

# 聚合反应 热力学

泽田秀雄 著

科学出版社

# 聚合反应热力学

泽田秀雄 著

阎海科 金士九 译

胡日恒 漆宗能 校

## 内 容 简 介

聚合反应热力学是飞速发展的高分子科学的重要组成部分，本书全面、系统地对此进行了论述。全书共分十二章，前两章介绍了聚合反应热力学的基本理论，第三至七章分别论述各类聚合反应的热力学，第八章讨论平衡聚合反应热力学，第九章和第十章论述共聚反应热力学，最后两章是有关降解和其它一些聚合反应的热力学。本书内容较为丰富，编排自成体系，并收集了大量的聚合热力学数据和资料，不仅可作为聚合热力学的优秀入门书籍，而且也可作为查找热力学数据的手册。

本书主要供从事高分子科学研究的科学工作者和工程技术人员、阅读，也可作为大学高分子专业及其它有关专业的教学参考书。

Hideo Sawada

### THERMODYNAMICS OF POLYMERIZATION

Marcel Dekker, 1976

### 聚合反应热力学

泽田秀雄 著

阎海科 金士九 译

胡日恒 漆宗能 校

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1985年8月第一版 开本：787×1092 1/32

1985年8月第一次印刷 印张：12 1/2

印数：0001—6,000 字数：278,000

统一书号：13031·2933

本社书号：3879·13-4

定价：2.95元

## 中译本序

《聚合反应热力学》一书系泽田秀雄 (Hideo Sawada) 所著。内容大致分为五个部分：第一部分介绍聚合反应热力学的基本理论；第二部分分述各种不同类型聚合反应的热力学；第三部分讨论平衡聚合反应热力学；第四部分涉及有关共聚反应热力学；最后一部分叙述高聚物的降解热力学。本书内容比较全面，是这一领域的一本专著。通过此书，可以了解聚合反应热力学业已取得的成就以及此领域之发展趋势。本书主要文献引至七十年代中期，因此也是一部有用的文献资料手册。该书自成体系，只要具备初步的热力学及高聚物知识，即可阅读。所以，该书无论对高分子专业研究者、工程技术人员、教师还是对大专院校高分子专业的学生都有参考价值。

虽然关于高聚物性能的热力学研究，已取得了不少的成就，但对聚合反应热力学的研究，却多少是被忽视的一个领域。只在近年来，它才得到较多的注意与发展，人们才认识到它在理解聚合反应过程所起的重要作用。例如，聚合反应的极限温度，是由体系的热力学平衡性质所规定的，它们与聚合反应活性中心的性质和聚合反应机理无关。平衡聚合反应中的分子量分布，从热力学观点研究，也取得重要的成果。我们希望通过此书，能引起读者的兴趣，把热力学方法应用到他们所从事的聚合反应中去，从而促进这一领域的发展。

胡日恒

## 译者的话

聚合反应热力学是飞速发展的高分子科学的重要组成部分。本书是世界上第一部全面系统地论述聚合反应热力学的专著。我国从事高分子化学和高分子物理研究工作以及从事聚合物生产、改性、推广应用等工作的人员很多，但其中致力于聚合热力学方面研究的却寥寥无几。本书中译本的出版第一次把聚合热力学的进展状况展现在广大读者面前。书中又提供了大量的数据和参考文献，我们希望它能促进我国深入开展聚合热力学方面的研究。

本书作者泽田秀雄是日本人，原书是用英文书写的，书中的人名及所列文献全用英文，我们在翻译时只好保留不变。日文和俄文等文献用英文书写给读者查找带来不便，这是译本的不足之处。此外，书中所引用的符号、公式和数据多系直接来自文献，所以不很统一，除明显错误之处我们加以改正以外，一般均按原文。希望读者注意。

本书的翻译得到胡日恒研究员的指导，他和漆宗能副研究员最后对全书进行了校对和订正。王有槐、谈夫副研究员以及胡粹青、陈德文、张启元、安绪武、李祥云、陈爱通等同志在百忙中分别审阅了本书的有关章节，并提出了很多宝贵意见，我们对此表示衷心的感谢。由于译者水平有限，错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

阎海科 金士九

## 原 序

为什么会发生聚合反应？对这个简单的问题的完善的回答需要考虑：(1)官能度的概念，(2)聚合反应的动力学，以及(3)聚合体系的热力学。前两个方面是大多数聚合物科学家所熟悉的。40年前由Carothers提出的官能度概念是对了解高聚物为什么是由双官能分子生成，而不是由那些单官能分子生成的最基础的概念。许多聚合动力学的研究使我们聚合机理有了相当深入的认识；并使我们用这些知识来解释分子量分布的性质。在许多场合，动力学的研究已用作提高我们认识物理有机原理的途径。在某些情况下，为使工业反应器的设计达到预期的目的可以利用动力学知识。在大量的聚合物基础教科书中，任何一本都对聚合反应动力学给予了充分的描述。

而热力学的情况又如何呢？对十本基础聚合物教科书的调查(很不科学的)表明，其中只有三本在索引中列出了“聚合反应热力学”，而对此课题只用了一、二页的篇幅；另外两本是顺便点一下“反应热”。确实，不触及这一领域可能是由于在我们青年时代所形成的对热力学惧怕心理的反映。任何不包括热力学的有关聚合的论述必定是不完全的。事实上，对某些体系不包括热力学的论述是不可能的。让我们来研究几个特殊例子，其中对聚合反应热力学的一些考虑是至关重要的。

所有的烯类聚合都是放热的。因此，聚合反应器的设计必须考虑要么是充分地进行热交换，要么是非等温操作。如

果选择后者，则对聚合物分子量随温度变化的影响就必须加以注意。

一些廉价单体，它们的聚合物具有所需要的物理性质，但却没有达到我们所希望的工业上的成功。 $\alpha$ -甲基苯乙烯就是一个很好的例子。在  $65^{\circ}\text{C}$  以上(常压下)，由于热力学的原因它不能聚合。这个温度通常称为“上限温度”，它只能根据聚合焓和聚合熵的比值来理解。压力怎样改变上限温度呢？这可以用 Clapeyron 方程和聚合时体积变化的知识来加以回答。

硫，在一些地区是极丰富的，它能够通过开环反应生成一种有趣的聚合物。但是，这个聚合物只能在加热到“下限温度” $180^{\circ}\text{C}$  以上时才可能生成。欲了解这个现象以及了解在“下限温度”以下硫的解聚，只有通过热力学才是可能的；任何时候如果要在聚硫的实际应用方面有所成就，这样的了解都是必要的。

许多聚合物是用醛或酮通过它们的羰基双键聚合而成的。丙酮为什么不行呢？它的氧换成碳而构成的类似物，异丁烯，聚合得相当好，但丙酮却有一个非常低的上限温度。丙酮能够同其它具有较高上限温度的醛类很好地共聚吗？共聚中上限温度的性质又是什么？

残留在聚合物中的痕量单体可能是由于转化平衡量的结果，或是由于对给定引发剂量而言反应时间不足的结果。后者是由聚合动力学决定的，而前者是由聚合热力学决定的。如果残留单体量对聚合物的性质(物理的或生理的)是重要的，而要想找出除去它们的方法，则显然须知道它们存在的原因。如果它是一个平衡量，仅仅延长反应时间还不能降低单体的浓度。事实上，对烯类单体降低聚合温度就可以做到这一点。所以，热力学问题的解决和动力学问题的解决是截然不

同的。

这些只不过是少数几个需要聚合热力学知识来解决聚合问题的例子。在本书中，泽田秀雄博士对热力学在进一步充分了解聚合作用方面所必然要起的作用给予了清楚的阐述。

泽田秀雄博士的开拓工作包括平衡现象和各种聚合反应的活化能以及它们对聚合过程的影响。他的论述着重烯类单体的自由基聚合和离子聚合，但也不限于此，还包括缩聚、开环聚合和降解。

这本书不仅可以作为关于热力学在聚合中的作用的优秀入门书籍，而且还可以作为热力学数据来源的一本基本参考书。

K. F. 奥德里斯科尔  
Waterloo 大学化工系



## 前 言

近年来,有关聚合反应热力学的研究发展得很快,并且发现了许多新的现象. 现已感到热力学在了解聚合过程中所起的作用比通常认识到的更为重要. 然而,还没有一本提供详细研究这一课题的现代专论. 本书力图阐述这方面的研究工作. 它是发表在1969—1974年间的“*Reviews in Macromolecular Chemistry*”上的关于聚合热力学的一组评论的扩编.

本书适合于从事这一领域的化学家和化学工程人员、非本专业的但又想了解一些这一课题内容的研究人员,以及希望深入了解聚合反应的从事聚合方面工作的技术人员阅读. 此外,本书还可以作为研究生或大学高年级学生的教科书.

考虑到书的篇幅有限,略去了详细的实验技术,但参考文献仍都列出,以便查找. 本书每一章都是作为独立单元来写的,所以可以在无须参考其它章节的情况下进行阅读. 这样,不可避免地在各章之间略微有些重复.

本书是这样编排的:前两章概述了聚合反应的基础热力学. 它将成为了解全书的工具. 第三章到第七章描述各类聚合反应的热力学概貌,第八章则着重讨论聚合物和单体处于平衡时的平衡聚合热力学. 第九章和第十章所研究的课题,共聚热力学,大概是本书所包括的内容中发展得最迅速的,因为现在尚处于形成阶段. 最后两章论述降解热力学和其它一些聚合反应的热力学.

在最后定稿期间,虽然聚合热力学诸方面的主要趋向尚

无变化,但研究仍在稳步进展。为使本书具有最新的发展成果,在最后的补遗中列出了新的重要的参考文献。这样,读者就容易查阅与各章有关的最新文献。

目前,书中所专心致力阐述的聚合热力学刚开始系统地用于解决当前聚合反应中的问题。希望读者能把热力学用到你所感兴趣的各种聚合领域中去,从而促进它的发展。

我特别要感谢 Waterloo 大学 K. F. O'Driscoll 教授,他读了草稿之后提出了很多宝贵的建议,以及他作为本书的主编写了珍贵的序言。此外,我还对 Daicel 有限公司的管理部门应允我写此书,以及对大阪大学 H. Fujita 和 S. Murahashi 教授的关心和提出宝贵的意见表示感谢。最后,我要感谢我的妻子,没有她的经常不断的鼓励,这本书也是不能写成的。

泽田秀雄

# 目 录

<b>第一章 概论</b> .....	1
I. 上限温度的概念 .....	1
A. 热力学方法 .....	1
B. 动力学方法 .....	2
C. 上限温度的测定 .....	8
II. 聚合熵和聚合自由能的变化 .....	9
A. 聚合熵 .....	9
B. 聚合熵的测定 .....	11
C. 聚合自由能的变化 .....	18
参考文献 .....	24
<b>第二章 聚合热</b> .....	27
I. 一般概况 .....	27
A. 断裂重键 .....	27
B. 共振 .....	28
C. 空间张力 .....	29
II. 聚合热的变化 .....	29
A. 聚合物中的空间张力 .....	30
B. 共轭和超共轭作用 .....	33
C. 氢键和溶剂化作用 .....	34
III. 聚合热的经验估算 .....	35
参考文献 .....	36
附录 各种单体的聚合热 .....	38
<b>第三章 阴离子聚合</b> .....	47
I. 引言 .....	47

II. 引发	47
III. 链增长	50
IV. 离子对和自由离子	56
参考文献	63
<b>第四章 阳离子聚合</b>	<b>67</b>
I. 一般概况	67
II. 正碳离子的生成	69
A. 电离势	69
B. 质子亲合势	71
C. 酸度	73
D. 生成正碳离子的自由能变化	74
E. 离子和离子对	76
F. 溶剂化能	78
III. 阳离子聚合的引发	80
A. 用氢卤酸引发反应的能量研究	80
B. 用 Lewis 酸进行阳离子聚合时的催化活性	82
IV. 阳离子聚合的链增长	82
A. 能量的考虑	82
B. 阳离子与烯烃的反应热	85
C. 链增长反应的活化焓变	88
D. 生成两性离子的热力学	90
V. 链的转移和终止	91
参考文献	92
<b>第五章 自由基聚合</b>	<b>94</b>
I. 一般概况	94
A. 自由基聚合的能量考虑	94
B. 聚合度	95
C. 基元反应的活化能	97
II. 自由基的产生	98

III. 链增长反应 .....	102
A. Polanyi 关系 .....	102
B. 反应活性和聚合热 .....	103
C. 上限温度 .....	106
IV. 自由基的相互作用 .....	107
A. 结合反应和歧化反应 .....	107
B. 小的碳氢化合物自由基的相互作用 .....	107
C. 大的碳氢化合物自由基的相互作用 .....	109
D. 某些大的自由基的相互作用 .....	110
V. 聚乙烯和聚四氟乙烯的生成自由能 .....	112
A. 聚乙烯合成的自由能 .....	112
B. 聚四氟乙烯合成的自由能 .....	118
参考文献 .....	121
<b>第六章 缩聚 .....</b>	<b>123</b>
I. 一般概况 .....	123
II. 聚合度 .....	123
III. 平衡常数 .....	124
IV. 缩聚反应中环的生成 .....	130
参考文献 .....	130
<b>第七章 开环聚合 .....</b>	<b>131</b>
I. 概况 .....	131
II. 同素环化物 .....	131
A. 角张力 .....	131
B. 构象张力和跨环张力 .....	141
C. 侧基的空间效应 .....	142
III. 杂环化合物 .....	144
A. 环醚 .....	146
B. 内酰胺 .....	148
C. 内酯 .....	149

D. 各种杂环化合物	151
参考文献	151
<b>第八章 平衡聚合</b>	<b>153</b>
I. 平衡聚合的可能类型	153
II. 平衡聚合的若干具体例子的研究	160
A. 烯类聚合反应	161
B. 开环聚合反应	164
C. 醛类聚合反应	179
III. 平衡聚合中的转变现象	181
IV. 分子量的分布	187
A. 平衡聚合反应	187
B. 活性聚合反应	194
V. 平衡聚合的热力学	197
参考文献	202
<b>第九章 共聚 (一)</b>	<b>207</b>
I. 二元共聚的一般理论	207
A. 共聚热	207
B. 共聚熵	214
C. 平衡序列分布	217
D. 二元共聚体系中自由能的变化	223
E. 平衡单体浓度	231
F. 倒数第二单元效应	236
II. 二元共聚体系的聚合度和共聚物组成	237
A. 聚合度	237
B. 共聚物组成方程	241
III. 多元共聚	256
A. 三元共聚热	256
B. 多元共聚的一般理论	261
参考文献	263

第十章 共聚 (二)	266
I. 自由基共聚	266
A. 共聚热	266
B. 上限温度	271
C. Q-e 模式	274
D. 取代基效应	276
E. 聚合温度的影响	279
F. 溶剂的影响	283
II. 离子共聚	285
A. 能量特性	285
B. 反应活性	289
C. 聚合温度的影响	291
III. 其它各种共聚	293
A. 开环共聚	293
B. 其它各种共聚	295
参考文献	300
第十一章 聚合物的降解	306
I. 一般概况	306
II. 上限温度和分解温度	310
III. 解聚反应的能量理论	312
IV. 熵的考虑	317
参考文献	318
第十二章 特殊的课题	320
I. 定向聚合	320
A. 立构规整性	320
B. 有规立构键接的能量理论	322
C. 间同和全同键接的热力学	330
II. 高压聚合	336
A. 高压聚合的一般理论	336

B. 压力对聚合速度的影响 .....	343
C. 压力对单体竞聚率的影响 .....	346
D. 压力对聚合物立构规整性的影响 .....	346
III. 在固态和有序排列态中的聚合 .....	348
参考文献 .....	352
补遗 .....	356
题目索引 .....	372



# 第一章 概 论

## I. 上限温度的概念

### A. 热力学方法

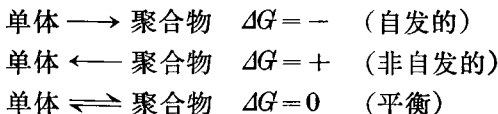
将体系在温度  $T$  时的 Gibbs 自由能定义为

$$G = H - TS \quad (1)$$

式中  $H$ ,  $S$  是体系的焓和熵。因此任何聚合反应的自由能变化将为

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{聚合物}} - G_{\text{单体}} \\ &= H_{\text{聚合物}} - H_{\text{单体}} - T(S_{\text{聚合物}} - S_{\text{单体}}) \\ &= \Delta H_p - T \Delta S \end{aligned} \quad (2)$$

当聚合物的自由能比初始单体的自由能低时，聚合反应可以自发发生， $\Delta G$  的符号为负。因此，正符号的  $\Delta G$  意味着聚合不属自发的。当体系在某一临界温度处于平衡时，没有聚合倾向，所以， $\Delta G = 0^{[1-8]}$ 。此温度被称为上限温度(ceiling temperature)。聚合自由能变化的三种可能情况可概述如下：



在上限温度  $T_c$  时， $\Delta G = 0$ ，因此

$$T_c = \Delta H_p / \Delta S_p \quad (3)$$

式中  $\Delta H_p$ ,  $\Delta S_p$  是每个单体单元的焓变和熵变。当聚合物链很长时，这些量与聚合热和聚合熵变相同。如果标准态是指