



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



高分子科学简明教程

(第二版)

董炎明 主编



科学出版社



高分子科学简明教程 (第二版)

- 简明的高分子科学基础教材
- 涵盖高分子化学、高分子物理、高分子材料学和高分子成型加工四个方面的主要内容
- 各章穿插了大量补充材料，集知识性和趣味性于一体
- 适用学时数为36~54，可供高等学校非高分子专业学生使用
- 配套：多媒体教学课件

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-039468-2



9 787030 394682 >

定价：59.00 元

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子科学简明教程

(第二版)

董炎明 主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书是一本简明的高分子科学基础教材。全书共 9 章。第 1 章简要介绍高分子科学概貌。第 2 章以人类最早利用和认识的天然高分子材料为切入点开始高分子科学的介绍。此后的 7 章涵盖了高分子科学的四大方面,即高分子化学(第 3~5 章)、高分子物理(第 6、7 章)、高分子材料学(第 8 章)和高分子成型加工(第 9 章),其中高分子化学与高分子物理是重点。每章重要知识点有例题,章后附有精选的思考题与习题。各章穿插了 60 个“小知识”和“小故事”作为补充阅读材料,集知识性和趣味性于一体,以期增加读者的学习兴趣。

本书可作为高等院校非高分子专业学生,特别是高等师范院校学生、应用型高等院校学生的教材。此外,本书还可供高等院校高分子、高分子材料和材料化学专业、中等师范院校化学专业和中高等职业院校相关专业的师生,以及相关专业的科学工作者和工程技术人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学简明教程/董炎明主编. —2 版. —北京:科学出版社,2014. 1
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-039468-2

I. 高… II. ①董… III. 高分子材料-高等学校-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 312484 号

责任编辑:丁 里 杨向萍 / 责任校对:刘亚琦
责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

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>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

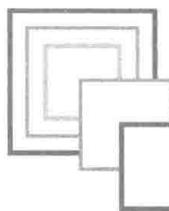
2008 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014 年 1 月第 二 版 印张:25

2014 年 1 月第八次印刷 字数:640 000

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



第二版前言

本书主要是为了满足理工科和师范类高等院校非高分子专业学生,以及应用型高等院校、独立学院的相关专业学生的需要而编写的。它是一本简明的基础教材,涵盖了高分子化学、高分子物理、高分子材料学和高分子成型加工四个方面的主要内容。本书集编者 30 多年高分子教学经验,强调基本概念,重视实际应用,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出。在各章节中穿插了大量补充材料(“小知识”或“小故事”),集知识性和趣味性于一体,以增加学生的学习兴趣,扩大学生的知识面,这些补充材料供学生课外阅读。本书还注意插图的生动性和质量,以期实现图文并茂。全书的重要术语都注有英语,以便学生熟悉高分子英语词汇。

本书共修订两次,最早一版名为《高分子科学教程》(科学出版社,2004),再版时易名为《高分子科学简明教程》(普通高等教育“十一五”国家级规划教材,科学出版社,2008)。连同这一版,先后印刷了 12 次,已经被 60 多所高等学校采用,如中国石油大学、中国农业大学、首都师范大学、北京科技大学、北京理工大学、北京林业大学、北京物资学院、北京信息科技大学、东北林业大学、东北师范大学、新疆大学、山东轻工业学院、河北联合大学、西安交通大学、西安科技大学、东华大学、华东理工大学、上海交通大学、上海大学、上海师范大学、安徽大学、南京大学金陵学院、南京林业大学、四川大学、武汉大学东湖分校、南昌航空大学、湖南工业大学、华南理工大学、华南师范大学、广东工业大学、桂林理工大学、贵州民族大学、福建师范学院、福建中医药大学、厦门理工学院、厦门大学等。

此次修订,内容有少量增加,但保留了原有的基本内容和风格,以便不增加教师的备课负担。改动的内容力求使教材更通俗易懂,更贴近实际,书中重要知识点还新增了“例题”这一形式。书后的思考题和习题补充了一些新题,以便师生有更多的选择。如需要更多或更深的习题和详细解答,请参阅编者主编的《高分子化学与物理习题汇编》(科学出版社,2013)。

本书适合的学时数是 36~72。当学时数较少时,书中某些章节(如第 2、8、9 章)可作为课外阅读材料。

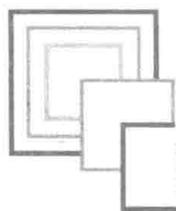
本书第 1、2、6、7、8、9 章和附录由董炎明撰写;张海良编写了最初版的第 3~5 章,这 3 章后来由董炎明两度修改和补充。全书由董炎明主编。

在本书编写过程中吸取了国内外诸多同类教材之精华,尤其参阅和引用了书末所列的著作和文献。博士生杨柳林编写了“聚合物纳米材料”、“树状高分子”和“刷形聚合物”三篇“小知识”,博士生姚艳波协助搜集资料,在此一并致谢。

由于编者水平和编写时间有限,书中不足和疏漏之处在所难免,甚盼读者提出批评和建议,以便再版时改正。

编者

2013 年 11 月于厦门大学



第一版前言

高分子科学是一门极具广阔发展空间的新兴学科。自 20 世纪 20 年代德国著名科学家斯托丁格(Staudinger)开创这一学科以来,高分子科学和技术的发展极为迅猛,如今已形成非常庞大的高分子工业。其中,我国的合成纤维、合成树脂和合成橡胶已分别居世界产能的第一、二和三位。当今是高分子材料的极盛时代,高分子材料在国民经济、国防工业和高新技术各领域都得到了越来越广泛的应用,已成为现代社会生活中衣、食、住、行所不可缺少的材料。由于高分子科学和技术的重要性,高分子化学与物理已成为理学的“化学”一级学科中与传统的无机化学、有机化学、分析化学和物理化学并列的二级学科。另一方面,在工学的“材料”一级学科中,高分子材料与传统的金属材料 and 无机非金属材料组成了三大材料,高分子材料成为材料学科中的一个重要分支。因此,高分子科学既是一门基础学科,又是一门应用学科。正是这种“基础性质”和“应用性质”的水乳交融,理论研究、应用研究与工业发展相互促进,推动了高分子学科的持续快速发展,显示出强大的竞争力和生命力。

本书主要是为了满足理工科和师范类高等院校中非高分子专业学生的需要而编写。它是一本简明的高分子科学基础教材,涵盖了高分子化学、高分子物理、高分子材料学和高分子成型加工四个方面的主要内容。本书集作者 20 多年的高分子教学经验,强调基本概念,重视实际应用,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出。在各章节中穿插了大量补充材料(小知识或小故事),集知识性与趣味性于一体,以增加学生的学习兴趣,扩大学生的知识面,这些补充材料可供学生课外阅读。此外,本书还注意插图的生动性与质量,以期实现图文并茂。全书的重要术语注有英文,以便学生熟悉高分子英语词汇,还专门编写了一个小知识“日语汉字中的高分子术语”供阅读日语高分子教科书时参考。

本书适合的学时数是 36~54。当学时数较少时,书中某些章节(如第 8、9 章)可作为课外阅读材料。

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材之一。本书的前身是 2004 年由科学出版社出版的《高分子科学教程》,本次进行了较大幅度的修订。本书第 1、2 章和第 6~9 章由董炎明撰写,第 3~5 章由张海良撰写、董炎明修订,全书由董炎明定稿。

本书编写过程中吸取了国内外诸多同类教材之精华,尤其参阅和引用了书末所列的著作和文献。博士生杨柳林编写了“聚合物纳米材料”、“树状高分子”和“刷形聚合物”三篇“小知识”,协助完成了一些绘图工作;硕士生马莹莹、学贤、黄木河、许晓熊等人协助整理了两篇“小知识”(“红外光谱”和“核磁共振谱”)的有关资料;硕士生申丙星、杨雪慧参与了另外两篇“小知识”的图片制作,在此一并致谢。

由于作者水平和编写时间所限,书中不足之处和疏漏、错误在所难免,甚盼读者提出批评和建议,以便再版时改正。

作者

2007 年 12 月于厦门大学



录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 概论	1
1.1 高分子科学的历史和现状	1
1.2 高分子科学的重要性	5
1.3 高分子的定义、基本概念、分类和命名	6
1.3.1 定义	6
1.3.2 基本概念	6
1.3.3 分类	10
1.3.4 命名	11
1.4 相对分子质量和相对分子质量分布.....	12
1.5 高分子结构的一般特点.....	15
1.5.1 一级结构.....	15
1.5.2 二级结构.....	19
1.5.3 三级结构和四级结构	19
1.6 高分子性质的一般特点.....	20
1.6.1 力学性质.....	20
1.6.2 热性质	20
1.6.3 溶解性	20
思考题与习题	21
第 2 章 天然高分子	24
2.1 多糖类.....	24
2.1.1 纤维素	24
2.1.2 淀粉	28
2.1.3 甲壳素、壳聚糖	30
2.2 天然橡胶.....	32
2.3 蛋白质.....	35
2.4 核酸.....	40
思考题与习题	44
第 3 章 链式聚合反应	45
3.1 概述.....	45
3.1.1 一般性特征	45
3.1.2 链式聚合反应的单体	47
3.2 自由基链式聚合反应.....	49

3.2.1	自由基聚合的基元反应	50
3.2.2	链引发反应	53
3.2.3	聚合速率	60
3.2.4	相对分子质量和链转移反应	66
3.2.5	阻聚和缓聚	71
3.2.6	相对分子质量分布	74
3.2.7	聚合方法	75
3.3	离子型聚合反应	83
3.3.1	离子型聚合的单体	83
3.3.2	离子型聚合的引发剂体系	84
3.3.3	溶剂	87
3.3.4	阴离子聚合反应机理	88
3.3.5	阳离子聚合反应机理	90
3.3.6	离子型聚合与自由基聚合的比较	93
3.4	配位聚合反应	95
3.4.1	引言	95
3.4.2	配位聚合的单体和引发剂	96
3.4.3	α -烯烃配位聚合的基元反应	99
3.4.4	α -烯烃配位聚合的机理	100
3.4.5	共轭双烯的配位聚合	103
3.5	链式活性聚合反应	103
3.5.1	活性聚合的定义与一般特性	103
3.5.2	活性聚合的实现	105
3.5.3	活性聚合的应用	110
3.6	链式共聚合反应	114
3.6.1	引言	114
3.6.2	共聚合方程与竞聚率	115
3.6.3	共聚行为类型及共聚物组成曲线	117
3.6.4	共聚产物组成控制	121
3.6.5	自由基共聚反应	122
3.6.6	离子型共聚反应	124
	思考题与习题	125
第4章	逐步聚合反应	129
4.1	概述	129
4.1.1	一般特征	129
4.1.2	逐步聚合类型	130
4.1.3	缩聚反应的分类	132
4.2	逐步聚合反应的单体	133
4.2.1	逐步聚合反应常见的单体	133
4.2.2	反应基团的数目与官能度	134

4.3 线型缩聚反应的机理	135
4.3.1 线型缩聚与成环倾向	135
4.3.2 线型缩聚机理——逐步和平衡	135
4.4 线型缩聚动力学	137
4.4.1 缩聚反应速率及其测定	137
4.4.2 官能团等活性概念	138
4.4.3 线型缩聚动力学	138
4.5 线型缩聚物的相对分子质量及其分布	142
4.5.1 反应程度对聚合度的影响	142
4.5.2 缩聚平衡对聚合度的影响	143
4.5.3 线型缩聚物聚合度的控制	144
4.5.4 线型缩聚物的相对分子质量分布	146
4.6 非线性逐步聚合反应	147
4.6.1 一般特征	147
4.6.2 凝胶化作用和凝胶点	152
4.7 逐步聚合反应实施方法	155
思考题与习题	163
第5章 聚合物的化学反应	166
5.1 概述	166
5.2 聚合物化学反应的分类、特性及其影响因素	166
5.2.1 聚合物化学反应的分类	166
5.2.2 聚合物化学反应的特性	167
5.2.3 聚合物化学反应的影响因素	167
5.3 聚合物的相似转变及其应用	169
5.3.1 引入新基团	169
5.3.2 基团的转化	170
5.4 聚合度变大的化学转变及其应用	171
5.4.1 交联	171
5.4.2 接枝	174
5.4.3 嵌段共聚	178
5.4.4 扩链反应	179
5.5 聚合度变小的化学转变——聚合物的降解	180
5.5.1 热降解	180
5.5.2 氧化降解和稳定	183
5.5.3 光降解和光氧化	184
5.5.4 水解、化学降解和生化降解	185
5.5.5 机械降解和超声波降解	185
5.5.6 聚合物的防老化	186
5.5.7 绿色高分子概念	186
思考题与习题	189

第 6 章 聚合物的结构	191
6.1 高分子链的二级结构	191
6.1.1 高分子链的内旋转构象	191
6.1.2 高分子链的柔顺性及其结构影响因素	192
6.1.3 高分子链的构象统计	195
6.2 高分子链的三级结构	197
6.2.1 结晶结构	197
6.2.2 取向结构	215
6.2.3 液晶态结构	217
6.2.4 多组分聚合物的织态结构	222
思考题与习题.....	225
第 7 章 聚合物的性质	228
7.1 聚合物的溶液性质	228
7.1.1 分子间相互作用和溶度参数	228
7.1.2 溶剂的选择	230
7.1.3 高分子溶液的热力学性质	233
7.1.4 相对分子质量及其分布测定方法	234
7.2 聚合物的热性质	244
7.2.1 形变-温度曲线	244
7.2.2 玻璃化转变	246
7.2.3 高弹态	250
7.2.4 流动温度和黏流态	251
7.3 聚合物的力学性质	255
7.3.1 应力-应变曲线	255
7.3.2 聚合物的力学松弛——黏弹性	263
7.4 聚合物的电学性质	270
7.4.1 聚合物的介电性	271
7.4.2 聚合物的导电性	272
7.4.3 聚合物的静电现象	274
思考题与习题.....	275
第 8 章 合成材料	280
8.1 塑料	280
8.1.1 通用塑料	280
8.1.2 工程塑料	297
8.1.3 特种塑料	310
8.2 合成橡胶	311
8.2.1 橡胶的结构特征	311
8.2.2 合成橡胶的品种	311
8.3 合成纤维	319
8.3.1 成纤聚合物	319

8.3.2 合成纤维的主要品种	320
8.4 功能高分子	325
8.4.1 离子交换树脂	326
8.4.2 分离膜	327
8.4.3 高分子絮凝剂	329
8.4.4 超强吸水剂	330
8.4.5 微胶囊	330
8.4.6 高分子催化剂和固定化酶	330
8.4.7 导电高分子	332
8.4.8 感光高分子	333
8.4.9 医用高分子	334
8.5 共混物和复合材料	341
8.5.1 高分子共混物	341
8.5.2 聚合物基复合材料	343
思考题与习题	344
第9章 聚合物的加工成型	347
9.1 成型物料的配制	347
9.1.1 配方的选定与原材料的准备	347
9.1.2 混合	348
9.1.3 塑炼	348
9.1.4 粉碎和造粒	349
9.2 塑料的成型加工	350
9.2.1 挤出成型和挤出机	350
9.2.2 薄膜挤出吹塑成型	352
9.2.3 双向拉伸薄膜和片材	352
9.2.4 多层共挤出复合薄膜	353
9.2.5 压延成型	353
9.2.6 挤出淋膜	353
9.2.7 注射成型	354
9.2.8 模压成型	355
9.2.9 中空吹塑成型	355
9.2.10 旋转成型	356
9.2.11 其他成型方法	356
9.3 橡胶的成型加工	358
9.3.1 橡胶的成型工艺	358
9.3.2 橡胶配合剂	359
9.3.3 橡胶的基础配方	361
9.4 合成纤维的成型加工	361
9.4.1 纺丝工艺	361
9.4.2 非织造布	363

9.5 塑料添加剂	365
9.5.1 增塑剂	366
9.5.2 稳定剂	369
9.5.3 抗氧化剂	370
9.5.4 光稳定剂	374
9.5.5 阻燃剂	375
9.5.6 填料	377
思考题与习题	379
参考文献	380
附录	383
思考题与习题部分参考答案	383
普通塑料的综合性鉴别流程图(英国帝国化学工业公司)	390

第 1 章 概 论

1.1 高分子科学的历史和现状

人类直接利用天然高分子的历史可以追溯到远古时期。例如,利用纤维素造纸,利用蛋白质练丝和鞣革,利用生漆做涂料和利用动物胶做墨的黏结剂(又称胶黏剂、黏合剂)等。但人工合成高分子化合物则是 20 世纪才开始的。虽然在 19 世纪的中后期人们已经知道对天然高分子进行改性,典型例子是天然橡胶的硫化成功(1839 年)和硝酸纤维素的发现(1868 年)。然而真正从小分子出发合成高分子化合物是从酚醛树脂开始的(1907 年)。接着在 1912 年出现了丁钠橡胶。

德国化学家斯托丁格(Staudinger)从 1920 年发表划时代的文献“论聚合”起,到 1932 年发表第一部高分子专著《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》,历经 10 余年创立了高分子学说。斯托丁格成为高分子科学的奠基人,1953 年 72 岁的他登上了诺贝尔化学奖的领奖台。

高分子学说一经创立,便有力地促进了高分子合成工业的发展。20 世纪 20 年代末和 30~40 年代,大量重要的新聚合物被合成出来,如醇酸树脂(1927 年)、聚氯乙烯(1929 年)、脲醛树脂(1929 年)、聚苯乙烯(1933 年)、聚甲基丙烯酸甲酯(1936 年)、尼龙-6(1938 年)、高压聚乙烯(1939 年)、聚偏氯乙烯(1939 年)、丁基橡胶(1940 年)、涤纶(1941 年)、不饱和聚酯(1942 年)、聚氨酯(1943 年)、环氧树脂(1947 年)、聚丙烯腈(1948 年)、ABS(1948 年)等。

20 世纪 50 年代,德国的齐格勒(Ziegler)和意大利的纳塔(Natta)发明了新的催化剂,使乙烯低压聚合制备高密度聚乙烯(1954 年)和丙烯定向聚合制备全同聚丙烯(1957 年)实现工业化。这是高分子科学的又一个里程碑,齐格勒和纳塔分享了 1963 年诺贝尔化学奖。此后,随着新的高效催化剂的问世,聚乙烯、聚丙烯的生产更大型化,价格也更便宜。顺丁橡胶(1958 年)、异戊橡胶(1959 年)和乙丙橡胶(1960 年)等弹性体获得大规模发展,同时聚甲醛(1956 年)、聚碳酸酯(1958 年)、聚酰亚胺(1963 年)、聚砜(1965 年)、聚苯硫醚(1968 年)等工程塑料相继出现。各种新的高强度、耐高温等高分子材料层出不穷。从这一时期开始,高分子全面走向繁荣。

2000 年,世界上合成材料的年总产量已达到 2 亿吨(其中塑料 1.63 亿吨、合成橡胶 0.11 亿吨、合成纤维 0.28 亿吨)。到 2010 年,世界上合成材料的年总产量已达到 2.5 亿吨(其中塑料 1.86 亿吨、合成橡胶 0.13 亿吨、合成纤维 0.51 亿吨)。塑料的增长速度最快(图 1-1),因为塑料有原料多、生产易、成本低、加工快、比强度大、性能好等特点,可以代替部分金属、木材、皮革等传统材料,塑料现在的产量已超过了木材和水泥等结构材料的总产量。合成橡胶的产量也已超过了

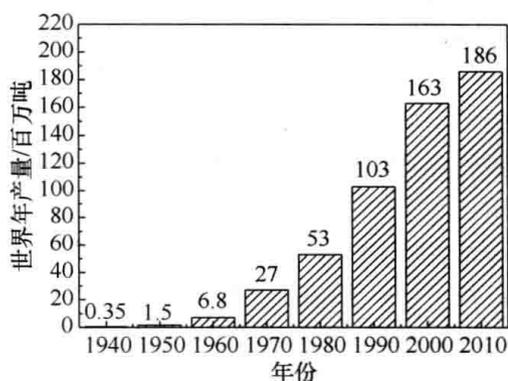


图 1-1 近 70 年来全世界塑料年产量的比较

天然橡胶。而合成纤维的年产量在 20 世纪 80 年代就已达到了棉花、羊毛等天然和人造纤维的 2 倍。我国高分子工业的发展也极为迅猛,截至 2011 年,我国合成纤维产量 3096 万吨,居

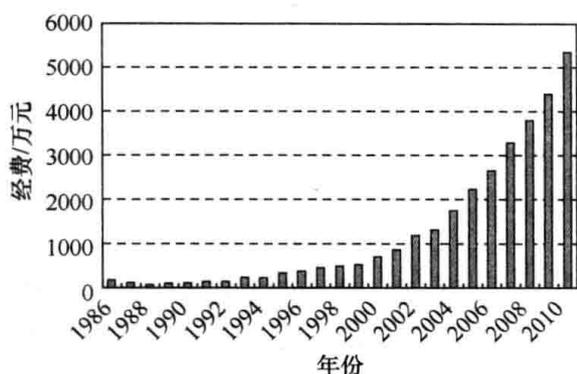


图 1-2 1986~2010 年国家自然科学基金化学科学部的高分子科学学科面上项目的经费

世界第一;合成树脂(塑料原料)产量 4798 万吨,居世界第二;合成橡胶产量 310 万吨,居世界第一。总之,我们正处于高分子材料的极盛时期。

从另一角度,在学科的基础研究方面,从我国的国家自然科学基金化学科学部的高分子科学学科面上项目的经费增长情况也可以看出高分子科学发展的猛烈势头(图 1-2)。

当今,高分子科学与高分子工业的研究和发展方向是:①通过新型高效催化剂的开发,重要的通用高分子品种向更大型工业化发展;②通过新型聚合方法、化学和物理改性以及复合,获得新性能、新品种、新用途的聚合物;③开发功能高分子,如生物高分子、光敏高分子、导电高分子等。

故

事

小

高分子科学的创始人斯托丁格的故事

早在 1861 年,胶体化学的奠基人英国化学家格雷厄姆将高分子与胶体进行比较,并从高分子溶液具有丁铎尔效应等胶体性质出发,提出了高分子是胶体的理论。胶体论者用胶体化学的理论来套高分子物质,认为纤维素是葡萄糖的缔合体(小分子的物理集合)。该理论在一定程度上解释了某些高分子的性质,得到许多化学家的支持。当时只有德国有机化学家斯托丁格不同意胶体论者的上述看法。1920 年,斯托丁格发表了“论聚合”的论文,他从研究甲醛和丙二烯的聚合反应出发,认为聚合不同于缔合,分子靠正常的化学键结合起来。这篇论文的发表,就像在一潭平静的湖水中扔进一块石头,引起了一场激烈而又严肃的学术论战。

1922 年,斯托丁格进而提出了高分子是由长链大分子构成的观点,动摇了传统的胶体理论的基础。胶体论者坚持认为,天然橡胶是通过部分价键缔合起来的,这种缔合归结于异戊二烯的不饱和状态。他们自信地预言:橡胶加氢将会破坏这种缔合,得到的产物将是一种低沸点的低分子烷烃。针对这一点,斯托丁格研究了天然橡胶的加氢过程,结果得到的是加氢橡胶而不是低分子烷烃,而且加氢橡胶在性质上与天然橡胶几乎没有什么区别。这个结论增强了他关于天然橡胶是由长链大分子构成的信念。随后他又将研究成果推广到聚甲醛和聚苯乙烯,指出它们的结构同样是由共价键结合形成的长链大分子。

斯托丁格的观点继续遭到胶体论者的激烈反对,有的学者曾劝告说:“离开大分子这个概念吧!根本不可能有大分子那样的东西。”但是斯托丁格没有退却,他更认真地开展有关课题的深入研究,坚信自己的理论是正确的。为此他先后在 1924 年及 1926 年召开的德国博物学及医学会议、1925 年召开的德国化学会等会议上详细地介绍了自己的大分子理论,与胶体论者展开了面对面的辩论。辩论主要围绕着两个问题:一是斯托丁格认为测定高分子溶液的黏度可以换算出其相对分子质量,而相对分子质量的多少就可以确定它是大分子还是小分子。胶体论者则认为黏度和相对分子质量没有直接的联系。由于当时缺乏必要的实验证明,斯托丁格显得比较被动,处于劣势。但斯托丁格并没有放弃,而是通过反复的研究,终于在黏度和相对分子质量之间建立了定量关系式(著名的斯托

丁格方程)。辩论的另一个问题是高分子结构中晶胞与其分子的关系。双方都使用 X 射线衍射法来观测纤维素,都发现单体与晶胞大小很接近,对此双方的看法截然不同。胶体论者认为一个晶胞就是一个分子,晶胞通过晶格力相互缔合形成高分子。斯托丁格认为晶胞大小与高分子本身大小无关,一个高分子可以穿过许多晶胞。对同一实验事实有不同解释,可见正确的解释与正确的实验同样重要。

在这个关键的问题上,1926 年瑞典化学家斯维德伯格用超高速离心机成功地测量了血红蛋白的平衡沉降,由此证明高分子的相对分子质量确实是从几万到几百万。而在美国,卡罗瑟斯(Carothers)通过缩合反应得到了相对分子质量在 20 000 以上的聚合物,支持了大分子的概念。事实上,参加这场论战的科学家都是严肃认真和热烈友好的,他们为了追求科学的真理,都进行了缜密的实验研究,都尊重客观的实验事实。当许多实验逐渐证明斯托丁格的理论更符合事实时,支持斯托丁格的队伍也随之壮大,到 1926 年的德国化学会上除一人持保留态度外,大分子的概念已得到与会者的一致公认。在大分子理论被接受的过程中,最令人感动的是原先大分子理论的两位主要反对者——晶胞学说的权威马克和迈耶在 1928 年公开地承认了自己的错误,同时高度评价了斯托丁格的出色工作和坚韧不拔的精神,并且还具体地帮助斯托丁格完善和发展了大分子理论。这就是真正的科学精神!

1932 年,斯托丁格总结了自己的大分子理论,出版了《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》,成为高分子科学诞生的标志。

斯托丁格还是分子生物学的先驱。他在高分子科学研究取得成功之后,顺理成章地将大分子的概念引入生物化学中。要证明大分子同样存在于动植物等生物体内,最好能找到除黏度法外的其他方法来证明大分子的存在和存在的形式。经过两年多的努力,利用了电子显微镜等现代实验观测手段,斯托丁格终于用事实证明了生物体内存在大分子。他还提出生命可以由小分子合成的理论。当时,这个理论在科学家中引起了很大的争论,有的科学家对这一理论提出异议:“如果斯托丁格是正确的话,那么就有可能在试管中产生生命。”斯托丁格力排众议,他提出:“现在并没有发现大分子的结构中有什么神秘和不正常的地方。根据简单的有机化学理论,只要正常的有机化合物通过一系列的化学反应,转变为足够大和复杂的大分子,就可以成为生命的源泉。”后来,科学的发展确实证明了斯托丁格的论点是正确的。例如,人工合成牛胰岛素无疑就是向合成蛋白质迈出了可喜的一步。1947 年,斯托丁格出版了著作《大分子化学及生物学》,为分子生物学这一前沿学科的建立和发展奠定了基础。

为了配合高分子科学的发展,1947 年起斯托丁格主持编辑《高分子化学》(*Die Makromolekulare Chemie*)这一国际专业杂志。他一生培养了许多高分子研究人才。1965 年 9 月 8 日,斯托丁格安然去世,享年 84 岁。

知

识

小

高分子科学史的里程碑

不知是出于巧合还是具有规律性,1953 年以来高分子科学界几乎每十年左右就出现一次诺贝尔奖,成为高分子科学历史的一个又一个里程碑。图 1-3 是高分子科学历史上所有诺贝尔奖获得者的照片。

(1) 1953 年斯托丁格(1881—1965)获诺贝尔化学奖,主要贡献是创建高分子学说。

(2) 1963年齐格勒(1903—1979)和纳塔(1898—1973)获诺贝尔化学奖,主要贡献是发明了金属络合催化剂。他们的贡献使得低压聚乙烯、全同聚丙烯和顺丁橡胶的合成成为可能。

(3) 1974年弗洛里(Flory, 1910—1985)获诺贝尔化学奖,主要贡献是缩聚和加聚机理的系统化、高分子溶液的格子理论和高分子溶液的排除体积效应等一系列高分子理论。

(4) 1983年梅里菲尔德(Merrifield, 1921—2006)获诺贝尔化学奖,主要贡献是固相法合成多肽。

(5) 1991年德热纳(de Gennes, 1932—2007)获诺贝尔物理学奖,主要贡献是成功地将研究简单体系中有序现象的方法推广到高分子、液晶等复杂体系。

(6) 2000年黑格尔(Heeger, 1936—), 马克迪尔米德(MacDiarmid, 1927—2007)和白川英树(Hideki Shirakawa, 1936—)获诺贝尔化学奖,主要贡献是合成导电高分子。



斯托丁格



齐格勒



纳塔



弗洛里



梅里菲尔德



德热纳



黑格尔



马克迪尔米德



白川英树

图 1-3 高分子科学史上的九位诺贝尔奖获得者

知

识

小

我国早期的高分子史

1950年,冯新德在清华大学开始讲授高分子化学(聚合反应课程)。

1950年,中国科学院长春应用化学研究所王佛松、沈之荃等开始合成橡胶工作。

1951年,唐敖庆、刘若庄在《中国化学会志》(1951,18:103)上发表了关于高分子链构象统计研究的论文,这是我国高分子研究的第一篇高分子科学论文。

1952年,中国科学院上海有机化学研究所王葆仁领导的课题组开展了聚甲基丙烯酸甲酯、尼龙-6的研究工作,这是我国高分子化学研究的开始。

1952年,钱人元先后在中国科学院上海物理化学所(该所于1952年11月并入中国科学院长春应用化学研究所)、长春应用化学研究所、上海有机化学研究所开展高分子相对分子质量测定研究和高分子溶液的研究工作;钱保功在中国科学院长春应用化学研究所开始进行高分子黏弹性和高分子结晶的研究工作;这是我国高分子物理研究的开始。

1952年,徐僖在成都工学院(现四川大学)创办了塑料工程专业。

1952年,刘鸿和王孟钟在华南工学院(现华南理工大学)创办了化学工程系橡皮工程专业。

1953年,冯新德在北京大学化学系创办高分子化学专门化,1958年成立高分子教研室。

1954年10月13~19日,中国科学院在北京召开第一次全国高分子学术报告会,到会93人,收到论文32篇,王葆仁负责会议工作。

1954年,钱宝钧在华东纺织工学院(现东华大学)创办了化学纤维专业。

20世纪50年代中期,何炳林在南开大学首先开展了功能高分子离子交换树脂的研究。

1955年,中国科学院成立由17人组成的全国“高分子化合物委员会”,曾昭伦任主任,王葆仁、钱保功、王林任副主任。

1956年,中国科学院上海有机化学研究所的高分子研究人员迁到北京,成立了以高分子研究为主体的中国科学院化学所。

1957年,中国化学会高分子委员会主办的《高分子通讯》(后改名《高分子学报》)创刊。

1958年,四川长寿化工厂建成年产2万吨的氯丁橡胶厂,部分技术由中国科学院长春应用化学研究所提供,这是我国近代第一个高分子产业。

1958年,钱人元著的《高聚物的分子量测定》出版,这是我国高分子领域的第一部专著。

[引自:胡汉杰(执笔)、徐懋、丘坤元等整理的“中国高分子研究大事记”,2005年10月]

1.2 高分子科学的重要性

高分子科学已经发展成为一门独立的学科,与其他传统学科不同,它既是一门基础学科又是一门应用科学。在基础的化学一级学科中,高分子化学与物理与无机化学、有机化学、分析化学、物理化学并列为二级学科;而在应用性的材料科学中,高分子材料、金属材料 and 无机非金属材料成为最重要的三个领域。从另一角度看,高分子科学是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科基础上的一门新兴交叉学科,现已渗透到许多传统的学科当中。目前已形成了高分子化学、高分子物理、高分子材料(又称合成材料)和高分子工艺(包括合成工艺和加工工艺)四个主要的分支。

下面仅举一例就足以说明高分子科学的重要性。美国化学文摘(CA)号称收集了每年全世界98%的化学类文摘。它基本上按文献量把化学文献分属五大类:A. 生物化学;B. 有机化学;C. 高分子化学;D. 应用化学与化学工程;E. 物理化学、无机化学和分析化学。可见高分子已在化学学科中占有很大的比例。

高分子科学的重要性还表现于高分子材料在国民经济与人们日常生活中的地位。高分子材料约占飞机总质量的65%,约占汽车总质量的18%,论体积已远超过金属的用量。在信息

产业中如果没有感光树脂用于集成电路的制造,就不可能有今天的计算机技术。而高分子材料在人们衣食住行方面的应用更是不胜枚举。图 1-4 是一个家庭妇女在厨房里所看到的,几乎到处都有高分子化合物。其实就连人自身的肌体除 60%的水外,剩下的 40%一半以上也是蛋白质、核酸等天然高分子,属高分子科学的研究范畴。

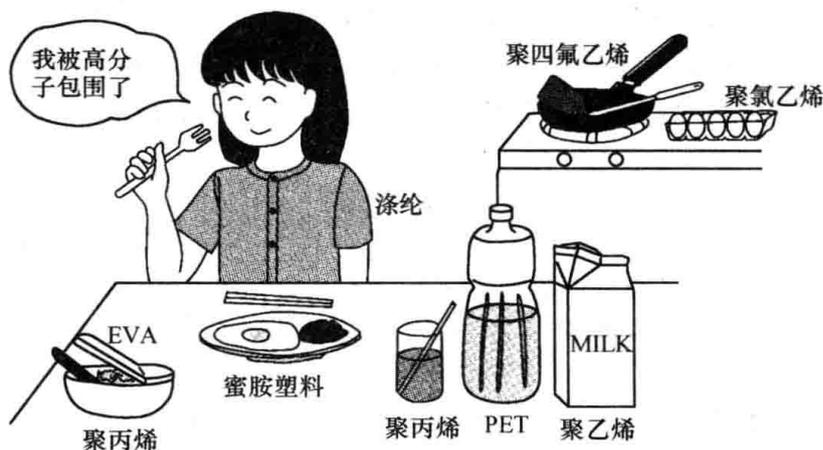


图 1-4 我被高分子包围了

1.3 高分子的定义、基本概念、分类和命名

1.3.1 定义

高分子与低分子的区别在于前者相对分子质量很高,通常将相对分子质量大于 10 000 的称为高分子(polymer),相对分子质量小于 1000 的称为低分子。相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(oligomer,又称齐聚物)。一般聚合物的相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$,相对分子质量大于这个范围的称为超高相对分子质量聚合物。

英文的“高分子”主要有两个词,即 polymer 和 macromolecule。前者来源于希腊文的 poly(“很多”的意思)和 meres(“部分”的意思),又可译作聚合物或高聚物;后者又可译作大分子。这两个词虽然经常混用,但仍有一定区别,前者通常是指有一定重复单元的合成产物,一般不包括天然高分子;而后者指相对分子质量很大的一类化合物,包括天然高分子和合成高分子,也包括无一定重复单元的复杂大分子。

1.3.2 基本概念

(1) 主链(main chain):构成高分子骨架结构,以化学键结合的原子集合。最常见的是碳链,偶尔有非碳原子夹入,如杂入的 O、S、N 等原子。

(2) 侧链或侧基(side chain 或 side group):连接在主链原子上的原子或原子集合,又称支链。支链可以较小,称为侧基;可以较大,称为侧链。

(3) 单体(monomer):通常将生成高分子的低分子原料称为单体。

(4) (结构)重复单元(constitutional repeating unit, CRU):大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单位,简称重复单元,在分子物理中也称为“链节”。高分子的结构式常用 n 表示链节的数目,即 $\left[\text{链节} \right]_n$ 。

(5) 结构单元(structural unit):由一种单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的

那一部分。

(6) 单体单元(monomer unit, mer):与单体的化学组成完全相同只是化学结构不同的结构单元。

(7) 聚合度(degree of polymerization, DP):聚合物分子中,单体单元的数目称为聚合度。聚合度常用符号 X 表示(如数均聚合度为 \bar{X}_n)。

下面以烯类单体的自由基加成聚合物为例,解释这些基本概念。例如,乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 聚合时其中一个键打开,形成 $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ (这里用点表示自由基)。因此,可以把一个乙烯分子想象为一个小孩,有两只空闲的手,许多小孩相互拉起来,就会形成一个很长的队列(图 1-5)。这一队列就是高分子链,其中每一个小孩就是一个单体单元,单体单元在这里也是重复单元或链节。而小孩的数目就是聚合度。

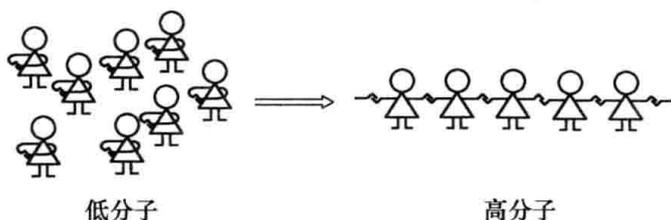
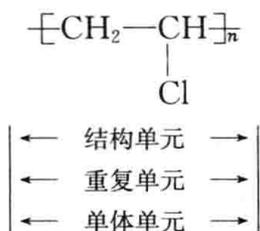
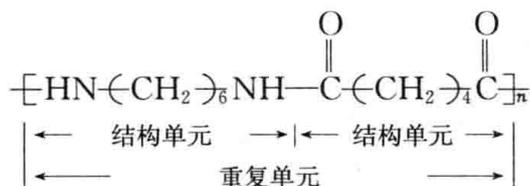


图 1-5 “乙烯”的“聚合”

要特别注意单体单元、结构单元和重复单元的异同。如果高分子是由一种单体聚合而成的,其单体单元、结构单元和重复单元相同,聚合度 $\bar{X}=n$,如聚氯乙烯



如果高分子是由两种或两种以上单体缩聚而成的,则其重复单元由不同的结构单元组成。例如,尼龙-66 的重复单元是 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$, 结构单元分别是 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 两种,无单体单元,聚合度定义为结构单元数,聚合度 $\bar{X}=2n$ 。



如果两种或两种以上单体无规共聚,如乙烯和丙烯共聚,所得聚合物不能写成 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$, 可以写成 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ 。

表 1-1 列出一些常见聚合物的重复单元、单体和英文缩写,尝试按元素归类,这种新的排列方法便于初学者记忆。建议先熟读这 30 多个名称和化学结构,这对于后续课程的理解将很有帮助。记得书写聚合物结构式时要在重复单元上加方括号和 n 。

表 1-1 常见聚合物的重复单元和单体

聚合物名称(缩写)	重复单元	单体
1. 只含 C、H 的聚合物		
聚乙烯(PE)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚丙烯(PP)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
聚异丁烯(PIB)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
聚苯乙烯(PS)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
聚丁二烯(PB)	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚异戊二烯(PI)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
2. 含卤素的聚合物		
聚氯乙烯(PVC)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$
聚氯丁二烯(PCP)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚偏氯乙烯(PVDC)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}}$
聚氟乙烯(PVF)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{F}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{F}}{\text{CH}}$
聚三氟氯乙烯(PTFCE)	$-\underset{\text{F}}{\text{C}}-\underset{\text{Cl}}{\overset{\text{F}}{\text{C}}}-$	$\text{CF}_2=\text{CFCl}$
聚四氟乙烯(PTFE)	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
3. 含氧的聚合物		
聚乙烯醇(PVA)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ (假想)
聚丙烯酸(PAA)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$
聚丙烯酸甲酯(PMA)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{COOCH}_3}{\text{CH}}$

续表

聚合物名称(缩写)	重复单元	单体
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
聚乙酸乙烯酯 (PVAc)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
聚对苯二甲酸乙 二醇酯(PET)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
不饱和聚酯(UP)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HC}=\text{CH} \\ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
聚碳酸酯(PC)	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$
聚甲醛(POM)	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2\text{O} \text{ 或 } \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \end{array}$
聚氧化乙烯(PEO)(聚乙 二醇 PEG, 聚环氧乙烷)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2 \text{ 或 } \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
聚氧化丙烯(PPOX) (聚环氧丙烷)	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O}$
聚苯醚(PPO)	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$
酚醛树脂(PF)	$-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$
环氧树脂(EP)	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl}$
纤维素(CE)	$-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (假想)}$
4. 含氮(或氮、氧)的聚合物		
聚丙烯腈(PAN)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$
聚丙烯酰胺(PAM)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$

聚合物名称(缩写)	重复单元	单体
聚酰胺-66(PA-66)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
聚酰胺-6(PA-6)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ 或 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
脲醛树脂(UF)	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$
三聚氰胺-甲醛树脂(MF)		
聚氨酯	$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$
聚酰亚胺(PI)		

5. 含 S, Si 等其他元素的聚合物

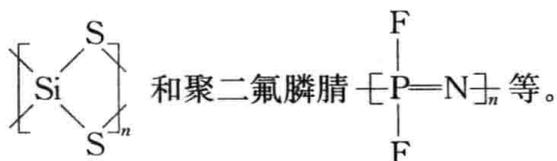
聚砜(PSU)		
聚二甲基硅氧烷(SI)(硅橡胶)		

1.3.3 分类

高分子最常见的分类方法是按主链结构和用途分类,其他分类方法不太重要。

- (1) 按高分子主链结构可分为:①碳链高分子,主链完全由碳原子组成,例子见表 1-1;②杂链高分子,主链除碳原子外,还含氧、氮、硫等杂原子,例子见表 1-1;③元素有机高分子

(主链上没有碳原子),如硅橡胶 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$;④无机高分子(完全没有碳原子),如聚二硫化硅



(2) 按用途可分为:塑料、橡胶(弹性体)、纤维三大类,如果再加上涂料、黏结剂和功能高分子则有六大类(详见第 8 章)。

(3) 按来源可分为:天然高分子、合成高分子、半天然高分子(改性的天然高分子)。

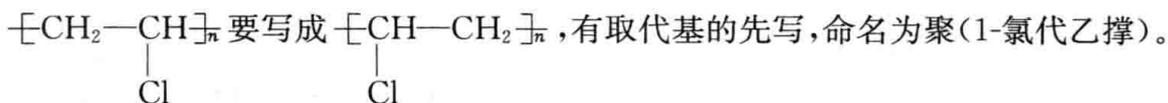
(4) 按分子的形状可分为:线型高分子、支化高分子和交联(或称网状)高分子。

(5) 按单体组成可分为:均聚物(homopolymer)、共聚物(copolymer)、高分子共混物(polyblend,又称高分子合金)。

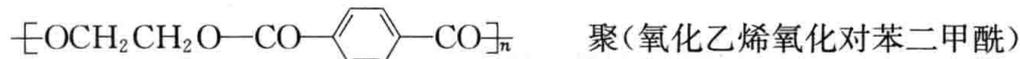
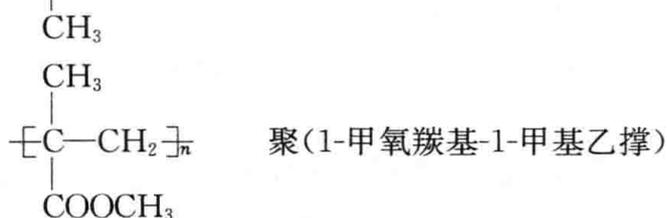
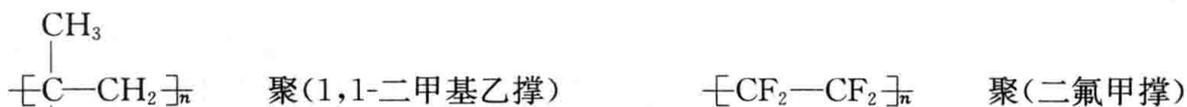
1.3.4 命名

1. 系统命名法

1973年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)提出以重复单元为基础的系统命名法,首先确定重复单元结构,然后排好重复单元中次级单元的顺序(规定主链上带取代基的碳原子写在前,含原子最少的基团先写),再给重复单元命名(按小分子有机化合物的IUPAC命名规则),最后在重复单元前加一“聚”字。



其他例子还有



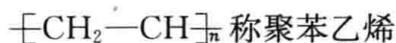
由于是译自英文,各教材所用的译法有所不同,如聚氯乙烯,系统命名法的英文名为poly(1-chloro ethylene),除“聚(1-氯代乙撑)”外,还可以译为“聚(1-氯代乙烯)”或“聚(1-氯代乙烯基)”。

系统命名法的缺点是往往显得冗长繁琐,一般用于新聚合物的命名以及在学术交流中使用。

2. 通俗命名法

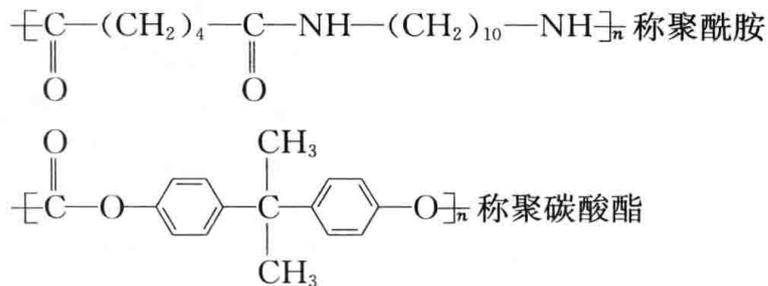
通俗命名法(或称习惯命名法)并没有统一规定,以沿用为习,大致有下列几种:

(1) 在单体或假想的单体名称前加一个“聚”字。例如



(2) 单独或两种不同单体聚合常取单体名或简称, 后缀为“树脂”二字或“橡胶”二字, 如酚醛树脂、丁苯橡胶、醇酸树脂、氯丁橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶等。

(3) 以高分子的特征结构命名。例如



其他还有聚酯(—OCO—)、聚氨酯(—NHCOO—)、聚醚(—O—)、聚砜(—SO₂—)、聚酰亚胺(—CO—NR—CO—)、聚硅氧烷(—SiR₂—O—)等, 指的都是一类聚合物, 而非单种聚合物。

(4) 译名、商品名或俗名。合成纤维在我国称为“纶”(来自-lon 的译音), 如涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、腈纶(聚丙烯腈)、维纶(聚乙烯醇缩甲醛)等, 聚酰胺常用其商品名的译名尼龙(nylon), 我国也称为锦纶。其他商品名还有特氟隆(teflon, 聚四氟乙烯)、赛璐珞(celluloid, 硝酸纤维素)等。而有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)、电木(酚醛树脂)、电玉(脲醛塑料)等俗名也已被广泛采用。

通俗命名法一般是根据来源命名, 虽然简便, 但不严格, 有时还会引起混乱, 如 $[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ 称为聚环氧乙烷便不太确切, 目前它虽然主要来自环氧乙烷开环聚合, 但通过其他单体如乙二醇、氰乙醇、氯甲醚等聚合也能获得, 因此也有聚乙二醇等的称呼。若按系统命名法称聚(氧化乙烯), 就可避免这种混乱。

知

识

小

塑料制品上的数字代表什么?



图 1-6 塑料制品上的标志

塑料袋(或容器等)上由三个箭头组成的三角形标志是可回收标志, 代表塑料袋本身是可以回收再利用的(图 1-6)。数字代表常见的塑料品种: 1 代表 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯), 2 代表 HDPE(高密度聚乙烯), 3 代表 PVC(聚氯乙烯), 4 代表 LDPE(低密度聚乙烯), 5 代表 PP(聚丙烯), 6 代表 PS(聚苯乙烯), 7 代表 PC(聚碳酸酯)及其他。

1.4 相对分子质量和相对分子质量分布

据说世界上平均每隔 5 分钟就会合成出一个新的化合物, 可见现在世界上化合物品种是数不胜数。因而大家会想到, 这么多的大大小的化合物, 其相对分子质量一定是杂乱无章的。但如果调查统计一下就会发现, 其实大多数化合物的相对分子质量都集中在 130 附近

(图 1-7)。相对分子质量在 500 以上的化合物是非常少的,而我们要讨论的对象即高分子的相对分子质量通常在 10 000 以上,也就是说高分子比普通化合物的相对分子质量大几百甚至成千上万倍。高分子化合物之所以具有许多独特的性质,最重要的原因是其相对分子质量大。

烷烃的相对分子质量与性质之间的关系就能很好地说明这个问题(表 1-2)。从甲烷到丁烷是气体,戊烷以上是液体,十几个碳的烷烃是半固体或固体,就是通常的凡士林或石蜡。当碳数增加到 2000 以后,就成了聚乙烯,是一种强韧的固体。由于高分子之间总的相互作用力非常大,甚至超过碳碳之间的化学键力,所以高分子有很大的强度,而且不能像小分子那样能气化或蒸发,高分子没有沸点。

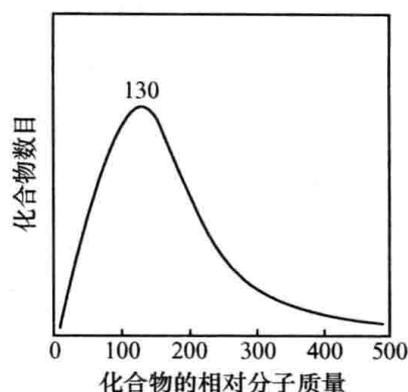


图 1-7 化合物相对分子质量的分布

表 1-2 $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ 的相对分子质量与性质

n	相对分子质量	性 状	名 称	用 途
1	16	气体,沸点 -162°C	甲烷	天然气,用于城市燃气等
6~8	86~114	易挥发液体,沸点 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$	石油英	溶剂
18~22	254~310	半固体,油脂状,沸点 300°C 以上	凡士林	医药、化妆品等
20~30	282~422	固体,熔点 $45\sim 60^{\circ}\text{C}$	石蜡	蜡烛等蜡制品
2 000~20 000	28 000~280 000	强韧的固体,熔点 $110\sim 137^{\circ}\text{C}$	聚乙烯	薄膜等

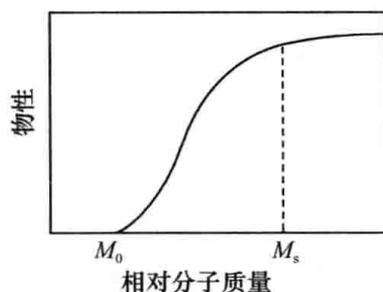


图 1-8 相对分子质量与物性的关系

对于高分子的强度等物性,存在着一个临界相对分子质量 M_0 ,超过这个相对分子质量时开始出现强度。当相对分子质量超过 M_s 时强度达到一定值。图 1-8 示意说明了物性与相对分子质量的这种关系。不同高分子的 M_0 和 M_s 值不同。结晶性好、分子内极性基团多甚至形成氢键、分子间作用力大的高分子,其 M_0 和 M_s 值较小。一些典型高分子的 M_0 和 M_s 值列于表 1-3。

表 1-3 一些典型高分子的 M_0 和 M_s 值

高分子	M_0			M_s		
	平均相对分子质量	平均聚合度	平均链长 /nm	平均相对分子质量	平均聚合度	平均链长 /nm
尼龙-66	6 000	50	40	24 000	200	160
聚对苯二甲酸 乙二醇酯	8 000	70	42	30 000	250	160
聚丙烯腈	15 000	300	85	45 000	900	255
聚乙烯醇	15 000	300	85	45 000	900	255
纤维素	20 000	130	65	75 000	500	250
聚偏二氯乙烯	25 000	250	65	75 000	750	200
聚苯乙烯	60 000	600	150	300 000	3 000	750

除少数天然高分子(如蛋白质、DNA 等)外,高分子化合物的相对分子质量是不均一的,实际上是一系列同系物的混合物,这种性质称为“多分散性”(polydispersity)。因此,其相对分子质量实质上都是指平均相对分子质量。由于统计平均方法的不同,可以有四种不同的平均相对分子质量,即数均相对分子质量 \bar{M}_n 、重均相对分子质量 \bar{M}_w 、Z 均相对分子质量 \bar{M}_z 和黏均相对分子质量 \bar{M}_v 。

例如,体系中相对分子质量为 $M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ 同系物的分子数为 $N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$, 则数均相对分子质量是以高分子的分子数为统计单元,可由下式计算:

$$\bar{M}_n = \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \dots + N_nM_n}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n} = \frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i}$$

如果以高分子的质量作为统计单元,可以得到另一种平均值,称为重均相对分子质量,计算式如下:

$$\bar{M}_w = \frac{W_1M_1 + W_2M_2 + W_3M_3 + \dots + W_nM_n}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots + W_n} = \frac{\sum W_iM_i}{\sum W_i}$$

由于 $W_i = N_iM_i$, 则

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i}$$

依此类推,Z 均相对分子质量以 $N_iM_i^2$ 为统计单元

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_iM_i^3}{\sum N_iM_i^2}$$

另有黏均相对分子质量定义为

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_iM_i^{a+1}}{\sum N_iM_i} \right)^{1/a}$$

一般线型高分子的 a 介于 $0.5 \sim 1.0$, 所以 $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$ 。

例 1-1 设一种聚合物有 300 个大分子,其中 100 个的相对分子质量为 10^4 , 100 个的相对分子质量为 10^5 , 100 个的相对分子质量为 10^6 , $a=0.5$, 计算各种平均相对分子质量,并进行比较。

解

$$\bar{M}_n = \frac{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6}{100 + 100 + 100} = 3.7 \times 10^5$$

$$\bar{M}_w = \frac{100 \times (10^4)^2 + 100 \times (10^5)^2 + 100 \times (10^6)^2}{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6} = 9.1 \times 10^5$$

$$\bar{M}_z = \frac{100 \times (10^4)^3 + 100 \times (10^5)^3 + 100 \times (10^6)^3}{100 \times (10^4)^2 + 100 \times (10^5)^2 + 100 \times (10^6)^2} = 9.9 \times 10^5$$

$$\bar{M}_v = \left[\frac{100 \times (10^4)^{0.5+1} + 100 \times (10^5)^{0.5+1} + 100 \times (10^6)^{0.5+1}}{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6} \right]^{1/0.5} = 8.7 \times 10^5$$

可见, $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w < \bar{M}_z$, 只有当相对分子质量完全均一时它们才会相等。

聚合物中低相对分子质量部分对 \bar{M}_n 影响较大,而高相对分子质量部分对 \bar{M}_w 影响较大。一般情况下,用 \bar{M}_w 表征聚合物比用 \bar{M}_n 更恰当,因为其性能更多地依赖于较大的分子。

多分散性可以用多分散性系数(heterodisperse index, HI) d 定量地表征,当相对分子质量完全均一时 $d=1$, 相对分子质量分布越宽, d 值越大。

$$d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

多分散性可以进一步用相对分子质量分布曲线(各级分质量分数 N_i 对相对分子质量 M_i 作图)更准确地体现(图 1-9)。从图 1-9 可见曲线 1 的聚合物的分布较宽,即多分散性较大;而曲线 3 则相反。

图 1-10 表示了各种平均相对分子质量在相对分子质量分布曲线上的位置(黏均相对分子质量因 a 值的不同而存在一个范围),从而直观地比较它们的大小。

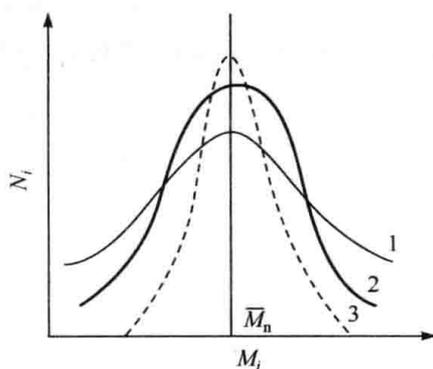


图 1-9 三种不同多分散性的聚合物的相对分子质量分布曲线

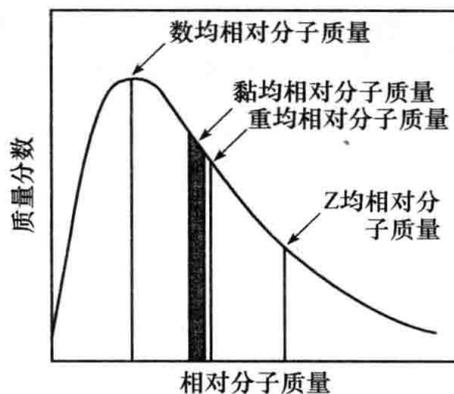


图 1-10 高分子的相对分子质量分布曲线与平均相对分子质量

平均相对分子质量和相对分子质量分布是控制聚合物性能的重要指标。橡胶一般相对分子质量较高,熔体黏度太大,流动困难,加工性不好,为了便于成型,要预先进行炼胶以减少相对分子质量至 2×10^5 左右;合成纤维的相对分子质量通常为几万,否则不易流出喷丝孔;塑料的相对分子质量一般介于橡胶和纤维之间。相对分子质量分布对不同用途和成型方法有不同的要求,如合成纤维要求窄,而吹塑成型的塑料宜宽一些。由于聚合物相对分子质量及其分布很大程度上取决于聚合反应机理和条件,因此通过选择适当的聚合方法和工艺,就能获得符合要求的聚合物。

1.5 高分子结构的一般特点

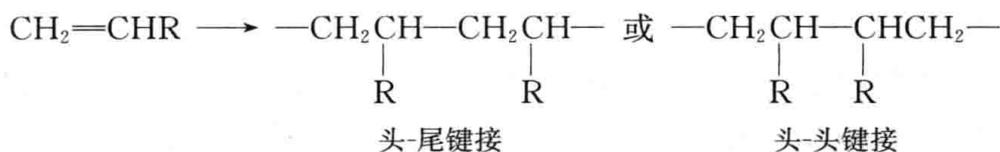
由于高分子的分子链很庞大且组成可能不均一,所以高分子的结构是很复杂的。整个高分子结构由四个不同层次组成,分别称为一级结构和高级结构(包括二级、三级和四级结构)。

1.5.1 一级结构

高分子链的一级结构指单个大分子内与基本结构单元有关的结构,包括结构单元的化学组成、键接方式、构型、分子构造以及共聚物的序列结构。

1. 键接方式

单烯类单体聚合时可能出现两种键接方式:一种是头-尾键接,一种是头-头(或尾-尾)键接。由于位阻效应和端基活性物种的共振稳定性两方面原因,一般聚合物以头-尾键接占大多数。



2. 构型

构型(configuration)是指分子中由化学键固定的原子在空间的排列。这种排列是稳定的,要改变构型,必须经过化学键的断裂和重组。有两类构型不同的异构体,即旋光异构体和几何异构体。

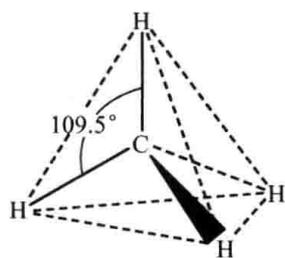


图 1-11 甲烷的四面体结构

1) 旋光异构

碳原子的四个价键形成正四面体结构,键角都是 109.5° (图 1-11)。当四个取代基团或原子都不一样(不对称)时就产生旋光异构体,这样的中心碳原子称为不对称碳原子。例如,丙氨酸有两种旋光异构体,它们互为镜影结构,如同左手和右手互为镜影而不能实际重合一样(图 1-12)。

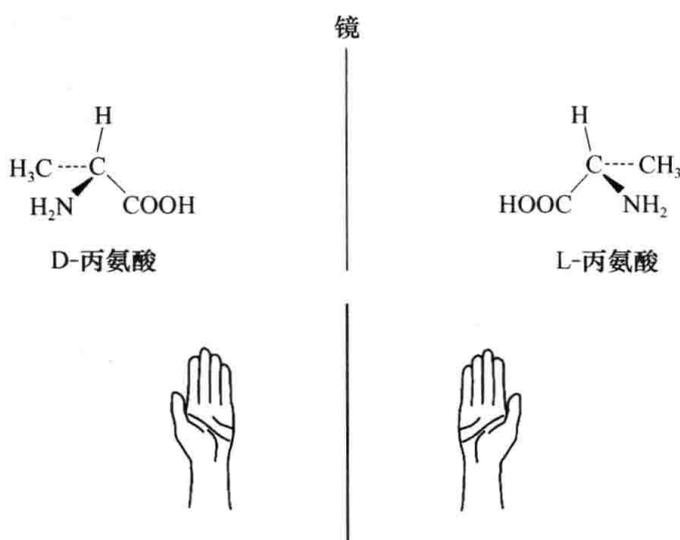


图 1-12 旋光异构体的互为镜影关系

结构单元为 $-\text{CH}_2\underset{\text{R}}{\text{CH}}-$ 型单取代单烯类高分子中,每一个结构单元都有一个不对

称碳原子,因此每一个链节就有 D 型和 L 型两种旋光异构体。若将 C—C 链放在一个平面上,则不对称碳原子上的 R 和 H 分别处于平面的上或下侧。当取代基全部处于平面的一侧,即序列为 DDDDDD(或 LLLLLL)时称为全同立构高分子(isotactic polymer)。当取代基相间地分布于平面上下两侧,即序列为 DLDLDL 时称为间同立构高分子(syndiotactic polymer)。而不规则分布时称为无规立构高分子(atactic polymer)。例如,聚丙烯有全同、间同两种有规旋光异构体,加上无规立构,共有三种旋光异构体。图 1-13 是三类不同旋光异构体的示意图。

全同高分子和间同高分子统称为等规高分子(tactic polymer),有规异构体占的百分数称为等规度(tacticity)。等规度可以用溶剂萃取的方法测定,因为无规异构体的溶解性较强,可以被溶剂萃取除去。

对于小分子物质,不同空间构型有不同的旋光性(左旋或右旋)。高分子链虽然有许多不对称碳原子,但由于内消旋和外消旋作用,一般的等规高分子并无旋光性(无光活性)。

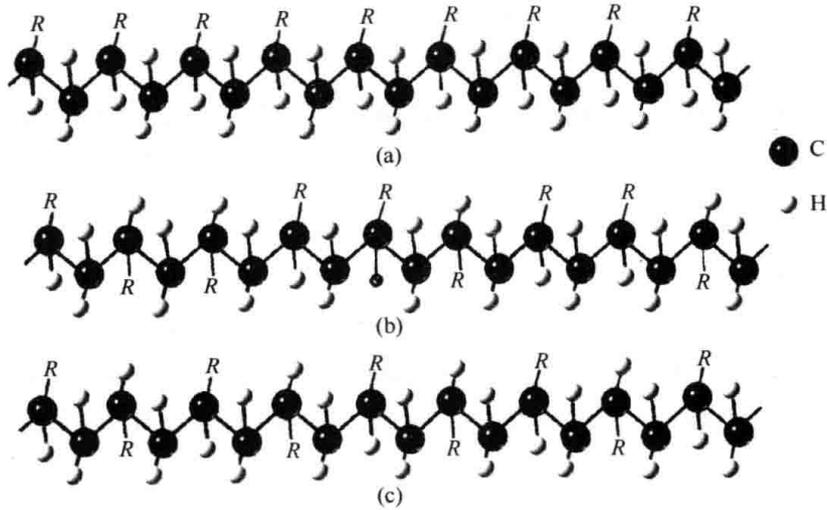


图 1-13 单取代单烯类高分子的三类旋光异构体示意图

(a) 全同立构; (b) 无规立构; (c) 间同立构

2) 几何异构

双烯类高分子主链上存在双键。由于取代基不能绕双键旋转,因此双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型和反式构型之分,称为几何异构体。以聚1,4-丁二烯为例,有顺-1,4-和反-1,4-两种几何异构体。顺式结构重复周期为0.91nm[图1-14(a)],不易结晶,是室温下弹性很好的橡胶;反之,反式结构重复周期为0.51nm[图1-14(b)],比较规整,易

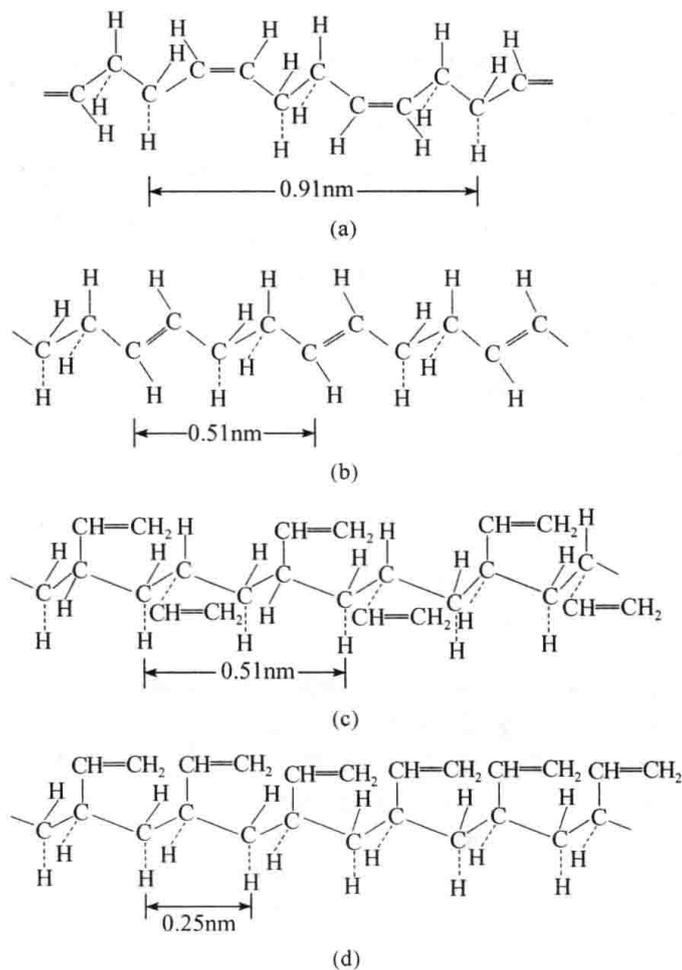


图 1-14 双烯类高分子聚丁二烯的有规异构体

于结晶,在室温下是弹性很差的塑料。类似地,聚 1,4-异戊二烯也只有顺式才能成为橡胶(天然橡胶)。

对于聚丁二烯,还可能有 1,2-加成(对于聚异戊二烯则有 1,2-加成和 3,4-加成),双键成为侧基,因此与单烯类高分子一样,有全同[图 1-14(d)]和间同[图 1-14(c)] 两种有规旋光异构体。

3. 分子构造

分子构造指的是高分子链的几何形状。一般高分子链为线形(这类聚合物称为线型高分子),也有支化或交联网状结构(又称体型高分子)。图 1-15 是几种非线形构造高分子链的示意图。

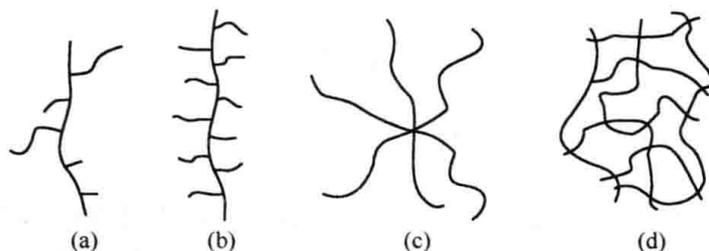


图 1-15 几种典型的非线形构造的高分子链

(a) 短链和长链支化高分子;(b) 具有接枝齐聚物侧链的梳形高分子链;(c) 星形高分子链;(d) 交联网络

线型高分子的分子间没有化学键结合,在受热或受力时可以互相移动,因此线型高分子在适当溶剂中的溶解,加热时可以熔融,易于加工成型。

交联高分子的分子间通过支链联结起来成为一个三维空间网状大分子,犹如被五花大绑,高分子链不能动弹,因此不溶解也不熔融,当交联度不大时能在溶剂中溶胀。

支化高分子的性质介于线型高分子和交联(网状)高分子之间,取决于支化程度。

热塑性塑料一般是线型高分子,少数是支化高分子,如低密度聚乙烯是典型例子;热固性塑料是交联高分子;橡胶是轻度交联的高分子。

4. 共聚物的序列结构

高分子如果只由一种单体反应而成,称为均聚物;如果由两种以上单体合成,则称为共聚物。以●、○两种单体的二元共聚物为例,有无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物四类(图 1-16)。

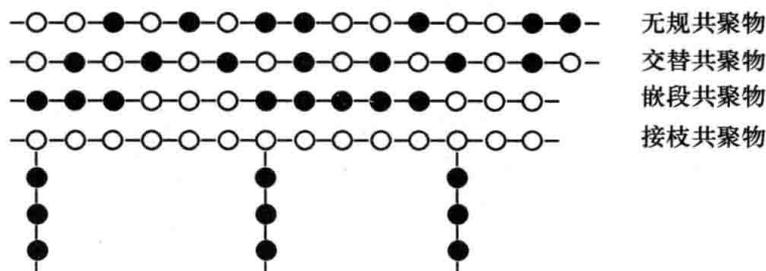


图 1-16 四种类型共聚物的结构

共聚物的性质一般是均聚物的综合,如 ABS;但有时却有很大差异,如聚乙烯和聚丙烯都是塑料,但乙丙无规共聚物却是橡胶(称乙丙橡胶),这是因为共聚破坏了结晶性。

1.5.2 二级结构

二级结构指的是若干链节组成的一段链或整根分子链的排列形状。高分子链由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象(conformation, 又称内旋转异构体),属于二级结构。构象与构型的根本区别在于,构象通过单键内旋转可以改变,而构型无法通过内旋转改变。

总的来说,高分子链有五种构象(图 1-17),即无规线团(random coil)、伸直链(extended chain)、折叠链(folded chain)、锯齿链(zigzag chain)和螺旋链(helical chain)。无规线团是线型高分子在溶液和熔体中的主要形态。这种形态可以想象为煮熟的面条或一团乱毛线。其中锯齿链指的是更细节的形状,由碳链形成的锯齿形状可以组成伸直链,也可以组成折叠链,因此有时不把锯齿链看成一种单独的构象。



图 1-17 高分子的二级结构

1.5.3 三级结构和四级结构

三级结构是指在单个大分子二级结构基础上,许多这样的大分子聚集在一起而成的结构,也称为聚集态结构或超分子结构。三级结构包括结晶结构、非晶结构、液晶结构和取向结构等。

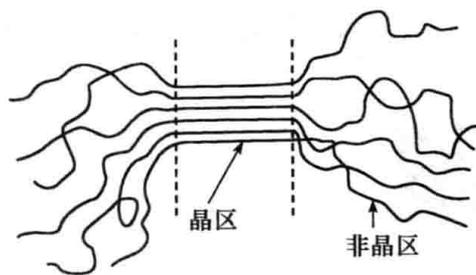


图 1-18 高分子结晶中的晶区与非晶区同时存在

三级结构中最重要的是结晶结构。低分子化合物的结晶结构通常是完善的,结晶中分子有序排列。但高分子结晶结构通常是不完善的,有晶区也有非晶区。一根高分子链同时穿过晶区与非晶区(图 1-18)。也就是说,结晶高分子不能 100% 结晶,其中总是存在非晶部分,所以实际上只能算半结晶高分子(semi-crystalline polymer)。晶区与非晶区两者的比例显著地影响材料的性质。纤维的晶区较多,橡胶的非晶区较多,塑料居中。结果是纤维的力学强度较大,橡胶较小,塑料

居中。

四级结构是指高分子在材料中的堆砌方式。在分子加工成材料时往往还在其中添加填料、助剂、颜料等外加成分。有时用两种或两种以上高分子混合(称为共混)改性,这就形成更为复杂的结构问题。这一层次的结构又称为织态结构。

1.6 高分子性质的一般特点

同样由于聚合物的相对分子质量很大,所以其力学性质、热性质、溶解性等与小分子化合物大为不同。

1.6.1 力学性质

低分子一般没有强度,是结晶性的硬固体。而高分子的性质变化范围很大,从软的橡胶状到硬的金属状,有很好的强度、断裂伸长率、弹性、硬度、耐磨性等力学性质。高分子的相对密度小(0.91~2.3),因此其比强度可与金属匹敌。

1.6.2 热性质

低分子有明确的沸点和熔点,可成为固相、液相和气相。

高分子分为热塑性和热固性两类:热塑性高分子加热时在某个温度下软化(或熔融)、流动,冷却后成型;而热固性高分子加热时固化成网状结构而成型。

高分子没有气相。虽然大多数高分子的单体可以气化,但形成高相对分子质量的聚合物后直至分解也无法气化。就像一只鸽子可以飞上蓝天,但用一根长绳子拴住一千只鸽子,很难想象它们能一起飞到天上。况且高分子链之间还有很强的相互作用力,更难以气化。

1.6.3 溶解性

低分子溶解很快,但高分子都很慢,通常要过夜,甚至数天才能观察到溶解。高分子溶解的第一步是溶胀(swelling),由于高分子难以摆脱分子间的相互作用而在溶剂中扩散,所以第一步总是体积较小的溶剂分子先扩散到高分子中使其胀大。如果是线型高分子,由溶胀逐渐变为溶解;如果是交联高分子,只能达到溶胀平衡而不溶解。图 1-19 是高分子与小分子溶解过程的示意图。因此,一般来说,高分子有较好的抗化学性,即抗酸、抗碱和抗有机溶剂的侵蚀。

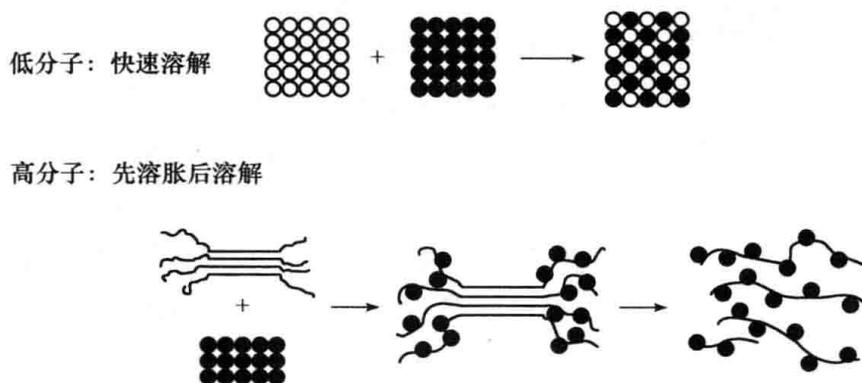


图 1-19 高分子与低分子溶解过程的比较示意图

高分子的溶解性受化学结构、相对分子质量、结晶性、支化或交联结构等的影响。总的来说有以下关系:相对分子质量越高,溶解越难;结晶度越高,溶解越难;支化或交联程度越高,溶解越难。

故

事

小

德热纳的诺贝尔奖与软物质的故事

1991年,法国科学家德热纳在诺贝尔奖授奖会上以“软物质”(soft matter)为演讲题目,用“软物质”一词概括复杂液体等一类物质,得到广泛认可。从此,“软物质”这个词逐步取代美国人所说的“复杂流体”,开始推动一门跨越物理、化学、生物三大学科的交叉学科的发展。软物质(如液晶、聚合物、胶体、膜、泡沫、颗粒物质、生命体系等)在自然界、生命体、日常生活和生产中广泛存在。它们与人们的生活休戚相关,如橡胶、墨水、洗涤剂、饮料、乳液、药品和化妆品等;在技术上也有广泛应用,如液晶、聚合物等;生物体基本上由软物质组成,如细胞、体液、蛋白等。然而,软物质与一般硬物质的运动变化规律有许多本质区别。软物质的深入研究将对生命科学、化学化工、医学、药物、食品、材料、环境、工程等领域及人们的日常生活有广泛影响。我们日常所说的“软”,主要的特征就是容易形变。在“软物质”这个名词中也有类似的含义。对于软物质,德热纳给出一个重要的特征:弱力引起大变化。典型例子有:电子表内的液晶物质,当电压发生微小变化,即可显著地将其转换成光信号;只需在水中加入极少量表面活性剂,即可显著增强液相的表面活性;在非网状高分子中加入少量交联剂,即可生成力学强度成倍上升的网状高分子。

德热纳在获得1991年诺贝尔物理学奖后,热心于科普工作,到各个学校作报告,介绍他开创的称为“软物质”的新学科领域,他的助手根据他的讲稿和录音整理出了当代科普名著《软物质与硬科学》。德热纳的演讲总是从印第安人的橡胶靴子开始,印第安人把橡胶树的白色乳汁涂在脚上,20分钟后就凝固成一双靴子,这是2500年前的发明。乳汁的凝固是由于氧的作用,但这种橡胶非常不结实,很容易就会因为空气的继续氧化而破碎。后来发现橡胶的硫化使橡胶变得非常耐用,不容易破碎,这就使橡胶的应用到了一个新阶段。与氧同族的硫元素仅比氧的化学活性略差一点,但达到的效果却迥然不同。德热纳在书中写到:“如果数一数与硫磺反应的橡胶中的碳原子数目,你会发现硫只占1/200,这是一个具有代表性的数据。然而,这种极其微弱的化学反应已经足以引起物质的物理状态从液态变到固态,流体变成了橡胶。”德热纳说:“这就证明物质状态能够通过微弱的外来作用而改变,就如雕塑家轻轻地压一压大拇指就能改变黏土的形状。这便是软物质的核心和基本定义。”德热纳最喜欢的例子是中国墨汁,炭黑用水调了就可以用来写字,但是放置后炭黑就会沉降,解决的办法是加一点胶在水中,墨汁就稳定了。为什么?因为胶中的长链糖分子——透明质酸,附着在炭粒的几个点上,从而阻挡了炭粒的彼此接近,而炭粒就不能凝集在一起了。德热纳说:“中国墨汁发明了4000多年后,才得到这份完满的解释,那还是10年前因为了解了聚合物的稳定机制才获得的解释,发明与获得解释之间,前后相差数千年。这说明,发明要远远早于解释的出现。”

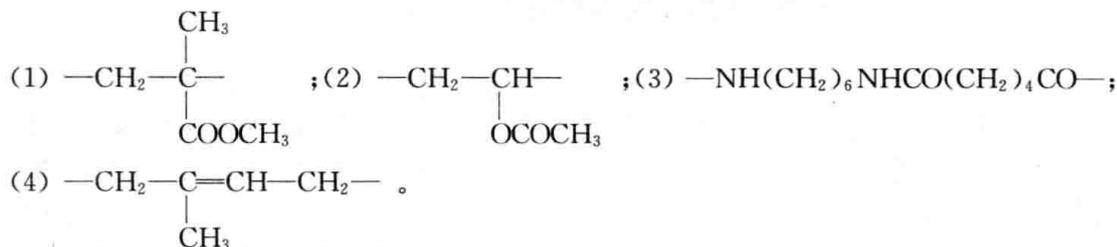
思考题与习题

1. 叙述高分子科学在科学技术发展中的地位。
2. 说出获得诺贝尔奖的高分子科学家的名字和他们的主要贡献。
3. 说出10种日常生活中遇到的高分子的名称。
4. 从网上查阅最新的全世界的塑料年产量,并与图1-1比较,看又增长了多少?
5. 调查学习高分子的学生毕业后就业的百分比。
6. 下列物质中哪些属于聚合物?
 - (1) 石蜡;
 - (2) 羊毛;
 - (3) 肉;
 - (4) 棉花;
 - (5) 橡胶轮胎;
 - (6) 涂料。

7. 写出下列高分子的重复单元的结构式。

(1) PE; (2) PS; (3) PVC; (4) POM; (5) 尼龙-6; (6) 涤纶。

8. 写出下列重复单元的聚合物的一般名称, 指出结构单元和单体单元。



9. 用简洁的语言说明下列术语。

(1) 高分子; (2) 链节; (3) 聚合度; (4) 多分散性; (5) 网状结构; (6) 共聚物。

10. 说出具有下列重复单元的一种聚合物的名称。

(1) 亚乙基—CH₂—CH₂—;

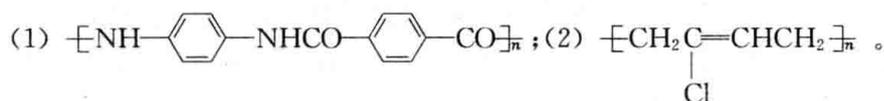
(2) 苯酚和甲酚缩合后的单元;

(3) 氨基酸缩合后的单元。

11. 以“IUPAC”系统命名法命名下列聚合物。

(1) 聚乙烯; (2) 聚丙烯; (3) 聚异戊二烯; (4) 聚乙酸乙烯酯; (5) 聚环氧乙烷。

12. 以“IUPAC”系统命名法命名下列聚合物。



13. H(CH₂CH₂)₃₀₀₀H 的相对分子质量是多少?

14. 数均相对分子质量为 1×10⁴ 的尼龙-66 的聚合度是多少?

15. 平均相对分子质量为 10⁶ 的超高相对分子质量 PE 的平均聚合度是多少?

16. 有人说:“聚丙烯的相对分子质量大于聚乙烯, 所以聚丙烯的熔点比聚乙烯高。”这句话错在哪里?

17. 假定 PMMA 样品由相对分子质量 100 000 和 400 000 两个单分散级分以 1:2 的质量比组成, $\alpha=0.5$, 求它的 \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 和 \bar{M}_v , 并比较它们的大小。

18. 假定某聚合物试样中含有三个组分, 其相对分子质量分别为 10 000、20 000 和 30 000, 今测得该试样的数均相对分子质量 $\bar{M}_n=20 000$ 、重均相对分子质量 $\bar{M}_w=23 000$, 试计算此试样中各组分的摩尔分数和质量分数。

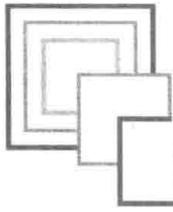
19. 两个多分散样品以等质量相混合。样品 A 有 $\bar{M}_n=100 000$ 和 $\bar{M}_w=200 000$, 样品 B 有 $\bar{M}_n=200 000$ 和 $\bar{M}_w=400 000$ 。已知多分散样品与单分散样品在计算混合物相对分子质量时有类似的计算式, 计算该混合物的 \bar{M}_n 和 \bar{M}_w 。

20. 已知一个 PS 试样的组成如下:

组 分	质量分数	平均相对分子质量	组 分	质量分数	平均相对分子质量
1	0.10	12 000	5	0.11	75 000
2	0.19	21 000	6	0.08	102 000
3	0.24	35 000	7	0.06	122 000
4	0.18	49 000	8	0.04	146 000

计算它的数均相对分子质量、重均相对分子质量和 d 。

21. 按值递增的次序排列数均相对分子质量、重均相对分子质量、Z均相对分子质量和黏均相对分子质量。
22. 下列哪些聚合物是单分散的?
(1) 天然橡胶;(2) 玉米淀粉;(3) 棉纤维素;(4) 牛奶酪蛋白;(5) 高密度聚乙烯;(6) 聚氯乙烯;(7) 角蛋白;(8) 尼龙-66;(9) 脱氧核糖核酸。
23. 高分子结构有哪些层次? 各层次研究的内容是什么?
24. 什么是高分子的构型? 什么是高分子的构象? 请举例说明。
25. 有一种等规度不高的聚丙烯,能否通过改变构象的方法提高它的等规度? 为什么?
26. 聚异戊二烯有几种有规立构体? 写出它们的结构式。
27. 由以下单体聚合得到的高分子是否存在有规立构体? 有几种?
(1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; (2) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; (3) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 。
28. 用粗略的示意图表示:(1) 线型聚合物;(2) 带短支链的聚合物;(3) 交联聚合物。
29. 试分析线型、支化、交联高分子的结构和性能特点。
30. 如何用简单的物理方法鉴别热塑性塑料和热固性塑料?
31. 橡胶轮胎加热能否成为液态? 为什么?
32. 某交替共聚物已知其数均相对分子质量为 250 000,数均聚合度为 3420。如果一种共聚单体是苯乙烯,则另一种共聚单体是乙烯、丙烯、四氟乙烯和氯乙烯中的哪一种?
33. 异丁烯和异戊二烯的无规共聚物的数均相对分子质量为 200 000,聚合度为 3000。分别计算共聚物中异丁烯和异戊二烯的质量分数。
34. 聚合物可能有几种构象? 画出无规线团构象的示意图。
35. 高分子的溶解过程是怎样的? 为什么它们的溶解总要经过溶胀这一步?
36. 聚合物不能用蒸馏的方法提纯,解释原因。如果某聚合物可以溶解在某溶剂中,思考一个提纯的方案。



第 2 章 天然高分子

自然界存在大量纤维素、淀粉、甲壳素、蛋白质、核酸等天然高分子,它们是组成生命的基本物质,也是取之不尽,用之不竭的可再生资源。古代的中国就已经知道利用某些天然高分子,造纸是对纤维素的最早的利用,而练丝和鞣革则是对蛋白质的最早的利用。但是只有在 20 世纪初高分子学说建立起来以后,人们才真正认识它们的结构和特性,认识它们在生命体中的作用,并通过对它们的改性,开发出越来越多的天然高分子材料。天然高分子材料毒性低,易生物降解,同时环境适应性好,已引起越来越多的重视。

2.1 多 糖 类

2.1.1 纤维素

纤维素(cellulose)是 D-葡萄糖残基彼此以 β -1,4-苷键连接而成的线型高分子,或看成是 n 个聚合的 D-葡萄糖酐(失水葡萄糖),写成通式 $(C_6H_{10}O_5)_n$,结构式如图 2-1 所示。1838 年,法国科学家佩因(Payen)从木材中提取某种化合物的过程中分离出一种物质,由于这种物质是在破坏细胞组织后得到的,因此佩因把它称为“cellulose”,由 cell(细胞)和 lose(破坏)组成的一个新名词。

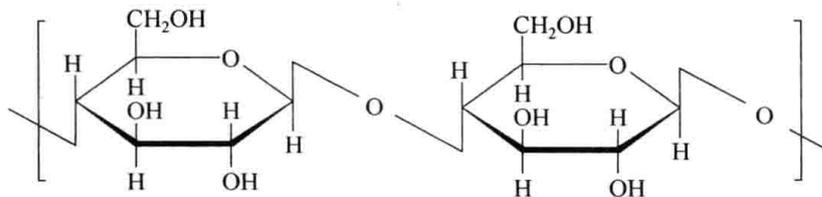


图 2-1 纤维素的结构式

植物每年通过光合作用,能产生出约 1000 亿吨纤维素,这是纤维素最主要的来源。棉花是自然界中纤维素含量最高的物质,其纤维素含量为 90%~98%。而木材是纤维素化学工业的主要原料,木材的主要成分是纤维素、半纤维素和木质素(表 2-1)。半纤维素是指纤维素以外的碳水化合物(少量果胶和淀粉除外),它是由两种或两种以上单糖残基组成的不均一聚糖,大多带有短侧链。构成半纤维素的单糖主要有: D-木糖、L-阿拉伯糖、D-半乳糖、D-甘露糖、D-葡萄糖和 4-O-甲基-D-葡萄糖等(图 2-2)。木质素是由苯丙烷结构单元组成的具有复杂三维空间结构的非晶高分子,图 2-3 是组成木质素的主要结构单元。木材之所以是一种又强又韧的材料,与其独特的结构有关。绞成绳索状的纤维素长链嵌在多孔的木质素中,纤维素起混凝土中钢筋的作用,而多孔的木质素提高了材料的韧性。

表 2-1 木材的主要组成比(质量分数,%)

树 种	纤维素	半纤维素	木质素
针叶木	50~55	15~20	25~30
阔叶木	50~55	20~25	20~25

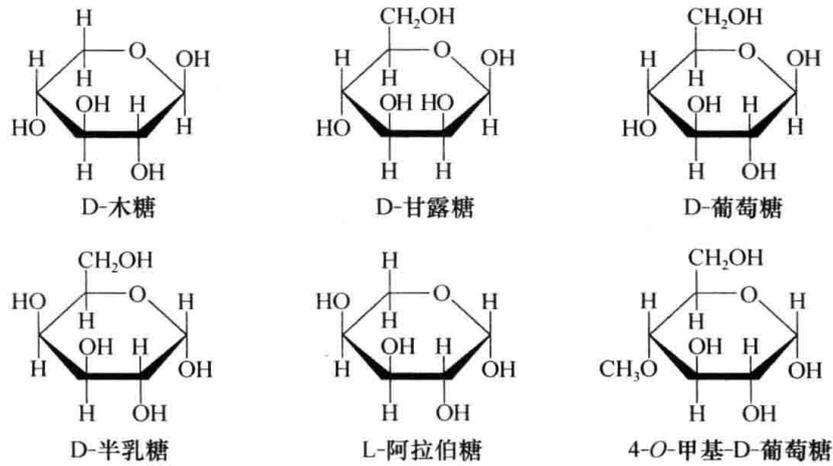


图 2-2 组成半纤维素的糖残基

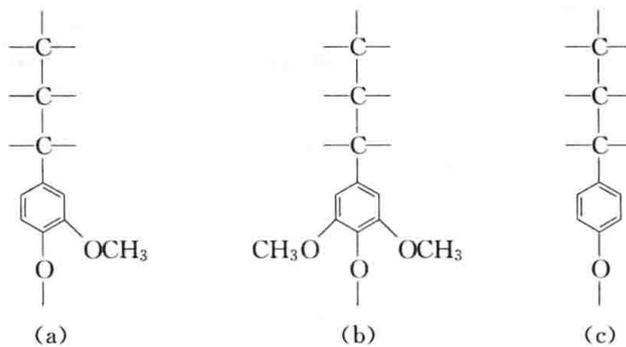


图 2-3 木质素的组成单元

植物具有叶绿素,它在阳光下吸收太阳辐射能,这种能量使 CO_2 和水在植物体内进行有机合成,生成单糖,这个过程称为光合作用。其化学反应式如图 2-4 所示。

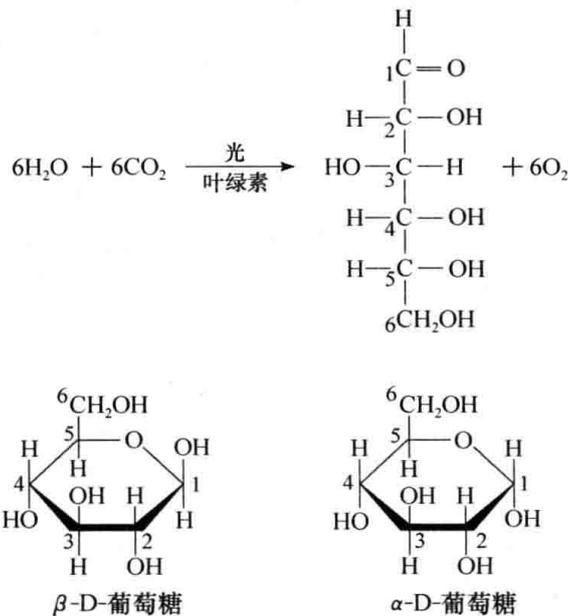


图 2-4 产生葡萄糖的光合作用反应式

在酶的帮助下,首先葡萄糖的1位羟基被磷酸酯化,衍生成具有高反应活性的脲啶葡萄糖磷酸酯-葡萄糖(UDP-葡萄糖)。然后 UDP-葡萄糖受到其他葡萄糖分子的进攻而聚合生成纤维素。如图 2-5 所示,纤维素中葡萄糖残基间以 β 糖苷键相连。

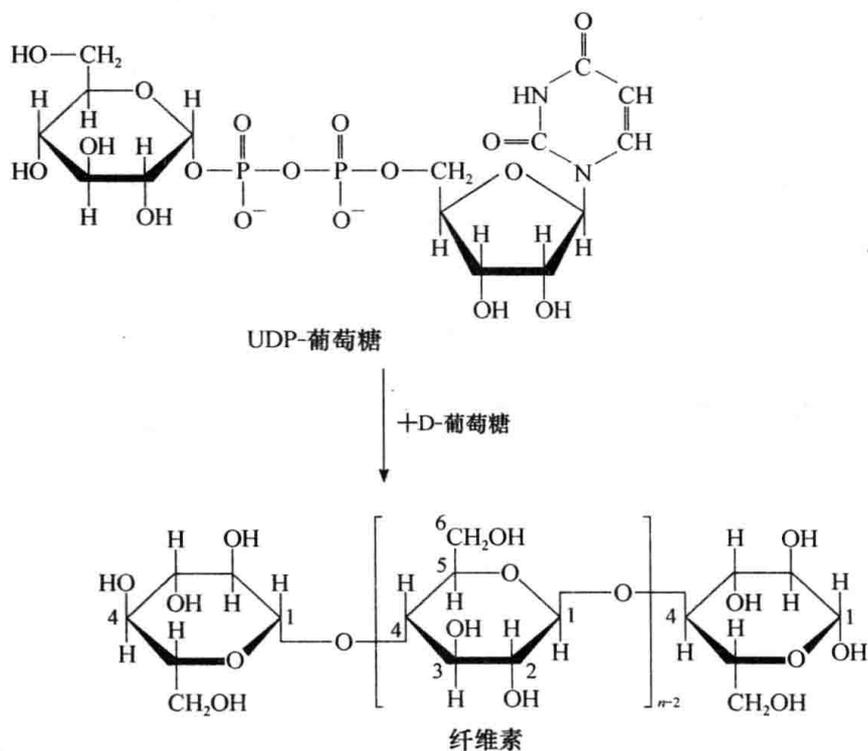


图 2-5 纤维素的生成反应

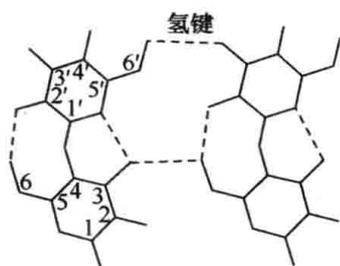


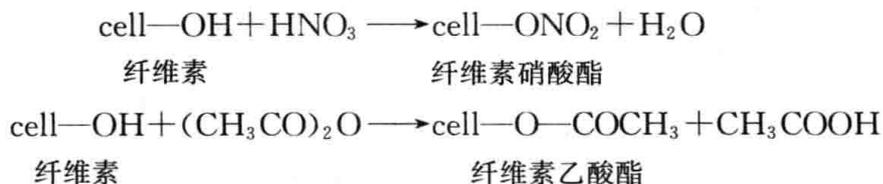
图 2-6 纤维素分子内和分子间的氢键

纤维素有三个活泼的羟基,是一种多元醇化合物,经化学反应后主要形成纤维素酯和纤维素醚两大类纤维素衍生物。纤维素衍生物的取代度定义为平均每个葡萄糖残基上被取代的羟基数。纤维素衍生物的最大取代度为 3,取代度可以不是整数。

纤维素不溶于水和一般有机溶剂,因为纤维素分子内和分子间存在大量氢键(图 2-6)。所有纤维素衍生物的溶解性都得到改善,从而得到广泛应用。溶解性改善的原因是取代破坏了纤维素分子间的氢键强相互作用。

1. 纤维素酯

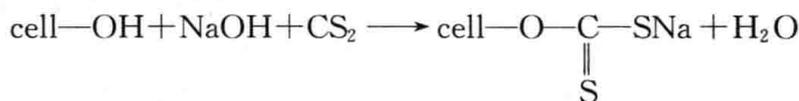
纤维素与硝酸或乙酸酐作用后便生成纤维素硝酸酯或纤维素乙酸酯,俗称硝酸纤维素或醋酸纤维素。



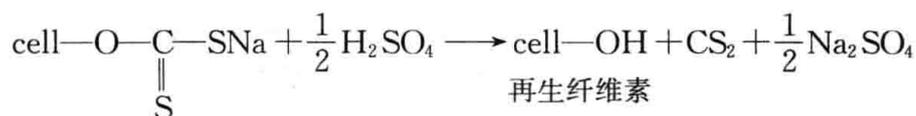
现在的无烟火药是用硝酸纤维素(火棉)与乙醇、乙醚及二苯胺混合调成糊状,经压条机压制成条,再切成粒状。其中的二苯胺是稳定剂,防止在储存期间爆炸。用作火棉的硝酸纤维素含氮约 13%。含氮 11%左右的硝酸纤维素无爆炸危险,用作赛璐珞和油漆。

醋酸纤维素中应用最广的是二醋酸纤维素,因为它溶于廉价的溶剂(如丙酮)中。

1891年,克罗斯(Cross)、贝文(Bevan)和比德尔(Beadle)等首先用纤维素浆粕与二硫化碳和烧碱反应,制成纤维素黄酸钠,这种纤维素酯能在稀碱中溶解,溶解后的溶液像胶水一样,黏度很大,因而被命名为“黏胶”。黏胶遇酸后,纤维素又重新析出。1905年,马勒(Muller)等发明了一种方法,实现了黏胶纤维的工业化生产。将此液体喷丝到稀硫酸和硫酸盐组成的凝固浴中得到的再生纤维素纤维,其外观像蚕丝,俗称黏胶法人造丝,是一种广泛应用的化学纤维。1m³碎木可制160kg人造丝,可织1500m长的衣料。若在酸性凝固液中再生成薄膜状,称为玻璃纸,亦即赛璐玢(cellophane)。

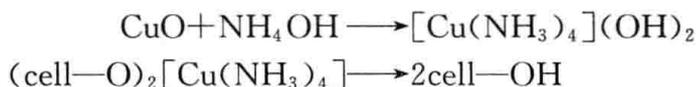


纤维素黄酸钠



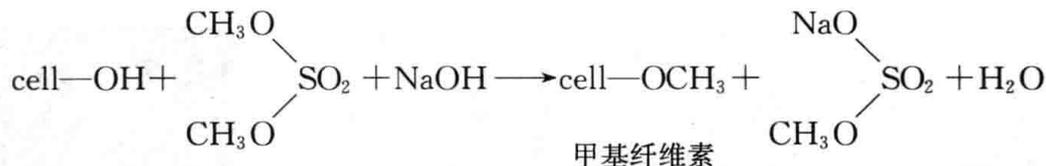
再生纤维素

另外,纤维素也可用铜氨溶液溶解,再生凝固成丝,称为铜氨纤维。



2. 纤维素醚

纤维素能与醚化试剂反应而生成纤维素醚。以下是几个典型例子:



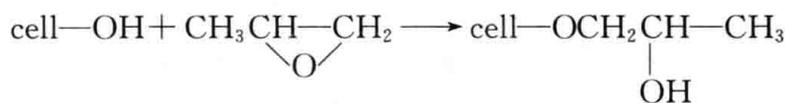
甲基纤维素



乙基纤维素



羧甲基纤维素



羟丙基纤维素

(端羟基还能进一步被醚化)

故

事

小

第一种塑料的诞生

1846年的一天,瑞士巴塞尔大学的化学教授舍恩拜因[Schönbein,图2-7(a)]在自家的厨房里做实验,一不小心把正在蒸馏硝酸和硫酸的烧瓶打破在地板上。因为找不到抹布,他顺手用妻子的布围裙把地擦干,然后把洗过的布围裙挂在火炉旁烘干。就在围裙快要烘干时,突然出现一道闪光,整

个围裙消失了。为了揭开布围裙自燃的秘密,舍恩拜因找来了一些棉花,把它们浸泡在硝酸和硫酸的混合液中,然后用水洗净,很小心地烘干,最后得到一种淡黄色的棉花。现在人们知道,这就是硝酸纤维素,它极易燃烧,甚至爆炸,被称为火棉,可用于制造炸药。这是人类制备的第一种高分子合成物。虽然远在这之前,中国人就知道利用纤维素造纸,但是改变纤维素的成分,使它成为一种新的高分子的化合物,这还是第一次。

舍恩拜因深知这个发现的重要商业价值,他在杂志上只发表了新炸药的化学式,却没有公布反应式,而把反应式卖给了商人。但由于生产太不安全,1862年奥地利的最后两家火棉厂被炸毁后就停止了生产。可是化学家们对硝酸纤维素的研究并没有终止。同年,英国冶金学家、化学家帕克斯[Parks,图 2-7(b)]发现硝酸纤维素能溶解在乙醚和乙醇中,这种溶液在空气中蒸发了溶剂可得到一种角质状物质。帕克斯是少有的材料学家,他的成就涵盖金属、陶瓷和有机物,迄今还很少有人能有这样广泛的成果。美国印刷工人海厄特[Hyatt,图 2-7(c)]发现在这种物质中加入樟脑会提高韧性,而且具有加热时软化、冷却时变硬的可塑性,很易加工。这种用樟脑增塑的硝酸纤维素就是历史上第一种塑料,称为赛璐珞。它广泛用于制作乒乓球、照相胶卷、梳子、眼镜架、衬衫衣领和指甲油等。

1878年法国化学家夏尔多内[Chardonnet,图 2-7(d)]产生了将硝酸纤维素溶液纺成一种新纤维的想法,1884年他制造了第一种具有光泽的人造丝,并获得了专利。当1889年这种新的纤维在巴黎首次向公众展示时引起了轰动。这种人造丝有丝的光泽和手感,也能洗涤。可惜这种人造丝极易着火燃烧。后来硝酸纤维素人造丝被更为防火的两个品种所取代,一种是醋酸纤维素,另一种是再生纤维素(黏胶纤维)。今天这两种人造丝的产量已远远超过了生丝。

舍恩拜因的偶然发现已经引起了19世纪后半叶欧洲和美洲化学工业的巨大发展。

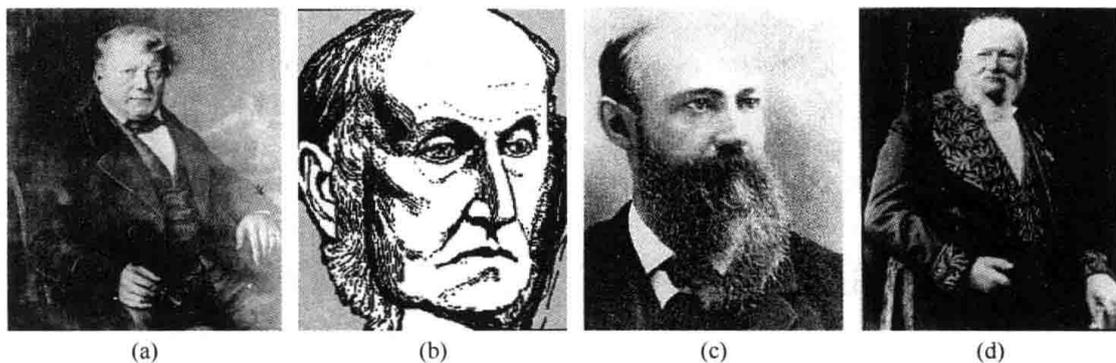


图 2-7 舍恩拜因(a)、帕克斯(b)、海厄特(c)和夏尔多内(d)

2.1.2 淀粉

淀粉(starch)是植物的种子、根、块茎、果实和叶子等细胞组成的主要成分,特别是稻米、小麦、玉米和薯类,其资源极为丰富,价格低廉。淀粉是生命活动的主要能源。牛、羊等食草动物能消化纤维素,因为其消化道内存在一些能分泌出可以水解纤维素的酶的微生物。然而人不能消化纤维素,但人能消化淀粉,因为人体消化系统中存在的酶可以使多糖中的 α 苷键水解最终成为葡萄糖,但不能水解 β 苷键。

淀粉分为直链淀粉和支链淀粉两大类。

直链淀粉是D-葡萄糖残基以 α -1,4-苷键连接的多糖(图 2-8)。

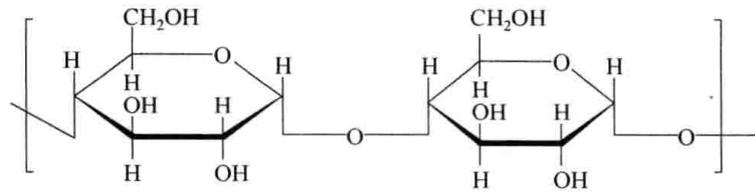


图 2-8 直链淀粉的化学结构

支链淀粉是高度的分支结构,即 D-葡萄糖残基一部分以 α -1,6-苷键连接而成的多糖(图 2-9)。分支与分支之间的间距为 11~12 个葡萄糖残基。

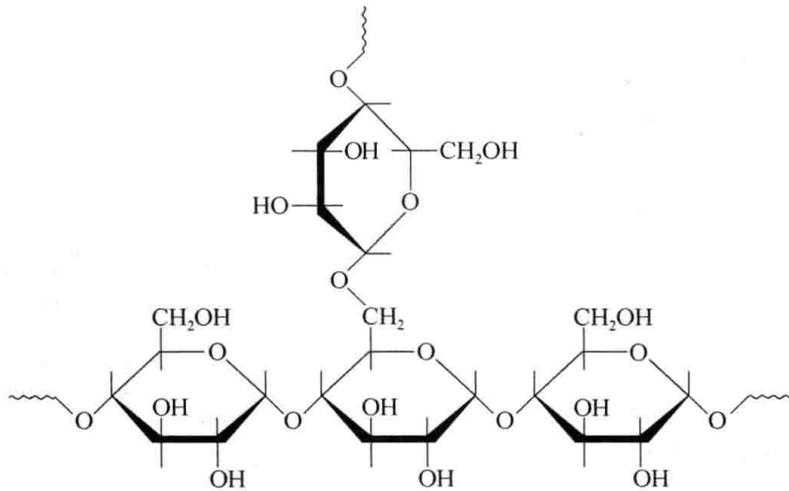


图 2-9 支链淀粉的化学结构

直链淀粉易结晶,溶于热水,不溶于冷水;纯支链淀粉不溶于水,但能均匀分散于水中。鉴别方法是显色反应,前者与碘反应呈蓝色,后者呈紫色。天然的植物淀粉通常含超过一半的支链淀粉(表 2-2),不溶于冷水,但在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下于水中会发生“糊化作用”,形成均匀的糊状溶液。糯米中含的淀粉全部是支链淀粉,而实验室用的试剂淀粉是提纯的直链淀粉。

表 2-2 天然淀粉的直链与支链含量(质量分数,%)

结 构	玉米淀粉	小麦淀粉	马铃薯淀粉	木薯淀粉
直链	28	28	21	17
支链	72	72	79	83

淀粉的聚合度(n 为 $200\sim 300$)比纤维素($n > 1500$)小得多,后者的相对分子质量可高达 2 000 000。

为了扩大应用,淀粉也常需进行化学变性。变性淀粉的主要类型如下:

(1) 氧化淀粉。

用次氯酸盐、过氧化氢或高锰酸钾等氧化剂使淀粉氧化。氧化淀粉主要用于造纸工业的施胶剂、包装工业的纸箱黏结剂、纺织工业的上浆剂和食品工业的增稠剂等。

(2) 交联淀粉。

淀粉与具有两个或多个官能团的化学试剂(如环氧氯丙烷、甲醛或戊二醛等交联剂)作用,使不同淀粉分子的羟基联结在一起,所得衍生物称为交联淀粉,主要用于食品工业的增稠剂及赋形剂,纺织工业的上浆剂和医药工业外科乳胶手套的润滑剂等。

(3) 糊精。

糊精是淀粉在加热、酸或淀粉酶的作用下发生分解和水解时,大分子的淀粉首先转化为相对分子质量较小的中间物质,易溶于水,黏度很大。糊精广泛应用于医药、食品、造纸、铸造、壁纸、标签、邮票、胶带纸等的黏合剂,粉状化妆品中作为遮盖剂和吸附剂,牙膏中作为增稠剂和稳定剂,以及医药用片剂或冲剂的赋形剂和填充剂。糨糊就是糊精的水溶液,它需要高的固体含量,通常为 60%~70%。

(4) 淀粉酯(与相应纤维素衍生物的结构类似)。

淀粉酯有乙酸酯、高级脂肪酸酯、磷酸酯、黄原酸酯、硫酸酯、硝酸酯等。

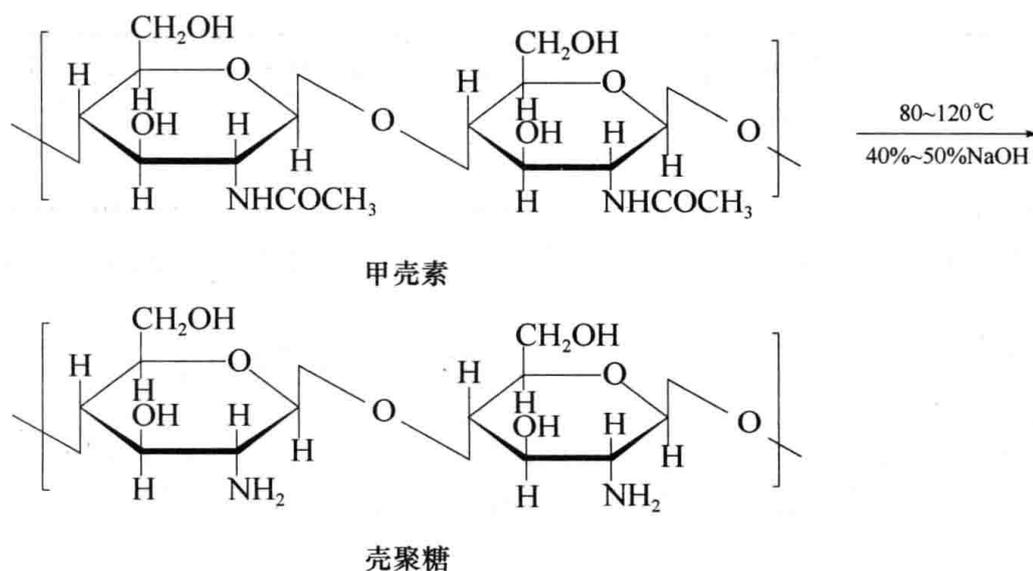
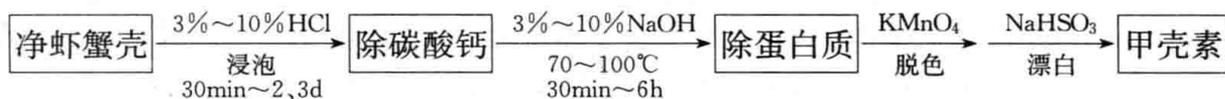
(5) 淀粉醚(与相应纤维素衍生物的结构类似)。

淀粉醚有羟丙基淀粉和羧甲基淀粉等。

2.1.3 甲壳素、壳聚糖

甲壳素(chitin)又名几丁质、甲壳质,化学名称是(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-葡萄糖聚糖。甲壳素广泛存在于虾、蟹等节足类动物的外壳、昆虫的甲壳、软体动物的壳和骨骼及菌、藻类等中,是自然界含量仅次于纤维素的第二大天然高分子,其年生物合成量达 100 亿吨。甲壳素又是唯一大量存在的天然碱性多糖,也是除蛋白质外数量最大的含氮生物高分子。由于存在大量氢键,甲壳素分子间作用力极强,不溶于水和一般有机溶剂。人们用碱脱去 2 位碳上的乙酰基得到壳聚糖(又称甲壳胺, chitosan)。壳聚糖的氨基能被酸质子化而形成铵盐,所以壳聚糖能溶于各种酸性介质,如稀的无机或有机酸溶液($\text{pH} \leq 6$),这就使壳聚糖得到了比甲壳素多得多的用途。

制备甲壳素和壳聚糖的方法如下:



壳聚糖的化学结构与纤维素非常相似,只是 2 位碳上的羟基被氨基代替。正是这个氨基使其具有许多纤维素所没有的特性,也增加了许多化学改性的途径。

壳聚糖已经广泛用于水处理、医药、食品、农业、生物工程、日用化工、纺织印染、造纸和烟草等领域。由于壳聚糖无毒,有很好的生物相容性、生物活性和可生物降解性,而且具有抗菌、消炎、止血、免疫等作用,可用作人造皮肤、自吸收手术缝合线、医用敷料、人工骨、组织工程支架材料、免疫促进剂、抗血栓剂、抗菌剂、抑酸剂和药物缓释材料等。壳聚糖及其衍生物是很好的絮凝剂,可用于废水处理及从含金属废水中回收金属;在食品工业中用作保鲜剂、赋形剂、吸附剂和保健食品等;在农业方面用作生长促进剂、生物农药等;在纺织印染业用作媒染剂、保健织物等;在烟草工业中用作烟草薄片胶黏剂、低焦油过滤嘴等。此外,壳聚糖及其衍生物还用于固定化酶、色谱担体、渗透膜、电镀和胶卷生产等。有报道壳低聚糖(聚合度小于20)在一些应用领域中比壳聚糖的生物活性更强。

知

识

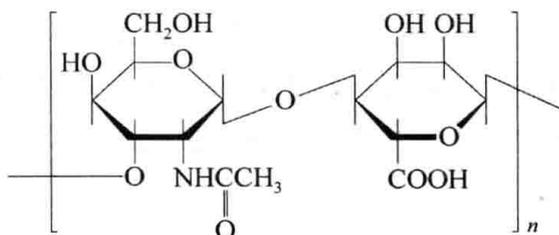
小

透明质酸和肝素的仿制

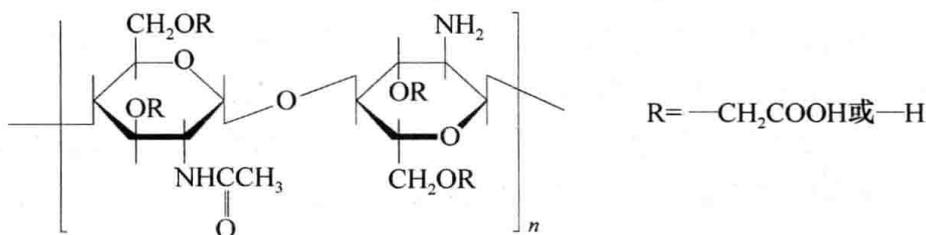
一些生物高分子拥有独特的功能,特别是生理功能,因此人们用各种方法从普通的原料出发试图仿制它们。以下是两个对壳聚糖进行化学改性,赋予独特功能的例子。

1. 透明质酸代用品的合成

透明质酸(HA)被公认是目前最优秀的保湿剂。保湿剂是化妆品最重要的成分之一,无论是护肤还是护发,都少不了保湿剂。特别是在近代由于居住环境的变化(空调、汽车尾气污染等),加剧了人们表皮水分的散失,促进皮肤角质化,甚至导致皮肤病。透明质酸的结构如下:

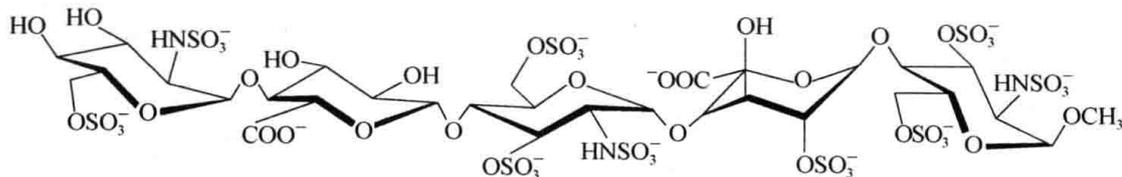


透明质酸是从牛眼、鸡冠、人的脐带等特殊原料中提取出来的,近来也有从某些细菌(如放线菌)中提取的。由于资源和提取工艺的限制,这种天然保湿剂价格昂贵。透明质酸的分子结构非常像甲壳素/壳聚糖的结构,主要差别在于前者有羧基。于是人们模仿透明质酸的结构,研制出了羧甲基甲壳素/壳聚糖,其性能已接近透明质酸。以下是O-羧甲基甲壳素/壳聚糖的结构式:



2. 肝素代用品的合成

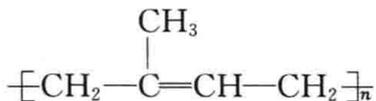
肝素具有相当高的抗凝血活性,是一种临床常用的抗凝血药物。但肝素的提取很困难,因此售价很高。肝素结构复杂,其基本的活性单元通常认为与下列五糖序列有关:



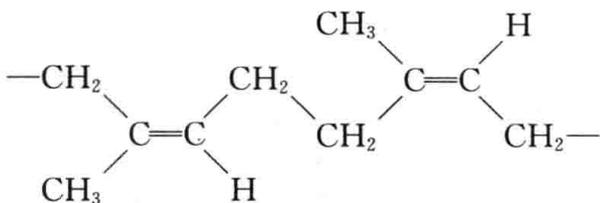
其结构与甲壳素/壳聚糖的主要差别在于肝素含硫酸酯。从1953年以来,人们一直在研究用甲壳素/壳聚糖的硫酸酯代替天然产物肝素。现已设计出特定结构与相对分子质量的壳聚糖硫酸酯,其抗凝血活性高于肝素,但不会有像肝素那样能引起血浆脂肪酸浓度增高的副作用,且价格低廉。

2.2 天然橡胶

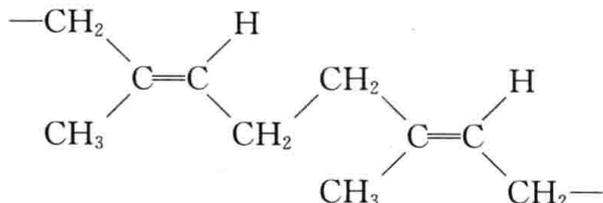
天然橡胶(nature rubber, NR)是从橡胶树的分泌物(又称乳胶)中得到的。它的主要成分是聚异戊二烯(30%~40%),其结构式为



相对分子质量从几万到几百万。多分散性系数为2.8~10,并具有双峰分布的性质。橡胶树的种类不同,其分子的立体构型也不同。巴西胶含97%以上的顺式-1,4-加成结构,在室温下具有弹性及柔软性,是弹性体。而古塔波胶(gutta-percha,又称杜仲胶)具有反式-1,4-加成结构,在室温下呈硬固状态,不是弹性体。通常天然橡胶指的是前者。



顺-1,4-加成结构



反-1,4-加成结构

天然橡胶大量用于制造轮胎,美国橡胶的65%和德国橡胶的80%用于轮胎。其他橡胶制品还有胶管、胶带、轧辊、电缆、胶鞋、鞋底、雨衣、软管及医疗卫生用品等。天然橡胶具有良好的弹性,回弹率在0~100℃一般可达50%~80%,最大伸长率可达1000%,而且具有较高的机械强度和耐屈挠、耐疲劳性能。但天然橡胶为非极性物质,故溶于非极性溶剂(如汽油和苯等),耐油和耐溶剂性差。由于天然橡胶含有不饱和双键,因此在空气中易与氧发生自催化氧化,使分子断链或过度交联,从而使橡胶发生黏化或龟裂等老化现象,所以必须加入防老剂以改善其耐老化性。

生胶需要用硫交联成网状结构后才能产生足够的强度和可恢复的弹性(图2-10)。

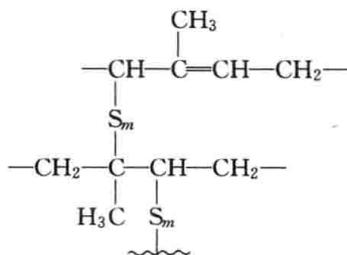


图 2-10 橡胶的交联结构

故

事

小

橡胶硫化方法的发明

从生物学的角度看,橡胶在天然高分子中无疑是最不重要的,因为不仅只有少数植物才产生橡胶,而且也很难说橡胶在生命过程中起什么重要作用。但是从高分子科学的历史来看,橡胶的研究对高分子科学的发展所起的推动作用比天然多糖和蛋白质都大。这不仅因为橡胶的独特的弹性使它成为工业上非常重要的材料,而且还在于天然高分子中只有橡胶能裂解成已知结构的简单分子(异戊二烯),并且还能由这些单体再生成橡胶。这一特性使人们认识到不必完全按照天然物质的精细结构就能制备对人类有用的材料。

橡胶树原来是亚马孙河流域的一种植物。哥伦布西征曾记载了美洲印第安人用橡胶树汁制造的一种有弹性的球,这种球比西方人的充气球重,但弹性更好。土著人把从这种“三叶树”的切口流出的白色的树汁(乳胶)倒在木质的模子上,用熏蒸的办法去掉水分,固化成球。将这种乳胶涂在织物上硬化后可做成简陋的风雨衣。当地居民甚至把胶乳倒在他们的脚上和腿上,干后便成了雨靴。但是在发明橡胶的硫化方法之前,生胶的用途还很有限,因为它的强度很差,弹性难以恢复,温度稍高它就会变软变黏,而且有臭味。

古德伊尔(Goodyear,图 2-11)决心研究橡胶的改性。在工厂中,他就像工人一样不停地劳作,不停地把各种材料拿来与橡胶一起试验。经过持之以恒的工作,古德伊尔的研究不断取得突破。1838年他将硫磺掺进胶乳,然后放在阳光下曝晒,但这种黏性消除的改进只限于制品的表面。1840年,古德伊尔的试验有了重大突破,他不小心把胶乳和硫磺的混合物泼洒在热火炉上。把混合物刮起来冷却后,发现这东西已没有黏性,拉长或扭曲时还有弹性,能恢复原状,原来能溶解生胶的溶剂对它不再起作用了。他实际上已经使橡胶发生了交联,只不过没有意识到。

这一发明是令人兴奋的,但在实际应用中存在许多困难,古德伊尔经过4年才在美国申请了专利。他在专利中提供了一个示例配方是:20份硫磺、28份铅白(用作硫化促进剂)和188份橡胶,混合后加热到132.2℃。但延迟申请专利使他付出了惨重的代价。

有人看了他的样品,发现表面有黄色物质渗出,很快人家申请了美国专利,比古德伊尔早。古德伊尔又赶紧申请英国专利,但又比那人晚了几周。古德伊尔陷入与侵权者无休止的斗争,诉讼消耗了他大量的时间和金钱。1851年5月1日,古德伊尔靠借来的3万美元参加了维多利亚女王主办的展览会,他的展品从家具到地毯,从梳子到纽扣都是由橡胶制成的,成千上万人参观了他的作品。古德伊尔因此被授予国会勋章以及拿破仑三世的英雄荣誉勋章、军团英雄十字勋章。但他的债权



图 2-11 古德伊尔
(1800—1860)

人以他的发明得不到收益为由将他告上法庭,这次他挂着勋章进了牢房。1860年6月1日,古德伊尔在纽约因贫病去世。他死后负债估计为20万美元,不过后来他的家庭获得大量的专利权税。古德伊尔的发现促进了橡胶业的大发展,是今天数十亿美元工业的基础。1845年英国土木工程师汤姆森(Thomson)发明了充气轮胎,橡胶从此与汽车工业结下了不解之缘,成为现代人生活中不可缺少的一种材料。

知

识

小

“没用的”硬橡皮——杜仲胶

杜仲胶含于同名的杜仲树中。杜仲树可以种植,种植环境也不像橡胶树那样要求苛刻,现在我国26个省市均有种植,全国种植面积已达三四百万亩^①,占全球杜仲资源的95%以上。因此杜仲树是我国的特有资源。杜仲胶是一种结晶性硬质材料,其工业价值与天然橡胶比起来相形见绌。从性质上说,杜仲胶的硬弹性介于橡胶的高弹性和塑料的硬性之间,可以把杜仲胶看成是橡胶-塑料的过渡体。通过定量控制硫化或与橡胶、塑料共混,可以获得从软到硬的很宽的各种材料。现在的研究发现杜仲胶有许多特殊的用途。

杜仲胶最早的应用是前苏联将其作为海底电缆的绝缘材料,由于杜仲胶是天然物质,不像合成材料那样含催化剂等杂质,因此绝缘性能优异。同时含蛋白质少(约0.1%),因此吸水少,埋在海底20~40年没有变化。

以下是近年来的几个应用实例:

(1) 耐磨轮胎。

杜仲胶轮胎的耐磨性能超出天然橡胶30%以上,但价格昂贵。只要在现有轮胎外面(胎面胶)添加薄薄的一层杜仲胶,耐磨性明显增强,而且耐疲劳性能好,生热低,滚动阻力降低,达到节油的效果。

(2) 口香糖。

杜仲胶用于制作环保口香糖,吐出时不会发黏。

(3) 作为热塑材料——医用材料、运动材料等。

杜仲胶具有良好的低温可塑性和随体性,可用作骨科外固定材料、矫形器具材料和运动护具材料。杜仲胶的软化点只有60℃左右,不会烫伤皮肤,将其在热水中浸或用热风吹软后,直接贴附在身体的伤病部位,稍刻即会冷却硬化,起到良好的固定保护作用,像量体裁衣一样制成最符合病人身体需要的形态,使用起来就像穿衣戴帽一样方便舒适。其性能优于传统的石膏绷带和夹板,用于急救时的固定处理,能避免二次受伤。据说美国陆战部队特种兵就每人配备有了一卷杜仲胶急救材料。

(4) 形状记忆材料。

杜仲胶是一种性能优异的热刺激形状记忆功能材料,热刺激温度低,形状恢复准确。这种材料在室温下仍是硬塑料,有固定形状和刚性,一经加热到60℃以上,就变成柔软的橡皮,可通过拉伸、压缩、扭曲等任意改变形状,这时将其冷却硬化,就获得一种新的形状。如果再加热,它又会变软,通过橡胶本身弹性恢复到最初的形态。可用作热收缩管,广泛应用于电缆、光缆、管件的接头密封件和各种形状复杂器件的外包及内衬材料、温控开关、快速密封堵漏、保密用具等。甚至孩子喜欢的变形金刚,都可以使用杜仲胶,让孩子发挥更多的想象力,创造他们心中的形象。

(5) 牙科材料。

杜仲胶软硬度适中,无刺激作用,不传冷也不传热等特性,很适宜作牙科的假牙龈材料。

^① 1亩≈667平方米。

2.3 蛋白质

蛋白质(proteins)这个词是由希腊语 proteios 一词派生而来,意思是“最重要的部分”。确实,它是植物和动物的基本组分。

生命体的细胞膜或细胞中含有蛋白质,蛋白质是与生命现象关系最密切的物质,更是现代生命科学研究的重点和关键。它是相对分子质量为 30 000~300 000 的天然高分子化合物。

蛋白质由氨基酸组成,这些氨基酸的通式如图 2-12 所示。由于侧基 R 的不同,氨基酸有约 20 种(表 2-3)。除甘氨酸外,所有氨基酸都含不对称碳原子,都是 L-氨基酸。

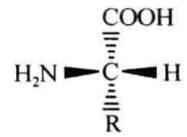
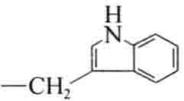
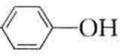


图 2-12 氨基酸的通式(L-构型)

表 2-3 天然蛋白质中的 L-氨基酸 $H_2NCHRCOOH$

名称	侧链(R)	英文名称	缩写	代号
甘氨酸	—H	glycine	Gly	G
丙氨酸	—CH ₃	alanine	Ala	A
缬氨酸		valine	Val	V
白氨酸		leucine	Leu	L
异白氨酸		isoleucine	Ile	I
丝氨酸	—CH ₂ —OH	serine	Ser	S
苏氨酸		threonine	Thr	T
脯氨酸		proline	Pro	P
天冬氨酸	—CH ₂ COOH	aspartate	Asp	D
天冬酰胺	—CH ₂ CONH ₂	asparagine	Asn	N
谷氨酸	—CH ₂ CH ₂ COOH	glutamate	Glu	E
谷酰胺	—CH ₂ CH ₂ CONH ₂	glutamine	Gln	Q
赖氨酸	—CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	lysine	Lys	K
精氨酸		arginine	Arg	R

续表

名称	侧链(R)	英文名称	缩写	代号
胱氨酸	$-\text{CH}_2-\text{SH}$	cysteine	Cys	C
蛋氨酸	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$	methionine	Met	M
组氨酸	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 	histidine	His	H
色氨酸	$-\text{CH}_2-$ 	tryptophan	Trp	W
苯基丙氨酸	$-\text{CH}_2-$ 	phenylalanine	Phe	F
酪氨酸	$-\text{CH}_2-$ 	tyrosine	Tyr	Y

氨基酸失水而结合,所形成的键称为肽键(图 2-13)。蛋白质就是由许多氨基酸结合起来的多肽(或称聚肽),因此蛋白质可以看成是 20 种单体组成的聚合物。与此反应相反,蛋白质水解可得到氨基酸,如味精(谷氨酸钠)就是蛋白质水解的产物。

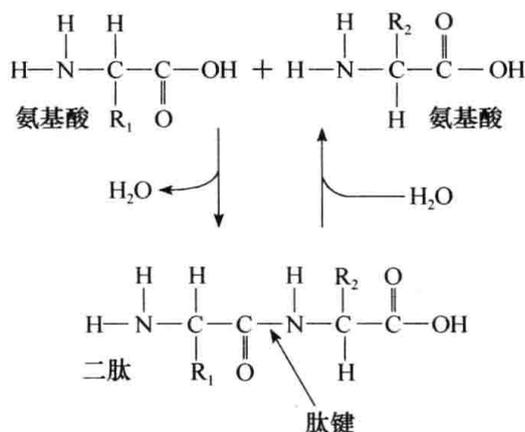


图 2-13 肽键的形成

蛋白质分为两类:一类是纯蛋白质,另一类是含有其他有机化合物的复合蛋白质。纯蛋白质有白朊、球朊、硬朊(腱骨胶原、爪与毛发的角朊);复合蛋白质有核蛋白质(加核酸),核糖蛋白质(加磷脂质),糖蛋白质(加糖),色素蛋白质[加铁、铜、有机色素(如血红朊和细胞色素等)]。

另一方面,蛋白质从形态上可以分为纤维蛋白质和球蛋白两种,前者由分子内氢键键接,后者则由分子间氢键键接。纤维蛋白,如毛发和指甲中的角蛋白,结缔组织中的骨胶原和肌肉中的肌球蛋白等,它们是不溶于水的高强度聚合物;相反,球蛋白,如酶、激素、血红蛋白和白蛋白,则是水溶性的低强度聚合物。

蛋白质在生命体内具有物质输送、代谢、光合成、运动和信息传递等重要功能。例如,由于肌肉中肌动朊和肌球朊两种蛋白质的特殊的配置,它们的相互作用实现了肌肉的收缩机能。

蛋白质的结构从小到大可以分为一次结构、二次结构、三次结构等。

一次结构:分子内氨基酸的排列,每一种蛋白质分子中不同氨基酸有严格相同的序列。分子有均一的长度,如胰岛素的所有分子有相同的相对分子质量或链长。

二次结构:由于分子内或分子间的氢键而形成的分子在近程的空间的规则结构。其中 α 型结构是由于分子内NH基和CO基间的氢键形成的螺旋结构(右旋);而 β 型结构是由于分子间的氢键而产生的平行或反平行两种片状结构。图2-14是蛋白质 α 型和 β 型结构的示意图。

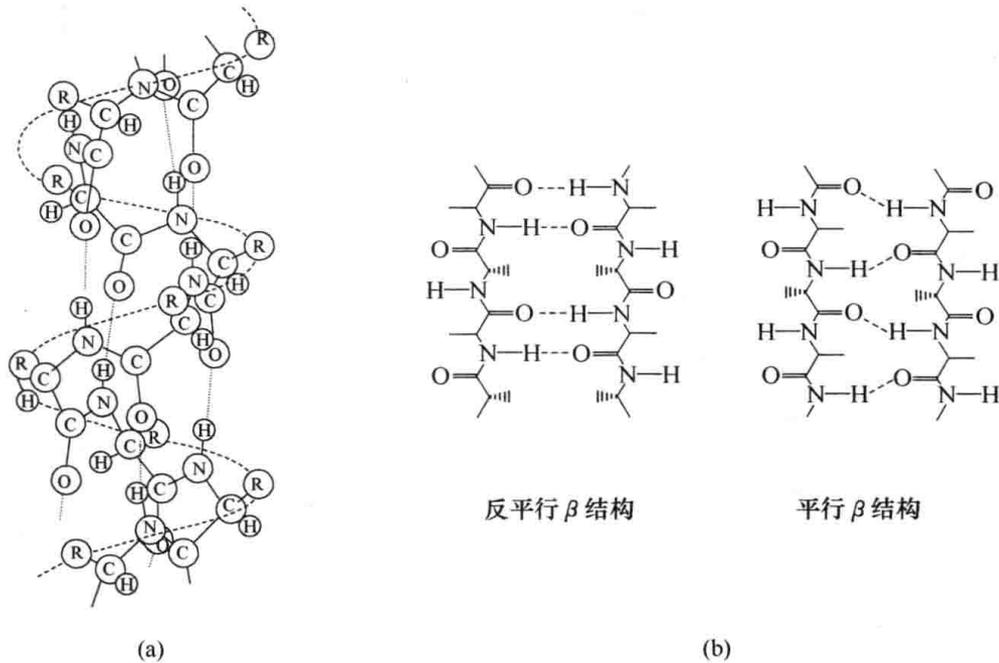


图 2-14 蛋白质的两种二次结构
(a) α 型螺旋结构;(b) β 型片状结构

三次结构:由于相距较远的氨基酸残基之间的相互作用而产生的分子链总体弯曲成一定形状的立体结构。分子链的局部仍是 α 型螺旋结构或 β 型片状结构,由这两种结构排列成球状或纤维状蛋白质。图2-15是一种称为肌动蛋白的球状蛋白质分子的三次结构示意图。共有153个氨基酸残基,分成8段 α 型螺旋结构折叠而成。图2-16是典型球状蛋白质结构的一般示意图。

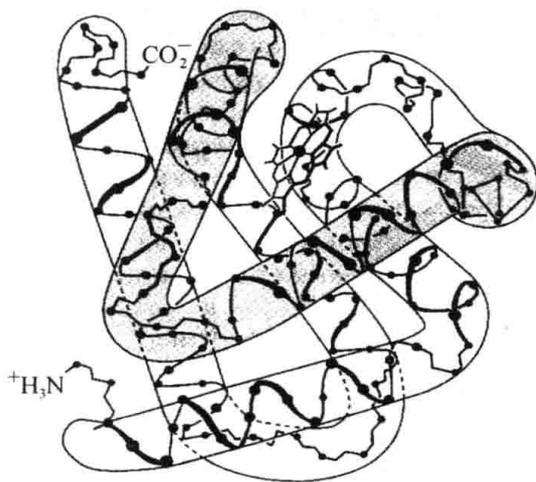


图 2-15 肌动蛋白分子的三次结构

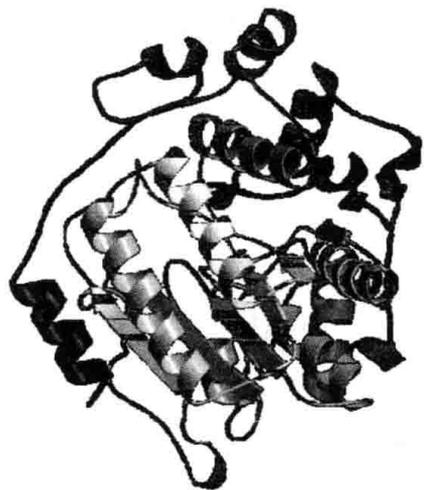


图 2-16 典型球状蛋白质结构的一般示意图

蛋白质在某种条件下发生结构和性质上的改变而凝结出来,这种变化是化学变化,是不可逆过程,称为变性。蛋白质溶液中加入强酸、强碱、重金属盐、醛以及一些有机化合物,或加热(超过 60°C)、紫外光照射、X射线照射等均会使蛋白质变性。例如,烫发实际上也是蛋白质变

性的过程。理发师经常先用还原剂减少和破坏头发中的硫键,当头发卷曲后再施用氧化剂,在不同位置重新形成硫键,以保持卷曲的发型。又如,甲醛使蛋白质交联凝固,所以可用来保存动物标本。

蛋白质除用作食物外,动物的毛、蚕丝是很好的纺织原料,动物的皮制成的皮革是鞋和衣服为原料,各种生物酶(生物催化剂)均是蛋白质,明胶是广泛应用的天然黏合剂,蛋白质与甲醛可制酪素塑料。

知

识

小

分子病

镰刀形细胞贫血症是一种遗传性的分子病,患者血液中的血红蛋白分子不像正常人那样是球形的,而是镰刀形(图 2-17)。1949 年美国的板野、辛格和韦尔斯研究发现,患此病的人基因发生突变,合成血红蛋白时分子的第 146 个氨基酸出现了差错,正常的组氨酸被酪氨酸所代替。由于后者的分子基团、分子形状和大小都与前者不同,所以血红蛋白中各个氨基酸的位置和原子之间的相互作用等都发生了变化,从而导致血红蛋白分子由圆球形变为长条形,于是抱合氧分子的能力降低,使患者输氧不足,出现贫血症状。类似的分子病还有血友病。这是因为控制血小板的基因发生了畸变,以致血小板数目急剧减少,导致凝血功能不足,一旦有外伤便出血不止。19 世纪英国维多利亚女王的家族就有这种病,后来又由出嫁的公主带到荷兰王室,故有人称此病为“王室病”。到目前为止,已发现的分子病有 2000 多种。

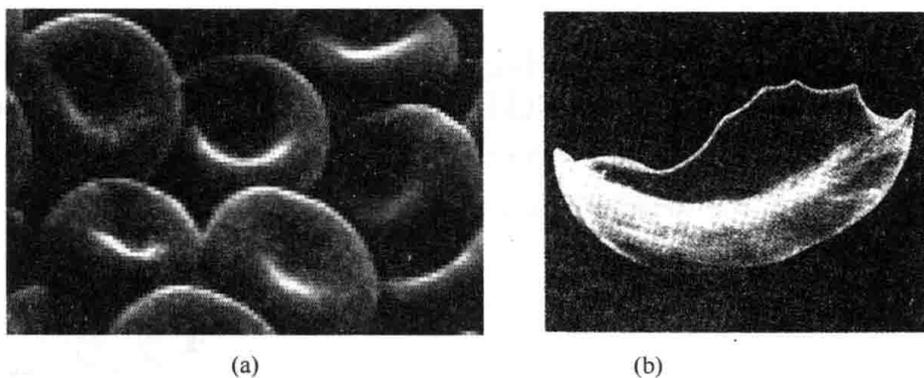


图 2-17 红细胞照片

(a) 正常的红细胞;(b) 镰刀形细胞贫血症患者的红细胞

知

识

小

世界上人工全合成的第一个蛋白质

1965 年 8 月,中国科学院生物化学研究所和北京大学化学系、中国科学院上海有机化学研究所合作,经历 600 多次失败、经过近 200 步合成,用完全化学方法由非生命的物质人工全合成了具有生物活性的一种蛋白质分子——牛胰岛素结晶(图 2-18),这是世界上第一个人工全合成的蛋白质。

胰岛素是动物胰脏中的胰岛分泌出来的一种激素,糖尿病就是体内胰岛素分泌不足引起的疾病。牛、羊、马、猪等家畜的胰岛素与人的胰岛素的结构和功能基本相同,可以用它们代替来治疗糖尿病。我国合成的牛胰岛素具有与天然牛胰岛素分子完全相同的结构,通过小鼠惊厥实验证明了纯化的人工合成胰岛素确实具有和天然胰岛素相同的活性。合成的牛胰岛素之所以要结晶,是因为只有结晶才能有生物活性。

胰岛素由两段肽链共 51 个氨基酸组成,是当时唯一已知一级序列的蛋白质。中国科学院生物化学研究所负责 30 肽的 B 链的合成和两段链间的拆合,北京大学化学系和中国科学院上海有机化学研究所负责 21 肽的 A 链的合成。该成果于 1982 年 7 月获国家自然科学奖一等奖。我国科学家的这一重大基础研究成果是在当时多肽化学薄弱、专门人才缺乏、各种氨基酸和特种试剂国内不能生产等不利情况下,同科学发达的美国、联邦德国有关实验室的激烈竞争中取得的。

1963 年,诺贝尔化学奖得主梅里菲尔德发表了蛋白质的固相合成法,使实用的蛋白质合成技术有了巨大进步。随着现代蛋白质自动合成仪和相应试剂的出现,合成 70 个氨基酸以下的小蛋白质分子已不是难事。

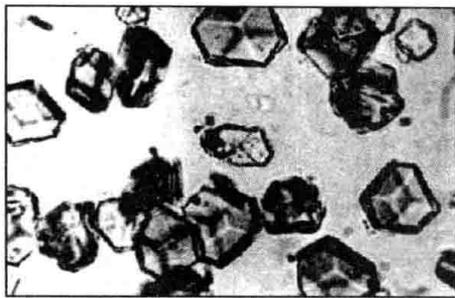


图 2-18 我国人工合成的结晶牛胰岛素照片

知

识

小

从天然皮革、人造革、合成革到超纤皮

我国古代的人很早就知道利用蛋白质,如练丝、鞣革和制作豆腐。相传西汉淮南王刘安发明了豆腐,实质是用 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子使大豆球蛋白的水溶液沉淀。练丝是用浓碱去掉丝胶,使蚕丝成为可染色的熟丝。兽皮的主要成分是动物蛋白质纤维,鞣革在化学原理上是用鞣革剂与蛋白质中的氨基发生交联反应。最原始的方法是烟熏法,烟中的醛为鞣革剂。

聚氯乙烯(PVC)人造革(简称人造革)是最早发明用作天然皮革的代用品,它是用 PVC 加增塑剂和其他助剂压延复合在布上制成。优点是价格便宜,色彩丰富,花纹繁多;缺点是增塑剂易挥发,从而容易变硬、变脆,无皮革的自然毛孔,透气性差。后来改用聚氨酯(PU)代替 PVC 为涂层,用无纺布为基布生产的人造革俗称 PU 合成革(简称合成革)。从化学结构来说,它更接近皮革。由于不用增塑剂来实现柔软的性质,所以它更耐老化;仍然具有色彩丰富、花纹繁多的优点;优良的综合性能受到消费者的欢迎;价格比 PVC 人造革高,但比天然皮革便宜。不过透气性差仍是其主要缺点。

由于天然皮革资源的日益紧缺以及随着工业技术的不断进步,近代产生了一种性能优于皮革而结构完全模拟皮革的新产品——海岛型超细纤维皮革(简称超纤皮),已广泛用于制鞋、服装服饰、沙发、箱包等领域。天然皮革由极细的胶原纤维“编织”而成,分粒面层和网状层两层,粒面层由极细的胶原纤维编织而成,网状层由较粗的胶原纤维编织而成(表面结构如图 2-19 所示)。模仿这种结构,超纤皮的基布是海岛纤维的无纺布(海岛纤维的制备详见 8.3 节的“小知识”),提供强度和透气性;而面层是微孔聚氨酯弹性体,提供耐久性、质感、结实感和透气性。

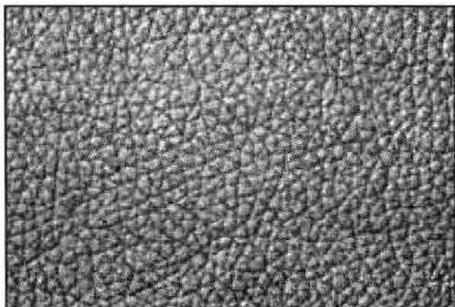


图 2-19 天然皮革的表面

超纤皮的生产流程,一般是先经过喂入纤维、开松、梳理、铺网,形成一定厚度的纤维层,再分别采用针刺法或水刺法使纤维相互缠结,制成具有一定厚度和相应密度的基布。再将基布通过一定浓度的 PU 树脂并进行轧压和水洗,初步形成类似真皮形态的贝斯。贝斯进入碱液或甲苯中,在一定的温度和时间下反复轧,对于 PET/COPET(碱溶性共聚酯)海岛纤维是用碱溶掉 COPET,对于尼龙/LDPE 海岛纤维是用甲苯溶掉 LDPE。溶掉“海”成分使其“开纤”后形成纤度达 0.0001~0.05d 的超细纤维。然后进行上柔、染色、磨毛等一系列后整理,得到最终产品。超

细纤维的创新构造使其比天然皮革更强,其拉伸强度是天然皮革的 3 倍。

区别人造革和合成革(含超纤皮)可以用汽油浸泡,方法是放一小块在汽油中,0.5h 后取出。如果是前者则会变硬、变脆,如果是后者则不会。而真皮和人造革、合成革(含超纤皮)可用两种方法区别:一是用肉眼看背面,人造革和合成革背面是布基,真皮不是;二是用燃烧法,人造革和合成革会软化、黏流,真皮不会。

知

识

小

蛋白泡沫迫降跑道

飞机出现起落架故障或其他原因需要迫降时,机场消防队首先必须在跑道上喷洒一条数百米的地毯式氟蛋白泡沫(图 2-20),这是为了减轻飞机腹部着陆擦地时的损坏程度和减少起火危险性。氟蛋白泡沫之所以能有这样的用途,来自于蛋白质易发泡的性质,以及氟元素的阻燃作用和含氟高分子的润滑性能。



(a)



(b)

图 2-20 飞机迫降时需要蛋白泡沫迫降跑道
(a) 迫降的飞机腹部着地;(b) 预先喷洒氟蛋白泡沫

2.4 核 酸

核酸(nucleic acid)存在于细胞核中,因呈酸性而得名。它是携带生命体遗传信息的天然高分子化合物。

核酸分为脱氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA) 和核糖核酸 (ribonucleic acid, RNA) 两类。染色体等含有 DNA, 相对分子质量为 600 万到 10 亿。细胞核的中心或细胞质的核糖体等含有 RNA, 相对分子质量小于 DNA, 为数万到 200 万。

知

识

小

相对分子质量最大的高分子

你知道世界上相对分子质量最大的高分子是什么吗? 现已知是肺鱼(图 2-21, 能以鳔代肺呼吸, 部分种类即使没有水也能呼吸空气而生存数月)的 DNA 分子, 其相对分子质量高达 6.9×10^{13} 。假定为线形, 则长度达 34.7m (直径 2nm)。这么长的分子怎么收进细胞中, 至今仍是谜。

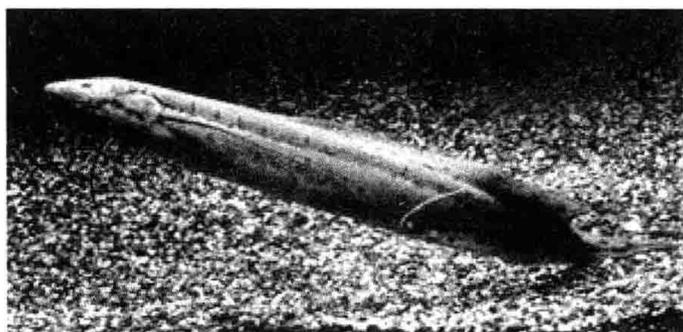


图 2-21 一种活化石“肺鱼”的照片

核酸是由许多核苷酸(糖、碱基与磷酸三种物质构成的单元)组成的。其中的糖是五碳糖, DNA 含脱氧核糖($C_5H_{10}O_4$), 而 RNA 含核糖($C_5H_{10}O_5$)。表 2-4 和图 2-22 说明了 DNA 和 RNA 的各种核苷酸的构成物质。

表 2-4 DNA、RNA 的核苷酸的三种构成物质

核酸类型	糖	碱基	磷酸
DNA	脱氧核糖	腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)、胸腺嘧啶(T)	磷酸
RNA	核糖	腺嘌呤(A)、鸟嘌呤(G)、胞嘧啶(C)、尿嘧啶(U)	磷酸

注: A. adenine; G. guanine; T. thymine; C. cytosine; U. uracil。

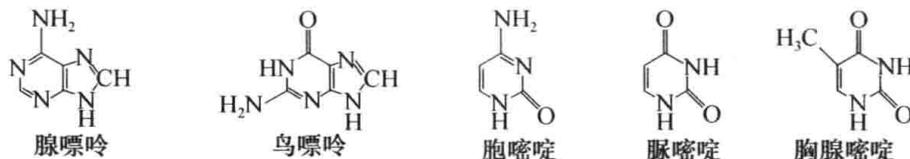


图 2-22 各种碱基的化学结构式

核苷酸就是由糖的 C^1 位与碱基, 而 C^3 和 C^4 位分别与磷酸所形成的各种键合组成, 图 2-23 是 DNA 的化学结构示意图。RNA 一般由数十至数百, 甚至 1000 个核苷酸组成一根线形长链。而 DNA 是由两根含有数千个核苷酸组成的分子链结合的双螺旋结构, 就像一座螺旋直上的楼梯两边的扶手, 分子链完全是刚性的。图 2-24 是 DNA 双螺旋结构(右旋)的示

意图,螺距为 3.4nm。图 2-25 表明在 DNA 双螺旋结构中存在的 G-C 和 A-T 两种碱基对。碱基对之间的强的氢键使 DNA 具有稳定的双螺旋结构。

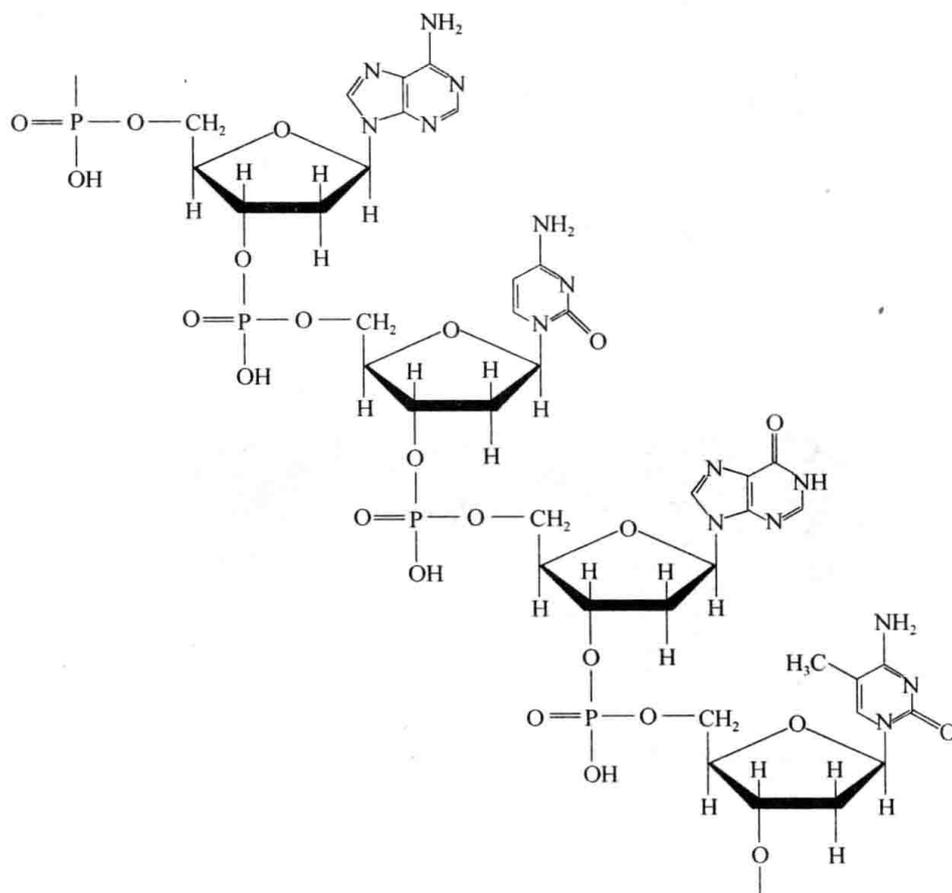


图 2-23 DNA 的化学结构

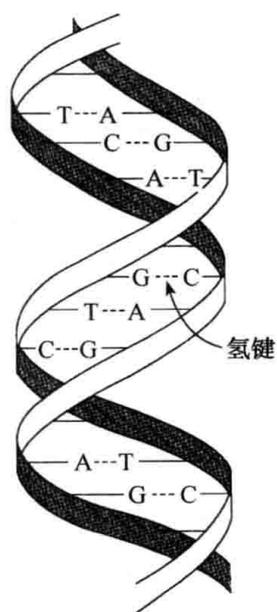


图 2-24 DNA 的双螺旋结构

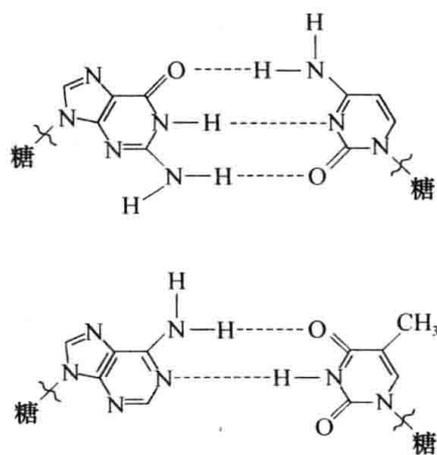
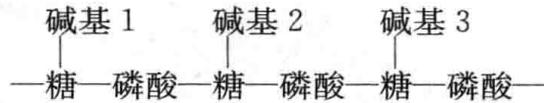


图 2-25 DNA 双螺旋结构中的两种碱基对

简化的结构式如下：



在生物体内携带遗传信息的是染色体中的 DNA。DNA 分子中碱基对的序列构成了“遗传密码”，即生物遗传中的一个基因。由于在一个普通大小的 DNA 分子中含有约 1500 个碱基，所以可能出现的排列方式几乎是无限的，从而基因的种类也几乎是无限的，因此在世界上几乎没有两个人是完全一样的。细胞分裂时，DNA 双螺旋结构中两根 DNA 分子在酶的作用下逐渐分离，新生成的子 DNA 分子在原来的母 DNA 分子上重新形成碱基对，它重现了母 DNA 分子的碱基对序列，得到了完全相同结构的 DNA 分子，保证了遗传信息的准确性，这一过程称为 DNA 的复制(图 2-26)。这时，原来那两股 DNA 分子所起的作用实际上是作为合成新螺旋链的模板。基因和遗传特征便以这种方式从一代传到下一代。

实际上人类 99.99% 的基因是相同的，剩下的不同导致个体的差异。1990 年美、英、日、法、德、中六国启动了为期 13 年的人类基因组计划，2003 年 4 月宣布完成了人类 3.5 万个基因、30 亿个碱基对的测序，使人类从分子水平上更好地认识自身，从而寻找防病治病的工具。

RNA 则由于核苷酸的数目和碱基的排列顺序不同而存在无数种类。它主要的功能是传输和解读遗传信息。

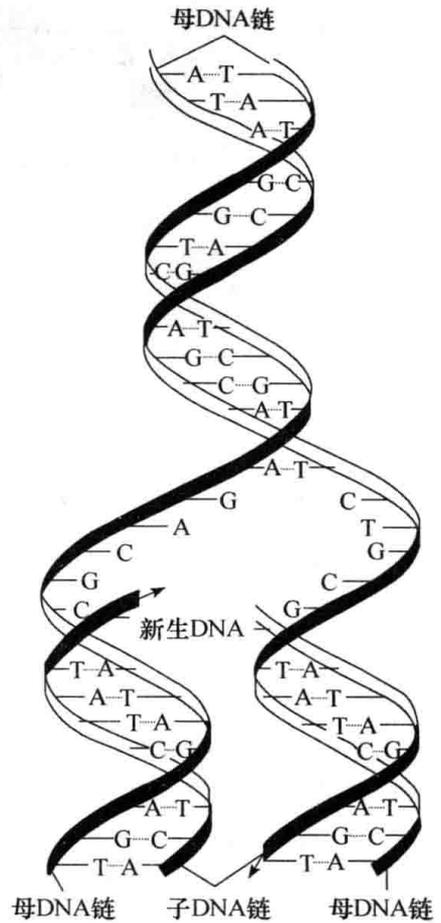


图 2-26 DNA 的复制

知

识

小

直接观察 DNA 双螺旋结构

1982 年出现了扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM),它的问世使人类第一次能观察到原子在物质表面的排列状态。将极细的针与试样接近时,针尖的原子与试样的原子之间有微弱的电流通过,这种现象称为隧道效应。隧道电流强度对它们之间的距离非常敏感,从而可得到高分辨率的表面形貌照片。1990 年 Driscoll 等在 *Nature* 上报导了用 STM 观察到的 DNA 双螺旋结构照片[图 2-27(a)],而图 2-27(b)是用于对照的 DNA 双螺旋结构模型。这是自 1953 年沃森(Watson)和克里克(Crick)提出 DNA 的双螺旋结构(他们因此获得了 1962 年诺贝尔生理学或医学奖)以来,人们首次直接观察到它的图像。

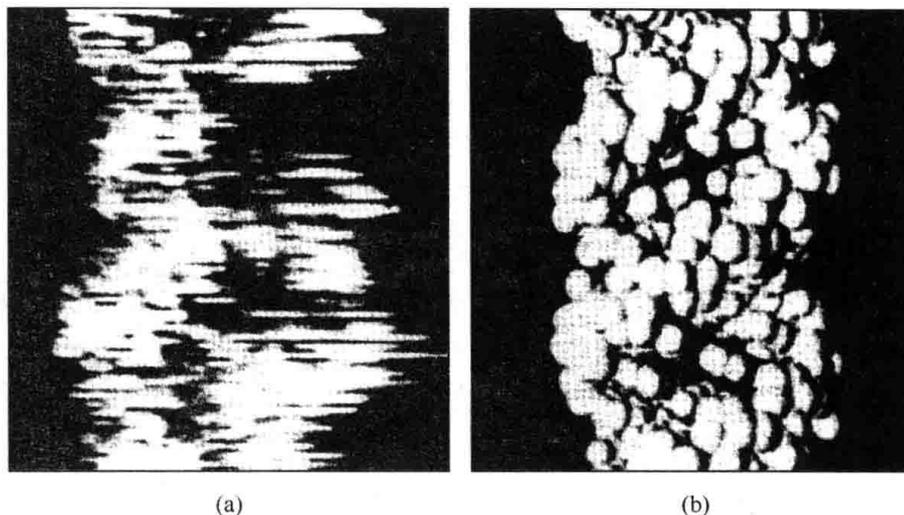
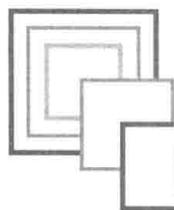


图 2-27 DNA 双螺旋结构的扫描隧道显微镜图像(a)和立体结构模型(b)

思考题与习题

1. 纤维素中每个脱水葡萄糖单元中有多少个羟基?
2. 二醋酸纤维素和三醋酸纤维素哪个极性大?
3. 纤维素和淀粉的结构有什么差别?
4. 如果年产纸 10^8 t, 则每年能得到多少木质素?
5. 硝酸纤维素加热软化时会爆炸。添加什么物质使其能在低温下加工?
6. 为什么商品甲基纤维素比纤维素更易溶于水?
7. 为什么淀粉能被人消化而纤维素却不能?
8. 羧甲基淀粉如何制备? 写出反应式。
9. 为什么可以预计壳聚糖能溶于盐酸?
10. 查阅文献, 写一篇短文, 综述壳聚糖的主要应用。
11. 为什么橡胶需要硫化?
12. 古塔波胶和天然橡胶有什么差别?
13. 完全氢化的天然橡胶和完全氢化的古塔波胶有什么差别?
14. 在拉伸时, 未硫化橡胶和古塔波胶哪一个更倾向于呈晶态?
15. 哪种 α -氨基酸不属于左旋型(L)系列? 为什么?
16. 哪一种碱存在于脱氧核糖核酸中而不存在于核糖核酸中?
17. 如果双螺旋分子中一条链的顺序为 ATTACGTCAT, 则相邻链的顺序是什么?



第 3 章 链式聚合反应

3.1 概 述

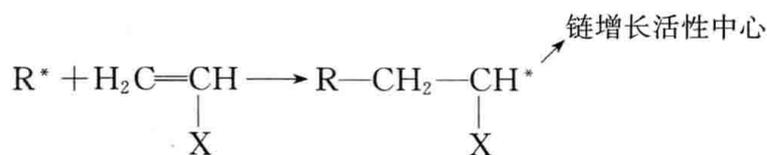
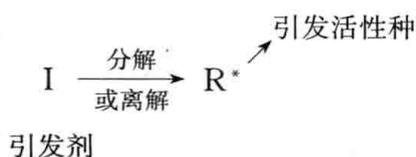
3.1.1 一般性特征

按照聚合反应的机理进行分类,聚合反应分为逐步聚合和链式聚合两类。

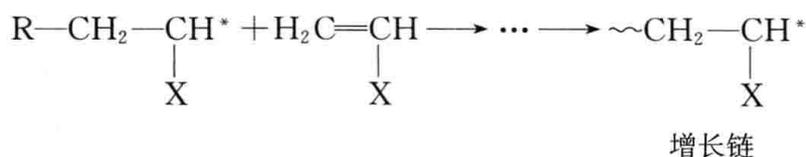
烯类单体的加聚反应绝大多数属于链式聚合反应(chain-growth polymerization, 又称连锁聚合)。链式聚合反应一般由链引发、链增长、链终止等基元反应(elementary reaction)组成。

聚合时引发剂 I 先形成活性种 R^* , 活性种打开单体 M 的 π 键, 与其加成, 形成单体活性种, 然后进一步不断与单体加成, 促使链增长。最后, 增长着的活性链失去活性, 使链终止。链式聚合反应各基元反应式可简示如下(以乙烯基单体聚合为例):

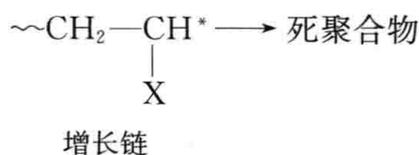
链引发



链增长



链终止

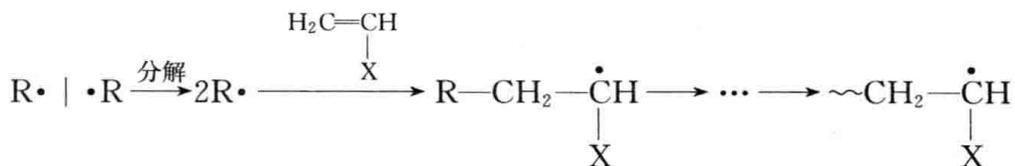


其中加入的能产生聚合反应活性中心的化合物常称为引发剂。引发剂(或其一部分)在反应后成为所得聚合物分子的组成部分。

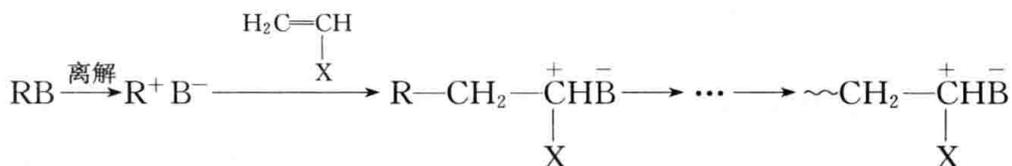
在适当条件下,化合物的价键有均裂和异裂两种形式。均裂时,共价键上一对电子分属于两个基团,这种带独电子的基团呈中性,称为自由基(又称游离基)。异裂结果,共价键上一对电子全部归属于某一基团,形成阴离子(又称负离子);另一是缺电子的基团,称为阳离子(又称正离子)。根据引发活性种与链增长活性中心的不同,链式聚合反应可分为自由基聚合、阳离

子聚合、阴离子聚合等。另有配位聚合也属于离子聚合的范畴。

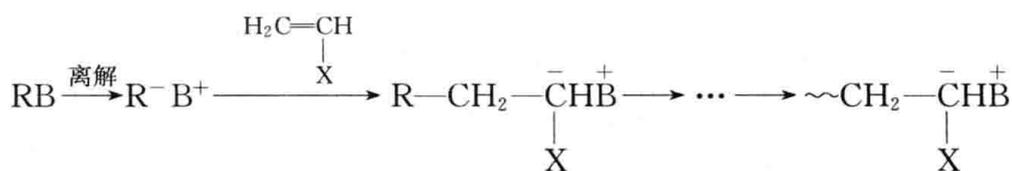
自由基：



阳离子：



阴离子：



从以上链式聚合反应的机理,可看出它具有以下一般性特征:

(1) 聚合过程一般由多个基元反应组成,各基元反应机理不同,反应速率和活化能差别大。

(2) 单体只能与活性中心反应生成新的活性中心,单体之间不能反应。

(3) 链式聚合反应一般都是放热反应(热力学解释)。烯类单体的加聚反应中,从键能变化看,每一次加成都是打开一个双键的 π 键,同时形成两个 σ 单键。打开 π 键需要供给 264kJ/mol 的能量,而形成两个 σ 单键放出 348kJ/mol 的能量,因此是放热反应, $\Delta H = -348 + 264 = -84$ (kJ/mol)。由于其他因素的影响,不同聚合物的聚合热有所不同,但一般都是放出 84kJ/mol 左右的热量。

(4) 虽然是放热反应,但首先要给予单体打开 π 键的活化能,否则反应无法启动。因此,链式聚合反应一般必须由引发剂引发后才能聚合(动力学解释)。也就是说,单体还必须获得足够的活化能才能达到活化态的能级,形成过渡状态 $\left[R \cdots \text{CH}_2 \overset{\curvearrowright}{\text{C}} \text{H} \right]$ 。只有越过这个能垒

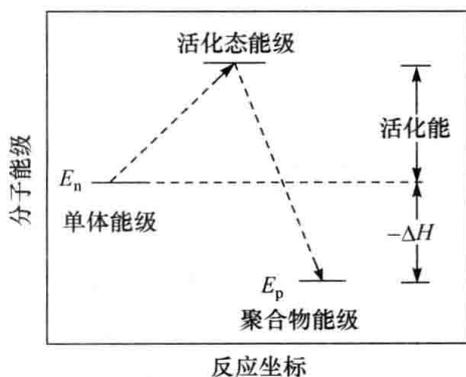


图 3-1 链式聚合的分子能级图

后才能聚合(图 3-1)。

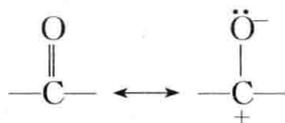
(5) 瞬间生成高分子。一旦活性中心生成,在极短时间内,许多单体加成上去,生成高相对分子质量的聚合物。延长反应时间只能提高单体转化率,却不能增加聚合物的相对分子质量(活性聚合除外)。反应一旦开始,体系中就只有单体和聚合物,而无各种低聚物,反应体系始终是由单体、聚合产物和微量引发剂及含活性中心的生长链组成。

3.1.2 链式聚合反应的单体

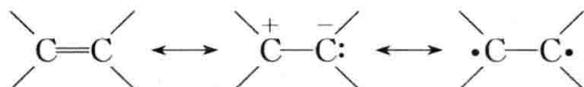
单体能否聚合,要从热力学和动力学两方面考虑。单体聚合成聚合物过程热力学能的变化为负值时,才有聚合的可能。热力学上能聚合的单体,还要求有适当的引发剂、温度等动力学条件,才能保证一定的聚合速率。单烯类、共轭二烯类、炔烃、羰基化合物和一些杂环化合物多数是热力学上能够链式加聚的单体,其中前两类最为重要。

单体的聚合能力(适合何种聚合机理?)首先取决于单体分子中 π 键的电子云分布情况。

醛、酮中羰基 π 键只能异裂,异裂后具有类似离子的特性,可由阴离子或阳离子引发剂引发聚合,不能进行自由基聚合。



乙烯基单体碳-碳 π 键既可均裂,也可异裂,因此可能进行自由基聚合或离子聚合。



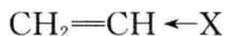
乙烯基单体($\text{CH}_2=\text{CHX}$)的聚合反应能力主要取决于双键上的取代基的存在及其性质、数量、位置等因素。可以通过对取代基的电子效应(诱导效应、共轭效应)和空间位阻效应的分析来讨论乙烯基单体的聚合反应能力。

乙烯分子无取代基,结构对称,无诱导效应和共轭效应,需在高温高压的苛刻条件下才能进行自由基聚合,如高压下合成低密度聚乙烯;或在特殊的配位引发体系作用下进行配位聚合,如低压下合成高密度聚乙烯。

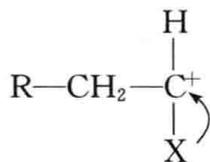
1. 取代基的电子效应

1) 单体具有给电子取代基

当取代基为烷氧基、烷基、苯基、乙烯基、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 等给电子(又称推电子)基团时,取代基的电子效应使碳-碳双键电子云密度增加,有利于阳离子的进攻和结合。



同时,取代基的电子效应分散阳离子增长种的正电性,使碳阳离子稳定。



由于以上两个原因,带有给电子基团的乙烯基单体有利于阳离子聚合。烷基的给电性和超共轭效应均较弱,只有 1,1-双烷基烯烃才能进行阳离子聚合。阳离子聚合的单体有异丁烯、烷基乙烯基醚、苯乙烯、异戊二烯等。

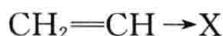
丙烯的情况较特殊。由于烯丙自由基的强共轭效应,极易发生下面的转移反应,而不能进行自由基聚合。由于甲基的推电子效应较弱,也不足以使丙烯进行阳离子聚合,因此丙烯只能进行配位聚合。



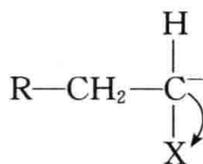
2) 单体具有吸电子取代基

由于阴离子与自由基都是富电性的活性种,因此带吸电子基团的烯类单体易进行阴离子聚合与自由基聚合等。乙烯基单体对离子聚合有较高的选择性,但自由基引发剂却能使大多数烯烃聚合,自由基呈中性,对 π 键的进攻和对自由基增长种的稳定作用并无严格的要求。

当取代基为腈基和羰基(醛、酮、酸、酯)等吸电子基团时,取代基的电子效应将使双键电子云密度降低,有利于阴离子的进攻和结合。



同时,取代基的电子效应分散阴离子增长种的负电性,稳定活性中心,因此有利于阴离子聚合。



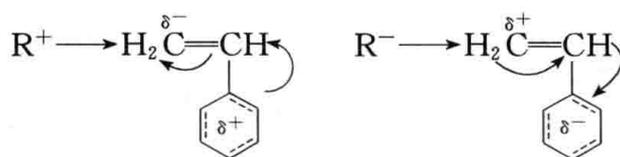
(1) 当取代基的吸电子性较弱时,只能进行自由基聚合。例如,氯乙烯既不能阴离子聚合,也不能阳离子聚合,只能自由基聚合。因为卤原子的诱导效应是吸电子,而共轭效应却有供电性,但两者均较弱。 $\text{CH}_2=\text{CHOCOC}_2\text{H}_5$ 的情况类似,也只能进行自由基聚合。

(2) 当取代基的吸电子性过于强烈时,只能进行阴离子聚合。例如, $\text{CH}_2=\text{CHNO}_2$ 一般只能进行阴离子聚合。同时含两个强吸电子取代基的单体,如 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$,也只能进行阴离子聚合。

(3) 当取代基的吸电子性不强也不弱时,能够进行自由基型和阴离子型两种聚合反应,如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 。

3) 具有共轭体系的烯类单体

带有共轭体系的烯类单体,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丁二烯、异戊二烯等, π 电子流动性较大,易诱导极化,可随进攻试剂性质的不同而取不同的电子云流向,能按上述三种机理进行聚合。



归纳起来,可用图 3-2 表示电子效应对单体聚合类型的影响(聚丙烯例外)。可见自由基聚合和阴离子聚合有很类似的范围。

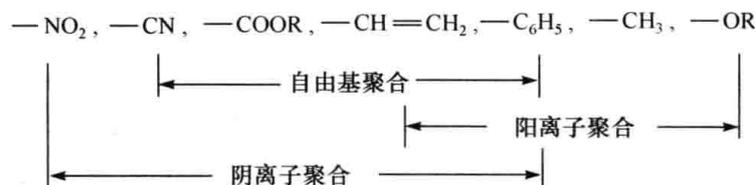


图 3-2 电子效应对单体聚合类型的影响

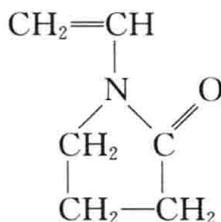
2. 取代基的空间位阻效应

取代基的体积、数量、位置等所引起的空间位阻效应在动力学上对聚合能力有显著的影

响,但不涉及对不同活性种的选择性。

(1) 一取代烯烃($\text{CH}_2=\text{CHX}$)原则上都能进行聚合。

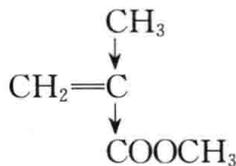
因为 β 碳原子上没有取代基而不存在位阻。一个取代基的存在往往在降低双键对称性的同时会改变其极性。例如,乙烯分子由于高度对称,自由基聚合反应在苛刻的条件下进行;一取代烯烃都比乙烯活泼,聚合条件比乙烯温和得多。但取代基体积不能太大,如带三连环以上的稠环芳烃取代基的乙烯不能聚合;乙烯基吡咯烷酮体积有些大,但仍能聚合。



乙烯基吡咯烷酮

(2) 1,1-二取代烯烃($\text{CH}_2=\text{CXY}$)原则上都能进行聚合。

对于1,1-二取代的烯类单体,一般都能按取代基的性质进行相应机理的聚合。 β 碳原子上没有取代基而不存在位阻。当两个取代基相同时,如 $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$,由于具有一定程度的以双键为对称轴的对称性,极化程度减少,聚合反应活性通常比一取代烯烃的聚合活性低。当 $\text{X}\neq\text{Y}$,且极化程度不同时,如甲基丙烯酸甲酯,由于结构不对称,极化程度增加,是活泼单体。但两个取代基都是体积较大的芳基时,如1,1-二苯基乙烯,则只能形成二聚体。



甲基丙烯酸甲酯

(3) 1,2-二取代($\text{XCH}=\text{CHY}$)以及三、四取代($\text{XZC}=\text{CWY}$)烯烃原则上都不能进行聚合,只有F取代时例外。

1,2-二取代的烯类单体结构对称,极化程度低,加上位阻效应,一般不能均聚,或只能形成二聚体。例如,马来酸酐难以均聚。

三取代和四取代乙烯一般都不能聚合,但氟代乙烯却是例外。无论氟代的数量多少、位置如何,均易聚合,这是氟的原子半径很小(仅大于氢)的缘故。聚四氟乙烯和聚三氟氯乙烯就是典型例子。

3.2 自由基链式聚合反应

自由基聚合(radical polymerization)产物占聚合物总产量60%以上,其重要性可想而知。高压聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸酯类、聚丙烯腈、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、ABS树脂等聚合物都通过自由基聚合生产。本节将对自由基链式聚合反应作较详细的讨论。

首先要知道自由基的结构。图3-3以最简单的甲基自由基和相应的甲基的电子结构和空间构型为例,当甲基失去一个氢而成为甲基自由基时,空间构型由四面锥型的 sp^3 杂化变为平面型的 sp^2 杂化。 CH_4 是一个稳定化合物,而甲基自由基是不稳定结构。共价键均裂时吸收

的能量变为自由基的热力学能,因此自由基具有较高的能量,具有极强的化学活泼性,可进行多种反应。影响自由基活性的因素是取代基的电子效应(含极性效应和共轭效应)和空间效应(详见 3.6.6)。

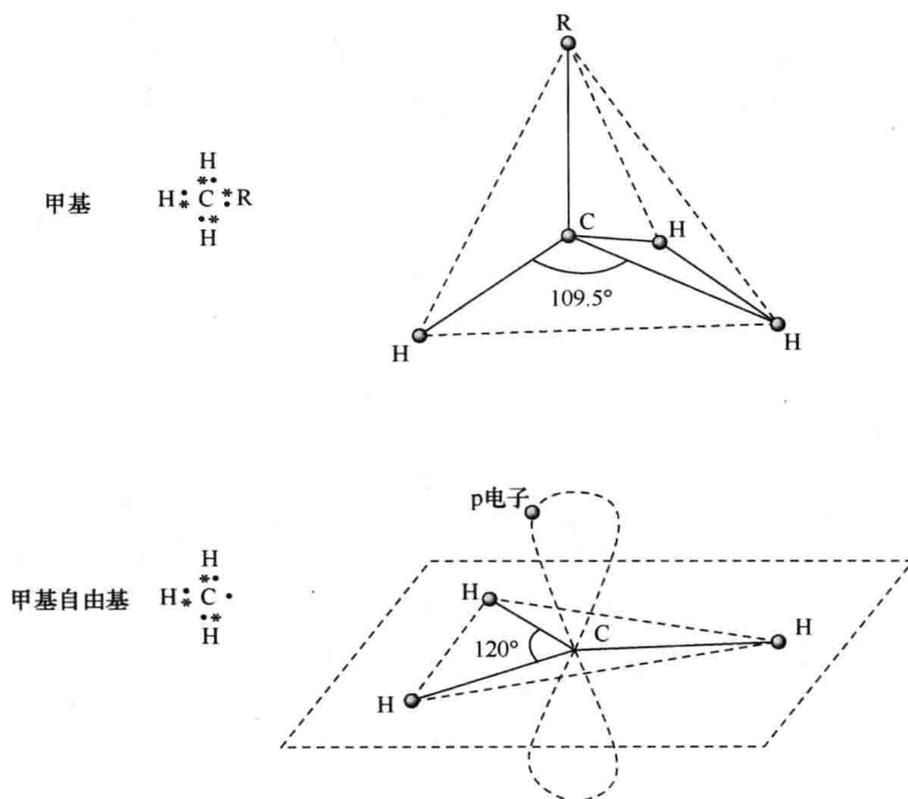


图 3-3 甲基和甲基自由基的电子结构

3.2.1 自由基聚合的基元反应

烯类单体的自由基聚合反应一般由链引发、链增长、链终止等基元反应组成。此外,还可能伴有链转移反应。现将各基元反应及其主要特征分述如下。

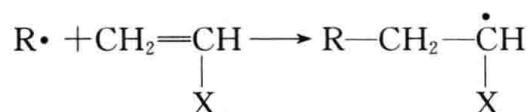
1. 链引发

链引发(chain initiation)反应是形成单体自由基活性种的反应。用引发剂引发时,将由下列两步组成。

(1) 引发剂 I 分解,形成初级自由基 R·:



(2) 初级自由基与单体加成,形成单体自由基:



单体自由基形成以后,继续与其他单体加聚,使链增长。

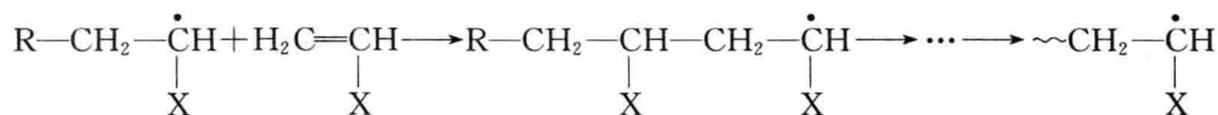
比较上述两步反应,引发剂分解是吸热反应,活化能高,为 100~170kJ/mol,反应速率小,分解速率常数为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,是控制聚合总速率的一步反应。初级自由基与单体结合成单体自由基这一步是放热反应,活化能低,为 20~34kJ/mol,反应速率大,与后续的链增长反应相似。但链引发必须包括这一步,因为一些副反应可以使初级自由基不参与单体自由基的

形成,也就无法继续链增长。

有些单体可以用热、光、辐射等能源直接引发聚合。这方面的研究工作不少,苯乙烯热聚合已工业化;紫外光固化涂料也已大规模使用。

2. 链增长

链引发阶段形成的单体自由基仍具有活性,能打开第二个烯类分子的 π 键,形成新的自由基。新自由基活性并不衰减,继续与其他单体分子结合成单元更多的链自由基。这个过程称为链增长(chain propagation)反应,实际上是加成反应。



为了书写方便,上述链自由基可以简写成 $\sim\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}\text{H}$,其中锯齿形代表由许多单元组成的碳链骨架,基团所带的独电子处在碳原子上。

的碳链骨架,基团所带的独电子处在碳原子上。

链增长反应有两个特征:一是放热反应,烯类单体聚合热为 $55\sim 95\text{kJ/mol}$;二是增长活化能低,为 $20\sim 34\text{kJ/mol}$,增长速率极高,0.01s 至几秒钟就可以使聚合度达到数千,甚至上万。这样高的速率是难以控制的,单体自由基一经形成,立即与其他单体分子加成,增长成活性链,而后终止成大分子。因此,聚合体系往往由单体和聚合物两部分组成,不存在聚合度递增的一系列中间产物。

对于链增长反应,除应注意速率问题外,还需研究对大分子微观结构的影响。在链增长反应中,结构单元间的结合可能存在“头-尾”和“头-头”(或“尾-尾”)两种形式。实验证明,主要以头-尾形式连接,如聚乙烯醇达 98%。这一结果可由取代基的电子效应和空间位阻效应得到解释。一些取代基共轭效应和空间位阻都较小的单体聚合时头-头结构含量会稍高,如聚氟乙烯(13%~17%)、聚偏二氟乙烯(5%~6%)等。聚合温度升高时,头-头结构含量将增多。

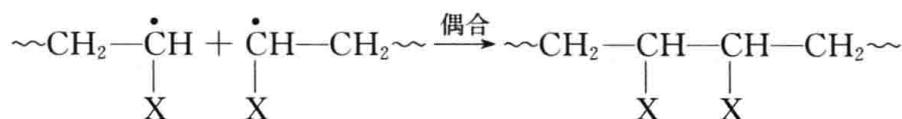
由于自由基聚合的链增长活性中心——链自由基周围不存在定向因素,因此很难实现定向聚合。链自由基为平面型 sp^2 杂化(参见图 3-3),单体与其加成时,由于无定向因素,可随机地由面的上、下方加成,因此原链自由基在反应后由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化时,其取代基的空间构型没有选择性,是随机的,得到的通常是无规立构高分子。

共轭双烯烃聚合时可以有不同的加成方式,如丁二烯可进行 1,2-或 1,4-加成而得到相应的 1,2-或 1,4-加成高分子,异戊二烯还增加了 3,4-加成的方式。

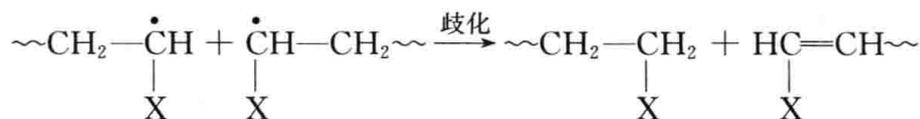
3. 链终止

自由基活性高,有相互作用而终止的倾向,这一反应称为链终止(chain termination)。双基终止反应有偶合终止和歧化终止两种方式。

两个链自由基的独电子相互结合成共价键的终止反应称为偶合终止(coupling termination)。偶合终止的结果是,大分子的聚合度为链自由基重复单元数的两倍。用引发剂引发并无链转移时,大分子两端均为引发剂残基。



某链自由基夺取另一自由基的氢原子或其他原子的终止反应则称为歧化终止(disproportionation termination)。歧化终止的结果是,聚合度与链自由基中结构单元数相同,每个大分子只有一端为引发剂残基,另一端为饱和或不饱和,两者各半。



根据上述特征,应用含有标记原子的引发剂,结合相对分子质量测定,可以求出偶合终止和歧化终止的比例。

链终止方式与单体种类和聚合条件有关。一般来说,单取代乙烯基单体聚合时以偶合终止为主,而二元取代乙烯基单体由于立体阻碍,难以双基偶合终止。实验确定,60℃下聚苯乙烯以偶合终止为主;聚合温度升高,苯乙烯聚合时歧化终止比例增加。甲基丙烯酸甲酯在60℃以上聚合,以歧化终止为主;在60℃以下聚合,两种终止方式都有。乙酸乙烯酯由于取代基强电子效应而以歧化终止为主。一些单体自由基的终止方式列于表3-1。

表 3-1 一些单体自由基的终止方式

单体	偶合终止/%	歧化终止/%
苯乙烯	100	0
对氯苯乙烯	100	0
对甲氧基苯乙烯	81	19
丙烯腈	92	8
甲基丙烯酸甲酯	40	60
乙酸乙烯酯	0	100

除双基终止外还可能发生以下单基终止。在聚合产物不溶于单体或溶剂的非均相聚合体系中,聚合过程中聚合产物从体系中沉析出来,链自由基被包藏在聚合物沉淀中,使双基终止成为不可能,而表现为单分子链终止。此外,链自由基与体系中破坏性链转移剂反应生成引发活性很低的新自由基,使聚合反应难以继续,也属单分子链终止。工业生产时,活性链还可能为反应器壁金属自由电子所终止。

链终止活化能很低,只有8~21kJ/mol,甚至为0,因此终止速率常数极高[$10^6 \sim 10^8 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$],但终止反应受扩散控制。

链终止和链增长是一对竞争反应。从一对活性链的双基终止和活性链-单体的增长反应比较得知,终止速率显然远大于增长速率。但从整个聚合体系宏观来看,因为反应速率还与反应物质浓度成正比,而单体浓度(1~10mol/L)远大于自由基浓度($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{mol/L}$),结果增长速率比终止速率大得多。否则,将不可能形成长链自由基和聚合物。

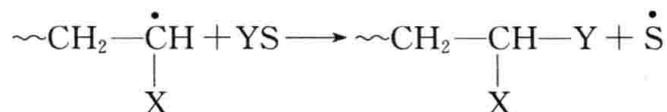
任何自由基聚合都有上述链引发、链增长、链终止三步基元反应。其中引发速率最小,成为控制整个聚合速率的关键。

4. 链转移

在自由基聚合过程中,链自由基有可能从单体、溶剂、引发剂等低分子或大分子上夺取一

个原子而终止,并使这些失去原子的分子成为自由基,继续新链的增长,使聚合反应继续进行。这一反应称为链转移(chain transfer)反应。

向低分子链转移的反应通式示意如下:



向低分子转移的结果是聚合物相对分子质量降低。

链自由基也有可能从大分子上夺取原子而转移。向大分子转移一般发生在叔碳的氢原子或氯原子上,结果使叔碳原子上带独电子,形成大分子自由基。单体在它之上进一步增长,形成支链。

自由基向某些物质转移后,形成稳定的自由基,不能再引发单体聚合,最后只能与其他自由基双基终止。结果,初期无聚合物形成,出现所谓“诱导期”,这种现象称为阻聚作用。具有阻聚作用的物质称为阻聚剂,如苯醌等。阻聚反应并不是聚合的基元反应,但较为重要。

根据上述机理分析,可将自由基聚合的特征概括如下:

(1) 自由基聚合反应在微观上可以明显地区分为链的引发、增长、终止、转移等基元反应。其中引发速率最小,是控制总聚合速率的关键。可以概括为慢引发、快增长、速终止。

(2) 只有链增长反应才使聚合度增加。一个单体分子从引发经增长和终止,转变成大分子,时间极短,不能停留在中间聚合度阶段,反应混合物仅由单体和聚合物组成。在聚合全过程中,聚合度变化较小。

(3) 在聚合过程中,单体浓度逐步降低,聚合物浓度相应提高。延长聚合时间主要是提高转化率,对相对分子质量影响较小。

(4) 少量(0.01%~0.1%)阻聚剂足以使自由基聚合反应终止。

3.2.2 链引发反应

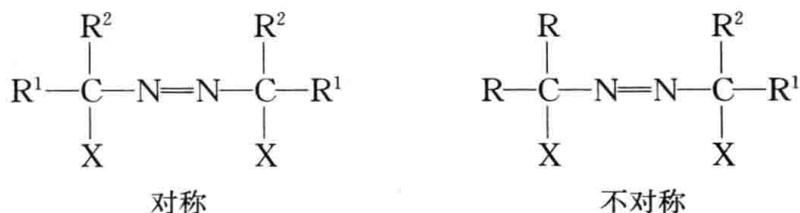
聚合要求在有效的速率下进行,常加入少量引发剂(initiator)来产生活性种,引发聚合。

1. 引发剂种类

引发剂是容易分解成自由基的化合物,分子结构上具有弱键。在一般聚合温度(40~100℃)下,要求键的离解能为100~170kJ/mol。离解能过高或过低,将分解得太慢或太快。根据这一要求,引发剂主要有以下几类。

1) 偶氮类引发剂

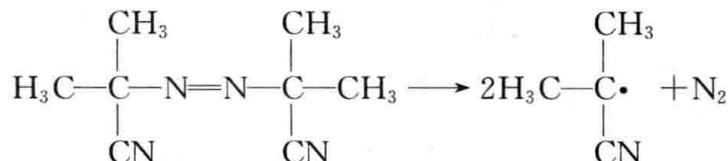
偶氮类引发剂一般为带吸电子取代基的偶氮化合物,根据分子结构可分为对称和不对称两大类:



X为吸电子取代基:—NO₂、—COOR、—COOH、—CN等。

偶氮二异丁腈(azobisisobutyronitrile, AIBN)是最常用的偶氮类引发剂,一般在45~65℃

下使用,也可用作光聚合的光敏剂。其分解反应式如下:



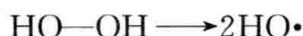
其分解特点是几乎全部为一级反应,只形成一种自由基,无诱导分解,因此广泛用于聚合动力学研究和工业生产。另一优点是比较稳定,可以纯粹状态安全储存。但 80~90℃时也会剧烈分解。

AIBN 分解后形成的异丁腈自由基是碳自由基,缺乏脱氢能力,因此不能用作接枝聚合的引发剂。

偶氮类引发剂分解时有氮气逸出,工业上可用作泡沫塑料的发泡剂,科学研究上可利用其氮气放出速率来研究其分解速率。

2) 过氧化物引发剂

过氧化氢是过氧化化合物的母体。过氧化氢热分解的结果是形成两个氢氧自由基,但其分解活化能较高(约 220kJ/mol),很少单独用作引发剂。



过氧化氢分子中 1 个氢原子被取代,成为氢过氧化物;2 个氢原子被取代,则成为过氧化物。这是可用作引发剂的很大一类化合物。

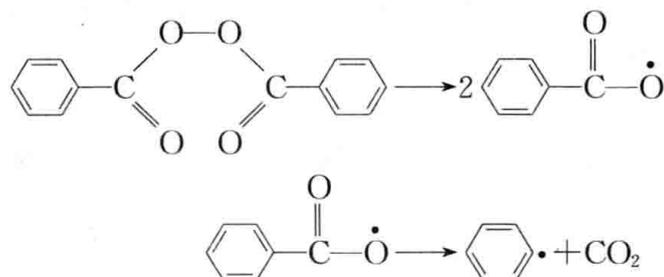
常用的过氧化物包括无机过氧化物和有机过氧化物。有机过氧化物引发剂有烷基过氧化

氢($\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)、二烷基过氧化物($\begin{array}{c} \text{R} \qquad \qquad \text{R}' \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$)、过氧化酯类($\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{O} \quad \text{R}' \end{array}$)、过氧化

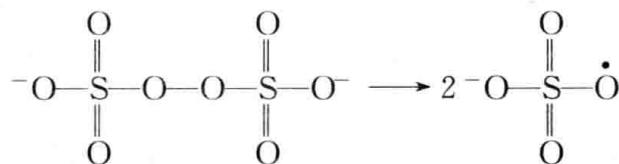
二酰类($\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ // \quad // \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$)和过氧化二碳酸酯类($\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ // \quad // \\ \text{R}-\text{O}-\text{C} \quad \text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}-\text{O} \end{array}$)等,过氧化

物受热分解时,过氧键均裂生成两个自由基。

过氧化二苯甲酰(或称过氧化苯甲酰, benzoyl peroxide, BPO)是最常用的有机过氧类引发剂,一般在 60~80℃分解。BPO 的分解按两步进行。第一步均裂成苯甲酰基自由基,有单体存在时,即引发聚合;无单体存在时,进一步分解成苯基自由基,并析出 CO_2 ,但分解并不完全。



过硫酸盐,如过硫酸钾 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,是无机过氧类引发剂的代表,能溶于水,多用于乳液聚合和水溶液聚合的场合。



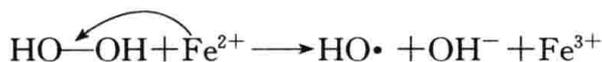
分解产物 $\text{SO}_4\cdot^-$ 既是离子, 又是自由基, 可称为离子自由基或自由基离子。

3) 氧化-还原引发体系

许多氧化-还原反应可以产生自由基, 用来引发聚合。这类引发剂称为氧化-还原引发体系。这一体系的优点是活化能较低 ($40\sim 60\text{kJ/mol}$), 可在较低温度 ($0\sim 50^\circ\text{C}$) 下引发聚合, 而有较快的聚合速率。氧化-还原引发体系的组分可以是无机或有机化合物, 性质可以是水溶性或油溶性。

(1) 水溶性氧化-还原引发体系。

这类体系的氧化剂有过氧化氢、过硫酸盐、氢过氧化物等; 而还原剂则有无机还原剂 (Fe^{2+} 、 Cu^+ 、 NaHSO_3 、 Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等) 和有机还原剂 (醇、胺、乙二酸、葡萄糖等)。过氧化氢单独热分解时的活化能为 220kJ/mol , 与亚铁盐组成氧化-还原体系后, 活化能减为 40kJ/mol , 可在 5°C 下引发聚合。



上述反应属于双分子反应, 1 分子氧化剂只形成 1 个自由基。若还原剂过量, 将进一步与自由基反应, 使活性消失。



因此, 还原剂的用量一般比氧化剂少。

除以上反应外, 过氧化氢与亚铁盐组成氧化-还原体系还有以下竞争反应:



该竞争反应影响 H_2O_2 的效率和反应的重现性, 所以多用过硫酸盐/低价盐体系。例如



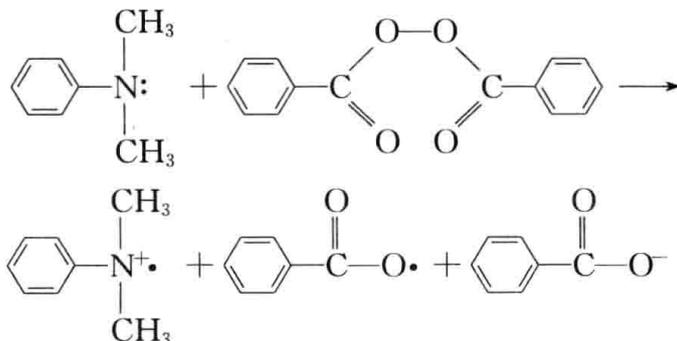
亚硫酸盐和硫代硫酸盐经常与过硫酸盐构成氧化-还原体系, 反应后形成两个自由基。



高锰酸钾或乙二酸任一组分都不能用作引发剂, 但两者组合后, 却可成为引发体系, 反应在 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 下进行, 活化能低达 39kJ/mol 。

(2) 油溶性氧化-还原引发体系。

用作这一体系的氧化剂有氢过氧化物、过氧化二烷基、过氧化二酰基等, 用作还原剂的有叔胺、环烷酸盐、硫醇、有机金属化合物 [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等]。过氧化二苯甲酰-*N,N*-二甲基苯胺是常用的引发体系。



BPO 在苯乙烯中、于 90°C 下的分解速率常数 k_d 为 $1.33 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, 而该氧化-还原体系

60℃的 k_d 竟高达 $1.25 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, 30℃时 k_d 还有 $2.29 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, 表明有较大的分解速率。

乳液聚合常采用氧化-还原引发体系。氧化剂、还原剂和辅助还原剂的选择和配合是一个广阔的研究领域。

2. 引发分解动力学

在自由基聚合三步主要基元反应中, 引发反应速率最小, 是控制总反应的一步反应。研究聚合速率和相对分子质量影响因素时, 应充分了解引发剂分解动力学内容, 即引发剂浓度与时间、温度间的定量关系。

引发剂分解一般属单分子一级反应, 分解速率 R_d 与引发剂浓度的一次方成正比。微分式如下:

$$R_d \equiv -\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (3-1)$$

式中, 负号代表引发剂浓度随时间 t 的增加而减少; k_d 为分解速率常数, 单位可以是 s^{-1} 、 min^{-1} 或 h^{-1} 。

将式(3-1)积分, 得

$$\ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d t \quad \text{或} \quad \frac{[I]}{[I]_0} = e^{-k_d t} \quad (3-2)$$

式中, $[I]_0$ 和 $[I]$ 分别代表引发剂起始 ($t=0$) 浓度和时间为 t 时的浓度, 单位为 mol/L ; $[I]/[I]_0$ 代表时间为 t 时尚未分解的引发剂残留分数。

式(3-2)代表引发剂浓度随时间变化的定量关系式。通过实验固定温度, 测定不同时间 t 下的引发剂浓度变化, 以 $\ln([I]/[I]_0)$ 对 t 作图, 由斜率即可求得 k_d 。对于偶氮类引发剂, 可以测定析出的氮气体积来计算引发剂分解量。对于过氧类引发剂, 则多用碘量法测定残留的引发剂浓度。

对于一级反应, 常用半衰期 (initiator half-life) 来衡量反应速率的大小。半衰期是指引发剂分解至起始浓度一半时所需的时间, 以 $t_{1/2}$ 表示。根据式(3-2), 当 $[I] = [I]_0/2$ 时, 半衰期与分解速率常数有下列关系:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d} \quad (3-3)$$

引发剂的活性可以用分解速率常数或半衰期来表示。分解速率常数越大, 或半衰期越短, 则引发剂活性越高。在科学研究上, 常用分解速率常数, 单位为 s^{-1} ; 工程技术上则多用某一温度下的半衰期, 单位为 h ; 也可以用相同半衰期所需温度的高低来比较引发剂的活性。根据 60℃ 时的半衰期把引发剂分为高、中、低三类活性: ①高活性: $t_{1/2} < 1\text{h}$; ②中活性: $1\text{h} < t_{1/2} < 6\text{h}$; ③低活性: $t_{1/2} > 6\text{h}$ 。

引发剂分解速率常数与温度的关系遵循阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 经验公式:

$$k_d = A_d e^{-E_d/RT} \quad (3-4)$$

或

$$\ln k_d = \ln A_d - \frac{E_d}{RT} \quad (3-5)$$

在不同温度下, 测得某一引发剂的多个分解速率常数, 作 $\ln k_d - (1/T)$ 图成一直线, 由截距

可求得频率因子 A_d , 由斜率求出分解活化能 E_d 。常用引发剂的 k_d 为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, E_d 为 $105 \sim 150 \text{ kJ/mol}$, 单分子反应的 A_d 一般为 $10^{13} \sim 10^{14}$ 。

引发剂分解速率常数的测定常在苯、甲苯一类惰性溶剂或单体中进行。在不同介质中测定的常数可能有差别。在溶剂中测得的数值往往比在单体中测得的数值大, 选用时需注意。

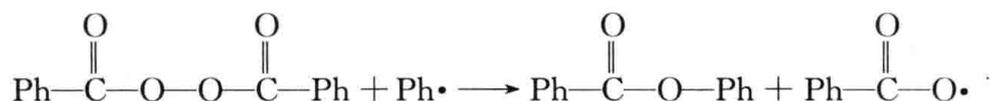
有些过氧类引发剂分解反应级数偏离 1, 这可能是诱导分解造成的。可以通过下列方法消除: ①将速率数据外推至零的浓度; ②在测定介质中加入自由基捕捉剂(阻聚剂)或某些单体。

3. 引发剂效率

引发剂分解后, 只有一部分用来引发单体聚合, 还有一部分引发剂由于诱导分解和/或笼蔽效应伴随的副反应而损耗。引发聚合的部分引发剂占引发剂分解或消耗总量的分数称为引发剂效率(initiator efficiency), 以 f 表示。

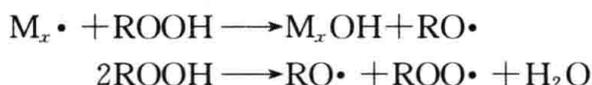
1) 诱导分解

诱导分解(induced decomposition)实际上是自由基向引发剂的转移反应。例如



转移的结果是, 原来自由基终止成稳定分子, 另产生一新自由基。自由基数并无增减, 陡然消耗一引发剂分子, 从而使引发剂效率降低。

偶氮二异丁腈一般无诱导分解。氢过氧化物 ROOH 特别容易诱导分解, 或进行双分子反应。



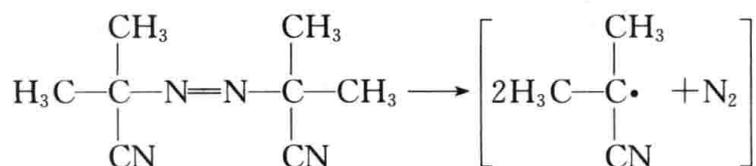
这些反应都使引发剂效率显著降低, 最高不超过 0.5。

丙烯腈、苯乙烯等活性较高的单体能迅速与引发剂作用, 引发增长, 因此引发剂效率较高。相反, 乙酸乙烯酯一类低活性单体对自由基的捕捉能力较弱, 为诱导分解创造条件, 因此引发剂效率较低。

2) 笼蔽效应伴副反应

聚合体系中引发剂浓度很低, 引发剂分子处于溶剂“笼子”包围之中。笼子内的引发剂分解成初级自由基以后, 必须扩散出笼子, 才能引发单体聚合。自由基在笼子内的平均寿命为 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{ s}$ 。若来不及扩散出来, 就可能发生副反应, 形成稳定分子, 消耗引发剂, 使引发剂效率降低, 这种效应称为笼蔽效应(cage effect)。需同时考虑扩散、引发、副反应三者的相对速率。

偶氮二异丁腈在笼子内分解成异丁腈自由基后, 有可能偶合成稳定分子, 下式中方括号代表笼子。

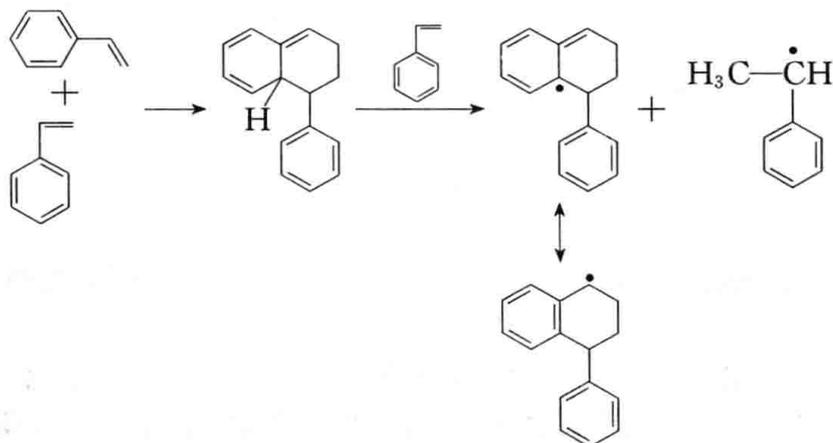


理和动力学的研究为这两因素的影响程度提供了理论基础,但到目前为止,引发剂的用量往往需经大量条件试验后才能确定。

5. 其他引发作用

1) 热引发聚合

有些单体可在热的作用下无需加引发剂便能自发聚合,称为热引发聚合,简称热聚合。常见的可热引发聚合的单体有苯乙烯及其衍生物、甲基丙烯酸甲酯等,其中,苯乙烯的热聚合已工业化。热聚合机理的研究也多限于苯乙烯,研究表明,其热引发是双分子单体的反应,先由两个苯乙烯分子形成第尔斯-阿尔德(Diels-Alder)加成中间体,再与一个苯乙烯分子反应生成两个自由基,然后引发聚合。



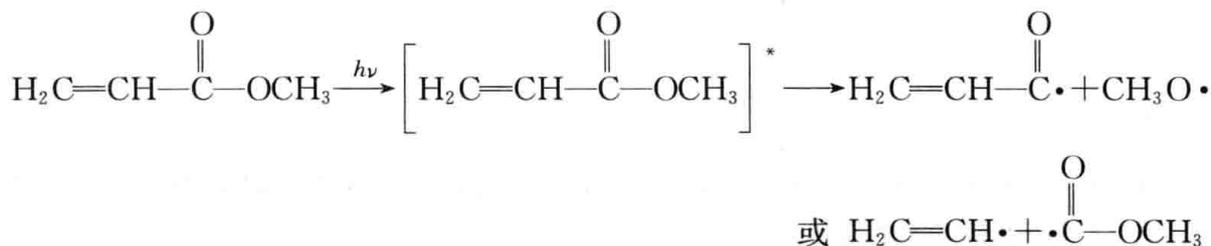
苯乙烯热聚合,转化率达 50%, 29°C 需 400d, 127°C 需 235min, 167°C 仅需 16min。因此,苯乙烯在储存和运输过程中,为防止其聚合,常加入对苯二酚等作阻聚剂。聚合前需用稀 NaOH 洗涤,随后用水洗至中性,干燥后减压蒸馏提纯,否则将出现不聚或有明显的诱导期。

2) 光引发聚合

许多烯类单体在光的激发下能够形成自由基而聚合,称为光引发聚合。光引发聚合有光直接引发聚合和光敏剂间接引发聚合两种。

(1) 光直接引发聚合。能直接受光照进行聚合的单体一般是一些含有光敏基团的单体,如丙烯酰胺、丙烯腈、丙烯酸(酯)、苯乙烯等。

其机理一般认为是单体吸收一定波长的光量子后成为激发态,再分解成自由基,如丙烯酸甲酯:



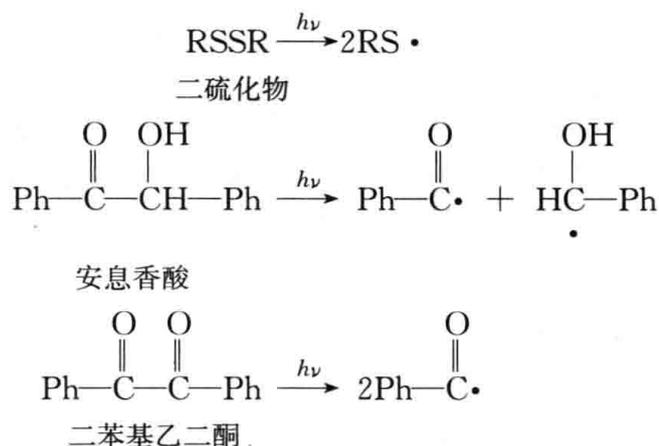
光引发速率 R_i 与体系吸收的光强度 I_a 成正比:

$$R_i = 2\phi I_a \quad (3-6)$$

式中, ϕ 称为光引发效率,或称为自由基的量子产率,表示每吸收一个光量子产生自由基的对数。若吸收一个光量子能使一个单体分子分解成两个自由基,则 $\phi=1$; 若需吸收多个光量子

才能产生一对自由基,则 $\phi < 1$ 。一般光引发效率都比较低,如 0.01~0.1。

(2) 光敏剂间接引发聚合。间接光敏剂吸收光后,本身并不直接形成自由基,而是以适当的频率把吸收的能量传递给单体或引发剂,从而产生自由基引发聚合。这可称为光敏间接引发,二硫化物、安息香酸、二苯酮类,以及荧光素、曙红等染料是常用的间接光敏剂。



在光敏剂间接引发的情况下,引发速率为

$$R_i = 2\phi\epsilon I_0 [S] \quad (3-7)$$

式中, I_0 为入射光强; ϵ 为光敏剂的摩尔吸光系数, ϵ 越大,表示物质吸收光的本领越强,越易激发; $[S]$ 为光敏剂的浓度。

感光树脂是利用光聚合原理,已在印刷版和集成电路的制造上得到广泛应用。例如,不饱和和聚酯树脂与丙烯酸或丙烯酰胺等交联剂混合后,在一般光照和加热下,交联硬化较慢。若加入少量安息香一类光敏剂,光照时就能迅速固化。储存时,可加入少量对苯二酚,对以后光引发的影响不大。

总的来说,光引发聚合的特点是:

- (1) 光照立即引发,光照停止,引发也停止,因此易控制,重现性好。
- (2) 每种引发剂只吸收一特定波长范围的光而被激发,选择性强。
- (3) 由激发态分解为自由基的过程无需活化能,因此可在低温条件下进行聚合反应,可减少热引发因温度较高而产生的副反应。

3) 辐射引发聚合

用于高能辐射聚合的有 α 、 β 、 γ 和 X 射线,由于其能量比紫外光大得多,分子吸收辐射能后往往脱去一个电子成为离子自由基,因此也称离子辐射。可在各种键上断裂,不具备通常光引发的选择性,产生的初级自由基是多样的。

3.2.3 聚合速率

1. 概述

聚合速率和相对分子质量是聚合动力学的主要研究内容。研究目的在理论上可探明聚合机理,在实用上则为生产控制提供依据。

聚合过程的速率变化常用转化率-时间曲线表示。苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体本体聚合时的转化率-时间曲线一般呈 S 形,如图 3-4 所示。整个聚合过程一般可以分为诱导期(induction period)、聚合初期、中期和后期等几个阶段。

在诱导期间,初级自由基被阻聚杂质所终止,无聚合物形成,聚合速率为零。若除净阻聚

杂质,可以做到无诱导期。

诱导期过后,单体开始正常聚合。聚合微观动力学和机理的研究常在转化率为5%以下的聚合初期进行。工业上则常将转化率在10%以下的阶段称为聚合初期。

转化率达10%~20%以后,聚合速率逐渐增加,出现自动加速现象。加速现象有时可延续到转化率达50%~70%,此阶段称为聚合中期。之后,聚合速率逐渐转慢,进入聚合后期。最后,当转化率到达90%~95%以后,速率变得很小,即可结束反应。

不同时期聚合速率的特征被不同因素控制,需要分别加以分析。

有些聚合体系可以做到接近匀速反应,这对生产控制和聚合釜传热设备的充分利用有很大好处。有些也可能出现初期速率高而中后期转低的情况。

2. 聚合动力学研究方法

聚合动力学主要是研究聚合速率、相对分子质量与引发剂浓度、单体浓度、聚合温度等因素间的定量关系。

聚合速率可以用单位时间内单体消耗量或聚合物生成量来表示。测定方法有直接法和间接法两类。最常用的直接法是用沉淀法测定聚合物量。在聚合瓶、安瓿瓶一类仪器中进行聚合,定期取样,加沉淀剂使聚合物沉淀,然后经分离、精制、干燥和称量等步骤,求得聚合物量。间接法是测定聚合过程中比体积、黏度、折射率、介电常数等物性或吸收光谱的变化,间接求取聚合物量。最常用的是比体积的测定——膨胀计法。

膨胀计法的原理是利用聚合过程的体积收缩与转化率的线性关系。液相单体聚合时,生成的聚合物密度大于单体密度,发生体积收缩。转化率为100%时的体积变化率 K 可由单体比体积 V_m 和聚合物比体积 V_p 按式(3-8)求得

$$K = \frac{V_m - V_p}{V_m} \times 100\% \quad (3-8)$$

转化率 C 与聚合时体积收缩率 $\Delta V/V_0$ 呈线性关系,则

$$C = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{K} \times 100\% \quad (3-9)$$

式中, ΔV 为体积收缩值; V_0 为原始体积。

为了使体积变化测量精度高,设计有各种膨胀计。膨胀计的结构主要由两部分组成:下部为聚合容器,5~10mL;上部连有带刻度的毛细管。将加有定量引发剂的单体充满膨胀计至一定刻度,在恒温浴中聚合。聚合开始后,体积收缩,毛细管内液面下降。根据下降值按式(3-9)换算成转化率。每隔一定时间读出收缩值,就可以作出转化率-时间曲线,从而求出聚合速率的变化情况,尤其是初期速率。

利用膨胀计还可以测定引发速率常数,结合聚合速率,就可求出增长和终止的速率常数综合值。但这两个速率常数的绝对值和相对分子质量需由另外的实验测定。

3. 自由基聚合微观动力学

自由基聚合微观动力学是研究初期聚合速率与引发剂浓度、单体浓度、温度等参数间的定量

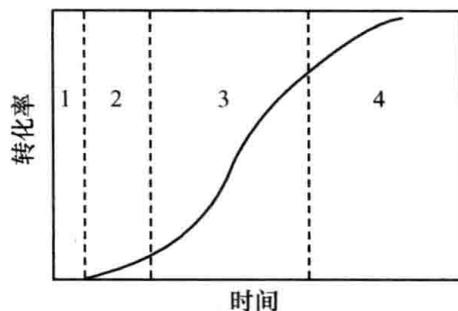


图 3-4 转化率-时间曲线

1. 诱导期;2. 初期;3. 中期;4. 后期

关系。由于聚合反应过程很复杂,影响因素众多,为了简化动力学方程的处理,作以下基本假设:

(1) 忽略链转移反应,终止方式为双基终止。

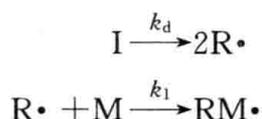
(2) 链自由基的活性与链的长短无关,即各步链增长速率常数相等,可用一个 k_p 表示。

(3) 在反应开始短一段时间后,增长链自由基的生成速率等于其消耗速率($R_i = R_t$),即链自由基的浓度保持不变,呈稳定状态,简称“稳态”, $d[M\cdot]/dt = 0$ 。

(4) 聚合产物的聚合度很大,链引发所消耗的单体远少于链增长过程的,因此可以认为单体仅消耗链增长反应。

根据质量作用定律,可以写出各基元反应的速率方程。

链引发反应由引发剂分解成初级自由基和初级自由基同第一个单体加成形成单体自由基两步组成:



第一步引发剂分解速率方程如式(3-1)。因为一分子引发剂分解成两个初级自由基,所以初级自由基生成速率可表达为

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2k_d[I] \quad (3-10)$$

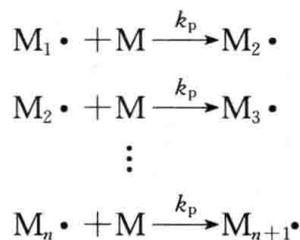
式中的“2”表示自由基成对地产生,这是美国的表示方法,欧洲则没有,有没有“2”并不影响最终的表达式。

比较上述两步反应,第二步形成单体自由基的速率远大于引发剂分解速率。引发速率一般与单体浓度无关,仅取决于初级自由基的生成速率。理论上,引发速率与初级自由基生成速率相等。但由于副反应和诱导分解,初级自由基或分解的引发剂并不全部参加引发反应,故需引入引发剂效率 f 。引发速率(R_i)方程就成为

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (3-11)$$

以上各式中, I 、 M 、 $R\cdot$ 、 k 分别代表引发剂、单体、初级自由基、速率常数; $[]$ 、下标 d 和 i 分别代表浓度、分解和引发。引发剂分解速率常数一般为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,引发剂效率为 $0.6 \sim 0.8$,引发速率为 $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。

链增长是 $RM\cdot$ 连续加上大量单体分子的反应,根据假设(2)可写为



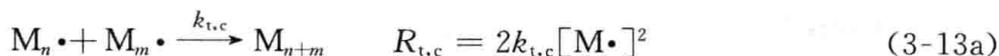
令自由基浓度 $[M\cdot]$ 代表大小不等的自由基 $RM_1\cdot, RM_2\cdot, RM_3\cdot, \dots, RM_n\cdot$ 浓度的总和,则链增长速率方程可写为

$$R_p \equiv - \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_p = k_p[M] \sum [RM_i\cdot] = k_p[M][M\cdot] \quad (3-12)$$

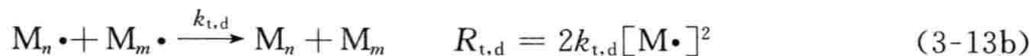
式中, k_p 为链增长速率常数。式(3-12)中 k_p 为 $10^2 \sim 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, $[M\cdot]$ 为 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ mol}/\text{L}$, $[M]$ 取 $1 \sim 10 \text{ mol}/\text{L}$, 则增长速率 R_p 为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。

链终止速率以自由基消失速率表示。链终止反应和其速率方程可写为

偶合终止



歧化终止



终止总速率

$$R_t \equiv -\frac{d[M \cdot]}{dt} = 2k_t[M \cdot]^2 \quad (3-13c)$$

以上各式中, k_t 为双基终止速率常数; $k_{t,c}$ 和 $k_{t,d}$ 分别为偶合终止和歧化终止速率常数。类似地, 各式中的“2”表示自由基成对地消失。

根据假设(3), 进入稳态时, $R_i = R_t$, 可以解出 $[M \cdot]$ 。

$$[M \cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{1/2} \quad (3-14)$$

根据假设(4), $R_i \ll R_p$, 因此聚合总速率就等于链增长速率。

$$R \equiv -\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p = R_p \quad (3-15)$$

将稳态时自由基浓度式(3-14)代入式(3-12), 即得总聚合速率的普适方程:

$$R = R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t}\right)^{1/2} \quad (3-16)$$

用引发剂引发时, 将式(3-11)的 R_i 代入式(3-16), 则得

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \quad (3-17)$$

式(3-17)表明, 聚合速率与引发剂浓度平方根、单体浓度一次方成正比, 得到许多实验的证明。

图 3-5 是在聚合初期甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的聚合速率与引发剂浓度的关系。 $\lg R_p$ 与 $\lg [I]$ 呈线性关系, 斜率为 0.5, 表明 R_p 与 $[I]^{1/2}$ 成正比。

图 3-6 是甲基丙烯酸甲酯聚合初期速率与单体浓度的关系。 $\lg R_p$ 与 $\lg [M]$ 呈线性关系, 斜率为 1, 表明对单体呈一级反应。

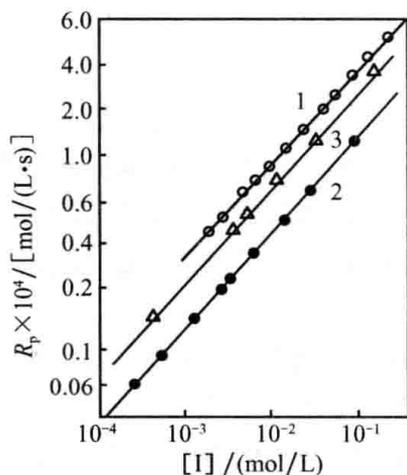


图 3-5 甲基丙烯酸甲酯聚合初期聚合速率 R_p 与引发剂浓度 $[I]$ 的关系
1. 甲基丙烯酸甲酯, AIBN, 50°C; 2. 苯乙烯, BPO, 60°C; 3. 甲基丙烯酸甲酯, BPO, 50°C

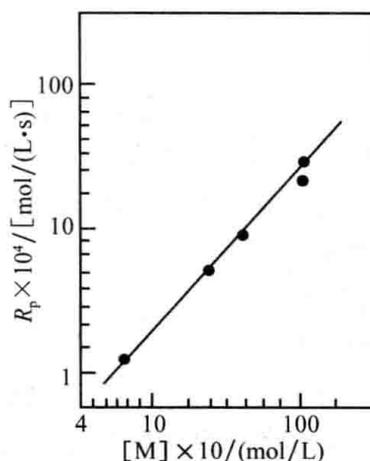


图 3-6 甲基丙烯酸甲酯聚合初期聚合速率 R_p 与单体浓度 $[M]$ 的关系

在低转化率(5%~10%)下结束聚合,可保证稳态,各速率常数恒定。采用低活性引发剂时,短时间内浓度变化不大,可视为常数。若引发剂效率和单体浓度无关,将式(3-17)积分,得

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} t \quad (3-18)$$

若实验点在 $\ln([M]_0/[M])$ - t 直线上,则表明聚合速率与单体浓度呈一级关系。

上述微观动力学方程是在等活性理论、聚合度很大、稳态等基本假设下推导出来的。大量实验结果已证明上述动力学关系正确,说明假设的自由基机理可信。

4. 自由基聚合基元反应速率常数

自由基聚合中的链引发、增长、终止等基元反应都有各自的速率常数。引发剂分解速率常数 k_d 的测定原理见 3.2.2。根据式(3-16),由聚合速率、引发速率、单体浓度可求得 $k_p/k_t^{1/2}$ 的综合值。该值一般为 $10^{-2} \sim 1 [L/(mol \cdot s)]^{1/2}$ 。结合其他实验方法,就可求得 k_p 、 k_t 的绝对值(详见 3.2.5)。

通常情况下, k_p 为 $10^2 \sim 10^4$, k_t 为 $10^6 \sim 10^8$, 远大于 k_d ($10^{-6} \sim 10^{-4}$); E_p 为 $16 \sim 33$ kJ/mol, E_t 为 $8 \sim 21$ kJ/mol, 甚至于 0, 远小于 E_d (为 $105 \sim 150$ kJ/mol)。因此,总聚合速率由最慢的引发反应控制。

虽然终止速率常数比增长速率常数大 3~5 个数量级,但比较这两步速率时,还需比较单体浓度 $[M]$ 和自由基浓度 $[M\cdot]$ 的大小。因为 $[M\cdot]$ 极低 ($10^{-9} \sim 10^{-7}$ mol/L), 远小于 $[M]$ ($10^{-1} \sim 10$ mol/L), 所以增长速率 ($10^{-6} \sim 10^{-4}$) 比终止速率 ($10^{-10} \sim 10^{-8}$) 大 3~5 个数量级。这样,才能形成聚合度为 $10^3 \sim 10^5$ 的聚合物。

5. 温度对聚合速率的影响

总聚合速率常数 k 与温度的关系遵循阿伦尼乌斯方程:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (3-19)$$

各基元速率常数与温度的关系与式(3-19)相同。

考察式(3-17),可得聚合反应的综合速率常数为

$$k = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3-20)$$

因此

$$A \exp(-E/RT) = A_p (A_d/A_t)^{1/2} \exp\{-[(E_p - E_t/2) + E_d/2]/RT\} \quad (3-21)$$

根据式(3-21),总活化能 $E = (E_p - E_t/2) + E_d/2$ 。一般来说, $E_d \approx 125$ kJ/mol, $E_p = 30$ kJ/mol, $E_t \approx 17$ kJ/mol, 则 $E = 84$ kJ/mol。总活化能为正值,表明温度升高,速率常数增大。 E 值越大,温度对速率的影响也越显著。 $E = 84$ kJ/mol 时,温度从 50°C 升到 60°C , 聚合速率常数将增为 2.5 倍左右。

在聚合总活化能中,引发剂分解活化能 E_d 占主要地位。选择 E_d 较低(如 105 kJ/mol)的引发剂,则可显著加速反应,比升高温度的效果还要显著。氧化-还原引发体系用于低温聚合仍能保持较高的聚合速率就是这个原因。因此,在自由基聚合中,引发剂种类的选择和用量的确定是控制聚合速率的主要因素。

热引发聚合活化能为 $80 \sim 96$ kJ/mol, 与引发剂引发相当,温度对聚合速率的影响很大。而光和辐射引发的活化能却很低,约 20 kJ/mol, 温度对聚合速率的影响较小,在较低的温度下(如 0°C)也能聚合。

6. 自动加速现象

以上着重介绍低转化率阶段的正常聚合动力学行为。根据式(3-17),单体浓度和引发剂浓度随转化率增加而降低后,聚合速率理应降低。但到达一定转化率(如15%~20%)后,却出现自动加速现象。直到后期,聚合速率又逐渐减慢。自由基聚合的转化率-时间曲线往往呈S形。

甲基丙烯酸甲酯的本体聚合和在苯中的溶液聚合情况如图3-7所示。从图中可见,单体浓度在40%以下无加速现象,而浓度在60%以上则明显加速。以本体聚合为例,转化率在10%以下,体系自易流动的液体开始转变成黏稠的糖浆状,但加速还不明显。转化率10%~50%,体系从黏稠液体逐渐变成软固体。转化率15%时就开始明显加速,几十分钟内就可到达70%~80%转化率。转化率50%~60%以后,聚合开始转慢。直至80%以后,速率几乎慢到实际上停止聚合的状态。

自动加速现象(或称自动加速效应, auto-acceleration effect)主要是体系黏度增加引起的,因此又称凝胶效应。产生加速的原因可用终止由扩散控制来解释。

链自由基的双基终止过程可分为以下三步:①链自由基的平移;②链段重排,使活性中心靠近;③双基相互反应而使链终止。其中,链段重排是控制的一步,受体系黏度的影响极大。体系黏度随转化率提高后,链段重排受到阻碍,活性末端甚至可能被包埋,双基终止困难,终止速率常数 k_t 显著下降;转化率达40%~50%时, k_t 降低可达上百倍。但这一转化率下,体系黏度还不足以严重妨碍单体扩散,增长速率常数 k_p 变动不大,则 $k_p/k_t^{1/2}$ 增加了7~8倍,活性链寿命延长10多倍,因此自动加速显著,相对分子质量也同时迅速增加。

转化率继续升高后,黏度大到妨碍单体活动的程度,增长反应也受扩散控制, k_p 开始变小, k_t 继续变小。若使 $k_p/k_t^{1/2}$ 综合值减小,则聚合速率降低。最后会降低到实际上不能再继续聚合的程度。例如,甲基丙烯酸甲酯本体聚合时,25℃的最后转化率约80%,85℃则为97%。利用这一特点,可以逐步升温,使聚合趋向于完全。

聚合物在单体或溶剂中溶解性能的好坏对链自由基卷曲、包埋的影响很大,从而对双基终止速率的影响很大,自动加速现象在不溶解聚合物的非溶剂中出现得早,可能有单基终止,对引发剂浓度的反应级数将为0.5~1,极限的情况(如丙烯腈)会接近1。自动加速现象在良溶剂中较少出现,在不良溶剂中则介于非溶剂(沉淀剂)和良溶剂之间。

根据活性链被包埋、难以双基终止的原理,有许多方法类似沉淀聚合,都因终止速率降低而使聚合速率提高,如乳液聚合、气相聚合、交联聚合、固相聚合等。

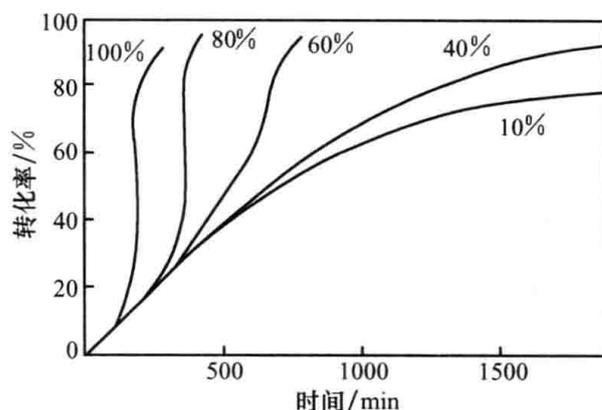


图 3-7 甲基丙烯酸甲酯的聚合转化率-时间曲线
引发剂为BPO,溶剂为苯,温度为50℃;
曲线上数字为甲基丙烯酸甲酯的质量分数

3.2.4 相对分子质量和链转移反应

1. 无链转移时的相对分子质量

相对分子质量是表征聚合物的重要指标。影响聚合速率的因素,如引发剂浓度、聚合温度等,往往也是影响相对分子质量的主要因素,但影响方向却相反。

在学术上,将每个活性种从引发阶段到终止阶段所消耗的单体分子数定义为动力学链长(kinetic chain length) ν 。无链转移时,动力学链长可以由增长速率和引发速率之比求得。稳态时,引发速率等于终止速率,因此动力学链长为

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M\cdot]} \quad (3-22)$$

由增长速率方程[式(3-12)]解出 $[M\cdot]$,代入式(3-22),得

$$\nu = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_t R_p} \quad (3-23)$$

根据式(3-23),动力学链长可以由 k_p^2/k_t 值和聚合速率 R_p 求出。例如,60℃纯苯乙烯 $\nu=0.030/R_p$,50℃乙酸乙烯酯 $\nu=5.5/R_p$ 。聚合速率相同时,聚乙酸乙烯酯的 ν 比聚苯乙烯大100多倍,这是因为后者的 k_p^2/k_t 值较大。

若将稳态时的自由基浓度[式(3-14)]代入式(3-22),则得动力学链长与引发速率的关系式:

$$\nu = \frac{k_p}{(2k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{R_i^{1/2}} \quad (3-24)$$

引发剂引发时,引发速率 $R_i=2fk_d[I]$,则

$$\nu = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (3-25)$$

式(3-25)表明,动力学链长与引发剂浓度平方根成反比。许多实验证明了低转化率时符合这一结论。这一结论非常重要,在自由基聚合中,增加引发剂或自由基浓度来提高聚合速率的措施往往使产物相对分子质量降低。

双基偶合终止时,数均聚合度 $\bar{X}_n=2\nu$;歧化终止时, $\bar{X}_n=\nu$ 。兼有两种方式终止时,则 $\nu < \bar{X}_n < 2\nu$,可按比例计算。

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{\frac{R_{t,c}}{2} + R_{t,d}} \quad (3-26)$$

或

$$\bar{X}_n = \frac{\nu}{\frac{C}{2} + D}$$

式中, C 和 D 分别代表偶合终止和歧化终止的比例。

热引发和光引发时,将有关引发速率代入式(3-24),就得到相应的动力学链长方程。

2. 聚合温度对聚合度的影响

实践表明,引发剂引发时,产物平均聚合度一般随温度升高而降低。

参照式(3-25),令 $k' = k_p / (k_d k_t)^{1/2}$, 该值是表征动力学链长或聚合度的综合常数。将基元反应速率常数的阿伦尼乌斯方程代入, 则得

$$k' = A' e^{-E'/RT} = \frac{A_p}{(A_d A_t)^{1/2}} \exp\{-[(E_p - E_t/2) - E_d/2]/RT\} \quad (3-27)$$

$$E' = (E_p - E_t/2) - E_d/2 \quad (3-28)$$

E' 是影响聚合度的综合活化能。取 $E_d = 125 \text{ kJ/mol}$, $E_p = 30 \text{ kJ/mol}$, $E_t = 17 \text{ kJ/mol}$, 则 $E' = -41 \text{ kJ/mol}$ 。结果, 式(3-27)中指数将成为正值, 这表明温度升高, k' 值或聚合度将降低。这与实际情况相符。

控制聚合度和聚合速率时, 对引发剂浓度和聚合温度两因素需加以综合考虑。

热引发时温度对聚合度的影响与引发剂引发的情况相似。光引发和辐射引发时, $E' = E_p - E_t/2$, 为很小的正值, 这表明温度对聚合度和聚合速率的影响都很小。因此, 这两种聚合可在较低的温度下进行。

例 3-1 以 BPO 为引发剂, 在 60°C 下进行苯乙烯聚合动力学研究, 数据如下: $[M] = 8.53 \text{ mol/L}$, $[I] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $f = 0.80$, $k_d = 3.27 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 1.76 \times 10^2 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, $k_t = 3.58 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。试求 R_i 、 R_p 、 R_t 及平均聚合度。

解 $R_i = 2fk_d[I] = 2 \times 0.8 \times 3.27 \times 10^{-6} \times 4 \times 10^{-3} = 2.09 \times 10^{-8} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})]$

$$\begin{aligned} R_p &= k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] \\ &= 1.76 \times 10^2 \times \left(\frac{0.8 \times 3.27 \times 10^{-6}}{3.58 \times 10^7} \right)^{1/2} \times (4 \times 10^{-3})^{1/2} \times 8.53 \\ &= 2.56 \times 10^{-5} [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})] \end{aligned}$$

$$R_t = R_i = 2.09 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$$

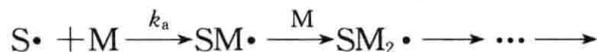
$$\bar{X}_n = 2\nu = 2 \times \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p} = \frac{2 \times (1.76 \times 10^2)^2 \times 8.53^2}{2 \times 3.58 \times 10^7 \times 2.56 \times 10^{-5}} = 2.46 \times 10^3 (\text{g/mol})$$

3. 链转移反应对聚合速率和聚合度的影响

在自由基聚合反应中, 除链引发、增长和终止反应外, 往往伴有链转移反应。



分子 YS 往往含有容易被夺取的原子, 如氢、氯等。转移的结果是, 原来的自由基终止, 聚合度因此减小。另外形成一个新的自由基, 新自由基若有足够的活性, 可以再引发其他单体分子, 然后继续增长。



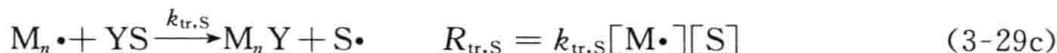
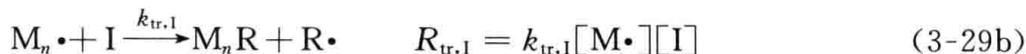
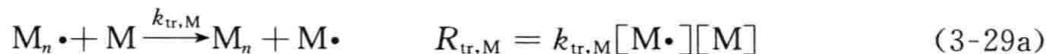
以上两式中, k_{tr} 为链转移速率常数; k_a 为再引发速率常数。

链转移和链增长是一对竞争反应, 竞争结果与两反应速率常数有关。链转移的结果是, 自由基数目不变, 若新自由基活性与原自由基相同, 则再引发增长速率不变, 聚合速率不变, 但形成的聚合物的聚合度减小, 如 $k_{tr} \gg k_p$, 则形成聚合度很小的低聚物, 这类反应称为调聚反应。若新自由基活性减弱, 则再引发相应减慢, 会出现缓聚现象, 聚合速率和聚合度都将显著降低。极端的情况是新自由基稳定, 难以继续再引发增长, 就成为阻聚作用。

本节仅限于转移后速率并不显著衰减的情况。着重讨论链转移反应对相对分子质量的

影响。

在自由基聚合机理中已经提到,活性链向单体、引发剂、溶剂等低分子物质转移的结果是聚合度降低。向这三种物质转移的反应式和速率方程如下:



式中,下标 tr、M、I、S 分别代表链转移、单体、引发剂、溶剂,如 $k_{tr,M}$ 代表向单体链转移速率常数。

根据定义,动力学链长是每个活性中心自引发到终止所消耗的单体分子数,这在无链转移的情况下是很明确的。但有链转移反应时,应该指出,转移后动力学链尚未终止,因此动力学链长应该是每个初级自由基自链引发开始到活性中心真正死亡终止(无论双基终止或单基终止,但不包括链转移终止)所消耗的单体分子总数,但聚合度却要考虑链转移终止。

研究聚合度时,需考虑终止由真正终止和链转移终止两部分组成。为了方便起见,在以后讨论中未注明时,双基终止部分暂作歧化终止考虑。平均聚合度就是增长速率与形成大分子的所有终止速率(包括转移终止)之比。

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + \sum R_{tr}} = \frac{R_p}{R_t + (R_{tr,M} + R_{tr,I} + R_{tr,S})} \quad (3-30)$$

将式(3-12)、式(3-13)、式(3-29a~c)代入式(3-30),转成倒数,化简得

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}[I]}{k_p [M]} + \frac{k_{tr,S}[S]}{k_p [M]} \quad (3-31)$$

令 $k_{tr}/k_p = C$, 定义 C 为链转移常数,是链转移速率常数和增长速率常数之比,代表这两反应的竞争能力。向单体、引发剂、溶剂的链转移常数 C_M 、 C_I 、 C_S 的定义如下:

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad (3-32)$$

将式(3-32)代入式(3-31),得

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (3-33)$$

式(3-33)是链转移反应对平均聚合度影响的定量关系式,右边四项分别代表正常聚合、向单体转移、向引发剂转移和向溶剂转移反应对平均聚合度的贡献,贡献的大小取决于各转移常数数值。注意,对于某一特定体系,并不一定同时具有全部四种转移反应。

1) 向单体转移

采用偶氮二异丁腈一类无链转移反应的引发剂进行本体聚合时,只保留向单体转移的反应,式(3-33)可简化为

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t}{k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2} + C_M \quad (3-34)$$

向单体的转移能力与单体结构、温度等因素有关。键合力较小的原子,如叔氢原子、氯原子等,容易被自由基夺取而发生链转移反应。

苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等单体的链转移常数较小,为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$,对相对分子质量并无严重影响。乙酸乙烯酯的链转移常数稍大,主要向乙酰氧的甲基上夺取氢。氯乙烯单体的转

移常数是单体中最高的一种,约 10^{-3} ,其转移速率远远超出正常的终止速率,即 $R_{tr,M} > R_t$ 。结果,聚氯乙烯的平均聚合度主要取决于向氯乙烯转移的速率常数。

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t + R_{tr,M}} \approx \frac{R_p}{R_{tr,M}} = \frac{k_p}{k_{tr,M}} = \frac{1}{C_M} \quad (3-35)$$

或者说,向氯乙烯链转移常数 C_M 很大,已经大到式(3-34)右边第一项可以忽略的程度。

例如,在 50°C 下测得某氯乙烯本体聚合时转移常数 $C_M = 1.35 \times 10^{-3}$,代入式(3-35),得 $\bar{X}_n = 740$ 。此数据表明,每增长 740 个单元,约向单体转移一次。该计算值虽然与实测值有偏差,但属于同一数量级。也就是说,聚氯乙烯的生成反应主要是链自由基向单体的链转移反应。

链转移速率常数和链增长速率常数均随温度升高而增加,但前者数值较小,活化能较大,温度的影响比较显著。结果,两者比值 C_M 也随温度而增加,这可通过阿伦尼乌斯方程看出:

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} = \frac{A_{tr,M}}{A_p} \exp[-(E_{tr,M} - E_p)/RT] \quad (3-36)$$

式中, $(E_{tr,M} - E_p)$ 为转移活化能和增长活化能的差值,是影响 C_M 的综合活化能。根据实验数据,向氯乙烯链转移常数 C_M 与温度有以下指数关系:

$$C_M = 125 \exp(-30.5/RT) \quad (3-37)$$

温度升高, C_M 增加,聚氯乙烯相对分子质量因此降低。在常用的聚合温度 ($40 \sim 70^\circ\text{C}$) 下,聚氯乙烯聚合度与引发剂用量基本无关,仅取决于聚合温度,就是向氯乙烯转移显著的结果。对于氯乙烯聚合这一特殊情况来说,聚合度由聚合温度控制,聚合速率则由引发剂用量调节。

2) 向引发剂转移

自由基向引发剂转移,即链自由基对引发剂的诱导分解,使引发剂效率降低,同时也使聚合度降低。

与单体的转移常数 ($10^{-5} \sim 10^{-4}$) 相比,向过氧化物引发剂的转移常数大得多。过氧化二烷基和过氧化二酰类通过置换反应而转移。



氢过氧化物是引发剂中最易链转移的物质,转移反应可能是夺取氢原子。



偶氮化合物一般不易发生引发剂链转移。

一般情况下, C_I 值比 C_M 大,但向引发剂转移而引起的聚合度降低却较小。因为影响聚合度的是 $C_I[I]/[M]$ (关系式的推导略),一般聚合体系中 $[I]$ 很低 ($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$), $[I]/[M]$ 为 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ 。

3) 向溶剂或链转移剂转移

溶液聚合时,需考虑向溶剂链转移对相对分子质量的影响。令式(3-33)右边前三项为

$$\left(\frac{1}{\bar{X}_n}\right)_0 = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (3-38)$$

以代表无溶剂时聚合度的倒数,则

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left(\frac{1}{\bar{X}_n}\right)_0 + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (3-39)$$

通过实验,测定不同 $[S]/[M]$ 值下的聚合度,以 $1/\bar{X}_n$ 对 $[S]/[M]$ 作图,由斜率可求得向溶剂的链转移常数 C_s 。

向溶剂的链转移常数与自由基种类、溶剂种类、温度等因素有关。活性较大的单体(如苯乙烯),其自由基活性较小,对同一溶剂的转移常数一般比低活性单体(如乙酸乙烯酯)的转移常数小。因为链增长和链转移是一对竞争反应,自由基对高活性单体反应快,链转移相对减弱,所以其 C_s 值较小。

对于具有比较活泼的氢原子或卤原子的溶剂,链转移常数一般较大,如异丙苯>乙苯>甲苯>苯;四氯化碳和四溴化碳的 C_s 值更大,因为C—Cl、C—Br键合较弱,更易链转移。四氯化碳常用作调节聚合的溶剂。

因为 $C_s = k_{tr,s}/k_p$,链转移活化能一般比增长活化能大 $17\sim 63\text{kJ/mol}$,升高温度对 $k_{tr,s}$ 的增加比对 k_p 的增加大得多,所以升高温度一般可使链转移常数增加。链转移常数可从聚合物手册中查得,但选用时必须注意指定的单体、溶剂和温度条件。

4) 链转移剂和相对分子质量的调节

聚合物生产时往往用链转移剂调节相对分子质量,如合成丁苯橡胶时的十二硫醇,生产低相对分子质量聚氯乙烯时的巯基乙醇或三氯乙烯,乙烯或丙烯聚合时的氢。

链转移常数在1左右的化合物用作相对分子质量调节剂比较适合。这可使链转移剂的消耗速率与单体的消耗速率接近,在反应过程中可以保持 $[S]/[M]$ 值大致不变。 C_s 值比1小得多的转移剂,则用量过多;若 C_s 值过大,则聚合早期这种调节剂就可能耗尽。脂肪族硫醇是多种常用单体的链转移剂,其转移常数见表3-2。

表 3-2 硫醇的链转移常数 $C_s(60^\circ\text{C})$

硫醇	丁二烯	苯乙烯	丁二烯/苯乙烯	丙烯腈	甲基丙烯酸甲酯
正丁硫醇		22			0.67
特丁硫醇		3.6			
正辛硫醇	16(50°C)	19(50°C)			
正十二硫醇		19	0.66(5°C)	0.73	

不同链自由基对同一硫醇的链转移常数并不相同。例如,十二硫醇在苯乙烯或丁二烯中约为19,在丁二烯与苯乙烯共聚中却只有0.66,在丙烯腈中约为0.73。

可通过选择不同的链转移剂或改变链转移剂的浓度达到调节聚合产物聚合度的目的。当链转移剂的浓度较高且 C_s 很大时,只能得到极低聚合度的聚合产物,这样的聚合物通常称为调聚物(telomer),生成调聚物的过程称为调聚反应(telomerization)。可利用调聚反应合成一些具有特殊用途的低聚物。

例 3-2 苯乙烯在 60°C 以苯为溶剂,过氧化二苯甲酰为引发剂进行聚合,在只有双基歧化终止、无链转移的情况下,单体浓度 $[M]=6.0\text{mol/L}$,初期平均聚合度 $\bar{X}_n=2000$ 。当加入浓度为 0.1mol/L 的 CCl_4 链转移剂(C_s 为 9.0×10^{-3}),在同样单体浓度下,则此时聚合物初期平均聚合度应是多少?

$$\text{解} \quad \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C_s \frac{[S]}{[M]} = \frac{1}{2000} + 9.0 \times 10^{-3} \times \frac{0.1}{6.0}, \bar{X}_n = 1538.$$

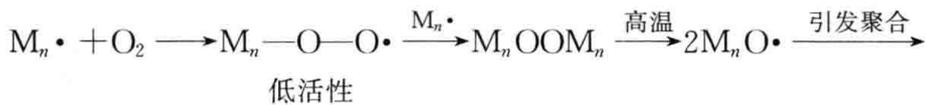
并无诱导期,但聚合速率却显著降低,如曲线Ⅲ,这是典型的缓聚。加入亚硝基苯时,既有诱导期,诱导期过后,又使聚合速率降低,似乎兼有阻聚和缓聚的双重作用,如曲线Ⅳ。

供聚合用的单体要求其纯度很高,阻聚杂质须限制在一定含量以下,不同种类和不同来源的单体,杂质的种类各异,生产过程中须将这些杂质除去。在单体分离精制和储运过程中,需加一定数量的阻聚剂,以防聚合。聚合以前,再用蒸馏、加碱处理等方法脱除,否则需使用过量引发剂。有些单体聚合至一定转化率后,需加入终止剂,结束聚合反应。因此,对阻聚剂的种类和阻聚机理应有所了解。

有许多化合物可用作阻聚剂,如苯醌、硝基化合物、芳胺、酚类、含硫化合物等,这些物质都属于分子型。还有少数稳定自由基也有显著的阻聚作用,称为自由基型阻聚剂,如1,1-二苯基-2-三硝基苯肼。按照机理,阻聚剂与自由基可以进行加成反应、链转移反应或电荷转移反应。

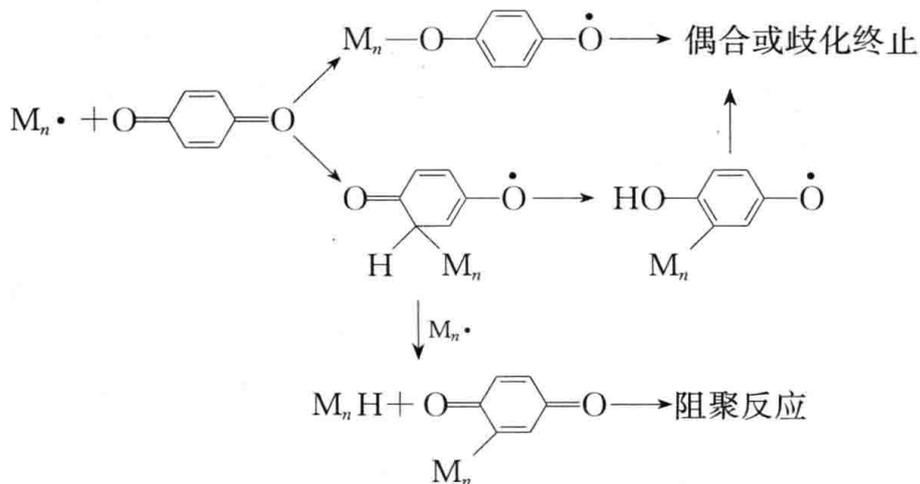
(1) 加成型阻聚剂:氧、苯醌、芳族硝基化合物等。

氧是最常见的自由基聚合反应的阻聚剂。氧与自由基反应,形成比较不活泼的过氧自由基,过氧自由基本身与其他自由基偶合终止成过氧化物。低温下,这些过氧化物无引发活性,使聚合反应停止;但高温时却能分解成活泼自由基,起引发作用。乙烯的高压高温聚合利用氧作引发剂就是这个道理。



除乙烯的高压高温聚合外,大部分自由基聚合反应都在排除氧的条件下进行。

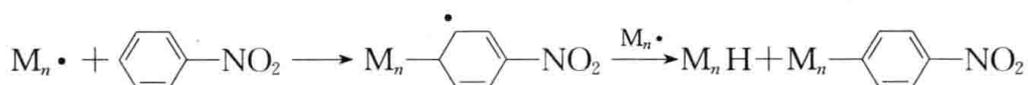
苯醌是最重要的阻聚剂,其阻聚行为比较复杂,苯醌分子上的氧和碳原子都有可能与自由基加成,分别形成醚和醌,然后偶合或歧化终止。



每一分子苯醌所能终止的自由基数可能大于1,甚至达到2。

极性效应对醌类的阻聚作用有显著的影响。苯醌是缺电子的,对于富电自由基(如乙酸乙酯和苯乙烯)是阻聚剂,对于缺电自由基(如丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯)却是缓聚剂。加入富电的第三组分(如胺)可以增加苯醌对缺电单体的阻聚能力,起所谓的协同作用。

芳族硝基化合物也是常用的阻聚剂,其阻聚机理可能是自由基向苯环进攻,自由基与苯环加成后,可以与另一自由基再反应而终止。



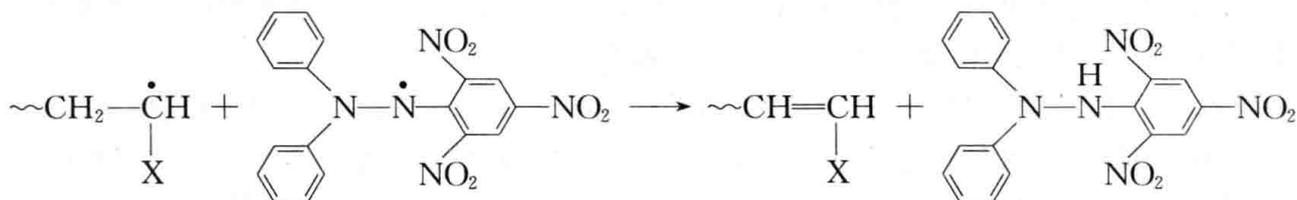
自由基也可以与硝基加成,所以1分子硝基苯能消灭至少2个自由基。1,3,5-三硝基苯能与五六个自由基作用。

芳族硝基化合物对比较活泼的富电自由基阻聚效果较好。硝基化合物对乙酸乙烯酯是阻聚剂,对苯乙烯则是缓聚剂,对丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的阻缓作用就很弱。苯环上硝基数增多,阻聚效率也增加。三硝基苯的阻聚效率比硝基苯大一两个数量级。

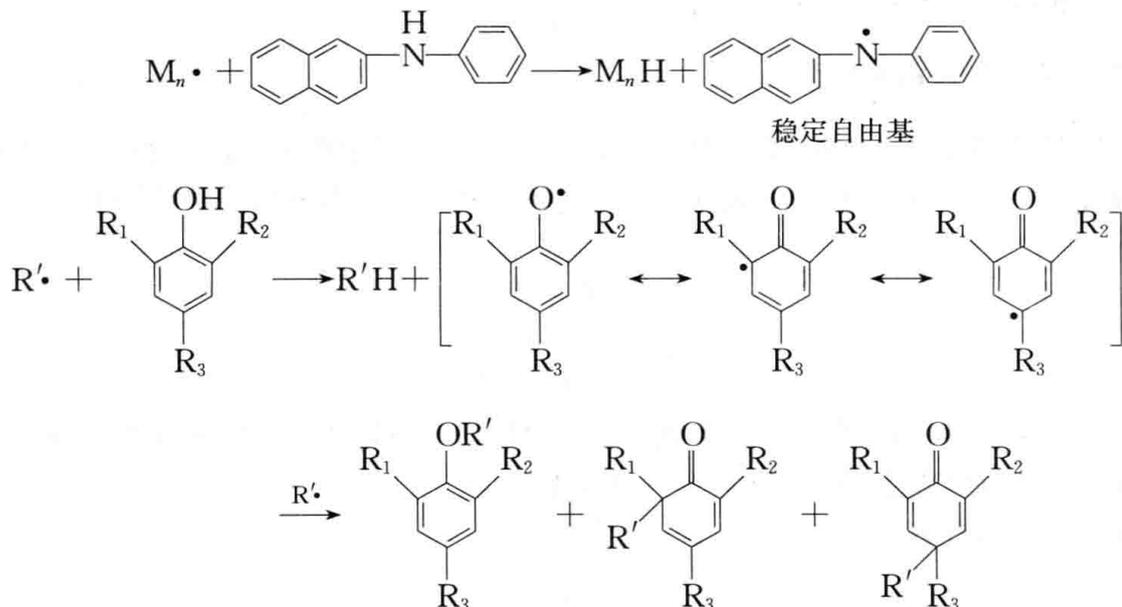
(2) 链转移型阻聚剂:1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、苯酚、苯胺等。

DPPH是自由基型高效阻聚剂,即本身是稳定的自由基,浓度在 10^{-4} mol/L以下就足以使乙酸乙烯酯或苯乙烯完全阻聚。1个DPPH分子能够化学计量地消灭1个自由基,是理想的阻聚剂,因此可用来测定引发速率。DPPH素有自由基捕捉剂之称。

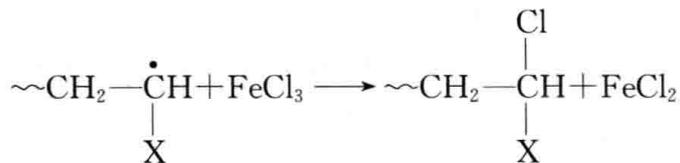
DPPH通过链转移反应消灭自由基,原来呈黑色,反应后则成无色,可用比色法定量。



一些含活泼氢的芳仲胺和酚类,其活泼氢易被自由基夺去,本身则生成因苯环共振作用稳定化的自由基,该自由基不能引发聚合,而与其他自由基发生终止反应,常见的有芳胺、对苯二酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚等。它们也是橡胶常用的防老剂(anti-aging agent)和塑料常用的抗氧剂(antioxidant agent)。



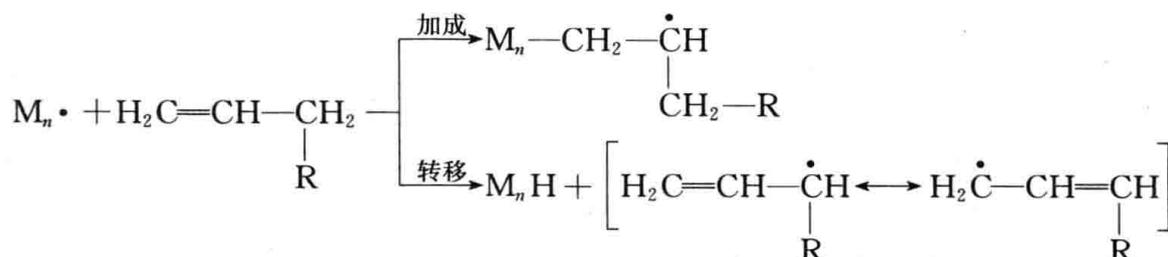
(3) 电荷转移型阻聚剂:氯化铁、氯化铜等。



氯化铁阻聚效率高,并能一对一按化学计量消灭自由基,也可用于测定引发速率。

在自由基聚合中,烯丙基单体的聚合速率很低,并且往往只能得到低聚物,这是因为自由

基与烯丙基单体反应时,存在加成和转移两个竞争反应:



一方面,这类单体活性不高,且加成反应生成的链自由基是二级碳自由基,不稳定,不利于加成反应的进行;另一方面,由于烯丙基氢很活泼,且链转移后生成的烯丙基自由基由于有双键的共振作用非常稳定,因此对链转移反应非常有利。这样,由于链转移反应极易发生, $k_{tr} \gg k_p$,烯丙基单体聚合只能得到低聚物,并且由于链转移生成的烯丙基自由基很稳定,不能引发单体聚合,只能与其他自由基终止,起缓聚或阻聚作用。

丙烯、异丁烯等单体对自由基聚合活性较低,可能也是向烯丙基氢衰减转移的结果。

甲基丙烯酸甲酯也有烯丙基 C—H 键,但不进行衰减转移。酯基对自由基有稳定作用,降低了链转移的活性,同时单体增长的活性却增加,因此用自由基聚合可制得聚合物。

3.2.6 相对分子质量分布

除聚合速率和平均相对分子质量外,相对分子质量分布是需要研究的第三个重要指标。

理论推导是在低转化率下稳态时作出,保持引发速率、单体浓度、 k_p 、 k_t 等的不变。歧化终止和偶合终止时分布不同,现分别介绍如下。

1. 歧化终止时聚合度分布

无链转移时,链增长和终止是一对竞争反应。增长一步增加一个单元,称为成键;歧化终止只夺取或失去一个原子,称为不成键。成键概率 p 和不成键概率 $(1-p)$ 分别为

$$p = \frac{R_p}{R_p + R_t} \quad (3-40)$$

$$1-p = \frac{R_t}{R_p + R_t} \quad (3-41)$$

若有链转移反应,则与终止一样不成键,上述两式可仿照写出。用与推导逐步聚合物相对分子质量相似的统计方法(第4章)可以写出以下式子:

x -聚体的数量分数为

$$N_x = Np^{x-1}(1-p) \quad (3-42)$$

x -聚体的质量分数为

$$\frac{W_x}{W} = xp^{x-1}(1-p)^2 \quad (3-43)$$

式中, N_x 为 x -聚体的分子数; N 为大分子总数; W_x 为 x -聚体的质量; W 为大分子总质量。

一般加聚物的聚合度高达 $10^3 \sim 10^4$,这表明每增长 $10^3 \sim 10^4$ 次才终止一次,因此 p 接近 1。数均聚合度和重均聚合度分别为

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (3-44)$$

$$\bar{X}_w \approx \frac{2}{1-p} \quad (3-45)$$

因此导出歧化终止时多分散性系数 d 为

$$d = \bar{X}_w / \bar{X}_n = 1 + p \approx 2 \quad (3-46)$$

2. 偶合终止时聚合度分布

根据统计理论可以导出偶合终止时 x -聚体的数量分数和质量分数分别为

$$N_x = Nx p^{x-2} (1-p)^2 \quad (3-47)$$

$$\frac{W_x}{W} = \frac{1}{2} x^2 p^{x-2} (1-p)^3 \quad (3-48)$$

导出数均聚合度和重均聚合度分别为

$$\bar{X}_n \approx \frac{2}{1-p} \quad (3-49)$$

$$\bar{X}_w \approx \frac{3}{1-p} \quad (3-50)$$

可以看出偶合终止时的平均聚合度是歧化终止时的 2 倍。双基偶合终止时,多分散性系数 d 不再是 2,而是 1.5。说明相对分子质量分布更均匀,因为长短不同的大分子自由基随机结合会使相对分子质量更平均化。

上述统计结果都是在低转化率下推导出来的,高转化时有凝胶效应,则更复杂,凝胶效应显著的聚合物,比值为 5~10。支链比较多的聚合物甚至高达 20~50。表 3-3 比较了不同聚合物的多分散性。

表 3-3 合成聚合物多分散性系数 d 的典型范围

聚合物	d	聚合物	d
理想均一聚合物	1.00	高转化时乙烯基聚合物	2~5
实际上“单分散”活性聚合物	1.01~1.05	自动加速显著的聚合物	5~10
理想偶合终止加聚物	1.5	配位聚合物	8~30
理想歧化终止加聚物或缩聚物	2.0	支链聚合物	20~50

3.2.7 聚合方法

自由基聚合的实施方法主要有本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合四种。其中有些方法也可用于缩聚和离子聚合。

1. 本体聚合

本体聚合(bulk polymerization)是不加其他介质,只有单体本身在引发剂、热、光、辐射的作用下进行的聚合。有时还可能加少量颜料、增塑剂、润滑剂、相对分子质量调节剂等助剂。因此,本法的优点是产物无杂质,纯度高,聚合设备简单。

按聚合物能否溶解于单体,本体聚合可分为以下两类:①均相聚合,如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯等生成的聚合物能溶于各自的单体中,形成均相;②非均相聚合,又称沉淀聚

合,如氯乙烯、丙烯腈等生成的聚合物不溶于它们的单体,在聚合过程中会不断析出。

工业上本体聚合可用间歇法和连续法生产。生产中关键问题是反应热的排除。烯类单体聚合热为 55~95kJ/mol。聚合初期,转化率不高、体系黏度不大时,散热应无困难。但转化率提高(如 20%~30%)、体系黏度增大后,散热不易。加上自动加速效应,放热速率提高,若散热不良,轻则造成局部过热,使相对分子质量分布变宽,最后影响聚合物的机械强度,重则温度失控,引起爆聚。由于这一缺点,本体聚合的工业应用受到一定限制,不如悬浮聚合和乳液聚合应用广泛。改进的方法是采用两段聚合:①预聚合,在较低温度下预聚合,转化率控制在 10%~40%,体系黏度较低,散热较容易,聚合可在较大的聚合釜中进行;②后聚合,更换聚合设备,分步升高聚合温度,使单体转化率大于 90%。

不同单体的本体聚合工艺可以差别很大,现举例如表 3-4。

表 3-4 本体聚合工业生产举例

聚合物	过程要点
聚甲基丙烯酸甲酯	第一段预聚至转化率为 10%左右的黏稠浆液,然后浇模分段升温聚合,最后脱模成板材
聚苯乙烯	第一段于 80~85℃预聚至转化率为 33%~35%,然后流入聚合塔,温度从 100℃递增至 220℃聚合,最后熔体挤塑造粒
聚氯乙烯	第一段预聚至转化率为 7%~11%,形成颗粒骨架,第二段继续沉淀聚合,最后以粉状出料
聚乙烯(高压)	选用管式或釜式反应器,连续聚合,控制单程转化率为 15%~30%,最后熔体挤塑造粒

2. 溶液聚合

溶液聚合(solution polymerization)是将单体和引发剂溶于适当溶剂中进行的聚合反应。生成的聚合物溶于溶剂的称为均相溶液聚合,如丙烯腈在二甲基甲酰胺中的聚合;聚合产物不溶于溶剂的称为非均相溶液聚合,如丙烯腈在水中的聚合。

与本体聚合相比,溶液聚合的优点是:①聚合热易扩散,聚合反应温度易控制;②体系黏度低,自动加速效应不明显;反应物料易输送;③体系中聚合物浓度低,向高分子的链转移生成支化或交联产物较少,因此产物相对分子质量易控制,相对分子质量分布较窄;④可以溶液方式直接成品。

另一方面,溶液聚合也有若干缺点:①单体浓度较低,溶液聚合速率较慢,设备生产能力和利用率较低;②单体浓度低和向溶剂链转移的结果,使聚合物相对分子质量较低;③溶剂分离回收费用高,除尽聚合物中的残留溶剂困难,在聚合釜内除尽溶剂后,固体聚合物出料困难,溶剂的使用导致环境污染问题。因此,工业上溶液聚合多用于聚合物溶液直接使用的场合,如涂料、黏结剂、浸渍剂、合成纤维纺丝液、继续进行化学反应的料液等,现举例如表 3-5。

表 3-5 自由基溶液聚合示例

单体	溶剂	引发剂	聚合温度	聚合液用途
丙烯腈加第二、三单体	硫氰化钠水溶液或水	AIBN	75~80℃	纺丝液
		氧化还原体系	40℃	
乙酸乙烯酯	甲醇	AIBN	50℃	醇解成聚乙烯醇
丙烯酸酯类	乙酸乙酯加芳烃	BPO	回流	涂料,黏结剂
丙烯酰胺	水	过硫酸铵	回流	絮凝剂

自由基溶液聚合选择溶剂时,需注意以下两方面的问题:

(1) 溶剂的活性。链自由基对溶剂有链转移反应,从而影响聚合速率和相对分子质量。

(2) 溶剂对聚合物溶解性能的影响。选用良溶剂时,为均相聚合,如果单体浓度不高,则有可能消除自动加速效应,遵循正常的自由基聚合动力学规律。选用沉淀剂时,则成为沉淀聚合,自动加速效应显著。不良溶剂的影响则介于两者之间,影响深度则视溶剂优劣程度和浓度而定。有自动加速效应时,反应自动加速,相对分子质量增大,相对分子质量分布也变宽。

近年来,溶液聚合的优选溶剂除水以外是超临界流体和室温离子液体等绿色溶剂。以 CO_2 作为超临界流体具有无毒、价廉、临界点低(31.1°C , 7.2MPa)、易从聚合产物中除去和循环使用等优点。而离子液体具有无毒、几乎没有蒸气压、溶解度大、溶解范围广、热稳定性好、易回收等特点。

3. 悬浮聚合

悬浮聚合(suspension polymerization)是通过强力搅拌并在分散剂的作用下,把单体分散成无数的小液滴悬浮于水中,由油性引发剂引发而进行的聚合反应。悬浮聚合体系一般由单体、引发剂、水、分散剂四个基本组分组成。

悬浮聚合机理和动力学与本体聚合相似,可看成是小粒子的本体聚合,因此也存在自动加速现象。同样,根据聚合物在单体中的溶解情况,也有均相聚合和沉淀聚合之分。苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的悬浮聚合属于均相聚合,氯乙烯的悬浮聚合则属于沉淀聚合。均相聚合产品可制得透明珠体,所以悬浮聚合又称为珠状聚合;沉淀聚合产品则呈不透明粉状。

在悬浮聚合过程中,不溶于水的单体依靠强力搅拌的剪切力作用形成小液滴分散于水中,单体液滴与水之间的界面张力使液滴呈圆珠状,但它们相互碰撞又可以重新凝聚,即分散和凝聚是一个可逆过程,如图3-9所示。

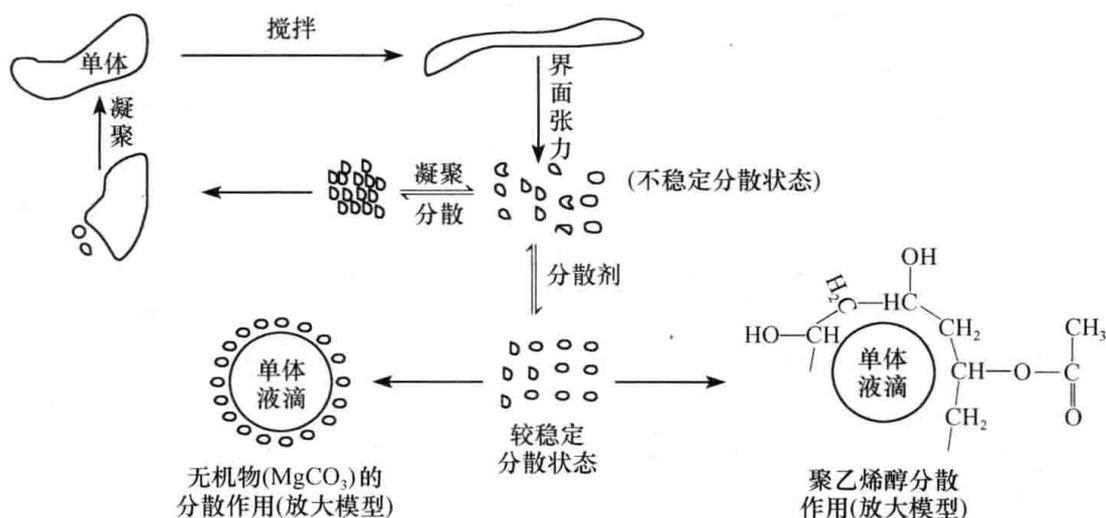


图 3-9 悬浮聚合成粒过程示意图

为了阻止单体液珠在碰撞时不再凝聚,必须加入分散剂,分散剂在单体液珠周围形成一层保护膜或吸附在单体液珠表面,在单体液珠碰撞时起隔离作用,从而阻止或延缓单体液珠的凝聚。悬浮聚合分散剂主要有以下两大类:

(1) 水溶性有机高分子物质。属于该类的有部分水解的聚乙烯醇、聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐类、马来酸酐-苯乙烯共聚物等合成高分子,甲基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基纤维

素、羟丙基甲基纤维素等纤维素衍生物,明胶、蛋白质、淀粉、海藻酸钠等天然高分子。目前多采用质量稳定的合成高分子。

(2) 不溶于水的无机粉末,如碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、硫酸钙、磷酸钙、滑石粉、高岭土、白垩等。

悬浮聚合产物的颗粒尺寸大小及其分布取决于搅拌速率、分散剂种类及其浓度、油水比(单体和水的体积比)等因素。珠粒的大小与搅拌速率、分散剂用量及油水比成反比。悬浮聚合产物的粒径为 0.01~5mm,一般为 0.05~2mm。

由于悬浮聚合过程中存在分散-凝聚的动态平衡,随着聚合反应的进行,一般当单体转化率达 25%左右时,液珠的黏性开始显著增加,使液珠相互黏结凝聚的倾向增强,易凝聚成块,在工业生产上常称这一时期为“危险期”,这时特别要注意保持良好的搅拌。显然,该方法不适合制备黏性较大的高分子,如橡胶等。

悬浮聚合有以下优点:

(1) 体系黏度低,聚合热容易从粒子经水介质通过釜壁由夹套冷却水带走,散热和温度控制比本体聚合、溶液聚合容易得多。产品相对分子质量及其分布比较稳定。

(2) 产品相对分子质量比溶液聚合高,杂质含量比乳液聚合产品中少。

(3) 后处理工序比溶液聚合、乳液聚合简单,生产成本较低,粒状树脂可以直接用来加工。

悬浮聚合的主要缺点是:必须使用分散剂,且在聚合完成后很难从聚合产物中除去,影响聚合产物的性能(如外观、电性能、老化性能等)。

综合来看,悬浮聚合兼有本体聚合和溶液聚合的优点,而缺点较少,因此悬浮聚合在工业上得到广泛的应用。80%~85%的聚氯乙烯,全部苯乙烯型离子交换树脂母体,很大一部分聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等都采用悬浮法生产。悬浮聚合一般采用间歇分批进行。

4. 乳液聚合

乳液聚合(emulsion polymerization)是在乳化剂的作用下并借助机械搅拌,使单体在水中分散成乳状液,由水溶性引发剂引发而进行的聚合反应。乳液聚合最简单的配方由单体、水、水溶性引发剂、乳化剂四组分组成。工业上的配方则复杂得多。

乳化剂(emulsifying agent)通常是一些兼有亲水的极性基团和疏水(亲油)的非极性基团的表面活性剂。按其结构可分为以下三大类(按其亲水基类型)。

(1) 阴离子型:亲水基团一般为 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{SO}_4\text{Na}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等,亲油基一般是 $\text{C}_{11}\sim\text{C}_{17}$ 的直链烷基,或是 $\text{C}_3\sim\text{C}_6$ 烷基与苯基或萘基结合在一起的疏水基。这类乳化剂在碱性溶液中较稳定,遇酸性物质乳液被破坏。

(2) 阳离子型:通常是一些胺盐和季铵盐。其特点是在酸性介质中稳定,碱性介质中不稳定。它的乳液稳定性较差,在乳液聚合中使用较少。

(3) 非离子型:有代表性的是聚乙烯醇、环氧乙烷的聚合物等。这类乳化剂具有非离子型的特性,所以对 pH 的变化不敏感,微酸性反而较稳定。在乳液聚合中常用作辅助乳化剂,对乳液也起稳定的作用。

乳液聚合最常使用的是阴离子型乳化剂,而非离子型乳化剂一般用作辅助乳化剂,与阴离子型乳化剂配合使用以提高乳液的稳定性。

乳化剂的乳化作用在于它的分子是由亲水的极性基团和疏水的(亲油)非极性基团(一般为烃基)构成的(图 3-10)。例如,十二烷基硫酸钠的烷基部分是亲油基,而硫酸钠部分是亲水

基。乳化剂可以使互不相溶的油(单体)-水体系转变为相当稳定、难以分层的乳液,该过程称为乳化。

乳化剂在乳液聚合中起着特殊的作用:①当有乳化剂存在时,体系界面张力降低,有利于使单体分散成细小液滴;②乳化剂分子会吸附在单体液滴表面形成保护层,使乳液稳定;③当乳化剂浓度大于临界胶束浓度



图 3-10 乳化剂分子的结构

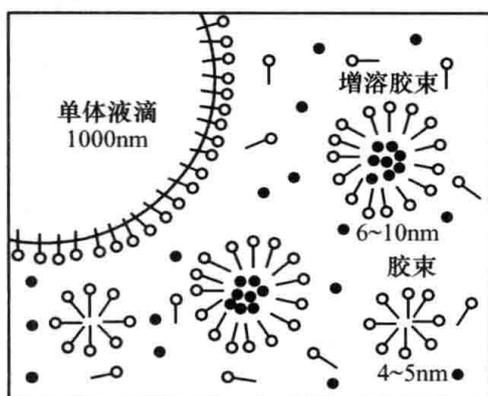


图 3-11 乳液聚合体系示意图

○ 乳化剂分子; ● 单体分子

(critical micelle concentration, CMC, 数值为 0.01%~0.03%)时,乳化剂分子便形成

胶束。胶束可呈球形或棒状,它一般由 50~100 个乳化剂分子组成,乳化剂分子的极性基向着水相,亲油基指向油相(图 3-11),部分单体分子可溶解在胶束内,因此乳化剂起增溶作用。

烯类单体在水中的溶解度一般很小,只有千分之几到万分之几,如苯乙烯在 20℃ 水中的溶解度只有 0.02%。搅拌后,单体分散成液滴,表面吸附了乳化剂保护层,液滴较稳定。由于胶束的增溶作用,在常用的乳化剂浓度下,可溶解苯乙烯 1%~2%。胶束中增溶单体后,体积增大,其直径由 4~5nm 增大到 6~10nm。

增溶后的胶束在热力学上是稳定的,在乳化剂作用下,单体和水转变成难以分层的乳液,这种作用称为乳化作用。

聚合发生前,单体和乳化剂分别以下列三种状态存在于体系中:

(1) 极少量单体和少量乳化剂以分子分散状态溶解于水中。

(2) 大部分乳化剂形成胶束(micelle),直径为 4~5nm,胶束内增溶有一定量的单体,胶束的数目为 $10^{17} \sim 10^{18}$ 个/ m^3 。

(3) 大部分单体分散成液滴,直径约 1000nm,表面吸附乳化剂,形成稳定的乳液,液滴数为 $10^{10} \sim 10^{12}$ 个/ cm^3 。

典型的乳液聚合可分为以下三个阶段:

(I) M/P 乳胶粒的形成。当聚合反应开始时,溶于水相中的引发剂分解产生的初级自由基由水相扩散到增溶胶束内,引发增溶胶束内的单体进行聚合,从而形成含有聚合物的增溶胶束,称为 M/P 乳胶粒,随着胶束中单体的消耗,胶束外的单体分子逐渐地扩散进胶束内,使聚合反应持续进行。在此阶段,单体增溶胶束与 M/P 乳胶粒并存,M/P 乳胶粒逐渐增加,聚合速率加快,直至单体转化率约为 10% 转入第二阶段。

(II) 单体液滴与 M/P 乳胶粒并存阶段。单体转化率 10%~50%,随着单体增溶胶束的消耗,M/P 乳胶粒数量不再增加,聚合速率保持恒定,而单体逐渐消耗,单体液滴不断缩小,单体液滴数量不断减少。

(III) 单体液滴消失、M/P 乳胶粒子内单体聚合阶段。M/P 乳胶粒内单体得不到补充,聚合速率逐渐下降,直至反应结束。

归纳成以下三句话:

(I) 提速阶段:乳胶粒不断增加,聚合总速率不断增加。

(II) 恒速阶段:乳胶粒数量稳定,聚合总速率不再变化。

(III) 降速阶段:单体液滴消失,乳胶粒中单体也减少,聚合总速率降低。

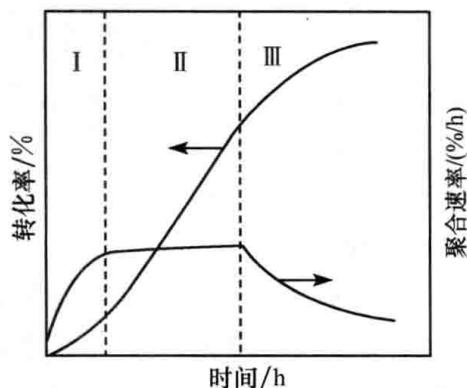


图 3-12 乳液聚合的三个阶段

图 3-12 表示了这三个阶段的转化率和聚合速率随时间的变化。

在乳液聚合中,初级自由基进入增溶胶束引发单体聚合后,当另一个自由基进入时,由于自由基浓度高,两者立即发生双基终止。因此,每一个乳胶粒内或者只有一个自由基,或者没有自由基,从统计角度看,一半乳胶粒有自由基,另一半则没有。由于乳胶粒浓度很大,多为 $10^{13} \sim 10^{15}$ 个/mL,而初级自由基的生成速率较小,约为 10^{13} 个/(s · mL),即平均要间隔 10~100s 才会有自由基进入乳胶粒。因此,在第二个自由基进入胶束以前,有足够的时间生成高聚合度的聚合产物,故乳液聚合常能得到高聚合度的聚合产物。

到高聚合度的聚合产物。

在本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合中,使聚合速率提高的一些因素往往使聚合度降低。但是乳液聚合中,速率和聚合度都可以同时很高。这是因为

$$R_p = k_p [M] \frac{N}{2N_A} \quad \bar{X}_n = R_p / R_i = N k_p [M] / R_i$$

乳液聚合可以不用改变引发速率,而用增加乳胶粒子数(N)的方法,同时提高 R_p 和 \bar{X}_n 。在不改变聚合速率的前提下,各种聚合方法都可以采用链转移剂降低聚合度,而欲提高聚合度只有采用乳液聚合的方法。

乳液聚合不同于悬浮聚合。乳液聚合物的粒径为 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$,比悬浮聚合常见粒径 ($50 \sim 200 \mu\text{m}$)小得多,乳液聚合所用的引发剂是水溶性的,悬浮聚合则为油溶性的。这些都与聚合机理有关。乳液聚合时,链自由基处于孤立隔离状态,长链自由基很难彼此相遇,以致自由基寿命较长,终止速率较小,因此聚合速率较高,且可获得高的聚合度。

乳液聚合有以下优点:

(1) 以水作分散介质,价廉安全。乳液的黏度与聚合物相对分子质量及聚合物含量无关,这有利于搅拌、传热和管道输送,便于连续操作。

(2) 聚合速率快,同时产物相对分子质量高,可以在较低的温度下聚合。

(3) 直接应用胶乳的场合,如水乳漆,黏结剂,纸张、皮革、织物处理剂,以及乳液泡沫橡胶,更宜采用乳液聚合。

乳液聚合也有以下缺点:

(1) 需要固体聚合物时,乳液需经凝聚(破乳)、洗涤、脱水、干燥等工序,生产成本比悬浮聚合高。

(2) 产品中留有乳化剂等,难以完全除尽,有损电性能。

阴离子乳化剂在碱性溶液中较稳定。若遇酸、金属盐、硬水等会形成不溶于水的酸或金属皂,使乳化剂失效。利用该性质,可用酸或盐破乳。在乳液聚合配方中,则常加 pH 调节剂(如 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$),以保证乳液呈碱性而稳定。

乳液聚合在工业上应用广泛,主要表现在以下三个方面:

(1) 聚合后分离成胶状或粉状固体产品,如丁苯、丁腈、氯丁等橡胶,ABS、MBS 等工程塑料和抗冲改性剂,糊状聚氯乙烯树脂,聚四氟乙烯等特种塑料。

(2) 乳状涂料和黏结剂,所用的胶乳(latex)有丁苯、丙烯酸酯类共聚物、聚乙酸乙烯等,可

用作纸张涂层,外墙涂料、地毯和无纺布黏结剂、木材黏结剂等。此外,偏氯乙烯共聚物胶乳可用作阻透涂料。聚丙烯酰胺胶乳可用作造纸、采油、污水处理等场合的絮凝剂。

(3) 微粒用作颜料、粒子标样、免疫试剂的载体等。

许多应用背景促使乳液聚合技术向纵深方向发展。除常规乳液聚合外,近年来还发展了种子乳液聚合、核-壳乳液聚合、反相乳液聚合、微乳液聚合(详见“小知识”)等许多技术。

1) 种子乳液聚合

一般乳液聚合得到的聚合物微粒粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 以下,改变乳化剂种类和用量或改变工艺条件,虽可使微粒粒径有所增加,但是要求微粒粒径接近 $1\mu\text{m}$ 甚至超过 $1\mu\text{m}$ 则无法达到。为了达到此目的,工业上发展了种子乳液聚合。此方法是在乳液聚合系统中已有生成的聚合物胶乳微粒,当物料配比和反应条件控制适当时,单体原则上仅在已生成的微粒上聚合,而不形成新的微粒,即仅增大原来微粒的体积,而不增加反应体系中微粒的数目。这种情况下,原来的微粒好似种子,因此称为“种子乳液聚合”。此方法主要用于聚氯乙烯糊用树脂的生产。

2) 核-壳乳液聚合

两种单体进行共聚合时,如果一种单体首先进行乳液聚合,然后加入第二种单体再次进行乳液聚合,则前一种单体聚合形成胶乳粒子的核心,好似种子,后一种单体则形成胶乳粒子的外壳,类似于种子乳液聚合。不同的是种子乳液聚合产品是均聚物,目的在于增大微粒粒径,所以种子的用量甚少。核-壳乳液聚合目的在于合成具有适当性能的共聚物,核、壳两种组分的用量相差不大甚至相等,核-壳共聚物直接用作涂料和黏结剂。可以根据用途和成膜后性质的要求,调整核、壳两部分聚合物的化学组成、玻璃化温度和相对分子质量。

3) 反相乳液聚合

可溶于水的单体制备的单体水溶液,在油性表面活性剂(如硬脂酸单山梨醇酯等)的作用下与有机相(高沸点脂肪烃和芳烃,如甲苯、二甲苯等)形成油包水型乳状液,再经油性引发剂或水溶性引发剂引发聚合反应形成油包水(水/油)型聚合物胶乳,称为“反相乳液聚合”。

采用反相乳液聚合的目的有两个:一是利用乳液聚合反应的特点,以较高的聚合速率生产高分子水溶性聚合物;二是利用胶乳微粒很小的特点,使反相胶乳生产的含水聚合物微粒迅速溶于水中以制备聚合物水溶液。反相乳液聚合主要用于各种水溶液聚合物的工业生产,其中以聚丙烯酰胺的生产最重要。

知

识

小

微乳液聚合

微乳液聚合(microemulsion polymerization)的研究始于20世纪80年代,在石油危机中“多次采油”对传统乳液聚合得不到的高相对分子质量水溶性聚合物的强烈需求促使人们对微乳液进行深入的研究。1980年斯托弗(Stoffer)和博恩(Bone)首次将微乳液引入高分子领域,对甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯的微乳液聚合进行了报道,从此便有了微乳液聚合这一技术。微乳液是由油、水、乳化剂和助乳化剂组成的各向同性、热力学稳定的胶体分散体系。微乳液体系中乳化剂的浓度很高,并加有戊醇等助乳化剂,使水介质的表面张力降得很低。单体浓度很低,单体主要以微珠滴形式分散于水中,并且少量存在于界面层。助乳化剂的大部分存在于界面层,同时有一部分溶于单体珠粒及水相中。

微乳液聚合与传统乳液聚合的三点主要区别是：传统乳液的珠滴直径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，不透明，非热力学稳定体系；而微乳液的分散相（单体微液滴）直径为 $10\sim 100\text{nm}$ ，界面层厚度通常为 $2\sim 5\text{nm}$ ，外观透明或半透明（由于分散相尺寸远小于可见光波长，没有散射现象），热力学稳定体系（由于液滴尺寸小于存在范德华力的临界值，不发生凝聚）。此外，还有以下特点。

1) 微乳液结构的可变性大

传统的乳液可分为 W/O 和 O/W 两种类型(W, water; O, oil)。而微乳液可以连续地从 W/O 型结构向 O/W 型结构改变，主要有以下三类：

(1) 当体系内富有水时，油相以均匀的小珠滴形式分散于连续相中，形成 O/W 型正相微乳液。

(2) 当体系内富有油时，水相以均匀的小珠滴形式分散于连续相中，形成 W/O 型反相微乳液。

(3) 对体系内水和油的量相当的情况，水相和油相同时为连续相，两者无规连接，称为双连续相结构(图 3-13)，此时体系处于相反转区域。这种结构在传统的乳液中是不存在的。

微乳液这种结构上的多样化为微乳液聚合反应场所提供了多种选择。

2) 反应过程不存在恒速期

微乳液内单体微液滴尺寸极小，因此反应初期单体微珠滴具有相当大的表面积，比胶束更易于捕捉自由基。而且单体液滴的微乳化消耗了大量的乳化剂，致使形成胶束的数量大大减少。因此，微乳液聚合中反应的中心为乳化单体液滴而非增溶胶束。由于每个微液滴本身就是一个“微反应器”，反应过程中不会再像经典的乳液聚合那样有单体补充，而是随着粒子的成长，单体的浓度减少，聚合速率也就减慢，直至单体消耗结束。这就是为什么在微乳液聚合过程中观察到粒子的成长不再是恒速聚合过程，而是逐渐减慢，粒子成长的结束也就标志反应结束。终止方式也不是传统乳液聚合的双基终止，而是向单体或助乳化剂的链转移。

3) 相对分子质量很高，分布很窄

由于每个微乳胶粒内最多不超过几条聚合物链，因此所得到的聚合物相对分子质量很高。而且通过微乳液聚合得到的聚合物微乳胶粒的粒径分布比常规乳液聚合得到的乳胶粒粒径分布窄得多，相对分子质量分布也就很窄。微乳液体系在控制相对分子质量和相对分子质量分布方面具有优势。

微乳液聚合广泛应用于三次采油、污水治理、萃取分离、催化、食品、生物医药、化妆品、材料制备、化学反应介质和涂料等领域。举例如下：

(1) 石油。

在石油开采中，聚合物驱油是目前发展最快和最有潜力的增产措施之一。W/O 型微乳液聚合的聚丙烯酰胺具有相对分子质量高且分布窄，易控制水解度，无凝胶物存在，可速溶，残余单体含量低，现场施工方便且成本低等优点，常用作油田堵水调节剂，以提高原油采收率。

(2) 涂料。

目前在石油、化工、汽车、火车、船舶、冶金、五金交电、电力、建筑等各个领域所使用的涂料几乎都是溶剂型的。有机溶剂的挥发不仅带来了巨大的环境危害，也浪费了大量的资源。随着人们环保意识的不断提高和环保法规的日趋严格，水性涂料将成为 21 世纪世界涂料市场的主角。聚合物微乳液是水性涂料的重要基料之一。聚合物微乳液乳胶粒子尺寸为纳米级，且表面张力非常低，

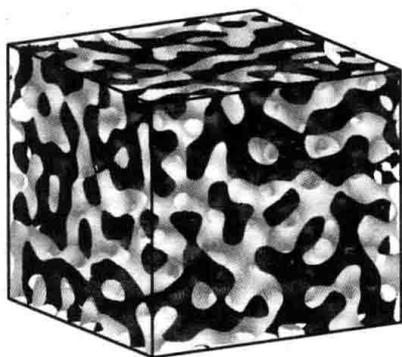


图 3-13 微乳液特有的双连续相结构

(引自：同济大学材料科学与工程学院网页资料)

具有良好的渗透性、润湿性、流平性和流变性,可渗入具有极微细凹凸图纹、微细毛细孔道中和几何形状异常复杂的基体表面,可用作织物、木器、纸张、石料、混凝土等吸收性好的基本材料的底涂和灌注涂料。同时超微粒子聚合物具有形成致密性皮膜的特点,可用于高质量加工和高光泽性涂装,如可作为金属等材料的表面保护清漆。若将其与蜡系化合物配伍,可制成具有高透明性、光泽性和滑泻性的抛光材料,还可作透明材料的填料,以改善其平滑性和光泽性。

(3) 制备多孔性材料。

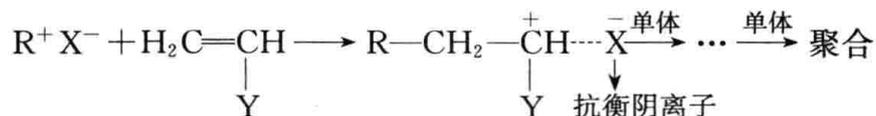
在多孔性材料制备中,如何控制孔径的大小及其形态是一个难以解决的问题。而微乳液的液滴大小可通过调节微乳液体系配方来控制,所以可利用微乳液生产多孔性材料。孔的尺寸和形态很规整,且精确可控。

(4) 制备功能性纳米粒子。

微乳液聚合体系可以作为反应器制备超微粒子。当小粒子进入纳米数量级(1~100nm)时,由于其量子尺寸效应等会展现出许多特有的性质,在催化、光吸收、生物医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景。一般利用反相微乳液聚合制备纳米微粒,而很少采用正相微乳液。例如,利用微乳液法制备的磁性纳米微粒具有单畴结构,可以作为磁记录材料改善图像性能,并且在医药中的应用也很广泛,如磁性靶向药物载体、肿瘤的高热治疗、X射线造影剂等。又如,PMMA超微粉、PE超微粉用于复印机墨粉,能提高复印清晰度和延长墨粉储存期。表面涂覆5%荧光黄染料的PS超微粉体可用于配制防复印油墨,其书写、印刷的字迹的反射率达75%。

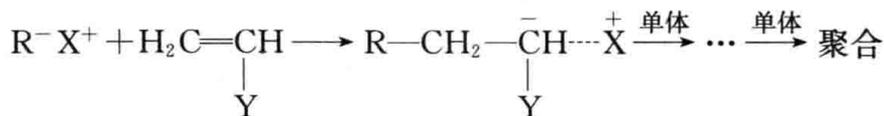
3.3 离子型聚合反应

阳离子聚合(cationic polymerization)的反应通式可表示如下:



式中, R^+ 表示阳离子活性中心,可以是碳阳离子,也可以是氧鎓离子; X^- 为紧靠中心离子的引发剂碎片,所带电荷相反,称为反离子或抗衡离子。

阴离子聚合(anionic polymerization)的反应通式可表示如下:



式中, R^- 表示阴离子活性中心,一般由亲核试剂提供; X^+ 为反离子,一般为金属离子。活性中心可以是自由离子、离子对,甚至是处于缔合状态的阴离子活性种。

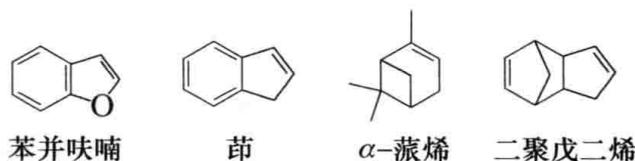
3.3.1 离子型聚合的单体

具有离子型聚合活性的单体主要包括以下几类:

(1) 带给电子取代基的烯烃能进行阳离子聚合。

例如,偏二烷基取代乙烯 $\text{CH}_2=\text{CRR}'$, 共轭双烯 $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 芳环取代乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHAr}$, ($\pi+n$)给电子取代乙烯如 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{NRR}')$ 和乙烯基醚 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 等。

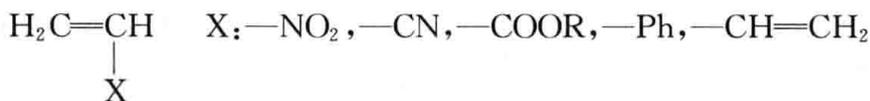
环内双键也可进行阳离子聚合。例如



其中 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{NRR}')$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 由于 N 和 O 原子上的未成键电子能与双键形成 p- π 共轭, 使双键电子云密度增大, 因此特别活泼。

(2) 带吸电子取代基的乙烯基单体能进行阴离子聚合。

阴离子聚合的单体必须含有能使链增长活性中心稳定化的吸电子基团。如果取代基与双键形成 $\pi-\pi$ 共轭, 则一方面, 其吸电子性能使双基上电子云密度降低, 有利于阴离子的进攻; 另一方面, 形成的碳阴离子活性中心由于取代基的共轭效应而稳定, 因此这类单体具有很高的阴离子聚合活性, 易进行阴离子聚合。例如



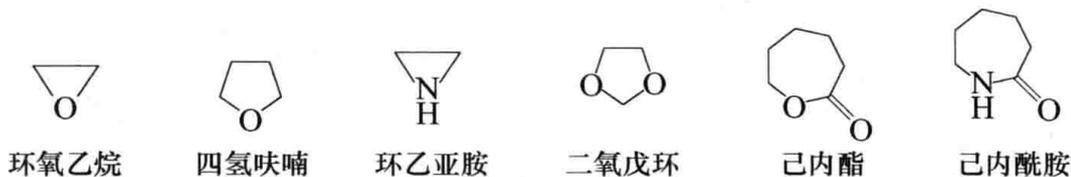
但对于一些同时具有给电子 p- π 共轭效应的吸电子取代基单体而言, 由于 p- π 给电子共轭效应降低了其吸电子诱导效应对双键电子云密度的降低程度, 不易受阴离子的进攻, 因此不具备阴离子聚合活性, 如氯乙烯和乙酸乙烯酯。

(3) 异核不饱和单体 $\text{R}_2\text{C}=\text{Z}$ 既能阳离子聚合, 也能阴离子聚合。

Z 为杂原子或杂原子基团, 如醛 $\text{RHC}=\text{O}$, 酮 $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ (丙酮除外, 因其最高聚合温度为 -273°C), 硫酮 $\text{RR}'\text{C}=\text{S}$, 重氮烷基化合物 $\text{RR}'\text{CN}_2$ 等。典型例子是甲醛, 阴、阳离子都能聚合。

(4) 杂环化合物。

环结构中含杂原子的化合物, 包括环醚、环亚胺、环缩醛、环硫醚、内酯和内酰胺等能阳离子引发开环聚合。例如



一些杂环化合物(如环氧乙烷、己内酯、己内酰胺)也能阴离子引发开环聚合。

3.3.2 离子型聚合的引发剂体系

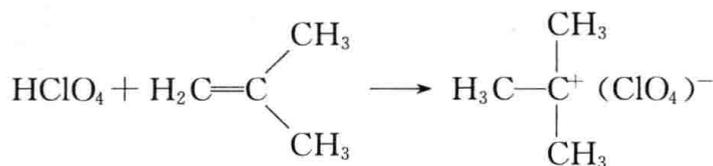
1. 阳离子聚合的引发体系

阳离子聚合引发剂都是亲电试剂, 主要包括以下几类。

1) 质子酸

其引发阳离子为离解产生的质子 H^+ , 又包括: 无机酸, 如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等; 有机酸, 如 CF_3COOH 、 CCl_3COOH 等; 超强酸, 如 HClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 ClSO_3H 等。

以 HClO_4 引发异丁烯为例, 产物是单体离子对。其反应如下:



超强酸由于酸性极强,离解常数大,活性高,引发速率快,且生成的抗衡阴离子亲核性弱,难以与增长链活性中心成共价键而使反应终止;而一般的质子酸(如 H_2SO_4 、 HCl 等)由于生成的抗衡阴离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等的亲核性较强,易与碳阳离子生成稳定的共价键,使增长链失去活性,因此通常难以获得高聚合度的产物。

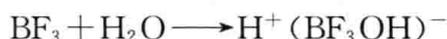
2) 路易斯酸

主要为金属卤化物、有机金属化合物以及它们的复合物。

其引发反应可分两种情况:

(1) 不能“自离子化”的单独路易斯(Lewis)酸。 AlCl_3 、 BF_3 、 SnCl_4 、 ZnCl_2 、 TiBr_4 等路易斯酸是最常见的阳离子聚合引发剂。

绝大部分路易斯酸都需要共引发剂(如水)作为质子或碳阳离子的供给体,才能引发阳离子聚合。例如



阳离子共引发剂有两类:一类是能析出质子的物质,如 H_2O 、 ROH 、 HX 、 RCOOH 等;另一类是能析出碳阳离子的物质,如 RX 、 ROH 、 RCOX 、 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 等,其引发作用举例如下:



由于生成的抗衡阴离子都是体积较大且亲核性较弱的一些阴离子团,因此与单独路易斯酸体系相比,较难与链增长活性中心结合发生链终止反应。

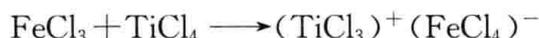
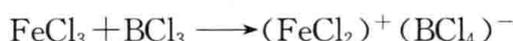
引发剂和共引发剂的不同组合,得到不同的引发活性,主要取决于向单体提供质子或 R^+ 的能力。

对于多数聚合,引发剂和共引发剂有一最佳比,在这一条件下的聚合速率最快,聚合度最大。

(2) 能“自离子化”的路易斯酸或不同路易斯酸的复合物,通过自离子化或不同路易斯酸相互离子化产生阳离子引发聚合反应。例如



两种路易斯酸复合时,酸性较强的起受体作用,从酸性较弱的一方夺取负离子。例如



3) 其他能产生阳离子的物质

其他阳离子引发剂有碘、氧镱离子、高氯酸盐[如 $\text{CH}_3\text{CO}^+ (\text{ClO}_4)^-$]、 SbCl_6^- 的 PhCH_2^+ 或 PhC^+ 盐等。分子碘通过下列反应引发:



高能辐射既可引发自由基聚合,又可引发离子聚合。这与温度、单体性质、溶剂及有无微量杂质有关。辐射引发阳离子聚合时,没有反离子是其特点。

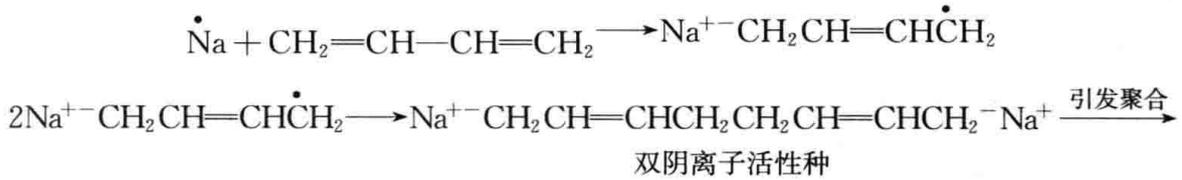
2. 阴离子聚合的引发体系

阴离子聚合引发剂是电子给体,亲核试剂,属于碱类。按引发机理又可分为以下两大类。

1) 电子转移类引发剂

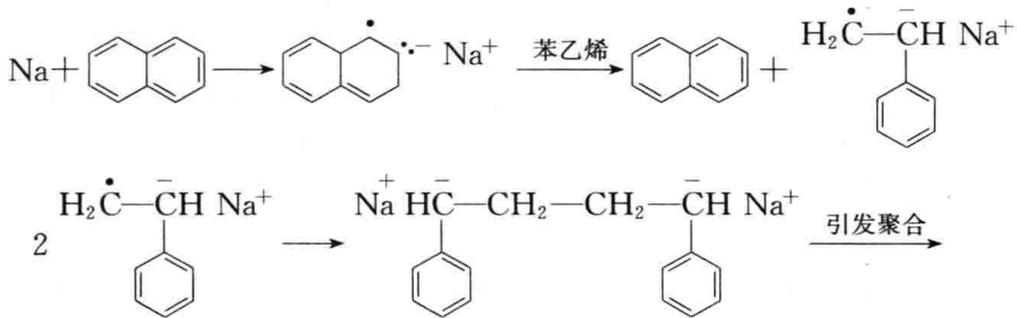
锂、钠、钾等碱金属原子最外层只有一个价电子,容易转移给单体或其他物质,生成阴离子,引发聚合。这种引发称为电子转移引发。

(1) 电子直接转移引发:碱金属 M 原子最外层电子直接转移给单体,生成单体自由基-阴离子,其中自由基末端很快偶合终止,生成双阴离子,然后引发聚合。例如,金属钠引发丁二烯聚合:



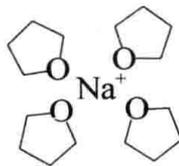
聚合过程中通常是把金属与惰性溶剂加热到金属的熔点以上,剧烈搅拌,然后冷却得到金属微粒,再加入聚合体系,属非均相引发体系。

(2) 电子间接转移引发:碱金属把电子转移给中间体,使中间体变为自由基-阴离子,然后把活性转移给单体。典型例子是萘钠在四氢呋喃中引发苯乙烯聚合:



实施聚合反应时,先将金属钠与萘在惰性溶剂(如乙醚、四氢呋喃)中反应后再加入聚合体系引发聚合反应,属均相引发体系。

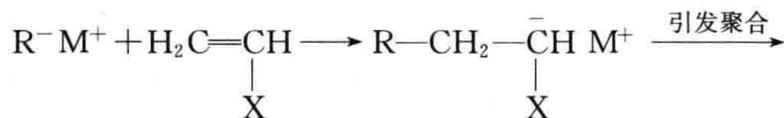
这个反应需要四氢呋喃作溶剂是因为它既可作为电子转移的有效介质,又是电子给体,用以稳定 Na^+ 。



深绿色(萘钠)溶液的形成表明自由基阴离子引发剂的生成。两个苯乙烯自由基阴离子通过偶合二聚为苯乙烯双阴离子(红色)。有明显的颜色变化是该反应的一个特征。

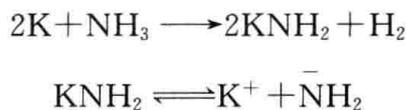
2) 阴离子加成类引发剂

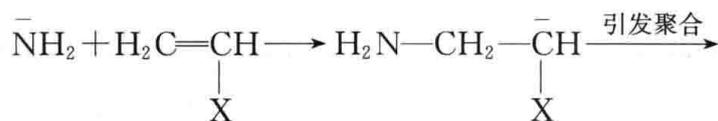
引发剂离解产生的阴离子与单体加成引发聚合反应:



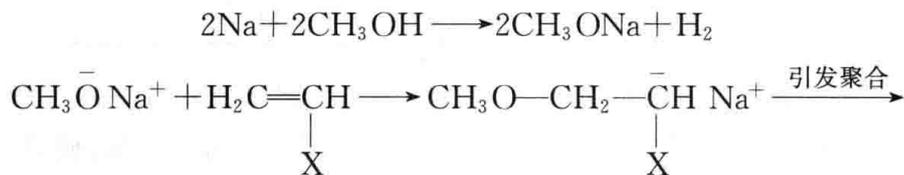
R^-M^+ 主要有:金属氨基化合物 (M_1NH_2)、醇盐 (RO^-)、酚盐 (PhO^-)、有机金属化合物 (M_1R)、格氏试剂 (RMgX) 等。

(1) 金属氨基化合物:金属氨基化合物一般认为是通过自由阴离子方式引发聚合反应,以 KNH_2 为例:

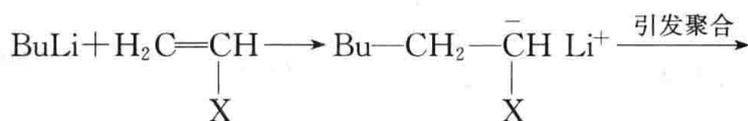




(2) 醇盐、酚盐:醇(酚)盐一般先让金属与醇(酚)反应制得醇(酚)盐,然后加入聚合体系引发聚合反应。例如



(3) 有机金属化合物:有机金属化合物是最常用的阴离子聚合引发剂。多为碱金属的有机金属化合物(如丁基锂),Ca和Ba的有机金属化合物也具有引发活性,但不常用。

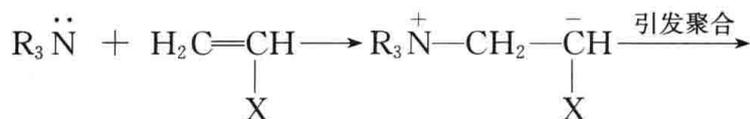


有机金属化合物的活性与其金属的电负性有关,金属的电负性越小,活性越高。

(4) 格氏试剂:烷基镁由于其C—Mg键极性弱,不能直接引发阴离子聚合,但制成格氏试剂后C—Mg键的极性增大,可以引发活性较大的单体聚合。

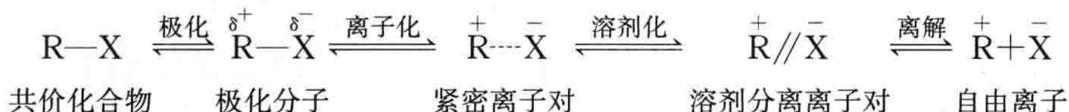
3. 其他亲核试剂

R_3P 、 R_3N 、 ROH 、 H_2O 等中性亲核试剂都有未共用的电子对,引发和增长过程中生成电荷分离的两性离子,但其引发活性很弱,只有很活泼的单体才能用它引发聚合。



3.3.3 溶剂

在阳离子聚合过程中,链增长活性中心与反离子(抗衡阴离子)之间存在以下离解平衡:



极性大的溶剂有利于链增长活性中心与反离子的离解,有利于聚合速率的增大,如果溶剂极性太弱以致不能使两者离解,从而形成不具有链增长活性的共价化合物,使聚合反应不能顺利进行。反离子的体积影响了离解对的形态,因此也影响了聚合速率。表3-6和表3-7分别说明了溶剂和反离子对聚合速率的影响。

表3-6 溶剂对苯乙烯阳离子聚合的影响(HClO_4 引发)

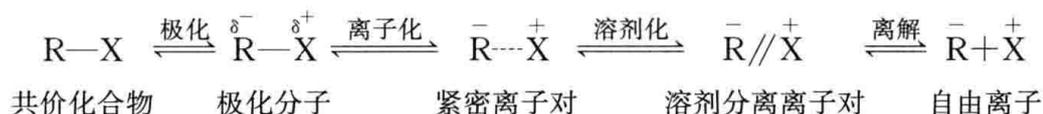
溶剂	介电常数	$k_p, 25^\circ\text{C}/[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$
CCl_4	2.30	0.0012
$\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 40/60	5.16	0.40
$\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 20/80	7.00	3.17
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	9.72	17.0

表 3-7 反离子对聚合速率的影响(苯乙烯在 C₂H₅Cl₂ 中, 25℃)

反离子	体积大小顺序	离子对形态	k _p /[L/(mol·s)]
I ₂	小	紧离子对	0.003
SnCl ₄ -H ₂ O	中	松离子对	0.42
HClO ₄	大	接近自由离子	1.70

此外,凡是容易与碳阳离子反应使其失去活性的溶剂都不宜选作阳离子聚合溶剂。因此,适用于阳离子聚合的溶剂并不多,常用的有烷烃、芳香烃(如甲苯、苯、硝基苯)、卤代烃(如 CH₂Cl₂)等,除此之外,还可用 CS₂、液态 SO₂、CO₂。

与阳离子聚合相似,在阴离子聚合过程中链增长活性中心与反离子(抗衡阳离子)之间存在以下离解平衡:



溶剂的性质在相当大程度上决定离子对的结合状态,从而影响离子对的反应活性。阴离子聚合常用烃类(烷烃和芳烃)作溶剂,也有的用四氢呋喃、二甲基甲酰胺及液氨作溶剂。但不能用酸性物质(如无机酸、乙酸和三氯乙酸)、水和醇作溶剂,因为这类物质易与增长着的阴离子反应,造成链终止。

溶剂不同可造成活性中心形态和结构发生改变,使聚合机理发生变化。因此,在不同的极性溶剂中,单体聚合活性顺序有可能不同,如在极性溶剂四氢呋喃中,活性顺序是苯乙烯>丁二烯>异戊二烯;而在非极性溶剂中则是丁二烯>异戊二烯>苯乙烯,选择溶剂时必须考虑这一点。

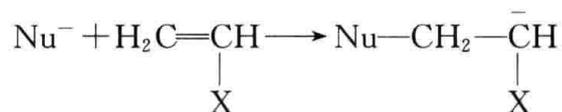
3.3.4 阴离子聚合反应机理

1. 链引发

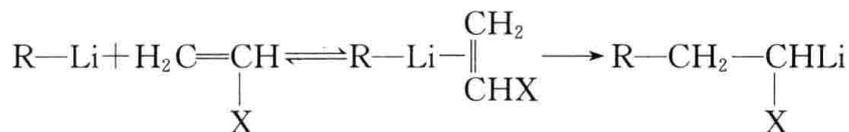
1) 阴离子加成引发

根据引发阴离子与抗衡阳离子的离解程度不同,可有以下两种情况:

(1) 自由离子:若在极性溶剂中,引发剂主要以自由离子的形式存在,引发反应为引发阴离子与单体的简单加成。



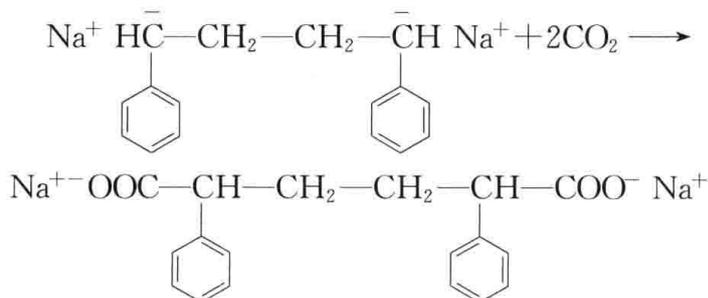
(2) 紧密离子对:若在非极性溶剂中,引发剂主要以紧密离子对的形式存在,一般认为其引发反应先形成引发剂与单体的 π-复合物,再引发聚合。例如



引发剂的离解程度与溶剂的极性、抗衡阳离子类型以及温度有关。

2) 电子转移引发

引发剂将电子转移给单体形成单体阴离子自由基,两个阴离子自由基结合成一个双阴离子,再引发单体聚合。例如,把 CO_2 加入引发剂与单体的等物质的量混合物,定量地生成二羧酸:



2. 链增长

经引发反应产生的负离子活性中心与单体进一步加成,又产生新的碳阴离子,按此方式连续地反应下去,可使链不断增长。由于增长反应是靠极化了的单体插入离子对中进行的,所以反离子的结构以及它与碳阴离子的相互作用程度对链增长反应有较大的影响。一般来说,在极性溶剂中,由于溶剂化作用,离子对的结合较松散,形成自由离子的倾向增加,因此链增长速率较快。

3. 链转移与链终止

离子聚合无双基终止。阳离子聚合主要通过向单体转移终止。阴离子聚合,尤其是非极性的共轭烯烃,链转移都不容易,成为无终止聚合,即聚合反应完成后大分子链端仍然保留着活性,形成“活”的聚合物,一旦加入单体即可以重新开始聚合反应,这样的聚合反应称为活性阴离子聚合(living anionic polymerization)。图 3-14 是 MMA 活性阴离子聚合的例子。实际上,活的聚合也只能保持几天,极微量的质子杂质还是难免的,就连玻璃表面的 Si—OH 基也是终止剂。

如果这时再加入另一种符合条件的单体,则生成嵌段共聚物。活性阴离子聚合物引发单体生成嵌段共聚物的条件是:碱性强的单体($\text{p}K_{\text{d}}$ 较大)生成的活性聚合物引发碱性弱的单体($\text{p}K_{\text{d}}$ 较小)。两种单体的活性或 $\text{p}K_{\text{d}}$ 接近时,它们生成的活性聚合物可以相互引发生成嵌段共聚物。

活性阴离子聚合的特点是:①聚合物的相对分子质量与转化率呈直线关系;②聚合反应进行一定时间后活性链浓度基本保持不变。

许多增长的碳阴离子有颜色,直至单体 100% 转化,颜色也不消失,可用于判断阴离子活性聚合。

阴离子无终止的主要原因是从活性链上脱除负氢离子 H^- 困难。活性聚苯乙烯溶液中碳阴离

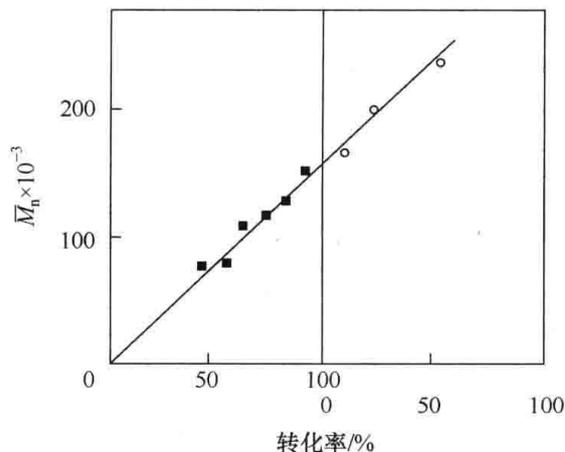
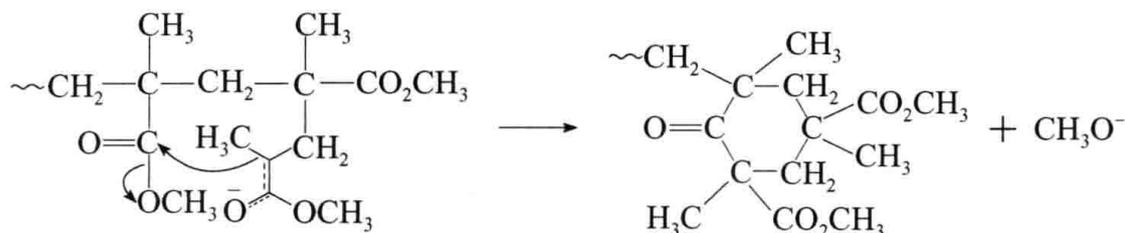


图 3-14 MMA 阴离子聚合反应中聚合物相对分子质量与转化率的关系

- 用 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 引发的聚合反应;
- 加第二批单体后活的阴离子聚合反应

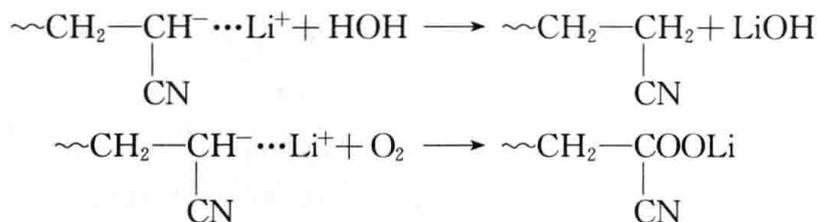
子活性中心的浓度降低非常缓慢,脱 H^- 终止要几天或几周。另一方面,抗衡阳离子为金属离子,链增长碳阴离子难以与其形成共价键而终止。因此,对于理想的阴离子聚合体系,如果不外加链终止剂或链转移剂,一般不存在链转移反应与链终止反应。

但有些单体聚合时存在链转移与链终止反应。例如,甲基丙烯酸甲酯(MMA)阴离子聚合,其增长链阴离子烯醇化后发生“尾咬”亲核取代形成环己酮环末端,而离去基团 CH_3O^- 对 MMA 无引发活性,使聚合反应终止。



副反应活化能较高,低温可抑制。

阴离子活性中心具有与活泼氢(质子)反应的强烈倾向,因此凡是含有活泼氢的物质(如水、氧、二氧化碳、醇、酸等)均能使碳阴离子终止。因此,阴离子聚合须在高真空或惰性气氛、试剂和玻璃器皿非常洁净的条件下进行。玻璃器皿表面吸附水通常用真空、火焰烘烤或活性聚合物溶液洗涤除去。痕量水分将通过质子转移使增长的碳阴离子终止,所形成的 OH^- 不能再引发。



在无终止聚合的情况下,当单体全部作用后,常加入水、醇、酸、胺等链转移剂使活性聚合物终止。

至于在活性聚合末期有目的地加入二氧化碳、环氧乙烷、二异氰酸酯,形成末端带羧基、羟基、异氰酸根等基团的聚合物,进一步用来合成嵌段、遥爪聚合物,则属于活性高分子应用的领域(详见 3.5.3)。

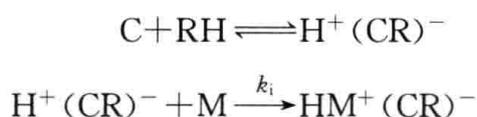
总结阴离子聚合机理的特点是快引发,慢增长,无终止。所谓慢增长是相对引发慢而言,实际上阴离子聚合的增长比自由基聚合快得多。

3.3.5 阳离子聚合反应机理

阳离子聚合也由链引发、链增长、链终止、链转移等基元反应组成,但各步反应速率与自由基聚合有所不同。

1. 链引发

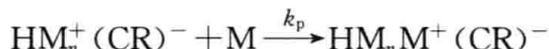
阳离子聚合用得最多的引发剂是路易斯酸(C)。它先与质子给体 RH 生成配合物,离解出 H^+ ,然后引发单体 M。



阳离子聚合引发速率很快。曾测得引发活化能 E_i 为 $8.4 \sim 21 \text{ kJ/mol}$, 与自由基聚合慢引发 (E_d 为 $105 \sim 125 \text{ kJ/mol}$) 截然不同。

2. 链增长反应

引发反应中生成的碳阳离子活性中心与反离子形成离子对, 单体分子不断插入碳阳离子和反离子中间而使链增长。



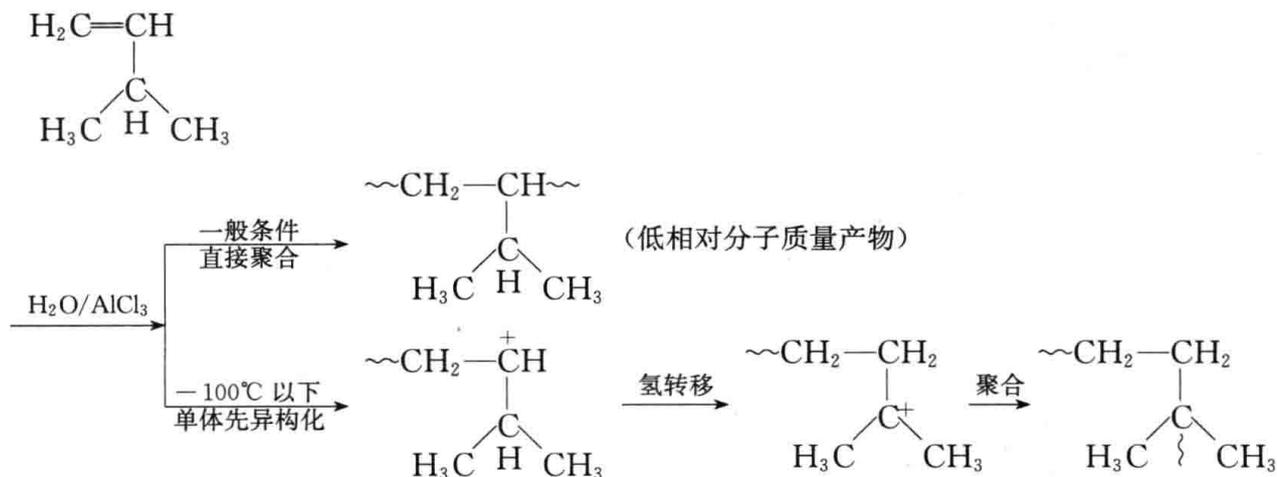
阳离子聚合的增长反应有以下特点:

(1) 双键上取代基的给电子性越强, 双键电子云密度越高, 越易受亲电试剂进攻, 单体活性越高; 一旦生成链碳阳离子后, 给电子取代基分散碳阳离子的电正性, 降低链碳阳离子的活性, 起稳定链碳阳离子的作用, 即单体的反应活性与其形成的增长链活性相反。

(2) 增长反应是离子与分子间反应, 速率快, 活化能低, 大多数 E_p 为 $8.4 \sim 21 \text{ kJ/mol}$, 与自由基聚合增长活化能属同一数量级。

(3) 增长过程中来自引发剂的反离子始终处于中心阳离子近旁, 形成离子对。离子对的紧密程度与溶剂、反离子性质、温度等有关, 并影响聚合速率和相对分子质量。单体按头-尾结构插入离子对中, 对链节构型有一定的控制能力。

(4) 增长过程中有的伴有分子内重排反应是阳离子聚合反应的最大特点。增长碳阳离子可能脱去 H^- 或 R^- , 异构成更稳定的结构。异构化的结果是一种单体通过阳离子聚合得到的聚合物具有两种或两种以上结构单元。例如, 3-甲基-1-丁烯的阳离子聚合产物含有两种重复单元, 就是发生重排反应的结果。现在常把这种聚合称为异构化聚合 (isomerization polymerization) 或氢转移聚合。



活性离子总是倾向于生成热力学稳定的结构, 因此低温时倾向于重排成更稳定的结构。碳阳离子的稳定性次序: 叔碳阳离子 > 仲碳阳离子 > 伯碳阳离子。

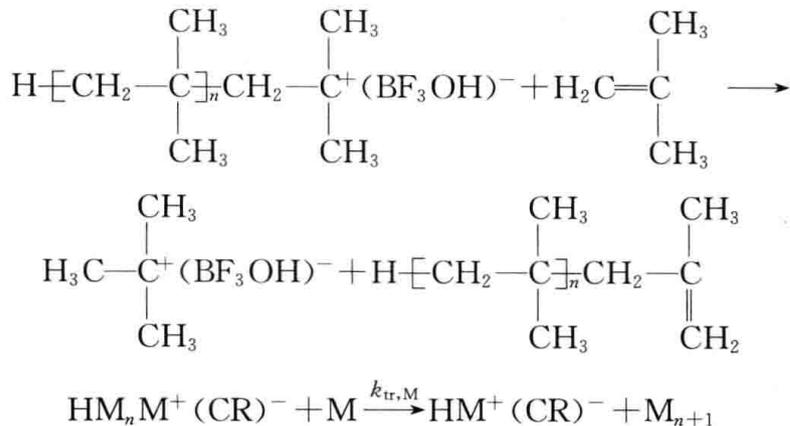
3. 链转移与链终止反应

离子聚合的增长活性中心带有相同电荷, 不能双分子终止, 往往通过链转移终止或单基终止。

1) 动力学链不终止

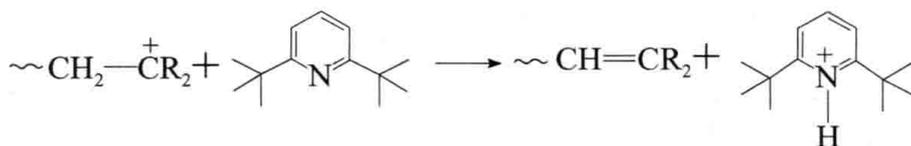
(1) 向单体链转移终止。活性中心向单体分子转移, 生成的大分子含有不饱和端基, 同时

再生出能引发的离子对,所以动力学链并未终止。以异丁烯聚合为例:



向单体链转移是阳离子聚合中最主要的链终止方式之一。向单体转移常数 C_M 为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$, 比自由基聚合的 C_M ($10^{-5} \sim 10^{-4}$) 大得多, 因此阳离子聚合中的链转移反应更容易发生, 是控制聚合物相对分子质量的主要因素, 阳离子聚合需在很低的温度下进行就是这个原因。

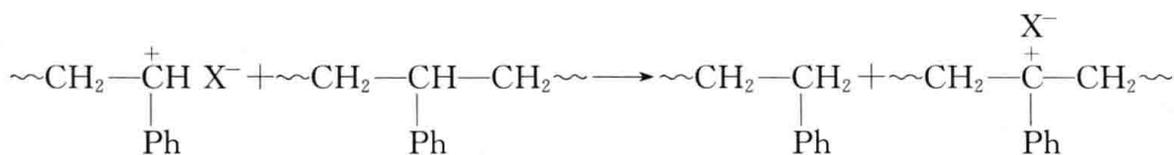
脱 H^+ 链转移易导致聚合产物相对分子质量的下降和相对分子质量分布变宽, 是不希望发生的副反应, 可通过添加易斯碱加以抑制。例如, 在聚合体系中加入“质子阱”2,6-二叔丁基吡啶(DtBP):



DtBP 由于两个体积大的叔丁基的立体阻碍, 只能与 H^+ 反应生成稳定的鎓离子, 从而抑制了向单体的链转移反应。

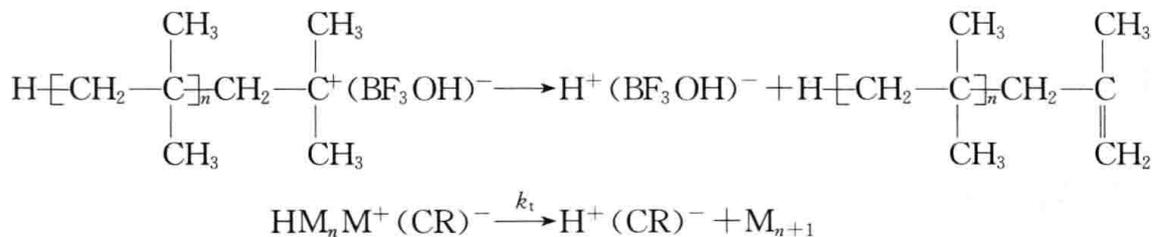
结果虽然使单体转化率, 即总的聚合物产率降低, 但能提高聚合产物的平均相对分子质量, 降低相对分子质量分布。

(2) 增长链碳阳离子从其他链夺取 H^- 生成更稳定的碳阳离子。



新形成的碳阳离子活性中心可再引发单体聚合, 生成支化高分子。

(3) 自发终止或向反离子转移终止。增长离子对重排导致活性链终止。再生出原来的引发剂-共引发剂配合物, 可再引发聚合。

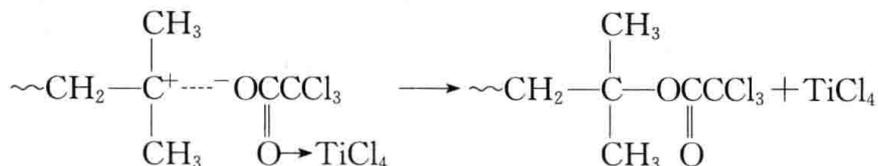


这种终止称为自发终止或向反离子转移终止。

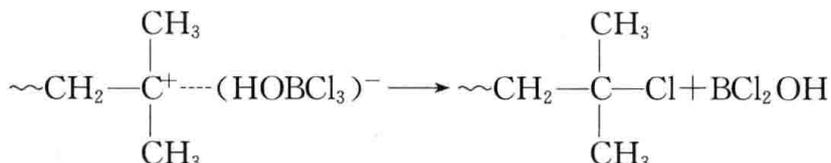
2) 动力学链终止

(1) 链增长碳阳离子与抗衡阴离子结合。当反离子有足够的亲核性或溶剂极性不利于抗衡阴离子与链增长碳阳离子的离解时, 增长碳阳离子与反离子结合, 形成共价键而终止。例

如, $\text{Cl}_3\text{CCOOH}/\text{TiCl}_4$ 引发的异丁烯聚合:



(2) 链增长碳阳离子与抗衡阴离子团中某阴离子结合生成稳定的共价键。例如, $\text{H}_2\text{O}/\text{BCl}_3$ 引发的异丁烯聚合:



抗衡阴离子团中 $\text{B}-\text{OH}$ 键比 $\text{B}-\text{Cl}$ 键强,更易脱去 Cl^- 与增长链碳阳离子结合生成较稳定的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键,而新形成的路易斯酸 BCl_2OH 不足以活化 $\text{C}-\text{Cl}$ 键产生碳阳离子,从而导致反应终止。

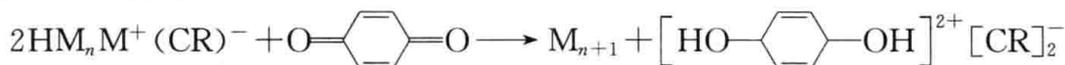
3) 添加某些链转移剂或终止剂

在离子聚合中,添加转移剂或终止剂(XA)往往是主要的终止方式。



虽然动力学链是否终止要看生成的 XCR 有无引发活性,但除碳阳离子外,通常硫、氧阳离子活性都较低,添加水、醇、酸、酐、酯、醚等,实际上使链终止。

苯醌是自由基聚合的阻聚剂,对阳离子聚合也能起阻聚作用。其机理是活性链或引发剂体系将质子转移给醌分子,生成稳定的二价离子。因此,不能用苯醌的阻聚作用判断聚合机理是自由基还是阳离子。



在阳离子聚合中,真正的动力学链终止反应比较稀少,但又不像阴离子聚合,很难生成活的聚合物,主要原因在于体系难以做到完全除尽上述杂质。例如,作为共引发剂的水过量,转移反应占主要地位,只能得到低聚合度的低聚物,实际上导致链终止。虽然目前有人从使阳离子活性中心稳定、除去杂质等着手,试图进行活的阳离子聚合,但结果还不理想,只达到延长活性中心的寿命的程度。

阳离子聚合机理的特点可以总结为快引发、快增长、易转移、难终止。

3.3.6 离子型聚合与自由基聚合的比较

从机理看,自由基聚合与阳离子聚合及阴离子聚合都属于链式聚合反应,但由于增长反应的活性中心的性质不同,所以三种聚合反应在多方面都表现出很大的差异。现将它们的异同点归纳于表 3-8。

表 3-8 自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合的比较

聚合反应	自由基聚合	离子聚合	
		阳离子聚合	阴离子聚合
聚合单体	弱吸电子基的烯类单体,共轭单体	推电子取代基的烯类单体,共轭单体,易极化为负电性的单体	吸电子取代基的烯类单体,共轭单体,易极化为正电性的单体
引发剂(催化剂)	过氧化物,偶氮化物,氧化还原体系	路易斯酸,质子酸,阳离子生成物,亲电试剂	碱金属,有机金属化合物,碳阴离子生成物,亲核试剂

聚合反应	自由基聚合	离子聚合	
		阳离子聚合	阴离子聚合
活性中心(图 3-15)	自由基 C•	碳阳离子 C ⁺	碳阴离子 C ⁻
阻聚剂	生成稳定自由基和稳定化合物的试剂: 对苯二酚, DPPH	亲核试剂: 水, 醇, 酸, 酯, 胺类	供给质子的试剂: 水, 醇, 酸等活泼氢物质及 CO ₂ , 氧等
聚合机理	双基终止, 特征为慢引发、快增长、有终止	不能双基终止。通过单分子自发终止, 或向单体、溶剂等链转移终止。特征为快引发、快增长、易转移、难终止	不能双基终止。较难发生链终止, 需加入其他试剂使其终止。一般为快引发、慢增长、无终止
聚合温度	一般 50~80℃	0℃以下	0℃以下或室温
水、溶剂的影响	可用水作溶剂, 溶剂对聚合反应影响小	水会使离子聚合终止。离子聚合中, 溶剂的极性和溶剂化能力对引发和增长活性中心的形态有极大影响, 从而影响聚合速率、产物相对分子质量及立体规整性。一种离子聚合的溶剂常是另一种离子聚合的链转移剂或终止剂, 不可颠倒使用	
聚合方法	本体, 溶液, 悬浮, 乳液	本体, 溶液	本体, 溶液



图 3-15 自由基聚合、阳离子聚合和阴离子聚合活性中心的比较

根据表 3-8 所列的三种聚合反应的相异点, 能鉴别某一聚合反应体系所属的类型(自由基聚合、阳离子聚合或阴离子聚合)。

考察反应体系对溶剂极性变化时的敏感性, 测定该体系对溶剂或其他添加物的链转移常数, 测定反应的活化能, 然后分别与各类聚合反应典型数据进行对比, 借此可大致确定其反应类型。

根据对各种阻聚剂的行为也可鉴别它们的反应类型。当体系中投入 DPPH 时, 若为自由基聚合, 则反应立即终止; 若为离子聚合, 则反应仍能继续进行。当体系投入水、醇等含活泼氢物质时, 则可终止离子聚合, 而对自由基聚合无大影响。离子聚合反应中, CO₂ 能终止阴离子聚合, 而对阳离子聚合无影响, 以此可区分阳、阴离子聚合反应。

聚合温度也可作为推定聚合反应类型的参考数据。一般来说, 自由基聚合的反应温度最高(50~80℃), 阳离子聚合最低(0℃以下), 阴离子聚合居中(0℃以下或室温), 但由于某些单体对聚合温度要求的特殊性, 上面列出的聚合温度范围并非绝对不变的, 所以此法虽然十分简便, 但有时只能作推定时参考。芳烯类单体的阴离子聚合, 反应液常呈深蓝(紫)或红色, 这可作为阴离子聚合初步判断的依据。

3.4 配位聚合反应

3.4.1 引言

从聚合热力学上分析,乙烯、丙烯都是很有聚合倾向的单体,但是在很长一段时间内未能将其聚合成聚乙烯和聚丙烯,这主要是动力学上的原因。

1938~1939年,英国帝国化学工业公司(简称 I. C. I.)在高温(180~200℃)、高压(180~200MPa)下,以氧为引发剂,将乙烯经自由基聚合制得聚乙烯。在高温下聚合易发生链转移反应,所得聚乙烯带有在空间作无规排布的许多支链,致使其结晶度低、熔点低、密度也低,俗称低密度聚乙烯。根据过程特征,也称高压聚乙烯。

1953年,德国的齐格勒等从一次以 AlEt_3 为引发剂乙烯合成高级烯烃的失败实验出发,意外地发现以乙酰丙酮的锆盐和 AlEt_3 引发时得到的是高聚合度的乙烯聚合物,并在此基础上开发了乙烯聚合的引发剂四氯化钛-三乙基铝($\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$),在较低的温度(50~70℃)和较低的压力下,聚合得到无支链、高结晶度、高熔点的高密度聚乙烯。表 3-9 比较了上述两种聚乙烯的结构和性能的差别,可见不同类型聚合反应合成的聚合物性能相差很大。

表 3-9 两种聚乙烯的结构和性能的差别

聚乙烯种类	低密度聚乙烯(LDPE)	高密度聚乙烯(HDPE)
聚合反应类型	自由基聚合	配位聚合
引发剂	氧气	$\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$
温度/℃	180~200	50~70
压力/MPa	180~200	—
密度/(g/cm ³)	0.91~0.93	0.94~0.96
结晶度/%	50~70	80~90
熔点/℃	105~110	125~135
分子形状	支化	线型

1954年,意大利的纳塔等把齐格勒催化剂中的主要组分 TiCl_4 还原成 TiCl_3 后与烷基铝复合成功地进行了丙烯聚合,得到甲基侧基在空间等规定向排布的全同聚丙烯(熔点 175℃)。齐格勒和纳塔所用的引发剂是金属有机化合物/过渡金属化合物的络合体系,单体配位然后聚合,聚合产物呈定向立构,从这三个角度考虑,因此分别有络合聚合、配位聚合(coordination polymerization)、定向聚合(stereo-specific polymerization)之称,但注意三者有所区别。凡能形成立构规整聚合物的聚合过程都可称为定向聚合。但配位聚合不等于定向聚合,虽然很大一部分配位聚合可获得立构规整聚合物,但也有形成无规聚合物的。例如,线型聚乙烯是规整聚合物,却无立构可言。又如,钒-铝引发体系用来合成无规的乙丙橡胶。

随后,Goodrich-Gulf公司采用四氯化钛/三乙基铝体系,将异戊二烯聚合成(95%~97%)高顺式-1,4-聚异戊二烯,成功地合成了天然橡胶。几乎同时,Firestone轮胎和橡胶公司用锂或烷基锂作引发剂,也聚合得(90%~94%)高顺式-1,4-聚异戊二烯。此外,人们先后用钛、钴、镍或钨、钼配位引发体系,合成得(94%~97%)高顺式-1,4-聚丁二烯橡胶(简称顺丁橡胶)。

虽然早在 1947 年, Schildknecht 以 $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 作引发剂, 于丙酮中、 -78°C 下已将丁基乙烯醚聚合成立构规整聚合物, 但齐格勒和纳塔在配位引发体系、配位聚合机理、有规立构聚合物的合成、微结构、性能等方面研究的成就在分子科学领域内起着里程碑的作用, 因此获得了诺贝尔奖。

齐格勒-纳塔催化剂在发现后仅两三年便实现了工业化, 并由此把高分子工业带入了一个崭新的时代。目前已用来生产多种塑料和橡胶, 如高密度聚乙烯、等规聚丙烯、全同聚 1-丁烯、全同聚 4-甲基-1-戊烯、反-1,4-聚异戊二烯等可用作塑料, 顺-1,4-聚丁二烯、顺-1,4-聚异戊二烯、乙丙共聚物、反式-聚环戊烯等可用作橡胶, 其总年产量高达几千万吨。因此, 研究配位聚合具有重要的理论和实际意义。

3.4.2 配位聚合的单体和引发剂

配位聚合的单体有非极性单体, 如乙烯、丙烯、1-丁烯、苯乙烯、共轭双烯、环烯烃等; 极性(不很强的)单体, 如甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸酯等。

前面提到, 齐格勒用 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 实现了乙烯的低压聚合, 而纳塔用 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 使丙烯定向聚合(表 3-10)。虽然两者在状态、性质、活性、结构、选择性等方面都有差别, 但两者组分相近, 文献中把这类引发体系包括以后发展的一大批的类似体系统称为齐格勒-纳塔引发体系。

表 3-10 典型的齐格勒引发剂和纳塔引发剂

引发剂	组成	主引发剂物态	主要应用
典型齐格勒引发剂	$\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 或 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	液体	以庚烷或甲苯为溶剂, -78°C , HDPE
典型纳塔引发剂	$\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	结晶固体	聚丙烯、聚丁二烯等

1. 齐格勒-纳塔引发体系的组成和种类

齐格勒-纳塔引发体系通常由两组分构成, 其通式可写为



(1) 主引发剂是 IV ~ VIII 族过渡金属卤化物, 常用的主引发剂有 TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_3 , VOCl_3 , ZrCl_3 等, 其中以 TiCl_3 最常用。IV ~ VI 族过渡金属(M_t)的卤化物 M_tX_n ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、氧卤化物 M_tOX_n 、乙酰丙酮物 $\text{M}_t(\text{acac})$ 、环戊二烯基(Cp)金属卤化物 Cp_2TiX_2 等主要用于 α -烯烃的聚合, MoCl_5 和 WCl_6 则专用于环烯烃的开环聚合, VIII 族过渡金属如 Co、Ni、Ru、Rh 等的卤化物或羧酸盐类则主要用于二烯烃的定向聚合。该组分进行引发时一般都低于最高氧化态。采用两组分齐格勒-纳塔引发剂时, 聚合物的立构规整度主要取决于过渡金属组分。

(2) 共引发剂最有效的是一些金属离子半径小、带正电性的 I ~ III 族金属有机化合物, 因为它们的配位能力强, 易生成稳定的配位化合物, 如 Al、Be、Mg、Zn 等金属的烷基化合物, 其中以 AlEt_3 和 AlEt_2Cl 最常用。

上述两组分可以组合成数以千计的引发体系。根据两组分反应后形成的配合物在烃类溶剂中的溶解情况, 可分为可溶均相和不溶非均相两类。引发剂配合物是否可溶主要取决于过渡金属组分的组成和反应条件。

(1) 均相引发体系: 高价态的过渡金属卤化物, 如 TiCl_4 (或 VCl_4), 与 AlR_3 (或 AlR_2Cl) 组

合,即典型的齐格勒引发剂,以1:1(物质的量之比)于庚烷或甲苯中、 -78°C 下反应时,形成暗红色的可溶性配合物溶液。该溶液能使乙烯很快聚合,但对丙烯聚合的活性却很低。将该溶液加热至 $-35\sim-30^{\circ}\text{C}$,则产生棕红色沉淀,转变为非均相引发剂,这对丙烯和丁二烯的聚合活性有所提高,但立构规整性还不很高。

(2) 非均相引发体系:低价态的过渡金属卤化物,如 TiCl_3 、 VCl_4 、 TiCl_2 等,本身就是不溶于烃类的结晶性固体,与 AlR_3 或 AlRCl_2 反应后仍为非均相体系,典型的纳塔引发剂 TiCl_3 - AlR_3 就是这一类。这类引发剂对 α -烯烃聚合兼有高活性和高定向性,对二烯聚合也有活性。这类非均相引发体系引发的聚合方法称为“淤浆聚合”(slurry polymerization),如聚丙烯的聚合。

2. 齐格勒-纳塔引发体系的发展

有关引发体系的研究工作的重点放在提高引发效率(聚合活性)、提高立构规整度、使聚合度分布和组成分布均一等目标上,目前聚合相对活性已提高了成千上万倍,聚丙烯的等规度可达 $95\%\sim 97\%$ 。提高的途径是添加给电子体作为第三组分和/或负载,从化学反应、改变晶形和物理分散等方面考虑。

1) 添加第三组分

添加第三组分可提高催化剂活性或提高产物的立构规整度、相对分子质量。例如,用 α - TiCl_3 - AlEt_3 两组分体系引发丙烯聚合时,活性仅 $500\sim 1000\text{g PP/g Ti}$;但添加六甲基磷酰胺(HMPTA)作第三组分后,则聚合活性提高到 $5\times 10^4\text{g PP/g Ti}$ 。第三组分多数是一些胺类、酯类、醚类化合物及含 S、P、N、Si 等有机化合物。关于第三组分在催化过程中的作用机理,目前还没有统一认识。有人认为,第三组分能与催化活性中心结合,改变后者的反应能力和立体结构,从而改变其活性和定向效能。

2) 负载型引发剂

目前工业上烯烃聚合多采用负载型钛系引发剂。乙烯用 AlEt_3 - TiCl_4 引发聚合,如添加 MgCl_2 或 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 作载体,与引发剂两组分共同研磨,使其分散,则可使聚合活性提高 $20\text{万}\sim 30\text{万倍}$ 。

其他引发体系还有稀土金属配合物引发剂,我国在这一领域的研究是国际领先的。中国科学院长春应用化学研究所从 1965 年就开始稀土催化聚合合成顺丁橡胶的研究,后来与锦州石油六厂合作把此成果推向产业化。“稀土催化双烯烃”项目获 1982 年国家自然科学奖二等奖。

金属茂引发剂是近年发展起来的聚烯烃新型高效引发剂(详见“小知识”)。

知

识

小

配位聚合的新型高效引发剂——金属茂

“茂”是什么?在有机物命名法中草字头代表芳烃,如苯、萘等,字的下面部分通常是英文的音译。但“茂”中的“戊”却有真正的含义,说明了该芳烃是五元环。

金属茂(metallocene,又称茂金属)引发剂是环戊二烯基过渡金属化合物类的简称。1951年有人合成了过渡金属环戊二烯基配合物和铝氧烷或离子活化剂组成的金属茂引发剂,这是有机金属的配位化合物,其中的过渡金属是锆、铪、钒、钛、钴、铁等。但是,由于当时合成的金属茂引发剂

催化活性低,且引发剂的制备很复杂,价格昂贵,没有实用价值。直到 20 世纪 80 年代初期,德国汉堡大学的卡明斯基(Kaminsky)教授合成了以双环戊二烯二氯化锆和甲基铝氧烷组成的金属茂引发剂后,由于其聚合反应论活性极高,才引起人们极大的兴趣,并进入工业化生产 MPE 树脂的实践。1991 年美国 EXXON 公司首先工业化生产 MPE,然后 DOW 化学公司、Hoechst 公司、Fina 公司、BASF 公司等实现了金属茂引发剂工业聚合聚烯烃的生产。

金属茂引发剂有三种结构:普通结构、桥链结构和限定几何构型配位体结构,如图 3-16 所示。

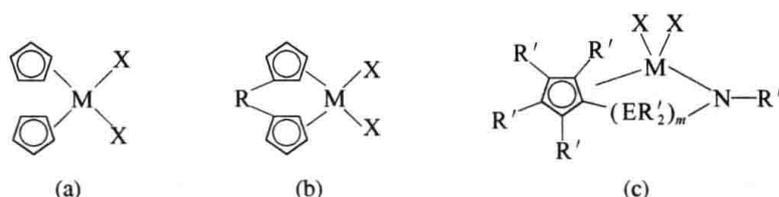


图 3-16 金属茂引发剂的三种结构

(a) 普通结构; (b) 桥链结构; (c) 限定几何构型配位体结构

金属茂中的五元环部分可以是环戊二烯基(Cp)、茚基(Ind)或芴基,其中五元环上的氢可被烷基取代。金属 M 为锆(Zr)、钛和铪(Hf),分别有锆茂、钛茂和铪茂之称,活性一般是 $Zr > Hf > Ti$ 。X 为氯、甲基等。桥链结构中 R' 为亚乙基、异亚丙基、二甲基亚硅烷基等。限定几何构型配位体结构中 R' 为氢或甲基, N-R' 为氨基, $(ER'_2)_m$ 为亚硅烷基。双(环戊二烯基)二氯化锆和亚乙基双(环戊二烯基)二氯化锆是普通结构和桥链结构金属茂引发剂的代表。

金属茂引发剂中最常用的助引发剂是甲基铝氧烷(methylaluminumoxane, MAO)。MAO 能清除体系中的毒物,提高聚合活性。MAO、 Me_3Al (或 Me_2AlF)与 Cp_2ZrCl_2 [或 $Et(Ind)_2ZrCl_2$]组合的引发体系对乙烯或丙烯聚合都有相当高的活性。

最广泛应用的普通结构是两个弯曲的五元环配体通过 π 键与中心金属原子配位。金属茂与过量的 MAO 在溶剂中形成的活性种示于图 3-17。

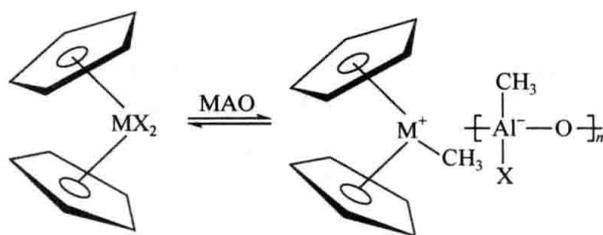


图 3-17 金属茂引发剂的活性种示意图

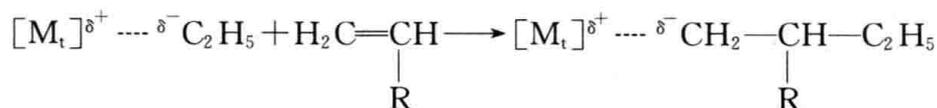
均相金属茂引发剂迅速发展的原因有:
 ①高活性,几乎 100%金属形成活性中心(原来钛系只有 1%~3%),如 Cp_2ZrCl_2/MAO 用于乙烯聚合时,活性可高达 $1.0 \times 10^5 \text{ kg(PE)/(mol Zr} \cdot \text{h)}$,比钛系高 10 倍;②单一活性中心,可获得相对分子质量分布很窄(1.05~1.8)、共聚物组成均一的产物;③立构规整能力高。因此,可以实现聚合物结构设计和性能

控制,如密度、相对分子质量及其分布(包括单峰或双峰)、共聚物组成分布、共单体结合量、侧链支化度、晶体结构、熔点等。

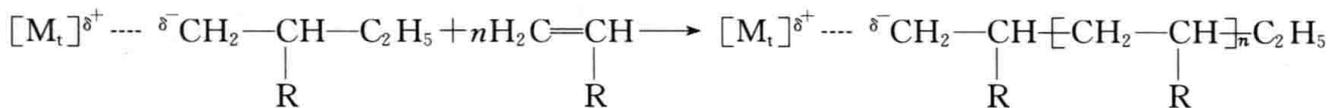
金属茂引发剂已用于聚乙烯、等规聚丙烯、间规聚丙烯、间规聚苯乙烯、乙丙橡胶、聚环烯烃等的工业生产,并用于乙烯与丙烯、丁烯、己烯、辛烯的共聚。可采用淤浆聚合、溶液聚合、气相聚合等方法,无需脱灰工序。在许多方面,金属茂引发剂已超过钛系齐格勒-纳塔引发剂,可以说金属茂是带有革命性的引发剂。

3.4.3 α -烯烃配位聚合的基元反应

(1) 链引发。

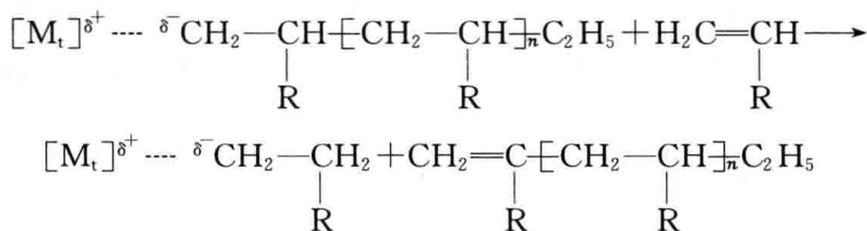


(2) 链增长。

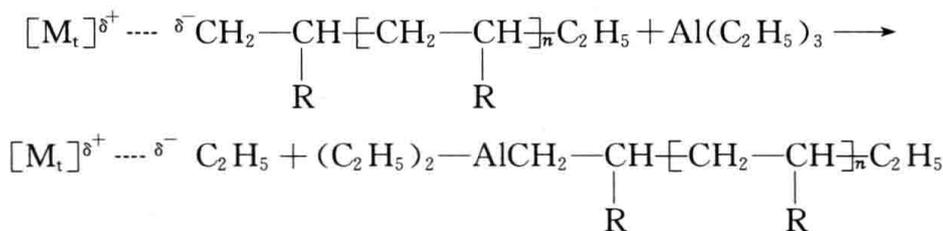
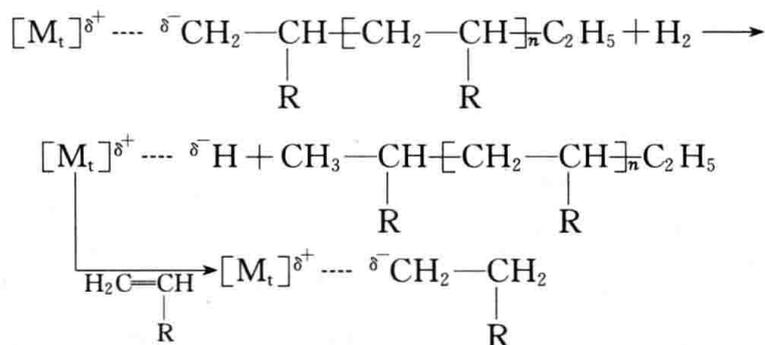


(3) 链转移。

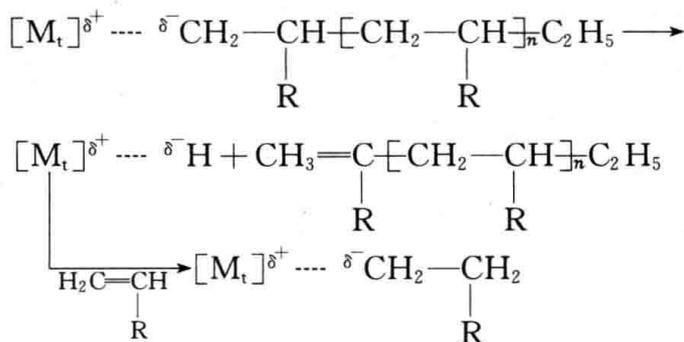
(i) 向单体转移。



(ii) 向金属有机物转移。

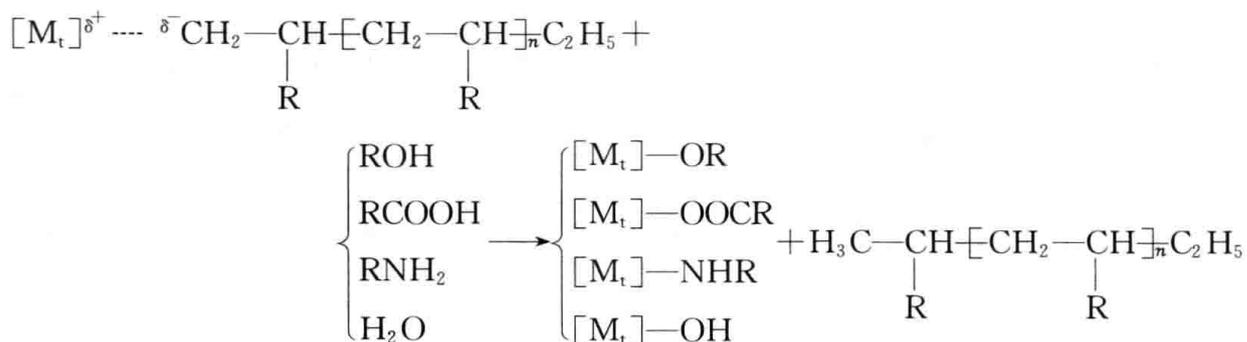
(iii) 向 H_2 转移(实际生产中常加 H_2 作为相对分子质量调节剂)。

(iv) 分子内转移。

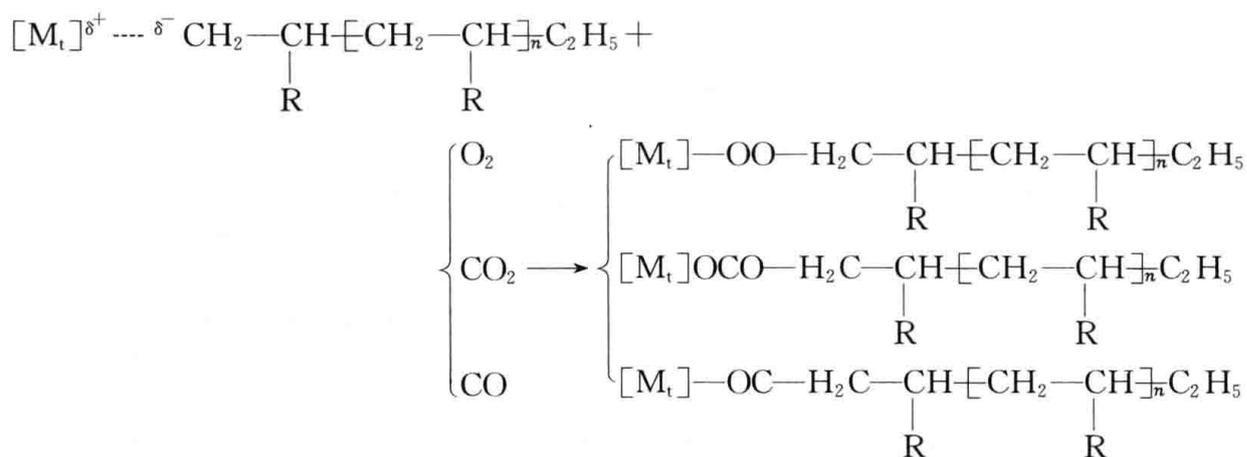


(4) 链终止。

(i) 醇、羧酸、胺、水等含活泼氢的化合物能与活性中心反应,使其失活。



(ii) O_2 、 CO_2 、 CO 、酮等也能导致链终止,因此单体、溶剂要严格纯化,不能含活泼氢和有害杂质。聚合体系需保持干燥,并严格排除空气,所以试剂均需进行脱 H_2O 和 O_2 处理,聚合需在高纯 N_2 保护下进行。残存引发剂可通过加 H_2O 、醇或螯合剂脱除,随后进行干燥。



3.4.4 α -烯烃配位聚合的机理

配位聚合的概念最初是纳塔在解释 α -烯烃聚合机理时提出的。配位聚合是指单体分子首先在活性种的空位上配位,形成配合物(常称 σ - π 配合物)而后插入的聚合反应。配位聚合是一离子过程,称配位离子聚合更为明确。按增长链端的荷电性质,原则上可分为配位阴离子聚合和配位阳离子聚合。但实际上增长的活性链端所带的反离子经常是金属(如锂)或过渡金属(如钛),而单体经常在这类亲电性金属原子上配位,因此配位聚合大多属阴离子型。

首先解释为什么单体会与钛配位。钛原子的最外层电子轨道有 6 个(1 个 4s 和 5 个 3d),在图 3-18 的平面内只表示出两个,深色的是成键轨道,浅色的是空轨道。而 α -烯烃单体的双键也分别有成键轨道和空的反键轨道(图 3-19)。

配位时, α -烯烃的 π 键上的电子给予了钛的空轨道(图 3-20),同时钛的成键轨道上的电子也正好能顺势给予 π 键的反键空轨道(图 3-21),使配位变得很强。

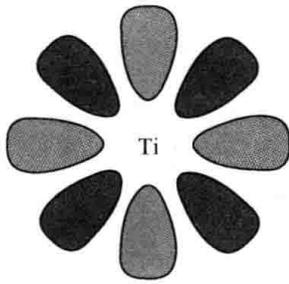


图 3-18 钛原子的外层电子轨道

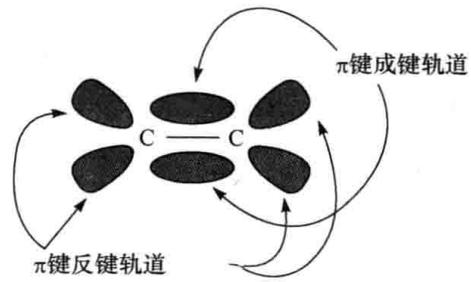


图 3-19 α -烯烃单体双键的电子轨道

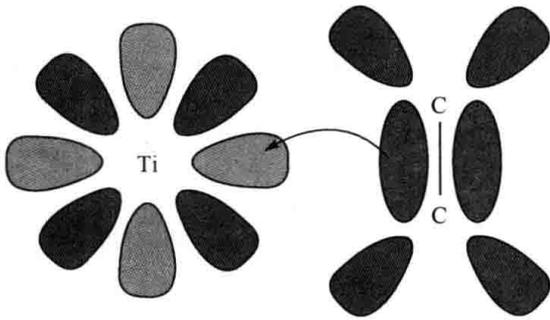


图 3-20 π 键上的电子与钛的空轨道的配位

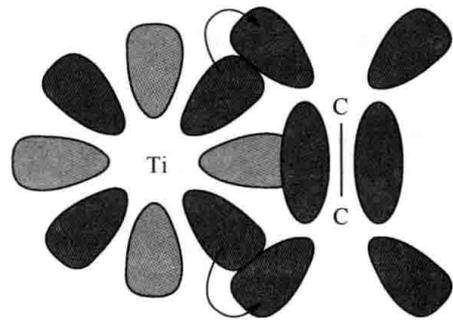
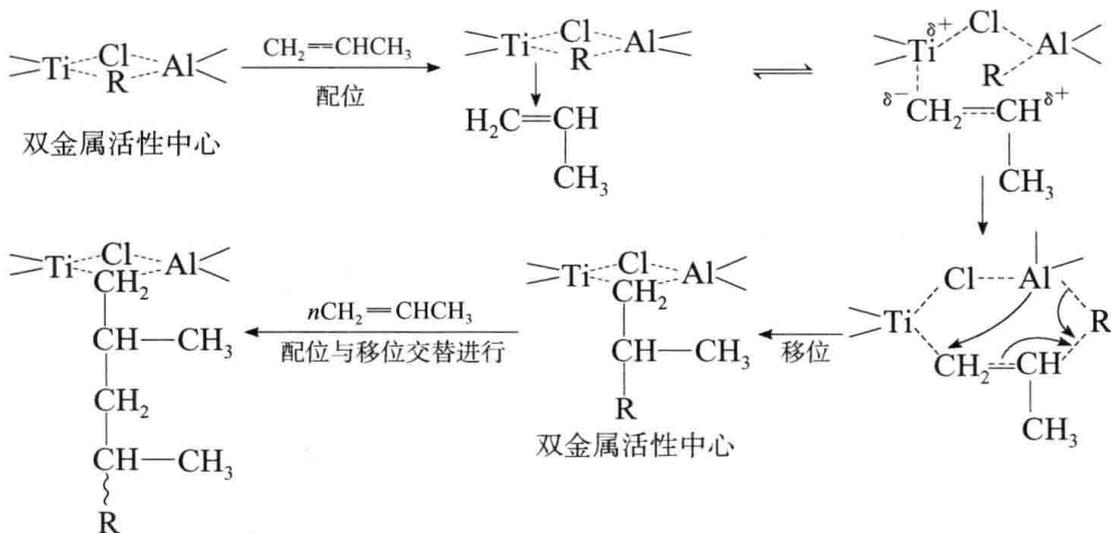


图 3-21 钛的成键电子与 π 键的反键轨道的配位

关于齐格勒-纳塔催化剂的活性中心结构及聚合反应机理有两种理论,以丙烯聚合为例。

1) 双金属活性中心机理

双金属活性中心机理是纳塔首先提出的,之后得到了 Patat、辛恩(Sinn)和古川等人的支持。他们认为,聚合时单体首先插入钛原子和烷基相连的位置上,这时 Ti—C 键打开,单体的 π 键即与钛原子新生成的空 d 轨道配位,生成 π 配位化合物,后者经环状配位过渡状态又变成一种新的活性中心。就这样,配位、移位交替进行,每一个过程可插入一个单体(增长一个链节),最终可得全同聚丙烯。双金属机理的特点是在 Ti 上引发,在 Al 上增长。



2) 单金属活性中心机理

α -烯烃配位聚合单金属机理的要点是活性种由单一过渡金属(Ti)构成,增长即在其上进行。单金属活性种模型首先于 1960 年由 Cossee 提出,后经 Arlman 充实。正常的 α -TiCl₃ 的

六配位正八面体晶体结构如图 3-22 所示。

在 $\alpha\text{-TiCl}_3$ 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 组成的配位引发剂中,活性中心是在 TiCl_3 的晶体表面上。 TiCl_3 表面由于机械作用存在缺陷(缺 Cl),即空位(空轨道),产生有一个空位的五配位正八面体(图 3-23)。配位引发剂的引发活性只与 Ti 金属元素有关,空位就是配位引发剂的活性中心。烷基铝的作用是使新鲜表面上的 Ti 烷基化形成活性种并防止其他给电子体进入空位。

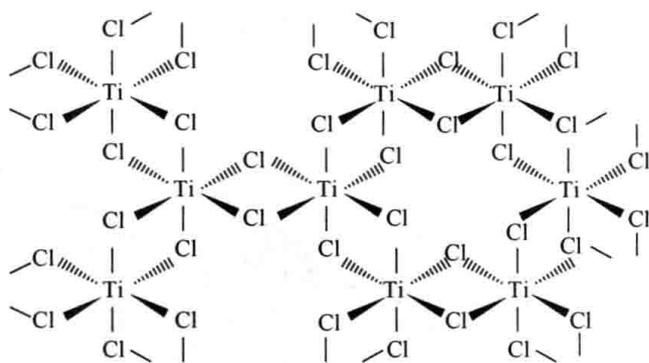


图 3-22 $\alpha\text{-TiCl}_3$ 的晶体结构

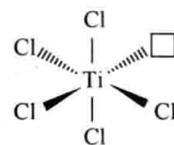
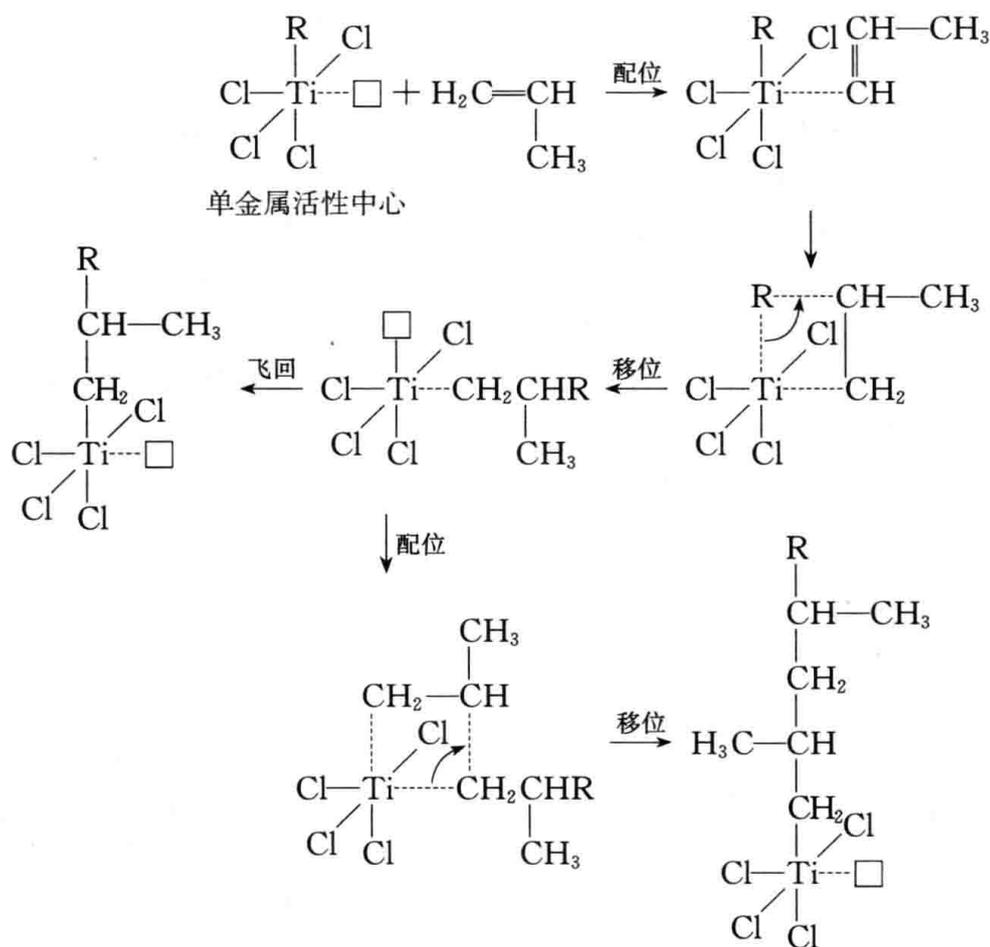


图 3-23 TiCl_3 晶体表面的 Ti 原子存在空位



定向吸附在 TiCl_3 表面的丙烯在空位处与 Ti^{3+} 配位(或称 π -配位),形成四元环过渡状态,然后 R 基和单体发生顺式加成(重排),结果使单体在钛-碳间插入增长,同时空位重现,但位置改变。如果按这样再增长,将得到间同聚合物。空位“飞回”到原来位置上,才能继续增长成全同聚合物。这是容易引起疑问的问题。

当单体在 Ti 的空位上配位后, 单体双键 π 电子的给电子作用使 Ti—C 键活化, $Ti^{\delta+} - Ti^{\delta-}$ 极化后, 通过碳阴离子 σ 电子和双键 π 电子的转移, 完成单体的插入反应。

单体在 Ti 上配位, 随后在 Ti—C 键间插入, 这就是配位阴离子聚合单金属机理。齐格勒-纳塔定向聚合的两个显著特征是每步增长都是 R 基连在单体的 β 碳原子上, 是顺式加成。

用 I ~ III 族金属有机化合物单一组分未能制得全同聚丙烯, 但单用钛组分制得全同聚合物却有不少例子。加上其他一些数据, 使 Cossee-Arlman 单金属机理更推进了一步, 被更多的人接受。

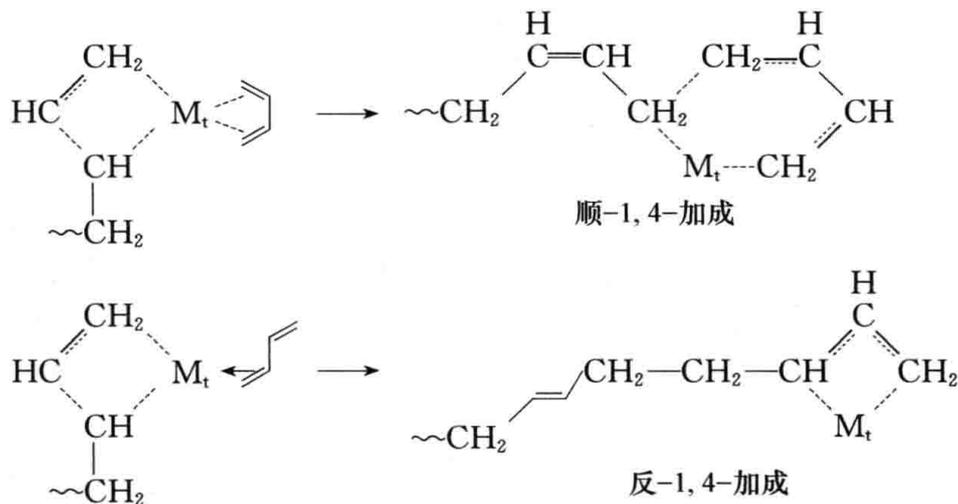
总之, 配位聚合与自由基聚合和离子聚合不同, 后两者链增长时, 都是单体分子与活性链末端发生加成反应, 而配位聚合中单体分子是插入催化剂活性中心与增长链之间, 因此有时也称为“插入聚合”(insertion polymerization)。

3.4.5 共轭双烯的配位聚合

共轭双烯的聚合产物是重要的橡胶产品, 其中以丁二烯和异戊二烯最重要。利用齐格勒-纳塔催化剂可获得(高)顺-1,4-加成的聚丁二烯(俗称顺丁橡胶)。

共轭双烯在聚合过程与活性中心金属配位时, 若以顺-1,4-形式配位, 则得到顺-1,4-加成的单体单元, 反之若以反-1,4-形式配位则得到反-1,4-加成单体单元, 聚合产物中两种单体单元的含量与所用催化剂有关。

其机理可简单示意如下:



3.5 链式活性聚合反应

3.5.1 活性聚合的定义与一般特性

无论其反应活性种的化学属性如何, 任何链式聚合反应均含链引发、链增长、链终止 3 个基元反应。由于存在链终止反应(含不可逆链转移反应), 传统链式聚合方法一般不能控制聚合物分子的大小和结构, 且大多数情况下只能得到相对分子质量分布很宽、结构简单的线型均聚物和无规共聚物等。



图 3-24 活性聚合的
发现者施瓦茨

1956年,美国科学家施瓦茨(Szwarc,图3-24)等报道了一个具有划时代意义的发现,在无水、无氧、无杂质、低温、四氢呋喃作溶剂的条件下,萘钠引发的苯乙烯阴离子聚合不存在任何终止和转移反应,得到的聚合物溶液低温下存放数月(高真空条件下),其活性种浓度仍保持不变。若再加入苯乙烯,聚合反应继续进行,得到更高相对分子质量的聚苯乙烯。若加入第二单体(如丁二烯),可得100%纯丁二烯-苯乙烯-丁二烯三嵌段共聚物。基于此发现,施瓦茨等第一次提出了活性聚合(living polymerization)的概念。

根据施瓦茨最初的活性聚合定义,所谓活性聚合是指在适当的合成条件下,无链终止与链转移反应,链增长活性中心浓度保持恒定的时间比完成合成反应所需的时间长数倍的聚合反应。

典型的活性聚合具有以下一般特性:

(1) 链引发速率远大于链增长速率,所有聚合物分子都由引发剂分子所引发,并且其数目在整个聚合过程中保持恒定。

(2) 活性聚合的聚合速率可以简单地用增长速率表示。

$$R_p = k_p[M^*][M] \quad (3-51)$$

式中, $[M^*]$ 为活性增长中心的总浓度,与时间无关。因此, $\ln[M]_0 - \ln[M]_t = k_p[M^*]t$,以 $(\ln[M]_0 - \ln[M]_t)$ 对 t 作图为一一直线,直线的斜率为 $k_p[M^*]$, $[M^*]$ 可根据引发剂的浓度计算而得,也可通过实验测得,由此可得到活性聚合的增长速率常数 k_p 。

(3) 活性聚合物的数均聚合度 \bar{X}_n 应等于每个活性端基所加上的单体量,转化率为 $C\%$ 时

$$\bar{X}_n = \frac{n[M]_0 C\%}{[M^*]} = \frac{n[M]_0 C\%}{[I]} \quad (3-52)$$

\bar{X}_n 的增长与单体转化率呈线性关系。转化率为100%时

$$\bar{X}_n = \frac{n[M]_0}{[M^*]} = \frac{n[M]_0}{[I]} \quad (3-53)$$

以上两式中, $[I]$ 为引发剂浓度; n 为每一大分子的活性中心数,如双阴离子的 $n=2$,单阴离子的 $n=1$ 。

活性聚合产物的聚合度与引发剂浓度、单体浓度有关,可以用式(3-53)进行定量计算,所以这类聚合也可称为化学计量聚合。

(4) 如果存在以下条件:活性聚合引发剂全部、很快地转变成活性中心;搅拌良好,单体分布均匀,则所有增长链同时开始,各链的增长概率相等;解聚也可以忽略。在这种理想条件下,活性聚合所得聚合物的相对分子质量分布应服从弗洛里分布或泊松(Poisson)分布,即 x -聚体的摩尔分数 n_x 为

$$n_x = e^{-\nu} \nu^{x-1} / (x-1)! \quad (3-54)$$

式中, ν 为每个引发剂分子所反应的单体分子数,即动力学链长。若引发反应包括一个单体分子,则 $\bar{X}_n = \nu + 1$,根据式(3-54),可得重均和数均聚合度之比:

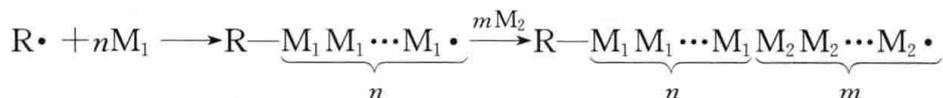
$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{\bar{X}_n}{(\bar{X}_n + 1)^2} \approx 1 + \frac{1}{\bar{X}_n} \quad (3-55)$$

当 \bar{X}_n 很大时, \bar{X}_w/\bar{X}_n 接近1,即分布很窄。例如,由萘钠-THF引发聚合得的聚苯乙烯, \bar{X}_w/\bar{X}_n 为1.06~1.12,接近单分散性。

(5) 单体 100% 转化后加入新单体, 聚合反应继续进行, M_n 进一步增加, 且仍与单体转化率成正比。

活性聚合现已发展成为高分子化学领域中最具学术意义和工业应用价值的研究方向之一。活性聚合为合成化学工作者提供了以下三种传统聚合反应所没有的基本手段:

- (1) 通过控制单体与引发剂浓度之比, 合成指定相对分子质量的聚合物。
- (2) 按顺序加入不同单体, 合成指定结构的嵌段共聚物。



(3) 通过与特定化合物反应, 得到官能团聚合物(含大分子单体)及具有复杂结构的聚合物(如星形、环状等聚合物)。

遗憾的是, 能完全满足活性聚合条件的反应体系很少。自 20 世纪 80 年代初杜邦公司研究人员发现“基团转移聚合”后, 人们发现, 尽管这类聚合反应存在链终止反应, 但相对于增长反应来说可以忽略不计, 仍可制得各种结构规整性的聚合物。而且相对分子质量在一定范围内可设计, 相对分子质量分布很窄 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1.1$)。之后发现的活性阳离子聚合及活性自由基聚合均与“基团转移聚合”相仿, 存在不太显著的副反应, 但可进行分子设计。因此, 许多学者把这些聚合反应归于“可控聚合”, 以区别于经典的活性聚合。下面对近几十年来活性聚合及可控聚合的主要发展做一简单介绍。

3.5.2 活性聚合的实现

1. 活性阴离子聚合

在阴离子聚合反应中, 由于其链增长活性中心为阴离子, 不能进行双基终止, 抗衡阳离子为金属离子, 链增长碳阴离子不可能与其形成共价键而终止。并且, 从增长链上脱去氢阴离子 H^- 发生链转移的活化能相当高, 一般难以进行。因此, 对于理想的阴离子聚合体系, 如果不外加链终止剂或链转移剂, 一般不存在链转移反应与链终止反应。

因此, 只要聚合反应体系特别纯, 聚合温度足够低, 阴离子聚合很容易获得活性聚合。

1) 金属烷基引发剂引发的非极性单体的聚合反应

此类聚合反应的研究已非常成熟, 基于施瓦茨的发现, 壳牌公司于 1965 年开发了世界上第一个活性聚合产品 SBS 热塑性弹性体, 并推向市场, 引起合成橡胶工业一大革命。SBS 至今仍是世界产量最大的活性聚合产品。此类体系最大的优点是简单、便宜, 最大的缺点是只可使非极性单体体系发生活性聚合。

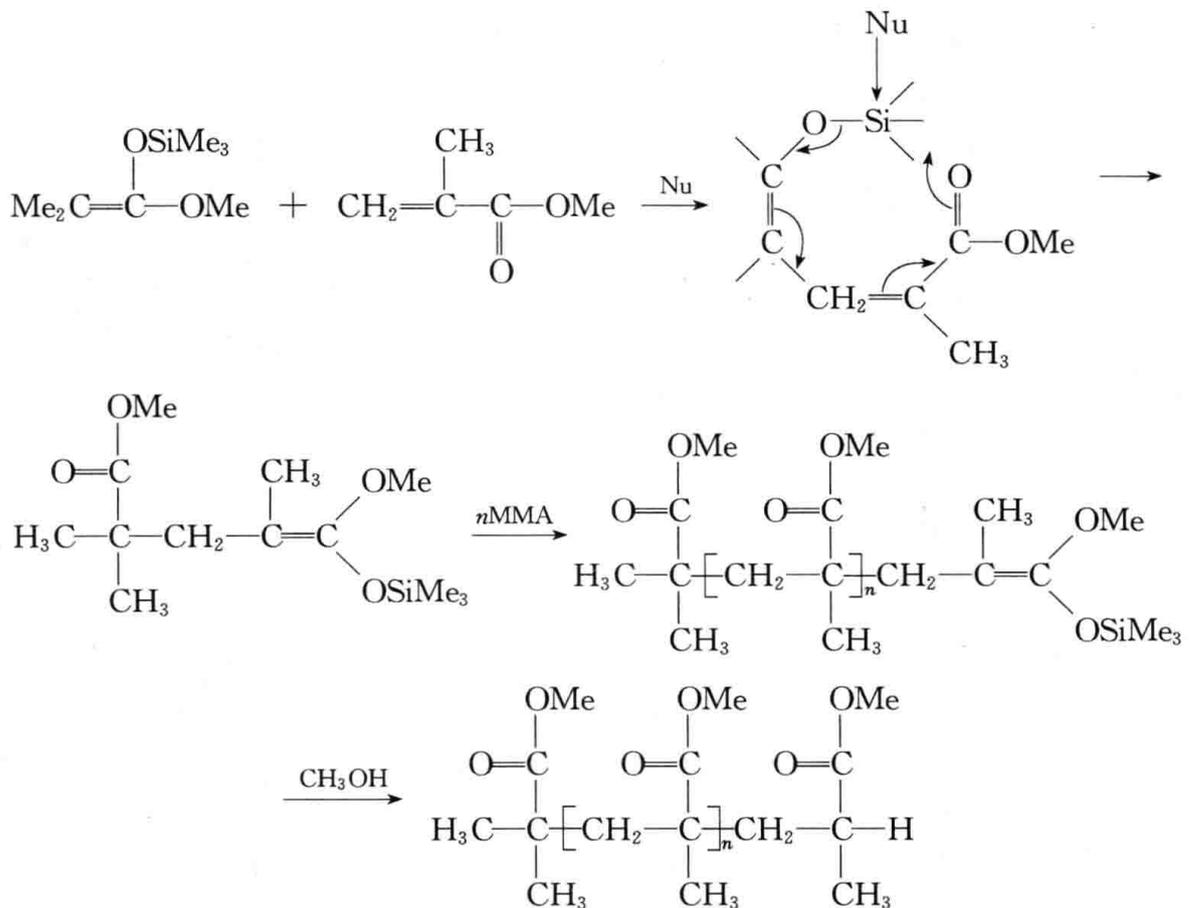
2) 基团转移聚合

虽然活性阴离子聚合能够合成出相对分子质量可控的、相对分子质量分布极窄 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 1$) 的聚合物, 并且能设计合成具有各种末端功能团的均聚物或嵌段共聚物等, 第一个实现控制聚合的理想, 但由于碳阴离子活性极高, 仅适用于非极性单体。对于极性单体, 为抑制副反应, 聚合必须在极低温度下进行, 但仍难以达到控制聚合的效果。1983 年杜邦公司的韦伯斯特 (Webster) 等报道了基团转移聚合 (group transfer polymerization, GTP) 的新技术。这是通过有机化学中的迈克尔 (Michael) 反应进行的一种新聚合反应。用此聚合技术, 使极性的甲基丙烯酸甲酯单体在室温下聚合成为具有设计的相对分子质量和窄的相对分子质量分布的聚合物, 并且也成功地合成出依分子设计的嵌段共聚物。此发现是自 1956 年发现活性聚合以

来第一个最重要的成果。

GTP 的反应机理随所用催化剂类型而有所不同。对于用阴离子型催化剂的 GTP, 目前普遍认为其反应本质接近阴离子聚合, 也属连锁聚合机理。对 MMA 的 GTP 研究最为充分, 下面以它为例来讨论 GTP 机理。

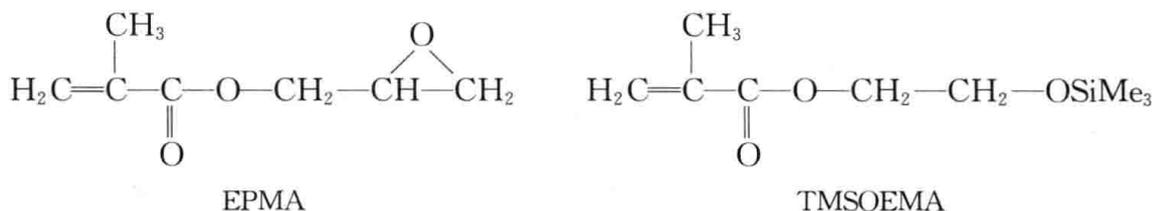
在路易斯酸催化剂存在下, 甲基三甲基硅缩异丁烯酮(MTS)之类的硅烷基烯酮缩醛类化合物引发剂与单体进行迈克尔加成, 生成末端仍为三甲基硅缩烯酮结构的产物, 它像引发剂一样继续与单体发生加成而生成高分子链。



无论是引发还是增长反应, 整个聚合过程的每一步都是引发剂或增长链末端的一个特定基团[此例中为(CH₃)₃Si 基团]向单体转移的过程。这个特定基团起着活性传递体的作用, 因此称为基团转移聚合。若要终止其活性, 可以加甲醇等带活泼氢的化合物为终止剂, 使硅烷基脱落而获得结构非常接近理想的聚合物, 聚合物末端为氢原子。现已确证, 基团转移聚合存在链终止反应, 属“可控聚合”类。

适合基团转移聚合技术的单体是极性单体, 主要是一些 α, β-不饱和酯、酮、腈和二取代的酰胺等。可用通式 H₂C = CR'X 表示, 其中 R' = H、CH₃, X = -COOR、-CONH₂、-COR、-CN。R 可为一般烷基基团, 也可为含烯基、芳环或咪唑等特殊基团的烃基或长链状基团。研究得最多的是(甲基)丙烯酸酯类单体, 其中 MMA 的活性最大。对于一些特殊结构的单体, 用 GTP 技术可制得有特殊意义的聚合物。例如, CH₂=C(CH₃)-C(O)-OCH₂CH=CH₂ 单体, 若采用自由基等其他连锁聚合, 难免发生交联反应, 而用 GTP 技术则无此忧, 因为依特定基团转移规律, 聚合后单体单元中的烯丙基不会发生聚合。同样, 甲基丙烯酸环氧丙酯(EPMA)在 0℃ 以下进行 GTP 反应, 也可以保留环氧基不变, 可作为环氧树脂。另外, 凡

含活泼氢的化合物均干扰 GTP, 当其量大和引发剂浓度小时, 将中止链增长。因此, (甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸羟乙酯不能直接进行 GTP。但是, 通过使用在聚合物生成后可移去的遮蔽基团则能解决此问题。例如, 用 TMSOEMA 作为单体, 这种特殊单体聚合后经水解就获得具有纯净的含($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)侧基的聚合物, 这是一种很有用的亲水性的透明高分子材料。



由于 GTP 的引发剂极易被含活泼氢的化合物分解, 所以与阴离子聚合一样, 要求体系不能有质子化合物存在, 反应设备必须干燥, 在惰性气体保护下或真空下反应。

GTP 虽然也可以进行本体聚合, 但由于反应十分迅速, 反应热难以除去而导致聚合失控, 甚至爆聚。因此, 一般都采用溶液聚合法, 所用溶剂随催化剂类型而定。用阴离子型催化剂时, 常采用醚类溶剂, 如四氢呋喃、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 CH_3CN 等, 也可用甲苯; 当用路易斯酸为催化剂时, 则用卤代烃和芳烃, 如 CH_2Cl_2 、 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、甲苯等。

采用 GTP 技术时, 根据单体种类和催化剂活性, 反应温度可在 $-100\sim 150^\circ\text{C}$ 变化。对于甲基丙烯酸酯类单体, 最适宜温度为室温至 50°C , 而对丙烯酸酯类, 由于活性较大, 反应温度在 0°C 或稍低为好。实验发现, 催化剂类型和聚合温度对聚合产物的立规结构有一定影响。

基团转移聚合在室温下进行, 条件温和, 相对分子质量可由单体和引发剂用量的比控制, 加入第二单体可形成嵌段共聚物, 也可用不同的链终止剂合成不同端基的遥爪聚合物以及星形高分子、梯形高分子等, 最大的特点是可使丙烯酸酯类单体进行活性聚合, 最大的弱点是不能使无酯类取代基团的单体(如苯乙烯、丁二烯)发生聚合反应。

GTP 是 20 世纪 80 年代最热门的活性聚合研究课题, 但因其存在前述的弱点及价格昂贵, 难以工业化大规模生产, 已不具有很大魅力。

2. 活性自由基聚合

基于绝大多数有商业价值的产品是由自由基聚合反应而得这样一个事实, 可以说, 自由基活性/可控聚合的研究与发展决定着整个活性聚合研究的取向、前途及命运。也只有活性与可控自由基聚合大规模工业化, 才能充分体现活性聚合的意义和作用。

但是, 与其他活性聚合相比, 自由基活性聚合非常困难, 其主要症结有两个: ①与阴离子和阳离子不同, 自由基反应活性种本身之间会发生难以避免的歧化终止和偶合终止反应, 这些终止反应趋于分子扩散速率, 其终止速率常数为 $10^6\sim 10^8\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$, 比相应的链增长速率常数高四五个数量级; ②大多数自由基引发剂在常用的条件下分解速率极低, 半衰期以小时计, 因此一般来说, 聚合增长反应比链引发反应快, 导致相对分子质量分布宽。为了解决这些问题, 20 世纪 70~80 年代, 主要采用非均相体系的物理方法, 如特殊条件下的固相聚合、沉淀聚合、乳液聚合等“包埋”住自由基, 使其稳定和抑制终止反应。然而, 这些方法只有个别成功的实例, 难以推广。

本节先从动力学出发, 定性阐述实现“可控自由基聚合”的基本思路及对策。

通过前面的学习已经知道, 自由基聚合的增长反应是自由基浓度的一级反应, 而其链终止

反应则是自由基浓度的二级反应。链终止速率与链增长之比可用式(3-56)表示:

$$\frac{R_t}{R_p} = \frac{k_t[P\cdot]}{k_p[M]} \quad (3-56)$$

式中, R_p 、 R_t 、 k_p 、 k_t 、 $[P\cdot]$ 和 $[M]$ 分别为增长速率、终止速率、增长速率常数、终止速率常数、自由基瞬时浓度和单体瞬时浓度。

已知 k_t/k_p 为 $10^4 \sim 10^5$, 因此 R_t/R_p 取决于自由基浓度与单体浓度之比。对自由基本体聚合而言, $[M]_0$ (初始单体浓度) 大约是 10 mol/L , 因此即使有 90% 的单体转化为聚合物, 瞬时单体浓度也约为 1 mol/L 。由此可见, R_t/R_p 值的大小取决于体系中瞬时自由基浓度 ($R_t/R_p \approx 10^4 [P\cdot]$)。

不难看出, 体系中的自由基浓度控制得越低, 则 R_t/R_p 值越小, 其物理意义是相对于链增长反应而言, 链终止反应对整个聚合反应的贡献越小, 越接近活性聚合的条件。当然, 自由基活性种浓度不能无限低, 否则增长速率也太小。

此时, 有两个问题需要解决: 一是如何自聚合反应开始到反应接近终止, 控制如此低的活性种浓度; 二是在如此低的反应活性种浓度的情况下, 聚合物的聚合度将会是 $\bar{X}_n = [M]_0/[P\cdot] = 10/10^{-8} = 10^9$ (本体聚合), 聚合度大却不能设计。因此, 现在的关键是如何同时人为地控制聚合物的聚合度。

解决上述两个问题的一种有效的方法是建立一个可逆的反应:



其原理简述如下: 如果在聚合反应体系中加入一定量可以人为控制的反应物 X, 此反应物 X 不可引发单体聚合及发生其他类型的反应, 但可与自由基 $P\cdot$ 迅速作用(减活反应), 生成一个不引发单体聚合的“休眠种” $P-X$, 而且此休眠种在实验条件下可均裂为增长自由基及 X。不难看出, 体系中存在的自由基活性种浓度将取决于三个参数: 反应物 X 的浓度、减活速率常数 k_d 及活化速率常数 k_a 。其中, 反应物 X 的浓度是可以人为控制的。这就解决了上段提出的第一个问题。研究表明, 若式(3-57)所示的减活及活化转换速率很快(一般不小于链增长速率), 在活性种浓度很低的情况下, 聚合物聚合度将不由 $P\cdot$ 而由 $P-X$ 的浓度决定。

$$\bar{X}_n = \frac{n[M]_0 C\%}{[P-X]} \quad (3-58)$$

由此可见, 具有快速平衡反应的式(3-57)借助于 X, 不但使体系自由基浓度控制得很低, 而且可以控制所得聚合度。因此, 可控自由基聚合成为可能。

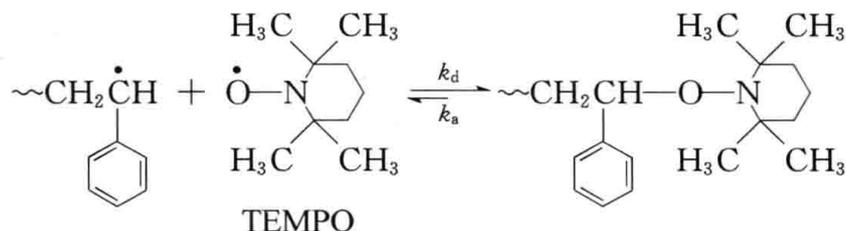
由于上述所列的方法只改变了自由基活性种的浓度而没有改变其本质, 所以式(3-57)所代表的只能是可控聚合, 而不是真正的活性聚合。

从概念上容易理解式(3-57)的涵义, 可实践上并不是那么简单。几十年来, 人们只发现了少数几类有效的 X。下面简要介绍研究得较充分的氮氧稳定自由基控制的自由基聚合(stable free radical polymerization/nitroxide mediated polymerization, SFRP/NMP)和原子转移自由基聚合(atom transition radical polymerization, ATRP, 详见“小知识”)。此外, 还有可逆加成-裂解链转移自由基聚合(reversible addition-fragmentation chain transfer radical polymerization, RAFT)。

经过三四十年的努力, 活性自由基聚合于 1993 年取得重大突破。在澳大利亚研究人员半

成功的基础上(主要是没有选择好实验单体及条件),加拿大Xerox公司研究小组首先报道了2,2,6,6-四甲基-1-氧化哌啶(TEMPO)/BPO(1:1)引发苯乙烯高温(120℃)本体聚合为活性聚合。这是有史以来第一例活性自由基聚合体系。TEMPO是氮氧自由基(RNO·)的代表,属于稳定自由基,一般可用作自由基捕捉剂或阻聚剂,也能与活性链自由基P·结合成共价休眠种,而非死链,而共价休眠种又能逆均裂成链自由基,再继续增长。

在TEMPO或TEMPO/BPO(物质的量之比为1:1.2)引发体系存在下,苯乙烯在120℃以上聚合,所得产物相对分子质量随转化率而线性增加, \bar{M}_w/\bar{M}_n 为1.15~1.3,显示出活性聚合的特征。无BPO时,苯乙烯进行热聚合;TEMPO可加速BPO分解成初级自由基,活化能为40kJ/mol,远低于BPO单独的分解活化能(120kJ/mol)或热引发活化能。初级自由基引发单体聚合而增长。增长链自由基迅速被TEMPO捕捉,偶合成共价休眠种。在较高温度下,休眠种均裂成链自由基,进一步与单体加成而增长;均裂另一产物RNO·又能与新的链自由基终止成休眠种。如此反复进行下去,使聚合度不断增加,最终形成高相对分子质量聚合物。



该法只适用于苯乙烯及其衍生物等少数几种单体,可供选用的单体有限,TEMPO价格昂贵,聚合速率低,这些都是该法的缺点,有待进一步研究和改进。

知

识

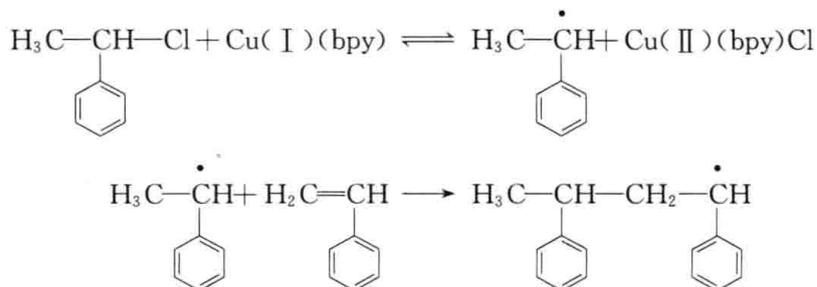
小

原子转移自由基聚合

1995年,王锦山博士在美国卡内基梅隆(Carnegie-Mellon)大学做博士后时与马蒂加茨吾斯基(Matyjaszewski)教授首次发现了一种称为“原子转移自由基聚合”的新聚合方法,实现了真正意义上的活性自由基聚合,轰动了高分子合成化学和工业界。

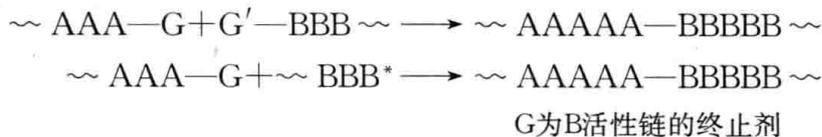
原子转移自由基聚合(ATRP)的基本原理其实是通过一个交替的“促活-失活”可逆反应使得体系中的自由基浓度处于极低,迫使不可逆终止反应降到最低程度,从而实现活性/可控自由基聚合。

例如,以活泼的有机卤化物1-氯代-1-苯基乙烷为引发剂,过渡金属卤化物Cu(I)为催化剂,2,2'-联二吡啶(bpy)为配体,在130℃下进行苯乙烯本体聚合3h,产率达95%。不仅得到窄相对分子质量分布的聚苯乙烯,而且实测出的聚苯乙烯的相对分子质量非常接近理论计算值。当加入第二种单体(丙烯酸甲酯)时,获得了嵌段共聚物,表明ATRP具有明显的活性聚合特性。



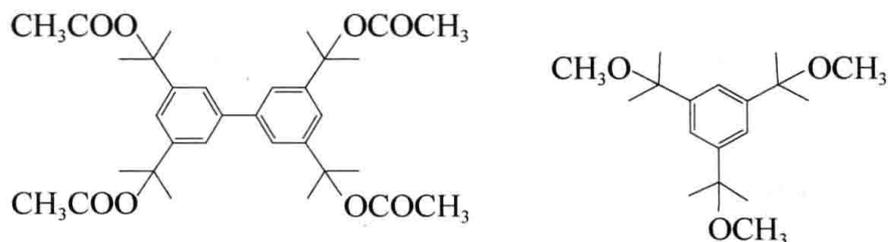
3) 偶联法

分别进行 A、B 两单体的活性聚合,合成带有反应性官能团 G 和 G' (两者可偶合) 的末端官能化聚合物,再偶联或用末端官能化的 A 聚合物终止 B 的活性聚合链。

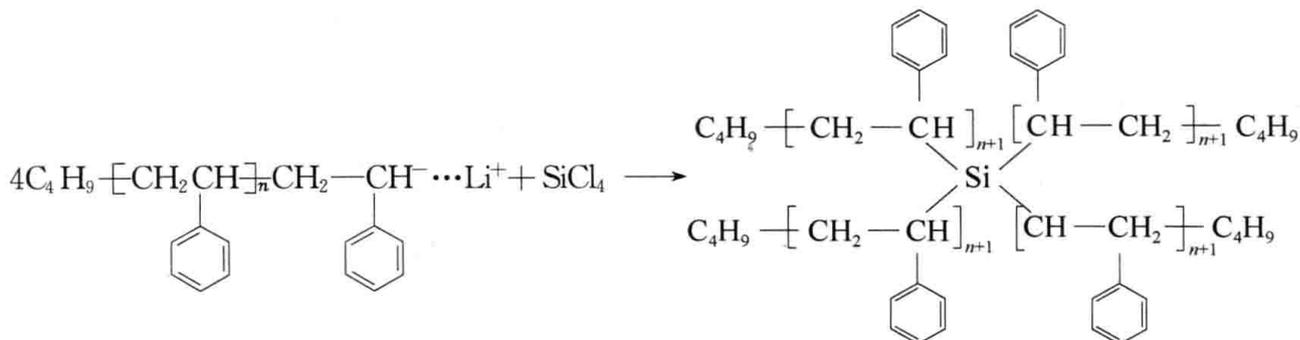


4. 星形聚合物的合成

(1) 多官能团引发剂引发活性聚合。例如,下列引发剂与 BCl_3 组成引发体系引发异丁烯聚合:



(2) 利用多官能团偶联剂(终止剂)使线形活性聚合物链偶联。例如,用 SiCl_4 终止苯乙烯的阴离子活性聚合。用类似的方法还可以合成接枝和梳形共聚物。



知

识

小

刷形聚合物和高分子构筑

刷形聚合物是由大量聚合物链的一端连接在一条线性的聚合物链或聚合物棒上形成的。当线形聚合物链上所连接的聚合物支链密度足够大时,支链与支链之间的排列很紧密,又因为支链的一端连接在线形聚合物链上,而另一端能自由伸缩,聚合物支链被迫向与线形聚合物链垂直的方向伸展进而避免链与链间的重叠与缠结,所以形成了类似试管刷的结构(图 3-25)。

刷形聚合物的制备方法总体上有三种策略(图 3-26):“grafting through”、“grafting onto”和“grafting from”。

“grafting through”方法采用大分子单体之间的聚合,可以是同种大分子单体之间均聚合,也可以是不同大分子单体之间共聚合。聚合的方法主要有自由基聚合、活性阴离子聚合、活性自由基聚

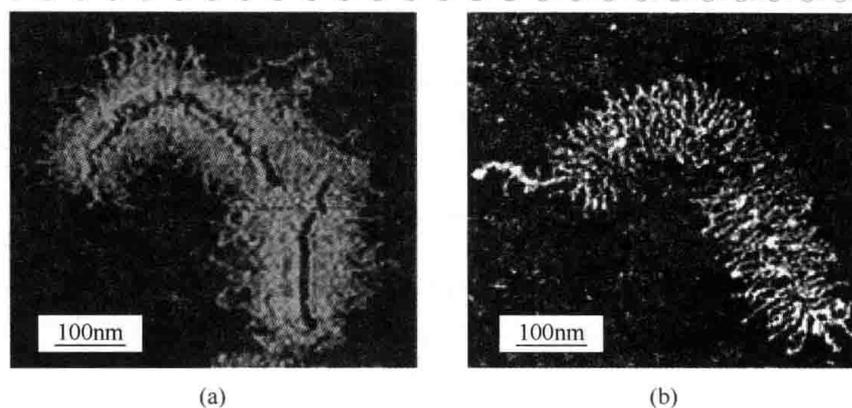


图 3-25 刷形聚合物的微观结构(AFM 照片)

(a) 刷形的聚丙烯酸丁酯;(b) 刷形的蛋白多糖

(引自:Lee H, Pietrasik J, Sheiko S S, et al. 2010. Prog Polym Sci, 35: 24-44)



图 3-26 刷形聚合物的制备方法

(引自:Sheiko S S, Sumerlin B S, Matyjaszewski K. 2008. Prog Polym Sci, 33: 759-785)

合等。“grafting onto”方法是首先合成具有反应性官能团的聚合物主链及侧链,然后通过两官能团之间的化学反应,将聚合物侧链引入聚合物主链上。两种聚合物之间的反应通常采用亲核取代反应、“click”反应。“grafting from”方法一般是在聚合物主链上引入引发剂基团,通过它引发另一种单体的聚合,生长出另一种聚合物侧链。一般来说,常采用阴离子聚合、ATRP 或 RAFT 方法合成一个链长可控的主链,然后通过化学反应将引发剂基团引到主链骨架上,合成大分子引发剂;再通过阴离子聚合或活性/可控自由基聚合反应合成聚合物刷支链。

高度支化的聚合物分子,如星形、刷形及超支化分子,由于其结构与线型聚合物分子不同,因此它们的物理和化学性质与结构类似的线型聚合物有很大区别。与相同相对分子质量的线型聚合物相比,刷形聚合物在良溶剂中体积较小。与相对分子质量相同的线型聚合物相比,刷形聚合物的形态不同,在溶剂中呈单个分布,不存在链与链之间的缠结现象;由于支链间体积排斥作用,刷形聚合物的主链在溶剂中处于延展状态。这类分子在包覆、挤出、封装、纳米材料和海洋驱油等领域具有广阔的应用前景。

从图 3-27 可以进一步看到,刷形聚合物实际上只是特例,聚合物构筑成的分子微观世界是多么琳琅满目。

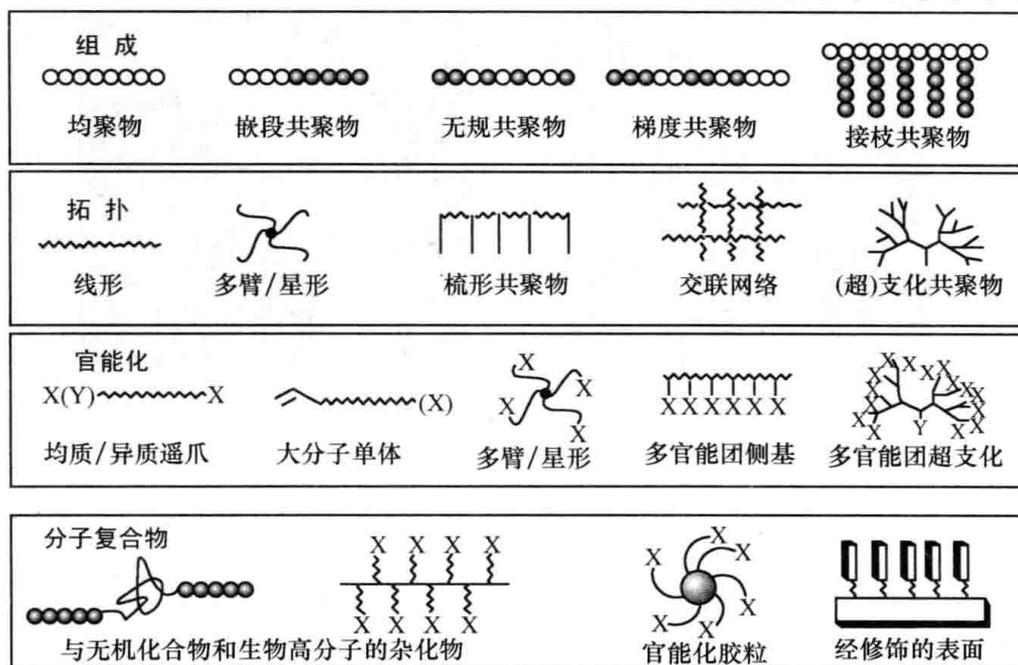


图 3-27 通过 ATRP 制备可控的各类组成、拓扑结构、官能化和分子复合物

3.6 链式共聚合反应

3.6.1 引言

由一种单体进行的链式聚合反应称为均聚合反应,所形成的高分子链由一种单体单元组成,其产物称为均聚物。由两种或两种以上单体进行的链式聚合反应称为共聚合反应,所形成的聚合物含有两种或多种单体单元,相应地,其产物称为共聚物。对二元共聚的理论已研究得相当详细,三元共聚动力学和组成问题则相当复杂。三元以上的共聚只限实际应用,理论上的定量分析较少。

共聚合这一名称多用于链式聚合,根据活性链形式不同,共聚合反应分为自由基共聚、离子共聚和配位共聚等。本节着重介绍研究得比较成熟的自由基共聚。

根据大分子的微结构,共聚物有无规(无序)共聚物(random copolymer)、交替共聚物(alternating copolymer)、嵌段共聚物(block copolymer)和接枝共聚物(graft copolymer)四种类型(结构示意图见 1.5.1)。无规共聚物和交替共聚物呈均相,由一般的共聚反应制得,将在本节进行详细讨论。嵌段共聚物和接枝共聚物往往呈非均相,有点类似共混体系,嵌段共聚物的合成已在 3.5 节做过介绍,接枝共聚物的合成在第 5 章介绍。

共聚物的命名原则是将两单体名称以短横线相连,前面冠以“聚”字,如聚丁二烯-苯乙烯,或称为丁二烯-苯乙烯共聚物。国际命名法中常在两单体之间插入-co, -alt-, -b-, -g-分别代表无规,交替,嵌段,接枝。无规共聚物名称中前一单体为主单体,后为第二单体。嵌段共聚物名称中的前后单体则代表单体聚合的次序。接枝共聚物中前单体 M_1 为主链,后单体 M_2 则为支链。

对于共聚合的研究,无论在实际应用或理论研究上都具有重要意义。均聚物种类有限,共聚可以改变大分子的结构和性能,增加品种,扩大应用范围。共聚可以改进的性能包括机械强度、弹性、塑性、柔软性、玻璃化温度、塑化温度、熔点、溶解性能、染色性能和表面性能等。性能改变的程度与第二、三单体的种类、数量以及排列方式有关。表 3-11 是典型共聚物改性的例子。

表 3-11 典型共聚物改性的例子

主单体	第二单体	改进的性能及主要用途
乙烯	乙酸乙烯酯	增加柔性,软塑料,可供作聚氯乙烯共混料
乙烯	丙烯	破坏结晶性,增加柔性和弹性,乙丙橡胶
异丁烯	异戊二烯	引入双键,供交联用,丁基橡胶
丁二烯	苯乙烯	增加强度,通用丁苯橡胶
丁二烯	丙烯腈	增加耐油性,丁腈橡胶
苯乙烯	丙烯腈	提高抗冲强度,增韧塑料
氯乙烯	乙酸乙烯酯	增加塑性和溶解性能,塑料和涂料
四氟乙烯	全氟丙烯	破坏结构规整性,增加柔性,特种橡胶
甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	改善流动性能和加工性能,塑料
丙烯腈	丙烯酸甲酯和衣康酸	改善柔软性和染色性能,合成纤维
马来酸酐	乙酸乙烯酯或苯乙烯	改进聚合性能,用作分散剂和织物处理剂

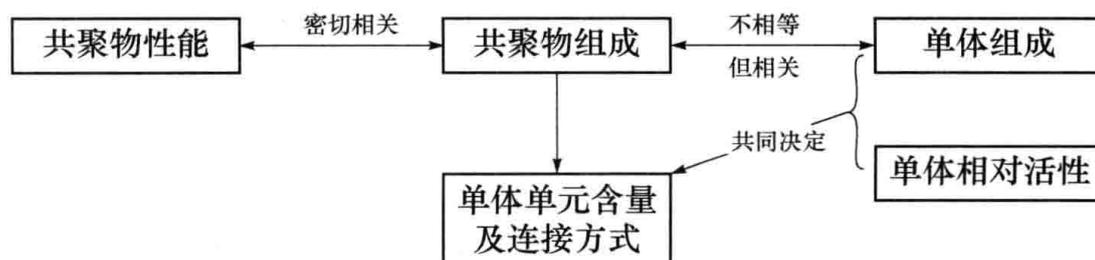
乙丙橡胶由配位聚合合成,丁基橡胶由阳离子聚合制得,其他均由自由基共聚合成。有些烯类单体(如马来酸酐)难以均聚,却易与苯乙烯或乙酸乙烯酯共聚,该共聚物可用作织物处理剂和悬浮聚合分散剂。这就扩大了合成聚合物的原料范围。

在理论上,通过共聚研究,可以测定单体、自由基、碳阳离子、碳阴离子的活性,进一步了解单体活性与结构的关系。

在均聚反应中,聚合速率、平均相对分子质量、相对分子质量分布是要研究的三项重要内容。在共聚反应中,共聚物组成和序列分布上升为首要问题。

3.6.2 共聚合方程与竞聚率

共聚物的性能与其组成有密切关系,但通常两种单体共聚时,由于其化学结构不同,两者活性也有差异,因此共聚物组成与单体配料组成往往不同。在共聚过程中,先后生成的共聚物组成不一致,因此有些体系后期有均聚物产生。共聚物组成一般随转化率而变,存在组成分布和平均组成问题。有时还会遇到容易均聚的两种单体难以共聚,以及不易均聚的单体却能共聚的情况。所有这些都需对共聚物组成与原料组成间关系的基本规律进行研究,而共聚物组成,包括瞬时组成、平均组成、序列分布,则是共聚研究中的核心问题。可以用以下框图简要说明共聚物的合成、结构与性能之间的复杂关系。



二元共聚产物的组成(单体单元的含量)与单体组成及单体相对活性之间的关系可以由共聚动力学推导出来。

共聚反应的反应机理与均聚反应基本相同,包括链引发、链增长、链转移和链终止等基元反应,但在链增长过程中其增长链活性中心是多样的。因此,用动力学法推导共聚物组成方程时,需作下列假设:

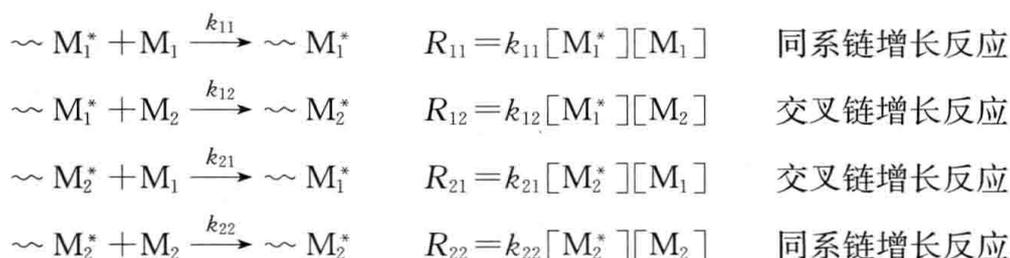
(1) 活性中心的反应活性与链的长短无关,也与前末端(倒数第二)单体单元无关,仅取决于末端单体单元。以二元共聚反应为例,当两种单体 M_1 和 M_2 共聚时,可形成两种增长链活性中心,一种以 M_1 为链端活性中心 M_1^* ,一种以 M_2 为链端活性中心 M_2^* 。

(2) 无解聚反应,即不可逆聚合。

(3) 聚合产物相对分子质量很大时,可忽略链引发和链转移反应的单体消耗,即单体仅消耗于链增长反应,因此共聚物的组成仅由链增长反应决定。

(4) 假设共聚反应是一个稳态过程,即总的活性中心的浓度 $[M_1^* + M_2^*]$ 恒定, $[M_1^*]$ 和 $[M_2^*]$ 的消耗速率等于 $[M_1^*]$ 和 $[M_2^*]$ 的生成速率,并且 M_1^* 转变为 M_2^* 的速率等于 M_2^* 转变为 M_1^* 的速率。

这样,根据假设(1),二元共聚时有 2 种引发、4 种增长、3 种终止反应,其中 4 种链增长反应及增长速率方程如下:



其中, R_{11} 和 k_{11} 分别代表增长链活性中心 M_1^* 和单体 M_1 反应的增长速率和增长速率常数,其余类推; $[M_1^*]$ 和 $[M_1]$ 分别代表增长链活性中心 M_1^* 和单体 M_1 的浓度,其余类推。

根据共聚物聚合度很大的假设,单体消耗于引发的比例很少,可以忽略不计。 M_1 、 M_2 的消失速率或进入共聚物的速率仅取决于链增长速率,则

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} = k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (3-59)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} = k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2] \quad (3-60)$$

两单体消耗速率比等于两单体进入共聚物的速率比(m_1/m_2):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11} [M_1^*] [M_1] + k_{21} [M_2^*] [M_1]}{k_{12} [M_1^*] [M_2] + k_{22} [M_2^*] [M_2]} \quad (3-61)$$

根据假设(4), M_1^* 转变成 M_2^* 和 M_2^* 转变成 M_1^* 的速率相等,即

$$k_{12} [M_1^*] [M_2] = k_{21} [M_2^*] [M_1] \quad (3-62)$$

由式(3-62)解出 $[M_2^*]$,代入式(3-61),消去 $[M_1^*]$,并令

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

经简化整理得共聚方程:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (3-63)$$

式中, r_1 和 r_2 分别为均聚和共聚链增长速率常数之比, 称为竞聚率(reactivity ratio)。

共聚合方程表明某一瞬间所得共聚产物的组成与单体组成的定量关系, 也称为共聚物组成微分方程。竞聚率 r_1 、 r_2 是影响该定量关系的重要参数。

为了研究方便, 多数情况下采用摩尔分数表示两单体的投料比, 设 f_1 、 f_2 分别为原料单体混合物中 M_1 、 M_2 的摩尔分数, F_1 、 F_2 分别为同一瞬间共聚物分子中两单体单元含量的摩尔分数, 则

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

分别代入共聚物组成微分方程, 得到以摩尔分数表示的共聚物组成微分方程:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3-64)$$

式(3-63)和式(3-64)在不同场合选用, 各有方便之处。

例 3-3 氯乙烯(M_1)与乙酸乙烯酯(M_2)60°C 自由基共聚, $r_1 = 1.68$, $r_2 = 0.23$ 。当乙酸乙烯酯的浓度为 15%(质量分数)时, 对应的共聚物组成 F_1 是多少?

解 $f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = \frac{85\%/62.5}{85\%/62.5 + 15\%/86} = 0.886$, $f_2 = 0.114$, 则

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = \frac{1.68 \times 0.886^2 + 0.886 \times 0.114}{1.68 \times 0.886^2 + 2 \times 0.886 \times 0.114 + 0.23 \times 0.114^2} = 0.932$$

3.6.3 共聚行为类型及共聚物组成曲线

式(3-64)表示共聚物瞬时组成 F_1 是单体组成 f_1 的函数, 可用相应的组成曲线 F_1 - f_1 表示。影响两者关系的主要参数是竞聚率 r_1 、 r_2 。竞聚率数值可以在很广的范围内变动, 共聚行为或组成曲线也就有较大的差异。

在分析共聚行为以前, 有必要预先了解一下典型竞聚率数值的物理意义。

竞聚率 $r_1 = k_{11}/k_{12}$, 表示以 M_1^* 为末端的增长链加本身单体 M_1 与加另一单体 M_2 的反应能力之比, M_1^* 加 M_1 的能力为自聚能力, M_1^* 加 M_2 的能力为共聚能力, 即 r_1 表征了 M_1 单体的自聚能力与共聚能力之比。

r_1 表征了单体 M_1 和 M_2 分别与末端为 M_1^* 的增长链反应的相对活性, 它是影响共聚物组成与原料单体混合物组成之间定量关系的重要因素。

$r_1 = 0$, 表示 $k_{11} = 0$, 活性端基只能加上异种单体。

$r_1 = 1$, 表示 $k_{11} = k_{12}$, 即当两单体浓度相等时, M_1^* 与 M_1 和 M_2 反应发生链增长的概率相等。

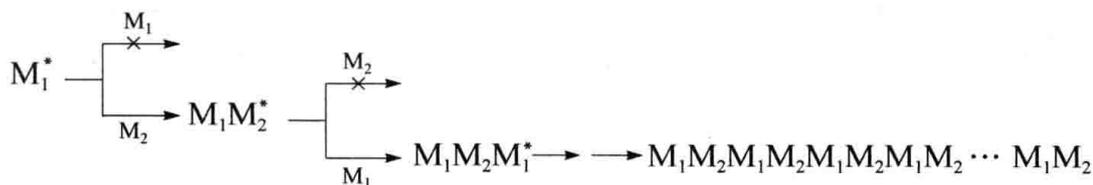
$r_1 = \infty$, 表示只能均聚, 不能共聚, 实际上尚未发现这种特殊情况。

$r_1 < 1$, 活性端基能加上两种单体, 但更有利于加上异种单体; $r_1 > 1$ 则易加上同种单体。

根据两种单体的竞聚率 r_1 、 r_2 及其乘积, 可将二元共聚合反应分为以下几类, 各自有其特征的 F_1 - f_1 曲线。

1) 交替共聚($r_1=r_2=0$)

$r_1=r_2=0$, 即 $k_{11}/k_{12}=0, k_{22}/k_{21}=0$, 表明两单体均不会发生自聚, 只能共聚, 也就是 M_1^* 只会与 M_2 反应, M_2^* 只会与 M_1 反应, M_1 和 M_2 交替与活性链末端反应生成交替共聚物, 这种类型的共聚反应为交替共聚反应。



由 F_1-f_1 摩尔分数共聚方程可见, 无论 f_1 为多少, 结果均为

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 \quad F_1 = 0.5$$

上式在 F_1-f_1 图中代表一条水平线, 与 f_1 值无关。含量少的单体消耗完毕, 共聚合就停止。留下多余的另一单体, 不再共聚合。两种单体形成电荷转移配合物时, 如马来酸酐和乙酸-2-氯烯丙基酯属于上述情况。

若某一竞聚率 $r_2=0$, 另一竞聚率 $r_1>0$, 不能忽略, 则式(3-63)可简化为

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (3-65)$$

当 $[M_2]$ 过量很多时, $r_1[M_1]/[M_2] \ll 1$, 才形成组成为 1:1 的共聚物。 M_1 耗尽后, 聚合也就停止。若 $[M_1]$ 和 $[M_2]$ 不相上下, 则共聚物中 $F_1 > 50\%$ 。 60°C 苯乙烯 ($r_1=0.01$) 和马来酸酐 ($r_2=0$) 共聚是这方面的例子。

交替共聚物瞬时组成与单体组成的关系变化情况如图 3-28 所示。

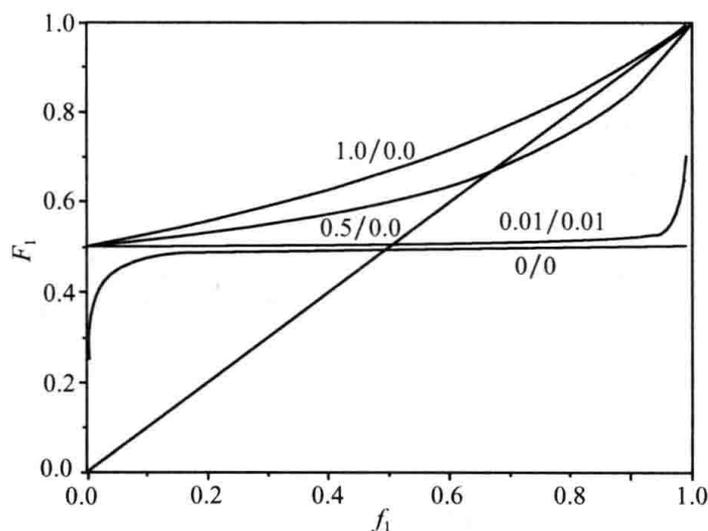


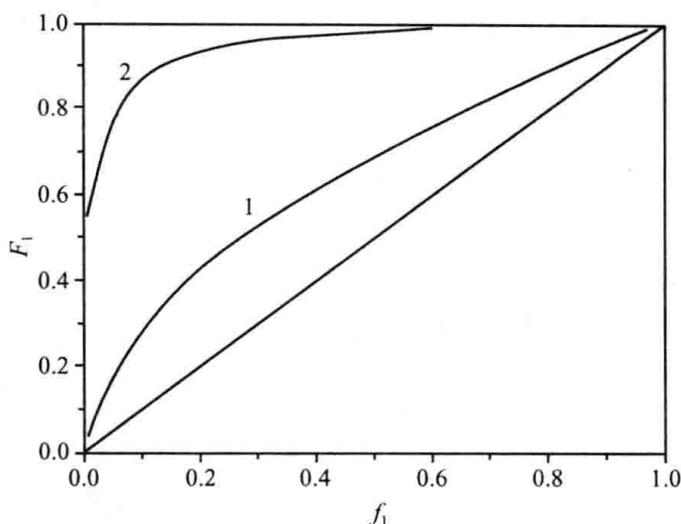
图 3-28 交替共聚曲线
曲线上数值为 r_1/r_2

2) 理想共聚($r_1r_2=1$)

理想共聚又可分以下两种情况:

(1) $r_1=r_2=1$ 。

两种单体自聚与共聚的倾向相等, 在这一条件下, 无论配比和转化率如何, 共聚物组成和单体组成完全相同, $F_1=f_1$, 共聚物组成曲线为一对角线, 可称为理想恒比共聚或理想恒分共


 图 3-30 $r_1 r_2 \neq 1$ 的非理想共聚体系的 F_1-f_1 曲线

1. 氯乙烯($r_1=1.68$)与乙酸乙烯酯($r_2=0.23$)的自由基共聚;
2. 苯乙烯($r_1=55$)与乙酸乙烯酯($r_2=0.01$)的自由基共聚

当 $r_1 \gg 1, r_2 \ll 1$ (或 $r_1 \ll 1, r_2 \gg 1$) 时, 得到的实际上是两种单体的均聚物, 如苯乙烯($r_1=55$)与乙酸乙烯酯($r_2=0.01$)的自由基共聚属于这一类(图 3-30 曲线 2), 聚合前期产物是含有少量乙酸乙烯酯单元的聚苯乙烯, 后期产物是纯聚乙酸乙烯酯。若 r_1 (或 r_2) 特别大, 而 r_2 (或 r_1) 接近于 0, 则实际上只能得到 M_1 (或 M_2) 的均聚物。

(2) $r_1 < 1, r_2 < 1$ 。

在这种情况下, 两种单体的自聚倾向小于共聚倾向, 得到的共聚物为无规共聚物, 其显著特征是 F_1-f_1 曲线与对角线相交, 在此交点处共聚物的组成与原料单体投料比相同, 称为恒比点或恒分点(azeotropic point)。把 $F_1=f_1$ 代入摩尔分数共聚方程可求得恒分点处的单体投料比。

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \quad (3-67)$$

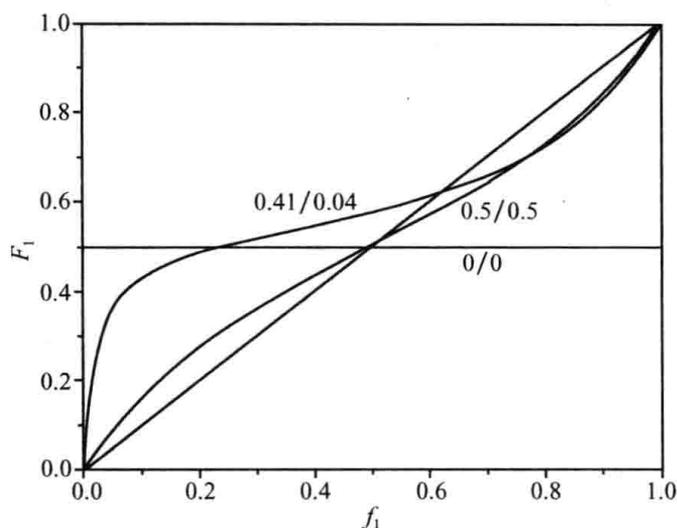
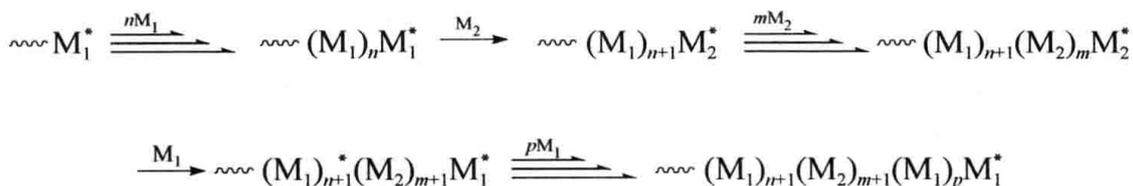
或

$$F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} \quad (3-68)$$

当 $r_1=r_2 < 1$ 时, 恒比点的 $F_1=f_1=0.5$, 共聚组成曲线相对于恒比点作点对称。这种情况只有少数例子, 如丙烯腈($r_1=0.83$)与丙烯酸甲酯($r_2=0.84$)共聚。当 $r_1 < 1, r_2 < 1, r_1 \neq r_2$ 时, 恒比点不再在 $F_1=0.5$ 处, 共聚曲线对恒比点不再呈点对称, 如图 3-31 的 0.41/0.04。这类例子很多, 如苯乙烯($r_1=0.41$)与丙烯腈($r_2=0.04$)共聚, 丁二烯($r_2=0.3$)与丙烯腈($r_2=0.2$)共聚等。

(3) $r_1 > 1, r_2 > 1$ 。

这种情况极少见于自由基聚合, 而多见于离子或配位共聚, 其 F_1-f_1 曲线也与对角线相交, 具有恒比点。只是曲线的形状与位置与 $r_1 < 1, r_2 < 1$ 的相反。这种情况下, 共聚单体对中的两种单体的自聚倾向都大于共聚, 形成“嵌段”共聚物, 链段的长短取决于 $r_1 r_2$ 的大小。但 M_1 和 M_2 的链段都不长, 很难用这种方法制得商品上的真正嵌段共聚物。

图 3-31 r_1, r_2 都小于 1 的非理想共聚体系的 F_1-f_1 曲线

例 3-4 今有下列单体对进行自由基共聚反应：①苯乙烯($r_1=0.52$)-甲基丙烯酸甲酯($r_2=0.46$)；②苯乙烯($r_1=0.8$)-乙烯基醚($r_2=3.2$)；③氯乙烯($r_1=0.3$)-偏二氯乙烯($r_2=3.2$)；④偏二氯乙烯($r_1=1.0$)-甲基丙烯酸甲酯($r_2=1.0$)。讨论：(1) 能否得到交替共聚物？(2) 有无恒比共聚点？此时聚合物组成如何？

解 (1) 均不能得到交替共聚物。(2) ④为理想恒比共聚，共聚物组成始终与单体配比相同，即 $F_1 = f_1 = 0.5$ ；①有恒比点， $F_1 = f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = \frac{1-0.46}{2-0.54-0.46} = 0.54$ 。

3.6.4 共聚产物组成控制

由共聚方程式求得的是瞬间的共聚物组成。随着聚合反应的进行，通常情况下，由于两种单体的聚合反应速率不同，共聚体系中两单体的物质的量之比随反应的进行而不断改变。所以，除恒比共聚外，共聚产物的组成也会随反应的进行而不断改变。

在 $r_1 > 1, r_2 < 1$ 的情况下，瞬时组成曲线如图 3-32 中曲线 1。起始单体组成为 f_1^0 ，对应的瞬时共聚物组成 $F_1^0 > f_1^0$ 。这就使得残留单体组成 f_1 递减，形成相应共聚物的组成 F_1 也在递减。组成变化方向如曲线 1 上箭头所示。在 $r_1 < 1, r_2 < 1$ 的情况下，瞬时组成曲线如图 3-32 中曲线 2， f_1 低于恒比组成时，共聚曲线处于恒比对角线的上方，共聚物组成的变化与上同。但 f_1 大于恒比组成时，曲线处于对角线的下方，形成共聚物的组成 F_1 将小于单体组成 f_1 ，结果 f_1, F_1 均随转化率增加而增大。因此，如果不加以控制，则得到的共聚产物的组成不是单一的，存在组成分布的问题。

由于共聚物的性能很大程度上取决于共聚物的组成及其分布，应用上往往希望共聚产物的组成分布尽可能窄，因此在合成时，不仅需要控制共聚物的组成，还必须控制组成分布。

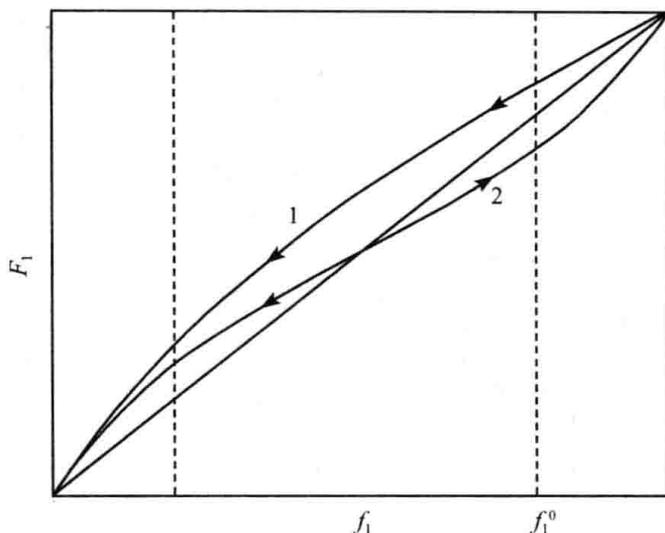


图 3-32 共聚物瞬时组成的变化方向

 1. $r_1 > 1, r_2 < 1$; 2. $r_1 < 1, r_2 < 1$

在已选定单体对的条件下,为获得窄的组成分布常用以下几种工艺。

1) 恒比点附近投料

对有恒比点的共聚体系(r_1 和 r_2 同时小于 1 或大于 1 的共聚体系),可选择恒分点的单体组成投料。

由于以恒比点单体投料比进行聚合,共聚物的组成 F_1 总等于单体组成 f_1 ,因此聚合反应进行时,两单体总是恒定地按两单体的投料比消耗于共聚物的组成,体系中未反应单体的组成也保持不变,相应地,共聚产物的组成保持不变。这种工艺适用于恒比点的共聚物组成正好能满足实际需要的场合。

2) 控制转化率的一次投料法

当 $r_1 > 1, r_2 < 1$,以 M_1 为主时,如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物($r_1 = 1.68, r_2 = 0.23$),工业上应用以氯乙烯为主,乙酸乙烯酯含量只要求 3%~15%,聚合结束的转化率一般在 90%以下,组成分布并不宽。又如,苯乙烯-反丁烯二酸二乙酯一类的共聚,配料在恒比附近,进行一次投料,控制一定转化率,均可获得组成比较均一的共聚物。如果要求组成更均一,则采用下法。

3) 补充单体保持单体组成恒定法

由共聚合方程求得合成所需组成 F_1 的共聚物对应的单体组成 f_1 ,用组成为 f_1 的单体混合物作起始原料,在聚合反应过程中,随着反应的进行连续或分次补加消耗较快的单体,使未反应单体的 f_1 保持在小范围内变化,从而获得分布较窄的预期组成的共聚物。这方面的例子很多,如氯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物等。

3.6.5 自由基共聚反应

大多数具有使用价值的共聚反应都是自由基共聚反应,这是由于:①能进行自由基共聚反应的单体多;②自由基共聚产物的组成控制比其他类型的共聚反应更容易;③适宜单体对的种类多且便宜易得。

1. 单体分子结构与反应性能的关系(定性解释)

单体结构与其竞聚率之间有着密切的关系,单体对某一自由基反应的活性大小是由单体

活性和自由基活性两者共同决定的,因此不同单体对同一种自由基或者是同一种单体对不同自由基具有不同的反应活性。

比较单体活性通常用比较 $1/r_1(k_{12}/k_{11})$ 值的方法。 $1/r_1$ 表示增长链末端自由基与同种单体反应的速率常数 $k_{11}(k_p)$ 和与异种单体反应的速率常数 k_{12} 的比值。一般越活泼的单体形成的自由基越不活泼。单体和自由基的活性之所以不同是由它们的结构即取代基的结构效应造成的,单体取代基的结构效应对单体活性的影响主要表现在以下三个方面。

1) 共轭效应

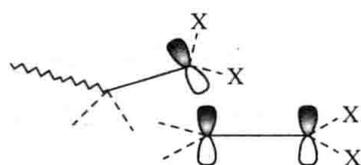
单体及其自由基的反应活性与其取代基的共轭效应密切相关。取代基的共轭效应越强,自由基越稳定,活性越小。取代基对自由基的共轭效应强弱如下:



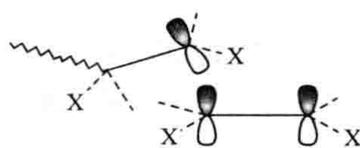
与之相反,取代基的共轭效应越强,单体的活性越高。

2) 位阻效应

自由基链增长反应常数 $k = Ae^{\Delta E/RT}$, 取代基的共轭效应主要影响其中的 ΔE 值,而其空间位阻效应则主要影响式中的 A 值。1,1-二取代单体由于链增长时采用头-尾加成方式,单体取代基与链自由基的取代基远离,相对于单取代单体,空间阻碍增加不大,但共轭效应明显增强,因此单体活性增大,如偏二氯乙烯的活性比氯乙烯高 2~10 倍;而 1,2-二取代单体不同,单体与链自由基加成时,两者的取代基靠得很近,位阻相应增大,因此单体活性下降,如 1,2-二氯乙烯的活性比氯乙烯低 2~20 倍。



1,1-二取代



1,2-二取代

3) 极性效应

取代基的极性也会影响单体和自由基的活性。例如,推电子取代基使烯烃分子双键带部分负电性;而吸电子取代基则使烯烃分子双键带部分正电性:



因此,带强推电子取代基的单体与带强吸电子取代基的单体组成的单体对由于取代基的极性效应,正负相吸,容易加成发生共聚,并且这种极性效应使得交叉链增长反应的活化能比自身链增长反应低,因而容易生成交替共聚物。

2. Q-e 概念(半定量解释)

竞聚率是共聚反应中的重要参数。通过实验测定,每一对单体就有一对竞聚率;100 种单体将构成 4950 对,全面测定 r_1, r_2 将不胜其烦,因此希望建立定量方程式来关联结构与活性的关系,然后估算竞聚率。

1947 年 Alfrey 和 Price 首次提出了半定量地并能计算不同单体对 r 值的 Q-e 方程,认为 M_1 和 M_2 自由基共聚的各链增长速率常数可用式(3-69)表示

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad (3-69)$$

式中, P_1 和 Q_2 分别为从共轭效应衡量自由基 $M_1 \cdot$ 和单体 M_2 的活性; e_1 和 e_2 分别为自由基 $M_1 \cdot$ 和单体 M_2 极性的度量。

假定单体及其自由基的 e 值相同, 即 e_1 代表 M_1 和 $M_1 \cdot$ 的极性, e_2 代表 M_2 和 $M_2 \cdot$ 的极性, 则可写出与式(3-69)相似的 k_{11} 、 k_{22} 、 k_{21} 表达式, 结果得到

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (3-70)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (3-71)$$

式(3-70)与式(3-71)相乘, 得

$$\ln(r_1 r_2) = -(e_1 - e_2)^2 \quad (3-72)$$

r_1 、 r_2 可由实验求得, 但式(3-72)有两个未知数, 无法求解, 因此规定苯乙烯的 $Q=1.0$, $e=-0.8$ 作为基准, 代入式(3-70)~式(3-72), 就可求得各单体的 Q 、 e 值。常用单体 Q 、 e 值可从有关手册中查到。在没有竞聚率实验数据的情况下, 可以由 Q 、 e 估算。

竞聚率的测定有一定实验误差, Q 、 e 方程中并没有包括位阻效应。从实验和理论基础两方面看来, 由 Q 、 e 估算竞聚率会有偏差。某一单体与不同单体共聚后测得的竞聚率, 用来计算 Q 、 e 值, 可能会有不同的数值。这是实验和理论两方面都不够完善所造成的。虽然如此, Q 、 e 方程仍不失为有价值的关联式。

Q 值大小代表共轭效应, 也就是表示单体转变成自由基的容易程度。例如, 丁二烯($Q=2.39$)和苯乙烯($Q=1.0$)的 Q 值较大, 易形成自由基。 e 值代表极性。吸电子基团使烯烃双键带正电性, e 为正值; 带有供电性基团的烯类单体 e 为负值。

根据各单体的 Q 、 e 值可预测未知单体对的共聚行为, 一般 Q 值相差很大的单体对难以共聚; Q 值高且相近的单体对较易发生共聚; Q 值和 e 值都相近的单体对之间易进行理想共聚; Q 值相同, e 值正负相反的单体对倾向于进行交替共聚。

例 3-5 根据以下各单体的 Q 、 e 值预测: (1) 哪个单体更易与丁二烯共聚? (2) 哪个单体更易与丁二烯形成交替共聚物?

	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯腈	丙烯酸甲酯	顺丁烯二酸酐	乙酸乙烯酯	丁二烯
Q	1.0	0.74	0.6	0.42	0.23	0.026	2.39
e	-0.8	0.4	1.2	0.6	2.25	-0.22	-1.05

答 (1) 苯乙烯; (2) 顺丁烯二酸酐。

3.6.6 离子型共聚反应

共聚合方程也可用于离子共聚合, 但离子共聚合反应由于存在抗衡离子与链增长活性之间的离解平衡, 因此比自由基共聚反应复杂, 现将离子型共聚与自由基共聚的不同处对照说明如下:

(1) 自由基共聚对单体的选择性较小, 离子共聚对单体有较高的选择性, 阳离子共聚限于有供电基的单体, 阴离子共聚则限于带吸电子基的单体, 因此能进行离子共聚的单体对比自由基共聚少得多。

(2) 同一对单体用不同机理的引发体系进行共聚时, 竞聚率和共聚物组成会有很大的差

别。以不同引发剂引发苯乙烯(M_1)和甲基丙烯酸甲酯(M_2)共聚为例:以 SnCl_4 为引发剂的阳离子聚合,所得共聚物中苯乙烯含量高;用 $n\text{-BuLi}$ 引发剂的阴离子聚合,所得共聚物中甲基丙烯酸甲酯含量高;而用过氧化苯甲酰为引发剂的自由基聚合,所获共聚物中两种单体含量相差不多。离子共聚的单体极性往往相近,有理想共聚的倾向,难以获得交替共聚物,相反容易得到嵌段共聚物,有时甚至只能得到均聚物的混合物。

(3) 在自由基共聚中,单体活性几乎不随反应条件而变。而在离子型共聚中,若为结构相近的单体的共聚,则单体竞聚率也不随聚合条件变化。但是,若共聚单体的结构不相同,则单体竞聚率随溶剂极性或者引发剂类型而有相当大的变化。所以,比较离子型共聚中单体的竞聚率时,必须注意聚合条件。非极性溶剂有利于极性单体竞聚率的提高,而极性溶剂则有利于活性较高单体竞聚率的提高。例如,异丁烯和对氯苯乙烯共聚,在非极性溶剂中,链增长碳阳离子被极性较大的对氯苯乙烯优先溶剂化,导致链增长活性中心周围的对氯苯乙烯浓度增加,提高了链增长活性中心与对氯苯乙烯的反应速率,导致对氯苯乙烯的竞聚率提高;而在极性溶剂中,活性中心的溶剂化由溶剂完成,活性较高的异丁烯活性更高。

阳离子共聚最重要的一个例子是丁基橡胶的合成,它是由异丁烯(约 97%)和少量的异戊二烯(约 3%)在卤代烃溶剂中于低温(-100°C)共聚而成。

阴离子聚合通常为活性聚合,不存在稳态假设条件,因此根据稳态假设推导出的共聚合方程不适合阴离子共聚,竞聚率通过测定共聚反应中交叉链增长的绝对反应速率常数和各均聚反应链增长速率常数计算。阴离子共聚最重要的应用是利用其活性聚合特性合成苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三嵌段共聚物(详见 3.5.3)。

配位聚合对单体的选择性高,配位共聚一般较难进行,能进行共聚的单体对并不多,其中最重要的有乙丙橡胶、乙丙三元橡胶(详见 8.2.2)和线型低密度聚乙烯(详见 8.1.1)。

思考题与习题

- 下列烯类单体适合何种机理聚合:自由基聚合,阳离子聚合或阴离子聚合? 并说明理由。
 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$
 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$
- 判断下列烯类能否进行自由基聚合,并说明理由。
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ $\text{CF}_2=\text{CFCl}$
- 分析比较下列自由基的相对稳定性。
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{H}$
- 以偶氮二异丁腈为引发剂,写出氯乙烯聚合历程中各基元反应式。
- 自由基聚合时,转化率和相对分子质量随时间的变化有何特征? 与机理有何关系?
- 写出下列常用引发剂的分子式和分解反应式:偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、异丙苯过氧化氢、过硫酸钾-亚硫酸盐体系、过氧化氢-亚铁盐体系。其中哪些属于水溶性? 使用场所有何不同?
- 甲基丙烯酸甲酯在 50°C 下用偶氮二异丁腈引发聚合,已知该条件下,链终止既有偶合终止,又有歧化终止,生成聚合物经实验测定引发剂片断数目与聚合物分子数目之比为 1.25 : 1,则此聚合反应中偶合终止和歧化终止各占多少?
- 对于双基终止的自由基聚合,每一大分子含有 1.30 个引发剂残基,假定无链转移反应,试计算歧化和偶合终止各占多少百分数。

9. 在自由基聚合反应中,链终止速率常数 k_t 大于链增长速率常数 k_p ,为什么还能生成链聚合物分子?
10. 氯乙烯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯聚合时,都存在着自动加速现象,三者有何异同?氯乙烯悬浮聚合时,选用半衰期适当(如 2h)的引发剂,基本上接近匀速反应,解释其原因。这三种单体聚合的终止方式有何不同?
11. 什么是链转移反应?有几种形式?对聚合速率和相对分子质量有何影响?什么是链转移常数?与链转移速率常数有什么关系?
12. 活泼单体苯乙烯和不活泼单体乙酸乙烯酯分别在苯和异丙苯中进行其他条件完全相同的自由基溶液聚合,试从单体、溶剂和自由基的活性比较所合成的四种聚合物的相对分子质量大小,并简要解释其原因。
13. 在自由基聚合中,为什么聚合物链中单体单元大部分按头-尾方式连接,且所得的聚合物多为无规立构?
14. 已知在苯乙烯单体中加入少量乙醇进行聚合时,所得聚苯乙烯的相对分子质量比一般本体聚合低。但当乙醇量增加到一定程度后,所得到的聚苯乙烯的相对分子质量比相应条件下本体聚合所得的高,试解释原因。
15. 在 60°C 下苯乙烯以 AIBN 为引发剂引发聚合,若无链转移,以双基偶合终止生成聚合物,根据下列数据计算数均聚合度: $[M]=3.5\text{ mol/L}$, 自由基寿命 $\tau=8.8\text{ s}$, $k_p=1.45\times 10^2\text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。
16. 苯乙烯以二叔丁基过氧化物为引发剂,苯为溶剂,在 60°C 下进行聚合。已知: $[M]=1.0\text{ mol/L}$, $[I]=0.01\text{ mol/L}$, $R_i=4\times 10^{-11}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $R_p=1.5\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $C_m=8.0\times 10^{-5}$, $C_i=3.2\times 10^{-4}$, $C_s=2.3\times 10^{-6}$, 60°C 下苯和苯乙烯的密度分别为 0.839 g/mL 和 0.887 g/mL ,假定苯乙烯-苯体系为理想溶液。试求 $f k_d$ 、动力学链长和平均聚合度。
17. 以过氧化苯甲酰为引发剂,在 60°C 下进行苯乙烯聚合动力学研究,获得数据如下: 60°C 下苯乙烯密度为 0.887 g/mL ,引发剂用量为单体质量的 0.109% , $R_p=0.255\times 10^{-4}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$, $X_n=2460$, $f=80\%$,自由基寿命 $\tau=0.82\text{ s}$ 。试求 k_d 、 k_p 、 k_t ,建立这三个常数的数量级概念,比较 $[M]$ 和 $[M\cdot]$ 的大小和 R_i 、 R_p 、 R_t 的大小。
18. 在苯溶液中用偶氮二异丁腈引发浓度为 1 mol/L 的苯乙烯聚合,测得聚合初期引发速度为 $4.0\times 10^{-11}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$,聚合反应速度为 $1.5\times 10^{-7}\text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 。若全部为偶合终止:
 - (1) 试求数均聚合度(向单体、引发剂、溶剂苯、高分子的链转移反应可以忽略)。
 - (2) 从实用考虑,上述得到的聚苯乙烯相对分子质量太高,欲将数均相对分子质量降低为 83 200,则链转移剂正丁硫醇($C_s=21$)应加入的浓度为多少?
19. 什么原因造成聚合体系产生诱导期?什么是阻聚剂?什么是缓聚剂?它们与诱导期有什么关系?
20. 单体(如苯乙烯)在储存和运输过程中,常需加入阻聚剂。聚合前用什么方法除去阻聚剂?若取混有阻聚剂的单体聚合,将会产生什么后果?
21. 通常情况下,自由基聚合速率与引发剂浓度的 $1/2$ 次方成正比。在何种反应条件下(哪种类型的引发与终止),会出现与引发剂浓度存在下列关系:①一次方;②零次方。并解释造成这种动力学级数差别的聚合反应机理,推导出 $R_p\propto[I]$ 和 $R_p\propto[I]^0$ 的动力学表达式。
22. 工业上用自由基聚合生产的大品种有哪些?试简述它们常用的聚合方法和聚合条件。
23. 简要解释下列名词,并指出它们之间的异同点。
 - (1) ①本体聚合;②悬浮聚合;③乳液聚合。
 - (2) ①溶液聚合;②淤浆聚合;③均相聚合;④沉淀聚合。
24. 苯乙烯本体聚合的工业生产分两个阶段。首先于 $80\sim 85^\circ\text{C}$ 使苯乙烯预聚至转化率 $33\%\sim 35\%$,然后流入聚合塔,塔内温度从 100°C 递升至 200°C ,最后熔体挤出造粒。试解释采取上述步骤的原因。
25. 简述乳液聚合中单体、乳化剂和引发剂的所在场所;简述乳液聚合中引发、增长和终止反应的场所。
26. 乳液聚合与一般自由基聚合(本体聚合或溶液聚合)在聚合反应转化率与时间关系上有什么不同?试简要解释原因。

27. 典型乳液聚合的特点是持续反应速率快,反应产物相对分子质量高。在大多数本体聚合中常突然出现反应速率变快、相对分子质量增大的现象。试分析造成上述现象的原因并比较其异同。
28. 有下列催化剂和单体:
 催化剂:① $(C_6H_5CO_2)_2$;② $(CH_3)_3COOH+Fe^{2+}$;③ $Na+萘$;④ H_2SO_4 ;⑤ BF_3+H_2O ;⑥ $n-C_4H_9Li$ 。
 单体:① $CH_2=CHC_6H_5$;② $CH_2=C(CN)_2$;③ $CH_2=C(CH_3)_2$;④ $CH_2=CH-O-C_4H_9$;⑤ $CH_2=CHCl$;
 ⑥ $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ 。
 (1) 写出各催化剂的链引发方程式。
 (2) 每种引发剂各可引发哪些单体?为什么?
 (3) 在这些聚合反应中对溶剂和温度有什么要求?
29. 在四氢呋喃溶液中于 $25^\circ C$ 用 $3.2 \times 10^{-3} mol/L$ 的萘钠,使浓度为 $1.5 mol/L$ 的苯乙烯聚合。
 (1) 试写出聚合反应的方程式(从萘钠制备开始)。
 (2) 计算聚合物的聚合度。
30. 异丁烯阳离子聚合时,以向单体转移为主要终止方式,聚合物末端为不饱和端基,现有 $4.0g$ 聚异丁烯恰好使 $6.0mL$ 的 $0.01 mol/L$ 溴-四氯化碳溶液褪色,试计算聚合物的相对分子质量。
31. 在 $2L$ $2.0 mol/L$ 苯乙烯的四氢呋喃溶液中加入 $2.5 \times 10^{-3} mol/L$ C_4H_9Li 溶液 $500mL$,当苯乙烯完全聚合后,加入 $340g$ 异戊二烯,完全聚合后加水终止反应,求最后聚合物的相对分子质量(已知苯乙烯的相对分子质量为 104 ,异戊二烯的相对分子质量为 68)。
32. 以四氢呋喃为溶剂,正丁基锂为引发剂,使 $500kg$ 苯乙烯聚合,要求生成聚合物的相对分子质量为 $104\ 000$,应加多少质量的正丁基锂?
33. 将 $1.0 \times 10^{-3} mol$ 萘钠溶于四氢呋喃中,然后迅速加入 $2.0 mol$ 苯乙烯,溶液的总体积为 $1L$ 。假设单体立即均匀混合,发现 $2000s$ 内已有一半单体聚合。计算聚合 $2000s$ 和 $4000s$ 时的聚合度。
34. 写出合成热塑性弹性体SBS的一种方法。
35. 3-乙基-1-戊烯在较低温度下聚合后所得聚合物的结构单元是什么?
36. 有一正在进行聚合反应的苯乙烯聚合体系,试用最直观、方便的实验方法判断该体系是自由基、阳离子还是阴离子聚合。
37. 试从单体、引发剂,聚合方法及反应的特点等方面对自由基、阴离子和阳离子聚合反应进行比较。
38. 在离子聚合反应过程中,能否出现自动加速效应?为什么?
39. 为什么进行离子聚合和配位聚合反应时需预先将原料和聚合容器净化、干燥、除去空气并在密封条件下聚合?
40. 解释和区别下列名词:配位聚合,络合聚合,插入聚合,定向聚合。
41. 什么是齐格勒-纳塔催化剂?什么是定向聚合?两者有什么关系?有哪些方法可生成立构规整性聚合物?
42. 聚乙烯有几种?这几种聚乙烯在结构和性能上有何不同?它们分别是由何种方法生产的?
43. 试讨论丙烯进行自由基、离子和配位聚合时能否形成高相对分子质量聚合物,并解释原因。
44. 丙烯进行本体气相聚合,得聚丙烯 $51g$,产物经沸腾正庚烷萃取后得到不溶物 $45g$ 。试求该聚丙烯的等规度。
45. 用示意图表示无规、交替、嵌段和接枝共聚物的结构。举例说明在这些共聚物名称中,对前后单体的位置的具体规定。
46. 什么是理想共聚?什么是交替共聚? r_1 和 r_2 必须取何值才能得到恒比共聚物?
47. 用简单语言或运算说明当 $r_1 < 1, r_2 = 0$ 时共聚物组成 $M_1 < M_2$ 是否可能。
48. 在同一张图上粗略绘出下列共聚物反应的 F_1-f_1 曲线,并简单说明共聚物组成。
 (1) $r_1 = 0, r_2 = 0$ 。
 (2) $r_1 = 1, r_2 = 1$ 。

(3) $r_1=0.1, r_2=0.5$ 。

(4) $r_1=100, r_2=0.01$ 。

(5) $r_1=0.01, r_2=100$ 。

49. 已知丙烯腈(M_1)与偏氯乙烯(M_2)共聚时的 $r_1=0.91, r_2=0.37$ 。

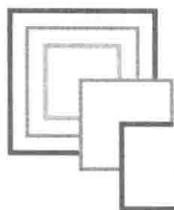
(1) 试作 $d[M_1]/(d[M_1]+d[M_2])-[M_1]/([M_1]+[M_2])$ 曲线(也称 F_1-f_1 曲线)。

(2) 由曲线求出恒比共聚物的 $f_1\{[M_1]/([M_1]+[M_2])\}$ 。

(3) 当原料 $M_1:M_2$ 的质量配比为 20:80 时,求反应初期共聚物中丙烯腈的质量分数。

50. 在自由基共聚合反应中,苯乙烯的相对活性远大于乙酸乙烯酯,当乙酸乙烯酯均聚时如果加入少量苯乙烯,则乙酸乙烯酯难以聚合。试解释发生这一现象的原因。

51. 苯乙烯、顺丁烯二酸酐($Q=0.23, e=2.25$)和乙酸乙烯酯($Q=0.026, e=-0.22$)三种单体中哪两种易于交替共聚?说明原因。



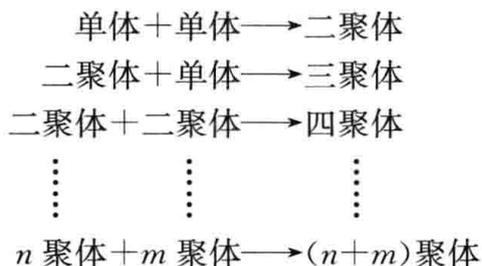
第 4 章 逐步聚合反应

4.1 概 述

4.1.1 一般特征

第 3 章所讨论的自由基聚合、离子聚合和配位聚合均包含链引发、链增长和链终止等基元反应。单体一经引发形成自由基或离子形式的活性中心后,即迅速与其他单体反应而生成高聚合度的聚合物链,因此若按反应机理而言,无论是自由基聚合、离子聚合、还是配位聚合,均属链式聚合反应。

与链式聚合反应相对应的是逐步聚合反应(step-growth polymerization),其最大的特点是在反应中逐步形成聚合物分子链,即聚合物的聚合度随反应时间增长而逐渐增大,至反应达到平衡为止。多数逐步聚合不像链式聚合那样有特定的活性中心形成,而是通过官能团(又称功能基)之间的逐步反应进行的。



与链式聚合反应相比,逐步聚合反应的一般特征如下:

(1) 聚合反应是通过单体官能团之间的反应逐步进行的;反应没有特定的反应活性中心,每个单体都可以看成是反应的活性中心。单体的转化率与时间关系不大。

(2) 每步反应的机理相同,因而反应速率和活化能大致相同;反应无所谓链引发、链增长和链终止:反应的任何一步都可以独立存在,任何时候都可以使反应暂时停下来,任何时候也可以同样的速率使反应继续下去。

(3) 反应体系始终由单体和相对分子质量递增的一系列中间产物组成,单体以及任何中间产物两分子间都能发生反应。

(4) 聚合产物的聚合度是逐步增大的。

最重要的特征:聚合体系中任何两分子(单体分子或聚合物分子)间都能相互反应生成聚合度更高的聚合物分子。缩聚早期,单体很快消失,转变成低聚物,转化率已经很高,以后的缩聚反应则在低聚物之间进行,延长聚合时间主要目的在于提高产物的聚合度,而不是提高转化率。与链式聚合的特点完全不同,两者的比较如图 4-1 所示。

逐步聚合在聚合物的合成中占有很重要的地位。这是因为:①大多数杂链聚合物都靠这类聚合合成,如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、酚醛树脂、环氧树脂,它们都有很高的工业价值;②许多带芳环的耐高温聚合物(如聚酰亚胺)以及梯形聚合物也是由逐步聚合制备;③用逐步聚合可以合成许多功能高分子,另外,许多天然生物高分子也是通过逐步聚合得到的,如氨基酸在酶催

化下缩聚成蛋白质,单糖缩聚成多糖,DNA 和 RNA 的合成,就是天然橡胶(聚异戊二烯)这样的聚二烯烃在植物体内也是缩聚而成的(见 2.2 节);④无机聚合物几乎都是通过逐步聚合合成的。

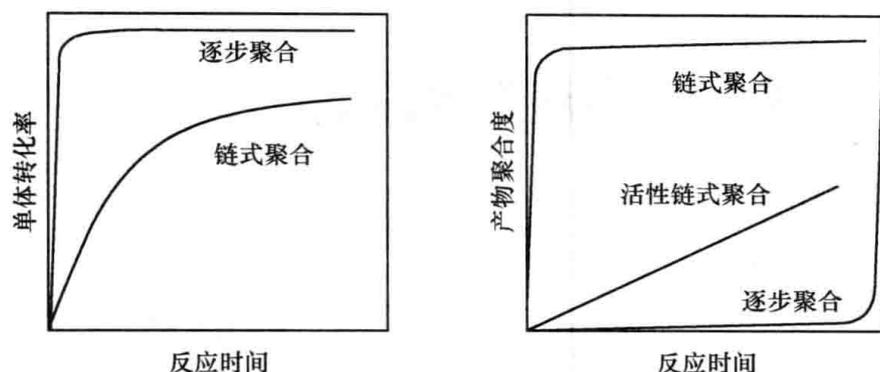


图 4-1 单体转化率、产物聚合度与反应时间的关系示意图

4.1.2 逐步聚合类型

逐步聚合反应具体反应种类很多,概括起来主要有以下两大类。

1. 缩聚反应

绝大多数缩聚反应(condensation polymerization)是最典型的逐步聚合反应。聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚硅氧烷、醇酸树脂等都是重要的缩聚物。其聚合过程共同的特点是在生成聚合物分子的同时伴随有小分子化合物的生成,如 H_2O 、 HCl 、 ROH 等。

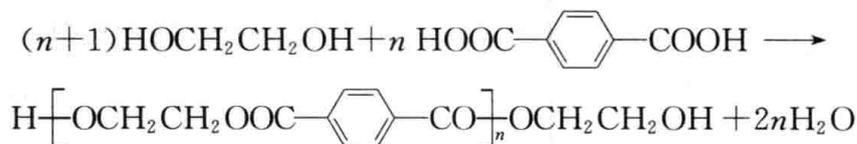
聚酰胺分子链上有一 $-CONH-$ 键,如尼龙-66 是聚酰胺中最重要的品种,它的原料是己二酸和己二胺(为了严格控制等物质的量之比,先制备成己二酸己二胺盐,简称 66 盐)。



尼龙-66 主链之间可形成氢键,所以强度高、耐磨,是重要的合成纤维和工程塑料。

利用二元醇与二元羧酸、二元酯、二元酰氯等之间反应形成酯键得到的聚合物称为聚酯。如果聚酯主链没有不饱和键,称为饱和聚酯。其中最重要的品种是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),即涤纶树脂,它是产量最高的合成纤维,也是重要的工程塑料。

当原料纯度很高时,可用乙二醇和对苯二甲酸直接合成涤纶(称为直接法)。



该反应很慢,要在高温下进行。对苯二甲酸熔点很高($300^\circ C$ 升华),在溶剂中溶解度小,难以精制,因此利用这一反应不易得到高聚合度树脂。工业上生产涤纶比较成熟的工艺路线是先使对苯二甲酸甲酯化(对苯二甲酸二甲酯易提纯),再进行酯交换和缩聚,称为酯交换法(详见 8.1.2)。

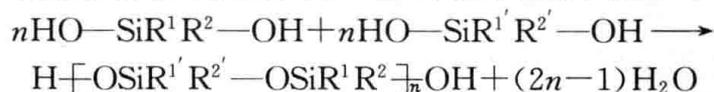
用不饱和的二元酸(如马来酸酐)与乙二醇缩聚,可以制得带不饱和双键的聚酯,即不饱和聚酯,是玻璃钢的基体材料(详见 8.1.2)。

碳酸的聚酯类称为聚碳酸酯,是一种重要的工程塑料,工业上最重要的是双酚 A 型聚碳酸酯,主要通过双酚 A 钠盐与光气界面缩聚获得(详见 8.1.2)。

聚醚是二元醇与二元醇反应得到的,通式如下:



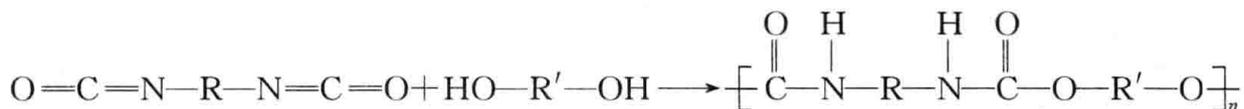
聚硅氧烷的单体是氯硅烷,经水解生成不稳定的硅醇,随即缩聚,通式如下:



聚砜等耐热高分子也是通过缩聚制备的。许多天然生物高分子是通过缩聚反应合成的,如氨基酸经酶催化缩聚成蛋白质,单糖缩聚成糊精、淀粉、纤维素等多糖,核酸(DNA和RNA)的合成等。硅酸盐玻璃和聚磷酸盐也可以视为无机缩聚物。

2. 逐步加成聚合

单体分子通过反复加成,使分子间形成共价键,逐步生成高聚合度聚合物的过程称为逐步加聚反应(step addition polymerization)或聚加成反应(polyaddition)。它与缩聚不同的是,聚合物形成的同时没有小分子析出,这类聚合中最典型的是聚氨基甲酸酯(简称聚氨酯)的合成。



反应的原料是二异氰酸酯和二元醇,调节二异氰酸酯和二元醇的种类、物质的量之比等因素,就可以生产出品种多样的聚氨酯,被广泛用作聚氨酯弹性体、黏结剂、涂料、泡沫塑料(人造海绵)、合成革(PU革)、医用高分子等。

更一般地说,逐步加聚反应是含活泼氢官能团的亲核化合物与含亲电不饱和官能团的亲电化合物之间的聚合。含活泼氢的官能团: $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_2\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SiH}$ 等;亲电不饱和官能团:主要为连二双键和叁键,如 $-\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ 等。除以上两大类逐步聚合反应外,还有一些重要的聚合反应在机理上也属于逐步聚合反应,如己内酰胺酸催化开环制尼龙-6,环化缩聚反应制聚酰亚胺,氧化偶合缩聚制聚苯醚,第尔斯-阿尔德反应制梯形聚合物等。

本章将主要以缩聚反应为重点,剖析逐步聚合反应的共同规律。

故

事

小

拜尔与聚氨酯的发明

拜尔(Bayer)31岁时担任著名的德国 Farbenfabriken Bayer A. G. 公司(拜尔公司)的中心科学实验室主任,他的姓恰好与公司名称相同。1934年,拜尔正致力于德国化学家所擅长的染料研究,但他认识到公司的发展需要开发新的化学工业领域。当时农作物保护和高分子科学是很有潜力的领域,所以拜尔很关注斯托丁格和卡罗瑟斯的工作,特别是对尼龙的发明和应用印象深刻。他在思索着:尼龙、聚酯等的缩聚反应中会产生小分子(如水),不得不把它除去,能不能有一种更好的逐步聚合反应不产生小分子?在拜尔的有机化学博士论文中,他其实已经做过胺与苯异氰酸酯反应形成脲衍生物的实验,有没有可能用类似的反应将含两个异氰酸酯官能团的化合物聚合得到高分子呢?当拜尔把这个想法告诉他的领导时,得到了这样的答复:“你似乎不是主持实验室的合适人选!”因为当时制备单官能团异氰酸酯是通过光气 COCl_2 与胺的反应,而光气在第一次世界大战时被用作化学武器。显然,该反应面临着严重的环境挑战。拜尔的一位亲近的同事告诫他说:“如果



图 4-2 德国化学家拜尔在制备聚氨酯泡沫

你制备过单异氰酸酯,你就不会冒出制备二异氰酸酯的疯狂想法。光气与二元胺的反应除了形成二异氰酸酯外,几乎可以产生任何化合物,而且可能完全不稳定。”还有些人警告说:“会爆炸的!”由于明显的困难,项目的提议是失败了,但后来拜尔证明是他们错了。拜尔与他的同事成功地合成了二异氰酸酯,并且与二元胺聚合得到有黏度的聚合物材料(聚氨酯)(图 4-2),并于 1937 年申请了专利。他们最初的方法是将甲苯硝化生成 2,4-和 2,6-二硝基甲苯的混合物,然后将二硝基甲苯转变为相应的二氨基甲苯。最后一步是光气与二氨基甲苯反应得到 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)。后来拜尔公司的工程师们又改进了合成路线,最后实现了工业化。

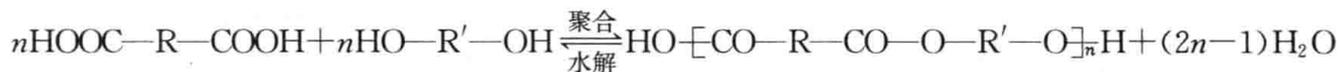
(引自: Painter P C, Coleman M M. 2009. Essentials of Polymer Science and Engineering. Lancaster: DESTech Publications)

4.1.3 缩聚反应的分类

缩聚反应可按不同角度分类。下面简要介绍常见的几种分类。

1. 按反应热力学分类

(1) 平衡缩聚,又称可逆缩聚,通常指平衡常数小于 10^3 的缩聚反应,如涤纶的生成反应。聚合过程中生成的聚合物分子可被反应中伴生的小分子降解,单体分子与聚合物分子之间存在可逆平衡。



(2) 不平衡缩聚,即不可逆缩聚,通常指平衡常数大于 10^3 的缩聚反应。近年来对这类缩聚的研究有了迅速的发展,特别是在合成耐高温缩聚物中它已成为一种重要手段。

化学因素引起的不平衡缩聚是由于单体有活性很大的官能团,反应产物又十分稳定,因此基本无降解反应或其他逆反应发生,如二元酰氯和二元胺或二元醇的缩聚反应。环化缩聚第一阶段一般是可逆反应,而第二阶段是不可逆的成环反应。

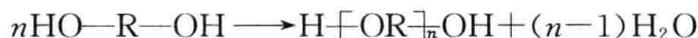
物理因素引起的不可逆缩聚是指创造一定的物理条件,如低温溶液缩聚或后面将介绍的界面缩聚,使逆反应不能发生或速率很小,这时原来可逆的缩聚反应就变成不可逆了。

2. 按生成聚合物的结构分类

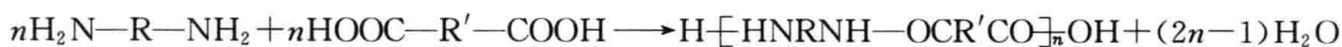
(1) 线型缩聚(linear polycondensation):参加反应的单体都含有两个官能团,反应中形成的大分子向两个方向发展,得到线型聚合物。

这里有三种情况:

(i) 两官能团相同并可相互反应,如二元醇聚合生成聚醚。



(ii) 两官能团相同,但相互不能反应,聚合反应只能在不同单体间进行,如二元胺和二元羧酸聚合生成聚酰胺。



(iii) 两官能团不同并可相互反应,如羧基聚合生成聚酯。



(2) 体型缩聚(three-dimensional polycondensation):参加反应的单体至少有一种含有两个以上的官能团。大分子的生成反应可向两个以上的方向增长,得到体型结构的聚合物,如丙三醇和邻苯二甲酸酐的反应。

3. 按参加反应的单体种类分类

(1) 均缩聚(homopolycondensation):反应体系中只有一种单体,它含有两种可以发生缩合反应的官能团,即 $a-\text{R}-a$ 或 $a-\text{R}-b$;生成的聚合物只含有一种结构单元,如 ω -氨基己酸的缩聚反应。

(2) 混缩聚(mixed polycondensation):反应体系中有两种分别带有不相同官能团的单体,即 $a-\text{R}-a$ 和 $b-\text{R}-b$,且其中任何一种单体都不能进行均缩聚;生成的聚合物含有两种结构单元,如己二酸与己二胺合成尼龙-66 的反应。

(3) 共缩聚(copolycondensation):有两种情况,①在均缩聚体系中加入第二单体,如 $a-\text{R}-a$ 和 $a-\text{R}'-b$;②在混缩聚体系中加入第三单体甚至第四单体,如 $a-\text{R}-a$ 、 $b-\text{R}'-b$ 、 $a-\text{R}''-b$ 。

4.2 逐步聚合反应的单体

4.2.1 逐步聚合反应常见的单体

如前所述,缩聚反应是通过官能团相互作用而进行的反应,因此一些有机反应,如酯化、酯交换、酰胺化、醚化等,都可在一定条件下用来进行缩聚反应。这里所指的官能团不仅包括常见的反应基团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 >NH 等,甚至包括在反应过程中形成的基团(如酚醛树脂合成过程中形成的 $-\text{CH}_2\text{OH}$)。这些官能团相互反应的结果是,构成许多类反应,形成许多类缩聚物。缩聚物一般是杂链聚合物,保留官能团的结构特征,如醚($-\text{O}-$)、酯($-\text{OCO}-$)、酰胺($-\text{NHCO}-$)、氨基酯($-\text{NHCOO}-$)、砜($-\text{SO}_2-$)等。因此,缩聚反应或逐步聚合反应包括聚酯化反应、聚酰胺化反应和聚醚化反应等多种反应。常用官能团单体示例于表 4-1。

表 4-1 逐步聚合反应常用的单体示例

官能团	二元	多元
醇—OH	乙二醇、丁二醇	丙三醇、季戊四醇
酚—OH	双酚 A	
羧酸—COOH	己二酸、癸二酸、对苯二甲酸	均苯四甲酸
酸酐 $\left(\text{CO}\right)_2\text{O}$	邻苯二甲酸酐、马来酸酐	均苯四甲酸酐
酸酯—COOR	对苯二甲酸二甲酯	

官能团	二元	多元
酰氯—COCl	光气、己二酰氯	
胺—NH ₂	己二胺、癸二胺、间苯二胺	均苯四胺
异氰酸—N=C=O	苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯	
醛—CHO	甲醛、糠醛	
活泼氢—H	甲酚	苯酚、间苯二酚
脲—CONH ₂		尿素
氯—Cl	二氯乙烷、环氧氯丙烷、4,4'-二氯二苯砜	

改变官能团种类,改变官能度,改变官能团以外的残基,就可以合成出许多类型和成百上千种缩聚物。

显然,单体中反应基团的反应性、分布情况和相互作用会直接影响缩聚反应的工艺和产物的质量。此外,缩聚产物的结构与性能还与单体中所含的反应基团数目有关。

4.2.2 反应基团的数目与官能度

参加缩聚反应的单体,除必须含有能发生反应的基团外,所含反应基团数目也必须符合缩聚反应的要求。换句话说,反应基团的数目对能否成为缩聚反应单体,以及形成的缩聚物的结构形态有较大影响。为了便于度量单体中反应基团数目对缩聚反应的影响,常引入官能度(functionality) f 的概念。单体的官能度是指单体在聚合反应中能形成新键的数目,一般就等于单体所含官能团的数目,如 $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $f=2$; 丙三醇, $f=3$ 。有时它不等于官能团的数目,如苯酚与甲醛缩聚成酚醛树脂时,反应发生在苯酚的邻位或对位(图 4-3),所以苯酚的官能度为 3,甲醛的官能度为 2。

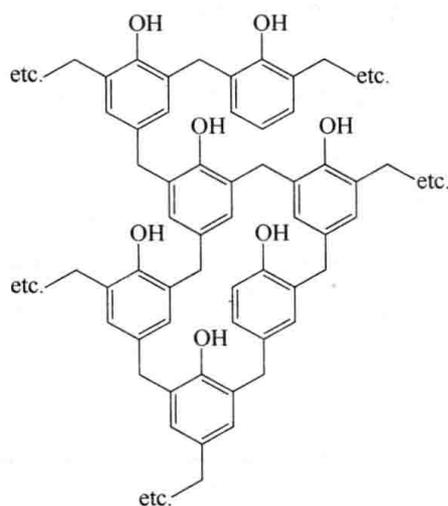


图 4-3 酚醛树脂的结构示意图

单体的官能度是影响缩聚物结构的内在因素。显然,单官能度化合物只能参与缩合反应而不会进行缩聚反应,据此可利用单官能度物质控制缩聚物的聚合度。双官能度单体间能进行缩聚反应,且能形成线形结构的缩聚物,这种反应称为线型缩聚反应。不难理解,在进行体型缩聚反应时,单体中必定至少有一种是多官能度的。

4.3 线型缩聚反应的机理

涤纶树脂、尼龙-66、尼龙-6、聚碳酸酯、聚砜、聚苯醚、聚氨酯等重要合成纤维和工程塑料都是由线型缩聚或逐步聚合反应合成的。掌握这类反应的共同规律十分重要。

缩聚速率和缩聚物的相对分子质量是两大重要指标。各类线型缩聚物要求有不同相对分子质量,同类缩聚物用作纤维和工程塑料时对相对分子质量的要求也有差异。因此,影响相对分子质量的因素和相对分子质量的控制就成为线型缩聚中的核心问题。阐明缩聚机理将有助于这一问题的解决。

4.3.1 线型缩聚与成环倾向

2-2 或 2 官能度体系是线型缩聚的必要条件,但不是充分条件,还需考虑单体的成环倾向问题。有机化学中,已从热力学和动力学因素分析了环的稳定性。结论是五元和六元环最稳定,不易开环,所以不易形成线型聚合物;三、四、八至十一元环都不稳定,难以成环,易形成线型聚合物;七元环有一定稳定性,以线型聚合物为主,伴有少量环状物,两者构成平衡;十二元环以上的成环倾向虽与七元环相近,但实际上较少遇到。环的稳定性大致次序如下:

$$3, 4, 8 \sim 11 < 7, 12 < 5, 6$$

以 ω -羟基酸 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 合成聚酯为例。 $n=1$ 时,经双分子缩合后,易成六元环。



当 $n=2$ 时,由于 β -羟基易失水,可能生成丙烯酸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 。当 $n=3$ 或 4 时,则易在分子内缩合成较稳定的五元、六元内酯。当 $n \geq 5$ 时,则主要形成线型缩聚物。以羟基己酸 $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 为例,由于七元环较不稳定,所以易聚合。氨基酸也有类似情况。所以,尼龙-6 是最常见的尼龙。

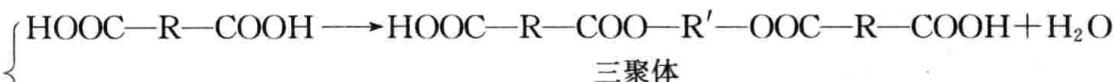
环上取代基或环上元素改变时,环的稳定性也相应变化。单体浓度对成环或线型缩聚将有所影响。成环是单分子反应,在较低的浓度下反应有利于成环。缩聚是双分子反应,一般在较高的浓度下进行,才有利于线型缩聚。

4.3.2 线型缩聚机理——逐步和平衡

线型缩聚的单体必须带有两个官能团,缩聚大分子的生长是官能团相互反应的结果。以二元羧酸与二元醇生成聚酯的反应为例。首先是两种单体分子相互作用成二聚体(羟基酸),然后二聚体与单体作用生成三聚体或二聚体之间相互作用生成四聚体,三聚体和四聚体还可以相互反应、自身反应或与单体、二聚体反应,含羟基的任何聚体和含羧基的任何聚体都可以进行缩聚反应。缩合反应就这样逐步进行下去,聚合度随时间或反应程度而增加。



二聚体



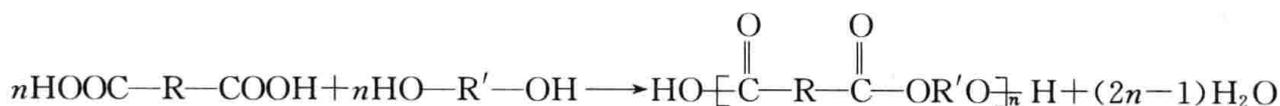
三聚体



四聚体

⋮

⋮



在缩聚反应中,带不同官能团的任何两分子都能相互反应,无特定的活性种,各步反应的速率常数和活化能基本相同,并不存在链引发、链增长、链终止等基元反应。

由于许多分子可以同时反应,缩聚早期,单体很快消失,转变成二聚体、三聚体、四聚体等低聚物,转化率很高,以后的缩聚反应则在低聚物之间进行,聚合度分布也较宽。所谓转化率是指转变成聚合物的单体部分占起始单体量的百分数。

在缩聚过程中,聚合度稳步上升。延长聚合时间主要目的在于提高产物聚合度,而不是提高转化率。

缩聚早期,单体转化率就很高,而聚合度却很低。因此,在缩聚或逐步聚合反应中,转化率没有意义,而改用反应程度(the extent of the reaction)来描述反应的深度。

以等物质的量的二元酸和二元醇或羟基酸的缩聚反应为例说明反应程度的涵义。体系中起始羧基数或羟基数 N_0 等于起始二元酸和二元醇的分子总数,也等于反应时间为 t 时的酸和醇的结构单元数。 t 时残留羧基数或羟基数 N 等于当时的聚酯分子数,因为每一聚酯分子平均含有 1 个羧基和 1 个羟基,如果有一分子带有两个羧端基,必然另有一分子带有两个羟端基,否则不能等物质的量。

反应程度 p 的定义是参加反应的官能团数(N_0-N)占起始官能团数 N_0 的分率,因此

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} \quad (4-1)$$

通过以下实例可以清楚地了解反应程度与转化率的区别。对于下列反应,单体转化率是 100%,而反应程度却只有 50%。



如果将大分子中结构单元数定义为聚合度 \bar{X}_n ,则

$$\bar{X}_n = \frac{\text{结构单元数}}{\text{分子数}} = \frac{N_0}{N} \quad (4-2)$$

由式(4-1)和式(4-2)就可以建立聚合度与反应程度的关系:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (4-3)$$

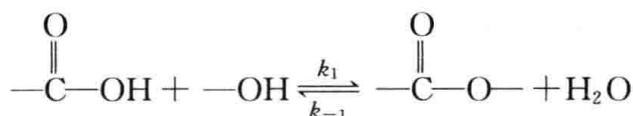
式(4-3)表明聚合度随反应程度而增加,从表 4-2 和图 4-4 看得更清楚。

表 4-2 聚合度与反应程度的关系

p	0.5	0.8	0.9	0.95	0.98	0.99	0.995
\bar{X}_n	2	5	10	20	50	100	200

表 4-2 数据表明,反应程度达 0.9,聚合度还只有 10,远未满足材料的要求。这时残留单体已少于 10%,转化率已达 90%。合成纤维和工程塑料的聚合度一般分别在 100 和 200 以上,就应将反应程度分别提高到 0.99 和 0.995 以上。实际上有许多因素阻碍反应程度的提高,如非等物质的量之比、可逆反应等。

聚酯化反应和低分子酯化反应相似,是可逆反应,可以表示如下:



平衡常数为

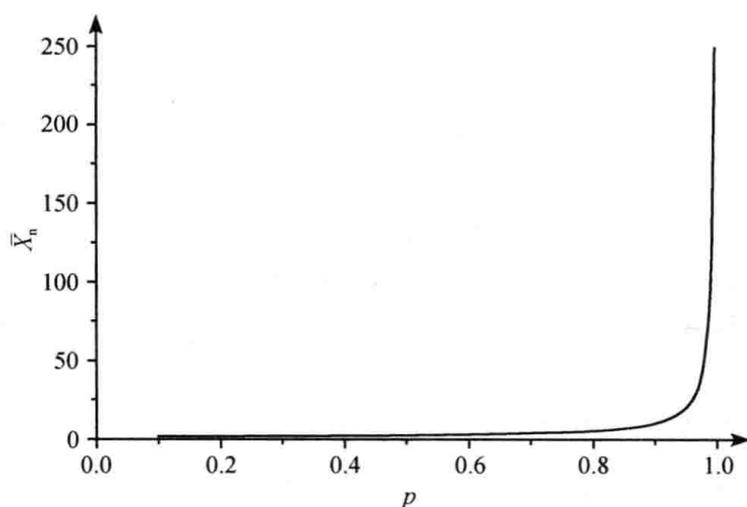


图 4-4 聚合度与反应程度的关系

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[-\text{OCO}-][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{OH}][-\text{COOH}]} \quad (4-4)$$

缩聚反应可逆的程度可由平衡常数的大小来衡量。根据其大小,可将线型缩聚大致分成三类:①平衡常数小,如聚酯化反应, $K \approx 4$,低分子副产物水的存在对聚合度影响很大,应认真除去;②平衡常数中等,如聚酰胺化反应, K 为300~500,水对聚合度有所影响;③平衡常数很大或看作不可逆,如聚碳酸酯和聚矾一类的缩聚,平衡常数总在几千以上。

逐步特性是所有缩聚反应所共有的,可逆平衡的程度则各类缩聚反应有明显的差别。

4.4 线型缩聚动力学

4.4.1 缩聚反应速率及其测定

在低分子有机化学反应中,反应速率可以用单位时间、单位体积内反应物消耗的物质的量或产物生成的物质的量表示,而在缩聚反应中,却不能这样表示。在缩聚反应中参加反应的不只是单体,还有低聚物,甚至高聚物。反应中生成的,在开始阶段只有低聚物,只有后期才得到高聚物,所以缩聚反应速率应该用单位时间(s, min 或 h)、单位体积(一般用 L)内反应掉的官能团数或生成的新键数表示。例如,在聚酯化反应中,用单位时间内 $-\text{COOH}$ 浓度减少或 $-\text{OCO}-$ 浓度的增加表示:

$$R_p = \frac{-d[-\text{COOH}]}{dt} = \frac{-d[-\text{OH}]}{dt} = \frac{d[-\text{OCO}-]}{dt}$$

缩聚反应速率可以用跟踪反应官能团浓度或生成新键浓度随时间变化而得,一般用前者。例如,在聚酯化反应中,测定反应过程中不同时刻 $-\text{COOH}$ 浓度或 $-\text{OH}$ 浓度,就可以获得一系列浓度随时间变化数据,由此得到某时刻的聚酯化反应瞬时速率。

现代分析手段的不断完善与发展为测定反应过程中某物质浓度提供了很多方法。测定 $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ 等官能团浓度的通用而简便的方法是滴定法。此外,气相色谱法、柱上色谱分离法、高压液相色谱法都是鉴定物质浓度的有效方法。红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱也可用来测定反应物成分的变化(红外光谱和核磁共振谱原理参见本章末的“小知识”)。

无论用什么方法,将测得的不同反应时间官能团浓度对时间 t 作图得一曲线,曲线上某点切线的斜率即为该点对应时刻的反应速率。若是直线,则直线的斜率为该实验范围内的反应速率。

反应速率也可以用跟踪缩聚产生的小分子的量或缩聚物平均聚合度的变化来测定。

4.4.2 官能团等活性概念

一元酸和一元醇的酯化只有一步反应,在某一温度下,只有一个速率常数。对于二元酸和二元醇的缩聚反应,要使缩聚物符合强度要求,聚合度需在 100 以上,逐步缩合需进行 100 次以上。如果每步速率常数都不相等,动力学将无法处理。

曾经认为,官能团的活性将随聚合度的增加而递减。理由是聚合度增大后,分子活动减慢,碰撞频率降低;体系黏度增加,妨碍了分子运动;长链分子甚至有可能将活性端基包埋起来等。

用一元酸系列 $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 和乙醇的酯化反应研究表明(表 4-3), $n=1,2,3$ 时,酯化速率常数确实迅速降低。但 $n \geq 3$ 以后,速率常数趋向定值,直到 $n=17$ 都是如此。二元酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 和乙醇的酯化反应情况也类似,即 $n \geq 3$ 以后,酯化速率常数趋向定值,并与一元酸酯化速率常数相近。由此得到官能团等活性与聚合度大小无关的重要概念。这一概念可用来处理缩聚动力学。处理自由基聚合动力学时,已经应用了等活性概念。

表 4-3 同系列羧酸化合物的酯化速率常数 $[\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})](25^\circ\text{C})$

分子大小 (n 值)	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $k \times 10^4$	$(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ $k \times 10^4$	分子大小 (n 值)	$\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ $k \times 10^4$	$(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ $k \times 10^4$
1	22.1		8	7.5	
2	15.3	6.0	9	7.4	
3	7.5	8.7	11	7.6	
4	7.5	8.4	13	7.5	
5	7.4	7.8	15	7.7	
6		7.3	17	7.7	

有机化学的一些基础知识可以用来解释上述概念。诱导效应只能沿碳链传递一两个碳原子;对于 $-\text{COOH}$ 来说, $n=1,2$ 时,诱导效应和超共轭效应才对羧基起活化作用。碳链增长后活化作用减弱,因而羧基活性相近。

官能团的活性与基团的碰撞频率有关,并不取决于整个大分子的扩散速率。端基的活动能力比整个分子运动能力大得多。扩散速率低表示在两个分子远离以前,可以保证端基较多的碰撞次数。因此,在黏度不很大的情况下,官能团等活性的概念是正确的。

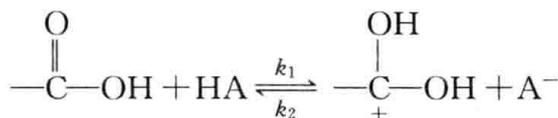
从弗洛里提出“等活性理论”以来,许多人的工作证明、支持了这一简化处理,同时也说明它是有局限性的、近似的。弗洛里等在提出“等活性理论”时就已说明了其适用条件,所罗门(Solomon)等后来对此作了更明确的归纳:①缩聚反应体系必须是真溶液,均相体系,全部反应物、中间产物和最终产物都溶于这个介质中;②官能团所处的环境——其邻近基团效应和空间阻碍两方面在反应过程中应当不变;③聚合度不能太高,反应速率不能太大,反应体系黏度不能太高,以不致影响小分子产物的逸出并不妨碍建立平衡为限,不能使扩散成为控制速率的主要因素。总之,官能团等活性理论必须在低转化率条件下才适用。

4.4.3 线型缩聚动力学

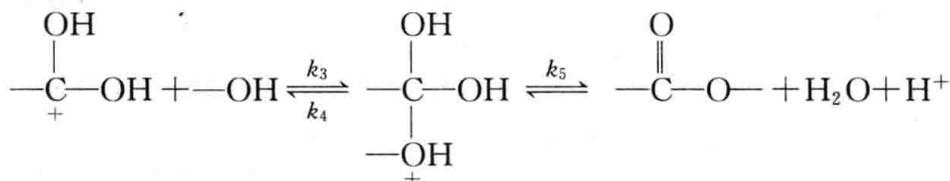
以二元酸和二元醇的聚酯化反应为例说明缩聚或逐步聚合动力学。等活性概念有助于动力学的简化处理。

1. 不可逆条件下的缩聚动力学

在不断排出低分子副产物的情况下,符合不可逆的条件。酯化或聚酯化是酸催化反应,羧酸先质子化,其机理大致如下:



然后质子化种与醇反应成酯,即



聚酯化反应每一步都是可逆平衡反应。从实际考虑,要获得高聚合度产物,必须使反应移向聚合物一方,如在减压下操作,不断脱除副产物水,这就可以将反应考虑为不可逆反应。

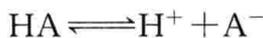
聚酯化反应的速率可以用羧基消失速率表示。在上述反应中, k_1 、 k_2 、 k_5 都比 k_3 大,考虑不可逆, k_4 不存在,因此聚酯化速率可以用第三步的速率表示:

$$R_p = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{OH}] \quad (4-5)$$

式(4-5)中质子化种的浓度 $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$ 难以测定,可引入平衡常数 K' 加以消去:

$$K' = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{A}^-]}{[\text{COOH}][\text{HA}]} \quad (4-6)$$

考虑到 HA 的离解平衡:



HA 的离解平衡常数 K_{HA} 为

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4-7)$$

联立式(4-5)~式(4-7),得

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2 K_{\text{HA}}} \quad (4-8)$$

上述催化用的酸 HA 可以是二元酸单体本身,但其反应较慢,一般需外加酸,如硫酸、对甲苯磺酸等,反应可以大大加速。现分以下两种情况讨论。

1) 自催化缩聚

无外加酸时,二元酸单体当作催化剂, $[\text{H}^+] = [\text{COOH}]$,考虑羧酸与羟基浓度相同,以 c (mol/L) 表示,并将式(4-8)中常数 k_1 、 k_2 、 k_3 综合成 k ,则式(4-8)可写为

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3 \quad (4-9)$$

式(4-9)表明自催化的聚酯反应呈三级反应。

分离变量,积分得

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt \quad (4-10)$$

式中, c 和 c_0 分别为时间 t 和起始时($t=0$)羧酸或羟基的浓度。

为方便起见,引入反应程度 p 。4.3 节已经提到,反应程度 p 是时间 t 时羧基或羟基参加反应的分率。若将式(4-1)中羧基数 N_0 、 N 以羧基浓度代替,可得

$$c = c_0(1 - p) \quad (4-11a)$$

将式(4-11a)代入式(4-10),得

$$\frac{1}{(1 - p)^2} = 2c_0^2kt + 1 \quad (4-11b)$$

式(4-11b)表示 $1/(1-p)^2$ 与 t 呈线性关系。

若引入聚合度与反应程度的关系,从式(4-3)可得到聚合度随时间变化的定量计算。

$$(\bar{X}_n)^2 = 2kc_0^2t + 1 \quad (4-12)$$

式(4-12)表明 $(\bar{X}_n)^2$ 与 t 呈线性关系,也表明聚合度随反应时间而缓慢地增加。聚合度的增加速率随反应的进行而减慢。要获得高聚合度,需要较长的时间。

图 4-5 是在自催化条件下己二酸聚酯化的动力学曲线。在反应程度 p 为 0.8~0.93(占总反应时间 45%),图线呈直线关系,证明了三级动力学关系的正确。取 $[1/(1-p)^2]-t$ 线性部分的斜率,就可求得反应速率常数 k 。

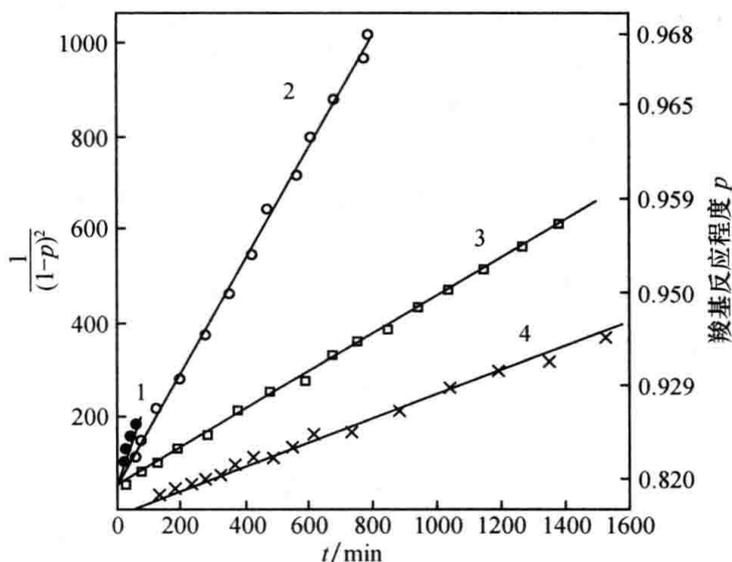


图 4-5 己二酸自催化聚酯化动力学曲线

1. 癸二醇, 202°C; 2. 癸二醇, 191°C; 3. 癸二醇, 161°C; 4. 一缩二乙二醇, 166°C

2) 外加酸催化缩聚反应

为了加速反应,往往另加酸作为聚酯化的催化剂。反应速率将由自催化和酸催化两项组成。式(4-9)变为

$$-\frac{dc}{dt} = (kc + k_a[H^+])c^2 \quad (4-13)$$

在整个缩聚过程中,作为催化剂用的氢离子浓度 $[H^+]$ 不变,而酸催化反应速率常数项 $k_a[H^+] \gg kc$,令 $k' = k_a[H^+]$,则酸和醇等物质的量时,式(4-13)可简化为

$$-\frac{dc}{dt} = k'c^2 \quad (4-14)$$

式(4-14)表明为二级反应,将该式积分得

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k't \quad (4-15)$$

将式(4-11a)代入式(4-15)得

$$\frac{1}{1-p} = k'c_0t + 1 \quad (4-16)$$

将式(4-3)代入式(4-16)得

$$\bar{X}_n = k'c_0t + 1 \quad (4-17)$$

式(4-16)和式(4-17)表明 $1/(1-p)$ 或 \bar{X}_n 与 t 呈线性关系。图 4-6 表示以对甲苯磺酸为催化剂, 己二酸和癸二醇、一缩二乙二醇缩聚的动力学曲线。 $p > 0.80$, 一直延续到 $\bar{X}_n = 100 (p \approx 0.99)$, $[1/(1-p)]-t$ 线性关系良好。这说明官能团等活性概念有一定可靠性。由直线部分的斜率可求得速率常数 k' 。

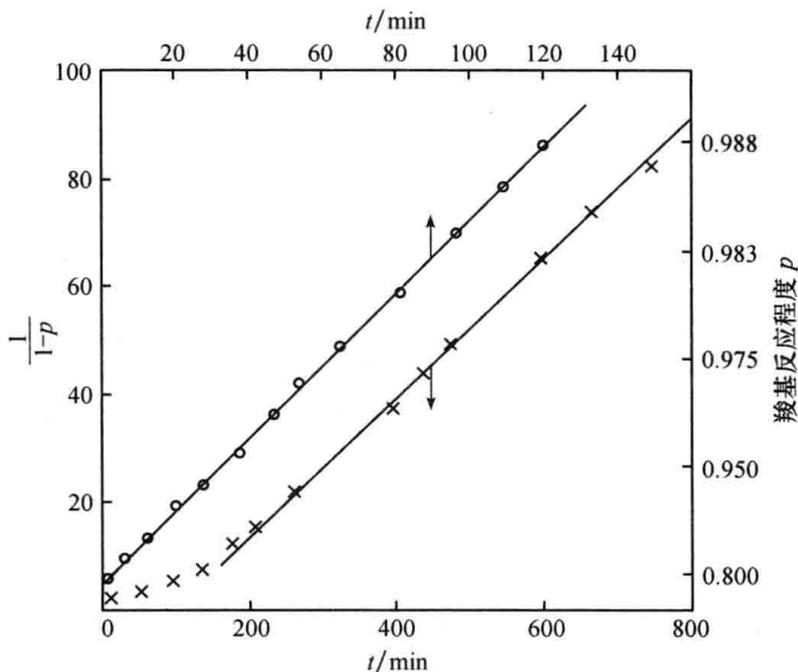


图 4-6 对甲苯磺酸催化己二酸聚酯化动力学曲线

○ 癸二醇, 161°C; × 一缩二乙二醇, 109°C

外加酸催化聚酯化反应速率常数 k' 比自催化常数 k 大两个数量级。对酯化反应, 工业上总是外加酸作催化剂以加速反应, 自催化是不适用的。

从图 4-5 和图 4-6 看出, 无论在酸催化还是自催化的聚酯化反应中, 当 $p < 0.8$ 时都与理论推导的动力学关系式有所偏离。特别是自催化的情况, 引起了许多研究者的兴趣, 提出了一些新的动力学模式加以修正, 希望将 $p < 0.8$ 时的实验结果包括进去, 但结果并不十分理想。事实上, 就合成高分子而言, 只有在较后期 ($p > 0.8$) 的反应动力学分析才更有意义, 因为大分子主要是在这一阶段形成的。而在 $p < 0.8 (\bar{X}_n < 5)$ 时主要还只是小分子间的反应。

对自催化缩聚动力学研究还发现, 当 $p > 0.93$ 时, 也与三级动力学关系发生偏离。造成偏离的原因有以下几个:

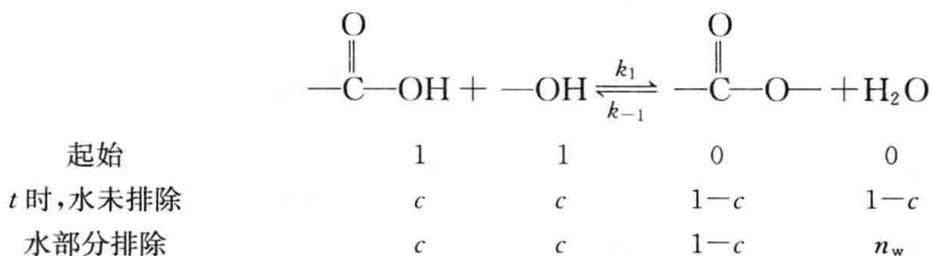
(1) 缩聚反应在高温真空条件下进行, 很可能发生某种单体的挥发损失, 导致官能团浓度和官能团配比关系破坏。如果这在 p 较低, 未反应官能团还很多时, 对动力学影响还不太大, 在反应后期影响就很大, 如一单体损失只有 0.3% 时, 在 $p = 0.93$ 时该单体浓度就有 5% 的偏差。

(2) 高反应程度时各种副反应也会破坏官能团配比, 影响动力学, 如聚酯化反应常在加热和减压下进行, 在这一条件下, 醇可能脱水, 酸可能脱羧。

(3) 后期体系黏度增大,小分子逸出越来越困难,逆反应不能再被忽略,降低了总反应速率。哈蒙(Hammon)和所罗门曾在温和条件下先合成低相对分子质量聚酯,再将其用于较高温度下的动力学研究,以避免挥发性反应物的损失。这样使它符合三级动力学关系的反应程度上限提高到98%,这对弗洛里的观点是一个有力支持。

2. 平衡缩聚动力学

聚酯化反应是平衡常数较小的可逆反应。如果小分子副产物不能及时排除,则逆反应不能忽视。若羧基和羟基等物质的量,令其起始浓度 $c_0 = 1$, 时间 t 时的浓度为 c , 则酯的浓度为 $1 - c$ 。在水未排出的情况下,水的浓度也为 $1 - c$ 。如果有一部分水排出,则令其残留浓度为 n_w 。



聚酯反应的净速率是正、逆反应速率之差。水未排除时,净速率为

$$R = -\frac{dc}{dt} = k_1 c^2 - k_{-1} (1 - c^2) \quad (4-18a)$$

水部分排出时,净速率为

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^2 - k_{-1} (1 - c) n_w \quad (4-18b)$$

将式(4-1)的关系和平衡常数 $K = k_1/k_{-1}$ 代入式(4-18a)或(4-18b), 则得

$$\frac{dp}{dt} = k_1 \left[(1 - p)^2 - \frac{p^2}{K} \right] \quad (4-19a)$$

或

$$\frac{dp}{dt} = k_1 \left[(1 - p)^2 - \frac{pn_w}{K} \right] \quad (4-19b)$$

式(4-19b)表明,总反应速率与反应程度、低分子副产物含量、平衡常数有关。当 n_w 值很小和/或 K 值很大时,式(4-19b)右边第二项可以忽略,就与外加酸催化的聚酯动力学关系相同。

4.5 线型缩聚物的相对分子质量及其分布

4.5.1 反应程度对聚合度的影响

缩聚物的聚合度将受反应程度、可逆平衡情况以及两单体是否等物质的量等许多因素的影响。

在任何情况下,缩聚物的聚合度均随反应程度增加而增加。问题在于在某些条件下,反应程度受到一定的限制。在 aAa 和 bBb 两单体在等物质的量的条件下,或本身就是等物质的量的 aRb 进行不可逆缩聚反应,聚合度与反应程度的定量关系如式(4-3)。

涤纶、尼龙、聚碳酸酯、聚砜等的 \bar{X}_n 为 100~200, 这就要求 $p > 0.99$ 。在加聚反应中, 90% 以上的转化率是不算低的数值。但缩聚反应中, 当 $p < 0.98$, $\bar{X}_n < 50$, 不能满足材料的强度要求。逆反应和原料非等物质的量之比均使反应程度有所限制, 难以获得高聚合度的缩聚物。

由于缩聚反应具有逐步的特性, 可以采取适当的手段, 如将物料冷却, 使反应暂停在某一反应程度 p , 以获得相应的聚合度。对体型缩聚预聚物的制备阶段往往采用这一措施。继续加热, 聚合度将随反应程度的增加而继续增加。因此, 要获得聚合度固定的缩聚物, 需采取其他措施。

4.5.2 缩聚平衡对聚合度的影响

对于聚酯化一类的可逆缩聚反应, 平衡常数对反应程度, 继而对聚合度将产生很大的影响。若不及时除去低分子副产物, 由于逆反应, 将得不到很高的反应程度和聚合度。

正、逆反应达到平衡时, 总的聚合速率为零。对于封闭体系, 两原料等物质的量时, 根据式(4-19a), 得

$$(1-p)^2 - \frac{p^2}{K} = 0 \quad (4-20)$$

解得

$$p = \frac{\sqrt{K}}{\sqrt{K} + 1} \quad (4-21)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{K} + 1 \quad (4-22)$$

聚酯反应的 $K \approx 4$, 在密闭系统内, 2-2 体系的最高 p 值 = 2/3, $\bar{X}_n = 3$ 。聚酰胺反应 $K \approx 400$, 最高 p 值也只有 0.95, $\bar{X}_n < 21$ 。只有 $K = 10^4$, \bar{X}_n 才能达到 100, 这一体系才有可能考虑为不可逆反应, 不必排除低分子副产物。

因此, 一般情况下均应采用减压、加热或通惰性气体等措施来排除副产物, 减少逆反应。在非封闭体系下, 由式(4-19b)得

$$(1-p)^2 - \frac{pn_w}{K} = 0 \quad (4-23)$$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} = \sqrt{\frac{K}{pn_w}} \approx \sqrt{\frac{K}{n_w}} \quad (4-24)$$

要获得高聚合度, 式(4-24)中 $p \rightarrow 1 (> 0.99)$ 。

式(4-24)表明, 聚合度与平衡常数平方根成正比, 与低分子副产物浓度平方根成反比。上述关系曾得到一些实验的证明。

对于 K 值很小 ($K=4$) 的聚酯化反应, 欲得到 $\bar{X}_n > 100$ 的缩聚物, 要求水分残余量很低 ($< 4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)。这就要求在高真空 (如 $< 70 \text{ Pa}$) 下脱水。聚合后期, 体系黏度很大, 水的扩散困难, 要求聚合设备创造较大的扩散界面。对于聚酰胺反应, $K=400$, 可以允许稍高的含水量 (如 $4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) 和稍低的真空度, 也能达到同一聚合度。至于 K 值很大 ($K=10^3$) 而对聚合度要求不高 (几至几十) 的情况, 如可溶性酚醛树脂预聚物, 则完全可在水介质中反应。

例 4-1 已知己二酸和己二胺的缩聚平衡常数 $K=432(235^{\circ}\text{C})$, 设两种单体的物质的量之比为 1:1, 要制得数均聚合度为 300 的尼龙-66, 则体系残留的水分应控制在多少?

解
$$n_w = \frac{K}{\bar{X}_n^2} = \frac{432}{300^2} = 4.8 \times 10^{-3}$$

例 4-2 用 1mol 1,4-丁二醇与 1mol 己二酸反应, 希望得到数均相对分子质量为 5000 的聚酯, 求获得该相对分子质量的聚酯的反应程度。

解 $\bar{M}_n = M_0 \cdot \bar{X}_n$ 。式中, M_0 为结构单元的相对分子质量, 对于混缩聚, M_0 等于所有结构单元的相对分子质量的平均值。聚合物的结构式为



所以 $M_0 = (88 + 112)/2 = 100$, $\bar{X}_n = 5000/100 = 50$

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad p = 1 - \frac{1}{\bar{X}_n} = 1 - \frac{1}{50} = 98\%$$

4.5.3 线型缩聚物聚合度的控制

反应程度和平衡条件是影响线型缩聚物聚合度的重要因素。

1. 反应程度等于 1 时的简化处理

现分三种情况进行讨论。

(1) 单体 aAa 与稍过量的另一单体 bBb 进行缩聚, 不可逆时的充分反应结果如下:



从上式右边缩聚物结构式可知, 聚合度较大时, 方括号外的结构单元 B 可忽略。而从左边反应物的系数可求出单体 bBb 的过量分率 q 或百分数:

$$q = \frac{\text{bBb 分子数} - \text{aAa 分子数}}{\text{aAa 分子数}} = \frac{(n+1) - n}{n} = \frac{1}{n} = \frac{2}{\bar{X}_n} \quad (4-25)$$

(2) 等物质的量 aAa 和 bRb, 另加少量单官能团物质 Cb 反应如下:

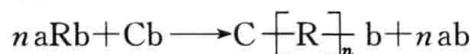


Cb 的分子数相对于 aAa 或 bRb 分子数的分率 q 为

$$q = \frac{\text{Cb 分子数}}{\text{aRa 分子数}} = \frac{1}{n} = \frac{2}{\bar{X}_n} \quad (4-26)$$

式(4-25)和式(4-26)的结果完全相同。

(3) aRb 加少量单官能团物质 Cb 反应如下:



单官能团物质 Cb 相对于 aRb 的分子百分数为

$$q = \frac{\text{Cb 分子数}}{\text{aRb 分子数}} = \frac{1}{n} = \frac{1}{\bar{X}_n} \quad (4-27)$$

由上述三种情况可知, 如果以重复单元数 n 计算, 则可以得到统一的结论: 过量分率 q 与 n 成倒数关系。若以 \bar{X}_n 关联, 则有一系数 2 之差。

2. 反应程度小于 1 时的一般情况

在一般缩聚情况下, 很难将反应程度提高到 100%, 因为最后百分之几的聚合时间很长,

如从 $p=0.97$ 到 0.98 所需的时间与起始到 $p=0.97$ 所需的时间相当。

在 $p < 1$ 的一般情况下,进一步按三种情况分析如下:

(1) 两单体非等物质的量之比,其中 bBb 稍过量。两单体非等物质的量之比有过量分率 q 和摩尔系数(两官能团数之比) r 两种表示方法。工业上常用前者,理论分析时则常用后者。

令 N_a, N_b 为官能团 a、b 的起始数,分别为 aAa、bBb 分子数的两倍。 $r = N_a/N_b \leq 1$ 。bBb 分子过量分率 q 与 r 有以下关系:

$$q = \frac{(N_b - N_a)/2}{N_a/2} = \frac{1-r}{r} \quad (4-28)$$

或

$$r = \frac{1}{q+1} \quad (4-29)$$

设官能团 a 的反应程度为 p ,则 a 的反应数为 $N_a p$,也就是 b 的反应数。a 的残留数为 $N_a - N_a p$,b 的残留数为 $N_b - N_a p$, $(a+b)$ 的残留总数 $N = N_a + N_b - 2N_a p$ 。每一大分子链有两个端基,因此大分子总数是端基数的一半,即 $[N_a + N_b - 2N_a p]/2$ 。

按式(4-2)中 \bar{X}_n 等于结构单元总数除以大分子总数,得

$$\bar{X}_n = \frac{(N_a + N_b)/2}{(N_a + N_b - 2N_a p)/2} = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{q+2}{q+2(1-p)} \quad (4-30)$$

式(4-30)表示聚合度与 r (或 q)、反应程度 p 间的定量关系。

有两种极限情况:

(i) 两单体完全等物质的量,即 $r=1$ 或 $q=0$,则式(4-30)可简化为式(4-31),与式(4-3)相同。

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \quad (4-31)$$

(ii) 若 $p=1$,则得式(4-32),与式(4-25)相同。

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r} = \frac{2}{q} + 1 \approx \frac{2}{q} \quad (4-32)$$

当完全等物质的量($r=1$ 或 $q=0$)和 $p=1$ 同时成立时,聚合度将变成无穷大,理论上成为一个大分子。

例 4-3 1mol 己二酸与 1.01mol 己二胺进行聚合反应,计算反应程度为 0.995 时所得聚酰胺的理论聚合度(注:在学完 4.6.2 后,通过平均官能度计算该题并比较结果)。

解 $r=1/1.01=0.990$,则

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} = \frac{1+0.990}{1+0.990-2 \times 0.990 \times 0.995} = 100$$

(2) aAa 和 bBb 等物质的量,另加少量单官能团物质 Cb,式(4-28)和式(4-30)仍适用,情况同上。但 r 和 q 定义如下:

$$r = \frac{N_a}{N_a + 2N_c} \quad (4-33)$$

$$q = \frac{2N_c}{N_a} \quad (4-34)$$

式中,系数 2 代表 Cb 相当于一个过量 bBb 分子(2 个官能团)的作用; N_c 表示单官能团物质 Cb 分子数。

(3) aRb 加少量 Cb。一分子 aRb 相当于一对(aAa+bBb)。也可应用式(4-30),但 r 和 q 的定义如下:

$$r = \frac{N_a}{N_a + N_c} \quad (4-35)$$

$$q = \frac{N_c}{N_a} \quad (4-36)$$

上述定量分析表明,线型缩聚物的聚合度与两官能团的摩尔系数或过量分率密切相关。任何原料,很难做到绝对等物质的量。微量杂质(尤其是单官能团物质)的存在、分析误差、称量不准、聚合过程中的挥发损失和分解损失都是造成非等物质的量之比的原因。根据不同单体体系的聚合特性,将提出不同的聚合方法和条件。

3. 提高聚合度和稳定聚合度的方法

提高聚合度的途径有:①平衡常数 K 高;②保证单体的官能团等物质的量之比;③尽量排除小分子。

例如,要使聚酯达到高反应程度(高聚合度),缩聚时须采用的措施是:①先制备对苯二甲

酸双 β 羟乙酯 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$, 以保证两种单体的官能团等物质的量之比;②抽真空,排除小分子水。

又如,直接将己二胺和己二酸反应不能得到高聚合度的尼龙-66,因为原料的纯度,难以控制严格的等物质的量之比。方法是制备“66 盐” $[\text{NH}_3^+(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-]$, 以保证两种单体的官能团等物质的量之比。

由于聚合物分子末端含有未反应的官能团,这些官能团在适当的条件下可进一步发生反应而使聚合度发生变化,失去稳定性,从而影响聚合物性能的稳定性,因此必须使聚合度稳定化。聚合度的稳定方法是“封端”,封端途径有:

(1) 调节官能团物质的量之比,使其在能获得符合使用要求聚合度的聚合物的前提下,适当地偏离等物质的量之比,使分子链两端带上相同官能团而封端。

(2) 加入少量单官能团化合物(常称为相对分子质量调节剂或相对分子质量稳定剂)对聚合物链进行封端。例如



加入的单官能团化合物不仅能对聚合物链封端,而且还会对产物的聚合度产生影响。

4.5.4 线型缩聚物的相对分子质量分布

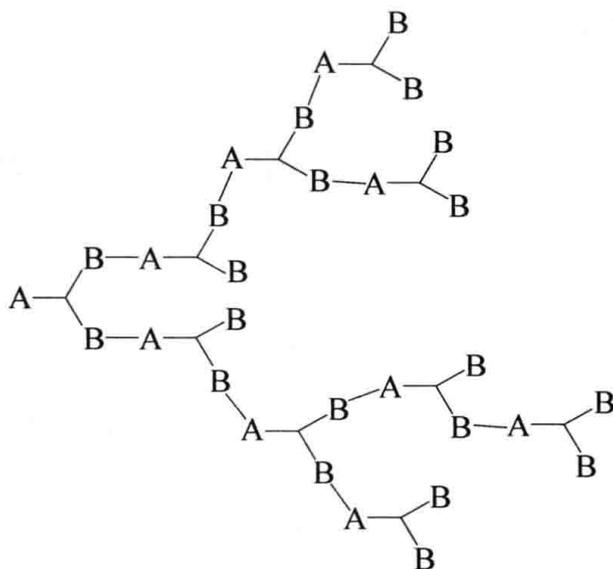
弗洛里应用统计方法,根据官能团等活性概念,曾推导得线型缩聚物的聚合度分布。其结果与自由基聚合歧化终止时聚合度分布相同,所不同的是以 p 代替链增长概率。考虑到高分子的生成有 $(x-1)$ 次成键和 1 次未成键,则高分子 x -聚体的生成概率(数量分数)为

$$\frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1-p) \quad (4-37)$$

将 $p = (N_0 - N)/N_0$ 代入式(4-37),得

AB_f 生成超支化高分子(hyperbranched polymer)。

AB_2



$AB_f + AB$ 与其类似,只是在分子结构中插入一些 AB 单体单元。当超支化高分子中所有的支化点的官能度相同,且所有支化点间的链段长度相等时,称为树状高分子(详见“小知识”)。上述超支化高分子可以看成是一类具有缺陷的树状高分子。

知

识

小

长得像棵树的高分子

1983~1985年,德国的 Vögtle 研究组、美国的 Tomalia 博士以及 Newkome 科研组报道了一类具有树状结构的新型大分子,即树状大分子(dendrimer polymer)。这是一种高度支化、对称、呈辐射状的新型功能高分子。第一个问世的树状大分子是聚酰胺-胺树状大分子(polyamidoamine, PAMAM, 图 4-7)。

树状大分子的三维结构可清楚地划分为初始引发核、一个由多个重复支化单元组成的内层和一个多功能团的外表面层。树状大分子中结构单元每重复一次,得到的产物的代数 G 就增加 1。大部分的树状大分子的代数为 1~10 代,相对分子质量可达数千至百万。代数较低时一般为开放的分子构型,从第 4 代开始,就形成较为封闭的球形三维结构(图 4-8)。

树状大分子主要有以下几个结构特点:①结构规整,高度的几何对称性,分子结构精确;②相对分子质量可以控制;③具有大量表面官能团;④球形分子外紧内松,分子内存在空腔并可调节。

树状大分子的合成方法有别于传统的线型高分子,常用的方法有三种,分别为发散法、收敛法(图 4-9)、发散收敛结合法。

发散法是从所需树状大分子的中心点开始向外扩展来进行合成反应的。从中心核开始,该中心核拥有一个或多个反应点,然后用带有分支结构的单元与中心核反应,即得到第一代分子。将第一代分子分支末端的官能团转化为可继续进行反应的官能团,然后重复与分支单元反应物进行反应则得到第二代分子。不断重复以上两个步骤,就可以得到期望的树状大分子。

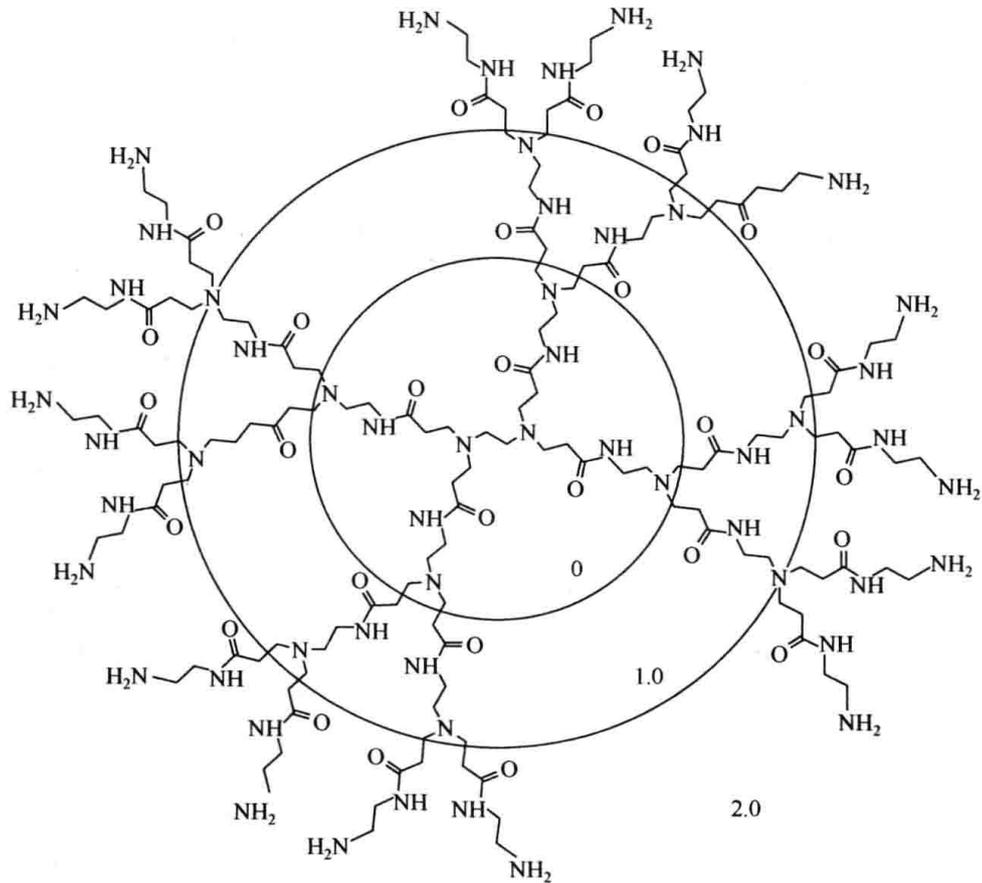


图 4-7 树状大分子 PAMAM

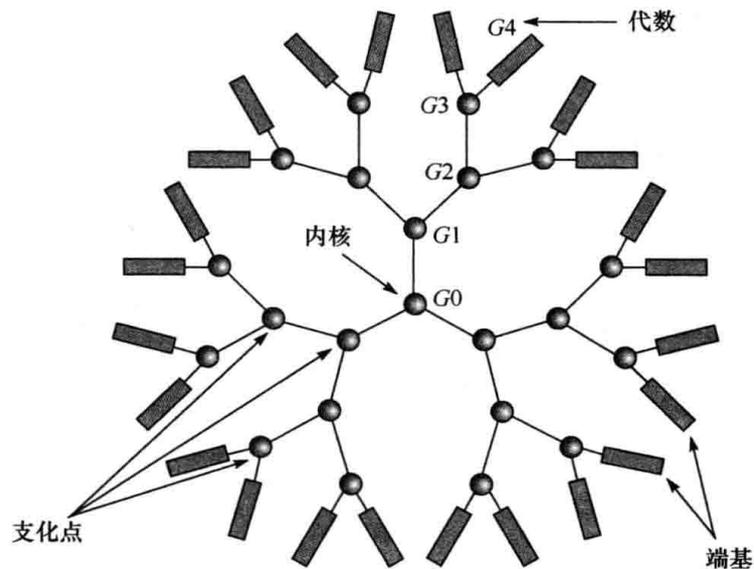


图 4-8 树状大分子的结构

发散法的优点是可以得到代数较高、相对分子质量较大的树状大分子；缺点是当代数较高时，由于表面基团的紧密堆积，给下一步反应带来困难，势必会发生不完全增长，造成结构上的缺陷。同时由于产物和副产物之间的结构和性质差异很小，以及树状大分子对过量原料小分子的包容，给产物的分离和纯化带来很大的困难。

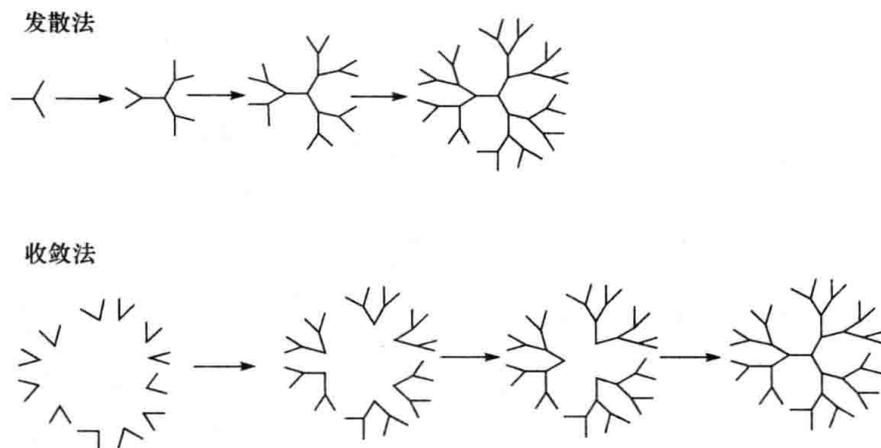


图 4-9 发散法和收敛法合成树状大分子

 (引自: Froehling P E. 2001. *Dyes and Pigments*, 48:187-195)

收敛法是由树枝形聚合物的外围逐步向内合成的方法。反应是由将要生成树枝形聚合物最外层结构的部分开始,然后与分支单元反应物反应得到第一代分子;再将基团活化后与分支单元反应物继续反应得到第二代分子。如此不断地重复将基团活化,并与分支单元反应物进行连接,就可合成出更高代数的树枝形聚合物。

与发散法相比,收敛法涉及的每步增长过程中反应官能团数目较少,避免了采用大过量的试剂,并降低了由于反应不完全产生“疵点”的概率,产物的结构也更加精致,同时纯化和表征也容易。但随着代数的增加,在中心点的反应基团所受空间位阻增大,阻碍反应的进一步进行。采用该法合成的树状大分子其代数不如发散法的高。

发散收敛结合法是用发散法制备出低代数的树状分子,作为活性中心,然后用收敛法制得一定代数的扇形分子,称为“支化单体”,再将“支化单体”接到活性中心上就可合成出树状大分子。该法综合了发散法和收敛法的优点,既能使合成产率提高,相对分子质量增长加快,又能使分离纯化变得简单,减少分子结构缺陷。

树状大分子由于其高度支化的结构和独特的单分散性,因此具有特殊的性质和功能,在主客体化学、催化剂、金属纳米材料、纳米复合材料、膜材料、表面活性剂、医学等研究领域都有广泛的用途。

树状大分子内部具有大量大小不一的空腔,而且分子内部和外部具有大量的活性官能团,因此可以在树状大分子内部引入催化剂的活性中心,在空腔内部完成整个催化过程;同时也可以利用端基的活性,将催化剂的活性中心连接在树状大分子的外部。

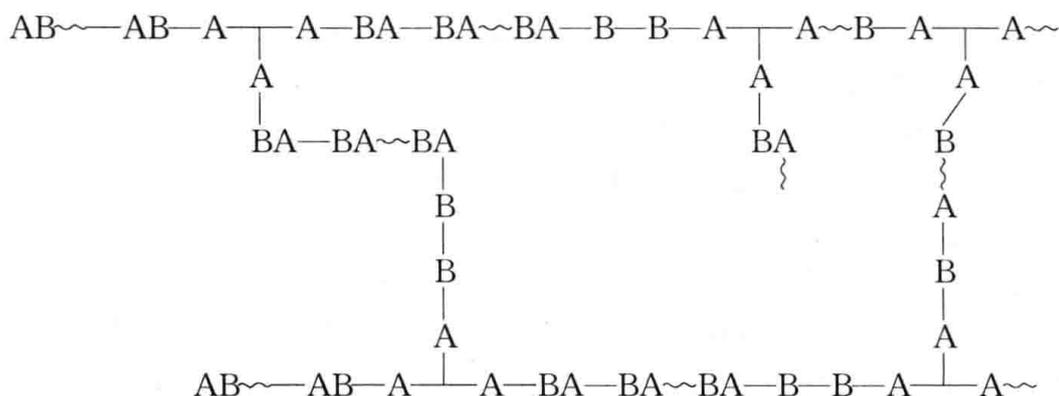
由于树状大分子在尺寸上属于纳米级范围,再加上独特的结构,因此特别适合作金属纳米粒子的主体合成金属纳米材料,增大表面积、提高表面活性,从而提高其催化活性、吸附能力,可用作石油化工催化剂来以取代昂贵的铂族金属;或者作为模板合成纳米复合材料,从而得到光、电等性能良好的材料。

树状大分子内层的空腔和结合点可以包裹药物分子,如基因、抗体和疫苗等物质,作为药物定向运输的载体。外层表面高密度可控基团经过修饰可以改善药物的水溶性和靶向作用,通过扩散作用和降解作用实现对药物分子的控制释放。

此外,树状大分子还在液晶、涂层、表面活性剂、分析化学等许多方面有着广泛的用途,同时有望在电子、物理、医学、生物技术、材料等学科有更深入地渗透。树状大分子还是一门十分年轻的学科,有待更多的研究人员进行更加深入、广泛的研究。

2. 交联型逐步聚合反应

当聚合体系的单体组成是 $AB + A_f + AA$, $AA + B_f$, $AA + BB + B_f$, $A_f B_f$ 等 ($f > 2$) 时, 先产生支链, 然后交联成体型结构。但究竟是生成支化高分子还是交联高分子取决于聚合体系中单体的平均官能度、官能团物质的量之比及反应程度。



某 2 官能度单体和另一个 2 以上官能度单体缩聚时, 先产生支链, 然后交联成体型结构。这类缩聚过程称为体型缩聚。已经交联了的体型聚合物不溶、不熔、尺寸稳定, 不能再模塑成型。而线型或支链型阶段则可熔融塑化, 受热后, 潜在官能团进一步交联而固化。这种聚合物称为热固性聚合物(thermoset)。热固性聚合物生产一般分两阶段进行: 第一阶段先制成聚合不完全的预聚物(prepolymer), 预聚物一般是线型或支链型低聚物, 相对分子质量为 500~5000, 可以是液体或固体; 第二阶段是预聚物的成型固化, 预聚物在加热和加压条件下, 开始时仍有流动能力, 可以充满模腔, 经交联反应后, 即成固定形状的制品。

在工艺上, 往往根据反应程度的不同, 将体型缩聚物的合成分为甲、乙、丙三个阶段(或称 A、B、C 阶段)。甲阶段聚合物的反应程度 p 小于凝胶化开始时的临界反应程度 p_c , 这一反应程度称为凝胶点(详见 4.6.2)。甲阶段聚合物有良好的溶、熔性能。乙阶段的 p 接近 p_c , 溶解性能变差, 但仍能熔融。丙阶段的 $p > p_c$, 已经交联, 不能再溶、熔。成型加工厂多使用乙阶段预聚物, 虽然甲阶段预聚物也有采用。

根据预聚体的性质与结构的不同一般分为无规预聚体和结构预聚体两大类。

早期热固性聚合物, 如酚醛树脂、脲醛树脂、醇酸树脂等, 一般由 2 官能度单体与另一官能度大于 2 的单体聚合而成。反应第一阶段使反应程度低于凝胶点 ($p < p_c$), 冷却, 停止反应, 即成预聚物。这类预聚物中未反应的官能团无规排布, 经加热可进一步反应, 无规交联起来, 因此将这类预聚物称为无规预聚物。在第二阶段受热成型时, 预聚物进一步完成聚合反应。

比较新型的热固性聚合物为基团结构比较清楚的特殊设计的预聚物。这类预聚物具有特定的活性端基或侧基, 故称为结构预聚物, 官能团在端基的称为端基预聚体, 官能团在侧基的称为侧基预聚体。结构预聚物往往是线型低聚物, 相对分子质量从几百至 5000 不等, 合成时一般也应用线型缩聚控制相对分子质量的原理。结构预聚物本身一般不能进一步聚合或交联, 第二阶段交联固化时, 需另加入催化剂或其他反应性物质进行, 这些加入的催化剂或其他反应物通常称为固化剂。

与无规预聚物相比,结构预聚物有许多优点,预聚阶段、交联阶段以及产品结构都容易控制。

热塑性酚醛树脂(酸催化酚醛树脂)、环氧树脂、不饱和聚酯树脂,制聚氨酯用的聚醚二醇和聚酯二醇以及聚氨酯预聚体都是重要的结构预聚物。

4.6.2 凝胶化作用和凝胶点

在交联型逐步聚合反应中,随着聚合反应的进行,体系黏度在某时刻突然增大,失去流动性,反应及搅拌所产生的气泡无法从体系逸出,可看到凝胶或不溶性聚合物的明显生成。出现凝胶化现象时的反应程度称为凝胶点(gel point),因此凝胶点的定义是开始出现凝胶的临界反应程度。凝胶部分在升高温度下也不溶于任何溶剂中,相当于许多线形大分子交联成一个整体,相对分子质量可以当作无穷大。出现凝胶点时,并非所有的官能团都已反应,聚合体系中既含有能溶解的支化高分子,也含有不溶性的交联高分子,能溶解的部分称为溶胶(sol),不能溶解的部分称为凝胶(gel),溶胶可用溶剂浸取出来,溶胶还可以进一步交联成凝胶。因此在凝胶点以后交联或凝胶化作用仍在进行,溶胶不断减少,而凝胶相应增加。凝胶化过程中体系物理性能产生显著变化:凝胶点黏度有突变;充分凝胶化或交联后成热固性聚合物,刚性大,尺寸稳定,耐热性好,是重要的工程塑料。

无论是预聚物的制备还是预聚物的交联固化,凝胶点时反应程度的研究都非常重要。预聚阶段,反应程度若超过凝胶点,将使预聚物固化在聚合釜内而报废。预聚物应用阶段则须掌握适当的固化时间,即到达凝胶点的时间。例如,对热固性泡沫材料,要求其固化快,否则泡沫就要破灭。又如,用热固性树脂制造层压板时,固化过快,将使材料强度降低。因此,凝胶点是热固性预聚物的制备及其固化成型阶段的重要参数。凝胶点既可以通过实验测定,也可以从理论上进行预测。

1. 卡罗瑟斯方法预测凝胶点

(1) 两官能团等物质的量:在官能团 A 和 B 等物质的量的情况下,卡罗瑟斯推导出凝胶点时的反应程度 p_c 与平均官能度(average functionality) \bar{f} 之间的关系。单体混合物的平均官能度是每一分子平均带有的官能团数,即

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (4-43)$$

式中, N_i 为官能度为 f_i 的单体 i 的分子数。

卡罗瑟斯方程的理论基础是凝胶点时的数均聚合度等于无穷大。

设体系中混合单体起始分子数为 N_0 , 则起始官能团数为 $N_0 \bar{f}$ 。令 t 时大小分子总数为 N , 则凝胶点以前的官能团反应数为 $2(N_0 - N)$, 系数 2 代表 1 个分子有 2 个官能团反应成键, 则反应程度 p 为官能团参加反应部分的分率或任一官能团的反应概率, 可由到 t 时参加反应的官能团数除以起始官能团数求得:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} \quad (4-44)$$

因为聚合度 $\bar{X}_n = N_0/N$, 代入式(4-44), 则得

$$p = \frac{2}{\bar{f}} \left(1 - \frac{1}{\bar{X}_n} \right) \quad (4-45)$$

凝胶时,考虑 \bar{X}_n 为无穷大,则凝胶点时的临界反应程度 p_c 为

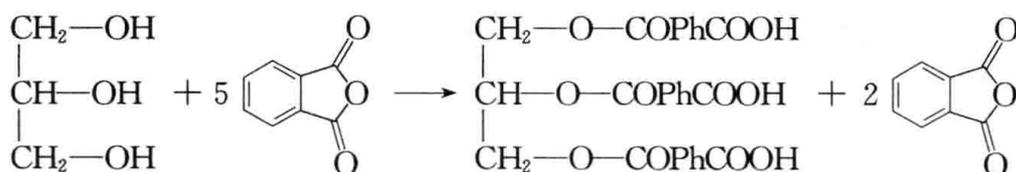
$$p_c = \frac{2}{\bar{f}} \quad (4-46)$$

例如,2mol 甘油($f=3$)和 3mol 邻苯二甲酸酐($f=2$)的二元体系, $\bar{f}=(2 \times 3 + 3 \times 2)/(2+3)=2.4$ 。根据式(4-46),可以计算得 $p_c=0.833$ 。实际测得 $p_c < 0.833$,因为式(4-46)的前提是 $\bar{X}_n = \infty$,但凝胶点还有许多溶胶, \bar{X}_n 并非无穷大。

又如,2mol 丙三醇/2mol 邻苯二甲酸/2mol 苯甲酸的三元体系, $\bar{f}=(2 \times 3 + 2 \times 2 + 2 \times 1)/(2+2+2)=2.0$ 。 $p_c=1$,不会凝胶化。

以上只限于两官能团等物质的量的情况,非等物质的量时需加修正。

(2) 两官能团非等物质的量:两单体官能团非等物质的量时,用式(4-43)计算平均官能度比较恰当。以 1mol 甘油和 5mol 邻苯二甲酸酐的混合物为例,用式(4-43)计算得 $\bar{f}=13/6=2.17$,根据这一数据似可制得聚合物,进一步按式(4-46)计算得凝胶点 $p_c=0.922$,似应产生交联。但这两个结论都是错误的。两官能团的摩尔系数 $r=3/10=0.3$,苯酐过量很多,1mol 甘油与 3mol 苯酐反应后,端基即被封锁,留下 2mol 苯酐不再反应。



在官能团非等物质的量的情况下,平均官能度另有计算方法,即以非过量组分的官能团数的两倍除以体系中物质的量总数求取(设 $n_A < n_B$)。因为反应程度和交联与否取决于含量少的反应组分,另一反应物质过量部分并无用处,只使体系的平均官能度降低。

$$\bar{f} = \frac{2 \sum N_A f_A}{\sum N_i}$$

上例的平均官能度应等于 $2 \times 3/(1+5)=1$ 。这样低的 \bar{f} 值只能说明体系难以生成聚合物,更不会凝胶化。

两种以上单体的非等物质的量混合物的平均官能度可作类似计算。考虑 A、B、C 三种单体混合物,其分子数分别为 N_A 、 N_B 、 N_C ,其官能度分别为 f_A 、 f_B 、 f_C 。A 和 C 含有相同的官能团(如 A),A 官能团总数少于 B 官能团数(B 过量),即 $(N_A f_A + N_C f_C) < N_B f_B$,则平均官能度按式(4-47)计算:

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C} \quad (4-47)$$

例如,0.1mol 丙三醇/0.9mol 乙二醇/1mol 邻苯二甲酸的三元体系, $n_{OH} = 0.1 \times 3 + 0.9 \times 2 = 2.1(\text{mol})$, $n_{COOH} = 1 \times 2 = 2(\text{mol})$, $\bar{f} = 2 \times (1 \times 2)/(0.1+0.9+1) = 2.0$, $p_c=1$,不会凝胶化。

例 4-4 制备醇酸树脂的配方如表 4-4 所示,求凝胶点。

表 4-4 醇酸树脂简单配方示例

配 方	官能团	原料物质的量/mol	基团物质的量/mol
①	亚麻仁油酸	1	1.2
	邻苯二甲酸酐	2	3.0
	甘油	3	1.0
	1,2-丙二醇	2	0.7
	总计		4.4
②	亚麻仁油酸	1	0.8
	邻苯二甲酸酐	2	1.8
	甘油	3	1.2
	1,2-丙二醇	2	0.4
	总计		4.2

解 第①例中羧基少于羟基,平均官能度应按羧基计算:

$$\bar{f} = \frac{2 \times (1.2 + 3.0)}{4.4} = 1.9$$

$\bar{f} < 2$,似应不形成凝胶,在预聚体制备阶段,固化危险较少。在涂料使用过程中,借不饱和双键的氧化和交联而固化。

第②例中羧基与羟基等物质的量, $\bar{f} = 8.8 / 4.2 = 2.1$,代入式(4-46),得 $p_c = 0.95$,即到达较高的反应程度才有交联固化的危险。

(3) 卡罗瑟斯方程在线型缩聚中聚合度计算的应用:有了卡罗瑟斯方程将可以大大简化线型缩聚中聚合度的计算。将式(4-45)重排,得

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad (4-48)$$

在实际生产中,两原料非等物质的量,平均官能度按式(4-47)的原则计算,假定某一反应程度 p ,就可由式(4-48)求出 \bar{X}_n 。

例 4-5 尼龙-66 的配料组成见表 4-5,求 $p=0.99$ 时的 \bar{X}_n 。

表 4-5 尼龙-66 的配料组成

配料组成	官能度	原料物质的量/mol	基团物质的量/mol
$H_2N(CH_2)_6NH_2$	2	1	2
$HOOC(CH_2)_4COOH$	2	0.99	1.98
$CH_3(CH_2)_4COOH$	1	0.01	0.01
总计		2.0	3.99

解 平均官能度按羧酸计算:

$$\bar{f} = \frac{2 \times 1.99}{2} = 1.99$$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - p\bar{f}} = \frac{2}{2 - 0.99 \times 1.99} = 67$$

2. 弗洛里统计方法预测凝胶点和凝胶点的实验测定

弗洛里统计凝胶点的推导过程及公式较难理解和记忆,因此只介绍以下两点:①3-3体系等物质的量时,弗洛里统计公式计算的凝胶点为 $p_{cf}=1/(3-1)=0.5$,此时对应的卡罗瑟斯凝胶点 $p_c=0.667$;②3-2体系等物质的量时,弗洛里统计公式计算的凝胶点为 $p_{cf}=1/(3-1)^{1/2}=0.707$,此时对应的卡罗瑟斯凝胶点 $p_c=0.833$ 。

凝胶点的测定方法是,待反应体系黏度急增、难以流动、气泡也无法上升时,取样分析残留官能团,计算反应程度,定为凝胶点。例如,对于甘油和等物质的量二元酸的某缩聚体系,曾测得 $p_c=0.765$;而按卡罗瑟斯方程计算得 $p_c=0.833$ 。计算值偏高的原因是在卡罗瑟斯方程的推导过程中假设数均聚合度无穷大时才发生凝胶化,实际上,聚合度不太高时就开始凝胶化。

三种凝胶点的数值比较:弗洛里统计学公式计算的凝胶点数值<实测凝胶点数值<卡罗瑟斯方程计算的凝胶点数值。卡罗瑟斯方程计算的凝胶点数值偏小的原因是,卡罗瑟斯在推导凝胶点公式时假定聚合度无穷大时才发生凝胶化,而实际上聚合度不太高时就开始凝胶化。弗洛里统计学公式计算的凝胶点数值偏大的原因是,弗洛里在作统计学处理时未考虑分子内的环化副反应,也未考虑发生凝胶化时反应条件相对于官能团等活性条件的偏离。

4.7 逐步聚合反应实施方法

对于线型逐步聚合,在某种程度上说,聚合度的控制比聚合速率重要。提高聚合度需要考虑一些共同问题,如尽可能减少副反应,以免反应程度受到限制,要求原料纯度高,接近等物质的量,以便加入单官能团物质或某单体稍过量,就有可能控制聚合度。对于平衡缩聚,应设法排除低分子副产物,使向生成聚合物的方向移动等。

大部分逐步聚合反应在室温下的速率较低,必须升高反应温度(如 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 或更高)。聚合温度升高后,会出现若干问题,如单体挥发或分解损失,聚合物也可能氧化降解,必须通 N_2 、 CO_2 等惰性气体加以防止。以酰氯代替羧酸时,与醇或胺的反应就很快,可在室温下进行。

逐步聚合的聚合热不大,远比自由基聚合小,但其活化能却较大,一般需在较高温度进行。平衡常数对温度的变化率可用式(4-49)表示:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4-49)$$

式中, ΔH 为负值,因此其变化率为负值,即温度升高,平衡常数变小,逆反应增加。但聚合热不大,如 $\Delta H=-20\text{kJ/mol}$,少数达 -40kJ/mol ,变化率较小。另一方面,要保证一定速度下聚合,需升高反应温度。反应热过小,不足以维持较高的温度,需要另行加热。

逐步聚合方法通常有熔融缩聚、溶液缩聚、固相缩聚和界面缩聚四种方法,根据不同反应类型的特点加以选择。

1. 熔融缩聚

这是目前生产上大量使用的一种缩聚方法,普遍用来生产聚酰胺、聚酯和聚氨酯。其特点是反应温度较高($200\sim 300^\circ\text{C}$),此时不仅单体原料处于熔融状态,而且生成的聚合物也处于熔融状态。一般反应温度比生成的聚合物熔点高 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 。

熔融缩聚反应是一个可逆平衡的过程。高温有利于加快反应速率,同时也有利于反应生成的低分子产物迅速且较完全地排除,使反应朝着生成大分子的方向进行。但是由于反应温度高,除有利于主反应外,也有利于逆反应和副反应的发生,如交换反应、降解反应、官能团的脱羧反应等。这些副反应除影响聚合物的相对分子质量外,还会在大分子链上形成“反常结构”,使聚合物的热和光稳定性有所降低。

熔融缩聚除反应温度高这个特点外,还有以下特点:

(1) 反应时间较长,一般需要几个小时。

(2) 由于反应在高温下进行,且长达数小时之久,为了避免生成的聚物质氧化降解,反应必须在惰性气氛(氮气、二氧化碳等)中进行。

(3) 为了使生成的低分子产物能较完全地排除在反应系统之外,后期反应通常在真空中进行,有时甚至在高真空中进行,如涤纶树脂的生产;或在薄层中进行,有利于低分子产物较完全地排除;或直接将惰性气体通入熔体鼓泡,赶走低分子产物。

熔融缩聚的优点是不使用溶剂或介质,设备简单且利用率高,可连续生产,产品后处理容易。缺点是要求严格控制官能团等物质的量之比,对原料纯度要求高;需高真空,对设备要求高;易发生副反应。

2. 溶液缩聚

单体加适当催化剂在溶剂中进行的缩聚反应称为溶液缩聚,它在工业生产中的应用规模仅次于熔融缩聚。其溶剂可以是单一的,也可以是几种溶剂混合。溶液缩聚广泛用于涂料、黏合剂等的制备,特别适用于聚合度高且难熔的耐热聚合物的制备,如聚酰亚胺、聚苯醚、聚芳香酰胺等。

从反应温度上,溶液缩聚分为高温溶液缩聚和低温溶液缩聚。前者采用高沸点溶剂,多用于平衡逐步聚合反应。后者多为不可逆缩聚,用活性大的单体,如二元酰氯、异氰酸酯与二元醇、二元胺等,在 100℃ 以下进行。按照缩聚产物在溶剂中是否溶解,也可分为两种情况:产物溶于溶剂时,是真正的均相反应;产物不溶解,自动析出沉淀,则是非均相过程。

溶液缩聚的基本特点是使用溶剂。溶剂的沸点应高于设定的聚合反应温度,且对单体和聚合物的溶解性好。溶剂起溶解单体、有利于热交换的作用,使反应过程平稳;它溶解或溶胀增长中的分子链,使大分子链伸展,反应速率增加,聚合度提高。它应有利于低分子副产物的除去,如用对水亲和性小的溶剂可以使癸二酸与己二胺缩聚产物聚合度增大,当低分子副产物能与溶剂形成恒沸混合物时可以及时将低分子带出反应体系,或者用沸点远比低分子副产物温度高的溶剂,将反应中低分子生成物不断蒸发掉。

除上述一般作用外,溶剂还可能有以下特殊作用:

(1) 作低分子副产物的受体。当缩聚副产物为 HCl 时,最好有 HCl 受体性质的溶剂,如二甲基甲酰胺、吡啶等。一般溶剂碱性越大,对 HCl 结合越紧,产物相对分子质量越高。

有时溶剂兼起受体和催化剂的作用。例如,二元酰氯和双酚 A 类化合物缩聚时,吡啶同时起溶剂、催化剂及 HCl 受体的作用。

(2) 起缩合剂作用。例如,聚磷酸、浓硫酸等常兼起溶剂与缩合剂的作用。

选用溶剂时,通常要考虑以下几个因素:

(1) 溶剂的极性。缩聚反应的速率一般取决于离子型中间物的形成速率,它比起始反应物极性大,所以在大多数情况下,增加溶剂极性有利于提高反应速率,增加产物相对分子质量。

(2) 溶剂化作用。如果溶剂与反应物生成稳定的溶剂化物,就使反应速率下降,反应活化能提高;如果与离子型中间物生成较稳定的溶剂化物,就减小反应活化能,提高反应速率。

(3) 溶剂的副反应。例如,二元芳胺与二元芳酰氯缩聚时,用二甲基甲酰胺为溶剂时产物相对分子质量比二甲基乙酰胺时低得多,原因是发生某些不希望发生的副反应。

溶液缩聚的优点是:①反应温度低,副反应少,可合成热稳定性低的产品;②传热性好,反应可平稳进行;③无需高真空,反应设备较简单。缺点是:①反应影响因素增多,工艺复杂;②当需除去溶剂时,后处理复杂,如溶剂回收,聚合物的析出,残留溶剂对产品性能的影响等。

3. 固相缩聚

固相缩聚是单体或预聚体在固态条件下的缩聚反应。尼龙盐、 ω -氨基酸、聚酯低聚物等在单体及聚合物熔点以下,在惰性气体或高真空下加热缩聚是固相缩聚。这种方法目前还处于研究阶段。

按实施情况,固相缩聚分为以下三种:

(1) 反应温度在起始单体熔点以下,这是“真正的”固相缩聚。

(2) 反应温度在单体熔点以上,但在缩聚产物熔点以下。这时通常是先用熔融缩聚或溶液缩聚制得预聚物,然后在预聚物熔点或软化点以下进一步进行固相缩聚。

(3) 体型缩聚和环化缩聚。在反应程度较深时,进一步的反应实际是在固态下进行的,链段活动性很小,反应的基本规律与一般固相缩聚相近。

固相缩聚可以制得高聚合度、高纯度的聚合物。对于熔点很高或熔点以上易分解的单体的缩聚,以及耐高温聚合物的制备,特别是对于无机缩聚物的制备,固态缩聚是非常合适的方法。其特点如下:

(1) 适用反应温度范围窄,一般比单体熔点低 $15\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 存在诱导期,反应速率比熔融缩聚小得多,表观活化能也大,反应的完成通常需要几十个小时。

(3) 一般采用 AB 型单体。

(4) 固相缩聚是扩散控制过程。两种单体 $a-R_1-b$ 和 $a-R_2-b$ 在一起共缩聚时,可以生成无规共聚物,表明在缩聚过程中单体由一个晶相扩散到了另一晶相。

(5) 一般来说,固相缩聚有显著的自催化效应,反应速率随时间的延长而增加。到反应后期,由于官能团浓度很小,反应速率才迅速下降。

(6) 固态缩聚对反应物的晶格结构、结晶缺陷、杂质的存在很敏感。结晶部分与非晶部分反应速率相差很大,一般得到的聚合度分布比熔融缩聚宽。

4. 界面缩聚

1957年摩根(Morgan)提出的界面缩聚方法是缩聚高分子合成的一个重大进展。界面缩聚是将两种单体分别溶于两种不互溶的溶剂中,再将这两种溶液倒在一起,在两液相的界面上进行缩聚反应,聚合产物不溶于溶剂,在界面析出。

例如,在实验室内合成聚酰胺时,将己二胺溶于水(加适量碱以中和副产物 HCl),将己二酰氯溶于氯仿,置于烧杯中,于界面处很快反应成膜,不断将膜拉出,新的聚合物可以在界面处不断形成,并可抽成丝(图 4-10)。

按体系的相状态,界面缩聚分为液-液和液-气界面缩聚,按工艺方法可分为不进行搅拌的

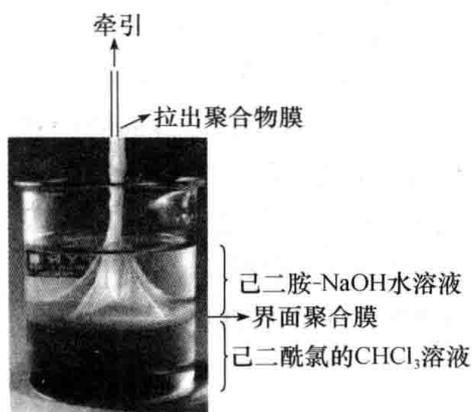


图 4-10 界面缩聚制备尼龙-66 的实验装置照片

(引自: 荻野一善, 中条利一郎, 井上洋平, 1998. 高分子化学基础与应用, 2 版, 东京: 东京化学同人)

静态界面缩聚和进行搅拌的动态界面缩聚。

界面缩聚有以下特点:

(1) 不可逆。界面缩聚是一种不平衡缩聚反应, 小分子副产物可被溶剂中某一物质消耗吸收。

(2) 扩散控制过程。界面缩聚的总速率取决于扩散速率, 反应区域中单体浓度比取决于单体向反应区域中扩散的速率。

(3) 聚合度对配料比敏感性小。界面缩聚产物聚合度与单体配料比的关系与均相缩聚不同, 最大聚合度并不对应于单体的等物质的量之比, 聚合度对配料比的敏感性小, 而且曲线是不对称的。其原因是界面缩聚是复相反应, 对产物聚合度有影响的是反应区域中两单体的物质的量之比, 而不是整个体系中的物质的量之比, 这与均相缩聚根本不同。反应区域的单体浓度不仅取决于两相的单体浓度, 而且与两单体向反应区域扩散速率常数有关。

(4) 在低反应程度时就可以得到高聚合度产物。这一点也与均相缩聚不同, 而与链式聚合相似。要做到这一点, 需要保证生成的聚合物不溶于任何一相, 并且要及时更换界面。

(5) 反应温度低。采用的单体活性高, 可在低温反应, 避免因高温而导致的副反应, 有利于高熔点耐热聚合物的合成。

界面缩聚由于需采用高活性单体, 且溶剂消耗量大, 设备利用率低, 因此虽然有许多优点, 但工业应用较有限, 主要有双酚 A 型聚碳酸酯和芳香聚酰胺的合成。更多是用于实验室及小规模合成聚酰胺、聚砜、含磷缩聚物及其他耐高温缩聚物。

界面缩聚需要采用活性大的单体, 如二元胺与二元酰氯, 而二元醇与二元酰氯反应慢, 不宜采用此法。

在许多界面缩聚体系中加入相转移催化剂可以大大加速缩聚反应。这种催化剂的作用是使水相(甚至固相)的反应物顺利地转入有机相, 从而促进两分子间的反应。常用的相转移催化剂有季铵盐和大环多醚类, 即冠醚和穴醚。

知

识

浅谈聚合物的红外光谱

小

红外光谱(infrared spectroscopy, IR)测试技术是 1800 年英国天文学家赫谢尔(Herschel)发现红外辐射以后逐渐发展起来的, 它是研究高分子材料的结构和组成的重要方法之一。红外光是在可见光外, 波长比较大、频率比较小、能量比较小的一种光(图 4-11)。

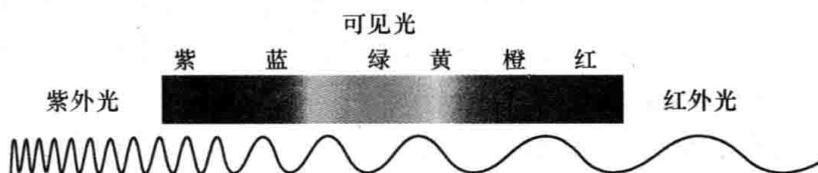


图 4-11 红外光与可见光的波长比较

红外光的能量不足以激发电子的跃迁,但是却可以激发共价键原子和基团的振动摇摆。在化合物中的共价键并不是我们想象的那种刚性的棍棒,而是类似坚硬的弹簧,这些弹簧可以被拉伸或者弯曲。如果把原子当成小球,共价键就是把这些小球连接在一起,并且整个分子处在不停振动的状态。

图 4-12 以乙醇的振动模型为例。

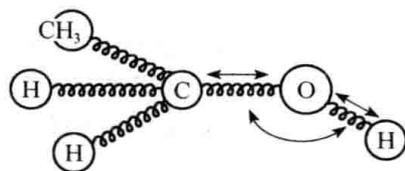


图 4-12 乙醇的基团振动模型

当用一束具有连续波长的红外光照射某一物质时,如果该物质分子中原子间的振动频率恰好与红外光谱波段的某一振动频率相同,则会引起共振吸收,使透过物质的红外光吸收强度减弱。若将透过物质的红外光记录下来,就得到该物质的红外光谱。

在红外光谱图中,横坐标用波数表示,它是波长的倒数,红外区的波数为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。而纵坐标一般用透光率作标度,称为透射光谱图;也有采用吸光度为标度的,称为吸收光谱图;两者可以



宽峰 尖峰 肩峰 双峰

图 4-13 几种典型的谱带形状

互相转换。谱带在横坐标的位置(特征频率)是基团和结构分析的定性依据。谱带强度可用于定量计算,也可以用于定性分析。而谱带形状(图 4-13)也反映了分子结构特性,可帮助辨别各种官能团,如酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 和烯的 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰均在 1650cm^{-1} 附近,但由于前者易形成氢键而峰较宽。

聚乙烯是结构最简单的聚合物,它的 $-\text{CH}_2-$ 具有六种典型的振动模式(图 4-14),分别是键长改变键角不变的对称伸缩振动和非对称伸缩振动;键角改变键长不变的剪式振动(又称面内弯曲)和弯曲摇摆振动(又称面外弯曲);键长键角均不变的平面摇摆振动和非平面摇摆振动。相应地,在无支化的高密度聚乙烯的谱图(图 4-15)中出现了以下谱带/ cm^{-1} : 2925, 2850, 1470, 720/730(其中, 720cm^{-1} 为非晶谱带, 730cm^{-1} 为结晶谱带)。 $1300\sim 1306\text{cm}^{-1}$ 很弱,不易观察到。

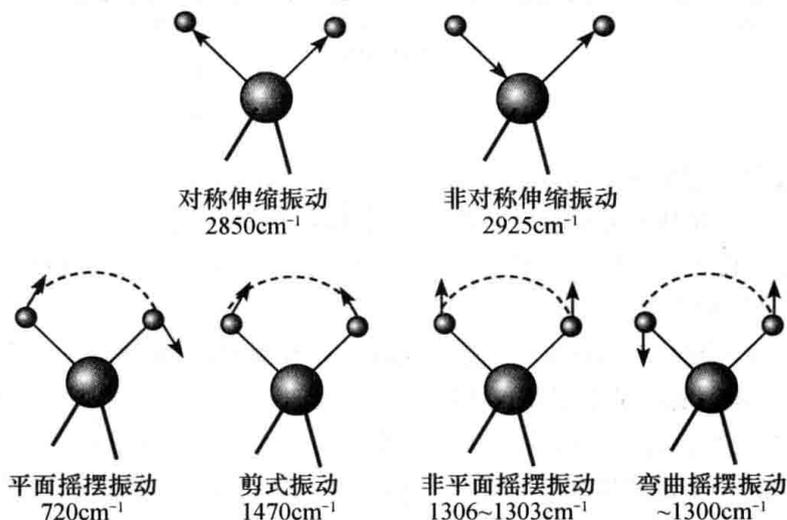


图 4-14 聚乙烯中次甲基的振动模式

一般在红外吸收谱图中,以 1300cm^{-1} 为分界线。在 1300cm^{-1} 以下,谱图中谱带数目很多,很难说明其明确的归属,但一些同系物或结构相近化合物的谱带在这个区域内往往有一定的差别,这种情况犹如人的指纹一样,故称为指纹区。 $1300\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 基团和频率的对应关系比较明确,这对确定官能团很有帮助,称为官能团区。聚合物中常见官能团的特征吸收频率如图 4-16 所示。

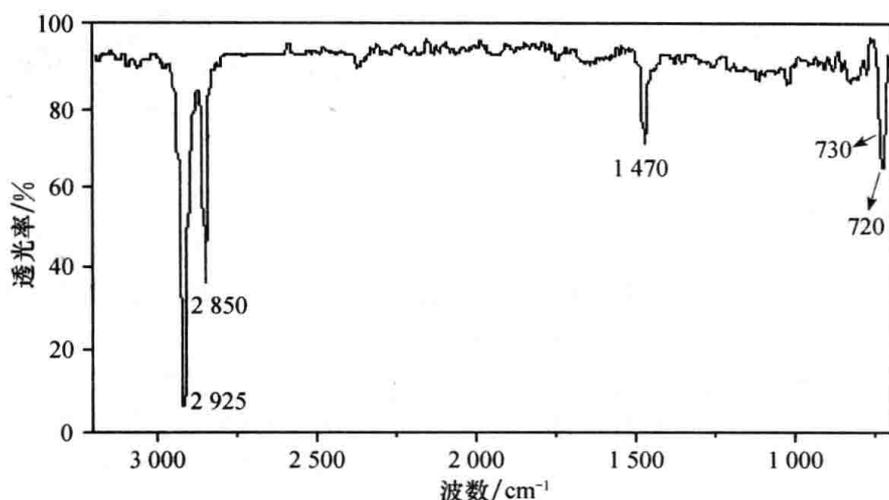


图 4-15 高密度聚乙烯的红外谱图

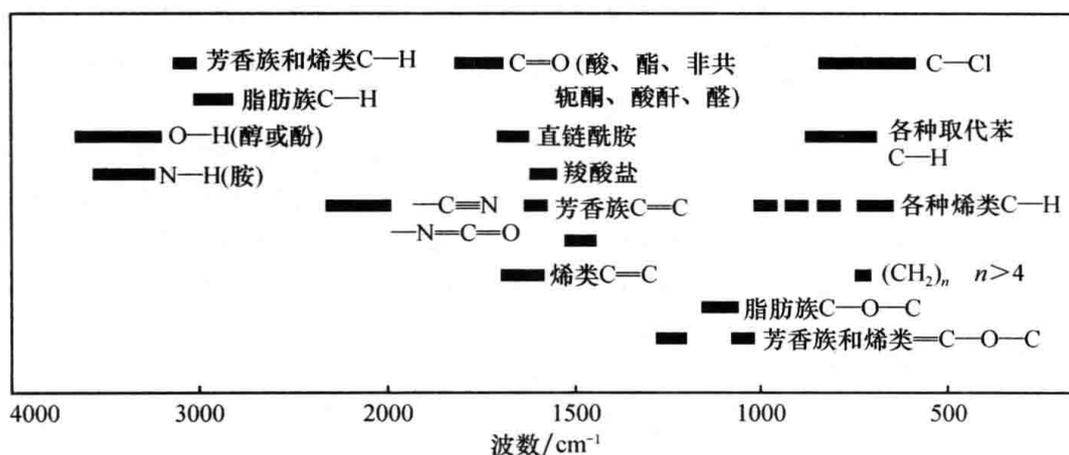


图 4-16 聚合物中常见官能团的特征吸收频率

影响基团频率的因素如下：

- (1) 诱导效应。取代基电负性的增加，特征频率移向低波数处。
- (2) 共轭效应。该效应使体系电子云密度更趋于均匀，使单键变短、双键伸长。当取代基与苯环或双键共轭时，特征频率移向低波数处。
- (3) 氢键。生成氢键对于伸缩振动频率往往向低波数侧移动，吸收强度增大，谱带变宽。但对于弯曲振动来说，氢键引起谱带变宽，同时向高频方向移动。
- (4) 偶合作用。指当具有一个公共原子的两个化学键振动的频率相等或相近时，由于一个键的振动通过公共原子使另一个键的长度发生变化，产生一个“微扰”，从而形成了强烈的相互作用，这种相互作用的结果使振动频率发生变化，一个向高频移动，一个向低频移动，如酸酐的羰基吸收峰会分裂成双峰。

利用红外光谱可以定性鉴别聚合物，定量分析其化学组成，并用于测定构型、构象、支链、端基以及结晶度等，还可以鉴定聚合物材料中的填料、增塑剂、抗氧剂等添加剂。

例如，图 4-17 是某未知橡胶的红外谱图。从图中可以看出在 3000cm^{-1} 附近有丰富的谱带，可分辨出 2849cm^{-1} 、 2923cm^{-1} 、 3000cm^{-1} 、 3025cm^{-1} 、 3060cm^{-1} 、 3082cm^{-1} 等锐峰。 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的谱带是饱和 C—H 或 CH_2 的伸缩振动，而 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 的谱图属于苯环上 C—H 的伸缩振动。 1493cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 的强峰是苯环的骨架振动。 700cm^{-1} 和 760cm^{-1} 是苯环上氢的面外弯曲

振动,它们的倍频和组频出现在 1670cm^{-1} 、 1740cm^{-1} 、 1800cm^{-1} 、 1870cm^{-1} 和 1940cm^{-1} ,都有力证明了存在单取代苯。而 1460cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的弯曲振动。初步判断该物质可能含有苯乙烯单元。然后,从特征吸收峰 967cm^{-1} 判断含有丁二烯单元。因此,可以推断图4-17可能是SBR(丁苯橡胶)的红外谱图。其实该谱图也可能是两种均聚物谱图的叠加,共混还是共聚从红外谱图难以区分。

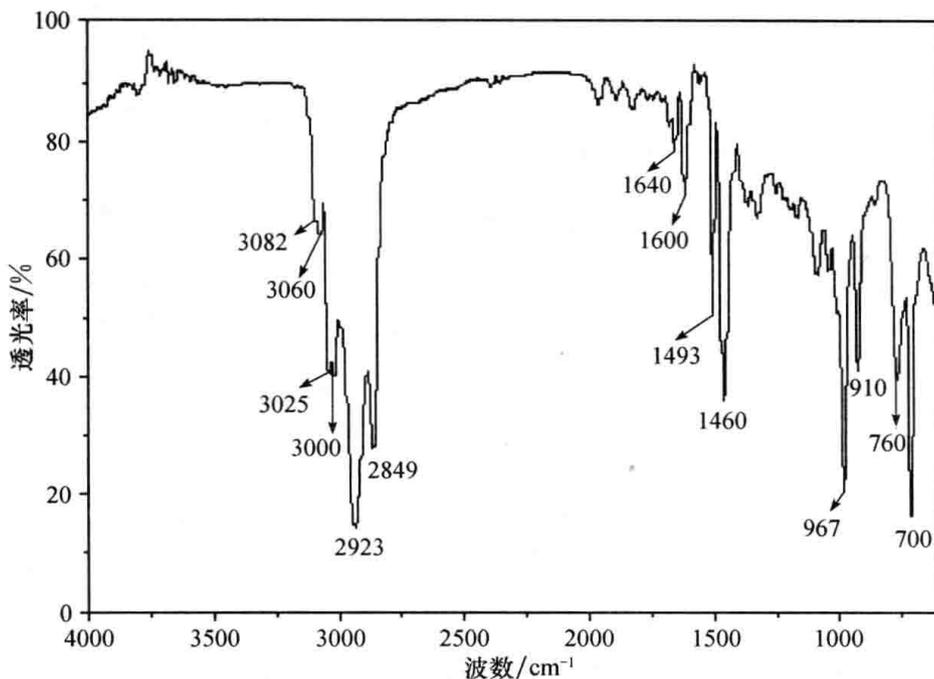


图4-17 未知橡胶的红外谱图

知

识

小

浅谈聚合物的核磁共振谱

1946年,珀塞尔(Purcell)和布洛克(Bloch)领导的两个研究小组,在几乎相同的时间,用不同的方法各自独立地发现了核磁共振(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)现象。它是磁性原子核在外磁场中吸收射频产生能级跃迁的一种物理现象。核磁共振谱能提供大量物质结构信息,使其成为高分子结构分析中最重要的方法之一。在定性鉴别方面,它比红外光谱能提供更多的信息,不仅给出基团的种类,而且能提供基团在分子中的位置,在定量上也是相当可靠的。日本高分子学会的NMR研究会曾发表了由多名研究者用26台NMR仪共同测定同一PMMA样品的结果, ^1H NMR化学位移的精度为0.005, ^{13}C NMR化学位移的精度为0.05~0.2。

不同元素的原子具有不同的原子核,实验证明,除质子和中子数都是偶数的原子核(如 ^{12}C 、 ^{16}O)外,大部分的原子核和电子一样也有自旋现象,如 ^1H 、 ^9F 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{29}Si 等。由于原子核是带电荷的粒子,旋转时会产生磁矩,其方向与旋转轴一致。按经典理论,一个磁矩(如磁性核)当其处于一个外加磁场 H_0 中时,由于本身的自旋,同时又受到外磁场力的作用,迫使其取向与磁场,在这两种力的作用下磁性核就会绕外磁场方向进行回旋运动(也称进动),就像旋转摇头的陀螺运动一样。量子力学观点指出回旋频率就是磁性核在相邻两能级间跃迁的吸收频率 ν :

$$\nu = \Delta E/h = \gamma H_0/2\pi$$

式中, ΔE 为相邻能级的能量差; h 为普朗克常量; H_0 为外加磁场的强度; γ 为一个核常数, 称为旋磁比。如果在与外磁场垂直的方向上向运动体系发射一个射频, 当射频的频率正好等于回旋频率时, 自旋核就会吸收射频, 从低能级跃迁至高能级, 这种现象称为核磁共振。由上式可知对于一种特定的核 (γ 一定), 外加磁场越大, 共振频率也越高。如果固定射频的频率, 连续改变磁场的强度, 即连续扫描, 不同的核将在不同的磁场强度下发生共振, 得到核磁共振谱图。连续波核磁共振仪原理如图 4-18 所示。

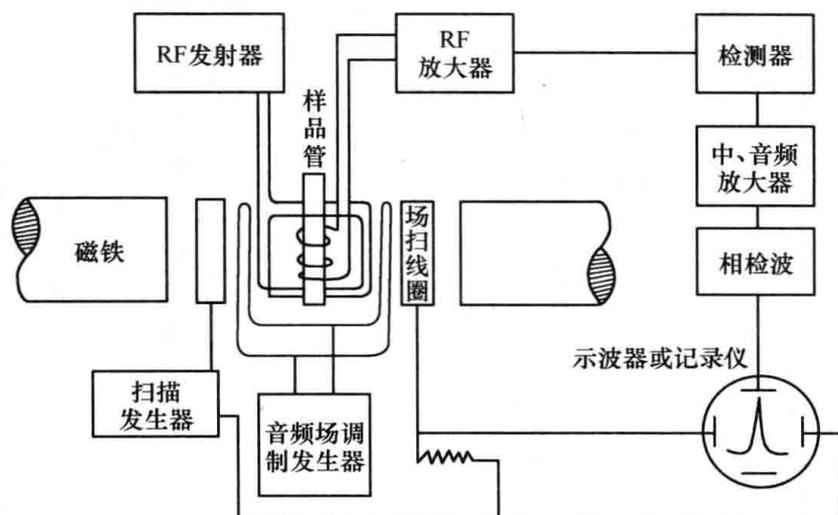


图 4-18 连续波核磁共振仪原理

由此似乎一种物质的所有质子都将在完全相同的磁场强度下吸收, 这对结构研究没有任何意义。实际上某个质子所发生吸收的磁场强度是质子所感受的有效磁场, 它取决于质子的环境(包括质子附近的电子密度和存在于附近的其他质子), 因此同类核会因不同的环境显示不同的吸收峰。峰位置的差距称为化学位移, 采用与标准物质四甲基硅烷(TMS)的相对位移量 δ (单位 ppm 为非法定计量单位, 即百万分之一) 表示。化学位移是核外电子云产生的对抗磁场所引起的, 电子云越弱, 化学位移越大。因此, 凡是使核外电子云密度改变的因素都能影响化学位移。影响因素有内部的, 如诱导效应、共轭效应等结构因素; 外部的如温度、浓度、溶剂效应等。典型基团的 ^1H NMR 化学位移(不考虑其他影响)如下: CH_3 0.9ppm; CH_2 1.25ppm; CH 1.5ppm; 烯氢 5.25ppm; 芳氢 7.25ppm。

在高分辨仪器上, 还可观察到由化学位移分开的吸收峰更精细的结构, 这是由于相邻核自旋的

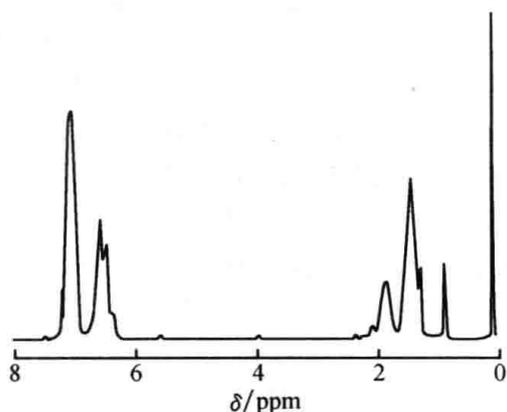


图 4-19 PS-g-PDMS 共聚物的 ^1H NMR 谱图

[引自: 吴宁晶, 黄礼侃, 郑安呐. 2005. 华东理工大学学报(自然科学版), 31(5): 606-611]

相互作用而产生峰的劈裂, 这种相互作用称为自旋-自旋偶合, 作用的结果是峰的自旋-自旋劈裂, ^1H NMR 的规律是当相邻原子上的氢数为 n 时, 劈裂后的峰数为 $n+1$, 峰的相对面积比等于二次展开式系数, 如乙醇的 CH_2 呈四重峰, CH_3 呈三重峰。

在 高分子材料中, 经常研究的是 ^1H 核和 ^{13}C 核的共振吸收, 用于判断相对分子质量及组成、构型、键接结构、支化度、共聚物的序列分布等。样品通常是溶液, 溶液的谱图分辨率较高。

以 PS-g-PDMS 共聚物为例说明 ^1H NMR 在 高分子中的应用(图 4-19)。图中 δ (单位为 ppm) 为 7.23 是溶剂氘代氯仿残余 H 的峰。7.0 和 6.5 分别对应于聚苯乙烯(PS)的苯环中的间、对位(共 3 个 H)

和邻位(共2个H)的化学位移,因而面积比为3:2, δ 小于7.25是因为周围CH、CH₂的推电子作用。1.5和1.9分别对应于聚苯乙烯中CH₂和CH的化学位移,面积比应为2:1,由于与苯环相连而移向低场(较大的 δ 值)。0.08对应于聚二甲基硅氧烷(PDMS)的Si—CH₃的化学位移,如此小的 δ 是因为Si的电负性和吸电子能力弱于碳、氧等有机元素,这也是将标准物TMS的 δ 定为0的原因。在0.9出现一个小的多重峰和在1.3左右出现小峰,是接枝产物比均聚的聚苯乙烯和聚二甲基硅氧烷多出来的峰,是接枝点附近的CH₂和CH化学位移,这是区别共聚而不是共混的依据。综上所述,证明该共聚物是以聚苯乙烯为主链,聚二甲基硅氧烷为支链的接枝共聚物。由于NMR的峰面积直接对应于相关核的数目,因而可以根据图中两种结构单元的峰面积之比定量计算出该接枝共聚物的组成,公式如下:

$$W_{\text{PDMS}} = \frac{\frac{A_{0.08}}{3}}{\frac{A_{6.5}}{2} + \frac{A_{0.08}}{3}} \times 100\%$$

式中, $A_{0.08}$ 和 $A_{6.5}$ 分别为 δ 为0.08和6.5的两个峰的积分面积。

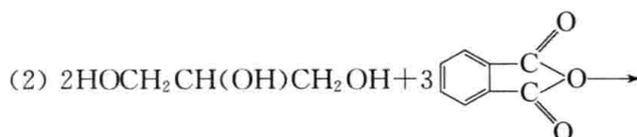
NMR和IR已成为聚合物化学结构分析的最重要的两种测定方法。

思考题与习题

- 讨论下列四组反应物进行缩聚或环化反应的可能性。
 - $\text{HO}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 。
 - $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 。
 - 乙二酰氯与乙二胺。
 - 乙二酰氯与己二胺。
- 试比较逐步聚合与链式聚合的区别,如何用实验方法测定一个未知单体的聚合是按逐步聚合机理还是链式聚合机理进行的?
- 试解释官能团等活性理论及适用条件。
- 推导等物质的量的二元酸与二元醇缩聚在外加酸催化下的反应速率方程,并与引发剂存在下的自由基聚合速率方程进行比较,说明异同点。
- 链式聚合用转化率描述反应过程,为什么在缩聚中不用转化率而用反应程度 p 描述反应过程?
- 等物质的量的己二胺和己二酸进行缩聚,反应程度 p 为0.500,0.800,0.900,0.950,0.970,0.980,0.990,0.995时,试求数均聚合度 \bar{X}_n ,并作图。
- 反应程度为99.5%时,为获得相对分子质量为15000的尼龙-66,己二胺与己二酸起始比例应为多少?这样的聚合物分子链端是什么基团?
- 以等物质的量的二元酸和二元醇缩聚,另加1%(摩尔分数)的乙酸,计算羟基反应程度为0.99时聚酯的聚合度。
- 用等物质的量的己二胺与己二酸制备尼龙-66,应加多少乙酸才能在反应程度达99.7%时得到相对分子质量为16000的聚合物?
- 如果己二胺和己二酸非等物质的量反应,要求当反应程度为0.995时,数均相对分子质量控制在16000,试计算两单体的摩尔系数 r 和过量分率 q 。
- 羧基酸 $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ 进行线型缩聚,测得产物的重均相对分子质量为18400,试计算:
 - 羟基已酯化的百分数。

(2) 结构单元数。

12. 等物质的量的二元醇和二元酸经外加酸催化缩聚,试证明 p 从 0.98 至 0.99 所需的时间与从开始至 $p=0.98$ 所需的时间相近。
13. 要生产数均相对分子质量为 15 000 的尼龙-610,若反应程度为 100%,则原料用怎样的配比?
14. 己二酸与己二胺缩聚反应的平衡常数 $K=432$,两种单体等物质的量投料,要得数均聚合度为 200 的尼龙-66,体系中含水量必须控制在多少?
15. 等物质的量的乙二醇与对苯二甲酸于 280°C 下缩聚,已知反应平衡常数 $K=4.9$,若达平衡时,体系中残存水量为单体的 0.001%,所得涤纶树脂的平均聚合度为多少?
16. 2mol 己二酸与 2mol 己二胺进行缩聚反应,已知聚合-解聚平衡常数为 400,不脱水时聚合度最高可以达到多少?欲使聚合度达到 1000,则体系中的水应脱除到什么程度?
17. 1mol 己二酸与 1.01mol 己二胺进行聚合反应,试用两种方法分别计算反应程度为 0.99 和 1 时所得聚酰胺的理论聚合度。
18. 1mol 对苯二甲酸与 1mol 乙二醇进行缩聚反应,对苯二甲酸中含有 0.1%(摩尔分数)的苯甲酸。试用两种方法分别计算反应程度为 0.95 时所得聚酯的聚合度。
19. 尼龙-1010 是根据 1010 盐中过量的癸二酸来控制聚合度,如果要求相对分子质量为 20 000,则尼龙-1010 盐的酸值应是多少(以 mg KOH/g 1010 盐计)?
20. 说明平均官能度与聚合物结构形态的关系。
21. 写出下列各反应的平均官能度,各反应将得到什么类型的聚合物?

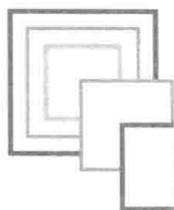


22. 判断下列单体类型会形成线型、支化或网状聚合物中的哪一种。
(1) $A_2 + B_2 + AB$; (2) $AB_2 + A_2$; (3) $AB + AB_2$; (4) $A_3 + B_2 + A_2$; (5) $AB + B_3$; (6) $A_2B_2 + A_2 + B_2$ 。
23. 什么是体型缩聚反应的凝胶点?产生凝胶的充分必要条件是什么?
24. 判断下列体系能否交联。

	原料名称	官能度	原料物质的量/mol	官能团物质的量/mol
体系 1	邻苯二甲酸酐	2	1.5	3.0
	甘油	3	0.99	2.97
	乙二醇	2	0.002	0.004
体系 2	丙二酸	3	2	6
	对苯二甲酸	2	4	8
	乙二醇	2	10	20

25. 计算下列单体混合后反应到什么程度必然成为凝胶。
(1) 苯酐和甘油等物质的量。
(2) 苯酐:甘油=1.5:0.98。
(3) 苯酐:甘油:乙二醇=1.5:0.99:0.002。
(4) 苯酐:甘油:乙二醇=1.5:0.5:0.7。
26. 采用卡罗瑟斯公式计算下列混合物的平均官能度和产生凝胶时的反应程度。
(1) 等物质的量的苯酐和甘油。
(2) 苯酐和甘油的物质的量之比为 1.500:0.980。

- (3) 苯酐、甘油和乙二醇的物质的量之比为 1.500 : 0.500 : 0.007。
27. 邻苯二甲酸、乙二醇、丙三醇三种原料进行缩聚反应,三种原料配料时物质的量之比为邻苯二甲酸 : 乙二醇 : 丙三醇 = 1.5 : 1.2 : 0.2。计算:
- (1) 反应程度 $p=0.950$ 时的数均聚合度。
 - (2) 凝胶点。
28. 为了保证缩聚反应时官能团等化学计量配比,可以采取哪些措施?
29. 1000g 环氧树脂(环氧值 0.2)用乙二胺或二亚乙基三胺固化,以过量 10% 计,试求两种固化剂用量。
30. 不饱和聚酯树脂的主要原料为乙二醇、马来酸酐和邻苯二甲酸酐。三种原料各起什么作用? 它们之间比例调整的原理是什么? 用苯乙烯固化的原理是什么? 若考虑室温固化,可选何种固化体系?
31. 解释下列术语,并说明两者的关系或差异。
- (1) 混缩聚和共缩聚。
 - (2) 缩聚两原料的摩尔系数和过量分率。
 - (3) 缩聚和逐步加成聚合。
32. 写出并描述下列缩聚反应所形成的聚酯的结构。它们的结构与反应物质相对量有无关系? 如有关系,请说明差别。
- (1) $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$ 。
 - (2) $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}_1-\text{OH}$ 。
 - (3) $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\underset{\text{OH}}{\text{R}}_1-\text{OH}$ 。
33. 为了获得较高聚合度的涤纶、尼龙、酚醛树脂三类产品,试述它们在生产工艺条件控制上的主要差别及存在差别的原因。
34. 获得高聚合度缩聚物的基本条件有哪些?
35. 为什么缩聚产物的相对分子质量一般都不高? 但其力学强度并不比加聚产物低,又是为什么?
36. 下列两对单体进行线型缩聚:己二酸和己二醇、己二酸和己二胺,比较缩聚物的强度。
37. 简述熔融缩聚、溶液缩聚、界面缩聚和固相缩聚。什么方法能在低转化率下就能获得高聚合度产物?
38. 聚酰胺有脂肪族和芳香族之分,试说明为什么合成前者通常采用熔融缩聚,而合成后者采用溶液缩聚。比较两种缩聚方法的优缺点及应用范围。



第 5 章 聚合物的化学反应

5.1 概 述

研究聚合物的化学反应,有可能对天然和合成的高分子进行化学改性,将它们转变成新的、用途更广的材料。利用化学反应还可以制备具有功能性的聚合物。

对天然高分子的化学改性早在 19 世纪就已进行,其中最引人注意的是纤维素的化学改性,通过改性使它获得许多宝贵的性能。例如,将纤维素乙酰化、硝化或醚化,就可得到纤维素的乙酸酯、硝酸酯或纤维素醚,用以生产人造丝、清漆、薄膜和塑料等。通过聚乙酸乙烯酯的水解,可以制得新的聚合物——聚乙烯醇。此外,由聚苯乙烯合成离子交换树脂,聚乙烯的氯磺化制特种橡胶,由聚丙烯腈纤维热化学转变制碳纤维,都需要利用高分子的化学反应。

研究高分子化学反应还有助于了解高分子的结构和稳定性之间的关系,聚合物在使用过程中,受空气、水、光等大气条件物理-化学因素综合的影响,引起不希望的化学变化,使性能变坏,这个过程称为老化。如果研究清楚影响因素和性能变化间的规律,则有可能提出防老化的措施。

聚合物生产和消费日益增长,废聚合物的处理成为重要的课题,研究聚合物的降解有利于废聚合物的处理。

此外,通过讨论聚合物的化学反应,理论上可以了解和验证聚合物的结构,由此看来,研究高分子的化学反应无论在理论上和实用上都具有重大的意义。

5.2 聚合物化学反应的分类、特性及其影响因素

5.2.1 聚合物化学反应的分类

聚合物的性能取决于其结构和聚合度。聚合物化学反应种类很多,一般并不按反应机理进行分类,而是根据聚合度和基团(侧基和端基)的变化,大致可分类如下:

(1) 聚合度基本不变而仅限于侧基和/或端基变化的反应。这类反应有时称为相似转变,上文提到的由聚合物转变成新聚合物的一些例子属于这一类,高分子试剂、高分子催化剂等功能高分子也可归入。

(2) 聚合度变大的反应,如交联、接枝、嵌段、扩链等。

(3) 聚合度变小的反应,如解聚、降解等。

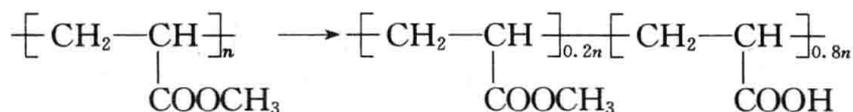
后两类化学反应聚合物的聚合度发生根本改变。

聚合物化学改性多属聚合度基本不变或变大、主要由基团变化的反应。聚合物的老化则往往是降解反应,有时也伴有交联反应。

5.2.2 聚合物化学反应的特性

聚合物和低分子同系物可以进行相同的化学反应。例如,纤维素中羟基的乙酰化和乙醇的乙酰化相同,聚乙烯的氯化 and 己烷的氯化类似。一般假定聚合物和低分子中基团的活性相同,在处理缩聚动力学时,早已使用了官能团等活性概念。但由于高分子与小分子具有不同的结构特性,因此其化学反应也有不同于小分子的特性。

(1) 得不到单一官能团的反应产物。高分子链上可带有大量的官能团,但并非所有官能团都能参与反应,因此反应产物分子链上既带有起始官能团,也带有新形成的官能团,并且每一条高分子链上的官能团数目各不相同,不能将起始官能团和反应后官能团分离开,因此很难像小分子反应一样分离得到含单一官能团的反应产物,而是形成类似共聚物的产物,因此不能用产率一词,而采用基团转化程度(率)表示。例如,丙酸甲酯水解后,经分离,可得产率为80%的纯丙酸。而聚丙烯酸甲酯经水解,转化程度为80%时,产物是80%的丙烯酸单元和20%丙烯酸甲酯单元组成的无规共聚物:



由于聚合物本身是聚合度不一的混合物,而且每条高分子链上的官能团转化程度不一样,因此所得产物是不均一的、复杂的。

(2) 由于聚合物形态、邻近基团效应等物理-化学因素影响,聚合物的反应速率、最高转化程度与低分子有所不同。

5.2.3 聚合物化学反应的影响因素

1. 物理因素

结晶性:对于部分结晶的聚合物而言,由于在其结晶区域(晶区)分子链排列规整,分子链间相互作用强,链与链之间结合紧密,小分子不易扩散进晶区,因此反应只能发生在非晶区。

溶解性:聚合物的溶解性随化学反应的进行可能不断发生变化,一般溶解性好对反应有利,但若沉淀的聚合物对反应试剂有吸附作用,则使聚合物上的反应试剂浓度增大,反而使反应速率增大。

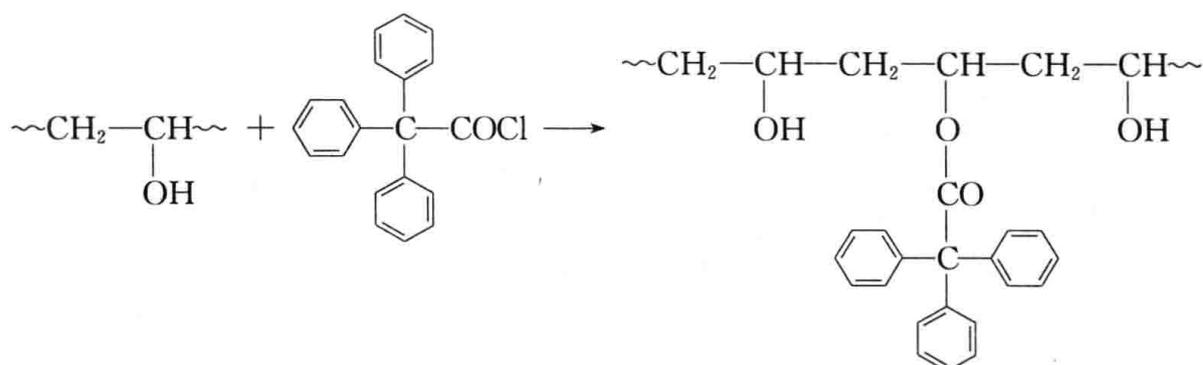
温度:一般温度升高有利于反应速率的提高,但温度太高可能导致不期望发生的氧化、裂解等副反应。

2. 化学因素

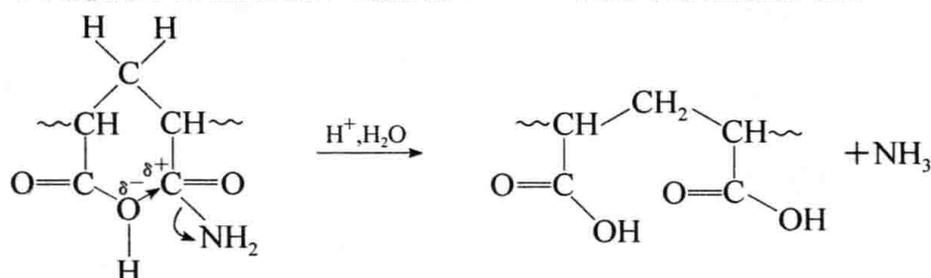
聚合物本身的结构对其化学反应性能的影响称为高分子效应,这种效应是由高分子链节之间不可忽略的相互作用引起的。高分子效应主要有以下几种。

1) 邻近基团效应

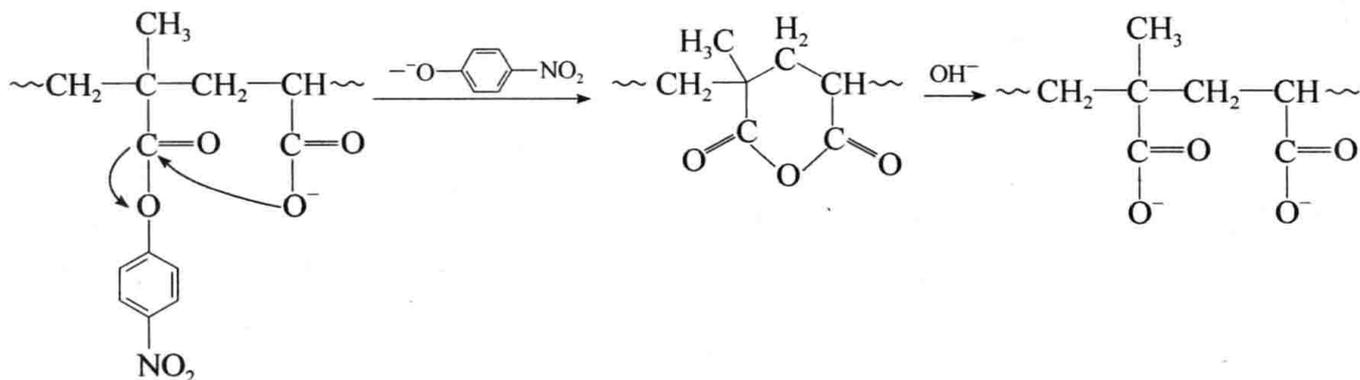
(1) 位阻效应。由于新生成的官能团的立体阻碍,其邻近官能团难以继续参与反应。例如,聚乙烯醇的三苯乙酰化反应,由于新引入的庞大的三苯乙酰基的位阻效应,其邻近的—OH难以再与三苯乙酰氯反应:



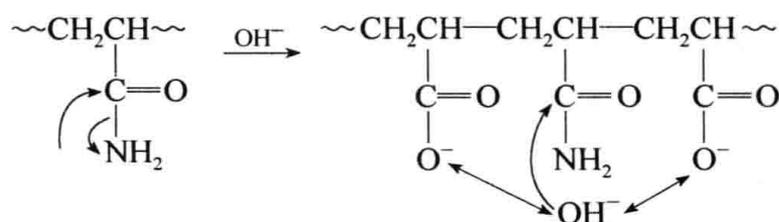
(2) 静电效应。邻近基团的静电效应可降低或提高官能团的反应活性。例如,聚丙烯酰胺的水解反应速率随反应的进行而增大,其原因是水解生成的羧基与邻近的未水解的酰胺基反应生成酸酐环状过渡态,从而促进了酰胺基中 -NH_2 的离去,加速水解。



又如,丙烯酸与甲基丙烯酸对硝基苯酯共聚物的碱催化水解反应,其中对硝基苯酯的水解反应速率比甲基丙烯酸对硝基苯酯均聚物快,这是由于邻近的羧酸根离子参与形成酸酐环状过渡态,促进水解反应的进行。

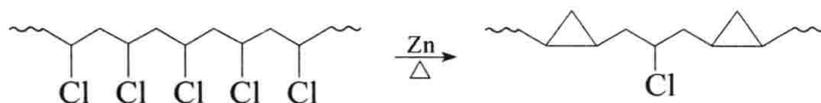


如果反应中反应试剂与聚合物反应后的基团所带电荷相同,由于静电相斥作用,阻碍反应试剂与聚合物分子的接触,反应难以充分进行。例如,聚丙烯酰胺在强碱条件下水解,当其中某个酰胺基邻近的基团都已转化为羧酸根后,由于进攻的 OH^- 与高分子链上生成的 -COO^- 带相同电荷,相互排斥,难以与被进攻的酰胺基接触,不能再进一步水解,因此聚丙烯酰胺的水解程度一般在70%以下。



2) 官能团孤立化效应(概率效应)

当高分子链上的相邻功能基成对参与反应时,由于成对基团反应存在概率效应,即反应过程中间或会产生孤立的单个官能团,由于单个官能团难以继续反应,因而不能100%转化,只能达到有限的反应程度。例如,聚氯乙烯与锌粉共热脱氯,按概率计算,环化程度只有86.5%,与实验结果很相符。



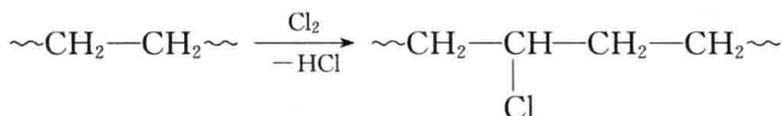
又如,聚乙烯醇的缩醛化反应,最多只有约80%的—OH能缩醛化,反应式见5.3节。

5.3 聚合物的相似转变及其应用

聚合物与低分子化合物作用,仅限于基团(侧基和/或端基)转变而聚合度基本不变的反应称为(聚合度)相似转变。聚合物相似转变在工业上应用很多,可以在聚合物中引入新的基团,实现基团的转化等,本节将作简要介绍。

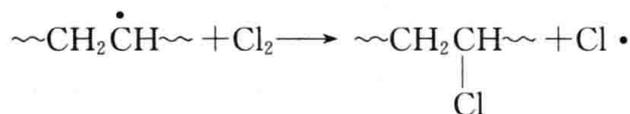
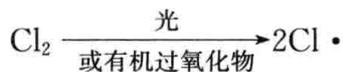
5.3.1 引入新基团

聚合物经过适当的化学处理在分子链上引入新基团,重要的实际应用如聚乙烯的氯化:

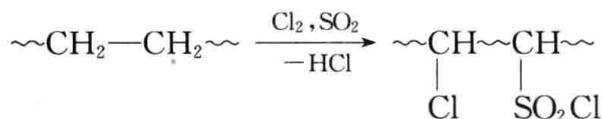


氯化聚乙烯是改进PVC抗冲强度的重要添加剂。氯化聚氯乙烯的玻璃化温度比聚氯乙烯高,可用作热水硬管;溶解性能改善,可作涂料。

除聚乙烯外,聚丙烯、聚氯乙烯以及其他饱和的聚合物和共聚物都可氯化。其反应机理与小分子饱和烃的氯化反应相同,属自由基链式机理,热、紫外光、自由基引发剂均可引发。

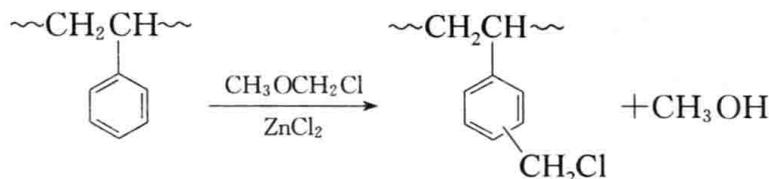


聚乙烯在二氧化硫存在下氯化时,所得弹性体(氯磺化聚乙烯)中含有氯和磺酰氯基团。产物中每三四个重复单元含有一个氯原子,40~50个重复单元约有一个磺酰氯基团。氯的取代范围很广,破坏了聚乙烯的结晶,产品可从塑料到弹性体。少数磺酰氯基团存在便于用金属氧化物(氧化铅或氧化锰)交联。



在分子链上引入新基团的另一重要的实际应用例子是聚苯乙烯的功能化,聚苯乙烯芳环

上易发生各种取代反应(硝化、磺化、氯磺化等),可用来合成功能高分子、离子交换树脂(参见 8.4.1)以及在聚苯乙烯分子链上引入交联点或接枝点。特别重要的是聚苯乙烯的氯甲基化,因为生成的苄基氯易进行亲核取代反应而转化为许多其他的官能团。



5.3.2 基团的转化

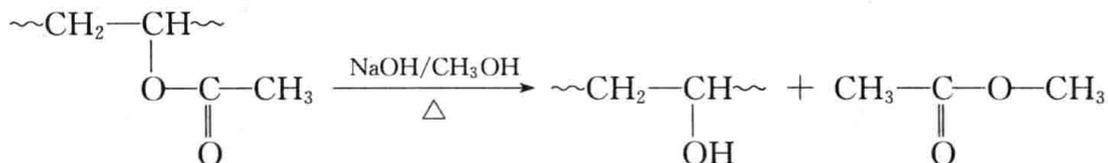
通过适当的化学反应将聚合物分子链上的基团转化为其他基团,常用来对聚合物进行改性。

1. 纤维素的化学改性

纤维素由葡萄糖单元组成,每一环上有 3 个羟基,都有可能参加反应。纤维素与许多化学物质作用,可以形成许多重要衍生物,如铜氨纤维和黏胶纤维,硝化纤维和醋酸纤维等酯类,甲基纤维素和羟丙基甲基纤维素等醚类。此内容在第 2 章已作介绍,在此不再赘述。

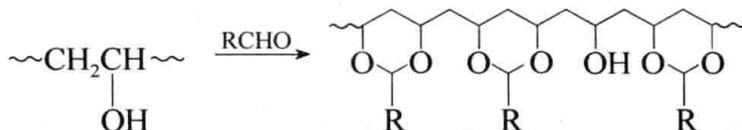
2. 聚乙烯醇的合成及其缩醛化

聚乙酸乙烯酯本身除可用作塑料和涂料外,还可醇解成维尼纶纤维的主要原料聚乙烯醇。聚乙酸乙烯酯用甲醇醇解可制得聚乙烯醇,一般用碱作催化剂。



合成纤维用 PVA 要求醇解度为 98%~100%(牌号 1799),不溶于冷水和甲醇。氯乙烯悬浮聚合的分散剂和织物上浆剂用的则要求醇解度为 80%左右(牌号 1788,1780),可溶于水。牌号前两位表示聚合度为 1700±50,后两位表示醇解度。

将聚乙烯醇配成热水溶液,经纺丝、拉伸,即成结晶性纤维。晶区不溶于沸水,但无定形区却亲水,能溶胀。经缩甲醛化后,则不溶于水。因此,维尼纶纤维的生产往往由聚乙酸乙烯酯的醇解、聚乙烯醇的纺丝、热拉伸、缩醛等工序组成。聚乙烯醇和醛类反应,形成聚乙烯醇缩醛。



缩醛反应常用酸催化剂。由于概率效应,邻近羟基缩醛成环后,往往中间夹有孤立的单个羟基,因此缩醛化并不完全。最常用的醛类是甲醛和丁醛(R=H 和 C₃H₇)。

3. 离子交换树脂的合成

离子交换树脂的单元结构由三部分组成:不溶不熔的三维网状骨架、固定在骨架上的官能团和官能团所带的可交换离子。最常用的是聚苯乙烯类的离子交换树脂,它是由苯乙烯与二乙烯基苯悬浮共聚得到体型共聚物小珠,再通过苯环的取代反应及官能团转化制成(参见 8.4.1)。

4. 环化反应

有些聚合物热解时,通过侧基反应可能环化,如聚丙烯腈热解环化成梯形结构(参见 8.3.2)。

5.4 聚合度变大的化学转变及其应用

聚合度变大的化学转变包括:交联、接枝、嵌段共聚和扩链反应。

5.4.1 交联

合成体型聚合物的方法主要有两大类:一是从单体出发合成,如用链式聚合反应合成离子交换树脂的三维网状骨架苯乙烯与二乙烯基苯共聚物等;二是先合成线型或支链型预聚物,然后进行交联反应。交联的方式可以是化学交联也可以是物理交联,如橡胶的硫化、不饱和聚酯通过链式聚合反应的固化、环氧树脂与固化剂的反应、皮革的鞣制过程(蛋白质与甲醛作用)等都属于化学交联;利用光、热和辐射也能使线型聚合物产生交联,聚乙烯辐射交联就是其中一例,属于物理交联。线型聚合物经过适度交联,在力学强度、弹性、尺寸稳定性、耐溶剂性或化学稳定性等方面均有改善,所以交联反应常用于聚合物的改性。不仅如此,不希望交联反应还经常出现在聚合物的加工、储存和使用过程中,引起质量、安全和使用寿命等诸多问题,因此必须研究它的发生机制和相应对策。

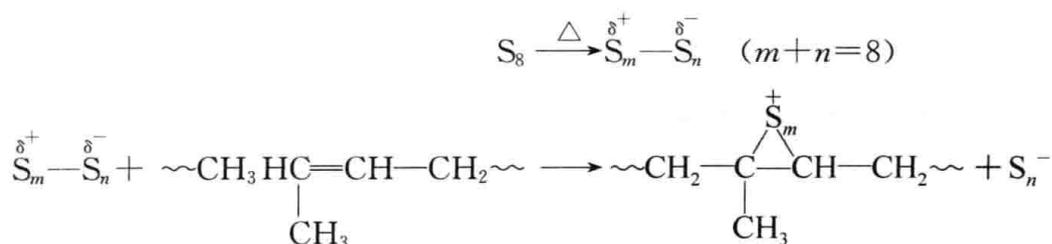
1. 含双键弹性体的硫化

天然橡胶以及丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯的 1,4-聚合物及其共聚物(如丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶)等主要橡胶品种都是含有双键的弹性体,未经硫化(交联)它们的抗张强度低,只有硫化后才能制得实用性的橡胶制品。硫化的目的之一是消除永久形变,使其发生形变后能迅速地完全恢复原状。含有双键的弹性体在工业上多用硫或含硫有机化合物进行交联,因此橡胶加工工艺中硫化和交联是同义词。

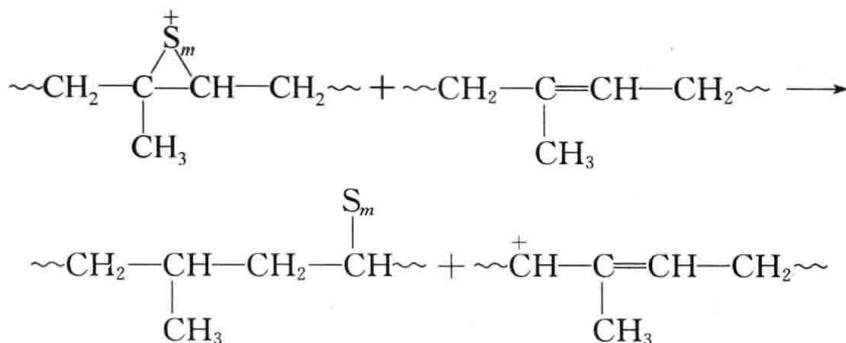
橡胶的硫化反应及其产物结构十分复杂,从天然橡胶的硫化算起已有百余年历史,曾认为硫化反应属自由基反应机理,但顺磁共振未发现自由基,并发现自由基引发剂和自由基捕捉剂不影响硫化反应。相反,有机酸和碱以及介电常数大的溶剂却可以加速硫化反应。因此,目前推测硫化属于离子型链式反应机理。

硫化的第一步是聚合物与极化后的硫或硫离子对反应,先形成硫离子。硫离子夺取聚二烯烃中的氢原子,形成聚合物(烯丙基)碳阳离子。碳阳离子先与硫反应,然后与大分子双键加成,产生交联。通过氢转移,继续与大分子反应,再生成大分子碳阳离子。反应式如下:

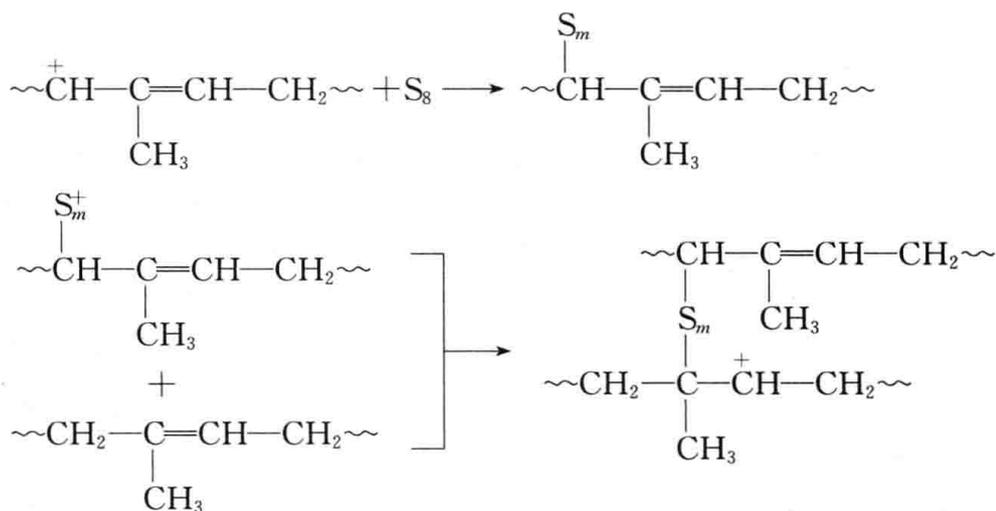
引发



生成碳阳离子



交联



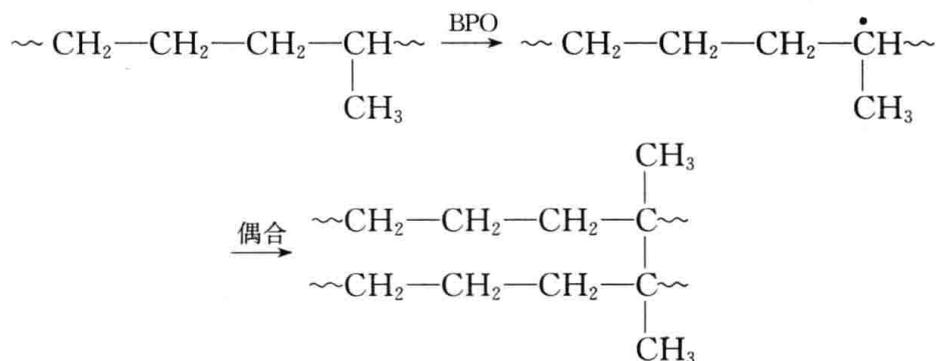
工业上硫化时常加促进剂(如四甲基秋兰姆二硫化物等),并辅以金属氧化物和脂肪酸等活化剂,目的是增加硫化速率和硫的利用效率(详见 9.4.2)。研究表明,使用促进剂和活化剂可大大提高硫的利用效率,因为一方面游离硫减少了,另一方面使多数交联成了单、双硫键,很少生成相邻双交联和硫环,也提高了硫化胶的机械强度和耐老化性能。加速硫化机理还不太清楚。

2. 不含双键聚合物的交联

1) 过氧化物交联

聚乙烯、乙丙二元胶、聚硅氧烷等大分子中无双键,无法用硫交联,可以与过氧化二异丙苯、过氧化二特丁基等过氧化物共热而交联。聚乙烯交联后,可以增加强度,并提高使用上限温度。乙丙胶和聚硅氧烷交联后,则成为有用的弹性体。

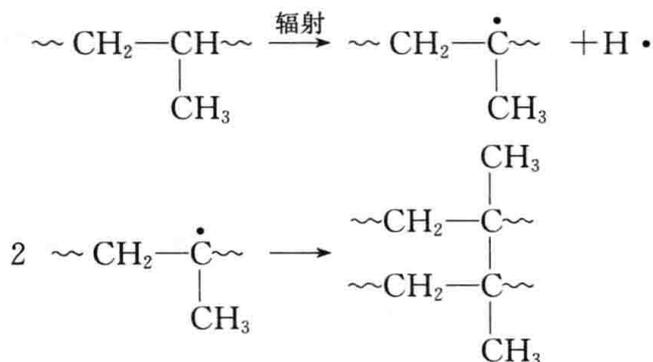
过氧化物受热分解为自由基,夺取大分子中的氢,形成大分子自由基,然后偶合交联。对于聚丙烯,自由基优先夺取的是仲碳上的氢。以下是乙丙橡胶的例子:



由此看出,这一过程最大交联效率是每一分子过氧化物分解后,会产生一个交联。实际上交联效率远小于1,因为不可避免地存在许多副反应,并且过氧化物价格较高,实际上限制了它的应用,所以都设法引入双键,或为了提高交联效率或为了可以采用硫化工艺。例如,乙烯、丙烯与少量双环戊二烯一类单体共聚制成乙丙三元橡胶后便可以硫化了。

2) 聚合物的高能辐射交联

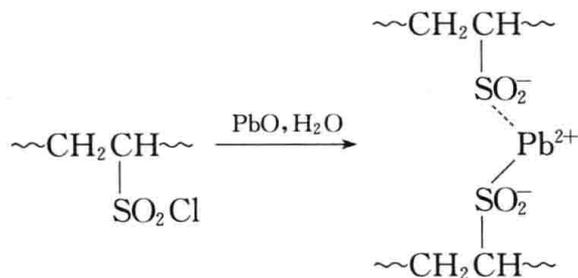
高能辐射交联是发展较快且具有特殊重要用途(如用于集成电路工艺、聚乙烯电线电缆等)的方法。它与过氧化物交联反应相似,同属自由基反应。以聚丙烯为例,典型反应式如下:



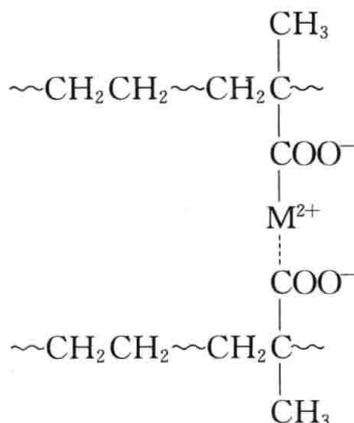
聚合物受高能辐射作用往往断链和交联同时发生,但在许多情况下总是以一种为主。单取代聚合物,如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚二甲基硅氧烷等,以交联为主。而 α,α 双取代的乙烯基聚合物,如聚异丁烯、聚 α -甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等,趋向于降解。卤代聚合物(如聚氯乙烯)一般也趋向于降解。为了提高高能辐射效率,工艺上常用交联增强剂,这是一类含多个活泼双键的多官能团化合物,如甲基丙烯酸丙三醇酯就是一种典型增强剂。

3) 离子交联

聚合物之间也可通过形成离子键产生交联。例如,氯磺化的聚乙烯与水和氧化铅可通过形成磺酸铅盐产生交联:



又如,已被杜邦公司商品化的乙烯-甲基丙烯酸共聚物的二价金属盐:



这一类离子交联的聚合物通常称为离聚物(ionomer)。

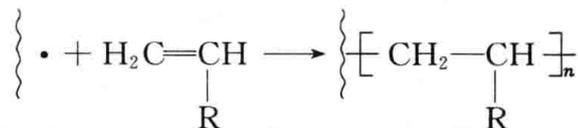
5.4.2 接枝

通过化学反应可以在某聚合物主链上接上结构、组成不同的支链,这一过程称为接枝,所形成的产物称为接枝共聚物。接枝共聚物的性能取决于主、支链的组成、结构和长度以及支链数。长支链的接枝物类似共混物,支链短而多的接枝物则类似无规共聚物。通过共聚,可将两种性质不同的聚合物接在一起,形成性能特殊的接枝物,如酸性和碱性的,亲水的和亲油的,非染色性的和能染色的,以及两互不相溶的聚合物接在一起。

接枝共聚反应首先要形成活性接枝点,各种聚合机理都可能形成接枝点。但大部分接枝法中接枝点和支链的产生方式可分为以下三类。

1. 长出支链

先在大分子链中间形成活性点,再引发另一单体聚合而长出支链(graft from)。例如



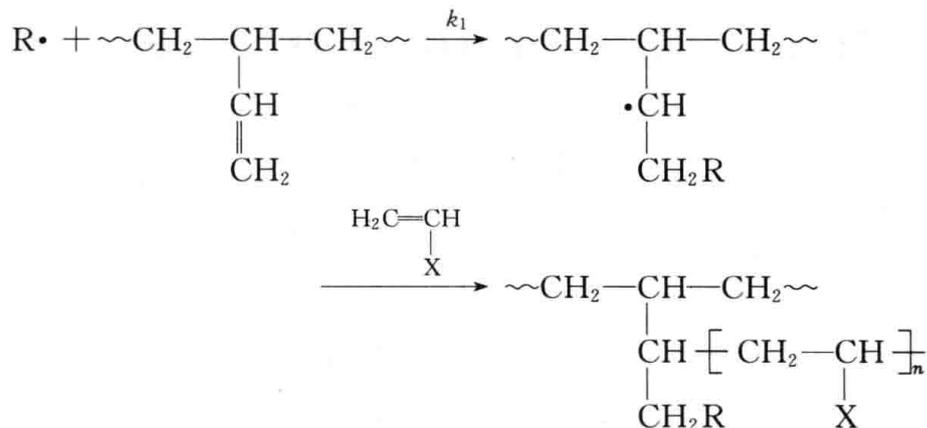
接枝点可由自由基、阴离子、阳离子配位聚合机理产生,其中自由基法最常用。但共聚产物中伴有相当量的均聚物,且接枝数、支链长度等结构参数较难定量测定。

长出支链型接枝的制备方法包括:①链转移反应法;②大分子引发剂法;③辐射接枝法。

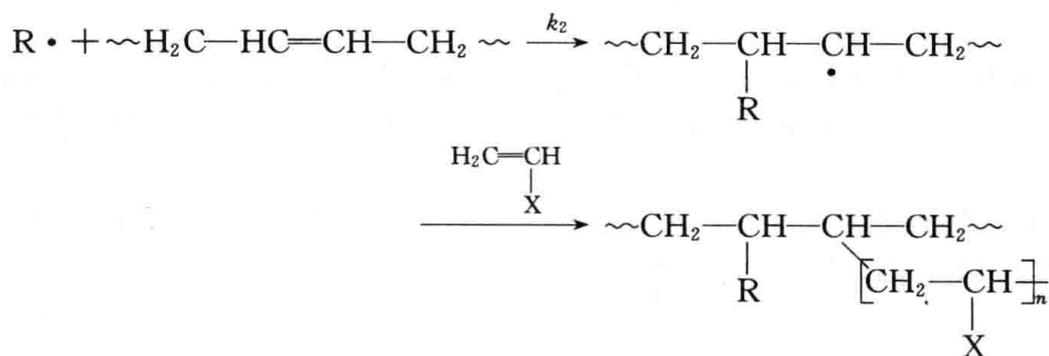
1) 链转移反应法

有聚合物存在时,引发剂引发单体聚合同时,还可能向大分子链转移,形成接枝物,这是工业上最常用的方法,可用来合成高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、ABS、MBS等。现以合成HIPS为例说明其接枝机理。将聚丁二烯和过氧化物引发剂溶于苯乙烯中,引发剂受热后分解成初级自由基,一部分引发苯乙烯单体聚合成均聚苯乙烯,另一部分向聚丁二烯大分子转移,进行以下三种接枝反应。

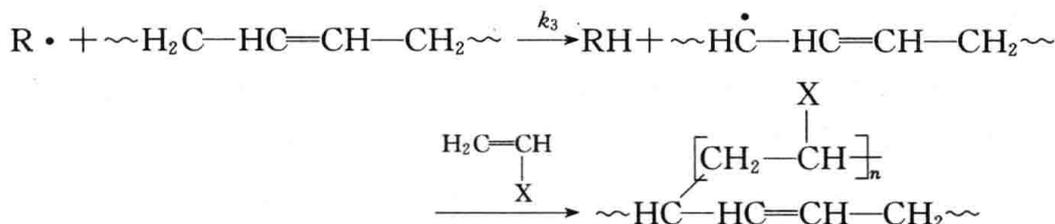
(1) 初级自由基与聚丁二烯分子中的乙烯基侧基加成,所形成的活性接枝点引发单体聚合,形成支链:



(2) 初级自由基与聚丁二烯主链中双键加成,另形成接枝点引发单体聚合,形成支链:



(3) 初级自由基夺取烯丙基氢而链转移, 形成接枝点:

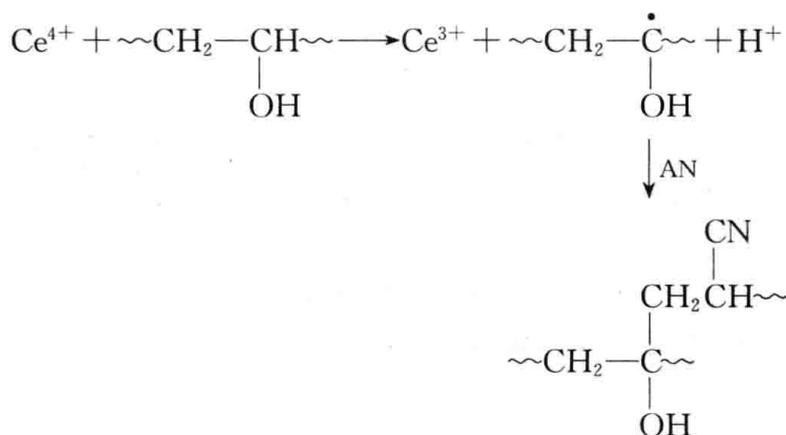


上述三个反应速率常数相对大小为 $k_1 > k_2 > k_3$, 可见 1,2-微结构含量高的聚丁二烯有利于接枝, 因此低顺丁胶(含 30%~40% 1,2-加成结构)优先选作合成抗冲聚苯乙烯的接枝母体。

用上述方法合成得到的接枝产物实际上是接枝共聚物 B-g-S 和均聚物 PB、PS 的混合物, 接枝物含量虽然较低, 但已达到提高抗冲性能的目的。

偶氮二异丁腈不宜用作接枝共聚的引发剂, 因为异丁腈自由基比较稳定, 不易夺取大分子链上的氢原子而形成活性点。

在接枝共聚中, 采用氧化还原体系可以有选择性地产生自由基接枝点, 从而减少均聚物的形成。纤维素及其衍生物、淀粉、聚乙烯醇等均含有羟基, 可与 Ce^{4+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{3+} 、 V^{5+} 、 Fe^{3+} 等高价金属化合物形成氧化还原引发体系。淀粉- Ce^{4+} (硝酸铈)-丙烯腈体系通过接枝反应, 可用来合成吸水性树脂。



阳离子和阴离子接枝方法也有选择性地产生接枝点的优点。

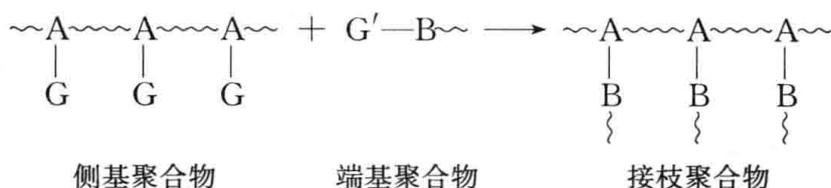
2) 大分子引发剂法

大分子引发剂法是在主链大分子上引入能产生引发活性种的侧基官能团, 该侧基官能团在适当条件下可在主链上产生引发活性种引发第二单体聚合形成支链。

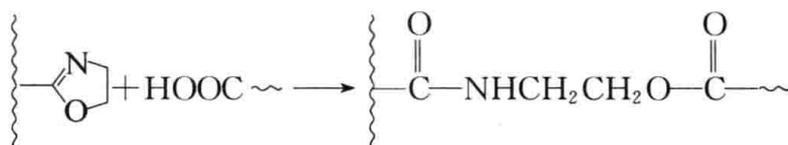
主链上由侧基官能团产生的引发活性种可以是自由基、阴离子或阳离子, 取决于引发基团

2. 嫁接上支链

带有反应性侧基的大分子主链与带有反应端基的预聚物进行偶合接枝反应,可以合成预定结构的接枝共聚物,这种方法称为“嫁接上支链”(graft onto)。其通式为



例如,已商品化的噁唑啉取代聚苯乙烯,所带的噁唑啉侧基可与多种官能团发生加成反应,如羧酸、酸酐、醇、胺、环氧基以及酚类等,因此利用噁唑啉取代聚苯乙烯与带以上末端基聚合物反应合成接枝聚合物。



该法可将主链和支链分别预先制得,两者结构可以分别表征,所形成的接枝共聚物结构比较明确。例如,已知两者相对分子质量和接枝共聚物的组成,就可估算出每条大分子链上的支链数和相邻支链间的平均距离。但需考虑未接枝的均聚物。

离子聚合最宜用于这一方法。带酯基、酐基、苄卤基、吡啶基的亲电官能团侧基的大分子很容易与阴离子活性聚合物偶合,进行嫁接反应,接枝效率可达80%~90%。例如,经阴离子聚合制得活性聚苯乙烯,一部分氯甲基化,制成苯环上带氯甲基侧基的大分子;另一部分羧端基化。两者结构可以预先设计制得,偶合后则形成预定结构的接枝共聚物。

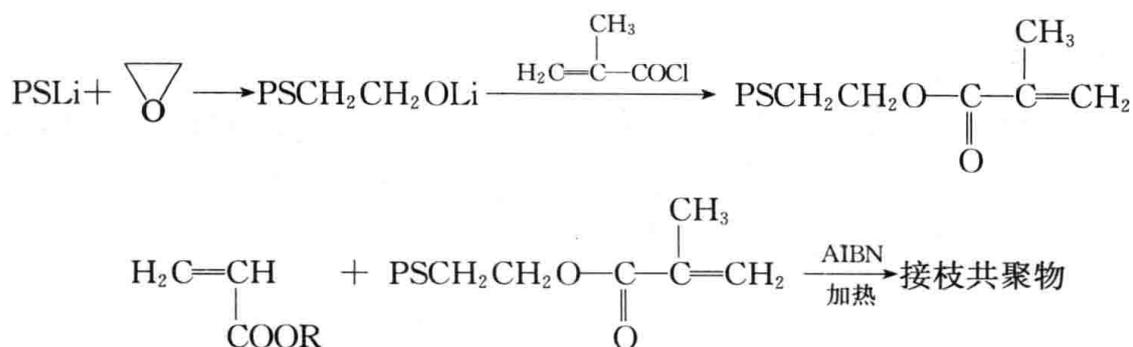


阳离子聚合也可来合成嫁接支链的接枝物。例如,活性聚四氢呋喃阳离子可以嫁接到氯羟基化的聚丁二烯和丁腈橡胶上,接枝效率达52%~89%。同理,活性聚四氢呋喃也可以嫁接到环氧化后的丁基橡胶和环氧化的乙丙橡胶上。

3. 大分子单体共聚嫁接

大分子单体是带有双键端基的齐聚物,与乙烯基单体共聚或与活性链加成即可接枝。这种方式称为“大分子单体共聚嫁接”(graft through),近年来研究较多。

大分子单体一般由离子聚合制得,活性聚合可以控制链长、链长分布和端基官能团。大分子单体与普通乙烯基单体共聚后,可形成梳状接枝共聚物,乙烯基单体成为大分子主链,大单体则为支链。这一方法遵循共聚规律,可用链式聚合中各机理进行。所得接枝共聚物种类很多。现仅举一例,活性聚苯乙烯锂先与环氧乙烷作用,然后与甲基丙烯酰氯反应,生成带甲基丙烯酸甲酯端基的聚苯乙烯大单体;再以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,与丙烯酸酯类共聚,即成接枝共聚物,反应式如下:



5.4.3 嵌段共聚

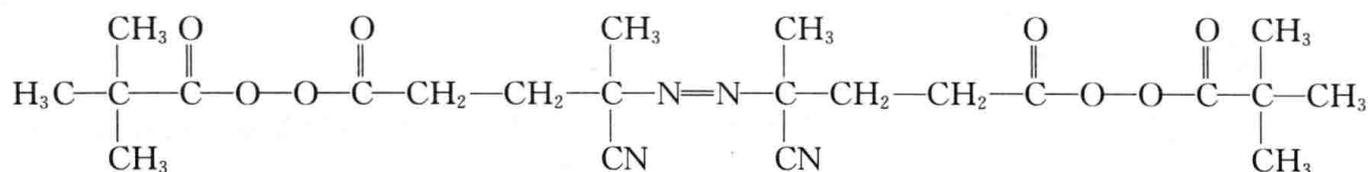
嵌段共聚物的制备也常涉及聚合物的化学反应。嵌段共聚物是主链由两种或两种以上的不同链段以末端相连组成的大分子。常见的有 AB、ABA 型,其中 A 和 B 为不同单体组成的长段,也可能有 ABAB、ABABA、ABC 型。嵌段共聚物和接枝共聚物的许多基本特性是相似的,通常在微观尺度范围内分为两相,从而具有独特的性能。近年来,在 高分子材料工业方面得到重大发展,主要用作热塑性橡胶、热塑性树脂、黏结剂和密封材料,共混聚合物、涂料、纤维和填料表面的改性剂、渗透膜材料、生物医学材料等,还可利用嵌段共聚物中引入亲水性嵌段使其具有表面活性,从而用作分散剂、乳化剂、湿润剂等。

工业上最常见的是 SBS 热塑性弹性体,S 代表苯乙烯段,相对分子质量为 10 000~15 000,B 代表丁二烯段,相对分子质量为 50 000~100 000,B 段也可以是异戊二烯。在室温下 SBS 反映 B 段弹性体的性质,S 段成玻璃态微区,相当于物理交联。温度升高到聚苯乙烯玻璃化温度(100℃)以上,SBS 具流动性,可以模塑。因此,热塑性弹性体具有无需硫化的优点。

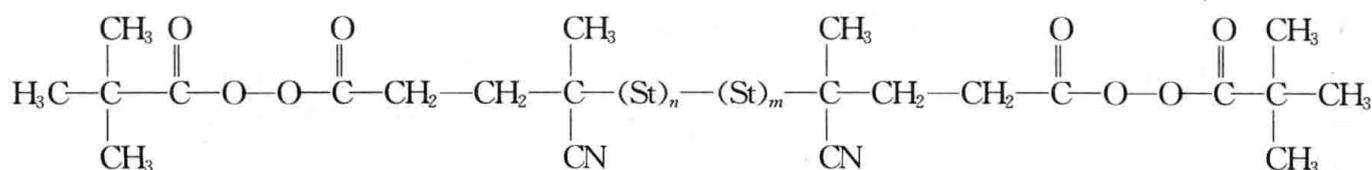
嵌段共聚有以下几种方法:

(1) 活性聚合法。活性聚合是目前合成嵌段共聚物最常用的方法。前面已讨论过(详见 3.5.3),在此不再重复。

(2) 特殊引发剂法。除用活性聚合依次加入不同单体获得嵌段共聚物外,还可以用在不同条件下独立发挥作用的双功能自由基引发剂引发依次加入的不同单体聚合来合成嵌段共聚物。例如,下列引发剂具有偶氮和过氧化物双功能:



该引发剂与苯乙烯共热,偶氮部分分解,引发苯乙烯(St)聚合,形成带有过氧化酯端基的聚苯乙烯:

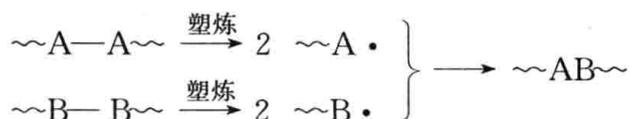


过氧化酯端基受胺类活化,25℃下就可以使甲基丙烯酸甲酯聚合,形成 ABA 型嵌段共聚物。

(3) 偶联法。例如,羟端基聚苯乙烯与羧端基的聚丙烯酸酯类通过端基的酯化反应,可得嵌段共聚物。聚醚二元醇或聚酯二元醇与二异氰酸酯合成聚氨酯是另一例子。

(4) 缩聚中的交换反应。聚酯和聚酰胺共热,通过交换反应,可以形成聚酯和聚酰胺的嵌段共聚物。

(5) 力化学法。聚合物塑炼时,当剪切力大到一定的程度,可使主链断裂,形成端基自由基。



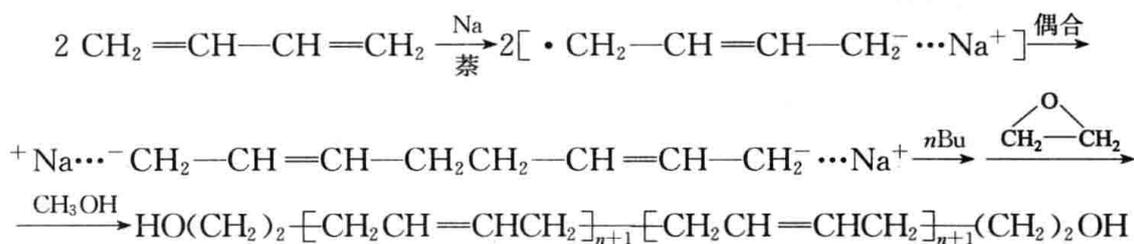
将两种聚合物混合在一起塑炼时,则形成嵌段共聚物、均聚物 A 和均聚物 B 的混合物。聚合物 A 和单体 B 一起塑炼,则形成均聚物 A 和嵌段聚合物的混合物。

5.4.4 扩链反应

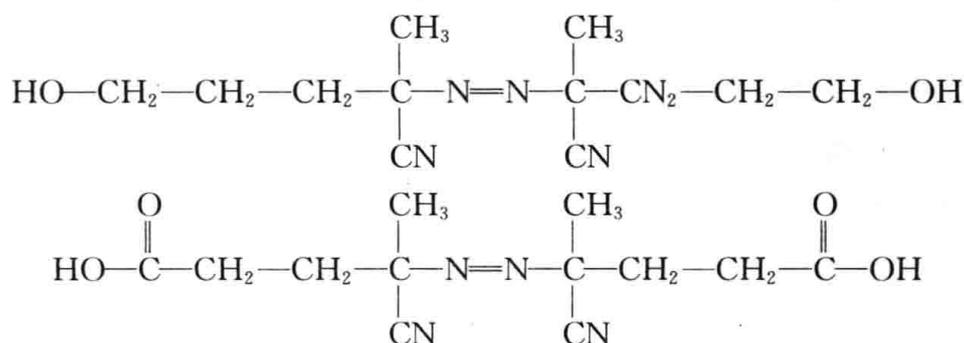
扩链反应是指以适当的方法,将相对分子质量为几千的低聚物连接起来,使相对分子质量成倍或几十倍地提高。扩链反应具有很大的实用意义,近年发展起来的液体橡胶就是扩链反应的应用实例。一般先在相对分子质量为几千的低聚物两端引入活性基团,活性基团犹如两只爪子,位于链的两端,随时可以“抓住”其他分子发生反应,所以这类低聚物又称为遥爪预聚物。由于相对分子质量较低,呈液体状态,因此加工方便,易于成型,可采用浇铸或注模工艺。通过活性端基与扩链剂的反应,聚合成固体的高相对分子质量产物。若扩链剂为三官能团分子,则可发生交联反应,形成网状高分子。

遥爪预聚物有多种合成方法,如阴离子聚合、自由基聚合、缩聚等,主要通过双阴离子活性聚合的方法合成。

(1) 阴离子聚合:以萘钠作催化剂,可合成双阴离子活性高分子,聚合末期,可加环氧乙烷,再以水终止,使其转变成羟端基,通入 CO_2 ,则成羧端基。工业上常用此法合成端羟基聚丁二烯和端羧基聚丁二烯。例如,端羟基聚丁二烯液体橡胶的制备反应式如下:



(2) 自由基聚合:丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、丙烯腈等多种单体聚合时,以偶合方式终止,因此分子链两端都有引发剂残基。若所用引发剂带有羟端基或羧端基,如



则所制得的预聚物也带有羟端基或羧端基。用 $H_2O_2-Fe^{2+}$ 等氧化还原体系时,也形成羟端基聚合物。

(3) 缩聚:二元酸和二元醇缩聚时,酸或醇过量,则可制得羧或羟端基聚合物。

不同端基的遥爪预聚物需配用适当的扩链剂或交联剂,见表 5-1。

表 5-1 遥爪预聚物的端基与对应的扩链剂官能团

遥爪预聚体的端基	扩链剂的官能团
—OH	—NCO
—COOH	$\begin{matrix} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{matrix}, \begin{matrix} \text{—N} \\ \\ \text{CH—R} \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix}, \text{—OH}$
$\begin{matrix} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{matrix}$	—OH, —NH ₂ , —COOH, 酸酐
—NCO	—OH, —NH ₂ , —NHR, —COOH, —SH
$\begin{matrix} \\ \text{—Si—OH} \\ \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{OR} & \text{O—CH—R} \\ & \\ \text{—Si—} & \text{—Si—O} \\ & \end{matrix}$
—SH	$\text{HO—N} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{—N—OH}, \text{—NCO}, \text{有机过氧化物}$

5.5 聚合度变小的化学转变——聚合物的降解

聚合物的降解(degradation)是指聚合物相对分子质量变小的化学反应过程的总称,其中包括解聚(depolymerization)、无规断链、侧基和低分子物质的脱除等反应。影响降解的物理-化学因素很多,如热、机械力、超声波、光、氧、水、化学药品、微生物等。有些场合是有目的地使聚合物降解,如天然橡胶硫化成型前的塑炼、废聚合物解聚以回收单体、纤维素水解制葡萄糖等。聚合物在使用过程中受物理-化学因素综合的影响,物理性能变坏,这种现象俗称老化(aging),其中主要反应也是降解,有时也可能伴有交联。因此,对降解机理的研究有利于降解反应的应用、耐老化聚合物的合成和防老化措施的采用。下面将对不同因素引起的降解进行讨论。

5.5.1 热降解

热降解是指聚合物在单纯热的作用下发生的降解反应,主要有解聚、无规断链、侧基脱除三类。

研究热降解主要用热重分析法(详见“小知识”)。评价聚合物热稳定性常以开始失重的温度或失重最快时的温度(测量微分曲线即 DTG 的峰值)为依据,也可用失重到一定百分数的温度为依据,如失重到 50% 的温度 $T_{50\%}$ 。

知

识

小

热重分析法

热重分析法(thermogravimetric analysis, TGA)是可用于测定聚合物热稳定性的现代分析技术,是热分析的一种。它在等速升温下测量聚合物的质量变化与温度的关系。从图 5-1 的 TG 谱图可见, PVC 的热稳定性较差。它的分解分两步进行,第一步失重阶段是脱 HCl,发生在 200~300℃,失重约 60%。由于脱 HCl 后分子内形成共轭双键,热稳定性反而增加,直至较高温度(400℃左右)下大分子链才逐渐裂解,形成第二个失重阶段。而 PE、PMMA、PTFE 等聚合物都是一步完全分解。聚酰亚胺直至 850℃才分解了 40%,有很强的热稳定性。

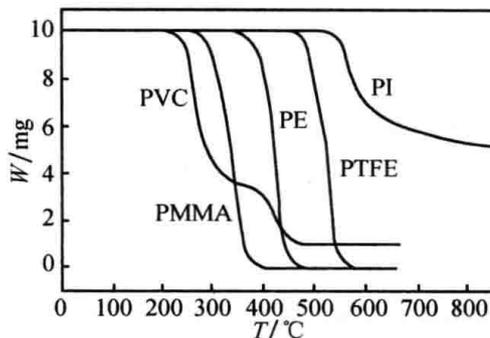


图 5-1 典型聚合物的 TG 谱图

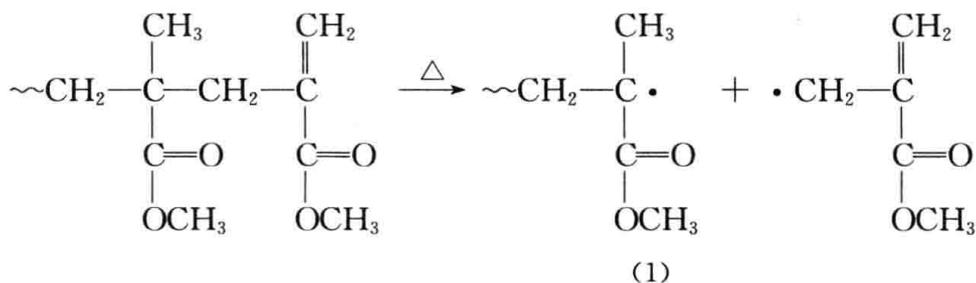
表 5-2 列出了一些聚合物的热降解特性。

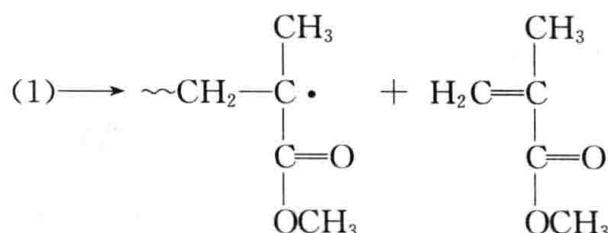
表 5-2 一些聚合物的热降解特性

聚合物	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	单体产率/%	活化能/(kJ/mol)
聚甲基丙烯酸甲酯	238	91.4	125
聚 α -甲基苯乙烯	287	100	230
聚异戊二烯	323	—	—
聚氧化乙烯	345	3.9	192
聚异丁烯	348	18.1	202
聚苯乙烯	364	40.6	230
聚三氟氯乙烯	380	25.8	238
聚丙烯	387	0.17	243
低密度聚乙烯	404	0.03	263
聚丁二烯	407	—	—
聚四氟乙烯	509	96.6	333

1. 解聚

聚甲基丙烯酸甲酯或聚 α -甲基苯乙烯等末端含双键的聚合物在热作用下,首先从末端开始裂解,生成相当于增长链自由基的自由基(1),然后(1)按链式机理迅速逐个脱落下单体,这样的聚合反应的逆反应称为解聚反应。





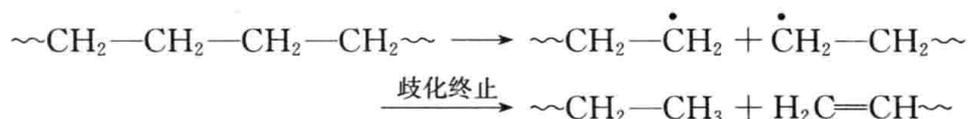
影响热降解产物的主要因素是热解过程中自由基的反应能力、是否存在参与链转移反应的活泼氢以及活泼氢的活泼程度。凡主链碳-碳键断裂后生成的自由基能被取代基稳定,并且碳原子上无活泼氢的聚合物(1,1-二取代单体所得的聚合物)一般按解聚机理进行热降解,如聚甲基丙烯酸酯类、聚 α -甲基苯乙烯、聚 α -甲基丙烯腈及聚四氟乙烯等都可利用此机理,将它们的废弃产物通过真空加热来回收单体。例如,聚甲基丙烯酸甲酯在164~270℃可全部解聚成单体。发生解聚反应时,由于是单体单元逐个脱落,因此聚合物的相对分子质量变化很慢,但生成的单体易挥发,导致质量损失较快。聚甲醛是另一类易热解聚的聚合物,但并非是自由基机理,解聚往往从羟端基开始。



因此,只要使羟端基酯化或醚化,将端基封锁,就可以起到稳定作用。这是生产聚甲醛时经常采用的措施。

2. 无规断链

聚合物受热时,主链发生随机断裂,相对分子质量迅速下降,产生各种低相对分子质量的产物,单体回收率极低,这类热降解反应称为无规断链反应。例如,聚乙烯主链断裂后,形成的自由基易发生链转移和歧化终止反应:

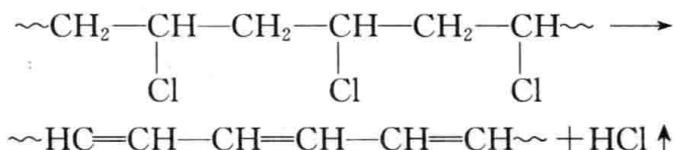


凡碳-碳键断裂后生成的自由基不稳定且 α 碳原子上具有活泼氢原子的聚合物易发生这种无规断链反应,如聚丙烯、聚苯乙烯等热降解主要也是无规断链。无规断链反应的相对分子质量下降迅速,但产物是仍具有一定相对分子质量的低聚物,难以挥发,因此质量损失较慢。

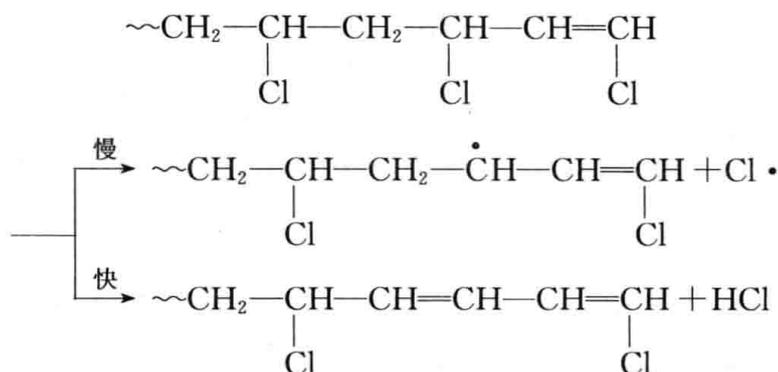
值得注意的是,许多聚合物热降解时,解聚反应与无规断链反应同时发生。例如,聚苯乙烯热降解除产生各种聚合物碎片外,也可回收40%的苯乙烯单体(表5-2)。

3. 侧基脱除

聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚乙酸乙烯等受热时发生取代基脱除反应。聚氯乙烯在80~200℃会发生非氧化热降解,脱出氯化氢,聚合物颜色变深,强度下降,变成聚共轭烯烃。



脱氯化氢反应是以自由基链式反应进行的。研究表明,分解从大分子末端开始。末端基为烯丙基氯时,其C-Cl键最弱,成为脱HCl的引发点。



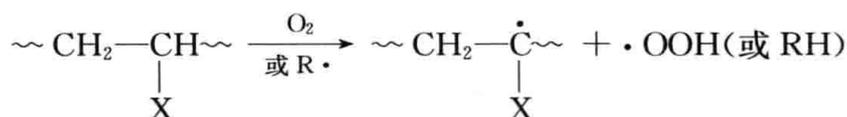
随着上式中两步反应的反复进行,即脱 HCl 链式反应的进行,生成共轭结构,其共振而使自由基稳定化,不能再脱 HCl。主链上形成的共轭双键使树脂变黄,甚至成为棕色。这一过程伴随着断链、分子间的交联反应和环化反应等。产生的 HCl 又会进一步催化分解反应。能起催化作用的还有由加工设备混入的铁盐和金属氯化物。

聚氯乙烯的加工温度高于开始分解的温度(约 140°C),所以其加工成型必须添加热稳定剂(详见 9.5.2)。

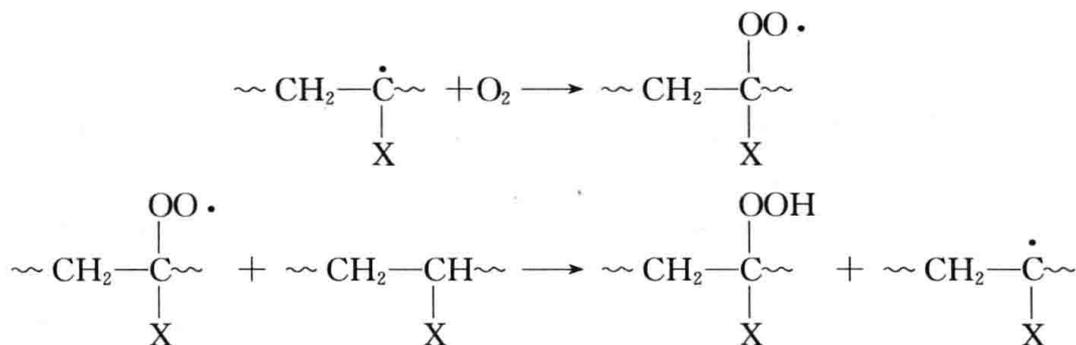
5.5.2 氧化降解和稳定

聚合物放置于空气中易发生氧化降解,使聚合物材料的物理机械性能发生显著变化。高分子的自动氧化反应是自由基连锁反应,首先是空气中的氧进攻高分子主链上的薄弱环节,如双键、羟基、叔碳原子上的氢等基团或原子,生成过氧化物或氧化物,它们促使主链断裂,导致高分子降解和交联。聚丙烯比聚乙烯易氧化降解,就是由于 α 碳原子上具有活泼氢原子。光、热、臭氧或过渡元素等会促进这种氧化降解反应的进行。化学降解过程是一个自由基链式反应,反应机理大致为

链引发:

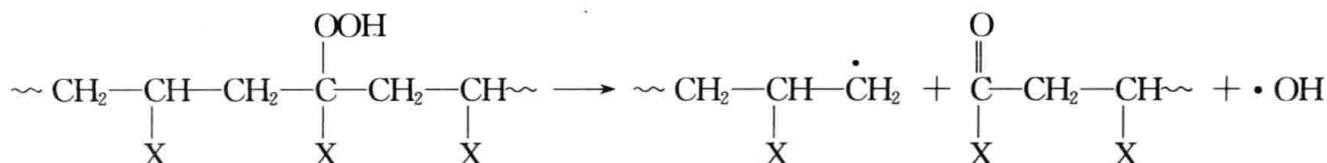


链增长:



链终止:各种自由基发生偶合或歧化反应。

在高温条件或光照条件下,还将发生过氧化氢的分解、主链断裂等反应:



氧化降解反应受高分子的结晶度、立构规整度、支化程度、不饱和基团以及杂质等影响。例如,支化度高、结晶度低的低密度聚乙烯(LDPE)比线型高密度聚乙烯(HDPE)易氧化降解;含叔氢原子的聚丙烯比聚乙烯易氧化降解;不饱和橡胶比饱和橡胶易氧化降解。

氧化降解的根本原因是氧化反应产生的过氧自由基,因此可在聚合物中加入能与过氧自由基迅速反应形成不活泼自由基的化合物,以防止聚合物的化学降解,这类化合物常称为抗氧化剂。常用的抗氧化剂是一些酚类和胺类化合物。

实际上聚丙烯等聚合物在树脂生产过程中已添加了抗氧化剂,以避免或推迟成型加工过程和产品使用过程中的氧化降解(详见 9.5.3)。

5.5.3 光降解和光氧化

高分子材料在使用过程中,往往受日光照射,发生光降解和光氧化反应,使材料老化。表现为发黄、变脆、龟裂,表面失去光泽,机械性能和电性能大大降低,最终失去使用价值。人们研究高分子光降解机理,为合成阻止或减缓高分子材料光降解的光稳定剂提供思路。同时,反过来利用某些光降解反应,将易引起此反应的基团引到聚合物上,或者在加工成型时加入某些添加剂,以控制高分子材料的降解速率,获取能在自然界迅速降解的材料,达到消除环境污染的目的。

紫外光的波长很短(290~400nm),而波长越短,能量越高,其能量足以断裂聚合物分子链中的很多化学键(表 5-3),从而使聚合物失去强度。

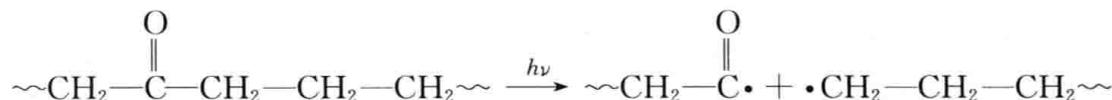
表 5-3 紫外光能量与键强度的关系

波长/nm	能量/(kJ/mol 光子)	键 型	键强度/(kJ/mol)
290	419	C—H	380~420
300	398	C—C	340~350
320	375	C—O	320~380
350	339	C—Cl	300~340
400	297	C—N	320~330

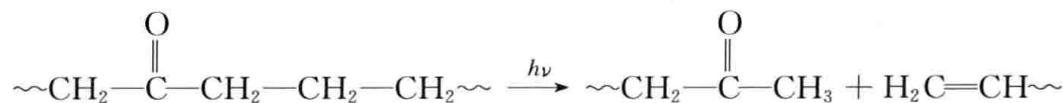
太阳光能射到地面的光主要有三个部分:紫外光(290~400nm)5%、可见光(400~800nm)40%和红外光(800~3000nm)55%。虽然紫外光只占5%,但其破坏作用是很大的。

聚合物中的羰基和双键等基团能强烈吸收紫外光而引起化学反应,导致聚合物光降解。而 C—C、C—H 键不吸收这种波长的紫外光,只吸收 $\leq 200\text{nm}$ 的光。因此,从理论上说,纯净的聚烯烃应该不易发生光降解,但工业生产出的聚烯烃往往含有少量的羰基,光照发生 Norrish I 型(产生自由基)和 Norrish II 型(不产生自由基)链断裂反应,使聚合物相对分子质量下降。

Norrish I 型:

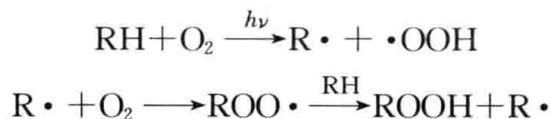


Norrish II 型:



含大量羰基或双键的聚合物对光照敏感。例如,涤纶树脂因含许多苯环和羰基,在紫外光作用下会降解成 CO 、 H_2 和 CH_4 。又如,天然橡胶和聚二烯烃类橡胶受日光照射,会发生降解和交联,性能很快下降。

在氧气存在下,聚合物还会发生光氧化降解。被 $300\sim 400\text{nm}$ 的紫外光照射,大部分聚合物呈激发态,激发态与氧气作用,生成氢过氧化物,按氧化降解机理进行降解。



由于聚合物对太阳光辐射的吸收速度慢,量子产率低,因此光降解的过程一般比较缓慢。为了加快聚合物的光降解(包括光氧化降解),可加入吸收光子速度快、量子产率高的光敏剂,光敏剂首先吸收光子被激发形成激发态,再与聚合物反应生成自由基。

但在聚合物的使用过程中,一般希望其性能稳定,必须防止或延缓聚合物的光降解,为此可在聚合物中加入光稳定剂(详见 9.5.4)。

5.5.4 水解、化学降解和生化降解

研究这类降解问题有两类不同目的:一类是希望耐降解,另一类则希望加速降解。

日常使用的聚合物须能忍受潮湿大气的影响,有些则长期处于某种介质中。烃类聚合物对水分比较稳定,浸在水溶液中到达平衡时含水量也很少。但亲水杂质或特殊加工条件会使含水量增加,对电性能有显著的影响。

含极性基团的聚合物,如尼龙和纤维素,含水量不多时在室温下,水分起一定增塑和降低刚性、硬度、屈服强度的作用。温度较高和相对湿度较大时,就会引起水解降解。聚碳酸酯和聚酯等对水分很灵敏,加工成型前必须适当干燥。

利用化学降解,可使杂链聚合物转变成单体或低聚物,如纤维素酸性水解成葡萄糖,废涤纶树脂加过量乙二醇可醇解成对苯二甲酸二乙二醇酯,固化了的酚醛树脂可用过量苯酚分解成低聚物。

聚乳酸极易水解,制成外科缝合线,伤口愈合后无需拆线,在体内水解为乳酸,通过代谢循环排出体外。

相对湿度在 70% 以上的温湿气候有利于微生物对天然高分子和有些合成材料的作用。许多种细菌能产生酶,使缩氨酸和葡萄糖键水解成水溶性产物,天然橡胶经过交联或纤维素经过乙酰化可以增加这些材料对生化降解的抵抗力。也可以加入酚类以及含铜、汞或锡等有机化合物,以防止菌解。

聚烯烃、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯类以及许多其他聚合物长期埋在酸性或碱性土壤中,基本上不受影响。

5.5.5 机械降解和超声波降解

聚合物的塑炼和熔融挤出,高分子溶液受强力搅拌或超声波作用,都可能使大分子链断裂而降解。

机械拉力过大时,大分子链会断裂,形成一对自由基。有氧存在时,则形成过氧自由基,该自由基可由电子自旋共振谱(又称顺磁共振谱)检出。这类反应具有力化学性质。

聚合物机械降解时,相对分子质量随时间的延长而降低,但降低到某一数值,不再降低。

聚苯乙烯这一数值为 7000, 聚氯乙烯为 4000, 聚甲基丙烯酸甲酯为 9000, 聚乙酸乙烯酯为 11 000。超声波降解时也有类似的情况。天然橡胶相对分子质量高达几百万, 经塑炼后可使相对分子质量降低, 便于成型加工。

聚合物机械降解时产生的自由基有时被用来进行接枝共聚。例如, 5% 顺丁橡胶的苯乙烯溶液在搅拌下聚合形成接枝型共聚物, 即高抗冲聚苯乙烯。

5.5.6 聚合物的防老化

通过上述讨论不难明白, 聚合物材料总是要或快或慢地老化, 这是普遍现象, 表现在其物理性能或特殊功能上的相应变坏, 如发硬、发黏、脆化、变色、强度降低或丧失, 以及功能高分子的原有功能衰减、丧失等。实际上任何聚合物都需要适当地防止老化或减缓老化速度。即使是短期使用的塑料制品(如一次性食品包装袋), 在加工成型时也有防老化问题。对于永久使用的涂料、黏结剂等聚合物材料, 老化问题就更突出了。采用有效的防老化措施往往可以扩大一种聚合物的应用领域或用于更苛刻条件, 也可以因延长使用寿命获得经济效益。从环境保护上看, 如能使长期、永久性使用类型的塑料的实际使用寿命延长, 便可减少其废弃数量, 从而减少环境污染或减轻环保负荷。总之, 聚合物材料的防老化与聚合物的合成一样, 是高分子科学的另一个重大方面。

聚合物材料的老化既有高分子本身的化学结构和物理状态等内在因素, 又有来自外在的热、光、电、高能辐射、机械应力、氧、臭氧、水、酸、碱、菌、酶等, 无所不包, 且因聚合物的品种、不同制品、性能要求的差异以及使用环境而异, 错综复杂, 不存在单一的防老化标准和方法。老化和防老化是一个大领域, 有许多专著, 这里无法详述, 仅把防老化的一般途径简单归纳如下:

(1) 采用合理的聚合工艺路线和纯度合格的单体以及辅助原料进行聚合物合成, 以获得自身可能具有的高耐老化性能; 或有针对性地采用共聚、共混、交联等方法, 提高聚合物耐老化性能。

(2) 采用先进(适宜)的加工成型工艺(包括添加改善加工性能的各种助剂和热、氧稳定剂等), 防止加工过程的老化, 防止或尽可能减少产生新的老化诱发因素。

(3) 根据具体聚合物材料的主要老化机理和制品的使用环境条件添加相应的稳定剂, 如热、氧、光稳定剂和防霉剂等。

(4) 采用可能的适当物理保护措施(如表面涂层、表面保护膜等), 减轻老化外因影响。

5.5.7 绿色高分子概念

长期以来, 老化与防老化研究的目的是为了提高高分子的耐久性。毫无疑问, 这一方向今后将继续下去。但随着高分子工业的发展和应用领域的扩大, 合成高分子的废弃量逐年俱增, 为了防止公害谋求高分子自然分解回归大自然的要求也随之日益强烈。今后对合成高分子的研究开发必将按其用途向提高耐久性和用毕寿终两个方向发展。因此, 20 世纪 90 年代人们提出了“绿色高分子”的概念, 此词来源于绿色化学与技术, 是在高分子材料制造、应用、废弃物处理中对环境无害与环境友好的意思。如何在不污染环境的情况下处理掉不能被环境自然降解的废弃高分子材料, 如何开发利用可环境降解的高分子材料, 是高分子绿色化工程中的两大关键课题。

1. 环境惰性高分子废弃物的处理

环境惰性高分子即在环境中不能自然降解的高分子。目前,处理环境惰性高分子的废弃物有以下三种方法:

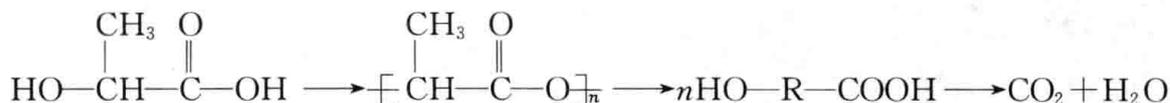
(1) 土埋法。由于高分子不易降解,往往埋上几十年甚至几百年依然存在,占用大量土地,对于我国这种地少人多的国家,此法很不适合。

(2) 焚烧法。普通焚烧会产生大量有害有毒气体和残渣,严重污染环境,是环保不能容许的,即使用各种先进的焚烧炉,高温高压下($>1200^{\circ}\text{C}$, 高于 $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}$)焚烧,虽然能将废弃物全部转化为可利用的能量,但投资大,且焚烧中仍存在废气污染环境的隐患,因而此法也不完美。

(3) 废弃物的再生与循环利用法。此法既变废为宝,节约石油资源,又减少了对环境的污染,因此是最符合绿色高分子概念的方法。现在已有不少成功的例子,如废弃的有机玻璃经绝氧热裂成单体 MMA 再使用;废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)经甲醇醇解变成单体,再经缩聚反应又获得 PET;废尼龙-66 地毯经氨解回收单体,再缩聚成的尼龙-66 作为工程塑料用于制汽车车身;用废弃聚乙烯(PE)制得的再生 PE 大量用于制备邮件包装袋;废 PS 包装材料,特别是一次性饭盒,用高温催化分解成单体再利用等。当然,推广高分子废弃物的循环利用法时,必须强调对高分子材料使用方法的宣传及高分子材料废弃物的分类管理,这在国外已有成功的经验。

2. 可环境降解高分子材料的开发利用

环境降解包括光降解和生物降解。例如,添加光敏剂的聚乙烯是可光降解的材料。生物降解又分生物崩解型和完全生物降解型两类。前者是在高分子树脂中加部分可被生物降解的物质后加工成制品,用弃后这部分可环境降解而使整体形态崩溃,属于不完全降解型。例如,将淀粉、天然矿物质以及脂肪族聚酯等加到聚烯烃树脂中,加工成的塑料即为崩解型可环境降解材料。完全生物降解型高分子材料为生物合成的天然高分子材料或改性天然高分子材料,或某些结构的合成高分子材料。从规模、成本等因素考虑,通过化学合成法制备可降解高分子材料最具现实意义。现在研究开发得最多的生物降解高分子材料有脂肪族聚酯类、聚乙烯醇、聚酰胺、聚酰胺酯及氨基酸等。其中产量最大、用途最广的是脂肪族聚酯类,如聚乙醇酸(聚羟基乙酸、聚乙交酯)、聚乳酸(聚羟基丙酸、聚丙交酯)、聚己内酯等。这类聚酯由于酯键易水解,而主链又柔,易被自然界中的微生物或动植物体内的酶分解或代谢,最后变成 CO_2 和水。例如,聚乳酸的降解过程如下:



利用生物技术制备可生物降解高分子材料,虽然目前成本较高,但最符合绿色高分子概念。例如,天然纤维素或糖类经细菌发酵,能制得羟基丁酸和羟基戊酸,用它们聚合出的高分子性能类似聚丙烯,但能完全环境降解。又如,用玉米淀粉等为原料,经发酵得乳酸,本体聚合成聚乳酸。用它制成医用外科缝合线,可自行降解,不用拆线;用它代替 PE 作为包装材料和农用薄膜,解决了这一领域最令人头疼的大量废弃物的处理问题。由这些例子可见,利用生物技术,从原料到产品、从生产到应用、直至废弃后的处理,能完全不产生任何对环境的污染。

知

识

小

二氧化碳也能用来合成树脂

二氧化碳是造成地球温室效应的祸首。但在高分子化学家看来,二氧化碳是宝贵的财富,是可聚合的单体。由于二氧化碳不活泼,要实现二氧化碳的聚合需要进行大量研究工作。

用二氧化碳和环氧乙烷或环氧丙烷为原料,通过大分子螯合双金属配合物(PBM)催化共聚合,能合成生物降解型脂肪族聚碳酸酯树脂(APC)。合成的高相对分子质量树脂具有良好的物理机械性能和生物降解性能,可以作为可降解塑料广泛用于一次性包装材料、快餐具、印刷品、热溶胶、口香糖基料等。合成的相对分子质量低至 2000~8000 的液体树脂可发泡制备生物降解型聚氨酯泡沫塑料(PEC-PU)。据报道,这种泡沫塑料 1 个月降解 33%,与稻草等普通植物纤维材料的降解速率相当,可用于家电、建材、家具、汽车等行业的防震包装、隔热、隔声,特别是有环保要求的场合;由于生物体相容性优异,还可用于医疗领域。

知

识

小

组织工程支架和玉米塑料

脂肪族聚酯,如聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)及其共聚物(PLGA),是一类具有优良的生物相容性并可生物降解的高分子材料。其研制与开发日益受到人们的重视,在各个领域尤其是医药领域得到越来越广泛的应用,目前主要应用于医用缝合线(无需拆线)、药物控释载体(减少给药次数和给药量)、骨科内固定材料(避免二次手术)、组织工程支架(培养人体组织)等。

早在 1950 年,美国杜邦公司的希金斯就申请了合成 PGA 的专利,但当时专利并没有提及这种物质在医学领域的应用。1963 年,美国氰胺公司的施密特和波里斯蒂娜申请了 PGA 手术缝合线的专利。7 年后推出的这种缝合线由于强度高等原因很快取代了传统的基于胶原质的可吸收缝合线。

1983 年,美国波士顿儿童医院的医生瓦干提开始与他的朋友朗格——一位麻省理工学院的化学工程师商量制造人造肝脏的可能性,希望以此来挽救年轻病人的肝脏。这实际上是一个非常离谱的要求,当时还没有人能制造出任何有效的人造器官,更不要提肝脏那样复杂的器官了。肝细胞

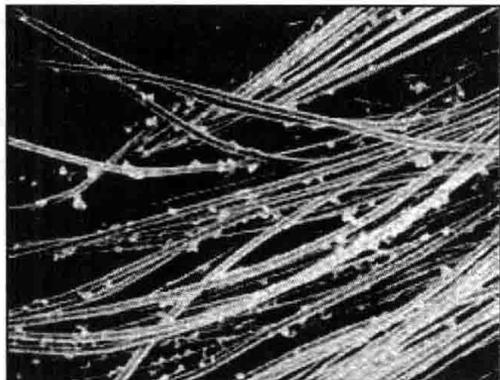


图 5-2 PGA 支架和依附在上面生长的活细胞

是一种依赖贴壁性细胞,当时科学家已经知道在体外只有在三维支架上生长的细胞才有正常的代谢和增殖,而在实验器皿中生长的却完全不能。朗格他们想到了将 PGA 可降解缝合线编成网状的塑料支架来支撑肝脏细胞。1986 年,他们在塑料支架上培养的肝脏细胞存活了,并且在植入动物体内后可以发挥正常的机能。这是人类第一次在实验室中制造出存活的人体组织。图 5-2 是朗格拍摄的聚合物支架和“播种”在上面的活细胞。

现在,借助“无纺”的纤维编织技术制成的聚合物支架已经用来培养了 25 种动物和人体细胞,从而成为一种人造器官的普遍框架,为制造骨骼、软骨、皮肤等

各种组织创造了前提。图 5-3 是修复神经用的 PLA 神经导管,破损的神经会自己生长,但需要引导

才能按一定方向生长至吻合,自降解的 PLA 神经导管提供了这一可能。值得一提的还有人造皮肤,美国生物工艺学公司目前使用这种支架制造的人造皮肤治疗糖尿病溃疡和严重的烧伤。它们在培养瓶中复制了从手术中正常脱落的组织获取的存活细胞,然后将细胞“播种”在聚合物支架上以生长出人造皮肤。在实验室中培养的这种人造皮肤(图5-4)不但可以覆盖和保护伤口免遭致命性感染和体液流失,同时还释放出一种化学物质,刺激伤口上正常的细胞生长,使组织较快复原。

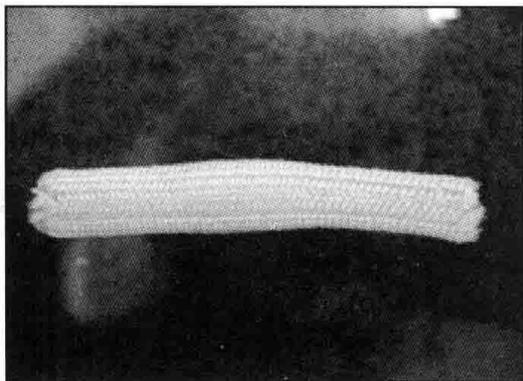


图 5-3 PLA 神经导管

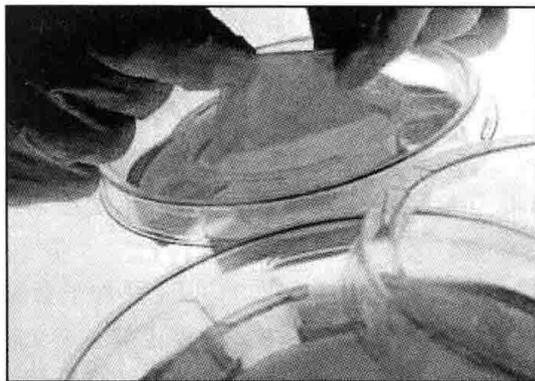


图 5-4 人造皮肤

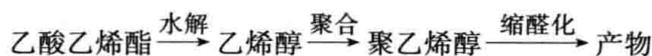
PGA 的合成一般采用两步法,即合成原料乙醇酸先经分子间脱水酯化得到环状的二聚体乙交酯,再以辛酸亚锡为催化剂开环聚合得到聚乙醇酸。PLA 也类似,从乳酸出发制得丙交酯,再开环聚合得到聚乳酸。由于乳酸是玉米淀粉水解为葡萄糖再用乳酸杆菌厌氧发酵而得,所以聚乳酸又称为“玉米塑料”。除生物医药方面的应用外,农用薄膜、方便食品的包装、一次性餐具、一次性输液用具等已经使用了这种“玉米塑料”。其实聚乳酸的原料不仅仅是玉米,其他多种作物(如甜菜、土豆、山芋等)以及有机废弃物(如玉米芯)或其他农作物的根、茎、叶、皮等都可以用于制取乳酸,因此把聚乳酸称为“生物质塑料”更为恰当。但是,与利用石油和天然气制造的塑料相比,利用植物制造的这种聚乳酸塑料成本较高,而且在 60°C 左右就会变形。如何通过技术改进,大幅度降低成本,提高韧性、耐温、耐油、耐水等性能成为研究的重点。

思考题与习题

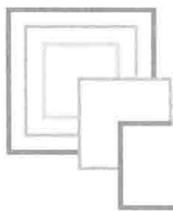
- 解释下列名词。
高分子效应 硫化 扩链 聚合物老化 解聚 可生物降解高分子
- 聚合物化学反应有哪些基本类型?
- 聚合物化学反应有哪些特征?与低分子化学反应有什么区别?
- 影响聚合物化学反应的因素有哪些?试举例逐一说明。
- 为什么聚甲基丙烯酸酰胺在强碱液中水解的程度低于 70%?
- 利用大分子反应合成下列产物(注:MMA 和 St 分别代表甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯)。
(1) 氯磺化聚乙烯;(2) P(MMA-g-St);(3) 高抗冲聚苯乙烯(HIPS);(4) SBS 树脂;(5) 端羧基聚丁二烯型液体橡胶。
- 用适当单体合成强酸型聚苯乙烯阳离子树脂,写出反应式。
- 分别举实例说明纤维素的酯化和醚化反应,写出反应式(要求注明反应试剂和产物名称)。
- 从乙酸乙烯酯出发制取聚乙烯醇缩甲醛(维尼纶)。
(1) 写出各步反应式,并注明各步主产物的名称及用途。

(2) 纤维用和悬浮聚合分散剂用的聚乙烯醇有什么差别?

(3) 下列合成路线是否可行? 试说明理由。



10. 聚乙烯醇缩甲醛大分子链上是否还有羟基? 为什么?
11. 乙酸乙烯酯聚合, 水解与丁醛反应得到可溶性聚合物。
 - (1) 可否先水解再聚合?
 - (2) 这三步反应产物各有什么性质和用途?
12. 举例说明什么是聚合度变大的化学转变。
13. 什么是遥爪预聚物? 举一实例说明其合成方法。
14. 下列聚合物用哪一种交联剂进行交联?
 - (1) 不饱和聚酯; (2) 聚异戊二烯; (3) 聚乙烯; (4) 乙丙二元橡胶; (5) 环氧树脂; (6) 线型酚醛树脂; (7) 纤维素。
15. 试解释为什么聚氯乙烯在 200°C 以上热加工会使产品颜色变深。
16. 为什么聚氯乙烯加工中一定要加稳定剂? 查文献, 叙述聚氯乙烯的热稳定机理。
17. 试述聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯、聚乙酸乙烯酯热解的特点和差别。
18. 为什么聚甲醛容易解聚? 工业上如何使聚甲醛稳定化?
19. 为什么聚丙烯腈不能采用熔融纺丝而只能采用溶液纺丝? 把聚丙烯腈进行热解, 得到什么产物?
20. 聚合物热稳定性可用什么方法测定? 评价聚合物热稳定性的指标是什么?
21. 利用热降解回收有机玻璃边角料时, 若该边角料中混有 PVC 杂质, 则使 MMA 的产率降低, 质量变差, 为什么?
22. 有些聚合物老化后龟裂变黏, 有些则变硬发脆, 为什么?
23. 为什么聚丙烯比聚乙烯更不耐老化?
24. 橡胶为什么要经过塑炼后再进一步加工?
25. 橡胶制品常填充炭黑, 试说明其道理。
26. 为什么聚乳酸用作外科缝合线时伤口愈合后不必拆线?
27. 为什么研究开发得最多的生物降解高分子材料是脂肪族聚酯类?



第 6 章 聚合物的结构

6.1 高分子链的二级结构

6.1.1 高分子链的内旋转构象

高分子主链上的 C—C 单键是由 σ 电子组成的,电子云分布具有轴对称性,因而 C—C 单键是可以绕轴旋转的,称为内旋转。假设碳原子上没有氢原子或取代基,单键的内旋转完全自由。由于键角固定在 109.5° ,一个键的自转会引起相邻键绕其公转,轨迹为圆锥形,如图 6-1 所示。高分子链有成千上万个单键,单键内旋转的结果会导致高分子链总体卷曲的形态。

实际上,碳原子总是带有其他原子或基团,它们使 C—C 单键内旋转受到障碍。图 6-2 以最简单的丁烷分子为例来分析内旋转过程中能量的变化。假如视线沿 C—C 键方向,则中间两个碳原子上键接的甲基分别在两边并相距最远时为反式(*trans*,缩写 *t*),构象能 u 最低。两个甲基重合时为顺式(*cis*,缩写 *c*),能量最高。两个甲基夹角为 60° 时为旁式(*ganshe*,有左旁式 *g* 和右旁式 *g'* 两种),能量也相对较低。显然只有反式和旁式较为稳定,大多数分子取这种构象。

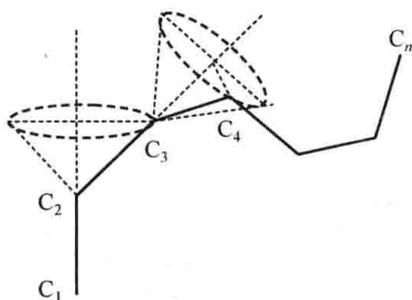


图 6-1 碳链聚合物的单键内旋转
 ϕ_n 为内旋转角

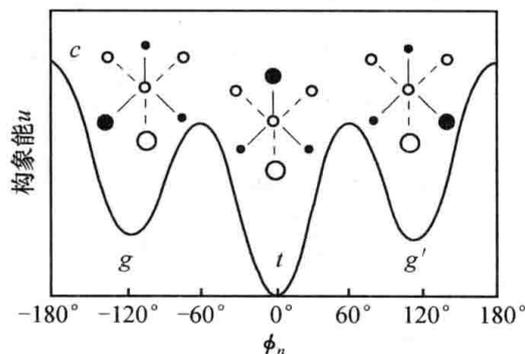


图 6-2 丁烷中 C—C 键的内旋转势能

随着烷烃分子中碳数增加,相对稳定的构象数也增加。例如,丙烷只有一种构象,正丁烷如上所述有 3 种构象,正戊烷则有 9 种构象(图 6-3)。理论上,含有 n 个碳原子的正烷烃有 3^{n-3} 种构象。例如,聚合度 10^4 的聚乙烯有 20 000 个碳原子,整个分子链的构象数为 3^{19997} ($=10^{9541}$),这个数字比全宇宙存在的原子数还多。但是在不计其数的构象中,比较伸展的构象总是少数,在非晶态时最常出现的构象是所谓“无规线团”。图 6-4 是 100 个碳原子链构象的计算模拟图。通常聚合物的碳原子数目成千上万,可以想象普通高分子链的卷曲程度。

如果施加外力使链拉直,再除去外力时,由于热运动,链会自动回缩到自然卷曲的状态,这就是高分子普遍存在一定弹性的根本原因。

由于高分子链中的单键旋转时互相牵制,即一个键转动,要带动附近一段链一起运动,这样每个键不能成为一个独立运动的单元,而是由若干键组成的一段链作为一个独立运动单元,称为“链段”(segment)。整个分子链则看成由一些链段组成,链段并不是固定由某些键

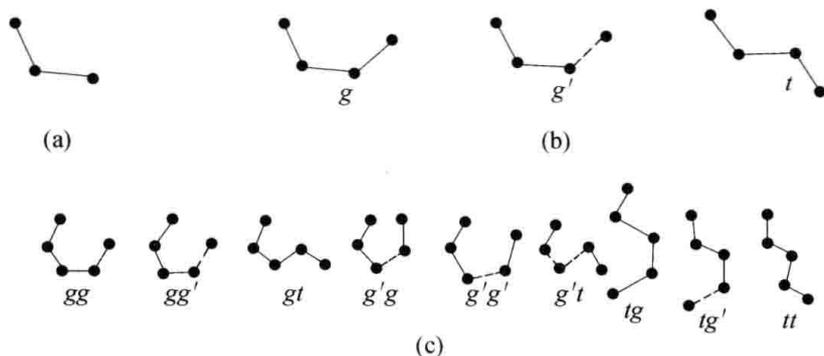


图 6-3 几种烷烃的相对稳定构象示意图

(a) 丙烷; (b) 正丁烷; (c) 正戊烷

实线表示 g , 虚线表示 g'

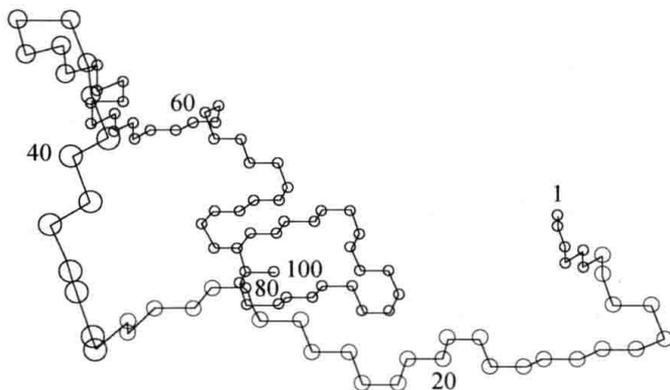


图 6-4 碳数为 100 的链构象模拟图

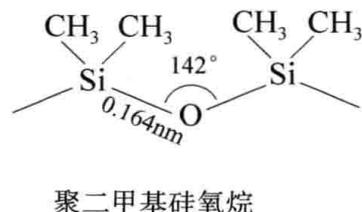
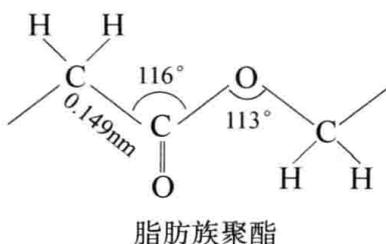
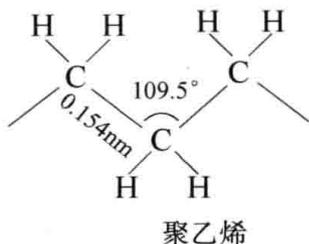
或链节组成,这一瞬间由这些键或链节组成一个链段,下一瞬间这些键或链节又可能分属于不同的链段。由链段组成的分子链的运动可以想象为一条蛇的运动。

6.1.2 高分子链的柔顺性及其结构影响因素

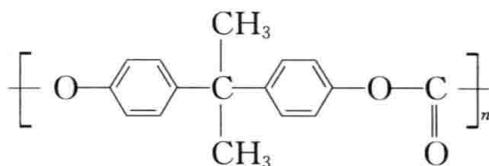
高分子链由于内旋转能够不断改变其构象的性质称为柔顺性(简称柔性, flexibility)。这是聚合物的许多性能不同于低分子物质的主要原因。柔性的相反概念是刚性(rigidity)。高分子链能形成的构象数越多,柔性越大,或者说刚性越小。由于分子内旋转是导致分子链柔顺性的根本原因,而高分子链的内旋转又主要受其分子结构的制约,因此高分子链柔性或刚性的大小主要取决于结构因素。

1. 主链结构

主链全部由单键组成的高分子一般柔顺性较好。主链有杂原子时,由于 O、N 等杂原子周围的原子比 C 原子少,且一般键长和/或键角较大,从而内旋转较容易且更为柔顺。例如,聚乙烯、聚己二酸己二醇酯和聚二甲基硅氧烷的柔顺性依次增加,后两者分别可用作涂料和橡胶。

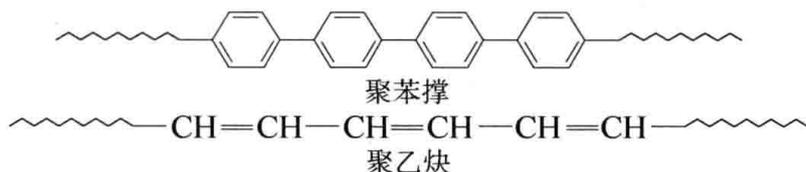


主链含芳环或杂环时,由于芳杂环不能内旋转,可旋转的单键数目减少,所以这类分子链柔性较差,芳环越多柔性越差。刚性提高了这类材料的耐热性和力学性能,如聚碳酸酯、聚酰亚胺和芳香尼龙等工程塑料就是这种情况。结构中保留适当的柔性基团是为了给予材料韧性并改善加工性能。

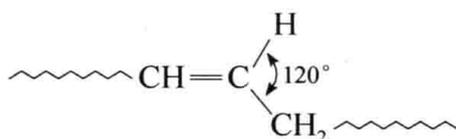


聚碳酸酯

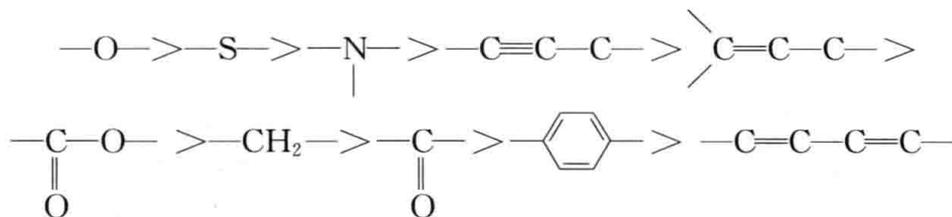
如果主链全部为芳环或共轭双键,由于这种大共轭体系中 π 电子云没有轴对称性,不能内旋转,所以分子链刚性极大,如聚苯(撑)、聚乙炔等。



但是主链含孤立双键时情况完全相反,孤立双键相邻的单键内旋转更容易,由于两个因素:①键角较大(120°);②相连的双键上的氢原子或取代基只有一个。这类结构的聚合物如聚丁二烯、聚异戊二烯等都是柔顺性很好的橡胶。

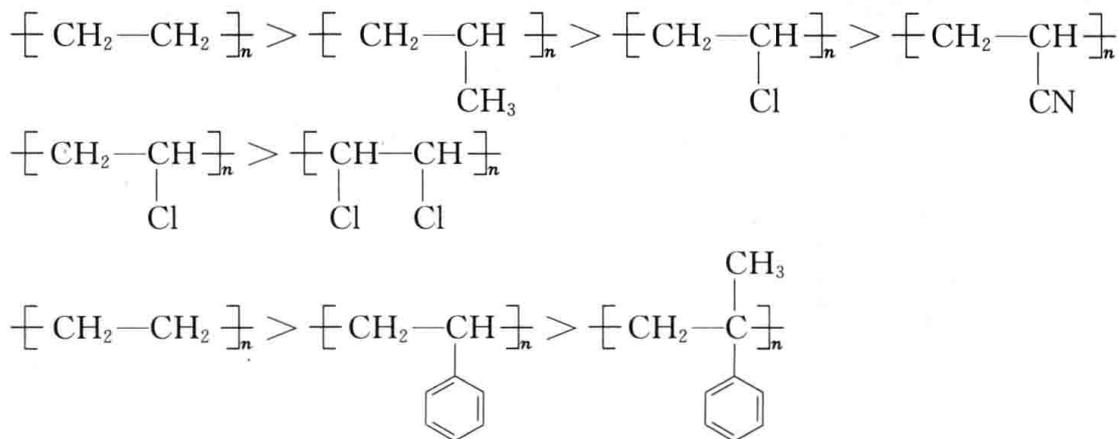


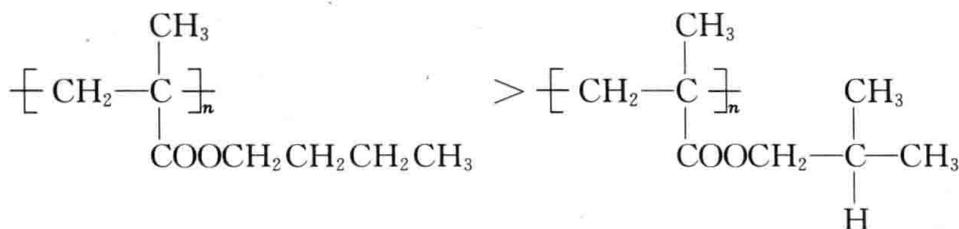
根据以上讨论,主链基团对柔性的影响可排序如下:



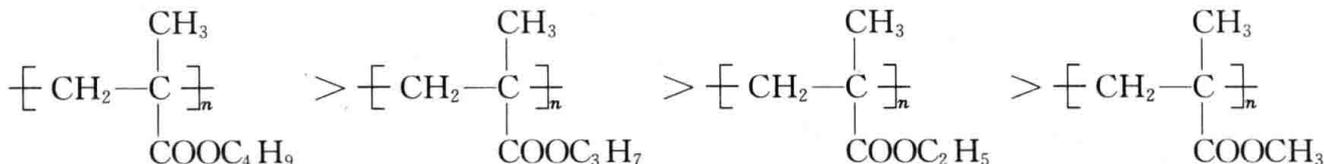
2. 侧基

对于非对称性取代,侧基的极性越大或数目越多,相互作用力越大,分子链内旋转受阻,柔性变差。另一方面,侧基的体积越大,空间位阻越大,内旋转也越困难,柔性也越差。例如

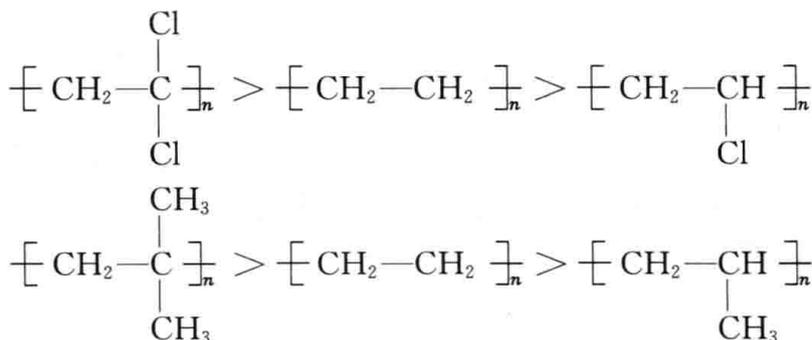




但侧基如果是柔性的,侧基的增大使分子间距离增加,从而使分子间作用力减小,其影响超过空间位阻的影响。例如



对于对称取代,偶极矩抵消了一部分,整个分子极性减小,柔性增加。例如



3. 分子链的长短

一般分子链越长,构象数目越多,链的柔性越好。但链长超过一定值后,分子链的构象服从统计规律,链长对柔性的影响不大。

4. 分子内和分子间作用力

以上讨论的是单链的结构。一些聚合物从化学结构来看应当相当柔顺,但实际上却有较大刚性,原因是还要考虑除极性外引起的分子间作用力外的其他相互作用力。

首先是氢键,蛋白质、纤维素等天然高分子的分子内和分子间有很强的氢键,所以完全是刚性链。聚酰胺由于酰胺基团相互形成大量氢键,因此也是较刚性的。

其次是结晶,聚乙烯从结构来说应具有橡胶状弹性,但实际上是塑料,原因是高对称性结构使其极易结晶,而晶区中分子构象无法改变,刚性增大。上述能形成氢键的聚合物也往往导致结晶。

最后是交联,轻度交联对柔性影响不大,如含硫2%~3%的橡胶。但交联度达到一定程度时,如含硫30%以上,则链柔性大为减少,成为硬橡皮。

聚四氟乙烯的刚性有特殊原因。由于氟原子的强电负性,分子链内存在很强的相互排斥力,形成棒状螺旋链构象(图6-5)。

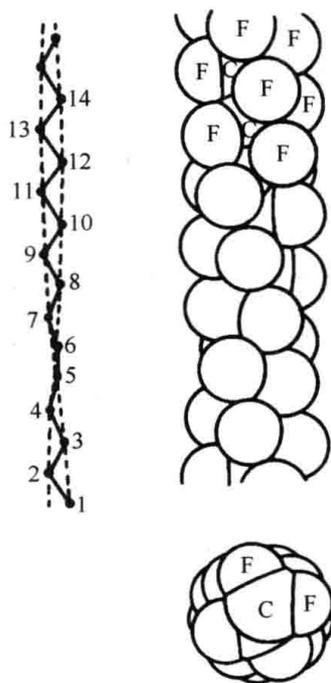
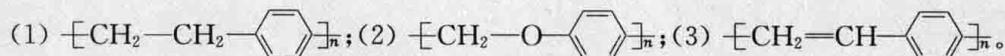


图 6-5 聚四氟乙烯的棒状螺旋链构象

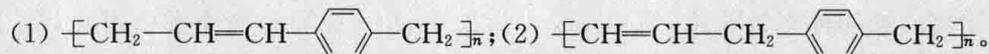
除分子结构的影响外,温度、外力等外界因素也会影响柔顺性:温度越高,柔性越大;另一方面,外力作用速度越慢,柔性越容易显示出来。

例 6-1 比较以下两组聚合物的柔性,并说明原因。

第一组:



第二组:



答 第一组:三者中(2)的柔性最大,由于主链有杂原子氧,内旋转较容易;(3)的柔性最小,由于形成大 π 键共轭体系,不能内旋转。第二组:(2)的柔性较大,因为(2)的双键是孤立的,而(1)的双键与苯环形成共轭。

6.1.3 高分子链的构象统计

从统计的观点,对于瞬息万变的无规线团状高分子,可以采用“均方末端距”来表征分子的大小。末端距是指线形高分子链的一端到另一端的直线距离,用 h 表示(图 6-6)。 h 是矢量,由于对不同分子及同一分子的不同时刻,其数值和方向都在无规变化,统计起来平均末端距会趋于零。但其平方的平均值 $\overline{h^2}$ 则是一个标量,称为“均方末端距”(mean square end-to-end distance),是反映高分子尺寸的重要参数。由于从数值上它等于距离的平方,不能直观地对应于高分子尺寸,因而也常用其开方,即“根均方末端距” $\sqrt{\overline{h^2}}$,也是一个标量。

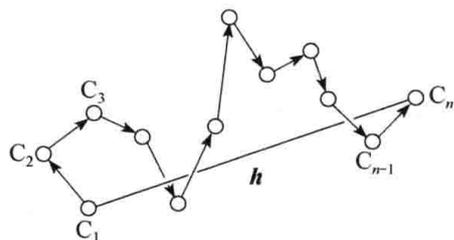


图 6-6 高分子链的末端距

假设键的夹角任意,且不考虑内旋转的位阻,这种链称为“自由结合链”(freely-jointed chains),用几何算法或用统计学中处理“无规行走”(random walk)的类似方法可以推导出以下方程:

$$\overline{h_{f,j}^2} = nl^2 \quad (6-1)$$

假设考虑键角为 109.5° ,但不考虑内旋转的位阻,这种链称为“自由旋转链”(freely-rotational chains),则可以推导出以下方程:

$$\overline{h_{f,r}^2} = nl^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta} \approx 2nl^2 \quad (6-2)$$

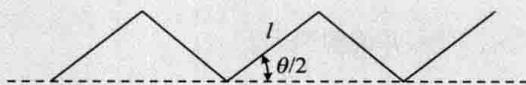
以上两式中, $\overline{h_{f,j}^2}$ 和 $\overline{h_{f,r}^2}$ 分别为自由结合链和自由旋转链的均方末端距; n 和 l 分别为分子链的键数和键长; $\cos\theta \approx 1/3$ (注:这里 θ 为键角的补角 70.5° ;有的教科书中定义 θ 为键角,则公式会有不同)。

例 6-2 对于聚合度为 2000 的聚乙烯,计算其自由旋转链的根均方末端距,并与完全伸直链的末端距比较。结果说明了什么问题?

解 已知 C—C 键长为 0.154nm,有 2×2000 个单键,则

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{2nl} = \sqrt{2 \times 4000 \times 0.154} = 13.8(\text{nm})$$

假设高分子链完全伸直成平面锯齿形,其长度为 L_{\max} ,根据以下几何关系:



很易推导出

$$L_{\max} = nl \cos(\theta/2) = nl \left(\frac{1 + \cos\theta}{2} \right)^{1/2} \approx \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} nl \quad (6-3)$$

如果再算一下上述聚乙烯的伸直链长度,可得 $L_{\max} = 502.96\text{nm}$ 。比较这两个数值可见,完全伸直链的末端距比卷曲的末端距大得多(约 36 倍)。这就是高分子材料在外力作用下能产生很大形变的原因。

实际上理想的自由结合链和自由旋转链是不存在的,内旋转会有障碍。但若将链段视为统计单元,它的末端距也符合高斯分布,于是对于 n_e 个链段,链段平均长度为 l_e 的高斯链(Gauss chain,这种链又称为等效自由结合链)有与自由结合链相同形式的表达式:

$$\overline{h^2} = n_e l_e^2 \quad (6-4)$$

式(6-4)与 $L_{\max} = n_e l_e$ 联立,可用于求 n_e 和 l_e 。

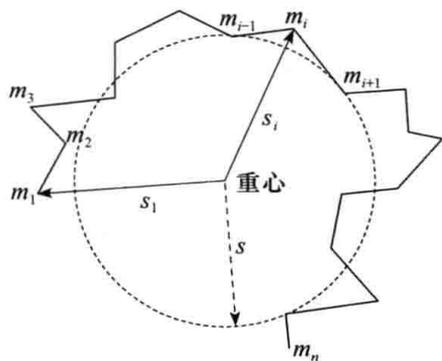


图 6-7 高分子链的旋转半径

对于支化高分子,一条分子链有不止两个端基,上述均方末端距没有物理意义。但可用另一个参数“均方旋转半径”(又称均方回转半径,mean square gyration radius)来表征线型或支化高分子的分子尺寸,均方旋转半径定义为从分子质量中心到分子中各链段 m_i 的距离 s_i 的平方平均值,即 $\overline{s^2} = \frac{1}{n} \sum_i s_i^2$ 。旋转半径的定义如图 6-7 所示。可以证明,对于高斯链,有

$$\overline{s^2} = \frac{1}{6} \overline{h^2} \quad (6-5)$$

知

识

小

柔顺性的定量表达

对于键无规取向的自由结合链,均方末端距为 nl^2 ;对于固定了键角的自由旋转链,均方末端距为 $2nl^2$,均方末端距变大是由于链更僵硬。如果进一步考虑内旋转障碍,均方末端距会变得更大。实测聚乙烯的均方末端距为 $6.76nl^2$,可见用一个通式 Kn_l^2 就可以表达, K 通常为 $1 \sim 10$,数值越小,链柔性越大。

只要实测高分子在 θ 状态下的均方末端距 $\overline{h_0^2}$,柔顺性就可以用以下参数定量计算。因为 l 为常数,柔顺性各参数本质上都与 h_0^2/n 相关。

(1) 极限特征比 $C_\infty = \overline{h_0^2}/nl^2$,或写为 $\overline{h_0^2} = C_\infty nl^2$,可见 C_∞ 是理想的自由结合链模型的校正因子。

- (2) 刚性因子 $\sigma = (\overline{h_0^2}/2nl^2)^{1/2}$ 。
- (3) 无扰尺寸 $A = (\overline{h_0^2}/M)^{1/2}$ 。
- (4) 链段长度 $l_e = \overline{h_0^2}/L_{\max}$, l_e 越大, 链柔性越差; 对于完全刚性棒状高分子, $l_e = L_{\max}$ 。
- (5) 刚性高分子的构象持续长度 $q = \overline{h_0^2}/2L_{\max}$, q 相当于 $0.5l_e$ 。
- 虽然柔顺性的定量表征很复杂, 但归纳起来还是容易理解的。

6.2 高分子链的三级结构

如果说聚合物的基本性质主要取决于链结构(一、二级结构), 对于实际应用中的高分子材料, 其使用性能很大程度上还取决于加工成型过程中形成的聚集态结构(三级结构)。例如, 同样的聚对苯二甲酸乙二醇酯切片, 如果从熔融状态下迅速淬火, 冷却后得到透明切片, 如果缓慢冷却则由于结晶得到乳白色切片(图 6-8)。

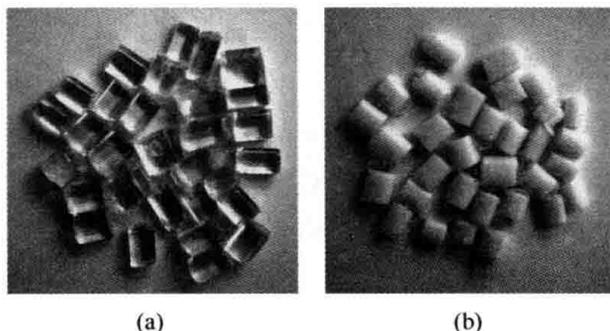


图 6-8 具有不同聚集态结构的聚酯切片
(a) 非晶态的透明切片; (b) 晶态的乳白色切片

6.2.1 结晶结构

三维空间长程有序是低分子晶体的基本结构。对于长径比大、分子长短不一、链柔软且易于缠结的高分子是否能形成长程有序的晶体的认识, 曾长期不能统一。然而大量实验证明, 聚合物晶体确实存在。它们有清楚的衍射图、明确的晶胞参数和显著的相转变点。它们的形态可以通过偏光显微镜或电子显微镜直接观察到。与低分子晶体不同的是, 它们的晶胞没有最高级的晶形——立方晶系, 在其余 6 个晶系中正交和单斜占多数, 各约占 30%。而且由于结晶条件不同, 分子链构象或链堆砌方式发生变化, 同一种聚合物可以形成几种不同的晶形, 如聚丙烯就有 α 型(单斜晶系)、 β 型(六方晶系)和 γ 型(三方晶系)三种不同的晶形, 这种现象称为同质多晶现象(polymorphism), 这也是聚合物结晶所特有的。同一种聚合物的结晶形态也具有多样性, 而且晶体中结晶很不完善, 结晶与非晶共存。总之, 高分子结晶是复杂的。

1. 高分子典型结晶模型之一——缨状微束模型

早在 20 世纪 40 年代就提出了被称为缨状微束(fringed micelle)的高分子结晶模型, 如图 6-9 所示。它认为在结晶高分子中存在许多胶束和胶束间区, 胶束是结晶区, 胶束间区是非晶区。胶束是由许多高分子链段整齐排列而成, 其长度远小于高分子链的总长度, 所以一根高分子链可以

穿过多个胶束区和胶束间区。这种结构很像一团乱毛线被随机扎成若干束的情形(图 6-10)。

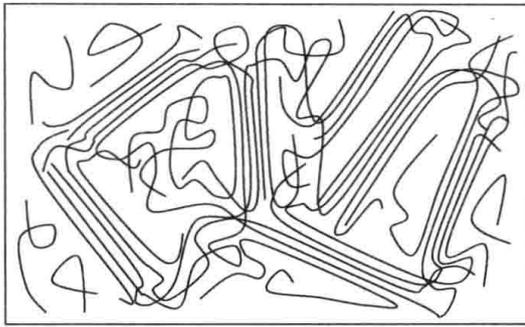


图 6-9 缨状微束模型

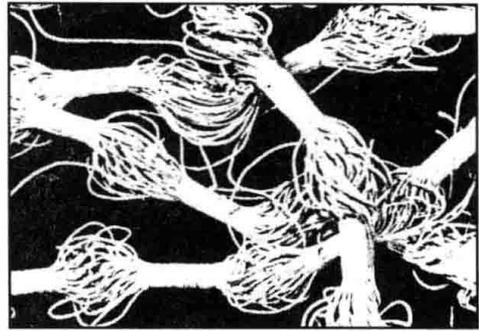


图 6-10 缨状微束的概念理解示意图

这个结晶模型主要得到了以下两个实验事实的证明：一是在聚合物的 X 射线衍射图上(参见图 6-41)同时存在结晶的锐利衍射峰和非晶的弥散峰,两者叠加在一起,说明晶区和非晶区共存;二是用 X 射线衍射测得的晶区尺寸远小于分子链的伸直长度,说明一根高分子链可以穿几个晶区和非晶区。这一早期模型后来被折叠链模型和插线板模型代替。

2. 高分子单晶与高分子典型结晶模型之二——折叠链模型

1957 年,英国的凯勒(Keller)将聚乙烯的二甲苯极稀溶液(0.01%~0.03%)于 80°C 左右静置,数天后得到浑浊液体,取一滴在有支持膜的铜网上干燥,利用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察到边长为数微米、厚度为 10nm 左右的美丽的单层菱形薄片状晶体(lamellar crystal,图 6-11)。电子衍射图说明它是单晶(single crystal),分子链轴(晶胞 c 轴)垂直于单晶薄片的表面(图 6-12)。浓度稍增加(0.01%~0.1%)时形成多层晶片,是聚合物单晶的常见形式。此时晶体的生长不局限于侧面增长,由于位错而螺旋阶梯状生长,形成台阶(图 6-13)。

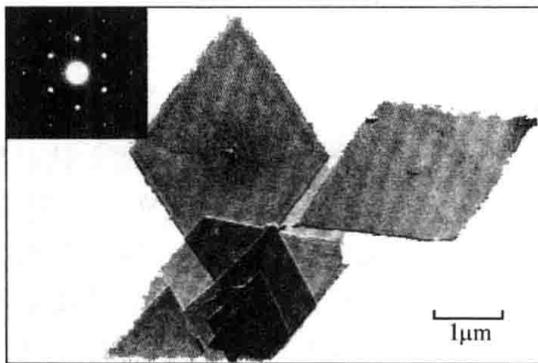


图 6-11 菱形聚乙烯单晶的透射电子显微镜照片
左上角为电子衍射图

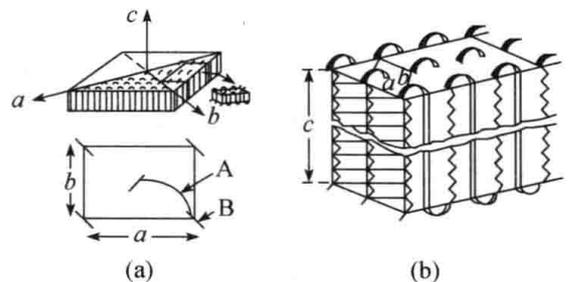


图 6-12 聚乙烯单晶中分子的排列示意图
(a) 沿晶胞 c 轴方向看)B 为分子链的锯齿形平面,A 表示该平面的方向发生变化;(b) 单晶中分子链折叠的示意图

相对分子质量为 70 000 的聚乙烯完全伸展时,长度可达 600nm,也就是说比单晶薄片的厚度大得多,因此凯勒认为分子链采取了规则折叠的方式。这种结晶模型称为折叠链模型(folded-chain model)。

后来还从稀溶液中制备了其他聚合物的单晶,如尼龙-6(菱形)、聚乙烯醇(菱形)、聚丙烯

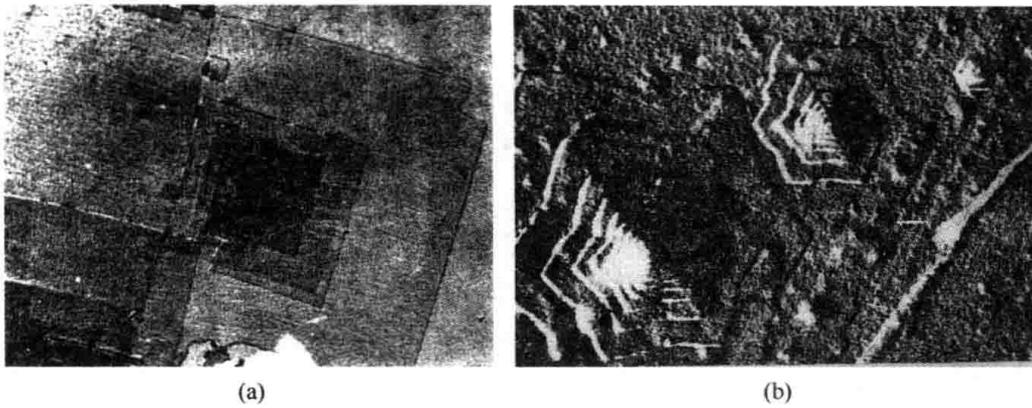


图 6-13 不同形状的单晶

(a) 聚 4-甲基-1-戊烯单晶(TEM 照片);(b) 聚甲醛单晶(SEM 照片)

睛(菱形)、PET(平面四边形)、聚丙烯(长方形)、聚甲醛(正六边形)、聚 α -甲基苯乙烯(正六边形)和聚-4-甲基-1-戊烯(正方形)等,图 6-13 是两个实例。

3. 高分子典型结晶模型之三——插线板模型

弗洛里认为,由于高分子链的松弛时间很长,分子链在晶片中呈近邻规整折叠的可能性很小,即使在聚合物结晶中,分子链构象也与非晶中一样,呈无规线团状。可以这样理解,在形成多层晶片时,一根分子链可以从一个晶片出来,经过非晶区,再进入另一个晶片;如果它再回到原来晶片,也不是邻接地再进入(图 6-14)。对于某一分子链来说,总体呈无规线团状;而对于某一层晶片来说,分子链的排列方式与老式电话交换台的插线板相似(图 6-15),晶片表面上的分子链像插头电线一样毫无规则,也不紧凑,构成非晶区。所以通常把弗洛里的模型称为插线板模型。

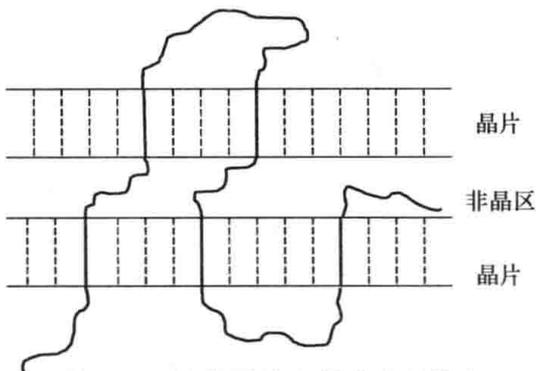


图 6-14 某分子链在晶片中的构象

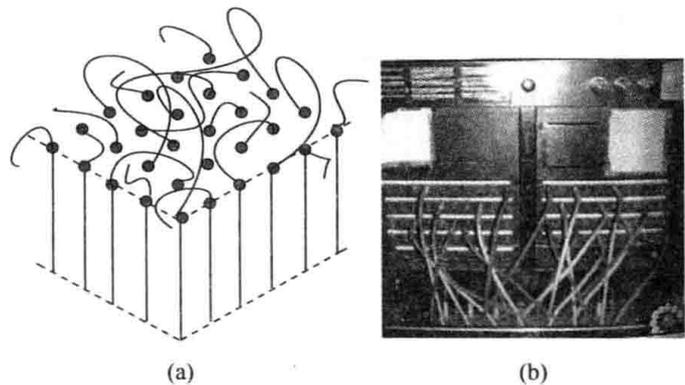


图 6-15 插线板模型

(a) 模型示意图;(b) 老式电话交换台的插线板

用小角中子散射(SANS)测定带氘标记的结晶聚合物本体,发现其旋转半径与小角 X 射线散射(SAXS)测得的同种聚合物溶液中分子的旋转半径相同,说明无论在本体或溶液中分子都有相同的状态,均呈无规线团构象。

插线板模型与折叠链模型的基本不同点在于,前者认为是大量近邻有序,而后者认为极少近邻有序。其实两种模型并不矛盾,前者更适合解释快速结晶(如从熔体冷却)时的结晶结构,此时来不及慢慢折叠,非近邻折叠占优势。而后者更适合解释缓慢结晶(如从稀溶液形成单晶)时的结晶结构,此时近邻折叠占优势。而缨状微束模型更适合于拉伸才结晶的低结晶性聚合物(如天然橡胶、聚酯等)。观察到折叠链结构经拉伸或剪切会变成缨状微束结构;相反,缨状微束结构经热处理会转变为折叠链结构。

4. 高分子的非晶态结构模型

在分子结构研究的早期,认为非晶态结构是由分子链完全无规缠结在一起的所谓“非晶态毛毡”模型,与缨状微束模型同时作为晶态和非晶态的模型被广泛接受。自从凯勒提出折叠链模型后,人们开始对非晶态毛毡模型提出怀疑,主要提出了以下两种非晶态结构模型。



图 6-16 无规线团模型

1) 无规线团模型

弗洛里认为在非晶态聚合物的本体中,分子链构象也与溶液中一样,呈无规线团状,线团分子互相缠结,整个聚集态结构是均相的(图 6-16)。这一模型得到许多实验证据证明。例如

(1) 用 SANS 测定带氘标记的非晶态聚合物本体,同样发现本体中分子的旋转半径与用 SAXS 测得的溶液中分子的旋转半径相近。

(2) 在非晶聚合物的本体和溶液中,高能辐射使高分子发生交联的程度一样,说明本体中不存在有序区,否则应当更容易交联。

2) 两相球粒模型

美国密执安大学叶叔西(Yeh)提出不同的观点,认为非晶聚合物存在一定程度的局部有序。他的两相球粒模型(图 6-17)主要包括粒子相(2~4nm 的有序区,分子平行排列)和粒间相(1~5nm,无规线团、链端、连接链等)两部分。实验证据是电子显微镜观察到几纳米到几十纳米的球形结构。该模型可以解释许多现象。例如

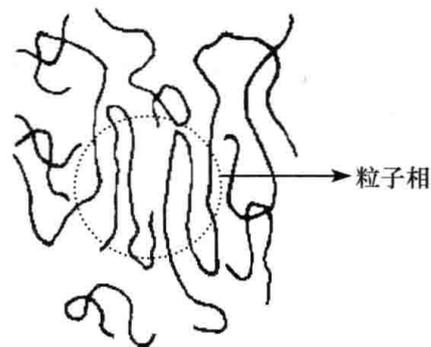


图 6-17 两相球粒模型

(1) 非晶聚合物的密度比按无规线团的计算值大,密度的增加可以用有序区的存在来解释。

(2) 有序区的存在为结晶的迅速发展准备了条件,这就不难解释许多聚合物结晶很快的事实。

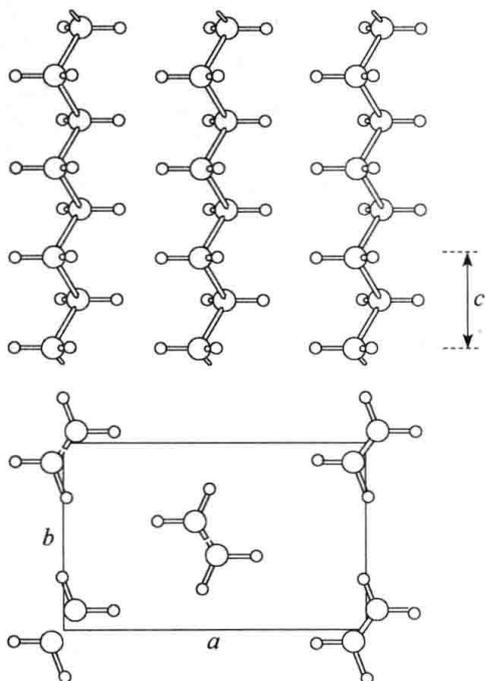


图 6-18 聚乙烯晶胞结构(正交晶系)

○:碳,●:氢; $a=0.74\text{nm}$; $b=0.49\text{nm}$; $c=0.25\text{nm}$

5. 高分子的晶胞结构和链构象

高分子链在结晶中主要采取两种不同的构象,即锯齿形构象和螺旋形构象。

1) 锯齿形构象

为了使分子链势能最低,并有利于在晶体中作紧密而规则的堆砌,没有取代基或取代基较小的碳链常取全反式构象($ttttt$),又称平面锯齿形构象(PZ)。例如,聚乙烯分子在结晶中取完全伸展的平面锯齿形构象,如图 6-18所示,此时氢原子范德华半径 0.12nm 的两倍小于两个氢原子间的距离(重复周期 0.25nm)。

类似地,另一些聚合物在结晶中也采取平面锯齿形构象,如聚乙烯醇、聚氟乙烯、尼龙-6 等;有些碳链则是有旁式参与的近似平面锯齿形构象($\sim\text{PZ}$),如聚氯乙烯($tgtg'$)、反式-1,4-聚异戊二烯($tttg'ttg'$)等;有些分

子链总形态(连同芳环)呈锯齿形(Z),如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等。

例 6-3 根据聚乙烯的晶胞常数和链节摩尔质量计算完全结晶的聚乙烯的密度,并与实测值 0.92~0.96 比较,说明存在差别的原因。

解 聚乙烯的单位晶胞体积为 0.0918nm^3 ,链节的摩尔质量为 28g/mol 。

$$\rho_c = \frac{2 \times 28}{6.023 \times 10^{23} \times 0.0918 \times 10^{-21}} = 1.01(\text{g/cm}^3)$$

式中,乘以 2 是由于每个晶胞有两根分子链穿过。聚乙烯实测密度值低于完全结晶的聚乙烯的密度,是因为实际结晶中包含密度仅为 0.85 的非晶部分。

2) 螺旋形构象

侧基较大的高分子,为了减少空间阻碍降低势能,则必须采取较多的旁式构象。例如,全同聚丙烯的侧甲基的范德华半径为 0.20nm ,若取全反式构象,两个甲基之间的距离只有 0.25nm ,比两个甲基半径之和 0.40nm 小得多,甲基会互相排斥。实际上,全同聚丙烯在结晶中采取 $tg\,tg\,tg$ (或 $tg'\,tg'\,tg'$)的螺旋形构象,一个螺距(等同周期)含有三个单体单元,计 0.65nm (图 6-19)。

螺旋形构象用 HU_t 描述,其中 H 表示螺旋, U 表示分子轴向上每重复周期内包含的结构单元数, t 表示每一重复周期中分子链旋转几圈。例如,全同聚丙烯在结晶中的构象为 $H3_1$ 。

类似地,另一些聚合物在结晶中也采取螺旋形构象,如全同聚苯乙烯($H3_1$)、间同聚丙烯($H4_1$)、聚-4-甲基-1-戊烯($H7_2$)、聚四氟乙烯($H13_6$ 或 $H15_7$,图 6-5)等。

6. 球晶

1) 球晶的生成条件和形态观察

球晶(spherulite)是聚合物结晶的一种最常见的形态。当结晶性聚合物从浓溶液中析出或从熔体冷却时,都倾向于生成这种更为复杂的晶体结构。按折叠链模型的观点,球晶也是以折叠链的小晶片(又称片晶, lamellar)为其基本结构单元。这些小晶片由于迅速冷却或受到其他条件的限制,来不及按最理想的方式形成单晶。为了减少表面能,则以某些晶核为中心,向四面八方堆砌生长成球形多晶聚集体。从中心切开的剖面图像车轮,车轮的“辐”对不同聚合物可以是丝状,也可以是层状长条,称为微纤(fibril)。

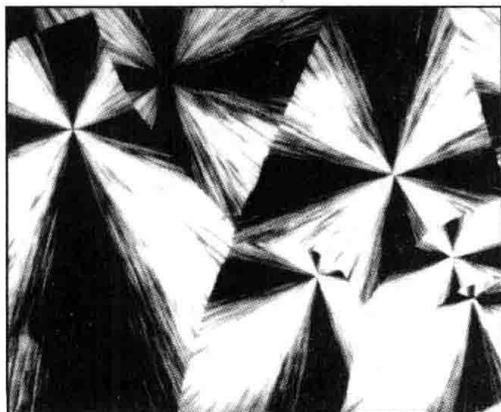


图 6-20 聚丙烯球晶的偏光显微镜照片

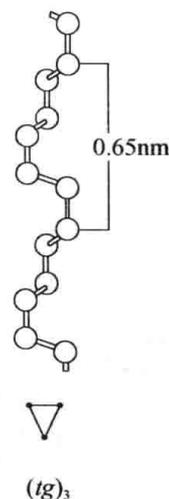


图 6-19 全同聚丙烯分子链的螺旋形构象

在正交偏光显微镜(polarized optical microscope, POM)下,球晶呈现特有的黑十字(马耳他十字, Maltese cross)消光图像,如图 6-20 所示。黑十字消光图像是聚

合物球晶的双折射性质和对称性的反映。粗浅地说,由于分子链的排列方向一般是垂直于球晶半径方向的,因此在球晶黑十字的位置正好分子链平行于起偏方向或检偏方向,从而发生消光。而在 45° 方向上由于晶片的双折射,经起偏后的偏振光分解成两束相互垂直但折射率不同的偏振光(寻常光与非寻常光),它们发生干涉作用,有一部分光通过检偏镜而使球晶的这一方向变亮。

如果手头有两片偏振片(也可用两副偏光墨镜),将其正交放置,直接用肉眼就可以观察到大气晶(提示:自己在热台上很容易制备直径数毫米的聚乙二醇大球晶)。

知

识

小

偏光片的制备和应用

正交偏光显微镜与普通光学显微镜的主要差别在于前者多了两个偏振片。一个偏振片在光源与样品之间,称为起偏片;另一个偏振片在样品与目镜之间,称为检偏片。这两个偏振片的材质相同,差别只是偏振方向不同,互相垂直(正交)。正是由于有了两个处于正交的偏光片,晶体(或者说有双折射的物体)才能观察到(图 6-21)。这神奇的检偏片是如何被发现和制作的呢?

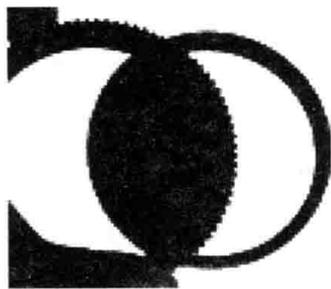


图 6-21 将偏光显微镜的两个偏振片“正交”

1926年,兰德(Land)在哈佛大学念书时看了英国医生赫勒帕思(Herapath)于1852年发表的一篇论文,提到他的一位学生曾不小心把碘掉入奎宁(金鸡纳碱)的硫酸盐溶液中,发现立即就有许多小的绿色晶体产生。赫勒帕思在显微镜下观察这些晶体,发现当两片晶体重叠时,其光的透过度会随晶体相交的角度而改变。当它们相互垂直时,光被完全吸收;而相互平行时,光可完全透过。但这些碘化化合物的晶体非常小,无法实用。赫勒帕思花了将近十年的时间研究如何才能做出较大的偏光晶体,但没有成功。

1938年兰德终于研究出了现在还在使用的偏振片的制造方法:首先把一张柔软且富化学活性的透明塑料膜(通常用PVA)浸渍在 I_2 -KI 溶液中,几秒钟之内许多碘离子扩散渗入PVA内,微热后拉伸使PVA分子取向,附着的碘离子也随着有了方向性。偏光膜易碎裂,所以在偏光基体(PVA)拉伸后,要在两侧贴上三醋酸纤维素透明基板,一方面可作保护,一方面则可防止膜的回缩。因为碘化合物晶体有很好的起偏性,它可以吸收平行于其排列方向的光束电场分量,只让垂直方向的光束电场分量通过,利用这样的原理(百叶窗的原理)就可制造偏光片。兰德方法的巧妙之处实际上是将许多小的偏光晶体有规则地排列,使其相当于一个大的偏光晶体。兰德后来成了美国宝丽来(Polaroid)公司的创始人。

偏光膜的应用范围很广,一个重要的应用是计算机和手机的液晶显示屏,还可用于太阳镜、防眩护目镜、制作和观看3D电影的镜片、摄影器材的滤光镜、汽车头灯防眩处理及光量调整器等。例如,可以消除眩光,使驾驶者改进视觉,看东西更加清晰;可以消除水面的波光,使钓鱼的人看到鱼上钩;可以增加色彩饱和度,使旅游者更加赏心悦目。

检查镜片是否偏光,可以戴上眼镜,把手机屏幕打开,转动方向,会看到有一个方向最亮,一个方向明显变暗。

2) 成核和生长

杂质或分子链自身热运动出现的瞬间局部有序排列都可能作为球晶的晶核,前者为非均相核(原先已有的核,又称预定核),后者为均相核(又称热成核),从均相晶核出发,微纤首先堆砌成“稻草束”状(图 6-22),然后向四面八方生长而成为球形。球晶实际上是树枝状往外生长的(图 6-23),以填满整个空间。这一过程如图 6-24 所示,最终球晶具有所谓“双眼结构”。微纤中晶片的细节如图 6-25 所示。

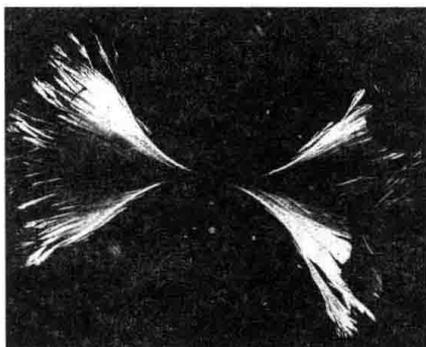


图 6-22 球晶的“稻草束”状阶段

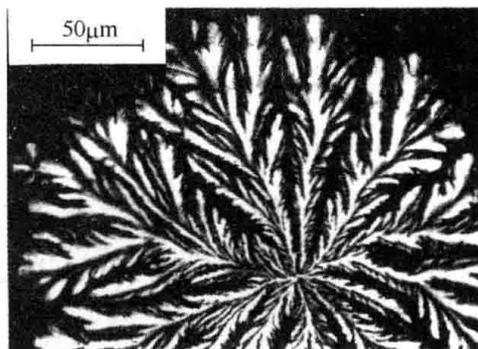


图 6-23 树枝状生长

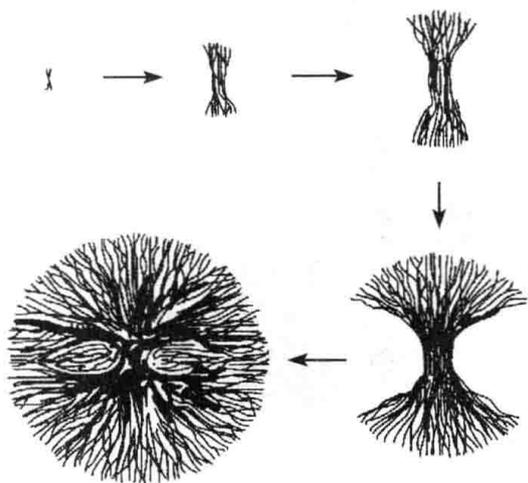


图 6-24 球晶的结构和生长过程示意图

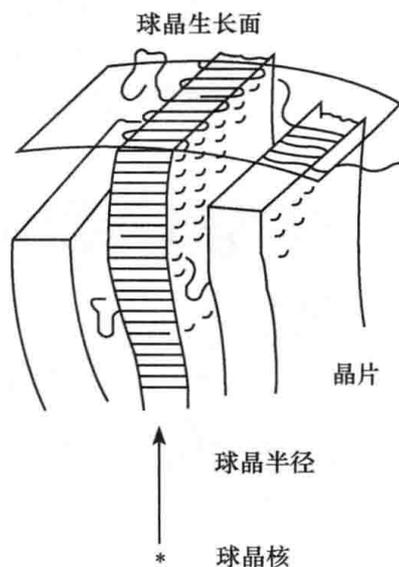


图 6-25 从熔体生长的球晶内晶片的示意图

球晶的生长在等温下通常是等速的(图 6-26)。开始阶段晶核少,球晶较小,这时球晶显球形。后来晶核增多,球晶长大,会相碰撞截顶成为不规则的多面体(图 6-27)。如果是非均相成核(heterogeneous nucleation),晶核一开始就同时存在,截顶后的球晶边界是直线,边界线垂直平分两球晶的中心连线;如果是均相成核(homogeneous nucleation),晶核先后产生,球晶边界是双曲线(图 6-28),因此从球晶的形态可以判断成核类型。其他判断方法还有:①加热将球晶熔融,冷却再结晶时如果球晶还出现在原位,说明是非均相成核,否则是均相成核;②均相成核的球晶的中心有双眼结构,非均相成核的中心则没有,代之的是杂质或异物(甚至气泡)。

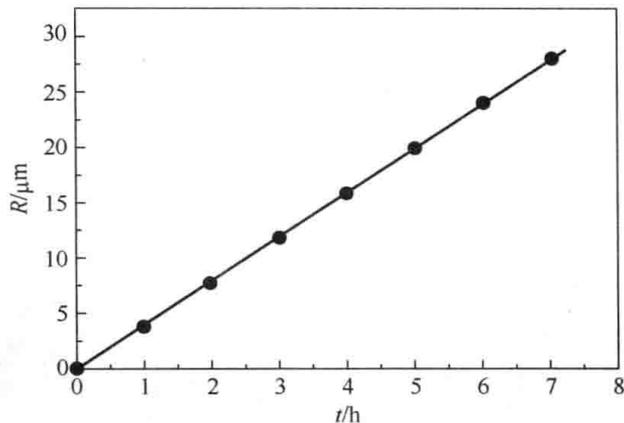


图 6-26 聚丙烯 140°C 等温结晶时球晶半径与时间的线性关系

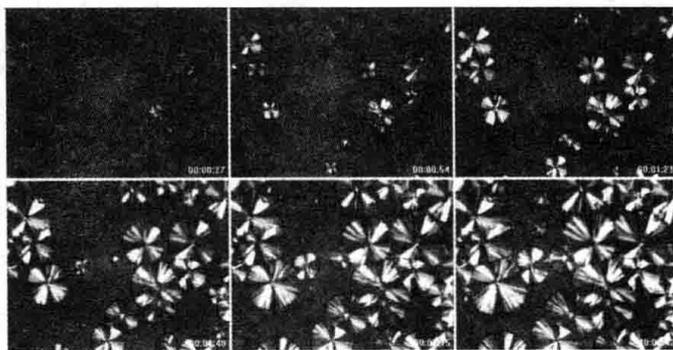


图 6-27 140°C 等温结晶聚丙烯球晶的生长过程

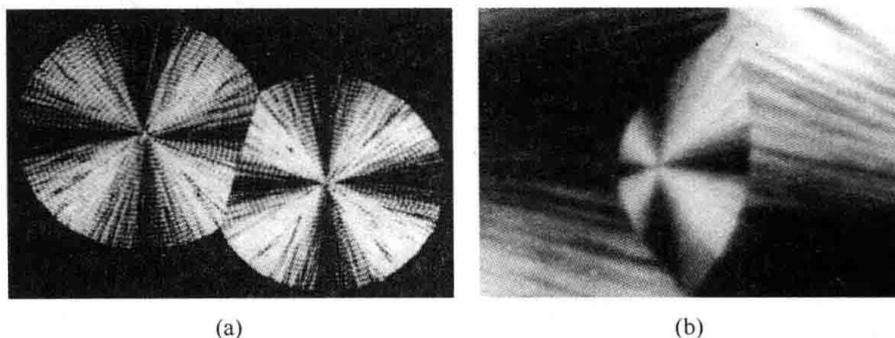


图 6-28 典型非均相成核的聚己内酯球晶(a)和典型均相成核的聚丙烯球晶(b)

知

识

小

原子力显微镜和球晶生长过程的观察

第 2 章“小知识”所述的扫描隧道显微镜工作时检测针尖和样品之间隧道电流的变化，因此它只能直接观察导体和半导体的表面结构。而在研究非导电的高分子材料时必须在其表面镀上一层导电膜，导电膜的存在往往掩盖了样品的表面结构的细节。为了弥补扫描隧道显微镜的这一不足，1986 年宾尼希(Binnig)、奎特(Quate)和格伯(Gerber)(图 6-29)发明了第一台原子力显微镜(atom force microscopy, AFM)。同年,宾尼希由于在开创扫描探针显微镜方面的贡献与罗勒(Rohrer)分享了诺贝尔物理学奖。原子力显微镜是将一个对微弱力极敏感的微悬臂一端固定,另一端有一微小的针尖,针尖与样品的表面轻轻接触,由于针尖尖端原子与样品表面原子间存在着微弱的排斥力($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{N}$),通过扫描时控制这种力的恒定,带有针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面原子间作用力的等位面而在垂直于样品的表面方向起伏运动。利用光学检测法和隧道电流检测法,可以

测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化,从而可以获得样品的表面形貌的信息,其原理如图 6-30 所示。原子力显微镜分辨率高,能记录晶体生长的实时图像,可以观测到晶体形成时的初始过程,因此对研究结晶机理可以提供十分有用的数据。图 6-31 是用 AFM 对聚合物球晶生长的动态过程进行原位的研究。

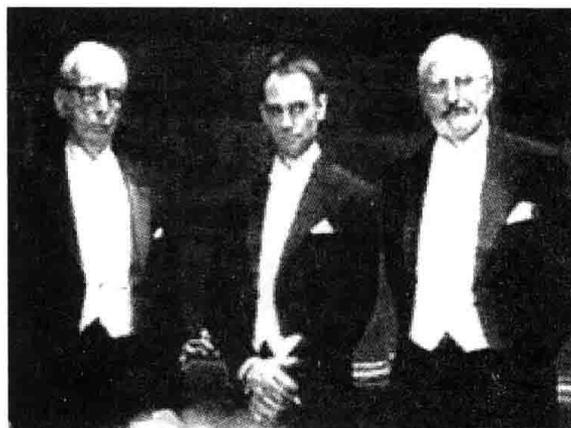


图 6-29 发明原子力显微镜的宾尼希、奎特和格伯

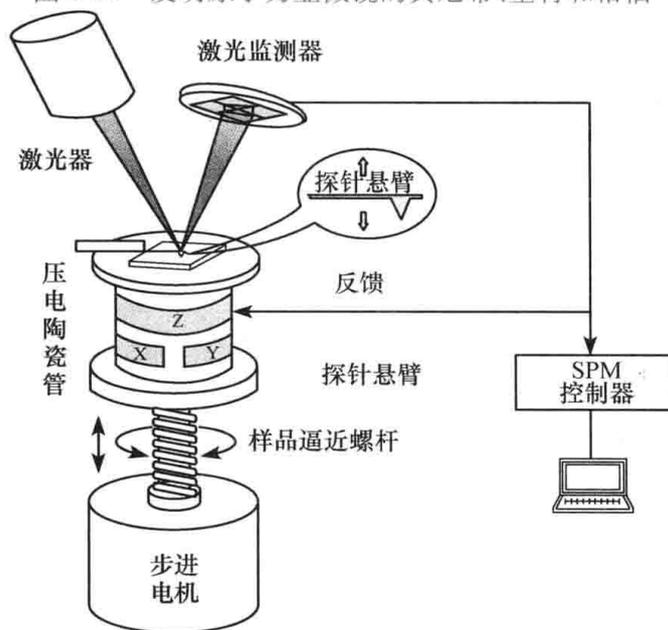


图 6-30 AFM 原理示意图

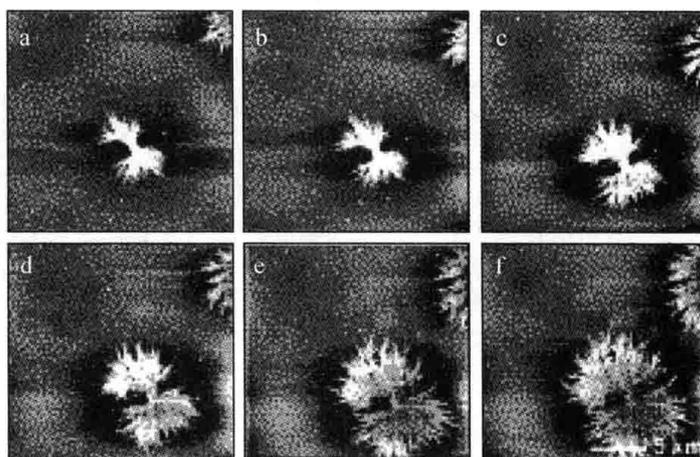


图 6-31 用 AFM 观察聚合物球晶的生长过程

(引自:王曦,刘朋生,姜勇,等,2003. 高分子学报,5:761-764)

知

识

小

电子显微镜观察高分子形态

光学显微镜的极限分辨率是可见光的半波长,以可见光的下限 $0.4\mu\text{m}$ 为例,极限分辨率 δ 约为 $0.2\mu\text{m}$ 。可把 $0.2\mu\text{m}$ 的物体放大到 0.2mm ,也就是说最多放大 1000 倍左右。为了得到分辨率更高的显微镜,必须采用波长更短的波,如电子,最大放大倍数达 10^6 以上。

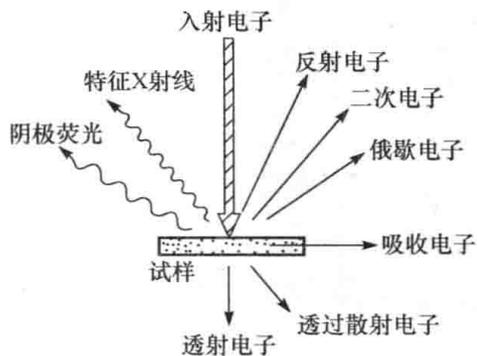


图 6-32 电子与样品相互作用产生的信息

电子束射到样品上,会与样品发生各种作用(图 6-32),其中透射电子和透射散射电子用于透射电子显微镜(TEM),而二次电子(把原子外层电子激发出来的低能量电子)和反射电子(又称为背景电子)用于扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)的测定。

TEM 的基本构造与光学显微镜相似,主要由光源、物镜和投影镜(或目镜)三部分组成,只不过用电子束代替光束,用磁透镜代替玻璃透镜。产生高分子电子显微镜图像反差的主要原因是样品中排列紧密程度的差别,如结晶区分子排列紧密,电子密度

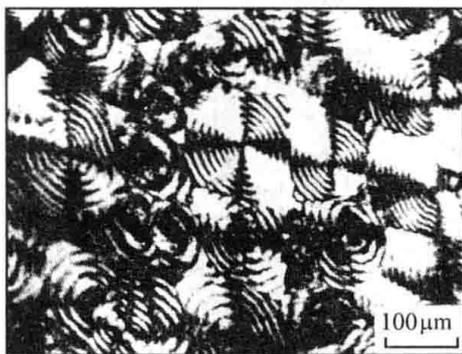
大,电子束较难透过,因此较暗。

SEM 则是将电子束作为探针在试样表面的微小区域上扫描,引起一系列二次电子和背景电子发射。这些二次电子和背景电子被探测器依次接收,经视频放大器放大后输入显像管成像或用照相机记录。图像反差的主要原因是二次电子的产额与表面形貌有关,通俗地说,表面有明显突起的地方较亮,如有结晶的地方亮于背底。

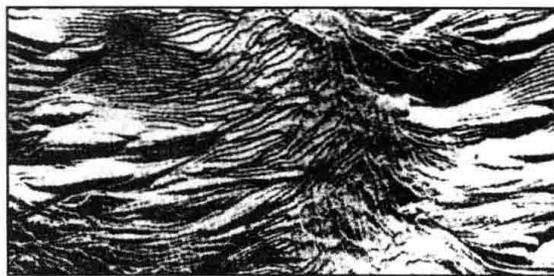
区别 TEM 和 SEM 结晶照片的简单方法是:①TEM 的结晶是暗的,SEM 的结晶是亮的(试比较图 6-13 的两张照片);②TEM 照片没有立体感,SEM 景深很大,照片立体感明显。

3) 环带球晶

有时球晶呈现更复杂的图案,在黑十字消光图像上重叠着明暗相间的同心消光环,称为环带球晶[banded spherulite,图 6-33(a)]。环带球晶的形成是由于微纤(晶片)发生了周期性的扭曲(图 6-34)。用 SEM 能观察到这些扭曲的微纤更有立体感的细节[图 6-33(b)]。



(a)



(b)

图 6-33 聚乙烯的环带球晶

(a) 正交偏光显微镜照片;(b) 扫描电子显微镜照片

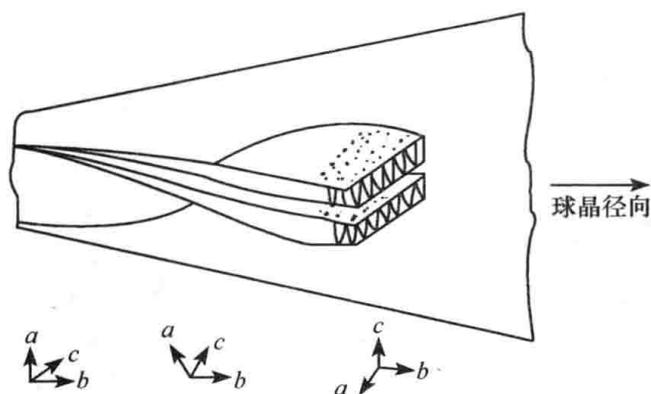


图 6-34 球晶内部扭曲的晶片示意图

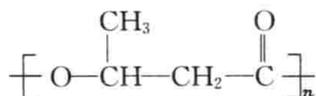
知

识

小

微生物聚酯的环带球晶

1925年,法国的 Lemoigne 发现 *Bacillus megaterium* 等细菌体内以细颗粒存在的一种称为 P(3HB)的聚酯。现已发现许多微生物可以生物合成这种聚酯作为碳和能源的储备物质。P(3HB)的含量可高达细胞干重的 80%。其结构式如下:



聚(3-羟基丁酸)

P(3HB)是热塑性高分子,由于它被酶降解,因此已广泛用作生物降解型的农用薄膜、渔网、包装膜、瓶和容器等。

P(3HB)具有高结晶度。由于这种独一无二的生物合成路线,P(3HB)有很高的纯度,因此它形成的环带球晶的规整性超过任何化学合成的高分子(图 6-35)。

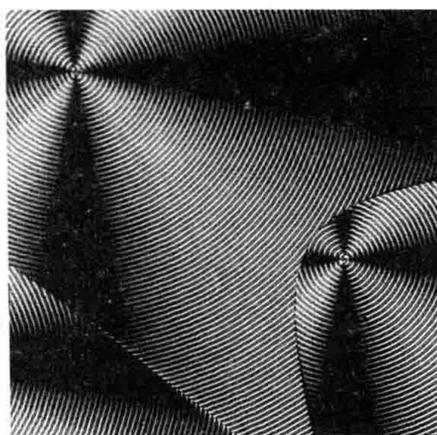


图 6-35 微生物聚酯的环带球晶的正交偏光显微镜照片

(引自:剑桥大学材料与冶金系资料)

4) 用小角激光光散射研究球晶

小角激光光散射法(small angle laser light scattering, SALS 或 SALLS)是研究球晶的另一种方法,为了区别测定相对分子质量用的(液体)光散射法,这里称为固体 SALS。其原理如图 6-36 所示,由光源(波长为 632.8nm 的氦氖激光)发出的人射光经起偏器(起偏片)后成为垂直偏振光,照射在球晶样品上并被散射,散射光经水平偏振的检偏器(检偏片)后由照相底片记录。这种记录方式又称为 H_V 散射(检偏器水平而起偏器垂直),球晶的典型 H_V 散射图形为四叶瓣形(图 6-37)。计算球晶平均半径 \bar{R} (单位: μm)的公式为

$$\bar{R} = \frac{0.206}{\sin(\theta_m/2)} \quad (6-6)$$

式中, θ_m 为光强最大值处的散射角 θ (定义如图 6-36 所示)。能测定的球晶半径范围为 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。固体 SALS 的主要优点是直接得到球晶半径的统计平均值。

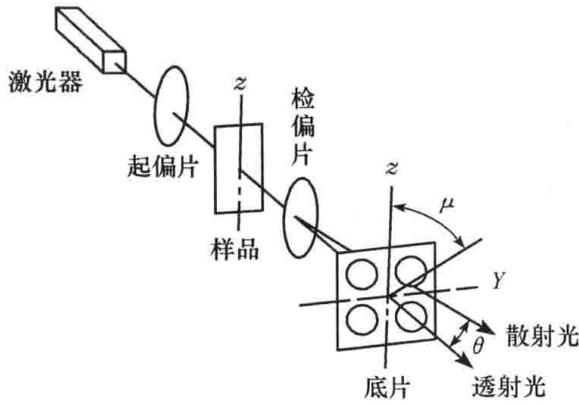


图 6-36 固体 SALS 原理

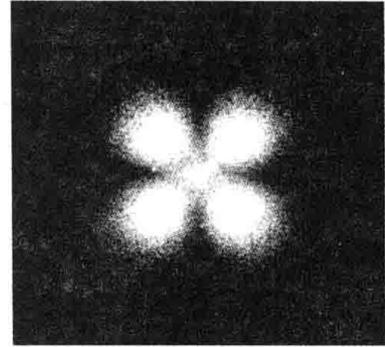


图 6-37 典型球晶的 SALS Hv 图

(引自:董炎明, 赵华山. 1980. 北京化工学院学报, 3: 54-70)

7. 串晶和伸直链晶体

除上述球晶和折叠链单晶外, 聚合物还有纤维状晶、串晶、树枝状晶和伸直链晶体等多种多样的结晶形态。串晶和伸直链晶体都是在外力下形成的。当聚合物在高压(0.3GPa 以上)下结晶, 能得到完全伸直链的晶体。例如, 聚乙烯在 0.5GPa 下, 25°C 等温结晶 2h, 得到的晶体长度约 1 μ m, 与伸直分子链的长度相当(图 6-38)。这种伸直链构象是通过在压力下长时间退火, 晶片的折叠周期逐渐增加而最终实现的。这是一种热力学上最稳定的高分子晶体, 其熔点 140°C, 接近聚乙烯的热力学平衡熔点 144°C, 结晶度 97%(其余为结晶缺陷)。



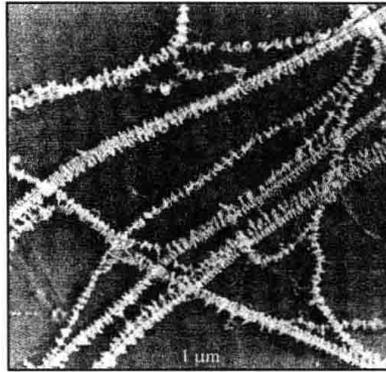
图 6-38 聚乙烯的伸直链晶体

高分子溶液受搅拌剪切, 以及纺丝或塑料成型时受挤出应力时高分子所受的应力还不足以形成伸直链晶体 (extended chain crystal), 但能形成纤维状晶 (fibrous crystal) 或串晶 (shish-kebab)。纤维状晶由完全伸直的分子链组成, 晶体总长度可大大超过分子链的平均长度, 分子平行但交错排列。串晶是以纤维状晶为脊纤维, 上面附加许多片晶而成, 极像羊肉串。这是由于溶液在搅拌应力的作用下, 一部分高分子链伸直取向聚集成分子束。当停止搅拌后, 这些取向了的分子束成为结晶中心继续外延生成折叠链晶片(图 6-39)。例如, 将聚乙烯溶在热二甲苯中配成 0.1% 溶液, 搅拌后冷却, 就得到串晶[图 6-40(a)]。用甲苯/苯蒸气可以溶解

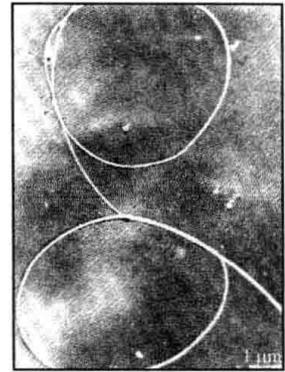
掉晶片,留下的纤维状晶[图 6-40(b)]的熔点与伸直链晶体相同。



图 6-39 串晶的结构模型



(a)



(b)

图 6-40 聚乙烯串晶的 SEM 照片

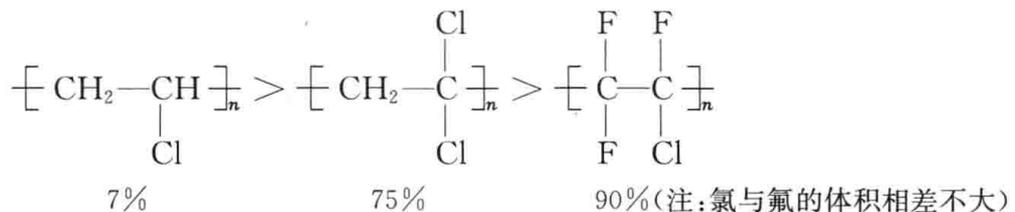
8. 结晶能力和结晶度

高分子形成结晶的能力比小分子弱得多。由于高分子结构的复杂性,即使是结构最简单的聚乙烯也不能 100% 结晶,因此结晶聚合物总是所谓“半结晶”的,即含有一些非晶相。相当大一部分高分子是不结晶或很难结晶的。能结晶的称为结晶性高分子,不能结晶的称为非结晶性高分子。要注意结晶性高分子与结晶高分子的区别。例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯是结晶性高分子,但如果没有适当的结晶条件如从熔体骤冷(称为淬火,使聚合物来不及结晶),得到的是透明的非晶态,但不能说它是非晶性高分子,它仍然是结晶性高分子,只不过处于非晶态。而非结晶性高分子永远处于非晶态,如聚苯乙烯等。

以下讨论结构因素对结晶能力的影响。

1) 规整性

总的来说,聚合物必须具有化学结构和几何结构的对称性和/或规整性才能结晶。比较以下聚合物的结构及其最大结晶度就能说明这个问题。



通过对称性也能说明为什么聚乙烯能结晶,而聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯是典型的非晶性聚合物,然而全同聚苯乙烯和全同聚甲基丙烯酸甲酯又能结晶。另一个例子是,全同立构的聚丙烯比间同立构的聚丙烯更易结晶,而无规聚丙烯不能结晶,实际上无规聚丙烯没有强度,根本不能作为塑料使用。

对于二烯类聚合物,反式的对称性比顺式好,所以反式更易结晶(参见 1.5.1)。

共聚破坏了链的规整性,所以无规共聚物通常不能结晶。例如,聚乙烯和聚丙烯都是塑料,但乙烯和丙烯的无规共聚物(丙烯 25% 以上)却是橡胶。

2) 柔顺性

柔顺性是结晶生长时链段向结晶表面扩散并排列所必需的。柔性很好的聚乙烯即使从熔

融态直接投入液氮中也仍能结晶,相反,柔性差的聚碳酸酯在通常情况下不结晶或结晶度非常低。柔性中等的聚对苯二甲酸乙二醇酯只有缓慢冷却时才结晶,冷却稍快就不结晶。

3) 分子间作用力

当分子间作用力很强时,如尼龙的分子间有大量氢键,形成的结晶很稳定,也就有利于结晶的形成。

结晶度(crystallinity)定义为试样中结晶部分所占的质量分数或体积分数:

$$X_c^m = \frac{m_c}{m_c + m_a} \times 100\% \quad (6-7)$$

$$X_c^V = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\% \quad (6-8)$$

式中, X 表示结晶度;下标 c 和 a 分别代表结晶(crystal)部分和非晶(amorphous, 旧称“无定形”)部分。

密度法是常用于测定结晶度的方法之一,计算公式如下:

$$X_c^m = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \quad (6-9)$$

$$X_c^V = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (6-10)$$

式中, ρ 、 ρ_c 和 ρ_a 分别为待测试样、完全结晶试样和完全非晶试样的密度。一些聚合物的 ρ_c 和 ρ_a 数据列于表 6-1。

表 6-1 高分子结晶和非晶的密度

聚合物	$\rho_c / (\text{g}/\text{cm}^3)$	$\rho_a / (\text{g}/\text{cm}^3)$
聚 1-丁烯	0.951	0.87, 0.86
聚乙烯	1.008	0.852, 0.855
聚丙烯	0.951, 0.940	0.85
聚乙烯醇	1.345, 1.350	1.269
聚苯乙烯	1.113, 1.127	1.04, 1.05
尼龙	1.221, 1.235	1.10, 1.11
聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.457~1.447	1.335~1.337
聚乙二醇	1.220~1.230	1.123~1.130
聚甲醛	1.50~1.53	1.25, 1.32

注: 并列两个数值引自不同的文献。

结晶影响了聚合物的性能,主要是力学性能和光学性能。结晶度越大,拉伸强度越大,断裂伸长率越小,抗冲击强度越低(越脆)。但橡胶的情况特殊,结晶相当于物理交联,增加了力学强度。另一方面,结晶度越大,聚合物越不透明,因为光线在晶区和非晶区界面发生光散射;相反,透明的塑料(如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯等)是非晶的。

结晶使耐热性提高,使塑料的使用下限温度从 T_g 提高到 T_m ;耐化学性提高,由于结晶中分子排列紧密,更加抗渗透。

其实不仅结晶度,结晶尺寸也有很大影响。球晶越大,力学性能越差,因为球晶间含有更大的裂缝(由于球晶生长时不能结晶的物质被排斥到边界而引起的),它们是力学薄弱处;另一方面,球晶越大越不透明,当球晶小到比波长还小时,不存在光的干涉,可以得到透明体。所以

人们往往有意在加工时向塑料中加入成核剂(如在聚烯烃中加入少量苜叉山梨糖醇或苯甲酸钠),提供更多晶核使球晶变小。

知

识

小

用 X 射线衍射测定聚合物的结晶度

聚合物结晶度的直接测定方法应当是 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)。图 6-41 是聚乙烯的 X 射线粉末衍射图(曲线 a),非晶部分与任何其他物质的非晶(如玻璃、水)一样在 2θ 为 $20^\circ \sim 25^\circ$ 处出现弥散峰(b 峰),对应于 $0.4 \sim 0.5\text{nm}$ 的分子平均间距。而结晶部分会出现锐峰(c 和 d 峰),根据布拉格(Bragg)公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ (式中, d 为晶面间距; θ 为衍射角; λ 为波长; n 为衍射级数,通常取 1),每个峰对应于一组间距为 d 的晶面。由于结晶峰与非晶峰可能会叠加,需用计算机分峰,然后分别求它们的积分强度。考虑到结晶和非晶对强度的贡献不同,不能直接将强度加和,所以设

$$X_c = pI_c \quad 1 - X_c = qI_a$$

式中, X_c 为结晶度; p 、 q 为比例常数; I_c 和 I_a 分别为结晶和非晶的强度。于是有

$$I_c = (1/p) - (q/p)I_a$$

以不同结晶度的已知样品的 I_c 对 I_a 作图,就可从斜率和截距求得 p 和 q 值,从而求出 X_c 。

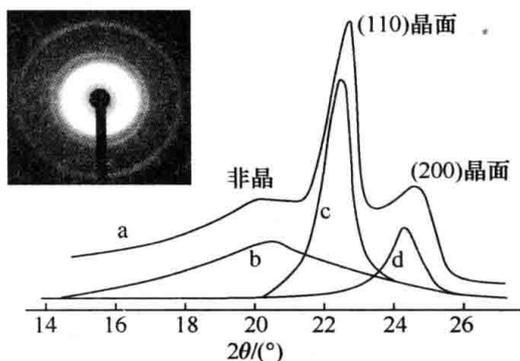


图 6-41 聚乙烯的 X 射线粉末衍射图
左上角为德拜图,同时存在非晶弥散环和结晶锐利环

知

识

小

用简单的方法理解各种光散射测定方法

本书涉及的高分子的光散射测定方法不少,读者往往会混淆。虽然光散射理论很高深,但不妨简单化地利用布拉格公式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 来理解。从该公式可以看到: λ 与 d 成正比, θ 与 d 成反比。归纳总结成表 6-2,可见:①波长越长,研究的结构尺寸越大(注:可见光的波长为 $0.3 \sim 0.7\mu\text{m}$, X 射线的波长为 $0.1 \sim 0.2\text{nm}$, 中子波长约 0.5nm);②角度越小,研究的结构尺寸越大。

表 6-2 高分子的各种光散射测定方法的比较

结构研究方法名称(缩写)	研究对象(结构尺寸/物理状态)
小角激光光散射(SALS)	球晶(几到几十微米/固体)
(大角)光散射(LS)	相对分子质量、线团尺寸(几到几十纳米/溶液)
小角 X 射线散射(SAXS)	线团尺寸(几到几十纳米/溶液)
(大角) X 射线衍射(WAXD, XRD)	晶胞(零点几纳米/固体)
小角中子散射(SANS)	线团尺寸(几到几十纳米/固体)

注:衍射也是散射现象,是散射的特例而已。

9. 结晶速率

影响结晶速率的最主要因素是温度(图 6-42), 高于熔点和低于玻璃化温度 T_g 都不能结晶。实际上从熔体降温时开始能产生结晶的温度是熔点以下 $10\sim 30^\circ\text{C}$, 这一现象称为“过冷”, 因为很接近熔点时成核速率极小。对大多数聚合物来说, 结晶速率最大的温度($T_{c,\max}$)为平衡熔点 T_m^0 的 $0.80\sim 0.85$ 倍(以热力学温度计算), 即

$$T_{c,\max} \approx (0.80 \sim 0.85) T_m^0 \quad (6-11)$$

由于结晶能力决定了聚合物的最大结晶度和最大结晶速率, 因此后两者之间有着必然的联系(图 6-43)。表 6-3 进一步列出了一些典型聚合物的结晶速率参数。

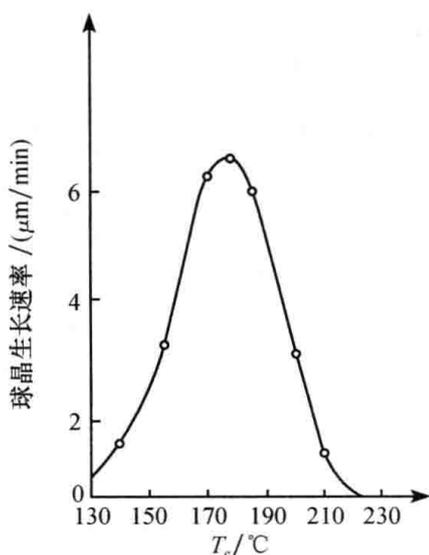


图 6-42 PET 结晶速率与温度的关系

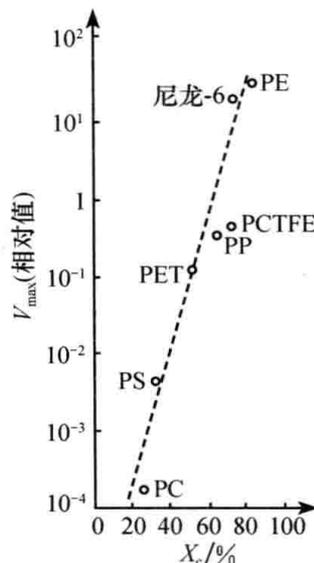


图 6-43 聚合物的最大结晶度与最大结晶速率存在近似线性关系

表 6-3 一些典型聚合物的 $T_{c,\max}$ 和球晶最大生长速率 V_{\max}

聚合物	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{c,\max}/^\circ\text{C}$	$T_m^0/^\circ\text{C}$	$T_{c,\max}/T_m^0$	$V_{\max}/(\mu\text{m}/\text{min})$	$t_{1/2}/\text{s}$
高密度聚乙烯	-80	—	144	—	2000	—
尼龙-66	50	147	267	0.78	1200	0.42
聚丙烯	5	90	186	0.82	—	1.25
尼龙-6	50	141	232	0.82	200	5.0
聚对苯二甲酸乙二醇酯	69	186	270	0.85	7	42
全同聚苯乙烯	105	170	240	0.86	0.3	185
天然橡胶	-73	-24	28	0.82	0.3	5000

注: ① T_m^0 为热力学平衡熔点, 实测熔点比此值低; ② V_{\max} 为球晶的最大线生长速率; ③ $t_{1/2}$ 为等温下结晶达到一半程度时所需的时间, 它的值越大, 结晶速率越小; ④ $T_{c,\max}/T_m^0$ 中的温度为热力学温度。

为了使结晶速率较慢的聚合物充分结晶, 可在低于 T_m 的较高温度下热处理(称为退火), 退火用于增加结晶度、提高结晶完善程度和消除内应力。

10. 结晶的熔融

结晶的熔点 T_m 可以用带热台的偏光显微镜(观察双折射的消失)和示差扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)等方法测定。DSC 的装置如图 6-44 所示, 样品和参比物

各用一个独立的加热器和温度检测器。测定熔点的原理是,在等速升温过程中,当试样发生吸热效应时,由加热器提供热量,使试样与参比物保持相同温度,将加热器补偿的功率记录下来,它精确地等于熔融吸热的热量值。因此,在 DSC 谱图中,吸热峰的起始温度就是熔点,峰面积对应于熔融热。

聚合物结晶的熔融与低分子结晶的熔融一样,是热力学的一级相变。不同的是,低分子结晶的熔融往往发生在一个很窄的温度范围内,而聚合物结晶的熔融则发生在几度甚至十几度的宽范围内,这个温度范围称为熔限(melting range),从图 6-45 的 DSC 曲线上可以明显看出这一区别。这是因为聚合物结晶的形态和完善程度很不相同,升温时尺寸较小、不太完善的晶体首先熔融,尺寸较大、比较完善的晶体则在较高的温度下才能熔融。而且往往尺寸较小、不太完善的晶体熔融(称为预熔)后在较高的温度下进一步结晶成更完善的晶体,然后在更高的温度下才熔融,这一过程称为熔融再结晶。

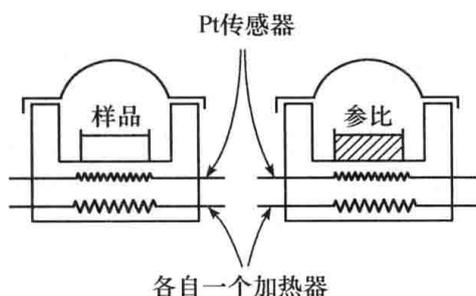


图 6-44 DSC 装置示意图

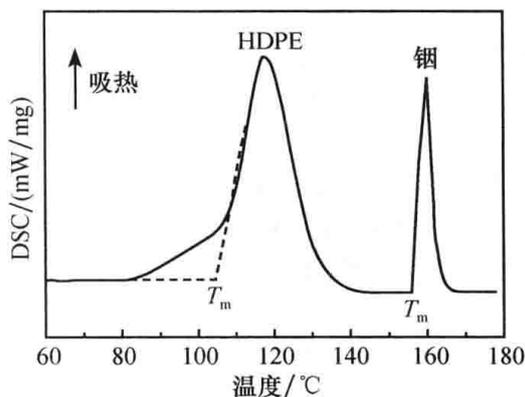


图 6-45 DSC 图上高分子与低分子的熔融峰比较

在这一热力学相变过程中,达到平衡时,有

$$\Delta F = \Delta H - T_m \Delta S = 0$$

即

$$T_m = \Delta H / \Delta S \quad (6-12)$$

式中, ΔH 和 ΔS 分别为摩尔熔化热和摩尔熔化熵。因此,凡是使 ΔH 增大(相当于分子间作用力增强)或 ΔS 减小(相当于柔顺性减小)的因素都使高分子的熔点升高,从聚合物的结构出发可以分析出 T_m 的大小。例如,尼龙的 T_m 高于聚乙烯是因为酰胺基团能形成大量氢键,分子间作用力较大;而芳香尼龙的 T_m 高于一般尼龙是因为主链引入苯环,柔性减少。有时这两个因素要综合考虑。例如,对于聚甲醛,碳-氧键增加柔性的影响小于氧原子极性的影响,因此熔点很高(181°C);然而对于聚乙二醇,因为氧的比例减少,柔性的影响大于极性的影响,所以熔点很低(66°C)。聚四氟乙烯情况比较特殊,分子链呈刚性棒状构象(图 6-5),所以 T_m 高达 327°C。

例 6-4 比较下列几对聚合物熔点的高低,并从结构和热力学角度出发说明原因。

- (1) 聚己二酸乙二醇酯与聚己二酸己二醇酯;
- (2) 聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚己二酸乙二醇酯;
- (3) 聚对苯二甲酰对苯二胺与聚间苯二甲酰间苯二胺;
- (4) 聚己二酸己二胺与聚己二酸己二醇酯。

答 均为前者大于后者。(1) 后者的酯基中柔性段较长, ΔS_m 较大,熔点较低;(2) 前者的芳环结构具有刚性, ΔS_m 较小,熔点较高;(3) 间位结构使分子链发生拐折, ΔS_m 较大,熔点较低;(4) 聚酰胺的氢键使 ΔH_m 大于聚酯,前者熔点较高。

此外, T_m 还受到结晶形态、结晶完善性、杂质等因素的影响, 实际聚合物的熔点远低于热力学预计的平衡熔点 T_m^0 。利用这些影响因素, 可以用外推法测出平衡熔点。

1) 相对分子质量对 T_m 的影响

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} X_B \quad (\text{范特霍夫方程}) \quad (6-13)$$

式中, X_B 为杂质的摩尔分数; ΔH_u 为重复单元熔融热。杂质可以是增塑剂、共聚物的第二组分等。相对分子质量对 T_m 的影响相当于将端基视为杂质处理, 因此有式(6-14):

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{2}{\bar{X}_n} \quad (6-14)$$

式中, \bar{X}_n 为数均聚合度; 2 为每分子链有两个对结晶没有贡献的端基。以 $1/T_m$ 对 $1/\bar{X}_n$ 作图可以求 T_m^0 。

例 6-5 已知聚乙烯的平衡熔点 $T_m^0 = 146^\circ\text{C}$, 结构单元熔融热 $\Delta H_u = 8.04\text{kJ/mol}$, 则平均聚合度分别为 10、100 和 1000 时, 由于链端效应引起的熔点降低分别是多少?

解 $\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{2R}{\Delta H_u \cdot \bar{X}_n}$, 式中, $T_m^0 = 419\text{K}$, $R = 8.31\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 用不同 \bar{X}_n 值代入公式计算得到: $T_{m,1} = 385.6\text{K}$, 降低值 33.4°C ; $T_{m,2} = 415.4\text{K}$, 降低值 3.6°C ; $T_{m,3} = 418.6\text{K}$, 降低值 0.4°C 。可见当 $\bar{X}_n > 1000$ 时, 链端效应可以忽略。

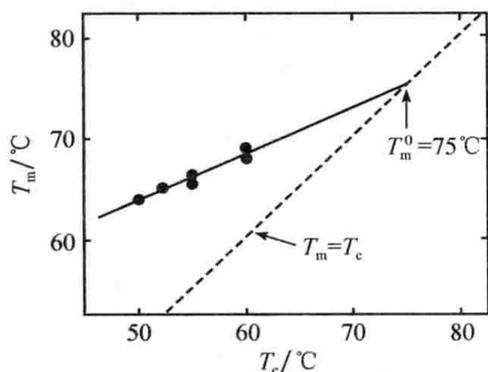


图 6-46 聚氧化乙烯的 T_m 与 T_c 的关系

2) 晶片厚度对 T_m 的影响

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_0}{l\Delta H_u} \right) \quad (6-15)$$

式中, σ_0 为表面能; l 为晶片厚度。以 T_m 对 $1/l$ 作图可求得 T_m^0 。

3) 结晶温度对 T_m 的影响

结晶形成时的温度 T_c 越高, 结晶熔点越高, 外推到 $T_c = T_m$ 时可得到 T_m^0 (图6-46)。

知

识

小

高分子结晶能力和熔点的便捷记忆方法

因为大多数聚合物(指均聚物)能结晶, 所以只要记住一些不能结晶的典型聚合物就行, 即 PS、PMMA、PC 以及所有热固性塑料、无规共聚物(注: PVC 结晶度很低, PC 结晶度更低而视为非晶)。

记住以下聚合物的熔点: (1) NR, 低于室温; (2) PEG, 70°C ; (3) PE, $100 \sim 140^\circ\text{C}$; (4) PP、POM, $160 \sim 180^\circ\text{C}$; (5) 尼龙-6, 约 220°C ; (6) PET、尼龙-66, $250 \sim 260^\circ\text{C}$; (7) PTFE, 约 320°C 。

为了便于记忆, 编者将 7 种典型结晶高分子样品各取少量置于 DSC 的同一个样品坩埚中, 测定曲线如图 6-47 所示。

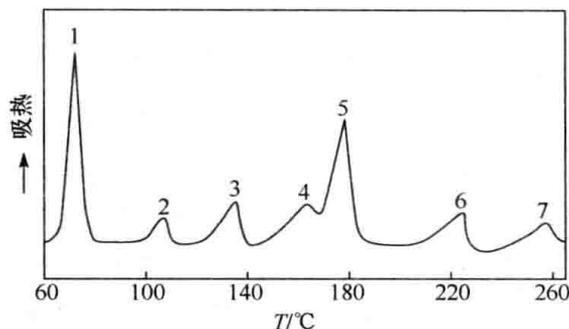


图 6-47 7 种组分高分子混合物的 DSC 曲线
1. PEG; 2. LDPE; 3. HDPE; 4. PP; 5. POM; 6. 尼龙-6; 7. PET

6.2.2 取向结构

线形高分子长链具有显著的几何不对称性,其长度一般为其宽度的几百倍甚至几万倍。在外场作用下,分子链将沿着外场方向排列,这一过程称为取向(orientation)。聚合物的取向现象包括分子链、链段、晶片和微纤等沿外场方向的择优排列。取向结构与结晶结构不同,它是一维或二维有序结构,而不是三维有序结构,因此能够很好取向的聚合物不一定能结晶。很多聚合物产品如合成纤维、薄膜等都是在一定条件下经过不同形式的拉伸工艺制成的,研究取向有着重要的实际意义。总的来说,取向的结果使沿取向方向的力学强度增加,但与取向方向垂直的方向上却有所降低。

聚合物的取向可分为单轴取向和双轴取向两类,可用简单的模型表示(图 6-48)。

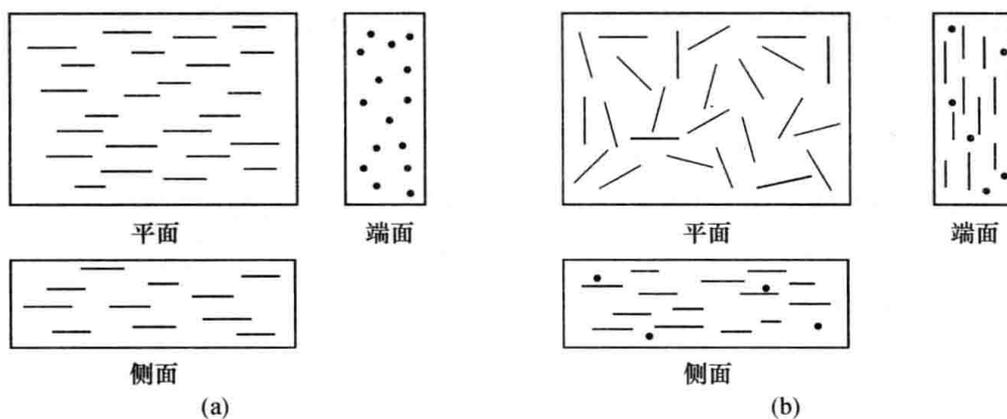


图 6-48 取向聚合物中分子排列示意图
(a) 单轴取向; (b) 双轴取向

1. 纤维的牵伸和热处理

牵伸(draft)工艺可大幅度提高纤维的强度,如未牵伸的尼龙丝的抗张强度为 $700 \sim 800 \text{ kg/cm}^2$,牵伸后达 $4700 \sim 5700 \text{ kg/cm}^2$ 。但牵伸也同时使断裂伸长率降低很多,使纤维缺乏弹性。为了使纤维既有适当强度又有适当弹性,利用分子取向慢而链段取向快的特点,首先用慢的取向过程(牵伸)使整个高分子链得到良好的取向,以达到高强度,然后用快的热处理过程[称为热定型(heat set)]使链段解取向(链段取向快,解取向也快),使纤维获得弹性。这两

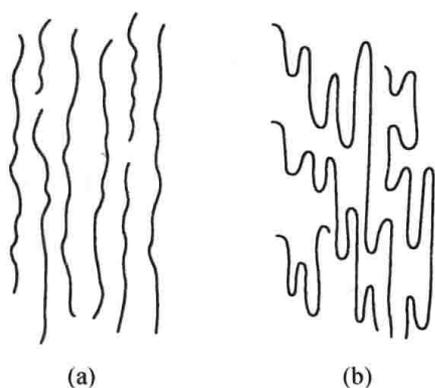


图 6-49 纤维内分子链和链段取向示意图

(a) 牵伸后; (b) 热定型后

步处理后纤维内分子的结构如图 6-49 所示。

2. 薄膜的取向

薄膜既可单轴取向也可双轴取向 (biaxial orientation), 聚丙烯薄膜经单轴取向后获得 6 倍以上的强度, 称为“撕裂薄膜”(因垂向强度降低可以撕裂而得名), 用作包装绳。双轴拉伸的聚丙烯薄膜 (BOPP) 用作包装材料。双轴拉伸的 PET 薄膜用作摄影胶片片基、录音录像磁带, 提高了使用强度和耐折性; 双轴拉伸的聚氯乙烯或聚烯烃薄膜受热时收缩, 可作为热收缩膜, 用于商品的贴体包装、饮料瓶的热收缩商标等。

3. 取向度及其测定

为了定量地比较材料的取向程度, 定义取向函数 f 为

$$f = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\theta} - 1) \quad (6-16)$$

式中, θ 为分子链主轴方向与取向方向之间的夹角。

对于理想的单轴取向, $\theta=0$, $\overline{\cos^2\theta}=1$, 所以 $f=1$; 对于无规取向, 可以证明 $\theta=54.73^\circ$, $\overline{\cos^2\theta}=\frac{1}{3}$, 所以 $f=0$ 。一般情况 $1>f>0$ (注: $\theta=54.73^\circ$ 是个神奇的角, 称为“魔角”, 如果反过来以这个倾角绕轴旋转, 其取向相当于无规, 已应用于核磁共振法)。

测定取向的最重要方法是双折射法。双折射定义为平行于取向方向的折射率 $n_{//}$ 与垂直方向的折射率 n_{\perp} 之差。双折射 $\Delta n (=n_{//} - n_{\perp})$ 的大小反映取向的程度。由于实验中完全取向的样品不易得到, 因此通常以实验结果的最大双折射值 Δn_{\max} 计算取向度。

双折射取向度

$$f = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} \quad (6-17)$$

测定取向度的方法很多, 除上述光学方法外, 还有声速法、X 射线衍射法、SALS、红外二向色性法等。由于高分子中有不同的取向单元, 因此采用不同的测定方法, 所得结果的意义和数值往往是不同的, 难以直接比较。

知

识

小

蜘蛛丝、蚕丝和取向

对于能够吐丝的生物, 人们研究最多的是桑蚕和蜘蛛。动物丝的主要成分均是纯度很高的丝蛋白。尽管不同动物丝蛋白的氨基酸组成会有所差异, 但是都能够在环境的影响下通过动物独特的纺器“迅速地”从溶胶状的水溶性蛋白质变为非水溶性蛋白质并形成力学性能非常优异的纤维。有一个问题长期困扰着研究者, 即蜘蛛丝和蚕丝的形成过程及它们的聚集态结构极为相似, 但蜘蛛丝是自然界最强韧的纤维 (断裂强度 1.3GPa, 伸长率 40%), 被誉为“生物钢”, 而蚕丝的力学性能 (断裂强度 0.5GPa, 伸长率 15%) 却相去甚远。据说居住于深山老林的苦聪人就有用蜘蛛网做衣服

的习俗,若以现代技术用蛛丝来纺纱织线,应能得到比现有防弹衣材料“凯夫拉”更加坚韧、舒适、有弹性的“超级纤维”。以前对此现象较为直接的理解是蜘蛛丝蛋白和蚕丝蛋白本身的一级结构(氨基酸残基的序列)之间存在差异。但遗憾的是蜘蛛不能养殖,因为蜘蛛会互相蚕食。

生物学家在“基因工程”制备重组蜘蛛丝蛋白等方面进行了大量的工作,以期制得性能优异且产量充足的类动物丝纤维以投入应用。通俗地说就是“借腹生子”,如将蜘蛛的基因植入山羊细胞的DNA中,从转基因山羊的乳汁中提取蛛丝蛋白,进而模仿蜘蛛的“加工工艺”纺丝。

邵正中通过仔细的观察和分析认为,蛋白质一级结构并非动物丝独特力学性能的唯一决定条件。桑蚕的8字形摇头吐丝并结茧的自然行为(图6-50)导致蚕丝中存在较多力学缺陷,取向程度远低于蜘蛛丝。如果固定住桑蚕,在桑蚕受迫吐丝时给予一定的牵引取向,其强度定会大为提高。实验表明确实如此,较强的丝段则与蜘蛛丝相当。



图 6-50 桑蚕在吐丝结茧时的状态

(引自:Shao Z Z, Vollrath F.
2002. Nature, 418:741)

6.2.3 液晶态结构

物质主要有三种物理状态,即气态、液态和固态(主要为晶态)。液态分子无序,能流动;与此相反,晶态分子有序,但不能流动。液晶态(liquid crystal state)被称为物质的第四态或中介相(mesophase),它介于液态和晶态之间,是自发有序但仍能流动的状态,用“有序流体”四个字就能高度概括液晶态的本质。

1888年,奥地利植物学家莱尼茨尔(Reinitzer)首先发现苯甲酸胆甾醇酯于 146.6°C 熔融后先成为乳白色液体,到 180.6°C 才突然变清亮。这种乳白色液体是液晶态存在光学各向异性引起的,是形成液晶态的一个重要证据。最早发现的高分子液晶是合成多肽聚L-谷氨酸- γ -苄酯(简称PBLG),它的氯仿溶液自发产生具有双折射性质的液晶相。

1. 液晶的分类

1) 按液晶内部有序状况分类

按液晶内部的有序状况,液晶分为三类:近晶型(smectic,简称S相)、向列型(nematic,简称N相)和胆甾型(cholesteric,简称Ch相)。图6-51表示了结晶和各种液晶中分子排列情况。可见结晶中分子呈三维有序,而向列型液晶中分子为一维有序,分子在一个方向取向,而与其垂直方向则完全无序。胆甾型液晶是分子层重叠形成的,每一分子层内分子统一取向,而每一分子层内分子的取向又绕着与分子层垂直的轴逐次扭转一定的角度。扭转角为 360° 时的距离称为螺距。当螺距无限大时,胆甾型液晶成为向列型液晶。近晶型液晶在形成分子层这一点上与胆甾型液晶相似,但分子的长轴与分子层表面垂直,或者有一定的角度,面内分子的排列没有规则。胆甾型液晶和近晶型液晶均为二维有序。因此,一般情况下,加热时有序程度减少。相变序为:结晶 \rightarrow 近晶型 \rightarrow 向列型 \rightarrow 各向同性液体,或结晶 \rightarrow 近晶型 \rightarrow 胆甾型 \rightarrow 各向同性液体。

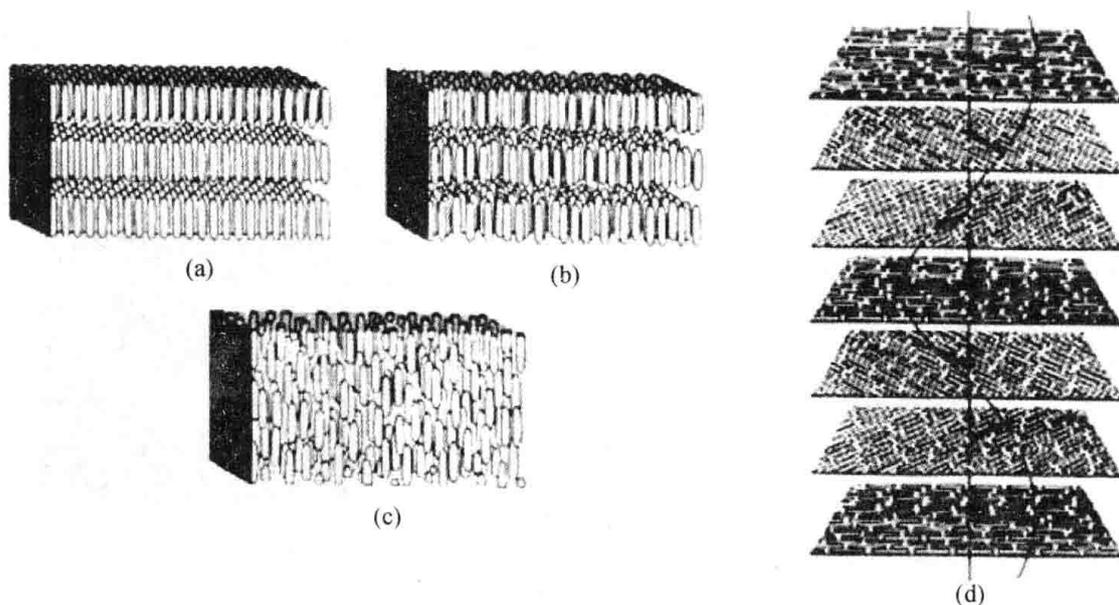


图 6-51 结晶和三类液晶中分子排列情况示意图

(a) 结晶; (b) 近晶相; (c) 向列相; (d) 胆甾相

三类液晶在偏光显微镜下会出现特征的图案,称为(光学)织构(texture)。向列型液晶的典型织构是纹影织构(四黑刷或两黑刷),近晶型液晶是扇形织构,胆甾型液晶是指纹状织构(图 6-52)。织构是分子的连续取向出现缺陷[称为向错(disclination)]引起的。

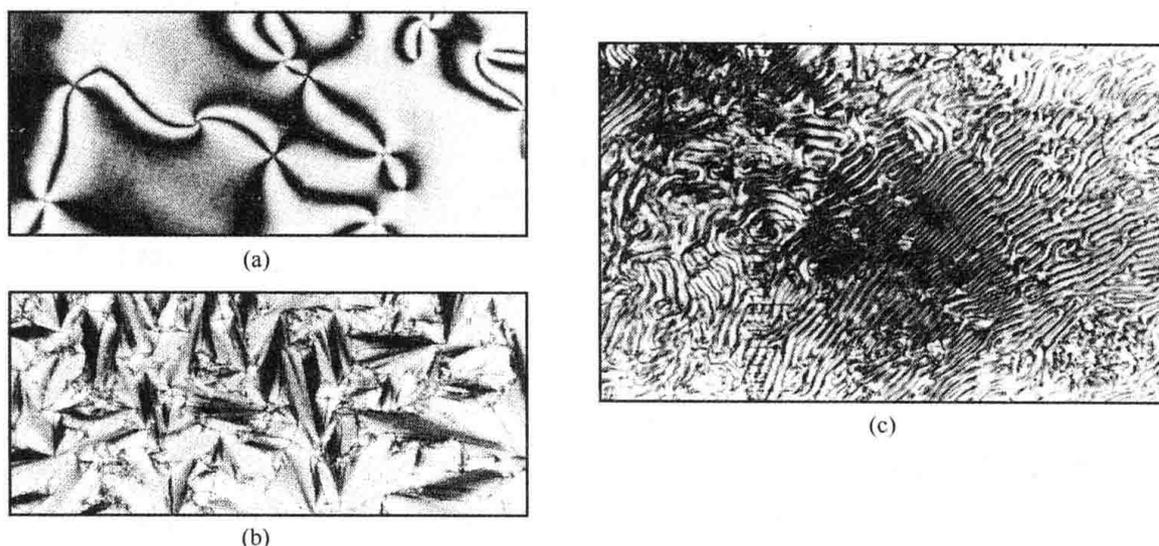


图 6-52 三类液晶的典型织构

(a) 纹影织构; (b) 扇形织构; (c) 指纹状织构

另一方面,大多数液晶高分子(无论哪种类型)在受到剪切力作用时,会形成一种所谓“条带织构”(banded texture)的黑白相间的规则图案[图 6-53(a)],条带方向与剪切方向垂直。这是分子链被取向后在停止剪切时回缩形成的一种波浪形或锯齿形结构[图 6-53(b)],它们在偏光显微镜下发生规则的消光而引起的。由于液晶分子链的高度取向才会形成这种织构,因此出现条带织构也往往作为高分子形成液晶的证据之一。

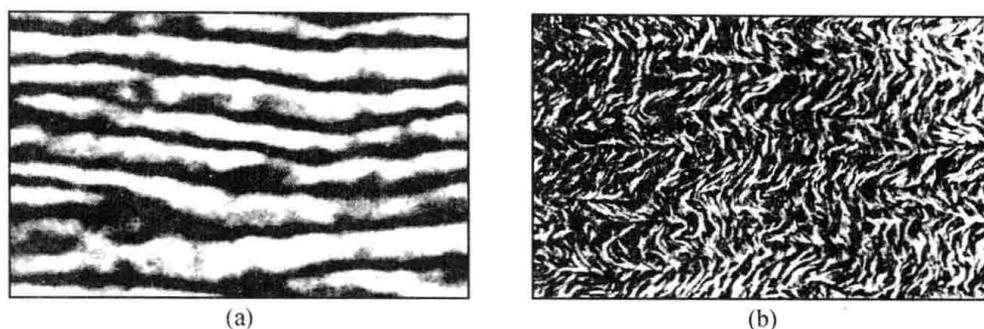


图 6-53 聚芳酯液晶的条带织构

(a) 偏光显微镜照片; (b) 扫描电子显微镜照片(样品经酸刻蚀, 可清楚看见波浪形的分子束)

(引自: Windle A H, Dong Y, Lemmon T L, et al. In: Frontiers of Macromolecular Science. Ed.

Seagusa T, Higashimura T, Abe A. IUPAC, Blackwell, 1989; 343)

2) 按生成方式分类

按生成方式, 液晶分为热致性液晶和溶致性液晶。前者在一定的温度范围内形成液晶, 在升温过程中相变过程为: 结晶固体 $\xrightarrow{\text{熔点}}$ 液晶态 $\xrightarrow{\text{清亮点}}$ 各向同性熔体。后者则是溶于溶剂并高于一定浓度和低于一定温度时形成液晶, 在纯物质中不形成, 形成溶致性液晶的最低浓度称为临界浓度。图 6-54 是某热致性液晶的典型 DSC 曲线, 液晶温区出现在熔点和清亮点之间, 无论升温曲线或降温曲线都如此(这种液晶称为双变液晶, 否则为单变液晶), 降温时熔点和清亮点都偏低, 这是由于“过冷”。液晶相由于有双折射而呈现不透明的流体状, 温度高于清亮点则转变为清亮的各向同性熔体, 故转变点称为清亮点。清亮点的转变热低于熔融热, 这是由于前者是三维有序到二维或一维有序的转变, 这个转变较大; 后者只是二维或一维有序向完全无序的转变。

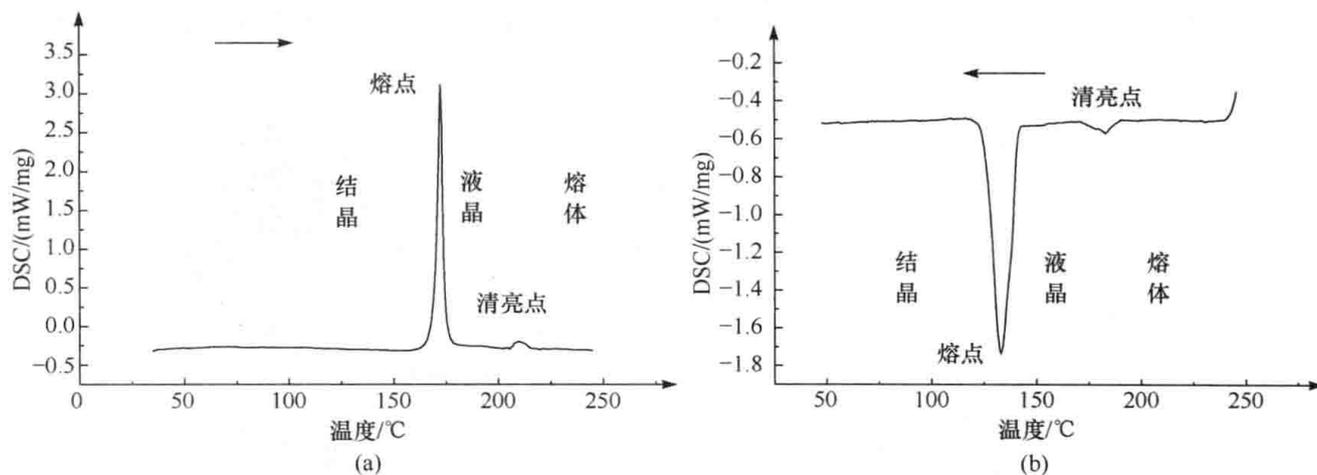


图 6-54 某热致性液晶的 DSC 曲线

(a) 升温曲线; (b) 降温曲线

3) 按分子结构分类

从分子结构来说, 只有刚性或半刚性分子链才能形成液晶。刚性或半刚性分子链可以看成由棒状的基本结构单元(液晶基元)单独或与柔性单元共同组成。因此, 按液晶基元在分子链中的位置, 高分子液晶又可分为主链型和侧链型两种(图 6-55)。周其凤提出一类新的侧链液晶, 称为“甲壳型液晶”, 其液晶基元是腰接而非尾接在柔性的主链上, 像甲壳一样围绕在柔性主链的四周。

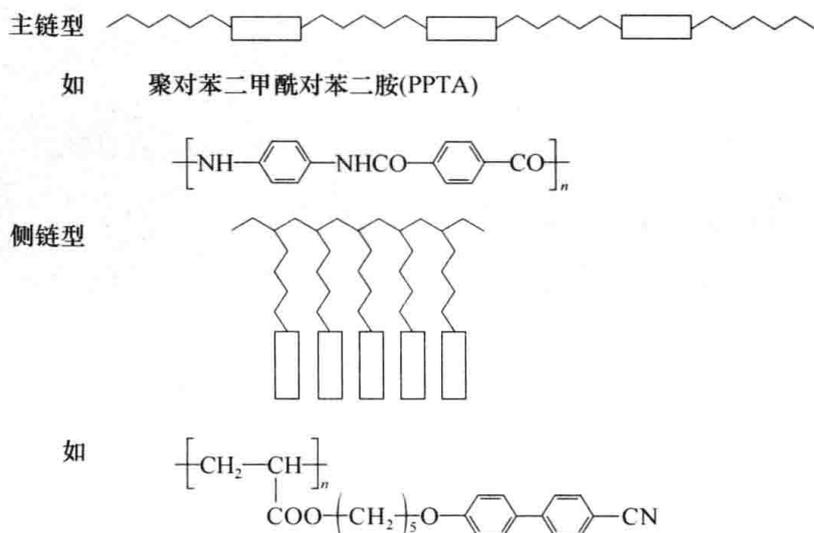


图 6-55 主链型和侧链型液晶

2. 高分子液晶的应用

溶致性液晶聚芳酰胺是最早实现工业化生产的液晶材料,它主要通过液晶纺丝制成纤维,与普通合成纤维的纺丝相比,液晶纺丝具有以下特点:

(1) 液晶溶液在高浓度下仍有低黏度,从而可以在相当高的浓度下纺丝,纺丝效率大为提高。液晶溶液特殊的黏度性质如图 6-56 所示。

(2) 纤维不必拉伸就具有高强度和高模量。在外力作用下液晶分子在流动时可进行自发有序排列,分子链间缠结少,纤维不必经牵伸就能高度取向,从而减少了牵伸对纤维的损伤。液晶高分子在纤维中几乎完全成为伸直链结构(图 6-57),使纤维具有高强度和高模量。以杜邦公司生产的 Kevlar 纤维(又称芳纶,凯夫拉纤维)为例,其强度是钢的 5 倍,铝的 10 倍,玻璃纤维的 3 倍。有关芳纶的性质与应用将在 8.3.2 中进一步叙述。

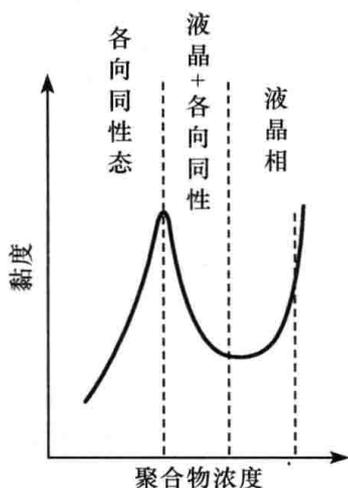


图 6-56 PPTA-H₂SO₄ 溶液体系的黏度行为

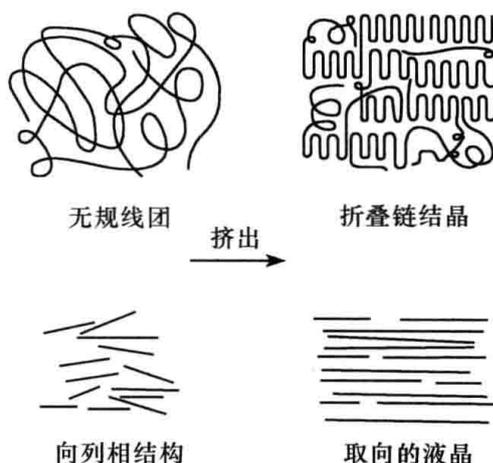


图 6-57 液晶高分子与普通高分子在纺丝中分子链结构变化的比较

热致性液晶聚酯主要用作“自增强塑料”(参见 8.1.2)。

侧链型高分子液晶主要用于显示和信息储存材料。1983 年 Shivaev 等最早报道了利用图 6-55 已示出结构式的那种侧链型液晶(清亮点 $T_c = 105^\circ\text{C}$)的热-光效应实现光储存。如图 6-58 所示,在加热和外电场作用下令液晶盒中的液晶分子取向,然后从液晶态快速冷却却

得到各向异性的玻璃态,即有序玻璃[图 6-58(a)].用激光笔书写,所书写之处受热而转变为各向同性态[图 6-58(b)].冷却后形成的液晶多微区结构反射可见光而留下书写的影像[图 6-58(c)].这种热书写的影像可以通过加热擦除。

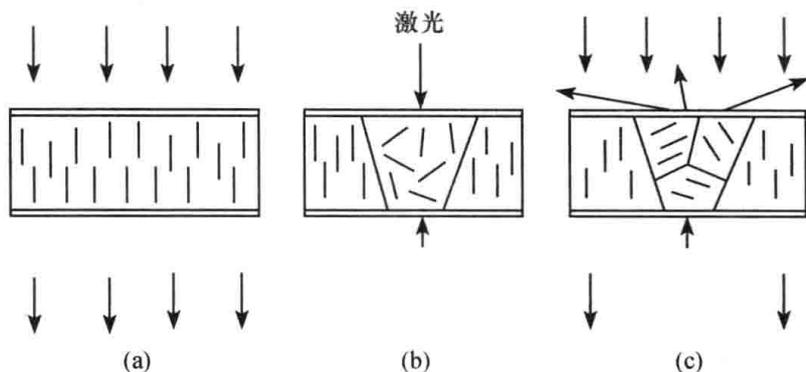


图 6-58 向列相侧链液晶高分子用于热书写的原理
(a) $T < T_c$; (b) $T > T_c$; (c) $T < T_c$

多肽、核酸、纤维素和甲壳素等天然高分子大多数形成胆甾型溶致液晶。胆甾型液晶具有一些独特的光学性质,如旋光性、选择光反射、圆偏光二向色性等,其中选择光反射是一种有重要应用价值的光学性质。胆甾型液晶表面只能反射一定波长范围的光,粗略地看反射光的波长与螺距相当,因此当白光照射胆甾液晶相时,一部分波长的光通过,一部分被反射,这样就可以从反射光中看到彩色。由于波长随螺距而变,而螺距又极易受温度、压力、化学气氛、电磁场等改变而改变,因此可用于彩色显示、变色温度计、温度警戒显示、检查皮肤癌或集成电路中的疵点等异常发热,以及在环保领域用于检测痕量气体。

知

识

小

救命的凯夫拉防弹背心

凯夫拉是一项拯救了很多人避免严重伤亡的发明。当子弹撞击在凯夫拉纤维上时,它的形状就会被改变。那些子弹会变得像蘑菇一样,进不了人体。警察和保安人员受到的大多数威胁都来自手枪,所以他们穿上凯夫拉防弹背心来保护他们的上身。士兵们会穿上拥有更多凯夫拉纤维的衣服来帮助他们抵抗火力更强劲的子。

如果科沃勒克(Kwolek,图 6-59)当初从事了医学事业,那么凯夫拉可能也就不会被发明了。科沃勒克从小就想成为一名医生,但是她没有钱去学医。现在,成千上万人都庆幸科沃勒克成为了一名化学研究员。在这工作期间,她首次研发出了液晶聚合物。这种聚合物是制造凯夫拉的一种基本化学物质。

1923年,科沃勒克出生在美国宾夕法尼亚州的新肯辛顿市。小时候,科沃勒克就很喜欢自然科学。后来,她在宾夕法尼亚州一所学院攻读化学和其他科学课程,该学院就是现在非常有名的卡内基梅隆大学。1946年,科沃勒克被杜邦化学公司的织物纤维研究室雇佣了。从那时开始,她便与这家公司结下了近40年的不解之缘。



图 6-59 凯夫拉的发明人科沃勒克

20世纪60年代,杜邦化学公司就已经制造出了尼龙和涤纶等材料。该公司想要研发出一种新的纤维。科沃勒克就是杜邦公司开发这种纤维的研究小组成员。那时,她一直在寻找方法制造出一种足够牢固、能用于汽车轮胎内层钢丝的材料。如果轮胎得到改善,那么汽车需要消耗的燃料就会减少。科沃勒克需要找到一种新方法制造出又坚硬又耐磨的纤维。

科沃勒克为这个研发项目做了很多实验。1964年的一个早上,她用低温聚合的温和条件合成芳香聚酰胺。本来预期的是像浓糖浆状的透明黏液。但是,科沃勒克制造出来的产物是出乎意料的,它是一种乳白色的浑浊液体。她说,她差一点就把它扔掉了,但后来又决定暂时保留它。

科沃勒克告诉记者,有人警告她这种液体不可能通过纺丝试验所需的加工过程。这个加工过程需要将这种化学物质挤过喷丝孔。她记得,操作设备的人起初拒绝接受她制造的材料。他可能觉得这种浑浊的物质里面有固体微粒,会堵塞喷丝头的那些小孔。但是,过了一会儿他又同意试一下。当这种物质顺利通过试验时,那个人肯定觉得很惊讶。它的纤维变得比科沃勒克刚制造出来时结实得多。她得到了一种强度比钢大5倍的合成纤维,这一结果后来震惊了世界。

科沃勒克没有对任何人说她制造出了一种高强度的新物质。她说,她害怕其中有什么不对劲。但是通过反复试验,她发现并没有什么问题。科沃勒克和她的团队一起对新发现的这种物质进行了改进。杜邦公司于1971年首次生产了大量的凯夫拉。这种材料现在被广泛应用于轮胎帘子线、水下光缆、悬索桥缆绳、航空航天器外壳、降落伞、制动器衬里(代替石棉)、安全帽、防割伤手套,以及网球拍、滑雪板、赛艇、帆等各种体育器材等数百种产品。

科沃勒克合成了几百种新聚合物,包括聚酰亚胺薄膜、Nomex纤维等。她获过美国技术奖章等很多奖项,1995年还被荣幸地列入美国发明家名人堂。科沃勒克被视为年青女科学家的楷模。

把凯夫拉应用于防护衣这个创意主要归功于 Shubin 和 Montanarelli。Shubin 受过化学方面的专业教育,20世纪70年代,他为美国陆军部效力。当时, Montanarelli 是国防项目负责人,他学过工程学和心理学。

这两位美国人当时都在马里兰州的阿伯丁实验场工作。他们想要寻找一种方法来保护人们在公众生活中不受枪弹的袭击。Montanarelli 听说了杜邦公司最新研发出的纤维,他们决定对其进行测试。

他们用手枪射击好几种受凯夫拉纤维保护的物体。这些物体改变了子弹的形状。这种材料似乎是可以用来保护警察和士兵的一个极佳选择。

Shubin 成功地得到实验场的资助。美国很多城市的成千上万名警察开始穿上了这种防弹背心。但 Montanarelli 说,很难让企业来制造这种防护衣。因为企业担心一旦这种防弹背心出了纰漏,会引得官司缠身。1975年12月,一名男子持枪射击了华盛顿州西雅图市的一名警察。其中一发子弹打在这名警察的手上,另一发子弹打在了很靠近胸部的的位置。但这名警察幸免于难。子弹并没有打进他的身体,他感觉自己并无大碍,所以在确定一切状况良好的情况下当天晚上就要求出院。这起事件打消了制造商们对法律诉讼的担忧。他们开始生产这种防弹背心。

现在,凯夫拉幸存者俱乐部已经有大约3000名成员了。杜邦公司和国际警察首领协会成立了这个俱乐部。该俱乐部里所有的成员都曾因为科沃勒克无意中研发出的那种化学物质而幸免于伤亡。

(引自:Painter P C, Coleman M M. 2009. Essentials of Polymer Science and Engineering. Lancaster: DESTech Publications)

6.2.4 多组分聚合物的织态结构

现在高分子品种越来越多,但近10种通用聚合物的产量就占高分子总产量的80%以上。实际应用的聚合物品种是屈指可数的。聚合物的一种重要的改性方向就是将不同品种的聚合物用物理的或机械的方法混合在一起,这种混合物称为高分子共混物(polyblend 或 polymer

blend)。共混的目的是为了取长补短,甚至有“协同效应”,改善性能,最典型的用橡胶共混改性塑料的例子是 ABS(有共混型和接枝型两类)和高抗冲聚苯乙烯(HIPS)。由于共混与合金有很多相似之处,因此人们也形象地称高分子共混物为高分子合金(polymer alloy),但不建议这样称呼,以免引起混淆。

高分子混合物很难达到分子水平的混合,因为根据一般情况 $\Delta H > 0$ (吸热), ΔS 很小,很难满足热力学相容的条件: $\Delta F = \Delta H - T\Delta S \leq 0$ 。如果两种高分子间相容性(miscibility)太差,混合后会发生宏观的相分离,因此没有实用价值。但相当一部分高分子间有部分相容性,即可混性(compatibility),可以形成共混物。因此,通常共混聚合物是非均相混合物,微观或亚微观上发生相分离,形成所谓“两相结构”,是动力学稳定但热力学的准稳定状态。

图 6-60 是未加增容剂的聚苯乙烯-聚丁二烯共混物的扫描电子显微镜照片,可看到明显的相分离,球形的聚丁二烯相是分散相(又称孤立相),这种结构形似海岛,也称为“海岛结构”。通过添加增容剂可以增加相容性,强化聚合物间的界面黏结。例如,回收塑料中主要是聚乙烯和聚氯乙烯,如果直接共混加工,由于两者相容性差,会发生宏观相分离;如果加入氯化聚乙烯为增容剂,则共混性能得到明显改善。增容剂常是嵌段共聚物,因为它兼有两种聚合物的结构和性质。

具有两相结构是共混物的一个重要特征。反过来说,凡具有复相结构的聚合物体系,如接枝共聚物、嵌段共聚物等也可以称为广义上的“共混物”。

接枝共聚物和嵌段共聚物的织态结构与共混物类似。用 5% 顺丁橡胶的苯乙烯溶液在搅拌下聚合而成的高抗冲聚苯乙烯也呈现海岛状的两相结构(图 6-61),这是接枝型共聚物。其中颗粒状的“岛”是橡胶相(直径约 $2\mu\text{m}$),分散在连续的聚苯乙烯塑料相“海”中。在较大的橡胶颗粒内部还可能观察到包藏着许多聚苯乙烯(照片中呈白色)。

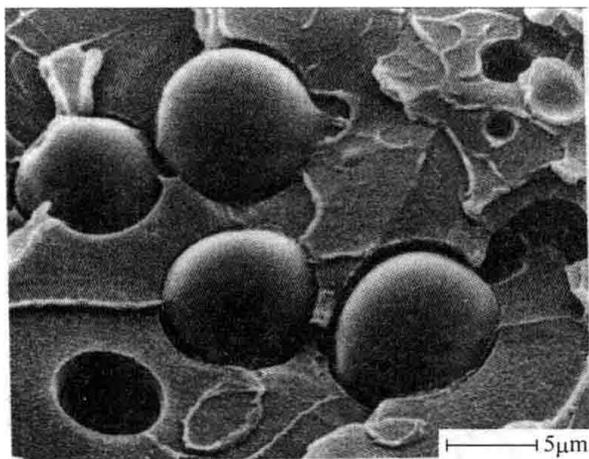


图 6-60 未加增容剂的聚苯乙烯-聚丁二烯共混物的扫描电子显微镜照片
两相结合不牢,甚至会被拔出

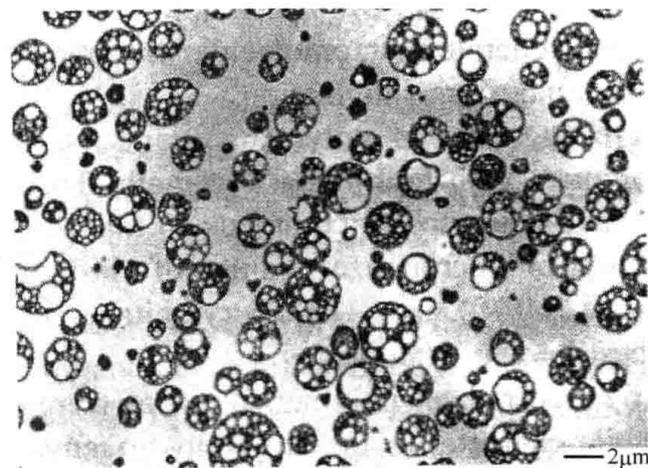


图 6-61 高抗冲聚苯乙烯的透射电子显微镜照片

接枝型共聚物的两相结构与共混物的不同之处是,由于接枝型共聚物有化学键连接,所以两相间有更多的黏结力。从图 6-62 看到高抗冲聚苯乙烯中球形橡胶相与本体聚苯乙烯相间结合很牢。

嵌段共聚物中的化学键连接阻止了宏观的相分离,但微相分离导致了种类更丰富的微观结构,其微观结构取决于 A 和 B 组分的比例(图 6-63)。因此,电子显微镜下嵌段共聚物断面

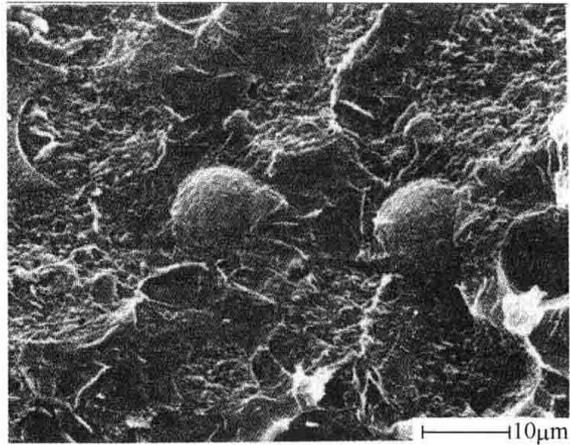


图 6-62 高抗冲聚苯乙烯的扫描电子显微镜照片

的结构常出现球形或条纹形,取决于断裂的方向(图 6-64)。双连续相的形成范围很窄,是较少的结构,其形态参见图 3-13。

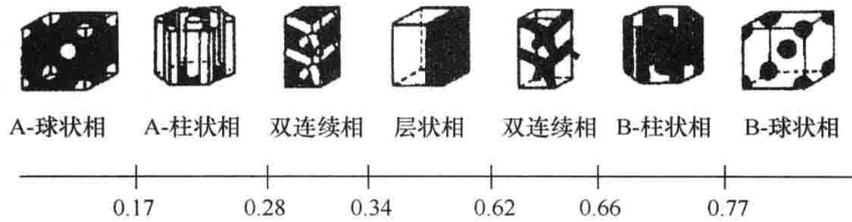


图 6-63 嵌段共聚物 PS-b-PI 不同类型微相分离结构示意图
数字为 PS 的体积分数给出相边界

(引自: Bates F S, Fredrickson G H. 1990. *Annu Rev Phys Chem*, 41:525-557)

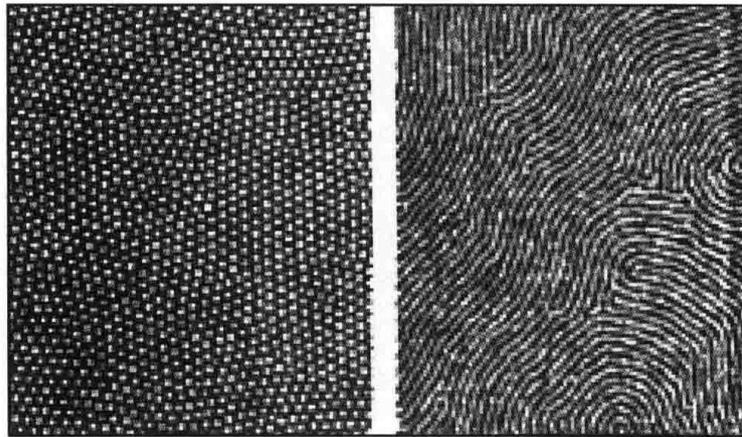


图 6-64 嵌段共聚物 PS-b-PI 的 TEM 照片

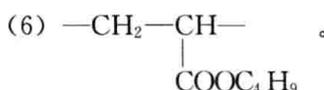
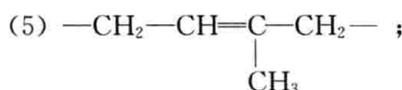
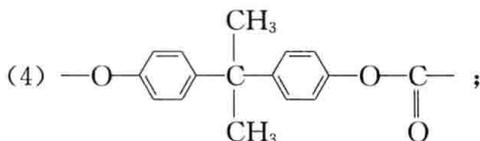
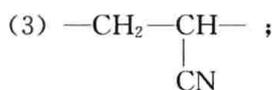
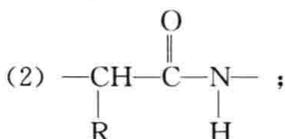
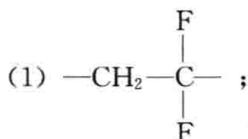
左图 S/I=68 000/12 000; 右图 S/I=30 000/11 000

(引自: Painter P C, Coleman M M. 2009. *Essentials of Polymer Science and Engineering*. Lancaster: DESTech Publications)

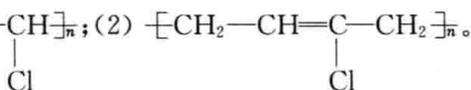
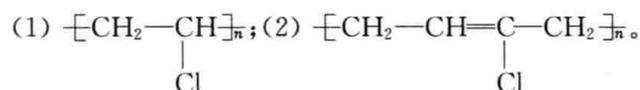
共混和嵌段共聚对性能的影响除增韧外,还能改变光学性能。由于相的界面会散射光线,所以一般的共混物和嵌段共聚物不透明,如 ABS 是米黄色的。然而热塑性弹性体 SBS 嵌段共聚物是透明的,虽然也发生典型的相分离,但分散相微区的尺寸很小,只有 10nm 左右,不影响光的通过。

思考题与习题

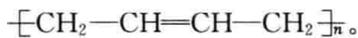
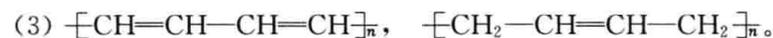
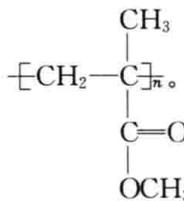
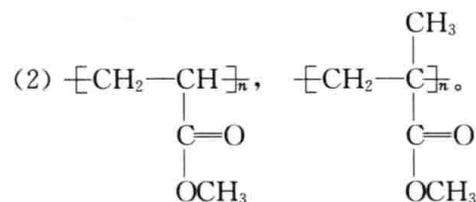
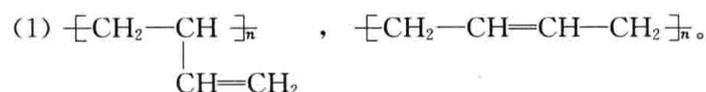
- 正己烷的稳定构象有多少种？画出最伸展的构象和最卷曲的构象的示意图，并用符号 t 、 g 和 g' 表示这两种构象。
- 什么是链段？链段与链节有什么不同？如何理解链段越长，分子链刚性越大？
- 聚合物的分子结构对主链的柔顺性有什么影响？
- 举例说明具有哪些结构的聚合物可用作橡胶，哪些结构的聚合物可用作工程塑料。为什么？
- 试从下列聚合物的链节结构定性判断分子链的柔性或刚性，并分析原因。



- 纤维素的柔顺性如何？为什么？
- 比较下列两种聚合物的柔顺性，并从结构角度详细说明所有可能的原因。



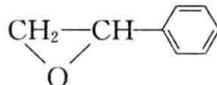
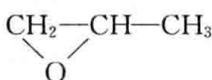
- 试比较聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚异戊二烯和聚对苯二甲酰对苯二胺的柔顺性，并叙述理由。
- 试比较下列各对聚合物分子链的相对柔顺性大小。



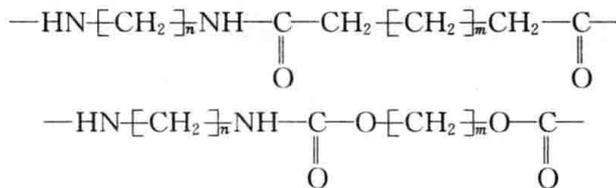
- 证明：当考虑键角时，自由结合链的末端距增大为原来的 $\sqrt{2}$ 倍（假定键角为 109.5° ）。
- 画出平面锯齿形碳链的示意图，并根据键长和键角推导 $L_{\max}^2 = (2/3)n^2 l^2$ 。
- 计算聚合度为 10^3 的线型聚苯乙烯分子链的根均方末端距。假定：
 - 化学键自由旋转、无规取向。
 - 化学键以碳-碳单键的键角自由旋转。
- 某单烯类聚合物的聚合度为 10^4 ，试估算分子链完全伸展时的长度是其根均方末端距（假定为自由旋转链）的多少倍。
- 现有一种三嵌段共聚物 M—S—M（M 为甲基丙烯酸甲酯，S 为苯乙烯，两个 M 段一样长），当 S 段质量分数为 50% 时，在苯溶液中 S 段的根均方末端距为 10.2nm。已知 C—C 键角为 109.5° ，键长为 0.154nm，分别求出 S 段和每个 M 段的聚合度。

15. 已知顺式聚异戊二烯每个单体单元长度为 0.46nm, 而且 $\overline{h^2} = 16.2n$, 计算这个大分子的统计上等效自由结合链的链段长度(注:这里 n 为单体单元数目)。
16. 叙述聚合物结晶形态的主要类型及其形成条件。
17. 将聚乙烯在下列条件下缓慢结晶, 各生成什么样的晶体?
 - (1) 从极稀溶液中缓慢结晶。
 - (2) 从熔体中结晶。
 - (3) 极高压力下结晶。
 - (4) 在溶液中强烈搅拌下结晶。
18. 球晶在正交偏光显微镜下呈现的典型图案是什么?
19. 球晶为什么有大有小? 球晶大小对材料的力学性能(模量、冲击强度)有什么影响? 在工业生产中如何控制球晶的大小?
20. 将三片约 1cm^2 的全同立构聚丙烯薄膜分别置于载玻片与盖玻片之间。将它们的热台上加热到 200°C , 然后将它们分别(1) 投入液氮;(2) 置于室温铜板上;(3) 在 140°C 热台上恒温处理, 则三片试样最终在正交偏光显微镜下所显示的形貌上有什么差别?
21. 用什么事实可以证明结晶聚合物中有非晶态结构?
22. 试用两种方法证明聚苯乙烯本体符合弗洛里无规线团模型。
23. 用什么事实可以证明非晶聚合物中包含一些有序结构(两相球粒模型)?
24. 聚乙烯和聚丙烯在结晶时分子链各采取什么构象排列在晶格中? 为什么?
25. 说明下列高分子链的构象。
 - (1) 非晶态聚苯乙烯;(2) 在甲苯稀溶液中的聚乙烯;(3) 晶态聚四氟乙烯。
26. 阐述无规线团、无规共聚物和无规立构在概念上的区别。
27. 聚乙烯的典型晶片的厚度约为 12.5nm, 计算分子链垂直穿过晶片时碳原子的数目。如果聚乙烯的相对分子质量为 160 000, 而且晶片中分子链近邻来回折叠, 则分子链折叠多少次?
28. 结晶能力与聚合物的分子结构有什么关系? 举出五种常见的结晶性聚合物和两种典型的非结晶性聚合物, 并从分子结构出发分析其易结晶和不能结晶的原因。
29. 将下列两组聚合物按结晶难易程度排列成序。
 - (1) PE, PVC, PS。
 - (2) 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚间苯二甲酸乙二醇酯, 聚己二酸乙二醇酯。
30. 为什么聚对苯二甲酸乙二醇酯从熔体淬火时得到透明体?
31. 聚乙烯和聚丙烯都是有一定刚性的半透明塑料, 为什么 65% 乙烯和 35% 丙烯的共聚物却是柔软且透明的橡胶?
32. 为什么聚乙酸乙烯酯是非结晶性聚合物, 但经过醇解后得到的聚乙烯醇却是结晶性聚合物?
33. 聚乙烯结晶度可高达 95%, 无规聚丙烯不能结晶, 而聚异丁烯最大结晶度为 20%, 说明原因。
34. 以苯乙烯为单体, 分别采用过氧化苯甲酰和齐格勒-纳塔型催化剂制备聚苯乙烯, 何种聚苯乙烯可以结晶? 何种不能结晶? 为什么?
35. 通常聚乙烯的结晶度小于 90%(质量分数), 试用自己计算的数据解释聚乙烯比水轻的原因(ρ_a 取 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$, ρ_c 取 $1.01\text{g}/\text{cm}^3$)。
36. 计算密度为 $970\text{kg}/\text{m}^3$ 的线型聚乙烯和密度为 $917\text{kg}/\text{m}^3$ 的支化聚乙烯的结晶度, 为什么两者的结晶度相差这么大(ρ_a 取 $850\text{kg}/\text{m}^3$, ρ_c 取 $1010\text{kg}/\text{m}^3$)?
37. 已知聚异丁烯($M_0=56.1$)晶胞中所有的角度均为 90° , $a=0.694\text{nm}$, $b=1.196\text{nm}$, $c=1.847\text{nm}$, 每个晶胞中的重复单元数 $Z=16$ 。计算完全结晶聚异丁烯的密度。
38. 试从全同聚丙烯结晶(α 型)的晶胞参数($a=0.665\text{nm}$, $b=2.096\text{nm}$, $c=0.650\text{nm}$, $\beta=99.3^\circ$)出发, 计算完全结晶聚丙烯的密度, 并与表 6-1 中的文献值比较(提示:对于单斜晶系, 晶胞体积 $=abc\sin\beta$, 每根螺旋链有 3 个链节参加到 1 个晶胞中)。

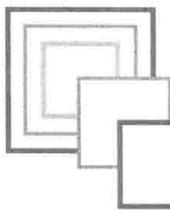
39. 讨论结晶对聚合物下列性能的影响:透明性、密度、拉伸强度、伸长率、冲击强度、硬度、弹性、耐热性、耐化学性。从结构出发说明理由。
40. 列举测定聚合物熔点的两种方法,并说明如何判断熔点。
41. 为获得高结晶度的聚甲醛试样,要在适当的温度下对试样进行退火处理,试从其熔点出发估算最佳结晶温度。
42. 已知全同立构聚丙烯的 $T_g = -10^\circ\text{C}$, $T_m = 176^\circ\text{C}$, $T_{\max} \approx 100^\circ\text{C}$ 。试作出一 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 聚丙烯的结晶速率曲线示意图。
43. 排出下列聚合物的熔点顺序,并从热力学角度予以解释。
(1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯;(2) 聚乙烯;(3) 聚四氟乙烯;(4) 聚乙二醇;(5) 聚甲醛;(6) 天然橡胶。
44. 估计由下列单体聚合而成的全同立构聚合物哪一个 T_m 高,并从热力学角度予以解释。



45. 列出下列单体所组成的聚合物熔点顺序,并说明理由。
(1) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$; (2) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$;
(3) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; (4) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 。
46. 比较下列两类聚合物聚酰胺和聚氨酯在同样的 n 和 m 的情况下的熔点大小,并解释原因。



47. 已知涤纶树脂的熔点 $T_m^0 = 540\text{K}$, 摩尔单元熔化热 $\Delta H_u = 24.33\text{kJ/mol}$, 试预计涤纶树脂的平均相对分子质量从 12 000 增大到 20 000 时,其熔点升高多少。
48. 什么是聚合物的取向? 为什么有的材料进行单轴取向,有的材料则需要双轴取向? 举应用实例说明理由。
49. 叙述取向态与晶态的区别。
50. 合成纤维的加工成型过程中为什么要进行牵伸和热定型?
51. 用声速法测定拉伸涤纶纤维得到分子链在纤维轴方向的平均取向角 30° , 试计算其取向程度。
52. 试述高分子液晶的形成条件和向列型、近晶型、胆甾型液晶的结构特征。
53. 高分子液晶根据液晶基元在分子链中的位置可分为哪几类? 它们的主要应用领域有什么不同?
54. 溶致性高分子液晶的黏度有什么特点? 有什么实际用途? 举一实例。
55. 什么是高分子共混物? 高分子共混物常出现什么微观形态结构?
56. 从热力学上分析高分子混合物很难达到分子水平混合的原因。
57. 简述提高聚合物共混相容性的方法。
58. 阅读课外书,比较透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)成像原理的不同,解释为什么橡胶颗粒在 TEM 照片中是黑色的(图 6-61),而在 SEM 照片中是白色的(图 6-62)。



第 7 章 聚合物的性质

7.1 聚合物的溶液性质

高分子溶液在 高分子工业和科学研究中占有 很重要的地位,一般将浓度低于 5% 的称为稀溶液。例如,用于测定相对分子质量及其分布的溶液、高分子絮凝剂、高分子减阻剂等都是稀溶液;而纺丝用的溶液(>15%)、涂料与黏结剂(>60%)等都是浓溶液。

在稀溶液与浓溶液之间,还存在半稀溶液的阶段。德热纳首先提出亚浓溶液的概念。考虑问题的出发点是:在稀溶液中,高分子线团是相互分离的,溶液中的链段分布不均一。当浓度增大到某种程度后,高分子线团互相穿插交叠,整个溶液中的链段分布趋于均一,这种溶液称为亚浓溶液。当溶液浓度逐渐增大,孤立的高分子线团逐渐靠近,靠近到开始成为线团密堆积时的浓度称为临界交叠浓度(又称接触浓度),用 c^* 表示。 c^* 与相对分子质量有关,相对分子质量越大, c^* 越低。三种高分子溶液与相应的分子链交叠状态如图 7-1 所示。

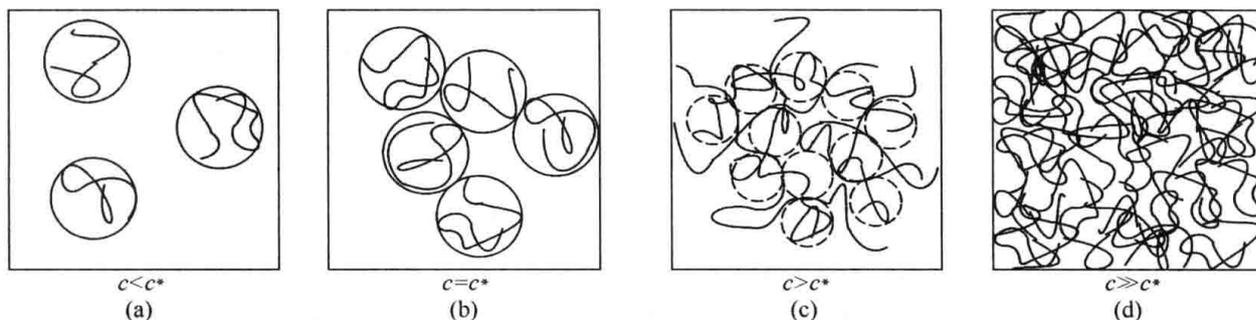


图 7-1 三种高分子溶液与相应的分子链交叠状态
(a) 稀溶液;(b) 临界交叠浓度时;(c) 亚浓溶液;(d) 浓溶液

对于稀溶液,人们的研究已经比较深入,已能定量或半定量地描述其性质;但对浓溶液和亚浓溶液,限于其复杂性,人们的研究着重于应用方面,至今理论研究不多。本书只限于稀溶液的介绍。

7.1.1 分子间相互作用和溶度参数

聚合物溶解在溶剂中形成溶液的过程实质上是溶剂分子进入聚合物,拆散聚合物分子间作用力(称为溶剂化)并将其拉入溶剂中的过程。聚合物分子间、溶剂分子间以及聚合物与溶剂分子间这三种分子间作用力的相对大小是影响溶解过程的关键的内在因素,所以首先要讨论这些分子间作用力。

分子间作用力包括取向力、诱导力、色散力和氢键力,前三者又称为范德华力(van der Waals force)。取向力是极性分子的永久偶极之间的引力,诱导力是极性分子的永久偶极与它

在其他分子上引起的诱导偶极之间的相互作用力,色散力是分子瞬间偶极之间的相互作用力。氢键力是极性很强的原子上的氢原子(带正电性)与另一电负性很大的原子上的孤对电子相互吸引而形成的一种键。例如



范德华力对一切分子都存在,没有方向性和饱和性,作用力比化学键小一两个数量级。氢键力则具有方向性和饱和性,键能($\leq 40\text{kJ/mol}$)虽然也比化学键($100\sim 900\text{kJ/mol}$)小,但比范德华力(色散力 $0.8\sim 8\text{kJ/mol}$,诱导力 $6\sim 13\text{kJ/mol}$,取向力 $13\sim 21\text{kJ/mol}$)大得多,因此氢键力的存在对于高分子的性质起很大的作用。

典型的例子是比较聚乙烯、聚氯乙烯和尼龙的分子间作用力。非极性的聚乙烯的分子间作用力只有范德华力,因此很弱。极性的聚氯乙烯的分子链有永久偶极(图 7-2),分子间作用力主要是取向力和诱导力,因此较强。尼龙不仅有极性,而且形成大量的氢键,分子间作用力最强。

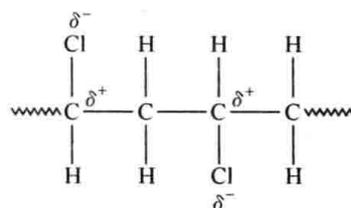


图 7-2 聚氯乙烯的分子链的永久偶极

当尼龙的氨基酸单元为奇数碳时,每个酰胺基都能形成氢键;当氨基酸单元为偶数碳时,只有一半酰胺基可以形成氢键。因此,奇数尼龙的熔点高于偶数尼龙,呈现所谓的“奇偶规律”(图 7-3)。

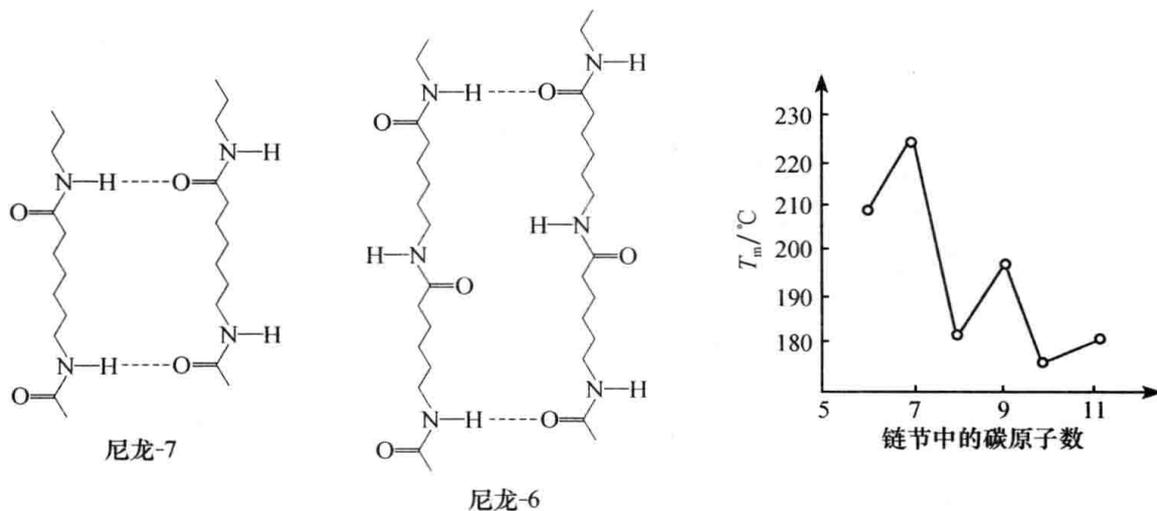


图 7-3 尼龙(聚 ω -氨基酸)的单体单元的碳数与熔点的关系

分子间作用力的强弱可以用内聚能的大小来衡量。内聚能定义为消除 1mol 物质全部分子间作用力时热力学能的增加。对于小分子,它相当于气化热(或升华热),然而高分子不能气化,只能用间接的方法测定。单位体积内的内聚能称为内聚能密度(cohesion energy density, CED),它可用于比较不同种高分子内分子间作用力的大小。从表 7-1 可见,一般来说橡胶的分子间作用力较弱,因为多是非极性或非极性高分子,并且柔性好,所以易变形,富有弹性;合成纤维分子间作用力较强,因为是强极性高分子或分子间形成氢键,所以有较高的力学强度和耐热性,并且分子结构较规整易于结晶和取向,使强度更高;塑料的分子间作用力居中。

表 7-1 一些聚合物的内聚能密度

聚合物	CED/(J/cm ³)	应用类型
聚乙烯	260	塑料*
聚异丁烯	272	橡胶
丁苯橡胶	276	橡胶
聚丁二烯	276	橡胶
天然橡胶	280	橡胶
聚苯乙烯	306	塑料
聚甲基丙烯酸甲酯	347	塑料
聚乙酸乙烯酯	368	塑料
聚氯乙烯	381	塑料
聚对苯二甲酸乙二醇酯	477	纤维
尼龙-66	774	纤维
聚丙烯腈	992	纤维

* 聚乙烯虽然内聚能小,但不能用作橡胶,因为结构对称,极易结晶。

其实,聚合物的分子间作用力更常用另一个物理量——溶度参数(solubility parameter)表示。溶度参数 δ 定义为内聚能密度的平方根,即 $\delta = (\text{CED})^{1/2}$, 单位为 $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。 δ 是一个可以加和的物理量,未知聚合物的 δ 可以用所组成的各基团的贡献值加和进行估算,而混合溶剂或混合聚合物的 δ 也可以按体积分数进行加和计算,公式如下:

$$\delta_{\text{混}} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2 \quad (7-1)$$

式中, $\delta_{\text{混}}$ 、 δ_1 和 δ_2 分别为混合物、组分 1 和组分 2 的溶度参数; ϕ_1 和 ϕ_2 分别为组分 1 和组分 2 的体积分数。

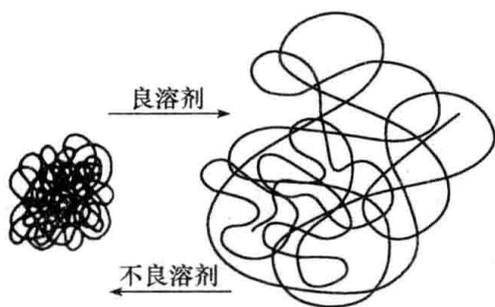


图 7-4 分子链在不同溶剂中的形态

测定 δ 的方法有间接的黏度法和溶胀度法。所谓黏度法,是用一系列不同 δ 的溶剂溶解待测聚合物,分别测定溶液的黏度。当聚合物的 δ 与溶剂的 δ 相等时,分子链在该溶液中充分舒展(图 7-4),黏度最大。因此,黏度最大的溶液,其溶剂的 δ 即可作为待测聚合物的 δ 。所谓溶胀度法,是用交联聚合物在不同 δ 的溶剂中达溶胀平衡后测定溶胀度(溶胀后体积除以溶胀前体积),溶胀度最大的溶剂的 δ 即可作为待测聚合物的 δ 。

例 7-1 为什么相对分子质量为 9.8×10^5 的 PMMA 在氯仿中的 $[\eta]$ (253mL/g) 大于在丙烯腈中的 $[\eta]$ (38mL/g)?

答 因为氯仿是良溶剂,分子链在良溶剂中较舒展,流动阻力较大。

7.1.2 溶剂的选择

“相似相溶”原则(包括极性相似和结构相似)是人们在长期研究小分子物质溶解过程中总结出来的经验规律,在一定程度上也适用于聚合物-溶剂体系。例如,聚苯乙烯是非极性的,可溶于苯、甲苯等非极性溶剂;而聚乙烯醇是极性的,可溶于水和乙醇中。但这一规律比较笼统,有时并不可靠。

聚合物溶剂的选择原则主要可以采用“溶度参数相近相溶”原则。实践证明,非极性的非晶态聚合物与非极性溶剂混合时,当聚合物 δ_2 与溶剂的 δ_1 相近,即 $|\delta_2 - \delta_1| < 2$ 时能够溶解,

否则不溶解。例如,天然橡胶($\delta_2=17.4$)可溶于甲苯($\delta_1=18.2$)和四氯化碳($\delta_1=17.6$),但不溶于乙醇($\delta=26.5$)和甲醇($\delta=30.2$)。这一原则可用热力学解释如下:

溶解自发进行的条件是混合自由能 $\Delta F_m < 0$, 即

$$\Delta F_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (7-2)$$

对于非极性聚合物,一般 $\Delta H_m > 0$ (吸热), 所以只有当 $|\Delta H_m| < T|\Delta S_m|$ 时才能使 $\Delta F_m < 0$ 。因为 $\Delta S_m > 0$, 所以 ΔH_m 越小越好。

$$\Delta H_m = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7-3)$$

也就是 $|\delta_1 - \delta_2|$ 越小越好, 即 δ_1 与 δ_2 越接近越好。

“溶度参数相近相溶”原则适用于混合溶剂。例如,丙酮($\delta=20.0$)和环己烷($\delta=16.7$)都不是聚苯乙烯($\delta=18.6$)的良溶剂,但按体积比 1:1 混合后($\delta_m=18.4$)能与聚苯乙烯很好相溶。

对于非极性的结晶聚合物与非极性溶剂,即使 δ 相近,也必须在接近 T_m 的温度下使结晶熔融后才能溶解,这是因为 δ 的概念中没有考虑熔融热这部分额外的能量。

图 7-5 给出了常见溶剂和聚合物的 $\delta/(J/cm^3)^{1/2}$ 。

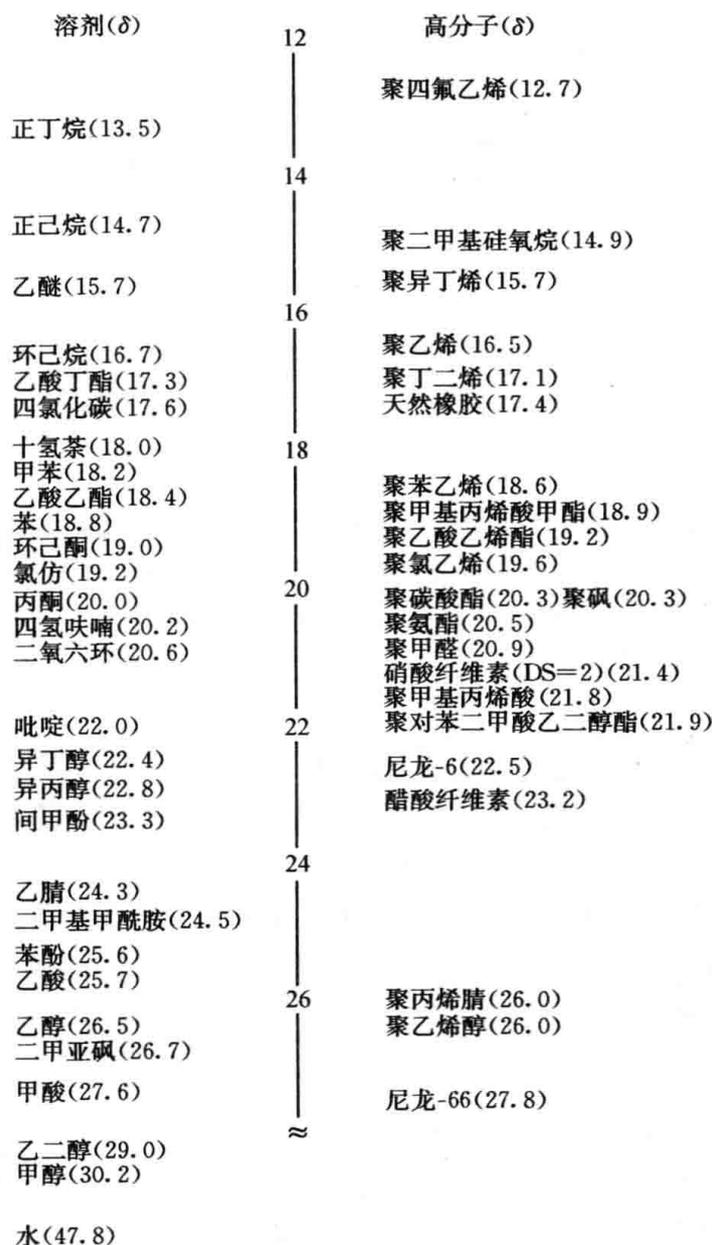


图 7-5 各种溶剂和高分子的溶度参数对应图

知

识

小

溶度参数与黏结强度

要将聚合物黏结起来,人们可能首先想到的是环氧树脂等通用黏结剂。其实有针对性地选择聚合物的良溶剂,通常就能收到很好的黏结效果。例如,尼龙袜子破了,可以剪一块旧料用甲酸补上;聚氯乙烯鞋底的裂缝可以用环己酮粘住;有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)制品断了,可以用氯仿接起来。溶剂越良,黏结效果越好。图 7-6 表明,选择黏结剂时也要考虑黏结剂中高分子成分的 δ 是否与被粘物的 δ 相匹配。要选择 PET($\delta=21.9$)的黏结剂,只有当黏结剂的 δ 接近 $21.9(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 时才有最好的黏结效果(以剥离强度表示)。

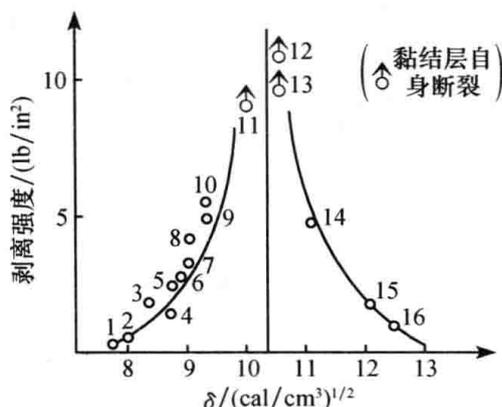


图 7-6 黏结剂的 δ 与剥离强度的关系

图中最佳的黏结剂为 11. 1,4-丁二醇/甲苯二异氰酸酯系;12. 乙酸乙烯酯/马来酸二丁酯系;13. 异氰酸酯/环氧树脂系。图中剥离强度为英制单位, $1\text{lb}/\text{in}^2 = 6.89 \times 10^3 \text{N}/\text{m}^2$; δ 的单位换算为 $1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2} = 0.49(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$
(引自:lyengar Y,Erickson D E. 1967. J Appl Polym Sci, 11: 2311)

建议记住以下常见聚合物的典型溶剂:PE、PP,二甲苯(120℃以上才溶);PVC,环己酮;PS、NR,甲苯;PMMA、PC,氯仿;PAN,二甲基甲酰胺(DMF);尼龙,甲酸;PET,间甲酚、苯酚/四氯化碳(1:1);PVA、PEG、PAA、PAM,水;通用溶剂,四氢呋喃(THF)。

对于极性聚合物,以上规律还要修正才能使用。汉森(Hansen)提出一个“三维溶度参数”的概念,认为溶度参数由色散力、极性力(包括取向力和诱导力)和氢键力三个分量组成,即

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (7-4)$$

式中,下标 d、p 和 h 分别代表色散力、极性力和氢键力组分。对于极性聚合物,不仅要求溶剂的总 δ 相近,而且要求 δ_d 、 δ_p 和 δ_h 也分别相近才能相溶。例如,聚丙烯腈是强极性聚合物,但它不溶于 δ 与其相近的乙醇、乙酸等溶剂中,因为它们极性较弱,而在二甲基甲酰胺、乙腈、二甲亚砜等强极性溶剂中才能溶解。

三维溶度参数可以用一个直角坐标图直观地表示。例如,对于聚苯乙烯($\delta_d=17.6$, $\delta_p=6.1$, $\delta_h=4.1$),发现凡是落在以聚苯乙烯为圆心、半径为 5 的球(称为溶度球)内的溶剂均可以溶解(图 7-7)。聚苯乙烯是较易溶的聚合物,一般聚合物的溶度球半径约为 3.0。

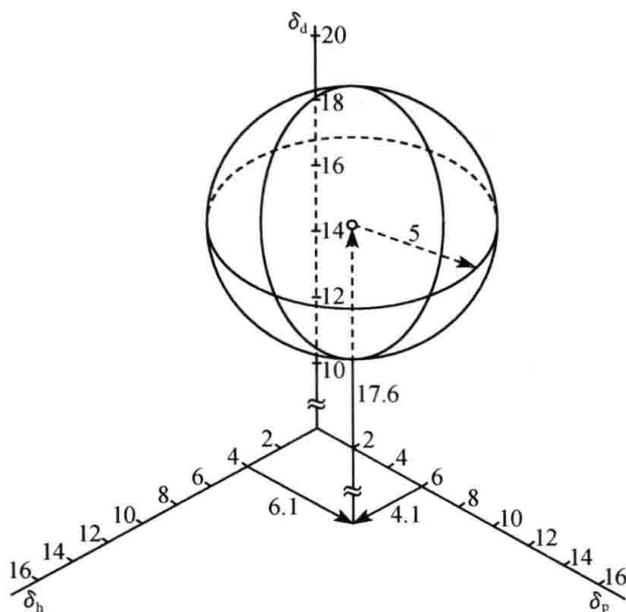


图 7-7 聚苯乙烯的汉森溶度球

7.1.3 高分子溶液的热力学性质

高分子溶液是真溶液,是热力学稳定的体系,但其热力学性质与理想溶液有较大的偏差,这是因为:

(1) 理想溶液的两组分的分子尺寸差不多,混合后体积不变;高分子的体积比溶剂分子大得多,不符合理想溶液的条件。

(2) 理想溶液的分子间能在相同分子及不同分子间均相等,混合后无热量变化;高分子之间、溶剂分子之间以及高分子与溶剂分子之间这三种作用力不可能相等,所以混合热 $\Delta H_m \neq 0$ 。

(3) 高分子溶解时,由聚集态分散到溶液中形成单个分子链,构象数增加,高分子本身的熵值就大为增加,所以混合熵特别大,即 $\Delta S_m > \Delta S_m^i$ 。

弗洛里-哈金斯(Huggins)从“似晶格模型”出发,运用统计热力学的方法推导出高分子溶液的混合熵、混合热、混合自由能和溶剂的化学势的关系式如下:

$$\Delta S_m = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (7-5)$$

$$\Delta H_m = RT \chi_1 n_1 \phi_2 \quad (7-6)$$

$$\Delta F_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2) \quad (7-7)$$

$$\Delta \mu_1 = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \quad (7-8)$$

式中, R 为摩尔气体常量; n_1 和 n_2 分别为溶剂和高分子的物质的量; ϕ_1 和 ϕ_2 分别为溶剂和高分子的体积分数; x 为链段数; χ_1 称为哈金斯相互作用参数,是一个表征溶剂分子与高分子相互作用程度大小的物理量。

$\Delta \mu_1$ 可分解为两项。第一项相当于理想溶液的化学势变化;第二项相当于非理想部分,称为“过量化学势”(又称“超额化学势”),加上标E表示。

$$\Delta \mu_1^E = RT \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2 \quad (7-9)$$

可见 $\chi_1 = 1/2$, 即 $\Delta\mu_1^E = 0$ 时才符合理想溶液的条件, 此时的状态称为 θ 状态。当 $\chi_1 < 1/2$, 即 $\Delta\mu_1^E < 0$, 溶解自发发生。

弗洛里-Krigbaum 提出了稀溶液理论, 以克服由于似晶格模型没有考虑到稀溶液的高分子链段分布不均匀性的问题而带来的偏差。考虑在“链段 i ”内链段的分布符合高斯分布, 每个链段 i 都有一个“排斥体积”。推导出过量函数的表达式为

过量偏摩尔混合热

$$\Delta\bar{H}_1^E \equiv RT\kappa_1\phi_2^2 \quad (7-10)$$

过量偏摩尔混合熵

$$\Delta\bar{S}_1^E \equiv R\psi_1\phi_2^2 \quad (7-11)$$

$$\Delta\mu_1^E = \Delta\bar{H}_1^E - T\Delta\bar{S}_1^E = RT\psi_1\left(\frac{\theta}{T} - 1\right)\phi_2^2 = RT(\kappa_1 - \psi_1)\phi_2^2 \quad (7-12)$$

式中, κ_1 为热参数; ψ_1 为熵参数。

定义

$$\theta \equiv \frac{\Delta\bar{H}_1^E}{\Delta\bar{S}_1^E} = \frac{\kappa_1 T}{\psi_1} \quad (7-13)$$

该参数称为弗洛里温度, 它与 χ_1 相似, 可用于衡量溶剂的溶解行为。

当 $T = \theta$ 时, $\Delta\mu_1^E = 0$, 为 θ 状态(又称无扰状态, 排斥体积等于零, 高分子可以自由贯穿, 热力学性质与理想溶液没有偏差); 当 $T > \theta$ 时, $\Delta\mu_1^E < 0$, 高分子易溶解, 链舒展, 排斥体积增加; 当 $T < \theta$ 时, $\Delta\mu_1^E > 0$, 高分子链收缩, 高分子凝聚, 不溶解。

高分子链由于溶剂化而扩张, 因此还可以用一个参数来表示高分子链扩张的程度, 称其为扩张因子(或溶胀因子) α :

$$\alpha \equiv \left(\frac{\bar{h}^2}{h_0^2}\right)^{1/2} \quad (7-14)$$

式中, \bar{h}_0^2 为在 θ 状态下实测的均方末端距。

弗洛里-Krigbaum 从理论上导出:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_m\psi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)M^{1/2} \quad (7-15)$$

式中, C_m 为常数。 θ 状态下 $\alpha = 1$, 良溶剂中 $\alpha > 1$ 。

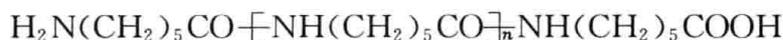
总之, $\Delta\mu_1^E = 0$ 的状态称为 θ 状态, θ 状态下的溶剂为 θ 溶剂, 温度为 θ 温度。 θ 状态必须同时满足溶剂和温度两个条件。在 θ 状态下高分子链不扩张也不紧缩, 链可以相互自由贯穿, 所以又称“无扰状态”(unperturbed state)。

7.1.4 相对分子质量及其分布测定方法

1. 端基分析法

如果线型高分子的化学结构明确, 而且链端带有可以用化学或物理方法分析的基团, 则只要测得一定质量样品中端基的数目, 就可以计算样品的数均相对分子质量。

例如, 尼龙-6 的结构中一头是氨基, 一头是羧基, 因此可以用碱滴定羧基, 也可以用酸滴定氨基:



计算式如下:

$$\bar{M}_n = \frac{m}{n_t} \quad (7-16)$$

式中, m 为试样质量; n_t 为被滴定端基的物质的量。

如果试样中有 x 个端基, 公式成为

$$\bar{M}_n = \frac{m}{n_t/x} \quad (7-17)$$

因此, 对于支化高分子, 如果用其他方法测定了数均相对分子质量, 则可以反过来应用式(7-17)求得支化点的数目(等于 $x-2$, 即扣除 2 个正常的端基)。

端基分析(end-group analysis, EA)是一种绝对方法。它只适用于相对分子质量小于 2×10^4 的聚合物, 因为相对分子质量太大时, 端基数很少, 测定精度变差。

2. 膜渗透压法

如果在溶液与纯溶剂之间有一个半透膜, 膜的孔只允许溶剂分子透过而不许溶质分子透过, 就组成一个最简单的渗透计(图 7-8)。

若开始时两边液面一样高, 溶剂池中的溶剂分子可透过半透膜向溶液扩散, 而溶液池中的溶剂分子也可向溶剂池扩散。但单位时间内向溶液扩散的分子数目比向溶剂扩散的分子数目多, 使溶液稀释, 溶液池液面上升, 两毛细管液柱差所产生的压力就是渗透压 π 。达平衡时, 向两边扩散的溶剂分子数目相等, 渗透压趋于恒定。在一定温度下, 渗透压与溶液浓度 c 和聚合物相对分子质量 \bar{M} 有关, 存在以下关系:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\bar{M}} + A_2 c \right) \quad (7-18)$$

以 π/c 对 c 作图, 可得一直线, 由截距可求 \bar{M} , 由斜率可得 A_2 , A_2 称为第二维里(virial)系数。 A_2 是高分子间以及高分子与溶剂间相互作用大小的一种量度。对于良溶剂, $A_2 > 0$, 此时高分子线团舒展(图 7-4); 对于不良溶剂, $A_2 < 0$, 此时高分子线团紧缩(发生沉淀); $A_2 = 0$ 为临界状态(θ 状态), 此时的溶剂为 θ 溶剂, 温度为 θ 温度。

膜渗透压法(osmometry, Os)是一种绝对方法, 所得相对分子质量是数均相对分子质量:

$$(\pi)_{c \rightarrow 0} = RT \sum \frac{c_i}{M_i} = RTc \frac{\sum \frac{c_i}{M_i}}{\sum c_i} = RTc \frac{\sum N_i}{\sum N_i M_i} = RTc \frac{1}{\bar{M}_n} \quad (7-19)$$

膜渗透压法适用的相对分子质量范围为 $3 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$ 。相对分子质量太低, 则小相对分子质量部分也能穿过半透膜而使结果不准; 相对分子质量太高, 则 π 值减小, 实验精度降低。

虽然传统的渗透压计达到渗透平衡的时间很长(10~20h), 但现代的快速自动平衡渗透压计已解决了这个问题(只需 5~10min)。

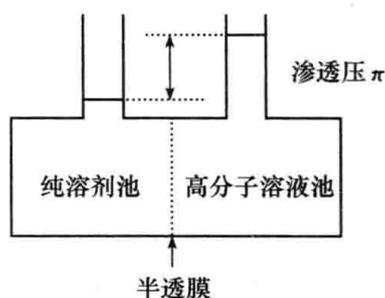


图 7-8 渗透计示意图

例 7-2 在 308K 的 PS-环己烷(θ 溶剂)中, 溶液浓度为 $c = 7.36 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$, 测得其渗透压为 24.3Pa, 求此溶液的 A_2 和 PS 的 \bar{M}_n 。

解 对于 θ 溶剂, $A_2 = 0$ 。 $\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\bar{M}_n}$, 则

$$\bar{M}_n = RTc/\pi = 8.31 \times 308 \times 7.36 \times 10^{-3} \times 10^6 / 24.3 = 7.75 \times 10^5$$

3. 气相渗透法

在一恒温的密闭容器中充满某种溶剂的饱和蒸气,将 1 滴溶液和 1 滴纯溶剂分别悬挂在处于饱和蒸气气氛的两根热电偶的头部(图 7-9)。由于溶液中溶剂的蒸气压较低,因此有溶剂分子从饱和蒸气相凝聚到溶液滴上,并放出凝聚热,使溶液滴的温度升高到 T ,而溶剂滴的温度仍是环境温度 T_0 ,于是两液滴间产生温差 $\Delta T = T - T_0$ 。经过一段时间后 ΔT 不再上升而达到一个相对稳定值,这个状态称为“定态”(图 7-10)。

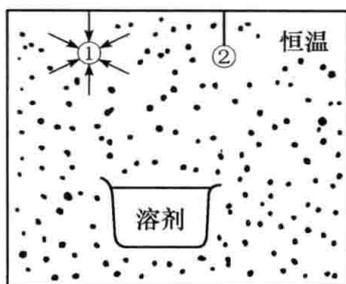


图 7-9 气相渗透法原理示意图

1. 溶液滴; 2. 溶剂滴

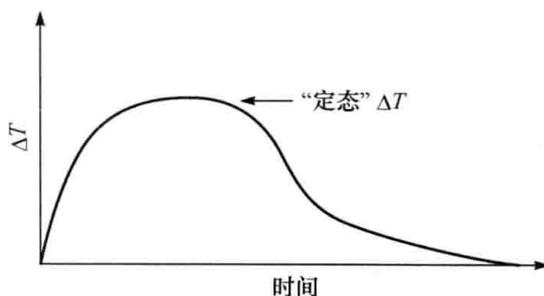


图 7-10 气相渗透法的定态

达定态后 ΔT 与溶液中溶质的摩尔分数成正比:

$$\Delta T = A \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (7-20)$$

式中, A 为常数; n_1 和 n_2 分别为溶剂和溶质的物质的量。

由于对于稀溶液 $n_1 \gg n_2$, 所以

$$\Delta T \approx A \frac{n_2}{n_1} = A \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} = A c \frac{M_1}{M_2} \quad (7-21)$$

式中, M_1 、 M_2 分别为溶剂、溶质的相对分子质量; m_1 、 m_2 分别为溶剂、溶质的质量; c 为溶液的浓度, 单位为 $\text{g}(\text{溶质})/\text{kg}(\text{溶剂})$ 。

由于温差与输出到检测器的电信号 ΔG 成正比, 因此有

$$\Delta G = K \frac{c}{M_2} \quad (7-22)$$

式中, K 为仪器常数, 与仪器、溶剂种类及温度有关, 可以预先通过一个已知相对分子质量的标样(如联苯甲酰 210.22、八乙酰蔗糖 678.6 等)标定。

对于高分子溶液, 必须考虑浓度依赖性:

$$\frac{\Delta G}{c} = K \left(\frac{1}{M} + A_{2v} c \right) \quad (7-23)$$

式中, A_{2v} 为由气相渗透法(vapor phase osmometry, VPO)测得的第二维里系数, 与前述 A_2 有同样物理意义。外推到 $c=0$, 由截距可求 \bar{M} 。

可以证明 VPO 测得的是数均相对分子质量, 测定上限为 2.5×10^4 , 相对分子质量过高时温差太小, 不易测准。因为需要标定 K , 所以本方法是一种相对方法。

4. 光散射法

当光束进入介质时, 除入射光方向外, 其他方向上也能看见光的现象称为光散射(图 7-11)。

光散射是介质内由分子热运动所引起的光学不均匀性产生的。对于纯溶剂来说,是由密度的局部涨落引起的;而对于高分子溶液来说,除密度的局部涨落外,还有浓度的局部涨落(图7-12),因此高分子溶液的散射光强度远比溶剂的散射光强度大得多。散射光强度除与溶剂浓度有关外,还与溶质的相对分子质量有关,相对分子质量越大,散射光强度越大,因此光散射可用来测定相对分子质量。

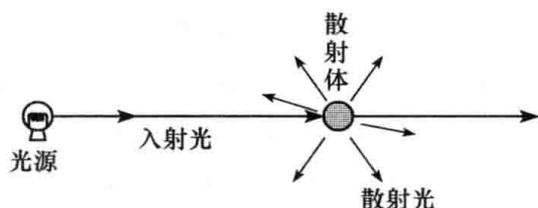


图 7-11 光的散射

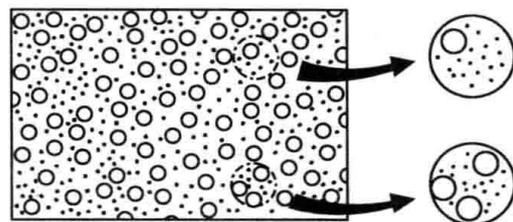


图 7-12 浓度涨落引起的局部不均匀性

对于高分子溶液,利用瑞利(Rayleigh)公式并考虑浓度的影响,其光散射的基本公式为

$$\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{8\pi^2}{9} \frac{\overline{h^2}}{\lambda'^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) + 2A_2c \quad (7-24)$$

式中, θ 为散射角,即入射光与散射光之间的夹角; R_θ 为瑞利比,定义为 $r^2 \frac{I(\theta)}{I_0}$, 其中 r 为检测点到散射体的距离, I_0 为入射光强度, $I(\theta)$ 为散射光强度; c 为溶液的浓度; M 为相对分子质量; $\overline{h^2}$ 为均方末端距; λ' 为空气中光的波长; A_2 为第二维里系数; K 为常数。

由于式中包含两个变量,即 c 和 θ , 只有当 c 和 θ 都外推到零时才能求出相对分子质量,同时还可从曲线斜率求得均方末端距和 A_2 。

齐姆(Zimm)作图法将这种双外推合并展现在一张图上,使结果更清晰(图7-13)。作图时,横坐标取 $\sin^2(\theta/2) + qc$, q 为任意常数。图7-13中取 $q=0.1$, 这样做是为了使实验点在图上分布比较合理,取0.1是因为 $\sin^2(\theta/2)$ 和 c 在数值上相差一个数量级。

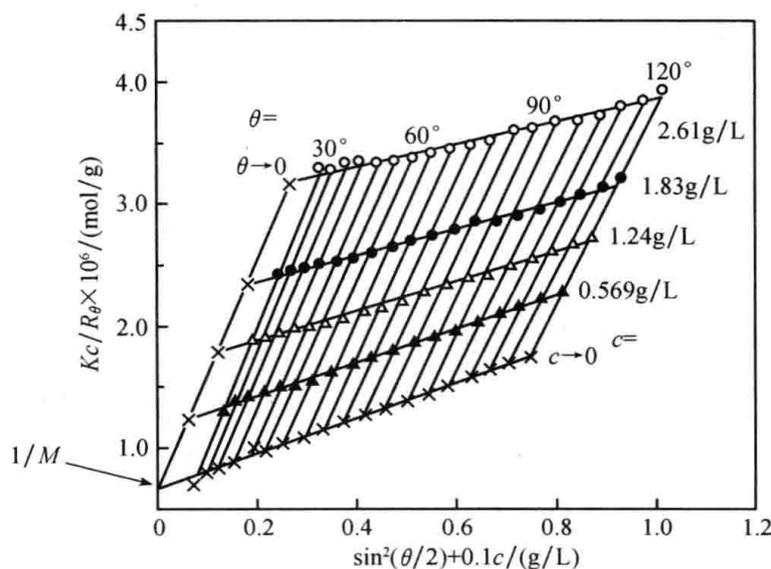


图 7-13 齐姆作图法举例

聚苯乙烯的苯溶液, 35°C , $\lambda=488\text{nm}$

光散射法(light scattering, LS)是绝对方法,相对分子质量测定范围为 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ 。光散射法测得的是重均相对分子质量。以 $\theta=90^\circ$ 为例:

$$\frac{Kc}{R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (7-25)$$

$$(R_{90})_{c \rightarrow 0} = K \sum c_i M_i = Kc \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = Kc \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = Kc \bar{M}_w \quad (7-26)$$

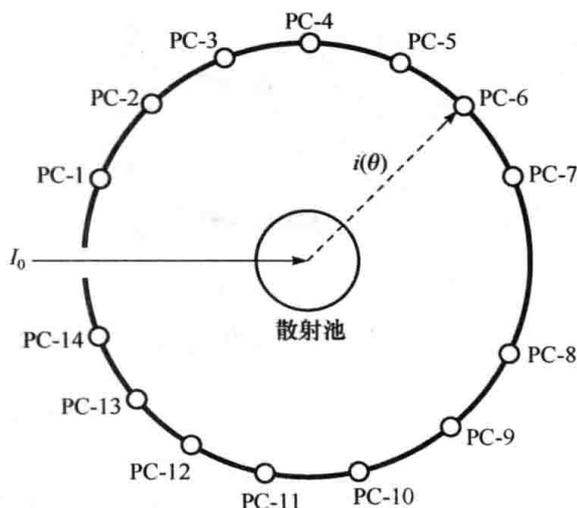


图 7-14 十四角度同时测定的光路示意图

近代发展起来的激光小角光散射仪已经可以做到无需对角度和浓度外推。由于激光的准直性好,可以在非常小的角度上测定,因此不需对角度外推;另一方面,由于激光的高强度,可以用很稀的溶液测定,因此不需对浓度外推。也可采用光学多通道分析器(OMA),同时多角度测定,如图 7-14 显示的 14 个角度同时测定,从而使光散射的测定成为快速且精度很高的方法。

5. 黏度法

黏度法(viscosity method)是目前测定聚合物相对分子质量最常用的方法。原因是设备简单,操作便利,精度较好。

黏度法的测定是用毛细管黏度计进行的,主要有奥氏(Ostwald)黏度计和乌氏(Ubbelohde)黏度计两种(图 7-15)。测定时以纯溶剂的液面流经两条刻度线所需时间为流出时间 t_0 ,以溶液的流出时间为 t 。奥氏黏度计必须固定液体体积(如 10mL),因此每次只能测一个浓度的溶液。而乌氏黏度计多了一根支管,令支管通大气时,液体的流出时间与储液球中液体的体积无关,因此可以在黏度计中将溶液逐渐稀释,测定不同浓度的黏度而不必要更换溶液,所以又称为稀释黏度计。

由于在同一黏度计中黏度正比于流出时间,所以有下列关系式:

相对黏度(relative viscosity)

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (7-27)$$

增比黏度(specific viscosity)

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0)/t_0 \quad (7-28)$$

而高分子溶液的黏度与浓度间的关系为

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (\text{哈金斯式}) \quad (7-29)$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad [\text{克雷默(Kraemer)式}] \quad (7-30)$$

式中, η_{sp}/c 称为比浓黏度(reduced viscosity); $(\ln \eta_r)/c$ 称为比浓对数黏度(inherent viscosity); $[\eta]$ 称为特性黏数(intrinsic viscosity, 旧称特性黏度或极限黏度), 特性黏数是浓度趋于零时的比浓黏度或比浓对数黏度, 即

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = (\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0} \quad (7-31)$$

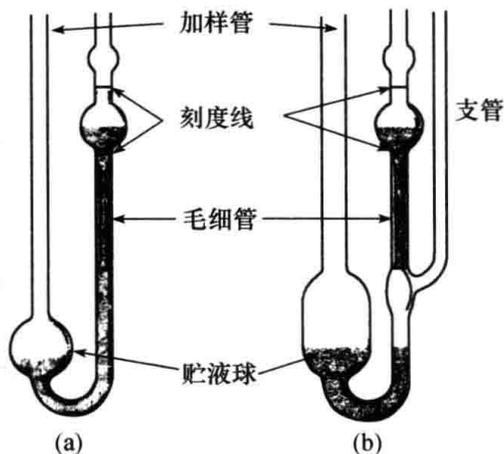


图 7-15 高分子溶液黏度的测定中常用的两种毛细管黏度计
(a) 奥氏黏度计; (b) 乌氏黏度计

这样,只要测得 t_0 和不同浓度溶液的 t ,就可以用外推法求得 $[\eta]$ (图 7-16)。然后利用马克-霍温克(Mark-Houwink)公式或称马克-霍温克-樱田(Sakurada)公式,求得相对分子质量:

$$[\eta] = KM^a \quad (7-32)$$

对于良溶剂, a 值为 $0.5 \sim 0.8$; 对于 θ 溶剂, $a=0.5$; 对于完全刚性的棒状高分子, $a=2$; 对于刚性球, $a=0$ 。式(7-32)的参数 K 和 a 在手册中可以查到,也可以自行订定。方法是先将聚合物分离成相对分子质量较均一的级分,这一过程称为分级(fractionation),如沉淀分级、逐步降温分级等。然后用其他方法测得各级分的相对分子质量,用黏度法测得 $[\eta]$,以 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M$ 作图,应得一条直线,从截距和斜率求得 K 和 a :

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M \quad (7-33)$$

由于 K 和 a 值的订定需靠其他方法配合,所以黏度法只是一种相对方法。黏度法的相对分子质量测定范围为 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ 。黏度法测得的相对分子质量是一种特殊的统计平均值,称为黏均相对分子质量。

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = KM^a \quad (7-34)$$

$$(\eta_{sp})_{c \rightarrow 0} = K \sum c_i M_i^a = Kc \sum \frac{c_i}{c} M_i^a = Kc \frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i} = Kc \bar{M}_v^a \quad (7-35)$$

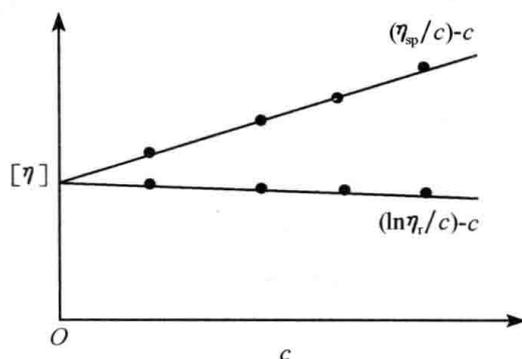


图 7-16 外推法求特性黏度的曲线

知

识

小

刚性最大的高分子——烟草花叶病毒

在所有高分子(包括天然高分子和合成高分子)中,刚性最大的要数人类发现的第一个病毒,即烟草花叶病毒(tobacco mosaic virus, TMV)。

19世纪末,俄国的烟草染上了一种可怕的疾病。烟草的嫩叶抽出不久,上面就出现了一条条黄绿绿的斑纹,接着,叶子卷缩起来,最后完全枯萎、腐烂。这种病称为烟草花叶病。它蔓延很快,使烟草种植者蒙受了巨大的经济损失。人们对这种病束手无策,就连有名的植物学家见了也只能皱起眉头。烟草花叶病是什么原因引起的,在当时还一无所知。

1892年,俄国的伊万诺夫斯基(Ivanowski)发现花叶病烟草的浆液通过细菌过滤器仍然能引起感染,这说明存在两种可能:一种可能是病原体非常微小,能够通过过滤器;另一种可能是细菌本身虽然不能通过过滤器,但是它分泌的毒素溶解在浆液中,也能引起花叶病。为了验证致病“凶手”是不是毒素,他进行了下面的实验:先把得病烟叶的浆液注射进第一株无病烟草的叶子里;等这株烟草得病后,再把它的叶子做成浆液,注射进第二株无病烟草的叶子里;然后,再把第二株的病叶做成浆液,注射给第三株,这样一株一株的接连注射下去。如果花叶病的病原是毒素,那么,注射进第一株烟草的毒素最多,发病也应该最迅速、最严重。随后应该一株比一株慢和轻。可是,实验结果恰

恰相反,得病烟草是一株比一株发病快和重。这就说明病原根本不是什么毒素,而是活的有机体,才可能在烟草中不断繁殖,使毒性越来越强。就这样,他用实验证明了烟草花叶病毒的存在。后来荷兰的一位细菌学家贝叶林克(Beijerinck)给病毒起拉丁名叫“virus”。现在我们知道生物的许多致病元凶是病毒,如流感病毒、艾滋病病毒、SARS病毒、脊髓灰质炎病毒、牛口蹄疫病毒等。

1935年斯坦利(Stanley)首次获得了TMV的结晶,并以该项被誉为病毒学最重要的科学贡献之一的基础研究获得了1964年诺贝尔化学奖。现在,科学家已经用电子显微镜看清了TMV的“面目”(图7-17)。它形似玉米棒,平均长度约为300nm,直径为15nm,相对分子质量高达 4×10^7 。中心是一条RNA螺旋链分子,四周由上千个相同的蛋白质亚基螺旋排列形成圆筒状的外壳,组成中RNA占6%,蛋白质占94%。

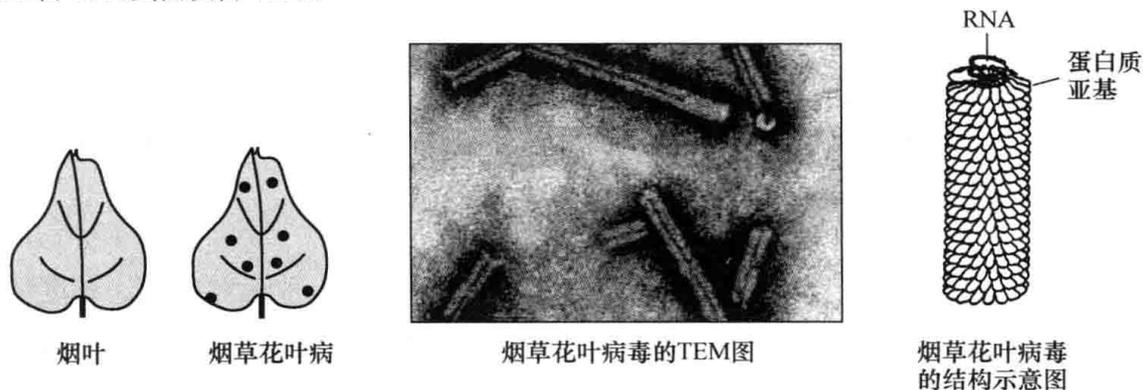


图 7-17 烟草花叶病毒及其结构

马克-霍温克公式中 a 值直接反映高分子的刚性(图 7-18),TMV 的独特结构使其具有极大的刚性($a=2$)。因此,TMV 也是人们认识最早生物高分子液晶,它的螺旋结构使其呈现胆甾相。

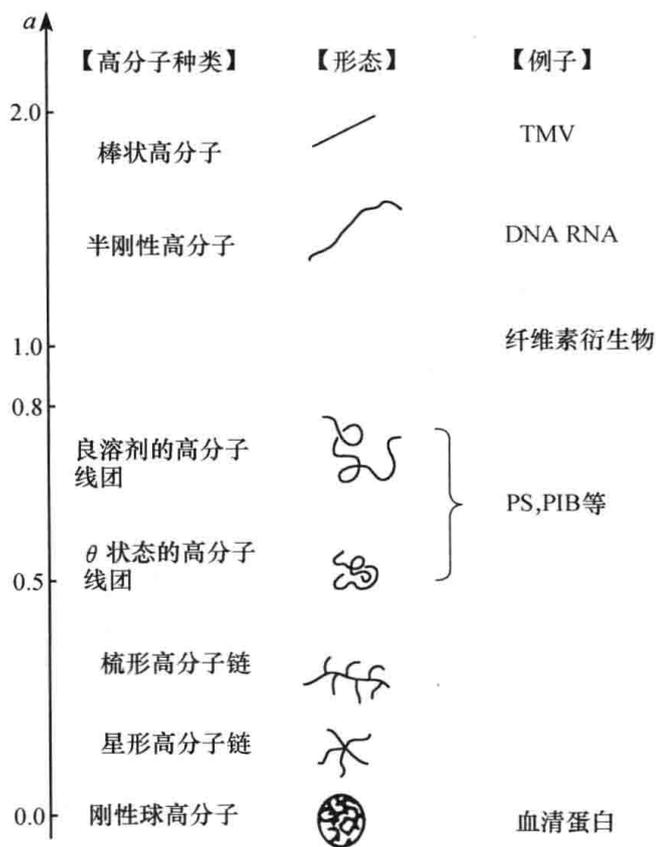


图 7-18 马克-霍温克-樱田公式中 a 值与高分子刚性的关系

(引自:荻野一善,中条利一郎,井上祥平. 1998. 高分子化学基础与应用. 2版. 东京:东京化学同人)

6. 凝胶色谱

凝胶色谱(gel permeation chromatography, GPC)又称体积排除色谱(SEC),是液相色谱的一种,它是利用聚合物溶液通过由特种多孔性填料(称为凝胶)组成的柱子,在柱子上按照分子大小进行分离的方法。由于它可以用来快速测定平均相对分子质量及相对分子质量分布,并可用于制备窄分布的聚合物试样,因此自1964年由穆尔(Moore)首次报道以来,其发展速度超过了其他方法,现已被广泛应用于生产和研究。

GPC的分离机理比较复杂,但一般认为体积排除是其主要原理。当被分析的试样随着淋洗溶剂进入柱子后,溶质分子即向填料内部孔洞扩散。较小的分子除能进入大的孔外,还能进入较小的孔;较大分子则只能进入较大的孔;而比最大的孔还要大的分子就只能留在填料颗粒之间的空隙中。因此,随着溶剂的淋洗,大小不同的分子就得到分离,较大的分子先被淋洗出来,较小的分子较晚被淋洗出来(图7-19)。

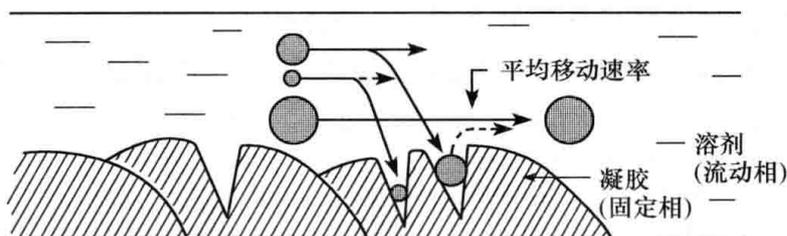


图7-19 GPC的分离原理

1) 校准曲线

典型高分子的GPC谱图是一个宽峰(图7-20),虽然从谱图已能直观地了解相对分子质量分布的某些信息,但要定量地得到相对分子质量及相对分子质量分布的数据,还要做以下处理:

根据GPC分离机理,保留体积(或淋出体积) V_e 与相对分子质量之间存在线性关系

$$\lg M = A - BV_e \quad (7-36)$$

式中, A 和 B 为常数。

首先测定一组相对分子质量不同的单分散或窄分布样品(已用其他方法精确确定了相对分子质量)的GPC谱图(图7-21),然后以 $\lg M$ 对 V_e 作图,得到S形工作曲线(图7-22)。工作曲线中间的直线部分就是校准曲线。

于是高分子的GPC原始谱图(图7-20)的横坐标 V_e 就可以换算成相对分子质量 M 。

2) 普适校准曲线

实际上,大多数聚合物很难获得窄分布标准样品,由容易获得的阴离子聚合的聚苯乙烯($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.1$)测得的校准曲线也不能直接用于其他高分子,因为不同高分子尽管相对分子质量相同,但体积却不一样。因此,必须寻找一个分子结构参数代替相对分子质量,希望用这一参数求出的标定关系对所有高分子普遍适用,称为普适校准。

根据爱因斯坦(Einstein)公式

$$[\eta] = 2.5N_A V_h / M \quad (7-37)$$

得

$$[\eta]M = 2.5N_A V_h \quad (7-38)$$

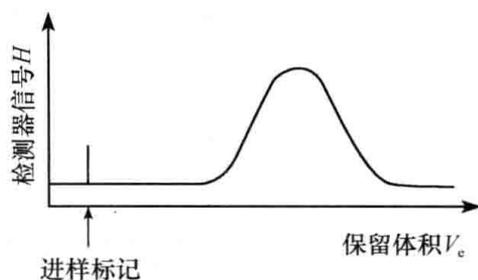


图7-20 典型高分子的GPC谱图

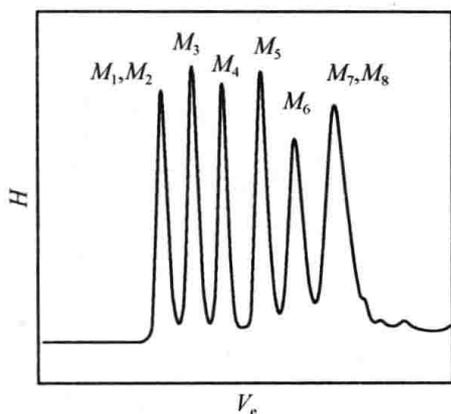


图 7-21 已知相对分子质量的窄分布样品的 GPC 谱图

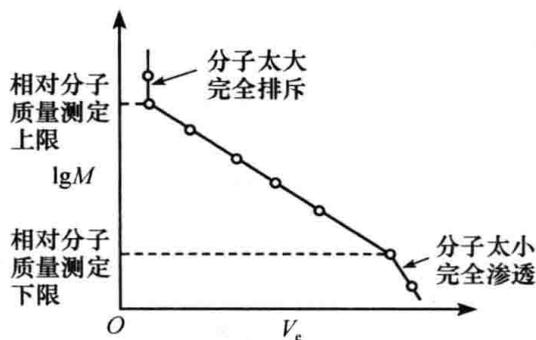


图 7-22 GPC 的校准曲线

式中, $[\eta]$ 为特性黏数; N_A 为阿伏伽德罗常量; V_h 为流体力学体积。

因此, $[\eta]M$ 就具有体积的量纲, 可当作流体力学体积。不同高分子的 $\lg[\eta]M - V_e$ 校准曲线应当相同, 大量实验事实已证明了这一点(图 7-23)。

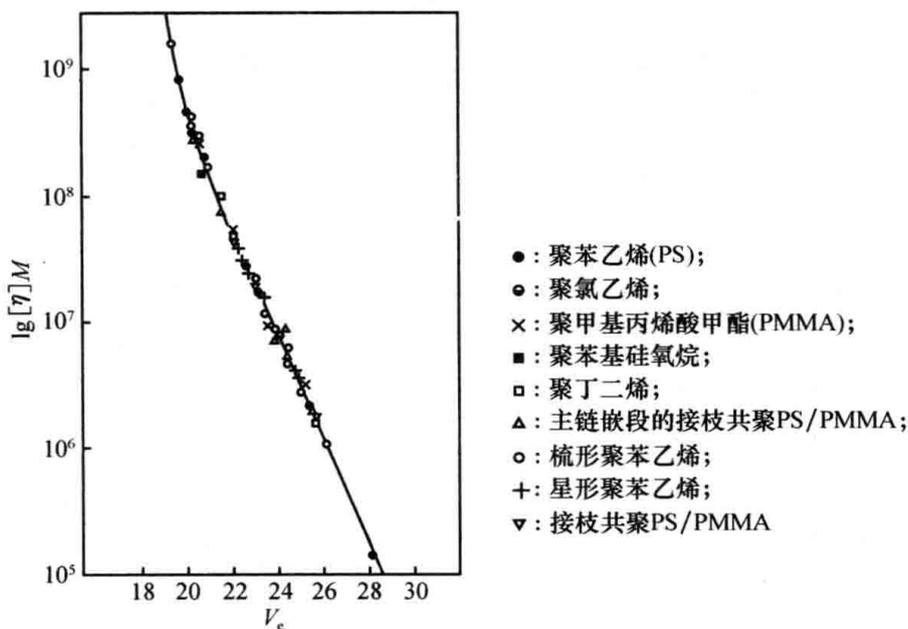


图 7-23 GPC 普适校准曲线

(引自: Grubisic Z, Rempp P, Benoit H. 1967. J Polym Sci, B5:757)

若已知一种聚合物的 M , 只需简单计算, 就能得到同一保留体积的另一种聚合物的 M :

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \quad (7-39)$$

根据马克-霍温克公式有

$$[\eta]_1 = K_1 M_1^{a_1} \quad [\eta]_2 = K_2 M_2^{a_2}$$

式中, K, a 对每一特定高分子-溶剂体系是常数。将上两式代入式(7-39), 并整理后得

$$\lg M_2 = \frac{1+a_1}{1+a_2} \lg M_1 + \frac{1}{1+a_2} \lg \frac{K_1}{K_2} \quad (7-40)$$

3) 平均相对分子质量

(1) 定义法: 将谱峰下的 V_e 分成若干等分(图 7-24), 归一化处理, 则各点的质量分数

$W_i = H_i / \sum H_i$ 。根据相对分子质量的定义,有

数均相对分子质量

$$\bar{M}_n = \left(\sum \frac{W_i}{M_i} \right)^{-1} = \sum H_i / \sum \frac{H_i}{M_i} \quad (7-41)$$

重均相对分子质量

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i} \quad (7-42)$$

(2) 函数适应法:许多聚合物的 GPC 谱图是对称的(图 7-25),近似于高斯分布,可以用正态分布函数处理,由以下公式计算相对分子质量:

$$\bar{M}_n = M_p \exp(-\sigma^2 B^2 / 2) \quad (7-43)$$

$$\bar{M}_w = M_p \exp(\sigma^2 B^2 / 2) \quad (7-44)$$

式中, M_p 为峰值相对分子质量,从图中 V_p 通过校准曲线求得; σ 为校准偏差,等于峰宽 W 的四分之一; B 为校准曲线的斜率。

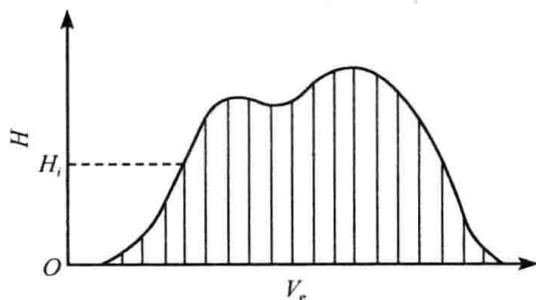


图 7-24 对 GPC 谱图归一化处理时的分割

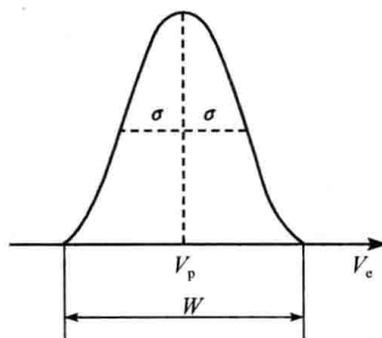


图 7-25 按正态分布函数处理的 GPC 谱图

此法与谱线的高度无关,因此不必将 GPC 谱图归一化。此法虽然简便,但只适用于对称谱图,不对称谱图仍只能用定义法。

例 7-3 聚砜以二氯乙烷为溶剂,在 25°C 用 GPC 测定得 $\lg M = 7.803 - 0.134V_e$ 。不考虑加宽效应,计算试样的 \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 和 d 。

V_e	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
H_i	0	8	93	235	425	535	550	480	325	150	38	0

解

V_e	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
$M_i \times 10^{-5}$	1.71	1.33	0.975	0.716	0.526	0.386	0.284	0.208	0.153	0.112

$$\bar{M}_w = \frac{\sum H_i M_i}{\sum H_i} = 4.92 \times 10^4 \quad \bar{M}_n = \frac{\sum H_i}{\sum H_i / M_i} = 3.58 \times 10^4 \quad d = 1.37$$

4) 加宽效应的改正

对于单分散样品, GPC 谱图理应是一条谱线, 但实际上却是一个窄峰。峰加宽效应来源于多流路效应、纵向分子扩散、高分子在凝胶孔洞中的扩散, 以及凝胶对试样的吸附作用。加宽效应使高分子的 GPC 谱图比实际的相对分子质量分布宽。

一种简单的改正方法是把相对分子质量计算值进行数值上的修正, 即

$$\bar{M}_n = \bar{M}_n^* G \quad (7-45)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\bar{M}_w^*}{G} \quad (7-46)$$

式中, \bar{M}_n^* 、 \bar{M}_w^* 为改正前的表观值; G 为改正因子, $G = \exp(\sigma_0^2 B^2 / 2)$, 其中 σ_0 为用小分子化合物(常用亚甲基蓝等)测定得到的校准偏差, B 的定义同前。

7.2 聚合物的热性质

小分子的热运动方式有振动/转动和平动, 是整个分子链的运动, 称为布朗运动。高分子的热运动除上述分子运动方式外, 分子链中的一部分(如链段、链节、支链和侧基等)也存在相应的各种运动(称为微布朗运动), 所以高分子的热性质也比小分子复杂得多。在分子的各种运动单元中, 链段的运动最重要, 高分子材料的许多特性都与链段的运动有直接关系。

高分子的热运动有以下特点:

(1) 分子运动是一个松弛(relaxation)过程。在一定的外力和温度条件下, 聚合物从一种平衡状态通过分子热运动达到新的平衡状态过程中, 需要克服运动时运动单元所受到的大的内摩擦力, 这个克服内摩擦力的过程称为松弛过程。松弛过程是一个缓慢过程。

(2) 分子运动与温度有关。温度升高增加能量, 同时使聚合物体积膨胀, 扩大运动空间。

7.2.1 形变-温度曲线

在一定负荷和等速升温下, 聚合物形变的大小与温度的关系曲线称为形变-温度曲线, 又称温度-形变曲线或热机械曲线(thermomechanical curve)。实验仪器是热力学分析仪(thermomechanometry analysis, TMA), 如图 7-26 所示。根据试样的形状、状态(纤维、薄膜、片状或块状)选择适当的测定方式。例如, 对块状、片状等固体试样, 选针入法(图 7-26)或压缩法; 对纤维或薄膜, 选拉伸法。

线型非晶态聚合物的形变-温度曲线上有三种不同的力学状态和两个热转变区(图 7-27)。下面分别介绍它们的宏观力学性质和分子运动机理。

(1) 玻璃态(glass state): 在较低温度下, 分子热运动的能量低, 不足以克服主链内旋转的势垒, 链段处于被“冻结”的状态, 只有侧基、链节、短支链等小运动单元的局部振动以及键长、键角的变化。因此, 聚合物的力学性质和小分子玻璃差不多, 受力后形变很小(0.01%~0.1%), 而且遵循胡克定律(Hooke law), 外力除去后立即回复, 这种形变称为普弹形变。

(2) 玻璃化转变(glass transition)区: 这是一个对温度十分敏感的区域, 在3~5°C几乎所有物理性质(如膨胀系数、比热容、比体积、模量、介电常数、折射率等)都发生突变。从分子运动机理看, 在此温度链段已开始“解冻”, 即链段克服内旋转势垒而运动, 使分子形态不断改变, 即构象发生改变。链分子可以在外力作用下伸展或卷曲, 因此形变增加。这个转变温度称为玻璃化(转变)温度, 记作 T_g 。严格来说, T_g 是一个温度范围。

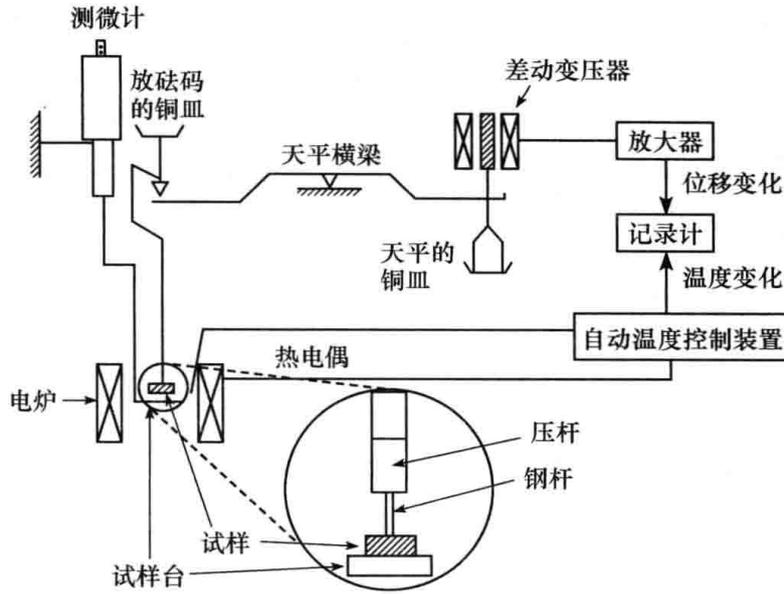


图 7-26 TMA 装置示意图

(3) 高弹态 (rubbery state): 此时, 热运动的能量足以使链段运动, 但还不足以使整个分子链产生位移。这种状态下的聚合物受较小的力就可以发生很大的形变 (100%~1000%), 外力除去后形变可以完全恢复, 所以称为高弹形变。高弹态是高分子特有的力学状态。高弹态在曲线上是一个平台, 这是由于链段运动随升温而加剧能给出较大形变, 另一方面弹性恢复力随升温而增加更能抵抗形变, 这两个因素相互抵消的结果。

(4) 黏弹转变 (viscoelastic transition) 区: 温度进一步升高, 链段的热运动逐渐加剧, 链段沿作用力方向能协同运动, 不仅使分子链的形态改变而且导致大分子的重心发生相对位移。聚合物开始呈现流动性, 形变迅速增加。此转变温度称为流动温度, 记作 T_f 。

(5) 黏流态 (viscous flow state, 即液态): 温度高于 T_f 以后, 由于链段发生剧烈运动, 整个分子重心发生相对位移, 即产生不可逆变形。聚合物呈现黏性液体状, 因此称为黏流态。

如果高分子有交联, 低交联度时 (如硫化橡胶) 观察到 T_g 但没有 T_f , 即不发生黏流; 高交联度时 (如酚醛树脂等热固性塑料) 连 T_g 也不出现。

结晶聚合物的形变-温度曲线与非晶聚合物有很大不同。当结晶度小于 40% 时, 还能观察到 T_g ; 当结晶度大于 40% 时, T_g 不明显或观察不到。从 T_g 到 T_m 这一段温区内不是高弹态, 因为结晶使弹性变差, 性状很像皮革, 所以称为皮革态。另一方面, 对于一般的相对分子质量, 曲线在 T_m 有一个突变; 对于相对分子质量很高的样品, 温度高于 T_m 还不能发生黏流, 在更高的温度出现 T_f 之后才会流动。

形变-温度曲线也常用另一种形式表示, 即模量-温度曲线。因为模量 E 、形变 ϵ 和应力 σ 遵循胡克定律 $\sigma = E\epsilon$, 所以在一定应力下, 模量与形变是倒数关系, 随着温度升高模量变小。

如果用动态热力学分析仪 (dynamic thermomechanometry analysis, DMA) 在交变应力下测定聚合物模量随温度的变化, 能灵敏地检测到玻璃态下比链段小的结构单元 (如侧基、支链和

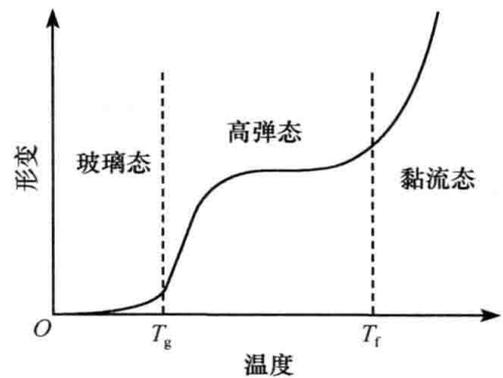


图 7-27 线型非晶态聚合物的形变-温度曲线

个别链节等)从冻结到运动的过程,称为多重转变(图7-28)。DMA 除反映 $E-T$ 关系外,还检测损耗角正切(力学内耗) δ 与 T 的关系。前者表现为台阶状,后者表现为峰形,对于各个转变它们应互相对应。因为对于非晶或结晶高分子, T_g 或 T_m 分别称为主转变、 α 转变或主松弛,则这些小尺寸运动单元的转变称为次级转变(secondary transition)或次级松弛(secondary relaxation),从温度由高到低依次命名为 β 转变、 γ 转变和 δ 转变等(不考虑机理)。用 TMA 则难以观察到次级转变。

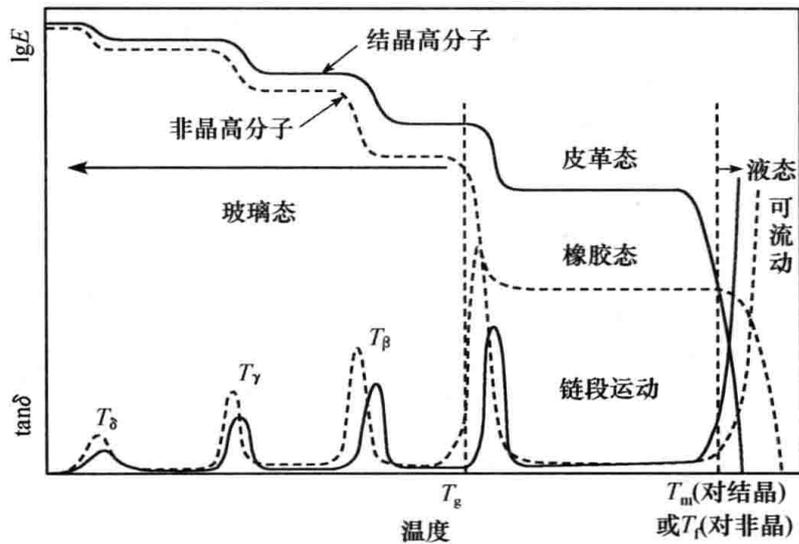
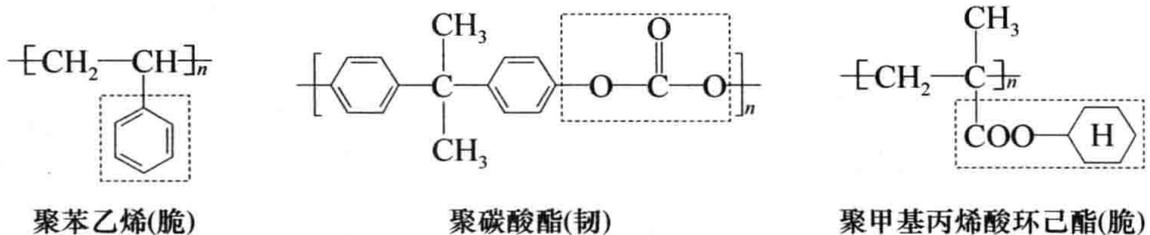


图 7-28 结晶高分子和非晶高分子的 $E-T$ 曲线与 $\tan\delta-T$ 曲线的典型例子

次级转变中最重要的是 β 转变,它对应仅次于链段的最大运动单元的运动,如聚苯乙烯的 β 转变是苯基的内旋转。 β 转变温度有时相应于脆化温度 T_b ,如果 T_β 或 T_b 高于室温,则材料在室温下是脆性的,反之亦然。例如,聚苯乙烯($T_\beta = 50^\circ\text{C}$)是很脆的,而聚碳酸酯($T_\beta = -100^\circ\text{C}$)在室温下是韧的。但 β 转变使玻璃态聚合物表现韧性还有一个条件,即 β 转变必须起源于主链的运动。聚甲基丙烯酸环己酯的 T_β 虽然也低于室温,但 β 转变起源于侧基,所以仍表现室温脆性。以下是提及的三种聚合物的结构式,式中虚线内为与 β 转变相应的运动基团。



7.2.2 玻璃化转变

T_g 是链段运动开始发生(或冻结)的温度。对于塑料来说, T_g 是使用的最高温度;对于橡胶来说, T_g 是使用的最低温度。因此,测量和研究 T_g 有十分重要的意义。

1. T_g 的测定和自由体积理论

凡是在玻璃化转变过程中有突变的物理性质(如比体积、膨胀率、比热容、热导率、折射率等),都可以用于测定 T_g 。目前除前述的形变-温度曲线法和动态热力分析外,最常用的是膨胀计法(dilatometry)和 DSC 法。

1) 膨胀计法

用膨胀计(dilatometer)可以检测聚合物的比体积(单位质量的体积)随温度的变化。在膨胀计(图 7-29)中装入一定量的试样,然后抽真空,在负压下充入汞。将此装置放入恒温油浴中,等速升温或降温(通常为 $1\sim 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$),记录毛细管中汞柱的液面高度,曲线的转折处即是 T_g (图 7-30)。

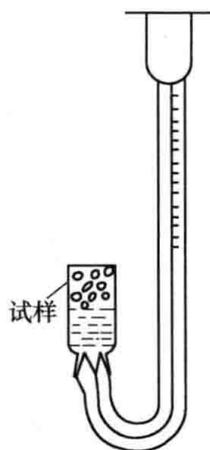


图 7-29 膨胀计示意图

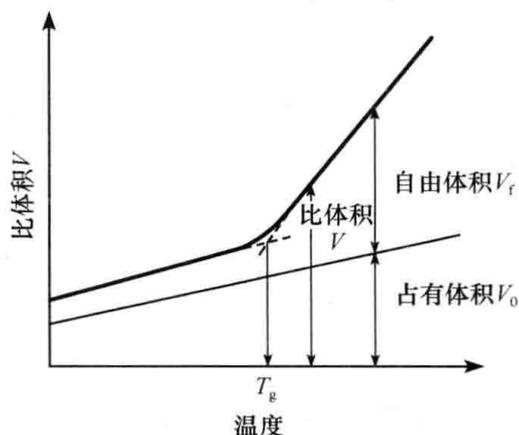


图 7-30 典型的比体积-温度曲线

在膨胀计测定时,如果降温速度放慢,观察到转折点向低温移动;如果降温速度极慢(如 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{天}$),将完全没有转折发生。 T_g 强烈地依赖于测定方法和测定条件,不同方法和条件得到的测定值很不相同,而且转变的温度范围很宽。显然 T_g 不是热力学相转变温度,因为相变温度不会随测定速率改变而改变。

T_g 实际上只是高分子链段运动的松弛过程。福克斯(Fox)和弗洛里提出的自由体积理论认为,在非晶高分子中分子排列不紧密,分子间有较大空隙,称为自由体积(free volume)。自由体积提供了链段活动的空间,链段通过转动和位移而调整构象(图 7-31)。

在 T_g 以下,链段运动被冻结,自由体积 V_f 也处于冻结状态,其“空隙”的尺寸和分布基本上保持固定。 T_g 为自由体积降至最低值的临界温度,在此温度以下,自由体积提供的空间已不足以使聚合物分子链发生构象调整。随着温度升高,玻璃态聚合物的体积膨胀只是由于分子振幅、键长、键角等的变化,即分子占有体积 V_0 的膨胀(正常的“热胀冷缩”)。而在 T_g 以上,自由体积开始膨胀,为链段运动提供了空间保证,链段由冻结状态进入运动状态。随着温度升高,聚合物的体积膨胀除分子占有体积的膨胀外,还有自由体积的膨胀,体积随温度的变化率比 T_g 以下的大(图 7-30)。因此,聚合物的比体积-温度曲线在 T_g 时发生转折。

实验表明,对于不同的聚合物,玻璃态时的自由体积分数为常数,都等于 2.5%。

2) DSC 法

聚合物在进行玻璃化转变时,虽然没有放热或吸热效应,但比热容有突变,因此在 DSC 曲线上表现为基线向吸热方向偏移,出现了一个台阶,图 7-32 是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 DSC 曲线。

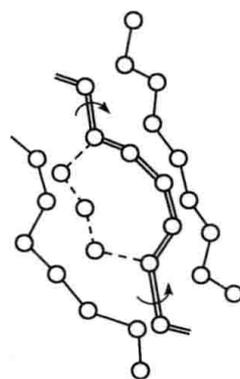


图 7-31 链段通过自由体积调整构象的示意图

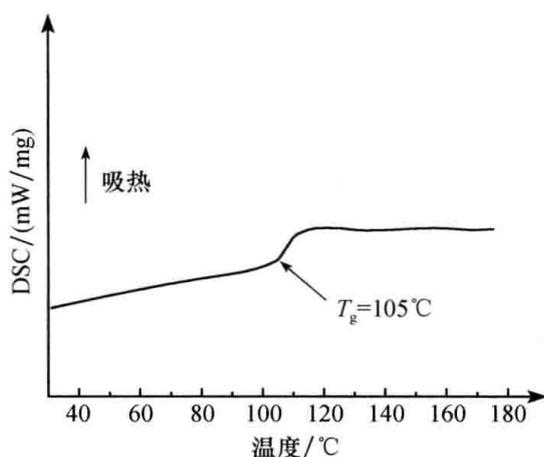


图 7-32 PMMA 的 DSC 曲线

2. 影响 T_g 的因素

1) 化学结构

由于 T_g 是链段从冻结到运动的转变温度,而链段运动是通过主链的单键内旋转实现的,因此凡是能影响高分子链柔性的结构因素都对 T_g 有影响。总之,柔顺性越好, T_g 越低。第 6 章已详细讨论了链柔顺性的结构影响因素,所以这里只是从结构因素出发,在表 7-2 中分组列出聚合物的 T_g 值,读者在比较分析中得到自己的结论。熔点数值也一并列入以便对照。

表 7-2 高分子的玻璃化温度与熔点

聚合物	重复单元的结构	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯(HDPE)	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	-68	137
(LDPE)		-80	105
聚丙烯(全同)	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	-8	167
顺-1,4-聚丁二烯	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	-102	1
顺-1,4-聚异戊二烯	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	-73	28
聚苯乙烯	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	100	—
聚甲基丙烯酸甲酯	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	105	—
聚乙酸乙烯酯	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	29	—
聚丙烯腈(间同)	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	104	317

续表

聚合物	重复单元的结构	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
聚氯乙烯	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	81	310
聚偏二氯乙烯	$\left[\text{CH}_2 - \text{CCl}_2 \right]_n$	-17	190
聚四氟乙烯	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	-113(127)	327(346)
聚甲醛	$\left[\text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$	-68	180
聚二甲基硅氧烷	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	-127	-40
聚对苯二甲酸乙二醇酯	$\left[\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	69	280
尼龙-66	$\left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	50	265
聚碳酸酯	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	150	220
芳香尼龙	$\left[\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	345(520)	497(600)
聚酰亚胺	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	345(410)	—

2) 相对分子质量

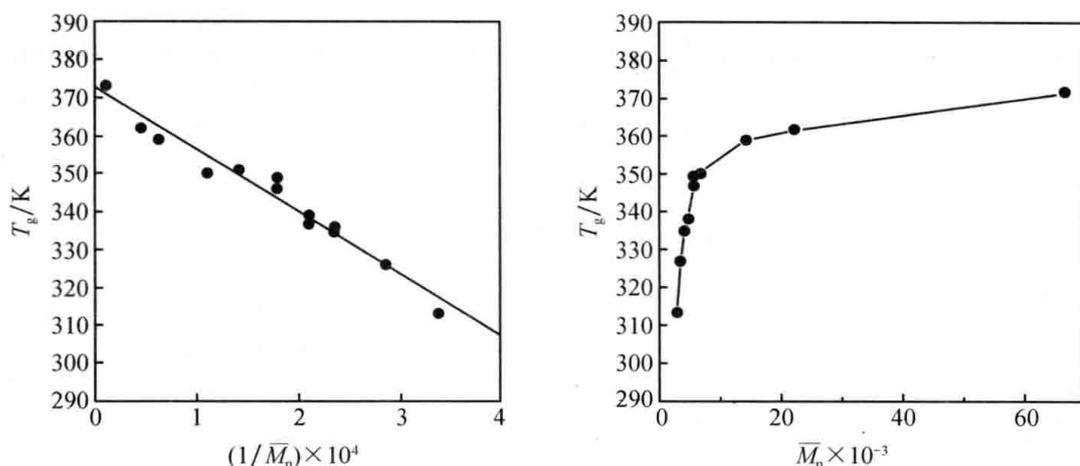
相对分子质量对 T_g 的影响主要是链端的影响。处于链末端的链段比中间的链段受到牵制要小些,因此有比较剧烈的运动。相对分子质量增加意味着链端浓度减少,从而预期 T_g 增加。根据自由体积的概念可以导出 T_g 与 \bar{M}_n 的关系如下:

$$T_g = T_g^\infty - K/\bar{M}_n \quad (7-47)$$

链端浓度与数均相对分子质量成反比, T_g 与 \bar{M}_n^{-1} 有线性关系(图 7-33)。实际上当相对分子质量超过某一临界值后,链端的比例可以忽略不计, T_g 与 \bar{M}_n 的关系不大。常用聚合物的相对分子质量比上述临界值大得多,所以相对分子质量对 T_g 基本上没有影响。

3) 共聚、共混与增塑

共聚(二元共聚物):无规共聚物的 T_g 通常介于共聚单体各自均聚物的 T_g 之间,并可通过


 图 7-33 聚苯乙烯的 T_g 与相对分子质量的关系

共聚物组成连续改变共聚物的 T_g 。

嵌段共聚物和接枝共聚物:若两组分相容,只表现出一个 T_g ;若两组分不相容,表现两个 T_g 。

共混:两组分相容的均相体系只有一个 T_g ,介于两组分 T_g 之间;两组分不相容时出现相分离,具有两个 T_g ,其值分别接近两组分的 T_g ;两组分部分相容,相容性越好,共混物的两个 T_g 越接近。

增塑:聚合物的 T_g 可加入适宜的增塑剂降低。

4) 外界条件

聚合物的玻璃化转变是一个松弛过程,与过程相关,因此升温或冷却速度、外力的大小及作用时间的长短对 T_g 都有影响。测定 T_g 时升温或降温速度慢, T_g 偏低;外力作用速度快, T_g 高;单向外力可促使链段运动,使 T_g 降低,外力越大, T_g 降低越明显。

3. 聚合物的耐热性

聚合物保持其外形和固有的力学性质的最低温度用来表征聚合物的耐热性,它相当于聚合物的 T_g (对于非晶态)、 T_m (对于晶态)或分解温度(decomposition temperature) T_d (对于交联聚合物)。对于塑料和纤维,马克从聚合物的结构出发,提出提高聚合物耐热性的三个途径:

- (1) 增加链刚性,如在分子链中引入环状结构、庞大的侧基、大共轭体系等。
- (2) 增加分子间的作用力,如引入强极性基团、能形成氢键的基团或交联。
- (3) 结晶,如增加链的规整性和分子间作用力来提高结晶性。

对于橡胶, T_g 是使用温度下限, T_d 是使用温度上限,因此有以下两个方面:

(1) 提高耐热性。由于橡胶主链结构上往往含有大量双键,在高温下易氧化裂解或交联,因此不耐热。改变主链结构使其不含或只含少数双键,如乙丙橡胶、丁基橡胶或硅橡胶等均有较好的耐热性。交联键 C—C 或 C—O 比含硫的交联键耐热性更好。

(2) 提高耐寒性。利用共聚、增塑等方法降低 T_g ,能改善耐寒性。

7.2.3 高弹态

非晶态聚合物在 T_g 和 T_f 之间所处的物理状态称为高弹态。橡胶在室温下就处于高弹态。高弹态是基于链段运动而特有的力学状态。高弹态的主要特点是:

(1) 弹性模量很小,即在不大的外力下可以发生很大的形变。表 7-3 比较了钢和橡胶的弹性模量和形变量。

表 7-3 材料的弹性模量和形变量

材 料	弹性模量/MPa	形变量
钢	2×10^5	<1%
橡胶	0.2~8.0	100%~1000%

(2) 形变时有热效应。橡胶拉伸时放热,回缩时吸热,这种现象称为高夫-焦耳(Gough-Joule)效应。而普通固体材料与此相反,并且热效应极小。

(3) 高弹态具有可恢复的弹性的本质是“熵弹性”。形变时橡胶分子链由卷曲到伸展,分子成为更有序的排列甚至结晶,熵值(混乱度)由大变小,这一变化的终态是不稳定的,一旦放松外力,橡胶分子受到弹性回缩力,有自发恢复到初态的倾向。橡胶的弹性回缩力可以想象为抓住一条蛇的头和尾并把它拉直时所感到的那样一股回缩力。所以高弹形变是可以回复的,橡胶被拉伸和回复的整个过程都是熵变起作用,热力学能几乎不变。

7.2.4 流动温度和黏流态

热塑性塑料和橡胶的成型以及合成纤维的熔融纺丝都是在聚合物的黏流态下进行的。因此,研究聚合物的流动温度和黏流特性对于聚合物的加工成型是非常重要的。

1. 流动温度

聚合物的流动温度 T_f 大多在 300°C 以下,比金属和其他无机材料低得多,这给加工成型带来了很大方便,也是高分子材料得以广泛应用的一个重要原因。

T_f 是加工的最低温度,实际上为了提高流动性和减少弹性形变,通常加工温度比 T_f 高,但小于分解温度 T_d (表 7-4)。随着链刚性和分子间作用力的增加, T_f 提高。对于聚氯乙烯,流动温度甚至高于分解温度,因此只有加入增塑剂以降低 T_f ,同时加入热稳定剂以提高 T_d 后才能加工成型。

表 7-4 几种聚合物的 T_f 、 T_d 和注射成型温度

聚合物	T_f (或 T_m)/ $^\circ\text{C}$	注射成型温度/ $^\circ\text{C}$	T_d / $^\circ\text{C}$
HDPE	100~130	170~200	>300
PVC	165~190	170~190	140
PC	220~230	240~285	300~310
PPO	300	260~300	>350

T_f 是整个高分子链开始运动的温度。虽然在黏流态高分子链的运动是通过链段相继跃迁实现的,但毕竟分子链重心发生了位移,因此 T_f 受到相对分子质量影响很大,相对分子质量越大,分子的位移运动越不容易, T_f 越高,不存在临界相对分子质量。由于相对分子质量分布的多分散性,所以聚合物通常没有明确的 T_f 值,而是一个较宽的温度区域。这也是为什么在形变-温度曲线上 T_f 的转折不如 T_g 清晰的原因。

2. 黏流态

聚合物熔体的黏度一般都比较大,然而加工时总是希望黏度较低好,所以常要解决降低体系黏度的问题。

1) 影响熔体黏度的因素

熔体黏度 η 受温度的影响很大,温度越高,黏度越低,遵循阿伦尼乌斯方程:

$$\eta = Ae^{\Delta E/RT} \quad (7-48)$$

式中, ΔE 为流动活化能; A 为常数。对于柔性好的聚合物(如聚乙烯), ΔE 较小, 黏度对温度的敏感性差, 温度每升高 100°C , η 也降低不到一个数量级, 不宜用升高温度的方法改善流动性能。相反, 对于刚性较大的聚合物(如聚碳酸酯), ΔE 大, 温度升高 50°C , η 就降低一个数量级, 从而大大有利于加工(图 7-34)。

另一方面, η 还受剪切速率的影响, 剪切速率的增加使分子取向程度增加, 从而黏度降低。柔性链由于通过链段运动更容易取向, 所以剪切速率的影响较大, 而对刚性链的影响较小, 所以柔性链可以通过加大剪切速率的方法改进加工性能(图 7-35)。

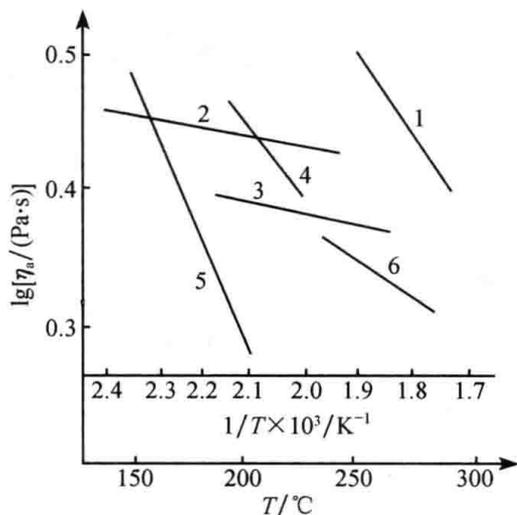


图 7-34 几种聚合物熔体黏度和温度的关系
1. 聚碳酸酯; 2. 聚乙烯; 3. 聚甲醛;
4. 聚甲基丙烯酸甲酯; 5. 醋酸纤维素; 6. 尼龙

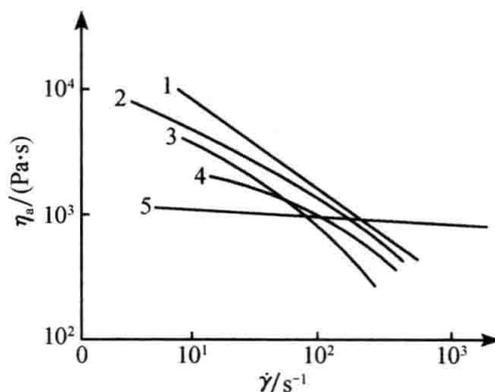


图 7-35 剪切速率对聚合物熔体黏度的影响
1. 氯化聚酯; 2. 聚乙烯; 3. 聚苯乙烯;
4. 醋酸纤维素; 5. 聚碳酸酯

如果温度未达到 T_f , 则聚合物本体黏度不符合阿伦尼乌斯方程, 此时计算改用 WLF 方程

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (7-49)$$

适用范围为 $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ 。对于大多数聚合物, $\eta(T_g) = 10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$, 从而通过式(7-49)可以计算其他温度下的黏度。

例 7-4 已知聚乙烯的流动活化能为 23.3kJ/mol (单元)。在什么温度下, 其黏度为 166.7°C 时黏度的一半?

解 $\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{e^{E_\eta/RT_2}}{e^{E_\eta/RT_1}} = \exp\left[\frac{E_\eta}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$, $\ln \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{E_\eta}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$, 则

$$\frac{1}{T_2} = \frac{8.314}{23.3 \times 10^3} \times (-0.693) + \frac{1}{166.7 + 273} \quad T_2 = 493.4 \text{K} = 220.4^\circ\text{C}$$

[注: $\ln(1/2) = -0.693$]

例 7-5 若一种聚苯乙烯试样在 160°C 时的零剪切黏度为 $1000 \text{Pa} \cdot \text{s}$, $T_g = 100^\circ\text{C}$, 试估算它在 120°C 时的零剪切黏度。

解

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

$$\lg \frac{1000}{\eta(T_g)} = \frac{-17.44 \times (160 - 100)}{51.6 + (160 - 100)} \quad \eta(T_g) = 2.38 \times 10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$$

$$\lg \frac{\eta(120)}{2.38 \times 10^{12}} = \frac{-17.44 \times (120 - 100)}{51.6 + (120 - 100)} \quad \eta(120) = 3.20 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$$

相对分子质量越大,分子间作用力增加,熔体的黏度也越大,流动性变差。对于加聚高分子,存在以下福克斯-弗洛里经验规律:

$$\eta_0 = K \bar{M}_w^{3.4} \quad (7-50)$$

式中, η_0 为零剪切黏度,即剪切速率为零时的黏度,实验上无法直接测得,需要外推或用很低剪切速率的黏度近似。黏度随相对分子质量增加而急剧增加,这是链的缠结(entanglement)作用引起流动单元变大的结果。因此,从加工角度考虑,必须适当降低相对分子质量以改善流动性。例如,天然橡胶就必须经过素炼,将相对分子质量降至 200 000 左右才可用于成型。

2) 熔体黏度的测定方法

η 的实验测定方法主要有毛细管挤出式、平板(或锥板)转动式和落球式。各类流变仪可以在各种剪切力(或剪切速率)下测定黏度,研究聚合物的流变性能(rheological property)。

工业上更广泛应用的是一种称为熔融指数仪(又称熔体流动速率仪)的简易毛细管流变仪(图 7-36)。它是一种条件试验,规定在一定的压力(一般为 2160g 砝码)下,10min 流过毛细管($R=1.048\text{mm}$, $L=8\text{mm}$)的物料的质量为熔融指数(melting index, MI),单位是 g/10min。显然 MI 值越大,表示流动性越好,黏度越小。另一方面,MI 值也与相对分子质量有关,相对分子质量越大,MI 值越小,因此工业上常用 MI 值作为衡量聚合物相对分子质量大小的一种相对指标。熔融指数是在低剪切速率($10^{-2} \sim 10^{-1} \text{s}^{-1}$)下测定的,认为符合牛顿流体定律,可以利用泊肃叶(Poiseuille)方程计算黏度

$$\eta = \frac{\pi PR^4}{8LQ} \quad (7-51)$$

式中, P 为压强; Q 为平均体积流速,即单位时间内的流出体积(cm^3/s)。

3) 聚合物黏流的特点

主要介绍以下两个方面:

(1) 高分子熔体是非牛顿流体。理想的黏性流体的流动遵循牛顿流体定律:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (7-52)$$

式中, σ 为剪切应力; η 为黏度; $d\gamma/dt$ 为剪切速率。凡是符合牛顿定律(黏度不随剪切应力或剪切速率改变而改变)的流体称为牛顿流体(图 7-37)。高分子熔体不是牛顿流体,它的黏度(曲线的斜率)随 σ 或 $d\gamma/dt$ 而变。 σ 或 $d\gamma/dt$ 越大, η 越小,称为假塑性流体(pseudoplastic fluid)。

这是因为高分子在流动时各液层间存在一定的速率梯度,越靠管壁流速越小。高分子线团中和流速方向垂直排列的链段可能同时处于几个不同的流速层中,这种状况是不能持久的。因此,在流动中,高分子链段逐渐沿流速方向取向,

取向的结果是使黏度降低。这种情况就好像在一条激流的小河中丢进一根杂乱的草绳,流动的结果是草绳会自然沿流水方向取向。

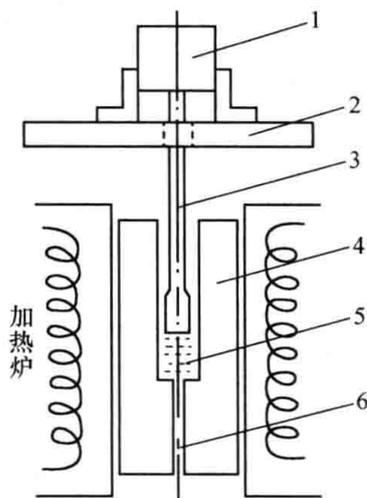


图 7-36 熔融指数仪示意图

1. 测力头; 2. 十字头; 3. 活塞杆;
4. 活塞筒; 5. 熔体; 6. 毛细管

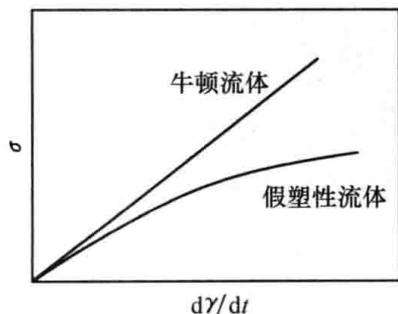


图 7-37 高分子熔体的流动曲线

(2) 高分子熔体流动时伴有高弹形变。小分子流体流动所产生的形变是完全不可逆的，而高分子在流动过程中所发生的形变中有一部分是可逆的。这是因为在外力作用下，高分子链不可避免地要顺外力的方向有所伸展，即在高分子黏流时必然伴随着一定量的高弹形变。这部分是可逆的，外力消失以后，高分子链又要卷曲起来，因此整个形变要恢复一部分。

在加工过程中有三类重要的现象与高弹形变有关：

(i) 挤出物胀大效应，又称模口胀大(die expanding)或巴勒斯(Barus)效应，是指聚合物挤出成型时，挤出物的最大直径比模口直径大的现象。这是由聚合物被挤出模口后外力消失，聚合物在流动过程中发生的高弹形变回缩引起的(图 7-38)。小分子不会有这种现象，如水流从水龙头流出时是变细的。

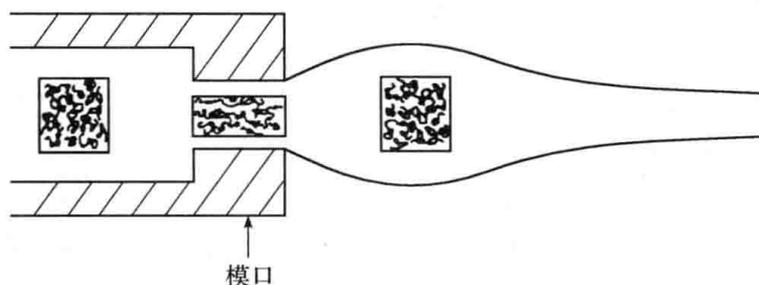


图 7-38 挤出物胀大效应

(ii) 爬杆效应，又称包轴效应或韦森堡(Weissenberg)效应。如果有一转轴在液体中快速旋转，高分子熔体或溶液与低分子液体的液面变化明显不同。低分子液体受到离心力的作用，中间部位液面下降，器壁处液面上升；高分子熔体或溶液的液面则在转轴处是上升的，在转轴上形成相当厚的包轴层(图 7-39 和图 7-40)。包轴现象是高弹性引起的。由于靠近转轴表面的流体的线速度较高，因此分子链被拉伸缠绕在轴上。取向了的分子有自发恢复到卷曲构象的倾向，但此弹性回复受到转轴的限制，使这部分弹性能表现为一种包轴的内裹力，把熔体分子沿轴向上挤(向下挤看不到)，形成包轴层。

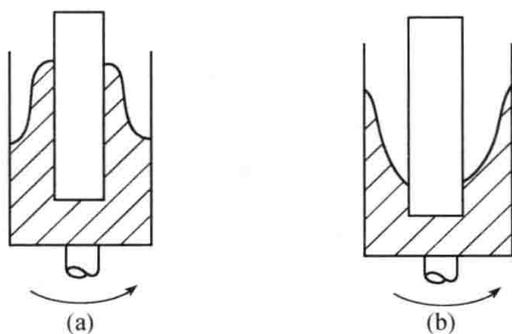


图 7-39 爬杆效应

(a) 高分子熔体；(b) 低分子液体

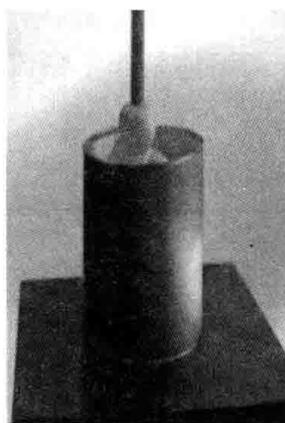


图 7-40 聚合物熔体的爬杆效应实验

(iii) 不稳定流动，又称熔体破裂(melt fracture)。高分子熔体在挤出时，如果剪切应力超过一定极限，则挤出物外表不再光滑，而出现不正常的形状(如波浪形、鲨鱼皮形、竹节形、螺旋形)甚至不规则破碎(图 7-41)。不稳定流动也与高弹形变有关，所以又称为弹性湍流。

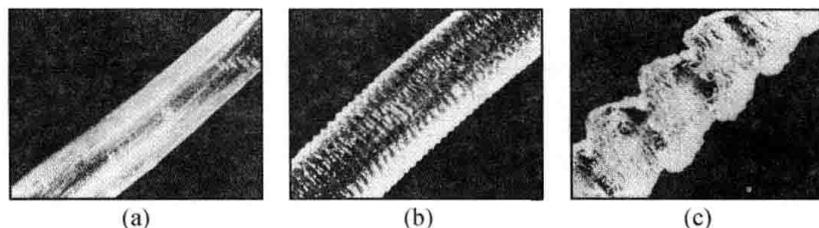


图 7-41 不稳定流动得到的聚二甲基硅氧烷的挤出物

(a) 流动稳定,挤出物表面光滑;(b) 增加剪切速率产生不稳定流动,表面呈鲨鱼皮形;

(c) 剪切速率进一步增加,竹节形外观

(引自: Benbow J J, Browne R N, Howells E R. 1960. Coll Intern Rheol)

7.3 聚合物的力学性质

聚合物作为材料使用时,对它性质的要求最重要的还是力学性质,如作为纤维要经得起拉力,作为塑料制品要经得起敲击,作为橡胶要富有弹性和耐磨损等。聚合物的力学性质主要是研究其在受力作用下的形变,即应力-应变关系。

7.3.1 应力-应变曲线

1. 应力和应变的概念

当材料在外力作用下,而材料不能产生位移时,它的几何形状和尺寸将发生变化,这种形变称为应变(strain)。材料发生形变时内部产生大小相等但方向相反的反作用力抵抗外力,定义单位面积上的这种反作用力为应力(stress)。

材料受力方式不同,形变方式也不同。常见的应力和应变有以下几种。

1) 张应力、张应变和拉伸模量

材料受简单拉伸(stretch, tensile, draw)时(图 7-42),张应力为

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (7-53)$$

张应变(又称伸长率,elongation percentage)为

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (7-54)$$

拉伸模量(又称杨氏模量,Young's modulus)为

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (7-55)$$

2) (剪)切应力、(剪)切应变和剪切模量

剪切(shear)时应力方向平行于受力平面,如图 7-43所示。

切应力为

$$\sigma_s = \frac{F}{A_0} \quad (7-56)$$

切应变为

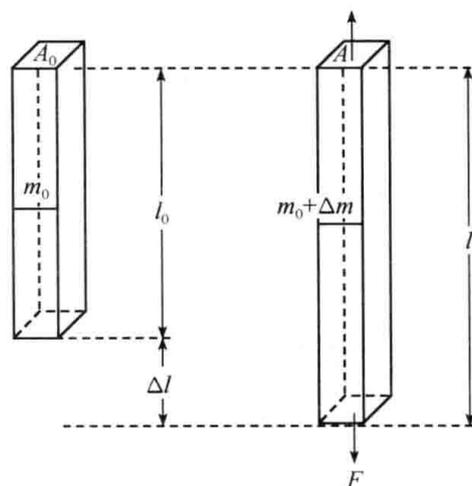


图 7-42 简单拉伸示意图

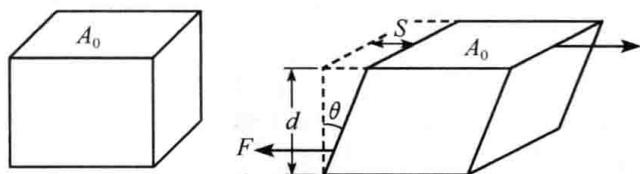


图 7-43 简单剪切示意图

$$\gamma = \tan\theta \quad (7-57)$$

剪切模量为

$$G = \frac{\sigma_s}{\gamma} \quad (7-58)$$

还有一个材料常数称为泊松(Poisson)比,定义为在拉伸试验中,材料横向单位宽度的减小与纵向单位长度的增加的比值,即

$$\nu = \frac{-\Delta m/m_0}{\Delta l/l_0} \quad (\text{注:加负号是因为 } \Delta m \text{ 为负值}) \quad (7-59)$$

可以证明没有体积变化时, $\nu = 0.5$, 橡胶拉伸时就是这种情况。其他材料拉伸时, $\nu < 0.5$ 。 ν 与 E 和 G 之间有以下关系式:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (7-60)$$

因为 $0 < \nu \leq 0.5$, 所以 $2G < E \leq 3G$ 。也就是 $E > G$, 即拉伸比剪切困难, 这是因为在拉伸时高分子链要断键, 需要较大的力; 剪切时是层间错动, 比较容易实现。

2. 极限强度

极限强度是材料抵抗外力破坏能力的量度, 不同形式的破坏力对应于不同意义的强度指标。极限强度在实用中有重要意义。

1) 抗张强度

在规定的试验温度、湿度和试验速率下, 在标准试样(通常为哑铃形, 图 7-44)上沿轴向施加载荷直至拉断为止。抗张强度(tensile strength)定义为断裂前试样承受的最大载荷 P 与试样的宽度 b 和厚度 d 的乘积的比值, 即

$$\sigma_t = \frac{P}{bd} \quad (7-61)$$

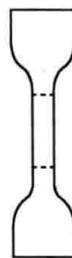


图 7-44 哑铃形拉伸样条
虚线内为有效部位

2) 冲击强度

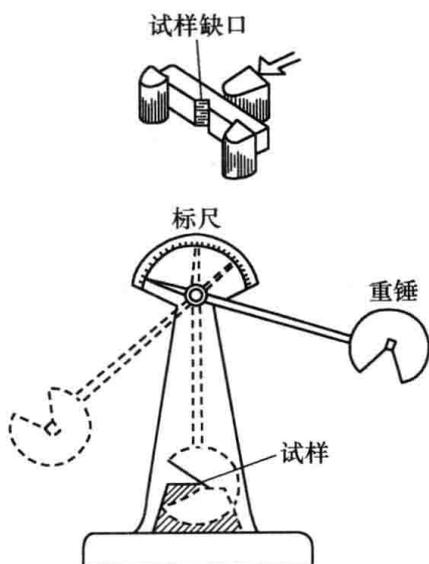


图 7-45 简支梁冲击试验示意图

冲击强度(impact strength)是衡量材料韧性的一种强度指标, 定义为试样受冲击载荷而折断时单位截面积所吸收的能量, 即

$$\sigma_i = \frac{W}{bd} \quad (7-62)$$

式中, W 为冲断试样所消耗的功; b 为试样宽度; d 为试样厚度。有简支梁(charpy)和悬臂梁(izod)两种冲击方式。前者试样两端支承, 摆锤冲击试样的中部(图 7-45); 后者试样一端固定, 摆锤冲击自由端。试样可用带缺口和不带缺口两种, 带缺口试样更易冲断, 其厚度 d 指缺口处剩余厚度(图 7-45 上部)。

根据材料的室温(20°C)冲击强度, 可以将聚合物分为以下三类:

(1) 脆性, 如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯。

(2) 缺口脆性,如聚丙烯、聚氯乙烯(硬)、尼龙(干)、高密度聚乙烯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚砜、聚甲醛、纤维素酯、ABS(某些)、聚碳酸酯(某些)。

(3) 韧性,如低密度聚乙烯、聚四氟乙烯、尼龙(湿)、ABS(某些)、聚碳酸酯(某些)。

3) 硬度

硬度(hardness)是材料抵抗机械压力的一项指标。硬度试验方法很多,采用的压入头及方式不同,计算公式也不同。布氏硬度是常用的一种(图 7-46),将钢球压入试样表面并保持规定时间。计算公式如下:

$$\text{布氏硬度} = \frac{f}{\pi Dh} = \frac{2f}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (7-63)$$

式中, f 为载荷(kg); D 为钢球直径(mm); h 为压痕深度(mm); d 为压痕直径(mm)。

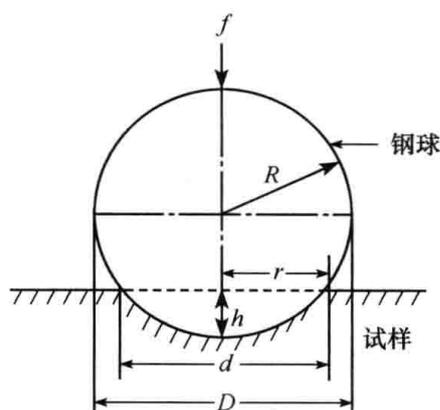


图 7-46 布氏硬度试验示意图

3. 玻璃态聚合物拉伸时的应力-应变曲线

玻璃态聚合物在拉伸时典型的应力-应变曲线如图 7-47 所示。

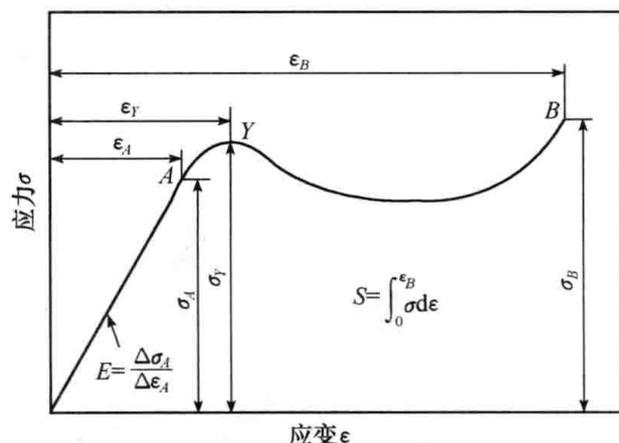


图 7-47 玻璃态聚合物拉伸时的应力-应变曲线

过了 Y 点应力反而降低,这是由于此时在大的外力帮助下,玻璃态聚合物本来被冻结的链段开始运动,高分子链的伸展提供了材料的大形变。这种运动本质上与橡胶的高弹形变一样,只不过是在外力作用下发生的,为了与普通的高弹形变相区别,通常称为强迫高弹形变。这一阶段加热可以恢复。

(4) 应变硬化。继续拉伸时,由于分子链取向排列,使硬度提高,因此需要更大的力才能形变。

(5) 断裂(break, fracture, rupture, cleavage)。达到 B 点时材料断裂,断裂时的应力 σ_B 即是抗张强度 σ_t ;断裂时的应变 ϵ_B 又称为断裂伸长率。直至断裂,整条曲线所包围的面积 S 相当于断裂功。

因此,从应力-应变曲线上可以得到以下重要力学指标: E 越大,说明材料越硬,相反则越软; σ_B 或 σ_Y 越大,说明材料越强,相反则越弱; ϵ_B 或 S 越大,说明材料越韧,相反则越脆。

应力-应变曲线可以分为以下五个阶段:

(1) 弹性形变。在 Y 点之前应力随应变成正比地增加,从直线的斜率可以求出杨氏模量 E 。从分子机理来看,这一阶段的普弹性行为主要是由高分子的键长、键角变化引起的。

(2) 屈服(yield)。应力在 Y 点达到极大值,这一点称为屈服点,其应力 σ_Y 为屈服应力。

(3) 强迫高弹形变(又称大形变)。

实际聚合物材料通常只是上述应力-应变曲线的一部分或其变异,图 7-48 示出五类典型的聚合物应力-应变曲线,图 7-49 形象地表现它们的力学行为。它们的特点分别是:软而弱、硬而脆、硬而强、软而韧和硬而韧。其代表性聚合物如下:

- 软而弱——聚合物凝胶;
- 硬而脆——聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、酚醛塑料;
- 硬而强——硬聚氯乙烯;
- 软而韧——橡胶、增塑聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯;
- 硬而韧——尼龙、聚碳酸酯、聚丙烯、醋酸纤维素。

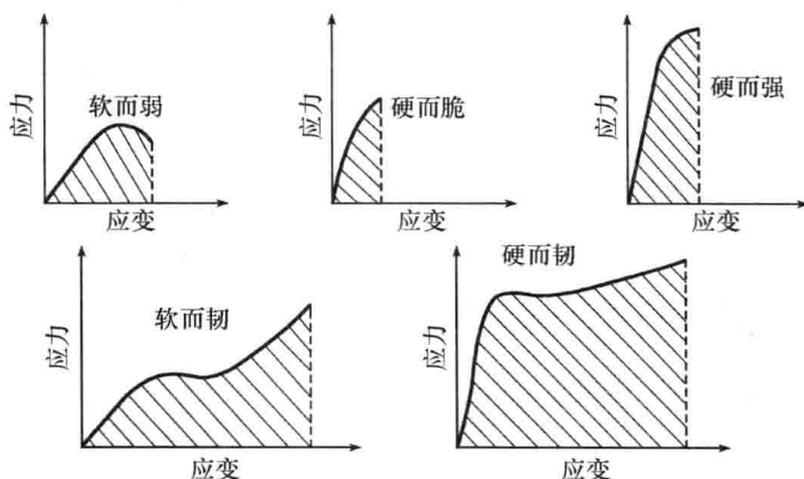


图 7-48 聚合物的应力-应变曲线类型

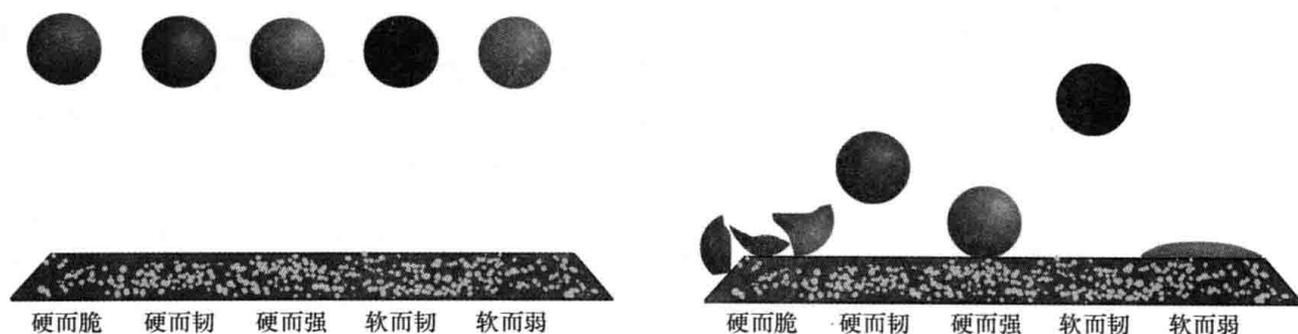


图 7-49 五类聚合物的典型的应力-应变行为

总体来说,聚合物的断裂分为脆性断裂和韧性断裂两类。脆性断裂的断裂面光滑,而韧性断裂的断裂面粗糙(图 7-50)。

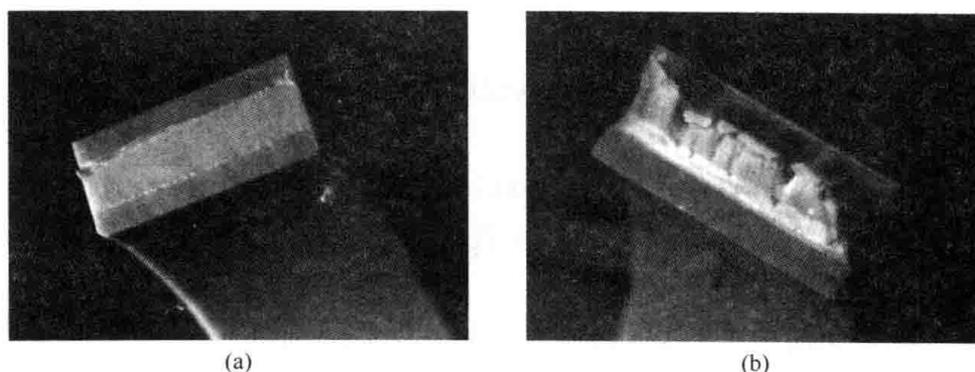


图 7-50 脆性试样断裂表面(a)和韧性试样断裂表面(b)的比较

仔细观察拉伸过程中聚合物试样的变化不难发现,脆性聚合物在断裂前试样没有明显变化。韧性聚合物拉伸到屈服点时,常可以看到试样出现与拉伸方向成大约 45° 倾斜的“剪切滑移变形带”(图 7-51)。这是由于剪切模量小于拉伸模量($G < E$),在材料断裂前 45° 斜面上的剪切应力首先达到材料的剪切强度。

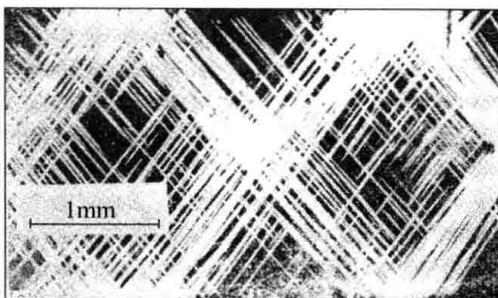


图 7-51 聚苯乙烯试样的剪切屈服
(引自: Bowdon P B. 1970. Philos Mag, 22: 455)

4. 结晶态聚合物拉伸时的应力-应变曲线

图 7-52 为结晶态聚合物拉伸时的应力-应变曲线,也同样经历了五个阶段。除 E 和 σ_i 都较大外,其主要特点是细颈化和冷拉。所谓“细颈化”是指试样在一处或几处薄弱环节首先变细,此后细颈部分不断扩展,非细颈部分逐渐缩短,直至整个试样变细为止。这一阶段应力不变,应变可达 500% 以上。由于是在较低温度下出现的不均匀拉伸(注:玻璃态聚合物试样在拉伸时横截面是均匀收缩的),所以又称为“冷拉”。

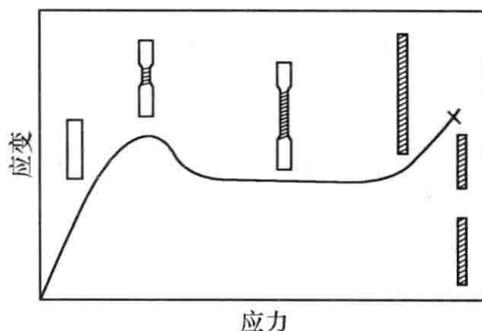


图 7-52 结晶态聚合物拉伸时的应力-应变曲线

细颈化和冷拉的产生原因是结晶形态的变化,在弹性形变阶段球晶只是发生仿射形变(球晶的伸长率与试样伸长率相同)成为椭球形,继而在球晶的薄弱环节处发生破坏,组成球晶的晶片被拉出来,分子链发生重排,取向和再结晶成纤维状晶(图 7-53 和图 7-54)。这一阶段如同毛线从线团中不断被抽出,无需多少力,所以应力维持不变。

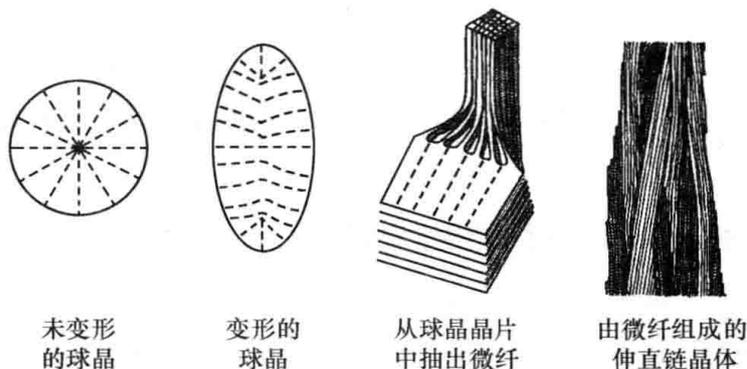


图 7-53 结晶态聚合物拉伸时构象变化的示意图(球晶中的短线表示晶片)

5. 橡胶拉伸时的应力-应变关系

用统计的方法计算熵变,再将构象熵的变化与宏观回缩力相联系,从而导出宏观的应力-

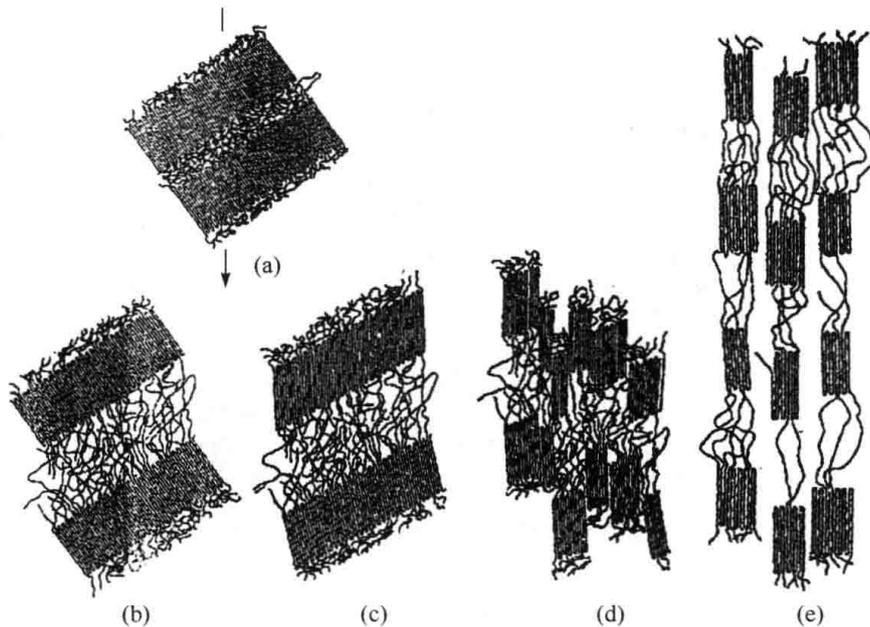


图 7-54 结晶态聚合物拉伸时晶片结构变化的示意图

应变关系,即交联橡胶的状态方程(equation of state)。对于单位体积内有 N 个网链(交联点之间的链)的交联网,假设交联点无规分布,网链为高斯链,网链各向同性,形变为“仿射”形变。单轴拉伸时伸长率用 λ 表示($\lambda=1+\epsilon$),则交联网的总熵变为

$$\Delta S = -\frac{1}{2}Nk\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \quad (7-64)$$

储能函数为

$$\Delta A = \Delta u - T\Delta S = \frac{1}{2}NkT\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) = \frac{1}{2}G\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) \quad (7-65)$$

由于单位体积 $V=1$,所以 $f dl = \sigma d\lambda$,可导出交联橡胶形变时的应力-应变关系为

$$\sigma = \frac{\partial A}{\partial \lambda} = NkT\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (7-66)$$

式中, σ 为张应力; k 为玻耳兹曼常量; G 为剪切模量。式(7-66)就是交联橡胶的状态方程。状态方程还可以进一步表达为

$$\sigma = \frac{\rho}{M_c}RT\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (7-67)$$

式(7-67)用于计算交联点间链段(又称网链)的平均相对分子质量 \bar{M}_c , \bar{M}_c 表征橡胶的交联度。

6. 影响聚合物强度的结构因素和增强增韧途径

1) 影响聚合物强度的结构因素

聚合物断裂的机理是首先局部范德华力或氢键力等分子间作用力被破坏,然后应力集中在取向的主链上,使这些主链的共价键断裂。因此,聚合物的强度上限取决于主链化学键力和分子链间作用力。一般情况下,增加分子间作用力(如增加极性或氢键)可以提高强度。例如,高密度聚乙烯的抗张强度只有 22~38MPa;聚氯乙烯因有极性基团,抗张强度为 49MPa;尼龙-66 有氢键,抗张强度为 81MPa。

主链有芳环,其强度和模量都提高。例如,芳香尼龙高于普通尼龙,聚苯醚高于脂肪族聚

醚等。实际上工程塑料大多在主链上含有芳环。

支化使分子间距离增加,分子间作用力减少,因此抗张强度降低;但交联增加了分子链间的联系,使分子链不易滑移,抗张强度提高;结晶起物理交联的作用,与交联的作用类似;取向使分子链平行排列,断裂时破坏主链化学键的比例大大增加,从而强度大为提高,因此拉伸取向是提高聚合物强度的主要途径。

相对分子质量越大,强度越高。因为相对分子质量较小时,分子间作用力较小,在外力作用下,分子间产生滑动而使材料开裂。但当相对分子质量足够大时,分子间的作用力总和大于主链化学键力,材料更多地发生主价键的断裂,也就是说达到临界值后,抗张强度达到恒定值(但冲击强度不存在临界值)。

以上讨论主要针对抗张强度,而对于冲击强度,除上述结构因素外,还与自由体积有关。总的来说,自由体积越大,冲击强度越高。结晶时体积收缩,自由体积减小,因此结晶度太高时材料变脆。支化使自由体积增加,因此冲击强度较高。

2) 高分子材料的增强和增韧

(1) 塑料的增强(reinforcing)。

聚合物的增强除根据上述原理改变结构外,还可以添加增强剂。在塑料中添加碳纤维、玻璃纤维等纤维状物质(增强剂)所形成的复合材料有很高的抗张强度。例如,玻璃纤维增强的环氧树脂的比强度超过了高级合金钢,所以又称为“环氧玻璃钢”。

在热固性树脂及脆性高分子材料中添加纤维状填料,可以提高基体的抗冲击强度。纤维一方面可以承担试片缺口附近的大部分负荷,使应力分散到更大面积上;另一方面还可以吸收部分冲击能,防止裂纹扩展成裂缝。例如,用经硅烷偶联剂处理的玻璃纤维(30%,质量分数)增强聚丙烯,玻璃纤维与塑料基底结合得很好(图 7-55),脆性的聚丙烯的抗冲击强度得到很大提高。

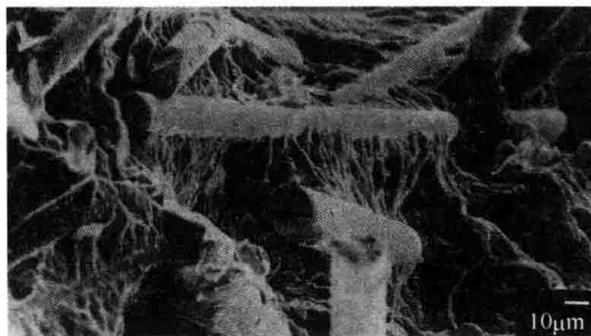


图 7-55 玻璃纤维增强聚丙烯样品断裂表面的扫描电子显微镜照片

(2) 橡胶的补强。

在橡胶中添加炭黑粒子等活性填料,其作用不同于一般只为了降低成本的增量型填料。例如,在天然橡胶中加入 20% 的炭黑,抗张强度从 16MPa 提高到 20MPa,这种增强作用习惯上称为对橡胶的“补强”(英文与“增强”相同)。丁苯橡胶由于不能结晶,强度只有 3.5MPa,加入炭黑后,补强效果明显,可达 20~25MPa。

(3) 塑料的增韧(toughening)。

如果脆性塑料中加入一些橡胶共混,可以提高冲击强度,又称为增韧。增韧的机理是橡胶粒子作为应力集中物,在应力下诱导大量银纹(craze),从而吸收大量冲击能。所谓银纹是 PS、PMMA 等聚合物受力时在垂直于应力方向上出现一些肉眼可见的小裂纹,由于光的散射和折射而闪闪发光,因此得名银纹(图 7-56)。银纹不等于裂缝(crack),它还保留有 50% 左右的密度,残留的分子链沿应力方向取向,所以它仍然有一定强度(图 7-57)。

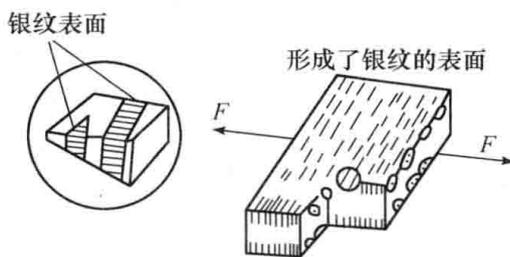


图 7-56 银纹结构示意图

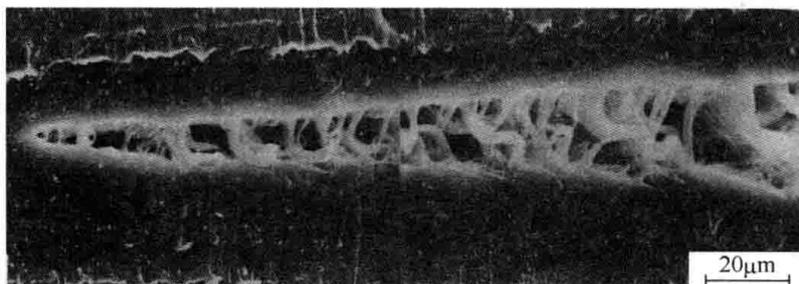


图 7-57 橡胶增韧 LDPE 试样因应力作用产生的银纹的细节

应力作用下橡胶增韧塑料中的橡胶粒子变形,造成应力集中,引发银纹。银纹产生自一个橡胶粒子,又终止于另一个橡胶粒子,从而不会发展成裂缝而导致断裂(图 7-58)。

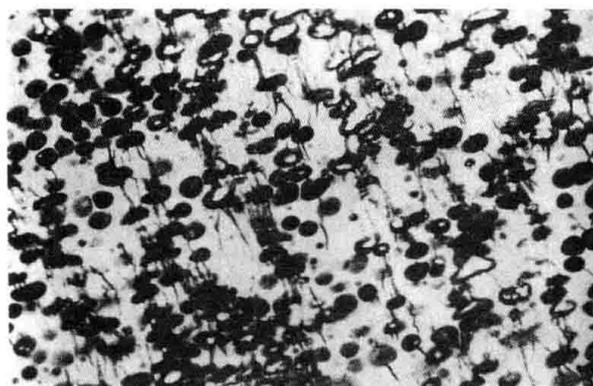


图 7-58 ABS 的电子显微镜照片中黑色的橡胶粒子引发银纹

补强橡胶中的炭黑粒子和增韧塑料中的橡胶粒子都是活性粒子,它们的不同改性作用可以用图 7-59 表示。

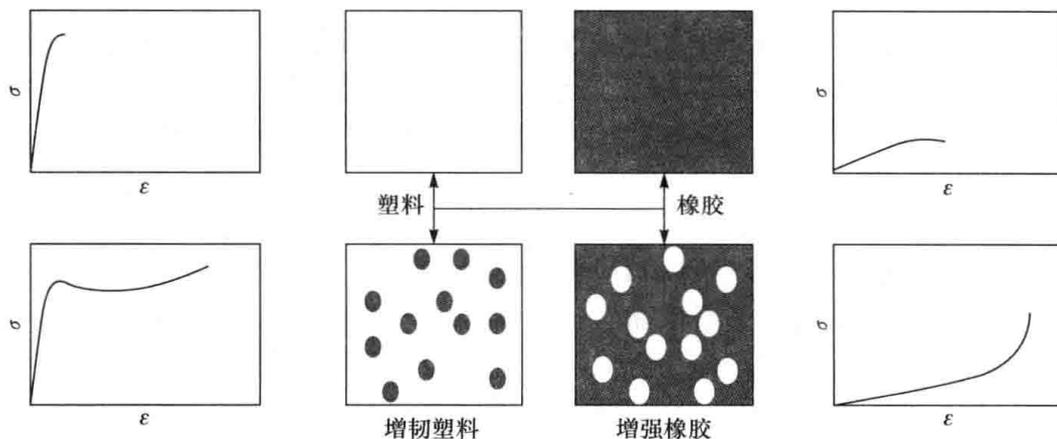


图 7-59 塑料的增韧与橡胶的补强(增强)比较

7.3.2 聚合物的力学松弛——黏弹性

低分子的力学性质主要表现为弹性和黏性。理想弹性体的形变与时间无关,形变瞬时达到,瞬时恢复。理想黏性体的形变随时间线性发展。实际聚合物介于这两者之间,其形变的发展具有时间依赖性,也就是说不仅具有弹性而且有黏性(图 7-60)。这种力学性质随时间变化的现象称为力学松弛现象或黏弹性(viscoelasticity)现象。广义上说,松弛过程是体系(始态)从受外场(力场、电场等)作用的瞬间开始,经过一系列非平衡态(中间状态)而过渡到平衡态(终态)的过程,而这一过渡时间不是很短的。聚合物在低温或快速形变时表现为(普)弹性,这时为玻璃态;在高温或缓慢形变时表现为黏性,这时为黏流态;在中等温度和中等速度形变时,表现为黏弹性,这时为橡胶态。在玻璃化转变区,松弛(黏弹)现象表现得最为明显。

黏弹性现象主要包括蠕变、应力松弛两类静态力学行为和滞后、内耗两类动态力学行为。

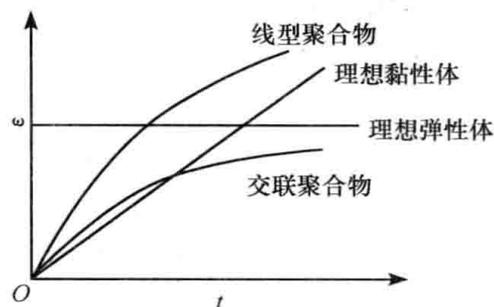


图 7-60 线型聚合物与交联聚合物的形变-时间曲线

1. 静态黏弹性现象

1) 蠕变

所谓蠕变(creep),就是在一定温度和较小的恒定外力下,材料形变随时间而逐渐增大的现象。这种现象在日常生活中就能观察到。例如,塑料雨衣挂在钉子上,由于自身质量作用会慢慢伸长,取下后不能完全恢复。

蠕变的简易测定方法:把 PVC 薄膜切成一长条,用夹具分别夹住两端。上端固定,下端挂上一定质量的砝码,就会观察到薄膜慢慢伸长;解下砝码后,薄膜会慢慢地回缩。记录形变与时间的关系,得到如图 7-61 所示的蠕变及其回复曲线。

从分子机理来看,蠕变包括三种形变:普弹形变、高弹形变和黏流。

(1) 普弹形变:当 t_1 时刻外力作用在高分子材料上时,分子链内部的键长、键角的改变是瞬间发生的,但形变量很小,称为普弹形变,用 ϵ_1 表示。 t_2 时刻,外力除去后,普弹形变能立即完全回复(图 7-62)。

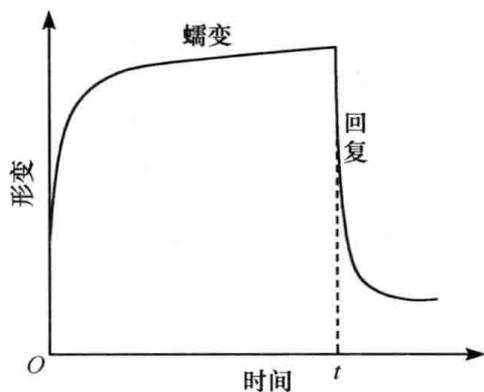


图 7-61 线型非晶态聚合物的蠕变及其回复曲线

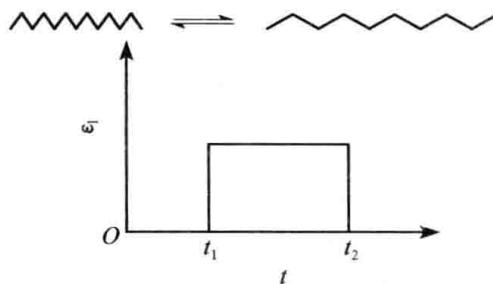


图 7-62 蠕变中的普弹形变部分

(2) 高弹形变:当外力作用时间和链段运动所需要的松弛时间同数量级时,分子链通过链段运动逐渐伸展,形变量比普通形变大得多,称为高弹形变,用 ϵ_2 表示。外力除去后,高弹形变能逐渐完全回复(图 7-63)。

(3) 黏流:对于线型聚合物,还会产生分子间的滑移,称为黏流,用 ϵ_3 表示。外力除去后黏流产生的形变不可回复,是不可逆形变(图 7-64)。

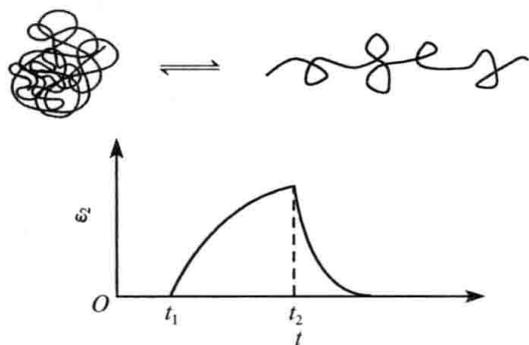


图 7-63 蠕变中的高弹形变部分

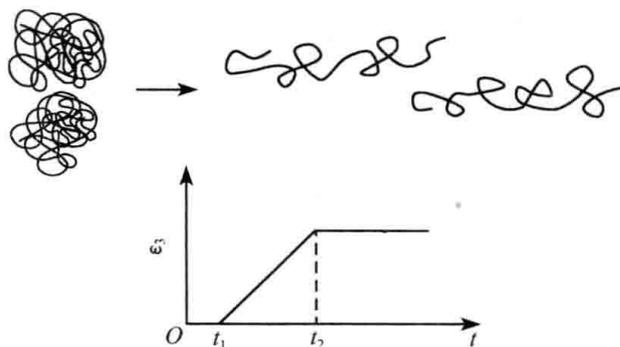


图 7-64 蠕变中的黏流部分

因此,聚合物受外力时总形变可表达为

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \quad (7-68)$$

蠕变影响材料的尺寸稳定性。例如,精密的机械零件必须采用蠕变小的工程塑料制造;相反,聚四氟乙烯的蠕变性很大,根据这一特点可以用作很好的密封材料(用于密封水管接口等的生料带)。

2) 应力松弛

所谓应力松弛(stress relaxation),就是在固定的温度和形变下,聚合物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。这种现象也在日常生活中能观察到。例如,橡胶松紧带开始使用时感觉比较紧,用过一段时间后越来越松。也就是说,实现同样的形变量,所需的力越来越少。未交联的橡胶应力松弛较快,而且应力能完全松弛到零,但交联的橡胶不能完全松弛到零(图 7-65)。

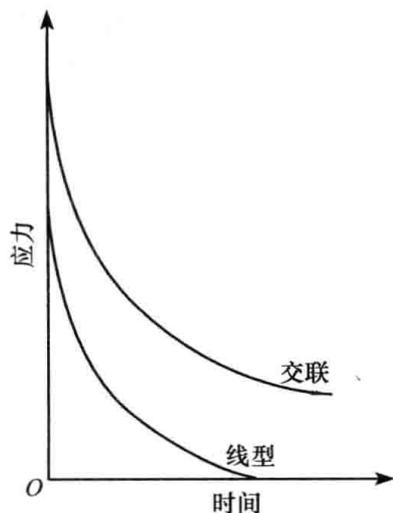


图 7-65 线型聚合物和交联聚合物的应力松弛曲线

线型聚合物应力松弛过程的分子机理如图 7-66 所示,拉伸时张力迅速作用使缠结的分子链伸长,但这种伸直的构象是不平衡的,由于热运动分子链会重新卷曲,但形变量固定不变,于是链可能解缠结而转入新的无规卷曲的平衡态,于是应力松弛为零。交联聚合物不能解缠结,因此应力不能松弛到零。

应力松弛同样也有重要的实际意义。成型过程中总离不开应力,在固化成制品的过程中应力来不及完全松弛,或多或少会被冻结在制品内。这种残存的内应力在制品的存放和使用过程中会慢慢发生松弛,从而引起制品翘曲、变形甚至应力开裂。消除的方法是退火或溶胀(如纤维热定型时吹入水蒸气)以加速应力松弛过程。

3) 黏弹性的力学模型

为了模拟聚合物的黏弹行为,采用两种基本力学元件,即理想弹簧和理想黏壶(图 7-67)。

理想弹簧用于模拟普弹形变,其力学性质符合胡克定律,应变达到平衡的时间很短,可以

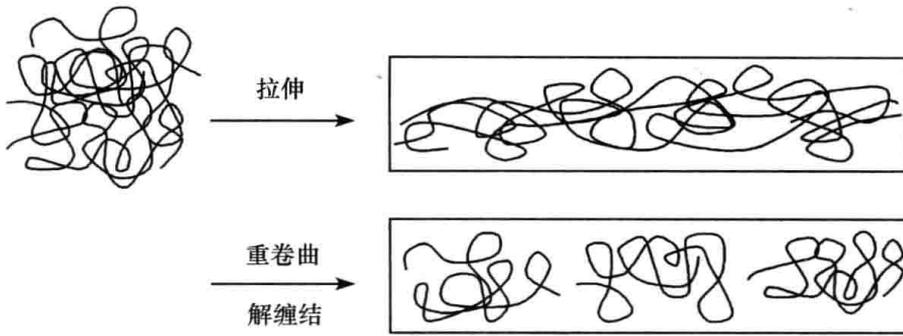


图 7-66 线型聚合物应力松弛过程的分子机理

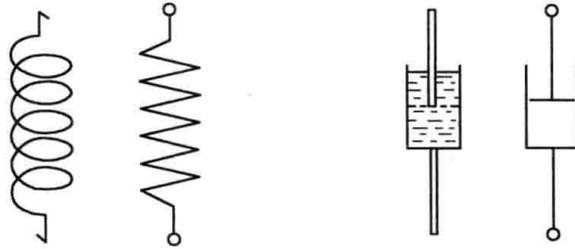


图 7-67 两种基本力学元件的示意图和简化图

认为应力与应变和时间无关:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (7-69)$$

式中, σ 为应力; E 为弹簧的模量。

理想黏壶用于模拟黏性形变, 其应变对应于充满黏度为 η 的液体的圆筒同活塞的相对运动, 可用牛顿流动定律描述其应力-应变关系:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{或} \quad \varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (7-70)$$

将弹簧和黏壶串联或并联起来可以表征黏弹体的应力松弛或蠕变过程。

(1) 串联模型: 如图 7-68 所示, 当模型受到一个外力时, 弹簧瞬时发生形变, 而黏壶由于黏液阻碍跟不上作用速率而暂时保持原状。若此时把模型的两端固定, 即模拟应力松弛中应变 ε 固定的情况, 则接着发生的现象是, 黏壶受弹簧回缩力的作用, 克服黏滞阻力而慢慢移开, 因此也就把伸长的弹簧慢慢放松, 直至弹簧完全恢复原形, 总应力下降为零, 而总应变仍保持不变。

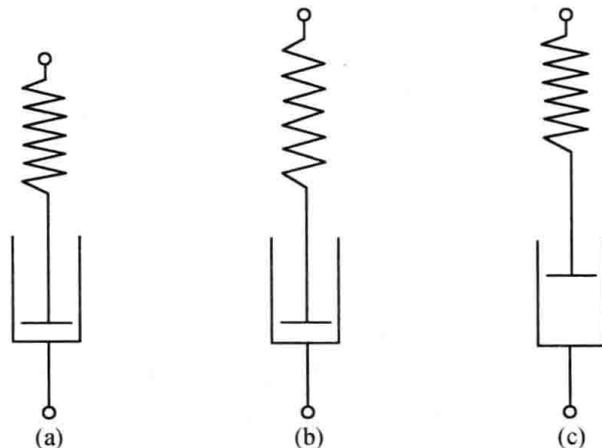


图 7-68 麦克斯韦模型及其表示的松弛过程(形变恒定)

(a) 未加外力; (b) 瞬时受力并固定形变; (c) 应力松弛

串联模型又称麦克斯韦(Maxwell)模型, 其方程推导如下:

体系总应变是弹簧和黏壶的应变之和,即

$$\epsilon = \epsilon_{\text{弹}} + \epsilon_{\text{黏}} \quad (7-71)$$

弹簧与黏壶受的应力相同,即 $\sigma = \sigma_{\text{弹}} = \sigma_{\text{黏}}$, 则

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_{\text{弹}}}{dt} + \frac{d\epsilon_{\text{黏}}}{dt} \quad (7-72)$$

由胡克定律和牛顿定律可知

$$\frac{d\epsilon_{\text{弹}}}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{和} \quad \frac{d\epsilon_{\text{黏}}}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$$

代入式(7-72)得

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (7-73)$$

因为应力松弛过程中总应变固定不变,即 $\frac{d\epsilon}{dt} = 0$, 所以

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \quad \text{即} \quad \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt \quad (7-74)$$

当 $t=0$ 时 $\sigma = \sigma_0$, 所以

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{\sigma} = \int_0^t \left(-\frac{E}{\eta}\right) dt \quad (7-75)$$

由此得到麦克斯韦模型给出的应力松弛方程为

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (7-76)$$

式中, $\tau = \eta/E$, 称为松弛时间。当 $t = \tau$ 时, $\sigma = \sigma_0 e^{-1}$, 所以 τ 表示形变固定时由于黏流使应力松弛到起始应力的 $1/e$ 时所需要的时间。微观上是一个构象变化到另一个构象所需要的时间。

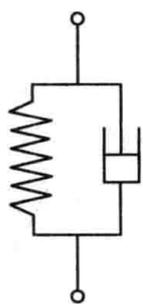


图 7-69 并联模型

(2) 并联模型: 当模型受到外力时, 黏壶的黏性使并联的弹簧不能迅速被拉开。随着时间的推移, 黏壶逐步形变, 弹簧也慢慢被拉开, 最后停止在弹簧的最大形变上。除去外力, 由于弹簧的回缩力, 形变要复原, 但由于黏壶的黏性, 体系的形变不能立即消除。黏壶慢慢移动, 回复到最初未加外力的状态。整个过程与蠕变中的高弹形变部分(图 7-63)相似。

并联模型如图 7-69 所示。并联模型又称为沃伊特 (Voigt) 模型, 其模拟的蠕变方程为

$$\epsilon(t) = \epsilon(\infty)(1 - e^{-t/\tau}) \quad (7-77)$$

蠕变回复方程为

$$\epsilon(t) = \epsilon(\infty)e^{-t/\tau} \quad (7-78)$$

例 7-5 一块橡胶直径 30mm、长度 100mm, 当作用力 0.2kg 施于橡胶下部, 0.5h 后拉长至 200% (最大伸长为 500%)。 (1) 计算松弛时间; (2) 1h 后伸长率为多少?

解

$$\epsilon(t) = \epsilon(\infty)(1 - e^{-t/\tau})$$

(1) $100\% = 400\%(1 - e^{-0.5/\tau})$, 得 $\tau = 1.74\text{h}$; (2) $\epsilon(1.5\text{h}) = 400\%(1 - e^{-1.5/1.74}) = 231\%$ 。

(3) 四元件模型: 并联模型未能表现出蠕变过程刚开始的普弹形变部分和与高弹形变同时发生的纯黏流部分。串联模型能表现普弹形变和黏流形变, 但不能表现高弹形变。如果将串联模型和并联模型再串联起来, 构成的所谓“四元件模型”就能较全面地模拟线型聚合物的蠕变过程(图 7-70)。

完整的蠕变方程为

$$\epsilon(t) = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}(1 - e^{-t/\tau}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3}t \quad (7-79)$$

理论曲线(图 7-71)与实际曲线(图 7-61)相当符合, 可见模型是相当成功的。

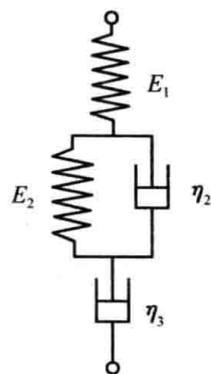


图 7-70 四元件模型

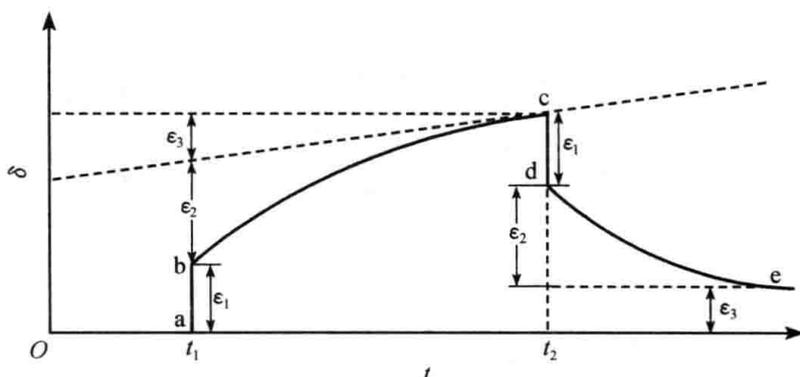


图 7-71 用四元件模型模拟的线型聚合物的蠕变及回复曲线

(4) 多元件模型: 上述各种模型虽然都能表现出聚合物黏弹性的基本特征, 但都只给出一个松弛时间, 也就是说只对应一种结构单元的松弛运动。实际聚合物是由多重结构单元组成的, 其运动是相当复杂的, 它的力学松弛过程不止一个松弛时间, 而是一个分布很宽的连续的谱, 称为松弛时间谱, 因此需用多元件组合模型来模拟。例如, 用广义麦克斯韦模型来模拟应力松弛(图 7-72), 用广义沃伊特模型来模拟蠕变(图 7-73)。用不同的模量与黏度的力学元件对应不同结构单元的松弛行为。

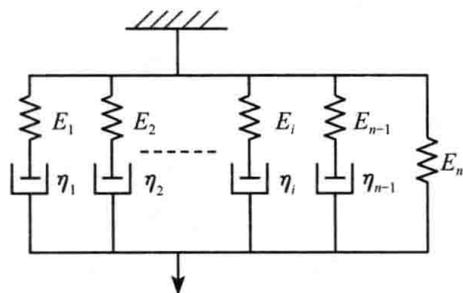


图 7-72 广义麦克斯韦模型

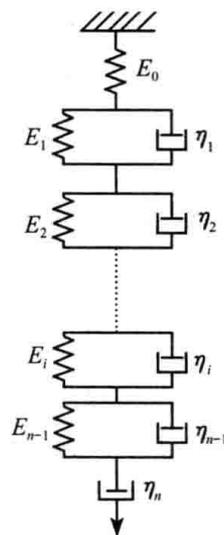


图 7-73 广义沃伊特模型

2. 动态黏弹性现象

1) 滞后现象

当外力不是静力而是交变力(应力大小呈周期性变化)时, 应力和应变的关系就会呈现出

滞后(retardation)现象。所谓滞后现象,是指应变随时间的变化一直跟不上应力随时间的变化的现象。

例如,自行车行驶时橡胶轮胎的某一部分一会儿着地,一会儿离地,因此受到的是一个交变力(图 7-74)。在这个交变力作用下,轮胎的形变也是一会儿大一会儿小地变化。形变总是落后于应力的变化,这种滞后现象的发生是由于链段在运动时受到内摩擦力的作用。当外力变化时,链段的运动跟不上外力的变化,所以落后于应力,有一个相位差 δ 。相位差越大,说明链段运动越困难。

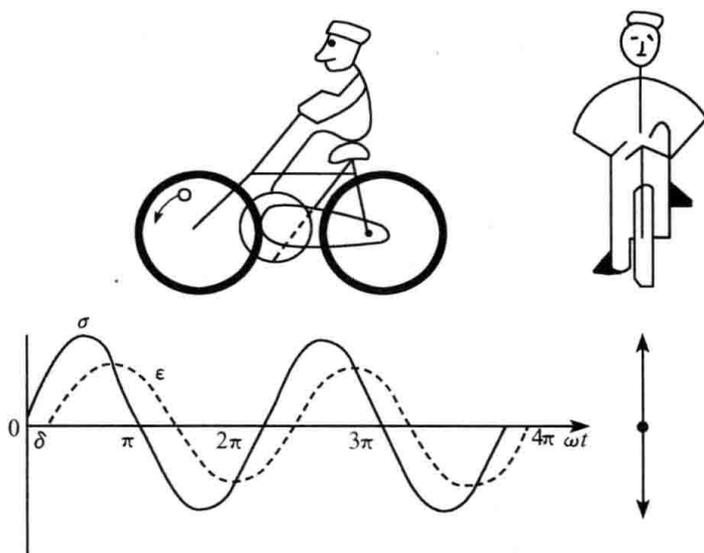


图 7-74 自行车轮胎行驶时的滞后现象

2) 力学损耗

当应力与应变有相位差时,每一次循环变化过程中要消耗功,称为力学损耗(又称内耗, internal friction)。相位差 δ 又称为力学损耗角,人们常用力学损耗角的正切 $\tan\delta$ 表示内耗的大小。

从分子机理来看,橡胶在受拉伸阶段外力对体系做的功,一方面改变链段构象,另一方面克服链段间的摩擦力。在回缩阶段体系对外做功,一方面使构象改变重新卷曲,另一方面仍需克服链段间的摩擦力。这样在橡胶的一次拉伸-回缩的循环中,链构象完全恢复,不损耗功,所损耗的功全用于克服内摩擦力,转化为热。内摩擦力越大,滞后现象越严重,消耗的功(内耗)也越大,所以橡胶轮胎行驶一段时间后会发烫。

T_g 以下,聚合物受外力产生的形变是普弹形变,形变速度很快,能跟得上应力的变化,所以内耗很小。

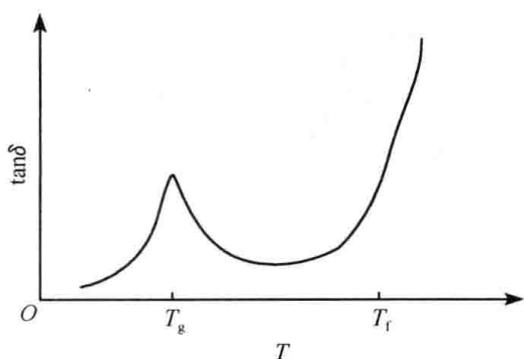


图 7-75 内耗与温度的关系示意图

T_g 附近,聚合物的链段能运动,但体系的黏度还很大,链段运动时受到的摩擦阻力比较大,因此高弹形变显著落后于应力的变化,内耗也大。所以在玻璃化转变区出现一个极大值,称为内耗峰,峰值对应于 T_g (图 7-75)。当温度进一步升高,链段运动比较自由,受到的摩擦阻力小,因此内耗也小,到达黏流态时,由于分子间互相滑移,内耗急剧增加。

内耗大小与聚合物结构有关。顺丁橡胶内耗小,因为它没有侧基,链段运动的内摩擦力较小;相反,丁苯橡

胶和丁腈橡胶内耗大,因为有庞大的苯基侧基或极性很强的氰基侧基。丁苯橡胶的侧基虽然不大,极性也弱,但由于侧基数目非常多,所以内耗比丁苯橡胶和丁腈橡胶还大。

对于制作轮胎的橡胶来说,希望它具有最小的内耗。但对于用作吸音或消震材料来说,希望有较大的内耗,从而能吸收较多的冲击能量。例如,噪声小、时速可达300多公里的动车的无砟轨道铺设在混凝土浇筑成的一个整体水泥块上,轨道与混凝土之间必须有一层橡胶垫,用于缓解重压对混凝土块的损坏。

3. 聚合物主要力学性质各参量之间的关系

前面讨论了形变-温度曲线、应力-应变曲线以及静态黏弹性的蠕变和应力松弛,其实都围绕着四个物理量,即应力、应变、温度和时间。通常是固定两个量,研究另两个量的关系(表7-5)。

表7-5 力学性质四参量之间的关系

名称	σ	ϵ	T	t	关系
形变-温度曲线	固定	改变	改变	固定	$\epsilon = f(T)_{\sigma, t}$
应力-应变曲线	改变	改变	固定	固定	$\sigma = f(\epsilon)_{T, t}$
蠕变曲线	固定	改变	固定	改变	$\epsilon = f(t)_{\sigma, T}$
应力松弛曲线	改变	固定	固定	改变	$\sigma = f(t)_{\epsilon, T}$

如前所述,黏弹性可以作为时间(或频率)的函数来表示,称为时间(或频率)谱;另一方面,黏弹性也可以作为温度的函数来表示,称为温度谱(如模量-温度曲线或形变-温度曲线)。其实这两种谱是可以相互转换的。对于同一个力学松弛现象,既可在较高的温度下较短的时间内观察到,也可以在较低的温度下较长的时间内观察到,因此升高温度和延长对聚合物的黏弹行为是等效的。这个原理称为时温等效原理(time-temperature equivalent principle)。

从形变-温度曲线可知塑料和橡胶的区别是在室温下划分的。如果升高温度,塑料能变为橡胶,如有机玻璃在开水中能弯曲成任意形状;相反,降低温度,橡胶也能变为塑料,如天然橡胶的汽车轮胎在 -40°C 的高寒地区使用时就会像塑料一样脆。根据时温等效原理,时间也能改变塑料和橡胶。同在室温下,处于玻璃态的塑料若在几百年的时间尺度上可以看成像橡胶一样容易变形。虽然塑料的历史还没这么久,我们无法用实验证明这一点,但欧洲有几百年历史的教堂上的窗玻璃能观察到上薄下厚的变化说明了这一原理。另一方面,橡胶在极短时间内观察则成为塑料(详见“小故事”)。

故

事

小

航天航空事故与橡胶的失效

有两种条件可以使橡胶变成塑料,一是降低温度到 T_g 以下;二是根据高分子的时温等效原理,橡胶在极短时间内观察则成为塑料。

飞行高度的气温为 $-60\sim-50^{\circ}\text{C}$ 。在极低温下飞机轮胎橡胶的性能就像塑料。比较著名的航空事故案例是2000年的协和式超音速客机空难事故,就是轮胎在高空爆裂,碎片击中油箱所致。

挑战者号航天飞机的灾难源自不起眼的橡胶O形环,它是每段助推火箭间的密封圈。但发射当天的天气格外寒冷,橡胶失去弹性,使接口泄漏,导致燃料溢出而发生爆炸(图7-76)。

图 7-77 是某飞机的橡胶轮胎着陆时不堪撞击而破裂的一幕。以波音 747 为例,总质量约 400t,着陆最高速度约 400km/h,在这样的速度下飞机的橡胶轮胎遇到外来物体的撞击会像塑料一样碎掉。轮胎爆裂事故在国内外均有发生,从互联网上查到的结果来看,我国的飞机大约每年发生一起,但大部分轮胎爆裂事故是在着陆时发生的,没有引起重大事故。所以飞机轮胎要做得特别结实,其尼龙帘子线的增强层达 20 层左右,而且经几十至三百次起落的磨耗后要换一次轮胎。

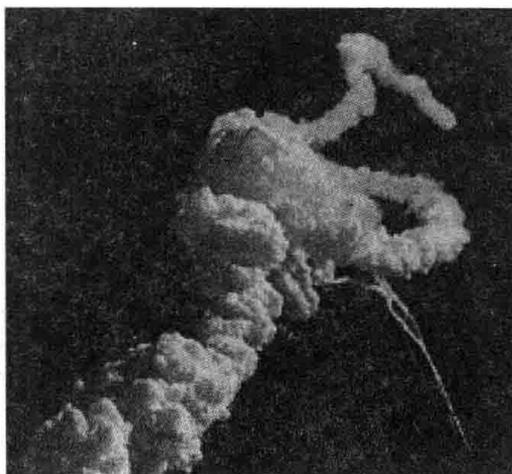


图 7-76 挑战者号航天飞机爆炸的画面

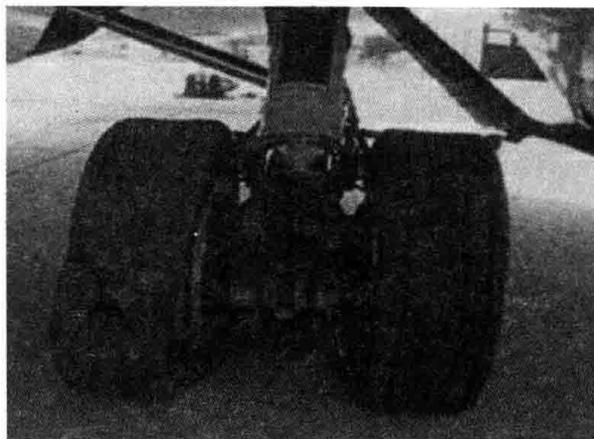


图 7-77 飞机轮胎爆裂,上演惊魂一幕

时温等效可以借助一个转换因子 α_T 来实现

$$\alpha_T = \frac{t}{t_s} = \frac{\tau}{\tau_s} = \frac{\omega_s}{\omega} \quad (7-80)$$

式中, t_s 、 τ_s 和 ω_s 分别为参考温度下的时间、松弛时间和频率。

威廉斯(Williams)、兰德尔(Landel)和费里(Ferry)提出了以下经验方程:

$$\lg \alpha_T = \frac{-c_1(T - T_s)}{c_2 + T - T_s} \quad (7-81)$$

式中, T_s 为参考温度; c_1 和 c_2 为经验常数。式(7-81)就是著名的 WLF 方程。当选择 T_g 作为参考温度时,则 $c_1 = 17.44$, $c_2 = 51.6$ 。

利用式(7-80)和式(7-81),低温下测定的力学数据就可转换为短时间(或高频)下的数据,另一方面高温下测定的力学数据可转换为长时间(或低频)下的数据。这样本来要得到完整的谱图需要等待几个世纪甚至更长时间的实验可以在高温下但较短时间内完成,同样要求在毫微秒或更短时间测定的难以实现的实验也能通过降低温度而实现。

7.4 聚合物的电学性质

提起聚合物的电学性质,人们立即会想起聚合物是一种优良的电绝缘体,广泛用作电线包层。这确实是聚合物优良的电学性质的一个重要方面,即高的电阻率、很高的耐高频性、高的击穿强度,所以是一种理想的电绝缘材料。

其实,有的聚合物还具有大的介电常数和很小的介电损耗,因此可以用作薄膜电容器的电介质。

还有其他具有特殊电功能的聚合物相继出现,如聚合物驻极体、压电体、热电体、光导体、

半导体、导体、超导体等。

研究聚合物的电学性质,除生产上的实用价值外,还有重要的物理意义,因为聚合物的电学性质往往最灵敏地反映高分子内部结构和分子运动之间的关系。电学性质能在比力学性质更宽的频率范围内测定,测定精确性和灵敏性都高,因此成为研究高分子结构和分子运动的有力手段。

7.4.1 聚合物的介电性

介电性是指聚合物在电场作用下表现出对静电能的储存和损耗的性质。通常用介电常数(dielectric constant)和介电损耗(dielectric loss)表示。

根据聚合物中各种基团的有效偶极矩 μ ,可以把聚合物按极性的的大小分成以下四类:

非极性($\mu=0$),如聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、聚四氟乙烯等;

弱极性($0<\mu\leq 0.5$),如聚苯乙烯、天然橡胶等;

极性($0.5<\mu<0.7$),如聚氯乙烯、尼龙、有机玻璃等;

强极性($\mu>0.7$),如聚乙烯醇、聚酯、聚丙烯腈、酚醛树脂、氨基塑料等。

聚合物在电场下会发生以下几种极化:电子极化、原子极化和偶极极化。聚合物的极化程度用介电常数 ϵ 表示。它定义为介质电容器的电容比真空电容器增加的倍数

$$\epsilon = \frac{c}{c_0} = \frac{Q/V}{Q_0/V} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q+Q'}{Q_0} \quad (7-82)$$

式中, V 为直流电压; Q_0 和 Q 分别为真空电容器和介质电容器的两极板上产生的电荷; Q' 为由于介质极化而在极板上感应的电荷。

介电常数的大小取决于感应电荷 Q' 的大小,所以它反映介质储存电能的能力。

非极性分子只有电子和原子极化, ϵ 较小;极性分子除有上述两种极化外,还有偶极极化, ϵ 较大。此外还有以下因素影响 ϵ :

(1) 极性基团在分子链上的位置。在主链上的极性基团活动性小,影响小;在柔性侧基上的极性基团活动性大,影响大。

(2) 分子结构的对称性。分子结构对称的,极性会相互抵消或部分抵消。

(3) 分子间作用力。增加分子间作用力(交联、取向、结晶), ϵ 较大;减少分子间作用力(如支化), ϵ 较小。

(4) 物理状态。高弹态比玻璃态的极性基团更易取向,所以 ϵ 较大。

根据聚合物的 ϵ 值,也可以把聚合物按极性的的大小分为以下四类:非极性(ϵ 为2.0~2.5)、弱极性(ϵ 为2.5~3.0)、极性(ϵ 为3.0~4.0)和强极性(ϵ 为4.0~7.0)。表7-6列出常见聚合物的介电常数。

表 7-6 常见聚合物的介电常数

聚合物	ϵ	聚合物	ϵ
聚四氟乙烯	2.0	聚对苯二甲酸乙二醇酯	3.0~4.4
聚丙烯	2.2	聚氯乙烯	3.2~3.6
聚乙烯	2.3~2.4	聚甲基丙烯酸甲酯	3.3~3.9
天然橡胶	2.5~3.0	尼龙	3.8~4.0
聚苯乙烯	2.5~3.1	酚醛树脂	5.0~6.5
聚碳酸酯	3.0~3.1		

聚合物在交变电场中取向极化时,伴随着能量损耗,使介质本身发热,这种现象称为聚合物的介电损耗。通常用介电损耗角正切 $\tan\delta$ 表示介电损耗。一般聚合物的介电损耗是非常小的, $\tan\delta$ 为 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 。

当聚合物用作绝缘材料或电容器材料时,介电常数大而介电损耗小为好,以免发热消耗电能,而且引起老化。但作为聚合物的高频焊接,又希望有较大的介电损耗。

因为介电损耗主要是取向极化引起的,所以通常使 ϵ 越大的因素也会导致越大的介电损耗。理论上说,非极性聚合物没有取向极化,应当没有介电损耗,但实际上总是有杂质(如水、增塑剂等)存在,其中极性杂质会引起漏导电流,使部分电能转变为热能,称为电导损耗。

与力学损耗相似,介电损耗也用来研究聚合物的玻璃化转变和次级松弛,所得谱图称为聚合物的介电松弛谱(温度谱或频率谱)。图 7-78 是聚四氟乙烯介电损耗的温度谱。

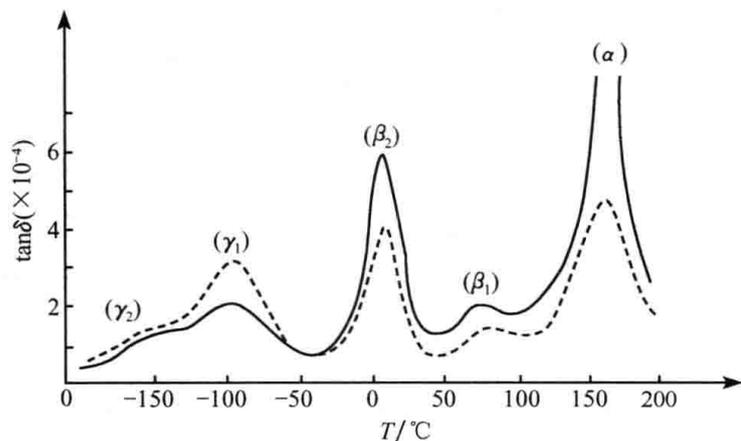


图 7-78 两种聚四氟乙烯试样的介电损耗的温度谱(1kHz)
结晶度:——90%;----40%

7.4.2 聚合物的导电性

聚合物存在两种导电机理:电子(电子、空穴)电导和离子(正、负离子)电导。一般聚合物主要是离子电导。有强极性原子或基团的聚合物在电场下产生本征离解,可产生导电离子。而非极性聚合物本应不导电,它的理论计算的比体积电阻为 $10^{25} \Omega \cdot \text{cm}$,但实际上要好几个数量级,这是杂质引起的。这些杂质是少量没有反应的单体,残留的催化剂、助剂以及水分,它们都能在电场下离解而成为导电的主要载流子。

聚合物导体、半导体则主要是电子电导。

对聚合物加一直流电源时,发现通过的电流为表面电流和体积电流之和,即

$$I = I_s + I_v \quad (7-83)$$

相应地,电阻也可以分为体积电阻 R_v 和表面电阻 R_s 。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_v} \quad (7-84)$$

为了比较不同材料的导电性,通常采用比较电阻率大小的方法。电阻的大小与试样厚度 h 成正比,与试样面积 S 成反比,比例系数就是体积电阻率 ρ_v (单位: $\Omega \cdot \text{cm}$)。

$$R_v = \rho_v h / s \quad \text{或} \quad \rho_v = R_v s / h \quad (7-85)$$

类似地,对于表面电阻率 ρ_s 有

$$\rho_s = R_s l / b \quad (7-86)$$

式中, l 为电极的长度; b 为电极间的距离。

一般来说,电阻率没有特别注明时,都是指体积电阻率(比体积电阻) ρ_v 。这是最重要的电学性质之一,按 ρ_v 将材料分为导体、半导体和绝缘体三类。

导体: ρ_v 为 $0\sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$;

半导体: ρ_v 为 $10^3\sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$;

绝缘体: ρ_v 为 $10^8\sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

ρ_v 和 ρ_s 都可用一个三电极装置测定(图7-79),该装置由主电极、环形电极和下电极组成。测定 ρ_v 时样品被测面积就是主电极的面积;测定 ρ_s 时电极长度为主电极的周长。

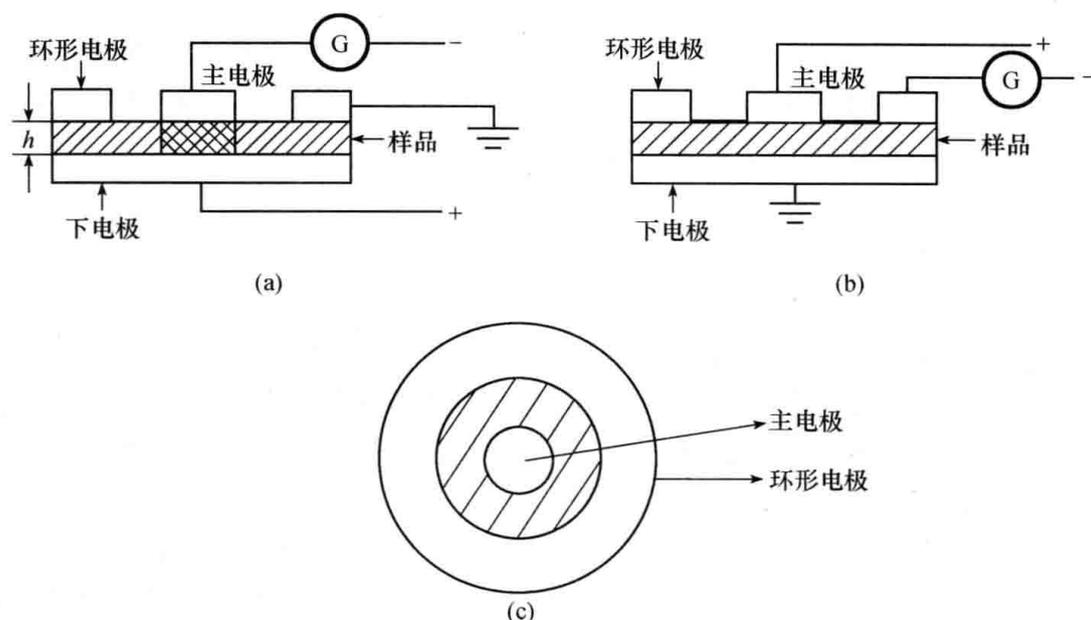


图 7-79 三电极测定装置

(a) ρ_v 测定方式; (b) ρ_s 测定方式; (c) 俯视图

聚合物的导电性能受分子结构及外界条件的影响:

(1) 极性聚合物的导电性要好于非极性聚合物。

(2) 存在共轭体系的,导电性好。

(3) 相对分子质量增大能使电子电导增大,但离子电导减小。

(4) 结晶度增大可使电子电导增大,而离子电导减小。

(5) 聚合物残留的导电性杂质(如催化剂、导电性填料、水分等)含量越大,则导电性越好。

其中水对极性聚合物影响大,但对非极性聚合物影响很小。

(6) 温度升高,聚合物导电性急剧增强。

表 7-7 列出常见聚合物的体积电阻率,可见普通聚合物是绝缘体。但有的聚合物导电性很强,称为导电高分子,是一类功能高分子(详见 8.4.7)。

表 7-7 常见聚合物的对数体积电阻率($\lg \rho_v$)

极性聚合物	$\lg \rho_v$	非极性聚合物	$\lg \rho_v$
尼龙	13	聚乙烯	15~18
聚对苯二甲酸乙二醇酯	15~18	聚丙烯	>16
聚氯乙烯	12~16	聚苯乙烯	17~21
ABS	12~17	丁基橡胶	15
聚碳酸酯	7	聚四氟乙烯	18
酚醛树脂	13		
丁腈橡胶	8		

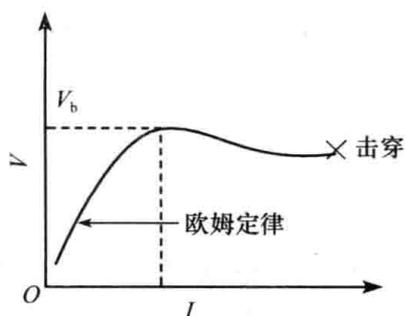


图 7-80 介质的电压-电流关系

聚合物处于强电场中，材料可以从介电状态转变为导电状态，这时材料局部被烧毁，这种现象称为介质的击穿。图 7-80 表示材料在击穿前后电压与电流的关系，在图上 $dV/dI=0$ 处的电压 V_b 称为击穿电压。定义击穿电压与绝缘材料厚度 h 的比值为介电强度 $E_b = V_b/h$ (单位: MV/m 或 kV/mm)。这是高分子材料电绝缘性能的一个重要指标。一般极性聚合物 E_b 为 10~20MV/m, 而作为绝缘用的聚合物薄膜要求 E_b 为 50~100MV/m。图 7-80 与应力-应变曲线非常相似, 这种现象称为“机-电类比”。有趣的是, 力学性质与电学性质还有很多可以类比之处, 如力学模型中弹簧对应于电容(均储能), 黏壶对应于电阻(均损耗), 麦克斯韦串联模型对应于串联电路, 沃伊特并联模型对应于并联电路等。

7.4.3 聚合物的静电现象

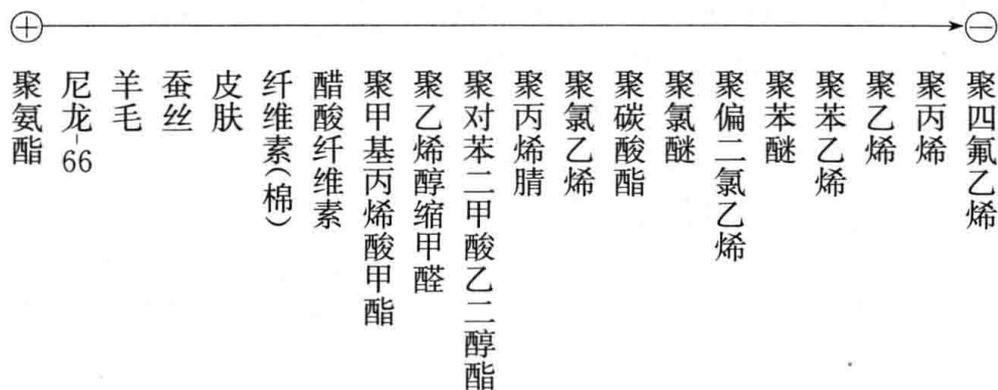
1. 静电的产生

任何两个固体, 无论其化学组成是否相同, 只要它们的物理状态不同(如表面的不均匀性等), 其内部结构中电荷载体能力的分布也就不同。当这样两个固体接触时, 在固-固表面上会发生电荷的再分配, 在它们重新分离之后, 每一固体将有比接触或摩擦前更多的正(或负)的电荷。这种现象称为静电现象。

聚合物在生产、加工和使用过程中, 与其他材料、器件发生接触甚至摩擦是免不了的, 这时只要在聚合物几百个原子中转移一个电子, 就会使整个聚合物带有相当大的电荷量, 变成带电体。在日常生活中, 脱下合成纤维的衣服时, 经常会听到放电的响声, 在暗处还可以看到放电的辉光。在生产中这类例子更多, 塑料从模具中脱下时常带有静电, 合成纤维在纺丝过程中也会带电, 吸水性很低的($<0.5\%$)聚丙烯腈纤维因摩擦而产生的静电可达 1500V 以上, 纤维牵伸时静电的积累甚至可达上万伏。

更重要的是, 一旦聚合物带上静电荷, 由于聚合物的高绝缘性而难以漏导, 一些非极性聚合物(如聚乙烯等)静电可保持几个月之久。

关于静电产生的机理至今还没有定量的理论, 一般认为是聚合物摩擦时, ϵ 大的带正电, ϵ 小的带负电, 也就是极性聚合物易带正电, 非极性聚合物易带负电。



物质在上述序列中的差距越大, 摩擦产生的电量越多。

2. 静电的危害和利用

一般来说, 静电作用在聚合物加工和使用过程中是不利因素。

(1) 静电妨碍正常的加工工艺。尤其是合成纤维工业中特别突出。摩擦生电产生吸引或排斥力,使合成纤维在纺丝、牵伸、织布、打包等各道工序中都产生困难。

(2) 静电作用损坏产品质量。例如,聚合物由于静电吸附灰尘或水汽而影响材料的质量;胶卷因为吸尘而影响清晰度,静电电压超过 4000V 时会产生电火花而使胶片感光;涤纶制成的录音带由于涤纶片基放电产生噪音而影响录音质量。

(3) 可能危及人身及设备安全。静电引起的火花放电在有易燃易爆物质存在的场合下会酿成巨大的灾祸。有人统计,化学工业中的事故大约有十分之一是由静电引起的。

因此,防止静电所产生的危害具有重要的意义。

另一方面,人们又用静电来为人类服务,静电复印、静电照相,日常生活中利用氯纶的静电来治疗关节炎也是人们熟知的。

3. 静电的防止

为了消除静电,目前使用较为广泛的是抗静电剂,即将抗静电剂加到聚合物材料中,或涂布在聚合物材料的表面上,提高材料表面的导电性,使带电的聚合物材料迅速放电,防止静电的积聚。

抗静电剂是一些表面活性剂,如阴离子型(烷基磺酸钠、芳基磺酸酯、烷基磷酸酯、烷基硫酸酯、聚合型阴离子抗静电剂,如马来酸酐与其他单体共聚物盐类、聚丙烯酸盐、聚苯乙烯磺酸盐等)、阳离子型(季铵盐、胺盐等)以及非离子型(聚乙二醇等)。

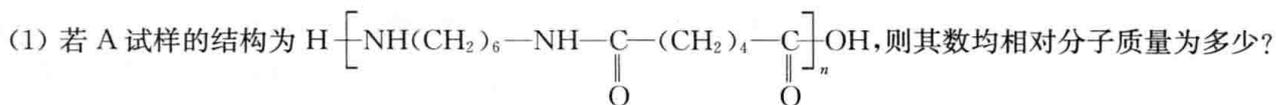
在纤维纺丝工序中则采取“上油”的措施,给纤维表面涂上一层具有吸湿性的油剂,这种油剂常含各种羟基化合物,它吸收空气中的水分而增加导电性。而在塑料中,抗静电剂常作为添加剂添加到塑料中,依靠抗静电剂扩散到塑料表面而起作用。例如,塑料糖果纸的生产中要将 100 张塑料薄膜叠在一起进行剪裁,如果不加抗静电剂,切好的糖果纸很难分开,这时就需要添加内用型的抗静电剂。

提高聚合物的电阻率是防止静电的根本方法,通过添加炭黑、金属细粉或导电纤维,可以制成防静电橡胶或塑料产品。

思考题与习题

- 下列哪种聚合物有明显的氢键?
 - 天然橡胶;
 - 高密度聚乙烯;
 - 聚对苯二甲酸乙二醇酯;
 - 尼龙-6;
 - 聚乙烯醇;
 - 纤维素。
- 什么是溶度参数? 如何用黏度法测定聚合物的溶度参数? 这种测定的依据是什么?
- 解释产生下列现象的原因。
 - 聚四氟乙烯至今找不到合适的溶剂。
 - 硝酸纤维素(DS = 2)不溶于乙醇或乙醚,却溶于乙醇和乙醚的混合溶剂中。根据溶度参数值预计该混合溶剂的最佳组成比。
- 试指出下列结构的聚合物,其溶解过程各有何特征。
 - 非极性非晶态聚合物;
 - 非极性晶态聚合物;
 - 低交联度聚合物。
- 邻苯二甲酸二丁酯 $[\delta = 19.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 和癸二酸二辛酯 $[\delta = 18.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 的溶度参数与 PVC $[\delta = 19.6(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ 都相近,但前者与 PVC 的互溶性好,是主增塑剂;而后者与 PVC 的互溶性较差,只能作辅助增塑剂。试解释原因。

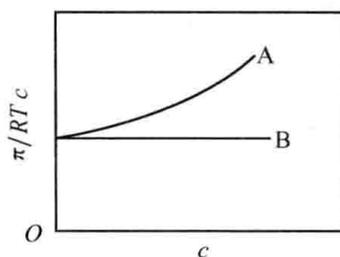
- 为什么在脂肪族极性溶剂的同系物中, δ 值随相对分子质量增加而下降?
- 尼龙- n 是结晶性高分子,它在室温下不溶于水或正己烷,但会溶胀而达到溶胀平衡。当 n 增加时,在这两种溶剂中的溶胀度分别会增加还是减少?
- 苯和二甲苯有大致相同的 δ ,哪个对全同聚丙烯是更好的溶剂?为什么?
- 高分子溶液与理想溶液的行为有较大偏差,试说明理由。高分子溶液在什么情况下与理想溶液的一些热力学性质相近?
- 在 20°C 将 $1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 聚甲基丙烯酸甲酯 ($\bar{M}_n = 1 \times 10^5, \rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$) 溶于 150 g 氯仿 ($\rho = 1.49 \text{ g/cm}^3$) 中,试计算混合熵、混合焓和混合自由能(已知 $\chi_1 = 0.377$)。
- 什么是弗洛里温度(θ 温度)? 试讨论高分子溶液在高于、等于、低于 θ 温度时,高分子在溶液中的形态。
- 聚合物将从溶剂中沉淀而尚未沉淀出来时的状态称为什么状态? 在这种状态下, $\Delta\mu_1^E, \chi_1$ 分别等于多少?
- 大分子链在溶液中的形态受哪些因素影响? 怎样才能使大分子链达到“无干扰”状态?
- 今有 A、B 两种尼龙试样,用端基滴定法测定相对分子质量。两种试样的质量均为 0.3111 g ,以 0.0259 mol/L KOH 标准溶液滴定时,耗用碱液的体积均为 0.38 mL 。



(2) 若测知 B 试样的数均相对分子质量为 6.38×10^4 , 则 B 试样的分子结构特征如何?

(3) 推测两种尼龙试样的合成条件有何不同。

- 试述黏度法、膜渗透压法、气相渗透法和光散射法测定聚合物相对分子质量的表达式,列表说明这四种方法的相对分子质量适用范围、相对分子质量统计意义和方法类型(绝对或相对)。
- 哪种相对分子质量测定方法能够用来确定下列物质的相对分子质量?
 - 由乙二醇、邻苯二甲酸酐和乙酸反应得到的可溶性聚合物的数均相对分子质量,此试样的相对分子质量已知近似为 1200。
 - 相对分子质量约为 700 000 的聚异丁烯的重均相对分子质量。
- 某种聚合物溶解于两种溶剂 A 和 B 中,渗透压 π 和浓度 c 的关系如下所示。



- 当浓度 $c \rightarrow 0$ 时,从纵轴上的截距能得到什么?
- 从溶剂 A 的曲线的初始直线段的斜率能得到什么?
- B 是哪一类溶剂?

- 在 25°C 的 θ 溶剂中,测得浓度为 $7.36 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 的聚氯乙烯溶液的渗透压为 0.248 g/cm^2 ,求此试样的相对分子质量和第二维里系数 A_2 ,并指出所得相对分子质量是哪种平均值。
- 下面是从聚酯在氯仿中的溶液于 20°C 下的膜渗透压法测得的数据。测得结果用溶剂的高度 h 表示,氯仿的密度是 1.48 g/cm^3 。求数均相对分子质量。

浓度/ (10^{-2} g/cm^3)	0.57	0.48	0.17	0.10
h/cm	2.829	1.008	0.521	0.275

- 一系列窄分布聚苯乙烯样品的相对分子质量由膜渗透压法测定,它们的特性黏数由乌氏黏度计在 30°C 甲苯溶液中测定,结果如下:

$M \times 10^{-4}$	7.6	13.5	16.3	33.6	44.0	55.6	85.0
$[\eta]/(\text{m}^3/\text{kg})$	0.0382	0.0592	0.0696	0.1054	0.1292	0.1650	0.2210

求马克-霍温克公式中的常数 K 和 a 。

- 某聚合物符合 $[\eta] = KM$, 试证明黏度法与光散射法测得的相对分子质量相等。
- 从 θ 溶剂中的渗透压数据知道, 一种聚合物的相对分子质量为 10^4 , 在室温 (300K) 下, 当溶液浓度为 1.17 kg/m^3 时, 试预测其膜渗透压值。现从良溶剂中用光散射法测得的相对分子质量为 3×10^4 , 试解释两种方法为什么有这么大的差别。如果膜渗透压法测定也在良溶剂中进行, 则上述差别是变得更大、更小还是不变?
- 总结在 θ 溶剂 (同时在 θ 温度) 和良溶剂中, 以下各值的大小 (用高于、等于、低于某值表示): $\Delta\mu_1^E$; χ_1 ; A_2 ; a (马克-霍温克公式的常数); 溶胀因子 α 。
- 用 GPC 法测定某聚合物试样的相对分子质量分布。淋出体积 V_e 。已由普适校准曲线换算成相对分子质量, 浓度检测信号 H_i 和各级分的相对分子质量 M_i 如下:

$M_i \times 10^{-4}$	20.0	16.0	11.0	8.00	6.00	5.00	3.50	2.50	2.00	1.20
H_i	5	50	150	250	400	410	300	200	70	20

若不考虑加宽效应改正, 试求该聚合物的平均相对分子质量 \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 和多分散性系数 d 。

- PS 的四氢呋喃溶液用 GPC 测定, 得 $\lg M = -0.1605V_e + 10.6402$, 数据如下:

V_e	33	34	35	36	37	38	39	40	41
H_i	6.0	38.0	39.5	24.5	11.0	5.0	2.5	1.0	0.5

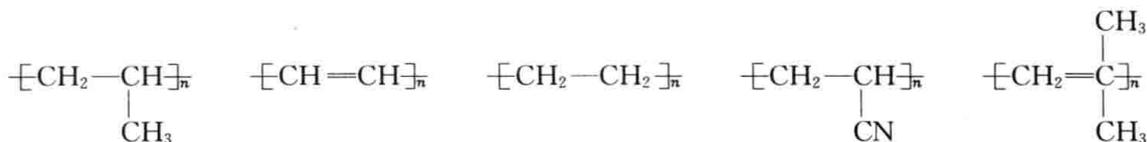
求 \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 和 d 。

- PS 标样 25°C 在四氢呋喃中的特性黏数和 GPC 淋洗体积的数据如下:

$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	867	411	173	98.2	51	19.85	10.3	5.0
$[\eta]/(\text{cm}^3/\text{g})$	206.7	125.0	67.0	43.3	27.6	14.0	8.8	5.2
V_e/cm^3	29.8	31.4	35.4	37.3	39.9	43.8	46.8	50.7

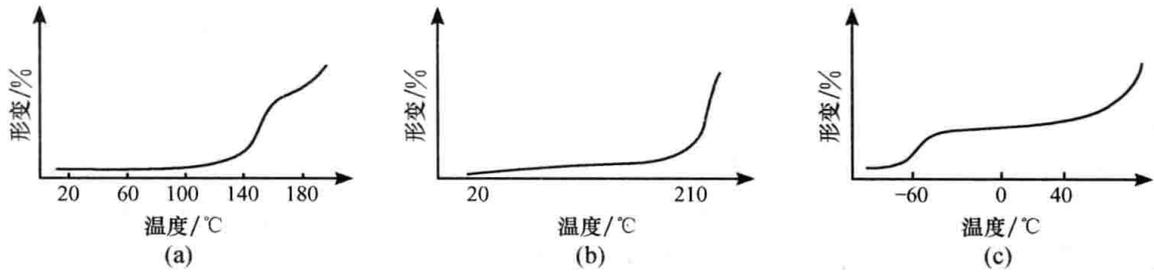
聚溴乙烯 (PVB) 在四氢呋喃中 25°C 下的 $K = 1.59 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$, $a = 0.64$, 作出 PVB 的 GPC 校准曲线 ($\lg \bar{M}_w - V_e$ 曲线)。

- 试述 GPC 的原理。什么是普适校准?
- 画出非晶态聚合物的形变-温度曲线示意图, 三种力学状态和两个热转变的分子机理。
- 画出晶态聚合物的形变-温度曲线示意图, 并说明与非晶态聚合物有什么不同。
- 试述玻璃化转变的机理。说明塑料、橡胶、合成纤维的使用上限温度对应于什么转变。
- 下列哪种材料的自由体积分数较高?
(1) 在 T_g 时的聚苯乙烯; (2) 在 T_g 时的天然橡胶。
- 聚乙烯是结晶性聚合物, 所以聚乙烯样品没有 T_g 。这种说法是否正确? 为什么?
- 比较下列聚合物的 T_g , 并简要说明理由。



- 为什么聚氯丁二烯在室温下是橡胶? 比较聚氯丁二烯、聚丁二烯和聚异戊二烯的 T_g , 并从结构上说明原因。
- 试述提高聚合物耐热性的途径。

36. 从实验得到三种聚合物的形变-温度曲线如下,各适合用作什么材料(塑料、纤维或橡胶)? 为什么?



37. 下列物理量在玻璃化转变区内随着温度的改变如何变化? 画出示意图。

(1) 比体积; (2) 杨氏模量; (3) 力学损耗角正切; (4) 比热容; (5) 介电损耗角正切。

38. 试解释聚合物的 T_g 开始时随相对分子质量增大而升高,当相对分子质量达到一定值之后, T_g 变为与相对分子质量无关的常数。

39. 用膨胀计法测得相对分子质量为 $3.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^5$ 的 8 个级分聚苯乙烯试样的玻璃化温度 T_g 如下:

$M_n / \times 10^3$	3.0	5.0	10	15	25	50	100	300
$T_g / ^\circ\text{C}$	43	66	83	89	93	97	98	99

试作 $T_g - \bar{M}_n$ 图,并从图上求出方程 $T_g = T_g(\infty) - (K/\bar{M}_n)$ 中聚苯乙烯的常数 K 和相对分子质量无限大时的玻璃化温度 $T_g(\infty)$ 。

40. 为什么热机械曲线上 T_f 的转折不如 T_g 明晰?

41. 聚合物的多重转变的机理是什么? 研究多重转变有什么实际意义?

42. 加热时拉长的橡胶带是膨胀还是收缩? 为什么?

43. 要使 166.7°C 的聚异丁烯的黏度减小一半,温度必须变为多少(已知流动活化能 $\Delta E = 36.9 \text{ kJ/mol}$)?

44. 要使聚乙烯的黏度减小一半,重均相对分子质量必须变为多少?

45. 什么是牛顿流体? 绝大多数聚合物在什么条件下是牛顿流体,什么条件下不是牛顿流体? 为什么会有此特点? 聚合物熔体在外力作用下除流动外还有什么特点?

46. 下列哪种流体更易从模口挤出?

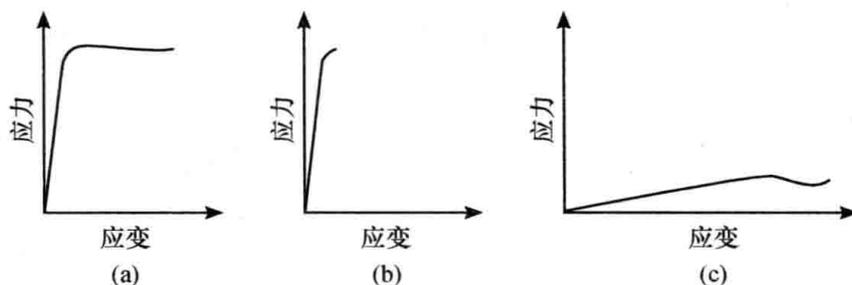
(1) 假塑性流体; (2) 牛顿流体。

47. 在设计外径为 5cm 管材的模口时,应选择哪种内径的模口?

(1) 小于 5cm; (2) 5cm; (3) 大于 5cm。

48. 试述熔融指数(MI)的意义和测定方法。

49. 将下列三种应力-应变曲线与聚苯乙烯、天然橡胶和尼龙对应,并简单说明理由。



50. 商品聚合物薄膜通常是通过某种取向制得的。一般取向是不相同的,纵向(机器方向)的取向比横向的高。能否根据应力-应变测试判断机械加工方向?

51. 强迫高弹性产生的原因和条件是什么?

52. 将某种硫化天然橡胶在 300K 进行拉伸,当伸长一倍时的应力为 $7.25 \times 10^5 \text{ N/m}^2$,根据橡胶状态方程计算:

(1) 10^{-6}m^3 体积中的网链数。

(2) 初始弹性模量 E 和剪切模量 G 。

53. 用宽度为 1cm、厚度为 0.2cm、长度为 2.8cm 的一橡皮试条在 20°C 时进行拉伸试验,结果如下:

负荷/g	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
伸长/cm	0	0.35	0.7	1.2	1.8	2.5	3.2	4.1	4.9	5.7	6.5

如果橡皮试条的密度为 0.964g/cm^3 , 试计算橡皮试样网链的平均相对分子质量。

54. 什么是应力松弛? 线型聚合物与交联聚合物的应力松弛曲线有什么不同? 用串联模型模拟的应力松弛方程适用于哪类聚合物?

55. 从并联模型出发推导蠕变方程和蠕变回复方程。

56. 说明下式的物理概念和实际意义:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

57. 一种高分子材料经过某种成型工艺后,发现其产品 T_g 以上时,其蠕变速度比原料树脂显著减慢。这种现象可能是由于发生了交联,也可能是结晶度增加引起的。试拟订两种实验方法予以鉴别。

58. 一块橡胶直径 60mm、长度 200mm,当作用力施加于橡胶下部,0.5h 后拉长至 300%(最大伸长为 600%)。

(1) 计算松弛时间。

(2) 如果拉长至 400%,需多少时间?

59. 用于模拟某一线型聚合物的蠕变行为的四元件模型的参数为 $E_1 = 5.0 \times 10^8 \text{Pa}$, $E_2 = 1.0 \times 10^8 \text{Pa}$, $\eta_2 = 1.0 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$, $\eta_3 = 5.0 \times 10^{10} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。蠕变试验开始时,应力为 $\sigma_0 = 1.0 \times 10^8 \text{Pa}$,求经过 5s 后的应变值。

60. 为什么在机器和楼板之间安放橡皮环可以减少机器震动对楼板的影响?

61. 为了减轻桥梁震动可在桥梁支点处垫以衬垫。当货车轮距为 10m,以车速 60km/h 通过桥梁时,欲缓冲其震动,有以下几种高分子材料可供选择:(1) $E_1 = 2.0 \times 10^8 \text{Pa}$, $\eta_1 = 10^{10} \text{Pa} \cdot \text{s}$; (2) $E_2 = 2.0 \times 10^8 \text{Pa}$, $\eta_2 = 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$; (3) $E_3 = 2.0 \times 10^8 \text{Pa}$, $\eta_3 = 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。哪一种合适?

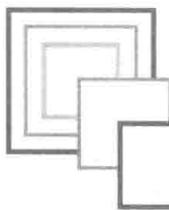
62. PMMA 的测定频率为 1Hz 时, $\tan\delta$ 在 130°C 得到一峰值,如果测定改为 1000Hz,在什么温度下得到同样的峰值(提示:WLF 方程的参考温度用 T_g , PMMA 的 $T_g = 105^\circ\text{C}$)?

63. 讨论影响聚合物介电常数的因素。

64. 根据下列数据比较 PE 和 PVC 在导电性、介电性上的优缺点,并从聚合物的结构分析具有这些特点的原因。

	$E_b / (\text{kV/mm})$	$\rho_v / (\Omega \cdot \text{m})$	$\tan\delta (\omega = 10\text{Hz})$	$\epsilon (\omega = 10^5 \text{Hz})$
PE	40~50	$>10^{14}$	$(3\sim5) \times 10^{-4}$	2.3~2.4
PVC	10~20	$10^{12}\sim 10^{13}$	$(4\sim8) \times 10^{-3}$	3.2~3.6

65. 浅色的高分子材料制品,尤其是泡沫制品,常会沾满灰尘,难以清扫,这是什么原因? 如何克服?



第 8 章 合成材料

塑料、合成橡胶和合成纤维称为三大合成材料。此外,合成材料还包括黏结剂(又称胶黏剂)、涂料和各种功能高分子。

学习合成材料,一定要抓住“结构—性能—应用”这条线索。也就是说,一方面,聚合物之所以具有某种性能都是可以从结构上得到解释的;另一方面,聚合物的应用领域与它们的性能直接相关。这样学习起来就不会觉得枯燥,而且也容易记忆。

8.1 塑 料

塑料还有一个同义词叫合成树脂(简称树脂),合成树脂由于性状与松香等天然树脂类似而得名。合成树脂通常指塑料的原料,合成树脂与各种添加成分一起成型,得到塑料制品。

塑料按用途可分为通用塑料、工程塑料和特种塑料。通用塑料指产量大、用途广、价格低的品种,如聚烯烃、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛塑料和氨基塑料等,主要用作日常生活用品、包装材料 and 一般零件。而工程塑料指可作为工程材料使用的塑料,它们具有良好的力学性质和尺寸稳定性,能代替金属作结构材料,主要有聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、ABS、聚砜、聚苯醚等。其实这两种塑料之间并无严格界线。此外还有特种塑料,如氟塑料、硅塑料等。

塑料按受热性能又可分为热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料是线型结构的聚合物,受热能软化或熔化,具有可塑性,这类塑料一般韧性较好,但刚性、耐热性和尺寸稳定性较差。热固性塑料是体型结构的聚合物,受热直至分解也不会软化,这类塑料刚性和耐热性好,不易变形。

8.1.1 通用塑料

首先要介绍的是聚烯烃(polyolefine)。聚烯烃的主要品种有聚乙烯、聚丙烯、聚 1-丁烯和聚 4-甲基-1-戊烯等。本书仅介绍聚乙烯和聚丙烯两大品种及其共聚物。

1. 聚乙烯

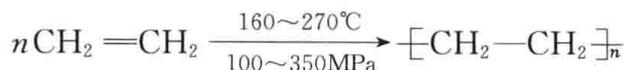
聚乙烯(polyethylene, PE)是由乙烯直接聚合得到的聚合物,分子式可用通式 $[-CH_2-CH_2-]_n$ 表示。聚乙烯是世界上产量最大的塑料品种。尽管其化学结构通式是所有聚合物中最简单的一个,但实际上商品的品种繁多。

1) 合成

聚乙烯主要有四类:低密度聚乙烯(low density polyethylene, LDPE,或高压聚乙烯)、高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE,或低压聚乙烯)、线型低密度聚乙烯(linear low density polyethylene, LLDPE)和金属茂聚乙烯(metallocene polyethylene, MPE)。

(1) LDPE 的合成:1939 年英国帝国化学工业公司最先用高压法生产聚乙烯。高压聚合是以乙烯为原料,在压力为 100~350MPa 的高压和 160~270°C 的较高温度下,以氧气或有机

过氧化物等为引发剂,按自由基机理进行的聚合反应。



(2) HDPE 的合成:HDPE 是用低压法合成的。以乙烯为原料,采用齐格勒-纳塔催化剂 [组成:主催化剂 TiCl_4 、助催化剂 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、载体 MgCl_2],以 H_2 为相对分子质量调节剂,在汽油溶剂中于 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 进行阴离子型配位聚合反应。这种聚合实施方式又称淤浆法,反应中催化剂保持悬浮状态,聚合物以沉淀形式析出,形成浆状物。如果不加 H_2 调节相对分子质量,即可合成超高相对分子质量的聚乙烯 (ultrahigh molecular weight polyethylene, UHMWPE)。

知

识

小

超高相对分子质量聚乙烯与人工关节

UHMWPE 的相对分子质量为 $3\,000\,000\sim 6\,000\,000$,比一般聚乙烯高一个数量级,它可以用齐格勒或金属茂催化剂合成。因为熔体黏度太高,所以 UHMWPE 不能用通用塑料的加工方法如注塑成型、吹塑成型和热成型,而只能用模塑成型或类似于粉末冶金的烧结方法成型。UHMWPE 是惰性的,非常韧,极其耐磨损而且自润滑,很适合用于人工关节。人工关节是用钛合金做的,在 X 射线照射下可以看见是一个“球”加一个“碗”的结构,图 8-1 显示了一个大腿的上关节。球连接的轴被嵌入腿骨中,轴制成多孔状以便经一定日后让骨胶长进轴内。从图 8-1 可以清楚地看到“球”与“碗”间是有间隙的,其实之间是有衬垫的,只不过 X 射线“看”不见。金属的相互摩擦是比较厉害的,因此有必要插入 UHMWPE 衬垫。

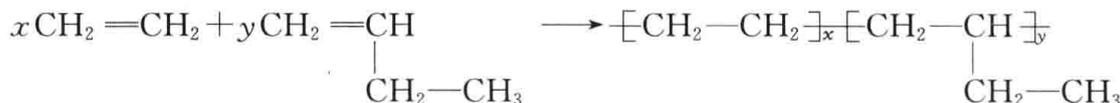
人工关节的寿命约为 15 年,通常是由于 UHMWPE 衬垫的损坏。由于长期的磨损,UHMWPE 衬垫不可避免会掉下一些非常细小的微粒,它们会引发免疫反应和非菌性炎症,所以必须更换。



图 8-1 人工关节的 X 射线照片

(3) LLDPE 的合成:LLDPE 是 1977 年才出现的,被称为第三代聚乙烯。

乙烯和少量 ($8\%\sim 12\%$) $\text{C}_4\sim \text{C}_8$ 的 α -烯烃 (如 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等) 在载于硅胶的铬和钛氟化物催化剂的引发下,以 H_2 为相对分子质量调节剂,于压力 $0.7\sim 12.1\text{MPa}$ 和温度 $85\sim 95^\circ\text{C}$ 条件下进行配位共聚制得 LLDPE。这种方法称为低压气相本体法,其反应式如下:



(4) MPE:MPE 是 20 世纪 90 年代工业化的用金属茂催化剂引发聚合的新型聚乙烯产品,它的相对分子质量分布窄 ($d=2$),分子链结构均匀,制品性能优越,是最早实现工业化的金属茂聚烯烃,也是目前从事研究和开发的公司最多、实用化进程最快、产量最大的金属茂聚合物。据统计,2005 年全球 MPE 消费量超过 300 万吨。到 2010 年,世界聚乙烯总年产能能力达 8300 万吨,MPE 达 700 万吨。今后 MPE 需求将以年均 25% 的速度增长,成为十分重要的聚乙烯品种。

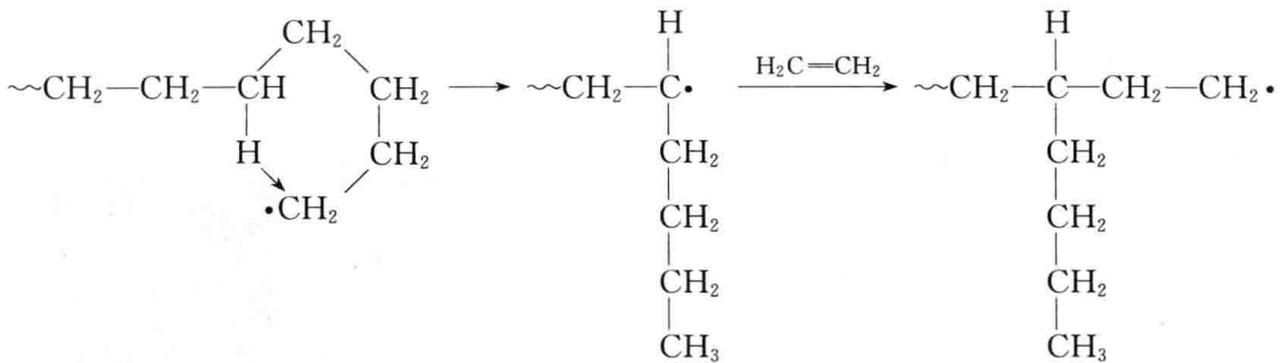
2) 结构、性能与主要用途

不同聚合方法得到的聚乙烯的结构有很大差异。低压法是按配位机理聚合,所以 HDPE 支化度低,可以看成是线形结构,因此结晶度高、密度大,产品的力学强度和耐热性都较高,但韧性较差。高压法是按自由基机理聚合,所以 LDPE 支化度高,长短支链不规整,因此结晶度低、密度小,各项力学强度和耐热性较低,但韧性好。产生长支链的原因是自由基聚合时发生链转移。

如果自由基在分子间转移,新产生的自由基继续引发聚合,会产生支链。



如果自由基在分子内转移,新产生的自由基继续引发聚合后产生短支链。红外光谱和¹³C核磁共振谱都证明,短支链主要是丁基,乙基很少,由以下机理产生:



LLDPE 具有规整的非常短小的支链结构,虽然结晶度和密度与 LDPE 相似,但由于分子间力较大,其力学性能与耐热性介于 LDPE 和 HDPE 之间,而某些性能如抗撕裂强度、耐环境应力开裂性、耐穿刺性等甚至优于 LDPE 和 HDPE。HDPE、LLDPE 和 LDPE 的分子形态比较如图 8-2 所示,性能比较见表 8-1。聚乙烯是用途极为广泛的聚合物,表 8-1 中列举了几个典型的例子。特别要指出的是聚乙烯有突出的电绝缘性和介电性能,常用作电器零部件、电线及电缆护套。

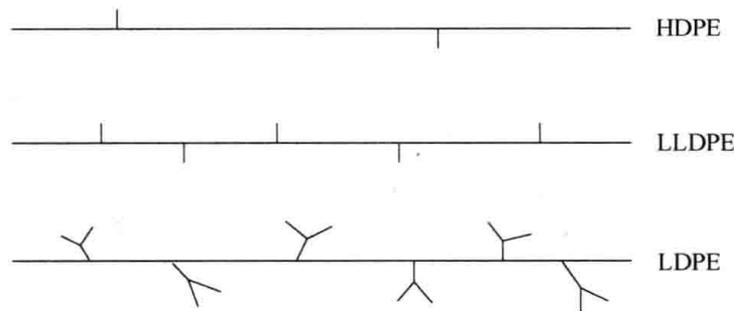


图 8-2 各种聚乙烯的分子形态

表 8-1 各种聚乙烯的性能及主要用途比较

性能	LDPE	LLDPE	HDPE	UHMWPE
密度/(g/cm ³)	0.91~0.92	0.91~0.92	0.94~0.96	0.92~0.94
结晶度/%	65~75	65~75	80~95	75~80
透明性	半透明	半透明	不透明	不透明
熔点/°C	105~115	122~124	131~137	135~137

续表

性能	LDPE	LLDPE	HDPE	UHMWPE
热变形温度/°C	50	75	78	95
硬度	软	中等	硬	非常硬
CH ₃ -/1000C	15~30	10~20	5~7	—
拉伸强度/MPa	7~15	15~25	21~37	30~50
拉伸模量/GPa	0.17~0.35	0.25~0.55	1.3~1.5	1~7
缺口冲击强度/(kJ/m ²)	80~90	>70	40~70	>100
主要用途	薄膜	薄膜、注射制品	注射及吹塑 中空制品	高性能而低造 价的工程塑料

MPE 相对于传统的 PE 具有以下优点:①高度的分子结构规整性,因此有更高的结晶度、强度和更好的韧性、刚性;②透明性更好(结晶度高,透明性也好);③树脂臭味较小;④起始热封温度较低,而热封强度较高;⑤耐应力开裂性好,可超过1000h,常用作其他聚烯烃的耐应力改性剂。但 MPE 树脂熔体黏度大,加工难度较大,在一定程度上限制了它的应用。

MPE 的密度取决于 1-辛烯或 1-己烯的含量,含量越高,密度越小。当 1-辛烯的含量为 10%~20%时,MPE 的密度为 0.865~0.915g/cm³。这种聚乙烯又称为金属茂线型聚乙烯(MLLDPE)。

还有一个影响树脂力学性能的结构因素是相对分子质量,相对分子质量增大,分子间作用力增大,所以力学性能(包括韧性)都提高,因此 UHMWPE 的冲击强度和拉伸强度都成倍地增加,是一种兼有高强度和高韧性的材料,并且具有低蠕变和自润滑性。UHMWPE 的耐磨性在已知塑料中名列第一。

3) 改性聚乙烯

这里主要介绍氯化聚乙烯(CPE)、乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVA)两种改性聚乙烯品种。氯化聚乙烯最初是作为聚氯乙烯改性剂而发展起来的,至今改性 PVC 仍是 CPE 最重要的应用领域之一。将 PE 溶于加热的氯代烃中,充氮驱除空气,在引发剂存在下或紫外光照射下,于 60~110°C 和不超过 0.7MPa 的条件下通入氯气使 PE 氯化。控制氯化时间,可得氯化程度不同的产物(表 8-2)。常用的是氯含量为 30%~45%的 CPE 弹性体,它具有耐磨耗、耐热、低温性能好等特点,既是一种塑料改性剂,经硫化后又可作为特种橡胶使用。

表 8-2 CPE 性能与氯含量的关系

氯含量 w/%	0	30	40	50	55	60	70
玻璃化温度 T _g /°C	-79	-20	10	20	35	75	150
形态	塑料	橡胶状		皮革状	硬质塑料		
趋向	聚乙烯 ← 接近				接近 → 聚氯乙烯		

EVA 用高压本体法生产,其生产流程与 LDPE 基本相似,属于自由基聚合。EVA 分子中不含有对氧化敏感的碳-碳双键,所以抗老化性能较好。EVA 的性能与乙酸乙烯(VA)的含量有很大的关系,VA 越少,其性能越接近 LDPE;VA 越多,减少或抑制了结晶的产生,其性能越接近橡胶。当熔融指数一定时,VA 含量降低,其刚性、耐磨性、电绝缘性提高;VA 含量增加,

其弹性、柔软性、黏结性提高。所以 VA 含量小于 10% 的 EVA 适宜用作重负荷包装和负荷材料。VA 含量为 10%~20% 的 EVA 透明性好,多用作农用和热收缩包装薄膜。VA 含量更高的 EVA 宜作热熔胶黏结剂、纤维涂层和涂料等。EVA 可用来制作泡沫塑料,其柔软性和回弹性都好于 PE 泡沫,在鞋业、包装、玩具等领域有广泛的应用。

乙烯常与丙烯酸类单体共聚得到 EAA、EMA、EBA 等共聚物。EAA(乙烯-丙烯酸共聚物,ethylene acrylic acid copolymer)带羧基,具有极高的黏结性,可作热熔胶,用于塑料与钢材等的黏结。EMA(乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)和 EBA(乙烯-丙烯酸丁酯共聚物)则用作聚合物的相容剂、增韧剂。

聚烯烃弹性体(polyolefine elaster, POE)是一类新的共聚物,典型的是乙烯与 1-辛烯无规共聚而得,可用于改进聚丙烯等材料的抗冲击性能或提高低温性能,在车内部件、家用电器、玩具等产品中有应用。

故

事

小

聚乙烯和聚四氟乙烯的发现

19 世纪 30 年代,由于合成氨工业的发展,人们在有机合成反应中开始广泛采用高压技术。1933 年 3 月 27 日,英国帝国化学工业公司的福西特(Fawcett)和吉布森(Gibson)想让乙烯和苯甲醛在高压和 170℃ 温度下进行反应。但是达到预定时间后,预定的反应没有发生。当他们打开反应釜清理时,发现器壁上有一层白色蜡状的固体薄膜,取下分析后发现它是乙烯的聚合物。这使他们感到十分惊奇,于是他们重复了上述实验,但只用纯乙烯,而不用苯甲醛,想着应当得到更多的聚乙烯,但没有成功。后来他们想为什么不增加压力试试?但不幸的结果是发生了爆炸,实验室被摧毁(图 8-3),实验被搁置了。此后福西特离开英国到美国参加卡罗瑟斯的团队,而吉布森留下来了,他没有放弃这个实验。吉布森以他的职业甚至生命做赌注,在下班后秘密进行着实验,终于有一次在新的高压容器中用 96% 的乙烯在 200atm 和 170℃ 温度下进行反应,得到了一些白色的聚乙烯固体。可是产率太令人失望!大量的乙烯跑到哪里去了?于是他对实验的每一个步骤进行分析,发现这个容器漏气,显然问题的症结就在这里。他这次是幸运的,容器漏气进了痕量的氧气,氧气是乙烯聚合反应的催化剂。另一方面,压力泄漏到足以避免爆炸。于是他重新设计了操作工艺,在聚合系统中引入了少量氧气,经过多次试验,终于制得了聚乙烯。由于这种聚乙烯是在高压条件下制得的,故称为高压聚乙烯,于 1939 年由英国帝国化学工业公司实现了工业生产。

无独有偶,被称为“塑料之王”的聚四氟乙烯也是在一次类似的偶然实验事故中被发现的。1938 年 4 月 6 日,在美国俄亥俄州大学获得博士学位的杜邦研究室的化学家普伦基特(Plunkett,图 8-4)和他的助手雷博克(Rebok)在研究一种新的制冷剂 $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ 。原料四氟乙烯的沸点很低,通常被储存在小钢瓶中,再把钢瓶放在冷藏箱中,箱内四周还放有干冰(固体二氧化碳)。实验时,他们把钢瓶与反应器连接,想把四氟乙烯输入反应器中,结果发现并没有四氟乙烯流入反应器的迹象,因为反应器上的流量计没有任何指示。那么钢瓶中的气体都到哪里去了呢?检查阀门,完好无损;称量钢瓶,质量没少。实验就这样莫名其妙地失败了。

普伦基特和雷博克闷闷不乐地坐在椅子上,思考失败的原因。过了一会儿,普伦基特打破沉默,提议再作一次检查。他们拆下了反应器,里面是空的;他们又打开钢瓶的阀门,没有四氟乙烯气体逸出。四氟乙烯哪里去了?普伦基特扶着钢瓶呆呆地站着,无意中将钢瓶晃动了几下,似乎听到

什么响声。这时,他突然意识到,是不是四氟乙烯已经在钢瓶中发生了聚合反应?他同雷博克一起,立即从钢瓶上拆下压力表和阀门,果然从钢瓶中倒出了一些白色粉末,但质量远少于四氟乙烯的质量。后来他们决定把钢瓶切割开,发现钢瓶底部还有更多的白色粉末。他们的第一反应是有些沮丧,因为还得重做实验。但普伦基特凭借在杜邦公司这一世界聚合物研究前沿的研究所的工作经验,意识到四氟乙烯可能已经聚合了。经鉴定,这种白色粉末就是聚四氟乙烯。同时,他们找到了四氟乙烯聚合的条件,那就是有压力和引发剂氧的存在。1945年杜邦公司实现了聚四氟乙烯的工业化。



图 8-3 爆炸后的英国帝国化学工业公司高压实验室



图 8-4 普伦基特

2. 聚丙烯

1957年意大利首先建成聚丙烯(polypropylene, PP)的生产线,虽然出现较迟,但发展十分迅速,其产量已居塑料的第三位。目前生产的聚丙烯绝大多数都是全同聚丙烯,少量间同聚丙烯;而无规聚丙烯是副产物,没有实用价值。通常以正庚烷中不溶部分的质量分数作为等规度,聚丙烯工业品的等规度为90%~95%。

1) 合成

目前主要采用的聚合方法是以丙烯为原料,在烷烃(己烷、庚烷)中,以 TiCl_3 与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 或 $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 为催化剂,氢气为相对分子质量调节剂,于 50°C 和 1MPa 压力下进行阴离子型定向配位聚合。

2) 结构和性能

PP 是线型链烃聚合物,其结构性能与 PE 比较类似。

主要优点是:

(1) 耐热性比 PE 好。它的熔点为 $164\sim 176^\circ\text{C}$,热变形温度为 150°C ,它的制品可长期在 110°C 下使用。作为医疗用具可在沸水中消毒。

(2) 硬度和抗张强度比 PE 大。这是由于侧甲基的存在使分子链变得比 PE 刚硬。抗张强度比 PE、PS 或 ABS 都高。耐疲劳弯曲性能特别好,被誉为耐折高分子,用作仪器盒活动铰链可承受 7×10^7 次以上折叠弯曲而不损坏。

(3) 具有高频绝缘性,且不受温度影响。这是由于非极性的材料不吸水,这点与 PE 相似。

(4) 耐化学性好。80℃以下耐酸、碱、盐、很多有机溶剂和洗涤剂而不发生应力开裂,仅在氯代烃、CS₂ 和高沸点脂肪烃中发生溶胀。

(5) 有优异的成纤性。可拉丝成纤维,称为丙纶。

主要缺点是:

(1) 韧性较差。冲击强度较低,制品对缺口效应十分敏感,缺口冲击强度仅为 2.2~5kJ/m³。因此,设计制品时,应尽量避免尖锐的转角和缺口。

(2) 耐寒性较差。脆化温度约为-15℃,表现低温脆性。

(3) 抗老化性能差。这是由于 PP 分子链节中有叔碳原子,受紫外光、热、氧的作用很易降解,导致主链断裂。若不加抗氧剂,PP 树脂在室内放置 4 个月就会变质。

(4) 结晶生长较慢。制品内外的球晶大小相差较多,表面冷却速度快,形成小晶粒,而内部冷却速度慢,形成大球晶。这种内外不均匀会导致较差的力学性能。但可以通过生产中控制模具温度和冷却方式或添加成核剂改善。

(5) 表面印刷性能差。由于非极性,对产品表面装饰前,需经化学方法(如用氧化酸)、火焰或电晕等表面预处理。这一点与 PE 相同。

知 识

小



图 8-5 浮于水面的塑料

比水轻的塑料

聚丙烯是大品种塑料中最轻的一种,它的密度仅为 0.90~0.91g/cm³。聚丙烯和聚乙烯的密度都小于 1g/cm³,如果它们未加填料,都应浮在水面上,可用此法鉴别出这两种塑料(图 8-5)。附录进一步给出了一种利用密度、硬度、燃烧性能等简易方法就能有效地区别 20 余种常见聚合物的综合性鉴别流程图。

从表 8-3 可以看出,聚合物的密度在很大程度上与所含元素有关。除水以外,利用乙醇(密度为 0.79g/cm³)、饱和氯化镁溶液(密度为 1.34g/cm³)和饱和氯化锌溶液(密度为 2.01g/cm³),可以把聚合物初步定性分为以下五类。

表 8-3 根据密度区别高分子材料

密度/(g/cm ³)	可能的高分子材料
<0.8	泡沫塑料、泡沫橡胶
0.8~1.0	聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶
1.0~1.3	其他
1.3~2.0	聚酯、酚醛树脂、脲醛树脂、纤维素衍生物、含氯或硫的聚合物、加填料的聚合物
>2.0	聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(F _{4,6})

一个明显的规律是,密度与所含元素有关,一般杂原子越多密度越大,含氟聚合物密度最高。利用聚乙烯薄膜和聚氯乙烯薄膜在密度上的显著差异,工业上用水选法分离回收的混合塑料薄膜。

3) 应用

聚丙烯主要用作医疗器具(注射器等)、一般用途的机械零件中的轻载结构件(壳、罩、手柄、手轮等,特别适合反复受力的铰链、活页、接头、阀门、叶轮等)、汽车零部件、家用电器零件和日用品、化工容器和管道、包装(双向拉伸薄膜、包装用单轴拉伸撕裂膜、包装用硬扁带、编织袋等)和纤维制品(地毯等)。

聚丙烯管材具有保温节能、优异的耐热氧稳定性及优良的卫生性能等优点,广泛应用于冷、热给水管。日本阪神大地震时各类管材破坏率(破坏处/千米)为钢管 0.437、PVC 管 1.43、聚烯烃管 0,证实了聚烯烃管的优点。管材专用聚丙烯树脂分为均聚聚丙烯(PP-H)、嵌段共聚聚丙烯(PP-B,含 7%~15% 乙烯和少量乙丙胶)和无规共聚聚丙烯(PP-R,含 3%~5% 乙烯)三种,分别称为 I 型聚丙烯、II 型聚丙烯和 III 型聚丙烯。其中 PP-R 的性能最好,PP-H 和 PP-B 均较脆。PP-R 是由丙烯和少量乙烯在加热、加压和催化剂作用下共聚得到,乙烯的无规加入降低了聚合物的结晶度和熔点,改善了材料的抗冲击性、长期耐静水压、长期耐热氧老化及管材加工成型等方面的性能。

3. 聚氯乙烯

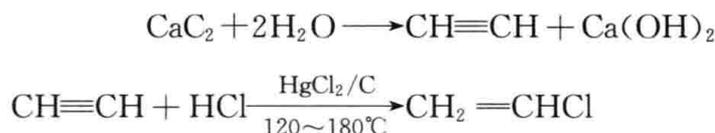
聚氯乙烯(polyvinyl chloride,PVC)首先于 1931 年由德国法本公司(I. G. Farben AG)工业化。1965 年以前 PVC 一直是塑料中产量最大的品种,目前仍仅次于 PE,居第二位。

1) 合成

从单体制法可分为两种路线,一种是以乙烯为原料的石油路线,即氧氯化法。由石油裂解分离出乙烯,然后利用 O_2 和 HCl (裂解副产物)作用生成的 Cl_2 与乙烯发生氯化反应,生成二氯乙烷,再裂解出氯化氢得氯乙烯。此法成本较低,是目前生产氯乙烯的主要方法。总反应式如下:



另一种合成路线为乙炔电石法。以电石为原料制备乙炔,然后与氯化氢反应制得氯乙烯。此法工艺简单,产品纯度高,但成本也较高。



氯乙烯单体经悬浮聚合、乳液聚合或本体聚合制得 PVC 树脂。悬浮聚合生产的 PVC 树脂占总产量的 80%~85%。悬浮法生产的 PVC 树脂在显微镜下观察,按其形态可分为疏松型(XS 或 SG 型)和紧密型(XJ 型)。疏松型树脂颗粒直径一般为 50~100 μm ,表面不规则,多孔,易吸收增塑剂,易塑化,加工性好,但制品强度比紧密型树脂低。紧密型树脂颗粒直径为 5~10 μm ,表面光滑呈实心球形,不易吸收增塑剂,不易塑化,加工性稍差。两类树脂都各有 6 个型号相对应,型号越大则相对分子质量越小(表 8-4),不同型号的树脂有不同的用途。还有 XS-7、XS-8 型树脂,其聚合度更低,用于硬质透明制品。

表 8-4 PVC 树脂的型号

型 号	平均聚合度	典型用途
XJ-1, XS-1	≥1340	高级电器绝缘材料
XJ-2, XS-2	1110~1340	绝缘材料和软制品
XJ-3, XS-3	980~1110	薄膜、软管、鞋料、雨衣料
XJ-4, XS-4	850~980	硬管、硬板、单丝、印花膜
XJ-5, XS-5	720~850	硬板、阀门、塑料焊条
XJ-6, XS-6	590~720	注射制品

2) 结构与性能

PVC 中电负性较强的氯原子侧基的存在增大了分子间作用力,使 T_g 提高,同时 C—Cl 键使材料表现明显的极性,导致电性能比 PE 有所降低。不对称取代的结果使 PVC 的结晶度只有 5%左右。

PVC 的主要优点是:

(1) 可以通过改变配方生产出两类性能和用途截然不同的制品,即软 PVC 和硬 PVC。一方面,PVC 的 $T_g=87^\circ\text{C}$,在 PVC 树脂中加入增塑剂可降低 T_g 制得软制品,同时增塑剂也降低了流动温度、减少熔体黏度而便于加工。另一方面,PVC 的流动温度 T_f 为 $165\sim 190^\circ\text{C}$,但分解温度 $T_d=140^\circ\text{C}$,因此只有加入稳定剂提高 T_d 才能加工。为了使 PVC 有实用价值,除增塑、稳定、润滑这些加工助剂外,还需加入其他各种添加剂,因此 PVC 是塑料中配方最为复杂的品种。

(2) 树脂本身有阻燃性。PVC 离开火焰就自熄,在火焰中燃烧,上端呈黄色,下端呈绿色,这是含氯原子所特有的,可用于鉴别。PVC 燃烧时有黑烟,不熔融下滴;而 PE 易燃,无黑烟,有熔融下滴,因此用燃烧试验可以很便利地鉴别这两种重要的塑料(注:更灵敏的是“铜焰法”,即用铜丝沾样品燃烧,由于氯化铜的挥发,出现亮绿色火焰)。注意,PVC 有大量增塑剂时会变得易燃,但仍有黑烟和绿色火焰。

(3) 透明性优于 PE 和 PP,由于结晶度较低。

(4) 化学稳定性好。耐浓盐酸、90%硫酸、60%硝酸和 30%氢氧化钠。

PVC 的主要缺点是:

(1) 耐热性差。纯树脂 $65\sim 85^\circ\text{C}$ 开始软化, 140°C 左右开始分解,温度升高分解加剧, 200°C 大量分解。热分解时树脂的颜色由白色依次变为黄色、粉红色、红色、棕色直至黑色,这是由于分解时脱除氯化氢,形成多烯共轭结构而发色。分子间不饱和双键还会进一步交联,使制品变硬变脆,直至破坏。

(2) 耐老化性差。主要是因为增塑剂慢慢迁移而逸失,软制品逐渐变硬变脆,最后失去使用性能。

(3) 低温脆性。由于 T_g 较高,因此硬制品耐寒性不佳。

(4) “鱼眼”问题。由于 PVC 的配方复杂和加工性能差(熔体黏度大、热稳定性差),分散和均匀塑化比其他树脂难,常在制品中观察到未完全塑化的树脂颗粒,影响制品质量。

3) 应用

PVC用途极广,主要有:①软制品,如农用薄膜、保鲜膜、人造革、啤酒瓶盖内垫以及输液管、血浆袋、呼吸管等医疗用具;②硬制品,如工业防腐材料和结构材料、建材等;③电线电缆绝缘包层;④日用品,如鞋类、文具、箱包、托盘、瓶、玩具等。

4) 环保问题

PVC树脂本身是无毒的,国家标准规定PVC树脂的残留单体含量小于 1×10^{-6} ,与国际标准是一致的。此外,添加剂(如增塑剂、稳定剂等)可能造成一些毒害作用。其中报道最多的是增塑剂DEHP,由于台湾塑化剂事件而广为人知。目前DEHP的应用难以避免,因此PVC食品容器不宜盛装脂肪类食品,也不宜加热。用于食品和医药的PVC应不含重金属稳定剂。

PVC更大的问题还在于其垃圾的危害。垃圾焚烧会产生世界公认的最毒的致癌物二噁英(图8-6),而二噁英的产生条件是有含氯化合物,并且在高温下才能形成。PVC提供了氯的来源,都市固态废弃物中的氯含量有38%~66%来自PVC,因此可以认为PVC是现今二噁英产生的最大来源。

PVC的环保问题比较严重,根本的解决方法是逐步减少聚氯乙烯的生产和应用,用更安全的塑料品种代替它。

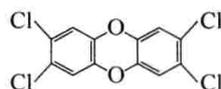


图8-6 “恶魔”化合物
二噁英的结构式

知

识

小

特别不透气的聚偏氯乙烯

有人说聚偏氯乙烯(PVDC)包装材料是世界历史上最伟大的发明之一。我们每个人的日常生活都会用到这种材料,如火腿肠衣膜、耐高温的保鲜膜等。以前美国有个广告,说的是用PVDC膜包装的洋葱甚至连警犬都嗅不出它的气味。

这又是一个偶然发明的故事。1933年,在美国陶氏(Dow)化学实验室工作的一个名叫威利(Wiley)的学生偶然发现了PVDC。经过进一步研究,陶氏公司推出了Saran(中译名赛纶),外观是滑腻的绿色薄膜,在第二次世界大战中用于军事,如涂覆在战斗机上以避免海盐腐蚀,陶氏公司将其列为不转让技术,从而使赛纶蒙上了一层神秘色彩。战后,在消除了绿色和残留单体的不愉快气味后,PVDC转向民用。

PVDC结构对称,是高度结晶的,因此结构紧密,对氧气、水和气味有很高的阻隔性能。但纯树脂是无法加工的,因为在熔融加工温度下会迅速分解。所以商品Saran薄膜实际上是偏氯乙烯与甲基丙烯酸酯或氯乙烯的共聚物。共聚单体破坏了PVDC链的规整性,降低了熔点,因此能够加工,但也损失了部分阻隔性。根据包装的需要,PVDC树脂可以挤出成膜,也可以共挤出或涂布。各种干食品、干蔬菜、奶粉、茶叶等的防潮包装需要不透气的阻隔树脂,阻隔薄膜可防止食品的成分扩散出来,也防止氧气、湿气进入,因此可以用于包装对气密性要求很高的食品(如红酒),以及精密电子元件(如CPU等)的防潮包装。大约85%的PVDC用作纸或塑料包装材料的阻隔层。常用的高阻隔树脂除PVDC外,还有EVOH(乙烯和乙醇共聚物)。尼龙-6也有一定的阻隔性,还兼有强度高度的特点,如双轴拉伸的尼龙(BOPA)已用于双汇肉制品的包装。但尼龙-6的阻隔性比EVOH和PVDC差。

4. 聚苯乙烯

聚苯乙烯(polystyrene, PS)是最早成为商品的热塑性塑料,1930年由德国 BASF 公司首先工业化,目前其世界产量居通用塑料的第四位。

1) 合成

单体苯乙烯是以苯和乙烯为原料, AlCl_3 为催化剂,在 $95\sim 140^\circ\text{C}$ 条件下反应生成乙苯,再以铁、锌、镁的氧化物为催化剂,使乙苯在 630°C 下脱氢,生成苯乙烯。苯乙烯极易聚合,没有引发剂也能热聚合,故单体储存时应加阻聚剂(如对苯二酚)。聚合机理可以是自由基聚合也可以是离子型聚合。聚合方法可以是本体聚合、悬浮聚合或乳液聚合等。以本体聚合为例,聚合分两步:第一步在 100°C 下预聚至转化率 30%;第二步在 220°C 下聚合至转化率 97%;最后排出熔体造粒。

2) 结构与性能

由于苯环的空间位阻,链内旋转受限制,因此 PS 呈刚性和脆性。由于链规整性差,基团相互作用小,因此 PS 不能结晶。聚苯乙烯制品敲打或落地时有清脆的金属声,是一个简便的鉴别方法,可以找一个 PS 酸奶杯试一试。

PS 的主要优点是:

(1) 透明性好。由于 PS 是非晶聚合物,透明度达 $88\%\sim 92\%$,仅次于有机玻璃,同时由于有苯环,折射率高达 1.60,所以产品有良好的光泽,外表美观。

(2) 易加工性。PS 是大品种塑料中最易加工的,其 $T_f=170^\circ\text{C}$,加工温度约为 200°C ,远小于 T_d 。熔体黏度小,成型收缩率小($0.4\%\sim 0.7\%$),制品尺寸稳定性好。比热容较 PE 低,固化快,成型周期短。

(3) 耐辐射。PS 是最耐辐射的聚合物之一,可耐较大剂量(10^6Gy),因此可用于 X 射线室的装饰板。这是由于苯环可使吸收的辐射能在苯环上均匀分配。

(4) 良好的电气性能。PS 有很高的表面和体积电阻,优良的介电性能,良好的耐电弧性,是很好的高频绝缘材料,仅次于蜜胺树脂和 PTFE。这是由于侧苯基无明显极性。

(5) 导热系数不随温度而变化,可用作制冷设备的绝热材料。

(6) 易着色,易印刷。

PS 的主要缺点是:

(1) 脆性很大。PS 是典型的硬而脆的材料,拉伸时无屈服现象。

(2) 易存在内应力。制品在成型中保存下来的内应力会导致其使用时自行破裂。消除内应力的方法是在 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 热水浴或烘箱中“退火”处理 $1\sim 3\text{h}$ 。

(3) 耐化学性较差。由于 PS 是非晶聚合物,并且有适中的溶度参数值,因此它很易溶于许多溶剂,是溶剂最多的聚合物之一。而且苯基所能进行的氯化、加氢、硝化、磺化等反应,PS 都可以进行。

(4) 耐热性不好。PS 的最高连续使用温度为 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 。

3) 应用和改性

PS 应用主要分为以下四个方面:

(1) 利用其光学性质,如装饰照明制品、仪器仪表外壳、汽车灯罩、光导纤维、透明模型等。

(2) 利用其电性质,如一般电绝缘用品、高频电容器、高频绝缘用品及传输器件等。

(3) 利用其泡沫材料的绝热保温性能,如冷冻冷藏装置绝热层、建筑用绝热构件等。

(4) 日用品,如杂品、玩具、一次性泡沫餐具等。

PS的最重要改性方向是增韧,用5%~20%顺丁橡胶或丁苯胶通过共混或接枝共聚增韧的PS称为高抗冲聚苯乙烯(HIPS),20世纪70年代时其产量已超过PS。增韧前PS的缺口悬臂梁冲击强度为1.0J/cm,断裂伸长率为2.1%,而HIPS的相应值为4.5J/cm和40%,可见韧性大幅度提高,而加工性能仍很好。HIPS已广泛用于制作家用电器外壳和部件、电话听筒、玩具、照明设备、办公用具等。

PS泡沫塑料是用途最广的硬质泡沫塑料(详见“小知识”)。

知

识

小

塑料面包

制造泡沫塑料的方法称为发泡。在一定程度上,发泡法受到了烤制面包和蒸馒头的启发,面包、蛋糕、馒头中都有数不清的小气孔,它们是靠碳酸氢钠或酵母菌受热时产生大量CO₂而发泡的。

塑料的发泡方法共有三种:机械法、物理法和化学法。但无论采用什么方法发泡,其基本过程都是:①在液态或熔融态塑料中引入气体,产生微孔;②使微孔增长到一定的体积;③通过物理(如冷却)或化学(如交联)方法固定微孔结构。

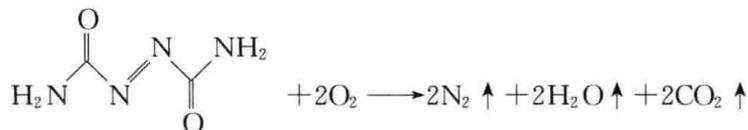
机械发泡法是借助强烈搅拌,将大量空气或其他气体引入液态塑料中,工业上主要用此法生产脲醛树脂泡沫塑料,它可用作影剧布景中的人造雪花。

物理发泡法常将低沸点的烃类或卤代烃溶解在塑料中,当塑料受热而软化时,溶解在塑料中的烃类或卤代烃液体挥发,同时膨胀发泡。例如,制造聚苯乙烯泡沫塑料,可在苯乙烯聚合生成聚苯乙烯时,事先把戊烷溶解在苯乙烯单体中,聚合时就会发泡。也可以在加热和加压下用戊烷处理聚苯乙烯塑料,制得可发泡性聚苯乙烯塑料,然后使它在热水或水蒸气中预发泡,再放到模具中加热,使预发泡后的聚苯乙烯塑料二次膨胀,并互相熔结在一起,冷却后即得到与模具形状相同的制品。PS泡沫塑料主要用作包装和保温隔热防震材料。

化学发泡法可分为以下两类:

(1) 采用化学发泡剂,它们在受热时分解放出气体。常用的发泡剂有偶氮二甲酰胺(简称AC发泡剂)、偶氮二异丁腈、碳酸氢钠。

加热时偶氮二甲酰胺分解成氮气、二氧化碳和水汽用来使塑料发泡,反应式如下:



许多热塑性塑料均可用此法制泡沫塑料。例如,聚氯乙烯泡沫鞋就是把聚氯乙烯树脂、增塑剂、发泡剂和其他添加剂制成的原料放入注射成型机中,发泡剂在机筒中分解,原料就在模具中发泡成型。泡沫人造革则是将发泡剂混入聚氯乙烯糊料中,再涂刮或压延在织物上,连续通过隧道式加热炉,使物料熔融,发泡剂分解发泡,冷却后即得泡沫人造革。泡沫人造革(大多用聚氯乙烯作原料)的花纹和手感与真皮十分相似,可以用来代替皮革和帆布制造手提包、背包、旅行包、公文包、皮箱等。它还适合做沙发、汽车及火车座椅的椅面。

(2) 利用聚合过程中的副产物气体进行发泡。典型的例子是制造聚氨酯泡沫塑料(俗称“海绵”)。当异氰酸酯和聚酯或聚醚进行缩聚反应制造聚氨酯时,部分异氰酸酯与水反应生成CO₂,只要气体的放出速度和缩聚反应速度调节得当,即可制得泡孔十分均匀的高发泡制品。聚氨酯泡沫

塑料是最常见的泡沫塑料之一,可以做成软质、半硬质或硬质,由于易氧化,所以常为黄色。它主要也用作包装和保温隔热防震材料,日常生活中经常用它做沙发垫等。

泡沫塑料还有其他独特的妙用,举例如下:

(1) 聚苯乙烯泡沫塑料还可用于金属铸造,以代替木模法。木模法是将木模埋在砂中造型,为了造型以后将木模取出,砂箱必须做成上下两只,为了从砂中将木模拔出,砂型中还必须留有拔模斜度,因此工艺较复杂。如果使用聚苯乙烯泡沫塑料代替木模,则可以不从砂箱中取出,将与铸件形状一样的聚苯乙烯泡沫塑料埋入砂箱中,再把铁水浇铸到砂箱中,铁水的高温可将聚苯乙烯泡沫塑料分解得无影无踪,铁水就充满聚苯乙烯泡沫塑料留下的空位,冷却后就成为铸件,使铸造工艺简化。

(2) 泡沫塑料的相对密度小,又是疏水的,闭孔型的泡沫塑料有很大的浮力,可做浮标、浮筒、游泳圈、救生圈、救生筏。如果在作战时,还可以用泡沫塑料搭建浮桥,让军队迅速通过。有一种可以在水下发泡的聚氨酯泡沫塑料,它在被打捞的海底沉船内部发泡后,产生的泡沫和泡沫塑料足以将沉船托起,浮出水面。

(3) 飞机制造业中需要用泡沫塑料做座椅和保温隔层。如果用尼龙-泡沫塑料的复合材料做飞机油箱的衬里,即使飞机的油箱被子弹击穿,这种复合材料也会自动闭孔而不使航空汽油漏出来。

(4) 在地下工程和矿井中,泡沫塑料还可用来消除水灾和火灾。有一种可供现场喷射的聚氨酯泡沫塑料,它发泡后产生的泡沫可以迅速地将坑道封闭、隔绝空气、堵塞水流,用于灭火和消除水患。

(5) 泡沫塑料在建筑材料工业上的应用也是很引人注目的。木材是一种重要的建筑材料,几千年来,盖房子都离不开木材,但是这种自然资源毕竟有限,而且森林还起着调节气候、净化空气、防风固沙、保持水土的作用,不应过度采伐。化学家开始想到用塑料代替木材。这种产品是低发泡泡沫塑料。聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、低压聚乙烯、聚酯都可制成低发泡塑料,它的外观可与木材相似,相对密度也接近,也可以和木材一样,进行锯、刨、钉等加工工艺,或用胶黏剂黏结,做成制品以后也可以涂漆。与天然木材相比,合成木材还有许多其他优点,如表面光洁、吸水率低、不易变形、不怕虫蛀、容易成型,纤维增强的低发泡塑料的强度甚至可以超过天然木材。

(6) 泡沫塑料在建筑物的保暖和防寒方面可以发挥很大作用。由于泡沫塑料中有很多气体和微孔,因此其具有优良的隔热性能。除广泛用于建造冷库外,在一般建筑物中,也可以将聚苯乙烯泡沫塑料的砌块用胶黏剂一块一块地黏结起来作为外墙体,这样不但保暖性好,而且施工速度快。不过聚苯乙烯泡沫易燃,聚氨酯泡沫塑料也易燃,都需要阻燃改性,或采用阻燃的酚醛泡沫。

5. ABS

ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene)是丙烯腈(A)、丁二烯(B)和苯乙烯(S)三种单体共聚组成的热塑性塑料。一方面可以看成是增韧改性的聚苯乙烯,另一方面从性能看应属于工程塑料,但由于它产量很大,已接近PS,而且用途十分广泛,因而本书将其划入通用塑料,并单独列为一种。ABS已成为继PE、PVC、PP和PS之后又一大通用塑料。

1) 合成

接枝共聚法:先用丁二烯和苯乙烯制成丁苯胶乳,然后加入丙烯腈和苯乙烯使其接枝共聚(不排除有均聚),接枝点在丁苯胶的双键以及与苯基相连的碳原子的 α -H上。

混炼法:用乳液聚合的方法分别制得AS树脂和BA(丁腈胶),然后机械混炼。

接枝混炼法:将上述接枝共聚法得到的ABS胶乳与AS共聚胶乳混合,再凝结、水洗、干燥、机械混炼。

一般 ABS 中 A、B、S 三种成分比例为(20%~30%) : (20%~30%) : (40%~60%)。

2) 性质与应用

ABS 综合了三种成分的优良性能,丙烯腈使其有良好的表面硬度和抗化学性,丁二烯使其有韧性和耐低温性能,而苯乙烯则赋予其良好的加工性和着色性。

主要优点是:

- (1) 优良的耐低温性。使用温度范围为 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。
- (2) 良好的加工性能,包括低的熔体黏度和低的成型收缩率(0.4%~0.9%)。
- (3) 耐磨性、抗蠕变性良好。
- (4) 极易电镀,因此可以代替金属用作各种装饰件。

主要缺点是:

- (1) 耐候性差。户外使用容易变色,原因是分子内有双键,易受光、氧作用而老化。老化后制品表面产生极微小的裂痕,在受到冲击时微裂痕成为应力集中点,从而易发生断裂。
- (2) 不透明。体系有微观相分离,材料散射光线而不透明,限制了其应用。

ABS 大量应用于齿轮、轴承、泵叶轮、把手、管道、电机外壳、仪表壳、汽车零部件、电气零件、纺织器材、家用电器、箱包、卫生洁具、乐器、玩具、家具、食品包装容器、日用品等。

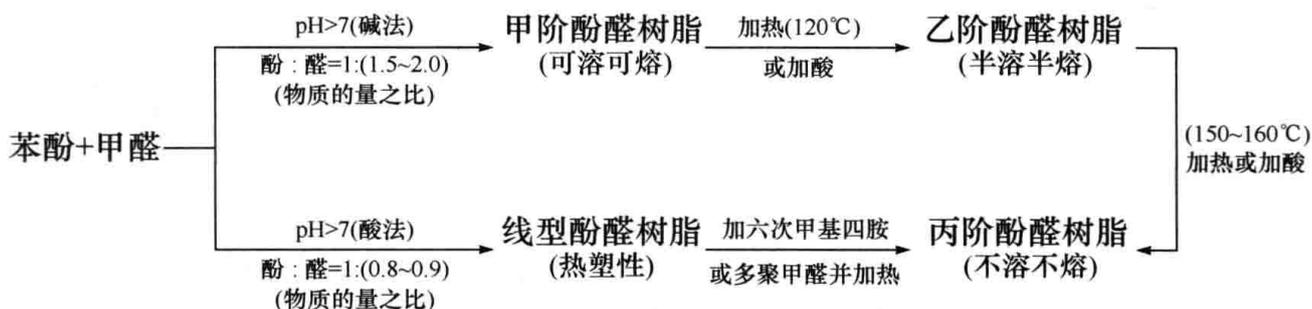
另有一种由甲基丙烯酸甲酯(M)、丁二烯和苯乙烯共聚的三元接枝共聚物 MBS,其综合性能与 ABS 相似,但却很透明(透光率达 90%),因此称为“透明 ABS”,主要用作 PVC 的增韧剂。MBS 之所以透明是合成时严格调节共聚组成,使两相的折射率接近,避免了光在界面上的散射。

6. 酚醛树脂与塑料

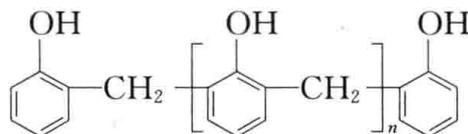
以酚醛树脂(phenol-formaldehyde resin, PF)为基础的塑料是人类最早合成的塑料,1907 年由美国 Bakeland 公司首先工业化生产,并以 Bakelite 为商品名作为绝缘材料问世,通称电木。目前它的产量已居塑料的第六位。

1) 酚醛树脂的合成

根据反应条件的不同,苯酚和甲醛可反应生成不同性能的树脂,其反应示意如下:



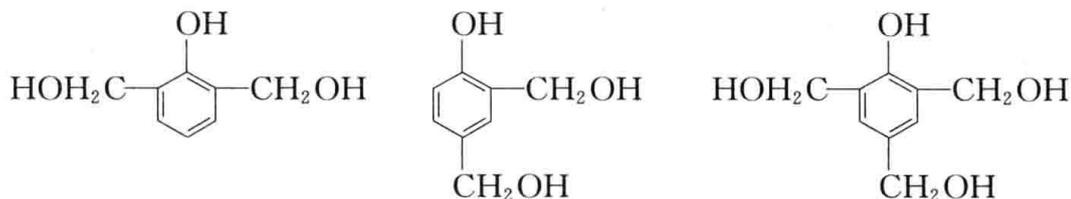
线型酚醛树脂结构上不存在羟甲基,因此加热时不会交联固化,是热塑性塑料。



式中, n 为 4~12。当加入多聚甲醛或六次甲基四胺(又称乌洛托品)作为固化剂时,它们热分解产生的甲醛可进一步使线型酚醛树脂交联固化。

而甲阶(A stage)树脂是线型和部分支链型的混合物,乙阶(B stage)树脂已含有少量交联

结构,丙阶(C stage)树脂是充分交联的体型结构。能形成交联的原因是苯酚和甲醛在反应初期加成而形成多羟甲基酚,加成反应发生在苯酚的邻位或对位上,苯酚是一个2或3官能团的分子。



2) 酚醛塑料

酚醛树脂本身很脆,因此必须加入各种填料后才能获得所需性能。所以需预先将酚醛树脂与各种添加剂混炼形成粉状或粒状酚醛模塑料(属乙阶树脂),供模压、注射或挤出成型。典型配方实例如下:PF树脂100份、六次甲基四胺(固化剂)12.5份、氧化镁(固化促进剂)3份、硬脂酸镁(润滑剂)2份、苯胺黑染料(着色剂,常用于黑色或棕色制品)4份和木粉(填料)100份。所得的以酚醛树脂为基本成分的塑料称为酚醛塑料,是热固性塑料。

3) 性能与应用

PF的优点是有较高的耐热性、机械强度、硬度、耐磨性、尺寸稳定性、耐燃性、电绝缘性、耐电弧性、耐酸盐和多数溶剂(但不耐碱),价格低廉,而且能像木材那样进行钻、锯等二次加工;缺点主要是脆性大。

PF主要用于电工绝缘制品、仪表外壳、手柄、方向盘和日用品。此外还用作黏结剂和油漆(如酚醛清漆)。用片状材料(棉布、玻璃布、纸等)增强的酚醛塑料用于制造层压板、管材、型材或制品。用碳纤维增强后成为航天器外壳的“烧蚀材料”,能借助熔融炭化而散热,防止航天器返回地球大气层时 3000°C 高温对内部结构的破坏。PF加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CaHSO_3 等发泡剂制成的酚醛泡沫塑料用作飞机、造船和建筑中的隔热结构材料。酚醛泡沫塑料是一种轻质阻燃材料,价格低廉,其成本约为聚氨酯泡沫塑料的 $2/3$ 。

知

识

小

第一种人造聚合物的诞生

1907年,美籍比利时化学家贝克兰德(Bakeland,图8-7)探索合成一种人造虫胶漆。虫胶是东南亚的一种昆虫(紫胶虫)的分泌物。15万只微小的紫胶虫差不多要在半年内才能分泌出0.45kg虫胶树脂,由虫胶树脂制成的虫胶漆在当时是非常高档的油漆。贝克兰德首先查阅了有关文献,他发现诺贝尔奖获得者德国化学家贝耶尔(Baeyer)曾把苯酚和甲醛混合,产生一种树脂状物质。这种物质极难溶解,从而使反应容器报废,所以当时的化学家很讨厌反应中产生树脂状物质,认为应该防止它的产生。但贝克兰德独具慧眼,他意识到这种树脂可能会成为无价之宝。他反其道而行之,通过加热加压来加快反应过程,反应结束后他发现反应器(图8-8)中有一种像琥珀的物质。贝克兰德将这种物质添加木屑后加热、加压模塑成各种制品,并以他的姓氏命名为“贝克莱特”(Bakelite,即酚醛塑料),今天我们称之为电木。贝克兰德创造了人类第一种不是用天然物质制造的新的聚合物。苯酚和甲醛都是结构非常简单的单体,但酚醛塑料却极为复杂,它是由苯环组成的网状结构,苯环与苯环之间靠每一个苯环上六个角的一个、两个或三个角上官能团连接。在这之前人们只能

对天然的高分子进行改性,而在 20 世纪第一个 10 年里,贝克兰德在实验室里创造了人类第一种不是用天然物质制造的真正的人造聚合物。

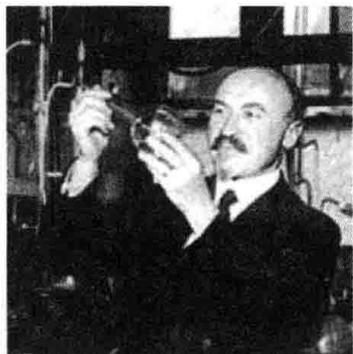


图 8-7 贝克兰德(1863—1944)

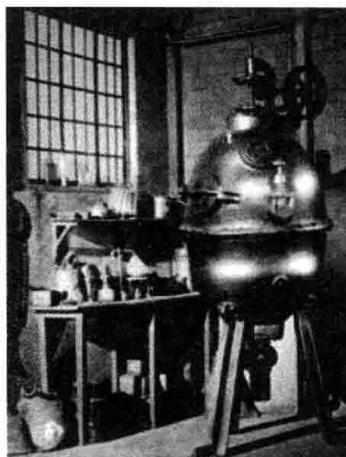


图 8-8 贝克兰德用来合成酚醛树脂的反应釜

7. 氨基树脂与塑料

氨基树脂(amino resin)是指由氨基化合物(主要是尿素和三聚氰胺)和醛类(主要是甲醛)经缩聚反应生成的聚合物,主要品种有脲醛树脂(urea-formaldehyde resin, UF)和蜜胺树脂(melamine resin, MF)。UF 是英国在 1926 年首先工业化的, MF 是 1935 年由瑞士 Ciba 公司和德国 Henkel 公司首先工业化的。

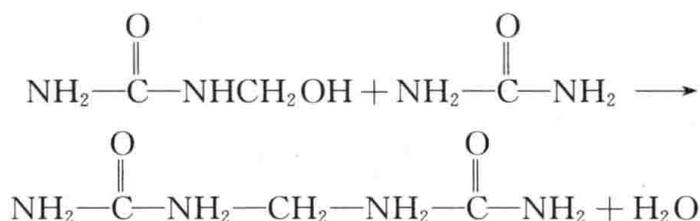
1) 脲醛树脂与蜜胺树脂的合成

脲醛树脂的合成与酚醛树脂的合成相似,主要有加成反应和缩合反应两步。

加成反应:

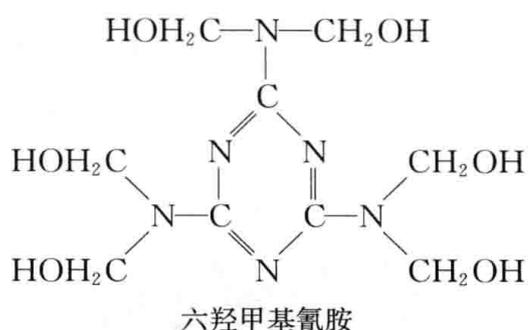
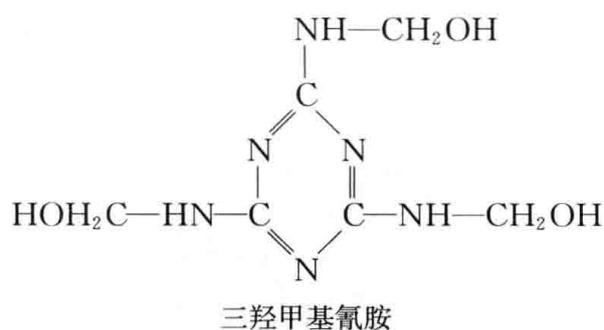


缩合反应:



这是速率最快的一个缩合反应,若以速率大小为次序,体系中还有二羟甲基脲与甲醛的缩合,一羟甲基脲与一羟甲基脲的缩合以及一羟甲基脲与二羟甲基脲的缩合,缩合得到的预聚物以—CH₂—或—CH₂—O—CH₂—键连接。合成中常控制反应使产物为线型或带有支链的平均相对分子质量为 300~500 的水溶性的脲醛树脂。

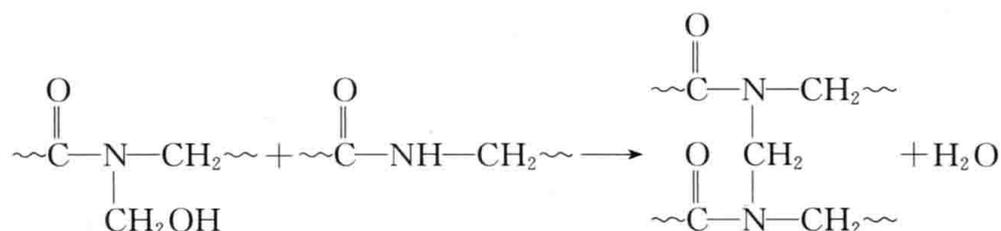
蜜胺树脂是由三聚氰胺(蜜胺)与甲醛缩聚而成。根据单体配比的不同,可得到含 1~6 个不等的羟甲基的分子,但以三羟甲基氰胺和六羟甲基氰胺分子为主。



这些羟甲基氰胺再与醛反应可形成蜜胺树脂的预聚物。预聚物也是以次甲基(—CH₂—)或次甲基醚键连接的,其相对分子质量为 800~1000。

2) 氨基塑料

氨基模塑料以脲醛模塑料为例,是由羟甲基脲醛的水溶液与各类添加剂,包括固化剂(又称变定剂,如乙二酸、邻苯二甲酸、磷酸三甲酯等)、填料(如纤维素、木粉、纸浆、云母、石棉等)、稳定剂(如六次甲基四胺)、润滑剂、着色剂等,首先由捏合机捏合,然后经干燥、粉碎即可得脲醛压塑粉。模压时,加热使分子间的—CH₂OH与—NH脱水形成次甲基桥键而交联固化。



相邻两个分子链中的羟甲基也可能相互反应生成次甲基醚键。次甲基醚键在一定温度下会分解失去甲醛而形成次甲基键。

蜜胺模塑料的制法类似。

氨基层压板是将纸、棉布、玻璃布等浸渍氨基树脂水溶液,经干燥得预浸料,再经叠合,层压固化,即可得氨基塑料层压板材。

3) 性能与应用

脲醛塑料因易着色成鲜艳的制品,并且有优良的电性能而被称为电玉。

脲醛树脂具有质地坚硬、耐刮痕、无色透明、耐电弧、耐燃自熄等特点,适合制造电器开关、插座、照明器具。由于它无毒、耐油,不受弱碱和有机溶剂影响,因此可用于日用品(盒、盘、碗、杯、纽扣、手柄、装饰品和高档卫浴的马桶等),其层压板可作为装饰面板、家具、包装器材等。三聚氰胺-甲醛树脂除具有脲醛树脂的优点外,还具有耐热水性,长期使用温度为—20~100℃,用沸水蒸煮不变形,不易摔破,可制成仿瓷制品,作为餐具及厨房用具(注:但脲醛树脂稳定性较差,易降解释放甲醛,不宜用作餐具)。木纹装饰板、合成木地板等也是蜜胺树脂浸纸压成的。其经玻璃纤维及石棉纤维增强后,具有高的耐电弧性,因此可作为各种开关、灭弧罩和防爆电器零件、飞机发动机零件以及电器零件等。

此外,氨基树脂还大量用于木材的黏结剂、织物和纸张的处理剂以及涂料。

8.1.2 工程塑料

1. 聚酰胺

聚酰胺(polyamide, PA)类塑料是指主链由酰胺键重复单元 $[-\text{NHRCO}-]$ 组成的聚合物,也称为尼龙(nylon)。从种类上分类聚酰胺可分为脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺、含杂环芳香聚酰胺及脂环族聚酰胺等。从结构上可分为两类:①由 ω -氨基酸脱水缩聚或由内酰胺开环聚合生成,主链结构为 $[-\text{NHRCO}-]$ 的称为尼龙- n ,其中 n 为氨基酸或内酰胺中碳原子数目,如尼龙-6、尼龙-11、尼龙-12等;②由二元胺与二元酸及其衍生物(如酰氯等)反应生成,主链结构为 $[-\text{NH}-\text{R}-\text{NHOCR}'\text{CO}-]$ 的称为尼龙- mn ,其中 m 为二元胺中的碳原子数, n 为二元酸中的碳原子数,如尼龙-46、尼龙-66、尼龙-610、尼龙-1010等。聚酰胺塑料是工程塑料中发展最早的品种,目前产量居工程塑料首位。

尼龙有较高的结晶度(40%~60%),是半透明白色粉末或颗粒。

尼龙的最大的特点是力学强度高,硬度大(尼龙-66比尼龙-6硬12%),耐磨和自润滑性能好,其无油润滑的摩擦系数为0.1~0.3,是酚醛树脂的1/4,可广泛应用于工业齿轮、滑轮、轴承等受力传动零件。但尼龙的抗蠕变性能较差,不适合制作精密零件。

尼龙含有极性基团酰胺基,易吸水,吸水率为1%~2.5%,严格上不太适合作电气绝缘材料,只有在低湿度和低温度下,可作电气绝缘用。

尼龙成型收缩率大(1.5%~2.5%),设计模具时要注意这点。

尼龙结晶速度低于PE,与PP差不多。例如,尼龙-6快速冷却时,结晶度低,制品的韧性好,抗冲击强度高;缓慢冷却时,结晶度高,制品刚性大,耐磨性好,拉伸强度高。

尼龙的改性通常有增强尼龙、阻燃尼龙、增韧尼龙等,如常与玻璃短纤维共混以增强。用共缩聚的方法可得到透明尼龙,如尼龙66/6共聚物等。

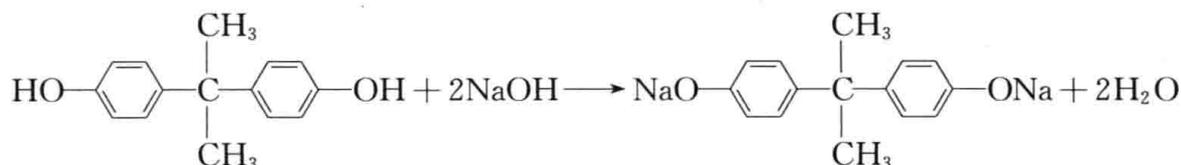
2. 聚碳酸酯

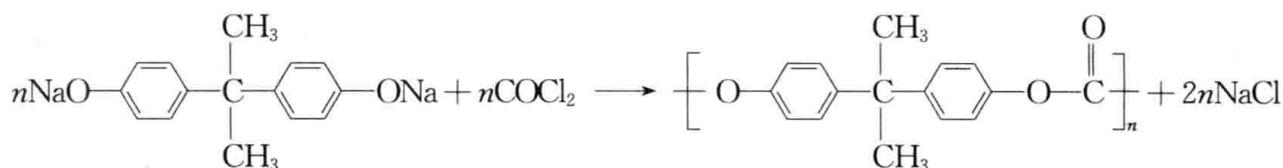
在分子主链中含结构 $[-\text{ORO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-]_n$ 的线型聚合物为聚碳酸酯(polycarbonate, PC),根据R基的不同,可分为脂肪族、脂环族、芳香族聚碳酸酯。但目前作为工程塑料的产品仅指芳香族聚碳酸酯,并且主要是指双酚A型聚碳酸酯,本产品于1958年由德国拜耳公司首先工业化,由于其性能优异,发展很快,目前产量居工程塑料第二位。

1) 合成

目前生产聚碳酸酯的原料是双酚A和光气,方法主要有酯交换法和光气法,这里只介绍光气法。

以溶有双酚A钠盐的NaOH水溶液为一相,以有机溶剂二氯甲烷为另一相,将气体导入体系。在常温常压下,双酚A钠盐与光气进行界面缩聚得到PC,其反应式如下:





2) 性能与应用

PC 的主要优点是:

(1) 典型硬而韧的力学特性。特别是抗冲击强度在工程塑料中是最高的(100%冲不断)。抗拉和抗弯强度类似于尼龙和聚甲醛,抗蠕变性能优于聚甲醛。

(2) 透光性好。属非结晶性聚合物,透光率达 90%;折射率为 1.58(25℃),比有机玻璃高,因此更适合做透镜等光学材料。PC 呈微黄色,加淡蓝色补偿后可得无色透明制品。

(3) 耐热性好。热变形温度为 135~143℃,脆化温度为 -100℃,流动温度为 220~230℃,因此长期使用温度为 -60~110℃,最高使用温度可达 135℃。

(4) 电性能好。由于 PC 极性小,吸水性小,所以在较宽温度、湿度范围内有良好的电绝缘性能。

(5) 尺寸稳定性好,若单体用四溴双酚 A,PC 不需要添加剂就具有耐燃性等。

主要缺点是:

(1) 耐磨性较差,无自润滑性。

(2) 耐水性差,高温下易水解,所以适宜在干燥处使用。

(3) 耐应力开裂性差,不耐环境老化,常用热处理或化学处理(如异丙醇)减少内应力。但用玻璃纤维增强后耐应力开裂性能改善。

(4) 与其他塑料相容性不好。

聚碳酸酯是一种具有优良综合性能的工程塑料,能代替金属广泛应用于各领域,在机械工业中用于制作传递中、小负荷的零部件(如齿轮、齿条、涡轮、蜗杆等)和受力不大的紧固件(螺钉、螺帽);在电子电气工业中大量用作光盘,以及对于零件精度要求较高的手机、计算机、电视机、录像机和电话机等重要零部件;制造大型接插件、线圈架等。利用其光学性能,用作高层建筑玻璃窗、飞机和车船上的挡风玻璃、眼镜片、光学透镜、大型灯罩、防爆玻璃、高温透镜等。在波音 747 飞机上有 2500 多个零件是用 PC 制成的,每架飞机使用的 PC 达 2t 左右。日常生活中常见的还有饮水桶、水杯等(由于双酚 A 可能的有害作用,不建议用作奶瓶)。

知

识

小

聚碳酸酯与光盘

1978 年荷兰飞利浦公司(欧洲最大的电子企业)研发了一种金属盘,应用约 400 万个小坑进行数字编码,能记录下贝多芬第三交响乐。每个小坑的直径只有约万分之一毫米。这个金属盘是如何工作的呢?简单地说,用一束频率非常固定和准确的激光束照射运动的金属盘,如果没有小坑,激光束被反射,反射光与入射光同相位,被增强而可以检测到,这种状态以数码术语称为“1”。反之,

如果激光束扫过一个小坑,小坑的深度精确等于波长的 $1/4$,光束多走的距离等于半波长,反射光与入射光正好完全反相位,光强相互抵消(变成没有光!),这种状态称为“0”(图 8-9)。有这些“0”和“1”的数码信息,加上足够多的小坑,就能给多得不可思议的信息编码了。

弗赖塔格(Freitag)博士是德国拜耳公司塑料研究部门的负责人,他在研究用聚碳酸酯制作光盘。他和他的同事们遇到的问题:“你能用注塑成型的方法在聚碳酸酯上准确地重现金属盘上四百万个小坑的图案吗?”一开始的答案是:“不可能!”确实,实验都以失败告终,因为小坑的精确性不能重现,聚合物的熔体黏度很高,得到的坑壁是斜的,不是读数据所需的垂直的坑壁。他们不断试验,解决问题,终于发现用烷基酚修饰聚合物链的端基的聚碳酸酯能精确重现金属盘的小坑,记录的声音质量很好。不仅如此,生产一个 PC 光盘的周期只需要 20s,而且成本极为低廉。1982 年 8 月 17 日,飞利浦公司在德国汉诺威附近的蓝杰根工厂生产出全世界第一张称为 compact disc(CD)的 PC 光盘,后在郎根哈根开始大规模生产。现在数字多功能磁盘(DVD)的存储容量更大,已达到 9.4GB 以上,所容纳的信息相当于 300 000 页书,这些纸堆起来有 12m 高。

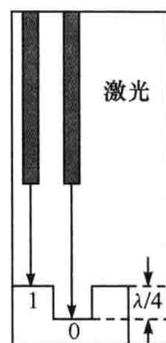


图 8-9 PC 光盘的编码原理

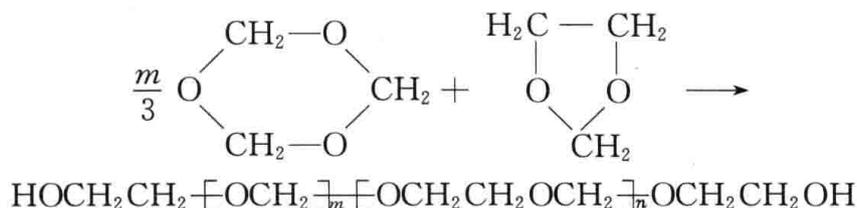
3. 聚甲醛

聚甲醛(polyoxymethylene, POM)是分子主链中含有 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 结构的聚合物,又称聚氧化甲烷,是由甲醛或三氯甲醛聚合而成。

POM 的端基为不稳定的半缩醛结构,使得聚甲醛在光热作用下容易发生从分子链端开始的“拉链”式脱除甲醛的非自由基机理的解聚反应。只要使羟端基酯化或醚化,将端基封锁,即所谓“封端”,就可以起到稳定作用。一种处理方法是由乙酸酐进行端基封锁,产物称为均聚甲醛。但端基封锁后的聚甲醛受热时,也可能先从分子链中部无规断裂而后再链式解聚脱甲醛。所以更好的方法是通过共聚,以三聚甲醛与少量二氧五环进行共聚,在大分子链中引入平均分散的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 单元,受热降解时至此而终止,从而起到防止连锁解聚的作用。产物称为共聚甲醛,目前国内外聚甲醛均以共聚甲醛为主。POM 于 1959 年由美国杜邦公司首先进行工业化生产,商品名为 Derlin,其产量仅次于尼龙和聚碳酸酯,在工程塑料中居第三位。

1) 共聚甲醛的合成

用三聚甲醛和少量(2%~5%)二氧五环为单体,以三氟化硼乙醚配合物为催化剂进行溶液(二氯甲烷为溶剂)或本体聚合,制得白色粉末状共聚甲醛树脂,其反应式如下:



2) 性能与应用

POM 的主要结构特点是没有侧基,分子规整性好,因此高度结晶(结晶度为 70%~85%)。总体来说,均聚 POM 与共聚 POM 相比,从结构上分子链更规整,结晶度更高,因此熔点、拉伸强度、刚性、硬度等均比共聚 POM 高。

主要优点是：

(1) 优良的力学性能。机械强度和刚性都刚好,其力学性能是塑料中最接近金属的品种之一。

(2) 突出的耐磨性和自润滑性,蠕变也小。适用于无油润滑情况下使用的轴承、齿轮等。

(3) 抗疲劳性非常好,是热塑性塑料中最好的。用作继电器,经 50 万次开闭仍完好无损。

(4) 此外,好的电绝缘性能,在 100℃ 下长期使用,以及好的耐普通有机溶剂性能。

主要缺点是:不耐强氧化性的酸和强碱,可在与其溶度参数相近的溶剂中溶胀,当温度超过 70℃ 能溶解在酚类溶剂(如氯酚)中。不耐紫外光,成型收缩率较大(2%~3%)。

POM 可代替有色金属和合金应用在汽车、机床、化工、电气、仪表中,以及用来制造轴承、凸轮、齿轮、垫圈、法兰、泵叶轮、阀杆螺母、各种仪表外壳、管道、容器、农药喷雾器零部件等。

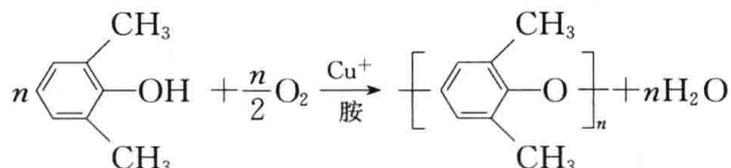
POM 常以玻璃短纤增强、以热塑性聚氨酯或乙丙三元橡胶增韧。POM 经添加聚四氟乙烯(5%)共混改性或充油改性后,制品的磨耗更小,摩擦系数可降低一半以上。

4. 聚苯醚

聚苯醚(polyphenylene oxide, PPO)全称为聚 2,6-二甲基-1,4 苯醚,又称聚苯撑氧。

1) 合成

由苯酚和甲醇在氧化镁催化和 530~560℃ 高温下反应生成单体 2,6-二甲基苯酚,以氯化亚铜和二甲胺制成的铜-胺配合物为催化剂,通入氧气于 33℃ 进行氧化偶合反应而缩聚成聚苯醚树脂,其反应式如下:



2) 性能与应用

主要优点是：

(1) 突出的耐热性。 T_g 比其他热塑性塑料高(208℃),脆化温度-170℃,因此能在很宽的温度范围(-160~190℃)下长期使用。无负荷间断工作温度可达 204℃。

(2) 良好的力学性能。PPO 是硬而韧的材料,硬度比 PA、POM 和 PC 高,而蠕变却比三者都小,又有足够的抗拉强度和抗冲击强度。

(3) 优良的水解稳定性。吸水性很低(<0.1%),制品在高压蒸汽中反复使用,性能无明显变化。例如,代替不锈钢作为外科医疗器械,加压下水蒸气加热(120℃)反复 200 次性能不变。

(4) 此外,有较好的耐磨性和电性能,有自熄性、耐老化性,耐酸碱和一般化学溶剂。

主要缺点是:熔融流动性差、成型温度高、加工工艺要求苛刻、价格较高,以及制品有应力开裂倾向,耐疲劳强度较低等。为了改善这些不足,目前 90% 以上的 PPO 是以加入苯乙烯系树脂进行共混或接枝共聚为主的改性产品,如 PPO 与 PS 或 HIPS 共混制得的改性材料称为 MPPO(modified PPO),PPO 的平均含量为 45%,目前市场上的聚苯醚基本上都是 MPPO。MPPO 产量比 PBT/PET 略低,居工程塑料第五位。

PPO 和 MPPO 在电子电气、办公自动化机械、汽车、建材、航空和军事等领域具有广泛的用途。

故

事

小

PPO 与一个意想不到的发现

20 世纪 50 年代末至 60 年代初,美国 GE 公司的海(Hay)和他的同事成功合成了一种新的工程塑料 PPO。他们将氧气简单通入 2,6-二甲基苯酚和铜-胺配合物(催化剂)的混合物中就形成了聚苯醚。为什么聚苯醚的单体不是苯酚,而是 2,6-二甲基苯酚? 原因是为了得到线型聚合物,必须阻止苯酚的 2 位和 6 位上的反应,引入的两个甲基是“保护基团”。PPO 是非常优良的工程塑料,从低温到高温,各种力学性能均好,特别是酸碱、洗涤剂存在下显著的化学稳定性和尺寸稳定性,很适合作为泵、洗涤设备等。但是 PPO 的主要缺点是难以加工,这导致聚合物科学史上的一个意想不到的发现。

PPO 的 T_g 已经高达 208℃,流动温度更是高于分解温度,但是现在人们知道 PPO 与聚苯乙烯的共混物是可以加工的,它的发现有一段有趣的轶事。GE 实验室的 Folklore 是化学家,他与技术员正为 PPO 的高熔体黏度而困扰。技术员说道:“聚苯乙烯熔体黏度低,加工性很好,为什么我们不加一些聚苯乙烯,使总的熔体黏度降低?”“这你就懂了!”Folklore 自信地说,“这就是为什么我是博士,而你不是。这两种聚合物是无法混合的! 你知道弗洛里吗? 他说过,两种结构不相似的聚合物是不相容的,这是一般规律,因为混合吸热,熵增又不多,所以混合自由能大于零。这个体系肯定也是。”然而,技术员还是做了实验。他发现 PPO 和聚苯乙烯竟然很好相容,这导致后来 GE 公司的新工程塑料 Noryl[®] (PPO)的诞生。PPO/PS 体系相容似乎是一般规律的例外,甚至半个多世纪过去了,至今人们也不能从理论上解释极性如此不同的 PPO/PS 为什么能很好相容。

5. 聚酯

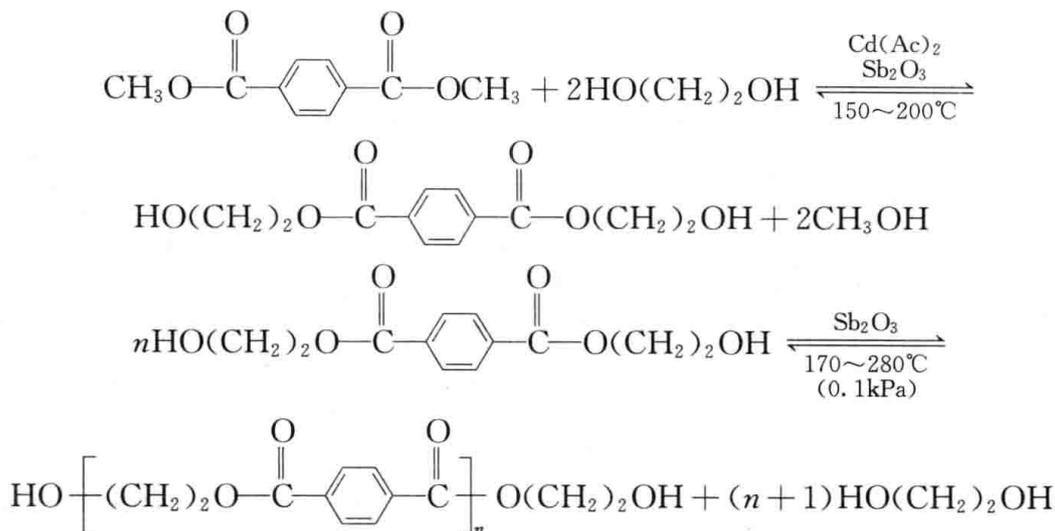
聚酯(polyester)是大分子链上含有 $\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]$ 酯结构的一大类聚合物,聚酯所用酸可以是脂肪族二元酸、芳香族二元酸及其衍生物(如酰卤、酸酐、酯等),当酸为不饱和二元酸时则生成不饱和聚酯。聚酯所用的醇可以是二元醇,也可以是多元醇。若是二元酸和二元醇则生成热塑性树脂,当用不饱和二元酸时,是热固性树脂,其交联后形成体型结构。除聚碳酸酯已在上面论述外,本节讨论的聚酯包括热塑性脂肪聚酯、不饱和聚酯和聚芳酯。

1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)是 1948 年由美国杜邦公司首先工业化生产的,其商品名为 ducron(涤纶),接着英国帝国化学工业公司生产出 terylene(特丽纶),它们都是纤维级的。1953 年开发出薄膜级的 PET。1966 年用玻璃纤维增强改性后,开辟了新的应用领域,用作工程塑料。20 世纪 80 年代开发了吹塑中空制品(如聚酯可乐瓶),使 PET 产量剧增。目前工业上比较成熟的合成方法是酯交换法。首先对苯二甲酸与甲醇反应,制备易于精制的对苯二甲酸二甲酯。



然后对苯二甲酸二甲酯与乙二醇在乙酸镉和三氧化铋催化下进行酯交换,形成二乙二(醇)酯,再在高温下以三氧化铋为催化剂进行缩聚反应,缩聚是在高于 PET 熔点下进行,因此属于熔融缩聚,其反应式如下:



PET 是热塑性塑料中硬度最大的一个品种。PET 耐热性较高 ($T_m = 265^\circ\text{C}$), 吸水率 (0.1%~0.27%) 低于尼龙。制品尺寸稳定, 力学强度、模量、自润滑性能与聚甲醛相当, 阻燃性和热稳定性比聚甲醛好。PET 与玻璃纤维复合, 增强效果大。在较宽的温度范围内都具有优良的电绝缘性能。PET 能耐弱酸及非极性有机溶剂, 在室温下耐极性有机溶剂, 但不耐强碱和强酸以及苯酚类化学试剂。在高温、高湿、碱及沸水中会水解, 同时 PET 存在结晶速度慢、冲击强度不高等缺点。

PET 薄膜的拉伸强度是 PE 薄膜的 9 倍, 是通用热塑性塑料薄膜中的最佳者。薄膜可用于电影胶片、胶卷、X 光片、录音与录像带等的片基。PET 电性能好, 可广泛用于电容器、印刷电路、电绝缘材料。中空容器聚酯瓶主要用作各种包装容器。玻璃纤维增强 PET 是用干燥后的 PET 树脂加入成核剂(加快结晶)和经偶联剂处理过的玻璃纤维(含量 20%~40%), 经双螺杆挤出机挤出, 再切粒即可得产品, 可使 PET 的耐热性、力学性能大为提高, 广泛应用于电子、电器、汽车、机械及文体用品, 如制作连接器、线圈骨架、微电机部件、电动机推架、钟表零件、轴承、齿轮、叶片、泵壳体等。

PET 结晶速度慢, 如果成型时冷却速度较慢, 制品是不透明的, 一种新的共聚物 PETG 的出现解决了这个问题。PETG 是非晶聚合物, 它是通过共聚单体 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)与 PET 进行酯交换反应得到的。PETG 不仅透明, 而且韧性也高于 PET。

故

事

小

话说矿泉水瓶

由 PET 制成的矿泉水瓶、可乐瓶、饮料瓶等几乎无处不在, 年青一代可以说是手拿 PET 瓶长大的。PET 是 CO_2 的优良的阻隔材料, 比玻璃轻得多, 透明性好, 价格低廉, 因此是碳酸饮料瓶的最佳材料。可是在几十年前, 它却面临着与无规共混物 SAN(苯乙烯与丙烯腈的共聚物)的激烈竞争。各自的制造商都极力想把自己的材料推向这个庞大的市场。

作为饮料瓶, 人们最关心的是它的安全性, 也就是塑料的成分和杂质是否会渗入饮料中而损害人们的健康。当时的老鼠实验已经表明丙烯腈会诱发脑癌, 而且丙烯腈的名字很刺眼, 会让人想起剧毒的氰化物。事实上, 饮料瓶内单体丙烯腈的残余量本身是极少的, 会渗入饮料的丙烯腈更是微乎其微(但谁也不能绝对地说一点都没有), 因此在产品的使用寿命范围内饮料瓶是安全的。但是

SAN 饮料瓶却被判处“死刑”，因为你肯定不会让你的小孩去喝或吸它，只要有存在丙烯腈（普通人理解为氰化物）的可能性。选择 PET 是因为丙烯腈致癌，但实际上科学家从来没有说过 PET 不残留单体（对苯二甲酸酯和乙二醇）。而且学过平衡缩聚反应的都知道，PET 的单体存在不可避免。问题是这些低相对分子质量物质有多少？扩散到饮料中的速率是多少？多大浓度会损害健康？迄今，没有证据表明 PET 饮料瓶有害。

下面再说说 PET 饮料瓶进展的一些有趣知识。

(1) 一步法改二步法。PET 饮料瓶的一般生产过程（以“注拉吹”为例）是：注塑成瓶坯—加热后瓶坯被纵向拉伸—吹瓶横向拉伸—冷却定型。以往的 PET 饮料瓶是在塑料厂一步法（“挤拉吹”或“注拉吹”）生产的，而灌装饮料是在饮料生产厂，这中间需要运输空瓶，安装空瓶到灌装机，都要成本。如今一步法已大多被二步法取代了。所谓二步法就是由塑料厂专门生产瓶坯（图 8-10），而饮料行业的生产是从吹瓶、灌装到包装一条龙自动化生产，极大提高了效率。



图 8-10 PET 饮料瓶坯

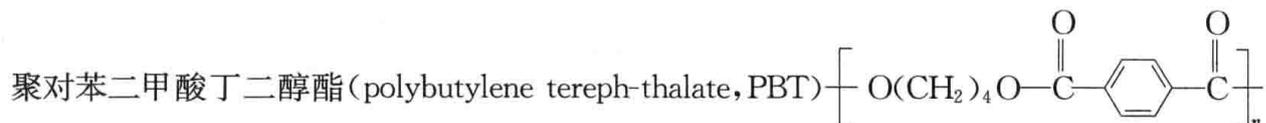
(2) 热灌装技术。大家一定有这样的经验，用 PET 瓶装开水，瓶子立即收缩变形，这是因为 PET 的 $T_g = 78^\circ\text{C}$ 。所以一般的 PET 瓶只能冷灌装，封盖后进行巴氏消毒，而不能采用更高效、节能的热灌装。热灌装是对产品进行 UHT 或 HTST 杀菌，在 $80\sim 95^\circ\text{C}$ 下灌装，封盖后利用产品本身的温度对容器内壁和瓶盖消毒，而不必二次杀菌，这样可以降低对风味和营养成分的破坏，适合茶饮料和果汁饮料。但如何使 PET 更耐热？方法是在拉伸定型工艺中使瓶子始终处于 140°C 的高温，此时 PET 的结晶速度较快，结晶度可达 $30\%\sim 45\%$ ，PET 瓶就耐热了（想一想为什么？）。

(3) PET 啤酒瓶。啤酒既对氧气敏感，又含 CO_2 ，是所有饮料中对包装要求最高的。目前全世界每年生产的 2500 亿个啤酒瓶中仅有 0.1% 是 PET 瓶。如何使 PET 瓶能装啤酒？人们的主意是：

(i) 共混或复合法。例如，共混或多层复合高阻隔材料 PEN（聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯）、LCP（液晶聚芳酯）或 MXD6（聚己二酰间苯二甲胺）。

(ii) 涂层法。例如，用等离子激发气相化学沉积法（PIVCD）在内壁镀 SiO_2 膜，使 PET 瓶对 O_2 阻隔性比普通瓶高 20 多倍，对 CO_2 高 7 倍；透明度非常高，涂层速度可达 10 000 瓶/h；涂层成本每 1000 瓶增加 100 元左右，由于 PET 瓶壁可以减薄，从而降低了成本。

2) 聚对苯二甲酸丁二醇酯

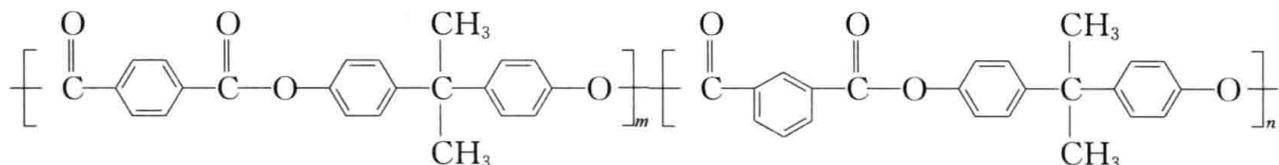


是由美国 Eastman 公司于 1970 年首先工业化，商品名为 tenite，其制法与 PET 相似，只是用 1,4-丁二醇代替乙二醇。熔点 ($T_m = 224^\circ\text{C}$) 虽然低于 PET，但耐热性较好。PBT 的结晶速度快，成型加工性比 PET 好。PBT 有良好的抗冲击性、自润滑性和耐磨性，在同样条件下磨损量只有 POM 的 1/4。用 $20\%\sim 30\%$ 玻璃纤维增强后在 140°C 下仍能保持 POM 的拉伸强度。具有优良的电绝缘性能和一定的抗化学性（与 PET 相似）。耐应力开裂性比 PC 和聚砜好。PBT 塑料广泛应用于电器、汽车、机械设备以及精密仪器的零部件，以取代铜、锌、铝及铸铁件。

3) 芳香聚酯

芳香聚酯 (aromatic polyester) 实际上有两类，一类是双酚 A 型聚芳酯，另一类是液晶聚芳酯。

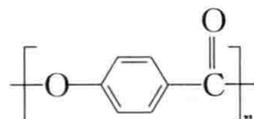
(1) 双酚 A 型聚芳酯(polyarylate, PAR)。PAR 是 1975 年由日本 Unitika 公司首先生产的一种热塑性塑料。它是双酚 A 与对苯二甲酸或间苯二甲酸的缩聚产物,通常是共缩聚物,结构式为



式中, $m : n = 50 : 50$ 或 $70 : 30$ 。

PAR 最大的特点是优良的耐热性,可在 $-70 \sim 180^\circ\text{C}$ 长期使用。属自熄性塑料,燃烧时不会产生大量烟雾。透明性良好。有优良的机械性能(突出的抗冲击性和回弹性),优良的电性能、耐候性。易溶于卤代烃和酚类,对一般有机试剂、油类稳定,能耐稀酸但不耐浓硫酸,耐碱性差。PAR 主要用于耐高温电气、电子和汽车元件,医疗器件、机械设备等,也用于耐高温胶黏剂,其薄膜用于电气绝缘,其纤维是耐高温纤维。

(2) 聚苯酯:最早于 1970 年由美国 Carborundum 公司开发出聚对羟基苯甲酸酯[poly(*p*-hydroxybenzoate), PHB], 又称聚苯酯(polyoxybenzoate, POB), 商品名 ekonol, 结构式为



POB 具有高结晶度(90%)、耐高温(315°C 长期使用)、耐磨性和自润滑特性,还有优良的尺寸稳定性、自熄性、电绝缘性和耐化学性。但 POB 加热到 540°C 也不黏流,无法用一般热塑性塑料加工方法成型,只能用加压烧结成型等特殊工艺加工。适合用作轴承材料和车床的导轨等,泵和压缩机的叶轮和活塞环等部件,印刷线路板和集成电路,以及耐热、耐磨耗制品的涂层等。

为了降低聚对羟基苯甲酸酯的熔点,人们加入其他单体共聚,使这些共聚酯的熔点明显下降,从而便于加工(表 8-5)。

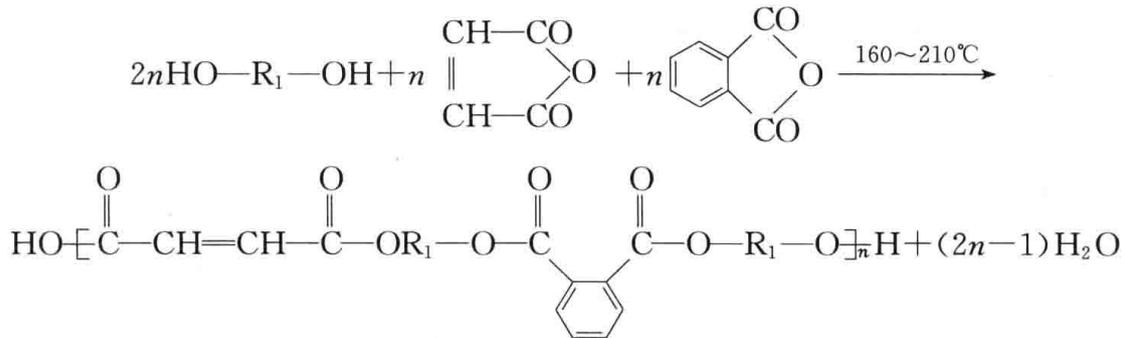
表 8-5 主要的共聚芳酯的结构与熔点

单体单元结构	熔点/ $^\circ\text{C}$	生产公司
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] / \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]$	200~350	美国 Amoco 日本住友化学
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] / \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CO} \right]$	220~250	美国 Hoechst Celanese 日本可乐丽
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right] / \left[\text{OH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]$	~270	美国 Eastman 日本三菱化成

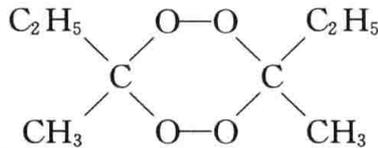
这些共聚芳酯都是热致液晶聚合物,在加工时会产生自发的区域取向(各向异性),且在玻璃化转变温度以下冷却时能“冻结”这种有序结构,从而不必添加任何纤维材料就能制得像添加了玻璃纤维等增强塑料那样的高强度高模量材料,因此被称为“自增强塑料”或“超级工程塑料”。如果聚芳酯再用玻璃纤维增强,其比模量(单位密度的模量)可以与金属媲美。除高强度、高模量外,液晶共聚芳酯还有良好的流动性、低的成型收缩率、高的刚性、好的抗震性和高阻隔性(不透气性),这些性质均来源于分子排列的有序性。POB 主要用于电子电气零部件(如齿轮、绕线管、扬声器的振动板、插塞、接线柱等)、化工装置(容器、化学泵、阀、蒸馏塔填充物等)、体育用品(网球拍、滑雪板)等。

4) 不饱和聚酯

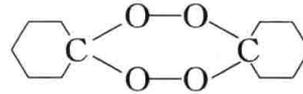
不饱和聚酯(unsaturated polyester, UP)是指在主链中含有不饱和双键的一类聚酯。由不饱和二元酸或酐(主要为顺丁烯二酸或酐,另有反丁烯二酸等)和一定量的饱和二元酸(如邻苯二甲酸、间苯二甲酸等)与二醇或多元醇(如乙二醇、丙二醇、丙三醇等)缩聚,获得相对分子质量为 3000~4000 的线型预聚物。随着原料种类和配比的不同可获得不同性能的产品,加入饱和二元酸的目的是调节双键密度和控制反应活性。合成预聚物的反应式如下:



在 UP 树脂中加入苯乙烯(约含 33%)等活性单体作为交联剂,并加入引发剂和促进剂使其发生交联固化。室温固化(12~24h)的引发剂用过氧化甲乙酮或过氧化环己酮等,促进剂用环烷酸钴或萘酸钴等。



过氧化甲乙酮



过氧化环己酮

加热固化(102~140°C, 9~10min)的引发剂用 BPO, 促进剂用胺类(如 *N,N*-二甲基苯胺)。

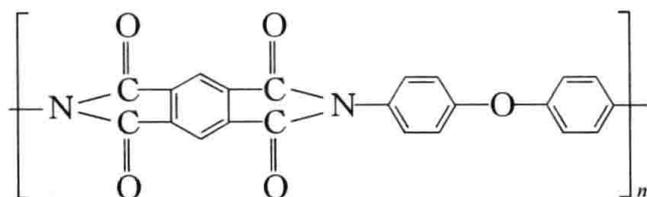
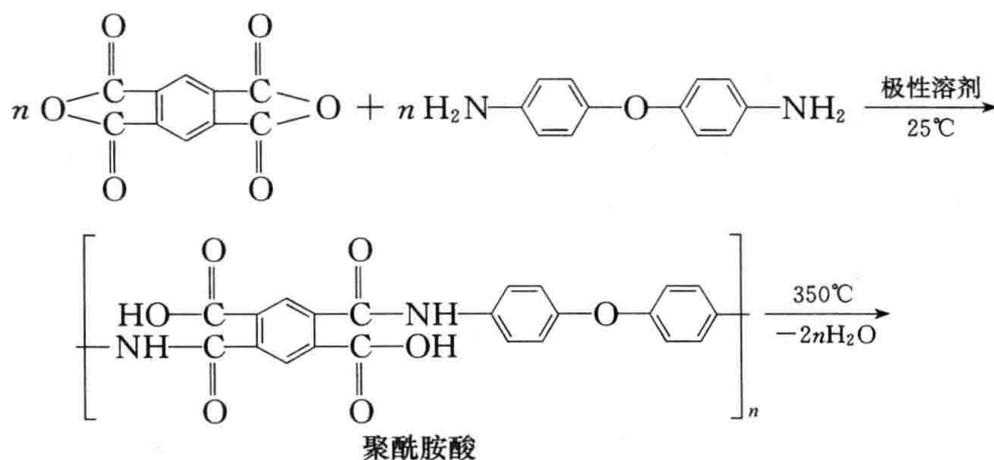
UP 树脂主要用于制作玻璃纤维增强塑料。由于其机械强度高,在某些方面接近金属,故俗称玻璃钢。实际上其他树脂如环氧树脂、酚醛树脂等也可用作玻璃钢,但在玻璃钢中,以不饱和树脂最为重要(约占 80%)。UP 树脂玻璃钢的相对密度为 1.7~1.9,仅为结构钢材的 1/5~1/4,为铝合金的 2/3。其比强度高于铝合金,接近钢材,因此在运输工业上用作结构材料,能起到节能作用。不饱和树脂的主要优点是可在常温、常压下固化,其制品制造方法可用手糊法、喷射法、缠绕法、模压法、注射成型法等,但以手糊法为主。可用作制造大型、异型的结构材料,特别是大型壳体部件如车体、船体、通风管道,以及浴盆、雕塑、仿复杂雕刻的家具、模特衣架、波纹瓦、电机罩、安全帽等。

UP 树脂的主要缺点是耐腐蚀性差,耐碱和溶剂性不好,也易受氧化酸的侵蚀而老化。

6. 聚酰亚胺

聚酰亚胺(polyimide, PI)是分子链中含有酰亚胺 $[-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-]$ 的聚合物,是最先工业化生产的杂环类聚合物的代表。1963 年美国杜邦公司研制了聚均苯四酸二酰亚胺,目前仍是 PI 的主要品种。

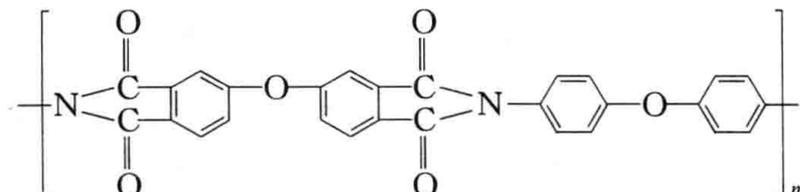
合成方法是以均苯四酸二酐和 4,4'-二氨基二苯醚为原料,先经缩聚合成聚酰亚胺预聚体聚酰胺酸,加工时预聚体之间发生脱水环化反应,生成聚酰亚胺。



聚均苯四酞二苯醚亚胺(简称聚酰亚胺)

极性溶剂: *N, N'*-二甲基甲酰胺(DMF)或二甲亚砜(DMSO)

这种 PI 称为不溶性聚合物,不能用热塑性树脂的成型方法加工,只能烧结。为了改善不溶性聚酰亚胺的加工性能,在主链上引入柔性的醚键结构,制成可溶性聚酰亚胺,其主要品种是以二苯醚四酸二酞代替均苯四酸二酞与二氨基二苯醚反应。产品为热塑性的,结构式为



PI 的优点是具有突出的耐热性,可在 250°C 长期使用;耐电弧性、耐磨性和耐辐射性也很好;能耐大多数溶剂但易受浓碱和浓酸的侵蚀;可溶性 PI 的基本性能除耐高温和耐磨性稍差外,其他与不溶性 PI 相近。PI 的缺点是碱性条件下易水解(不宜长期浸在水中),不易加工且价格较贵。为了改进这些缺点,同时保留 PI 的优点,一些新的改性聚酰亚胺品种不断开发出来,最主要的改性品种有聚双马来酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺和聚醚酰亚胺。

聚酰亚胺可制成薄膜、模压制品、泡沫塑料、增强塑料、纤维、涂料、黏结剂等。PI 薄膜为高温下的电工绝缘材料,用于电动机、变压器线圈的绝缘层、漆包线和绝缘槽衬。由于其具有耐辐射性,可用于航天工业。PI 的模压制品可用于特殊条件下工作的精密零件,如耐高温、高真空自润滑轴承、压缩机活塞环、密封圈等。这种模压制品的耐低温性能好,且尺寸稳定,可用于与液氮接触的阀门部件。PI 的玻璃漆布耐高温性能极好,在 200°C 可长期使用。PI 可制成泡沫材料,可用于保温防火材料、飞机防辐射、耐磨的遮蔽材料等。PI 黏结剂(DMF 为溶剂),常用于喷气机、火箭、高速飞机的机翼上的高温黏结剂,短期可耐 480°C ,在 280°C 可长期使用。

7. 丙烯酸类塑料

丙烯酸树脂(acrylic plastics)是指丙烯酸及其衍生物的均聚物、共聚物以及共混物的总

称,包括丙烯酸类、丙烯酸酯类、丙烯腈、丙烯酰胺等。通常在工程上用的丙烯酸类塑料(俗称“压克力”,对 acrylic 的极具想象力的音译)主要是指聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA),它是硬质的透明塑料,极似玻璃而不碎裂,故称为有机玻璃,是丙烯酸塑料中产量最大、用途最广的品种。

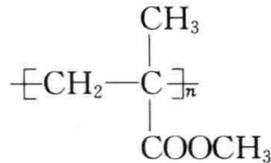
1) PMMA 的合成

以制造有机玻璃平板或棒的本体聚合为例。在单体 MMA 中加入引发剂(如 ABIN)、增塑剂(如邻苯二甲酸二丁酯)、紫外吸收剂和脱膜剂(如硬脂酸),在 90~94℃ 下预聚合得到转化率为 10%~12% 的黏稠浆液,冷却并灌入模具中,排气、封合。在温度 25~50℃ 下使料液硬化,再升温至 100~120℃ 处理 2h,冷却脱模即得制品。

用悬浮聚合法制备的 PMMA 适用于注射、挤出成型以及造假牙用的牙托粉。溶液聚合法制备的 PMMA 溶液多用作油漆和黏结剂。乳液聚合法制备的胶乳主要用作油漆或皮革和织物的处理剂。

2) PMMA 的结构、性能与应用

PMMA 的结构式为



由于有大的侧基妨碍结晶,PMMA 是非晶高分子。其最大特性是优越的光学透明性,透光率达 92%,比无机玻璃高 1%~2%,且能透过紫外光(透过率 73.5%);耐老化性能好,即使在室外放置 10 年,透光率仍能保持为 89%。PMMA 解聚时单体回收率超过 90%,所以废料易于回收利用。PMMA 的主要缺点是:表面硬度较低、易被擦伤划痕;易溶于极性有机溶剂,如氯仿、二氯乙烷、丙酮、酯类等;热变形温度为 93℃,耐热性比 PC 差。

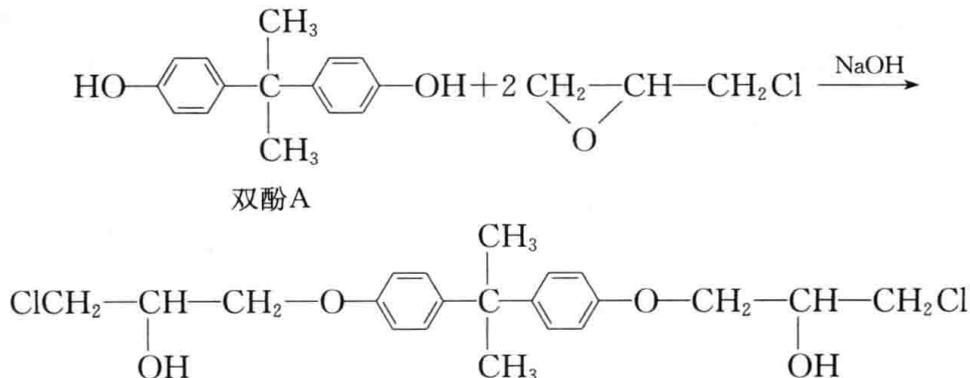
有机玻璃在工业和国防上有重要用途,主要用于宇航、航空、汽车、船舶的窗玻璃、防弹玻璃和座舱盖,海底世界的巨型玻璃缸,以及光导纤维、光学仪器、树脂镜片、灯罩、透明模型标本、医药机械、假牙、装饰品、仪器仪表、文教用品等。

8. 环氧树脂

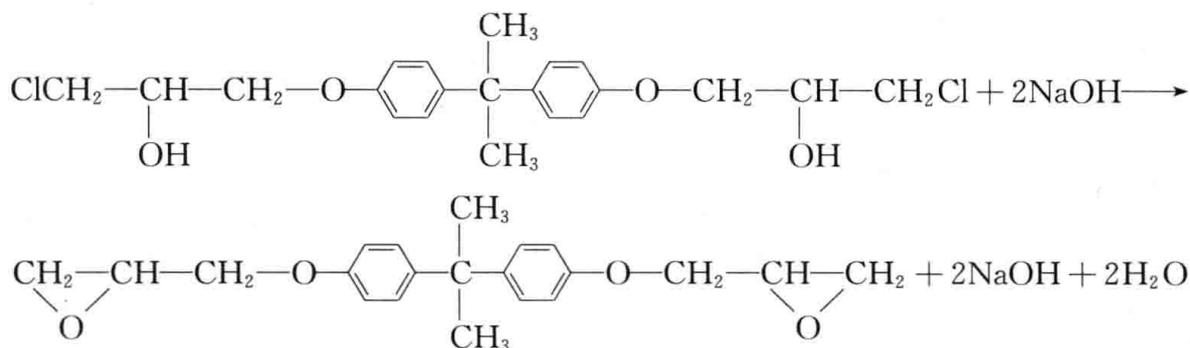
凡含有环氧基 $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array}$ 的树脂称为环氧树脂(epoxy resin, EP)。实际上目前 90% 以

上的 EP 是双酚 A 型环氧树脂,由双酚 A 与环氧氯丙烷聚合获得。机理如下:

(1) 环氧氯丙烷的环氧基与双酚 A 的羟基作用产生含有醚键的分子,这一步为开环反应。



(2) 在 NaOH 存在下,生成的醚键可脱去 HCl 再形成环氧基,这一步为闭环反应。



经过多次开环和闭环反应,链不断增长,最终形成环氧树脂。

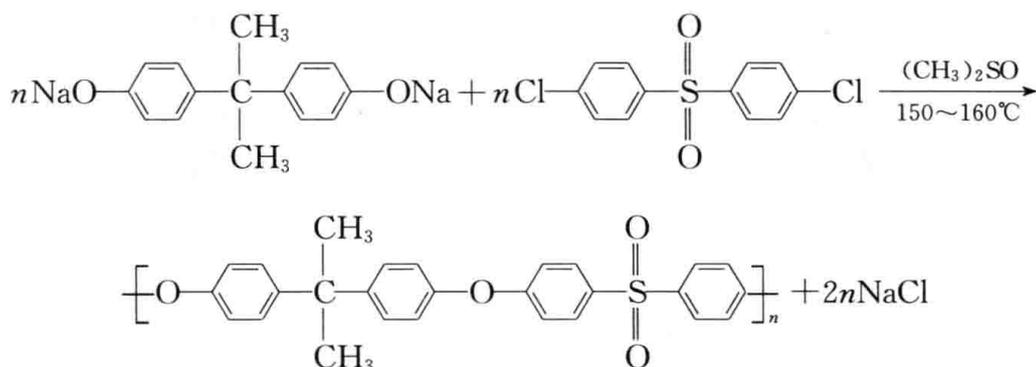
EP 的端环氧基和分子链中的大量羟基都是反应性基团,前者可以被胺类固化剂交联(多为室温交联),后者可以被酸酐类固化剂交联(高温交联),所以 EP 是热固性树脂。EP 的最大用途是制备玻璃钢和黏结剂。EP 黏结剂的黏结强度高且适用范围广,有“万能胶”的美称。市面上以 AB 型双管胶的形式出售(A 管含 EP 树脂,B 管含固化剂)。此外,EP 还用于绝缘材料(电路板、高压绝缘器件等)、防腐蚀材料和涂料(地坪漆等)。

9. 含硫工程塑料

含硫工程塑料主要有聚砜、聚醚砜和聚苯硫醚。

1) 聚砜

双酚 A 型聚砜(polysulfone, PSF)是聚砜中最主要的产品,由双酚 A 钠盐与 4,4'-二氯二苯砜为原料,在二甲亚砜溶剂中缩聚而成,其反应式如下:

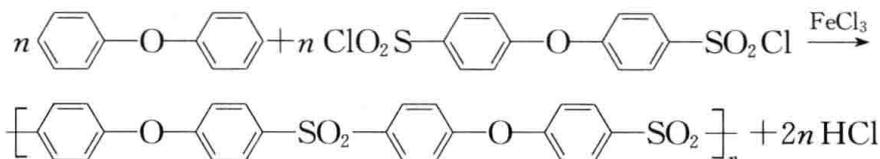


从聚砜的分子链节中可以看出,醚基使其具有一定柔韧性而便于加工,二苯砜基使其具有优良的耐热性和抗氧化性,苯基和砜基使其具有一定的刚性。聚砜的主要性能包括:具有突出的耐热性能和抗氧化性能,热变形温度为 175℃,可在 -100~150℃ 下长期使用,在 -100℃ 下仍维持 75% 力学强度,在 150℃ 使用 1 年后,性能基本不变;有优良的尺寸稳定性,于 50% 湿度下放置 1 个月后,尺寸变化在 0.1% 以下,吸水性为 0.22%;具有优良的力学性能,很高的电绝缘性能,170℃ 能保持良好的介电性能;耐辐射,且具有较好的化学稳定性和自熄性;除强极性溶剂、浓硫酸、浓硝酸外,对酸、碱、醇、脂肪烃等化学试剂均稳定,然而对部分有机溶剂(如酮类、酯类、卤代烃等)不稳定。在高温和载荷下,水能促进其应力开裂,所以不宜在沸水中长期使用,另外耐紫外光较差。

聚砜可制作具有精密公差、刚性、高强度、耐热以及抗蠕变的结构零部件和电子电气零件,如飞机汽车零件、电视机零件等。

2) 聚醚砜

以 4,4'-二苯醚二磺酰氯和联苯醚为原料,以 FeCl_3 为催化剂,在硝基苯溶液中进行溶液缩聚而制得聚醚砜(polyethersulfone, PES),其反应式如下:



在聚醚砜的分子结构中含有一 SO_2 、—O—及苯骨架,各方面性能接近聚砜。能在 $180\sim 200^\circ\text{C}$ 长期使用,是一种集高热变形温度、高冲击强度和优良成型加工性能于一体的工程塑料。其应用范围和聚砜类似。

3) 聚苯硫醚

以对二氯苯与硫化钠为原料,在极性溶剂(如六甲基磷酰三胺)中进行溶液缩聚,即可制得聚苯硫醚(polyphenylene sulfide, PPS)树脂,其反应式如下:

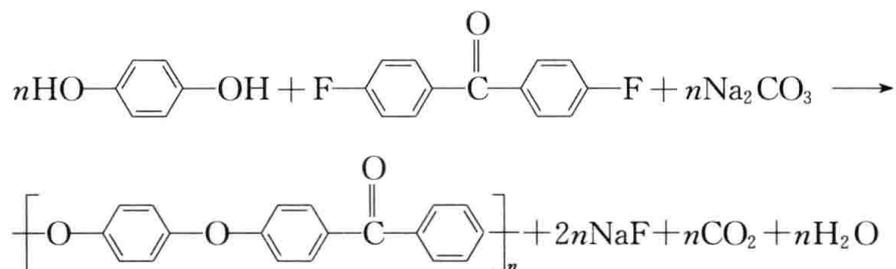


PPS 的最大优点是其抗蚀性,在 175°C 以下几乎不溶于任何溶剂,除浓硫酸等强氧化酸外能耐大多数酸、碱、盐的侵蚀,耐化学性能仅次于聚四氟乙烯。此外,PPS 有优良的热稳定性,在 180°C 下可长期使用,以及高刚性、耐候性、耐辐射、阻燃性、优良的力学性能和电绝缘性能。PPS 主要用作金属、玻璃、陶瓷等耐高温的黏结剂,以及耐高温玻璃钢、耐高温绝缘材料、防腐涂层等。

10. 其他工程塑料

1) 聚醚醚酮

聚醚醚酮(polyetheretherketone, PEEK)是 20 世纪 80 年代初首先由英国帝国化学工业公司工业化的,是以 4,4'-二氟苯酮、对苯二酚和无水碳酸钠(或碳酸钾)为原料,在极性溶剂(二苯砜)中缩聚而成,其反应式如下:



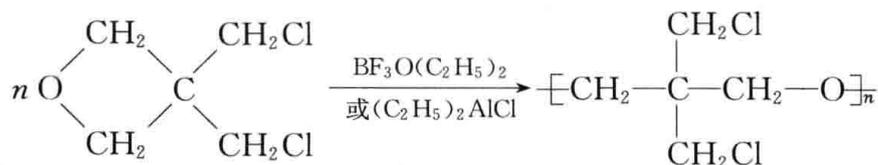
苯环和二苯酮结构提供了大分子链的刚性,而醚键提供了大分子的柔性,因此 PEEK 是刚柔兼备的高性能热塑性工程塑料。

PEEK 最突出的优点是耐热性能,熔点为 334°C ,连续使用温度可达 240°C ,经 30% 玻璃纤维或碳纤维增强后可达 300°C 。此外,其力学性能、电绝缘性、热氧稳定性、耐辐射性及耐腐蚀性都很好。缺点是加工条件较苛刻。

PEEK 是聚芳醚酮主要的一种,其他还有聚醚酮(PEK)和聚醚酮酮(PEKK)等。聚芳醚酮主要用于军事、宇航、核电、矿山、油田、机械、化工等领域,如印刷电路板、电绝缘材料、机架、飞机上的结构件、装运核废料的容器、机械零件、汽车坐席的升降齿轮座、阀门、防腐涂料等。

2) 氯化聚醚

氯化聚醚(chlorinated polyether)一般是指聚 3,3-二氯甲基环氧丙烷,简称聚氯醚,由 3,3-二氯甲基环氧丙烷通过阳离子开环聚合而成。催化剂可用 $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 。



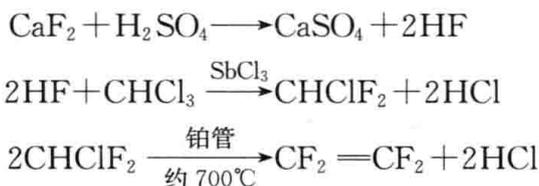
由于与氯甲基相连的季碳原子上已无氢原子,不会发生像 PVC 那样的消除 HCl 反应,所以氯化聚醚具有突出的化学稳定性和热稳定性,其化学稳定剂仅次于聚四氟乙烯。氯化聚醚的主要性能包括:熔点为 176°C ,连续工作温度为 120°C ;由于结构对称而不显示极性,所以吸水性极低(0.01%),有很好的电绝缘性(可在高湿状态下使用);有高于 PA 和 POM 的优异的耐磨性;但刚性较差,冲击强度等不如 PC。在应用方面,氯化聚醚能代替不锈钢和氟塑料用于耐腐蚀的管道、阀门、设备衬里、容器、防腐涂层和滤板等;能代替有色金属或合金制作机械零配件,如轴承、导轨、齿轮、凸轮等;可用作电绝缘材料,特别是用作亚热带地区和深水电缆的护套。

8.1.3 特种塑料

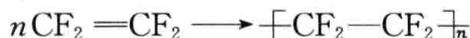
这里主要介绍氟塑料(fluoroplastic)。它是各种含氟塑料的总称,主要品种是聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene,PTFE 或 F_4),约占 85%,其他还有聚偏氟乙烯(F_2)、聚三氟氯乙烯(F_3)、四氟乙烯-乙烯共聚物($\text{F}_{4.0}$)、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物($\text{F}_{2.3}$)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物($\text{F}_{4.6}$)和四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物(又称可溶性四氟,即 PFA)。

一方面由于 F 是电负性最强的元素,C—F 键的键能很高,另一方面由于氟原子很小,能紧密地排列在碳原子链周围,对 C—C 键起了很好的屏蔽作用,所以氟塑料的共同特点是化学稳定性好,热稳定性好,电绝缘性能优良,摩擦系数和吸水率低等,被誉为“塑料王”。氟塑料已成为高科技部门、宇航、深潜、原子能以及电子电气、机械、化工、建筑等部门不可缺少的一种新型材料,特别适用于一些既要求耐高温,又要求耐低温,同时要求化学惰性好的场合。

PTFE 的单体四氟乙烯以氟石(CaF_2)为原料制备,反应如下:



用四氟乙烯经悬浮聚合或乳液聚合制备 PTFE:



PTFE 的商品名又称特氟隆(Teflon),其优点包括:优良的耐高、低温性能,熔点 327°C ,长期使用温度为 $-200 \sim 260^\circ\text{C}$;耐化学腐蚀性超过所有塑料,任何有机溶剂、强碱、强酸、强氧化剂甚至王水对它都不起作用;具有极为优异的自润滑性,其摩擦系数是所有塑料中最低的。缺点是难以加工成型,加热到熔点以上也不流动,只能用类似“粉末冶金”的方法烧结成型(但其他品种包括 $\text{F}_{4.6}$ 和 PFA 可以用一般塑料成型方法加工);机械强度和刚性较差,易发生蠕变。

PTFE 因具有优异的性能,在国防、电子工业、航空航天、化工、冷藏工业、机械、食品和医药等领域得到广泛的应用,如用于耐腐蚀材料(如管、容器、反应器、阀门、泵、隔膜等);在机械

设备中可制得要求耐磨减摩的轴承、导轨、活塞杆、密封圈、实验反应器的搅拌棒和瓶塞等；在医用材料方面，利用聚四氟乙烯的耐热、疏水、对生物无副作用和不受生物体侵蚀等特点，可制造各种医疗器具，如瓶、管、注射针和消毒垫等；还可以作为人体组织修复材料(人造皮)和人工脏器材料(如人造血管、人造心肺装置等)；利用它的无毒和不粘性，在食品工业中广泛用作脱膜剂，在厨房用具中作为不粘锅、抽油烟机的涂层。日常生活中见到的生料带是 PTFE 膜，用于密封水管或煤气管接头。北京奥运场馆“水立方”的顶棚材料则是 $F_{4.0}$ 膜。

此外，含氟高分子还用于涂料和纤维，如 PTFE 非织造布可用作电厂、垃圾厂烟囱的滤布，减少 PM 2.5 的排放，利用的是其耐热和耐腐蚀的特性。

8.2 合成橡胶

橡胶是一种弹性体，它在外力作用下能发生较大的形变，当外力被解除后能迅速恢复其原有形状。橡胶与塑料的区别是前者在室温上下很宽的温度范围内($-50\sim 150^{\circ}\text{C}$)处于高弹态。

8.2.1 橡胶的结构特征

作为橡胶，其结构上应满足以下要求：

(1) 高分子链有足够的柔性。 T_g 是橡胶的使用上限温度，通常橡胶的 T_g 应比室温低得多。 T_g 越低，分子柔顺性越好，耐寒性也越好。相应地，分子间作用力较弱，也就是内聚能密度较小，一般比塑料或纤维的内聚能小得多。

(2) 在使用条件下不结晶或结晶度很小。在室温下容易结晶的聚合物(如聚乙烯)尽管柔顺性很好，但也不能用作橡胶。最理想的情况是在拉伸时可结晶，由于熔点远低于室温，解除负荷后结晶又熔化。结晶相当于起物理交联作用，提高了模量和强度，去载后结晶消失而不影响弹性恢复。天然橡胶就是如此而产生所谓“自补强”作用。

(3) 大分子链上存在可供交联的位置，以进行交联而提供可恢复的弹性。

橡胶按其来源可分为天然橡胶和合成橡胶。合成橡胶又分为通用合成橡胶和特种合成橡胶。凡性能与天然橡胶接近，广泛用于制造轮胎及其他制品的称为通用合成橡胶，如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、合成异戊二烯橡胶、乙丙橡胶等。凡具有特殊性能(如耐候性、耐热性、耐油、耐臭氧等)，并用于制造在特定条件下使用的橡胶制品的称为特种合成橡胶，如丁腈橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶等。而处于通用橡胶和特种橡胶之间的有氯丁橡胶。

8.2.2 合成橡胶的品种

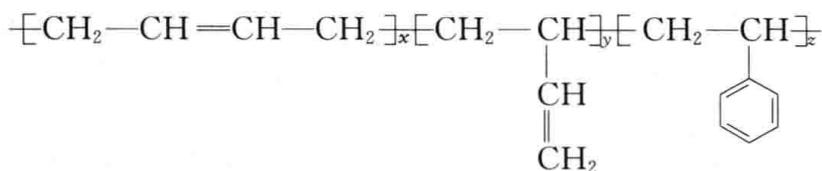
1. 合成异戊二烯橡胶

由于天然橡胶(NR)的主要成分是聚异戊二烯，因此合成异戊二烯橡胶(isoprene rubber, IR)也称为合成天然橡胶。IR 的物性和应用与 NR 基本相同，NR 的物性和应用已在第 2 章中介绍。不同之处是 IR 纯度较高，质量均一，加工较容易，其耐弯曲开裂性、电性能、内发热性、吸水性、耐老化性等性能均优于天然橡胶。相反，IR 的强度、刚性、硬度则比天然橡胶差，冷流和延伸量也较大，价格高于天然橡胶。

2. 丁苯橡胶

丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber, SBR)是目前世界上产量最大的橡胶。SBR 是含约

3/4 丁二烯,约 1/4 苯乙烯的共聚物,其典型结构如下:



SBR 是综合性能较好的通用橡胶,可以通过调节苯乙烯含量而控制其物理性能。SBR 的耐候性、耐臭氧性、耐热性、耐氧化老化性、耐油性等都在某种程度上胜过 NR,其硫化工艺易控制,不易焦烧和过硫化,并且与天然橡胶、顺丁橡胶混溶性好。其缺点是回弹性、耐寒性、耐撕裂性、黏着性能和电性能等不如 NR,特别是动态发热大。由于分子链中双键少,所以硫化速度慢。纯 SBR 硫化后的抗张强度相当小,需配合大量补强剂。但由于 SBR 成本低廉,常部分或全部代替 NR,主要用于制造各种轮胎及其他工业橡胶制品。

知

识

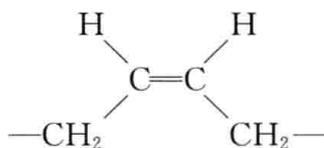
小

丁苯橡胶的发明历史

1925 年,新成立的由拜耳、巴斯夫和赫克斯特三家公司合并的德国法本公司致力于研究丁二烯的聚合。法本公司的化学家们成功地以钠为催化剂合成了聚丁二烯橡胶,并以 Bu(丁基)和 Na(钠)拼在一起的 Buna 为商标。但丁钠橡胶较黏,且抗撕裂和抗拉强度都较差,不是轮胎的理想材料。为了减少橡胶的黏性,位于勒沃库森的拜耳实验室的化学家们把注意力转向乳液聚合,但合成的橡胶还是太黏,反应难以控制。后来做了一些改良,在反应开始时添加干性油(具有不饱和键)如亚麻油,但根本的突破来自另一个方向。也是工作在勒沃库森的另一位化学家梅森堡(Meisenburg)在研究苯乙烯聚合,他发现聚合前将少量苯乙烯加到丁二烯会有相当于干性油的效果。1929 年 6 月,他的同事博克(Bock)以 2:1(丁二烯:苯乙烯)的比例合成了丁二烯-苯乙烯共聚物,加入炭黑后有优良的抗磨性能。事实上,在某些方面它好于天然橡胶。申请专利时该材料被命名为 Buna S(S 在德语中也是苯乙烯,即 styrol),但法本公司在 1930 年注册商标时却还是用 Buna,这使人们相当混淆,因为 Buna 源自丁二烯和钠,但 Buna S 没有用钠,钠不能用作乳液聚合的引发剂(思考一下为什么)。当时并不知道,实际上丁二烯和苯乙烯是无规进入生长链的,而且丁二烯以顺-1,4、反-1,4 和 1,2 三种加成方式无规存在,于是丁苯橡胶不能结晶。改变聚合条件(如温度等)可以改变丁二烯异构体的组成和分布,并影响其物理、化学和力学性质。

3. 聚丁二烯橡胶

聚丁二烯橡胶(butadiene rubber, BR)中最重要的品种是高顺式(93%~98%)聚丁二烯,简称顺丁橡胶。它是通用橡胶,全世界的产量仅次于丁苯橡胶,居第二位。通常采用镍、钴体系的齐格勒-纳塔催化剂,以溶液聚合制备。单体单元结构如下:



BR 的最突出优点是回弹性高,是各类橡胶中弹性最好的。 $T_g = -102^\circ\text{C}$,是通用橡胶中耐低温最好的(表 8-6);耐磨性优异,滞后损失小,耐屈挠性好,与其他橡胶相容性好;价格与

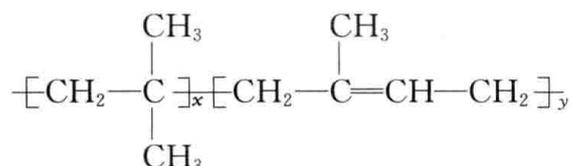
SBR差不多,是廉价橡胶。缺点是拉伸强度和抗撕裂强度较低,加工性能差,耐油、耐溶剂性较差。顺丁橡胶单独使用的场合不多,大多与SBR或NR掺杂使用,约60%用于制造轮胎,尤其是小汽车的轮胎,以及胶鞋、胶带、胶辊等耐磨制品。

表 8-6 各种橡胶的玻璃化转变温度

聚合物名称	缩写	$T_g/^\circ\text{C}$
硅橡胶	SI	-122
顺丁橡胶	BR	-102
丁基橡胶	IIR	-75
天然橡胶	NR	-73
丁苯橡胶	SBR	-61
乙丙三元橡胶	EPDM	-52
氯丁橡胶	CR	-45
丁腈橡胶	NBR	-37

4. 丁基橡胶

聚异丁烯是弹性体,但由于不含双键,无法用硫磺硫化。于是人们将它与少量异戊二烯进行阳离子共聚,共聚物称为丁基橡胶(isobutylene-isoprene rubber, IIR),是通用橡胶,其结构式为



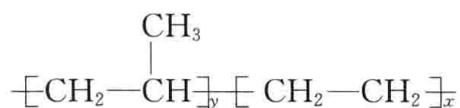
由于经硫化后几乎不存在双键,所以IIR显示优异的耐热性(最高使用温度达 200°C)和耐候性,耐臭氧性是NR、SBR的10倍。IIR是气密性最好的橡胶,其透气性约为NR的 $1/20$,顺丁橡胶的 $1/30$ 。另外,其化学稳定性、耐水性、电绝缘性和减震性能都良好。主要缺点是硫化速度慢;由于缺乏极性基团,所以自粘性和互粘性差;与其他橡胶相容性差,难以并用;耐油性不好。IIR主要用于气密性制品,如汽车内胎、无内胎轮胎的气密层等,也用于蒸汽软管、耐热输送带、化工设备衬里、耐热耐水密封垫片、电绝缘材料、电缆套管及防震缓冲器材等。

聚异丁烯广泛用于黏结剂(自粘绝缘带、热溶胶、压敏胶等)。聚异丁烯与PE、PP相容性好,常用于共混改性,如LLDPE缠绕膜中需添加聚异丁烯以提高PE的自粘性。

5. 乙丙橡胶

聚乙烯的分子链柔性大, T_g 低,本应是橡胶,但由于室温处结晶态而不能作为橡胶使用。加入丙烯共聚后破坏了分子链规整性,抑制了结晶,从而获得高弹态的性质。但乙丙共聚物不含双键,不能用硫磺交联,仅能用过氧化物交联,硫化速度慢且所得胶的性能也差,于是引入双烯类第三单体(3%~8%),这就是乙丙橡胶(ethylene-propylene rubber, EPR)或乙丙三元橡胶(ethylene-propylene-diene rubber, EPDR)。

乙丙橡胶是通用橡胶,乙丙二元橡胶的结构与聚异戊二烯单体单元的结构很相似,其结构式如下:



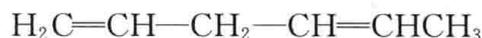
乙丙三元橡胶引入的第三单体是非共轭双键,如双环戊二烯(I)、亚乙基降冰片烯(II)、1,4-己二烯(III)等,这类单体提供的双键不进入主链,因为进入主链后易使橡胶老化。



(I)



(II)



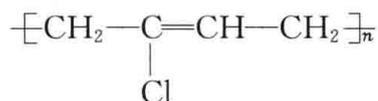
(III)

乙丙橡胶的主要优点是具有通用橡胶中最好的耐老化性能,150℃下能长期使用,阳光下曝晒3年不见裂纹,而丁苯胶只要5天就发生裂口;抗臭氧性比IIR好,在100ppm臭氧中2430h不龟裂,相应耐老化性很好的IIR只耐534h;EPDR是橡胶中最轻的,可混入大量填料而性能下降不多;回弹性好,压缩性好,压缩变形量小,易着色,耐腐蚀性好,电性能优良。其缺点是硫化速度慢,黏着性差使加工困难,强度不大,耐油性、耐溶剂性和耐燃性差。

由于乙丙橡胶黏着性差,因此主要用于非轮胎方面,如汽车零件、电气制品、建材、管带类,常与其他橡胶并用。

6. 氯丁橡胶

氯丁橡胶(chloroprene rubber, CR)是由2-氯-1,3-丁二烯通过乳液聚合制备,其结构式为

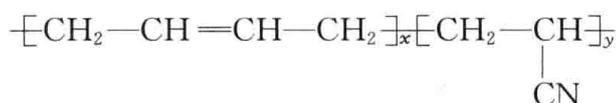


CR的主要特点是耐燃和耐油。由于结构中含有氯原子,因此具有优异的耐燃性,是通用橡胶中耐燃性最好的一种。同样由于含有极性的氯原子,增加了分子间的作用力,因此具有耐油性能。CR弹性好,压缩变形小,抗弯曲疲劳性好,耐磨性好,加工性好,还具有耐酸碱、耐热和透气率低等性能,所以人们把它称为“万能橡胶”,既可以用作通用橡胶,也可以用作特种橡胶。CR的主要缺点是相对密度大(1.25),耐寒性差($T_g = -45^\circ\text{C}$,低温易结晶,结晶度取决于反式-1,4结构的比例,比例越大,结晶度越高),储藏稳定性差,着色稳定性差,电绝缘性虽然胜过NBR,但比其他通用橡胶都差。另外,CR易受氧化性试剂、芳香族溶剂和含氯溶剂的侵蚀,并且价格较高。

CR主要用于制作汽车零件(约占总量的一半),还用于耐热运输带(可在400℃条件下使用)、电线电缆、输油或输送腐蚀性物质的胶管、化工容器衬里、胶辊、密封胶条或垫圈、阻燃的矿井用橡胶制品等。CR有高的黏结性,氯丁橡胶胶黏剂是橡胶型黏结剂中产量最大、用途最多的一个品种。

7. 丁腈橡胶

丁腈橡胶(nitrile-butadiene rubber, NBR)是以丁二烯为主要单体,丙烯腈为辅助单体,经乳液聚合而得到弹性体,其结构式为

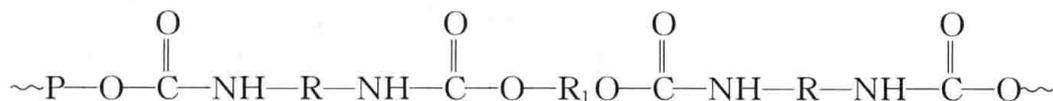


NBR是主要的耐油品种,能耐汽油、柴油,也比较耐有机溶剂。另外,其耐磨耗性、耐水性

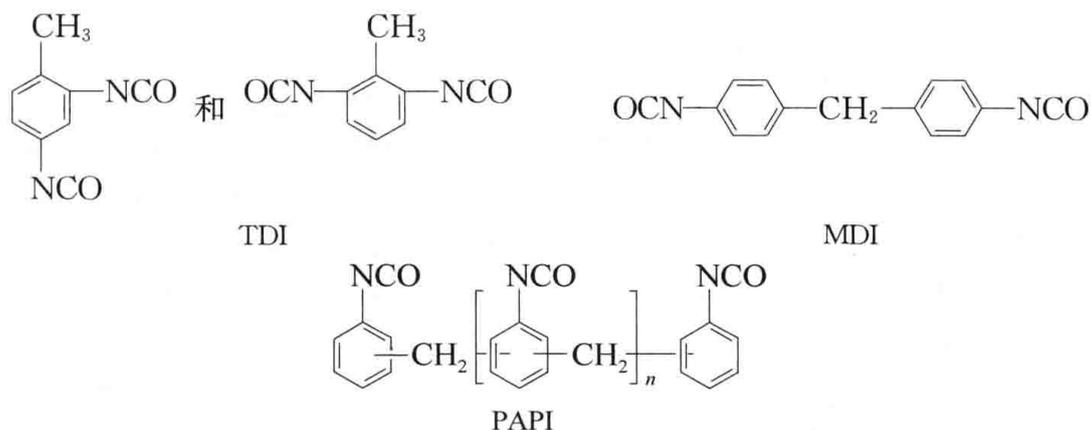
优良,强度和耐热性(最高使用温度为 139℃)比 SBR 稍好。但其耐臭氧性、电绝缘性和耐寒性较差。对水蒸气不稳定,价格较高。NBR 主要用作耐油制品,如油封、垫圈、密封填料等工业用品和制作耐油橡皮管、传送带、轧辊,此外还以乳胶形式作为黏结剂使用。

8. 聚氨酯

凡主链上含有 $[-NH-CO-O-]$ 基团的高分子称为聚氨基甲酸酯,简称聚氨酯(polyurethane, PU),由二异氰酸酯、聚酯或聚醚多元醇以及低相对分子质量的二元醇反应得到,其反应式如下:

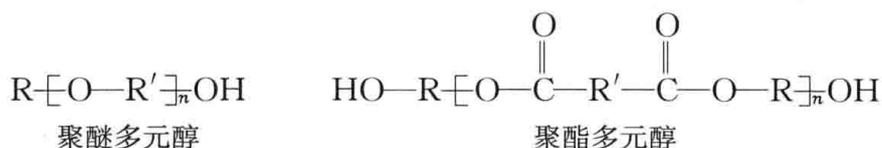


其中,常用的二异氰酸酯有三种,即甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI),后两种毒性较低。



由于芳香聚氨酯制品在空气中易变黄,人们开发了不易变黄的聚氨酯,所用二异氰酸酯单体是脂肪族或脂环族的,如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)。

聚醚多元醇和聚酯多元醇分别为具有端羟基的低相对分子质量聚醚和聚酯。



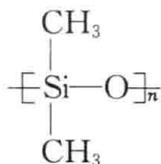
因此,PU 按多元醇的结构分为聚酯型和聚醚型两种;按分子链结构又分为线型和体型两种,一般工业上线型聚氨酯用作热塑性弹性体(urethane rubber, UR 或 thermoplastic PU, TPU)或合成纤维(称为氨纶),而体型结构用于制作泡沫塑料、涂料、黏结剂及橡胶制品等。聚氨酯泡沫塑料是用途最广的泡沫塑料,具有保温、绝热、隔音等功能,其软泡沫似海绵(俗称海绵),用作包装材料和沙发坐垫等,硬泡沫用于建材、冰箱等。在涂料方面,由于溶剂型的聚氨酯涂料不环保,现在的发展方向是水性聚氨酯涂料。

UR 的优点是具有高硬度的同时又有弹性,硬度和弹性介于橡胶和塑料之间;耐磨性在橡胶和塑料中是最高的;耐油性优良;低温性能好, $-50\sim-70^\circ\text{C}$ 仍不发脆;耐热老化性优良,连续耐热温度在空气中为 80°C ,油中则为 110°C ;以 IIR 作标准,UR 的透气性是小的。缺点是滞后损耗较大,容易内部发热,遇水可能发生水解;受紫外光作用易变成褐色;电性能并不特别好。

UR 广泛用作轮胎(实心车胎)、轧辊、轴瓦、传动带、研磨板、泵螺旋桨、水中轴承、密封垫圈、O 形环、密封填料、齿形带(同步皮带)等,还用作防震橡胶、弹性连接器、汽车用缓冲器等。

9. 硅橡胶

硅橡胶(silicone rubber, SI)是特种橡胶,二甲基硅橡胶(聚二甲基硅氧烷)是最常见的硅橡胶品种,其结构式为



硅橡胶是合成橡胶的佼佼者。SI的主要优点是兼有优良的耐热和耐寒性(−90~300℃),还有良好的耐候性、耐臭氧性和优良的电绝缘性。它具有优异的生理惰性,无毒、无味、无腐蚀、抗凝血、与机体的相容性好,能经受苛刻的消毒条件,特别适合生物医学方面的应用。其缺点是质软,力学强度小,特别是抗撕强度差;耐油性、耐溶剂性也一般,对强酸、强碱不稳定;耐磨耗性差,气体透过率大,且价格较高。

工业上通常是先将二甲基二氯硅烷在乙醇-水介质中,在酸催化下进行水解缩合,并分离出双官能度的硅氧烷四聚体(八甲基环四硅氧烷),然后使四聚体在催化剂作用下聚合得硅橡胶的生胶。通常用活性较高的有机过氧化物在成型时进行硫化。根据硫化温度,SI分为高温硅橡胶和室温硅橡胶。高温硅橡胶主要用于制造各种硅橡胶制品,用于要求耐热、耐寒的电气绝缘材料、密封填料、耐热滚筒、密封材料、医疗器械、人造器官等特殊领域。而室温硅橡胶主要作为黏结剂、灌封材料或模具使用,如室温固化的产品装在管中出售,用作玻璃胶等黏结剂。

二甲基硅橡胶的硫化活性低,高温压缩永久变形大,不适合制造厚制品。而含少量乙烯基侧链的甲基乙烯基硅橡胶比甲基硅橡胶容易硫化,故二甲基硅橡胶已逐渐被甲基乙烯基硅橡胶取代。

传统的硅橡胶是热压成型的,不能用注射成型等效率更高的方法成型。现已发展液体硅橡胶,通常是遥爪聚合物,相对分子质量较小,胶料黏度低、流动性好,在其硫化过程中同时发生链增长反应成弹性体。因此,液体硅橡胶可以注射成型。

知

识

小



图 8-11 硅橡胶人工心脏

硅橡胶人造器官

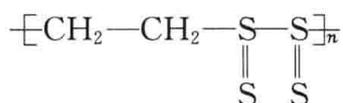
从天然纤维的改性到创造组织器官,这是高分子科学的巨大飞跃。现在高分子科学在设计人造器官代替人体器官方面已积累了不少经验。硅橡胶和其他具有化学惰性的柔韧聚合物已成功地用来制造多种多样的人造器官,如人造眼角膜、人造心瓣膜等,甚至包括人工肺。硅橡胶在美容方面有广泛的应用,由硅橡胶制成薄膜口袋,里面装满硅凝胶,它们可以代替乳房里的脂肪。硅橡胶具有与软组织类似的弹性,所以可以用作人工心脏的肌肉或假鼻子、假耳朵里的软骨。用人工心脏能够代替有病的的心脏,它不会造成血凝固,而且经久耐用。图 8-11 是由硅橡胶制成的人工心脏的照片。

10. 其他特种橡胶

氟橡胶(fluororubbers, FR)是主链或侧链含有氟原子的一类弹性体的统称。氟橡胶的突出优点是高度耐腐蚀性,同时具有较高的抗张强度和硬度,在耐热老化方面和硅橡胶相似,耐候性、耐光性和耐臭氧性也好。缺点是耐寒性差,加工性能不好,因此目前应用局限于某些特殊用途。

丙烯酸类橡胶(acrylic rubbers, AR)也称为丙烯酸酯橡胶,产量不多,但作为耐热、耐油橡胶而占据特殊的地位。其优点首推耐热性,连续使用温度为150~170℃,断续使用耐温可到200℃;第二个优点是耐油性,对于油一般是稳定的,耐臭氧性、耐候性等也好。缺点是耐寒性不好,耐水性和耐水蒸气性差,不耐酸、碱;回弹性和耐磨耗性差,蠕变性强;电性能差;价格高。AR几乎都用于制备汽车的耐热垫圈等在高温和有油的环境中使用的零件。

聚硫橡胶(polysulfide, 又称 thiokol rubbers, TR)是以有机二卤化物和碱金属多硫化物缩聚而制得的。一种典型的结构如下:



由于主链含有硫原子,所以TR的耐油性是出类拔萃的,比NBR和CR更好,耐臭氧性、耐候性也优越。另外,透气性小,约为天然橡胶的1/30;电性能相当好;耐寒性也优良,纯胶在-45℃下还有柔软性,可在110~120℃下连续使用。TR的缺点是加工性差,制品有强烈的臭气,力学性能不够好,不适合用在要求强度高的地方,耐磨耗性相当差。TR代表性的用途是制作耐油、耐溶剂性的软管、密封填料、垫圈、隔膜、滚筒、永久性油灰等,液态橡胶可作敛缝材料、密封材料、封装材料和黏结剂等。

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元嵌段共聚物(SBS)是典型的热塑性弹性体,高温下能塑化成型而在常温下能显示橡胶弹性。SBS中苯乙烯是硬段,丁二烯是软段。从黏流态转变为玻璃态时,硬段凝聚成不连续相,形成物理交联微区,分散在周围大量的软段之中,形成微相分离结构(图8-12)。这种物理交联起了类似橡胶硫化的作用,从而能有回弹性。这种物理交联受热破坏,因此可以热塑成型。类似的还有SIS,其中I为异戊二烯。

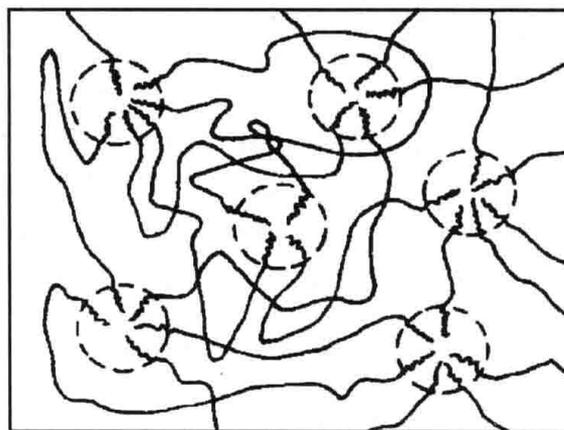


图8-12 SBS三元嵌段共聚物的结构示意图

虚线包围的部分为硬段组成的微区

SBS有双键,易于氧化。将SBS加氢,使中间弹性嵌段的聚丁二烯转化成乙烯-丁烯(E-B)共聚物(注:1,2加成的丁二烯相当于1-丁烯)。SBS成为SEBS,不含不饱和键,因此具有良好的稳定性和耐老化性。

橡胶纤维、橡胶塑料和海绵橡胶

其实塑料、橡胶和纤维之间没有严格的界限,人们经过分子设计,研究出了一系列有趣的兼有不同性质类型的新材料。

1. 纤维与橡胶结合的产物——K 纤维

杜邦公司的查尔奇是一个多产的化学家,他从 1935 年到 1958 年逝世为止,在聚合物方面发明了 53 项专利。K 纤维就是他对高分子科学的最后贡献。

橡胶不能纺丝,因为无论是天然橡胶还是合成橡胶的强度和耐磨性都经不住抽丝时必须经过的严格处理过程,所以松紧带里的一根根很细的橡皮筋是从一张张橡胶片上切下来的,而不是纺成或挤压成的。

德国化学家拜尔在 20 世纪 30 年代已发明了聚氨酯橡胶,虽然这种橡胶的强度比以往的橡胶好,但仍没有足够的刚性可以用来纺丝。查尔奇想到把聚氨酯的弹性与聚酰胺的强度结合起来。于是他把聚酰胺的片段插入聚氨酯之中,它们之间依靠二异氰酸酯为桥连接。这是一种嵌段聚合物,其中橡胶段应当长些,才能保证有必要的弹性,强度和弹性依靠组成和两种嵌段的排列方式来平衡。查尔奇将这种纤维称为 K 纤维,现国内称其为氨纶,是一种至少含 85% 的氨基甲酸酯(或醚)的链节单元组成的线型嵌段高分子。它的最大特点是具有高弹性,可自由拉长 4~7 倍,并在外力释放后,迅速回复原有长度,所以又称弹性纤维。氨纶主要用于纺制有弹性的织物,如紧身衣、泳衣、袜子和针织物的罗口、腰带以及家具装饰用材等。其面料称为“莱卡”(Lycra),是一种高档面料。

2. 塑料与橡胶结合的产物——ABS

以往高分子材料的刚性和韧性是不能共存的,不能做到像金属那样。第二次世界大战期间美国武装部队急需一种用于雷达和油箱等飞行设备的外罩,要求必须很轻,同时坚硬、结实和防震。发明这种新物质的任务落在以戴利为首的化学研究人员的肩上。戴利试图把坚硬但易脆的苯乙烯与橡胶状的丁二烯与丙烯腈的共聚物结合在一起,并取得了成功。ABS 1943 年投入军用,1946 年开始用于非军事方面。ABS 是人们最早获得的既有刚性又有韧性的理想特性的塑料。ABS 的典型组成比是:丙烯腈 20%,丁二烯 20%,苯乙烯 60%。改变比例可以制造出具有很不相同特性的产品。例如,洗碗机需要耐热、不怕洗涤剂和耐磨的塑料,丙烯腈和苯乙烯必须多加一些;而用于冰箱门的塑料要经受无数次开和关的震动,因此必须加大丁二烯的含量。

3. 多孔的橡胶——海绵橡胶

用生橡胶加起泡剂(如碳酸铵、尿素和偶氮二异丁腈等)或用浓缩胶乳边搅拌边鼓入空气,再经硫化制成海绵橡胶(又称泡沫橡胶),其特点是:多孔、质轻、柔软、弹性好、绝热、隔音、防震。用合成橡胶制成的海绵橡胶还具有耐油、耐老化、耐化学药品等特点,广泛用于汽车、飞机、化学、日用品等工业,用作密封、保温、隔音、防震材料,以及制作坐垫、床垫、医疗机械、卫生用品、体育用品等。

图 8-13 显示了它的一种有趣的应用,即利用开孔型海绵橡胶具有吸收液态印油的特点可以做渗透型印章(又称原子印章)的印面材料。这种印章的最大优点是不必反复盖印泥,吸饱一次印油

能盖印上万次,而且具有不沾手、章文清晰、使用方便、提高工作效率的特点,适合现代办公的需要。

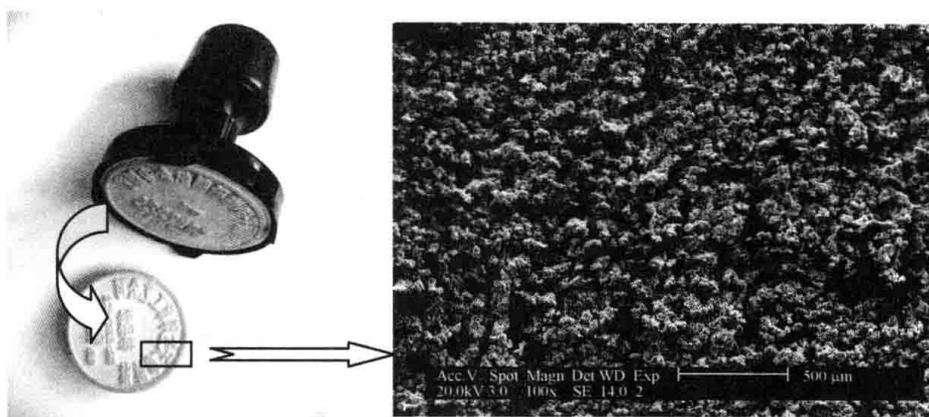


图 8-13 用于渗透型印章的海绵橡胶及其多孔结构的 SEM 照片

8.3 合成纤维

纤维是唯一以形状来命名的合成材料。人们把长径比为上百倍以上的均匀的线条状或丝状的材料称为纤维。衣食住行衣为首,可见纤维与人类生活的关系和重要性。

纤维可分为天然纤维和化学纤维两大类。天然纤维直接从自然界得到,化学纤维包括人造纤维和合成纤维两类。人造纤维是由天然的纤维素经过化学处理后再加工制成,如黏胶纤维、醋酸纤维和硝化纤维等(第2章)。合成纤维是由小分子物质通过聚合反应合成的,本节只介绍合成纤维。

8.3.1 成纤聚合物

并不是任何聚合物都能纺丝制造纤维,能制备纤维的聚合物必须具备以下基本条件:

- (1) 成纤聚合物必须是线型高分子,在力的作用下,有利于取向,具有较高的拉伸强度。
- (2) 有一定的相对分子质量,相对分子质量低于某个临界值,将不能成纤或强度很差,而相对分子质量高到一定数值之后,再增大相对分子质量,对力学性能影响不大,而给纺丝液的黏度、流动性带来不利影响,一般希望相对分子质量在某个适当的值,见表 8-7。总的来说,化学纤维的相对分子质量比橡胶和塑料小。

表 8-7 成纤相对分子质量

聚合物	成纤相对分子质量(平均)	聚合物	成纤相对分子质量(平均)
尼龙-66	16 000~22 000	聚丙烯腈	50 000~80 000
聚对苯二甲酸乙二醇酯	16 000~20 000	聚乙烯醇	60 000~80 000
尼龙-6	16 000~22 000	等规聚丙烯	180 000~300 000

(3) 成纤聚合物必须有足够的分子间次价力,一般大于 20kJ/mol,它们通常是结晶度高的聚合物。

(4) 成纤聚合物应具有可溶性或可熔性。

反过来说,同一品种的聚合物能成纤的,也能作为塑料使用,只不过纤维和塑料对相对分子质量的要求不同。例如,PET 用作纤维是涤纶,而作为塑料可以用来制作矿泉水瓶。

8.3.2 合成纤维的主要品种

合成纤维品种比塑料少得多,主要品种有锦纶、涤纶和腈纶。

1. 尼龙纤维

尼龙纤维(成分为尼龙-66)是世界上最早工业化的合成纤维,目前产量居第二位。在我国称为锦纶,因为其最早是由锦西化工厂开发生产的。

锦纶最大的特点是耐磨性特别好,优于其他纤维,比棉花高 10 倍,比羊毛高 20 倍;强度很高,比棉花高 2 倍,比羊毛高 4.5 倍;弹性也好,延伸 3%~6% 时,它的弹性恢复率可达到 100%;耐疲劳性好,经得起上万次折叠而不损坏;密度小($1.04\sim 1.14\text{g/cm}^3$),锦纶衣服特别轻巧;吸湿性和染色性在合成纤维中算比较好的,吸湿率达 3.5%~5%,这些都是由于有亲水性的酰胺基存在。但锦纶的耐光性和保型性较差,易变形不挺括。

锦纶有 40% 用于工业,主要用途是轮胎帘子线、渔网、运输带、绳索、滤布以及降落伞等军事用品。其他主要用于丝袜、衣料、针织品等。尼龙鬃丝(较粗的丝)用于做牙刷、网袋等。

2. 聚酯纤维

聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯)纤维又称涤纶,于 1953 年才投入工业化生产,但由于其性能优良,用途广泛,是合成纤维中发展最快的品种,产量位居第一位。

涤纶最大的特点是抗皱性和保型性好,是所有纤维中最挺括的。另外,其弹性好,接近羊毛,比锦纶高;强度大,而且湿强度不低于干强度,这是其他纤维所不及的;耐冲击强度和耐疲劳性也很好,是制造轮胎帘子线的好材料,近年已超过了尼龙帘子线的用量居领先地位;耐热性是主要合成纤维中最好的,使用范围 $-70\sim 170^\circ\text{C}$;吸湿率小,仅为 0.4%~0.5%;耐磨性仅次于尼龙纤维,而耐光性仅次于腈纶。因此,涤纶是综合性能很好的纤维,是理想的纺织材料。在工业上除帘子线外,也用作电绝缘材料、运输带、绳索和渔网等。

聚对苯二甲酸丙二醇酯(polypropylene terephthalate, PPT 或 polytrimethylene terephthalate, PTT)是新近商业化的芳香族聚酯。它工业化较晚,主要是由于它的单体 1,3-丙二醇(PDO)不易得到,不适合作为商用聚合物的原料。20 世纪 80 年代后期, Degussa 和 Shell 分别在两种不同的 PDO 生产技术上取得了突破: Degussa 降低了丙烯醛路线制造 PDO 的成本,改善了纯度,能达到聚合要求; Shell 开发了以 CO 和 H_2 与环氧乙烷(EO)加氢甲酰化的合成路线,加氢甲酰化技术和 EO 原料易得提升了其核心竞争力。1995 年, Shell 公司率先宣布 PTT 商业化。PPT 特殊的结构(分子链 Z 型螺旋排列)赋予了 PTT 许多优异的性能。PTT 纤维克服了 PET 纤维刚性太强、染色性能差和 PBT 纤维柔性大、易变形的缺点,具有 PET 良好的耐化学性、像尼龙一样的高回弹性并兼有耐污性,是很好的纺织纤维用材料和地毯用纤维材料。

知

识

小

邮票中的合成纤维

1978年我国发行了一套邮票(图8-14),纪念我国合成纤维工业的高速发展。邮票以五连票印刷,形象地反映了化纤纺织品生产的全部工艺流程,它们是:原料、抽丝、纺织、印染和成品。



图8-14 合成纤维工业邮票

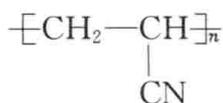
涤纶是合成纤维中最重要的品种。德国发行了一张邮票(图8-15),给出了其原料聚对苯二甲酸乙二醇酯的化学结构示意图,高分子的结构式出现在邮票上还是不多见的。



图8-15 聚对苯二甲酸乙二醇酯化学结构的邮票

3. 聚丙烯腈纤维

聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)的结构式为



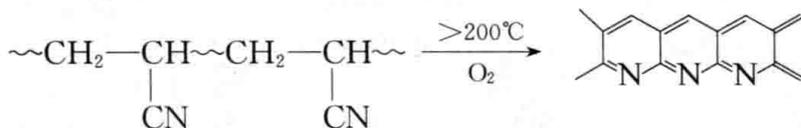
先以丙烯腈(AN)为原料用溶液聚合(以NaCNS水溶液或DMF为溶剂)等方法合成聚丙烯腈,然后直接用聚合后的溶液纺成聚丙烯腈纤维(腈纶)。腈纶自1950年工业化以后发展很快,目前其世界产量居第三位。

由于分子链上的氰基极性很大,因此分子间作用力很强,分子排列致密,从而纤维硬而脆,且难以染色。为了克服这些缺点,在实际生产中,加入有长链的丙烯酸酯(5%~10%)和有极性的衣康酸(甲叉丁二酸,1%~2%)等第二、三单体共聚。前者为了增加弹性,后者引入羧基增加可染性。

腈纶是合成纤维中最耐晒的,在户外曝晒一年强度仅降低20%,因此适合用作户外织物,如帐篷、窗帘等。腈纶十分蓬松柔软、保暖性好,外观和手感等很像羊毛,俗称“人造羊毛”。腈

纶的一些质量指标实际上已超过了羊毛,如强度是羊毛的 1~2.5 倍,但相对密度(1.14~1.17)比羊毛(1.30~1.32)小,耐光性比羊毛好 2 倍。因此,腈纶广泛用来代替羊毛或与羊毛混纺,制备毛衣和其他保暖衣物。

腈纶还是制造碳纤维的重要原料。聚丙烯腈第一步热解环化成梯形结构,这一步称为预氧化。该梯形结构的聚合物在 1500~3000℃ 下热解,析出碳以外的所有元素,形成高强度、高模量、耐高温的碳纤维。



碳纤维具有与石墨类似的结构,是一种超高强度和高耐热性材料,强度高于一般金属丝,而密度却非常小,能耐 3000℃ 高温。用碳纤维增强的复合材料在宇航、飞机制造和原子能工业等高科技领域发挥了重要的作用。

4. 其他纤维

由聚丙烯经熔融纺丝得到的纤维是丙纶,是合成纤维的第四大品种。丙纶是最轻的纤维,强度、弹性、耐磨性都好,常用作地毯。有很好的耐腐蚀性,可用作工业滤布。但丙纶吸湿性和染色性太差,限制了它在衣用纤维方面的应用。

由聚乙烯醇经溶液纺丝和缩甲醛后得到的纤维称为维尼纶,简称维纶,产量居第五位。由于其性能近似棉花,所以又有“合成棉花”之称。维纶的最大特点是吸湿率高,达 5%,与棉花(7%)接近;强度是棉花的 1.5~2 倍,而且耐晒、耐腐蚀和耐虫蛀等性能都较好。但缺点是弹性和染色性较差,同时结构中残留较多羟基,耐水性不好,不宜在热水中长时间浸泡。原来维纶的最大用处是与棉混纺制成维棉布或针织品,但由于维纶的衣用性能并不太好,现主要用作工业滤布、土工布等。

由聚氯乙烯经溶液纺丝得到的纤维称为氯纶,主要特点是耐腐蚀性、保暖性和难燃性。其特殊的保暖作用对关节炎有一定疗效。

由芳香聚酰胺经液晶溶液纺丝得到的纤维称为芳纶,主要品种为聚对苯二甲酰对苯二胺纤维,国外称 Kevlar 纤维,国内称芳纶 1414。这是一种高强度、高模量的纤维(表 8-8),比强度高于玻璃纤维和碳纤维。芳纶已广泛用于航空航天,如波音 757、767 等飞机的壳体,以及军事用途,如防弹背心、头盔、降落伞、特种缆绳等。其复合材料也用于一些民用品,如赛艇、冲浪板、高压电的拉杆开关等。芳纶的另一个品种聚间苯二甲酰间苯二胺纤维,国外称 Nomex(诺梅克斯)纤维,国内称芳纶 1313。利用其不燃性可制作消防服、赛车服等。由于其电气性能好,还可用作高温过滤材料和绝缘材料。

表 8-8 Kevlar 纤维与尼龙-6 纤维力学性能的比较

力学性能	尼龙-6 纤维	Kevlar 纤维
拉伸强度/MPa	700	2 300
伸长率/%	25	0.6
拉伸模量/MPa	10 860	35 870

故

事

小

尼龙的发明

20世纪初,企业界进行基础科学研究还被认为是一种不可思议的事情。1926年美国最大的工业公司——杜邦公司的董事斯蒂恩出于对基础科学的兴趣,建议该公司开展有关发现新的科学事实的基础研究。1928年杜邦公司在特拉华州威尔明顿的总部所在地成立了基础化学研究所,年仅32岁的卡罗瑟斯(图8-16)博士受聘担任该所有机化学部的负责人。



图8-16 卡罗瑟斯在实验室

卡罗瑟斯来到杜邦公司的时候,正值国际上对德国有机化学家斯托丁格提出的高分子理论展开激烈的争论,卡罗瑟斯赞扬并支持斯托丁格的观点,决心通过实验来证实这一理论的正确性,因此他把对高分子的探索作为有机化学部的主要研究方向。一开始卡罗瑟斯选择了二元醇与二元羧酸的反应,想通过这一被人熟知的反应来了解有机分子的结构及其性质间的关系。在进行缩聚反应的实验中,得到了相对分子质量约为5000的聚酯分子。为了进一步提高聚合度,卡罗瑟斯改进了高真空蒸馏器并严格控制反应的配比,使反应进行得很完全,在不到两年的时间内使聚合物的相对分子质量达到10000~20000。1930年卡罗瑟斯用乙二醇和癸二酸缩合制取聚酯,在实验中卡罗瑟斯的同事希尔斯在从反应器中取出熔融的聚酯时发现了一种有趣的现象:这种熔融的聚合物能像棉花糖那样抽出丝来,而且这种纤维状的细丝即使冷却后还能继续拉伸,拉伸长度可以达到原来的几倍,经过冷拉伸后纤维的强度和弹性大大增加。卡罗瑟斯意识到这是纺丝原料的特性。他们随后又对一系列聚酯化合物进行了深入的研究。由于当时所研究的聚酯都是脂肪酸和脂肪醇的聚合物,具有易水解、熔点低($<100^{\circ}\text{C}$),不符合纺丝工艺要求,因此卡罗瑟斯得出了聚酯不具备制取合成纤维的错误结论,并最终放弃了对聚酯的研究。顺便指出,过了10年,英国的温费尔特和狄克逊在卡罗瑟斯和希尔斯的研究基础上,找出了失败原因,他们改用芳香族羧酸(对苯二甲酸)和乙二醇为原料缩聚合成了聚酯纤维(涤纶),并于1950年投入工业化生产,成为化学纤维的新秀,这对卡罗瑟斯不能不说是一件很遗憾的事情。

当时聚酯纤维的制备虽然失败了,但卡罗瑟斯并没有灰心。在以后的4年时间里,他领导的研究室继续进行了几千种单体的组合,试验了几百种不同的纤维,但结果都不理想。1935年卡罗瑟斯把研究重点改为研究二元酸和二元胺的缩聚反应,终于在1935年2月28日用己二胺和己二酸作原料进行缩聚反应,得到了一种称为聚酰胺的纤维。由于在结构和性质上更接近天然丝,它具有丝的外观和光泽,其耐磨性和强度超过当时任何一种纤维,而且不溶于普通溶剂,具有 263°C 的高熔点,原料价格也比较便宜。现在大家知道它叫“尼龙-66”。尼龙-66是最早的一种有实用价值的人工合成纤维。

杜邦公司从聚合物的基础研究开始历时 11 年,耗资 2700 万美元,有 230 名专家参加了有关的工作,终于在 1939 年底实现了工业化生产。尼龙的合成奠定了合成纤维工业的基础,尼龙的出现使纺织品的面貌焕然一新。被市场承认的第一种尼龙产品是尼龙长袜。第一次世界大战结束后女人的裙子变得越来越短,于是对暴露的长袜的要求提高了。而用这种实际上是由煤、空气和水作原料制造的纤维织成的尼龙丝袜既透明又比传统丝袜耐穿,而且价廉。1939 年 10 月 24 日杜邦在总



图 8-17 当街穿尼龙长袜的女人

部所在地威明顿(Wilmington)公开试销尼龙长袜,每位顾客限购 3 双,场面极为混乱,人群把柜台往后推,把售货员逼到了墙边。最后迫使治安机关出动警察来维持秩序。有的妇女一买到就迫不及待地坐在人行道上穿起来(图 8-17)。1940 年 5 月 15 日,杜邦在全美首次发售,商店开门前几小时就有人群排长队等候购买。尽管每人限购 1 双,75 万双还是当天告罄。到 1940 年末,已经卖掉了 3600 万双。买不到的女人很多在裸腿上画纹路冒充丝袜。人们曾用“像蛛丝一样细,像钢丝一样强,像绢丝一样美”的词句来赞誉这种纤维。图 8-18 示意了尼龙的原料和性质。这种情况在美国参加第二次世界大战后发生了改变,尼龙从民用市场消失,尼龙工业被转向制作降落伞、轮胎帘子布、绳索等军工产品。

遗憾的是尼龙的发明人卡罗瑟斯没能看到其实际应用。由于卡罗瑟斯一向精神抑郁,他无法摆脱一个念头,总认为作为一个科学家自己是失败者,加之 1936 年他喜爱的孪生姐姐去世,使他的心情更加沉重。这位在聚合物化学领域作出了杰出贡献的化学家于 1937 年 4 月 29 日在美国费城一家饭店的房间里饮用了掺有氰化钾的柠檬汁而自杀身亡。为了纪念卡罗瑟斯的功绩,1946 年杜邦公司将乌米尔特工厂的尼龙研究室改名为卡罗瑟斯研究室。

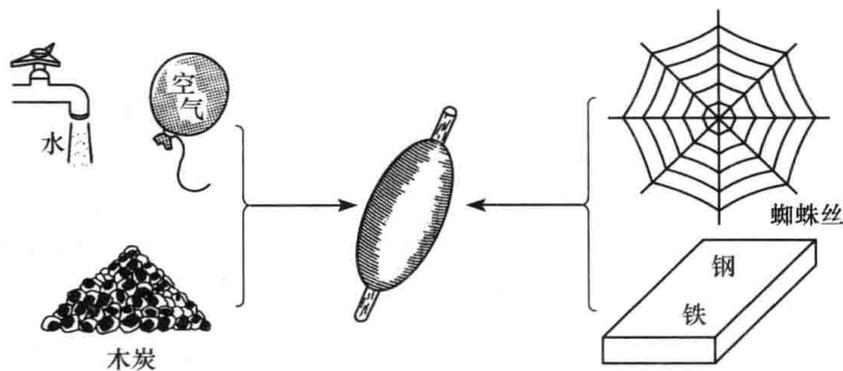


图 8-18 尼龙的原料和性质

尼龙的发明从没有明确的应用目的的基础研究开始,最终却产生了改变人们生活面貌的尼龙产品,成为企业进行基础科学研究非常成功的典型。它使人们认识到与技术相比科学要走在前头,与生产相比技术要走在前头;没有科学研究,没有技术成果,新产品的开发是不可能的。此后,企业从事或资助的基础科研在世界范围内如雨后春笋般地出现,使基础科研的成果得以更迅速地转化为生产力。

知

识

小

世界上最细的纤维

纤维为单方向的高分子束。在丝的世界,丝的粗细由一个独特的单位来衡量,称为旦尼尔(简称 d 或旦,标准单位为特克斯 tex, $1\text{d tex} = 0.9\text{d}$), 1d 定义为 9000m 长纤维的质量(g)。棉型化纤为 1.5d,毛型化纤为 3~5d,生丝为 1d,麻为 3~10d。超细合成纤维已实现工业化,方法是首先纺成复合纤维,其形状如图 8-19 所示,这种涤纶或尼龙与第二种高分子形成的复合丝称为“海岛丝”(以其截面像海岛而得名)。然后把第二种高分子用溶剂溶掉,就制成直径为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 的超细且丝($\sim 0.05\text{d}$),即超细纤维。图 8-20 是涤纶超细纤维的 SEM 照片。

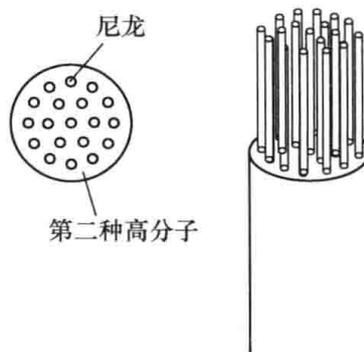


图 8-19 超细纤维的结构示意图

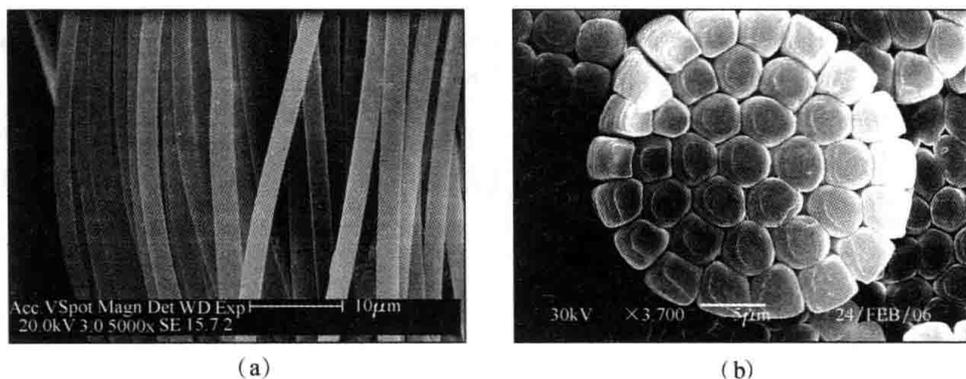


图 8-20 涤纶超细纤维的 SEM 照片

(a) 复合纤维; (b) 一根复合纤维的截面,显示由 30 多根超细纤维组成

以这种超细纤维织成的布的绒感强、保暖性好,有麂皮般的超细毛皮的效果,俗称麂皮绒、桃皮绒或珊瑚绒。用这种超细纤维做的擦拭布用于光学镜片、屏幕、光盘、首饰等的擦拭,不损伤擦拭物表面。

当今合成纤维的极细记录为 0.00009d ,这种丝 1g 的长度为 $9000/0.00009 = 10^8$ (m),可绕地球 2.5 周。

8.4 功能高分子

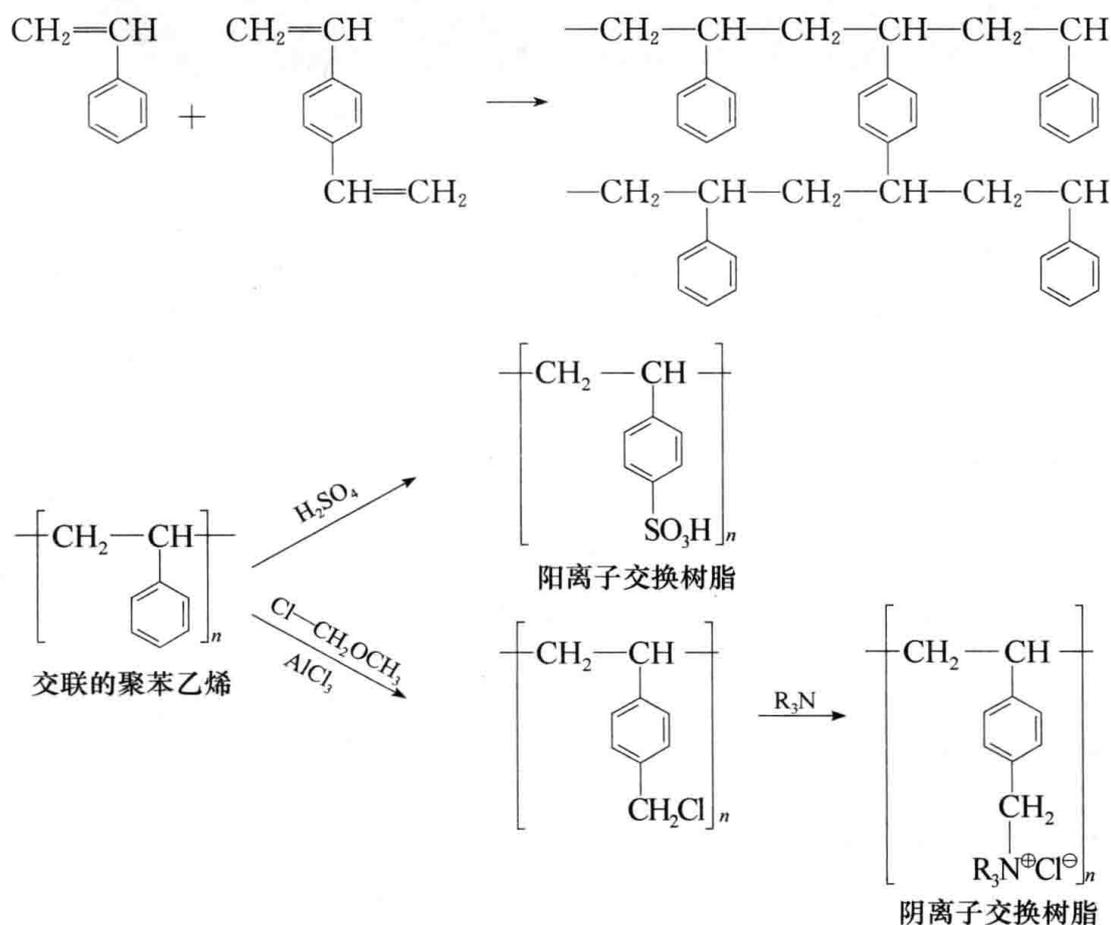
功能高分子(functional polymer)又称精细高分子,是指对外来的热、光、应力、电、磁等各种刺激敏锐地应答并表现出选择性和特异性功能的高分子材料。其功能包括化学功能、物理功能和医疗生物功能三大类(表 8-9)。功能高分子不包括超高温、高耐热性等高性能材料,也不包括注射器等一般性医用材料。

表 8-9 功能高分子材料的分类

功 能	举 例
1. 化学功能	
(1) 分离功能	离子交换树脂, 分离膜, 高分子絮凝剂, 超强吸水剂, 微胶囊
(2) 催化和试剂功能	高分子催化剂, 金属配位高分子, 固定化酶, 高分子试剂
2. 物理功能	
(1) 电学功能	导电高分子, 高分子半导体, 高分子驻极体
(2) 光学功能	光电高分子, 光致变色高分子, 感光树脂, 光降解高分子
3. 医疗生物功能	
(1) 高分子医疗材料	手术缝合线, 高分子药物, 医用胶黏剂
(2) 人工脏器	人工血管, 人工肺, 人工肾
(3) 修复性医用高分子材料	人工角膜, 人工骨, 人造皮肤, 齿科材料, 美容材料

8.4.1 离子交换树脂

离子交换树脂 (ion exchange resin) 是具有离子交换官能团的网状结构多孔性树脂 (图 8-21)。这些官能团由两种电荷相反的离子组成, 一种是以化学键结合在大分子链上的固定离子 (可以是阳离子, 也可以是阴离子), 另一种是以离子键与固定离子结合的反离子。在一定条件下, 这种官能团的反离子能离解出来, 与周围的外来离子相互交换, 从而起离子交换功能。典型的离子交换树脂的母体是被二乙烯基苯交联的聚苯乙烯。然后在母体树脂的苯基上引入离子交换官能团。



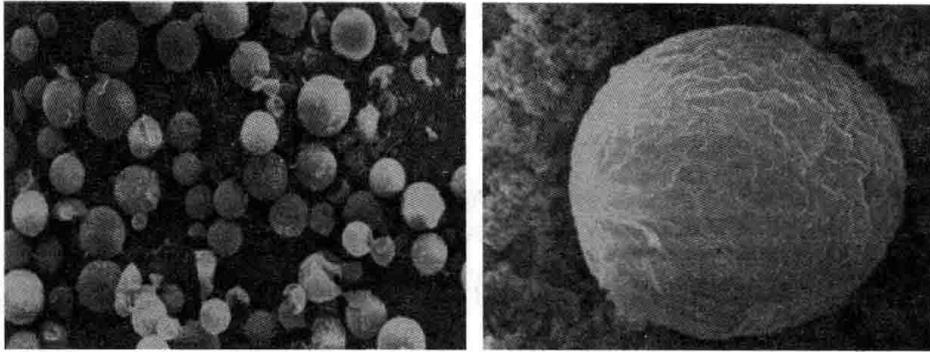
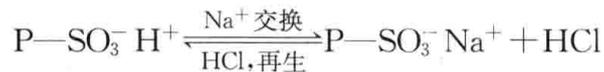


图 8-21 聚苯乙烯离子交换树脂

离子交换树脂的离子交换过程也是化学反应。例如,磺酸型聚苯乙烯阳离子交换树脂与水中的阳离子(如 Na^+)作用时,由于树脂上的 H^+ 浓度大,而 $-\text{SO}_3^-$ 对 Na^+ 的亲合力比对 H^+ 的亲合力强,因此树脂上的 H^+ 与 Na^+ 发生交换,起到消除水中 Na^+ 的作用。交换完的树脂又可用高浓度的盐酸处理而再生。



这类离子交换树脂广泛用于水处理和纯水制造。市售的纯净水就是以江河湖水、自来水等为水源,采用蒸馏法、电渗析法、离子交换法、反渗透法等处理工艺制成的。

此外,若在高分子母体上引入其他官能团,可制备出特殊选择功能的螯合树脂、氧化还原树脂、吸附树脂等。

8.4.2 分离膜

分离膜(separative membrane)是一种能选择性地分离或提取所需物质的薄膜。高分子分离膜主要有以下几类:按离子化倾向分类的离子交换膜,按分子大小筛分的超滤膜,区分到更小分子的反渗透膜,利用浓度差的渗析膜以及分离气体的气体分离膜等。

1. 离子交换膜

将粒状的离子交换树脂添加到聚乙烯或聚氯乙烯薄膜中制得离子交换膜(又称电渗析膜)。离子交换膜与离子交换树脂不仅形态不同,而且机理也完全不同(图 8-22)。离子交换膜是膜选择性地通过 Na^+ 而不通过 Cl^- ,膜不必再生,可连续使用,离子交换容量不限;离子交换树脂是 Na^+ 将树脂中的 H^+ 取代出来,树脂必须再生,离子交换容量有限。

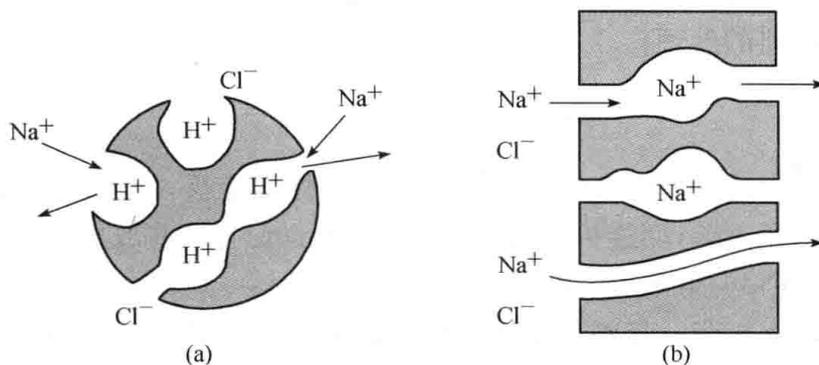


图 8-22 离子交换树脂(a)与离子交换膜(b)的机理比较

离子交换膜具有离子选择透过、分离、脱盐、浓缩等功能,用于海水淡化、高纯水制备、海水浓缩制盐、氨基酸分离精制、废水处理和氯碱工业的隔膜电解设备等。

2. 反渗透膜和超滤膜

在由醋酸纤维素、芳香聚酰胺或磺化聚砜做成的半透膜两边分别放水和食盐水,半透膜只允许溶剂即水透过,而溶质不能透过。达到平衡时膜两侧会出现渗透压,如图 8-23(a)所示。如果在食盐水的一侧施加大于此渗透压的压力,水就会从食盐水一侧向水一侧移动,这就是反渗透,如图 8-23(b)所示。

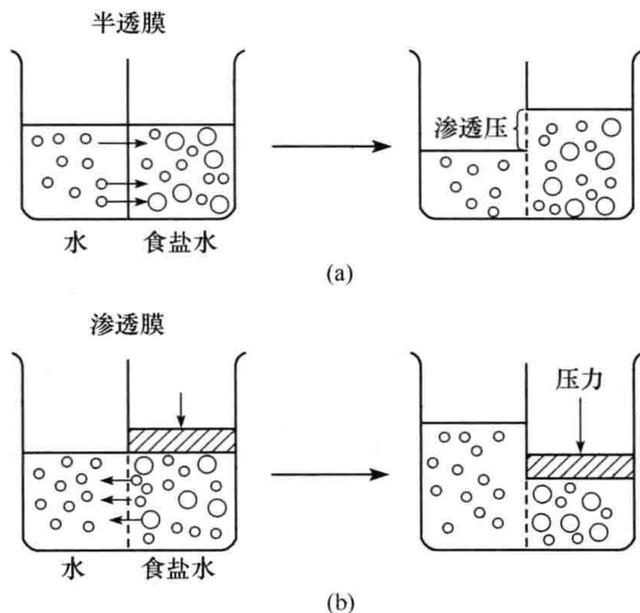


图 8-23 渗透压(a)与反渗透(b)

○ 水分子; ○ Na^+ , Cl^-

反渗透常以几纳米以下的低分子盐类为分离对象,工作压力一般为 $2 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ Pa,用于海水淡化、果汁饮料等的浓缩、医疗用水的处理、电子工业用超纯水的制备、金属废水处理等。

超滤膜与反渗透膜一样对溶液加压,并利用溶质分子大小不同进行分离。工作压力一般为 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ Pa。超滤膜的孔径较大,分离对象大小约为几纳米到 100nm,因此能分离相对分子质量约 3×10^2 的糖类和相对分子质量约 2×10^5 的蛋白质。由于超滤膜是利用膜孔的大小来分离分子的,所以也称为分子筛膜。与反渗透法相同,它不需加热就可对溶液进行浓缩、分离和精制,已广泛用于水处理、食品工业、生化加工等领域,特别适合对酶、疫苗、蛋白质和核酸等生理活性物质的处理。

3. 透析膜

首先解释透析与渗透的差别。溶质透过膜的现象称为透析,而溶剂透过膜的现象称为渗透。渗透的驱动力是压力差,而透析的驱动力是浓度差(或电位差)。由于透析膜两侧的浓度差,溶质从高浓度一侧移向低浓度一侧。

透析膜主要用作人工肾。肾脏是人体的废品处理厂,其功能是过滤和消除血液中的代谢产物(尿素、尿酸和过剩的电解质等),并通过尿液排泄出去。当肾功能衰竭时,人体内有毒物质不能排出体外,造成尿毒症而导致死亡。

人工肾的基本构造和工作原理如图 8-24 所示,其内装有上万根直径为几百微米的中空纤维,这种中空纤维型的分离膜由铜氨纤维素等制成。血液在中空纤维的内侧,而透析液在外侧通过。渗析膜孔径为 1~10nm,只能让血液中相对分子质量为 500~50 000 的尿毒素透过,但不会让相对分子质量较大的血液成分流失。

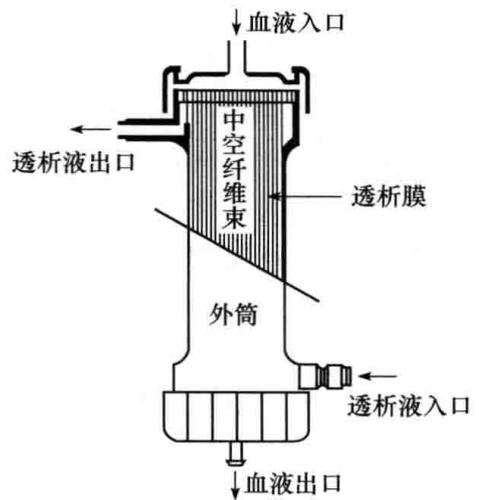


图 8-24 中空纤维型人工肾的结构示意图

4. 气体分离膜

气体分离膜的孔径为 0.1~1nm。各种膜对不同气体分子有不同的透过能力。例如,硅橡胶膜的透氧能力大,空气通过此分离膜后可得含氧为 30%~50%的富氧空气,适合助燃用和医疗用氧。用玻璃态高分子(如醋酸纤维素、聚酰亚胺等)制得的膜比上述橡胶态膜致密,因为分子运动较小,所以只能用于分离更小的分子,如 H₂ 或 He。

8.4.3 高分子絮凝剂

能将水中悬浊分散的胶状微粒絮凝分离,对水起净化作用的高分子称为高分子絮凝剂(polymeric flocculant)。胶状微粒大多带正或负电荷,因此要分别使用阴离子型或阳离子型絮凝剂,此外也有中性絮凝剂。阳离子型絮凝剂具有季铵盐结构,如丙烯酰胺衍生物的聚合物。阴离子型絮凝剂的代表性例子是聚丙烯酸的钠盐。中性絮凝剂用聚丙烯酰胺。高分子絮凝剂净化水中的胶状微粒杂质的作用原理如图 8-25 所示。

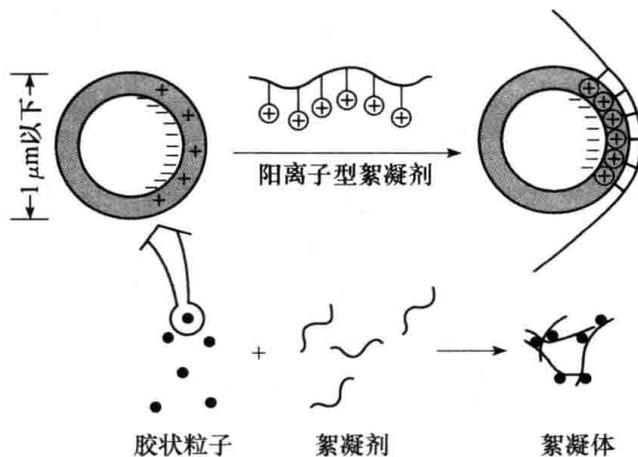
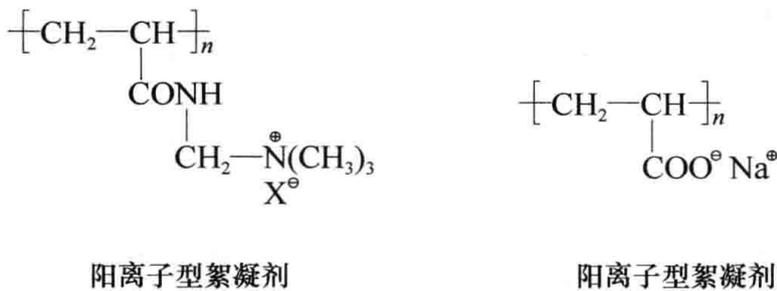


图 8-25 高分子絮凝剂对胶状粒子絮凝的作用原理

8.4.4 超强吸水剂

棉布、海绵、纸等均能利用毛细管原理吸水,但吸水量只有自身质量的 20 倍左右,且挤压时可以把大部分水排挤出来。而超强吸水剂能在短时间吸收自身质量几百倍甚至上千倍的水,并且保水能力非常高,吸水后挤压也不脱水。超强吸水剂大多是用丙烯腈、丙烯酸酯等接枝改性的淀粉、纤维素等天然高分子。适度的交联或分子间的氢键相互作用使分子链形成网状结构,吸水后形成水凝胶。超强吸水高分子的吸水原理如图 8-26 所示。超强吸水剂主要用于生理卫生用品、沙漠绿化、农林园艺水土保持材料、土木建筑中的止水隔水材料、工业脱水剂、人造雪、食品工业中的水凝胶等。

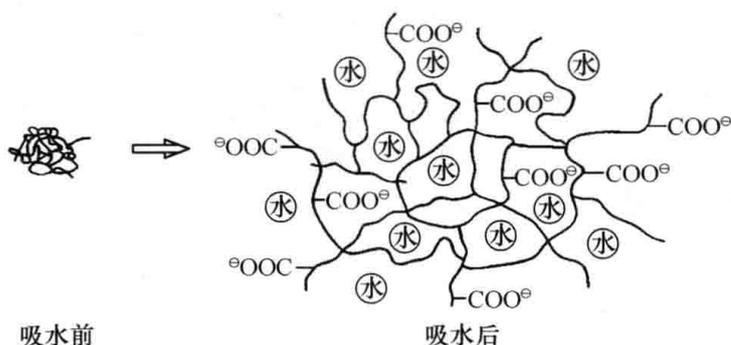


图 8-26 超强吸水高分子的吸水原理

8.4.5 微胶囊

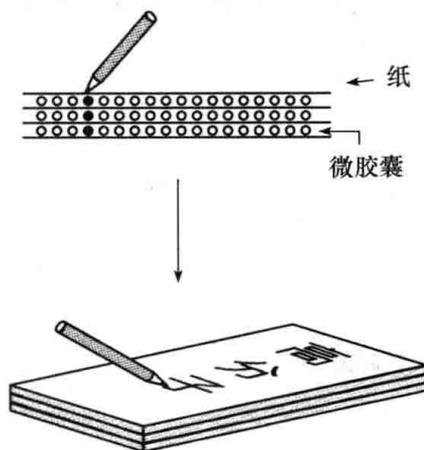


图 8-27 涂有微胶囊的压敏纸

微胶囊(microcapsule)可以看成是用高分子膜制成的微型容器。高分子膜(称为壁材)使被包囊的心材得以稳定地储存,需要时再把它释放出来。因此,微胶囊化可以把液态物质变为固态,可以隔离活性成分(如将双组分黏结剂变为单液型黏结剂),可以控制释放物质(如药物、化肥、农药、香精等)。

以压敏纸为例说明微胶囊的制造和应用。首先将隐性染料(如结晶紫内酯)的三氯联苯溶液制成微胶囊,微胶囊和酸性黏土(如高岭土)分别涂在纸的内表面形成夹层结构。当笔在纸上用力时,微胶囊破裂,隐性染料与酸性黏土反应而显色(图8-27)。压敏纸已广泛用于发票等的复写。

8.4.6 高分子催化剂和固定化酶

将具有催化活性的官能团连接在聚合物链上,就制成高分子催化剂。高分子催化剂有以下优点:

(1) 反应后处理简单,可回收并反复使用。高分子催化剂为多孔性固态颗粒,反应后只需过滤便可与液体产品分离,提高了生产效率,降低了成本,而且易于获得高纯度产品。

(2) 反应活性和选择性高。由于催化活性中心被高分子链隔离,不易缔合,能自由发挥作用,因此催化活性较高。同时由于活性中心被包裹在卷曲的高分子链内,反应物必须进入高分子链的空隙才能接近活性中心,因此具有高的选择性。

(3) 稳定性好。一般小分子催化剂在空气中放置非常容易失活,但接到高分子链上后,稳定性大为增加。

例如,在支化的聚乙烯亚胺(PEI)上引入1,3-二氮杂茂(催化部位)和疏水的十二烷基(与载体的结合部位)制成高分子催化剂,用于催化硝基邻苯二酚硫酸酯的水解(图8-28),结果见表8-10。可见高分子催化剂比相应的低分子催化剂的活性高 10^{12} 倍,也比酶的活性高近2个数量级。

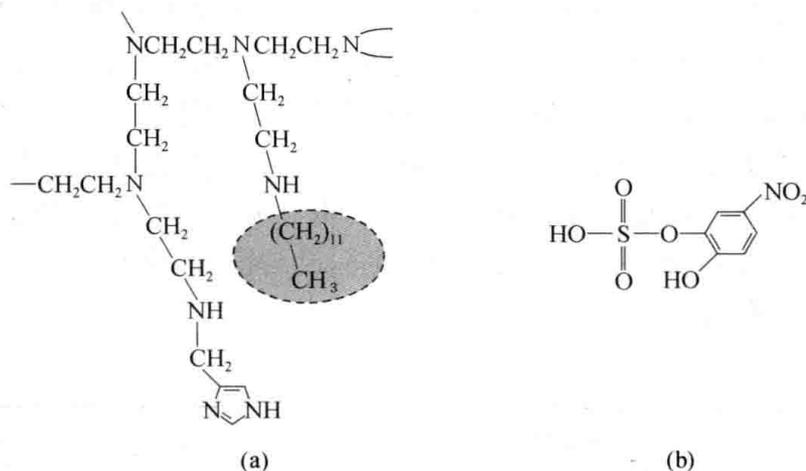


图8-28 高分子催化剂 PEI(a)和硝基邻苯二酚硫酸酯(b)

表8-10 硝基邻苯二酚硫酸酯的水解

催化剂	1,3-二氮杂茂	PEI-1,3-二氮杂茂	II型硫酸酯酶
$k/[L/(mol \cdot s)]$	5.0×10^{-12}	18	0.24

有一类重要的高分子催化剂是高分子固定化酶(immobilized enzyme)。酶是生物体内几乎所有化学反应的催化剂,在常温常压下就具有很高的催化活性和专一性。发酵工业就是用酶作催化剂的。但酶具有水溶性,使用后无法回收,不但提高了成本,而且影响了产品质量。通过固定化技术得到的酶克服了这一缺点,可用于氧化、还原、重排、水解、异构化等各类反应,在化学工业、食品工业、分析领域、医学诊断、医药等方面有着广泛的应用。

酶的固定化方法有化学方法(交联法和载体键合法)和物理方法(网格型包埋法、微胶囊型包埋法和吸附法)。图8-29表示了这几种方法的结构原理。

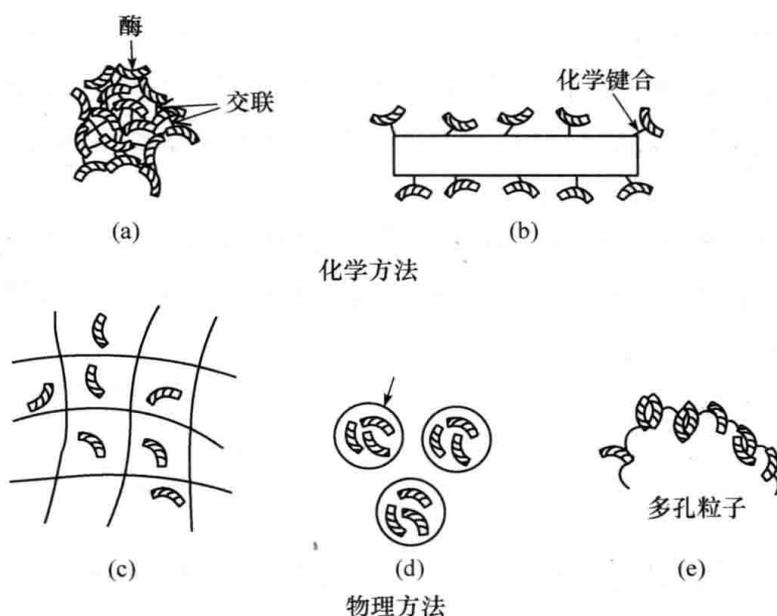


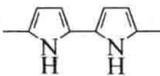
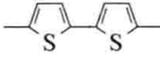
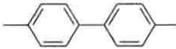
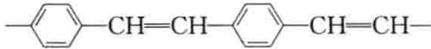
图8-29 酶的固定化技术

(a) 交联法; (b) 载体键合法; (c) 网格型包埋法; (d) 微胶囊型包埋法; (e) 吸附法

8.4.7 导电高分子

导电高分子(electroconductive polymer)是指自身具有导电功能的聚合物。具有导电性的高分子一般具有线型或平面型结构,电子可以在整个分子范围内运动。典型的导电高分子是聚乙炔,也是最早合成的导电高分子。但完全由 π 电子共轭产生的导电性是不高的,后来人们发现通过掺杂(dopping)可以提高导电性,掺杂的物质有(约1%) AsF_5 、 I_2 和 Br_2 等。掺杂的机理一般认为是在共轭大分子的链与链之间,以及分子聚集体间形成电荷移动的通道。表8-11列出了主要的导电高分子的结构、掺杂物和电导率。当电导率高于 $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时就是电导体,而有的导电高分子达到 $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,已与银、铜等金属接近。掺杂后的聚硫腈 $[\text{SN}]_n$ 在超低温下甚至可转变为高分子超导体。

表 8-11 主要的导电高分子

名称	化学结构	掺杂	电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
聚乙炔		AsF_5	1200
聚吡咯		BF_4^-	1000
聚噻吩		ClO_4^-	100
聚苯撑		AsF_5	500
聚苯撑乙炔		AsF_5	2800
铜(用于比较)	Cu	无	10^6

导电高分子兼有导电性和高分子的易成型加工性、质轻、耐腐蚀等特点,用作轻质导线、塑料蓄电池、太阳能电池、电磁波屏蔽材料、抗静电材料、有机晶体管、芯片、测温度或气体的传感器等。

还有一种高分子是绝缘体,但当受到光照后就变为导电性高分子,这类高分子称为光导电高分子。典型的例子是聚乙烯基咔唑,用作静电复印机的感光体。实用时添加硒和2,4,7-三硝基-9-芴酮为增感剂。



故

事

小

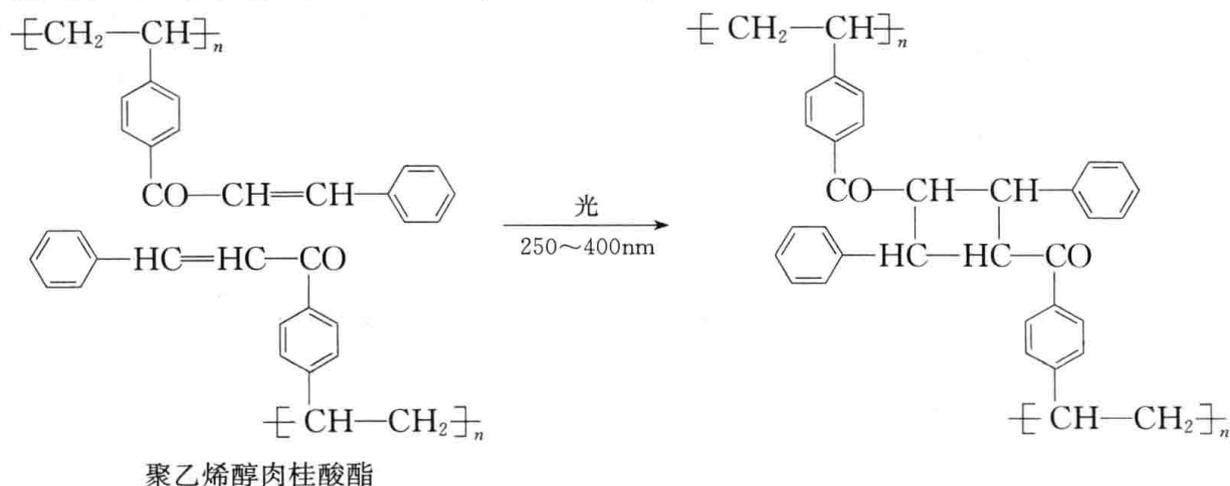
诺贝尔化学奖得主白川英树和导电塑料的故事

1967年9月,时任日本东京工业大学池田研究室助理的白川英树博士指导韩籍研究生边衡直研究乙炔聚合机理,所用的是常用的乙炔聚合配方,催化剂为三乙基铝/四丁氧钛,浓度是0.25mmol/L。由于研究生已非新人,且这个聚合并不难,白川英树也就没有跟随在旁。不久研究生边衡直发现,乙炔压力不下降,反应都不进行,好像失败了。原来为了使单体乙炔能溶入溶液,都会施加搅拌,由于所得的聚乙炔不溶于溶剂,所以产物必然是搅碎的粉末。当白川英树前往观看实验时,果然反应瓶中没有粉末,搅拌器也呈停止状态,但在溶液表面似乎有一层银色薄膜状物。经分析,确定是聚乙炔膜。后来白川英树想要再现聚乙炔膜的合成,经检查上次实验配方,这才发现催化剂浓度居然加的是0.25mol/L,是正常配方浓度的1000倍。事后推断,可能是研究生将毫摩尔听成摩尔之故。偶然的错误,加上搅拌器又凑巧停止,才使聚乙炔膜因催化剂浓度提高而生成,又因无搅拌而没被搅成粉末,真是一个“无意的”、“偶然的”和“很幸运的”的发现。这简直与1910年古德伊尔发现炭黑对橡胶的补强作用如出一辙。当时炭黑是用量很少的着色剂,后来由于配料员搞错了,多加了100包,这样才发现了炭黑的补强作用。

马克迪尔米德教授1955年起担任美国宾州大学化学系教授,1975年开始对有机导电性高分子产生兴趣,就在同年前往日本访问时,经介绍与时任东京工业大学资源化学研究所助理的白川英树见面。目睹如同铝箔状的聚乙炔膜后,马克迪尔米德邀请白川英树前往宾州大学,并与在半导体与导电性高分子材料之基础物性方面有相当成就的黑格尔教授共同研究。三人于1976年发现,聚乙炔在掺杂碘后电导率提高了1000万倍,居然能像金属那样导电。这个现象的发现开启了导电高分子的时代。因为“导电高分子的发现与开发”,日本筑波大学物质工学系白川英树名誉教授、马克迪尔米德教授和黑格尔教授共同获得2000年诺贝尔化学奖。

8.4.8 感光高分子

感光高分子(或光敏高分子, photosensitive polymer)是在光的作用下,短时间发生化学反应,使其溶解性发生变化的高分子。一种最早开发的也是最典型的感光高分子是聚乙烯醇肉桂酸酯,该聚合物受光照后双键打开,发生二聚而交联固化。



感光高分子主要用于印刷工业的制版、电子工业的印刷线路板和高集成度的半导体芯片的制造等。图8-30说明了印刷工业上照相制版的工艺原理。

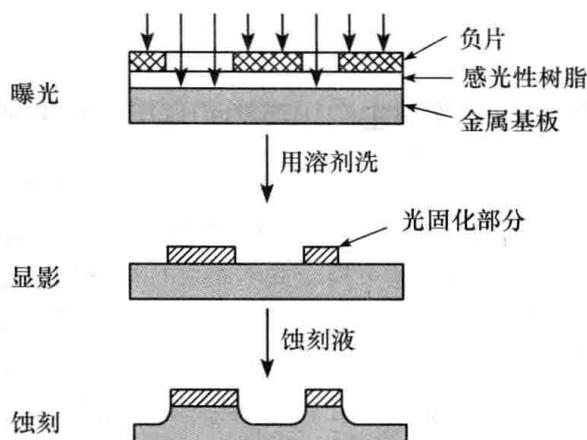


图 8-30 照相凸版的制版原理

8.4.9 医用高分子

医用高分子(medical polymer)是用于人体上以医疗为目的的高分子材料。它包括人工脏器、医疗用具和高分子药物。由于它直接关系到人的生命与健康,因此医用高分子除有医疗功能外必须安全无毒,具有组织相容性和血液相容性,有时还需具有生物降解性。下面举几个实例说明医用高分子的应用。

1. 人工角膜和隐形眼镜

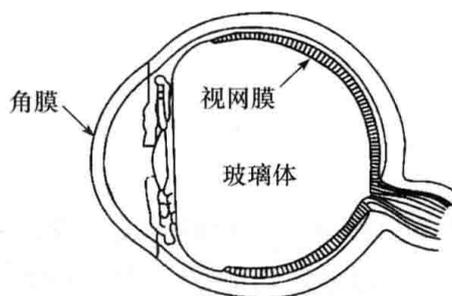
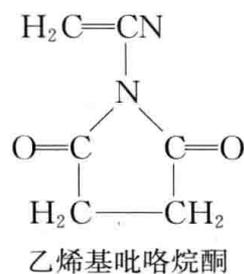
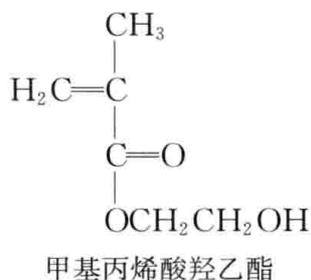
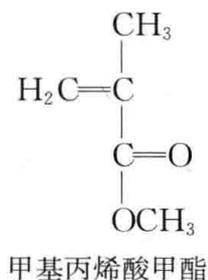


图 8-31 眼球的构造

角膜是眼球的重要部分(图 8-31),角膜的病变会引起视力的变化。由于角膜上没有血管,进行新陈代谢时需通过泪液从空气中直接得到氧气,因此对人工角膜材料及隐形眼镜(又称接触镜)的基本要求是不仅能透光,而且能透氧气,并且有较好的亲水性。

硬质接触镜是用 PMMA 等硬塑料制成的。而软质接触镜能紧密地贴在角膜上,因此比硬质接触镜舒服,它是由亲水性聚合物(如聚甲基丙烯酸羟乙酯等)的水凝胶制成的。例如,一种软质接触镜是由以下三种单体的共聚物制得的:



2. 人工骨

因外伤骨折的病人作内固定常用不锈钢或钛钢合金等材料,由于金属与骨质之间的相容性及膨胀系数不同等原因,病人会有不适的感觉,因此骨折愈合后必须做第二次手术取出金属物。现在可以使用可降解高分子材料代替金属对骨折部位进行固定。例如,用聚乳酸

(PLA, 又称聚羟基丙酸、聚丙交酯)制成的骨板或骨钉(图 8-32)不仅强度高,而且与人体相容性好,最终能在体内分解而被吸收。由于分解物的酸性有时会引起非菌性炎症,若与碱性的天然高分子壳聚糖共混制备,效果会更好。

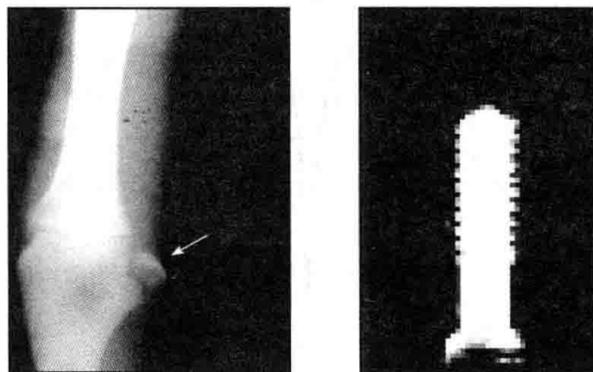
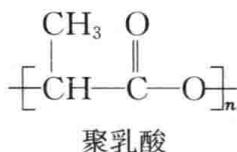
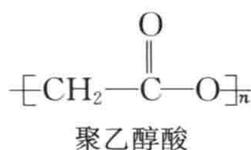


图 8-32 用作内固定材料的聚乳酸骨钉

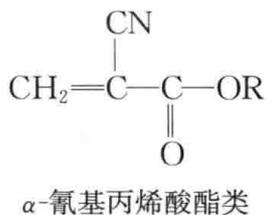
3. 自吸收手术缝合线

以前外科手术缝合线用天然高分子(如羊肠线、丝、纤维素等)或合成高分子(如尼龙、聚四氟乙烯等)制成。前者能自吸收,但强度不高;后者强度高,但术后需拆线。而采用聚乳酸、聚乙醇酸(PGA, 又称聚羟基乙酸、聚乙交酯)和壳聚糖等制作的手术缝合线不仅有一定强度,而且有良好的生物降解性能。



4. 医用黏结剂

手术后使用黏结剂可快速止血,减少缝线的麻烦和缝口的感染。目前用得较多的是 α -氰基丙烯酸酯类,可在室温 2min 左右固化。固化机理是阴离子聚合,微量水离解产生的 OH^- 就足以引发聚合。



海洋软体动物(如贻贝、牡蛎等)可以坚实牢固地附着在岩石和船底,如贻贝足丝的黏结强度高达 196MPa,而且这种高强度黏结剂是在自然环境下的水中完成固化的,这正是医用黏结剂所需的性能。受此启发,一种海洋生物蛋白质黏结剂引起人们的兴趣,已弄清紫贻贝黏蛋白是含少见的 3,4-二羟酚基丙氨酸的蛋白质,总的来说蛋白质中富含羟基,每 10 个残基中约含 9 个羟基。这种黏结剂可望用于骨外科、齿科、眼科等有水存在下对骨、肌肉、神经、血管、视网膜、牙齿等软、硬组织的黏结、固定或填充。

5. 高分子药物释放和送达体系

药物必须定时服用,如抗生素药物必须每隔 4h 服用,这是因为药物在血液中要达到一定浓度才有疗效。而通常人服药后数十分钟内血液中药含量会迅速达到最大值,甚至短时间超过中毒浓度,对人体造成毒副作用。另一方面由于肾脏的排泄作用,药物在血液中的浓度又很快下降,并低于治疗的有效浓度,因此又必须再次服药。以高分子作载体的药物具有缓释作用,如图 8-33 的中间那条曲线那样能平稳地释放药物,以达到最佳疗效。

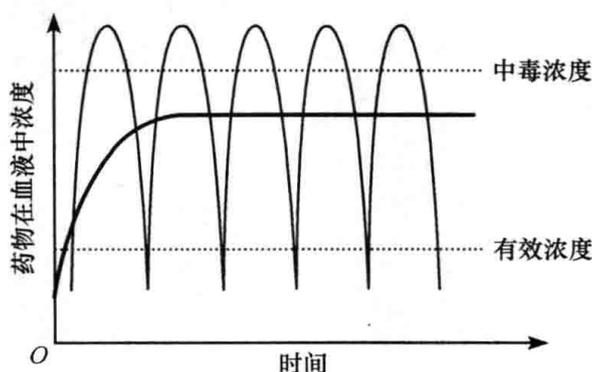
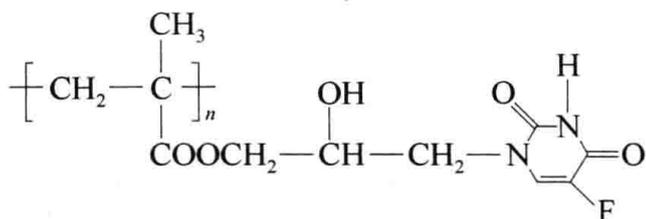


图 8-33 服药过程中药物在血液中浓度的变化

高分子缓释药物有三种:一种是将水溶性的高分子(如聚乙烯醇、聚乙二醇等)与药物均匀地混合在一起制成药片,服用时,药物的释放由高分子在体内的溶解速度控制;一种是将药物包裹在高分子膜或微胶囊中而缓慢释放;还有一种是将低分子药物键合到高分子上,以达到长效、低毒的目的。例如,将恶性肿瘤的化疗药物 5-氟尿嘧啶载于聚 α -甲基丙烯酸环氧丙酯上,5-氟尿嘧啶对人体有很大毒副作用,服用后产生恶心、呕吐、脱发等现象,且对肝、胃有影响,但高分子化后释放缓慢、均匀,上述症状明显改善。



知

识

小

涂 料

涂料是涂布于物体表面能结成坚韧保护膜的涂装材料,涂料也叫“漆”。自古以来,为了防止金属及木材污染、长锈或腐蚀等,人们最常用的方法是使用涂料。生漆是古代中国人最早知道使用的涂料。“漆”这个汉字是从“漆”字演化而来,这个象形文字的原意是“木汁如水滴而下”,可以想象古代从漆树上割漆的情形。

涂料在使用前有非常好的流动性,涂刷时能在表面薄薄地敷盖上一层,而且要求涂好后能形成坚固而无气泡的膜。此外,根据不同的目的,涂好的物件必须要有各种漂亮的外观。

最简单的涂料是把某种高分子溶于适当的有机溶剂中,并根据需要混入颜料而制成的。但要满足上述各项要求则是相当困难的事,弄得不好,放置后颜料沉淀凝块,涂刷时尽管用很大的力气,涂完后也会滴滴答答地流挂下来,好不容易固化了,也容易老化而从基底上脱落下来,或者涂层上出现裂纹或不匀等现象。涂料的基本组成如图 8-34 所示。

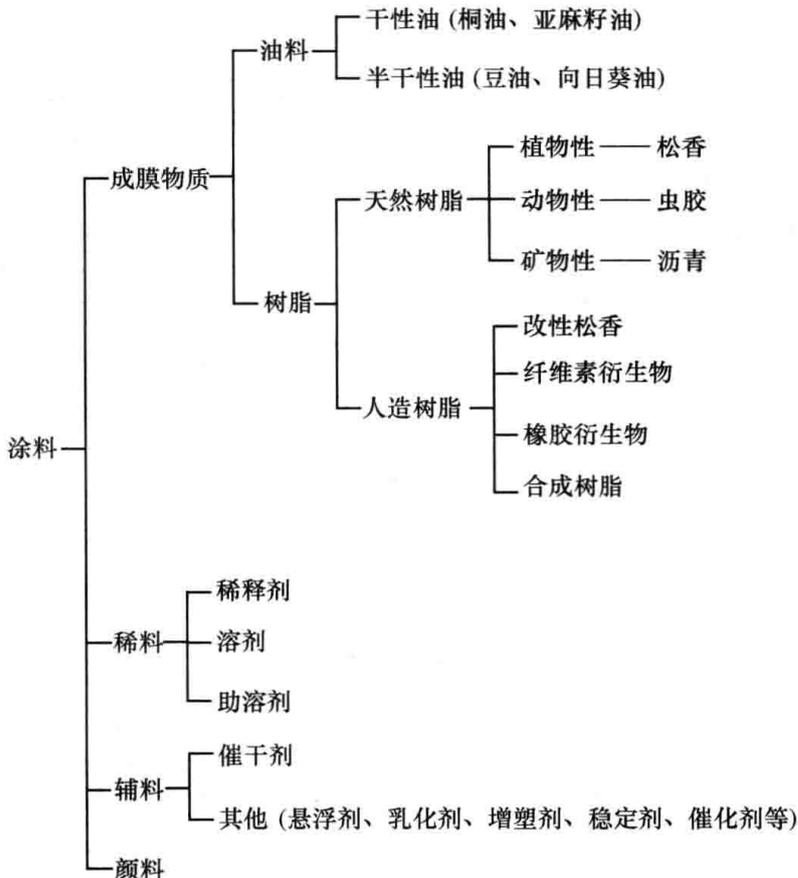


图 8-34 涂料的组成

知

识

小

黏 结 剂

黏结剂(又称胶黏剂、黏合剂)是指具有良好的黏合性能,可将两种相同或不不同的物体黏结在一起的连接材料。

现在,黏结剂已用在木工家具、建材、建筑、土木、纸张、包装、纤维、汽车、车辆、造船、航空、宇航、鞋类、橡胶、塑料、照相机、家用电器、音响器材、乐器、体育用品、医疗及牙科等几乎一切行业之中。下面试举几种我们身边的黏结制品的例子。家用建筑改用黏结工艺后,天花板、墙壁、地板等内部装饰几乎全靠黏结完成,层合板、装饰板、木地板等建筑材料也是用黏结方法制造的。扬声器锥形筒除用黏结法外别无其他制造方法。钢琴则完全是黏结创作出来的艺术作品,外壳用层压板(把几块板黏结起来)制造,内部则是用大小不同的几百块木片黏结而成。喷气式飞机的机身和机

翼等结构体、直升机的回转翼(铝板和金属框黏结)也使用黏结剂。汽车的许多部分是完全用黏结安装固定的,如车顶、地板、壁面等内部装饰,挡泥板、车门的内部、车罩的增强板等也都是黏结的。此外,夹层的安全玻璃本身是用黏结法制备的,而且把这些玻璃直接黏结在车身的铁板上。

曾有人做过实验,将两块脸盆大小的钢板用黏结剂黏结在一起,然后用八匹高头大马分成两列套上马鞍从相反方向拉着钢板,但无论如何也拉不开。原来,结构型黏结剂的黏结强度可达 $300\text{kg}/\text{cm}^2$,当两块 $30\text{cm}\times 30\text{cm}$ 的钢板粘在一起时,黏结力近 300t ,相当于 6 节满载货物的火车车厢的质量,难怪八马难分。

常用作黏结剂的聚合物分类如下:

热固性树脂型:酚醛树脂、脲醛树脂、蜜胺树脂、环氧树脂、硅树脂、聚氨酯、不饱和聚酯、呋喃树脂、聚苯并咪唑、聚酰亚胺、杂环高分子等。

热塑性树脂型:聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰胺、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇缩醛、过氯乙烯树脂、乙酯(EVA)热熔胶、氰基丙烯酸酯等。

水性黏结剂:聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素、羧甲基淀粉、氧化淀粉、明胶、瓜尔豆胶等,以及各种水性乳胶,如水性聚氨酯。

橡胶型:氯丁橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、改性天然橡胶、聚硫橡胶、硅橡胶等。

混合型:酚醛-缩醛、酚醛-环氧、酚醛-氯丁、酚醛-丁腈、酚醛-尼龙、环氧-尼龙、环氧-丁腈、环氧-缩醛等。

知

识

小

聚合物纳米材料

纳米是一种度量单位, $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$,相当于头发丝直径的十万分之一。随着科学家对现实的物质世界进行进一步的深入观察研究,发现在 $0.1\sim 100\text{nm}$ 的物质世界存在许多奇异的物理性质,在这个研究领地,既不同于原子和分子这样的微观起点,又不同于现实宏观物质领域,它正好介于微观和宏观之间,科学家把它称为“介观物理”或“介观”。由于纳米空间尺度内的物质的神奇特性,如小尺寸效应、比表面积效应和量子隧道效应等,各种性能奇特的纳米材料诞生了。

聚合物纳米材料是将传统高分子加工成在至少一个维度上具有纳米尺寸的高分子材料。与无机纳米材料一样,它们可以是零维、一维、二维以及三维聚合物。零维包括胶体粒子和树状高分子;一维包括齐聚物、纳米纤维、纳米带、纳米棒和纳米管;二维包括纳米环、具无序或有序图形的纳米薄膜等;三维包括在结构上非对称的有机纳米晶。不同维数的纳米高分子材料之间有着密切联系。20 世纪 90 年代,聚合物纳米材料已引起人们的巨大关注,这主要是因为:①人们发现,在受限空间尺寸限制下,聚合物分子链结构、凝聚态结构、相态结构及稳定性会发生突变;②与生物材料同属于“软物质”的合成高分子在智能性、自适应性和可修复性具有巨大的潜力,其关键在于对从分子到纳米,到微米,再到宏观固体的层层有序结构的精确控制;③一些特殊结构的聚合物(如嵌段共聚物、超支化、树枝状聚合物等)可通过自组装或层层组装形成各种形态的有序结构,在微电子领域有广阔的应用前景;④纳米聚合物粒子在隐身材料、信息材料、高性能涂层材料、黏结剂、生物医用材料等领域越来越受到重视。

现代蚀刻技术由于受到激光波长极限的限制(低于会产生干涉)而无法制备纳米尺度的材料。而基于超分子化学的“自下而上”的材料组装方法提供了解决“自上而下”方法的极限问题的一条新思路,是制备纳米聚合物的一个重要方法。

近年来,高分子科学研究最活跃的前沿领域之一是有规和无规支化、超支化高分子和树状高分子,它们可能在生物、光电和传感器等领域扮演重要的角色。与线形大分子相比,树状高分子有着比较确定的形状,如近似于球面锥体或扇面体等。这些特殊的分子形状使得树状高分子能够通过自组装过程,在溶液中或熔融状态下形成球形或圆柱状的超分子聚集体,并且聚集体能够进一步形成在更大尺寸上的有序结构,如图 8-35 所示。

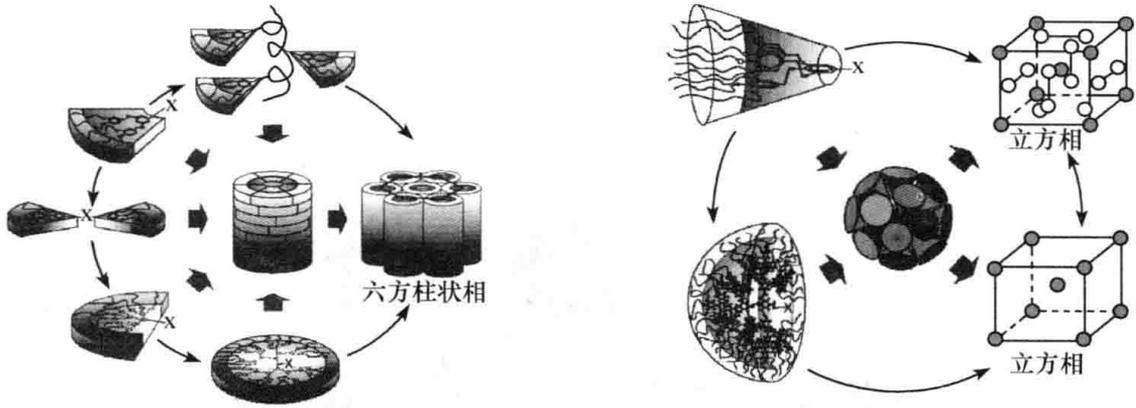


图 8-35 扇形和锥形的树状分子自组装结构示意图

(引自:Percec V, Cho W D, Ungar G, 2000. J Am Chem Soc, 122:10273-10281)

在过去的 40 多年中,嵌段共聚物的研究是高分子科学另一个最活跃的领域。科学家已经发现,嵌段共聚物在一定的条件下可以自组装形成层状、管状、螺旋状等特殊形态的结构。如果人们能够精确地控制位置、尺度和结构的均匀性,一种新的形成图案的工艺能够建立,可望在微电子领域取代传统的光刻技术,形成更小的电路或器件。这些具有自组装能力的共聚物结构需要特殊的分子设计,通常是双嵌段共聚物、三嵌段共聚物、具有 $\pi-\pi$ 堆砌作用、具有形成胶束的能力等。形成的结构各异,有球状、蘑菇状、刷子状、层状、花朵状等。例如,利用聚苯喹啉与聚苯乙烯的软硬双嵌段共聚物(PPQ_mPS_n)可以自组装形成球状、囊泡状、柱状、层状的聚集体结构;并且利用球状的胶束可以制备呈周期性排列的介孔材料,如图 8-36 和图 8-37 所示。

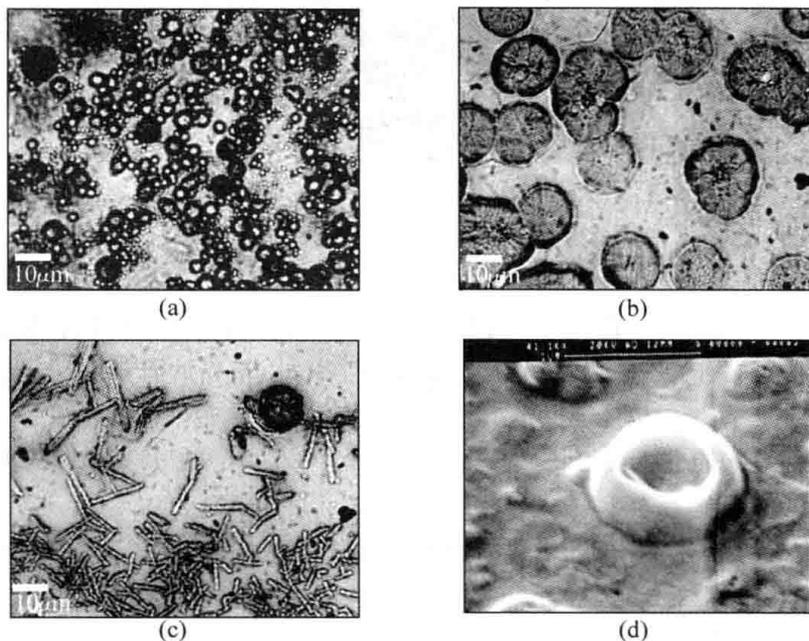


图 8-36 PPQ_mPS_n 自组装形成的球状、片状、柱状和囊泡状的聚集体

(引自:Jenekhe S A, Chen X L. 1998. Science, 279:1903-1907)

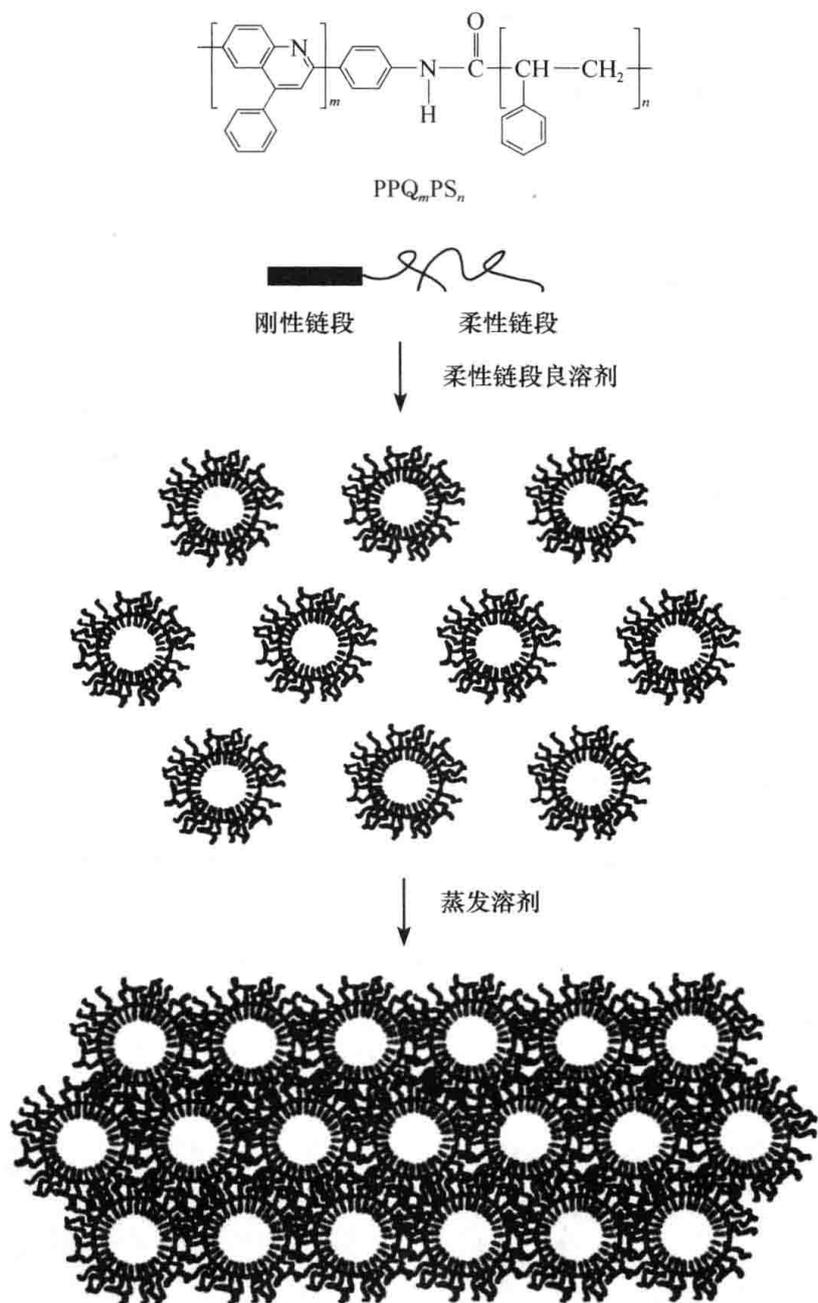


图 8-37 PPQ_mPS_n 的球状胶束可以进一步组装成周期性排列的介孔材料
(引自:Jenekhe S A,Chen X L, 1999. Science,283:372-375)

图 8-38 是一种三嵌段共聚物自组装形成的蘑菇状的纳米聚集体,这些有趣的聚集体能够沿着极性方向堆砌成膜,而膜的正反两面的极性刚好相反。此外,最新的研究发现,线形-树状嵌段共聚物以及树状-树状嵌段共聚物也能通过自组装形成形貌各异的各种纳米有序结构。

不仅是嵌段共聚物能进行自组装,均聚物、离聚物、齐聚物、无规共聚物以及天然高分子都可作为高分子自组装的构筑单元。

此外,聚合物纳米材料与无机纳米材料的结合将赋予复合材料更广泛的纳米特性。由于结合了聚合物和无机纳米材料的优点,经济、有效地利用纳米粒子独特的光、电、热、磁、力、化学活性、催化等性能,近年来受到各国学者的高度重视,已成为材料领域的研究热点之一。

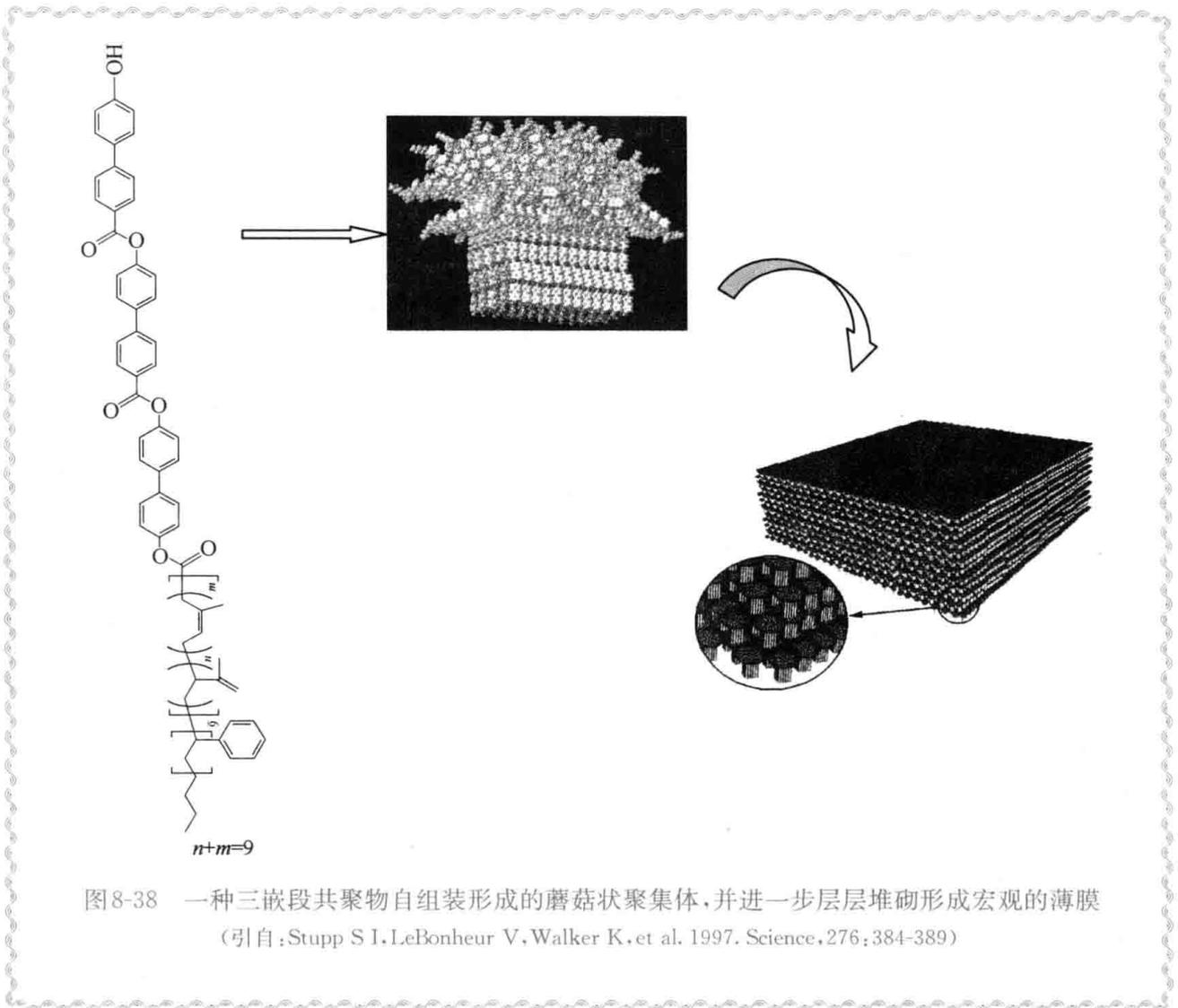


图8-38 一种三嵌段共聚物自组装形成的蘑菇状聚集体,并进一步层层堆砌形成宏观的薄膜
(引自:Stupp S I, LeBonheur V, Walker K, et al. 1997. Science, 276: 384-389)

8.5 共混物和复合材料

8.5.1 高分子共混物

高分子共混物是指两种或两种以上均聚物或共聚物的混合物。各组分间主要是物理结合,因此与共聚物是有区别的。某些情况下也把接枝共聚物和嵌段共聚物归为共混物,因为它们具有可明显区分的高分子链段,并且一般也呈现微观相分离(详见 6.2.4)。

1. 共混改性的意义

高分子共混改性的主要意义是:

- (1) 改善单一聚合物在性能上的弱点,各组分取长补短,获得综合性能较为理想的材料。
- (2) 使用少量的某一聚合物作为另一聚合物的力学性能改性剂,如用 10%~20% 的橡胶类物质改性聚苯乙烯、聚氯乙烯等脆性材料。
- (3) 将流动性好的聚合物作为改性剂,改善另一聚合物的加工性能,在不影响其他性能的前提下降低加工温度。
- (4) 制备一系列具有崭新性能的新型聚合物材料,如 ABS 与聚氯乙烯共混可制得耐燃高

分子材料。

(5) 对某些性能卓越但价格昂贵的工程塑料,在不影响使用要求的前提下,提高共混降低成本。

2. 制备方法

高分子共混物的制备方法可分为物理共混法、共聚-共混法和互穿网络法。

1) 物理共混法

物理共混法是依靠物理作用实现聚合物共混的方法,工程界常称为机械共混法。共混过程一般在捏合机、炼胶机、挤出机、静态混合器等各种混炼设备中完成。

按物料形态分类,物理共混法包括粉料共混、熔融共混、溶液共混和乳液共混四种。

2) 共聚-共混法

共聚-共混法是一种化学方法,又可分为接枝共聚-共混和嵌段共聚-共混,前者更为重要。

接枝共聚-共混是首先制备一种聚合物(聚合物 I),然后将其溶于另一种聚合物(聚合物 II)的单体中,形成均匀溶液后再引发单体与聚合物 I 发生接枝共聚,同时单体还会发生均聚作用。反应物实际上是聚合物 I、聚合物 II 和接枝共聚物的共混物。共聚-共混法的设备与一般聚合设备相同。高抗冲聚苯乙烯和 ABS 树脂的制备早期曾用机械共混法,现在几乎全被接枝共聚-共混法代替。

3) 互穿网络法

聚合物互穿网络(interpenetration polymer network, IPN)的制备是一种以化学方法制备物理共混物的方法。其典型的操作是先制备一交联聚合物网络(聚合物 I),将其在含有活化剂和交联剂的第二种单体中溶胀,然后聚合。第二步反应所产生的交联聚合物网络(聚合物 II)与第一种聚合物网络相互贯穿,实现了两种聚合物的共混。在这种体系中,两种聚合物网络间没有接枝或交联。上述典型操作可称为“分步 IPN 法”,该法虽然可得结构均匀稳定的共混物,但产物成型加工困难。

另一种方法可以使缩聚型交联网络与加聚型交联网络进行互穿。当两类单体相容性较好时,可以将生成两个网络的各种单体、交联剂、催化剂和引发剂等充分混合,在适当条件下即可各自独立并按照不同的聚合反应机理进行共聚交联,所形成的交联网络彼此互相贯穿,该法称为“同步 IPN 法”。

与其他高分子共混物一样,IPN 呈两相连续结构。这种相互贯穿的特殊结构有利于各相之间发挥良好的协同效应而赋予 IPN 许多优异的性能。

3. 共混改性材料

这里只举通用高分子为例。

1) 聚乙烯的共混改性

聚乙烯非极性,作为包装材料印刷效果较差。在聚乙烯中共混 5%~20%PMMA,可提高与油墨的结合力 5~7 倍,共混 5%含氯量 55%的氯化聚氯乙烯,结合力提高 3 倍。

聚乙烯与聚乙酸乙烯共混物有优良的韧性和加工性,常用来生产泡沫塑料。

聚乙烯与天然橡胶、异丁橡胶、丁苯橡胶等橡胶共混能明显提高抗冲性能,常用来制造软硬不同的各种缓冲材料、包装材料和泡沫塑料。

聚乙烯与聚碳酸酯共混,可以改善聚碳酸酯的应力开裂性能和加工性能。

聚乙烯与许多聚合物共混,还为了降低成本。

2) 聚丙烯的共混改性

聚丙烯的耐热性高于聚乙烯,可在 120℃ 下长期使用,但缺点主要是低温脆性和成型收缩率大。

将 15% 顺丁橡胶与聚丙烯共混,抗冲性能提高 6 倍左右,脆化温度由 30℃ 降至 0℃。挤出膨胀小,成型收缩比聚丙烯、丙烯-乙炔共聚物小。

用乙丙橡胶与聚丙烯共混,改善了聚丙烯的低温性能,提高抗冲强度,但耐热性下降。

如果用化学方法形成接枝共混的聚丙烯/乙丙橡胶,即在制备了聚丙烯(等规)后,同时加入丙烯和乙烯单体,在聚丙烯链上嵌段乙丙共混物。含 57%~60% 乙烯的无规乙丙嵌段共混物,其玻璃化温度可降至 -61℃,增韧效果最好。这种共混物广泛用作生产容器、防护材料(如建筑安全帽)。

3) 聚氯乙烯的共混改性

聚氯乙烯热稳定性不好,加工性能不好,材料易脆。所以聚氯乙烯要加入增塑剂和稳定剂。聚氯乙烯的共混可以看成是“内增塑”,增塑不会迁出。

聚氯乙烯与 EVA 共混后,起到长效增塑、提高抗冲、改善耐寒性和加工性的效果。通过 EVA 的加入量调节材料的软硬,硬制品适合制作耐冲击管材或板材、工业零件、低发泡材料等,软制品适合制作耐寒薄膜、软片、人造革、泡沫塑料等。

聚氯乙烯与氯化聚乙烯共混,加工性能好,可采用注塑成型。而且耐腐蚀性好,适合制造各种耐气候、耐腐蚀、耐燃、抗冲的制品。

聚氯乙烯与天然橡胶、顺丁橡胶、丁苯橡胶、异戊二烯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等二烯类聚合物共混,是良好的增韧聚氯乙烯。

4) ABS

ABS 树脂是橡胶乳液与 AS 树脂乳液共混得到的。AS 树脂用悬浮或乳液法制得,含丙烯腈 20%~30%。橡胶常用丁腈橡胶(含丙烯腈 20%~40%),还可以用丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊二烯橡胶等。两者在熔融状态下混炼。

ABS 树脂与许多聚合物有良好的相容性,还可以再与其他聚合物共混改性。例如,ABS 与聚碳酸酯共混,可改善耐燃性,获得一种自熄性材料,撕裂性和耐蚀性优于 ABS 本身。ABS 与聚氨酯共混,兼有聚氨酯的抗冲、耐磨和 ABS 的刚性等优点,且保持了 ABS 综合性能优良和价格低的特点。

8.5.2 聚合物基复合材料

聚合物基复合材料一般是指以聚合物为基体,纤维类增强材料为增强剂的复合材料。

1. 复合材料的组成

聚合物基体可以是塑料或橡胶。常用的塑料有:不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂、呋喃树脂等热固性树脂,以及尼龙、聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚甲醛、聚砜等热塑性树脂。常用的橡胶有:天然橡胶、丁苯橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶和聚氨酯等。

增强材料主要有:玻璃纤维(含长纤、短纤和玻璃布等)、碳纤维、芳纶纤维、天然纤维和金属纤维等。

玻璃纤维用硅烷偶联剂处理,可以提高与聚合物的相容性。

2. 复合材料的制造成型

1) 预浸料

将树脂浸涂到纤维或纤维织物上。一般在低温下储存,以保证使用时的工艺条件。

2) 制件铺成、成型

(1) 平糊成型或喷射成型。在涂好脱模剂的模具上一边涂刷树脂,一边铺放纤维或纤维品,固化成型。

(2) 缠绕成型。某些管材、管件、环形物件、罐体等是将纤维织物和树脂缠绕到芯模上成型。

(3) 挤拉、压制成型。管材用挤出拉伸,将玻璃纤维连续通过模具,挤出多余树脂,压成型材、板材,可用压榨法除去多余树脂,成型。

3) 固化

橡胶在成型前热硫化而成。

热固性树脂的固化常用静态固化法,加入交联剂、固化剂、催化剂,根据工艺条件,确定固化时间、温度、压力等固化工艺,实现成型。

3. 复合材料的性能

复合材料在纤维拉伸和取向方向上,强度极大提高,冲击、疲劳等力学强度指标也均大幅提高。

一般来说,从基础材料转化为复合材料,性能上会产生组分效果、结构效果和界面效果三种复合效果。

组分效果是已知组分的物理性质,不考虑组分形状尺寸等,只考虑组分的组成,即质量分数或体积分数。

结构效果是考虑组分连续相和分散相的结构形态、取向和尺寸因素等。复合材料性能一般取决于连续相,而连续相的形态也有重要作用。纤维增强材料中,纤维的取向方向和尺寸产生的影响也是结构效果。

界面效果是复合效果的主要部分,实验证明,界面区越大,即相容区域越大,效果越好,性能加和效果越明显。所以,相容剂是复合材料研究的重要内容。

4. 复合材料的应用

复合材料比钢材等金属材料轻,而且可以加工成其他方法不易加工的形状,它既具有高分子材料的优越性能,又克服了高分子材料强度较低和韧性较差的缺点,现已广泛用于航天、航空、航海、公路运输、建筑、化工、轻工、家电、体育用品等。例如,波音 787 飞机机身全部使用聚合物基碳纤维复合材料,节省燃油 20%。又如,玻璃纤维增强的不饱和聚酯(或环氧树脂等)由于其强度可以与钢相媲美,而密度比钢小得多,故称为“玻璃钢”,可用来制造游艇、船只、赛车、篮球板等。

思考题与习题

1. 热塑性塑料和热固性塑料本质有什么区别? 从而带来性能上有哪些不同?

2. 下列哪些物质是热塑性的?

(1) 不饱和聚酯;(2) 酚醛塑料;(3) 硫化橡胶;(4) 高密度聚乙烯;(5) 赛璐珞;(6) 聚氯乙烯;(7) 低密度聚乙烯。

3. 高密度聚乙烯和低密度聚乙烯的差别在于构型还是构象?

4. 高密度聚乙烯和低密度聚乙烯哪一个熔点较低?

5. 指出下列陈述的错误之处, 给予正确的说法。

高压聚乙烯因为聚合时压力大, 所以产品的密度高, 结晶度也高。

6. 尽管超高相对分子质量聚乙烯的加工成本高, 但人们还用它来制造一些耐用的制品。为什么?

7. 叙述一种鉴别聚乙烯薄膜和聚氯乙烯薄膜的简便方法。

8. 写出用电石法生产氯乙烯的反应式。

9. 写出由氯乙烯聚合得 PVC 树脂的反应式, 并说明可用什么聚合方法。

10. 从 PVC 树脂的分子结构出发说明该树脂的优缺点。为什么说 PVC 制品一定是多组分的塑料?

11. PVC 的 2 型树脂与 4 型树脂相比, 哪一种更适宜用作硬管? 说明理由。

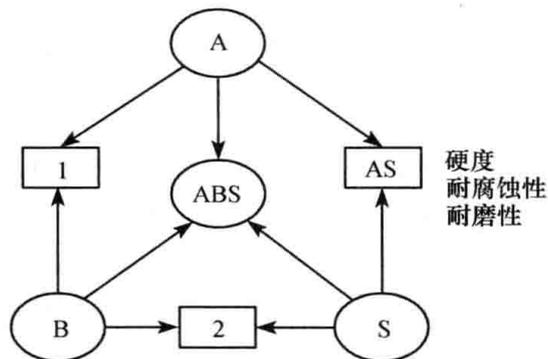
12. 归纳比较五种最大产量的通用高分子材料: PE, PP, PVC, PS, ABS 各自的特点和它们的共性。

13. 列出透明度最好的高分子材料。它们与无机玻璃相比, 有什么优缺点?

14. (1) 写出工程塑料 ABS 的化学结构式。

(2) 下图为三种单体对 ABS 性能贡献的示意图。在 1 和 2 两个方格处各填上一种常见高分子材料的名称。

(3) 参考图中 AS 的性能, 说明三种单体分别赋予 ABS 哪个方面的性能。



15. 酚醛树脂有哪些品种? 它们的分子结构和性质有哪些特点?

16. 归纳比较五大工程塑料: PA, PC, PET, POM 和 PPO 各自具有的特征基团, 以及它们各自最突出的性能。

17. 用聚对苯二甲酸乙二醇酯吹塑成的瓶子有哪些优点?

18. 不饱和聚酯的固化机理是什么? 目前最常用的引发剂和促进剂是什么?

19. 玻璃钢常用什么树脂与玻璃纤维复合? 举出玻璃钢三个以上的应用例子。

20. 哪些高分子材料常用来制造泡沫材料? 用聚氨酯制成的泡沫材料有哪些特点?

21. 写出环氧树脂的结构式, 指出结构中各部分对环氧树脂性能的贡献。

22. 写出 PEKK 的结构式, 并从结构出发讨论其可能具有的性能。

23. 高分子材料中, 哪些具有良好的自润滑性和低摩擦系数?

24. 聚四氟乙烯有“塑料王”之称, 试从它的结构说明它的优异特性和用途。

25. 什么是橡胶? 橡胶的基本特性是什么? 橡胶为什么要硫化?

26. 通用合成橡胶有哪些品种? 写出结构式。它们的主要用途是什么?

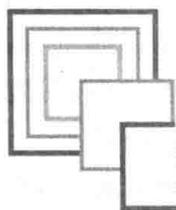
27. 特种合成橡胶有哪些品种? 说出它们的特殊性能, 并从结构出发说明结构与性能的关系。

28. 为什么橡胶带拉伸时变为不透明?

29. 下列哪种物质更耐臭氧?

(1) 天然橡胶;(2) 乙丙橡胶。

30. 为什么丁腈橡胶和氯丁橡胶耐油?
31. 聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯和氯丁橡胶三者相比,哪一个弹性最差? 哪一个弹性最好? 为什么?
32. 热塑性弹性体 SBS 有什么特点? 为什么会具有这些特点?
33. 叙述硅橡胶的突出性能与用途。
34. 以下四种三元嵌段共聚物中哪种或哪些是热塑性弹性体? 为什么?
(1) SBS; (2) BSB; (3) SIS; (4) ISI。(注: I 代表异戊二烯)
35. 聚合物能成纤的条件是什么?
36. 写出常用的合成纤维的名称及它们的结构表示式。
37. 涤纶纤维与棉纤维相比各有什么优缺点?
38. 根据你的生活经验谈谈对合成纤维的认识。
39. 试从相对分子质量、模量、内聚能和分子结构四方面比较合成橡胶、塑料和合成纤维三者间的区别。
40. 写一篇有关导电高分子的短文,叙述导电高分子的历史和研究现状。
41. 查阅其他资料,补充说明一种本书未提到的功能高分子。
42. 解释下列现象:
 - (1) 聚异丁烯的抗氧化性比天然橡胶高得多。
 - (2) 聚乙烯是比聚对氯苯乙烯更好的变压器绝缘材料。
 - (3) 室温下 PMMA 是透明的,而 PE 是不透明的。在 135℃ 以上两种聚合物都是透明的。
 - (4) 以下两种聚酰胺的吸湿率有明显差别: 尼龙-6 为 1.3%~1.9%, 尼龙-12 为 0.25%~0.3%。
 - (5) 聚乙烯少量氯化(10%~50%, 质量分数,下同)降低了软化温度,但大量氯化(>70%)时聚合物的软化温度再度升高。
 - (6) 聚乙烯和汽油都是烃类,但 HDPE 用于制作汽车的汽油桶。
 - (7) 聚四氟乙烯(特氟隆)用于油烟机的涂层。
 - (8) 尼龙-6 的熔点比 PE 高。
 - (9) 虽然聚苯乙烯和聚丁二烯的折射率相当不同,但用 SBS 做成的材料却是透明的,并有高的抗张强度。
 - (10) 聚苯乙烯和聚乙烯醇的嵌段共聚物能溶于苯、水和丙酮。
 - (11) 已知尼龙-610 和尼龙-66 都是成纤聚合物。对苯二甲酰己二胺和己二酸己二胺的共聚物保留了尼龙-66 纤维的性质;而 10%(摩尔分数,下同)对苯二甲酰己二胺和 90%癸二酰己二胺却是弹性的橡胶态,刚性和硬度显著减小。
 - (12) 聚丙烯比聚乙烯或聚苯乙烯更适合用作必须加热或蒸汽杀菌消毒的制品。
 - (13) 聚丙烯对乙醇和丙酮是惰性的,但苯或四氯化碳等溶剂会使其溶胀。
 - (14) 无规乙丙共聚物用作薄膜,而聚丙烯均聚物主要用作纤维和鬃丝。
 - (15) 现在 PVC 在食品包装业的应用很有限,这些应用还要受到严格的政府标准限制。
 - (16) 普通级别 ABS 广泛用作冰箱门等,而用于设备外壳、商业机械和电视机壳以及飞机内部件则必须用阻燃级 ABS。
 - (17) 聚苯硫醚主要用于炊具、轴承和泵的部件等各种有腐蚀性的场合。
 - (18) 与 PTFE 相比,聚三氟氯乙烯的熔点更低(218℃, PTFE 的熔点为 327℃),而且可以淬火成十分透明的薄片。
 - (19) 丁基橡胶非常抗臭氧,比其他弹性体(如天然橡胶)更耐氧化老化。
 - (20) 硅橡胶的耐寒性是合成橡胶中最好的。
 - (21) 在成型加工中加入成核剂的聚丙烯的韧性增大。
43. 对本章叙述的各种通用塑料、工程塑料和特种塑料,各举出一个重要的特性,并从结构出发理解和说明其原因。例如,PS 光学透明性很好,原因是不结晶;尼龙具有很高的强度,原因是分子间的大量氢键形成很强的相互作用力。
44. 举一实例说明高分子共混物的组成、制备方法和共混意义。
45. 举一实例说明聚合物基复合材料的组成、制备方法和复合效果。



第9章 聚合物的加工成型

聚合物的加工成型(molding 或 moulding, 又称成形)是将聚合物赋予形状,使其成为实用制品的一种工程技术。加工成型的制品包括:大到汽车的车身,小至纽扣的各种固体成型物、薄膜、板材和管材等连续制造的制品,以及纤维和绳带等牵伸取向物等。

制品的性质不仅取决于原材料和配方,而且与加工方法密切相关。不正确的成型加工方法,不仅得不到预期性能的产品,甚至会破坏原材料的性能。例如,过高的加工温度会引起材料的分解、交联,甚至焦化,从而破坏原材料的性能。因此,加工成型工艺对聚合物是非常重要的。

绝大多数高分子材料都具有很好的可加工性,包括可模塑性、可挤压性和可纺性等。可模塑性是指在不高的温度和压力作用下,可在模具中产生形变并可模制成型的能力;可挤压性是指通过挤压发生形变,从而获得一定的形状并保持该形状的能力;可纺性是指有形成连续的固态纤维的能力。

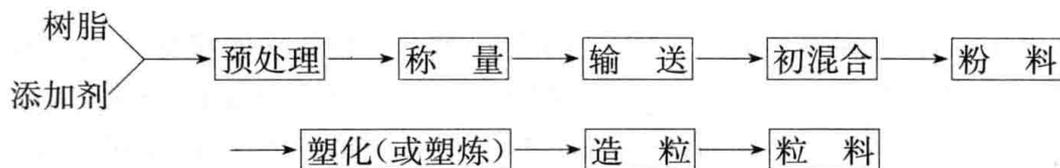
高分子材料的加工温度大多数低于 300°C ,其耗能远比陶瓷、金属等材料少得多,因此高分子材料可以方便地加工成各种各样的制品。高分子制品还很容易进行焊、锯和切割等二次加工。高分子材料的易加工性是其得以广泛应用的重要原因之一。

聚合物的加工大多数都是在液态下进行的,即用熔体或溶液加工,如热压模塑、挤出、注射、压延、吹塑、旋转、流延、真空吸塑和发泡交联等。少数是用固体粉末烧结成型(类似于粉末冶金的方法),如聚四氟乙烯的成型;也有少数用单体或预聚物浇注成型或反应成型。

塑料是高分子材料中最重要的一种,下面主要介绍塑料的加工成型。塑料制品生产的一般加工过程如下:



其中,塑料成型物料的配制过程如下:



9.1 成型物料的配制

9.1.1 配方的选定与原材料的准备

除树脂外大多数塑料制品还需要加入各种添加剂,组成多组分体系,即所谓配方。生产塑料制品前,首先要选定配方,并按照配方准备合格的原材料。准确称量是保证各种原料配比准确的前提。配制时所用称量设备的大小、形式及精度等应尽量统一。

尼龙、聚碳酸酯等易吸潮的聚合物及吸湿性大的 CaCO_3 等填料要预先烘干。在润性物料(加入相当数量液态增塑剂的原料)混合前,应对增塑剂预热,以加快扩散速度,强化传热过程,加快聚合物溶胀,提高混合效率。某些稳定剂、抗氧剂、填充剂和着色剂等因其粒子过小,常发生凝聚现象,为了使这些物料均匀分散,最好把它们预制成浆料或母料后再加入混合物中。

塑料母料是把塑料助剂超常量地载附于树脂中而制成的浓缩体。制造塑料制品时,不必再加入该种塑料助剂,只需加入相应的母料即可。因此,它是当今世界塑料助剂应用的最主要形式之一。其优点除增加分散均匀性外,还有工艺简单,使用方便,便于实现生产自动化,减少环境污染等。常见的塑料母料有色母料、填充母料、阻燃母料、聚烯烃稳定化母料、短纤维增强母料等。橡胶的加工也有相应的母料。

9.1.2 混合

混合又称为捏合(kneading),其目的是通过搅拌、振动和研磨等过程使多组分体系的各组分充分均匀混合,最常用的设备有 Z 型捏合机、高速捏合机等。图 9-1 是这两种混合设备的示意图。捏合应严格按照配方,控制温度和注意加料次序,一般先加入称量好的树脂,然后按配方加入增塑剂,待树脂充分吸收后,再加入其他添加剂(如稳定剂、润滑剂和着色剂等),经充分捏合,最后加入填料。

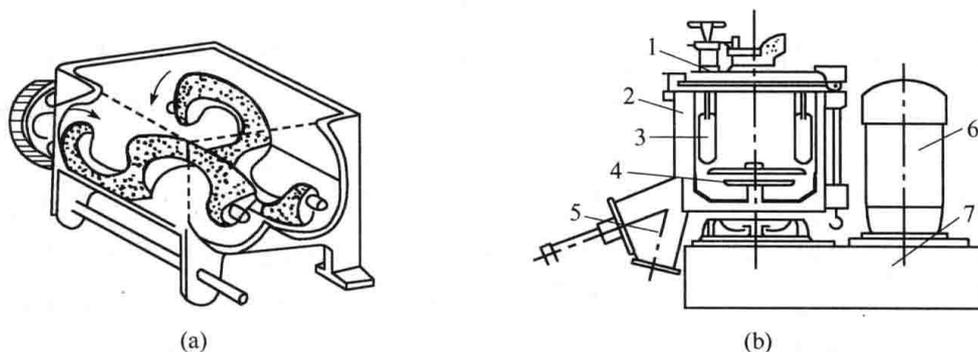


图 9-1 捏合机示意图

(a) Z 型捏合机;(b) 高速捏合机

1. 回转容器盖;2. 回转容器;3. 挡板;4. 快速叶轮;5. 放料口;6. 电动机;7. 机座

9.1.3 塑炼

塑炼(plasticate)是在热和机械力的作用下使已捏合的粉料熔融塑化,并使各组分更均匀混合的过程。塑炼是在聚合物的流动温度和较高的剪切速率下进行的,可能造成高分子的降解。另一方面如果塑炼不当,添加剂本身也会降低效用。因此,应根据塑料的配方合理确定塑炼工艺条件(主要是塑炼温度和时间)。

塑炼所用设备主要有双辊机(又称开炼机)、密炼机和挤出机等。图 9-2 是前两种塑炼设备的示意图。

开炼机价廉,但环境温度高,劳动强度大。密炼机中的物料隔绝空气,所以热氧化降解比开炼机小,塑化效果和劳动条件都较好。用挤出机塑炼的主要优点是可以连续生产。

已经过捏合的 PVC 粉料(含大量增塑剂),在开炼机上前辊 $160\sim 170^\circ\text{C}$,后辊 $150\sim 160^\circ\text{C}$,塑炼 $8\sim 10\text{min}$ 即可。对于未经捏合而直接开炼,处理要复杂一些。以下是一个聚乙烯高发泡钙塑料的实例,配方如下:

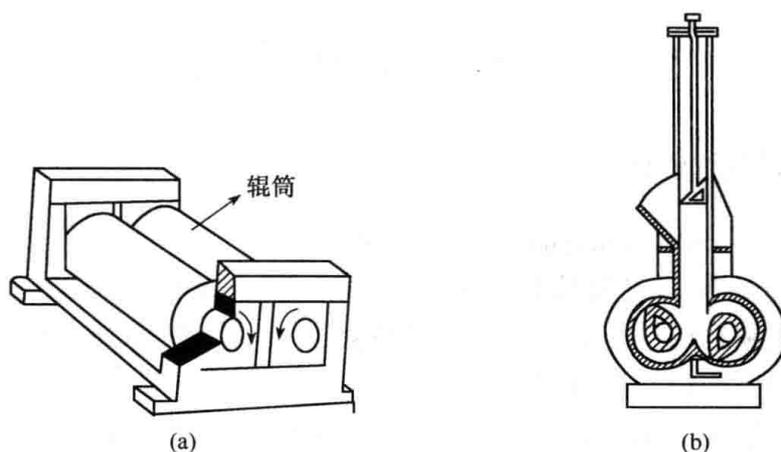


图 9-2 塑炼机示意图

(a) 开炼机; (b) 密炼机

LDPE 树脂(粒料)	100 份
CaCO ₃	100 份
偶氮二甲酰胺	8 份(发泡剂)
过氧化二异丙苯	0.75 份(交联剂)
三盐基性硫酸铅	1.5 份(稳定剂)
硬脂酸锌	2.5 份(稳定剂)

注:塑料配方中各种添加剂的用量常以树脂质量为 100 份时的份数统计,份数的英文缩写是 phr(per hundred resin)。

先在第一台开炼机上精炼,前辊 130~140℃,后辊 120~130℃,辊距 2mm。投入树脂包辊,再加入其他添加剂,不断交叉翻炼,保证塑化分散均匀,塑化时间为 10~15min。然后在第二台开炼机上精炼,前辊 120~130℃,后辊 110~120℃,辊距 0.5~2mm,将第一段塑化料在辊上薄通三次,然后打卷出片。

9.1.4 粉碎和造粒

粉碎和造粒都是用于减小塑炼物的尺寸,所不同的是粉碎所成的颗粒大小不均,而造粒比较整齐并具有一定形状。双辊机制得的炼成物通常是片状的,粉碎片状物的方法是将物料用切料机切成粒料;密炼机制得的块状物料用粉碎机粉碎;挤出机挤出的条状物则一般用装在口模出口处的旋转切刀切成粒料。图 9-3 是造粒用挤出机示意图。

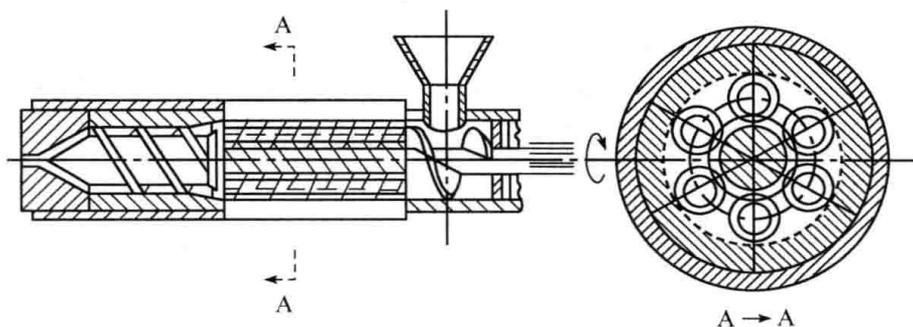


图 9-3 造粒用挤出机示意图

9.2 塑料的成型加工

9.2.1 挤出成型和挤出机

挤出成型(extrusion molding, 挤塑)是借助螺杆的挤压作用使受热熔融的高分子物料在压力推动下强制通过口模而成为具有恒定截面连续型材的成型方法,能生产管、棒、板、薄膜、异形材、电线电缆和涂层制品等。这种方法的特点是生产效率高,设备成本低,适应性强,适用于绝大多数热塑性塑料和部分热固性塑料。

挤出生产线的总过程包括加料、塑化、成型和定型四个过程。塑化过程是保证产量和质量的关键,由挤出机承担。当物料进入挤出机后,它与螺杆接触并被“咬住”,物料随螺杆旋转而强制向机头方向前进。过滤网、多孔板和机头等阻力使物料在前进中受到很大的挤压力,同时挤出机料筒的加热使物料从玻璃态或晶态转变为黏流态,当物料被挤出到机头的口模后,物料即成型,并从黏流态冷却为玻璃态或晶态。成型的物料进一步冷却定型就成为有确定形状的产品。

一个典型的例子是塑料管材的挤出成型。塑料熔体从挤出机口模挤出管状物,先通过定型装置,按管材的几何形状、尺寸要求使其冷却定型。然后进入冷却水槽进一步冷却,最后经牵引装置至切割装置切成所需长度。图 9-4 是用单螺杆挤出机生产管材的示意图。

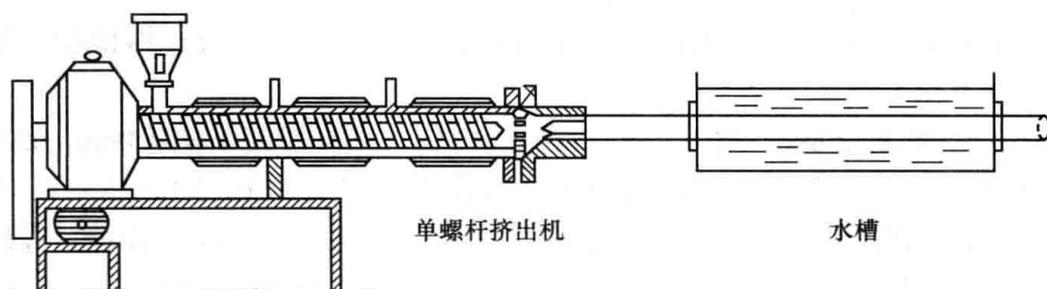


图 9-4 挤出管材生产示意图

以下介绍两种常见的挤出机。

1. 单螺杆挤出机

这是一种最常见的挤出机,以 150mm 单螺杆挤出机为例:

螺杆直径	$\phi 150\text{mm}$ (取决于生产能力)
螺杆工作长度	3750mm
螺杆长径比	25 : 1(螺杆工作长度与螺杆直径之比,比值越大,混合和塑化越好,但设备更复杂,成本更高)
螺杆转速	7~42r/min
生产能力	50~300kg/h
电机功率	25~75kW
加热功率	66.6kW
冷却鼓风机功率	3.2kW
质量	8200kg

挤出机的基本功能为输送、熔融和计算。通常螺杆分为三段：加料段、压缩段和匀化段。加料段起输送固体的作用，压缩段起熔融塑料的作用，匀化段增加压力，并起匀化和计量作用，使其定压定量地从机头挤出。

加料段是一个螺旋输送机，只是输送固体塑料，为了避免塑料包住螺杆，必须加大摩擦系数。为此，采取的措施有：①螺杆芯内用水或空气冷却；②螺杆表面的光洁度高于机筒表面光洁度；③机筒内表面开设纵向沟槽。

压缩段使塑料受到加热、搅拌、剪切、摩擦等作用，逐渐从固态向黏流态转变。依靠螺杆中螺纹宽度和深度的变化(螺槽容积)提供几何压缩比。几何压缩比定义为加料段的第一个螺槽容积与匀化段最后一个螺槽容积之比。各种塑料的几何压缩比的变化一般为2~5(表9-1)。

表9-1 常见塑料的几何压缩比

聚合物	几何压缩比	聚合物	几何压缩比
PS	2~2.5	PMMA	3
硬PVC(粒)	2.5	ABS	1.8
硬PVC(粉)	3~4	POM	4
软PVC(粒)	3.2~3.5	PC	2.5~3
软PVC(粉)	3~5	尼龙-6	3.5
PE	3~4	PET	3.5~3.7
PP	3.7~4		

$$\text{几何压缩比} = \frac{(D-h_1)h_1}{(D-h_3)h_3}$$

式中, D 为螺杆直径; h_1 为加料段第一个螺槽深度; h_3 为匀化段最后一个螺槽深度。

在匀化段, 塑料呈黏流态, 这一段起增加压力、计量和匀化作用。

2. 双螺杆挤出机

这种挤出机最早发源于意大利(1937年), 由于螺杆和料筒加工复杂, 装配精度要求高, 所以发展不快。自从20世纪世界性石油能源危机后, 树脂成本显著提高, 为了降低塑料成本, 人们纷纷往树脂中加入各种便宜的填料(如 CaCO_3 、木粉等)以及掺用回料。由于这些填料和低档塑料与主树脂之间相容性不好, 引起流动性差, 热稳定性差, 给挤出成型带来了困难, 因此双螺杆挤出机在最近30多年发展很快。现在已广泛用于热塑性、热固性塑料, 以及塑料共混和复合材料等。双螺杆挤出机中螺杆的配合情况如图9-5所示。

双螺杆挤出机有三种旋转方式, 分别为低速同方向旋转、高速同方向旋转和异方向旋转。三种方式的性能对照见表9-2。

表9-2 双螺杆挤出机三种旋转方式的性能对照

项目	单螺杆	同方向双螺杆		异方向双螺杆
		低速	高速	
输送效率	小	中	中	大
分散混合作用	小	中	大	大

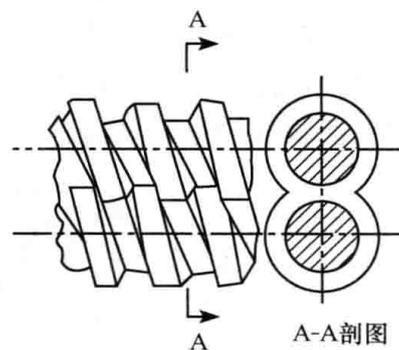


图9-5 双螺杆挤出机中螺杆的配合示意图

续表

项 目	单螺杆	同方向双螺杆		异方向双螺杆
		低 速	高 速	
剪切作用	大	中	大	小
自清洗效果	小	中~大	大	中
能量利用效率	小	中~大	中~大	大
发热	大	中	大	小

总之,双螺杆比单螺杆的物料输送、分散混合作用、自清洗效果和能量利用效率都好。

异方向双螺杆的剪切发热作用小,因此可用于必须较低的温度下挤压成型的场合,如热固性树脂、加有木粉等填料的聚烯烃(否则木粉会烧黑),以及需对温度严格控制的复合材料。

高速化后混合混炼作用显著提高,主要适用于难塑化的共混物、复合材料、热固性树脂与添加剂的混炼、粉料与颜料的调和(颜料才能分散均匀)。

9.2.2 薄膜挤出吹塑成型

大多数塑料薄膜是采用挤出吹塑成型的方法生产的。将塑料熔体经机头环形口模间隙呈圆筒形膜挤出,并从机头中心吹入压缩空气,把膜管吹胀成直径较大的泡管状薄膜。冷却后卷取的管膜宽即为薄膜折径。用此法可生产厚度为 0.008~0.30mm,折径为 10~10 000mm 的薄膜。图 9-6 是吹塑薄膜生产装置示意图。

9.2.3 双向拉伸薄膜和片材

薄膜和片材的双向拉伸工艺是将由扁平狭缝机头平挤出的厚片经纵横两方向拉伸,使分子链或结晶发生平面内双轴取向,并在拉伸的情况下进行热定型的方法。例如,薄膜的纵向拉伸比一般控制在 4:1~10:1,再送到拉幅机(图 9-7)上横向拉伸,拉伸比一般为 2.5:1~4:1。薄膜经双向拉伸,显著提高了强度和模量,并改进了耐热性、透明性和光泽等。常用于双向拉伸的聚合物是聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙和聚苯乙烯,它们的双向拉伸薄膜和片材分别简称为 BOPP、BOPET、BOPA 和 BOPS。片材往往进一步用热成型制成泡壳等食品、药物等的包装材料。另外,一些场合只需单轴取向,如塑料包装绳。

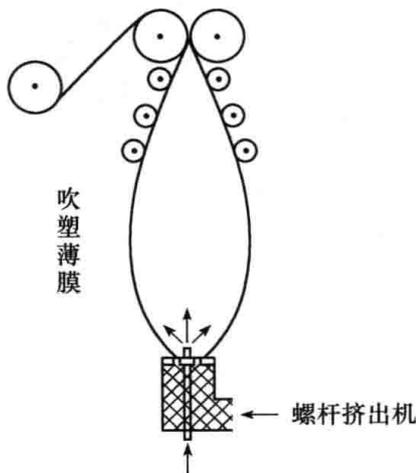


图 9-6 吹塑薄膜生产装置示意图

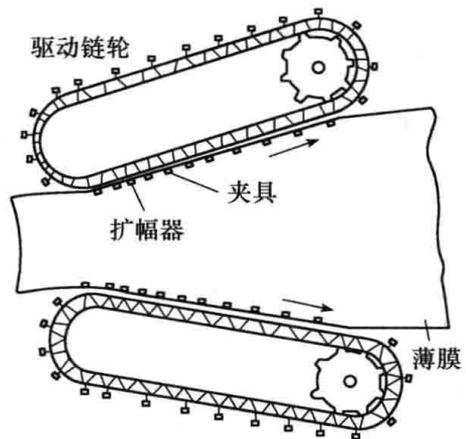


图 9-7 拉幅机的工作原理图

9.2.4 多层共挤出复合薄膜

多层共挤出复合薄膜是采用数台挤出机将同种或异种树脂同时挤入一个模头中,各层树脂在模头内或外汇集形成一体,挤出复合后经冷却定型即成为复合塑料制品,可以是复合薄膜、复合片材或复合中空制品(如瓶等)。共挤出复合的主要特点是:多层塑料一次挤出成型,其工艺简单,节省能源,生产效率高,且成本低;层间无需使用液态黏合剂,所以不存在残留溶剂问题,制品无异味。适用于食品、医疗用品、邮件、化工原料和产品、军械和粮食等的包装。但主要缺点是废料为混合塑料,难以回收利用。

常见共挤出复合薄膜的层数为2~7层。如果中间层用高阻隔树脂,即成为高阻隔复合膜,如“PE/黏合树脂/EVOH/黏合树脂/PE”或“PE/黏合树脂/PVDC/黏合树脂/PE”,不仅用于食品包装更优良,甚至可用于包装对气密性要求很高的酒类。如果内层用EVA,使其易于热封,更便于作医疗用品的无菌包装。

9.2.5 压延成型

压延成型(calendering)是热塑性塑料主要成型方法之一。它通过三个以上相向转动的辊筒的间隙使热塑性塑料的物料发生挤压流动变形而形成连续片状材料。主要用于生产压延薄膜、薄板、人造革、墙纸、印花刻花或复合片材等。典型产品有软质PVC薄膜、硬质PVC片材、改性PS片材、PVC人造革、PE泡沫人造革、PU人造革等。产品厚度一般为0.05~0.5mm,最厚可达5mm。

目前压延机以倒L形和Z形四辊为主(图9-8)。压延生产线投资较大,但产量也大。现以PE泡沫人造革的压延工艺为例,其工艺流程如下:

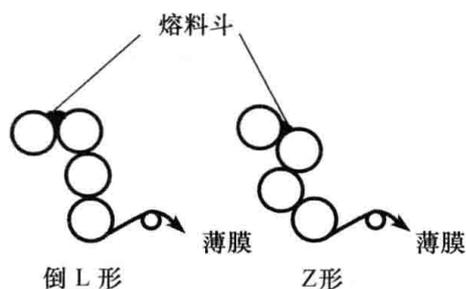
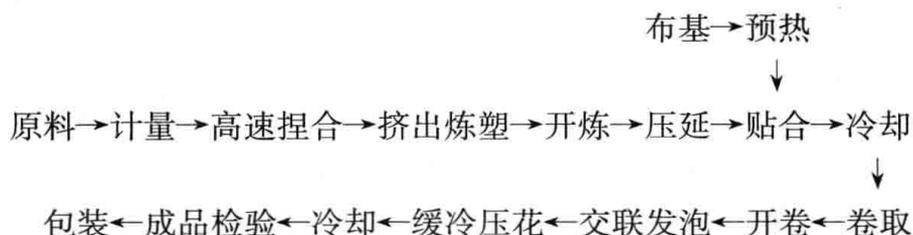


图 9-8 四辊压延机示意图



9.2.6 挤出淋膜

1979年,联邦德国发明家研制的淋膜充气式活动用房一举夺得国际博览会金奖后,淋膜引起世人的广泛注意。

挤出淋膜工艺是在无纺布、纸张或其他基材上用挤出复合机(淋膜机)为其表面涂覆一层薄薄的聚乙烯或聚丙烯膜层,以提高基材的抗拉强度、气密性和防潮性等。

淋膜布纵横向抗拉强度最高能达120kg,抗温能力为-40~70℃,而且无味无毒、耐磨耐搓,能在各种生态或物理化学环境下长期使用。淋膜不仅是大面积遮盖临时建筑等的理想基材,还可用于大面积隔音、绝缘。掺入特殊成分的阻燃淋膜可作为城市街道的环境装饰用布,制成各类涂膜集装箱袋、吊装袋等。

淋膜塑料在纸上就是纸塑复合,各类背胶纸、铜版纸表面淋上一层透明度极高的聚合物薄

膜,使其表面亮丽有光泽,同时可起到防水、防潮、防刮花等作用。淋上食品级 PE 膜的纸用作可防水的纸杯。照相馆用小型淋膜机在相片上淋膜一层 PE 薄膜用于保护相片。

9.2.7 注射成型

注射成型(injection molding, 注塑)是指物料在注射机加热料筒中熔融塑化后,由螺杆或柱塞注入闭合模具腔中经冷却固化成制品的成型方法。它广泛用于热塑性塑料的成型,也用于某些热固性塑料(如酚醛塑料、氨基塑料)的成型。注射成型的优点是能一次成型外观复杂、尺寸精确、带有金属或非金属嵌件的塑料模制品,厂房占地少,生产效率高,自动化程度高,所以注塑机占整个塑料机械的 20%~30%。注射成型的缺点是模具制造难度大,设备投资也较高。图 9-9 是注塑机示意图。设备规模以每次注射的质量(g)区分,60g 是较小型的注塑机,而最大型的可达到 32kg,整机重达 240t。

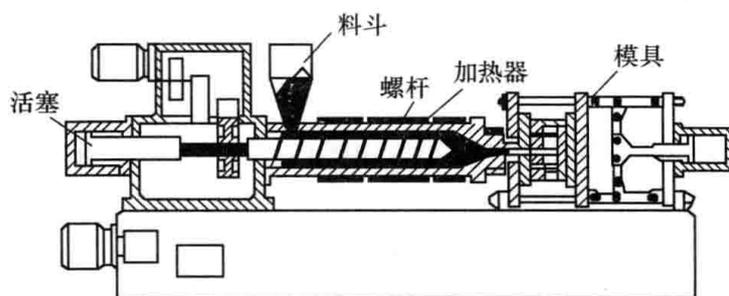


图 9-9 注塑机示意图

目前应用最广的一种注射机是往复螺杆式,由注射装置和合模装置两部分组成。注射装置的一次工作循环(三步)为:注射(螺杆前进)、保压、预塑(螺杆后退、旋转)。合模装置的一次工作循环(四步)为:开始闭模、正式闭模、开始开模、正式开模。注射装置的三步是在合模装置开始闭模后进行,至开始开模前结束。

注射条件主要是温度、压力和时间(成型周期)。料筒一般分为三段(后、中、前)分别加热,温度逐段升高以防止熔体发生“流涎”现象。

模温视制品的厚度和塑料品种采取加热或冷却的方法控制,目的是防止制品出现凹痕、内应力裂纹或控制结晶等。例如,PC 的注射温度接近 300℃,为防止急速冷却造成内应力残留,需要控制模温在 110℃左右。注射压力取决于塑料的品种、模具的结构,特别是取决于浇注系统及浇口的尺寸以及注射温度等。对热塑性塑料,压力一般为 40~160MPa,某些工程塑料如聚碳酸酯、聚砜等,由于其熔体黏度很大,需要更高的压力。在成型周期中,充模时间、保压时间和冷却时间的长短对制品质量起着决定性作用。在注射加压阶段,充模时间一般为几秒钟,但保压时间可达十几秒至几十秒(视制品的大小而定)。一般来说,充模时间短,塑料熔体保持较高的温度,分子取向程度可减少,制品的熔接强度也可提高。但充模时间过短,往往会影射嵌件后部的熔接而使嵌件制品质量变差。保压时间是指熔体充满模腔时起至螺杆开始后退为止的这段时间。保压时间越长,补充的熔体就越多,制品的收缩率就小。此外,保压阶段模内塑料仍在流动,并且温度不断下降,取向分子易被冻结,因此保压时间越长,分子取向程度越大。冷却时间是指从保压结束到开模这段时间。冷却时间的长短,对于非晶聚合物一般要求制品冷却到 T_g 附近,以保证脱模时不会引起变形、挠曲为原则。典型塑料的注射条件见表 9-3。

表 9-3 典型塑料的注射条件

注射条件	HDPE	PP	PS	尼龙-1010	PC/PE	PC
机身温度/℃						
(后)	180~190	160~180	140~180	190~210	230~250	220~240
(中)	180~220	180~200	180~190	200~220	240~260	230~280
(前)	140~160	200~230	190~200	210~230	230~240	240~285
喷嘴温度/℃	150~180	180~190	180~190	200~210	220~230	240~250
模具温度/℃	30~60	20~60	40~60	20~60	80~100	70~120
注射压力/MPa	70~100	69~98	27~118	78~98	78~120	70~147
注射时间/s	15~60	20~60	15~45	20~90	20~80	20~90
保压时间/s	0~3	0~3	0~3	0~5	0~5	0~5
冷却时间/s	15~50	20~90	15~60	20~120	20~50	20~90
螺杆转速/rpm	30~60	<90	<69	28~43	—	120~125

9.2.8 模压成型

模压成型(molding)是塑料成型物料在闭合模腔内借助加热、加压,使其固化(凝固或交联)而形成制品的成型方法。

这种工艺适用于热固性塑料和热塑性塑料,通常原材料中掺有大量的无机或有机填料。原材料用粉料或已塑化的片料。这种方法的优点是设备简单(一台加热机),对热固性塑料的成型和交联一次解决,较为方便。缺点是生产效率较低。模压过程大致可分为装料、加热加压和脱模三步。图 9-10 形象地表示出模压成型的三步。

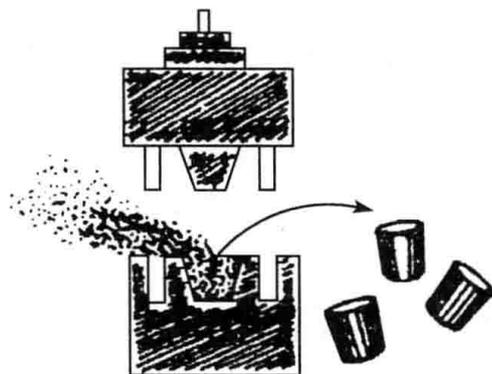


图 9-10 模压成型示意图

9.2.9 中空吹塑成型

注射成型或模压成型工艺无法用于制造瓶类容器,因为无法取出内模。中空吹塑成型能解决这个问题。

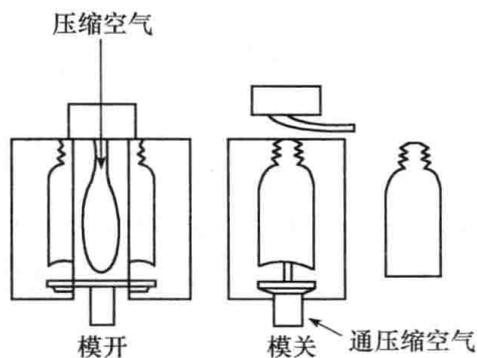


图 9-11 挤出吹塑成型工艺示意图

中空吹塑成型(hollow blow molding)是把熔融状态的塑料管坯置于模具内,利用压缩空气的压力使熔融管坯吹胀,贴在模具内壁,再经冷却硬化,得到与模腔形状相同的制品。此法适用的塑料有 PE、PVC、PP、PS、PET、PC 等,主要用于包装工业的各种中空瓶的生产。中空吹塑成型又可细分为挤出吹塑、注射吹塑和拉伸吹塑。最普通的挤出吹塑,其工艺过程如图 9-11 所示。由一台挤出机在挤出一段管段后,立即被移向一个模具并切断,经闭模、吹塑、持续压力和冷却定性后,即获得中空产品。

拉伸吹塑是在挤出或注射吹塑的基础上再加以拉伸,因此有“挤拉吹”和“注拉吹”两种工艺。拉伸的实施是使用拉伸棒将型坯向纵向挤长,然后吹入压缩空气吹胀型坯,起横向拉伸作用,因此制品具有典型的双向拉伸的特性,其透明度、冲

击强度、表面硬度和刚性都有很大提高。图 9-12 是“挤拉吹”成型工艺示意图。

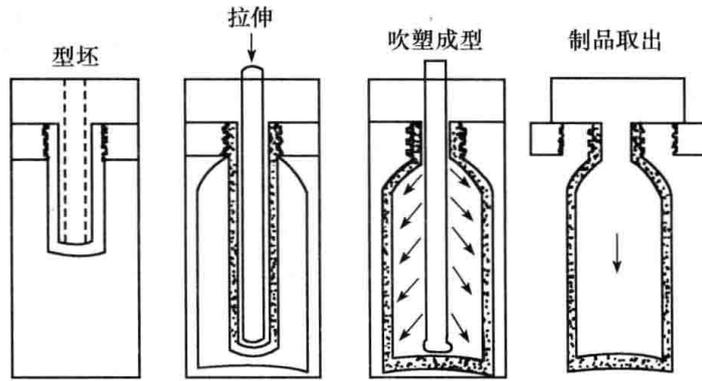


图 9-12 “挤拉吹”成型工艺示意图

9.2.10 旋转成型

中空吹塑成型能用于制造瓶类容器,是因为压缩空气可以通过瓶口通入。如果要制备无任何开口的塑料件(如海上的球形浮标),就只能用旋转成型(rotational molding, 又称滚塑)。

旋转成型是将定量的树脂放入中空模具中,然后把模具置于旋转炉中一边加热一边滚动旋转,离心力使熔融树脂均匀地布满模具型腔的整个表面,待冷却固化后脱模即可得到中空制品。

此法可用于以 PVC 糊为原料的塑料的生产,如皮球、玩具等小型中空制品;也可用于以 PE 粉料为原料生产的较大型的中空制品,如滚塑成型的 PE 浮箱、浮桥、浮标、冲浪板、耐腐储罐、公路隔离墩、集装箱(化工桶)、卧式水箱、垃圾箱等,整体无缝无焊,一体成型,耐酸碱,耐碰撞。

9.2.11 其他成型方法

其他成型方法还有热成型、发泡成型、浇铸成型、反应注射成型、模内注射成型等。

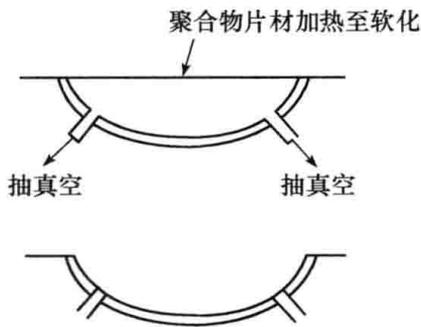


图 9-13 真空成型示意图

热成型又分为真空成型(vacuum molding)和加压成型两种。真空成型的方法是将片材夹在框架上,用加热器加热,利用真空作用把软化的片材吸入模具中紧贴在模具表面成型。这种方法又称为吸塑,是热成型方法的一种。另一种是从片材顶部通入压缩空气,将加热软化的片材压入模具的方法,称为加压成型。热成型主要用于塑料泡壳、有花纹的片材(如塑料天花板等)的成型。图 9-13 是真空成型示意图。

发泡成型(foam molding)是通过机械、化学或物理等方法使塑料内部形成大量微孔,并固化形成固定微孔结构的泡沫塑料的成型方法,常用于 PS、聚氨酯、PE 和 PVC 等泡沫塑料的生产。

PS 泡沫塑料一般用物理发泡,即预先使 PS 树脂吸收挥发性液体(如正戊烷),然后加热使液体气化而发泡。聚氨酯泡沫塑料一般用化学发泡,当异氰酸酯和聚酯或聚醚进行缩聚反应时,部分异氰酸酯与水、羟基或羧基反应生成二氧化碳而发泡。而一般的化学发泡要加入发泡剂,如制备 PE、PVC、EVA 等泡沫塑料是将偶氮二甲酰胺(AC 发泡剂)与反应物料混合,然后在各种成型设备中加热发泡。同时还要预先加入交联剂,在发泡后交联聚合物以稳定泡沫结构。

浇铸成型(casting molding)是将单体和引发剂的混合物倒入模具中,聚合硬化后成型。图9-14是有机玻璃板浇铸成型工艺示意图。

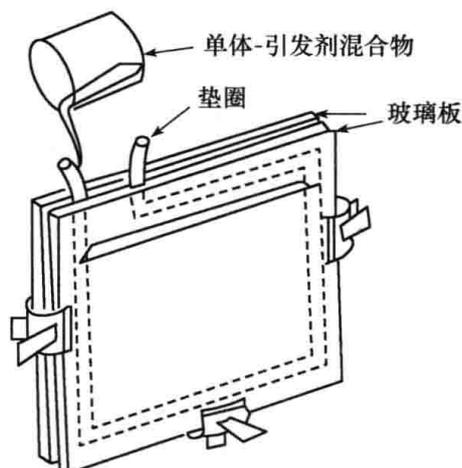


图 9-14 浇铸成型示意图

知

识

小

反应注射成型

反应注射成型(reaction injection molding, RIM)是一种有化学反应的新的注射成型方法。这种方法所用原料不是聚合物,而是将两种或两种以上液态单体或预聚物以一定比例分别加到混合头中,在加压下混合均匀,立即注射到闭合模具中,在模具内聚合固化,定型成制品(图9-15)。成型设备的关键是混合头的结构设计、各组分准确计量和输送。由于所用原料是液体,用较小压力即能快速充满模腔,因此降低了合模力和模具造价,特别适用于生产大型和复杂形状的制品,适用于加工聚氨酯、环氧树脂、硅树脂等热固性树脂,目前主要用于生产聚氨酯半硬质塑料(如汽车保险杠、仪表板等)、聚氨酯结构泡沫的模制品等。为了进一步提高制品的强度和刚度,可在原料中加入各种增强材料,此时称为增强反应注射成型(RRIM),产品可作汽车车身外板、发动机罩等。一种新的RIM技术是结构反应注射成型(structure reaction injection molding, SRIM),又称垫增强反应注射成型,是一种复合材料的成型加工方法。在模具内铺垫由玻璃纤维无规组成的非编织毡,再以反应注

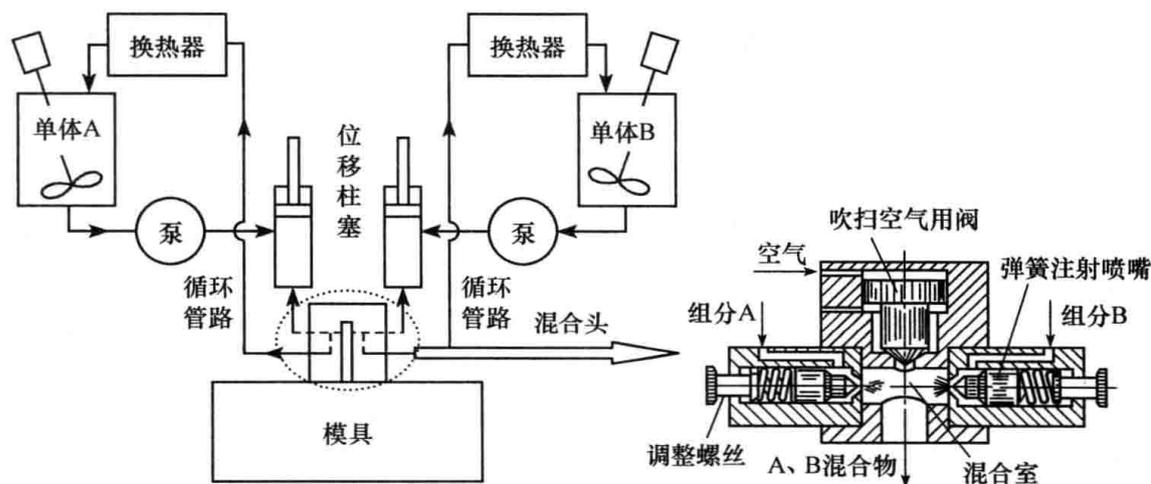


图 9-15 反应注射成型原理示意图

射成型工艺注射物料得到制品。此种工艺与普通 RRIM 工艺的区别是纤维长, 充填量大, 可高达 60%~70%, 因此增强效果更好, 可作为结构材料使用。一种只需单面模具的新型复合材料成型方法称为真空导入成型 (vacuum infusion process, VIP), 在制备较大、较厚制件方面具有显著优势。它只需要一个单面刚性模具, 另一面为柔性真空袋膜, 制备过程中, 将增强纤维放入特定形状的单面模具中, 再用柔性真空袋膜密封, 最后将制备好的活性料导入模具, 浸润纤维, 在一定的温度下树脂以较低的黏度在真空负压的作用下浸润纤维后再进行聚合和成型。该方法成本低、能耗小、环境污染小且能够得到较高性能的产品。

知

识

小

模内注射成型

以往塑料产品的标签印刷在制品的表面上, 容易磨损。一种新的成型技术——模内注射成型可以解决这个问题。在制造注塑电器面板等塑料件时, 将预先印刷好的模内标签由机械手吸起, 标签印刷面朝内, 黏结剂面朝外, 放在模具中。借助塑料熔融温度将标签背面的热熔黏结剂熔化, 与塑料容器熔为一体。产品为三层结构, 第一层为高亮度、高硬度的薄膜材料 (如 PET、PC、PMMA 等), 第二层为油墨, 第三层为注塑成型的树脂 (如 MBS、PC 等)。印刷图案的油墨层被夹在透明薄膜和树脂中间, 耐磨损、无缝防水、不氧化、耐化学溶剂, 长期保持色彩鲜艳。视窗区 (无印刷区域) 有极高的透明度。产品应用的领域包括: 带视窗的手机, 家用电器如洗衣机、空调、冰箱、电饭煲等带操作按键的控制装饰面板, MP3、MP4、VCD、DVD、数码相机、摄像机、医疗器械等的装饰面壳, PC 偏光镜、汽车仪表盘、内饰件、车灯外壳、标志牌等。

9.3 橡胶的成型加工

9.3.1 橡胶的成型工艺

橡胶的成型加工是将生胶与各种配合剂经过一系列化学和物理作用制成橡胶制品的过程。以天然橡胶的干胶制品加工为例, 其工艺过程包括素炼、混炼、成型和硫化四步。

1. 素炼

素炼就是不加入配合剂, 仅将生胶在炼胶机上滚炼, 利用机械剪切和热作用使其相对分子质量降低, 达到适当的可塑性。

2. 混炼

混炼是将已素炼的胶与配合剂混合均匀的过程。素炼和混炼所用的开炼机和混炼机与塑料加工中用的基本相同。最主要的区别是橡胶在素炼和混炼时设备要通冷却水冷却, 防止橡胶在炼胶过程中生热太多而导致过热。相反, 塑料加工中设备要加热。

3. 成型

成型是将混炼胶通过压延机、挤出机等制成一定截面的半成品,如胶管、胎面胶、内胎胶坯等。然后将半成品按制品的形状组合起来,或在成型机上定型,得到成型品。压延、挤出等工序也与塑料的大致相同。

4. 硫化

硫化是将成型品置于硫化设备中,在一定的温度、压力下,通过硫化剂使橡胶发生交联反应,形成网状分子结构,获得符合实用强度和弹性的制品的过程。硫化的设备和方法有平板硫化、注压硫化和硫化罐硫化等。以平板硫化为例,平板硫化机由单层或多层平板构成,平板内可通蒸汽加热或电加热,平板的面积最小为 300mm×300mm,最大可达 2.3m×13.3m(用于制造胶带)。压力通常由液压(水压或油压)泵提供。硫化时,先把半成品放入模型中,然后把模型推入平板间,启动开始时要放气数次,以排除型腔内窝存的空气,在上下两平板压紧下进行硫化。胶鞋模压机则将模型分别固定在上下平板上,其模型由楦和底模组成,楦是可以移动的,底模装在油压平板上,当油压平板上升(或下降)时,底模便可与楦吻合,从而实现自动开模与合模。图 9-16 是框式多层平板硫化机示意图。

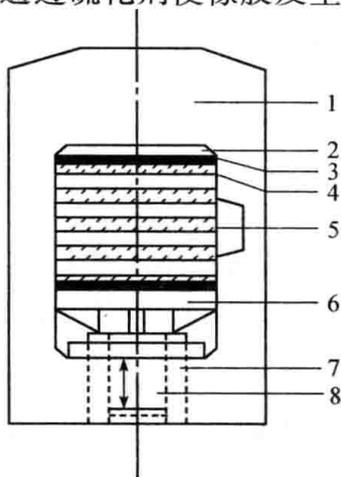


图 9-16 框式多层平板硫化机示意图

1. 框架;2. 上横梁;3. 隔热板;
4. 上加热板;5. 活动加热板;
6. 硫化机台板;7. 液压缸;8. 柱塞

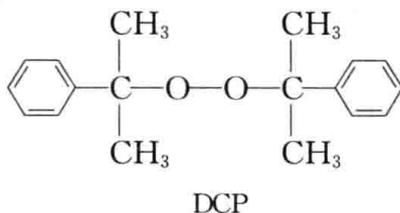
9.3.2 橡胶配合剂

纯生胶的物理机械性能、工艺加工性能和使用性能都不好,价格也比较贵,因此必须在聚合物中添加各种化学物质,以改善性能、降低成本,这些化学物质在橡胶中习惯称为配合剂(相当于塑料中的添加剂)。

橡胶用的配合剂已有几千种,不同配合剂所起的作用不同,根据它们的主要作用可分为硫化剂、(硫化)促进剂、防焦剂、防老剂、补强填充剂、软化剂和增塑剂等。

1. 硫化剂

硫化剂(又称交联剂)与生胶发生交联反应,改良抗张强度等物理性质。硫化剂以硫磺和有机过氧化物为代表。常用的过氧化物有过氧化二苯甲酰(BPO)和过氧化二异丙苯(DCP)。

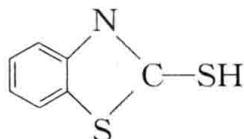


2. 硫化促进剂

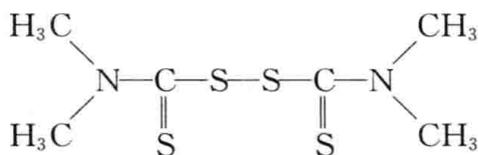
凡是能加快硫化反应速度,缩短硫化时间,降低硫化温度,减少硫化剂用量,并能改善或提

高硫化胶物理性质、力学性能的物质统称为(硫化)促进剂。其作用原理通常是促使橡胶形成自由基。

(1) 噻唑类,如硫醇基苯并噻唑(促进剂 M 或 MBT)



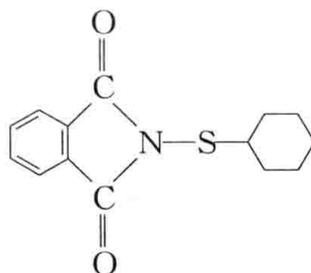
(2) 秋兰姆类,典型的是四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD 或 T. T.)



其他还有次磺酸胺类,如 *N*-叔丁基-2-苯并噻唑基次磺酸胺、NS; 胍类,如二苯胍、促进剂 D、DPG; 二硫代氨基甲酸盐类(氨基荒酸),如二甲基二硫代氨基甲酸锌、PZ、ZDMC; 黄原酸盐类,如正丁基黄原酸锌、ZBX; 醛胺类,如六次甲基四胺、促进剂 H; 硫脲类,如 1,2-亚乙基硫脲、NA-22, ETU 等。辅助的活化剂有氧化锌和硬脂酸等。

3. 防焦剂

防焦剂是为了防止加工时产生焦烧现象的添加剂,如 *N*-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺(CTP、PVI)。



4. 防老剂

详见塑料抗氧剂。

5. 补强填充剂

补强填充剂是提高橡胶机械性能的物质。

(1) 炭黑:炭黑是最重要的补强填充剂。

(2) 白炭黑($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$):白炭黑广泛用于硅橡胶,白色、浅色天然或合成橡胶。特别是对硅橡胶,加入适量可使制品强度提高几十倍。

其他填料如陶土、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 BaSO_4 、滑石粉等也有一定补强效果,但主要用于降低成本。

6. 软化剂和增塑剂

软化剂和增塑剂能降低胶料的黏度,提高其塑性、流动性和黏着性,加快配合剂在胶料中

的混合分散速度,减少生热和收缩变形,从而改善胶料的加工性能;还能降低硫化胶的硬度,提高弹性和耐寒性。

石油是软化油,常称为操作油。煤矿产品:煤焦油,古马隆树脂(又称香豆酮一茛树脂);动植物系:松香,松焦油,萜烯树脂,油膏;酯类增塑剂:与塑料增塑剂相同。

此外,其他配合剂还有着色剂、发泡剂、阻燃剂等,它们与塑料添加剂相似。

9.3.3 橡胶的基础配方

基础配方是可行的最基本配方,它说明哪些配合剂是必不可少的,以及它们的大致份数(表9-4)。

表9-4 几种常用橡胶的基础配方

配方	份数	配方	份数	配方	份数
例1		例2		例3	
天然橡胶	100	丁苯橡胶	100	丁腈橡胶	100
ZnO	5	ZnO	3	ZnO	5
硬脂酸	2	硬脂酸	1	硬脂酸	1
硫磺	2.5	硫磺	1.75	硫磺	1.5
促进剂 MBTS	1	促进剂 NS	1	促进剂 MBTS	1
防老剂 D	1	炉法炭黑	50	瓦斯炭黑	40
例4		例5		例6	
氯丁橡胶	100	丁基橡胶	100	三元乙丙橡胶	100
ZnO	1	ZnO	5	ZnO	5
硬脂酸	1	硬脂酸	3	硬脂酸	2
MgO	4	硫磺	2	硫磺	1.5
促进剂 NA-22	0.5	促进剂 MBTS	0.5	促进剂 MBT	0.5
防老剂 D	2	促进剂 TMTD	1	促进剂 TMTD	1.5
炉法炭黑	29	槽法炭黑	50	高耐磨炉黑(HAF)	50
				环烷油	15

9.4 合成纤维的成型加工

9.4.1 纺丝工艺

合成纤维主要的成型方法有两类,即熔融纺丝(melt spinning)和溶液纺丝(solution spinning)。

能加热熔融而不发生显著分解的成纤聚合物(如涤纶、尼龙、丙纶等)均可采用熔融纺丝法纺丝。该法是在熔融纺丝机(图9-17)中进行,聚合物熔体通过喷丝头的小孔(典型孔径为0.3mm)压出而形成液体细流。从喷丝孔离开时,熔体温度为220~300℃,继而在纺丝甬道中被空气冷却而固化成初生纤维(卷绕丝,as spun yarn)。

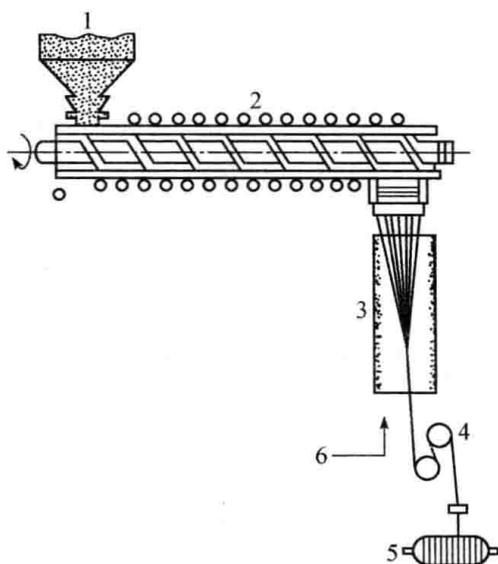


图 9-17 熔融纺丝示意图

1. 料斗; 2. 螺杆挤出机; 3. 纺丝甬道; 4. 导丝器; 5. 卷丝筒; 6. 空气入口

溶液纺丝是指将聚合物制成溶液, 经过喷丝板的小孔挤出形成纺丝液细流, 细流经凝固浴 (precipitating bath) 形成丝条的纺丝方法。按凝固浴种类可分为干法纺丝和湿法纺丝。干法纺丝的凝固浴是热空气, 使溶剂蒸发而凝固成丝。湿法纺丝的凝固浴是水、溶剂或溶液等介质, 喷丝头浸在凝固浴中, 凝固在液体介质中完成, 即细流中的溶剂向介质扩散, 从而聚合物从纺丝液中被分离出来形成纤维。腈纶、维纶、黏胶纤维、氯纶等均采用溶液纺丝。图 9-18 是湿法纺丝示意图。

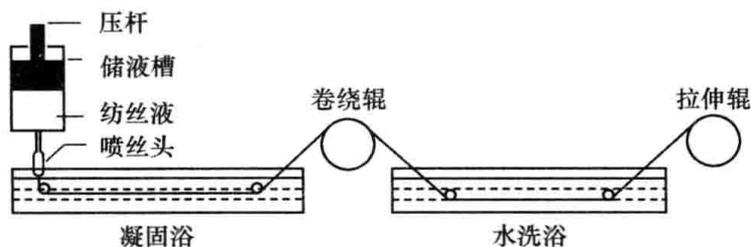


图 9-18 湿法纺丝示意图

通过以上纺丝方法得到的初生纤维的强度等机械性能不符合要求, 不能直接供纺织用, 必须再经过一系列后加工, 以提高性能。后加工中最重要的两道工序是牵伸 (又称拉伸) 和热定型 (又称热处理)。牵伸的目的是使分子链取向, 增加分子间作用力, 从而提高纤维的强度。热定型的目的是消除纤维的内应力, 提高纤维的尺寸稳定性。最后得到成品丝 (finished yarn)。

知

识

小

电纺丝——一种制造纳米纤维的方法

纳米线、纳米管、纳米带、纳米棒、纳米环、纳米颗粒等纳米材料由于其独特的性质, 在电子学、光学、数据存储装置和生物医学等方面得到了广泛应用。第一个描述电纺丝 (又称静电纺丝) 的专利出现在 1934 年, Formulas 利用静电斥力制造了高分子的细丝。但是直到 1993 年, 有关电纺丝的报道还很少。随着纳米技术的发展, 电纺丝方法制造纳米纤维得到了广泛应用, 它不仅能够制造高

分子的纳米纤维,还能够制造有机-无机复合材料。电纺丝是一种适用性很广的制造纳米纤维的方法,它有很多优点:方法简单,装置便宜,可以制造无限长的纤维,可重复性好,制造的纤维的直径可控制等。目前电纺丝在生物组织工程支架,如人体器官再造;生物医用材料,如制备血管、组织修复、伤口处理;各种半透膜,如过滤净化装置、织物防水;植物杀虫剂等领域的应用前景广阔。

高分子材料电纺丝是一种利用聚合物溶液或熔体在强电场作用下形成喷射流进行纺丝加工的新工艺。典型的电纺丝装置如图 9-19 所示,它主要由三部分组成:高压直流电源、注射器(带有不锈钢针头)和收集器(一般都是金属薄片)。在注射器和收集器之间加一个高压电场,当电压使溶液的静电斥力大于其表面张力时,溶液就会从注射器的针头喷射出来而形成微纤维。

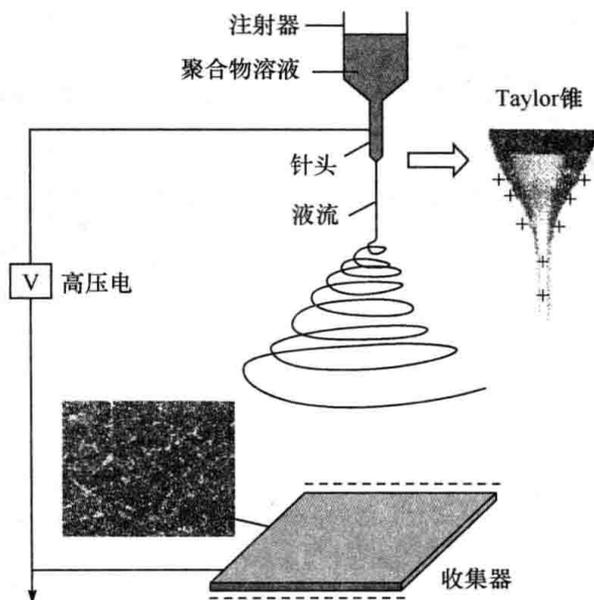


图 9-19 典型的电纺丝装置图

9.4.2 非织造布

纺织是纺纱与织布的总称。普通布料(机织布)是由两条或两组以上的相互垂直纱线,以 90° 作经纬交织而成的织物。而非织造布(又称无纺布)是一种不需要纺纱织布而形成的织物,只是将纺织短纤维或长丝进行定向或随机排列,形成纤网结构,然后采用机械、热黏结或化学等方法加固而成。它直接利用聚合物切片、短纤维或长丝通过各种纤网成型方法和固结技术,形成具有柔软、透气和平面结构的新型纤维制品。非织造布工艺是近代一种新的纺织方法,它突破了传统的纺织原理,并具有工艺流程短、生产速度快、产量高、成本低、用途广、原料来源多等特点。非织造布的三种主要工艺是:针刺法、水刺法和熔喷法。

1. 针刺法

利用众多三角截面(或其他截面)棱边带倒钩的刺针对纤网进行反复穿刺。倒钩穿过纤网时,将纤网表面和局部里层纤维强迫刺入纤网内部(图 9-20)。由于纤维之间的摩擦作用,原来蓬松的纤网被压缩。刺针退出纤网时,刺入的纤维束脱离倒钩而留在纤网中,这样,许多纤维束纠缠住纤网使其不能再恢复原来的蓬松状态。经过多次针刺,相当多的纤维束被刺入纤网,使纤网中纤维互相缠结,从而形成具有一定强度和厚度的针刺法非织造材料,在电子显微

镜下能看到缠结点甚至熔融“焊接”点(图 9-21)。针刺布用作地毯、保温材料、过滤材料、土工布、服装辅料、合成革基布、油毡基布、造纸毛毯、汽车内衬材料、隔音材料、绝缘材料等。例如, 氟纶(PTFE 纤维)非织造布用作电厂、垃圾焚烧厂烟囱的高温粉尘滤袋、火箭发射台的苫布等。

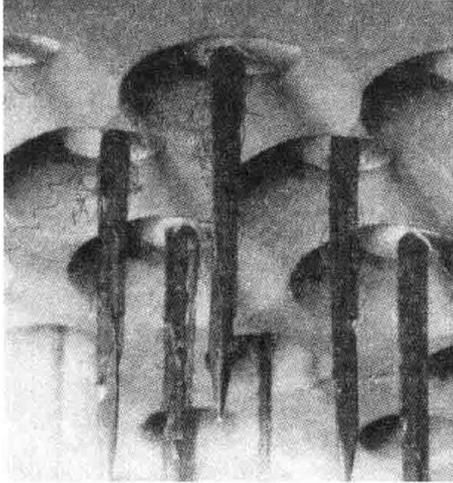


图 9-20 针刺工艺过程的近景照片

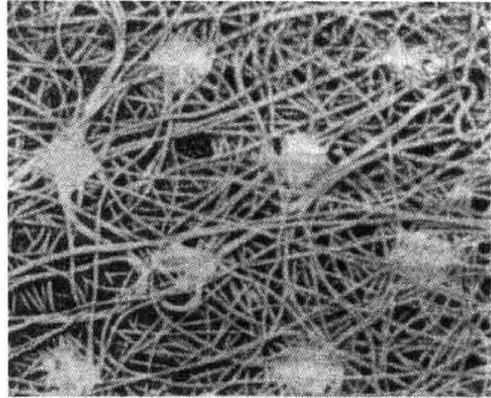


图 9-21 针刺法非织造布的 SEM 照片

2. 水刺法

水刺法是利用高速高压的水流对纤网冲击,促使纤维相互缠结抱合,形成无数个柔性缠结点,从而达到加固纤网的目的(图 9-22)。20 世纪 70 年代中期由美国杜邦公司和 Chicopee 公司开发成功,1985 年实现工业化生产。

水刺法的加工特点是无环境污染,柔性缠结,不损伤纤维;产品无黏结剂,不起毛、不掉毛、不含其他杂质;产品具有吸湿、柔软、强度高、外观及手感好等特点,外观比其他非织造材料更接近传统纺织品;缺点是厚度受到限制。水刺法虽然起步较晚,但发展极其迅速。用电子显微镜可以更清楚地看到水刺布的微观结构(图 9-23)。

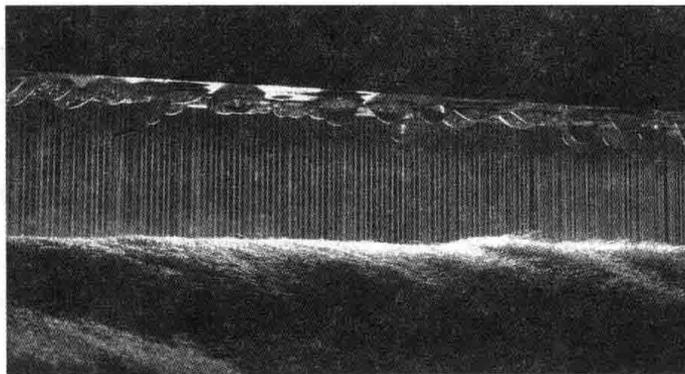


图 9-22 水刺法非织造布的工艺

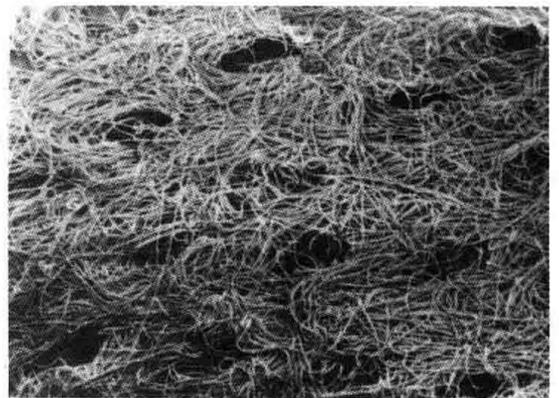


图 9-23 水刺法非织造布的 SEM 照片

水刺布的用途广泛,如外科手术服、床单、罩布等医院用品,创口敷料、纱布、婴儿擦拭布、餐馆桌布、窗帘、电器家具的保护罩、工业抹布、滤布、工作服、衣服衬里、汽车和飞机座椅头靠的垫布、合成革的基质等。

3. 熔喷法

熔喷法(又称纺粘法)可谓既“纺丝”又“织布”。它采用高速热空气流对模头喷丝孔挤出的聚合物熔体细流进行牵伸,由此形成超细纤维并收集在凝网帘或滚筒上,同时自身黏合而成为熔喷法非织造布。图 9-24 是挤出机模头的照片。

熔喷非织造工艺起源于 20 世纪 50 年代初,从 80 年代开始,熔喷法非织造布增长迅速,保持了 10%~12% 的年增长率。熔喷非织造布的优点是具有孔隙尺寸小的超细纤网结构(图 9-25),在过滤微小粉尘、阻菌、吸附方面有优势;缺点是非均匀牵伸导致纤维取向度较差、纤维强度低、能耗大。



图 9-24 熔喷工艺中的熔喷模头部分



图 9-25 熔喷法非织造布的 SEM 照片

从理论上说,凡是热塑性聚合物原料均可用于熔喷工艺。PP 是熔喷工艺应用最多的原料,此外,熔喷工艺常用的聚合物原料有 PET、PA、PE、PTFE、PS、PBT、EMA、EVA、PU 等。

熔喷法非织造布的主要应用有:

(1) 过滤材料。医用防菌口罩的阻菌率高达 98% 以上,而且佩戴时没有任何不舒服的感觉。在液体过滤方面,熔喷法非织造布可用于饮料和食品过滤、水过滤、贵金属回收过滤、油漆和涂料等化学药品过滤等。熔喷法非织造布可与其他材料复合并制成可换式滤芯或滤袋等,用于各种过滤装置中。

(2) 保暖材料。蓬松的结构具有良好的保暖性,超细纤维结构又使其抗风能力较强。

(3) 吸油材料。PP 熔喷法非织造布具有疏水亲油的特性和微纤结构,耐强酸强碱,密度比水小,吸油后能长期浮于水面上而不变形,可循环使用和长期存放。聚丙烯熔喷法非织造布制成吸油缆、吸油索、吸油链、吸油枕等,吸油量可达到自身质量的 10~50 倍,已广泛应用于海上溢油事故、工厂设备漏油以及污水处理等。

(4) 其他应用还有购物袋、绷带、急救包、卫生巾、尿布等。

9.5 塑料添加剂

大多数聚合物在加工中都需要加入一些有机物或无机物,称为添加剂或助剂。它们在聚

合物制品中起着十分重要的作用,有时甚至是决定其是否具有使用价值的关键。由于塑料是合成材料中最重要的一类,本章重点介绍塑料添加剂,其实许多塑料添加剂也是其他合成材料的添加剂。

添加剂不仅能赋予塑料制品外观形态、色泽,而且能改善加工性能,提高使用性能,延长使用寿命,降低制品成本。添加剂在塑料制品中的作用类似于菜肴中的食盐和佐料,但总添加量比食盐等大得多。据统计, 4×10^7 t 塑料约需 1.6×10^7 t 添加剂,其中填料最多,为 1.1×10^7 t。其实除填料、增塑剂和阻燃剂外,其他添加剂的用量都很小。

添加剂是指被物理地分散在聚合物母体中而不明显影响聚合物分子结构的物质,因此不包括合成用添加剂,如催化剂、热固性树脂的交联剂等,但习惯上橡胶的添加剂包括硫化剂。

添加剂一般按其特定的功能分类,主要有以下几类:

- (1) 加工助剂:①加工稳定剂(热稳定剂、抗氧剂等);②润滑剂;③触变剂。
- (2) 改进行学性能的添加剂:①增塑剂;②增韧剂;③增强填料。
- (3) 降低成本的添加剂:①填料;②稀释剂和增容剂。
- (4) 表面性能改进剂:①抗静电剂;②滑爽添加剂;③耐磨添加剂;④防粘连添加剂;⑤黏结促进剂。
- (5) 光学性能改进剂:①颜料和染料(着色剂);②结晶成核剂。
- (6) 抗老化添加剂:①抗氧剂;②紫外光稳定剂(光稳定剂);③热稳定剂;④防生物添加剂。
- (7) 其他:①发泡剂;②阻燃剂等。

选择添加剂时,除考虑改进加工和使用性能的效果以及成本外,还有以下基本技术要求:

(1) 相容性。添加剂应与聚合物有一定的相容性,否则会发生相分离,从而导致添加剂的迁移和损耗,即引起所谓“渗料”或“起霜”。前者指添加剂在二次加工操作期间被接触的液体萃取,后者指在使用过程中添加剂渗到产品表面,在表面上留下一层薄薄的添加剂沉积层。它不仅影响制品的美观,而且污染与其接触的物品,并降低添加剂的使用效率。

(2) 安全性。有毒性的添加剂对操作人员以及用户都会产生有害的影响。特别是用作食品包装和玩具时,更应严格禁止有毒添加剂的使用。

在将添加剂加入聚合物母体的工艺中,采用母粒(含高浓度添加剂的粒状混合物,如色母料等)或浆料(粉状添加剂与液态添加剂如增塑剂等的浆状混合物)可以增加混合效果,同时减少使用粉状添加剂带来的有毒粉尘污染。

9.5.1 增塑剂

能使高分子材料增加塑性的化合物称为增塑剂,又称塑化剂,该专业名词由于 2011 年台湾塑化剂事件而广为人知。增塑剂降低了聚合物的 T_g ,使其在室温下有柔韧性。其实,增塑剂还同时降低了聚合物的流动温度,从而有利于加工成型。增塑剂主要用于 PVC 和氯乙烯共聚物,约占总增塑剂产量的 90%,其次是纤维素酯类,其他还有 PMMA 等。所以主要介绍 PVC 的增塑。

增塑剂通常是沸点高(难挥发)的小分子液体或低熔点的固体。它能像溶剂一样进入塑料中,并均匀分布在大分子链之间。从结构上看,增塑剂应是兼有极性和非极性的分子。其中极性基团可以与 PVC 上的极性部分发生偶极吸引力,从而减弱了 PVC 分子链间的相互作用力;非极性基团则将 PVC 分子链隔开,在运动时起类似“滚珠轴承”的作用。

广义上的增塑包括外增塑和内增塑。外增塑是外加增塑剂,而内增塑指共聚,如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可以看成是聚乙酸乙烯酯对聚氯乙烯的增塑。

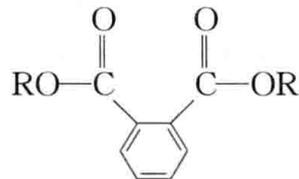
增塑剂按与聚合物的相容性可分为以下三类:①主增塑剂:相容性高于1:1(增塑剂:聚合物,下同);②辅助增塑剂:相容性1:3以上;③增塑剂的增量剂:相容性1:20以上,与主增塑剂或辅助增塑剂能很好互溶(其添加量有限,常另起阻燃、抗静电等作用)。三类增塑剂中结构成分决定了它们的作用(表9-5)。

表9-5 PVC增塑剂中极性、可极化和非极性成分的平衡

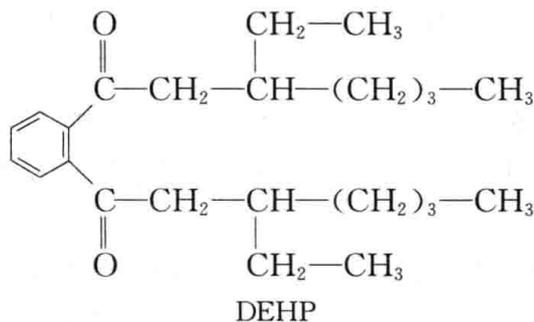
酯基 (极性)	苯基 (可极化)	亚甲基 (非极性)	增塑剂类别	例子
✓	✓		主增塑剂	磷酸三甲苯酯
✓		✓	辅助增塑剂	己二酸二辛酯
✓	✓	✓	主增塑剂	邻苯二甲酸二辛酯
	✓		增量剂	苝基萘
	✓	✓	增量剂	三苯基乙烷
		✓	非增塑剂	十八烷

增塑剂品种主要有以下几大类:

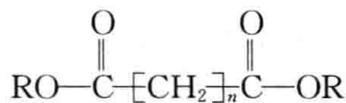
(1) 邻苯二甲酸酯类。



产量占增塑剂总量的80%,大部分是主增塑剂。典型的有:邻苯二甲酸二(异)辛酯(DOP),化学名全称为“邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯”(DEHP);邻苯二甲酸二丁酯(DBP);邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)。



(2) 脂肪族二元酸酯类。



例如,己二酸酯、壬二酸酯、癸二酸酯、硬脂酸酯、油酸酯等,典型的是己二酸二辛酯(DOA),化学名全称为“己二酸二(2-乙基己)酯”(DEHA)。一般用作辅助增塑剂,大多为耐寒增塑剂,挥发性较低,且耐油性较好。

而成为绿色环保产品,适用于食品、玩具、医药物品包装、血浆袋及一次性注射输液管等。AT-BC 比 TBC 的毒性更小,ATBC 无毒、无味、耐油、耐光、透明性好、水抽出率低、相容性好、有抗霉性、热合性好、印刷性能好、二次加工方便,特别适合制作儿童玩具、肉制品包装、医用制品。

增塑剂用量大且很易迁移,长期使用它们也会在人体某个部位富集而导致一定的毒性。邻苯二甲酸酯类等增塑剂不能用于含脂肪食品的容器、婴幼儿食品容器和玩具。建议使用安全的柠檬酸酯增塑剂。

9.5.2 稳定剂

在 高分子材料的加工或使用过程中能防止因受热而发生的降解或交联,从而达到延长高分子材料使用寿命的添加剂称为热稳定剂,简称稳定剂。主要用于含氯聚合物(PVC、氯乙烯共聚物、氯丁橡胶等)和聚甲醛等塑料。

PVC 的流动温度为 165~190℃,而分解温度为 140℃,因此不加入稳定剂就不能加工,稳定剂提高了分解温度。

PVC 受热极易发生消除反应而降解,产生的 HCl 又会进一步催化分解反应(见 5.5.2)。能起催化作用的还有由加工设备混入的铁盐和金属氯化物。因此,稳定剂的作用机理都是围绕着消除这些因素。

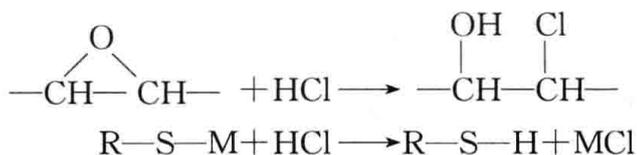
1. 热稳定机理

主要有以下四类热稳定机理:

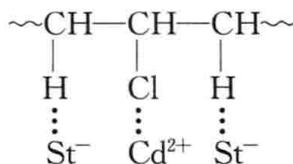
(1) 大多数稳定剂为弱酸与金属组成的盐类,具有碱性,能吸收和中和 HCl,减少游离 HCl 的催化作用。



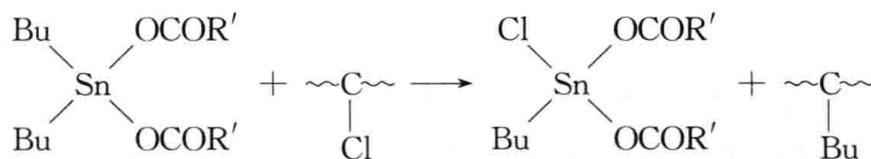
但碱性不可太强,否则反而会加速脱 HCl 的作用。环氧化物、硫醇盐等也有类似的作用。



(2) 与 PVC 偶合,阻止脱 HCl(硬脂酸根用 St^- 表示)。



(3) 用较稳定的取代基置换活性的氯原子(如叔碳原子上和烯丙位上),如有机锡。



(4) 与金属氯化物的反应。

例如,亚磷酸(烷基或芳基)酯,这类化合物又称螯合剂,能与金属氯化物反应形成配合物,不再催化分解。

(5) 破坏链中的共轭双键结构,以阻止变色,硫醇盐和马来酸酯就起这种作用。

2. 稳定剂分类

1) 铅盐类

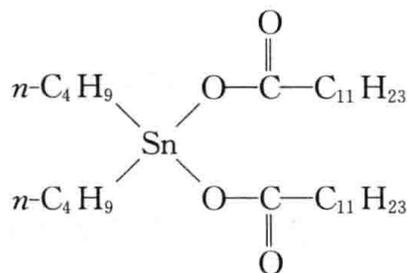
常见的有碱式碳酸铅($\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$)、三盐基性硫酸铅($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 简称三盐)和二盐基性亚磷酸铅($2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 简称二盐)等。这类稳定剂的优点是价廉, 吸水性低, 耐热、耐候性好, 电绝缘性好。缺点是加入后制品透明性差, 有毒, 密度大从而分散性较差, 与含硫化合物接触会变色, 用量较大(约 5 份)。

2) 金属皂类

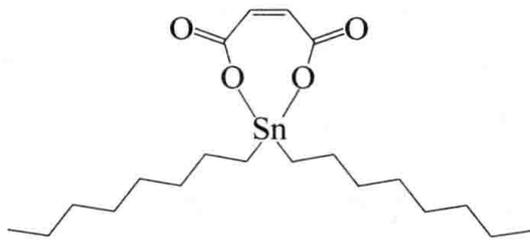
金属皂稳定剂一般是碱土金属 Cd、Ba、Ca、Zn 等与硬脂酸、月桂酸或蓖麻酸所形成的皂类, 如硬脂酸钡 $\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ 。II A 族元素, 如 Ba、Ca, 初期稳定作用小, 长期耐热性好; II B 族元素, 如 Cd、Zn, 初期稳定作用大, 长期耐热性差, 因此常把它们组成一组配合使用, 有明显的协同效应, 如 Ba-Cd 或 Ca-Zn 的配合。硬脂酸类兼有很强的润滑作用, 缺点是迁移性也较强, 用月桂酸根或蓖麻酸根代替硬脂酸根, 可以减少迁移性。Pb、Cd、Ba 等重金属有毒, 在无毒配方中, 稳定剂应采用 Ca、Zn、Mg、Al 等的盐类, 但稳定性较弱。

3) 有机锡类

工业上常用的有月桂酸酯类(二月桂酸二丁基锡或二辛基锡)、马来酸酯类和硫醇类。有机锡稳定剂的主要优点是能单独使用且高效(2 份以内), 极好的透明性、光稳定性、耐热性、耐候性, 优良的加工性, 相容性好不会析出等。缺点是价格较贵, 有的品种有毒。



二月桂酸二丁基锡



马来酸二正辛基锡

由于铅、镉等重金属的毒性问题, 有机锡稳定剂是最有效的替代品。月桂酸酯类被认为有毒, 而硫醇甲基锡已被德国卫生局(BGA)、美国 FDA 等认定为无毒、安全, 适用于食品包装材料、上水管等。美国等批准作为无毒稳定剂的还有马来酸二正辛基锡、巯基乙酸异辛酯二正辛基锡。

4) 有机非金属类

一类是环氧化合物, 如环氧大豆油、环氧玉米油、环氧油酸丁酯等。另一类是亚磷酸酯, 如亚磷酸三苯酯($\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, 与 Ca、Ba 等金属皂稳定剂有协同稳定作用, 并增加它们与 PVC 的相容性。但不能单独使用, 最大用量为 1 份。

9.5.3 抗氧化剂

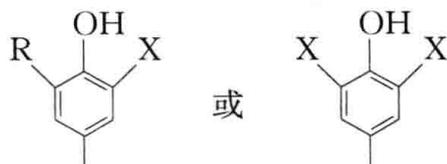
高分子材料在加工或使用过程中, 能防止由于空气接触而在一定温度下发生热氧降解的添加剂称为抗氧化剂。橡胶和塑料都需要加抗氧化剂, 在橡胶行业习惯上称之为防老剂。一些聚合物极易氧化降解, 如聚丙烯树脂, 如果不加抗氧化剂, 则在室内放置 4 个月或在户外曝晒(如广州地区)12 天就降解变质而不能加工成型。因此, 聚丙烯树脂在合成工厂已经加入抗氧化剂。在塑料成型过程中常还补加适量抗氧化剂以加强使用时的稳定性, 这类稳定剂又称长效稳定剂, 一般选用相对分子质量较大的抗氧化剂。

由于热和氧的影响而引起的聚合物降解一般按自由基机理进行(详见 5.5.2)。氧化反应会被重金属离子加速,重金属离子催化过氧化物分解,因此抗氧化的方法有:①用更易与自由基反应的物质与自由基形成稳定化合物;②将金属离子螯合掉。

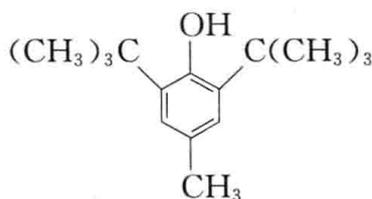
下面介绍三类抗氧剂:主抗氧剂、辅助抗氧剂和金属钝化剂。前两类为自由基捕捉剂。

1. 主抗氧剂

主抗氧剂主要为受阻酚类和胺类。酚类抗氧剂是最好的一类,它不使制品变色,因此对塑料、合成纤维和橡胶均适用。酚类抗氧剂结构中含受阻酚基。

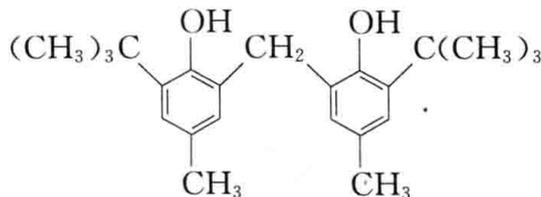


例如,抗氧剂 264



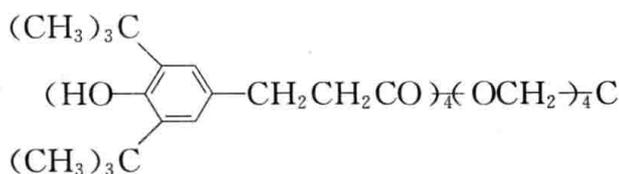
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚

抗氧剂 2246



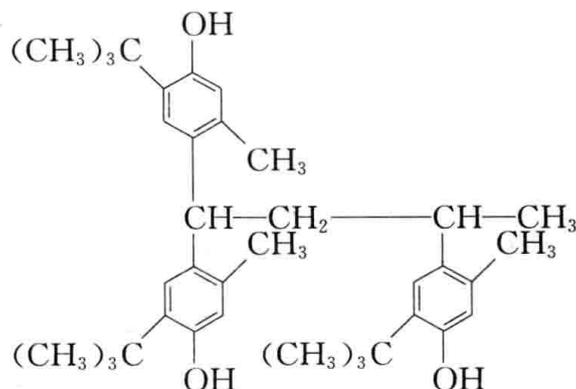
2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚)

抗氧剂 1010



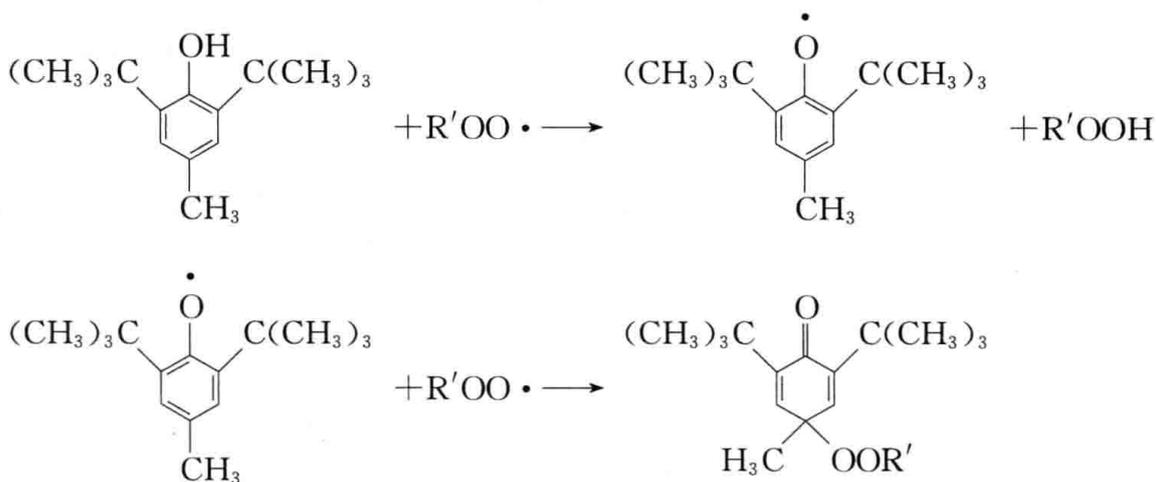
四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯

抗氧剂 CA



1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷

其作用如同阻聚剂,受阻酚羟基上的氢被自由基抽取,新产生的自由基由于空间障碍不能引发降解反应而终止。



抗氧化剂只能延缓降解作用,但不能阻止降解作用,在所有抗氧化剂被消耗完时就中止,因此会出现诱导期(图 9-26)。

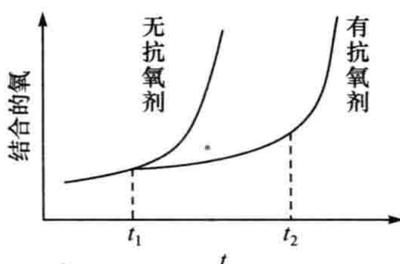
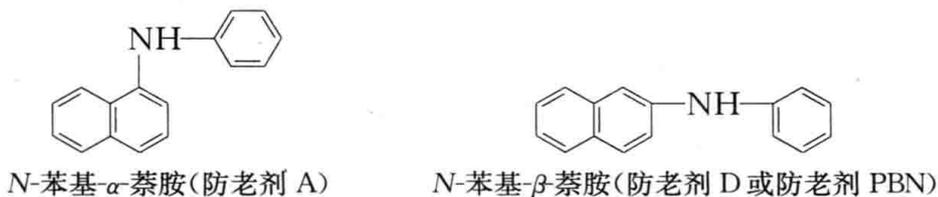


图 9-26 聚合物氧化的诱导期示意图

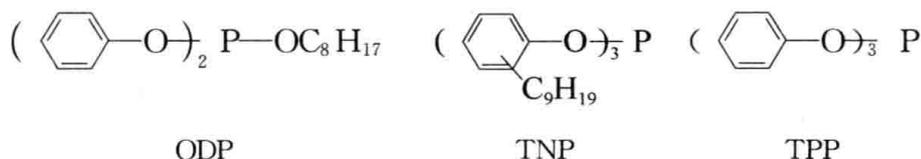
胺类抗氧化剂由于能使制品变色,主要用于黑色的橡胶制品。它们都是芳香二级胺。例如



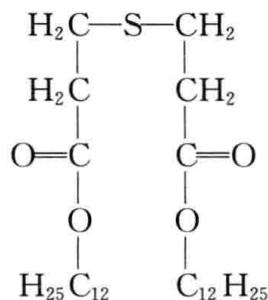
防老剂 A 和防老剂 D 是橡胶工业长期以来主要使用的防老剂。一般用量为 1%~3%,能抗热、抗氧、抗屈挠龟裂,对金属离子也有一定的抑制作用。但芳胺有毒,使其应用受到限制。

2. 辅助抗氧化剂

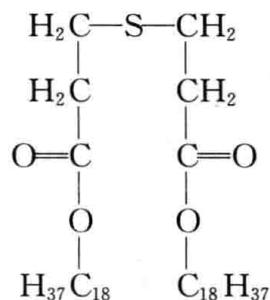
(1) 亚磷酸酯,如



(2) 硫代酯,如

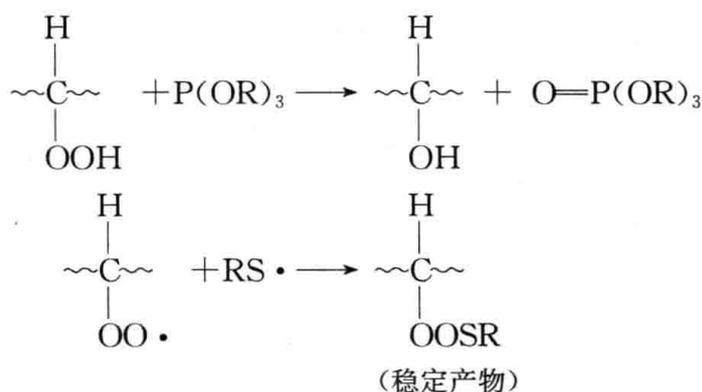


抗氧化剂 DLTDP(硫代二丙酸月桂酸酯)



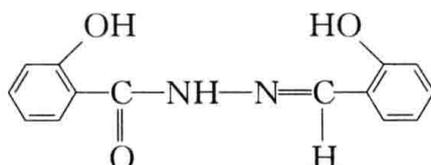
抗氧化剂 DSTDP(硫代二丙酸十八碳醇酯)

它们毒性低,用于制造包装薄膜。其作用是清除自由基。



3. 金属钝化剂

金属钝化剂防止金属离子催化自氧化作用,这对电线、电缆包层特别重要。工业常用的金属钝化剂主要为酰肼类化合物,如 *N*-水杨叉-*N'*-水杨酰肼,其作用机理为螯合。



并非所有塑料都需要加抗氧化剂,有些塑料对氧稳定,可以不加。表 9-6 提供了常见聚合物的抗氧化性能。抗氧化剂的添加量很少,如 PE:0.05%~0.25%;PS:0.1%~0.25%;尼龙:0.3%~0.7%;PC:0.05%~0.15%;POM:0.1%~0.5%;PU:0.05%;橡胶:0.25%~5%。

表 9-6 常见聚合物的抗氧化性能

名称	抗光氧化	抗热氧化	名称	抗光氧化	抗热氧化
PE	劣	可	PET	可	良
PP	劣	劣	PC	可	良
PIB	劣	良	PSU	劣	优
PS	劣	良	ABS	劣	劣
PVC	可	可	PF	可	良
PTFE	优	优	UF	优	优
POM	劣	劣	PU	可	可
PPO	劣	可	SI	优	优
PVAc	可	可	PAN	可	良
PMMA	优	良	EP	良	良
PA-66	可	可			

9.5.4 光稳定剂

为了保护高分子材料制品免受紫外光破坏,人们使用了光稳定剂。按作用机理,光稳定剂主要有三类:光屏蔽剂、紫外光吸收剂和能量转移剂。

1. 光屏蔽剂

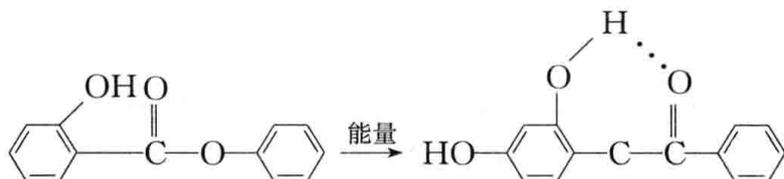
高分子材料使用着色剂后,颜色可反射或散射紫外光,使其不能进入内部,有如一层屏障,可避免光老化。炭黑、氧化锌、镉红、镉黄、钛白粉及有机颜料酞菁蓝、酞菁绿、苯胺黑等均有此作用,其中以炭黑的效率最大,橡胶中加入炭黑可起补强作用,也可起抗老化作用,因此不必另加抗光老化的助剂。塑料也同样如此,但对透明制品,则必须用其他光稳定剂。

2. 紫外光吸收剂

紫外光吸收剂比聚合物本身更容易吸收紫外光,从而保护了聚合物。

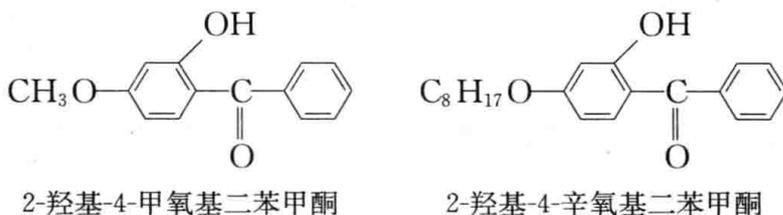
1) 水杨酸酯类

水杨酸苯酯是最老的一类紫外光吸收剂,价格比较便宜,本身对紫外光吸收效率很低。机理是经曝晒后分子发生重排,生成二苯甲酮,从而吸收紫外光的能量。缺点是也吸收可见光,使制品带色。常用的还有水杨酸(4-叔丁基苯酯)(UV TBS)和水杨酸(4-叔辛基苯酯)(UV OPS)。



2) 二苯酮类

代表品种是 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(UV-9),吸收范围为 280~340nm,最大用量不超过 0.3%;2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮(UV-531),吸收范围为 270~330nm,最大用量为 0.5%,无毒(可用于食品容器)。作用原理与水杨酸酯类相似。二苯甲酮类的紫外光吸收剂是目前使用最广泛的一类。它与大多数树脂有良好的相容性,而且成本不算太高。



3) 苯并三唑类

主要品种是 2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5-甲基苯基)-5-氯并三唑(UV-326),吸收范围为 270~380nm,最高用量为 0.5%,无毒,几乎不吸收可见光,热稳定性好,挥发性小,是最好的紫外光吸收剂之一。缺点是成本较高。

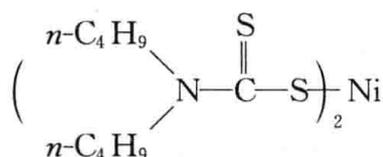
4) 三嗪类

代表品种是 2,4,6-三(2-羟基-4-丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪(三嗪-5),吸收范围为 300~380nm,最大用量为 0.5%。优点是吸收能力优于前述所有品种,且成本低廉。但吸收一部分可见光,使制品变黄,与一些树脂相容性不够好。主要用于 PVC 农业膜,添加量为 0.12%~0.5%。

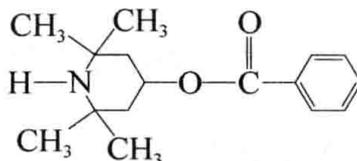
3. 能量转移剂

能量转移剂(又称淬灭剂)本身不能强烈吸收紫外光,但可以吸收光能而变为激发态分子,然后又很快将能量转变为相对较无害的热能放出,自己又回到基态。

最主要的能量转移剂是镍的有机螯合物,如 *N,N*-二正丁基二硫代氨基甲酸镍(光稳定剂 NBC),以及受阻胺类,如苯甲酸-2,2,6,6-四甲基哌啶酯(Sanol LS 744)。它们兼有抗氧剂作用,是高效光稳定剂,广泛用于聚烯烃纤维、薄膜和注射制品。与普通紫外光吸收剂或抗氧剂并用,可得最佳光稳定性。



N,N-二正丁基二硫代氨基甲酸镍



苯甲酸-2,2,6,6-四甲基哌啶酯

9.5.5 阻燃剂

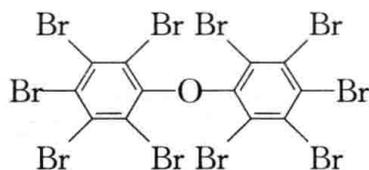
高分子材料大多易燃烧,特别是燃烧时发出致命的毒气,在火灾中许多人丧生不是被烧死,而是被呛死的。因此,各国都制定了法律,要求一些聚合物制品必须具有阻燃性,否则不能上市。

能使聚合物有自熄性,即不能燃烧的添加剂称为阻燃剂。人们已经认识到阻燃性与元素有关,发现了卤素(F、Cl、Br、I)、P、Si、B、N 等元素有阻燃作用,而只含 C、H、O、S 的化合物或高分子是最易燃烧的。

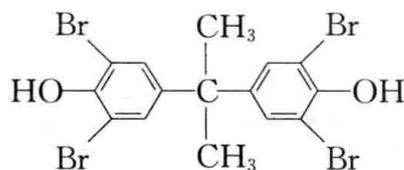
按所含阻燃元素种类,阻燃剂常分为卤系、有机磷系及卤-磷系、氮系、磷-氮系、硅系、锑系、铝-镁系、无机磷系、硼系、钼系等。

1. 品种

主要的阻燃剂品种有十溴联苯醚、四溴双酚 A(反应型阻燃剂)、氯化石蜡(含氯 70%)、氯化聚乙烯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、三氯乙基磷酸酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、聚磷酸铵、红磷、硼酸锌、硼砂、三氧化二锑(协效剂,不单独使用)、水合氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [$\text{Al}(\text{OH})_3$]、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、膨胀型阻燃剂等。



十溴联苯醚



四溴双酚 A

溴系阻燃剂是产量最大的有机阻燃剂,因为其阻燃效率高,价格适中,但缺点是多烟、燃烧产物有毒等。由于环境问题,含卤阻燃剂在一些国家已被禁用,发展无卤阻燃剂是当今阻燃剂研究的方向。

2. 阻燃机理

阻燃剂的阻燃方式可分为物理方式和化学方式。

1) 物理方式

(1) 冷却。由于发生吸热反应,反应区的温度降低到维持燃烧的温度以下。

(2) 形成保护层。在燃烧面上形成一个防护涂层,它是有效的热绝缘体,也减少了氧的渗透,从而降低了氧化和裂解生成挥发物的速率。

(3) 稀释。由于形成大量不燃气体,冲淡了氧的供应,而且降低体系的温度。这类气体通常是 NH_3 、 N_2 、 SO_2 和 HX (X 为卤素)。

2) 化学方式

(1) 自由基捕捉剂。有机溴化物、氯化物能作为自由基捕捉剂,终止聚合物分解的自由基链式反应。

(2) 阻燃剂受热后产生的物质使材料表面失水炭化,同时阻燃剂本身在双键位置上环化和交联形成一炭化层。

从另一个角度,按阻燃发生的地点可分为气相阻燃和固相阻燃。卤素主要通过捕捉自由基而阻燃。 Sb_2O_3 本身无阻燃作用,但能增强卤素阻燃剂的作用,称为协效剂,认为是产生不燃的 SbX_3 而在气相阻燃。磷化合物在热解时与 O_2 和水反应形成磷酸,磷酸进一步失水形成聚偏磷酸 $(\text{HPO}_3)_x$,这是一种玻璃状物质,覆盖于聚合物表面而阻止空气进入,减少可燃性分解产物向外扩散,所以磷阻燃剂主要在固相起作用。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 则是依靠 200°C 以上吸热脱水,水蒸气稀释了可燃气体而阻燃。硼化合物也是吸热脱水,形成 B_2O_3 保护层,同时催化聚合物脱水炭化。

膨胀型阻燃剂是以磷、氮为阻燃元素的复合阻燃剂,由酸源(脱水剂,如磷酸盐或磷酸酯)、碳源(成炭剂,如多元醇)和气源(发泡剂,如含氮化合物)三部分组成。三组分中,酸源最为主要,比例最大,且阻燃元素含于酸源中,所以酸源是真正意义上的阻燃剂,碳源和气源则是协效剂。该类阻燃剂在受热时发泡膨胀,最后形成多孔泡沫炭层,故称为膨胀型阻燃剂,它是一类高效低毒的环保型阻燃剂。20 世纪 90 年代后,对其研究逐渐活跃,并公认为是实现阻燃剂无卤化的有效途径之一。

3. 阻燃性的评价

工程上常用限氧指数(limited oxygen index, LOI)来判断材料是否易燃。其定义为:刚好维持某材料燃烧时所需混合气体中最低的氧含量(体积分数)。空气中 O_2 含量为 21%,所以 21 是一条界线,此外 27 和 30 分别是另两条界线(表 9-7)。表 9-8 是各种高分子材料的 LOI 值。

表 9-7 不同 LOI 值对应的燃烧特点

分 类	阻燃等级	LOI/%	燃烧状态
不燃	A	≥ 30	常态环境及火源作用后短时间不燃烧
难燃	B ₁	27~30	接触火焰燃烧,离火自熄
可燃	B ₂	21~27	可点燃及续燃,但燃烧速度慢
易燃	B ₃	≤ 21	易点燃,燃烧速度快

表 9-8 各种高分子材料的 LOI 值

聚合物	LOI/%	聚合物	LOI/%
聚乙烯醇缩醛	15	PF	20.5
POM	15.3	PET	20.6
PMMA	17.3	PVA	22
PE, PP	17.4	PA-6	22
PS	18.1	SI	26
ABS	18.2	PSU	30
NR	18.5	硬 PVC	42
EP	19.8	PTFE	95

限氧指数不是唯一用于判断可燃性的方法,其他还有垂直燃烧法、水平燃烧法等,但其他方法给出的是等级(如 A、B₁、B₂),而 LOI 能给出数值,人们更乐于采用。用 LOI 可以检验阻燃剂的阻燃效果,如表 9-9 用它评价 Al(OH)₃ 的阻燃效果。Al(OH)₃ 是无机阻燃剂最重要的一种,其消耗量居所有阻燃剂的首位。优点是耐热性、消烟性、耐湿性、相容性和电绝缘性好;缺点是低效,添加量很大。

表 9-9 Al(OH)₃ 的阻燃效果

LOI / 份 材料	0	30	40	50	60	70
发泡 PE	17.4	20	21	24	28	33
PP	17.4	22.1	23.7	24.8	27.4	—
EPR	18	—	—	—	22.5	23
PS	18.1	—	22.6	—	—	—
EP	19.6	24	26	33	40	—
UP	20.6	—	24.3	—	28	—

9.5.6 填料

聚合物常与某些无机物或有机物混合使用,主要有两个目的:①降低成本, CaCO₃、木粉等填料很便宜;②改善塑料的某些性能。

塑料本身较为广泛存在的缺点是耐热性较低,强度低,模量低,脆性高,热膨胀系数高,易蠕变,易气候老化等。加不同填料,这些缺点可得到不同程度地克服或改善。

石墨、MoS₂ 等填料改善了塑料的抗磨损、耐摩擦等特性,能制得耐磨工程塑料。纤维状填料如玻璃纤维、碳纤维、凯夫拉纤维等能极大提高材料的强度,所形成的复合材料又称为增强塑料。橡胶状填料对脆性塑料有增韧作用。金属粉、金属丝填料则提高了材料的导电性。

本节只讨论普通填料,提高特殊性能的填料和增强材料不在讨论的范围。

1. 分类

填料品种繁多,从大类上可分为有机填料和无机填料。小类可分为以下几类。

(1) CaCO₃ 类:包括轻质 CaCO₃、重质 CaCO₃、活性 CaCO₃ 等。

- (2) 炭黑类:槽法炭黑、炉法炭黑等。
- (3) 二氧化硅类:硅藻土、石英砂、胶态 SiO₂、湿法 SiO₂等。
- (4) 硅酸盐类:石棉、高岭土、云母、硅酸钙等。
- (5) 玻璃类:玻璃微珠、玻璃微粒等。
- (6) 金属粉类:Al 粉、Cu 粉等。
- (7) 金属氧化物:Al、Be、Mg、Ti、Zn 等的金属氧化物。
- (8) 纤维素类:木粉,甚至花生壳、甘蔗渣等各种天然纤维素。

主要选择原则是:①分散性良好;②不会加速高分子的热分解;③不易从塑料中迁移出或被溶剂抽提;④吸收增塑剂的能力小。

2. 主要品种介绍

(1) 炭黑:炭黑主要用于橡胶,而塑料较少使用,主要是颜色太深。

(2) 白炭黑:白色无定形粉末,可以像炭黑那样起填充和增强作用而得名白炭黑。实际上与碳无关,是 SiO₂ 和水合 SiO₂ 的粉末。在塑料中,加入白炭黑可使塑料的吸水量降低,从而提高介电性能。将少量白炭黑加入热固性塑料的模塑料中,可以防止模塑料结块。

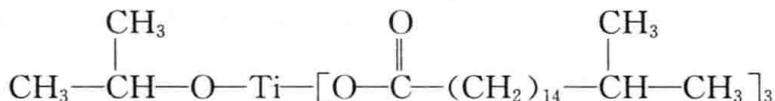
(3) 高岭土(陶土):水合硅酸铝 Al₂O₃ · 2SiO₂ · H₂O,密度为 2.5g/cm³,是塑料和橡胶工业用量最大的填料之一。在 PVC 和 PET 中一般用量可达 20~40 份,有很好的补强效果。

(4) 碳酸钙:是最常用的填料。工业上分轻质 CaCO₃ (密度为 2.5~2.6g/cm³) 和重质 CaCO₃ (密度为 3~5g/cm³)。重钙颗粒较大,直径为 3~5μm,由天然石灰石机械粉碎而成。轻钙颗粒较小,直径为 1~1.4μm,由石灰石(CaCO₃)烧成生石灰(CaO),再与水反应成 Ca(OH)₂,通 CO₂ 沉淀而成。颗粒越细,一般混合效果越好,使制品的强度较高,但吸收增塑剂量越多,使增塑剂的效率下降。

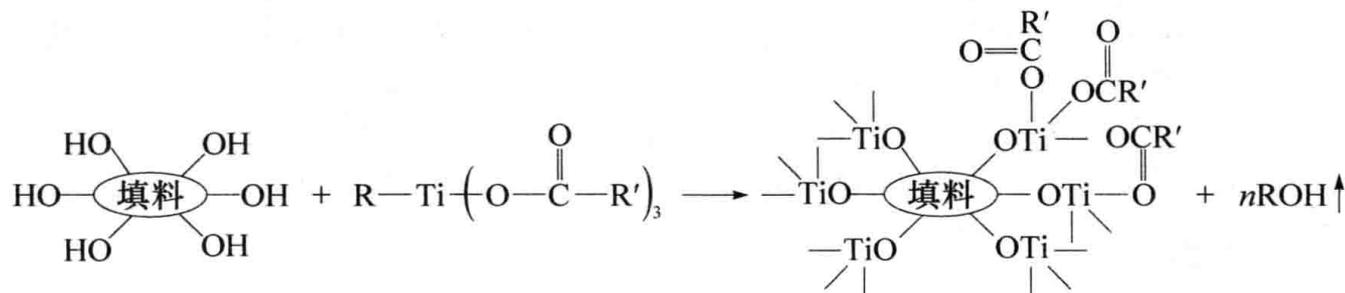
CaCO₃ 在塑料中不易分散,一般用量为 20~40 份,用量过高,制品表面光洁度变差。当 CaCO₃ 填充量较大时,常称为“钙塑材料”,已成了专有名词。

CaCO₃ 加多了,会使强度下降、黏度增加,导致加工困难。为了克服这两个致命缺点,得到高填充量的钙塑材料,一个好方法是使用偶联剂对 CaCO₃ 进行表面处理。

最有效的一类偶联剂是钛酸酯(或铝酸酯),添加量为 0.5~1.2 份。典型的如三异硬脂酰氧基钛酸异丙酯(TTS)。



作用机理如下:



CaCO_3 经表面处理,能提高塑料的冲击强度、伸长率,降低体系黏度,增加填料量,减少机械磨损,节约动力消耗,降低成本。

市场上也有经表面处理的 CaCO_3 销售,称为活性碳酸钙(商品名白艳华)或胶体碳酸钙。其化学沉淀过程与轻质 CaCO_3 相同,但在沉淀 CaCO_3 中加入 1%~5% 酞酸酯偶联剂、硬脂酸、木质素等活化剂进行表面处理。

思考题与习题

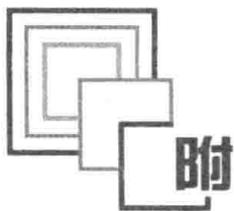
1. 列出目前塑料加工成型的主要方法并讨论。
2. PVC 成型物料如果未进行混合与塑炼处理,会有什么后果?
3. 食品袋用 LDPE 薄膜是如何生产的?
4. 概述双轴拉伸工艺,并说明产品的性能特点。
5. 挤出物(如管材)的长度受到什么限制?
6. 设计一个配方和工艺流程,用来制造长方形 PVC 空心型材。
7. 双螺杆挤出机与单螺杆挤出机相比有什么优越性? 主要用于哪些材料的加工?
8. 为什么大件物体采用热成型而不采用模塑?
9. 若要生产一种 PVC 食品托盘,试选择合适的配方和加工方法。
10. 用什么成型方法制造 PE 大型无缝塑料浮标?
11. 为什么同一种高分子的结晶样品与非晶样品相比其可塑区(可成型加工区)较窄?
12. 某一结晶性聚合物分别用注射和模塑两种方法成型,冷却水温都是 20°C ,比较制品的结晶形态和结晶度。
13. 某结晶聚合物的注射制品中,靠近模具的皮层具有双折射现象,而制品内部用偏光显微镜观察发现有黑十字,并且越靠近制品芯部,黑十字越大。试解释产生上述现象的原因。如果降低模具的温度,皮层厚度将如何变化?
14. 用注射成型法分别把聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚苯乙烯三种热塑性塑料加工成长条状试样,试分析每种试样的皮层与芯层上可能出现的聚集态结构的差别,扼要说明原因。
15. 本书介绍的哪些塑料成型方法不能用于热固性塑料的成型?
16. 天然橡胶为什么要素炼? 简述素炼的设备。
17. 化纤纺丝有哪几种方法? 涤纶、锦纶、腈纶、丙纶、维纶、氯纶和黏胶纤维分别采用什么方法纺丝? 其依据是什么?
18. 如何制造 PP 购物袋?
19. 查阅参考书,叙述液晶纺丝的方法和优越性。
20. 查阅参考书,叙述以下两种纺丝方法的原理:
(1) 干湿法(又称干喷湿纺);(2) 凝胶纺丝。
21. PVC 和 PP 分别需要什么添加剂? 这些添加剂的作用是什么?
22. 为什么高分子材料常需要添加抗氧化剂? 举例说明一种主要的抗氧化剂的结构和抗氧化机理。
23. 简述限氧指数的定义,以及如何用它判别聚合物的燃烧性能。常用的阻燃剂有哪些? 比较它们的优缺点。
24. 叙述塑料在火灾中的危害性,比较聚乙烯和聚氯乙烯装饰材料的耐燃性。
25. CaCO_3 是常用的填料,分别叙述轻质 CaCO_3 、重质 CaCO_3 和活性 CaCO_3 的制备方法,它们作为填料的性质有什么不同?
26. PVC 和橡胶是配方最复杂的两种聚合物。分别举出 PVC 和天然橡胶的一个配方实例,并说明每种成分的作用。

参考文献

- 阿尔库克 H R, 兰普 F W, 马克 J E. 2006. 当代聚合物化学. 3 版. 张其锦, 董炎明, 宗惠娟, 等译. 北京: 化学工业出版社
- 大泽善次郎. 2000. 入门高分子科学. 5 版. 东京: 裳华房
- 邓宇. 2002. 淀粉化学品及其应用. 北京: 化学工业出版社
- 荻野一善, 中条利一郎, 井上祥平. 1998. 高分子化学基础与应用. 2 版. 东京: 东京化学同人
- 丁马太. 1995. 材料化学导论. 厦门: 厦门大学出版社
- 董炎明, 何旭敏. 2013. 高分子化学与物理习题汇编. 北京: 科学出版社
- 董炎明, 胡晓兰. 2005. 高分子物理学习指导. 北京: 科学出版社
- 董炎明, 汪剑炜, 袁清. 1999. 甲壳素——一类新的液晶性多糖. 化学进展, 11(4): 416-428
- 董炎明, 熊晓鹏, 郑薇, 等. 2011. 高分子研究方法. 北京: 中国石化出版社
- 董炎明, 朱平平, 徐世爱. 2010. 高分子结构与性能. 上海: 华东理工大学出版社
- 董炎明. 1997. 高分子材料实用剖析技术. 北京: 中国石化出版社
- 董炎明. 2004. 高分子分析手册. 北京: 中国石化出版社
- 董炎明. 2012. 奇妙的高分子世界. 北京: 化学工业出版社
- 方征平, 宋义虎, 沈烈. 2005. 高分子物理. 杭州: 浙江大学出版社
- 复旦大学高分子系高分子教研室. 1995. 高分子化学. 上海: 复旦大学出版社
- 甘道初. 1989. 化学奇观. 武汉: 湖北少年儿童出版社
- 高分子学会. 1983. 高分子科学基础. 习复, 沈静姝, 谢萍译. 北京: 化学工业出版社
- 高分子学会. 1994. 高分子科学の基礎. 2 版. 东京: 东京化学同人
- 高洁, 汤烈贵. 1999. 纤维素科学. 北京: 科学出版社
- 高俊刚, 李源勋. 2002. 高分子材料. 北京: 化学工业出版社
- 高宁国, 程秀兰, 杨敬, 等. 1999. 肝素结构与功能的研究进展. 生物工程进展, 19(5): 4-13
- 顾雪蓉, 陆云. 2003. 高分子科学基础. 北京: 化学工业出版社
- 顾宜. 2002. 材料科学与工程基础. 北京: 化学工业出版社
- 过梅丽, 赵得禄. 2005. 高分子物理. 北京: 北京航空航天大学出版社
- 韩冬冰. 1996. 高分子科学与材料基础. 北京: 学苑出版社
- 韩哲文. 2011. 高分子科学教程. 2 版. 上海: 华东理工大学出版社
- 郝立新, 潘炯玺. 1997. 高分子化学与物理教程. 北京: 化学工业出版社
- 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 2000. 高分子物理(修订版). 上海: 复旦大学出版社
- 何曼君, 张红东, 陈维孝. 2007. 高分子物理. 3 版. 上海: 复旦大学出版社
- 何平笙. 2009. 新编高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社
- 何天白, 胡汉杰. 1997. 海外高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社
- 何天白, 胡汉杰. 2001. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社
- 何旭敏, 董炎明. 2007. 高分子化学学习指导. 北京: 科学出版社
- 何运兵, 李晓燕, 丁英萍, 等. 2005. 微乳液的研究进展及应用. 化工科技, 13(3): 41-48
- 横田健二. 1999. 高分子を学ぼう——高分子材料入门. 京都: 化学同人
- 胡文兵. 2011. 高分子物理导论. 北京: 科学出版社
- 金日光, 华幼卿. 2000. 高分子物理. 2 版. 北京: 化学工业出版社
- 金日光, 华幼卿. 2010. 高分子物理. 3 版. 北京: 化学工业出版社
- 柯扬船, 何平笙. 2006. 高分子物理教程. 北京: 化学工业出版社
- 李青山. 2012. 高分子化学教程. 北京: 化学工业出版社

- 励杭泉. 2000. 材料导论. 北京: 中国轻工业出版社
- 梁晖, 卢江. 2006. 高分子科学基础. 北京: 化学工业出版社
- 刘凤岐, 汤心颐. 2004. 高分子物理. 2 版. 北京: 高等教育出版社
- 鲁丁 A. 1988. 聚合物科学与工程学基本原理. 徐支祥译. 北京: 科学出版社
- 马德柱. 2012. 聚合物结构与性能(结构篇). 北京: 科学出版社
- 马克. 1991. 聚合物的合成与应用. 何远禄, 万正忠译. 重庆: 重庆出版社
- 迈克尔·鲁宾斯坦, 拉尔夫 H. 科尔比. 2007. 高分子物理. 励杭泉译. 北京: 化学工业出版社
- 妹尾学, 栗田公夫, 矢野彰一郎, 等. 2000. 基础高分子科学. 东京: 共立出版
- 潘才元. 2012. 高分子化学. 2 版. 合肥: 中国科学技术大学出版社
- 潘祖仁. 2011. 高分子化学. 5 版. 北京: 化学工业出版社
- 平郑骅, 汪长春. 2001. 高分子世界. 上海: 复旦大学出版社
- 钱保功, 王洛礼, 王霞瑜. 1994. 高分子科学技术发展简史. 北京: 科学出版社
- 日本高分子学会高分子实验学编辑委员会. 1974. 高分子の固体构造 II. 东京: 共立出版
- 施良和, 胡汉杰. 1994. 高分子科学的今天与明天. 北京: 化学工业出版社
- 斯特罗伯 G. 2009. 高分子物理学——理解其结构和性质的基本概念. 胡文兵, 蒋世春, 门永锋, 等译. 北京: 科学出版社
- 田中文彦. 1994. 高分子の物理学. 东京: 裳华房
- 王德海. 2010. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社
- 王公善. 1995. 高分子材料学. 上海: 同济大学出版社
- 王槐三, 王亚宁, 寇晓康. 2011. 高分子化学教程. 3 版. 北京: 科学出版社
- 王玉忠, 陈思翀, 袁立华. 2010. 高分子科学导论. 北京: 科学出版社
- 魏无际, 俞强, 崔益华. 2011. 高分子化学与物理基础. 2 版. 北京: 化学工业出版社
- 吴其晔, 张萍, 杨文君, 等. 2011. 高分子物理学. 北京: 高等教育出版社
- 吴其晔. 2012. 高分子凝聚态物理学. 北京: 科学出版社
- 武军, 李和平. 2001. 高分子物理及化学. 北京: 中国轻工业出版社
- 夏炎. 1987. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社
- 小出直之, 坂本国辅. 1988. 液晶ポリマー. 东京: 共立出版
- 殷敬华, 莫志深. 2001. 现代高分子物理学(上、下册). 北京: 科学出版社
- 应圣康, 余丰年. 1984. 共聚合原理. 北京: 化学工业出版社
- 张德庆, 张东兴, 刘立柱. 1999. 高分子材料科学导论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社
- 张海, 赵素合. 1997. 橡胶及塑料加工工艺. 北京: 化学工业出版社
- 张开. 1981. 高分子物理学. 北京: 化学工业出版社
- 张克惠. 2000. 塑料材料学. 西安: 西北工业大学出版社
- 张留成, 瞿雄伟, 丁会利. 2002. 高分子材料基础. 北京: 化学工业出版社
- 赵华山, 姜胶东, 吴大诚, 等. 1982. 高分子物理学. 北京: 纺织工业出版社
- 赵俊会. 2010. 高分子化学与物理. 北京: 中国轻工业出版社
- 赵振河. 2003. 高分子化学与物理. 北京: 中国纺织出版社
- 周其凤, 胡汉杰. 2001. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社
- 朱平平, 何平笙, 杨海洋. 2011. 高分子物理重点难点释疑. 合肥: 中国科学技术大学出版社
- 朱平平, 杨海洋, 何平笙. 2004. 微制造技术与仿生壁虎腿, 化学通报, (7): 506-510
- 朱永群. 1988. 高分子物理基本概念与问题. 北京: 科学出版社
- 竹内茂弥, 北野博己. 2000. ひろがる高分子の世界. 东京: 裳华房
- Autumn K, Liang Y A, Hsieh S T, et al. 2000. Nature, 405: 681-685
- Bahadur P, Sastry N V. 2002. Principles of Polymer Science. Pangbourne: Alpha Science International Ltd.

- Bassett D C. 1981. Principles of Polymer Morphology. London; Cambridge University Press
- Bower D I. 2002. An Introduction to Polymer Physics. Cambridge; Cambridge University Press
- Callister W D, Jr. 2001. Fundamentals of Materials Science and Engineering. New York; John Wiley & Sons
- Carraher C E, Jr. 2010. Carraher's Polymer Chemistry. 8th ed. Boca Raton; CRC Press
- Cowie J M G, Arrighi V. 2007. Polymers; Chemistry and Physics of Modern Materials. 3rd ed. Boca Raton; CRC Press
- Flory P J. 2003. Principles of Polymer Chemistry(影印本). 北京:世界图书出版公司北京公司
- Fried J R. 2003. Polymer Science & Technology. 2nd ed. Upper Saddle River; Pearson Education Inc.
- Geim A K, Dubonos S V, Grigorieva I V, et al. 2003. Nature Materials, 2(7):461-463
- Gnanou Y, Fontanille M. 2008. Organic and Physical Chemistry of Polymers. Hoboken; Wiley-Interscience
- Hall C. 1981. Polymer Materials, an Introduction for Technologists and Scientists. London; Macmillan Press
- Hiemenz P C, Lodge T P. 2007. Polymer Chemistry. 2nd ed. Boca Raton; CRC Press
- Muzzarelli R A A. 1977. Chitin. Oxford; Pergamon Press
- Nicholson J W. 2011. The Chemistry of Polymers. revised edition. London; Royal Society of Chemistry
- Odian G. 1981. Principles of Polymerization. 2nd ed. New York; Wiley & Sons
- Painter P C, Coleman M M. 2009. Essentials of Polymer Science and Engineering. Lancaster; DEStech Publications
- Painter P C, Coleman M M. 1997. Fundamentals of Polymer Science, an Introductory Text. Boca Raton; CRC Press
- Peacock A J, Calhoun A R. 2006. Polymer Chemistry; Properties and Applications. Munich; Hanser Gardner Publications
- Rosen S. 1982. Fundamental Principles of Polymeric Materials. New York; John Wiley & Sons
- Sperling L H. 2001. Introduction to Physical Polymer Science. 3rd ed. New York; John Wiley & Sons
- Stevens M P. 2009. Polymer Chemistry; An Introduction. International 3rd ed. Oxford; Oxford University Press
- Stoffer J O, Bone T J. 1980. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 18:2641-2647
- Wunderlich B. 1980. Macromolecular Physics. Vol. 3; Crystal Melting. New York; Academic Press
- Young R J. 1981. Introduction to Polymers. London; Chapman and Hall



录

思考题与习题部分参考答案

第1章

- (2), (3), (4), (5)和(6)
- (1)聚乙烯; (2)酚醛树脂; (3)尼龙
- (1)聚(甲撑); (2)聚(1-甲基乙撑); (3)聚(1-甲基-1-丁烯撑); (4)聚(1-乙酰氧基乙撑); (5)聚(氧乙撑)
- (1)聚(亚胺基苯基亚胺基苯二酰); (2)聚(1-氯 1-次丁烯基)或聚(1-氯 1-丁烯撑)
- 84 002, 高分子常忽略端基的特殊性并取三位有效数字为 8.40×10^4
- 88.5
- 3.57×10^4
- 200 000, 300 000, 280 000
- $n_1=0.3, n_2=0.4, n_3=0.3, w_1=0.15, w_2=0.4, w_3=0.45$
- 133 000, 300 000
- $\bar{M}_n=3.23 \times 10^4, \bar{M}_w=5.20 \times 10^4, d=1.61$
- $\bar{M}_n, \bar{M}_v, \bar{M}_w, \bar{M}_z$
- (4), (7), (9)
- 不能
- 1,4 加成有顺、反 2 种, 1,2 加成有全同、间同 2 种, 3,4 加成有全同、间同 2 种, 共 6 种
- (1) 存在, 有全同立构和间同立构两种; (2) 不存在; (3) 存在, 有全同立构和间同立构两种
- 用热钉子看是否熔融
- 不能, 因为交联使分子链间形成一些化学键, 分子间作用力很大
- 丙烯
- 0.12 和 0.88

第2章

- 3 个
- 二醋酸纤维素
- 糖苷键不一样, 前者是 β -1,4-苷键, 后者是 α -1,4-苷键
- $\sim 5 \times 10^7$ t
- 樟脑
- 因为减少了纤维素中易形成氢键的羟基数目
- 结构没有差别, 都是“加氢橡胶”
- 古塔波胶
- 甘氨酸
- 胸腺嘧啶(T)
- TAATGCAGTA

第3章

1. 考虑电子效应、位阻效应、共轭效应和超共轭效应
2. 只有 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ 和 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 能
3. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_3 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\cdot$
4. 注意不要忽略链转移反应,向单体转移终止是氯乙烯聚合链终止的主要方式
7. 偶合终止占 40%;歧化终止占 60%
8. 偶合终止占 46%,歧化终止占 54%
9. 比较 $[\text{M}]$ 和 $[\text{M}\cdot]$
12. 苯乙烯在苯中聚合得到的聚合物相对分子质量最大,苯乙烯在异丙苯中聚合得到的聚合物相对分子质量次之,乙酸乙烯酯在苯中聚合得到的聚合物相对分子质量再次之,乙酸乙烯酯在异丙苯中聚合得到的聚合物相对分子质量最小
13. 考虑电子效应、位阻效应和链自由基的平面结构
15. 8.9×10^3
16. $f k_d = 2.0 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, $\nu = 3750$, $\bar{X}_n = 4115$
17. $k_d = 3.24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 1.72 \times 10^2 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, $k_t = 3.58 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$; $[\text{M}] = 8.53 \text{ mol/L}$, $[\text{M}\cdot] = 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$; $R_i = R_t = 2.07 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$, $R_p = 2.55 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$
18. (1) 7.5×10^3 ; (2) $5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$
21. 当反应为单基终止时,聚合速率会与引发剂浓度的一次方成正比;当引发反应速率与引发剂浓度无关时,聚合速率与引发剂浓度的零次方成正比
22. 主要有 PMMA、PS、PE、PVC 等
24. 从以下角度考虑:排散聚合热以维持聚合温度恒定,提高单体转化率减少残余
28. (2) 引发剂①、②能引发单体①、⑤、⑥;引发剂③、⑤、⑥能引发①、②、⑥;引发剂④能引发①、②、④
29. (2) 9.4×10^4
30. 6.7×10^4
31. 6.1×10^5
32. 307.7g
33. 聚合 2000s 时的聚合度为 2000,聚合 4000s 时的聚合度为 3000
35. 异构化聚合得两种结构单元
36. 有自动加速效应的为自由基聚合,空气中的杂质或水等能终止聚合的为离子聚合,有颜色为阴离子聚合
37. 列表如下进行比较:

聚合反应类型	自由基聚合	阳离子聚合	阴离子聚合
单体			
引发剂			
活性中心			
链终止方式			
表观活化能			
阻聚剂			
聚合实施方法			
聚合反应温度			
聚合物相对分子质量与聚合时间关系			
溶剂类型的影响			

38. 不会,因为不存在双基终止
43. 丙烯不能进行自由基聚合和阴离子聚合,阳离子聚合只能形成低聚物,丙烯只能进行配位聚合
44. 88.2%
45. 无规共聚物:两单元无规排列;交替共聚物:两单元严格相间;嵌段共聚物:由较长的两个均聚链段构成大分子;接枝共聚物:主链由一单元组成,支链由另一单元组成。无规共聚物名称中前为主单体,后为第二单体;嵌段共聚物中的前后代表单体聚合的次序;接枝共聚物中前单体为主链,后单体为支链
47. $M_1 < M_2$ 是不可能的
49. (1) F_1-f_1 曲线与对角线相交,交点处为恒比点;(2) $f_1=0.875$;(3) $F_1=0.33$
50. 根据竞聚率(乙酸乙烯酯 $r_1=55$,苯乙烯 $r_2=0.01$),比较链自由基 $\sim VAc\cdot$ 和 $\sim S\cdot$ 的活性
51. 顺丁烯二酸酐与苯乙烯

第4章

1. (1) 分别讨论 $m=1, m=2, m=3, 4$ 和 $m>4$ 的情况
2. 聚合机理一般可以通过测定聚合物相对分子质量或单体转化率与反应时间的关系来鉴别
4. 外加酸催化时缩聚的反应速率与反应物浓度的二次方成正比(二级反应);而引发剂存在下自由基聚合的速率与单体浓度的一次方成正比(一级反应)
7. 设己二酸过量,则己二酸与己二胺的投料比为 $1:0.995$,端氨基数:端羧基数= $1:2$ 。设己二胺过量,则同理可得端氨基数:端羧基数= $2:1$
8. 50
9. $r=0.992$,己二胺与乙酸的物质的量投料比 $1:0.008$
10. $r=0.996, q=0.004$
11. (1) 98.9%;(2) 90.2(提示: $\bar{X}_w/\bar{X}_n=1+p$)
12. 利用在外加酸催化的聚酯合成反应动力学方程 $\bar{X}_n=K'C_0t+1$
13. $\bar{X}_n=106.38, r=0.981$
14. 1.08%
15. 700
16. 不脱水时, $\bar{X}_n=21$;当 $\bar{X}_n=1000$ 时, $n_w=4\times 10^{-4}$
17. 当 $p=0.99$ 时,理论数均聚合度为 67;当 $p=1$ 时,理论数均聚合度为 201
18. 19.9
19. 尼龙-1010 盐结构为 $NH_3^+(CH_2)_{10}NH_3OOC(CH_2)_8COO^-$,酸值为 5.18(mg KOH/g 1010 盐)
21. (1) $\bar{f}=2$,生成线型聚酯;(2) $\bar{f}=2.4$,生成体型聚酯;(3) $\bar{f}=1$,不生成高分子
22. (1) 线型;(2) 网状;(3) 超支化;(4) 网状;(5) 支化;(6) 网状
24. 体系 1: $\bar{f}=2.39$,能发生交联;体系 2: $\bar{f}=1.75$,不发生交联
25. (1) 1;(2) 0.843;(3) 0.838;(4) 0.931
26. (1) $\bar{f}=2$,无凝胶点;(2) $\bar{f}=2.371, p_c=0.844$;(3) $\bar{f}=1.509$,无凝胶点
27. (1) $\bar{f}=2.069, \bar{X}_n=58$;(2) $p_c=0.967$
29. 用乙二胺 33.0g 或二亚乙基三胺 45.32g
32. (1) 线型聚合物;(2) 等物质的量时得线型聚合物;(3) $p_c>1$,所以只生成端基主要为羟基的非交联支化聚合物
36. 己二酸和己二醇的缩聚物比己二酸和己二胺的缩聚物强度小,其原因是前者缩聚物之间没有氢键

第5章

7. 参见 8.4.1

9. (2) 差别在于醇解度不同;(3) 不可行
10. 有,由于官能团孤立化效应
14. (1) 苯乙烯;(2) 硫;(3) 过氧化物;(4) 过氧化物;(5) 二胺或酸酐;(6) 六次甲基四胺;(7) 二元酸、酸酐、醛类(甲醛、戊二醛)、环氧氯丙烷等
16. 参见 9.5.2
17. 聚甲基丙烯酸酯解聚,聚乙烯无规断链反应,聚乙酸乙烯酯是侧基脱除反应
18. 参见 8.1.2
20. 热重分析法(TG),TG 曲线开始失重的拐点或失重速率最大的温度为热分解温度 T_d
21. 考虑 HCl 与 MMA 的加成反应
22. 老化后降解成低相对分子质量产物则变黏,老化后分子间交联则变脆
23. 由于热和氧的影响,聚丙烯的叔碳上的氢较易失去,形成自由基,引发自由基机理的降解
24. 降低相对分子质量
25. 增强
26. 因为聚乳酸在体内易水解为乳酸,由代谢循环排出体外

第6章

1. 27 种,最伸展构象为 ttt ,最卷曲构象为 ggg 或 $g'g'g'$
5. (1) 柔性;(2) 刚性;(3) 刚性;(4) 刚性;(5) 柔性;(6) 刚性(由于侧基柔性长链)
6. 很差。原因从以下角度考虑:①极性;②六元吡喃环结构;③氢键
7. 聚氯乙烯的柔性大于聚氯乙烯
8. 聚异戊二烯>聚乙烯>聚氯乙烯>聚丙烯腈>聚对苯二甲酰对苯二胺
9. (1) 后者>前者;(2) 前者>后者;(3) 后者>前者
12. $n=2 \times 10^3$, (1) 4.89nm;(2) 9.74nm
13. 81.6 倍
14. S 段的聚合度为 1097, M 段的聚合度为 570
15. 0.352nm
17. (1) 单晶;(2) 球晶;(3) 伸直链晶;(4) 串晶
18. 球晶在正交偏光显微镜下具有黑十字的球形图案,有时能观察到从中心往外发散的微纤或周期性消光环
20. (1) 没有结晶;(2) 小球晶;(3) 大球晶
21. X 射线衍射图同时存在锐利衍射峰和弥散峰,实际结晶样品的密度小于按晶胞尺寸计算的完全结晶的聚合物密度
24. 聚乙烯为平面锯齿形构象,聚丙烯为螺旋形构象
25. (1) 无规线团构象;(2) 无规线团构象;(3) 螺旋形构象
27. 约 100 个碳原子,分子链折叠 110~120 次
29. 按容易结晶为序:(1) PE>PVC>PS;(2) 聚己二酸乙二醇酯>聚对苯二甲酸乙二醇酯>聚间苯二甲酸乙二醇酯
30. 从结晶速度较慢出发考虑
31. 从结晶能力考虑
32. 从侧基体积和氢键考虑
33. 主要从结构对称性考虑
34. 前者是无规聚苯乙烯,不能结晶;后者是全同聚苯乙烯,能结晶
35. 聚乙烯的密度计算值小于 $0.991\text{g}/\text{cm}^3$
36. 根据表 6-1 的数据,对于线型聚乙烯,结晶度(质量分数)为 78.6%或 78.1%;对于支化聚乙烯,结晶度为 45.8%或 44.5%

37. $0.972\text{g}/\text{cm}^3$
38. $0.936\text{g}/\text{cm}^3$
40. 带热台的偏光显微镜或 DSC
41. 从表 7-2 查得聚甲醛的熔点为 453K, 计算得最佳结晶温度为 362~385K
43. (3)>(1)>(5)>(2)>(4)>(6)
44. 后者高
45. (1)>(3)>(2)>(4), 从 ΔS 考虑
46. 聚酰胺>聚氨酯
47. 1.4K
50. 牵伸使分子链单轴取向大幅度提高强度; 热定型使部分链段解取向获得弹性
51. $f=0.62$
53. 主链型和侧链型

第 7 章

1. (4), (5), (6)
3. (1) 从聚四氟乙烯的低 δ 和高熔点考虑; (2) 查硝酸纤维素(DS = 2)、乙醇和乙醚的 δ , 通过加和性求得混合溶剂的最佳组成比为 $\varphi_{\text{乙醇}} : \varphi_{\text{乙醚}} = 1.12 : 1$
5. 从三维溶度参数的极性力分量不同考虑
6. 考虑极性力分量的变化
7. 考虑极性力分量随 n 的变化
8. 二甲苯。原因从沸点出发考虑
10. $0.086\text{J}/\text{K}, 9.42\text{J}, -15.78\text{J}$
12. θ 状态, 0, 0.5
14. (1) 3.16×10^4 ; (2) 两个链端均为羧基
16. (1) 端基分析法, 气相渗透法; (2) 光散射法, GPC 法
17. (1) M_n ; (2) A_2 ; (3) θ 溶剂
18. θ 状态下, $A_2=0, \frac{\pi}{c} = RT \frac{1}{M}, \bar{M}_n = 7.5 \times 10^5$
19. 7.3×10^4
20. $a=0.72, K=1.26 \times 10^{-5}$
22. $\pi=29.77\text{kg}/\text{m}^2$; 光散射法测得的是 \bar{M}_w , 总是大于 \bar{M}_n ; 良溶剂比 θ 溶剂的测定结果偏高, 即差别变小
24. $\bar{M}_n=4.48 \times 10^4, \bar{M}_w=5.78 \times 10^4, d=1.29$
25. $\bar{M}_n=8.22 \times 10^4, \bar{M}_w=10.80 \times 10^4, d=1.31$
26. 校准曲线方程为 $\lg \bar{M}_w = 9.2 - 0.022V_e$
30. T_g, T_d, T_m
31. 一样高
32. 不对。从聚乙烯仍然存在部分非晶考虑
33. 聚乙炔 > 聚丙烯腈 > 聚丙烯 > 聚乙烯 > 聚异丁烯
34. 聚氯丁二烯(-40°C) > 聚异戊二烯(-73°C) > 聚丁二烯(-85°C)
36. (a) 塑料; (b) 纤维; (c) 橡胶
38. 从相对分子质量对 T_g 的影响主要是链端的影响考虑
39. 从直线斜率得 $K=1.706 \times 10^5 (\text{g} \cdot ^\circ\text{C})/\text{mol}$, 从截距得 $T_g(\infty)=99.86^\circ\text{C}$
40. 因为 T_f 与相对分子质量有关, 随相对分子质量增加, T_f 持续增加; 而高分子的相对分子质量存在多分散性, 使 T_f 没有明晰的转折, 往往是一个较宽的软化区域

42. 收缩。原因用热力学解释
43. 472K
44. 重均相对分子质量必须减少 18%
46. (1)
47. (1)
49. (a) 尼龙;(b) 聚苯乙烯;(c) 天然橡胶
50. 纵向的强度和模量高于横向,断裂伸长率则低于横向
52. (1) 1×10^{26} 个网链/ m^3 ; (2) $E=4.14 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, $G=1.24 \times 10^6 \text{ N/m}^2$
53. 3.4×10^7
57. 交联通过溶解性、热性质等判断;结晶度通过密度法、X 射线衍射、DSC 等判断
58. (1) 58.7min; (2) 53.8min
59. 1.203
60. 用内耗解释
61. 选(2)号材料,因其 τ 值与货车车轮对桥梁支点的作用时间具有相同的数量级
62. 156°C
64. 用极性解释
65. 从静电的角度解释

第 8 章

2. (4),(5),(6),(7)
3. 构象
4. 低密度聚乙烯
6. 因为具有很好的综合性能
7. 燃烧实验
11. 4 型树脂
13. 以 PMMA、PC 和 PS 为例
14. (2) 1 为丁腈橡胶,2 为丁苯橡胶;(3) 丙烯腈使其有良好的表面硬度和抗化学性,丁二烯使其有韧性和耐低温性能,苯乙烯则赋予其良好的加工性和着色性
15. 线型酚醛树脂、甲阶酚醛树脂和乙阶酚醛树脂
17. 硬度和力学强度大,耐热性较高,吸水率很低
20. 聚氨酯和聚苯乙烯;聚氨酯泡沫质轻,具有保温、绝热、隔音、防震等功能
22. 以聚四氟乙烯、聚甲醛和尼龙为例说明
24. 从 F 的电负性、C—F 键的键能和氟原子的体积出发讨论
26. 天然橡胶和合成异戊二烯橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚氨酯橡胶和硅橡胶等
28. 因为结晶
29. (2)
30. 因为极性
31. 聚氯乙烯弹性最差,氯丁橡胶弹性最好
32. 是热塑性弹性体
36. 尼龙纤维、聚酯纤维、聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇缩甲醛纤维、聚丙烯纤维等
39. 合成橡胶的相对分子质量较高,模量较低,内聚能较低。相反,合成纤维的相对分子质量较低,模量较高,内聚能较高。塑料的三种性质均居中。合成橡胶分子结构为柔性链,主链上大多带有孤立双键。合成纤维一般具有强极性基团或能形成氢键,分子间作用力很强,易结晶

第9章

10. 旋转成型
11. 从 T_m 和 T_g 的特性解释
12. 考虑注射成型的冷却速度快于模塑成型
13. 皮层有结晶产生,但结晶较小,只能看到有双折射。制品内部出现球晶,越往芯部冷却速度越慢,球晶越大。降低模具温度,皮层变厚
14. 考虑结晶能力和结晶速度,以及皮层与芯层受剪切的差别

Images have been losslessly embedded. Information about the original file can be found in PDF attachments. Some stats (more in the PDF attachments):

```
{
  "filename": "6auY5YiG5a2Q56eR5a2m566A5piO5pWZ56iLLuesrDLniYhfMTM0ODMyNzgudXZ6",
  "filename_decoded": "\u9ad8\u5206\u5b50\u79d1\u5b66\u7b80\u660e\u6559\u7a0b\u7b2c2\u7248_13483278.uvz",
  "filesize": 81339967,
  "md5": "af5b92e3407bba5c224a7f68e003788f",
  "header_md5": "7d7e9b69bae0ba17f2c47b7b1e85a598",
  "sha1": "2c80d0ba4785932f169a5ebc8a2cd054271f4080",
  "sha256": "af956afd131f6c40156367a04a0248eec659246afb4592c860f0eee15b37a9f8",
  "crc32": 3980583900,
  "zip_password": "",
  "uncompressed_size": 94394059,
  "pdg_dir_name": "\u2555\u2580\u2556\u2553\u256b\u2559\u2510\u255e\u2564\u00ba\u255d\u2265\u251c\u2248\u255c\u2560\u2502\u2560.\u2561\u250c2\u2591\u00b5_13483278",
  "pdg_main_pages_found": 390,
  "pdg_main_pages_max": 390,
  "total_pages": 402,
  "total_pixels": 2497642080,
  "pdf_generation_missing_pages": false
}
```