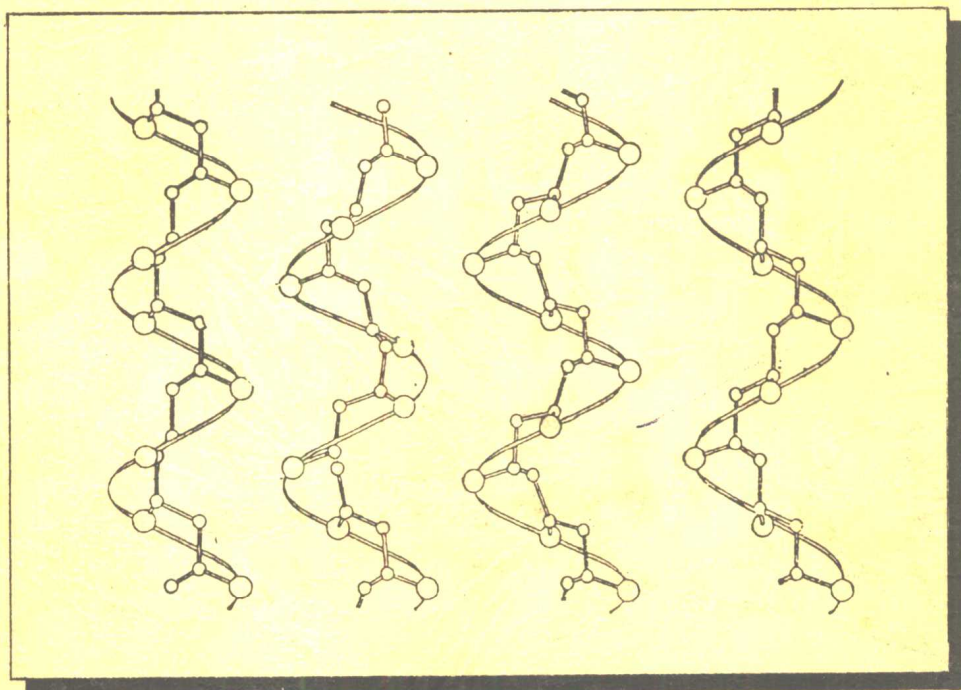


高分子化学

潘才元 主编



中国科学技术大学出版社

高分子化学

主编：潘才元

编委：潘才元 宗惠娟 罗筱烈
白如科 张瑞云 吴承佩

中国科学技术大学出版社

1997·合肥

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/潘才元 主编. —合肥:中国科学技术大学出版社,1997年7月
ISBN 7-312-00845-3

I 高分子…

I 潘才元 主编

II ① 化学 ② 高分子 ③ 大学教学

IV O

中国科学技术大学出版社出版发行
(安徽省合肥市金寨路96号,邮编:230026)
中国科学技术大学印刷厂印刷
全国新华书店经销

开本:787×1092/16 印张:21.5 字数:529千
1997年7月第1版,1997年7月第1次印刷
印数:1—2000册
ISBN 7-312-00845-3/O·182 定价:20.00元

内 容 简 介

高分子工业已成为国民经济的支柱产业。高分子材料已渗透到日常生活和工业的各个部门,它是通过聚合反应制备的。高分子化学主要论述聚合反应机理、动力学和热力学、分子量及其分布以及聚合物的结构。它是高等院校中高分子化学与物理和高分子材料等专业的专业基础课教材。

本书参阅了国内外已出版的高分子化学教科书和有关文献综述资料,并结合我们多年来的教学实践编写而成的。全书共九章,第一章绪论,第二、三、五、七和八章分别叙述了逐步聚合、自由基聚合、离子型链式聚合、开环聚合和聚合反应的立体化学,第四、六章为自由基聚合实施方法和链式共聚合,第九章为聚合物的化学反应。

本书可作为高等院校高分子专业的教材或参考书,也可供从事与高分子材料研究相关的科技人员参阅。

前 言

本书是为高等院校的高分子化学与物理、高分子材料、复合材料和聚合物加工专业学生学习高分子化学而编写的教科书,对于在分子科学与工程领域学习和研究的硕士生、博士生,它也是一本很好的参考书。随着我国石油化工的发展,各行各业的工程技术人员在研究工作中可能会涉及高分子材料的制备、加工和应用。懂得高分子制备的一般原理,对做好本职工作无疑是有益的。这本书可以作为学习高分子化学基本原理的随时阅读的参考书。

国内外已经出版了一些高分子化学的教科书,我们在教学和编写这本书的过程中,阅读和分析了这些书籍,尽可能吸取它们的长处。为获得所需分子量和结构的高分子材料,就必须充分理解聚合反应的机理、聚合反应热力学和动力学、聚合物分子量以及聚合物的结构,所以这本书的特点是:第一,在论述每一类聚合反应时,紧紧围绕这几个方面;第二,聚合反应的基本原理和概念论述准确、清晰,所用数据和图表都是为了使读者更易准确理解基本概念;第三,本书虽着重论述聚合反应的基本原理,但也反映了高分子化学的最新的研究成果。对于不断发展的新聚合反应,尽管研究尚不成熟,还没有形成系统的理论体系。本书就这类聚合反应中人们普遍承认的现象和规律作了简明的论述。此书的目的在于让学生了解高分子合成的基本原理,为进一步的学习和研究打下良好的基础,并提高解决实际问题的能力。

本书共分九章。第一章绪论,主要介绍高分子化合物和小分子化合物在合成、结构和性能上的区别以及高分子化合物的命名。第二、三、五、七和八章分别介绍逐步聚合、自由基聚合、离子型链式聚合、开环聚合和立体定向聚合反应的基本原理,烯类单体可以进行悬浮聚合和乳液聚合,其基本原理和规律已经研究得比较透彻,所以作为自由基聚合方法在第四章中叙述。共聚反应是增加聚合物品种、聚合物改性的主要方法,所以在第六章中介绍几种单体之间进行链式共聚反应时,影响聚合物组成和结构的因素,其它共聚反应在有关的章节中分别介绍。对于已经形成的高分子化合物,可以通过高分子反应对它进行改性,提高它的功能,所以在第九章中论述了高分子反应的基本原理和方法,为了使读者能巩固学到的知识,每章后均有习题。

本书各章节分别由高分子化学教研室的老师们编写。具体为:第一章由潘才元教授编写;第二和第四章由白如科副教授编写;第三章由宗惠娟教授编写;第五和第九章由罗筱烈教授编写;第六章由张瑞云副教授编写;第七和第八章由吴承佩副教授编写,全书由潘才元教授定稿;何卫东老师为全书反应式打印,特表示感谢。由于水平有限,本书难免有不妥和错误之处,衷心地希望广大读者给予指正。

编 者

1996年9月1日

目 录

前 言	(I)
第一章 绪论	(1)
1.1 高分子发展史及其重要性	(1)
1.1.1 合成聚合物的发展史	(1)
1.1.2 高分子化学的任务和重要性	(2)
1.2 高分子的基本概念	(3)
1.3 聚合物和聚合反应的类型	(4)
1.4 聚合物的命名	(6)
1.4.1 根据聚合物的来源命名	(6)
1.4.2 根据聚合物的结构命名	(6)
1.4.3 根据商品名称命名	(7)
1.4.4 IUPAC 命名	(7)
1.5 线型、支化和交联聚合物	(8)
1.5.1 线型聚合物	(8)
1.5.2 支化聚合物	(9)
1.5.3 交联聚合物	(9)
1.6 分子量和分子量分布	(10)
1.6.1 分子量和物理性质	(10)
1.6.2 分子量的表示方法	(10)
1.6.3 分子量分布	(11)
习题	(12)
第二章 逐步聚合反应	(14)
2.1 逐步聚合反应概述	(14)
2.1.1 逐步聚合反应的特征	(14)
2.1.2 逐步聚合反应的分类	(15)
2.2 官能团的反应活性	(16)
2.2.1 官能团等活性概念	(16)
2.2.2 实验证据	(17)
2.2.3 理论分析	(18)
2.3 逐步聚合反应动力学	(19)
2.3.1 自催化聚合反应	(20)
2.3.2 外加酸催化聚合反应	(25)
2.3.3 聚酯反应以外的逐步聚合反应:催化与非催化	(26)
2.3.4 官能团的不等活性	(27)

2.4	平衡分析	(29)
2.4.1	封闭体系	(29)
2.4.2	开放的驱动体系	(30)
2.4.3	可逆聚合反应动力学	(32)
2.5	环化与线型聚合反应	(33)
2.5.1	可能的环化反应	(33)
2.5.2	热力学与动力学分析	(34)
2.5.3	其它问题	(36)
2.6	线型聚合反应的分子量控制	(36)
2.6.1	化学计量控制的必要性	(36)
2.6.2	定量关系	(37)
2.6.3	非等当量聚合反应动力学	(40)
2.7	线型聚合反应中的分子量分布	(41)
2.7.1	分子量分布函数的推导	(41)
2.7.2	分子量分布宽度	(43)
2.7.3	交换反应与分子量分布	(44)
2.7.4	官能团不等活性时的分子量分布	(44)
2.8	逐步聚合反应实施方法	(44)
2.8.1	逐步聚合的热力学和动力学特征	(44)
2.8.2	聚合实施方法	(45)
2.8.3	聚合方法的应用	(47)
2.9	支化与交联聚合反应	(51)
2.9.1	支化聚合及分子量分布	(51)
2.9.2	交联聚合反应	(52)
2.9.3	非线型聚合反应中聚合物的分子量分布	(58)
2.10	交联聚合物与交联技术	(60)
2.10.1	聚酯类	(61)
2.10.2	酚醛聚合物	(62)
2.10.3	氨基塑料	(66)
2.10.4	环氧树脂	(67)
2.10.5	聚氨酯	(68)
2.10.6	聚硅氧烷	(70)
2.11	新的聚合物及聚合反应	(72)
2.11.1	聚芳香醚	(72)
2.11.2	聚芳香酮和聚砜	(72)
2.11.3	聚苯硫醚	(73)
2.11.4	聚芳酰亚胺	(74)
2.11.5	五员杂环聚合物	(75)
2.11.6	导电聚合物	(75)

习题	(76)
第三章 自由基聚合	(79)
3.1 自由基链式聚合的特性	(79)
3.1.1 链式聚合和逐步聚合的比较	(79)
3.1.2 自由基和离子型链式聚合	(80)
3.1.3 单体单元的结构排列	(81)
3.2 自由基链式聚合速率	(82)
3.2.1 聚合机理	(82)
3.2.2 速率表达式	(84)
3.2.3 R_p 的实验测定法	(85)
3.3 引发反应	(85)
3.3.1 引发剂的热分解	(85)
3.3.2 氧化还原引发	(89)
3.3.3 光化学引发	(91)
3.3.4 电离辐射引发	(94)
3.3.5 纯粹的热引发	(95)
3.3.6 其它引发方法	(95)
3.3.7 引发剂效率	(95)
3.4 分子量和链转移反应	(100)
3.4.1 分子量和动力学链长	(100)
3.4.2 链转移及对分子量的影响	(100)
3.4.3 向单体和引发剂链转移	(101)
3.4.4 向链转移剂转移	(105)
3.4.5 向聚合物链转移	(108)
3.5 阻聚与缓聚	(110)
3.5.1 阻聚或缓聚动力学	(111)
3.5.2 阻聚剂和缓聚剂的类型	(113)
3.5.3 烯丙基单体的自动阻聚作用	(114)
3.6 绝对速率常数的测定	(115)
3.6.1 非稳态动力学	(115)
3.6.2 旋转扇面法	(118)
3.6.3 反应参数的典型值	(120)
3.7 能量特性	(121)
3.7.1 活化能和频率因子	(121)
3.7.2 聚合反应的热力学	(123)
3.7.3 聚合-解聚平衡	(125)
3.8 自动加速效应	(127)
3.8.1 基本概念	(127)
3.8.2 扩散控制的终止反应	(127)

3.8.3	反应条件的影响	(129)
3.8.4	聚合反应速率与引发剂和单体的关系	(130)
3.9	分子量分布	(130)
3.9.1	低转化率聚合反应	(130)
3.9.2	高转化率聚合反应	(131)
3.10	压力的影响	(131)
3.10.1	压力对速率常数的影响	(131)
3.10.2	聚合反应热力学	(133)
3.11	商品化聚合物	(134)
3.11.1	聚乙烯	(134)
3.11.2	聚苯乙烯	(135)
3.11.3	乙烯基聚合物	(135)
3.11.4	丙烯酸类	(136)
3.11.5	含氟聚合物	(137)
3.11.6	双烯烃的聚合反应	(137)
3.11.7	其它商品聚合物	(137)
3.12	研究中的聚合物	(139)
3.12.1	金属有机聚合物	(139)
3.12.2	炔类及杂环单体	(140)
	习题	(140)
第四章	自由基聚合实施方法	(144)
4.1	引言	(144)
4.1.1	聚合方法和体系分类	(144)
4.1.2	聚合方法和体系的关联及特征	(144)
4.2	本体聚合	(145)
4.2.1	本体聚合的特征	(145)
4.2.2	本体聚合的工业应用举例	(146)
4.3	溶液聚合	(146)
4.3.1	溶液聚合的特征	(146)
4.3.2	溶液聚合的工业应用举例	(147)
4.4	悬浮聚合	(147)
4.4.1	悬浮聚合的特征	(147)
4.4.2	液珠的分散与稳定	(148)
4.4.3	悬浮剂及其作用	(148)
4.4.4	影响分散的其它因素	(149)
4.4.5	悬浮聚合的工业应用举例	(149)
4.5	乳液聚合	(150)
4.5.1	乳液聚合的特征	(150)
4.5.2	主要组成及存在场所	(150)

4.5.3 聚合反应机理	(153)
4.5.4 聚合反应动力学	(156)
4.5.5 其它乳液聚合	(160)
4.5.6 乳液聚合的工业应用举例——丁苯橡胶的生产	(161)
习题	(161)
第五章 离子型链式聚合反应	(162)
5.1 离子聚合和自由基聚合的比较	(162)
5.2 阳离子聚合	(163)
5.2.1 引发作用	(163)
5.2.2 链增长及异构化聚合	(167)
5.2.3 链终止和链转移	(169)
5.2.4 聚合动力学	(173)
5.2.5 影响阳离子聚合的因素	(175)
5.3 阴离子聚合	(178)
5.3.1 链引发	(178)
5.3.2 链终止和链转移	(182)
5.3.3 阴离子聚合反应动力学	(185)
5.4 离子聚合实验技术	(192)
5.4.1 阳离子聚合的实验条件	(192)
5.4.2 阴离子聚合的典型实验操作	(194)
习题	(195)
第六章 链式共聚反应	(197)
6.1 引言	(197)
6.1.1 共聚的重要性	(197)
6.1.2 共聚物的类型和命名	(197)
6.2 共聚物组成	(198)
6.2.1 共聚物组成方程、竞聚率	(198)
6.2.2 共聚物组成的统计微分方程	(199)
6.2.3 共聚物组成方程的应用范围	(200)
6.2.4 共聚反应的类型	(201)
6.2.5 共聚物组成与转化率的关系	(202)
6.2.6 竞聚率的实验测定	(204)
6.2.7 共聚物的微结构	(204)
6.3 自由基共聚	(206)
6.3.1 反应条件的影响	(206)
6.3.2 反应活性	(209)
6.3.3 共聚速率	(213)
6.4 离子共聚	(215)
6.4.1 阳离子共聚	(215)

6.4.2 阴离子共聚	(216)
6.5 端基共聚模型的偏离	(217)
6.5.1 前端基效应	(217)
6.5.2 解聚效应	(218)
6.5.3 络合效应	(219)
6.6 二烯烃的共聚	(220)
6.6.1 交联	(220)
6.6.2 环化聚合	(222)
6.6.3 聚合物互穿网络	(222)
6.7 共聚合的应用举例	(223)
6.7.1 苯乙烯	(223)
6.7.2 乙烯	(223)
习题	(223)
第七章 开环聚合	(225)
7.1 概述	(225)
7.1.1 环状单体的聚合活性	(225)
7.1.2 开环聚合机理和动力学	(226)
7.2 环醚	(227)
7.2.1 阴离子聚合	(227)
7.2.2 阳离子聚合	(230)
7.3 内酰胺	(240)
7.3.1 阳离子聚合	(240)
7.3.2 水解聚合反应	(241)
7.3.3 阴离子聚合	(242)
7.3.4 反应活性	(244)
7.4 N-羧基- α -氨基酸酐	(245)
7.5 内酯	(246)
7.5.1 阴离子聚合	(246)
7.5.2 阳离子聚合	(247)
7.5.3 其它环酯	(248)
7.6 含氮杂环化合物	(248)
7.6.1 环胺	(248)
7.6.2 其它氮杂环化合物	(249)
7.7 含硫杂环化合物	(250)
7.8 环烯烃	(250)
7.9 混合氧杂环	(251)
7.10 其它开环聚合反应	(253)
7.11 无机和部分无机聚合物	(253)
7.11.1 环硅氧烷	(253)

7.11.2	聚有机磷氮烯·····	(254)
7.11.3	含磷环酯·····	(256)
7.11.4	环硫·····	(256)
7.11.5	环氮化硫·····	(256)
7.12	共聚合·····	(257)
7.12.1	具有相同聚合基团的单体·····	(257)
7.12.2	含有不同功能基的单体·····	(258)
7.12.3	嵌段共聚物·····	(259)
7.12.4	两性离子聚合反应·····	(260)
	习题·····	(260)
第八章	聚合反应的立体化学·····	(262)
8.1	聚合物的立体异构类型·····	(262)
8.1.1	单取代乙烯·····	(262)
8.1.2	双取代乙烯·····	(263)
8.1.3	羰基聚合和开环聚合·····	(265)
8.1.4	1,3-丁二烯和 2-取代的 1,3-丁二烯·····	(266)
8.1.5	4-取代和 1,4-二取代的 1,3-丁二烯·····	(267)
8.2	有规立构聚合物的性质·····	(268)
8.2.1	立构的重要性·····	(268)
8.2.2	立构规整性的分析·····	(270)
8.3	烯烃聚合中的立体定向力·····	(271)
8.3.1	自由基聚合反应·····	(271)
8.3.2	离子型聚合和配位聚合·····	(273)
8.4	非极性烯烃单体的 Ziegler-Natta 聚合反应·····	(275)
8.4.1	Ziegler-Natta 聚合反应机理·····	(275)
8.4.2	Ziegler-Natta 催化剂组分的影响·····	(280)
8.4.3	动力学·····	(282)
8.4.4	Ziegler-Natta 催化剂的适用范围·····	(285)
8.4.5	过渡金属氧化物引发剂·····	(287)
8.4.6	工业应用·····	(288)
8.5	极性乙烯基单体的定向聚合·····	(288)
8.5.1	甲基丙烯酸甲酯·····	(289)
8.5.2	乙烯基醚·····	(289)
8.5.3	苯乙烯·····	(290)
8.6	1,3-二烯烃的定向聚合·····	(290)
8.6.1	自由基聚合·····	(290)
8.6.2	阴离子聚合·····	(291)
8.6.3	阳离子聚合·····	(293)
8.7	含羰基单体·····	(294)

8.8 聚合物中的光学活性	(294)
8.8.1 光活性单体	(294)
8.8.2 手性构象	(294)
8.8.3 立构选择和不对称选择	(294)
8.8.4 不对称性诱导	(296)
8.9 开环聚合	(296)
习题	(297)
第九章 聚合物的化学反应	(299)
9.1 聚合物化学反应特性	(299)
9.1.1 产率	(299)
9.1.2 基团的孤立效应	(299)
9.1.3 结晶度	(300)
9.1.4 溶解性的变化	(300)
9.1.5 交联	(300)
9.1.6 空间位阻效应	(300)
9.1.7 静电效应	(301)
9.1.8 邻近基团效应	(301)
9.2 高聚物侧基的化学反应	(302)
9.2.1 纤维素的化学反应	(302)
9.2.2 聚醋酸乙烯酯的化学反应	(303)
9.2.3 聚烯烃的氯化及氯磺化	(303)
9.2.4 芳环上取代反应	(304)
9.2.5 环化反应	(305)
9.3 接枝共聚物和嵌段共聚物	(305)
9.3.1 接枝共聚物	(305)
9.3.2 嵌段共聚物	(310)
9.4 聚合物的化学交联	(312)
9.4.1 固体橡胶的硫化	(312)
9.4.2 低聚物固化反应	(315)
9.5 聚合物降解	(316)
9.5.1 聚合物的热降解	(316)
9.5.2 聚合物的化学降解	(322)
9.5.3 氧化降解	(323)
9.5.4 光降解	(325)
9.6 高聚物的老化与防老化	(326)
9.6.1 聚氯乙烯的防老化	(326)
9.6.2 烯烃类聚合物的防老化	(329)
习题	(329)

第一章 绪 论

1.1 高分子发展史及其重要性

1.1.1 合成聚合物的发展史

高分子化学是研究聚合反应机理和动力学,聚合反应与聚合物的分子量和分子量分布,以及聚合物结构之间关系的一门学科。

高分子化学的开始应追溯到一个世纪以前。1838 年利用光化学第一次使氯乙烯聚合。1839 年合成聚苯乙烯,同年英国的 Montosh、Hancock 和美国 Goodyear 发明了天然橡胶的硫化,使之用于制作轮胎和防雨布。1868 年,Hyatt 发明了硝基纤维素,1870 年进行了商业化生产,出现了各种赛璐珞制品,推动了塑料工业的发展。1893 年到 1898 年英国开始了人造丝生产。20 世纪初合成了苯乙烯和双烯类共聚物。1907 年德国开发出酚醛树脂。

由于高分子工业的蓬勃发展,刺激了高分子化学的研究工作,原先对淀粉、橡胶和蛋白质等一类物质具有高的分子量的结论并不被学术界承认,认为是小分子缔合的结果。1890 年到 1919 年间,Emil 和 Fisher 研究蛋白质的结构时,开始提出了高分子结构的论据。然而,高分子这个概念得到公认还是 1920 年以后的事。Staudinger 提出了高分子的概念,如聚苯乙烯是由苯乙烯结构单元通过共价键连接的大分子。这个概念经过十年的争论,到 1930 年才普遍接受。1929 年,Dupont 公司的 Carothers 开始从特定结构的低分子化合物进行高分子合成的系统研究。他的研究成果进一步验证和发展了大分子理论,同时开发了聚酯和聚酰胺的合成。1938 年尼龙-6,6 工业化生产,1931 年出现了聚甲基丙烯酸甲酯,1936 年用聚醋酸乙烯酯做安全玻璃的夹层。1937 年,法国开始生产聚苯乙烯,1939 年开发出聚氯乙烯和脲醛树脂。所以从 1930 年到 1940 年间,高分子化学得到了迅猛的发展。

由于第二次世界大战的刺激,使合成橡胶工业得到了迅速发展。二战前,主要橡胶产地受英国的控制,德国为了摆脱对天然橡胶的依赖,1939 年完成了聚丁二烯橡胶和丁腈橡胶的开发,战争期间又合成了聚氨酯。1941 年日本占领了马来西亚,切断了天然橡胶的供应。美国紧急开发了丁苯橡胶和丁基橡胶等来代替天然橡胶。同期,苏联开发了丁钠橡胶。

从 1945 年到 60 年代,合成高分子化学和工程得到了快速发展。1947 年和 1948 年出现了环氧树脂和 ABS 树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)。1950 年生产了聚酯和聚丙烯腈纤维,美国开发出聚硅氧烷。50 年代由于 Ziegler-Natta 催化剂的发明,开发了高密度线型聚乙烯、等规立构聚丙烯。同期,Swarc 对活性阴离子聚合作了深入研究,又相继开发了聚甲醛、聚碳酸酯、聚氨酯。合成橡胶又出现了顺式聚异戊二烯、顺式聚丁二烯、乙丙橡胶,还有聚酰亚胺和聚苯醚。

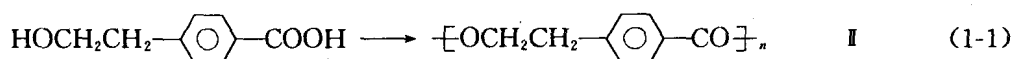
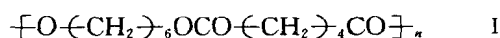
随着高分子材料的不断发展,制备这些高分子的基本原理,如逐步聚合、自由基和离子型链式聚合以及开环聚合等逐渐趋向成熟,从而形成了比较完善的学科体系。与其它学科一样,随着新材料、新的聚合反应如基团转移聚合和活性自由基聚合等的研究深入,高分子化学的理论将会不断发展并得到完善。

1.1.2 高分子化学的任务和重要性

1. 任务

高分子化学的任务是根据人们对材料的性能要求,设计高分子的结构,然后选择适当的合成路线,制备出满足要求的高分子材料。

例如:由己二醇和己二酸缩合得到的聚酯 I,其熔点为 67℃。这是由于分子中含有较长、较多的亚甲基。若在聚合物中引入苯环,制备出聚酯 II。该聚合物均为头尾相接,对称性好,熔点提高到 220℃,可用于生产合成纤维(商品名为 A-Tell)。



2. 高分子材料应用领域

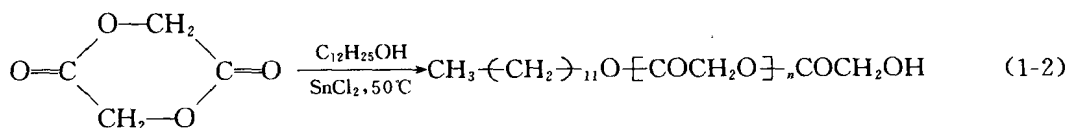
高分子材料广泛应用于人们日常生活的各个方面,包括衣着、电子、农业和国防等国民经济的众多部门。据统计,若人们对材料的需求量为 100%,其中高分子材料占 60%,这充分说明了高分子材料在国计民生中的重要地位。

3. 高分子材料的优点

近几十年来,比起金属和陶瓷材料,高分子材料的产量增长十分迅速,这是由于其独特的性能决定的。

(1) 品种多,功能齐全,能适应多种需要。

与其它材料相比较,高分子材料品种多,且可采用多种方法赋予材料各种性能,以满足多种需要。例如,棉花和丝等制成的手术缝合线,在伤口愈合后需要拆线。如果用生物降解的聚合物 Dexon (III)制成手术缝合线,手术三个月后,缝合线就被分解、吸收。



III m. p. 208℃

(2) 加工容易,适宜于自动化生产。

与其它材料相比,高分子材料,熔点低,易于加工成各种制品。表 1-1 的数据说明,将聚乙烯加工成制品需要能量最小。

表 1-1 各种材料加工制成品需要的能耗

材料	聚乙烯	钢	玻璃	水泥	铝
能耗 (Kw · h/cm ³)	2	6	6	3	21

(3) 原料来源易得, 价格便宜。

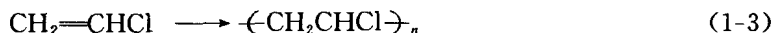
高分子材料的主要原料为石油、天然气, 其次为煤炭。如果以单位体积来比较材料的价格, 高分子材料最便宜。

1.2 高分子的基本概念

高分子化学中的许多概念是其它化学学科教科书上没有的, 为此给予定义和解释。

1. 单体(monomer)

能通过相互反应生成高分子的化合物称为单体。例如, 聚氯乙烯由氯乙烯通过自由基引发聚合制成, 氯乙烯为聚氯乙烯的单体。



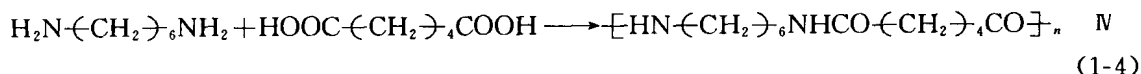
2. 聚合物(polymer)

由许多结构和组成相同的单元相互键连而成的大分子称为高分子或聚合物。例如, 式 1-3 中的聚氯乙烯由 200 个甚至更多的氯乙烯分子通过共价键连接而成, 分子量一般在 $10^4 \sim 10^6$ 范围, 有的更大。如果产物中含有几个或十几个氯乙烯单元, 则不能称为聚合物, 只能称为齐聚物(oligomer)。

3. 单体单元、结构单元和重复单元

聚合物中组成和结构相同的单元称为重复单元(repeating unit), 又称为链节。如聚氯乙烯中重复单元和单体结构相同, 又可称为单体单元或结构单元(structure unit)。但是在某些情况下, 这三个名称的含义是不一样的。

例如, 尼龙 6, 6 是由己二酸和己二胺缩合而成的(式 1-4)。



IV 中 $\text{HN-(CH}_2\text{)}_6\text{NH}$ 和 $\text{CO-(CH}_2\text{)}_4\text{CO}$ 称为结构单元, 不能称为单体单元, 因为它们与单体的组成不相同。而 $\text{HN-(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO-(CH}_2\text{)}_4\text{CO}$ 称为重复单元。

4. 聚合度和分子量

在聚合物中重复单元的数目, 如聚合物 IV 中的 n 称为聚合度($\bar{X}_n$), 其分子量($\bar{M}$)为聚合度与重复单元分子量(M_0)的乘积。

$$\bar{M} = \bar{X}_n \cdot M_0 \quad (1-5)$$

5. 聚合反应(polymerization)

将许多单体键合起来形成一个大分子的反应称为聚合反应。聚合反应是有机化学反应,但是有不同的特点:

(1) 用于聚合的反应产率很高,且无副反应,否则所得聚合物的收率不高,产物不纯。

(2) 一般有机反应的产物仅有一个分子量,而聚合物是由不同分子量的高分子组成,存在分子量分布。

1.3 聚合物和聚合反应的类型

迄今为止,尚没有简单而又严格的聚合物分类方法,但是可根据聚合物的不同特点进行多种分类。下面作一介绍。

1. 按主链的组成分类

除了碳原子以外,其它原子如氮、氧、硅和磷等也可以组成主链。根据主链的组成,可将聚合物分为:

① 碳链聚合物:高分子主链全部由碳原子组成。

如 $\text{-(CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{))}_n\text{}$ 、 $\text{-(CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_n\text{}$ 和 $\text{-(CH}_2\text{—CH(Cl))}_n\text{}$ 。

② 杂链聚合物:高分子主链除了碳原子外,还含有 N、O 和 S 等杂原子。

如 $\text{-(O—CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_n\text{}$ 、 $\text{-(S—CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_n\text{}$ 和 $\text{[HN—(CH}_2\text{)}_5\text{CO]}_n\text{}$ 。

③ 元素有机聚合物:高分子主链没有碳原子,完全由 Si、O、N、B 和 S 等组成,但是取代基可为有机基团(如 $\text{CH}_3\text{—}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}$ 等)一类聚合物。

如 $\text{-(O—Si(CH}_3\text{)}_2\text{)}_n\text{}$ 、 $\text{-(S—S)}_n\text{}$ 和 $\text{-(N=P(Cl}_2\text{))}_n\text{}$ 。

2. 按聚合物的性能和用途分类

① 橡胶:这一类聚合物在外力作用下会产生较大的可逆形变(500%~1000%),这就要求聚合物完全无定形,且有轻微的交联,例如聚顺式异戊二烯。

② 纤维:具有高的抗拉断裂强度和小的形变,这就要求聚合物高度结晶,分子间有强的相互作用力,如氢键和偶极力等。用作纤维的聚合物有聚(己二酰己二胺)和聚(对苯二甲酸乙二醇酯)。

③ 塑料:其力学性能和行为在橡胶和纤维之间,可分为硬塑料和软塑料。硬塑料具有高的抗形变性能。

表 1-2 列出不同聚合物的用途,可见有的聚合物如聚异戊二烯只能作橡胶,聚丙烯腈只能作纤维,但是有的聚合物如聚氯乙烯既可作塑料又可作橡胶。