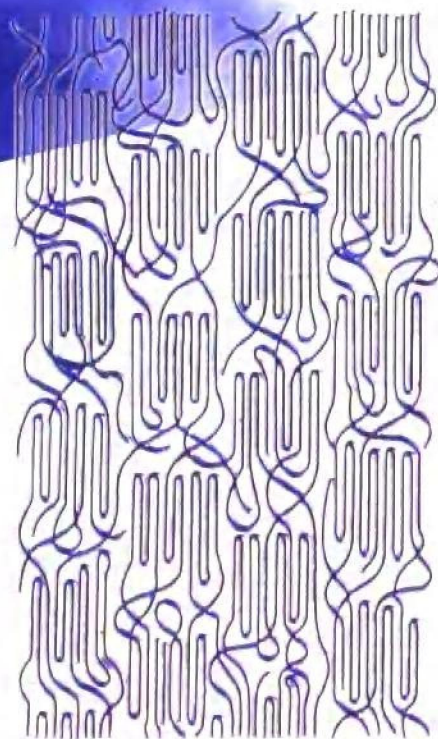


高等院校选用教材系列

高分子化学

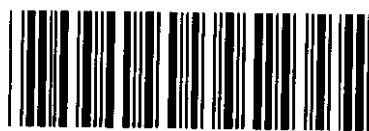
林尚安 陆 耘 梁兆熙 编



科学出版社

高 分 子 化 学

林尚安 陆 耘 梁兆熙 编著



965101

科 学 出 版 社

1 9 9 8

内 容 简 介

本书共分九章,包括绪论、高聚物结构与物性、高分子溶液、分子量及分布、加聚反应、缩聚反应、离子聚合与配位聚合反应、共聚合反应、高分子的化学转变与老化、特殊高分子及设计合成方法等.书的内容着重基础理论,并扼要叙述各种重要高聚物的制备及应用;既对反应原理分章进行论述,也对新的高聚物及合成方法作了介绍;本书第二、三章在分子物理和物理化学方面作综合阐述,与其后各章按各类聚合反应与化学转变方面相结合,重点深入又兼顾全面,各章内容均附有较多的图表说明.

本书可作为高等院校教学用书,亦可供高分子科学研究和生产技术人员参考之用.

高 分 子 化 学

林尚安 陆 耘 梁兆熙 编著

责任编辑 杨淑兰

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

新 世 纪 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年5月第 一 版 开本:850×1168 1/32

1998年11月第五次印刷 印张:30 1/8

印数:10 701—12 700 字数:799 000

ISBN 7-03-006972-2/O · 1052

定 价: 60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 高分子化学的范围和内容	1
§ 1.2 高分子化合物的命名	3
§ 1.3 高分子化合物的分类	4
§ 1.4 高分子在四个现代化中的重要作用	6
§ 1.5 高分子化学发展的几个时期	8
§ 1.6 高分子化学的发展方向	12
第二章 高聚物结构与物性	19
§ 2.1 高分子链的化学结构与构型(一级结构)	20
2.1.1 链节的化学组成与结构	20
2.1.2 链节的构型——高分子链的立体化学	21
2.1.3 高分子链段中链节序列、支化和交联	27
§ 2.2 高分子链的构象(二级结构)	29
2.2.1 主链上键的内旋转	29
2.2.2 高分子链的柔顺性	31
2.2.3 高分子柔顺性的表征	32
§ 2.3 高分子的聚集态结构(三级结构)	33
§ 2.4 高聚物的晶态结构	36
2.4.1 结晶条件及结晶度	36
2.4.2 高分子结晶链的构象	39
2.4.3 晶态结构及结晶过程	44
§ 2.5 研究高分子结构的近代物理方法	50
§ 2.6 高聚物的物理状态与转变	55
2.6.1 高聚物的物理状态随温度而转变	55
2.6.2 玻璃化温度、熔点与高聚物结构的关系	58
2.6.3 高弹态(橡胶态)及弹性松弛	62
2.6.4 粘弹性及滞后现象	65
2.6.5 粘流态与粘流行为	66

2.6.6 塑料制品的成型及熔融纺丝·····	72
§ 2.7 高聚物的力学(粘弹)性能、模量·····	80
2.7.1 拉伸力学性质·····	83
2.7.2 高聚物力学松弛理论及机械模型·····	92
2.7.3 动态力学性能, 高聚物的多重转变·····	97
2.7.4 影响高聚物机械强度的结构因素·····	101
2.7.5 塑料的改性·····	106
§ 2.8 高聚物的介电性质·····	109
2.8.1 介电损耗·····	110
2.8.2 电阻率和击穿强度·····	113
第三章 高分子溶液、分子量及分子量分布·····	119
§ 3.1 高聚物的溶解过程·····	120
3.1.1 溶剂的选择与溶解性能·····	123
3.1.2 高聚物溶液的应用·····	133
3.1.3 高分子溶液热力学·····	138
3.1.4 高聚物溶液的渗透压·····	140
3.1.5 高分子溶液的粘度·····	142
3.1.6 聚电解质溶液性质·····	156
§ 3.2 高聚物的分子量分布·····	161
3.2.1 高聚物的沉淀分级·····	162
3.2.2 高聚物的溶解分级·····	166
1. 溶液抽提分级法·····	166
2. 陡度淋洗层析分级法·····	166
3.2.3 凝胶渗透色谱分级·····	167
3.2.4 分子量分布曲线·····	170
§ 3.3 高聚物的平均分子量及测定方法·····	172
3.3.1 端基分析法测定分子量·····	177
3.3.2 沸点上升与冰点下降法测定分子量·····	178
3.3.3 蒸气相渗透计(VPO)法测定分子量·····	179
3.3.4 渗透压法测定分子量·····	180
3.3.5 粘度法测定分子量·····	185
3.3.6 光散射法测定分子量·····	189

3.3.7 超离心法测定分子量	195
第四章 缩合聚合(缩聚)反应	199
§ 4.1 概述	199
4.1.1 缩聚反应的分类	199
4.1.2 缩聚反应的特征	204
§ 4.2 可平衡缩聚反应	206
4.2.1 可平衡缩聚反应历程的特点	207
4.2.2 缩聚反应动力学	214
§ 4.3 缩聚反应产物的分子量分布和平均分子量	220
4.3.1 用统计的方法研究分子量分布和平均分子量	220
4.3.2 影响缩聚产物分子量的因素	226
1. 反应程度 P 对缩聚产物分子量的影响	226
2. 一种反应物过量的影响	227
3. 平衡常数 K 与聚合度(分子量)的关系	232
4.3.3 缩聚产物分子量的控制	236
1. 改变原料当量比	236
2. 加入粘度稳定剂	237
§ 4.4 不可逆缩聚反应	239
4.4.1 原料的结构对不可逆缩聚反应的影响	241
4.4.2 不可逆缩聚反应的历程	243
4.4.3 不可逆缩聚反应的动力学	248
§ 4.5 几种缩聚方法	250
4.5.1 熔融缩聚反应	250
4.5.2 界面缩聚反应	251
4.5.3 溶液缩聚反应	261
4.5.4 固相缩聚反应	265
§ 4.6 体型缩聚反应	271
4.6.1 凝胶现象	272
4.6.2 凝胶点的预测	275
§ 4.7 共缩聚反应	279
§ 4.8 用缩聚反应合成的几种聚合物	286
4.8.1 聚酰胺	286

4.8.2	聚酯	296
4.8.3	聚氨酯	308
4.8.4	酚醛树脂	314
4.8.5	环氧树脂	320
第五章	游离基加聚反应	327
§5.1	概述	327
§5.2	游离基加聚反应特征	327
§5.3	游离基聚合反应历程	327
5.3.1	链引发反应	334
5.3.2	链增长反应	353
5.3.3	链转移反应	358
5.3.4	链终止反应	361
§5.4	聚合反应方法综述	362
5.4.1	本体聚合	363
5.4.2	悬浮聚合	364
5.4.3	溶液聚合	367
5.4.4	乳液聚合	369
§5.5	游离基加聚反应动力学	375
5.5.1	稳态动力学方程式的意义及局限性	375
5.5.2	各步反应速率及速率常数的测定	384
§5.6	聚合物的平均分子量与分子量分布	396
5.6.1	聚合物的平均分子量	396
5.6.2	聚合物的分子量分布	400
5.6.3	动力学链长(ν)	406
§5.7	游离基聚合反应速率及分子量的控制	407
5.7.1	温度的影响	407
5.7.2	压力的影响	412
5.7.3	单体结构对聚合能力的影响	417
5.7.4	引发剂的影响	420
5.7.5	单体纯度及浓度影响	422
5.7.6	阻聚剂与缓聚剂	424
§5.8	由游离基加聚反应合成的几种聚合物	427
5.8.1	聚乙烯(高压聚乙烯)	427

5.8.2	聚苯乙烯·····	438
5.8.3	聚氯乙烯·····	446
5.8.4	聚丙烯酸、酯及酰胺·····	474
第六章 离子聚合反应与配位聚合反应·····		489
§ 6.1	正离子聚合反应·····	489
6.1.1	聚合反应的特点·····	489
6.1.2	聚异丁烯及丁基橡胶·····	491
6.1.3	氯化聚醚·····	496
6.1.4	聚甲醛·····	498
§ 6.2	负离子聚合反应·····	500
6.2.1	聚合反应的特点·····	500
6.2.2	氨基钠(钾)及氢氧化季铵的负离子催化聚合反应·····	501
6.2.3	烷基锂(钠)的负离子催化聚合反应·····	504
6.2.4	负离子开环聚合反应与聚醚·····	521
§ 6.3	离子聚合反应与游离基聚合反应的比较·····	524
§ 6.4	配位聚合反应·····	526
6.4.1	配位聚合反应的特点·····	526
6.4.2	低压聚乙烯和配位聚合反应机理·····	528
6.4.3	聚丙烯及聚合原理·····	546
6.4.4	(高)顺式 1,4-聚丁二烯·····	575
第七章 共聚合反应·····		583
§ 7.1	概述·····	583
§ 7.2	共聚合反应历程及共聚合方程式·····	587
7.2.1	共聚合反应历程及竞聚率·····	587
7.2.2	共聚合方程式·····	590
§ 7.3	共聚曲线及共聚物组分的控制·····	592
7.3.1	各种类型共聚曲线·····	592
7.3.2	共聚物链节比分布的控制·····	602
7.3.3	共聚物的链节比分布、链节序列分布与高分子的分子设计·····	606
§ 7.4	竞聚率的测定·····	613
§ 7.5	影响竞聚率的因素·····	616

7.5.1 单体分子结构与竞聚率的关系·····	616
7.5.2 反应条件对竞聚率的影响·····	623
§ 7.6 由游离基共聚反应所得的几种共聚物·····	624
7.6.1 聚丙烯腈(腈纶)·····	624
7.6.2 丁苯橡胶·····	631
7.6.3 腈丁苯塑料 (ABS 塑料)——接枝共聚物·····	642
§ 7.7 正(负)离子共聚合, 配位催化共聚合·····	649
7.7.1 正(负)离子共聚合·····	649
7.7.2 配位催化共聚合——乙丙橡胶·····	651
7.7.3 乙丙嵌段共聚物(聚异质同晶物)·····	655
第八章 聚合物的化学转变与老化·····	657
§ 8.1 聚合物的化学转变·····	657
§ 8.2 聚合物功能团的反应·····	658
8.2.1 聚合物功能团反应的应用·····	658
8.2.2 聚合物功能团反应的特征·····	670
§ 8.3 聚合物的降解与交联·····	675
8.3.1 化学因素引起的聚合物的降解和交联反应·····	676
8.3.2 物理因素引起的聚合物降解与交联反应·····	696
§ 8.4 聚合物的老化与防老化·····	734
8.4.1 聚氯乙烯的老化及防老化·····	739
8.4.2 聚乙烯及聚丙烯的老化与防老化·····	746
8.4.3 橡胶的老化和防老化·····	750
8.4.4 聚酰胺的老化和防老化·····	752
§ 8.5 高聚物的防老化措施及稳定剂·····	756
8.5.1 防老化措施·····	756
8.5.2 稳定剂及稳定机理·····	756
第九章 高分子新材料及设计合成方法·····	768
§ 9.1 耐热聚合物·····	768
9.1.1 元素有机聚合物·····	770
9.1.2 芳杂环聚合物·····	789
9.1.3 梯形聚合物·····	820
§ 9.2 功能高分子·····	824

9.2.1	感光性高分子	829
9.2.2	高分子半导体与光致导电高分子	845
9.2.3	高分子试剂及催化剂	852
9.2.4	反应性低聚物(遥爪预聚物)	858
9.2.5	高分子药物	864
§ 9.3	仿生高分子	869
9.3.1	大分子的生物合成	869
9.3.2	模拟酶	877
9.3.3	固定酶	889
§ 9.4	高分子的设计合成方法	893
9.4.1	模板聚合	895
9.4.2	用高聚物作支持体的聚合	905
9.4.3	交替共聚	914
9.4.4	固态晶相光聚合	930
9.4.5	管道聚合	937
主题索引		945

第一章 绪 论

§ 1.1 高分子化学的范围和内容

高分子化学的研究范围涉及天然高分子和合成高分子。天然高分子存在于棉、麻、毛、丝、角、革、胶等天然材料中以及动植物机体细胞中，其基本物质统称为生物高分子。合成高分子包括通用高分子（常用的塑料、合成纤维、合成橡胶、涂料、粘合剂等）；特殊高分子（具有耐高温、高强度、高模量等特性）；功能高分子（具有光、电、磁等物理特性及催化、螯合等化学性能）；仿生高分子（具有模拟生物生理特性）以及各种无机高分子、复合高分子和高分子复合材料。

不论哪种类型高分子，它们都是由千万个小分子化合物通过化学聚合反应，联结而成的大分子化合物，故高分子又可称为聚合物或高聚物。

就合成高分子而言，从表 1.1 可看出，世界上的三大合成材料（指塑料、合成纤维、合成橡胶）的产量增长是十分迅速的，这足以显示高分子科学与材料的重要性（见 §1.4）。

表 1.1 高分子三大合成材料年产量及其估计 （单位：百万吨）

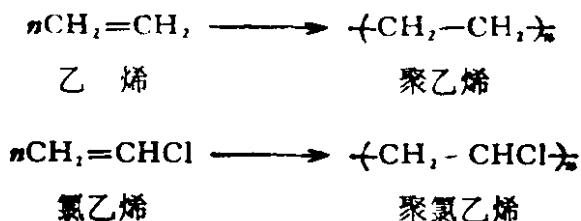
种 类 \ 年	1970	1975	1980	1985	1990	2000
塑 料	27	46	53	75	107	175
合成纤维	4.9	8.6	12	18	24	35
合成橡胶	5.5	9.4	13	16	23	44
总 计	38	64	78	109	154	254

合成高分子由小分子（通称为单体）经聚合反应而得，下面用

反应式列举两种主要类型的聚合反应:

(1) 加成聚合反应: 无小分子 (H_2O 等) 副产物伴生.

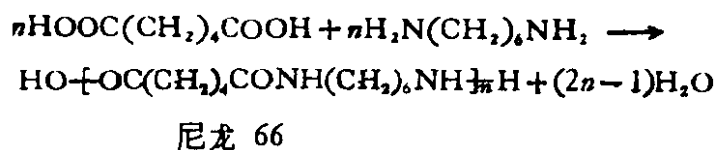
例如:



聚乙烯中 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 称为链节, n 称为聚合度, 以 n 乘上链节分子量 (28) 便是该高分子聚乙烯的分子量. 聚合度 n 是平均值, 故 $n \times 28$ 为聚乙烯的平均分子量. 由加聚反应制得的高分子称为加聚物.

(2) 缩合聚合反应: 有小分子 (H_2O 等) 副产物伴生.

例如:



尼龙 66 分子式中大括号内的结构称为重复单元, 它包括了两个不同的单体链节. 由缩聚反应制得的高分子称为缩聚物.

高分子材料是由众多的高分子通过分子间相互作用(吸引)力聚集而成, 因此高分子材料的性能实际上是高分子聚集态的综合性能. 每个高分子有很长的主链结构, 分子量很大, 可以从几万至几百万. 由于大分子各种链段的松弛运动, 使高分子材料呈现出特有的韧性和弹、粘性, 这些特性是低分子化合物所没有的.

高分子化学研究的内容可分为四个方面:

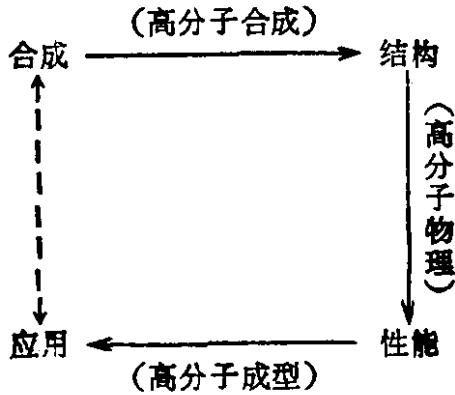
(1) 高分子合成及反应方面: 包括聚合反应理论, 新的聚合方法及改性方法, 高分子基团反应, 高分子降解、交联与老化的研究.

(2) 高分子物理与物理化学方面: 包括高分子分子量与分级的测定, 链结构立体构型与构象, 聚集态结构及分子运动, 固态与

液态物性(力、热、光、电、磁等性质)以及综合的多层次结构与性能之间关系的研究。

(3) 高分子成型、加工及应用理论方面的研究: 包括成型方法、流变性能、塑性与弹性理论、材料力学方面的研究及扩大高分子材料的应用范围的研究。

(4) 高分子设计方面的研究: 这是七十年代提出来的研究任务。我们知道,通过各种合成方法得到的不同结构的高分子,有不同的性能,因而也就有不同的用途。可以把合成、结构、性能和应用这四个方面的研究,用“四角关系”表示如下:



合成与应用之间没有直接的联系,故高分子设计必须以结构与性能的关系和合成与结构的关系为依据,积累过去实践与理论的数据,总结出规律和公式来,还可把数据及公式储存在电子计算机中,再由计算机帮助制订出分子设计的方案,从合成实验出发,研究制成具有预期结构性能和用途的新的 高分子材料。

§ 1.2 高分子化合物的命名

高分子主要是根据其化学组成来命名的,由一种单体聚合而得到的高分子,其命名为在单体名称前冠以“聚”字,例如聚乙烯,聚甲醛,聚氨基壬酸 $\text{—NH(CH}_2\text{)}_8\text{CO—}$ 等。由二种单体如: 对苯二甲酸与乙二醇,己二酸与己二胺缩聚而得的高分子缩聚物, 分别称为聚对苯二甲酸乙二(醇)酯(习惯称为涤纶)和聚己二酰己二胺(习惯称为锦纶 66 或尼龙 66)。

由两种或两种以上的单体经加聚反应而得到的共聚物，如丙烯腈-苯乙烯共聚物，可称为腈苯共聚物（也可采用两种单体英文名称的第一个字母来简称其为 AS 共聚物），又如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物，称为腈丁苯共聚物（ABS 共聚物）。

由两种原料经缩聚反应得到的缩聚物，其命名常为在原料名称之后加上“树脂”二字，如苯酚与甲醛的缩聚产物称为酚醛树脂，脲与甲醛的缩聚物称为脲醛树脂，不饱和二元酸与甘油（三元醇）的缩聚物称为醇酸树脂等。此外“树脂”二字习惯上也泛指在化工厂（或实验室）合成出来的未经成型加工的任何高分子化合物，如聚乙烯树脂，聚氯乙烯树脂，涤纶树脂等等。

由于高分子各类产品已普遍使用，因此有许多习惯名称或商品名称，现举主要的通用高分子的名称列于表 1.2。

表 1.2 一些高聚物的习惯名称或商品名称

	化 学 名 称	习惯名称或商品名称	简写符号
塑 料	聚乙烯	聚乙烯	PE
	聚丙烯	聚丙烯	PP
	聚氯乙烯	聚氯乙烯	PVC
	聚苯乙烯	聚苯乙烯	PS
	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	腈丁苯共聚物	ABS
合 成 纤 维	聚对苯二甲酸乙二(醇)酯	涤纶	PETP
	聚己二酰己二胺	锦纶 66 或尼龙 66	PA
	聚丙烯腈	腈纶	PAN
	聚乙烯醇缩甲醛	维纶	PVA
合 成 橡 胶	丁二烯-苯乙烯共聚物	丁苯橡胶	SBR
	顺聚丁二烯	顺丁橡胶	BR
	顺聚异戊二烯	异戊橡胶	IR
	乙烯-丙烯共聚物	乙丙橡胶	EPR

§ 1.3 高分子化合物的分类

高分子化合物的种类繁多，随着高分子合成研究的发展，新的

聚合方法不断出现，品种仍在继续增加，因此需加以分类，使之系统化，以便于研究和讨论。通常的分类方法如下：

1. 按材料的性质分类

可分为塑料、橡胶和纤维三类。塑料又可分为热塑性塑料和热固性塑料。前者为线型（或支化）聚合物，如聚乙烯、聚氯乙烯等，受热时可以软化和流动，可以多次反复塑化成型；后者为体型聚合物，如酚醛树脂、脲醛树脂等，一经成型后，便固化不能再加热塑化反复成型。

2. 按高分子主链的结构分类

可分为碳链、杂链和元素高分子三类。

碳链高分子的主链全由碳原子构成，多属加聚物，如聚烯烃、聚氯乙烯等；杂链高分子的主链除碳原子外尚有氧、氮、硫等原子，多属缩聚物，如聚酯、聚酰胺等；元素高分子的主链不一定含有碳原子，而主要是由硅、氧、氮、铝、硼、磷、钛元素所构成，也多属缩聚物，如有机硅树脂等。

3. 按应用功能分类

可分为通用高分子、特殊高分子、功能高分子、仿生高分子、医用高分子、高分子药物、高分子试剂、高分子催化剂以及生物高分子等。

通用高分子是量大面广的高分子，例如塑料中的“四烯”（聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯），纤维中的“四纶”（涤纶、锦纶、腈纶和维纶）和橡胶中的“四胶”（丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶和乙丙橡胶）都是主要的通用高分子材料。

工程塑料及特种耐高温高分子是具有优良机械强度和耐热性能的高分子，例如聚甲醛、聚碳酸酯、聚砒、聚酰亚胺、聚芳醚、聚芳酰胺、和含氟高分子等都是较成熟的品种，已广泛用于工程材料上。

其它类型的高分子，如功能高分子(指物理功能:光、电、磁)、仿生高分子等,参看 §1.6 节中的介绍.

§ 1.4 高分子在现代化建设中的重要作用

从表 1.1 中可以看出,高分子材料生产的发展速度是十分迅速的. 三大合成材料中尤以塑料的增长数量最大,塑料具有原料多、生产易、成本低、加工快、比强度(单位重量的强度)大和性质优良等特点,可以代替部份金属、木材、皮革及无机材料. 世界上塑料产量最大的国家为美,日两国,其产量分别约占世界总产量的40%及 20%, 表 1.3 为两国主要塑料产量和使用情况与估计, 几乎每隔十年增长一倍.

表 1.3 美、日两国主要塑料产量和使用情况与估计 (单位: 万吨)

塑 料	主 要 用 途	美 国				日 本	
		1974年	1980年	1990年	2000年	1975年	1980年
聚乙烯(高压)	薄膜(包装及农用)	270	400	750	1300	116	173
聚乙烯(低压)	管、板、容器、单丝	130	210	370	650	59	94
聚氯乙烯	建筑材料、板、管、薄膜	220	380	740	1100	180	305
聚丙烯	纤维、薄膜、管等	100	230	580	1400	100	180
聚苯乙烯(及ABS)	建筑材料、家具、交电、机械、零件	220	310	590	1100	118	222

合成橡胶的产量增长速度也十分可观,估计由 1970 年世界总产量 550 万吨增加到 2000 年的 4400 万吨(见表 1.1),而同时期内天然橡胶的年产量只停留在 250 至 300 万吨之间. 生产一万吨天然橡胶要在十万亩土地上栽种三千万株橡胶树(由树苗种至成树割胶需要六至八年),每年要有五万人从事工作,而生产同样数量的一个合成橡胶工厂,只需一百五十人工作,且回收投资时间短,见效快,品种多,不受气候、区域和自然灾害的影响.

世界合成纤维的年产量在八十年代中期便将超过其他各种天

然纤维和人造纤维的总和。表 1.4 为世界纺织纤维的年产量情况与估计,可以看出到本世纪末,合成纤维的年产量将占纺织纤维总量的三分之二,而天然纤维及人造纤维的年产量在今后的二十年中都将停滞不前,所占比例则每年下降。我们还可以拿一座年产一万吨合成纤维的工厂来说明,这样一个工厂的产量大约相当于 30 万亩棉田的年产量,也大约相当于 200 万头绵羊的产毛量,如果把此部分棉田改种粮食则每年可生产粮食约一亿五千万斤。

表 1.4 世界纺织纤维的产量比例与估计

年	总产量 (万吨)	合成纤维		人造纤维		棉		毛、丝	
		万吨	%	万吨	%	万吨	%	万吨	%
1900	391	—	—	—	—	317	81	74	19
1935	758	—	—	45	6	606	80	107	14
1940	923	0.2	—	111	12	691	75	111	12
1950	940	6.9	1	160	17	668	71	105	11
1960	1520	70	5	260	17	1040	68	150	10
1970	2160	490	23	350	16	1160	54	160	7
1980	3000	1200	40	370	12	1250	42	180	6
1990	4100	2350	57	350	9	1200	29	200	5
2000	5200	3500	67	350	7	1150	22	200	4

- 下面概述高分子材料在现代化建设中的作用:
- (1) 在工业方面:高分子材料可用于钢铁工业(轧钢机的复合塑料轴承等),机械工业(塑料齿轮、泵叶、各种零件等),电气电子工业(绝缘材料、壳体、零部件等),采矿工业(坑道塑料柱架,絮凝剂等),石油工业(钻井柔杆、泥浆稳定剂等),化学工业(塑料管道,槽、罐等,有些还可代替不锈钢衬里)和轻纺工业等方面,均具优良的使用效果。
- (2) 在农业(牧业、渔业)方面:例如农用薄膜、塑料温室、塑料帐篷、化肥包装袋、水利排灌管道、农用机械零部件、缆索、鱼丝、鱼网、浮子、农用船艇等等。
- (3) 在交通运输、建筑方面:例如各种橡胶轮胎、车厢机舱装