

920809

高等学校教材

高分子化学及物理学

尚金山 郑菊英 编

兵器工业出版社

高分子化学及物理学

尚金山 郑菊英 编

兵器工业出版社

内 容 提 要

本书作为高等专科学校高分子类有关专业（塑料、合成纤维及合成橡胶等）的技术基础课教材。全书除绪论外共分两篇，第一篇介绍了高聚物的合成反应原理及化学变化；第二篇介绍了高聚物的结构、高分子溶液和高聚物的力学、流变学及电学性质。每章末均附有思考题及计算题。

本书对从事塑料、合成纤维和合成橡胶等生产及应用部门的研究人员、生产技术人员和干部亦有一定的参考价值。

本书由厉宝瑄等主审，经机械电子工业部教学指导委员会复查、兵工教材编审室审定并经孙业斌编辑加工，同意作为部级教材出版。

《高分子化学及物理学》

尚金山 郑菊英 编

兵器工业出版社 出版

（北京市海淀区车道沟10号）

新华书店总店科技发行所发行

各地新华书店经销

后沙峪印刷厂印装

开本：787×1092 1/16 印张：17.5 字数：429千字

1990年8月第1版 1990年8月第1次印刷

印数：2550册 定价：3.50元

ISBN 7-80038-230-3/0.14（课）

前 言

现在, 世界各国的生产力和科学技术正以很高的速度向前发展, 各工业部门及尖端科学领域无不大量采用高分子材料, 对材料的性能要求也越来越高。如在原子能工业中, 要求材料耐高温和各种高能射线的辐射; 在宇航技术中, 要求材料的密度小、强度高、耐高温和紫外光的照射等; 在电力及电子工业中, 要求材料具有优良的电绝缘性能、介电性能和一些特种电性能; 在化学工业中, 要求材料耐酸、碱及其它化学物质的腐蚀; 在建筑业及农业上, 要求材料具有良好的抗大气老化性能等。

近几年, 由于我国石油开采工业的迅速发展, 为高分子合成工业提供了大量的原料来源, 因此, 各类高分子材料, 特别是聚乙烯的生产、成型加工及应用得到了巨大的发展。为适应这种发展需要大批的专业技术人才, 许多工科类学校开设了高分子材料的生产、加工和应用专业。

本书为高等专科学校教材, 是塑料、合成纤维和合成橡胶等材料的生产和加工成型专业的主要专业基础课程。本书比较系统地阐述了高聚物的合成反应原理及化学变化; 讨论了高聚物的各种优良性能及其与结构的关系。这些理论知识是指导制定合理的生产工艺、成型加工工艺和正确选择及使用高聚物所必需的。

在本书的编写中, 参考了一些当代的国内外同类教材和著作, 内容具有一定的先进性。同时, 根据我国量和单位的国家标准 (GB 3100~3102-86) 对引用的图表进行了改造和数据的换算, 各公式中量和单位的名称及符号也尽量按国标选用。

本书的绪论、第一章、第二章、第三章、第六章、第七章和第八章由尚金山编写, 第四章、第五章和第九章由郑菊英编写, 全书由尚金山统稿。

本教材的教学时间约为110学时 (不包括实验时间)。其中绪论和第一篇约需50学时, 第二篇约需60学时。

本教材承蒙北京理工大学化学工程系厉宝瑄副教授、李惠生副教授、魏秀贞副教授和武超宇副教授的审阅, 他们对教材的初稿提出了许多宝贵意见, 对不合理之处进行了修正。机电工业部教材编审室的孙业斌副教授对编写本教材做了大量指导, 如在教材的系统性方面、采用国家标准方面及格式的规范化方面都作了具体的技术指导。另外, 程燕同志为本书进行了细致的描图。因此, 在这里向以上几位同志表示深切的感谢。

由于编者水平有限, 书中会存在一定的缺点和错误, 敬请读者不吝指正。

编者 尚金山 郑菊英

1989.10

EAB64101

目 录

绪论

第一节 高分子科学的历史概况	(1)
第二节 高分子的基本概念与特点	(2)
一、高分子的基本概念	(2)
二、高分子的基本特点	(4)
第三节 高聚物的分类及命名	(6)
一、高聚物的分类	(6)
二、高聚物的命名	(7)
第四节 高分子材料的优良性能及用途	(10)
一、塑料	(10)
二、合成橡胶	(10)
三、合成纤维	(10)
四、涂料及粘合剂	(11)
习 题	(11)

第一篇 高聚物的合成反应及化学变化

第一章 逐步聚合反应	(12)
第一节 概 述	(12)
一、逐步聚合反应的概念及特点	(12)
二、逐步聚合反应的类型	(13)
三、缩聚反应的机理及特点	(13)
四、缩聚反应的分类	(15)
第二节 线型缩聚反应	(16)
一、缩聚反应的一些官能团类型	(16)
二、平衡缩聚反应	(17)
三、不平衡缩聚反应	(22)
四、反应程度	(23)
五、线型高聚物的相对分子质量及其分布	(26)
第三节 体型缩聚反应	(29)
一、体型缩聚反应的特点	(29)
二、反应程度的控制及凝胶点的预测	(30)
第四节 逐步加聚反应	(32)
一、聚氨酯的合成反应	(32)
二、双键与活泼氢原子的加聚反应	(32)
三、第尔斯-阿得尔 (Diels—Alder) 反应	(33)
四、逐步开环聚合反应	(33)

第五节 缩聚反应的实施方法	(34)
一、熔融缩聚	(34)
二、溶液缩聚	(34)
三、界面缩聚	(35)
四、乳液缩聚	(35)
五、固相缩聚	(35)
习 题	(35)
第二章 连锁聚合反应	(38)
第一节 连锁聚合反应的特点及分类	(38)
一、连锁聚合反应的机理	(38)
二、连锁聚合反应的特点	(38)
三、连锁聚合反应的分类	(39)
第二节 连锁聚合反应的单体	(40)
一、聚合单体的组成和结构	(40)
二、单体的聚合性能	(41)
第三节 自由基聚合	(45)
一、自由基	(45)
二、引发剂	(46)
三、自由基聚合反应的机理	(50)
四、阻聚与缓聚	(56)
五、自由基聚合反应动力学	(57)
六、动力学链长与平均聚合度	(60)
第四节 聚合反应实施方法	(61)
一、本体聚合	(61)
二、悬浮聚合	(62)
三、乳液聚合	(62)
四、溶液聚合	(64)
第五节 离子型聚合	(64)
一、阳离子聚合反应	(64)
二、阴离子聚合反应	(67)
第六节 配位聚合	(71)
一、配位聚合的催化剂	(72)
二、配位聚合反应机理	(72)
三、配位聚合的特点	(75)
第七节 共 聚 合	(76)
一、共聚物的类型及共聚合反应机理	(76)
二、共聚物组成与原料组成的关系	(77)
第八节 开环聚合反应	(82)
一、开环聚合的意义及特点	(82)

二、开环聚合反应的机理	(83)
习 题	(85)
第三章 高聚物的化学变化	(88)
第一节 高聚物的官能团反应	(88)
一、官能团反应的应用	(88)
二、聚合物官能团反应的特征	(91)
第二节 聚合物的扩链与交联反应	(93)
一、端基聚合物的扩链反应	(93)
二、聚合物的交联反应	(94)
第三节 高聚物的降解	(96)
一、高聚物降解的概念	(96)
二、降解反应的分类	(96)
三、几类主要降解反应	(97)
第四节 聚合物的老化及防老	(102)
一、聚合物的老化及防老措施	(102)
二、聚合物的稳定剂	(103)
习 题	(106)

第二篇 高聚物的结构及物理性能

第四章 高分子链的结构	(107)
第一节 高聚物分子内和分子间的相互作用	(108)
一、化学键	(108)
二、分子的极性	(108)
三、次价力和内聚能密度	(110)
第二节 高分子链的化学结构与构型	(112)
一、链节的化学组成与结构	(112)
二、链的链接方式	(112)
三、高分子链的构型	(113)
四、支化、交联及链的端基	(115)
五、共聚物的结构	(116)
第三节 分子的内旋转和高分子链的柔顺性	(116)
一、小分子的内旋转	(116)
二、高分子链的构象	(118)
三、高分子链的柔顺性	(118)
四、影响高分子链柔顺性的主要因素	(121)
习 题	(123)
第五章 高聚物的聚集态	(124)
第一节 基本概念	(124)
一、聚集态和相态	(124)

二、高聚物的聚集态·····	(125)
第二节 高聚物的结晶形态及结构·····	(126)
一、晶态高聚物的特征·····	(126)
二、高聚物的结晶形态·····	(127)
三、晶态高聚物的结构模型·····	(130)
第三节 高聚物非晶态的结构·····	(131)
一、无规线团模型·····	(131)
二、局部有序模型·····	(132)
第四节 高聚物的玻璃化转变·····	(132)
一、高聚物的分子运动与聚集态转变现象·····	(133)
二、玻璃化转变及其机理·····	(135)
三、影响高聚物玻璃化温度的因素·····	(139)
第五节 高聚物的结晶过程·····	(145)
一、结晶高聚物的熔融和熔点·····	(145)
二、高聚物的结晶速度·····	(146)
三、高聚物的结晶过程·····	(147)
四、高聚物的结晶度·····	(148)
五、高聚物的结构对结晶性的影响·····	(150)
第六节 高聚物的次级转变·····	(154)
第七节 高聚物的取向态结构·····	(155)
习 题·····	(156)
第六章 高分子溶液 ·····	(158)
第一节 高聚物的溶解·····	(158)
一、高分子溶液的特点·····	(158)
二、高聚物的溶解过程·····	(159)
三、高聚物溶解过程的热力学解释·····	(159)
四、高聚物溶剂的选择·····	(160)
五、溶度参数的测定原理·····	(165)
第二节 高分子溶液的热力学性质·····	(167)
一、高分子溶液与理想溶液的偏差·····	(167)
二、弗洛里—哈金斯高分子溶液理论·····	(167)
三、理想溶液的依数性与高分子溶液的 θ 状态·····	(171)
第三节 高聚物相对分子质量的测定·····	(173)
一、高聚物平均相对分子质量的表征·····	(173)
二、高聚物相对分子质量的测定方法·····	(174)
第四节 高聚物的相对分子质量分布·····	(188)
一、凝胶色谱柱的功能·····	(188)
二、凝胶渗透色谱的基本原理·····	(190)
三、校准曲线与通用校正曲线·····	(191)

四、淋出液浓度的测定	(192)
五、GPC 谱图的测定	(193)
六、由 GPC 谱图求平均相对分子质量	(194)
第五节 高分子浓溶液	(195)
一、高聚物的增塑	(195)
二、共混高聚物	(197)
三、高聚物浓溶液的其它应用	(197)
习 题	(198)
第七章 高聚物的力学性质	(201)
第一节 玻璃态和晶态高聚物的力学性质	(201)
一、材料强度的常规试验方法	(201)
二、高聚物的拉伸	(205)
三、高聚物的强度和破坏	(207)
第二节 高弹态高聚物的力学特征	(211)
一、高弹态高聚物的特征	(211)
二、橡胶弹性的热力学基础	(212)
第三节 高聚物的粘弹性	(214)
一、高聚物粘弹性的表现	(214)
二、高聚物粘弹性的力学模型	(218)
三、高聚物粘弹性的时-温等效原理	(224)
四、高聚物粘弹性的测定	(225)
习 题	(227)
第八章 高聚物的流变性	(230)
第一节 流变学基本概念	(230)
一、液体的流动状态	(230)
二、液体的流动类型	(231)
三、液体的剪切流动	(232)
四、液体的流变学分类	(233)
五、非牛顿液体的表观粘度	(234)
第二节 高聚物熔体的流变性	(235)
一、高聚物熔体的流动曲线	(235)
二、对高聚物熔体流动曲线的解释	(236)
三、高聚物熔体的双对数流动曲线	(236)
第三节 影响高聚物熔体粘度的因素	(237)
一、高聚物分子结构对熔融粘度的影响	(237)
二、温度对熔融粘度的影响	(239)
三、压力对熔融粘度的影响	(239)
第四节 高聚物熔体在简单几何形状流道内的流动	(241)
一、高聚物熔体在直圆管内的流动	(241)

二、高聚物熔体在矩形扁流道内的流动	(244)
三、高聚物熔体在环形及异形流道内的流动	(246)
四、高聚物熔体在旋转圆筒中的流动	(246)
第五节 高聚物熔体在剪切流动中的弹性现象	(248)
一、离模膨胀	(248)
二、爬杆效应	(248)
三、不稳定流动和熔体破坏现象	(249)
第六节 高聚物熔体的拉伸流动	(250)
一、拉伸流动与拉伸粘度	(250)
二、拉伸粘度的测定方法	(251)
三、拉伸粘度的一些实验结果	(252)
四、研究拉伸粘度的意义	(253)
习 题	(254)
第九章 高聚物的电学性质	(256)
第一节 电介质的极化和介电性	(256)
一、分子的极化	(256)
二、电介质的介电常数和介电损耗	(257)
第二节 高聚物的介电性	(259)
一、高聚物的介电常数和介电损耗	(259)
二、影响高聚物介电性的因素	(260)
三、高聚物的介电松弛	(262)
第三节 高聚物的导电性	(263)
一、高聚物的导电特点	(263)
二、高聚物的体积电阻率与表面电阻率	(264)
三、影响高聚物导电性的因素	(264)
第四节 高聚物的电击穿	(265)
一、高聚物的击穿电压强度	(265)
二、击穿机理	(266)
第五节 高聚物的静电现象	(267)
一、高聚物的静电现象	(267)
二、静电的危害和防止	(268)
习 题	(268)

绪 论

第一节 高分子科学的历史概况

高分子化合物通常是指相对分子质量很高的一类有机化合物，又称聚合物或高聚物。研究高分子化合物的各种科学统称高分子科学，高分子化学及物理学是其中两个主要领域。高分子科学是许多科学家根据人类生产实践和社会实践进行大量科学实验和理论研究而逐步发展起来的一门新兴科学。

人类最初直接利用一些天然高分子物质，如毛皮、植物纤维和木材等作为衣服、工具和武器。随着人类生活和生产活动的发展，开始了对天然高分子材料的机械加工和改造。我国早在商朝就开始利用蚕丝纺织成绸缎，战国时期纺织业已相当发达，并传至国外。东汉时期我国就开始了用棉、麻造纸，以后又利用天然桐油和天然漆经过适当处理成为油漆，用于生活和生产用品的保护和美化。随着科学技术的不断发展，特别是化学和有机化学的出现，给人们研究天然材料的本质创造了条件，在研究天然高分子材料的化学组成和分子结构的同时，也开始了对这些材料的化学处理。在国外，1839年开始了对天然橡胶的硫化处理，制成了高弹性的产品；1868年，开始对天然纤维素的硝化工艺进行了研究，制得了第一种塑料——赛璐珞。这就是人类使用高分子材料的第一个阶段。

在20世纪初期，尽管人们还没有高分子的科学概念，但由于对有机化合物的理性认识加深，还是开始了合成高分子材料的实践活动。1908年贝克兰（Leo·Baekeland）利用普通有机化合物苯酚和甲醛合成了酚醛树脂及塑料；不久，又有人合成了脲醛、醋酸乙烯酯等树脂。这是人类开始高分子合成的实践活动时期。当然，在这一时期中，人们对高分子已进行了大量的理论研究工作。但是，由于高分子的本质并未被人们正确理解，高分子科学还没有建立起来，因此，合成高分子材料只停留在几个品种上，得不到迅速的发展。然而，这些生产活动和产品给人类带来了很大的利益，如酚醛塑料被用于电绝缘材料后，大大促进了电机、电器和仪表工业的发展。

科学技术的发展也促进了对高分子材料的理论研究工作。1920年德国科学家施道丁格（H·Staudinger）提出了链型高分子的概念，认为这些高聚物的形态和特性，都可以由“具有共价键连接的链型高分子结构”来解释，否定了当时处于统治地位的“胶粒论”学说。该学说认为，高分子是由无数个分子缔合而成。1926年他又把共价键结构的思想进一步发展到非线型的网状或体型高聚物中，解释了这类高聚物不能熔化和溶解的原理以及橡胶硫化的作用原理。人们利用这种学说，开始用加成聚合和缩合聚合的方法生产高分子化合物，这就诞生了高分子化学——一门研究高分子化合物合成和反应的科学，开始了在正确理论指导下，人工合成高分子材料的时代。此后，各种高分子材料的合成理论和生产实践便迅猛地发展起来。

1937年美国科学家卡罗瑟斯（Carothers）首先利用己二酸和己二胺合成了尼龙66，并做成了第一双尼龙袜，开始了合成纤维的历史，以后，又相继出现了许多合成纤维品种；20世纪30~40年代，高压聚乙烯、氟树脂、丁苯橡胶、丁腈橡胶都以较大的工业规模生产，自

由基聚合得到了广泛的应用和发展,同时也用阳离子聚合机理制得了聚异丁烯和丁基橡胶;1953年齐格勒(Zigler)发现四氯化钛-烷基铝络合催化剂,可使乙烯在常压或低压、50~70℃的温度下聚合、制得了分子量极高、具有规整线型结构、结晶度和密度都很高的聚乙烯;1955年纳塔(Natta)进一步用 α -TiCl₃和烷基铝络合催化剂制得了立构规整聚丙烯;从此,产生了对不饱和烯类单体的立体定向聚合理论,合成了一系列性能优良的高分子材料;其中,十分有意义的是合成了与天然橡胶的结构完全相同的橡胶-顺式聚异戊二烯。

在人们对高分子的链结构有了明确的认识之后,对这些分子链的聚集状态也开始了研究,发现相同的分子链,由于聚集状态的不同也使材料的一些性能和用途不同。研究高聚物结构、各种物理性能以及结构与性能关系的科学称为高分子物理学。在这一领域里的重大成就有:1932年施道丁格建立了高分子溶液粘度与分子量的关系;1930~1934年库恩(W. Kuhn)、顾斯(E. Guth)和马克(H. Mark)将统计力学用于高分子链的构象统计,建立了橡胶高弹性的统计理论;1942年弗洛里(P. J. Flory)和哈金斯(M. L. Huggins)借助于似晶格模型,运用统计热力学方法导出了高分子溶液的混合熵和混合焓等热力学性质的表达式,使高分子稀溶液的依数性得到了理论解释;1957年开勒(A. Keller)制得聚乙烯单晶,并提出了有名的高聚物晶态结构的“折叠链模型”,与弗洛里的“插线板模型”相对峙;1958年卡尔金(В. А. Каргин)报导了高聚物非晶态中存在微观有序性,提出了“链束模型”,与弗洛里的“无规线团模型”有严重分歧。从而,开始了对高聚物晶态和非晶态结构理论争鸣的局面。

随着科学技术的不断发展,一些现代测试技术和仪器逐渐用于高分子的研究中,像X-射线衍射、红外光谱、示差热分析、核磁共振、电子显微镜、反相色谱、激光小角散射以及中子小角散射等技术,在高聚物结构和性能的研究中发挥了重要的作用。目前,对高分子聚集态的研究正在加深。由于电子计算机的出现和应用,高分子科学正在向着一个新的阶段——高分子设计的发展方向发展。具有特定性能(例如耐高温、高强度、耐高能辐射、耐烧蚀等)高分子材料的化学结构及其聚集态结构可以预先从理论上设计出来,然后再设计出合成这些材料的工艺路线及具体方法。

新中国成立以来,我国的高分子科学和高聚物的生产及应用都得到了很大的发展。塑料、合成橡胶和合成纤维三大合成材料都已进行大规模的生产和应用,在发展高聚物科学理论方面也做出了较大的贡献。

第二节 高分子的基本概念与特点

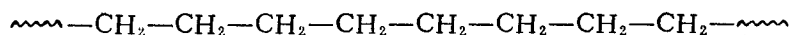
一、高分子的基本概念

高分子是由几种元素的原子用共价键连接起来的长链、支化链或网络状大分子。各原子不是无规律排列的,而是以一定的结构单元重复连接的。

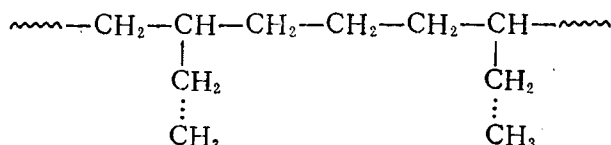
(一) 高分子的化学结构形式

按照化学结构形式将高分子分为以下几类。

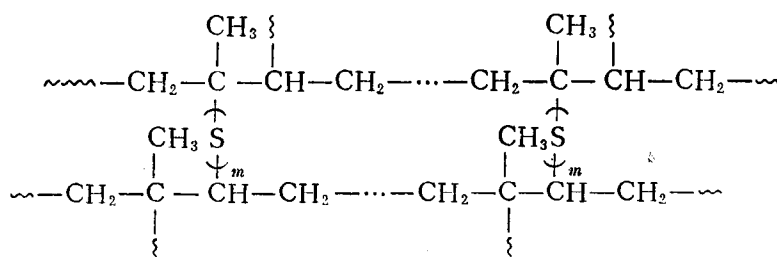
1. 线型高分子 线型高分子为线形长链,其形状如串珠。这一类高分子很多,二官能度单体(包括含一个双键的单体和含两个官能团的单体)经聚合反应生成的高分子绝大多数是线型结构,如高密度聚乙烯的结构为



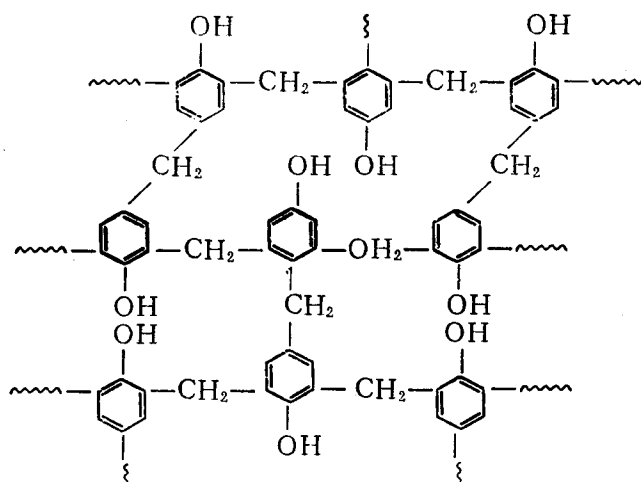
2. 支链型高分子 在大分子主链上含有一定数量侧链的高分子称为支链型高分子,其形状如树枝。低密度聚乙烯和用接枝共聚方法得到的ABS树脂是典型的支链型高分子。低密度聚乙烯的结构为



3. 网状高分子 高分子链用共价键进行横向连接而形成的网络结构分子称为网状高分子,其形状如渔网。这种高分子与体型高分子相比,其网点间距离较大(即网孔大),在不破坏聚合物的情况下,网络之间可以产生很大的相对移动并改变形状。例如,各种硫化橡胶是典型的网状高分子,硫化的天然橡胶(橡皮)结构为

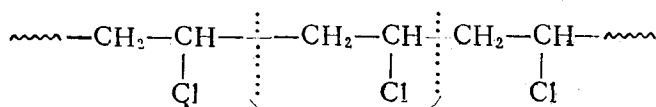


4. 体型高分子 体型高分子是一种立体网络的高分子,其形状如多格的笼子。这种高分子的网点距离小,网络稠密,不能产生较大的形变。已固化的酚醛树脂是典型的体型高分子,结构为



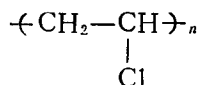
(二) 高分子的结构单元

高分子的化学结构与合成它的原料(称为单体)的化学结构有关。高分子的结构单元是指一个单体分子在聚合中形成高分子链上的一段结构。例如,聚氯乙烯分子链就是由氯乙烯分子形成的结构单元连接而成的。



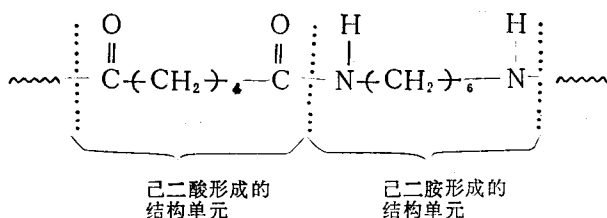
结构单元

一个高分子链常由几百或上千个结构单元重复连接而成。重复的最小结构单位称为重复单元或链节。高分子链常用缩简的形式写出，如聚氯乙烯分子链为



式中，括号内的结构为一个链节， n 称为重复单元数或链节数。

如果高聚物由两种单体合成，其分子链上便有两种单体形成的结构单元。如果这两种结构单元是严格交替连接的，其链节便包含两个结构单元，如尼龙66由己二酸 $[\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}]$ 和己二胺 $[\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ 两种单体经缩聚反应而成，其链节中包含两种结构单元



由烯类单体经加聚反应形成的高分子（如聚氯乙烯、聚苯乙烯等），其结构单元的组成与单体完全相同，仅是电子结构不同，这样的结构单元常称为单体单元。由缩聚反应形成的高分子（如上述尼龙66）的结构单元则比其单体分子少若干原子，这种结构单元不宜称为单体单元。

（三）高分子的聚合度

一个高聚物分子平均含有的结构单元数称为平均聚合度，简称聚合度，以 $\overline{DP}$ 表示。由此可知，聚合度与链节数 n 并不是一个概念。由一种单体进行加聚和缩聚反应而得的聚合物分别称为均聚物和均缩聚物，其链节都只含有一种结构单元，所以， $\overline{DP}=n$ ；由两种单体进行交替共聚而得的交替共聚物和由两种单体进行混缩聚而得的混缩聚物，其链节都由两种结构单元组成，所以， $\overline{DP}=2n$ 。由此可知，链节含有 x 种结构单元时，其平均聚合度为

$$\overline{DP}=xn \quad (0-1)$$

根据平均聚合度的定义可知，它等于聚合反应中起始单体分子总数 N_0 与生成的高分子总数 N 之比，即

$$\overline{DP}=\frac{N_0}{N} \quad (0-2)$$

二、高分子的基本特点

高分子与低分子相比具有以下基本特点：

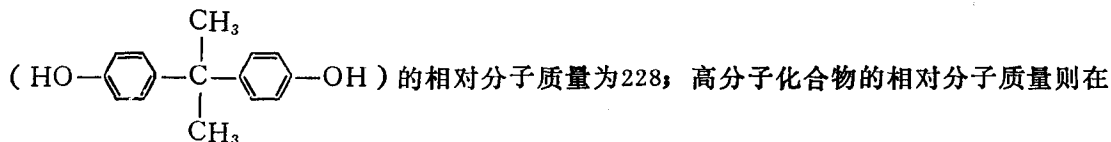
（一）相对分子质量大

高聚物的相对分子质量一般大于 10^4 ，常用高聚物的相对分子质量为 $10^5 \sim 10^6$ 。低分子化

化合物的相对分子质量一般低于 10^3 ，介于其间的是相对分子质量中等的化合物。高分子与低分子之间并无明显的界线，只是相对分子质量很高时，物质的许多性能开始区别于低分子化合物，如熔点高、强度大等，可作为具有一定形状制品或受力材料使用。

(二) 相对分子质量的多分散性

低分子化合物都具有确定的相对分子质量，例如，水的相对分子质量为18，双酚A



一定范围内变化，所谓的“纯”高分子化合物也要包含很多大小不等的同系物分子。这是因为，任何低分子物质只要其分子组成中的原子数量稍有变化，即能引起性能上的很大差异，能明显地区分为不同的物质。例如，正丁烷的沸点是 -0.5°C ，熔点为 -135°C ；而正戊烷的沸点是 36.1°C ，熔点是 -127.7°C 。分子中增加了一个 $-\text{CH}_2-$ 基，就引起沸点增加 36.6°C ，熔点增加 7.3°C 。随着相对分子质量的增大，同样数量原子团的变化引起性能的变化值逐渐减小。特别是相对分子质量进入高分子领域之后，由于分子的运动形式由整体运动变为链段和整体两重运动，使得一些热力学常数对相对分子质量的依赖性变得更小。例如，相对分子质量为 5×10^5 的高密度聚乙烯的熔点为 $129 \sim 130^\circ\text{C}$ ，而相对分子质量为 2×10^6 的超高相对分子质量聚乙烯，其熔点也只有 $130 \sim 131^\circ\text{C}$ 。在这里，大分子的链长增加了三倍，但熔点几乎没有变化。

在高聚物的合成中，由于各种因素的影响，所得产物中各分子的大小不等，并且，不能用蒸馏的方法分离（因高聚物不能蒸发），用溶解和结晶等方法也难以完全分离。因此，一般高聚物都是元素种类和结构方式相同，而相对分子质量不同的同系混合物。这种情况称为高聚物相对分子质量的多分散性，相对分子质量分布范围大时称为多分散性大，相对分子质量分布范围小时称为多分散性小。设 m 为高聚物样品的质量， i 级分的质量为 m_i ，则该级分的质量分数为 $w_i = m_i/m$ 。以 w_i 对级分的相对分子质量 M_i 作图，可得到相对分子质量分布曲线（图0-1）。

由实践知道，相对分子质量分布不同的高聚物，即使平均相对分子质量一样，其加工性能和应用性能也不相同，例如，相对分子质量高的级分使成型温度增高，而相对分子质量低的级分使制品的机械强度下降。

(三) 高分子链的结构复杂

高分子链从微观几何形状看，有线型、支链型、网状和体型等多种，其中，线型高分子因链的结构和外界条件（如温度、拉伸等）不同可以产生不同的形态（见图0-2）。单个分子可以成为伸直链、无规线团、折叠链和螺旋链等。分子链在不同条件下形成聚合物时，可以产生不同的聚集态结构，主要有无定形态和晶态两类。无定形态有多种模型，如分子链互不贯穿各自成球的线团微胞结构和分子链互相贯穿的穿插交缠结构。晶态结构也有多种模

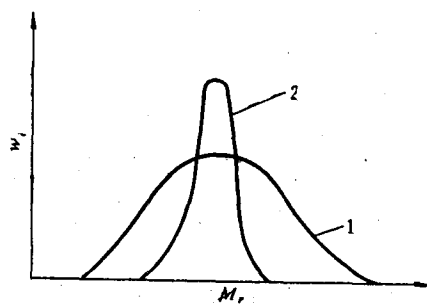


图0-1 两个高聚物样品的相对分子质量分布曲线
1—多分散性大的样品；2—多分散性小的样品。

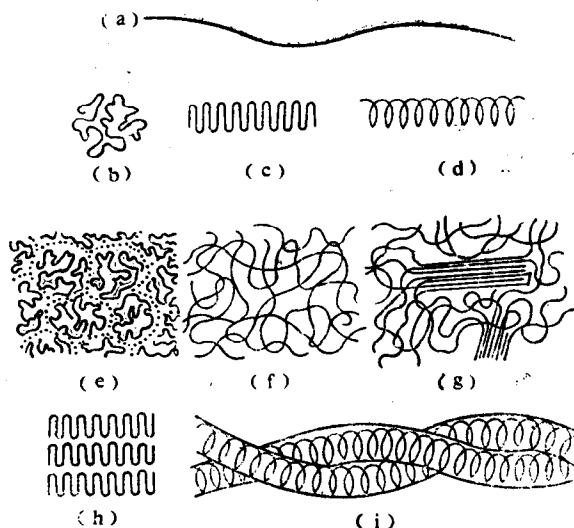


图0-2 高分子链及其聚集态的结构示意图

(a) 伸直链；(b) 无规线团；(c) 折叠链；(d) 螺旋链；(e) 线团微胞结构；
(f) 穿插交缠结构；(g) 缨状微束结构；(h) 折叠链晶体；(i) 二重螺旋结构。

型，如晶相与无定形相并存的缨状微束结构和折叠链规则排列的折叠链晶体结构。蛋白质分子的螺旋链则能成为二重螺旋结构等。

第三节 高聚物的分类及命名

一、高聚物的分类

高聚物可以从不同的角度进行分类，常见的有以下几种方法。

(一) 按高聚物的来源分类

1. 天然高聚物 自然界中由生物化合作用而形成的高分子化合物，例如纤维素、蛋白质、淀粉和天然橡胶属于这一类。

2. 天然改性高聚物 天然改性高聚物是由天然高聚物再经化学转变而制得的，例如，硝化纤维素和醋酸纤维素等属于这一类。

3. 合成高聚物 合成高聚物是用聚合方法将低分子原料制成的高聚物，这是目前产量最大、品种最多、应用最广的一类。象聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂、聚丙烯腈、聚酰胺、丁苯橡胶等都是这一类。

(二) 按大分子的几何形状分类

高聚物按大分子的几何形状（即化学结构形式）分为线型、支链型、网状和体型等几类。

(三) 按高聚物的受热行为分类

1. 热塑性树脂 这是一类大分子链柔性较大的线型或支链型高分子化合物，例如，聚乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等。这类高聚物加热至一定温度时便熔化成为粘流态，冷却之后又固化成为固体，可反复熔化及固化，因而可多次成型及利用。

2. 热固性树脂 这类树脂一般都是未反应完全的低聚物或高聚物，其分子结构中仍含有

许多可反应的官能团。这类聚合物在受热后首先熔化，接着，官能团之间发生交联反应成为体型结构而固化。此后，即使温度再升高，也不会再熔化，温度过高则分解。

3. 不溶性高聚物 对于一些刚性结构的线型、支链型、梯形和已固化的体型高聚物，如纤维素、丙阶酚醛树脂等，在加热至分解温度之前不会熔化，可称为不溶性高聚物，这类聚合物不能利用加热的方法加工，一般只作为制品形式存在。

4. 难溶性高聚物 聚四氟乙烯、聚均苯四酰亚胺和吡龙等一些线型和梯形耐高温聚合物，它们加热至分解温度时也不能熔融，只能略微软化，可称为难溶性高聚物。这些高聚物只能先压成型坯，而后进行高温烧结，或在很高的压力及温度下成型。

(四) 按高聚物的用途分类

高聚物在作为材料使用时，一般分为塑料、橡胶和合成纤维三大类。此外，还可作为涂料、粘合剂及离子交换树脂等多种用途的材料。

(五) 按高分子主链的化学结构分类

根据高分子主链的化学组成，常将高聚物分为碳链、杂链和元素有机高聚物三类。

1. 碳链高聚物 碳链高聚物的大分子主链完全由碳原子组成。这类高聚物主要是由连锁聚合反应的机理合成的，如表0-1所示的各种烯类和二烯类高聚物都属于这一类。

2. 杂链高聚物 杂链高聚物的大分子主链中除碳原子外，还有氧、氮、硫等杂原子。这类聚合物绝大多数是由逐步聚合而得到的，表0-2中所列为常见品种。

3. 元素有机高聚物 元素有机高聚物的大分子主链中没有碳原子，主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成，但侧基却由甲基、乙基和芳基等有机基团组成。有机硅橡胶是这类

中最典型的例子，其大分子的结构为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}_n$ 和 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}_n$ 等。

此外，对于大分子主链和侧链都不含碳原子的高聚物，一般称为无机高聚物。

二、高聚物的命名

高聚物有许多命名法，一种高聚物往往又有几种不同的名称。这里简述几种常用的命名法和系统命名法。

(一) 按高聚物的单体命名

习惯的命名方法是在合成高聚物的单体名称之前加一“聚”字，如乙烯聚合的产物称为聚乙烯，苯乙烯聚合的产物称为聚苯乙烯，对苯二甲酸与乙二醇进行缩聚反应而得的产物称为聚对苯二甲酸乙二酯；有的是在原材料名称后加“树脂”二字，如(苯)酚(甲)醛树脂，脲(甲)醛树脂；用作橡胶的高聚物，命名时常将原料名称后加“橡胶”二字，如丁(二烯)苯(乙烯)橡胶，乙(烯)丙(烯)橡胶等。表0-1和表0-2中的高聚物名称多数都是以原料名称为基础的命名方法，这种名称实际上是按高聚物链节所含结构单元的名称来命名的，在一定程度上也反映了高聚物的分子结构。但这种命名法有时易造成混淆，因为，同一种高聚物有时可用不同的原料来制备，例如具有 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$ 结构式的高聚物。用环氧乙烷、乙二醇、氯乙醇等单体通过适当的途径都可获得。

(二) 按高分子结构上所含特征基团命名