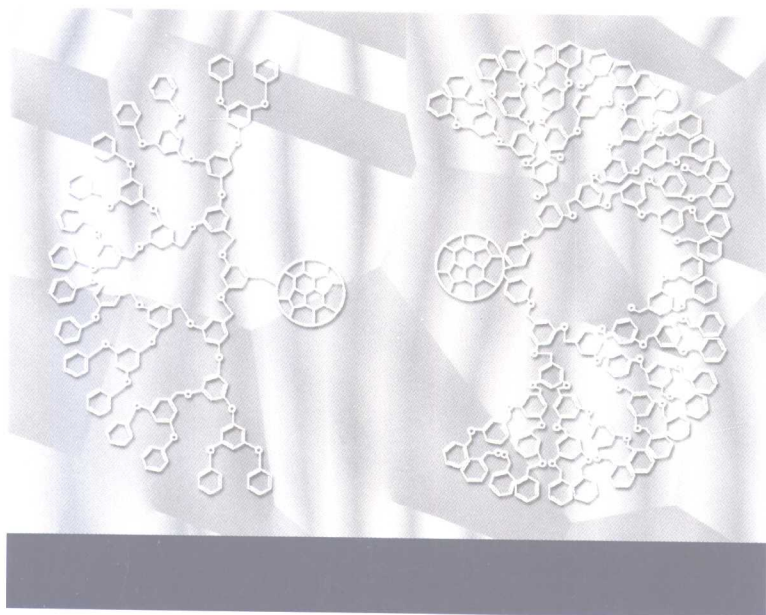


王国建 编著

高分子合成 新技术



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

高分子合成新技术

王国建 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

高分子合成新技术/王国建编著. —北京:化学工业出版社,2004.3
ISBN 7-5025-5315-0

I. 高… II. 王… III. 高聚物-有机合成
IV. TQ31

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第020639号

高分子合成新技术

王国建 编著

责任编辑:白艳云 杜春阳

责任校对:吴桂萍

封面设计:潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 19 1/4 字数 326 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5315-0/TQ·1949

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前言

自从 1920 年 Schdeudinger 创建高分子学说以来，高分子化学一直是高分子科学领域中最活跃的部分。多年来，化学家们一直在孜孜不倦地寻找能够制备具有指定结构和分子大小的高分子化合物的方法。20 世纪 50 年代初配位聚合技术的出现，开辟了立构规整聚合的新天地，导致了线型聚乙烯和立构规整聚丙烯等一批新材料的诞生，并由此带动了整个石油化学工业的发展。20 世纪 50 年代中期阴离子活性聚合技术的发展又为进行材料的分子设计、合成结构和组成可控的聚合物提供了可能性。特别是进入 20 世纪下半叶，各种新的高分子合成方法不断涌现，高分子化学正在由必然王国向自由王国迈进。

本书最初为作者为硕士研究生开设的“高分子化学进展”课程的讲义，经过多年的补充、修改和完善，结合作者本人科研工作的实际经历，作者对高分子合成新技术的重要性的认识也不断加深，认为有必要对前人的这些成果进行总结，故萌生了编写《高分子合成新技术》一书的念头，希望能为高校的教师、研究生和高年级本科生、科研院所的研究人员在从事教学、科研和技术工作时提供借鉴和参考。

本书共分 9 章，内容包括 20 世纪下半叶以来高分子化学领域中出现的最重要的新技术和新方法。编著

过程中作者力图以通俗简洁的语言介绍各种新技术的发展历史、基本原理、主要应用和发展方向。由于这些新技术大多尚不十分成熟，合成机理往往还存在争论，作者尽可能将不同的观点客观地展示给读者。对部分刚出现的、尚未形成体系的新技术和新方法，本书暂不编入，待以后有机会再补充。

此外，对本书中所用的名词术语“分子量”，如无特殊说明，均代表“相对分子质量”。

在本书编著过程中所用的材料除了一部分来自于作者多年从事教学、科研所得的科研成果和心得体会外，还查阅了国内外大量的文献资料，并参考了有关的论著，如周其凤、胡汉杰等编著的《高分子化学》（2002年，化学工业出版社）、马建标主编的《功能高分子材料》（2000年，化学工业出版社出版）、何天白等编著的《海外高分子科学的新进展》（2001年，化学工业出版社）等著作，在此一并表示感谢。

由于本书内容涉及化学、材料、物理、电学等诸多学科的知识，加上作者本人才疏学浅，尽管作者在编著过程中力图正确和准确，但书中难免有不少疏漏和谬误，敬请读者不吝指正。

王国建

2004年1月于同济大学

内 容 提 要

作者结合自己从事教学、科研所得的科研成果和心得体会,以及大量最新的国内外文献资料,阐述了 20 世纪下半叶以来高分子化学合成领域中出现的最重要的新技术和新方法,以通俗简洁语言介绍了各种新技术的发展历史、基本原理、主要应用和发展方向,内容包括离子型活性聚合、基团转移聚合、自由基活性可控聚合、等离子体聚合、模板聚合、开环歧化聚合等聚合新技术以及树枝状聚合物和超支化聚合物的合成、大分子引发剂和大分子单体的制备与应用、富勒烯及其高分子化等前沿知识。内容丰富,科学性强。

本书可供从事高分子合成领域研究的科研工作者参考,也可用做相关专业大中专院校研究生以及高年级本科生的教学参考书。

目 录

第 1 章 离子型活性聚合	1
1.1 概述	1
1.2 阴离子活性聚合	2
1.2.1 阴离子活性聚合的特点	2
1.2.2 阴离子活性聚合的基元反应	5
1.2.2.1 引发剂与链引发反应	5
1.2.2.2 链增长反应	8
1.2.2.3 链转移反应	9
1.2.2.4 链终止反应	11
1.2.3 阴离子活性聚合反应动力学	12
1.2.3.1 阴离子活性聚合速率	12
1.2.3.2 阴离子活性聚合物的聚合度	12
1.2.3.3 溶剂对阴离子活性聚合的影响	13
1.2.4 阴离子活性聚合的应用	14
1.2.4.1 窄分子量分布聚合物的合成	15
1.2.4.2 端基官能化聚合物的合成	15
1.2.4.3 嵌段、星状和梳状聚合物的合成	18
1.3 阳离子活性聚合	22
1.3.1 阳离子活性聚合的特点	22
1.3.2 阳离子活性聚合的机理	23
1.3.3 阳离子活性聚合的单体和引发剂	25
1.3.3.1 烷基乙烯基醚类单体	25
1.3.3.2 异丁烯类单体	26

1.3.3.3 苯乙烯及其衍生物·····	27
1.3.3.4 二烯烃和环烯烃单体·····	27
1.3.4 表观活性聚合和准活性聚合·····	28
1.3.4.1 活性聚合的动力学特征·····	28
1.3.4.2 表观活性聚合·····	29
1.3.4.3 准活性聚合·····	31
1.3.5 阳离子活性聚合的应用·····	32
1.3.5.1 末端官能团聚合物的合成·····	32
1.3.5.2 遥爪聚合物的合成·····	34
1.3.5.3 大分子单体的合成·····	34
1.3.5.4 嵌段共聚物的合成·····	35
1.3.5.5 接枝共聚物的合成·····	37
1.4 其他离子型活性聚合·····	37
1.4.1 配位阴离子活性聚合·····	37
1.4.2 活性离子型开环聚合·····	39
1.4.2.1 环硅氧烷的开环聚合·····	39
1.4.2.2 环醚的开环聚合·····	40
参考文献·····	41

第2章 基团转移聚合·····	45
2.1 概述·····	45
2.2 基团转移聚合的特点·····	48
2.2.1 单体·····	48
2.2.2 引发剂·····	49
2.2.3 催化剂·····	51
2.2.4 溶剂·····	52
2.2.5 反应温度·····	53
2.3 基团转移聚合的机理·····	53
2.4 基团转移聚合的应用·····	55
2.4.1 窄分子量分布均聚物的合成·····	55
2.4.2 共聚物的合成·····	57
2.4.2.1 无规共聚物的合成·····	57
2.4.2.2 嵌段共聚物的合成·····	57
2.4.2.3 接枝共聚物的合成·····	59

2.4.3 遥爪聚合物的合成	60
2.5 基团转移聚合的新进展	61
2.5.1 引发剂或催化剂	61
2.5.2 单体	62
2.5.3 嵌段共聚物	63
2.5.4 产品开发	63
参考文献	64

第3章 自由基活性可控聚合	67
3.1 概述	67
3.2 自由基可控聚合的难点及解决对策	69
3.2.1 自由基可控聚合的难点	69
3.2.2 实现自由基可控聚合的对策	70
3.3 无金属引发体系的可控自由基聚合	72
3.3.1 引发-转移-终止法	72
3.3.1.1 引发转移终止剂的基本类型	73
3.3.1.2 C—C 键型高活性热引发转移终止剂	75
3.3.1.3 新型光引发转移终止剂	78
3.3.1.4 可聚合光引发转移终止剂	80
3.3.1.5 新型多功能引发转移终止剂	81
3.3.1.6 大分子光引发转移终止剂	85
3.3.2 TEMPO 引发体系	86
3.3.3 可逆加成-断裂链转移自由基聚合 (RAFT)	89
3.3.3.1 可逆加成-断裂链转移自由基聚合概念的提出	89
3.3.3.2 可逆加成-断裂链转移自由基聚合的机理	90
3.3.3.3 RAFT 与 Iniferter 和 TEMPO 体系的比较	91
3.4 原子转移自由基聚合	92
3.4.1 基本原理	92
3.4.2 原子转移自由基聚合的引发剂	94
3.4.3 原子转移自由基聚合的催化剂和配位剂	94
3.4.4 原子转移自由基聚合的单体	95
3.4.5 反向原子转移自由基聚合	96
3.5 ATRP 研究的重点	97
3.5.1 ATRP 活性种本质问题的探索	97

3.5.2	非均相反应体系向均相反应的转变	98
3.5.3	反向 ATRP 的研究	99
3.5.4	利用 ATRP 制备多种结构的聚合物	99
3.6	ATRP 技术的应用	100
3.6.1	制备窄分子量分布聚合物	100
3.6.2	制备末端官能团聚合物	100
3.6.3	制备嵌段共聚物	101
3.6.4	制备星状聚合物	102
3.6.5	制备接枝和梳状聚合物	103
3.6.6	制备梯度共聚物	104
3.6.7	制备超支化聚合物	104
3.7	ATRP 体系催化剂的脱除和回收	106
3.7.1	离子交换技术	106
3.7.2	固定相催化剂技术	106
3.7.3	利用溶解度的差异脱除催化剂	106
3.8	ATRP 学术研究和工业开发的展望	106
	参考文献	107

第 4 章 树枝状聚合物和超支化聚合物的合成 111

4.1	概述	111
4.2	聚合物的结构与支化聚合物	112
4.3	树枝状聚合物的合成	113
4.3.1	树枝状聚合物的合成	114
4.3.1.1	树枝状聚合物合成的基本方法	114
4.3.1.2	树枝状碳氢聚合物	115
4.3.1.3	树枝状聚醚	116
4.3.1.4	含磷树枝状高聚物	118
4.3.1.5	树枝状聚酰胺-胺	119
4.4	超支化聚合物的合成	120
4.4.1	Flory 理论的基本要点	120
4.4.2	AB_x 型单体的增长过程	120
4.4.3	通过 AB_x 型单体合成超支化聚合物的研究状况	122
4.4.4	超支化聚合物合成的新进展——自缩合乙烯基聚合	123
4.4.5	超支化聚合物的支化度	125

4.4.6 超支化聚合物的表征	126
4.5 树枝状聚合物和超支化聚合物的应用	129
4.5.1 树枝状聚合物在基因转染中的应用	129
4.5.2 树枝状聚合物作为药物和药物输送载体方面的应用	130
4.5.3 树枝状聚合物在医疗诊断方面的应用	131
4.5.4 超支化聚合物在涂料工业中的应用	132
4.5.5 树枝状聚合物作为表面活性剂的应用	133
4.5.5.1 树枝状聚合物的表面活性	134
4.5.5.2 树枝状聚合物的增溶作用	134
4.5.5.3 树枝状聚合物的破乳作用	134
4.5.5.4 树枝状聚合物表面活性剂的应用	134
4.5.6 树枝状聚合物和超支化聚合物在其他方面的应用	136
4.5.6.1 制备特殊结构聚合物	136
4.5.6.2 聚合物共混	136
4.5.6.3 超支化聚合物薄膜	137
4.5.6.4 超支化聚合物液晶	138
4.5.6.5 可降解超支化聚合物	138
4.5.6.6 热固性树脂	139
4.5.6.7 流变性能改性剂	139
4.5.6.8 药物缓释剂	140
4.5.6.9 导电聚合物和光学聚合物	140
4.5.6.10 制备金属纳米材料	141
4.5.6.11 纳米复合材料	141
4.5.6.12 吸附树脂	142
参考文献	142

第5章 大分子引发剂和大分子单体的制备与应用

5.1 大分子引发剂的合成与应用	146
5.1.1 大分子引发剂的合成	146
5.1.1.1 大分子偶氮化合物	146
5.1.1.2 大分子过氧化物	147
5.1.2 大分子引发剂的分解特性	148
5.1.3 大分子引发剂的应用	150
5.1.3.1 大分子自由基及其嵌段共聚物类型	150

5.1.3.2 嵌段共聚物的制备	150
5.2 大分子单体的合成与应用	153
5.2.1 大分子单体的合成	153
5.2.1.1 阴离子聚合法	153
5.2.1.2 阳离子聚合法	155
5.2.1.3 自由基聚合法	156
5.2.1.4 基团转移聚合法	157
5.2.1.5 其他聚合方法	158
5.2.2 大分子单体的表征	158
5.2.3 大分子单体的聚合	159
5.2.3.1 大分子单体的均聚	159
5.2.3.2 大分子单体的接枝共聚	161
5.2.3.3 典型的大分子单体的共聚	168
5.2.3.4 不同大分子单体的共聚	169
5.3 功能性接枝共聚物的性能和应用	170
参考文献	174

第 6 章 富勒烯及其高分子化	177
6.1 概述	177
6.1.1 富勒烯及其发现过程	177
6.1.2 富勒烯的命名	179
6.2 富勒烯的制备	179
6.2.1 通过电弧放电法制备富勒烯	180
6.2.2 通过苯火焰燃烧法制备富勒烯	181
6.2.3 通过高频加热蒸发石墨法制备富勒烯	181
6.3 C_{60} 的结构及其性能特征	181
6.4 富勒烯的性质	184
6.4.1 富勒烯的溶解性	184
6.4.2 富勒烯的超导性	184
6.4.3 富勒烯的光学性质	185
6.5 富勒烯的化学性质	186
6.5.1 富勒烯的基本化学性质	186
6.5.2 富勒烯与金属的反应	186
6.5.3 富勒烯的氧化还原反应	187

6.5.4	富勒烯与自由基的反应	188
6.5.5	富勒烯的加成反应	188
6.5.6	富勒烯的聚合反应	189
6.6	富勒烯的高分子化	189
6.6.1	含富勒烯高分子化衍生物及其类型	189
6.6.2	富勒烯高分子化的方法	192
6.6.2.1	直接聚合	193
6.6.2.2	将富勒烯球体表面先修饰, 然后进行聚合	193
6.6.2.3	含活性端基的高分子前体与富勒烯反应	193
6.6.2.4	利用高分子侧基反应将富勒烯引入高分子	193
6.7	含富勒烯高分子化衍生物的制备	194
6.7.1	“On-Chain”型含富勒烯高分子化衍生物的制备	194
6.7.2	“In-Chain”型含富勒烯高分子化衍生物的制备	198
6.7.3	“Matdx-Bound”型含富勒烯高分子化衍生物的制备	200
6.8	含 C ₆₀ 高分子的光电导性	201
	参考文献	204

第 7 章	等离子体聚合	207
7.1	概述	207
7.2	低温等离子体聚合	209
7.2.1	等离子体的概念	209
7.2.2	等离子体聚合的方法和装置	211
7.2.2.1	辉光放电法及其装置	211
7.2.2.2	电晕放电法及其装置	212
7.2.2.3	溅射法及其装置	213
7.2.2.4	离子镀敷法及其装置	213
7.2.2.5	等离子体 CVD 法及其装置	214
7.2.3	等离子体聚合反应特征	214
7.2.4	等离子体聚合的机理	217
7.2.4.1	等离子体聚合的引发中心	217
7.2.4.2	单体的电离	217
7.2.4.3	等离子体聚合的链增长机理	218
7.2.5	等离子体聚合中聚合物的沉积	220
7.2.6	碳氢化合物的等离子体聚合	221

7.2.7 碳氟化合物的等离子体聚合	223
7.2.8 有机硅化合物的等离子体聚合	223
7.3 等离子体引发聚合	224
7.3.1 等离子体引发聚合的特征	224
7.3.2 等离子体引发聚合的机理	225
7.3.2.1 双自由基机理	225
7.3.2.2 位阻排斥引发机理	225
7.3.2.3 瞬时引发-活性自由基机理	226
7.3.2.4 溶剂化活性种引发机理	227
7.3.3 乙烯基单体的等离子体引发聚合	227
7.3.3.1 超高分子量聚合物的合成	227
7.3.3.2 乳化聚合和共聚反应	228
7.3.3.3 嵌段共聚物的合成	229
7.3.3.4 固相开环聚合	229
7.3.3.5 生物医用材料	230
7.3.3.6 分离膜的制备	230
7.4 非聚合性等离子体反应	231
7.4.1 非聚合性等离子体反应的概念	231
7.4.2 低温等离子体对高分子材料的表面处理	232
7.5 等离子体在高分子材料表面改性中的应用	236
7.5.1 等离子体高分子表面改性的特点	236
7.5.2 生物材料的改性	236
7.5.3 天然高分子物的表面处理	237
7.5.4 改善高分子材料的粘接性	238
7.5.5 接枝聚合	238
7.5.6 改善材料表面的亲水性	239
7.6 等离子体聚合膜	240
7.6.1 保护膜	240
7.6.2 导电膜	241
7.6.3 分离膜	241
参考文献	243

第8章 模板聚合

8.1 概述	245
--------------	-----

8.2 模板的合成	246
8.2.1 模板的种类与特征	246
8.2.2 脂肪族模板合成举例	247
8.2.3 杂脂环族模板合成举例	248
8.3 模板聚合	249
8.3.1 模板聚合的类型	249
8.3.2 自由基模板聚合动力学	249
8.3.3 模板聚合实例	252 ₂
8.3.4 影响模板聚合的因素	253
8.3.4.1 模板的影响	253
8.3.4.2 溶剂的影响	255
8.4 模板共聚合	257
8.4.1 苯乙烯磺酸钠与氯仿丙烯酸钠的溶液共聚合	257
8.4.2 苯乙烯磺酸和氯代丙烯酸酯模板聚合	259
8.5 阴离子模板聚合	260
参考文献	262

第9章 开环歧化聚合	265
9.1 概述	265
9.2 开环歧化聚合原理	267
9.2.1 开环歧化聚合催化剂	267
9.2.1.1 传统催化剂	268
9.2.1.2 水溶性催化剂	268
9.2.1.3 卡宾型催化剂或亚烷基型催化剂	268
9.2.2 开环歧化聚合的活性中心及其引发机理	270
9.3 降冰片烯及其衍生物的开环歧化聚合	272
9.3.1 降冰片烯的开环歧化聚合	272
9.3.2 降冰片烯衍生物的开环歧化聚合	273
9.3.3 降冰片烯及其衍生物的共聚物的合成	275
9.3.3.1 降冰片烯及其衍生物的直接开环歧化共聚	275
9.3.3.2 通过降冰片烯及其衍生物的活性开环歧化 制备嵌段共聚物	276
9.3.3.3 活性开环歧化聚合转为其他聚合方式制备 嵌段共聚物	277

9.4 开环歧化聚合在聚合物分子设计方面的应用	279
9.4.1 恒比共聚物的合成	279
9.4.2 理想交替共聚物的合成	279
9.4.3 全顺式聚合物和全反式聚合物的合成	279
9.4.4 全同立构全顺式聚合物和间同立构全反式聚合物的合成 ...	280
9.4.5 嵌段共聚物和接枝共聚物的合成	281
9.4.6 梳状共聚物和星状共聚物的合成	283
9.4.7 遥爪聚合物的合成	285
9.4.8 导电高分子的制备	286
9.4.9 离子交换树脂的制备	287
9.4.10 特种性能聚合物的合成	288
参考文献	289

第1章 离子型活性聚合

1.1 概述

烯类单体在催化剂或其他作用下进行的加成聚合通常属于连锁聚合。连锁聚合的基本特点为：反应需要活性中心，如自由基、阴离子、阳离子等；整个过程可分为链引发、链增长和链终止三个基元反应；各步反应的活化能相差很大；时间对分子量影响不大，主要影响转化率。

至今为止，连锁聚合中应用最多的是自由基聚合。这主要得益于自由基聚合的单体广泛、合成方法多样、制备工艺简便、工业化成本低等优点，目前约70%的聚合物材料由自由基聚合产生。

自由基聚合过程由链引发、链增长、链终止和链转移等基元反应组成。其引发活化能为 $105 \sim 150 \text{ kJ/mol}$ ，增长活化能为 $16 \sim 33 \text{ kJ/mol}$ ，终止活化能为 $8 \sim 21 \text{ kJ/mol}$ 。因此慢引发、快增长、速终止是自由基聚合动力学的基本特征。

除此之外，自由基聚合还有以下特征：引发剂浓度很低，通常为 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ ；引发剂浓度随转化率增长变化很大，呈一级动力学过程；时间对分子量影响不大，延长聚合时间主要是为了提高转化率；聚合过程中存在大量链转移反应和链终止反应，包括偶合终止、歧化终止，因此分子