

高等学校教学用书



高分子物化学原理

徐 信 编著

化学工业出版社

高等学校教学用书

高分子物化学原理

徐 信 編著

化学工业出版社

序

本书系根据作者最近四年来在成都工学院塑料工学专业先后为校内外进修教师同志及专业同学所开设的“高分子物化学”与“高分子物化学及物理学”二课程教材内容加以整编而成。全书共分六章：第一章介绍有关高分子化合物的一些基本概念及分子量的测定方法；第二、三两章叙述形成高分子物的聚合和缩聚二大基本反应的原理和方法；第四章阐述高分子物的定性分析及分子结构的测定方法；第五章讲解高分子物的分子结构与物理-机械性能间的关系；第六章为高分子物命名与分类方法的介绍。

近年来高分子物化学以及基于这门科学的生产事业有着非常迅速的发展，新的品种和制备方法随时出现，新的理论亦在不断地建立。根据高等工业院校化工类专业教学计划的安排，高分子物化学为塑料、橡胶、合成纤维、涂料、人造皮革和离子交换树脂等专业课的先修理论课程。为能满足教学需要并照顾此门新兴科学的特点，本书内容不仅对高分子物化学和有关物理学方面的基础理论与基本法则作了比较全面而有系统的阐述，对于在分子物化学领域中的最近成就和进展亦作了介绍。

因限于作者水平，书中错误在所难免，希望读者予以指正，俾能在再版时获得纠正。

在编写此书过程中，作者曾获得成都工学院党委和化工系党总支的关怀和支持，并蒙化学工业出版社同志们一再鼓励，在此表示衷心的感谢。

徐 僖

1959年8月

目 录

緒論	3
第一章 高分子化合物及其分子量的測定	6
第一节 高分子化合物的涵义	6
第二节 高分子化合物形成反应的基本概念	12
第三节 高分子化合物的结构	21
第四节 聚合同系高分子化合物分子量的分布	25
第五节 高分子化合物分子量的测定方法及其适用范围	28
1. 端基测定法	30
2. 渗透压力法	32
3. 沸点升高与冰点降低法	38
4. 粘度法	40
5. 光散射法	46
6. 超速离心法	51
7. 测定高分子物分子量的其他方法	55
第二章 聚合反应	59
第一节 单体结构	59
第二节 逐步聚合反应	68
第三节 連鎖聚合反应	68
1. 离子型聚合反应	69
2. 游离基型聚合反应	73
3. 游离基型聚合反应动力学	77
4. 聚合物分子量的分布	86
第四节 共聚合反应	91
第五节 接枝及嵌段共聚反应	101
第六节 影响聚合反应的各种因素	104
第七节 聚合方法	110
1. 气相聚合	110
2. 本体聚合	111
3. 溶液聚合	111
4. 乳液聚合	113
5. 悬浮聚合	117
6. 固相聚合	118
7. 辐射聚合	118
8. 空間定向聚合	119

第三章 縮聚反应	124
第一节 反应物结构	124
第二节 反应物用量比与縮聚物分子量的控制	128
第三节 縮聚反应历程及动力学	131
第四节 体型縮聚物的形成反应	138
第五节 共縮聚体的形成反应	141
第四章 高分子化合物的定性分析与分子结构的测定	144
第一节 高分子化合物的提純	144
第二节 高分子化合物的定性分析	145
第三节 高分子化合物的降解	152
第四节 高分子化合物分子结构的测定	154
第五节 测定高分子化合物分子结构的光学方法	159
第五章 高分子化合物的结构与物理-机械性能	170
第一节 高分子鏈間的作用力	170
第二节 影响高分子化合物物理-机械性能的结构因素	173
第三节 高分子化合物的溶解与溶胀	176
第四节 高分子化合物的塑化作用	182
第五节 高分子化合物的二級轉变点和脆折点	187
第六节 高分子化合物的弹性与塑性	193
第七节 高分子化合物的弹回、回縮和抗冲击性能	198
第八节 高分子化合物的电行为	203
第九节 高分子化合物的热行为	210
第十节 高分子化合物的气渗性	212
第六章 高分子化合物的命名与分类	220
第一节 高分子化合物的命名	220
第二节 高分子化合物的分类	224

緒 論

高分子化合物系分子中含有大量籍主价鍵相結合的原子所組成的物質。根据高分子主鏈結構以及鏈上存有取代基与否、取代基性質、数量与位置等，可将高分子物分为均鏈与杂鏈两大类，并按有机化学系統分类的習慣，再将每大类分为若干属。均鏈高分子物的分子主鏈系由一种元素的原子如碳、矽、硫等所形成，杂鏈高分子的主鏈則由碳、氧、氮、硅、磷、硼与金属等二种或二种以上元素的原子所构成。

木材、棉麻、羊毛、蚕絲、皮革、淀粉等天然高分子物的应用远在紀元前已經开始，賽璐珞的生产迄今亦已有87年之久，但有关高分子物的定义，分子量，聚合同系物，与胶体的区别以及形成高分子物的縮聚和聚合二大基本反应等方面的基本概念，則迟至1925—1935年間方被明确。由于这些概念的建立，不仅糾正了在古典有机化学中曾理解高分子物为一种由化合物本身重复加成而得的产物，如三聚甲醛(甲醛的三聚体)与二苯基环丁烷(苯乙烯的二聚体)等，以及归納所有不能結晶、不能分餾的油状或胶状物质和无明显熔点、不熔、不溶的固体为具有高分子量缺乏用途的厌恶物質等一系列不正确的認識，从此誕生了一門以物理学，物理化学和胶体化学为基础而以有机化学为主导的独立科学——高分子物化学。

从二十世紀三十年代起，随着这門年青科学的蓬勃发展，以高分子化合物为基础的合成橡胶、塑料、合成纖維、油漆涂料等工业生产和离子交换树脂在化学工业及其他部門中的应用，亦在一日千里地飞速跃进。合成高分子物制品具有較小的比重、頗大的机械强度、摩擦性、耐磨性、抗腐蚀性、耐水性、耐寒性与耐光性以及較低的传热性与較高的介电性等多种多样的、为天然产物所无或較天然产物更为卓越的性能。在本世紀初合成高分子物尚仅被用为金属、木材、石料与某些稀有材料的代用品，至今則已成为不能代替的、品質优良的材料。对連鎖反应理論有卓越貢獻的苏联科学家 H. H. 謝明諾夫(Семенов) 院士⁽¹⁾曾說：“如果人們把十九世紀称作蒸汽和电的时代，那末二十世紀可以称为原子能和聚合物材料的时代”。高分子化合物在工业、国防和生活日用方面的重要性由此可见。

在航空工程中已大量采用塑料为結構材料，以图-104-噴气式飞机为例，其中計有12万个从各种塑料、橡胶及其他高分子物材料制成的零件。由于塑料具有較小的比重，頗大的机械强度与吸收震动的能力，能以热压方法迅速制得大量可以互換的零件和能在塑制过程中即可获得所需流綫形状以及耐腐蚀的光滑表面等优良性質，因而塑料的应用可以增加飞机的有效載重，减小机翼和机身构造零件厚度，提高其耐震性，改进空气动力性能以及减少飞机制造的工作量等。又如在电

訊工程中，聚氯乙烯地下電纜的採用，不但可以節約以架空方法架設電纜時所必須耗費的大量木材、鋼綫、隔電子和彎螺腳，而且電氣參數不會因受各種氣候狀況的劇烈影響不能達到所要求的穩定性。再如以輕盈著稱的泡沫塑料，其比重可小至0.01，在絕熱隔音性、耐濕性、抗菌腐蝕性與不燃性等方面均超越于毛氈及軟木等，因此不但可以用為高級絕熱隔音材料，同時亦可用以製造各種在槍彈击穿後不沉沒的浮船、渡船和水上飛機的浮筒等。

在國民經濟和現代科學技術發展中合成橡膠及合成纖維具有非常重大的意義。在國防工業方面橡膠與金屬一樣同屬於戰略物資，雖然在某些性質方面合成橡膠尚次於天然橡膠，但每種合成橡膠均有其大大優越於天然橡膠的特殊性能（例如丁腈橡膠的耐油性，異丁橡膠的耐氣透性，氯丁橡膠的耐磨性和硅橡膠的耐寒性等）。合成纖維在1950年以後才進入發展時期，但由於此類纖維具有强度高、彈性大、耐磨、耐腐蝕、耐光和耐氣候性等特點，而且織物又非常美觀耐用，又能與天然纖維混紡改進織物性能，近年來獲得非常迅速的發展。1950年全世界合成纖維的生產量僅占纖維總生產量的0.7%，1955年增至1.9%。據日本纖維學會的估計，1966年全世界合成纖維總生產量將達全部紡織纖維的20%⁽²⁾。

含有極性基團離子交換樹脂的用途日益廣闊，除可用以去除水及水溶液中的雜質，分離稀土金屬和同位元素，純化抗生素以及其他貴重化學產品外，近年來並用為水解、縮合、加成、酯化、去鹵化氫、去水、氨解、醇解及酯交換等反應的催化劑。

除上述外，在醫學上高分子物亦有其廣泛的應用範圍。除醫藥器皿外，近年來高分子物已在被用為骨骼、筋骨、脰蓋的結構材料，並用以製造血漿、血管、腎臟及心臟的僧帽瓣等。

從二十世紀四十年代起，在許多工業先進國家中化學工業的增長速度往往超過整個工業的增長速度，而高分子物工業的發展又比化學工業的其他部門更為迅速。以蘇聯為例⁽³⁾，若以1940年的工業生產指數為100，蘇聯在1950年的整個工業，化學工業和塑料工業的生產指數分別為173，183與300，1955年為320，416與738，至1956年則為350，468與855。在1958年蘇聯共產黨中央委員會五月全體會議的決議中曾突出地強調高分子化合物的重要意義，大會決定在1965年末蘇聯化學纖維的生產將增加3.6倍，塑料及合成樹脂將增加7倍，合成橡膠將增加2.4倍。

高分子物化學系以大分子為對象的化學，內容包括高分子物的構成原理及方法，分子量及分子結構的測定，物理化學特征以及物理-機械性能等。在這項科學領域方面，俄國及蘇聯學者不但進行了大量的工作，而且在主導着這門科學的進展。在俄國文獻中早於1831—1833年便提到Г.И.蓋斯(Гесс)以乙烯類碳氫化合物為例，將與乙烯同系的高級同系物視為次甲基的聚合物。又在1908—1912年間С.В.列別捷夫(Лебедев)即進行了雙烯類碳氫化合物聚合方面的“聚合體”

的概念的研究，曾对丁二烯型化合物的相对聚合速率，温度对聚合过程的影响以及反应产物的特性和结构等进行了研讨，首先创立以丁二烯合成橡胶的生产方法并用于工业。又如 A. M. 布特列洛夫 (Бутлеров) 关于异丁烯和甲醛的聚合工作，A. A. 克拉卡乌 (Кракау) 在以金属钠作为聚合引发剂方面的研究，H. H. 门舒特金 (Меншуткин) 在聚酯化反应动力学方面的研究以及 B. H. 多果夫 (Долгов) 和 K. A. 安德里阿诺夫 (Андрианов) 在硅有机化合物和高分子化合物的研究等均可引为例。

近年来基于高分子科学的生产事业的特征不仅表现于产品数量的飞跃增长，而且还表现在产品质量的不断提高，和新型高分子物的不断出现。为能制取能于耐 400—500°C 以上高温和具有高机械强度的合成材料，并为创制具有预定性能的高分子物开辟道路，高分子物化学及物理学家们正在对于含有氟、硅、磷、硼、铝、铅、锡、铍、锶、钼、铜、锌、镍、钴和铁等元素高分子物，无机高分子物，共缩聚物，接枝和嵌段共聚物，主链含有环状结构的高分子物和等同立构高分子物等的制取，高分子物的热稳定性，在物理和化学因素影响下的降解机理和动力学，以金属羰基为催化剂离子型聚合反应机理，在低温下氧化-还原引发系的聚合历程，在高能辐射、紫外辐射和超高压影响下的高分子物形成反应的规律和性能的变化，以及高分子物的物理-机械和化学性能与分子结构间的关系等方面的研究进行探讨。

解放后由于党的重视，高分子研究工作和基于这门科学的工业生产在我国才得到发展。十年来，不仅培养了一定数量关于这一专业方面的人才，在科学研究和生产方面也取得了巨大的成绩。为我国当前大规模工农业建设所迫切需要的聚氯乙烯、有机玻璃、酚醛塑料、硅有机高分子物、聚己内酰胺、脲醛塑料、聚乙烯、环氧树脂和纤维素塑料等有的已在筹建大型工厂，有些则已投入生产。由于解放不久，在理论研究水平，产品品种和产量方面虽然目前尚远远落后于国民经济对这一领域的要求和世界先进水平，但在党的英明领导下祖国的高分子事业必将在最短的时期内赶上先进，超过先进。

参 考 文 献

- (1) H. H. Семенов, газета "правда" №8, 8/1, 1958.
- (2) 纖維学会志, 12, №3, 1956 (日本).
- (3) M. И. 加尔巴尔, 苏联化学工业四十年, №7, 22, 1957 (化工出版社)

第一章 高分子化合物及其分子量的测定

第一节 高分子化合物的涵义

高分子化合物与一般低分子化合物不同，除具有巨大的分子量外，每一高分子系由若干结构相同或相类似的链节以主价键相互结合而构成。某一高分子所含链节数称为该高分子的聚合度或聚合系数，其值大小取决于制备条件以及反应物本质等。高分子化合物分子量与聚合度间的关系可以下式表示之：

$$D.P. = \frac{M}{S} \dots\dots\dots (1)$$

式中 $D.P.$ ——聚合度， M ——高分子物分子量， S ——链节“分子量”。绝大多数高分子物皆为有机化合物，在常温或高温下具有一定的弹性或塑性。表 1 所列为某些常见高分子物的分子量，表 2 为某些高分子物的分子结构。

某些高分子化合物的分子量

表 1

低分子物	分子量	天 然		合 成	
		高分子物	分子量	高分子物	分子量
水	18.0	淀粉	10,000—80,000	聚苯乙烯	10,000—300,000
乙醇	46.05	果胶	约 270,000	聚氯乙烯	20,000—160,000
苯	78.05	纤维素	约 570,000	聚异丁烯	10,000—100,000
葡萄糖	198.11	酪素	15,000—375,000	聚甲基丙烯酸甲酯	50,000—140,000
蔗糖	342.18	丝朊	约 150,000	聚丙烯腈	60,000—500,000
甘油	92.06	杜仲胶	80,000—300,000		

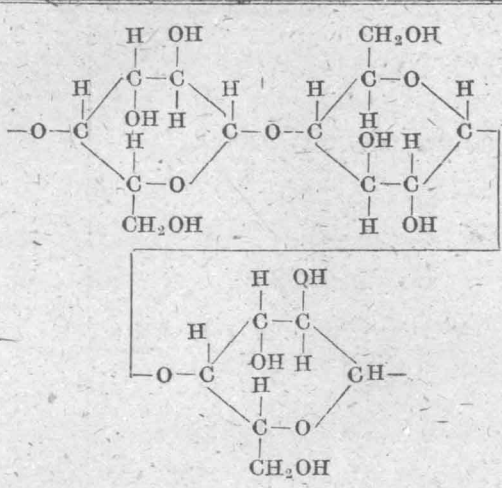
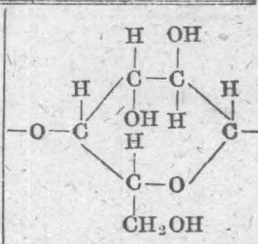
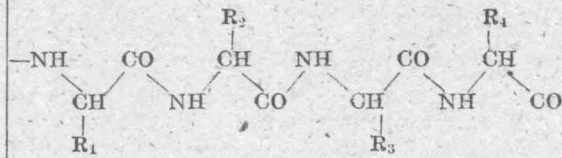
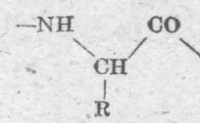
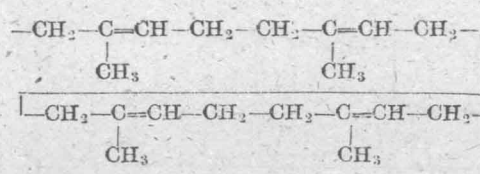
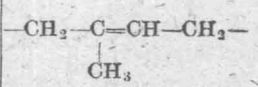
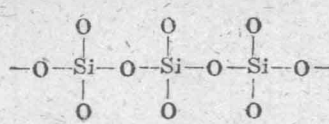
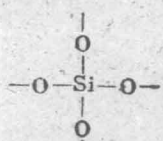
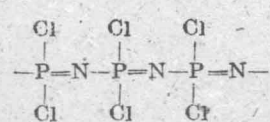
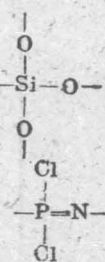
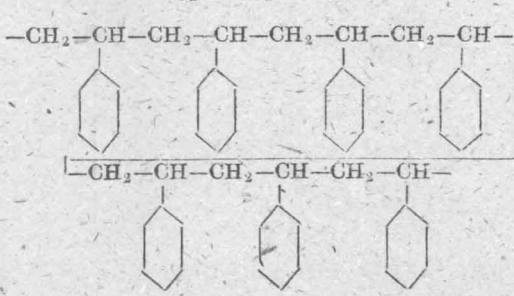
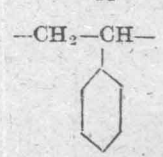
1833年 J. J. 勒齐留斯 (Berzelius) (1) 曾将高分子物定义为具有与低分子物同一成分式而分子量较高的化合物。此定义仅能包括部分的高分子物，而且能符合此

一定义的化合物未必具有高分子物特性。例如甲酸甲酯 ($\text{HC} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{—OCH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

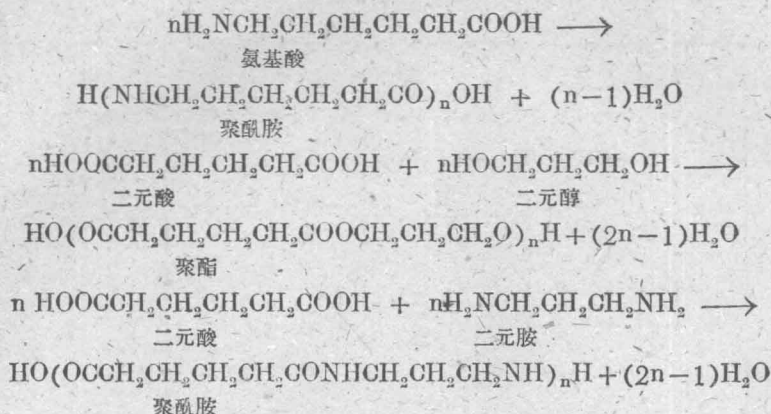
三聚甲醛 ($\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), 二羟丙酮 ($\text{HOCH}_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C —CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)

及葡萄糖 ($\text{CH}_2 \text{—} \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{—} \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{—} \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{—} \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{—} \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} \text{—} \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 等与甲醛 ($\text{CH}_2=\text{O}$, CH_2O)

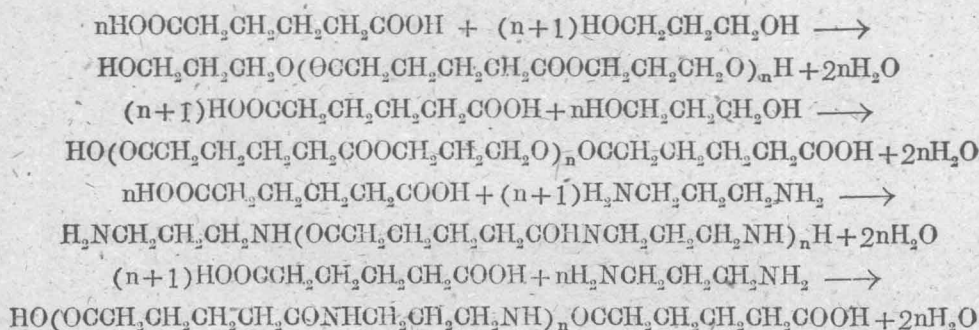
的成分式相同且分子量为甲醛的倍数，但并非甲醛的聚合体。

高 分 子 物	分 子 結 構	鏈 節
纖維素		
蛋白質		
天然橡膠		
石 英		
聚-氮二氯化磷		
聚苯乙烯		

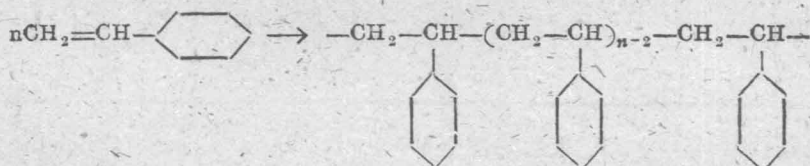
高 分 子 物	分 子 結 构	鏈 节
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}- \\ \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚二苯基硅氧树脂	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
甲酚-甲醛树脂	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4- \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚邻苯二甲酸(二)丙烯酯	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚邻苯二甲酸(二)丙烯酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$



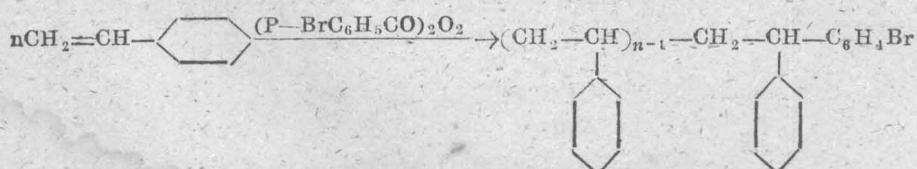
在以二元酸与二元醇制备聚酯或以二元酸与二元胺制取聚酰胺时，反应物间的克分子比若不相同，则反应产物的分子组成亦将随之变化：

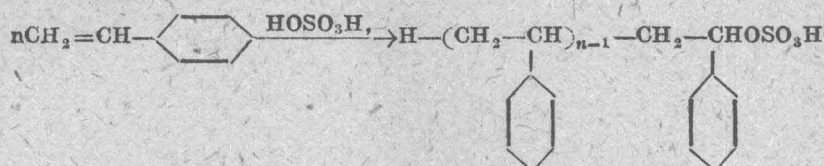
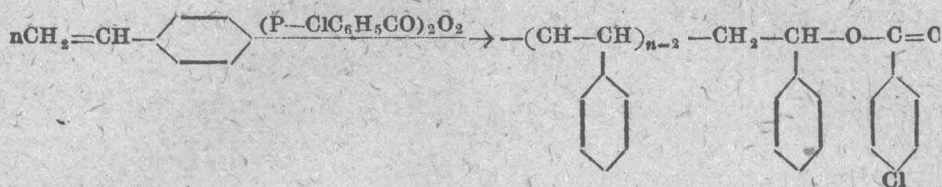


又如在以感光或加热方法使苯乙烯进行聚合时，若无氧，过氧化物或其他引发剂存在，所形成的聚合物可以下式表示之：

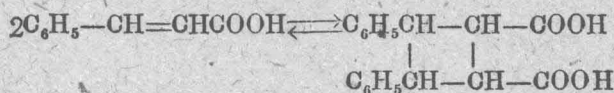


于存有引发剂时，则所形成的高分子物其分子端基将为引发剂基：

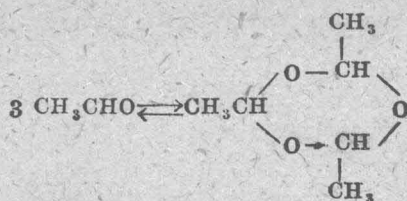




另有人認為高分子物为含有 $\text{>C}=\text{C}<$ ， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ， $\text{>C}=\text{O}$ ， $\text{>C}=\text{S}$ ， $-\text{C}\equiv\text{N}$ 或 $-\text{C}\equiv\text{N}=\text{O}$ 等結構不饱和化合物于反应过程中失去未饱和后所形成的产物。此种說法显然亦不够全面，例如苯基丙烯-(2)酸含有 $\text{>C}=\text{C}<$ 未飽和鍵，然而所形成的飽和化合物3,4-二苯环丁-1,2-二羧酸并非高分子物，

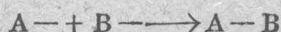


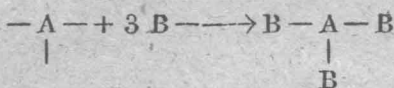
此外，尚有人認為高分子物为可以解聚，而解聚产物又为形成該高分子物的原反应物。如此定义当然更不恰当，例如乙醛可以聚合为三聚乙醛，后者于存有微量硫酸时可以分解为乙醛，但三聚乙醛并非高分子物。



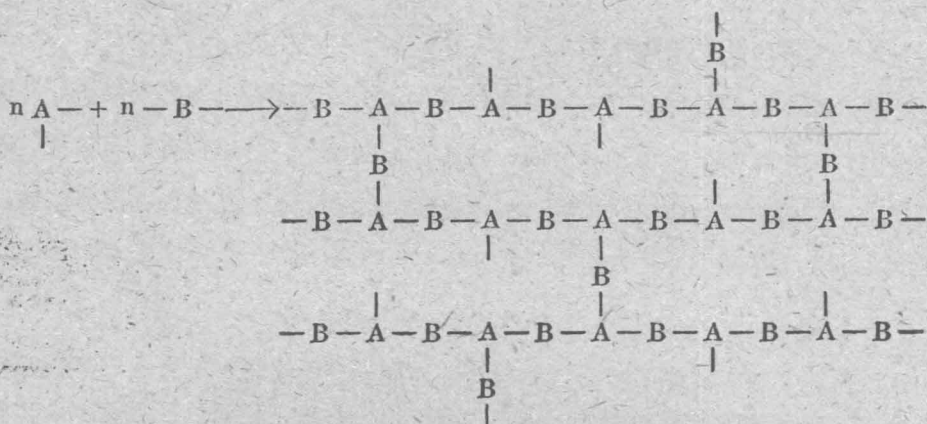
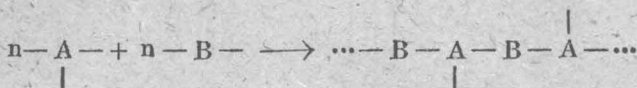
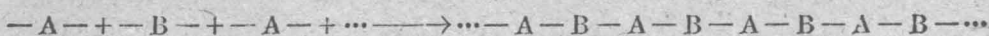
十分明显，若单纯从高分子物结构或从单体与高分子物间的关系定义高分子物，必然难于全面。1929年W.H. 卡罗泽斯(Carothers)(5) 定义高分子物为有关多官能分子间相互作用所获得的高分子量产物，所谓高分子量者，系指分子量的高达程度应在机械与物理性能方面与低分子量物有所差异而言。此一定义所可概括的高分子物颇为广泛。

設A—与B—为单官能分子， —A— 与 —B— 为二官能分子， —A— 与 —B— 为三官能分子，根据卡罗泽斯氏定义以下反应产物均非高分子物。

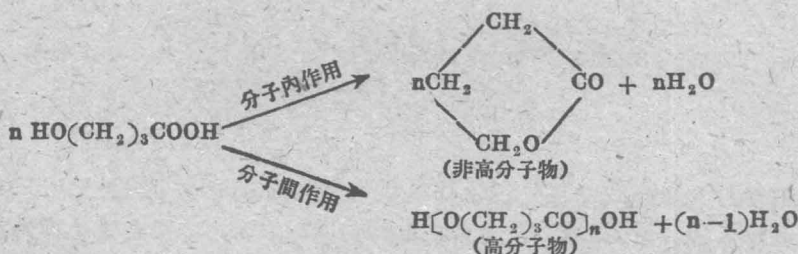




而—B—与—B—分子間，—A—与—B—分子間以及—A—与—B—分子間的作用产物則为高分子物。



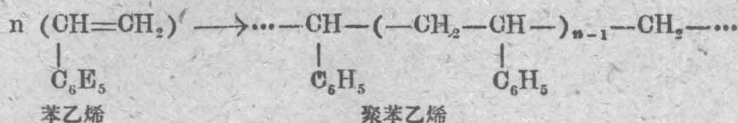
高分子物的形成反应必須为分子間的作用，否則反应物虽然为多官能分子，但不能获得高分子量产物，例如：



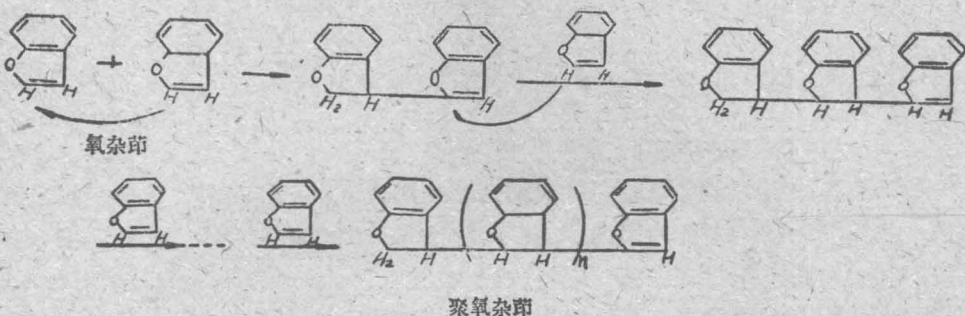
第二节 高分子化合物形成反应的基本概念

将低分子原料物质轉变为高分子化合物的基本方法有加聚(或称聚合)反应与縮合聚合(或简称縮聚)反应两种。加聚反应系藉主价鍵的同分子或不同分子的結合而形成高分子的化学反应；由于在反应过程中无副产分子的产生，因而所生成的高分子其成分与起始反应物分子的成分相同。根据反应历程的不同，加聚反应可以分为以下諸类型，

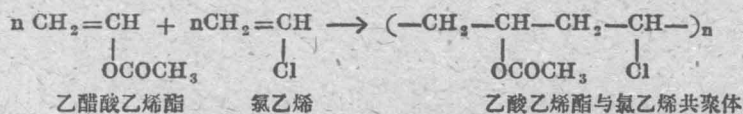
1. 連鎖反应：同分子間相互化合，未飽和鍵籍相互飽和方法轉变为单鍵而无氢原子或其他元素的位移，例如：



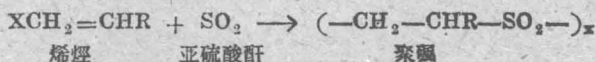
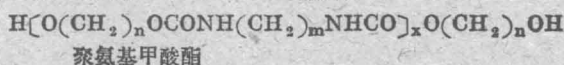
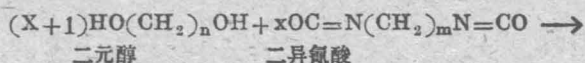
2. 逐步反应：同分子間相互化合，同时有氢原子或基团的位移，例如：



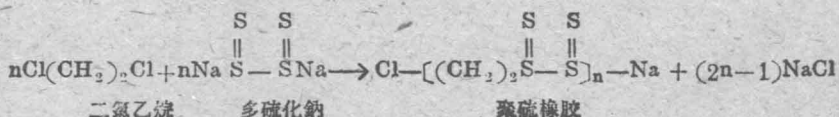
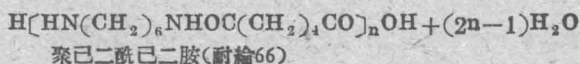
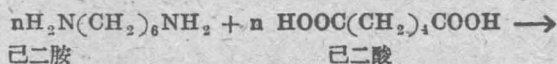
3. 共聚合反应：两种或多种本身具有聚合性能的不同分子間的相互化合，例如：



4. 逐步共聚合反应：两种或多种不同分子籍所含某些基团的相互化合进行共聚合，在反应物中至少有一种分子不能单独聚合成为高分子，例如：



縮聚反应为具有不少于两个官能基分子間的縮合作用，反应产物除为高分子物外并有水、醇、氨、卤化氢或其他低分子物析出，例如：



按原料物质分子结构性质分, 缩聚反应有: 酯化反应, 酰胺化反应, 炔基化反应, 硫化反应, 脱水反应以及水解反应等六种主要类型。由于反应物分子结构及其结合方式的不同, 每一类型反应可能有多种变异。例如, 可以二元酸与二元醇进行酯化反应生成聚酯, 亦可以羧基酸使其缩合生成聚酯。

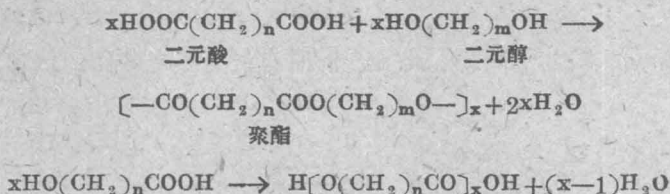
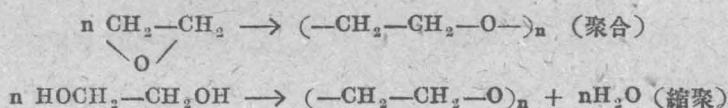


表 3 所列以缩聚方法获得的主要高分子物类型。

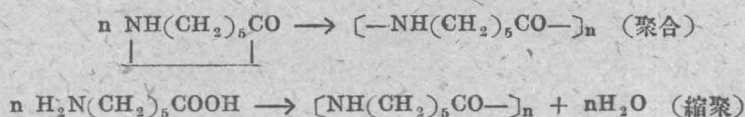
聚合反应通常为不可逆反应, 但缩聚反应则为可逆平衡反应, 因而于缩聚过程中, 必须设法破坏平衡, 否则不能获得较高聚合度的缩聚产物。此外, 借聚合反应所制得的高分子物其成分与原料(或原料混合物)成分相同, 而借缩聚反应所制得的产物则与形成该高分子物的原料间具有不同成份。

部分高分子物由于原料性质的不同, 其形成反应可以为聚合 亦可为缩聚作用, 例如:

聚氧化乙烯:



聚己内酰胺:



而某些高分子物则必须兼用聚合与缩聚两种方法方能制得, 例如:

