

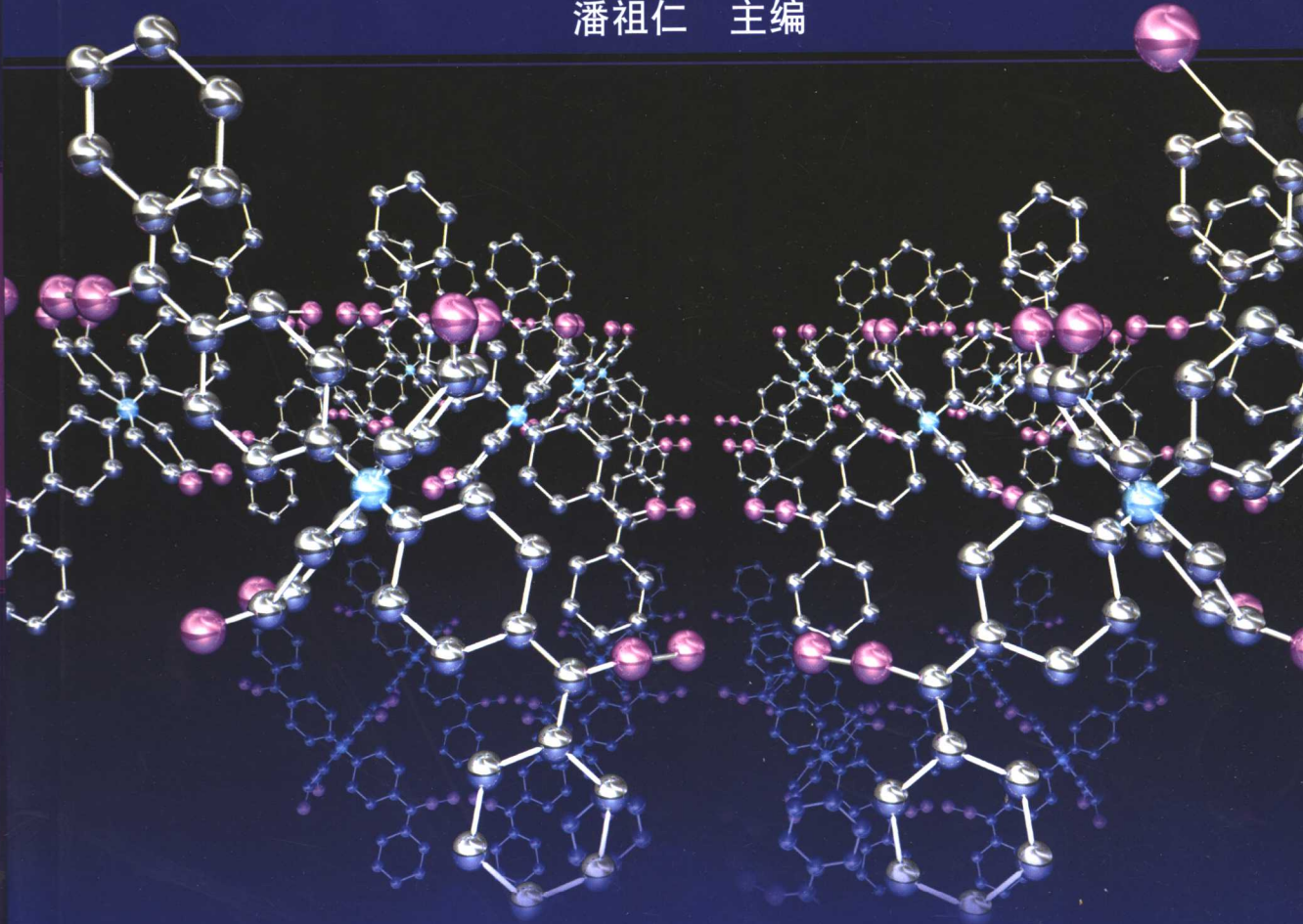
国家级优秀教材

国家精品课程教材

高分子化学

(增强版)

潘祖仁 主编



化学工业出版社

本书是在《高分子化学》第三版的基础上,补充更新内容,层次更深的一本全新教材,将原有的8章扩充到13章,即在原来介绍了自由基聚合、自由基共聚合、聚合反应、离子聚合、配位聚合、逐步聚合、聚合物化学反应的基础上,将开环聚合独立成章,并补充介绍了缩聚和逐步聚合、烯类聚合物、天然高分子、功能高分子以及聚合物的降解和老化,书后的习题也做了大量补充。

本书为高等学校工科、理科研究生教材,也可供科研人员和生产技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学(增强版)/潘祖仁主编. —北京:化学工业出版社, 2007.2
国家级优秀教材 国家精品课程教材
ISBN 978-7-122-00024-8

I. 高… II. 潘… III. 高分子化学-高等学校-教材
IV. 063

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第023267号

责任编辑:杨菁
责任校对:洪雅姝

文字编辑:徐菁华
封面设计:王悦宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京市彩桥印刷有限责任公司

装订:三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张24½ 字数605千字 2007年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:36.00元

版权所有 违者必究

序

《高分子化学》出版 20 年，中间再版两次。由于时间仓促，第二、三版只作了局部修订。修订的宗旨是保留核心内容，有选择性地增加一些新材料，删节次要内容，简化文字，使版本更简洁明了，但原有体系未动。

高分子科学在发展，教材也在更新。目前高分子化学已经发展到不再是单一传统化学学科的分支和延伸，而是整个化学学科和物理、工程、材料、生物乃至药物等许多学科基础的交叉和综合。高分子科学对其他科学技术的影响愈来愈大，实际上已经开始步入核心科学。对于同一科技内容，不同学科会有不同的理解和表述方式，经过交叉杂化，才使其不断深化完善，形成新的学科。

受国际上新出版或再版的高分子化学教材以及许多基础化学教材丰硕内容的启示，很想在原版本的基础上，再写一本有更多新内容、层次更深一层的教材，而不是专著。在构思过程中，确定仍以聚合反应和聚合物化学反应的机理/动力学作主经线，配以更多的聚合物品种作纬线，意在交织深化。学习高分子化学的最终目的是合成和使用聚合物。剖析聚合机理一般规律时，紧密结合典型聚合物作个例分析，以便举一反三。简介聚合物时，希望体现某单体聚合的特殊性，使融合于一般机理规律之中，起到反三的作用。还希望形成合成结构性能应用的整体概念。根据这一指导思想，在新书中，对章节体系有了较大调整和扩展，从原来 8 章扩展到 13 章，主要体现在以下几点。

1. 绪论 明确将开环聚合与缩聚、加聚并列为三大聚合反应，为开环聚合独立成章伏笔。在简介高分子化学发展简史中，点明学科变化的方向。

2. 将缩聚和逐步聚合提前至第 2 章，以符合广大师生的习惯。线形缩聚和体形缩聚的机理剖析提前，更多的缩聚物品种各论集中移后，前后呼应。

3. 自由基聚合一章内热力学部分提前，以便与单体对聚合机理选择性的分子结构影响密切结合，便于深化；更符合剖析化学反应时先热力学后动力学的思维逻辑。适当增加了等离子体聚合、微波聚合的概念，增添了顺磁共振法、乳液聚合法、脉冲激光法三种测定速率常数的方法。进一步梳理了活性自由基聚合的几种主要方法。

4. 自由基共聚合基本理论相对比较成熟，单独设章更能体现其系统性。有限的离子共聚内容则附在离子聚合一章内。

5. 聚合方法在多数高分子化学教材中缺少必要的地位，本书却给予一定的分量。每种聚合方法都附有 4~5 种聚合物作个例分析，还增添了近期发展的超临界 CO_2 中聚合。重点突出乳液聚合，在详细介绍传统乳液聚合的机理和动力学的基础上，还简介了种子、核壳、无皂、微乳液、反相等乳液聚合和分散聚合。

6. 离子聚合一章中，将机理比较简单的阴离子聚合提前，使更符合循序渐进的教学方法。强调溶剂与单体、引发剂处于同等重要的地位。

7. 配位聚合重点放在立体异构现象、给电子体和负载对引发体系活性和立构规整性的影响、双金属和单金属机理图示对比上，概括活性中心的形成、单体吸附配位、络合活化、插入增长、定向聚合的过程。

8. 开环聚合独立成章, 增添和扩展了许多新内容。除环醚、环缩醛、内酰胺等常见杂环外, 还扩展到其他氧、氮、硫杂环和环烯。在半无机和无机高分子方面增添了更多杂化高分子的内容。

9. 烯类聚合物一部分已散见于自由基聚合、离子聚合和配位聚合各章, 配合机理和动力学, 作个例剖析, 但显得零星分散。将烯类聚合物集中, 单独设章, 希望对合成结构性能应用有一整体概念, 并深化连锁聚合各章。

10. 天然高分子 21 世纪应该是生物科学的时代, 多学科参与研究, 更易取得成效。因此, 在新的一章内, 从高分子化学角度来简介纤维素、蛋白质、氨基酸、核酸等主要生物高分子的基本概念, 以便与生物学科接口。

11. 聚合物的化学反应 集中介绍并充实基团反应、接枝、嵌段、扩链、交联等内容。功能高分子、降解与老化独立成章。

12. 功能高分子 从高分子合成角度, 分类介绍反应功能、分离功能、分离膜、电功能、光功能、液晶等功能高分子的基本概念, 为以后深入研究作基础。

13. 降解与老化 结合聚合物分子结构特征, 着重剖析聚合物热降解、氧化降解、光降解等的基本原理。从作用机理上阐明热稳定剂、抗氧剂、光稳定剂的结构特征和选用原则。最后, 从燃烧机理上来说明阻燃原理和阻燃剂的选用。

《高分子化学》第三版是比较简洁的版本, 本书系统作了变动, 内容大幅增加, 适宜于更深层次的阅读。如果选作教材, 可能需要适应过程。建议选择第 1~4 章、第 6~8 章、第 11 章作为讲课的主要基础, 其他章节可以根据需要有选择性的自学或简介。处理得当, 会缩短适应期。清晰的概念是教学的基本要求。课堂讲授和自学相结合, 可以给师生有一更大的选择空间。如果能够结合多媒体辅助教学, 则可节约课时, 更容易取得效果。

在每章章末, 增添了摘要和较多的习题, 但各章并不均衡, 有待补充修正。摘要可以帮助学习, 检查是否掌握了关键概念。主讲教师可以考虑, 根据学时和各科间的平衡, 有选择性地适量布置作业。习题的更新还是今后的重要任务。

从繁浩的科研文献资料、专著到教材, 应该是再创造的过程, 从教材到具体教学, 也应该是再创造过程。教材、教学的水平与作者、教师对学科的掌握程度、理解深度、科研素养、知识丰度, 以及教学理念、教学经验、概括能力、表达水平等许多因素有关, 教师也不可能对教材中每一部分都熟悉深透。作者对上述诸多因素都存在缺陷, 只是被敬业精神所驱使, 费时三年, 完成了本书。此外, 全部文字、表、公式, 以及部分图, 60 万字均在计算机上重新输入制作, 重新排版。书中错误之处, 祈请指正。

潘祖仁

2006 年 6 月于浙江大学

第三版序

高分子化学是化工、化学、材料等系科修读的课程。近年来专业设置向宽的方向调整，选读的学生反而增多。一方面高分子有广阔的应用前景，不仅金属材料、无机材料、高分子材料在材料结构中三足鼎立，而且无机化工、有机化工、高分子化工在化工工艺中也平分秋色。另一方面，高分子化学逐渐发展为基础学科，与四大化学并列，成为第五大化学；如果缺少高分子，化学学科，尤其应用化学系科，将会存在缺陷。本教材自 1986 年初版和 1997 年再版以来，持续被广泛选用。进入 21 世纪，多方面希望能有第三版。

应该说，近年来高分子化学逐步走向成熟，但新的聚合反应和新型聚合物的合成仍不断涌现。修订第三版时和撰写第一版的指导思想一致，教材要以成熟的基础为主，适当顾及新的发展方向。根据结构性能要求，如何考虑聚合物的分子设计以及聚合反应的分子设计问题，应该在基础教材中埋下引线。

根据这一指导思想，对第二版作了增删和修改。为了不扩大版面，增加的字数远少于删除的篇幅；但在总体内容上却更加丰富精练。除了活性自由基聚合、乳液聚合方法的发展、乙烯配位聚合等整节插入外，其他增添则散见各章节内，不一一列举。离子聚合、配位聚合、逐步聚合、聚合物化学反应各章中一些次要内容均有所删节，但无损于整体要求。为了适应广大读者的使用习惯，不在原有章节目录上作过多的变动，但在具体内容上却作了不少调整，使更合理系统，这在开环聚合、线形和体形聚合物、聚合物化学反应中则有更多的反映。在修订过程中，对文句也作了较多的修改简化，增加了可读性。

本书作为本科生教材，内容已够丰富了，其中很大一部分还是国外研究生的教学内容。修订第三版时，本想作更多的删节，终因不忍割爱，有所保留，也好给讲课教师留下自由选择的余地。

教材使用面广，祈请多方指正！

潘祖仁

2002 年 2 月

于浙江大学化工系

再 版 序

本教材自 1986 年出版以来, 广为各校理、工科有关专业所选用, 1992 年还被评为第二轮全国优秀教材奖。这 10 年间, 高分子工业和高分子科学均有较大的发展, 作者在教学和科研上有所积累, 使用本教材的教师也有所反馈, 有必要作进一步修订再版。

教材的撰写和修订均应有明确的指导思想。曾为国家教委高教司编的《高等教育优秀教材建设文集》(清华大学出版社, 1993), 写过一篇“教材就应该是教材”的论文, 其中观点仍可供修订时参考。文中提到: 教材就应该是教材, 有别于专著、手册、大全、科普读物。教材应该阐明成熟的基本概念和基本原理, 又要点出最新成就和发展方向; 既要考虑科学系统性, 又要遵循教学规律性; 既要与前后课程相衔接, 又要与相邻学科相联系。在分量上, 应该根据学时多少, 贯彻少而精的原则, 适当控制; 在方法上, 应该深入浅出, 循序渐进; 在文字上, 应该文理通顺, 精练流畅。

在理论上指导思想说说容易, 但由于个人的积累和学识限制, 实际动笔修订时, 却感到诸多困难。在学科飞速发展的年代里, 往往一章、一节、甚至一个关键词都可以写成一本专著, 要想把众多内容、尤其是日新月异的发展情况, 压缩在有限的字数内, 颇不容易。能用几百或几千个字把基本概念阐述清楚, 就很不错了。通读原书三遍, 在学时和教材篇幅有限的条件下, 觉得原教材大部分相对比较成熟, 并已为许多教师所熟悉, 可以相对稳定。因此, 只稍动了下列两方面。

1. 对第 6 章配位聚合作了文字处理, 使与全书一致, 以弥补初版时来不及统一的不足。同时适当增添了引发剂的发展情况。

2. 以简短的文字, 着重在发展方向上, 增添了少许内容。如在有关章节中增添了液晶高分子结构性能和制备原理的概念, 自由基速率常数测定方法进展, 乳液聚合技术和应用的进展, 并改写了接枝共聚等。

潘祖仁

1996 年 3 月于杭州

目 录

1 绪论	1	2.7.1 Carothers 法凝胶点的预测	34
1.1 高分子的基本概念	1	2.7.2 Flory 统计法	36
1.2 聚合物的分类和命名	2	2.7.3 凝胶点的测定方法	38
1.2.1 聚合物的分类	2	2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法	38
1.2.2 聚合物的命名	2	2.8.1 缩聚热力学和动力学的特征	38
1.3 聚合反应	6	2.8.2 逐步聚合实施方法	39
1.3.1 按单体结构和反应类型分类	6	2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物	40
1.3.2 按聚合机理分类	7	2.10 聚酯	41
1.4 分子量及其分布	8	2.10.1 概述	41
1.4.1 平均分子量	8	2.10.2 线形饱和脂族聚酯	41
1.4.2 分子量分布	9	2.10.3 涤纶聚酯	42
1.5 大分子微结构	9	2.10.4 其他芳族聚酯	43
1.6 线形、支链形和交联	10	2.10.5 不饱和聚酯	43
1.7 聚集态和热转变	11	2.10.6 醇酸树脂与涂料	44
1.7.1 聚集态结构	11	2.11 聚碳酸酯 (PC)	45
1.7.2 玻璃化温度和熔点	11	2.12 聚酰胺 (PA)	46
1.8 高分子材料和力学性能	13	2.12.1 2-2 系列聚酰胺	46
1.9 高分子化学发展简史	14	2.12.2 聚酰胺-6 (尼龙-6)	47
摘要	16	2.12.3 其他氨基酸类聚酰胺	48
习题	17	2.12.4 芳族聚酰胺	49
2 缩聚和逐步聚合	19	2.13 聚酰亚胺和高性能聚合物	50
2.1 引言	19	2.13.1 聚酰亚胺	50
2.2 缩聚反应	20	2.13.2 聚苯并咪唑类	51
2.3 线形缩聚反应的机理	22	2.13.3 梯形聚合物	52
2.3.1 线形缩聚和成环倾向	22	2.14 聚氨酯 (PU) 和其他含氮杂链缩聚物	53
2.3.2 线形缩聚机理	23	2.14.1 聚氨酯	53
2.3.3 缩聚中的副反应	24	2.14.2 聚脲	55
2.4 线形缩聚动力学	25	2.14.3 聚酰胺	55
2.4.1 官能团等活性概念	25	2.15 环氧树脂和聚苯醚	56
2.4.2 线形缩聚动力学	25	2.15.1 环氧树脂	56
2.5 线形缩聚物的聚合度	29	2.15.2 酚氧树脂	57
2.5.1 反应程度和平衡常数对聚合度的影响	29	2.15.3 聚苯醚	58
2.5.2 基团数比对聚合度的影响	30	2.16 聚砜和其他含硫杂链聚合物	59
2.6 线形缩聚物的分子量分布	32	2.16.1 聚砜	59
2.6.1 分子量分布函数	32	2.16.2 聚硫醚和聚苯硫醚 (PPS)	60
2.6.2 分子量分布宽度	32	2.16.3 聚多硫化物——聚硫橡胶	61
2.7 体形缩聚和凝胶化作用	33	2.17 酚醛树脂	61

2.17.1 碱催化酚醛预聚物 (Resoles)	62	3.8.2 向单体转移	101
2.17.2 酸催化酚醛预聚物——热塑性酚醛 树脂 (Novolacs)	63	3.8.3 向引发剂转移	101
2.17.3 酚醛树脂的化学改性	64	3.8.4 向溶剂或链转移剂转移	102
2.18 氨基树脂	64	3.8.5 向大分子转移	103
2.18.1 脲醛树脂	64	3.9 聚合度分布	104
2.18.2 三聚氰胺树脂	65	3.9.1 歧化终止时的聚合度分布	104
摘要	65	3.9.2 偶合终止时的聚合度分布	105
习题	67	3.10 阻聚作用和阻聚剂	106
3 自由基聚合	70	3.10.1 阻聚剂和阻聚作用	106
3.1 加聚和连锁聚合概述	70	3.10.2 烯丙基单体的自阻聚作用	107
3.2 烯类单体对聚合机理的选择性	71	3.10.3 阻聚效率和阻聚常数	108
3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡	74	3.10.4 阻聚剂在引发速率测定中 的应用	108
3.3.1 聚合热力学的基本概念	74	3.11 自由基寿命和增长、终止速率常数 的测定	109
3.3.2 聚合热(焓)和自由能	74	3.11.1 非稳态期自由基浓度的变化	110
3.3.3 聚合上限温度和平衡单体浓度	76	3.11.2 假稳态阶段自由基寿命 的测定	111
3.3.4 压力对平衡和热力学参数的 影响	77	3.11.3 增长和终止速率常数测定方法 的发展	113
3.4 自由基聚合机理	78	3.12 可控/“活性”自由基聚合	114
3.4.1 自由基活性	78	3.12.1 概述	114
3.4.2 自由基聚合机理	78	3.12.2 氮氧稳定自由基法	115
3.4.3 自由基聚合和逐步缩聚机理 特征的比较	80	3.12.3 引发转移终止剂 (iniferter) 法	115
3.5 链引发反应和引发剂	81	3.12.4 原子转移自由基聚合 (ATRP) 法	116
3.5.1 引发剂和引发作用	81	3.12.5 可逆加成-断裂转移 (RAFT) 法	117
3.5.2 热引发聚合	86	摘要	117
3.5.3 光引发聚合	87	习题	119
3.5.4 辐射引发聚合	88	4 自由基共聚合	123
3.5.5 等离子体引发聚合	90	4.1 引言	123
3.5.6 微波引发聚合	91	4.1.1 共聚物的类型和命名	123
3.6 聚合速率	91	4.1.2 研究共聚合反应的意义	123
3.6.1 概述	91	4.2 二元共聚物的组成	124
3.6.2 微观聚合动力学研究方法	92	4.2.1 共聚物组成微分方程	124
3.6.3 自由基聚合微观动力学	92	4.2.2 共聚行为——共聚物组成曲线	126
3.6.4 不同引发机理下的聚合速率 方程	94	4.2.3 共聚物组成与转化率的关系	128
3.6.5 自由基聚合基元反应速率常数	95	4.3 二元共聚物微结构和链段 序列分布	130
3.6.6 温度对聚合速率的影响	96	4.4 前末端效应	132
3.6.7 凝胶效应和宏观聚合动力学	96	4.5 多元共聚	133
3.6.8 转化率-时间曲线类型	98	4.6 竞聚率	135
3.7 动力学链长和聚合度	98		
3.8 链转移反应和聚合度	99		
3.8.1 链转移反应对聚合度的影响	100		

4.6.1 竞聚率的测定	135	5.6.3 无皂乳液聚合	167
4.6.2 影响竞聚率的因素	138	5.6.4 微乳液聚合	167
4.7 单体活性和自由基活性	139	5.6.5 反相乳液聚合	168
4.7.1 单体活性	139	5.6.6 分散聚合	169
4.7.2 自由基活性	139	5.6.7 其他	169
4.7.3 取代基对单体和自由基活性 的影响	140	摘要	170
4.8 $Q-e$ 概念	142	习题	170
4.9 共聚速率	143	6 离子聚合	172
4.9.1 化学控制终止	144	6.1 引言	172
4.9.2 扩散控制终止	145	6.2 阴离子聚合	173
摘要	146	6.2.1 阴离子聚合的烯类单体	173
习题	146	6.2.2 阴离子聚合的引发剂和引发 反应	173
5 聚合方法	148	6.2.3 单体和引发剂的匹配	175
5.1 引言	148	6.2.4 活性阴离子聚合的机理和应用	176
5.2 本体聚合	149	6.2.5 特殊链终止和转移反应	177
5.2.1 苯乙烯连续本体聚合	150	6.2.6 活性阴离子聚合动力学	178
5.2.2 甲基丙烯酸甲酯的间歇本体聚 合——有机玻璃板的制备	150	6.2.7 阴离子聚合增长速率常数及 其影响因素	180
5.2.3 氯乙烯间歇本体沉淀聚合	151	6.2.8 丁基锂的缔合和解缔合	182
5.2.4 乙烯高压连续气相本体聚合	151	6.2.9 丁基锂的配位能力和定向作用	183
5.3 溶液聚合	151	6.3 阳离子聚合	184
5.3.1 自由基溶液聚合	151	6.3.1 阳离子聚合的烯类单体	184
5.3.2 丙烯腈连续溶液聚合	152	6.3.2 阳离子聚合的引发体系和 引发作用	186
5.3.3 醋酸乙烯酯溶液聚合	152	6.3.3 阳离子聚合机理	187
5.3.4 丙烯酸酯类溶液共聚合	153	6.3.4 阳离子聚合动力学	189
5.3.5 离子型溶液聚合	153	6.3.5 影响阳离子聚合速率常数的 因素	191
5.3.6 超临界 CO_2 中的溶液聚合	153	6.3.6 聚异丁烯和丁基橡胶	192
5.4 悬浮聚合	154	6.3.7 活性阳离子聚合	192
5.4.1 一般介绍	154	6.4 离子聚合与自由基聚合的比较	192
5.4.2 液-液分散和成粒过程	154	6.5 离子共聚	193
5.4.3 分散剂和分散作用	155	6.5.1 阴离子共聚	194
5.4.4 氯乙烯悬浮聚合	155	6.5.2 阳离子共聚	194
5.4.5 苯乙烯悬浮聚合	156	摘要	195
5.4.6 微悬浮聚合	157	习题	196
5.5 乳液聚合	157	7 配位聚合	198
5.5.1 一般介绍	157	7.1 引言	198
5.5.2 乳液聚合的主要组分	158	7.2 聚合物的立体异构现象	198
5.5.3 乳化剂和乳化作用	158	7.2.1 立体(构型)异构及其图式	199
5.5.4 乳液聚合机理	161	7.2.2 立构规整聚合物的性能	201
5.5.5 乳液聚合动力学	163	7.2.3 立构规整度	201
5.6 乳液聚合技术进展	165	7.3 Ziegler-Natta 引发剂	203
5.6.1 种子乳液聚合	166		
5.6.2 核壳乳液聚合	166		

7.3.1	Ziegler-Natta 引发剂的两主要组分	203	8.7.2	己内酰胺阴离子开环聚合的机理	232
7.3.2	Ziegler-Natta 引发剂的溶解性能	203	8.7.3	环亚胺	234
7.3.3	Ziegler-Natta 引发剂的反应	203	8.8	环硫醚	234
7.3.4	Ziegler-Natta 引发剂两组分对聚丙烯等规度和聚合活性的影响	204	8.9	环烯的开环聚合和非共轭二烯烃的成环聚合	235
7.3.5	Ziegler-Natta 引发体系的发展	206	8.9.1	环烯开环歧化(易位)聚合	235
7.4	丙烯的配位聚合	207	8.9.2	非共轭二烯烃的成环聚合	236
7.4.1	丙烯配位聚合反应历程	208	8.10	半无机和无机高分子	236
7.4.2	丙烯配位聚合动力学	208	8.10.1	概述	236
7.4.3	丙烯配位聚合的定向机理	210	8.10.2	聚硅氧烷	237
7.5	极性单体的配位聚合	212	8.10.3	聚磷氮烯	239
7.6	茂金属引发剂	212	8.10.4	聚硫	242
7.7	共轭二烯烃的配位聚合	214	8.10.5	聚氮化硫	242
7.7.1	共轭二烯烃和聚二烯烃的构型	214	8.10.6	侧基含无机元素的碳链聚合物	242
7.7.2	二烯烃配位聚合的引发剂和定向机理	214	8.10.7	主链含有金属的有机金属聚合物	243
摘要		217	8.10.8	陶瓷前体聚合物和现代陶瓷	244
习题		217	摘要		246
8	开环聚合	219	习题		247
8.1	环烷烃开环聚合热力学	219	9	烯类聚合物	248
8.2	杂环开环聚合热力学和动力学特征	221	9.1	聚乙烯	248
8.3	三元环醚的阴离子开环聚合	222	9.1.1	自由基法低密度聚乙烯(LDPE)	248
8.3.1	环氧乙烷阴离子开环聚合的机理和动力学	222	9.1.2	线形低密度聚乙烯(LLDPE)	249
8.3.2	聚醚型表面活性剂的合成原理	223	9.1.3	高密度聚乙烯(HDPE)	250
8.3.3	环氧丙烷阴离子开环聚合机理和动力学	224	9.1.4	乙烯共聚物	252
8.4	环醚的阳离子开环聚合	225	9.2	聚丙烯	252
8.4.1	概述	225	9.2.1	等规聚丙烯	252
8.4.2	丁氧环和四氢呋喃聚合物	226	9.2.2	间规聚丙烯	253
8.4.3	聚合机理	226	9.3	高级 α -烯烃聚合物和其他烃类聚合物	253
8.4.4	聚合动力学	227	9.3.1	高级 α -烯烃聚合物	253
8.5	羰基化合物和三氧六环	229	9.3.2	古马隆-茛树脂	254
8.5.1	羰基化合物	229	9.4	乙丙橡胶	254
8.5.2	三氧六环(三聚甲醛)	230	9.5	聚异丁烯和丁基橡胶	255
8.6	其他含氧环	230	9.5.1	聚异丁烯	256
8.6.1	环酯	230	9.5.2	丁基橡胶	256
8.6.2	乙交酯和丙交酯	231	9.6	共轭二烯烃聚合物	256
8.6.3	环酐	231	9.6.1	聚丁二烯	257
8.6.4	环碳酸酯	231	9.6.2	聚异戊二烯	257
8.7	己内酰胺和其他含氮环	232	9.6.3	氯丁橡胶	258
8.7.1	概述	232			

9.6.4 丁苯橡胶	258	10.2.1 α -氨基酸	279
9.6.5 SBS 热塑性弹性体	259	10.2.2 蛋白质的种类和功能	281
9.6.6 丁腈橡胶	259	10.2.3 蛋白质的四级结构	282
9.7 聚苯乙烯类	260	10.2.4 多肽的合成	283
9.7.1 通用聚苯乙烯	260	10.2.5 蛋白质的化学反应	283
9.7.2 抗冲聚苯乙烯	261	10.2.6 重要天然蛋白质的结构特征 和改性	284
9.7.3 苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 和 ABS 树脂	261	10.2.7 酶	285
9.7.4 苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA) 和其他共聚物	262	10.3 核酸	285
9.7.5 离子和配位聚合聚苯乙烯	262	10.3.1 核酸及其单体——核苷酸	285
9.8 聚氯乙烯和其他含氯聚合物	262	10.3.2 碱基对、DNA 双螺旋结构和 遗传功能	287
9.8.1 聚氯乙烯	262	10.3.3 RNA 的种类与遗传功能	289
9.8.2 氯乙烯共聚物和氯化聚氯乙烯 乙烯	263	10.3.4 核酸的改性、复性和杂化	290
9.8.3 聚偏氯乙烯	264	10.4 天然橡胶和聚异戊二烯	291
9.9 含氟聚合物	264	10.5 木质素	291
9.9.1 聚四氟乙烯	265	10.6 其他天然高分子	292
9.9.2 其他含氟均聚物	266	摘要	292
9.9.3 含氟共聚物	267	习题	293
9.10 聚醋酸乙烯酯和相关聚合物	268	11 聚合物的化学反应	295
9.10.1 聚醋酸乙烯酯	268	11.1 聚合物化学反应的特征	295
9.10.2 聚乙烯醇和缩醛	269	11.1.1 大分子基团的活性	295
9.11 其他乙烯基聚合物	269	11.1.2 物理因素对基团活性的影响	295
9.11.1 聚乙烯基醚	269	11.1.3 化学因素对基团活性的影响	296
9.11.2 聚 (N-乙烯基吡啶)	269	11.2 聚合物的基团反应	297
9.11.3 聚 (N-乙烯基吡咯烷酮)	269	11.2.1 聚二烯烃的加成反应	297
9.12 (甲基) 丙烯酸酯类聚合物	270	11.2.2 聚烯烃和聚氯乙烯的氯化	298
9.12.1 聚甲基丙烯酸甲酯	270	11.2.3 聚醋酸乙烯酯的醇解	299
9.12.2 聚丙烯酸酯类	271	11.2.4 聚丙烯酸酯类的基团反应	300
9.12.3 聚丙烯腈	271	11.2.5 苯环侧基的取代反应	300
9.12.4 α -氰基丙烯酸酯聚合物	272	11.2.6 环化反应	301
9.13 聚 (甲基) 丙烯酸和聚丙烯酰胺	272	11.2.7 纤维素的化学改性	301
9.13.1 聚丙烯酸	272	11.3 接枝共聚	304
9.13.2 聚丙烯酰胺	272	11.3.1 长出支链	304
摘要	273	11.3.2 嫁接支链	306
习题	275	11.3.3 大单体共聚接枝	307
10 天然高分子	276	11.4 嵌段共聚	307
10.1 多糖	276	11.4.1 活性阴离子聚合	308
10.1.1 纤维素	277	11.4.2 特殊引发剂	308
10.1.2 淀粉与糖原	277	11.4.3 力化学	309
10.1.3 半纤维素和戊糖	278	11.4.4 缩聚反应	309
10.1.4 其他多糖	278	11.5 扩链	309
10.2 蛋白质和氨基酸	279	11.6 交联	310
		11.6.1 二烯类橡胶的硫化	310

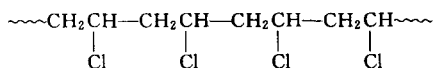
11.6.2	过氧化物自由基交联	311	12.6.4	光致变色高分子	345
11.6.3	缩聚及相关反应交联	312	12.7	液晶高分子	346
11.6.4	辐射交联	312	12.7.1	概述	346
摘要		313	12.7.2	液晶高分子的分类	347
习题		314	12.7.3	溶致主链液晶高分子	348
12 功能高分子		315	12.7.4	热致主链液晶高分子	349
12.1	概述	315	12.7.5	溶致侧链液晶高分子	351
12.1.1	功能高分子的种类	315	12.7.6	热致侧链液晶高分子	351
12.1.2	功能与结构的关系	315	摘要		352
12.1.3	功能高分子的制备方法	315	习题		354
12.2	反应功能高分子	316	13 降解与老化		355
12.2.1	高分子试剂	316	13.1	热降解	355
12.2.2	高分子药物	317	13.1.1	热降解的研究方法	355
12.2.3	高分子底物和固相合成	318	13.1.2	聚合物热稳定性与结构的 关系	356
12.2.4	高分子催化剂	319	13.1.3	解聚	357
12.2.5	固定化酶	319	13.1.4	无规断链	358
12.3	分离和吸附功能高分子	320	13.1.5	侧基脱除	359
12.3.1	非离子型吸附树脂	321	13.1.6	聚氯乙烯热稳定剂	360
12.3.2	吸油树脂	322	13.1.7	杂链聚合物的热解	361
12.3.3	高吸水性高分子	323	13.2	力化学降解	362
12.3.4	离子交换树脂	324	13.3	水解、化学降解和生化降解	363
12.3.5	螯合树脂	326	13.4	氧化和抗氧化剂	363
12.4	分离膜和膜用高分子	329	13.4.1	聚合物的氧化活性	363
12.4.1	膜分离过程原理和类型	329	13.4.2	氧化机理	365
12.4.2	高分子分离膜的种类和形态	332	13.4.3	抗氧化剂和抗氧化机理	366
12.4.3	膜用高分子和制膜方法	332	13.5	光降解和光氧化降解	368
12.4.4	膜设备	334	13.5.1	光解和光氧化的机理	369
12.5	电功能高分子	335	13.5.2	光稳定剂	370
12.5.1	概述	335	13.6	老化和耐候性	372
12.5.2	电子导电聚合物	335	13.7	聚合物可燃性和阻燃	373
12.5.3	离子导电聚合物	340	13.7.1	燃烧过程和燃烧机理	373
12.5.4	光致导电高分子	341	13.7.2	聚合物的可燃性	373
12.5.5	压电性和热电性高分子	342	13.7.3	阻燃剂和阻燃机理	374
12.6	光功能高分子	342	摘要		376
12.6.1	光固化涂料	343	习题		377
12.6.2	光致抗蚀剂	343	参考文献		378
12.6.3	线性和非线性光学高分子	344			

1 绪 论

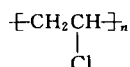
1.1 高分子的基本概念

高分子化学是研究高分子化合物（简称高分子）合成（聚合）和化学反应的一门科学；同时还会涉及聚合物的结构和性能，这一部分常另列为高分子物理的内容。

高分子也称聚合物（或高聚物），有时高分子可指一个大分子，而聚合物则指许多大分子的聚集体。高分子的分子量高达 $10^4 \sim 10^7$ ，一个大分子往往由许多简单的结构单元通过共价键重复键接而成，例如聚氯乙烯由氯乙烯结构单元重复键接而成。



上式中符号 $\sim\sim\sim$ 代表碳链骨架，略去了端基。为方便起见，上式可缩写成下式。



对于聚氯乙烯一类加聚物，方（或圆）括号内是结构单元，也就是重复单元，括号表示重复连接， n 代表重复单元数，有时定义为聚合度（DP）。许多结构单元连接成线形大分子，类似一条链子，因此结构单元俗称作链节。

合成聚合物的化合物称作单体，单体通过聚合反应，才转变成大分子的结构单元。聚氯乙烯的结构单元与单体的元素组成相同，只是电子结构有所改变，因此可称为单体单元。

根据上式，很容易看出，聚合物的分子量^① M 是重复单元的分子量 M_0 与重复单元数 n 或聚合度（DP）的乘积。

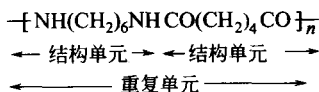
$$M = \text{DP} \cdot M_0 \quad (1-1)$$

常用聚氯乙烯的聚合度为 600~1600，其重复单元分子量为 62.5，因此分子量约 4 万~10 万。

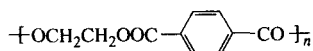
聚乙烯分子式习惯写成 $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$ ，以便容易看出其单体单元，而不写成 $\left[\text{CH}_2 \right]_n$ 。

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物，如上述的聚氯乙烯和聚乙烯。由两种以上单体共聚而成的聚合物则称作共聚物，如氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物，丁二烯-苯乙烯共聚物。

聚酰胺一类聚合物的结构式有着另一特征，例如聚己二酰己二胺（尼龙-66）。



上式中括号内的重复单元由 $\text{—NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH—}$ 和 $\text{—CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO—}$ 两种结构单元组成，分别由己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 两种单体经聚合反应失去水后的结果。对苯二甲酸乙二醇酯（涤纶聚酯）的情况也相似。



① 该书中“分子量”均指相对分子质量。

对这类聚合物,多将两种结构单元总数称作聚合度 $\bar{X}_n$, 结构单元数是重复单元数 n 的 2 倍, 因此 $\bar{X}_n = 2n = 2DP$ 。聚合物的分子量应该是结构单元数 $\bar{X}_n$ 和两种结构单元的平均分子量的乘积。书刊中有时会出现这两种不同定义的聚合度, 初学时, 应该注意区别。

1.2 聚合物的分类和命名

聚合物的种类日益增多, 迫切需要一个科学的分类方案和系统命名法。

1.2.1 聚合物的分类

可以从不同专业角度, 对聚合物进行多种分类, 例如按来源、合成方法、用途、热行为、结构等来分类。按来源, 可分为天然高分子、合成高分子、改性高分子。按用途, 可粗分成合成树脂和塑料、合成橡胶、合成纤维等。按热行为, 可分成热塑性聚合物和热固性聚合物。按聚集态, 可以分成橡胶态、玻璃态、部分结晶态等。但从有机化学和高分子化学角度考虑, 则按主链结构将聚合物分成碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机聚合物三大类; 在这基础上, 再进一步细分, 如聚烯烃、聚酰胺等。

(1) 碳链聚合物 大分子主链完全由碳原子组成, 绝大部分烯类和二烯类的加成聚合物属于这一类, 如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丁二烯、聚异戊二烯等, 详见表 1-1。

(2) 杂链聚合物 大分子主链中除了碳原子外, 还有氧、氮、硫等杂原子, 如聚醚、聚酯、聚酰胺等缩聚物和杂环开环聚合物 (表 1-2), 天然高分子多属于这一类。这类聚合物都有特征基团, 如醚键 ($-\text{O}-$)、酯键 ($-\text{OCO}-$)、酰胺键 ($-\text{NHCO}-$) 等。

(3) 元素有机聚合物 (半有机高分子) 大分子主链中没有碳原子, 主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成, 但侧基多半是有机基团, 如甲基、乙基、乙烯基、苯基等。聚硅氧烷 (有机硅橡胶) 是典型的例子 (见表 1-2)。

如果主链和侧基均无碳原子, 则称为无机高分子, 硅酸盐类属之。

1.2.2 聚合物的命名

聚合物的名称常按单体或聚合物结构来命名, 所谓习惯命名法。有时也会有商品俗名。1972 年, 国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 对线形聚合物提出了结构系统命名法。

(1) 习惯命名法 聚合物名称常以单体名为基础。烯类聚合物以烯类单体名前冠以“聚”字来命名, 例如乙烯、氯乙烯的聚合物分别称为聚乙烯、聚氯乙烯。表 1-1 中的聚合物都按这种方法命名。

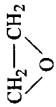
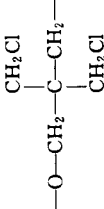
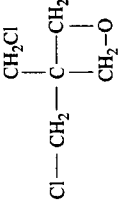
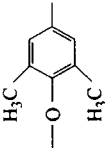
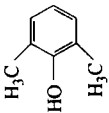
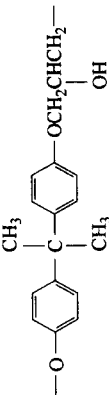
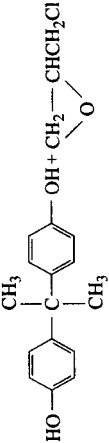
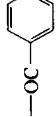
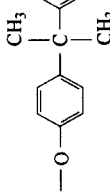
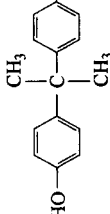
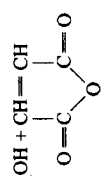
由两种单体合成的共聚物, 常摘取两单体的简名, 后缀“树脂”两字来命名, 例如苯酚和甲醛的缩聚物称为酚醛树脂。这类产物的形态类似天然树脂, 因此有合成树脂之统称。目前已扩展到将未加有助剂的聚合物粉料和粒料也称为合成树脂。合成橡胶往往从共聚单体中各取一字, 后缀“橡胶”二字来命名, 如丁 (二烯) 苯 (乙烯) 橡胶、乙 (烯) 丙 (烯) 橡胶等。

杂链聚合物还可以进一步按其特征结构来命名, 如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚砜等。这些都代表一类聚合物, 具体品种另有专名, 如聚酰胺中的己二胺和己二酸的缩聚物学名为聚己二酰己二胺, 国外商品名为尼龙-66 (聚酰胺-66)。尼龙后的前一数字代表二元胺的碳原子数, 后一数字则代表二元酸的碳原子数; 如只有一位数, 则代表氨基酸的碳原子数, 如尼龙-6 (锦纶) 是己内酰胺或氨基己酸的聚合物。我国习惯以“纶”字作为合成纤维商品名的后缀字, 如聚对苯二甲酰乙二醇酯称涤纶, 聚丙烯腈称腈纶, 聚乙烯醇纤维称维尼纶等, 其他如丙纶、氯纶则代表聚丙烯纤维、聚氯乙烯纤维。

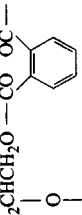
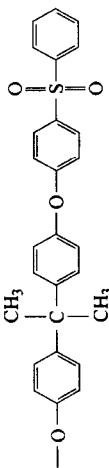
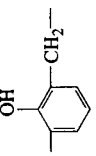
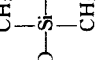
表 1-1 碳链聚合物

聚合物	符号	重复单元	单 体	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-125	线形 135
聚丙烯	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	-10	全同 176
聚异丁烯	PIB	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	-73	44
聚苯乙烯	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	95(100)	全同 240
聚氯乙烯	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	81	
聚偏氯乙烯	PVDC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}$	-17	198
聚氟乙烯	PVF	$-\text{CH}_2-\underset{\text{F}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{F}}{\text{CH}}$	-20	200
聚四氟乙烯	PTFE	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$		327
聚三氟氯乙烯	PCTFE	$-\text{CF}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}-$	$\text{CF}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CF}}$	45	219
聚丙烯酸	PAA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$	106	
聚丙烯酰胺	PAM	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}$	6	
聚丙烯酸甲酯	PMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}$	10	
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$	105	
聚丙烯腈	PAN	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	97	317
聚醋酸乙烯酯	PVAc	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$	28	
聚乙烯醇	PVA	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ 假想	85	258
聚乙烯烷基醚		$-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OR}}{\text{CH}}$	-25	85
聚丁二烯	PB	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	-108	2
聚异戊二烯	PIP	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	-73	
聚氯丁二烯	PCP	$-\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CH}=\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$		

表 1-2 杂链和元素有机高分子

类型	聚合物	结 构 单 元	单 体	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
聚醚 —O—	聚甲醛	—OCH ₂ —	H ₂ CO 或 (H ₂ CO) ₃	-82	175
	聚环氧乙烷	—OCH ₂ CH ₂ —		-67	66
	聚双(氯甲基)丁氧环			10	
	聚苯醚			220	480
	环氧树脂				
聚酯 —OCO—	涤纶树脂	—OC—  —	HOOC—  —COOH + HOCH ₂ CH ₂ OH	69	267
	聚碳酸酯	—O—  —C(=O)	 —OH + COCl ₂	149	265
	不饱和聚酯	—OCH ₂ CH ₂ OCOCH=CHCO—			

续表

类型	聚合物	结构单元	单体	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
聚酯 —OCO—	醇酸树脂	$-\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{OC}-$ 	$\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$		
聚酰胺 —NHCO—	尼龙-66	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHOC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	50	
	尼龙-6	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	49	228
聚氨基酯 —NHCOO—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}-$ 	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$		
聚脲 —NHCONH—		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CNH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}-$ 	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$		
聚砒 —SO ₂ —	双酚 A 聚砒	$-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 	$\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	195	
酚醛	酚醛树脂		$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCHO}$		
脲醛	脲醛树脂	$-\text{NHCNH}-\text{CH}_2-$ 	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HCHO}$		
聚硫	聚硫橡胶	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-$ 	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_4$	-50	205
聚硅氧烷 —OSiR ₂ —	硅橡胶	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$	-123	