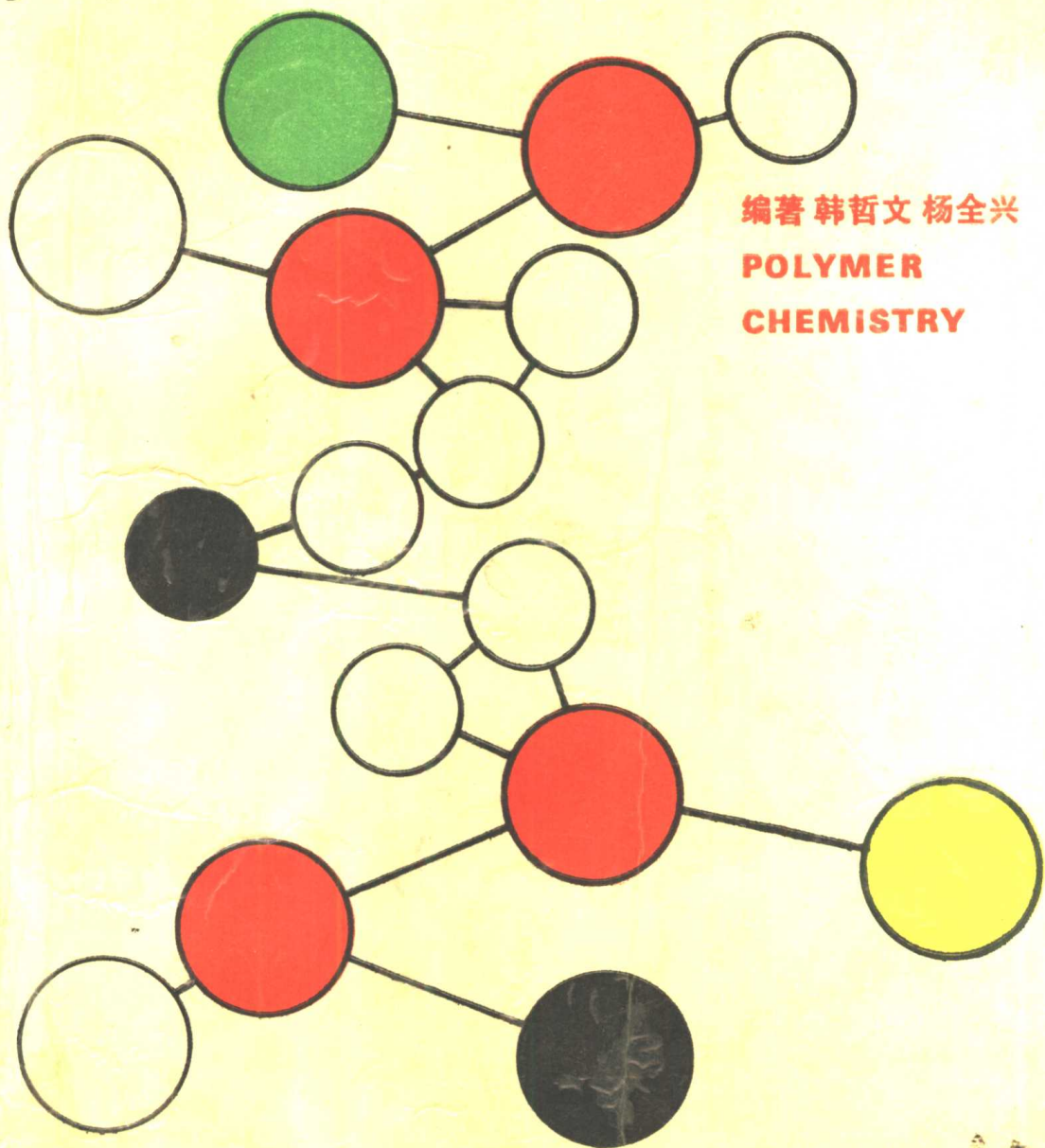


高分子化学



华东理工大学出版社

高 分 子 化 学

韩哲文 杨全兴 编著

华东理工大学出版社

内 容 简 介

高分子化学是一门涉及面很广的学科,也是高等院校相关专业学生的重要基础课程。本书是作者参考与借鉴了国内外高分子化学的参考书,并结合自己多年的教学实践经验编成的。

全书共分九章,内容包括:绪论、逐步聚合、自由基聚合、离子型聚合、络合配位聚合、共聚合、开环聚合、聚合方法和聚合物的化学反应。本书强调高分子化学中的基本概念、理论和实验的论述,聚合反应的热力学和动力学特征,以及与单体化学结构的关系。并以典型聚合物为代表介绍了各种高分子材料的合成、结构与性能,以及三元之间的内在关系。另外,每章末均附有习题。

本书可作为高等院校高分子专业的教材或教学参考书,也可供与高分子材料相关的各专业教学和科技人员参阅。

《沪》新登字 208 号

高 分 子 化 学

Gaofenzi Huaxue

韩哲文 杨全兴 编著

华东理工大学出版社出版发行

(上海市梅陇路130号)

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

常熟文化印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 12.375 字数 331 千字

1994 年 12 月第 1 版 1994 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—4300 册

ISBN 7-5628-0508-3/TQ·46

定价 $\frac{14.00(\text{平})}{18.00(\text{精})}$ 元

前 言

本书是为高等院校的化学、化学工程、高分子材料、材料科学与工程,以及生物科学与工程等系学生学习高分子化学而编写的教科书。也可作为进一步学习高分子化工、高分子材料、复合材料和聚合物加工等专业必修课的参考书。由于高分子材料品种多、产量大、用途广、效益高,所以各行各业都会涉及到高分子材料的制备、加工和应用。因此一些非高分子专业的学生也有必要拓宽他们知晓高分子化学的基础知识的领域,所以本书是一本适用面很广的专业基础教科书和参考书。

国内外已出版了很多的高分子化学教科书。本书的编写除了参考汲取了各书的所长之外,还汲取科学技术进步的有关成果,并从适应教育改革的需要出发,从以下两个方面作了改进。一是任何学科的发展都依赖于构成该学科的基础资料的积累和选择,新的科研成果与理论,时时对旧的成果与理论产生了冲击,教科书必须捕捉到这些变化。同时由于计算机和信息工程的高速发展,方便了资料的检索。因此教科书不需要用很大的篇幅罗列那些资料。再有世界各国的教育体系都在寻求改革,逐渐兴起用一些时间培养学生的独立思考和工作能力,我国教育改革也要求缩短教学学时,增加学生自学和自我提高能力的机会。所有这些都要求新的教科书在陈述部分尽量简捷,概念要清晰,并以高分子化合物的合成、结构和性能三元关系为主线,贯通整个高分子化学体系。目标是让学生把高分子化学理解为一个简明单一的学科体系,为进一步学习和研究打下了良好的基础,并提高其寻求和处理详尽资料的能力。

高分子化学课是在授完高等数学、物理、有机化学和物理化学课之后安排的较高年级的教学内容。本书是基于作者多年来在分子化学教学经验的基础上编写的,为便于学生理解和复习,每章末均附有习题。关于高分子化学的名词和高分子化合物的命名

问题,我国化学名词审定委员会高分子化学专业组提出了一个征求意见稿,本书作为附录Ⅰ供读者参考。附录Ⅱ介绍了重要的聚合物名称、化学结构、主要性质和应用领域,以便读者查阅、比较和归纳。

本书内容共分九章,第1章绪论,是向读者介绍高分子化合物与小分子化合物在合成、结构和性能方面的显著区别,以及一些新的高分子化学中的名词和概念。从第2章到第7章是介绍各种类型的生成高分子化合物的聚合反应。为便于学生由浅入深的理解,第2章讲述与有机化学衔接最紧密的逐步聚合反应,一种通过官能团间缩合反应形成高分子化合物的过程。有了初步高分子概念后,第3章、第4章和第5章分别介绍自由基型、离子型和络合配位催化型的三类链式聚合反应,能使烯烃或含不饱和键的小分子原料生成高分子化合物。第6章介绍共聚合反应,反应机理是上述几章已叙述过的,是由多种单体进行的聚合反应,使聚合物结构产生多变性,极大地增加了高分子材料的品种。第7章是介绍环状小分子单体生成高分子化合物的过程,即开环聚合反应。第8章是从聚合反应的实施方法,例如无溶剂的本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合等技术,分别介绍不同聚合方法的特征和适用范围。前8章分类叙述了高分子化合物的合成方面,其中包括它们的化学结构。而物理性质将在高分子物理和高分子物理化学课论述。第9章介绍高分子化合物的化学反应,其中有些高分子反应用于制备新的高分子化合物,有些有害的高分子反应,将使高分子材料品质变坏,在实用中应尽量避免。

本书前六章由韩哲文教授编写,杨全兴副教授编写后三章及全部习题。全书由韩哲文统稿。由于水平有限,本书在内容选择和文字表述上均可能出现缺点和不足,敬请读者和同行指正。

编者

目 录

1 绪论	1
1.1 高分子化学及其发展历史	1
1.1.1 合成聚合物的发展历史	2
1.1.2 高分子工程和材料科学	3
1.2 高分子的基本概念	4
1.3 聚合物的命名	9
1.3.1 根据来源或制法命名	10
1.3.2 根据聚合物的结构特征命名	10
1.3.3 根据商品命名	11
1.3.4 IUPAC 的系统命名法	11
1.4 合成高分子的制备方法	12
1.4.1 缩聚反应	12
1.4.2 加聚反应	14
1.4.3 开环聚合反应	14
1.4.4 高分子转化反应	16
1.5 聚合物的分子量和分子量分布	16
1.5.1 聚合物的平均分子量	17
1.5.2 聚合物的分子量分布	19
习题	20
2 逐步聚合反应	23
2.1 引言	23
2.1.1 逐步和链式聚合反应比较	26
2.1.2 缩合反应的类型	27
2.2 典型的逐步反应聚合物	29
2.2.1 线型聚酯	29
2.2.2 支化和交联聚酯	29
2.2.3 聚碳酸酯	30

2.2.4	聚酸酐	31
2.2.5	聚酰胺	32
2.2.6	聚酰亚胺	35
2.2.7	聚苯并噁唑类	36
2.2.8	芳香族梯形聚合物	37
2.2.9	苯酚、脲和噻胺——甲醛树脂	39
2.2.10	其他的逐步类型聚合物	42
2.3	缩聚反应动力学	44
2.3.1	官能团等活性原理	46
2.3.2	聚酯反应动力学	49
2.4	线型缩聚物的分子量及分子量分布	53
2.4.1	反应程度对聚合度和分子量的影响	53
2.4.2	线型缩聚物的分子量分布	55
2.4.3	反应物不等当量比对线型缩聚物分子量的影响	60
2.5	体型缩聚	62
2.5.1	凝胶点的 Carothers 方程预测	63
2.5.2	凝胶点的 Flory 统计法预测	66
2.5.3	凝胶点的实验测定	68
	习题	69
3	自由基聚合	72
3.1	自由基聚合机理	72
3.1.1	自由基的活性及自由基反应	72
3.1.2	单体结构与聚合类型	74
3.1.3	自由基聚合的基元反应	76
3.1.4	自由基聚合反应的特征	82
3.2	引发剂和引发反应	83
3.2.1	引发剂的种类	84
3.2.2	引发剂分解动力学	88
3.2.3	其他引发作用	92

3.3	自由基聚合反应动力学	96
3.3.1	聚合速率及其测定方法	96
3.3.2	聚合速率方程	97
3.3.3	温度对聚合速率的影响	102
3.3.4	各基元反应速率常数及聚合的主要参数	103
3.3.5	自动加速现象	105
3.3.6	聚合过程中速率变化的类型	108
3.4	分子量和链转移反应	109
3.4.1	无链转移时的分子量	109
3.4.2	链转移反应对聚合度的影响	111
3.4.3	分子量分布	120
3.4.4	阻聚和缓聚作用	120
3.5	聚合热力学	124
3.5.1	热力学的一般概念	124
3.5.2	聚合热(焓变)	125
3.5.3	聚合上限温度	126
	习题	128
4	离子型聚合	132
4.1	概述	132
4.2	阳离子型聚合	133
4.2.1	阳离子聚合适用的单体和催化剂	133
4.2.2	阳离子聚合反应机理	135
4.2.3	阳离子聚合动力学	142
4.3	阴离子型聚合	148
4.3.1	阴离子型聚合适用的引发剂和单体	148
4.3.2	阴离子聚合反应机理	150
4.3.3	活性聚合物	153
4.3.4	阴离子聚合动力学	155
4.3.5	阴离子聚合中的立体规整性	161
4.4	自由基聚合与离子型聚合的比较	162

习题	163
5 络合配位聚合	165
5.1 聚合物的立构规整性	165
5.1.1 聚合物的立体异构现象	165
5.1.2 有规立构聚合物的性质	171
5.1.3 立构规整度的测定	173
5.2 非极性烯烃单体的Ziegler-Natta聚合反应	174
5.2.1 Ziegler-Natta聚合的实验室过程	175
5.2.2 Ziegler-Natta催化剂的组成	176
5.2.3 α -烯烃的配位聚合机理	179
5.2.4 α -烯烃配位聚合动力学	182
5.2.5 双烯类单体的配位聚合	185
5.3 π -烯丙基络合物和氧化铬催化剂的聚合反应	188
5.3.1 π -烯丙基络合物的配位聚合机理	188
5.3.2 氧化铬催化聚合	190
习题	192
6 共聚合反应	194
6.1 概述	194
6.1.1 共聚合反应的意义	194
6.1.2 共聚物的类型	195
6.2 共聚物的组成方程	196
6.2.1 二元共聚物组成的微分方程	197
6.2.2 共聚物组成曲线	200
6.2.3 共聚物组成的积分方程	204
6.2.4 共聚物组成分布及其组成的控制方法	206
6.3 共聚物链的微结构和序列分布	209
6.4 共聚合速率方程	213
6.4.1 化学控制终止反应的速率方程	213
6.4.2 扩散控制终止反应的速率方程	214
6.5 竞聚率的测定	214

6.5.1	竞聚率的测定方法	215
6.5.2	竞聚率的求算方法	219
6.5.3	影响竞聚率的因素	224
6.6	单体活性和 Q, e 值	226
6.6.1	单体的相对活性	226
6.6.2	自由基的相对活性	226
6.6.3	单体活性的结构因素	228
6.6.4	单体结构的半定量参数 Q, e 值	232
6.7	离子型共聚合反应	235
	习题	238
7	开环聚合反应	241
7.1	开环聚合反应特征	242
7.1.1	环状单体的种类	242
7.1.2	环状单体的聚合活性	242
7.1.3	开环聚合的特征	246
7.2	逐步开环聚合	248
7.3	自由基型开环聚合	250
7.4	阳离子开环聚合	253
7.4.1	聚合机理	253
7.4.2	聚合反应动力学	257
7.5	阴离子开环聚合	260
7.5.1	环氧化合物的阴离子开环聚合	261
7.5.2	环酰胺——己内酰胺的阴离子开环聚合	262
	习题	266
8	聚合方法	267
8.1	引言	267
8.2	本体聚合	268
8.3	溶液聚合	271
8.4	悬浮聚合	273
8.4.1	概述	273

8.4.2	悬浮聚合的成粒机理及影响因素	274
8.4.3	悬浮聚合实例	276
8.5	乳液聚合	277
8.5.1	概述	277
8.5.2	乳液聚合的主要组分及其作用	278
8.5.3	乳液聚合机理	280
8.5.4	乳液聚合动力学	283
8.6	各种聚合方法的比较	288
	习题	288
9	聚合物的化学反应	290
9.1	聚合物化学反应的特征及影响因素	290
9.1.1	聚合物化学反应特征	290
9.1.2	影响大分子链上官能团反应能力的因素	292
9.2	聚合物的化学转化反应	294
9.2.1	聚合物的相似转变	294
9.2.2	聚合度变大的化学转化	301
9.3	聚合物的降解	313
9.3.1	热降解	314
9.3.2	机械降解	318
9.3.3	氧化降解	319
9.3.4	化学降解生化降解	323
9.3.5	光降解和光氧化	324
9.4	聚合物的老化与防老化	328
	习题	330
附录I	全国自然科学名词审定委员会高分子化学命名原则	332
附录I	一些重要的聚合物名称、结构(性质和用途)	365

1 绪 论

1.1 高分子化学及其发展历史

高分子化学是研究高分子化合物合成和反应的一门学科，就广义来说，其研究内容还包括聚合物的结构和性能。

高分子化学经过 40 余年的发展，已在人类生活的各个方面发挥着重要的作用。在第二次世界大战前，只有几种材料用于文明社会中的商品制造，例如，用钢铁、玻璃、木材、石头、砖头或混凝土等来生产和满足公众的各方面需要，用棉花、羊毛、麻和一些农产品来制造纺织品。随着高分子化学的发展，出现了各种合成纤维、塑料、橡胶、粘合剂和树脂，它们深入到人类生活的各个领域，从而使高分子材料发展迅猛，远远超过了其他各类材料，可以说人类已进入高分子材料的时代。

人类从远古时代就开始利用天然高分子材料，食物中的蛋白质、淀粉、御寒的棉、麻、丝、毛以及皮革，居住的竹木建筑等都是高分子。但直到 19 世纪末才知道它们的一些基本结构，因为早期的科学家没有发现适当的物理方法来测定溶液中的分子量，不相信共价键能连接成非常大的高分子。直到 1888 年，Brown 和 Morris 使用冰点降低测定方法估算了淀粉水溶液的分子量为 30000 左右，Gladstone 和 Hibbert 用同样的方法测定到天然橡胶分子量在 6000 到 12000 之间，或还要高。

但是，提出像淀粉、橡胶、蛋白质等这些物质具有高的分子量的结论并不被当时学术界所承认，相反却被认为冰点降低测定方法出了毛病，高的分子量数值被误认为是小分子缔合的结果。甚至 1839 年以后天然橡胶工业蓬勃发展，一些合成高分子开始应用，但这个错误的概念仍盛行一时。从 1890 到 1919 年间 Emil

Fisher 研究蛋白质的结构时开始提出高分子结构的论据,然而高分子的概念被公众承认还是在 1920 年以后, Staudinger 提出聚苯乙烯,天然橡胶,聚甲醛都是共价键连接的大分子结构。即使如此,高分子概念在此之后的 10 年仍遭受强烈的抨击。

1.1.1 合成聚合物的发展历史

高分子化学的开始应追溯到 1838 年和 1839 年。在 1838 年利用光化学第一次使氯乙烯聚合。1839 年合成了聚苯乙烯,同年英国的 Macintosh 和 Hancock 和美国的 Goodyear 发现了天然橡胶用硫磺进行硫化,这个工艺进步能制备出柔软的橡皮产品,能用作轮胎和防雨布。

从 1840 年到高分子概念成立的 1930 年的 90 年间,有几项重要发明。1868 年 Hyatt 发明了硝基纤维素推动了塑料工业的发展,与樟脑混合生产硬质塑料。1870 年进行商业化生产,出现各种各样的被称做赛璐珞的商品。1893 年到 1898 年间英国开始了人造丝生产。20 世纪初合成了苯乙烯和双烯类共聚物,1907 年德国开发了酚醛树脂。

在 1930 年高分子概念已被承认。加上 1929 年 Dupont 公司的 Carothers 开始从特定结构的低分子化合物进行高分子合成的系统研究,他的研究成果验证并发展了大分子理论。同时也开发了聚酰胺和聚酯的合成,到 1938 年出现了商业生产尼龙-66。1931 年出现了聚甲基丙烯酸甲酯,1936 年用聚醋酸乙烯酯和聚丁酸乙烯酯做安全玻璃的夹层,1937 年德国开始了工业生产聚苯乙烯,1939 年开发出聚氯乙烯和脲醛树脂,美国开始了聚硫橡胶和氯丁橡胶的生产。所以,1930 年到 1940 年间,近代高分子化学蓬勃发展。

由于第二次世界大战的刺激,使合成橡胶工业得到迅猛发展。在二次大战前,主要橡胶产地受英国控制,德国为摆脱对天然橡胶的依赖,1939 年完成了聚丁二烯橡胶、丁腈橡胶的开发,战争期间又合成了聚氨酯。1941 年日本占领了马来西亚,切断了

天然橡胶对英美的供应,美国紧急开发了丁苯橡胶,及丁基橡胶来替代天然橡胶,同期苏联开发了丁钠橡胶。这一时期也开始出现含氟聚合物。

从1945年到60年代,合成高分子化学和工程得到快速发展。1947和1948年出现了环氧树脂和ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)塑料。1950年生产了聚酯纤维和聚丙烯腈纤维。这期间,美国商业开发出聚硅氧烷。50年代由于Ziegler和Natta的贡献,出现了定向聚合,开发了高密度线型聚乙烯、等规立构的聚丙烯等高分子材料。同期Szwarc对阴离子聚合和无终止的活性聚合也进行了深入研究。又相继出现了聚甲醛、聚丙烯、聚碳酸酯、聚氨酯泡沫塑料,合成橡胶方面有顺式聚异戊二烯,顺式聚丁二烯,乙丙橡胶,还有聚酰亚胺,聚苯醚,聚砜和丁苯嵌段共聚物等。

合成高分子化学近期向结构更精细、性能更高级的方面发展。如超高模量、超高强度、难燃性、耐高温性,耐油性等材料,或具有多功能性的材料,生物医学材料、半导体或超导体材料,低温柔性材料等。具有新的结构和新的性能的高分子材料仍不断出现。

1.1.2 高分子工程和材料科学

高分子化学发展成为一门非常成熟的学科,包括聚合物的合成、分子结构表征、高分子物理、高分子物理化学和高分子工程学。高分子材料由于在工程方面的优势,例如高强度、有弹性、重量轻、防腐蚀和价格低廉,所以应用广泛。但实际应用的高分子材料很少是化学纯净的聚合物,因此越来越多的与聚合物相关的研究和开发工作是聚合物的改性,使之能满足各种应用。例如改变聚合物的结晶程度,添加增塑剂、增强剂,甚至与其他聚合物共混,于是一门综合高分子化学、高分子工程、流变学和固态物理学的材料科学便应运而生。从60年代中期开始,材料科学的重大发展中与聚合物相关的主要是研究已经开发的合成高分子材料的改性,共混和复合。因此,聚合物科学技术的前景是需要合成化学、物理化学和材料科学的相互结合,相互渗透,协同共进,以求得更大的发

展。

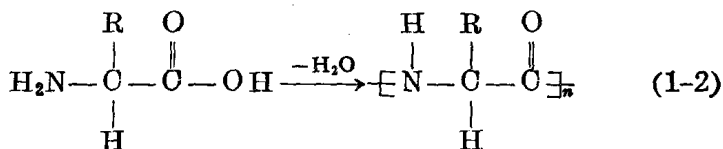
1.2 高分子的基本概念

高分子化学中使用的很多术语和概念在普通化学教科书中并不出现。为此,需要给予介绍,并给予适当的解释和定义。

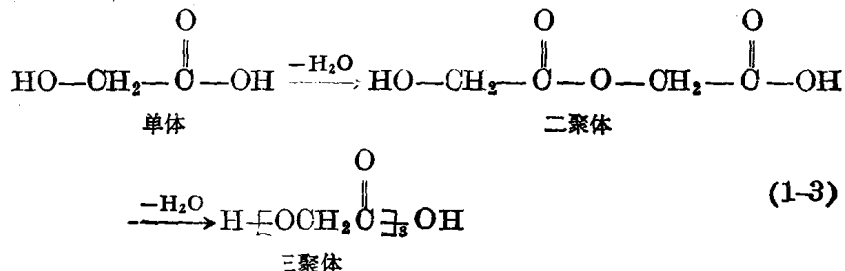
单体: 通过反应能制备高分子化合物的物质称做单体。例如乙烯是单体,能聚合生成聚乙烯反应(1-1)。某一种氨基酸,若能

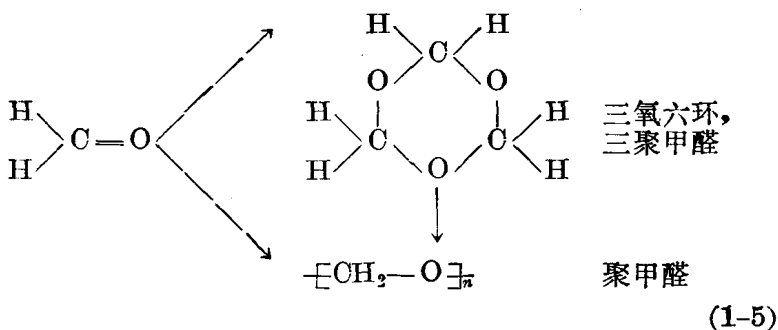
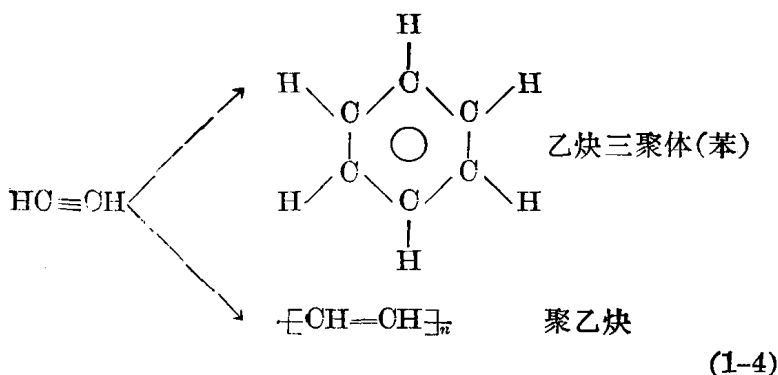
$$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim\sim \quad (1-1)$$

相互反应,失去小分子(水),能聚合生成聚氨基酸(反应 1-2),这氨基酸也称做单体,是制备聚合物的原料。



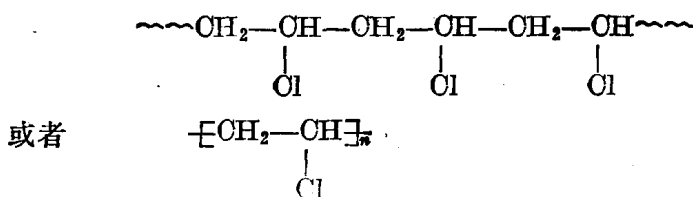
二聚体,三聚体……和齐聚物: 有的单体聚合是逐步进行的,两个单体结合生成二聚体,二聚体也能和单体结合生成三聚体,两个二聚体结合能生成四聚体,以此类推逐渐生成更多聚体。这些二、三、四等聚体可以是线型的、也可以是环状化合物。反应(1-3)、(1-4)、(1-5)说明了单体与生成的这些聚体的情形。





低分子量的聚合产物，例如二聚体、三聚体、四聚体、五聚体……无论是环状的，还是线形的统称齐聚物。齐聚物与通常所说的聚合物是很不同的，增减几个结构单元能使其物理性质有很大的变化。

聚合物：聚合物是指高分子量的聚合产物，又称做高聚物，高分子、大分子。常用聚合物的分子量高达 $10^4 \sim 10^6$ ，甚至更高。一个大分子往往由许多相同的、简单的结构单元通过共价键重复连接而成。例如聚氯乙烯分子由许多氯乙烯结构单元重复连接而成，可表示为：

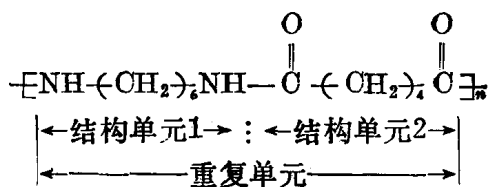


上式聚氯乙烯结构式中，端基只占大分子很少一部分，可忽略不计。方括号内是聚氯乙烯的结构单元，又称做重复单元，是由氯乙烯单体反应得到的结构单元，其元素组成和排列都与单体相同，仅电子结构发生变化，故又称单体单元，线形大分子类似一个链子，则重复单元又可称为链节。因此聚氯乙烯这一类聚合物由单体反应后生成的结构，可称做单体单元，重复单元，结构单元和链节。而方括号外的 n 代表重复连接的次数，又称为聚合度，定义为重复单元数目，聚合度是表征高分子大小的一个重要参数。

高分子化合物的分子量就是重复单元的分子量(M_0)与聚合度(DP)或重复单元数 n 的乘积，可表示为

$$M = DP \cdot M_0 = n \cdot M_0$$

还有一类聚合物与聚氯乙烯不同，是由两种单体聚合生成高分子，例如由己二胺和己二酸缩合聚合生成商品名称为尼龙-66的高分子。其中重复单元是由两种结构单元——



—NH—(CH₂)₆NH—和—CO(CH₂)₄CO—组成，这两种结构单元分别来源于单体己二胺 H₂N—(CH₂)₆NH₂ 和单体己二酸 HOOC—(CH₂)₄COOH，但聚合过程中消除小分子水而失去了一些原子，这些结构单元不宜再称单体单元。

在这种情况下，结构单元总数 X_n 将是重复单元数(n)的两倍，则在聚酰胺类聚合物中，聚合度与结构单元总数则有

$$X_n = 2n = 2DP$$

$$M = n(M_{10} + M_{20}) = DP(M_{10} + M_{20}) = X_n \cdot \frac{1}{2}(M_{10} + M_{20})$$

其中 M_{10} 和 M_{20} 分别是结构单元1和结构单元2的分子量。

线型高分子，线型高分子是由长的骨架原子组成的，例如聚乙