

清华大学高分子材料与工程系列教材

高分子化学

唐黎明 庾新林 编著

清华大学出版社

清华大学高分子材料与工程系列教材

高分子化学

唐黎明 庑新林 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书为清华大学教材。全书系统讲述了高分子化合物的合成原理及其化学反应,并扼要介绍了聚合物的结构和性能。全书共分9章,包括绪论、聚合物的结构与性能、逐步聚合、自由基聚合、自由基共聚合、自由基聚合实施方法、离子聚合、配位聚合和聚合物的化学反应。

本书可作为高等院校高分子专业的教材,也可作为从事本专业的科研人员、工程技术人员的参考书。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/唐黎明,唐新林编著. —北京:清华大学出版社,2009.5
(清华大学高分子材料与工程系列教材)

ISBN 978-7-302-19788-1

I. 高… II. ①唐… ②唐… III. 高分子化学—高等学校—教材 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 042887 号

责任编辑:柳 萍

责任校对:赵丽敏

责任印制:杨 艳

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:北京市清华园胶印厂

装 订 者:北京国马印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:170×230 印 张:25 字 数:471 千字

版 次:2009 年 5 月第 1 版 印 次:2009 年 5 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:39.80 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:023743-01

前言

FOREWORD

本书作者自 1999 年以来一直给清华大学高分子材料与工程专业学生讲授“高分子化学”，2008 年初，《高分子化学》入选清华大学校级本科教材建设项目。自 2007 年初开始总结和整理相关内容，在参考国内外教材和书刊的基础上，结合近期高分子化学领域的新进展，历时近两年，完成本书撰写。

本书共分为 9 章，主要涉及聚合物的合成反应、机理和方法。第 1 章介绍聚合物的基本概念和高分子科学的发展简史。第 2 章扼要介绍“聚合物的结构与性能”，这部分内容多在“高分子物理”中讲授。作者考虑到“高分子化学”是本专业学生所接触到的第一门专业基础课，有必要涉及一些重要的结构方面知识。从第 3 章开始，按照聚合反应机理不同，分别介绍了逐步聚合（第 3 章）、自由基聚合（第 4 章）、离子聚合（第 7 章）和配位聚合（第 8 章）。由于大多数开环聚合具有离子聚合特点，因此将这部分内容归入离子聚合章节。聚合反应的重要特征在于可以合成具有特定分子量和结构的聚合物，本书的重点放在控制聚合反应速率、聚合物分子量和分子结构方面，以便读者掌握不同的聚合方法并用于合成各种类型的聚合物。活性聚合是近期研究的热点，本书分别在自由基聚合和离子聚合章节以相当篇幅加以介绍。自由基共聚合是最重要的一类共聚反应，本书在第 5 章单独介绍，其他共聚合类型在各章节中分别介绍。本书第 6 章介绍了自由基聚合实施方法，考虑到工科学生的特点，本章简要介绍了一些重要的高分子材料。本书最后一章介绍了聚合物的化学反应，这种反应已被大量用来改性或合成新的聚合物。此外，本书也尽可能兼顾高分子化学领域的新进展，如超分子聚合物、分子自组装、树枝状聚合物、超支化聚合物等。

本书由唐黎明和庾新林共同编写，第 1, 2, 4, 5, 6, 7, 9 章由唐黎明负责，第 3, 8 章由庾新林负责。本书作者力图将国内外“高分子化学”的基本内容收集到本书中，但由于作者知识水平限制，书中定有许多不足之处，恳请广大读者指正。

唐黎明 庾新林

2008 年 12 月于清华大学

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子的基本概念	1
1.1.1 单体、聚合物和齐聚物	2
1.1.2 结构单元、重复单元和单体单元	3
1.1.3 聚合度和分子质量	3
1.1.4 均聚物、共聚物和共混物	4
1.2 高分子的分类和命名	5
1.2.1 高分子的分类	5
1.2.2 高分子的命名	7
1.3 聚合反应分类	9
1.3.1 根据聚合物组成和结构分类	9
1.3.2 聚合反应机理	12
1.3.3 聚合物的化学反应	14
1.4 高分子的发展历史	14
第 2 章 聚合物的结构与性能	17
2.1 聚合物的结构层次	17
2.2 聚合物链的组成与结构	17
2.2.1 主链	18
2.2.2 侧基	20
2.2.3 端基	21
2.2.4 共聚物类型	22
2.3 高分子的立体化学	23
2.3.1 聚合物的构造	23
2.3.2 键接方式	26
2.3.3 立体构型	26

2.4	相对分子质量和相对分子质量分布	28
2.5	分子间相互作用及聚集态结构	32
2.5.1	分子间相互作用	32
2.5.2	聚集态结构	34
2.6	聚合物的热转变	36
2.7	聚合物的机械性能	38
2.8	弹性体、纤维和塑料	39
2.9	聚合物的性能	41
第3章	逐步聚合	43
3.1	逐步聚合反应概述	43
3.1.1	逐步聚合反应及其特点	43
3.1.2	逐步聚合反应的单体	44
3.1.3	逐步聚合反应的分类	46
3.2	线形逐步聚合反应的基本过程	47
3.2.1	官能团的等活性概念	47
3.2.2	反应程度	50
3.2.3	分子链增长的终止	51
3.3	逐步聚合反应动力学	53
3.3.1	不可逆条件下的线形逐步聚合动力学	54
3.3.2	可逆逐步聚合动力学	58
3.3.3	其他缩聚反应动力学	60
3.3.4	官能团等活性理论的近似性	61
3.4	线形逐步聚合的分子质量控制	61
3.4.1	化学计量控制的必要性	61
3.4.2	定量关系	62
3.5	线形逐步聚合反应中的相对分子质量分布	65
3.6	逐步聚合反应实施方法	67
3.6.1	熔融缩聚	67
3.6.2	固相缩聚	70
3.6.3	溶液缩聚	72
3.6.4	界面缩聚	74
3.7	体形缩聚	76
3.7.1	凝胶点的预测	76

3.7.2	凝胶点的试验测定	80
3.8	逐步聚合反应的应用	80
3.8.1	聚酯	80
3.8.2	聚碳酸酯	82
3.8.3	聚酰胺	86
3.8.4	聚氨酯	90
3.8.5	其他几种重要的线形缩聚物	93
3.8.6	酚醛树脂	101
3.8.7	不饱和聚酯	104
3.8.8	聚硅氧烷	107
3.8.9	高度支化聚合物	113
第4章	自由基聚合	120
4.1	引言	120
4.2	连锁聚合的单体	121
4.2.1	单体的类型	121
4.2.2	烯类单体对聚合反应的选择性	122
4.3	聚合热力学	125
4.3.1	单体聚合的热力学条件	125
4.3.2	聚合上限温度	127
4.4	自由基聚合反应机理	129
4.4.1	自由基的活性	129
4.4.2	自由基聚合的基元反应	130
4.4.3	自由基聚合反应的机理特征	134
4.5	引发剂和引发反应	136
4.5.1	引发剂种类及分解反应	136
4.5.2	引发剂分解动力学	140
4.5.3	引发效率	142
4.5.4	引发剂的选择	143
4.5.5	其他引发作用	144
4.6	自由基聚合反应速率	146
4.6.1	聚合反应过程	146
4.6.2	聚合动力学研究方法	147
4.6.3	聚合反应初期的动力学方程	149

4.6.4	基元反应速率常数	152
4.6.5	温度对聚合速率的影响	154
4.7	聚合度	154
4.7.1	动力学链长	155
4.7.2	无链转移时的聚合度	155
4.7.3	温度对聚合度的影响	156
4.7.4	有链转移反应时的聚合度	157
4.7.5	链转移反应	159
4.8	自动加速现象	165
4.8.1	凝胶效应	166
4.8.2	沉淀效应	167
4.8.3	模板聚合	168
4.8.4	聚合过程中反应速率的变化类型	169
4.9	阻聚和缓聚	169
4.9.1	阻聚剂类型及作用机理	170
4.9.2	烯丙基类单体的自阻聚作用	173
4.9.3	阻聚效率	173
4.9.4	阻聚剂在测定引发效率 f 中的应用	174
4.10	相对分子质量分布	175
4.11	可控/“活性”自由基聚合	177
4.11.1	活性聚合发展简史	177
4.11.2	可控/“活性”自由基聚合(CRP)	178
4.11.3	稳定自由基控制聚合(SFRP)	179
4.11.4	原子转移自由基聚合(ATRP)	181
4.11.5	退化链转移聚合(DT)	184
4.11.6	对 CRP 的综合讨论与比较	185
4.11.7	CRP 的应用与前景	188
4.12	聚合物分子工程与分子自组装	190
第 5 章	自由基共聚合	193
5.1	引言	193
5.1.1	共聚物的类型和命名	193
5.1.2	共聚反应的重要性	194
5.2	二元共聚物组成微分方程	196

5.3	典型共聚物组成曲线	199
5.3.1	理想共聚	200
5.3.2	交替共聚	201
5.3.3	无恒比点的非理想共聚	202
5.3.4	有恒比点的非理想共聚	203
5.3.5	嵌段共聚	204
5.4	共聚物组成与转化率的关系	205
5.4.1	定性描述	205
5.4.2	共聚物的平均组成	205
5.4.3	共聚物组成的控制方法	206
5.5	共聚物的微结构	208
5.6	竞聚率的测定及影响因素	210
5.6.1	竞聚率的测定	210
5.6.2	竞聚率的影响因素	211
5.7	单体与自由基的活性	212
5.7.1	单体活性	212
5.7.2	自由基活性	213
5.7.3	取代基对单体及自由基活性的影响	214
5.8	$Q-e$ 概念及方程	217
5.9	共聚交联和互穿聚合物网络	219
5.9.1	共聚交联	219
5.9.2	互穿聚合物网络	220
5.10	共聚反应的应用	221
5.10.1	乙烯类共聚物	221
5.10.2	氯乙烯类共聚物	222
5.10.3	苯乙烯类共聚物	222
5.10.4	不饱和聚酯	223
第6章	自由基聚合实施方法	224
6.1	引言	224
6.2	本体聚合	224
6.2.1	本体聚合的特点	224
6.2.2	有机玻璃板材的生产	225
6.2.3	苯乙烯连续本体聚合	226

6.2.4	聚氯乙烯本体沉淀聚合	226
6.2.5	乙烯高压连续本体聚合	227
6.3	溶液聚合	229
6.3.1	溶液聚合的特点	229
6.3.2	超临界二氧化碳中的聚合反应	230
6.3.3	丙烯腈的溶液聚合	230
6.3.4	乙酸乙烯酯溶液聚合	231
6.3.5	苯乙烯的溶液聚合	232
6.3.6	丙烯酸酯类单体的溶液聚合	232
6.3.7	离子型溶液聚合	234
6.4	悬浮聚合	234
6.4.1	悬浮聚合的特点	234
6.4.2	液液分散和成粒过程	235
6.4.3	分散剂和分散作用	236
6.4.4	氯乙烯悬浮聚合	236
6.4.5	含氟聚合物	238
6.5	乳液聚合	239
6.5.1	乳液聚合的特点	239
6.5.2	乳液聚合的基本配方	240
6.5.3	乳化剂及其作用	241
6.5.4	聚合反应机理	245
6.5.5	其他乳液聚合体系	249
6.5.6	丁苯橡胶	253
6.5.7	丁腈橡胶	255
6.5.8	氯丁橡胶	255
6.5.9	丙烯酸酯类乳胶	255
6.6	聚合方法的比较	256
第7章	离子聚合	258
7.1	引言	258
7.1.1	离子聚合与自由基聚合的对比	258
7.1.2	离子聚合的应用	260
7.2	阳离子聚合	260
7.2.1	阳离子聚合的单体和引发剂	260

7.2.2	阳离子聚合反应机理	262
7.2.3	阳离子聚合动力学	267
7.2.4	阳离子聚合的影响因素	268
7.2.5	活性阳离子聚合	270
7.2.6	阳离子聚合的应用	273
7.3	阴离子聚合	274
7.3.1	阴离子聚合的单体	274
7.3.2	阴离子聚合的引发剂	275
7.3.3	阴离子聚合反应机理	276
7.3.4	基团转移聚合	281
7.3.5	活性阴离子聚合动力学	284
7.3.6	阴离子聚合反应的影响因素	286
7.3.7	活性阴离子聚合的应用	287
7.4	3种聚合方法比较	291
7.5	离子共聚	292
7.5.1	单体活性	293
7.5.2	溶剂、反离子和温度的影响	293
7.6	开环聚合	294
7.6.1	环状单体的聚合能力	294
7.6.2	开环聚合的机理和特征	296
7.6.3	环醚	297
7.6.4	环酰胺	300
7.6.5	环酯的聚合	302
7.6.6	环亚胺的聚合	303
7.6.7	环硫化物的聚合	303
7.6.8	环烯烃的开环易位聚合	304
7.6.9	螺环化合物的开环聚合	304
7.6.10	环硅氧烷的开环聚合	304
7.6.11	聚磷腈	305
7.6.12	聚硫和聚氮化硫	306
7.7	羧基化合物的聚合	306
第8章	配位聚合	308
8.1	聚合物的立体异构现象	308

8.1.1	聚合物的结构异构与立体异构	308
8.1.2	立构规整度	309
8.1.3	立构规整度的测定	314
8.1.4	立构规整度对聚合物性能的影响	316
8.2	配位聚合及聚合方法	317
8.2.1	配位聚合的特点	317
8.2.2	配位聚合的单体	318
8.2.3	配位聚合催化剂类型	321
8.2.4	配位聚合方法	322
8.3	Ziegler-Natta 催化剂	323
8.3.1	Ziegler-Natta 催化剂的组成	323
8.3.2	主催化剂和助催化剂之间的反应	324
8.3.3	非均相催化剂对立构规整性的控制	325
8.3.4	Ziegler 催化剂和 Natta 催化剂	327
8.4	Ziegler-Natta 催化剂的发展	328
8.4.1	载体型催化剂	329
8.4.2	茂金属催化剂	330
8.4.3	后过渡金属催化剂	333
8.5	丙烯的配位聚合	334
8.5.1	催化剂组分的影响	334
8.5.2	丙烯配位聚合动力学	336
8.5.3	α -烯烃配位聚合机理	340
8.6	二烯烃的配位聚合	344
8.6.1	二烯烃配位聚合的催化剂	345
8.6.2	二烯烃定向聚合的机理	346
第 9 章	聚合物的化学反应	349
9.1	引言	349
9.2	聚合物化学反应的特点	349
9.3	聚合物的相似转变	352
9.3.1	纤维素的化学反应	353
9.3.2	聚乙酸乙烯酯的转化	355
9.3.3	氯化	356
9.3.4	芳环上的取代	357

9.3.5	环化反应·····	358
9.3.6	聚丙烯酰胺的阳离子化·····	358
9.4	聚合度变大的化学反应·····	359
9.4.1	交联·····	359
9.4.2	接枝·····	364
9.4.3	嵌段共聚物·····	368
9.4.4	扩链反应·····	370
9.5	聚合物的降解·····	372
9.5.1	热降解·····	373
9.5.2	氧化降解·····	376
9.5.3	光降解和光氧化降解·····	378
9.5.4	其他降解·····	380
9.6	聚合物的老化和防老化·····	381
参考文献·····		383

绪 论

1.1 高分子的基本概念

高分子化学(polymer chemistry)是指研究高分子化合物(简称为高分子)的合成原理及其化学反应的一门学科,同时还可以涵盖聚合物的结构和性能。高分子(macromolecule)是由许许多多原子通过共价键连接而成的、相对分子质量很大(通常为 1 万~100 万,也可更大)的一类化合物,它与聚合物(polymer)一词在大多数情况下没有本质区别,有时可以混用,两者的细微差异表现在,前者可指单个大分子,后者有时指多个大分子形成的宏观聚集体。

由高分子构成的材料通常称为高分子材料,它与传统的金属材料 and 无机非金属材料共同组成我们周围的物质世界。材料是人类赖以生存和发展的物质基础,人类已经历了石器时代、青铜器时代和铁器时代,到了 20 世纪,人类进入了高分子时代。相对于传统材料,高分子材料具有诸多优点,例如原料来源丰富,密度小,力学性能优良,透明,耐腐蚀,成型加工简单,制造能耗低,价格低廉等,因此,它已被广泛应用于国民经济各个领域,在工业、农业、能源、信息、通信、运输、建筑、医疗卫生、航天航空等方面发挥着重要作用,并与人类的衣、食、住、行密切相关。高分子材料已渗透到人类生活的各个方面,其中包括用以做衣服的纤维和皮革,作为食物的蛋白质和淀粉,用作汽车轮胎的橡胶,家庭用的涂料、地板、泡沫材料、绝缘材料、家具、塑料门窗和管道,甚至构成人体的蛋白质和核酸等也是高分子。可以说,高分子无处不在,人们一直生活在高分子的世界里。

按照来源,高分子材料可分为天然高分子、半天然高分子(或称改性天然高分子)和合成高分子 3 类。天然高分子是生命起源和进化的基础,包括多糖(纤维素、淀粉)、蛋白质、核酸、天然橡胶等。天然材料受到自然条件和资源限制,无法满足人类对材料日益增长的需求。本书介绍的合成高分子是通过适当的化学反应(称聚合反应)来制备的,主要包括塑料、橡胶和纤维等。

1.1.1 单体、聚合物和齐聚物

高分子是以小分子单体(monomer, 以下简称为 M)为原料合成的, 单体是指能够进行聚合反应并生成聚合物的那些简单化合物或低分子原料。例如乙烯单体通过加聚反应生成聚乙烯, 氨基酸单体通过缩聚生成聚酰胺。

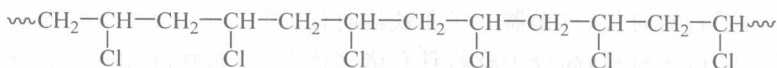
作为单体, 应具有至少两个可相互反应的官能团, 满足这一要求的单体很多, 按照结构可分为 3 类:

- (1) 至少带有两个官能团的化合物, 例如乙二胺、己二酸、氨基酸、羧基酸等;
- (2) 含有多重键的化合物, 例如含烯基的乙烯、氯乙烯、丙烯酸等, 含炔基的乙炔、取代乙炔等, 含 C=O 双键的醛类化合物等;
- (3) 杂状化合物, 例如环氧乙烷、四氢呋喃、己内酰胺、内酯等。

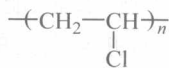
表面上看, 烯类化合物和环状化合物只有一个官能团, 但它们在聚合反应时, 均能形成两个新键, 因此可看作是具有两个反应性基团的化合物。

目前单体的来源路线主要有 3 条: 石油化工路线、煤炭路线和农林副产品路线, 其中石油化工路线是最重要的单体合成路线。

聚合物的英文词为 polymer, 其中“poly”的意义是“多”, “mer”的意义是“个体”, “polymer”就是“多个个体”, 意为由多个单元组成, 也就是说一个聚合物分子是由很多相同结构单元以共价键连接而成, 以聚氯乙烯为例, 它可表示为



其中, $\sim$ 代表大分子骨架, 上式也可简写为



其中, n 为重复单元的数目, 可将其定义为聚合度(degree of polymerization, DP)。通常端基只占聚合物很少一部分, 一般可以省略。

另外, 可将分子质量处于高分子质量和低分子质量之间的化合物(相对分子质量通常处于 1000~10 000)称为低聚物或齐聚物(oligomer)。通常, 这种分类的界线不是很明确。单体的聚合反应具有连续性, 两分子单体反应形成二聚体(dimer), 二聚体与第三个单体反应形成三聚体(trimer), 如此继续反应下去, 最终形成聚合物。有时可将低分子质量聚合产物, 如二聚体、三聚体、四聚体(tetramer)等统称为低聚物。由于分子质量低, 这种低聚物与最终形成的聚合物具有明显不同的性质。聚合物一般具有高熔点、高强度、高弹性、高的溶液和熔体

粘度等特点,而具有相同化学组成和结构的低聚物一般没有这些特点,有时可根据这一差异区分这两类分子。

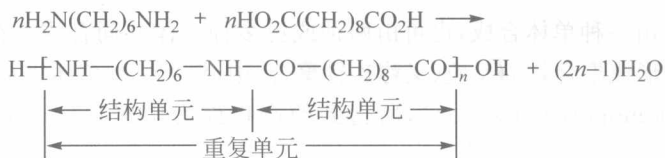
1.1.2 结构单元、重复单元和单体单元

聚合物是由很多简单的结构单元以共价键连接而成,可将构成大分子链的基本结构单元称为结构单元(structure unit)或重复单元(repeating unit),由于大分子形似一条链子,有时也将结构单元称为链节(chain element)。例如,聚氯乙烯的结构单元为 $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$,由于该结构单元与单体 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 的元素组成相同,仅部分电子状态存在差异,因此又可将其称为单体单元(monomer unit)。由烯类单体形成的聚合物都有相应的单体单元。

聚己内酰胺(或称尼龙-6)是通过单体己内酰胺开环聚合后得到的。在下面聚合物结构式中,方括号内的部分可称为结构单元或重复单元,由于该部分结构与单体中原子的连接方式不同而不宜称为单体单元。



聚癸二酰己二胺(或称尼龙-610)是由单体癸二酸与单体己二胺经缩聚反应制得的,在合成过程中,每进行一步缩合反应都会脱出一分子水。在下面聚合物结构式中,方括号内的部分可称为重复单元。根据单体来源,一个重复单元是由两个结构单元组成的。由于重复单元与单体组成不同,因此,该聚合物没有单体单元。



1.1.3 聚合度和分子质量

聚合度是表征聚合物结构的重要参数,可用每一分子中的重复单元数来表示。对于由一种单体合成的聚合物,例如,上面的聚氯乙烯和聚己内酰胺,聚合度为重复单元数 n ,聚合物的相对分子质量(molecular weight, MW)可由重复单元的相对分子质量 M_0 与 n 相乘得到,可表示为

$$\text{MW} = \text{DPM}_0 = nM_0$$

对于聚癸二酰己二胺这样的缩聚物,每一重复单元中包括了两个结构单元:—NH(CH₂)₆NH—和—CO(CH₂)₈CO—,有时可以聚合度 $\bar{X}_n$ 表示每个聚合物分子中的平均结构单元数,则结构单元聚合度 $\bar{X}_n$ 是重复单元聚合度 DP 的 2 倍,即 $\bar{X}_n = 2DP$ 。如两种结构单元的相对分子质量分别为 M_1 和 M_2 ,则聚合物的相对分子质量可表示为

$$MW = n(M_1 + M_2) = \frac{\bar{X}_n(M_1 + M_2)}{2} \quad (1-1)$$

聚合度对聚合物的性能有重要影响,以烷烃为例,碳原子数对材料物性的影响见表 1-1,可见随着碳原子数增加,材料逐渐由气体转变为固体甚至极硬固体,并可用于不同的领域。如何控制聚合物的聚合度是高分子化学的主要内容。

表 1-1 聚合度对烷烃性能的影响

碳原子数	25℃下的状态	实 例	用 途
1~4	气体	丙烷	燃料
5~15	低粘度液体	汽油	燃料、溶剂
16~25	高粘度液体	机油	油脂
20~50	软固体	石蜡	蜡烛、涂料
>1000	硬固体	聚乙烯	薄膜、管材
50 000	极硬固体	超高分子质量聚乙烯	齿轮、耐磨管材料

1.1.4 均聚物、共聚物和共混物

聚合物可由一种单体合成,也可由两种或更多种单体共同合成。在由烯类单体通过加成聚合形成聚合物的反应(又称连锁聚合)中,仅由一种单体进行的聚合反应,称为均聚合(homopolymerization),所得到的产物称为均聚物(homopolymer),例如聚苯乙烯。

由两种或两种以上单体共同进行的聚合反应,称为共聚合(copolymerization),所得到的产物称为共聚物(copolymer),例如丁苯橡胶是由苯乙烯与丁二烯共同聚合而得。共聚反应常用来改进聚合物的性能,共聚物中单体单元的结构、数量和排列方式都会影响共聚物的物理性能。

将两种或两种以上聚合物通过物理混合的方式形成的聚合物共混体,称为共混物(polymer blend),有时也称为聚合物“合金”(polymer alloy)。许多共混物具有与各个聚合物组分不同的性能。