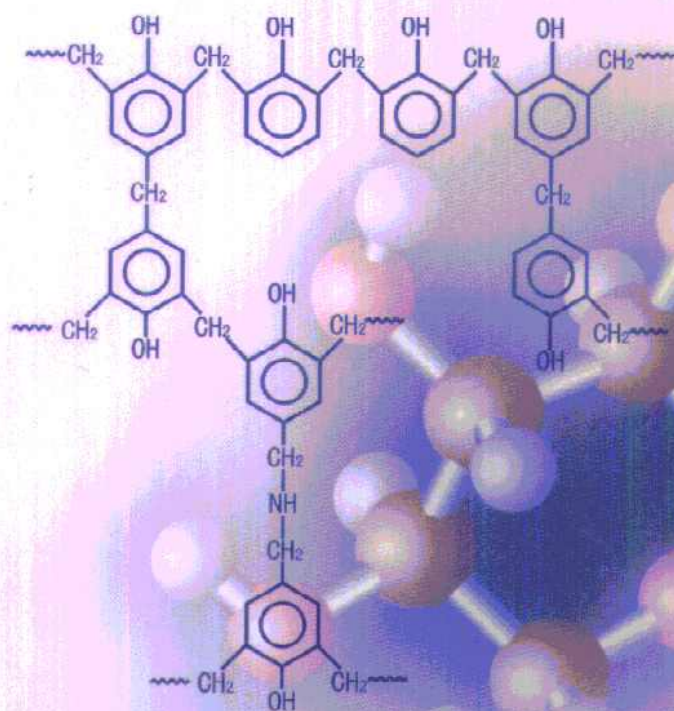


· 高等学校专业教材 ·

高分子化学

高分子材料与工程专业系列教材

张兴英 主编 张兴英 程珏 赵京波 合编



 中国轻工业出版社



“九五”国家重点电子出版物规划项目·计算机基础知识普及系列
全国高等院校理工科专业基础教育与社会热门技术丛书

TQ320.66

345

C48

塑料 模具 设计与制作教程



本光盘内容是三维塑料模型和多媒体教学软件

本书附盘可从本馆主页 <http://www.lib.szu.edu.cn/> 上由“馆藏检索”该书详细信息后下载，也可到视听部复制

北京机械工业出版社
Beijing Mechanical Industry Press
www.bhpb.com.cn

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学/张兴英主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2000.6

高等学校专业教材·高分子材料与工程专业系列教材
ISBN 7-5019-2624-7

I. 高... II. 张... III. 高分子化学—高等学校—教材 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 27065 号

责任编辑: 赵红玉 责任终审: 劳国强 封面设计: 赵小云
版式设计: 赵益东 责任校对: 燕 杰 责任监印: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2000 年 6 月第 1 版 2000 年 6 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 19.5

字 数: 451 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-2624-7/TQ·186 定价: 38.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

本书为北京化工大学编写的高分子材料与工程本科专业系列教材之一。是为高等学校专业本科生学习高分子化学而编写的教科书，对于在相关领域学习和研究的硕士、博士研究生、科学工作者、工程技术人员也不失为一本学习高分子化学基本原理及高分子制备的参考书。

作为一本工科专业教科书，我们在编写中主要把握了以下几点：一是注重理论知识的介绍。高分子化学是建立在有机化学和物理化学的基础上的，除了全书的整体框架是按不同的聚合机理进行划分外，在各章中我们对涉及反应机理的动力学和热力学给予了较多篇幅。对于一些新的聚合反应，如基团转移聚合、可控自由基聚合、阳离子活性聚合等，尽管尚未形成系统的理论体系，我们也做了一些简明扼要的介绍。二是注意发挥工科教材的特色，增加了单体来源、新的聚合方法、典型聚合物的工业合成路线等内容。三是注重学习能力的培养，我们在书中增加了许多自学内容，目的是减少课堂学习的压力、培养学生的自学能力；对于一些高分子科学发展过程中的大事件、杰出的代表人物及今后的一些主要发展方向作了介绍，可激发起学生学习和探索高分子科学的兴趣。

高分子化学的发展虽然只有 60 多年的历史，但其丰富的内容已远不是一本教科书所能涵盖的，我们只能围绕各部分的重点内容进行编写。绪论一章，主要介绍高分子化学的一些主要概念；研究较早，理论成熟的逐步聚合、自由基聚合是本书的重点，在聚合机理、聚合动力学、热力学、聚合反应和聚合物相对分子质量的控制等方面给予了较为全面的介绍；共聚合一章的重点是单体参与共聚能力及对共聚组成的控制；对于离子聚合、配位聚合则重于聚合机理、引发体系、活性中心等内容；其它内容只是给予一般性的介绍。由于篇幅所限，一些内容不得不忍痛割爱，如近年来发展很快的功能高分子、生物高分子只能在最后一章中稍有涉及。

本书是高分子化学教学组各位教师多年教学工作的结晶。第 1、3、5、7、8 章由张兴英教授编写；第 2 章和第 4 章由程珏副教授编写；第 6 和第 9 章由赵京波副教授编写，全书由张兴英教授组织编写。金关泰教授对全书统一审阅，特表示感谢。由于水平有限，加之时间紧，书中难免有不妥和错误之处，衷心地希望广大读者及教育界同行给予指正。

张兴英

2000 年 5 月

第 1 章 绪 论

1.1 高分子的基本概念

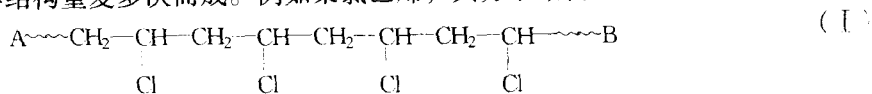
材料、信息、能源是现代文明的三大支柱，其中材料是人类活动的物质基础。通常材料分为金属材料、无机材料和有机高分子材料。高分子化学是研究高分子化合物合成和反应的一门科学。前者涉及高分子的合成机理、动力学、合成反应与高分子的分子结构、相对分子质量和相对分子质量分布之间的关系等领域；后者涉及高分子的化学反应、改性和防老化等领域。

高分子 (macromolecule) 是一种由许多结构相同的、简单的单元通过共价键重复连接而成的相对分子质量很大的化合物。与小分子化合物相比高分子化合物有如下特点。

① 相对分子质量大，一般在 $10^4 \sim 10^6$ 。例如尼龙，相对分子质量为 $(1.2 \sim 1.8) \times 10^4$ ；聚氯乙烯，相对分子质量为 $(5 \sim 15) \times 10^4$ ；顺丁胶，相对分子质量为 $(25 \sim 30) \times 10^4$ ；相对分子质量超过 10^6 的习惯上称为超高相对分子质量化合物。而相对分子质量在 $10^3 \sim 10^4$ 的一般称为低聚物或齐聚物 (Oligomer)。

② 价键连接。在 1920 年，德国的 Staudinger 提出：无论天然或合成高分子，其形态和特性都可以由具有共价键连接的链式高分子结构来解释。这种长链型的分子结构一直沿用至今。其中贯穿于整个分子的链称为主链，主链两侧如有短的链，称为侧链，主链两侧带的基团则称为侧基。

③ 由相同的化学结构重复多次而成。例如聚氯乙烯，其分子结构可以写为：



它是由许多相同的 $\text{—CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} -$ 化学结构由共价键重复连接而成。两端的 “ $\sim$ ” 代表

高分子延伸的主链，主链旁的一 Cl 为侧基。为方便起见，其化学结构式通常写为：



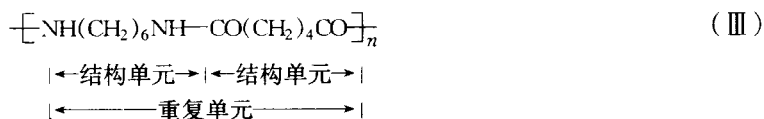
在结构式中，两端的端基 (A 和 B) 由于相对分子质量小，对高分子性能影响不大，且结构往往不确定，因此除去一些特殊需要的聚合物外，一般可略去不写。对大多数高分子化合物，尤其是合成高分子化合物均有这种由相同的化学结构多次重复连接而成的特点，因此也称为聚合物 (polymer) 或高聚物 (high polymer)。但对化学结构组成多样、排列顺序严格的生物高分子，则仍称其为高分子或大分子。

对于聚氯乙烯这样的聚合物，(II) 式括号内的化学结构称为结构单元 (structure unit)，由于聚氯乙烯分子链可以看成为结构单元的多次重复构成，因此括号内的化学结构也可称为重复单元 (repeating unit) 或链节 (chain element)。“n” 代表重复单元的数目，称之为聚合度 (degree of polymerization, DP)。

能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物称之为单体 (monomer)。例如，聚苯乙烯

是由苯乙烯合成的，因此苯乙烯是聚苯乙烯的单体。对比聚苯乙烯结构单元与单体苯乙烯，两者的原子种类、个数相同，仅电子结构改变。因此其结构单元也可称为单体单元 (monomer unit)。近年来，越来越多的聚合物是通过高分子反应得到的，如由醋酸乙烯经多步反应合成出的聚乙烯醇，其结构单元与单体结构相差很大，不宜由结构单元直接推断单体结构。

对由己二酸和己二胺反应 (失去小分子水) 生成的尼龙 6,6，其化学结构式有着另一特征：



(III) 式中的结构单元 $\text{—NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH—}$ 和 $\text{—CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO—}$ 比其单体己二酸和己二胺要少一些原子，因此这种结构单元不宜再称为单体单元。另外，结构单元和重复单元 (链节) 的含义也不再相同。

聚合物的相对分子质量 M 可由下式求出：

$$M = nM_0 = \text{DP} \cdot M_0 \quad (1-1)$$

式中， M_0 代表重复单元的相对分子质量。例如聚苯乙烯的 $M_0 = 104$ ，尼龙 6,6 的 $M_0 = (114 + 112) = 226$ 。

有些书中将类似尼龙 6,6 这样聚合物中的两种结构单元总数称为聚合度，记为 $\bar{X}_n$ 。这样对尼龙 6,6 来说， $\bar{X}_n = 2n = 2\text{DP}$ ，相对分子质量为：

$$M = \bar{X}_n \cdot \bar{M}_0 = 2n \cdot \bar{M}_0 = 2 \cdot \text{DP} \cdot \bar{M}_0 \quad (1-2)$$

式中 $\bar{M}_0$ 是重复单元内结构单元的平均相对分子质量。如尼龙 6,6 的 $\bar{M}_0 = 226/2 = 113$ ，如已知其相对分子质量为 2 万，则 $\bar{X}_n \approx 117$ 。当然，对聚苯乙烯这样的聚合物来说， $\bar{X}_n = n = \text{DP}$ ， $\bar{M}_0 = 104$ 。

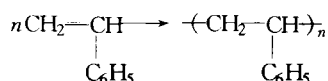
1.2 聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应称聚合反应。对于多种多样的聚合反应，可以从不同的角度进行分类。目前用得多的有两种：一种是按单体和聚合物在反应前后组成和结构上的变化分类；另一种是按聚合反应的反应机理和动力学分类。

1.2.1 按单体和聚合物在反应前后组成和结构上的变化分类

在 1929 年，Carothers 借用有机化学中加成反应和缩合反应的概念，根据单体和聚合物之间的组成差异，将聚合反应分为加聚反应 (addition polymerization) 和缩聚反应 (condensation polymerization)，与之对应得到的聚合物称之为加聚物和缩聚物。

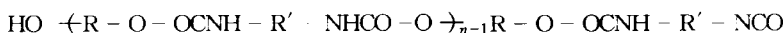
单体通过相互加成而形成聚合物的反应称为加聚反应。例如聚苯乙烯的合成。加聚物具有重复单元和单体分子式结构 (原子种类、数目) 相同、仅是电子结构 (化学键方向、类型) 有变化、聚合物相对分子质量是单体相对分子质量整数倍的特点。大部分的加聚物是由带有碳-碳双键的单体聚合生成的，因而聚合物主链由碳链组成，不含官能基团：



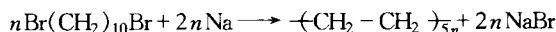
带有多个可相互反应的官能团的单体通过有机化学中各种缩合反应消去某些小分子而形成聚合物的反应称为缩聚反应。例如己二胺与己二酸两种单体的缩聚反应，由于反应过程中失去小分子水，生成的缩聚物聚己二酰己二胺（尼龙 6,6）的结构与单体再不相同，聚合物的相对分子质量亦不再是单体相对分子质量的整数倍，且主链上含有碳以外的杂原子：



按单体和聚合物之间的组成差异进行分类的方法具有简单、易懂，便于使用的特点，一直沿用至今。但随着高分子科学的发展，这种分类方法的局限性日益明显，例如二元醇与二异氰酸酯反应形成聚氨酯：



由于聚合物最终组成与单体相同，似应划归为加聚物，但从结构看，划归为缩聚物更为合理。再例如反应：



反应过程中有小分子产生，似应划归为缩聚物，但从结构看，划归为加聚物更为合理。

1.2.2 按聚合反应的反应机理和动力学分类

在 1951 年，Flory 从聚合反应的机理和动力学角度出发，将聚合反应分为链式聚合（chain polymerization）和逐步聚合（step polymerization）。这两类反应主要差别在于反应机理不同，表现为形成每个聚合物分子所需的时间不同。

链式聚合（也称连锁聚合）需先形成活性中心 R^* ，活性中心可以是自由基、阳（正）离子、阴（负）离子。聚合反应中存在诸如链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应，各基元反应的反应速率和活化能差别很大。链引发是形成活性中心的反应，链增长是大量单体通过与活性中心的连续加成，最终形成聚合物的过程，单体彼此间不能发生反应，活性中心失去活性称为链终止。形成一个高分子的反应实际上是在大约 1s 而且往往是更短的时间内完成的。反应过程中，反应体系始终由单体、高相对分子质量聚合物和微量引发剂组成，没有相对分子质量递增的中间产物。

逐步聚合没有活性中心，它是通过一系列单体上所带的能相互反应的官能团间的反应逐步实现的。反应中，单体先生成二聚体，再继续反应逐步形成三聚体、四聚体、五聚体等，直到最后逐步形成聚合物。反应中每一步的反应速率和活化能大致相同，任何聚合体间均可发生反应。形成一个高分子的反应往往需要数小时。反应过程中，体系由相对分子质量递增的一系列中间产物所组成。

这两类聚合反应产物的相对分子质量和单体转化率的关系特征如图 1-1 所示。可以看出，对链式聚合，由于高分子链是瞬间形成，因此在不同转化率下分离所得聚合物的相对分子质量相差不大，延长反应时间只是为了提高转化率。对逐步聚合，由于大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体等低聚物，短期内可达到很高转化率。延长反应时间只是为了提

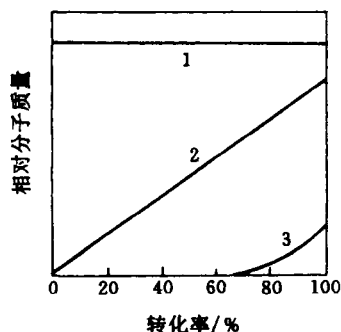


图 1-1 相对分子质量-转化率关系

1. 链式聚合
2. 活性聚合
3. 逐步聚合

高相对分子质量。

链式聚合与加聚反应，逐步聚合与缩聚反应虽然是从不同的角度进行分类，但两者在许多情况下经常混用。烯类单体的加聚反应，绝大多数属于链式聚合。对于阴离子活性聚合来说，其相对分子质量和转化率关系示于图 1-1 中曲线 2。从聚合机理看，活性聚合属于链式聚合。但其反应却有快引发、慢增长、无终止的特点，因此相对分子质量随转化率的提高而增大。

绝大多数缩聚反应属于逐步聚合。对于聚氨酯这样单体分子通过反复加成，使分子间形成共价键，逐步生成高分子聚合物的过程，其反应机理是逐步增长聚合，因此多称为聚加成反应（polyaddition reaction）或逐步加聚反应，但从更广的意义上讲，它与生成酚醛树脂的加成缩合反应、生成聚对二甲苯的氧化偶合反应等都属于逐步聚合。

环状单体在聚合反应中环被打开，生成线形聚合物，这一过程称为开环聚合。多数环状单体的开环聚合属于链式聚合。对某些反应，尽管单体和所得聚合物均相同，但由于反应历程不同，其聚合类型亦不相同。如用己内酰胺合成尼龙 6 的反应，用碱为催化剂时属于链式聚合，用酸催化则属于逐步聚合。因此对聚合反应进行分类时通常需要兼顾结构和机理。如果进一步划分，链式聚合又可按活性中心分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合等；而逐步聚合则可按动力学分为平衡缩聚和不平衡缩聚，如按大分子链结构又可分为线形缩聚和体形缩聚等。

Flory 的分类方法由于涉及到聚合反应本质，得到了人们的青睐。尽管按照聚合反应机理进行分类有时也有不够明确的地方，但时至今日，对于新的聚合反应，科学家们仍然习惯于从聚合反应历程进行分类，如活性聚合、开环聚合、异构化聚合、基团转移聚合等。当然，现在的许多新的聚合反应虽然仍可归为某类传统的聚合类型，但其特征已有了明显变化。

1.3 聚合物的分类

与聚合反应相似，聚合物也可从不同的角度进行分类，目前尚无统一的方法。

1.3.1 按聚合物的来源分类

以来源分，高分子化合物可划分为合成高分子和天然高分子两大类。

合成高分子是指用结构和相对分子质量已知的单体为原料，经过一定的聚合反应得到的聚合物。这一类聚合物是高分子化学研究的重点。

天然高分子可分为无机高分子和有机高分子。天然无机高分子如我们熟悉的石棉、石墨、金刚石、云母等。天然有机高分子均由生物体内生成，与人类有着密切的联系。如用作织物材料的棉、麻、丝、毛、革等；用作建筑及日用品材料的木、竹、漆等；用作食物的蛋白质、淀粉等。天然有机高分子，特别是生物高分子如蛋白质（酶、血红蛋白等）、核酸（DNA、RNA、脱氧核糖核酸等）等具有相对分子质量巨大、化学结构精确、带有大量功能性基团的特点。长期以来，科学家们一直为自然界能在如此温和的条件下（在生物体的温度和压力下）合成出如此精美的物质赞叹不已。模拟自然条件下合成高分子化合物是当前分子科学的一个重要发展方向。

1.3.2 按聚合物的性能分类

聚合物主要作材料使用。依材料性能大致可分为结构材料和功能材料两大类。

我们常提到的塑料、橡胶、化纤三大合成材料多用作结构材料。主要的塑料品种有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯。主要的橡胶品种有丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶。主要的化纤品种有涤纶、尼龙、腈纶、丙纶。

作为功能材料用的聚合物一般称为功能高分子。依其功能可分为反应型高分子，如高分子试剂、高分子催化剂；光敏型高分子，如光刻胶、感光材料、光致变色材料；电活性高分子，如导电高分子；膜型高分子，如分离膜、缓释膜；吸附型高分子，如离子交换树脂、吸水树脂等。各种功能性高分子的合成也是高分子科学的一个重要发展方向。

1.3.3 按主链结构分类

根据主链结构，可将聚合物分为碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物和无机高分子四大类。

聚合物主链完全由碳原子构成的称为碳链聚合物。绝大部分烯类和二烯类单体的聚合产物属于这一类聚合物。

聚合物主链除碳原子外，还含有氧、氮、硫等杂原子的称为杂链聚合物。如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚硫橡胶等。

聚合物主链不含碳原子，主要由硅、硼、铝、氧、氮、硫和磷等原子组成，但侧基由有机基团组成的称为元素有机聚合物。典型的例子是有机硅橡胶，其主链是硅氧链，侧基为甲基、乙基等。

主链和侧基均无碳原子的称为无机高分子。

1.3.4 按反应分类

最常见的是按反应历程划分，经加聚反应得到的产物称为加聚物，经缩聚反应得到的产物称为缩聚物。

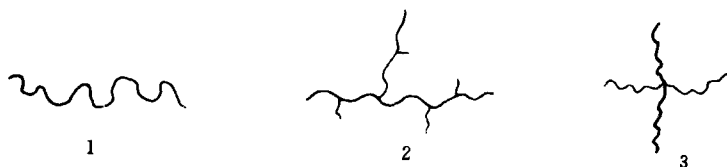
从参加反应的单体种类看，如果只用一种单体进行聚合，所得聚合物称为均聚物。如果用两种或两种以上单体共同进行聚合，所得聚合物称为共聚物。进一步按不同单体在大分子链上排布的方式，共聚物还可分为无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物和接枝共聚物等。

1.3.5 按分子链形状分类

根据分子链的形状，聚合物可分为线形、支化型、星形、梳形、梯形、半梯形和交联型聚合物等多种（见图 1-2）。

分子链的形状与聚合反应密切相关，如用配位聚合法合成的高密度聚乙烯为典型的线形聚合物，而用自由基法合成的低密度聚乙烯则为典型的支化型聚合物。

高分子链间通过化学键连接形成网状结构称为交联型聚合物。交联反应可以在聚合过程中发生，如酚醛树脂的交联固化；也可在聚合物形成后再通过化学反应使线形聚合物交联成交联型聚合物，如橡胶的硫化。



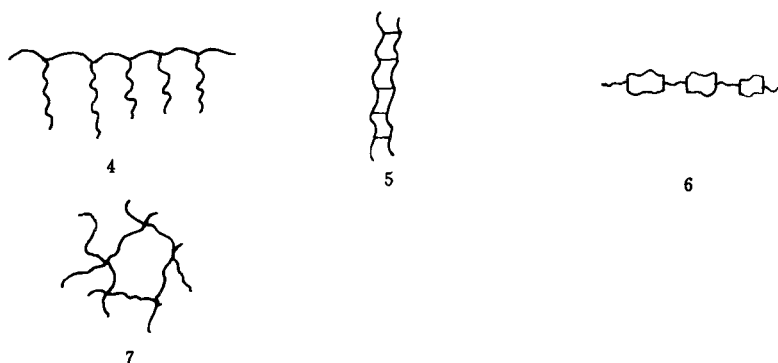


图 1-2 聚合物的分子链形状

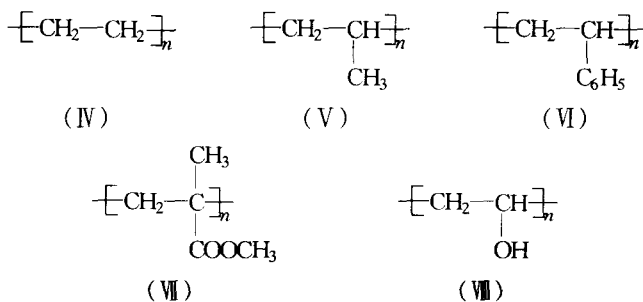
1. 线形聚合物 2. 支化型聚合物 3. 星形聚合物 4. 梳形聚合物
5. 梯形聚合物 6. 半梯形聚合物 7. 交联型聚合物

1.4 聚合物的命名

高分子化学是一门新兴科学，面对日益增多的聚合物品种，至今仍没有一个统一、简便、为人们广泛接受的命名法。下面介绍几种常用高分子化合物的命名方法。

1.4.1 按聚合物的来源或结构命名

早期，合成聚合物一般是参照单体名称来命名。对加聚物，在聚合物所用单体或假想单体前加一个“聚”字，就成了它的名称。如聚乙烯（IV）、聚丙烯（V）、聚苯乙烯（VI）、聚甲基丙烯酸甲酯（VII）。聚乙烯醇（VIII）虽然是由单体醋酸乙烯经过一系列反应得到的，但仍参照聚合物重复单元结构，以假想单体“乙烯醇”的名称进行命名。典型的加聚物列于表 1-1。



对由两种不同单体合成的常规缩聚物，在其结构单元前加一个“聚”字。如由己二胺、己二酸缩聚的产物称为聚己二酰己二胺（IX），而由对苯二甲酸与乙二醇缩聚的产物则称为聚对苯二甲酸乙二醇酯（X）。

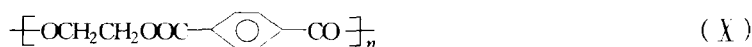
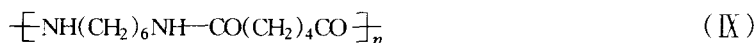


表 1-1

碳链聚合物

聚合物	符号	重复单元	单体
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚丙烯	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
聚异丁烯		$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
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	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}$
聚氟乙烯	PVF	$-\text{CH}_2-\underset{\text{F}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{F}}{\text{CH}}$
聚四氟乙烯	PTFE	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
聚三氟氯乙烯	PCTFE	$-\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-$	$\text{CF}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}$
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	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$
聚丙烯酸甲酯	PMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}$
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$
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	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$
聚乙烯醇	PVA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$
聚乙烯基烷基醚		$-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}}$
聚丁二烯	PB	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

续表

聚合物	符号	重复单元	单体
聚异戊二烯	PIB	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C=CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C---CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚氯丁二烯	PCP	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C=CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C---CH=CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$

表 1-2

杂链和元素有机聚合物

类 型	聚 合 物	结 构 单 元	原 料
聚 醚 —O—	聚 甲 醛	$\text{---O---CH}_2\text{---}$	HCHO 或 $(\text{CH}_2\text{O})_3$
	聚环氧乙烷	$\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$
	聚双(氯甲基)丁氧环	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{---O---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{Cl---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2\text{---O} \end{array}$
	聚二甲基苯撑氧	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---O---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---} \langle \bigcirc \rangle \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	环氧树脂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---O---} \langle \bigcirc \rangle \text{---C---} \langle \bigcirc \rangle \text{---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---} \langle \bigcirc \rangle \text{---C---} \langle \bigcirc \rangle \text{---OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚 酯 —OCO—	涤纶	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CHCH}_2\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$
	聚碳酸酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{O---C---} \langle \bigcirc \rangle \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC---} \langle \bigcirc \rangle \text{---COOH}$
	不饱和树脂	$\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH=CHCO---}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---} \langle \bigcirc \rangle \text{---C---} \langle \bigcirc \rangle \text{---OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	醇酸树脂	$\begin{array}{c} \text{---OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O---CO---} \langle \bigcirc \rangle \text{---CO---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---} \langle \bigcirc \rangle \text{---C---} \langle \bigcirc \rangle \text{---OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚 酰 胺 —NHCO—	尼龙 6,6	$\text{---NH(CH}_2)_6\text{NH---CO(CH}_2)_4\text{CO---}$	$\text{NH}_2\text{ (CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC (CH}_2)_4\text{COOH}$
	尼龙 6	$\text{---NH(CH}_2)_5\text{CO---}$	$\text{NH(CH}_2)_5\text{CO}$
聚 氨 酯 —NHOCO—		$\begin{array}{c} \text{---O(CH}_2)_2\text{O---C(=O)NH(CH}_2)_6\text{NHC(=O)---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	$\text{HO (CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN (CH}_2)_6\text{NCO}$

续表

类 型	聚 合 物	结 构 单 元	原 料
聚 脲 —NHCONH—		$\begin{array}{c} \text{—NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH—C(=O)NH(CH}_2\text{)}_6\text{—} \\ \text{NHC(=O)—} \end{array}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$
聚 砜 —SO ₂ —		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—C—C}_6\text{H}_4\text{—O—} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{—C}_6\text{H}_4\text{—S—C}_6\text{H}_4\text{—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO—C}_6\text{H}_4\text{—C—C}_6\text{H}_4\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Cl—C}_6\text{H}_4\text{—S—C}_6\text{H}_4\text{—Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$
酚 醛	酚 醛	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{—C}_6\text{H}_3\text{—CH}_2\text{—} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCHO}$
脲 醛	脲 醛	$\begin{array}{c} \text{—NHC(=O)NH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HCHO}$
聚 硫	聚硫橡胶	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—S—S—} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_4$
有 机 硅 —O—Si—	硅 橡 胶	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—O—Si—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl—Si—Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1.4.2 以聚合物的结构特征命名

针对某些聚合物大分子链上含有相同的特征结构的特点，以特征结构命名。如将主链中含有—O—结构的一类聚合物称为聚醚。类似的有聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲、聚砜等。表 1-2 列出了一些典型的聚合物名称。以这种方法命名的聚合物往往是指一大类聚合物，而不在于具体分子结构和单体来源，因而具有简单、综合性强的特点。

1.4.3 根据商品名称命名

目前生产和流通中各个厂家给自己产品起的商品名亦十分流行。尽管不科学，但许多著名品牌已为大家熟知，成为通用的俗名。

在我国，多用“纶”字作为合成纤维的商品名后缀。如涤纶（聚对苯二甲酸乙二醇酯），锦纶（尼龙 6），维纶（聚乙烯醇缩甲醛），腈纶（聚丙烯腈），丙纶（聚丙烯）等。聚酰胺类则采用了国外的叫法，称为尼龙（nylon）。尼龙后面的数字代表其单体来源，第一个数字代表二元胺中碳的数目，第二个数字代表二元酸中碳的数字。例如尼龙 6,10 即是用己二胺、癸二酸为单体合成的。

许多合成橡胶是由两种以上的单体合成的共聚物。其命名习惯上是从共聚单体中各取一个字，后面加“橡胶”两字。如丁二烯-苯乙烯共聚物称为丁苯橡胶，乙烯和丙烯共聚物称

为乙丙橡胶。对于均聚物，可以采用相同的方法，如顺丁橡胶、氯丁橡胶等。

在某些塑料的命名中，也采用了类似的加后缀“树脂”的方法。如苯酚-甲醛的聚合物称为酚醛树脂，甲醛、甘油、邻苯二甲酸酐反应得到的聚合物称为醇酸树脂等。

1.4.4 用英文缩写命名

聚合物的正式名称往往很长，为简便起见，在文章和文献中经常采用英文缩写符号表示。如聚苯乙烯（polystyrene）简称为 PS，顺丁橡胶（butadiene rubber）简称为 BR，聚醋酸乙烯酯（polyvinylacetate）简称为 PVAc 等。在文章中采用缩写符号表示聚合物名称时，第一次出现要注明全名，以免误解。另外在以英文缩写命名聚合物时要注意避免与人们已经约定俗成的英文缩写重复。

1.4.5 系统命名法

为避免聚合物命名中的一物多名或不确切而带来的混乱，国际纯化学和应用化学联合会（International Union Pure and Applied Chemistry，简称 IUPAC）于 1972 年提出一个以结构为基础的系统命名法。命名的基本规则是：

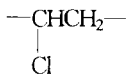
①确定重复单元结构。

②排好重复单元中次级单元的顺序。有取代基的部分或所连接的侧基元素最少的写在前边。

③根据 IUPAC 有机化合物的命名规则命名最小重复单元的名称。

④在该名称后面加上“聚”字。

例如聚氯乙烯，按 IUPAC 命名法其次级单元应写为：



故应称为聚（1-氯代乙烯）。聚丁二烯的次级单元为



则应称为聚（1-次丁烯基）。

IUPAC 的系统命名法虽然严谨，但十分复杂，所以自提出后一直没有得到广泛的认可和使用。

1.5 相对分子质量和相对分子质量分布

1.5.1 相对分子质量与聚合物的物理性能

聚合物之所以能作为材料使用，主要的一点在于它有一定的机械强度。聚合物的这种性能一方面是由于以共价键相连的大分子链有比小分子高得多的相对分子质量，另一方面是由于链状大分子间有比小分子间强得多的分子间作用力。

从表 1-3 可以看出，随着相对分子质量的逐渐增大，分子的物理性质发生了明显的变化。聚合物机械强度随相对分子质量的变化如图 1-3 所示。图中 A 点初具机械强度的最低相对分子质量，约以千数计。A 点以上机械强度随相对分子质量加大而迅速增大。到达临界点 B 点以后强度的增加逐步减慢，到达 C 点后强度不再明显增加。图中 A、B、C 三点的位置随聚合物的种类而变化。对于分子链间作用力强的极性聚合物，三点的位置向左移。

如聚酰胺，B点对应的聚合度约150。对于分子链间作用力弱的非极性聚合物，三点的位置向右移。如聚乙烯，B点对应的聚合度约在400以上。

表 1-3 含碳数不同的直链分子的物理状态

含 碳 数	物理状态和性质	用 途
1~4	气体	天然气
5~11	液体	汽油
10~16	液体	煤油
16~18	液体	柴油
18~22	晶态固体	制药
20~24	蜡状固体	石蜡
200	脆性固体	低聚物
2 000	硬性固体	低聚物
20 000	韧性固体	聚乙烯
1 000 000	极为坚韧固体	超高相对分子质量聚乙烯

不同用途的聚合物所要求的聚合度不同，表 1-4 列出常用塑料、纤维、橡胶的相对分子质量。虽然高的相对分子质量赋予了聚合物以优良的机械性能，但并不是相对分子质量越大越好。从合成的角度讲，相对分子质量越高合成越困难，工艺要求越苛刻。从加工的角度看，相对分子质量过大，聚合物熔体粘度过高，将难以加工。而且相对分子质量超过一定值后，机械强度不会有明显的增加。因此一般的聚合物在达到足够的强度以后，并不追求过高的相对分子质量。

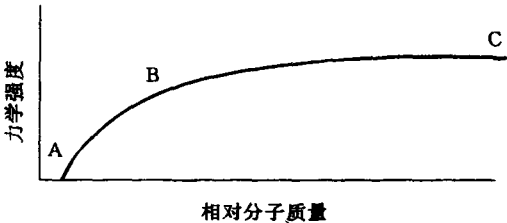


图 1-3 聚合物机械强度与相对分子质量的关系

表 1-4 常用聚合物相对分子质量示例

塑 料	相对分子质量/万	纤 维	相对分子质量/万	橡 胶	相对分子质量/万
低压聚乙烯	6~30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
聚氯乙烯	5~15	尼龙-66	1.2~1.8	丁苯橡胶	15~20
聚苯乙烯	10~30	维尼纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
聚碳酸酯	2~6	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12

1.5.2 相对分子质量的表示方法

与有确定相对分子质量的小分子不同，在聚合反应中要想得到每根大分子链相对分子质

量都一样的聚合物几乎是不可能的。实际上聚合物是一系列相对分子质量不等的同系物的混合物，具有多分散性和不均一性，因此我们所说的聚合物相对分子质量实际上是指它的平均相对分子质量。聚合物的平均相对分子质量和不同相对分子质量的确切分布对聚合物的加工性能和使用性能有极大影响，是聚合反应要控制的主要指标。

根据统计方法的不同，有多种不同的平均相对分子质量，使用较多的有：

数均相对分子质量。一般可通过冰点降低法、沸点升高法、渗透压和蒸汽压降低等方法测出：

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i/M_i)} = \sum N_i M_i \quad (1-3)$$

重均相对分子质量。可由光散射测定：

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum W_i M_i \quad (1-4)$$

粘均相对分子质量。可通过粘度法测定：

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum W_i M_i^\alpha}{\sum W_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1-5)$$

式中， α 为常数，通常 α 在 0.5~0.9 之间，所以有 $M_w > M_v > M_n$ 。

1.5.3 相对分子质量分布

聚合物相对分子质量多分散性又称聚合物的相对分子质量分布，主要有以下两种。

①以 M_w/M_n 的比值表示聚合物相对分子质量分布宽度，称为分布指数。对于相对分子质量分布均一的体系， $M_w = M_n$ 比值为 1，相对分子质量分布最窄。比值越大，分布越宽。相对分子质量分布宽度受聚合反应历程和聚合方法的影响很大，对许多活性聚合的产物，比值可接近 1，而自由基聚合的产物，分布指数要大得多。

②相对分子质量分布曲线。典型的聚合物样品的相对分子质量分布曲线如图 1-4 所示。在分布曲线上标出了不同平均相对分子质量的大体位置。

相对分子质量和相对分子质量分布是决定聚合物性能的重要因素之一，高分子化学的一个重要研究就是如何合成出具有预定相对分子质量和适当相对分子质量分布的聚合物。

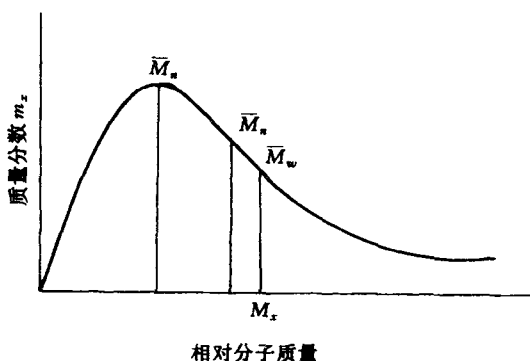


图 1-4 典型聚合物的相对分子质量分布曲线

自学内容 高分子科学和工业的发展简史

自古以来，人类就与高分子密切相关。早期是直接使用天然高分子，如棉、毛、丝、革、竹、木、藤；淀粉、蛋白质等。

19世纪初，人们开始对天然高分子进行改性研究并试图进行人工合成。1839年，Goodyear发明了天然橡胶的硫化，使之用于制作轮胎。1868年，Hyatt发明了硝化纤维素，1870年进行了工业化生产。1907年，德国合成出酚醛树脂。这方面的进展详见表1-5。

表 1-5 高分子和高分子科学的发展历史（简表）

年代及发展特征	高分子工业	高分子科学	附 注
19 世纪之前天然高分子的加工和利用	食物蛋白质、淀粉、棉、麻、毛、丝、皮革；木材，竹材、天然橡胶；造纸、油漆、虫胶等	1833 年，Berzelius 提出“Polymer”一词（包括以共价键、非共价键联结的聚集体）	中国古代的丝绸、造纸术、桐油漆等。1493~1496 年哥伦布第二次美洲航海至海地，看到当地人用橡胶球作游戏。1735 年法国科学院探险队的 Charles M. Condamine 深入亚马逊河热带丛林发现野生橡胶树，以及当地土人用树汁制套鞋、瓶子、球
19 世纪中叶，天然高分子的化学改性	天然橡胶的硫化（1838）（C. N. Goodyear） 硝化纤维（炸药）（1845）（C. F. Schöbein） 硝化纤维塑料（1868）（赛璐珞）（John. W. Hyatt） 最早的人造丝工厂（1889） 英国建成年产 1000t 粘胶纤维工厂（1900）	1870 年，开始意识到纤维素、淀粉和蛋白质是大分子 1892 年，确定天然橡胶干馏产物异戊二烯的结构式（W. A. Tilden）	其间，有多种缩聚、加聚物的初步合成工作：聚醚（1863）、聚对羟基苯甲酸、聚己内酰胺、聚苯乙烯（1839）、聚异戊二烯（1879）和聚甲基丙烯酸（1880）等等
20 世纪初叶高分子工业和科学创立的准备时期	酚醛树脂（1907）（L. Backeland） 丁钠橡胶（1911—1913） 醋酸纤维和塑料（1914—1927） 聚酯酸乙烯工业化（1925） 醇酸树脂（1926） 聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯（1928） 脲醛树脂（1929）	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（ $C_6H_{10}O_5$ ）组成（Green） 1907 年，分子胶体概念的提出（W. Ostwald） 1920 年，纤维素结晶的研究（Dubem） 1920 年，现代高分子概念共价键联结的大分子的提出（H. Staudinger）	1910 年，亚洲橡胶出口达 7000t，巴西生产野生橡胶 7000~8000t 实验技术发展背景：先进的光学仪器超显微显微镜、超速离心机、新粘度计、渗透计、X 射线衍射法
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），PPO（1964） Polysulfone（1965），PBT（1970） 耐高温高分子的开发（Marvel） PBI（1961），Nomex 纤维（1967—1972） 聚芳酰胺 异戊橡胶（1962）、乙丙橡胶（1961）、SBS（50 年代）	结晶高分子，高分子粘弹性、流变学研究的进一步开展 各种近代研究方法在分子结构研究中的应用和发展。例如：1960 年，高分辨 NMR 解析立构规整性（F. A. Bovey, U. Johnson） 1964 年，GPC 的发明和相对分子质量分布的测定（J. C. Moore） 各种热谱、力谱、电镜和 IR 手段的应用 1963 年，高分子载体合成法合成多肽（R. B. Merrifield） 1969 年，PVDF 的压电性	通用塑料 四大热塑性塑料：PE（LDPE，HDPE），PP，PVC，PS（塑料总产量的 80%） 四大热固性塑料：PF，UF，PU，UP（塑料总产量的 20%） 工程塑料品种：ABS，PA，PC，PPO，POM，PET，PBT，Polysulfone 等等 合成纤维主要品种：PET，nylon，PAN，PVA，PP 合成橡胶主要品种：丁苯、顺丁、氯丁、异戊、乙丙、丁基、丁腈橡胶 1963 年，Ziegler-Natta 获诺贝尔化学奖