

高分子科学教程

Textbook of Polymer Science

韩哲文 主编

张德震 杨全兴 王彬芳 编著

上海普通高校“九五”重点教材
上海市教育委员会组编
世界银行贷款资助项目

华东理工大学出版社

内 容 提 要

高分子科学是一门涉及面很广的学科,也是高等院校中材料、化学、化工等相关专业的重要基础课程。本书是作者参考与借鉴了国内外有关高分子方面的参考书,并结合自己多年的教学实践经验编写而成的。

全书分 12 章,内容包括:绪论、逐步聚合、自由基聚合、离子和开环及“受控”聚合、共聚合、聚合物的化学反应、聚合物的结构、聚合物的力学状态和分子运动、聚合物溶液、聚合物力学性能、聚合物的其它物理性能、以及聚合物的成型加工原理。本教程强调高分子科学的基本概念、理论和实践的论述,介绍了各类高分子化合物的合成、结构与性能,以及三者之间的内在关系。另外,每章末均附有习题。

本书可作为高等院校高分子专业的基础教材或教学参考书,也可供材料、化学和化工类各专业师生涉足高分子科学和高分子材料应用领域的基础教学参考书,还可供从事高分子材料科研和生产的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学教程/韩哲文主编.张德震,杨全兴,王彬芳编著. —上海:华东理工大学出版社, 2001.12

ISBN 7-5628-1007-9

I.高... II.韩... III.①张...③杨...④王... III. 高分子化学-教材 IV.063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 55204 号

高分子科学教程

韩哲文 主编

出版	华东理工大学出版社出版发行	开本	890 × 1240 1/16
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	23.75
邮编	200237 电话(021)64250306	字数	665 千字
网址	www.hdlgpress.com.cn	印次	2001 年 12 月第 1 次
经销	新华书店上海发行所发行经销	印数	1-5050 册
印刷	常熟市印刷二厂印刷		
ISBN	7-5628-1007-9/TQ·71		定价: 35.00 元

前 言

本教科书是为了适应 21 世纪课程教学体系和课程内容的改革,为高等学校高分子材料科学与工程专业、化学及化工类各专业基础教学而编写的。高分子科学教程由高分子化学、高分子物理和高分子成型加工原理三部分构成。由于高分子材料品种多、产量大、用途广、效益高,所以各行各业都有可能涉及到高分子材料的制备、物性表征和测定、以及材料的加工和应用等等。因此,一些非高分子专业的学生也有必要去拓宽他们的知识面,以了解一些最基本的高分子科学基础知识。本书是一本适用面很广的高分子学科基础教科书和参考书,可供上述专业的本、专科学生使用。

本书编写时除了参考国内外很多高分子方面的教科书之外,还汲取了近年来科学技术进步的有关成果。为适应教育改革的需要,从以下两个方面作了改进:一是任何学科的发展都依赖于构成该学科的基础资料的积累和选择。新的科研成果与理论,时时对旧的成果与理论产生冲击,教科书必须捕捉到这些变化。二是由于计算机和信息工程的高速发展,方便了资料的检索,因此教科书也不需要很大的篇幅罗列那些资料。世界各国的教育体系都在寻求改革,逐渐兴起用一些时间培养学生的独立思考和工作能力,我国教育改革也需要缩短教学学时,增加学生自学和自我提高能力的机会。所有这些都要求新的教科书在保持其综合性、系统性、科学性的同时尽量使陈述部分简洁,概念要清晰,并以高分子化合物的合成、结构和性能三者关系为主线,贯通整个高分子科学教程体系。目的是让学生把高分子科学理解为一个简明单一的学科体系,为进一步学习和研究打下良好的基础,并提高其寻求和处理详尽资料的能力。

高分子科学教程是在授完高等数学、物理、有机化学和物理化学课程之后所安排的较高年级的教学内容。本书是基于作者多年来在分子化学、高分子物理等课程教学经验的基础上编写的,为便于学生理解和复习,每章末均附有习题。

本书内容共分 12 章,第 1 章绪论,是介绍高分子化合物与小分子化合物在合成、结构和性能方面的显著区别,以及一些基本的和初始的高分子科学中的名词和概念。有了初步的高分子概念后,从第 2 章开始到第 5 章是介绍合成各种类型的高分子化合物的聚合反应。为便于学生由浅入深的理解,第 2 章讲述与有机化学衔接最为紧密的逐步聚合反应,一种通过官能团间缩合反应形成高分子化合物的过程。第 3 章和第 4 章分别介绍由自由基、离子和络合催化型等链式聚合反应,这些反应能使烯烃或不饱和键的小分子原料生成高分子化合物。第 5 章介绍共聚合反应,是由多种单体进行的聚合反应,它使聚合物的结构产生多变性,极大地增加了高分子材料的品种。第 6 章介绍高分子化合物的化学反应,其中一些高分子反应可用于制备新的高分子化合物,有一些是有害的高分子反应,能使高分子材料品质变坏,在实用中应尽量避免。第 7 章到第 11 章是介绍高聚物的结构与性能。其中第 7 章讲述高分子化合物的链结构和聚合物的凝聚态结构。第 8 章论述高分子链的分子运动及聚合物的力学状态、流变性。第 9 章介绍高分子的溶液性质、分子量及分子量分布的表征和测定。第 10 章介绍聚合物的力学性能,第 11 章则分别介绍高分子材料的电学、热学等方面的性能。本书最后的第 12 章简要地介绍聚合物成型加工原理,以及不同成型加工类型对高分子材料的结构和性能的影响。

本书由韩哲文教授编写第 1、4、5 章,杨全兴副教授编写第 2、3、6 章,张德震副教授编写第 7、8、9 章,王彬芳教授编写最后 3 章。全书由韩哲文教授修改统稿,并请吴平平、吴和融教授给予精心审阅,提出许多宝贵的修改意见。由于水平有限,本书在内容的选择和文字表述上均可能出现缺点和不足,敬请读者和同行给予指正。

本书的编写、印制和与读者见面,正是跨世纪之举,在以年代叙述时,已用数字代替了上、本、下世纪的提法,适逢新世纪之年出版此教科书,是千载难逢的机遇,令人兴奋不已。

编者

2000.12

目 录

第 1 章 绪论	(1)
1.1 高分子科学及其发展历史	(1)
1.1.1 合成聚合物的发展历史	(1)
1.1.2 高分子科学的发展历史	(2)
1.2 高分子的基本概念	(3)
1.3 聚合物的命名	(7)
1.3.1 根据单体来源或制法命名	(7)
1.3.2 根据聚合物的结构特征命名	(7)
1.3.3 根据商品命名	(7)
1.3.4 IUPAC 的系统命名法	(8)
1.4 合成高分子的制备方法	(8)
1.4.1 缩聚反应	(8)
1.4.2 加聚反应	(9)
1.4.3 开环聚合反应	(10)
1.4.4 高分子转化反应	(10)
1.5 聚合物的分子量和分子量分布	(11)
1.5.1 聚合物的平均分子量	(12)
1.5.2 聚合物的分子量分布	(13)
习题与思考题	(14)
第 2 章 逐步聚合	(16)
2.1 引言	(16)
2.2 缩聚反应	(18)
2.2.1 缩合与缩聚	(18)
2.2.2 缩聚反应分类	(19)
2.2.3 线型缩聚反应特征	(21)
2.3 缩聚反应平衡	(23)
2.3.1 官能团等活性概念	(23)
2.3.2 反应程度、平衡常数与平均聚合度的关系	(24)
2.3.3 影响缩聚平衡的因素	(27)
2.4 线型缩聚动力学	(27)
2.4.1 自催化体系	(27)
2.4.2 外加酸催化体系	(29)
2.5 线型缩聚物的分子量与分子量分布	(30)
2.5.1 线型缩聚物分子量的控制	(30)
2.5.2 线型缩聚物的分子量分布	(31)
2.6 体型缩聚	(34)
2.6.1 概述	(34)
2.6.2 Carothers 凝胶点方程	(34)

2.6.3	Flory 凝胶点方程	(36)
2.6.4	凝胶点的实验测定	(37)
2.7	其它逐步聚合反应	(37)
2.7.1	芳族取代反应制备聚砜	(38)
2.7.2	Diels-Alder 加成聚合	(38)
2.7.3	逐步加成聚合制备聚氨酯	(38)
2.7.4	加成缩合聚合制备环氧树脂	(39)
2.7.5	氧化偶合反应制备聚苯醚	(41)
2.8	逐步聚合方法	(42)
2.8.1	熔融缩聚	(42)
2.8.2	溶液缩聚	(42)
2.8.3	界面缩聚	(42)
2.8.4	乳液缩聚	(43)
2.8.5	反应注射成型(RIM)	(43)
	习题与思考题	(44)
第3章	自由基聚合	(46)
3.1	自由基聚合机理	(48)
3.1.1	自由基的活性与反应	(48)
3.1.2	单体结构与聚合类型	(49)
3.1.3	自由基聚合的基元反应	(50)
3.1.4	自由基聚合反应特征	(54)
3.2	引发剂和引发反应	(54)
3.2.1	引发剂的种类	(54)
3.2.2	引发剂分解动力学	(57)
3.2.3	其它引发作用	(59)
3.3	自由基聚合速率	(62)
3.3.1	聚合速率及其测定方法	(62)
3.3.2	稳态期聚合速率方程	(63)
3.3.3	温度对聚合速率的影响	(66)
3.3.4	各基元反应速率常数及聚合主要参数	(66)
3.3.5	自动加速现象	(68)
3.3.6	聚合过程中速率变化的类型	(70)
3.3.7	阻聚和缓聚作用	(70)
3.4	分子量与链转移反应	(72)
3.4.1	无链转移时的分子量	(72)
3.4.2	链转移反应对聚合度的影响	(74)
3.4.3	分子量分布	(79)
3.5	聚合热力学	(80)
3.5.1	热力学一般概念	(80)
3.5.2	聚合热(焓变)	(80)
3.5.3	聚合上限温度	(81)
3.6	聚合方法	(82)
3.6.1	引言	(82)

3.6.2	本体聚合	(83)
3.6.3	溶液聚合	(84)
3.6.4	悬浮聚合	(85)
3.6.5	乳液聚合	(87)
3.6.6	各种聚合方法的比较	(91)
	习题与思考题	(92)
第4章	离子、开环及受控聚合反应	(95)
4.1	概述	(95)
4.2	正离子聚合	(96)
4.2.1	正离子聚合适用的引发剂和单体	(96)
4.2.2	正离子聚合反应机理	(97)
4.2.3	正离子聚合动力学	(101)
4.3	负离子聚合	(105)
4.3.1	负离子聚合适用的引发剂和单体	(105)
4.3.2	负离子聚合反应机理	(105)
4.3.3	活性聚合物	(107)
4.3.4	负离子聚合动力学	(108)
4.3.5	自由基聚合与离子型聚合的比较	(111)
4.4	络合配位聚合	(112)
4.4.1	聚合物的立构规整性	(112)
4.4.2	非极性烯烃单体的 Ziegler-Natta 聚合反应	(115)
4.4.3	双烯烃类单体配位聚合	(120)
4.4.4	π -烯丙基络合物和氧化铬催化剂的聚合反应	(121)
4.5	开环和开环异位聚合	(123)
4.5.1	环状单体的种类	(123)
4.5.2	环状单体的聚合活性	(124)
4.5.3	逐步开环聚合	(124)
4.5.4	自由基型开环聚合	(125)
4.5.5	正离子开环聚合	(126)
4.5.6	负离子开环聚合	(128)
4.5.7	开环异位聚合	(131)
4.6	基团转移聚合	(132)
4.6.1	基团转移聚合机理	(133)
4.6.2	基团转移聚合(GTP)的条件	(133)
4.6.3	基团转移聚合的受控聚合特征	(135)
4.7	原子转移自由基聚合	(136)
4.7.1	“活性”自由基聚合的发展	(136)
4.7.2	原子转移自由基聚合	(137)
4.7.3	原子转移自由基聚合的应用	(139)
	习题与思考题	(140)
第5章	共聚合反应	(142)
5.1	概述	(142)

5.1.1	共聚反应的意义	(142)
5.1.2	共聚物的类型	(143)
5.2	共聚物的组成	(143)
5.2.1	二元共聚物组成微分方程	(144)
5.2.2	共聚物组成曲线和共聚合反应类型	(146)
5.2.3	共聚物组成的积分方程	(148)
5.2.4	共聚物组成分布及其组成的控制方法	(150)
5.3	共聚物链的微结构和序列分布	(151)
5.4	共聚合速率方程	(154)
5.4.1	化学控制终止反应的速率方程	(154)
5.4.2	扩散控制终止反应的速率方程	(154)
5.5	竞聚率的测定	(155)
5.5.1	竞聚率的测定方法	(155)
5.5.2	竞聚率的求算方法	(156)
5.5.3	影响竞聚率的因素	(158)
5.6	单体活性和 $Q、e$ 值	(159)
5.6.1	单体的相对活性	(159)
5.6.2	自由基的相对活性	(160)
5.6.3	影响单体活性的结构因素	(160)
5.6.4	表征单体结构的半定量参数 $Q、e$ 值	(162)
5.7	离子型共聚合反应	(164)
	习题与思考题	(165)
第6章	聚合物的化学反应	(167)
6.1	聚合物化学反应的特征及影响因素	(167)
6.1.1	聚合物化学反应特征	(167)
6.1.2	影响大分子链上官能团反应能力的因素	(168)
6.2	聚合物的化学转化反应	(169)
6.2.1	聚合物的相似转变	(169)
6.2.2	聚合度变大的化学转化	(173)
6.3	聚合物的降解	(182)
6.3.1	热降解	(182)
6.3.2	机械降解	(185)
6.3.3	氧化降解	(185)
6.3.4	化学降解和生化降解	(187)
6.3.5	光降解和光氧化	(188)
6.4	聚合物的老化和防老化	(191)
6.5	废弃高分子的再利用和绿色高分子概念	(192)
6.5.1	绿色高分子概念	(192)
6.5.2	环境惰性高分子废弃物的处理	(192)
6.5.3	可环境降解高分子材料的开发利用	(192)
	习题与思考题	(193)

第7章 聚合物的结构	(194)
7.1 高分子的链结构	(194)
7.1.1 高分子链的近程结构	(194)
7.1.2 高分子链的远程结构	(197)
7.2 聚合物的凝聚态结构	(203)
7.2.1 高分子间的相互作用	(203)
7.2.2 聚合物的凝聚态结构模型	(205)
7.2.3 聚合物的结晶形态及晶胞	(207)
7.2.4 聚合物的结晶过程	(214)
7.2.5 聚合物结晶的熔融和影响熔点的因素	(222)
7.3 聚合物的取向结构	(228)
7.4 聚合物的液晶态结构	(230)
7.5 共混聚合物的织态结构	(233)
习题与思考题	(235)
第8章 聚合物的分子运动	(236)
8.1 聚合物的力学状态和热转变	(237)
8.2 聚合物的玻璃化转变	(238)
8.2.1 玻璃化转变现象和玻璃化温度的测量	(238)
8.2.2 玻璃化转变理论	(240)
8.2.3 影响玻璃化温度的因素	(240)
8.2.4 玻璃化温度以下的转变	(243)
8.2.5 聚合物的粘流温度及其影响因素	(244)
8.3 聚合物熔体的流变性	(245)
8.3.1 粘性液体的流动特征	(245)
8.3.2 聚合物熔体的粘度	(247)
8.3.3 聚合物熔体粘度的测定	(251)
8.3.4 聚合物熔体的弹性现象	(253)
8.3.5 聚合物熔体的拉伸流动	(254)
习题与思考题	(255)
第9章 高分子溶液	(256)
9.1 聚合物的溶解	(256)
9.1.1 聚合物溶解过程的特点	(256)
9.1.2 聚合物溶解过程的热力学分析	(257)
9.1.3 溶剂的选择	(257)
9.2 高分子溶液的热力学性质	(259)
9.2.1 Flory-Huggins 晶格模型理论	(260)
9.2.2 Flory-Krigbaum 稀溶液理论	(263)
9.3 聚合物分子量测定	(264)
9.3.1 端基分析法	(265)
9.3.2 沸点升高和冰点下降法	(265)
9.3.3 蒸气压渗透法(VPO)	(266)
9.3.4 膜渗透压法	(268)

9.3.5	光散射法	(270)
9.3.6	粘度法	(274)
9.4	聚合物的分子量分布	(279)
9.4.1	高分子溶液的相分离	(280)
9.4.2	基于溶解度的分级	(280)
9.4.3	数据处理	(281)
9.4.4	凝胶渗透色谱	(282)
	习题与思考题	(287)
第 10 章	聚合物的力学性能	(288)
10.1	力学性质的基本物理量	(288)
10.1.1	应力与应变	(288)
10.1.2	模量与柔量	(288)
10.2	聚合物的高弹性	(290)
10.2.1	聚合物高弹性的特征	(290)
10.2.2	高弹性的高分子结构特征	(291)
10.2.3	橡胶弹性理论	(293)
10.2.4	橡胶网络的结构与溶胀	(297)
10.3	聚合物的粘弹性	(298)
10.3.1	蠕变	(299)
10.3.2	应力松弛	(300)
10.3.3	滞后现象	(301)
10.3.4	粘弹性的力学模型	(302)
10.3.5	时标	(304)
10.3.6	时温等效原理	(305)
10.3.7	粘弹性的实验测定	(306)
10.4	聚合物的力学强度	(306)
10.4.1	聚合物的拉伸强度和拉伸过程	(307)
10.4.2	脆性断裂和韧性断裂	(310)
10.4.3	银纹与剪切带	(311)
10.4.4	影响聚合物强度的因素	(313)
10.4.5	冲击韧性	(316)
	习题与思考题	(318)
第 11 章	聚合物的电学性能与热学性能	(320)
11.1	聚合物的电学性能	(320)
11.1.1	聚合物的介电性能	(320)
11.1.2	聚合物的导电性	(327)
11.2	聚合物的热学性能	(330)
11.2.1	聚合物的耐热性	(330)
11.2.2	聚合物的耐热性与分子结构的关系	(331)
11.2.3	耐热聚合物的结构	(331)
	习题与思考题	(334)

第 12 章 聚合物的成型加工	(336)
12.1 高分子材料	(336)
12.1.1 塑料	(336)
12.1.2 橡胶	(337)
12.1.3 纤维	(338)
12.2 高分子材料的添加剂	(340)
12.2.1 增塑剂	(340)
12.2.2 填料	(341)
12.2.3 润滑剂	(342)
12.2.4 稳定剂	(343)
12.2.5 着色剂	(346)
12.2.6 偶联剂	(347)
12.3 聚合物的成型加工	(348)
12.3.1 聚合物的成型加工性	(349)
12.3.2 聚合物的成型加工方法	(350)
12.3.3 塑料的成型加工	(351)
12.3.4 橡胶的成型加工	(355)
12.3.5 纤维的成型加工	(356)
12.3.6 成型加工过程中的化学与物理变化	(358)
习题与思考题	(361)
主要参数与符号一览表	(363)

第 1 章 绪 论

1.1 高分子科学及其发展历史

高分子科学是一门新兴的学科,包括高分子化学、高分子物理及高分子成型加工原理。它既是一门基础科学,也是一门应用科学。它是建筑在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科的基础上发展起来的。由于聚合物产量大、品种多、应用面广,因而迅速渗透到各个科学技术领域。在材料体系中高分子材料已发展到具有时代特征的重要阶段。

高分子科学是研究高分子化合物的合成和反应,以及聚合物的结构、性能、成型加工及其应用的一门学科。

在第二次世界大战前,只有几种材料用于文明社会中的商品制造,例如,用钢铁、玻璃、木材、石头、砖头或混凝土等来生产和满足公众的各方面需要,用棉花、羊毛、麻、蚕丝和一些农产品来制造纺织品。随着高分子科学的发展和石油工业的兴起,出现了各种合成纤维、塑料、橡胶、粘合剂和涂料,它们深入到人类生活中的各个领域,从而使高分子材料发展迅猛,远远超过了其他各类材料,可以说人类已进入了高分子材料的时代。

从远古时代人类就开始利用天然高分子材料,食物中的蛋白质、淀粉、御寒的棉、麻、丝、毛以及皮革,居住建筑的竹木等都是高分子,但直到 19 世纪末才知道它们的一些基本结构,因为早期的科学家没有发现适当的物理方法来测定溶液中高分子的分子量,不相信共价键能连接成非常大的高分子。直到 1888 年, Brown 和 Morris 使用冰点降低测定方法估算了淀粉水溶物的分子量为 30 000 左右, Gladstone 和 Hibbert 用同样的方法测定到天然橡胶分子量在 6 000 到 12 000 之间,或许还要高。但是,提出像淀粉,橡胶,蛋白质等这些物质具有高的分子量的结论并不被当时的学术界所承认,相反却认为冰点降低测定方法出了毛病,高的分子量数值被误认为是小分子缔合的结果。从 1890 到 1919 年间, Emil Fisher 在研究蛋白质的结构时开始提出高分子结构的论据。1920 年以后,由 Staudinger 提出聚苯乙烯,天然橡胶,聚甲醛都是共价键连接的大分子结构后,高分子的概念才被公众所承认。即使如此,高分子概念在此之后的 10 年仍遭到强烈的抨击。

1.1.1 合成聚合物的发展历史

高分子化学的开始可追溯到 1838 年和 1839 年。在 1838 年利用光化学第一次使氯乙烯聚合。1839 年合成了聚苯乙烯,同年英国的 Macintosh 和 Hancock 和美国的 Goodyear 发现了天然橡胶用硫磺进行硫化,这个工艺的成功可制备出柔软实用的橡胶产品,并用作轮胎和防雨布。

从 1840 年到高分子概念建立的 1930 年的 90 年间,有几项重要发明。1868 年 Hyatt 发明了硝基纤维素,推动了塑料工业的发展,它与樟脑混合生产硬质塑料。1870 年进行商业化生产,出现各种各样的被称做赛璐珞的商品。1893 年到 1898 年间英国开始了人造丝生产,20 世纪初合成了苯乙烯和双烯类共聚物,1907 年德国开发了酚醛树脂。

1929 年 DuPont 公司的 Carothers 开始从特定结构的低分子化合物进行高分子合成的系统研究,他的研究成果验证并发展了大分子理论,同时也开发了聚酰胺和聚酯的合成,到 1938 年出现了商业生产尼龙-66。1931 年出现了聚甲基丙烯酸甲酯,1936 年用聚醋酸乙烯酯和聚丁酸乙烯酯做安全玻璃的夹层,1937 年德国开始了工业生产聚苯乙烯,1939 年开发出聚氯乙烯

和脲醛树脂,美国开始了聚硫橡胶和氯丁橡胶的生产。所以,1930年到1940年间,近代高分子化学蓬勃发展。

由于第二次世界大战的刺激,合成橡胶工业得到迅猛发展。在二次大战前,主要橡胶产地受英国控制,德国为摆脱对天然橡胶的依赖,1939年完成了聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶的开发,战争期间又合成了聚氨酯。1941年日本占领了马来西亚,切断了天然橡胶对英美的供应,美国紧急开发了丁苯橡胶及丁基橡胶来替代天然橡胶,同期苏联开发了丁钠橡胶。这一时期也开始出现含氟聚合物。

从1945年到20世纪60年代,合成高分子化学和工程得到快速发展。1947和1948年出现了环氧树脂和ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)塑料。1950年生产了聚酯纤维和聚丙烯腈纤维。这期间,美国商业开发出聚硅氧烷。50年代由于Ziegler和Natta的贡献,出现了定向聚合,开发了高密度线型聚乙烯、等规立构的聚丙烯等高分子材料。同期Szwarc对负离子聚合和无终止的负离子活性聚合也进行了深入研究。又相继出现了聚甲醛、聚碳酸酯、聚氨酯泡沫塑料,合成橡胶方面有顺式聚异戊二烯,顺式聚丁二烯,乙丙橡胶,还有聚酰亚胺,聚苯醚,聚砜和丁苯嵌段共聚物等。

近年来,合成高分子化学向结构更精细、性能更高级的方向发展。如超高模量、超高强度、难燃性、耐高温性、耐油性等材料;生物医学材料;半导体或超导体材料;低温柔性材料以及具有多功能性的材料。

1.1.2 高分子科学的发展历史

早在19世纪,人们对高分子的某些物质的特征产生了新的认识,1826年Faraday指出天然橡胶的化学式为 C_5H_8 ,每一个单元含有一个双键,是通过双键引入次价结合,成为不同于小分子化合物的聚集体。1839年Simon发现苯乙烯液体加热后可变成聚苯乙烯固体,在1877年Kekule提出与生命有关的天然有机物——蛋白质、淀粉、纤维素等应具有长链结构。正是因为这种特殊结构赋予其不同于小分子有机化合物的特殊性质。1879年发现了异戊二烯的聚合现象,1880年发现了甲基丙烯酸甲酯的聚合现象等等,并提出这些物质具有很大分子量的“胶体学说”,把高分子的一些物理化学行为解释为小分子聚集成胶体状态的性质。

1929年,Staudinger发表了他的“论聚合作用”的著名论文,论述了聚合过程是小分子彼此之间以共价键结合,形成长链大分子的过程,高分子溶液性质是这长链大分子的“分子胶体”的行为,本质不同于小分子缔合形成的胶束状态。此后,由于Staudinger的一系列卓有成效的研究,逐渐在与胶体缔合学说的论争中建立了大分子概念,进入20世纪30年代,高分子学说已被人们普遍接受。1953年Staudinger以“链状大分子物质的发现”而荣获诺贝尔化学奖。

高分子学说的建立是20世纪最伟大科学进展之一,有力地促进了高分子科学和高分子化学工业的发展。为阐明高分子的长链线型结构,Carothers在1929年发表了有机小分子逐步缩合生成高分子化合物的观点。致使他在1935年发明了比蚕丝性能还好的合成纤维——尼龙。1930年Kuhn首次把统计理论用于高分子,得到了长链高分子的分子量分布曲线。1939年Gauth,Mark和Kuhn分别讨论了高分子链的构象统计问题,建立了橡胶弹性统计理论的基础。结合分子量和分子量分布,聚合物结晶和取向等结构和性能测定方法的逐渐建立和完善,从而奠定了高分子物理学的基础。

二次世界大战以后,高分子科学体系已经形成,高分子化合物的合成及聚合反应机理和动力学理论的逐步建立,形成了高分子化学基础。20世纪50年代Ziegler和Natta发明了配位定向聚合技术,获得了具有立构规整性主链的高分子化合物。不仅产生了极有工业意义的高分子材料,也促进了链结构、聚合机理、结构与性能关系研究的进一步发展。1965年这两位科学家以“关于有机金属化合物及聚烯烃的催化聚合的研究”获得了诺贝尔化学奖。另一位高分子科学奠基人Flory在聚合反应原理、高分子结构、高分子物理化学等方面的贡献,在1974年以

“高分子物理化学的理论与实验方面的基础研究”获得诺贝尔化学奖。

20世纪60年代,高分子科学的发展进入了一个转折点,从基础规律性研究转向设计创新性研究,从高分子合成、结构与性能三者之间的关系的规律性认识,发展到能设计开发高性能、高强度、高模量或高耐热稳定的高分子材料,以适应高新技术领域的需要。当前高分子科学正从多学科的角度,从分子水平理解高分子的结构与性能关系。从分子设计组装,优化结构的制造工艺,开发出新的高性能和功能的材料,以适应新世纪对材料的需要。

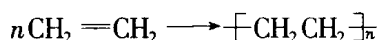
高分子科学已发展成为一门非常成熟的学科,包括聚合物的合成、分子结构表征、高分子物理、高分子物理化学和成型加工等。高分子材料由于在工程方面的优势,例如高强度、有弹性、重量轻、防腐蚀、价格低廉和加工方便,所以应用十分广泛。从20世纪60年代中期开始,在材料科学的重大发展中,与聚合物相关的主要是研究已经开发的合成高分子材料的改性、共混及复合,以获得具有优异综合性能的高分子材料。因此,聚合物科学技术的前景是需要合成化学、物理化学和材料科学的相互结合,相互渗透,协同共进,以求得更大的发展。

1.2 高分子的基本概念

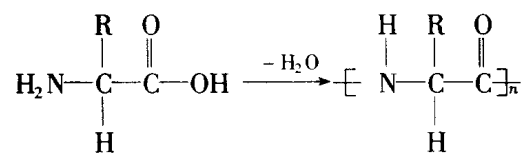
高分子化学中使用的很多术语和概念在普通化学教科书中并不出现,为此需要给予介绍,并给予适当的解释和定义。

(1) 单体

通过反应能制备高分子化合物的物质统称为单体。例如乙烯是单体,能聚合生成聚乙烯:

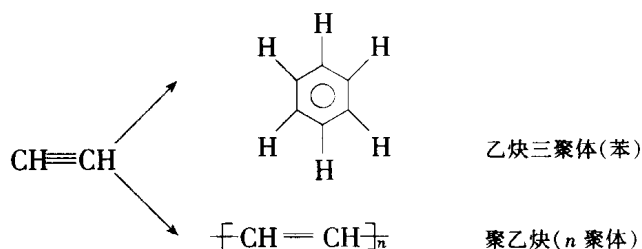
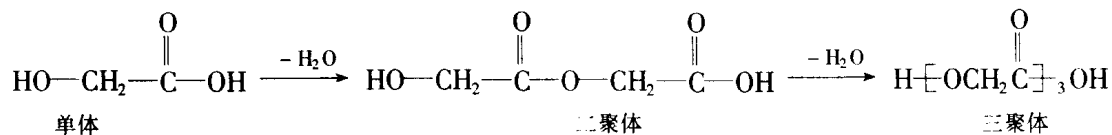


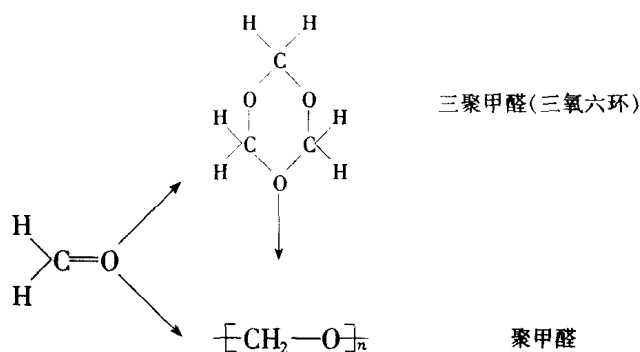
某一种氨基酸,若能相互反应失去小分子(水),则可聚合生成聚氨基酸,这个氨基酸也称做单体,是制备聚合物的原料



(2) 二聚体、三聚体……齐聚物

有的单体聚合是逐步进行的,两个单体结合生成二聚体,二聚体也能和单体结合生成三聚体,两个二聚体结合能生成四聚体,以此类推逐渐生成更多聚体。这些多聚体可以是线型的、也可以是环状化合物。下述反应说明了单体与生成的这些聚体的情形:

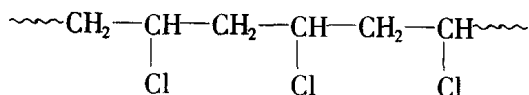




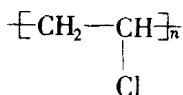
低分子量的聚合产物,例如二聚体、三聚体、四聚体、五聚体……无论是环状的,还是线形的统称齐聚物。齐聚物与通常所说的聚合物是很不同的,增减几个结构单元能使其物理性质有较大的变化。

(3) 聚合物

聚合物是指高分子量的聚合产物,又称做高聚物、高分子、大分子。常用聚合物的分子量高达 $10^4 \sim 10^6$,甚至更高。一个大分子往往由许多相同的、简单的基本单元通过共价键重复连接而成。例如聚氯乙烯分子由许多氯乙烯单元重复连接而成,可表示为:



或者



上式聚氯乙烯结构式中,端基只占大分子很少一部分,可忽略不计。方括号内的 $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$ 是构成聚氯乙烯的基本单元,称为结构单元,因是重复连接的,故又称做重复

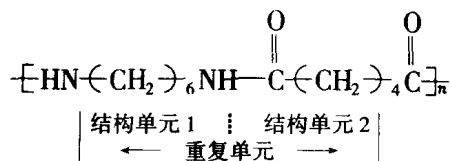
单元。它是由氯乙烯单体反应得到的结构单元,其元素组成和排列都与单体相同,仅电子结构发生变化,故又称单体单元。线形大分子类似一根链子,重复单元又可称为链节。因此聚氯乙烯分子中由单体反应后生成的结构 $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$, 可称做单体单元、重复单元、结构单元或

链节。方括号外的 n 代表重复连接的次数。在烯烃加聚生成聚合物的情况,又称为聚合度,定义为结构单元数目,聚合度是表征高分子大小的一个重要参数。

此类高分子化合物的分子量就是结构单元的分子量 (M_0) 与聚合度 (DP) 或结构单元数 n 的乘积,可表示为

$$M = DP \cdot M_0 = n \cdot M_0 \quad (1-1)$$

还有一类聚合物与聚氯乙烯不同,是由两种单体聚合生成的高分子。例如由己二胺和己二酸生成商品名称为尼龙-66 的高分子。其中重复单元是由两种结构单元 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ 和 $-\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ 组成:



这两种结构单元分别来源于单体己二胺 $\text{HN}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ 和单体己二酸

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$,但聚合过程中消除小分子水而失去了一些原子,这些结构单元不宜再称单体单元。

在这种情况下,重复单元数 n 和聚合度 DP 是不一样的,聚合度 DP 将是重复单元数(n)的两倍,也就是说在加成聚合和缩合聚合这两种情况下,聚合度 DP 总是表示为结构单元数。则在聚酰胺类聚合物中,聚合度与重复单元总数则有如下关系:

$$DP = 2n \quad (1-2)$$

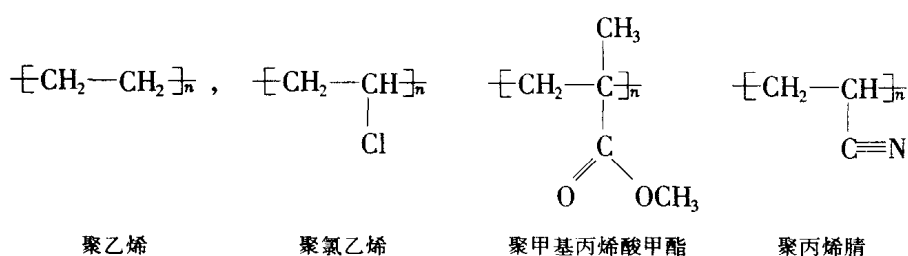
聚合物的分子量应表示为:

$$\bar{M} = n(M_{10} + M_{20}) = DP \cdot \frac{1}{2}(M_{10} + M_{20}) = DP \cdot \bar{M}_0 \quad (1-3)$$

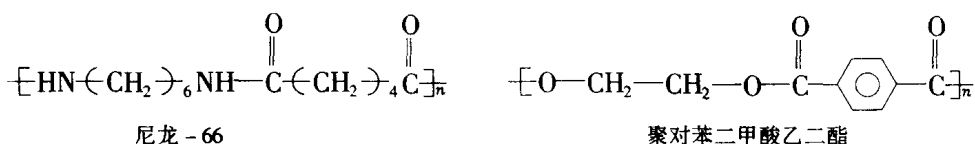
其中 M_{10} 和 M_{20} 分别是结构单元 1 和结构单元 2 的分子量。 \bar{M}_0 为结构单元平均分子量。

(4) 线型高分子

线型高分子是由长的骨架原子组成的,例如聚乙烯;也可以有取代侧基,例如聚氯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚丙烯腈等。骨架原子都是碳原子的又称碳链高分子:



而像尼龙-66,聚对苯二甲酸乙二醇酯等的线型高分子,其主链骨架原子还含有非碳原子,又称杂链高分子:



线型高分子通常是指可溶解在溶剂中的,在加热下可以融化或软化,固态时可以是玻璃态的热塑性塑料,有的聚合物在常温下呈柔顺性材料,也有的是弹性体。

(5) 支化高分子

支化高分子是由线型高分子链中派生出一些支链,其组成的结构单元和主链是相同的(如图 1-1 所示)。支化高分子也是可溶和可熔的,有很多性质和线型高分子类似,但物理和机械性能与线性高分子有时有明显的不同。例如支化高分子的结晶倾向要降低,溶液的粘度不同等。



图 1-1 支化高分子



图 1-2 交联高分子

(6) 交联高分子

高分子链间由化学键结合,可生成交联或网状高分子(如图 1-2 所示)。这样的高分子通常只能被溶剂溶胀,而不能溶解,也不能熔融。随着交联程度的增加,其能溶胀程度减少,当高

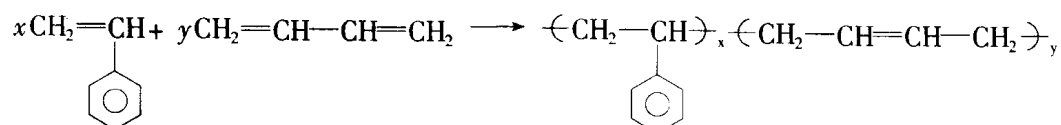
度交联时甚至于溶胀也不可能了。一些热固性树脂就是高度交联的。而作为橡胶弹性材料则具有较轻度的交联结构。

(7) 均聚物

由一种结构单元通过共价键连接起来构成的聚合物,称为均聚物,如上面提到的聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈等都为均聚物。

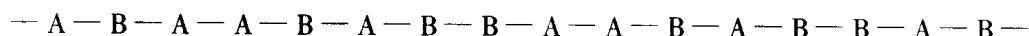
(8) 共聚物

由两种或两种以上单体聚合而成的聚合物叫共聚物。如将丁二烯与苯乙烯两种单体混合聚合,得到的是丁苯共聚物:

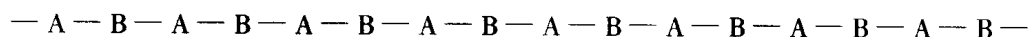


有很多高分子材料都是共聚物。按单体单元在聚合物链中的不同序列分布分类的话,共聚物有四种类型:

1) 无规共聚物:在聚合物链中不同单体单元的序列分布无规则。A 和 B 两种结构单元在链中的排列顺序是不能预测的。在烯类单体自由基共聚合时,通常得到的是无规共聚物,其性质与相应的均聚物是大不相同的。



2) 交替共聚物:顾名思义,交替共聚物就是 A 和 B 两种结构单元在聚合物链中交替排列。通过特定的烯类聚合能得到交替共聚物,其性能与两类均聚物的性质也大不相同。



3) 嵌段共聚物:聚合物链中由一种结构单元链段和另一种结构单元链段相接组成。兼具有两种均聚物的性质。



4) 接枝共聚物:主链由 M_1 单元组成,而支链由另一种 M_2 单元组成的共聚物,称为接枝共聚物。可用两类均聚物相互反应生成,也可由 A 种均聚物的主链上引入一些可反应的基团,再接上由 B 形成的支链构成接枝共聚物,也可以用具有支链结构的大单体与一般单体共聚而得。接枝共聚物的性质是两类均聚物的加合。

