

内 容 简 介

本书是国家工科化学基础课程教学基地(四川大学)教材之一。

本书系统讲述了各种材料高分子化合物的合成原理和方法以及合成条件与材料性能的相关性。全书共7章,内容包括绪论、逐步聚合反应、自由基聚合反应、自由基共聚合反应、离子型聚合及配位聚合反应、聚合物化学反应以及高分子科学最新进展等。书中对各种重要聚合物的工业合成方法、特性及应用也作了简要的介绍,同时编录高分子人物传记和高分子小常识供读者参阅。本书还按照“高分子化学教学大纲”要求,在各章末编写习题供学习时使用,同时编写各章节学习提纲于书页切口侧,书末编录高分子化学名词解释、重要聚合物的命名及合成反应方程式和重要高分子化学题解,供学习时参考。

本书可作为高等院校高分子材料与工程专业、化学化工类专业的本科生教材,也可供从事高分子化学研究、应用和生产的有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学教程/王槐三,寇晓康编著. —北京:科学出版社,2002.3

(国家工科化学基础课程教学基地(四川大学)教材·21世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-009992-3

I. 高… II. ①王…②寇… III. 高分子化学-高等学校-教材

IV. O63

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第081548号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年3月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2002年3月第一次印刷 印张:22 3/4

印数:1—6 000 字数:427 000

定价:28.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

序

作为高分子科学第一部权威性教科书, P. J. Flory 的专著“Principles of Polymers”出版至今已有近半个世纪。这期间 G. Odian 编写的“Principles of Polymerization”当属本学科的经典性著作之一。北京大学、中山大学、浙江大学、复旦大学、四川大学(原成都工学院参加联合组建)等也先后编写和出版了多种版本的《高分子化学》教科书, 为培养我国高分子科学与工程专业技术人员做出了历史性贡献。

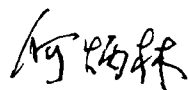
自从 H. Staudinger 提出高分子概念至今, 高分子科学已经历了近 80 年的发展。高分子化学作为一门兼具基础性和专业性特点的化学二级学科, 其基本知识构架已经相对完整——虽然还存在一些需要发展和完善之处。所以《高分子化学教程》一书编写的基本构架仍然遵循传统的、由 Flory 提出的按照聚合反应类型编排章节; 按照单体、热力学、动力学、聚合反应速率、相对分子质量及其分布、聚合反应影响因素、聚合反应方法和重要聚合物举例等层次编写各节内容。该书内容完整、结构严谨、层次清晰。作者遵照教学大纲编写各章节提纲附于书页外侧, 作为方便学生学习时掌握重点的一种尝试, 颇有新意。

近 50 年来, 随着我国高等教育事业的发展和教育体制的改革, 高等学校工科高分子材料与工程专业及其专业课程的设置已经经历了从宽到窄, 再到宽的过程。但是高分子化学却始终作为各相关专业的首门专业课程而受到一致的重视。近年来随着信息科学元器件制造、生命科学和生物医学材料和高分子材料科学与工程相互渗透、交汇和融合, 高分子化学也逐渐成为各相关专业本科生和研究生的重要必修课。

面对 21 世纪国民经济建设和社会发展对创新型、开拓型和复合型人才的需求; 为适应高等学校改革有关拓宽学生知识面、强化能力培养、提高教学质量和效率、减轻学生学习负担等教学改革目标, 有必要编写一本既能够充分包容高分子化学经典原理及方法, 同时又能够全面反映国内外材料高分子和功能高分子领域

的最新成就;既方便教师教学,更有利于学生学习的高分子化学教科书。

本书作者从事高分子化学本科及研究生教学 20 年,在分子化学特别是功能高分子材料合成及应用领域的研究成果颇丰,积累一定教学和科研经验,尤其了解学生在学习本学科时可能出现的困难和需求。本书的出版发行对高分子化学的教学、科研及成果转化等将产生积极的推动作用。



2001 年 12 月于南开园

前 言

四川大学高分子科学与工程学院是国内最早创办高分子学科专业的院系之一。近 50 年来,特别是改革开放以来,该学院同国内其他兄弟院校的相关院系一样在办学条件和办学规模等方面都得到了很大的发展,科学研究和教材建设等方面也取得了巨大成就。

这些年以来,国内高等学校工科专业的课程设置普遍繁多,学生学习负担相当繁重。如何提高教学效率,减轻学生学习负担,是每个高等教育参与者应当解决的现实问题。多少年来的教学实践已证明,在课堂上做详细笔记与聚精会神地理解授课始终存在着矛盾,多数学生都有顾此失彼的经历和体会。为了解决这一矛盾,集作者 20 年本科教学之经验,从教授者和学习者的双重角度出发,以提高教学效率为最终目的,本书在内容编排、取舍和原理解释等方面作了一些尝试。本书按照“高分子化学教学大纲”的基本要求尝试将本学科最重要的知识点进行量化,以提纲的形式编写于书页的切口侧,学生可以将其作为笔记提纲。这样教师在课堂上就有可能将学生的注意力引导到深入理解授课和创造性的思维上。若如此,读者将能够在较少的学时内掌握本学科的基本原理。基于此,本书既从教授者的角度出发,力求精汇本学科的基本知识构架、明晰各章节的内容结构和层次——这是本书编写的基本原则。同时从学习者的角度考虑,力求增加学习兴趣、提高学习效率、减轻学习负担——这是本书编写的主导思想。

本书按照聚合反应类别将材料高分子合成原理归类于逐步聚合反应、自由基聚合反应、自由基共聚合反应、离子型聚合与配位聚合反应等 4 章。同时,将高分子科学预备知识(绪论)和聚合物化学反应分别编为第一章和第六章。以单体、引发剂、热力学、动力学、聚合反应速率、聚合度、相对分子质量及其分布、聚合反应的影响因素和聚合反应方法等结构层次为主线编写各节内容。此外,本书还编录了高分子科学最新进展(第七章)和若干种重要聚合物的工业合成方法等内容供学生课外阅读和参考,这对于提高

读者的学习兴趣,强化理论与实践的联系当有裨益

本书编写过程中特别注意汲取国内外诸多“高分子化学”教科书之精华,力求博取众家之长。作者尤其感谢恩师——中国科学院院士何炳林教授的悉心指导和帮助。他对本书的基本内容和结构提出了许多宝贵的意见,特别为本书作序。作者还要特别感谢国家自然科学基金委员会化学学部高分子学科主任胡汉杰教授能够在百忙之中审阅书稿,对本书第七章“高分子科学最新进展”的编写提出宝贵的建设性意见。四川大学高分子科学与工程学院付强教授应邀为本书第七章编写“纳米结构聚合物”一节,作者谨致谢忱。

本校高分子材料与工程专业 1998 和 1999 级的同学在试用本书过程中曾提出宝贵的意见。谢默、查忠勇和蔡毅等同学分别承担本书附图的绘制和文献检索工作。本学院冉蓉、王亚宁、陈馨、冯小萍等同志承担本书的校勘工作,作者在此一并致谢。

然而作者毕竟水平有限,疏误在所难免,恳望读者批评指正,不吝赐教。

作者

2001 年 12 月于成都

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 高分子基本概念	(1)
1.1.1 高分子化合物的定义	(1)
1.1.2 高分子化合物的基本特点	(2)
1.2 大分子结构式与聚合反应方程式	(3)
1.2.1 聚合物分子结构式的书面表达	(3)
1.2.2 聚合反应方程式的书写规范	(8)
1.3 高分子化合物的分类及命名	(9)
1.3.1 高分子化合物的分类	(9)
1.3.2 高分子化合物的命名	(11)
1.4 相对分子质量、聚合度及相对分子质量分布	(16)
1.4.1 相对分子质量	(16)
1.4.2 聚合度	(19)
1.4.3 相对分子质量分布	(21)
1.5 聚合反应的分类	(23)
1.5.1 按照聚合反应过程中有无小分子生成进行分类	(23)
1.5.2 按照聚合反应机理进行分类	(24)
1.6 高分子科学的范畴	(28)
1.6.1 高分子化学	(28)
1.6.2 高分子物理或高分子物化	(28)
1.6.3 高分子工艺与工程学	(28)
1.6.4 功能高分子	(28)
1.7 高分子科学简史	(29)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、 高分子科学的奠基人 H. Staudinger	(31)
习题	(32)

第二章 逐步聚合反应	(34)
2.1 缩合反应与缩聚反应	(34)
2.2 逐步聚合反应单体	(35)
2.2.1 线型缩聚反应单体的类型	(36)
2.2.2 单体的聚合反应活性	(37)
2.3 线型缩聚反应平衡	(39)
2.3.1 线型缩聚反应的平衡常数	(39)
2.3.2 反应程度和聚合度	(41)
2.3.3 聚合度与平衡常数的关系	(43)
2.3.4 缩聚反应中的副反应	(46)
2.4 线型平衡缩聚反应动力学	(48)
2.4.1 聚酯反应机理	(48)
2.4.2 聚酯反应动力学方程	(48)
2.4.3 线型平衡缩聚反应的动力学研究方法	(52)
2.4.4 平衡缩聚反应动力学简介	(53)
2.5 线型平衡缩聚反应的相对分子质量控制、分布及影响因素	(54)
2.5.1 相对分子质量控制的方法	(54)
2.5.2 相对分子质量分布	(58)
2.5.3 线型平衡缩聚反应的影响因素	(62)
2.5.4 获得高相对分子质量缩聚物的基本条件	(65)
2.6 体型缩聚反应	(65)
2.6.1 体型缩聚反应的特点	(66)
2.6.2 无规预聚物和结构预聚物	(67)
2.6.3 凝胶点的计算	(70)
2.6.4 凝胶点的测定及三种凝胶点的数值比较	(81)
2.7 重要缩聚物举例	(82)
2.7.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯——涤纶	(83)
2.7.2 聚酰胺——尼龙	(84)
2.7.3 聚碳酸酯	(85)
2.7.4 聚酰亚胺及耐高温聚合物	(86)
2.7.5 全芳聚酰胺——液晶高分子	(87)

2.8 不平衡缩聚及其他逐步聚合反应	(87)
2.8.1 氧化偶联缩聚	(88)
2.8.2 自由基缩聚	(89)
2.8.3 分解缩聚——聚甲撑	(90)
2.8.4 环化缩聚	(90)
2.8.5 逐步加聚——聚氨酯	(90)
2.8.6 逐步开环聚合——环氧树脂	(92)
2.8.7 聚芳砜和聚苯硫醚	(93)
2.9 缩聚反应方法	(94)
2.9.1 熔融缩聚	(94)
2.9.2 溶液缩聚	(95)
2.9.3 界面缩聚	(95)
2.9.4 固相缩聚	(96)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、 高分子科学的开拓者 P. J. Flory	(97)
习题	(98)
第三章 自由基聚合反应	(100)
3.1 连锁聚合单体	(100)
3.1.1 取代基数目、位置、大小决定烯烃能否进行 聚合	(101)
3.1.2 取代基的电负性和共轭性决定烯烃的聚合 反应类型	(102)
3.2 连锁聚合反应热力学	(104)
3.2.1 聚合热	(105)
3.2.2 聚合焓对单体聚合能力的影响	(109)
3.2.3 单体的极性与聚合能力	(110)
3.2.4 聚合极限温度	(110)
3.3 自由基聚合反应机理及特点	(111)
3.3.1 自由基的产生及其活性	(111)
3.3.2 自由基聚合的基元反应	(113)
3.3.3 自由基聚合反应特点	(116)
3.4 引发剂和引发反应	(117)
3.4.1 引发剂种类	(117)
3.4.2 引发剂分解反应动力学	(119)

3.4.3	引发效率	(121)
3.4.4	引发剂选择的一般原则	(122)
3.4.5	其他引发方式	(123)
3.5	自由基聚合反应速率	(125)
3.5.1	聚合反应过程	(126)
3.5.2	聚合反应初期动力学	(127)
3.5.3	动力学方程的实验证据	(130)
3.5.4	速率常数	(131)
3.6	聚合度	(132)
3.6.1	动力学链长	(132)
3.6.2	无链转移时的聚合度	(133)
3.6.3	链转移反应对聚合反应速率和聚合度的影响	(133)
3.6.4	存在链转移反应时的聚合度	(134)
3.7	链转移反应	(137)
3.7.1	向单体转移	(137)
3.7.2	向引发剂转移	(138)
3.7.3	向溶剂转移	(139)
3.7.4	向链转移剂转移与相对分子质量调节	(141)
3.7.5	向大分子转移	(141)
3.8	自动加速过程	(142)
3.8.1	自动加速过程的实验现象	(143)
3.8.2	自动加速过程产生的原因和结果	(143)
3.8.3	不同聚合反应类型的自动加速过程	(146)
3.8.4	聚合反应速率的类型及控制	(146)
3.9	阻聚和缓聚	(148)
3.9.1	阻聚和缓聚作用	(148)
3.9.2	阻聚剂和阻聚机理	(148)
3.9.3	阻聚剂选择原则	(150)
3.9.4	烯丙基类单体的自动阻聚作用	(150)
3.9.5	氧的阻聚和引发作用	(151)
3.9.6	阻聚剂在引发反应速率测定中的应用	(151)
3.10	相对分子质量控制、分布及影响因素	(151)
3.10.1	相对分子质量控制及影响因素	(152)

3.10.2 相对分子质量分布	(155)
3.10.3 自由基聚合物分散度大于缩聚物的原因	(157)
3.11 速率常数的测定和计算	(158)
3.11.1 速率常数的测定和计算	(158)
3.11.2 自由基寿命测定原理简介	(159)
3.12 聚合反应方法	(159)
3.12.1 本体聚合	(160)
3.12.2 溶液聚合	(161)
3.12.3 悬浮聚合	(162)
3.12.4 乳液聚合	(164)
3.13 重要加聚物举例	(174)
3.13.1 聚乙烯	(174)
3.13.2 聚氯乙烯	(175)
3.13.3 聚苯乙烯	(176)
3.13.4 有机玻璃板材的生产	(179)
3.13.5 聚丙烯腈	(180)
高分子小常识 1——通用塑料和工程塑料	(181)
高分子小常识 2——普通高分子材料的简易鉴别方法	(182)
习题	(184)
第四章 自由基共聚合反应	(186)
4.1 共聚物的类型及命名	(187)
4.2 二元共聚物组成微分方程	(188)
4.3 典型二元共聚物的组成曲线	(191)
4.3.1 恒比共聚($r_1=r_2=1$)	(192)
4.3.2 交替共聚($r_1=r_2=0$)	(193)
4.3.3 有恒比点共聚($r_1<1, r_2<1$)	(196)
4.3.4 无恒比点共聚($r_1>1, r_2<1$)	(197)
4.3.5 嵌段或混均共聚($r_1>1, r_2>1$)	(199)
4.4 共聚物组成控制	(199)
4.4.1 共聚物的组成控制	(199)
4.4.2 共聚物组成与转化率的关系	(200)
4.4.3 共聚物组成控制方法	(201)

4.5 多元共聚	(201)
4.6 竞聚率的测定及影响因素	(202)
4.6.1 竞聚率的测定	(202)
4.6.2 竞聚率的影响因素	(203)
4.7 单体活性与自由基活性	(204)
4.7.1 单体的相对活性	(204)
4.7.2 自由基的活性	(205)
4.7.3 单体均聚反应速率常数	(206)
4.7.4 单体极性效应对活性的影响	(206)
4.7.5 单体位阻效应对活性的影响	(207)
4.8 Q_e 概念及方程	(207)
4.8.1 Q_e 概念和方程	(208)
4.8.2 单体的 Q_e 值与共聚类型	(209)
4.9 二元共聚物的序列结构	(210)
4.10 共聚交联和互穿网络	(212)
4.10.1 共聚交联与交联共聚物	(212)
4.10.2 共聚物互穿网络	(213)
高分子小常识——高分子合金与聚合物的共混	(214)
习题	(215)
第五章 离子型聚合与配位聚合反应	(216)
5.1 阴离子聚合	(216)
5.1.1 阴离子聚合单体	(217)
5.1.2 阴离子聚合引发剂	(217)
5.1.3 阴离子聚合反应机理	(217)
5.1.4 阴离子聚合动力学	(224)
5.1.5 阴离子聚合反应的影响因素	(226)
5.1.6 阴离子聚合物的结构规整性	(230)
5.1.7 阴离子聚合反应的特点	(231)
5.1.8 阴离子聚合特例——活性聚合物、嵌段 共聚物 SBS、接近单分散聚合物	(232)
5.2 阳离子聚合	(234)
5.2.1 阳离子聚合单体和引发剂	(234)
5.2.2 阳离子聚合反应机理	(235)
5.2.3 阳离子聚合动力学	(241)

5.2.4 阳离子聚合的影响因素	(242)
5.2.5 阳离子聚合特例——聚异丁烯和丁基橡胶	(244)
5.3 离子型共聚合	(245)
5.3.1 取代基对单体活性的影响	(246)
5.3.2 溶剂和反离子的影响	(246)
5.3.3 温度的影响	(247)
5.4 离子型开环聚合	(247)
5.4.1 环氧化合物的离子型聚合	(247)
5.5 配位聚合	(250)
5.5.1 配位聚合和定向聚合	(250)
5.5.2 聚合物的立构规整性	(251)
5.5.3 立构规整聚合物的特殊性能	(253)
5.5.4 配位聚合引发剂	(254)
5.5.5 丙烯的配位阴离子聚合机理	(257)
5.5.6 共轭二烯烃的配位阴离子聚合	(260)
5.6 各种连锁聚合反应的特点比较	(262)
高分子小常识——乙丙橡胶	(263)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、 配位聚合的开创者 Ziegler 和 Natta	(263)
习题	(265)
第六章 聚合物化学反应	(267)
6.1 聚合物化学反应的特点及影响因素	(267)
6.1.1 聚合物化学反应的特点	(267)
6.1.2 聚合物化学反应的影响因素	(268)
6.2 聚合物侧基反应	(271)
6.2.1 纤维素的化学转化	(272)
6.2.2 聚乙烯醇和维尼纶	(274)
6.2.3 聚丙烯酰胺——高分子聚电解质	(275)
6.2.4 聚烯烃的氯化 and 氯磺酰化	(276)
6.3 功能高分子	(276)
6.3.1 化学功能高分子	(278)
6.3.2 物理功能高分子	(284)
6.3.3 生物功能高分子	(287)

6.4 聚合物主链反应	(288)
6.4.1 接枝	(288)
6.4.2 扩链	(290)
6.4.3 交联	(292)
6.5 聚合物的降解、分解、老化及防老	(295)
6.5.1 聚合物的降解	(295)
6.5.2 聚合物的分解	(302)
6.5.3 聚合物的老化和防老	(303)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、多肽 固相合成法的先驱 Robert Bruce Merrifield	(304)
习题	(305)
第七章 高分子科学最新进展	(306)
7.1 高分子科学各学科的研究前沿	(306)
7.2 可控自由基聚合——原子转移自由基聚合(ATRP)	(307)
7.2.1 控制自由基聚合反应的基本思路 and 对策	(308)
7.2.2 ATRP 引发体系	(310)
7.3 吸附分离功能高分子	(310)
7.3.1 合成大孔吸附树脂的成孔技术	(311)
7.3.2 大孔树脂吸附法处理有机污染废水及资源 化	(312)
7.3.3 大孔吸附树脂在中药成分分离领域的应用 前景	(313)
7.4 共轭聚合物及导电高分子	(315)
7.4.1 高分子材料的电导率	(313)
7.4.2 共轭聚合物的合成和加工	(314)
7.5 智能型高分子凝胶	(315)
7.5.1 凝胶的特殊性能	(315)
7.5.2 规则构造的高分子凝胶的合成	(316)
7.5.3 应用前景	(316)
7.6 纳米结构高分子材料	(316)
7.6.1 纳米技术和纳米材料	(317)
7.6.2 纳米结构聚合物材料	(317)

7.7 分子识别聚合物	(319)
7.7.1 模板聚合及模板聚合物	(319)
7.7.2 模板与聚合物之间的结合功能	(320)
7.7.3 共价键结合模板聚合物及其应用	(320)
7.7.4 非共价键结合模板聚合物及其应用	(321)
7.7.5 模板聚合物的合成方法	(321)
7.7.6 模板聚合物的应用	(321)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、 导电高分子领域的开拓者白川英树	(322)
参考文献	(324)
附录	(325)
附录1 本书使用的化学量新旧名称一览	(325)
附录2 高分子化学名词解释	(325)
附录3 重要聚合物的命名及合成反应方程式	(331)
附录4 重要高分子化学题解	(337)

第一章 绪 论

本章作为高分子科学的基础性和预备性知识,主要讲述高分子基本概念、大分子结构式和聚合反应方程式的书写规范、高分子化合物的分类和命名、相对分子质量及其多分散性、高分子科学的范畴和发展趋势。本章重点是高分子化合物的定义、分类和命名方法,重要聚合物的结构式和聚合反应方程式的书写,高分子化合物的平均相对分子质量及其多分散性。

1.1 高分子基本概念

1.1.1 高分子化合物的定义

高分子化合物、高分子(大分子)、聚合物、高聚物等对应的英文词汇分别为 macromolecule compound、macromolecule、polymer、highpolymer 等。这些词汇的含义并无本质区别,多数情况下是可以相互混用的。不过下述两点需要注意:第一,对于化学组成和结构非常复杂的生物高分子化合物通常使用“大分子”一词较为恰当,而最好避免使用“聚合物”一词;第二,具体的个人或学术社团在同一学术著作中通常宜选用一、二种既通俗、又规范的聚合物类名,而不宜频繁换用太多的类名。

所谓高分子化合物,系指那些由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量在一万以上的化合物。同具有相同化学组成和结构的低分子同系物相比较,高分子化合物具有高熔点(或高软化点)、高强度、高弹性以及溶液和熔体的高黏度等特殊物理性能,这些都归因于其具有特殊的大分子结构,这将是高分子物理学课程所讲述的主要内容。

首先,这里对“众多原子”、“主要以共价键”和“相对分子质量在一万以上”三个关键词加以解释。目前已经知道无论天然高分子还是合成高分子,组成其大分子的原子数目虽然成千上万,但是所涉及的元素种类却相当有限,通常以 C、H、O、N 四种非金属元素最为普遍,S、Cl、P、Si、F 等元素也存在于一些高分子化合物中。

提纲编写目的及使用:

1. 按照大纲要求,归纳重要知识点并列出序号,便于学习时量化掌握;

2. 提纲可对照当页相应内容进行理解;

3. 序号中拼音字母含义:

g——概念:

y——原理:

f——反应:

j——计算公式。

本章要点:

1. 高分子化合物的定义及其特点;

2. 七种分类和五种命名方法;

3. 大分子结构式和聚合反应方程式的书写规范;

4. 相对分子质量及其多分散性。

由此可见,一般合成高分子主要由非金属元素组成。不过构成生物大分子的微量元素还包括 Fe、Ca、Mg、Na、K、I 等。

1-01-g

定义“高分子化合物”的三个关键词:众多原子、主要以共价键、相对分子质量一万以上。

其次,所谓“主要以共价键”系指绝大多数高分子化合物中构成大分子主链的元素几乎都是通过共价键实现相互联结的,只有极少数高分子化合物(如某些新型合成聚合物)的分子主链可能含有配位键。一些特殊高分子化合物(如功能高分子等)的分子侧基或侧链上则可能含有离子键或配位键。

第三,所谓“相对分子质量在一万以上”其实只是一个大概的数值。事实上对于不同种类的高分子化合物而言,具备高分子特性所必需的相对分子质量下限各不相同,甚至相去甚远。例如一般缩合聚合物(简称缩聚物)的相对分子质量通常在一万左右或稍低;而一般加成聚合物(简称加聚物)的相对分子质量通常超过一、万,有些甚至高达百万以上。

1.1.2 高分子化合物的基本特点

高分子化合物的基本特点如下:

(1)相对分子质量很大,一般在一万以上甚至更高。

这一点已在前一节作了详细说明。

(2)合成高分子化合物的化学组成比较简单,分子结构有规律性。

前面已经对高分子化合物化学组成的相对简单性作了解释,而合成高分子化合物大分子结构的规律性首先体现在它们都是由某些符合特定条件的低分子有机化合物通过聚合反应并按照一定规律连接而成。通常将这些能够进行聚合反应并生成大分子的低分子有机化合物叫做“单体”(monomer)。不同种类的单体通过聚合反应生成聚合物时可能存在两种不同的情况:一种情况是单体的化学组成并不改变而只是化学结构发生变化——这是加成聚合物的一般情况;另一种情况是单体的化学组成和结构都发生一定变化——这是合成缩合聚合物的一般情况。

(3)各种合成聚合物的分子形态是多种多样的。

绝大多数合成聚合物的大分子均为长链线型。所以常常将聚合物的分子称为“分子链”或“大分子链”。将具有最大尺寸、贯穿整个大分子的分子链称为主链;将连接在大分子主链上除氢原子以外的原子或原子团称做侧基;有时将连接在主链上足够长的侧

1-02-y

高分子化合物的五个特点:

1. 相对分子质量大;

2. 组成简单、结构有规;

3. 分子形态多样;

4. 具有平均相对分子质量及多分散性;

5. 物性不同于低分子同系物。

基(往往也是由某种单体聚合而成)称做侧链;将大分子主链上带有数量和长度不等的侧链的聚合物称为支链聚合物。高分子物理学课程中常常将这种长链线型大分子的形态描述为“无规线团状”,可见这种长链线型大分子在通常情况下均呈现卷曲缠绕状,而并非刚硬的棒状。假设能够将聚烯烃大分子的主链拉伸到“刚硬直线状”,可以发现其分子长度与直径之比大约在 $10^3 \sim 10^5$ 范围内。由此可见,绝大多数高分子化合物的分子链是非常细长的。

一些聚合物的“分子”具有空间三维网状结构,这类聚合物通常称为“体型聚合物”。它们的一个具体物件事实上就是一个几乎无限巨大的“分子”,相对分子质量对于这种体型聚合物而言已经失去意义。目前完全平面网状结构的聚合物尚未合成出来。近年来,已有大分子主链呈星形、梯形、环形等特殊类型的新型聚合物的研究报道。

(4)一般高分子化合物实际上是由相对分子质量大小不等的同系物组成的混合物,其相对分子质量只具有统计平均的意义。

不仅如此,即使具有相同平均相对分子质量的同一种聚合物的性能也不一定完全相同。原来高分子化合物还具有相对分子质量的多分散性的特点。本章 1.4 节将详细讲述这方面的内容。

(5)由于高分子化合物相对分子质量很大,因而具有与低分子同系物完全不同的物理性能。例如高分子化合物具有高软化点、高强度、高弹性、其溶液和熔体的高黏度等性质。这将是高分子物理学课程讲述的内容。

1.2 大分子结构式与聚合反应方程式

1.2.1 聚合物分子结构式的书面表达

大分子形态、结构与性能之间的关系是高分子物理学的主要研究内容,本书不作详细讲述。作为高分子科学最重要的预备知识的铺垫,也是作为高分子工作者最基础的能力培养,本节将首先讲述各种聚合物的大分子结构式的书面表达形式以及聚合反应方程式的一般书写规范,这一点对于初学者而言应该给予足够的重视。

首先必须强调,由于高分子科学是在有机化学的基础上建立和发展起来的,同时合成有机高分子化合物的单体绝大多数是低