



中等专业学校教材

高分子化学及工艺学

胡学贵 主编

化学工业出版社

中等专业学校

高分子化学及工艺学

胡学贵 主编

化学工业出版社

(京)新字登039号

内 容 提 要

本书是根据1988年8月全国化工中等专业学校基本有机化工专业教材编审委员会制订的《高分子化学及工艺学》教材编写大纲编写的。供中等专业学校基本有机化工、高分子合成工艺等专业教学使用,也可供从事高聚物合成行业的技术人员和工人参考。

全书除绪论外共分十一章,即自由基型聚合反应;自由基型共聚合反应;离子型聚合反应、配位聚合反应及开环聚合反应;聚合反应的实施方法;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;合成树脂及塑料;合成橡胶;合成纤维。全书都采用法定单位,各章均有习题,书后附参考资料。

中等专业学校教材 高分子化学及工艺学

胡学贵 主编

责任编辑:李迟善 梁虹

封面设计:郑小红

化学工业出版社 出版

(北京市朝阳区惠新里3号)

北京市朝阳区东华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₁₆印张20¹/₂字数482千字

1991年5月第1版 1993年5月北京第2次印刷

印 数 11,801—20,120

ISBN 7-5025-0873-2/G·241

定 价 9.40 元

前 言

《高分子化学及工艺学》是中等专业学校基本有机化工专业的一门专业课，本课程的任务是使学生学习和初步掌握高分子化合物的基本概念，合成原理，化学变化，高聚物的物理性能、及典型高聚物的生产工艺。

以合成树脂及塑料、合成橡胶、合成纤维为主体的高分子合成材料，已渗透到现代科技的各个领域和部门；在人们的日常生活中，时时处处都能见到品种繁多、性能各异、式样新颖、华丽美观、经济实用的各种塑料、橡胶和纤维制品，一些著名科学家称当今世界为“高分子时代”是不足为奇的。

基本有机化工以石油、天然气、煤、农林副产品为原料，经过一系列的化学、化工过程制取各种基本有机化工产品，其中如乙烯基类化合物和含氧、含氮等元素的多官能团有机化合物则是合成高聚物的单体。许多现代化的大型化工企业，往往从生产基本有机化工产品开始，而以合成高分子产品告终。有的则是为合成高聚物及其加工业提供各种助剂。因此，为数众多的化工技术员和工程师都在直接或间接地为高分子工业服务，作为基本有机化工专业或相近专业的学生，都有必要学习《高分子化学及工艺学》课程。

为了编好这本教材，编者广泛查阅了国内外有关高分子化学、高分子物理学、高分子工艺学和高分子科学及工程等方面的教科书、专著和资料，并从中专的培养目标出发，结合编者多年从事本门课程的教学经验，本着由浅入深、循序渐进、理论联系实际和少而精的原则，对本书的章节结构、内容深广度、名词术语、计量单位、产品选择和习题等都作了全面的考虑和安排。例如在高分子化学部分先讲加聚，后讲缩聚；删去了理论性强、内容偏难的缩聚反应动力学；在离子型聚合和配位聚合反应中由于“催化剂”碎片参与了高分子物的组成，因此不再沿用“催化剂”一词，而改称引发剂。在分子物理部分增加了增塑原理、静电现象和粘结理论等实用性较强的知识。在分子工艺学部分选择了国内已经工业化和今后将要发展的重点产品，可供各校根据教学需要选讲。全书采用法定单位，各章均附有习题。

本书绪论及高分子化学部分由泸州化校凌光祖执笔，高分子物理部分由河北化校屈锡伸执笔，高分子工艺学部分由吉林化校胡学贵执笔。书中插图由泸州化校邓陆军和吉林化校朱凤军绘制。全书由胡学贵主编。

太原化校胡玉林、陕西化校于红军二位老师为本书的审稿和定稿提出了许多宝贵意见，谨此致谢。

由于编者水平有限，书中难免存在不少缺点和错误，希望使用本教材的师生及其他读者批评指正。

编 者

1990年5月

目 录

绪论	1
一、高分子科学发展简史	1
二、高聚物的基本概念	2
三、高聚物的形成反应	4
四、高聚物的命名与分类	4
习题	8
第一章 自由基型聚合反应	10
第一节 概述	10
第二节 单体	11
一、单体的聚合能力	11
二、单体的活性	13
第三节 聚合机理	14
一、链引发	14
二、链增长	21
三、链终止	22
四、链转移	23
五、阻聚与缓聚	25
第四节 聚合速率与聚合度	28
一、基本假设	28
二、聚合速率方程	28
三、聚合过程中聚合速率的变化	31
四、聚合度方程	34
第五节 聚合温度与压力	37
一、聚合温度	37
二、聚合压力	40
习题	40
第二章 自由基型共聚合反应	42
第一节 概述	42
第二节 二元共聚物组成方程	43
一、基本假设	43
二、二元共聚物组成方程	44
三、竞聚率	46
第三节 二元共聚物组成曲线	46
一、有恒分共聚的组成曲线	46
二、无恒分共聚的组成曲线	48
第四节 影响共聚物组成的因素	49
一、单体结构的影响	49

二、反应条件的影响	51
三、共聚过程转化率的影响	52
第五节 接枝共聚与嵌段共聚	53
一、接枝共聚	53
二、嵌段共聚	57
习题	58
第三章 离子型聚合反应、配位聚合反应及开环聚合反应	59
第一节 概述	59
第二节 阳离子型聚合反应	62
一、单体与引发剂	62
二、聚合机理	63
三、影响因素	65
第三节 阴离子型聚合反应	67
一、单体与引发剂	67
二、聚合机理	68
三、阴离子型共聚合反应	72
第四节 配位聚合反应	73
一、高聚物的立体异构	73
二、齐格勒-纳塔引发剂	75
三、单烯烃的配位阴离子型聚合	76
四、双烯烃的配位阴离子型聚合	80
第五节 开环聚合反应	84
一、开环聚合反应的特点	84
二、开环聚合反应机理	84
习题	90
第四章 聚合反应的实施方法	91
第一节 概述	91
第二节 本体聚合	91
第三节 溶液聚合	92
第四节 悬浮聚合	93
一、单体液滴的形成	93
二、悬浮剂与悬浮作用	94
三、高聚物粒子的形成	94
第五节 乳液聚合	96
一、乳化剂与乳化作用	96
二、乳液聚合机理	99
习题	101
第五章 缩聚反应与逐步加聚反应	102
第一节 概述	102

第二节 单体	104
一、单体成链与成环反应	104
二、单体的反应能力	107
三、单体的平均官能度	108
第三节 线型缩聚反应	108
一、线型缩聚反应机理	108
二、缩聚反应平衡	112
三、影响缩聚反应平衡的因素	115
四、线型缩聚物分子量的控制	118
五、不平衡缩聚反应	120
六、缩聚反应的实施方法	123
第四节 体型缩聚反应	125
一、体型缩聚反应的特点	125
二、凝胶点的预测	126
第五节 逐步加聚反应	127
一、逐步加聚反应的特点	127
二、形成聚氨酯的逐步加聚反应	128
习题	130
第六章 高聚物的化学反应	132
第一节 概述	132
第二节 高聚物的基团反应	132
一、纤维素的酯化反应	132
二、苯乙烯-二乙烯苯共聚物的磺化与氯甲基化反应	133
三、聚烯烃的氯化反应	134
四、聚醋酸乙烯酯的醇解反应	135
五、聚丙烯腈的环化反应	135
六、功能高分子的基团反应	135
第三节 高聚物的交联反应	139
一、橡胶的硫化交联反应	139
二、体型高聚物的固化交联反应	139
三、饱和高聚物的过氧化物交联反应	140
四、光交联反应	140
五、辐射交联反应	141
第四节 高聚物的降解反应	141
一、高聚物的热降解	141
二、高聚物的氧化降解	142
三、高聚物的光降解	143
四、高聚物的化学降解与生化降解	144
五、高聚物的机械降解与超声波降解	144

第五节 高聚物的老化与防老化	144
一、高聚物的老化	144
二、高聚物的防老化	145
习题	147
第七章 高聚物的结构与物理性能	149
第一节 概述	149
第二节 高分子链的结构与性能	149
一、高分子链的结构	149
二、高分子间的作用力	152
三、高分子链的内旋转与柔性	154
第三节 高聚物的聚集态结构	157
一、非晶态高聚物的结构模型	157
二、晶态高聚物的结构模型	158
三、高聚物的结晶	159
四、高聚物的取向	161
第四节 高聚物的物理状态和热转变	163
一、线型非晶相高聚物的物理状态	163
二、结晶性高聚物的物理状态	164
三、高聚物的热转变	165
第五节 高聚物的电学性能	169
一、电导	169
二、电击穿	169
三、介电常数	170
四、介电损耗	170
五、静电现象	171
第六节 高聚物的其它性能	172
一、高聚物的光学性能	172
二、高聚物的透气性能	174
三、高聚物的胶粘性能	176
习题	179
第八章 高分子溶液及高聚物的分子量测定	180
第一节 概述	180
第二节 高聚物的溶解性	180
一、高聚物的溶解过程	180
二、溶剂的选择	181
第三节 高分子溶液的性质	186
一、高分子溶液的特点	186
二、高分子溶液理论	186
三、聚电解质溶液	187

第四节 高聚物的增塑作用	188
一、增塑原理	188
二、增塑剂的选择	189
三、凝胶与冻胶	190
第五节 高聚物分子量的测定	190
一、高聚物分子量的统计意义	191
二、高聚物平均分子量的测定方法	192
习题	199
第九章 合成树脂及塑料	200
第一节 概述	200
第二节 聚乙烯树脂及其塑料	202
一、主要原料	202
二、乙烯的聚合原理与生产工艺	203
三、聚乙烯的结构、性能和用途	209
第三节 聚苯乙烯树脂及其塑料	211
一、主要原料	211
二、苯乙烯的聚合原理	211
三、苯乙烯的聚合工艺	212
四、聚苯乙烯的结构、性能和用途	213
五、ABS树脂的生产工艺	214
六、聚苯乙烯型离子交换树脂	216
第四节 聚氯乙烯树脂及其塑料	218
一、主要原料	218
二、氯乙烯的聚合原理与聚合方法	218
三、悬浮聚合法生产聚氯乙烯树脂	219
四、聚氯乙烯的结构和性能	223
五、聚氯乙烯塑料的生产	224
第五节 聚甲基丙烯酸甲酯及其塑料	226
一、主要原料	226
二、甲基丙烯酸甲酯的聚合原理	226
三、聚甲基丙烯酸甲酯的生产工艺	227
四、聚甲基丙烯酸甲酯的性能	230
五、聚甲基丙烯酸甲酯的用途	231
第六节 酚醛树脂及其塑料	231
一、酚与醛的缩聚原理	232
二、热塑性酚醛树脂及模塑粉的生产工艺	234
三、热固性酚醛树脂及层压塑料的生产	238
四、酚醛树脂的其它用途	239
第七节 环氧树脂及其塑料	239

一、主要原料.....	239
二、环氧树脂的合成原理.....	239
三、环氧树脂的生产方法.....	241
四、线型环氧树脂的性能与用途.....	242
五、环氧树脂的固化与固化剂.....	242
六、环氧树脂的其它助剂.....	246
七、环氧树脂的应用.....	247
第八节 聚氨酯及其塑料.....	247
一、主要原料.....	247
二、助剂.....	251
三、聚氨酯的合成原理.....	252
四、聚氨酯泡沫塑料的生产工艺.....	253
五、聚氨酯泡沫塑料的性能和用途.....	256
习题.....	256
第十章 合成橡胶.....	258
第一节 概述.....	258
第二节 丁苯橡胶.....	259
一、主要原料.....	260
二、聚合原理.....	260
三、生产工艺过程.....	261
四、丁苯橡胶的性能和用途.....	265
第三节 顺丁橡胶.....	265
一、丁二烯的配位聚合.....	265
二、顺丁橡胶的生产工艺.....	266
三、顺丁橡胶的性能和用途.....	268
第四节 异戊橡胶.....	268
一、异戊二烯.....	269
二、异戊二烯的聚合.....	269
三、聚异戊二烯的性能和用途.....	270
第五节 乙丙橡胶.....	271
一、主要原料.....	271
二、“钕-铝”引发剂体系.....	273
三、溶剂的选择.....	275
四、共聚物分子量的调节.....	275
五、乙丙橡胶的生产工艺.....	276
六、乙丙橡胶的性能和用途.....	278
第六节 氯丁橡胶.....	279
一、主要原料.....	279
二、乳液聚合法合成氯丁橡胶.....	279

三、氯丁橡胶的稳定	282
四、氯丁橡胶的析出	283
五、氯丁橡胶的结构	283
六、氯丁橡胶的种类及用途	283
习题	284
第十一章 合成纤维	286
第一节 概述	286
第二节 聚酯纤维	289
一、主要原料	289
二、生产方法与缩聚原理	290
三、连续法生产聚酯	291
四、聚酯的纺丝	293
五、聚酯纤维的性能和用途	293
第三节 聚酰胺纤维	294
一、聚酰胺-6	295
二、聚酰胺-66	297
三、聚酰胺的纺丝	298
第四节 聚丙烯腈纤维	301
一、主要原料	301
二、丙烯腈的聚合	302
三、聚丙烯腈的性能	303
四、聚丙烯腈的纺丝	304
五、聚丙烯腈纤维的改性方向	306
六、碳纤维	306
第五节 聚乙烯醇缩甲醛纤维	306
一、醋酸乙烯酯的聚合	307
二、聚醋酸乙烯酯的醇解	307
三、聚乙烯醇的纺丝及缩醛化	308
第六节 聚丙烯纤维	312
一、丙烯	312
二、聚合原理	312
三、聚丙烯的生产方法	312
四、聚丙烯的纺丝	314
五、聚丙烯纤维的后加工	314
六、聚丙烯纤维的性能及用途	314
七、聚丙烯纤维的染色	314
习题	315
参考资料	315

绪 论

高分子化合物是由成千上万个原子通过化学键连接而成的高分子所组成的化合物，简称高聚物或聚合物。高聚物可分为有机高聚物与无机高聚物，本课程主要学习有机高聚物的化学及工艺学。

一、高分子科学发展简史

很早以前，人类就已使用丝、麻、皮、棉、毛、竹、木等天然高聚物。中国是世界上最早养蚕和织丝绸的国家，直到1838年美国的古德意 (Goodyear) 应用化学改性的方法，才制得了硫化天然橡胶。

1838年，法国的雷瑙尔特 (Regnault) 初次发现氯乙烯在阳光下形成聚氯乙烯。1909年，美国的贝克兰 (Beakeland) 将酚醛树脂及其塑料首先投入工业化生产。1912年，德国的杜伊斯贝 (Duisberg) 在拜耳公司将甲基橡胶投入工业化生产。1938年，美国科学家卡罗瑟斯 (Carothers) 研制成功的尼龙-66在杜邦公司投入工业化生产。

高分子材料品种繁多、原料丰富、制造方便、成型简单、易于加工，具有质轻、比强度大、弹性好、耐腐蚀、光电性能优良等特性，因而已广泛应用于工业、农业、国防、交通、民用等国民经济的各个部门。

近年来，高分子材料工业飞速发展。在主要的三大合成材料——塑料、合成橡胶及合成纤维中，塑料的发展最为突出。1987年世界塑料总产量约8600多万吨；合成橡胶总产量约940多万吨；合成纤维总产量约1300多万吨。

高分子材料工业的兴起和飞速发展，促进了高分子科学的萌芽和体系建成。

1920年，德国著名科学家斯托丁杰 (Staudinger) 提出了长链大分子的概念，奠定了大分子学说的基础，于1953年荣获诺贝尔化学奖。随着对高聚物研究的发展，本世纪四十年代在有机化学、物理化学等学科的基础上，建立了一门新的学科——高分子化学。高分子化学是以研究高分子化合物合成和反应为主的一门科学。

五、六十年代，高分子化学与其他学科互相渗透，逐渐扩展成为体系完整的一门科学——高分子科学。高分子科学是以合成化学、物理化学、物理学、生物学等为基础，研究高分子化合物的合成、反应、结构、性能、应用、设计和工程的一门交叉科学。德国科学家齐格勒 (Ziegler) 和意大利科学家纳塔 (Natta) 发明用金属有机络合物引发体系，在较低的压力和温度下，制得了高密度聚乙烯和结晶聚丙烯。他们两人在高分子科学上的这一重大突破，创立了定向聚合理论和立构规整高分子的结晶学说，于1963年共同荣获诺贝尔化学奖。

七十年代以来，分子设计使人们可以根据需要合成具有给定结构、性能和用途的功能高分子。美国科学家弗洛里 (Flory) 在分子物理化学的理论和实验方面作出了重大贡献，于1974年荣获诺贝尔化学奖。

1981年，中国科学家在世界上首次用人工方法合成了具有与天然高分子相同化学结构和完整生物活性的酵母丙氨酸转移核糖核酸，在生物医学高分子领域作出了重大贡献。

今后高分子材料工业的发展趋势是进一步提高产量、增加品种、改进性能、拓宽应用和治理三废。发展高分子科学的重要手段是研制新型高效的聚合引发剂；通过共聚、共混、复合以获得新品种、新性能、新用途的高聚物；研制具有特殊性能和特殊功能的高聚物。展望高分子材料工业和高分子科学的发展，有着无限美好的前景。

二、高聚物的基本概念

高聚物最根本的特点是其分子量很大，一般总在一万以上，高分子链的长度为 $10^3 \sim 10^5 \text{ \AA}$ ^①。而低分子物的分子量大都低于一千，分子长度小于 $10^3 \text{ \AA}$ 。

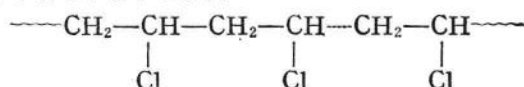
高聚物主要用作材料，材料的基本要求是强度。高聚物的强度与其分子量密切相关。根据研究，初具强度的高聚物有一个最低的临界分子量，否则就不能叫作高聚物。例如聚碳酸酯的临界分子量为1.1万；聚异丁烯为1.7万；聚苯乙烯为3.5万。因此在高聚物合成、成型加工、应用等科学技术中，分子量总是需要考虑的重要指标。一些常用高聚物的分子量如表0-1所示。

表 0-1 一些常用高聚物的分子量

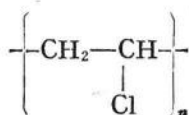
塑料 分子量, 万	橡胶 分子量, 万	纤维 分子量, 万
低压聚乙烯 6~30	天然橡胶 20~40	尼龙-66 1.2~1.8
聚氯乙烯 5~15	丁苯橡胶 15~20	涤纶 1.8~2.3
聚苯乙烯 10~30	顺丁橡胶 25~30	维尼纶 6~7.5
聚碳酸酯 2~6	氯丁橡胶 10~12	腈纶 5~8

虽然高聚物的分子量很大，构成的原子数成千上万，但其每一个高分子大都由许多相同的、简单的结构单元通过化学键（主要是共价键，也有离子键或金属键）重复连接而成，所以高分子的基本结构是比较简单的。

通常将形成高聚物的低分子原料叫作单体。由一种单体形成的高聚物叫作均聚物。例如聚氯乙烯是由氯乙烯单体形成的均聚物：



上式中符号——代表主链骨架。为方便起见，上式可简写成



上式是聚氯乙烯高分子链的结构简式。其中 $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{---}$ 是聚氯乙烯高分子链的基本结构单元，简称结构单元。高分子结构单元的数目叫作聚合度，以 DP 表示。 $\text{---CH}_2\text{---}\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{---}$ 又是聚氯乙烯高分子链的重复结构单元，简称重复单元。重复单元是高分子长链中的一节，所以又叫

① $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

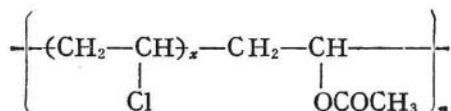
作链节。重复单元（或链节）的数目用 n 表示。上式中中方括号（也可用圆括号）表示重复连接的意思。对于聚氯乙烯这类均聚物，其结构单元、重复单元（或链节）都是相同的。

由均聚物高分子的结构简式可知，高聚物的分子量 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：

$$M_n = DP \cdot M_0 = n \cdot M_0$$

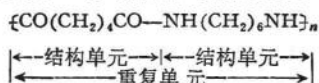
例如常用的聚氯乙烯分子量为5~15万，其结构单元分子量为62.5，故其聚合度约为800~2400。

由两种或多种单体共同形成的高聚物叫作共聚物。例如氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物是由氯乙烯单体与醋酸乙烯酯单体共同形成的共聚物：



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

聚酰胺一类高聚物的结构属于另一种情况。例如尼龙-66：



上式的重复单元由 $\text{---CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO---}$ 和 $\text{---NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH---}$ 两种结构单元组成。这两种结构单元比其单体己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和己二胺 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 要少一些原子，是形成高聚物反应中失去水分子的结果。

低分子化合物一般有固定的分子量，例如水的分子量为18，但高聚物却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。例如分子量为10万的聚氯乙烯，可能由分子量从2万到20万的不同大小的聚氯乙烯高分子混合组成。因此高聚物的分子量或聚合度是一平均值，分别以 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{DP}$ 表示。

高聚物分子量的多分散程度，通常用“分子量分布”表示。图0-1是两种典型高聚物的分子量分布曲线。

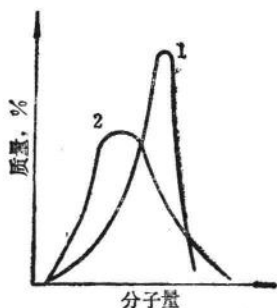


图 0-1 分子量分布曲线

1—分子量分布较窄；2—分子量分布较宽

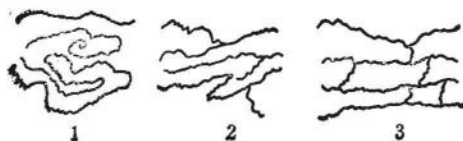


图 0-2 高分子链的几何形状

1—线型高分子；2—支链型高分子；3—交联型高分子

图0-1中曲线1表示高聚物分子量多分散性小；曲线2表示高聚物分子量多分散性大。除了平均分子量外，分子量分布也是影响高聚物性能的重要因素之一。低分子部分将

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。不同高分子材料应有其合适的分子量分布。合成纤维的分子量分布宜窄,而合成橡胶的分子量分布则不妨较宽。

高聚物单个高分子链的几何形状可以分为线型、支链型和交联型三种,如图0-2所示。

线型高分子为线状长链高分子。例如低压聚乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙、未经硫化的天然橡胶和硅橡胶等。

支链型高分子为主链上带有支链的高分子。例如高压聚乙烯和接枝型的ABS树脂等。

线型或支链型高分子所组成的高聚物可以熔融和溶解。所以这两种高聚物大多数是热塑性的,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,固化了的酚醛树脂等。交联程度小的,有较好的弹性,受热可软化,不能熔融,加适当的溶剂可溶胀,不能溶解。交联程度大的,不能软化,也难溶胀,有较高的刚性、尺寸稳定性、耐热性和抗溶剂性能。

高聚物的分子量很大,分子链很长,分子间作用力较强。因此,高分子的聚集态无法以气态存在,在室温下一般凝聚成固体。根据高分子间的排列状况,固体高聚物的聚集态可以分为结晶态和无定型态(或非晶态)。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。

无定型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。无定型态高聚物透明性好,易软化,可溶性好。

三、高聚物的形成反应

由低分子单体形成高聚物的化学反应叫作聚合反应。按照聚合反应机理的不同,可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。

1. 连锁聚合反应

连锁聚合反应是单体经引发形成活性种,瞬间即与单体连锁聚合形成高聚物的化学反应。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,此后分子量随时间变化不大;只有活性种进攻的单体分子参加聚合反应,单体转化率随时间逐渐增加;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。根据活性种的不同,连锁聚合反应可进一步分为自由基型聚合反应、离子型聚合反应和配位聚合反应。

2. 逐步聚合反应

逐步聚合反应是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。逐步聚合反应的基本特点是分子量随时间逐步增加;反应初期单体转化率高;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。根据单体的不同,逐步聚合反应可进一步分为缩聚反应、开环逐步聚合反应和逐步加聚反应(或氢转移聚合反应)。

四、高聚物的命名与分类

1. 高聚物的命名

高聚物的命名法主要有通俗命名法和系统命名法。现将常用的通俗命名法简介如下。

(1) 在单体名称前面冠以“聚”字命名高聚物。

例如由单体氯乙烯聚合而成的高聚物叫作聚氯乙烯；由单体乙烯聚合而成的高聚物叫作聚乙烯；由单体己内酰胺聚合而成的高聚物叫作聚己内酰胺。

(2) 在单体名称（或简名）后缀“树脂”二字命名高聚物。

例如由单体苯酚与甲醛形成的高聚物叫做苯酚甲醛树脂（简称酚醛树脂）；由尿素与甲醛形成的高聚物叫作脲甲醛树脂（简称脲醛树脂）；由环氧氯丙烷与双酚-A形成的高聚物简称环氧树脂。

(3) 在单体名称中取代表字后附“橡胶”二字命名高聚物。

例如由单体丁二烯与苯乙烯形成的共聚物简称丁苯橡胶；由丁二烯与丙烯腈形成的共聚物简称丁腈橡胶；由二甲基二氯硅烷形成的聚二甲基硅氧烷简称硅橡胶。

(4) 以高聚物的结构特征命名高聚物。

例如对苯二甲酸与乙二醇形成的高聚物叫作聚对苯二甲酸乙二醇酯；己二酸与己二胺形成的高聚物叫作聚己二酰己二胺；2,6-二甲基酚形成的高聚物叫作聚2,6-二甲基苯醚。

常见高聚物的习惯名称或商品名称及缩写代号如表0-2所示。

表 0-2 常见高聚物的习惯名称或商品名称及缩写代号

高 聚 物	习惯名称或商品名称	缩写代号	高 聚 物	习惯名称或商品名称	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	聚四氯乙烯	塑料王, 氟纶 ^①	PTFE
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	丙烯腈-丁二烯-苯	ABS树脂	ABS
聚己内酰胺	尼龙-6 或 锦纶 6 ^①	PA-6	乙烯共聚物		
聚己二酰己二胺	尼龙-66 或 锦纶 66 ^①	PA-66	硝化纤维素	赛璐珞	NC
聚对苯二甲酸乙二醇酯	涤纶 ^①	PET			

① 均指由相应的高聚物制成的纤维名称。

2. 高聚物的分类

高聚物的种类繁多,可从不同角度对高聚物进行分类。现将常见的分类方法简介如下。

(1) 按照高聚物的用途分类。

① 塑料 是以高聚物为基础,加入某些助剂和填料混炼而成的可塑性材料,主要用作结构材料。根据受热时的行为,可将塑料分为热塑性塑料和热固性塑料。根据使用时的性能,又可将塑料分为通用塑料、工程塑料和特种塑料。

② 橡胶 是高弹性的高聚物,主要用作弹性材料。根据橡胶的来源,可分为天然橡胶和合成橡胶。合成橡胶又可分为通用橡胶和特种橡胶。

③ 纤维 是高抗张强度的线型高聚物,主要用作纺织材料。根据纤维的来源,可分为天然纤维和化学纤维。化学纤维又可分为再生纤维和合成纤维。

(2) 按照高分子的主链结构分类。

表 0-3 碳链高聚物①

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	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}\}_n$	聚丙烯酸甲酯	PMA
$\{\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\}_n$	聚丙烯	PP	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\}_n$	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA
$\{\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\}_n$	聚异丁烯	PIB	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\}_n$	聚丙烯腈	PAN
$\{\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\}_n$	聚苯乙烯	PS	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}\}_n$	聚醋酸乙烯酯	PVAC
$\{\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\}_n$	聚氯乙烯	PVC	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\}_n$	聚乙烯醇	PVA
$\{\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}\}_n$	聚偏二氯乙烯	PVDC	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}}\}_n$	聚乙烯基甲基醚	PVM
$\{\text{CF}_2-\text{CF}_2\}_n$	聚四氟乙烯	PTFE	$\{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$	聚丁二烯	PB
$\{\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}\}_n$	聚三氟氯乙烯	PCTFE	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$	聚氯丁二烯	PCP
$\{\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}\}_n$	聚丙烯酸	PAA	$\{\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\}_n$	聚异戊二烯	PIP
$\{\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}\}_n$	聚丙烯酰胺	PAM			

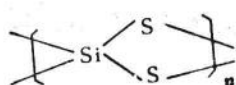
① 共聚物未在表中列出。

① 碳链高聚物 指高分子主链完全由碳原子组成的高聚物，详见表0-3。

② 杂链高聚物 指高分子主链除含碳原子外，还含有氧、氮、硫、磷等杂原子的高聚物，详见表0-4。

③ 元素有机高聚物 指高分子主链没有碳原子，由硅、钛、铝、锡等元素与氧、氮、硫、磷等原子组成主链，但侧基却由有机基团组成的高聚物。例如聚硅氧烷 $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \}_n$ 、聚钛氧烷 $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{Ti} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \}_n$ 等。

此外，高聚物的主链和侧基均无碳原子的为无机高聚物，如聚二硫化硅

、聚二氟磷氮 $\begin{matrix} \text{F} \\ | \\ \text{P}=\text{N} \\ | \\ \text{F} \end{matrix} \}_n$ 等。