

高等学校教材
面向 21 世纪课程教材

高分子概论

代丽君 张玉军 姜华珺 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

面向 21 世纪课程教材

高分子概论

代丽君 张玉军 姜华琚 主编



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

高分子概论/代丽君, 张玉军, 姜华珺主编. —北京:
化学工业出版社, 2005. 10
高等学校教材. 面向 21 世纪课程教材
ISBN 7-5025-7708-4

I. 高… II. ①代…②张…③姜… III. 高分子化学-
高等学校-教材 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 116206 号

高等学校教材
面向 21 世纪课程教材

高分子概论

代丽君 张玉军 姜华珺 主编

责任编辑: 杨菁

文字编辑: 王琪

责任校对: 陈静 宋玮

封面设计: 郑小红

*

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
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 386 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7708-4

定 价: 29.00 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

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前，高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面不可缺少的材料。

高分子材料科学是一门新兴学科，作为一门独立的学科，它的基本任务是：研究高分子材料的合成、结构、组成与材料的性能之间的相互关系；探索加工工艺和使用环境对高分子材料性能的影响，最终为提高高分子材料的质量，合理使用高分子材料，开发新型高分子材料提供依据。

高分子材料学由高分子化学、高分子物理、高分子工程三个分支组成，本书将三个分支融为一体，深入浅出地介绍了高分子的合成、高分子的结构、高聚物的物理性能、高聚物的力学性能、高聚物的热性能及其老化、高聚物的电性能、高分子材料的成型加工、高分子材料的鉴定、高分子材料等几方面内容。

本书可供从事材料科学研究的学生和科技人员使用，也可供非化工类（商品检验、物流配送、海关等）相关技术人员、学生使用。本书的第1章、第2章、第3章、第4章由代丽君编写，第5章、第6章、第7章、第10章由张玉军编写，第8章、第9章由姜华珺编写。在本书编写过程中，参考并引用了许多相关文献资料及内容，谨此向作者致以深深的谢意。

由于编者水平有限，错误及不足之处在所难免，敬请广大师生批评指正。

编者

2005年7月1日

目 录

第1章 绪论	1
1.1 高分子材料科学概述	1
1.1.1 高分子材料科学的产生	1
1.1.2 高分子材料的发展简史	2
1.2 高分子的基本概念	4
1.2.1 基本概念	4
1.2.2 高分子的基本特点	5
1.3 高分子的分类和命名	5
1.3.1 高分子的分类	6
1.3.2 高分子的命名	7
1.4 高分子材料的应用及发展趋势	10
1.4.1 高分子材料的应用	10
1.4.2 高分子材料的发展趋势	11
第2章 高分子的合成	14
2.1 聚合反应的分类	14
2.1.1 按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化分类	14
2.1.2 按聚合机理或动力学分类	15
2.2 自由基型聚合反应	16
2.2.1 自由基型聚合反应历程	16
2.2.2 自由基型聚合反应的特征	19
2.2.3 影响聚合物质量的因素	19
2.3 离子型聚合反应	22
2.3.1 阳离子型聚合反应	22
2.3.2 阴离子型聚合反应	25
2.3.3 自由基聚合与离子聚合的比较	29
2.4 配位聚合反应	29
2.4.1 配位聚合反应引发剂	30
2.4.2 配位聚合反应机理	30
2.5 共聚合反应	32
2.5.1 共聚合反应的特点和分类	32
2.5.2 竞聚率与共聚物组成的关系	33
2.5.3 共聚合的方法及意义	34
2.6 缩聚反应	34
2.6.1 缩聚反应的特点	35
2.6.2 缩聚反应的分类	36

2.6.3 平衡缩聚反应	37
2.6.4 影响缩聚产物分子量的因素	40
2.7 聚合实施方法	42
2.7.1 加成聚合反应实施方法	42
2.7.2 缩合聚合反应实施方法	47
第3章 高分子的结构	49
3.1 高分子链的化学结构与构型	50
3.1.1 高分子链结构单元的化学组成	50
3.1.2 高分子链结构单元的键接方式	51
3.1.3 高分子链的几何形状	52
3.1.4 高分子链的构型	53
3.2 高聚物的分子量及分子量的分布	55
3.2.1 高聚物分子量的特点	55
3.2.2 常用统计平均分子量的表示方法	56
3.2.3 分子量分布的表示	57
3.3 高分子链的柔顺性	59
3.3.1 高分子链柔性的产生	59
3.3.2 高分子链柔顺性的表示	60
3.3.3 影响高分子链柔性的因素	62
3.4 高聚物的结晶	63
3.4.1 高聚物的结晶概念	63
3.4.2 高聚物结晶结构模型	65
3.4.3 高聚物的结晶过程	67
3.4.4 高分子的结构对其结晶能力的影响	68
3.4.5 结晶对高聚物性能的影响	70
3.5 高聚物的取向	71
3.5.1 高聚物的取向模型	71
3.5.2 高聚物的取向特征	72
3.5.3 高聚物取向后的性能变化	73
3.5.4 高聚物取向的应用	74
第4章 高聚物的物理性能	77
4.1 高聚物分子运动的特点	77
4.1.1 高分子运动单元的多重性	77
4.1.2 高分子运动对时间的依赖性	78
4.1.3 高分子运动对温度的依赖性	78
4.2 高聚物的物理状态	79
4.2.1 线形非晶态高聚物的物理状态	79
4.2.2 结晶态聚合物的物理状态	81
4.3 高聚物的玻璃化转变	82
4.3.1 高聚物的玻璃化温度 T_g	82

4.3.2	影响玻璃化温度 T_g 的因素	83
4.4	结晶态高聚物的熔融与熔点	88
4.4.1	高聚物熔融的特点	88
4.4.2	高分子的结构对熔点的影响	89
4.5	高聚物的高弹性	91
4.5.1	高弹性的特征	91
4.5.2	高弹性与分子结构的关系	92
4.6	高聚物的黏流态	94
4.6.1	高聚物黏性流动的特点	94
4.6.2	高聚物的黏流温度 T_f	95
4.6.3	高聚物的表观黏度	96
4.6.4	高聚物熔体的出口膨胀现象	99
4.7	高聚物的黏弹性	99
4.7.1	黏弹性特征	99
4.7.2	静态黏弹性	100
4.7.3	动态黏弹性	104
第5章	高聚物的力学性能	107
5.1	描述力学行为的基本物理量	107
5.1.1	应力和应变	107
5.1.2	模量	108
5.2	高聚物的拉伸破坏	110
5.2.1	非晶态高聚物的应力-应变特征	110
5.2.2	结晶态高聚物的应力-应变曲线	112
5.2.3	高聚物的拉伸断裂形式	114
5.3	高聚物的强度	115
5.3.1	高聚物的理论强度	115
5.3.2	高聚物的主要力学强度	117
5.3.3	影响高聚物强度的因素	120
5.4	复合材料及其力学性能	124
5.4.1	橡胶的补强	124
5.4.2	增强塑料	125
5.4.3	共混高聚物材料	126
第6章	高聚物的热性能及其老化	129
6.1	高聚物的热性能	129
6.1.1	高聚物的耐热性	129
6.1.2	高聚物的热稳定性	132
6.2	高聚物的老化性能	136
6.2.1	紫外线对高聚物性能的影响	137
6.2.2	高能辐射下的降解与交联	138
6.2.3	氧化降解与交联	140

6.2.4 水解降解	140
6.3 几种主要高分子材料的老化与防老化	142
6.3.1 聚氯乙烯的老化与防老化	142
6.3.2 聚乙烯和聚丙烯的老化与防老化	145
6.3.3 橡胶的老化与防老化	145
6.3.4 聚酰胺的老化与防老化	146
第7章 高聚物的电性能	148
7.1 高聚物的极化及介电常数	148
7.1.1 分子的极性和极化	148
7.1.2 介电常数	150
7.1.3 高聚物的介电损耗	151
7.2 高聚物的导电性	152
7.2.1 表面电阻率和体积电阻率	153
7.2.2 影响高聚物导电性的因素	154
7.3 高聚物的介电击穿	155
7.3.1 高聚物的介电击穿机理	155
7.3.2 高聚物的实际介电强度	155
7.4 高聚物的静电现象	156
7.4.1 实验现象	156
7.4.2 静电起电机理	156
7.4.3 静电的危害与防治	158
第8章 高分子材料的成型加工	160
8.1 塑料的成型加工	160
8.1.1 挤出成型	163
8.1.2 注射成型	167
8.1.3 模压成型	170
8.1.4 中空吹塑成型	171
8.1.5 热成型	172
8.2 橡胶制品的成型加工	172
8.2.1 生胶的预处理	172
8.2.2 橡胶的压延	173
8.3 合成纤维的成型加工	174
8.3.1 熔融法纺丝	174
8.3.2 干法纺丝	175
8.3.3 湿法纺丝	176
8.3.4 高压静电纺丝	176
第9章 高分子材料的鉴定	179
9.1 高分子材料中元素的鉴定	179
9.1.1 钠熔法	179
9.1.2 氧瓶燃烧法	180

9.2 高分子材料的剖析	180
9.2.1 组分的分离与纯化	180
9.2.2 组分的分析和鉴定	181
9.3 高聚物的分子量及分子量分布的测定	182
9.3.1 高聚物的分子量测定	182
9.3.2 高聚物分子量分布的测定	185
9.4 高聚物几个特征温度的测量	186
9.4.1 玻璃化温度的测量	186
9.4.2 黏流温度、软化温度及热分解温度的测量	187
9.4.3 结晶态高聚物熔点的测定	188
9.5 高聚物的结晶度与取向度	188
9.5.1 结晶度	188
9.5.2 取向度	190
9.6 高分子老化试验方法	190
9.6.1 大气老化试验	191
9.6.2 人工气候试验	191
9.6.3 热空气老化试验	192
9.6.4 湿热老化试验	192
9.6.5 臭氧老化试验	192
9.7 高分子材料的仪器分析	193
9.7.1 红外光谱法	193
9.7.2 核磁共振波谱法	199
第10章 高分子材料	205
10.1 通用高分子材料	205
10.1.1 塑料	205
10.1.2 橡胶	211
10.1.3 纤维	217
10.1.4 胶黏剂和涂料	228
10.2 功能高分子材料	231
10.2.1 生物医用高分子	232
10.2.2 导电高分子	234
10.2.3 感光高分子	235
10.3 纳米高分子材料	235
10.3.1 纳米粒子的特性	236
10.3.2 纳米高分子材料的性能及应用	236
10.3.3 纳米改性塑料	238
10.3.4 纳米改性涂料	238
10.3.5 纳米改性纤维	239

第 1 章 绪 论

1.1 高分子材料科学概述

材料、能源、信息是当代科学技术的三大支柱。材料科学是当今世界的带头学科之一。材料又是一切技术发展的物质基础。人类的生活和社会的发展总是离不开材料，而新材料的出现又推动了社会的发展。人们使用及制造材料虽已有几千年的历史，但材料成为一门学科——材料科学，仅有 30 多年的时间，作为一门新兴学科，它是一门集众多基础学科与工程应用学科相互交叉、渗透、融合的综合学科，因而对于材料科学的研究，具有深远的意义。

高分子材料是材料领域中的新秀，它的出现带来了材料领域中的重大变革。目前，高分子材料在尖端技术、国防建设和国民经济各个领域得到广泛应用，已成为现代社会生活中衣、食、住、行、用各个方面所不可缺少的材料。高分子材料由于原料来源丰富，制造方便，品种繁多，用途广泛，因此在材料领域中的地位日益突出，增长最快，产量相当于金属、木材和水泥的总和。高分子材料不仅为工农业生产及人们的日常生活提供不可缺少的材料，而且为发展高新技术提供更多、更有效的高性能结构材料、高功能材料以及满足各种特殊用途的专用材料。

1.1.1 高分子材料科学的产生

高分子材料也称为聚合物材料，它是以高分子化合物（树脂）为基体，再配以其他添加剂（助剂）所构成的材料。

高分子材料包括天然高分子材料，如棉、麻、丝、毛等；由天然高分子原料经化学加工而成的改性高分子材料，如黏胶纤维、醋酸纤维、改性淀粉等；以及由小分子化合物通过聚合反应合成的合成高分子材料，如聚氯乙烯树脂、顺丁橡胶、丙烯酸涂料等。

高分子材料科学就是在高分子科学的基础上研究这些材料（高分子材料）的内部结构、各种性能及其应用的一门学科。

高分子科学是研究高分子化合物的合成、改性、高分子及其聚集态的结构、性能、聚合物的成型加工等内容的一门综合性学科。它由高分子化学、高分子物理、高分子工程三个分支学科领域所组成，其主要研究目标是为人类获取高分子新材料提供理论依据和制备工艺。高分子科学具有广阔的开发新材料的背景，20 世纪 30 年代首先由有机化学派生出高分子化学，当时恰好处在世界经济飞跃发展的氛围中，对新材料的需求日益迫切，因此高分子化学进而又融合了物理化学、物理学、数学、工程学、医学等有关学科的内容，逐渐形成了高分子科学这门独立的综合性学科，现在的高分子科学已经形成了高分子化学、高分子物理、高分子工程三个分支领域相互交融、相互促进的整体学科。

高分子科学的范围极其广泛，它的三大领域各自都包含着丰富的内容。

① 高分子化学 是高分子科学的反应理论基础，高分子化学主要研究高分子化合物的分子设计、合成、改性等内容，它担负着为高分子科学提供新化合物、新材料的任务。主要

研究内容包括聚合反应与聚合方法、功能高分子与特殊性能高分子、天然高分子及其他高分子化学反应等方面。

② 高分子物理 是高分子科学的结构理论基础,它指导着高分子化合物的分子设计和高聚物作为材料的合理使用。高分子物理领域的研究内容包括各种高分子结构及其聚集态结构,高分子及其聚集态的性能、表征方法,结构与性能、结构与外场力影响之间的相互关系。

③ 高分子工程 是高分子科学和高分子工业之间的衔接点,包括高分子化合物生产合成方法,制品的加工成型方法,高分子工程领域的研究及聚合反应工程,高分子成型工艺,聚合物作为塑料、纤维、橡胶、薄膜、涂料等材料使用时的加工成型过程中的物理化学变化,高分子成型理论和成型方法等内容。

高分子科学的研究成果孕育和保证了高分子材料的开发,各种新型高分子材料的研制和开发,又反过来推动和促进了高分子科学的深化,使其发展到更高的水平。

1.1.2 高分子材料的发展简史

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,天然高分子的改性和合成,高分子的工业生产(高分子科学的建立)。

天然存在的高分子很多,例如,动物体细胞内的蛋白质、毛、角、革、胶,植物细胞壁的纤维素、淀粉,橡胶植物中的橡胶,凝结的桐油,某些昆虫分泌的虫胶,针叶树埋于地下数万年后形成的琥珀等,都是高分子化合物。人类很早就开始利用这些天然高分子了,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,汉唐时代丝绸已行销国外,战国时代纺织业也很发达。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;用化学方法使纤维素改性为硝酸纤维,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,并随着电气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——聚氯乙烯及继而出现的聚苯乙烯、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了。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。高分子材料科学的发展简史见表1-1。

表 1-1 高分子材料科学的发展简史

发展特征	高分子科学的发展	高分子工业的发展
19世纪之前天然高分子的直接应用及机械加工	1833年,Berzelius提出“Polymer”一词(包括以共价键、非共价键联结的聚集体)	食物蛋白质、淀粉、棉、毛、麻、丝等。木、竹、纸、油、漆、天然橡胶等天然高分子

续表

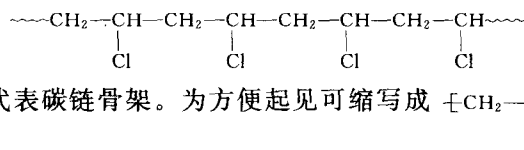
发展特征	高分子科学的发展	高分子工业的发展
19世纪中叶天然高分子化学改性	1870年,开始意识到纤维、淀粉和蛋白质是大分子 1892年,确定天然橡胶干馏产物异戊二烯的结构式	天然橡胶硫化,1838年 硝化纤维,1845年 硝化纤维塑料,1868年 人造丝工厂,1889年
20世纪初高分子材料科学创立的准备时期	1902年,认识到蛋白质是由氨基酸残基组成的多肽结构 1904年,确认纤维素和淀粉是由葡萄糖残基组成 1907年,分子胶体概念的提出 1920年,纤维素结晶的研究 1920年,现代高分子概念共价键联结的大分子的提出	酚醛树脂,1907年 丁钠橡胶,1911年 醋酸纤维和塑料,1914年 聚乙酸乙烯、醇酸树脂、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、脲醛树脂,1929年
20世纪30年代至40年代高分子材料科学创立时期	1930年,纤维素相对分子质量测定研究,现代高分子概念获得公认 1932年,《高分子有机化合物》出版 1929~1940年,缩聚反应理论 1932~1938年,橡胶弹性理论 1935~1948年,链式聚合反应和共聚理论 1942~1949年,高分子溶液理论及测定相对分子质量的各种溶液法的建立 1945年,确定胰岛素一级结构 20世纪40年代,建立乳液聚合理论	塑料:聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚三氟氯乙烯、高压聚乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、缩丁醛的生产,1931~1940年;不饱和聚酯、环氧树脂、聚四氟乙烯、聚氨酯的生产,1941~1950年 纤维:聚氯乙烯、尼龙-66、聚氨酯的生产,1930~1939年;尼龙-6、聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯腈的生产 橡胶:氯丁橡胶,1931年;丁基橡胶、丁苯橡胶的生产,1940~1942年
20世纪50年代高分子工业的确立,高分子合成大发展时期	1951年,蛋白质 α 螺旋结构提出 1953年,H. Staudinger获诺贝尔化学奖 1953年,Ziegler-Natta催化剂和配位阴离子聚合 20世纪50年代,阴离子聚合活性高分子,阳离子聚合,结晶高分子研究的发展 1957年,聚乙烯单晶的获得 1958年,肌球蛋白结构测定	低压聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛树脂、顺丁橡胶及其他新品种不断出现,1951~1959年
20世纪60年代高分子物理大发展时期	1960~1969年,结晶高分子,高分子黏弹性,流变学研究的进一步开展,各种近代研究方法在分子结构研究中的应用和开发,如NMR、GPC、IR、热谱、电镜等手段的应用,PVDF的压电性的研究 1963年,Ziegler、Natta获诺贝尔化学奖	工程塑料的出现和发展:反式1,4-聚异戊二烯、聚苯醚、聚苯并咪唑、聚苯砜、聚1-丁烯、纤维、聚芳酰胺、异戊橡胶、乙丙橡胶
20世纪70年代高分子工程科学大发展(生产的高效化,自动化,大型化)	20世纪70年代,PE、PP高效催化剂研制 1971年,聚乙烯薄膜研制 1972年,中子小角散射法应用 1973年,纤维的开发,高分子共混理论的发展 1974年,P. J. Flory获诺贝尔化学奖 1977年,掺杂聚乙烯的金属导电性	高分子共混物:聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯、高抗冲聚苯乙烯
20世纪80年代高性能材料研究,精细高分子、功能高分子、生物医学高分子发展	分子设计的提出 1983年,基团转移聚合	高分子复合材料(如玻璃纤维增强树脂基复合材料生产的大型化),20万吨级的PE、PP工厂,PP、PVC的本体聚合,大型聚合反应设备及新工艺的使用,大型加工设备的出现,新型合成方法的建立

1.2 高分子的基本概念

1.2.1 基本概念

1.2.1.1 单体、低聚物、高聚物

高分子化合物是指分子量很大的一类化合物，其相对分子质量高达 $10^4 \sim 10^6$ ，构成大分子的原子数多达 $10^3 \sim 10^5$ 个。但是一个大分子往往由许多相同的、简单的结构单元以共价键重复连接而成，因此，高分子又称聚合物或高聚物，如聚氯乙烯分子由许多氯乙烯分子结构单元连接而成：



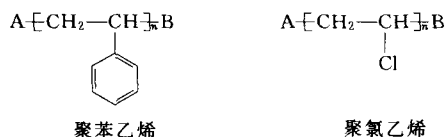
式中，符号 $\sim\sim\sim$ 代表碳链骨架。为方便起见可缩写成 $\text{[CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}]\text{}}_n$ 。

聚氯乙烯是由小分子氯乙烯经聚合反应而成的高聚物，人们称氯乙烯为单体，由此可见，单体即合成聚合物的起始原料。又如苯乙烯、丙烯腈分别是聚苯乙烯和聚丙烯腈的单体。

对于高聚物来说，其相对分子质量多数在 10^4 以上，而分子量介于高分子量和低分子量之间的化合物则称为低聚物或齐聚物，是分子量很低的聚合物。

1.2.1.2 结构单元、重复单元、单体单元

高分子化合物的最基本形式是线形的，大多数具有规则重复单元的结构。例如：



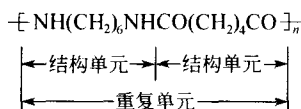
式中，A、B为端基，不论其具体结构如何，只占大分子中的很少一部分，故可略去不计。因此聚合物分子的通式可以写为 [M]_n 。把构成大分子链的基本结构单元称为结构单元或重复单元。对于聚氯乙烯而言， $\text{—CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH—}}$ 称为结构单元，也可以称为重复单元。

聚氯乙烯的重复单元 $\text{—CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH—}}$ 与单体 $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ 的元素组成相同，仅部分电子状态稍有

区别，故重复单元又称为单体单元，所以对于聚氯乙烯、聚苯乙烯这类聚合物，其结构单元、重复单元、单体单元都是相同的。在线形链式高分子里，还常把一个重复结构单元称为链节。人们习惯把 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ ， $\text{—CF}_2\text{CF}_2\text{—}$ 分别看成聚乙烯和聚四氟乙烯的链节，而不是把 $\text{—CH}_2\text{—}$ ， $\text{—CF}_2\text{—}$ 作为它们的重复单元。

在讨论大分子运动时还要用到链段的概念，它是大分子链中可以独立运动的一个区段，可以由十几个至上百个链节组成，视大分子链的刚柔性而定。

值得注意的是，聚酰胺、聚酯类聚合物的结构式有着另一特征，其重复单元由两种结构单元组成，且结构单元与单体的组成不尽相同，因此不能称为单体单元。例如尼龙-66：



1.2.1.3 聚合度、分子量^①

一条高分子链所含有的重复单元的数目称为聚合度 (DP)，也就是 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ 中括号外的 n 值。不难看出，聚合物的分子量 (M) 是链节分子量 (M_0) 与聚合度 (n) 的乘积。

$$M = M_0 n \quad \text{或} \quad M = DP M_0$$

例如，聚氯乙烯链节相对分子质量为 62.5，聚合度为 800~2400，则其相对分子质量约 $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^5$ 。

值得指出的是，除了某些蛋白质和利用阴离子聚合方法得到的聚合物外，绝大多数的高聚物都是由不同链长的大分子链组成的。也就是说，同一种聚合物是由一组不同聚合度和不同结构形态的同系物组成的混合物，其分子量或聚合度只是这种大小不均一的大分子的统计平均值。

有些书中将聚酰胺、聚酯这类聚合物的两种结构单元总数称为聚合度，记作 $\bar{X}_n$ ，这样聚合度将是重复单元数 n 的 2 倍。

$$\bar{X}_n = 2n = 2DP$$

在以后使用过程中应加以注意。

1.2.2 高分子的基本特点

1.2.2.1 化学结构上的特点

(1) 首先，高分子化合物的相对分子质量往往高达 $10^4 \sim 10^6$ ，分子量大是高分子化合物的根本特点之一，并且分子量具有多分散性。

(2) 高分子链的几何形状可分为线形、支链型和网状结构，它们的加工方式、制品的性能也不尽相同。

(3) 高分子材料是由许多高分子链聚集而成的。聚集起来的链与链的形态和结构称为聚集态结构，可分为无定形态、半结晶态和晶态。可用结晶度大小来衡量高分子含晶态结构的比例，高分子化合物中晶态与非晶态可以存在于同一聚合体内，如低压 PE 一般有 30%~70% 的晶区，其余是非晶区。

(4) 聚合物材料的组成中一般需加入其他添加剂，使之形成更复杂的结构。这种添加剂可以是低分子的，例如填料、增塑剂、稳定剂、阻燃剂等；也可以是另外的聚合物，例如橡胶-塑料共混体系。

(5) 通常人们所说的高聚物，是由分子量大小不同、结构具有多样性的同系物混合而成。

1.2.2.2 性质上的特点

高分子合成材料具有许多优良特性，例如，具有较高的力学强度，有不同的弹性、塑性、成纤性、绝缘性和化学稳定性，并且抗腐蚀，耐磨，对射线有抵抗力等。有些材料还具有光、电、磁等特殊功能。

1.3 高分子的分类和命名

高分子的种类繁多，随着化学合成工业的发展和新聚合反应和方法的出现，种类在不断

① 分子量均指相对分子质量。

增加,因此必须加以分类,使之系统化。通常是按聚合物的性能、用途及大分子主链结构进行分类。

1.3.1 高分子的分类

1.3.1.1 按性能和用途分类

聚合物主要用作材料,根据材料的性能和用途,将聚合物分成塑料、纤维、橡胶三大类,此外还有涂料、胶黏剂、离子交换树脂等。

(1) 塑料 在一定条件下具有流动性、可塑性,并能加工成型,当恢复平常条件时(如降压和降温)则仍保持加工时形状的高分子材料称为塑料。塑料又分为热塑性塑料和热固性塑料两种:热塑性塑料可溶、可熔,并且在一定条件下可以反复加工成型,例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯等;热固性塑料则不溶、不熔,并且在一定温度及压力下加工成型时会发生变化,这样形成的材料在再次受压、受热下不能反复加工成型,而具有固定的形状,例如酚醛树脂、脲醛树脂等。

(2) 纤维 具备或保持其本身长度大于直径1000倍以上而又具有一定强度的线条或丝状高分子材料称为纤维。纤维的直径一般是很小的,受力后形变较小(一般为百分之几到20%),在较宽的温度范围内($-50\sim 150^{\circ}\text{C}$)力学性能变化不大。纤维分为天然纤维和化学纤维。化学纤维又分为改性纤维素纤维(人造纤维,如黏胶纤维)与合成纤维。改性纤维素纤维是将天然纤维经化学处理后再纺丝而得到的纤维。例如,将天然纤维用碱和二硫化碳处理后,在酸液中纺丝就得到人造丝(即黏胶纤维)。合成纤维是将单体经聚合反应而得到的树脂经纺丝而成的纤维。重要的纤维品种有聚酯纤维(又称涤纶)、聚酰胺纤维(如尼龙-66)、聚丙烯腈纤维(又称腈纶)、聚丙烯纤维(丙纶)和聚氯乙烯纤维(氯纶)等。

(3) 橡胶 在室温下具有高弹性的高分子材料称为橡胶。在外力作用下,橡胶能产生很大的形变(可达1000%),外力除去后又能迅速恢复原状。重要的橡胶品种有聚丁二烯(顺丁橡胶)、聚异戊二烯(异戊橡胶)、氯丁橡胶、丁基橡胶等。

塑料、纤维和橡胶三大类聚合物之间并没有严格的界限。有的高分子可以做纤维,也可以做塑料,如聚氯乙烯是典型的塑料,又可做成纤维即氯纶;若将聚氯乙烯配入适量增塑剂,可制成类似橡胶的软制品。又如尼龙既可以做纤维又可做工程塑料;橡胶在较低温度下也可作为塑料使用。

1.3.1.2 根据高分子主链结构分类

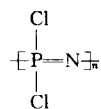
(1) 碳链高分子 主链上全由碳原子组成的高分子。大部分烯类和二烯类聚合物属于此类,如聚氯乙烯、聚丁二烯、聚苯乙烯等。

(2) 杂链高分子 主链上除碳原子外,还有氧、氮、硫等其他元素的高分子。如聚甲醛、聚酰胺、聚酯等。

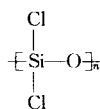
(3) 元素有机高分子 大分子主链中没有碳原子,而由硅、氧、氮、铝、钛、硼等元素组成,侧基为有机基团,如甲基、乙基、乙烯基、芳基等。例如:



(4) 无机高分子 聚合物的主链及侧链均无碳原子。例如:



聚氯化磷氮



聚氯化硅氧烷

1.3.1.3 按应用功能分类

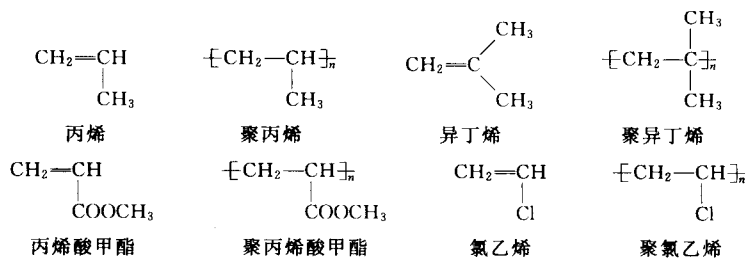
- (1) 通用高分子 如塑料、橡胶、纤维、黏合剂、涂料等。
- (2) 功能高分子 指具有光、电、磁等物理功能的高分子、高分子药物等。
- (3) 特殊功能高分子 如耐热、高强度的聚碳酸酯、聚砜等。
- (4) 仿生高分子 如高分子催化剂、模拟酶等。

1.3.2 高分子的命名

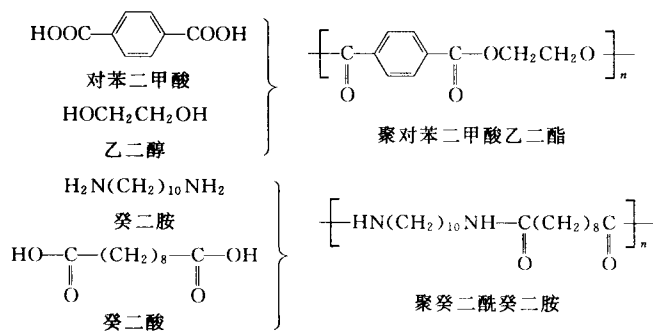
聚合物的命名方法很多，往往一种聚合物有几个名称，虽然 1972 年纯化学和应用化学国际联合会 (IUPAC) 提出把聚合物的重复结构单元按照有机化合物的系统命名法命名，但因使用上烦琐，目前尚未普遍使用，下面分别介绍几种常见的命名方法。

1.3.2.1 习惯命名

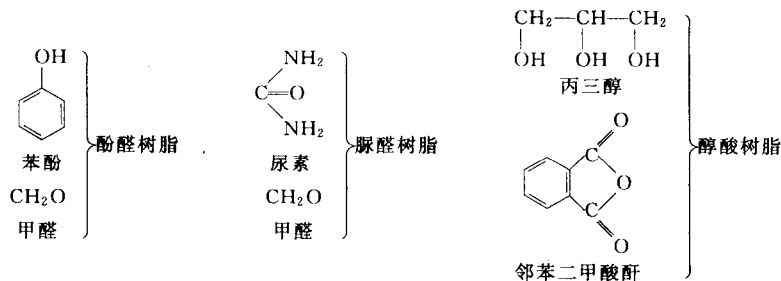
- (1) 天然聚合物都有其专门的名称，如纤维素、淀粉、木质素、多糖、蛋白质等。
- (2) 按照原料单体的名称，在它的前面冠以“聚”字来命名。例如：



部分缩聚物也可按此方法来命名。例如：



有些缩聚物在原料后面附以树脂来命名。例如：



这些产物类似天然树脂，可统称为合成树脂。“树脂”是一技术术语，指未加助剂的聚合物粉料、粒料等物料。

此法虽然简单，但也存在一些问题。聚乙烯醇这个名称是名不副实，因为根本不存在乙烯醇这个单体。有时同一种聚合物可以由不同单体制备，其名称易造成混乱。

1.3.2.2 按结构来命名

(1) 聚酯 大分子主链上含有酯键 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—O—}$ 的一大类高聚物。除聚对苯二甲酸乙二酯、醇酸树脂外，还有聚碳酸酯、不饱和聚酯树脂、聚氨酯等。

(2) 聚醚 指大分子链上含有一O—醚键的一大类聚合物。除聚甲醛、聚环氧乙烷外，还有聚苯醚、环氧树脂等。

(3) 聚酰胺 大分子链上具有酰胺键 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—NH—}$ 的一大类聚合物。例如聚己二酰己二胺、聚癸二酰己二胺等。

(4) 其他的结构命名 还有一些大分子主链中含有一 $\text{SO}_2\text{—}$ 的聚合物，称为聚砜，大分子主链中含有一 NH—CO—NH— 的聚合物可以称为聚脲。

1.3.2.3 商品名称法

聚合物的商品名称，有的能反映聚合物的结构特征，有的是根据使用特点，有的是根据外来语来命名的。大多数纤维和橡胶，常用商品名称来命名。

尼龙代表聚酰胺。尼龙后面第一个数字表示二元胺的碳原子数，第二个数字表示二元酸的碳原子数，这样尼龙-610就是己二胺和癸二酸缩聚而成的聚酰胺。尼龙名称后面只有一个数字的则是代表氨基酸或内酰胺的聚合物，数字代表碳原子数，如尼龙-6是己内酰胺或 ω -氨基己酸的聚合物。

中国习惯以“纶”字作为合成纤维商品的后缀字。如锦纶（尼龙-66）、腈纶（聚丙烯腈）、氯纶（聚氯乙烯）、丙纶（聚丙烯）、涤纶（聚对苯二甲酸乙二酯）等。

许多合成的橡胶是共聚物，往往从共聚单体中各取一字，后附“橡胶”二字来命名，如乙丙橡胶（乙烯与丙烯共聚物）、丁腈橡胶（丁二烯与丙烯腈共聚物）。

还有一些聚合物，其商品名称通俗易懂。如有机玻璃即聚甲基丙烯酸甲酯，ABS是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的三元嵌段共聚物，SBS是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的嵌段共聚物。

以英文缩写符号来表示聚合物很方便，如聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚氯乙烯（PVC）、聚苯乙烯（PS）、天然橡胶（NR）等。

1.3.2.4 系统命名法

IUPAC于1972提出了系统命名法。进行系统命名时，需遵循下列程序。

- ① 确定重复单元结构。
- ② 排好重复单元中次级单元的次序。
- ③ 给重复单元命名。
- ④ 在重复单元名称前面加一个“聚”字。

例如，聚氯乙烯命名为聚（1-氯代乙烯），聚丁二烯命名为聚（1-次丁烯基）。

系统命名法虽然比较严谨，但使用起来十分麻烦，目前尚未普及使用。随着国际交流的增多，将会尽可能多地采用这种命名法。

常见高聚物的结构式与名称见表1-2。