

国外名校名著

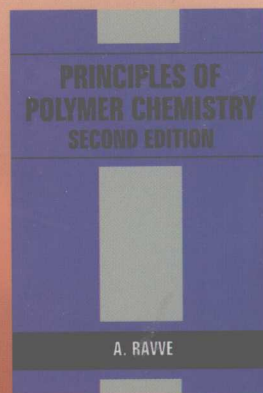
高分子化学原理

PRINCIPLES OF POLYMER CHEMISTRY

(原著第二版)

[美] 亚伯拉罕·瑞伍 (A. Ravve) 著

张超灿 陈艳军 刘长生 等译



化学工业出版社

国外名校名著

高分子化学原理

Principles of Polymer Chemistry

(原著第二版)

[美] 亚伯拉罕·瑞伍 (A. Ravve) 著

张超灿 陈艳军 刘长生 等译



化学工业出版社

北京

本书是国际高分子领域的知名教授所撰写的高分子化学领域的专著。该书内容涵盖了高分子化学和高分子物理,并以高分子化学的内容为主,分章节介绍了自由基聚合、离子聚合、开环聚合、高分子反应及聚合物降解的原理和方法,并单独设章节专门介绍了商用高分子材料的工业合成工艺、天然高分子等内容。

本书可作为高等学校高分子材料等相关专业的教材,也可供相关领域科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学原理:第2版/[美]瑞伍(Ravve, A.)著;
张超灿等译. —北京:化学工业出版社, 2007.8
(国外名校名著)

书名原文: Principles of Polymer Chemistry

ISBN 978-7-122-00984-5

I. 高… II. ①瑞…②张… III. 高分子化学 IV. 063

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第128983号

Principles of Polymer Chemistry, 2nd edition/by A. Ravve

ISBN 0-306-46368-7

Copyright© 2000 by Kluwer Academic/Plenum Publishers. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Kluwer Academic/
Plenum Publishers.

本书中文简体字版由 Kluwer Academic/Plenum Publishers 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-2893

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 周梦华

文字编辑: 李 玥
装帧设计: 郑小红

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张29½ 字数788千字 2008年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 59.00 元

版权所有 违者必究

译者前言

高分子材料在日常生活和尖端科技发展中发挥着越来越大的作用，因此高分子材料的合成日益重要。随着高分子工业和高分子科学的发展，近几年涌出了一些新的高分子合成方法，而传统的高分子合成方法也在机理研究上有了长足的进步。《高分子化学原理》是国际高分子领域的知名教授所撰写的高分子化学领域的专著。该书内容涵盖了高分子化学和高分子物理，并以高分子化学的内容为主，分章节介绍了自由基聚合、离子聚合、开环聚合、高分子反应及聚合物降解的原理和方法，并另辟章节专门介绍商用高分子材料的工业合成工艺、天然高分子等内容。另外，本书还特别介绍了近几年才发展起来的新的分子合成方法，如可控/“活性”聚合，因此对我国现有的高分子专业教材是一个很好的补充。该书内容新颖、深入浅出，适合作为高分子学科的高年级本科生和研究生的学习教材，同时也适合作为具有有机化学和物理化学基础的初学者的自学参考教材。

本书在2004年的教育部高等学校“高分子科学与工程”专业教学指导分委员会工作会议上被推荐译成中文。本书的第1章由张超灿翻译，第2章由谢海安翻译，第3章由吴力立、谢敏莉和郑敏共同翻译，第4章由陈艳军、胡园园和杨番翻译，第5章由高山俊翻译，第6章由刘长生翻译，第7章由王艺峰翻译，第8章由谢东翻译，第9章由陈艳军翻译。全书由陈艳军进行统稿，张超灿统一审定。由于译者在高分子化学领域学识和研究经验有限，译文中难免有误，敬请有关专家批评指正。

译者

2007年7月

前 言

同第一版一样，本书是为高分子化学专业的研究生和高年级本科生编写的。同时，因为本书编写的内容也适合没有专业基础的初学者，希望能成为化学工作者们的参考用书和自学用教材。当然，读者需要具有本科以上水平，通晓有机化学和物理化学。

关于第二版的修订有两个目的：一是对第一版中介绍的内容进行更新，因为自第一版出版以来，高分子化学领域取得了很多重大和令人惊喜的进展；二是针对一些读者提出的宝贵意见做出相应改动。为此，本书新增了一节内容，专门介绍可控/“活性”自由基聚合。这一课题的研究在几年前才稍有进展，现如今已成为高分子化学的重要部分。同样，易位聚合、茂金属催化剂和间规立构聚苯乙烯的制备等研究也都在高分子界引起了相当广泛的关注，因此本书对以上的研究成果也进行了总结。为了达到第二个目的，第1章改为由二小节组成，第一节仍然是引言介绍，第二节则讲述高分子的物理性质。增加了对弹性热力学、流变学和黏弹性以及聚合物溶液热力学部分的介绍。此外，新增了介绍聚合物降解的章节。编者原本想尝试将可控聚合、自由基聚合、阳离子和基团转移聚合独立成章，但因为它们的聚合机理类似，因此最终并没有这样安排，以避免学生们产生混淆。

本书共分为9章。第1章包括引言和高分子物理性质的介绍。第2章和第3章介绍聚合物链增长机理、自由基和离子聚合。第3章还介绍了配位阴离子聚合。此外，增加了一节关于易位聚合的介绍。第4章介绍开环聚合。第5章讲述了几种商业上重要的连锁聚合物，以及它们的工业制备方法、性质和性能。第6章论述了逐步聚合和几种工业上广泛应用的逐步聚合物及其制备方法和性能。第7章介绍天然高分子，详细讲述了纤维素和淀粉，而蛋白质和核酸只做了简单介绍，因为其中的很多细节都涉及生物化学。聚合物材料的化学改性反应，包括高分子反应剂和功能化高分子是在第8章中进行论述。第9章介绍高分子材料的降解，包含由热、水解、氧化、光、光氧化和辐射引发的降解及其机理的论述。

本书重点介绍了在工业上广泛应用的高分子材料。多数学生将面临就业，熟悉这些材料的性能及其工业应用是他们应该具备的基本素质。

在第一版中，附录中提供了两个计算机程序给读者们实践。其中一个程序可以帮助大家更好地理解聚合物分子量的概念，学习怎样处理GPC数据计算得到分子量；另一个程序是由NMR数据从统计学角度来理解链增长的机理，加深对高分子立体化学的了解。在本版中，这两个程序直接储存在附带的磁盘中，可以直接在计算机上运行，因此那些想要根据实际需求对程序进行修改的读者也不必再费力地输入程序了。另外，新增了一个均聚合反应链增长动力学的程序。

每一章的最后都有回顾问题。建议学生们每读完一章，试着先自己回答这些问题，然后再和书中讨论部分的答案比较。

同第一版一样，本书要感谢参考文献中列出的所有的科学工作者们。

亚伯拉罕·瑞伍
A. Ravve

目 录

第 1 章 绪论及聚合物物理性质	1
1.1 定义	1
1.2 聚合物命名法	4
1.2.1 链增长聚合物命名法	4
1.2.2 逐步增长聚合物命名法	5
1.3 有机聚合物的结构与性能的关系	5
1.3.1 偶极作用	6
1.3.2 聚合物中的诱导力	6
1.4 无定形和结晶排布	7
1.4.1 无定形态	7
1.4.2 弹性	7
1.4.3 结晶度	10
1.4.4 液晶聚合物	12
1.4.5 取向	13
1.4.6 第一转变温度	13
1.4.7 第二转变温度	13
1.5 化学结构对物理性能的影响	14
1.6 聚合物溶液	15
1.6.1 聚合物溶液热力学	15
1.7 分子量和分子量测定	16
1.8 聚合物的空间排列	21
1.9 聚合物的光学活性	22
附：补充定义	23
回顾问题	23
参考文献	25
第 2 章 自由基聚合	28
2.1 自由基聚合过程	28
2.1.1 自由基聚合的动力学方程	28
2.2 产生链引发自由基的反应	29
2.2.1 偶氮化合物和过氧化化合物的热分解	30
2.2.2 双分子引发体系（氧化还原引发体系）	32
2.2.3 自由基聚合的烷基硼和烷基金属引发剂	34
2.2.4 光化学引发剂	34
2.2.5 辐射和电子束的链引发	35
2.3 单体对自由基的捕捉	35
2.4 链增长	37
2.4.1 空间位阻、极性和共轭效应对链增长的影响	37
2.4.2 反应介质的影响	38
2.4.3 聚合上限温度	39
2.4.4 自动加速作用	40
2.4.5 具有多个双键的单体的聚合	41
2.5 链终止反应	42

2.6 共聚合	45
2.6.1 竞聚率	45
2.6.2 $Q-e$ 图	46
2.7 三元共聚合	47
2.8 烯丙基单体的聚合	47
2.9 阻聚和缓聚	48
2.10 热聚合	50
2.11 共聚合中的电子供体-受体络合物	50
2.12 和 Lewis 酸的络合聚合	53
2.13 自由基聚合中的立体结构控制	54
2.14 可控/“活性”聚合	55
2.14.1 钴调节聚合	56
2.14.2 原子转移聚合	57
2.14.3 氮氧自由基调节聚合	58
2.14.4 特殊类型的可控/“活性”自由基聚合	60
2.14.5 可控/“活性”自由基聚合动力学	61
2.15 聚合方法	61
回顾问题	65
参考文献	67
第3章 离子聚合	74
3.1 离子聚合化学	74
3.2 离子聚合动力学	74
3.3 阳离子聚合	76
3.3.1 双电子转移引发反应	77
3.3.2 单电子传递引发聚合	82
3.3.3 阳离子聚合链增长	85
3.3.4 阳离子聚合的链终止反应	91
3.4 烯烃的阴离子聚合	93
3.4.1 阴离子聚合链引发	94
3.4.2 阴离子聚合链增长	99
3.4.3 阴离子聚合的链终止反应	104
3.5 配位阴离子聚合	106
3.5.1 非均相 Ziegler-Natta 催化剂	106
3.5.2 均相 Ziegler-Natta 催化剂	110
3.5.3 共轭双烯聚合的空间立体控制	111
3.5.4 Ziegler-Natta 催化剂在现代工业中的发展	113
3.5.5 Lewis 碱的影响	116
3.5.6 配位聚合的链终止反应	117
3.5.7 载体上被还原的过渡金属氧化物催化剂	117
3.5.8 使用配位催化剂的异构化聚合反应	118
3.6 醛的聚合反应	118
3.6.1 醛的阳离子聚合	118
3.6.2 醛的阴离子聚合	120
3.6.3 不饱和醛的聚合	122
3.6.4 双醛的聚合	123
3.7 酮和异氰酸酯的聚合	124
3.8 离子机理的共聚合	124

3.9 基团转移聚合	126
3.10 链增长中的链增长机理和构形统计学	128
回顾问题	131
参考文献	133
第4章 开环聚合	143
4.1 开环聚合化学	143
4.2 开环聚合反应动力学	143
4.3 环氧乙烷的聚合反应	144
4.3.1 阳离子开环聚合反应	144
4.3.2 阴离子开环聚合反应	146
4.3.3 配位聚合的反应机理	147
4.3.4 环氧乙烷聚合反应的立构控制	150
4.4 氧杂环丁烷的聚合反应	152
4.4.1 引发反应	152
4.4.2 链增长反应	153
4.5 四氢呋喃的聚合反应	153
4.5.1 引发反应	154
4.5.2 链增长反应	155
4.5.3 链终止反应	155
4.6 氧杂环庚烷的聚合反应	156
4.7 环缩醛的开环聚合反应	156
4.7.1 三聚甲醛的聚合反应	156
4.7.2 二氧戊环的聚合反应	158
4.7.3 二氧庚环和其它环状缩醛的聚合反应	159
4.8 内酯的聚合反应	160
4.8.1 内酯的阳离子聚合反应	160
4.8.2 内酯的阴离子聚合反应	160
4.8.3 内酯的配位聚合反应	161
4.8.4 内酯聚合反应的特殊催化剂	162
4.9 内酰胺的聚合反应	163
4.9.1 内酰胺的阳离子聚合反应	163
4.9.2 内酰胺的阴离子聚合反应	167
4.9.3 内酰胺的水解聚合反应	171
4.10 <i>N</i> -羧基- α -氨基酸酐的聚合	172
4.11 脂环烃的易位聚合	175
4.12 环胺的聚合	177
4.13 环硫化合物的开环聚合	178
4.14 环状单体的开环共聚合	180
4.15 两性离子的自发交替共聚合	181
4.16 自由基开环聚合	183
回顾问题	184
参考文献	186
第5章 常见链增长聚合物	193
5.1 聚乙烯和烯类单体	193
5.1.1 聚乙烯自由基聚合	193
5.1.2 按离子聚合机制制备 PE	194
5.1.3 工业 HDPE 的生产	195

5.1.4	烯烃材料	197
5.2	PP	198
5.2.1	制备工艺	200
5.2.2	间规立构的 PP	200
5.3	聚异丁烯	201
5.4	聚 α -烯烃	202
5.4.1	聚 α -烯烃的性能	202
5.4.2	聚 1-丁烯	202
5.4.3	聚 4-甲基-1-戊烯	203
5.5	乙烯和丙烯的共聚物	203
5.5.1	乙烯和丙烯弹性体	203
5.5.2	乙烯和 α -烯烃的共聚物以及乙烯和一氧化碳的共聚物	204
5.5.3	丙烯和二烯烃的共聚	205
5.5.4	乙烯和乙酸乙烯的共聚物	205
5.5.5	离子聚合物	205
5.6	共轭二烯烃的均聚物	205
5.6.1	聚丁二烯	206
5.6.2	聚异戊二烯	208
5.7	甲基橡胶, 聚 2,3-二甲丁二烯	210
5.8	氯丁二烯橡胶, 聚 2-氯-1,3-丁二烯	210
5.9	二烯烃特种聚合物	212
5.10	二烯烃的环化反应	212
5.11	二烯的共聚物	213
5.11.1	GR-S 橡胶	213
5.11.2	GR-N 橡胶	214
5.12	聚苯乙烯和类聚苯乙烯聚合物	214
5.12.1	自由基聚合法制备苯乙烯	215
5.12.2	离子链增长聚合法	215
5.12.3	苯乙烯取代物的聚合物	216
5.13	苯乙烯共聚物	218
5.13.1	高抗冲聚苯乙烯	218
5.13.2	ABS 树脂	219
5.13.3	苯乙烯与顺丁烯二酸酐的共聚物	219
5.14	丙烯酸和甲基丙烯酸酯的聚合物	220
5.14.1	丙烯酸和甲基丙烯酸酯的聚合	220
5.14.2	丙烯酸的弹性体	222
5.14.3	热塑性和热固性丙烯酸树脂	222
5.15	丙烯腈和甲基丙烯腈聚合物	224
5.16	聚丙烯酰胺、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸	225
5.17	含有卤素的聚合物	226
5.17.1	聚四氟乙烯	226
5.17.2	聚三氟氯乙烯	227
5.17.3	聚偏二氟乙烯	227
5.17.4	聚乙烯基氟化物	227
5.17.5	氟烯烃共聚物	227
5.17.6	各种含氟的链增长聚合物	228
5.17.7	聚氯乙烯	229

5.17.8 聚偏二氯乙烯	231
5.18 聚乙酸乙烯酯	232
5.19 聚乙烯醇和聚乙烯醇缩乙醛	232
回顾问题	233
参考文献	235
第6章 逐步聚合与逐步聚合物	244
6.1 逐步聚合机理与动力学	244
6.1.1 官能团间的反应	244
6.1.2 动力学分析	245
6.1.3 逐步增长聚合中的成环作用	249
6.1.4 聚合物制备技术	250
6.2 聚酯	250
6.2.1 线形饱和聚酯	250
6.2.2 线形不饱和聚酯	258
6.2.3 用作表面涂层的交联聚酯	259
6.2.4 聚碳酸酯	260
6.2.5 由内酯制备的聚酯	261
6.3 聚酰胺	262
6.3.1 尼龙	262
6.3.2 脂肪聚酰胺	269
6.3.3 聚酰胺制备的特殊反应	269
6.3.4 芳香族聚酰胺	270
6.4 芳香族聚酰胺-酰亚胺与芳香族聚酯-酰亚胺	272
6.5 聚酰亚胺	274
6.6 聚醚	278
6.6.1 聚氧化亚苯基	278
6.6.2 苯氧基聚合物	280
6.7 聚缩醛和聚缩酮	281
6.8 聚对二亚甲基苯基	282
6.9 含硫聚合物	283
6.9.1 聚砜	283
6.9.2 硫醇类聚合物和聚硫醇	285
6.10 聚氨酯	286
6.10.1 多官能异氰酸酯的制备	287
6.10.2 商业多异氰酸酯	287
6.10.3 异氰酸酯的反应	287
6.10.4 催化剂的作用	288
6.10.5 聚氨酯纤维	288
6.10.6 聚氨酯弹性体	289
6.10.7 聚氨酯泡沫	290
6.11 环氧树脂	290
6.11.1 工业环氧树脂的制备	290
6.11.2 交联反应	291
6.11.3 脂环族环氧树脂	296
6.12 苯酚-甲醛树脂	297
6.12.1 甲阶酚醛树脂	297
6.12.2 热塑性酚醛树脂	299

6.12.3 氨催化酚醛树脂	301
6.12.4 典型工业制备	301
6.13 氨基聚合物	302
6.13.1 脲醛树脂	302
6.13.2 蜜胺甲醛树脂	303
6.14 硅氧烷聚合物	303
6.14.1 聚硅氧烷	303
6.14.2 硅树脂弹性体	305
6.14.3 聚硅氧烷涂料树脂	306
6.14.4 氟硅氧烷弹性体	306
6.14.5 聚芳基硅氧烷	306
6.15 聚硅烷	307
6.16 磷脂聚合物	307
6.17 高性能聚合物	308
6.17.1 含氟芳香聚合物	309
6.17.2 聚亚苯基	310
6.17.3 Diels-Alder 聚合物	311
6.17.4 含硅的芳香族聚合物	314
6.17.5 直接缩聚聚合物	315
6.17.6 带有端基官能团的低聚物	317
6.17.7 Cardo 聚合物 (环状聚合物)	318
6.17.8 梯形聚合物	318
6.17.9 聚芳基醚与聚芳基醚酮	320
6.18 树枝形聚合物和轮烷聚合物	321
6.18.1 树枝形聚合物与超支化聚合物	321
6.18.2 轮烷聚合物	322
回顾问题	323
参考文献	325
第7章 天然高分子	333
7.1 天然高分子	333
7.2 多糖	333
7.2.1 半纤维素	333
7.2.2 淀粉	334
7.2.3 纤维素	334
7.2.4 各种各样的多糖	338
7.3 木质素	339
7.4 聚异戊二烯	340
7.5 蛋白质	340
7.5.1 α -氨基酸	341
7.5.2 蛋白质的结构和化学性质	342
7.5.3 制备多肽的合成方法	345
7.5.4 蛋白质的化学改性	346
7.6 核酸	347
7.6.1 DNA 和 RNA	348
7.6.2 制备核酸的合成方法	348
7.7 聚烷羧酸酯	349
回顾问题	350

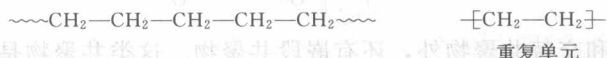
参考文献	351
第8章 高分子的反应	353
8.1 高分子的反应性	353
8.1.1 分散控制的反应	354
8.1.2 成对基团效应和相邻基团效应	354
8.1.3 分子尺寸的影响	355
8.1.4 溶解性变化的影响	355
8.1.5 结晶的影响	356
8.1.6 适合大分子的反应	356
8.2 加成反应	356
8.2.1 卤化	356
8.2.2 氢化反应	358
8.2.3 卡宾加成	358
8.2.4 醛的亲电加成	359
8.2.5 极性加成	360
8.3 重排反应	364
8.3.1 异构化反应	364
8.3.2 环化和分子内重排	365
8.4 取代反应	368
8.4.1 饱和碳氢化合物聚合物的取代反应	368
8.4.2 含氯高分子的取代反应	370
8.4.3 含有芳环的大分子的取代反应	373
8.4.4 丙烯酸、甲基丙烯酸及相关聚合物的反应	378
8.4.5 聚乙烯醇的取代反应	381
8.4.6 其它交换反应	382
8.5 聚合物的交联反应	384
8.5.1 橡胶的硫化	384
8.5.2 过氧化物存在下的交联	385
8.5.3 聚合物的其它交联反应	386
8.5.4 辐射交联	386
8.5.5 高分子的光交联	386
8.5.6 电子束照射下高分子的交联	394
8.6 高分子反应物	395
8.6.1 固定化反应物	395
8.6.2 高分子催化剂	396
8.7 接枝共聚物的形成	398
8.7.1 通过链转移反应进行自由基接枝反应	399
8.7.2 聚合物与双键的自由基接枝反应	400
8.7.3 大分子辅助制备接枝共聚物	400
8.7.4 从聚合物主链上引发聚合	402
8.7.5 接枝共聚物的光化学合成	404
8.7.6 高能射线照射下接枝共聚物的形成	404
8.7.7 利用离子链增长和逐步聚合反应的方法制备接枝共聚物	405
8.7.8 各种各样的接枝共聚合	407
8.8 嵌段共聚物	407
8.8.1 嵌段共聚酯	408
8.8.2 嵌段共聚酰胺	408

8.8.3	聚氨酯-聚酰胺嵌段共聚物	408
8.8.4	聚酰胺-聚酯嵌段共聚物	409
8.8.5	聚氨酯离子交联聚合物	409
8.8.6	聚 α -烯烃嵌段共聚物	409
8.8.7	同时使用自由基聚合和离子链增长	410
8.8.8	通过均相离子共聚的方法制备嵌段共聚物	411
8.8.9	制备嵌段共聚物的特殊反应	413
8.8.10	各种嵌段共聚物	414
8.8.11	利用机械化学方法形成嵌段共聚物	415
8.9	导电高分子	415
	回顾问题	417
	参考文献	419
第9章	聚合物的降解	431
9.1	聚合物的降解过程	431
9.2	常见连锁聚合物的热降解	431
9.2.1	聚烯烃和共轭二烯烃聚合物的热降解	432
9.2.2	聚苯乙烯和类聚苯乙烯聚合物的热降解	433
9.2.3	甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯类聚合物的热降解	433
9.2.4	氯碳化合物和氟碳化合物类聚合物的热降解	435
9.2.5	聚乙酸乙烯酯的热降解	436
9.3	常见的逐步聚合物的热降解	437
9.3.1	多氧化物的热降解	437
9.3.2	聚酯的热降解	437
9.3.3	聚酰胺的热降解	439
9.3.4	环氧树脂的热降解	440
9.3.5	聚酰亚胺、聚氧二唑和聚喹啉的热降解	441
9.3.6	芳香族聚砜的热降解	442
9.3.7	聚醚的热降解	442
9.4	纤维素材料的热降解	443
9.5	升温条件下的聚合物水解降解	443
9.6	聚合物的氧化降解	443
9.6.1	链增长聚合物的氧化	444
9.6.2	逐步聚合物的氧化	446
9.7	高分子的光降解	447
9.8	聚合物的光氧化降解	452
9.9	聚合物材料的电离辐射降解	454
	回顾问题	454
	参考文献	455

第1章 绪论及聚合物物理性质

1.1 定义

聚合物是具有重复单元的大分子。分子中的重复单元往往通过共价键以不同的方式连接起来。其中最简单的是线形聚合物,也就是重复单元通过线形方式连接起来,结构类似于串珠或细线的聚合物。线形聚合物很多,例如线形聚乙烯:



为了符合价键规则,聚合物分子中的端基单元与中间单元总是不一样。在书写聚合物的化学结构式时,可以用数值或字母表示重复单元的数目,习惯是用 n 表示,因此聚乙烯可表示为 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$, 其它的聚合物也可以用同样的方法表示。由于 n 定量地表示了聚合物中重复单元的数目,因此称为聚合度 (degree of polymerization), 简称为 DP。

线形聚合物的分子链上还可以具有支链,支链可长可短。例如,低密度聚乙烯分子链中就同时具有长支链和短支链。线形和支链形聚合物分子结构如图 1.1(a) 和 (b) 所示。支链形聚合物也可以形成星形或梳形结构,如图 1.1(c) 和 (d) 所示。此外,聚合物分子链还可以呈双链结构,这样的聚合物被称为梯形聚合物,如图 1.1(e),也可能如图 1.1(f) 所示呈半梯形结构。

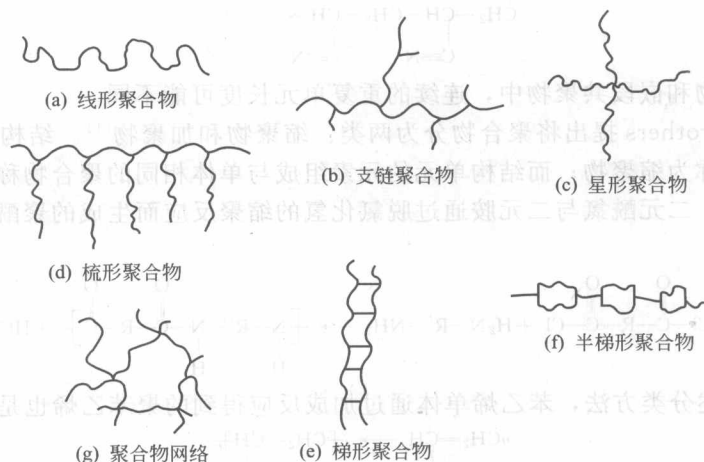
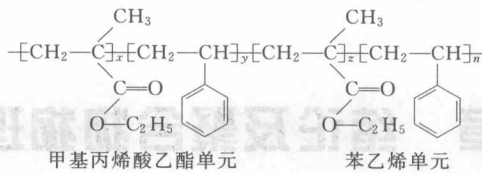


图 1.1 聚合物的分子形状

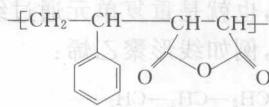
当不同的支链形聚合物相互贯穿,就形成聚合物网络结构。平面网络结构类似于石墨的结构,而三维网络或空间网络结构就类似于钻石的结构。图 1.1(g) 表示了网络聚合物的结构。

均聚物是指分子链由单一的重复单元构成的聚合物,如聚乙烯。当重复单元是由两种或两种以上的结构单元组成时,这样的聚合物就称为共聚物。如甲基丙烯酸乙酯和苯乙烯的共聚物:

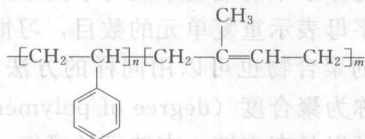


共聚物也有线形结构和支链形结构。如果两种结构单元有规律地交替排列，那么这种共聚物称为交替共聚物；如果排列没有规律，则为无规共聚物。

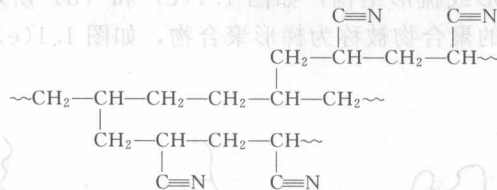
如苯乙烯和马来酸酐的交替共聚物：



除了无规共聚物和交替共聚物外，还有嵌段共聚物。这类共聚物是由两种或两种以上的较长聚合物链段通过共价键链接构成的聚合物。如苯乙烯和异戊二烯的嵌段共聚物：

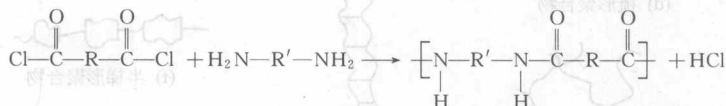


还有一类共聚物，它们的主链是由一种聚合物链段组成，而支链由另一种聚合物链段组成。这一类共聚物称为接枝共聚物。如丙烯腈和乙烯的接枝共聚物：

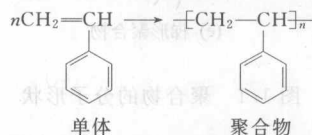


在接枝共聚物和嵌段共聚物中，连续的重复单元长度可能不同。

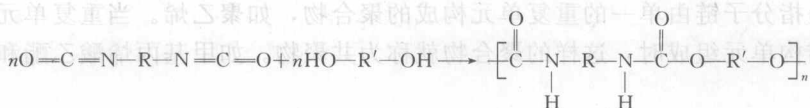
1929年，Carothers提出将聚合物分为两类：缩聚物和加聚物^[1]。结构单元比单体少若干原子的聚合物称为缩聚物；而结构单元的元素组成与单体相同的聚合物称为加聚物。根据上面的分类方法，二元酰氯与二元胺通过脱氯化氢的缩聚反应而生成的聚酰胺就是典型的缩聚物：



同样，按上述分类方法，苯乙烯单体通过加成反应得到的聚苯乙烯也是典型的加聚物：



值得注意的是，这种分类方法忽略了双键的反应。Carothers分类方法不是对所有的聚合物都适用，因为有的缩聚物制备时就不产生副产物。例如，乙二醇和二异氰酸酯反应生成聚氨酯：



Flory 提出了一个更合适的分类方法^[2]，他以聚合机理为分类依据，将聚合物分为了两类。一类聚合物是通过逐步聚合反应得到，因此称为逐步增长聚合物，它包括所有的缩聚物。逐步聚合反应要经历较长的反应时间才能形成高分子。另一类聚合物是通过链增长机理得到的，因此称为链增长聚合物。链增长反应是在增长链末端的活性中心上进行的。单体在活性中心的位置进行反复加成从而使链增长。这种链增长反应的速度很快，通常在几秒钟内就完成了。

逐步聚合有以下明显特征：

- ① 在反应初期单体已经消耗完毕，但产物分子量增长很慢；
- ② 链增长是通过单体、低聚物与单体相互反应来进行聚合物的链增长；
- ③ 不存在终止反应，在整个聚合过程中，聚合物的端基都具有反应活性。

链增长聚合有以下明显特征：

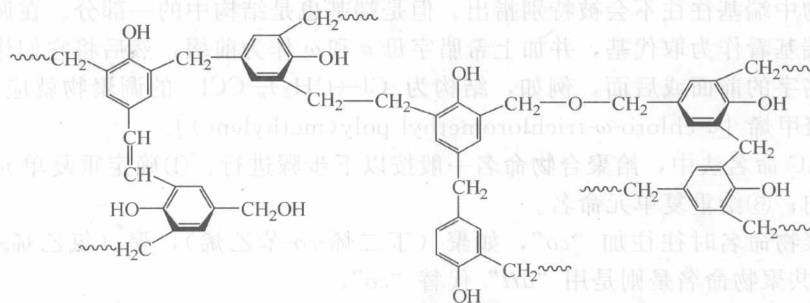
- ① 链增长是通过在增长链的反应活性中心上反复加上单体来进行的；
- ② 单体在聚合过程中消耗较慢，并在整个聚合过程中都存在；
- ③ 聚合物的形成存在两个明显阶段，链引发阶段和链增长阶段；
- ④ 存在终止反应。

当聚合反应发生在三维空间时，反应进行到某一点后就会产生凝胶。聚合中这个明显的变化称为凝胶点。此时，反应混合物从黏稠的液体变成弹性凝胶。

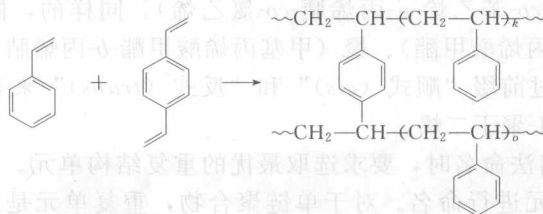
在凝胶以前，聚合物是可溶可熔的；凝胶以后，聚合物形成三维网络结构变得不溶不熔。因此根据聚合物材料是否形成交联结构或凝胶结构，也可以将聚合物分为两类。最终到达凝胶点的聚合物称为热固性聚合物，也称为交联聚合物。凝胶点以后的聚合物在升温时不具有可塑性，这是因为聚合物分子链间不能产生相对滑动。同样的原因，聚合物也不溶于任何溶剂。

没有凝胶或没有形成交联的聚合物称为热塑性聚合物。这类聚合物在加热时可形变，也可以用适当的溶剂溶解。

以上描述的聚合物网络可以通过示意图来体现真实热固性聚合物的结构。以下是酚醛树脂的结构图，它还显示了苯环和分子链段的不同伸展方向：

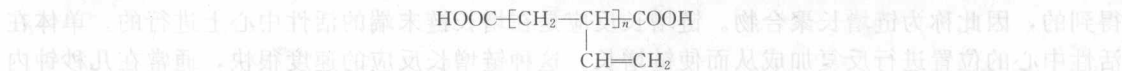


图中的波浪线表明聚合物链可以进一步向那个方向延伸。上图所示的这个热固性聚合物是通过逐步聚合机理形成的。另外，也可以通过链增长机理形成交联聚合物。例如，苯乙烯和共聚单体（如二乙烯基苯）共聚：



低聚物是分子量非常低的聚合物，只含有很少的结构单元。调聚物是分子链末端基团与单体单元不同的链增长聚合物。调聚物可通过自由基聚合或阴离子聚合机理进行制备。

遥爪聚合物是在分子链末端有反应功能基的大分子，例如具有羧酸端基的聚丁二烯：



在近十到十五年,树枝状聚合物作为一类特殊的聚合物引起了关注。这些聚合物具有多支链结构,支链呈放射对称的星形结构排列,进一步的讨论请见第6章。

最近，另一类聚合物——轮烷也引起关注，详细讨论见第 6 章。该类聚合物的结构特点是一条线型大分子链穿过一系列大环，如下所示：



1.2 聚合物命名法

许多聚合物是根据制备它们的单体的名字来命名的。目前,有很多不同的命名方法。一般推荐 IUPAC 命名法来对聚合物进行命名^[3~5], 在一些出版物中也使用了该方法。严格按照 IUPAC 方法对聚合物进行命名主要是在文献资料中。对于结构复杂的交联或接枝聚合物, 采用 IUPAC 命名法往往会碰到很多问题。此外, 一些聚合物的名字是从商品名衍生而来。如聚酰胺就是我们熟知的尼龙。在聚合物结构中有一个或两个以上的官能团时, 可以根据结构中的所有官能团来进行命名, 如聚酯酰胺。热固性聚合物是由两种原料制备的, 因此命名时应包括两种原料的名称, 如三聚氰胺和甲醛的缩聚产物称为三聚氰胺-甲醛聚合物。

1.2.1 链增长聚合物命名法

没有特定链长的聚合物命名时在单体名字前加前缀“聚 (poly)”。单体和聚合物使用俗名也是一种命名的习惯, 如苯乙烯 (phenylethene) 和聚苯乙烯 (polyphenylethene) 的俗名为 styrene 和 polystyrene。如果单体的名字由两个或更多的单词组成, 命名时就要使用括号, 如 poly(methyl methacrylate) (聚甲基丙烯酸甲酯)、poly(1-hexene) (聚 1-己烯)。

在高聚物中端基往往不会被特别指出。但是端基也是结构中的一部分。在调聚物的命名中,往往将端基看作为取代基,并加上希腊字母 α 和 ω 作为前缀,然后将它们作为一个整体放在聚合物名字的前面或后面。例如,结构为 $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_n-\text{CCl}_3$ 的调聚物就应命名为 α -氯- ω -三氯甲基聚甲烯 [α -chloro- ω -trichloromethyl poly(methylene)]。

在 IUPAC 命名法中, 给聚合物命名一般按以下步骤进行: ①确定重复单元; ②确定重复单元的取向; ③给重复单元命名。

无规共聚物命名时往往加“co”，如聚（丁二烯-co-苯乙烯），聚（氯乙烯-co-乙酸乙烯酯）。而交替共聚物命名则是用“alt”代替“co”。

命名时通常用“*g*”来表示接枝共聚物，用“*b*”来表示嵌段共聚物。嵌段共聚物命名规则中规定第一阶段合成得到的均聚物或共聚物放在前面。对于接枝共聚物命名时将主链放在前面。例如，聚苯乙烯接枝共聚到聚乙烯上的产物就应叫做聚（乙烯-*g*-苯乙烯）。更复杂的例子如，聚（丁二烯-*co*-苯乙烯-*g*-丙烯腈-*co*-氯乙烯）。同样的，嵌段共聚物命名的例子如，聚（丙烯腈-*b*-甲基丙烯酸甲酯）、聚（甲基丙烯酸甲酯-*b*-丙烯腈）。

在聚合物命名时通过前缀“顺式 (*cis*)”和“反式 (*trans*)”来表示异构体。如，顺式-1,4-聚丁二烯和反式-1,4-聚丁二烯。

在采用 IUPAC 命名法命名时，要求选取最优的重复结构单元。然后根据有机化学中权威的命名规则对重复单元进行命名。对于单链聚合物，重复单元是二价基团。例如，聚氧