

高分子化学

复旦大学高分子系高分子教研室编著

复旦大学出版社

高 分 子 化 学

复旦大学高分子科学系 编著

复旦大学出版社

内 容 提 要

本书共分绪论、逐步聚合反应、自由基聚合反应、自由基共聚合反应、离子聚合、配位聚合、开环聚合、聚合热力学和高分子的化学反应九章。本书着重聚合反应基本原理的系统阐述,对重要聚合物品种也有所介绍。书中还设有小专栏(插入各章相关部分)和附录,介绍一些高分子科学和工业的发展史、主要应用领域和最新发展动向,以及主要高分子化合物的结构式和命名。每章后均附有主要参考文献和习题。

本书可作为理科大学高分子专业(本科)的教材,或其他高等院校同类或相关课程的教材,也可供从事高分子化学科研和生产的科学技术工作者参考。

高 分 子 化 学

复旦大学高分子科学系 编著

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 28 字数 675000

1995 年 7 月第 1 版 1995 年 7 月第 1 次印刷

印数: 0001—2000

ISBN 7-309-01315-8/O · 150

定 价: 30.00 元

54 7
20

前言

理科大学为高分子专业本科生开设的专业基础课就是高分子化学和高分子物理及其相应的实验课。我们教研组已编写出版了《高分子物理》和《高分子实验技术》两本教材,试用结果比较满意,也得到兄弟院校的欢迎。《高分子物理》已在1990年又出版修订版;《高分子实验技术》修订版也将在近期面世。长期以来,我们觉得有必要编写一本高分子化学的教材。但由于种种原因,这本书未能及时出版。

高分子化学教材,国内已有一些版本,各有千秋。我们觉得高分子化学这门课程是高分子专业的第一门专业基础课,学生囿于以前的思维定势往往会从小分子的角度来看待高分子,而忽略高分子的特点。所以本书以较多的篇幅来叙述高分子发展的历史和分子量、分子量分布等基本概念,使学生懂得要准确了解高分子的化学,首先要突破小分子的框框。

高分子化学的发展,已有60多年的历史,现在虽然仍以飞快的速度向前迈进,但基本的框架已经成型,所以本书仍按习惯的体例编写,仅增加了近年来发展很快的开环聚合一章。但是由于高分子化学的发展,其涉及面很广,要将有关的内容完全纳入正文的章节中,就显得臃肿。所以在本书的章节中,另设有关的小专栏。这样,一方面可以有选择地容纳这些内容,另一方面可以叙述得比较生动,不受正文的体例所限制,以激发起学生们探索科学的强烈兴趣。

本课程是在学生学习有机化学和物理化学以后开设的,完全有可能在讨论各种聚合反应的原理时,以聚合反应机理和动力学为主要线索展开,本书就是这样编写的。根据教师们的经验,这样安排容易收到良好的教学效果。

另外专辟一章“聚合热力学”,以引起学生们的重视。因为热力学控制反应的成败,特别在工业生产上有着重要的意义。

本书是我系承担过高分子化学这门课程教学工作的教师们经验的积累和集体讨论的成果。每章所附的数量较多的习题就是这种积累的一部分。书后附有三个附录:主要高分子化合物的分类、名称、缩写、结构式和单体;高分子化合物系统命名法主要规则;高分子加工助剂简介,以便于学生学习。

本书由府寿宽编写第一章和附录一、二;李檀编写第二、五章;纪才圭编写第三章;李善君编写第四、八章;李文俊编写第六章;张中权编写第七、九章;唐德宪编写小专栏和附录三。全书的绘图由张炜担任。本书由府寿宽组织编写,并先后由李檀、纪才圭、唐德宪负责统稿等事宜。

本书在内容上和文字上如有不当之处,欢迎批评指出。

复旦大学高分子科学系
于同隐

12001/14

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 高分子基本概念	(1)
1.1.1 高分子材料和高分子科学	(1)
1.1.2 高分子和高分子性	(2)
1.1.3 高分子合成的基本概念	(2)
小专栏 1-1 Staudinger(1881—1965)	(4)
第二节 高分子的分类	(5)
1.2.1 合成高分子	(5)
1.2.2 天然高分子	(6)
第三节 高分子的命名	(7)
第四节 聚合反应	(10)
1.4.1 按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化分类	(10)
1.4.2 按聚合反应机理和动力学分类	(11)
第五节 分子量和分子量分布	(13)
第六节 高分子的链结构	(16)
1.6.1 重复结构单元的化学组成	(16)
1.6.2 单体单元的键接方式	(16)
1.6.3 分子链的键接方式	(18)
1.6.4 高分子链的构型	(19)
小专栏 1-2 中国的高分子科学技术	(21)
第七节 高分子工业和科学的发展简史	(21)
习题	(25)
参考文献	(27)
第二章 逐步聚合反应	(28)
第一节 引言	(28)
第二节 缩合反应和缩合聚合	(28)
2.2.1 形成酯键的反应和聚酯、聚碳酸酯的合成	(28)
2.2.2 形成酰胺键的反应和聚酰胺的合成	(31)
2.2.3 其他类型的缩合反应和缩聚反应	(32)
2.2.4 缩聚反应的分类	(35)
2.2.5 缩聚反应的基本过程	(36)
第三节 线型缩聚反应产物的分子量和分子量分布	(40)
2.3.1 缩聚物的平均聚合度	(40)
2.3.2 影响平均聚合度的因素	(40)
2.3.3 线型缩聚中控制分子量的实例	(47)

2.3.4 线型缩聚物分子量分布	(49)
第四节 线形缩聚动力学	(52)
2.4.1 官能团等活性体系	(52)
2.4.2 官能团不等活性体系	(59)
2.4.3 缩聚反应速率及其测定	(61)
第五节 缩聚方法	(62)
2.5.1 熔融缩聚	(62)
2.5.2 固态缩聚	(63)
2.5.3 溶液缩聚	(63)
2.5.4 界面缩聚	(65)
第六节 单体结构与缩聚活性	(67)
2.6.1 活性化缩聚	(67)
2.6.2 直接缩聚反应	(70)
第七节 体型缩聚	(71)
2.7.1 体型缩聚的特点——凝胶化	(71)
2.7.2 无规预聚物与结构预聚物	(72)
2.7.3 体型缩聚与线形缩聚的比较	(73)
2.7.4 凝胶点的预测理论	(73)
2.7.5 凝胶点的实验测定	(77)
2.7.6 体型缩聚的实例——醇酸树脂	(78)
小专栏 2-1 涂料	(80)
第八节 氧化偶联聚合	(80)
2.8.1 芳烃的氧化偶联聚合	(81)
2.8.2 酚的氧化偶联聚合	(82)
2.8.3 炔烃的氧化偶联聚合	(83)
第九节 逐步加成聚合	(83)
2.9.1 聚氨酯的合成	(84)
2.9.2 Diels-Alder 聚合	(87)
2.9.3 其他类型的逐步加成聚合	(88)
第十节 加成缩合聚合	(89)
2.10.1 酚醛树脂	(89)
小专栏 2-2 第一个合成树脂	(92)
2.10.2 其他甲醛树脂	(93)
2.10.3 环氧树脂	(94)
习题	(96)
参考文献	(98)
第三章 自由基聚合反应	(99)
第一节 引言	(99)
3.1.1 自由基聚合反应的特征	(99)
3.1.2 自由基的产生及其活性	(100)
3.1.3 单体的聚合能力	(102)
第二节 链引发反应	(105)

3.2.1	引发剂的热分解	(105)
3.2.2	引发剂效率	(108)
3.2.3	引发剂分解动力学	(111)
3.2.4	引发速率及其测定	(114)
3.2.5	其他引发反应	(116)
第三节	链增长反应	(120)
3.3.1	链自由基和单体加成方式与链结构	(120)
3.3.2	链增长反应速率	(123)
第四节	链终止反应	(124)
3.4.1	复合终止和歧化终止	(124)
3.4.2	链终止的动力学	(125)
3.4.3	温度对两种终止方式的影响	(126)
3.4.4	链终止方式测定举例	(127)
3.4.5	其他链终止方式	(128)
第五节	自由基加聚反应动力学	(129)
3.5.1	稳定态	(129)
3.5.2	自由基加聚反应速率	(132)
3.5.3	温度对聚合速率的影响	(134)
3.5.4	聚合速率的测定方法	(135)
3.5.5	“死端聚合”的动力学方程及其应用	(136)
第六节	链转移反应	(138)
3.6.1	各种链转移反应	(138)
3.6.2	链转移反应与聚合度	(139)
3.6.3	向溶剂的链转移	(141)
3.6.4	向引发剂或单体的链转移	(142)
3.6.5	向聚合物的链转移	(145)
3.6.6	阻聚和缓聚	(146)
第七节	分子量及其分布	(150)
3.7.1	动力学链长	(150)
3.7.2	温度对动力学链长的影响	(151)
3.7.3	分子量分布	(152)
第八节	自由基寿命	(153)
3.8.1	自由基寿命与反应速率常数	(154)
3.8.2	旋转光屏法测定自由基平均寿命	(154)
第九节	自动加速作用	(158)
3.9.1	凝胶效应	(158)
3.9.2	沉淀效应	(159)
第十节	聚合方法及工艺	(160)
3.10.1	本体、溶液和悬浮聚合简介	(160)
3.10.2	乳液聚合	(161)
小专栏 3-1 从天然橡胶到合成橡胶		(169)
第十一节	几个重要的加聚反应聚合物	(170)

3.11.1 聚乙烯	(170)
3.11.2 聚氯乙烯	(170)
3.11.3 聚苯乙烯	(171)
小专栏 3+2 通用塑料和工程塑料	(173)
3.11.4 聚甲基丙烯酸甲酯	(173)
3.11.5 聚丙烯腈	(174)
习题	(175)
参考文献	(178)
第四章 自由基共聚反应	(179)
第一节 共聚物的组成	(180)
4.1.1 共聚物组成方程	(180)
4.1.2 共聚反应的类型	(182)
小专栏 4-1 高分子合金	(186)
第二节 竞聚率	(187)
第三节 共聚物组成和转化率的关系	(189)
4.3.1 共聚微分方程的积分和组成-转化率曲线	(189)
4.3.2 共聚物组成的控制	(190)
第四节 共聚物组成方程的进一步讨论	(192)
第五节 极性效应	(193)
第六节 共轭效应	(196)
第七节 位阻效应	(201)
第八节 $Q-e$ 概念(Price-Alfrey 方程)	(203)
第九节 共聚物的序列结构	(206)
第十节 共聚物组成及序列结构的研究方法	(209)
4.10.1 共聚物组成和竞聚率的测定	(209)
4.10.2 共聚物序列结构的测定	(212)
小专栏 4-2 互穿聚合物网络	(215)
第十一节 共聚合速率	(215)
第十二节 共聚反应的应用	(216)
习题	(218)
参考文献	(220)
第五章 离子聚合	(221)
第一节 离子聚合的特征	(221)
5.1.1 离子聚合的活性中心	(221)
5.1.2 离子聚合的单体	(223)
5.1.3 离子聚合的引发剂	(224)
5.1.4 环境因素对离子聚合的影响	(225)
第二节 阳离子聚合的机理和动力学	(226)
5.2.1 引发反应	(226)
5.2.2 增长反应	(229)
5.2.3 链转移和链终止反应	(232)

5.2.4 阳离子聚合动力学	(233)
第三节 阳离子聚合实例	(236)
5.3.1 聚异丁烯和丁基橡胶	(236)
5.3.2 几种低聚物的合成	(237)
5.3.3 乙烯基醚的阳离子定向聚合	(239)
第四节 阴离子聚合的机理和动力学	(239)
5.4.1 引发反应	(239)
5.4.2 增长反应	(243)
5.4.3 转移和终止反应	(246)
5.4.4 阴离子聚合动力学	(248)
第五节 用阴离子聚合合成的几种聚合物	(249)
5.5.1 活性聚合物	(249)
5.5.2 单分散聚合物	(250)
5.5.3 含有反应性端基的聚合物	(251)
5.5.4 立体规整性聚合物	(252)
5.5.5 嵌段共聚物	(255)
第六节 离子型共聚合	(258)
5.6.1 离子型共聚合与自由基共聚合的比较	(258)
小专栏 5-1 胶粘剂	(259)
5.6.2 单体进行离子聚合的活性	(260)
习题	(262)
参考文献	(264)
第六章 配位聚合	(265)
第一节 引言	(265)
第二节 高聚物的立体异构	(267)
6.2.1 对映体异构	(267)
6.2.2 顺反异构	(271)
6.2.3 构象异构	(274)
6.2.4 立构规整度	(275)
6.2.5 立体结构的控制	(277)
6.2.6 立构规整聚合物的性质	(280)
小专栏 6-1 Ziegler(1898-1973)	(281)
第三节 丙烯配位聚合	(282)
6.3.1 丙烯聚合工艺	(283)
6.3.2 Ziegler-Natta 催化剂	(284)
6.3.3 聚合机理	(290)
6.3.4 动力学	(300)
小专栏 6-2 Natta(1903-1979)	(304)
第四节 乙烯配位聚合	(305)
第五节 共轭双烯烃配位聚合	(307)
6.5.1 顺-1,4-聚丁二烯	(307)
6.5.2 顺-1,4-聚异戊二烯	(309)

第六节 乙丙橡胶	(309)
习题	(310)
参考文献	(311)
第七章 开环聚合	(312)
第一节 一般原理	(312)
7.1.1 环状单体的聚合能力	(312)
7.1.2 开环聚合机理和特性	(314)
第二节 环醚的开环聚合	(314)
7.2.1 环氧化合物的阴离子聚合	(315)
7.2.2 环氧化合物的配位聚合	(318)
7.2.3 环醚的阳离子聚合	(320)
第三节 环酰胺的开环聚合	(325)
7.3.1 环酰胺的阴离子聚合	(326)
7.3.2 环酰胺的阳离子聚合	(329)
7.3.3 环酰胺的水解聚合	(330)
小专栏 7-1 玻璃钢和复合材料	(331)
第四节 环烯烃的开环聚合	(332)
7.4.1 概况	(332)
7.4.2 环戊烯的聚合	(333)
7.4.3 环烯烃的开环聚合机理	(334)
第五节 其他环状单体的聚合	(337)
7.5.1 环缩醛的开环聚合	(337)
7.5.2 环酯的开环聚合	(340)
7.5.3 螺环单体的开环聚合	(342)
7.5.4 环状硫化物的开环聚合	(345)
7.5.5 环硅氧烷的开环聚合	(346)
习题	(348)
参考文献	(348)
第八章 聚合热力学	(349)
第一节 引言	(349)
第二节 链-单体平衡与最高聚合温度	(350)
8.2.1 链-单体平衡	(350)
8.2.2 聚合自由能与聚合可行性判断	(352)
8.2.3 最高聚合温度	(354)
小专栏 8-1 Flory(1910-1985)	(359)
第三节 聚合熵	(359)
第四节 聚合热	(360)
8.4.1 聚合热的来源	(361)
8.4.2 不饱和单体的聚合热	(363)
8.4.3 环状单体的聚合热	(368)
习题	(371)

参考文献	(371)
第九章 高分子的化学反应	(373)
第一节 引言	(373)
第二节 高分子的官能团反应特点与影响因素	(373)
9.2.1 反应产物的不均匀性	(373)
9.2.2 影响高分子化学反应的主要因素	(374)
第三节 聚合度相似的化学转化	(376)
9.3.1 侧基反应	(376)
小专栏 9-1 从天然纤维到合成纤维	(379)
9.3.2 主链反应	(380)
第四节 聚合度变大的化学转化	(384)
9.4.1 交联反应	(384)
9.4.2 接枝共聚	(390)
9.4.3 嵌段共聚	(396)
9.4.4 扩链反应	(398)
第五节 降解反应	(399)
9.5.1 水解和化学降解	(400)
小专栏 9-2 造纸史话	(400)
9.5.2 力化学降解	(401)
9.5.3 热降解	(402)
第六节 高分子材料的老化和防老	(404)
9.6.1 热氧老化	(404)
9.6.2 光氧老化	(407)
9.6.3 高分子材料的防老	(409)
习题	(416)
参考文献	(416)
附 录	(417)
一、高分子化合物的结构式	(417)
二、线型单链有机聚合物的命名(暂定, IUPAC 大分子委员会, 1972)简介	(426)
三、高分子加工助剂简介	(431)

第一章 绪 论

第一节 高分子基本概念

1.1.1 高分子材料和高分子科学

材料是人类一切活动的物质基础。各种各样的材料通常归分三大范畴:无机、硅酸盐材料,金属材料和高分子材料(polymer material)

高分子物质在自然界是广泛存在着。从人类发现之前已存在了亿万斯年的各种各样动植物,到人类本身,都是由高分子——蛋白质、核酸、多糖(淀粉、纤维素)等为主构成的。自有人类以来,人们的衣、食、住、行就一直在利用着这些天然高分子,须臾不可缺:人们吃的肉、蛋、粮食、蔬菜;人们穿的,由原始人借以遮身的兽皮、树叶,到后来的棉、麻、毛、丝;人们住房建筑用的茅草、木材、竹材;制作交通工具用的木材、竹材、油漆(paint, varnish),还有天然橡胶等等,都是高分子。此外,人类历史上早就使用的石棉、石墨、金刚石等也是高分子——天然的无机高分子。显然,高分子物质对人类有着特别重要的意义和作用。

虽然人类一直在加工、利用这些天然高分子材料,但是,由于受科学技术发展的限制,长期以来,人们对它的本质可以说是毫无所知。高分子材料工业和高分子科学的发展是很晚才起步的。对天然高分子的化学改性只是从19世纪中叶才刚刚开始(橡胶硫化,硝化纤维等)。真正人工合成高分子产品的问世是本世纪的事。而在科学上,现代高分子概念在本世纪30年代才确立并获得公认,至今仅60年。

自此之后,尤其自50年代以来,伴随着石油化工的发展,合成高分子工业的发展迅猛异常,高分子材料的应用越来越广泛,越来越重要。至80年代初,全世界整个合成高分子材料(塑料(plastics)、合成纤维(synthetic fiber)、合成橡胶(synthetic rubber)等)的产量已达一亿吨以上,在体积上超过了所有金属材料的总和。今天,从最普通的日常生活用品到最尖端的高科技产品都离不开高分子材料。高分子材料是三大材料范畴中发展迅速的一类。

一种材料的使用和发展,往往是某一时代生产力发展水平的标志。过去有石器时代、铜器时代和铁器时代的提法。今天也有人把20世纪下半叶称为高分子时代。

与此同时,研究高分子的合成途径和基本理论,研究高分子的化学反应、改性和防老化的高分子化学(polymer chemistry),研究高分子的表征、结构和性能间关系的高分子物理(polymer physics)(包括高分子物理化学(physical chemistry of polymer)以及研究高分子的生产工艺和高分子产品的加工工艺的高分子工程(polymer engineering)——伴随着高分子工业的发展,也在其他科学技术发展的基础上——都得到了充分的发展,高分子科学(polymer science),包括上述三个方面,至今已成为一门相当完整,相对独立的基础科学分支了。

整个高分子工业和高分子科学的继续发展正方兴未艾。

1.1.2 高分子和高分子性

高分子(macromolecule)是一种许许多多原子由共价键联结而组成的分子量很大(10^4 — 10^7 ,甚至更大)的化合物。如果把一般的小分子化合物看作为“点”分子,则高分子恰似“一条链”或者是“一串珠子”。这条贯穿于整个分子的链称之为高分子的主链(main chain)。高分子主链的长径比可达 10^3 — 10^5 以上。Staudinger在提出现代化高分子的长链概念时,曾强调高分子是用共价键结合起来的大分子。今天,这个定义仍然被人们所沿用。但我们也可以把它的范围稍稍扩充一下:高分子是指其分子主链上的原子都直接以价键连接,且链上的成键原子都共享成键电子的化合物。这样,组成高分子链的键的类型除了共价键外,还可包括某些配位键和缺电子键,而金属键和离子键是被排除在外的。

高分子化合物之区别于小分子化合物并有种种高分子的特性——高强度、高弹性、高粘度、力学状态的多重性、结构的多样性等等,都是由于高分子的长链结构所衍生出来的。由于每个高分子都是一根长链,与小分子化合物相比,其分子间的作用力要大得多,超过了组成大分子的化学键能。所以它不能像一般小分子化合物那样被气化,用蒸馏法加以纯化。这也正是高分子化合物能具有各种力学强度,用作材料的内在因素。不同种类的高分子链可以是柔性(flexibility),比较柔性或刚性的;由于键可以旋转,因而高分子链可以呈伸展的,折叠的、螺旋状的直至缠结的线团(entanglement coil)等等众多的构象(conformation);线型链(linear chain)上可以有支化的侧链,线型链间可以发生键合形成二维、三维的网状交联结构(crosslinking network structure);分子链间的集聚可形成各种晶态、非晶态的凝聚态结构。这些结构变化给予高分子材料千变万化的性质和广泛的应用,如硬性或韧性的塑料、高强度的纤维和高弹性的橡胶等等。

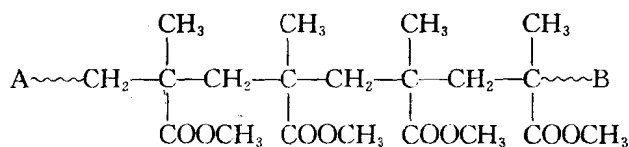
高分子在溶液中由于呈一个伸展或缠结的线团,且相互缠结并包裹了众多的溶剂分子,故而呈现出高粘度。高分子在熔融状态,由于分子链间的缠结和相互作用比溶液中更为强烈,其熔融粘度(melting viscosity)就更大。这是许多高分子在加工时会遇到的问题。

高分子作为机械材料使用,一般都要求它呈化学惰性。但也有不少高分子品种其主链和侧基上含有种种可反应的化学基团——如羧基、羟基、酯基和酰胺基,等等。这些基团在化学反应性上除了和小分子化合物中的基团有相同的一面,还有因连接于大分子上而带来的种种高分子效应和特性(参见第九章)。高分子在化学反应性上的种种特性,使人期望由此开拓各种功能高分子的新领域。

高分子在英文中除了“macromolecule”一词外,更经常用“polymer”或“high polymer”一词。这是因为许多高分子化合物,尤其是所有合成高分子化合物,都是由许多相同的小的结构单元(structure unit)多次重复联结而成的。所以前者亦可译为“大分子”,后者亦可译为“聚合物”或“高聚物”。一般说,这些词的意义是一样的。但对于组成单元种类较多,排列也有严格顺序的蛋白质、核酸等生高分子,也许用“大分子”一词更为贴切。

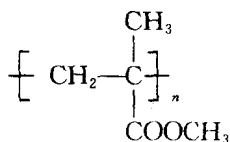
1.1.3 高分子合成的基本概念

以聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate 俗称“有机玻璃”,英文缩写 PMMA)为例:



(I)

它是由许多相同的 $\text{—CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ 作为结构单元重复联结而成。“ $\sim$ ”符号代表高分子延伸的主链。为简便,其结构式通常缩写为:

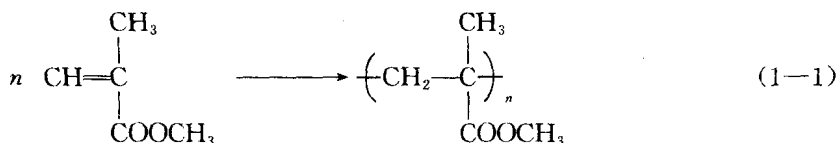


(II)

在结构式中,其两端的端基(end group, A 和 B)只占大分子中很少一部分,对聚合物性能的影响通常也甚微,且在合成中往往也并不确知,所以常略去不写。(I)式表示聚合物是由方括号(也可用圆括号)内的结构单元重复联结而成,所以括号内的结构单元也称重复结构单元(repeating structure unit)或重复单元(repeating unit),也称为链节(chain element)。式中, $[\text{CH}_2 - \text{C}]_n$ 是该高分子长链骨架(long chain backbone),即为主链;主链旁的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{COOCH}_3$ 等基团称之为侧基。“n”代表重复单元的数目,称之为聚合度(degree of polymerization, DP)。

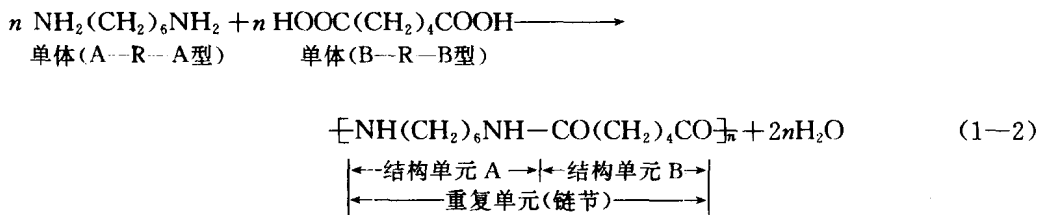
能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物称之为单体(monomer),它是合成聚合物的原料。由单体合成聚合物的反应称之为聚合反应(polymerization)。

在分子化学发展的早期,曾把聚合反应和聚合物分为两大类。即加聚反应(addition polymerization)和加聚物(addition polymer);缩聚反应(condensation polymerization)和缩聚物(condensation polymer)。加聚反应和加聚物是指生成聚合物(例如聚甲基丙烯酸甲酯)的结构单元和其单体(甲基丙烯酸甲酯)相比较,除电子结构(化学键方向、类型)有改变外,其所含原子种类、数目均未变化的聚合反应和聚合物:



在加聚物中,结构单元即重复单元,也称单体单元(monomer unit),三者的含义是一致的。聚

乙烯是个特例,其重复单元是 $\text{-(CH}_2\text{)-}$,而结构单元和单体单元因为其单体是乙烯,所以是 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}$ 。缩聚反应和缩聚物是指所生成的聚合物结构单元在组成上比其相应的原料单体分子少了一些原子的聚合反应和聚合物。这是因为在这些聚合反应中官能团间进行缩合反应,失去某种小分子的缘故。例如,由己二酸、己二胺两种单体经缩聚反应(失去小分子水)生成聚己二酰己二胺(尼龙 66)的反应,如式(1—2)所示:



这里的结构单元不宜再称为单体单元(因为两者组成不同),且和重复单元(链节)的含义也不同了。

聚合物的分子量 M 是聚合物的一个重要表征参数。显然有:

$$M = nM_0 = \text{DP} \cdot M_0 \quad (1-3)$$

式中, M_0 代表重复单元的分子量。例如聚甲基丙烯酸甲酯的分子量 $M=10$ 万,其 $M_0=100$,则聚合度 $\text{DP}=1000$ 。

有些高分子书籍中,将缩聚物的聚合度定义为结构单元数,记为 $\overline{X}_n$ 。这样有下列关系式:

$$M = \overline{X}_n \cdot \overline{M}_0 = 2n \cdot \overline{M}_0 = 2 \cdot \text{DP} \cdot \overline{M}_0 \quad (1-4)$$

式中 $\overline{M}_0$ 是重复单元内结构单元的平均分子量。例如(1—2)式中的尼龙-66,如已知其分子量为 2 万,由于

$$\overline{M}_0 = (M_{\text{结构单元A}} + M_{\text{结构单元B}}) / 2 = (114 + 112) / 2 = 113, \text{ 则其 } \overline{X}_n \cong 117.$$

凡是聚合物中结构单元数目小(2—20),且其端基不清楚者,称为齐聚物或寡聚物(oligomer)。一般由调聚反应(telomerization)生成的调聚物(telomers)也是齐聚物,其端基随所使用的链转移剂而定。遥爪预聚物(telechelic polymers)也是低分子量聚合物,但具有已知的功能团作为两端的端基,常常是最终聚合物产品中间体或聚合物的改性剂。

在加聚反应中,由一种单体进行的聚合反应称之为均聚反应(homopolymerization),所得的聚合物称之为均聚物(homopolymer)。由两种或两种以上单体进行的聚合反应称之为共聚反应(copolymerization)。所得聚合物称为共聚物(copolymer),相应地有二元、三元、四元等共聚物。

小专栏 1—1 Staudinger (1881—1965)

19 世纪下半叶,随着纤维素、橡胶等天然有机物的化学改性和改性产物的生产和应用的蓬勃发展,它

们的结构也引起人们日益强烈的关注。有人认为它们是大分子,但当时绝大多数科学家相信它们是小分子,在溶液中靠“余价”力缔合形成胶束。这两种观点在本世纪 20—30 年代展开了异常剧烈的论战。最后以前者的胜利而结束,从而创立了大分子科学体系。论战中大分子论的主要代表就是 Staudinger。

H. Staudinger 是德国人,曾在几所大学学过植物学、化学,1903 年在 Halla 大学完成博士论文。先后在 Halla 等校执教。1912 年任 Zurich 技术大学教授,1926 年起任 Freiburg 大学实验室领导人直至 1951 年退休。

Staudinger 早期研究有机化学,卓有成就,著有《烯酮化学》。移居 Zurich 后对天然有机物的结构发生浓厚兴趣,经系统地研究大量聚合物的合成和性质以后,他深信胶束论是不正确的。1920 年他在《德国化学会会志》上发表了划时代的《论聚合》一文,总结了发现,提出聚合就是大量小分子依靠化学键结合起来形成大分子的过程这一假说,提出了聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶的线形长链结构式。并认为胶体特性完全是由它的高分子量所致。

为了驳斥胶束论的谬误,20—30 年代,Staudinger 研究了许多大分子的转换反应和产物的性能。例如把天然橡胶氢化,消除其中的双键。按胶束论,这时“余价”随之消失,缔合随之破坏,产物应恢复为低沸点的小分子烷烃。但氢化橡胶却仍保持着胶体的性质。又如由纤维素转化为硝酸纤维,或由三醋酸纤维素皂化为再生纤维素,然后于各自适当的溶剂中,通过端基法、渗透压法或粘度法测定聚合度。尽管反应前后聚合物的结构、所用溶剂和测定方法各不相同,但在适当条件下反应前后的聚合度仍能保持不变。以上结果表明胶粒本身只能是一个大分子,用胶束论是无法解释这些结果的。

Staudinger 是第一个认识合成大分子具有多分散性的学者,他还指出测出的分子量是一个平均值。他不仅最早认识物理性质对分子量的依赖关系,并首先利用这种关系来测定分子量。经长期研究,他建立了粘度与聚合度关系的经验方程式: $Z_\eta = K_m P$ 。他还坚持认为高分子的大小与晶胞的大小无关。论战同样也促进了这方面的深入研究。

1932 年 Staudinger 的专著《高分子有机化合物》问世,标志着高分子化学的诞生。1953 年,Staudinger 因“链状大分子物质的发现”荣获诺贝尔化学奖。

第二节 高分子的分类

高分子化合物可分为合成高分子(synthetic polymer)和天然高分子(natural polymer)两大类。

1.2.1 合成高分子

合成高分子是指从结构和分子量都已知的小分子原料出发,通过一定的化学反应和聚合方法而合成的聚合物。

从不同的角度对合成高分子可以有种种分类方法。按照由聚合物制得的材料的性能和用途,合成高分子可以分为橡胶(rubber or elastomer)、纤维(fiber)和塑料(plastics)三大类,常称之为三大合成材料。合成橡胶的主要品种有丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber)、顺丁橡胶(cis-1,4-polybutadiene rubber)、氯丁橡胶(neoprene rubber)、异戊橡胶(cis-1,4-polyisoprene rubber)、丁基橡胶(butyl rubber)和乙丙橡胶(ethylene-propylene rubber)。合成纤维的主要品种有涤纶(dacron)、锦纶(polyamide fiber)(尼龙)、腈纶(acrylic fiber)、维纶(polyvinyl alcohol fiber)和丙纶(polypropylene fiber)。塑料还可分为热塑性塑料(thermoplastics)和热固性塑料(thermosetting plastics),前者为线型(或支化)聚合物,受热时可熔融、流动,可多次重复加工成型,主要大品种有聚乙烯(polyethylene, polythene)、聚丙烯

烯(polypropylene)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride),和聚苯乙烯(polystyrene);后者是体型聚合物(three dimensional polymer),在加工过程中固化(cure)成型,此后不再能加热塑化,重复成型。主要大品种有酚醛树脂(phenolic resin)和不饱和聚酯(unsaturated polyester resin)。上述各主要品种聚合物的结构式请参阅附录一附表。此外,聚合物也用作涂料(coating)和粘合剂(adhesives),而且应用越来越广泛。也有人将它们单独列为两类,所以按聚合物的应用分类应包括上述五大类合成材料。近年来,不着眼于聚合物的机械性能,而着眼于它所具有的特定的物理、化学、生物功能的功能高分子(functional polymers)也已成为新的重要的一类。

从化学角度,仿照有机化物的分类方法,按聚合物的主链结构可将有机高分子化合物分成碳链、杂链、元素有机三类聚合物(参见附表),现简述如下。

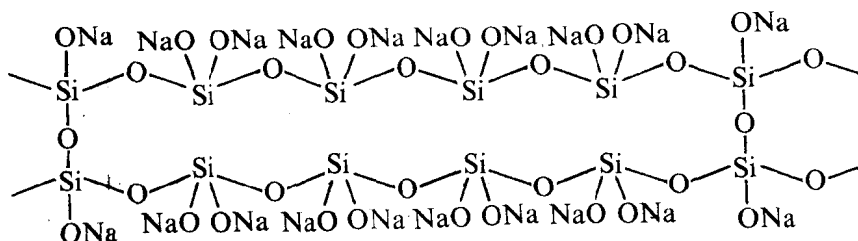
(1)碳链(carbon chain)聚合物 高分子的链完全由碳原子组成。它们绝大多数是由含双键的烯类,二烯类单体经加聚反应生成。

(2)杂链(hetero chain)聚合物 高分子的主链中除碳原子外,还含有氧、氮、硫等杂原子。如聚酯、聚酰胺、聚醚(polyether)、聚硫橡胶(thiokol, polysulfide rubber)等。

(3)元素有机(elementary organic)聚合物 高分子的主链中不含碳原子,主要有硅、硼、铝、氧、氮、硫和磷等原子组成,但其侧基是有机基团。例如,有机硅橡胶(organosilicon rubber)的主链是硅氧链,侧基是甲基、乙基或苯基等有机基团。

合成高分子的绝大多数是有机高分子化合物,其中元素有机聚合物也可称为半无机高分子(semi-inorganic polymer)。

如果聚合物的主链、侧基均无碳原子,则成无机高分子(inorganic polymer)。例如,聚氯化磷腈 $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{P}=\text{N} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ (参见附录一之序号 60),就是一例。人们过去早就熟知的水玻璃(硅酸钠),现在也被认为是一种梯型结构的无机高分子:



无机高分子的一般特性是耐热、耐燃,但往往较脆,且耐水性差。

1.2.2 天然高分子

天然高分子也有无机高分子和有机高分子之分。