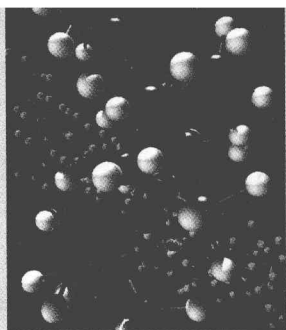


高分子概论

刘利军 王可答 ■ 编著



高分子概论

刘利军 王可答 ■ 编著



图书在版编目(CIP)数据

高分子概论 / 刘利军, 王可答编著. -- 哈尔滨 :
黑龙江大学出版社, 2012.7
ISBN 978 - 7 - 81129 - 466 - 8

I. ①高… II. ①刘… ②王… III. ①高聚物 IV.
①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 282272 号

高分子概论

GAOFENZI GAILUN

刘利军 王可答 编著

责任编辑 张永生 于 丹
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787 × 1092 1/16
印 张 13.25
字 数 238 千
版 次 2012 年 7 月第 1 版
印 次 2012 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978 - 7 - 81129 - 466 - 8
定 价 35.00 元

本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

高分子科学是一门新兴学科。作为一门独立的学科,高分子科学由高分子化学、高分子物理和高分子工程三个分支组成。高分子科学研究高分子材料的合成、结构、组成与材料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。

国内外有关高分子科学的学术专著以及各个分支学科的学术期刊很多,高分子科学前沿领域研究的新成果和新发现正在不断涌现,高分子科学的研究成果同其他自然科学成果一起逐渐改变着人们的日常生活。

本书从高分子科学的基础知识入手,就高分子的定义、高分子的合成、高分子反应、高分子材料及高分子科学的发展和展望等方面用形象的方法和通俗的语言概述了高分子科学的基本内容。

高分子科学经过几十年的发展,已形成了完整的学科体系,然而高分子科学和其他学科相比还很年轻,还有许多科学问题等待人们去理解,还有许多未知的学科领域等待人们去开拓。因此,继承前人研究成果,吸取其他学科的最新成就,进一步开拓高分子科学的美好未来,是历史赋予我们当代科研人员的重任。

本书第1、2、6章由刘利军编写,第3~5章由王可答编写。本书编写过程中得到了清华大学化工系高分子研究所唐黎明教授的指导和帮助,再此表示衷心的感谢。此外,本书参考并引用了许多相关文献资料,谨向他们致以深深的谢意。

由于编者水平有限,本书的错误及不足之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

2011年5月

目 录

1 绪 论	1
1.1 概述	1
1.2 高分子的形成	1
1.3 高分子的性质	4
1.4 高分子材料的形成	6
2 高分子基础	12
2.1 高分子简介	13
2.2 高分子特点	17
3 高分子合成	25
3.1 高分子合成概述	25
3.2 加聚反应实施方法	35
3.3 离子聚合反应的实施方法	67
3.4 配位聚合反应的实施方法	81
3.5 共聚反应方法	88
4 高分子反应	92
4.1 高分子反应的特点及影响因素	93
4.2 聚合物的相似转变	96
4.3 聚合度变大的反应	103
4.4 聚合物的降解	115
4.5 聚合物的老化和防老化	126
5 高分子材料	129
5.1 橡胶	129
5.2 塑料	138
5.3 纤维	155

5.4	胶黏剂	177
5.5	涂料	183
5.6	功能高分子材料	185
6	高分子科学的发展及展望	195
6.1	高分子科学的发展	195
6.2	高分子科学各学科研究前沿	197
6.3	高分子科学展望	199
主要参考文献		201

1 绪 论

1.1 概述

高分子科学既是一门基础学科,也是一门应用学科,它是在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科基础上,逐渐发展而成的一门新兴学科。高分子时时刻刻都在我们身边,不仅我们的衣食住行与其密切相关,就连我们自身的肌体也是由大量高分子组成的。相对于传统材料,高分子材料具有诸多优点,如原料来源丰富,密度小,力学性能优良,透明,耐腐蚀,成型加工简单,制造能耗低,价格低廉等。因此,它已被广泛应用于国民经济的各个领域,在工业、农业、能源、信息、通信、运输、建筑、医疗卫生、航空航天等方面发挥着重要作用,并与人类的衣食住行密切相关。我们制作衣服的纤维和皮革,我们食用的蛋白质和淀粉,汽车轮胎所用的橡胶,家用涂料、地板、泡沫材料、绝缘材料、塑料门窗和管道,甚至构成人体的蛋白质和核酸等都是高分子,可以说,高分子无处不在,人们生活在高分子的世界里。

1.2 高分子的形成

高分子从字面上理解就是相对分子质量很高的分子。它们可以由相对分子质量低的分子一个接一个地联结而成。这种合成高分子用的小分子原料叫作单体。目前,大多数单体来源于石油。把单体联结起来形成高分子的过程,叫作聚合。

大家都知道,许多人相互拉起手来,就会形成如图 1-1 所示的队列。单体也像人那样具有“两只手”,因此,所形成的高分子也是长长的线状。但是,有的单体有着三只或三只以上的“手”,倘若它们混在长队里,那么队列就不再是线状,而会出现枝状结构或者形成复杂的网状结构。网状高分子是不溶不熔的坚固物质,它与能溶于溶剂、受热能熔融的线型高分子是大不相同的。

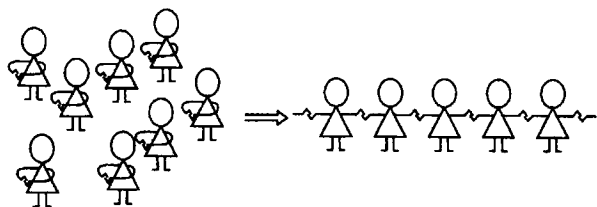


图 1-1

但是,在通常条件下,单体并不会轻易相互联结起来。要使聚合迅速进行,必须加入催化剂。缩合聚合反应是在催化剂的催化作用下,众多单体逐一结合。这样一步一步联结下去,便形成长长的高分子链。涤纶和尼龙-66就是按这种方式,由100~200个单体联结而成的。

如果单体的一只“手”同自己的另一只“手”紧紧握着,那么,进行聚合反应时就要加入聚合引发剂。作为聚合引发剂,必须有能力“掰”开单体紧握的双手并且“抓”住别的单体的“手”。这样,受到引发剂攻击的单体就腾出了一只“手”,由于这只空“手”很不安定,不耐空闲,而会立刻转去“进攻”别的单体。因此,高分子能在瞬间形成,这种聚合称为加成聚合。

在反应时,由于各种单体性状不一样,故其活力也不一样,所以,随着单体种类的不同,其联结的难易程度即反应的活性也不相同。加成聚合不像缩合聚合那样一步步地从容进行,它形成一条长链最迟在几秒钟内就能实现。加成聚合又称连锁聚合。聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、丙烯腈纤维、维纶、合成橡胶等很多种高分子,都是以加成聚合的方式制得的。

引发剂为带电的离子的聚合称为离子型聚合,根据生长链末端所带的离子是阳离子还是阴离子,分别称作阳离子聚合或阴离子聚合。所谓自由基聚合,是引发剂产生的活性空“手”为自由基的聚合。例如乳液聚合,就是一种自由基聚合,只不过聚合液要经过乳化才能完成。聚合反应中有时并不是借助于引发剂,而是依靠热、光或放射线的能量,把单体紧握的双“手”“掰”开。利用这些方法来引发的聚合反应,分别叫作热聚合、光聚合和辐射聚合。引发聚合的方法还有很多,这些方法的差别仅在于如何产生引发聚合的自由基或离子。上面已经讲过一些典型的例子,目前仍在继续研究此类聚合的新型引发方法。

单体拉起“手”时(如图1-1所示),它可能面向前,也可能面向后,但当使用特殊的催化剂时,单体可以按一定的方向排列(配位聚合)。因此在特殊的条件下聚合,单体可以按一定方向联结起来而非杂乱无章。像这样单体按一定方向整整

齐齐排列起来的聚合,叫作立体定向聚合,所生成的高分子有的称作间同立构聚合物,有的称作全同立构聚合物。它们与方向不定的无规立构聚合物不同,具有独特的性质。

有时,参与聚合的单体不止一种,还有其他单体也加入分子链中,这叫作共聚合。

在连锁聚合中,空闲单体的“手”一个接一个地“拉”起来形成链状,生长为高分子。当然,这种链的增长达到一定程度是会停止的。例如在自由基聚合反应中,空“手”拉空“手”时,就会发生终止反应。如若空“手”较多,相应地发生终止反应的机会也较多,从而生成的高分子链的长度也就短些。如果空“手”的行动比较迟缓,相碰的机会就少,从而生成的高分子链也就较为长些。此外,聚合的终止还可能由于空“手”因故“死亡”所致,例如,在自由基聚合中被氧所“杀死”,在离子型聚合中被水所“杀死”,等等。有时,空“手”并没有真正“死掉”,只是转移给了其他分子。在这些情况下形成的高分子,链的长度就比较短些。

图1-2为典型的自由基聚合进行到某瞬间时的状态。聚合引发剂在热作用下,很容易分解为两只空“手”,空“手”与空“手”相连时发生终止反应。此处要注意的是,通常聚合引发剂并不是遇热即同时全部分解,而是随着时间的推移逐渐地分解。

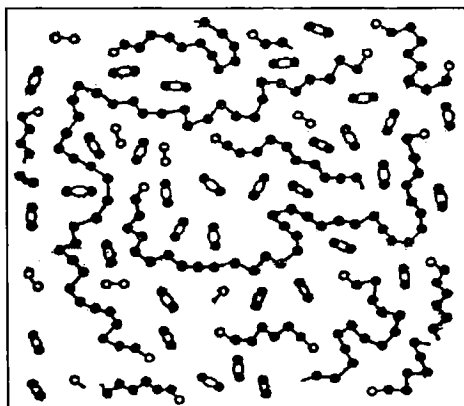
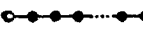


图1-2 加成聚合中的情况合意

注:  聚合引发剂,  单体,
 } 有空闲“手”(右端的棒所示),
 生成的高分子

从图1-2我们还可以看出,所得高分子的长度及相对分子质量并不相同,而是有大有小。例如,大家知道苯乙烯的相对分子质量总是104,而聚苯乙烯的相对

分子质量,却有的为1 354,有的为892 500。相对分子质量不同,是高分子的一大特点。

由于高分子的相对分子质量不同,因而就有相对分子质量分布的问题,而相对分子质量分布的测定方法有很多种,其中较常用的是凝胶渗透色谱法(简称GPC)。这种方法是借助于具有不同孔径的粒子,使高分子从这种粒子堆中流过,这时的情况如图1-3所示,相对分子质量高的高分子不能进入孔中,很快直接流出来,而相对分子质量较小的高分子则会因进入孔中而流出来得较慢。通过分析高分子流下来的速度,就能够推知该种高分子的相对分子质量分布情况。这种方法近年已被广泛采用。

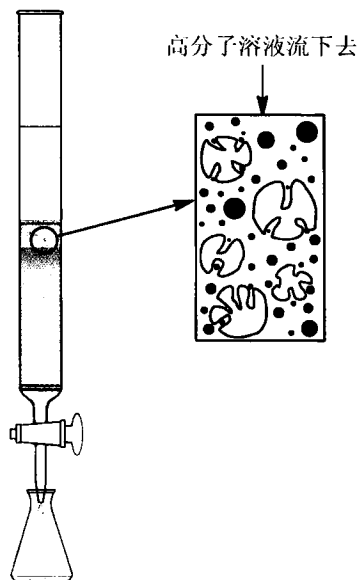


图1-3 凝胶渗透色谱法

注:●代表高分子

1.3 高分子的性质

高分子可以采用1.2中所述的方法来制备。而制备出的高分子,其相对分子质量和性质仍然可以变化。若是想降低其相对分子质量,可以通过热或酸的作用切断高分子主链上的化学键。当对纤维素不断地进行这种切割时,最后便得到它的单体葡萄糖。若是想提高高分子的相对分子质量或者使线型高分子变成网状高分子,可以在分子之间“架桥”,即使之发生交联。若是想不改变高分子链的长度

而只改变它的溶解性或强度等性能,则可以利用适当的化学反应,如在理论上是能够用聚醋酸乙烯制取聚乙烯的。像这样使已经生成的高分子发生的化学变化,叫作高分子反应。

高分子的反应与小分子的反应在本质上是一样的,只不过是在高分子反应中,参与反应的官能团互相通过化学键联结着,在各官能团的邻近都存在着不可分离的同一种官能团。另外,对高分子反应而言,相邻的官能团还有着是同向还是反向的问题。这些因素,对于能够相互独立存在的小分子来说,便可以不予考虑。由于这种缘故,人们可以看到高分子具有许多独特的反应。

严格地讲,随着具体反应情况的不同,高分子的形态是不一样的,但是它们还是有一些共同之处。其中,高分子一般都呈长链状,这是它们的一大共同点。当分子链之间的交联很多时,就会形成网状结构。但是不管怎样,线形链是高分子的结构基础。就一条长链来说,若各链节之间的联结处都固定不动,那就会变成像硬而直的棒状物;反之,若联结处能自由自在地弯曲,分子链就会蜷曲起来。高分子链越长,能够出现的形态就越多,越复杂。

当然,高分子链的这种形态并不是一成不变的,因为化学键总是在不停地转动着,所以分子链的形态也就随着时间的流逝而慢慢地不断变化着。

分子间力的大小,对于高分子的溶解性的影响是很显著的。分子间力并非仅存在于高分子中,只不过在分子中,数百至数千个链节是以比分子间力大得多的化学键力结合而形成的,因此,尽管每个链节间的引力不大,但它们合起来所形成的高分子间的总引力却非常大,高分子不能成为气体的原因亦在于此。高分子是在某种程度上能够自由蜷曲的长链状物,况且在分子链与链之间又有分子间力在起作用,犹如“活”的东西一般。由此可知,高分子并不是用简单模型和图式所能准确表达的。

只有当高分子同溶剂分子之间的引力大于高分子之间及溶剂分子之间的引力时,高分子才能溶解。由于高分子是长链结构,因此溶解起来就需要一些时间。所得到的溶液,由于其中的高分子长链移动困难,黏度也就很高。

高分子一旦溶解,它们便被切断高分子间引力的溶剂分子所包围。这时蜷曲和转动变得更不自由了,结果使得高分子的体积略膨大。因而,溶液中的高分子最终将呈现图 1-4 那样的线团状。高分子同溶剂分子之间的引力越大,“线团”的体积就越大。当高分子与溶剂分子的引力小于高分子之间的引力时,“线团”的体积则变小,以致“线团”之间相互粘连,最后高分子发生凝聚并沉淀下来。如果高分子之间有交联,溶剂就不能把已交联的高分子彼此分开,也就是说这种高分子不能

溶解,而只能溶胀。

溶液中线团状高分子的实际大小,通常用光散射法测定。因为对于高分子物质来说,其散射光的强度随观察角度的变化而变化,与其粒子的大小有关。



图1-4 稀溶液中的高分子

注: 被高分子束缚住的溶剂分子,

自由的溶剂分子,

高分子线团的外缘轮廓,

高分子

当溶液浓度很低时,“线团”自然是相互孤立的,如图1-4所示,此种“线团”的半径为几十埃到几百埃。当溶液浓度达到1%左右时,“线团”之间就会互相接触。溶液中线团状高分子的形状和大小是很重要的,就连用以表示高分子基本特征的相对分子质量,也只能通过其溶液来进行测定和求算。要想求算相对分子质量,只要能算出一定质量的高聚物中含有多少个高分子就行了。溶液中高分子的个数与渗透压等溶液性质有着密切的关系。另外,一个高分子的质量比一个小分子要大得多,因此离心现象更为明显。利用这些性质以及上述光散射法等,都可以进行相对分子质量的实际测定。由于高聚物的性质可以通过研究其溶液来了解,所以高分子溶液的研究得到了广泛的开展。

1.4 高分子材料的形成

高分子固体中,当分子间力较弱,分子链比较柔软时,情况较为简单。橡胶就是这样的例子,它柔软而易蜷曲,当然也就易于拉伸。当对其施加外力时,其分子链便会像图1-5所示那样被迫伸直,这样一来分子就不自由了,而分子总是力求恢复原来的自由蜷曲形态。这种恢复力,就是橡胶的弹力。但当分子之间引力很强时,就会妨碍分子链的变形而不易拉伸。这就从反面说明,只有分子间力很弱并且链的各联结部位足够自由的高分子,才能成为橡胶。因此,橡胶分子未经拉伸之时的自然形状必然是紊乱的,如图1-5所示。另外,正像在图1-5中我们可以看到的那样,经过硫化的橡胶,各分子链之间有很多交联,因而,在拉伸硫化橡胶时,

其分子链会因四面遭受牵制而不能充分伸展,只能发生某种程度的滑移。但此时,交联点之间的链段,基本上还是可以自由运动的。像这样分子中某些区段的运动,叫作微布朗运动。

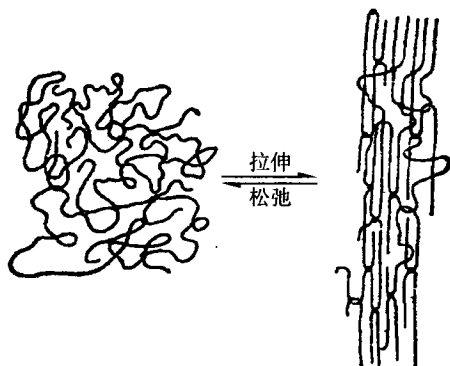


图 1-5 橡胶类高分子的分子形态

随着分子间引力的进一步增强,分子运动的能力便会降低,以致分子变得难以拉伸,这时高分子物质就变成了硬的玻璃态,这便是塑料。然而,当它们被加热时,分子由于得到补充进来的能量而得以活化,从而使小的分子间力不再成为其运动的巨大障碍。也就是说,被“冻结”了的玻璃态高分子,在高温下能够变成橡胶态的物质。反之,橡胶在低温下也可以变为硬态塑料状。由此看来,橡胶和塑料是在一定条件下相对而言的,它们的状态受温度的影响很大。性质能够随温度而发生巨大变化,这也是高分子的显著特征之一。如果温度进一步升高,分子的运动也将变得更加容易,分子间力的影响也就更小,高分子不再能以固体状态存在,而变成熔融状态。这时,整个分子变得可以运动了,这样的分子运动,称为大布朗运动。然而,当高分子链之间的交联点很多时,由于运动受到很多制约,所以即使在高温下它们依然不能变成液体,最后只能在联结处发生断裂,即发生热分解。硬质橡胶就是分子中交联点很多的一种橡胶,但在性能上它却是一种很不错的塑料,即便在高温下它也不会熔融。酚醛树脂及脲醛树脂等热固性树脂在分子之间也有很多的交联,它们也是硬而不熔融的物质。

而聚苯乙烯之类的热塑性树脂,其分子之间则没法交联,分子间的引力也没有那么强,因此它们呈现不规整形态。不过,即便是没有交联的线型分子,也会像图 1-6 那样发生缠结,况且在分子链之间到处都存在着引力的作用,所以,这样的高分子固体在发生微小变形时,仍然能够表现出恢复原状的弹性趋势。然而,由于此时分子间引力不是很强,因此,施加的力稍微大些,分子就会发生滑移,即显示出黏

性。高分子就是这样兼有弹性和黏性,而研究这种黏性和弹性行为的科学,称作流变学。当温度提高,分子运动加剧时,这种分子间的缠结容易发生解脱。图1-6中高分子之间的缠结和结节点是由化学键形成的交联,则不管是受热还是受力,都会像图1-5那样,不发生脱开现象。

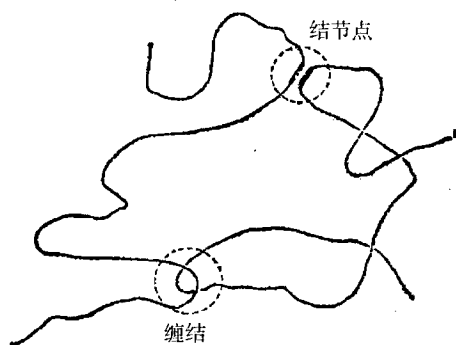


图1-6 高分子之间的缠结和结节点

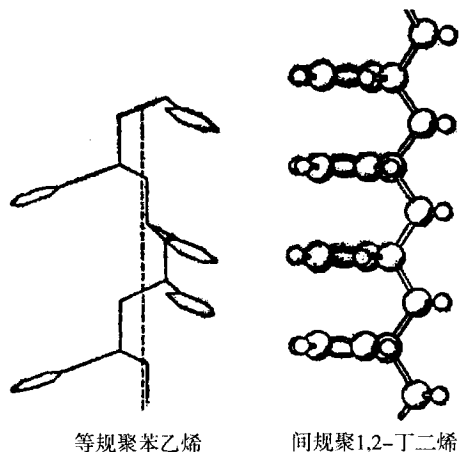


图1-7 两种有侧链的高分子链

高分子虽然都是链状物,但在主链上往往带有刺一样的侧链,像图1-7所示,假如侧链生长的方向很乱,那么即便链间的引力很强,也不能使它们排列规整。高聚物分子存在着两种相反的倾向:一方面它“希望”能够自由自在地舒展开来,另一方面在引力和斥力下它又“希望”能在某处安然地“定居”下来。温度升高时,分子活动力增强,力求自由的倾向就大,而分子之间引力强时,引力又会使之“安定”在其“坐落”的位置上。就分子位置的“安定”程度而言,排列整齐比排列紊乱要好。要想使分子排列成整齐的结晶体,分子上最好没有体积大的侧链,如若有侧链

时,便需排列得较为规整,并且链的对称性要好。像聚乙烯这样分子结构规整的高分子,即使分子间作用力很弱,高分子链也能够排列得很整齐。用普通方法制备的聚苯乙烯,侧链方向很乱而不能够形成结晶,而采用立体定向聚合法所制得的聚苯乙烯,由于侧链是立体结构规整的,因此能够形成结晶。

立体结构规整的高分子链虽然能够结晶,但是由于高分子链太长了,要使整个链全部形成结晶几乎是不可能的。关于结晶高分子的形态,最初人们认为只有分子链的一部分参与了结晶,而其余大部分都没有参与结晶,仍以非晶状态存在。可是,在 30 多年前,人们发现,即使是如此长的高分子链,也能够形成图 1-8、图 1-9 那样美丽的单晶。而这种单晶的厚度却又比高分子链充分伸展后的长度小得多。因此人们推断,高分子链在晶体中应该是像图 1-10 那样规则而整齐地折叠着。

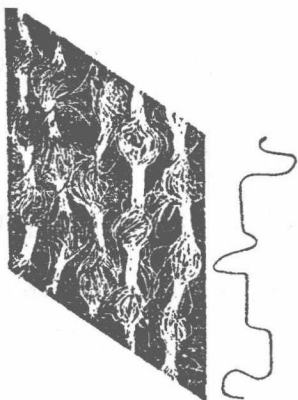


图 1-8 结晶型高分子固体中的分子形态设想一例

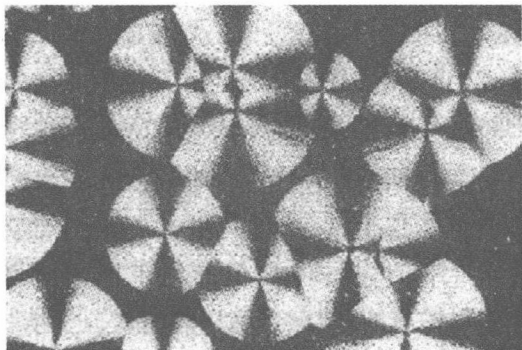


图 1-9 高分子单晶一例

所谓高分子结晶,是指各高分子链规则而整齐地排列。而高分子之所以能够按一定的格式排列,是引力和斥力相平衡使其分子位置较为稳定的结果。对于结晶型高分子来说,即使晶区中的原子键角和旋转角与图 1-7 所示的情况略有偏离,也似乎没有什么关系。高分子链在晶区的排列方式,可以通过 X 射线照片分析出来。高分子链并非仅在结晶时才呈现独特而规整的立体结构。某些蛋白质分子,即使在溶液中也能形成独特的立体结构,但在良性溶剂中它又会变成紊乱结构,这种现象叫作螺旋-线团转变。由此可知,各种高分子各自的特性,特别强烈地显现于其结晶中。

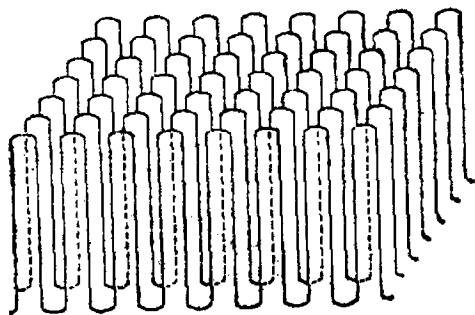


图 1-10 高分子规则而整齐地折叠一例

由大量高分子链整齐集结而成的结晶,抗外力和热作用的能力特别强,不易变形。所以,由结晶性高分子可以制成与金属强度相近的塑料和纤维。不过,我们通常所说的结晶强度,是指沿着分子链方向上的强度,而在与分子链垂直的方向上,由于缺乏共价键,强度较弱。高分子晶体的强度随方向的不同而有很大差异,这也是金属晶体所不具备的特点。实用纤维一般是由结晶性高分子构成的,纤维中的结晶或高分子链经拉伸之后,其分子链方向大致与纤维的走向一致。由于对纤维来说横向强度并不重要,所以高分子结晶的特性在纤维中得到绝妙的利用。有些侧链排列较乱或者侧链较大,不能结晶的非晶性高分子,通过拉伸或辊压,同样能够得到取向方向上强度较高的纤维。不过,结晶部分太多,会使之难溶于溶剂,给加工造成困难。当遇到此类问题时,往往可以通过加入其他单体进行共聚合的方法来改变高分子的性质。经过共聚合,原来要规整排列的侧链会变乱而使高分子不易结晶。乙烯同醋酸乙烯或丙烯共聚,可以抑制聚乙烯结晶,生成橡胶类高分子,就是一个典型的例子。反之,通过拉伸使链状高分子取向,或通过加热使分子运动加剧,都能促使高分子结晶。

结晶性高分子在固体中究竟是以什么形式存在的呢?这个问题至今仍不十分

清楚。最近有人提出了结晶、非晶与准结晶(介于结晶与非晶之间的中间相)学说,如图 1-11 所示。然而不管怎样,在薄膜和纤维拉伸时会产生微晶粒子这一点,却是不容置疑的,由于这种微晶对高分子材料的性质具有显著的影响,因此人们正在积极进行研究。

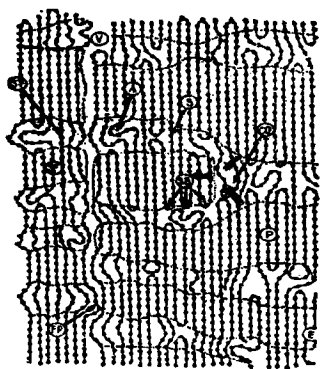


图 1-11 按照准结晶学说所设想的结晶性高分子形态

高分子不是僵死的东西,反而更像性格活泼的生物。因而,用高分子可以做成细而坚韧的纤维、薄而不易撕破的薄膜。异种高分子之间不容易掺混,这种性质也与生物颇为相似。不易掺混的原因,是异种高分子之间存在着斥力。一般的高分子都是有机化合物,具有密度小、透明度高、电绝缘性好等特点。所以用高分子能制成轻巧美观、强度又好的塑料。高分子具有拉伸后能够复原的性质,因而可以制成橡胶。此外,高分子还能做成优良的黏合剂和涂料。

把高分子加热或溶于溶剂,高分子便能够自由地运动起来,趁这时将高分子浇注成所希望的形状,比起金属的成型要简单得多。塑料充满模具经固化后即得到塑料制品,拉成细丝则制得纤维,当我们进一步把高分子做得更长更复杂时,甚至可能做出生命来!