



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

高分子科学导论

Introduction to Polymer Science

- 主 编 姜春华 樊丽权 王雅珍
- 副主编 高 悦

哈爾濱工業大學出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

高分子科学导论

主 编 娄春华 樊丽权 王雅珍
副主编 高 悦

哈尔滨工业大学出版社

内容提要

本书以浅显、生动的语言系统讲述了高分子科学的基础知识。全书共分6章,包括高分子的合成反应、聚合物的结构与性能、聚合物的成型加工,以及通用高分子材料和新型高分子材料等几个方面的基本内容。

本书可作为高等院校化学、化工和轻工纺织等专业本科生和研究生教材,也可供从事高分子材料研究、应用和生产领域相关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学导论/娄春华,樊丽权,王雅珍主编.

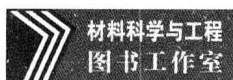
——哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2013.4

(材料科学研究与工程技术系列)

ISBN 978-7-5603-3942-9

I. ①高… II. ①娄… ②樊…③王… III. ①高分子化学 IV. ①063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 001401 号



责任编辑 许雅莹 何波玲

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省委党校印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 387千字

版 次 2013年4月第1版 2013年4月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-3942-9

定 价 30.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

材料已成为国民经济建设、国防建设和人民生活的重要组成部分。直到 20 世纪中叶,金属材料在材料工业中一直占有主导地位。20 世纪中叶以后,科学技术迅猛发展,作为发明之母和产业粮食的新材料又出现了划时代的变化。首先是人工合成高分子材料问世,并得到广泛应用。仅半个世纪时间,高分子材料已与有上千年历史的金属材料并驾齐驱,并在年产量上超过了钢,成为国民经济、国防尖端科学和高科技领域不可缺少的材料。

高分子材料科学是研究有机及生物高分子材料的制备、结构、性能和加工应用的高新技术专业。目前,高分子材料已被广泛应用于生活、生产、科研和国防等各个领域,成为我国科学研究的一个重点领域。近代科学技术与工业的进步,为高分子材料学科的发展开拓了更广泛的前景。高分子材料已由传统的有机材料向具有光、电、磁、生物和分离效应的功能材料延伸。高分子结构材料正朝着高强度、高韧性、耐高温、耐极端条件的高性能材料发展,为航天航空、近代通信、电子工程、生物工程、医疗卫生和环境保护等各个方面提供各种新型材料。

全书共 6 章,其中第 1、2、3、4 章和第 5 章的后三节由娄春华编写,第 6 章由樊丽权编写,第 5 章的前两节由王雅珍编写。沈阳职业技术学院的高悦参与了第 5 章的编写工作。

本书引用了许多国内外文献资料,谨此向文献资料的作者致以深切的谢意。

因编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,欢迎广大师生和读者批评指正。

编 者
2012. 9

目 录

第1章 绪论	1
1.1 高分子科学的历史和现状	1
1.2 高分子的定义、基本概念、分类和命名	2
1.2.1 定义	2
1.2.2 基本概念	2
1.2.3 分类	3
1.2.4 命名	3
第2章 聚合反应	5
2.1 连锁聚合反应	5
2.1.1 自由基聚合反应	7
2.1.2 自由基共聚合反应	10
2.1.3 离子型聚合	11
2.1.4 配位聚合反应	17
2.1.5 聚合实施方法	19
2.2 逐步聚合反应	26
2.2.1 缩聚反应	27
2.2.2 逐步加聚反应	32
2.2.3 逐步聚合反应实施方法	34
2.3 高分子材料制备反应新进展	37
2.3.1 基团转移聚合反应	38
2.3.2 开环易位聚合反应	39
2.3.3 活性可控自由基聚合反应	41
2.3.4 变换聚合反应	44
第3章 聚合物的结构与性能	46
3.1 聚合物的结构	46
3.1.1 一级结构	46
3.1.2 二级结构	49
3.1.3 三级结构	51
3.1.4 四级结构	57
3.2 聚合物的分子运动及物理状态	57
3.2.1 聚合物分子运动的特点	57
3.2.2 聚合物的物理状态	59

3.3	聚合物的性能	61
3.3.1	聚合物的力学性能	61
3.3.2	聚合物的溶液性质	69
3.3.3	聚合物的物理性能	72
第4章	聚合物成型加工	80
4.1	塑料的成型加工	80
4.1.1	挤出成型	80
4.1.2	注塑成型	82
4.1.3	压缩成型	85
4.1.4	压注成型	88
4.1.5	其他塑料成型方法	89
4.2	橡胶的成型加工	97
4.2.1	挤出成型	97
4.2.2	注射成型	102
4.3	纤维纺丝	108
4.3.1	原料制备	108
4.3.2	熔体或溶液的制备	110
4.3.3	化学纤维的纺丝成型	112
4.3.4	化学纤维的后加工	114
第5章	通用聚合物材料	116
5.1	塑料	116
5.1.1	通用塑料	116
5.1.2	工程塑料	121
5.2	合成纤维	136
5.2.1	通用合成纤维	138
5.2.2	特种合成纤维	141
5.3	橡胶	143
5.3.1	概述	143
5.3.2	天然合成橡胶	146
5.3.3	通用合成橡胶	148
5.3.4	特种合成橡胶	153
5.3.5	热塑性弹性体	154
5.4	胶黏剂和涂料	155
5.4.1	胶黏剂	155
5.4.2	涂料	160
5.5	功能高分子材料	165
5.5.1	感光高分子	165
5.5.2	导电高分子	165

5.5.3 医用高分子	166
第6章 新型高分子材料	168
6.1 光电活性高分子材料	168
6.1.1 光致变色高分子材料	168
6.1.2 光导电性高分子材料	174
6.2 生物医用仿生高分子材料	183
6.2.1 生物相容和生物功能的仿生基础	183
6.2.2 组织工程仿生高分子材料	183
6.2.3 生物医用检测和诊断用仿生高分子材料	194
6.3 高分子电解质	202
6.3.1 高分子电解质的类型	202
6.3.2 高分子电解质的合成	204
6.3.3 高分子电解质的性质	213
6.4 超支化高分子	221
6.4.1 超支化聚苯	221
6.4.2 超支化聚酯	226
6.4.3 超支化聚醚	234
6.5 储能高分子材料	238
6.5.1 聚合物锂离子电池	238
6.5.2 燃料电池聚合物电解质膜	245
参考文献	255

第 1 章 绪 论

1.1 高分子科学的历史和现状

人类直接利用天然高分子的历史可以追溯到远古时期,例如,利用纤维素造纸,利用蛋白质练丝和鞣革,利用生漆做涂料和利用动物胶做墨的黏结剂(又称胶黏剂、黏合剂)等。但人工合成高分子化合物则是 20 世纪才开始的。虽然在 19 世纪的中后期人们已经知道对天然高分子进行改性,典型例子是天然橡胶的硫化成功(1839 年)和硝酸纤维素的发现(1868 年)。然而真正从小分子出发合成高分子化合物是从酚醛树脂开始的(1909 年)。

德国化学家斯托丁格(Staudinger)从 1920 年发表划时代的文献“论聚合”起,到 1932 年发表第一部高分子专著《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》,历经十余年创立了高分子学说。斯托丁格成为高分子科学的奠基人,1953 年 72 岁的他登上了诺贝尔化学奖的领奖台。

高分子学说一经创立,便有力地促进了高分子合成工业的发展。20 世纪 20 年代末和 30 ~ 40 年代,大量重要的新聚合物被合成出来,如醇酸树脂(1927 年)、聚氯乙烯(1929 年)、脲醛树脂(1929 年)、聚苯乙烯(1933 年)、聚甲基丙烯酸甲酯(1936 年)、尼龙-6(1938 年)、高压聚乙烯(1939 年)、聚偏氯乙烯(1939 年)、丁基橡胶(1940 年)、涤纶(1941 年)、不饱和聚酯(1942 年)、聚氨酯(1943 年)、环氧树脂(1947 年)、聚丙烯腈(1948 年)等。

到了 20 世纪 50 年代,德国的齐格勒(Ziegler)和意大利的纳塔(Natta)发明了新的催化剂,使乙烯低压聚合制备高密度聚乙烯(1954 年)和丙烯定向聚合制备全同聚丙烯(1957 年)实现工业化,这是高分子科学的又一个里程碑。齐格勒和纳塔获得了 1963 年的诺贝尔化学奖。此后,随着新的高效催化剂的问世,聚乙烯、聚丙烯的生产更大型化,价格也更便宜。顺丁橡胶(1958 年)、异戊橡胶(1959 年)和乙丙橡胶(1960 年)等弹性体获得大规模的发展,同时聚甲醛(1956 年)、聚碳酸酯(1958 年)、聚酰亚胺(1963 年)、聚砜(1965 年)、聚苯硫醚(1968 年)等工程塑料相继出现。各种新的高强度、耐高温的高分子材料层出不穷。所以,从这一时期开始高分子全面走向繁荣。

当今,高分子科学与高分子工业的研究和发展方向是:

- ① 通过新型高效催化剂的开发,重要的通用高分子品种向更大型工业化发展。
- ② 通过新型聚合方法、化学和物理改性以及复合,获得新性能、新品种、新用途的高聚物。
- ③ 开发功能高分子,如生物高分子、光敏高分子、导电高分子等。

高分子科学已经发展成为一门独立的学科,与其他传统学科不同,它既是一门基础学

科又是一门应用学科。在基础的化学一级学科中,高分子化学与物理和无机、有机、分析、物理化学并列为二级学科;而在应用性的材料科学中,高分子材料、金属材料 and 无机非金属材料成为最重要的三个领域。从另一角度看,高分子科学是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科基础上的一门新兴交叉学科,现已渗透到许多传统的学科中。目前已形成了高分子化学、高分子物理、高分子材料(又称合成材料)和高分子工艺(包括合成工艺和加工工艺)四个主要的分支。

1.2 高分子的定义、基本概念、分类和命名

1.2.1 定 义

高分子与低分子的区别在于前者相对分子质量很高,通常将相对分子质量大于 10 000 的称为高分子(Polymer),相对分子质量小于 1 000 的称为低分子。相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(又称齐聚物,Oligomer)。一般高聚物的相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$,相对分子质量大于这个范围的称为超高相对分子质量聚合物。

英文的高分子主要有两个词,即 Polymer 和 Macromolecule。前者又可译为聚合物或高聚物,后者又可译为大分子。这两个词虽然常混用,但仍有一定区别,前者通常是指有一定重复单元的合成产物,一般不包括天然高分子,而后者指相对分子质量很大的一类化合物,包括天然高分子和合成高分子,也包括无一定重复单元的复杂大分子。

1.2.2 基本概念

(1) 主链(Main Chain):构成高分子骨架结构,以化学键结合的原子集合。最常见的是碳链,偶尔有非碳原子夹入,如杂入的 O、S、N 等原子。

(2) 侧链或侧基(Side Chain or Side Group):连接在主链原子上的原子或原子集合,又称支链。支链可以较小,称为侧基;可以较大,称为侧链。

(3) 单体(Monomer):通常将生成高分子的那些低分子原料称为单体。

(4) (结构) 重复单元(Constitutional Repeating Unit, CRU):大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单位,简称重复单元,在分子物理中也称为链节。高分子的结构式常用 n 表示链节的数目,即 $\left[\text{链节} \right]_n$ 。

(5) 结构单元(Structural Unit):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。

(6) 单体单元(Monomer Unit):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。

(7) 聚合度(Degree of Polymerization):聚合物分子中,单体单元的数目称聚合度。聚合度常用符号 DP 表示,也可用 X 表示(如数均聚合度为 \bar{X}_n)。

高分子化合物一般又称为聚合物,但严格地讲,两者并不等同,因为有些高分子化合物并非由简单的重复单元连接而成,而仅仅是相对分子质量很高的物质,这就不宜称为聚合物。但通常,这两个词是相互混用的。聚合物是由大分子构成的,如果组成该大分子的

重复单元数很多,增减几个单元并不影响其物理性质,一般称此种聚合物为高聚物。如果组成该种大分子的结构单元数较少,增减几个单元对聚合物的物理性质有明显的影 响,则称为低聚物(Oligomer)。广义而言,聚合物是总称,包括高聚物和低聚物,但谈及聚合物材料时,所称的聚合物(Polymer)常常是指高聚物。

1.2.3 分 类

可从来源、性能、结构、用途等不同角度对聚合物进行多种分类。这里仅简要介绍工业上常用的分类方法。

1. 按大分子主链结构分类

根据主链结构,可将聚合物分成碳链、杂链和元素有机聚合物三类。

(1) 碳链聚合物:大分子主链完全由碳原子构成。绝大部分烯类和二烯类聚合物都属于这一类,常见的有聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚丁二烯等。

(2) 杂链聚合物:大分子主链中除碳原子外,还有氧、氮、硫等杂原子。常见的这类聚合物如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚硫橡胶、聚砜等。

(3) 元素有机聚合物:大分子主链中没有碳原子,主要由硅、硼、铝、氧、氮、硫、磷等原子组成,但侧基却由有机基团如甲基、乙基、芳基等组成。典型的例子是有机硅橡胶。

如果主链和侧基均无碳原子,则称为无机高分子,如硅酸盐类。

2. 按性能和用途分类

根据以聚合物为基础组分的高分子材料的性能和用途分类,可将聚合物分成橡胶、纤维、塑料、胶黏剂、涂料、功能高分子等不同类别。这实际上是高分子材料的一种分类,并非聚合物的合理分类,因为同一种聚合物,根据不同的配方和加工条件,往往既可作为这种材料也可用作那种材料。例如,聚氯乙烯既可作塑料亦可作纤维,又如氯纶、尼龙、涤纶是典型的纤维材料,但也可用作工程塑料。

1.2.4 命 名

聚合物的名称习惯常按单体来源来命名,有时也会有商品名。1972年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对线形聚合物提出了结构系统命名法。

1. 单体来源命名法

聚合物名称常以单体名为基础。烯类聚合物以烯类单体名前冠以“聚”字来命名,例如乙烯、氯乙烯的聚合物分别为聚乙烯、聚氯乙烯。

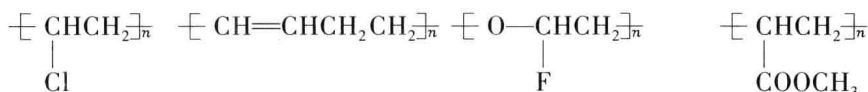
由两种单体合成的共聚物,常摘取两单体的简名,后缀“树脂”两字来命名,例如苯酚和甲醛的缩聚物称为酚醛树脂。这类产物的形态类似天然树脂,因此有合成树脂之统称。目前已扩展到将未加有助剂的聚合物粉料和粒料也称为合成树脂。合成橡胶往往从共聚单体中各取一字,后缀“橡胶”二字来命名,如丁(二烯)苯(乙烯)橡胶、乙(烯)丙(烯)橡胶等。

杂链聚合物还可以进一步按其特征结构来命名,如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚砜等。这些都代表一类聚合物,具体品种另有专名,如聚酰胺中的己二胺和己二酸的缩聚物学名为聚己二酰己二胺,国外商品名为尼龙-66(聚酰胺-66)。尼龙后的前一数字代表二元

胺的碳原子数,后一数字则代表二元酸的碳原子数;如果只有一位数,则代表氨基酸的碳原子数,如尼龙-6(锦纶)是己内酰胺或氨基己酸的聚合物。我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品名的后缀字,如聚对苯二甲酰乙二醇酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇的纤维分别称为涤纶、腈纶、维尼纶,其他如丙纶、氯纶则分别代表聚丙烯、聚氯乙烯的纤维。

2. 系统命名法

为了作出更严格的科学系统命名,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对线形聚合物提出下列命名原则和程序:先确定重复单元结构,再排好其中次级单元次序,给重复单元命名,最后冠以“聚”字,就成为聚合物的名称。写次级单元时,先写侧基最少的元素,再写有取代的亚甲基,然后写无取代的亚甲基。这一次序与习惯写法有些不同,举例如下:



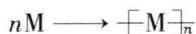
系统命名:聚-1-氯代亚乙基 聚-1-亚丁烯基 聚氧化-1-氟代亚乙基 聚[1-(甲氧羰基)亚乙基]
习惯命名: 聚氯乙烯 聚丁二烯 聚氧化氟乙烯 聚丙烯酸甲酯

IUPAC 系统命名法比较严谨,但有些聚合物,尤其是缩聚物的名称过于冗长,为方便起见,许多聚合物都有缩写符号,例如聚甲基丙烯酸甲酯的符号为 PMMA。书刊中第一次出现比较不常用的符号时,应注出全名。在学术性比较强的论文中,虽然并不反对能够反映单体结构的习惯名称,但鼓励尽量使用系统命名,并不希望用商品俗名。

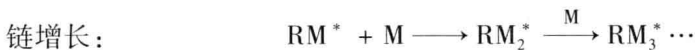
第 2 章 聚合反应

2.1 连锁聚合反应

连锁聚合反应亦称链式聚合反应。烯类单体的加聚反应大部分属于连锁聚合反应，总反应式可表示为：



若以 R^* 表示活性中心, M 表示单体, 则连锁聚合反应可表示为:



根据链增长活性中心, 可将连锁聚合反应分成自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合和配位络合聚合等。

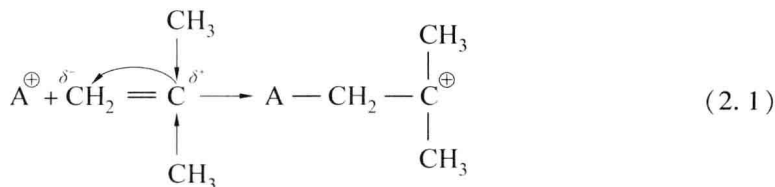
化合物的价键有两种断裂方式: 一是均裂, 即构成共价键的一对电子拆成两个带一个电子的基团, 这种带独电子的基团称为自由基或游离基; 另一种是异裂, 构成价键的电子对归属于某一基团, 形成负离子(阴离子), 另一基团成为正离子(阳离子)。这就是说, 均裂形成自由基而异裂形成正、负离子。均裂和异裂可表示为:



自由基、阳离子和阴离子的活性如果足够高, 就可打开烯类单体的 π 键, 引发相应的连锁聚合反应。

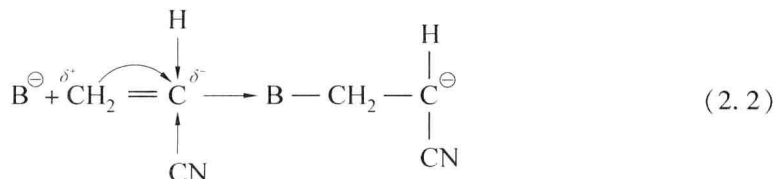
烯类单体对不同的连锁聚合机理具有一定的选择性, 这主要是由取代基的电子效应和空间位阻效应所决定的。

烯类单体上的取代基是推电子基团时, 使碳碳双键 π 电子云密度增加, 易与阳离子结合, 生成碳离子。阳碳离子形成后, 由于推电子基团的存在, 使碳上电子云稀少的情况有所改变, 体系能量有所降低, 阳碳离子的稳定性就增加。因此, 带有推电子基团的单体有利于阳离子聚合, 如异丁烯, 见反应式(2.1)。



相反, 取代基是吸电子基团时, 使碳碳双键上 π 电子云密度降低, 这就容易与阴离子

结合,生成阴碳离子。阴碳离子形成后,由于吸电子基团的存在,密集于阴碳离子上的电子云相对分散,形成共轭体系,使体系能量降低,这就使得阴碳离子有一定的稳定性,再与单体继续反应,使聚合继续进行下去。因此,带有吸电子基团的烯类单体易进行阴离子聚合,如丙烯腈,见反应式(2.2)。

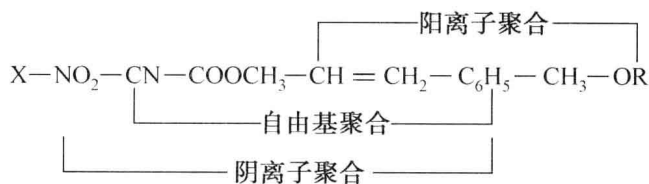


自由基聚合有些类似阴离子聚合。如果有吸电子基团存在,碳碳双键上 π 电子云密度降低,易与含有独电子的自由基结合。形成自由基后,吸电子基团又能与独电子形成共轭体系,使体系能量降低。这样,链自由基有一定的稳定性,而使聚合反应继续进行下去。这是丙烯腈既能阴离子聚合,又能自由基聚合的原因。丙烯酸酯类也有类似的情况。但如果基团的吸电子倾向过强,如偏二腈乙烯,就只能阴离子聚合,而难以进行自由基聚合。

乙烯分子无取代基,结构对称,偶极矩为零。需在高温、高压的苛刻条件下才能进行自由基聚合,或在特殊的配位络合催化剂作用下进行聚合。

带有共轭体系的烯类,如苯乙烯、丁二烯类, π 电子流动性大,易诱导极化,往往能按上述三种机理进行聚合。

按照 $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ 中取代基 X 电负性次序和聚合的关系,排列如下:



除了取代基的电子效应对聚合性能有很大的影响外,取代基的数量、体积和位置所引起的空间位阻效应也有显著的影响。

对于单取代的烯类单体,即使取代基体积较大,也不妨碍聚合。例如乙烯基吡啶也能进行自由基聚合或阳离子聚合。

对于 1,1 - 双取代的烯类单体 $\text{CH}_2 = \text{CXY}$, 如 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, 一般都能按相应的机理聚合。并且结构上越不对称,极化程度越高,越易聚合。但两个取代基都是芳基时,如 1,1 - 二苯基乙烯,因苯基体积较大,只能形成二聚体,而使反应终止。

与 1,1 - 双取代的烯类不同,1,2 - 双取代的烯类单体 $\text{XCH} = \text{CHY}$, 如 $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ 、 $\text{ClCH} = \text{CHCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCOOCH}_3$ 结构对称,极化程度低,加上位阻效应,一般不能均聚,或只能形成二聚物。同理,马来酸酐难以均聚,但能与苯乙烯一类单体共聚,其共聚物是悬浮聚合的良好分散剂。

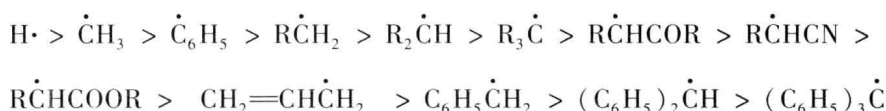
三取代和四取代乙烯一般都不能聚合,但氟代乙烯却是例外。不论氟代的数量和位

置如何,均易聚合,即一氟乙烯、1,1-二氟乙烯、1,2-二氟乙烯、三氟乙烯、四氟乙烯都能制得相应的聚合物。聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯就是典型例子,这与氟的原子半径较小(仅大于氢)有关。

2.1.1 自由基聚合反应

1. 自由基

自由基是带有未配对独电子的基团,性质不稳定,可进行多种反应。带有未配对独电子的基团 R 表示为 $R\cdot$, 这时独电子(\cdot) 应理解为处在碳原子上。自由基的活性差别很大,这与其结构有关。烷基和苯基自由基活泼,可以成为自由基聚合的活性中心。带有共轭体系的自由基,如三苯甲基自由基,因为独电子的电子云受到共轭体系的分散而均匀化,所以比较稳定,甚至可分离出来。稳定的自由基不但不能使单体聚合,反而能与活泼自由基结合使聚合终止,故有自由基捕捉剂之称。各种自由基的活性次序大致如下:



最后 4 个自由基是不活泼自由基,有阻聚作用。

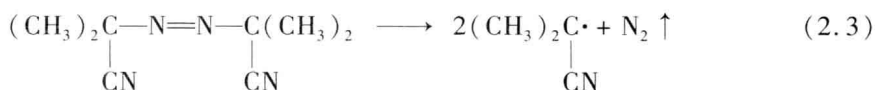
在热、光或辐射能的作用下,烯类单体有可能形成自由基而进行聚合。例如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体,在热的作用下也可引发自由基聚合。许多单体在光的激发下,能形成自由基而聚合,称为光引发聚合。在 高能辐射作用下亦可引发单体进行自由基聚合,称为辐射聚合。但应用比较普遍的是加入所谓引发剂的特殊化合物来产生自由基,引发烯类单体的自由基聚合反应。

2. 引发剂

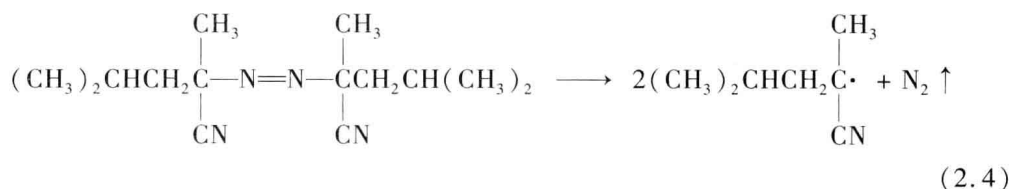
引发剂是容易分解成自由基的化合物,分子结构上具有弱键,在热能或辐射能的作用下,沿弱键均裂成自由基。一般聚合温度下(40 ~ 100 °C),要求离解能为 $(1.25 \sim 1.47) \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据此要求,引发剂有偶氮化合物、过氧化物和氧化-还原体系 3 类。

(1) 偶氮类引发剂

最常用的有偶氮二异丁腈(AIBN),其热分解反应见反应式(2.3)。

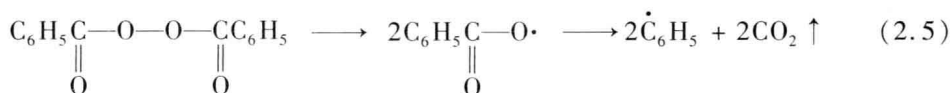


偶氮二异庚腈(ABVN)的热分解见反应式(2.4)。



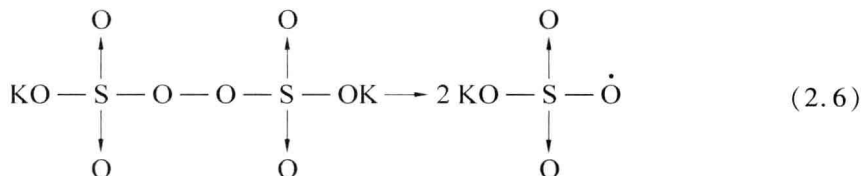
(2) 过氧化物类引发剂

常用的有过氧化二苯甲酰(BPO),其分解反应见反应式(2.5)。



过氧化十二酰(LPO)、过氧化二叔丁基是常用的低活性引发剂。高活性的过氧化物引发剂有过氧化二碳酸二异丙酯 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOCO}]_2\text{O}_2$ (IPP)、过氧化二碳酸二环己酯 $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCO})_2\text{O}_2$ (DCPD)等。过氧化乙酰基环己烷磺酰(ACSP)是活性极大的不对称过氧化物类引发剂。

此外常用的还有水溶性的过硫酸盐,如过硫酸钾的分解反应见反应式(2.6)。



它一般用于乳液聚合和水溶液聚合。

(3) 氧化 - 还原体系

由过氧化物引发剂和还原剂组成的引发体系称为氧化还原引发体系。常用的还原剂有亚铁盐、亚硫酸盐和硫代硫酸盐等。在过氧化物中加入还原剂,可使分解活化剂大幅度下降。例如过氧化氢中加入亚铁盐所构成的氧化还原体系:



可使分解活化能由 217.7 kJ/mol 降至 39.4 kJ/mol。

关于引发剂的选择,首先要根据聚合实施方法选择引发剂类型。本体聚合、悬浮聚合和溶液聚合选用油性(即溶于单体)的引发剂,如偶氮类、有机过氧化物。乳液聚合选用过硫酸盐一类的水溶性引发剂或氧化还原体系,当用氧化还原体系时,氧化剂可以是水溶性的或油溶性的,但还原剂一般应是水溶性的。其次,要根据聚合温度选择半衰期或分解活化能适当的引发剂。

3. 自由基聚合机理

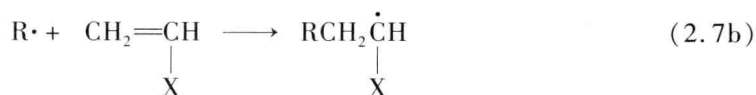
自由基聚合机理,即由单体分子转变成大分子的微观历程,由链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应串、并联而成,应该与宏观聚合过程相联系,并加以区别。

(1) 链引发

链引发反应是形成自由基活性中心的反应。用引发剂引发时,引发反应由两步组成:第一步:引发剂 I 分解,形成初级自由基 $\text{R}\cdot$, 见反应式(2.7a)。



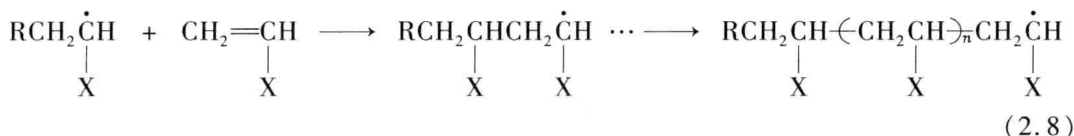
第二步:初级自由基与单体加成,形成单体自由基,见反应式(2.7b)。



这两步反应中,引发剂的分解是控制步骤。

(2) 链增长

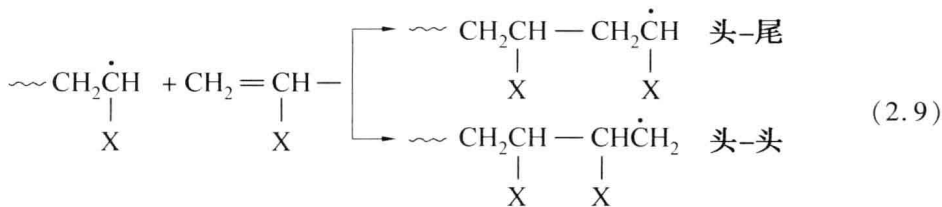
引发阶段形成的单体自由基,具有很高的活性,可打开单体的 π 键并与之结合形成新的自由基,继续和其他单体分子结合成单元更多的链自由基,这个过程就称为链增长反应(见反应式(2.8)),它是一种加成反应。



为方便起见常将上述链自由基表示为 $\sim\sim\sim\text{CH}_2\underset{\text{X}}{\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}}$ 。

链增长反应有两个特征:一是强放热,一般烯类聚合热为 $55 \sim 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;二是活化能低,为 $20 \sim 34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,所以增长速率很高。

在链增长反应中,结构单元间的结合可能存在“头-尾”和“头-头”(或“尾-尾”)两种方式,见反应式(2.9)。



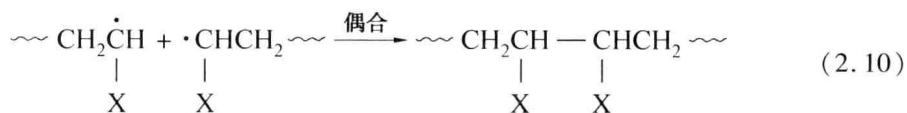
按“头-尾”方式链接时,取代基 X 与独电子在同一碳原子上,像苯基一类的取代基对独电子有共轭稳定作用,加上相邻次甲基的超共轭效应,故形成的自由基较稳定,增长反应活化能较低。而按“头-头”方式链接时无此种共轭效应,反应活化能就高一些。另外, $-\text{CH}_2-$ 端空间位阻较小,也有利于“头-尾”链接。所以在烯类单体的自由基聚合中,单体主要按“头-尾”方式链接。

对于共轭双烯类的自由基聚合还有 1,4-加成和 1,2-加成两种可能方式。

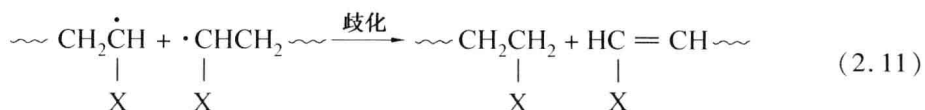
(3) 链终止

自由基活性高,难孤立存在,易相互作用而终止。双基终止有偶合和歧化两种方式。

偶合终止是两自由基的独电子相互结合成共价键的终止方式(见反应式(2.10)),结果出现“头-头”链接,大分子的聚合度是链自由基结构单元数的 2 倍,大分子两端均为引发剂残基。



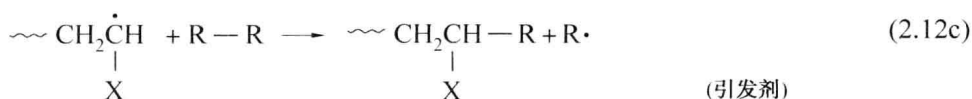
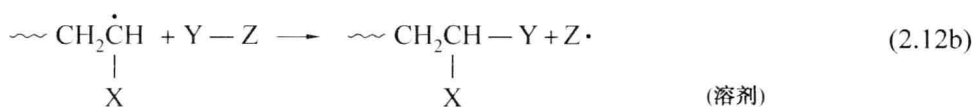
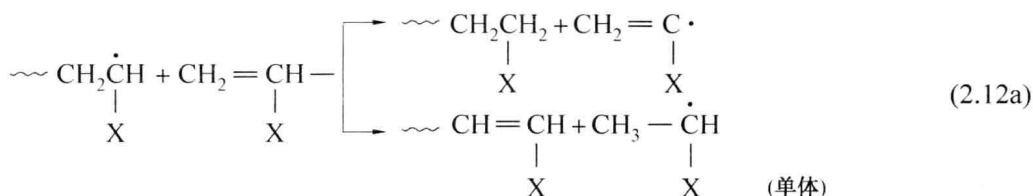
歧化终止是某自由基夺取另一自由基的氢原子或其他原子而终止的方式(见反应式(2.11))。



(4) 链转移

在自由基聚合过程中,链自由基有可能从单体、引发剂、溶剂等低分子或大分子上夺取一个原子而终止,将电子转移给失去原子的分子而成为新自由基,继续新链的增长。

向低分子链转移的反应,见反应式(2.12a)、(2.12b)、(2.12c)。向低分子链转移的结果,将使聚合物相对分子质量降低,若新生成的自由基活性基本不变,则聚合速率并不受影响。有时为了避免产物相对分子质量过高,特意加入某种链转移剂对相对分子质量进行调节。例如在丁苯橡胶生产中,加入十二硫醇来调节相对分子质量。这种链转移剂称为相对分子质量调节剂。



链自由基亦可能向已经终止了的大分子进行链转移反应,其结果形成支链大分子。

自由基向某些物质转移后,如果形成稳定自由基,就不能再引发单体聚合,最后失活终止,这一现象称为阻聚作用。具有阻聚作用的化合物称为阻聚剂,如苯醌。

2.1.2 自由基共聚合反应

两种单体混合物引发聚合后,并非各自聚合生成两种聚合物,而是生成含有两种单体单元的聚合物,这种聚合物称为共聚物,该聚合过程称为共聚合反应,简称共聚反应。两种单体参加的共聚反应称为二元共聚,两种以上单体共聚则称为多元共聚。相应的,只有一种单体参加的聚合反应就称为均聚反应,所得聚合物称为均聚物。

由于单体单元排列方式的不同,可构成不同类型的共聚物,大致有以下几种类型。

- ① 无规共聚物,即 M_1 和 M_2 两种单体单元在共聚物大分子中是无规则排列的。
- ② 交替共聚物,即 M_1 和 M_2 是交替排列的:



例如苯乙烯与顺丁烯二酸酐的共聚物就是典型的例子。

- ③ 嵌段共聚物,即共聚物大分子分别由 M_1 及 M_2 的长链段构成:



- ④ 接枝共聚物,以一种单体单元(如 M_1) 构成主链,另一种单体单元(如 M_2) 构成支链: