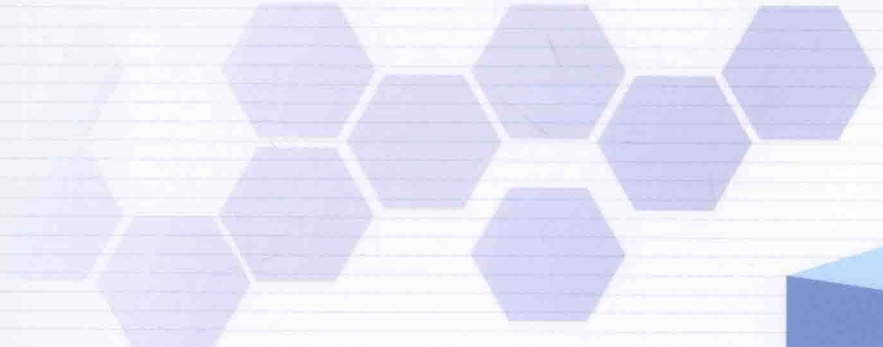




高分子化学 学习指南

乌兰 吴尚 编著



科学出版社

高分子化学学习指南

乌 兰 吴 尚 编著



科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是高等学校高分子化学课程的教学指导用书。全书共 9 章,内容包括绪论、缩聚和逐步聚合、自由基聚合、自由基共聚合、聚合方法、离子聚合、配位聚合、开环聚合和聚合物的化学反应,涵盖了高分子化学课程的各个部分。每章包括三部分内容:知识点归纳、典型例题和测试题,题型涉及基本概念题、填空题、简答题和计算题等,并在每章末附有参考答案。

本书可作为高等学校高分子材料与工程及相关专业的本、专科学生学习高分子化学课程的教学指导用书,也可供相关教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学学习指南 / 乌兰, 吴尚编著. —北京: 科学出版社, 2015. 6
ISBN 978-7-03-044410-3

I. ①高… II. ①乌… ②吴… III. 高分子化学-高等学校-教学参考资料
IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 110733 号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:蒋 萍
责任印制:徐晓晨 / 封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 6 月第一次印刷 印张:13 3/4

字数:300 000

定价:39.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

高分子化学是高等学校高分子材料相关专业学生必修的一门专业基础课程。然而,学生普遍反映在学习该课程时所涉及的概念、内容繁多,缺少一本与教学内容相近的学习参考书,特别是大部分学生都觉得可供练习的习题太少,不便于复习和巩固所学知识。针对这些问题,作者根据多年讲授高分子化学课程的教学经验和教学研究,编写了这本学习辅导书。

本书是面向高分子材料各相关专业本科生学习高分子化学课程的辅导用书,每章分为三部分——知识点归纳、典型例题和测试题。知识点归纳是对该课程教学中的众多概念、原理和规律进行了梳理、归纳,精炼和浓缩了课程的主要内容。典型例题是按照每章的知识要点,以简答题及计算题的形式出现,并进行了详细解答。测试题主要有名词解释、填空题、简答题、计算题等多种形式,方便学生对所学知识进行自测检查。

全书共9章,其中第1~4章和第9章由吴尚编写,第5~8章由乌兰编写,全书的统稿、审定、部分解题和校对工作由杨全录完成。

在本书编写过程中,参考了大量的中外教科书,李培栋、王明明、张银潘、孙燕霞、麻啊龙、赵浩伟、刘旺旺、何双宏等协助完成了部分文字录入工作,在此一并致谢。

鉴于作者的学术水平有限,书中难免存在疏漏和不妥之处,敬请同行和读者指正。

作 者

2015年3月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
知识点归纳	1
1.1 高分子的基本概念	2
1.2 高分子化合物的分类和命名	2
1.3 聚合反应	4
1.4 相对分子质量及其分布	5
1.5 大分子微结构	6
1.6 线形、支链形和交联大分子	7
1.7 凝聚态和热转变	7
1.8 高分子的力学性能参数	8
1.9 高分子化学发展简史	9
典型例题	10
测试题	15
第 2 章 缩聚和逐步聚合	21
知识点归纳	21
2.1 引言	22
2.2 缩聚反应	23
2.3 线形缩聚反应的机理	24
2.4 线形缩聚动力学	25
2.5 线形缩聚物的聚合度	26
2.6 线形缩聚物的聚合度分布	27
2.7 体形缩聚和凝胶化	27
2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法	29
2.9 重要聚合物和其他逐步聚合物	29
2.10 聚酯	30
2.11 聚碳酸酯	30
2.12 聚酰胺	30
2.13 聚酰亚胺和高性能聚合物	30
2.14 聚氨酯	31
2.15 环氧树脂	31

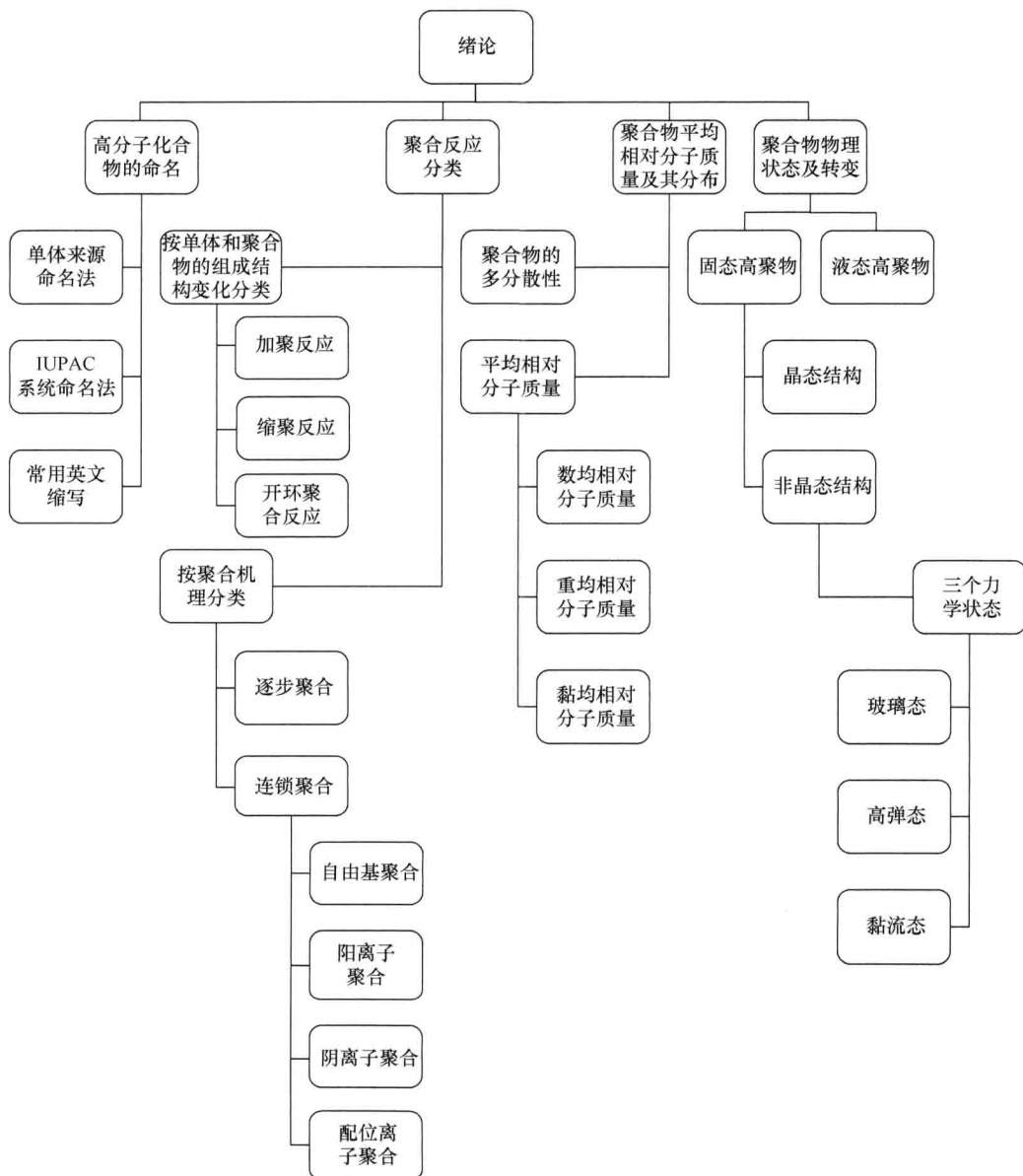
2.16 聚苯醚	31
2.17 聚芳砜	31
2.18 聚苯硫醚	31
2.19 酚醛树脂	31
2.20 氨基树脂	32
典型例题	32
测试题	41
第3章 自由基聚合	55
知识点归纳	55
3.1 加聚和连锁聚合概述	57
3.2 烯类单体对聚合机理的选择性	57
3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡	58
3.4 自由基聚合机理	58
3.5 引发剂	60
3.6 其他引发作用	62
3.7 自由基聚合反应速率	62
3.8 动力学链长和聚合度	65
3.9 链转移反应和聚合度	66
3.10 聚合度分布	67
3.11 阻聚和缓聚	68
3.12 自由基寿命和链增长、链增长速率常数的测定	69
3.13 可控/“活性”自由基聚合	69
典型例题	69
测试题	77
第4章 自由基共聚合	92
知识点归纳	92
4.1 引言	93
4.2 二元共聚物的组成	93
4.3 二元共聚物微结构和链段序列分布	95
4.4 前末端效应	96
4.5 多元共聚	96
4.6 竞聚率	97
4.7 单体活性和自由基活性	98
4.8 $Q-e$ 概念	98
4.9 共聚速率	99
典型例题	99
测试题	106

第 5 章 聚合方法	116
知识点归纳	116
5.1 引言	116
5.2 本体聚合	117
5.3 溶液聚合	118
5.4 悬浮聚合	119
5.5 乳液聚合	120
5.6 乳液聚合技术进展	123
典型例题	124
测试题	127
第 6 章 离子聚合	134
知识点归纳	134
6.1 引言	135
6.2 阴离子聚合	135
6.3 阳离子聚合	138
6.4 离子聚合与自由基聚合的比较	141
典型例题	142
测试题	144
第 7 章 配位聚合	155
知识点归纳	155
7.1 引言	156
7.2 聚合物的立体异构现象	156
7.3 齐格勒-纳塔引发剂	158
7.4 丙烯的配位聚合	159
7.5 极性单体的配位聚合	161
7.6 茂金属引发剂	161
7.7 共轭二烯烃的配位聚合	162
典型例题	163
测试题	166
第 8 章 开环聚合	172
知识点归纳	172
8.1 引言	173
8.2 环烷烃开环聚合热力学	173
8.3 杂环开环聚合热力学和动力学特征	174
8.4 三元环醚的阴离子开环聚合	174
8.5 环醚的阳离子开环聚合	177
8.6 羰基化合物和三氧六环的阳离子开环聚合	178

8.7 己内酰胺的阴离子开环聚合	179
8.8 聚硅氧烷	180
8.9 聚磷氮烯	181
8.10 聚氮化硫	181
典型例题	182
测试题	186
第9章 聚合物的化学反应	189
知识点归纳	189
9.1 引言	190
9.2 聚合物化学反应的特征	190
9.3 聚合物的基团反应	192
9.4 反应功能高分子	195
9.5 接枝共聚	196
9.6 嵌段共聚	197
9.7 扩链	198
9.8 交联	199
9.9 降解与老化	199
典型例题	202
测试题	206
参考文献	212

第 1 章 绪 论

知识点归纳



1.1 高分子的基本概念

高分子化学:研究高分子化合物合成和化学反应的一门科学。

高分子化合物:由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量为 $10^4 \sim 10^7$,甚至更高的化合物。

单体:能通过聚合反应形成高分子化合物的低分子化合物,即合成聚合物的原料。

结构单元:在大分子链中出现的以单体结构为基础的原子团(由一种单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的那一部分)。

重复单元:聚合物中组成和结构相同的最小单位。重复单元或结构单元类似大分子链中的一个环节,故俗称链节,可用 $\sim$ 表示。

单体单元:与单体的化学组成完全相同,只是化学结构不同的结构单元(电子结构有所改变)。

聚合度(DP):高分子链中重复单元的重复次数,以 X_n 表示。可用于衡量聚合物分子大小。

均聚物:由一种单体聚合而成的高分子。

共聚物:由两种或两种以上的单体聚合而成的高分子。

1.2 高分子化合物的分类和命名

1.2.1 聚合物的分类

(1) 按高分子主链结构分类可分为:

- 碳链聚合物:大分子主链完全由碳原子组成的聚合物。
- 杂链聚合物:聚合物的大分子主链中除碳原子外,还有氧、氮、硫等杂原子。
- 元素有机聚合物:聚合物的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。
- 无机高分子:主链与侧链均无碳原子的高分子。

(2) 按用途分可分为:塑料、橡胶、纤维三大类,如果再加上涂料、胶黏剂和功能高分子则为六大类。

a. 塑料:具有塑性行为的材料。塑性是指受外力作用时,发生形变,外力取消后,仍能保持受力时的状态。塑料的弹性模量介于橡胶和纤维之间,受力能发生一定形变。软塑料接近橡胶,硬塑料接近纤维。

b. 橡胶:具有可逆形变的高弹性聚合物材料。在室温下富有弹性,在很小的外力作用下能产生较大形变,除去外力后能恢复原状。橡胶属于完全无定形聚合物,它的玻璃化转变温度(T_g)低,相对分子质量往往很大,大于几十万。

c. 纤维:聚合物经一定的机械加工(牵引、拉伸、定型等)后形成细而柔软的细丝,形成纤维。纤维具有弹性模量大、受力时形变小、强度高等特点,有很高的结晶能力,相

对分子质量小,一般为几万。

(3) 按来源分为:天然高分子(纤维素、蛋白质、淀粉等)、合成高分子(聚酯、聚酰胺等)、半天然高分子(改性淀粉、醋酸纤维素)等。

(4) 按分子的形状分为:线形高分子、支化高分子、交联(或称网状)高分子。

(5) 按单体分为:均聚物、共聚物、高分子共混物(又称高分子合金)。

(6) 按聚合反应类型分为:缩聚物、加聚物。

(7) 按热行为分为:

a. 热塑性聚合物:聚合物大分子之间以物理力聚集而成,加热时可熔融,并能溶于适当溶剂中。热塑性聚合物受热时可塑化,冷却时则固化成型,并且可以如此反复进行。

b. 热固性聚合物:许多线形或支链形大分子由化学键连接而成的交联体形聚合物,许多大分子键合在一起,已无单个大分子可言。这类聚合物受热不软化,也不易被溶剂所溶胀。

(8) 按相对分子质量分为:高聚物、低聚物、齐聚物、预聚物。

1.2.2 命名

1. 单体来源命名法

(1) 由一种单体经加聚获得的聚合物,常在其单体名称前冠以“聚”字,就成为聚合物的名称,如聚乙烯、聚苯乙烯等。

(2) 由两种不同单体缩聚生成的聚合物,除在名称之首冠以“聚”字外,还在名称中反映出经缩聚反应生成的主链中的特征基团。例如,由对苯二甲酸和乙二醇缩聚得到的酯称为聚对苯二甲酸乙二醇酯,尼龙-66 即为聚己二酰己二胺。

(3) 由两种不同单体聚合生成的聚合物,且其聚合物结构又不很明显(多数是热固性塑料),后缀“树脂”两字来命名。取单体简名,在后面加“树脂”。例如,苯酚与甲醛聚合生成酚醛树脂。

(4) 由两种烯类单体共聚合所得共聚物的命名是在两种单体名称间连以短线,并冠以“聚”字,如聚苯乙烯-丙烯腈(也可称为苯乙烯-丙烯腈共聚物)等。

(5) 对于合成橡胶,往往从共聚单体中各取一字,后缀“橡胶”两字来命名,如丁(二烯)苯(乙烯)橡胶等。

2. IUPAC 系统命名法

(1) 确定重复结构单元。

(2) 按规定排出重复结构单元中的二级单元顺序:规定主链上带取代基的碳原子写在前,含原子最少的基团先写。

(3) 给重复结构单元命名:按小分子有机化合物的 IUPAC 命名规则给重复结构单元命名。

(4) 给重复结构单元的命名加括号,并冠以前缀“聚”。

3. 常用英文缩写

PMMA: 聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate)。

ABS: 丙烯腈(acrylonitrile)-丁二烯(butadiene)-苯乙烯(styrene)共聚物。

SBR: 丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber)。

EPR: 乙丙橡胶(ethylene-propylene rubber)。

EVA: 乙烯(ethylene)-乙酸乙烯(vinyl acetate)共聚物。

1.3 聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应总称聚合反应。

1.3.1 按单体-聚合物结构变化分类

(1) 缩聚: 官能团单体缩合反应多次重复结果形成聚合物的过程, 兼有缩合出低分子和聚合成高分子的双重含义, 反应产物称为缩聚物。

(2) 加聚: 烯类单体 π 键断裂后加成而聚合起来的反应, 反应产物称为加聚物。加聚反应无副产物。

(3) 开环聚合: 环状单体 σ 键断裂而后聚合成线形聚合物的反应。

1.3.2 按聚合机理分类

(1) 逐步聚合: 无活性中心。单体分子或其二聚体、三聚体、多聚体间通过多次缩合反应逐步形成高相对分子质量聚合物的反应。在低分子转变成聚合物的过程中, 反应是逐步进行的, 即每一步反应的速率和活化能大致相同(大部分的缩聚反应)。

逐步聚合特征:

- 聚合体系由单体和相对分子质量递增的中间产物所组成。
- 单体通常是含有官能团的化合物。
- 相对分子质量随时间逐步增大, 单体转化率在开始时即可很高。
- 转化率很高时, 相对分子质量才达到较高数值。

(2) 连锁聚合: 反应需要活性中心。反应中一旦形成单体活性中心, 就能很快传递下去, 瞬间形成高分子。平均每个大分子的生成时间很短(绝大多数烯类单体的加聚反应)。连锁聚合需活性中心, 根据活性中心的不同可分为自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位离子聚合。

连锁聚合特征:

a. 聚合过程由链引发、链增长和链终止等基元反应组成, 各步反应速率和活化能差别很大。

b. 链引发是活性中心的形成, 单体只能与活性中心反应而使链增长, 活性中心的破坏就是链终止。

c. 反应体系中只存在单体、聚合物和微量引发剂,没有相对分子质量递增的中间产物。

d. 相对分子质量随时间没有变化或者变化不大,而转化率随时间而增大。

活性阴离子聚合:快引发、慢增长、无终止(活性聚合)。聚合物的相对分子质量随单体转化率呈线性增加。

1.4 相对分子质量及其分布

相对分子质量是影响强度的重要因素,聚合物强度随着聚合度的增大而增加。

1.4.1 平均相对分子质量

平均相对分子质量:相对于一般低分子化合物都具有确定的相对分子质量而言,一般合成聚合物都不是由具有相同相对分子质量的大分子组成,而是由许多相对分子质量大小不等的同系物分子组成的混合物。因此,高分子化合物的相对分子质量只是这些同系物相对分子质量的统计平均值。

(1) 数均相对分子质量:某体系的总质量 m 被分子总数所平均。

$$\bar{M}_n = \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} = \sum x_i M_i$$

(2) 重均相对分子质量,又称质均相对分子质量,采用光散射法测得:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i m_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum w_i M_i$$

以上两式中 x_i 和 w_i 分别为 i 聚体的摩尔分数和质量分数。

(3) 黏均相对分子质量:用黏度法测得的聚合物的相对分子质量:

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum m_i M_i^a}{\sum m_i} \right)^{1/a} = \left(\frac{\sum n_i M_i^{a+1}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/a}$$

三种相对分子质量大小依次为 $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ 。

1.4.2 相对分子质量分布

多分散性:聚合物通常是由一系列相对分子质量不同的大分子同系物组成的混合物,这种相对分子质量的不均一性称为相对分子质量的多分散性。

相对分子质量分布:由于高聚物一般是由不同相对分子质量的同系物组成的混合物,因此它的相对分子质量具有一定的分布,相对分子质量分布一般有相对分子质量分布指数和相对分子质量分布曲线两种表示方法。

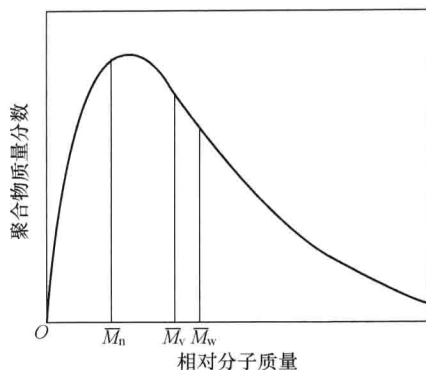


图 1-1 相对分子质量分布曲线

1. 相对分子质量分布指数

定义为: $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 的值, 可用来表征分布宽度。对于相对分子质量均一的体系, $\bar{M}_w = \bar{M}_n$, 即 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$ 。

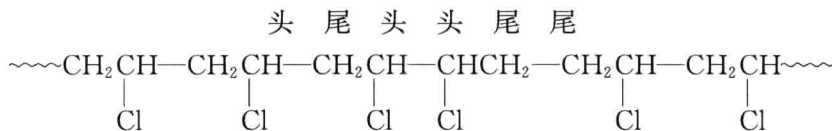
2. 相对分子质量分布曲线

数均相对分子质量处于分布曲线顶峰附近(图 1-1)。

1.5 大分子微结构

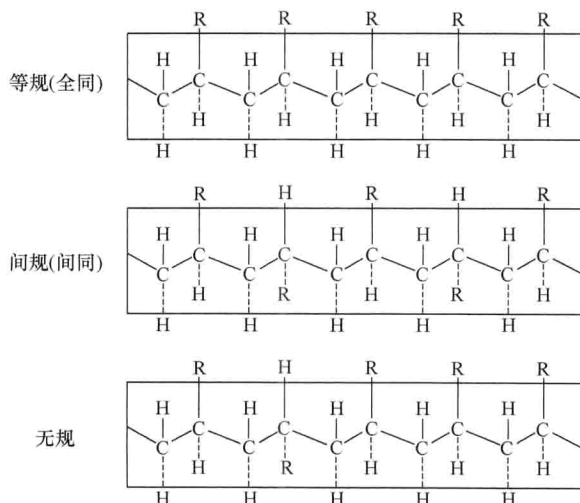
大分子的微结构包括结构单元的本身结构、结构单元相互键接的序列结构、结构单元在空间排布的立体构型等。

(1) 线形大分子内结构单元有头头、头尾和尾尾键接。

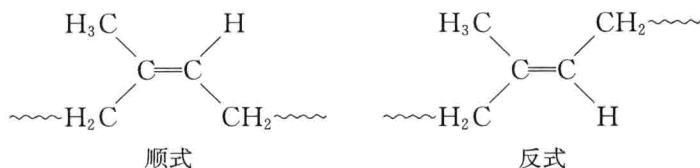


(2) 大分子链上结构单元中的取代基在空间可能有不同的排布方式, 形成手性构型和几何构型两类。

a. 手性构型又分为等规(全同)构型、间规(间同)构型、无规构型, 如图 1-2 所示。

图 1-2 聚丙烯大分子的立体异构现象($R=\text{CH}_3$)

b. 几何构型是由大分子链中的双键引起的,双键无法旋转,因此有顺式和反式聚合物。



1.6 线形、支链形和交联大分子

大分子有三种基本的形状:线形、支链形和交联,如图 1-3 所示。

线形或支链形大分子以物理力聚集成聚合物,可溶于适当溶剂中,加热时可熔融塑化,冷却时则固化成型,这类聚合物称为热塑性聚合物。支链形聚合物不容易结晶,高度支化甚至难溶解,只能溶胀。酚醛树脂、醇酸树脂等在树脂合成阶段,需要控制原料配比和反应条件,使其停留在线形或少量支链的低分子预聚物阶段,成型时,经加热,再使其中潜在官能团继续反应成交联结构而固化,这类聚合物则称为热固性聚合物。

线形:



支链形:



交联:



图 1-3 线形、支链形、交联

交联聚合物可以看作许多线形大分子由化学键连接而成的体形结构,交联程度浅的结构受热还可软化但不再熔融,适当溶剂可使其溶胀但不溶解,交联程度深的体形结构不软化、不溶解、不溶胀,形成刚性固体。

1.7 凝聚态和热转变

1.7.1 凝聚态结构

高分子之间以次价键(范德华力)聚集,由于相对分子质量很大,总的次价键力超过共价键力,因此高分子只有固态和液态,没有气态。

聚合物的凝聚态将涉及固态结构多方面的行为和性质,如混合、相分离、结晶和其他相转变等行为,强度、弹性、大分子取向等性能。温度和溶剂对这些行为和性质都有影响。

聚合物的凝聚态可粗分为非晶态和晶态两种。

还有一类结构特殊的液晶高分子。这种高分子受热熔融或被溶剂溶解后,失去固态的刚性,转变成液体,但仍保存有序结构,呈各向异性,形成兼有晶体和液体的双重性质的过渡状态。

1.7.2 玻璃化转变温度和熔点

无定形和结晶热塑性聚合物低温时都呈玻璃态,受热至某一较窄($2\sim 5^{\circ}\text{C}$)温度,则转变成橡胶态或柔韧的可塑状态,这一转变温度称为玻璃化转变温度 T_g ,代表链段能够运动或主链中价键能扭转的温度。

晶态聚合物继续受热,则出现另一热转变温度——熔点 T_m ,这代表整个大分子容易运动的温度。玻璃化转变温度是非晶态塑料的使用上限温度,熔点则是晶态塑料的使用上限温度。

相对分子质量是表征大分子的重要参数,而玻璃化转变温度和熔点则是聚合物凝聚态的重要参数。

玻璃化转变温度可在膨胀计内由聚合物比体积-温度曲线的斜率变化求得,也可以用机械曲线仪来测定。

在大分子中引入芳杂环、极性基团和交联是提高玻璃化转变温度和耐热性能的三大重要措施,高分子合成阶段,除相对分子质量和微结构外,玻璃化转变温度和熔点是表征聚合物的必要参数。

1.8 高分子的力学性能参数

弹性模量:以起始应力除以相对伸长率来表示,即应力-应变曲线的起始斜率,如图 1-4 所示。

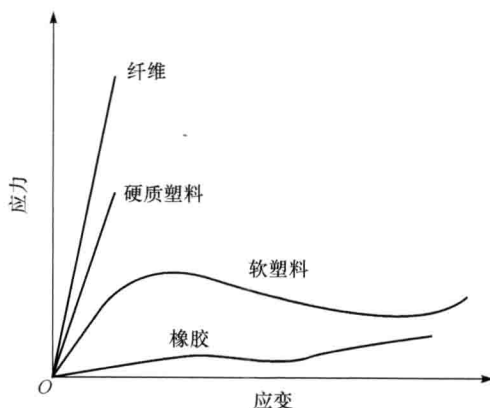


图 1-4 聚合物的应力-应变曲线

抗张强度:使试样破坏的应力(N/cm^2)。

断裂伸长率:试样在拉断时的位移值与原长的比值,以百分数($\%$)表示。

1.9 高分子化学发展简史

15 世纪 美洲玛雅人用天然橡胶做容器、雨具等生活用品。

1839 年 美国人古德伊尔(Goodyear)发现天然橡胶与硫磺共热后明显地改变了性能,使它从硬度较低、遇热发黏软化、遇冷发脆断裂的不实用的性质变为富有弹性、可塑性的材料。

1869 年 美国人海厄特(Hyatt)把硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物在高压下共热,制造出了第一种人工合成塑料“赛璐珞”。

1887 年 法国人夏杜内(Chardonnet)伯爵用硝化纤维素的溶液进行纺丝,制得了第一种人造丝。

1909 年 美国人贝克兰(Baekeland)用苯酚与甲醛反应制造出第一种完全人工合成的塑料——酚醛树脂。

1920 年 德国人施陶丁格(Staudinger)发表了论文《关于聚合反应》,提出:高分子物质是由具有相同化学结构的单体经过化学反应(聚合),通过化学键连接在一起的大分子化合物,高分子或聚合物一词即源于此。

1926 年 瑞典化学家斯维德贝格等设计出一种超离心机,用它测量出蛋白质的相对分子质量,证明高分子的相对分子质量确实是从几万到几百万。

1926 年 美国化学家西蒙(Semon)合成了聚氯乙烯,并于 1927 年实现了工业化生产。

1930 年 聚苯乙烯(PS)发明。

1932 年 施陶丁格总结了自己的大分子理论,出版了划时代的巨著《高分子有机化合物》,成为高分子化学作为一门新兴学科建立的标志。

1935 年 杜邦公司基础化学研究所有机化学部的卡罗瑟斯(Carothers)合成出聚酰胺-66,即尼龙。尼龙在 1938 年实现工业化生产。

1930 年 德国人用金属钠作为催化剂,用丁二烯合成出丁钠橡胶和丁苯橡胶。

1940 年 英国人温费尔特(Whinfield)合成出聚酯纤维(PET)。

1940 年 德拜(Debye)发明了通过光散射测定高分子物质相对分子质量的方法。

1948 年 弗洛里(Flory)建立了高分子长链结构的数学理论。

1953 年 德国人齐格勒(Ziegler)与意大利人纳塔(Natta)分别用金属络合催化剂合成了聚乙烯与聚丙烯。

1955 年 美国人利用齐格勒-纳塔催化剂聚合异戊二烯,首次用人工方法合成了结构与天然橡胶基本一样的合成天然橡胶。

1956 年 兹瓦克(Szwarc)提出活性聚合概念。高分子进入分子设计时代。

1971 年 沃勒克(Wolek)发明能耐 300℃ 高温的凯芙拉(Kevlar)。

20 世纪 70~90 年代 高分子化学更趋成熟。阳离子活性聚合、基团转移聚合、活性自由基聚合、等离子聚合等新的聚合方法和新型嵌段共聚物、新型接枝共聚物、星状