

第 1 章 高分子化学的基础知识

1.1 高分子化合物的概念

高分子化学 (Polymer Chemistry) 是研究高分子化合物的合成和反应的一门科学。

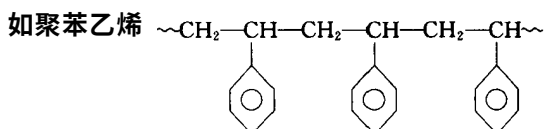
高分子化合物顾名思义,是分子很大很长,相对分子质量很高的化合物,相对分子质量通常在 $10^4 \sim 10^6$ 左右。其中又分为天然高分子和合成高分子。

天然的有:头发、羊毛、蛋白质、氨基酸等。

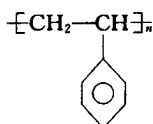
合成的有:人造毛、有机玻璃、涤纶、合成橡胶等。

高分子与低分子是以相对分子质量区分的,相对分子质量低于 1000~1500 的化合物称为低分子化合物,相对分子质量高于 10000 的化合物称为高分子化合物,相对分子质量介于它们之间的称为中等分子化合物。

我们知道食盐 (NaCl) 是由离子键结合而成的化合物,相对分子质量为 58.5,它属低分子化合物。而装食盐用的塑料袋是由乙烯小分子合成而来的聚乙烯材料,其重均相对分子质量达 5 万~25 万之间,所以属于高分子化合物。由此我们可以说高分子化合物往往是由许多结构相同而且简单的结构单元通过共价键的重复连接而形成的。



式中 $\sim$ 号代表碳链骨架,为了方便起见,可缩写为



此地构中由于端只占大分子的极小一部分,故可略去不计,其中 [] 中 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$



为结构单元,也即重复单元,这些重复单元连接在一起即成为大分子,所以 [] 即表示重复连接的意思, n 表示重复单元的个数,也叫聚合度。它是衡量相对分子质量大小的一个重要指标。这里要说明的是高分子合成有加聚和缩聚。加聚所形成的大分子,其重复单元就是反应物小分子,称为单体,这样它的重复单元数就是它的聚合度 n 。而缩聚形成的大分子,其重复单元是由两个不同结构的单体(结构单元)缩合出一个小分子而成的,这样其重复单元就不等于结构单元。由此高聚物的相对分子质量的表示也就显而易见了,如下式

$$M = M_0 n$$

$$\text{或 } M = M_0 DP$$

式中 M_0 ——结构单元的相对分子质量;

n ——加聚反应物的聚合度;

DP——缩聚反应物的聚合度。

高分子化合物一般也称为聚合物。作为聚合物来说它是个总称，包括低聚物和高聚物。如果组成大分子的重复单元数很大，增减 n 个，并不显著影响其物理性质，我们就称这种聚合物为高聚物。反之组成大分子的结构单元较少，增减 n 个对其物理性能有显著影响的聚合物，则称为低聚物。

1.2 聚合物的命名与分类

1.2.1 聚合物的命名

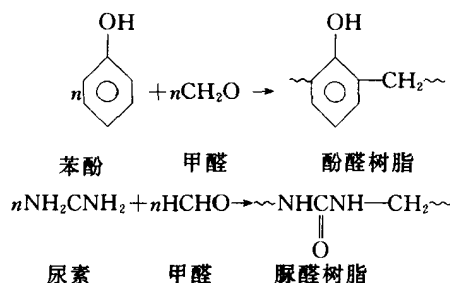
聚合物的命名有几个基本规律：

①一般以单体名称为基础，前面加一个“聚”字。如氯乙烯 $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ 的聚合物

$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\sim$ 称为聚氯乙烯。

乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的聚合物 $\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$ 称为聚乙烯。大多数烯类单体均按此命名。

②有些是取其原料的名称（简名）后附“树脂”二字，如



③也有以聚合物的特征命名的，如己二胺与己二酸的反应物就叫做聚己二酰己二胺。



它们的俗称是大家熟悉而且喜欢的，如聚己二酰己二胺叫尼龙-66，尼龙后的第一个数字表示二元胺的碳原子数，第二个数字表示二元酸的碳原子数。那么聚癸二酰己二胺就叫做尼龙-610。聚对苯二甲酸乙二醇酯被称为涤纶，即的确良。“纶”字常做为纤维商品的后缀，如维尼纶是聚乙烯醇缩甲醛，腈纶是聚丙烯腈，氯纶是聚氯乙烯，丙纶是聚丙烯，锦纶是尼龙-6等等。共聚物如橡胶往往从共聚单体中各取一个字头，后加“橡胶”二字来命名，如丁二烯、丙烯腈共聚的橡胶称为丁腈橡胶。

以上这些命名都很不规范，在科学上很不严谨。后来国际纯化学和应用化学联合会（IUPAC）曾提出以结构为基础的系统命名法，它所遵循的原则是：①确定重复单元的结构；②排好重复单元中的次级单元（Subunit）的次序，即与其它元素连接最少的元素先写；③给重复单元命名；最后，在重复单元名称前面加一个“聚”字，就成了聚合物的名称。

最常见的聚合物的结构式和系统命名如表 1-1。

表 1 1

最常见聚合物的结构式和系统命名

聚合物名称	结构式	系统命名
聚乙烯	$\text{[-CH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$	聚次乙基, 聚乙烯
聚丙烯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚 1 甲基乙烯
聚异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-C-CH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚(1,1 二甲基乙烯)
聚丁二烯	$\text{[-CH=CHCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$	聚(1 次丁烯基)
聚异戊二烯	$\begin{array}{c} \text{[-C=CHCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚(1 甲基 1-次丁烯基)
聚苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	聚(1 苯基乙烯)
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	聚(1 氯代乙烯)
聚乙烯醇	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$	聚(1 羟基乙烯)
聚丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{[-CHCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	聚[1-(甲氧基羰基)乙烯]
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{[-CCH}_2\text{]}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	聚[1-(甲氧基羰基) 1-甲基乙烯]
聚甲醛	$\text{[-OCH}_2\text{]}_n$	聚(氧化次甲基)
聚对苯二甲酸 乙二醇酯	$\text{[-OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-CO]}_n$	聚(氧化乙烯氧化对苯二甲酰)
聚己二酰己二胺	$\text{[-NH(CH}_2\text{)}_6\text{NHCO(CH}_2\text{)}_4\text{CO]}_n$	聚(亚胺基六次甲基亚胺基己二酰)
尼龙 6	$\text{[-NHCO(CH}_2\text{)}_5\text{]}_n$	聚己内酰胺

由于系统命名比较复杂, 不直观, 所以至今尚未普遍使用。IUPAC 也并不反对继续使用俗名, 但要求学术交流中尽量少用俗名。

1. 2. 2 聚合物的分类

目前聚合物的分类方式很多, 且至今尚未找到一种统一的既能使高聚物分门别类, 又能体现出其内部结构与性能之间的关系的方法。目前的几种分类方法见表 1-2。

表 1-2

高聚物的常见分类方法

分类方法的出发点	类 型
按高聚物来源分类	①天然高分子、②合成高分子
按性能、用途分类	①塑料、②橡胶、③纤维
按合成产物分类	①加聚物、②缩聚物
按高分子几何构型分类	①线型高聚物、②支链型高聚物、③体型高聚物
按高聚物热行为分类	①热塑性树脂、②热固性树脂
按主链结构分类	①碳链高分子、②杂链高分子、③元素有机高分子、④无机高分子

下面重点介绍其中的两种。

1.2.2.1 按性能、用途分类

聚合物材料可分为塑料、橡胶、纤维三大类。

(1) 橡胶

室温下弹性高，小外力下可产生大变形，去掉外力可回复，弹性模量小，只 $10^5 \sim 10^6 \text{ N/m}^2$ 。

(2) 纤维

弹性模量大，约 $10^9 \sim 10^{10} \text{ N/m}^2$ 。受力时形变很小（只百分之几至二十），分子以轴向规则排列，长径比大，在较宽的温度范围内（ $-50 \sim +150^\circ\text{C}$ ）机械性能变化不大。

(3) 塑料

弹性模量介于以上两者之间，约 $10^7 \sim 10^8 \text{ N/m}^2$ 。温度稍高，受力形变可达百分之几至几百，部分形变可逆，部分则是永久的，具有明显的塑性行为，延展性与温度有关。

塑料又分热塑性塑料和热固形塑料。热塑性的即加热可软化，塑化，冷却后又可凝固成型，总之可反复加热反复变形。热固性的则一旦成型，再加热也不会发生塑化变形，如酚醛树脂，脲醛树脂等。

1.2.2.2 按主链结构分类

它是以有机化学为基础，根据主链结构可分碳链，杂链，元素有机、无机高分子四大类。

(1) 碳链高分子

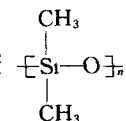
大分子链完全由碳原子组成，绝大部分烯类、二烯类都属此类。如聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯。

(2) 杂链高分子

大分子链上除了碳原子外，还有氧、硫、氮等杂原子。如聚醚、聚酯、聚硫橡胶等。

(3) 元素有机高分子

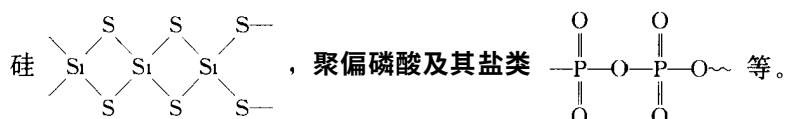
大分子链中无碳，主链由氧、氮、硫等组成，而侧链是有机基团。如有机硅橡胶



等。

(4) 无机高分子

大分子的主链上不含碳原子，也不含有机取代基，是纯粹由其它元素构成的。如二硫化



以上我们介绍了高分子的一些基本情况，那么高分子到底是怎么形成的可以概括为一句话：小分子通过一定的化学反应，以一定的聚合方式，以共价键彼此相连接起来就形成了大分子。

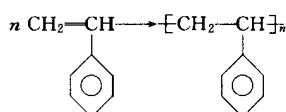
1.3 聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应，聚合反应的分类也有许多种，这里仅介绍二种。

1.3.1 按有机化学反应的基础分类

(1) 加聚反应

单体中不饱和键相互进行加成而生成高聚物的反应称为加聚反应。如苯乙烯聚合成聚苯乙烯就是苯乙烯分子之间一连串的自我加成反应。



此加聚反应又因加成开始时引发剂的不同，分为：

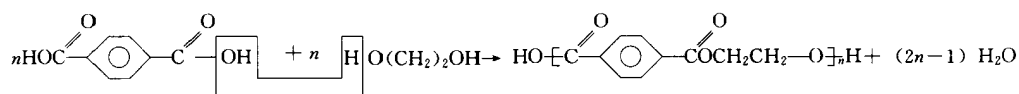
①自由基加聚：自由基引发；

②离子型加聚：离子引发。

它所形成的产物叫加聚物，聚合物的组成与原料单体相同，分子量是单体分子量的整数倍。

(2) 缩聚反应

含有两个或两个以上能相互反应的官能团的单体，进行不断的缩合反应，除形成高聚物外，还缩合出小分子副产物，这种反应叫缩聚。如对苯二甲酸和乙二醇进行缩合生成聚对苯二甲酸乙二醇酯（涤纶）。



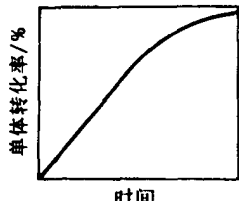
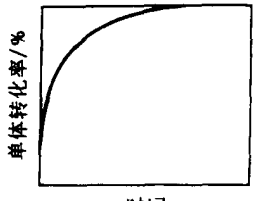
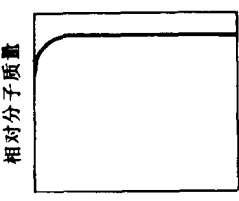
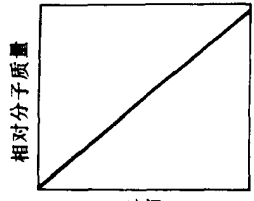
它的产物叫缩聚物，但由于单体两端的官能团不同，所以缩出的小分子是不同的，有水、醇、胺、氯化氢等，其产物的重复单元不与单体相同，少若干原子，分子量也不是单体的整数倍。

1.3.2 按反应机理分类

根据反应机理，聚合反应可分成链锁聚合反应和逐步聚合反应两大类，其中绝大部分加聚反应属连锁式聚合，绝大部分缩聚反应属逐步聚合。下面我们将两种反应的特征列表进行比较，见表 1-3。

表 1 3

连锁聚合反应与逐步聚合反应的特征

连锁聚合	逐步聚合
1 分子在引发剂引发下瞬间形成大分子,但其中经历三个阶段 链引发,链增长,链终止,大多数是不可逆的 具体步骤 (1) 链引发 ① 引发剂分解,形成初级自由基 $I \rightarrow 2R \cdot$ ② 初级自由基与单体加成,成单体自由基 $R \cdot + \text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{CH}} \rightarrow R-\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot$ (2) 链增长 $R-\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot + \text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{CH}} \rightarrow R\text{CH}_2\underset{\text{X}}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot$ $+ n \text{CH}_2=\underset{\text{X}}{\text{CH}} \rightarrow R\text{CH}_2\text{CH} \left(\underset{\text{X}}{\text{CH}_2-\text{CH}} \right)_n \text{CH}_2\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot$ (3) 链终止 $\sim\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot + \cdot\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim$ $\rightarrow \sim\text{CH}_2-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim (\text{偶合终止})$ $\sim\text{CH}_2\underset{\text{X}}{\text{CH}} \cdot + \cdot\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\sim$ $\rightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}_2+\underset{\text{X}}{\text{CH}}=\text{CH}\sim (\text{歧化终止})$	1 是官能团之间的反应,是逐步聚合反应,是可逆平衡反应 具体步骤 (1) 两单体先反应生成二聚体 $\text{HOOC}-R-\text{CO} \cdot \text{OH} + \text{H} \cdot \text{O}-R'-\text{OH}$ $\rightleftharpoons \text{HOOC}-R-\text{COO}-R'-\text{OH} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$ (2) 所得的酯分子两端仍有官能团,再继续缩合生成三聚体 $\text{HOOC}-R-\text{COO}-R'-\text{O} \cdot \text{H} + \text{HO} \cdot \text{OC}-R-\text{COOH}$ $\rightarrow \text{HOOC}-R-\text{COOR}'-\text{OOC}-R-\text{COOH} + (2n+1)\text{H}_2\text{O}$ (3) 以后依次逐步缩合下去成四聚体,五…六……
2 在整个反应过程中单体浓度逐渐减小,单体转化率随时间延长而不断增加  单体转化率/% 时间	2. 反应初期单体浓度很快下降,趋近于零单体浓度时转化率随时间延长而增加缓慢  单体转化率/% 时间
3 反应过程中大分子一开始就迅速形成,不随时间而变  相对分子质量 时间	3 反应过程中,大分子逐渐形成,相对分子质量随时间而增大  相对分子质量 时间

聚合实施方法 见表 1·4。

表 1 4 聚合实施方法	
加 聚	缩 聚
本体聚合	熔融缩聚
溶液聚合	溶液缩聚
悬浮聚合	界面缩聚
乳液聚合	固相缩聚

1. 4 共 聚 物

以上所讲有加聚聚合物都是由一种单体聚合而成的，分子链中结构单元都相同，这种聚合反应叫均聚反应，生成的高聚物叫均聚物。而由两种或两种以上的单体同时进行聚合，生成含有这两种结构单体的高聚物，这种聚合反应叫共聚反应，生成的聚合物叫共聚物。

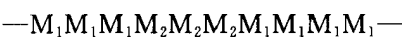
(1) 共聚物的种类

共聚物的种类主要分以下四种：

交替共聚物：共聚物中 M_1 和 M_2 序列方式是严格交替排列的。如 $-M_1M_2M_1M_2M_1M_2-$

无规共聚物：共聚物中 M_1 和 M_2 序列方式是无规排列的。如 $-M_1M_1M_2M_2M_2M_1M_1M_1M_2-$

嵌段共聚物：共聚物中 M_1 和 M_2 是各以一段一段排列的。



接枝共聚物：共聚物中 M_1 为主链，则 M_2 为支链。如 $-M_1M_1M_1M_1M_1M_1-$
 $\begin{matrix} M_2 & M_2 \\ M_2 & M_2 \\ M_2 & M_2 \\ \{ & \} \end{matrix}$

(2) 研究共聚的意义

1) 共聚改性

因为加入第二组分，可以改善原组分的性能。如力学性能、弹性、柔性、染色性等。如 PS 很脆，若加入 15%~30% 的丙烯腈，即成为有很高冲击性能、耐热、耐油的材料。如纤维染色不好，通过接枝 10%~20% 第二组分，就可提高染色性，而且维持原纤维的性能（但采用无规共聚不行，因加入一点第二组分，材料原有的物理性能将会改变）。

2) 改变大分子的结构和性能

实行多组分互补的原则，使材料兼具多种优良性能，增加品种，扩大使用范围。

如 ABS（工程塑料）树脂，A（丙烯腈），B（丁二烯），S（苯乙烯），其结构复杂，它兼有 PS 的良好的模塑性（易加工），PB 的韧性、弹性、冲击性，PAN 的稳定性和表面硬度、耐热、耐腐蚀。

ABS 兼具多种优良性能，是很受欢迎的工程塑料之一。可代替金属制成齿轮、电机、汽车、轮船、仪表的外壳等等。

1.5 聚合物的相对分子质量和相对分子质量分布

根据其性能不同聚合物可制成不同用途的材料，不同材料要求有不同的强度，因此相对分子质量就显得尤为重要了。任何聚合物都存在着一个临界相对分子质量或临界聚合度。低于它，分子就无使用强度，超过它时，力学性能随聚合度的上升而迅速上升，到达某一值 K 后其上升趋于缓慢。如图 1-1 对于所有聚合物，聚合度低于 30 时都无强度，高于 600 逐渐趋于极限强度，大多数 DP 均处于 200~2000 之间，相当相对分子质量 2~20 万（虽然其中极性与非极性聚合物的 DP 是有区别的）。任何一种聚合物体系都是分子量不等的混合物体系，因此聚合物相对分子质量或聚合度是一平均值，它存在一个相对分子质量分布的问题。这种相对分子质量的不均一性，我们称之为多分散性。

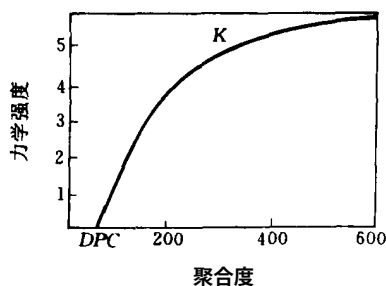


图 1-1 力学强度与聚合度的关系
(DPC：临界聚合度)

根据统计方法的不同，有下列几种平均相对分子质量。

数均相对分子质量 $\overline{M}_n$ 为某系统的总重量被分子总数所平均（基于分子个数的统计）：

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum (W_i / M_i)}$$

重均相对分子质量 $\overline{M}_w$ （基于分子重量的统计）为：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i}$$

Z 均相对分子质量 $\overline{M}_z$ （超速离心机法测得的平均值）为：

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i}$$

粘均相对分子质量 $\overline{M}_\eta$ （粘度法测的值）为：

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i^2} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum W_i M_i^{\alpha+1}}{\sum W_i M_i^2} \right)^{1/\alpha}$$

上面四个式子中 N_i 、 W_i 、 M_i 分别代表体系中聚合物的分子数、重量和相对分子质量， α 为特性粘度—分子量关系式中的指数。

如果聚合物的相对分子质量是均一的， $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ 。如不均一，一般 $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ 。 $\overline{M}_\eta$ 介于 $\overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_w$ 之间，接近 $\overline{M}_w$ 。一般采用 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 比值的大小来表示分子量分布的宽窄。其值小的是分布窄，说明相对分子质量较均一，其值大的是相对分子质量分布宽，说明相对分子质量很不均一。典型聚合物 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 值在 1.5~2.0 到 20~50 范围内。相对分子质量分布的宽窄对高聚物的自身性能和加工性能均有影响，具体在后面章节中会讲到。

1.6 高分子化合物的应用

由于高分子化学和高分子物理的飞速发展，所以高分子化合物的品种也日益繁多，已广泛地用于各个领域。如工业上代替钢材，制成轴承、管道、汽车、房屋、仪器、各种粘合剂，

涂料等。国防上航天飞机的外壳，高难度轻制的蜂窝组件，以及耐超高温材料等。航海中，轮船外壳、涂料、水下密封装置、水下炸弹、监听装置、水下粘合剂等。医学上，人造心脏、气管、咽喉、假肢、伤口缝合线、仿真皮肤、有节奏收缩肌肉及一些长效药物等。建筑上制成墙壁、大梁、防腐、防水涂料及胜过钢铁的过街桥面等。在民用上品种更多，食品包装、保鲜剂、衣服、鞋子、冰箱、彩电外壳、自行车带等等，真是多得数不清，无处不有，无处不在。

仅就印刷行业上用的，油墨的连接料，纸张、胶辊、橡皮布、印版、电分机胶片、原稿软片、版上保护胶等等无一不是高分子材料。所以说它的应用广泛。材料的开发是一个大有前途和潜力的领域，许多新而特殊的材料有待尽快的开发。

下面仅就工程塑料和合成橡胶作简要介绍。

(1) 工程塑料

随着社会的发展和建设的需要，工程塑料的应用越来越广，品种也越来越多。它的来源丰富，它的特点是强度高、轻便，耐磨、韧性好，可代替合金钢及各种金属。如聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚二甲苯醚、聚砒等。

1) 聚酰胺（尼龙）

聚酰胺分为二类，一类由二元胺二元酸缩聚而成，二类由氨基酸脱水成环状的内酰胺（ $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ ），然后内酰胺开环聚合成聚酰胺（ $[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n$ ）。

聚酰胺的特点是具有韧性好，耐磨、自润滑、抗霉性和无毒等优点，有一定吸水性。不同的尼龙性质有所差异。例如：

	拉伸强度	吸水性	熔点	易加工	介电常数
尼龙-6	Λ	V	Λ	Λ	V
尼龙 66					

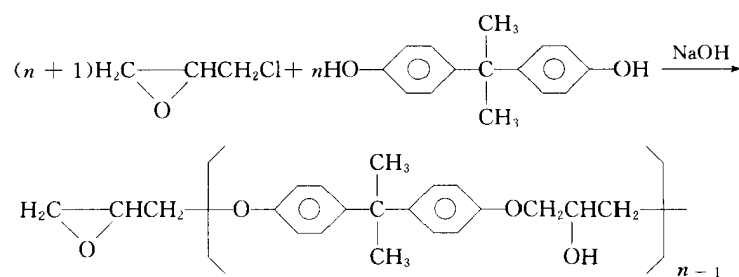
尼龙-6：适用于做机械、仪表、仪器等零件及电缆护套等。

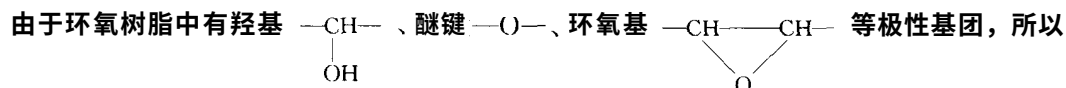
尼龙-1010：是从蓖麻油中制取的一种品种，吸水性小，耐油性好。主要用于机械、纺织等机械零件、输油管、轴承填充石墨或二硫化钼的聚酰胺，可制各种机械齿轮和滑轮，用玻璃纤维增强的聚酰胺可做水泵叶轮和叶片等。

2) 环氧树脂

环氧树脂是热固性树脂，可做粘合剂，或用来浸渍玻璃纤维制成增强塑料（玻璃钢）。它是工程塑料中发展很快的一种，其强度、刚度超过一般金属。

环氧树脂是由环氧氯丙烷和双酚 A（即二酚基丙烷）在碱作用下缩聚而成的，它的线型分子链的两端有活泼的环氧基（ $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{O}$ ）所以叫环氧树脂。



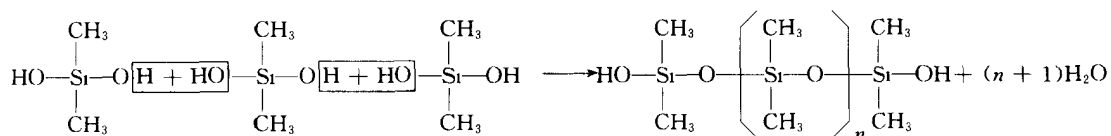

$$\begin{array}{c}
 \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{H} \quad \quad \text{H} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{H} \quad \quad \text{H}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{c}
 \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\
 | \quad \quad | \\
 \text{OH} \quad \text{OH} \\
 | \quad \quad | \\
 \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{(N 上的} \\
 \text{CH}_2 \text{是配位键)} \\
 \text{配给}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\
 | \quad \quad | \\
 \text{OH} \quad \text{OH} \\
 | \quad \quad | \\
 \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim
 \end{array}$$

(2) 合成橡胶

1) 丁腈橡胶

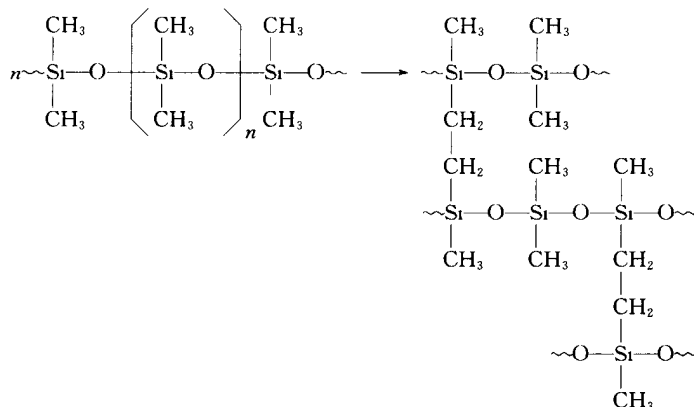
$$\text{如 } n \text{ CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + n \text{ CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \longrightarrow \left[\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$$

2 硅橡胶

$$\begin{array}{ccc} (\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \\ \text{二甲基二氯硅烷} & & \text{二甲基硅二醇} \end{array}$$


这是线型分子，聚合度为 2000 以上，它可与过氧化物（如过氧化二苯甲酰）作用，使分

子间产生交联，以提高弹性和强度，降低溶解度。



硅橡胶是一种以硅氧链为主链的耐热性很好的橡胶，它的特点是既耐低温，又耐高温，能在 $-65\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间保持弹性，耐油、防水、不易老化，绝缘性也很好。缺点是机械性能较欠缺，耐碱性不及其它橡胶。硅橡胶可做高温高压设备的衬垫，油管衬里，火箭、导弹的零件和绝缘材料等。

1.7 聚合物的化学稳定性

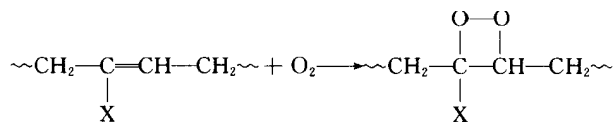
高聚物中由于含有 $\text{C}-\text{C}$ ， $\text{C}-\text{H}$ ， $\text{C}-\text{O}$ 等牢固的共价键，所以，一般化学性质较稳定。有些高聚物可在一定的物理因素（包括光、热、辐射等）、化学因素（包括酸、碱、氧等）作用下发生化学变化。

高分子的化学变化一般可归纳为链交联和链分解两类，链交联（不是指所需要的正常交联）反应是指大分子与大分子相连，产生体型结构的反应。从而使高分子化合物进一步变硬、变脆、丧失弹性。链的分解反应又称为降解反应，是指大分子链断裂的反应，从而使分子量降低，使材料变软，发粘，并丧失机械性能。下面重点介绍分解反应（降解反应）。

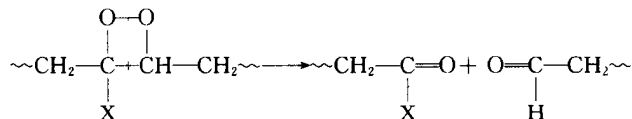
(1) 高聚物的氧化降解

在高聚物中如含有易氧化的基团时，与氧化剂作用就容易发生氧化而裂解。

例如：含有双键 $[\text{C}=\text{C}]$ 或 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 等的高分子化合物都容易发生氧化而降解。橡胶是这方面典型的例子。橡胶的链结构中多含双键，双键在氧的作用下发生老化，其结果是产生裂口、龟裂、发粘或变硬、失去弹性。它的反应机理主要是氧化降解。



所得的过氧化物极不稳定，易发生碳碳键断裂的反应。



因此说，使用橡胶制品时应尽量避免与高锰酸钾、硝酸等强氧化剂接触，以免发生氧化降解，再者空气中的氧和臭氧对其制品也起同样的作用，所以对于这难以避免的氧化，最好

的措施是要在橡胶制品中加防老剂或抗氧化剂。

(2) 缩聚物的化学降解

由于大多数缩聚物中留有一些特殊结构的官能团，如酰胺键—NHCO—，酯键—OCO—，醚键—O—等，因此大部分缩聚物是杂链聚合物，容易被水、醇、酸等药品所水解、醇解、酸解。

第 2 章 聚合物的化学反应

在前面讲过的高分子化学中，我们主要介绍了由单体通过各种聚合反应获得高聚物的过程，而在研究聚合方法时却很少涉及到所形成的聚合物本身的反应。由此一个疑问可能产生，高聚物本身是不是化学惰性物质，是否还能进行再反应，本章我们就是针对此问题进行具体的介绍和讨论。

聚合物的化学反应是研究聚合物分子链上或分子链间官能团相互转化的化学反应过程。聚合物的化学反应也是合成高聚物的重要方法之一。通过大分子与大分子上官能团的反应，可以改变已有的天然高分子或合成高分子的化学组成和结构，从而改变大分子的化学和物理性能。利用这一反应我们可以合成出许多具有特殊功能的高分子材料，进一步实现对现有聚合物的改性，提高聚合物现有的性能和扩大应用范围，为制备新型高聚物提供合成方法；研究聚合物的化学结构及其破坏因素和规律，为高聚物的稳定和老化提供理论依据。以此在合成、贮存、加工和使用过程中控制产品性能和延长使用寿命。

事实上早在高分子工业发展之前，人们就已经开始研究对天然高分子进行改性的技术。其中最引人重视的是纤维素的改性。纤维素来源丰富，用途很广，一经改性它可以具有更好更多的宝贵性能，扩大应用范围。如通过纤维素的乙酰化反应可以制得醋酸纤维素，用以生产人造丝、胶卷、薄膜、清漆、塑料。同样通过纤维素硝化反应，可以制得硝化纤维，而用以生产无烟火药、赛璐珞等。许多纤维素的醚（如甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素等）具有各种用途，可以生产薄膜、漆、绝缘材料，在纺织工业中可以代替淀粉作浆料和粘合剂等。

后来利用高分子的化学反应，还合成了一些不能由相应单体直接聚合得到的聚合物。如聚乙烯醇不能从相应的单体“乙烯醇”制得，而通过聚醋酸乙烯酯的水解来合成。还有些单体因存在阻聚集团（如胺基、对苯二酚基等）或链转移基团（如巯基、氯甲基等）存在，不易进行游离基聚合，所以往往需通过高分子的化学反应才能使高分子引上特性的基团，如离子交换树脂及氧化还原树脂的制备就是最好的例证。目前很令人瞩目的功能性高分子如医用高分子，感光性、导电性、染色性高分子都是通过高分子的官能团的反应而制得的。

再有橡胶等一类产品是通过线型的天然或合成高分子经过硫化反应而制成的，因此具有高的机械强度、弹性等优良性能，那么这种通过“桥键”将线型分子变为体型（交联）高分子的反应也是大分子反应的一种。

做为共聚反应中的接枝共聚物和嵌段共聚物的合成，也都是通过大分子与大分子之间或大分子与单体之间的反应而得到的。

除此之外，大分子也可通过一定的化学反应产生降解。这里面除了我们所需要的一面外，主要指材料的缺点一面，多指材料的“老化降解”，即材料在其使用过程中，由于环境恶劣或化学物理因素的影响，使材料结构、性质上发生变化，主要是链断裂、降解，使其丧失使用价值。

以上所提到的官能团反应、交联反应、接枝共聚反应等，我们统称它们为高分子的化学反应。

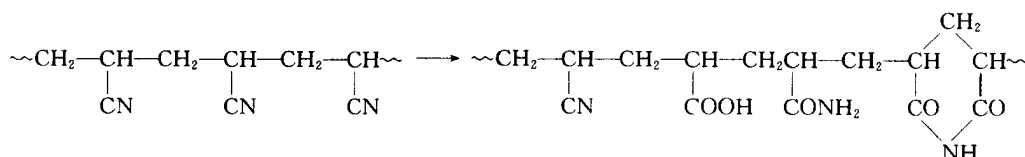
目前此方面的研究取得了很大的进展，其反应产物层出不穷，有的则渗入到其它科学领域，并形成了许多边缘学科。所以说聚合物化学反应在分子科学中占有相当重要的地位。由

此也就进一步证明了研究它的重要性和必要性。

2.1 聚合物化学反应的特征

聚合物的化学反应是以聚合物作为制成新产品的原料，也即是反应物。由于它自身的结构性质特点，分子结构复杂，分子量高且多分散性，不挥发，不易重结晶，难精制，粘度大，传热困难，搅拌困难，以及后续的过滤、沉淀、清洗整个化工过程变得复杂，所以进行化学反应时必然有其新的特征。

(1) 以聚合物作为反应物制取含有同一基团“纯的”高分子是很难的。因为它自身带有的基团和反应中新形成的基团通常是连在同一个大分子链上。如聚丙烯腈水解制取聚丙烯酸时，水解过程中大分子链上总同时具有各种不同反应阶段的基团：胺基、环状亚胺基、羧基等和未反应的腈基。

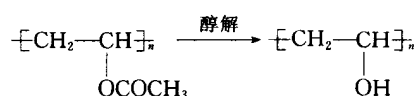


由于邻近官能团的相互影响及其它因素的影响，使官能团全部转化是极困难的，这种情况只能控制到满足产品性能及加工的需要为止。这种大分子链上含有多种不重复的结构单元的聚合物称为异链聚合物。

(2) 反应中，部分情况下聚合度基本不变，这叫作聚合度相似的化学反应。所谓聚合物的链长保持不变，仅是说分子量是处于一定的范围内。但另一部分情况是分子链的聚合度总有不同程度的变化。这种分子量变化不意味着是新物质的产生。

(3) 大分子官能团的反应与低分子官能团的反应相比，最显著的特点是反应速度慢，转化率相对较低。

在整个化学反应中，一般也沿用反应式表示反应前后原料与产物的变化，但受到了一定的局限。如：



它表示了任一结构单元的醇解过程，可实际上不是所有的结构单元都进行了酯基的转换，所以在聚合物化学反应中要用百分率做出官能团反应程度的说明。计算时仍以结构单元为化学反应的计算单位。

2.2 影响分子链上官能团反应能力的因素

作为高分子化合物的某些官能团在与化学试剂等进行反应时，与低分子同类官能团比较在本质上没有什么区别。例如：纤维素的羟基（—OH）和乙醇一样可以进行酯化、醚化等反应；聚乙烯醇和丙二醇一样可以进行缩醛化反应；聚苯乙烯和苯一样可以进行磺化、硝化、卤化和氯甲基化、螯合反应等等。

在讲到缩聚反应时提出了官能团活性的概念，在加聚反应中提出了反应中心的活性与动

力学链长无关，这些都是动力学分析的基础。在研究聚合物的化学反应时，就官能团的反应来说动力学基础依然是一个重要的基础，即大分子官能团进行反应时，不受动力学链长的影响。所以原则上说，低分子化合物所进行的一切化学反应在高聚物中同样都可以进行。但只是反应速度和反应程度上有所差别。原因是聚合物的结构、所处的聚集状态和相邻官能团的影响等综合因素所导致的。

2.2.1 扩散因素对官能团反应能力的影响

2.2.1.1 溶剂良劣与聚集状态的影响

进行任何化学反应的必要条件是相互作用的基团要能够充分接触，否则其反应是不可能进行的。但事实上聚合物在其反应时所处的状态、环境会程度不同的干扰和影响它们之间的相遇。若体系处于良溶剂中（稀），大分子就疏展，流动性好，反应速度与小分子相似，并且当扩散速度大于反应速度时，反应速度与小分子相同。若体系处于不良溶剂中，大分子卷曲紧缩，小分子难于向内扩散，官能团相遇机会很少，所以反应速度下降。

小分子在高弹态聚合物中的扩散速度比在玻璃态聚合物中的扩散速度快，这是因为它们处于不同的力学状态中，相态与聚集状态不同。玻璃态是聚合物处于链段冻结的状态，即链段以上的运动单元的运动不能进行，所以材料显得刚硬。而高弹态是聚合物处于各个运动单元都能够充分运动的状态，分子伸缩自如。相比之下它们的最大区别在于分子与分子之间，链段与链段之间的自由空间不同（空隙大小不同），所以小分子在其内的运动程度不同。如制备纤维素乙酸酯时，用很细的棉絮状纤维素乙酰化反应要一二小时，但如果先将它在溶液中溶胀，纤维素从玻璃态转化为高弹态，反应就可以在几分钟内完成。

2.2.1.2 结晶效应

由于结晶聚合物中存在着晶区和无定形区，所以在高聚物进行非均相官能团反应时，往往首先局限于无定形区进行反应。这是因为结晶区分子排列规整、紧密，分子间作用力大，反应试剂不易扩散进去。即使在非晶区，处于玻璃态时，由于分子链冻结，反应也很难进行。

如结晶性的聚乙烯进行氯化反应时，异相氯化（如悬浮于溶剂中）反应只能在非晶区进行，从而使氯原子在聚合物链上分配不均，即使氯含量达 55% 时，产物仍保持很好的结晶性。 T_g 、硬度较高。而均相氯化时，由于小分子均匀扩散，大分子与小分子官能团反应能力又基本相同，所以氯含量仅 35%，聚合物的结晶性就消失了，导致材料 T_g 、硬度较低。这种在聚合物化学反应中，由于结晶性对反应结果所造成的影响叫结晶效应。

又如聚偏二氟乙烯 $-(CH_2-CF_2)_n$ 薄膜进行磺化反应时，如无溶胀剂存在，反应只能在样品的表面上进行。聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维（涤纶），在甲胺水溶液中胺解反应如表 2-1 所示，表明了无定型的样品其胺解速度最快，而结晶且定向的样品其胺解速度最慢。

表 2-1 结晶度对涤纶纤维在胺水溶液中稳定性的影响

纤维样品	起始结晶度	浸渍后失重/%			
		3h	5h	16h	24h
无定形	0	27.5	58	—	—
结晶，非定向	47	0.2	0.4	32.5	—
高度定向	18	—	0	44	93
定向并结晶	48	—	—	0	33

2.2.1.3 使相同的官能团不再是等活性

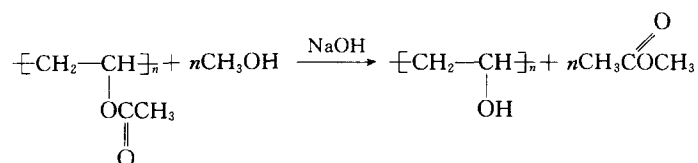
即使在均相反应中，由于聚合物结构、组成起了变化，其物理性质也发生了变化，如粘度的增加与减小，沉淀与凝胶等，因此形成了阻碍或促进分子链上官能团反应的能力，这两个相反的方面，使得相同的官能团不再是等活性。

2.2.1.4 分子链的构象影响官能团的反应能力

因为大分子在溶剂中的存在方式不同，紧密线团与松散线团及螺旋式等都对化学试剂向官能团的进攻起着重要的影响，线团越紧，分子量越大，那聚合物的化学反应就越难以进行。

2.2.2 溶解、溶胀及相容性的影响

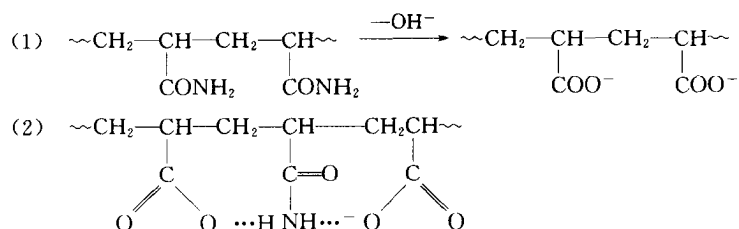
在聚合物的化学反应中，部分官能团反应后，在体系中的溶解度必然会变化，从而影响它们的反应程度和转化率。一般是提高溶解度会增加反应程度和转化率。但也有例外，如PVAC的醇解，在反应后期，聚合度高的（溶解度低）比聚合度低的（溶解度高）醇解更完全，其原因是分子量大，当达到高醇解度时PVAC大分子首先沉淀分离出来，即可充分地吸附溶液里的碱，这有利于未醇解的酯基更快地转为醇，从而比溶解的聚合物反应更完全。



关于相容性的影响，我们首先要理解相容是指聚合物的混合体系要成为均相。可事实是高分子与高分子大部分是不相容的，不同聚合物在固相或熔融态呈非均相，甚至在相同溶剂中也分两相，结构相似的聚合物 PS 与聚叔丁基苯乙烯也不相容。所以反应中原料与产物结构不同，反应程度不高时，某种链可能卷曲起来，不易再反应，结果使产物呈不均匀性。这种情况我们可采用合适的混合溶剂，既可溶解、溶胀反应物，也可溶解、溶胀产物。这一点是非常重要的，因为溶剂的性质对分子的构象也具有影响，它关系到化学试剂对反应基团的进攻能力。

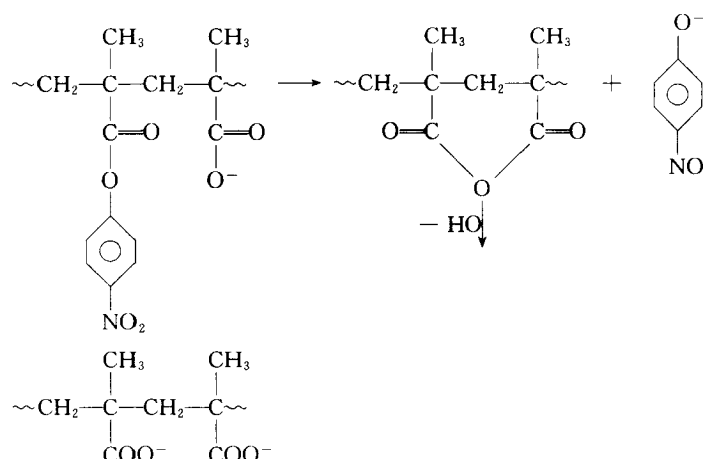
2.2.3 静电效应和空间位阻的影响

高分子中一个官能团反应后形成一个新的官能团，由于静电效应或空间位阻等因素会影响邻近官能团的反应活性。例如聚丙烯酰胺在稀的 NaOH 溶液中进行水解时，水解程度只能达 70% 左右。这是由于酰胺基经水解变成羧基后，带有负电荷，其静电场的排斥作用，对 $-OH$ 的进一步进攻起阻碍作用，使剩余的酰胺基进一步水解困难。同时也可能由于酰胺基上氢与羧基阳离子形成氢键而限制了再反应的能力。如：



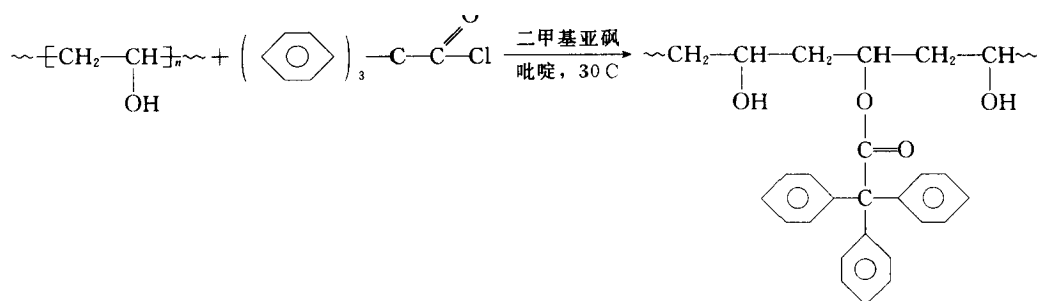
另一种情况，如邻近基团本身充当了试剂时，则也能促进反应的进行。例如甲基丙烯酸

对硝基苯酯的均聚物一般不易在碱溶液中水解，但它与丙烯酸的共聚物，都容易水解。这是由于酯基首先被邻近的羧基负离子所取代而生成酸酐。然后再迅速水解。



由于邻近羧基阴离子的亲核性，使酯基活化，从而加速反应。离子基团的这种作用称为离子基团的促进效应。

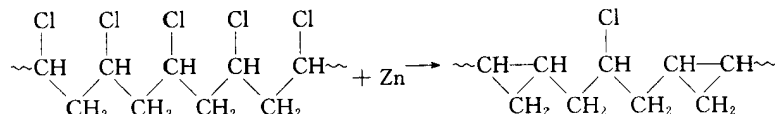
另外，当邻近基团体积大时也将会产生相互排斥，对反应不利。如聚乙烯醇的三苯乙酰化反应，最高只能到 50% 的程度，显然是乙酯化上去的基团使两侧邻近的羟基受到空间位阻，不能继续反应。如下式：



同时，立体化学的影响也很重要。如聚甲基丙烯酸酯的水解，全同立构的就比间同立构的快，原因是相邻基团分布有利环酐的生成，从而促进水解。立体化学因素对相邻基团的影响称为立体异构效应。

2.2.4 成对官能团反应的限制

在聚合物的分子链上，相邻官能团进行的不可逆和无规则的反应，其结果必然有部分官能团残留下来不反应，如聚氯乙烯用锌粉处理时，脱氯并形成环状结构。



其残留率为 14%。

所以说对此类反应千万不可以用拖延时间来促使它反应完全。因为其结果必然会在分子间产生交联，使产品的性能受到破坏。在聚合物化学反应中把这种反应不完全、具有官能团残留率的现象称为几率效应。