

时代教育·国外高校优秀教材精选

WILEY

聚合反应原理

Principles of Polymerization

(中文版·原书第4版)

(美) George Odian 著

龙军 徐慧芳 陈向群 黄玉东 译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

时代教育·国外高校优秀教材精选

聚合反应原理

(中文版·原书第4版)

(美) George Odian 著

龙 军 徐慧芳 陈向群 黄玉东 译

白永平 审校



机械工业出版社

本书为 George Odian 的著作《Principles of Polymerization (Fourth Edition)》第4版的翻译版,这是一本很有影响力的高分子教学参考书,内容体系全面、通俗易懂。

全书共分为九章,阐述了高分子合成反应中的物理化学和有机化学问题,内容为:绪论、逐步聚合反应、自由基聚合、乳液聚合、离子连锁聚合、连锁共聚合、开环聚合、聚合反应的立体化学和大分子反应。作者特别注意根据动力学和热力学特征来表征聚合反应,并强调理解这些反应参数对控制聚合反应、聚合物分子量及其结构的重要性,每章都附有大量习题,以供读者检验学习效果。

本书可作为高分子专业本科生、研究生教材或参考书,同时也可供高分子产业部门的工程技术人员参考。

Copyright © 2004 by John Wiley & Sons, Inc. All right reserved.

All Right Reserved. This translation Published under lincense.

Authorized translation from the English language edition, entitled *Principles of Polymerization*, ISBN 9780471274001, by George Odian, Published by John Wiley&Sons.

No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder.

本书中文简体字版由机械工业出版社出版,未经出版者书面允许,本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。版权所有,翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记号:图字01-2010-4649。

图书在版编目(CIP)数据

聚合反应原理:中文版·原书第4版/(美)G·奥迪安(George Odian)著;龙军等译. —北京:机械工业出版社,2013.4

(时代教育·国外高校优秀教材精选)

ISBN 978-7-111-41263-2

I. ①聚… II. ①G…②龙… III. ①高聚物反应—聚合—高等学校—教材 IV. ①O631.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第015585号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:丁昕祯 责任编辑:丁昕祯 程足芬

版式设计:霍永明 责任校对:刘怡丹

封面设计:路恩中 责任印制:杨 曦

北京双青印刷厂印刷

2013年7月第1版第1次印刷

184mm×260mm·41.75印张·1059千字

标准书号:ISBN 978-7-111-41263-2

定价:98.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010)68326294

机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010)88379649

机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010)88379203

封面无防伪标均为盗版

译 者 序

本书第1版于1970年出版以来,受到普遍好评,2004年出版了第4版。该教材是国际上公认的经典高分子化学教材,结构层次明晰,聚合反应的基本原理和概念论述准确,并且增加了学科的最新研究成果。作者特别注意根据动力学和热力学特征表征聚合反应,并强调理解这些反应参数对控制聚合反应、聚合物分子量及其结构的重要性,同时每章都附有大量习题,以供读者检验学习效果。

高分子化学对高分子学科的发展起着关键作用,对开发高分子合成新材料起着指导作用,该版教材符合当前高分子化学发展的实际趋势。面对国民经济和社会发展对创新型、开拓型和复合型人才的需求,将国外高分子化学教科书的精华介绍给国内学生,拓宽学生知识面,将理论知识与实际应用发展前沿紧密结合,符合目前国内高等院校倡导国际化的要求。同时结合学生实际情况翻译为中文版,对与国际接轨、提高高分子专业人才培养质量具有重要意义。

本书由哈尔滨工业大学龙军、徐慧芳、陈向群、黄玉东教授翻译完成,白永平教授在审校过程中,提出了很多宝贵的意见,在此深表感谢。由于译者水平有限,书中难免存在一些错误和问题,敬请读者批评指正。

译 者
于哈尔滨工业大学

前 言

本书着重介绍高分子合成反应中的物理化学和有机化学知识。首先介绍的是聚合物分子与小分子的特征性区别(第1章),然后详细讨论了三种类型的聚合反应——逐步聚合、连锁聚合和开环聚合(第2~5章,第7章)。对于每种类型的聚合反应,主要介绍其动力学和热力学特征、各种聚合物结构合成的适用范围与应用、聚合反应的工艺条件等。高分子化学发展至今,剪裁、设计各种具有特定相对分子质量和特定结构的聚合物已经成为可能。因此,本书通篇都侧重于对反应参数的理解,这些反应参数对于聚合速率、聚合物的相对分子质量以及支化、交联等结构特征至关重要。本书的目的是使读者正确地认识聚合反应过程的多样性,这种多样性是每一个从事高分子合成的研究人员都必须面对的。

聚合反应的多样性不仅表现在各种类型的可聚合单体上,还表现在共聚反应和立体有择聚合反应带来的变化上。连锁共聚合反应是最重要的一类共聚合反应,因此在第6章单独讨论,其他共聚合反应则分别在适宜的章节中讨论。第8章介绍了聚合反应的立体化学,重点介绍如何选择适宜的引发剂和聚合反应条件,以合成具有立构规整结构的聚合物。最后一章讨论了用于聚合物改性和新型聚合物合成的大分子反应,同时还介绍了大分子试剂、大分子催化剂和大分子底物的应用。

本书不仅适用于尚无高分子知识的研究人员,也适用于经验丰富的高分子化学家。尚无高分子知识的研究人员可以将本书作为高分子合成的自学入门教材。考虑到本书的读者并非都具有本科生水平的有机化学和物理化学知识,各章节都尽可能少地涉及假设性内容。本书可以作为教材使用,如果恰当地选择阅读材料,本书对本科生和研究生均适用。本书的每一章均包含习题,习题答案可填写信息反馈表由出版社代为索取。

我的同事对本书新版本的完成给予了很多帮助,在此特别感谢 Chong Cheng、Krzysztof Matyjaszewski 和 Stephen A. Miller,他们不吝时间阅读本书,并对部分章节提出了很多宝贵的改进和修正建议。同时我还要感谢我的其他同事: Helmut G. Alt、Jose M. Asua、Lisa S. Baugh、Sabine Beuermann、Vincenzo Busico、Luigi Cavallo、John Chadwick、Geoff、Coates、Scott Collins、James V. Crivello、Michael F. Cunningham、Thomas P. Davis、Pieter J. Dijkstra、Rudolf Faust、Hanns Fischer、Michel Fontanille、Robert Gilbert、Alexei Gridnev、Richard A. Gross、Robert H. Grubbs、Howard Haubenstock、Jorge Herrera - Ordonez、Walter Hertler、Hans Heuts、Henry Hsieh、Aubrey Jenkins、Jaroslav Kahovec、Mikiharu Kamachi、Walter Kaminsky、Hans Kricheldorf、Morton Litt、Roberto Olayo、Patrick Lacroix - Desmazes、W. V. Metanomski、Michael J. Monteiro、Timothy E. Patten、Stanislaw Penczek、Peter Plesch、Jorge Puig、Roderic P. Quirk、Anthony K. Rappe、Luigi Resconi、Ezio Rizzardo、Greg Russell、Erling Rytter、Richard R. Schrock、Donald Tomalia、Brigitte Voit、Kenneth Wagener、Robert M. Waymouth、Owen W. Webster、Yen Wei、David G. Westmoreland、Edward S. Wilks、Bernard Witholt、Nan - loh

Yang、Masahiro Yasuda 和 Adolfo Zambelli，在我就各章节内容向他们咨询时，他们积极回应，正是由于他们宝贵的、富有洞察力的意见和建议，本书的内容才得以丰富和提高。

欢迎读者就本书的排版问题、内容问题以及其他方面的问题多提宝贵意见。

GEORGE ODIAN

2003 年 6 月于纽约史坦顿岛

georgeodan@att.net

odian@postbox.csi.cuny.edu

目 录

译者序

前言

第1章 绪论 1

- 1.1 聚合物和聚合反应的类型 1
- 1.2 聚合物的命名 7
- 1.3 线性、支化和交联聚合物 14
- 1.4 分子量 15
- 1.5 聚合物的物理状态 19
- 1.6 聚合物的应用 25
- 习题 27
- 参考文献 28

第2章 逐步聚合反应 30

- 2.1 官能团的活性 30
- 2.2 逐步聚合反应动力学 34
- 2.3 官能团的可接近性 47
- 2.4 平衡分析 49
- 2.5 环化聚合与线形聚合 52
- 2.6 线性聚合反应中的分子量控制 56
- 2.7 线性聚合反应中的分子量分布 60
- 2.8 线形聚合的工艺条件 66
- 2.9 多链聚合反应 76
- 2.10 交联 78
- 2.11 非线性形聚合反应的分子量分布 87
- 2.12 交联技术 88
- 2.13 逐步共聚合反应 103
- 2.14 高性能聚合物 110
- 2.15 无机聚合物和有机金属聚合物 130
- 2.16 树枝状(高度支化)聚合物 136
- 2.17 其他聚合反应 140
- 习题 144
- 参考文献 145

第3章 自由基聚合 155

- 3.1 自由基连锁聚合的性质 155
- 3.2 单体单元的结构排列 158

- 3.3 自由基连锁聚合反应的速率 160
- 3.4 链引发反应 164
- 3.5 分子量 186
- 3.6 链转移反应 188
- 3.7 阻聚和缓聚 202
- 3.8 绝对速率常数的测定 210
- 3.9 能量特性 216
- 3.10 自动加速作用 224
- 3.11 分子量的分布 231
- 3.12 压力的影响 233
- 3.13 聚合实施方法 237
- 3.14 具体的商品聚合物 239
- 3.15 活性自由基聚合 251
- 3.16 其他聚合反应 265
- 习题 267
- 参考文献 270

第4章 乳液聚合 282

- 4.1 过程描述 282
- 4.2 定量描述 286
- 4.3 乳液聚合的其他特性 293
- 习题 297
- 参考文献 297

第5章 离子连锁聚合 300

- 5.1 自由基聚合与离子聚合的比较 300
- 5.2 碳碳双键的阳离子聚合 301
- 5.3 碳碳双键的阴离子聚合 333
- 5.4 嵌段和其他结构聚合物 355
- 5.5 如何区分自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合 361
- 5.6 羰基的聚合反应 362
- 5.7 其他聚合反应 366
- 习题 368
- 参考文献 369

第6章 连锁共聚合 378

- 6.1 概述 378

6.2 共聚物的组成	380	聚合	548
6.3 自由基共聚合	397	8.6 其他烃类单体	565
6.4 离子共聚合	412	8.7 共聚反应	567
6.5 共聚合末端模型的偏离	417	8.8 茂后金属化合物: 螯合引发剂	568
6.6 二烯类单体的共聚合	423	8.9 活性聚合	571
6.7 其他共聚合	429	8.10 1,3-二烯烃的聚合	572
6.8 共聚合的应用	430	8.11 商业应用	578
习题	434	8.12 极性乙烯基单体的聚合	581
参考文献	436	8.13 醛类	585
第7章 开环聚合	443	8.14 聚合物的光学活性	586
7.1 概述	443	8.15 开环聚合	589
7.2 环醚	446	8.16 链增长的统计模型	590
7.3 内酰胺	464	习题	594
7.4 <i>N</i> -羧基- α -氨基酸酐	472	参考文献	596
7.5 内酯	474	第9章 大分子反应	607
7.6 含氮杂环	479	9.1 聚合物活性的影响因素	607
7.7 含硫杂环	481	9.2 交联	613
7.8 环烯类	482	9.3 纤维素的反应	620
7.9 其他含氧杂环	485	9.4 聚醋酸乙烯酯的反应	623
7.10 其他开环聚合	486	9.5 卤化反应	623
7.11 无机聚合物和半无机聚合物	487	9.6 芳香取代反应	625
7.12 共聚反应	492	9.7 环化反应	625
习题	497	9.8 其他反应	627
参考文献	499	9.9 接枝共聚物	627
第8章 聚合反应的立体化学	509	9.10 嵌段共聚物	633
8.1 聚合物中的立体异构类型	510	9.11 作为载体的聚合物	634
8.2 立构规整聚合物的性能	521	9.12 大分子试剂	638
8.3 烯烃聚合反应中的立构规整性 驱动力	524	9.13 大分子催化剂	640
8.4 非极性单体的传统 Ziegler-Natta 聚合	530	9.14 大分子底物	643
8.5 非极性烯烃单体的茂金属引发		习题	648
		参考文献	650

第1章 绪 论

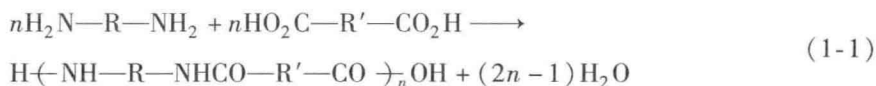
聚合物（又称高分子，大分子）是由大量的小分子连接而成的大分子化合物，相互连接形成聚合物分子的小分子称作单体，它们相互连接生成大分子的反应称为聚合反应。每个聚合物分子可能由数百、数千、数万计甚至更多的单体分子连接而成。我们所说的聚合物，是指那些分子量[⊖]达到上万甚至上百万的材料。

1.1 聚合物和聚合反应的类型

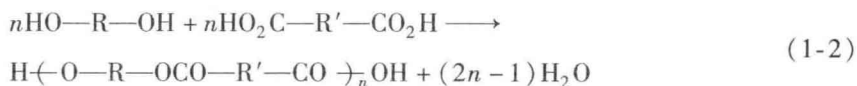
聚合物的分类一直以来都不是很明确，初学者必须明白，目前并没有明确的、公认的分类方法。在高分子科学的发展过程中共采用了两种分类方法：第一种分类方法是根据聚合物的结构将聚合物分为缩聚物和加聚物；第二种分类方法是根据聚合机理将聚合反应分为逐步聚合和连锁聚合。正是由于这两种分类法常常不经仔细斟酌就交替使用，才造成聚合物分类的混乱。例如，缩聚和逐步聚合往往被视为同义词，加聚和连锁聚合亦是如此。这些术语常被当成同义词使用的原因是：大多数缩聚物都是由逐步聚合得到的，而大多数加聚物都是由连锁聚合得到的，但情况并非总是如此。缩聚-加聚分类法是根据聚合物的组成或结构进行分类的，而逐步-连锁分类法是根据聚合过程的机理进行分类的。

1.1.1 聚合物的组成和结构

Carothers [1929] 最早根据聚合物和单体之间的组成差异将聚合物分成了缩聚物和加聚物。缩聚物是由多官能单体通过各种有机缩合反应，消去水等的小分子后得到的聚合物。聚酰胺就是一种缩聚物，是由二元胺与二元酸反应消去水分子后得到的，反应方程式为：

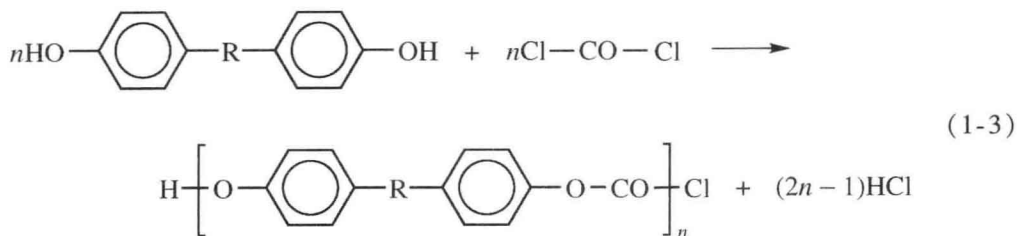


式中，R 和 R' 是脂肪族或芳香族基团。在聚酰胺的化学式中，括号内的单元在聚合物链中重复了很多次，称之为重复单元。由于消去了水，重复单元的元素组成与两单体有所不同。由己二胺 [R = (CH₂)₆] 和己二酸 [R' = (CH₂)₄] 合成的聚酰胺是大家所熟知的尼龙 6/6（或称聚己二酰己二胺），广泛用作纤维和塑料。其他缩聚物的例子还有，由二元酸与二元醇反应消去水分子得到的聚酯：



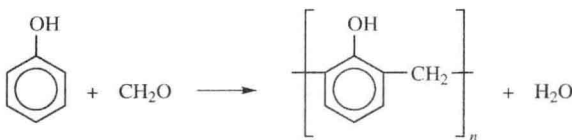
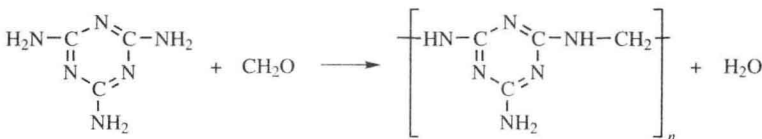
以及由芳香族二酚与光气（COCl₂）反应消去氯化氢得到聚碳酸酯：

⊖ 分子量和相对分子质量均可，本书中统称为分子量。



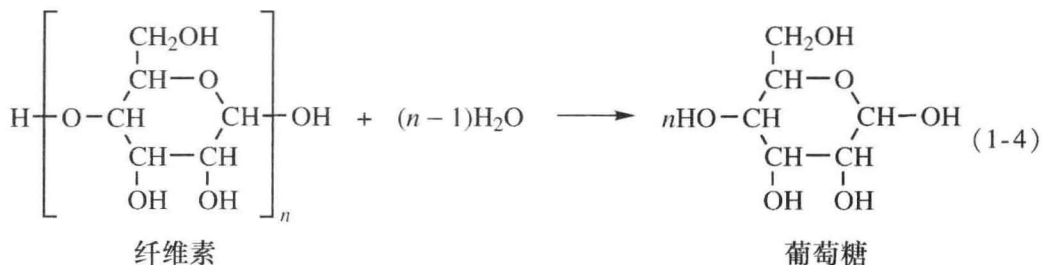
常见的缩聚物及其聚合反应见表 1-1。从表 1-1 可以看出,很多缩聚物都可以通过不同的单体组合进行合成。例如,聚酰胺可以通过二元胺与二元酸或二元酰氯的反应合成,也可以通过氨基酸的自缩聚合成。同理,聚酯可以通过二元醇与二元酸的酯化反应合成,也可以通过二元酯的酯交换反应合成。

表 1-1 常见的缩聚物及其聚合反应

类型	特征键	聚合反应
聚酰胺	—NH—CO—	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}-(\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{ClCO}-\text{R}'-\text{COCl} \longrightarrow \text{H}-(\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO})_n\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}-(\text{NH}-\text{R}-\text{CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
蛋白质、羊毛、蚕丝	—NH—CO—	自然界中存在的多肽聚合物;可降解为各种氨基酸的混合物 $\text{H}-(\text{NH}-\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'-\text{CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{N}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H}$
聚酯	—CO—O—	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}-(\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{R}''\text{O}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{R}'' \longrightarrow \text{H}-(\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO})_n\text{OH} + \text{R}''\text{OH}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}-(\text{O}-\text{R}-\text{CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
聚氨酯	—O—CO—NH—	$\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}'-\text{NCO} \longrightarrow (\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CO})_n$
聚硅氧烷	—Si—O—	$\text{Cl}-\text{SiR}_2-\text{Cl} \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{SiR}_2-\text{OH} \longrightarrow \text{H}-(\text{O}-\text{SiR}_2)_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
酚醛树脂	—Ar—CH ₂ —	
脲醛树脂	—NH—CH ₂ —	$\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \longrightarrow (\text{HN}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2)_n + \text{H}_2\text{O}$
三聚氰胺-甲醛树脂	—NH—CH ₂ —	
聚多硫化物	—S _m —	$\text{Cl}-\text{R}-\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_m \longrightarrow (\text{S}_m-\text{R})_n + \text{NaCl}$
聚缩醛	$\begin{array}{c} -\text{O}-\text{CH}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\text{R}-\text{CHO} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH} \longrightarrow (\text{O}-\text{R}'-\text{OCHR})_n + \text{H}_2\text{O}$

一些天然高分子,如纤维素、淀粉、羊毛和蚕丝等,也被归类为缩聚物,因为人们假设这些天然高分子是通过假想单体消去水分子而合成的。例如,纤维素可认为是由葡萄糖脱水得到的聚醚。Carothers 将这些聚合物定义为缩聚物,是由于其重复单元比形成重复单元的单

体少了某些原子。因此可将纤维素视为缩聚物，其水解产物为葡萄糖，而葡萄糖是由纤维素的重复单元加上水构成的，反应式为：



在 Carothers 的分类法中，加聚物是由单体聚合而成的、没有小分子副产物生成的聚合物。与缩聚物不同的是，加聚物重复单元的组成与单体相同。大部分加聚物是由含碳碳双键的单体聚合得到的，这类单体在本书中被称作乙烯基单体。严格地说，乙烯基是指连接了某些取代基的 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 基团，但是我们所说的乙烯基单体范围更广泛，适用于所有含碳碳双键的单体，如甲基丙烯酸甲酯、偏二氯乙烯、2-丁烯、氯乙烯、苯乙烯等。乙烯基单体也可以称作取代乙烯。乙烯基单体可与其自身发生反应，将双键转化为饱和单键而形成聚合物，例如：



式中，Y 可以是任何取代基团，如氢、烷基、芳基、腈基、酯基、羧基、酮基、醚基、卤素等。表 1-2 列出了很多典型的加聚物及其单体。

表 1-2 典型的加聚物及其单体

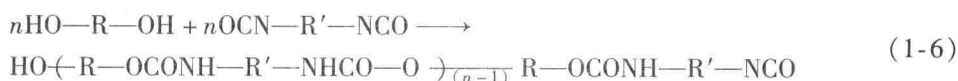
聚合物	单 体	重 复 单 元
聚乙烯	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
聚异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
聚丙烯腈	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$
聚氯乙烯	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Cl}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
聚苯乙烯	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\phi$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \phi \end{array}$
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$
聚醋酸乙烯酯	$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{OCOCH}_3$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
聚偏二氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{Cl} \end{array}$

(续)

聚合物	单 体	重 复 单 元
聚四氟乙烯	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
聚异戊二烯 (天然橡胶)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \end{array}$

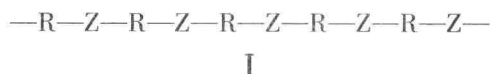
注: ϕ 表示苯基 C_6H_5- 。

随着高分子科学的发展,对新聚合过程和新聚合物的研究不断深入,人们发现 Carothers 最初的分类法存在着很多的不足,有许多地方还需要改进。例如,二元醇和二异氰酸酯反应可生成聚氨酯,没有任何小分子副产物产生,即



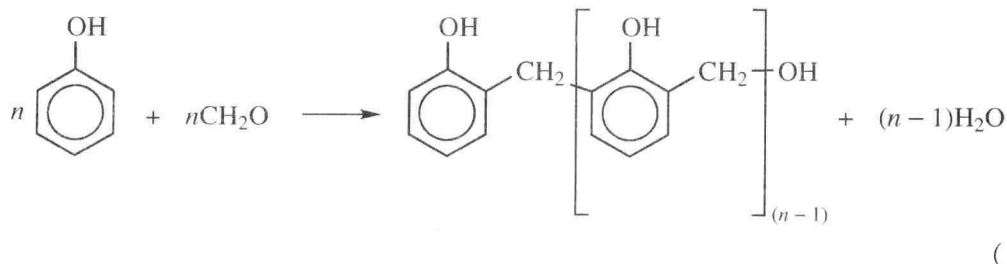
由于聚合物的元素组成与两单体的元素组成总和相同,按照 Carothers 最初的分类法,应将聚氨酯归类为加聚物。但是聚氨酯在结构上与缩聚物更相似,其氨基甲酸酯键 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) 与酯键 ($-\text{CO}-\text{O}-$) 和酰胺键 ($-\text{NH}-\text{CO}-$) 有很多相同之处。

为了避免错误地将聚氨酯和其他一些聚合物归类为加聚物,可以根据聚合物链中基团的化学结构对聚合物进行分类。按照这种分类方法,缩聚物定义为重复单元,是由某一种功能单元连接而成的聚合物,这些功能单元可以是酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键、硫醚键、醚键等。因此,缩聚物的结构可以定义为

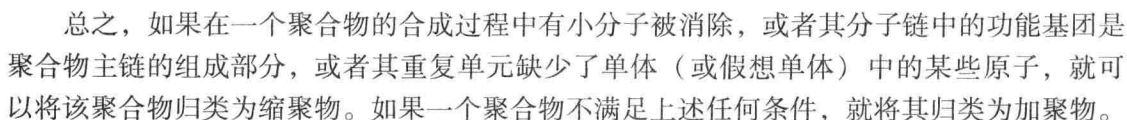


其中, R 是脂肪族或芳香族的基团; Z 是功能单元,如 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等。另一方面,加聚物的聚合物主链中不含有类似的功能基团,这些基团在加聚物中作为侧基悬挂在聚合物链上。根据这种分类方法,可将聚氨酯更方便更准确地归类为缩聚物。

不能想当然地认为,所有 Carothers 分类法定义的缩聚物都可以根据聚合物链的结构进行定义。某些缩聚物的高分子主链中不含有酯键或酰胺键等功能基团,例如,苯酚(或取代苯酚)与甲醛反应得到的苯酚-甲醛聚合物,其反应式为:

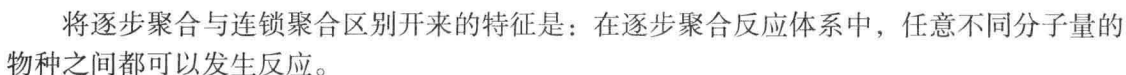


虽然其聚合物的分子主链中不含有功能基团,但是在聚合过程中消去了小分子副产物水,因此被归类为缩聚物。由对二甲苯的氧化偶联反应(脱氢反应)制得的聚对二甲苯也是如此,其反应式为:

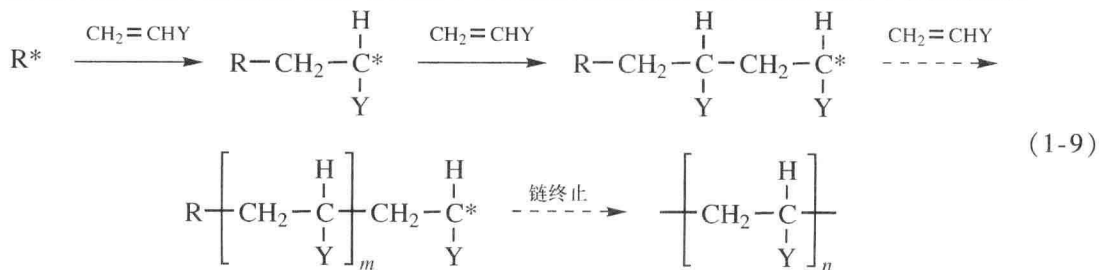


除了聚合物在结构和组成上的不同之外, Flory[1953] 还强调了聚合物分子生长机理上的重要差别。尽管 Flory 在讨论聚合反应机理时仍然使用缩聚和加聚这样的术语, 但是最新的分类方法已将聚合反应分为逐步聚合和连锁聚合两类。

逐步聚合是单体的官能团之间分步进行的反应，式（1-1）至式（1-3）、式（1-6）至（1-8）都是逐步聚合反应。在逐步聚合反应中，聚合物的分子量缓慢增加，从单体到二聚体、三聚体、四聚体、五聚体……直到最终形成高分子量的聚合物，反应式为：



连锁聚合的情况则截然不同。在连锁聚合中,采用引发剂产生带有活性中心的引发活性种 R^* , 活性中心可以是自由基、阳离子或阴离子。连锁聚合通过链增长反应进行,活性中心通过连锁反应与大量单体进行连续加成。连锁聚合的特征在于,聚合物的生长只能通过单体与活性中心的反应进行,单体不能与单体发生反应,二聚体、三聚体、四聚体、 n 聚体等不同分子量的物种之间也不能相互反应。乙烯基单体的聚合是目前最常见的连锁聚合,其过程为:



每一个单体分子加成到活性中心后再生成一个新的活性中心, 聚合物生长是通过与成百上千甚至更多的单体连续加成实现的。聚合反应可能存在若干终止反应, 当活性中心被一个或几个终止反应破坏时, 聚合物链的生长也就终止了。

典型的逐步聚合和典型的连锁聚合之间的显著区别在于, 聚合物的分子量与单体转化率的关系不同。如果将逐步聚合和连锁聚合并排同时进行, 就可以观察到大量与其相对聚合速率有关的现象, 但是, 聚合反应开始后任意时刻的聚合产物的分子量永远是两种聚合反应最具特征性的差别。如果在各自转化率均为 0.1%、1%、10%、40%、90% 时使两个聚合反应停止, 每一次都会观察到相同的聚合特征: 连锁聚合在所有的转化率下都存在高分子量的聚合物分子, 反应混合物中没有中等分子量的分子——只有单体、高聚物和引发剂, 随着转化率的提高 (即反应时间的延长) 而产生的唯一变化是聚合物分子的数量不断增加 (图 1-1a); 而逐步聚合只有在反应即将结束时 (转化率 > 98%), 才能获得高分子量的聚合物 (图 1-1b), 即在逐步聚合中, 聚合物的分子量和数量都取决于转化率。

与根据聚合物的结构和组成进行分类一样, 根据聚合机理对聚合物进行分类有时也有不够明确的地方。当聚合机理不符合正常的连锁途径时, 某些聚合反应表现为分子量随转化率的提高而呈线性增大 (图 1-1c)。在某些连锁聚合中就会出现这种现象, 因为这些聚合反应都存在一个快速引发过程, 且不存在使增长活性中心终止的反应。在蛋白质的生物合成中, 各种单体分子在酶控制下以一种特定的方式进行反应, 因此也表现出图 1-1c 所示的行为。

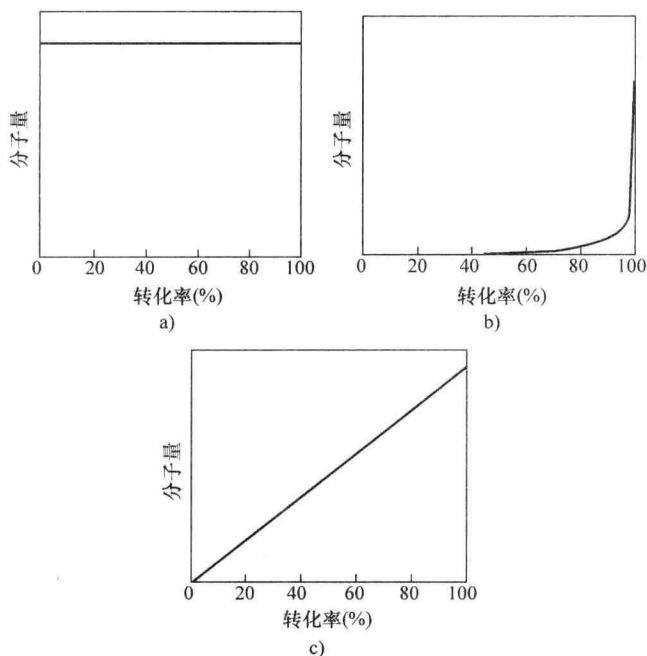
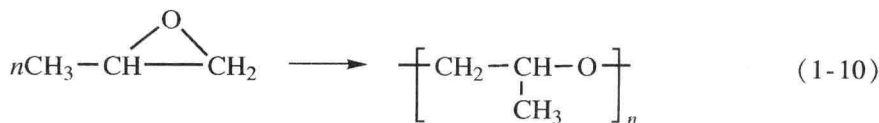


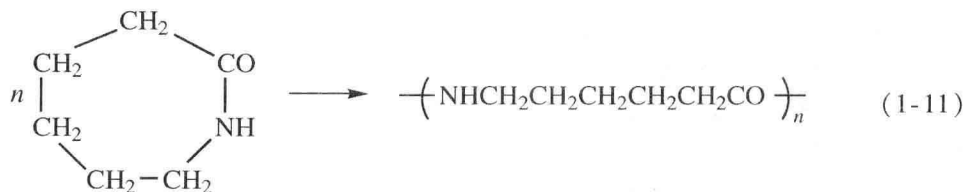
图 1-1 分子量随转化率的变化

a) 连锁聚合 b) 逐步聚合 c) 无终止连锁聚合和蛋白质合成

环状单体的开环聚合通常按连锁聚合机理进行, 如环氧丙烷的聚合, 其反应式为:



或 ε -己内酰胺的聚合, 其反应式为:



但是这些开环聚合分子量与转化率的关系几乎从不遵循图 1-1a, 而通常遵循图 1-1c。

国际纯粹与应用化学联合会 [IUPAC] 1994 年建议用“缩合聚合”一词代替“逐步聚合”, 但是缩合聚合的涵盖范围比逐步聚合窄, 因为缩合聚合将反应局限在聚合过程中有水等小分子消除的缩合反应中, 而逐步聚合不仅包含了缩合反应, 还包含了没有小分子副产物消除的聚合反应。例如, 二元醇和二异氰酸酯制备聚氨酯 [式 (1-6)] 就是没有小分子副产物消除的聚合反应, 其反应特征与聚酯、聚酰胺以及其他有小分子被消除的聚合反应相同。

开环聚合反应明确指出我们必须将根据聚合机理的分类法和根据聚合物结构的分类法区别开来, 这两种分类法不能总是交替使用。按式 (1-10) 合成的聚酯、按式 (1-11) 合成的聚酰胺以及其他由环状单体合成的聚合物, 必须分别根据聚合机理和聚合物结构进行分类。这些聚合物高分子主链中含有官能团 (例如醚键、酰胺键), 在结构上被归类为缩聚物, 这些聚合物和聚氨酯一样, 不能根据 Carothers 最初的分类法而归类为加聚物。对于由 ε -己内酰胺获得的聚合物, 其情况更加复杂, 因为线型单体 ε -氨基己酸的逐步聚合可以得到完全相同的聚合物。在此再强调一次, 尽管缩聚物和逐步聚合物、缩聚和逐步聚合, 以及加聚物和连锁聚合物、加聚和连锁聚合这些术语常常被交替使用, 但是它们不是同义词。仅仅基于聚合物结构或聚合机理进行分类的方法往往过于简单, 会导致歧义和错误。通常, 需要参考结构和机理才能对聚合物进行正确的分类。

1.2 聚合物的命名

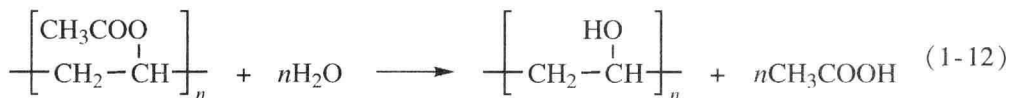
现在聚合物的命名仍有很多有待改进之处。最理想的命名法是基于化学结构的标准命名体系, 就像无机和有机小分子化合物的命名体系一样。遗憾的是, 直到高分子科学发展至今, 才以一种系统的方式对聚合物进行命名。由于同时存在不同的命名系统, 一个聚合物往往有几个名称, 有的是基于聚合物结构的命名系统, 有的是基于聚合物来源 (即合成中使用的单体) 的命名系统, 还有的是基于商品名称的命名系统。不仅同时存在不同的命名系统, 各命名系统的使用也不严格。在 20 世纪 70 年代, 由国际纯粹与应用化学联合会提出了一套命名系统, 使聚合物命名的标准化迈出了重要的一步。

1.2.1 根据聚合物的来源命名

最简单通用的命名系统可能就是基于聚合物的来源命名。该命名系统主要适用于由单一单体合成的聚合物, 如加聚和开环聚合得到的聚合物。这些聚合物的命名是在单体的名称之前直接加前缀“聚”, 没有空格和连字符。例如, 由乙烯和乙醛得到的聚合物分别命名为聚乙烯和聚乙醛。当单体带有取代基, 或其名称由多字构成, 或单体有特别长的名称时, 则用

$$\begin{array}{ccc} \text{---}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{---} & & \overbrace{(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}} \\ \text{II} & & \text{III} \end{array}$$

某些聚合物是根据其假想单体进行命名的。例如，聚乙烯醇实际上是由聚醋酸乙烯酯水解得到的，却根据其假想单体乙烯醇进行命名（乙烯醇实际上是以其互变异构体乙醛的形式存在的）。


$$n\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH} \longrightarrow \text{-(NH-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n \quad (1-13)$$

6-氨基己酸

聚6-氨基己酸

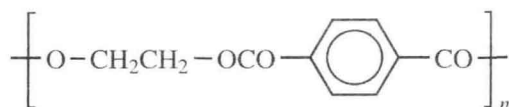
1.2.2 根据结构命名 (非 IUPAC 命名)

$$\left[\text{HN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO} \right]_n$$

聚(癸二酰己二胺)

IV

① 中文命名中括号也大多省略。——译者注



聚(对苯二甲酸乙二醇酯)

V



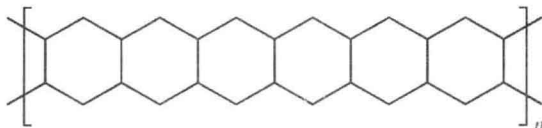
聚(乙二氨基甲酸丙二醇酯)

VI

对于由两种不同单体得到的缩聚物命名,有人建议在前缀“聚”后加圆括号将两种单体的名称括起来,在单体名称间用 $-\text{co}-$ 隔开,例如,将式(1-7)中的聚合物命名为聚(苯酚 $-\text{co}-$ 甲醛),但这个建议并未得到公认。

1.2.3 IUPAC 的结构命名系统

随着合成聚合物的结构越来越复杂,前文中各命名体系的不足之处也凸显出来。IUPAC 的规则使人们可以根据聚合物的结构以一种系统的方式对单股有机聚合物进行命名[IUPAC, 1991, 1994, 2002, in press; Panico et al., 1993; Wilks, 2000]。单股有机聚合物是指,结构中任意一对相邻的重复单元都仅以一个原子进行相互连接的聚合物,在此之前讨论的所有聚合物以及大多数在本书中介绍的聚合物都是单股聚合物。而双股聚合物中存在连续的环序列。梯形聚合物就是一种双股聚合物,其相邻环共用两个或多个原子,如结构式VII。双股聚合物的一些内容将在2.14.1节和2.17.4节中讨论。



VII

IUPAC 聚合物命名系统的基础是选择最佳的构造重复单元(简称CRU)。CRU又称结构重复单元,是聚合物的最小重复单元,单股聚合物的CRU是二价单元。聚合物的命名是在将CRU的名称置于圆括号或方括号中并加上前缀“聚”。CRU与1.1.1节中定义的重复单元是同义词,但是重复单元由两个对称部分组成时是例外,如聚合物 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$ 和 $(-\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ 。聚乙烯和聚四氟乙烯的CRU分别是 CH_2 和 CF_2 ,而其重复单元分别是 CH_2CH_2 和 CF_2CF_2 。

构造重复单元的命名应尽可能遵循IUPAC的小分子有机化合物命名规则。对于单股聚合物的命名,IUPAC规则要求选择一个单一的CRU,在选择CRU时既要规定构成CRU的原子或次级单元之间的优先次序,又要规定沿聚合物链到CRU末端的行进方向,这样才能获得一个唯一的名称。当一个CRU不能用单一单元命名时,该CRU的名称就是由两个或多个次级单元名称组成的。下面简要介绍一些命名单股有机聚合物时最重要的IUPAC规则:

1) 聚合物的命名是将CRU的名称加上圆括号或方括号后再加上前缀“聚”。CRU通过其次级单元的名称来命名。次级单元的定义为根据IUPAC小分子有机化合物命名原则所能