



“十二五”国家重点图书出版规划项目  
材料科学研究与工程技术系列

# 材料科学基础 高分子材料分册

Foundations of Materials Science *Polymer Materials*

- 主 编 温笑菁
- 副主编 陈莹莹 吴海燕

哈尔滨工业大学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目  
材料科学研究与工程技术系列

# 材料科学基础

## 高分子材料分册

主 编 温笑菁  
副主编 陈莹莹 吴海艳

哈尔滨工业大学出版社

## 内容提要

本书论述了高分子的物理和化学的基础理论问题,并简要介绍了各类高分子材料的基础知识。全书共分6章,内容包括高分子概述、高分子的结构、高分子的合成、高分子的分子运动和力学状态、高分子的性能及高分子合成材料。

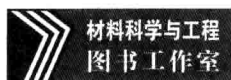
本书为高等院校高分子材料科学与工程专业的教材,同时本书对从事高分子材料生产、加工、应用及研究的工程技术人员也具有重要的参考价值。

## 图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础. 高分子材料分册/温笑菁主编. —哈尔滨:  
哈尔滨工业大学出版社, 2015. 1  
ISBN 978 - 7 - 5603 - 4579 - 6

I. ①材… II. ①温… III. ①材料科学—高等学校—教材  
②高分子材料—高等学校—教材 IV. ①TB3 ②TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 188347 号



责任编辑 何波玲  
出版发行 哈尔滨工业大学出版社  
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006  
传 真 0451 - 86414749  
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>  
印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂  
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 18 字数 413 千字  
版 次 2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978 - 7 - 5603 - 4579 - 6  
定 价 38.00 元

---

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

# 前 言

高分子材料科学基础是一门内容广阔、与其他许多学科交叉渗透、相互关联的综合性学科。目前,高分子材料科学的发展非常迅猛,同时对人才的培养提出了新的要求,不仅需要培养掌握高分子物理和高分子化学方面的基础知识的专业人才,更需要培养各种高分子材料如塑料、橡胶、纤维的应用性人才。

本书从材料的四个要素出发,即材料的合成、材料的结构、材料的性能和材料的使用性能,阐述了高分子材料领域内的基础共性规律,并对三大高分子合成材料做了简要介绍。本书在参考国内外众多高分子相关教材基础上,以讲清基础理论,特别辅以典型案例,注重实际应用,提高学生分析问题和解决问题的能力为目标,融合了物理化学、有机化学、物理学的基本理论,突出基础性、系统性和实用性,为专业学习和未来的材料研究与制备奠定理论基础。

本书在多年教学基础上,根据当前高分子材料的研究及发展形势,在编写过程中,注意突出了以下特色:

①本着培养创新应用型人才的目标,书中提供大量的导入案例和分析案例供读者分析、研究,培养读者应用能力,同时包含了必要的理论推导作为参考,可以有选择地使用。

②将高分子化学、高分子物理、高分子材料等课程融为一体,并加强与其他材料学科的相互贯通。

③注重阐述高分子科学中重要的基本概念、基本知识、基本原理和基本规律。

④加入现代新材料的内容,介绍其应用与发展前沿。

本书由东北大学秦皇岛分校资源与材料学院温笑菁主编,陈莹莹、吴海艳任副主编。感谢何伟、马麟、贾月荣、郑慧研为本书编写所做的贡献。感谢哈尔滨工业大学出版社对本教材的出版给予的大力帮助和直接支持。

限于编者水平,书中疏漏之处在所难免,敬请读者和同行给予指正。

编 者

2014 年 5 月

# 目 录

<b>第 1 章 高分子概述</b> .....	1
1.1 高分子的基本概念 .....	1
1.2 高分子的分类 .....	2
1.3 高分子的命名 .....	6
拓展阅读 高分子材料发展史大事记 .....	7
习题 .....	9
<b>第 2 章 高分子的合成</b> .....	10
2.1 逐步聚合反应 .....	10
2.2 线形缩聚反应 .....	13
2.3 自由基聚合 .....	24
2.4 自由基共聚合 .....	54
2.5 离子聚合、配位聚合及开环聚合 .....	63
2.6 聚合物的化学反应 .....	90
拓展阅读 拓扑结构高分子的点击合成 .....	104
习题 .....	106
<b>第 3 章 高分子的结构</b> .....	108
3.1 高分子的链结构 .....	109
3.2 高分子的凝聚态结构 .....	125
拓展阅读 聚合物分散液晶显示器 .....	148
习题 .....	149
<b>第 4 章 高分子分子运动与力学状态</b> .....	151
4.1 高分子运动的特点 .....	151
4.2 高分子的力学状态 .....	152
4.3 高分子的玻璃化转变 .....	155
4.4 聚合物熔体流变性 .....	161
拓展阅读 熔体高分子链形态模型 .....	168
习题 .....	169
<b>第 5 章 聚合物的性能</b> .....	170
5.1 高分子的溶液性质 .....	170
5.2 聚合物的力学性质 .....	181

5.3 高分子材料的热性能 .....	211
5.4 高分子材料的电学性能 .....	213
5.5 高分子的光学性质 .....	220
扩展阅读 导电聚合物——聚苯胺.....	222
习题.....	223
<b>第 6 章 高分子材料</b> .....	<b>224</b>
6.1 塑料 .....	225
6.2 橡胶 .....	255
6.3 合成纤维 .....	268
扩展阅读 夜光纤维.....	279
习题.....	280
<b>参考文献</b> .....	<b>281</b>

# 第 1 章 高分子概述

棉、麻、丝、木材、淀粉等都是天然高分子化合物,从某种意义上来说,甚至连人本身也是一个复杂的高分子体系。在过去漫长的岁月中,人们虽然天天与天然高分子物质打交道,但对它们的本性却一无所知。现在我们已认识什么是高分子,并建立了颇具规模的高分子合成工业,生产出五光十色的塑料、美观耐用的合成纤维、性能优异的合成橡胶,致使高分子合成材料与金属材料、无机非金属材料并列构成材料世界的三大支柱。面对这一辉煌成就,我们不能不缅怀高分子科学的奠基人、德国化学家施陶丁格。

1922年,施陶丁格提出了高分子是由长链大分子构成的观点,动摇了传统的胶体理论的基础。胶体论者坚持认为,天然橡胶是通过部分价键缔合起来的,这种缔合归结于异戊二烯的不饱和状态。他们自信地预言:橡胶加氢将会破坏这种缔合,得到的产物将是一种低沸点的低分子烷烃。针对这一观点,施陶丁格研究了天然橡胶的加氢过程,结果得到的是加氢橡胶而不是低分子烷烃,而且加氢橡胶在性质上与天然橡胶几乎没有区别。该结论增强了他关于天然橡胶是由长链大分子构成的信念。随后他又将研究成果推广到多聚甲醛和聚苯乙烯,指出它们的结构同样是由共价键结合形成的长链大分子。

1932年,施陶丁格总结了自己的大分子理论,出版了划时代的巨著《高分子有机化合物》,成为高分子科学诞生的标志。认清了高分子的面目,合成高分子的研究就有了明确的方向,从此新的高分子被大量合成,高分子合成工业获得了迅速的发展。为了表彰施陶丁格在建立高分子科学上的伟大贡献,1953年他被授予诺贝尔化学奖。

## 1.1 高分子的基本概念

高分子又称为聚合物或大分子,它是由许多重复单元通过共价键有规律地连接而成的分子,具有高的相对分子质量。高的相对分子质量是相对于一般的小分子化合物而言,并无严格界限,一般将相对分子质量为  $10^4 \sim 10^6$  的聚合物称为高聚物,而相对分子质量低于  $10^4$  的聚合物称为低聚物。

严格地讲,高分子与聚合物的概念为并不等同,高分子有时专指一个大分子,而聚合物则是许多大分子的聚集体,但通常这两个词是相互混用的。

高分子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称为聚合反应,用于合成高分子的低分子原料称为单体。一个聚合反应体系中可以只有一种单体,也可以有两种以上的单体。

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”,是构成大分子链的最小重复结构,也简称为“重复单元”。由一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称为结构单元。与单体的化学组成完全相同只是化学结构不同的结构单元称为单体单元。对于由一种单体聚合形成的聚合物,其重复结构单元也就是

结构单元;但对于由两种或两种以上单体聚合形成的聚合物,其重复结构单元就不等于结构单元了。图 1.1 是聚氯乙烯和尼龙-66 的结构式,对于聚氯乙烯来说,它的结构单元就是重复单元,即单体单元,而尼龙-66 是由两种单体合成的高分子缩聚物,其重复单元由两种结构单元组成,但此高分子没有单体单元,这是由于合成过程中消除小分子水而失去了一些原子,所以这种结构单元不宜再称为单体单元。

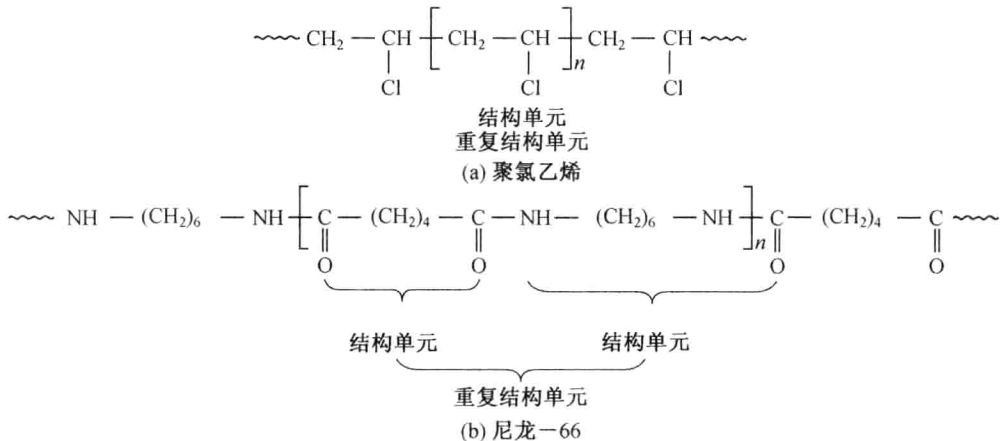


图 1.1 聚氯乙烯和尼龙-66 的结构单元与重复结构单元

不同的聚合物有不同的重复结构单元,重复结构单元反映了聚合物的化学性质,因而也决定了它的性质。结构单元有时也称为链节,这就意味着,整个高分子是由许许多多的链节以共价键结合而成的一条长链,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。

图 1.1 中主链上括号右下方的  $n$  表示大分子链中结构单元(或重复单元)的数目,称为聚合度。聚合度常用符号  $DP$  表示,也可用  $X$  表示。聚合物的相对分子质量  $M$  是聚合度  $DP$ (或结构单元数  $n$ )与结构单元的相对分子质量  $M_0$  的乘积,即

$$M = DP \cdot M_0 \quad (1.1)$$

如常用聚氯乙烯的聚合度为 600~1 600,其结构单元相对分子质量为 62.5,因此其相对分子质量为 4 万~10 万。

## 1.2 高分子的分类

聚合物的分类方法很多,在此主要介绍几种常见的分类方法。

### (1) 按性质和用途分类

根据高分子化合物的性质和用途可分为塑料、纤维、橡胶、涂料、胶黏剂和功能高分子。塑料是指以聚合物为基础,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黏结在一起的聚合物材料。功能高分子材料泛指那些具有独特物理特性(如光、电、磁等)或化学特性(如反应、催化等)或生物特性(治疗、相容、生物降解等)的新型高分子材料,它是高分子材料科学领域中发展最快、最具重要意义的新领域。

### (2)按来源分类

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,如由乙烯聚合得到的聚乙烯等。

### (3)按高分子主链元素结构分类

聚合物按主链元素结构可分为碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机聚合物。

碳链聚合物的主链全部由碳原子构成,多属加聚物(见表 1.1)。杂链聚合物的主链上除有碳原子外还有氧、氮、硫等杂原子,多属缩聚物(见表 1.2)。元素有机聚合物主链上不含有碳原子,主要由硅、氧、铝、硼、钛、氮、锡、磷等元素组成(见表 1.2)。

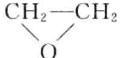
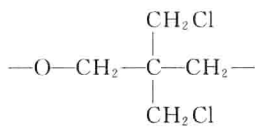
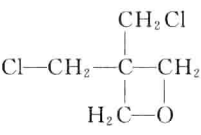
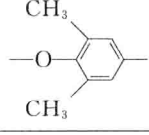
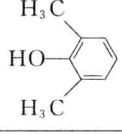
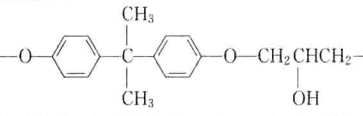
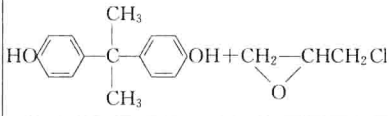
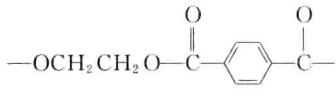

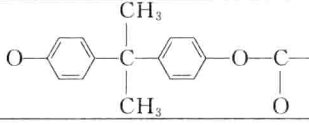
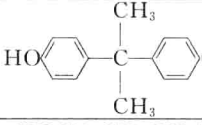
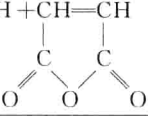
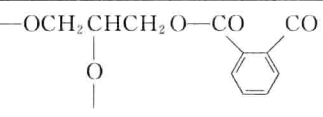
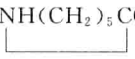
表 1.1 碳链聚合物

聚合物	重复单元	单体
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚丙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
聚异丁烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
聚苯乙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
聚氯乙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
聚偏二氯乙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}$

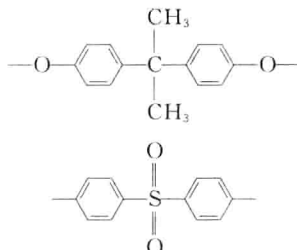
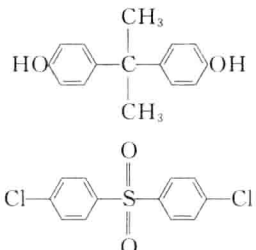
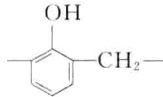
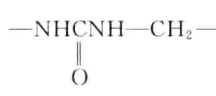
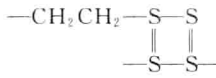
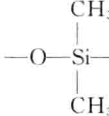
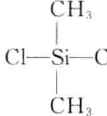
续表 1.1

聚合物	重复单元	单体
聚氟乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{F} \end{array}$
聚四氟乙烯	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
聚三氟氯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CF}_2-\text{CF}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_2=\text{CF} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$
聚丙烯酸	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$
聚丙烯酰胺	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
聚丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚丙烯腈	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array}$
聚乙酸乙烯酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
聚乙烯醇	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$
聚乙烯基烷基醚	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{OR} \end{array}$
聚丁二烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚异戊二烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚氯丁二烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$

表 1.2 杂链聚合物和元素有机聚合物

类型	聚合物	结构单元	原料
聚醚 —O—	聚甲醛 聚环氧乙烷	—O—CH <sub>2</sub> — —O—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	HCHO 或 (CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> 
	聚双(氯甲基) 丁氧环		
	聚二甲基苯基 醚氧		
	环氧树脂		
聚酯 —OCO—	涤纶(聚对苯二 甲酸、乙二醇)		HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH + HOOC  COOH
	聚碳酸酯		 + COCl <sub>2</sub>
	不饱和聚酯	—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH=CHCO—	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH + 
	醇酸树脂		CH <sub>2</sub> OHCHOHCH <sub>2</sub> OH + C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> O
聚酰胺 —NHCO—	尼龙-66 尼龙-6	—NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH—CO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO— —NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CO—	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH 
聚氨酯 —NHCO—		O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O—C(=O)NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHC(=O)—	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH + OCN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NCO
聚脲 —NHCONH—		—NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHC(=O)NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NHC(=O)—	NH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> + OCN(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NCO

续表 1.2

类型	聚合物	结构单元	原料
聚砜 —SO <sub>2</sub> —			
酚醛	酚醛		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH + HCHO
脲醛	脲醛		CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + HCHO
聚硫	聚硫橡胶		ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHNa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
有机硅 —O—Si—	硅橡胶		

### 1.3 高分子的命名

聚合物的名称常按单体或聚合物结构来命名,即所谓习惯命名法,有时也会有商品俗称。1972年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对线形聚合物提出了系统命名法。

#### 1. 习惯命名法

##### (1) 根据单体来源或制法命名

很多聚合物的名称是由单体或假想单体名称前加一个“聚”字而来,例如,乙烯、氯乙烯、苯乙烯的聚合物分别称为聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。聚乙烯醇的名称是由假想的乙烯醇单体而来的,实际上聚乙烯醇是由聚乙酸乙烯酯经醇解而得到的。表 1.1 中的聚合物都按这种方法命名。

##### (2) 根据聚合物的结构特征命名

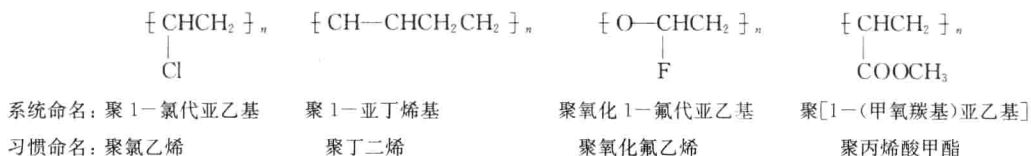
例如,分子主链上带有酰胺键的聚合物称为聚酰胺,分子链上带有酯键的聚合物称为聚酯,带有碳酸酯键的聚合物为聚碳酸酯。实际上这些名称都代表一类聚合物,具体品种另有专名。

### (3) 根据商品命名

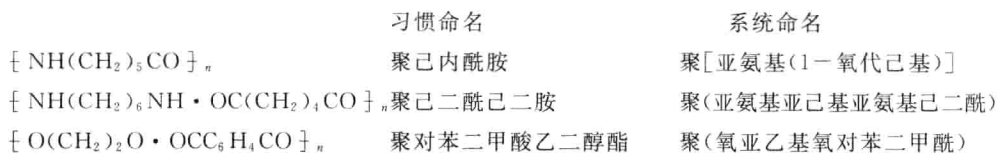
根据商品命名有机化合物的名称本来就很复杂,聚合物就更复杂了。因此在商业生产和流通中,人们仍习惯用简单明了的称呼,并能与应用联系在一起。将应用为橡胶类的聚合物加上后缀“橡胶”。例如,丁二烯和苯乙烯共聚物称为丁苯橡胶,丁二烯和丙烯腈共聚物称为丁腈橡胶,乙烯和丙烯共聚物称为乙丙橡胶等。用作纤维类的,在我国是用“纶”作后缀的。例如,聚对苯二甲酸乙二酯的商品名称为涤纶,聚乙烯醇缩醛又称为维纶,聚氯乙烯纺织成的纤维又称为氯纶,聚丙烯腈纤维称为腈纶,聚丙烯纤维称为丙纶。还有直接引用的国外商品名称音译,如聚己二酰己二胺称为尼龙-66,聚癸二酰癸二胺称为尼龙-1010,第一个数表示二元胺的碳原子数目,第二个数为二元酸的碳原子数目。因此尼龙-610则是己二胺和癸二酸的混缩聚产物。

### 2. IUPAC 系统命名法

为了避免聚合物命名中的多名或不确切而带来的混乱,国际纯粹与应用化学联合会对于线形聚合物提出一种比较严谨、科学的命名方法,它是以结构为基础的系统命名法,主要原则为:①确定聚合物的最小重复单元;②排好重复单元中次级单元的次序;③按小分子有机化合物的 IUPAC 命名法则来命名这个重复单元;④在此重复单元命名前冠以“聚”字。此命名法与习惯写法有些不同,例如:



IUPAC 系统命名法比较严谨,但有些聚合物,尤其是缩聚物的名称过于冗长,例如:



在学术性比较强的论文中,虽然并不反对采用能够反映单体结构的习惯名称,但鼓励尽量使用系统命名,不希望采用商品名。

### 拓展阅读

#### 高分子材料发展史大事记

15 世纪 美洲玛雅人用天然橡胶做容器、雨具等生活用品。

1839 美国人古德伊尔(Charles Goodyear)发现天然橡胶与硫黄共热后明显地改变了性能,使它从硬度较低、遇热发黏软化、遇冷发脆断裂的不实用的性质,变为富有弹性的材料。

1846 瑞士 Schonbein 发明硝化纤维素。

1868~1870 美国的海厄特(John Wesley Hyatt, 1837~1920)把硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物在高压下共热,制造出了第一种人工合成塑料“赛璐珞”(cellulose)。

1887 Count Hilaire de Chardonnet 用硝化纤维素的溶液进行纺丝,制得了第一种

人造丝。

1898 发明黏胶纤维。

1907~1909 美国人贝克兰(Leo Baekeland)发明酚醛树脂,是第一种完全人工合成的高分子。

1920 施陶丁格(Hermann Staudinger)发表了“关于聚合反应”(Über Polymerization)的论文提出:高分子物质是由具有相同化学结构的单体经过化学反应(聚合),通过化学键连接在一起的大分子化合物,高分子或聚合物一词即源于此。

1925 聚醋酸乙烯酯(PVAc)工业化。

1926 瑞典化学家斯维德贝格等人设计出一种超离心机,用它测量出蛋白质的相对分子质量,证明高分子的相对分子质量的确是从几万到几百万。

1928 聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃,PMMA)和聚乙烯醇(PVA)问世。

1930 发明聚苯乙烯(PS)。德国人用金属钠作为催化剂,用丁二烯合成丁钠橡胶和丁苯橡胶。

1931 聚氯乙烯(PVC)、氯丁橡胶问世。

1932 施陶丁格(Hermann Staudinger)总结了自己的大分子理论,出版了划时代的巨著《高分子有机化合物》。该书使高分子化学成为一门新兴学科建立的标志。

1935~1938 杜邦公司基础化学研究所有机化学部的卡罗瑟斯(Wallace H. Carothers)合成出聚酰胺 66,即尼龙-66,世界上第一种合成纤维正式诞生,获得 1953 年诺贝尔化学奖。

1939 低密度聚乙烯(LDPE)即高压聚乙烯问世。

1940 英国人温费尔德(T. R. Whinfield)合成出聚酯纤维(PET)。

1943 聚四氟乙烯(PTFE)问世。

1940s Peter Debye 发明了通过光散射测定高分子物质相对分子质量的方法。

1948 维尼纶问世。

1948 Paul Flory 提出了聚合反应的等活性理论,并提出聚酯动力学和连锁聚合反应机理,建立了高分子统计理论。

1950 聚丙烯腈(腈纶,PAN)问世。

1953 德国人 K. Ziegler 和意大利人 G. Natta 各自独立地采用络合催化剂成功地合成出高密度聚乙烯(HDPE)即低压聚乙烯以及聚丙烯(PP)。

1955 美国人利用齐格勒-纳塔催化剂聚合异戊二烯,首次用人工方法合成了结构与天然橡胶基本一样的合成天然橡胶。

1971 S. L. Wolek 发明可耐 300 °C 高温的 Kevlar。

1974 美国 Rockefeller 大学生物化学家 R. B. Merrifield 将功能化的聚苯乙烯(PS)用于多肽和蛋白质的合成,大大提高了涉及生命物质合成的效率并缩短了合成时间,开创了功能高分子材料在生命物质合成领域做出的突出贡献。

2000 日本人白川英树、美国人艾伦·黑格和艾伦·马克迪尔米德等有关导电高分子材料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。为此他们获得了自 20 世纪诺贝尔奖设立以来高分子科学领域

的第五个诺贝尔化学奖。

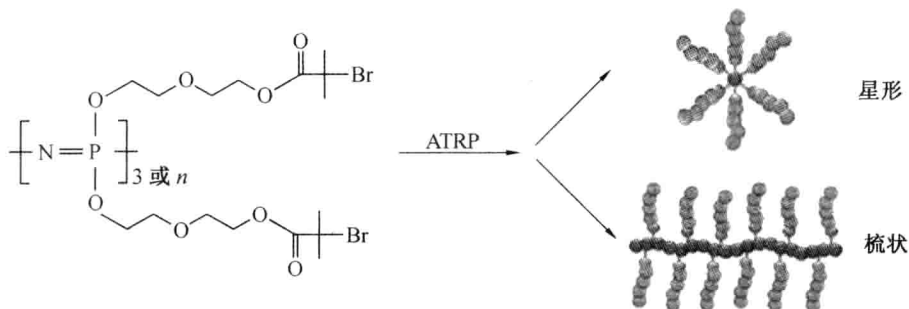
20 世纪 20~40 年代是高分子科学建立和发展的时期;30~50 年代是高分子材料工业蓬勃发展的时期;60 年代以后则是高分子材料大规模工业化、特种化、高性能化和功能化的时期。作为新兴材料科学的一个分支,高分子材料目前已经渗透到工业、农业、国防、商业、医药以及人们的衣、食、住、行的各个方面。

### 习 题

1. 说明单体、单体单元、重复单元、链节等名词的含义,以及它们之间的关系和区别。
2. 说明低聚物、齐聚物、聚合物、高聚物、高分子、大分子各名词的含义,以及它们之间的关系和区别。
3. 写出下列高分子的重复单元的结构式。  
(1)PE;(2)PS;(3)PVC;(4)POM;(5)尼龙-6;(6)涤纶。
4. 以“IUPAC”系统命名法命名下列聚合物。  
(1)聚乙烯;(2)聚丙烯;(3)聚异戊二烯;(4)聚乙酸乙烯酯;(5)聚环氧乙烷。
5. 平均相对分子质量超过 100 万的超高相对分子质量 PE 的平均聚合度是多少?

## 第 2 章 高分子的合成

原子转移自由基聚合(ATRP)可制备聚合物。科学家以环三磷腈或聚磷腈的侧基上引入羟基,用 2-溴丙酰溴进行酯化反应,得到引发剂,然后与单体苯乙烯、3-丁基丙烯酸酯或 N-异丙基丙烯酰胺通过 ATRP 进行接枝反应,就可制备六臂星形或梳状结构的聚苯乙烯、聚 3-丁基丙烯酸酯或聚 N-异丙基丙烯酰胺,反应式为



所得聚合物相对分子质量分布系数低,相对分子质量大小可控。研究表明聚 3-丁基丙烯酸酯水解后可生成带负电荷的聚合物刷。聚 N-异丙基丙烯酰胺聚合物刷的热敏性与侧链长度无关,其流体力学半径在最低临界溶液温度附近会发生明显的相转变。此外,利用 ATRP 还可以合成以聚苯乙烯为核、聚 3-丁基丙烯酸酯为壳的硬核软壳的梳状嵌段共聚物。

### 2.1 逐步聚合反应

由单体合成聚合物的反应称为聚合反应。从反应机理出发,制备聚合物的聚合反应分为两大类,一是连锁聚合反应,二是逐步聚合反应。连锁聚合包括自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位聚合。逐步聚合反应包括逐步缩聚反应和逐步加聚反应。逐步缩聚反应是通过官能团之间的缩合反应进行的,反应过程中有小分子生成;逐步加聚反应是通过官能团之间的加成反应进行的,反应过程中没有小分子生成。本节以逐步缩聚反应为主,说明逐步聚合反应的基本特点和规律。

#### 2.1.1 聚合反应分类

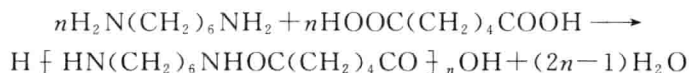
##### 1. 按单体—聚合物结构变化分类

按聚合过程中单体—聚合物的结构变化分为三类聚合反应:官能团间的缩聚、双键的加聚和环状单体的开环聚合。



## (1) 缩聚

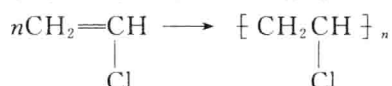
缩聚是缩合聚合的简称,是官能团单体多次缩合成聚合物的反应,除形成缩聚物外,还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生。缩聚物的结构单元要比单体少若干原子,如己二胺和己二酸反应生成聚己二酞己二胺(尼龙-66)就是缩聚的典型例子,反应式如下:



聚酯、聚碳酸酯、酚醛树脂、脲醛树脂等都由缩聚而成,详见表 1.2。

## (2) 加聚

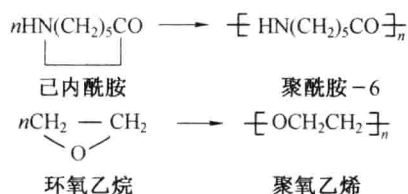
烯类单体  $\pi$  键断裂后加成聚合起来的反应称为加聚,产物称为加聚物,如氯乙烯加聚生成聚氯乙烯。加聚物结构单元的元素组成与其单体相同,仅仅是电子结构有所变化,因此加聚物的相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍,反应式如下:



烯类加聚物多属于碳链聚合物,详见表 1.1。单烯类聚合物(如聚乙烯)为饱和聚合物,而双烯类聚合物(如聚异戊二烯)大分子中留有双键,可进一步反应。

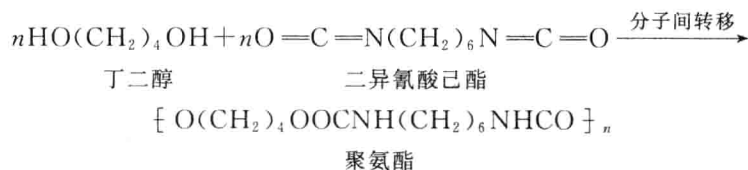
## (3) 开环聚合

环状单体  $\sigma$  键断裂后聚合成线形聚合物的反应称为开环聚合。杂环开环聚合物是杂链聚合物,其结构类似缩聚物,反应时无低分子副产物产生,又有点类似加聚。例如,环氧乙烷开环聚合成聚氧乙烯,己内酰胺开环聚合成聚己内酰胺(尼龙-6),反应式如下:

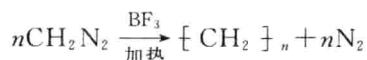


除以上三大类之外,还有多种聚合反应,如聚加成、消去聚合、异构化聚合等,很难归入上述分类中,待发展到足够程度,再来考虑归属问题。

聚加成:



消去聚合:



异构化聚合:

