


普通高等教育材料科学与工程专业规划教材

高分子材料概论

青岛科技大学 吴其晔 冯莺 编

 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



普通高等教育材料科学与工程类专业规划教材

高分子材料概论

曹文彬 王宇 王成华 编

化学工业出版社



普通高等教育材料科学与工程专业规划教材

高分子材料概论

吴其晔 冯莺 编



机械工业出版社

本书共六章,前四章介绍高分子科学(高分子化学、高分子物理)基本概念和理论,后两章分别介绍通用高分子材料和功能高分子材料的种类、特性和加工使用方法。篇幅紧凑,信息量大,读者可以利用不多时间,系统掌握高分子材料科学的基本内容,依据材料的“组成(合成)—结构—形态—性能(或功能)—加工、使用”这条主线,综合了解高分子科学全貌。

本书供高等学校材料专业(非高分子材料专业方向)本科生教学使用;也可供高分子材料专业专科生及继续教育学生使用。作为参考书,可供从事材料领域科研和技术工作的专业人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料概论/吴其畴,冯莺编. —北京:机械工业出版社, 2004.6

普通高等教育材料科学与工程专业规划教材

ISBN 7-111 14543-7

I. 高... II. ①吴...②冯... III. 高分子材料—高等学校—教材 IV. TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第048802号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

责任编辑:张祖凤 版式设计:冉晓华 责任校对:陈延翔

封面设计:张静 责任印制:洪汉军

北京中兴印刷有限公司印刷·新华书店北京发行所发行

2004年8月第1版第1次印刷

1000mm×1400mm B5·8.375印张·323千字

定价:22.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68993821、88379646

封面无防伪标均为盗版

前 言

材料、能源、信息和生命科学是当代科学技术的四大支柱，材料又因是人类社会生活和所有科学技术的物质基础而尤显重要。高分子材料是材料领域的后起之秀，它的出现带来了材料领域的重大变革，形成了金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多角共存的格局。随着高分子材料科学以及石油化工的蓬勃兴起，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不可或缺的重要资源。

高分子材料原料丰富，制造方便，品种繁多，性能特异，加工容易，用途广泛，在材料领域中地位日益突出，所占比重愈来愈大。早在 20 世纪 80 年代中期，世界上塑料的体积产量已接近钢的体积产量；化学纤维年产量已接近天然纤维；合成橡胶年产量已是天然橡胶的两倍。从某种意义上来说，人类已进入高分子合成材料的时代。

鉴于此，普及高分子材料知识，使人们利用较短的时间，就能够通晓高分子材料科学的基本内容，掌握高分子材料的基本结构、性能、用途、合成制造和加工方法，乃是一项重要而富有意义的工作。本书的出版宗旨也在于此。本书适合于高等学校材料专业（非高分子材料专业方向）本科生教学使用；也可作为参考书，供从事材料领域科研和技术工作的专业人员阅读。

本书第二、六章由冯莺教授编写，第一、三、四、五章由吴其晔教授编写，最后由吴其晔教授统一校定。尽管我们常年从事高分子材料科学教学和科研工作，终因学识浅陋，错误、疏漏之处在所难免，恳请读者指正。书中摘选了若干经典著作中的图表公式，未及面询允肯，敬请海涵。全书经青岛大学周漪琴教授审阅，作者谨此表示衷心谢意。

另外，作者诚恳感谢北京科技大学毛为民教授的支持。成书期间，青岛科技大学高分子科学与工程学院研究生李守平、崔隄兰、温学明、陈骁、熊忠、李鹏、陶雪钰等给予作者诸多帮助，一并表示感谢。

吴其晔

于青岛石老人国家旅游度假区科大花园

E-mail: qiyewu@public.qd.sd.cn

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 高分子材料的基本概念	1
第二节 高分子材料的命名和分类	2
一、高分子材料的命名	2
二、高分子材料的分类	3
第三节 高分子材料的战略地位和发展趋势	6
第二章 高分子材料合成原理及方法	8
第一节 引言	8
一、聚合反应及其分类	8
二、单体的聚合选择性	9
第二节 自由基聚合反应	9
一、自由基聚合机理	10
二、自由基聚合引发反应	15
三、自由基聚合反应动力学	21
四、相对分子质量	25
五、阻聚和缓聚	26
六、聚合热力学	26
第三节 阳离子型聚合反应	27
一、单体	27
二、阳离子聚合引发体系	28
三、阳离子聚合反应机理	29
四、阳离子聚合反应动力学	31
五、阳离子聚合基元反应速率常数	32
六、影响阳离子聚合的因素	33
第四节 阴离子型聚合反应	34
一、单体	34
二、阴离子聚合引发体系	35
三、活性阴离子聚合体系	37
四、影响阴离子聚合的因素	37
五、离子聚合中的立构规整性	38
第五节 配位聚合	38

一、配位聚合引发体系	38
二、配位聚合机理	39
三、丙烯配位聚合的双金属机理和单金属机理	40
第六节 逐步聚合反应	42
一、逐步聚合反应的类型及特点	42
二、线型缩聚反应	44
三、线型缩聚反应的聚合度	45
四、体型缩聚反应	49
第七节 共聚合反应	50
一、共聚合反应的特点和分类	51
二、自由基共聚合反应	51
第八节 高分子材料的合成方法	58
一、本体聚合法	58
二、悬浮聚合方法	59
三、乳液聚合法	60
四、溶液聚合法	61
五、新合成方法及技术	62
第三章 高分子的链结构和凝聚态结构	63
第一节 高分子链的近程结构	63
一、结构单元的化学组成	63
二、结构单元的链接方式	65
三、结构单元的立体构型	68
四、分子链支化与交联	70
第二节 高分子链的远程结构	72
一、高分子链的内旋转构象	72
二、高分子链柔顺性的表征	74
三、影响分子链柔顺性的结构因素	77
四、高分子链的构象统计	79
第三节 高分子材料凝聚态结构	82
一、大分子间作用力	83
二、高分子材料的非晶态结构	86
三、高分子材料的晶态结构	87
四、高分子材料的取向态结构	96
五、高分子材料的液晶态结构	98
六、高分子材料的共混态结构	99
第四章 高分子材料的主要物理性能	102
第一节 高分子材料的分子运动、力学状态转变及热性能	102

一、高分子运动的特点	102
二、高分子材料的力学状态及转变	104
三、高分子材料的玻璃化转变	106
四、玻璃态和结晶态高分子材料的次级转变(次级松弛)	113
五、高分子材料的耐热和耐寒性能	115
第二节 高分子材料的高弹性和粘弹性	116
一、高弹形变的特点及理论分析	117
二、线性粘弹性现象及其数学描述	120
第三节 高分子材料的力学性能	133
一、高分子材料的拉伸特性	133
二、高分子材料的断裂和强度	139
三、高分子材料的抗冲击强度和增韧改性	147
第四节 高分子溶液的性质及应用	154
一、高分子材料的溶解和溶胀	155
二、柔性链高分子稀溶液的热力学性质	158
三、高分子材料相对分子质量、相对分子质量分布及测量方法	160
四、交联高分子材料的溶胀平衡	169
第五节 高分子液体的流变性	170
一、高分子材料粘流态特征及流动机理	171
二、高分子液体的流动曲线和流动规律	171
三、影响高分子液体剪切粘度的因素	174
四、高分子液体流动中的弹性效应	181
第六节 高分子材料的电学性能	185
一、高分子材料的极化和介电性能	186
二、高分子材料的导电性能和导电高分子材料	193
三、高分子材料的静电特性	199
第五章 通用高分子材料及加工工艺简介	201
第一节 热塑性和热固性塑料	201
一、塑料的特性和分类	201
二、塑料制品的主要组分及其作用	202
三、塑料制品成型加工方法简介	208
第二节 天然橡胶和合成橡胶	213
一、橡胶的特性和分类	213
二、主要的橡胶配合剂及其特性	214
三、橡胶加工工艺简介	218
第三节 天然纤维和合成纤维	223
一、纤维的特性及分类	223

二、合成纤维纺丝工艺过程简介	224
第四节 粘合剂及涂料	228
一、粘合剂	228
二、涂料	230
第六章 功能高分子材料及新技术研究	233
第一节 电子功能高分子材料及电光技术研究	233
一、结构型导电高分子材料 (π 共轭高分子材料)	233
二、复合型导电高分子材料	236
三、其他导电高分子材料	237
四、电子功能高分子材料的应用技术	237
第二节 医用功能高分子材料及卫生保健技术	241
一、用于人工器官和植入体的高分子材料	241
二、医用高分子材料的生物相容性	242
三、医用生物材料	244
四、药用高分子材料	250
第三节 生物降解高分子材料及环境友好高分子材料	254
一、高分子降解类型	254
二、高分子结构与生物降解性的关系	254
三、环境友好高分子材料——完全生物降解高分子材料的应用	257
参考文献	258

第一章 绪 论

第一节 高分子材料的基本概念

高分子材料(Polymer materials)是以高分子化合物为基材的一大类材料的总称。

高分子化合物(macromolecular compound)常简称高分子或大分子(macromolecule), 又称聚合物(polymer), 或高聚物(high polymer)。通常情况下, 人们并不严格区分这些概念的微细差别, 而认为是同一类材料的不同称谓。

高分子化合物的最大特点是分子巨大。大分子由一种或多种小分子通过共价键相互连接而成, 其形状主要为链状大分子或网状(体型)大分子。低分子化合物和高分子化合物之间并无严格界线, 化学结构相同的化合物, 相对分子质量小者称低分子化合物, 相对分子质量大者(通常在 10000 以上)称高分子化合物。高分子材料的许多奇特和优异性能, 如高弹性、粘弹性、物理松弛行为等都与大分子的巨大相对分子质量相关。

构成大分子的最小重复结构单元, 简称结构单元, 或称链节。构成结构单元的小分子称单体。例如聚乙烯大分子是由乙烯单体通过聚合反应首尾重复连接而成:



为简便计, 可缩写成: $\text{—}(\text{CH}_2\text{—CH}_2)\text{—}_n$

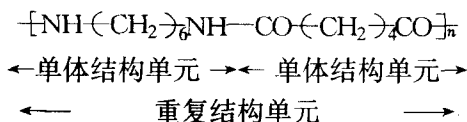
上式为聚乙烯大分子的一种结构表示式。其中 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 为结构单元(链节)。式中下标 n 代表重复结构单元数, 又称聚合度, 是衡量相对分子质量大小的一个指标。

严格地讲, 高分子化合物与聚合物不完全等同, 因为有些高分子化合物并非由简单的重复单元连接而成, 而仅是相对分子质量很高的物质。聚合物按重复结构单元的多少, 或按聚合度的大小又分为低聚物(Oligomer)和高聚物(Polymer)。

由一种单体聚合而成的聚合物称均聚物, 如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯等; 由两种或两种以上单体共聚合而成的聚合物称共聚物, 如丁二烯与苯乙烯共聚合而成丁苯橡胶; 乙烯与辛烯等共聚合而成聚烯烃热塑性弹性体等。共

聚物又可根据结构单元的排列方式不同而分成接枝共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物、无规共聚物等，参看图 3-1。

有一类聚合物是由两种单体通过缩聚反应连接而成的，其重复单元由两种结构单元合并组成。这类聚合物不称共聚物，而称缩聚物，如聚酰胺、环氧树脂、聚酯等。例如尼龙 66（属于聚酰胺的一种）由单体己二胺和己二酸缩聚生成，其结构式为：



可以看出，其重复结构单元由 $\text{—NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH—}$ 和 $\text{—CO(CH}_2\text{)}_4\text{CO—}$ 两种单体结构单元组成，它是由两种单体通过缩水聚合反应生成的。

相对分子质量是表征高分子材料物性的最重要物理量。聚合物的相对分子质量有两大特点：一是相对分子质量很高，达几万至几百万；二是具有多分散性。也就是说，一种聚合物的大分子虽然化学结构相同，但分子链长度不等，聚合度大小各异，因此，聚合物可看成是由相对分子质量不等的同系列物组成的混合物。原则上，聚合物的相对分子质量或聚合度只有统计平均的意义，根据统计平均的方法不同，有数均相对分子质量 \bar{M}_n 、重均相对分子质量 \bar{M}_w 、粘均相对分子质量 \bar{M}_v 之别。根据相对分子质量分布函数或分布曲线，还可定义相对分子质量分布的宽度 (molecular weight distribution)，用以表征其多分散性的程度。

第二节 高分子材料的命名和分类

一、高分子材料的命名

迄今已有的高分子材料约几百万种，命名比较复杂，主要根据大分子链的化学组成与结构而确定。国际纯化学和应用化学联合会 (IUPAC) 于 1973 年提出了以结构为基础的系统命名法。

最简单的化学结构名称由构成高分子材料的单体名称，再冠以“聚”字组成。大多数烯烃类单体高分子材料均采用此法命名，如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚丁二烯 (PB)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等。

有些高分子材料，以这类材料中所有品种共有的特征化学单元名称来命名。如环氧树脂 (EP) 是一大类材料的统称，该类材料都具有特征化学单元——环氧基，故统称环氧树脂。另如聚酰胺 (PA)、聚酯、聚氨酯 (PU) 等杂链高分子材料也均以此法命名，它们分别含有特征化学单元——酰胺基、酯基、氨基。各类材料中的某一具体品种往往还有更具体的名称以示区别，如聚酰胺 (PA) 中有尼龙 6、尼龙 66 等品种；聚酯中的 PETP 称聚对苯二甲酸乙二醇酯，PBTP

称聚对苯二甲酸丁二醇酯等。

还有些高分子材料，取生产该聚合物的原料名称来命名。如生产酚醛树脂的原材料为苯酚和甲醛，生产脲醛树脂的原料为尿素和甲醛，取其原料简称，后面再加上“树脂”二字，构成高分子材料名称。

共聚物的名称多从其共聚单体的名称中各取一字组成，有些共聚物为树脂，则再加“树脂”二字构成其新名，如ABS树脂，A、B、S三字母分别取自其共聚单体丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的英文名字头；有些共聚物为橡胶，则从共聚单体中各取一字，再加“橡胶”二字构成新名，如丁苯橡胶的丁、苯二字取自共聚单体“丁二烯”、“苯乙烯”，乙丙橡胶的乙、丙二字取自共聚单体“乙烯”、“丙烯”等。

除化学结构名称外，许多高分子材料还有商品名称、专利商标名称及习惯名称等。商品名称、专利商标名称多由材料制造商自行命名，许多厂家制订了形形色色的企业标准，由商品名不仅能了解到主要的高分子材料基材品质，有些还包括了配方、添加剂、工艺及材料性能等信息。习惯名称是沿用已久的习惯叫法，如聚酯纤维习惯叫涤纶；聚丙烯腈纤维习惯叫腈纶等。

高分子材料化学名称的标准英文名缩写因其简捷方便在国内外被广泛采用。英文名缩写采用印刷体、大写、不加标点。表1-1列举了常见的高分子材料缩写名称。

表 1-1 常见的高分子材料缩写名称

高分子材料	缩 写	高分子材料	缩 写	高分子材料	缩 写
聚乙烯	PE	聚甲醛	POM	天然橡胶	NR
聚丙烯	PP	聚碳酸酯	PC	顺丁橡胶	BR
聚苯乙烯	PS	聚酰胺	PA	丁苯橡胶	SBR
聚氯乙烯	PVC	ABS树脂	ABS	氯丁橡胶	CR
聚丙烯腈	PAN	聚氨酯	PU	丁基橡胶	IIR
聚丙烯酸甲酯	PMA	乙纤维素	CA	乙丙橡胶	EPR

二、高分子材料的分类

高分子材料有多种分类方法，主要可按化学结构、性能和用途分类。

(一) 按大分子主链结构分类

根据主链结构，高分子材料可分为碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子、无机高分子等几类。

碳链高分子指主链完全由碳原子构成的大分子。这是最重要的一类高分子化合物，绝大多数烯烃类和二烯烃类高分子材料都属于碳链高分子。根据主链上碳原子间化学键的类型，又分为饱和键和不饱和键碳链高分子。凡主链上只有饱和的 σ 键者为饱和链高分子；主链上含有不饱和的 π 键者，称不饱和链高分子。表1-2列举了一些重要的碳链高分子及其重复结构单元形式。

表 1-2 一些重要的碳链高分子

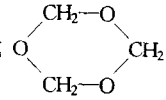
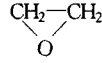
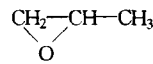
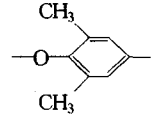
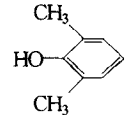
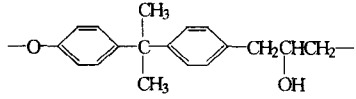
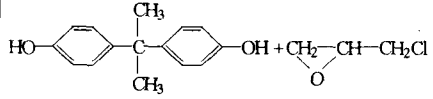
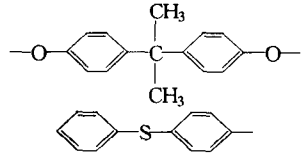
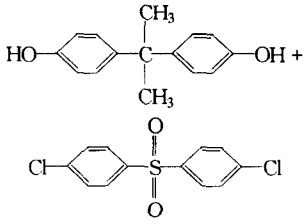
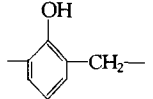
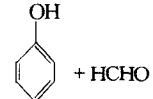
高分子材料	缩写符号	重复结构单元	单体结构式
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚丙烯	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
聚苯乙烯	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
聚异丁烯	PIB	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)$
聚氯乙烯	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
聚偏氯乙烯	PVDC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{Cl})$
聚四氟乙烯	PTFE	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
聚丙烯酸	PAA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$
聚丙烯酰胺	PAM	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$
聚丙烯酸甲酯	PMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}$
聚丙烯腈	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$
聚醋酸乙烯酯	PVAc	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$
聚丁二烯	PB	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚异戊二烯	PIP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚氯丁二烯	PCP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

杂链高分子是指大分子主链中既有碳原子，又有氧、氮、硫等其它原子。常见的这类高分子材料有聚醚、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚砜、聚硫橡胶等。

元素有机高分子是指大分子主链中没有碳原子，而由硅、硼、铝、氧、氮、硫、磷等原子组成，但侧基却由有机基团如甲基、乙基、芳基等组成。典型的例子是有机硅橡胶。表 1-3 给出一些常见杂链高分子和元素有机高分子的例子。

若主链和侧基上均无碳原子，这类高分子称无机高分子。

表 1-3 一些常见的杂链高分子和元素有机高分子

高分子材料	重复结构单元	单体结构式
聚甲醛	$\text{---O---CH}_2\text{---}$	$\text{CH}_2=\text{O}$ 或 
聚环氧乙烷	$\text{---O---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	
聚环氧丙烷	$\text{---O---CH}_2\text{---CH---}$ CH ₃	
聚苯醚		
聚对苯二甲酸乙二醇酯	$\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---}$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC---C}_6\text{H}_4\text{---COOH}$
环氧树脂		
聚砜		
尼龙 6	$\text{---NH---(CH}_2\text{)}_5\text{---CO---}$	$\text{NH---(CH}_2\text{)}_5\text{---CO}$
尼龙 66	$\text{---NH---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH---CO---(CH}_2\text{)}_4\text{---CO---}$	$\text{---NH}_2\text{---(CH}_2\text{)}_6\text{---NH}_2 + \text{HOOC---(CH}_2\text{)}_4\text{---COOH}$
酚醛树脂		
脲醛树脂	$\text{---NH---C(=O)---NH---CH}_2\text{---}$	$\text{NH}_2\text{---C(=O)---NH}_2 + \text{HCHO}$

(续)

高分子材料	重复结构单元	单体结构式
硅橡胶	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl—Si—Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

(二) 按性能和用途分类

按照材料凝聚态结构, 主要物理、力学性能, 材料制备方法和在国民经济建设中的主要用途, 高分子材料大致可分为塑料、橡胶、纤维、粘合剂、涂料等类型。在使用条件下材料处于玻璃态或结晶态, 主要利用其刚性、韧性作为结构材料者称为塑料; 使用条件下材料处于高弹态, 主要利用其高弹性作为缓冲或密封材料者称为橡胶。纤维、粘合剂、涂料主要根据其用途来区分。近年来, 一批新型高分子材料被赋予新的功能, 如导电、导磁、光学性能、阻尼性能、生物功能等, 于是又划分出一类新的功能高分子材料。

严格地讲, 上述这种分类法不是很科学。因为一种高分子化合物, 根据配方和加工方法、加工条件的不同, 可能在一种条件下制作成塑料, 在另一种条件下又制作成纤维或粘合剂。例如聚氯乙烯在多数情况下用作塑料, 但也可纺丝而制成氯纶纤维; 尼龙和涤纶是典型的纤维, 但生产尼龙、涤纶的原料聚酰胺和聚酯又是非常好的工程塑料原料。

正是由于高分子化合物在分子结构、凝聚态结构及分子运动形式上的复杂性、多重性, 使高分子材料具有多种多样的品种和性能, 用途十分广泛, 没有必要对各类高分子材料严格加以区分。基于这种认识, 人们还采用各种化学改性和物理改性方法, 改造高分子材料, 扬长避短, 不断开发出性能优异、用途各异的新材料品种, 满足国民经济建设的不同需求。

第三节 高分子材料的战略地位和发展趋势

高分子材料科学是材料科学中的一个分支学科。与现代材料科学的基本任务相仿, 高分子材料科学的主要内容包括: ①从化学角度出发, 研究高分子材料的化学组成、键性、结构与性能的关系, 开发新材料, 研究新聚合方法; ②从物理学角度出发, 研究高分子材料的结构、分子运动形态、凝聚态变化规律及其与各种材料物性的内在联系, 为合理使用高分子材料提供理论依据; ③从工程学角度出发, 研究材料的合成工艺、加工方法以及由此造成的对材料结构、形态、性能、应用的影响规律, 提高高分子材料品质。基于此, 高分子材料科学是一门多学科性的综合性应用基础科学, 它的发展和进步要求科学研究和工程技术的密切

配合,需要跨学科、跨领域的参与和协调。

在当前和今后一段时期内,高分子材料科学和工程的主要发展趋势是研制、开发更高性能化、功能化、复合化、精细化和智能化的材料品种和制品。

高性能高分子材料是高分子材料科学近年来发展的一个主要方向。为满足航空、航天、电子信息、汽车工业、家用电器等多方面技术领域的需要,要求材料在轻型化的同时,进一步提高材料的力学性能、耐热性、耐久性和耐腐蚀性。目前人们采用各种物理、化学改性技术、复合改性技术已经开发出一大批高性能高分子材料,使原有树脂的性能、品质和附加值大幅度提高。尤其值得一提的是,通用大品种树脂和通用橡胶的高性能化已经成为我国高分子材料工业发展的战略重点,并已取得良好的经济效益。

功能高分子材料是当今世界各国十分广泛而活跃地进行研究、开发、创新的领域。主要研究热点有:电磁功能高分子材料,光学功能高分子材料,物质传输、分离功能高分子材料,催化功能高分子材料,生物和医用功能高分子材料,力学功能高分子材料等。功能高分子材料是高分子材料科学与生产领域最具活力的新领域,是高分子材料科学的希望所在。

高分子材料工业发展到今天,已从“量”的稳定增长发展到“质”的提高深化时期,对高分子科学的进步也提出更高的要求和挑战。除了材料本身尚有许多问题需要解决外,包括生产工艺技术的合理化、自动化、最优化;新技术、新设备、新方法的采用和推广;能源和资源的节约;减少污染,防治公害,废料再生利用;天然高分子资源利用等诸方面都是高分子科学和工程亟待研究和创新发展的领域。

我们学习高分子材料科学的目的是,就是要掌握高分子科学的基本知识和方法,了解当前高分子科学和工业发展的最新动态,掌握科学的分析问题、解决问题的本领。高分子材料科学主要分为高分子化学、高分子物理、高分子工程三部分,三部分相互关联,密不可分。我们建议,在学习过程中,紧紧抓住材料的“组成(合成)—结构—形态—性能(或功能)—加工、使用”这条主线是十分科学和重要的。

第二章 高分子材料合成原理及方法

本章属于高分子化学范畴。高分子化学主要研究人工合成高分子材料的原理和方法，包括聚合反应的基本类型和特点，聚合反应机理及控制，聚合过程实施方法等。在高分子化学领域，新的有用的高分子化合物的分子设计及合成、新的聚合反应及聚合方法，始终是高分子化学研究的前沿领域。当前，在可控聚合、活性聚合、生物酶催化聚合；新功能化合物的分子设计及合成、高性能化合物的分子设计及合成、各种有机-无机分子内杂化材料的合成；聚合物加工过程中的化学反应（反应加工）、聚合物材料的化学改性、分子有序组装体系的设计、超分子体系组装化学等领域，都正在展开活跃而富有成效的研究工作。本章重点介绍基本聚合反应的特点、机理和实施方法。

第一节 引言

一、聚合反应及其分类

由小分子合成高分子的反应称为聚合反应，能够发生聚合反应的小分子称作单体。并非所有的小分子都能发生聚合反应。

在分子科学发展初期发现： α -烯烃（双键在分子一端的烯烃）、共轭双烯烃可以通过加成反应生成相对分子质量高的聚合物；二元羧酸与二元胺、二元醇可以通过缩合反应生成相对分子质量高的聚合物。因此，将聚合反应按单体和高分子材料在组成和结构上发生的变化分类，聚合反应分成两大类：①单体因加成而聚合起来的反应称为加聚反应，加聚反应的产物称加聚物，加聚物的化学组成与其单体相同，仅仅是电子结构有所改变。加聚物的相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。②单体因缩合而聚合起来的反应称作缩聚反应，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，缩聚物结构单元要比单体少若干原子，其相对分子质量不再是单体相对分子质量的整数倍。大部分缩聚物是杂链高分子材料，分子链中留有官能团的结构特征，如酰胺键—NHCO—、酯键—OCO—、醚键—O—等。因此，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、氢转移聚合、氧化聚合等，图 2-1 是这些反应的具体例子。