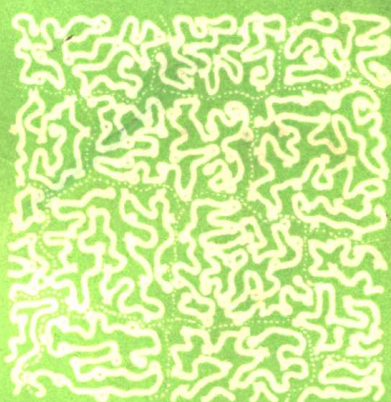


# 高分子科学基础

〔日〕 高分子学会编



化学工业出版社

# 高 分 子 科 学 基 础

〔日〕高分子学会编

习复、沈静姝、谢萍 译

陈观文 校

化 学 工 业 出 版 社

## 内 容 提 要

本书是一本有关高分子科学基础理论方面的入门书,由日本高分子学会邀请了近 200 位活跃在日本高分子科学界第一线的、在学术上颇有造诣的科学家共同执笔编辑而成。对高分子结构、物性和合成等内容全面地作了简略的叙述,立论准确,深入浅出。书中还插入了三十余处小“专栏”,介绍了工业和日常生活中与高分子科学有关的各种有趣的知识。每一章的末尾还附有若干习题,帮助读者理解各章的主要内容,并分别给以提示与解答。

本书适合于具有大学和中等专业学校程度的从事高分子工业与高分子教学及科研的人员以及高分子专业的学生参考,也可作为高分子专业职工的教育课程。

本书由沈静姝(一~二章)、谢萍(三~四章)、习复(五~六章)分别译出,全书由陈观文校订。

## 高 分 子 学 会 高分子科学の基礎

东京化学同人株式会社

第一版第一刷1978年11月20日发行

第一版第二刷1979年5月10日发行

## 高分子科学基础

习复、沈静姝、谢萍 译

陈观文 校

\*

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850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张11 $\frac{7}{8}$ 插页1 字数312千字印数1-6,000

1983年12月北京第1版1983年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3528定价1.50元

## 序

高分子科学是与合成高分子工业同时在第二次世界大战后迅速发展起来的新型学科。现在，在合成纤维、合成橡胶、塑料等方面所使用的通用树脂均已齐全，高分子所独有的特性——高分子性——大致已处于系统化的阶段，因而以高分子为对象的研究人员、技术人员显著增加。今后要对各种高分子的个性与特征进行更为详细的研究，对生物高分子那样复杂的高分子至少要进行模型研究，还要研究与开发附加价值较高的、具有精细功能的高分子。

在这种时候，出版比较通俗的高分子科学的入门书是很有意义与很合时宜的。

本书作为高分子科学的这样一本入门书，由高分子学会筹划编辑。内容是对高分子结构、物性、合成等各方面作了简略的叙述，具有大学低年级或中等专业学校程度的知识就可以充分理解，因而可以考虑作为企业中新就业职工的教育用的课本。

在编辑时，想对“高分子是什么”这个基本概念从结构、物性、合成等几方面进行叙述，学习最新的高分子科学理论，并正确传授研究中所接触的必要的基础科目，为此邀请正在第一线从事研究的许多研究工作者执笔，为使全书成为统一的整体，最后由编辑委员会进行了补充与删减。

高分子科学的入门书，过去出版过许多有特色的好作品，本书尽可能无偏向地均衡地取材，并在内容和页数上加以细心安排，还在各章中开辟了一些小的“专栏”，内容涉及工业或日常生活中的某些有关问题，可以作为在比较枯燥无味的术语之间加上一些趣味性。此外，各章附加若干演算题，并于书末给出提示和解答，有助于对内容的理解。

本书采用国际单位制 (SI) 作标准。根据 IUPAC (国际) 高分子命名委员会对基本定义的规定, 对高分子物质的命名法作了大幅度的修改, 但是也考虑了大学和企业中的现状, 尊重了沿用的习惯。

《高分子科学基础》编辑委员会

1978年9月

# 目 录

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| <b>第一章 高分子的历史与展望</b>    | <b>1</b>  |
| 1.1 什么是高分子              | 1         |
| 1.1.a 高分子性              | 1         |
| 1.1.b 天然高分子             | 3         |
| 1.1.c 生物高分子             | 6         |
| 1.1.d 合成高分子             | 8         |
| 1.1.e 无机高分子             | 10        |
| 1.2 高分子科学与工业的历史         | 13        |
| 1.2.a 高分子科学的诞生          | 13        |
| 1.2.b 高分子科学的确立          | 14        |
| 1.2.c 高分子科学的发展          | 17        |
| 1.2.d 高分子工业的发展          | 19        |
| 1.3 高分子的现状与未来           | 21        |
| 1.3.a 生活与高分子            | 21        |
| 1.3.b 石油化学工业与高分子工业      | 23        |
| 1.3.c 环境问题与高分子          | 24        |
| 1.3.d 生命与高分子            | 26        |
| 1.3.e 高分子的未来            | 28        |
| <b>第二章 高分子链的形态与溶液性质</b> | <b>31</b> |
| 2.1 单根链的形态与多样性          | 32        |
| 2.1.a 构型与构象             | 34        |
| 2.1.b 链末端距              | 38        |
| 2.1.c 受限内旋转             | 41        |
| 2.1.d 高斯链与分布函数          | 44        |
| 2.1.e 排除体积效应            | 47        |
| 2.1.f 无扰链与真实链           | 49        |
| 2.1.g 链的转动半径            | 51        |

|        |                         |     |
|--------|-------------------------|-----|
| 2.1. h | 半柔性链 .....              | 54  |
| 2.2    | 有序结构 .....              | 57  |
| 2.2. a | 螺旋结构 .....              | 60  |
| 2.2. b | 分子内、分子间的相互作用 .....      | 62  |
| 2.2. c | 螺旋-线团转变 .....           | 66  |
| 2.2. d | 天然高分子及其模型 .....         | 68  |
| 2.3    | 稀溶液 .....               | 72  |
| 2.3. a | 溶液热力学 .....             | 75  |
| 2.3. b | 外推至浓度为零 .....           | 78  |
| 2.3. c | 蒸气压下降、渗透压 .....         | 80  |
| 2.3. d | 第二维利系数 .....            | 83  |
| 2.3. e | 相平衡与临界现象 .....          | 87  |
| 2.3. f | 光散射 .....               | 90  |
| 2.3. g | 粘度 .....                | 93  |
| 2.3. h | 沉降平衡与沉降速度 .....         | 96  |
| 2.3. i | 扩散系数 .....              | 98  |
| 2.3. j | 高分子电解质 .....            | 102 |
| 问 题    | .....                   | 105 |
| 第三章    | 高分子的分子结构 .....          | 108 |
| 3.1    | 分子量及其分布 .....           | 108 |
| 3.1. a | 逐步聚合及其分子量分布 .....       | 112 |
| 3.1. b | 分子量分布的理论 .....          | 115 |
| 3.1. c | 分子量分布的测定法 .....         | 118 |
| 3.1. d | 高分子溶液的依数性量 .....        | 121 |
| 3.1. e | 平均分子量 .....             | 124 |
| 3.1. f | 平均分子量的测定法 .....         | 127 |
| 3.1. g | 蛋白质, 核酸的分子量 .....       | 132 |
| 3.2    | 重复单元的排列 .....           | 135 |
| 3.2. a | 立构规整性 (tacticity) ..... | 141 |
| 3.2. b | 共聚体中的序列结构 .....         | 144 |
| 3.2. c | 接枝高分子和嵌段高分子 .....       | 146 |
| 3.2. d | 平均链段长度和重复单元的分布 .....    | 148 |
| 3.2. e | 蛋白质, 核酸中的序列结构 .....     | 151 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 3.3 支化结构和网状结构          | 154 |
| 3.3.a 支化结构             | 158 |
| 3.3.b 网状结构             | 160 |
| 3.3.c 从多官能性单体生成的高分子    | 163 |
| 问 题                    | 165 |
| <b>第四章 固体和液体的结构与性能</b> | 168 |
| 4.1 结晶结构和非晶结构          | 168 |
| 4.1.a 熔体的结构            | 169 |
| 4.1.b 溶液、熔体的结晶过程       | 174 |
| 4.1.c 结晶的几种形态          | 178 |
| 4.1.d 结晶结构的测定法         | 186 |
| 4.1.e 结晶和非晶            | 191 |
| 4.1.f 高分子液晶            | 194 |
| 4.2 高分子的力学性质           | 196 |
| 4.2.a 形变和应力            | 197 |
| 4.2.b 粘性               | 201 |
| 4.2.c 弹性               | 204 |
| 4.2.d 粘弹性的唯象论          | 209 |
| 4.2.e 从分子论看粘弹性         | 218 |
| 4.2.f 粘弹性的测定方法         | 222 |
| 4.2.g 熔体的流变            | 224 |
| 4.2.h 固体粘弹性的温度依赖性      | 228 |
| 4.3 热性质                | 231 |
| 4.3.a 固体和熔体的热容         | 232 |
| 4.3.b 热函与熵             | 236 |
| 4.3.c 熔化热和熔化熵          | 238 |
| 4.3.d 玻璃化转变            | 242 |
| 问 题                    | 247 |
| <b>第五章 高分子合成</b>       | 251 |
| 5.1 高分子合成反应的基础         | 251 |
| 5.1.a 高分子合成反应的类型与条件    | 251 |
| 5.1.b 高分子生成的统计性与有序性    | 255 |
| 5.2 高分子生成的动力学          | 256 |



|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 5.2. a 逐步反应                 | 256 |
| 5.2. b 连锁反应                 | 261 |
| 5.2. c 网状结构的形成              | 267 |
| 5.3 逐步聚合                    | 270 |
| 5.3. a 缩聚                   | 270 |
| 5.3. b 聚加成                  | 276 |
| 5.4 连锁聚合                    | 279 |
| 5.4. a 自由基加成聚合              | 279 |
| 5.4. b 自由基共聚合               | 291 |
| 5.4. c 阴离子聚合                | 298 |
| 5.4. d 阳离子聚合                | 304 |
| 5.4. e 开环聚合                 | 307 |
| 5.5 高分子生成过程中结构的控制           | 313 |
| 5.5. a 立体结构的控制              | 313 |
| 5.5. b 交替与嵌段共聚合             | 318 |
| 5.5. c 有序性高分子               | 320 |
| 5.6 非线性高分子的合成               | 324 |
| 5.6. a 接枝高分子                | 324 |
| 5.6. b 网状高分子                | 326 |
| 问 题                         | 333 |
| 第六章 高分子反应                   | 336 |
| 6.1 官能团的变换                  | 338 |
| 6.1. a 官能团的反应性              | 339 |
| 6.1. b 变换反应的特征              | 343 |
| 6.1. c 官能团进行了变换的高分子的利用      | 346 |
| 6.2 高分子的催化作用                | 347 |
| 6.2. a 高分子催化剂的特征            | 347 |
| 6.2. b 高分子催化剂的固定化           | 349 |
| 6.2. c 生物高分子催化剂(酶)和合成高分子催化剂 | 349 |
| 6.3 高分子的分解                  | 351 |
| 6.3. a 热分解                  | 352 |
| 6.3. b 热氧化分解                | 354 |
| 6.3. c 光分解                  | 356 |

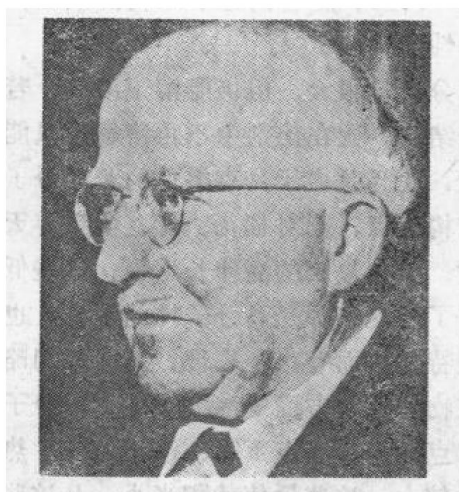
|                   |     |
|-------------------|-----|
| 6.4 高分子间复合体的形成    | 357 |
| 6.4.a 复合体的形成      | 357 |
| 6.4.b 链长与键合的稳定性   | 358 |
| 6.4.c 生物高分子复合体的形成 | 358 |
| 问 题               | 359 |
| 参考书               | 361 |
| 答案与提示             | 363 |
| 编委会、编委顾问、执笔者      | 367 |

## 专 栏

|                |     |
|----------------|-----|
| 从天然纤维到合成纤维     | 4   |
| 造纸史话           | 7   |
| 日本的高分子科学       | 14  |
| 从天然橡胶到合成橡胶     | 18  |
| 化学联合企业         | 29  |
| 用电子计算机描述高分子链   | 34  |
| 人工肾脏           | 64  |
| 增塑剂与脱模剂        | 72  |
| 涂料             | 82  |
| 食品包装用薄膜        | 103 |
| 线性高分子的命名       | 110 |
| 溶液粘度和质量管理      | 119 |
| 共聚体的用途         | 136 |
| 左右的表示法——DL和 RS | 142 |
| 聚乙烯是简单的高分子吗    | 147 |
| 成型加工           | 161 |
| 纤维的高次结构        | 171 |
| 高分子单晶          | 183 |
| 纺丝             | 198 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 离模膨胀 (Barus效应).....  | 219 |
| 塑料的破坏强度.....         | 226 |
| 热收缩性薄膜.....          | 243 |
| “负”的流程图.....         | 250 |
| 粘合剂.....             | 258 |
| 聚酯的制造.....           | 271 |
| 聚合物制造工艺的变迁.....      | 281 |
| 玻璃纤维增强塑料 (FRP) ..... | 325 |
| 汽车轮胎.....            | 327 |
| 离子交换树脂.....          | 338 |
| 感光性树脂.....           | 340 |
| 酶的固定化.....           | 351 |
| 高分子絮凝剂.....          | 357 |
| 用于高分子的资源.....        | 360 |

## 第一章 高分子的历史与展望



H. Staudinger (1881~1965年) 开拓高分子科学的先驱。  
1953年获诺贝尔化学奖。参看本书第2、16、17页。

### 1.1 什么是高分子

#### 1.1.a 高分子性

由分子量大的分子，即高分子所组成的物质称为高分子物质，也可简称为高分子。还可称作聚合物，因为它们是通过聚合反应而制得的，因而也可称为聚合体。

高分子具有低分子所没有的特性。这种特性就是高分子性，由于这种特性才使高分子得以发现，高分子科学取得进展，并促使高分子工业发达起来。那么高分子的特性即高分子性是什么呢？

高分子自二十世纪初被发现以来,虽经过很多学者的研究,但其中起关键作用的要数 Staudinger 关于粘度的研究。他选用结构简单的聚甲醛代替纤维素或淀粉这些结构复杂的物质。用聚苯乙烯代替天然橡胶进行了研究。结果发现,通过共价键把单体连续地连接起来而得到的链状分子有相当高的溶液粘度,其粘度与聚合度成正比。而后,随着高分子结构的确立,这一事实成了高分子的基本特性。

高分子虽然分子量很大,但仍能溶于溶剂,若将其做成硫化橡胶那样的交联结构,则在溶剂中不再溶解而只能溶胀。这不仅是因为分子量大,而且是由于具有柔性的长的分子结构所引起。考虑到这样的结构特点,则对棉花、麻、羊毛等天然纤维的柔软卷曲性、高强度,硫化橡胶的高伸长率等,这些低分子所没有的特性就都能理解了。这些都是高分子性的表现,也就是说,高分子性首先在物理特性方面有很多表现,下面我们略为详述一下。

1) 表现在物理性质方面的高分子性 高分子当然与溶液的蒸气压降低、沸点升高、冰点下降、渗透压等热力学性质有关,因为分子量较大,这些量值就相当小。从这些值也可进行分子量测定。但是,与其说这些性质直接受分子大小的影响,倒不如说是与溶剂中存在的分子数目成正比,而不受分子形态的影响。反之,高分子的特征强烈地表现在溶液粘度方面。在适用于胶体溶液的爱因斯坦粘度公式中,粘度与粒子的数目及大小成正比,线型高分子由于呈线团状并把溶剂包进去而变得很大,所以有很高的粘度。在高分子浓溶液或高分子熔体中,由于分子的缠结或相互作用而呈现出更高的粘度。这种缠结作用除了对粘度有贡献外,也导致了橡胶状弹性,即表现出粘弹性,它随形变速度而有显著的变化。高分子流变学就是研究这类性质的学问,在高分子的加工成型及纤维、塑料的力学性能研究方面,是一个很重要的领域。

高分子物质中也存在结晶,麻、棉、丝等是天然的结晶性高分子,在合成高分子方面,自从尼龙、全同立构聚丙烯发明以来,

结晶性高聚物也飞速发展起来了。不消说，高分子的特征也会在结晶中有所表现。高分子链除了能形成锯齿状链以外，也可以形成螺旋状、折叠结构等低分子所没有的结构（构象），这也与高分子的物性密切相关。

2) 表现在化学性质方面的高分子性 再来考察一下高分子在化学性质方面具有什么样的特征。分子的溶解性、化学反应性等自不消说，大体上是由构成高分子的单体的化学性质决定的。聚丙烯酸与多元羧酸相似，它的酯与低分子酯相似，聚乙烯醇与多元醇本质上相似。在分子中由于这些羧基、酯基、羟基相邻接，因而它们仍具有单个官能团的功效，但这并不是高分子所特有的，在低分子中也能见到。然而，根据最近的研究结果，在高分子上还观察到两个以上官能团的协同效应，从而指望开拓所谓的功能高分子及高分子催化剂的新领域，但与生物高分子，例如血红蛋白等的生理作用相比，则还谈不上是什么高分子效应。血红蛋白是链状的珠蛋白以血红素铁(Ⅱ)——卟啉络合物结合起来的。而链状蛋白质在特定的场合能折叠起来作为整体形成立体结构，由此而具有可逆地吸收或释放活性氧的功能。至于酶与核酸等，其组成单元不是同一种氨基酸，而是由20种氨基酸以一定的顺序结合而成的。它们的复杂程度与我们目前为止所处理的高分子化合物是不能相比的。

与“高分子”这个词对应的英语词有两个：high polymer<sup>r</sup>和macromolecule，直译的话分别为高聚物和大分子，按照国际纯粹应用化学协会(IUPAC)的高分子命名法委员会的规定，前者是指组成单元相互多次重复连接而成的东西。从而，对于组成单元种类很多，甚至排列顺序也有着规定的酶之类物质，可能用后面一词更为合适。日语的高分子一词，作者认为与前者较相近。词汇是会随着科学的进步而改变其含义的，从这个意义上或许可以说高分子科学也还是年轻的科学。

### 1.1.b 天然高分子

作为自然界产物的天然高分子可分为无机高分子物质和有机

4

高分子物质。天然无机高分子物质被认为是在地球从灼热熔融状态冷却固化下来时，经受高温高压而生成的。无机高分子物质是具有原子价键的高分子化了的化合物，天然存在的有石棉、石墨、金刚石、云母和硅酸盐等。无机高分子大多具有耐燃性与耐热性(1.1.e)。

天然有机高分子物质都是在生物体内制造出来的。它们可大致区分为以维持形态等为主，与构成生命体的结构有关的一类，以及以生物体内化学反应的控制和遗传信息的记忆与传递等为主的，与生命体的功能相关的另一类。大多把前者称为天然高分子，把后者称为生物高分子。虽然，这一名称尚未正式确定，但本书将按此分类法，于本节概述前者，下节(1.1.c)概述后者。

在我们周围所见到的天然高分子，举例来说，有淀粉，纤维素等多糖类；丝、羊毛等硬蛋白质；橡胶等烃类物质。都是在动物或植物体内生物合成的。这些高分子物质具有执行其功能的一次结构〔化学结构、分子量、分子量分布、与配糖物(貳)结合的规整性、单体单元的序列分布、支化等〕和分子聚集时形成的高次结构(这是受分子的一次结构控制的)。它们的生成与酶密切相关。

上述天然高分子物质与合成高分子不同，其组成必定均一，且具有规整性，就此而规定了高分子的高次结构，这是它的主要特征。这也是生物体内的高分子为发挥其功能所不可缺少的条件。例如，来考察一下存在于生物界的多糖类的代表——淀粉与纤维素，淀粉这样的营养性多糖类通常具有难于结晶的螺旋结构，它在代谢过程中容易被吸收。然而，纤维素这样的结构性多糖类则形成单向伸展的分子链，具有典型的规整性的结晶结构。

### 从天然纤维到合成纤维

1935年美国杜邦公司研究所Carothers博士所领导的研究组发明了最初的合成纤维——尼龙，他从开发新资源的角度出发，期望能找到天然丝的

代用品而制造出了尼龙。然而其意义还不仅于此，它对高分子化学和工业来说成了划时代的发明。当时杜邦公司有名的宣传口号是：该公司有“比蜘蛛丝更细、比钢铁更强的纤维”，大做广告。从而完全排挤了从日本输入的用作妇女袜子的生丝，把日本的生丝业搞到了近于破产的境地。这就是合成纤维时代，也即是合成高分子时代的开始。

二次大战后，日本也进入了合成纤维的时代，利用新聚合物制造新纤维的工作也盛行起来了。

目前，与棉纤维有同样用途的聚酯纤维，在一定程度上能代替羊毛使用的丙烯腈纤维（聚丙烯腈为主）以及尼龙纤维成为三大合成纤维，生产量凌驾于天然纤维之上。在日本还独特地发展了亲水性与棉纤维相仿的维尼纶纤维。这些虽说都是天然纤维的代用品，但纤维的手感与外观是微妙的感观，比起仿制品来，天然纤维还是有各自的特点，这也是丝、棉、羊毛等天然纤维不能被完全取代的理由。

按生物体的各种生理功能把天然有机高分子物质分类的话，见表1.1。而按化学结构来分类则如表1.2所示。表中所列的天然高分子物质都与我们的衣、食、住密切相关，而且也是重要的工业原料。也就是说，它们作为纤维、纸、橡胶、干酪素、涂料、粘合剂、皮革、建筑材料（木材）、食物等自古以来对我们的生活有着很大的贡献。另外，虽然天然无机高分子物质在很多方面与有机高分子显著不同，但它们与我们的生活也密切相关。

表 1.1 天然有机高分子物质按生理功能分类

|                   |                                                                      |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 原生质，继生质           |                                                                      |
| 1) 原生质物质          | 核酸，酶蛋白质等                                                             |
| 2) 贮存物质           | <div> <div>动物（肝糖等）</div> <div>植物（淀粉等）</div> </div>                   |
| 3) 体外分泌物<br>(排出物) | <div> <div>动物（蚕丝、蜘蛛丝、虫胶等）</div> <div>植物（橡胶、古塔波胶、树脂等）</div> </div>    |
| 骨架结构物质            | <div> <div>动物（兽毛、腱、皮、骨、爪等）</div> <div>植物（细胞壁物质，以纤维素等为主）</div> </div> |



表 1.2 天然有机高分子物质按化学结构分类

|     |        |                  |
|-----|--------|------------------|
| 多糖类 | 纤维素类   | 植物纤维等            |
|     | 淀粉类    | 淀粉、淀粉衍生物等        |
|     | 其它     | 海藻酸、琼胶、其它多糖类、树脂等 |
| 蛋白质 | 硬蛋白质类  | 动物纤维（丝、羊毛等）、皮革等  |
|     | 其它     | 酶蛋白质、干酪素、骨胶等     |
| 其它  | 碳氢化合物类 | 天然橡胶、古塔波胶、巴拉塔树胶  |
|     | 其它     | 天然树脂等            |

### 1.1.c 生物高分子

若按前节的分类法，生物高分子包括蛋白质、核酸等。此外，与它们有相同骨架结构的合成多肽及合成聚核甾酸等也称为生物高分子，在这里着重叙述天然蛋白质与核酸，因为它们虽然属于两大高分子群，但通过它们彼此的紧密相互作用，才能进行精密的生命活动。举例来说，遗传信息被作为脱氧核糖核酸（DNA）的结构而记录下来，它被核糖核酸复制，进而由此来决定蛋白质中氨基酸的排列顺序，并产生特有结构所导致的性能（例如酶的催化作用）。

下面来叙述存在于自然界中，具有这类生物学作用的大分子的特征。从事这方面研究的科学工作者的观点大致可分为两种：一种是把生物高分子看作生命活动的最小单元，通过对它们的研究作出生命现象的解释；另一种是人们不能合成的这样一类复杂高分子，着重于研究其有趣的物性、反应机制或合成机理。最近这两种观点逐渐接近了，这可看作是生物高分子研究方面出现新进展的前兆。

生物高分子结构上的特征如下：A）任何核酸（4种单体）和蛋白质（20种单体）都是直链高分子，同种生物的同种分子，其单体的排列是完全相同的。B）分子内的残基之间有相当强的相互作用，形成立体规整性结构。它们既可具有重复的有序结构（螺旋结构），也可具有非重复的特有的立体结构。总之，构成生物高分子的残基之间有远程内聚力（long range coherency），