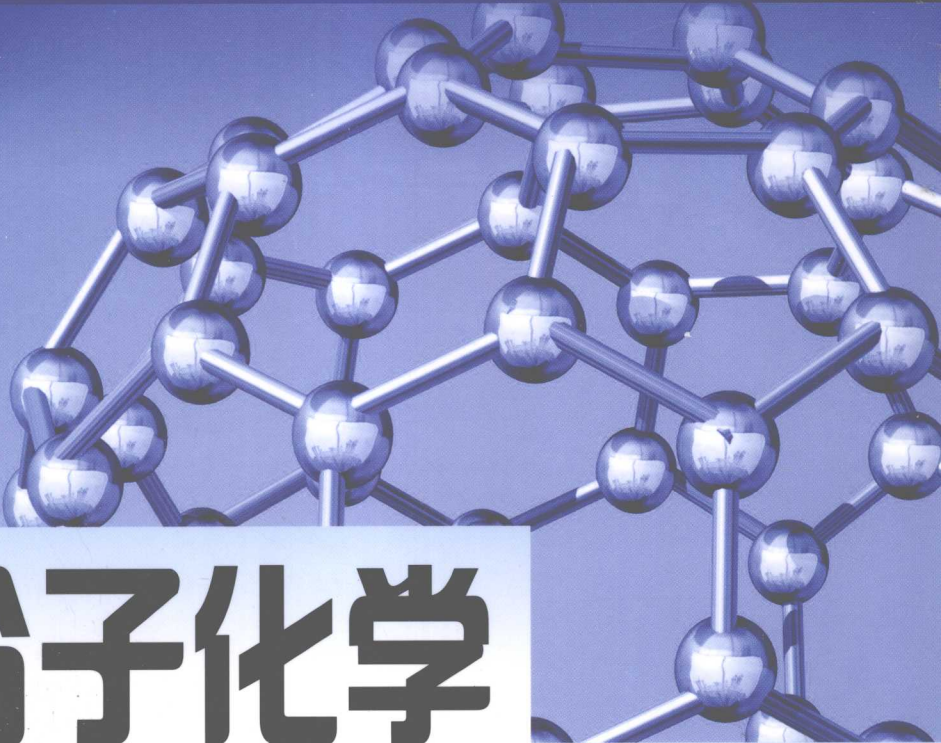


高等学校教材



高分子化学

简明教程

GAOFENZI HUAXUE
JIANMING JIAOCHENG

熊联明 编著



化学工业出版社

063-43
X642

高分子化学 简明教程

熊联明 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

063-43
X642

本书是一本简明的高分子化学基础教材。全书系统讲述了高分子化合物的合成原理及其化学反应,简要介绍了重要聚合物的合成方法、结构、性能与应用。共分六章,包括绪论、逐步聚合反应、连锁聚合反应、连锁聚合实施方法、开环聚合反应和聚合物的化学反应。每章后附有集知识性与趣味性于一体的小知识和小故事,对各章要点进行了归纳与总结,且编有精选的习题与思考题。

本书可作为工科、理科、师范大学的化学、化工、应用化学、材料、轻工、环境等专业学生的教材,也可供从事高分子化学研究、应用和生产的相关专业技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学简明教程/熊联明编著. —北京:化学工业出版社, 2010.2
高等学校教材
ISBN 978-7-122-07474-4

I. 高… II. 熊… III. 高分子化学-教材
IV. 063

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第243836号

责任编辑:刘俊之
责任校对:陶燕华

文字编辑:李 玥
装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张10½ 字数257千字 2010年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00元

版权所有 违者必究

前 言

今天,人类已经进入了高分子时代,可以说高分子无处不在,人们生活在高分子的世界里。高分子科学与技术的发展极为迅猛,对其他科学技术的影响愈来愈大,已成为一门极具广阔发展空间的新兴学科。高分子化学是高分子科学的基础,与四大化学并列,成为第五大化学,并与物理、工程、材料、生物乃至药物等许多学科广泛交叉和综合。高分子化学已成为化学、化工、材料、轻工等众多系科学生必修的基础课程。

本书是一本简明的高分子化学基础教材,集中了作者 20 多年的高分子教学、科研和生产经验,强调基本概念,重视理论联系实际,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出、简单明了。在各章后附有集知识性与趣味性于一体的小知识和小故事,以增加学生的学习兴趣,扩大知识面。对各章要点进行了归纳与总结,且编有精选的习题与思考题。

本书内容详简得当,由浅入深,符合学生认知规律,系统性和逻辑性强。按化学课程的体系,有机化学和物理化学是高分子化学的基础,因此,本书以聚合反应机理和聚合反应动力学为主线,并贯穿全书。在绪论之后,依次讲述逐步聚合反应、连锁聚合反应、连锁聚合实施方法、开环聚合反应和聚合物的化学反应。自由基聚合、离子聚合、配位聚合同属连锁聚合范畴,并为一章讲述更为合理。逐步聚合、自由基聚合、连锁聚合实施方法和聚合物的化学反应内容比较成熟,作为本书重点,对尚有争议和处于发展中的理论(如离子聚合、开环聚合),只作基本介绍,未作深入论述。

本书编写注意汲取国内外诸多同类教材之精华,尤其参阅和引用了书末所列著作与文献。研究生郭亮、陈小飞协助完成了大量文字打印与图表绘制工作,并协助整理了部分“知识窗”的有关资料。在此一并致谢。

由于作者水平有限,不足之处在所难免,敬请读者指正。

编著者
2009 年 11 月



录

第1章 绪论	1
1.1 现代生活中的高分子材料	1
1.2 高分子科学的发展概况	2
1.3 高分子的基本概念	4
1.4 高分子结构的一般特点	7
1.4.1 一级结构	7
1.4.2 二级结构	9
1.4.3 三级和四级结构	10
1.5 高分子性质的一般特点	11
1.5.1 力学性质	11
1.5.2 热塑性	11
1.5.3 溶解性	11
1.6 高分子的分类与命名	12
1.6.1 高分子的分类	12
1.6.2 高分子的命名	13
1.7 聚合反应的分类	15
1.7.1 按组成和结构上发生的变化分类	16
1.7.2 按聚合机理分类	17
知识窗	18
橡胶硫化方法的发现	18
第一种塑料的诞生	19
本章要点	19
习题与思考题	20
第2章 逐步聚合反应	22
2.1 概述	22
2.2 缩合反应与缩聚反应	22
2.3 线形缩聚反应	23
2.3.1 线形缩聚反应单体	23
2.3.2 线形缩聚反应的机理	24
2.3.3 线形缩聚反应动力学	27
2.3.4 线形缩聚反应分子量的影响因素及定量控制	32
2.4 体形缩聚反应	38
2.4.1 体形缩聚反应的特点	38
2.4.2 凝胶点的预测——Carothers 法	39
2.5 不平衡缩聚及其他逐步聚合反应	41
2.5.1 氧化偶联缩聚	42

2.5.2 自由基缩聚	43
2.5.3 活性化缩聚	43
2.6 逐步聚合反应实施方法	44
2.6.1 熔融聚合	44
2.6.2 溶液聚合	44
2.6.3 界面缩聚	45
2.6.4 固相缩聚	45
2.7 重要缩聚物和其他逐步聚合物	46
2.7.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯——涤纶 (PET)	46
2.7.2 聚酰胺——尼龙 (PA)	46
2.7.3 聚碳酸酯 (PC)	47
2.7.4 聚酰亚胺 (PI)	48
2.7.5 酚醛树脂 (PF)	49
2.7.6 氨基树脂 (AR)	49
2.7.7 环氧树脂 (EP)	50
2.7.8 聚氨酯 (PU)	51
知识窗	52
尼龙的发明	52
第一种人造聚合物的诞生	54
本章要点	54
习题与思考题	55

第3章 连锁聚合反应

3.1 概述	58
3.1.1 一般性特征	58
3.1.2 连锁聚合反应的单体	59
3.2 自由基连锁聚合反应	61
3.2.1 自由基聚合的基元反应	61
3.2.2 自由基聚合反应的特征	63
3.2.3 自由基聚合反应动力学	64
3.2.4 分子量控制及其影响因素	73
3.3 离子型聚合反应	75
3.3.1 概述	75
3.3.2 阳离子聚合反应	77
3.3.3 阴离子聚合反应	80
3.4 配位聚合反应	84
3.4.1 引发剂	84
3.4.2 聚合机理	84
3.4.3 配位聚合的实施	87
3.5 各种连锁聚合反应的比较	87
3.6 连锁共聚合反应	88
3.6.1 概述	88
3.6.2 共聚物组成和原料组成的关系	89
3.6.3 竞聚率的意义	91

3.6.4 共聚物组成曲线	92
3.6.5 共聚物组成的控制方法	94
3.6.6 离子型共聚合	95
知识窗	96
聚乙烯和聚四氟乙烯的发现.....	96
通用塑料和工程塑料	97
从天然皮革、人造革、合成革到超纤皮	97
本章要点	98
习题与思考题	100
第4章 连锁聚合实施方法	106
4.1 概述	106
4.2 本体聚合	106
4.2.1 体系组成	106
4.2.2 聚合工艺	106
4.2.3 优缺点	107
4.2.4 应用	107
4.3 溶液聚合	107
4.3.1 体系组成	107
4.3.2 聚合工艺	108
4.3.3 优缺点	108
4.3.4 应用	108
4.4 悬浮聚合	109
4.4.1 体系组成	109
4.4.2 聚合过程	109
4.4.3 优缺点	110
4.4.4 应用	110
4.5 乳液聚合	110
4.5.1 体系组成	110
4.5.2 聚合过程	111
4.5.3 优缺点	112
4.5.4 应用	112
4.6 连锁聚合实施方法的比较	113
4.7 重要加聚物	113
4.7.1 聚乙烯 (PE)	113
4.7.2 聚苯乙烯 (PS)	115
4.7.3 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	116
4.7.4 聚异丁烯和丁基橡胶 (IIR)	117
4.7.5 SBS 热塑性弹性体	118
知识窗	119
乳胶漆	119
有机玻璃	119
反应注射成型	119
本章要点	121

习题与思考题	121
第5章 开环聚合反应	123
5.1 概述	123
5.2 环醚的开环聚合	124
5.2.1 环氧化合物的开环聚合	124
5.2.2 其他环醚的开环聚合	125
5.3 环缩醛的开环聚合	127
5.4 环酰胺的开环聚合	128
5.4.1 水解聚合	129
5.4.2 阴离子聚合	130
5.5 环硅氧烷的开环聚合	132
知识窗	133
硅橡胶人造器官	133
本章要点	134
习题与思考题	134
第6章 聚合物的化学反应	135
6.1 概述	135
6.2 聚合物化学反应的特点及影响因素	135
6.2.1 聚合物化学反应的特点	135
6.2.2 聚合物化学反应的影响因素	136
6.3 聚合物侧基的反应	137
6.3.1 引入新基团	138
6.3.2 基团的转化	139
6.4 聚合物主链的反应	142
6.4.1 聚合度增大	143
6.4.2 聚合度变小	147
知识窗	150
丝网印刷	150
高分子吸水树脂	151
本章要点	151
习题与思考题	152
附录	154
附录1 常见聚合物的英文名称、缩写	154
附录2 普通高分子材料的简易鉴别方法	155
参考文献	157

1.1 现代生活中的高分子材料

材料是现代文明和技术进步的基石。历史学家常用材料作为历史阶段划分的标志,如石器时代、青铜时代、铁器时代等,可见材料在人类社会中的重要地位和作用。

自 20 世纪 30 年代以来,高分子科学与技术的发展极为迅猛。高分子材料特别是合成高分子材料由于其具有的优异性能,已在信息、生命等新技术领域,以及工业、农业、国防、交通等部门发挥着重要作用。

高分子材料占飞机总重的约 65%,占汽车总重的约 18%,体积则远远超过金属。

没有合成橡胶用于制备轮胎,就没有现代汽车工业。不仅仅是橡胶轮胎,汽车中的很多部件都来自高分子材料。让我们来解剖一下一款德国“宝马 3”系列轿车,看看哪些部分是由高分子制造的:保险杠、蓄电池壳、仪表壳、挡泥板、发动机罩、空调系统制件、空滤器壳、水箱的材质是 PP 的;座椅、仪表板、轴地板、减震器、护板的材质是 PUR 的,收音机壳、工具箱、扳手、散热格板、变速箱壳、反射镜壳体是 PC/ABS 合金的;油箱、行李架、刮水器是 PE 的;气门罩、排气管、车身侧面护板是聚酯合金的;散热器盖、衬套、齿轮、皮带轮、水泵叶轮是 PA 的;电缆电线包材、地板垫是 PVC 的;燃油泵、电气设备系统、各种轴承、衬套是 POM 的;遮阳罩、灯罩是 PMMA 的;嵌板、耐冲击格栅是 PPO 的;化油器是 PE 的。在汽车工业领域中大量使用塑料零配件替代各种昂贵的有色金属及合金材料,不仅提高了汽车造型的美观与设计的灵活性,降低了零部件的加工、装配与维修费用,还有利于节能环保。

回顾近年来信息工业和微电子工业的飞速发展,无一不是以电子高分子材料的发展为依托的。没有高分辨光刻胶和塑封树脂的发展就不可能有超大规模集成电路的成功,即今天的计算机技术;没有有机光缆和光信息存储材料的出现,也就不可能有信息高速公路的发展。

高分子材料在现代生活,特别是在人们衣食住行方面的应用更是不胜枚举,如果说我们生活在高分子的世界里,是一点也不为过的。

早晨起床洗漱时,所用的牙刷、水杯是塑料的,它们是高分子的材料,既轻巧又方便;准备早餐时,用不粘锅煎鸡蛋,之所以不粘锅底,是因为锅底的表面涂了一层叫聚四氟乙烯的高分子材料;用微波炉热食物,盛装食品的碗、碟是一种叫聚丙烯的高分子材料制成的;厨房里的很多物件,如调味盒、果汁瓶、洗菜盆、保鲜膜等,都是用高分子材料制造的;即使在冬季,也可以看到黄瓜、西红柿等新鲜蔬菜甚至西瓜等夏季水果,这都是“塑料大棚”的功劳。

而衣着方面,有些外套是化纤的,或是毛涤混纺的,裤子是含高弹性莱卡纤维的,或者尼龙或氨棉的,皮鞋或运动鞋的鞋底是聚氨酯的,这些都来自于高分子材料。

家居建材中，塑钢门窗、窗纱，排进水管、遮阳棚等，也是由高分子材料制造的；室内的墙壁、冰箱，家具处处都有高分子涂料的踪影；走出室外，大楼、汽车、广告牌、路标、警示牌、信号牌也都被涂料装饰。

还有塑料拼装玩具、一次性医疗用品、婴儿尿不湿等等，高分子在现代生活中的应用随处可见。就连自己的肌体其实除了 60% 的水外，剩下的 40% 的一半以上也是蛋白质、核酸等天然高分子，也属于高分子科学的研究范畴。可以毫不夸张地说，如果没有高分子，就不会有世界和生命。

1.2 高分子科学的发展概况

人类直接利用天然高分子，可以追溯到远古时期，比如利用纤维素造纸、利用蛋白质蚕丝和鞣革、利用生漆作涂料和利用动物胶作墨的黏合剂等。

但人工合成高分子化合物则是 20 世纪才开始的。

高分子材料的发展大致经历了三个时期，即天然高分子的利用与加工、天然高分子的改性、高分子的工业生产（高分子科学的建立）。

人类很早就开始利用天然高分子，特别是纤维、皮革和橡胶。例如，中国商朝时蚕丝业就已极为发达，汉唐时期丝绸已行销国外，战国时期纺织业也很发达。公元 105 年（东汉）中国已发明造纸术。至于用皮革、毛裘作为衣着和利用淀粉发酵的历史就更为久远了。

由于工业的发展，天然高分子已远远不能满足人们的需要，19 世纪中叶以后，人们发明了加工和改性天然高分子的方法，如用天然橡胶经过硫化制成橡皮和硬质橡胶；用化学方法使纤维改性为硝酸纤维，并用樟脑作为增塑剂制成赛璐珞、假象牙等，用乳酪蛋白经甲醛塑化制成酪蛋白塑料。这些以天然高分子为基础的塑料在 19 世纪末，已经具有一定的工业价值。20 世纪初，又开始了醋酸纤维的生产。后来合成纤维工业就在天然纤维改性的基础上建立和发展起来了。

高分子合成工业是在 20 世纪建立起来的。第一种工业合成的产品是酚醛树脂，它是 1872 年用苯酚和甲醛合成的，1907 年开始小型工业生产，首先用作电绝缘材料，并随着电器工业的发展而迅速发展起来。20 世纪 30 年代开始进入合成高分子时期。第一种热塑性高分子——聚氯乙烯及相继出现的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）等，都是在这个时期相继开始进行工业生产的。20 世纪 30 年代到 40 年代，合成橡胶工业与合成纤维工业也发展起来。20 世纪 50 年代到 60 年代高分子工业的发展突飞猛进，几乎所有大品种的高分子材料（包括有机硅等）都陆续投入了生产。一门崭新的学科——高分子科学也随之建立和发展起来。

虽然在 19 世纪的中后期人们已经知道对天然高分子进行改性，典型的例子如天然橡胶的硫化成功（1839 年），由硝酸纤维素和樟脑制得的赛璐珞塑料（1855 年），以及人造丝的发明（1883 年）。

然而真正从小分子出发合成高分子化合物是从酚醛树脂开始的，接着 1912 年出现了丁钠橡胶。

1920 年，德国人施陶丁格（H. Staudinger）发表了划时代的文献——《论聚合》，提出了“高分子”、“长链大分子”的概念。他预言了一些含有某些官能团的有机物可以通过官能团间的反应而聚合，比如聚苯乙烯、聚甲醛等，后来都得到了证实。

但在1926年的“自然科学研究者”会议(德国)上,大家都主张纤维素是低分子,只有施陶丁格孤军奋战。4年之后,在法兰克福(德国)召开的“有机化学与胶体化学”年会上,“高分子”学说终于取得了胜利。施陶丁格的学说在1932年法拉第学会上得到公认。

施陶丁格是高分子科学的奠基人,为了表彰他的杰出贡献,1953年72岁的他登上了诺贝尔化学奖的领奖台。

一旦高分子学说被确立起来,便有力促进了高分子合成工业的发展。

20世纪的20年代末和30~40年代,大量的重要的新聚合物被合成出来,比如:

醇酸树脂(1927);	聚醋酸乙烯酯(1929)、脲醛树脂(1929);
聚苯乙烯(1933);	聚氯乙烯(1935);
尼龙-66(1935);	聚甲基丙烯酸甲酯(1936);
聚乙烯醇缩甲醛(1936);	尼龙-6(1938);
高压聚乙烯(1939);	聚偏氯乙烯(1939);
丁基橡胶(1940);	涤纶(1941);
不饱和聚酯(1942);	聚氨酯(1943);
环氧树脂(1947);	聚丙烯腈(1948);
ABS(1948)等。	

到了20世纪50年代,德国的齐格勒(Ziegler)和意大利的纳塔(Natta)发明了新的催化剂,使乙烯的低压聚合制备高密度聚乙烯(1954)和丙烯的定向聚合制备全同聚丙烯(1957)实现工业化,这是高分子科学史上又一个里程碑。

1963年齐格勒和纳塔分享了当年的诺贝尔化学奖。

此后,新的高效催化剂的问世,使聚乙烯、聚丙烯的生产更大型化,价格更便宜。

顺丁橡胶(1958)、异戊橡胶(1959)和乙丙橡胶(1960)等弹性体获得了大规模的发展,同时聚碳酸酯(1958)、聚甲醛(1959)、聚酰胺(1963)、聚亚砷(1965)、聚苯醚(1965)、聚苯硫醚(1968)等工程塑料相继问世,各种新的高强度、耐高温等高分子材料层出不穷,所以从这一时期开始高分子材料的发展全面走向了繁荣。

高分子合成工业的成就又反过来极大地促进了高分子科学理论的发展。

20世纪30年代,美国化学家W. H. Carothers等人建立起了缩聚反应理论。弗洛里(P. J. Flory)在20世纪40~70年代在缩聚反应理论、高分子溶液的统计热力学和高分子链的构象统计等方面做出了一系列杰出的贡献,进一步完善了高分子学说。弗洛里因此获得了1974年的诺贝尔化学奖,成为高分子科学史上的第三个里程碑。

后来法国的德热纳(de Gennes)把现代凝聚态物理学的新概念如软物质、标度律、复杂流体、分形、魔梯、图样动力学、临界动力学等嫁接到高分子科学的研究中来,他的这些概念丰富了高分子学说,使他获得了1991年度诺贝尔物理奖。美国的A. J. Heeger与A. G. Mac Diarmid和日本的白川英树(Shirakawa)因导电高分子方面的特殊贡献获得了2000年的诺贝尔化学奖,掺杂聚乙炔的研究和应用成果突破了“合成聚合物都是绝缘体”的传统观念,开创了高分子功能化研究和应用的新领域。

2000年世界上合成材料的年总产量已达到2亿吨(其中塑料1.63亿吨、合成橡胶0.11亿吨、合成纤维0.28亿吨)。塑料的产量增长速度最快(图1-1),因为塑料有原料多、生产易、成本低、加工快、比强度大、性能好等特点,可以代替部分金属、木材、皮革等传统材料。塑料现在的产量已超过了木材和水泥等结构材料的总产量,合成橡胶的产量也已超过了天然橡胶,而合成纤维的年产量在20世纪80年代就已达到了棉花、羊毛等天然和人造纤维

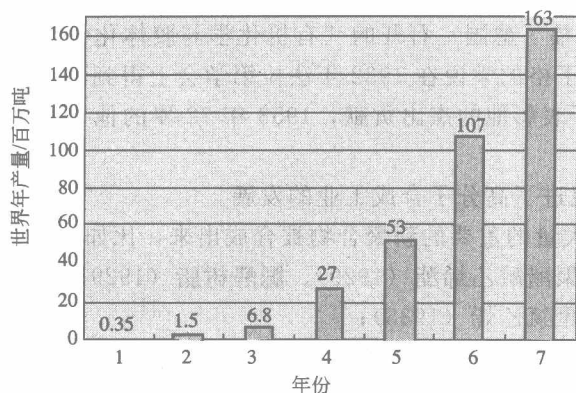


图 1-1 近 60 年来全世界塑料年产量的比较
1—1940 年；2—1950 年；3—1960 年；4—1970 年；
5—1980 年；6—1990 年；7—2000 年

总和的 2 倍。

由于历史的原因，1950 年以前我国的高分子科学和工业几乎是一片空白。当时国内没有一所高等学校设有高分子专业，更没有开设任何与高分子科学与工程相关的课程。当时除上海、天津等地有几家生产“电木”制品（酚醛树脂加木粉热压成型的电器元件等）和油漆的小型作坊外，国内没有一家现代意义的高分子材料生产工厂。

1954~1955 年，国内首批高分子理科专业和工科专业分别在北京大学和成都工学院（后合并为四川大学）相继创立。时至今日，全国各层次高等学校中

设置高分子科学、材料与工程专业和开设高分子课程的学校在百所以上，近 50 年来为国家培养了大批高分子专业人才，大大促进了高分子工业的发展。

从 20 世纪 50 年代开始，国内一批中小型塑料、合成橡胶、化学纤维和涂料工厂相继投入生产。20 世纪 60~80 年代是我国高分子材料工业飞速发展的时期，一大批万吨乃至 10 万吨以上级别的大型 PE、PP、PVC、PS、ABS、SBS 以及其他类别的高分子材料生产和加工的大型企业在全国各地相继建成投产。其中，上海金山、南京扬子、江苏仪征、山东齐鲁、北京燕山、湖南岳阳以及天津、兰州、吉林等地已成为我国重要的大型高分子材料生产基地。

今天，我国在分子科学基础研究、专业技术人才培养以及各种高分子材料的生产数量等方面，已大大缩短了与发达国家的差距，有的已赶上世界先进水平。

我国高分子工业的发展极为迅猛，三大合成材料年产量在世界上的排名分别为：合成纤维第一位，塑料第二位，合成橡胶第四位。

如今，高分子科学已发展成为一门独立的学科，与其他传统学科不同，它既是一门基础学科，又是一门应用科学。目前普遍认为，高分子科学包括以下学科领域与研究范畴：高分子化学、高分子物理、高分子工艺与工程学和功能高分子。在化学一级学科中，高分子与无机、有机、分析、物理化学并列为二级学科；而在应用性的材料科学中，高分子材料与金属材料 and 无机非金属材料共同组成最重要的三个领域。

学好高分子化学是学习其他高分子相关学科的基础。有报道称，近年来，美国化学工作者中大约 1/2 正在从事与高分子相关的研究、生产和应用开发工作。由此可见，高分子科学在现代化学中具有重要地位和发展前景。目前普遍认为，21 世纪是生命科学、信息科学、新材料科学和环境科学最受关注、蓬勃发展的时期。毋庸置疑，高分子科学作为一门新兴的材料学科，特别是高分子功能材料与生命科学的相互渗透已经开始显现出诱人的发展前景。

1.3 高分子的基本概念

什么是高分子？简言之，高分子就是那些相对分子质量特别大的物质。

常见的分子，我们称其为“小分子”，一般由几个或几十个原子组成，相对分子质量在几十到几百之间。如水的相对分子质量为 18，二氧化碳的相对分子质量为 44。高分子则不同，它的相对分子质量至少要大于 1 万。高分子物质的分子一般由几千、几万甚至几十万个原子组成，其相对分子质量也就以几万、几十万甚至以亿来计算。高分子的“高”就是指它的相对分子质量高。

通常的划分即为：相对分子质量低于约 1000 的称为低分子，相对分子质量高于约 1 万的称为高分子 (polymer)，相对分子质量介于高分子与低分子之间的称为低聚物 (oligomer，又称齐聚物，一般 $DP < 10$)。一般高分子的相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$ ，大于这个范围的又称为超高相对分子质量聚合物。

英文的“高分子”主要有两个词，即 polymer 和 macromolecule。前者又可译作聚合物或高聚物，后者又可译作大分子。这两个词虽然常混用，但仍有一定区别：前者通常是指有一定重复单元的合成产物，一般不包括天然高分子，而后者指相对分子质量很大的一类化合物，包括天然和合成高分子，也包括无一定重复单元的复杂大分子。

通常将生成高分子的那些低分子原料称为“单体” (monomer)。

高分子是链式结构。构成高分子的骨架结构，以化学键结合的原子集合，叫“主链”。最常见的是碳链，偶尔有非碳原子杂入，如杂入的 O、S、N 等原子。

于是，连接在主链原子上的原子或原子集合，被称为“支链”。支链可以较小，称为“侧基”；可以较大，称为“侧链”。

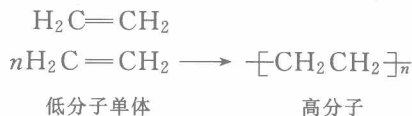
高分子物质有个共同的结构特性，即都是由简单的基本单元以重复的方式连接而成的。

将大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单位称为“重复结构单元”或简称“重复单元”，也被称为“链节”，高分子的结构式常用 $[\text{链节}]_n$ 表示， n 为链节的数目。由 1 个单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的那一部分叫做“结构单元”。组成高分子链的基本结构单元，通常与形成高分子的原料相联系，所以又称“单体单元”。

显而易见，由 1 种单体聚合而成的聚合物（均聚物）的重复单元也就是结构单元。由 2 种或 3 种单体聚合而成的聚合物（共聚物）的重复单元则由 2 个或 3 个结构单元构成。

聚合物分子链上，结构单元即单体单元的数目叫“聚合度”，常用符号 DP (degree of polymerization) 表示。也可以用 x 或 p 表示。

下面以具体例子来解释这些基本概念。例如：



可以把一个乙烯分子想象为一个小孩，有空闲的两只手 ($\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$)，许多小孩相互拉起来，就会形成一个很长的队列。

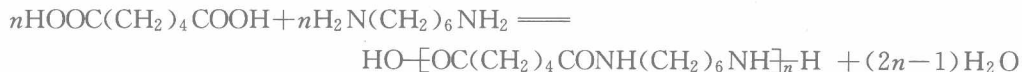
这一队列就是高分子链，其中每个小孩就是一个单体单元，在这里也是结构重复单元或链节，而小孩的数目就是聚合度。

要特别注意单体单元和结构重复单元的异同。

如果高分子是由一种单体聚合而成的，其结构重复单元就是单体单元。如聚氯乙烯 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ 的结构重复单元和单体单元都是 $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ ，聚合度 $DP=n$ 。

如果高分子是由两种或两种以上单体缩聚而成的，其结构重复单元则由不同的单体单元组成。如尼龙 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 的结构重复单元是 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}$

$(\text{CH}_2)_4\text{CO}$ —，而单体单元分别是 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 两种，聚合度 $\text{DP}=2n$ 。



除了少数天然高分子如蛋白质、DNA 等外，高分子化合物的相对分子质量是不均一的，实际上是一系列同系物的混合物，这种性质称为“多分散性”。因此，其相对分子质量实质上都是指“平均相对分子质量”。

由于统计平均方法的不同，可以有四种不同的平均分子质量，即数均分子量、重均分子量、Z 均分子量和黏均分子量。

例如体系中相对分子质量为 $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ ，同系物的分子数为 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$ ，则数均分子量是以高分子的分子数为统计单元，可由下式计算：

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \dots + N_nM_n}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n} \\ &= \frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i}\end{aligned}\quad (1-1)$$

如果以高分子的质量作为统计单元，可以得到另一种平均值，称为重均分子量，计算式如下：

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{w_1M_1 + w_2M_2 + w_3M_3 + \dots + w_nM_n}{w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n} \\ &= \frac{\sum w_iM_i}{\sum w_i}\end{aligned}\quad (1-2)$$

$$w_i = N_iM_i$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i}\quad (1-3)$$

照此类推，Z 均分子量无明确的物理含义，是以 $N_iM_i^2$ 为统计单元，熔体的弹性更依赖于 $\bar{M}_z$ ：

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_iM_i^3}{\sum N_iM_i^2}\quad (1-4)$$

黏均分子量也无明确的物理含义，从字面上可以近似地理解为“采用黏度法测定”的平均相对分子质量：

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_iM_i^{\alpha+1}}{\sum N_iM_i^2} \right]^{1/\alpha}\quad (1-5)$$

一般线形高分子的 α 介于 0.5~1.0 之间，所以 $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$ 。

多分散性可用多分散性系数 d 来定量地表征，当相对分子质量完全均一时， $d=1$ ，相对分子质量分布越宽， d 值越大。

$$d = \bar{M}_w / \bar{M}_n\quad (1-6)$$

多分散性可以进一步用相对分子质量分布曲线（即各级质量分数-相对分子质量作图）来更准确地体现。

从图 1-2 可见高分子的相对分子质量分布情况和各种平均分子质量在分子质量分布曲线上的位置（黏均分子量因 α 值的不同存在一个范围）。

可见， $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ 。

只有当相对分子质量完全均一时它们才全部相等。

聚合物中低分子量部分对 $\bar{M}_n$ 影响较大, 而高分子量部分对 $\bar{M}_w$ 影响较大。

一般情况下, 用 $\bar{M}_w$ 来表征高聚物比用 $\bar{M}_n$ 更恰当, 因为其性能更多地依赖于较大的分子。

平均分子质量和分子质量分布是控制聚合物性能的重要指标。橡胶一般相对分子量较高, 为了便于成型, 要预先进行炼胶以减少相对分子量至 2×10^5 左右; 合成纤维的相对分子量通常为几万, 否则不易流出喷丝孔; 塑料的相对分子量一般介于橡胶与纤维之间。

相对分子量分布对不同用途和成型方法有不同的要求, 如合成纤维要求窄, 而吹塑成型的塑料则宜宽一些。

由于聚合物相对分子量及其分布很大程度上取决于聚合反应机理和条件, 因此通过选择适当的聚合方法和工艺, 就能获得符合要求的聚合物。

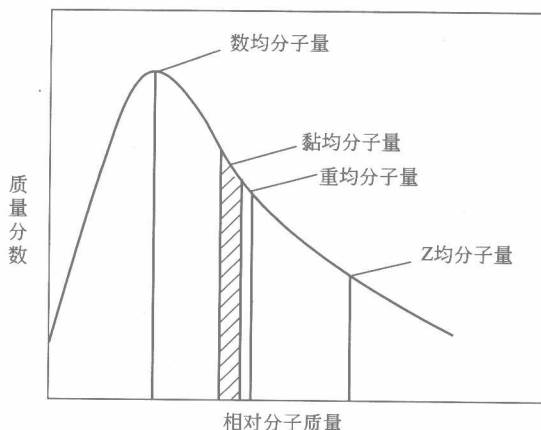


图 1-2 相对分子量分布曲线

1.4 高分子结构的一般特点

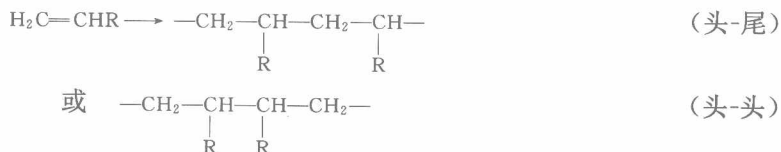
由于高分子的分子链很庞大且组成可能不均一, 所以高分子的结构很复杂。整个高分子结构是由四个不同层次组成, 分别称为一级结构和高级结构 (包括二级、三级和四级结构)。

1.4.1 一级结构

高分子链的一级结构是指单个大分子内与基本结构单元有关的结构, 包括结构单元的化学组成、链接方式、构型、构造以及共聚物的序列。

(1) 链接方式 单烯类单体聚合时, 可能出现两种链接方式, 一种是头尾链接, 一种是头-头 (或尾-尾) 链接。

由于位阻效应和端基活性物种的共振稳定性两方面的原因, 一般聚合物以头-尾链接占多数。



(2) 构型 构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的排列。这种排列是稳定的, 要改变构型, 必须经过化学键的断裂和重组。

有两类构型不同的异构体, 即旋光异构体和几何异构体。

结构单元为 $\text{---CH}_2\text{CHR}$ 型单烯类高分子中, 每一个结构单元有一个不对称碳原子, 因而每一个链节就有 D 型和 L 型两种旋光异构体。若将 C—C 链放在一个平面上, 则不对称碳原子上的 R 和 H 分别处于平面的上侧或下侧。当取代基全部处于平面的一侧, 即序列为 DDDD (或 LLLL) 时称全同 (或等规) 立构; 相间地分布于平面的上下两侧, 即序列为

DLDL 时称间同（或间规）立构；而不规则分布时则称无规立构。图 1-3 列出三类不同旋光异构体的示意。

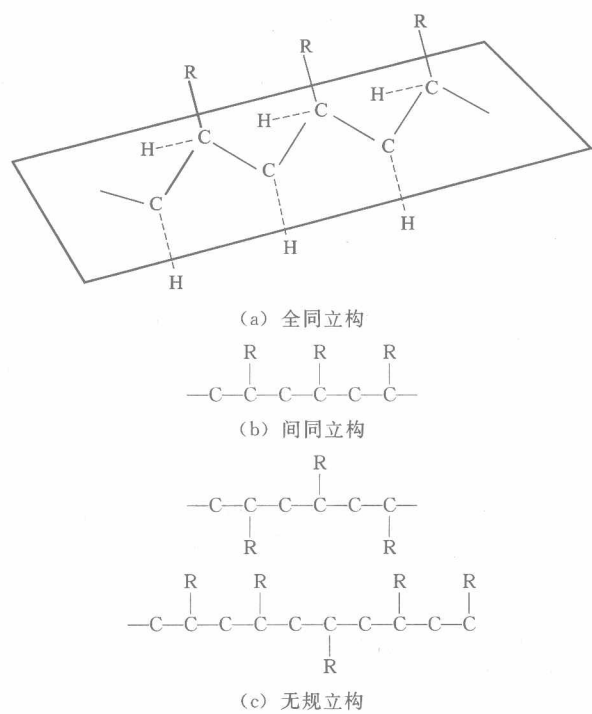


图 1-3 三类不同旋光异构体的示意

双烯类高分子主链上存在双键，由于取代基不能绕双键旋转，因而双键上的基团在双键两侧排列方式不同而有顺式构型和反式构型之分，所以称几何异构体。

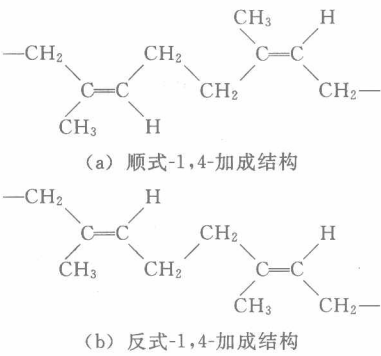


图 1-4 两种加成结构的不同形式

通常反式结构重复周期较短，比较规整，易于结晶，在室温下是弹性很差的塑料；顺式结构则重复周期较长，不易于结晶，是室温下弹性很好的橡胶。

聚 1,4-异戊二烯只有顺式才能成为橡胶（即天然橡胶）。

橡胶树的种类不同，其分子的立体构型也不同。巴西胶含 97% 以上的顺式-1,4-加成结构，在室温下是弹性体，最大伸长率可达 1000%；而古塔波胶具有反式-1,4-加成结构，在室温下呈硬固态，不是弹性体。一般天然橡胶指的是前者。如图 1-4 所示。

(3) 分子构造 指的是高分子链的几何形状。图 1-5 列出了几种分子构造。

一般高分子链为线形，也有支化或交联结构。

线形高分子的分子间没有化学键结合，在受热或受力时可以互相移动，因而在适当的溶剂中可以溶解，加热时可以熔融，易于加工成型。

交联高分子的分子间通过支链联结起来成为了一个三维空间网状大分子，犹如被五花大绑，高分子链不能动弹，因而不溶解也不熔融，当交联度不大时只能在溶剂中溶胀。

支化高分子的性质介于线形高分子和交联（网状）高分子之间，取决于支化程度。

低密度聚乙烯是支化高分子的例子，热固性塑料是交联高分子，橡胶是轻度交联的高分子。

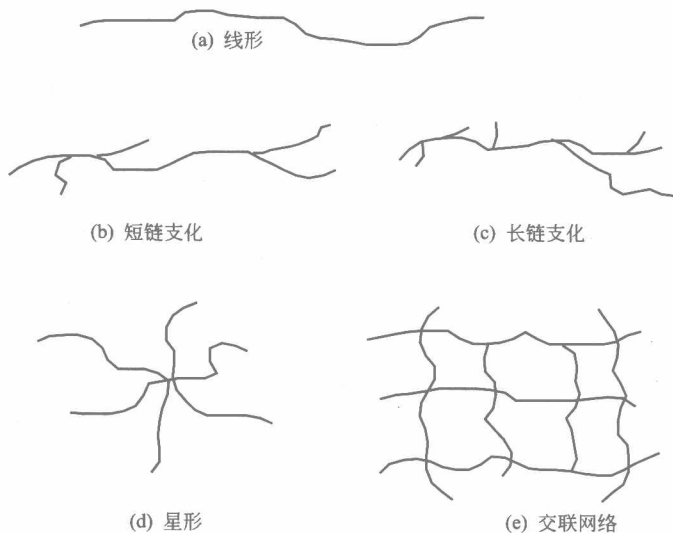


图 1-5 几种分子构造

(4) 共聚物的序列结构 高分子如果由一种单体聚合反应而成，称为均聚物；如果两种以上单体合成，则称为共聚物。

以●、○两种单体的二元共聚物为例，有无规共聚物，交替共聚物，嵌段共聚物和接枝共聚物四类。如图 1-6 所示。

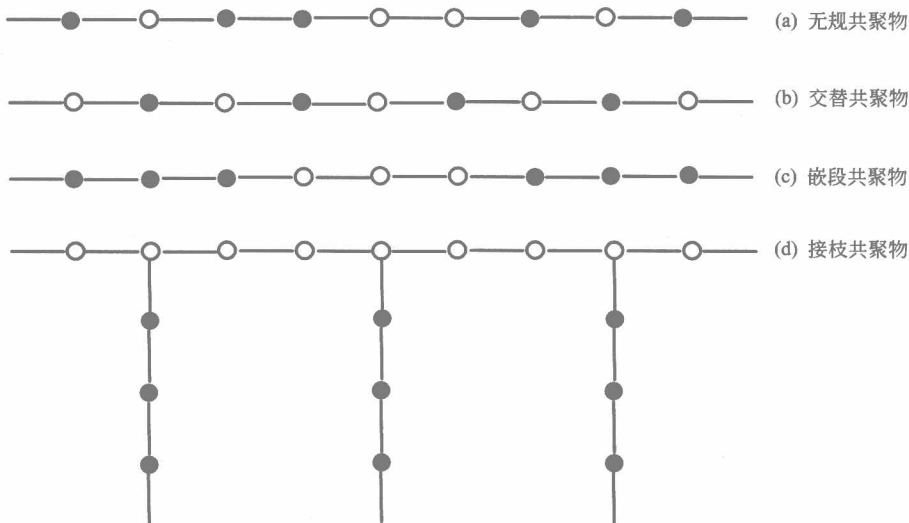


图 1-6 共聚物的分类

共聚物的性质一般是均聚物的综合，如 ABS 树脂；有时也有很大差异，例如聚乙烯和聚丙烯都是塑料，但乙丙无规共聚物却是橡胶（称乙丙橡胶），这是因为共聚物破坏了结晶性。

1.4.2 二级结构

指的是若干链节组成的一段链或整根分子链的排列形状。