

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子化学教程

(第二版)

王槐三 寇晓康 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书为“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”之一,由国家工科大学基础课程教学基地(四川大学)组织编修再版。

本书系统讲述了各种材料高分子化合物的合成原理和方法以及合成条件与材料性能的相关性。全书共7章,内容包括:绪论、逐步聚合反应、自由基聚合反应、自由基共聚合反应、离子型聚合与配位聚合、聚合物化学反应以及高分子科学最新进展等。书中对各种重要聚合物的工业合成方法、特性及应用做了简要介绍,同时编录了高分子人物传记和高分子小常识供读者参阅。各章末编有习题供学习时选择练习,同时编写了各章节学习提纲于书页外侧栏,书末编录高分子化学名词解释、重要聚合物的命名及合成反应方程式和重要高分子化学题解,供学习时参考。

本书可作为高等院校高分子材料与工程专业、化学化工类专业的本科生教材,也可供从事高分子化学研究、应用和生产的相关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学教程/王槐三,寇晓康编著.—2版.—北京:科学出版社,2007.4
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-018795-6
I. 高… II. ①王…②寇… 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(2007)第042560号

责任编辑:杨向萍 杨震/责任校对:张琪
责任印制:张克忠/封面设计:卢秋红

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2002年3月第一版 开本:720×1000 1/16

2007年4月第二版 印张:26 3/4

2007年4月第六次印刷 字数:514 000

印数:16 001—20 000

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

序

作为高分子科学第一部权威性教科书, P. J. Flory 的专著 *Principles of Polymers* 出版至今已有半个多世纪。这期间 G. Odian 编写的 *Principles of Polymerization* 当属本学科的经典著作之一。北京大学、中山大学、浙江大学、复旦大学、四川大学(原成都科技大学参加联合组建)等也先后编写和出版了多种版本的《高分子化学》教科书, 为培养我国高分子科学与工程专业技术人员做出了历史性贡献。

自从 H. Staudinger 提出高分子概念至今, 高分子科学已经历了近 80 年的发展。高分子化学作为一门兼具基础性和专业性特点的化学二级学科, 其基本知识构架已经相对完整——虽然还存在一些需要发展和完善之处。所以《高分子化学教程》一书编写的基本构架仍然遵循传统的、由 Flory 提出的按照聚合反应类型编排章节; 按照单体、热力学、动力学、聚合反应速率、相对分子质量及其分布、聚合反应影响因素、聚合反应方法和重要聚合物举例等层次编写各节内容。该书内容完整、结构严谨、层次清晰。作者遵照教学大纲编写各章节提纲附于书页外侧, 作为方便学生学习时掌握重点的一种尝试, 颇有新意。

近 50 年来, 随着我国高等教育事业的发展和教育体制的改革, 高等学校工科高分子材料与工程专业及其专业课程的设置已经经历了从宽到窄、再到宽的过程。但是高分子化学却始终作为各相关专业的首门专业课程而受到一致的重视。近年来随着信息科学元器件制造、生命科学和生物医学材料和高分子材料科学与工程相互渗透、交汇和融合, 高分子化学也逐渐成为各相关专业本科生和研究生的重要必修课。

面对 21 世纪国民经济建设和社会发展对创新型、开拓型和复合型人才的需求, 为适应高等学校改革有关拓宽学生知识面、强化能力培养、提高教学质量和效率、减轻学生学习负担等教学改革目标, 有必要编写一本既能够充分包容高分子化学经典原理及方法, 同时又能够全面反映国内外材料高分子和功能高分子领域的最新成就; 既方便教师教学, 更有利于学生学习的高分子化学教

科书。

本书作者从事高分子化学本科及研究生教学 20 年,在分子化学特别是功能高分子材料合成及应用领域的研究成果颇丰,积累了一定教学和科研经验,尤其了解学生在学习本学科时可能出现的困难和需求。本书的出版发行对高分子化学的教学、科研及成果转化将产生积极的推动作用。

何炳林

2001 年 12 月于南开园

第二版前言

《高分子化学教程》第一版自 2002 年 3 月出版以来,感蒙国内多所高校相关院系、专业列为专业基础课或选修课教材,或推荐为攻读硕士或博士研究生入学考试及研究生教学参考书,还有幸作为两岸科技文化交流之载体在台湾“大陆图书连锁专卖”交流展售。

《高分子化学教程》第二版遵循学科基础系统性与本科教学规律性兼顾的基本原则,以提高教授和学习效率为目标,将高分子化学基本概念、基本原理和基本方法作为各章节之基础构架和结构层次,力求展现学科知识全貌。与此同时,第 2 章增加了 2.4.3 节线型平衡缩聚反应动力学研究方法;第 7 章增加了树枝状聚合物、固相合成与组合化学、酶催化聚合等内容;增加了附录 5 高分子实用技能:常见高分子材料的简易鉴别方法等内容,力求展现本学科之最新进展和实用技能,以求增强读者学习兴趣,或启发培养读者的创新精神。

《高分子化学教程》第一版出版 5 年来,本学科诸多前沿领域陆续取得瞩目的进展和成就。国家自然科学基金委员会化学科学部于 2004 年组织召开的“高分子合成化学发展战略研讨会”上,与会学者一致认为,20 世纪 90 年代以来,高分子合成化学最活跃的前沿研究集中于可控聚合、树枝状聚合物和迭代合成化学等领域。有鉴于此,本书将第一版 7.2 节修改充实以后正式编为第 3 章 3.14 节可控/活性自由基聚合反应,供教师教学时选择参考。

本书编写过程中,特别注意汲取近年来国内外出版的高分子化学教科书之精华,力求博取众家之长。作者尤其感谢恩师、中国科学院院士何炳林教授和徐僖教授的悉心指导,对本书的编写原则、主要内容和结构提出了诸多宝贵意见。

承蒙兄弟院校同仁在使用本书过程中提出诸多宝贵意见和建议,尤其感谢台湾科技大学胡孝光教授对本书的充分肯定以及使之更臻完美的宝贵建议。再版编修过程中,特邀他们参加有关章节的编修工作,其中:南开大学张政朴教授负责编写 7.4 节固相合成与组合化学,张保龙教授和张敏副教授对 1.1 节和 6.2 节部分

内容提出了宝贵补充和修改意见;国防科技大学李效东教授负责编写 7.3 节树枝状聚合物与超支化聚合物;天津工业大学孙元副教授参加了该书的编修,并对 1.5 节和 2.6 节的部分内容及编排提出了建设性意见;天津大学袁晓燕教授参加编写 7.9 节酶催化聚合;西北工业大学宁荣昌教授参加编修 7.2 节共轭聚合物与导电高分子;四川大学付强教授负责编修 7.7 节高分子纳米材料;王亚宁同志负责编修 7.5 节吸附分离功能高分子、7.6 节分子识别聚合物和 7.8 节智能型高分子凝胶,并负责重新绘制部分附图以及再版书稿的勘校工作。编者一并谨致以衷谢忱。

由于作者水平有限,疏漏在所难免,恳请读者批评指正,不吝赐教。

王槐三 寇晓康

2006 年 10 月于成都

第一版前言

四川大学高分子科学与工程学院是国内最早创办高分子学科专业的院系之一。近 50 年来,特别是改革开放以来,该学院同国内其他兄弟院校的相关院系一样在办学条件和办学规模等方面都得到了很大的发展,科学研究和教材建设等方面也取得了巨大成就。

这些年以来,国内高等学校工科专业的课程设置普遍繁多,学生学习负担相当繁重。如何提高教学效率,减轻学生学习负担,是每个高等教育参与者应当解决的现实问题。多少年来的教学实践已证明,在课堂上做详细笔记与聚精会神地理解授课始终存在着矛盾,多数学生都有顾此失彼的经历和体会。为了解决这一矛盾,集作者 20 年本科教学之经验,从教授者和学习者的双重角度出发,以提高教学效率为最终目的,本书在内容编排、取舍和原理解释等方面作了一些尝试。本书按照“高分子化学教学大纲”的基本要求尝试将本学科最重要的知识点进行量化,以提纲的形式编写于书页的切口侧,学生可以将其作为笔记提纲。这样教师在课堂上就有可能将学生的注意力引导到深入理解授课和创造性的思维上。若如此,读者将能够在较少的学时内掌握本学科的基本原理。基于此,本书既从教授者的角度出发,力求精汇本学科的基本知识构架、明晰各章节的内容结构和层次——这是本书编写的基本原则。同时从学习者的角度考虑,力求增加学习兴趣、提高学习效率、减轻学习负担——这是本书编写的主导思想。

本书按照聚合反应类别将材料高分子合成原理归类于逐步聚合反应、自由基聚合反应、自由基共聚合反应、离子型聚合与配位聚合反应等 4 章。同时,将高分子科学预备知识(绪论)和聚合物化学反应分别编为第一章和第六章。以单体、引发剂、热力学、动力学、聚合反应速率、聚合度、相对分子质量及其分布、聚合反应的影响因素和聚合反应方法等结构层次为主线编写各节内容。此外,本书还编录了高分子科学最新进展(第七章)和若干种重要聚合物的工业合成方法等内容供学生课外阅读和参考,这对于提高读者的学习兴趣,强化理论与实践的联系当有裨益。

本书编写过程中特别注意汲取国内外诸多“高分子化学”教科书之精华,力求博取众家之长。作者尤其感谢恩师——中国科学院院士何炳林教授的悉心指导和帮助。他对本书的基本内容和结构提出了许多宝贵的意见,特别为本书作序。作者还要特别感谢国家自然科学基金委员会化学学部高分子学科主任胡汉杰教授能够在百忙之中审阅书稿,对本书第七章“高分子科学最新进展”的编写提出宝贵的建设性意见。四川大学高分子科学与工程学院付强教授应邀为本书第七章编写“纳米结构聚合物”一节,作者谨致谢忱。

本校高分子材料与工程专业 1998 和 1999 级的同学在试用本书过程中曾提出宝贵的意见。谢默、查忠勇和蔡毅等同学分别承担本书附图的绘制和文献检索工作。本学院冉蓉、王亚宁、陈馨、冯小萍等同志承担本书的校勘工作,作者在此一并致谢。

然而作者毕竟水平有限,疏误在所难免,恳望读者批评指正,不吝赐教。

作 者

2001 年 12 月于成都

目 录

序

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	(1)
1.1 高分子基本概念	(1)
1.1.1 高分子化合物的定义	(1)
1.1.2 高分子化合物的基本特点	(2)
1.2 大分子结构式与聚合反应方程式	(4)
1.2.1 聚合物大分子结构式的书面表达	(4)
1.2.2 聚合反应方程式的书写规范	(10)
1.3 高分子化合物的分类与命名	(11)
1.3.1 高分子化合物的分类	(12)
1.3.2 高分子化合物的命名	(14)
1.4 相对分子质量、聚合度及相对分子质量分布	(20)
1.4.1 相对分子质量	(20)
1.4.2 聚合度	(24)
1.4.3 相对分子质量分布	(26)
1.5 聚合反应的分类	(28)
1.5.1 按照聚合反应过程中有无小分子生成进行分类	(28)
1.5.2 按照聚合反应机理进行分类	(29)
1.6 高分子科学的范畴	(31)
1.6.1 高分子化学	(31)
1.6.2 高分子物理或高分子物化	(31)
1.6.3 高分子工艺与工程学	(31)
1.6.4 功能高分子	(31)
1.7 高分子科学简史	(32)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、高分子科学的奠基人;H .Staudinger(1881—1965 年)	(35)
习题	(35)
第 2 章 逐步聚合反应	(38)
2.1 缩合反应与缩聚反应	(38)

2.2 逐步聚合反应单体	(39)
2.2.1 线型缩聚反应单体的类型	(40)
2.2.2 单体的聚合反应活性	(41)
2.3 线型缩聚反应平衡	(43)
2.3.1 线型缩聚反应的平衡常数	(43)
2.3.2 反应程度和聚合度	(45)
2.3.3 聚合度与平衡常数的关系	(47)
2.3.4 缩聚反应中的副反应	(51)
2.4 线型平衡缩聚反应动力学	(53)
2.4.1 聚酯反应机理	(53)
2.4.2 聚酯反应动力学方程	(54)
2.4.3 线型平衡缩聚反应动力学研究方法	(57)
2.4.4 平衡缩聚反应动力学简介	(60)
2.5 线型平衡缩聚反应的相对分子质量控制、分布及 影响因素	(60)
2.5.1 控制相对分子质量的方法	(61)
2.5.2 相对分子质量分布	(65)
2.5.3 线型平衡缩聚反应的影响因素	(71)
2.5.4 获得高相对分子质量缩聚物的基本条件	(74)
2.6 逐步聚合反应的特点	(74)
2.7 体型缩聚反应	(77)
2.7.1 体型缩聚反应的特点	(78)
2.7.2 无规预聚物和结构预聚物	(79)
2.7.3 凝胶点的计算	(83)
2.7.4 凝胶点的测定及3种凝胶点的数值比较	(94)
2.8 不平衡缩聚及其他逐步聚合反应	(96)
2.8.1 氧化偶联缩聚	(96)
2.8.2 自由基缩聚	(97)
2.8.3 分解缩聚——聚甲撑	(98)
2.8.4 环化缩聚	(98)
2.8.5 逐步加成聚合——聚氨酯	(99)
2.8.6 逐步开环聚合——环氧树脂	(101)
2.8.7 聚芳砜和聚苯硫醚	(103)
2.9 缩聚反应方法	(103)
2.9.1 熔融缩聚	(103)
2.9.2 溶液缩聚	(104)

2.9.3 界面缩聚	(105)
2.9.4 固相缩聚	(106)
2.10 重要缩聚物举例	(106)
2.10.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯——涤纶	(107)
2.10.2 聚酰胺——尼龙	(108)
2.10.3 聚碳酸酯	(110)
2.10.4 聚酰亚胺与耐高温聚合物	(110)
2.10.5 全芳聚酰胺——液晶高分子	(111)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、高分子科学的开拓者:P.J.Flory(1910—1985年)	(112)
习题	(113)
第3章 自由基聚合反应	(115)
3.1 连锁聚合反应单体	(116)
3.1.1 取代基数目、位置、大小决定烯烃能否进行连锁聚合	(116)
3.1.2 取代基的电负性和共轭性决定烯烃的聚合反应类型	(118)
3.2 连锁聚合反应热力学	(120)
3.2.1 聚合热	(120)
3.2.2 聚合熵对单体聚合能力的影响	(125)
3.2.3 单体的极性与聚合能力	(126)
3.2.4 聚合极限温度	(126)
3.3 自由基聚合反应机理	(127)
3.3.1 自由基的产生及其活性	(127)
3.3.2 自由基聚合的基元反应	(129)
3.3.3 自由基聚合反应的特点	(132)
3.4 引发剂和引发反应	(133)
3.4.1 引发剂种类	(134)
3.4.2 引发剂分解反应动力学	(137)
3.4.3 引发效率	(138)
3.4.4 选择引发剂的一般原则	(140)
3.4.5 其他引发方式	(141)
3.5 自由基聚合反应速率	(143)
3.5.1 聚合反应历程	(143)
3.5.2 聚合反应初期动力学	(144)
3.5.3 动力学方程的实验证据	(148)

3.5.4	速率常数	(148)
3.6	聚合度	(149)
3.6.1	动力学链长	(150)
3.6.2	无链转移时的聚合度	(150)
3.6.3	链转移反应对聚合反应速率和聚合度的影响	(151)
3.6.4	存在链转移反应时的聚合度	(152)
3.7	链转移反应	(155)
3.7.1	向单体转移	(155)
3.7.2	向引发剂转移	(156)
3.7.3	向溶剂转移	(157)
3.7.4	向链转移剂转移与相对分子质量的调节	(158)
3.7.5	向大分子转移	(159)
3.7.6	温度的影响	(160)
3.8	自动加速过程	(160)
3.8.1	自动加速过程的实验现象	(161)
3.8.2	自动加速过程产生的原因和结果	(161)
3.8.3	不同聚合反应类型的自动加速过程	(164)
3.8.4	聚合反应速率的类型及控制	(164)
3.9	阻聚和缓聚	(166)
3.9.1	阻聚和缓聚作用	(166)
3.9.2	阻聚剂和阻聚机理	(166)
3.9.3	阻聚剂选择原则	(167)
3.9.4	烯丙基类单体的自动阻聚作用	(168)
3.9.5	氧的阻聚和引发作用	(168)
3.9.6	阻聚剂在引发反应速率测定中的应用	(169)
3.10	相对分子质量控制、分布及其影响因素	(169)
3.10.1	相对分子质量的控制及影响因素	(170)
3.10.2	相对分子质量分布	(173)
3.10.3	自由基聚合物分散度增加的原因	(175)
3.11	速率常数的测定和计算	(176)
3.11.1	速率常数的测定和计算	(176)
3.11.2	自由基寿命测定原理简介	(177)
3.12	聚合反应方法	(177)
3.12.1	本体聚合	(178)
3.12.2	溶液聚合	(179)
3.12.3	悬浮聚合	(180)

3.12.4 乳液聚合	(183)
3.13 自由基聚合反应的特点	(192)
3.14 可控/活性自由基聚合反应	(193)
3.14.1 可控/活性自由基聚合反应原理	(194)
3.14.2 可逆终止自由基聚合	(196)
3.14.3 可逆加成-断链转移自由基聚合	(199)
3.14.4 原子转移自由基聚合(ATRP)	(201)
3.15 重要加聚物举例	(203)
3.15.1 聚乙烯	(203)
3.15.2 聚氯乙烯	(204)
3.15.3 聚苯乙烯	(206)
3.15.4 有机玻璃板材的生产	(208)
3.15.5 聚丙烯腈	(209)
高分子小常识——通用塑料和工程塑料	(210)
习题	(211)
第4章 自由基共聚合反应	(213)
4.1 共聚物类型及命名	(215)
4.1.1 共聚物的类型	(215)
4.1.2 共聚物的命名	(215)
4.2 二元共聚物组成微分方程	(216)
4.2.1 二元共聚物组成方程的推导	(216)
4.2.2 二元共聚物组成方程的摩尔分数式($F-f$ 式)	(218)
4.3 典型二元共聚物的组成曲线	(219)
4.3.1 恒比共聚($r_1 = r_2 = 1$)	(220)
4.3.2 交替共聚($r_1 = r_2 = 0$)与接近交替共聚	(221)
4.3.3 有恒比点共聚($r_1 < 1, r_2 < 1$)	(224)
4.3.4 无恒比点共聚($r_1 > 1, r_2 < 1$)	(225)
4.3.5 “嵌段”或“混均”共聚($r_1 > 1, r_2 > 1$)	(227)
4.4 共聚物组成控制	(227)
4.4.1 共聚物的组成控制	(227)
4.4.2 共聚物组成与转化率的关系	(228)
4.4.3 共聚物组成控制方法	(229)
4.5 多元共聚	(229)
4.6 竞聚率的测定及影响因素	(230)
4.6.1 竞聚率的测定	(230)
4.6.2 竞聚率的影响因素	(231)

4.7 单体活性与自由基活性	(232)
4.7.1 单体的相对活性	(232)
4.7.2 自由基的相对活性	(233)
4.7.3 单体均聚反应的速率常数	(234)
4.7.4 单体的极性效应对活性的影响	(234)
4.7.5 单体的位阻效应对活性的影响	(235)
4.8 $Q-e$ 概念和 $Q-e$ 方程	(235)
4.8.1 $Q-e$ 概念	(236)
4.8.2 $Q-e$ 方程	(236)
4.8.3 单体的 Q 值和 e 值与共聚类型	(237)
4.9 二元共聚物的序列结构	(238)
4.10 共聚交联与互穿网络	(240)
4.10.1 共聚交联与交联共聚物	(240)
4.10.2 共聚物互穿网络	(241)
高分子小常识——高分子合金与聚合物的共混	(242)
习题	(243)
第5章 离子型聚合与配位聚合	(245)
5.1 阴离子聚合	(245)
5.1.1 阴离子聚合单体	(245)
5.1.2 阴离子聚合引发剂	(246)
5.1.3 阴离子聚合反应机理	(246)
5.1.4 阴离子聚合反应动力学	(254)
5.1.5 阴离子聚合反应的影响因数	(256)
5.1.6 阴离子聚合物的结构规整性	(260)
5.1.7 阴离子聚合反应的特点	(260)
5.1.8 阴离子聚合特例——活性聚合物、嵌段共聚物 SBS、 接近单分散聚合物	(261)
5.2 阳离子聚合	(264)
5.2.1 阳离子聚合单体和引发剂	(264)
5.2.2 阳离子聚合反应机理	(264)
5.2.3 阳离子聚合动力学	(271)
5.2.4 阳离子聚合的影响因素	(271)
5.2.5 阳离子聚合特例——聚异丁烯和丁基橡胶	(274)
5.3 离子型共聚	(274)
5.3.1 取代基对单体活性的影响	(275)
5.3.2 溶剂和反离子的影响	(276)

5.3.3 温度的影响	(276)
5.4 离子型开环聚合	(277)
5.4.1 环氧化合物的离子型聚合	(277)
5.4.2 羰基化合物的离子型聚合	(279)
5.5 配位聚合	(279)
5.5.1 配位聚合和定向聚合	(279)
5.5.2 聚合物的立构规整性	(280)
5.5.3 立构规整聚合物的特殊性能	(284)
5.5.4 配位聚合引发剂	(285)
5.5.5 丙烯的配位阴离子聚合机理	(287)
5.5.6 共轭二烯烃的配位阴离子聚合	(291)
5.6 各种连锁聚合反应的特点比较	(293)
高分子小常识——乙丙橡胶	(294)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、配位聚合的开创者: Ziegler 和 Natta	(294)
习题	(296)
第 6 章 聚合物化学反应	(298)
6.1 聚合物化学反应的特点及影响因素	(298)
6.1.1 聚合物化学反应的特点	(298)
6.1.2 聚合物化学反应的影响因素	(299)
6.2 聚合物侧基反应	(302)
6.2.1 纤维素的化学转化	(303)
6.2.2 聚乙烯醇和维尼纶	(306)
6.2.3 聚丙烯酰胺——高分子聚电解质	(306)
6.2.4 聚烯烃的氯化 and 氯磺酰化	(307)
6.2.5 PE、PP 和 PS 的化学反应	(308)
6.3 功能高分子	(310)
6.3.1 化学功能高分子	(311)
6.3.2 物理功能高分子	(318)
6.3.3 生物功能高分子	(321)
6.4 聚合物主链反应	(323)
6.4.1 接枝	(323)
6.4.2 扩链	(325)
6.4.3 交联	(327)
6.5 聚合物的降解、分解、老化及防老	(330)
6.5.1 聚合物的降解	(330)

6.5.2	聚合物的分解	(337)
6.5.3	聚合物的老化和防老	(338)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、多肽固		
	相合成法先驱:Robert Bruce Merrifield	(339)
	习题	(340)
第7章	高分子科学最新进展	(341)
7.1	高分子科学各学科研究前沿	(342)
7.1.1	高分子化学	(342)
7.1.2	高分子物理	(342)
7.1.3	功能高分子	(342)
7.1.4	高分子工程	(343)
7.2	共轭聚合物与导电高分子	(343)
7.2.1	高分子材料的电导率	(344)
7.2.2	共轭聚合物的合成与加工	(344)
7.2.3	典型导电聚合物	(345)
7.2.4	导电聚合物的应用	(347)
7.3	树枝状聚合物与超支化聚合物	(348)
7.3.1	树枝状聚合物的结构特点	(349)
7.3.2	树枝状聚合物的合成	(349)
7.3.3	超支化聚合物的合成	(351)
7.3.4	应用前景展望	(352)
7.4	固相合成与组合化学	(354)
7.4.1	固相合成简介	(354)
7.4.2	组合化学简介	(357)
7.4.3	组合化学应用实例——混合均分库	(359)
7.5	吸附分离功能高分子	(361)
7.5.1	合成大孔吸附树脂的成孔技术	(362)
7.5.2	树脂吸附法资源化处理有机污染废水	(363)
7.5.3	大孔吸附树脂在中药成分分离领域的应用前景	(364)
7.5.4	分子模板吸附树脂及其应用	(364)
7.6	分子识别聚合物	(365)
7.6.1	印迹聚合与印迹聚合物	(366)
7.6.2	分子模板与聚合物之间的结合功能	(366)
7.6.3	印迹聚合物的合成方法	(367)
7.6.4	共价键结合模板聚合物及其应用	(368)
7.6.5	非共价键结合模板聚合物及其应用	(368)

7.6.6 模板聚合物的应用	(369)
7.7 高分子纳米材料	(369)
7.7.1 纳米技术和纳米材料	(370)
7.7.2 聚合物纳米材料	(370)
7.8 智能型高分子凝胶	(372)
7.8.1 凝胶的特殊性能	(372)
7.8.2 规则构造高分子凝胶的合成	(373)
7.8.3 应用前景展望	(373)
7.9 酶催化聚合	(373)
7.9.1 酶催化聚合反应	(373)
7.9.2 脂肪酶催化非手性羧酸衍生物的聚合	(374)
7.9.3 脂肪酶催化手性羧酸衍生物的聚合	(374)
7.9.4 氧化还原酶催化苯酚及其衍生物的聚合	(375)
7.9.5 氧化还原酶催化苯胺及其衍生物的聚合	(375)
高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、导电 高分子领域的开拓者:白川英树	(376)
参考文献	(377)
附录	(378)
附录 1 本书使用的化学量新旧名称一览	(378)
附录 2 高分子化学名词解释	(378)
附录 3 重要聚合物的命名及合成反应方程式	(384)
附录 4 重要高分子化学题解	(391)
附录 5 高分子实用技能:常见高分子材料的简易 鉴别方法	(403)
方法 1——观察比较	(403)
方法 2——相对密度鉴别法	(405)
方法 3——加热鉴别法	(406)
方法 4——燃烧试验鉴别法	(406)
方法 5——溶剂处理鉴别法	(407)

第 1 章 绪 论

本章作为高分子科学的基础性和预备性知识,主要讲述高分子基本概念、大分子结构式和聚合反应方程式的书写规范、高分子化合物的分类与命名、相对分子质量及其多分散性、高分子科学的范畴和发展趋势。本章重点是高分子化合物的定义、分类和命名方法,重要聚合物的结构式和聚合反应方程式的书写规范,高分子化合物的平均相对分子质量及其多分散性。

1.1 高分子基本概念

1.1.1 高分子化合物的定义

高分子化合物、高分子(大分子)、聚合物、高聚物等对应的英文词汇分别为 macromolecular compound、macromolecule、polymer、highpolymer 等。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。不过下述两点需要提示注意:第一,对于化学组成和结构非常复杂的生物高分子化合物而言,通常使用“大分子”一词较为恰当,而最好避免使用“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宜选用一两种既通俗、又规范的聚合物类名,而不宜频繁换用太多的类名。

所谓高分子化合物,系指那些由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量在 1 万以上的化合物。与具有相同化学组成和结构的低分子同系物相比,高分子化合物具有高熔点(或高软化点)、高强度、高弹性以及溶液和熔体具有高黏度等特殊物理性能,这些都归因于其具有特殊的大分子结构,这是高分子物理学课程讲述的主要内容。

首先,需要对“众多原子”、“主要以共价键”和“相对分子质量在 1 万以上”等 3 个关键词加以解释。目前已经知道无论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 等 4 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。由此可见,一般合成高分子化合物主要由数种非金属元素

提纲编写目的及使用:

1. 按照大纲要求,归纳重要知识点并列出行号,便于学习时量化掌握;

2. 提纲可对照该页相应内容进行理解;

3. 序号中拼音字母含义:

g——概念;

y——原理;

f——反应;

j——公式。

本章要点:

1. 高分子化合物的定义及其特点;

2. 7 种分类和 5 种命名方法;

3. 大分子结构式和聚合反应方程式书写规范;

4. 相对分子质量及多分散性。

组成。不过构成生物大分子的微量元素还包括 Fe、Ca、Mg、Na、K、I 等。

$1 \sim 0.1 \text{ g}$

定义“高分子化合物”的 3 个关键词:众多原子、主要以共价键、相对分子质量 1 万以上。

其次,所谓“主要以共价键”系指构成绝大多数高分子化合物大分子主链的原子之间,几乎都是通过共价键实现相互连接的,只有极少数高分子化合物(如某些新型合成聚电解质等)的大分子主链也可能含有配位键。一些特殊高分子化合物(如某些功能高分子等)分子链的侧基或侧链上也可能含有离子键或配位键。

第三,所谓“相对分子质量在 1 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,具备高分子材料特殊物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 1 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 1 万,有些甚至高达百万以上。

1.1.2 高分子化合物的基本特点

高分子化合物的基本特点主要表现在下述 4 个方面:

1. 相对分子质量很大,而且具有多分散性

化学界通常习惯于将相对分子质量在 $10 \sim 100$ 数量级的化合物归类于“小分子化合物”,而将相对分子质量在数百~上千范围的化合物归类于所谓“中等分子化合物”,多见于天然色素、合成药物和有机染料等。相对于小分子和中分子化合物而言,相对分子质量超过 1 万的高分子化合物的分子尺寸无疑要大得多,其分子形态也就更为复杂多样。

与一般低分子有机和无机化合物分子都具有确定而相同的相对分子质量不同,一般高分子化合物实际上是由相对分子质量大小不等的同系物组成的混合物,其相对分子质量只具有统计平均的意义。不仅如此,即使具有相同平均相对分子质量的同一种聚合物,它们的性能也不一定完全相同。原来高分子化合物的相对分子质量还具有多分散性的特点。1.4 节将详细讲述这方面的内容。

2. 化学组成比较简单,分子结构有规律

正如前所述,合成高分子化合物的化学组成相对比较简单,通常由有限几种非金属元素组成。其次,所有合成高分子化合物的

$1 \sim 0.2 \sim y$

高分子化合物的 4 个特点:

1. 相对分子质量大、具有多分散性;

2. 组成简单、结构有规律;

3. 分子形态多样;

4. 物性不同于低分子同系物,尤其是具有黏弹性。

大分子结构都存在一定规律性,即它们都是由某些符合特定条件的低分子有机化合物通过聚合反应并按照一定规律彼此连接而成。通常将这些能够进行聚合反应并生成大分子的低分子有机化合物称为“单体”(monomer)。

不同种类的单体可以按照两种不同的历程进行聚合反应,生成不同类型的高分子化合物。第一种历程是单体的化学组成并不改变,只是其化学结构(即某些原子之间彼此连接的方式)发生了变化——这是加成聚合物的一般情况;另一种历程是单体的化学组成和结构都发生了一定变化——这是合成缩合聚合物的一般情况。

3. 分子形态多种多样

绝大多数合成聚合物的大分子均为长链线型,所以常将聚合物的分子称为“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;而将连接在大分子主链上除氢原子以外的原子或原子团称做侧基;有时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)称做侧链;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。高分子物理学课程中常常将这种长链线型大分子的形态描述为“无规线团状”,可见这种长链线型大分子在通常情况下均呈现卷曲缠绕状,而并非刚硬的棒状。假设能够将聚烯烃大分子的主链拉伸到“刚硬的直线状”,计算结果显示,这种长链线型大分子的长度与直径之比大约在 $10^3 \sim 10^5$ 。由此可见,绝大多数高分子化合物的分子链是非常细长而柔软的。图 1-1 即为线型和支链大分子的局部形态示意图。

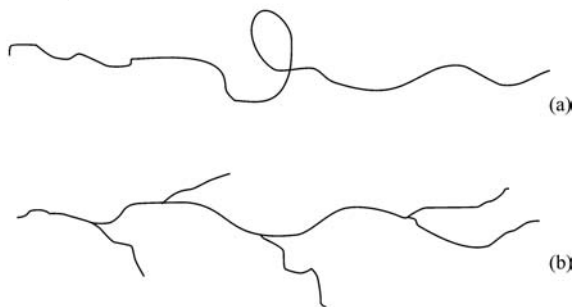


图 1-1 线型大分子(a)和支链大分子(b)示意图

一些线型加成聚合物如高压聚乙烯(即低密度聚乙烯 LDPE)的大分子主链上,常连接有一定数量或长或短的支链,犹如树木的枝丫一样,通常称为支链大分子。

一些种类聚合物的“大分子”具有三维空间网状结构,这类聚合物通常称为“体型聚合物”。用这类聚合物做成的一个具体物件事实上就是一个几乎无限大的“分子”,相对分子质量对于这种体型聚合物而言已经失去意义。完全平面网状结构的聚合物目前尚未合成成功。近年来已有大分子主链呈球形、星形、梯形、环形等特殊类型的新型聚合物的研究报道。

4. 物性迥异于低分子同系物,尤其是具有黏弹性

由于高分子化合物的相对分子质量很大,因而具有与低分子同系物完全不同的物理性能。例如,一般聚合物均不存在气态,继续加热熔融状态的聚合物,最终将使其逐渐分解直至碳化,产生的气态小分子乃是其部分分解产物。一般聚合物都具有相对于低分子同系物而言的高软化点、高强度、高弹性、其溶液和熔体具有特高黏度等特殊物理性能。

尤其需要强调的是,无论是晶态聚合物还是非晶态聚合物,也无论其是处于玻璃态还是处于黏流态,一般合成聚合物都具有黏弹性。

所谓“黏弹性”,系指材料在应力作用条件下,同时表现出分别以永久性形变和暂时性形变为特征的黏性和弹性。这是一般无机金属和非金属化合物以及低分子有机化合物所不具有的特殊物理性能。在分子物理学课程中将系统讲述这方面的内容。

1.2 大分子结构式与聚合反应方程式

1.2.1 聚合物大分子结构式的书面表达

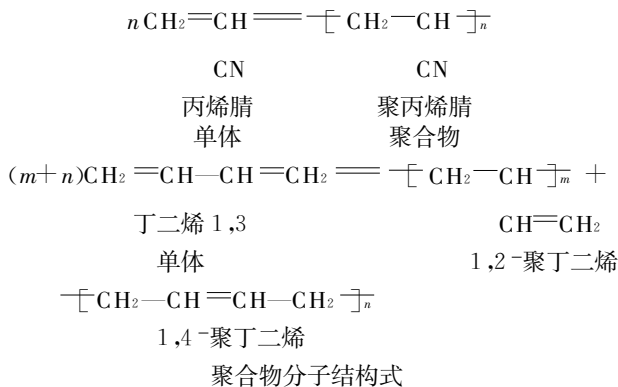
聚合物大分子结构、形态及其与材料性能之间的相关性原理,是分子物理学的主要研究内容,本书不作详细讲述。作为分子科学最重要的预备知识的铺垫,也是作为分子科学工作者最基础的能力培养,本节将首先讲述各种聚合物的大分子结构式的书面表达形式以及聚合反应方程式的一般书写规范,这一点对于初学者而言应该给予足够的重视。

首先必须强调,由于分子科学是在有机化学的基础上建立和发展起来的,同时合成有机高分子化合物的单体绝大多数是低

分子有机化合物,所以书写聚合物分子结构式的规范与书写有机化合物分子结构式完全相同。不过由于聚合物的相对分子质量很大,不可能也无必要将整个大分子的结构式全部写出。所幸几乎所有的合成材料高分子都是由1种或2、3种结构并不复杂的“基本单元”重复连接而成,犹如用珍珠串制项链、砖块修建房物一样。这样就只需严格按照特定的规范写出这种“基本单元”的结构式,同时注明1个大分子链含有这种“基本单元”的数目即可以表示该聚合物的大分子了。

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”或简称“重复单元”,在 高分子物理学中也称为“链节”。由1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叫做结构单元。

显而易见,由1种单体聚合而生成的聚合物(通常称为均聚物)的重复单元也就是结构单元。由2种或3种单体聚合而生成的聚合物(通常称为共聚物)的重复单元则由2个或3个结构单元构成。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有时也称为单体单元。例如,丙烯腈和丁二烯1,3分别进行的加成聚合反应:



1-03-g

注意区别:

1. 重复结构单元(重复单元);
2. 结构单元;
3. 单体单元;
4. 链节。

1-04-f

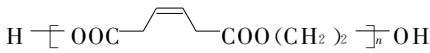
注意:丁二烯的聚合反应有两种加成方式。

这是两个分别只有1种单体参加的加成聚合反应,所生成的聚合物的重复单元也就是结构单元。不过丁二烯1,3的聚合反应可以按照两种不同的方式,即1,2-加成和1,4-加成的方式进行,从而生成两种不同的结构单元。由于加成聚合反应所生成聚合物结构单元的化学组成与单体的化学组成完全相同,只是化学结构有所不同,所以两者都是单体单元。需要补充说明的是:单体丁二烯后面的数字1,3是双键所在碳原子的位序标记,而聚丁二

如果将涤纶的结构式写成



或



则都是错误的,原因是将醇羟基参加酯化反应以后而进入酯键的氧原子写在对苯二甲酰结构单元的左侧,表示参加酯化反应并不是醇羟基而是羧羟基,这显然违反了有机化学中酯化反应的基本原理。

再例如,单体 6-氨基己酸进行的缩合聚合反应:

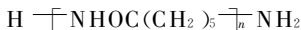


1-08-f
尼龙-6 的
合成反应式。

如果将生成的聚合物(尼龙-6)写成



或



均是错误的。前者的错误在于忽略了重复结构单元是大分子链上“可重复最小单位”这一重要原则,错误地写出两个相同的结构单元。后者的错误则是违反了有机化学中关于羧基中的羟基与氨基氢原子反应生成酰胺的反应机理,而将单体氨基酸分子一端的整个氨基经缩合反应以后残留的亚氨基写到了酰基一侧。

3. 对于缩聚物,必须在方括号的两侧写出端基

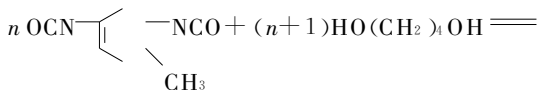
在书写缩聚物大分子结构式的时候,通常都必须在重复单元的两端、方括号的外侧写出“端基”原子或原子团。需要说明的是一般缩聚物的端基和大分子的末端官能团是两个不同的概念。下面列出两种重要缩聚物即聚酰胺和聚酯的单体官能团与聚合物的端基进行比较。

聚合物	单 体	单体官能团	聚合物端基
聚酰胺	二元酸+二元胺	$\text{HOOC}-, -\text{NH}_2$	$\text{HO}-, -\text{H}$
聚酯	二元酸+二元醇	$\text{HOOC}-, -\text{OH}$	$\text{HO}-, -\text{H}$

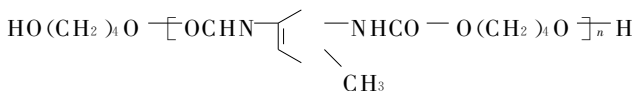
显而易见,聚合物大分子结构式的端基通常就是分子链末端官能团的一部分。

由于一般加聚物的端基并不确定,所以可以不必写出,或者写出大写英文字母 A 或 B 予以代替。另外有些聚合物如聚氨酯、环

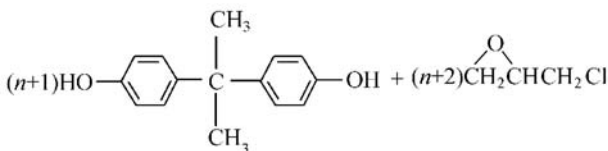
氧树脂等的端基较为复杂,同时还与聚合反应条件有关,所以对于初学者而言准确书写其端基有一定难度,暂时可以不写,宜将学习重点放在辨认和书写聚合物的结构式上。不过必须强调说明,书写严格而准确的缩聚物结构式应该包括端基。一个典型的例子是,如果大分子两端都没有写出环氧基团的聚合物怎么能够叫做环氧树脂呢?下面分别写出聚氨酯和环氧树脂完整的大分子结构式和聚合反应方程式:



甲苯 2,4-二异氰酸酯,也叫 TDI
单体



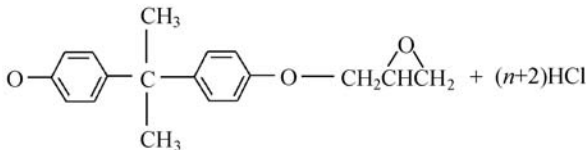
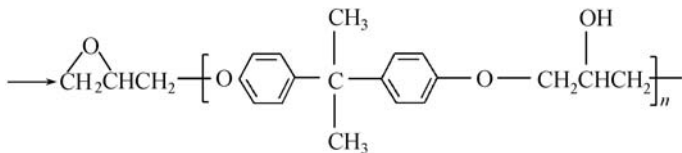
聚甲苯 2,4-二氨基甲酸丁二(醇)酯
聚合物结构式



双酚-A

环氧氯丙烷

单体



双酚-A 型环氧树脂(简称环氧树脂)
聚合物结构式

可见这两种聚合物的端基显然要复杂得多。事实上聚氨酯分子链的端基之一是乙二醇分子的残基,因为活性极高的异氰酸酯基团必须经乙二醇“封端”以后才得以稳定。环氧树脂分子链的端


1-09-f
聚氨酯的合
成反应式。

1-10-f
环氧树脂的
合成反应式。

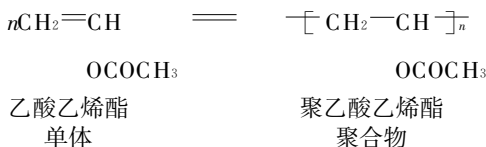
基之一是环氧氯丙烷分子残基,另一个端基则是双酚-A 与环氧氯丙烷的双分子缩合片段(须注意其结构不同于环氧树脂大分子的重复结构单元),只有这样才能保证分子链的两端均具有环氧结构。

4. 必须严格遵守有机化合物结构式书写的有关规定和元素的价态原则

在书写大分子结构式的时候,必须严格遵守有机化合物结构式书写的有关规定和元素的价态原则。例如,碳元素一定4价、氧元素一定2价、氢元素一定1价,这一原则在任何情况下都是不能违背的。不过在具体书写的时候,既可以采用基团的基本形式,也可以采用其简写形式;既可以采用基团的分子式,也可以采用基团的结构式或者其习用的英文符号,例如:

基团名称	基本形式	简写形式	结构式
甲基	$-\text{CH}_3$	$-\text{Me}$	
乙基	$-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{Et}$	
乙撑	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-(\text{CH}_2)_2-$	
羰基	$-\text{CO}-$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$
酯基	$-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$
苯基	$-\text{C}_6\text{H}_5$ 或 	$\text{Ph}-$ 或 Φ	

需要提请读者特别注意的是,酯基的两种书写形式 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{OCO}-$ 分别表示不同的酯键结构,前者表示组成酯键的羰基位于左侧,这是一般聚酯大分子结构式中常见的;而后者则表示组成酯键的羰基位于右侧,出现在聚乙酸乙烯酯的分子结构式中:

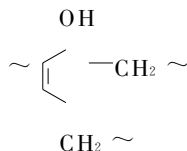


1-11-f
聚乙酸乙烯酯的合成反应式。

5. 体型聚合物只需写出有代表性的局部结构

具有三维交联网状结构的体型聚合物由于失去相对分子质量和聚合度的意义,所以通常只需写出能够代表聚合物结构的局部结构即可,再用“~”符号标注聚合物分子结构单元之间的连接部

位,而不必写出代表重复结构单元的方括号、脚标和端基等。例如,具有体型结构的酚醛树脂的结构式:



1.2.2 聚合反应方程式的书写规范

对于高分子科学专业工作者而言,正确书写聚合反应方程式应该属于最基本的能力训练,初学者必须予以足够的重视。一般而言,要求书写聚合反应方程式可能给出的基本条件为下列3种情况之一,即聚合物名称、聚合物的重复结构单元或者合成聚合物的单体。很显然,具有扎实的有机化学基础并熟悉重要聚合物的化学组成和结构,对于正确书写聚合反应方程式是至关重要的。下面归纳正确书写聚合反应方程式的规范及具体步骤。

1. 正确选择单体并写出其结构式

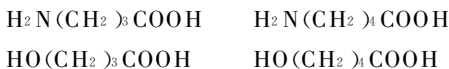
合成线型缩合聚合物和加成聚合物的最典型的单体分别是带有两个官能团的有机化合物和各种取代烯烃,本书2.2节将系统讲述。在选择合成指定聚合物的单体并要求书写其结构式的时候,必须优先选择实验室和工业上最常使用的单体,不得凭空想像“创造”出事实上并不存在、或者制备非常困难的所谓“单体”。

例如,要求合成聚乙烯醇的时候,也许有的初学者会形而上学地想到以“乙烯醇 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ ”作为单体;要求合成聚氨酯的时候,或许个别初学者会从所给出的聚氨酯分子结构式“推算出”用“ HOOCNHRNHCOOH ”这样并不存在、或者难于合成的化合物作为单体。

另一方面,有些聚合物的化学结构与原料单体的结构存在显著不同,如聚氨酯和环氧树脂等。而一些聚合物的习惯名称与合成它的单体名称在字面上毫无联系。例如,合成有机玻璃的单体是甲基丙烯酸甲酯,合成维尼纶的单体是乙酸乙烯酯等。在书写这类聚合物的聚合反应方程式的时候需要特别注意。为了正确而熟练书写重要聚合物的聚合反应方程式,需要初学者逐步熟悉重要聚合物的习惯命名,与此同时还必须学会从聚合物的结构式辨认其与单体的联系。除此以外,有时还必须特别注意从给出的各

1. $1-12-y$
聚合反应方程式书写规范:
1. 正确选择并书写单体结构式;
2. 正确书写重复单元;
3. 正确书写端基和小分子,配平方程式。

种化合物中判断出那些“看起来像单体,而事实上又不可能进行聚合反应”的所谓单体的“禁忌形式”,例如,含有 4、5 个碳原子的氨基酸和羟羧酸:



由于它们特别容易发生分子内的环化反应而生成十分稳定的 5、6 元环状化合物,因而无法进行聚合反应。

2. 正确书写重复结构单元和大分子结构式

遵照 1.2.1 节所述重复结构单元书写规范,在书写缩聚反应方程式的时候,通常还需要准确写出聚合物的末端基,并写出生成的小分子副产物。

3. 配平反应方程式

一般加成聚合反应只需要将单体物质的量 n 与大分子重复单元的下标 n 对应即可。一般缩聚反应单体物质的量 n 除必须与重复单元的下标相对应外,还必须与生成的小分子副产物的量相对应。

一般情况下,由 1 种单体进行的所谓“均缩聚反应”生成的小分子副产物的量通常记为 $(n-1)$;由两种单体进行的所谓“混缩聚反应”生成的小分子副产物的量通常记为 $(2n-1)$ 。一些具有特殊端基的聚合物如环氧树脂等的聚合反应所生成的小分子副产物的量需要根据具体情况而定。通常情况下如果比较简单、要求配平的聚合反应方程式,在反应物和生成物之间宜使用等号;如果聚合反应较为复杂,也不要求或难于将方程式配平,则可以使用箭头。

1.3 高分子化合物的分类与命名

高分子化合物的种类繁多,用途广泛,应该建立一套科学、严谨的分类和命名规则。然而,由于历史的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使用着不同的分类和命名方法。因此,作为高分子科学工作者首先应该在全面了解高分子化合物的各种分类和命名原则及方法的基础上,掌握并推广使用其中更科学更规范的分类和命名规则。

1.3.1 高分子化合物的分类

1-13-y
7 种分类方法分别按照：
1. 来源；
2. 用途或物性；
3. 主链元素；
4. 聚合反应类型；
5. 化学结构类别；
6. 热行为；
7. 相对分子质量高低。

可以从不同的角度对高分子化合物进行分类,下面分别介绍常用的 7 种分类方法:

1. 按照高分子的来源分类

按照高分子材料的来源,可分为天然高分子和合成高分子两大类。前者又包括天然无机高分子和天然有机高分子。例如,云母、石棉、石墨等属于常见的天然无机高分子。天然有机高分子则是自然界一切生命赖以存在、活动与繁衍的物质基础,如蛋白质、淀粉、纤维素、核酸(RNA)、脱氧核糖核酸(DNA)等便是最重要的天然有机高分子化合物。合成高分子其实也包括无机和有机两大类,不过通常在未作特别说明时往往指合成有机高分子,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范围。

2. 按照高分子材料的用途分类

按照合成高分子材料的用途,可以分为塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂和功能高分子等 6 大类。其中前 3 类即所谓“3 大合成材料”,而功能高分子则是高分子科学新兴而最具发展潜力的领域。

3. 按照大分子主链的元素组成分类

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

(1) 碳链高分子

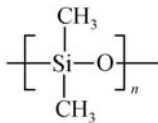
碳链高分子的分子主链完全由碳原子组成。烯烃、共轭二烯烃等类单体通过加成聚合反应即得到碳链高分子。

(2) 杂链高分子

杂链高分子的大分子主链除碳原子外,还含有 O、N、S 等杂原子。绝大部分缩聚物如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚等均属于杂链高分子。

(3) 元素有机高分子

元素有机高分子的分子主链不含碳原子而由 Si、B、Al、O、N、S、P 等原子组成,不过其侧基却是含有 C、H、O 等原子的有机基团,如甲基、乙基、苯基等。例如,硅橡胶即是元素有机高分子中最重要的品种,其大分子主链由 Si、O 原子交替排列组成。



4. 按照合成高分子化合物的聚合反应类型分类

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,因而将这两类聚合反应生成的聚合物分别归类为缩聚物和加聚物。

当然还可以将缩聚物中的一些特殊类型再细分为加成缩聚物(如酚醛树脂)、开环聚合物(如聚环氧乙烷)、聚加成聚合物(如聚氨酯)等类。而将加成聚合物再细分为自由基聚合物、离子型聚合物和配位聚合物等。具体例子将在后面章节陆续讲述。

5. 按照高分子化合物的化学结构类别分类

参照一般低分子有机化合物的结构分类,可以将合成高分子化合物分为聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚烯烃等类别。这一分类方法尤为重要、也最为常用,需要初学者重点掌握。

6. 按照聚合物受热时的行为分类

按照聚合物受热时的行为可以分为热塑性聚合物和热固性聚合物两大类。前者受热变软并可流动,多为线型高分子。后者受热转化成不溶不熔、强度更高的交联体型聚合物。

7. 按照聚合物相对分子质量的高低分类

按照聚合物相对分子质量的高低,一般分为高聚物、低聚物、齐聚物、预聚物等。通常情况下相对分子质量小于合格高聚物产品的聚合反应产物或者使用于某些特殊用途如涂料、胶黏剂等的聚合物均称为低聚物。那些相对分子质量极低,根本不具有高分子材料特性的“缩合物”过去曾被称为齐聚物(oligomer),现在多称为低聚物。那些可以在特定条件下发生交联固化反应、最终转化为体型聚合物的低聚物有时称为预聚物。

其实,以上 7 种分类方法除第 3 种按照分子主链元素组成分类和第 5 种按照化学结构类别分类外,其余分类方法均不够严谨和准确。除此之外,某些天然高分子经过化学转化以后往往被称为半合成高分子,并不为上述分类法所包容。不少高分子材料在