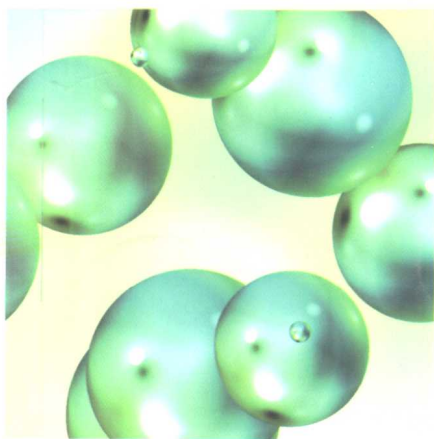


• 高等学校专业教材 •

高分子物理及化学

(适用于非化工类专业)

• 武军 李和平 编 •



 中国轻工业出版社

高等学校专业教材 适用于非化工类专业

高分子物理及化学

武 军 李和平 编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理及化学/武军, 李和平编. —北京:
中国轻工业出版社, 2001.1

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-2951-3

I. 高… II ①武…②李… III. ①高聚物物理学-
高等学校-教材②高分子化学-高等学校-教材 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 44821 号

责任编辑: 赵红玉 责任终审: 劳国强 封面设计: 崔 云
版式设计: 智苏亚 责任校对: 燕 杰 责任监印: 崔 科

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

联系电话: 010-65241695

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 14.75

字 数: 354 千字 印数: 1-3000

书 号: ISBN 7-5019-2951-3/TQ·226 定价: 28.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

编写说明

由于高分子科学与技术的迅速发展,高分子材料已更广泛深入地应用于国民经济的各个领域。目前高分子科学已渗透于各个领域和学科,形成了一个无法替代的交叉学科。根据教育部“拓宽专业面,加强素质教育”的办学精神,《高分子物理及化学》这门课,不仅为化工类专业学生的主课,也是其它非化工类专业的工科学生的必修课,本书正是为满足后者的需要而编写的。

通常作为化工类专业本科生的课程体系中,高分子物理与高分子化学是各设一门课的,课时较多,但作为非化工类工科学生,学习本课程的主要目的就是要求学生掌握有关高分子物理和高分子化学的基本理论知识及应用技能,以满足各自学科领域内材料应用所需的知识,所以我们将这两门课揉合在一起,以高分子物理为主,但同时突出高分子化学反应的理论及改性,这后部分对于非化工类工科专业学生是十分重要的,因为高分子材料用于不同的专业领域时,要求材料具备专业应用特性及特殊功能,如印刷中的照相感光材料,热敏信息记录材料,电子工业中的液晶显示,纺织工业中的染色,医药学上的特殊长效药物等,所以对材料进行改性是十分重要的。高分子化学是这两部分的基础,所以前面又加了1章高分子的基础知识。这样综合起来就构成完整的非化工类学生需要掌握的系统知识,而且突出了交叉科学应用的特性。

本书是作者参考了国内已出版的许多老新学者编著的高分子化学及高分子物理方面的专著,并结合自己多年的教学体会编写的。书稿已在北京印刷学院印刷技术专业、包装工程专业等一些专业试用多年,并几经修改而成。但由于编者水平有限,纰漏之处在所难免,诚恳希望同行及读者给予批评指导,以求进一步完善。本书在编写过程中,马维德先生给予了很大的帮助,在此表示感谢。

作者

2000年8月

绪 论

高分子科学是在 20 世纪初期才开始兴起的学科，主要任务是研究高分子化合物的组成、性能、应用、各种合成方法、聚合机理，以及加工工艺过程等等。这门学科是在有机化学、物理化学、物理学、力学、有机结构理论的基础上建立起来的。这个学科虽然年轻，但发展极为迅速。高分子化学和高分子物理是这个学科的两个方面，是紧密相连不可分割的整体。

高分子化学的研究对象是高聚物的合成与分子的化学反应，即根据高聚物的分子结构要求来研究其聚合的原理、方法，选择原料，寻找催化剂，探索工艺条件，合成预定结构的聚合物。

高分子物理的研究对象是聚合物的结构与性能之间的关系及分子运动的规律，为高聚物的成型加工提供理论基础。针对两分支所研究的中心不难看出，这两者的内容是紧密相关，相辅相成的。即材料只有具备一定的结构才会体现出相应的性能，而要想得到预定性能的材料，就必须去设计、去合成具有一定结构的高分子。这就要研究分子的结构，了解分子内与分子间的相互作用本质，从而了解分子运动的本质，由此建立起分子微观结构与宏观结构的内在联系，以求达到设计、合成高分子材料的目的。现在已进入了分子设计的时代，各种新型、多功能的聚合物材料不断涌现，层出不穷，所以说高分子的结构、合成、性能、应用之间始终存在着密切的相互依存的关系，而且在应用中的重要性更加令人瞩目。

远在几千年前，人类就已使用天然高分子，如毛、麻、棉等做成织物、皮革等，那只是停留在物理、机械加工上。直到 19 世纪才有改性的天然高分子材料出现，如硫化橡胶（1839 年）、硝化纤维（赛璐珞，1868 年）。

1884~1914 年，德国的 Emil Fischer 确定了多种糖类和蛋白质的结构式，对以后的高分子概念的确定起了重要的作用。20 世纪初，开始出现了第一种合成树脂，酚醛树脂（1907 年），20 年代，醇酸树脂、脲醛树脂相继问世，第一次世界大战期间，出现了丁钠橡胶。

高分子工业的兴起，促进了高分子科学的萌发。以前一直认为天然橡胶一类物质是由许多小分子通过物理力聚集成的胶体体系，1920 年 Staudinger 开始提出大分子的概念，紧接着缩聚、加聚反应相继出现，这为高分子化学的发展奠定了基础。科学的发展又推动了工业革命，30 年代尼龙-66 工业化，同时许多高聚物也纷纷出现，如 PVC、PS、PMMA、PVAC 等。40 年代，产生了丁基橡胶、丁苯橡胶、聚氨酯、ABS 树脂等，与此同时多种聚合方法研究成功，乳化、共聚等高分子溶液也开始了研究。50 年代著名的齐格勒、纳塔等人研究出了配位络合催化剂，在低温、低压下制得了高密度的 PE、PP 等，合成进入了一个新领域。60 年代，大量工程塑料、合成橡胶被开发出来，聚合工程也迅速发展，形成了合成分子的一个繁荣局面。与此同时高分子物理性能的测试方法也不断发展起来，X 光衍射、小角激光散射、中子散射等等，使我们能够观察到确定的高分子的结构、形态、聚集状态和结晶度等等。

VPO、JPC 等提供了分子的测定方法。Staudinger 提出了溶液粘度与相对分子质量的关系。

W. Kahn 等把统计力学的方法用于高分子的构象统计并建立了高弹性统计理论，Flory 和 Huggins 又利用晶格模型为高分子溶液的理论 and 计算做出了重要的贡献。高分子物理的发

展又反过来有力地促进了高分子合成的发展。

目前高分子合成材料在工业、农业、国防尖端和国民经济中都得到了广泛的应用。它的世界产量早已超过了全部有色金属的产量,在1970年,世界总产量已达4000万吨,预计2000年将达到9200万吨,占全部材料的3/4。

合成材料之所以发展迅速,其主要原因是原料资源丰富,种类甚多,性能优良,易加工,成本低,应用广。

高分子化合物又称高聚物,具有许多优良的性能,质轻,强度大,有高弹性、成纤性、绝缘性,防腐、耐磨、耐高低温性等等。如民用中可代替毛、丝、皮、木,贯穿于人们的衣食住行;工业上,汽车、轮船,导电、绝缘材料,涂料、粘合剂等;国防上耐高温的航天、航海、电子技术材料等等。其中高分子合金的强度、耐磨度可以与最好的合金钢媲美,可做成轴承。高分子化合物具有耐高温、质地轻的特性,可做成宇宙航空器的材料和外壳,高分子合成纤维的耐磨性,易洗、快干、耐腐蚀、耐霉蛀胜过天然纤维。高分子化合物的耐冲击、吸震、消音作用是任何材料所不及的,具有高韧度、高强度、高耐磨的聚氨酯橡胶做成过街桥的路面,每天通过几十万人次,但它比钢铁还耐磨。总之聚合物的名目繁多,性能优越举不胜举。那么高分子材料为什么具有如此多的优良性能,为什么不同结构、不同组成,其性能就不同,这就是高分子物理要研究和解决的问题。

许多高分子专家早已预言,未来的世界将成为高分子的世界。随着高分子合成和应用的不断发展,对其结构和性能的研究也会迅速发展,今后高分子材料的发展方向是增加产品,增加品种,材料改性,开发混合型、功能型新材料,如橡塑并用,减震、导电、导光、药用、医用生物高分子等等。我们坚信不久的将来更多的新型材料、功能材料会不断地展示在我们的面前。

根据非化工类专业的要求如印刷、包装、纺织、轻工等类专业的课程要求,我们课程重点不在高分子的合成部分,而是在高分子的性能及改性部分,所以我们的课程以高分子物理为主,其中包括四个主要部分:高分子结构、分子运动、高分子溶液理论、高分子的力学性能。高分子化学部分只讲高分子的化学反应及改性部分。在此前面增加一部分高分子化学的基础知识。

目 录

第 1 章 高分子化学的基础知识	(1)
1.1 高分子化合物的概念	(1)
1.2 聚合物的命名与分类	(2)
1.2.1 聚合物的命名	(2)
1.2.2 聚合物的分类	(3)
1.3 聚合反应	(5)
1.3.1 按有机化学反应的基础分类	(5)
1.3.2 按反应机理分类	(5)
1.4 共聚物	(7)
1.5 聚合物的相对分子质量和相对分子质量分布	(8)
1.6 高分子化合物的应用	(8)
1.7 聚合物的化学稳定性.....	(11)
第 2 章 聚合物的化学反应	(13)
2.1 聚合物化学反应的特征.....	(14)
2.2 影响分子链上官能团反应能力的因素.....	(14)
2.2.1 扩散因素对官能团反应能力的影响.....	(15)
2.2.2 溶解、溶胀及相容性的影响.....	(16)
2.2.3 静电效应和空间位阻的影响.....	(16)
2.2.4 成对官能团反应的限制.....	(17)
2.3 聚合物侧基官能团的反应.....	(18)
2.3.1 侧基反应性聚合物的合成及反应性单体.....	(18)
2.3.2 聚合物(侧基)官能团反应的应用.....	(20)
2.4 聚合物的接枝、交联和扩链反应.....	(28)
2.4.1 聚合物的接枝.....	(28)
2.4.2 聚合物的交联.....	(33)
2.4.3 聚合物的扩链.....	(36)
2.5 聚合物的配位反应.....	(37)
2.6 聚合物的降解反应.....	(39)
2.6.1 聚合物的降解方式.....	(40)
2.6.2 聚合物的降解类型.....	(41)
2.7 聚合物的老化.....	(44)
2.7.1 光氧老化及其防止.....	(44)
2.7.2 热氧老化及其防止.....	(45)
2.7.3 机械作用力下的“疲劳老化”	(47)
2.8 感光性高分子及光聚合反应.....	(47)

2.8.1 有机光化学基础	(47)
2.8.2 光交联与光固化树脂	(50)
第3章 高分子的结构	(54)
3.1 高分子的层次结构	(54)
3.1.1 高分子的一次结构	(54)
3.1.2 高分子的二次结构	(58)
3.1.3 高分子的三次结构	(58)
3.2 高分子链的近程结构	(59)
3.2.1 高分子的组成	(59)
3.2.2 高分子链结构单元的键接方式	(62)
3.2.3 支化与交联结构	(64)
3.2.4 共聚物的链结构	(66)
3.2.5 高分子链的构型	(66)
3.3 高分子链的远程结构	(68)
3.3.1 相对分子质量及相对分子质量分布	(68)
3.3.2 高分子链的构象	(69)
3.4 高斯链的统计构象	(74)
3.4.1 高斯链的构象和无规线团模型	(74)
3.4.2 均方末端距的统计算法	(75)
3.4.3 高斯链的均方半径	(78)
3.4.4 真实线团模型	(78)
第4章 高分子的聚集态结构	(80)
4.1 高聚物分子间的作用力	(80)
4.1.1 范德华力与氢键	(80)
4.1.2 内聚能密度	(83)
4.2 高分子聚集态结构的模型	(84)
4.2.1 高聚物晶态结构的模型	(84)
4.2.2 高聚物非晶态结构的模型	(86)
4.3 结晶的基本概念和高聚物的结晶形态	(87)
4.3.1 结晶的基本概念	(87)
4.3.2 高聚物的结晶形态	(89)
4.3.3 不完善结晶和结晶度	(92)
4.4 高聚物的取向态结构	(94)
4.4.1 高聚物的取向方式及分子的排列	(94)
4.4.2 取向度及其测定	(96)
4.5 高聚物的液晶态结构	(97)
4.5.1 液晶态的结构	(98)
4.5.2 高分子液晶结构和性质的特点	(99)
4.5.3 高分子液晶的应用	(100)
4.6 高聚物的织态结构	(100)

4.6.1	高聚物织态结构的概念及分类	(100)
4.6.2	非均相高聚物织态结构的特点	(102)
第5章	高聚物的分子运动和热转变	(104)
5.1	高聚物分子运动的特点	(104)
5.1.1	分子运动单元的多重性	(104)
5.1.2	分子运动单元的时间依赖性	(105)
5.1.3	分子运动的温度依赖性	(106)
5.2	高聚物的力学状态和热转变	(106)
5.2.1	非结晶性高聚物的力学状态	(106)
5.2.2	结晶性高聚物的力学状态	(108)
5.2.3	多相聚合物的力学状态	(109)
5.3	非晶态高聚物的转变	(109)
5.3.1	玻璃化转变	(109)
5.3.2	影响玻璃化温度的因素	(112)
5.4	结晶高聚物的转变	(118)
5.4.1	聚合物的结晶动力学	(118)
5.4.2	聚合物结晶的热力学	(124)
第6章	高分子溶液	(128)
6.1	研究高分子溶液性质的意义及特点	(128)
6.2	高聚物的溶解	(128)
6.2.1	高聚物的溶解过程	(128)
6.3	高聚物溶解过程的热力学解释	(130)
6.4	溶剂的选择	(133)
6.5	高分子溶液的热力学性质	(135)
6.5.1	Flory-Huggins 的高分子溶液理论	(136)
6.5.2	高分子溶液的相平衡	(140)
6.6	高分子的浓溶液	(144)
6.6.1	高聚物的增塑	(144)
6.6.2	高分子溶液纺丝	(145)
6.6.3	凝胶和冻胶	(145)
6.7	高聚物相对分子质量的测定	(145)
6.7.1	端基分析法	(146)
6.7.2	沸点升高和冰点降低法	(146)
6.7.3	粘度法	(147)
6.7.4	膜渗透压法	(151)
6.7.5	光散射法	(154)
6.8	高聚物相对分子质量分布的测定	(157)
6.8.1	溶解度分级法	(158)
6.8.2	凝胶渗透色谱法 (GPC)	(158)
第7章	高聚物的高弹性、粘流性、粘弹性	(164)

7.1 高聚物的高弹性	(164)
7.1.1 高弹性的特点	(164)
7.1.2 橡胶的弹性理论	(165)
7.2 聚合物的流变性	(171)
7.2.1 高聚物的粘性流动	(171)
7.2.2 聚合物熔体的流变行为及弹性效应	(176)
7.2.3 拉伸粘度	(179)
7.3 高聚物的粘弹性	(180)
7.3.1 高聚物的线性粘弹性	(180)
7.3.2 时-温等效原理	(190)
第8章 高聚物的力学性能	(191)
8.1 描述力学行为的基本物理量	(191)
8.2 聚合物的应力应变特性	(192)
8.2.1 典型的应力-应变曲线	(192)
8.2.2 应力-应变曲线的类型及脆韧性	(193)
8.3 聚合物的拉伸破坏行为	(193)
8.3.1 玻璃态高聚物的拉伸破坏行为	(193)
8.3.2 晶态高聚物的拉伸破坏行为	(194)
8.3.3 影响应力-应变曲线的因素	(195)
8.4 高聚物的内聚力与高聚物的断裂理论	(196)
8.4.1 高聚物的理论强度与实际强度	(196)
8.4.2 断裂的裂缝理论	(199)
8.5 高聚物的增强	(204)
8.5.1 粉状填料的增强	(204)
8.5.2 纤维增强塑料和橡胶	(205)
8.5.3 共混改性的增强、增韧	(207)
第9章 聚合物的电学性能	(210)
9.1 高聚物的介电性能	(210)
9.1.1 介电系数与分子的极化	(210)
9.1.2 介电损耗	(212)
9.1.3 影响高聚物介电性的因素	(214)
9.2 高聚物的电导性	(216)
9.2.1 电导性的表征	(216)
9.2.2 高聚物绝缘体的导电机理及影响因素	(217)
9.2.3 导电高分子	(218)
9.3 高聚物的电击穿与介电强度	(220)
9.4 高聚物的静电现象	(221)
主要参考文献	(223)

第 1 章 高分子化学的基础知识

1.1 高分子化合物的概念

高分子化学 (Polymer Chemistry) 是研究高分子化合物的合成和反应的一门科学。

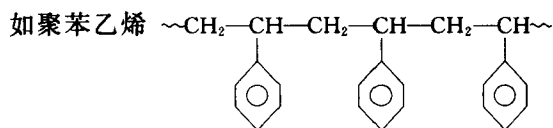
高分子化合物顾名思义, 是分子很大很长, 相对分子质量很高的化合物, 相对分子质量通常在 $10^4 \sim 10^6$ 左右。其中又分为天然高分子和合成高分子。

天然的有: 头发、羊毛、蛋白质、氨基酸等。

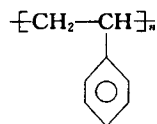
合成的有: 人造毛、有机玻璃、涤纶、合成橡胶等。

高分子与低分子是以相对分子质量区分的, 相对分子质量低于 1000~1500 的化合物称为低分子化合物, 相对分子质量高于 10000 的化合物称为高分子化合物, 相对分子质量介于它们之间的称为中等分子化合物。

我们知道食盐 (NaCl) 是由离子键结合而成的化合物, 相对分子质量为 58.5, 它属低分子化合物。而装食盐用的塑料袋是由乙烯小分子合成而来的聚乙烯材料, 其重均相对分子质量达 5 万~25 万之间, 所以属于高分子化合物。由此我们可以说高分子化合物往往是由许多结构相同而且简单的结构单元通过共价键的重复连接而形成的。



式中 $\sim$ 号代表碳链骨架, 为了方便起见, 可缩写为



此结构中由于端基只占大分子的极小一部分, 故可略去不计, 其中 $[\quad]$ 中 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



为结构单元, 也即重复单元, 这些重复单元连接在一起即成为大分子, 所以 $[\quad]$ 即表示重复连接的意思, n 表示重复单元的个数, 也叫聚合度。它是衡量相对分子质量大小的一个重要指标。这里要说明的是高分子合成有加聚和缩聚。加聚所形成的大分子, 其重复单元就是反应物小分子, 称为单体, 这样它的重复单元数就是它的聚合度 n 。而缩聚形成的大分子, 其重复单元是由两个不同结构的单体 (结构单元) 缩合出一个小分子而成的, 这样其重复单元就不等于结构单元。由此高聚物的相对分子质量的表示也就显而易见了, 如下式

$$M = M_0 n$$

$$\text{或 } M = M_0 DP$$

式中 M_0 ——结构单元的相对分子质量;

n ——加聚反应物的聚合度;

DP——缩聚反应物的聚合度。

高分子化合物一般也称为聚合物。作为聚合物来说它是个总称，包括低聚物和高聚物。如果组成大分子的重复单元数很大，增减 n 个，并不显著影响其物理性质，我们就称这种聚合物为高聚物。反之组成大分子的结构单元较少，增减 n 个对其物理性能有显著影响的聚合物，则称为低聚物。

1.2 聚合物的命名与分类

1.2.1 聚合物的命名

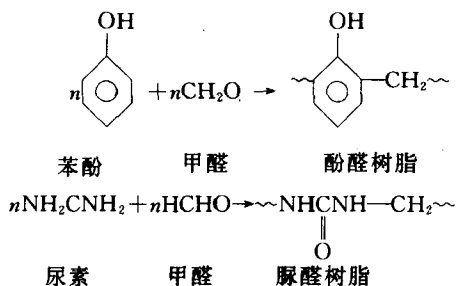
聚合物的命名有几个基本规律：

①一般以单体名称为基础，前面加一个“聚”字。如氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 的聚合物

$\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})\sim$ 称为聚氯乙烯。

乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的聚合物 $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$ 称为聚乙烯。大多数烯类单体均按此命名。

②有些是取其原料的名称（简名）后附“树脂”二字，如



③也有以聚合物的特征命名的，如己二胺与己二酸的反应物就叫做聚己二酰己二胺。



它们的俗称是大家熟悉而且喜欢的，如聚己二酰己二胺叫尼龙-66，尼龙后的第一个数字表示二元胺的碳原子数，第二个数字表示二元酸的碳原子数。那么聚癸二酰己二胺就叫做尼龙-610。聚对苯二甲酸乙二醇酯被称为涤纶，即的确良。“纶”字常做为纤维商品的后缀，如维尼纶是聚乙烯醇缩甲醛，腈纶是聚丙烯腈，氯纶是聚氯乙烯，丙纶是聚丙烯，锦纶是尼龙-6等等。共聚物如橡胶往往从共聚单体中各取一个字头，后加“橡胶”二字来命名，如丁二烯、丙烯腈共聚的橡胶称为丁腈橡胶。

以上这些命名都很不规范，在科学上很不严谨。后来国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）曾提出以结构为基础的系统命名法，它所遵循的原则是：①确定重复单元的结构；②排好重复单元中的次级单元（Subunit）的次序，即与其它元素连接最少的元素先写；③给重复单元命名；最后，在重复单元名称前面加一个“聚”字，就成了聚合物的名称。

最常见的聚合物的结构式和系统命名如表 1-1。

表 1-1

最常见聚合物的结构式和系统命名

聚合物名称	结构式	系统命名
聚乙烯	$\text{[-CH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$	聚次乙基, 聚乙烯
聚丙烯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚 1-甲基乙烯
聚异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-C-CH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚(1,1-二甲基乙烯)
聚丁二烯	$\text{[-CH=CHCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$	聚(1-次丁烯基)
聚异戊二烯	$\begin{array}{c} \text{[-C=CHCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚(1 甲基 1-次丁烯基)
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	聚(1-苯基乙烯)
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	聚(1-氯代乙烯)
聚乙烯醇	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$	聚(1-羟基乙烯)
聚丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	聚[1-(甲氧基羰基)乙烯]
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-CCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	聚[1-(甲氧基羰基)-1-甲基乙烯]
聚甲醛	$\text{[-OCH}_2\text{]}_n$	聚(氧化次甲基)
聚对苯二甲酸 乙二醇酯	$\text{[-OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO]}_n$	聚(氧化乙烯氧化对苯二甲酰)
聚己二酰己二胺	$\text{[-NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO]}_n$	聚(亚胺基六次甲基亚胺基己二酰)
尼龙-6	$\text{[-NHCO(CH}_2\text{)}_5\text{]}_n$	聚己内酰胺

由于系统命名比较复杂, 不直观, 所以至今尚未普遍使用。IUPAC 也并不反对继续使用俗名, 但要求学术交流中尽量少用俗名。

1.2.2 聚合物的分类

目前聚合物的分类方式很多, 且至今尚未找到一种统一的既能使高聚物分门别类, 又能体现出其内部结构与性能之间的关系的方法。目前的几种分类方法见表 1-2。

表 1-2

高聚物的常见分类方法

分类方法的出发点	类 型
按高聚物来源分类	①天然高分子、②合成高分子
按性能、用途分类	①塑料、②橡胶、③纤维
按合成产物分类	①加聚物、②缩聚物
按高分子几何构型分类	①线型高聚物、②支链型高聚物、③体型高聚物
按高聚物热行为分类	①热塑性树脂、②热固性树脂
按主链结构分类	①碳链高分子、②杂链高分子、③元素有机高分子、④无机高分子

下面重点介绍其中的两种。

1.2.2.1 按性能、用途分类

聚合物材料可分为塑料、橡胶、纤维三大类。

(1) 橡胶

室温下弹性高,小外力下可产生大变形,去掉外力可回复,弹性模量小,只 $10^5 \sim 10^6 \text{ N/m}^2$ 。

(2) 纤维

弹性模量大,约 $10^9 \sim 10^{10} \text{ N/m}^2$ 。受力时形变很小(只百分之几至二十),分子以轴向规则排列,长径比大,在较宽的温度范围内($-50 \sim +150^\circ\text{C}$)机械性能变化不大。

(3) 塑料

弹性模量介于以上两者之间,约 $10^7 \sim 10^8 \text{ N/m}^2$ 。温度稍高,受力形变可达百分之几至几百,部分形变可逆,部分则是永久的,具有明显的塑性行为,延展性与温度有关。

塑料又分热塑性塑料和热固形塑料。热塑性的即加热可软化,塑化,冷却后又可凝固成型,总之可反复加热反复变形。热固性的则一旦成型,再加热也不会发生塑化变形,如酚醛树脂,脲醛树脂等。

1.2.2.2 按主链结构分类

它是以有机化学为基础,根据主链结构可分碳链,杂链,元素有机、无机高分子四大类。

(1) 碳链高分子

大分子链完全由碳原子组成,绝大部分烯类、二烯类都属此类。如聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯。

(2) 杂链高分子

大分子链上除了碳原子外,还有氧、硫、氮等杂原子。如聚醚、聚酯、聚硫橡胶等。

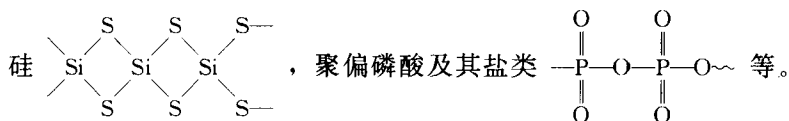
(3) 元素有机高分子

大分子链中无碳,主链由氧、氮、硫等组成,而侧链是有机基团。如有机硅橡胶 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---Si---O---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}_n$

等。

(4) 无机高分子

大分子的主链上不含碳原子,也不含有机取代基,是纯粹由其它元素构成的。如二硫化



以上我们介绍了高分子的一些基本情况，那么高分子到底是怎么形成的可以概括为一句话：小分子通过一定的化学反应，以一定的聚合方式，以共价键彼此相连接起来就形成了大分子。

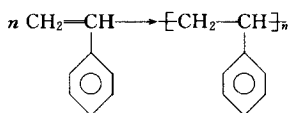
1.3 聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应，聚合反应的分类也有许多种，这里仅介绍二种。

1.3.1 按有机化学反应的基础分类

(1) 加聚反应

单体中不饱和键相互进行加成而生成高聚物的反应称为加聚反应。如苯乙烯聚合成聚苯乙烯就是苯乙烯分子之间一连串的自加成反应。



此加聚反应又因加成开始时引发剂的不同，分为：

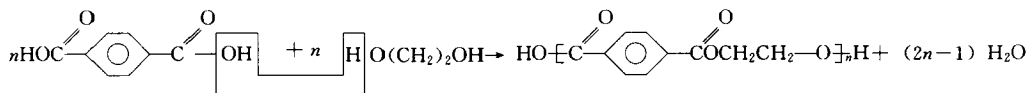
① 自由基加聚：自由基引发；

② 离子型加聚：离子引发。

它所形成的产物叫加聚物，聚合物的组成与原料单体相同，分子量是单体分子量的整数倍。

(2) 缩聚反应

含有两个或两个以上能相互反应的官能团的单体，进行不断的缩合反应，除形成高聚物外，还缩合出小分子副产物，这种反应叫缩聚。如对苯二甲酸和乙二醇进行缩合生成聚对苯二甲酸乙二醇酯（涤纶）。



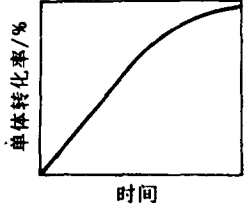
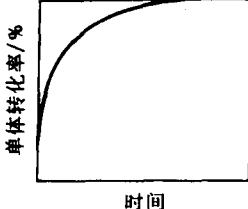
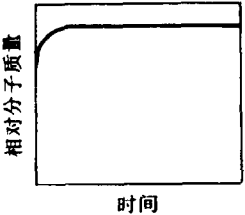
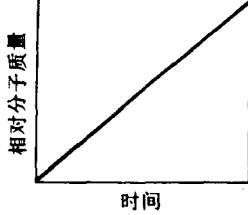
它的产物叫缩聚物，但由于单体两端的官能团不同，所以缩出的小分子是不同的，有水、醇、胺、氯化氢等，其产物的重复单元不与单体相同，少若干原子，分子量也不是单体的整数倍。

1.3.2 按反应机理分类

根据反应机理，聚合反应可分成链锁聚合反应和逐步聚合反应两大类，其中绝大部分加聚反应属连锁式聚合，绝大部分缩聚反应属逐步聚合。下面我们将两种反应的特征列表进行比较，见表 1-3。

表 1-3

连锁聚合反应与逐步聚合反应的特征

连锁聚合	逐步聚合
1. 分子在引发剂引发下瞬间形成大分子,但其中经历三个阶段:链引发,链增长,链终止,大多数是不可逆的 具体步骤 (1) 链引发 ① 引发剂分解,形成初级自由基 $I \rightarrow 2R \cdot$ ② 初级自由基与单体加成,成单体自由基 $R \cdot + \text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{CH}} \rightarrow R-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot$ (2) 链增长 $R-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot + \text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{CH}} \rightarrow R-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot$ $+ n \text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{CH}} \rightarrow R-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\left(\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}\right)_n-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot$ (3) 链终止 $\sim\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot + \cdot\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}\sim \rightarrow \sim\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}\sim (\text{偶合终止})$ $\sim\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}\text{CH} \cdot + \cdot\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}\sim \rightarrow \sim\underset{\text{X}}{\text{CH}_2}\text{CH}_2 + \underset{\text{X}}{\text{CH}}=\underset{\text{X}}{\text{CH}}\sim (\text{歧化终止})$	1. 是官能团之间的反应,是逐步聚合反应,是可逆平衡反应 具体步骤 (1) 两单体先反应生成二聚体 $\text{HOOC}-R-\text{COOH} + \text{HO}-R'-\text{OH} \rightleftharpoons \text{HOOC}-R-\text{COO}-R'-\text{OH} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$ (2) 所得的酯分子两端仍有官能团,再继续缩合生成三聚体 $\text{HOOC}-R-\text{COO}-R'-\text{OH} + \text{HO}-R'-\text{OH} \rightleftharpoons \text{HOOC}-R-\text{COO}-R'-\text{OOC}-R'-\text{COOH} + (2n+1)\text{H}_2\text{O}$ (3) 以后依次逐步缩合下去成四聚体,五...六.....
2. 在整个反应过程中单体浓度逐渐减小,单体转化率随时间延长而不断增加 	2. 反应初期单体浓度很快下降,趋近于零单体浓度时转化率随时间延长而增加缓慢 
3. 反应过程中大分子一开始就迅速形成,不随时间而变 	3. 反应过程中,大分子逐渐形成,相对分子质量随时间而增大 

聚合实施方法 见表 1-4。

表 1-4

聚合实施方法

加 聚	缩 聚
本体聚合	熔融缩聚
溶液聚合	溶液缩聚
悬浮聚合	界面缩聚
乳液聚合	固相缩聚

1.4 共 聚 物

以上所讲的加聚聚合物都是由一种单体聚合而成的，分子链中结构单元都相同，这种聚合反应叫均聚反应，生成的高聚物叫均聚物。而由两种或两种以上的单体同时进行聚合，生成含有这两种结构单体的高聚物，这种聚合反应叫共聚反应，生成的聚合物叫共聚物。

(1) 共聚物的种类

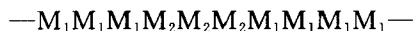
共聚物的种类主要分以下四种：

交替共聚物：共聚物中 M_1 和 M_2 序列方式是严格交替排列的。如 $-M_1M_2M_1M_2M_1M_2-$

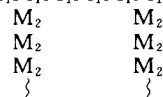
无规共聚物：共聚物中 M_1 和 M_2 序列方式是无规排列的。如



嵌段共聚物：共聚物中 M_1 和 M_2 是各以一段一段排列的。



接枝共聚物：共聚物中 M_1 为主链，则 M_2 为支链。如 $-M_1M_1M_1M_1M_1M_1-$



(2) 研究共聚的意义

1) 共聚改性

因为加入第二组分，可以改善原组分的性能。如力学性能、弹性、柔性、染色性等。如 PS 很脆，若加入 15%~30% 的丙烯腈，即成为有很高冲击性能、耐热、耐油的材料。如纤维染色不好，通过接枝 10%~20% 第二组分，就可提高染色性，而且维持原纤维的性能（但采用无规共聚不行，因加入一点第二组分，材料原有的物理性能将会改变）。

2) 改变大分子的结构和性能

实行多组分互补的原则，使材料兼具多种优良性能，增加品种，扩大使用范围。

如 ABS（工程塑料）树脂，A（丙烯腈），B（丁二烯），S（苯乙烯），其结构复杂，它兼有 PS 的良好的模塑性（易加工），PB 的韧性、弹性、冲击性，PAN 的稳定性和表面硬度、耐热、耐腐蚀。

ABS 兼具多种优良性能，是很受欢迎的工程塑料之一。可代替金属制成齿轮、电机、汽车、轮船、仪表的外壳等等。