

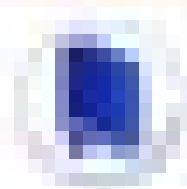


“十二五”江苏省高等学校重点教材

总主编 姚天扬 孙尔康

高分子导论

主 编 陆 云 左晓兵



教育部 2009 年出版规划教材

2009 年 10 月第 1 版

高分子导论

王 健 王 健 王 健





“十二五”江苏省高等学校重点教材

编号: 2013-2-051

高分子导论

总主编 姚天扬 孙尔康

主 编 陆 云 左晓兵

副主编 董 锐 孙幼红 章 峻

参 编 (按姓氏笔画为序)

宁春花 朱亚辉 薛春彦

薛爱莲

主 审 余学海



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子导论 / 陆云, 左晓兵主编. — 南京: 南京大学出版社, 2014. 7

高等院校化学化工教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-13598-9

I. ①高… II. ①陆… ②左… III. ①高分子化学—高等学校—教材 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 157971 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093

出 版 人 金鑫荣

丛 书 名 高等院校化学化工教学改革规划教材

书 名 高分子导论

总 主 编 姚天扬 孙尔康

主 编 陆 云 左晓兵

责任编辑 陈济平 蔡文彬 编辑热线 025-83596997

照 排 南京南琳图文制作有限公司

印 刷 扬中市印刷有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 21.25 字数 451 千

版 次 2014 年 7 月第 1 版 2014 年 7 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-13598-9

定 价 39.00 元

网址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025) 83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

序

教材建设是高等学校教学改革的重要内容,也是衡量教学质量提高的关键指标。高校化学化工基础理论课教材在近几年教学改革中取得了丰硕成果,编写了不少有特色的教材或讲义,但就其内容而言基本上大同小异,在编写形式和介绍方法以及内容的取舍等方面不尽相同,充分体现了各校化学基础理论课的改革特色,但大多数限于本校自己使用,面不广、量不大。由于各校化学基础课教师相互交流、相互讨论、相互学习、相互取长补短的机会少,各校教材建设的特色得不到有效推广,不能实施优质资源共享;又由于近几年教学经验丰富的老师纷纷退休,年轻教师走上教学第一线,特别是江苏高校广大教师迫切希望联合编写有特色的化学化工理论课教材,同时希望在编写教材的过程中,实现教师之间相互教学探讨,既能实现优质资源共享,又能加快对年轻教师的培养。

为此,由南京大学化学化工学院姚天扬、孙尔康两位教授牵头,以地方院校为主,自愿参加为原则,组织了南京大学、南京理工大学、苏州大学、南京师范大学、南京工业大学、南京邮电大学、南通大学、苏州科技学院、南京晓庄师院、淮阴师范学院、盐城工学院、盐城师范学院、常熟理工学院、淮海工学院、淮阴工学院、江苏第二师范学院、南京大学金陵学院、南理工泰州科技学院等18所江苏省高等院校,同时吸收了解放军第二军医大学、湖北工业大学、华东交通大学、湖南文理学院、衡阳师范学院、九江学院等6所省外院校,共计24所高等学校的化学专业、应用化学专业、化工专业基础理论课一线主讲教师,共同联合编写“高等院校化学化工教学改革规划教材”一套,该系列教材包括《无机化学(上、下册)》、《无机化学简明教程》、《有机化学(上、下册)》、《有机化学简明教程》、《分析化学》、《物理化学(上、下册)》、《物理化学简明教程》、《化工原理(上、下册)》、

《化工原理简明教程》、《仪器分析》、《无机及分析化学》、《大学化学(上、下册)》、《普通化学》、《高分子导论》、《化学与社会》、《化学教学论》、《生物化学简明教程》、《化工导论》等18部。

该系列教材适合于不同层次院校的化学基础理论课教学任务需求,同时适应不同教学体系改革的需求。

该系列教材体现如下几个特点:

1. 系统介绍各门基础理论课的知识点,突出重点,突出应用,删除陈旧内容,增加学科前沿内容。

2. 该系列教材将基础理论、学科前沿、学科应用有机融合,体现教材的时代性、先进性、应用性和前瞻性。

3. 教材中充分吸取各校改革特色,实现教材优质资源共享。

4. 每门教材都引入近几年相关的文献资料,特别是有关应用方面的文献资料,便于学有余力的学生自主学习。

该系列教材的编写得到了江苏省教育厅高教处、江苏省高等教育学会、相关高校化学化工系以及南京大学出版社的大力支持和帮助,在此表示感谢!

该系列教材已被评为“十二五”江苏省高等学校重点教材。

该系列教材是由高校联合编写的分层次、多元化的化学基础理论课教材,是我们工作的一项尝试。尽管经过多次讨论,在编写形式、编写大纲、内容的取舍等方面提出了统一的要求,但参编教师众多,水平不一,在教材中难免会出现一些疏漏或错误,敬请读者和专家提出批评和指正,以便我们今后修改和订正。

编委会
2014年5月于南京

前 言

近年来,高分子科学与技术的发展日新月异,与化学、物理、生物、材料等学科的交叉渗透越发深入,与现代工业、农业、国防、环保等产业的关联度日趋密切。目前,高等院校的专业设置趋宽,更加强调专业的实用性和应用性人才的培养,因此在相关专业中开设高分子导论课程显得尤其重要。

本教材涵盖了高分子基本概念、高分子合成反应、高分子合成方法、高分子化学反应、高分子结构与性能、高分子材料、新型功能高分子等内容。教材针对应用型本科教学的特点,编写手法上侧重高分子理论与实践的关联,侧重高分子学科与其他相关学科之间的关联,侧重教学内容与科学研究新成就之间的关联。教材兼容了三方面内容,包括应用型本科人才培养的时代需求、理论知识和实践知识的紧密联系、展现新知识和体现学术价值。选材方面既有科学又有工程,既有系统的理论阐述又有实际的案例介绍,知识点介绍全而新,内容描述深入浅出,教材具有适用性。章节内容编排方面,推陈出新,体现有效教学和方便教学。例如在第三章聚合方法中,所有聚合机理的实施方法在本章中均有介绍;把高分子连锁、逐步机理的聚合反应的实施方法,集中在一章内编写,主要是要兼顾到同一聚合方法适用于几种不同的聚合机理和同一机理采用不同的聚合方法两种实际情况。

本教材适用于本科院校高分子专业的入门课程、化学类专业的学科基础性课程以及化工、(金属、无机)材料等专业的选修课程,因此编写内容时充分考虑到具有较宽的适用面和合适的难易度。对于较深的理论知识,采用较少的篇幅简明阐述;对于重要的公式,尽可能简化其推导过程,或者直接给出结论,重点是说明公式的运用。教材内容组织上,注重理论联系实际,强化知识点在工业领域及相关学科中的运用,以及与相关领域的横向联系。

全书共9章,其中第1章由南京大学金陵学院薛春彦编写,第2章由淮阴师范学院薛爱莲编写,第3章、第5章、第6章分别由常熟理工学院的左晓兵、朱亚辉、宁春花编写,第4章由盐城工学院董锐编写,第7章由南京大学陆云编写,第8章由南京晓庄学院孙幼红编写,第9章由南京师范大学章峻编写,最后陆云对全书做了统稿。南京大学余学海教授审阅了全书,并对本书提出了许多宝贵建议,在此表示非常感谢。本书引用了一些文献,谨此向参考文献资料的作者致以深切的谢意。

由于编者水平有限,在内容设计、章节编写、文字描述等方面难免出现不足和错误之处,恳请业内行家、广大师生批评指正。

编 者

2014年5月

编委会

总主编 姚天扬(南京大学)

孙尔康(南京大学)

副总主编 (按姓氏笔画排序)

王 杰(南京大学)

左晓兵(常熟理工学院)

石玉军(南通大学)

许兴友(淮阴工学院)

邵 荣(盐城工学院)

周诗彪(湖南文理学院)

郎建平(苏州大学)

钟 秦(南京理工大学)

赵宜江(淮阴师范学院)

赵 鑫(苏州科技学院)

姚 成(南京工业大学)

姚开安(南京大学金陵学院)

柳闽生(南京晓庄学院)

唐亚文(南京师范大学)

曹 健(盐城师范学院)

编 委 (按姓氏笔画排序)

马宏佳

王济奎

王龙胜

王南平

许 伟

朱平华

华万森

华 平

李 琳

李心爱

李巧云

李荣清

李玉明

沈玉堂

吴 勇

汪学英

陈国松

陈景文

陆 云

张莉莉

张 进

张贤珍

罗士治

周益明

赵朴素

赵登山

宣 婕

夏昊云

陶建清

缪震元

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1.1 高分子的定义及基本概念	1
1.1.1 高分子的定义	1
1.1.2 高分子的基本概念	1
1.1.3 高分子化合物的基本特点	7
§ 1.2 高分子化合物的命名和分类	9
1.2.1 高分子化合物的命名	9
1.2.2 高分子化合物的分类	11
§ 1.3 高分子领域的发展概况	13
1.3.1 高分子科学和工业发展简史	13
1.3.2 高分子科学概况	15
§ 1.4 高分子在社会经济中的重要地位及发展趋势	16
1.4.1 高分子在社会经济中的重要地位	16
1.4.2 展望高分子领域的美好未来	18
第二章 高分子合成反应	21
§ 2.1 自由基聚合反应	22
2.1.1 自由基聚合的基元反应	22
2.1.2 自由基聚合反应的特征	26
2.1.3 阻聚和缓聚	27
§ 2.2 离子聚合反应	28
2.2.1 阳离子聚合	28
2.2.2 阴离子聚合	31
2.2.3 离子聚合与自由基聚合的比较	33

§ 2.3 配位聚合反应·····	33
2.3.1 Ziegler-Natta 引发剂·····	33
2.3.2 α -烯烃配位聚合的机理·····	34
§ 2.4 共聚合反应·····	36
2.4.1 共聚合反应的特点和分类·····	36
2.4.2 自由基共聚的反应机理·····	37
2.4.3 离子型共聚反应·····	39
2.4.4 配位共聚反应·····	40
2.4.5 共聚合反应的意义·····	41
§ 2.5 缩聚反应·····	41
2.5.1 缩聚反应的分类·····	42
2.5.2 线型缩聚反应的机理·····	43
2.5.3 线型缩聚物的聚合度·····	44
§ 2.6 逐步加成聚合反应·····	45
§ 2.7 高分子控制合成·····	49
第三章 聚合方法 ·····	52
§ 3.1 本体聚合·····	52
3.1.1 本体聚合的一般方法·····	52
3.1.2 本体聚合的工业实例·····	54
§ 3.2 溶液聚合·····	57
3.2.1 溶液聚合的一般方法·····	57
3.2.2 溶液聚合的工业实例·····	59
3.2.3 超临界二氧化碳溶液聚合·····	62
§ 3.3 悬浮聚合·····	63
3.3.1 自由基悬浮聚合的一般过程·····	63
3.3.2 悬浮聚合的工业实例·····	67
3.3.3 微悬浮聚合技术·····	69
§ 3.4 乳液聚合·····	69
3.4.1 自由基乳液聚合的一般过程·····	69

3.4.2 乳液聚合的工业实例	74
3.4.3 乳液聚合的其他技术	75
§ 3.5 熔融缩聚	77
3.5.1 熔融缩聚的一般过程	77
3.5.2 熔融缩聚的工业实例	77
§ 3.6 溶液缩聚	79
3.6.1 溶液缩聚的一般过程	79
3.6.2 溶液缩聚的工业实例	80
§ 3.7 界面缩聚	82
3.7.1 界面缩聚的一般过程	82
3.7.2 界面缩聚制备聚碳酸酯	85
§ 3.8 固相缩聚	86
3.8.1 固相缩聚的一般过程	86
3.8.2 结晶性单体的固相缩聚	86
3.8.3 预聚物的固相缩聚	87
第四章 聚合物化学反应	90
§ 4.1 聚合物化学反应的特点及影响因素	91
4.1.1 聚合物化学反应的特点	91
4.1.2 聚合物化学反应的影响因素	92
§ 4.2 聚合度不变的反应	96
4.2.1 纤维素的化学改性	96
4.2.2 聚烯烃的氯化 and 氯磺化	98
4.2.3 聚乙烯醇和维尼纶	99
4.2.4 聚丙烯酸酰胺的基团反应	100
4.2.5 苯环侧基的取代反应	101
4.2.6 环化反应	101
§ 4.3 聚合度增加的反应	103
4.3.1 接枝	103
4.3.2 扩链与嵌段	107

4.3.3 交联	110
§ 4.4 聚合度减小的反应	119
4.4.1 降解及抗降解	119
4.4.2 聚合物的老化及防老化	127
第五章 高分子的结构	129
§ 5.1 高分子的链结构	129
5.1.1 高分子链的近程结构	129
5.1.2 高分子链的远程结构	136
§ 5.2 高分子的聚集态结构	144
5.2.1 高分子的晶态结构	145
5.2.2 高分子的非晶态结构	158
5.2.3 取向态结构	159
5.2.4 液晶态结构	163
5.2.5 高分子合金的结构	171
第六章 高分子溶液与相对分子质量	179
§ 6.1 高分子溶液	179
6.1.1 研究高分子溶液的重要性	179
6.1.2 高分子的溶解	180
6.1.3 高分子溶液热力学	185
§ 6.2 高分子相对分子质量及其分布	186
6.2.1 研究高分子相对分子质量及其分布的重要性	186
6.2.2 高分子相对分子质量表示方法	187
6.2.3 高分子相对分子质量分布表示方法	190
§ 6.3 高分子相对分子质量测定方法	190
6.3.1 端基分析法	191
6.3.2 依数性测定法	191
6.3.3 黏度法	192
6.3.4 光散射法	193

6.3.5 超速离心沉降法	194
§ 6.4 高分子相对分子质量分布的测定方法	194
6.4.1 沉淀分级法	195
6.4.2 溶解分级法	195
6.4.3 凝胶渗透色谱法	196
第七章 高分子的性能	198
§ 7.1 高分子的分子热运动和热性能	198
7.1.1 高分子的分子热运动特点	198
7.1.2 高分子的力学状态及转变	199
§ 7.2 高分子的力学性能	213
7.2.1 形变类型和描述力学行为的基本物理量	213
7.2.2 玻璃态聚合物的应力-应变特性	215
7.2.3 高弹态聚合物的力学性能——高弹性	220
7.2.4 聚合物的力学松弛——黏弹性	222
§ 7.3 高分子的电学性能	228
7.3.1 聚合物的介电性	228
7.3.2 聚合物的导电性	231
7.3.3 聚合物的电击穿	233
7.3.4 聚合物的静电现象	234
第八章 通用高分子材料	239
§ 8.1 塑料	239
8.1.1 塑料的基本知识	239
8.1.2 塑料的主要品种及应用	242
§ 8.2 橡胶	251
8.2.1 橡胶的基本知识	251
8.2.2 橡胶的主要品种及应用	256
§ 8.3 纤维	263
8.3.1 纤维的基本知识	263

8.3.2 纤维的主要品种及应用	265
§ 8.4 涂料和胶黏剂	271
8.4.1 涂料基本知识与品种和应用	272
8.4.2 胶黏剂基本知识与品种和应用	277
第九章 功能高分子	284
§ 9.1 吸附分离功能高分子材料	284
9.1.1 离子交换树脂	284
9.1.2 高分子功能膜材料	290
9.1.3 高吸收性高分子材料	294
§ 9.2 反应性功能高分子材料	295
9.2.1 高分子反应试剂	295
9.2.2 高分子催化剂	299
§ 9.3 电活性高分子材料	301
9.3.1 导电高分子	301
9.3.2 其他电活性高分子材料	305
§ 9.4 光敏高分子材料	308
9.4.1 光敏涂料	308
9.4.2 光致变色高分子	311
9.4.3 光致发光高分子	312
9.4.4 非线性光学高分子材料	313
§ 9.5 医用功能高分子材料	313
9.5.1 医用高分子材料	314
9.5.2 药用高分子材料	318
§ 9.6 特种工程塑料	322
9.6.1 聚酰亚胺	322
9.6.2 聚醚醚酮	324
9.6.3 聚苯硫醚	325
9.6.4 聚砜	326

第一章 绪 论

§ 1.1 高分子的定义及基本概念

1.1.1 高分子的定义

高分子(macro molecule), 又称大分子, 顾名思义, 是指相对分子质量很大的分子。这些分子尽管相对分子质量很大, 但还是微观的单个分子, 是由许多原子通过共价键连接而组成的。通常将相对分子质量大于 10^4 的分子称为高分子, 相对分子质量小于 1 000 的分子称为低分子, 相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(oligomer, 也称齐聚物)。实际上, 有使用价值的高分子的相对分子质量往往都在 $10^4 \sim 10^6$ 之间, 分子量大于这个范围的称为超高分子量聚合物。

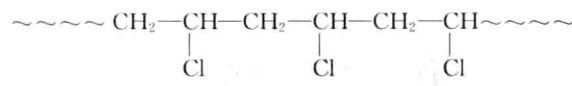
由高分子所组成的化合物称为高分子化合物(macro molecules or macro molecular compound), 即高分子化合物是众多高分子的聚集体, 是宏观的物体。因高分子化合物通常可以通过聚合反应制得, 因而也称为聚合物(polymer)、高聚物(high polymer)。大分子(macro molecule)和聚合物(polymer)这两个词经常混用, 但二者其实有一定区别。macro molecule 是指那些由众多原子或原子团以共价键结合而成的相对分子质量超过 10^4 的化合物, 包括天然高分子如 DNA、蛋白质等, 而 polymer 指结构中具有一定重复单元的大分子, 一般不包括天然高分子。在实际的应用中, 这种详细的区分方法并不常用, 因此本书中仍然将“高分子”和“聚合物”二者视为同义词。

讨论:说说高分子、高分子化合物、聚合物和大分子间的区别与联系。

1.1.2 高分子的基本概念

高分子通常是由一种或多种单体(monomer)通过聚合反应所生成的, 所谓单体是指那些能够形成高分子的低分子原料。从小分子单体转变为大分子聚合物的过程称为聚合(polymerization)。通过聚合, 许多相同或不同的、简单的基本结构单元通过共价键连接成大分子, 类似一条长链。例如, 聚氯乙烯的单体是氯乙烯, 大分子就是由许多氯乙烯基本结

构单元重复连接而成的,其分子结构如下:



上式中高分子的骨架由一个个相连成链的碳原子组成,也称为主链(backbone),可以用符号“~”表示。 $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$ 是高分子链上化学组成和结构均可周期性重复的最小单位,

称为重复结构单元(structural repeat unit),简称重复单元(repeat unit),高分子物理学中也称为链节(chain element)。重复单元的数目常用 n 表示。高分子的结构式可利用重复单元的结构和数目来简单表示,如上述聚氯乙烯的结构式可简写成 $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-]_n$,从氯乙烯合

成聚氯乙烯的聚合反应式可写为:

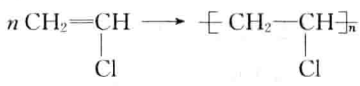


表 1-1 中列出了一些常见聚合物的重复单元和单体。值得注意的是,习惯上把 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 分别看作聚乙烯和聚四氟乙烯的重复单元,而不是以 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-$ 作为它们的重复单元。

表 1-1 常见聚合物的名称(英文缩写)、重复单元和单体

名称	重复单元	单体
聚乙烯(PE)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚丙烯(PP)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
聚异丁烯(PIB)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
聚苯乙烯(PS)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
聚氯乙烯(PVC)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
聚四氟乙烯(PTFE)	CF_2-CF_2	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$

(续表)

名称	重复单元	单体
聚偏氯乙烯 (PVDC)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
聚氟乙烯(PVF)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{F} \end{array}$
聚三氟氯乙烯 (PCTFE)	$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ \text{C} & =\text{C} \\ & \\ \text{F} & \text{Cl} \end{array}$
聚丁二烯(PB)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚异戊二烯(PIP)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚氯丁二烯(PCP)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
聚丙烯酸(PAA)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
聚丙烯酰胺 (PAAm 或 PAM)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
聚丙烯酸甲酯 (PMA)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚甲基丙烯酸 甲酯 (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚丙烯腈(PAN)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
聚乙酸乙烯酯 (PVAc)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$