚” + 单体名称。



1.4.2 由两种单体合成的高分子命名

很多缩聚物是由两种单体通过官能团间缩合反应制备的。在结构上与单体有差别。可根据结构单元的结构来命名，前面冠以“聚”字。一种是表明产物类型，如对苯二甲酸和乙二醇制备的聚合物叫聚对苯二甲酸乙二醇酯，由己二胺和己二酸反应制备的叫聚己二酰己二胺等。另一种是不表明产物类型，两种单体名称或简称加后缀“树脂”，如苯酚和甲醛的缩聚产物叫酚醛树脂，尿素和甲醛的缩聚产物叫脲醛树脂。

两种单体通过链式聚合反应合成的共聚物，两种单体名称或简称之间+“-”，后面+“共聚物”，如乙烯和乙酸乙烯酯的共聚产物叫乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。“聚”+高分子主链结构中的特征功能团指的是一类高分子，而非单种高分子，如聚酯。



1.4.3 根据商品命名

有机化合物的命名很复杂，聚合物就更复杂了。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：聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）；塑料类聚合物，酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂、氯乙烯树脂；橡胶类聚合物，丁苯橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶；纤维类，涤纶、锦纶、维尼纶、腈纶、丙纶等。

还有直接引用的国外商品名称音译，例如：聚酰胺又称尼龙-6（nylon-6），聚己二酰己二胺又称尼龙-66（nylon-66）；聚癸二酰癸二胺又称尼龙-1010（中国发明）。

1.4.4 IUPAC 的系统命名法

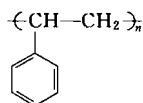
为避免聚合物命名中的多名或不确切，国际纯化学和应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry）提出了以结构为基础的系统命名法，称为IUPAC命名法。IUPAC命名法的命名程序如下。

① 确定重复单元结构。

② 排出次级单元（subunit）的次序，有以下两个原则：对乙烯基聚合物，先写有取代基的部分，连接元素最少的次级单元写在前面。

③ 给重复单元命名，在前面加“聚”字

如聚（1-苯基乙烯）poly（1-phenylethylene）。



聚（1-苯基乙烯）

1.4.5 英文缩写

当聚合物结构较复杂时，聚合物名称往往较长，使用不方便，因此常用英文缩写表示。例如：PE，polyethylene；PP，polypropylene；PVC，poly（vinyl chloride）；PS，polystyrene；PVA，poly（vinyl alcohol）；PC，polycarbonate；PMMA，poly（methyl methacrylate）；PET，poly（ethylene terephthalate）；PA，polyamide；PUR，polyurethane。

1.5 高分子的分类

1.5.1 按照来源分类

高分子按照来源分类见表 1-2。

表 1-2 高分子按照来源分类

来源	天然高分子:自然界天然存在的高分子
	半天然高分子:经化学改性后的天然高分子
	合成高分子:由单体聚合人工合成的高分子

1.5.2 按照高分子主链结构分类

高分子按照高分子主链结构分类见表 1-3。

表 1-3 高分子按照高分子主链结构分类

主链元素(链原子)组成	碳链高分子:主链(链原子)完全由 C 原子组成
	杂链高分子:链原子除 C 外,还含 O、N、S 等杂原子
	元素有机高分子:链原子由 Si、B、Al、O、N、S、P 等杂原子组成

1.5.3 按照性质和用途分类

高分子按照性质和用途分类见表 1-4。

表 1-4 高分子按照性质和用途分类

性质和用途	塑料	以聚合物为基础,加入(或不加)各种助剂和填料,经加工形成的塑性材料或刚性材料
	纤维	纤细而柔软的丝状物,长度至少为直径的 100 倍
	橡胶	具有可逆形变的高弹性材料
	涂料	涂布于物体表面能形成坚韧的薄膜、起装饰和保护作用的聚合物材料
	胶黏剂	能通过黏合的方法将两种以上的物体连接在一起的聚合物材料
	功能高分子	具有物质、能量和信息的转换、传递和储存等特殊功能与用途的精细高分子材料

1.6 聚合反应的分类

聚合反应是由单体合成聚合物的反应过程。若单体聚合生成相对分子质量较低的低聚物,则称为齐聚反应(oligomerization),产物称为齐聚物。一种单体的聚合称为均聚合反应,产物称为均聚物。两种或两种以上单体参加的聚合,则称为共聚合反应,产物称为共聚物。

聚合反应的分类有以下三种方法。

1.6.1 按照单体和聚合物的组成分类

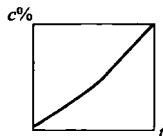
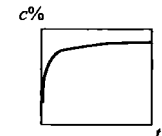
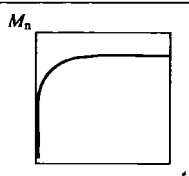
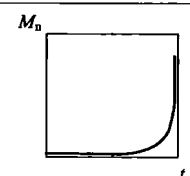
1929 年, W. H. 卡罗瑟斯按照反应过程中是否析出低分子物,把聚合反应分为缩聚反应和加聚反应。缩聚反应通常是指多官能团单体之间发生多次缩合,同时放出水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物的反应,所得聚合物称为缩聚物。加聚反应是指 α -烯烃、共轭双烯和乙烯类单体等通过相互加成形成聚合物的反应,所得聚合物称为加聚物,该反应过程中并不放出低分子副产物,因而加聚物的化学组成和起始的单体相同。

1.6.2 按照反应机理分类

1953 年, P. J. 弗洛里按反应机理,把聚合反应分成逐步聚合和链式聚合两大类。聚合

机理与动力学分类见表 1-5。

表 1-5 聚合机理与动力学分类

项 目	连锁聚合(链式聚合)	逐步聚合
活性中心	多种($R^\bullet$, R^+ , R^-) 与单体作用(单体之间不反应)	无 通过单体官能团间反应
基元反应	引发, 增长, 终止, 转移	无
单体转化率-时间		
相对分子质量-时间	 时间只与高分子材料的分子数有关, 而与相对分子质量无关	
任一瞬间组成	单体, 高分子, 微量引发剂(中间产物不稳定)	相对分子质量递增的一系列中间产物

1.6.3 按照单体和聚合物的结构分类

按照单体和聚合物的结构, 又可分为定向聚合(或称立构有规聚合)、异构化聚合、开环聚合和环化聚合等类聚合反应。

习 题

1. 名词解释

- (1) 单体 重复单元 结构单元 单体单元 聚合度
- (2) 逐步聚合 连锁聚合
- (3) 相对分子质量分布

2. 简单回答

- (1) 何谓高分子化合物? 何谓高分子材料?
- (2) 叙述高分子化学发展的几个重要阶段。
- (3) 与低分子化合物比较, 高分子化合物有什么特征?
- (4) $\overline{DP}$ 、 $\overline{X}_n$ 各代表什么含义?
- (5) 论述聚合反应的分类情况。
- (6) 高分子链结构形状有几种? 它们的物理化学性质有什么特点?
- (7) 根据主链结构, 可将聚合物分成哪几类? 并说明其特征, 各举一例。
- (8) 相对分子质量分布有哪几种表示方法?
- (9) 说明逐步聚合的特点。
- (10) 聚合物的平均相对分子质量有几种表示方法? 写出其数学表达式及大小关系。
- (11) 重均相对分子质量与数均相对分子质量之比值有何意义? 什么是相对分子质量分布指数?
- (12) 氯丁橡胶是氯乙烯与丁二烯的共聚产物, 对吗?
- (13) 举例说明橡胶、纤维、塑料间结构-性能的差别和联系。
- (14) 为什么说高分子微结构、平均相对分子质量、热转变温度是表征聚合物的重要指标?

(15) 举例说明和区别线形和体型结构, 热塑性和热固性聚合物, 无定形和结晶聚合物。

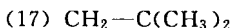
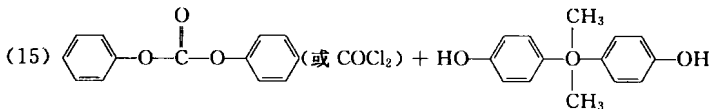
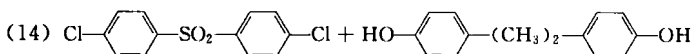
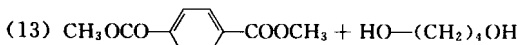
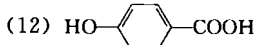
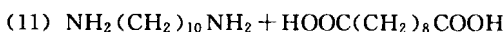
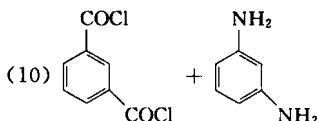
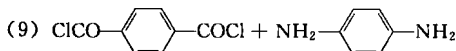
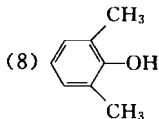
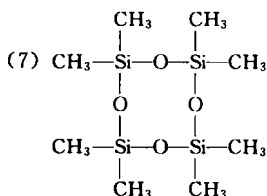
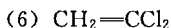
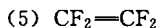
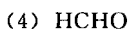
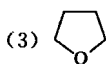
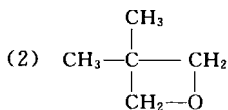
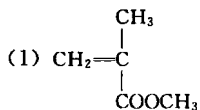
(16) 尼龙-66 的单体单元为 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 而无结构单元, 对吗?

(17) 试以聚氯乙烯、尼龙-66 为例, 说明聚合物的重复单元、结构单元、单体单元。

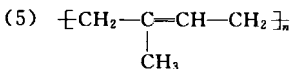
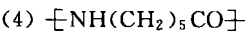
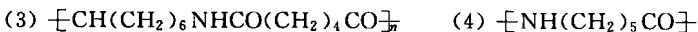
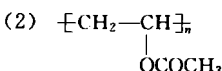
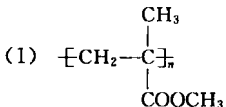
3. 写出合成下列聚合物的单体和反应式, 说明各个聚合反应的类型, 指出各种聚合物(塑料、橡胶、纤维等)的主要应用类型

聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙-66、聚丁二烯、酚醛树脂、脲醛树脂、聚氨基甲酸酯树脂、尼龙-610、腈纶、维尼纶(聚乙烯醇缩甲醛)、聚甲醛、聚苯醚、聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚氨酯、天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶

4. 写出下列单体的聚合反应方程式, 并注明单体、聚合物名称及聚合反应类型



5. 写出下列聚合物的一般名称、聚合反应, 指出重复单元、结构单元、单体单元



6. 写出下列单体的聚合反应式