

中等专业学校教材



高分子化学 及工艺学

北京市化工学校

于红军 主编

化学工业出版社

中等专业学校教材

高分子化学及工艺学

北京市化工学校 于红军 主编

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学及工艺学/于红军主编. —北京: 化学工业出版社, 2000
ISBN 7-5025-2657-9

I. 高… II. 于… III. 高聚物-化学反应工程
IV. TQ316.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 63840 号

中等专业学校教材

高分子化学及工艺学

北京市化工学校 于红军 主编

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 陶燕华

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 261 千字

2000 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月北京第 8 次印刷

ISBN 7-5025-2657-9/G·688

定 价: 17.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

高分子化学及工艺学是中等专业学校化学工艺类专业的一门专业课。本课程的任务是使学生学习和初步掌握高分子科学的基本概念与基础知识。

编者从中专培养目标出发,结合多年从事本门课程的教学经验,在编写《高分子化学及工艺学》教材过程中贯彻了“拓宽专业基础、强化理论应用,删减繁杂内容,反映先进技术”的原则。使新教材与上一轮教材相比有新的特点。

1. 高分子化学部分较上轮教材精练。删除“双烯烃的配位阴离子型聚合”、“线型缩聚产物分子量控制”的公式推导,对“高聚物的防老化”措施作了简要介绍,并补充了实用的“高聚物回收与再利用”。

2. 高分子物理部分较上一轮教材系统性、应用性增强。“高聚物的结构层次”内容更为清晰,删去了“热转变”,补充了“力学性能”的应用知识。

3. 高分子工艺部分较上一轮教材大幅度精简,聚合实施方法与典型高聚物合成工艺紧密结合,并补充了“高聚物加工工艺”的基本知识。

4. 教材在内容编写中注意了由浅入深,循序渐进,力求概念准确,文字简练。章后编排有介绍本学科前沿知识的“知识窗”栏目,并附有习题与思考题。

本书中高分子化学与高分子物理部分由北京市化工学校于红军执笔;高分子工艺部分由吉林化工学校马长捷执笔;“知识窗”由常州化工学校薛叙明执笔。全书由于红军主编;泸州化工学校凌光祖主审。凌光祖老师详细评阅了全稿,并对许多内容和细节提出了宝贵的意见,使教材更趋于完善,对此表示衷心感谢。陕西石油化工学校杜淑亭、安徽化工学校刘卓雅等老师为本书的编写提供了资料并提出许多宝贵意见,在此一并表示感谢。

由于编者水平有限,在教材编写中难免有疏漏及错误,恳请读者批评指正。

编者

1999.6

内 容 提 要

全书除绪论外共9章。包括：自由基型聚合反应、自由基共聚合反应、离子型聚合反应、配位型聚合反应及开环聚合反应、缩聚反应与逐步加聚反应、高聚物的化学反应、高聚物的结构与物理性能、高分子溶液及高聚物的分子量测定、高聚物的合成工艺、高聚物的加工工艺。每章后编排有介绍本学科前沿知识的“知识窗”栏目。

本书为中等专业学校有机化工专业、化学工艺专业、精细化工专业的高分子化学及工艺学课程教材，也可作为其他中等职业学校同类或相关课程的教材，并可供从事高分子合成及加工的生产、技术人员参考。

目 录

绪论	1
0.1 高聚物的基本概念	1
0.1.1 高分子与高聚物	1
0.1.2 单体与高聚物	1
0.1.3 高聚物分子量的多分散性	2
0.1.4 高分子链的几何形状	2
0.1.5 高分子的凝聚态	3
0.2 高聚物的命名与分类	3
0.2.1 高聚物的命名	3
0.2.2 高聚物的分类	4
0.3 高聚物的形成反应	6
0.3.1 连锁聚合反应	6
0.3.2 逐步聚合反应	6
0.4 高分子材料与高分子科学	6
0.4.1 高分子材料与科学的发展	6
0.4.2 高分子材料与科学展望	7
习题与思考题	8
第1章 自由基型聚合反应	9
1.1 概述	9
1.2 单体	10
1.2.1 单体的聚合能力	10
1.2.2 单体的活性	11
1.3 聚合机理	13
1.3.1 链引发	13
1.3.2 链增长	17
1.3.3 链终止	18
1.3.4 链转移	19
1.3.5 阻聚与缓聚	21
1.4 聚合速率与平均聚合度	23
1.4.1 基本假设	23
1.4.2 聚合速率方程	23
1.4.3 聚合速率曲线	26
1.4.4 平均聚合度方程	27
1.5 聚合温度与聚合压力	29
1.5.1 聚合温度	29

1.5.2 聚合压力	32
知识窗 基团转移聚合及其应用	32
习题与思考题	32
第2章 自由基型共聚合反应	34
2.1 概述	34
2.1.1 共聚合反应的意义	34
2.1.2 共聚物分类及命名	34
2.2 二元共聚物的组成	35
2.2.1 自由基型共聚合反应机理	35
2.2.2 二元共聚物组成方程	36
2.2.3 竞聚率	37
2.3 二元共聚物组成曲线	38
2.3.1 有恒分共聚的组成曲线	38
2.3.2 无恒分共聚的组成曲线	40
2.4 控制共聚物组成的方法	42
2.4.1 调节原料配比的一次投料法	42
2.4.2 连续补加单体的投料法	42
2.5 接枝共聚与嵌段共聚	42
2.5.1 接枝共聚	42
2.5.2 嵌段共聚	44
知识窗 高分子合金与互穿高聚物网络	44
习题与思考题	45
第3章 离子型聚合反应、配位型聚合反应及开环聚合反应	46
3.1 概述	46
3.2 阳离子型聚合反应	47
3.2.1 单体与引发剂	48
3.2.2 聚合反应机理	49
3.3 阴离子型聚合反应	50
3.3.1 单体与引发剂	50
3.3.2 聚合反应机理	51
3.4 配位型聚合反应	53
3.4.1 齐格勒-纳塔引发剂与定向聚合	53
3.4.2 高聚物的立体异构	53
3.4.3 单烯烃的配位阴离子型聚合	55
3.5 开环聚合	57
3.5.1 开环聚合反应特点	57
3.5.2 单体开环聚合能力	58
3.5.3 开环聚合机理	58
知识窗 模板聚合及其应用	60
习题与思考题	60

第4章 缩聚反应与逐步加聚反应	62
4.1 概述	62
4.1.1 缩聚反应	62
4.1.2 逐步加聚反应	63
4.2 单体	64
4.2.1 单体成链与成环反应	65
4.2.2 单体的反应能力	66
4.2.3 单体的平均官能度	66
4.3 线型缩聚反应	67
4.3.1 线型缩聚反应过程	67
4.3.2 线型缩聚平衡	69
4.3.3 线型缩聚产物分子量控制	73
4.3.4 不平衡缩聚反应	75
4.4 体型缩聚	76
4.4.1 体型缩聚反应特点	76
4.4.2 凝胶点预测	77
4.5 逐步加聚反应	78
4.5.1 形成聚氨酯的逐步加聚反应	78
4.5.2 狄尔斯-奥尔德反应	79
知识窗 玻璃钢和复合材料	79
习题与思考题	80
第5章 高聚物的化学反应	82
5.1 概述	82
5.2 高聚物的基团反应	82
5.2.1 纤维素的化学反应及应用	83
5.2.2 离子交换树脂制备及应用	84
5.2.3 聚醋酸乙烯酯的化学反应及应用	84
5.2.4 碳纤维的制备及应用	85
5.2.5 热塑性橡胶的制备及应用	85
5.3 高聚物的交联反应	86
5.3.1 橡胶的硫化反应	86
5.3.2 热固性树脂的固化反应	86
5.3.3 聚烯烃的高能辐射交联	87
5.3.4 高聚物的交联老化	87
5.4 高聚物的降解反应	88
5.4.1 高聚物的热降解	88
5.4.2 高聚物的氧化降解	88
5.4.3 高聚物的光降解	89
5.4.4 高聚物的化学及生物降解	89
5.4.5 高聚物的机械降解	90

5.5 高聚物的老化与防老化	90
5.5.1 高聚物的老化	90
5.5.2 高聚物的防老化	91
5.6 高聚物的回收与再利用	92
5.6.1 废旧塑料的回收利用	92
5.6.2 橡胶的回收利用	92
5.6.3 纤维的回收利用	93
5.6.4 自然降解型高聚物	93
知识窗 辐射效应和空间技术中的高聚物材料	93
习题与思考题	93
第6章 高聚物的结构与物理性能	95
6.1 概述	95
6.1.1 高聚物的结构特点	95
6.1.2 高聚物的结构层次	95
6.2 高分子的链结构	96
6.2.1 高分子链的构造与组成	96
6.2.2 高分子链的大小与形态	98
6.3 高分子的凝聚态结构	100
6.3.1 高分子的凝聚力	100
6.3.2 结晶态高聚物结构与性能	101
6.3.3 非晶态高聚物结构与性能	102
6.3.4 取向态高聚物结构与性能	102
6.4 高聚物的物理状态	103
6.4.1 高聚物分子链运动的特点	104
6.4.2 高聚物的物理状态	104
6.5 高聚物的力学性能	106
6.5.1 描述高聚物力学性能的基本物理量	107
6.5.2 高聚物的机械性能	108
6.5.3 高聚物的形变性能	108
6.6 高聚物的电学性能	110
6.6.1 介电性	110
6.6.2 导电性	111
6.6.3 电击穿	113
6.6.4 静电现象	113
6.7 高聚物的其他性能	114
6.7.1 高聚物的光学性能	114
6.7.2 高聚物的渗透性能	114
6.7.3 高聚物的粘合性能	115
知识窗 液晶高聚物材料及其应用	116
习题与思考题	116

第7章 高分子溶液及高聚物的分子量测定	118
7.1 概述	118
7.1.1 高分子溶液的主要特点	118
7.1.2 高分子溶液的分类	118
7.2 高聚物的溶解过程	119
7.2.1 高聚物溶解过程的特点	119
7.2.2 溶剂的选择	120
7.2.3 高分子溶液的性质及应用	122
7.3 高聚物平均分子量的测定	125
7.3.1 高聚物分子量的统计意义	125
7.3.2 高聚物分子量分布	126
7.3.3 高聚物平均分子量的测定方法	126
知识窗 高分子溶液的应用及分子量测定技术进展	130
习题与思考题	131
第8章 高聚物的合成工艺	132
8.1 概述	132
8.1.1 高聚物合成工艺实施方法	132
8.1.2 高聚物合成工艺基本过程	132
8.2 本体聚合	134
8.2.1 本体聚合特点及应用	134
8.2.2 乙烯高压气相本体聚合	134
8.3 溶液聚合	137
8.3.1 溶液聚合特点及应用	137
8.3.2 丁二烯的配位溶液聚合	138
8.4 悬浮聚合	142
8.4.1 悬浮聚合工艺特点及应用	142
8.4.2 氯乙烯的悬浮聚合	144
8.5 乳液聚合	149
8.5.1 乳液聚合特点及应用	149
8.5.2 丁二烯与苯乙烯的乳液共聚合	152
知识窗 聚烯烃及茂金属催化剂	156
习题与思考题	156
第9章 高聚物的加工工艺	158
9.1 概述	158
9.1.1 高聚物的产品简介	158
9.1.2 高聚物成型加工基本过程	160
9.2 塑料的成型加工	160
9.2.1 塑料的配制	160
9.2.2 塑料的成型	161
9.3 橡胶的成型加工	164

9.3.1 胶料的配制	164
9.3.2 橡胶制品的成型	167
9.3.3 橡胶的硫化	168
9.4 纤维的成型加工	169
9.4.1 纺丝	169
9.4.2 后处理	172
知识窗 新型的塑料注射成型技术.....	173
习题与思考题.....	173
参考文献	174

绪 论

材料是人类社会一切活动的物质基础，它与能源、信息并列为现代科学技术的三大支柱。进入 20 世纪以来，人类步入了高分子材料的新时代。由于高分子材料性能优良、成型简便、价格低廉，使人类对它的依赖与日俱增。新型高分子材料的不断涌现又促进了电子、信息、通讯、生物、新能源、空间技术等一系列新兴工业的兴起和发展。据统计，目前全世界高分子材料总产量已达 2 亿吨以上，占人们对材料需求总量的 60%，在体积上超过了所有金属材料的总和，这充分说明高分子材料在国计民生中的重要地位。

0.1 高聚物的基本概念

0.1.1 高分子与高聚物

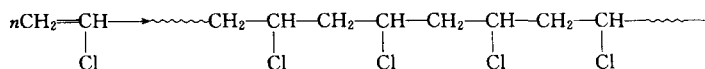
高分子是由成千上万个原子通过共价键连接而成的分子量^①高于 1 万的长链大分子。由众多高分子链所组成的化合物称为高分子化合物，简称高聚物或聚合物。一些常用高聚物的分子量如表 0-1 所示。

表 0-1 一些常用高聚物的分子量

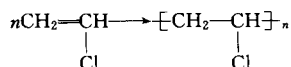
塑 料		橡 胶		纤 维	
低压聚乙烯	6~30 万	天然橡胶	20~40 万	尼龙-66	1.2~1.8 万
聚氯乙烯	5~15 万	丁苯橡胶	15~20 万	涤纶	1.8~2.3 万
聚苯乙烯	10~30 万	顺丁橡胶	25~30 万	维尼纶	6~7.5 万
聚碳酸酯	2~8 万	氯丁橡胶	10~12 万	腈纶	5~8 万

0.1.2 单体与高聚物

用于合成高聚物的低分子原料统称为单体。由一种单体形成的高聚物称为均聚物。例如聚氯乙烯是由氯乙烯单体形成的均聚物：



上式中符号 $\cdots$ 代表主链骨架。为方便起见，生成聚氯乙烯高分子链的结构简式可写为：



链端基只占很少一部分，故可略去不写。其中 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 是氯乙烯单体进入高分子链后的基本

结构，简称结构单元。高分子结构单元的数目称为聚合度，以 DP 表示。 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 又是聚氯

乙烯高分子链中重复出现的结构，故又称重复单元或链节。重复单元或链节的数目常用 n 表示。对于聚氯乙烯这类均聚物，其结构单元、重复单元或链节相同，则 $DP=n$ 。均聚物的分

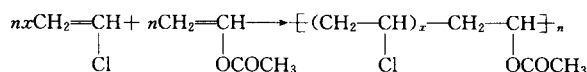
① 本书中分子量均指相对分子质量。

子量 M_n 等于聚合度 DP (或重复单元数 n) 与结构单元分子量 M_0 的乘积:

$$M_n = DP \times M_0 = n \times M_0$$

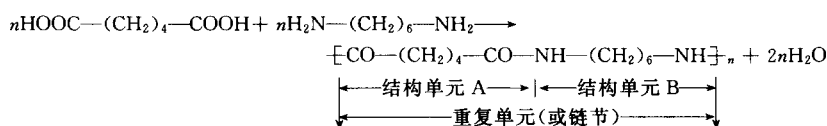
例如常用的聚氯乙烯分子量为 5~15 万, 其结构单元分子量为 62.5, 故其聚合度约为 800~2400。

由两种或多种单体共同形成的高聚物称为共聚物。例如由氯乙烯单体与醋酸乙烯酯单体共同形成的氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物:



上式只能代表高聚物的大致结构, 大部分共聚物中的结构单元往往是无规排布的, 故很难确定其重复单元。

聚酰胺一类共聚物的结构属于另一类情况。例如由己二酸 (A) 与己二胺 (B) 两种单体共同形成的共聚物尼龙-66:



上式两种结构单元比其单体己二酸和己二胺要少一些原子, 是由于形成高聚物的反应中失去水分子的结果。这类高聚物的每个重复单元均含有两个结构单元, 故其聚合度 $DP=2n$ 。

0.1.3 高聚物分子量的多分散性

低分子化合物一般有确定的分子量, 例如水的相对分子质量为 18。在形成高聚物的过程中, 由于各种因素的影响, 很难使各高分子链增长到同一长度, 所以高聚物大多是分子量不等的同系物的混合物。这种高聚物分子量大小不均一的特性, 称为高聚物分子量的多分散性。例如平均分子量为 10 万的聚氯乙烯, 可能由分子量 2 万到 20 万的大小不同的聚氯乙烯高分子链混合组成。因此高聚物的分子量或聚合度是一平均值, 分别以 $\bar{M}_n$ 或 $\bar{DP}$ 表示。

高聚物分子量的多分散程度, 通常用分子量分布表示。高聚物分子量分布范围宽时, 称为多分散性大; 高聚物分子量分布范围窄时, 称为多分散性小。除了平均分子量之外, 分子量分布也是影响高聚物性能、加工和应用的重要因素之一。分子量低的部分将使高聚物强度降低, 分子量过高的部分又使成型加工时塑化困难。不同应用的高分子材料应有其合适的分子量分布, 合成橡胶的分子量分布宜宽则弹性好, 而合成纤维的分子量分布宜窄则抗张强度大。

0.1.4 高分子链的几何形状

由于高分子形成反应的复杂性, 单个高分子链的几何形状可以分为线型、支链型和交联型三类, 如图 0-1 所示。

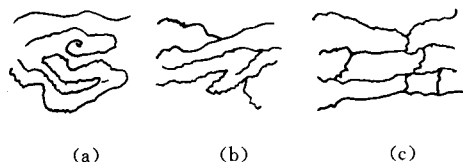


图 0-1 高分子链的几何形状

(a) 线型高分子; (b) 支链型高分子;
(c) 交联型高分子

线型高分子为线状长链高分子, 大多呈卷曲状 (也有比较舒展的)。例如低压聚乙烯、聚苯乙烯、尼龙、涤纶、未经硫化的天然橡胶和硅橡胶等。

支链型高分子的主链上带有长支链或短支链。例如高压聚乙烯、聚醋酸乙烯酯和接枝型的 ABS 树脂等。

线型或支链型高分子以较小的分子间作用力聚集在一起, 可以通过加热或溶剂溶解的办法来克

服这部分物理次价力，使高分子之间松散开来，从而出现熔融或溶解现象。所以这两种高聚物大多属于热塑性的，即加热可以塑化，冷却又能凝固，并能反复进行。支链型高聚物因高分子间排列较疏松，分子间作用力更弱，它的柔软性、溶解度较线型高聚物大，而密度、熔点和强度则低于线型高聚物。

交联型高分子是线型或支链型高分子以化学键交联形成的网状或体型结构的高分子。例如硫化后的橡胶，固化了的酚醛树脂、环氧树脂和不饱和聚酯树脂等。交联程度小的，有较好的弹性，受热可软化，但不能熔融，加适当溶剂可溶胀，但不能溶解。交联程度大的，不能软化，也难溶胀，但有较高的刚性，尺寸稳定性、耐热性和抗溶剂性能。

0.1.5 高分子的凝聚态

高分子材料是由许多高分子链以不同方式排列和堆砌而成的凝聚体。高分子的分子链长，分子量大，所以分子间有较强的凝聚力。因此，高分子的凝聚态无法以气态存在，在室温下一般凝聚成固体。高分子凝聚态可分为结晶态和非晶态（或无定型态）。加热到适当温度，都可能转变成粘滞的液体。

结晶态高聚物是由线型高分子链聚集而成，高分子链间排列整齐、紧密。例如低压聚乙烯、结晶聚丙烯、聚四氟乙烯、聚甲醛等。结晶态高聚物熔点高，强度大、耐溶剂性能好。

非晶态高聚物是由无规线型、支链型高分子聚集而成，高分子链间排列杂乱、疏松。例如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、天然橡胶等。非晶态高聚物透明性好，易软化，可溶性好。

交联型高聚物由于交联的不规整性，大多为非晶态，但因交联而不能熔融，也不能溶解。

0.2 高聚物的命名与分类

0.2.1 高聚物的命名

(1) 按高聚物单体命名 以单体和假想单体名称为基础，前面冠以“聚”字，就成为高聚物的名称。大多数烯烃类单体形成的高聚物均按单体名称命名，这是人们习惯采用的命名方法。如：

单体名称	高聚物名称	单体名称	高聚物名称
氯乙烯	聚氯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	聚甲基丙烯酸甲酯
苯乙烯	聚苯乙烯	乙烯醇（假想单体）	聚乙烯醇
异戊二烯	聚异戊二烯		

聚乙烯醇则是假想单体乙烯醇的高聚物。

用作橡胶的高聚物命名时，常将原料名称代表字后面加“橡胶”二字。如丁二烯、苯乙烯共聚形成的合成橡胶称丁（二烯）苯（乙烯）橡胶。

当两种单体形成复杂结构的缩聚产物时，常在原料单体名称后加“树脂”二字。

苯酚 + 甲醛 → 酚醛树脂

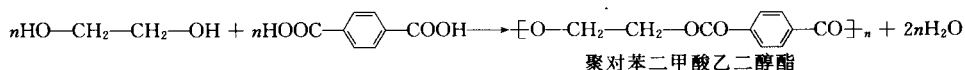
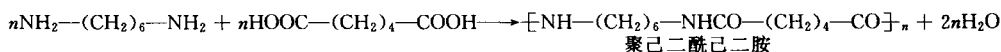
尿素 + 甲醛 → 脲醛树脂

二元酸 + 二元醇 → 醇酸树脂

此外，“树脂”二字习惯上也泛指在化工厂合成出来未经成型加工的高分子化合物。如聚氯乙烯树脂、聚乙烯树脂等。

(2) 按高聚物化学结构命名 以高聚物的化学组成和结构命名，指出链中特性基团，常用于官能团单体形成的高聚物命名。例如己二酸和己二胺合成的高聚物称为聚己二酰己二胺，其特征基团为—CONH—，故这类高聚物简称为聚酰胺。又如对苯二甲酸和乙二醇合成的高聚

物称为聚对苯二甲酸乙二醇酯，其特征基团为—OCO—，故这类高聚物简称为聚酯。



(3) 习惯名称和商品名称 习惯名称和商品名称因为简单而易采用。如在这种命名中，将聚酰胺称为尼龙，聚酯称为涤纶。

尼龙后的数字代表单体的碳数，第一个数字表示二元胺的碳原子数，第二个或以后的数字则代表二元酸的碳原子数。例如尼龙-610 就是己二胺、癸二酸的聚合物。

常见高聚物的命名见表 0-2。

表 0-2 常见高聚物的命名

高聚物名称	习惯或商品名	缩写代号	高聚物名称	习惯或商品名	缩写代号
聚乙烯	高密度聚乙烯或低压聚乙烯	HDPE	聚乙烯醇缩甲醛	维尼纶 ^①	PVFM
	低密度聚乙烯或高压聚乙烯	LDPE	聚甲基丙烯酸甲酯	有机玻璃	PMMA
聚丙烯	丙纶 ^①	PP	酚醛树脂	电木	PF
聚氯乙烯	氯纶 ^①	PVC	聚氯丁二烯	氯丁橡胶	PCP
聚丙烯腈	腈纶 ^①	PAN	环氧树脂	万能胶	EP
聚四氟乙烯	塑料王	PTFE	硝化纤维	赛璐珞	NC
聚己二酰己二胺	尼龙-66 ^①	PA-66	丙烯腈-丁二烯-苯	ABS 树脂	ABS
聚对苯二甲酸乙	涤纶 ^①	PET	乙烯共聚物		
二醇酯					

① 指高聚物用于纤维时的商品名称。

0.2.2 高聚物的分类

(1) 按性能和用途分类 根据高分子材料的性能和用途可以分为塑料、橡胶、纤维、粘合剂、油漆、涂料、离子交换树脂等。

塑料、合成橡胶、合成纤维的产量占全部合成高聚物产量的 90% 以上，称为三大合成材料。

(2) 按高分子链结构分类 根据高分子主链化学结构，常将高聚物分为碳链、杂链和元素有机高聚物等。

① 碳链高聚物 主链完全由碳原子组成的高聚物称碳链高聚物。详见表 0-3。

表 0-3 碳链高聚物

高聚物结构	高聚物名称	缩写代号	高聚物结构	高聚物名称	缩写代号
$[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$	聚乙烯	PE	$[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}]_n$	聚偏二氯乙烯	PVDC
$[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}]_n$	聚丙烯	PP	$[\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$	聚四氟乙烯	PTFE
$[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}]_n$	聚异丁烯	PIB	$[\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}]_n$	聚三氟氯乙烯	PCTFE
$[\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}]_n$	聚苯乙烯	PS	$[\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}]_n$	聚丙烯酸	PAA
$[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}]_n$	聚氯乙烯	PVC	$[\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}]_n$	聚丙烯酰胺	PAM
			$[\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}]_n$	聚丙烯酸甲酯	PMA

续表

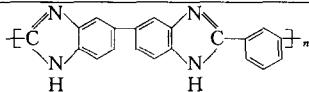
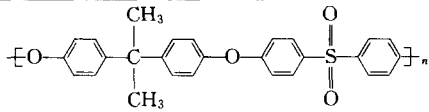
高聚物结构	高聚物名称	缩写代号	高聚物结构	高聚物名称	缩写代号
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-CH}_2\text{-C-]}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH-]}_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$	聚乙烯醇	PVA
			$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH-]}_n \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	聚乙烯基甲基醚	PVM
$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH-]}_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$	聚丙烯腈	PAN	$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-]}_n \end{array}$	聚丁二烯	PB
			$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-C-CH=CH}_2\text{-]}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	聚氯丁二烯	PCP
$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH-]}_n \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	聚醋酸乙烯酯	PVAC	$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-C-CH=CH}_2\text{-]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚异戊二烯	PIP

②杂链高聚物 主链中除碳原子外，还有氧、氮、硫等杂原子的高聚物称杂链高聚物。详见表 0-4。

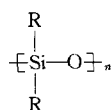
表 0-4 杂链高聚物

高聚物结构	高聚物名称	缩写代号
$\text{[-CH}_2\text{-O-]}_n$	聚甲醛	POM
$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-]}_n$	聚环氧乙烷	PEOX
$\begin{array}{c} \text{[-CH}_2\text{-CH-O-]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚环氧丙烷	PPOX
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-C}_6\text{H}_3\text{-O-]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚 2,6-二甲基苯醚	PPO
$\text{[-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-]}_n$	聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-O-C}_6\text{H}_4\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-O-C(=O)-]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚碳酸酯	PC
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-O-C}_6\text{H}_4\text{-C-C}_6\text{H}_4\text{-O-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	环氧树脂	EP
$\text{[-C(=O)-(CH}_2\text{)}_4\text{-C(=O)-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-]}_n$	聚己二酰己二胺	PA-66
$\text{[-C(=O)-(CH}_2\text{)}_5\text{-NH-]}_n$	聚己内酰胺	PA-6
$\text{[-C(=O)-NH-R-NH-C(=O)-O-R'-O-]}_n$	聚氨基甲酸酯	PU
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{[-N-C}_6\text{H}_2\text{-C-N-]}_n \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	芳族聚酰亚胺	PI

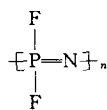
续表

高 聚 物 结 构	高聚物名称	缩写代号
	聚苯并咪唑	PBI
	聚芳砜	PASU

③元素有机高聚物 主链中没有碳原子，主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫等原子组成，而高分子的侧基由有机基团组成，例如硅橡胶（聚硅氧烷）就是典型的元素有机高聚物。当高分子主链和侧基都不含碳原子时，称为无机高聚物，例如聚二氟磷氮等。



聚硅氧烷



聚二氟磷氮

0.3 高聚物的形成反应

由低分子单体形成高聚物的化学反应称为聚合反应。按聚合反应机理的不同，可以将高聚物的形成反应分为连锁聚合反应和逐步聚合反应两大类型。

0.3.1 连锁聚合反应

单体经引发形成活性中心，瞬间即与单体连锁聚合形成高聚物的化学反应称为连锁聚合反应。连锁聚合反应的基本特点是瞬间形成分子量很大的高分子，此后分子量随聚合反应时间变化不大（见图 0-2，曲线 1 所示）；只有活性中心进攻的单体分子参加聚合反应，单体转化率随聚合反应时间逐渐增加；反应连锁进行，中间产物一般不能单独存在和分离出来；连锁聚合反应是不可逆反应。

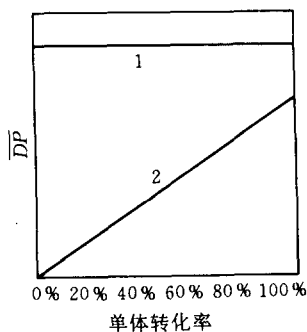


图 0-2 聚合度-转化率关系
1—连锁聚合；2—逐步聚合

烯烃类单体的加聚反应，绝大多数属于连锁聚合反应。根据活性中心的不同，连锁聚合反应可以进一步分为自由基型聚合反应、离子型聚合反应和配位型聚合反应。

0.3.2 逐步聚合反应

单体之间很快反应形成二聚体、三聚体，再逐步形成高聚物的化学反应称为逐步聚合反应。逐步聚合反应的基本特点是分子量随聚合反应时间逐步增加；反应初期单体转化率大（见图 0-2，曲线 2 所示）；反应逐步进行，每步反应产物都可单独存在和分离出来；逐步聚合反应大多是可逆平衡反应。

含官能团单体的缩聚反应是最典型的逐步聚合反应。根据单体的不同，逐步聚合反应可以进一步分为缩聚反应、开环逐步聚合反应和逐步加聚反应。

0.4 高分子材料与高分子科学

0.4.1 高分子材料与科学的发展

早在几千年前，人类已经会使用棉、麻、丝、毛等天然高分子。直到 19 世纪中叶，才对