

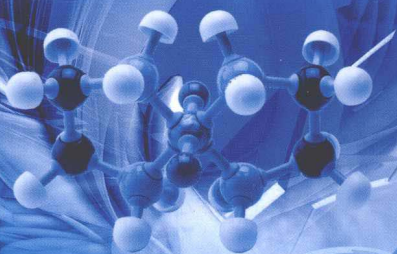


普通高等教育“十二五”创新型规划教材

高分子化学

GAOFENZI HUAXUE

主 编 姚志光 白剑臣 郭俊峰

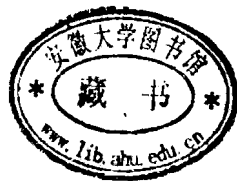


 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

普通高等教育“十二五”创新型规划教材

高分子化学

主 编 姚志光 白剑臣
郭俊峰
主 审 杨永利



 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书在内容形式上采用项目化教学的模式,将专业内容划分为若干个学习的行动项目,每个项目下设置学习的单元,将学习的理论内容层层细化,并在后面附以行动任务及阅读材料。行动任务是把理论内容实践化、可视化,将理论在实践中加以运用;阅读材料能够拓展学生的专业视野,专业深度适中又不失趣味性,提高综合能力。

本书可用做高等教育高分子材料应用技术及相关专业的专业课教材,也可用做从事高分子材料生产的技术人员和管理人员培训用书及参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/姚志光,白剑臣,郭俊峰主编. —北京:北京理工大学出版社,2013.1

ISBN 978-7-5640-7253-7

I. ①高… II. ①姚… ②白… ③郭… III. ①高分子化学
IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 005774 号

出版发行/北京理工大学出版社

社 址/北京市海淀区中关村南大街5号

邮 编/100081

电 话/(010)68914775(办公室) 68944990(批销中心) 68911084(读者服务部)

网 址/http://www.bitpress.com.cn

经 销/全国各地新华书店

印 刷/保定市中国画美凯印刷有限公司

开 本/710毫米×1000毫米 1/16

印 张/14.25

字 数/235千字

责任编辑/王玲玲

版 次/2013年1月第1版 2013年1月第1次印刷

责任校对/周瑞红

定 价/42.00元

责任印制/王美丽

图书出现印装质量问题,本社负责调换



前 言

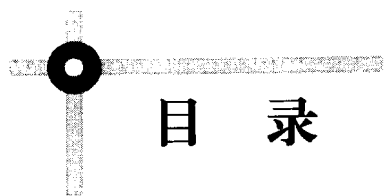
高分子化学是高分子材料专业的一门重要专业基础课程，是进入高分子科学之门的钥匙，学好高分子化学就为以后的专业学习奠定了扎实的基础，有助于其他专业知识的理解。

本书的编写采用项目化教学的模式，将专业内容划分为若干个学习的行动项目，每个项目下设置学习的单元，将学习的理论内容层层细化，并在后面附以行动任务及阅读材料，行动任务是把理论内容实践化、可视化，将理论在实践中加以运用，让学生对学习内容更有兴趣，争取起到转变学生学习态度、调动学生学习的主动性的作用；阅读材料内容既与专业相关又不失趣味性，用来拓展学生的专业视野，提高其综合能力。

本书由姚志光、白剑臣、郭俊峰担任主编。其中模块一、二、三由姚志光编写，模块四、五、六由白剑臣编写，模块七、八、九由郭俊峰编写。本书由杨永利教授审稿。杨永利教授审稿严谨细致，提出了大量宝贵意见，对本书的缺点和不足及时加以斧正，在此对杨永利教授在百忙之中辛勤审稿表示衷心的感谢。

由于编者的知识和能力有限，书中难免出现不足之处，请广大读者给予批评指正。

编 者



目 录

模块一 认识高分子	1
项目一 高分子的由来	1
项目二 聚合物的分类和命名	4
单元一 聚合物的分类	4
单元二 聚合物的命名	6
项目三 聚合反应分类	8
项目四 相对分子质量及其分布	9
单元一 认识平均相对分子质量	9
单元二 相对分子质量的分布规律	12
项目五 高分子的结构	13
单元一 大分子的链结构	13
单元二 大分子的形态	14
项目六 大分子的聚集态和热转变	16
项目七 高分子材料的物理特性	17
项目八 破除对聚合物认识的误区	18
项目九 高分子科学的发展简史	20
任务 塑料制品成分的简易鉴别	22
阅读一 记住高分子科学的奠基人、高分子科学之父—— 施陶丁格	25
阅读二 读出塑料制品上数字的信息	28
课后任务	29
模块二 缩聚与逐步聚合	31
项目一 认识缩聚反应	31
单元一 什么是缩聚反应	31
单元二 缩聚反应的特征分析	33
单元三 线形缩聚的障碍——成环倾向和副反应	34
单元四 线形缩聚机理	36
项目二 线形缩聚的动力学原理	37

单元一 研究的基本假定——官能团等活性	37
单元二 线形缩聚动力学的推导	37
项目三 线形缩聚影响聚合度的因素	39
单元一 反应程度对聚合度的影响	39
单元二 平衡常数对聚合度的影响	39
单元三 基团数比对聚合度的影响	40
项目四 线形缩聚的相对分子质量特征	41
项目五 体形缩聚	41
单元一 认识体形缩聚	41
单元二 体形缩聚凝胶点及预测方法	42
项目六 逐步聚合的实施方案	45
项目七 重要缩聚物举例	47
任务 合成酚醛树脂	54
阅读一 酚醛树脂的历史	56
阅读二 卡罗瑟斯与弗洛里	56
阅读三 人工合成纤维的艰难历程	58
课后任务	60
模块三 自由基聚合	62
项目一 自由基聚合的单体	62
项目二 自由基聚合机理	66
单元一 自由基聚合的基元反应	66
单元二 自由基聚合反应的特征	68
项目三 引发剂	69
项目四 聚合过程及其研究方法	73
项目五 自由基聚合微观动力学	75
单元一 链引发反应	75
单元二 链增长反应	75
单元三 链终止反应	76
单元四 聚合总速率	76
单元五 温度对自由基聚合速率的影响	77
项目六 自动加速现象	78
项目七 聚合速率变化的类型	78
项目八 相对分子质量和链转移反应	79
单元一 无链转移反应时的相对分子质量	79

单元二 温度对聚合度的影响	80
单元三 链转移反应	80
项目九 阻聚和缓聚	81
单元一 基本概念	81
单元二 阻聚剂及其阻聚机理	81
项目十 聚合热力学	82
单元一 聚合热力学概述	82
单元二 聚合上限温度	84
任务 有机玻璃的制备	86
阅读 自由基聚合的经典运用——有机玻璃	89
课后任务	89
模块四 自由基共聚合	92
项目 自由基共聚合的理论基础	92
单元一 共聚合的类型和意义	92
单元二 二元共聚物的组成	94
单元三 竞聚率的测定	101
任务一 苯乙烯-顺丁烯二酸酐的交替共聚	105
任务二 苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯自由基悬浮共聚合	106
阅读 聚丙烯腈纤维的发展应用	108
课后任务	109
模块五 聚合方法	111
项目一 本体聚合	112
单元一 本体聚合概述	112
单元二 本体聚合应用实例	113
项目二 溶液聚合	115
单元一 溶液聚合概述	115
单元二 溶液聚合应用实例	116
项目三 悬浮聚合	118
单元一 悬浮聚合机理	118
单元二 悬浮聚合应用实例	120
项目四 乳液聚合	122
单元一 乳液聚合机理	122
单元二 乳液聚合应用实例	132
任务 苯乙烯的悬浮聚合	134

阅读 其他聚合方法略观	136
课后任务	137
模块六 离子聚合	138
项目一 阴离子聚合	139
单元一 阴离子聚合机理	139
单元二 阴离子聚合应用实例——阴离子聚合引发剂的制备及 苯乙烯的阴离子聚合反应	144
项目二 阳离子聚合	147
单元一 阳离子聚合机理	147
单元二 阳离子聚合实例	151
项目三 自由基聚合与离子聚合比较	154
任务 丙烯腈的阴离子聚合	156
阅读 绿色高分子材料	157
课后任务	159
模块七 配位聚合	160
项目一 概述	160
项目二 聚合物的立构规整性	161
单元一 聚合物的化学结构和立体异构	161
单元二 立体异构体的分类	161
单元三 立构规整聚合物的性能	163
单元四 立构规整度	163
项目三 Ziegler - Natta 引发剂	164
单元一 定义	164
单元二 丙烯配位聚合	165
单元三 其他配位聚合引发剂	167
项目四 配位聚合的实施	168
阅读一 居里奥·纳塔小传	168
阅读二 卡尔·齐格勒小传	169
课后任务	170
模块八 开环聚合	171
项目一 概述	171
项目二 环醚和环缩醛的开环聚合反应	172
单元一 三元环醚的阴离子开环聚合	172
单元二 环醚的阳离子开环聚合	173

单元三 环缩醛的开环聚合	174
项目三 环烯的开环聚合	174
项目四 其他环状化合物的开环聚合	175
单元一 己内酰胺的阴离子开环聚合	175
单元二 聚硅氧烷	177
单元三 聚磷氮烯	178
单元四 聚氮化硫	179
任务一 低相对分子质量双酚 A 型环氧树脂的制备	180
任务二 三聚氰胺-甲醛树脂的合成	181
阅读 可降解塑料	182
课后任务	184
模块九 聚合物的化学反应	185
项目一 概述	185
项目二 聚合物化学反应的特征及其影响因素	186
项目三 聚合度相似的反应	189
单元一 天然聚合物的改性	189
单元二 合成聚合物的改性	190
项目四 聚合度增大的反应	194
单元一 接枝	194
单元二 交联	196
单元三 扩链	197
单元四 嵌段共聚物	197
项目五 聚合物的降解和老化	198
单元一 降解	198
单元二 聚合物的老化	201
任务 乙酸钠纤维素的制备	202
阅读一 艾伦·黑格小传	205
阅读二 艾伦·马克迪尔米德小传	206
阅读三 白川英树小传	207
课后任务	209
附录 常见高聚物的名称、单体、重复单元、玻璃化转变温度与熔点 ...	210
参考文献	216

模块一

认识高分子

引言：高分子科学是当代自然科学中发展最为迅速的学科之一，高分子化学是这门科学的基础性学科，是高分子科学大厦的基座。高分子化学是研究高分子化合物的合成和化学反应的一门学科。高分子科学从 20 世纪 20 年代被提出到现在也不过 90 多年，这门科学真正在理论上成熟起来并迅猛发展是自 20 世纪 70 年代开始的，这门年轻的科学彻底地改变了我们的生活。如果失去高分子，我们的物质生活是不可想象的，一切将退回到 20 世纪初：没有形形色色、各式各样的塑料制品、纤维制品和橡胶制品，没有涂料、胶黏剂等。高分子这个魔法一般的化合物，它的出现颠覆了人们对于低分子物质的传统的固定的观念。下面让我们来认识一下高分子化合物，开启高分子科学的大门。

项目一 高分子的由来

“高分子”实际是高分子化合物的简称，这个响亮的名字直接来源于这种化合物相对分子质量的巨大，也可称为高相对分子质量化合物，相对分子质量大到什么程度呢？一般高分子化合物的相对分子质量都在 10^4 以上，有的高达几十万，如超高相对分子质量聚乙烯相对分子质量高达百万，组成人体组织的物质即氨基酸，其形成的高分子化合物，相对分子质量往往数以亿计，如此之大的相对分子质量对日常生活中所见的低分子化合物来说，简直是不可思议。例如水的相对分子质量是 18、铁的相对分子质量是 56、银的相对分子质量是 108、硫酸的相对分子质量是 98，这也是高分子化合物最奇特之处。高分子化合物好像是个百变精灵，在适当的条件下采用合适的工艺就能加工成塑料、纤维、橡胶、涂料、胶黏剂等产品，生活中几乎随处可见。

高分子化合物有时简称为“高聚物”“聚合物”“大分子”，特别值得指出的是，“大分子”有时也指代一条高分子化合物的长链。它的形成方式也较为奇特，甚至令人难以置信，在 20 世纪 20 年代以前没人相信，1930 年以后才逐渐被科学界认可。普通单质或小分子化合物的相对分子质量都不高，单

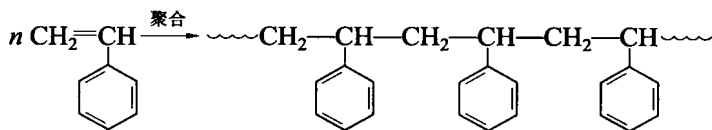
质中最大的为两百多,像 Ag 只有 108、Fe 的为 56,化合物最大的也只有几百,很少上千,但高聚物的相对分子质量动辄几万、几十万。那么,高分子化合物的相对分子质量如此之大是怎么获得的呢?它们靠的就是组成化合物的一个基本力——共价键,下面以氯乙烯为例来说明。



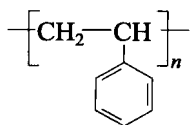
氯乙烯单体所含的双键中的 π 键相对不稳定,一定条件下即可打开,两分子氯乙烯互相加成则会形成双链节的氯乙烯二聚体,事实上,这样打开双键参与加成的氯乙烯成百上千,最终的加成产物则是一个由成百上千个氯乙烯链节组成的一个长链氯乙烯分子,这个反应就像许多车厢相互连接成一列火车一样,这种大规模的共价键加成连接就称为“聚”,所得到的长链氯乙烯命名为聚氯乙烯(PVC)。括号中的结构称为结构单元,也简称为链节,由于其重复出现,也叫做重复单元。括号中的结构与其单体氯乙烯相对比,在原子种类、数量上均无变化,只是电子结构发生了变化(打开双键加成了),所以括号中的结构也可称作单体单元。最终连接在一起的结构单元的总数 n 称为聚合度,用 $\overline{DP}$ 来表示,即聚合的程度。试计算聚氯乙烯的相对分子质量:对一般的聚氯乙烯而言,聚合度为 600 ~ 1 500,以 1 000 为例,每个结构单元的相对分子质量是 62.5,则聚氯乙烯的相对分子质量为 $62.5 \times 1\,000 = 62\,500$,所以高聚物相对分子质量的计算公式为

$$\overline{M} = \overline{X}_n \cdot M_0 = \overline{DP} \cdot M_0$$

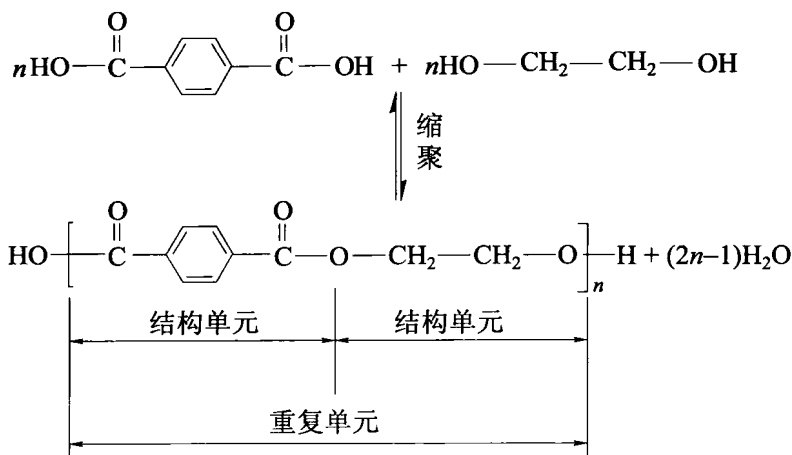
通过这个例子就可知道高分子化合物相对分子质量巨大的原因了,正因为是聚合而成的,高分子化合物又被称为聚合物或高聚物,这种形成高聚物的过程称为“加聚”。聚苯乙烯的聚合也是如此:



缩写成

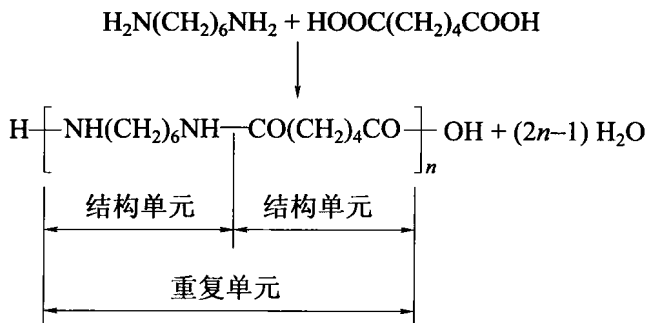


另一个提高化合物相对分子质量获得大量共价键连接的方法则需要付出一些“代价”,就是脱除一部分小分子来实现大量的共价键连接,例如:



以上分子式就是合成聚酯的分子式，聚酯的商业名称是“涤纶”，我们所见的各种饮料瓶就是由涤纶聚酯成型加工而来的。在这个反应中，对苯二甲酸脱除羧基、乙二醇脱除氢，形成一个水分子释放，剩下的化学键加成为一个共价键连接起来，使酸与醇连为一体，这样的反应继续下去就会不断脱除小分子形成更多的共价键连接，同样可使化合物拥有成百上千个链节，从而推高相对分子质量。因为获得共价键连接的“代价”是缩合掉一个小分子，这种聚合也称为“缩聚”。加聚和缩聚是形成高聚物的两个重要途径。

对于缩聚高分子而言，括号中的部分是重复单元，也称“链节”，而参加聚合反应的每种单体的残基是其聚合物组成的结构单元，由于反应中脱除了小分子，原单体在聚合后结构已发生了改变，因此不存在单体单元的问题。值得一提的是，在计算缩聚高分子的相对分子质量时，要以结构单元的总数来表示聚合度，用 $\bar{x}_n$ 来表示，而不是用重复单元的总数来表示聚合的程度，这样在以后建立聚合理论并深入讨论时更容易说明问题。再以尼龙-66 的合成为例：



“高聚物是由许许多多的共价键连接而成的”这个结论今天看起来很简单，而它的发现与最终被科学界认可的过程却是十分艰辛的。人类很早就发

现并利用了天然的高分子化合物,例如2500年以前就发现了天然橡胶(聚异戊二烯),19世纪中期就已经运用硫化技术改善橡胶性能等,但在形成机理上认为是胶体的集合,并不认为相对分子质量有多大,1920年德国化学家施陶丁格经过大量的研究后在其著作《论聚合》中第一次提出“聚合说”,但却不被科学界认可,“一个化合物是成百上千甚至成千上万的共价键连接在一起的”在当时确实令人难以置信,直到10年后才被科学实验所证实,施陶丁格也因此获得了1956年的诺贝尔化学奖。

项目二 聚合物的分类和命名

单元一 聚合物的分类

可以从不同的角度对聚合物进行分类,如从单体来源、合成方法、用途、热行为、分子结构等。按照单体来源分类,可分为天然高分子、改性高分子(半天然高分子)和人工合成高分子;按用途分类,可将高分子聚合物分为塑料、橡胶和纤维,三者并称为三大合成材料;按大分子主链的结构,可将聚合物分为碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机聚合物三类。下面来认识一些重要的高分子化合物。

1. 按用途分类

(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(如除压和降温),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($-50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)机械性能变化不大。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）。合成纤维是由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

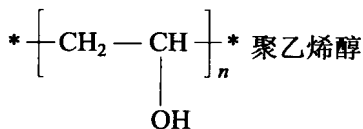
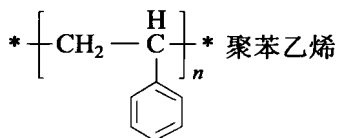
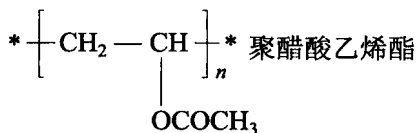
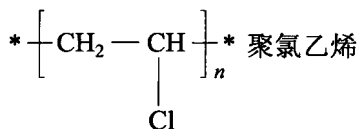
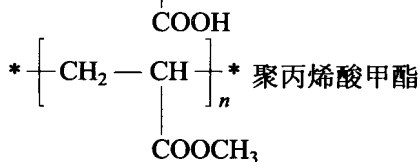
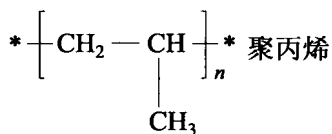
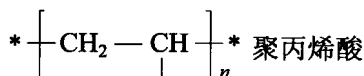
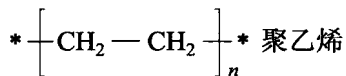
在室温下具有高弹性的高分子材料称为橡胶。在外力作用下，橡胶能产生很大的形变（可达1 000%），外力除去后又能迅速恢复原状。重要的橡胶品种有：聚丁二烯（顺丁橡胶）、聚异戊二烯（异戊橡胶）、氯丁橡胶、丁基橡胶等。

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

2. 按大分子主链结构分类

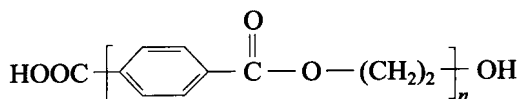
（1）碳链聚合物

大分子主链完全由碳原子组成。绝大部分烯类和二烯类聚合物属于这一类，如聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等。重要的碳链聚合物如下所示。

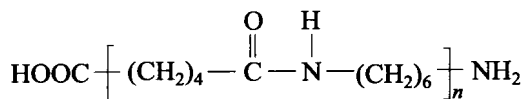


（2）杂链聚合物

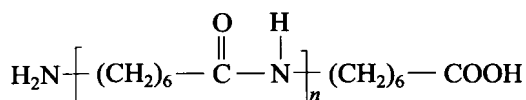
大分子主链中除碳原子外，还有氧、氮、硫等杂原子。如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚硫橡胶等。工程塑料、合成纤维、耐热聚合物大多是杂链聚合物。重要的杂链聚合物如下所示。



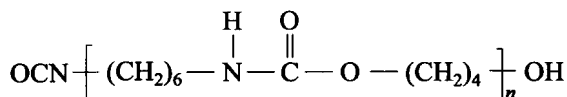
聚对苯二甲酸乙二醇酯
(涤纶树脂)



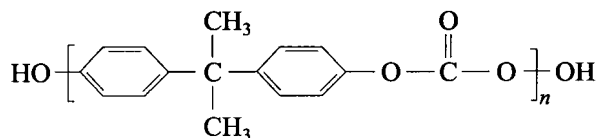
聚己二酸己二胺
(尼龙-66)



聚 ω -氨基己酸酯
(尼龙-6)



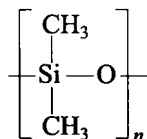
聚氨酯



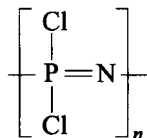
聚碳酸酯

(3) 元素有机聚合物

大分子主链中没有碳原子，主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成，但侧基却由有机基团组成，如甲基、乙基、乙烯基等。有机硅橡胶（聚二甲基硅氧烷）就是典型的例子：



元素有机又称杂链的半有机高分子，如果主链和侧基均无碳原子，则称为无机高分子，如聚二氯磷腈：



单元二 聚合物的命名

① 以单体名称为基础，在前面加“聚”字，如：

乙烯

聚乙烯

丙烯

聚丙烯

氯乙烯

聚氯乙烯

甲基丙烯酸甲酯

聚甲基丙烯酸甲酯

② 取单体简名，在后面加“树脂”或“橡胶”二字，如：

苯酚 + 甲醛

酚醛树脂

尿素 + 甲醛

脲醛树脂

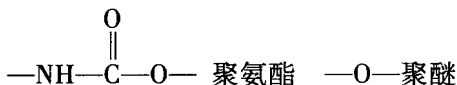
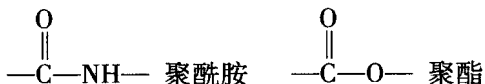
甘油 + 邻苯二甲酸酐

醇酸树脂

丁二烯 + 苯乙烯

丁苯橡胶

③ 以高分子链的结构特征命名，如：



④ 商品名：合成纤维最普遍，我国以“纶”作为合成纤维的后缀，如：

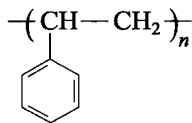
涤纶：聚对苯二甲酸乙二醇酯（聚酯）

丙纶：聚丙烯

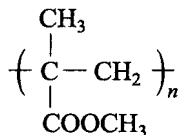
锦纶：聚酰胺（尼龙）（后面加数字区别。数字含义：第一个数字表示二元胺的碳原子数，第二个数字表示二元酸的碳原子数，只附一个数字表示内酰胺或氨基酸的碳原子数。）

⑤ IUPAC 命名。

命名程序：确定重复单元结构；排出次级单元（subunit）的次序。这其中包括两个原则：一个是对乙烯基聚合物，先写有取代基的部分；另一个是连接元素最少的次级单元写在前面；给重复单元命名，在前面加“聚”字。如：



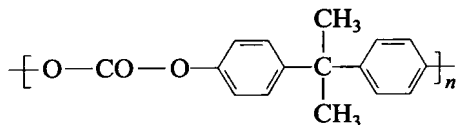
聚（1-苯基乙烯）



聚[1-(甲氧基羰基)-1-甲基乙烯]



聚(亚胺基六次甲基亚胺基己二酰)



聚(氧羰基氧-1,4-苯撑-异丙叉-1,4-苯撑)

在高分子的命名中,系统命名法虽然严谨但并不十分方便,在实际应用中,俗名、商品名往往更加容易说明和便于传播,因此系统命名法在高分子领域应用较少。另外,在交流和使用过程中,应用英文简称也很方便,例如,聚氯乙烯, PVC; 聚乙烯, PE; 聚苯乙烯, PS; 聚酰胺, PA; 聚酯, PET; 等等。

项目三 聚合反应分类

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。

1. 按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化分类

(1) 加聚反应

单体加成而聚合起来的反应称为加聚反应,反应产物称为加聚物。其特征是:加聚反应往往是烯类单体打开双键进行加成的聚合反应,无官能团结构特征,多是碳链聚合物;加聚物的元素组成与其单体相同,仅电子结构有所改变;加聚物相对分子质量是单体相对分子质量的整数倍。

(2) 缩聚反应

缩聚反应是缩合反应多次重复进行,最终形成聚合物的过程,兼有缩合出小分子和聚合成高分子的双重含义,反应产物称为缩聚物。其特征是:缩聚反应通常是官能团间的聚合反应,反应中有小分子副产物产生,如水、醇、胺等。缩聚物中往往留有官能团的结构特征,如 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$,故大部分缩聚物都是杂链聚合物。缩聚物的结构单元比其单体少若干原子,故相对分子质量不再是单体相对分子质量的整数倍。

需要注意:缩聚和逐步聚合、加聚和连锁聚合常常出现混淆情况,将它们等同起来是不对的,应加以区别,这是两种不同范畴的分类方案。

2. 按聚合机理分类

(1) 连锁聚合反应