

高等学校教材

上海市教育委员会高校重点教材建设项目

精细高分子合成与性能

张宝华 张剑秋 编



化学工业出版社

教材出版中心

高等学校教材
上海市教育委员会组编

精细高分子合成与性能

张宝华 张剑秋 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

精细高分子合成与性能/张宝华, 张剑秋编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5
高等学校教材
ISBN 7-5025-5901-9

I. 精… II. ①张…②. 张… III. 高分子材料-高等学校-教材
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 048378 号

高等学校教材

上海市教育委员会组编

精细高分子合成与性能

张宝华 张剑秋 编

责任编辑: 杨 菁 陈 丽

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 顾淑云 周梦华

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

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 23 字数 628 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5901-9

定 价: 38.00 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

精细高分子是指本身具有特定性能或功能的高分子以及能增进或赋予其他产品以专有性能或功能的高分子，并且具备生产批量小、附加价值高的特点。

现代化学工业已进入了精细化工时代，精细化工已经成为世界化学工业发展的重点，也是国家综合国力和技术水平的重要标志之一。随着精细化工的发展，精细高分子在精细化学品中所占的比例越来越大，一方面是因为小分子精细化学品的特殊性能或功能已不能满足某些领域的要求；另一方面，由于高分子的多分散性，骨架对侧链官能团的协同效应，使得精细高分子在研究开发、技术转化等方面有其独特的性能与优势。

随着高分子科学及各个科学领域的飞速发展，精细高分子也取得了显著进展。许多高校的化工专业及高分子材料专业已开设相关课程，但缺乏合适的教材。我们结合多年的教学实践，编写了《精细高分子合成与性能》一书。本书首先对精细高分子的设计与合成的基本原理进行了深入的分析，然后从特殊性能精细高分子和特殊功能精细高分子的角度分别介绍了较为重要的精细高分子类型。本书共分为三部分，第一部分为总论（第1章至第4章），对精细高分子的基本概念、分子设计与制备等内容进行了概括。第二部分为特殊性能精细高分子材料（第5章至第7章），对高强高模高分子材料、阻燃高分子材料、高分子型助剂的内容进行了介绍。第三部分为特殊功能精细高分子材料（第8章至第14章），对吸附型高分子、膜型高分子、反应型高分子、光敏型高分子、电活性高分子、液晶高分子、医用高分子等内容进行了介绍。本书适合作为化工专业和高分子专业本科生及研究生的教材及参考书。

本书第一部分由张剑秋编写，第二部分和第三部分由张宝华编写，全书由张宝华审核校对。限于编者的水平与认识，书中出现的缺点与错误之处，敬请专家和广大读者给予批评指正。

本书在编写过程中部分化学结构式及文字的输入工作得到了上海大学化工系研究生陆佳琳、黄勤、余喜理、许燕侠、侯青顺，本科生王伟强、陈晨的帮助，在此一并表示感谢。

张宝华

2005年1月

内 容 提 要

本书从高分子的基本概念开始,首先对精细分子的设计与合成的基本原理进行了深入的分析,然后从特殊性能精细分子和特殊功能精细分子的角度分别介绍了较为重要的精细高分子类型。本书共分为三部分,第一部分为总论(第1章至第4章),对精细分子的基本概念、分子设计与制备等内容进行了概括。第二部分为特殊性能精细高分子材料(第5章至第7章),对高强高模高分子材料、阻燃高分子材料、高分子型助剂的内容进行了介绍。第三部分为特殊功能精细高分子材料(第8章至第14章),对吸附型高分子、膜型高分子、反应型高分子、光敏型高分子、电活性高分子、液晶高分子、医用高分子的内容进行了介绍。

本书对精细分子的合成、性能及应用进行了全面的概括,选材独到,内容详实,适合作为化工专业和高分子专业本科生及研究生的教材及参考书。

目 录

第一部分 总 论

第 1 章 精细高分子简介	3
1.1 高分子简介	3
1.1.1 高分子的基本概念	3
1.1.2 聚合反应	4
1.1.3 高分子科学的发展概况与趋势	7
1.2 精细高分子简介	8
1.2.1 精细高分子的定义	8
1.2.2 性能和功能	9
1.2.3 精细化学品	9
1.2.4 精细高分子的由来	9
1.2.5 精细高分子的分类	10
第 2 章 精细高分子的结构分析与功能设计	11
2.1 聚合物的结构与性能	11
2.1.1 基本力学性能	11
2.1.2 电性能与结构的关系	13
2.1.3 透气性和气密性	16
2.1.4 聚合物的温度特性和老化	16
2.2 官能团与精细高分子性能的关系	20
2.2.1 固有官能团	20
2.2.2 活性官能团	21
2.2.3 功能基团	21
2.3 结构形态对精细高分子性能的影响	21
2.3.1 非晶态	21
2.3.2 晶态	21
2.3.3 取向态	22
2.3.4 液晶态	26
2.3.5 支化和交联	27
2.3.6 高分子合金	28
2.4 精细高分子的设计方法	29
2.4.1 一次设计	30
2.4.2 二次设计	33
2.4.3 三次设计	35
2.4.4 高次设计	37

第3章 精细高分子的制备	38
3.1 功能型小分子材料的高分子化	38
3.2 高分子材料的功能化与特性化	39
3.3 精细高分子材料的功能拓展	40
3.4 复合型精细高分子加工方法	40
3.4.1 液体高分子材料的复合功能化	40
3.4.2 固体高分子材料的复合功能化	40
3.4.3 微胶囊及缓释技术	40
第4章 现代技术方法制备精细高分子材料	42
4.1 表面处理技术	42
4.1.1 表面处理的功用	42
4.1.2 表面处理的方法	42
4.2 等离子技术	42
4.2.1 等离子体的概念	42
4.2.2 等离子体技术的应用	43
4.3 超临界技术	44
4.3.1 超临界流体	44
4.3.2 超临界技术的特点	44
4.3.3 超临界技术的应用	45
4.4 辐射技术	45
4.4.1 高能辐射	45
4.4.2 接枝聚合	46
4.4.3 单体共聚	46

第二部分 特殊性能精细高分子材料

第5章 高强高模高分子材料	49
5.1 概述	49
5.2 芳香族高强高模纤维	50
5.2.1 芳香族聚酰胺纤维	51
5.2.2 芳香族聚酯纤维	54
5.2.3 芳香族杂环类纤维	56
5.3 柔性链高强高模纤维	57
5.3.1 高强高模聚乙烯纤维	58
5.3.2 高强高模聚乙烯醇纤维	59
5.3.3 高强高模聚丙烯腈纤维的进展	60
第6章 阻燃高分子材料	61
6.1 概述	61
6.2 添加型阻燃高分子材料	64
6.2.1 阻燃聚丙烯	65
6.2.2 阻燃不饱和聚酯	72
6.2.3 阻燃聚酯纤维及其织物	74
6.3 本质阻燃高分子材料	77

6.3.1 本质阻燃高聚物分子设计.....	78
6.3.2 工业本质阻燃高聚物.....	82
6.3.3 新型本质阻燃高聚物.....	86
第7章 高分子型助剂	94
7.1 概论.....	94
7.2 塑料用高分子型助剂.....	94
7.2.1 加工助剂.....	95
7.2.2 增韧剂.....	97
7.3 油田及油品用高分子型助剂	100
7.3.1 油田用高分子助剂	100
7.3.2 油气集输用高分子型助剂及燃油、润滑油流动改性剂	103
7.4 涂料用高分子型助剂	104
7.4.1 颜料湿润分散剂	104
7.4.2 增稠剂	106
7.4.3 防缩孔、流平剂	108
7.5 食品用高分子型助剂	109
7.5.1 高分子食品色素	110
7.5.2 高分子食品抗氧化剂	111
7.5.3 高分子非营养性甜味剂	112

第三部分 特殊功能精细高分子材料

第8章 吸附型高分子	115
8.1 概述	115
8.2 离子交换树脂	116
8.2.1 离子交换树脂概述	116
8.2.2 离子交换树脂的合成	119
8.2.3 离子交换树脂的性能	127
8.2.4 离子交换树脂的应用	130
8.3 高分子螯合剂	138
8.3.1 氧为配位原子的高分子螯合剂	138
8.3.2 氮为配位原子的高分子螯合剂	142
8.3.3 硫为配位原子的高分子螯合剂	145
8.3.4 其他原子为配位原子的高分子螯合剂	145
8.4 高分子吸附剂	146
8.4.1 聚苯乙烯-二乙烯苯交联吸附树脂	146
8.4.2 聚甲基丙烯酸-双甲基丙烯酸乙二酯交联体吸附树脂	149
8.4.3 其他类型的高分子吸附树脂	150
8.5 高吸水性高分子材料	150
8.5.1 概述	150
8.5.2 高吸水性树脂的制备方法	154
8.5.3 高吸水性树脂的应用	157
第9章 膜型高分子	158

9.1 概论	158
9.1.1 膜的概念与特点	158
9.1.2 膜分离技术的发展简史	158
9.1.3 膜分离原理	159
9.2 分离膜的制备方法	159
9.2.1 多孔膜的制备	159
9.2.2 致密膜的制备	160
9.2.3 复合膜的制备	160
9.2.4 液体膜和动态液体膜的制备	161
9.3 膜分离过程	161
9.3.1 透析和电渗析	161
9.3.2 微滤、超滤和纳滤	162
9.3.3 反渗透	164
9.3.4 气体分离	164
9.3.5 渗透汽化	165
9.3.6 蒸气渗透	165
9.3.7 亲和膜	166
9.4 膜过程和其他化工分离过程的联用	166
9.5 膜分离过程的应用	167
9.6 高分子分离膜科学与技术展望	168
第10章 反应型高分子	169
10.1 概论	169
10.1.1 高分子试剂与催化剂的概念	169
10.1.2 高分子化学试剂和高分子催化剂的应用特点	170
10.2 高分子试剂	170
10.2.1 高分子氧化还原试剂	171
10.2.2 高分子卤代试剂	179
10.2.3 高分子酰基化试剂	181
10.2.4 高分子烷基化试剂	183
10.2.5 高分子亲核试剂	184
10.3 在分子载体上的固相合成	185
10.3.1 固相合成法概述	185
10.3.2 多肽的固相合成	187
10.3.3 寡核苷酸的固相合成	190
10.3.4 固相合成法在不对称合成中的应用	193
10.3.5 固相合成法在其他有机合成中的应用	195
10.3.6 固相组合合成	196
10.4 高分子催化剂	197
10.4.1 高分子酸碱催化剂	197
10.4.2 高分子金属络合物催化剂	198
10.4.3 高分子相转移催化剂	201
10.4.4 其他种类的高分子催化剂	201
10.5 酶的固化及其应用	203

10.5.1	固化酶的制备方法	203
10.5.2	固化酶的特点和应用	206
第 11 章	光敏型高分子	208
11.1	概述	208
11.1.1	高分子光物理和光化学原理	208
11.1.2	高分子光化学反应类型	210
11.1.3	光敏高分子的分类	212
11.2	感光性高分子材料	212
11.2.1	光敏涂料的结构类型	213
11.2.2	光敏涂料的组成与性能关系	214
11.2.3	光敏涂料的固化反应及影响因素	215
11.2.4	光刻胶	216
11.3	光能转换高分子材料	219
11.3.1	高分子光稳定剂	219
11.3.2	光能转换高分子材料	224
11.4	光功能高分子材料	229
11.4.1	高分子荧光材料	229
11.4.2	光导电高分子材料	233
11.4.3	光致变色聚合物	239
11.5	高分子非线性光学材料	242
11.5.1	非线性光学性质及相关的理论概念	242
11.5.2	高分子非线性光学材料的结构与制备	244
第 12 章	电活性高分子	248
12.1	概述	248
12.2	导电高分子材料	249
12.2.1	概述	249
12.2.2	复合型导电高分子材料	250
12.2.3	电子导电型聚合物	255
12.2.4	离子导电型高分子材料	266
12.2.5	氧化还原型导电聚合物简介	273
12.3	高分子驻极体材料	273
12.3.1	概述	273
12.3.2	高分子驻极体的结构特征与压电、热电作用机理	274
12.3.3	高分子驻极体的形成方法	275
12.3.4	高分子驻极体的应用	276
12.4	电致发光高分子材料	278
12.4.1	电致发光材料概述	278
12.4.2	聚合物电致发光器件结构和发光机理	278
12.4.3	高分子电致发光材料的种类	279
12.4.4	高分子电致发光材料的应用	285
12.5	高分子电致变色材料	285
12.5.1	电致变色材料的种类与变色机理	285
12.5.2	电致变色高分子材料的应用	288

12.6 聚合物修饰电极.....	289
12.6.1 概述.....	289
12.6.2 聚合物修饰电极的制备方法.....	290
12.6.3 聚合物修饰电极的结构、性质及应用.....	295
第13章 高分子液晶	301
13.1 概述.....	301
13.1.1 高分子液晶的简介.....	301
13.1.2 高分子液晶的分类与表征.....	301
13.2 主链型液晶高分子材料.....	304
13.2.1 主链型液晶高分子的分子设计.....	304
13.2.2 聚芳酰胺.....	306
13.2.3 聚芳杂环.....	306
13.2.4 聚芳酯.....	306
13.2.5 其他主链型液晶高分子.....	307
13.3 侧链型液晶高分子材料.....	309
13.3.1 侧链型液晶高分子的分子设计.....	309
13.3.2 腰接型侧链液晶高分子.....	312
13.3.3 含柔性棒状介晶基元的侧链液晶高分子.....	313
13.3.4 其他侧链液晶高分子.....	313
13.4 液晶高分子材料的新发展.....	314
13.4.1 功能性液晶高分子.....	314
13.4.2 组合型液晶高分子.....	316
13.4.3 树状大分子 (dendrimer)	319
13.4.4 分子间氢键作用液晶、液晶离聚物和液晶网络体.....	319
13.4.5 液晶LB膜	321
13.5 液晶高分子材料的应用.....	322
13.5.1 高强高模材料.....	322
13.5.2 复合材料.....	324
13.5.3 光记录存储材料.....	325
13.5.4 功能液晶膜.....	327
第14章 医用高分子	329
14.1 医用高分子概论.....	329
14.1.1 医用高分子发展简史.....	329
14.1.2 医用高分子的分类.....	330
14.1.3 对医用高分子材料的基本要求.....	331
14.1.4 医用高分子的应用.....	332
14.1.5 医用高分子材料的生物相容性.....	332
14.2 血液净化高分子材料.....	338
14.2.1 血液净化膜材料.....	339
14.2.2 血液净化吸附材料.....	340
14.3 生物惰性高分子材料.....	341
14.3.1 医用有机硅高分子.....	342
14.3.2 聚氨酯.....	343

14.3.3	聚甲基丙烯酸甲酯.....	344
14.3.4	水溶胶.....	344
14.4	生物吸收性高分子材料.....	344
14.4.1	设计生物吸收性高分子的基本原理.....	345
14.4.2	天然生物吸收性高分子材料.....	345
14.4.3	人工合成生物吸收性高分子材料.....	348
14.4.4	生物吸收性高分子材料的应用.....	351
14.5	生物活性高分子材料.....	351
14.5.1	表面肝素化高分子材料.....	351
14.5.2	酶、抗体的固定化.....	352
14.5.3	高分子材料的生物杂化.....	353
14.6	高分子材料在药学中的应用.....	356
14.6.1	高分子药物控制释放体系.....	355
14.6.2	药用高分子辅料.....	356
参考文献		357

第一部分 总 论

第 1 章 精细高分子简介

1.1 高分子简介

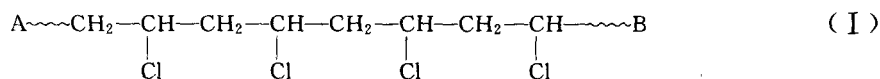
1.1.1 高分子的基本概念

高分子 (macromolecule) 是一种由许多结构相同的、简单的单元通过共价键重复连接而成的分子量^①很大的化合物。与小分子化合物相比高分子化合物有如下特点。

① 分子量大, 一般在 $10^4 \sim 10^6$ 。例如尼龙的分子量为 $(1.2 \sim 1.8) \times 10^4$, 聚氯乙烯的分子量为 $(5 \sim 15) \times 10^4$, 顺丁橡胶的分子量为 $(25 \sim 30) \times 10^4$ 。分子量超过 10^6 的化合物习惯上称为超高分子量化合物。而分子量在 $10^3 \sim 10^4$ 的化合物一般称为低聚物或齐聚物 (oligomer)。

② 价键连接。1920 年, 德国的 Staudinger 提出: 无论天然或合成高分子, 其形态和特性都可以由具有共价键连接的链式高分子结构来解释。这种长链型的分子结构一直沿用至今。

③ 由相同的化学结构重复多次连接而成。例如聚氯乙烯分子结构可以写为:



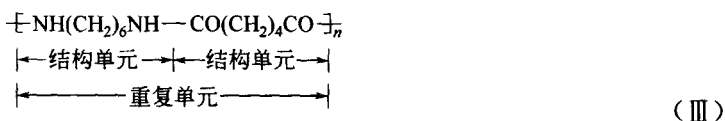
聚氯乙烯是由许多相同的化学结构通过共价键重复连接而成。两端的 “ $\sim$ ” 代表高分子延伸的主链, 主链旁的一 Cl 为侧基。其化学结构式通常写为:



在结构式中, 两端的端基 (A 和 B) 由于分子量小, 对高分子性能影响不大, 且结构往往不确定, 因此除一些特殊需要的聚合物外, 一般可略去不写。对大多数高分子化合物, 尤其是合成高分子化合物均具有这种由相同的化学结构多次重复连接而成的特点, 因此也称为聚合物 (polymer) 或高聚物 (high polymer)。但对化学结构组成多样、排列顺序严格的生物高分子, 则仍称其为高分子或大分子。对于聚氯乙烯这样的聚合物, (II) 式括号内的化学结构称为结构单元 (structure unit), 由于聚氯乙烯分子链可以看成是结构单元的多次重复构成, 因此括号内的化学结构也可称为重复单元 (repeating unit) 或链节 (chain element)。“n” 代表重复单元的数目, 称之为聚合度 (degree of polymerization, DP)。

能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物称之为单体 (monomer)。例如, 聚苯乙烯是由苯乙烯合成的, 苯乙烯是聚苯乙烯的单体。聚苯乙烯结构单元与单体苯乙烯的原子种类、个数相同, 仅电子结构改变, 因此其结构单元也可称为单体单元 (monomer unit)。

对由己二酸和己二胺反应 (失去小分子水) 生成的尼龙 66, 其化学结构式有着另一特征:



① 本书分子量均指相对分子质量。

(Ⅲ) 式中的结构单元 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 比其单体己二酸和己二胺要少一些原子, 因此这种结构单元不宜再称为单体单元。另外, 结构单元和重复单元(链节)的含义也不再相同。

高分子化合物在形成过程中, 由于反应条件不同, 反应概率不同, 所形成的高分子化合物分子的分子量是不同的。高分子化合物实质上是化学组成相同而分子量大小不等的同系物的混合物。高分子化合物的这种分子量的多样性称为高分子化合物的多分散性。由于聚合物分子量具有多分散性, 因此其分子量或聚合度通常用平均分子量 $\bar{M}$ 或平均聚合度 $\bar{DP}$ 表示。

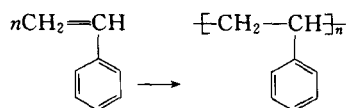
1.1.2 聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应称聚合反应。对于多种多样的聚合反应, 可以从不同的角度进行分类。目前用得多的有两种: 一种是按单体和聚合物在反应前后组成和结构上的变化分类; 另一种是按聚合反应的反应机理和动力学分类。

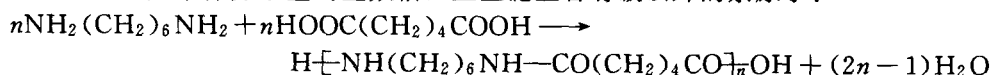
1.1.2.1 按单体和聚合物在反应前后组成和结构上的变化分类

在 1929 年, Carothers 借用有机化学中加成反应和缩合反应的概念, 根据单体和聚合物之间的组成差异, 将聚合反应分为加聚反应 (addition polymerization) 和缩聚反应 (condensation polymerization), 与之对应得到的聚合物称之为加聚物和缩聚物。

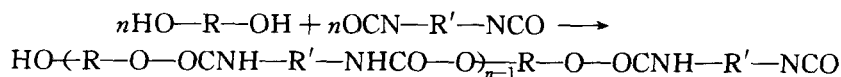
单体通过相互加成而形成聚合物的反应称为加聚反应。例如聚苯乙烯的合成。加聚物具有重复单元和单体结构 (原子种类、数目) 相同、仅是电子结构 (化学键方向、类型) 有变化、聚合物分子量是单体分子量整数倍的特点。大部分的加聚物是由带有碳-碳双键的单体聚合生成的, 因而聚合物主链由碳链组成:



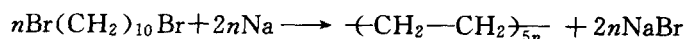
带有多个可相互反应的官能团的单体通过有机化学中各种缩合反应消去某些小分子而形成聚合物的反应称为缩聚反应。例如己二胺与己二酸两种单体的缩聚反应, 由于反应过程中失去小分子水, 生成的缩聚物聚己二酰己二胺 (尼龙 66) 的结构与单体不再相同, 聚合物的分子量亦不再是单体分子量的整数倍, 且主链上含有碳以外的杂原子:



按单体和聚合物之间的组成差异进行分类的方法具有简单易懂、便于使用的特点, 一直沿用至今。但随着高分子科学的发展, 这种分类方法的局限性日益明显, 例如二元醇与二异氰酸酯反应形成聚氨酯:



由于聚合物最终组成与单体相同, 似应划归为加聚物, 但从结构看, 划归为缩聚物更为合理。再例如反应:



反应过程中有小分子产生, 似应划归为缩聚物, 但从结构看, 划归为加聚物更为合理。

1.1.2.2 按聚合反应的反应机理和动力学分类

在 1951 年, Flory 从聚合反应的机理和动力学角度出发, 将聚合反应分为链式聚合反应 (chain polymerization) 和逐步聚合反应 (step polymerization)。这两类反应主要差别在于反应机理不同, 表现为形成每个聚合物分子所需的时间不同。

链式聚合 (也称连锁聚合) 需先形成活性中心 R^* , 活性中心可以是自由基、阳 (正)

离子、阴（负）离子。聚合反应中存在链引发、链增长、链转移、链终止等基元反应，各基元反应的反应速率和活化能差别很大。链引发是形成活性中心的反应，链增长是大量单体通过与活性中心的连续加成，最终形成聚合物的过程，单体彼此间不能发生反应，活性中心失去活性称为链终止。形成一个高分子的反应实际上是在大约一秒钟而且往往是更短的时间内完成的。反应过程中，反应体系始终由单体、高分子量聚合物和微量引发剂组成，没有分子量递增的中间产物。在聚合过程中，链活性中心有可能从单体、溶剂、引发剂等低分子或大分子上夺取一个原子而终止，并使这些失去原子的分子成为自由基，继续新链的增长，使聚合反应继续进行下去，称链转移反应。各基元反应的特点可以简述为慢引发、快增长、速终止、有转移。

逐步聚合没有活性中心，它是通过一系列单体上所带的能相互反应的官能团间的反应逐步实现的。反应中，单体先生成二聚体，再继续反应逐步形成三聚体、四聚体、五聚体等，直到最后逐步形成聚合物。反应中每一步的反应速率和活化能大致相同，任何聚合体间均可发生反应。形成一个高分子的反应往往需要数小时。反应过程中，体系由分子量递增的一系列中间产物所组成。

这两类聚合反应产物的分子量和单体转化率的关系特征如图 1-1 所示。可以看出，对链式聚合，由于高分子链是瞬间形成，因此在不同转化率下分离所得聚合物的分子量相差不大，延长反应时间只是为了提高转化率。对逐步聚合，由于大部分单体很快聚合成二聚体、三聚体等低聚物，短期内可达到很高转化率。延长反应时间只是为了提高相对分子质量。

链式聚合与加聚反应，逐步聚合与缩聚反应虽然是从不同的角度进行分类，但两者在许多情况下经常混用。烯类单体的加聚反应，绝大多数属于链式聚合。对于阴离子活性聚合来说，其相对分子质量和转化率关系示于图 1-1 中曲线 2。从聚合机理看，活性聚合属于链式聚合。但其反应却有快引发、慢增长、无终止的特点，因此分子量随转化率的提高而增大。

绝大多数缩聚反应属于逐步聚合。对于聚氨酯这样单体分子通过反复加成，使分子间形成共价键，逐步生成高分子聚合物的过程，其反应机理是逐步增长聚合，因此称为聚加成反应（polyaddition reaction）或逐步加聚反应，但从更广的意义上讲，它与生成酚醛树脂的加成缩合反应一样都属于逐步聚合。

环状单体在聚合反应中环被打开，生成线性聚合物，这一过程称为开环聚合。多数环状单体的开环聚合属于链式聚合。对某些反应，尽管单体和所得聚合物均相同，但由于反应历程不同，其聚合类型亦不相同。如用己内酰胺合成尼龙 6 的反应，用碱为催化剂时属于链式聚合，用酸催化则属于逐步聚合。因此对聚合反应进行分类时通常需要兼顾结构和机理。如果进一步划分，链式聚合又可按活性中心分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合等；而逐步聚合则可按动力学分为平衡缩聚和不平衡缩聚，如按大分子链结构又可分为线形缩聚和体形缩聚等。

Flory 的分类方法由于涉及聚合反应本质，得到了人们的青睐。尽管按照聚合反应机理进行分类有时也有不够明确的地方，但时至今日，对于新的聚合反应，科学家们仍然习惯于从聚合反应历程进行分类，如活性聚合、开环聚合、异构化聚合、基团转移聚合等。当然，现在的许多新的聚合反应虽然仍可归为某类传统的聚合类型，但其特征已有

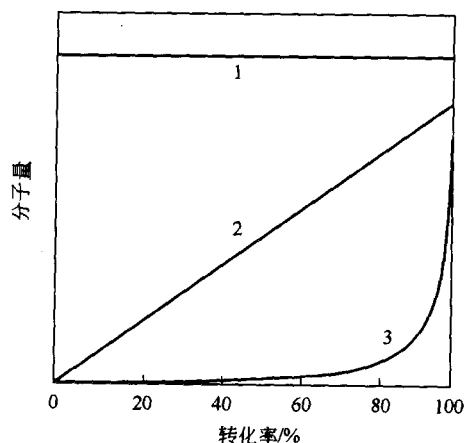


图 1-1 分子量-转化率关系
1—链式聚合；2—活性聚合；3—逐步聚合