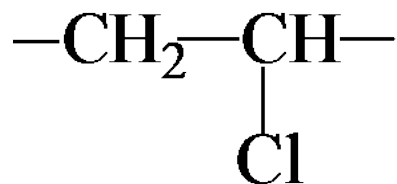
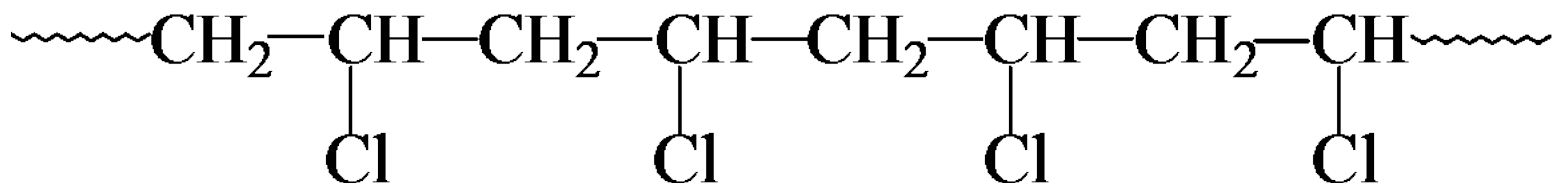


# 1.2 聚合物

- 一、聚合物的基本概念
  - 反复单元和链节 构造单元和单体单元 平均聚合度
- 二、聚合物的基本特征 ▶
  - 相对分子质量方面的特征 构造方面的特征 汇集态特征
- 三、聚合物的分类 ▶
  - 按聚合物的性能和用途 按合成聚合物的聚合反应类型
  - 按聚合物主链构造的化学构成 按聚合物大分子构造形态
- 四、聚合物的命名 ▶
  - 一般命名法 系统命名法

## 一、聚合物的基本概念

### 1. 反复单元(structural repeating unit)和链节



**反复构造单元:**

聚合物大分子中以共价键相互连接的、反复出现的、小而简朴的构造单位。

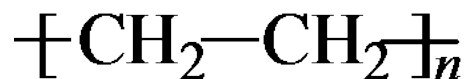
**链节:**

“反复单元”似大分子链的一种环节。

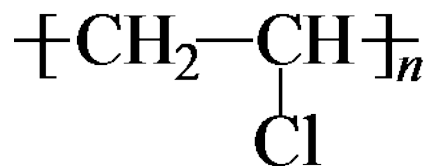
## 1.2 聚合物

聚合物的构造式:  $\left[ \text{---} \text{O} \text{---} \mu \text{Y} \hat{\text{O}}^{\text{a}} \mu \text{A} \frac{1}{2} \text{a}^1 \text{---} \right]_n$   $\left( \text{---} \text{O} \text{---} \mu \text{Y} \hat{\text{O}}^{\text{a}} \mu \text{A} \frac{1}{2} \text{a}^1 \text{---} \right)_n$

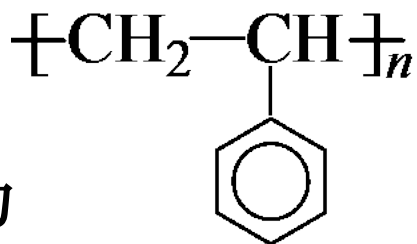
聚乙烯的构造式为



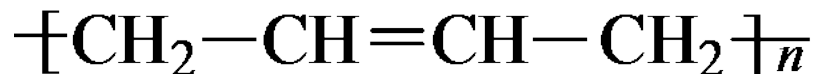
聚氯乙烯的构造式为



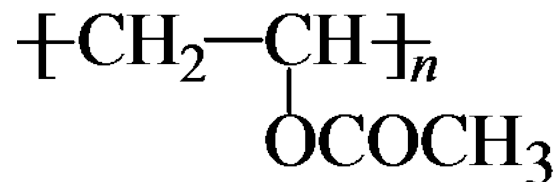
聚苯乙烯的构造式为



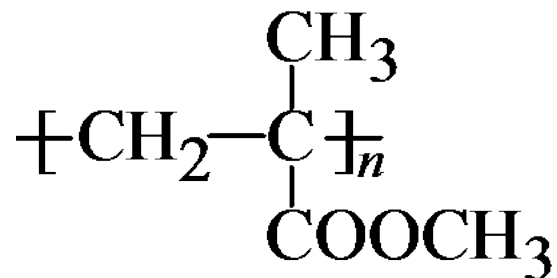
聚丁二烯的构造式为



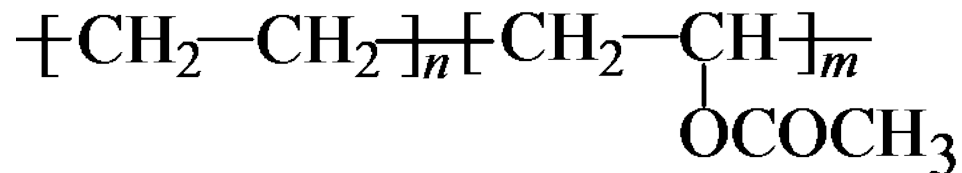
聚醋酸乙烯酯的构造式为



聚甲基丙烯酸甲酯的构造式为

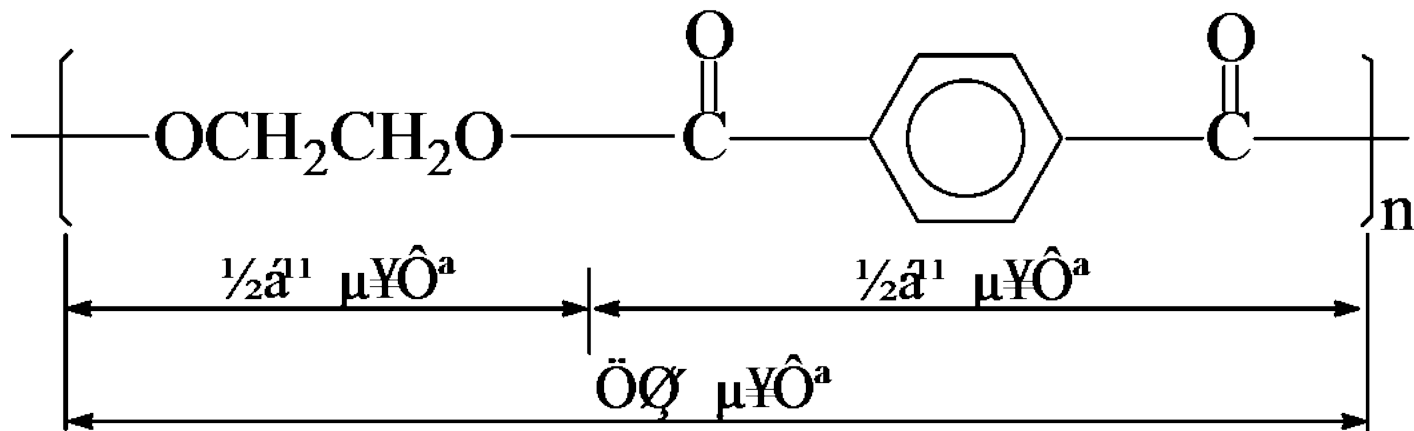


聚乙烯-醋酸乙烯共聚物的构造式为



## 2. 构造单元(constitutional unit)和单体单元

涤纶树脂大分子的构造式为



- ◀ **构造单元:** 反复单元中涉及的最小的不能再分的构造单位。
- **单体单元:** 构造单元的构造与单体的构造除电子构造变化外, 化学构成相同。
- 该构造单元也可称为单体单元。

- **3. 平均聚合度(average degree of polymerization)**
- **平均聚合度:** 一种大分子中“构造单元”的(平均)数目。
- 记作 $\bar{X}_n$ 。
- 对于聚氯乙烯一类大分子 $\bar{X}_n = n$
- 对于尼龙、涤纶一类大分子 $\bar{X}_n = 2n$
- 聚合物的数均相对分子质量 $\bar{M}_n$ 可由下式计算
- $$\bar{M}_n = M_0 \cdot n = \bar{X}_n \cdot \bar{M}$$
- 式中  $M_0$ ——反复单元的相对分子质量;
- $\bar{M}$ ——构造单元的相对分子质量的平均值;
- $n$ ——反复单元的数目;
- $\bar{X}_n$ ——构造单元的数目,即平均聚合度。 ◀

### 二、聚合物的基本特征

#### 1. 相对分子质量方面的特征

(1) 相对分子质量巨大

聚合物的相对分子质量一般为 $10^4 \sim 10^6$

(2) 相对分子质量具有多分散性

虽然对于一种纯粹的聚合物,它也是由化学构成相同而相对分子质量不等的、同一系列的聚合物的混合物所构成。

(3) 平均相对分子质量

① 数均相对分子质量 $M_n$  (number -average molecular weight)。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

② 质均相对分子质量  $\bar{M}_m$  (weight-average molecular weight)

$$\bar{M}_m = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

③ 粘均相对分子质量  $\bar{M}_v$  (viscosity-average molecular weight)

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum m_i M_i^\alpha}{\sum m_i} \right)^{1/\alpha} = \left( \frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

④ Z均相对分子质量  $\bar{M}_z$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$



## 1.2 聚合物

对于相对分子质量均一的聚合物 $M_n=M_m$ ，而相对分子质量不均一的聚合物，一般 $M_m>M_n$ ， $M_v$ 介于 $M_n$ 和 $M_m$ 之间，而接近 $M_m$ ，如图1.2所示。

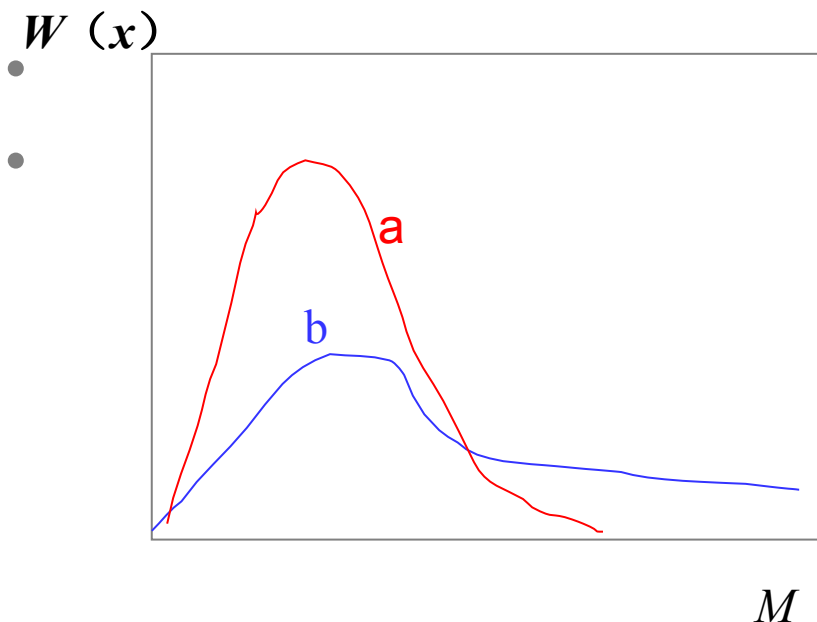


图1.1 相对分子质量分布曲线  
a- 经典分布曲线;b- 分布较宽的曲线

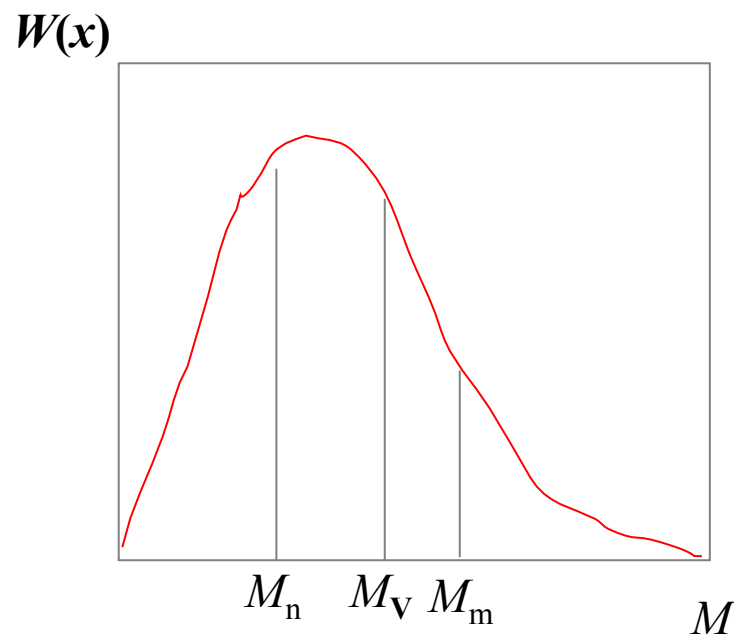


图1.2 相对分子质量间的关系

- (4) 相对分子质量分布(分布曲线和分布系数)
- ① 相对分子质量分布曲线
- 把一种聚合物试样按相对分子质量大小提成若干级分,测定每一级分的相对分子质量和质量,而且计算出其质量分数。
- 以相对分子质量 $M$ 为横坐标,质量分数 $w(x)$ 为纵坐标作图,得一曲线.该曲线为相对分子质量分布曲线。
- 如图1.1和图1.2 所示。■
- ② 相对分子质量分布系数

$$\frac{\overline{M}_m}{M_n} \geq 1$$

称为相对分子质量分布系数。  
其值不小于或等于1。

- 2. 构造方面的特征

- 聚合物存在着多重构造,即所谓一次构造、二次构造和三次构造。

- (1) 一次构造

- 一次构造是指与聚合物的构造单元有关的构造。

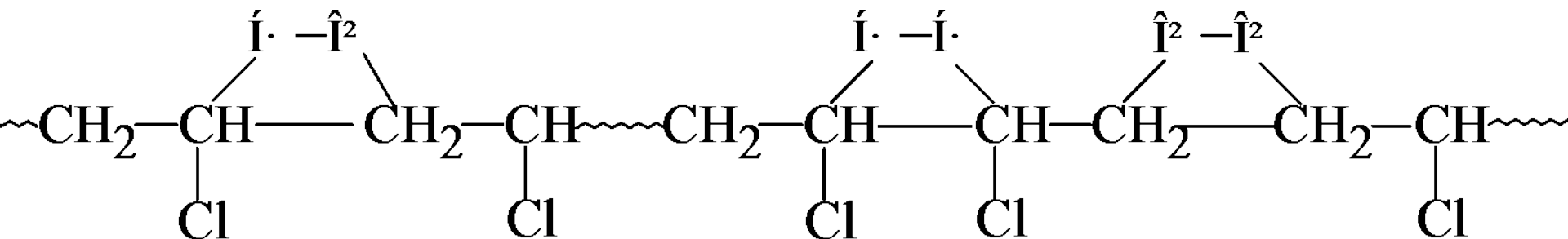
- ① 构造单元的化学构成

- 因为构造单元的化学构成不同,才构成了品种繁多的聚合物,聚合物的种类就是以构造单元的化学构成为基础而划分的。

- ② 构造单元的序列构造

- 指构造单元之间的键接顺序。

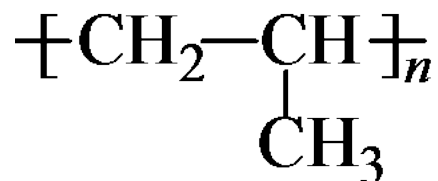
- 在自由基聚合过程中,因为连接几率的关系,虽然大部分构造单元是以“头-尾”“头-尾”连接,但也有部分构造单元是以“头-头”或“尾-尾”连接。



### ③ 构造单元的构型

(configuration)

以聚丙烯为例



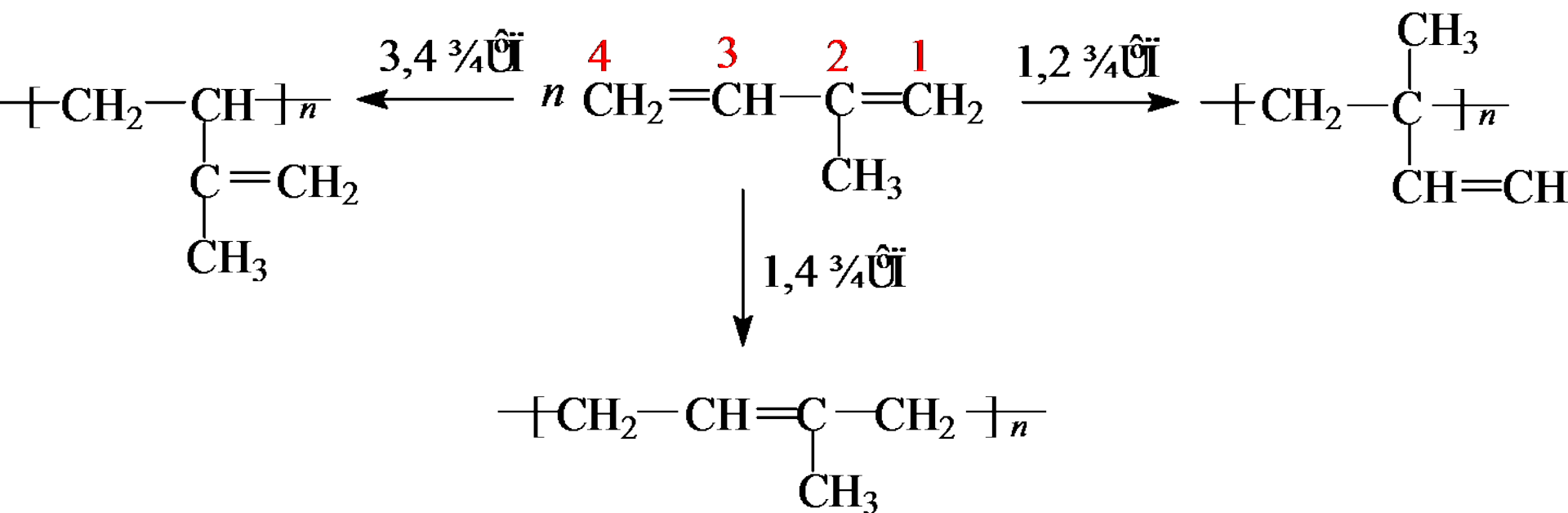
全同立构体、间同立构体和无规立构体。

全同立构体

间同立构体

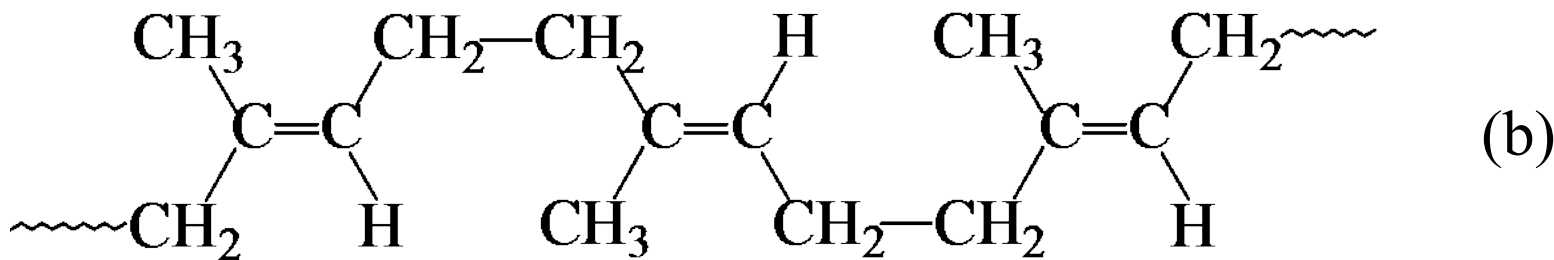
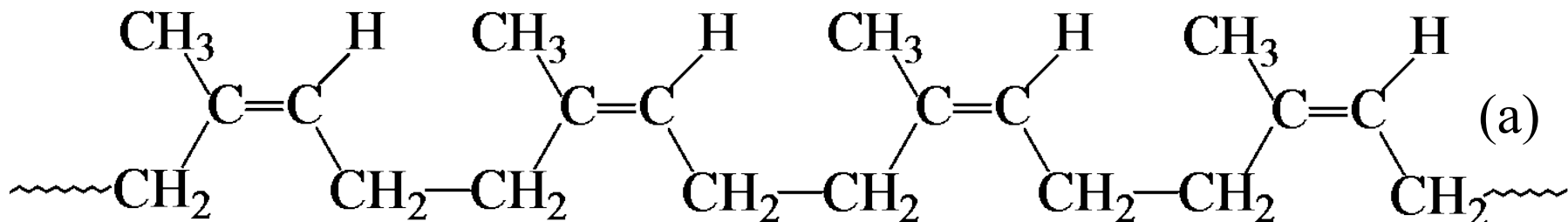
无规立构体

二烯烃聚合时,除1,2加成、3,4加成外,还有1,4加成:



1,2加成、3,4加成一样可形成全同立构体、  
间同立构体、  
和无规立构体。

1,4加形成的大分子中有顺式和反式之分。如图1.4所示。



a-顺式-1,4聚异戊二烯立体构造;b-反式-1,4聚异戊二烯立体构造

图1.4 聚异戊二烯的立体异构体

- (2) 二次构造

- 聚合物的二次构造是涉及单个大分子的构像 (conformation) 的构造。

- 构像和构型不同,构型属于一次构造的范围,构像是属于二次构造的范围。

- 二次构造的运动单元不是单个反复单元,也不是整个大分子,而是由若干反复单元形成的链段。

- 线型大分子能够处于伸展的链、无规线团、折叠链和螺旋链; 支化交联大分子能够是支化链、星型链、梳型链和交联的链。

- (3) 三次构造

- 三次构造亦称为高次构造。在单个大分子的二次构造的基础上,许多大分子汇集成聚合物材料产生了三次构造。



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/435040202140011324>