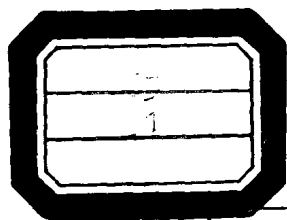


高分子化学、物理和应用基础

邓云祥 刘振兴 冯开才

高等教育出版社



高分子化学、物理和应用基础

邓云祥 刘振兴 冯开才

高等教育出版社

(京) 112 号

内 容 简 介

为了适应教学内容、课程体系改革的需要,使高分子科学基础成为高等学校化学系各专业的必修课,有一本适用教材是必要条件。为此,我们组织编写了本书,其内容含高分子化学、高分子物理和高分子成型加工三部分。高分子成型加工编进本书可使高分子物理的内容更加充实,也有利于学生理论联系实际。这是同类教材所未有的,是本书的一个特色。

本书可作为各类高校化学系非高分子专业的教材,亦可供高分子专业和大专化学类专业作参考教材,供相关专业的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学、物理和应用基础/邓云祥编. —北京:高等教育出版社,1997

高等学校教材

ISBN 7-04-005932-0

I. 高… II. 邓… III. ①高分子化学—高等学校—教材②高聚物物理学—高等学校—教材 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 21211 号

高等教育出版社出版

北京沙滩后街 55 号

邮政编码:100009 传直:64014048 电话:64054588

新华书店总店北京发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 20.75 字数 510 000

1997 年 7 月第 1 版 1997 年 7 月第 1 次印刷

印数 0001—3 942

定价 16.70 元

凡购买高等教育出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题者,请与当地图书销售部门联系调换

版权所有,不得翻印

前 言

这部教材是在首届国家教委高等学校化学教学指导委员会高分子教材建设组的组织、指导下编写的。目的是为了适应面向 21 世纪教学内容、课程体系改革的需要,使高分子科学基础课能普遍地进入我国高等学校化学类专业本、专科的课程体系。教材是达到这一目的的一个关键性条件,所以必须花大力气编写出适合新形势需要的教材来。

目前品类繁多的各种合成高分子制品年总产量已逾亿吨,合成高分子质和量的巨大发展,已改变了整个化学工业的结构和分布图,深刻地影响着现代社会生活的方方面面。70 年代中期高分子科学便形成了自己的理论体系和实验方法以及成型加工工程,步入全面成熟阶段。近 20 年来,高分子科学与其他科学相互结合、渗透,更显示出强大生命力和无限发展前景。用分子设计和材料设计方法合成并制备成功的一系列高性能材料和高功能材料异军突起,便是高分子与有机合成化学、凝聚态物理学和现代微电子技术等相互渗透开创的。高分子科学与环境科学、生命科学、能源科学、材料科学和信息科学等关系密切,并在不断加深。不言而喻,这样一门高分子科学是现代化学的重要组成部分,学生需要学习、掌握其基础知识。基于这种认识,1989 年,我们化学系通过课程改革,把开设多年、深受学生欢迎的选修课“高分子化学”改成必修基础课。本书便是结合多年教学实践经验,本着适应进一步教改需要编写的。我们把一般分别开设的高分子化学、高分子物理和高分子成型加工工艺学三门课程的最基础内容组合为一门课程,54 学时左右。据现有实践经验,如果学时有困难,由有经验教师担任主讲,放手学生自学,用 36 学时也可完成。

要使高分子科学基础课在化学类专业课程体系中植根,成为不可缺少的组成部分,更有赖于自身的教学质量和其在课程体系中的良好作用。因此这门课的教学要十分注意教学内容和方法的研究,力求做到少而精。本书尽力反映高分子科学的最新发展。下面谈谈编写本教材的一些思路。

1. 作为教材须具备三性:综合性、系统性和科学性。为达到这三性,本书不但把高分子化学和高分子物理编在一起,而且还把传统上不作为基础部分的高分子成型加工也编写在一起,这三大方面构成了现代高分子科学的有机整体。成型加工基础知识不但学生毕业后就职需要,而且可使高分子物理内容更充实,使高分子科学的特征更显著。

2. 上述教材三性应服从本课程的基础课属性,本书应尽力发挥其中的综合性功能,要在内容的繁简取舍,深浅把握上下力气。必须明确,作为基础课哪些内容是学生必须全面了解掌握的,哪些内容可粗略了解或一般理解即可的。本教材的基础属性是既对现代化学专业课程体系而言,又对现代高分子科学自身而言的新基础。因此,在内容选择上做了大胆的取舍,不少内容以综合讨论代替了个别、具体描述,省下大量篇幅让给了许多新概念、新进展和与其他学科的结合、渗透以及与环境保护的关系等方面。为了提高可读性,易于初学者自学,文字叙述上避免了学术论文模式,加强了讲解。

3. 大学教材不同于小学生课本,教师难于仅仅采用一部教材讲授好一门课,学生也不应限

于学习一部教材,应鼓励多看参考书。各类高分子教材和专著都应该为本门课的参考书。为了弥补图书资料不足,本书有意做了适应这种不利条件的打算,凡是要求学生必须掌握的基础内容,均做了详细解说,若能充分利用本书,应能达到基础教学一般要求。建议授课教师切实督促学生做好每章所附习题。这些精心选择设计的习题体现着本课程的基本要求,它可以帮助学生掌握、理解、运用所学知识,并调动学生反复阅读或另找参考书的积极性,得到事半功倍的效果。或许还有助于发挥本书潜力,缓解缺乏参考书之苦。

本书承蒙北京大学丘坤元教授给予精心审阅,提出许多宝贵的修改意见,梁晖博士、黄月娥高工、张仁俊讲师和袁祥英同志为本书稿的电脑打印、抄正、校对等花费了大量时间和精力,戴瑞华副教授参加了书稿的部分前期工作,在这里一并表示衷心感谢。

由于我国高等教育正处在改革之中,高分子科学发展又十分迅速,我们虽有改革的愿望,并进行尝试,但限于改革的复杂性及编者水平,疏漏不当之处,敬请同行们和广大读者不吝指教。

邓云祥

1995年11月于中山大学

责任编辑	秦凤英
封面设计	王 睢
责任绘图	李维平
版式设计	马静如
责任校对	白淑琴
责任印制	杨 明

目 录

第1章 绪论	1	2.4.3 线型逐步聚合产物的分子量分布	32
1.1 高分子化学简史	1	2.4.4 不平衡逐步聚合反应	34
1.2 高分子的定义、分类和命名	2	2.5 逐步聚合反应的实施方法	36
1.2.1 定义	2	2.5.1 熔融聚合	36
1.2.2 分类	3	2.5.2 溶液聚合	37
1.2.3 命名	5	2.5.3 界面缩聚	38
1.3 高分子的特性	6	2.5.4 固态缩聚	39
1.3.1 聚合反应类别	6	2.6 几种线型聚合物	40
1.3.2 高分子的化学结构	8	2.6.1 聚酰胺	40
1.3.3 高分子的多分散性	10	2.6.2 饱和聚酯	42
1.3.4 高分子材料的结构与性能	11	2.6.3 若干特种聚合物	44
1.4 展望	12	2.7 非线性逐步聚合反应	47
1.4.1 多学科交叉发展	12	2.7.1 一般特征	47
1.4.2 高分子的分子设计	13	2.7.2 凝胶化现象及凝胶点测定	47
1.4.3 环境保护——自然降解型高分子	13	2.8 无规预聚体和确定结构预聚体	51
习题	14	2.8.1 无规预聚体	51
第2章 逐步聚合反应	15	2.8.2 确定结构预聚体	52
2.1 概述	15	2.9 逐步共聚合反应	56
2.1.1 反应类型和一般性特征	15	2.9.1 无序共聚物	57
2.1.2 逐步聚合反应分类	18	2.9.2 嵌段共聚物	57
2.1.2.1 线型逐步聚合反应	19	习题	57
2.1.2.2 非线性逐步聚合反应	20	第3章 自由基链式聚合反应	59
2.2 功能度	20	3.1 概述	59
2.2.1 单体功能度	21	3.1.1 碳链高分子合成	59
2.2.2 平均功能度	21	3.1.2 链式聚合反应的一般特征	59
2.3 平均聚合度与反应程度、功能基摩尔比的关系	22	3.1.3 不同类型链式聚合反应特性	60
2.3.1 卡罗瑟斯方程	22	3.1.4 乙烯和取代乙烯的聚合性能	61
2.3.2 反应程度和功能基摩尔比对 $\bar{X}_n$ 的影响	23	3.1.5 异构化聚合	62
2.3.3 制约反应程度的因素	25	3.2 自由基链式聚合反应动力学	63
2.3.4 分子量稳定化	28	3.2.1 基元反应及其速率方程	63
2.4 线型逐步聚合的动力学方程	29	3.2.2 聚合反应速率方程	65
2.4.1 自催化条件下	30	3.2.3 聚合反应速率测定的一般方法	66
2.4.2 外加催化剂条件下	31	3.2.4 温度对聚合速率的影响	67
		3.2.5 自动加速作用	68
		3.2.6 数均聚合度方程	69
		3.2.7 动力学链长及其与 $\bar{X}_n$ 的关系	70

3.2.8 基元反应速率常数测定	71	4.2.1 概述	125
3.2.9 自由基链式聚合反应参数	74	4.2.2 阳离子聚合反应机理	127
3.3 自由基链式聚合基元反应	75	4.2.2.1 链引发、链终止反应	127
3.3.1 链引发反应	75	4.2.2.2 链增长反应	130
3.3.1.1 热、光、辐射链引发反应	75	4.2.2.3 链转移和低聚反应	132
3.3.1.2 引发剂链引发反应	77	4.2.3 阳离子聚合新进展	133
3.3.1.3 链引发速率	86	4.2.3.1 活性阳离子聚合	133
3.3.1.4 引发剂的选用原则	89	4.2.3.2 Inifer 合成法	135
3.3.2 链增长反应	90	4.2.3.3 新催化剂	136
3.3.2.1 链增长速率常数 k_p 及其影响因素	90	4.2.3.4 新单体	137
3.3.2.2 链增长反应中单体的加成方式	93	4.3 配位聚合	137
3.3.2.3 活性自由基聚合	95	4.3.1 Ziegler-Natta 催化剂的烯烃聚合	137
3.3.3 链转移反应	96	4.3.1.1 Ziegler-Natta 催化剂简史	137
3.3.3.1 对聚合速率和聚合度的影响	96	4.3.1.2 聚合物的化学结构异构和立体异构	139
3.3.3.2 单体链转移反应	97	4.3.1.3 等规度等微观结构测定方法	141
3.3.3.3 引发剂链转移反应	98	4.3.1.4 Ziegler-Natta 催化剂	145
3.3.3.4 聚合物链转移反应	99	4.3.1.5 Ziegler-Natta 催化剂配位聚合	147
3.3.3.5 链转移剂的链转移反应	100	4.3.1.6 聚乙烯、聚丙烯及合成工艺	150
3.3.4 链终止反应	102	4.3.2 Kaminsky 催化剂	151
3.3.5 阻聚剂和缓聚剂	104	4.3.3 二烯烃配位聚合	153
3.4 聚合反应的实施方法	106	4.4 开环易位聚合	156
3.4.1 本体聚合	106	4.4.1 概述	156
3.4.2 溶液聚合	107	4.4.2 ROMP 机理	158
3.4.3 悬浮聚合	107	4.4.3 ROMP 催化剂	161
3.4.4 乳液聚合	108	4.5 基团转移聚合	161
3.5 若干自由基聚合产物	111	4.5.1 概述	161
3.5.1 低密度聚乙烯	111	4.5.2 Michael 加成型 GTP	164
3.5.2 聚氯乙烯	111	习题	165
3.5.3 聚苯乙烯	112	第 5 章 链式共聚反应	167
3.5.4 聚甲基丙烯酸甲酯	112	5.1 概述	167
习题	113	5.1.1 链式共聚反应的意义	167
第 4 章 离子、配位聚合及其他聚合		5.1.2 共聚物类型和命名	168
反应	115	5.2 二元共聚物的组成	169
4.1 阴离子聚合	115	5.2.1 共聚方程和竞聚率	169
4.1.1 阴离子聚合的特征	115	5.2.2 共聚方程应用条件	171
4.1.2 阴离子聚合链引发反应	118	5.2.3 共聚反应类型	172
4.1.3 活性聚合	120	5.3 共聚物组成、微观结构控制及竞	
4.1.3.1 活性聚合动力学	121	聚率测定	174
4.1.3.2 活性聚合物的数均聚合度	122	5.3.1 共聚物组成与转化率的关系	174
4.1.4 活性阴离子聚合的应用	122	5.3.2 共聚物组成分布控制	175
4.2 阳离子聚合	125	5.3.3 共聚物微观结构和链段分布	175

5.3.4 竞聚率的测定	176	6.5.3.3 光稳定剂	216
5.4 自由基型共聚反应	178	6.6 聚合物的防老化和自然降解型	
5.4.1 反应条件对竞聚率的影响	178	高分子设计	217
5.4.2 分子结构与反应性能的关系	179	6.6.1 聚合物的防老化	217
5.5 离子型共聚反应	182	6.6.2 自然降解型高分子设计	218
5.5.1 阳离子共聚	182	习题	219
5.5.2 阴离子共聚	185	第7章 聚合物的结构与性能(I)	
5.6 配位共聚	186	——基本结构理论	221
5.6.1 乙烯/丙烯共聚	186	7.1 高分子的链结构	221
5.6.1.1 乙烯/丙烯无序共聚——乙丙橡胶	186	7.1.1 高分子的二级结构	221
5.6.1.2 乙烯/丙烯嵌段共聚	188	7.2 高分子聚集态结构	223
5.6.1.3 乙烯与其他 α -烯烃共聚	189	7.2.1 聚合物的晶态结构	224
习题	189	7.2.2 聚合物的非晶态结构	229
第6章 聚合物的化学反应	191	7.2.3 聚合物的液晶态	230
6.1 引言	191	7.2.4 聚合物的取向态	232
6.2 聚合物化学反应特性及影响因素	191	7.2.5 共混聚合物	234
6.2.1 特性	191	7.3 高分子溶液	235
6.2.2 影响聚合物化学反应的物理因素	192	7.3.1 高分子稀溶液	235
6.2.3 聚合物分子结构的影响	193	7.3.2 高分子浓溶液	238
6.3 相似聚合度的化学转变及应用	195	7.4 聚合物分子量及其分布的测定	238
6.3.1 氯化聚乙烯	195	7.4.1 聚合物分子量的几个基本概念	238
6.3.2 聚乙酸乙烯酯醇解和聚乙烯醇缩		7.4.2 聚合物分子量的测定	240
醛化	195	7.4.3 聚合物分子量分布的测定	247
6.3.3 纤维素的相似转变	196	习题	251
6.3.4 功能高分子	198	第8章 聚合物的结构与性能(II)	
6.3.5 离子交换树脂	199	——结构与性能	253
6.4 聚合度变大的化学转变	200	8.1 聚合物的力学状态及其转变	253
6.4.1 交联	200	8.1.1 聚合物的力学状态	253
6.4.2 接枝和嵌段共聚	202	8.1.2 聚合物的玻璃化转变	255
6.4.2.1 接枝	202	8.1.3 聚合物的熔体流动	259
6.4.2.2 嵌段共聚	205	8.2 聚合物的力学性能	262
6.5 聚合物的降解反应	205	8.2.1 玻璃态和晶态聚合物的力学性能	262
6.5.1 引言	205	8.2.2 高弹态聚合物的力学性能	268
6.5.2 聚合物热降解反应和耐热聚合物	206	8.2.3 聚合物的力学松弛——粘弹性	269
6.5.2.1 常用研究方法	206	8.3 聚合物的耐热性和热分析	273
6.5.2.2 纯热降解反应	207	8.3.1 热变形性	273
6.5.2.3 热氧化降解反应	210	8.3.2 聚合物耐热性的评价——热分析	273
6.5.2.4 耐热聚合物	211	8.4 聚合物的电学性能	275
6.5.3 聚合物的光降解和光稳定剂	213	8.4.1 聚合物的介电性能	275
6.5.3.1 光降解反应	213	8.4.2 聚合物的导电性	277
6.5.3.2 光敏降解反应	215		

8.4.3 聚合物的介电击穿	278	习题	303
8.4.4 聚合物的静电现象	279	第 10 章 聚合物添加剂及其作用	304
习题	280	10.1 概述	304
第 9 章 聚合物的成型加工	282	10.1.1 添加剂	304
9.1 塑料的成型加工	282	10.1.2 聚合物与添加剂的混合	304
9.1.1 塑料成型加工原理	282	10.2 增塑剂	305
9.1.2 挤出成型	284	10.2.1 增塑的目的	305
9.1.3 注射成型	288	10.2.2 增塑改性方法	306
9.1.4 压延成型	289	10.2.3 增塑剂效率	306
9.1.5 中空容器吹塑成型	290	10.2.4 增塑剂的选择及常用工业增塑剂	307
9.1.6 模压成型	292	10.3 稳定剂	308
9.1.7 压铸成型	293	10.3.1 热稳定剂的作用机理及常用品种	308
9.1.8 层压成型	293	10.3.2 抗氧化剂	309
9.1.9 浇铸成型	294	10.3.3 光稳定剂	312
9.1.10 发泡成型	295	10.4 填充剂、增强剂和偶联剂	313
9.1.11 热成型	295	10.4.1 填充剂和增强剂概述	314
9.2 橡胶加工	296	10.4.2 填充剂和增强剂对塑料的作用	315
9.2.1 引言	296	10.4.3 偶联剂	317
9.2.2 干胶制品	297	10.5 阻燃剂	317
9.2.3 胶乳制品	299	10.5.1 阻燃剂的作用机理	318
9.2.4 热塑性弹性体	299	10.5.2 塑料的燃烧性评价	318
9.3 化学纤维的纺丝	300	10.5.3 主要的塑料阻燃剂	319
9.3.1 化学纤维的分类	300	习题	321
9.3.2 纺丝方法	300	参考文献	322
9.3.3 纺丝后加工	302		

第 1 章 绪 论

高分子化学目前已经发展成为一门科学。它既是一门基础科学又是一门应用科学。它是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科基础上,逐渐形成的一门新兴学科。由于聚合物产量大、品种多、应用广、经济效益高,因而迅速渗透到许多科学技术领域和部门。作为高分子科学基础,除要介绍聚合原理和方法外,还需介绍聚合物的结构、性能、成型加工及应用。

1.1 高分子化学简史

天然高分子的利用和合成高分子的发展有若干发展阶段。

1800 年以前为蛋白质、淀粉、棉、麻、丝、毛等天然高分子的直接利用时期。19 世纪 40 年代到 20 世纪初为天然高分子的化学改性利用时期,其重要标志是天然橡胶硫化成功(1839)。虽然当时还未建立起高分子科学概念,也并不知道硫化作用机理,但事实上这是人类把线型高分子变成网状结构弹性体的最早发明。再一个标志是用硝酸、硫酸混合酸处理天然纤维素生产出硝化纤维(1846)。将硝化纤维加樟脑制成了在塑料工业发展史上有重要意义的硝化纤维塑料(1868),俗称赛璐珞。

20 世纪初期为聚合物合成的早期阶段,重要标志是酚醛树脂(1907)和丁钠橡胶(1912)、异戊二烯热聚合(1909)投产和随后的醇酸树脂(1926)、醋酸纤维(1927)、脲醛树脂(1929)等的相继问世。

Staudinger(1953 年获得诺贝尔化学奖)于 1924 年首先明确提出大分子概念。1928 年 Carothers 突破有机化学的缩合反应概念,建立了缩聚反应理论。尼龙-66(1938)、涤纶纤维(1941)开始工业生产。30 年代自由基聚合获得突破,一系列烯类聚合物相继投产,热塑性塑料迅速兴起:如聚氯乙烯(1928)、聚苯乙烯(1930)、聚醋酸乙烯酯(1936)、聚甲基丙烯酸甲酯(1930)、高压聚乙烯(1935)、聚四氟乙烯(1938)等。

缩聚反应和自由基聚合反应奠定了高分子科学技术发展的基础。Flory(1974 年获诺贝尔化学奖)等在高分子溶液理论、分子量测定和聚合理论等方面所作的贡献,促进了高分子化学的发展。

三四十年代高分子化学和高分子工业相互促进、蓬勃发展。这一时期丁苯橡胶(1937)、丁腈橡胶(1937)、丁基橡胶(1940)、ABS 树脂(1948)也陆续工业生产。

20 世纪 50 年代,Ziegler-Natta(他们于 1963 年共获诺贝尔奖)催化剂研究成功,乙烯低压聚合(1953)、丙烯定向聚合(1955)实现工业生产,使高分子化学与工业揭开了崭新的一页,原料转向石油,生产规模增大。60 年代后随着第三代 Ziegler-Natta 催化剂的问世,聚乙烯、聚丙烯的生产更趋简单、便宜、大型化,使应用范围进一步扩大。此外,对阴离子活性聚合开始了较系统的研究。在上述理论基础上,一系列聚烯烃、顺丁橡胶(1959)、异戊橡胶、乙丙橡胶(1960)以及

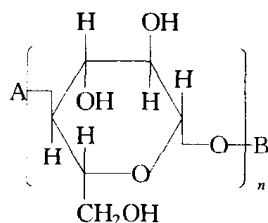
SBS等嵌段共聚热塑性弹性体获得了大规模发展。同时聚甲醛(1956)、聚碳酸酯(1957)、聚砜(1965)、聚醚(1964)、聚酰亚胺(1962)等工程塑料面市,为适应航天航空以及高科技产业发展的需要,各种耐高温、高强度材料层出不穷。60年代是高分子全面繁荣,也是通用高分子走向成熟的时期。

70年代起高分子科学的研究,朝着提高产量和综合性能、注意环境保护、功能化等方向发展。在继续研究以力学性能为中心的高分子材料的同时,关于具有特殊功能的高分子材料方面的研究日益活跃。精细高分子合成、高分子设计、一系列新的合成方法、表征手段以及光敏高分子、高分子导体、半导体、光导体、高分子分离膜、高分子试剂、催化剂、药物、自然降解用毕寿终聚合物(环保)、生物高分子、具有能量转换性能聚合物以及信息传递大分子等等的研究、开发、应用,大大超出了传统合成高分子的范围,面貌为之一新。今天,信息科技、能源科技和生命科学已构成现代科学技术发展的三大领域,与之相应,一场新材料革命已经开始,高分子科学将在这场革命中起极为重要的作用。

1.2 高分子的定义、分类和命名

1.2.1 定义

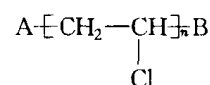
高分子的分子量^①一般为 $10^4 \sim 10^6$,一般由许多相同的、简单的结构单元通过共价键(有些以离子键)有规律地重复连接而成,因此高分子又称聚合物。例如纤维素、尼龙-66和聚氯乙烯具有如下式表示的那种结构,分别由括弧中的单元重复连接而成。



纤维素(木棉、木材中, $n = 7\,000 \sim 9\,000$)



尼龙-66(衣料用, $n = 100 \sim 500$)



聚氯乙烯($n = 800 \sim 1\,500$)

式中 n 称为重复单元数,又称为平均聚合度,括弧中为重复结构单元。重复单元的分子量(M_0)与 n 的乘积为该聚合物的平均分子量 $\bar{M}$:

$$\bar{M} = M_0 \times n$$

A和B称为末端基,取决于聚合物的生成条件(引发剂等)。由于通常聚合物的 n 值很大,写聚合物分子式时 A, B 一般略去不写。对于聚乙烯的分子式,习惯写成 $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_n$, 聚四氟乙烯写成 $\left(\text{CF}_2\text{CF}_2 \right)_n$, 而不是用它们的重复单元 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-$, 用的是它们的单体单元。

分子量低于 10^4 的聚合物一般称为低聚物,它具有与高分子不同的特性,有着不同的应用领域。

^① 按国家标准应称为相对分子质量。

1.2.2 分类

聚合物的种类繁多,并在不断增加,很需要一个科学的分类和命名,但目前尚没有公认的统一命名方案。现有多种分类,是从不同角度出发提出的。

从来源可简单分为三类:(i) 天然高分子,包括天然无机(石棉、云母等)和天然有机高分子(纤维素、蛋白质、淀粉、橡胶等);(ii) 合成高分子;(iii) 半天然高分子(醋酸纤维、改性淀粉等)。

从高分子化学考虑,以主链元素组成不同又可分为三类(见表 1-1):(i) 碳链高分子,大分子主链完全由碳原子组成,例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等乙烯基类和二烯烃类聚合物;(ii) 杂链高分子,主链除碳原子外,还含氧、氮、硫等杂原子的聚合物,如聚醚、聚酯、聚酰胺等等;(iii) 元素有机高分子,主链不是由碳原子,而是由硅、硼、铝、氧、氮、硫、磷等原子组成的,如有机硅橡胶。

表 1-1 主链元素组成不同的一些代表性聚合物

聚合物名称	分子式	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
聚乙烯	$\text{-(CH}_2\text{--CH}_2\text{)}_n$	(低密度) ~ -85	100~130
聚丙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{--CH)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-10	(全同)170
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{--CH)}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	~ 100	240
聚异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{--C)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-73	44
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{--CH)}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	81	—
聚偏氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{-(CH}_2\text{--C)}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	-17	198
聚四氟乙烯	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{-(C--C)}_n \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	127	327
聚丙烯酸	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{--CH)}_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	—	—
聚丙烯酰胺	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{--CH)}_n \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	165	—
聚丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{--CH)}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	10	—
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{--C)}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	105	160

表续

聚合物名称	分子式	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
聚丙烯腈	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	104	317
聚醋酸乙烯酯	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	28	—
聚乙烯醇	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n$	85	258
聚乙烯基烷基醚	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{OR}}{\text{CH}} \right)_n$	25	86
聚丁二烯	$\left(\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	(顺-1,4-) - 102	~6
聚异戊二烯	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	(顺-1,4-) - 73	30
聚甲醛	$\left(\text{OCH}_2 \right)_n$	- 85	195
聚环氧乙烷	$\left(\text{OCH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	- 67	66
涤纶 (聚酯) (为俗名, 以下同)	$\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right)_n$	69	258
聚碳酸酯	$\left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right)_n$	149	265
尼龙-6	$\left(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \right)_n$	49	228
尼龙-66	$\left(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right)_n$	49	228
聚氨酯	$\left(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O}) \right)_n$		
聚脲	$\left(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O}) \right)_n$		
聚砜	$\left(\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \right)_n$	195	—
有机硅橡胶	$\left(\text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} \right)_n$	- 123	—

按大分子链的结构形态, 聚合物可以分为一维结构、二维结构和三维结构三类。(i) 一维结构高分子, 包括线型和支化聚合物。前者诸如聚苯乙烯、聚酯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯、低压法聚乙烯等等。后者如高压法聚乙烯、线型低密度聚乙烯等。这类高分子绝大多数具有加热熔

融、冷却重新凝固的性质,称为热可塑性树脂。(ii) 二维结构高分子,因它的链是平面,称为板状(sheet polymer)、梯形聚合物(ladder polymer),如石墨、云母等。(iii) 三维结构高分子,因向三向空间扩展连接,称为交联聚合物或网状聚合物,如酚醛树脂、脲醛树脂和环氧树脂固化后的产物等等。它们不溶不熔。

聚合物常常根据它们的主要用途区分为塑料、纤维和橡胶(弹性体)三大类。如果加上涂料、粘合剂和功能高分子则有六大类。弹性体(橡胶)是一类具有在比较低的应力下就可以达到很大可逆应变(伸长率可高达 500%~1000%)性能的聚合物。这要求聚合物为非晶态,具有低的玻璃化温度和较低的二级作用力。为使形变能迅速恢复,要求有一定的化学交联或物理交联作用。如聚异戊二烯、聚异丁烯等。纤维是一类高抗形变的聚合物,伸长率低于 10%~50%,它必须具有高结晶的、二级作用力很强的极性链,如聚丙烯腈、聚酯等。塑料是介于纤维与弹性体之间,具有多种机械性能的一大类聚合物。不同类型的聚合物力学性能不同,如图 1-1 所示。若干典型聚合物的应用范围列于表 1-2。

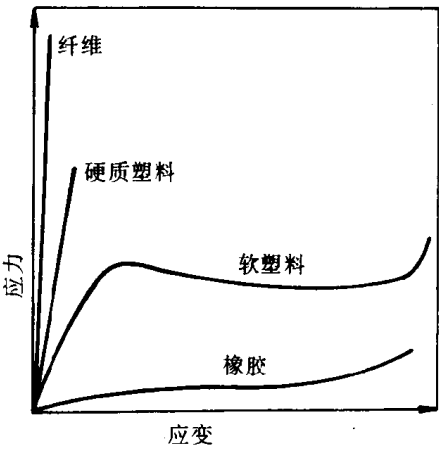


图 1-1 典型橡胶、纤维、塑料的应力-应变曲线

表 1-2 若干聚合物的应用范围

橡 胶	塑 料	纤 维
聚异戊二烯 聚异丁烯	聚乙烯 聚四氟乙烯 聚甲基丙烯酸甲酯 酚醛树脂 脲醛树脂	聚丙烯腈
	← 聚苯乙烯 → ← 聚氯乙烯 → ← 聚氨酯 → ← 聚硅氧烷 →	← 聚酰胺 → ← 聚酯 → ← 纤维素 → ← 聚丙烯 →

1.2.3 命名

高分子的命名至今尚没有统一命名法,从目前使用的命名方法可大致归纳为两类:根据来源命名和根据结构命名。随着高分子科学的迅速发展,高分子化学命名原则的制订既是紧迫任务,但又极难于统一。我国化学名词审定委员会已制订了“高分子化学命名原则”,宗旨是支持 IUPAC 提倡的科学性较强的结构基础命名法,同时充分承认单体来源基础命名法的客观存在及其影响,从实际出发两者并行。

1. 根据来源命名

天然聚合物用的是习惯专有名称,例如纤维素、淀粉、木质素、蛋白质等。来源命名法用于加聚合成的聚合物,则以单体名称前冠以“聚”字而成,例如由乙烯、氯乙烯和乙醛制得的聚合物就

分别叫聚乙烯、聚氯乙烯和聚乙醛。但也有例外,如常称之为聚乙烯醇的聚合物,却是假想它是由乙烯醇单体聚合得来的,其实乙烯醇单体不存在,是由乙酸乙烯酯聚合得到聚乙酸乙烯酯后再水解制备的。由两种或两种以上单体经共聚反应制得的聚合物则取单体名称或简称,单体之间加“-”,再加“共聚体”后缀为名。例如乙烯与乙酸乙烯酯的共聚产物叫乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。对于由两种不同单体缩聚制得的聚合物习惯上有两种命名,一种是表明或不表明缩聚物类型(聚酰胺、聚酯等)的情况下冠以“聚”字,例如对苯二甲酸与乙二醇的反应产物叫聚对苯二甲酸乙二酯,己二酸与己二胺的产物叫聚己二酰己二胺;另一种情况取它们的简称加“树脂”后缀而成,例如苯酚和甲醛,尿素和甲醛,邻苯二甲酸酐和甘油的缩聚产物分别叫酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂。“树脂”是指未添加助剂的聚合物粉料、粒料等产物。

许多合成弹性体为共聚物,我国往往从单体中各取一特征字,加“橡胶”后缀为名,例如乙(烯)丙(烯)橡胶,丁(二烯)苯(乙烯)橡胶等。在我国把合成纤维称之为“纶”已成习惯,已有许多专门名称了。如锦纶(聚己内酰胺)、腈纶(聚丙烯腈)、涤纶(聚对苯二甲酸乙二酯)等。

2. IUPAC 的结构命名法

如上所述一些来源命名已成习惯,但不严格,有时还会引起混乱,有碍学术交流。例如 $\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$ 称为聚环氧乙烷便不很确切,目前它虽然主要来自环氧乙烷开环聚合反应,但通过适当途径还可由乙二醇、氯乙醇、氯甲醚等获得。按 IUPAC 结构命名法叫聚(氧化乙烯)[poly(oxyethylene)],则可避免混乱。

IUPAC 以结构为基础的系统命名法,规定按下列先后顺序进行:① 确定重复单元结构,加上括号;② 按规定排出重复单元中次级单元的顺序;③ 重复单元命名;④ 冠以“聚”字。命名原则规定书写重复单元时应先写带取代基的部分,例如聚氯乙烯、聚苯乙烯的重复单元应写成:



故名称是聚(1-氯代乙烯)、聚(1-苯基乙烯)。

书写的另一原则是含元素最少的基团先写,如 $\text{---O---CHCH}_2\text{---}$,不能采用其他写法,这样

它只能有一个名称聚[氧化(1-氟代乙烯)]。

IUPAC 系统命名的缺点是往往显得冗长繁琐,因而不易被普遍接受。IUPAC 也并不反对继续使用比较清晰的以原料来源的名称,但希望在学术交流中尽量少用。

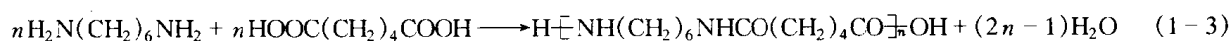
1.3 高分子的特性

1.3.1 聚合反应类别

高分子化学发展早期因为聚合反应为数不多,较简单,曾根据单体与其所形成的聚合物之间在组成上和结构上的变化,把聚合反应区分为加聚反应和缩聚反应两大类。加聚反应的产物叫加聚物,元素组成与其单体相同。氯乙烯加聚成聚氯乙烯便是一个代表性例子:

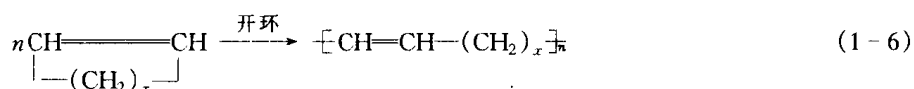
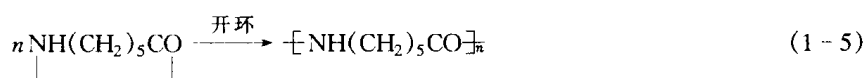
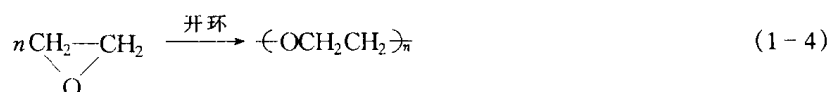


缩聚反应是功能基间的反应,往往伴随着水、醇、氨等低分子副产物生成,其产物叫缩聚物,元素组成比原单体少若干原子,分子量不是单体的整数倍。如尼龙-66的合成反应便是这类反应的代表性例子:

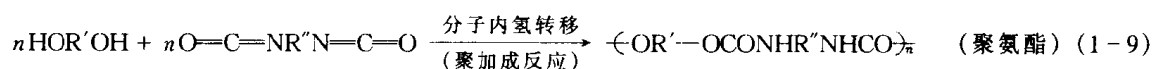
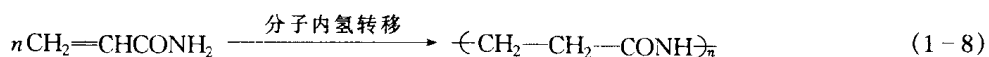
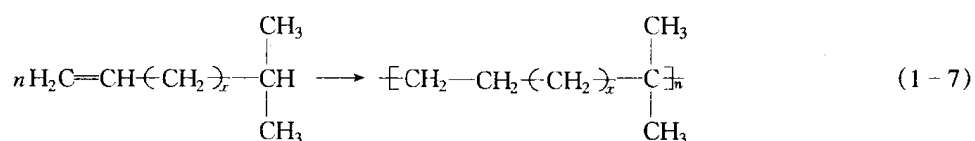


这种分类方法曾经沿用了很长一段时间,直到现在仍然还有人采用。但是随着高分子化学的发展,新的聚合反应不断增加,这种分类方法变得越来越难以适应了。例如开环聚合、异构化聚合、氢转移聚合、成环聚合、脱除聚合等等都难以符合旧分类标准。

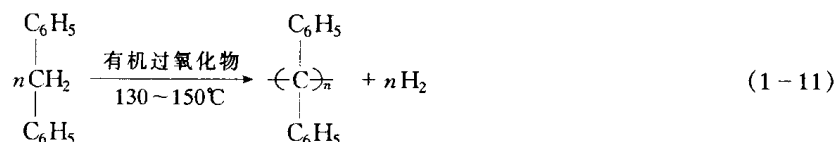
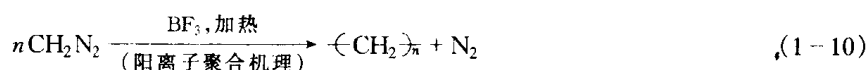
开环聚合:



异构化聚合:



脱除聚合:



随着聚合反应研究的深入,对各种聚合反应机理和动力学的了解,五六十年代逐渐把聚合反应分为逐步聚合反应和链式聚合反应两大类。逐步聚合的特征是在由单体转变成聚合物的过程中,反应是逐步进行的,过程中每一步的反应速率和活化能大致相同,反应体系自始至终由单体和分子量递增的一系列中间产物所组成,任何中间产物两分子之间都能发生反应。绝大部分缩聚反应和聚氨酯的合成反应属于这类反应。

链式反应的特征是聚合过程一般由链引发、链增长、链转移和链终止四个基元反应组成。各