

高分子概论

【日】 片山将道 著
朱树新等 译



GAOFENZIGAILUN

上海科学技术文献出版社

高 分 子 概 论

片山将道 著
朱树新 等译

上海科学出版社

高 分 子 概 论

片山将道 著

朱树新 等译

*

上海科学技术文献出版社出版
(上海武康路2号)

新华书店上海发行所发行
上海商务印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 13.125 字数 314,000

1983年1月第1版 1983年1月第1次印刷

印数: 1—5,450

书号: 15192·232 定价: 1.60 元

《科技新书目》39-272

序 言

本书主要是根据片山将道著的《高分子概论》1978年修订本译出的,还增译了垣内弘编著的《新基础高分子化学》1979年第二版的定向聚合和功能高分子等内容,为了不使内容过多,删去了《高分子概论》中的一些内容。

本书系一本教学用书,其特点是内容较全面,包括了高分子化学和高分子物理二部分内容,且取材较新。在分子化学方面系统地叙述了游离基聚合、离子聚合、配位聚合、开环聚合、缩聚和功能高分子;在分子物理方面介绍了分子固体和分子溶液的性质,分子的粘弹性和热性能等。

本书可作为高等院校有关专业的学生的教学参考书,也适合于从事分子合成、加工的技术人员学习之用。陈伯松同志和许景文同志参加了译稿总审,在此谨表谢意。

译 者

1982. 11.

目 录

1. 聚合反应概论	(1)
1.1 分子的概念	(1)
1.1.1 与分子有关的化学键	(1)
1.1.2 共价键的强度	(3)
1.2 高分子合成法的分类	(5)
1.2.1 加聚	(6)
1.2.2 转移聚合	(8)
1.2.3 开环聚合	(9)
1.2.4 缩聚	(9)
1.2.5 消去聚合	(10)
1.2.6 加成聚合	(11)
1.2.7 加成缩合	(11)
1.2.8 环化聚合	(12)
1.2.9 连锁反应和逐步反应的比较	(13)
1.2.10 工业上的应用例子	(14)
1.3 单体的结构和反应性	(17)
1.3.1 游离基和离子	(17)
1.3.2 双键的共振因素	(25)
1.3.3 高分子的耐热性及导电性和共振	(30)
1.3.4 双键的极性因素	(33)
1.3.5 空间位阻	(37)
1.3.6 共振和极性两效应(Alfrey-Price 的 Q, e 概念)	(39)
1.4 聚合方法	(41)
1.4.1 本体聚合	(42)

1.4.2 悬浮聚合	(43)
1.4.3 乳液聚合	(44)
1.4.4 溶液聚合	(47)
1.4.5 各种聚合法的比较	(48)
2. 游离基聚合	(49)
2.1 游离基聚合动力学	(49)
2.1.1 反应速度和活化能	(49)
2.1.2 游离基聚合历程	(53)
2.1.3 聚合速度式(1/2次方规律)	(56)
2.1.4 数均聚合度公式	(59)
2.1.5 1/2次方规律的指数	(60)
2.1.6 动力学链长与游离基的平均寿命	(63)
2.2 游离基聚合的链引发反应	(66)
2.2.1 热聚合	(66)
2.2.2 光引发聚合和辐射聚合	(68)
2.2.3 用热引发剂的聚合	(73)
2.2.4 引发剂效率	(76)
2.3 游离基聚合的链增长反应和链终止反应	(80)
2.3.1 头尾结构	(80)
2.3.2 活化能和聚合热	(80)
2.3.3 聚合最高温度	(84)
2.3.4 自动加速效应	(86)
2.3.5 环化聚合	(88)
2.3.6 添加物对过渡状态的作用	(90)
2.4 游离基聚合的链转移反应	(93)
2.4.1 链转移反应的概念	(93)
2.4.2 链转移反应的动力学	(95)
2.4.3 向聚合物的链转移	(97)
2.4.4 诱导期、缓聚作用、阻聚作用和聚合度调节剂	(99)

2.5 游离基共聚反应	(102)
2.5.1 共聚组成方程式	(102)
2.5.2 单体的竞聚率	(105)
2.5.3 单体竞聚率的求法	(108)
2.5.4 单体的竞聚率和 Alfrey-Price 的 Q, e 值	(110)
2.5.5 接枝共聚和嵌段共聚	(112)
3. 离子型聚合	(121)
3.1 烯烃单体的离子型聚合	(121)
3.1.1 离子聚合的概念	(121)
3.1.2 烯烃单体的游离基聚合与离子聚合的不同	(123)
3.1.3 阳离子聚合的特征	(127)
3.1.4 阴离子聚合的特征	(132)
3.2 环状化合物的开环聚合和羰基化合物的聚合	(138)
3.2.1 环状单体的聚合能力	(138)
3.2.2 醛的聚合	(140)
3.2.3 环醚的开环聚合	(142)
3.2.4 内酰胺及内酯的开环聚合	(146)
3.2.5 环状硅氧烷的开环聚合	(149)
3.2.6 环烯烃的开环聚合	(149)
4. 定向聚合	(150)
4.1 立构规整性聚合物的种类	(150)
4.2 定向聚合的统计处理	(152)
4.3 乙烯基单体的定向聚合	(157)
4.3.1 用游离基聚合生成的立构规整性聚合物	(157)
4.3.2 用离子聚合生成的立构规整性聚合物	(159)
4.3.3 用过渡金属催化剂产生的立构规整性聚合物	(165)
4.4 二烯烃及环状单体的定向聚合	(170)
5. 逐步聚合反应	(176)
5.1 缩聚反应	(176)

5.1.1 由缩聚得到的各种聚合物·····	(176)
5.1.2 缩聚反应的特征·····	(181)
5.1.3 关于凝胶结构·····	(185)
5.1.4 界面缩聚和溶液缩聚·····	(188)
5.2 加成聚合和转移聚合反应 ·····	(191)
5.2.1 由加成聚合得到的各种聚合物·····	(191)
5.2.2 加成聚合的基本反应·····	(193)
5.2.3 氢转移聚合·····	(196)
5.3 加成缩合反应 ·····	(200)
5.3.1 加成缩合的基本反应·····	(200)
5.3.2 酚醛树脂·····	(201)
6. 高分子的化学反应与功能性高分子 ·····	(206)
6.1 高分子的化学反应·····	(206)
6.2 功能性高分子·····	(209)
6.2.1 光敏性高分子·····	(210)
6.2.2 离子交换树脂·····	(211)
6.2.3 氧化还原高分子与高分子半导体·····	(212)
6.3 用高分子的合成反应·····	(214)
6.3.1 高分子试剂·····	(215)
6.3.2 高分子催化剂·····	(217)
6.3.3 固定化酶·····	(220)
6.3.4 作为反应支持台的高分子·····	(222)
6.4 作为酶模型的高分子催化剂·····	(226)
7. 高分子物理性能概论 ·····	(234)
7.1 高分子的概念·····	(234)
7.1.1 高分子的分类·····	(234)
7.1.2 高分子的基本结构单元和聚合度·····	(236)
7.1.3 聚合物的一般物理性质·····	(238)
7.2 多分散性和平均分子量·····	(240)

7.2.1 平均分子量	(240)
7.2.2 分级方法	(244)
7.2.3 分子量分布曲线的绘制	(247)
8. 聚合物固体的性质	(249)
8.1 聚合物的分子结构和物理性能	(249)
8.1.1 分子量和强度	(250)
8.1.2 分子间力的作用	(252)
8.1.3 聚合物的结晶形态	(257)
8.1.4 聚合物的性能和分子结构	(260)
8.2 聚合物固体的微细组织	(264)
8.2.1 断面的形状	(264)
8.2.2 层状结构	(267)
8.2.3 空隙和原纤维	(269)
8.2.4 缨状微束和横次序	(272)
8.2.5 球晶	(274)
8.2.6 单晶	(278)
8.3 微细组织及其研究方法	(280)
8.3.1 光学显微镜	(281)
8.3.2 电子显微镜	(284)
8.3.3 X射线衍射与电子射线衍射	(286)
8.3.4 红外吸收光谱	(303)
8.3.5 核磁共振吸收和电子自旋共振吸收	(308)
8.3.6 差热分析	(312)
8.3.7 结晶度、取向度与物理性能之间的关系	(313)
9. 高分子溶液的性质	(315)
9.1 高分子溶液的概念	(315)
9.1.1 对理想溶液的偏离	(315)
9.1.2 高分子在溶液中的状态	(317)
9.1.3 焓和熵	(320)

9.1.4 溶解的热力学	(324)
9.2 溶解能力	(328)
9.2.1 内聚能密度和溶度参数	(328)
9.2.2 聚合物-溶剂相互作用参数	(333)
9.2.3 溶胀度	(335)
9.3 测定高聚物分子量的方法	(336)
9.3.1 稀溶液粘度法	(336)
9.3.2 渗透压法	(341)
9.3.3 光散射法	(343)
9.3.4 超离心沉降法	(345)
9.4 浓溶液的粘度	(347)
9.4.1 浓溶液粘度对浓度的依赖性	(347)
9.4.2 浓溶液粘度和分子量的关系	(349)
9.4.3 浓溶液粘度对温度的依赖性	(350)
9.4.4 熔融指数和熔融张力	(352)
9.5 高分子溶液的特殊性	(352)
9.5.1 非牛顿流体	(352)
9.5.2 内粘度和可纺性	(354)
9.5.3 Weissenberg 效应和 Barus 效应	(356)
9.5.4 触变性和膨胀性	(357)
9.5.5 增塑剂	(358)
9.5.6 高分子电解质溶液	(361)
10. 粘弹性	(364)
10.1 粘弹性模型	(364)
10.1.1 Maxwell 模型和 Voigt 模型	(364)
10.1.2 松弛时间(M模型的应力松弛)	(366)
10.1.3 推迟时间(V模型的蠕变)	(367)
10.1.4 四元件模型	(369)
10.1.5 四元件模型的蠕变	(370)

10.2 外力引起的物体形变·····	(371)
10.2.1 应力-应变曲线·····	(371)
10.2.2 橡胶弹性·····	(374)
10.2.3 松弛谱·····	(379)
11. 高分子固体的热性能 ·····	(383)
11.1 转变温度·····	(383)
11.1.1 高分子化合物的分子热运动·····	(383)
11.1.2 高分子化合物的熔点·····	(385)
11.1.3 玻璃化温度·····	(388)
11.1.4 熔点和玻璃化温度的关系·····	(391)
11.1.5 迭合曲线·····	(393)
11.2 热处理和拉伸·····	(396)
11.2.1 结晶速度和结晶温度·····	(396)
11.2.2 均匀拉伸和缩颈·····	(398)
11.2.3 拉伸温度和热处理温度·····	(401)

1. 聚合反应概论

1.1 分子的概念

1.1.1 与分子有关的化学键

图 1.1 所示是普通有机化合物的分子量和化合物数量的关系。可以看出, 普通有机化合物的分子量大都是在 500 以下。但高分子的分子量是以万为单位的。因此可以以分子量几千这一过渡区为界, 分成普通有机化合物和高分子两大类。普通有机化合物相对于高分子而言, 可称为低分子。

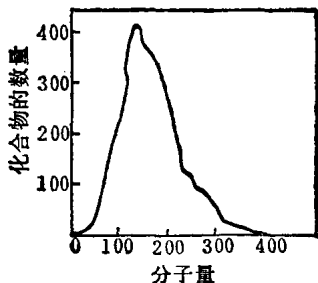
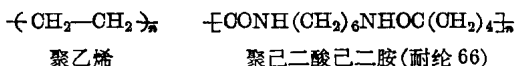


图 1.1 分子量和化合物的数量

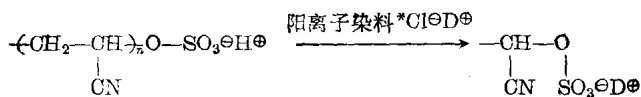
本章讨论从低分子变成高分子的方法。基本观点是在普通化学中已学过的理论, 电子转移和电子偏置等起主要作用。

大致说来化学键将原子与原子结合形成分子, 或形成如晶体那样的聚集体, 或形成金属, 故有共价键、离子键、金属键三种, 若再加上配位键一共就有四种之多。

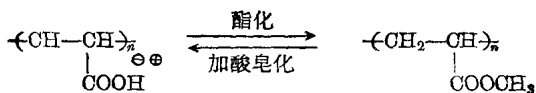
高分子正如下面例子所示, 本质上是由共价键结合而成的。



如存在于高分子端基或侧链上的离子键, 虽不起实质性作用, 但也起重要作用。



聚丙烯腈的端基



聚丙烯酸

聚丙烯酸甲酯

(溶于水,但不溶于有机溶剂)

(溶于有机溶剂,但不溶于水)

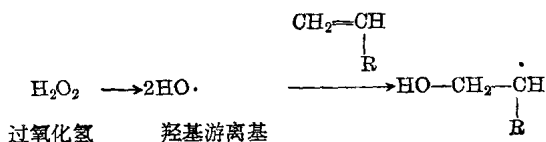
所谓不起实质性作用,意思是指即使由于某些原因而没有这种离子键,但仍旧是高分子,其分子量也不受大的影响。

此外,配位键在耐热性高分子,导电性高分子,聚合引发机理等各个方面也是重要的。

只有金属键关系不大,但作为工业材料用的高分子与金属作比较研究的机会颇多,而且金属键和聚合引发机理等也有关系,因此也是必须加以学习的一种化学键。

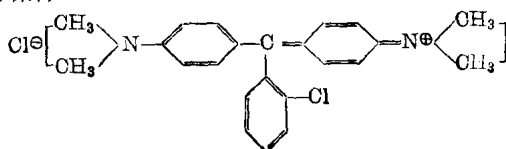
高分子本质上的键是共价键,业已上述,但形成这种共价键的化学反应,有游离基反应和离子反应。

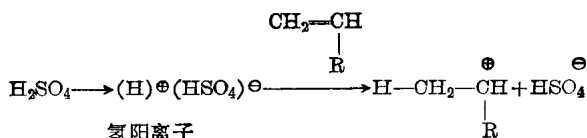
游离基反应



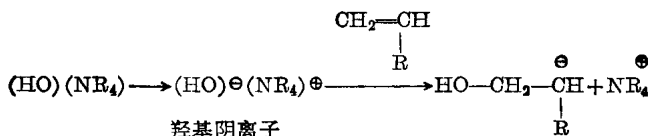
阳离子反应

* 阳离子染料





阴离子反应



这几种反应都是因电子的转移或偏置而发生的。

1.1.2 共价键的强度

构成高分子的各原子，主要以共价键相联结，现就这种键的强度加以研究一下。

键能是分子内原子之间的键强度，它为 30~200 千卡/克分子，如表 1.1 所示。因此，为了要断裂这种原子间的键，需要从外部给予与此相同的能量。

表 1.1 分子的键能 (25°C) (千卡/克分子)

H—H	104	C—C	83	O—O	85.5
H—F	134	C=O	146	O—O ^a	166
H—Cl	102	O≡C	200	C=O ^b	176
H—Br	87	N—N	39	C=O ^c	179
H—I	71	N=N	100	H—C	99
F—F	36	N≡N	225	H—N	93
Cl—Cl	57	C—N	73	H—O	110
Br—Br	45	C=N	147	O—O	37
I—I	36	C≡N	213	S—S	60

a: 甲醛的数值; b: 其他醛类的数值; c: 酮类的数值。

蒸发热主要是克服构成液体的各分子间相互作用的分子间

力, 是将各分子分离所需要的能量, 如表 1.2 所示, 它为 2~10 千卡/克分子。

表 1.2 有机化合物的蒸发热

物 质	分 子 式	蒸发热(千卡/克分子)
甲烷	CH_4	2.3
乙烷	C_2H_6	3.9
氯甲烷	CH_3Cl	4.7
甲醇	CH_3OH	9.2
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	10.4
丙烷	C_3H_8	4.5
氯仿	CHCl_3	8.0
醋酸	CH_3COOH	5.0
异丁烷	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	5.5
正丁烷	C_4H_{10}	5.6
乙醚	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	7.0
萘	C_{10}H_8	9.7
正癸烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	8.5

分子间力是一个分子的各原子团与另一个分子的各原子团之间作用力的总和。例如, 可认为烷烃的蒸发热随着碳原子数目的增加, 按 2.3 千卡/克分子 $\times$ (碳原子数) 的关系增加。图 1.2 表示了 $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+2}$ 的 x 数和沸点及熔点的关系。沸点随着 x 的

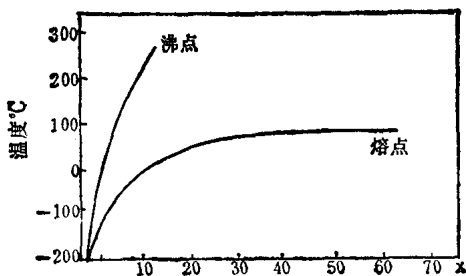
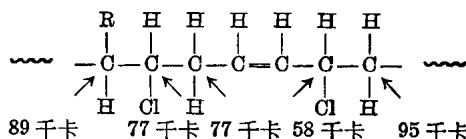


图 1.2 $n\text{-C}_x\text{H}_{2x+2}$ 的熔点和沸点

增加而增高,而熔点几乎成为一定值。在这一同系物中, α 非常大的物质是聚乙烯,其熔点在一定值的延长线上,应为 137°C ,蒸气压为 0。且可想像聚乙烯的沸点接近有机化合物的分解温度。

如对低分子进行加热,首先由于少量的能量使分子间力变弱而熔融,若再提高温度,用相当于蒸发热的能量来克服分子间力而蒸发。如再加更多的能量且超过键能,则共价键发生断裂而分解。在高分子场合,结构单元中原子团的分子间力小,但因分子量非常大,所以整个高分子的分子间力就变得非常大了,这一分子间力的数值较键能大很多。其结果是高分子即使在高度减压下,还未蒸发已发生热分解。

共价键用另外的表示方法则为 $A:B$ ($\cdot$ 表示电子), A 和 B 共有 2 个电子而键合。如给予和该共价键的键能相当的能量,则 A 和 B 就分离(分解成 $A\cdot$ 和 $B\cdot$ 。这时 $\cdot$ 是自由电子, $A\cdot$ 和 $B\cdot$ 称为游离基。键能的大小受到原子种类和相邻键的影响。例如,脱去一部分氯化氢的聚氯乙烯的分子结构和键能如下所示。

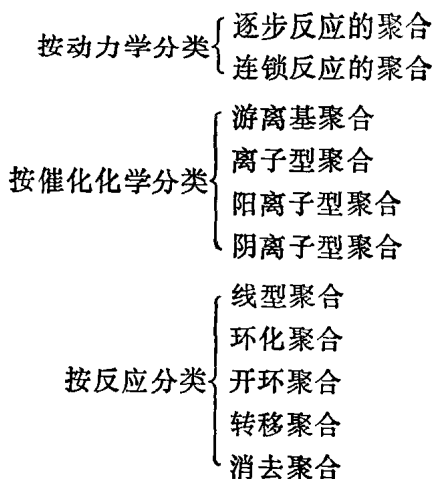


作为加入的能量,除热以外,还可利用光、高能射线和声波等。例如紫外线($2537\text{\AA}$)的能量为 110 千卡/克分子,所以 $\text{O}-\text{O}$ 键(键能为 37 千卡/克分子)很容易断裂。

1.2 高分子合成法的分类

关于高分子合成的分类方法正在作各种尝试,但从反应形

式着眼,可分类如下:



在本书中大致分为加聚、缩聚、开环聚合、转移聚合(包括氢转移聚合)、消去聚合、加成聚合、加成缩合、环化聚合等,并分别对这些聚合反应的概念加以论述。工业上将上述几种反应配合一起来制造一种产品的例子也颇多。

1.2.1 加 聚

分子中具有碳—碳双键的烯烃、乙烯基化合物、烯丙基化合物,具有醛、酮那样的碳—氧双键的化合物,还有某些环状化合物等,受光、热、射线、引发剂或催化剂等作用而引起反应,并进行连锁聚合反应。聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯以及聚甲基丙烯酸甲酯等等这类与日常生活十分有关的高分子,就是用这种方法制成的。

加聚反应如下列所示。

游离基聚合