



科学版 XUEXI ZHIDAO XILIE
学习指导系列

高分子科学

萧聪明 编著

基础



科学出版社



高分子科学

—— 基础 ——

基础

教育部教材

科学版学习指导系列

高分子科学基础

萧聪明 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以问答的方式,层层递进、互相联系地将高分子化学和高分子物理的核心内容有机地串联起来,将聚合物的制备、结构和性质以及它们之间的关系,设计成一个又一个问题的思考、分析与探究。本书在阐述高分子化学和高分子物理基本概念和知识的过程中,逐步渗透思索性学习方式,以期使读者养成分析、联系和归纳的思维习惯,扎实地掌握并灵活地运用高分子基础知识。

本书可作为高等院校高分子及相关专业高分子化学和高分子物理课程的教材或参考书,也适合旨在复习、提高的读者阅读,还可供从事高分子材料研发和应用的工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学基础/萧聪明编著. —北京:科学出版社,2014

(科学版学习指导系列)

ISBN 978-7-03-042010-7

I. ①高… II. ①萧… III. ①高分子材料-问题解答 IV. ①TB324-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 223735 号

责任编辑:裴 育 王晓丽 / 责任校对:桂伟利

责任印制:肖 兴 / 封面设计:蓝正设计

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 10 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 10 月第一次印刷 印张:11 1/4

字数:226 000

定价:50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

从日常生活到科学研究等领域,高分子材料扮演了各种各样的角色。因此,有效地学习、灵活地应用高分子科学的基础知识和思考方法,对于更好地发挥高分子化合物的作用,开发出更为合适或者具有特定功能的高分子材料,很有帮助。

知识的学习和讲授应当有不同的方法和方式,以适合不同类型的人。现有的高分子化学和高分子物理教材,各有特点与侧重,一般均采用叙述的方式,章节之间存在明显的界限。读者极可能只是被动地吸收,要是再浅尝辄止,得到的就可能是一些零星碎片。

执教以来,作者总是在琢磨如何有效地讲授高分子科学的基础知识,并将思索偶得付诸教学实践,反复揣摩。2012年,在科学出版社的帮助下,出版了《高分子物理导读》一书。两年来,得到了一些读者的鼓励,问答方式对于他们颇为新奇,基本概念和知识点的互串有助于他们加深印象。其实,多年来作者在讲授高分子化学时,也试图采用问答方式将主要内容串联成一体。在与科学出版社编辑交流之后,作者决定将这些年的心得和积累整理出来,并与适当修正的《高分子物理导读》汇集,编撰成而今的《高分子科学基础》。

高分子和小分子之间存在着明显的差异,也有相通之处。那么,为何不以此为切入点探究高分子的制备方法?实际上,链式聚合和逐步聚合都是由小分子化合物获得聚合物的过程。因此,对单体的要求、单体聚合条件及其原理、产物的相对分子质量大小及其调控等,是这两大类聚合必然要解决的问题。从另一个角度看,逐步聚合其实也是大分子单体的聚合过程。也就是说,用来制备聚合物的大分子化学反应可以与前两种制备方法联成一体。于是,高分子化学的基础知识也可以由问答循环互联起来。

高分子化学关注结构单元如何键接成链,高分子物理关注结构单元键接而成的链形成哪些层次的结构、其与外界条件如何一同影响聚合物的性能,这些可由“内”、“外”两个字生长成一张互联网。换言之,高分子科学的基础知识可融汇为一系列的问答。

最后,对于如何运用这些高分子基本知识点、如何提升和深入,本书结合若干实例对高分子继续问答,再次将读者引导至作者提倡的思路,以改变被动接受的学习习惯。期待这一个又一个的问答,能触发读者内心深处的求知、求新之灵通。

限于水平,作者设计的问答串可能存在瑕疵,期待的目标和实际效果也许不

符,书中的不妥之处在所难免,尚请读者尤其是方家耐心读下去,并惠赐高见。

作者对高分子的认识和探究,得益于诸多前辈、同行乃至曾经指导过的学生。本书吸纳了诸多高分子科学相关书籍和期刊的知识与智慧;本书的付梓得到了科学出版社的倾力帮助。在此表示衷心的感谢!

作 者

xcml963@126.com

2014年5月



目 录

前言

第 1 章 引言	1
1.1 为什么阅读本书	1
1.2 你准备好了吗	1
1.3 什么是高分子	1
1.4 高分子的含义是什么	2
1.5 高分子的相对分子质量是否有特别之处	3
1.6 高分子的长链有怎样的结构	3
1.7 高分子科学基础的主要内容是什么	4
第 2 章 链式聚合	5
2.1 单体有怎样的结构特征	5
2.2 不饱和单体如何转化为聚合物	5
2.3 链式聚合有何特征	5
2.4 链式聚合类型与单体结构的关系是什么	6
2.5 自由基聚合	7
2.5.1 哪些单体能发生自由基聚合	7
2.5.2 小分子单体是如何进行自由基聚合的	7
2.5.3 单体自由基是怎样形成的	7
2.5.4 常用引发剂的引发过程是怎样的	8
2.5.5 单体自由基如何与单体结合生成链	9
2.5.6 活性链之间发生什么反应	10
2.5.7 链自由基还能否与体系中的其他物质发生反应	11
2.5.8 自由基聚合的反应速率如何计算	11
2.5.9 如何求得高分子的聚合度	13
2.6 离子聚合	15
2.6.1 哪些单体适合离子聚合	15
2.6.2 离子聚合的活性中心有何特征	15
2.6.3 离子聚合采用什么引发剂	16
2.6.4 离子聚合的活性中心是如何形成的	16
2.6.5 阴、阳离子活性中心与单体的加成反应是否重复进行	17

2.6.6	离子聚合的分子链是如何形成的	18
2.6.7	如何计算离子聚合的聚合度	20
2.7	配位聚合	22
2.7.1	还有哪些活性中心适于单体进行链式聚合	22
2.7.2	什么样的化合物能够提供配位的空位	22
2.7.3	活性中心是如何形成的	22
2.7.4	定向聚合是如何实现的	23
2.7.5	哪些单体适合进行配位聚合	23
2.7.6	配位聚合是否为链式聚合	24
2.8	共聚	25
2.8.1	可能形成哪几类共聚物	25
2.8.2	制备共聚物的反应有哪些	26
2.8.3	自由基共聚反应是如何发生的	26
2.8.4	如何求得共聚物组成	27
2.8.5	如何判断共聚物的类型	28
2.8.6	如何判断单体和自由基的相对活性	29
2.8.7	离子共聚和自由基共聚有何异同	29
第3章	逐步聚合	31
3.1	逐步聚合和链式聚合有何异同	31
3.2	什么样的官能团反应可以生成高分子	32
3.3	缩聚是如何发生的	32
3.4	不同反应体系可能发生哪些类型的缩聚	32
3.5	线型缩聚是如何发生的	33
3.6	逐步缩聚反应能够进行到什么程度	33
3.7	如何控制线型缩聚物的相对分子质量	34
3.8	体型缩聚又是如何发生的	35
3.9	是否还有其他逐步聚合反应	36
第4章	大分子化学反应	38
4.1	大分子能否作为单体	38
4.2	聚合物可以发生哪些化学反应	38
4.3	聚合物发生化学反应的后果是什么	38
4.4	聚合物发生化学反应后,分子链如何变化	39
4.5	聚合物化学反应与小分子化学反应有何异同	39
4.6	聚合物化学反应如何发生	40

第5章 高分子链的结构	46
5.1 高分子链的结构是怎样的	46
5.2 高分子链的近程结构	47
5.2.1 从何开始认识、了解高分子链的结构	47
5.2.2 常见的重复结构单元及相应聚合物的性质有什么特点	47
5.2.3 侧基是否会影响重复结构单元之间连接形成高分子链	48
5.2.4 如何确定结构单元之间按哪种方式链接	49
5.2.5 结构单元的链接方式对聚合物性能有什么影响	49
5.2.6 取代基还可能怎样影响高分子链的结构	49
5.2.7 结构单元含有孤立双键, 聚合物分子链的结构又将如何	50
5.2.8 结构单元之间可能以几个方向互相链接成链	51
5.2.9 可否由不同的结构单元链接形成高分子长链	51
5.3 高分子链的远程结构	53
5.3.1 单个分子链的大小如何表示	53
5.3.2 高分子链的构象是怎么产生的	53
5.3.3 高分子链中单键内旋转难易程度与哪些因素有关	54
5.3.4 高分子链构象的变化如何描述	54
5.3.5 可否用物理量表示高分子链的柔顺性大小	55
5.3.6 高分子链的柔顺性与其结构之间存在什么关系	56
5.3.7 可用什么模型描述高分子链的柔顺性	56
5.3.8 高分子链的柔顺性对聚合物的哪些性能产生影响	57
第6章 高分子链的聚集态结构	58
6.1 链与链之间	58
6.1.1 大量的同一种分子链凝聚成怎样的结构	58
6.1.2 高分子的聚集态结构是如何形成的	58
6.1.3 聚合物是如何保持其聚集态结构的	58
6.1.4 高分子链之间相互作用大小如何衡量	59
6.1.5 聚合物最常见的聚集态结构是什么	59
6.2 晶态与非晶态	59
6.2.1 什么样的聚合物具有非晶态结构	60
6.2.2 非晶态结构中分子链是如何排列的	60
6.2.3 晶态结构中分子链又是如何排列的	61
6.2.4 晶态结构中分子链究竟是如何排列的	63
6.2.5 高分子链有序排列后形成怎样的结晶	63
6.2.6 什么样的高分子链可以规整排列而结晶	64

6.2.7	具备结晶能力的聚合物在一定时间内能否结晶	65
6.2.8	聚合物的结晶过程不同于小分子,其熔融过程可有什么不同	67
6.2.9	结晶对聚合物性能将产生怎样的影响	68
6.3	取向态与液晶态	69
6.3.1	若对非晶或结晶聚合物施加外力,其聚集态结构将如何变化	70
6.3.2	聚合物的取向是如何进行的	70
6.3.3	取向对聚合物性能产生什么影响	71
6.3.4	非晶、结晶聚合物取向态结构有何差异	72
6.3.5	聚合物是否还有比非晶态有序度高的聚集态结构	73
6.3.6	具有怎样链结构的高分子才能形成液晶态	73
6.3.7	LCP有什么特性	74
6.4	聚合物共混物的形态结构	76
6.4.1	不同高分子或高分子与小分子混合,将形成怎样的聚集态结构	76
6.4.2	什么是聚合物的相容性	76
6.4.3	共混物的形态结构是怎样的	78
6.4.4	较之原组分,共混物的性能有何独特之处	79
第7章	聚合物的力学状态及其转变	82
7.1	同一聚合物在相同温度、不同速度或相同速度、不同温度,恒定外力作用下,微观和宏观行为各是什么	82
7.2	聚合物的分子运动是否有别于小分子物质的分子运动	82
7.3	什么是聚合物的力学状态	83
7.4	如何从聚合物的温度-形变关系看待不同聚集态的力学状态	84
7.5	聚合物的玻璃化转变是如何发生的	87
7.6	如何知道聚合物 T_g 的大小	87
7.7	聚合物的黏流转变又是如何发生的	89
7.8	为什么称高分子熔体的流动为黏性流动	90
7.9	如何衡量高分子熔体的流动性	91
7.10	影响高分子熔体流动性的因素是什么	92
第8章	聚合物的力学性质	95
8.1	不同力学状态的聚合物具有怎样的力学性质	95
8.2	描述力学性质的基本参数有哪些	95
8.3	高分子材料的力学行为如何描述	96
8.4	玻璃态聚合物的应力-应变关系是怎样的	96
8.5	玻璃态聚合物为何能发生强迫高弹形变	98
8.6	什么条件下才能够发生强迫高弹形变	98

8.7	晶态聚合物的拉伸行为是怎样的	99
8.8	聚合物是否还有其他类型的拉伸行为	99
8.9	在聚合物拉伸过程中,应力大小有无变化	100
8.10	$\sigma_{\text{真}}-\epsilon$ 曲线与 $\sigma-\epsilon$ 曲线是否有差别	100
8.11	如何确定 $\sigma_{\text{真}}-\epsilon$ 曲线上的屈服点	100
8.12	σ_b 是不是聚合物的强度	101
8.13	如何提高聚合物的强度	101
8.14	处于高弹态的聚合物,其力学性质有何独特之处	103
8.15	是不是所有聚合物都具有高弹性	104
8.16	聚合物表现出高弹性的外界条件是什么	104
8.17	为什么说高弹性的本质是熵弹性	104
8.18	如何求得聚合物高弹性形变时的应力和模量	106
8.19	如何修正交联橡胶状态方程的局限	108
8.20	什么是聚合物的黏弹性	108
8.21	聚合物的黏弹性如何表现	109
8.22	聚合物的黏弹性如何表示	111
8.23	同一聚合物在不同时间的黏弹性之间有何关系	112
第9章	聚合物的其他性质	114
9.1	聚合物的热性能	114
9.1.1	环境温度不断升高时,聚合物的性能有何变化	114
9.1.2	聚合物应具备哪些基本的热性能	114
9.1.3	如何提高聚合物的热性能	115
9.2	聚合物的输运性能	115
9.3	聚合物的电性能	116
9.3.1	聚合物在静电场作用下会发生什么变化	116
9.3.2	聚合物在交变电场作用下将出现什么现象	116
9.3.3	聚合物能否导电	117
9.3.4	为什么聚合物易产生静电现象	117
9.4	聚合物的溶液性质	117
9.4.1	固体聚合物与固体小分子化合物的溶解过程有何异同	118
9.4.2	固体聚合物是如何溶解于小分子溶剂的	118
9.4.3	如何选择固体聚合物的溶剂	118
9.4.4	高分子稀溶液具有怎样的性质	119
9.4.5	高分子稀溶液是否可能是理想溶液	119
9.4.6	高分子浓溶液的性质又如何	120

9.4.7	聚电解质溶液的性质有无特别之处	120
9.4.8	高分子稀溶液有何用途	120
第 10 章	温故知新	125
10.1	橡胶、塑料和纤维有何区别	125
10.2	聚合物热转变温度 T_g 和 T_m 的含义是什么	126
10.3	为什么交联	127
10.4	哪些因素可以概括聚合物的力学性能	128
10.5	什么是临界特征温度和临界共溶温度	128
10.6	哪些概念涉及统计分析	130
10.7	如何把握不确定性的概念	130
10.8	哪些概念包含了貌似对立的的不同面	131
10.9	聚合物的力学状态及其加工之间有何关系	132
第 11 章	应用与拓展	133
第 12 章	学思无涯	141
12.1	这是怎样的一种方式	141
12.2	再问高分子为何物	143
	参考文献	145
	附录 A 练习之钥	148
	附录 B 自检再练习	152
	附录 C 常用词汇	162
	附录 D 自检再练习备钥	168
	后记	170

1.1 为什么阅读本书

也许,您读过或者正在使用其他“高分子化学”^[1~4]和“高分子物理”^[5~10]教科书。这些书中将知识点逐一细细道来,颇合人们接受知识的习惯。

也许,您翻阅或细读过拙著《高分子物理导读》^[11]。相信您已发觉该书对高分子的描述方式独具一格,甚至还使您对高分子有了新的认识。

除了讲授“高分子物理”课程外,作者还讲授“高分子化学与物理”课程。这些年来,一直想着将这种问答的方式推广到“高分子化学”,并设法使之与“高分子物理”融合在一起。因为作者相信此方式对读者的启发式学习颇有帮助。

果真如此?您不妨翻阅本书,细加品味、多加批判之后,相信您会有自己的答案。

1.2 你准备好了吗

首先,请读者做好如下准备:以快乐的心态读书,以探究的方式主动阅读。

还有一个准备是必需的:深度的阅读需要足够的耐心,尤其在信息唾手可得的当下。

带着思考阅读,而不是浮光掠影地查阅,对不少当代人来说,实在是件难事,是需要下一番工夫才能做到的。而是否养成良好的阅读习惯,是“知道分子”和“知识分子”的根本区别!

1.3 什么是高分子

高分子是相对于小分子(相对分子质量较小)而言的,即高分子是相对分子质量相当大的化合物。其实,日常起居中处处可见高分子,甚至人们已然觉得高分子实在寻常!

寻常,说明它对人们的生活是不可或缺的。不仅大自然存在或正生长着天然高分子,人们还合成出许多石油基高分子,获得衣、食、居、行、康等许多便利,同时也造成了白色污染等问题。

可见,较之小分子,高分子当有一些不寻常之处,如结构、性质及其之间的关系

较为特别。那么,这是一类怎样的化合物呢?

1.4 高分子的含义是什么

依次读读下列几点,看能否明白高分子究竟为何物。

(1) 相信读者已经对小分子颇为熟悉,回想一下烃或醇同系物的结构和性质,再比较一下单糖(葡萄糖和果糖)、双糖(蔗糖)和多糖(淀粉、纤维素)等化合物的结构和性质的相似或差异之处。

(2) 尝试给出高分子的定义——即使不准确甚至错误,也是会有良好效果的。

(3) 看看 Staudinger 的观点:高分子(macromolecule)是由大量的原子通过共价键结合起来,具有很高相对分子质量的化合物,又称为聚合物(polymer),因为它可视为许多相同结构单元重复连接的物质。这种说法可视为高分子的经典定义。

(4) 进一步思考两个问题:高分子和小分子化合物的相对分子质量分界线是多少?非共价键的结合方式能否形成高分子?这有助于对高分子的理解。

注 所谓结构单元,即用于制备聚合物的单体的残基,见表 1.1。

表 1.1 聚合物、单体和结构单元之间的关系

聚合物	单体	结构单元
$[-CH_2-CHC_6H_5]_n$	$CH_2=CHC_6H_5$	$CH_2-CHC_6H_5$
$[-CO-C_6H_5-COOCH_2CH_2O]_n$	$HOOC C_6H_5-COOH,$ $HOCH_2CH_2OH$	$CO-C_6H_5-CO,$ OCH_2CH_2O

(5) 再看两段关于高分子的描述:

① 聚合物是分子具有高摩尔质量的物质,由大量重复单元构成。

② 聚合物是由小而简单的化学单元重复构成的大分子。有时,这种重复是线型的,恰似一个个环连接而成的链条;而有时,链上有分支或互相连接成三维网络。

注 单体是形成聚合物的起始物,而重复单元等于或大于结构单元,见表 1.2。

表 1.2 聚合物、重复单元和结构单元之间的关系

聚合物	重复单元	结构单元
$[-CH_2-CHC_6H_5]_n$	$CH_2-CHC_6H_5$	$CH_2-CHC_6H_5$
$[-CO-C_6H_5-COOCH_2CH_2O]_n$	$OCC_6H_5-CO-OCH_2CH_2O$	$CO-C_6H_5-CO,$ OCH_2CH_2O

聚乙烯和聚四氟乙烯的重复单元是结构单元,分别为 CF_2-CF_2 和 CH_2-CH_2 ,而非 CF_2 和 CH_2 。

(6) 近年发现:某些小分子化合物可以通过分子之间的相互作用(如氢键)形

成高分子。显然,对高分子的认识,超越了 Staudinger 的定义。

综上所述,可以给出高分子的广义定义:高分子是由许多结构单元通过共价键或相互作用结合起来的物质。但是,通常采用的还是 Staudinger 的定义。

【启示】

通过比较,找到了“什么是高分子”的答案。而且,由此还可以得知高分子和小分子化合物的区别和联系。

根据定义,小分子和高分子化合物最明显的差别就是相对分子质量。

1.5 高分子的相对分子质量是否有特别之处

(1) 与小分子相比,高分子的相对分子质量不仅很高($10^4 \sim 10^6$),而且不是唯一的值。

(2) 实际上,聚合物是由大小大小的高分子同系物组成的,若沿用小分子的概念,聚合物可以看成混合物。因此,聚合物中每一个高分子的聚合度(即重复单元的数目)不尽相同,聚合物的聚合度取统计平均值。同样地,其相对分子质量也是统计平均值,常用的有数均相对分子质量、重均相对分子质量和黏均相对分子质量。

(3) 聚合物的相对分子质量不均一特性称为多分散性,大小不同的分子所占有的相对比例则称为相对分子质量分布,用多分散系数 d 或 PDI 表示。

根据定义,高分子是由结构单元构成的长链。

1.6 高分子的长链有怎样的结构

至少能形成线型、支化和交联三种高分子(图 1.1)。

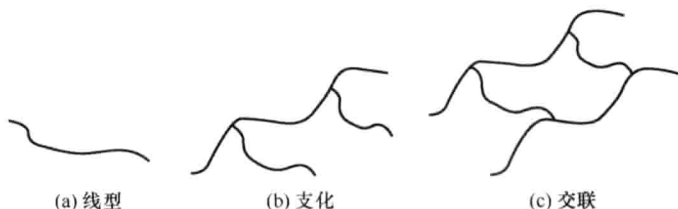


图 1.1 高分子的示意图

相应聚合物的性质也不同。而重复单元的连接方式,与单体的官能团数目、反

应条件有关。

可见,高分子的制备、结构和性质三者之间存在着有机联系,性质依赖于结构,结构可由制备条件决定,制备过程又可以按性质需要而设计。那么,要巧妙地运用制备-结构-性质的关系,需要掌握哪些基础知识?换言之,我们紧接着想到的问题是——

1.7 高分子科学基础的主要内容是什么

(1) 简言之,将“高分子化学”和“高分子物理”的基本内容很好地融合起来,可构成坚实而又富于创造的高分子科学基础。

(2) “高分子化学”的核心内容:利用单体(包括大单体)的性质,控制反应过程,获得恰当大小相对分子质量及其分布的化合物。

(3) “高分子物理”的核心内容:不同结构的高分子,对热、力、电、光等外场作用的响应,即高分子的结构-性能关系。

【再回首】

- (1) 高分子可由小分子构建。
- (2) 以小分子为参照体系,可更好地认识高分子。
- (3) 高分子具有模糊性,不可拘泥基于小分子的一些理念。
- (4) 高分子的制备-结构-性能之间的关系,可循一定的线索掌握并融会贯通。

【思考与练习】

- (1) 具备什么结构的化合物,才能作为聚合反应的单体?
- (2) 举例说明高分子和小分子化合物的区别与联系。
- (3) 给出 5 种常见聚合物的表达式、名称、结构单元和重复单元及其相应单体的结构与名称。

◎第2章

链式聚合

高分子化学主要阐述聚合物的制备过程,即不饱和键与官能团化学性质的应用,包括小分子单体和大分子单体的各种反应,基本上可分成链式聚合、逐步聚合和大分子化学反应三大类。

发生哪种反应,与单体的结构有关。

2.1 单体有怎样的结构特征

(1) 如前所述,高分子是结构单元通过共价键不断连接而成的。因此,制备高分子的反应,应该是同一种或不同种单体之间重复成键的过程。

(2) 常见的重复成键的化学反应有不饱和化合物的加成反应和官能团之间的反应。

(3) 单体:不饱和的小分子、大分子化合物,含有官能团的小分子、大分子化合物。

单体之间的结合方式及其相关过程,取决于单体的结构。下面依次看看不饱和单体和含有官能团的单体是如何转变成某一种或其他高分子的。

2.2 不饱和单体如何转化为聚合物

(1) 不饱和键包括 $C=C$ 和 $C=O$,它们均含有 π 键。

(2) π 键较 σ 键活泼,可被激活形成活性中心,进而成链,如小分子单体聚合、大分子单体交联。

(3) 含有 π 电子的小分子单体包括乙烯基单体和羰基化合物,它们被引发后可能发生链式聚合。

2.3 链式聚合有何特征

(1) 小分子单体被引发形成活性中心,活性中心可以是自由基、阳(正)离子、阴(负)离子和配位中心。

(2) 活性中心随即不断与单体反应,即发生链增长,活性链终止即得聚合物,如图 2.1 所示。

(3) 聚合反应只在增长链的活性端发生,在低转化率即可获得高相对分子质量的聚合物。