

POLYMER CHEMISTRY

聚合物化学 (上)

【西德】B. 沃尔默特 著

化学工业出版社

原书系西德B. 沃尔默特(B. VOLLMERT)用德文编著, 1973年由斯普林杰-维拉格出版社出版, 同年美国布鲁克林工学院高分子研究所E. H. 伊梅古特译成英文。本书根据英文版译出, 分上、下册, 上册为聚合物化学部分, 下册为聚合物物理部分。

本书是聚合物化学和聚合物物理方面的一本较好参考书, 概念清楚, 取材新颖, 系统全面, 内容丰富, 用现代理论以对比手法深入浅出地阐述了一些较复杂的现象和较难理解的概念。在聚合物化学方面着重介绍了各种反应类型的反应机理、新的聚合反应和聚合方法, 并介绍了酶和蛋白质的合成; 在聚合物物理方面着重地介绍了聚合物性能与结构的关系, 并对近代聚合物结晶和变形领域中的重大发展作了最新的解释。

译本吸取了原书图及表的号码按其在页码编号的特点, 便于读者查找方便。

本书可供从事高分子专业的技术人员阅读, 也可供大专院校有关专业的师生参考。

Bruno Vollmert

POLYMER CHEMISTRY

Springer-Verlag(Berlin, Heidelberg, New York 1973)

聚合物化学

(上)

孙以实 译 应圣康 校

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

一二〇一工厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 787×1092¹/₃₂ 印张 13 字数 300 千字 印数 1—4,650

1980年10月北京第1版 1980年10月北京第1次印刷

科技新书目 173-97 统一书号 15063·3164 定价 1.35 元

Bruno Vollmert
POLYMER CHEMISTRY
Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York 1973)

聚合物化学

(下)

张 开 卓启疆 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $10^{3/4}$ 字数245千字印数1—3,900

1982年2月北京第1版1982年2月北京第1次印刷

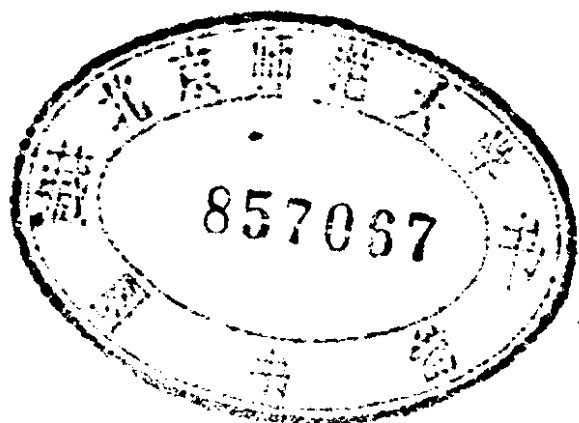
统一书号15063·3304定价1.10元

聚 合 物 化 学

(下)

〔西德〕B. 沃尔默特 著
张 开 卓启疆 译

J211/488/26



化 学 工 业 出 版 社

英 译 本 序

目前英语方面的高分子教科书并不缺少。它们中有些试图包括整个(高分子)领域,另一些则侧重于它的某一部分,例如有机化学、物理化学和固体物理等等。面对这种情况,人们必然会提出这样的疑问:“为什么要出版另一本这方面的书?”或者甚至会问,“为什么要翻译一本德语的已销书?”对许多讲英语的科学家来说,存在这些疑问是多少可以理解的。

看来可以从这本书的内容和讲授方法方面的特色来找到翻译它的理由。从内容来讲,B. 沃尔默特(B. Vollmert)的书比大多数现有的教材包括内容更广,从这一点看,它几乎兼顾了“课本”和“手册”的长处,大量的图表直接提供了丰富的数据。在另一方面,课文的编排顺序便于讲授,并在许多情况下对为什么会观察到某些性质和为什么会发生某些过程作了深入浅出的解释。除按经典的方式对聚合物体系的合成特征和性质作了介绍外,还穿插了对稍复杂现象见识独到的解释,这种做法是新颖的和独具一格的。

在第二章中,重点是放在对不同类型聚合方法和相应工艺进行了系统的和全面的描述,并还包括甚受欢迎的关于酶催化 and 蛋白质合成部分,这一部分在分子化学的教科书上一般是见不到的。

在第三章中极为详尽地介绍了单个大分子的性质。这些细节是重要的,但常常是被一带而过;这里,试验和理论得到同样的重视。

在最后一章“分子聚集态”中可以找到对近代聚合物结晶和

变形领域中重大发展的最新解释。

本序兼评论的笔者仅希望，上面所列举的特点能使本书在文献中成为有用的和持久的地位。

布鲁克林工学院 高分子研究所

H. F. 马克

作 者 前 言

由 H. 斯陶丁格 (Staudinger), W. H. 卡罗瑟斯 (Carothers), W. 库恩 (Kuhn) 和 H. F. 马克 (Mark) 的科学工作所奠定的高分子化学或聚合物化学, 可称之为“链”的变奏曲 (Variations on a Theme of ‘Chains’)。

本书第一部分, 在简述了不同链结构(第一章)后, 便论证了从小的单体分子形成长链状高分子的各类合成(第二章)。通过单体的种类以及聚合物合成反应的种类和条件, 确定了一次结构, 即链中结构单元的种类及其排列。通过聚合物与低分子量试剂或聚合物之间的化学反应, 可以有意无意地改变一次结构。在第二章中, 论述了与一次结构有关的全部内容。

第三章致力于讨论这些因素, 它们并不涉及链中单个链节的排列, 而是将链作为整体, 如链长(分子量和分子量分布)和链的三维排列(即二次结构)。如果高分子不受相互作用力的影响, 其长链则呈疏松而不规则的折叠线团, 即“无规线团”。无规线团作为橡胶状或溶胀的凝胶颗粒存在于稀聚合物溶液中, 这些颗粒与普通物质颗粒的不同点在于, 根据理论的规律这些颗粒的平均密度与其质量有关, 而在其它方面, 这种现象只有在恒星等级的物质“颗粒”中发现过(其原因当然是很不同的)。

第三章论及单个的或自由移动的高分子的性质。而第四章即最后一章则致力于对聚合物的各种聚集态, 如溶液、凝胶、橡胶、玻璃和纤维态的讨论。

在聚集态中, 无规线团是主要的结构组成。单个线团的特

性，熵弹性，转入到宏观高分子样品则表现为高弹性。链的流动性确定橡胶态冻结成玻璃态的温度。一次结构的规整度决定着聚合物能否结晶和结晶到什么程度。在结晶区域内，无规线团转变成其它的二次结构——螺旋、双螺旋、折叠链束或链索。不同的二次结构可以在平衡状态下共存。

教科书的作者往往被迫去选择供讨论用的科学专题或问题，而对如何评价各个专题的重要程度又没有通用的法则可循。因此，不可能写出这样一本书，在这本书中每人都能找到他认为重要得毋容删去的每一专题。此外，在某些场合下，对同样的问题会持有不同的观点或理论。读者可以在各种专著和评论文章中找到这一切。

英文版的全部章节都经过校正和扩充，部分作了重新改写。

人们往往提出这样的问题，即高分子化学应该看成象无机、有机或物理化学那样是一门自成体系的化学学科，还是当作有机和物理化学的一部分来教更好？这不是一个本质问题，而是一个是否方便，和专家们是否有能力的问题。如果在大学里，有机和无机化学的教授们都能选定在他们的讲授中所能教的那部分物理化学的话，那么就不再需要物理化学的讲座了。当然，这种情况是假定两个科学家，即有机化学和无机化学家，不仅愿意而且有能力去讲授物理化学，这是可能发生的。就聚合物科学而言，我觉得情况也相类似。

在过去数年间，人们经常要求我将德文版第一页上的亚里士多德语录译出来。这就是译文：

“为科学本身，亦即以探求知识为目的的科学总较以谋求利润为目的而探求的科学更近于智慧。后者也许更切实用，但决不会更有价值。”

我编入这段语录来奉献和纪念一位我最尊敬的老师。我不

得不默认，在我们的世界中，很难把有价值比有实利更优先考虑。然而，也许足以自慰的是我们常能忆及，在人类生活至今的全部时间里，人们不仅这样呼吁了，也为此而斗争过。只有当我们考虑到亚里士多德本人的解释后，才能明白这段语录的全部含义。他的解释是：“对神圣高贵的事物，我们几乎一无所知。纵使我们难于达到这些高深阶段，但是由于这种知识的伟大尊严，使我们渴望它胜于世界万物，正如我们伺窥天机时会感到比明察许多尘间要事而更为荣幸。”

亚里士多德写下这些词句已很久了，但是它们的启示使我们更富于思想性，由于其巨大力量，使我们在钻研中开拓“我们自身世界的万物”。也由于其巨大力量，方使我能编写出这本书。

我仅希望读者们能在字里行间找到感兴趣的材料。

B. 沃尔默特

1973 年 5 月

Bruno Vollmert 著《聚合物化学》共分为四篇，前两篇讲述高分子的结构原理、合成原理和合成方法以及各种高分子的特性，已由清华大学孙以实同志译出，作为上册出版。此书的后两篇讲述单个大分子的性质和聚集态，偏重于高分子的物理与物化方面的内容，作为下册出版。

本书从对分子量认识的历史发展过程入手，论述了各种测定分子量的原理、方法，分子量分布的分级原理、方法、分布曲线、分布函数的理论推导以及分子量的平均值；并进一步讨论大分子的形状，从理想统计线团深入到真实统计线团，全面地介绍了单个大分子的性质。

又从分子间力和聚集作用的概念出发，详细论述了大分子稀溶液、浓溶液和凝胶的形成过程、特征与力学性能；并对大分子粘弹态的粘弹性、松弛作用、形变与固态中玻璃态和结晶聚合物的特征、力学行为、结构与性能关系等大分子聚集态的各个方面，作了深入细致的介绍。

本书运用大分子线团理论为核心，来阐明高分子的各种特性；书中大量引用了作者多年从事研究与教学的心得和所搜集的丰富资料，在论证有关理论问题时，令人信服并引人入胜；本书结构严谨、层次清晰、概念明确、内容清新是其特色。出版以来，受到各国学者欢迎。原书为德文，本书是根据英文版翻译的。这是一本值得作为高等院校有关专业的教师、研究生、高年级学生、从事高分子理论和应用的研究人员，以及从事高分子合成、加工、质量管理与应用等工程技术人员的参考书。

本书由成都科技大学张开（第三章开始到424节）、卓启疆（43节到全书末）两同志翻译。

上册 目 录

绪 论	1
(1) 通 性	1
(2) 高分子的概念	2
(3) 分子量和多分散性	5
(4) 按照分子大小分类	5
(5) 无机和有机聚合物	7
(6) 天然和合成高分子	8
1. 结构原理	10
11 链结构、聚合度	10
12 共聚物	25
13 支链和交联聚合物	27
14 一次、二次和三次结构	34
2. 高分子化合物的合成和反应	37
21 通过不饱和烯烃化合物合成 C—C 链的高分子	46
211 自由基聚合反应	53
2111 链引发	55
2112 链增长	62
2113 链终止	68
2114 自由基聚合动力学	88
2115 共聚合	112
2116 嵌段和接枝共聚物	175
2117 自由基聚合方法	176
212 离子型聚合	193
2121 引发剂定量离解的离子型聚合(化学计量聚合反应)	195
2122 引发剂仅部分离解的离子型聚合	209

2123	负氢离子移位聚合	214
2124	离子型聚合方法	220
213	络合催化剂体系的聚合	221
2131	乙烯基聚合物的立体化学	222
2132	络合物引发的聚合反应历程	228
214	合成碳—碳链高分子的其它方法	240
22	链中有杂原子的高分子的合成	247
221	缩合聚合和加成聚合	249
2211	聚酯和聚酰胺	249
2212	其它缩聚反应	266
2213	缩聚反应的方法	284
2214	加成聚合	286
222	由杂环化合物和甲醛为原料的聚合物	298
2221	水存在下的内酰胺聚合	298
2222	己内酰胺的阴离子聚合	300
2223	N-羧基-氨基酸酐的聚合	304
2224	一(元)异氰酸酯的聚合	304
2225	环醚的聚合	305
2226	聚甲醛	309
23	酶催化合成	313
231	多糖的合成	315
232	核酸的酶催化合成	317
2321	脱氧核糖核酸的结构	317
2322	脱氧核糖核酸的合成	320
2323	脱氧核糖核酸作为遗传信息的传递体	331
233	酶催化蛋白质合成	341
234	天然橡胶的生物合成	345
24	蛋白质的逐步合成	347
241	Merrifield 方法	349
25	接枝共聚物和嵌段共聚物	352

251	接枝共聚物的合成	352
2511	通过自由基的接枝共聚	356
2512	借助于官能团制备接枝共聚物	363
2513	通过共聚的接枝共聚物	366
252	嵌段共聚物的制备	369
26	聚合物的提纯	373
27	聚合物的化学转换	376
271	降解反应(链断裂)	376
2711	从链端的降解(链开放)	376
2712	统计的链降解(无规断裂)	377
2713	通过水解的链降解	382
272	无链断裂的反应	386
2721	老化现象	386
2722	聚氯乙烯, 聚偏氯乙烯和聚丙烯腈 在升温下的降解	387
2723	在聚合物链上的反应	390
2724	在链端的反应	405

下 册 目 录

3. 单个大分子的性能	407
31 分子量	407
311 高分子同类转化	407
312 分子量测定	411
3121 端基法	413
3122 渗透压法	417
3123 光散射法	424
3124 超速离心沉降与扩散法测定分子量	435
3125 粘度法测定分子量	453
313 分子量分布	464
3131 分布曲线	464
3132 分级沉淀法测定分布曲线	469
3133 其它分级方法	486
3134 分布函数的理论推导 (舒尔兹-弗洛利分布)	495
3135 分子量平均值	512
32 大分子的形态 (分子形状)	524
321 理想统计线团 (无规线团)	528
3211 无规行走统计线团的定量描述	530
3212 线团直径 $\sqrt{\overline{h^2}}$ 和线团密度对分子量M的关系	535
3213 线团的几何形状	538
3214 溶剂流经线团的问题	539
322 真实统计线团	539
3221 空间占位及能量相互作用	539

3222 线团性质的实验测定	541
4. 大分子的聚集态	581
41 分子间力和聚集作用	581
42 大分子溶液	586
421 溶解过程	586
422 稀溶液	591
423 稀溶液的粘度	599
4231 大分子溶液的爱因斯坦粘度定律	600
4232 线团密度变化引起的粘度变化	611
424 浓溶液和凝胶	644
4241 粘度对剪切速度梯度的关系	646
43 凝胶态	648
431 凝胶的特征、性质和意义	648
4311 增塑聚氯乙烯——热可逆次价凝胶	650
4312 凝胶的力学性质	651
4313 凝胶的特征	653
4314 自然界中凝胶的意义	654
432 超临界溶液和凝胶的结构	655
4321 单个线团结构模型 (ICS模型)	655
4322 凝胶和橡胶的形变	659
4323 链缠结	663
4324 聚合物混合物的不相容性	664
44 橡胶-弹性态 (粘弹态)	666
441 高分子化合物熔体的橡胶-弹性 (粘弹性)	666
4411 橡胶-弹性和松弛作用	667
4412 热塑性形变	668
442 交联聚合物的橡胶-弹性	669
4421 橡胶-弹性材料的伸长	672
4422 橡胶-弹性——普弹性	676

45	固态	678
451	玻璃态	679
4511	弹性体和玻璃体的力学	683
452	结晶态	694
4521	结晶作用, 链折叠	694
4522	形态结构	699
4523	螺旋形链 (螺旋结构)	699
4524	纤维结构	703
4525	冷拉	704
4526	天然聚合物的形态结构	706
4527	纤维的 X-衍射图	708
453	固态的结构和性能	715
4531	玻璃态聚合物的结构和软化温度	715
4532	结晶聚合物的结构和性能	720
4533	性能的复合作用——“硬而韧”	722
4534	抗冲聚合物复合物	726
4535	泡沫	730

绪 论

(1) 通 性

大多数天然和合成的高分子化合物的分子量是在 10^4 到 10^7 之间，它们的特性主要和巨大的分子尺寸有关系，顾名思义，高分子化学是研究这些高分子化合物的化学。如果高分子化合物是无定型的，则呈玻璃态；特别在结晶状态时，则具有纤维结构；如果它在应力下呈晶态或至少呈取向状态，除去应力后能自行恢复到无定形态的则是高弹态。高分子化合物的聚集态(玻璃态，纤维态，高弹态)和分子结构及温度有关。高分子化合物形成胶体溶液，一般说来，胶体溶液中胶体颗粒与大分子相同。胶体溶液或悬浮液是指粒度介于 $50 \text{ \AA}$ 到 $200 \text{ \AA}$ 之间的溶解颗粒或悬浮颗粒所形成的溶液，牛奶和橡胶胶乳是典型的实例。大分子本身可以比作一根长而细的线或一长串珠子，形成稍许稠密的缠结线团(无规线团)，这些线团能浸透溶剂，开始形成凝胶，最后形成高粘度的溶液，而溶液的粘度随分子量增加而增大。

表 1 介绍了天然的和合成的高分子化合物的分类，它们的结构式见表 14。

表 1 高分子化合物的分类

天 然 高 分 子

橡胶：古塔波胶。

多糖：纤维素(棉花、木材)，淀粉，糖原，果胶，壳质，肝素。

核酸：核糖核酸(RNA)，脱氧核糖核酸(DNA)。

蛋白质：丝，角朊(羊毛、头发、羽毛)，骨朊和动物胶(连接组织)，肌球蛋白(肌