

351833

口腔医用高分子

曾惜春 李宗清 编

湖北医学院

一九八七年四月

第 二 版 前 言

高分子化合物是一类十分重要的化合物。高分子科学或聚合物科学是一个新的综合性学科。高聚物材料的应用已达到无所不至的境地。在口腔医学领域，新型高分子材料的研究日益为广大科技工作者关注，高分子材料的应用正在不断扩大。

为了给口腔医学系学生介绍高分子科学的基础知识，根据我院口腔医学专业教学计划，于一九八四年我们编写了《口腔医用高分子》讲义。经过两轮教学实践，深感不足之处甚多。然而，领导的鼓励支持，同学的热情好学，给予了我们巨大力量。我们对原讲义进行了校正和扩充，以求做到基本原理和实际应用并重，经典理论与反映国内外进展兼顾，高分子科学的系统性和口腔医学专业的特殊性有机结合。但限于水平，漏误之处在所难免，尚祈同行专家和读者批评指正。

本讲义可讲授20学时左右，它主要适用于口腔医学系学生使用，也可供医学院校其他专业的学生以及医学工作者参考。

编 者

1987年4月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 高分子和高分子化学	(1)
第二节 高聚物的基本特点	(2)
一、 分子量大及分子量的多分散性	(2)
二、 组成简单	(3)
三、 分子链的几何形状复杂	(3)
第三节 高聚物的分类和命名	(4)
一、 高聚物的分类	(4)
二、 高聚物的命名	(7)
第四节 高分子化学的发展方向	(8)
一、 合成具有特种性能的高分子材料	(8)
二、 向生物高分子发展	(8)
三、 向高分子的“分子设计”方向发展	(9)
四、 研究保护环境和防止污染的方法	(9)
五、 基础理论方面的研究	(9)
第二章 高分子化合物的制备	(10)
第一节 缩聚反应	(10)
一、 缩聚反应的分类	(11)
二、 线型缩聚反应的历程	(11)
三、 体型缩聚反应的特点	(12)
第二节 缩聚反应的实施方法	(13)
一、 熔融缩聚	(13)
二、 溶液缩聚	(14)
三、 界面缩聚	(14)
四、 乳液缩聚	(15)
五、 气相缩聚	(15)
六、 固相缩聚	(15)
第三节 加聚反应	(15)
一、 加聚反应的特征和分类	(16)
二、 单体结构与聚合性能的关系	(16)
三、 游离基聚合反应历程	(18)
四、 离子型聚合反应	(20)

第四节	加聚反应的实施方法	(22)
一、	本体聚合法	(22)
二、	悬浮聚合法	(23)
三、	溶液聚合法	(24)
四、	乳液聚合法	(24)
第五节	定向聚合、共聚合和开环聚合反应的概念	(25)
一、	定向聚合反应	(25)
二、	共聚合反应	(25)
三、	开环聚合反应	(26)
第三章	聚合物的结构和性质	(28)
第一节	聚合物的结构	(28)
一、	大分子链的结构	(28)
二、	大分子间的作用力	(33)
三、	大分子链的柔顺性	(35)
第二节	聚合物的聚集态	(36)
一、	聚合物的结晶	(36)
二、	结晶聚合物的结构	(37)
三、	无定形聚合物的结构	(38)
四、	外界条件对聚合物结晶的影响	(38)
五、	结晶对聚合物性能的影响	(39)
第三节	聚合物的力学状态及其转变	(39)
一、	线型无定形聚合物的力学状态及其转变	(39)
二、	结晶聚合物的力学状态及其转变	(41)
三、	体型聚合物的力学状态及其转变	(42)
第四节	聚合物的高弹性及粘弹性	(42)
一、	应力与应变	(42)
二、	高弹性产生的原因及其特征	(43)
三、	粘弹性	(44)
第五节	聚合物的强度与破坏	(45)
一、	理论强度与实际强度	(45)
二、	聚合物的拉伸破坏行为	(46)
三、	冲击强度	(47)
四、	开裂	(47)
第六节	聚合物的粘流性	(48)
一、	粘度概念	(48)
二、	熔体粘度与分子量的关系	(49)
三、	熔体粘度与温度和压力的关系	(49)
第七节	聚合物的电学性质	(50)

一、	聚合物的介电性质	(50)
二、	聚合物的导电性质	(50)
三、	击穿强度	(51)
第八节	高分子化合物的化学反应	(51)
一、	高聚物反应的特征	(51)
二、	聚合物侧链基团的反应	(53)
三、	聚合度变大的反应	(54)
四、	聚合度变小的反应	(56)
第九节	耐热性和透气性	(58)
一、	聚合物的耐热性	(58)
二、	聚合物的透气性	(60)
第十节	高聚物溶液	(62)
一、	聚合物的溶解	(62)
二、	高聚物溶液的渗透压	(63)
三、	高聚物溶液的粘度	(63)
第四章	医用高分子的现状	(65)
第一节	概况和应用范围	(65)
第二节	医用高分子的条件及对人体的适应性	(71)
一、	医用高分子的条件	(71)
二、	医用高分子的筛选试验	(71)
三、	高分子材料对人体组织的反应——组织适应性	(72)
四、	生物体组织对高分子材料的作用——材料的体内老化	(73)
五、	高分子材料的消毒	(74)
第三节	医用高分子材料研究的进展	(74)
第五章	龋齿修复用复合树脂	(81)
第一节	聚合原理	(81)
第二节	树脂基质(树脂粘合剂)	(83)
一、	聚丙烯酸酯类	(83)
二、	芳香族甲基丙烯酸酯类	(84)
三、	氨基甲酸酯(尿烷) —丙烯酸酯复合树脂	(90)
第三节	稀释剂(交联剂)	(91)
第四节	复合树脂充填材料的室温聚合引发体系	(92)
第五节	无机填料	(95)
第六节	其他成份及复合树脂的剂型	(97)
第七节	复合树脂的临床评价及发展方向	(100)
第六章	口腔医用粘结剂	(109)
第一节	防龋涂料	(109)

一、	光敏防龋涂料·····	(110)
二、	化学固化防龋粘结剂·····	(110)
三、	α -氰基丙烯酸酯粘结剂 (“瞬间”胶粘剂)·····	(110)
四、	聚氨酯胶粘剂·····	(112)
第二节	牙科粘结剂·····	(113)
一、	聚羧酸酯类粘结剂·····	(113)
二、	有机磷酸酯类粘结剂·····	(114)
三、	其他类型粘合物·····	(115)
第七章	口腔矫形高分子材料·····	(116)
第一节	假牙基托材料·····	(116)
一、	丙烯酸树脂·····	(116)
二、	浇注型假牙树脂·····	(117)
三、	乙烯型丙烯酸酯·····	(118)
四、	亲水性聚丙烯酸酯—甲基丙烯酸酯类(至少含有一个羟基)水凝胶·····	(118)
第二节	多硫化物——牙科弹性印模材料·····	(118)
第三节	医用有机硅——整容材料和齿科印模材料·····	(120)
一、	医用有机硅的优越性·····	(120)
二、	有机硅的种类·····	(120)
三、	化学合成法·····	(120)
四、	硅油·····	(121)
五、	硅橡胶·····	(121)
第四节	假牙用硬质树脂·····	(126)
附表	常见医用高分子简介·····	(129)

第一章 绪 论

高分子化合物 (macromolecular compound) 又简称为高分子或大分子, 它是一类十分重要的化合物, 高分子材料是一类应用广泛、发展迅速的重要材料。广泛存在于动植物体内的天然高分子如纤维素、蛋白质、核酸等, 不言而喻具有极其悠久的历史, 然而高分子的人工合成却只是近百年来科学技术发展的成就。合成高分子材料, 是本世纪初才开始出现, 三十年代才开始蓬勃发展的新兴材料, 仅仅经过几十年的时间, 近年全世界高分子材料的年产量已经达到四、五千万吨之多。现在, 高分子材料已经充斥于人类生活的各个方面。如果说人类曾经经历过石器时代、铜器时代和铁器时代, 那么也可以说, 当今人类正在进入高分子时代。据估计, 到1985年, 高分子材料有可能占人类所用各种材料的54%, 而到公元两千年时更可达78%, 到那时金属材料只能占19%。在医学领域中, 尤其是口腔科、眼科、耳鼻喉科、外科, 高分子材料的应用已相当普遍。生活在高分子时代的医科大学生, 比较系统地了解和熟悉高分子化学的基本概念, 基本知识和基本原理, 其必要性是显然的。

第一节 高分子和高分子化学

在人类的生活中, 衣食住行都离不开高分子化合物。米、面粉、棉、麻、丝、毛料等其主要部分都是天然高分子化合物。合成塑料、合成纤维以及合成橡胶则是人工合成的高分子化合物。这些物质和水、食盐、酒精等物质相比, 就其分子量说, 差别是十分巨大的。水、食盐、酒精之类的物质的分子量只有几十、几百, 而塑料、纤维、橡胶之类的物质的分子量可达几千、几万甚至几百万。前者统称为低分子化合物, 后者统称为高分子化合物。

高分子化合物, 实际上就是分子量大的化合物, 高分子的“高”字就是由分子量“高”而来的。一般把分子量为一万以上的物质称为高分子。由于高分子物质的分子很大, 故常称之为大分子, 例如橡胶及纤维素的分子长达4000~8000 Å, 而直径则为3~7.5 Å。

大多数天然或合成的高分子化合物的分子量在 $10^4 \sim 10^7$ 之间, 其分子由千百个原子以共价键连接而成。它们的特性主要和巨大的分子尺寸有关系。顾名思义, 高分子化学 (Polymer chemistry) 就是研究高分子化合物的化学。它的主要任务是研究高分子化合物

的制备、结构、性质及其应用。虽有像聚硫[S]_n或聚氯化磷氮 $\left\{ \begin{array}{c} \text{cl} \\ | \\ \text{P} = \text{N} \\ | \\ \text{cl} \end{array} \right\}_n$ 这样的纯无机高

分子, 通常还是把高分子化学看成是有机化学的一部分。这是因为大部分高分子, 特别是最重要的天然和合成高分子, 如纤维素、橡胶、淀粉、蛋白质、塑料等, 是以熟知的有机化合物如葡萄糖、氨基酸、丁二烯等为基础的, 并可由它们来制备。然而, 不管有机高分子

占多大比例,把高分子化学仅仅看成是有机化学的一部分是错误的。高分子化学既不是有机化学也不是无机化学,而它是包含有巨大链分子化合物的化学。是以合成化学、物理化学、物理学、生物学为基础的一个新的学科。

“高分子”这个名称是个总称。目前将除酶和其它蛋白质以外的合成高分子化合物称为聚合物(Polymer)。聚合物是由具有一种或数种原子或原子团,经多次相互重复连接为特征的分子所构成的物质。若其一系列的物理性质不再随原子或原子团的重复次数的增加或减少而变化时,则又称之为高聚物(high molecular polymers)。与高聚物这个名称相应的还有所谓低聚物(oligomer)。低聚物的一系列物理性质将随着分子中增加或减少一个或数个原子或原子团而改变。一般所谓聚合物系指高分子量聚合物——高聚物。《口腔医用高分子》研究的对象,通常指的是高聚物。

第二节 高聚物的基本特点

一、分子量及分子量的多分散性

分子量大是高聚物的根本特征。高聚物的许多特殊性质都是由于分子量大这一特征所决定的。如高聚物溶液的一系列性质都区别于低分子物,它比较难溶,甚至不溶,溶解过程往往要经过溶胀过程。溶液粘度比相同重量的低分子物质高得多。由于分子量大,分子链长,分子间作用力大,高聚物分子不能气化,常温下常为固体,具有机械强度,可抽丝,能制膜,有弹性。

“纯化合物”的概念之一是该物质具有一确定的分子量,且构成该化合物的每一分子的分子量都相同。然而高聚物分子量的概念却与此不同。因为即使是一种“纯粹”的高聚物,也是同系聚合物的混合物,它们化学组成相同,而分子量不相等。例如,可以有许多不同分子量的聚苯乙烯——有的分子量是10,000,有的分子量是1,000,000,大量的聚苯乙烯的分子量在这两者之间,或有高于或低于这些数值的。但是所有这些化合物都叫做聚苯乙烯。高聚物的这个特性,即分子量的不均一性,称为分子量的多分散性。

由于高聚物的分子量具有多分散性,所以用平均分子量表示。用不同的平均方法所得的平均分子量不一样。高聚物分子量的平均方法有数种,下面介绍两种:

1. 数均分子量 $\bar{M}_n$: $\bar{M}_n$ 是按聚合物中所含有的分子数目分布的统计平均分子量。用冰点降低、沸点升高、渗透压、蒸气压降低等方法测定的分子量是数均分子量。 $\bar{M}_n$ 等于每种分子的分子量乘以数量分数的总和。即

$$\bar{M}_n = \sum N_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{W}{\sum n_i}$$

其中 $i = 1 \sim \infty$, 而 n_i 是分子量为 M_i 的分子数。 N_i 是分子量为 M_i 的分子占有的分子分数。 $N_i = n_i / \sum n_i$ 。 W 为全部分子的总重量。

2. 重均分子量 $\bar{M}_w$: $\bar{M}_w$ 是按重量分布的统计平均分子量。用光散射法测定的分子量是重均分子量。 $\bar{M}_w$ 值等于每种分子的分子量乘以其重量分数的总和。即

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

其中 W_i 是分子量为 M_i 的分子占的重量分数, $W_i = \omega_i / \sum \omega_i = n_i M_i / \sum n_i M_i$ 。式中 ω_i 是分子 i 的重量。

对于同一样品, $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ 可以不相同, 一般是 $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ 。对分子量均一的聚合物, 其 $\overline{M}_w = \overline{M}_n$ 。一般采用 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 的比值大小来表示分子量分布的宽度, 典型聚合物 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 在 1.5~2.0 到 20~50 范围内, 比值越大, 分子量分布越宽。

高分子化合物分子量的多分散性, 不仅需用平均分子量数值表示, 而且还要用分子量分布曲线来表示。如图 1-1 所示, 为两种高聚物 A 和 B 的分子量分布。曲线 A 表示所测高聚物的分子量分布较窄 (多分散程度小), 曲线 B 表示所测高聚物的分子量分布较宽 (多分散程度大), 两者的性能可能出现明显差异。

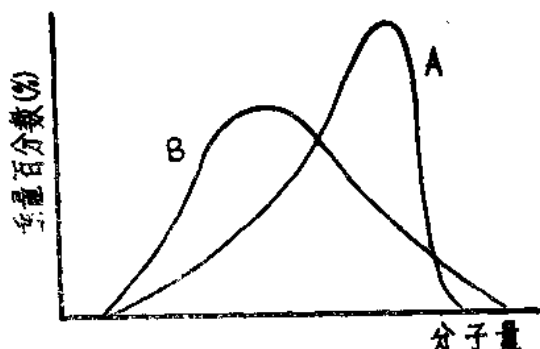
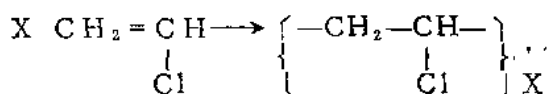


图 1-1 分子量分布曲线

二、组成简单

高聚物的分子量虽然很大, 但其化学组成一般比较简单。合成高聚物都是由一种或几种简单化合物 (称为单体 monomer) 聚合而成。组成高聚物分子的重复结构单位称为链节 (chain element)。一个高聚物分子中的链节数称为聚合度 DP (degree of polymerization)。例如由 X 个氯乙烯单体聚合而成的聚氯乙烯



X 值即为聚合度。

聚合度 × 链节分子量 = 高聚物的分子量

由于端基 (end groups) 只占高聚物分子中很少一部分, 书写时略去不计。式中 $\text{CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{CH—}}$ 是结构单位, 也是重复结构单位 (简称重复单位), 即链节。但聚酰胺一类

高聚物在结构上有着另一特征, 如尼龙 66: $[\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH—CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_x$

$\leftarrow$ 结构单位 $\rightarrow$ $\leftarrow$ 结构单位 $\rightarrow$
 $\leftarrow$ ———— 重复单位 ———— $\rightarrow$

显然, 这里结构单位不是重复单位。

三、分子链的几何形状复杂

高聚物分子链的几何形状, 即链的结构形状有线状、支链型和体型三种 (图 1-2)



图 1—2 高聚物分子链的几何形状

线型高聚物链是线状长链的分子，通常它的形状是比较卷曲的。如未硫化的天然橡胶和一些树脂（如聚丙烯、涤纶树脂等）基本上都属于线型聚合物。

支链型聚合物是其链上带有侧枝，支链的长短和数目可以不同。甚至有时支链上还有支链。如高压聚乙烯就是这样。近年来合成了一系列新的支链型聚合物，如星型、梳型、梯型聚合物等（见图 1—3）。



图 1—3 一些新型支链高聚物示意图

体型聚合物是线型或支链型聚合物间以化学键交联形成的，它具有空间网状结构。如酚醛塑料、硫化橡胶、离子交换树脂等。

高聚物的物性与其几何形状有密切关系。线型和支链型聚合物由于大分子形状不同，影响分子间排列和相互作用，所以即使两者具有相同的化学组成和相同的分子量，物性也各不相同。支链型聚合物因分子间排列较松，分子作用力较弱，它的溶解度较线型聚合物为大，而密度、熔点和机械强度则较小。通常线型聚合物可以为某些溶剂溶解和熔融，体型聚合物则不能溶解，也不能熔融。目前市场上出售的高压聚乙烯和低压聚乙烯，就是由于大分子链的分子量不同和含有的支链数目不同，致使性能差异很大。

第三节 高聚物的分类和命名

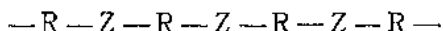
一、高聚物的分类

高聚物的种类繁多。由于合成工业的发展和新聚合反应及新方法的不断出现，种类正在不断扩大之中。若能分门别类，使之系统化，则便于学习和研究。然而，高分子化学是一门新兴的科学，尽管研究的对象和领域已经明确，但要找到一种既能分类又能反映内在联系的理想分类方法，尚需继续讨论。现将几种常见的分类方法简述如下：

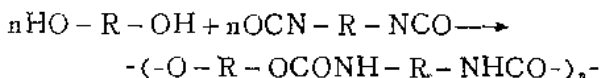
1. 按聚合物的组成与结构分类

据此可将聚合物分为缩聚物和加聚物两类。首先就化学组成来说，缩聚物的化学组成与单体（原料）的组成不同，因为缩聚物过程中放出小分子。而加聚物是单体通过加成反应而来，无小分子放出，所以加聚物的组成与单体的组成完全一样。其次，就化学结构来

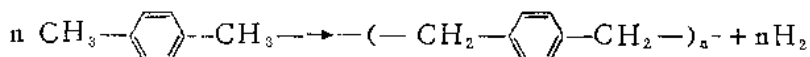
说, 缩聚物是指在结构单元中主链上含有各种官能团的聚合物, 可表示如下:



式中R表示脂肪或芳香族基团。Z表示官能团如 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NHOCO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-SO_2-$ 等。在聚合物主链结构中不含有官能团的则称为加聚物。因此可以按组成和化学结构的分类原则判定聚合物的类型。如二元醇和二异氰酸酯生成聚氨酯的反应:



虽然在反应过程中没有小分子析出, 但就其化学结构来说, 应属于缩聚物, 因为在主链结构中有 $-NHOCO-$ 基团存在。另外, 对二甲苯氧化脱氢反应得到聚对苯二甲撑



虽然在分子链上没有官能团, 但就其化学组成来说应属于缩聚物, 因为聚合物的组成与单体不同。因此, 缩聚物与加聚物是从“组成”及“结构”两层意义上加以划分的。

2. 按形成聚合物的反应机理分类

就反应机理而言, 可分成逐步聚合机理与连锁聚合机理。这两种机理的区别主要反映在每一个分子链增长所需要的时间上。

对于逐步聚合反应来说, 反应初期单体迅速消耗, 同时形成大量的低聚物, 随着反应时间的延长, 聚合物的分子量逐渐增加, 每一个分子链增长所需的时间几乎是全部反应时间。按此过程得到的聚合物称为逐步聚合物。

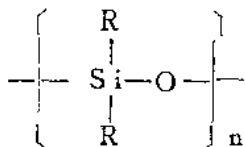
连锁聚合反应则不然, 在各个反应阶段, 反应混合物中只有单体和聚合物。随着反应时间的延长, 只是聚合物分子数目的增加聚合物的分子量不随反应时间的延长而改变, 即每一个分子链增长所需要的时间很短。反应时间只是影响聚合物的收率。按此过程所得聚合物称为连锁聚合物。

3. 按聚合物主链结构分类

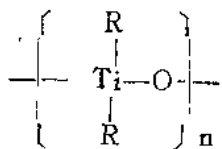
(1) 碳链聚合物 聚合物主链是由碳原子构成, 例如聚烯烃和聚二烯烃及其衍生物。

(2) 杂链聚合物 在聚合物的主链上除碳原子外尚含有氧、氮、硫、磷等。

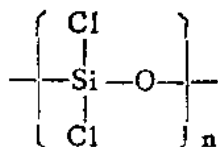
(3) 元素有机聚合物 在聚合物主链中含有硅、钛、铝等天然有机物中不常见的元素的原子, 如聚硅氧烷



聚钛氧烷 $\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{Ti}-\text{O}- \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_n$ 等。此外, 大分子主链上不含碳原子, 也不含有机取代基——



甲基、乙基、芳基等，纯粹由其他元素构成的高分子称为无机高分子。如：聚氯化硅氧烷



(4) 按聚合物的性能用途分类 据此可分为塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂等。

a、塑料 (plastics) 它是以合成树脂为基础，加入 (或不加) 各种助剂和填料，可塑制成型的材料。按其热性能又可分为热塑性和热固性两种。前者受热后软化或熔化，冷却后定型，且这一过程可以反复。它们都是线型或支链型聚合物。后者经加工成型后，再受热也不软化。这是形成体型聚合物的缘故。按其使用性能又可分为通用塑料和工程塑料。所谓工程塑料，即具有较高强度和其它特殊性能的聚合物。在工业上可作成机械结构和零部件使用。

b、橡胶 (rubber) 是具有可逆形变的高弹性聚合物材料。生胶 (线型高聚物) 经硫化 (使线型高聚物轻度交联) 可获得所需要的弹性及其它性能。

c、纤维 (fiber) 纤维是细而柔韧的丝状物。根据原料来源可分为天然纤维和化学纤维。化学纤维又可分为人造纤维和合成纤维。人造纤维是将天然纤维经过化学加工，重新抽丝制成的纤维 (如粘胶纤维)。合成纤维就是全人工合成的线型聚合物抽成的纤维。合成纤维强度高、弹性大，优于天然纤维，但吸湿性小，染色性差。

d、涂料 (Paints) 其功用是保护基质与增加美观。这里讨论的涂料均能形成一层聚合体薄膜。兹略述五种于次。第一、漆——(Lacquers) 为含有色料的聚合物溶液。溶剂蒸发即留下一层含有色料的薄膜。因无化学反应发生，所形成的薄膜仍保有原来聚合物的溶解特性。如氯乙烯与10%至20%的醋酸乙烯酯的共聚物。第二、油漆——Oil Paints将色料悬浮于一干性油中即为油漆。干性油为不饱和低分子量油，如亚麻子油与桐油等。油漆使用之后，空气中的氧气使干性油聚合及交联而形成干膜。油漆一经硬化之后即不溶解，但有若干种溶剂能使其软化。第三、清漆——(varnish) 系以聚合物 (天然或合成树脂) 溶解于一干性油而制成。清漆可使基质表面产生一层清晰、强韧、能抵抗溶剂的薄膜。第四、亮漆——(enamel) 加一色料于一清漆即得亮漆。亮漆类似油漆，但以聚合物取代一部分干性油能形成较强韧及较光亮的膜。以亮漆涂于铁器表面烤干之后即得搪瓷制品。第五、乳液漆——(latex Paints) 系含有色料及流变控制剂的聚合物乳液，此等聚合物乳液得自乳化聚合反应系。加入流变控制剂 (多为粉状无机物或水溶性聚合物) 可增加粘度以防止色料的下沉及漆膜下坠。乳液漆具有快干、低气味及可用水冲洗等特性，此种涂料已取代油漆而成为使用普遍的家庭用漆。乳液中的水份蒸发之后，聚合体粒子凝聚而形成膜。聚合物本身并非水溶性，但只要乳液粒子未凝聚，它们可分散于水中。因此可在乳液漆干前以水洗去刷子及漆迹。

粘合剂 (adhesives) 粘合剂是用于二表面之间，藉以接合此二表面的一层物料。被接合的物体称为接合体或基质。粘着力来源有三，即机械力、分子间力和化学力。粘合剂能填满接合面的孔隙或藉渗透面进入基质内部，如此可产生机械附着力。若粘合剂与基质均具有极性基，则可产生分子间吸引力。粘合剂与基质之间亦可能形成共价键。粘合剂的特点之一是，就重量而论，小量的粘合剂能粘合大量基质。要想接合成功，所用粘合剂须

密切接触两接合面；换言之粘合剂须能流入两接合面的孔隙，而且能润湿接合面。因此粘合剂在使用时为液体。此外，粘合剂与接合面密切接触之后必须硬化才能造成必要的机械强度。能满足此二条件的粘合剂可分为五类，它们是：第一类——溶液粘合剂。此类为聚合物溶液，它们常可作为涂料，在此场合则称为漆。溶剂的蒸发使此类粘合剂硬化。若所用溶剂亦能溶解接合体则接合效率更大。实际上，溶剂常可单独使用以接合聚合物，它溶解一部分接合体以形成粘合剂。此种接合法称为溶剂焊接。模型飞机粘合剂为溶液粘合剂的一种，所用聚合物为硝酸纤维素，所用溶剂为酮与芳香族溶剂的混合物。天然胶与合成胶的水溶液常用作文具糊。第二类——乳液粘合剂。最著名的乳液粘合剂为白胶，它是聚醋酸乙烯酯的乳液，内含少量塑剂。白胶广用为纸与木料的粘合剂。第三类——感压性粘合剂。此类粘合剂为室温下的高粘度聚合物熔融物。加压可使此类粘合剂流动并与接合体密切接触。因此等聚合物粘度甚高，压力移去后仍能支持接合体所产生的应力。玻璃胶纸的表面即涂有此类粘合剂。第四类——热熔融粘合剂。热塑性聚合物加热熔融后即可流动，若施以适度压力此熔融物可与接合体密切接触，冷却后此聚合物即固化。尼龙为常用的热熔融粘合剂。最近市面所售电胶枪的操作即应用此一原理。第五类——反应性粘合剂。这类粘合剂配料的主要成份为单体或低分子量聚合物，它们使用后，藉聚合或交联反应而固化。假若它们能与接合体发生化学反应，则其粘合效果更佳。较重要的反应性粘合剂包括酚树脂、环氧树脂及硅橡胶等。

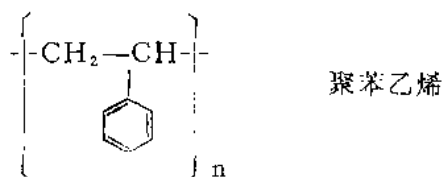
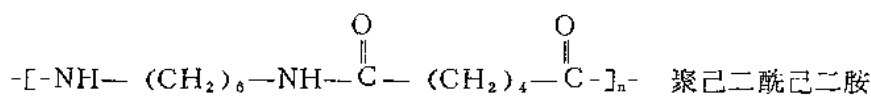
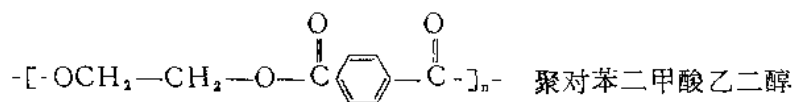
二、高聚物的命名

聚合物命名方法正进行一系列改革和标准化工作。下面仅就常见的聚合物的化学结构和起始原料为基础的命名作一简介。

1. 以聚合物的化学结构命名

这种方法是以聚合物链节的化学组成和结构来命名的。其中有两种方式，一种是通常采用的按其结构特点命名；另一种是按有机化合物的系统命名法来命名。

按聚合物链节的化学结构特点命名，是要指出链中的特性基团。如聚酯、聚酰胺、聚烯烃等。



若按有机化合物系统命名，则上面三例应为：聚氧乙撑氧对苯二甲酰、聚亚胺六甲撑亚胺己二酰、聚苯基乙撑。

显然,前者较直观,后者较正统,但多嫌烦琐。

2. 以聚合物的原料单体命名

这种命名法是根据原料(单体)的名称并在前面加上“聚”字来命名的。如聚对苯二甲酸乙二醇,聚己二酸己二胺,聚苯乙烯等。甚至一些聚合物有时不具体命名而泛称为酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、聚氨酯等等。这种命名法十分简便,但缺点是易造成混淆。因为同一高聚物,可用不同原料制备,按此法命名,名称太多了;又如,聚乙烯醇这个名称,则名不符实。因为聚乙烯醇是由聚醋酸乙烯水解而得,乙醇不能单独存在。

3. 聚合物的商品名称及表示符号

聚合物的商品名称应用相当普遍。值得注意的是,同一产品在不同的国家有不同的商品名称,即使在同一国家,不同厂家和研制单位,习称也大不相同。例如,在我国把 Σ -己内酰胺称为锦纶、卡普龙、尼龙6。

聚合物名称的缩写符号多以英文名称缩写字头表示。如PS为聚苯乙烯,PVC为聚氯乙烯,ABS为聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯,等等。符号书写简便,但使用时应予以注意。因为不同的物质,缩写符号可能一样。如聚丙烯酸甲酯(Polymethyl acrylate)和乙酸苯基汞(Phenyl mercuric acetate)都可用PMA表示。

第四节 高分子化学的发展方向

高分子材料不仅具有独特性能而非其他物质所能代替,而且原料来源丰富,便宜易得,受地区限制少,加工成型简单,所耗劳动量少,生产率高,因此,在祖国“四化”建设中有着广泛而重要的应用。科学来源于实践,又指导和推动生产的发展。随着生产的向前发展,必将促进高分子科学更加迅速向前发展。

高分子材料的应用和研究,经历了高分子加工利用时期(十八世纪)和天然高分子分子改性时期(十九世纪),现在已进入合成高分子的新时代(二十世纪)。其发展方向,可归纳为以下几个方面:

一、合成具有特种性能的高分子材料

为了适应现代科学技术的发展和生产的需要,除了强化生产工艺,提高设备利用率,降低成本,老产品推陈出新以外,尚需发展高强、耐热和具有功能的高分子材料。如碳纤维,钢玉晶需要的增强材料等高强度的结构材料,以及耐热的杂环高分子和碳化高分子材料等,都进行了许多研究工作。过去的功能高分子,一类就是离子交换树脂,现在已从它扩展到氧化还原树脂等。近年来又有高分子催化剂的研究,模拟酶的作用。另一类是电绝缘材料。现在它的应用已扩展到半导体,导体甚至超导体和具有特殊光学、磁学及声学性能的高分子材料。

二、向生物高分子发展

除直接进行生物高分子的合成、结构、性能的研究之外,还进行所谓高分子仿生学的研究。一方面要用高分子材料解决生命构件的修补和替换问题,如假牙、骨骼、人工肾和心脏等;另一方面要用高分子的知识研究生命现象。如研究模拟生物膜作用的各种分离功

能的高分子膜，以及合成具有生物活性的合成高分子物等。为了适应人体的复杂环境及生理上的需要，对于高分子材料提出了前所未有的更加特殊、更加严格的要求，使高分子材料向更“精细化”、更“机能化”的方向发展。

三、向高分子的“分子设计”方向发展

首先，研究结构与性能的关系，并清楚哪种性能需要哪一种结构。其次，要研究按需要合成具有指定链结构的聚合物。第三、研究成型加工时，产生一定的聚集态和复杂结构的各种条件参数。

四、研究保护环境和防止污染的方法

聚合物的生产中大量使用了各种化工原料，不可避免地要产生某些有害气体、污水和废渣；又由于聚合物材料的产量日益增大，废弃的聚合物材料也日益增多。为防止污染，减少公害，所以研究处理“三废”和废弃的聚合物材料的方法，已成为当务之急。另外，要致力于研究新的无污染的聚合物。例如现在出现了光裂解高分子，即用时稳定，不用时可用阳光分解的高分子材料。

五、基础理论方面的研究

这方面的研究不仅十分重要，而且应当和上述各方面的发展紧密地结合起来。这个领域的研究课题很多，如结构与性能关系的研究，聚合反应机理的研究，老化过程的研究，等等。

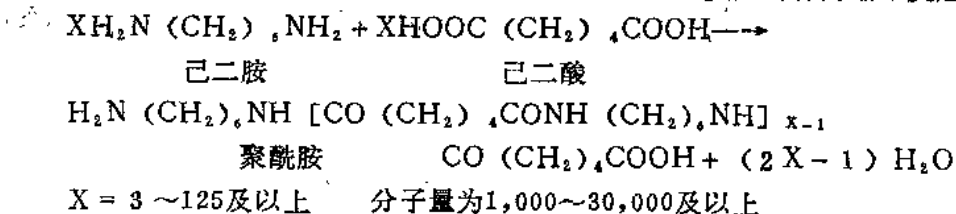
第二章 高分子化合物的制备

天然高分子化合物以成品的形式存在于各种动植物中，仅需加以提取分离即可得到。天然产物的提取分离方法已有多种专著可供查阅，这里不再提及。

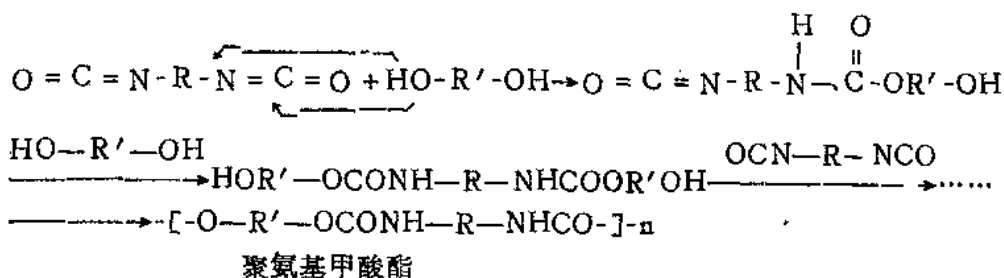
由低分子物质（单体）制备高分子化合物则不同，这时的基本问题是要将低分子物质转变为高分子物质。完成这一转变的基本反应有两类，即缩合聚合反应（缩聚反应）（Condensation Polymerization）和加成聚合反应（加聚反应）（addition Polymerization）。

第一节 缩聚反应

缩聚反应是由许多相同或不相同的低分子物质结合成为高聚物，同时放出某种较小的分子（如水、卤化氢、氨、醇等）的过程。显然，缩聚反应所生成的高聚物的元素成分和原料物质的成分不同。由己二胺及己二酸制备聚酰胺的反应可作为缩聚反应的实例。



缩聚反应与连锁聚合反应不同，其主要特点是大分子链的增长是逐步的过程。这类反应没有特定的反应活性中心，每个单体分子的官能团都有相同的反应能力。在反应初期形成二聚体、三聚体和其他低聚物，随着反应时间的延长，分子量逐步增大，每一步产物都能独立存在，任何时间都可以终止反应，并在任何时候又能使其继续以同样活性进行反应，因此是逐步聚合反应。某些重键加成反应，如二元醇与二异氰酸酯反应生成聚氨基甲酸酯，在生成聚合物的同时，虽无小分子副产物，但由于它们的大分子链增长是一个逐步的过程，故列入缩聚反应的范围内。



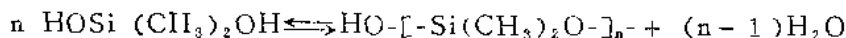
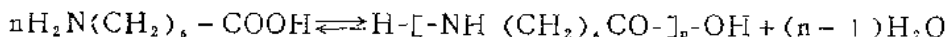
缩聚反应是制备高聚物的主要方法之一。涤纶、尼龙、聚碳酸酯、聚氨酯、酚醛树脂等高分子材料是通过缩聚反应合成的。特别是近代技术的发展，对一些制品性能要求特殊和严格，许多新型耐热高分子材料如聚酰亚胺、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑等，也往往

是通过这一途径合成的。缩聚反应有特有的反应规律及产物结构上的多样性，是合成杂链聚合物，即在大分子主链上引进O、N、S、Si等原子的重要途径。

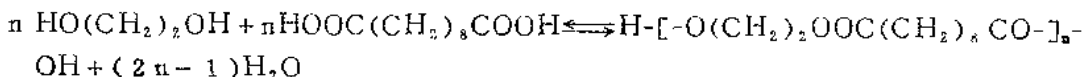
一、缩聚反应的分类

为了合成缩聚物，可以利用多种化学反应，如酯化反应、重键加成反应、亲核取代反应等等。能够参与这些反应的低分子化合物，只要具有两个或两个以上的反应基团，都可能作为缩聚反应的单体。缩聚反应随着所采用的单体不同，可分为均缩聚、杂缩聚和共缩聚。

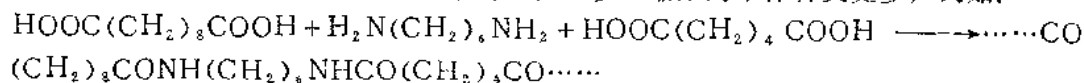
1. 均缩聚反应：只用一种A-B型或A-A型单体进行缩聚，例如：



2. 杂缩聚反应，二种单体(A-A及B-B)间的缩聚，例如：



3. 共缩聚反应：这是杂缩聚更为复杂的情况，参加缩聚的单体种类更多，例如：



缩聚反应又可根据单体所含官能团的数目不同，分为二向缩聚和三向缩聚：

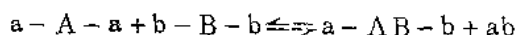
1. 二向缩聚（又称线型缩聚）反应：单体仅有两个官能团，大分子向两个方向增长，得到的高聚物是线型分子。在反应体系中，粘度逐渐变大。如二元醇与二元酸的反应。

2. 三向缩聚（又称体型缩聚）反应：单体含有两个以上官能团，大分子向三个方向增长，得到的高聚物是立体构型的分子。当到达一定反应程度时，粘度突然迅速增高，产生凝胶。如甘油与邻苯二甲酸的反应。

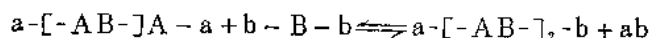
二、线型缩聚反应的历程

由原料单体借缩聚方法形成高聚物的反应，可以分为三个阶段：

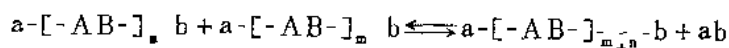
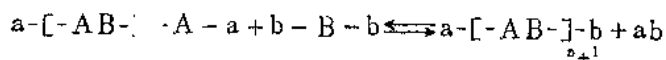
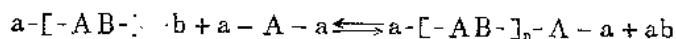
链开始：由单体分子间的相互作用来实现：



链增长：链的增长可以通过上述缩合物与单体分子间的逐步作用而实现，也可以通过两个增长链之间的相互作用来实现，主要是后者。



.....



链终止：造成链终止的因素有二。第一，物理因素。反应体系中官能团的浓度降低和