

高分子化合物化學

B. B. 科 尔 沙 克

科 学 出 版 社

高分子化合物化學

B. B. 科 爾 沙 克 著

中國科學院應用化學研究所
“高分子化合物化學”譯校小組 譯

科學出版社

1 9 6 4

В. В. КОРИШАК
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗД. - АН СССР, 1950

高 分 子 化 合 物 化 学

編譯者 中国科学院应用化学研究所
“高分子化合物化学”譯校小組
出版者 科 学 出 版 社
北京 朝 阳 門 大 街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号
印刷者 人 民 交 通 出 版 社 印 刷 厂
总經售 新 华 书 店

1955 年 8 月第 一 版 书号：0235 字数：624,000
1964 年 6 月第五次印刷 开本：787×1092 1/18
(京) 7,649—9,858 印张：33 插頁：3

定价：[科七] 5.30 元

中譯本序言

——原作者爲中譯本而作¹⁾——

高分子化合物在各種工業部門與國民經濟部門中的應用，正飛速的增長着。由於應用了高分子化合物，遂有可能解決創造合成材料這一任務，以滿足正在急劇發展着的技術所提出的日益增長的與各式各樣的要求。

我希望，“高分子化合物化學”中譯本的出版問世，會使得極爲廣大的、讀這本書的中國研究工作者與工程師們能夠在其自身的工作中比較廣泛地運用這個領域中的成就。

這本專著的原版曾重新校閱，並在譯稿中修正了印刷差誤以及某些式子，這對於正確理解所述問題具有重要的意義。

我們曾認爲不適宜把這本專著作更詳盡的修訂，因不希望延遲其出版。

同時必須指出，關於近年來的工作，又已在一些文獻總結及專著中加以評述和概括。因此，對近年來有關資料感到興趣的讀者們，能夠按照高分子化合物化學的不同問題，在這些總結或專著中找到其有關的參考資料 [關於縮聚作用的總結，見 Успехи химии, **21**, 121 (1952); 聚酯的總結見 Успехи химии, **23**, 314 (1954); 一般的總結見 Успехи химии, **21**, 1339 (1952)²⁾; 高分子化合物的製備方法，見 Методы высокомолекулярной органической химии. Т. I, Изд. АН СССР, Москва, 1953 年]。

作者期望，這本專著將對於那些在分子化合物領域中以及與之有關的技術領域中工作着的、並且願意進一步熟悉這門化學的中國科學工作者和工程技術人員們，以及高等學校的學生和研究生們有所裨益。

蘇聯科學院通訊院士

В. В. 科爾沙克 (簽字)

¹⁾ 1955 年 4 月 1 日寄自莫斯科蘇聯科學院。

²⁾ 中譯本：科爾沙克等著，陳培德譯，“高分子化合物在合成方面的成就”，科學出版社，1954。

譯 者 前 言

“蘇聯科學院有機化學研究所研究室主任、化學科學博士華西里·符拉基米洛維奇·科爾沙克 (Василий Владимирович Коршак), 由於其在 1950 年出版的專著《高分子化合物化學》而榮獲 1950 年度的斯大林獎金二等獎。”¹⁾

1953 年 10 月, “在分子化學專業方面, 分子化學領域中的研究工作者 B. B. 科爾沙克被選為通訊院士。科爾沙克在其工作中, 能把解決很大理論價值問題所得的結果與實際應用很好地結合起來。他的大部份工作都屬於高分子化合物領域中的研究, 並且主要是關於生成各種聚合物的縮聚過程之研究。例如科爾沙克及其同工者研究了二元酸與二元胺、二元醇、氨基醇等的縮聚作用, 以及鹵代烷烴與芳烴的縮聚作用; 發現了新的縮聚反應——二芳基烷烴在催化劑存在下的芳基交換作用。在科爾沙克大量實驗工作的基礎上, 建立了線型縮聚理論, 與實驗數據極相符合。這種理論能夠解釋縮聚過程的規律, 並可從而有意識地調節縮聚過程之進行。研究了二元酸與二元胺的縮聚作用, 並製得可溶於有機溶劑並有作為膠黏劑、塗料等發展前途的聚醯胺。研究了二元酸及其酯與二元醇的縮聚作用, 並製得具有優良機械性質與介電性質的聚酯。科爾沙克確定了生成聚酯的反應的基本規律, 這些規律與根據二元酸與二元胺之縮聚反應所得的理論相符合。由於科爾沙克在聚合作用領域中的研究成果, 關於取代基的大小及數目對不飽和化合物聚合能力之影響, 已經可以得出某些結論。”²⁾

對一門科學的總結每意味着這門科學的進一步發展, 而科學的發展對於作為其基礎的生產事業也就會發生一定的作用。對科爾沙克及其這本專著的所以能獲得這樣的榮譽, 應在其對學術上的貢獻及對國民經濟的作用上去理解。

在這本“高分子化合物化學”專著中, 科爾沙克對這門新興的科學——分子化學進行了更全面的總結: 對於高分子化合物的基本特徵, 其合成的原理與方法, 代表物的結構與性質等三方面作了概括的論述。在這樣的總結和概括中, 作者批

¹⁾ “Лауреаты сталинских премий за 1950 год,” Государственное издательство ‘Искусство’, М., 1951, 第 8 頁。

²⁾ 見 1953 年蘇聯科學院化學部新選院士及通訊院士的介紹, 原文載 Изв. АН СССР ОХН, 184—203 (1954)。

判地吸收了各國科學研究工作者在這門科學中的成就，並特別提出了俄國及在蘇維埃時代的科學家在這門科學中的創造性貢獻。

這樣，這本專著無疑能幫助我們對於高分子化合物獲得近代的、全面的、系統的與深刻的認識。這有兩方面的意義：一方面，這將促使我們對生命過程的化學方面有進一步瞭解，因為像蛋白質和澱粉這樣的高分子化合物在動植物生命中起着極重要的作用，而其合成更是有機化學家長期所追求的目標；另一方面，更重要的是，在我們的生活實踐中，根據對高分子化合物的結構及性質的理解，與對其加工及製備規律的掌握，就使我們能更進一步地利用天然的及合成的高分子化合物，並更有可能創造出新的、合成的高分子化合物，這對於近代的橡膠、塑膠與纖維等高分子化學工業更具有直接的實際意義。

從這本專著的特點和意義中，我們可看到這正是我國從事高分子科學的研究、教學與技術工作者所需要的一本書。

在中國科學院 1952 年關於學習蘇聯先進科學的決議中，曾確定首先翻譯榮獲斯大林獎金的著作。這便是其中的一本，交與我們進行翻譯。

因此我們便用學習蘇聯先進科學的熱忱從事本書的翻譯，以貢獻給我國從事高分子科學的工作者們。

* * * *

在翻譯這本專著的過程中，我們曾遇到不少的疑難問題，一般是依靠查閱原書所引用的文獻和其所參考的書籍以尋求解決。也曾發現在個別地方有與所引用的文獻或參考書籍不符之處，以及一些顯然出於排印錯誤的地方，皆盡可能加以更正。此外復加註了一些必要的譯註。

上述這些修正，曾徵詢了科爾沙克本人的意見，同時亦徵詢了中國科學院顧問拉菲柯夫(С. Р. Рафиков)的意見。

後接科爾沙克於 1955 年 4 月間的覆函，表示非常贊同並期待中譯本能早日出版。作者為此特儘快地將原書再校閱了一遍，並為中譯本提出了原本中所存在的若干印刷差誤及某些式子的修正。同時，作者並不反對將第九章“高分子化合物的分類方案”作適當的更換。此外，更應譯者代本書讀者之請，科爾沙克為中譯本作了序言。我們僅在此對作者表示感謝。

譯本中所採用的名詞與術語，基本上係根據下列三書：

- (1) 學術名詞統一工作委員會，“化學命名原則”，中國科學院，1953年修訂本。
- (2) 中國科學院，“化學化工術語”，1955年版。
- (3) 學術名詞統一工作委員會，“物理學名詞”，中國科學院，1953年版。

但關於有關高分子科學本身的命名原則與術語，國內迄今尚無統一的規定，譯者祇能按照我們向我國第一次高分子化學會議（1954年10月）所提出的草案試用，這當然還有待各方面的研究和討論。若干物理化學方面的名詞，亦係參照各方面在該次會議中所提出的建議。原書中所引用的高分子化合物的工業產品名稱，一般皆按其來源國家的工業名稱註明。一種高分子化合物有多種名稱時，則儘量採用一種譯名。複雜有機化合物的名稱，一般皆譯其學名而不採用俗名，譯文中所附的化學式多半係譯者所加。

這本書的翻譯與校對工作係集體的合作，主要係在業餘時間進行。最後並經總編校的兩次會同複校。參加譯校工作同志的名單如下（以姓氏筆劃為序）：

李斌才，沈文建，沈文郁，阮埃乃，孫家珍，秦汝，徐紀平（主持俄文校對），高國經（主持第二篇譯校），陳捷，張慶餘，賀智端，趙同，錢保功（主持第一、三兩篇譯校）。

譯校同人深感科學水平、俄文程度與語文修養皆不夠翻譯本書，因此竭誠希望國內的讀者，特別是學者和專家提出指教和批評。

最后，我們要向幫助本書出版的單位和同志們致謝。特別是對於中國科學院編譯局及科學出版社的委託和安排，中國科學院應用化學研究所的領導同志——吳學周所長和夏光韋副所長的鼓勵和支持，以及我們研究室內外同志的關懷和幫助，表示最大的謝忱！

“高分子化合物化學”譯校小組，總編校

錢保功 高國經 徐紀平

中國科學院應用化學研究所

長春，1955年5月

附註：本書在第二次印刷前曾再在譯文方面修訂过一次。

1956年8月1日

原 序

有機化學本身的發展，到現時已達到了高度完善的階段：像刺激素、抗生素、葉綠素等等極複雜的天然物質的構造已經確定；研究出了極複雜有機結構的合成方法，而目前要合成任何一種有機物質已沒有什麼主要的困難。這些成就的基礎，乃是偉大的俄國化學家布特列洛夫 (A. M. Бутлеров) 所創立的化學結構理論；這個理論猶如一盞指路明燈，甚至在現在仍為研究工作者在其研究工作中指示着方向。

但是，所有這些成就還僅關係到很少幾類的物質，並還局限於同系物中為首的幾種化合物。經典有機化學主要係運用於在分子中含有自一個至十個碳原子的物質，而很少用於含達二十個碳原子的物質。具有更多原子數量的化合物，極少作為研究的對象。這樣，化合物的界限就被限制在分子量自 16 至 1,000 的物質中。但是，碳氫物、醇、鹵代衍生物等的同系物，可能延至無限，因而有機化學中研究工作的重心，勢必隨着時代而向同系物中更高級化合物的方向轉變。這也就是高分子化合物的範圍。

高分子化合物的範圍，在近來有着非常迅速的發展，並開始形成科學中的獨立部門——高分子化合物化學。

但時至今日，尚無全面包羅高分子化合物這一範圍的專著出版。許多科學家曾各別嘗試過；但這些著作都是不全面的：或者只是對當時已知高分子化合物的羅列概述，或僅是主要描述高分子化合物的物理性質及物理化學特性的專著。因之，本書作者即在其工作的最初階段就不得不克服很大的困難。

十分明顯，首先必須確切決定題目的內容，表明其特質，指出各別的典型並描寫其性質，而在進行所有這些工作的同時，對那些僅關涉到聚合物的物理或其應用的一般敘述性的細節，但在化學中則僅具從屬意義的細節，則必須避免過份的描述。

因此，首要的問題在於建立合理的高分子化合物的系統作為骨幹，並須環繞這個中心佈置所有的個別化合物。要求系統化又預先決定了必須合理地規定化合物的命名與分類。因此，作者就不得不先批判研究現有的高分子化合物的命名與分類方法，並憑藉布特列洛夫結構學說的原則，根據大分子鏈中重複着的鏈節的結

構,提出合理的高分子化合物的命名法與分類法。因此能毫無拘束地安插所有已知的材料,並能指出許多新的高分子化合物存在的可能性。至於這些新化合物的合成,則是將來的問題。

同時,在本專著中,關於高分子化合物的基本製備方法——聚合反應與縮聚反應——的敘述佔有相當大的篇幅。在一個地方把這兩過程的理論及歷程作如此詳盡的論述,對於製備個別化合物的敘述就可大大縮減,而能更詳細地多說一些每個製備過程的特點。

聚合反應的歷程,雖在我所參考的許多原著中有着相當詳盡的說明,但在其間存有許多矛盾。消除這些矛盾,並用統一的觀點來解釋各聚合過程的特性乃是在寫這一章時的主要問題。編寫《縮聚作用》這一章更為困難,因為這個術語本身被公認還不太久,而不同作者所加於其上的意義又各不一致。這一章中包含許多由作者本人研究工作所得的數據與結論,並試提出縮聚過程的統一理論。

本書的第一編敘述高分子化合物的物理性質、化學性質及其特性。就我們所知,《高分子化合物結構之裂解》這一章,尚係首次根據高分子化合物的結構及起作用試劑的本性討論到高分子化合物對物理作用及化學作用的穩定性。第一編的其餘各章,則引導讀者熟悉高分子化合物所獨具的特性。對所有這些問題皆用最新的觀點加以批判研究。但是,對於敘述這些問題必須很概括,因為在大多數情況下,這些問題是屬於聚合物的物理學範圍之內。

鑒於問題的困難與新鮮,以及無論在蘇聯或國外的文獻中缺乏類似的專著,個別的缺點以及對材料評述得不夠是完全可能的,因此對這方面的任何指教,作者將懷着感激的心情來接受。

編著本書時,作者並不擬詳盡無遺的搜羅文獻,因此所引文獻僅作為書中涉及的某些問題的引證。

最後,作者要對卡爾金 (В. А. Каргин), 梅特威捷夫 (С. С. Медведев), 米哈依洛夫 (Н. В. Михайлов) 以及蕭雷金娜 (Н. Н. Шорыгина) 諸同志表示謝忱。在編著本書時,曾採用了他們許多寶貴的指示與建議。

科爾沙克 (В. В. Коршак)

目 錄

LG 14/15

中譯本序言	ix
譯者前言	xi
原序	xv

導 論

高分子化合物的一般概念	1
-------------------	---

第一篇 高分子化合物的性質

第 一 章 高分子化合物的分子量	7
1. 高分子化合物的性質與分子量之關係	7
2. 多分散性	12
3. 平均分子量	16
4. 數量平均分子量測定法	19
(1) 化學法	19
(2) 滲透法	19
5. 重量平均分子量測定法	20
(1) 粘度法	21
(2) 超離心機測定分子量法	28
(3) 擴散法	30
(4) 光學方法	31
6. 按轉變溫度測定分子量	32
參考文獻	33
第 二 章 高分子化合物的立體化學	36
1. 體型高分子化合物	36
2. 線型高分子化合物	37
(1) 線型大分子在溶液中的形狀	39
(2) 鏈型聚合物的晶狀結構	42

(3) 聚合物的結晶性和無定形性·····	47
(4) 晶形部份和無定形部份的體積比·····	48
(5) 結晶作用的歷程·····	51
(6) 晶形聚合物的熔化·····	51
參考文獻·····	53
第 三 章 高分子化合物的結構及物理性質·····	54
1. 分子間力與鏈之歛集·····	54
2. 鏈間作用之調節·····	57
3. 極性鍵對聚合物熔點之影響·····	62
4. 內塑作用·····	64
5. 塑化作用·····	65
6. 橡膠彈性的動力學理論·····	69
7. 高分子化合物的彈性與流動·····	70
參考文獻·····	74
第 四 章 高分子化合物的反應與體型物的形成·····	76
線型大分子之轉變為體型物·····	77
參考文獻·····	84
第 五 章 高分子化合物的裂解與陳化·····	86
1. 裂解的方式·····	87
2. 各種鏈的相對強度·····	88
3. 物理因素影響下的裂解·····	91
(1) 機械裂解·····	91
(2) 超聲波裂解·····	92
(3) 熱裂解·····	93
(4) 光化裂解·····	104
(5) 放電裂解·····	105
4. 化學藥劑影響下的裂解·····	105
(1) 氧化裂解·····	106
(2) 皂化劑影響下的裂解·····	114

a) 水解作用·····	115
b) 酸解作用·····	119
B) 胺解作用·····	124
r) 醇解作用·····	125
A) 甲醛解作用·····	125
(3) 其他藥劑影響下的裂解·····	125
5. 聚合物的陳化·····	127
參考文獻·····	131
第六章 高分子化合物的研究方法·····	135
1. 高分子化合物的定性分析·····	135
(1) 預備試驗·····	136
(2) 物理鑑定·····	138
(3) 物質的化學試驗·····	142
(4) 化學組份的測定·····	146
(5) 官能團的測定·····	146
2. 大分子主鏈結構的測定·····	147
(1) 大分子的水解分裂·····	148
(2) 解聚作用·····	149
(3) 氧化裂解·····	151
(4) 在大分子鏈中取代基相互位置的測定·····	155
3. 應用物理方法以研究高分子化合物·····	159
(1) 紅外線光譜·····	159
(2) 紫外線光譜·····	161
(3) 組合散射光譜·····	162
(4) X-射線圖及電子射線圖·····	163
參考文獻·····	168

第二篇 高分子化合物的製備

製備高分子化合物的一般概念·····	173
--------------------	-----

第 七 章 聚合反應	174
1. 聚合反應的定義	174
2. 具有聚合性能的基團	176
3. 單基物結構對於聚合性能的影響	177
4. 聚合反應歷程	205
連鎖聚合反應	206
5. 游離基型聚合反應,或引發聚合反應	212
6. 離子型聚合反應,或催化聚合反應	225
7. 水解聚合反應,或逐步聚合反應	230
8. 連鎖聚合反應的動力學	232
9. 各種因素對聚合過程的影響	234
10. 共聚反應	245
11. 聚合反應的實施方法	251
(1) 本體聚合	251
(2) 溶液聚合	252
(3) 氣相聚合	252
(4) 乳液聚合	253
參考文獻	260
第 八 章 縮聚反應	273
1. 縮聚反應的定義	273
2. 縮聚反應的類型	275
3. 原料的結構對縮聚性能的影響	277
4. 原料的官能度	294
5. 生成環狀物的可能性	296
6. 縮聚反應中裂解過程的作用	299
7. 原料的比例	304
8. 縮聚反應歷程	310
9. 縮聚反應的動力學	319
10. 體型縮聚反應的特性	326

參考文獻	332
------	-----

第三篇 高分子化合物各論

第九章 高分子化合物的命名與分類	339
高分子化合物的命名	339
高分子化合物的分類	341
高分子化合物化學分類的制訂原則	345
高分子化合物的化學分類方案	347
A. 碳鏈聚合物	347
B. 雜鏈聚合物	350
參考文獻	352
第十章 碳鏈聚合物	354
I. 飽和碳鏈聚合物	359
1. 碳氫物	359
(1) 聚乙烯	359
(2) 丙烯酸化合物之聚合物	362
(3) 聚苯乙烯	362
(4) 聚異丁烯	367
(5) 烯烴之聚合物	369
(6) 聚萘	370
(7) 聚萘	370
(8) 聚二氫化萘	371
2. 鹵素衍生物	371
(1) 聚氯乙炔	371
(2) 聚溴乙炔	375
(3) 聚碘乙炔	375
(4) 聚氟乙炔	375
(5) 聚偏二氯乙炔	375
(6) 聚四氟乙炔	378

(7) 聚三氟一氯乙烯·····	379
3. 醇類及其衍生物·····	379
(1) 聚乙烯醇·····	379
(2) 聚十一碳醇·····	381
(3) 聚丁醇酮·····	381
(4) 聚乙烯醇的醚類(聚乙烯醚)·····	382
(5) 聚乙酸乙烯酯·····	383
(6) 聚甲酸乙烯酯·····	385
(7) 聚乙烯醇縮醛·····	385
(8) 聚氧雜萘·····	385
(9) 聚硝基烯類·····	386
4. 胺類及其衍生物·····	386
(1) 聚乙烯胺·····	386
(2) 聚甲乙烯胺·····	387
(3) 聚二甲乙烯胺·····	387
(4) 聚(夾)氮雜苄乙烯·····	387
(5) 聚隣-苯二甲酰乙烯亞胺·····	389
5. 酮類·····	390
(1) 聚甲乙烯酮·····	390
(2) 聚甲異丙烯酮·····	390
6. 羧酸類及其衍生物·····	391
(1) 聚丙烯酸·····	391
(2) 聚甲基丙烯酸·····	392
(3) 聚丙烯酸酯類·····	392
(4) 聚甲基丙烯酸酯類·····	393
(5) 聚丙烯腈·····	397
(6) 聚- α -鹵(代)丙烯酸甲酯·····	397
II. 不飽和碳鏈化合物·····	397
1. 碳氫化合物類·····	397

(1) 聚丁二烯	397
(2) 聚 2-甲基丁二烯	410
(3) 聚 2,3-二甲基丁二烯	419
2. 鹵素衍生物	421
(1) 聚氯丁二烯	421
(2) 其他取代丁二烯的聚合物	423
III. 鏈中含環的碳鏈聚合物	424
1. 碳氫物	424
(1) 聚甲基苯	424
(2) 聚乙基苯	425
(3) 聚茂(聚環戊二烯)	426
(4) 聚環己二烯	426
(5) 聚環戊烯基(代)乙烯	426
2. 苯酚類	426
(1) 苯酚-甲醛膠脂	426
(2) 其他酚-醛膠脂	430
(3) 苯酚的同系物及衍生物與甲醛及其他醛類的縮合物	430
參考文獻	432
第十一章 雜鏈聚合物	440
1. 聚醚類	442
(1) 聚甲醛	442
(2) 聚乙醛	442
(3) 聚氧化乙烯,聚乙二醇	442
2. 聚縮醛	443
(1) 由甲醛與二元醇所成的聚縮醛	443
(2) 有環狀鏈節的縮醛	444
(3) 聚戊醣(多縮戊醣)	444
(4) 纖維素	445
(5) 澱粉	461

(6) 菊酯·····	464
(7) 甲殼質·····	464
(8) 木質素·····	465
3. 聚酯·····	467
(1) 線型聚酯·····	467
(2) 體型聚酯·····	479
4. 聚酐·····	481
5. 含硫化合物·····	482
(1) 聚硫化烴·····	482
(2) 聚礬·····	484
6. 含氮化合物·····	484
(1) 聚醯胺·····	484
A. 由氨基酸生成的聚醯胺·····	484
(a) 朊(蛋白質)·····	484
(6) 自氨基酸合成的聚醯胺·····	492
B. 由二元胺及二元酸合成的聚醯胺·····	493
B. 聚脲·····	500
(2) 脲-甲醛膠脂·····	501
(3) 三聚氰胺-甲醛膠脂·····	503
(4) 聚脲·····	504
(5) 聚醯胺酯·····	505
7. 含磷化合物·····	508
8. 含硼化合物·····	511
9. 矽有機化合物·····	511
10. 聚過氧化物·····	513
11. 無機聚合物·····	514
參考文獻·····	515
索引 (俄華對照)·····	522
俄華人名對照·····	574