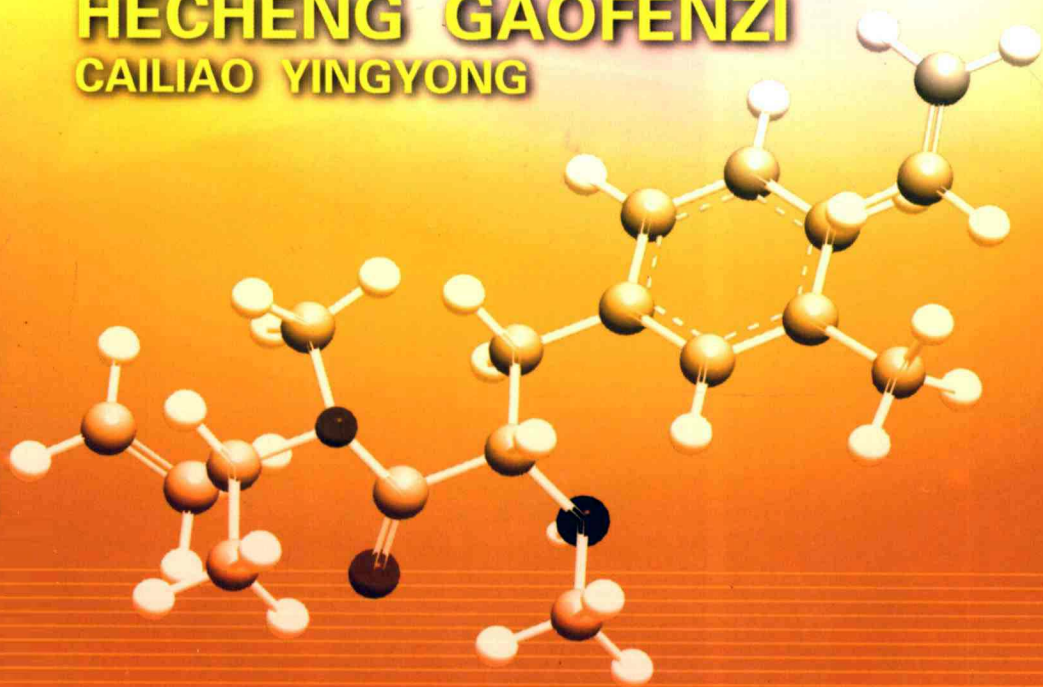


高等学校教材

合成高分子 材料应用

叶晓 主编

HECHENG GAOFENZI
CAILIAO YINGYONG



化学工业出版社

高等学校教材

合成高分子材料应用

叶 晓 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要以合成高分子材料的应用为主线,在简要介绍高分子材料合成、改性和加工等基础知识之上,从其在建筑、汽车、生物医药、包装、纺织和食品等行业的应用出发,介绍了不同合成高分子材料品种的性能特点和用途,同时对其在高新领域中的应用也做了扼要介绍,力图给读者提供一个较为全面了解合成高分子材料应用领域的读本。

本书可作为高等院校材料科学与工程以及相关专业学生的学习用书,也可作为上述各行业中从事高分子材料科学相关教学、研究和生产技术人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

合成高分子材料应用/叶晓主编. —北京:化学工业出版社, 2010.6
高等学校教材
ISBN 978-7-122-09442-1

I. 合… II. 叶… III. 高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 170366 号

责任编辑:杨 菁 金玉连
责任校对:洪雅姝

装帧设计:杨



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 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张14½ 字数387千字 2010年6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:29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

合成高分子材料是在 20 世纪发展起来的重要材料之一，而人类对于天然高分子材料的认识和应用则远远早于对合成高分子材料的认识。天然橡胶是人们最早发现的天然高分子材料之一，硝化纤维素是首先工业化的改性天然高分子材料，1872 年用苯酚和甲醛合成的酚醛树脂则是完全人工合成的第一种高分子材料，其工业化应用则是在 1907 年用作电绝缘材料。20 世纪 30 年代以后，为了解决天然高分子材料的来源不足，或者获得更好性能的材料，人类开始致力于高分子材料的合成，从而进入了合成高分子时期。这一时期合成出了第一种热塑性高分子聚氯乙烯，合成橡胶工业与合成纤维工业也得到了迅猛发展，随着工业化合成高分子材料种类的迅速扩大，各种通用高分子材料相继问世，高分子科学和高分子合成工业也随之建立和发展起来。

合成高分子材料由于其具有的优异性能，已在电子信息、生命等新技术领域，以及工业、农业、国防、交通等部门中发挥着重要作用。目前高分子材料正向功能化、智能化、精细化方向发展，也正由结构材料向功能材料方向扩展，进而拓宽了高分子材料的应用领域。

在 高分子材料科学的研究领域中，围绕材料结构、性能以及它们之间关系的研究，其最终目的都是为了更好的利用高分子材料，从而为人类的生产、生活服务。而且，随着合成高分子材料品种的增多，以及对这些材料改性研究的深入，合成高分子材料也必将渗透到各个应用领域。因此，笔者为了满足读者对合成高分子材料应用领域的了解，整理编写了这本拙著，旨在通过对现有合成高分子材料在主要应用领域资料的归纳，从一个侧面反映合成高分子材料的应用性。

本书共分 10 章，第 1 章、第 9 章由谢飞编写，第 2 章～第 5 章、第 7 章、第 8 章和第 10 章由叶晓编写，第 6 章由龚平编写，全书由叶晓主编。本书可作为高等院校材料科学与工程等相关专业本科生和研究生的学习参考书，同时对从事高分子材料生产、加工、应用及研究的工程技术人员也有重要的参考价值。

由于编者水平及时间所限，书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2010 年 3 月

目 录

第1章 高分子材料的合成	1
1.1 高分子材料科学概述	1
1.1.1 高分子材料科学的发展历程	1
1.1.2 高分子材料的基本概念	2
1.1.3 高分子的分类	5
1.1.4 高分子的命名	6
1.2 高分子的合成	7
1.2.1 高分子聚合反应的机理和分类	8
1.2.2 连锁聚合反应	9
1.2.3 逐步聚合反应	20
1.2.4 共聚合反应	26
1.3 高分子聚合实施方法	29
1.3.1 连锁聚合反应实施方法	29
1.3.2 逐步聚合反应实施方法	33
1.4 高分子材料的分析与鉴定	35
1.4.1 组分的分析和鉴定	35
1.4.2 高分子分子量及分子量分布的测定	37
1.4.3 高聚物几个特征温度的测量	41
1.4.4 高分子材料的仪器分析	43
参考文献	53
第2章 合成高分子材料的改性	54
2.1 化学改性	54
2.1.1 共聚改性	54
2.1.2 互穿网络 (IPN) 改性	60
2.1.3 官能团反应改性	61
2.2 共混改性	63
2.2.1 共混改性的方法	63
2.2.2 共混体系的相容性	64
2.2.3 共混改性的应用	64
2.3 填充改性	65
2.3.1 填充改性的基本原理	66
2.3.2 填充剂的种类	66
2.3.3 填充改性的应用	67
2.4 纤维增强改性	69
2.4.1 纤维增强的基本原理	69
2.4.2 增强纤维的种类	69
2.4.3 纤维增强改性的应用	70
2.5 表面改性	72
2.5.1 等离子体表面改性	72
2.5.2 辐射表面改性	73
2.5.3 表面化学改性	74
2.5.4 表面改性剂改性	75
参考文献	76
第3章 合成高分子材料的加工	77
3.1 高分子材料加工工艺概述	77
3.1.1 高分子材料的加工性	78
3.1.2 高分子材料成型前的准备	78
3.1.3 不同高分子材料的成型方法	79
3.2 高分子材料加工助剂	80
3.2.1 塑料加工助剂	80
3.2.2 橡胶加工助剂	82
3.2.3 纤维加工用助剂	83
3.2.4 涂料加工用助剂	83
3.3 塑料加工工艺	84
3.3.1 挤出成型工艺	84
3.3.2 注塑成型工艺	85
3.3.3 压制成型工艺	87
3.3.4 吹塑成型工艺	87
3.4 橡胶加工工艺	88
3.4.1 橡胶的塑炼和混炼	88
3.4.2 橡胶的成型	89
3.4.3 橡胶的硫化	89
3.5 纤维加工工艺	90
3.5.1 高分子的纺丝工艺	90
3.5.2 纤维的后处理加工	91
3.6 高分子复合材料加工工艺	91
3.6.1 手糊成型	91
3.6.2 喷射成型	92
3.6.3 卷绕及缠绕成型	92
3.6.4 其它成型方法	92
3.7 高分子材料新型加工工艺	93
3.7.1 反应挤出工艺	93
3.7.2 注射成型新工艺	94
参考文献	95

第4章 合成高分子材料在建筑行业中的应用	96
4.1 建筑涂料	96
4.1.1 建筑外墙涂料	97
4.1.2 建筑内墙涂料	99
4.1.3 其它建筑涂料	99
4.2 建筑防水及密封材料	100
4.2.1 防水材料	100
4.2.2 嵌缝密封材料	104
4.3 建筑塑料	106
4.3.1 塑料门窗	108
4.3.2 塑料地板、壁纸及装饰板	108
4.3.3 塑料管材	111
4.4 建筑混凝土	112
4.4.1 聚合物浸渍混凝土 (PIC)	112
4.4.2 聚合物胶结混凝土 (PC)	113
4.4.3 聚合物水泥混凝土 (PCC)	113
4.5 建筑胶黏剂	114
4.5.1 常用胶黏剂	115
4.5.2 建筑结构胶	116
4.6 建筑保温和吸声材料	116
4.6.1 聚苯乙烯发泡材料	117
4.6.2 硬质聚氨酯防水保温泡沫塑料	117
4.6.3 酚醛树脂发泡材料	118
参考文献	119
第5章 合成高分子材料在汽车行业中的应用	120
5.1 汽车上的合成橡胶材料	120
5.1.1 汽车轮胎	121
5.1.2 汽车橡胶零部件	122
5.2 汽车上的塑料材料	123
5.2.1 汽车内饰	123
5.2.2 汽车外装件	125
5.2.3 汽车结构件及功能件	125
5.2.4 其它工程塑料的应用	126
5.3 汽车上的涂装材料	127
5.3.1 汽车用底漆	127
5.3.2 汽车用中间层涂料	128
5.3.3 汽车用面漆	129
5.3.4 汽车用其它功能涂料	130
参考文献	130
第6章 合成高分子材料在生物医药行业的应用	131
6.1 生物医用高分子材料	131
6.1.1 概述	131
6.1.2 生物医用高分子材料的生物相容性	132
6.1.3 人工器官	136
6.1.4 医用黏合剂	145
6.2 药用高分子和高分子药物	147
6.2.1 辅药用高分子	148
6.2.2 药物高分子固定化	149
6.2.3 高分子药物	152
6.2.4 高分子免疫佐剂	154
参考文献	155
第7章 合成高分子材料在包装行业中的应用	156
7.1 塑料包装材料	156
7.1.1 塑料包装薄膜材料	158
7.1.2 塑料容器	159
7.1.3 复合包装材料	160
7.2 功能性高分子包装材料	161
7.2.1 高阻隔包装材料	161
7.2.2 绿色塑料包装材料	162
7.2.3 军用包装材料	163
7.3 各种高分子包装辅助材料	164
7.3.1 包装印刷油墨	164
7.3.2 包装捆扎带	165
7.3.3 黏合剂和胶带	166
参考文献	167
第8章 合成高分子材料在纺织行业中的应用	168
8.1 日用合成纤维	168
8.1.1 纺织品用合成纤维	168
8.1.2 保健功能纤维	171
8.1.3 防紫外线纤维	174
8.2 工业用合成纤维	175
8.2.1 工业品增强用纤维	175
8.2.2 抗静电、导电纤维	177
8.2.3 光导纤维	179
8.3 特殊用途合成纤维	180
8.3.1 阻燃纤维	180
8.3.2 电磁波屏蔽纤维	182
8.3.3 智能纤维	183
参考文献	187
第9章 合成高分子材料在食品加工行业中的应用	188
9.1 高分子分离膜在食品加工中的应用	188
9.1.1 高分子膜材料的种类	188
9.1.2 膜分离技术在食品加工	

中的应用	190	9.3.2 高分子表面活性剂在乳制品和 油脂复制品中的应用	194
9.2 高分子微胶囊在食品加 工中的应用	191	9.3.3 高分子表面活性剂在糖果和 巧克力生产中的应用	195
9.2.1 微胶囊技术的概念	191	9.3.4 高分子表面活性剂在食品中 的其它应用	195
9.2.2 微胶囊化的步骤和方法	191	9.4 食品包装用合成高分子材料	196
9.2.3 微胶囊技术的特点	192	9.4.1 耐高温蒸煮食品包装 高分子材料	197
9.2.4 微胶囊技术在食品加 工中的应用	192	9.4.2 食品保鲜用高分子材料	202
9.3 高分子表面活性剂在食品加工 中的应用	193	9.4.3 其它食品包装用高分子材料 ...	208
9.3.1 高分子表面活性剂在焙烤 食品中的应用	194	参考文献	214
第 10 章 合成高分子应用的新领域	215	10.2.2 高分子分离材料在生物医药 领域的应用	219
10.1 高分子材料在艺术品保护 领域的应用	215	10.3 高分子在石油开采中的应用	221
10.1.1 表面防风化材料	215	10.3.1 高分子在石油钻井方面 的应用	221
10.1.2 渗透加固类保护材料	215	10.3.2 高分子在采油方面的应用	222
10.1.3 黏结保护类材料	216	10.4 高分子在电池材料中的应用	223
10.1.4 修补保护类材料	217	10.4.1 聚合物薄膜太阳能电池	223
10.2 高分子材料在分离工程 领域的应用	217	10.4.2 聚合物锂离子电池	224
10.2.1 高分子分离材料在治理环境 污染领域的应用	218	参考文献	225

第 1 章

高分子材料的合成

1.1 高分子材料科学概述

材料、能源、信息是当代科学技术的三大支柱。材料科学是当今世界的带头学科之一。材料又是一切技术发展的物质基础。人类的生活和社会的发展总是离不开材料，而新材料的出现又推动生活和社会的发展。人们使用及制造材料虽已有几千年的历史，但材料成为一门科学——材料科学，仅有 30 多年的时间，仍为一门新兴学科，是一门集众多基础学科与工程应用相互交叉、渗透、融合的综合学科，因而对于材料科学的研究，具有深远的意义。

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富、制造方便、品种繁多、用途广泛、在材料领域中的地位日益突出，增长最快，产量相当于金属、木材和水泥的总和。高分子材料不仅为工农业生产及人们的日常生活提供不可缺少的材料，而且为发展高新技术提供更多更有效的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

1.1.1 高分子材料科学的发展历程

高分子材料的发展大致经历了三个时期，即天然高分子的利用与加工、天然高分子的改性和合成、高分子的工业生产（高分子科学的建立）。天然存在的高分子很多，例如动物体细胞内的蛋白质、毛、角、革、胶，植物细胞壁的纤维素、淀粉，橡胶植物中的橡胶，凝结的桐油，某些昆虫分泌的虫胶，针叶树埋于地下数万年后形成的琥珀等，都是高分子化合物。人类很早就开始利用这些天然高分子了，特别是纤维、皮革和橡胶。例如我国商朝时蚕丝业就已极为发达，汉唐时代丝绸已行销国外，战国时代纺织业也很发达。公元 105 年（东汉）已发明造纸术。至于用皮革、毛裘作为衣着和利用淀粉发酵的历史就更为久远了。由于工业的发展，天然高分子已远远不能满足需要，19 世纪中叶以后，人们发明了加工和改性天然高分子的方法，如用天然橡胶经过硫化制成橡皮和硬质橡胶；用化学方法使纤维素改性为硝酸纤维，并用樟脑作为增塑剂制成赛璐珞、假象牙等，用乳酪蛋白经甲醛塑化制成酪素塑料。这些以天然高分子为基础的塑料在 19 世纪末已经具有一定的工业价值。20 世纪初，又开始了醋酸纤维的生产。后来，合成纤维工业就在天然纤维改性的基础上建立和发展起来了。

高分子合成工业是在本世纪建立起来的。第一种工业合成的产品是酚醛树脂，它是1872年用苯酚和甲醛合成的，1907年开始小型工业生产首先用作电绝缘材料，并随着电气工业的发展而迅速发展起来。20世纪30年代开始进入合成高分子时期。第一种热塑性高分子——聚氯乙烯及继而出现的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）等，都是在这个时期相继开始进行工业生产的。20世纪30年代到40年代，合成橡胶工业与合成纤维工业也发展起来了。20世纪50年代到60年代高分子工业的发展突飞猛进，几乎所有被称为大品种的高分子（包括有机硅等）都陆续投入了生产。一门崭新的学科——高分子材料科学也随之建立和发展起来。高分子材料科学的发展简史见表1-1。

1.1.2 高分子材料的基本概念

高分子材料也称为聚合物材料，它是以高分子化合物（树脂）为基体，再配有其它添加剂（助剂）所构成的材料。高分子材料包括天然高分子材料，如棉、麻、丝、毛等；由天然高分子原料经化学加工而成的改性高分子材料，如黏胶纤维、醋酸纤维、改性淀粉等；以及由小分子化合物通过聚合反应合成的合成高分子材料，如聚氯乙烯树脂、顺丁橡胶、丙烯酸涂料等。高分子材料学就是在高分子科学的基础上研究这些材料（高分子材料）的内部结构、各种性能及其应用的一门学科。

高分子科学是研究高分子化合物的合成、改性、高分子及其聚集态的结构、性能、聚合物的成型加工等内容的一门综合性学科。它由高分子化学、高分子物理学、高分子工程学三个分支学科领域所组成，其主要研究目标是为人类获取高分子新材料提供理论依据和制备工艺。高分子科学具有广阔的开发新材料的背景，20世纪30年代首先由有机化学派生出高分子化学，当时恰好处在世界经济飞跃发展的氛围中，对新材料的需求日益迫切，因此高分子化学进而又融合了物理化学、物理学、数学、工程学、医学等有关学科的内容，逐渐形成了高分子科学这门独立的综合性学科。高分子科学的范围极其广泛，它的三大领域各自都包含着丰富的内容。

(1) 单体、低聚物、高聚物

高分子化合物是指分子量很大的一类化合物，其分子量高达 $10^4 \sim 10^6$ ，构成大分子的原子数多达 $10^3 \sim 10^5$ 个。但是一个大分子往往由许多相同的、简单的结构单元以共价键重

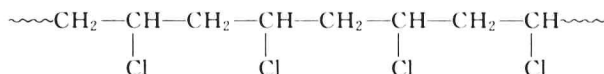
表 1-1 高分子材料科学发展简史

年代及发展特征	高分子工业	高分子科学
19世纪之前天然高分子的加工和利用	食物蛋白质、淀粉、棉、毛、麻、木、竹、纸、油漆、天然橡胶等天然高分子	1833年, Berzelius 提出“Polymer”一词(包括以共价键、非共价键联结的聚集体)
19世纪中叶天然高分子化学改性	天然橡胶硫化, 1838年 硝化纤维, 1845年 硝化纤维塑料, 1868年 人造丝工厂, 1889年	1870年, 开始意识到纤维素、淀粉和蛋白质是大的分子 1892年, 确定天然橡胶干馏产物异戊二烯的结构式
20世纪初高分子材料科学创立的准备时期	酚醛树脂, 1907年 丁钠橡胶, 1911年 醋酸纤维和塑料, 1914年 聚醋酸乙烯、醇酸树脂、PVA、PM-MA、UF, 1929年	1902年, 认识到蛋白质是由氨基酸残基组成的多肽结构 1904年, 确认纤维素和淀粉是由葡萄糖残基组成 1907年, 分子胶体概念的提出 1920年, 纤维素结晶的研究 1920年, 现代高分子概念共价键联结的大分子的提出

续表

年代及发展特征	高分子工业	高分子科学
20 世纪 30~40 年代高分子材料科学创立时期	塑料: PVC, PS, PCTFE, PVB, LDPE, PVDC, 1931~1940 年 UP, EP, PTFE, PU, ABS, HDPE, 1941~1950 年 纤维: PVC, PA66, PU, 1931~1939 年 PA6, PET, 维纶, PAN, 1941~1950 年 橡胶: 氯丁橡胶, 1931 年 丁基橡胶, 1940~1942 年 丁苯橡胶, 1940~1942 年	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 1932 年, 《高分子有机化合物》出版 1929~1940 年, 缩聚反应理论 1932~1938 年, 橡胶弹性理论 1935~1948 年, 链式聚合反应和共聚理论 1942~1949 年, 高分子溶液理论及各种溶液法相对分子质量测定方法的建立 1945 年, 确定胰岛素一级结构 20 世纪 40 年代, 建立乳液聚合理论
20 世纪 50 年代现代高分子工业的确立, 高分子合成大发展时期	HDPE, 1953~1955 年 PP, 1955~1957 年 POM, 1956 年 PC, 1957 年 顺丁橡胶, 1959 年 众多新产品不断涌现	1953 年, Ziegler-Natta 催化剂和配位阴离子聚合 50 年代, 阴离子聚合活性高分子, 阳离子聚合, 结晶性高分子研究的发展 1957 年, 聚乙烯单晶的获得 1958 年, 肌血球朊结构测定 1951 年, 蛋白质 α 螺旋结构提出 1953 年, H. Staudinger 获诺贝尔化学奖
20 世纪 60 年代高分子物理大发展时期	工程塑料的出现和发展 PI, 1962 年 PPO, 1964 年 Polysulfone, 1965 年 PBT, 1970 年 耐高温高分子的开发 PBI, 1961 年 Nomex 纤维, 1967~1972 年 聚芳酰胺 异戊橡胶 1962 年 乙丙橡胶, 1961 年 SBS, 60 年代	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, 力谱, 电泳等手段的应用, PVDF 的压电性研究。1963 年 Ziegler 和 Natta 获诺贝尔化学奖
20 世纪 70 年代高分子工程科学大发展(生产的高效化, 自动化, 大型化)	高分子共混物(ABS, MBS, HIPS, Nor-ryl 等) 高分子复合材料(如玻璃纤维增强树脂基复合材料生产的大型化) 30 万吨级的 PE, PP 工厂, PP, PVC 的本体聚合, 大型聚合反应设备及新工艺的使用, 大型加工设备的出现, 新型合成方法的建立	70 年代, PE, PP 高效催化剂研制 1971 年, 聚乙炔薄膜研制 1972 年, 中子小角散射法应用 1973 年, Kevlar 纤维的开发, 高分子共混理论的发展 1974 年, P. J. Flory 获诺贝尔化学奖 1977 年, 掺杂聚乙炔的金属导电性
20 世纪 80 年代高性能材料研究, 精细高分子, 功能高分子, 生物医学高分子发展		分子设计的提出 1983 年, 基团转移聚合

复连接而成，因此，高分子又称聚合物或高聚物，如聚氯乙烯分子由许多氯乙烯分子结构单元连接而成：



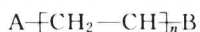
式中， $\sim\sim\sim$ 符号代表碳链骨架，为方便起见可缩写成 $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}]_n$ 。

聚氯乙烯是由小分子氯乙烯经聚合反应而成的高聚物，称氯乙烯为单体，由此可见，单体即合成聚合物的起始原料。又如苯乙烯、丙烯腈分别是聚苯乙烯和聚丙烯腈的单体。

对于高聚物来说，其分子量多数在 10^4 以上，而分子量介于高分子量和低分子量之间的化合物则叫做低聚物或齐聚物，是分子量很低的聚合物。

(2) 结构单元、重复单元、单体单元

高分子化合物的最基本形式是线型的，大多数具有规则重复单元的结构，如



聚苯乙烯



聚氯乙烯

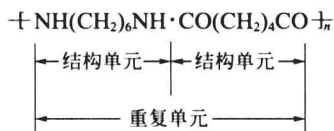
其中 A、B 为端基，不论其具体结构如何，只占大分子中的很少一部分，故可略去不计。因此聚合物分子的通式可以写为 $[-\text{M}]_n$ 。把构成大分子链的基本结构单元称为结构单元或重复单元。对于聚氯乙烯而言， $-\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 称为结构单元，也可以称为重复单元。

聚氯乙烯的重复单元 $-\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 与单体 $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}$ 的元素组成相同，仅部分电子状态

稍有区别，故重复单元又称为单体单元，所以对于聚氯乙烯、聚苯乙烯这类聚合物，其结构单元、重复单元、单体单元都是相同的。在线型链式高分子里，还常把一个重复结构单元称为链节。人们习惯地把 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 分别看成聚乙烯和聚四氟乙烯的链节，而不是把 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 作为它们的重复单元。

在讨论大分子运动时还要用到链段的概念，它是大分子链中可以独立运动的一个区段，可以由十几个至上百个链节组成，视大分子链的刚柔性而定。

值得注意的是，聚酰胺、聚酯类聚合物的结构式有着另一特征，其重复单元由两种结构单元组成，且结构单元与单体的组成不尽相同，因此不能称为单体单元。例如尼龙-66。



(3) 聚合度、分子量

一条高分子链所含有的重复单元的数目称为聚合度 (DP)，也就是 $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}]_n$ 中括

号外的 n 值。不难看出，聚合物的分子量 (M) 是链节分子量 (M_0) 与聚合度 (DP) 的乘积。

$$M = M_0 \cdot n \text{ 或 } M = DP \cdot M_0$$

例如，聚氯乙烯链节分子量为 62.5，聚合度为 800~2400，则其分子量约 $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ 。值得指出的是，除了某些蛋白质和利用阴离子聚合方法得到的聚合物外，绝大多数的高聚

物都是由不同链长的大分子链组成。也就是说,同一种聚合物是由一组不同聚合度和不同结构形态的同系物组成的混合物,其分子量或聚合度只是这种大小不均一的大分子的统计平均值。

有些书中将聚酰胺、聚酯这类聚合物的两种结构单元总数称为聚合度,记作 $\bar{X}_n$,这样聚合度将是重复单元数的2倍。

$$\bar{X}_n = 2n = 2DP$$

1.1.3 高分子的分类

高分子的种类繁多,随着化学合成工业的发展和新聚合反应和方法的出现,种类在不断扩大,因此必须加以分类,使之系统化。通常是按聚合物的性能、用途及大分子主链结构进行分类。

(1) 按性能和用途分类

聚合物主要用作材料,根据材料的性能和用途,将聚合物分成塑料、纤维、橡胶类,此外还有涂料、胶黏剂、离子交换树脂等。

① 塑料 在一定条件下具有流动性、可塑性,并能加工成型,当恢复平时(如除压和降温)则仍保持加工时形状的高分子材料称为塑料,塑料又分为热塑料和热固性塑料两种,热塑性塑料可溶、可熔,并且在一定条件下可以反复加工例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯等;热固性塑料则不溶、不熔,并且在一定温度力下加工成型时会发生变化,这样形成的材料在再次受压、受热下不能反复加工而具有固定的形状,例如酚醛树脂、脲醛树脂等。

② 纤维 具备或保持其本身长度大于直径1000倍以上而又具有一定强度的或丝状高分子材料称为纤维。纤维的直径一般是很小的,受力后形变较小(一般为百分之几到百分之二十),在较宽的温度范围内($-50 \sim +150^\circ\text{C}$)力学性能变化不大。分为天然纤维和化学纤维。化学纤维又分为改性纤维素纤维(人造纤维,如黏胶纤维)与合成纤维。改性纤维素纤维是将天然纤维经化学处理后再纺丝而得到的纤维。将天然纤维用碱和二硫化碳处理后,在酸液中纺丝就得到人造丝(即黏胶纤维),合成纤维是将单体经聚合反应而得到的树脂经纺丝而成的纤维。重要的纤维品种有酯纤维(又称涤纶);聚酰胺纤维,如尼龙-66;聚丙烯腈纤维(又称腈纶);聚丙烯纤维(丙纶)和聚乙烯纤维(氯纶)等。

③ 橡胶 在室温下具有高弹性的高分子材料称为橡胶。在外力作用下,橡胶产生很大的形变(可达1000%),外力除去后又能迅速恢复原状。重要的橡胶品种有聚丁二烯(顺丁橡胶),聚异戊二烯(异戊橡胶),氯丁橡胶,丁基橡胶等。

塑料、纤维和橡胶三大类聚合物之间并没有严格的界限。有的高分子可以作纤维;也可以作塑料,如聚氯乙烯是典型的塑料,又可做成纤维即氯纶;若将氯乙烯配量增塑剂,可制成类似橡胶的软制品。又如尼龙既可以用作纤维又可做工程塑料胶在较低温度下也可作塑料使用。

(2) 根据高分子主链结构分类

① 碳链高分子 主链上全由碳原子组成的高分子。大部分烯类和二烯类物属于此类,如聚氯乙烯、聚丁二烯、聚苯乙烯等。

② 杂链高分子 主链上除碳原子外,还有氧、氮、硫等其它元素的高分子。甲醛、聚酰胺、聚酯等。

③ 元素有机高分子 大分子主链中没有碳原子,而由硅、氧、氮、铝、硼等元素组成,侧基为有机基团,如甲基、乙基、乙烯基、芳基等。如有机硅树脂、有机硼聚合物、聚钛氧烷等。

④ 无机高分子 聚合物的主链及侧链均无碳原子。如氯化硅氧烷、氯化磷氧等。

(3) 按应用功能分类

- ① 通用高分子 如塑料、橡胶、纤维、黏合剂、涂料等。
 ② 功能高分子 指具有光、电、磁等物理功能的高分子、高分子药物等。
 ③ 特殊功能高分子 如耐热、高强度的聚碳酸酯、聚砜等。
 ④ 仿生高分子 如高分子催化剂、模拟酶等。

(4) 按来源分类

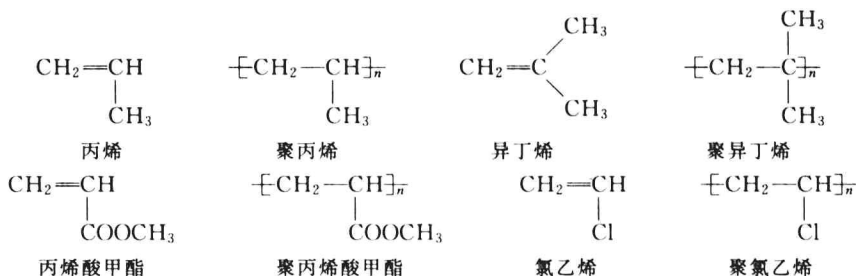
- ① 天然高分子 如纤维素、淀粉、蛋白质等。
 ② 半合成高分子 改性淀粉和改性纤维素，如醋酸淀粉、羟甲基纤维素等。
 ③ 合成高分子 如聚乙烯、聚丙烯酰胺 (PAM) 等。

1.1.4 高分子的命名

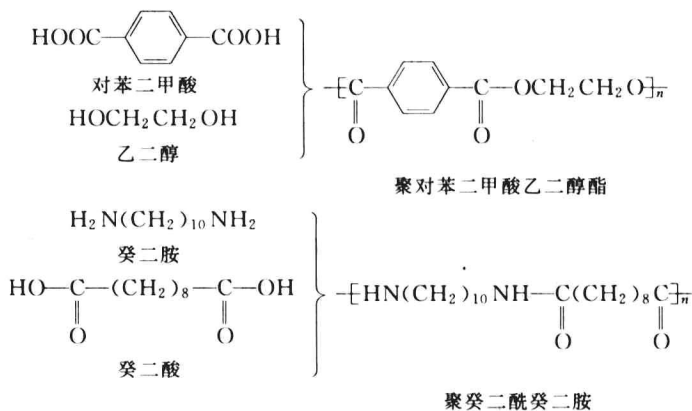
聚合物的命名方法很多，往往一种聚合物有几个名称，虽然 1972 年纯化学和化学国际联合会 (IUPAC) 提出把聚合物的重复结构单元按照有机化合物的系统命名，但因使用上繁琐，目前尚未普遍使用，下面分别介绍几种常见的命名方法。

(1) 习惯命名

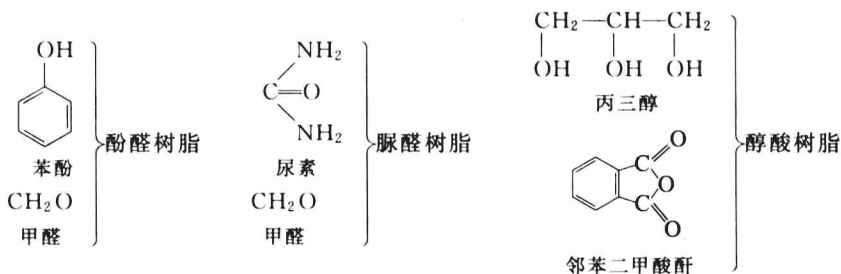
- i. 天然聚合物都有其专门的名称，如纤维素、淀粉、木质素、多糖、蛋白质等。
 ii. 按照原料单体的名称，在它的前面冠以“聚”字来命名，如：



部分缩聚物也可按此方法来命名，如：



有些缩聚物在原料后面附以树脂来命名，如：



这些产物类似天然树脂，可统称为合成树脂。“树脂”是技术术语，指未加入助剂的聚合物粉料、粒料等物料。

此法虽然简单，但也存在一些问题。聚乙烯醇这个名称是名不符实，因为根本不存在乙醇这个单体。有时同一种聚合物可以由不同单体制备，其名称易造成混乱。

(2) 按结构来命名

① 聚酯 大分子主链上含有酯键 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 的一大类高聚物。除聚对苯二甲酸乙二醇酯、醇酸树脂外，还有聚碳酸酯、不饱和聚酯树脂、聚氨酯等。

② 聚醚 指大分子链上含有 —O— 醚键的一大类聚合物。除聚甲醛、聚环氧乙烷外，还有环氧树脂等。

③ 聚酰胺 大分子链上具有酰胺键 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 的一大类聚合物。例如聚己二酰己二胺、聚癸二酰己二胺等。

④ 其它的结构命名 还有一些大分子主链中含有一 $\text{—SO}_2\text{—}$ 的聚合物，称为聚砜，大分子主链中含有一 —NH—CO—NH— 的聚合物可以称为聚脲。

(3) 商品名称法

聚合物的商品名称，有的能反映聚合物的结构特征，有的是根据使用特点，是根据外来语来命名的。大多数纤维和橡胶，常用商品名称来命名。尼龙代表聚酰胺一大类。尼龙后面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-66 就是己二胺和癸二酸缩聚而成的聚酰胺。尼龙名称后面只有一个数字的则是代表氨基酸或内酰胺的聚合物，数字代表碳原子数，如尼龙-6 是己内酰胺或 ω -氨基己酸的聚合物。

我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品的后缀字。如锦纶（尼龙-66）、腈纶（聚丙烯腈）、氯纶（聚氯乙烯）、丙纶（聚丙烯）、涤纶（聚对苯二甲酸乙二醇酯）等。

许多合成的生橡胶是共聚物，往往从共聚单体中各取一字，后附“橡胶”二字来命名，如乙丙橡胶（乙烯与丙烯共聚物），丁腈橡胶（丁二烯与丙烯腈共聚物）。

还有一些聚合物，其商品名称通俗易懂。如有机玻璃即聚甲基丙烯酸甲酯，ABS 是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的三元嵌段共聚物，SBS 是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的嵌段共聚物。

以英文缩写符号来表示聚合物方便、快捷，如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚氯乙烯（PVC）、聚苯乙烯（PS）、天然橡胶（NR）等。

(4) 系统命名法

IUPAC 于 1972 提出了系统命名法。进行系统命名时，需遵循下列程序：

- i. 确定重复单元结构；
- ii. 排好重复单元中次级单元的次序；
- iii. 给重复单元命名；
- iv. 在重复单元名称前面加一个“聚”字。

1.2 高分子的合成

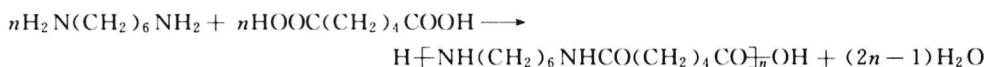
由低分子单体合成聚合物的反应称作聚合反应。聚合反应有多种类型，可以从不同角度进行分类。现择要介绍两种分类法。

1.2.1 高分子聚合反应的机理和分类

在 高分子化学发展的早期，根据单体和聚合物的组成和结构上发生的变化，可以将聚合反应分成加聚反应和缩聚反应两大类。单体加成而聚合起来的反应称作加聚反应，例如氯乙烯加聚成聚氯乙烯的反应：

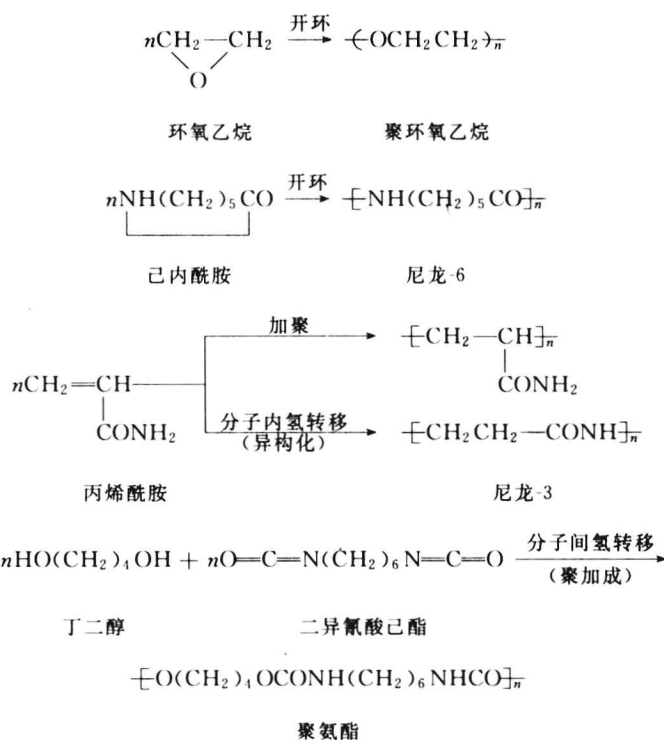


由加聚反应而生成的聚合物称为加聚物。加聚物的元素组成与其单体相同，加聚物的分子量是单体分子量的整数倍。烯类聚合物或碳链聚合物大多是烯类单体通过加聚反应合成的。另一类聚合反应是缩聚反应，其主要产物称作缩聚物。缩聚反应往往是官能团间的反应，除形成缩聚物以外，根据官能团种类的不同，还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生。由于低分子副产物的析出，所以缩聚物的元素组成与相应的单体元素组成不同，其分子量也不再是单体分子量的整数倍。例如己二胺与己二酸经缩聚生成尼龙-66 的反应可表示为：



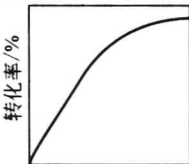
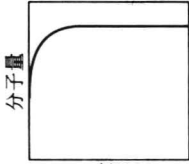
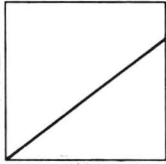
缩聚反应兼有缩合出低分子和聚合成高分子的双重意义，是缩合反应的发展。缩聚物中往往留有官能团的结构特征，如酰胺键—NHCO—、酯键—OCO—、醚键—O—等。因此，大部分缩聚物是杂链聚合物，容易被水、醇、酸等药品所水解、醇解和酸解。

随着高分子化学的发展，陆续出现了许多新的聚合反应，如开环聚合、异构化聚合、成环聚合、氢转移聚合等。



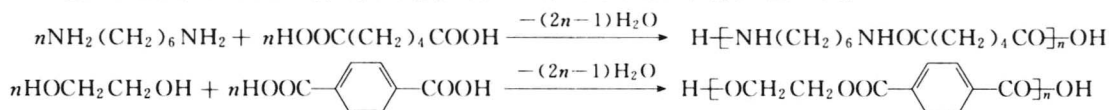
根据聚合反应机理和动力学，可以将聚合反应分为连锁聚合反应和逐步聚合反应两大类。连锁聚合反应与逐步聚合反应的比较见表 1-2。

表 1-2 连锁聚合反应与逐步聚合反应的比较

特性	连锁聚合反应	逐步聚合反应
单体转化率与反应时间的关系	 时间 单体随时间逐渐消失	 时间 单体很快消失, 与时间关系不大
聚合物分子量与反应时间的关系	 时间 大分子迅速形成, 不随时间而变	 时间 大分子逐渐形成, 分子量随时间增大
基元反应及增长速率	引发、增长、终止等基元反应的速率与机理截然不同; 增长反应活化能小, 增长速率极快(以秒计)	无所谓引发、增长、终止等基元反应, 反应活化能较高; 形成大分子的速率慢(以小时计)
热效应与反应平衡	反应热效应大, $-\Delta H \approx 84 \times 10^3$ 焦/摩尔, 在一般温度下为不可逆反应	反应热效应小, $-\Delta H \approx 21 \times 10^3$ 焦/摩尔, 在一般温度下为可逆反应

烯类单体的加聚反应大部分属于连锁聚合反应。连锁聚合反应需要活性中心, 活性中心可以是自由基、阳离子或阴离子, 因此可以根据活性中心的不同将连锁聚合反应分为自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合。连锁聚合的特征是整个聚合过程由链引发、链增长、链终止等几步基元反应组成。各步的反应速率和活化能差别很大。链引发是活性中心的形成, 单体只能与活性中心反应而使链增长, 但彼此间不能反应, 活性中心被破坏就使链终止。自由基聚合在不同转化率下聚合物的平均分子量差别不大, 体系中始终由单体、高分子量聚合物和微量引发剂组成。没有分子量递增的中间产物。所变化的是聚合物量(转化率)随时间而增加, 而单体则随时间而减少。对于有些阴离子聚合, 则是快引发, 慢增长, 无终止, 即所谓活性聚合, 有分子量随转化率成线性增加的情况。

绝大多数缩聚反应和合成聚氨酯的反应都属于逐步聚合反应, 例如:



逐步聚合反应的特征是在低分子单体转变成高分子的过程中, 反应是逐步进行的。反应早期, 大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物, 短期内转化率很高。随后低聚物间继续反应, 随反应时间的延长, 分子量再继续增大, 直至转化率很高($>98\%$)时分子量才达到较高的数值。在逐步聚合全过程中, 体系由单体和分子量递增的一系列中间产物所组成, 中间产物的任何两分子间都能反应。按聚合机理分类很重要, 因为涉及聚合反应的本质, 根据这两类反应的机理特征, 就有可能按照不同的规律来控制聚合速率、分子量等重要指标。

1.2.2 连锁聚合反应

1.2.2.1 自由基型连锁聚合反应

在光、热、辐射或引发剂的作用下, 单体分子被活化, 变为活性自由基, 并以自由基型

聚合机理进行的聚合反应,称为自由基型聚合反应。自由基型聚合反应是合成高聚物的一种重要反应,许多主要塑料、合成橡胶和合成纤维都是通过这种反应合成的,例如塑料中的聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯,合成橡胶中的丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶,合成纤维中的聚丙烯腈等。

1.2.2.1.1 自由基型聚合反应历程

自由基型聚合反应主要包括链引发、链增长、链转移和链终止等基元反应。

(1) 链引发

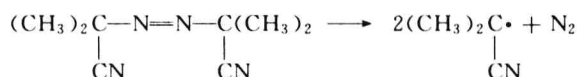
链引发反应是形成自由基活性中心的反应。可以用引发剂、热、光、电、高能辐射引发聚合。以引发剂引发时,引发反应由以下两步组成。

① 引发剂 I 分解,形成初级自由基 $R\cdot$ 。

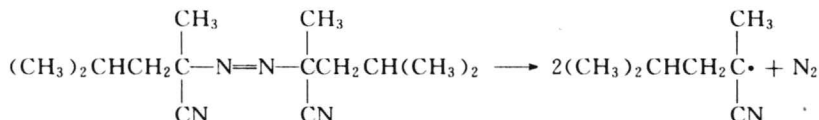


引发剂是容易分解成自由基的化合物,分子结构上具有弱键。在一般聚合温度(40~100℃)下,要求键的离解能达 100~170kJ/mol。离解能过高或过低,将分解得太慢或太快。根据这一要求,引发剂主要是偶氮化合物和过氧化物两类。

偶氮二异丁腈(AIBN)是最常用的偶氮类引发剂,一般在 40~65℃下使用,也可用作光聚合的光敏剂。其分解反应式如下:



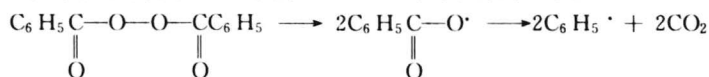
偶氮二异庚腈(ABVN)是在 AIBN 基础上发展起来的活性较高的偶氮类引发剂。



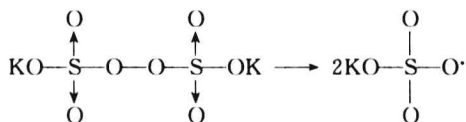
偶氮类引发剂分解时有氮气逸出,工业上可用作泡沫塑料的发泡剂,科学研究上可利用氮气放出速率来研究其分解速率。

过氧化二苯甲酰(BPO)是最常用的过氧类引发剂。BPO 中的 O—O 键部分的电子云密度大而相互排斥,容易断裂,通常在 60~80℃分解。

BPO 按两步分解。第一步均裂成苯甲酸自由基,有单体存在时,即引发聚合;无单体存在时,进一步分解成苯基自由基,并析出 CO_2 ,但分解并不完全。



过硫酸盐,如过硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,是无机过氧类引发剂的代,能溶于水,多用于乳液聚合和水溶液聚合的场合。



② 初级自由基与单体加成,形成单体自由基。



例如

