

GRUNDRISS DER
MAKROMOLEKULAREN CHEMIE

高分子化学基础

(中册)

[联邦德国] B. 沃尔默特 著

化学工业出版社

1000 Å

063
2.2

高分子化学基础

(中 册)

〔联邦德国〕B.沃尔默特 著

黄家贤 译



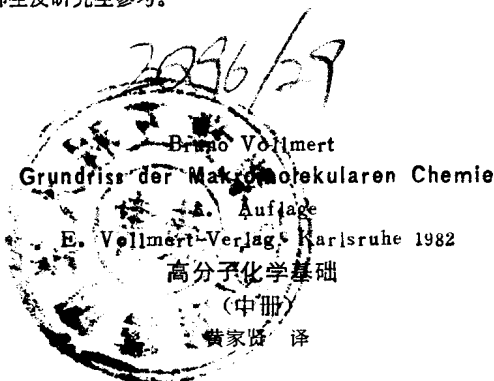
化学工业出版社

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。

本书为中册,是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。在高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及复合材料方面的性能测试内容。

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。



责任编辑:侯宝荣

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 $12^{5/8}$ 字数 330千字 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 15063·3716 定价 3.35元

目 录

3. 自由高分子的特性	(1)
3.1 分子量	(1)
3.1.1 高分子的功能基转化	(1)
3.1.2 分子量测定	(5)
3.1.2.1 端基测定法	(6)
3.1.2.2 渗透压法	(9)
渗透压分子量测定法的局限性	(11)
测量仪器	(14)
3.1.2.3 光散射分子量测定法	(16)
小于 $\lambda/20$ 的微粒直径	(16)
大于 $\lambda/20$ 的微粒直径	(18)
测量技术	(23)
聚电解质 (由A. Horvath编写)	(26)
共聚物 (由A. Horvath编写)	(28)
3.1.2.4 通过沉降法和扩散法测定分子量	(30)
基本原理	(30)
V 、 S_0 和 D_0 的测量	(35)
通过扩散和沉降测定第二维利系数 B	(43)
沉降平衡法测定分子量	(43)
Archibald法	(44)
设备	(44)
超速离心机的意义	(45)
密度梯度中的沉降	(46)
溶剂和线团密度的影响	(47)
3.1.2.5 粘度法测定分子量	(48)
基本原理	(48)
$(\eta)-M$ -校正曲线	(53)

粘度测量	(55)
η_{sp}/c 值与浓度的关系	(56)
应用范围	(59)
测量仪器	(61)
3.1.3 分子量分布	(63)
3.1.3.1 分布曲线	(63)
3.1.3.2 分级沉淀法测定分布曲线	(68)
分级沉淀法的实验步骤	(69)
连续分级沉淀	(70)
三角分级沉淀法	(70)
G. V. Schulz对分级沉淀的理论阐述	(71)
根据Schulz理论的分级沉淀计算过程	(74)
通过计算结果绘制分布曲线	(78)
3.1.3.3 柱上分级	(82)
Baker-Williams分级法	(82)
凝胶渗透色谱法 (GPC)	(84)
3.1.3.4 测定多分散性的其它方法	(86)
浊度滴定法	(86)
超速离心沉降法	(87)
电子显微镜法	(88)
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比	(88)
3.1.3.5 分布函数的理论推导(Schulz-Flory分布)	(88)
歧化链终止聚合的正态分布	(89)
重合反应导致的分布	(92)
正态分布和分子量平均值	(97)
无重合的简单链平均值	(97)
通过重合形成的聚合物链的平均值	(100)
平均聚合度和最频聚合度	(100)
缩聚反应的正态分布	(101)
3.1.3.6 分子量平均值	(105)
分子量平均值的定义	(105)
数均分子量和重均分子量	(106)
渗透压平均分子量	(110)

粘均分子量	(110)
光散射平均分子量	(111)
平均分子量和特性粘数	(112)
指数 α 在粘度方程中的作用	(115)
3.2 分子形态(链的构象)	(117)
3.2.1 理想统计线团	(120)
3.2.1.1 借助无规行走统计理论定量地描绘统计线团	(121)
3.2.1.2 $\sqrt{r^2_0}$ 和平均线团密度与分子量的关系	(130)
3.2.1.3 线团的几何形状	(135)
3.2.1.4 关于溶剂流穿线团的问题	(135)
3.2.2 真实统计线团	(136)
3.2.2.1 空间占位和能量相互作用	(136)
借助溶胀因子描述真实线团	(142)
3.2.2.2 线团特性的实验测定	(147)
由特性粘数确定线团密度	(147)
线团密度对分子量的依赖性	(151)
通过光散射法由非对称因子 Z 确定微粒的尺寸和形状	(155)
用实验方法选择正确的 $Z-(D/\lambda)$ 曲线	(158)
最大链长、链段长度和链末端距	(160)
等效球体	(164)
链平均末端距与分子量的关系	(166)
沉降速度和扩散速度对分子量的依赖性	(170)
沉降过程中非穿流线团的行为	(170)
自由穿流线团的行为	(171)
部分穿流线团的沉降常数	(171)
S_0-M 曲线和 D_0-M 曲线的实验测定。指数图	(173)
关于线团几何形态的实验表述	(181)
高分子的电子显微镜图片	(184)
4. 高分子的聚集态	(188)
4.1 分子间力和聚集作用	(188)
4.2 高分子溶液	(192)

4.2.1	溶解过程	(192)
4.2.2	稀溶液	(197)
4.2.3	稀溶液的粘度	(204)
4.2.3.1	高分子溶液的Einstein粘度定律	(206)
4.2.3.2	线团密度变化导致粘度变化	(216)
	特性粘数随分子量的增益	(216)
	特性粘数对聚合物链结构的依赖性	(220)
	特性粘数对溶剂和温度的依赖性	(227)
	K_θ , 细长比和链的柔顺性	(232)
	增比粘度对浓度的依赖性	(242)
	聚电解质的粘度变化	(250)
	聚电解质的 $[\eta]$ -M关系式	(254)
	聚电解质的意义	(255)
4.3	浓溶液状态和凝胶状态	(256)
4.3.1	粘度对速度梯度的依赖性	(257)
4.3.2	凝胶状态	(264)
4.3.2.1	凝胶的机械特性	(266)
4.3.2.2	橡胶弹性形变	(267)
	无规行走链的伸展	(267)
	交联网络形变	(271)
	凝胶形变	(280)
	理想网络和真实网络	(282)
	链环	(283)
	缠结	(284)
	官能度	(284)
	自由链端	(285)
	交联弦数和交联点数	(285)
4.3.2.3	溶胀	(291)
4.3.2.4	凝胶在生命界中的意义	(293)
4.3.2.5	热可逆性次价键凝胶——软PVC	(294)
4.3.3	超临界溶液和凝胶的聚集结构	(295)
	链的形状	(295)
	线团穿透	(296)

凝胶结构	(300)
4.4 橡胶弹性态	(303)
4.4.1 高分子材料熔体的橡胶弹性	(303)
橡胶弹性和松弛作用	(304)
热塑性形变	(305)
4.4.2 交联聚合物的橡胶弹性	(308)
橡胶弹性拉伸过程	(311)
橡胶弹性——普弹性	(315)
4.5 固态	(316)
4.5.1 玻璃态	(317)
二元共聚物的玻璃化温度	(323)
4.5.2 橡胶和玻璃体的形变	(327)
4.5.3 结晶态	(337)
结晶作用、链折叠	(337)
形态结构	(346)
螺旋链(螺旋结构)	(346)
纤维结构	(349)
冷拉	(352)
天然聚合物的形态结构	(353)
纤维图象	(355)
4.5.4 固态的结构和特性	(360)
玻璃态聚合物的结构和软化温度	(360)
结晶聚合物的结构和材料特性	(374)
“硬而韧”的性能复合作用	(376)
4.5.5 具有不同化学组分的聚合物	(381)
抗冲聚苯乙烯	(381)
玻璃纤维增强聚合物	(387)
泡沫材料	(388)
4.5.6 非相容性	(390)

上 册 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)
2.1.1.4 自由基聚合动力学	(87)
2.1.1.5 共聚合	(111)
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)
2.1.2 离子型聚合	(187)
2.1.2.1 计量聚合(活性聚合)	(188)
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)
2.1.3.2 络合引发的聚合机理	(221)
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)
2.2.1.2	其它缩聚反应	(261)
2.2.1.3	缩聚反应的实施方法	(277)
2.2.1.4	逐步加聚	(281)
2.2.1.5	蛋白质的逐步调节合成	(287)
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	(300)
2.2.2.5	环醚类的聚合	(300)
2.2.2.6	聚甲醛(聚氧化次甲基, POM)	(302)
2.2.3	固相聚合	(306)
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)
2.3.4	酶催化蛋白质合成和密码译解	(335)
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)
2.4.2.2	借助于功能基的作用在聚合物链(A)上加接 侧链(B)	(369)
2.4.2.3	通过共聚制备接枝共聚物	(373)

2.4.2.4	次价链接枝共聚物	(377)
2.4.3	嵌段共聚物的结构	(377)
2.4.4	嵌段共聚物的制备	(378)
2.4.5	工业应用	(381)
2.4.6	嵌段共聚物的聚集体结构	(382)
2.4.7	嵌段共聚物和接枝共聚物的证明和测定	(383)
2.5	聚合物的提纯	(385)
2.5.1	提取提纯和沉淀提纯	(385)
2.5.2	合成高聚物的提纯	(386)
2.5.3	天然高分子的提纯	(387)
2.6	聚合物的化学转化	(389)
2.6.1	降解反应(链降解)	(389)
2.6.1.1	由链端开始的降解	(389)
2.6.1.2	无规则的链降解	(390)
2.6.1.3	水解降解	(395)
2.6.2	链长不变的化学反应	(404)
2.6.2.1	老化过程	(405)
2.6.2.2	聚氯乙烯、聚偏氯乙烯和聚丙烯腈的热分解 ..	(406)
2.6.2.3	高分子的功能基转化	(409)
2.6.3	交联反应	(414)
2.6.4	交联聚合物的可逆反应	(437)
	符号说明	(440)

下 册 目 录

1.	参考文献	(1)
2.	书目(教科书, 专著, 综述)	(43)
3.	缩写	(111)
4.	方程式和符号	(116)
5.	聚合物、单体和助剂简称	(140)
6.	聚合物材料商品名称(形状、加工、应用)	(146)
7.	索引	(183)

3. 自由高分子的特性

3.1 分子 量

3.1.1 高分子的功能基转化

还是在施陶丁格关于高分子化合物的研究工作开展很久以前,人们就了解到淀粉和纤维素为葡萄糖的聚合体,因为它们在用酸进行水解时会产生葡萄糖。而且也明确了葡萄糖结构单元的连接方式,在纤维素的情况是 β -1,4葡萄糖苷,而在淀粉的情况则是 α -1,4葡萄糖苷。令人不解的是,为什么淀粉和纤维素具有这样完全不同的物理特性,而二糖、三糖至10糖等结晶低聚物的特性相差得并非这样悬殊。因为渗透压测定结果指出了纤维素溶液中的微粒尺寸相当于胶体的规模,所以有人假定纤维素的成纤以及纤维素溶液具有高粘度等典型特性应当归因于按葡萄糖苷的方式结合成葡萄糖链的大约10个葡萄糖结构单元形成的类似于皂束特征的胶体微粒的次价键聚集态。10个葡萄糖结构单元以葡萄糖苷的方式结合成的,其主价键链是通过X-射线结构分析的方法确定出来的。

但施陶丁格的观点与此正好相反,他认为,纤维素、淀粉、橡胶和诸如聚苯乙烯、聚丙烯酸酯类等合成高聚物在溶液中的胶体微粒与这类物质的分子是完全相同的,这些通过次价键合力聚集到一起的规模为胶体大小的微粒的分子胶体属于胶体的一个新的范围,施陶丁格称其为胶束胶体(图3-1)。表3-1系按施陶丁格的分类法列出的胶体概况。

成千上万个葡萄糖单元、异戊二烯单元等通过共价键结合成长链分子的观点(可以想象,现在已经不会有人再会从中找到什么疑义)在施陶丁格于50年前开始提出来的时候^[1],人们对此还

十分陌生，而且这种观点与过去的设想也是不相容的，因此，遭到当时科学界的拒绝^①。

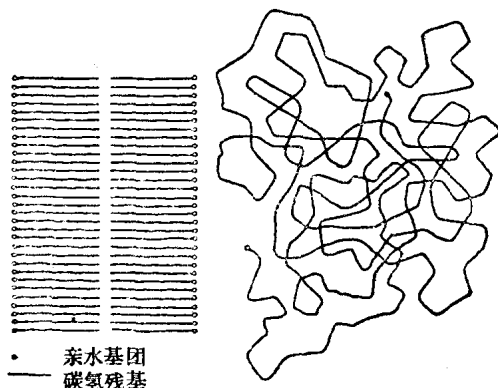


图 3-1 胶束胶体结构（皂束胶体）和一个分子胶体（统计线团）的结构模式
——主价键链

表 3-1 施陶丁格的胶体分类表

分散胶体	分子胶体	胶束胶体
水中的油乳液 油中的石墨分散系 全胶体溶液 橡胶胶乳 塑料分散系	球型胶体： 水中的肝淀粉 水中蛋白 线型胶体： 四氢铜液中的纤维素 丙酮中的硝酸纤维 合成高聚物溶液	皂的水溶液 V_2O_5 胶 甲亚胺染料溶液

施陶丁格关于纤维素和其它高分子化合物的结构的正确解释，其证明是通过所谓的高分子功能基转化反应实现的。由一种高分子材料转化为它的衍生物，其溶解行为随即完全改变，但还

① “每一种伟大的思想都是以奇说而诞生并以陈腐而结束”（择引自 W. Windelband 关于 Descartes 的报告）。

译者注：显然这种论断是不全面的。

保持其原来的聚合度，这种转化前和转化后的聚合度是通过分子量测定检测出来的〔271〕。

正如图3-2中纤维素的情况一样，按照同样的反应模式，许

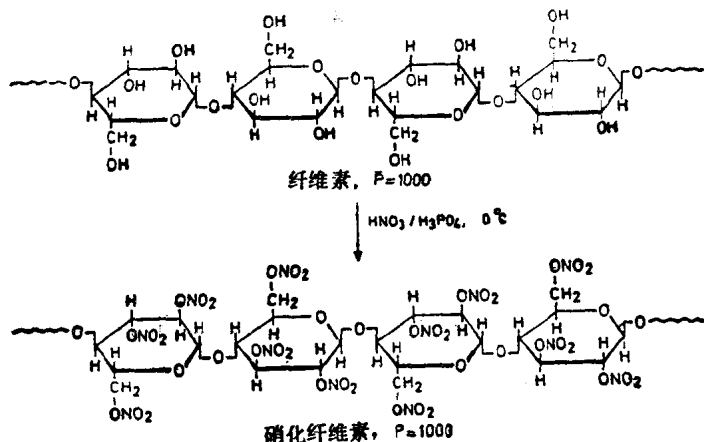
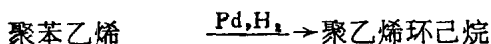
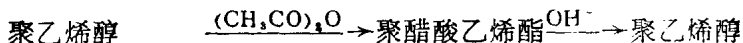
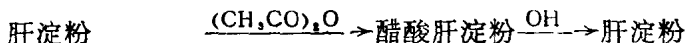
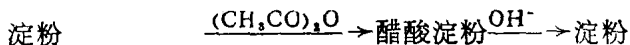
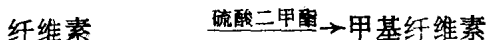
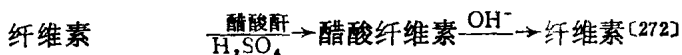


图 3-2 为了证明纤维素的聚合物链结构，通过高分子的功能基转化，施陶丁格制出了于丙酮中可溶解的硝酸纤维素

多其它的高分子功能基的转化都是可以实现的〔239〕，例如：



橡胶 $\xrightarrow{\text{Pd, H}_2}$ 氢化橡胶

果胶 $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$ 硝酸果胶〔273〕

果胶酸 $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{N}_2}$ 果胶酸甲酯〔274〕

聚丙烯酸酯 $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$ 聚丙烯醇

纤维素可溶于四氨基氢氧化铜的水溶液和其它盐的水溶液或络盐水溶液中，而纤维素酯类（硝酸纤维素、醋酸纤维素）则溶于丙酮或氯仿之类的有机溶剂中。观察纤维素酯化前和纤维素酯水解后相当于溶解在丙酮和氯仿中的纤维素酯微粒的聚合度可得到如下结论，即纤维素分子具有在转化时不改变其大小的共价聚合物的桥键。如果在水中具有OH基团的原始微粒组成的次价键聚集体的微粒大小是相同的话（如同酯化的聚葡萄糖键在有机溶剂中一样），那么就会发生矛盾，因为由OH基团产生的次价键合力与酯基产生的次价键合力完全不一样，因此它们具有完全不同的溶解特性。同样，就肥皂即典型的胶束胶冻而言是不会产生胶束的，将脂肪酸立即酯化，有机溶剂中溶解的脂肪酸酯就会立即溶解，毫无胶体的特征。

并非所有的高分子材料都能以同样简单的方式进行高分子的功能基转化反应。然而现在却有大量的天然高分子和合成高分子的特征得到了证明，而且此间人们对高分子化合物的特性和合成方法也了解得很清楚了，因此，根据高分子材料总的特性（橡胶弹性、形成纤维和薄膜的行为、溶胀、溶液的粘度），特别是根据它们的合成方法就可以说出它到底是否属于高分子这个领域。今天高分子的功能基转化已不再用于鉴定一种化合物是不是高分子了，然而这种反应在工业上却经常以一定的方式用于改变高分子化合物的特性（见上册2.6.2.3节）。从严格的意义来讲，在这类工业上进行的反应一般还不是高分子的功能基转化，在反应进行的同时总是有少许链降解发生。如果想到用1/100mg的水将1g的分子量为1.8百万的纤维素通过葡萄糖苷链键的裂解降解至分

子量为原来的一半，那么就可以肯定，只有在精心地排除链裂解的可能性时，高分子的功能基转化才会成功。反应前的分子量越高，就越是难于实现这种反应。基于这一点，成功的高分子功能基转化是高分子化合物存在的一个证明，但是却不可能将一种具有高分子量的化合物作出不是按照高分子的功能基转化的方式，即反应之后聚合度变得小于反应之前的聚合度的情况的结论：就是说这个化合物不是高分子化合物。大量有关副反应的研究指出，通过链的降解会使分子量降低。

通过自由基聚合制备的聚合物可由动力学证明链的长度。如果可以把链转移忽略不计，那么将自由基的平均寿命 τ 测定出来就可以计算出动力学链长 L_{kin} （见上册2.1.1.4节中的动力学链长和聚合度）：

$$L_{kin} = k_p \cdot [M] \cdot \tau$$

3.1.2 分子量测定^[545]

在低分子化合物中，每一种化合物都有其分子量。尿素所有分子的分子量总是60.06，靛蓝的分子量为262.25，苯胺的分子量为93.12，分子量为100的化合物绝不会是尿素，而分子量为60的一种化合物也绝不会是苯胺。然而高分子材料的情况就完全不同了：聚苯乙烯的分子量可为80000也可为85000或850000乃至 8×10^6 。高分子化合物没有专属于它的不能改变的分子量。仅仅基于不同的分子量就可以使多种纤维素，聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等具有不同的特性。分子量低于10000的聚苯乙烯是一种机械强度很低的经研磨易成粉状物的脆性材料，50~60℃便可变为粘液，分子量为300000的聚苯乙烯于压缩状态为一种脆硬透明的材料，分子量超过 10^6 的聚苯乙烯为一种趋于形成纤维的材料，在大约100℃时就会转化成为一种韧性的橡胶，所有的特性几乎都是随着分子量发生变化的，有些聚合物在其分子量达到一定高的时候，如聚乙烯基化合物在达到300000，聚酰胺和聚酯在达到20000这样小的范围内性能就会改变，然而粘度则是随分子量连续地发生变化（见上册引论的4，5）。因此，不只是生产高分子

材料的工厂要制造出分子量完全确定的产品，就是大自然产生的有机体也是由具有一定分子量的(普遍是很高分子量的)蛋白质和多糖组成的。

因此，对一种聚合物的阐述就总是不能离开分子量。“聚苯乙烯， $\overline{M} = 180000$ ”这个数据在许多方面可以限定聚苯乙烯的特性。当然，这个给定条件也还是远远不够的，因为即使是同种或同一制备物的分子量也并不是等长的。180000这个分子量可能会以完全不同的方式存在：所有的分子都接近于180000，例如170000至190000，这种情况可称为窄分布；分子量也可能是分散在104(单体的分子量)和数百万之间，这就是所谓的宽分布。一种制备物的分子量可用具有最大峰值的单一分子量的分布曲线来表示。在特殊情况下，分布曲线也可能具有二个或更多个最大值，例如分子量很不相同的天然高分子或一种聚合物的两个级分组成的混合物就可能如此(双峰分布)。

除了绘制分布曲线外，用可以得出不同平均值(用 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 的两种不同测定分子量的方法)表示分子量的分布有时也是可行的。这两种平均数值相差得越远，说明 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 的数值就越是大于1，因此，分子量分布也越宽(见3.1.3.4节中的 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 比)。

本章将首先叙述分子量的测定，然后通过分级法叙述分布函数的测定，最后叙述不同方法获得的数均分子量。

人们也常常用聚合度这个名词来代替分子量，聚合度即为每个高分子所具有的结构单元数，定义如下：

$$\overline{P} = \overline{M}_{\text{聚合物}} / \overline{M}_{\text{单体}} \quad (1)$$

3.1.2.1 端基测定法^[546]

如果把一种化合物中可进行分析的特征基团在一个分子上出现的情况了解得很清楚，就可以通过这种基团的测定来确定出化合物的分子量。假如，有一种通过羟基酸的缩聚制备出的聚酯，那么我们就可以知道，这种聚酯的每一个分子上有一个羟基，用滴定法可测出每克分子聚酯要消耗1mol的NaOH。为得到聚酯的