

高等学校教材

高分子化学 与物理基础

魏无际 俞强 崔益华 等编



化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学与物理基础/魏无际, 俞强, 崔益华等编.
北京: 化学工业出版社, 2005.7
高等学校教材
ISBN 7-5025-7475-1

I. 高… II. ①魏…②俞…③崔… III. ① 高分子化学-
高等学校-教材②高聚物物理学-高等学校-教材 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 080385 号

高等学校教材

高分子化学与物理基础

魏无际 俞强 崔益华 等编

责任编辑: 杨菁

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20 $\frac{1}{4}$ 字数 530 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7475-1

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

20世纪20~30年代, H. Staudinger发表了划时代的“论聚合”, 并建立了高分子学说, 70多年来, 以 W. H. Carothers、K. Zigler、G. Natta、P. J. Flory 等为代表的科学家在高分子化学与物理上做出了杰出的贡献, 广大科技工作者也做出了不懈的努力。到目前为止, 高分子学科已发展成比较完整的科学体系——高分子科学与工程。它既是一门新兴的基础学科, 也是直接面向国民经济、科学与技术相结合的近代型科学学科。它已渗透到各个工业部门和科技领域, 与国民经济的发展密切相关, 成为影响一个国家经济水平的重要因素之一。高分子工程(包括聚合反应工程、高分子加工成型工艺)是高分子科学和高分子生产与应用之间的衔接点, 高分子化学与物理则是它的理论基础。

20世纪末, 特别是进入21世纪以来, 我国的理、工科的本科教学的发展有两个趋势。一方面, 大学教育为了适应新世纪培养高素质人才的需要, 大多数院校都强化了计算机、外语和大学体育的教学, 增加了人文、美学、经济、环境以及法律方面的课程, 这就需要学生在较短的学时内掌握日益增多的专业基础或专业知识课程内容。因此, 为了保证和提高专业基础或专业课的教学质量, 除了不断地提高有关教师的教学水平和调动学生的学习积极性外, 对教材进行改革是必不可少的举措; 另一方面, 由于高分子科学对各个工业部门和科技领域的渗透作用已成为不争的事实, 所以在我国现行的本科专业中, 如“化学”、“应用化学”、“材料化学”、“材料物理”、“复合材料”、“化学工程与工艺”、“林产化工”、“轻化工程”、“包装工程”、“纺织工程”、“生物工程”、“制药工程”以及“生物科学”、“生物技术”等许多非高分子专业的必修课和选修课的教学中已经安排了或将要安排一些有关高分子科学方面的课程, 授课学时从32~96学时不等, 侧重点也有所不同。因此, 根据这样的教学发展趋势和南京工业大学、南京航空航天大学、江苏工业学院、盐城工学院等院校多年来对于各种专业教授高分子化学与高分子物理的教学讲义和积累的经验编写了这本教材。教材的编写中, 注意突出了以下几点。

① 在高分子化学和高分子物理内容上力求均衡、贯穿及糅合。

② 注重系统阐述现代高分子科学中已成熟的基本概念、基本知识, 基本原理和基本规律。

③ 对于涉及高分子科学的研究前沿和新成果、有争议的概念、理论、现代测试方法、聚合物的品种介绍等内容只作了浅显介绍, 用以激发学生的学习兴趣, 不做太多的讨论。希望学生能够在聚合反应工程、高分子加工成型工艺、现代测试方法等后继课程或研究生课程或通过自学而学习到这些内容。

④ 凡是涉及诸如高分子的合成原理、高分子链结构、分子运动、聚集态等基本内容的章节, 确保其系统性和相互间的衔接性。其他章节皆具有相对独立性, 以便不同专业进行取舍。

本书共分11章, “第1章绪论”由南京工业大学魏无际教授编写; “第2章缩聚及

其他逐步聚合反应”和“第6章聚合物的化学反应”由南京工业大学关建宁副教授编写；“第3章自由基聚合反应”和“第4章离子型聚合和配位聚合”由江苏工业学院李坚教授编写；“第5章共聚合反应”由南京航空航天大学崔益华教授编写；“第7章高分子的结构”和“第8章大分子的热运动、力学状态及其转变”由江苏工业学院俞强教授编写；“第9章高分子固体的力学性质”由南京航空航天大学潘力佳老师编写；“第10章高分子溶液性质”由南京工业大学魏无际教授和盐城工学院陆荣老师编写；“第11章高分子的电性能、热性能以及光学性质”由南京工业大学鲁钢老师编写，鲁钢老师并对全书进行了校对和整理。魏无际教授和俞强教授分别对前6章和后5章进行了统稿，并由魏无际教授对全书进行了定稿。

本书是在参考了国内外众多优秀的高分子教科书和著作的基础上编写而成的，对这些作者深表敬意并感谢。

纵观高分子学科发展的历史以及从高分子理论在科学研究和生产实践中的实际运用的思维过程来看，可以说，高分子化学和高分子物理不是截然分开的。作为一种尝试，本教材企图对“高分子化学”、“高分子物理”的内容进行均衡、贯穿、糅合、精简。但在编写中，由于水平有限，作者却深深地感觉到这是一件非常困难的事情，终抱许多缺憾。除此以外，本教材一定还存在着许多其他不妥之处，敬请读者一并指正。

编者于 2005 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子科学的建立和发展	1
1.1.1 高分子科学的发展历史	1
1.1.2 高分子科学体系及发展趋势	3
1.2 高分子化合物的基本概念	4
1.2.1 高分子化合物与聚合物	4
1.2.2 聚合物的分子量及多分散性	5
1.3 高分子的分类与命名	6
1.3.1 高分子的分类	6
1.3.2 高分子的命名	8
1.3.3 高分子结构式的书写及英文缩写	11
1.4 高分子合成反应的分类	13
1.4.1 按元素组成和结构变化关系分类	13
1.4.2 按反应机理分类	13
1.4.3 聚合物的化学转化	14
1.5 高分子的结构、物理状态及其性能特点	14
1.5.1 高分子的结构特点	14
1.5.2 高分子的结构层次	15
1.5.3 高分子的物理状态	15
习题与思考题	16
第 2 章 缩聚及其他逐步聚合反应	18
2.1 聚合反应类型及特点	18
2.2 缩聚反应	19
2.2.1 缩聚反应的单体和类型	19
2.2.2 官能度、官能度体系及等活性理论	21
2.2.3 缩聚反应的逐步性和可逆性	23
2.3 线形缩聚反应	24
2.3.1 线形缩聚物的形成条件	24
2.3.2 反应程度和聚合度	24
2.3.3 线形缩聚反应动力学	25
2.3.4 影响缩聚平衡的因素、平衡常数与聚合度	27
2.4 线形缩聚的分子量的控制及分子量分布	28
2.4.1 缩聚分子量的控制	28
2.4.2 线形缩聚高分子分子量分布	30
2.5 体形缩聚反应	31
2.5.1 体形缩聚反应的历程和特点	31
2.5.2 凝胶点及其预测	32
2.6 其他逐步聚合反应简介	33

2.6.1 逐步加成聚合制备聚氨酯	33
2.6.2 Diels-Alder 聚合	34
2.6.3 氧化偶合聚合	34
2.7 逐步聚合反应实施方法	35
2.7.1 熔融缩聚	35
2.7.2 溶液缩聚	35
2.7.3 界面缩聚	36
习题与思考题	36
第3章 自由基聚合反应	38
3.1 自由基聚合单体	38
3.2 自由基聚合机理	40
3.2.1 自由基的结构及化学反应	40
3.2.2 自由基聚合的基元反应	40
3.2.3 自由基聚合反应特征	42
3.3 自由基聚合的引发剂及引发作用	42
3.3.1 引发剂的种类	42
3.3.2 引发剂分解动力学	44
3.4 自由基聚合反应动力学	47
3.4.1 本体聚合的反应特征	47
3.4.2 自由基聚合动力学方程	48
3.4.3 温度对聚合速率的影响	52
3.4.4 各基元反应速率常数及聚合主要参数	53
3.5 自动加速现象	53
3.6 自由基聚合的分子量与聚合度	55
3.6.1 动力学链长与聚合度	55
3.6.2 温度对聚合度的影响	56
3.6.3 链转移反应	57
3.7 阻聚原理和阻聚剂作用	61
3.7.1 阻聚作用和缓聚作用	61
3.7.2 阻聚剂和阻聚反应	62
3.8 光与其他方式引发的自由基聚合	63
3.8.1 热引发聚合	63
3.8.2 光引发聚合	63
3.8.3 高能辐射引发聚合	65
3.9 烯类单体自由基聚合的热力学规律	65
3.9.1 热力学的一般概念	65
3.9.2 聚合上限温度	65
3.10 自由基聚合实施方法	66
3.10.1 本体聚合	66
3.10.2 溶液聚合	67
3.10.3 悬浮聚合	68
3.10.4 乳液聚合	70
3.10.5 各种聚合方法的比较	72
习题与思考题	73
第4章 离子型聚合和配位聚合	76
4.1 阳离子聚合	76
4.1.1 阳离子聚合单体	77

4.1.2	阳离子聚合引发剂	77
4.1.3	阳离子聚合的特征	77
4.1.4	阳离子聚合动力学	79
4.1.5	影响阳离子聚合的因素	80
4.2	阴离子聚合	81
4.2.1	阴离子聚合单体	81
4.2.2	阴离子聚合引发剂	81
4.2.3	阴离子聚合的特征	81
4.2.4	活性聚合	82
4.2.5	阴离子聚合动力学	83
4.2.6	影响阴离子聚合的因素	83
4.3	配位聚合	84
4.3.1	聚合物的立构规整性	85
4.3.2	丙烯的配位聚合	87
4.3.3	丙烯配位聚合机理	88
4.4	不同聚合方法的比较	91
	习题与思考题	92
第5章	共聚合反应	94
5.1	共聚合反应与共聚物	94
5.1.1	共聚合反应	94
5.1.2	共聚物	94
5.2	共聚合方程	95
5.2.1	共聚合反应特点	95
5.2.2	自由基共聚合反应机理	96
5.2.3	自由基共聚合方程	96
5.3	竞聚率、共聚曲线及共聚物组成的控制	99
5.3.1	竞聚率	99
5.3.2	共聚曲线	102
5.3.3	共聚物组成的控制	104
5.4	单体和自由基的活性、 Q_e 概念	106
5.4.1	单体的活性	107
5.4.2	自由基的活性	107
5.4.3	取代基对单体和自由基活性的影响	108
5.4.4	Q_e 概念	110
5.5	离子共聚合	112
5.5.1	阳离子型共聚	113
5.5.2	阴离子型共聚	115
	习题与思考题	116
第6章	聚合物的化学反应	118
6.1	聚合物化学反应的特征及影响因素	118
6.1.1	聚合物化学反应特征	118
6.1.2	影响大分子链上官能团反应能力的物理因素	119
6.1.3	影响聚合物反应的化学因素	120
6.2	聚合物的官能团反应	120
6.2.1	纤维素的反应	121
6.2.2	芳环取代反应	122
6.2.3	聚乙酸乙烯酯的反应	122

6.2.4	氯化反应	122
6.3	聚合物的交联和接枝	123
6.3.1	橡胶的硫化	123
6.3.2	聚烯烃交联	124
6.3.3	辐射交联	124
6.3.4	低聚物树脂的交联固化	125
6.3.5	接枝反应	126
6.4	大分子的扩链反应	127
6.4.1	环氧类端基聚合物	127
6.4.2	异氰酸酯类端基聚合物	127
6.4.3	羧基类端基聚合物	127
6.4.4	羟基类端基聚合物	127
6.5	大分子的降解和老化	127
6.5.1	热降解	128
6.5.2	机械降解	129
6.5.3	氧化降解	129
6.5.4	化学和生物降解	130
6.5.5	光降解	130
6.5.6	大分子的老化	132
	习题与思考题	132
第7章	高分子的结构	133
7.1	高分子的近程结构	133
7.1.1	分子链的化学组成	134
7.1.2	结构单元的键接方式	134
7.1.3	高分子的构造——线形、支化和交联	135
7.1.4	共聚物的组成与结构	137
7.1.5	高分子链的构型	138
7.2	高分子的远程结构	139
7.2.1	小分子的内旋转构象	139
7.2.2	高分子的内旋转构象	141
7.2.3	高分子链的平面锯齿构象和螺旋链构象	142
7.2.4	高分子在溶液或熔体中的构象	143
7.2.5	高分子的链柔性	143
7.2.6	影响链柔性的因素	144
7.3	高分子链的均方末端距	146
7.3.1	均方末端距的几何计算	147
7.3.2	均方末端距的统计计算	149
7.3.3	均方末端距的应用	150
7.4	聚合物的分子间作用力与凝聚态	151
7.4.1	聚合物分子间作用力	152
7.4.2	内聚能密度	153
7.4.3	高分子的凝聚态	154
7.5	高分子的晶态结构	155
7.5.1	晶体结构的基本概念	155
7.5.2	聚合物的晶胞结构	156
7.5.3	聚合物的结晶形态	158
7.5.4	晶态结构模型	162

7.6 聚合物的结晶度与物理性能	164
7.6.1 结晶度的概念及测试方法	164
7.6.2 结晶度对聚合物性能的影响	166
7.7 聚合物的结晶行为和结晶动力学	167
7.7.1 聚合物结构与结晶能力的关系	167
7.7.2 结晶速率的测定方法	169
7.7.3 结晶动力学——Avrami 方程	170
7.7.4 结晶速率与温度的关系	172
7.7.5 影响结晶速率的其他因素	173
7.7.6 结晶过程的控制	174
7.8 高分子的非晶态结构	174
7.8.1 无规线团模型	175
7.8.2 两相球粒模型	175
7.9 高分子液晶态结构	176
7.9.1 液晶态结构	176
7.9.2 高分子液晶的结构与性能	177
7.9.3 高分子液晶的应用	179
7.10 高分子的取向态结构	180
7.10.1 取向现象	180
7.10.2 取向机理	181
7.10.3 取向程度的表征	181
7.10.4 取向的应用	182
7.11 高分子共混物的形态结构	183
7.11.1 聚合物相容性	184
7.11.2 非均相共混体系的形态	185
7.11.3 共混形态与性能	185
习题与思考题	186
第 8 章 大分子的热运动、力学状态及其转变	188
8.1 聚合物分子运动的特点	188
8.1.1 运动单元的多重性	188
8.1.2 分子运动的时间依赖性——松弛过程	189
8.1.3 分子运动的温度依赖性	189
8.2 聚合物的力学状态和热转变	190
8.2.1 非晶态聚合物的温度-形变曲线	190
8.2.2 结晶聚合物的温度-形变曲线	192
8.3 聚合物的玻璃化转变	192
8.3.1 玻璃化转变现象和玻璃化转变温度的测定	192
8.3.2 玻璃化转变理论	195
8.4 影响玻璃化转变温度的因素	199
8.4.1 化学结构的影响	199
8.4.2 分子量对 T_g 的影响	201
8.4.3 支化、交联、结晶	202
8.4.4 共聚	202
8.4.5 共混	203
8.4.6 分子间作用力的影响	203
8.4.7 外界条件的影响	203
8.4.8 调节玻璃化转变温度的方法	204

8.5 玻璃化转变温度下的次级转变	205
8.6 结晶聚合物的熔融——结晶热力学	206
8.6.1 熔融过程与熔点	206
8.6.2 结晶温度对熔点的影响	207
8.6.3 晶片厚度与熔点的关系	208
8.6.4 高分子链结构对熔点的影响	208
8.6.5 共聚物的熔点	210
8.6.6 杂质对聚合物熔点的影响	211
8.6.7 应力与压力的影响	211
8.7 聚合物的粘流转变和流动行为	212
8.7.1 聚合物粘性流动的机理	212
8.7.2 粘流温度	212
8.7.3 聚合物的流动行为	213
8.7.4 聚合物的流动曲线	214
8.7.5 聚合物流动性的表征	215
8.8 聚合物熔体粘度的测定	216
8.8.1 毛细管粘度计	216
8.8.2 旋转粘度计	218
8.8.3 落球粘度计	219
8.9 影响聚合物熔体粘度和流动性的因素	219
8.9.1 聚合物分子结构的影响	219
8.9.2 外界条件的影响	221
8.10 聚合物熔体的弹性效应	223
8.10.1 法向应力效应	223
8.10.2 挤出物膨大	224
8.10.3 不稳定流动和熔体破裂现象	224
8.11 拉伸粘度和动态粘度	226
8.11.1 拉伸流动和拉伸粘度	226
8.11.2 动态粘度	227
习题与思考题	227
第9章 高分子固体的力学性质	230
9.1 玻璃态和晶态高分子的力学性质	230
9.1.1 描述力学性质的基本物理量	230
9.1.2 高分子材料的应力应变	232
9.1.3 高分子材料应力-应变曲线类型	234
9.2 高分子材料的屈服及判据	235
9.3 高分子材料的破坏和理论强度	238
9.3.1 脆性断裂和韧性断裂	238
9.3.2 高分子的理论强度	239
9.3.3 影响断裂强度的因素	240
9.4 高弹弹性体的力学性能	242
9.4.1 高弹性的特点	242
9.4.2 高弹形变的热力学分析	243
9.4.3 橡胶弹性的统计理论	243
9.4.4 影响弹性体性能的因素	246
9.5 交联聚合物的溶胀	247
9.6 高分子的粘弹性	249

9.6.1	粘弹现象	249
9.6.2	交变应力作用下材料的模量	253
9.7	粘弹性数学模型	253
9.7.1	Maxwell 模型	253
9.7.2	Kelvin 模型	254
9.7.3	三元件模型	255
9.7.4	四元件模型	256
9.7.5	Boltzmann 叠加原理	256
9.7.6	粘弹性的时温等效原理	257
	习题与思考题	258
第 10 章	高分子溶液性质	260
10.1	高分子的溶解过程	260
10.1.1	溶解过程的热力学	260
10.1.2	溶度参数	261
10.1.3	溶剂的选择	264
10.2	高分子稀溶液热力学	266
10.2.1	高分子溶液与理想溶液的偏差	266
10.2.2	Flory-Huggins 高分子稀溶液理论	267
10.2.3	Flory-Krigbaum 高分子稀溶液理论简介	270
10.3	聚合物的分子量和分子量分布	271
10.3.1	聚合物分子量的统计意义	272
10.3.2	分子量分布	273
10.4	聚合物分子量的测定	275
10.4.1	数均分子量的测定	275
10.4.2	重均分子量 \bar{M}_w 的测定	278
10.4.3	粘均分子量 \bar{M}_v 的测定	279
10.5	凝胶渗透色谱	284
10.5.1	凝胶渗透色谱工作原理	284
10.5.2	GPC 仪器	286
10.5.3	普适关系	286
10.5.4	GPC 实验技术	288
	习题与思考题	291
第 11 章	高分子的电性能、热性能以及光学性质	293
11.1	高分子的电学性质	293
11.1.1	高分子的极化和介电性	293
11.1.2	高分子的导电性	296
11.1.3	高分子的击穿	299
11.1.4	静电现象	301
11.1.5	新的电学性质	302
11.2	高分子的热性能	303
11.2.1	高分子的热稳定性	303
11.2.2	高分子的导热性	304
11.2.3	高分子的热膨胀	304
11.3	高分子的光学性能	305
11.3.1	光的折射和非线性光学性质	305
11.3.2	光的反射和吸收	306
	习题与思考题	306
参考文献	307

第 1 章 绪 论

1.1 高分子科学的建立和发展

1.1.1 高分子科学的发展历史

人类文明的建立和发展与高分子材料的使用密切相关，蛋白质、淀粉、棉、麻、丝、毛、漆、皮革、木材等天然高分子对于人类早期的生活和生产活动有着巨大的影响。随着人类认识自然、改造自然能力的提高，后来又出现了使用化学方法改性的天然高分子，例如天然橡胶的硫化、棉麻的丝光处理、由天然纤维制造人造丝和赛璐珞塑料等，这些改性天然高分子具有更好的性能。尽管在长期的生产实践中人类早已掌握了这些材料的制造技术并且在生产和生活中广泛使用了这些材料，但直到 19 世纪以前，人们对这些材料的化学组成和结构仍然所知甚少，他们并没有认识到这类材料属于高分子化合物的范畴。

19 世纪是自然科学得到迅速发展的时期，有机化学、物理化学等学科开始诞生和发展。此时的化学家们一方面开始研究羊毛、蚕丝、纤维素、淀粉和橡胶等天然高分子的化学组成、结构和形态；另一方面无意或有意地合成出了某些高分子化合物，它们通常以粘稠的液体或无定形粉末的形态出现。但是当化学家用经典的有机化学和物理化学方法来分析和表征这些物质的组成和结构时遇到了麻烦，因为这些化合物没有一定的熔点和沸点，既不能升华也不能结晶，所以不能用已知的方法对它们进行提纯和分析，甚至连表征化合物最基本的参数——分子量也无法测定出来。因此化学家们倾向于认为这类物质不是纯粹的化合物，而是由小分子在一定条件下缔合形成的胶体。胶体缔合体成为当时的化学界对这类物质的广泛认同。

19 世纪末有两位科学家对这类物质的结构提出了新的想法。1877 年，F. A. Kekule 指出，绝大多数与生命有关的天然有机物如蛋白质、淀粉、纤维素，可能是由很长的链组成，这种特殊的结构决定了它们的特殊性质。1893 年，E. Fischer 提出设想：纤维素是一种由葡萄糖单元连接而成的长链分子，而蛋白质可能是由氨基酸单元组成的链状物。他做了一个有意义的实验，将氨基酸通过酰胺键逐个连接得到了聚合度为 30（分子量超过 1000）的单分散性多肽，由此证明了蛋白质（多肽）是由许多氨基酸单元通过酰胺键相连而成的线形长链大分子。但是他们的设想和工作在当时胶体缔合论占统治地位的化学界没有得到足够的重视。

尽管存在着对高分子化合物的错误认识，到 20 世纪初期，人们还是合成出了一些新的高分子化合物，并且形成了规模化的生产和应用。这些工作标志着高分子合成材料的问世，并且也孕育了高分子科学的萌芽。

1920 年，德国科学家 H. Staudinger 发表了著名的论文“论聚合”，首次给出了“大分子”概念。他认为：天然橡胶、聚苯乙烯、聚甲醛这些物质是具有长链结构的大分子，这些长链大分子由小分子化合物相互之间以共价键重复连接而成。这种通过共价键将小分子相互

连接形成长链大分子的过程称为“聚合”。由于这些聚合物分子链的长度不完全相同，存在着分布的概念，所以不能用有机化学中“纯粹化合物”的概念来理解这类物质。这些光辉的思想开始拨开人们眼前的迷雾。

Staudinger 的大分子学说提出后在化学界掀起了一场轩然大波并且受到了胶体缔合论者的强烈反对，在随后的十年间两种观点进行了多次激烈的交锋。最初，由于高分子的降解和当时实验方法的粗糙，使分子量的测定结果不能重复，这给胶体缔合论者找到了反对大分子学说的借口。他们认为用溶液的依数性所测得的不是溶质的分子量，只是胶粒的质量，因胶粒不稳定，所以结果不重复。此后，人们改进了实验方法，通过渗透压和端基分析法测定高分子化合物的分子量，所得结果一致。用超离心机把所含有蛋白质的胶体溶液在不同的温度和不同的盐溶液中进行超离心分析时，证明分子量是均一的。电泳法研究结果表明，对于一定的蛋白质，单位质量所带的电荷数总是相等的。另外，也成功地获得了尿素酶的结晶。这许多发现都是用胶体缔合的观点所不能解释的。1932 年，Staudinger 又提出了溶液粘度与分子量的关系式。从此，人们又多了一种观测大分子物质的有力工具。1929 年，美国 Du Pont 公司的 Carothers 开始从特定结构的低分子化合物进行合成高分子化合物的系统研究，他的研究成果验证并发展了大分子学说。随着越来越多的实验结果对大分子学说的支持，大分子学说开始得到人们的普遍承认。至 20 世纪 30 年代末期，大分子学说取代了胶体缔合论。

可以说，大分子学说的建立是 20 世纪最伟大科学进展之一。Staudinger 的工作是开创性的，正是由于大分子概念的提出，才开创了高分子科学的研究领域。Staudinger 本人在 1953 年以“链状大分子物质的发现”获得了诺贝尔化学奖。

高分子科学的建立有力地促进了高分子合成工业的发展。在 20 世纪 30 年代，有关高分子合成的研究非常活跃，各种聚合理论被提出，各种新的聚合方法被发现。各种新型的高分子化合物被合成出来并得到广泛的应用。例如，1931 年出现了聚甲基丙烯酸甲酯；1936 年出现聚乙酸乙烯酯；1937 年德国开始了工业生产聚苯乙烯；1938 年美国 Du Pont 公司开始生产尼龙 66；1939 年开发出脲醛树脂、聚硫橡胶和氯丁橡胶；1942 年高压聚乙烯问世……。大批合成材料的出现为理论研究提供了大量的实验材料，并且积累了丰富的数据。在此期间，有关高分子化合物的合成、聚合反应的机理以及动力学理论被逐步建立。

20 世纪的三四十年代，高分子合成工业的迅猛发展又促使化学家们开展高分子化合物结构和性能的研究。比较有代表性的有：将热力学统计理论用于高分子研究，建立了高分子链的构象统计理论和橡胶弹性统计理论；建立了各种测定聚合物分子量和分子量分布的方法（粘度法、渗透压法、超速离心法……）；通过对高分子溶液热力学的研究建立了高分子溶液理论；使用 X 射线衍射法研究高分子聚集态结构；对聚合物力学性能、粘弹性（转变现象、松弛现象）的研究。

20 世纪 50 年代德国化学家 Zigler 和意大利化学家 Natta 发明了配位定向聚合技术，获得了具有立构规整性的聚合物。不仅生产出极有工业意义的高分子材料，也促进了链结构、聚合机理、结构与性能关系研究的进一步发展。1965 年这两位科学家以“关于有机金属化合物及聚烯烃的催化聚合的研究”获得了诺贝尔化学奖。另一位高分子科学奠基人，美国的 P. J. Flory 由于其在聚合反应原理、高分子结构、高分子物理化学等方面所做出的杰出贡献，在 1974 年以“高分子物理化学的理论及实验方面的基础研究”获得诺贝尔化学奖。

20 世纪 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、离子聚合大发展的时代，与以前开发成功的聚合物品种、聚合方法结合在一起，形成了合成高分子全面发展的局面，这种全面发展的繁荣时代一直持续到现在。目前，高分子化合物作为结构材料，从通用高分子材料到工程塑料和特种高分子材料，新品种层出不穷。高分子合成材料的

应用范围不仅向传统材料的领域渗透，产量全面超越传统材料，在高新技术领域也开始发挥不可替代的作用。目前世界上塑料的产量以体积计已经远远超过了金属，合成纤维在民用纤维中占 50% 以上，工业用纤维几乎 100% 取代了天然纤维，合成橡胶的产量远远超过天然橡胶，天然橡胶只占总用胶量的 1/3。随着世界经济的发展，合成高分子材料取代其他传统材料的趋势还在继续，显示出高分子材料在国民经济发展过程中发挥着越来越重要的作用。

与此同时，在高分子科学的重大发展中，人们开始从对高分子基础规律性的研究转向了高分子的设计创新性研究。通过从分子水平理解高分子的结构与性能关系，进行分子设计和组装，开发出高性能、高强度、高模量或高耐热稳定的高分子材料。另外，通过对已有的合成高分子材料进行功能化、共混以及复合的改性，获得更多具有优异综合性能的高分子材料。

1.1.2 高分子科学体系及发展趋势

不到 100 年的时间内，高分子合成工业从无到有，发展成为对国民经济起举足轻重作用的现代化工业，高分子科学也成为现代科学中的一门重要学科。高分子工业得到蓬勃发展的主要原因可以归为资源丰富、种类繁多、性能优良、成型简便、成本低廉、用途广泛等。石油和天然气是高分子合成的重要资源，石油化工最终产品很大一部分是高分子化合物。煤化学加工也为高分子提供了不少原料。此外，大分子的特殊结构赋予了高分子材料众多优良性能，如质轻、比强度大、高弹性能好、透明、电绝缘、耐腐蚀、耐辐射、耐烧蚀等。这些优良的综合性能几乎可以使高分子材料渗透到任何科学技术和经济领域中。

工业生产促进科学发展，科学基础理论的建立反过来推动技术革命。高分子科学是在有机化学、物理化学、物理、力学等学科基础上发展起来的一门综合性学科。它涉及到高分子化合物的合成、高分子的结构、高分子的分子运动、结构及运动与性能的关系、高分子的成型加工以及改性等内容。因此，高分子科学是由高分子化学、高分子物理、高分子工程三个分支研究领域组成的互相交融、互相促进的整体学科。其中，高分子化学与高分子物理是高分子科学的基础，其化学部分涉及高分子的合成方法和反应规律的内容，其物理部分涉及到高分子的结构、性能、大分子运动及其相互关系的内容。高分子工程包括聚合反应工程、高分子成型工艺及聚合物作为塑料、纤维、橡胶、薄膜、涂料等材料使用时加工成型过程中的物理、化学变化和以此为基础而形成的高分子成型理论、成型新方法等内容。高分子工程是高分子科学和高分子工业之间的衔接点。

但是，随着高分子科学发展到一定阶段以后，原先形成的“高分子化学”、“高分子物理”、“高分子工程”三个学科的研究内容的相对独立的概念已经不利于高分子科学的发展。从高分子合成的角度，“高分子化学”需要了解高分子物理的有关理论来指导关于分子的设计，指导合成路线的选择，并需要从高分子工程的研究中发现新课题；“高分子物理”的研究需要了解高分子的合成过程，以更好地了解聚合物各种结构现象的形成，同样也需要从高分子工程研究中的各种“动态问题”来深化自己的研究领域；“高分子工程”更需要了解高分子的合成过程、高分子可参与的化学反应、高分子聚集态形成的规律，以此来指导工程研究和发展新理论、新方法。

时至今日，作为高分子科学基础的高分子化学与高分子物理已成为和物理学、数学、生物学、医药学以及有机化学、物理化学、分析化学、无机化学等多种远缘和近缘学科相互渗透、共促发展的学科。因此，在有关的学科分类中往往将高分子化学与物理放在化学学科下面，与无机化学、有机化学、物理化学并列作为平行的二级学科。高分子工程则是建立在高分子化学与物理基础上的工程学，主要与化学工程和机械工程有关。

进入 21 世纪后，在高分子科学的发展上出现了两个新的动向，其一是向生命现象靠拢；其二是更加精细化。对高分子空间结构、超结构和高分子电解质的研究发展使得生物高分子

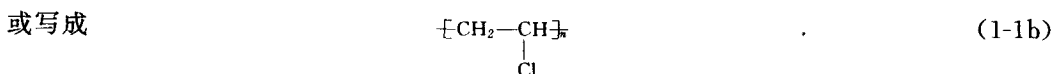
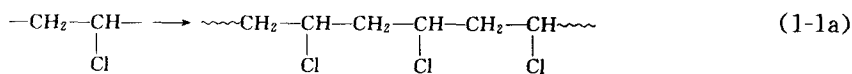
与合成高分子的距离缩小。高分子已不仅用作以力学特性为主的结构材料，而且试图用作各种功能材料。与这种动向相对应，详细研究高分子对电、光、热、化学变化等各种刺激的响应以及开拓能合成具备这些特性而结构奇妙的高分子的特殊反应则成为一个重要的研究方向。这种发展方向将会给高分子科学的发展带来新的动力。

1.2 高分子化合物的基本概念

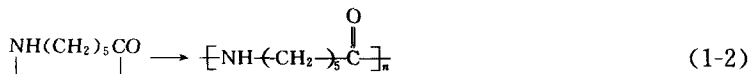
1.2.1 高分子化合物与聚合物

高分子化合物简称为高分子或大分子 (macromolecule)，它与聚合物 (polymer) 在大多数情况下没有本质区别，可以相互混用。但是在严格的意义上，大分子是分子量比较高的一类化合物的总称，而聚合物指的是由结构单元通过共价键重复连接而成的大分子。在塑料成型加工中有时也称高分子为高聚物。

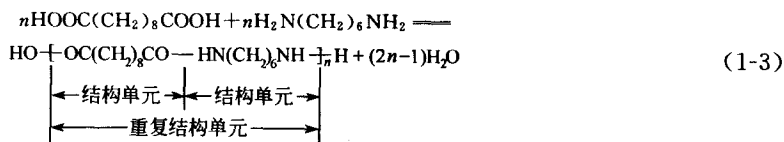
聚合物通常由小分子单体合成，例如，聚氯乙烯由氯乙烯单体聚合得到。



己内酰胺开环聚合得到聚己内酰胺或称尼龙 6。



癸二酸与己二胺聚合可得到聚癸二酰己二胺或称尼龙 610。



聚氯乙烯 [式 (1-1b)] 主链上的方括弧 (或写成圆括弧) 内的原子组合是构成聚氯乙烯链结构的基本单元，称为结构单元 (构成高分子主链，并决定主链结构的最小的原子组合)，它对于由一种烯烃类单体的均聚物来说既是结构单元，也是单体结构单元 (与单体具有相同化学组成，只是电子结构不同的原子组合)，还是重复结构单元 (高分子主链上化学组成相同的最小原子组合，有时简称为重复单元或链节)。聚己内酰胺 [式 (1-2)] 是由一个单体合成的均缩聚物，括弧内的原子组合既是结构单元也是重复单元，但此聚合物没有单体单元，合成过程中消除小分子水而失去了一些原子，这种结构单元不宜再称单体单元。聚癸二酰己二胺 [式 (1-3)] 是由两种单体合成的高分子混缩聚物，其中重复单元是由两种结构单元组成，其主链上也不存在单体单元。

式 (1-1b) ~ 式 (1-3) 中主链上的括弧右下方的 n 称为重复单元数。对于由一种单体聚合而成的像聚氯乙烯 [式 (1-1b)] 和聚己内酰胺 [式 (1-2)] 之类的高分子， n 也是结构单元数，一般将结构单元数 n 定义为高分子的聚合度 X ，此类高分子的分子量 M 就是结构单元的分子量 M_0 与 X (或 n) 的乘积，可表示为

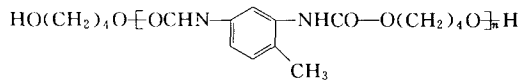
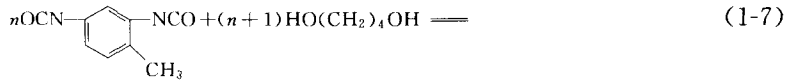
$$M = \bar{X} M_0 = nM_0 \quad (1-4)$$

对于像聚癸二酰己二胺这样的聚合物，重复单元由 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和

—CO(CH₂)₄CO—两种结构单元组成，聚合度 \bar{X}_n 是重复单元数 n 的两倍，即 $\bar{X}_n = 2n$ 。聚合物的分子量应表示为

$$M = n(M_1 + M_2) = \frac{\bar{X}_n(M_1 + M_2)}{2} = X_n \bar{M}_0 \quad (1-5)$$

式中， \bar{M}_0 是重复单元中 M_1 和 M_2 两个结构单元的平均分子量。涤纶聚酯 [式 (1-6)] 和聚氨酯 [式 (1-7)] 与聚癸二酰己二胺的情况相同。



1.2.2 聚合物的分子量及多分散性

一般来说，聚合物分子量的范围为 $10^4 \sim 10^6$ ，超过此范围称为超高分子量聚合物，分子量比较小的聚合物则称为低聚物。表 1-1 列出了一些常见聚合物的分子量范围。但是，各种高分子化合物与其低分子化合物之间并不存在明确统一的界线，分子量从低到高是一种由量变到质变的过程。

表 1-1 常见聚合物分子量的范围

塑料	分子量($\times 10^4$)	纤维	分子量($\times 10^4$)	橡胶	分子量($\times 10^4$)
低压聚乙烯	6~30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
聚氯乙烯	5~15	尼龙 66	1.2~1.8	丁苯橡胶	15~20
聚苯乙烯	10~30	维尼纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
聚碳酸酯	2~6	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12

聚合物的分子量与许多性能有着密切联系。图 1-1 给出了聚合物分子量与力学强度之间的关系曲线。当分子量比较低时，材料几乎不具有任何强度；只有当分子量增加到某个临界值后（图中 A 点），材料才显示出一定的强度。其后材料的力学强度随分子量增加而迅速增大；而当分子量到达 B 点后，强度增大的趋势变缓。对不同的聚合物，A 点和 B 点所对应的分子量并不相同。

高分子化合物与低分子化合物的基本区别除了它们的分子量相差甚大，另一个重要特征是聚合物的分子量具有多分散性。绝大多数聚合物的分子量都是不均一的，具有不同程度的多分散性。即在同一试样中分子量大小并不相等，分子链的长短参差不齐，短分子链只有数百个结构单元，而长的分子链可达数千甚至数万个结构单元。所以，聚合物实际上是由分子量大小不同的同系物组成的混合物。

由于聚合物的分子量存在多分散性，聚合物的平均分子量只能通过统计平均的方法获得，通常所说的聚合度和分子量都是其统计平均值。平均聚合度 \bar{X} 指的是平均每一个大分

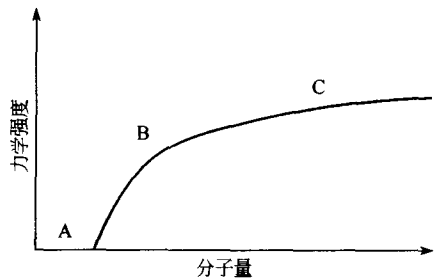


图 1-1 分子量与力学强度的关系

子链上所具有的结构单元数。平均分子量则是平均聚合度与结构单元分子量的乘积。对同一种聚合物试样采用不同的统计平均方法得到的平均分子量并不相同，最常见的有数均分子量和重均分子量两种。其定义如下：假设在某种高分子中，分子量为 M_i 的分子有 N_i 个，其质量为 $W_i = M_i N_i$ ，则整个高分子的质量为 $W = \sum_{i=1}^n M_i N_i$ 。

(1) 数均分子量

$$\bar{M}_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \cdots + M_i N_i + \cdots + M_n N_n}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots + N_n} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} M_i \quad (1-8)$$

(2) 重均分子量

$$\bar{M}_w = \frac{M_1^2 N_1 + M_2^2 N_2 + \cdots + M_i^2 N_i + \cdots + M_n^2 N_n}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \cdots + M_i N_i + \cdots + M_n N_n} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n M_i N_i} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{\sum_{i=1}^n W_i} M_i \quad (1-9)$$

如果聚合物的分子量是均一的（单分散性），重均分子量的数值与数均分子量相等；而如果聚合物的分子量是不均一的（多分散性），重均分子量将大于数均分子量。

由于聚合物的分子量具有多分散性，聚合物内部存在着分子量高低不同的部分，这些分子量高低不同的部分会对聚合物的性能产生不同的影响。例如分子量高的部分使得聚合物的流动性下降，而分子量较低的部分则会使聚合物的强度变差。因此，平均分子量相同的两个聚合物试样可能在性能上表现出很大的差异。为了全面地表征聚合物的分子量，除了使用平均分子量之外，还需要增加反映分子量分布宽窄的参数。一般将重均分子量与数均分子量的比值定义为多分散性系数 D ，它可以粗略地表示聚合物分子量分布的情况。

$$D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (1-10)$$

D 值越大，表明分子量分布越宽、分子量大小越不均匀； D 值越小，分子量分布就越窄、分子量越集中。实际上聚合物的 D 值常在 1.5~4.0 之间，有时高达 20~50。对低分子化合物或单分散性聚合物来说， $D=1$ 。一般而言，合成高分子分子量的多分散性要比天然高分子大得多。这是由于聚合反应的随机性所决定的。在对聚合反应机理的介绍中将会对此展开详细讨论。

1.3 高分子的分类与命名

由于目前已有的聚合物品种已成千上万，而且每年还有各种新型聚合物问世，它们具有不同的结构和用途。因此需要有一个合理的分类和命名体系。

1.3.1 高分子的分类

通常人们从单体的来源、合成方法、聚合物的用途、结构特征等各种角度对聚合物进行分类。

1.3.1.1 按聚合物的性质和用途分类

大多数聚合物可作为结构材料使用，根据聚合物材料的性质和用途不同，可以将聚合物