

高等纺织院校教材

高分子化学

纺织工业出版社

063
21

高等纺织院校教材

高分子化学

焦书科 黄次沛 编
蔡夫柳 吕美娟

纺织工业出版社

(京)新登字037号

内 容 提 要

本书对高分子合成化学的基本概念、合成反应和聚合方法作了系统的论述;对高分子合成领域新的进展和成就,也结合各章内容作了简要的介绍。

本书可作为高等院校化学纤维工艺专业用教材,亦可供从事高分子合成的技术人员、科研人员及中等专业学校的师生参考。

责任编辑:高玉梅

高等纺织院校教材

高 分 子 化 学

熊书科 黄次德 编
蔡夫柳 吕笑旭 校

纺织工业出版社出版

(北京东直门南大街4号)

通泰兄弟印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米 1/32 印张, 13 20/32 字数, 352 千字

1983年11月第一版第一次印刷 1994年1月第一版第三次印刷

印数, 13,001—15,500 定价, 10.90元

ISBN 7-5064-0726-4/TS·0689(课)

前 言

本书是全国统编教材，由纺织工业部化学纤维专业教材编审委员会组织编写，供高等院校化学纤维工艺专业使用。

本书按照高分子合成反应的体系，系统地向读者介绍有关合成反应的基本规律和理论，内容的安排着重基本理论的阐述和解析，并尽可能采用与合成纤维有关的实例；叙述方法和深度注意了本书和有机化学、物理化学等有关知识的衔接。取材力求新颖，对本学科取得的新成就作了适当介绍。

鉴于热力学是讨论单体聚合可能性和聚合过程能量转化的基础，且近年来已有聚合热力学专著出版，故本书在讨论各类聚合反应之前，单列了“聚合反应热力学”一章。因为自由基聚合理论是高分子化学中最成熟最基本的理论，编者在组织该章内容时，选取了一些自由基化学方面的内容，并编入“压力对聚合反应影响”一节。对分子量分布函数进行了动力学方法的推导。该章篇幅较大，教师和读者可根据具体情况自行取舍。离子型聚合和定向聚合在分子化学中是较新的领域，有些理论尚处于发展和有待完善的阶段，为此本书只侧重于介绍比较成熟的基本理论；为了便于理解，编者尽量列举一些有关的实例。对该领域新的发展趋向，作了梗概性介绍。

本书各章按如下分工编写：华东纺织工学院黄次沛同志编写第七、九章；北京化学纤维工学院蔡夫柳同志编写第一、二章；吕美娟同志编写第八章；北京化工学院焦书科同志编写第三、五、六章；第四章由焦书科、黄次沛同志编写；全书初稿曾经成都科

技大学吴秦谦同志初审，最后由焦书科同志统审复校全稿，并作文字加工。

由于本书的编写是多人执笔，格调不尽一致；限于编者的水平，在内容选取、编排及理论解析等诸方面可能不尽适宜，甚至有错误和遗漏，敬希读者指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 高分子化学的建立和发展	(1)
第二节 高分子化合物的基本概念	(6)
一、高分子化合物的含义	(6)
二、高分子化合物的分子量和分子量分布	(8)
三、高分子化合物的结构	(13)
四、高分子化合物的特性	(21)
第三节 合成高分子化合物的反应	(24)
一、逐步聚合反应	(26)
二、链式聚合反应	(27)
三、高分子化合物的化学反应	(28)
第四节 高分子化合物的命名和分类	(28)
一、高分子化合物的命名	(28)
二、高分子化合物的分类	(29)
主要参考文献	(30)
第二章 缩聚反应	(32)
第一节 引言	(32)
第二节 缩聚反应概述	(32)
一、缩聚反应的单体	(32)
二、缩聚反应的特点	(37)
三、缩聚反应的分类	(38)
第三节 缩聚反应平衡	(39)
一、缩聚反应平衡常数	(39)
二、平衡常数和聚合度的关系	(43)

三、影响缩聚反应平衡的因素·····	(46)
第四节 缩聚过程中的裂解、交换和其他副反应·····	(48)
一、裂解反应·····	(48)
二、交换反应·····	(50)
三、形成环状低聚物的反应·····	(52)
第五节 线型缩聚反应动力学·····	(55)
一、反应程度和平均聚合度·····	(55)
二、缩聚反应动力学·····	(56)
第六节 线型缩聚产物的分子量分布和分子量控制·····	(65)
一、线型缩聚产物的分子量分布·····	(65)
二、线型缩聚产物的分子量控制·····	(72)
第七节 体型缩聚反应·····	(78)
一、体型缩聚的特点·····	(78)
二、体型缩聚中的凝胶化现象和凝胶点的预测·····	(82)
第八节 缩聚反应的实施方法·····	(84)
一、熔融缩聚·····	(84)
二、溶液缩聚·····	(85)
三、界面缩聚·····	(85)
四、固相缩聚·····	(86)
第九节 新型缩聚物·····	(88)
一、芳香族聚酰胺·····	(88)
二、聚酰亚胺·····	(89)
三、聚酰胺-酰亚胺·····	(90)
四、聚苯并咪唑·····	(91)
五、聚双苯并咪唑苯并菲绕咪二酮(BBB)·····	(92)
六、芳香族聚噁二唑·····	(92)
七、Q纤维·····	(93)
主要参考文献·····	(94)
第三章 聚合反应热力学·····	(95)

第一节 引言	(95)
一、 ΔH 和 ΔS 的温度系数	(97)
二、发生相变时的 ΔH , ΔS 和 ΔG	(97)
第二节 单体聚合的可能性	(99)
一、聚合热	(99)
二、聚合熵变	(105)
三、聚合的自由能变化	(108)
第三节 聚合上限温度和聚合反应的限度	(108)
第四节 单体结构和聚合类型	(115)
主要参考文献	(117)
第四章 自由基聚合	(118)
第一节 引言	(118)
第二节 自由基及其化学	(121)
一、自由基和自由基的产生	(121)
二、自由基的结构和活性	(124)
三、自由基的反应	(127)
四、自由基聚合反应的特征	(129)
第三节 聚合机理	(130)
一、链引发	(130)
二、链增长	(154)
三、链终止	(163)
四、链转移	(169)
第四节 聚合反应动力学	(177)
一、聚合速度及其测定方法	(177)
二、低转化率聚合动力学	(182)
三、高转化率聚合动力学	(188)
四、分子量和分子量分布	(194)
第五节 影响聚合反应的因素	(211)
一、聚合温度	(212)

二、压力·····	(216)
三、聚合体系的粘度·····	(222)
第六节 阻聚和缓聚·····	(223)
一、阻聚和缓聚现象·····	(223)
二、阻聚剂和阻聚反应·····	(224)
三、阻聚剂的阻聚能力及其对聚合度的影响·····	(229)
四、阻聚剂的选用·····	(230)
第七节 实施聚合的方法·····	(232)
一、本体聚合·····	(232)
二、溶液聚合·····	(232)
三、悬浮聚合·····	(233)
四、水相沉淀聚合·····	(234)
五、乳液聚合·····	(236)
主要参考文献·····	(241)
第五章 离子型聚合·····	(242)
第一节 引言·····	(242)
第二节 阳离子聚合·····	(244)
一、阳离子的产生、稳定性和性质·····	(244)
二、阳离子聚合的单体·····	(249)
三、阳离子聚合的引发剂·····	(250)
四、阳离子聚合的机理·····	(251)
五、阳离子聚合动力学·····	(261)
六、影响阳离子聚合的因素·····	(265)
第三节 阴离子聚合·····	(267)
一、碳阴离子的产生和稳定性·····	(268)
二、阴离子聚合的单体·····	(270)
三、阴离子聚合的引发剂·····	(272)
四、阴离子聚合机理·····	(273)
五、无终止聚合与反应动力学·····	(283)

六、影响阴离子聚合的因素	(288)
主要参考文献	(291)
第六章 定向聚合	(292)
第一节 定向聚合物与定向聚合	(292)
第二节 齐格勒-纳塔型催化剂	(298)
一、齐格勒、纳塔催化剂的发现	(298)
二、齐格勒催化剂和纳塔催化剂	(300)
三、齐格勒-纳塔型催化剂的组分、种类和性质	(301)
第三节 α -烯烃的定向聚合	(304)
一、催化剂组分对聚丙烯立构规整度和聚合速度的影响	(304)
二、第三组分(或给电子体)的影响	(308)
三、丙烯聚合的速度方程	(312)
四、 α -烯烃定向聚合机理	(314)
五、 α -烯烃聚合实施方法	(330)
第四节 二烯烃-1,3 的定向聚合	(331)
第五节 环烯烃的定向聚合	(333)
主要参考文献	(333)
第七章 共聚合反应	(334)
第一节 引言	(334)
第二节 共聚物组成方程	(335)
一、共聚物组成微分方程	(335)
二、重量组成共聚方程组	(337)
第三节 竞聚率和共聚物组成曲线	(341)
一、竞聚率	(341)
二、共聚物组成曲线	(342)
第四节 竞聚率测定方法	(345)
一、直线交叉法	(346)
二、简易法	(346)

第五节 单体竞聚率与单体结构、反应能力的关系	(348)
一、单体和自由基的相对活性	(348)
二、共轭的影响	(351)
三、空间位阻的影响	(351)
四、极性的影响	(354)
五、溶剂的影响	(357)
第六节 Q-e 组合	(358)
第七节 离子型共聚和自由基型共聚的比较	(361)
第八节 控制共聚物组成的方法	(363)
第九节 接枝共聚和嵌段共聚	(365)
一、接枝共聚物和嵌段共聚物	(365)
二、接枝共聚合反应	(368)
三、嵌段共聚合反应	(374)
主要参考文献	(377)
第八章 开环聚合	(378)
第一节 引言	(378)
第二节 开环聚合热力学	(379)
第三节 开环聚合机理	(382)
一、己内酰胺水解开环聚合	(384)
二、环醚的开环聚合	(388)
三、环状缩醛的开环聚合	(392)
四、环状硫化物的开环聚合	(393)
五、环状亚胺的开环聚合	(394)
六、环状烯烃的开环聚合	(396)
主要参考文献	(399)
第九章 聚合物的化学反应	(400)
第一节 引言	(400)
第二节 聚合物化学反应的特点	(401)
第三节 聚合度相似的化学变化	(406)

一、聚合物与化学试剂的反应·····	(406)
二、大分子链中的环化反应·····	(410)
三、构型的转化·····	(412)
第四节 聚合物链的扩展反应·····	(412)
一、橡胶的硫化·····	(413)
二、织物的永久性树脂整理·····	(414)
第五节 聚合物的降解反应·····	(415)
一、非链式裂解反应·····	(415)
二、链式裂解反应·····	(416)
第六节 聚合物的老化和防老化·····	(421)
主要参考文献·····	(423)

第一章 绪 论

以高分子化合物为基础的合成材料(塑料、橡胶、化学纤维、粘合剂、涂料等),由于它的原料丰富易得,制造加工简单,品种规格繁多,性能千变万化,所以,在工业、农业、国防、尖端科学及人民日常生活中得到了广泛的应用,目前正以其他材料所无法比拟的速度向前发展着。

合成材料的原料——石油、煤炭、天然气和农副产品,在我国资源极其丰富,特别是石油,目前正在大规模地开采,石油化学工业正在迅猛发展,这为合成材料工业的发展开辟了广阔的前景。

高分子化学是一门迅速发展的现代科学,它是发展合成材料工业和开发新型高分子材料的理论基础,其主要任务是,研究高分子合成和改性的基本规律、测定和分析高分子化合物的结构以及根据使用性能的要求,“定制”或改进某些高分子材料。这门学科和高分子工业一直是互相促进、密切相关的,它已经或正在不断地为现代工业、农业、交通运输、医疗卫生、国防和人们的衣食住行等提供日益丰富的新型材料,因此高分子化学是现代材料科学的重要组成部分。

第一节 高分子化学的建立和发展

多少世纪以来,无论在中国还是在外国,人们都在使用木材、棉、毛、丝、油漆和橡胶等天然高分子材料,但并不了解其组成和结构,所以在相当长的一段时间内,仅仅停留在原材料的使用、选择和加工机械的改进上。在这期间,虽然发现了橡胶的硫化,棉、麻织品的丝光处理,毛皮的鞣制等技术,但都只是经验

的总结而无理论的指导。

十九世纪末，在欧洲开始了对纤维素、毛、丝、淀粉和橡胶的组成、结构和形态的研究，尽管这仅仅是定性的探索，但却为以后的定量研究提供了重要的基础。在这期间，出现了第一批合成聚合物，如酚醛树脂、脲素蛋白树脂和纤维素的衍生物（硝化纤维素和醋酸纤维素）。但其生产完全是凭经验，其产品性能又往往比天然产品低下。

二十世纪初德国的费歇尔(Emil Fischer)彻底搞清了许多糖类和氨基酸的组成、结构和立体化学，从而开辟了合成大分子的道路。这项工作被称之为“高分子有机化学的基础研究”，它对高分子概念的确立起了重要作用。

二十世纪二十年代，H. 施陶定格(Staudinger)提出了“大分子”(macromolecule)的概念，认为“无论天然或合成高聚物，其形态和特性都可以由具有共价键连接的链式高分子结构来解释”。这就是高分子的链式结构学说。根据这一学说，高聚物是由长链分子所构成，而长链分子是由许多相同的化学单元通过化学键重复连接而成。这一学说的提出，对于当时正在流行的“胶束学说”是一个有力的冲击。“胶束学说”把高聚物误认为是由许多小分子通过次价力聚集成的胶体体系。然而，越来越多的实验数据和理论推断都进一步证明“大分子”概念的正确性。经过施陶定格、K. H. 迈耶(Meyer)、H. 马克(Mark)等人的研究，进一步发展和完善了这一概念。在本世纪三十年代进入高分子化学的建立阶段。

大分子概念确立后，以煤、石油、天然气和农副产品为原料的高分子合成迅速发展起来，用作纤维、塑料、橡胶和涂料的许多合成高聚物，如聚酰胺、聚酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚丁二烯等相继涌现，并很快实现了工业化生产。表 1-1 列出了一些重要的聚合物及其出现的年份。

二十年代末，W. H. 卡洛泽斯(Carothers)对缩聚反应的系

表 1-1

某些重要的聚合物及其出现的年份

年 份	聚 合 物	典 型 用 途
1868	硝化纤维素	镜框
1909	酚醛树脂	电绝缘体
1926	醇酸树脂	电绝缘体
1927	醋酸纤维素	包装用薄膜
1927	聚氯乙烯	地板
1929	脲醛树脂	电开关和电学零件
1935	乙基纤维素	模压件
1936	聚甲基丙烯酸甲酯	显示标志
1936	聚醋酸乙烯酯	粘合剂
1938	醋酸丁酸纤维素	薄板
1938	聚苯乙烯	炊具、洋娃娃
1938	聚酰胺(尼龙)	纤维、薄膜
1939	三聚氰胺甲醛树脂	餐具
1939	聚偏二氯乙烯	薄膜、纸涂层
1942	聚酯(可交联的)	船壳
1942	聚乙烯(低密度)	挤压瓶子
1943	有机硅	橡胶制品
1943	含氟聚合物	工业垫圈、涂泥釉
1943	聚氨酯	泡沫制品
1947	环氧树脂	模子
1948	ABS树脂	收音机壳、皮箱
1955	线型高密度聚乙烯	洗涤剂瓶
1956	聚甲醛	汽车零件
1957	聚丙烯	地毯纤维、模压件
1957	聚碳酸酯	设备零件
1962	酚氧树脂	粘合剂、涂料
1964	离子键树脂	模压件
1964	聚苯撑氧	耐高温模压件
1965	聚酰亚胺	耐高温薄膜及电线涂层
1965	聚丁烯-1	薄膜
1965	聚-4-甲基-戊烯-1	透明模压件
1965	聚砒	耐高温热塑性塑料
1968	聚苯醚砒	耐高温薄膜及模压件

续表

年 份	聚 合 物	典 型 用 途
1970	乙烯-四氟乙烯共聚物	电线绝缘
1970	乙烯-氯代三氟乙烯共聚物	电线绝缘
1971	水凝胶(羟基丙烯酸酯)	接触眼镜
1972	丙烯腈共聚物	软饮料瓶
1972	可塑性聚酯	热塑性工程塑料
1974	芳香族聚酰胺	高强度轮胎帘子线

统研究, 不仅成功地合成了聚酯和聚酰胺类的高聚物, 并由此促进了尼龙-66 的工业化(1938), 而且开始了对缩聚理论的系统研究。在合成工作的基础上, P. J. 弗洛利(Flory)于三十年代末总结出一系列缩聚反应的规律, 提出了缩聚反应中官能团等活性的原理, 并且首先确立了缩聚反应动力学方程, 以及分子量与反应程度之间的定量关系。这为缩聚反应理论奠定了良好的基础。

在此期间, 化学动力学和热力学理论获得了迅速的发展, H. H. 谢苗诺夫(Семенов)将链式反应理论应用于聚合反应, 建立了自由基链式聚合理论; С. В. 列别捷夫(Лебедев)用动力学方法研究聚合过程, 确定了聚合反应速度与低分子化合物化学结构的关系, 由于他的工作, 苏联最先实现了合成橡胶(丁钠橡胶)的生产。链式聚合理论的建立, 推动了烯类聚合物的合成, 大量的烯类聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯、聚苯乙烯和聚偏二氯乙烯等就是在这个时期出现并生产的。

进入四十年代, 即在第二次世界大战期间, 合成橡胶获得了迅速的发展, 先后开发出了丁基橡胶、丁苯和丁腈橡胶, 并相应促进和发展了乳液聚合和共聚理论。在自由基聚合原理的指导下, 烯类聚合和热塑性塑料的合成成为这个时期高分子工业发展的中心内容。高压聚乙烯(低密度)于 1942 年实现了工业化生产, 含氟聚合物、ABS 树脂等加聚物相继出现, 有机硅、聚氨酯和环

氧树脂等缩聚物也先后诞生。聚丙烯腈纤维和涤纶 分别于 1945 年、1950 年开始了工业规模的生产。

齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂的出现和研究,集中代表了高分子化学领域的重大进展,1953 年 K.齐格勒(Ziegler)在用直接法合成三乙基铝的过程中发现 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$ 可使乙烯在常压下聚合成高分子量、无支链的聚乙烯(高密度聚乙烯),稍后, G.纳塔(Natta)用 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 使丙烯聚合第一次获得了固体聚丙烯。纳塔等对聚合物的结构和过渡金属催化剂进行了系统地研究,提出了定向聚合的许多新概念,开创了定向聚合的崭新领域。在这一时期的重大发现还有:古特里奇-高尔夫(Goodrich-Gulf)化学公司用 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$ 使异戊二烯聚合获得了结构和性能均类似于天然橡胶的所谓合成天然橡胶; M. 兹瓦科(Szwarc)在阴离子聚合领域发现了“活性聚合”,壳牌(Shell)公司实验室据此制得了热塑性弹性体;在阳离子聚合领域内发现了异构化聚合。所有这些新的发现,不仅在理论上大大丰富了高分子化学的内容,推动了配位化学、结构化学和高分子物理化学的发展,而且在实践中也促进了新型合成橡胶如乙丙橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、热塑性丁苯橡胶和聚烯烃的大规模工业化生产,在原材料的利用上不仅为合成新型聚合物提供了多种有效的催化剂,而且利用这些新催化剂可从同一原料制得结构和性能不同的聚合物。为此有人把这个时期称之为聚合物科学的“黄金时代”。

大规模发展工程塑料和大力开发耐高温、高强度合成材料是六十年代高分子化学和工业发展的基本特征。为了满足宇航事业的需要,兴起了耐高温和烧蚀材料的热潮,在六十年代相继出现了芳香族聚酰胺,如 Nomex 纤维和 B 纤维,以及芳香族聚酰亚胺、能耐 600 °C 高温的梯形结构 BBB 纤维等。这种新型合成材料的出现又进一步促进缩聚理论和工艺的发展。

七十年代以来,在进一步发展大型化工业生产的同时,又发