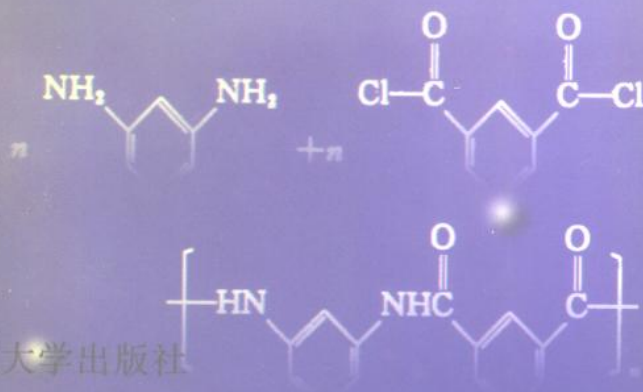


武汉大学本科生系列教材

高分子化学

肖超渤 胡运华 编著



武汉大学出版社

高 分 子 化 学

肖超渤 胡运华 编著

武 汉 大 学 出 版 社



图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/肖超渤, 胡运华编著. —武汉: 武汉大学出版社, 1998. 12

ISBN 7-307-02558-2

- I 高…
- II ①肖… ②胡…
- III 高分子化学
- IV O63

武汉大学出版社出版

(430072 武昌 珞珈山)

湖北省毕昇印刷总厂印刷

(436700 湖北省英山县温泉镇鸡鸣路 60 号)

新华书店湖北发行所发行

1998 年 12 月第 1 版 1998 年 12 月第 1 次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 14.75

字数: 380 千字 印数: 1—2000

ISBN 7-307-02558-2/O · 191 定价: 16.00 元

本书如有印装质量问题, 请寄承印厂调换

目 录

1. 绪论	1
1.1 高分子化合物的特征及其基本概念	1
1.1.1 结构特征	1
1.1.2 高分子的基本概念	4
1.2 聚合物的分类和命名	14
1.2.1 聚合物的分类	14
1.2.2 聚合物的命名	16
1.3 聚合反应	25
1.3.1 形成高聚物的必要条件	25
1.3.2 聚合反应的分类	26
1.3.3 聚合物的化学反应	30
1.4 聚合物的分子量	30
2. 逐步聚合反应	36
2.1 引言	36
2.2 缩聚反应概述	37
2.2.1 缩聚反应的分类	37
2.2.2 缩聚反应的单体	38
2.2.3 单体的官能度	41
2.2.4 线型缩聚机理——逐步和平衡	44
2.2.5 缩聚过程中的副反应	45
2.3 平衡缩聚反应	50
2.3.1 卡罗瑟斯 (Carothers) 方程式	50

2.3.2	功能基的等反应性理论	55
2.3.3	平衡常数与聚合度	58
2.4	缩聚反应动力学	62
2.4.1	无外加催化剂的缩聚	62
2.4.2	外加酸催化反应	64
2.4.3	非等当量聚合反应动力学	64
2.5	分子量分布	67
2.6	体型缩聚反应	70
2.6.1	体型缩聚反应	70
2.6.2	凝胶点的预测	71
2.6.3	凝胶点的实验测定	74
2.7	逐步聚合的方法	76
2.7.1	熔融缩聚	76
2.7.2	溶液缩聚	77
2.7.3	界面缩聚	77
2.7.4	固相缩聚	78
2.8	其它逐步聚合反应	78
2.8.1	加成缩聚反应	78
2.8.2	氧化偶联聚合	82
2.8.3	聚加成反应	82
2.8.4	环化缩聚反应	87
2.9	几种重要的缩聚物	93
2.9.1	聚酯	93
2.9.2	聚酰胺	99
2.9.3	环氧树脂	102
2.9.4	含硫芳香族聚合物	105
3.	自由基链式聚合反应	108
3.1	链式增长聚合反应	108
3.2	链式增长聚合反应的单体	108
3.2.1	单体聚合的热力学条件	109

3.2.2	单体聚合的可能性	110
3.2.3	聚合上限温度	114
3.2.4	单体结构与聚合反应类型	116
3.3	自由基聚合机理	120
3.3.1	自由基的活性及其反应	120
3.3.2	自由基聚合机理与特征	121
3.4	自由基引发	128
3.4.1	偶氮类引发剂	128
3.4.2	过氧化物引发剂	131
3.4.3	无机过氧类引发剂	134
3.4.4	其它类型引发剂	134
3.4.5	氧化还原引发剂	135
3.4.6	引发剂分解速率	138
3.4.7	引发剂效率	142
3.4.8	热引发	146
3.4.9	辐射聚合	147
3.4.10	光引发聚合	149
3.5	聚合速率	153
3.5.1	聚合速率方程的理论推导	153
3.5.2	自动加速现象	156
3.5.3	聚合过程中速率变化的类型	159
3.6	链转移反应	160
3.6.1	向单体转移	162
3.6.2	向引发剂转移	163
3.6.3	向溶剂转移	163
3.6.4	向大分子链转移	166
3.7	聚合物的分子量及分子量分布	169
3.7.1	无链转移的聚合物的分子量	169
3.7.2	无转移的分子量分布	171
3.7.3	有链转移的聚合物的分子量	175
3.8	阻聚和缓聚	178

3.8.1	阻聚剂和阻聚机理	179
3.8.2	烯丙基单体的自阻作用	181
3.8.3	阻聚剂的阻聚能力及其对聚合度的影响	182
3.9	反应速率及速率常数的测定	185
3.9.1	聚合速率的测定	185
3.9.2	R_d , k_d , R_i , f	187
3.9.3	k_p 和 k_t	187
3.10	自由基聚合的影响因素	193
3.10.1	温度的影响	193
3.10.2	聚合压力	195
3.11	聚合方法	195
3.11.1	本体聚合	196
3.11.2	溶液聚合	197
3.11.3	悬浮聚合	198
3.11.4	乳液聚合	199
3.11.5	各种聚合方法的比较	207
3.12	自由基聚合的聚烯烃	208
3.12.1	聚醋酸乙烯酯	208
3.12.2	聚氯乙烯	209
3.12.3	聚苯乙烯	209
3.12.4	聚乙烯	210
3.12.5	聚四氟乙烯	211
3.12.6	聚甲基丙烯酸甲酯	211
4.	自由基共聚	212
4.1	引言	212
4.2	二元共聚物组成的微分方程	214
4.3	单体-共聚物组成曲线	217
4.3.1	理想共聚 ($r_1 \cdot r_2 = 1$)	218
4.3.2	$r_1 > 1$, $r_2 < 1$ 的情况	219
4.3.3	$r_1 < 1$, $r_2 < 1$ 的情况	220

4.3.4	$r_1 > 1, r_2 > 1$ 的情况	221
4.3.5	$r_1 \cdot r_2 = 0$ 的情况	222
4.4	含前末端基效应时的组成式	223
4.5	共聚物的组成与转化率的关系	225
4.5.1	共聚物瞬时组成变化规律的定性描述	225
4.5.2	共聚物的平均组成	227
4.5.3	共聚物组成与转化率的关系	227
4.5.4	共聚物组成的控制方法	229
4.6	共聚物的序列分布	231
4.7	竞聚率的测定及反应条件对它的影响	236
4.7.1	竞聚率的测定	236
4.7.2	反应条件对竞聚率的影响	238
4.8	共聚合反应活性	241
4.8.1	单体和自由基的(相对)反应活性	242
4.8.2	共轭效应、极性效应、位阻效应等的影响	244
4.9	$Q-e$ 方程	250
4.10	多元共聚	252
4.11	自由基共聚速率	256
4.12	离子型共聚	260
4.12.1	离子型共聚和自由基共聚的比较	260
4.12.2	取代基对单体活性的影响	261
4.12.3	溶剂、反离子、温度等因素的影响	262
5.	离子型聚合	264
5.1	引言	264
5.2	阴离子聚合	265
5.2.1	阴离子型聚合物的分类	266
5.2.2	阴离子聚合的单体	268
5.3	阴离子聚合机理	269
5.3.1	阴离子聚合的引发作用	270

5.3.2	部分阴离子聚合引发剂和单体的匹配	275
5.3.3	阴离子聚合的链增长反应	279
5.3.4	阴离子聚合的链终止与转移反应	280
5.4	阴离子聚合反应动力学	283
5.4.1	稳态体系——氨基钾（钠）的阴离子 催化聚合反应	283
5.4.2	非稳态体系	284
5.5	阴离子聚合的影响因素	299
5.5.1	引发剂的影响	299
5.5.2	溶剂的影响	301
5.5.3	温度的影响	306
5.5.4	络合添加剂的影响	308
5.6	阳离子聚合	309
5.6.1	正碳离子的特征	309
5.6.2	阳离子聚合的单体	311
5.6.3	阳离子聚合反应机理	313
5.6.4	阳离子聚合反应动力学	324
5.6.5	影响阳离子聚合反应的因素	327
5.6.6	异丁烯的聚合	330
5.6.7	离子聚合与自由基聚合的比较	331
5.7	羰基聚合反应	333
5.8	均相离子定向聚合	335
6.	开环聚合	341
6.1	概述	341
6.1.1	开环聚合的特点	341
6.1.2	环状单体聚合能力	342
6.2	开环聚合的类型	345
6.3	环醚的聚合	348
6.3.1	环醚开环聚合的一般状况	348
6.3.2	环醚的开环聚合	350

6.4	环缩醛的开环聚合	359
6.5	环酰胺的开环聚合	361
6.6	环状硫化物的聚合	367
6.7	环酯的聚合	374
6.8	环状烯烃的开环聚合	376
7.	配位聚合	381
7.1	配位聚合概述	381
7.2	聚合物的立构规整性	383
7.3	α -烯烃的配位阴离子聚合	386
7.3.1	齐格勒-纳塔催化剂	386
7.3.2	丙烯聚合的速率方程	391
7.3.3	聚合的一般过程	393
7.3.4	α -烯烃配位聚合机理	395
7.4	二烯烃的配位聚合	399
7.4.1	二烯烃用齐格勒-纳塔催化剂聚合	402
7.4.2	二烯烃用 π -烯丙基催化剂聚合	407
7.4.3	影响微观结构的因素	412
8.	聚合物的化学反应	415
8.1	引言	415
8.1.1	研究聚合物化学反应的意义	415
8.1.2	聚合物化学反应的类型	416
8.1.3	聚合物反应的特性	416
8.1.4	聚合物化学反应的活性及其影响因素	417
8.2	聚合物的功能基转化	422
8.2.1	纤维素的转化	422
8.2.2	聚酯酸乙烯酯的转化	425
8.2.3	聚苯乙烯的转化	426
8.3	聚合度不变的其它化学反应类型	428

8.3.1	环化反应	428
8.3.2	链交换反应	430
8.3.3	组成变化	430
8.3.4	构型转变	431
8.3.5	构象转变	431
8.4	聚合度变大的反应	432
8.4.1	聚合物的扩链	432
8.4.2	嵌段共聚	434
8.4.3	接枝共聚	436
8.5	聚合物的交联	441
8.5.1	橡胶的硫化	441
8.5.2	过氧化物交联	444
8.5.3	辐射交联	444
8.6	聚合物的降解	445
8.6.1	热降解反应	446
8.6.2	氧化降解	450
8.6.3	光降解及光氧化降解	453
8.6.4	机械降解	456
主要参考文献		458
编后记		460

1. 绪 论

1.1 高分子化合物的特征及其基本概念

对高分子化合物我们并不感到陌生,它和我们的日常生活密切相关。什么是高分子化合物呢?顾名思义,高分子化合物是指分子量很大(通常 $10^4 \sim 10^6$ u)的一类化合物,亦称大分子化合物、聚合物或高聚物。

高分子化合物可分为天然高分子和合成高分子两大类。天然高分子如纤维素、淀粉、甲壳质、蛋白质、核酸、天然橡胶等。合成高分子如塑料、合成橡胶、合成纤维等。我们将重点研究合成高分子。无论是天然的还是合成的高分子,在结构和性能上均有区别于小分子化合物的各种特征。

1.1.1 结构特征

首先,高分子化合物的分子量往往高达 $10^4 \sim 10^6$ u,巨大的分子量是高分子化合物的根本特点之一。表 1-1 列举了一些小分子化合物和高分子化合物的分子量,以便对照。

其次,高分子链的几何形状可分为线型、支链型和网状结构。它们的加工方式、制品的性能也不尽相同。如乙烯在高压下聚合得到支链型低密度聚乙烯,而用配位催化剂在低压下聚合则可得线型的高密度聚乙烯。聚乙烯通过辐射处理,又可得到体型的交联聚乙烯。从表 1-2 中三种聚乙烯性能的比较,即可看出聚合物的性

能与其结构密切相关。

表 1-1 一些小分子化合物和高分子化合物的分子量

小分子化合物		高 分 子 化 合 物			
		天 然		合 成	
名 称	M/u	名 称	$M \times 10^{-4}/u$	名 称	$M \times 10^{-4}/u$
乙 醇	46.05	淀 粉	1~8	聚对苯二甲酸 乙二醇酯	1.5~2.5
氯乙烯	62.5	丝蛋白	~15	聚氯乙烯	2~20
苯	78.11	天然橡胶	20~30	聚甲基丙烯酸 甲酯	5~14
葡萄糖	198.11	纤维素	~200	高密度聚乙烯	10~20
蔗 糖	342.12	核 酸	$>10^5$	超高分子量聚 乙烯	100~300

表 1-2 三种聚乙烯性能的比较

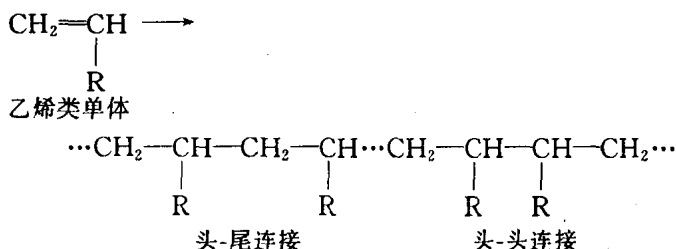
性 能 \ 品 种	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	交联聚乙烯
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.91~0.94	0.95~0.97	0.93~1.40
结晶度/%	60~70	95	—
熔点/°C	105	135	—
抗张强度/($10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)	69~147	206~363	98~206
最高使用温度/°C	80~100	120	135
用 途	软塑料制品、 薄膜	硬塑料制品、管 材、棒材及工程 塑料部件	海底电缆、电 工材料

第三,高分子材料是由许多高分子链聚集而成的,聚集起来的链与链的形态和结构称为聚集态结构,可分为无定形态、半结晶态和结晶态。可用结晶度大小来衡量高分子含晶态结构的比例。结晶度(百分数)为零时是指纯粹的无定形态,结晶度为100%时是纯粹晶体。高分子的链与链之间靠次价力或范德华力使之聚集

在一起,成为晶态或非晶态结构。而晶态与非晶态可以存在于同一种聚合物内,这一点与低分子化合物(晶态与非晶态化合物绝然分开)的特征很不一样。如低压聚乙烯一般有 30%~70% 的结晶区,其余是非晶区。

第四,高分子的微结构包括结构单元本身的结、结构单元相互连接的序列结构、结构单元在空间排列的立体异构等。

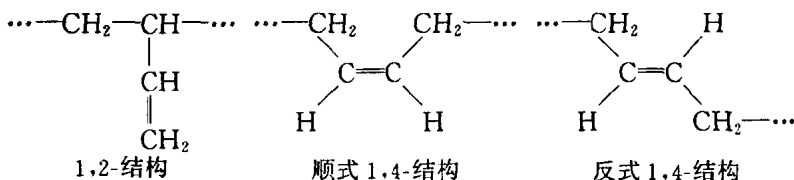
例如:乙烯类单体 ($\text{CHR}=\text{CH}_2$) 中,若把带有取代基 R 的碳原子叫做头,不带取代基的碳原子叫做尾,就会存在头-尾连接和头-头连接两种方式。



但是结构单元之间不是完全任意连接的,这是由于取代基的电子性质和空间位阻使连接方式受到限制的缘故。在聚氯乙烯中,头-头连接约占 1.5%,聚氟乙烯分子中的头-头连接高达 16%,它们大部分都为头-尾连接。

通常的乙烯系聚合物,主要以头-尾结构组成,这一点已被证明。即使在这种情况下,还存在空间异构体。一种是 R 在主链同侧位置的全同(等规)立构体,另一种是 R 交替地位于主链两侧的间同(间规)立构体,通常的乙烯系聚合物为无规立构体,即 R 无规则地分布在主链的两侧。聚丙烯分子的立体异构现象如图 1-1 所示。

双烯系聚合物存在如下异构体,例如聚丁二烯:



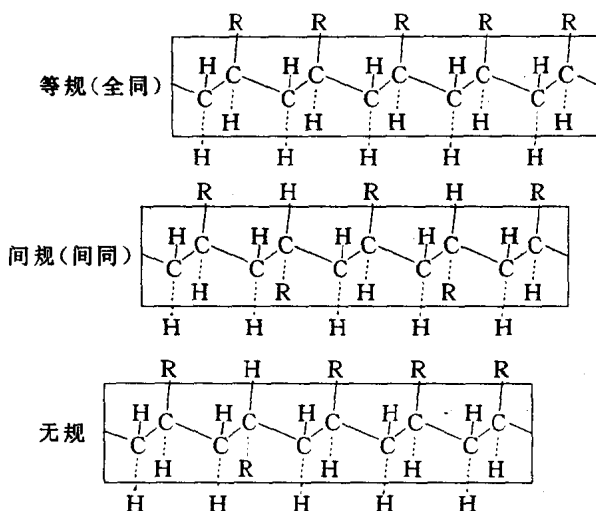


图 1-1 聚丙烯分子的立体异构现象 ($R = -CH_3$)

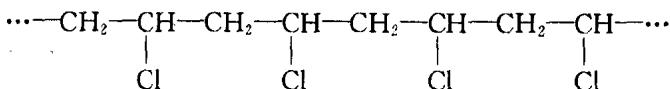
第五, 聚合物材料的组成中, 一般需加入其它添加剂, 使之形成更复杂的结构。这种添加剂可以是低分子的, 例如填料、增塑剂、稳定剂、阻燃剂等; 也可以是另外的聚合物, 如橡胶-塑料共混体系。

由于聚合物在结构上的特点, 决定了它在性能上与低分子化合物有很多不同的特征, 如聚合物分子大小和结构的多分散性, 聚合物材料的强韧性等。

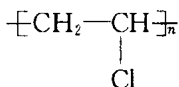
1. 1. 2 高分子的基本概念

1. 单体、低聚物、高聚物

我们从前面已经知道, 高聚物是指分子量很大的一类化合物, 其分子量高达 $10^4 \sim 10^6$ u, 构成大分子的原子数多达 $10^3 \sim 10^5$ 个。但是一个大分子往往由许多简单的结构单元, 以共价键重复连接而成, 如聚氯乙烯分子:



为方便起见可写为

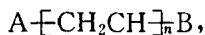


聚氯乙烯是由小分子氯乙烯经聚合反应而成的高聚物,我们称氯乙烯为单体。由此可见,合成聚合物的起始原料叫**单体**。又如苯乙烯、丙烯腈分别是聚苯乙烯和聚丙烯腈的单体。

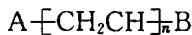
对于高聚物来说,其分子量多数在 10^4 u 以上,而分子量介于高分子量和低分子量之间的化合物则叫做**低聚物**或**齐聚物**,是分子量很低的聚合物。

2. 结构单元、重复单元、单体单元

高分子化合物的最基本形式是线型的,大多数具有规则重复单元的结构。如

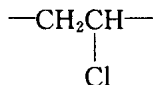


聚苯乙烯

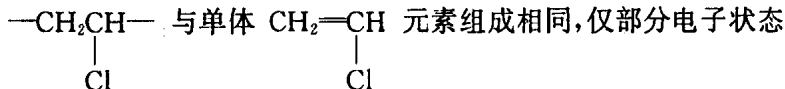


聚氯乙烯

其中 A, B 为端基,不论其具体结构如何,只占大分子中的很少一部分,故可略去不计。因此聚合物分子的通式可写为 $\text{—[M]}_n\text{—}$ 。把构成大分子链的基本结构单元称为**结构单元**或**重复单元**。对聚氯乙烯而言,



称为**结构单元**,也可以称为**重复单元**。聚氯乙烯的重复单元



稍有区别,故重复单元又可称为**单体单元**。对于聚氯乙烯、聚苯乙烯一类聚合物,其结构单元、重复单元、单体单元都是相同的。在线型链式高分子里,常把一个重复结构单元称为**链节**。人们习惯地把

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ， $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 分别看成聚乙烯和聚四氟乙烯的链节，而不是把 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CF}_2-$ 作为它们的重复单元。

在讨论大分子的分子运动时还要用到链段的概念，它是大分子链中可以独立运动的一个区段，可以由十几个至上百个链节组成，视大分子链的刚柔性而定。

值得注意的是，像聚酰胺一类聚合物的结构式有着另一特征，其重复单元由两种结构单元组成，且结构单元与单体的组成不尽相同，因此不能称为单体单元。例如尼龙 66：

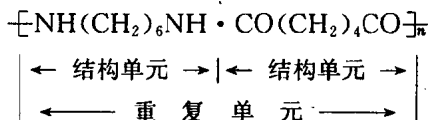
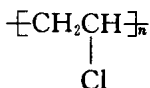


表 1-3 列出了一些聚合物的重复单元和单体，表 1-4 列出了一些杂链和元素有机聚合物的结构单元和相应的单体。

3. 聚合度、分子量

一条高分子链所含有的链节数目称为聚合度(DP)，也就是



中的 n 。我们不难看出，聚合物的分子量(M)是链节分子量(M_0)与聚合度(n)的乘积，即

$$M = M_0 \times n \quad \text{或} \quad M = \text{DP} \cdot M_0 \quad (1-1)$$

例如：聚氯乙烯链节分子量为 62.5 u，聚合度为 800~2400，则其分子量约为 50~150 ku。

值得指出的是，除了某些蛋白质和利用阴离子聚合方法得到的聚合物外，绝大多数的高聚物都是由不同链长的大分子链组成。也就是说，同一种聚合物是由一组不同聚合度和不同结构形态的同系物组成的混合物，其分子量或聚合度只是这种大小不均一的大分子的统计平均值。

另外， $\overline{\text{DP}}$ 是指平均每一分子中的重复单元数，而平均每一分