

丁泽杨 汤宗兰 编

聚合物 化学

POLYMER
CHEMISTRY



成都科技大学出版社

聚合物化学

丁泽扬, 汤宗兰

成都科技大学出版社

内 容 提 要

全书分绪论、逐步增长聚合、链式增长聚合和聚合物的化学改性等四章。内容新颖、丰富，注重聚合反应原理的系统阐述。各章中编有一定数目的例题，章末附有习题，书末附录为常用单体和聚合物的缩写。

本书可作为理科、工科 师范大学的教材，也可作为科研、生产技术人员、研究生的参考用书。

聚 合 物 化 学

丁泽扬 汤宗兰 编

成都科技大学出版社出版发行

四川省新华书店经销

四川省简阳县美术印制厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张：9.8125

1990年12月第1版 1990年12月第1次印刷

印数：1—1500

字数：212千字

ISBN7-5616-0527-7/TQ·40

定价：2.14元

前 言

为了不断改进教学方法,提高教学质量,我们参考了国外80年代初的有关著作及国内的一些教材,编写了《聚合物化学》讲义。经过几届学生使用,总结教学实践经验,现在修改成书出版。

本书在编写中,对整个体系作了一些调整。例如,将一般教科书中独立成章的自由基聚合、阴离子聚合、阳离子型聚合、配位聚合、聚合方法等集中成为“链式增长聚合反应”一章;又如,将共聚合及化学反应归纳成“聚合物的化学改性”一章。经过这样处理,可使全书结构紧凑,条理更加清楚。

另外,在内容安排上,还注意利用对比或对照方法,以加深读者对问题的理解。例如,对于聚合动力学,第二章中,先假定机理、推导公式,然后以实验结果加以验证;第三章则先进行试验,后按假定的机理推导速率方程。对于分子量分布函数的推导,第二章中用几率法,第三章中用动力学法,然后把所得结果用几率表示出来,形成鲜明的比较。

为了有助于读者对概念的理解、综合和深化,有助于调节阅读、授课、听课的节奏,我们在书中穿插了较多的例题。

本书第一章和第四章由汤宗兰执笔,第二章和第三章由丁泽扬执笔。尽管在编写上力求做到文字浅显,说理深入,循序渐进,便于自学,但限于水平,可能还存在不妥之处,欢迎读者指正。

成都科技大学徐僖教授对本书的编写给予了极大的关心和支持,在此,表示由衷的感谢。

编 者

1990年2月

FA663/66

目 录

第一章 绪论	1
第一节 基本概念	1
一、高分子	1
二、高分子的化学结构	3
三、聚合物的分类	5
四、聚合物的命名	6
第二节 聚合物的形成反应	8
一、形成聚合物的必要条件	8
二、聚合反应的类型	9
第三节 分子量及其多分散性	14
第四节 聚合物的老化与降解	19
第五节 高分子化学研究的主要内容和方法	23
习 题	25
第二章 逐步增长聚合反应	27
第一节 合成高分子的化学条件	27
一、官能团和官能度的概念	27
二、平均官能度	29
三、单体的官能度与反应的方向	31
第二节 线型缩聚反应	33
一、线型缩聚反应的单体类型	34
二、线型缩聚反应的机理	35
三、反应程度、平均聚合度及其关系	40
四、线型缩聚反应的动力学	42

五、分子量的控制·····	63
第三节 体型缩聚反应·····	67
一、W. H. Carothers 方法·····	69
二、统计法·····	70
第四节 多环聚合物·····	75
一、芳香族聚酰亚胺·····	76
二、螺旋聚合物·····	77
三、梯型聚合物·····	78
四、氧化偶联聚合物·····	79
五、重合聚合物·····	80
第五节 逐步聚合的方法·····	81
习 题·····	84
第三章 链式增长聚合反应·····	86
第一节 链式增长聚合反应的单体·····	86
一、链式增长聚合反应的单体类型·····	86
二、单体聚合的热力学判据·····	87
三、单体聚合的可能性·····	88
四、聚合上限温度·····	94
五、单体结构与聚合反应的类型·····	97
第二节 自由基聚合反应·····	99
一、自由基及其产生方法·····	99
二、自由基聚合反应的机理·····	110
三、自由基聚合反应的动力学·····	119
四、高转化率下的聚合速率和聚合度·····	160
五、影响自由基聚合反应的因素·····	162
第三节 阴离子聚合反应·····	166

一、阴离子聚合反应的引发剂	167
二、阴离子聚合反应的机理	169
三、阴离子聚合反应的动力学	174
第四节 阳离子聚合反应	179
一、阳离子聚合反应的引发剂	180
二、阳离子聚合反应的机理	181
三、阳离子聚合反应的动力学	185
第五节 配位聚合反应	189
一、立构规整性聚合物	190
二、配位聚合反应	192
第六节 链式增长聚合的方法	200
一、溶剂和体系	201
二、引发剂的选择	201
三、聚合方法	203
习 题	209

第四章 聚合物的化学改性 216

第一节 共聚合反应	217
一、共聚合及其意义	217
二、控制共聚物组成的原理及方法	218
三、自由基共聚合	240
四、离子型共聚	256
第二节 聚合物化学反应改性	259
一、聚合物化学反应的特点及其影响因素	260
二、聚合度不变的化学改性	266
三、聚合度增大的化学改性	275
四、聚合物表面改性	284

五、化学反应共混.....	286
习 题.....	287
参考文献.....	290
附 录.....	293
一、常用单体的中英文名称及缩写.....	293
二、聚合物的中英文名称及缩写.....	294

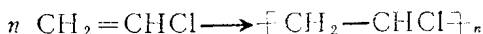
第一章 绪 论

第一节 基本概念

高分子化学是研究高分子的形成反应及其化学变化基本规律的科学，它是化学的一个分支。它的建立和发展一直与高分子工业紧密相关。

一、高分子

由一种或几种结构单元以共价键重复连接而成，且分子量很大的分子（分子量一般从数千到数百万）叫做高分子，或大分子。由这些分子组成的化合物称为高分子化合物，或聚合物。将能形成大分子中结构单元的低分子化合物称为单体。由单体经化学反应而形成聚合物的过程称为聚合反应。例如，氯乙烯是聚氯乙烯的单体，其聚合反应式表示为



在此， $\text{—}[\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n\text{—}$ 是聚氯乙烯的结构式，它表示其分子是由 n 个结构单元 $\text{—CH}_2-\text{CHCl—}$ 重复连接而成，故其结构单元又称为重复结构单元。贯穿聚氯乙烯分子的有一根由碳原子连接而成的链，称为高分子的主链。实际上，所有高分子都至少有一根贯穿整个分子的链，只是组成主链的原子不一定相同而已。 $\text{—CH}_2-\text{CHCl—}$ 是组成聚氯乙烯大分子主链中的一个环节，又称为链节。 n 是重复结构单元数或链节数。聚氯乙烯的结构单元与单体的原子种类和原子数

目完全相同，故其结构单元又可称为单体单元。对由两种单体经反应得到的缩聚物而言，其重复结构单元是由两种结构单元组成，且其结构单元与单体的组成不完全相同，不能称为单体单元（见表1-1）。在大分子两端可能还有被称为端基的基团存在，因其在分子中占的比例很小，故通常写结构式时略去。

表1-1 一些聚合物的结构单元与重复结构单元

聚合物	单 体	结 构 单 元	重 复 结 构 单 元
聚乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ (单体单元)	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
聚氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ (单体单元)	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$
聚甲醛	CH_2O	$-\text{CH}_2-\text{O}-$ (单体单元)	$-\text{CH}_2-\text{O}-$
聚酰胺	H_2NRNH_2 $\text{HOOCR}'\text{COOH}$	$-\text{NHR}-\text{NH}-$ $-\text{COR}'\text{CO}-$	$-\text{NHRNHCOR}'\text{CO}-$
聚氨基甲酸酯	HOROH $\text{OCNR}'\text{NCO}$	$-\text{ORO}-$ $-\text{CONHR}'\text{NHCO}-$	$-\text{OROCONHR}'\text{NHCO}-$
聚酯	HOROH $\text{HOOCR}'\text{COOH}$	$-\text{ORO}-$ $-\text{COR}'\text{CO}-$	$-\text{OROCOR}'\text{CO}-$

大分子的结构单元数被定义为聚合度，用 X_n 表示。对于 $[\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n$ ，其链节数 n 即为聚合度 X_n 。若 X_n 为已知，即可求得其分子量。当 n 值很大时，端基的化学式量可略，聚合物大分子的分子量 $M = X_n \cdot M_0$ ，在此 M_0 为结构单元的化学式量。对于聚酯、聚酰胺等，其重复结构单元是由

两个结构单元组成，则聚合度应为重复结构单元的两倍，即 $X_n = 2n$ ，分子量 $M = 2nM_0$ 。此处的 M_0 为结构单元的平均化学式量。

二、高分子的化学结构

所谓高分子的结构，在化学中和物理学中的含义是不同的。高分子的化学结构是指单个大分子的结构，如分子的构造和构型；高分子的物理结构是指大分子的排列，如分子的取向和结晶。

分子的构造，包括构成分子的原子种类、原子的排列，分子上取代基和端基的种类，组成大分子结构单元之间的排列顺序，支链的类型和数量，以及大分子的长度等等。分子的构型则是指与主链相连的取代基在空间的排列情况。不同的构型之间是不能靠 σ 键旋转而相互转变的，要从一种构型转变至另一种构型，必须伴随原有化学键的破坏和新键的生成。

结构单元的化学构成 大分子主链只由C原子组成时，称为碳链高分子；若除C原子外尚有N、O、S等杂原子，则称为杂链高分子。结构单元中原子间的连接方式不同，其聚合物的性能不同。例如，结构单元分别为 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$ 和 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ 的聚合物，前者为聚丙烯酸甲酯，后者为聚酯酸乙烯酯。又如，由共轭双烯类单体形成的大分子，可能有1,4-加成，1,2-加成和3,4-加成产物，也由于其原子之间的连接方式不同而有不同的性能。

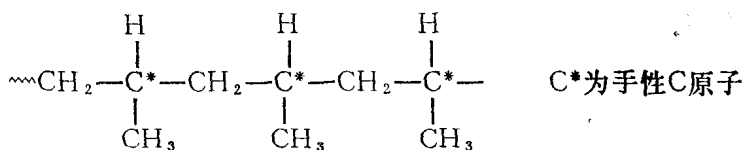
结构单元间的键接 以乙烯的一元取代物 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 为例，其分子上的结构单元间的连接结构可能有一 $\text{CH}_2-\text{CHX}-$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CHX}-\text{CHX}-$ 。若将

—CH₂—称为“头”，—CHX—称为“尾”，其连接结构分别称为“头-尾”结构，“头-头”结构和“尾-尾”结构。对于大分子主链是由两种结构单元组成的共聚物而言，其大分子主链上的两种结构单元A、B的排列，可能有交替排列，无规排列和嵌段排列等三种方式。得到的共聚物分别称为交替共聚物、无规共聚物和嵌段共聚物。

大分子形状 大分子主链中任一链节都仅仅与左右相邻链节相连时，其大分子呈线状，称为线型大分子。线型大分子的分子链很长，可由几千到几万 Å，而其直径仅有几个 Å。这样细而长的分子，不受外力时的自然状态必然呈卷曲线团状，且碳-碳σ键由于不断自由旋转，其大分子可能有若干构象。受外界拉力时可能呈直线形伸展状。若线型大分子链上的某些链节，除与左右相邻链节相连而外，还与其它链节相连，此时大分子呈支链型。按其支链的长短，有长支链和短支链。若支链上再有支链，则呈树枝状。若支链有规则地排列在主链的一侧，则呈梳形。其它尚有梯形和星形等特殊形状的大分子。若聚合物的大分子主链与支链分别由不同结构单元构成时，该聚合物称为接枝共聚物。

链结构的交联 线型及支链型大分子之间存在有化学键时，则成为网状或三维体型结构。这样的聚合物称为交联聚合物。大分子之间的这种键，称为交联键。交联键与大分子链的交点，称为交联点。交联点之间的平均化学式量越小，其交联密度越大。

立体异构 分子中的原子或原子团在空间的排布不同而产生的立体异构，包括光学异构和几何异构。光学异构是由于大分子链上存在手性原子而产生的，有R型和S型。例如，聚丙烯：



若将碳链拉直成为锯齿形，平铺在一个平面上，则其取代基—CH₃有可能全部在平面一侧，也可能交替出现在平面两侧，或在平面的两侧无规则地排列。若取代基同处于平面一侧，全为一种构型，即—RRRR—或—SSSS—，称为全同立构（或等规）聚合物。全同立构聚丙烯记以 $\text{it-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$ 。将其取代基交替出现在平面两侧的，即—RSRSRS—，称为间同立构（或间规）聚合物，间同立构聚丙烯记以 $\text{st-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$ 。取代基无规则出现在平面两侧的，称为无规聚合物。无规立构聚丙烯记以 $\text{at-}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$ 。等规和间规都属有规聚合物。空间立构不同的聚合物，其性能有显著差别。例如，等规聚丙烯的熔点为175℃，间规聚丙烯为134℃，无规聚丙烯在室温为液态。

几何异构是由分子中双键的存在而产生的，分为Z型和E型。如共轭双烯类单体形成大分子时，其1,4-加成有顺-1,4加成和反-1,4加成两种异构体，两种不同构型的异构体其性能不同。如聚-顺-1,4-异戊二烯是橡胶，聚-反-1,4-异戊二烯是塑料。

三、聚合物的分类

到目前为止，聚合物的分类尚无统一的科学的方法。但在聚合物的生产和使用过程中，人们已从不同的角度对聚合物进行了分类。

按聚合物的用途，可分成塑料、纤维、橡胶、涂料和粘

合剂。

按聚合物受热的行为，可分为热塑性和热固性。热塑性的如聚乙烯、聚氯乙烯，受热时可软化和流动，并可多次反复塑化成型；热固性的如酚醛树脂，经加热成型固化后，再加热不能软化。

按大分子主链的组成，分为碳链、杂链和元素有机高分子。如聚乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等，其大分子主链全部由碳原子组成，属碳链高分子。聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚砜等，其大分子主链上，除碳原子外，还有氧、氮、硫等原子，属杂链高分子。若大分子主链上不一定含碳原子，而主要含在天然有机物中不常见的其它元素，如钛、硅、铝、硼、磷等，其侧基带有碳氢组成的基团，这类高分子称为元素有机高分子。

此外，还可按聚合物的来源，分为天然的，合成的，以及将天然聚合物经化学反应得到的所谓半合成高分子。还有按应用功能，可分成通用型、特殊型和功能型等。

四、聚合物的命名

关于聚合物的命名，到目前为止尚无统一的方法，对于同一聚合物往往从不同角度，有不同的名称。聚合物的命名通常有如下几种方法。

习惯命名 根据单体、聚合物结构命名是最简便的方法。对由一种单体制成的聚合物，一般在单体的名称前加一“聚”字。如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚环氧乙烷。还有以假想单体命名的，如聚乙烯醇。对由两种单体经缩合聚合而形成的聚合物，通常在单体名称或其简名后加“树脂”二字。如苯酚和甲醛反应生成的缩聚物，叫酚醛树脂，由丙

三醇和邻苯二甲酸酐的反应产物，叫醇酸树脂。“树脂”这一名称，应用比较普遍，有的将未加助剂的聚合物粉料、粒料统称为树脂，如聚氯乙烯树脂、聚乙烯树脂。有时同一种聚合物可由不同单体制成，其名称很不统一，如 $[-CH_2-CH_2-O-]_n$ ，可叫聚环氧乙烷，也可叫聚乙二醇或聚氧化乙烯。又如 $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$ ，叫聚己内酰胺，或聚- ω -氨基己酸。

按结构命名 根据组成聚合物的大分子上，烃基之间键接基团来命名。当其为 $-CO\cdot O-$ ，称为聚酯；为 $-CO\cdot NH-$ ，称为聚酰胺；为 $-O\cdot CO\cdot NH-$ ，称为聚氨基甲酸酯；为 $-O\cdot CO\cdot O-$ ，称为聚碳酸酯；为 $-O-$ ，称为聚醚；为 $-SO_2-$ ，称为聚砜；为 $-NH\cdot CO\cdot NH-$ ，称为聚脲。至于具体聚合物的确切名称，再根据 $-R-$ 的结构而定。例如 $[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_8CO-]_n$ ，叫聚癸二酰己二胺。它是由癸二酸与己二胺反应而得到的。由对苯二甲酸与乙二醇反应形成的聚合物，叫聚对苯二甲酸乙二醇酯。

商品命名 聚合物的商品名称，有的能反映聚合物的结构特征，有的则是根据使用性能特点，或外来语命名。例如，聚酰胺类的商品名叫尼龙。聚己二酰己二胺叫尼龙6,6；聚癸二酰己二胺叫尼龙6,10。尼龙后面的第一位数字表示二胺的碳原子数，第二位表示二酸的碳原子数。至于尼龙6，仅有一个数字，则表示其重复结构单元 $-NH(CH_2)_5CO-$ 的碳原子数。我国以“纶”来命名合成纤维，如涤纶（聚对苯二甲酸乙二醇酯），腈纶（聚丙烯腈），氯纶（聚氯乙烯），丙纶（聚丙烯），维尼纶（聚乙烯醇缩甲醛），锦纶（尼龙6）。对于合成橡胶，则通常在单体简名后加上“橡胶”二字。例如，异戊橡胶（聚异戊二烯），氯丁橡胶（聚氯丁二

烯)，异丁橡胶（聚异丁烯），顺丁橡胶（聚顺丁二烯），丁苯橡胶（丁二烯与苯乙烯共聚物），乙丙橡胶（乙烯与丙烯共聚物），丁腈橡胶（丁二烯与丙烯腈共聚物），丁基橡胶（异丁烯和少量异戊二烯共聚物）。

系统命名 1972年国际理论化学和应用化学联合会（IUPAC）公布了聚合物的系统命名法。其命名原则是，将重复结构单元按低分子有机物系统命名原则命名，然后在其前面加上“聚”字。该命名法能反映聚合物大分子的确切结构，是最理想的命名法，但较繁琐，不常用。

第二节 聚合物的形成反应

一、形成聚合物的必要条件

由低分子单体经化学反应形成聚合物的过程，称为聚合反应。但并非任一低分子物都可作为原料制成高分子物，要形成高分子物必须具备以下条件。

1. **化学必要条件** 要使低分子经重复连接而成高分子，其化学必要条件是每一个低分子都必须至少有两个反应性基团，如象 HOOCRCOOH ， HOROH ， HORCOOH ， H_2NRCOOH 等。含不饱和双键的低分子物发生反应时，每个分子上有两个反应点，经反应后能形成两个新键，属于双反应基团单体。环状化合物，如 NHRCO ，开环后能形成两个新键，也属双反应基团单体。

将在给定反应条件下，分子中能提供与其它分子键合的数目定义为官能度。则形成聚合物的化学必要条件是，反应物的官能度至少应等于2。

2. **热力学必要条件** 含有双反应性基团的单体，是否

一定能转变成聚合物，可由自由焓变来判断。自由焓变 $\Delta G < 0$ 是形成聚合物的热力学必要条件。

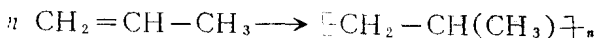
3. 动力学必要条件 对一反应来说， $\Delta G < 0$ 只能说明反应有自动进行的倾向，其反应是否具有实际意义，对工业生产有无价值，还要看该反应是否有适当的反应速度，是否找到了反应进行的合适温度、压力和催化剂等动力学条件。

二、聚合反应的类型

合成聚合物的反应，就已实现工业化的产品而言，有各种不同的类型。为便于研究聚合反应的规律，人们按一定原则将其反应进行归类。

1. 按照单体和聚合物的结构特点及其反应前后元素组成的变化，可将聚合反应分为加聚反应和缩聚反应。

(1) 加聚反应 乙烯类单体经加成反应而形成大分子的过程，称为加成聚合反应，简称加聚反应，如丙烯的加聚反应式为



由反应式可见，单体与聚合物的元素组成完全相同，其主链全由碳原子组成，主链上除烃基外无其它特殊基团，这类大分子的结构可简单表示为： $\sim\text{R}-\text{R}-\text{R}-\text{R}-\text{R}-\text{R}\sim$ 。

(2) 缩聚反应 带有如 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{OH}$ 等反应性基团的单体，经一系列缩合反应而形成大分子的过程，称为缩合聚合反应。简称缩聚反应。例如，二元酸与二元醇的反应，

