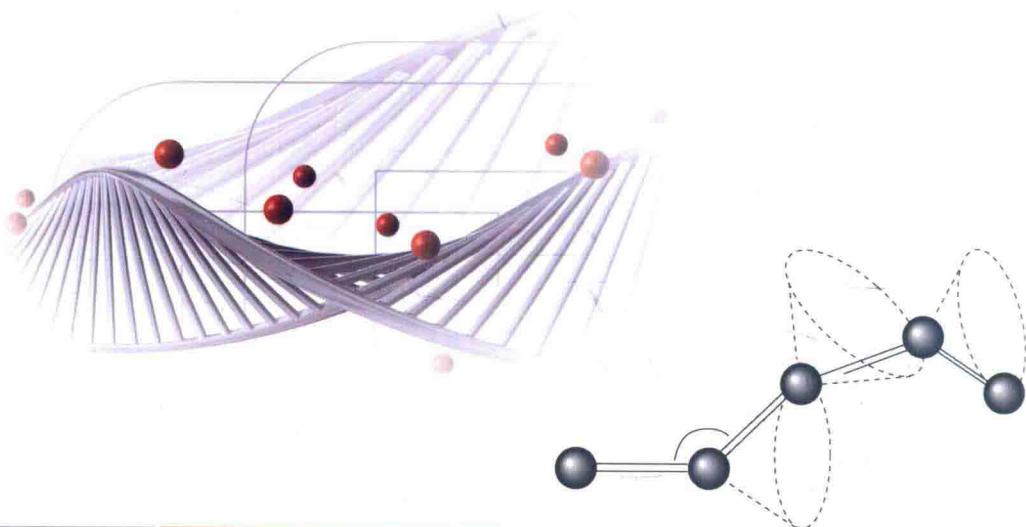




普通高等教育创新型人才培养规划教材



# 高分子材料

GAOFENZI CAILIAO

张春红 徐晓冬 刘立佳 编著



北京航空航天大学出版社  
BEIHANG UNIVERSITY PRESS



普通高等教育创新型人才培养规划教材

# 高分子材料

张春红 徐晓冬 刘立佳 编著

北京航空航天大学出版社

## 内 容 简 介

高分子材料是一门新兴学科。高分子材料来源广阔,品种繁多,性能优异,用途广泛,在材料领域中的地位日益突出。自20世纪中叶以来,随着人工合成高分子的出现,人类跨入了高分子材料的时代。鉴于材料学科对人才培养既要求深度又要求广度,本教材以高分子材料合成原理与方法、高分子材料的结构与性能和通用高分子材料为基础,深入浅出地介绍各种功能高分子材料、聚合物基复合材料等新型材料。

本教材在讲述基本内容的基础上,注重补充相关的新知识和新技术,可作为高等学校相关专业本科生和研究生的教材和参考书,同时对于高分子材料方向的科研和技术人员也具有重要的参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子材料 / 张春红, 徐晓冬, 刘立佳编著. -- 北京 : 北京航空航天大学出版社, 2016. 2

ISBN 978 - 7 - 5124 - 2040 - 3

I. ①高… II. ①张… ②徐… ③刘… III. ①高分子材料—高等学校—教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 009351 号

版权所有,侵权必究。

### 高分子材料

张春红 徐晓冬 刘立佳 编著

责任编辑 赵延永 张艳学

\*

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路 37 号(邮编 100191) <http://www.buaapress.com.cn>

发行部电话:(010)82317024 传真:(010)82328026

读者信箱: goodtextbook@126.com 邮购电话:(010)82316936

北京泽宇印刷有限公司印装 各地书店经销

\*

开本: 710×1 000 1/16 印张: 18.25 字数: 389 千字

2016 年 2 月第 1 版 2016 年 2 月第 1 次印刷 印数: 2 500 册

ISBN 978 - 7 - 5124 - 2040 - 3 定价: 40.00 元

---

若本书有倒页、脱页、缺页等印装质量问题,请与本社发行部联系调换。联系电话:(010)82317024

## 前　　言

高分子材料是材料领域的后起之秀,虽然只有几十年的历史,但由于高分子材料来源广泛,品种繁多,性能优异,用途广泛,在材料领域中地位日益突出,其发展速度远远超过其他传统材料。自20世纪中叶,随着人工合成高分子的出现,人类跨入高分子材料的时代。

本书共分六章。第一章绪论中介绍了高分子材料的基本概念和特点、高分子材料的分类和命名以及高分子材料在国民经济中的作用;第二章主要介绍了高分子材料的合成原理及方法;第三章就高分子的链结构、凝聚态结构、力学性能、物理性能和化学性能进行简要的介绍;第四章主要介绍通用高分子材料——塑料、橡胶和纤维的结构、性能和加工工艺等;第五章就功能高分子材料进行了深入浅出的介绍,包括反应性高分子材料、液晶高分子、电功能高分子、光功能高分子、高分子分离膜和医药高分子;第六章主要介绍了聚合物基复合材料的基体材料、增强体材料、表面与界面、成型工艺等。

本书可作为高等院校高分子材料相关专业的本科生和研究生教材,同时本书对于从事高分子材料生产、加工、应用的工程技术人员和科研人员也具有重要的参考价值。

本书由张春红、徐晓冬和刘立佳合作编写,其中,第1章、第4章和第5章的1~4节由张春红编写,第2章和第3章由徐晓冬编写,第5章的5~7节和第6章由刘立佳编写。

本书在出版过程中得到哈尔滨工程大学的资助,在此致以衷心的感谢。

由于高分子材料学科发展迅速和编者水平的限制,书中疏漏和不妥之处在所难免,敬请广大读者不吝批评指正。

作　　者  
2016年2月

# 目 录

第1章 绪 论	1
1.1 高分子材料的基本概念与特点	1
1.1.1 高分子化合物的定义	1
1.1.2 高分子的基本概念	2
1.1.3 高分子材料的基本特点	3
1.2 高分子材料的分类与命名	5
1.2.1 高分子材料的分类	6
1.2.2 高分子材料的命名	8
1.3 高分子材料在国民经济中的作用	12
1.4 高分子材料的发展趋势	14
参考文献	15
第2章 高分子材料的合成原理及方法	16
2.1 引 言	16
2.2 逐步聚合反应	17
2.2.1 逐步聚合反应的类型及特点	17
2.2.2 线型缩聚反应	18
2.2.3 线型缩聚反应的聚合度	19
2.2.4 体型缩聚反应	23
2.3 自由基聚合反应	25
2.3.1 自由基聚合机理	25
2.3.2 自由基聚合引发反应	30
2.3.3 聚合热力学	36
2.3.4 自由基聚合反应动力学	37
2.3.5 相对分子质量	40
2.3.6 阻聚和缓聚	41
2.4 阳离子聚合反应	41
2.4.1 阳离子聚合的单体	41

2.4.2 阳离子聚合引发体系	42
2.4.3 阳离子聚合反应机理	43
2.4.4 阳离子聚合反应动力学	45
2.4.5 影响阳离子聚合的因素	46
2.5 阴离子聚合反应	47
2.5.1 阴离子聚合的单体	47
2.5.2 阴离子聚合引发体系	47
2.5.3 活性阴离子聚合体系	49
2.5.4 影响阴离子聚合的因素	49
2.6 配位聚合	49
2.6.1 配位聚合引发体系	50
2.6.2 配位聚合机理	50
2.6.3 丙烯的配位聚合机理	52
2.7 自由基共聚合反应	53
2.7.1 二元共聚物的结构特点和分类	53
2.7.2 共聚物组成方程	54
2.7.3 竞聚率的测定	56
2.7.4 单体活性和自由基活性	56
2.8 高分子材料的合成方法	58
2.8.1 本体聚合法	58
2.8.2 悬浮聚合法	58
2.8.3 乳液聚合法	59
2.8.4 溶液聚合法	59
2.8.5 新合成方法及技术	59
参考文献	60
<b>第3章 高分子材料的结构与性能</b>	<b>61</b>
3.1 高分子链的近程结构	61
3.1.1 结构单元的化学组成	61
3.1.2 结构单元的键接方式	62
3.1.3 结构单元的立体构型	63
3.1.4 分子链支化与交联	64
3.2 高分子链的远程结构	65
3.2.1 相对分子质量和相对分子质量分布	65

---

3.2.2 高分子链的内旋转构象.....	66
3.2.3 高分子链的柔顺性.....	68
3.3 高分子材料的凝聚态结构.....	72
3.3.1 大分子间作用力.....	73
3.3.2 高分子材料的非晶态结构.....	75
3.3.3 高分子材料的晶态结构.....	75
3.3.4 高分子材料的取向态结构.....	79
3.3.5 高分子材料的液晶态结构.....	81
3.3.6 高分子材料的织态结构.....	81
3.4 高分子的分子运动与力学状态.....	83
3.4.1 高分子运动的特点.....	83
3.4.2 高分子材料的力学状态及转变.....	84
3.4.3 高分子材料的玻璃化转变及次级转变.....	87
3.5 高分子材料的力学性能.....	88
3.5.1 高分子材料力学性能的基本指标.....	88
3.5.2 高分子材料的高弹性和黏弹性.....	90
3.5.3 高分子材料的应力-应变曲线 .....	93
3.5.4 高分子材料的断裂和强度 .....	95
3.5.5 高分子材料的抗冲击强度和增韧改性 .....	96
3.6 高分子材料的物理性能.....	97
3.6.1 高分子材料的溶液性质 .....	97
3.6.2 高分子材料的热性能 .....	100
3.6.3 高分子材料的电性能 .....	101
3.6.4 高分子材料的光学性能 .....	103
3.7 高分子材料的化学性能 .....	104
3.7.1 聚合物的化学反应 .....	104
3.7.2 高分子材料的老化 .....	104
3.7.3 高分子材料的燃烧特性 .....	105
3.7.4 高分子材料的力化学性能 .....	107
参考文献.....	109
<b>第4章 通用高分子材料.....</b>	<b>110</b>
4.1 塑 料 .....	110
4.1.1 塑料的组分及其作用 .....	111

4.1.2 塑料的成型加工方法 .....	114
4.1.3 热塑性塑料 .....	116
4.1.4 工程塑料 .....	122
4.1.5 热固性塑料 .....	127
4.2 橡胶 .....	130
4.2.1 结构及其与性能的关系 .....	130
4.2.2 橡胶制品的原料 .....	133
4.2.3 天然橡胶 .....	135
4.2.4 合成橡胶 .....	136
4.2.5 热塑性弹性体 .....	140
4.3 纤维 .....	142
4.3.1 纤维概述 .....	142
4.3.2 纤维加工的一般工艺 .....	143
4.3.3 纤维的结构 .....	144
4.3.4 人造纤维 .....	147
4.3.5 合成纤维 .....	148
参考文献 .....	151
<b>第5章 功能高分子材料 .....</b>	<b>152</b>
5.1 概述 .....	152
5.1.1 功能高分子材料概念和分类 .....	152
5.1.2 功能高分子材料结构与性能关系 .....	154
5.2 反应性高分子材料 .....	157
5.2.1 高分子试剂 .....	157
5.2.2 高分子催化剂 .....	165
5.3 液晶高分子 .....	170
5.3.1 基本概念 .....	170
5.3.2 液晶高分子的类型及合成方法 .....	172
5.3.3 液晶高分子的特性及应用 .....	176
5.4 电功能高分子材料 .....	177
5.4.1 概述 .....	177
5.4.2 导电高分子材料 .....	178
5.4.3 电致发光高分子材料 .....	184
5.4.4 电致变色高分子材料 .....	188

5.5 光功能高分子材料 .....	193
5.5.1 光功能高分子材料及其分类 .....	193
5.5.2 感光高分子体系的设计与构成 .....	194
5.5.3 光敏涂料及光敏胶 .....	194
5.5.4 光致变色高分子材料 .....	197
5.5.5 光导电高分子材料 .....	204
5.5.6 光学塑料与光纤 .....	212
5.6 高分子分离膜与膜分离技术 .....	213
5.6.1 功能膜的分类及原理 .....	214
5.6.2 膜材料及膜的制备 .....	217
5.6.3 典型的分离膜技术及应用领域 .....	222
5.7 医药高分子材料 .....	224
5.7.1 医用高分子材料 .....	224
5.7.2 药用高分子材料 .....	232
参考文献 .....	237
<b>第 6 章 聚合物基复合材料 .....</b>	<b>239</b>
6.1 概 述 .....	239
6.1.1 复合材料分类 .....	239
6.1.2 复合材料基本性能 .....	239
6.1.3 复合材料主要应用 .....	240
6.2 树脂基体 .....	241
6.2.1 环氧树脂基体 .....	242
6.2.2 不饱和聚酯树脂基体 .....	242
6.2.3 酚醛树脂基体 .....	243
6.2.4 聚酰亚胺树脂 .....	243
6.2.5 聚醚醚酮树脂 .....	244
6.2.6 聚苯并环丁烯树脂 .....	244
6.3 增强材料 .....	245
6.3.1 玻璃纤维 .....	246
6.3.2 碳纤维 .....	247
6.3.3 芳纶纤维 .....	250
6.3.4 其他纤维 .....	251
6.4 聚合物基复合材料的界面 .....	252

---

6.4.1 表面现象与表面张力 .....	252
6.4.2 增强材料的表面性质与表面处理 .....	253
6.4.3 聚合物基复合材料的界面 .....	258
6.4.4 聚合物基复合材料界面的破坏 .....	262
6.5 聚合物基复合材料成型 .....	264
6.5.1 手糊成型 .....	264
6.5.2 模压成型 .....	267
6.5.3 层压成型 .....	270
6.5.4 缠绕成型 .....	271
6.5.5 拉挤成型 .....	273
6.5.6 树脂传递模塑成型 .....	274
6.5.7 热塑性复合材料及其成型 .....	275
参考文献 .....	282

# 第1章 绪论

材料是人类用来制造各种产品的物质，是人类生活和生产的物质基础。它先于人类存在，从人类社会形成开始就与材料结下不解之缘。材料的进步和发展直接影响到人类生活的改善和科学技术的进步。目前，材料已和能源、信息并列成为现代科学的三大支柱，而材料是工业发展的基础，材料的品种和产量是直接衡量一个国家科学技术、经济发展和人民生活水平的重要标志，也是一个时代的标志。

人们使用和制造材料的历史已有几千年，长期以来人们对于材料的认识往往停留在强度、密度、透光性等宏观性质观测的水平上。近代物理和近代化学的发展，加上各种精密测试仪器和微观分析技术的出现，使人们对材料的研究逐步由宏观现象的观测深入到微观本质的探讨，由经验型的认识逐步深入到规律性的认识。在这样的背景下，一门新兴的综合性学科——材料科学，逐步形成并日趋成熟。材料科学是一门应用性的基础科学。它使用化学和结构的原理来阐明材料性能的规律性，进而研究和发展具有指定性能的新材料。材料的品种繁多，从使用上看，可分为两大类：一类是结构材料；另一类是功能材料。对于结构材料，主要使用它的力学性能，这就需要了解材料的强度、刚度、变形等特性；对于功能材料，主要使用它的声、光、电、热等性能。

相对于传统材料如玻璃、陶瓷、水泥、金属而言，高分子材料是后起的材料，但其发展的速度及应用的广度却大大超过了传统材料，已经成为工业、农业、国防和科技等领域的重要材料。高分子材料既可以用作结构材料也可以用作功能材料。高分子材料科学尽管只有几十年的历史，但在新材料的发展中尤其引人注目，是值得研究并大有发展前途的新兴学科。作为一门新兴学科，高分子材料科学已与金属材料、无机非金属材料并驾齐驱，在国际上被列为一级学科。

## 1.1 高分子材料的基本概念与特点

### 1.1.1 高分子化合物的定义

高分子化合物，是指由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子量在一万以上的化合物。

首先，应对“众多原子”“主要以共价键”和“相对分子质量在一万以上”三个关键词加以解释。目前已经知道无论是天然高分子还是合成高分子，组成其大分子的原子数目虽然成千上万，但是所涉及的元素种类却相当有限，通常以 C、H、O、N 四种非

金属元素最为普遍,S、Cl、P、Si、F等元素也存在于一些高分子化合物中。而Fe、Ca、Mg、Na、I等元素则是构成生物大分子的微量元素。

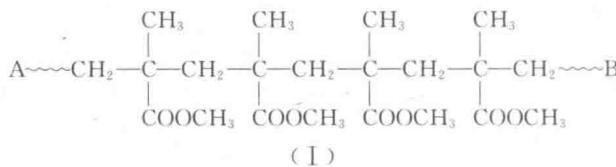
其次,所谓“主要以共价键结合而成”系指绝大多数高分子化合物中构成主链的元素几乎都是通过共价键实现相互联结的。只有极少数高分子化合物(如某些新型合成聚合物)的分子主链可能含有配位键。一些特殊高分子化合物(如功能高分子等)的分子侧基或侧链上则可能含有离子键或配位键。

最后,所谓“相对分子质量在一万以上”其实只是一个大概的数值。事实上,对于不同种类的高分子化合物而言,具备高分子特性所必需的相对分子质量下限各不相同,甚至相去甚远。例如一般缩合聚合物(简称缩聚物)的相对分子质量通常在一万左右或稍低;而一般加成聚合物(简称加聚物)的相对分子质量通常超过一万,有些甚至高达百万以上。

高分子化合物、高分子(大分子)、聚合物、高聚物对应的英文词汇分别为 macro-molecule compound、macromolecule、polymer、highpolymer。这些词汇的含义并无本质区别,多数情况下是可以相互混用的。不过下述两点需要注意:第一,对于化学组成和结构非常复杂的生物高分子化合物通常使用“大分子”一词较为恰当,最好避免使用“聚合物”一词;第二,具体的个人或学术社团在同一学术著作中通常宜选用一两种即通俗又规范的聚合物类名,而不宜频繁换用太多的类名。

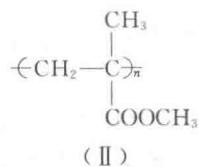
### 1.1.2 高分子的基本概念

以聚甲基丙烯酸甲酯(俗称“有机玻璃”, polymethylmethacrylate, 缩写 PMMA)为例, 其结构如下:



它是由许多相同的  $\text{---CH}_2\text{---C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$  作为结构单元联结而成。“ $\sim\sim\sim$ ”符号

代表高分子延伸的主链。为简便起见,其结构式通常写为:



在结构式中,两端的端基(end group,A 和 B)只占大分子中很少一部分,对聚合物性

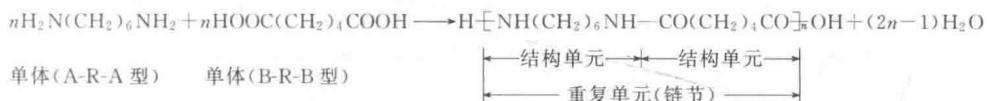
能的影响通常也甚微,且在有时往往也并不可知,所以常略去不写。(I)式表示聚合物是由圆括号(也可用方括号)内的结构单元重复联结而成,所以括号内的结构单元也称重复结构单元(repeating structure unit)或重复单元(repeating unit),也称为链节(chain element)。式中, $\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{n}$ 是该高分子长链的骨架,即为主链(main chain backbone);主链旁的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{COOCH}_3$ 等基团称之为侧基。“n”代表重复单元数目,称之为聚合度(degree of polymerization,  $\overline{DP}$ )。

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),它是合成聚合物的原料。由单体合成聚合物的反应称之为聚合反应(polymerization)。

在高分子材料合成发展的早期,曾把聚合反应和聚合物分为两大类,即加聚反应(addition polymerization)和加聚物(addition polymer),缩聚反应(condensation polymerization)和缩聚物(condensation polymer)。

加聚反应和加聚物是指生成聚合物(例如聚甲基丙烯酸甲酯)的结构单元与其单体(甲基丙烯酸酯)相比较,除电子结构(化学键方向、类型)有改变外,其所含原子种类、数目均相同的聚合反应和聚合物。在加聚物中,结构单元即重复单元,也称单体单元(monomer unit),三者的含义是一致的。

缩聚反应和缩聚物是指所生成的聚合物结构单元在组成上比其他相应的原料单体分子少了一些原子的聚合反应和聚合物。这是因为在这些聚合反应中,官能团间进行缩聚反应,失去某种小分子的缘故。例如,由己二酸、己二胺两种单体经缩聚反应(失去小分子水)生成聚己二酰己二胺(尼龙 66)的反应:



这里的结构单元不宜再称为单体单元(因两者组成不同),且和重复单元(链节)的含义也不同。

凡是聚合物中结构单元数目小(2~20),且其端基不清楚者,称为齐聚物或寡聚物(oligomer)。一般由调聚反应(telomerization)生成的调聚物(telomers)也是齐聚物,其端基由所使用的链转移剂而定。遥爪预聚物(telechelic polymers)也是低分子量聚合物,但其具有已知的功能团作为两端的端基,常常是最终聚合物产品中间体或聚合物的改性剂。

在加聚反应中,有一种单体进行的聚合反应称之为均聚反应(homopolymerization),所得的聚合物称之为均聚物(homopolymer)。由两种或两种以上单体进行的聚合反应称之为共聚反应(copolymerization),所得聚合物称为共聚物(copolymer),相应地有二元、三元、四元等共聚物。

### 1.1.3 高分子材料的基本特点

高分子材料的基本特点主要表现在以下几个方面。

## 1. 相对分子质量很大,而且具有多分散性

相对于小分子和中分子化合物而言,相对分子质量大于1万的高分子化合物其分子尺寸无疑要大得多,其分子形态也就更为复杂多样。分子量大是高分子的根本性质,高分子的许多特殊性质都与分子量大有关,如高分子难溶,甚至不溶,溶解过程往往要经过溶胀阶段;溶液黏度比同浓度的小分子高得多;分子之间的作用力大,只有液态和固态,不能汽化;固体高分子材料具有一定的力学强度,可抽丝、能制膜。

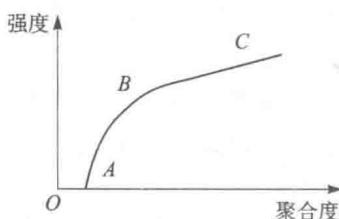


图 1-1 高分子材料的  
强度-聚合度关系曲线

高分子材料的强度与分子量密切相关,强度-聚合度关系曲线如图1-1所示。A点是初具强度的最低聚合度,A点以上强度随分子链迅速增加;B点是临界点,强度增加逐渐减慢;C点以后强度不再明显增加。不同高分子初具强度的聚合度和临界点的聚合度不同,如:尼龙初具强度的聚合度约为40,临界点的聚合度约为150;纤维素初具强度的聚合度约为60,临界点的聚合度约为250;乙烯基聚合物初具强度的聚合度约为100,临界点的聚合度约为400。

高分子材料的加工性能与分子量有较大关系,分子量过大,聚合物熔体黏度过高,难以成型加工;达到一定分子量,保证使用强度后,不必追求过高的分子量。常见高分子材料分子量范围如表1-1所列。

表 1-1 常见高分子材料分子量范围 万

塑料	分子量	纤维	分子量	橡胶	分子量
聚乙烯	60~30	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

高分子化合物是由相对分子质量大小不等的同系物组成的混合物,其相对分子量只有统计平均意义。不仅如此,即使具有相同平均相对分子量的同一高分子化合物,也可能因其具有不同的多分散性而拥有不完全相同的加工和使用性能。分子量分布是影响聚合物性能的因素之一,分子量过高的部分使聚合物强度增加,但加工成型时塑化困难;低分子量部分使聚合物强度降低,但易于加工。不同用途的聚合物应有其合适的分子量分布:合成纤维、塑料薄膜分子量分布宜窄,橡胶的分子量分布可较宽。

## 2. 化学组成比较简单,分子结构有规律

如前所述,合成高分子化合物的化学组成相对比较简单,通常由有限的几种非金属元素组成。其次,所有合成高分子化合物的大分子结构都存在一定的规律性,即都是由某些符合特定条件的低分子有机或无机化合物通过聚合反应并按照一定的规律

彼此连接而成的。

不同种类的单体可以按照两种不同的机理进行聚合反应,生成不同结构类型的高分子化合物。一种情况是单体的化学组成并不改变,只是某些原子之间彼此连接的方式发生了改变——这是合成加成聚合物的一般情况;另一种情况是单体的化学组成和结构都发生了变化——这是合成长缩聚合物的一般情况。

### 3. 分子形态多种多样

多数合成聚合物的大分子为长链线型,常称为“分子链”或“大分子链”。将具有最大尺寸、贯穿整个大分子的分子链称为主链;而将连接在主链上除氢原子外的原子或原子团称为侧基;有时也将连接在主链上具有足够长度的侧基(往往也是由某种单体聚合而成)称为侧链。将大分子主链上带有数目和长度不等的侧链的聚合物称为支链聚合物。图1-2(a)、(b)分别为线型和支链高分子的局部形态示意图。某些所谓的体型高分子具有三维空间网络结构,用这类高分子做成的物体事实上就是一个分子量几乎无限巨大的“分子”,见图1-2(c)。由此可见,相对分子量对于体型高分子而言已经失去意义。近年来,已经有大分子主链呈星形、梳形、梯形、球形、环形等特殊结构的聚合物得到研究和报道。

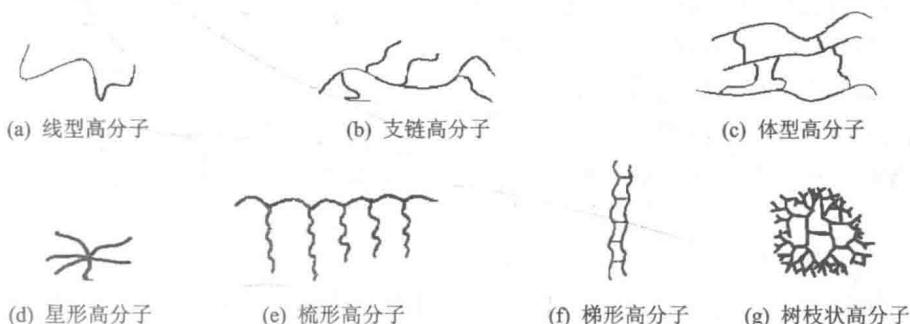


图1-2 高分子形态示意图

此外,一般的高分子材料都具有比重小、强度大、耐化学腐蚀等特点。

## 1.2 高分子材料的分类与命名

高分子材料种类繁多、用途广泛,需要建立科学而严谨的分类和命名规范。然而,由于历史原因以及社会文化背景的差异,长期以来不同领域或不同职业的人们在不同场合通常习惯于使用不同的分类和命名方法。因此,作为高分子科学工作者,首先需要了解现有的各种分类和命名原则,掌握并逐步推广使用更为规范的命名和分类规则。

### 1.2.1 高分子材料的分类

下面介绍从不同角度对高分子化合物进行分类的 7 种方法。

#### 1. 按照来源分类

按照来源可将高分子材料分为天然高分子材料和合成高分子材料两大类。前者包括天然无机高分子材料和天然有机高分子材料。例如云母、石棉、石墨等均属于常见的天然无机高分子材料。天然有机高分子则是自然界一切生命赖以存在、活动和繁衍的物质基础,如蛋白质、淀粉、纤维素等便是最重要的天然有机高分子材料。合成高分子材料其实也包括无机和有机两大类,不过在未作说明时往往指合成有机高分子材料,这是本书的主要研究对象,也是下述分类和命名规则的适用对象。

#### 2. 按照材料用途分类

按照高分子材料的用途可分为塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂和功能高分子材料 6 大类,其中前 3 类即所谓的“3 大合成材料”。将通用性强、用途较广的塑料、橡胶、纤维、涂料和胶黏剂称为通用高分子材料,而功能性强的功能高分子材料则是高分子科学新兴而最具发展潜力的领域。这是高分子材料的一种分类,并非高分子化合物的合理分类,因为同一种高分子化合物,根据不同的配方和加工条件,往往可以加工成不同的材料。例如,聚氯乙烯既可加工成塑料也可加工成纤维,又如尼龙既可加工成纤维也可加工成工程塑料。

#### 3. 按照主链元素组成分类

按照构成大分子主链的化学元素组成,可分为碳链、杂链和元素有机 3 大类高分子。

##### (1) 碳链高分子

碳链高分子的主链完全由碳原子组成,而取代基可以是其他原子。绝大部分烯烃、共轭二烯烃及其衍生物所形成的聚合物,都属于此类。如:



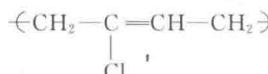
聚乙烯



聚乙烯醇



聚丁二烯



聚氯丁二烯

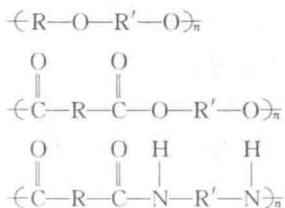


聚甲基丙烯酸甲酯



##### (2) 杂链高分子

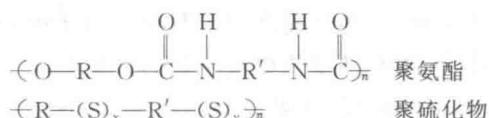
杂链高分子的主链除碳原子外,还含有 O、N、S、P 等杂原子,并以共价键互相连接。多数缩聚物如聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚醚等均属于杂链高分子。如:



聚醚

聚酯

聚酰胺



聚氨酯

聚硫化物

### (3) 元素有机高分子

元素有机高分子的主链不含碳原子,而是由 Si、B、Al、O、N、S、P 或 Ti 等原子构成,不过其侧基上含有由 C、H 等原子组成的有机基团,如甲基、乙基或苯基等。例如,硅橡胶即是元素有机高分子中最重要的品种之一,其分子主链由 Si 和 O 原子交替排列构成。



聚硅氧烷

### 4. 按照聚合反应类型分类

按照 Carothers 分类法,将聚合反应分为缩合聚合反应(简称缩聚反应)和加成聚合反应(简称加聚反应)两大类,由此而将其生成的聚合物分别归类于缩聚物和加聚物。当然还可以将缩聚物中的某些特殊类型再细分为加成缩聚物(如酚醛树脂)、开环聚合物(如环氧树脂)等。加聚物也可再细分为自由基聚合物、离子型聚合物和配位聚合物等。

### 5. 按照化学结构分类

参照与之相对应的有机化合物结构,可以将合成高分子化合物分为聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚烯烃等类型。这一分类方法尤其重要,也最为常用,必须重点掌握。

### 6. 按照聚合物的热行为分类

按照聚合物受热时的不同行为,可分为热塑性聚合物和热固性聚合物两大类。前者受热软化并可流动,多为线型高分子。后者受热转化为不溶、不熔、强度更高的交联体型聚合物。这种分类方法普遍用于工程与商业流通等领域。

### 7. 按照相对分子质量分类

按照聚合物相对分子质量的差异,一般分为高聚物、低聚物、齐聚物和预聚物等。在通常情况下,相对分子质量小于合格产品的中间体,或者用于某些特殊用途(如涂料、胶黏剂等)的聚合物均属于低聚物。相对分子质量极低、根本不具有高分子材料特性的某些缩聚物曾称其为齐聚物(oligomer),现习惯统称为预聚物。那些可在特定条件下交联固化、最终转化为体型聚合物的低聚物也称为预聚物。

客观而论,上述 7 种分类法除第 3 种和第 5 种分别按主链元素组成和化学结构分类外,其余分类方法均不够科学严谨。不仅如此,某些天然高分子经化学转化以后