

高分子合成化学

〔日〕大津隆行 著

黑龙江科学技术出版社

高 分 子 合 成 化 学

〔日〕 大 津 隆 行 著

陈九顺 方向东 译

黑 龙 江 科 学 技 术 出 版 社

一九八二年·哈尔滨

高分子の合成化学

大津 隆行 著 京都・化学同人

责任编辑：范震威

封面设计：张葆成

高分子合成化学

〔日〕 大津隆行 著

陈九顺 方向东 译

黑龙江科学技术出版社出版

（哈尔滨市南岗区分部街28号）

黑龙江大学印刷厂印刷・黑龙江省新华书店发行

开本787×1092毫米1/32・印张10 12/16・插页2・字数235千字

1982年5月第一版・1982年5月第一次印刷

印数：1—7,200

书号：13217·026

定价：1.50元

译 者 的 话

本书作者大津隆行先生，是日本大阪市立大学工学部教授、理学博士，曾致力于高分子化学方面的研究与教学多年。大津先生于一九六八年出版的这本高分子合成化学，作为研究生和大学生的教科书，在日本深受欢迎，十年间印刷十三次。一九七八年，作者对原书作了部分修改，增加了一些新内容，使之更加臻于完善，并于一九七九年一月出版了修订本。本书就是根据修订版翻译的。

该书内容丰富，逻辑严密，概念准确，叙述简捷，既在基本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；既突出了自由基加聚、共聚和缩聚等高分子合成化学的重点，又反映了近年来的最新科技成果。本书译完后，曾在黑龙江大学化学系作为教材试用过，效果颇佳。

本书在出版前夕，曾蒙中国科学院长春应用化学研究所张庆余、陈捷两位付研究员对译稿作了校审。此外，在翻译期间，还先后得到钱保功、陈东霖、林尚安、沈家骢、冯新德等老师的帮助和指导，也得到了校系有关领导和同志们们的热情支持与鼓励，在此成书之际，一并表示谢意。

本书第一章至第五章由陈九顺翻译，第六章至第十四章由方向东翻译，译后相互作了校阅。但是，限于我们的水平和能力，书中错误和不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

译 者

一九八一年三月二十日

于 黑 龙 江 大 学

前 言

一九六八年，以原高分子合成化学讲稿为基础，出版了大学和研究生院使用的教科书《高分子合成化学（化学专题丛书15）》。

为了全面地论述正在飞速发展的高分子合成化学，并且能充分地阐明其要领，力求使读者从基础的角度纵观高分子合成的全貌，并至少牢牢地把握其基本原理和特征，而这是至关重要的。初版书就是从此着眼编写而成的。其后，应读者的迫切要求，在多方协助下，于一九七二年又出版了该书的姊妹篇《高分子合成实验法》（与木下雅悦合著，化学同人社出版）。

幸运的是，初版书承蒙不少大学采用，然而，历经十年后的今天，就有必要对其许多部分加以修订了，此书即为修订后的版本。自然，作者的编撰意图仍如原书。修订的主要内容是，插图略为缩小了，内容有所增加；原书中“高分子的化学反应”一章改为两章论述。此外，修订之际对是否采用国际上渐趋统一的高分子命名法和 SI 单位制尚感踌躇，至修订时决定暂不采用，仅于书末附以该书所引用的高分子命名和单位换算表，以备参阅。

本书第一章叙述了学习和研究高分子合成时至少应该掌握的有关高分子的结构和物性；第二章记叙了高分子合成的基础和实验法；第三至第十四章详细论述了各类高分子合成反应。此外，由于乙烯系化合物的聚合，缩聚反应，以及高分子的化学反应三部分内容是高分子合成的关键部分，所以作了详细论述。其中，为了使读者充分掌握自由基聚合这一基础，从第三至第五章花费了较多笔墨。至于参考文献，

本欲详注，但因为是教科书，所以只重点注出了历史上特别重要的文献。此外，各章末还列举了一些重要参考书*。

本书在编写过程中，曾参阅了各章末所开列的许多有关著作，在此特向各书作者深致谢意。对本书执笔以来曾给予过鼓励的大阪市立大学名誉教授井本稔先生，以及在出版过程中给予大力协助的植下定一，飯岡俊一郎，中津雅夫，棚橋俊之以及编辑部诸位表示谢忱。

大津 隆行

一九七八年十二月六日

* 译者注：本书各章末所列的参考书目，在出版时已略去。

目 录

第一章 高聚物（高分子化合物）及其特性	(1)
1.1 高聚物的定义	(1)
1.2 高聚物的分类	(2)
1.3 高聚物的化学结构	(4)
1.4 高聚物的固态结构	(7)
1.5 高聚物的特性	(9)
1.5.1 高分子和低分子的区别	(9)
1.5.2 多分散性和平均分子量	(10)
1.5.3 高聚物的热性能	(14)
1.5.4 高聚物的力学性能	(16)
1.5.5 高聚物的溶解	(20)
第二章 高分子合成的基础	(28)
2.1 引 言	(28)
2.2 高分子合成反应的原理	(28)
2.3 高分子合成反应的分类与特征	(34)
2.4 乙烯系化合物的聚合	(37)
2.4.1 乙烯系化合物的聚合方式	(37)
2.4.2 乙烯系单体的结构和聚合活性	(39)
2.4.3 乙烯系单体的聚合方法	(41)
2.4.4 乙烯系聚合的研究方法	(44)
2.4.5 聚合速度的测定方法	(45)
第三章 自由基聚合(I)——动力学和引发剂 ...	(49)
3.1 自由基	(49)
3.2 自由基聚合的基本反应	(51)

3.3	自由基聚合的动力学	(55)
3.3.1	聚合速度式	(55)
3.3.2	数均聚合度式	(59)
3.4	基本反应速度常数的测定	(62)
3.4.1	由非稳态速度解析测定 τ	(63)
3.4.2	旋转扇轮法	(64)
3.5	自由基聚合的引发剂	(67)
3.5.1	一元引发剂	(67)
3.5.2	二元引发剂 (氧化还原引发剂)	(74)
3.5.3	光敏剂	(78)

第 四 章 自由基聚合 (II) —— 基本反应机理

		(79)
4.1	引发反应	(79)
4.1.1	热聚合的引发机理	(79)
4.1.2	光和辐照聚合的引发机理	(80)
4.1.3	使用引发剂的引发机理	(82)
4.2	增长反应	(88)
4.2.1	增长反应速度	(89)
4.2.2	增长反应中单体的竞争加成	(93)
4.3	链终止反应	(99)
4.3.1	双分子终止	(100)
4.3.2	单分子终止	(105)
4.3.3	初级自由基终止	(106)
4.4	链转移反应	(107)
4.4.1	向单体的链转移反应	(109)
4.4.2	向引发剂的链转移反应	(110)

4.4.3	向溶剂的链转移反应	(110)
4.4.4	向聚合物的链转移反应	(114)
4.5	聚合的抑制和阻滞	(116)
4.5.1	稳定自由基	(117)
4.5.2	加成型抑制·阻滞剂	(119)
4.5.3	链转移型抑制·阻滞剂	(120)

第五章 自由基聚合(Ⅲ)——共聚合及单体的

	反应活性.....	(122)
5.1	自由基共聚合	(122)
5.2	共聚合组成式的推导	(123)
5.3	单体的竞聚率(r_1 和 r_2)	(125)
5.3.1	r_1 和 r_2 的意义	(125)
5.3.2	r_1 和 r_2 的求法	(128)
5.4	交替共共聚合	(130)
5.5	Q, e 理论	(133)
5.5.1	单体的 Q 值	(135)
5.5.2	单体的 e 值	(138)
5.5.3	从 Q, e 值看自由基的单独聚合活性	(139)
5.6	Q, e 理论的改进和相关处理	(141)
5.7	关于单体反应活性的理论处理	(142)
5.7.1	Evans 的处理	(142)
5.7.2	定域化法	(145)
5.7.3	共轭稳定化能	(146)
5.7.4	边缘电子密度	(147)
5.8	共聚合速度	(148)

第 六 章 离子聚合 (I) —— 乙烯系单体的离子聚合的特征和阳离子聚合…… (152)

6.1	离子聚合的特征	(152)
6.1.1	与自由基聚合的区别	(152)
6.1.2	阳离子聚合和阴离子聚合	(156)
6.2	阳离子聚合	(157)
6.2.1	催化剂和助催化剂	(157)
6.2.2	溶 剂	(158)
6.2.3	阳离子聚合反应动力学	(158)
6.2.4	阳离子聚合的基本反应	(160)
6.3	阳离子共聚合	(167)

第 七 章 离子聚合 (I) —— 乙烯系单体的阴离子聚合…… (169)

7.1	引 言	(169)
7.2	进行阴离子聚合的难易	(170)
7.2.1	单体和催化剂	(170)
7.2.2	溶 剂	(171)
7.3	阴离子聚合	(172)
7.3.1	引发反应	(172)
7.3.2	增长反应	(174)
7.3.3	终止和链转移反应	(177)
7.3.4	阴离子共聚合	(181)
7.4	活性聚合物	(183)
7.5	配位阴离子聚合 (Ziegler—Natta 催化体系)	(186)

第八章 离子聚合(Ⅲ)——羰基化合物的聚合和

开环聚合 (192)

8.1 引言 (192)

8.2 醛类的聚合 (193)

8.2.1 甲醛的聚合 (193)

8.2.2 乙醛的聚合 (194)

8.2.3 其它醛和酮的聚合 (195)

8.3 环状化合物的开环聚合 (196)

8.3.1 开环聚合的单体和开环聚合活性 (196)

8.3.2 环醚的开环聚合 (198)

8.3.3 环状甲缩醛的开环聚合 (205)

8.3.4 内酯的开环聚合 (207)

8.3.5 内酰胺的开环聚合 (207)

8.3.6 环状亚胺基醚的异构化开环聚合 (209)

8.3.7 环烯烃的开环聚合 (211)

8.3.8 环硅氧烷的开环聚合 (213)

8.3.9 环状氯化磷腈的开环聚合 (214)

第九章 异构化聚合和环化聚合 (215)

9.1 引言 (215)

9.2 异构化聚合 (216)

9.2.1 采用阳离子催化剂的异构化聚合 (216)

9.2.2 阴离子聚合中的异构化聚合 (220)

9.3 环化聚合 (223)

9.3.1 非共轭双烯化合物的环化聚合 (223)

9.3.2 跨环聚合 (229)

9.3.3 其它化合物的环化聚合 (230)

第十章 脱除聚合和聚加成反应	(232)
10.1 引 言	(232)
10.2 脱除聚合	(232)
10.2.1 脱氮聚合	(232)
10.2.2 脱二氧化碳聚合	(233)
10.2.3 脱氢聚合 (氧化聚合)	(235)
10.3 聚加成反应	(238)
10.3.1 二异氰酸酯的聚加成反应	(239)
10.3.2 二异氰酸酯以外的其它化合物的聚加 成反应	(242)
10.3.3 Diels—Alder 聚合	(243)
10.3.4 1,3 偶极环化加成聚合	(245)
10.3.5 二乙烯基单体的光致四点环化加成聚合	(246)

第十一章 缩聚反应	(247)
11.1 引 言	(247)
11.2 缩聚反应的特征和动力学	(249)
11.2.1 官能团的反应活性	(249)
11.2.2 生成聚合物的分子量及其调节	(251)
11.2.3 交换反应	(254)
11.2.4 分子量分布	(255)
11.3 缩聚反应的实施方法	(257)
11.4 线型缩聚系高聚物	(259)
11.5 三维缩聚 (体型缩聚)	(261)
11.6 环化缩聚	(265)

第十二章 加成缩合聚合反应	(268)
12.1 引 言	(268)
12.2 苯酚·甲醛树脂	(269)
12.2.1 生成机理	(269)
12.2.2 固化反应	(273)
12.3 尿素·甲醛树脂	(274)
12.4 三聚氰胺·甲醛树脂	(277)
12.5 二甲苯·甲醛树脂	(277)

第十三章 高分子的化学反应 (I) ——分解反应	(279)
13.1 引 言	(279)
13.2 高聚物的热分解反应	(280)
13.2.1 发生主链断裂的热分解	(283)
13.2.2 发生侧链断裂的热分解	(289)
13.2.3 高聚物的燃烧和烧弃	(291)
13.3 高聚物的光分解	(292)
13.4 高聚物的辐射分解	(295)
13.5 高聚物的机械分解	(298)
13.6 高聚物的化学试剂分解	(299)
13.6.1 水 解	(299)
13.6.2 氧化分解	(301)
13.7 高聚物的微生物分解	(302)

第十四章 高分子的化学反应 (II) ——高分子反应 和功能高分子	(303)
14.1 引 言	(303)

14.2	等聚合度反应	(303)
14.2.1	等聚合度取代反应	(303)
14.2.2	等聚合度加成反应	(309)
14.2.3	分子内环化反应	(312)
14.3	交联反应	(314)
14.4	嵌段和接枝共聚物的合成	(316)
14.5	高分子反应的特征 (高分子效应)	(323)
14.6	功能高分子	(326)
14.6.1	氧化还原树脂	(327)
14.6.2	高分子试剂	(329)
14.6.3	高分子支架的应用	(329)
附录 1	惯用单位与SI单位的关系及换算	(331)
附录 2	高分子的命名法	(331)

第一章 高聚物（高分子化合物） 及其特征

1.1 高聚物的定义

所谓高分子化合物*1，高聚物，一般说来，是指分子量在10,000以上、主要以共价键连接起来的化合物，然而，所说的10,000这个数，并没有特定的意义¹，它随高聚物的结构不同而异；如下所述，只有达到一定的分子量以后才能显示高聚物的性质，所以这个数字仅仅是个大概值。

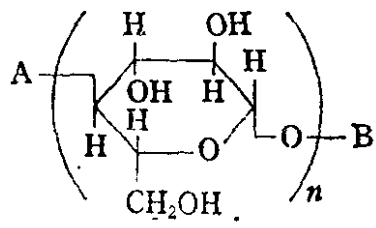
再一个重要的问题是，组成高聚物的原子并不是杂乱无章地排列的，它是由某一结构单元有规则地重复排列构成的。例如，纤维素、尼龙-66和聚氯乙烯具有下页所示的结构，它们是由 n 个结构单元（括号内）连接而成的。

这里， n 称之为平均聚合度，当然，可以用括号内的结构单元 n 倍的分子量表示高聚物的平均分子量。我们称A 和 B

注：*1. 这一概念日文原文为“高分子”，对应于英文的 *macromolecule*、*high polymer*、*polymer*，相应的中文有高分子化合物、高分子物、高分子、高聚物、聚合物等多种说法，其含义也各有异同，目前尚未作统一规定。本书根据国内习惯用法，在文中一般用“高聚物”，而把书名定为《高分子合成化学》。

注：1. 我们称分子量从几百到数千（ n 在 2~100 以下）的聚合物为齐聚物。此外，我们将许多固化前的热固性树脂称为预聚物，它们通常是分子量在100~3,000左右的齐聚物。

为端基，它取决于高聚物生成时的条件（如引发剂等），因为一般高聚物的 n 值都很大，所以在表达它的组成式时，可以将其略去。



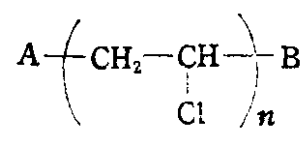
纤维素

- { 棉花，木材中 ($n=7000 \sim 9000$)
- { 玻璃纸，人造纤维中 ($n=300 \sim 500$)



尼龙-66

- { 衣料用 ($n=100 \sim 150$)
- { 成型用 ($n=100 \sim 300$)



聚氯乙烯
($n=800 \sim 1500$)

这样的高聚物在自然界里存在的也很多，但更多的是人工合成的。它们具有不同于低分子化合物的基本特性，是人类生活中衣、食、住等方面不可缺少的，其主要原因是这类化合物的分子量很大。

1.2 高聚物的分类

可以从不同的角度对高聚物进行分类。

最简单的方法是将其大致区分为：a) 天然存在的高聚物；b) 纯粹合成的高聚物；c) 对天然高聚物进行化学处理而得到的高聚物。

- a) 天然高聚物 { 天然无机高聚物……石棉、云母等；
- { 天然有机高聚物……纤维素、淀粉、蛋白质、橡胶等；

- b) 合成高聚物 { 合成无机高聚物……
氯化腈腈橡胶、合成云母等；
合成有机高聚物……
聚乙烯、聚丙烯树脂、聚酰胺、聚酯等；
- c) 半合成高聚物 { 半合成无机高聚物……玻璃等；
半合成有机高聚物……醋酸纤维素、
盐酸橡胶等。

此外，也可以按高聚物的重复单元的连接方式分类，即如下所述，按空间因次分类。

- i) 一维高聚物——因是按直线型连接的，所以称为链状高聚物或线型高聚物。
- ii) 二维高聚物——是在平面上连接的，所以，称为板状高聚物或梯型高聚物。
- iii) 三维高聚物——是在三维空间方向上连接的，所以，称为交联高聚物或网状高聚物。

一维高聚物可以溶解在适当的溶剂中，其多数具有加热时熔融、冷却时又回复为原来的固态高聚物的性质（热塑性），我们称这样的一维高聚物为热塑性树脂。聚酰胺、聚酯、聚苯乙烯、甲基丙烯酸树脂等很多高聚物都属于这一类。而在乙烯系高聚物中，有时其重复单元在一些部位以分支的形式相连，我们称这样的高聚物为支化高聚物。例如，低压聚乙烯为线型高聚物，而高压聚乙烯是支化高聚物。

与此相反，酚醛树脂、尿素树脂、环氧树脂等的固化物是三维高聚物，不熔、不溶。然而，这样的高聚物在固化前是粘稠的低分子量的热塑性树脂（预聚物），因为用加热等方法能够使其变为三维高聚物（固化），故称其为热固性树脂。可以根据高聚物的热行为，将其区分为热塑性或热固性