

清华大学高分子材料与工程系列教材

高分子化学

(第2版)

唐黎明 鹿新林 编著

清华大学出版社

清华大学高分子材料与工程系列教材

高分子化学

(第2版)

唐黎明 庹新林 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是在“清华大学教材立项建设项目”(2014)和“清华大学本科教学改革项目”(2015)的资助下编写的。

本书系统讲述了高分子的合成原理及其化学反应,并扼要介绍了聚合物的结构和性能。全书共分10章,包括绪论、聚合物的结构与性能、自由基聚合、自由基共聚合、自由基聚合实施方法、离子聚合、开环聚合、配位聚合、逐步聚合和聚合物的化学反应。

本书可作为高等院校高分子专业的教学用书,也可供从事相关专业的科研人员和工程技术人员阅读参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/唐黎明,唐新林编著.--2版.--北京:清华大学出版社,2016

清华大学高分子材料与工程系列教材

ISBN 978-7-302-42945-6

I. ①高… II. ①唐… ②唐… III. ①高分子化学—高等学校—教材 IV. ①O63

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第030509号

责任编辑:柳 萍 洪 英

封面设计:常雪影

责任校对:赵丽敏

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦A座

邮 编:100084

社总机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印装者:三河市金元印装有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm

印 张:22.25

字 数:540千字

版 次:2009年5月第1版 2016年9月第2版

印 次:2016年9月第1次印刷

印 数:1~2000

定 价:49.80元

产品编号:058211-01

本书第1版自2009年出版以来,一直用作清华大学高分子材料与工程专业本科生的授课用书。作者在教学过程中,进一步完善了教学内容和体系,同时也发现了教材中的一些问题。在“清华大学教材立项建设项目”(2014)和“清华大学本科教学改革项目”(2015)的资助下,作者历时一年,完成了对本书第1版的修订。

高分子化学课程教学的目的是使学生掌握高分子的基本概念、合成高分子的基本原理及控制聚合反应速率和相对分子质量的方法,掌握高分子化学反应的特征及改性技术,认识高分子材料的主要工业合成方法及相关技术,为后续专业课程的学习打下坚实基础。与本书第1版相比,第2版在章节顺序及内容上作了较大调整。

第1章绪论,基本保留第1版的内容。

第2章聚合物的结构与性能,在第1版的基础上,以结构层次为主线进行编写。

第3章自由基聚合,将第1版第3章调整至第9章,其他各章顺序前移。这样修订,一方面是为了突出自由基聚合的重要性;另一方面是为了避免头重脚轻,便于期中复习考试。本章加强了基础理论介绍,并补充了相对分子质量分布的推导过程。

第4章自由基共聚合,通过一些实例,进一步介绍共聚物组成的控制。

第5章自由基聚合实施方法,加强基础知识介绍,并补充了产品实例。

第6章离子聚合,将阴离子聚合一节置前介绍,突出其重要性。

第7章开环聚合,由于开环聚合日益重要,故将其独立成章,从聚合机理考虑,将其放在离子聚合内容之后。

第8章配位聚合,为了与前面的章节保持一致,调整了编写次序,简化了内容,并介绍了重要的工业产品。

第9章逐步聚合,本章作了较大改动,加强了基础内容的介绍,突出反应机理和特征,删去了一些过细的内容,将线形逐步聚合和体形逐步聚合分开介绍。

第10章聚合物的化学反应,加强原理介绍,使内容更加清晰。

为了体现高分子科学的新进展,在多数章节的最后补充了高分子化学的前沿知识,可作为教师的选讲内容和学生的自学内容。为了便于课后练习及思考,各章都补充了适量的习题。

本书由唐黎明和庾新林共同编写,第1~7章及第10章由唐黎明负责,第8、9章由庾新林负责,全书由唐黎明统稿。由于作者知识水平的限制,书中难免存在问题和错误,恳请广大读者批评指正。

唐黎明 庾新林

2015年10月于清华大学

本书作者自1999年以来一直给清华大学高分子材料与工程专业学生讲授“高分子化学”，2008年初，《高分子化学》入选清华大学校级本科教材建设项目。自2007年初开始总结和整理相关内容，在参考国内外教材和书刊的基础上，结合近期高分子化学领域的新进展，历时近两年，完成本书撰写。

本书共分为9章，主要涉及聚合物的合成反应、机理和方法。第1章介绍聚合物的基本概念和高分子科学的发展简史。第2章扼要介绍“聚合物的结构与性能”，这部分内容多在“高分子物理”中讲授。作者考虑到“高分子化学”是本专业学生所接触到的第一门专业基础课，有必要涉及一些重要的结构方面知识。从第3章开始，按照聚合反应机理不同，分别介绍了逐步聚合(第3章)、自由基聚合(第4章)、离子聚合(第7章)和配位聚合(第8章)。由于大多数开环聚合具有离子聚合特点，因此将这部分内容归入离子聚合章节。聚合反应的重要特征在于可以合成具有特定分子量和结构的聚合物，本书的重点放在控制聚合反应速率、聚合物分子量和分子结构方面，以便读者掌握不同的聚合方法并用于合成各种类型的聚合物。活性聚合是近期研究的热点，本书分别在自由基聚合和离子聚合章节以相当篇幅加以介绍。自由基共聚合是最重要的一类共聚反应，本书在第5章单独介绍，其他共聚合类型在各章节中分别介绍。本书第6章介绍了自由基聚合实施方法，考虑到工科学生的特点，本章简要介绍了一些重要的高分子材料。本书最后一章介绍了聚合物的化学反应，这种反应已被大量用来改性或合成新的聚合物。此外，本书也尽可能兼顾高分子化学领域的新进展，如超分子聚合物、分子自组装、树枝状聚合物、超支化聚合物等。

本书由唐黎明和庾新林共同编写，第1,2,4,5,6,7,9章由唐黎明负责，第3,8章由庾新林负责。本书作者力图将国内外“高分子化学”的基本内容收集到本书中，但由于作者知识水平限制，书中定有许多不足之处，恳请广大读者指正。

唐黎明 庾新林

2008年12月于清华大学

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 高分子的基本概念	1
1.2.1 单体、聚合物和齐聚物	1
1.2.2 结构单元、重复单元和单体单元	2
1.2.3 聚合度和相对分子质量	3
1.2.4 均聚物、共聚物和共混物	4
1.3 高分子的分类和命名	4
1.3.1 高分子的分类	4
1.3.2 高分子的命名	6
1.4 聚合物和聚合反应的类型	8
1.4.1 根据聚合物组成和结构分类	8
1.4.2 根据聚合机理分类	11
1.4.3 聚合物的化学反应	12
1.5 高分子的发展历史	13
习题	15
第 2 章 聚合物的结构与性能	16
2.1 引言	16
2.2 聚合物的近程结构	16
2.2.1 高分子链的化学组成	17
2.2.2 单体单元的键接方式	21
2.2.3 共聚物的序列结构	21
2.2.4 分子链的几何形状	22
2.2.5 高分子的立体化学结构	24
2.3 聚合物的远程结构	25
2.3.1 聚合物的相对分子质量	25
2.3.2 分子链的构象及柔性	28
2.4 聚合物的聚集态结构	30
2.4.1 分子间相互作用	30
2.4.2 聚集态结构	31

2.5	聚合物的热转变	34
2.6	聚合物的性能	36
2.6.1	聚合物的力学性能	36
2.6.2	聚合物的其他性能	38
	习题	40
第3章	自由基聚合	41
3.1	引言	41
3.2	链式聚合的单体	42
3.2.1	单体的类型	42
3.2.2	取代基对单体聚合选择性的影响	43
3.3	链式聚合热力学	46
3.3.1	聚合热力学分析	46
3.3.2	聚合上限温度	48
3.4	自由基聚合机理	49
3.4.1	自由基的反应性	49
3.4.2	自由基聚合的基元反应	51
3.4.3	自由基聚合的机理特征	55
3.5	引发剂及引发作用	55
3.5.1	引发剂种类及引发反应	55
3.5.2	引发剂分解动力学	59
3.5.3	引发效率	61
3.5.4	引发剂的选择	62
3.5.5	其他引发作用	63
3.6	自由基聚合速率	65
3.6.1	聚合过程	65
3.6.2	聚合速率的测定	66
3.6.3	恒速期的聚合速率方程	67
3.6.4	速率常数的测定	70
3.6.5	温度对聚合速率的影响	72
3.7	自动加速现象	73
3.7.1	凝胶效应	73
3.7.2	沉淀效应	74
3.7.3	聚合速率的变化类型	75
3.7.4	模板聚合中的加速效应	76
3.8	动力学链长与聚合度	77
3.8.1	动力学链长	77
3.8.2	无链转移时的聚合度	77
3.8.3	温度对聚合度的影响	78

3.9	链转移反应与聚合度	79
3.9.1	链转移对聚合度的影响	80
3.9.2	向单体转移	81
3.9.3	向引发剂转移	82
3.9.4	向溶剂或链转移剂的转移	83
3.9.5	向聚合物转移	85
3.10	相对分子质量分布	86
3.10.1	歧化终止时的相对分子质量分布	87
3.10.2	偶合终止时的相对分子质量分布	88
3.10.3	实际聚合体系的相对分子质量分布	89
3.11	阻聚和缓聚	90
3.11.1	阻聚剂的类型及作用机理	91
3.11.2	烯丙基类单体的自阻聚作用	92
3.11.3	阻聚效率	93
3.11.4	利用阻聚反应测定引发速率	94
3.12	可控/“活性”自由基聚合	94
3.12.1	活性聚合的发展简史	94
3.12.2	可控/“活性”自由基聚合机理	95
3.12.3	氮氧自由基控制聚合(NMP)	97
3.12.4	原子转移自由基聚合(ATRP)	98
3.12.5	可逆加成断裂链转移(RAFT)聚合	100
3.12.6	综合讨论与比较	101
	习题	102

第4章 自由基共聚合 105

4.1	引言	105
4.1.1	共聚物的分类和命名	105
4.1.2	共聚的重要性	106
4.2	二元共聚物组成方程	107
4.3	典型共聚物组成曲线	109
4.3.1	理想共聚($r_1 r_2 = 1$)	110
4.3.2	交替共聚($r_1 = r_2 = 0$)	111
4.3.3	无恒比点的非理想共聚($r_1 > 1, r_2 < 1$ 或 $r_1 < 1, r_2 > 1$)	112
4.3.4	有恒比点的非理想共聚($r_1 < 1, r_2 < 1$)	113
4.3.5	嵌段共聚($r_1 > 1, r_2 > 1$)	114
4.4	共聚物组成与转化率的关系	114
4.4.1	定性描述	114
4.4.2	共聚物的平均组成	115
4.4.3	共聚物组成的控制方法	116

4.5	共聚物的序列结构	117
4.6	竞聚率的测定及影响因素	120
4.6.1	竞聚率的测定	120
4.6.2	竞聚率的影响因素	122
4.7	单体与自由基的活性	122
4.7.1	单体及自由基的活性次序	122
4.7.2	取代基对单体及自由基活性的影响	123
4.8	$Q-e$ 方程	127
4.9	共聚交联和互穿聚合物网络	128
4.9.1	共聚交联	128
4.9.2	互穿聚合物网络	129
4.10	重要的共聚物	130
4.10.1	乙烯类共聚物	130
4.10.2	氯乙烯类共聚物	131
4.10.3	苯乙烯类共聚物	131
4.11	序列可控聚合	132
	习题	135
第5章	自由基聚合实施方法	137
5.1	引言	137
5.2	本体聚合	137
5.2.1	本体聚合的特点	137
5.2.2	本体聚合的应用	138
5.3	溶液聚合	141
5.3.1	溶液聚合的特点	141
5.3.2	溶液聚合的应用	142
5.3.3	其他溶液聚合	144
5.4	悬浮聚合	146
5.4.1	悬浮聚合的特点	146
5.4.2	液液分散和成粒过程	146
5.4.3	分散剂和分散作用	147
5.4.4	悬浮聚合的应用	148
5.5	乳液聚合	150
5.5.1	乳液聚合的特点	150
5.5.2	乳液聚合的原料	152
5.5.3	乳化剂及其作用	152
5.5.4	聚合机理	156
5.5.5	聚合动力学	159
5.5.6	乳液聚合的应用	161

5.5.7 其他乳液聚合技术	164
5.6 不同聚合方法的比较	167
习题	168
第6章 离子聚合	170
6.1 引言	170
6.1.1 离子聚合的特点	170
6.1.2 离子聚合的应用	171
6.2 阴离子聚合	172
6.2.1 碳阴离子	172
6.2.2 单体	173
6.2.3 引发剂及引发反应	173
6.2.4 引发剂与单体的匹配	176
6.2.5 阴离子聚合反应机理	177
6.2.6 活性阴离子聚合动力学	180
6.2.7 阴离子聚合的影响因素	181
6.2.8 活性阴离子聚合的应用	184
6.2.9 基团转移聚合	188
6.3 阳离子聚合	189
6.3.1 碳阳离子	190
6.3.2 单体	191
6.3.3 引发剂及引发反应	191
6.3.4 阳离子聚合机理	194
6.3.5 阳离子聚合动力学	196
6.3.6 阳离子聚合的影响因素	197
6.3.7 阳离子聚合的应用	199
6.3.8 活性阳离子聚合	200
6.4 不同链式聚合的比较	202
6.5 离子共聚	203
6.5.1 离子共聚的特点	203
6.5.2 溶液丁苯橡胶	204
6.6 聚合物分子工程与分子自组装	205
习题	207
第7章 开环聚合	209
7.1 引言	209
7.2 环状单体的聚合能力	209
7.2.1 环烷烃的开环聚合能力	210
7.2.2 杂环化合物的开环聚合能力	210

7.3	开环聚合的机理	211
7.4	环醚的开环聚合	212
7.4.1	环氧化合物的开环聚合	213
7.4.2	四元环醚和五元环醚的开环聚合	215
7.4.3	聚甲醛的制备	216
7.5	己内酰胺的开环聚合	218
7.6	其他单体的开环聚合	220
7.6.1	环酯的开环聚合	220
7.6.2	环亚胺的开环聚合	221
7.6.3	环硫醚的开环聚合	221
7.6.4	环烯烃的开环易位聚合	222
7.6.5	螺环化合物的开环聚合	223
7.7	元素有机高分子和无机高分子	223
7.7.1	聚硅氧烷	224
7.7.2	聚磷腈	225
7.7.3	聚硫	226
7.7.4	聚氮化硫	226
	习题	226
第8章	配位聚合	227
8.1	引言	227
8.2	聚合物的立体异构	227
8.2.1	聚合物的结构异构	227
8.2.2	聚合物的立体异构及其图示	228
8.2.3	立构规整度的测定	231
8.2.4	立构规整度对聚合物性能的影响	231
8.3	配位聚合的基本概念	232
8.4	配位聚合的单体及引发剂	233
8.4.1	配位聚合的单体	233
8.4.2	配位聚合引发剂的类型及性能要求	235
8.4.3	Ziegler-Natta 引发剂	236
8.5	α -烯烃的配位聚合	238
8.5.1	配位聚合的定向机理	238
8.5.2	链转移及链终止	240
8.5.3	配位聚合动力学	241
8.6	共轭二烯烃的配位聚合	243
8.6.1	二烯烃配位聚合的引发剂	243
8.6.2	二烯烃配位聚合的机理	244
8.7	配位聚合实施方法	246

8.7.1	溶液聚合	246
8.7.2	本体聚合	247
8.8	配位聚合的重要产品	247
8.8.1	聚丙烯	247
8.8.2	高密度聚乙烯	248
8.8.3	乙丙橡胶	248
8.8.4	顺丁橡胶	249
8.8.5	异戊橡胶	249
8.9	茂金属引发剂	249
	习题	251
第9章	逐步聚合	252
9.1	引言	252
9.2	逐步聚合反应的单体	253
9.2.1	单体的官能团及官能度	253
9.2.2	单体的类型	254
9.2.3	单体的活性	254
9.3	逐步聚合的分类	255
9.3.1	按照反应机理分类	255
9.3.2	按照生成聚合物的几何形状分类	256
9.3.3	按照单体类型分类	256
9.3.4	按照聚合的平衡特性分类	257
9.4	线形逐步聚合机理	257
9.4.1	线形缩聚的特征——逐步与平衡	257
9.4.2	官能团等活性概念	258
9.4.3	反应程度概念	259
9.4.4	限制分子链增长的因素	260
9.4.5	逐步聚合中的副反应	261
9.4.6	线形缩聚与自由基聚合的对比	262
9.5	逐步聚合动力学	263
9.5.1	不可逆条件下的线形逐步聚合动力学	264
9.5.2	平衡逐步聚合动力学	267
9.5.3	其他缩聚反应动力学	268
9.6	线形逐步聚合中聚合度的控制	269
9.6.1	反应程度和平衡常数对聚合度的影响	269
9.6.2	利用端基封锁法控制聚合度	270
9.6.3	提高聚合度的措施	272
9.7	线形逐步聚合中的相对分子质量分布	273
9.8	逐步聚合实施方法	275

9.8.1	熔融缩聚	275
9.8.2	溶液缩聚	276
9.8.3	界面缩聚	277
9.8.4	固相缩聚	278
9.9	重要的线形逐步聚合产品	279
9.9.1	涤纶	279
9.9.2	聚酰胺	280
9.9.3	聚碳酸酯	281
9.9.4	其他线形缩聚物	282
9.10	体形逐步聚合	287
9.10.1	预聚物的类型	288
9.10.2	凝胶点的预测	289
9.10.3	凝胶点的测定	292
9.11	重要的体形逐步聚合产品	292
9.11.1	聚氨酯	292
9.11.2	酚醛树脂	294
9.11.3	环氧树脂	296
9.11.4	不饱和聚酯	297
9.11.5	聚硅氧烷	297
9.12	高度支化聚合物	298
9.12.1	树枝状聚合物	298
9.12.2	超支化聚合物	299
9.13	链式增长缩聚反应	301
	习题	302
第 10 章	聚合物的化学反应	304
10.1	引言	304
10.2	聚合物化学反应的特点及影响因素	304
10.2.1	聚合物化学反应的特点	304
10.2.2	聚合物化学反应的影响因素	305
10.3	聚合物的相似转变	307
10.3.1	纤维素的化学反应	308
10.3.2	聚醋酸乙烯酯的转化	310
10.3.3	芳环侧基上的取代	311
10.3.4	氯化	312
10.3.5	环化反应	313
10.3.6	聚丙烯酰胺的阳离子化	313
10.4	聚合度变大的化学反应	314
10.4.1	接枝	314

10.4.2	嵌段共聚物	317
10.4.3	扩链	319
10.4.4	交联	321
10.5	聚合物的降解与老化	326
10.5.1	热降解	326
10.5.2	氧化降解	330
10.5.3	光降解和光氧化	332
10.5.4	力化学降解	334
10.5.5	化学降解	334
10.5.6	生物降解	335
10.6	聚合物的老化和防老化	335
10.7	超分子聚合物	337
	习题	339
	参考文献	340

绪 论

1.1 引 言

高分子化学(polymer chemistry)是研究高分子化合物(简称为高分子、大分子)的合成原理及其化学反应的一门学科,同时还涵盖了聚合物的结构与性能。高分子(macromolecule)是一种由许许多多原子通过共价键连接而成的、相对分子质量很大(通常为 1 万~100 万,也可更大)的一类化合物,它与“聚合物(polymer)”一词在大多数情况下没有本质区别,有时可以混用,两者的细微差异表现在,前者多指单个高分子,后者多指由许多高分子形成的宏观材料。

由高分子构成的材料通常称为高分子材料,它与传统的金属材料 and 无机非金属材料共同组成了我们周围的物质世界。材料是人类赖以生存和发展的物质基础,人类已经历了石器时代、青铜器时代和铁器时代,到了 20 世纪初,人类开始进入了高分子时代。相对于传统材料,高分子材料具有诸多优点,例如原料来源丰富,密度小,力学性能优良,透明,耐腐蚀,易于大量生产,成型加工简单,品种多,价格低廉等。因此,它已被广泛应用于国民经济各个领域,在工业、农业、能源、信息、通信、运输、建筑、医疗卫生、航天航空等方面发挥着重要作用,并与人类的衣、食、住、行密切相关。高分子材料也已渗透到人类生活的各个方面,这其中包括用以做衣服的纤维和皮革,作为食物的蛋白质和淀粉,家庭用的涂料、地板、泡沫材料、绝缘材料、家具、塑料门窗和管道,用作汽车轮胎的橡胶,甚至构成人体的蛋白质和核酸等也是高分子。可以说,高分子无处不在,人们一直生活在高分子的世界里。

按照来源,高分子材料可分为天然高分子、半天然高分子(或称改性天然高分子)和合成高分子三类。天然高分子是生命起源和进化的基础,包括多糖(纤维素、淀粉)、蛋白质、核酸、天然橡胶等,天然高分子材料受到自然条件和资源的限制,产量低,性能相对单一,无法满足人类对材料日益增长的需求。本书介绍的合成高分子是通过适当的化学反应来制备的,这种用于制备高分子的反应称为聚合反应(polymerization),简称聚合。

1.2 高分子的基本概念

1.2.1 单体、聚合物和齐聚物

高分子是以小分子单体(monomer,以下简称为 M)为原料合成的,单体是指能够进行

聚合反应并生成聚合物的简单化合物或小分子原料。例如乙烯单体通过加聚生成聚乙烯,氨基酸单体通过缩聚生成聚酰胺。

从结构上看,单体应具有至少两个活性原子或官能团,以通过聚合反应相互连接在一起形成高分子,满足这一要求的化合物主要有以下3类:

(1) 至少带有两个官能团的化合物,例如乙二胺、己二酸、氨基酸、羧基酸等;

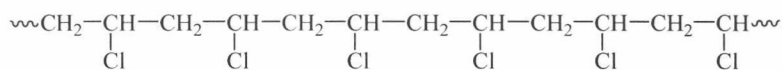
(2) 具有多重键的化合物,例如含烯基的乙烯、氯乙烯、丙烯酸等,含炔基的乙炔、取代乙炔等,含羰基的醛类化合物等;

(3) 杂状化合物,例如环氧乙烷、四氢呋喃、己内酰胺、内酯等。

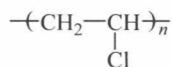
表面上看,烯类化合物和环状化合物只有一个官能团,但它们在进行聚合时,通过打开 π 键或环,就能形成两个新键,因此它们都是双反应性的化合物。

目前单体的来源路线主要有3条:石油化工路线、煤炭路线和农林副产品路线,其中石油化工路线是最重要的单体合成路线,利用这一路线可以大量生产种类繁多的单体。

聚合物的英文词为 polymer,其中 poly 的意义是“多”,mer 的意义是“个体”,polymer 是指“多个个体”,意为由多个单元组成,也就是说一个聚合物分子是由许许多多的相同重复单元以共价键连接而成的,以聚氯乙烯为例,它可表示为



其中, $\sim$ 代表高分子骨架。为了方便,上式也可简写为



其中, n 为重复单元的数目,可将其定义为聚合度(degree of polymerization, DP)。通常端基只占聚合物的很少部分,一般可以省略。

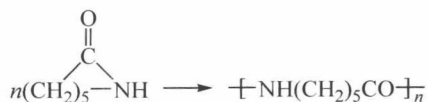
另外,可将相对分子质量处于高相对分子质量和低相对分子质量之间的化合物(相对分子质量通常处于1000~10 000之间)称为低聚物或齐聚物(oligomer),通常,这种分类的界线不是很明确。单体的聚合反应具有连续性,两个单体分子反应形成二聚体(dimer),二聚体与第三个单体反应形成三聚体(trimer),如此继续反应下去,最终形成聚合物。有时可将低相对分子质量的聚合产物,如二聚体、三聚体、四聚体(tetramer)等统称为低聚物。由于相对分子质量低,分子间缺乏有效缠结,这种低聚物与最终形成的聚合物具有明显不同的性质。聚合物一般具有高熔点、高强度、高弹性、高的溶液粘度和熔体粘度等特点,而相应的低聚物一般没有这些特点,有时可根据这些差异区分这两类分子。

1.2.2 结构单元、重复单元和单体单元

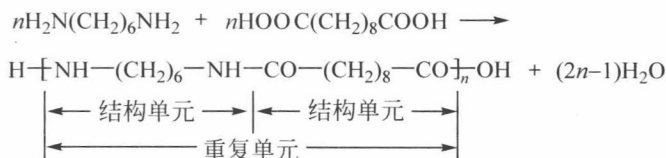
高分子是由很多简单结构单元以共价键连接而成的,可将构成高分子的简单结构单元称为结构单元(structure unit)或重复单元(repeating unit),由于高分子形似一条长的链子,有时也将结构单元称为链节(chain element)。例如,聚氯乙烯的结构单元为 $\text{—CH}_2\text{CHCl—}$,由于该结构单元与单体 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的化学组成相同,仅部分电子状态存在差异,因此也将其

称为单体单元(monomer unit)。由烯类单体合成的聚合物都有相应的单体单元。

聚己内酰胺(或称尼龙-6)是通过环状单体己内酰胺开环聚合得到的,在下面的聚合物结构式中,中括号内的部分可称为结构单元或重复单元,由于该结构与单体中原子的连接方式不同而不宜称为单体单元。



聚癸二酰己二胺(或称尼龙-610)是由癸二酸与己二胺经多步缩合反应制得的,在合成过程中,每一步缩合反应都会脱出一分子水。在下面的聚合物结构式中,中括号内的部分可称为重复单元,根据单体来源,一个重复单元是由两个结构单元组成的。由于重复单元与单体组成不同,因此,该聚合物没有单体单元。



1.2.3 聚合度和相对分子质量

聚合度是表征聚合物结构的重要参数,用以衡量聚合物分子的大小,可用每一分子中的重复单元数来表示。对于由一种单体合成的聚合物,例如上面的聚氯乙烯和聚己内酰胺,聚合物的相对分子质量(molecular weight, MW)可由重复单元的相对分子质量(M_0)与重复单元数(n)相乘得到,即

$$\text{MW} = \text{DP} \times M_0 = n \times M_0 \quad (1-1)$$

以相对分子质量为 10 万的聚乙烯为例,其重复单元的相对分子质量为 28.06,经计算其聚合度约为 3564,这样一个高分子包含了数千个乙烯单元。

对于聚癸二酰己二胺这样的聚合物,每一重复单元中包括了两个结构单元:—NH(CH₂)₆NH—和—CO(CH₂)₈CO—,有时可用聚合度 $\bar{X}_n$ 表示每个聚合物分子中的平均结构单元数,则结构单元聚合度 $\bar{X}_n$ 是重复单元聚合度 DP 的两倍,即 $\bar{X}_n = 2\text{DP}$ 。如两种结构单元的相对分子质量分别为 M_1 和 M_2 ,则聚合物的相对分子质量可表示为

$$\text{MW} = n(M_1 + M_2) = \frac{\bar{X}_n(M_1 + M_2)}{2} \quad (1-2)$$

聚合度对聚合物的性能有重要影响,以烷烃为例,碳原子数对材料物性的影响见表 1-1,可见随着碳原子数的增加,材料逐渐由气体转变为液体,再转变为固体甚至极硬固体,只有当碳原子数达到一定数量(>1000)时,材料才显示出聚合物的特征,具有应用所需的强度。