



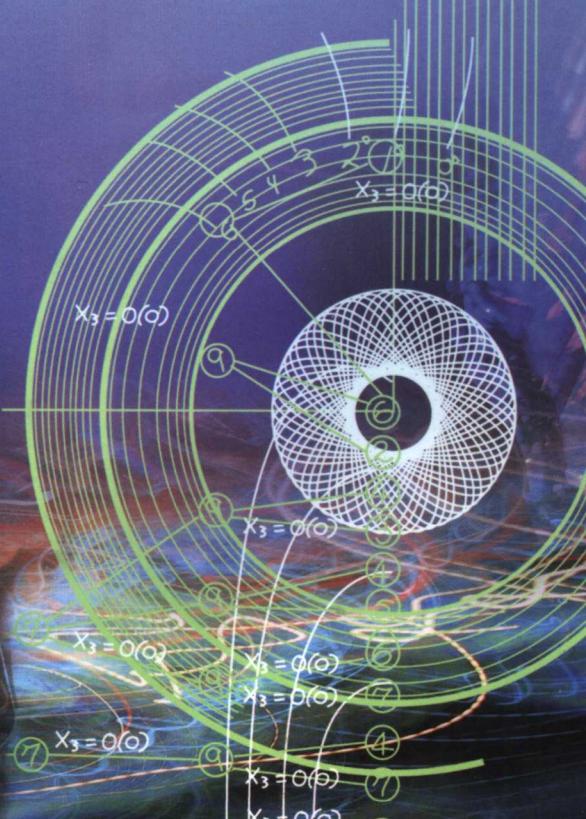
教育部职业教育与成人教育司推荐教材
轻化工类专业教材系列

高分子材料概论

张 镛 王方林 主编



科学出版社
www.sciencep.com





教育部职业教育与成人教育司推荐教材

轻化工类专业教材系列

高分子材料概论

张 镛 王方林 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统介绍了高分子材料的结构、性能、品种，并就其原料、配方组成、生产工艺及设备等内容进行了详述。包括高分子合成反应、聚合方法、塑料、橡胶、纤维、胶黏剂、涂料、高分子材料添加剂、高聚物共混及成型加工、聚合物的化学反应。各学校可根据需要选用。

本书题材新颖，内容丰富，实用性强，可作高等职业教育精细化工专业的教材，也可作化工工艺、应用化工等专业的选修或必修教材，并可供从事化学、化工、精细化工的生产、科研人员作为学习参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料概论/张镭,王方林主编.一北京:科学出版社,2006
(教育部职业教育与成人教育司推荐教材·轻化工类专业教材系列)
ISBN 7-03-017537-9

I. 高… II. ①张…②王… III. 高分子材料·高等学校·技术学校·教材
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 070811 号

责任编辑:沈力匀 / 责任校对:刘彦妮
责任印制:吕春珉 / 封面设计:北新华文

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006 年 8 月第一次印刷 印张:14

印数:1—3 000 字数:317 000

定 价:21.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《轻化工类专业教材系列》编写委员会

主 编 李奠础

副主编(按姓氏笔画排序)

王方林 林 峰 龚盛昭 熊秀芳

编 委(按姓氏笔画排序)

丁文婕 师兆忠 汤国龙 苏 岩

杨 军 杨 树 李文典 李忠军

汪 健 张想竹 张 镛 陆 霞

陈 丽 赵凤英 洪 亮 高安全

姬学亮 蒋清明 薄新党

出版说明

进入 21 世纪,国际竞争日趋激烈,竞争的焦点是人才的竞争,是全民素质的竞争。人力资源在国家综合国力的增强方面,发挥着越来越重要的作用,而人力资源的状况归根结底取决于教育发展的整体水平。

教育部在《2003~2007 年教育振兴行动计划》中明确了今后 5 年将进行六大重点工程建设:一是“新世纪素质教育工程”,进一步全面推进素质教育;二是“就业为导向的职业教育与培训工程”,增强学生的就业、创业能力;三是“高等学校教学质量与教学改革工程”,进一步深化高等学校的教学改革;四是“教育信息化建设工程”,加快教育信息化基础设施、教育信息资源建设和人才培养;五是“高校毕业生就业工程”,建立更加完善的高校毕业生就业信息网络和指导、服务体系;六是“高素质教师和管理队伍建设工程”,完善教师教育和终身学习体系,进一步深化人事制度改革。

职业教育事业的各项改革也在加速发展,其为经济建设和社会发展的服务能力显著增强。各地和各级职业院校坚持以服务为宗旨,以就业为导向,大力实施“制造业与现代服务业技能型紧缺人才培养培训计划”和“农村劳动力转移培训计划”,密切与企业、人才、劳务市场的合作,进一步优化资源配置和布局结构,同时深化管理体制和办学体制改革。

为配合教育部职业教育与成人教育司 2004~2007 年推荐教材的出版计划,科学出版社本着“高水平、高质量、高层次”的“三高”精神和“严肃、严密、严格”的“三严”作风,集中相关行业专家、各职业院校双优型教师,编写了高职高专层次的基础课、公共课教材;各类紧缺专业、热门专业教材;实训教材、引进教材等特色教材。其中包括:

(一) 高职高专基础课、公共课教材

(1) 基础课教材系列

(2) 公共课教材系列

(二) 高职高专专业课教材

(1) 紧缺专业教材系列

—— 软件类专业系列教材

—— 数控技术类专业系列教材

—— 护理类专业系列教材

(2) 热门专业教材系列

—— 电子信息类专业系列教材

—— 交通运输类专业系列教材

—— 财经类专业系列教材

—— 旅游类专业系列教材

—— 生物技术类专业系列教材

—— 食品类专业系列教材

- 精细化工类专业系列教材
- 艺术设计类专业系列教材
- 土建类系列教材
- 水利类系列教材
- 制造类系列教材
- 材料与能源类系列教材

(三) 高职高专特色教材

- (1) 高职高专实训教材系列教材
- (2) 国外职业教育优秀系列教材

本套教材建设的宗旨是以学校的选择为依据,以方便教师授课为标准,以理论知识为主体,以应用型职业岗位需求为中心,以素质教育、创新教育为基础,以学生能力培养为本位,力求突出以下特色:

(1) 理念创新:秉承“教学改革与学科创新引路,科技进步与教材创新同步”的理念,根据新时代对高等职业教育人才的需求,出版一系列体现教学改革最新理念,内容领先、思路创新、突出实训、成系配套的高职高专教材。

(2) 方法创新:摒弃“借用教材、压缩内容”的滞后方法,专门开发符合高职特点的“对口教材”。在对职业岗位所需求的专业知识和专项能力进行科学分析的基础上,引进国外先进的课程开发方法,以确保符合职业教育的特色。

(3) 特色创新:加大实训教材的开发力度,填补空白,突出热点,积极开发紧缺专业、热门专业的教材。对于部分教材,提供“课件”、“教学资源支持库”等立体化的教学支持,方便教师教学与学生学习。对于部分专业,组织编写“双证教材”,注意将教材内容与职业资格、技能证书进行衔接。

(4) 内容创新:在教材的编写过程中,力求反映知识更新和科技发展的最新动态。将新知识、新技术、新内容、新工艺、新案例及时反映到教材中来,更能体现高职教育专业设置紧密联系生产、建设、服务、管理一线的实际要求。

欢迎广大教师、学生在教材的使用中提出宝贵意见,以便我们进一步做好教材的修订工作,出版更多的精品教材。

科学出版社

前　　言

本书是教育部职业教育与成人教育司推荐教材精细化工专业系列教材之一。是依照1999年教育部组织制定的《高职高专教育基础课程教学基本要求》和《高职高专教育专业人才培养目标及规格》等文件精神，在教育部轻化工教学指导委员会指导下，组织了一些学术水平高、教学经验丰富、实践能力强的教师进行编写的。该书在内容上力求“理论简明，突出应用”，着重从高职高专培养目标讲明“是什么？如何做？怎么用？”等实际问题，具有很强的实用性。

高分子材料涉及的内容很多，由于受课时所限，不能面面俱到。我们选择了其中常见、常用的产品，重点讲述其生产原理、所需原料、配方组成和生产工艺与设备等，并列举实例供参考。使学生学习时有系统性，为今后从事相关工作奠定必要的技术基础。

本书共分10章，由开封大学张镭、王方林担任主编，参编学校有开封大学、山西综合职业技术学院、河南省安阳工学院等。参加该书编写的人员分工如下：第1章绪论、第2章高分子合成反应由张镭编写；第4章塑料、第10章聚合物化学反应由王方林编写；第8章高分子材料添加剂、第9章高聚物共混及成型加工工艺由师兆中编写；第3章聚合方法由李奠础编写；第5章橡胶、第6章纤维、第7章胶黏剂、涂料由杨树、张想竹编写。

在编写过程中，参考了近几年出版的相关书籍，并于书后列出，在此谨向参考文献的多位作者表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，加之时间仓促，难免有疏漏和其他不妥之处，敬请读者提出批评意见和建议，以便完善。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 高分子科学的产生与发展	1
1.2 高分子的基本概念	3
1.3 聚合物的分类和命名	4
1.4 聚合物材料和机械强度	9
第2章 高分子的合成反应	11
2.1 聚合反应的分类.....	11
2.2 自由基型聚合反应.....	12
2.3 逐步聚合反应.....	23
2.4 线型缩聚反应的机理.....	27
2.5 线型缩聚动力学.....	32
2.6 逐步聚合实施方法.....	33
第3章 聚合方法	35
3.1 引言.....	35
3.2 本体聚合.....	37
3.3 溶液聚合.....	40
3.4 离子型溶液聚合.....	42
3.5 悬浮聚合.....	43
3.6 乳液聚合.....	47
3.7 乳液聚合动力学.....	53
第4章 塑料	57
4.1 概述.....	57
4.2 热塑性塑料.....	64
4.3 工程塑料.....	76
4.4 热固性塑料.....	87
第5章 橡胶	92
5.1 概述.....	92
5.2 结构及其与性能的关系.....	94
5.3 配方.....	96
5.4 橡胶加工工艺.....	98
5.5 天然橡胶	101
5.6 合成橡胶	104
5.7 热塑性弹性体	113

5.8 微孔高分子材料	115
第6章 纤维.....	116
6.1 概述	116
6.2 纤维加工的一般过程	118
6.3 结构与性能的一般关系	125
6.4 天然纤维和人造纤维	128
6.5 合成纤维	131
第7章 胶黏剂、涂料	139
7.1 胶黏剂	139
7.2 涂料	148
第8章 高分子材料添加剂.....	154
8.1 概述	154
8.2 增塑剂和软化剂	155
8.3 硫化剂和硫化促进剂	166
8.4 阻燃剂	179
第9章 高聚物共混及成型加工工艺.....	185
9.1 高聚物的共混及其制备	185
9.2 塑料的成型加工	189
9.3 橡胶的成型加工	196
9.4 纤维的成型加工	201
第10章 聚合物的化学反应	206
10.1 概述.....	206
10.2 聚合物的反应活性及其影响因素.....	206
10.3 聚合物的相似转变.....	208
10.4 氯化.....	210
参考文献.....	214

第 1 章

绪 论

1.1 高分子科学的产生与发展

1.1.1 高分子材料

从 20 世纪 70 年代开始,人们把能源、信息和材料归纳为现代物质文明的三大支柱,其中,材料又是一切技术发展的物质基础,一个国家使用的材料品种和数量是衡量其科学和经济发展水平的重要标志之一。

具有满足指定工作条件下使用要求的形态和物理性状的物质称为材料。通常把材料分成金属材料、无机材料、高分子材料和复合材料四种类别。

高分子材料是以脂肪族或芳香族的 C—C 共价键为基本结构的高分子化合物(简称高分子)为主而构成的材料,也称为有机材料。

高分子材料在自然界是广泛存在的。从人类出现之前已经在地球上存在的各种各样的动植物,到人类本身,都与高分子材料密切相关。它们都是由高分子为主体而构成的,例如:蛋白质、核酸、淀粉、纤维素等。自从人类产生以来,人们的衣、食、住、行就一直在利用着这些天然的高分子材料:食物中的蛋白质和淀粉,用作织物材料的棉、麻、丝、毛等,用作建筑材料的木材、竹材、油漆,用来制造汽车轮胎的天然橡胶等,都是天然高分子材料。而纤维造纸、皮革鞣制、油漆应用是天然高分子早期的化学加工。

1.1.2 高分子科学的产生

19 世纪中期开始,对天然高分子才有较大规模的化学改性,如天然橡胶的硫化(1839 年),硝化纤维赛璐珞的出现(1868 年),黏胶纤维的生产(1893~1898 年)。

19 世纪后期和 20 世纪早期,确定天然橡胶是由异戊二烯组成的,纤维素和淀粉是由葡萄糖残体组成的,蛋白质是由氨基酸组成的,这些对以后高分子概念的建立起了一定的奠定作用。

20 世纪初期,开始出现了第一种人工合成树脂——酚醛树脂(1907 年),1909 年被投入工业化生产。第一次世界大战期间又诞生了丁钠橡胶。20 世纪 20 年代,醇酸树脂(1926 年)、醋酸纤维(1924~1927 年)、脲醛树脂(1929 年)也相继投入了工业化生产。

1920 年,德国人斯陶丁格(Staudinger)首先提出了高分子的概念,加上他对高分子其他方面的贡献,因而被授予诺贝尔化学奖。20 世纪 20 年代末期,美国人卡罗瑟斯(Carothers)在著名的杜邦公司对缩聚反应进行了系统研究,1935 年成功研究出尼龙-

66,1938 年它作为世界上第一种合成纤维正式实现了工业化生产,引起了很大轰动。20 世纪 30 年代,一系列烯类加聚物得到工业化生产,如聚氯乙烯(1927~1937 年)、聚醋酸乙烯酯(1936 年)、聚甲基丙烯酸甲酯(1927~1931 年)、聚苯乙烯(1934~1937 年)、高压聚乙烯(1939 年)等。这些聚合物都是通过自由基聚合反应制成的。自由基聚合已经突破了经典的有机化学范围,成为这一时期的重点。缩聚反应和自由基聚合奠定了高分子化学学科发展的基础。高分子溶液理论和分子质量的测定帮助了高分子化学的发展。

在缩聚和自由基聚合等高分子化学基本原理指导下,20 世纪 40 年代,高分子工业以更快的速度向前发展。相继开发了丁苯橡胶(1937 年)、丁腈橡胶(1937 年)、丁基橡胶(1940 年)、氟树脂(1943 年)、ABS 树脂(丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的共聚物)(1948 年),同时发展了乳液聚合和共聚合的基本理论。陆续工业化生产的缩聚物有不饱和聚酯树脂(1942 年)、有机硅(1943 年)、聚氨酯(1943 年)和环氧树脂(1947 年)等。这些新聚合物都是在聚合原理指导下产生的。由于原料问题;1940 年聚合成功的涤纶,到 1950 年才工业化生产。聚丙烯腈纤维也是在解决了溶剂问题以后,才于 1948~1950 年投产。

50 年代中期,德国人齐格勒(Ziegler)和意大利人纳塔(G. Natta)等人发现了金属有机络合引发体系,在较低的压力和温度下,制得了高密度聚乙烯(1953~1955 年)和聚丙烯(1955~1957 年)。低级烯烃得到了利用,高分子合成方面进入了新的领域。他们两人因而获得了诺贝尔化学奖。几乎同时,还有人对阴离子聚合和活性高分子做了比较深入的研究。这些为 60 年代以后聚烯烃、顺丁橡胶(1959 年)、异戊橡胶、乙丙橡胶(1960 年)以及 SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)热塑性弹性体的大规模发展提供了理论基础。

继 50 年代后半期聚甲醛(1956 年)、聚碳酸酯(1957 年)出现以后,60 年代还大规模开发了聚砜(1965 年)、聚苯醚(1964 年)、聚酰亚胺(1962 年)等工程塑料。许多耐高温和高强度的合成材料也层出不穷。这给缩聚反应开辟了新的方向。

60 年代是聚烯烃、合成橡胶、工程塑料,以及溶液聚合、配位聚合、离子聚合蓬勃发展的时期。与以前开发的聚合物品种、聚合方法、生产工艺配合在一起,形成合成高分子材料科学全面繁荣的局面。

20 世纪末,全世界高分子材料的体积产量已相当于钢铁产量。目前,高分子材料占全部材料中的比例很高。因此说,没有高分子科学理论作基础,进行高分子材料的研究和生产是难以想像的。

1.1.3 高分子材料科学的发展

高分子材料蓬勃发展的原因,可以概括为以下几方面:资源丰富、种类繁多、性能良好、成型简便、成本低廉、用途广泛等方面。

石油和天然气是高分子材料的重要资源,石油化工最终产品很大一部分是聚合物。煤化学加工过程也为高分子材料的合成提供了不少原料。

由于多种结构的大分子可形成了多品种的聚合物,因而反映出各种各样的良好性能,

如质轻；比强度大；高弹性能好；透明；电绝缘；耐腐蚀；耐高温；耐寒；耐辐射；耐烧蚀等。同时，某种聚合物往往综合其中几种优良性能，以致高分子材料科学知识已经渗透到各个领域。

工业生产促进科学发展，科学基础理论的建立反过来会推动技术革命。高分子科学是在有机化学、物理化学、物理、力学等学科的基础上发展起来的，目前已形成高分子化学和高分子物理两个分支。高分子物理的研究任务是研究聚合物结构与性能的关系，最终要解决应用问题。高分子的合成、结构、性能、加工、应用之间始终存在着密切的关系。高分子化学的研究任务则是根据性能的要求，研究聚合原理，选择原料，寻找引发剂，探索工艺条件，合成出预定结构的聚合物，现在已进入分子设计的阶段。

高分子化学原理与化学工程结合在一起，形成聚合反应工程学科，为聚合物大规模生产提供工程技术基础。

20世纪70年代以来，高分子科学主要是在提高产品产量；改进材料性能；发展功能高分子等方面发展。

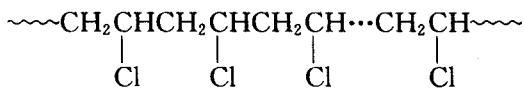
对于大品种的高分子材料，有两个主要研究方向：一是寻找高活性引发剂，配以大型高效设备，简化工艺流程，向自动化、大型化、提高生产能力和劳动生产率方向发展；二是通过共聚、共混、复合等途径，来扩大品种，提高性能。

除了大品种高分子材料外，工程塑料和特种性能的高分子材料，如高强度、耐高温、耐烧蚀、耐辐射、高频绝缘、半导体、光敏树脂；以及生物医用高分子材料等精细高分子材料都将是新的发展方向，高分子理论科学也为这些方面的研究提供了理论基础。

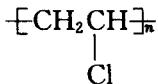
1.2 高分子的基本概念

高分子化学是研究高分子化合物合成和反应的一门科学。就广义来说，还可以包括聚合物的结构和性能。

常用高分子的相对分子质量高达 $10^4\sim 10^6$ 。一个高分子往往由许多相同的、简单的结构单元通过共价键重复连接而成。因此，高分子又称做聚合物、高聚物、大分子。例如：聚氯乙烯分子由许多氯乙烯结构单元重复连接而成：



上式中符号 $\sim\sim$ 代表碳链骨架。为方便起见，上式可缩写成：



该式是聚氯乙烯的结构式，碳链两端的基团称为端基。因每个端基只占大分子中很少一部分，故略去不计。方括号内是聚氯乙烯的结构单元，也是其重复结构单元并简称重复单元。许多重复单元连接成线型大分子，类似一条链子，因此有时又将重复单元称做链节。由能够形成结构单元的小分子所组成的化合物，称为单体，是合成聚合物的原料。聚氯乙烯的结构单元与所用原料氯乙烯单体的分子相比，除了电子结构有所

改变而外，原子种类和各种原子的个数完全相同，这种单元又可称为单体单元。对于聚氯乙烯一类聚合物，结构单元、重复单元、单体单元是相同的。其结构式中方括号（也可用圆括号）表示重复连接的意思， n 代表重复单元数，又称为聚合度，聚合度是衡量高分子大小的一个重要指标。

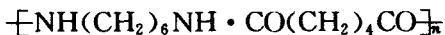
根据聚氯乙烯的结构式，很容易看出，聚合物的相对分子质量 M 是重复单元的相对分子质量 (M_0) 与聚合度 (DP) 或重复单元数 n 的乘积。

$$M = DP \cdot M_0$$

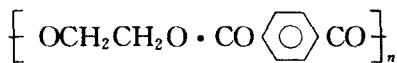
例如：常用聚氯乙烯相对分子质量为 $5 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ ，其重复单元相对分子质量为 62.5，由此可以算得聚合度约为 800~2 400。

聚乙烯的分子结构为 $[\text{CH}_2\text{CH}_2]_n$ ，其重复单元应是 $-\text{CH}_2-$ ，但因其与单体单元不同，故习惯上并不把聚乙烯写成 $[\text{CH}_2]_n$ 。

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物，如上述聚氯乙烯和聚乙烯。由两种以上单体共同聚合而成的聚合物则称为共聚物，如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物。聚酰胺一类聚合物的结构式有着另一特征。例如尼龙-66：



式中的重复单元由 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 两种结构单元组成。这两种结构单元比其单体己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 要少一些原子，是聚合过程中失去水的结果。这种结构单元不宜再称为单体单元。涤纶聚酯也有类似的情况：



1.3 聚合物的分类和命名

随着高分子科学技术的发展，聚合物的类别、品种日益增多，因此，学科迫切需要一个科学的分类方案和系统命名法。

1.3.1 聚合物的分类

聚合物可以从不同角度进行多种分类，如从单体来源、合成方法、最终用途、加热行为、聚合物结构等角度做出分类。

聚合物主要用作材料生产。根据所制成材料的性能和用途，常将聚合物分成供塑料用、橡胶用、纤维用的三大类。由聚合物制成的塑料、橡胶、纤维称为三大合成材料。如果加上供涂料、黏合剂两大类合成材料用的聚合物，则可将聚合物按用途分成五大类。目前功能高分子已成为新的一类。

从高分子化学角度来看，一般应以有机化合物分类为基础。根据主链结构，可将聚合物分成碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子三类。

(1) 碳链聚合物大分子主链完全由碳原子组成。绝大部分烯类和二烯类聚合物属于这一类，如聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等，详见表 1-1。共聚物未在表内列出。

表 1-1 碳链聚合物

聚合物	符号	重复单元	单体	玻璃化温度 $t_g/^\circ\text{C}$	熔点 $t_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯	PE	—CH ₂ —CH ₂ —	CH ₂ =CH ₂	-125	线型 135
聚丙烯	PP	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂ —	CH ₂ =CH—CH(CH ₃) ₂	-10	全同 170
聚异丁烯	PIB	—CH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	CH ₂ =C(CH ₃) ₂	-73	44
聚苯乙烯	PS	—CH ₂ —CH(C ₆ H ₅)—	CH ₂ =CH—C ₆ H ₅	100	全同 240
聚氯乙烯	PVC	—CH ₂ —CH(Cl)—	CH ₂ =CH—Cl	81	—
聚偏氯乙烯	PVDC	—CH ₂ —C(Cl) ₂ —	CH ₂ =C(Cl) ₂	-17	198
聚氟乙烯	PVF	—CH ₂ —CH(F)—	CH ₂ =CH—F	-20	200
聚四氟乙烯	PTFE	—CF ₂ —CF ₂ —	CF ₂ =CF ₂		327
聚三氟氯乙烯	PCTFE	—CF ₂ —CF(Cl)Cl—	CF ₂ =CF(Cl)	45	218
聚丙烯酸	PAA	—CH ₂ —CH(COOH)—	CH ₂ =CH—COOH		
聚丙烯酰胺	PAM	—CH ₂ —CH(CONH ₂)—	CH ₂ =CH—CONH ₂		
聚丙烯酸甲酯	PMA	—CH ₂ —CH(COOCH ₃)—	CH ₂ =CH—COOCH ₃	6	—
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	—CH ₂ —C(CH ₃)COOCH ₃ —	CH ₂ =CH—COOCH ₃	105	全同 160
聚丙烯腈	PAN	—CH ₂ —CH(CN)—	CH ₂ =CH—CN	104	317
聚醋酸乙烯酯	PVAc	—CH ₂ —CH(OCOCH ₃)—	CH ₂ =CH—OCOCH ₃	28	—
聚乙烯醇	PVA	—CH ₂ —CH(OH)—	(CH ₂ =CH—OH) 假想	85	258
聚乙烯基烷基醚		—CH ₂ —CH(OR)—	CH ₂ =CH—CH(OR)	-25	86
聚丁二烯	PB	—CH ₂ —CH=CH—CH ₂ —	CH ₂ =CH—CH=CH ₂	-108	2

续表

聚合物	符号	重复单元	单体	玻璃化温度 $t_g/^\circ\text{C}$	熔点 $t_m/^\circ\text{C}$
聚异戊二烯	PIP	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-73	—
聚氯丁二烯	PCP	$-\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	195	—
聚砜 $-\text{SO}_2-$		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$		—
酚醛	酚醛	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCHO}$		
脲醛	脲醛	$-\text{NHCNH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HCHO}$		
聚硫	聚硫橡胶	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{S}}}-\text{S}-$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_4$	-50	205
有机硅 $-\text{O}-\text{Si}-$	硅橡胶	$-\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$	$\text{Cl}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{Cl}$	-123	—

(2) 杂链聚合物大分子主链中除碳原子外,还有氧、氮、硫等杂原子,如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲、聚硫橡胶等,详见表 1-2。这类大分子中都有特征基团。

表 1-2 杂链和元素有机聚合物

类型	聚合物	结构单元	原 料	$t_g/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$
聚醚 $-\text{O}-$	聚甲醛	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	HCHO 或 $(\text{CH}_2\text{O})_2$	-85	195
	聚环氧乙烷	$-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	-67	66
	聚双(氯甲基)丁氧环	$-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{Cl}}{\underset{\text{CH}_2\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$		
	聚二甲基苯撑氧	$-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-$	235	480
	环氧树脂	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ $\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ $+ \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$		

续表

类型	聚合物	结构单元	原 料	$t_g/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$
聚酯 $-\text{OCO}-$	涤纶	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	69	258
	聚碳酸酯	$\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ + COCl_2	149	265
	不饱和聚酯	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}-\text{CHCO}-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$		
	醇酸树脂	$-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$			
聚酰胺 $-\text{NHCO}-$	尼龙-66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 +$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$		
	尼龙-6	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}$	49	228
聚氨酯 $-\text{NHOCO}-$		$\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(=\text{O})-$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$		
聚脲 $-\text{NHCONH}-$		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(=\text{O})-$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$		

(3)元素有机聚合物大分子主链中没有碳原子,主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成,但侧基却由有机基团组成,如甲基、乙基、乙烯基、芳基等。有机硅橡胶就是典型的例子。

元素有机聚合物也可称为杂链的半有机高分子。如果主链和侧基均无碳原子,则称为无机高分子。

1.3.2 聚合物的命名

长期以来,聚合物没有统一的命名法,往往按照习惯根据所用单体或聚合物结构来定名;此外,还有商品名称或俗名。直至1972年,纯化学和应用化学国际联合会(IUPAC)才对线型有机聚合物提出结构系统命名法。

最常用的简单命名法系参照单体名称来定名。对于一种单体经加聚制成的聚合物,常以单体名为基础,前面冠以“聚”字,就成为聚合物的名称。

例如:氯乙烯的聚合物称做聚氯乙烯,聚苯乙烯是苯乙烯的聚合物。聚乙烯醇则是其假想单体“乙烯醇”的聚合物。

由两种不同单体聚合成的产物，常摘取两种单体的简名，后缀“树脂”两字来命名。例如苯酚和甲醛、尿素和甲醛、甘油和邻苯二甲酸酐的缩聚产物分别称做酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂。

这些产物类似天然树脂，可统称为合成树脂。“树脂”是技术术语，指未加助剂的聚合物粉料、粒料等物料。

也有以聚合物的结构特征来命名，例如：聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯等。这些名称都代表一类聚合物，具体品种另有更详细的名称。如己二胺和己二酸的反应产物的学名是聚己二酰己二胺。这样的名称似显冗长，商业上往往称做尼龙-66。尼龙代表聚酰胺这一大类聚合物。尼龙后第一个数字表示二元胺的碳原子数，第二个或以后数字则代表二元酸的碳原子数。这样，尼龙-610 就是己二胺和癸二酸合成的产物，学名是聚癸二酰己二胺。聚癸二酰癸二胺写作尼龙-1010。尼龙名字后面只附一个数字的则代表是以氨基酸或内酰胺为单体的聚合物，数字也代表碳原子数。如尼龙-6 是己内酰胺或 ω -氨基己酸的聚合物。

我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品名的后缀字，如涤纶，锦纶（尼龙-6），维尼纶（聚乙烯醇缩醛），腈纶（聚丙烯腈），氯纶（聚氯乙烯），丙纶（聚丙烯）等。

许多合成橡胶是共聚物，往往从共聚单体中各取一字，后附“橡胶”二字来命名，如丁（二烯）苯（乙烯）橡胶，丁（二烯）（丙烯）腈橡胶，乙（烯）丙（烯）橡胶等。

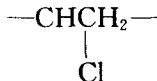
大家已很习惯于使用上述聚合物名称，但在科学上并不严格，有时还会引起混乱。例如 $\text{--OCH}_2\text{CH}_2\text{--}_n$ ，根据结构式，并不能说明单体结构和来源，因为环氧乙烷、乙二醇、氯乙醇、氯甲醚等通过适当途径，都能制得上述产物。只因为它主要是由环氧乙烷开环聚合而成，所以习惯上称做聚环氧乙烷。按结构命名，应称做聚氧化乙烯。

为了澄清聚合物命名工作中的混乱现象，国际理论化学和应用化学联合会（IUPAC）在 1973 年曾提出以结构为基础的系统命名法。进行系统命名时，须遵循下列程序：

- (1) 确定重复单元结构。
- (2) 排好重复单元中次级单元的次序。
- (3) 给重复单元命名。
- (4) 最后在重复单元名称前加一“聚”字，就成为聚合物的名称。

这种系统命名法被称为 IUPAC 命名法。

根据 IUPAC 命名原则，对于乙烯基聚合物，书写重复单元时，应先写有取代基的部分，如聚氯乙烯重复单元应写成



故其学名应称做聚(1-氯代乙烯)，同理，聚苯乙烯应称做：聚(1-苯基乙烯)。

书写的另一原则是所连接的侧基元素最少的先写，如聚丁二烯的重复单元应写成



学名应称为聚(1-次丁烯基)。

按 IUPAC 系统命名，比较严谨。但因繁琐，目前尚未普遍使用。IUPAC 并不反对继续使用以原料来源为基础的比较清楚的名称，但希望学术交流中尽量少用俗名。