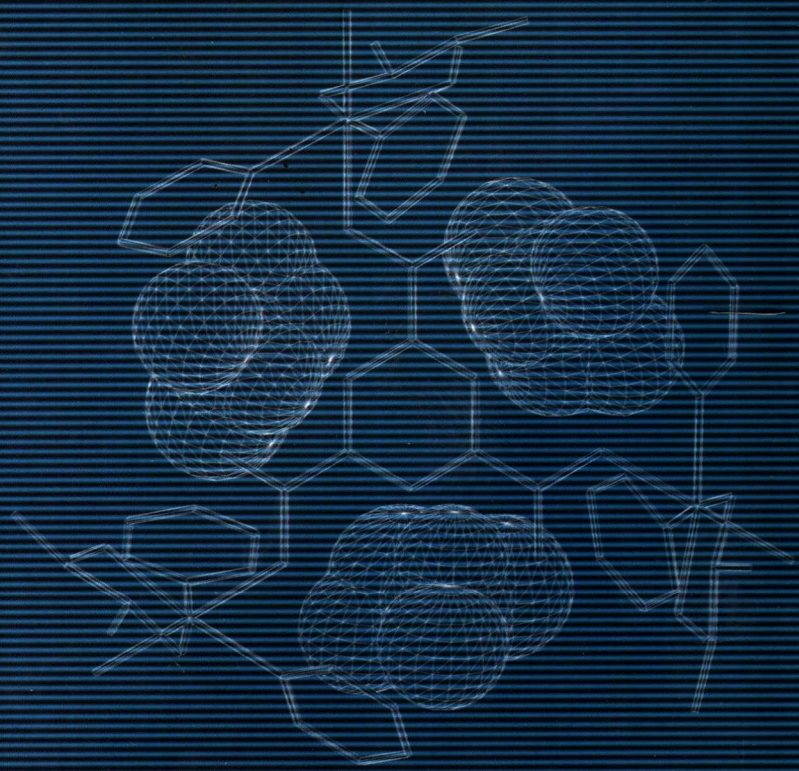
材料科学与工程

国防科工委"十五"规划教材

高分子化学

王久芬 主编



哈尔滨工业大学出版社
北京航空航天大学出版社　北京理工大学出版社
西北工业大学出版社　哈尔滨工程大学出版社

063
1024

国防科工委“十五”规划教材.材料科学与工程

高分子化学

王久芬　主编

哈尔滨工业大学出版社
北京航空航天大学出版社　北京理工大学出版社
西北工业大学出版社　哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书介绍了高分子化学课程的基本内容，共分 9 章，绪论、自由基聚合、自由基共聚合、离子聚合、连锁聚合实施方法、逐步聚合、开环聚合、聚合物的化学反应和特种高分子化合物，每章后附有习题和参考文献。本书着重对聚合反应原理的阐述，同时也介绍了重要的聚合物品种。

本书可作为工科高等院校材料类、化工与制药类、轻工纺织食品类和武器类等相关专业学生的教材，也可作为从事高分子合成及应用研究的科研人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/王久芬主编.—哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2004.7
ISBN 7-5603-2021-X

Ⅰ.高… Ⅱ.王… Ⅲ.高分子化学-高等学校-教材
Ⅳ.063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 030031 号

高分子化学

主　　编　王久芬
责任编辑　黄菊英
哈尔滨工业大学出版社出版发行
哈尔滨市南岗区教化街 21 号　(150006)
发行部电话：0451-86416203
E-mail：press@0451.com
黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂印刷　各地书店经销

开本：787×960　1/16
印张：22　字数：476 千字
2004 年 7 月第 1 版　2004 年 7 月第 1 次印刷
印数：3 000 册
ISBN 7-5603-2021-X/TB·45　定价：28.00 元

国防科工委“十五”规划教材编委会

（按姓氏笔画排序）

主　任：张华祝

副主任：王泽山　陈懋章　屠森林

编　委：王　祁　王文生　王泽山　田　莳　史仪凯
乔少杰　仲顺安　张华祝　张近乐　张耀春
杨志宏　肖锦清　苏秀华　辛玖林　陈光禹
陈国平　陈懋章　庞思勤　武博祎　金鸿章
贺安之　夏人伟　徐德民　聂　宏　贾宝山
郭黎利　屠森林　崔锐捷　黄文良　葛小春

总　序

国防科技工业是国家战略性产业，是国防现代化的重要工业和技术基础，也是国民经济发展和科学技术现代化的重要推动力量。半个多世纪以来，在党中央、国务院的正确领导和亲切关怀下，国防科技工业广大干部职工在知识的传承、科技的攀登与时代的洗礼中，取得了举世瞩目的辉煌成就。研制、生产了大量武器装备，满足了我军由单一陆军，发展成为包括空军、海军、第二炮兵和其它技术兵种在内的合成军队的需要，特别是在尖端技术方面，成功地掌握了原子弹、氢弹、洲际导弹、人造卫星和核潜艇技术，使我军拥有了一批克敌制胜的高技术武器装备，使我国成为世界上少数几个独立掌握核技术和外层空间技术的国家之一。国防科技工业沿着独立自主、自力更生的发展道路，建立了专业门类基本齐全，科研、试验、生产手段基本配套的国防科技工业体系，奠定了进行国防现代化建设最重要的物质基础；掌握了大量新技术、新工艺，研制了许多新设备、新材料，以“两弹一星”、“神舟”号载人航天为代表的国防尖端技术，大大提高了国家的科技水平和竞争力，使中国在世界高科技领域占有了一席之地。十一届三中全会以来，伴随着改革开放的伟大实践，国防科技工业适时地实行战略转移，大量军工技术转向民用，为发展国民经济作出了重要贡献。

国防科技工业是知识密集型产业，国防科技工业发展中的一切问题归根到底都是人才问题。50多年来，国防科技工业培养和造就了一支以“两弹一星”元勋为代表的优秀的科技人才队伍，他们具有强烈的爱国主义思想和艰苦奋斗、无私奉献的精神，勇挑重担，敢于攻关，为攀登国防科技高峰进行了创造性劳动，成为推动我国科技进步的重要力量。面向新世纪的机遇与挑战，高等院校在培养国防科技人才，生产和传播国防科技新知识、新思想，攻克国防基础科研和高技术研究难题当中，具有不可替

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

代的作用。国防科工委高度重视，积极探索，锐意改革，大力推进国防科技教育特别是高等教育事业的发展。

高等院校国防特色专业教材及专著是国防科技人才培养当中重要的知识载体和教学工具，但受种种客观因素的影响，现有的教材与专著整体上已落后于当今国防科技的发展水平，不适应国防现代化的形势要求，对国防科技高层次人才的培养造成了相当不利的影响。为尽快改变这种状况，建立起质量上乘、品种齐全、特点突出、适应当代国防科技发展的国防特色专业教材体系，国防科工委全额资助编写、出版200种国防特色专业重点教材和专著。为保证教材及专著的质量，在广泛动员全国相关专业领域的专家学者竞投编著工作的基础上，以陈懋章、王泽山、陈一坚院士为代表的100多位专家、学者，对经各单位精选的近550种教材和专著进行了严格的评审，评选出近200种教材和学术专著，覆盖航空宇航科学与技术、控制科学与工程、仪器科学与工程、信息与通信技术、电子科学与技术、力学、材料科学与工程、机械工程、电气工程、兵器科学与技术、船舶与海洋工程、动力机械及工程热物理、光学工程、化学工程与技术、核科学与技术等学科领域。一批长期从事国防特色学科教学和科研工作的两院院士、资深专家和一线教师成为编著者，他们分别来自清华大学、北京航空航天大学、北京理工大学、华北工学院、沈阳航空工业学院、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、上海交通大学、南京航空航天大学、南京理工大学、苏州大学、华东船舶工业学院、东华理工学院、电子科技大学、西南交通大学、西北工业大学、西安交通大学等，具有较为广泛的代表性。在全面振兴国防科技工业的伟大事业中，国防特色专业重点教材和专著的出版，将为国防科技创新人才的培养起到积极的促进作用。

党的十六大提出，进入二十一世纪，我国进入了全面建设小康社会、加快推进社会主义现代化的新的发展阶段。全面建设小康社会的宏伟目标，对国防科技工业发展提出了新的更高的要求。推动经济与社会发展，提升国防实力，需要造就宏大的人才队伍，而教育是奠基的柱石。全面振

兴国防科技工业必须始终把发展作为第一要务，落实科教兴国和人才强国战略，推动国防科技工业走新型工业化道路，加快国防科技工业科技创新步伐。国防科技工业为有志青年展示才华，实现志向，提供了缤纷的舞台，希望广大青年学子刻苦学习科学文化知识，树立正确的世界观、人生观、价值观，努力担当起振兴国防科技工业、振兴中华的历史重任，创造出无愧于祖国和人民的业绩。祖国的未来无限美好，国防科技工业的明天将再创辉煌。

张华祝

前　言

高分子化学作为高分子科学的基础，已成为继无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和结构化学之后的又一大化学门类。高分子化学课程是工科高等院校材料类、化工与制药类、轻工纺织类和武器类等专业学生必修的一门技术基础课程。

聚合物的产量大、品种多、应用广、经济效益高，已渗透到每一个科学技术领域和部门，以致许多非高分子专业的学生毕业后也从事高分子合成和应用研究工作。因此，编写一本内容适当、深入浅出、系统性和逻辑性强、理论联系实际的高分子化学教材很有必要。

高分子化学研究的主要内容是聚合反应原理和聚合方法，同时也介绍重要的聚合物品种。按化学课程的系统，有机化学和物理化学是高分子化学的基础。因此，本书以聚合反应机理和聚合反应动力学为主线，并贯穿全书。在绪论之后，依次讲述自由基聚合、自由基共聚合、离子聚合、连锁聚合实施方法、逐步聚合、开环聚合、聚合物的化学反应和特种高分子化合物。本书在编写过程中注意了以下几个方面：

1.考虑到开环聚合的机理既不同于连锁聚合，又不同于逐步聚合，另有特征，所以本书将其单立一章，并放在逐步聚合一章之后。

2.考虑到配位聚合属离子聚合的范畴，所以配位聚合放在离子聚合一章中。

3.考虑到离子聚合属连锁聚合的范畴，所以将连锁聚合实施方法放在离子聚合一章之后讲述。

4.书中图题、表题和主要专业术语均以中英文对照形式表示。

5.自由基聚合、自由基共聚合、连锁聚合实施方法、逐步聚合和聚合物的化学反应五章的内容比较成熟，作为本书的重点。对尚有争议和处于发展中的理论(如离子聚合、开环聚合和特种高分子化合物)，只作知识

性介绍，未作深入论述。

6.书中内容由浅入深，理论联系实际，符合学生的认知规律，并能满足高分子材料与工程等相关专业的教学要求，有较大的教学可操作性。

书中离子聚合、连锁聚合实施方法、开环聚合和聚合物的化学反应四章由华北工学院程原编写，其余均由华北工学院王久芬编写。王久芬任主编，对全书负责修改统稿。

在编写本书的过程中参考了诸多文献，均列于各章之后，在此特向相关作者深致谢意。

由于编者的水平所限，本书在内容选择和文字表达上的不足在所难免，敬请读者指正。

主编　王久芬

于华北工学院化学工程系

2004 年 3 月

目　录

第一章　绪论 …… (1)

1.1　引言 …… (1)
1.2　聚合物 …… (3)
1.3　单体 …… (19)
1.4　聚合反应 …… (23)
习题 …… (26)
参考文献 …… (27)

第二章　自由基聚合 …… (28)

2.1　引言 …… (28)
2.2　自由基的基本概念 …… (29)
2.3　连锁聚合的单体 …… (33)
2.4　引发剂及其引发作用 …… (39)
2.5　其它引发作用 …… (50)
2.6　自由基聚合反应的机理 …… (53)
2.7　自由基聚合反应的速率 …… (61)
2.8　聚合物的相对分子质量 …… (76)
2.9　聚合物的相对分子质量分布 …… (84)
2.10　阻聚剂及阻聚作用 …… (88)
2.11　自由基聚合热力学 …… (92)
习题 …… (96)
参考文献 …… (98)

第三章　自由基共聚合 …… (99)

3.1　自由基共聚合反应概述 …… (99)
3.2　共聚物组成和原料组成的关系 …… (101)
3.3　共聚反应竞聚率的测定 …… (109)
3.4　控制共聚物组成的方法 …… (112)
3.5　单体的相对活性和自由基的活性 …… (115)
3.6　三元共聚 …… (120)
习题 …… (124)
参考文献 …… (125)

第四章　离子聚合 …… (126)
4.1　引言 …… (126)
4.2　阳离子聚合 …… (127)
4.3　阴离子聚合 …… (138)
4.4　离子型聚合的反应特征 …… (152)
4.5　配位阴离子聚合 …… (153)
习题 …… (173)
参考文献 …… (174)
第五章　连锁聚合实施方法 …… (175)
5.1　引言 …… (175)
5.2　自由基型本体聚合 …… (176)
5.3　自由基型悬浮聚合 …… (182)
5.4　自由基型溶液聚合 …… (188)
5.5　自由基型乳液聚合 …… (197)
5.6　离子型聚合 …… (209)
习题 …… (222)
参考文献 …… (224)
第六章　逐步聚合 …… (225)
6.1　引言 …… (225)
6.2　缩聚反应概述 …… (225)
6.3　平衡缩聚 …… (232)
6.4　线型缩聚 …… (237)
6.5　体型缩聚 …… (247)
6.6　逐步加成聚合反应 …… (263)
6.7　逐步聚合实施方法 …… (268)
习题 …… (274)
参考文献 …… (276)
第七章　开环聚合 …… (277)
7.1　开环聚合概述 …… (277)
7.2　环醚的开环聚合 …… (282)
7.3　环缩醛的开环聚合 …… (293)
7.4　环酰胺的开环聚合 …… (297)
习题 …… (302)

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

参考文献 …… (303)
第八章　聚合物的化学反应 …… (304)
8.1　引言 …… (304)
8.2　研究聚合物化学反应的意义 …… (304)
8.3　聚合物的化学反应 …… (305)
习题 …… (318)
参考文献 …… (318)
第九章　特种高分子化合物 …… (319)
9.1　液晶高分子化合物 …… (319)
9.2　水溶性高分子化合物 …… (327)
习题 …… (338)
参考文献 …… (338)

第一章 绪 论

1.1 引 言

高分子化学是研究高分子化合物的一门科学。学习高分子化学首先应该了解什么是高分子化合物。所谓高分子化合物是指具有巨大相对分子质量的一类化合物，也称为高分子、大分子、高聚物或聚合物(polymer)。

高聚物有天然高聚物和合成高聚物之分。天然高聚物(natural polymer)是指自然界中生物(动物和植物)生长的高分子化合物，如天然橡胶、棉和麻中的纤维素、肌肉、血液、蚕丝、皮革和毛发中的蛋白质、粮食中的淀粉等。但这些天然高聚物不是高分子化学课程的研究对象。高分子化学的研究对象是合成高聚物(synthetic polymer)。合成高聚物是由低分子化合物经过聚合反应而形成的具有巨大相对分子质量($10^4 \sim 10^6$)的一类化合物。在合成高聚物中最重要的和最常见的是所谓三大合成材料，即合成纤维用聚合物、合成塑料用聚合物和合成橡胶用聚合物。

在合成纤维中最重要的和最常见的是所谓“四纶”，即涤纶、锦纶(尼龙)、腈纶和维尼纶。

涤纶用于做服装。用涤纶做的服装挺括不皱、易洗快干、不霉不蛀。锦纶(尼龙)主要用来制作袜子和绳索，其弹性好、结实耐用。腈纶主要用于合成毛线，其特点是松软、耐用，号称合成羊毛；腈纶膨体纱，色泽鲜艳，备受女同志青睐；腈纶内衣保暖，对关节炎有一定的疗效。维尼纶纤维单独使用性能不太好，缩水率较大，一般与棉混纺，称为维棉；维棉透气性好、柔软，适合做被衬和内衣。

在三大合成材料中，塑料占的比例最大，约为合成高分子材料总产量的3/4。我国塑料工业在解放前可以说是空白。解放后，特别是20世纪近50年才得到高速发展。1952年塑料的产量为2 000 t，到1979年已达到78×10^4 t，20世纪末总产量超过500×10^4 t。我国的塑料工业是在50年代末发展起来的，70年代引进了几组成套设备，使聚氯乙烯、聚乙烯和聚丙烯的生产能力及产品品种和型号显著增加。80年代新建大庆乙烯工程、齐鲁乙烯工程、扬子石化和上海金山乙烯工程，使我国塑料工业跃上了新的台阶。目前，塑料工业已经成为我国轻工业的一大支柱。在国民经济建设中，塑料已大量代替各种紧缺材料，如木材、皮革、棉、毛、玻璃以及许多稀有金属。塑料制品不仅为人们提供了丰富多彩的日常用品，而且广泛应用于建筑、电器、纺织、化工、汽车、船舶、飞机和国防尖端等方面，推动了各行各业的现代化。

在工业方面，塑料可制成各种机械、仪器仪表的零部件，化学工业中耐腐蚀的阀门、管道、塔和罐，电子工业中的电线电缆、电机和电器外壳，建筑行业中的门窗、地板、天花板及室内装饰，全塑汽车、全塑船舶和全塑飞机均已相继问世。

在农业方面，推广应用塑料薄膜保温种植，在冬、春的蔬菜淡季，为居民的菜篮子增添了新鲜的蔬菜。

在医疗卫生方面，塑料除用来制造医疗器具外，还用来制造人造血管、人造骨骼和关节、人造心脏和假肢、假牙，并用于美容和整形手术。

在国防工业方面，塑料在常规武器上用来制作枪托、头盔、掩体、装甲以及军训器材等。在尖端武器中用来制作导弹的关键部件和原子能辐射防护材料等。

2003 年 10 月 15 日我国第一艘载人航天飞船神舟 5 号发射成功！这标志着我国航天技术进入世界先进行列。据报道，航天员的航天服由 100 多种非金属材料和几十种金属材料制成。其最外层由特制的涤纶合成纤维制成，耐压手套由合成橡胶制成。

根据塑料制品的用途，可将其分为通用塑料和工程塑料。通用塑料是指产量大、价格低、日常生活中广泛应用的塑料，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂和聚氨酯等等。工程塑料是指机械性能好、能用于制造各种机械设备的零部件的塑料，主要有聚碳酸酯、涤纶树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚甲醛、聚氯醚、聚砜、聚苯硫醚、氟树脂、有机硅树脂和 ABS 树脂等。

合成橡胶是重要的战略物资，据统计，一架喷气式飞机要用几千克橡胶，一辆坦克要用 800 kg 的橡胶。合成橡胶主要有聚丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚硅橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶和乙丙橡胶等。

除三大合成材料外，还有化学浆糊、涂料、合成胶粘剂和离子交换树脂等。

随着科学技术的发展和进步，高分子材料越来越显示出它的优越性，在尖端科学技术中，人造卫星、宇宙飞船、导弹和火箭中越来越多的零件被高分子材料所代替。总之，合成高聚物的品种繁多，用途极为广泛。合成高聚物的出现是 20 世纪 30 年代的事，至今也不过有 70～80 年的历史，但是高分子化工的发展速度是任何其它工业部门所不能比拟的，这是因为高分子材料具有优良的性能，受到了消费者的欢迎，有丰富的销售市场，同时也由于石油化工的发展，为其提供了丰富的原料。

目前，高分子材料的发展方向是根据人们的需要设计高分子的结构，即所谓高分子设计，合成具有特异性能的功能高分子材料，如耐热高分子材料、耐寒高分子材料、耐辐射的高分子材料、塑料导体、塑料半导体、塑料磁体、高分子染料、高分子医药、高分子催化剂、特种化学纤维、多功能化学纤维、液晶高分子、微电子聚合物和生物高分子等等。

高分子材料品种极其繁多，它广泛应用于国民经济的各个部门，是国民经济各部门不可缺少的材料。高分子材料的出现及其众多的应用，对我们现代生活的影响深远，以致如果没有它们，我们的世界会变得难以想像。这正如前苏联科学家谢明诺夫院士说过的："如果人们把 19 世纪说成是蒸汽和电的时代，那么 20 世纪可以称为原子能和聚合物材料的时代。"

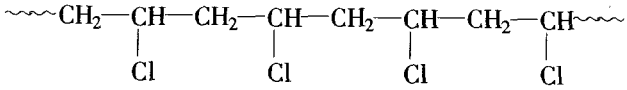
高分子科学是研究高分子化合物的合成、改性、结构、性能、成型加工等内容的一门综合性科学。高分子化学是高分子科学的基础，高分子化学主要研究聚合反应的机理和聚合方法。学习高分子化学的目的是为了了解聚合反应的机理和聚合方法，以便合成出具有指定相对分

子质量和相对分子质量分布、指定性能的、能满足实际需要的高分子化合物。

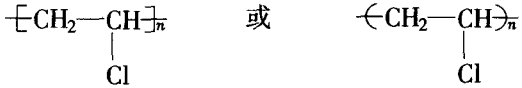
1.2 聚合物

一、聚合物的基本概念

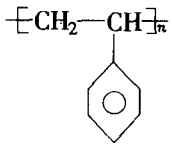
最常见的聚合物是聚氯乙烯(PVC),它是由氯乙烯经聚合反应而合成的聚合物,其大分子的结构为



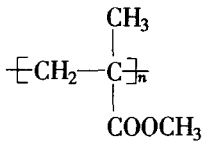
一般来讲,聚合物的一个大分子中含碳原子数为 $10^3 \sim 10^5$,所以要写出一个完整的大分子恐怕是不容易的,实际上也是不必要的。因为 PVC 大分子的结构是由许多 结构单位重复出现,并以共价键相互连接而成的。我们把聚合物大分子中那些以共价键相互连接的、重复出现的、小而简单的结构单位,称为"重复结构单元(structural repeating unit)",简称"重复单元(repeating unit)"。由重复单元构成的大分子如同一条长长的链子,而每一个重复单元似大分子链上的一个环节,因而重复单元也可称做"链节"。有了重复单元这个概念,聚合物大分子的结构式可表示为[重复单元的结构]$_n$ 或(重复单元的结构)$_n$,其中 n 代表重复单元的数目。于是 PVC 大分子的结构式可表示为



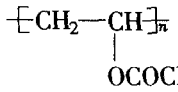
聚苯乙烯(PS)大分子的结构式为



聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)大分子的结构式为

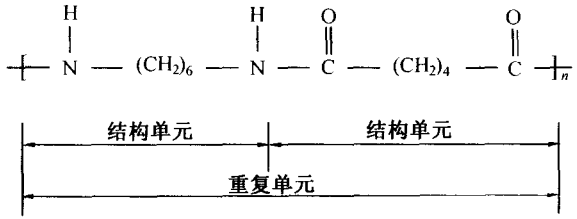


聚醋酸乙烯酯(PVAc)大分子的结构式为

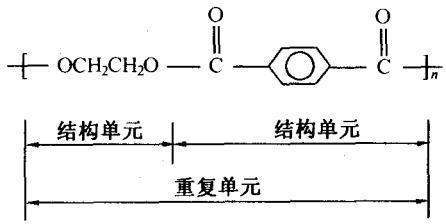


等等。

对于尼龙一类大分子，其结构式另有特征。如尼龙－66大分子的结构式为



涤纶大分子的结构式为



其特征是重复单元中又包括两个更小的结构单位，我们称其为结构单元(constitutional unit或 structural unit)。

对于PVC一类大分子，重复单元不能再分解为更小的结构单位，其重复单元的结构与结构单元的结构相同，且结构单元的结构与单体的结构除电子结构改变外，化学组成相同，因而其结构单元也可称为单体单元(monomeric unit)。而对于尼龙一类大分子，其重复单元还可以再分解为两个更小的结构单位，其重复单元和结构单元的结构不同，并且结构单元和单体相比少了一些原子或原子团，因而其结构单元不宜称做单体单元。

聚合物大分子中结构单元的数目称为平均聚合度(average degree of polymerization)，记为$\bar{X}_n$。

对于PVC一类大分子　　$\overline{X}_n = n$　　(1.1)

对于尼龙一类大分子　　$\overline{X}_n = 2n$　　(1.2)

根据式(1.1)、(1.2)，聚合物的数均相对分子质量$\bar{M}_n$可由下式计算

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot n = \bar{M} \cdot \bar{X}_n \qquad (1.3)$$

式中　M_0——重复单元的相对分子质量；

$\bar{M}$——结构单元的相对分子质量的平均值；

n——重复单元的数目；

$\bar{X}_n$——结构单元的数目，亦称平均聚合度。

二、聚合物的基本特征

如前所述，聚合物是具有巨大相对分子质量的一类化合物。常见的聚合物有：聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等(详见表1.1)；尼龙、涤纶、酚醛树脂等(详见表1.2)。

表 1.1 碳链聚合物

Table 1.1 Carbon chain polymer

聚合物	符 号	重复单元	单 体	玻璃化温度 T_g/℃	熔 点 T_m/℃
聚乙烯	PE	$-CH_2-CH_2-$	$CH_2=CH_2$	-125	线型 135
聚丙烯	PP	$-CH_2-CH(CH_3)-$	$CH_2=CH(CH_3)$	-10	全同 170
聚异丁烯	PIB	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	$CH_2=C(CH_3)_2$	-73	44
聚苯乙烯	PS	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	$CH_2=CH(C_6H_5)$	100	全同 240
聚氯乙烯	PVC	$-CH_2-CHCl-$	$CH_2=CHCl$	81	—
聚偏二氯乙烯	PVDC	$-CH_2-CCl_2-$	$CH_2=CCl_2$	-17	198
聚氟乙烯	PVF	$-CH_2-CHF-$	$CH_2=CHF$	-20	200
聚四氟乙烯	PTFE	$-CF_2-CF_2-$	$CF_2=CF_2$		327
聚三氟氯乙烯	PCTFE	$-CF_2-CFCl-$	$CF_2=CFCl$	45	218
聚丙烯酸	PAA	$-CH_2-CH(COOH)-$	$CH_2=CH(COOH)$		
聚丙烯酰胺	PAM	$-CH_2-CH(CONH_2)-$	$CH_2=CH(CONH_2)$		
聚丙烯酸甲酯	PMA	$-CH_2-CH(COOCH_3)-$	$CH_2=CH(COOCH_3)$	6	—
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	$CH_2=C(CH_3)(COOCH_3)$	105	全同 160
聚丙烯腈	PAN	$-CH_2-CH(CN)-$	$CH_2=CH(CN)$	104	317
聚醋酸乙烯酯	PVAc	$-CH_2-CH(OCOCH_3)-$	$CH_2=CH(OCOCH_3)$	28	—

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com