



高分子科学与工程系列教材
“十二五”普通高等教育本科规划教材

高分子科学基础

● 梁 晖 卢 江 主编

第二版

Chemical Industry Press



化学工业出版社



高分子科学与工程系列教材
“十二五”普通高等教育本科规划教材

高分子科学基础

梁 晖 卢 江 主编

第二版



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子科学基础/梁晖, 卢江主编. —2 版. —北京:
化学工业出版社, 2014. 4

高分子科学与工程系列教材 “十二五”普通高等教育
本科规划教材

ISBN 978-7-122-19786-3

I. ①高… II. ①梁…②卢… 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 (2014) 第 027817 号

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 糜家铃

责任校对: 王素芹

装帧设计: 史利平

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 16¼ 字数 420 千字 2014 年 5 月北京第 2 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: 36.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

本教材第一版自 2006 年 1 月出版以来，收到良好的使用效果，已多次重印。本版教材是在第一版的基础上，结合多年来教学实践过程中的体会以及广大读者和学生反馈的意见和建议，对本教材的第一版进行了适当的修订和改编。主要修订内容概括如下：（1）对原教材中存在的错漏进行了全面细致的修订；（2）为使教学内容上能更好地衔接，将第一版的“第 9 章 聚合物的分子运动”提前到本版的第 3 章；（3）本版教材“第 6 章 自由基聚合反应”增加了“6.5 自由基聚合反应热力学”；（4）将第一版“6.2 配位聚合”的“6.2.3 聚合物的立体异构”中与“第 2 章 聚合物的结构”内容重复的部分进行了适当删减，并将“开环聚合”由原来的按聚合机理编排改为按单体种类编排；（5）将第一版“聚合物材料的性能”中“导电性能”中有关“导电聚合物”的内容整合至“功能高分子”中的“导电高分子”章节中。其余分散于全书的一些小修改，此处不一一赘述。

梁 晖 卢 江

2013 年 11 月于中山大学

第一版前言

随着可靠聚合方法的不断发现，加上有关高分子化学、物理和加工等方面取得的巨大进展，以及高分子科学与材料学、生物学、信息学、医学等多学科的交叉，加之高分子材料具有价廉、质轻、强度好、易大量生产、易加工成各种形状、性能可控性高、使用安全等其他材料难以比拟的综合优势，高分子工业发展迅猛，在人们的经济和社会生活中占据着越来越重要的地位，渗透到了许多科学技术领域和部门，在现代社会生活中几乎无处不在，可以预见，在 21 世纪，人类对高分子材料的这种依赖会更加强烈，人类将进入一个“高分子时代”。

高分子科学是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科的基础上逐渐发展起来的一门新兴学科，已逐渐形成了高分子化学、高分子物理和高分子加工三个大的分支，并已成为现代化学的重要组成部分。其理论体系、实验方法、研究手段以及产物的性能用途等与其他学科都有显著区别，各具特点。掌握高分子科学的基础知识对于现时代的化学类大学生来说，是非常必要的，可进一步完善学生的知识结构，适应学科发展，满足社会需求。因此，为化学类专业大学生开设《高分子科学基础》课程已成为越来越多高等院校的共识。

本教材内容涵盖了高分子化学、高分子物理和高分子加工的基本知识，共分为十二章。第 1 章绪论主要介绍一些高分子的基本概念和高分子科学的发展简史；第 2 章介绍聚合物的结构，包括聚合物的分子链结构和聚集态结构；第 3 章介绍高分子溶液，包括聚合物的溶解及其溶液的特性，聚合物分子量的测定；第 4 章~第 8 章介绍有关聚合反应及高分子化学反应，包括逐步聚合反应，自由基聚合反应，离子、配位和开环聚合反应，链式共聚合反应以及高分子化学反应；第 9 章介绍了聚合物的分子运动，包括力学状态及其转变，聚合物分子运动的特点等；第 10 章和第 11 章则介绍了聚合物的性能和功能高分子；第 12 章介绍了各种聚合物添加剂以及塑料、橡胶和纤维的主要加工成型方法。

本书可作为各类高校化学类非高分子专业的教材，也可供高分子专业和大专化学类专业作参考教材，可供各类相关专业人员参考。对于本书在编写过程中可能存在的疏漏不当之处，敬请同行和广大读者不吝指教。

梁 晖 卢 江

2005 年 6 月于中山大学

目 录

第 1 章 绪论	1	3.4.4 聚合物熔体的流动性	40
1.1 高分子的基本概念	1	习题	43
1.2 聚合反应与聚合反应的单体	3	参考文献	43
1.3 高分子化合物的分类	6		
1.4 高分子的命名	6	第 4 章 高分子溶液及聚合物分子量测定	44
1.4.1 来源命名法	7	4.1 聚合物的溶解	44
1.4.2 系统命名法	7	4.1.1 聚合物溶解过程的特点	44
1.5 高分子科学简史	8	4.1.2 聚合物溶解过程的热力学分析	45
习题	9	4.1.3 溶剂的选择	46
参考文献	10	4.2 高分子溶液的热力学	46
		4.2.1 高分子溶液与理想溶液的热力学性质差异	46
第 2 章 聚合物的结构	11	4.2.2 高分子溶液理论	47
2.1 聚合物的分子链结构	11	4.3 高分子浓溶液	50
2.1.1 单体单元的连接方式	11	4.3.1 增塑聚合物	51
2.1.2 立体构型	11	4.3.2 冻胶和凝胶	51
2.1.3 共轭二烯聚合物的分子结构	12	4.3.3 聚合物共混	51
2.1.4 聚合物分子链的形态	12	4.4 聚合物分子量及分子量分布的测定	51
2.1.5 聚合物分子链的大小及其多分散性	13	4.4.1 聚合物分子量的测定	51
2.1.6 聚合物分子链的构象及柔顺性	14	4.4.2 聚合物分子量分布的测定	55
2.2 聚合物的聚集态结构	17	习题	57
2.2.1 聚合物的非晶态	17	参考文献	57
2.2.2 聚合物的结晶态	19		
2.2.3 聚合物的液晶态	23	第 5 章 逐步聚合反应	58
2.2.4 聚合物的取向态	25	5.1 概述	58
习题	27	5.1.1 逐步聚合反应的一般性特征	58
参考文献	28	5.1.2 逐步聚合反应功能基反应类型	58
		5.1.3 逐步聚合反应的分类	59
第 3 章 聚合物的分子运动	29	5.1.4 单体功能度与平均功能度	60
3.1 聚合物分子运动的特点	29	5.2 线形逐步聚合反应	61
3.2 聚合物的力学状态和热转变	30	5.2.1 线形逐步聚合反应产物的聚合度	61
3.2.1 非晶态聚合物的温度-形变曲线	30	5.2.2 线形逐步聚合反应的动力学	67
3.2.2 晶态聚合物的温度-形变曲线	31	5.2.3 线形逐步聚合反应中的环化副反应	68
3.3 聚合物的玻璃化转变	32	5.3 非线形逐步聚合反应	69
3.3.1 玻璃化转变温度的测量	32	5.3.1 支化型逐步聚合反应	69
3.3.2 玻璃化转变理论	32	5.3.2 交联型逐步聚合反应	70
3.3.3 影响玻璃化转变温度的因素	33	5.3.3 无规预聚物和确定结构预聚物	71
3.4 聚合物熔体的流变性	36	5.4 逐步聚合反应的实施方法	72
3.4.1 牛顿流体及非牛顿流体	36		
3.4.2 高分子流动的特点	38		
3.4.3 影响黏流温度 T_f 的因素	40		

5.4.1 熔融聚合	72
5.4.2 溶液聚合	72
5.4.3 界面缩聚	73
5.4.4 固相聚合	74
5.5 一些重要的逐步聚合物	74
5.5.1 聚酯	74
5.5.2 聚碳酸酯	75
5.5.3 聚酰胺	76
5.5.4 酚醛树脂	76
5.5.5 聚氨酯	78
5.5.6 环氧树脂	78
习题	79
参考文献	79

6.7 自由基聚合反应的实施方法	102
6.7.1 本体聚合	103
6.7.2 溶液聚合	103
6.7.3 悬浮聚合	103
6.7.4 乳液聚合	104
6.8 重要自由基聚合产物	108
6.8.1 低密度聚乙烯	108
6.8.2 聚氯乙烯	108
6.8.3 聚苯乙烯	108
6.8.4 聚甲基丙烯酸甲酯	108
6.8.5 聚丙烯腈	108
习题	109
参考文献	109

第 6 章 自由基聚合反应

6.1 概述	81
6.1.1 链式聚合反应的一般特征	81
6.1.2 链式聚合单体	82
6.2 自由基聚合基元反应	83
6.2.1 链引发反应	83
6.2.2 链增长反应	87
6.2.3 链终止	88
6.2.4 链转移反应	89
6.3 自由基聚合反应动力学	89
6.3.1 自由基聚合动力学方程	89
6.3.2 温度对聚合速率的影响	91
6.3.3 自加速现象	91
6.3.4 阻聚与缓聚	92
6.3.5 烯丙基单体的自阻聚作用	93
6.3.6 氧的阻聚和引发作用	93
6.4 自由基聚合反应产物的分子量	94
6.4.1 动力学链长及其与聚合度的关系	94
6.4.2 链转移对聚合度影响	94
6.5 自由基聚合反应热力学	96
6.5.1 聚合反应热力学特征	96
6.5.2 聚合热与单体结构的关系	97
6.5.3 聚合上限温度	98
6.6 活性/可控自由基聚合	99
6.6.1 活性聚合概念	99
6.6.2 实现活性/可控自由基聚合的策略	100
6.6.3 氮氧自由基 (TEMPO) 体系	100
6.6.4 原子转移自由基聚合	101
6.6.5 可逆加成-断裂链转移可控自由基聚合	101

第 7 章 离子聚合、配位聚合及开环

聚合	110
7.1 离子聚合	110
7.1.1 离子聚合特征	110
7.1.2 阳离子聚合	111
7.1.3 阴离子聚合	116
7.2 配位聚合	122
7.2.1 Ziegler-Natta 引发剂	122
7.2.2 配位聚合的一般描述	123
7.2.3 聚合物的立体异构	123
7.2.4 α -烯烃 Ziegler-Natta 聚合反应	124
7.2.5 高效 Ziegler-Natta 引发剂	127
7.2.6 α -烯烃 Ziegler-Natta 聚合工业应用	128
7.2.7 配位聚合的新型引发剂体系	129
7.3 开环聚合反应	132
7.3.1 概述	132
7.3.2 阳离子开环聚合反应	132
7.3.3 阴离子开环聚合反应	134
7.3.4 水解开环聚合	136
7.3.5 环酯开环聚合	137
7.3.6 环硅氧烷开环聚合	139
7.3.7 环烯烃的开环易位聚合	139
习题	140
参考文献	141

第 8 章 链式共聚合反应

8.1 概述	142
8.1.1 共聚物类型和命名	142
8.1.2 共聚反应的意义	143
8.2 二元共聚物的组成	143
8.2.1 共聚方程	143

8.2.2 共聚物组成曲线	144	10.1.2 弹性模量	183
8.2.3 共聚物成分分布及其控制	147	10.1.3 力学强度	184
8.3 竞聚率的测定	148	10.1.4 聚合物材料的拉伸性能	186
8.4 自由基共聚合	149	10.1.5 聚合物的高弹性	187
8.4.1 单体及自由基的反应活性	149	10.1.6 聚合物力学性能的影响 因素	188
8.4.2 单体、自由基活性的结构 因素	150	10.1.7 聚合物的力学松弛	189
8.4.3 $Q-e$ 方程	152	10.2 聚合物的耐热性能	190
8.4.4 自由基共聚合的应用	153	10.2.1 热变形性	190
8.5 离子型共聚合	154	10.2.2 热稳定性	190
习题	154	10.3 聚合物的电性能	191
参考文献	155	10.3.1 介电性能	191
第 9 章 高分子的化学反应	156	10.3.2 聚合物的介电击穿	194
9.1 高分子化学反应的特点、影响因素 与分类	156	10.3.3 导电性能	194
9.1.1 高分子化学反应的特点	156	10.3.4 静电现象	195
9.1.2 高分子化学反应的影响因素	157	习题	196
9.1.3 高分子化学反应的分类	159	参考文献	196
9.2 高分子的相似转变	159	第 11 章 功能高分子	197
9.2.1 新功能基的引入与功能基转换	159	11.1 吸附分离功能高分子	197
9.2.2 环化反应	162	11.1.1 概述	197
9.3 扩链与嵌段反应	163	11.1.2 吸附分离功能高分子骨架结构的 合成	197
9.3.1 扩链反应	163	11.1.3 化学吸附功能高分子	198
9.3.2 嵌段反应	165	11.1.4 物理吸附功能高分子	201
9.4 接枝反应	165	11.2 高分子试剂与高分子催化剂	202
9.4.1 高分子引发活性中心法	165	11.2.1 概述	202
9.4.2 功能基偶联法	168	11.2.2 高分子试剂与高分子催化剂的 优越性	203
9.4.3 大分子单体法	169	11.2.3 高分子试剂	203
9.5 交联反应	169	11.2.4 高分子催化剂	207
9.5.1 不饱和和橡胶的硫化	169	11.3 高分子分离功能膜	209
9.5.2 过氧化物交联与辐射交联	170	11.3.1 高分子分离功能膜及其分类	209
9.5.3 光聚合交联	170	11.3.2 高分子分离膜的分离机理	209
9.5.4 其他交联	172	11.3.3 高分子分离膜聚合物的选择	210
9.6 聚合物的降解反应	172	11.3.4 高分子分离膜的制备	211
9.6.1 热降解	173	11.3.5 膜分离过程	212
9.6.2 光降解	176	11.4 生物医用高分子材料	213
9.6.3 氧化降解	177	11.4.1 生物医用高分子材料的范畴 及其基本要求	213
9.6.4 聚合物的稳定化	178	11.4.2 修复性医用高分子	214
9.6.5 水解与生物降解	179	11.4.3 高分子药物	217
习题	181	11.5 导电高分子	218
参考文献	181	11.5.1 概述	218
第 10 章 聚合物材料的性能	182	11.5.2 导电聚合物应用	220
10.1 聚合物的力学性能	182	习题	223
10.1.1 应力与应变	182		

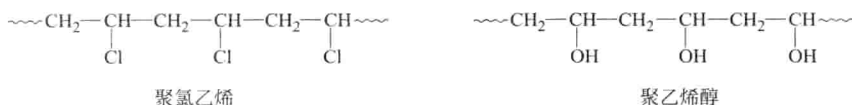
参考文献	223	12.3.3 注射成型	238
第 12 章 聚合物添加剂及成型加工	225	12.3.4 压延成型	239
12.1 聚合物添加剂	225	12.3.5 吹塑成型	240
12.1.1 增塑剂	225	12.3.6 模压与传递模压	242
12.1.2 填料与增强剂	227	12.3.7 层压成型	243
12.1.3 稳定剂	229	12.3.8 浇注成型	243
12.1.4 阻燃剂	230	12.3.9 发泡成型	244
12.1.5 着色剂	232	12.3.10 涂覆成型	244
12.1.6 润滑剂	233	12.3.11 热成型	245
12.1.7 抗静电剂	233	12.4 橡胶成型加工	246
12.1.8 生物抑制剂	234	12.4.1 干胶成型加工	246
12.2 聚合物的加工性	234	12.4.2 胶乳成型加工	246
12.2.1 聚合物的聚集态与加工性	234	12.5 纤维成型加工	248
12.2.2 聚合物的可加工性	235	12.5.1 纺丝方法	248
12.3 塑料的成型加工	236	12.5.2 化学纤维的后加工	249
12.3.1 塑料成型加工物料的配制	236	习题	250
12.3.2 挤出成型	237	参考文献	250

第 1 章 绪 论

1.1 高分子的基本概念

高分子也称聚合物分子或大分子，其分子结构由许多重复单元通过共价键有规律地连接而成，一般具有高的分子量，其中的重复单元由相应的小分子（事实上的或假想的）衍生而来。如聚氯乙烯分子由许多重复单元 $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{CH—}}$ 组成，该重复单元由相应的小分子氯乙烯

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 衍生而来；聚乙烯醇分子同样也由许多重复单元 $\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH—}}$ 组成，但由于现实中不存在乙烯醇，该聚合物实际上并不能由乙烯醇聚合而成，而是由聚乙酸乙烯酯醇解得来的，但概念上可看作由乙烯醇这一假想的小分子衍生而来。

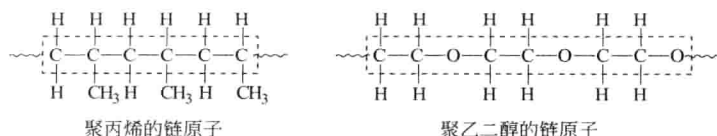


高的分子量是相对于一般的小分子化合物而言的，但并没有严格的界限，一般将分子量在 $10^4 \sim 10^6$ 的叫高聚物分子，而将分子量低于 10^4 的聚合物分子叫低聚物分子，各有特性和相应的应用领域，都是高分子科学的研究对象。

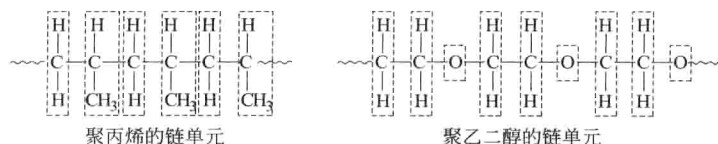
由许多单个高分子（聚合物分子）组成的物质称高分子化合物或称聚合物。严格意义上，高分子（或聚合物分子）与高分子化合物（或聚合物）是两个不同层面上的概念，高分子或聚合物分子是分子层面上的概念，指的是单个的分子；而高分子化合物（聚合物）则是物质层面上的概念，指的是由许多单个的高分子所组成的物质。但在实际应用中，常常不对两者加以区分。

所有的高分子都是由小分子通过一定的化学反应衍生而来的，由小分子生成高分子的反应过程叫聚合反应。能够进行聚合反应，并在聚合反应后构成所得高分子的基本结构单元的小分子叫单体分子。一个聚合反应体系中可以只有一种单体，也可以有两种或两种以上的单体。

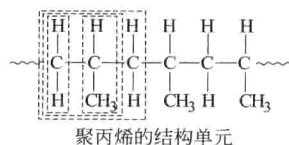
高分子可看作是由许多重复单元所组成的一条长链，长链上有时会分布一些分支，长链的主干部分称为高分子的主链，分支部分称为高分子的支链。组成高分子主链骨架的单个原子称为链原子，如聚丙烯的链原子全是碳原子，而聚乙二醇的链原子则包括碳原子和氧原子。



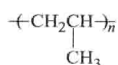
由链原子及其所连接的原子或取代基组成的原子或原子团称为链单元，如聚丙烯主链上的链原子 C 及其所连接的 H 和 CH_3 组成两种链单元 $\text{—CH}_2\text{—}$ 和 $\text{—CH(CH}_3\text{)—}$ 。相似地，聚乙二醇的链原子 C 及其所带的 H 组成链单元 $\text{—CH}_2\text{—}$ ，而链原子 O 上不带取代基，因而它单独组成一个链单元，如虚线框所示：



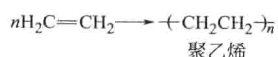
构成高分子主链结构组成的单个原子或原子团称为结构单元，它可包含一个或多个链单元。以聚丙烯为例， $-\text{CH}_2-$ 既是一个链单元，也是一个结构单元，同样地， $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 既是一个链单元也是一个结构单元，两者又共同组成一个更大的结构单元 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，依次类推。但其所带的 $-\text{CH}_3$ 是侧基团，它单独并不能构成一个链单元或结构单元。



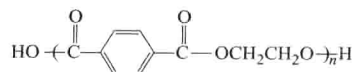
每个高分子都是由许许多多重复的结构单元所组成的，重复组成高分子分子结构的最小的结构单元称为重复结构单元 (constitutional repeating unit, CRU)。以聚丙烯为例，其分子结构中的重复单元既可以看作是一 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，也可以看作是一 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ，甚至更大，但重复结构单元就定义为其中最小的重复单元，即一 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 。在写高分子结构式时，为了简单起见，常用重复结构单元加括弧再在括弧右下角加下标 n 来表示，下标 n 代表高分子中所含的重复结构单元的数目，如聚丙烯的结构式可写为：



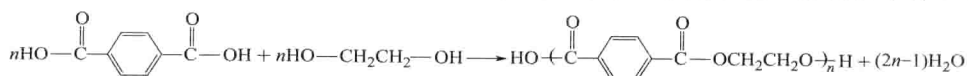
高分子是由单体分子经由聚合反应衍生而来的，高分子分子结构中由单个单体分子衍生而来的最大的结构单元称为单体单元。单体单元与重复结构单元不同，单体单元是一个基于聚合反应过程的概念，而重复结构单元是基于高分子分子结构的概念。如聚乙烯由乙烯聚合而成：



其单体单元为一 CH_2CH_2- ，而其重复结构单元则为一 CH_2- ，但在写聚乙烯结构式时，习惯上还是以其单体单元来表示，聚四氟乙烯亦如此。由于重复结构单元是基于高分子分子结构的概念，同种高分子的重复结构单元是相同的，与所用单体无关；单体单元则不同，同种高分子由不同单体合成时，其单体单元就可能不一样。如聚对苯二甲酸乙二酯的结构式为：

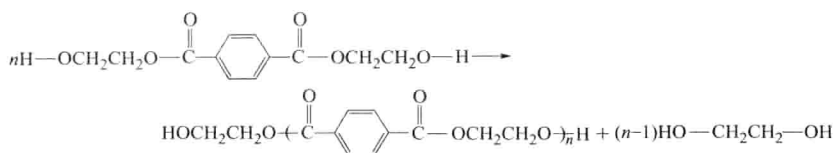


不管它由何种单体聚合而成，其重复结构单元始终是 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ，但单体单元则可能因所用单体不同而异，如果使用的单体是对苯二甲酸和乙二醇两种单体，即：



那么相应地就会生成两种单体单元，分别为 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$ 和一 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ；而假设聚合反应

时用的是对苯二甲酸二乙二酯一种单体, 即:



则只会生成一种单体单元, 其结构与重复结构单元相同。

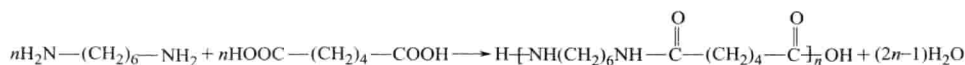
单个聚合物分子中所含单体单元的数目称为该聚合物分子的聚合度。与单体单元相似, 它也是一个基于聚合反应过程的概念, 即使是同一聚合物, 也可能因使用的单体不同而具有不同的聚合度。以上述聚对苯二甲酸乙二酯为例, 当由对苯二甲酸和乙二醇两种单体合成时, 其聚合度应是两种单体单元的数目之和, 由于每个重复结构单元含有两个单体单元, 因此其聚合度为重复结构单元数的两倍, 即 $2n$; 而当用对苯二甲酸二乙二酯一种单体合成时, 所得聚合物分子的单体单元与重复结构单元相同, 因此其聚合度与重复结构单元数相同, 都为 n 。虽然对于一般的聚合物应用, 细究其聚合度的这种差异没有实际意义, 但是对于聚合物合成反应的控制却是非常重要的。

高分子链的末端结构单元称为末端基团, 由于通常聚合物的分子量很大, 末端基团相对于整个高分子而言是很小的组成单元, 而且通常是未知的, 因此若非需要特别指出末端基团, 在书写高分子的结构式时, 常忽略不写。假如高分子的末端基团是反应性的, 能进一步进行聚合反应, 这样的高分子称为遥爪高分子或预聚物分子, 其反应性末端基团常常是有目的地引入的。

1.2 聚合反应与聚合反应的单体

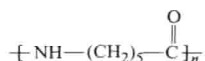
理论上, 所有能够在两分子间形成稳定共价键连接的化学反应都可用作聚合反应。但实际上由于各种因素的限制, 能够用于合成高分子量聚合物的反应并不多。

早期由于合成聚合物的聚合反应为数不多, 曾根据单体分子与其所生成的聚合物分子在组成和结构上的变化, 把聚合反应分为加聚反应和缩聚反应。加聚反应是指聚合产物分子中单体单元的组成与相应单体分子的组成相同的聚合反应, 其聚合产物称加聚物, 如由氯乙烯合成聚氯乙烯; 缩聚反应是指聚合产物分子中单体单元的组成比相应单体分子的组成少若干原子的聚合反应, 在聚合反应过程中伴随有水、醇等小分子副产物生成, 其聚合产物称缩聚物。如己二酸和己二胺合成聚酰胺 66:

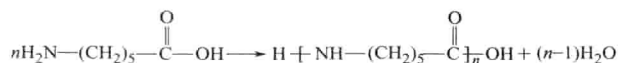


聚合产物的单体单元分别为 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$, 与相应的单体分子相比, 共少了两分子的 H_2O 。

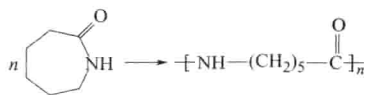
但随着高分子化学的发展, 新的聚合反应不断开发, 这种分类方法就越来越难以适应, 如聚酰胺 6 的结构式为:



当它由氨基己酸聚合而得时, 其单体单元的组成比单体分子的组成少一分子的 H_2O :



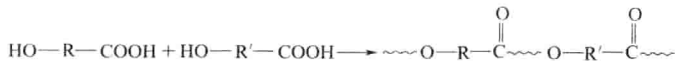
但如果由己内酰胺开环聚合合成时, 所得产物分子的单体单元的组成与单体分子一致:



很难再以上述的分类方法将聚酰胺 6 归属于加聚物或缩聚物，因此有必要对聚合反应进行更合理的分类。

随着对聚合反应研究的深入，根据聚合反应机理和动力学的不同，把聚合反应分为逐步聚合反应 (step-growth polymerization) 和链式聚合反应 (chain-growth polymerization) 两大类。逐步聚合反应是指在聚合反应过程中，聚合物分子是由体系中的单体分子以及所有聚合度不同的中间产物分子之间通过缩合或加成反应生成的，聚合反应可在单体分子以及任何中间产物分子之间进行。其中聚合物分子通过缩合反应生成的称为缩合聚合反应，简称缩聚反应；聚合物分子通过加成反应生成的称为逐步加成聚合反应。而链式聚合反应是指在聚合反应过程中，单体分子之间不能发生聚合反应，聚合反应只能发生在单体分子和聚合反应活性中心之间，单体和聚合反应活性中心反应后生成聚合度增大的新的活性中心，如此反复，生成聚合物分子。

同一聚合反应体系中可以有一种或多种单体，根据参与聚合反应单体种类的多少以及所得聚合物的分子结构特性，可将聚合反应分为均聚反应和共聚反应。由一种单体参与的聚合反应为均聚反应，所得的聚合物为均聚物，例如由氯乙烯单体合成聚氯乙烯均是均聚反应，所得聚氯乙烯为均聚物；而由两种以上单体参与的聚合反应既可能是均聚反应，也可能是共聚反应，不能简单地由实际上参与聚合反应单体种类的多少来判断，而应该根据聚合物分子所含的重复结构单元的种类与性质来区分。如果聚合物分子结构中有且只有一种重复结构单元、并且该重复结构单元可以只由一种（实际的、隐含的或假想的）单体衍生而来，则该聚合物为均聚物，否则为共聚物。一种简单的区分方法是看体系中的单体是否能分别单独进行聚合反应，若其中至少有一种单体能单独进行聚合反应，则该体系为共聚反应；若体系中的单体都不能单独进行聚合反应，聚合反应必须通过不同单体相互之间的反应进行，则该聚合反应为均聚反应。具体而言，对于链式聚合反应，若体系中存在两种单体时，由于单体和单体之间不能发生聚合反应，因此聚合反应不是通过单体相互之间的反应进行的，而是通过不同单体分别与聚合活性中心之间的反应进行的，也就是说不同单体可分别单独进行聚合反应，因此两种以上单体参与的链式聚合反应总是共聚反应；而对于逐步聚合反应，有些两种单体参与的聚合体系，聚合反应只能通过不同单体之间的反应进行，两种单体各自都不能单独进行聚合反应，如对苯二甲酸和乙二醇聚合生成聚对苯二甲酸乙二酯的聚合体系中，对苯二甲酸和乙二醇在聚合条件下都不能单独进行聚合反应，聚合反应只能发生在对苯二甲酸的 --COOH 和乙二醇的 --OH 之间，因此该聚合反应为均聚反应，实际上该聚合反应可看作是由两种单体反应生成的“隐含单体”——对苯二甲酸单乙二酯 ($\text{HOOC--Ph--COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 这一种单体参与的聚合反应；如果两种单体中至少有一种可单独进行聚合反应，则该聚合反应为共聚反应，如由两种不同的羧基酸参与的聚合反应，聚合反应可在两单体间进行，也可由其中一种单体单独进行，因此该反应为共聚反应，产物分子结构中找不到唯一的重复结构单元，为共聚物：



三种以上单体参与的逐步聚合反应很难得到只含有一种重复结构单元的聚合物分子，一般都为共聚反应。

共聚物根据其重复结构单元连接方式的不同可分为交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚

物和接枝共聚物。以含两种重复结构单元的共聚物为例，两种重复结构单元在分子链上有规律地相间连接的为交替共聚物；两种重复结构单元毫无规律地紊乱连接的为无规共聚物；两种重复结构单元在聚合物分子主链上分别成段出现的为嵌段共聚物；若以其中一种重复结构单元构成的分子链为主链，而另一种重复结构单元构成的分子链以支链形式连接在主链上的，这种共聚物为接枝共聚物。若以 A 和 B 分别代表两种不同的重复结构单元，则上述四种共聚物的分子结构可示意如下：

交替共聚物： $\sim\sim\sim\text{ABABABABAB}\sim\sim\sim$ ，A 和 B 相间连接

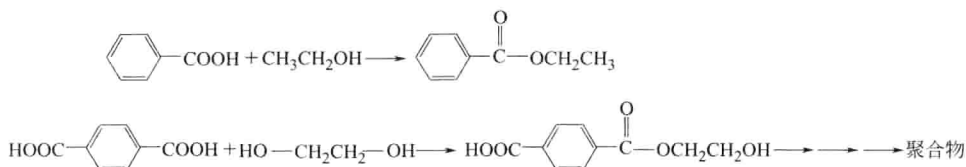
无规共聚物： $\sim\sim\sim\text{ABBABAABAB}\sim\sim\sim$ ，A 和 B 的连接无规律可循

嵌段共聚物： $\sim\sim\sim\text{AAAAAAAAABBBBBBBBBB}\sim\sim\sim$ ，A 和 B 在分子链上成段出现

接枝共聚物： $\sim\sim\sim\text{AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA}\sim\sim\sim$
 $\text{BBBBBB}\quad\text{BBBBB}\quad\text{BBBBBB}$ ，以 A 组成的长链为主链，B 组成的

的长链以支链形式连接在主链上

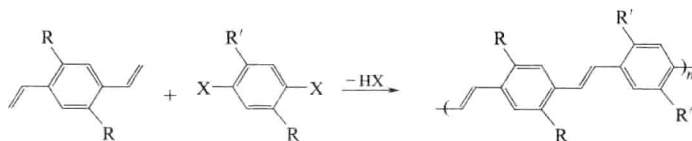
能够进行聚合反应的单体分子都必须含有两个以上的反应点，只含有一个反应点的小分子之间的反应不能得到聚合物，只能得到另一种小分子。如苯甲酸和乙醇反应时两者结合得到苯甲酸乙酯，苯甲酸乙酯不能继续与苯甲酸或乙醇结合得到聚合度更大的产物；而对苯二甲酸与乙二醇的反应不同，两者结合所得的产物分子仍带有未反应的羧基和/或羟基，可继续与对苯二甲酸或乙二醇反应，并且相互之间也能发生反应，如此继续得到聚合物。



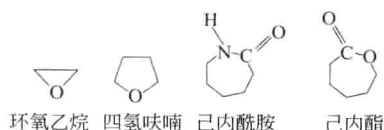
单体所含的反应点可以是功能基，也可以是不饱和键（每个不饱和键既可视作单个的功能团，也可看作含两个反应点，视具体情况而定）。概括起来主要有以下三大类：

(1) 含两个以上功能基的单体 如羟基酸（ HO-R-COOH ）、氨基酸（ $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ ）、二元胺（ $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$ ）、二元羧酸（ HOOC-R-COOH ）、二元醇（ HO-R-OH ）等。这类单体的聚合反应通过单体功能基之间的反应进行，为逐步聚合反应。

(2) 含多重键的单体 包括含 $\text{C}=\text{C}$ 双键的单体，如乙烯、丙烯、苯乙烯等；含 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的单体，如乙炔及取代乙炔等；含 $\text{C}=\text{O}$ 双键的单体，如醛类单体等。这类单体可通过多重键与聚合反应活性中心加成进行链式聚合反应；如果单体含有两个以上多重键，也可通过多重键与其他单体所含功能基之间的反应进行逐步聚合反应，如二乙烯基苯可和二卤代苯之间通过 Heck 反应脱 HX 进行逐步聚合反应：



(3) 杂环单体 包括环氧化物、环醚、内酰胺、内酯等。如：



这类单体可进行开环链式聚合反应。

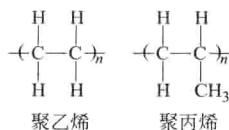
1.3 高分子化合物的分类

高分子化合物的种类繁多，其分类方法也可有多种角度。

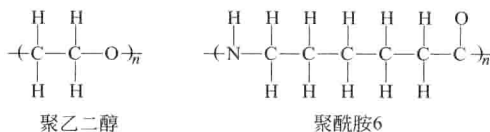
根据高分子化合物的来源可分为三类：①天然高分子化合物，即自然界天然存在的高分子化合物，如淀粉、蛋白质、纤维素等；②半天然高分子化合物，经化学改性后的天然高分子化合物，如由纤维素和硝酸反应得到的硝化纤维素、由纤维素和乙酸反应得到的乙酸纤维素等；③合成高分子化合物，由单体通过人工合成的高分子化合物，如由乙烯聚合得到聚乙烯等。

根据高分子链原子组成的不同也可分为三类：①链原子全部由碳原子组成的碳链高分子，如聚乙烯、聚丙烯等；②链原子除碳原子外，还含 O、N、S 等杂原子的杂链高分子，如聚乙二醇的链原子包括 C 和 O，聚酰胺 6 的链原子包括 C 和 N；③链原子由 Si、B、Al、O、N、S、P 等杂原子组成，不含 C 原子的元素有机高分子，如聚二甲基硅氧烷的链原子只有 Si 和 O。

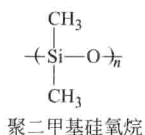
碳链高分子：



杂链高分子：



元素有机高分子：



根据高分子化合物的性能和用途可分为塑料、纤维、橡胶、涂料、胶黏剂和功能高分子。塑料指的是以聚合物为基础，加入（或不加）各种助剂和填料，经加工形成的塑性材料或刚性材料；纤维是指纤细而柔软的丝状聚合物材料，长度至少为直径的 100 倍；橡胶是指具有可逆形变的高弹性聚合物材料。以上三类为聚合物材料中用量最大的三大品种。涂料是指涂布于物体表面能形成坚韧的薄膜，主要起装饰和保护作用的聚合物材料；胶黏剂是指能通过黏合的方法将两种物体表面粘接在一起的聚合物材料；功能高分子是指具有特殊功能与用途但通常用量不大的精细高分子材料，功能高分子的研究常常涉及高分子各个基础学科之间、高分子学科与其他学科领域与应用领域之间的相互交叉与渗透，是高分子科学的热门研究领域之一。需要注意的是该分类方法的依据是聚合物的性能和用途，而不是聚合物的化学组成。由于化学组成相同的聚合物也可能具有不同的用途，如某聚合物可能既可用于涂料，也可用于胶黏剂；某些聚合物既可用作纤维，也可用作塑料。因此该分类方法的不同高分子化合物种类之间可能有化学组成上的交集。

1.4 高分子的命名

天然高分子一般具有与其来源、化学性质与功能、主要用途相关的专用名称。如纤维素（来源）、核酸（来源与化学性质）、酶（化学功能）、淀粉（主要用途）等。合成高分子的命

名方法主要有两种：基于起始单体的来源命名法和基于聚合物分子重复结构单元的系统命名法。

1.4.1 来源命名法

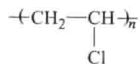
来源命名法是根据聚合物合成时所用单体进行命名的，并不描述聚合物分子的实际结构。命名时可有几种情形。由一种单体合成的均聚物，通常是在实际或假想的单体名称前加前缀“聚”，简单的例子如聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇等，实际上这些聚合物分子中并不含有苯乙烯、乙酸乙烯酯等结构。由两种以上单体合成的高分子，如果是由链式聚合反应合成，所得聚合物为共聚物，一般在两单体名称或简称之间加“-”，再加“共聚物”后缀，如由乙烯和乙酸乙烯酯共聚反应所得的聚合物命名为“乙烯-乙酸乙烯酯共聚物”；如果是由逐步聚合反应合成，若所得聚合物为均聚物，即两种单体聚合时可生成一种“隐含单体”，命名时常在两种单体生成的“隐含单体”名称前加前缀“聚”，如对苯二甲酸与乙二醇的聚合反应产物叫“聚对苯二甲酸乙二醇酯”，己二酸和己二胺的聚合产物叫“聚己二酰己二胺”等；若所得聚合物为共聚物，则其命名与链式聚合反应的共聚物命名方法相同；有些逐步聚合反应所得产物非常复杂，常常是由多种结构不同的产物组成的混合物，在此情形下，对聚合物命名时常在两种单体的名称或简称后加后缀“树脂”，如苯酚与甲醛的聚合产物叫苯酚-甲醛树脂，简称“酚醛树脂”，尿素和甲醛的聚合产物叫“脲醛树脂”等。

此外，还有一种基于聚合物分子结构中单体单元之间相互连接的特征功能基的命名法，即在特征功能基名称前加前缀“聚”，如由二元酸和二元胺所得聚合物分子中单体单元之间相互连接的功能基为酰胺基（ $-\text{NH}-\text{CO}-$ ），因此所得聚合物称为聚酰胺，类似的有聚氨酯（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）、聚酯（ $-\text{CO}-\text{O}-$ ）、聚醚（ $-\text{C}-\text{O}-$ ）等。显然，这种命名法指的是某一类的高分子，而不是指个别的高分子。

1.4.2 系统命名法

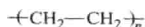
系统命名法是以聚合物的分子结构为基础的命名法，根据 IUPAC 命名法则对聚合物分子的重复结构单元进行命名。命名时一般遵循以下次序：①确定重复结构单元；②按 IUPAC 命名法则排出重复结构单元中的二级单元顺序，如主链上带取代基的碳原子排在前，含原子最少的基团先写等；③给重复结构单元命名，按小分子有机化合物的 IUPAC 命名规则给重复结构单元命名；④给重复结构单元的命名加括弧，并冠以前缀“聚”。

如聚氯乙烯的分子结构如下：



其重复结构单元为 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ ，按照主链上带取代基的碳原子排在前的规定，带 $-\text{Cl}$ 取

代基的碳原子排序为 1，其重复结构单元的名称为 1-氯代-1,2-亚乙基，因此聚氯乙烯的系统命名为聚(1-氯代-1,2-亚乙基)；再如聚乙烯的分子结构为：



但其重复结构单元与单体单元不同，为 $-\text{CH}_2-$ ，因此聚乙烯的系统命名为聚(亚甲基)；聚乙二醇的重复结构单元为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ，主链中 O 基团所含原子最少，写在前，其系统命名为聚(氧化 1,2-亚乙基)；聚酰胺 66 的重复结构单元为 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ ，其中亚氨基所含原子数少，写在前，其系统命名为聚(亚氨基-六亚甲基-亚氨基-己二酰)。

两种命名法各有优缺点，来源命名法简单易懂，但不够严谨，有时易引起混淆。系统命

名法非常严谨，每一种聚合物的命名是唯一的，不会产生混淆，但其名称往往显得冗长烦琐，复杂难懂，不易被广泛采用，通常用于档案性质的文件，而且如果聚合物的分子结构不是完全确定时，很难用系统命名法对其命名。因此在很多情况下，常常在同一聚合物名称中将两种方法混合使用。

1.5 高分子科学简史

高分子科学的发展与人类对高分子材料的需求与利用水平的提高密切相关。为了生存，人类从来就没有离开过对天然高分子化合物的利用，如充饥用的淀粉、蛋白质等，御寒用的棉、麻、丝等，以及建筑和制造生产工具用的竹、木等。15 世纪时，美洲玛雅人就已经学会用天然橡胶做容器、雨具等生活用品。19 世纪 40 年代到 20 世纪初，人类开始对天然高分子化合物进行化学改性以提高其使用性能或赋予新的应用。如 1839 年美国人 Charles Goodyear 发明了天然橡胶的硫化，使其由硬度低、遇热软化发黏、遇冷发脆断裂变成了在宽温度范围内坚韧而有弹性，大大地提高了天然橡胶的实用价值。1846 年 Schonbein 利用硝酸和硫酸对天然纤维素进行改性制得硝化纤维素，赋予纤维素新的应用。1869 年 Hyatt 把硝化纤维素、樟脑和乙醇的混合物在高压下加热，得到了人类历史上第一种人工合成塑料——“赛璐珞”；1887 年用硝化纤维素的溶液进行纺丝，制得了人类历史上第一种人造丝。

高分子的发展在 20 世纪初开始进入了人工合成高分子阶段，缩聚反应和自由基聚合相继取得突破，并逐渐建立起高分子科学的理论基础。1907 年 Baekeland 用苯酚与甲醛反应得到人类历史上第一个合成高分子——酚醛树脂。相对于高分子化合物的合成与应用，高分子理论体系的建立明显滞后，在相当长时期内，人们一直把高分子化合物看作是由小分子通过分子间的相互作用聚集而成的“有机胶体”，小分子之间并没有共价键形成。直到 1920 年 Staudinger（1953 年诺贝尔化学奖）才在其发表的论文中明确提出了高分子概念，指出高分子是由许多单个的小分子通过共价键结合在一起的大分子。1926 瑞典化学家 Svedberg 等人设计出一种超离心机，并用它测定了蛋白质的分子量，证明其分子量为几万到几百万，从而给 Staudinger 的高分子概念提供了有力的支持。高分子概念从此逐渐被人们广为接受。在此期间，人们在高分子合成上继续取得新的突破。1926 年合成了聚氯乙烯，并于 1927 年实现了工业化生产。1930 年合成了聚苯乙烯。1931 年 Carothers 利用小分子有机化学中熟知的缩合反应通过“逐步”方法合成了聚酰胺 66，并在此基础上建立起了缩聚反应理论，高分子科学理论体系进一步得到丰富。不久，乙烯基单体（ $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ）的自由基聚合理论也逐渐建立。同时 Flory（1974 年诺贝尔化学奖）等在高分子溶液理论、高分子分子量测定以及聚合反应原理等方面取得重大进展，从而奠定了高分子科学发展的坚实基础。到了 20 世纪 50 年代 Ziegler-Natta（1963 年共获诺贝尔化学奖）催化剂研究成功，乙烯的低压聚合和丙烯的定向聚合实现工业化生产，使高分子工业的发展进入了一个崭新的时代，之后新的聚合方法不断出现，新的高分子品种不断开发，从而进一步促使高分子科学工作者深入地去研究它们的性能，并进一步探索其性能与结构之间的关系，同时进行加工技术和应用的开发。20 世纪 70 年代起不仅继续研究以力学特性为中心的高分子材料，而且还大力开展具有特殊功能的高分子材料的研究，一些新的合成方法、表征手段、高新材料等高分子材料等的研究、开发和应用，大大超出了传统高分子的范畴，使高分子学科的发展进入一崭新时期。期间有重大影响的是白川秀树、Alan G. MacDiarmid 和 Alan J. Heeger 对导电聚合物的发现和发展（2000 年诺贝尔奖），从此开辟高分子研究的崭新领