

通俗·浅显

新颖·有趣

严谨·系统



奇妙的

高分子世界



董炎明 编著



本书的主要特点：



- 1 从身边的日用高分子入手，再扩展到工业上的应用、国防的应用等等，让读者有亲切感，更容易接受。
- 2 高分子世界真奇妙。本书在科学性的基础上结合趣味性，把经凝练的科学原理贯穿于大量实例中，使读者接受科学原理时不会枯燥。
- 3 紧扣“应用-性能-结构”的线索，从应用出发，每种高分子材料的应用都有其结构与性能关系的解释，使读者真正理解原理，融会贯通，学到有用的知识。
- 4 独特的分章方法，按高分子材料的空间维数分成一维、二维、三维和四维。其中四维高分子用来叙述功能高分子。
- 5 图文并茂，以五百多幅精美图片，更直观表现内容。



化学工业出版社



奇妙的 高分子 世界

董炎明 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一本普及高分子材料知识的趣味读物。全书共7章,第1章简要介绍高分子材料的基础知识。第2章是高分子发展史中的小故事和高分子科学大师的故事。此后的4章按材料的维数为序,即一维高分子材料——纤维(第3章),二维高分子材料——薄膜、涂料和黏合剂(第4章),三维高分子材料——塑料、橡胶(第5章)和4D高分子——功能高分子材料(第6章)。第7章是高分子杂谈。本文涉及的知识面很广,文字通俗易懂,500多张精美插图,大量有趣的小知识、小故事和应用实例。本书虽浅显,但又不失知识的严谨、新颖和系统。

本书可作为高等院校全校性选修课程(通识课程)的教材,以及具有高中化学基础知识的学生、工程技术人员和干部的入门级的高分子初级教材。也适合作为从事与高分子材料相关领域的工作者扩大知识面的阅读材料。对于高分子专业的教师和学生以及非高分子专业的高校教师和学生、中专和中学化学教师和学生也是很好的参考材料和课外兴趣读物。

图书在版编目(CIP)数据

奇妙的高分子世界/董炎明编著. —北京:化学工业出版社, 2011.10
ISBN 978-7-122-12476-0

I. 奇… II. 董… III. 高分子材料-普及读物
IV. TB324-49

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第201915号

责任编辑:杨 菁
责任校对:周梦华

文字编辑:林 丹
装帧设计:关 飞

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:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张17 彩插16 字数417千字 2012年7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:39.00元

版权所有 违者必究

前言

高分子材料在国民经济、民生和国防中具有无比重要性，每个人实际上都生活在高分子世界中，普及高分子材料的知识成为非常重要的工作。

现在有许多高校开设全校性选修课程（通识课程），其中大多都有高分子材料及其应用的课程，但很难找到合适的教材。此外，大量具有高中化学基础知识的学生、工程技术人员和干部正在从事与高分子材料或相关领域的工作，他们也需要入门级的高分子初级教材。本书写作的切入点是高分子入门教育，不同基础的读者会有不同的收获。没学过高分子的读者能获得高分子的基本知识和各类鲜活的应用实例；学过高分子的读者也会在其中发现自己感兴趣的内容和看问题的新角度，从而开拓视野；高分子的教师则可以找到上课所需的趣闻故事、课件素材和教学思路。

本书的主要特点如下。

- ① 从身边的日用高分子入手，再扩展到工业上的应用、国防的应用等，让读者有亲切感，更容易接受。
- ② 高分子世界真奇妙。本书在科学性的基础上结合趣味性，把经凝练的科学原理贯穿于大量实例中，使读者接受科学原理时不会枯燥。
- ③ 紧扣“应用-性能-结构”的线索，从应用出发，每种高分子材料的应用都有其结构与性能关系的解释，使读者真正理解原理，融会贯通，学到有用的知识。
- ④ 独特的分章方法，按高分子材料的空间维数分成一维、二维、三维和四维。其中四维高分子用来叙述功能高分子。
- ⑤ 图文并茂，以500多幅精美图片更直观地表现内容。

相信通过本书的学习，能调动读者学习高分子知识的兴趣，为进一步阅读高分子科学其他书籍打下基础，为外专业读者扩大知识面。

作者现在致力于高分子的普及教育及非本专业的导论型教育，是国家精品课程“材料化学导论”的负责人，在该课程的教学过程中积累了高分子入门知识的许多资料。

本书编写过程中吸取了国内外诸多同类教材书之精华，尤其参阅和引用了书末所列的著作和文献；本书参阅和引用了网上资料，特别是“百度百科”；作者还以各种方式到访过上百家高分子企业，本书引用了某些企业的广告资料。陈顺凉提供了汽车自愈合漆的资料，杨柳林协助完成一些插图的处理，余紫岗和刘安华阅读全书并修改了一些错误，董原和赵雅青协助一些文字输入，在此一并致谢。

本文涉及领域很广，因为作者水平和编写时间所限，书中不足之处和疏忽在所难免，甚盼读者提出批评和建议，以使再版时改正。

作者

2011年7月于厦门大学

目 录

第 1 章 高分子基础知识

001

- 1.1 高分子的定义、分类和命名 001
 - 1.1.1 高分子的定义 002
 - 1.1.2 高分子的分类 003
 - 1.1.3 高分子的命名 004
- 1.2 分子量 006
- 1.3 高分子的合成 007
 - 1.3.1 多米诺骨牌式的链式聚合 007
 - 1.3.2 串珍珠式的逐步聚合 009
 - 1.3.3 聚合实施方法 010
- 1.4 高分子的结构 012
 - 1.4.1 一级结构 013
 - 1.4.2 二级结构 016
 - 1.4.3 三级结构 017
- 1.5 高分子的性质 019
 - 1.5.1 力学性质 019
 - 1.5.2 热性质 021
 - 1.5.3 溶解性 023

第 2 章 高分子史话

026

- 2.1 高分子发展史中的小故事 026
 - 2.1.1 中国古代利用高分子材料的故事 026
 - 2.1.2 从无机化学到有机化学的故事 027
 - 2.1.3 第一种塑料的诞生 028
 - 2.1.4 第一个人造聚合物——酚醛树脂 032
 - 2.1.5 聚乙烯和聚四氟乙烯的发现 034
 - 2.1.6 橡胶硫化方法的发明 035
 - 2.1.7 尼龙的传奇 037
 - 2.1.8 近代高分子工业的神速发展 041
- 2.2 高分子科学大师的故事 041
 - 2.2.1 高分子科学的创始人施陶丁格的故事 041
 - 2.2.2 齐格勒、纳塔与高分子合成的重大突破 043

2.2.3	弗洛里与其被誉为高分子科学的“圣经”的著作	046
2.2.4	梅里菲尔德与生命物质蛋白质的合成	047
2.2.5	德热纳的软物质学说	049
2.2.6	诺贝尔化学奖得主白川英树和导电塑料的故事	050

第 3 章 一维高分子材料——纤维

053

● 3.1	常见的化学纤维品种	053
3.1.1	最结实的纤维——尼龙	053
3.1.2	最挺括的纤维——涤纶	057
3.1.3	最轻的纤维——丙纶	060
3.1.4	人造羊毛——腈纶	061
3.1.5	人造棉花——维尼纶	061
3.1.6	人造丝——黏胶纤维	062
3.1.7	橡胶纤维——氨纶	063
3.1.8	其他合成纤维	065
● 3.2	形形色色的纺织技术	067
3.2.1	一般的纺丝工艺	067
3.2.2	差别化纤维	068
3.2.3	不必纺织的布——非织布(无纺布)	069
● 3.3	神秘的碳纤维	073
3.3.1	碳纤维的结构和制备	073
3.3.2	体育运动与碳纤维的不解之缘	075
3.3.3	从碳纤维迷你伞到波音 787 飞机	078
● 3.4	超细纤维	079
3.4.1	一克重就能绕地球几周的海岛丝	079
3.4.2	静电纺丝的纳米纤维	080
● 3.5	液晶纺丝的超强纤维	081
3.5.1	液晶纺丝是纺丝工艺的一大革命	081
3.5.2	“梦的纤维”——芳纶	082
● 3.6	保健纤维	085
3.6.1	大豆纤维	085
3.6.2	竹炭纤维	086
3.6.3	吸湿排汗纤维	087
3.6.4	甲壳素纤维	088

第 4 章 二维高分子材料——薄膜、涂料和黏合剂

089

● 4.1	薄膜	089
4.1.1	包装用塑料薄膜	089
4.1.2	奥运场馆“水立方”薄膜的奥妙	094

4.1.3	锂电池隔膜	096
4.1.4	偏振膜和液晶	098
4.1.5	石墨烯的传奇	102
4.1.6	撕不破的纸——合成纸	104
4.1.7	塑料钞票	105
4.1.8	农业薄膜	107

● 4.2 涂料 108

4.2.1	最早的涂料——生漆	109
4.2.2	能自愈合的汽车漆——智能漆	111
4.2.3	纺织品上的涂料	113
4.2.4	塑料上的涂料	114

● 4.3 黏合剂 115

4.3.1	中国墨已经开始了黏合剂的应用历史	116
4.3.2	黏结力超强的两种黏合剂	116
4.3.3	黏黏糊糊的高分子本身就是“胶水”的天然原料	117
4.3.4	文物保护中的高分子	123

第 5 章 三维高分子材料——塑料、橡胶 128

● 5.1 塑料 128

5.1.1	看图识材料——塑料日用品和某些工业品	129
5.1.2	看图识材料——塑料建材	144
5.1.3	看图识材料——泡沫塑料	150
5.1.4	汽车高分子	154
5.1.5	耐热高分子——航空航天高分子材料	158
5.1.6	火也点不燃的高分子——阻燃高分子材料	161

● 5.2 塑料的加工成型 164

5.2.1	塑料的加工成型基础	165
5.2.2	只需口模的成型方式	166
5.2.3	有模具的成型方式	169

● 5.3 橡胶 174

5.3.1	从轮胎和口香糖讲起——天然橡胶	174
5.3.2	从鲨鱼皮、Jaked泳衣的神话谈起——聚氨酯	179
5.3.3	可以回炉再加工的橡胶——热塑性弹性体	181
5.3.4	最耐温和耐寒的橡胶——硅橡胶	182
5.3.5	“没用的”硬橡皮——杜仲胶	183

第 6 章 4D 高分子——功能高分子材料 186

● 6.1 特能“喝”水的树脂——超强吸水剂 186

● 6.2 从絮凝剂到油田高分子——聚丙烯酰胺 188

6.2.1	絮凝剂	188
-------	-----	-----

6.2.2	驱油剂	189
6.2.3	输油减阻剂	189
6.3	利用光的高分子	190
6.3.1	高分子光导纤维	191
6.3.2	光敏高分子在印刷和电脑芯片的应用	194
6.3.3	使光变电或电变光的高分子	196
6.4	小甲壳的大功效——神奇的甲壳素	200
6.4.1	壳聚糖有很多“爪子”——螯合作用带来的功能	201
6.4.2	生命的第六要素——碱性带来的生物医学功能	203
6.5	从生物得到的启示——仿生高分子	205
6.5.1	仿蜘蛛丝——超高强度的天然丝	206
6.5.2	仿贻贝——超强黏合剂	208
6.5.3	壁虎胶带	209
6.6	生物医用高分子	211
6.6.1	硅橡胶人造器官	212
6.6.2	人工血管	213
6.6.3	隐形眼镜	214
6.6.4	骨内固定材料	214
6.6.5	人造关节	215
6.6.6	人造皮肤	215
6.6.7	人造血液	216
6.6.8	人工肾	216
6.6.9	神经再生导管	216
6.6.10	组织工程与高分子	217
6.6.11	药物助剂	218

第 7 章 高分子杂谈

219

7.1	世博高分子	219
7.1.1	中国馆	219
7.1.2	英国馆	220
7.1.3	西班牙馆	220
7.1.4	韩国馆	221
7.1.5	日本馆	221
7.1.6	瑞士馆	222
7.1.7	意大利馆	222
7.1.8	芬兰馆	222
7.1.9	石油馆	223
7.1.10	长椅和垃圾桶	223

● 7.2	高分子材料的简单鉴别方法	224
7.2.1	塑料薄膜的简单鉴别法	224
7.2.2	最简易的普通塑料鉴别流程	225
7.2.3	纤维的简单鉴别法	225
7.2.4	橡胶的简单鉴别法	228
● 7.3	高分子材料与环保	229
7.3.1	我国防治“白色污染”的方法和存在的问题	230
7.3.2	发达国家采取的措施	239
7.3.3	塑料(包括塑料袋)符合环保3R原则	244
7.3.4	“白色污染”难题的化解	246
● 7.4	食品安全与拗口的化学名词	247
7.4.1	塑料都有毒吗?	248
7.4.2	有机高分子与食品安全	252

高分子基础知识

棉、麻、丝、木材、淀粉等都是天然高分子化合物，从某种意义上来说，甚至连人体自身也是一个复杂的高分子体系。在过去漫长的岁月中，人们虽然天天与天然高分子物质打交道，对它们的本性却一无所知。现在我们已认识什么是高分子，并建立了颇具规模的高分子合成工业，生产出五光十色的塑料、美观耐用的合成纤维、性能优异的合成橡胶，致使高分子合成材料与金属材料、无机非金属材料并列构成材料世界的三大支柱。高分子化合物的产能占当今化学工业产量的一半以上，它们在国民经济、日常生活和科学技术领域中起着不可替代的作用。

1.1 高分子的定义、分类和命名

首先我们来看看所讨论的奇妙的高分子是属于哪个层次的世界。如果按物质尺寸每1亿倍的数量级来划分，可以有四种世界，无疑高分子属最小层次的微观世界（图1-1）。而微观世界本身又有许多层次（或称亚层次）。在微观世界中，由基本粒子夸克组成质子，由质子和中子组成原子核，由原子核和电子组成原子，由原子组成分子。以前化学家认为一切物质都是由分子组成的，所以化学是研究分子的科学，这里所说的分子是指小分子化合物。后来人们认识到，实际上微观世界还存在一个最高的层次，一个越来越重要的层次，那就是高分子（图1-2）。地球上有了天然高分子（蛋白质、多糖、核糖核酸等）的诞生才导致了生物的出现。后来人们发展了合成高分子，高分子的结构、性质与应用完全有别于小分子，必须作为一门科学单独进行讨论。

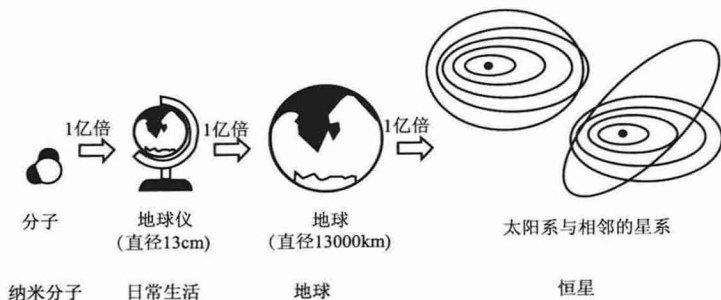


图1-1 以1亿倍为数量级划分的四种世界



图1-2 高分子是微观世界的一个结构层次

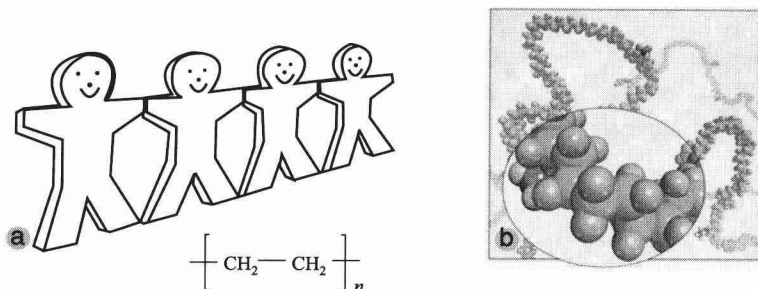


图1-3 聚乙烯的结构

(a) 把线型聚乙烯分子想象为手拉手的队列；(b) 聚乙烯的分子链结构示意图（大球代表碳原子，小球代表氢原子）

1.1.1 高分子的定义

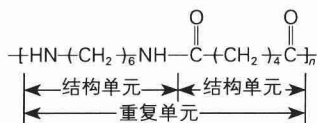
聚合物（又称高分子）是由小分子（单体）相互反应而形成的。高分子与低分子（小分子）的区别在于前者分子量很高。分子量多大才算是高分子？其实，并无明确界限，一般将分子量（即相对分子质量）高于1万的称为高分子，分子量低于约1000的称为低分子。分子量介于高分子和低分子之间的称为低聚物。一般聚合物的分子量为 $10^4 \sim 10^6$ ，分子量大于这个范围的称为超高分子量聚合物。有时把聚合物称为“高聚物”或“高分子聚合物”，但“高”和“聚”是重复的，不建议这样称呼。

下面以烯类单体的自由基加成聚合物为例，解释高分子的基本概念。以乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 来说，聚合时其中一个键打开，形成 $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ （这里用点表示自由基）。因而可以把一个乙烯分子想象为一个小孩，有两只空闲的手，许多小孩相互拉起来，就会形成一个很长的队列图[1-3(a)]，这一队列就是高分子链，其中每一个小孩就是一个单体单元，单体单元在这里也是重复单元，而小孩的数目就是聚合度。图1-3(b)是聚乙烯分子链的结构示意图。

如果高分子是由一种单体加成聚合而成的，其单体单元、结构单元和重复单元相同，聚合度等于 n 。例如聚氯乙烯：



如果高分子是由两种或两种以上单体缩聚而成的，其重复单元由不同的结构单元组成。例如由己二胺和己二酸缩聚得到的尼龙-66的重复单元是 $\text{---NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO---}$ ，结构单元分别是 $\text{---NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH---}$ 和 $\text{---CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO---}$ 两种，聚合度等于 $2n$ 。缩聚过程要失去小分子（此例是 H_2O ），结构单元与单体的化学组成不同，所以不存在单体单元。



1.1.2 高分子的分类

高分子分类主要有以下方法。

(1) 按高分子主链结构分

- ① 碳链高分子，主链完全由碳原子组成，如聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等。
- ② 杂链高分子，主链除碳原子外，还含氧、氮、硫等杂原子，如尼龙66、聚甲醛等。

③ 元素有机高分子(主链上没有碳原子)，如硅橡胶 $\text{-(Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O)}_n\text{-}$ 。

(2) 按用途分

① 塑料 以聚合物为基础，加入(或不加)各种助剂和填料，经加工形成的塑性材料或刚性材料。

② 橡胶(弹性体) 具有可逆形变的高弹性材料。

③ 纤维 纤细而柔软的丝状物，长度至少为直径的100倍。

④ 涂料 涂布于物体表面能形成坚韧的薄膜、起装饰和保护作用的高分子材料。

⑤ 黏合剂(胶黏剂) 能通过黏合的方法将两种以上的物体连接在一起的高分子材料。

⑥ 功能高分子 具有特殊功能与用途，但用量不大的精细高分子材料。

(3) 按高分子受热后的形态变化(图1-4)分

① 热塑性高分子 在受热后会从固体状态逐步转变为流动状态的高分子。这种转变理论上可重复无穷多次，或者说，热塑性高分子是可以再生的。聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、尼龙和涤纶树脂等均为热塑性高分子(热塑性树脂)。

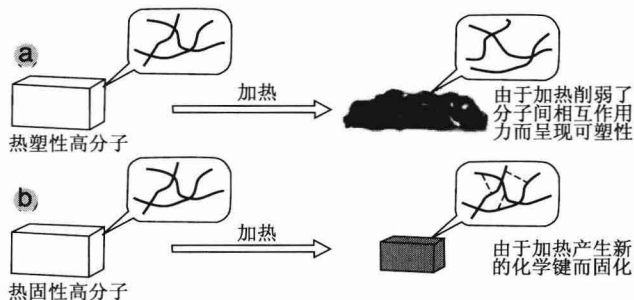


图1-4 热塑性高分子(a)与热固性高分子(b)的不同热性质示意图

② 热固性高分子 在受热后先转变为流动状态，进一步加热则转变为固体状态。这种转变是不可逆的。换言之，热固性高分子是不可再生的。通过加入固化剂使流体状转变为固体状的高分子，也称为热固性高分子(热固性树脂)。典型的热固性高分子如

酚醛树脂、环氧树脂、氨基树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、硫化橡胶等。

热塑性高分子的分子形状是称线型的[图1-5(a)]，而热固性高分子的分子形状是交联(或称网状、或体型)的[图1-5(c)和图1-6]，另有一种高分子的形状为支化的[图1-5(b)]。线型分子链加热会软化或流动；交联的分子链就像被五花大绑似的，加热不会软化或流动(图1-4)。支化的性质介于线型高分子和网状高分子之间，支化程度较低时接近于前者，较高时接近于后者。注意：线型高分子不能称为“线性高分子”。

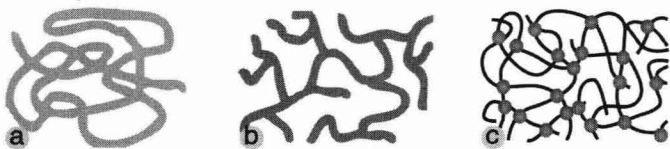


图1-5 线型高分子(a)、支化高分子(b)和网状高分子(c)的结构示意图

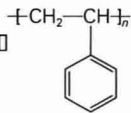


图1-6 用队列来表示的交联聚合物的分子形状

1.1.3 高分子的命名

高分子的习惯命名法有下列数种。

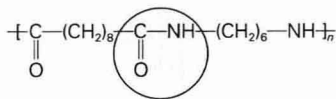
(1) 以单体名称前加一个“聚”字(聚乙烯醇是例外, 乙烯醇只是假想单体), 如



称“聚苯乙烯”。

(2) 取单体(一种或两种)名称或简称, 后缀为“树脂”、“塑料”或“橡胶”。如醇酸树脂、酚醛塑料、丁苯橡胶、氯丁橡胶等。

(3) 以高分子的特征结构命名一类高分子, 如以下聚合物称为聚酰胺(尼龙610), 因为含酰胺基团(圆形符号内)。类似的还有聚酯、聚醚、聚氨酯等。



(4) 译名、商品名或俗名。

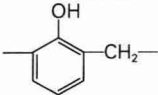

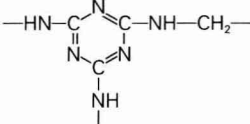
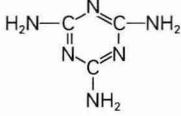
合成纤维在我国称之为“纶”(来自-lon的译音), 如锦纶(尼龙66)、涤纶(聚对苯二甲酸乙二酯)、维尼纶或维纶(聚乙烯醇缩甲醛)、腈纶(聚丙烯腈)、氯纶(聚氯乙烯)、丙纶(聚丙烯)、芳纶(聚苯二酰苯二胺纤维)等。聚酰胺常用其商品名的译名尼龙(Nylon)。其他商品名还有特氟隆(Teflon, 聚四氟乙烯)、赛璐珞(Celluloid, 硝酸纤维素)等。而俗名有机玻璃或亚克力(Acrylic, 聚甲基丙烯酸甲酯)、电木(酚醛树脂)、电玉(脲醛塑料)等也已被广泛采用。

如果把高分子比喻为一个家族, 那么也只有30多个成员是常见的。所以有必要先让大家认识它们, 它们的名称、英文缩写、重复单元和单体均列于表1-1。以后各章介绍高分子有趣的故事和知识中, 高分子的性质和应用还会经常涉及这些结构。希望对化学不是很了解的读者在阅读后续各章之前, 反复把表1-1读熟, 对于理解会有很大帮助。

表1-1 常见聚合物的名称(英文缩写)、重复单元和单体

序号	名称	重复单元	单体
1	聚乙烯 (PE)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
2	聚丙烯 (PP)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
3	聚异丁烯 (PIB)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
4	聚苯乙烯 (PS)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
5	聚氯乙烯 (PVC)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
6	聚四氟乙烯 (PTFE)	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
7	聚丙烯酸 (PAA)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$

续表

序号	名称	重复单元	单体
8	聚丙烯酰胺 (PAAm或 PAM)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$
9	聚丙烯酸甲 酯(PMA)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}$
10	聚甲基丙 烯酸甲酯 (PMMA)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\underset{\text{COOCH}_3}{\text{—}}$
11	聚丙烯腈 (PAN)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$
12	聚乙酸乙酯 (PVAc)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$
13	聚乙烯醇 (PVA)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ (OH (假想))
14	聚丁二烯 (PB)	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\text{CH—CH=CH}_2$
15	聚异戊二烯 (PIP)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH—CH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{—CH=CH}_2$
16	聚氯丁二 烯(PCP)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH—CH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{—CH=CH}_2$
17	聚偏氯乙 烯(PVDC)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\text{C}}\underset{\text{Cl}}{\text{—}}$
18	聚氟乙 烯(PVF)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{F}}{\text{CH}}\text{—}$	$\text{CH}_2=\underset{\text{F}}{\text{CH}}$
19	聚三氟氯 乙 烯(PCTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$
20	聚酰胺-66 或尼龙 66(PA66)	$\text{—NH(CH}_2)_6\text{NHCO(CH}_2)_4\text{CO—}$	$\text{H}_2\text{N(CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$
21	聚酰胺-6或 尼龙6 (PA6)	$\text{—NH(CH}_2)_5\text{CO—}$	$\text{NH(CH}_2)_5\text{CO} \text{ 或 } \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
22	酚醛树脂 (PF)		 + CH ₂ O
23	脲醛树脂 (UF)	$\text{—NH—CO—NH—CH}_2\text{—}$	$\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$
24	三聚氰胺- 甲醛树脂		 + CH ₂ O
25	聚甲醛 (POM)	$\text{—O—CH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2\text{O 或 } \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C—O} \\ \quad \\ \text{O—CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C—O} \end{array}$

序号	名称	重复单元	单体
26	聚环氧乙烷 (PEO)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	
27	聚苯醚 (PPO)		
28	聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
29	不饱和聚酯 (UP)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$
30	聚碳酸酯 (PC)		
31	环氧树脂 (EP)		
32	聚砜 (PSU)		
33	聚氨酯(PU)	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$
34	聚二甲基硅氧烷或硅橡胶(SI)		

1.2 分子量

分子链的长度决定了分子量，但其聚合过程是随机的。以一袋子聚乙烯来说，同样的产品，但其分子的分子量却有的低，有的高，实际上是一个相同化学组成的分子的混合物，就像上面比喻的小孩的队列长短不一那样。也就是说，分子量只有统计的意义（除了少数天然高分子如蛋白质、DNA 等外），这种性质称为分子量的“多分散性”，这是高分子不同于小分子的地方。比如乙醇的分子量很明确就是 46g/mol “即 Da，道尔顿”，而高分子则要根据不同的统计平均方法，得到不同的统计平均值，主要的统计值有数均分子量 \bar{M}_n 和重均分子量 \bar{M}_w ，数均分子量以分子数量为统计单元，而重均分子量以分子的重量为统计单元。

例如：设一种聚合物样品中各含有 1mol 的 10^4 和 10^5 分子量的组分。计算两种平均分子量如下：

$$\bar{M}_n = \frac{1 \times 10^4 + 1 \times 10^5}{1 + 1} = 55000$$

$$\bar{M}_w = \frac{1 \times (10^4)^2 + 1 \times (10^5)^2}{1 \times 10^4 + 1 \times 10^5} = 91820$$

可见, $\overline{M}_w > \overline{M}_n$, 人们用 $d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ 来表示分子量分布的宽度, 称为多分散性系数。当分子量完全均一时 $d=1$, 分子量分布越宽, d 值越大。

为了便于理解, 这里举一个粗浅的例子。例如一个小贩卖苹果和梨两种水果, 它们分别有200个和100个, 价格分别是1元/个和2元/个, 问平均每个水果多少钱? 回答肯定不是两种价格的平均值1.5元, 而要考虑水果的数量, 这样按数量的平均值应为1.33元/个。

如果改为分别有100斤苹果和50斤梨, 价格分别是2元/斤和4元/斤, 则按质量的平均价格应为2.66元/斤。

曾有这样一个有趣的比喻, 有一只大象和4只蚊子(图1-7), 大象重10000kg。蚊子每只重1kg(有些夸张), 问每只动物的平均质量是多少? 答案显然是 $(1 \times 10000 + 4 \times 1) \div 5 = 2000.8$ kg。如果问每公斤动物的平均质量是多少? 结果是 $(10000 \times 10000 + 4 \times 1) \div 10004 \approx 10000$ kg。每公斤动物平均质量的问题有点傻, 但高分子有时需要以质量为统计单元来求平均分子量, 因为实际上某些测定方法(如光散射法)得到的结果直接就是重均分子量。从这个例子可见, 质量大的成分对重均分子量贡献较大。

平均分子量及其分布是控制聚合物性能的重要指标。橡胶一般分子量较高, 为了便于成型, 要预先进行炼胶以减少分子量至 2×10^5 左右, 合成纤维的分子量通常为几万, 否则不易流出喷丝孔, 塑料的分子量一般介于橡胶和纤维之间。

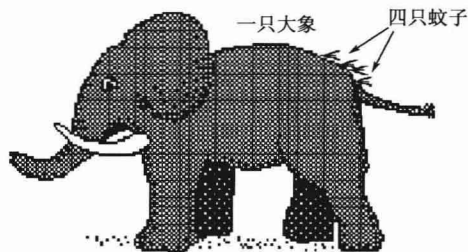


图1-7 大象和蚊子的平均质量统计方法

1.3 高分子的合成

高分子的合成方法按机理划分主要有两类, 一类是链式聚合, 一类是逐步聚合。

1.3.1 多米诺骨牌式的链式聚合

在链式聚合反应过程中, 有活性中心(自由基或离子)形成, 且可以在很短的时间内, 使许多单体聚合在一起, 形成分子量很大的大分子。这种反应是聚合反应的一大种类, 主要包括三个基元反应, 即链引发、链增长和链终止。有时还伴随有链转移反应发生。按链活性中心的不同, 可细分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合四种类型。链式聚合反应都是加成反应, 聚合物产物的结构单元的化学组成与单体一样。

大多数链式聚合的单体是烯类单体, 而链式聚合又以自由基聚合占多数, 所以下面以乙烯的自由基聚合为例来说明。

图1-8是原子序数为6的碳原子的结构, 其活泼的外层电子有4个, 意味着能形成4个单(共价)键。乙烯的两个碳原子间有一个单键, 称为 σ 键, 由两个s电子轨道相互交叠作用而成; 作为双键, 乙烯的两个碳原子间还有另一个共价键, 由两个哑铃形的p电子轨道相互交叠作用而成, 形成上下两片电子云, 称为 π 电子云或 π 键(图1-9)。

从热力学方面看, 打开一个 π 键需要供给264 kJ/mol的能量, 形成两个 σ 键放出348 kJ/mol的能量。 $\Delta H = -348 + 264 = -84$ (kJ/mol), 是一个放热反应, 似乎无需提供能量就能聚合。但从动力学方面看, 一开始需给予打开第一个单体 π 键的能量, 这就是所谓的“引发”。就像多米诺骨牌一样, 只要一开给一个力, 就能连续推倒一条“长龙阵”(图1-10)。

一旦有引发剂分子分解出自由基, 由于自由基很活泼, 每个自由基几秒钟内立刻长出一条聚乙烯高分子链, 也就是说, 分子量很快达到很大的数值。但总的来说, 刚开始乙烯单体是大

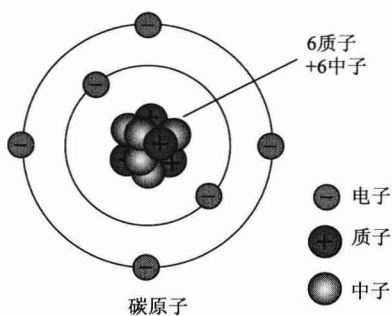


图1-8 碳原子的结构

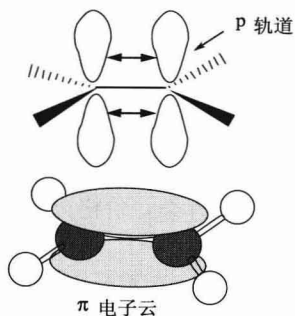


图1-9 乙烯的结构示意图



图1-10 自由基聚合（一种链式聚合）就像多米诺骨牌

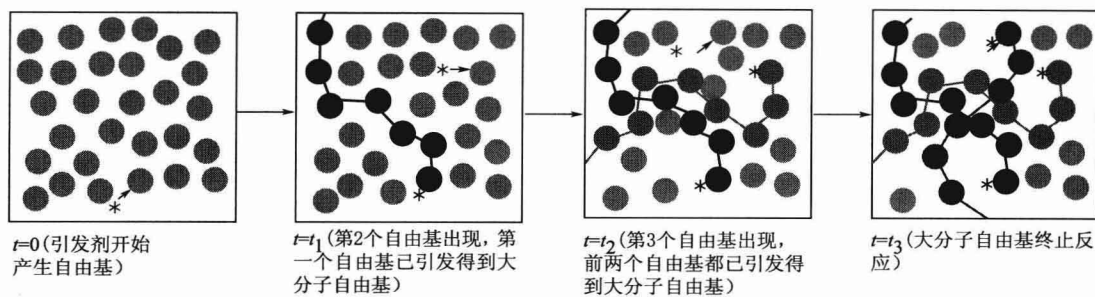


图1-11 乙烯的自由基聚合过程的示意图

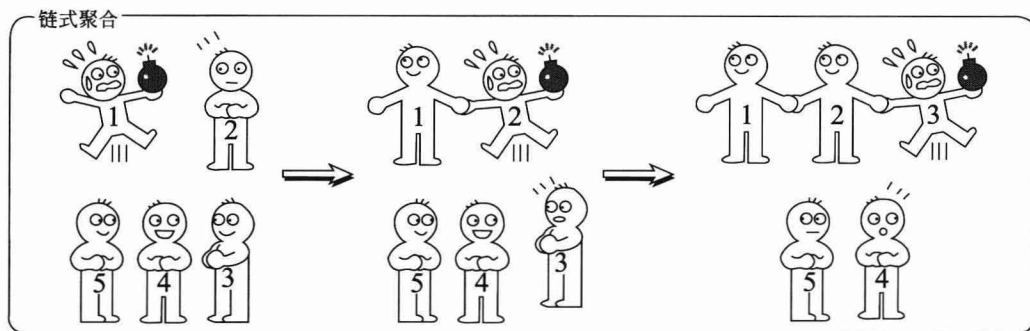


图1-12 乙烯的自由基聚合过程的卡通图

量的，乙烯单体的消耗慢慢进行，反应速率取决于引发剂分子分解的速率，这一聚合过程如图1-11所示。图1-12的卡通图形象地表现了链式聚合，把自由基想象为烫手的鞭炮，在“击鼓传花”似的传递时谁都想尽快把它传走，所以链增长很快。

以有机过氧化物引发剂为例，1分子引发剂分解得到两个自由基，乙烯按图1-13聚合得到聚乙烯。

能够进行链式聚合的单体基本上都可以看成乙烯或丁二烯的衍生物，即 $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ 或 $\text{CH}_2=\text{CHR}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，即表1-1中的聚合物序号1~聚合物序号19。