

内 容 提 要

此书为《大分子》下册，共包括四、五、六三篇。它系统地有代表性地介绍了大分子的合成和材料。

第四篇《合成和反应》详细阐述了聚合物反应原理，包括缩聚反应、离子型聚合、插入聚合反应、自由基均聚反应和化学老化；第五篇《聚合物》阐述了碳链、碳—氧链、碳—硫链、碳—氮链、聚核苷酸、蛋白质、多糖、木材和木质素、无机链的大分子；第六篇《工艺学》阐述了配料、共混物与复合材料、热塑性塑料与热固性聚合物、弹性体、弹性塑料、短纤维和长纤维、涂料和胶粘剂。

Macromolecules, II
Synthesis and Materials
Hans-Georg Elias
Plenum Press INC, 1977

大 分 子

下 册

合成和材料

【德】汉斯-乔治·伊利亚斯 著

复旦大学材料科学研究所 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 29.75 字数 710,000

1986年7月第1版 1986年7月第1次印刷

印数：1—2,900

统一书号：13119-1276 定价：6.05元

目 录

第四篇 合成和反应

第十五章 聚合反应原理	1
15.1. 化学上的必要条件	1
15.2. 聚合反应的实验研究	6
15.3. 链-单体平衡	9
15.4. 动力学和机理	20
15.5. 立体控制	30
第十六章 缩聚反应	38
16.1. 化学反应	38
16.2. 双官能团缩聚反应的平衡	39
16.3. 多官能团缩聚反应的平衡	44
16.4. 动力学	50
16.5. 工业缩聚反应	53
第十七章 离子型聚合	54
17.1. 基本原理	54
17.2. 阴离子聚合的化学	58
17.3. 阳离子聚合反应化学	65
17.4. 聚合动力学	69
17.5. 立体控制	75
第十八章 插入聚合反应	77
18.1. Ziegler 聚合反应	77
18.2. 假离子型聚合	86
18.3. 酶催化的聚合反应	89
第十九章 自由基均聚反应	92
19.1. 引发和启动	92
19.2. 增长和终止	100
19.3. 转移反应	114
19.4. 立体控制	121
19.5. 工业聚合	122
第二十章 辐射活化聚合反应	130
20.1. 概况	130
20.2. 辐射引发的聚合反应	130
20.3. 光聚合反应	132
20.4. 固态聚合	134

第二十一章 共聚反应	138
21.1. 共聚方程式	138
21.2. 三元共聚	145
21.3. 热力学	148
21.4. 自由基共聚	148
21.5. 离子型共聚	156
第二十二章 大分子的反应	162
22.1. 基本原理	162
22.2. 大分子催化剂	164
22.3. 异构化作用	165
22.4. 聚合物的功能转化	168
22.5. 链的延伸、支化和交联反应	174
22.6. 降解反应	180
A22. 附录 计算分子内环化反应时最大可能的转化	185
第二十三章 化学老化	188
23.1. 概述	188
23.2. 氧化	188
23.3. 对光的保护	195
23.4. 烧蚀	197

第五篇 聚 合 物

第二十四章 碳链	200
24.1. 碳	200
24.2. 聚烯烃	201
24.3. 聚二烯类	210
24.4. 其他聚烃	218
24.5. 聚乙烯基化合物	223
24.6. 聚(N-乙烯基化合物)	226
24.7. 聚卤代烃	226
24.8. 丙烯酸类	233
24.9. 聚烯丙基化合物	238
第二十五章 碳-氧链	239
25.1. 聚缩醛	239
25.2. 聚醚	243
25.3. 酚醛树脂	252
25.4. 聚酯	256
25.5. 聚酐	262
第二十六章 碳-硫链	263
26.1. 聚硫化物	263
26.2. 聚砜	265
26.3. 聚(硫代羰基氟化物)	265

第二十七章 碳-氮链	267
27.1. 聚亚胺	267
27.2. 氨基树脂	267
27.3. 聚酰胺	271
27.4. 聚酰胺	284
27.5. 聚酰亚胺	284
27.6. 聚氨基甲酸酯	287
27.7. 聚脲	290
27.8. 聚唑	291
第二十八章 聚核苷酸	296
28.1. 存在	296
28.2. 化学结构	296
28.3. 合成	298
28.4. 聚核苷酸的分类	299
第二十九章 蛋白质	304
29.1. 化学结构和分类	304
29.2. 结构的测定	305
29.3. 蛋白质合成	309
29.4. 酶	312
29.5. 成纤蛋白质	315
29.6. 血蛋白	320
29.7. 糖蛋白	321
第三十章 多糖	322
30.1. 来源	322
30.2. 基本类型	322
30.3. 合成	326
30.4. 聚(α -葡萄糖)	328
30.5. 聚(β -葡萄糖)	330
30.6. 聚(半乳糖)	341
30.7. 聚(甘露糖)	343
30.8. 聚(麦芽糖)	344
30.9. 聚(果糖)	344
第三十一章 木材和木质素	345
31.1. 压缩木	345
31.2. 聚合物木(Polymer wood)	345
31.3. 木材的蒸煮	346
31.4. 木质素	347
第三十二章 无机链	350
32.1. 引言	350
32.2. 等同链	350
32.3. 杂链	351

第六篇 工 艺 学

第三十三章 概论	363
33.1. 塑料的分类	363
33.2. 塑料的性质	364
33.3. 经济概况	366
第三十四章 配料	371
34.1. 引言	371
34.2. 配料	372
34.3. 填料	372
34.4. 着色剂	374
34.5. 抗氧剂和热稳定剂	375
34.6. 阻燃剂	380
34.7. 光稳定剂	382
第三十五章 共混物与复合材料	385
35.1. 概述	385
35.2. 增塑聚合物	386
35.3. 共混物和贯穿型交联网络	390
35.4. 组合材料(复合材料)	401
35.5. 泡沫塑料	405
第三十六章 热塑性塑料与热固性聚合物	409
36.1. 前言	409
36.2. 加工	411
36.3. 大品种热塑性塑料	418
36.4. 结构热塑性塑料	421
36.5. 耐高温热塑性塑料	425
36.6. 热固性聚合物	425
36.7. 薄片	427
36.8. 回收料的处理	428
第三十七章 弹性体和弹性塑料	429
37.1. 引言	429
37.2. 二烯橡胶	429
37.3. 特种橡胶	434
37.4. 旧橡胶回收处理	438
第三十八章 短纤维和长纤维	440
38.1. 分类和概况	440
38.2. 长纤维和短纤维的制备	441
38.3. 纺丝方法和纤维结构	446
38.4. 长纤维和短纤维的整理	448
38.5. 纤维类型	450

38.6. 平面型产物.....	456
第三十九章 涂料和胶粘剂	461
39.1. 概述.....	461
39.2. 涂料.....	461
39.3. 微胶囊.....	464
39.4. 胶粘剂.....	465

第 四 篇

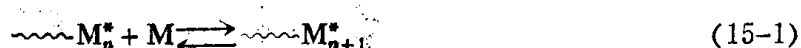
合 成 和 反 应

第十五章 聚合反应原理

从低分子量化合物(单体)生成高分子量化合物(聚合物)的各种合成反应称为聚合反应。只有具备一定的化学、热力学和动力学等条件时,聚合反应才会发生。

例如,从化学上来说,单体至少是二官能时才能聚合。但是对于具体的化合物,官能度不是一个固定不变的恒定值,而与反应的对象有关(见第 15.1.1. 节)。

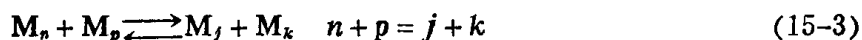
从热力学角度来看,聚合反应的自由能 ΔG_{mp} 必须是负值。在聚合时,单体 M 是加到或加入增长中的链 M_n^* , 如:



或者是两个已经形成的链 $M_n + M_p$ (也可能是不同单元的 M) 的相互结合:



在理论上,这两类反应都是可逆的。如果反应(15-1)和(15-2)不包含不可逆的步骤,则很容易用实验来研究这些平衡。不可逆的步骤如活性链端 $\sim M^*$ 的消灭,链与链之间的平衡:



也称为交换平衡,因为是在分子间发生了部分链的交换。这种交换只有在活化能足够低时才有可能。从化学上来看,在杂链中特别容易发生,因为电子的空位或孤对电子最容易受到引发剂的进攻。

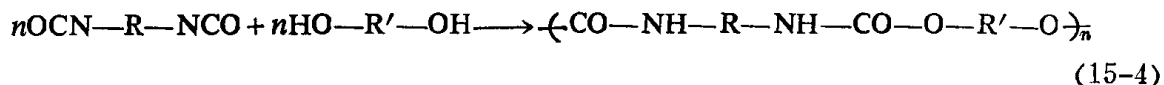
从反应机理来看,必须满足两个条件。第一,相互结合的分子必须非常易于活化;第二,结合反应的速率(增长速率)必须比官能团失去活性的反应(终止反应)的速率要大得多。

15.1. 化学上的必要条件

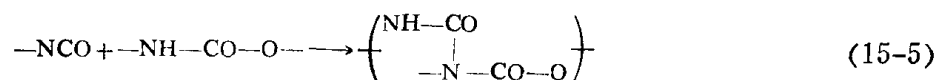
15.1.1. 官能度

官能度的定义是每个分子在一定条件下能够起反应的位置的数目。它可以是零以上的各数值,包括分数,因为它是全部分子的平均值。

当单体的官能度等于或大于 2 时,则可以形成链分子。例如单体中的一个异氰酸酯基团 $-NCO$, 对一个 $-OH$ 基来说,是单官能度的(如果这两种基团的浓度相同)。因此,为了要形成具有氨基甲酸酯基 $-NH-CO-O-$ 的聚氨基甲酸酯,必须用二异氰酸酯与二醇反应:



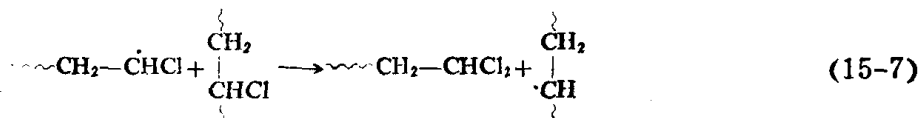
然而,当异氰酸酯基团过量时,氨基甲酸酯基团能形成脲基甲酸酯:



因为两个异氰酸酯基同一个羟基反应形成脲基甲酸酯,这时异氰酸酯基是半官能度的。然而,当有聚合引发剂存在时,异氰酸酯基是二官能度的。

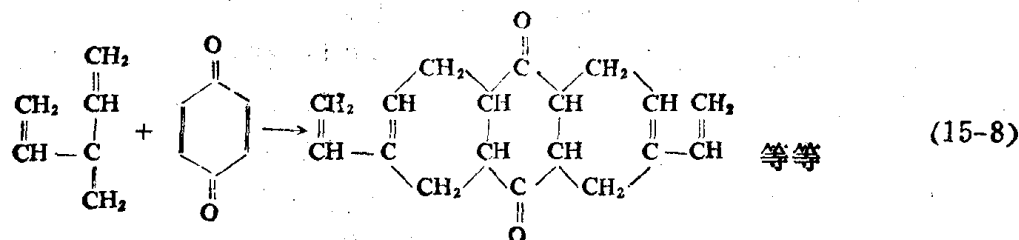


由此可见,官能度不是一个基团的绝对性质,而必须与反应的另一方一起考虑。此外,生成的大分子的化学结构不仅取决于能起聚合反应的基团的官能度,也与整个分子的官能度有关。在氯乙烯中的碳-碳双键,对于自由基聚合反应的引发剂来说是双官能度。但是,自由基也能够进攻已形成的聚合物,例如,夺去一个氯原子,从而终止了一个正在增长的末端,并形成一个新的聚合物自由基。这个新的聚合物自由基能再引发氯乙烯聚合:



这种副反应使基本单元的平均官能度增加到大于2。但是,与小分子的化学不一样,副反应是发生在同一个大分子上的。所以,“副产物”是大分子的一部分,而不能与大分子分开。

还有,单体的平均官能度也可能小于单体中各基团的官能度的总和。例如,在2-乙烯基丁二烯和对苯醌的 Diels-Alder 聚合反应中,在生成未支化的链时,2-乙烯基丁二烯的总官能度是2。



15.1.2. 环和链的形成

有许多小分子化合物符合单体至少是二官能团这个化学上的要求。从单体结合成大分子时,可以通过打开重键、断开 σ 键、或者满足某些给予体-接受体基团的配位键的要求等途径。

在适当的情况下,重键能按一种通式进行聚合,例如炔基 $\text{—C}\equiv\text{C—}$,烯烃化合物中的 >C=C< 基,羰基 >C=O 和腈化合物中的 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 基,

$$\text{A}=\text{B} \longrightarrow \text{—A—B—} \quad (15-9)$$

但偶氮基 —N=N— 则不能。

重键能否打开,取决于重键的相对力常数。如果这个力常数小于各有关单键力常数的和,那么聚合是可能的(表 15-1)。如要估计 C=O , C=S , N=B , N=P , N=O , N=S , S=O 等各类双键的聚合能力,还必须考虑共振效应。

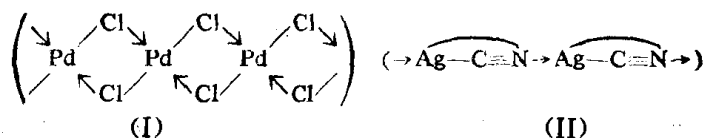
在环的缩聚反应和加聚反应中,打开的是 σ 键。当 σ 键位于杂原子和碳原子之间时,它们易于活化,而 C—C 的 σ 键则较难。由于这个原因,环烷烃不容易聚合,但从热力学的角度来看应该是可能的(见 15.3. 节)。在无机化合物中,因为可能的反应途径不止一种,通常只需要很小的活化能。

当分子具有能给予金属离子的自由电子对时,聚合反应总是能按电子给予体-接受体的

表 15-1 重键的相对力常数

C—C 1.00	C—N 1.00	N—N 1.00
C=C 1.79	C=N 1.95	N=N 2.54
C≡C 3.35	C≡N 3.06	N≡N 5.86

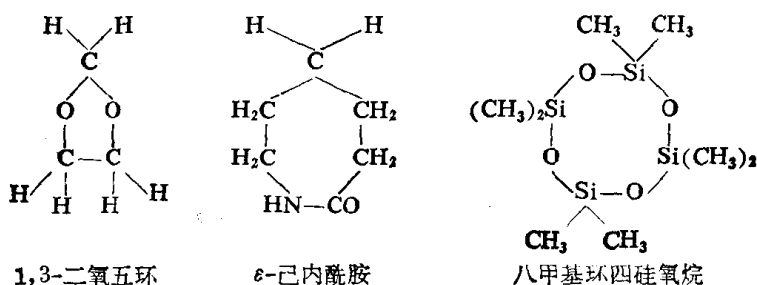
机理进行。因此，氯化钯 (I) 能以“螺旋型”链形式存在，氰化银 (II) 能以线型链形式存在。



如果有两个以上的自由电子对，而金属离子能形成八面体络合物时，则形成三维晶格，例如，普鲁士蓝。

至于为什么这三种结合形式主要是形成大分子，而不是形成单元数较少的环，可能有热力学和动力学的因素。例如，在环形单体的聚合中，成环和成链的键焓大体上相同，而熵则有差别。成键时，平动自由度比成环时减少得更多。另一方面，在环中有的构象可能比在链中少。如果平动熵失去较多，那么 ΔS 是负的， $-T\Delta S$ 将随着温度的增加越来越正。所以在高温时将预期成环，在低温时成链，详细的讨论见 15.3 节。

环状单体聚合，在形成长链聚合物的同时，还形成一系列环状的齐聚物。例如，七元环 ϵ -己内酰胺形成十四元的环状二聚体和二十一元的环状三聚体，等等；五元环的 1,3-二氧五环形成十元环的二聚体和十五元环的三聚体，等等。八甲基环四硅氧烷聚合时，不仅形成整倍数的环(十六元、二十四元环等)，而且通过交换平衡反应，形成六元、十元、十二元和十四元环。因为最小的基本单元是二元的硅氧烷基团 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 。环化作用的平衡常数随链的元数增加而迅速下降(图 15-1)，最小值大概是决定于构象的影响。



熵效应的大小与分子的刚性有关。刚性很大的单体分子，例如对苯二甲酸，它同甘油形成的环比己二酸来得少。此外，在热力学不良溶剂中，由于分子更为密集和相互纠缠，比在良溶剂中会形成更多的环形产物。

同样，在受动力学控制的反应中，成键一般比较有利。例如，熔融体开始聚合时(低转化率)，一个链端遇到另一个分子的几率比遇到自身分子的另一端的几率要大得多。

成环和成链的比例决定于生成速率 v_r 和 v_c 。因为成链是双分子反应，例如，对于 1,6-二烯烃单体同聚合物自由基 $\text{P}\cdot$ 的不可逆自由基反应来说：

$$v_c = 2k_c[\text{P}\cdot][\text{M}] \quad (15-10)$$

方程式(15-10)中的因子 2 是由于反应涉及到两个双键。

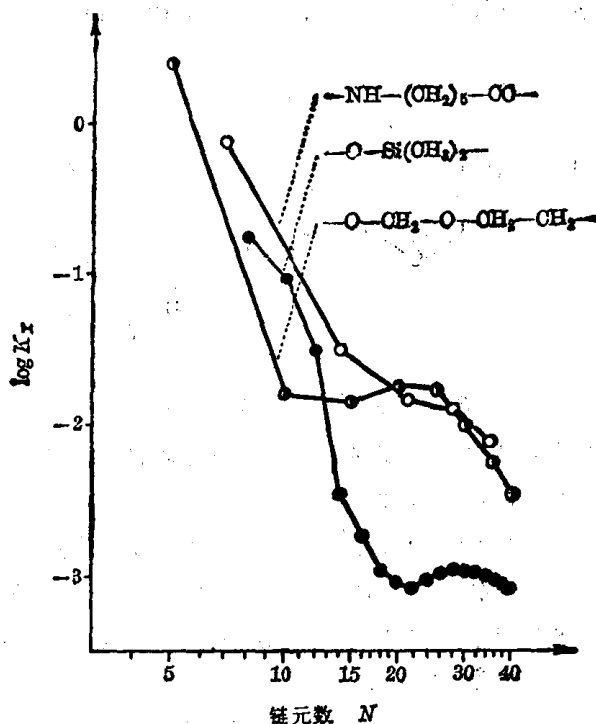


图 15-1 从实验得出的本体聚合的环化平衡常数 K_r ,
(ϵ -己内酰胺和环硅氧烷)在 110°C , (1, 3-二氧五环)在 50°C

方程式 (15-10) 不限于自由基聚合反应。例如 ω -氨基酸, $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ 缩合时, 方程 (15-10) 也可用于成链反应, 但此时比例常数是 k_c , 而不是 $2k_c$, 因为这里的基团是单官能团的。

另一方面, 成环是单分子反应, 因为它是分子内的反应, 所以只要考虑自由基的浓度:

$$v_r = k_r [\text{P}^\bullet] \quad (15-11)$$

这个聚合物中成环的分数 f_r , 是从成环速率与总速率之比得出:

$$f_r = \frac{v_r}{v_r + v_c} \quad (15-12)$$

如果把方程式 (15-10) 和 (15-11) 代入方程式 (15-12) 中, 重排后得到:

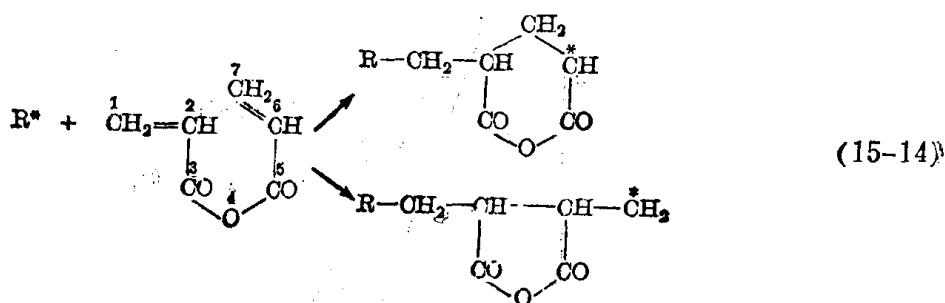
$$\frac{1}{f_r} = 1 + \frac{2k_c}{k_r} [\text{M}] = 1 + \frac{1}{r_c} [\text{M}] \quad (15-13)$$

由此式可见, 单体浓度越高, f_r 越小 (Ruggli-Ziegler 稀释原理的定量定义)。环化比率 $r_c = k_r/k_c$ 的单位是摩尔浓度, 它是成环和成链几率相等时的摩尔浓度。

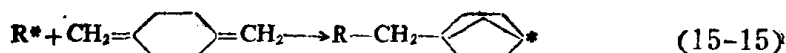
15.1.3. 环化聚合

前面提到的 2-乙烯基丁二烯这个例子, 其二烯烃的自由基聚合特别有意义。1, 4-二烯烃 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 因为有两个双官能的双键, 具有四个官能度, 因此, 即使在较低的转化率时, 也会产生支化和交联。然而 1, 3-二烯烃如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (丁二烯), 或 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (异戊二烯), 用某些引发剂时, 只起双官能度的反应, 形成没有支化的 1, 4-聚二烯烃。对称的 1, 6-二烯烃以及对称的 1, 5-二烯烃也会得到一些不支化的分子。但与 1, 4-聚二烯烃不同, 1, 6-和 1, 5-聚二烯烃的不饱和程度很小。那是因为

环化聚合形成了分子内的环。以具有 1,6-二烯的丙烯酸酐为例:



或在二亚甲基环己烷中:



粗略的计算指出, 这种环化的比例之高是不能用无规的反应所能解释的。在纯粹的无规反应中, 成环的几率 p_r 和成链的几率 p_c 可用下述方法估计。

成环的几率是从两个起反应的原子间距离 r 的分布函数 $p(r)$ 计算的。在 1,6-二烯烃中, 两个反应原子是指 C-2 和 C-7 [见式 (15-14)]。这两个原子间的距离就是具有五个键的链(六元链)的两个末端间的距离。这种链的末端距 L 的分布已对石蜡烃作了计算。末端距小时 ($0.33 \leq L < 1.3$), 下式是较好的近似

$$p(L) = 0.09(L - 0.33) \quad (15-16)$$

式中 L 用键长的倍数来表示。因此, 在石蜡烃中, $1L = 0.154 \text{ nm}$ 。

环只能在间隔为 $1L$ 或更小时才能形成。要得到在这个范围内出现末端距的几率, 可以将方程式 (15-16) 在 $L = 0.33$ 和 $L = 1$ 之间的各正值积分:

$$p(L) = \int p(L) dL = 0.09 \int_{0.33}^1 L dL - 0.09 \int_{0.33}^1 0.33 dL = 0.020 \quad (15-17)$$

$p(L)$ 同时也是成环的几率 p_r 。成链的几率 p_c 用下式计算:

$$p_c = r^3 / \bar{r}^3 \quad (15-18)$$

r 是不同分子两个双键之间发生反应的距离, $\bar{r}$ 是两个双键之间的平均距离。计算方法如下: 设 $[M]$ 为摩尔浓度 (单位是每立方分米 (dm^3) 中单体的摩尔数), c_n 为每立方毫微米 (nm)³ 中的分子数, 则 $[M] \sim c_n$ 间关系是: $[M] \times 10^{-3} (10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23} = c_n$, 这样, 每 10^{-3} nm^3 中双键数是 $c_d = 2c_n$, 一个双键的有效体积是 $V_1 = 1/c_d = 830/[M]$ 。双键的平均间距 $\bar{r}$ 可从 $V_1 = (4\pi/3)\bar{r}^3$ 式中求出。把这个数值代入方程 (15-18), 并假定 $r = 0.154 \text{ nm}$, 则得:

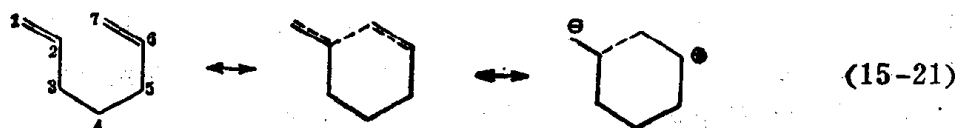
$$p_c = \frac{r^3}{(\bar{r})^3} = \frac{r^3 (4\pi/3) [M]}{830} = 1.84 \times 10^{-2} [M] \quad (15-19)$$

对于成链和成环的几率比为: $p_c/p_r = [M]/1.09$, 此几率比等于速率比 v_c/v_r 。从方程式 (15-10)、(15-11)、(15-17) 和 (15-18) 可得:

$$k_r/k_c = 2.18 \quad (15-20)$$

用这个计算的比值, 并假定环化是纯无规反应, 应用方程 (15-13) 就可计算不同浓度时环化的比例。当单体浓度是 0.01 mol/dm^3 , 可预计有 99.1% 的环化, 1.00 mol/dm^3 时是 52.1%, 7.43 mol/dm^3 时 (大约相当于 1,6-二烯烃的本体聚合的浓度) 环化是 27.8%。然而在实验中发现, 当单体浓度为 $1 \sim 8 \text{ mol/dm}^3$ 时, 环化为 90~100%, 因此环化作用不可能以无规方式进行。

从对称的 1,6-二烯烃的紫外光谱可以看出,双键吸收峰有很大的红移,因此在这两个双键之间必定有相互作用,



这也解释了为什么环化作用较多。但也可能不是 $\pi-\pi$ 相互作用,而是 $\sigma-\pi$ 相互作用。如果 C-2 和 C-7 靠得最近,则形成的是六元环。在双键上有取代基的不对称 1,6-二烯烃中,这种相互作用有空间阻碍,使环化聚合相应减少。在 1,6-二烯烃中,当 C-2 和 C-6 接近时,也有空间阻碍,此时只可能有一种环化聚合,但这时形成的是五元环。在 1,6-二烯烃的聚合实验中,都有生成六元环和五元环。

成环的倾向和单体结构间的关系还没有完全弄清楚。其中甲基丙烯酸酐和二(乙烯醇)缩甲醛 k_r/k_o 的比值是突出的高(表 15-2)。

分子间的环化反应也是可能的,例如二乙烯基醚同顺丁烯二酸酐的环化聚合。

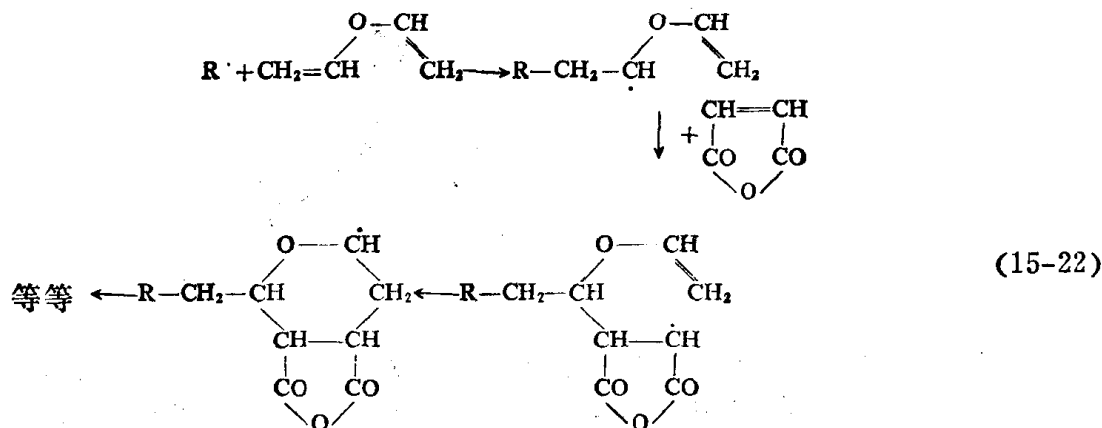


表 15-2 环化聚合的速率常数,聚合焓和聚合熵

单 体	k_r/k_o mol/dm ³	$\Delta H_c - \Delta H_r$ kJ/mol	$\Delta S_c - \Delta S_r$ J/mol·K
丙烯酸酐	6~11	-8.3~19.7	21
甲基丙烯酸酐	45~100	—	—
二(乙烯醇)缩甲醛	130	10.9	—
邻苯二甲酸二烯丙基酯	4.3	—	—

15.2. 聚合反应的实验研究

15.2.1. 聚合物生成的验证和定量测定

实施聚合反应时,对纯度要求很严。在苯乙烯自由基聚合反应中,只有几个 ppm 的氧就会终止或阻止聚合反应。在缩聚时,1% 的单官能团杂质就会使平均聚合度小于 100 (见 16.2.2. 节)。

因此单体必须仔细地纯化。多官能团化合物的除去是重要的,例如二氯二甲基硅烷同水缩聚成聚二甲基硅氧烷,要除去其中的三氯甲基硅烷;又如苯乙烯聚合要除去二乙烯基

苯。最后一步的纯化操作,至少必须在氮气或氦气下进行,同时也要完全除去水(如果反应对水灵敏的话)和避免光线。光能够(例如从单体或溶剂)产生自由基,这些自由基或者使单体早聚合,或者会进攻聚合物。由于玻璃容器的壁可能干扰反应的进行,特别是离子型聚合,因此在退过火的石英容器中反应是比较恰当的。预聚是纯化的最末一步的好方法(图15-2),即部分的单体用聚合实验中所用的引发剂引发聚合,当转化率达到20%时,把其余的单体从聚合的混合物中蒸馏至一个反应容器,这个容器是用作主要聚合实验的,并已装有所需的引发剂,单体中影响聚合反应的杂质就这样除去了。

纯度的绝对标准是难以确定的,因为大多数方法对于检出痕迹量的杂质是不够灵敏的,而这些微量杂质即使在低浓度下仍能干扰聚合反应。动力学测量的结果如能重现,则是一种很好的纯度标准,特别当单体是用不同方法生产和纯化时,尤其是如此。

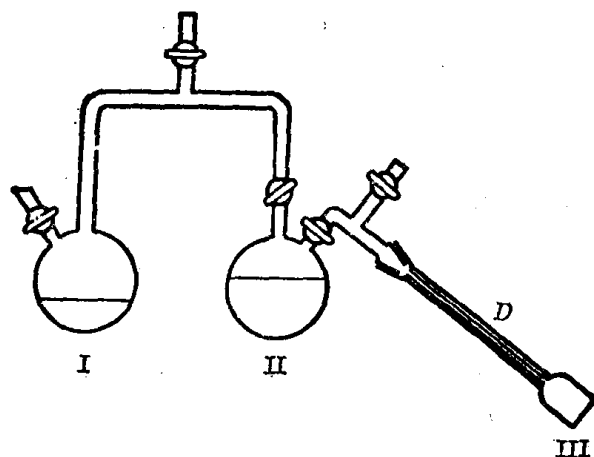
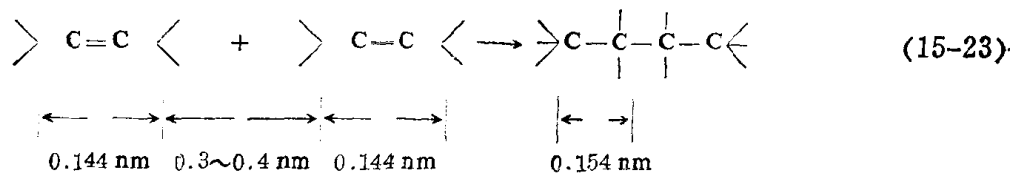


图15-2 用于纯化和贮存聚合单体的装置。单体和引发剂在预聚合容器I中聚合到转化率10~20%,剩余单体再蒸至贮存容器II中。膨胀计的容器III中放有引发剂,单体在减压下II引入III

聚合反应可以通过聚合物的形成、单体的消失,或其他反应产物的生成(例如缩聚反应中的消除产物)来研究。在情况不易判断时,可以同时用这三种方法。

聚合物的生成常常可以定性地从粘度的增长来跟踪。但定量估计粘度的大小是困难的,因为一个反应混合物的粘度,与混合物中各组份间的相互物理作用所形成的聚合物的分子量以及转化率等因素有关。

有些间接研究聚合反应的方法可以不需要分离聚合物,而仍能跟踪聚合反应。其中膨胀测定法是一种特别精确的方法,它是测量正在聚合的混合物的体积收缩。膨胀计是一根直径为~3mm的均匀的管子,下面吹成或联接一个体积为4~8 cm³的反应容器。先放入引发剂,然后从单体贮存器蒸入单体,最好在氮气下进行(图15-2)。膨胀计放在恒温水浴中。在聚合时,各单体单元原子间的距离缩小,例如:



所引起的收缩比由一个 π 键转变为一个 σ 键的键长的增加要大得多。开环聚合也可用膨胀测定法来研究。膨胀计中的聚合物可用针筒注入溶剂使其溶解而除去。在许多例子中,聚

合时密度有相当大的改变(表 15-3)。100% 转化时体积的相对变化:

$$\frac{v_{\text{单体}} - v_{\text{聚合物}}}{v_{\text{单体}}} = K \quad (15-24)$$

可从聚合物和单体的比容 v 计算。聚合物的比容,当分子量 M 超过 $\sim 20,000$ 时,基本上与分子量无关。当聚合程度小于 100% 时,用偏比容 $\tilde{v}$ 代替比容,偏比容除了别的因素之外,也跟溶剂有关。转化率是:

$$u = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{K} \quad (15-25)$$

表 15-3 单体和聚合物在 20°C 时的密度和折光率

单 体	密 度 $\rho_{20}^0/\text{g/cm}^3$		折 光 率 n_D^{20}		收缩因子 K [方程(15-25)]
	单 体	聚 合 物	单 体	聚 合 物	
异丁烯	0.600	0.912	1.381	1.509	0.342
丁二烯	0.627	0.906	1.429	1.520	0.310
异戊二烯	0.681	0.906	1.422	1.519	0.316
苯乙烯	0.906	1.059	1.546	1.590	0.130
氯乙烯	0.911	1.406	—	1.544	0.352
醋酸乙烯酯	0.936	1.191	1.396	1.466	0.223
甲基丙烯酸甲酯	0.944	1.213	1.415	1.488	0.222
氯丁二烯	0.951	1.25	1.458	1.558	0.239

在一般情况,双键单体比环状单体在聚合时的体积收缩要大,但个别的单体可能有较大的差别。表 15-3 的单体都是通过双键聚合的,收缩在 13~35% 之间。1-乙烯基萘仅收缩 6%,环氧乙烷聚合时收缩达 23%,而八甲基环四硅氧烷和环辛烷开环聚合时仅收缩 2%。在聚合时原则上可能有体积的膨胀。

聚合反应也可用测量折射率的方法来研究,折射率或比容和转化率差不多呈线性变化。

在缩聚反应中,常常可以测定端基的浓度作为时间的函数。

在聚合时单体数量的减少(例如用滴定的方法测定双键)不常用来研究聚合反应:例如,对具有强负电性的双键,就不能用溴化的方法来检测双键的存在;又例如,单体可能消耗在非聚合的反应上。此外也很难从高粘度的混合物中分离单体。在单体聚合溶液中,单体可用凝胶色谱方法测定,或者先分离聚合物,再用气相色谱法测定。

15.2.2. 聚合物的分离和纯化

聚合物的生成,可以用聚合物-生成即将它分离出来的方法来跟踪研究。这个方法 的优点是可以把聚合物的物理和化学结构随着反应的进行来研究。用此法时,可以外加适当物质(在自由基聚合反应中是阻聚剂)以终止聚合反应,或者用快速冷却来终止反应。单体和(或)溶剂可以从聚合物中蒸去,当聚合体系粘度高时,并不是全部单体都能被除尽的。此外,引发剂或催化剂都无法除去。在任何情况下,蒸馏必须在很低的温度下进行,否则聚合物可能分解或者聚合反应会继续进行。

一般,分离聚合物最合适的方法是相分离方法。把 1~5% 的聚合物溶液以细流形式注入或喷入过量的($\sim 1:10$)强烈搅拌的沉淀介质中。沉淀介质应是中等到强的沉淀剂,否则聚合物不会全部沉淀。但是沉淀剂也不能太强,否则单体和(或)引发剂也将共沉淀。沉淀

应在尽可能低的温度下进行。如果在高于聚合物的玻璃化温度下进行操作,则整个体系会凝成凝胶。

在沉淀出来的聚合物中,总保留着一些溶剂。当升温干燥时,由于粘度很高,这些溶剂难以从玻璃化温度以下的聚合物中逸出而包藏下来。例如聚苯乙烯中可能包藏有 20% 的 CCl_4 或 2.5% 的丁酮,聚丙烯腈中可能包藏 10% 的二甲基甲酰胺。如把一种与溶剂能成恒沸混合物的非溶剂加到聚合物—溶剂体系中,可减少聚合物中残留的溶剂。用冰冻—干燥法是比较好的方法。大分子溶解在如水、二氧六环、苯或甲酸等溶剂中,溶液在液态空气中迅速冰冻,然后把溶剂在玻璃化温度以下升华除去。冰冻必须非常迅速。否则溶剂结晶的生长会使聚合物链断裂。

聚合物不能用重结晶方法纯化,因为许多聚合物不会结晶;即使能结晶,杂质会包藏在结晶里面。例如,聚(2,6-二苯基-1,4-苯撑醚)的稀溶液挥发时,得到的有一厘米长的结晶中仍含有 30% 溶剂,蛋白质的“单晶”也含有大量的水。

在许多情况下,聚合物可用萃取方法纯化,萃取体系应能充分溶胀聚合物。对于水溶性聚合物,透析法特别合适,对带电的聚合物则用电渗析法。乳液可用多种方法凝聚:冷冻和融化、加酸或加碱(沉淀离子要带有与胶粒相反的电荷)、煮沸、加入电解质等等。当浓度相同时,沉淀离子的价数越高,沉淀作用越强(Schulze-Hardy 规则)。

凝胶渗透色谱是检测剩余杂质的一种好方法。大分子的化学结构可以用常用的方法来阐明(核磁共振、红外和紫外光谱、元素分析、裂解气相色谱等等)。

15.3. 链-单体平衡

15.3.1. 定 义

单体在增长链上的加成和消除的平衡象任何

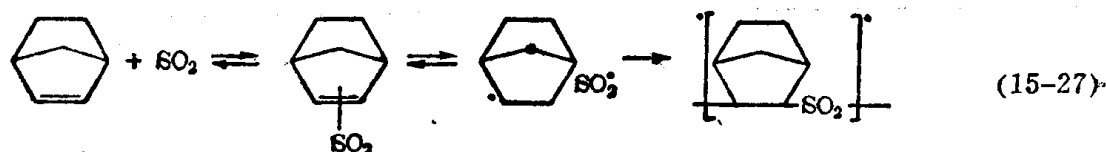


平衡一样,与反应途径无关。因此,它也与机理无关,与增长端(用*表注)的化学结构无关,增长端可以是负离子、正离子或自由基。这种平衡反应的典型特征,当然只有在不发生其他会破坏增长端的反应时才能认识。这些条件在阴离子聚合中是完备的,在阳离子聚合中较差,在自由基聚合中很少见。一个真正的平衡反应可以从两方面来研究,即通过聚合反应和解聚反应。如果在聚合反应中转化率达到恒定,不随时间而变,这并不一定证明聚合已经达到了平衡(见第 19.2.7. 节“封端聚合” deadend polymerization)。

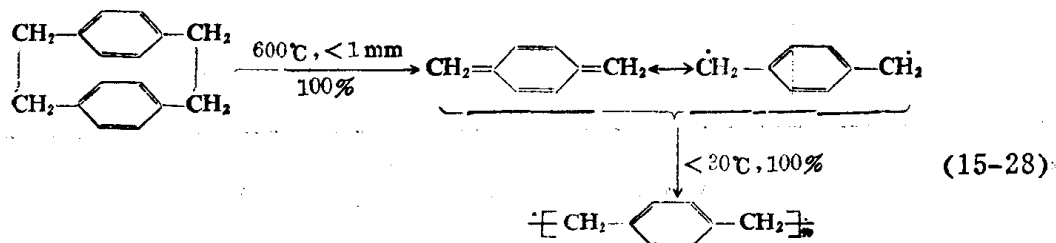
苯乙烯在四氢呋喃中以萘钠作引发剂进行的阴离子聚合,是一个典型的平衡聚合的例子[方程(17-11)]。如果杂质能够完全除尽,则不会发生终止反应。在这个体系中,阴离子浓度在整个反应中保持恒定,单体浓度在平衡时也是恒定的。如果加入了新的单体,平衡受到破坏,聚合反应将继续进行到新的平衡。因此,平衡时单体的浓度取决于单体的本身、它的浓度、溶剂的性质、温度、压力等等。例如在 25°C , 丙烯酸甲酯的平衡浓度是 10^{-3}mol/dm^3 , α -甲基苯乙烯是 $2\sim 6\text{mol/dm}^3$ (本体聚合)。

在自由基聚合反应中,可以从双自由基反应中特别清楚地看到聚合平衡。对于双自由基来说,两个单体自由基的结合就导致形成一个新的双自由基。例如,双环[2,2,1]庚烯-2

和 SO_2 能自发共聚合。这时首先形成一个加成化合物,然后重排得到一个双自由基:



环[双(1,4-苯撑乙烯)]也能进行这样的自由基平衡聚合。在高温时,环状二聚体断开形成苯(撑)二甲基,然后在很低的温度聚合,用电子顺磁共振测得每摩尔苯(撑)二甲基单元有 $(5 \sim 10) \times 10^{-4} \text{ mol}$ 自由电子。从这些数据算得的聚合度为 2000~4000,与从分子量测得的完全一致。



15.3.2. 平衡常数

按方程(15-26),聚合平衡的平衡常数可表示为:

$$K_n = \frac{[\sim M_{i+1}^*]_e}{[M]_e [\sim M_i^*]_e} \quad (15-29)$$

如果聚合度(也即 i 和分子量)非常大,则增长着的链 i 和 $i+1$ 的浓度实际上是相同的,因此平衡常数是在平衡 e 时单体浓度的倒数:

$$K_n \approx 1/[M]_e \quad (\bar{M} \rightarrow \infty) \quad (15-30)$$

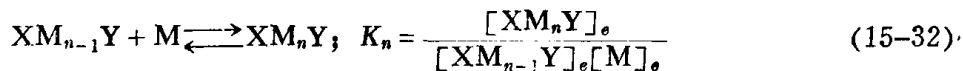
要达到高的聚合度,引发剂的浓度要低。十二内酰胺 $(\text{CH}_2)_{11}\text{—CO—NH}$ 聚合时,在实验误差范围内,引发剂/单体的摩尔比在 1:100(表 15-4)就可达到这种平衡状态。单体的平衡浓度也不受引发剂性质(即酸或胺)的影响。然而随引发剂浓度的提高,相应地分子量就降低,平衡时的单体浓度就减少。这是因为所假定的 $[\sim M_{i+1}^*] \approx [\sim M_i^*]$ 不再成立,而单体和引发剂之间的平衡反应开始起重要的作用。

为了从平衡浓度计算平衡常数,必须知道所研究的是那一种平衡。此外还必须确定浓度和活度是否一致。有三种简单的情况:

1. 引发剂 XY 同单体 M 反应,并结合进聚合物(如内酰胺的聚合)。在十二内酰胺 $\text{NH—}(\text{CH}_2)_{11}\text{—CO}$ 同苯乙酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}$, $\text{Y} = \text{OH}$) 的聚合中,有二个平衡:一个是引发剂 XY 和单体之间的平衡,



一个是 XM_nY (聚合物)和单体之间的平衡,其平衡常数可以认为与分子大小无关:



所生成的聚合物分子的聚合度 $\bar{Y}_n$,由每个分子中的单体单元数加上引发剂单元得出。对任何一个给定的转化率 u 来说, $\bar{Y}_n$ 是: