

国家级优秀教材

国家级精品课程教材

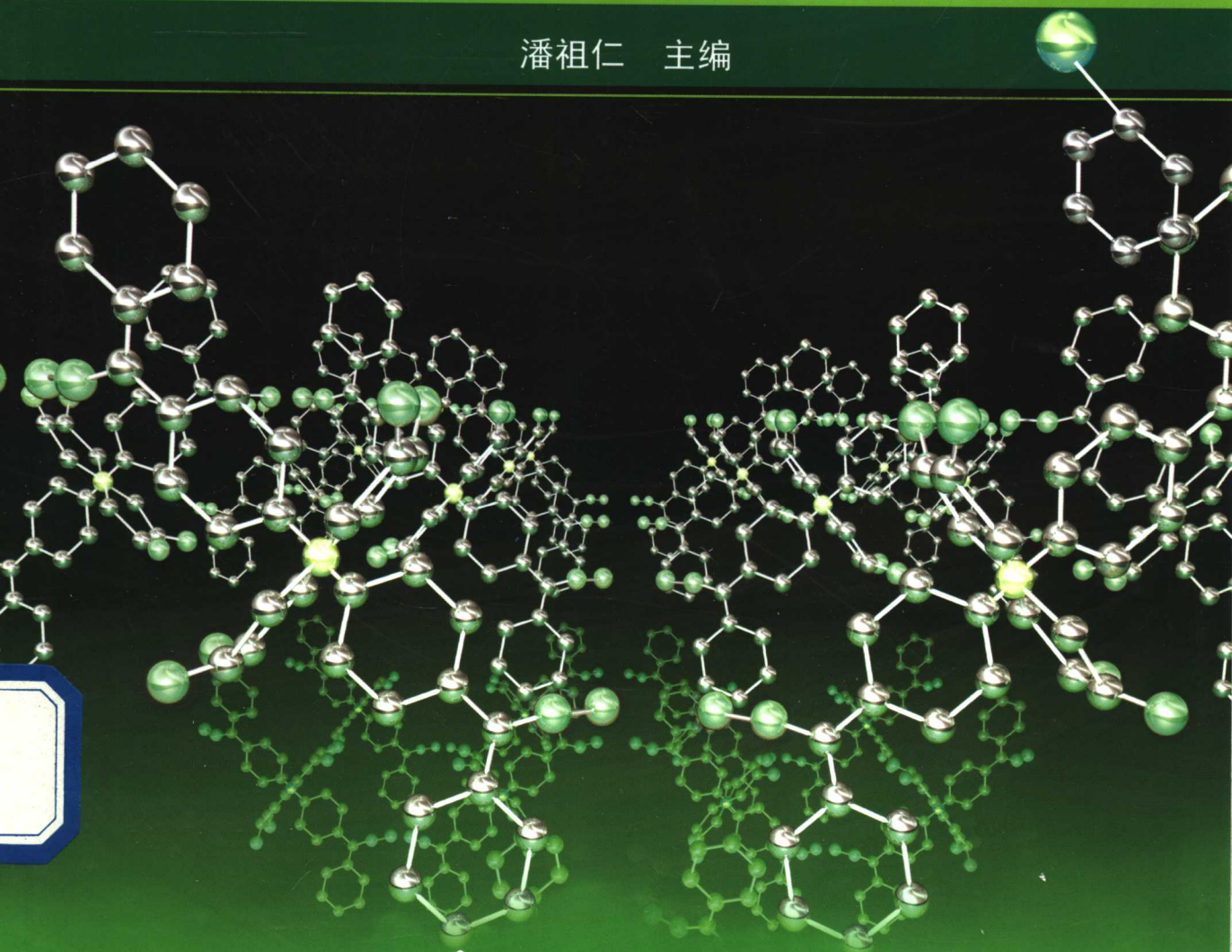


普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子化学

(第四版)

潘祖仁 主编



化学工业出版社

国家级优秀教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
国家级精品课程教材

高分子化学

(第四版)

潘祖仁 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《高分子化学》教材自 1986 年初版以来,已多次重印并再版两次,本书为第四版。

全书共分 9 章。在绪论中介绍了高分子的基本概念、聚合物的分类和命名、聚合反应等内容。其余各章分别就缩聚和逐步聚合、自由基聚合、自由基共聚合、聚合方法、离子聚合、配位聚合、开环聚合、聚合物的化学反应进行了详细的介绍。每章后都附有习题。

本书作为四大化学并列教材,适用于工科、理科、师范大学使用,也可供大专、业余大学及科研、生产技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学/潘祖仁主编. —4 版. —北京: 化学工业出版社, 2007. 4

国家级优秀教材. 普通高等教育“十一五”国家级规划教材. 国家级精品课程教材

ISBN 978-7-122-00256-3

I. 高… II. 潘… III. 高分子化学-高等学校-教材
IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 057563 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 郑 捷

文字编辑: 李姿娇
装帧设计: 韩 飞

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: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 1/4 字数 398 千字 2007 年 7 月北京第 4 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: 28.00 元

版权所有 违者必究

第四版序

《高分子化学》自1986年初版以来，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，删节次要部分，简化文字。修订的结果是内容有所增加，版本更简洁，但原有体系未动。

高分子科学在发展，教材也在更新。高分子化学应该不再是某一传统化学学科的分支和延伸，而应该考虑作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。另一方面，近些年来，专业设置趋宽，高分子化学已经成为化学、化工、材料、轻工等众多系科学生广泛修读的课程，高分子化学教材应该适应更广的使用面。教材和教学往往需要经历“少→多→少”不断深化的多次反复过程。

第四版仍以聚合反应和聚合物化学反应的机理/动力学作主经线，进一步考虑配以适当的聚合物品种作纬线，意在交织深化。剖析聚合机理的一般规律时，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。这样编排，还希望形成合成-结构-性能-应用的整体概念。

第四版作了一些体系上的变动，并补充了新内容，力求使本书更加充实。

1. 将缩聚和逐步聚合提前至第2章。线形缩聚和体形缩聚的机理集中于前，缩聚物品种各论移后。增添了较多的缩聚物品种，给教师讲授提供选择余地。

2. 自由基聚合一章（第3章）内热力学部分提前，以符合先热力学后动力学的逻辑思维。

3. 离子聚合一章（第6章）中，将机理比较简单的阴离子聚合提前，有利于循序渐进。

4. 开环聚合独立成章（第8章），增添了较多的新内容，体现发展方向。

5. 更新和增添了较多的习题，以便学生选做。

与第三版比较，第四版中的逐步聚合、离子聚合、开环聚合、聚合物化学反应四章内容有所增加，约增加了23%，而其他五章在字数上有所减少，约减14%，但主要源于文字的进一步提炼和次要内容的舍弃。有点巧合，增减相抵，两版字数大致相同，但本版内容更充实，版面更简洁。

从浩繁的科研文献资料、专著到教材，应该是再创造的过程；从教材到具体教学，也应该是再创造的过程。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的每一部分都熟悉吃透。作者对上述诸多因素都存在缺陷，只是被敬业精神所驱使，改写成第四版。此外，全部文字、式子、图表重新输入计算机，再次排版。业务水平和计算机使用技巧两方面均不随人意，难免错误，祈请指正。

潘祖仁

2007年2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

第二版序

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

前 言

高分子化学是工科院校高分子化工和有关专业学生必修的专业基础课，也被列为理科、师范院校化学系学生的必修课或选修课。此外，由于聚合物的产量大、品种多、应用广、经济效益高，并已渗透到每一科学技术领域和部门，许多非高分子专业的学生毕业后，也从事聚合物的研究、生产和应用。这就迫切要求有一本较好的教科书或有参考价值的参考书。

国外有不少以“高分子化学”命名的教本或专著，除介绍聚合原理和方法外，还涉及聚合物的结构、性能、成型工艺及应用。在有限的篇幅内，能够对“聚合物科学和工艺基础”作简要、全面、又不肤浅的介绍，是颇不容易的。很希望国内也有这一类导论式的专著，作为非高分子专业学生选修课的教材。

在分子化工专业教学计划中，同时列有高分子化学、高分子物理（结构与性能）、聚合物成型工艺及设备诸课程。在这种情况下，高分子化学内容的重点则应放在聚合反应原理上，但不能忽视与结构、性能、应用等方面的联系。本着这一观点，在本书的绪论中，以简短的篇幅——点出聚合物的分子量、微观结构、物理状态、热转变温度、机械性能、用途等，以引起重视，并希望在讲授以后各章时加以渗透。对这些内容需要深入了解时，则须参考其他教材或专著。

从聚合物材料角度考虑，可以按照聚合物的类别品种来介绍其合成、结构、性能和应用。而本书则以化学和化工的观点，按照聚合机理和方法的共同规律，在绪论之后，依次论述自由基聚合、自由基共聚、聚合方法、离子聚合、配位聚合、逐步聚合和聚合物的化学反应诸章。这样处理，似更有利于问题的深入。

从化学课程系统来看，有机化学和物理化学是高分子化学的重要基础，不同作者可以根据各自的专长，侧重某一方面来进行写作。但本书兼顾两方面而稍偏于物理化学，以聚合反应机理和动力学为主线，贯穿全书。考虑到本书是工科学生的教材，学生毕业以后，多数去工业研究部门和工厂工作，因此在编写时，力求理论联系实际，着重介绍比较成熟的理论和知识，而对尚有争议、处于发展中的内容则从简，甚至割爱。如生物高分子是重要的研究领域，本书却未作反映。

各种聚合反应的机理和动力学互有差异，但始终认定本书的总目标是要解决聚合速率、平均聚合度、聚合物微观结构、共聚物组成等的影响因素和如何控制的问题。除单体外，对引发剂、催化剂、链转移剂、阻聚剂、乳化剂、分散剂等及其作用，也给予必要的重视。活性种是决定聚合机理和动力学的核心，本书并无过多的笔触作详细的描述，给化学系学生讲课或给研究生讲授高分子专题时，则可补充和发挥。

自由基聚合、自由基共聚、逐步聚合三章内容比较成熟，应成为全书的重点。而离子聚合和配位聚合中有些理论还在发展中，文献极其浩繁，材料难以系统。在一般高分子化学书籍中，除乳液聚合外，对其他聚合方法叙述甚简。考虑到不少工科院校在分子化工专业教学计划中，并无聚合物生产工艺课程，还考虑到聚合机理和动力学应该紧密联系实际，本书以聚合反应工程的观点，适当扩大了聚合方法（过程）的内容，并举了一些实例。聚合物的化学反应一章，尤其是近年来功能高分子的迅速发展，内容包罗万象，本章各节均可发展成

为独立的选课或专著。在篇幅有限的条件下，只能兼顾各部分内容，作知识性介绍，不作深入论述，目的是给学生一些想法，以打开他们的思路。

逐步聚合主要是官能团间的聚合反应，先介绍似乎便于与有机化学相衔接。但先讲授自由基聚合，可能会给学生以新鲜之感。许多聚合物的化学反应是官能团间的反应，逐步聚合与之紧连在一起似更有利。共聚合可以放在离子聚合之后介绍。但自由基共聚的资料毕竟比较齐全和系统，紧接在自由基聚合之后，更有好处。少量离子共聚内容则放在离子聚合章内。这样处理更有利于离子聚合和配位聚合的紧密联系。

烯类单体通过连锁加聚，在结构形式上变化不大，虽然加聚物的性能有明显的差异。而带官能团的单体经缩聚或逐步聚合后，却形成结构和性能都有显著差别的缩聚物。因此在逐步聚合一章内，通过缩聚机理和聚合方法的具体应用，介绍了许多种缩聚物的合成；在体形缩聚中凝胶点预测之前，介绍了许多种预聚物。表面看来，前后格调似不统一。但这样处理，却可反映出缩聚反应的多样性，补充许多有关缩聚物的知识。

配位聚合由北京化工大学焦书科编写，离子聚合和聚合方法中乳液聚合由浙江大学于在璋编写，其他由浙江大学潘祖仁执笔，并对全书修改通稿。

由于水平的限制，本书在内容选择上和文字表达上均可能存在错误和缺点，敬请读者指正。

编者

目 录

1 绪论	1
1.1 高分子的基本概念	1
1.2 聚合物的分类和命名	2
1.2.1 聚合物的分类	2
1.2.2 聚合物的命名	2
1.3 聚合反应	6
1.3.1 按单体-聚合物结构变化分类	6
1.3.2 按聚合机理分类	7
1.4 分子量及其分布	7
1.4.1 平均分子量	8
1.4.2 分子量分布	9
1.5 大分子微结构	9
1.6 线形、支链形和交联形大分子	10
1.7 聚集态和热转变	11
1.7.1 聚集态结构	11
1.7.2 玻璃化温度和熔点	11
1.8 高分子材料和力学性能	12
1.9 高分子化学发展简史	13
习题	15
2 缩聚和逐步聚合	17
2.1 引言	17
2.2 缩聚反应	18
2.3 线形缩聚反应的机理	20
2.3.1 线形缩聚和成环倾向	20
2.3.2 线形缩聚机理	20
2.3.3 缩聚中的副反应	22
2.4 线形缩聚动力学	22
2.4.1 官能团等活性概念	22
2.4.2 线形缩聚动力学	23
2.5 线形缩聚物的聚合度	27
2.5.1 反应程度和平衡常数对聚合度的影响	27
2.5.2 基团数比对聚合度的影响	28
2.6 线形缩聚物的分子量分布	29
2.6.1 分子量分布函数	29
2.6.2 分子量分布宽度	30
2.7 体形缩聚和凝胶化作用	31

2.7.1 Carothers 法凝胶点的预测	31
2.7.2 Flory 统计法	33
2.7.3 凝胶点的测定方法	35
2.8 缩聚和逐步聚合的实施方法	36
2.8.1 缩聚热力学和动力学的特征	36
2.8.2 逐步聚合的实施方法	36
2.9 重要缩聚物和其他逐步聚合物	37
2.10 聚酯	38
2.10.1 概述	38
2.10.2 线形饱和脂族聚酯	38
2.10.3 涤纶聚酯	39
2.10.4 全芳族聚酯	39
2.10.5 不饱和聚酯	40
2.10.6 醇酸树脂与涂料	40
2.11 聚碳酸酯	41
2.12 聚酰胺	42
2.12.1 2-2 系列脂族聚酰胺	42
2.12.2 聚酰胺-6	43
2.12.3 芳族聚酰胺	44
2.13 聚酰亚胺和高性能聚合物	45
2.13.1 聚酰亚胺	45
2.13.2 聚苯并咪唑类	46
2.13.3 梯形聚合物	46
2.14 聚氨酯和其他含氮杂链缩聚物	47
2.14.1 聚氨酯	47
2.14.2 聚脲	49
2.15 环氧树脂和聚苯醚	49
2.15.1 环氧树脂	49
2.15.2 聚苯醚	51
2.16 聚砒和其他含硫杂链聚合物	51
2.16.1 聚砒	51
2.16.2 聚苯硫醚	52
2.16.3 聚多硫化物——聚硫橡胶	53
2.17 酚醛树脂	54
2.17.1 碱催化酚醛预聚物 (resoles)	54
2.17.2 酸催化酚醛预聚物——热塑性酚醛树脂 (novolacs)	55
2.17.3 酚醛树脂的化学改性	56
2.18 氨基树脂	56
2.18.1 脲醛树脂	56
2.18.2 三聚氰胺树脂	57
习题	57

3 自由基聚合	60
3.1 加聚和连锁聚合概述	60
3.2 烯类单体对聚合机理的选择性	61
3.3 聚合热力学和聚合-解聚平衡	63
3.3.1 聚合热力学的基本概念	63
3.3.2 聚合热(焓)和自由能	64
3.3.3 聚合上限温度和平衡单体浓度	65
3.3.4 压力对聚合-解聚平衡和热力学参数的影响	67
3.4 自由基聚合机理	67
3.4.1 自由基的活性	67
3.4.2 自由基聚合机理	67
3.4.3 自由基聚合和逐步缩聚机理特征的比较	69
3.5 引发剂	70
3.5.1 引发剂的种类	70
3.5.2 氧化-还原引发体系	71
3.5.3 引发剂分解动力学	73
3.5.4 引发剂效率	74
3.5.5 引发剂的选择	75
3.6 其他引发作用	76
3.6.1 热引发聚合	76
3.6.2 光引发聚合	76
3.6.3 辐射引发聚合	78
3.6.4 等离子体引发聚合	79
3.6.5 微波引发聚合	80
3.7 聚合速率	80
3.7.1 概述	80
3.7.2 微观聚合动力学研究方法	81
3.7.3 自由基聚合微观动力学	82
3.7.4 不同引发机理下的聚合速率方程	84
3.7.5 自由基聚合基元反应速率常数	84
3.7.6 温度对聚合速率的影响	85
3.7.7 凝胶效应和宏观聚合动力学	85
3.7.8 转化率-时间曲线类型	87
3.8 动力学链长和聚合度	87
3.9 链转移反应和聚合度	88
3.9.1 链转移反应对聚合度的影响	89
3.9.2 向单体转移	90
3.9.3 向引发剂转移	90
3.9.4 向溶剂或链转移剂转移	91
3.9.5 向大分子转移	92
3.10 聚合度分布	93

3.10.1	歧化终止时的聚合度分布	93
3.10.2	偶合终止时的聚合度分布	94
3.11	阻聚和缓聚	95
3.11.1	阻聚剂和阻聚机理	95
3.11.2	烯丙基单体的自阻聚作用	97
3.11.3	阻聚效率和阻聚常数	97
3.11.4	阻聚剂在引发速率测定中的应用	98
3.12	自由基寿命和链增长、链终止速率常数的测定	99
3.12.1	非稳态阶段自由基寿命的测定	99
3.12.2	假稳态阶段自由基寿命的测定	100
3.12.3	链增长和链终止速率常数测定方法的发展	102
3.13	可控/“活性”自由基聚合	103
3.13.1	概述	103
3.13.2	氮氧稳定自由基法	104
3.13.3	引发转移终止剂(Iniferter)法	105
3.13.4	原子转移自由基聚合(ATRP)法	105
3.13.5	可逆加成-断裂转移(RAFT)法	106
	习题	107
4	自由基共聚合	111
4.1	引言	111
4.1.1	共聚物的类型和命名	111
4.1.2	研究共聚合反应的意义	111
4.2	二元共聚物的组成	112
4.2.1	共聚物组成微分方程	112
4.2.2	共聚行为类型——共聚物组成曲线	114
4.2.3	共聚物组成与转化率的关系	116
4.3	二元共聚物微结构和链段序列分布	118
4.4	前末端效应	120
4.5	多元共聚	121
4.6	竞聚率	123
4.6.1	竞聚率的测定	123
4.6.2	影响竞聚率的因素	125
4.7	单体活性和自由基活性	126
4.7.1	单体的相对活性	127
4.7.2	自由基活性	127
4.7.3	取代基对单体活性和自由基活性的影响	128
4.8	$Q-e$ 概念	130
4.9	共聚速率	131
4.9.1	化学控制终止	132
4.9.2	扩散控制终止	133
	习题	133

5 聚合方法	135
5.1 引言	135
5.2 本体聚合	136
5.2.1 苯乙烯连续本体聚合	137
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	137
5.2.3 氯乙烯间歇本体沉淀聚合	137
5.2.4 乙烯高压连续气相本体聚合	138
5.3 溶液聚合	138
5.3.1 自由基溶液聚合	138
5.3.2 丙烯腈连续溶液聚合	138
5.3.3 醋酸乙烯酯溶液聚合	139
5.3.4 丙烯酸酯类溶液共聚合	139
5.3.5 离子型溶液聚合	139
5.3.6 超临界 CO ₂ 中的溶液聚合	140
5.4 悬浮聚合	140
5.4.1 概述	140
5.4.2 液-液分散和成粒过程	141
5.4.3 分散剂和分散作用	141
5.4.4 氯乙烯悬浮聚合	142
5.4.5 苯乙烯悬浮聚合	143
5.4.6 微悬浮聚合	143
5.5 乳液聚合	143
5.5.1 概述	143
5.5.2 乳液聚合的主要组分	144
5.5.3 乳化剂和乳化作用	144
5.5.4 乳液聚合机理	146
5.5.5 乳液聚合动力学	149
5.6 乳液聚合技术进展	151
5.6.1 种子乳液聚合	151
5.6.2 核壳乳液聚合	152
5.6.3 无皂乳液聚合	152
5.6.4 微乳液聚合	152
5.6.5 反相乳液聚合	153
5.6.6 分散聚合	153
习题	154
6 离子聚合	156
6.1 引言	156
6.2 阴离子聚合	156
6.2.1 阴离子聚合的烯类单体	157
6.2.2 阴离子聚合的引发剂和引发反应	158
6.2.3 单体和引发剂的匹配	159

6.2.4	活性阴离子聚合的机理和应用	160
6.2.5	特殊链终止和链转移反应	161
6.2.6	活性阴离子聚合动力学	161
6.2.7	阴离子聚合增长速率常数及其影响因素	162
6.2.8	丁基锂的缔合和解缔合	165
6.2.9	丁基锂的配位能力和定向作用	165
6.3	阳离子聚合	167
6.3.1	阳离子聚合的烯类单体	167
6.3.2	阳离子聚合的引发体系和引发作用	169
6.3.3	阳离子聚合机理	170
6.3.4	阳离子聚合动力学	172
6.3.5	影响阳离子聚合速率常数的因素	174
6.3.6	聚异丁烯和丁基橡胶	175
6.4	离子聚合与自由基聚合的比较	175
6.5	离子共聚	176
6.5.1	阴离子共聚	177
6.5.2	阳离子共聚	177
	习题	178
7	配位聚合	181
7.1	引言	181
7.2	聚合物的立体异构现象	181
7.2.1	立体(构型)异构及其图式	181
7.2.2	立构规整聚合物的性能	184
7.2.3	立构规整度	184
7.3	Ziegler-Natta 引发剂	186
7.3.1	Ziegler-Natta 引发剂的两主要组分	186
7.3.2	Ziegler-Natta 引发剂的溶解性能	186
7.3.3	Ziegler-Natta 引发剂的反应	186
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	187
7.3.5	Ziegler-Natta 引发体系的发展	189
7.4	丙烯的配位聚合	190
7.4.1	丙烯配位聚合反应历程	191
7.4.2	丙烯配位聚合动力学	191
7.4.3	丙烯配位聚合的定向机理	193
7.5	极性单体的配位聚合	194
7.6	茂金属引发剂	195
7.7	共轭二烯烃的配位聚合	196
7.7.1	共轭二烯烃和聚二烯烃的构型	196
7.7.2	二烯烃配位聚合的引发剂和定向机理	197
	习题	199
8	开环聚合	201
8.1	环烷烃开环聚合热力学	201

8.2	杂环开环聚合热力学和动力学特征	203
8.3	三元环醚的阴离子开环聚合	204
8.3.1	环氧乙烷阴离子开环聚合的机理和动力学	205
8.3.2	聚醚型表面活性剂的合成原理	205
8.3.3	环氧丙烷阴离子开环聚合的机理和动力学	206
8.4	环醚的阳离子开环聚合	207
8.4.1	概述	207
8.4.2	丁氧环和四氢呋喃的阳离子开环聚合	208
8.4.3	环醚的阳离子开环聚合机理	208
8.5	羰基化合物和三氧六环的阳离子开环聚合	210
8.5.1	羰基化合物的阳离子开环聚合	210
8.5.2	三氧六环(三聚甲醛)的阳离子开环聚合	210
8.6	己内酰胺的阴离子开环聚合	211
8.6.1	概述	211
8.6.2	己内酰胺阴离子开环聚合的机理	212
8.7	聚硅氧烷	213
8.7.1	单体	213
8.7.2	聚合原理	214
8.7.3	结构性能与应用	214
8.7.4	改性	215
8.8	聚磷氮烯	215
8.8.1	概述	215
8.8.2	聚磷氮烯的合成方法	215
8.9	聚氮化硫	217
	习题	217
9	聚合物的化学反应	219
9.1	聚合物化学反应的特征	219
9.1.1	大分子基团的活性	219
9.1.2	物理因素对基团活性的影响	219
9.1.3	化学因素对基团活性的影响	220
9.2	聚合物的基团反应	220
9.2.1	聚二烯烃的加成反应	220
9.2.2	聚烯烃和聚氯乙烯的氯化	221
9.2.3	聚醋酸乙烯酯的醇解	222
9.2.4	聚丙烯酸酯类的基团反应	223
9.2.5	苯环侧基的取代反应	223
9.2.6	环化反应	224
9.2.7	纤维素的化学改性	224
9.3	反应功能高分子	226
9.3.1	概述	226
9.3.2	高分子试剂	227

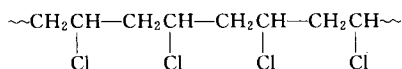
9.3.3 高分子底物和固相合成	228
9.3.4 高分子催化剂	229
9.4 接枝共聚	229
9.4.1 长出支链	230
9.4.2 嫁接支链	232
9.4.3 大单体共聚接枝	232
9.5 嵌段共聚	233
9.5.1 活性阴离子聚合	233
9.5.2 特殊引发剂	234
9.5.3 力化学	234
9.5.4 缩聚反应	234
9.6 扩链	234
9.7 交联	235
9.7.1 二烯类橡胶的硫化	235
9.7.2 过氧化物自由基交联	236
9.7.3 缩聚及相关反应交联	237
9.7.4 辐射交联	237
9.8 降解与老化	238
9.8.1 热降解	238
9.8.2 力化学降解	241
9.8.3 水解、化学降解和生化降解	242
9.8.4 氧化降解	242
9.8.5 光降解和光氧化降解	244
9.8.6 老化和耐候性	246
9.8.7 聚合物的可燃性和阻燃	247
习题	248
参考文献	249

1 绪 论

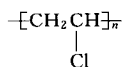
1.1 高分子的基本概念

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;同时还涉及到聚合物的结构和性能,不过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),但二者稍有差别,高分子有时可指一个大分子,而聚合物则指许多大分子的聚集体。高分子的分子量^①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 $\sim$ 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 代表结构单元数(或重复单元数),可称为聚合度(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,上述聚合物的分子量 M 是结构单元(或重复单元)的分子量 M_0 与结构单元数(或重复单元数) n 或聚合度(DP)的乘积,即

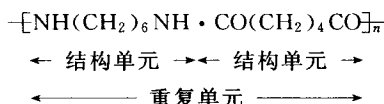
$$M = DP \cdot M_0 \quad (1-1)$$

如常用聚氯乙烯的聚合度为600~1600,其结构单元分子量为62.5,因此分子量为4万~10万。

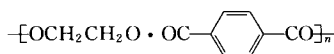
聚乙烯的分子式习惯写成 $[\text{CH}_2\text{CH}_2]_n$,而不写成 $[\text{CH}_2]_n$,以便容易看出其单体单元。

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具有另一特征,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,分别为己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 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。



对这类聚合物进行动力学研究,多将两种结构单元总数称作聚合度,以 $\bar{X}_n$ 表示,结构

^① 即相对分子质量,本书称“分子量”。