



P

OLYMER CHEMISTRY

高分子化学

〔日〕西久保忠臣◎编
范星河 谢晓峰◎译
李子臣◎校译



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

高分子化学

Polymer Chemistry

〔日〕西久保忠臣 编

范星河 谢晓峰 译

李子臣 校译



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

著作权合同登记 图字：01-2011-5609

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/(日)西久保忠臣编;范星河,谢晓峰译. —北京:北京大学出版社,2013.1
ISBN 978-7-301-21665-1

I. ①高… II. ①西…②范…③谢… III. ①高分子化学—高等学校—教材 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 281862 号

Original Japanese edition

Basic Master Koubunshikagaku

Edited by Tadatomi Nishikubo

Copyright © 2011 by Tadatomi Nishikubo

Published by Ohmsha, Ltd.

This Chinese Language edition published by Peking University Press

Copyright © 2013

All rights reserved.

书 名：高分子化学

著作责任者：〔日〕西久保忠臣 编

范星河 谢晓峰 译 李子臣 校译

责任编辑：郑月娥

标准书号：ISBN 978-7-301-21665-1/O·0904

出版发行：北京大学出版社

地 址：北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址：<http://www.pup.cn> 新浪官方微博：@北京大学出版社

电子信箱：zye@pup.pku.edu.cn

电 话：邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347 出版部 62754962

印 刷 者：北京宏伟双华印刷有限公司

经 销 者：新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 16.25 印张 410 千字

2013 年 1 月第 1 版 2013 年 1 月第 1 次印刷

定 价：35.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容

版权所有,侵权必究

举报电话:(010)62752024 电子信箱:fd@pup.pku.edu.cn

BASIC MASTER SERIES

ベーシックマスター

高分子化学

POLYMER CHEMISTRY

西久保 忠臣 編

Chemia Polymerica

Chimie macromoléculaire

Química de los polímeros

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Polymerchemie

Makromolekulární chemie

Polymer Chemistry



内 容 提 要

高分子化学是研究高分子化合物的合成、化学反应、物理化学、物理、加工成型、应用等方面的一门新兴的综合性学科。

本书由西久保忠臣先生组织日本各相关领域权威学者集体写作而成。全书全面系统地介绍了高分子化学的历史和发展,分析讨论了各种聚合反应的基本原理,较全面地描述了一系列在一些领域中已得到工业或中试规模应用的研究实例以及存在的问题,并且说明了如何使用高分子合成化学的各类可控聚合方法及其组合来制备功能高分子材料及特种高性能高分子材料。本书既在基础理论方面作了较深入的论述,又总结了许多实践方面的经验;既突出了世界各国积极开发研究的可控合成方法,又反映了近年来高分子合成化学的最新科技成果和未来发展动态。在理论和实践、继承和创新等方面做得比较好。

本书适合于高等学校化学、化工、材料等相关专业高年级本科生作教材使用,也可供从事高分子化学、高分子材料技术开发、研究、推广应用的高等学校教师、科研人员,广大基层从事高分子材料应用研究的技术人员、干部以及政府领导、科研管理部门等人员作为参考工具书。

按 语

西久保忠臣先生是国际上知名度很高的高分子科学家,长期教授“高分子化学”课程并一直开展高水平的高分子科学研究,在国际高分子科学界具有重要影响。自从我国实行改革开放以来,西久保先生以极大的热诚积极推动我国高分子研究与日本学术界的交流与合作,多次来我国访问、讲座,赢得了我国同行的敬佩、信任和倚重,是我国高分子界的老朋友。

本书是西久保忠臣先生集自己多年的教学经验,组织日本各相关领域权威学者编撰而成,并于2011年出版。本书在理论和实践、继承和创新等方面做得比较好,在日本深受欢迎。日本的高分子学科,一向具有理论与实践结合紧密的特色,值得我们学习和借鉴。

本书是为高等学校高分子专业高年级本科学生编写,也适用于低年级研究生和其他与高分子相关专业的学生。本书的内容涉及面较宽,阐述深入浅出,还附有习题和答案,便于自学。本书也可以供广大科技工作者阅读和参考。

中国科学院院士
北京大学校长 周其凤



2012年12月5日

译 者 语

21 世纪人们将生命科学、环境保护、维护人体健康的医药摆在第一位;第二位无疑的就是材料科学。而高分子工业是材料科学的基石。高分子化学在新世纪的大力发展,势在必行。

本书由多年来致力于日本高分子化学研究、教育和工业化开发的东京工业大学博士/神奈川大学工学部教授西久保忠臣先生集自己的教学经验,组织日本各相关领域权威学者编写并于 2011 年出版。西久保忠臣先生曾任神奈川大学工学部部长、日本高分子学会副会长、日本辐射固化学会会长。

本书以高分子化学工业应用为主线,内容丰富、逻辑严密、观点正确、叙说简洁,既在基础理论方面作了较深入的论述,又总结了许多实践方面的经验;既突出了世界各国积极开发研究的可控合成方法,又反映了近年来高分子合成化学的最新科技成果和未来发展动态,在理论和实践、继承和创新等方面做得比较好。本书作为研究生和本科生的教科书,在日本深受欢迎。另外,日本的高分子学科,一向具有理论与实践结合紧密的特色,值得我国学者学习和借鉴。基于以上考虑,我们选译了此书。

本书由北京大学化学与分子工程学院的范星河教授,清华大学核能与新能源设计研究院的谢晓峰研究员共同翻译,北京大学化学与分子工程学院的李子臣教授对全书进行了仔细的校对。西久保忠臣先生为本书的翻译出版提供了很大的帮助和技术指导,在此成书之际,特表示衷心感谢。同时,北京大学出版社,特别是郑月娥老师对本书的出版也给予了极大的信任、鼓励和帮助,在此表示感谢。

由于译者个人的积累和学识水平限制,加上能力有限,书中文字表达上可能存在许多不足、错误和缺点,恳请读者批评指正。

译 者

2012 年 10 月 10 日

前言

作为《基础知识》系列的一卷,出版了本书《高分子化学》,期待能对具有专业化学知识的广大学生的学习有所帮助。

本书适用于大学理工院系中具有专业化学知识的应用化学学科、化学生物学科、材料化学学科、工业化学学科和化学学科等的本科二、三年级以上的广大学生。通过熟读本书,既可以很好地理解“高分子化学”基础,又可拓展“高等高分子化学”和“高分子工业”的知识。有大学化学基础知识的广大学生在家或在图书馆里通过自学即能很好地理解本书的内容。

到目前为止,已出版了许多与“高分子化学”和“高分子科学”相关的教科书和参考书。大型教科书和参考书写得比较好,大学里的研究生和一部分本科生能够很好地理解,但对大多数本科生而言,这类书的内容和术语理解起来不那么容易,本书也难以避免这类不足。另一方面,简易的入门书和解说书使用趣味文字来引出专业知识,有一定的阅读效果,但作为将来在社会上有所成就的化学系学生们的教科书而言,内容上则有不足之处。另外,某些优秀的教科书和参考书,执笔者只对特定章节进行了详细的叙述。

本书以“高分子化学教育”作为宗旨,平衡取舍、调整了各章的内容。考虑到作为化学专业的学生,需要最低限度地掌握高分子化学的基本知识,为此,本书以编者目前的授课讲义作为编写主线,并对讲义进行了调整。本书各章的撰写人都是活跃在分子各领域的研究者,他们发挥各自的专业特长,以入门书并同时介绍学科的前沿发展方向为宗旨进行撰写。

本书的第1~13章是本科二、三年级学生、硕士和博士一年级学生通选讲义,可作为学习专业学科“高分子化学”的基础部分。第14章和第15章在本科专业学科课时(年30学时左右)内介绍有困难,它们是以大学研究生的讲义和本科专题的讲义编入本书的。通过学习本书的基础部分,可以掌握一定的专业知识。但是,专业学科的本科二、三年级学生已有阅读本书的能力。我想,如果在研究组中学习此书,将能够更好地理解,更能体现学习高分子化学的乐趣。

本书作为新的写作尝试,得到了高分子工业界各公司的大力支持,各章的首页加上了他们提供的与各种聚合过程相关的聚合工厂或装置的照片。旨在让已掌握基础化学知识的学生了解实际的高分子工业或聚合工厂的知识,使他们对高分子工业产生兴趣。“高分子化学”这一概念由 H. Staudinger 教授提出,作为学科术语使用已经有 80 年历史。化学发展史中既有新事物,也有到目前为止通过许多研究者的努力而得到飞跃发展的研究领域。因此,本书既包含研究建议、化学工业中高分子材料的生产,也包含现在的基础化学与产业紧密结合的研究。不言而喻,现在的高分子工业是化学产业的中心,其生产的高分子材料是我们日常生活中不可缺少的一部分,特别是计算机、手机、电视机等为主的电子信息产业,汽车·运输产业,飞机·宇宙产业,农林水产业,医疗·生命科学,能源·环境等中不可缺少的材料。据此,化学系 90% 以上的学生,进校后即使不选择“高分子化学”这门专业课程,从某种意义上讲,毕业后也会与高分子化学或高分子材料相关。

综上所述,我认为“高分子化学”是在现在的“化学”学科体系中,应与“有机化学”、“物理



化学”相提并论,也是最重要的应该学习的教育科目之一。我认为,本书将有助于具有化学知识的学生的学习以及科研工作,期待能对将来在分子化学和分子工业领域中活跃的大多数研究者和技术者起到教育作用。

在本书出版之际,对规划、编辑、校对鼎力帮助的欧姆出版社山大辅氏表示感谢。此外,对给本书的撰写予以大力协助,并提供重要的制造工厂或聚合装置照片的各化学工业公司,也深表谢意。

编者 西久保 忠臣

2011 年 2 月

目 录

绪论 高分子化学基础	(1)
0.1 高分子化学的历史和发展	(2)
0.2 高分子化学及其工业现状	(3)
0.2.1 高分子工业现状	(3)
0.2.2 高分子工业发展史	(5)
0.3 高分子材料将来的研究课题	(6)
第1章 高分子材料基础	(7)
1.1 什么是高分子	(8)
1.2 高分子的特征	(9)
1.2.1 分子量和物理性质	(9)
1.2.2 分子链的形态	(10)
1.3 高分子的分类	(12)
1.3.1 根据合成方式分类	(12)
1.3.2 根据分子链的形态分类	(15)
1.3.3 根据组成分类	(17)
1.3.4 无机高分子	(17)
1.4 高分子的化学结构	(18)
1.4.1 一级结构	(18)
1.4.2 二级结构	(20)
1.5 聚合反应与分子量	(22)
1.5.1 合成高分子的过程	(22)
1.5.2 链式聚合反应	(22)
1.5.3 逐步聚合反应	(23)
1.5.4 链式聚合反应、逐步聚合反应、活性聚合的分子量和单体转化率	(23)
1.5.5 平均分子量和分子量分布	(24)
1.5.6 分子量测定法	(26)
习题	(28)
第2章 高分子的物理性质	(30)
2.1 热性质	(31)
2.1.1 熔融和结晶	(31)
2.1.2 玻璃化转变	(32)
2.2 力学性质	(33)
2.2.1 应力和应变	(33)
2.2.2 弹性模量和柔顺度	(33)

2.2.3	粘度	(34)
2.2.4	粘弹性	(34)
2.2.5	屈服和断裂	(35)
2.3	溶液性质	(36)
2.3.1	溶液中的高分子链	(36)
2.3.2	稀溶液与半稀溶液	(38)
2.3.3	理想链	(38)
2.3.4	特性粘度	(39)
2.4	电性质	(40)
2.4.1	电介质	(40)
2.4.2	导电高分子	(43)
2.5	光学性质	(44)
2.5.1	折射率	(44)
2.5.2	透明性	(45)
2.5.3	双折射性	(46)
	习题	(47)
第3章	缩聚反应合成高分子	(48)
3.1	缩聚反应的特征	(49)
3.1.1	缩聚反应	(49)
3.1.2	缩聚反应生成的高分子的分子量	(49)
3.2	直链高分子、超支化高分子、交联高分子	(49)
3.3	不同类型的缩聚反应	(50)
3.4	聚酰胺的合成	(51)
3.4.1	熔融缩聚法	(51)
3.4.2	溶液缩聚法	(51)
3.4.3	界面缩聚法	(51)
3.4.4	活性酯化法	(52)
3.4.5	直接缩聚法	(53)
3.5	聚酯的合成	(53)
3.5.1	酯交换法	(53)
3.5.2	活性酯化法	(53)
3.5.3	直接聚合法	(54)
3.5.4	使用卤代烷的方法	(54)
3.6	聚碳酸酯的合成	(55)
3.6.1	界面缩聚法	(55)
3.6.2	酯交换法	(55)
3.7	聚醚、聚醚酮、聚醚砜、聚硫醚(工程塑料)的合成	(56)
3.7.1	氧化偶合反应	(56)
3.7.2	芳香族亲核取代反应	(56)
3.8	聚酰亚胺、聚苯并噻唑(特种工程塑料)的合成	(56)



3.8.1 聚酰亚胺的合成	(57)
3.8.2 聚苯并噻唑的合成	(57)
习题	(59)
第4章 聚加成反应合成高分子	(61)
4.1 聚加成反应的特征	(62)
4.2 各种各样的聚加成反应	(62)
4.2.1 聚氨酯的合成	(62)
4.2.2 聚脲的合成	(62)
4.2.3 聚酰亚胺的合成	(62)
4.2.4 聚酰胺的合成	(63)
4.2.5 双环氧化合物的聚加成反应	(63)
4.2.6 双氧杂环丁烷化合物的聚加成反应	(64)
4.2.7 自由基聚加成反应	(65)
4.2.8 固相反应的聚加成反应	(65)
4.2.9 其他聚加成反应	(66)
习题	(68)
第5章 加成缩合反应合成高分子	(69)
5.1 什么是加成缩合反应	(70)
5.2 酚醛树脂	(70)
5.2.1 酸性催化剂下线性酚醛树脂的合成	(70)
5.2.2 碱性催化剂下可溶性酚醛树脂的合成	(71)
5.2.3 酚醛树脂的交联、固化反应	(72)
5.2.4 新型酚醛树脂	(72)
5.2.5 酚醛树脂的用途	(74)
5.3 脲醛树脂	(74)
5.3.1 脲醛树脂的合成	(74)
5.3.2 脲醛树脂的用途	(75)
5.4 三聚氰胺树脂	(75)
5.4.1 三聚氰胺树脂的合成	(75)
5.4.2 三聚氰胺树脂的用途	(76)
5.5 环氧树脂	(76)
5.5.1 环氧树脂的合成	(76)
5.5.2 环氧树脂的固化反应	(78)
5.5.3 环氧树脂的特征和用途	(78)
5.6 氧杂环丁烷树脂	(78)
5.6.1 氧杂环丁烷树脂的合成	(79)
5.6.2 氧杂环丁烷树脂的热固化反应	(79)
5.6.3 氧杂环丁烷树脂的特征	(80)
习题	(80)



第6章 乙烯基类单体聚合	(81)
6.1 乙烯基类单体的结构和种类	(82)
6.2 乙烯基类单体的引发反应	(84)
6.3 乙烯基类单体的聚合方式	(84)
6.4 乙烯基类单体的结构和聚合特征	(85)
6.5 乙烯基类单体的聚合方法	(87)
习题	(91)
第7章 自由基聚合	(93)
7.1 自由基聚合的特征	(94)
7.1.1 热引发自由基聚合的特征和用途	(94)
7.1.2 光引发自由基聚合的特征和用途	(94)
7.2 自由基聚合的引发剂	(94)
7.2.1 热引发自由基聚合的引发剂	(94)
7.2.2 光引发自由基聚合的引发剂	(96)
7.3 自由基聚合的阻聚和抑制	(98)
7.4 自由基聚合的基元反应	(99)
7.4.1 引发反应	(99)
7.4.2 增长反应	(100)
7.4.3 终止反应	(100)
7.4.4 链转移反应	(101)
7.5 自由基聚合的反应速度理论	(102)
7.6 自由基聚合制备高分子材料	(105)
7.6.1 聚乙烯(低密度聚乙烯)	(105)
7.6.2 聚苯乙烯	(106)
7.6.3 聚氯乙烯	(106)
7.6.4 聚丙烯腈	(107)
7.6.5 聚四氟乙烯	(108)
7.6.6 聚醋酸乙烯酯	(108)
7.6.7 聚甲基丙烯酸甲酯	(108)
7.6.8 聚氯丁二烯	(109)
习题	(109)
第8章 自由基共聚合	(110)
8.1 自由基共聚合的目的	(111)
8.2 自由基共聚合的速度理论	(111)
8.3 共聚物组成	(112)
8.4 单体竞聚率测定方法	(113)
8.5 交替共聚合机理	(114)
8.5.1 单体之间的电荷转移络合物	(114)
8.5.2 增长活性中心上电子的相互作用	(114)

8.6	自由基共聚合制备高分子材料	(115)
8.6.1	苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)	(115)
8.6.2	丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)	(116)
8.6.3	丙烯酸酯橡胶	(116)
8.6.4	氯橡胶	(116)
	习题	(117)
第9章	阳离子聚合	(119)
9.1	阳离子聚合的特征	(120)
9.1.1	与自由基聚合的区别	(120)
9.1.2	热引发阳离子聚合的特征和用途	(122)
9.1.3	光引发阳离子聚合的特征和用途	(122)
9.2	阳离子聚合的单体、引发剂、溶剂	(122)
9.2.1	阳离子聚合的单体	(122)
9.2.2	阳离子聚合的引发剂	(123)
9.2.3	阳离子聚合的溶剂	(125)
9.3	阳离子聚合的基元反应	(125)
9.3.1	引发反应	(125)
9.3.2	增长反应	(126)
9.3.3	终止反应	(127)
9.3.4	链转移反应	(128)
9.4	阳离子聚合速度理论	(128)
9.5	阳离子聚合制备高分子材料	(129)
	习题	(130)
第10章	阴离子聚合	(131)
10.1	阴离子聚合的特征	(132)
10.2	阴离子聚合的单体、引发剂、溶剂	(133)
10.2.1	阴离子聚合的单体	(133)
10.2.2	阴离子聚合的引发剂	(134)
10.2.3	阴离子聚合的溶剂	(135)
10.3	阴离子聚合的基元反应	(137)
10.3.1	引发反应	(137)
10.3.2	增长反应	(139)
10.3.3	链转移反应和终止反应	(139)
10.4	活性阴离子聚合	(140)
10.5	配位阴离子聚合	(143)
10.5.1	Ziegler-Natta 聚合	(144)
10.5.2	单活性位点催化剂聚合	(146)
10.5.3	其他配位聚合	(147)
10.6	阴离子聚合制备高分子材料	(148)



10.6.1	高密度聚乙烯(HDPE)	(148)
10.6.2	聚丙烯	(148)
10.6.3	乙烯-丙烯橡胶(EPR)	(148)
10.6.4	聚异戊二烯橡胶	(149)
10.6.5	溶液聚合 SBR	(149)
10.6.6	热塑弹性体(TPE)	(149)
习题		(150)
第 11 章 开环聚合		(152)
11.1	开环聚合的特征	(153)
11.2	开环聚合发生的难易程度	(153)
11.3	开环聚合的引发剂和溶剂	(154)
11.3.1	阳离子开环聚合	(154)
11.3.2	阴离子开环聚合	(154)
11.3.3	自由基开环聚合	(154)
11.3.4	开环易位聚合	(155)
11.4	各种环状单体的开环聚合	(155)
11.4.1	阳离子开环聚合	(155)
11.4.2	阴离子开环聚合	(156)
11.4.3	自由基开环聚合	(158)
11.4.4	开环易位聚合	(160)
11.5	开环聚合制备高分子材料	(161)
11.5.1	聚醚	(161)
11.5.2	聚乙烯亚胺	(162)
11.5.3	聚乳酸	(162)
11.5.4	聚酰胺	(163)
11.5.5	聚二甲硅氧烷	(163)
11.5.6	聚磷腈	(163)
11.5.7	聚降冰片烯	(164)
习题		(166)
第 12 章 合成无机高分子		(168)
12.1	什么是无机高分子	(169)
12.2	无机高分子的特征	(169)
12.3	溶胶-凝胶法合成无机高分子	(171)
12.4	各种无机高分子的合成	(172)
12.4.1	聚硅氧烷	(172)
12.4.2	聚磷腈	(174)
12.4.3	聚硅烷	(175)
12.4.4	合成陶瓷的前驱体聚合物	(176)
12.4.5	环硼氮烷系聚合物	(177)



12.4.6 聚碳硅烷	(178)
12.4.7 聚硅氮烷	(178)
12.4.8 聚二茂铁硅烷	(178)
12.5 有机-无机杂化高分子的合成	(178)
12.6 典型的无机高分子材料	(179)
12.6.1 碳纤维	(179)
12.6.2 硅油	(179)
12.6.3 硅橡胶	(179)
12.6.4 硅树脂	(179)
12.6.5 聚磷腈	(180)
习题	(180)
第 13 章 聚合反应的精密控制	(181)
13.1 精密控制聚合反应生成的聚合物特征	(182)
13.2 活性阴离子聚合	(182)
13.3 活性阳离子聚合	(183)
13.4 活性自由基聚合	(184)
13.5 活性开环聚合	(186)
13.5.1 阴离子开环聚合	(186)
13.5.2 阳离子开环聚合	(187)
13.5.3 开环易位聚合	(189)
13.6 链增长缩聚	(190)
13.7 组合了不同活性聚合的嵌段共聚物的合成	(191)
习题	(192)
第 14 章 高分子反应	(194)
14.1 高分子反应的特征	(195)
14.2 高分子侧链羧基的反应	(195)
14.3 高分子侧链羟基的反应	(196)
14.4 高分子侧链酯基的反应	(197)
14.5 高分子主链和侧链氨基的反应	(198)
14.6 高分子侧链环状醚基的反应	(199)
14.7 高分子侧链芳香环的反应	(200)
14.8 高分子侧链氯甲基的反应	(201)
14.9 高分子主链的取代反应	(202)
习题	(204)
第 15 章 功能高分子	(206)
15.1 什么是功能高分子	(207)
15.2 功能高分子的分类	(207)
15.3 光功能高分子	(207)
15.3.1 平版印刷术和抗蚀剂	(207)



15.3.2	紫外光固化树脂	(210)
15.4	导电高分子	(210)
15.4.1	绝缘体和半导体	(210)
15.4.2	导电高分子的分类	(211)
15.4.3	导电高分子的应用	(212)
15.5	高分子催化剂和高分子载体	(212)
15.5.1	高分子络合物催化剂	(212)
15.5.2	固定化酶	(214)
15.6	高分子膜	(215)
15.6.1	高分子膜的结构	(215)
15.6.2	高分子膜的分离	(216)
15.7	高分子药物和医用高分子	(221)
15.7.1	高分子药物	(221)
15.7.2	医用高分子	(222)
	习题	(224)
	参考答案	(226)