

《高分子化学》

图书基本信息

书名：《高分子化学》

13位ISBN编号：9787301216651

10位ISBN编号：7301216653

出版时间：2013-1

出版社：北京大学出版社

作者：西久保忠臣

页数：243

版权说明：本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介以及在线试读，请支持正版图书。

更多资源请访问：www.tushu000.com

《高分子化学》

内容概要

《高分子化学》由西久保忠臣先生组织日本各相关领域权威学者集体编写而成。全书全面系统地介绍了高分子化学的历史和发展，分析讨论了各种聚合反应的基本原理，较全面地描述了一系列在一些领域中已得到工业或中试规模应用的研究实例以及存在的问题，并且说明了如何使用高分子合成化学的各类可控聚合方法及其组合来制备功能高分子材料及特种高性能高分子材料。《高分子化学》既在基础理论方面作了较深入的论述，又总结了许多实践方面的经验；既突出了世界各国积极开发研究的可控合成方法，又反映了近年来高分子合成化学的最新科技成果和未来发展动态。在理论和实践、继承和创新等方面做得较好。

《高分子化学》

书籍目录

绪论 高分子化学基础0.1 高分子化学的历史和发展0.2 高分子化学及其工业现状0.2.1 高分子工业现状0.2.2 高分子工业发展史0.3 高分子材料将来的研究课题第1章 高分子材料基础1.1 什么是高分子1.2 高分子的特征1.2.1 分子量和物理性质1.2.2 分子链的形态1.3 高分子的分类1.3.1 根据合成方式分类1.3.2 根据分子链的形态分类1.3.3 根据组成分类1.3.4 无机高分子1.4 高分子的化学结构1.4.1 一级结构1.4.2 二级结构1.5 聚合反应与分子量1.5.1 合成高分子的过程1.5.2 链式聚合反应1.5.3 逐步聚合反应1.5.4 链式聚合反应、逐步聚合反应、活性聚合的分子量和单体转化率1.5.5 平均分子量和分子量分布1.5.6 分子量测定法习题第2章 高分子的物理性质2.1 热性质2.1.1 熔融和结晶2.1.2 玻璃化转变2.2 力学性质2.2.1 应力和应变2.2.2 弹性模量和柔顺度2.2.3 粘度2.2.4 粘弹性2.2.5 屈服和断裂2.3 溶液性质2.3.1 溶液中的高分子链2.3.2 稀溶液与半稀溶液2.3.3 理想链2.3.4 特性粘度2.4 电性质2.4.1 电介质2.4.2 导电高分子2.5 光学性质2.5.1 折射率2.5.2 透明性2.5.3 双折射性习题第3章 缩聚反应合成高分子3.1 缩聚反应的特征3.1.1 缩聚反应3.1.2 缩聚反应生成的高分子的分子量3.2 直链高分子、超支化高分子、交联高分子3.3 不同类型的缩聚反应3.4 聚酰胺的合成3.4.1 熔融缩聚法3.4.2 溶液缩聚法3.4.3 界面缩聚法3.4.4 活性酯化法3.4.5 直接缩聚法3.5 聚酯的合成3.5.1 酯交换法3.5.2 活性酯化法3.5.3 直接聚合法3.5.4 使用卤代烷的方法3.6 聚碳酸酯的合成3.6.1 界面缩聚法3.6.2 酯交换法3.7 聚醚、聚醚酮、聚醚砜、聚硫醚(工程塑料)的合成3.7.1 氧化偶合反应3.7.2 芳香族亲核取代反应3.8 聚酰亚胺、聚苯并噻唑(特种工程塑料)的合成.....第4章 加成反应合成高分子第5章 加成缩合反应合成高分子第6章 乙烯基类单体聚合第7章 自由基聚合第8章 自由基共聚合第9章 阳离子聚合第10章 阴离子聚合第11章 开环聚合第12章 合成无机高分子第13章 聚合反应的精密控制第14章 高分子反应第15章 功能高分子参考答案

《高分子化学》

精彩短评

- 1、在 高分子这门没趣也没用的课里真算是一本好书，化院任选课可别瞎选，兴许还不如高分子呢
- 2、我就不吐槽那个所谓的《高分子化学》（增强版）了，还是这本好读

章节试读

1、《高分子化学》的笔记-第152页

为什么说水是真正的引发剂？因为这种引发还是要靠质子。而Lewis酸必须有水才能有质子。开环聚合一般分为阳离子、阴离子、自由基和metastasis

图一：环张力

图二：环状化合物的开环聚合性

图三：内酯类化合物的开环聚合（lactone）

参考自由基理论：ceiling temperature; backbiting reaction

必须掌握：开环聚合的阳离子机理和阴离子机理。其中尼龙-6的生成反应需要一步质子转移。时刻牢记酰胺氢的酸性大于氨基氢的酸性。

图四：上述机理（尼龙-6的阴离子开环聚合）

图五：为什么酸酐和环氧能够交替共聚，主要是反应速率和平衡（逆反应）的综合作用。

相比起来，自由基聚合不会受到水分的影响，并且使用有机物作为引发剂，残留的金属盐比较少。

自由基开环聚合，有外-亚甲基型和乙烯型两种主要模式。

图六：自由基开环聚合两种东西的实例

图七：利用环辛四烯的metastasis做分子量可控的聚乙炔

PEG PPG silicone:硅油 聚降冰片烯：开环易位聚合

图八：活化单体机理和活化链末端机理

图九：开环异构化聚合的三个例子（必会）

2、《高分子化学》的笔记-第132页

活性中心为阴离子，增长链末端存在对阳离子。由于阴离子之间的静电排斥，不会发生不可逆双基终止，是真正的活性聚合。甚至说阴离子聚合就不容易终止（也不易消除H负而生成烯烃）。所以阴离子聚合的分子量都很高。

阴离子聚合要在惰性环境下完成，溶剂对于反应有着很大的影响。

有三类阴离子聚合的单体。

A类：可以阴离子，可以自由基。共轭烯类单体，对于阴离子发生共振稳定化作用。其阴离子反应活性低，需要使用高反应活性的阴离子聚合引发剂。

B类：可以阴离子，可以自由基。主要是含有一个拉电子基团的烯类单体。例如MMA

C类：强拉电子单体，只能阴离子聚合。水和弱碱甚至就可以进行引发。

正因此，A类单体末端的亲核性很高，可以继续和BC类单体反应生成嵌段共聚物，真正的活性聚合。ABC混合时多个单体不可以形成无规共聚物，这一点不同于自由基聚合。

另外，环状单体可以通过开环进行自由基聚合，由于其含有杂原子，一般活性很高，高于烯类单体。

阴离子聚合的引发剂：

I类：Na RLi 萘钠 氨基钠 等等非常强的碱，可以引发ABC三种单体

II类：格氏试剂、醇钠和radical anion: 如下图

III类：简单的Lewis碱，吡啶、叔胺、水等等

另外即便一样的anion，counterion不一样其反应性也不一样。

使用的溶剂：

碱性、对于引发剂和链活性中心稳定。

THF DMF NMP（N-甲基吡咯烷酮）己烷、环己烷、苯、甲苯、乙醚、乙二醇二甲醚、TMEDA

含卤的溶剂不能使用。

溶剂效应非常显著：

极性溶剂反应速度快；极性溶剂：间同/非极性：全同；极性1,2加成；非极性1,4加成。

《高分子化学》

严格无水无氧、惰性气体。

链引发反应分为两种：

1. 加成引发，含有引发剂。 2. 自由基阴离子偶合引发，没有引发剂，对称双向增长。

不宜使用活性过强的引发剂。离子对对于反应活性存在影响。

阴离子聚合：back-biting reaction，形成大环低聚物。

终止反应：加入酸或者亲电试剂，羰基化合物、环氧、水、酸、卤代物。

living polymer 末端功能化反应 大分子单体 用于形成梳状聚合物

配位聚合一般即为配位阴离子聚合，是以过渡金属作为催化剂的聚合反应。

丙烯由于链转移的问题只能配位聚合。定向聚合：立体专一性：全同立构聚丙烯，选择性1,2-加成，而不是2,1-加成。不同的配体可以做出不同的立体活性。HDPE的合成。502胶水的原理，alpha-氰基丙烯酸酯，由于阴离子活性极高，少量水即可引发反应。

3、《高分子化学》的笔记-第49页

逐步聚合反应主要有三种：缩聚、聚加成和加成缩合反应。

公式：聚合度，反应程度（反应前物质的量比反应后物质的量），聚合度等于 $1/(1-P)$ ，聚合度要大于100，必须大于99%的反应度。所以逐步聚合中获得高分子量大分子难度很大，也必须准确称量单体。

缩聚反应一般的特点就是要脱除小分子，合成method（聚酰胺）包括熔融缩聚法，溶液缩聚法，界面缩聚法，通常使用由先到后。不能用熔融的用溶液，不能用溶液的用界面。界面聚合中，将膜缓慢拉起，成为纤维状高分子。（如图）Kevlar就是这样做出来的。另外一种常见的方法就是使用活化酯成酰胺。

聚酯的合成：酯交换、活化酯、直接聚合、使用卤代烷

聚碳酸酯的合成：界面法（光气），酯交换法（现在的主流方法）

氧化偶合反应：2,5-二羟基苯酚合成聚芳醚； SN_2-Ar 反应聚苯硫醚等

聚酰亚胺的合成：均苯四甲酸二酐和对二氨基联苯醚加热反应合成聚酰亚胺。聚酰亚胺的聚苯并噁唑是特种工程塑料，耐热性能十分优异。聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑——对苯二甲酸或其酯，与四取代的苯二胺（另两个为氨基、羟基或巯基）发生缩聚反应。

聚加成反应不同于缩聚反应的地方是不会释放出小分子产物。聚加成反应大致有下面这些种类：

聚氨酯（二异氰酸酯和二醇），聚脲（二异氰酸酯和二胺），聚酰亚胺（另一种方法，用双马来酰亚胺和二胺或二硫醇的加成反应），聚酰胺（双噁唑啉和二硫醇或二酸的开环聚合反应），双环氧化合物（两种机理进行反应，如图），双氧杂环丁烷，自由基聚加成（期中考试，硫醚的那个题，还可以用二硫醚和二烯，硫醚的链转移常数极大）

如图可以参考拓扑化学聚合和人名聚合反应。

加成缩合反应：包括酚醛树脂的合成；尿素和甲醛反应合成氨基树脂——网络状的热固性结构

酚醛树脂的合成步骤：酸碱性催化剂---羟甲基取代的苯酚---加入六次甲基四胺进行交联固化反应。如图是噁唑的聚合反应。脲醛树脂的合成：尿素和甲醛--办公大楼中毒气的罪魁祸首。三聚氰胺树脂和交联密度。

如图为环氧树脂的合成反应和固化反应。

4、《高分子化学》的笔记-第120页

离子型聚合一般都可以低温下引发。阳离子不同于阴离子，可能会发生链转移，也可能发生异构化，低温下比较可行。

阳离子聚合发生单分子终止反应。阴离子聚合是真正的活性聚合，不发生终止反应。碱性物质会导致阻聚。热阳离子引发剂，latent thermal initiator可以使得单体和聚合反应均匀分散，用于固化材料。or latent photo initiator

《高分子化学》

使用的重要手段。利用Boc保护反复上氨基酸。

高分子的主链重排反应：1. 酚酯的Fries重排反应。2. PET的回收分解，依次加入乙二醇、甲醇，再水解得到对苯二酸。环氧化物对于聚碳酸酯的插入反应。

根据光的强度改变其溶解性的感光树脂称为光刻胶。可以显影，可以光交联——photo-cross-linking, 具有链状结构的高分子一般可溶，一旦光照，发生反应而变成不溶物。有正型和负型两种。charge transfer complex; dopant; semiconductor

导电高分子：PPV (polyphenylene vinylene) ；聚乙炔；共轭杂环

高分子络合物催化剂：增强它的氧化还原活性；immobilized enzyme

羧甲基纤维素钠，典型的一种功能高分子。非对称非多孔膜用于reverse osmosis。药物输送、定点给药和药物缓释：高分子载体

《高分子化学》

版权说明

本站所提供下载的PDF图书仅提供预览和简介，请支持正版图书。

更多资源请访问：www.tushu000.com