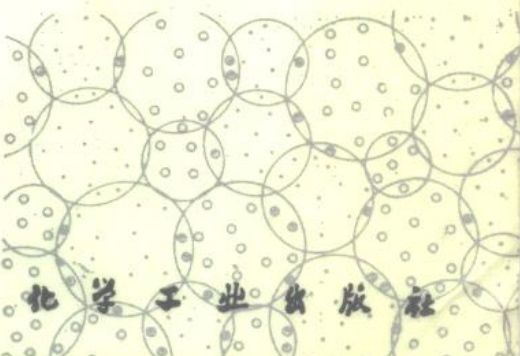
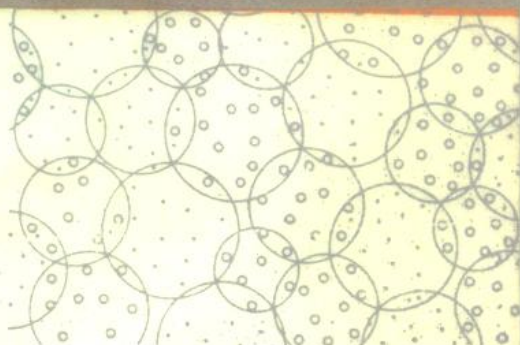
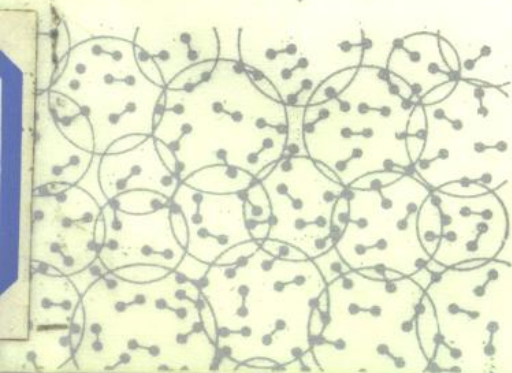
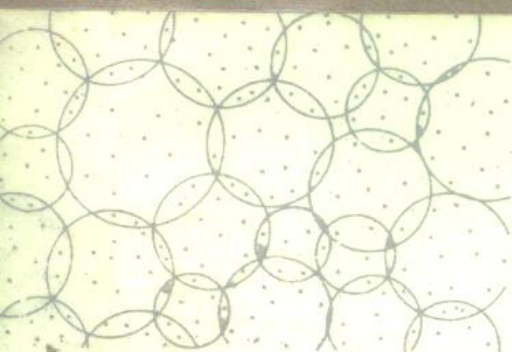


GRUNDRISS DER
MAKROMOLEKULAREN CHEMIE

高分子化学基础

(上册)

[联邦德国] B. 沃尔默特 著



化学工业出版社



高分子化学基础

(上册)

〔联邦德国〕B. 沃尔默特 著

黄家贤 等译



化学工业出版社

内 容 提 要

本书译自联邦德国Bruno Vollmert 编著的“Grundriss der Makromolekularen Chemie”, E.Vollmert-Verlag·Karlsruhe出版的第六版(1982)。中译本分上、中、下三册出版。

本书为上册,是高分子化学部分。着重论述了高分子的结构原理,自由基聚合,离子型聚合,逐步加聚和缩聚。通过反应机理和反应动力学的讨论对高分子的形成过程详尽地进行了理论上的阐述。介绍了各种有关合成高分子的实施方案和高分子不同品种的特性。总结归纳了各种形成高分子反应之间的关系和变化的内在过程。还介绍了生物高分子和功能高分子方面的新内容以及共混和高分子合金材料。

本书可供从事合成材料生产和科研人员阅读,也可供大专院校高分子专业师生及研究生参考。

本书第2.3节由唐慰慈翻译,其余部分由黄家贤翻译。

Bruno Vollmert
Grundriss der Makromolekularen Chemie
6. Auflage
E.Vollmert-Verlag·Karlsruhe 1982
高分子化学基础
(上册)
黄家贤 等译

责任编辑:侯奎荣

封面设计:许立

化学工业出版社 出版

北京和平里七区十六号楼

一二〇二工厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168^{1/2}$ 印张 $14^{1/2}$ 字数380千字印数1—4,570

1986年11月北京第1版1986年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3691定价3.85元

2016/18

中译本出版说明

本书译自联邦德国著名的高分子化学家Bruno Vollmert(布鲁诺·沃尔默特)教授编著的“Grundriss der Makromolekularen Chemie”, E. Vollmert-Verlag · Karlsruhe出版的第六版(1982年)。此书1973年第三版英文版已由我社于1980年翻译出版(《聚合物化学》上、下册)。出版后深受广大读者欢迎,对我国高分子领域里的科研、生产、教学起了一定的促进作用。

原文版为五个分册。译本根据原书篇幅和内容,分为上、中、下三个分册出版。上册包括原版书的I、II两册,为高分子化学部分;中册包括原版书的III、IV两册,为高分子物理化学及高分子物理部分;下册是原版书的第V册,为全书的参考文献、公式符号说明、聚合物材料商品名称、索引等。

新版本较以前的几个版本更为详细地论述了高分子合成的聚合反应机理和反应动力学。鉴于新型高分子化合物品种的不断出现,作者在多元共聚、共混、配位聚合物的三组分分析、拓扑化学聚合、环烯类的转位聚合、星型聚合物、控制缩聚反应程度等方面都作了恰当的论述和补充。与此同时作者从第三版至第六版还逐渐增加了生物高分子方面的内容。本版还把近几年发展起来的人工合成环型聚合物的分子尺寸和形态结构方面的理论作了简要的介绍。并反映了八十年代初期最新成果的有关资料。本书与其它高分子著作相比在分子线团理论方面具有独到之处,是一部较有参考价值的著作。

本书在翻译出版过程中得到了B. 沃尔默特教授的大力协助和支持,还为中文版撰写了前言。藉本书出版之际,我们谨向B. 沃尔默特教授表示衷心感谢。

译者序

本书译自联邦德国著名高分子化学家B.沃象默特(B.Vollmert)教授于1962年编著、1982年经第六次全面修改补充出版的《高分子化学基础》一书。第六版之前的各种版本曾为联邦德国各大学以标准教科书的形式所采用。

由于这部著作内容广泛,选材兼有新颖和具有连续性的特点,加之作者丰富的工业实践、科学研究和教学方面的丰硕成果以及从高分子学发展的方向出发对近代高分子学在理论上的系统性的阐述,使得这部长篇著作确实反映了当代高分子学的水平和基本轮廓。作为施陶丁格(H.Staudinger)的学生,作者不遗余力地把施陶丁格对高分子化学的贡献摆到了全书突出的位置。作者以大量的实例,通过比喻的方式对高分子化学中较为难于理解的问题和数学推导进行了深入浅出的形象化解释。书中层次安排合理,论点明确、概念清楚。每一段落、每一图表和每一实例的编排都是为着启发读者对讲述的内容产生兴趣,以便正确地理解和掌握每一章节的内容和特点。又由于书中搜集了反映高分子领域截止到1981年的最新成果以及大量的实例、图表和数量浩繁的参考文献、手册、参考书和教科书,因此,这部著作对于高等学校的师生和从事高分子科研和工程技术的科技人员都是一部值得常备的参考书。

本书的第二、三、四版曾分别被译成英、捷、匈、中(中文版系由第三版的英文版转译)四种文字出版,可见这部著作在国际高分子界影响之广泛程度了。这次的中译版本由黄家贤(作者的学生)同志根据《高分子化学基础》1982年最新德文原版(即经作者彻底修改补充的第六版)直接译出,全书共分上、中、下三册。

上册为高分子化学部分。论述高分子的结构原理，自由基聚合，离子型聚合，逐步加聚和缩聚。通过反应机理和反应动力学对高分子的形成过程详尽地进行了理论上的阐述。介绍了各种有关合成高分子的实施方法和高分子不同品种的特性。总结归纳了各种形成高分子反应之间的关系和变化的内在过程。还向读者简介了生物高分子和功能高分子方面的新内容以及共混和高分子合金材料。

中册为高分子物理化学及高分子物理部分。讨论了包括高分子稀溶液和浓溶液中自由高分子线团的尺寸和形态等方面的内容。详细地介绍了研究高分子溶液理论和物理性能的各种物理化学方法。引进了作者本人及其助手和有关高分子化学家最新提出的环型高分子线团的行为及其与线型高分子线团的关系。在分子的聚集态一章中主要讨论凝胶态、交联网络以及高分子的力学行为，玻璃态，结晶行为，高分子处于粘弹态时的粘弹性、松弛作用和形变等特征以及高分子结构与性能的关系，还介绍了作者本人及其助手和有关学者提出的高分子线团的胞子结构，最后介绍高分子合金和复合材料方面的性能测试内容。

下册收集了全部编有页码的，在有关章节中引用的文献资料，教科书、参考书和手册，集中了全书中出现的有关数学关系式，收集了包括塑料、橡胶和合成纤维在内的三大合成材料中的重要商品特性，用途等，最后是全书索引。

本书可供从事合成材料生产及科研人员阅读，可作为高分子专业的学生、研究生的教科书或教师的教学参考书。

中文版前言

学而不思则罔，
思而不学则殆。

孔子

如果整个人类都讲一种语言，那么就不需要翻译工作了，这样事情就会好办得多。然而世界上所有的人都喜爱自己民族的语言，在世界的整个民族之林中，每一个民族都有其最为美好的特点，因此，试图推行诸如世界语或英语的尝试至今未见成效。恰恰相反，先辈西方学者之间的那种语言上的统一至今早已消失。笛卡儿(Descartes)、哥白尼(Kopernikus)、牛顿(Newton)、莱布尼兹(Leibniz)、尤拉(V. Euler)、高斯(Gauss)以及他们的各自同时代的其它国家的学者们之间，未曾有过什么相互不理解的现象，因为那时的科学论文全都是用拉丁文公开发表的。但是，这种世界性的科学语言的拉丁化却没有成功地延续下来。欧洲学者采用拉丁语作为彼此之间联系的纽带也很快地被自动放弃了。不只是语言未能被统一起来，就是科学本身也被分化成为许多专门的领域：哲学、医学、物理学、化学、生物学。就这些知识领域而言，它们又被区分为更细的学科，这样，只是化学这一门学科就有无机化学、物理化学、有机化学、生物化学、工业化学和分子化学之分。知识范围正在以几何级数的方式增长着。这就迫使人们不得不走向专业化的道路，因此，一个人在科学领域中很可能存在着不理解他人的危险性。

十分幸运的是，自然界赋予我们的统一的基本规律却有着它们的内在联系性：即自然法则以及组成我们这个星球和生物体物质的内在联系。不论是在中国、欧洲、非洲和美洲，都是如此。

最初的高分子材料均来自自然界。自施陶丁格(Hermann Stalidinger)教授发现了这类材料的分子结构原理以来，人们已

经可能卓有成效地和系统地研究人工合成高分子材料。然而，正如下表所示，由天然界直接为我们提供技术上应用和生活上食用的高分子化合物的量却是人工合成高分子材料的七十倍。每一年中约有三分之二的天然产物，即约有二十亿吨左右被直接地加工成为各种材料(木材、纸张、橡胶)。从化学的观点看，人类在每年消耗掉的天然产物中，除百分之一点五为蛋白质外，大约有三分之二属于多糖类，这其中的大约百分之三(每年约有一亿吨)为木质素和半纤维素，它们是粘胶纤维工业和造纸工业中被烧掉或被排放到河流中去的废物。仅此量已经相当于每年世界人工合成高聚物总量的两倍。

高分子材料的世界年消耗量

世界天然产物年产量 百万吨		世界塑料年产量 百万吨	
木材	2000	聚烯烃类	12
50%纤维素		聚乙烯	
25%半纤维素		聚丙烯	
25%木质素		聚氯乙烯(PVC)	8
谷物	1200	热固性塑料	8
70%淀粉		酚醛树脂	
9%蛋白质		三聚氰氨甲醛树脂	
粘胶纤维	100	环氧树脂	
(纯纤维素)		聚酯树脂	
豆饼	50	聚苯乙烯	6
45%蛋白质		合成纤维	7
干肉	20	合成橡胶	6
75%蛋白质		其它聚合物	4
			51
1975年肉消耗量	80		
棉花	13		
(纯纤维素)			
天然橡胶	5		
毛(蛋白质)	1.5		
丝(蛋白质)	0.05		
	3469.55(约为34亿吨/年)		
对照			
世界石油产量	25亿吨/年		
世界石油贮量	约800亿吨		
世界木材贮量	约10000亿吨		

上述天然聚合物材料和合成聚合物材料共同的结构原理是它们都具有长链结构：诸如异戊二烯、丁二烯、氯乙烯、乙烯、丙烯、葡萄糖或氨基酸之类的小分子，可以有上千个共价键将其结合成为一个长链的高分子，它们在处于溶解状态时称之为凝胶微粒或统计线团，即高分子溶液具有胶体分散液的特征。

作为合成高聚物原材料（热塑性塑料、热固性塑料，合成橡胶，合成纤维，泡沫塑料、涂料和粘合剂）的分子也可以由存在于自然界中的纤维素或蛋白质等高分子来承担，只是它们的分子结构并不是很明确而已。最近发展起来的意义越来越大的遗传工程(genetic engeneering)一直在力图绕开用氨基酸合成蛋白质链，但却是通过相当于蛋白质的基因(脱氧核糖核酸，即PNA)来合成氨基酸序列完全明确的胰岛素和干扰素，然后借助少许附加的染色体(plasmiden)将其引进有生命的细菌体中，试图由菌体去完成我们希望得到的蛋白质。

脱氧核糖核酸(DNA)是当今最引人注目和生物学上最有意义的高分子，它的合成，在有生命的细胞中属于DNA序列复制合成(半保留复制)，本书上册对此进行了较为详尽的介绍。毛泽东特别强调在科学面前应当具有诚实和谦逊的态度。要做到诚实和谦逊，就必须正视和承认，我们对于自然界中存在的高分子及其在生命细胞中的作用是了解得太少了，虽然有关这方面的材料并不算少，然而我们还不能充分地了解到它们是如何形成的。至于通过细胞分裂过程中出现的高分子的聚集会产生生命的情况，我们知道得还要更为少些。我们应当把老子的“知不知上”(《老子》71章)和孔子的“知之为之知之，不知为不知，是知也”(《论语》第Ⅰ册，17条)的见解当做我们研究大自然时始终陪伴着我们的谦逊的忠告。正是这一点才使得我们在许多持有偏见的阻碍科学发展的假说中能够比较正确地认识自然。

正是这些大师的格言促使了我试图对高分子科学的整个领域不是从它的表面现象去进行解释，而是忠实地对其进行概括的论述。然而我们还应当知道，至目前为止，在天然高分子的成因方

面，我们还没有能够了解得十分清楚。

十分感谢黄家贤博士在本书的翻译过程中付出的巨大努力。在他从事的环型高分子的研究工作中，成功地发现了一种新型的高分子——套环微凝胶，对分子结构的形变性做出了宝贵的贡献。我希望，他的科学严谨性和持之以恒的工作态度对于从事于化学工作的大学生们将有所裨益。我对自己的“高分子化学基础”一书的最新德文版本能够被译成中文这样的古老而具有传统文化的语言感到十分荣幸。

1983年1月1日子卡尔斯鲁厄 B. 沃尔默特

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "B. Wolmer", with a stylized flourish at the end.

前 言

化学是一门研究物质的科学。而高分子化学则是研究天然橡胶、纤维素、蛋白质、核糖核酸(DNA、RNA)等天然产物和合成橡胶、合成纤维、热塑性塑料和热固性塑料等合成高分子的一门科学。有关橡胶、纤维素和聚苯乙烯等聚合物的结构,按照施陶丁格的解释,其溶液中的胶体微粒为线形高分子,围绕着这个问题,在施陶丁格和其他有机化学和胶体化学的代表人物之间展开了足足有二十年的争论。因此,高分子化学的发展经历了一个艰苦的过程。有关溶液中高分子形态的新的讨论则以W. Kuhn 和 H. Mark为代表的线团模型理论占主导地位^[621]。

在分子化学中,主要研究的对象为共价结合的原子所形成的线型结构。以一条项链模型为例,组成高分子的原子链既有可能以无规线团形式存在,也有可能以规则的螺旋形式存在。以此项链为例,分子链与分子的布朗运动有着本质上的区别。犹如在一个给定体积的溶剂中有一滴染料溶液,在无搅动的情况下进行扩散一样,高分子链的链段也会以统计上的某种浮动性方式在其所处的空间中通过扩散而被均匀地分散开。然而这种扩散的特殊性在于各扩散质点就是链上的各个可活动的组分,它们之间是相连接着的,这样一种运动就只能在链的长度所限定的体积之内发生。假如在一块没有围圈起来的牧场中有一群山羊,用一条绳索将这些乱跑的山羊每隔2至3米一个接一个地结串起来。那么一个人即使是用多大的力量来使这些山羊就绪也将不会改变这些动物始终处于无规线团的不规则的队阵之中的局面。

对高分子化合物的系统研究,使高分子化学这个学科的实验方法,它的全新的概念和理论都得到了飞速的发展。因此,为了能够理解各种高分子杂志中发表的文章并跟得上各种高分子学术会议上的报告,具有一定的专业知识是必要的。如果能使大学生

以及职业化学家对我的书得以尽量地理解并产生印象，这便是我最为迫切的希望。同时，我还希望这本书能对高分子化学领域中从事工作的化学家有一定的参考价值。

B. 沃尔默特

目 录

引论	(1)
1. 基本特性	(1)
2. 分子概念的定义	(1)
3. 分子量和分子量的多分散性	(4)
4. 按照分子大小的分类	(5)
5. 无机和有机高分子	(7)
6. 天然与合成高分子	(8)
1. 高分子的结构原理	(10)
1.1 链结构、聚合度	(10)
1.2 共聚物	(26)
1.3 支化与交联高分子	(28)
1.4 一级结构、二级结构和三级结构	(35)
1.5 链结构概述	(37)
2. 高分子的合成与反应	(42)
2.1 通过不饱和烯烃化合物的聚合合成C—C链高分子	(50)
2.1.1 自由基聚合	(58)
2.1.1.1 链引发	(59)
2.1.1.2 链增长	(66)
2.1.1.3 链终止	(70)
阻聚剂	(72)
链转移	(75)
通过溶剂和调聚剂的链转移	(77)
向聚合物的链转移	(79)
多次重合聚合	(82)
自阻聚	(85)
2.1.1.4 自由基聚合动力学	(87)
引发-增长-终止. 稳态	(87)
反应速度常数的测定	(94)

动力学链长和聚合度	(101)
聚合反应的自动加速效应(Norrish-Trommsdorff 效应)	(104)
链转移动力学	(107)
聚合度对温度的依赖性	(109)
2.1.1.5 共聚合	(111)
共聚合反应动力学	(113)
共聚参数(竞聚率)的测定	(117)
有拐点曲线的曲线图	(119)
无恒份曲线图	(125)
限定情况下的共聚方程	(133)
共聚物的结构	(134)
平均序列长度共聚方程的统计推导	(134)
序列长度分布	(138)
共聚物分子间组成的分散性	(145)
r_1 和 r_2 值的理论解释	(147)
e-Q组合	(151)
e-Q图和Hammett方程式	(156)
“模拟”组合	(158)
e-q组合	(159)
共聚参数积 $r_1 \cdot r_2$	(159)
π 延伸理论	(160)
e-Q组合的实际意义	(161)
三种单体的共聚(三元共聚体系)	(161)
共聚操作	(164)
共聚在工业上的意义	(167)
2.1.1.6 嵌段与接枝共聚物	(170)
2.1.1.7 自由基聚合的实施方法	(171)
本体聚合	(171)
溶液聚合	(172)
沉淀聚合	(173)
悬浮聚合(珠状聚合)	(173)
乳液聚合	(175)

乳液聚合的动力学和机理	(178)
2.1.2 离子型聚合	(187)
2.1.2.1 计量聚合(活性聚合)	(188)
计量聚合机理	(188)
计量聚合反应动力学	(195)
α -甲基苯乙烯的聚合平衡	(199)
2.1.2.2 用部分解离的引发剂进行的离子型聚合	(202)
2.1.2.3 氢阴离子转移的阳离子聚合	(206)
2.1.2.4 脱氢阳离子聚合	(207)
2.1.2.5 离子型聚合引发剂的类型	(207)
2.1.2.6 离子型聚合的实施方法	(209)
2.1.3 用络合物引发体系进行的聚合	(211)
2.1.3.1 聚乙烯基化合物的空间结构	(213)
无规立构链的鉴定(三组分分析)	(214)
立体异构的临界结构	(218)
2.1.3.2 络合引发的聚合机理	(221)
Patat-Sinn机理	(222)
用可溶性 Ti-Al 络合物引发乙烯聚合	(224)
转位聚合	(230)
Phillips 催化剂	(231)
2.1.3.3 金属络合物引发聚合的实施方法	(231)
2.1.4 C—C 链聚合物的其它合成方法	(232)
2.1.4.1 酚醛树脂	(232)
2.1.4.2 聚对二甲基苯撑(Parylene)	(235)
2.1.4.3 聚甲撑	(236)
2.1.4.4 其它反应	(236)
2.2 杂原子链聚合物的合成	(237)
2.2.1 缩聚和逐步加聚	(241)
2.2.1.1 平衡缩聚	(241)
线型聚酯和聚酰胺	(241)
支化、交联、环化	(245)
水对分子大小的影响	(247)
一种反应组分过量对缩聚的影响	(249)

$\bar{P}_n = f(p, q)$	(251)
平衡常数对分子量的影响	(253)
缩聚中水的平衡浓度	(258)
C_{H_2O} 与 (H_2O) 关系式的推导	(259)
2.2.1.2 其它缩聚反应	(261)
多聚甲醛	(261)
脲醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂	(262)
聚碳酸酯	(265)
聚苯并咪唑	(266)
聚酰亚胺	(267)
聚苯并咪唑吡咯酮(吡龙)	(269)
聚苯撑醚和聚砜	(270)
聚磺酸酰胺	(272)
聚乙内酰脲和聚苯并噁嗪二酮	(273)
聚乙烯硫化物(聚硫橡胶)	(274)
聚硅酮、聚硅酸、硅酸盐玻璃	(274)
聚磷氰酸二酯	(277)
2.2.1.3 缩聚反应的实施方法	(277)
熔融缩聚	(278)
溶液缩聚	(278)
界面缩聚	(278)
固相缩聚	(279)
2.2.1.4 逐步加聚	(281)
异氰酸酯	(281)
环氧化合物	(285)
2.2.1.5 蛋白质的逐步调节合成	(287)
合成胰岛素	(287)
Merrifield 合成法	(289)
脱氧核糖核酸(DNA)的逐步合成	(291)
2.2.2 由杂环化合物形成的聚合物——聚甲醛	(293)
2.2.2.1 内酰胺的水催化聚合	(293)
2.2.2.2 内酰胺和内酯的阴离子聚合	(295)
2.2.2.3 <i>N</i> -羧基氨基酸酐的聚合	(299)

2.2.2.4 单异氰酸酯的聚合	(306)
2.2.2.5 环醚类的聚合	(306)
2.2.2.6 聚甲醛(聚氧化次甲基, POM)	(302)
阴离子聚合	(302)
阳离子聚合	(305)
2.2.3 固相聚合	(306)
局部化学聚合	(307)
带长侧链基团的乙烯基化合物的聚合	(309)
在作为寄生格子的尿素晶体中的聚合	(310)
2.3 酶催化聚合	(310)
2.3.1 多糖的合成	(314)
2.3.2 天然橡胶的生物合成	(316)
2.3.3 核酸和蛋白质的酶催化合成	(316)
DNA的结构	(316)
DNA的合成(半保留复制)	(320)
通过Kornberg合成分析相邻碱基出现的频率	(323)
Meselson实验和 Stahl实验	(325)
复制DNA的图象	(327)
作为遗传信息传递体(载体)的DNA	(329)
遗传密码	(332)
2.3.4 酶催化蛋白质合成和密码译解	(335)
转移RNA	(335)
信使RNA	(338)
核糖体	(340)
蛋白质的合成过程	(341)
密码解析	(344)
2.3.5 半保留DNA复制的热力学和机制	(346)
2.3.6 DNA和它们的外壳	(355)
2.4 接枝共聚物和嵌段共聚物	(360)
2.4.1 接枝共聚物的结构	(360)
2.4.2 接枝共聚物的合成方法	(363)
2.4.2.1 单体(B)在聚合物链(A)上的增长	(363)
链转移	(363)