



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



高分子科学简明教程

(第二版)

董炎明 主编



科学出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子科学简明教程

(第二版)

董炎明 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书是一本简明的高分子科学基础教材。全书共 9 章。第 1 章简要介绍高分子科学概貌。第 2 章以人类最早利用和认识的天然高分子材料为切入点开始高分子科学的介绍。此后的 7 章涵盖了高分子科学的四大方面,即高分子化学(第 3~5 章)、高分子物理(第 6、7 章)、高分子材料学(第 8 章)和高分子成型加工(第 9 章),其中高分子化学与高分子物理是重点。每章重要知识点有例题,章后附有精选的思考题与习题。各章穿插了 60 个“小知识”和“小故事”作为补充阅读材料,集知识性和趣味性于一体,以期增加读者的学习兴趣。

本书可作为高等院校非高分子专业学生,特别是高等师范院校学生、应用型高等院校学生的教材。此外,本书还可供高等院校高分子、高分子材料和材料化学专业、中等师范院校化学专业和中高等职业院校相关专业的师生,以及相关专业的科学工作者和工程技术人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学简明教程/董炎明主编. —2 版. —北京:科学出版社,2014. 1
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-039468-2

I. 高… II. ①董… III. 高分子材料-高等学校-教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 312484 号

责任编辑:丁 里 杨向萍 / 责任校对:刘亚琦
责任印制:阎 磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

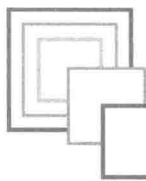
2008 年 3 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2014 年 1 月第 二 版 印张:25

2014 年 1 月第八次印刷 字数:640 000

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



第二版前言

本书主要是为了满足理工科和师范类高等院校非高分子专业学生,以及应用型高等院校、独立学院的相关专业学生的需要而编写的。它是一本简明的基础教材,涵盖了高分子化学、高分子物理、高分子材料学和高分子成型加工四个方面的主要内容。本书集编者 30 多年高分子教学经验,强调基本概念,重视实际应用,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出。在各章节中穿插了大量补充材料(“小知识”或“小故事”),集知识性和趣味性于一体,以增加学生的学习兴趣,扩大学生的知识面,这些补充材料供学生课外阅读。本书还注意插图的生动性和质量,以期实现图文并茂。全书的重要术语都注有英语,以便学生熟悉高分子英语词汇。

本书共修订两次,最早一版名为《高分子科学教程》(科学出版社,2004),再版时易名为《高分子科学简明教程》(普通高等教育“十一五”国家级规划教材,科学出版社,2008)。连同这一版,先后印刷了 12 次,已经被 60 多所高等学校采用,如中国石油大学、中国农业大学、首都师范大学、北京科技大学、北京理工大学、北京林业大学、北京物资学院、北京信息科技大学、东北林业大学、东北师范大学、新疆大学、山东轻工业学院、河北联合大学、西安交通大学、西安科技大学、东华大学、华东理工大学、上海交通大学、上海大学、上海师范大学、安徽大学、南京大学金陵学院、南京林业大学、四川大学、武汉大学东湖分校、南昌航空大学、湖南工业大学、华南理工大学、华南师范大学、广东工业大学、桂林理工大学、贵州民族大学、福建师范学院、福建中医药大学、厦门理工学院、厦门大学等。

此次修订,内容有少量增加,但保留了原有的基本内容和风格,以便不增加教师的备课负担。改动的内容力求使教材更通俗易懂,更贴近实际,书中重要知识点还新增了“例题”这一形式。书后的思考题和习题补充了一些新题,以便师生有更多的选择。如需要更多或更深的习题和详细解答,请参阅编者主编的《高分子化学与物理习题汇编》(科学出版社,2013)。

本书适合的学时数是 36~72。当学时数较少时,书中某些章节(如第 2、8、9 章)可作为课外阅读材料。

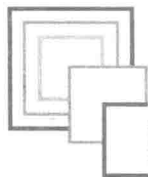
本书第 1、2、6、7、8、9 章和附录由董炎明撰写;张海良编写了最初版的第 3~5 章,这 3 章后来由董炎明两度修改和补充。全书由董炎明主编。

在本书编写过程中吸取了国内外诸多同类教材之精华,尤其参阅和引用了书末所列的著作和文献。博士生杨柳林编写了“聚合物纳米材料”、“树状高分子”和“刷形聚合物”三篇“小知识”,博士生姚艳波协助搜集资料,在此一并致谢。

由于编者水平和编写时间有限,书中不足和疏漏之处在所难免,甚盼读者提出批评和建议,以便再版时改正。

编 者

2013 年 11 月于厦门大学



第一版前言

高分子科学是一门极具广阔发展空间的新兴学科。自 20 世纪 20 年代德国著名科学家斯托丁格(Staudinger)开创这一学科以来,高分子科学和技术的发展极为迅猛,如今已形成非常庞大的高分子工业。其中,我国的合成纤维、合成树脂和合成橡胶已分别居世界产能的第一、二和三位。当今是高分子材料的极盛时代,高分子材料在国民经济、国防工业和高新技术各领域都得到了越来越广泛的应用,已成为现代社会生活中衣、食、住、行所不可缺少的材料。由于高分子科学和技术的重要性,高分子化学与物理已成为理学的“化学”一级学科中与传统的无机化学、有机化学、分析化学和物理化学并列的二级学科。另一方面,在工学的“材料”一级学科中,高分子材料与传统的金属材料 and 无机非金属材料组成了三大材料,高分子材料成为材料学科中的一个重要分支。因此,高分子科学既是一门基础学科,又是一门应用学科。正是这种“基础性质”和“应用性质”的水乳交融,理论研究、应用研究与工业发展相互促进,推动了高分子学科的持续快速发展,显示出强大的竞争力和生命力。

本书主要是为了满足理工科和师范类高等院校中非高分子专业学生的需要而编写。它是一本简明的高分子科学基础教材,涵盖了高分子化学、高分子物理、高分子材料学和高分子成型加工四个方面的主要内容。本书集作者 20 多年的高分子教学经验,强调基本概念,重视实际应用,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出。在各章节中穿插了大量补充材料(小知识或小故事),集知识性与趣味性于一体,以增加学生的学习兴趣,扩大学生的知识面,这些补充材料可供学生课外阅读。此外,本书还注意插图的生动性与质量,以期实现图文并茂。全书的重要术语注有英文,以便学生熟悉高分子英语词汇,还专门编写了一个小知识“日语汉字中的高分子术语”供阅读日语高分子教科书时参考。

本书适合的学时数是 36~54。当学时数较少时,书中某些章节(如第 8、9 章)可作为课外阅读材料。

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材之一。本书的前身是 2004 年由科学出版社出版的《高分子科学教程》,本次进行了较大幅度的修订。本书第 1、2 章和第 6~9 章由董炎明撰写,第 3~5 章由张海良撰写、董炎明修订,全书由董炎明定稿。

本书编写过程中吸取了国内外诸多同类教材之精华,尤其参阅和引用了书末所列的著作和文献。博士生杨柳林编写了“聚合物纳米材料”、“树状高分子”和“刷形聚合物”三篇“小知识”,协助完成了一些绘图工作;硕士生马莹莹、学贤、黄木河、许晓熊等人协助整理了两篇“小知识”(“红外光谱”和“核磁共振谱”)的有关资料;硕士生申丙星、杨雪慧参与了另外两篇“小知识”的图片制作,在此一并致谢。

由于作者水平和编写时间所限,书中不足之处和疏漏、错误在所难免,甚盼读者提出批评和建议,以便再版时改正。

作者

2007 年 12 月于厦门大学

作者联系方式:厦门大学材料学院,邮编:361005, E-mail: ymdong@xmu.edu.cn.



录

第二版前言

第一版前言

第1章 概论	1
1.1 高分子科学的历史和现状	1
1.2 高分子科学的重要性	5
1.3 高分子的定义、基本概念、分类和命名	6
1.3.1 定义	6
1.3.2 基本概念	6
1.3.3 分类	10
1.3.4 命名	11
1.4 相对分子质量和相对分子质量分布	12
1.5 高分子结构的一般特点	15
1.5.1 一级结构	15
1.5.2 二级结构	19
1.5.3 三级结构和四级结构	19
1.6 高分子性质的一般特点	20
1.6.1 力学性质	20
1.6.2 热性质	20
1.6.3 溶解性	20
思考题与习题	21
第2章 天然高分子	24
2.1 多糖类	24
2.1.1 纤维素	24
2.1.2 淀粉	28
2.1.3 甲壳素、壳聚糖	30
2.2 天然橡胶	32
2.3 蛋白质	35
2.4 核酸	40
思考题与习题	44
第3章 链式聚合反应	45
3.1 概述	45
3.1.1 一般性特征	45
3.1.2 链式聚合反应的单体	47
3.2 自由基链式聚合反应	49

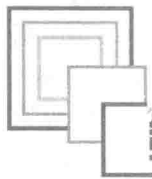
3.2.1	自由基聚合的基元反应	50
3.2.2	链引发反应	53
3.2.3	聚合速率	60
3.2.4	相对分子质量和链转移反应	66
3.2.5	阻聚和缓聚	71
3.2.6	相对分子质量分布	74
3.2.7	聚合方法	75
3.3	离子型聚合反应	83
3.3.1	离子型聚合的单体	83
3.3.2	离子型聚合的引发剂体系	84
3.3.3	溶剂	87
3.3.4	阴离子聚合反应机理	88
3.3.5	阳离子聚合反应机理	90
3.3.6	离子型聚合与自由基聚合的比较	93
3.4	配位聚合反应	95
3.4.1	引言	95
3.4.2	配位聚合的单体和引发剂	96
3.4.3	α -烯烃配位聚合的基元反应	99
3.4.4	α -烯烃配位聚合的机理	100
3.4.5	共轭双烯的配位聚合	103
3.5	链式活性聚合反应	103
3.5.1	活性聚合的定义与一般特性	103
3.5.2	活性聚合的实现	105
3.5.3	活性聚合的应用	110
3.6	链式共聚合反应	114
3.6.1	引言	114
3.6.2	共聚合方程与竞聚率	115
3.6.3	共聚行为类型及共聚物组成曲线	117
3.6.4	共聚产物组成控制	121
3.6.5	自由基共聚反应	122
3.6.6	离子型共聚反应	124
	思考题与习题	125
第4章	逐步聚合反应	129
4.1	概述	129
4.1.1	一般特征	129
4.1.2	逐步聚合类型	130
4.1.3	缩聚反应的分类	132
4.2	逐步聚合反应的单体	133
4.2.1	逐步聚合反应常见的单体	133
4.2.2	反应基团的数目与官能度	134

4.3 线型缩聚反应的机理	135
4.3.1 线型缩聚与成环倾向	135
4.3.2 线型缩聚机理——逐步和平衡	135
4.4 线型缩聚动力学	137
4.4.1 缩聚反应速率及其测定	137
4.4.2 官能团等活性概念	138
4.4.3 线型缩聚动力学	138
4.5 线型缩聚物的相对分子质量及其分布	142
4.5.1 反应程度对聚合度的影响	142
4.5.2 缩聚平衡对聚合度的影响	143
4.5.3 线型缩聚物聚合度的控制	144
4.5.4 线型缩聚物的相对分子质量分布	146
4.6 非线型逐步聚合反应	147
4.6.1 一般特征	147
4.6.2 凝胶化作用和凝胶点	152
4.7 逐步聚合反应实施方法	155
思考题与习题	163
第5章 聚合物的化学反应	166
5.1 概述	166
5.2 聚合物化学反应的分类、特性及其影响因素	166
5.2.1 聚合物化学反应的分类	166
5.2.2 聚合物化学反应的特性	167
5.2.3 聚合物化学反应的影响因素	167
5.3 聚合物的相似转变及其应用	169
5.3.1 引入新基团	169
5.3.2 基团的转化	170
5.4 聚合度变大的化学转变及其应用	171
5.4.1 交联	171
5.4.2 接枝	174
5.4.3 嵌段共聚	178
5.4.4 扩链反应	179
5.5 聚合度变小的化学转变——聚合物的降解	180
5.5.1 热降解	180
5.5.2 氧化降解和稳定	183
5.5.3 光降解和光氧化	184
5.5.4 水解、化学降解和生化降解	185
5.5.5 机械降解和超声波降解	185
5.5.6 聚合物的防老化	186
5.5.7 绿色高分子概念	186
思考题与习题	189

第 6 章 聚合物的结构	191
6.1 高分子链的二级结构	191
6.1.1 高分子链的内旋转构象	191
6.1.2 高分子链的柔顺性及其结构影响因素	192
6.1.3 高分子链的构象统计	195
6.2 高分子链的三级结构	197
6.2.1 结晶结构	197
6.2.2 取向结构	215
6.2.3 液晶态结构	217
6.2.4 多组分聚合物的织态结构	222
思考题与习题	225
第 7 章 聚合物的性质	228
7.1 聚合物的溶液性质	228
7.1.1 分子间相互作用和溶度参数	228
7.1.2 溶剂的选择	230
7.1.3 高分子溶液的热力学性质	233
7.1.4 相对分子质量及其分布测定方法	234
7.2 聚合物的热性质	244
7.2.1 形变-温度曲线	244
7.2.2 玻璃化转变	246
7.2.3 高弹态	250
7.2.4 流动温度和黏流态	251
7.3 聚合物的力学性质	255
7.3.1 应力-应变曲线	255
7.3.2 聚合物的力学松弛——黏弹性	263
7.4 聚合物的电学性质	270
7.4.1 聚合物的介电性	271
7.4.2 聚合物的导电性	272
7.4.3 聚合物的静电现象	274
思考题与习题	275
第 8 章 合成材料	280
8.1 塑料	280
8.1.1 通用塑料	280
8.1.2 工程塑料	297
8.1.3 特种塑料	310
8.2 合成橡胶	311
8.2.1 橡胶的结构特征	311
8.2.2 合成橡胶的品种	311
8.3 合成纤维	319
8.3.1 成纤聚合物	319

8.3.2 合成纤维的主要品种	320
8.4 功能高分子	325
8.4.1 离子交换树脂	326
8.4.2 分离膜	327
8.4.3 高分子絮凝剂	329
8.4.4 超强吸水剂	330
8.4.5 微胶囊	330
8.4.6 高分子催化剂和固定化酶	330
8.4.7 导电高分子	332
8.4.8 感光高分子	333
8.4.9 医用高分子	334
8.5 共混物和复合材料	341
8.5.1 高分子共混物	341
8.5.2 聚合物基复合材料	343
思考题与习题	344
第9章 聚合物的加工成型	347
9.1 成型物料的配制	347
9.1.1 配方的选定与原材料的准备	347
9.1.2 混合	348
9.1.3 塑炼	348
9.1.4 粉碎和造粒	349
9.2 塑料的成型加工	350
9.2.1 挤出成型和挤出机	350
9.2.2 薄膜挤出吹塑成型	352
9.2.3 双向拉伸薄膜和片材	352
9.2.4 多层共挤出复合薄膜	353
9.2.5 压延成型	353
9.2.6 挤出淋膜	353
9.2.7 注射成型	354
9.2.8 模压成型	355
9.2.9 中空吹塑成型	355
9.2.10 旋转成型	356
9.2.11 其他成型方法	356
9.3 橡胶的成型加工	358
9.3.1 橡胶的成型工艺	358
9.3.2 橡胶配合剂	359
9.3.3 橡胶的基础配方	361
9.4 合成纤维的成型加工	361
9.4.1 纺丝工艺	361
9.4.2 非织造布	363

9.5 塑料添加剂	365
9.5.1 增塑剂	366
9.5.2 稳定剂	369
9.5.3 抗氧化剂	370
9.5.4 光稳定剂	374
9.5.5 阻燃剂	375
9.5.6 填料	377
思考题与习题	379
参考文献	380
附录	383
思考题与习题部分参考答案	383
普通塑料的综合性鉴别流程图(英国帝国化学工业公司)	390



第 1 章 概 论

1.1 高分子科学的历史和现状

人类直接利用天然高分子的历史可以追溯到远古时期。例如,利用纤维素造纸,利用蛋白质练丝和鞣革,利用生漆做涂料和利用动物胶做墨的黏结剂(又称胶黏剂、黏合剂)等。但人工合成高分子化合物则是 20 世纪才开始的。虽然在 19 世纪的中后期人们已经知道对天然高分子进行改性,典型例子是天然橡胶的硫化成功(1839 年)和硝酸纤维素的发现(1868 年)。然而真正从小分子出发合成高分子化合物是从酚醛树脂开始的(1907 年)。接着在 1912 年出现了丁钠橡胶。

德国化学家斯托丁格(Staudinger)从 1920 年发表划时代的文献“论聚合”起,到 1932 年发表第一部高分子专著《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》,历经 10 余年创立了高分子学说。斯托丁格成为高分子科学的奠基人,1953 年 72 岁的他登上了诺贝尔化学奖的领奖台。

高分子学说一经创立,便有力地促进了高分子合成工业的发展。20 世纪 20 年代末和 30~40 年代,大量重要的新聚合物被合成出来,如醇酸树脂(1927 年)、聚氯乙烯(1929 年)、脲醛树脂(1929 年)、聚苯乙烯(1933 年)、聚甲基丙烯酸甲酯(1936 年)、尼龙-6(1938 年)、高压聚乙烯(1939 年)、聚偏氯乙烯(1939 年)、丁基橡胶(1940 年)、涤纶(1941 年)、不饱和聚酯(1942 年)、聚氨酯(1943 年)、环氧树脂(1947 年)、聚丙烯腈(1948 年)、ABS(1948 年)等。

20 世纪 50 年代,德国的齐格勒(Ziegler)和意大利的纳塔(Natta)发明了新的催化剂,使乙烯低压聚合制备高密度聚乙烯(1954 年)和丙烯定向聚合制备全同聚丙烯(1957 年)实现工业化。这是高分子科学的又一个里程碑,齐格勒和纳塔分享了 1963 年诺贝尔化学奖。此后,随着新的高效催化剂的问世,聚乙烯、聚丙烯的生产更大型化,价格也更便宜。顺丁橡胶(1958 年)、异戊橡胶(1959 年)和乙丙橡胶(1960 年)等弹性体获得大规模发展,同时聚甲醛(1956 年)、聚碳酸酯(1958 年)、聚酰亚胺(1963 年)、聚砜(1965 年)、聚苯硫醚(1968 年)等工程塑料相继出现。各种新的高强度、耐高温等高分子材料层出不穷。从这一时期开始,高分子全面走向繁荣。

2000 年,世界上合成材料的年总产量已达到 2 亿吨(其中塑料 1.63 亿吨、合成橡胶 0.11 亿吨、合成纤维 0.28 亿吨)。到 2010 年,世界上合成材料的年总产量已达到 2.5 亿吨(其中塑料 1.86 亿吨、合成橡胶 0.13 亿吨、合成纤维 0.51 亿吨)。塑料的增长速度最快(图 1-1),因为塑料有原料多、生产易、成本低、加工快、比强度大、性能好等特点,可以代替部分金属、木材、皮革等传统材料,塑料现在的产量已超过了木材和水泥等结构材料的总产量。合成橡胶的产量也已超过了

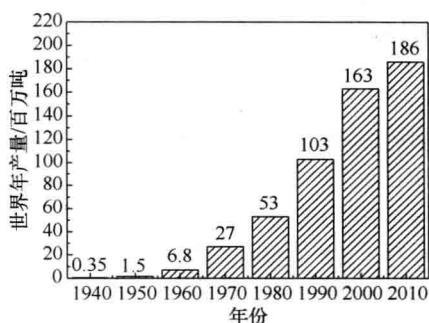


图 1-1 近 70 年来全世界塑料年产量的比较

天然橡胶。而合成纤维的年产量在 20 世纪 80 年代就已达到了棉花、羊毛等天然和人造纤维的 2 倍。我国高分子工业的发展也极为迅猛,截至 2011 年,我国合成纤维产量 3096 万吨,居

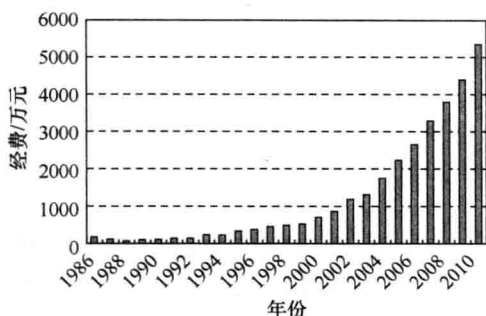


图 1-2 1986~2010 年国家自然科学基金化学科学部的高分子科学学科面上项目的经费

世界第一;合成树脂(塑料原料)产量 4798 万吨,居世界第二;合成橡胶产量 310 万吨,居世界第一。总之,我们正处于高分子材料的极盛时期。

从另一角度,在学科的基础研究方面,从我国的国家自然科学基金化学科学部的高分子科学学科面上项目的经费增长情况也可以看出高分子科学发展的猛烈势头(图 1-2)。

当今,高分子科学与高分子工业的研究和发展方向是:①通过新型高效催化剂的开发,重要的通用高分子品种向更大型工业化发展;②通过新型聚合方法、化学和物理改性以及复合,获得新性能、新品种、新用途的聚合物;③开发功能高分子,如生物高分子、光敏高分子、导电高分子等。

故

事

小

高分子科学的创始人斯托丁格的故事

早在 1861 年,胶体化学的奠基人英国化学家格雷厄姆将高分子与胶体进行比较,并从高分子溶液具有丁铎尔效应等胶体性质出发,提出了高分子是胶体的理论。胶体论者用胶体化学的理论来套高分子物质,认为纤维素是葡萄糖的缔合体(小分子的物理集合)。该理论在一定程度上解释了某些高分子的性质,得到许多化学家的支持。当时只有德国有机化学家斯托丁格不同意胶体论者的上述看法。1920 年,斯托丁格发表了“论聚合”的论文,他从研究甲醛和丙二烯的聚合反应出发,认为聚合不同于缔合,分子靠正常的化学键结合起来。这篇论文的发表,就像在一潭平静的湖水中扔进一块石头,引起了一场激烈而又严肃的学术论战。

1922 年,斯托丁格进而提出了高分子是由长链大分子构成的观点,动摇了传统的胶体理论的基础。胶体论者坚持认为,天然橡胶是通过部分价键缔合起来的,这种缔合归结于异戊二烯的不饱和状态。他们自信地预言:橡胶加氢将会破坏这种缔合,得到的产物将是一种低沸点的低分子烷烃。针对这一点,斯托丁格研究了天然橡胶的加氢过程,结果得到的是加氢橡胶而不是低分子烷烃,而且加氢橡胶在性质上与天然橡胶几乎没有什么区别。这个结论增强了他关于天然橡胶是由长链大分子构成的信念。随后他又将研究成果推广到聚甲醛和聚苯乙烯,指出它们的结构同样是由共价键结合形成的长链大分子。

斯托丁格的观点继续遭到胶体论者的激烈反对,有的学者曾劝告说:“离开大分子这个概念吧!根本不可能有大分子那样的东西。”但是斯托丁格没有退却,他更认真地开展有关课题的深入研究,坚信自己的理论是正确的。为此他先后在 1924 年及 1926 年召开的德国博物学及医学会议、1925 年召开的德国化学会等会议上详细地介绍了自己的大分子理论,与胶体论者展开了面对面的辩论。辩论主要围绕着两个问题:一是斯托丁格认为测定高分子溶液的黏度可以换算出其相对分子质量,而相对分子质量的多少就可以确定它是大分子还是小分子。胶体论者则认为黏度和相对分子质量没有直接的联系。由于当时缺乏必要的实验证明,斯托丁格显得比较被动,处于劣势。但斯托丁格并没有放弃,而是通过反复的研究,终于在黏度和相对分子质量之间建立了定量关系式(著名的斯托

丁格方程)。辩论的另一个问题是高分子结构中晶胞与其分子的关系。双方都使用X射线衍射法来观测纤维素,都发现单体与晶胞大小很接近,对此双方的看法截然不同。胶体论者认为一个晶胞就是一个分子,晶胞通过晶格力相互缔合形成高分子。斯托丁格认为晶胞大小与高分子本身大小无关,一个高分子可以穿过许多晶胞。对同一实验事实有不同解释,可见正确的解释与正确的实验同样重要。

在这个关键的问题上,1926年瑞典化学家斯维德伯格用超高速离心机成功地测量了血红蛋白的平衡沉降,由此证明高分子的相对分子质量确实是从几万到几百万。而在美国,卡罗瑟斯(Carothers)通过缩合反应得到了相对分子质量在20 000以上的聚合物,支持了大分子的概念。事实上,参加这场论战的科学家都是严肃认真和热烈友好的,他们为了追求科学的真理,都进行了缜密的实验研究,都尊重客观的实验事实。当许多实验逐渐证明斯托丁格的理论更符合事实时,支持斯托丁格的队伍也随之壮大,到1926年的德国化学会上除一人持保留态度外,大分子的概念已得到与会者的一致公认。在大分子理论被接受的过程中,最令人感动的是原先大分子理论的两位主要反对者——晶胞学说的权威马克和迈耶在1928年公开地承认了自己的错误,同时高度评价了斯托丁格的出色工作和坚韧不拔的精神,并且还具体地帮助斯托丁格完善和发展了大分子理论。这就是真正的科学精神!

1932年,斯托丁格总结了自己的大分子理论,出版了《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》,成为高分子科学诞生的标志。

斯托丁格还是分子生物学的先驱。他在高分子科学研究取得成功之后,顺理成章地将大分子的概念引入生物化学中。要证明大分子同样存在于动植物等生物体内,最好能找到除黏度法外的其他方法来证明大分子的存在和存在的形式。经过两年多的努力,利用了电子显微镜等现代实验观测手段,斯托丁格终于用事实证明了生物体内存在大分子。他还提出生命可以由小分子合成的理论。当时,这个理论在科学家中引起了很大的争论,有的科学家对这一理论提出异议:“如果斯托丁格是正确的话,那么就有可能在试管中产生生命。”斯托丁格力排众议,他提出:“现在并没有发现大分子的结构中有什么神秘和不正常的地方。根据简单的有机化学理论,只要正常的有机化合物通过一系列的化学反应,转变为足够大和复杂的大分子,就可以成为生命的源泉。”后来,科学的发展确实证明了斯托丁格的论点是正确的。例如,人工合成牛胰岛素无疑就是向合成蛋白质迈出了可喜的一步。1947年,斯托丁格出版了著作《大分子化学及生物学》,为分子生物学这一前沿学科的建立和发展奠定了基础。

为了配合高分子科学的发展,1947年起斯托丁格主持编辑《高分子化学》(*Die Makromolekulare Chemie*)这一国际专业杂志。他一生培养了许多高分子研究人才。1965年9月8日,斯托丁格安然去世,享年84岁。

知

识

小

高分子科学史的里程碑

不知是出于巧合还是具有规律性,1953年以来高分子科学界几乎每十年左右就出现一次诺贝尔奖,成为高分子科学历史的一个又一个里程碑。图1-3是高分子科学历史上所有诺贝尔奖获得者的照片。

(1) 1953年斯托丁格(1881—1965)获诺贝尔化学奖,主要贡献是创建高分子学说。

(2) 1963 年齐格勒(1903—1979)和纳塔(1898—1973)获诺贝尔化学奖,主要贡献是发明了金属络合催化剂。他们的贡献使得低压聚乙烯、全同聚丙烯和顺丁橡胶的合成成为可能。

(3) 1974 年弗洛里(Flory, 1910—1985)获诺贝尔化学奖,主要贡献是缩聚和加聚机理的系统化、高分子溶液的格子理论和高分子溶液的排除体积效应等一系列高分子理论。

(4) 1983 年梅里菲尔德(Merrifield, 1921—2006)获诺贝尔化学奖,主要贡献是固相法合成多肽。

(5) 1991 年德热纳(de Gennes, 1932—2007)获诺贝尔物理学奖,主要贡献是成功地将研究简单体系中有序现象的方法推广到高分子、液晶等复杂体系。

(6) 2000 年黑格尔(Heeger, 1936—),马克迪尔米德(MacDiarmid, 1927—2007)和白川英树(Hideki Shirakawa, 1936—)获诺贝尔化学奖,主要贡献是合成导电高分子。



斯托丁格



齐格勒



纳塔



弗洛里



梅里菲尔德



德热纳



黑格尔



马克迪尔米德



白川英树

图 1-3 高分子科学史上的九位诺贝尔奖获得者

知

识

小

我国早期的高分子史

1950 年,冯新德在清华大学开始讲授高分子化学(聚合反应课程)。

1950 年,中国科学院长春应用化学研究所王佛松、沈之荃等开始合成橡胶工作。

1951年,唐敖庆、刘若庄在《中国化学会志》(1951,18:103)上发表了关于高分子链构象统计研究的论文,这是我国高分子研究的第一篇高分子科学论文。

1952年,中国科学院上海有机化学研究所王葆仁领导的课题组开展了聚甲基丙烯酸甲酯、尼龙-6的研究工作,这是我国高分子化学研究的开始。

1952年,钱人元先后在中国科学院上海物理化学所(该所于1952年11月并入中国科学院长春应用化学研究所)、长春应用化学研究所、上海有机化学研究所开展高分子相对分子质量测定研究和高分子溶液的研究工作;钱保功在中国科学院长春应用化学研究所开始进行高分子黏弹性和高分子结晶的研究工作;这是我国高分子物理研究的开始。

1952年,徐僖在成都工学院(现四川大学)创办了塑料工程专业。

1952年,刘鸿和王孟钟在华南工学院(现华南理工大学)创办了化学工程系橡皮工程专业。

1953年,冯新德在北京大学化学系创办高分子化学专门化,1958年成立高分子教研室。

1954年10月13~19日,中国科学院在北京召开第一次全国高分子学术报告会,到会93人,收到论文32篇,王葆仁负责会议工作。

1954年,钱宝钧在华东纺织工学院(现东华大学)创办了化学纤维专业。

20世纪50年代中期,何炳林在南开大学首先开展了功能高分子离子交换树脂的研究。

1955年,中国科学院成立由17人组成的全国“高分子化合物委员会”,曾昭伦任主任,王葆仁、钱保功、王林任副主任。

1956年,中国科学院上海有机化学研究所的高分子研究人员迁到北京,成立了以高分子研究为主体的中国科学院化学所。

1957年,中国化学会高分子委员会主办的《高分子通讯》(后改名《高分子学报》)创刊。

1958年,四川长寿化工厂建成年产2万吨的氯丁橡胶厂,部分技术由中国科学院长春应用化学研究所提供,这是我国近代第一个高分子产业。

1958年,钱人元著的《高聚物的分子量测定》出版,这是我国高分子领域的第一部专著。

[引自:胡汉杰(执笔)、徐懋、丘坤元等整理的“中国高分子研究大事记”,2005年10月]

1.2 高分子科学的重要性

高分子科学已经发展成为一门独立的学科,与其他传统学科不同,它既是一门基础学科又是一门应用科学。在基础的化学一级学科中,高分子化学与物理与无机化学、有机化学、分析化学、物理化学并列为二级学科;而在应用性的材料科学中,高分子材料、金属材料 and 无机非金属材料成为最重要的三个领域。从另一角度看,高分子科学是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科基础上的一门新兴交叉学科,现已渗透到许多传统的学科当中。目前已形成了高分子化学、高分子物理、高分子材料(又称合成材料)和高分子工艺(包括合成工艺和加工工艺)四个主要的分支。

下面仅举一例就足以说明高分子科学的重要性。美国化学文摘(CA)号称收集了每年全世界98%的化学类文摘。它基本上按文献量把化学文献分属五大类:A. 生物化学;B. 有机化学;C. 高分子化学;D. 应用化学与化学工程;E. 物理化学、无机化学和分析化学。可见高分子已在化学学科中占有很大的比例。

高分子科学的重要性还表现于高分子材料在国民经济与人们日常生活中的地位。高分子材料约占飞机总质量的65%,约占汽车总质量的18%,论体积已远超过金属的用量。在信息

产业中如果没有感光树脂用于集成电路的制造,就不可能有今天的计算机技术。而高分子材料在人们衣食住行方面的应用更是不胜枚举。图 1-4 是一个家庭妇女在厨房里所看到的,几乎到处都有高分子化合物。其实就连人自身的肌体除 60% 的水外,剩下的 40% 一半以上也是蛋白质、核酸等天然高分子,属高分子科学的研究范畴。



图 1-4 我被高分子包围了

1.3 高分子的定义、基本概念、分类和命名

1.3.1 定义

高分子与低分子的区别在于前者相对分子质量很高,通常将相对分子质量大于 10 000 的称为高分子(polymer),相对分子质量小于 1000 的称为低分子。相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(oligomer,又称齐聚物)。一般聚合物的相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$,相对分子质量大于这个范围的称为超高相对分子质量聚合物。

英文的“高分子”主要有两个词,即 polymer 和 macromolecule。前者来源于希腊文的 poly (“很多”的意思)和 meros (“部分”的意思),又可译作聚合物或高聚物;后者又可译作大分子。这两个词虽然经常混用,但仍有一定区别,前者通常是指有一定重复单元的合成产物,一般不包括天然高分子;而后者指相对分子质量很大的一类化合物,包括天然高分子和合成高分子,也包括无一定重复单元的复杂大分子。

1.3.2 基本概念

(1) 主链(main chain):构成高分子骨架结构,以化学键结合的原子集合。最常见的是碳链,偶尔有非碳原子夹入,如杂入的 O、S、N 等原子。

(2) 侧链或侧基(side chain 或 side group):连接在主链原子上的原子或原子集合,又称支链。支链可以较小,称为侧基;可以较大,称为侧链。

(3) 单体(monomer):通常将生成高分子的低分子原料称为单体。

(4) (结构)重复单元(constitutional repeating unit, CRU):大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单位,简称重复单元,在分子物理中也称为“链节”。高分子的结构式常用 n 表示链节的数目,即 $\left[\text{链节} \right]_n$ 。

(5) 结构单元(structural unit):由一种单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的