

PRINCIPLES OF
POLYMER CHEMISTRY

聚合物化学原理

[美] 保罗·约翰·弗洛里 著
朱平平 何平笙 译

中国科学技术大学出版社

PRINCIPLES OF
POLYMER CHEMISTRY

聚合物化学原理

[美] 保罗·约翰·弗洛里 著
朱平平 何平笙 译

中国科学技术大学出版社

安徽省版权局著作权合同登记号:第 12171793 号

Principles of Polymer Chemistry, First Edition by P. J. Flory

First published by Cornell University Press 1953

All rights reserved.

This simplified Chinese edition for the People's Republic of China is published by arrangement with Cornell University Press, Ithaca, New York, United States.

© Cornell University Press & University of Science and Technology of China Press 2019

This book is in copyright. No reproduction of any part may take place without the written permission of Cornell University Press and University of Science and Technology of China Press.

This edition is for sale in the People's Republic of China (excluding Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan Province) only.

此版本仅限在中华人民共和国境内(不包括香港、澳门特别行政区及台湾地区)销售。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物化学原理/(美)保罗·弗洛里(P. J. Flory)著;朱平平,何平笙译.—合肥:中国科学技术大学出版社,2020.1

ISBN 978-7-312-04425-0

I.聚… II.①保… ②朱… ③何… III.高分子化学—高等学校—教材 IV.O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 189068 号

出版 中国科学技术大学出版社
安徽省合肥市金寨路 96 号,230026
<http://press.ustc.edu.cn>
<https://zgkxjdxcb.com>
印刷 合肥华苑印刷包装有限公司
发行 中国科学技术大学出版社
经销 全国新华书店
开本 787 mm×1092 mm 1/16
印张 30.25
字数 717 千
版次 2020 年 1 月第 1 版
印次 2020 年 1 月第 1 次印刷
定价 118.00 元

内 容 简 介

本书是诺贝尔化学奖得主、高分子科学家 Paul J. Flory 著述的经典之作,被尊称为高分子科学的“圣经”。该书在缩聚反应过程中的分子量分布、自由基聚合反应的链转移、体型缩聚反应的凝胶化、非晶态聚合物本体构象概念、半晶聚合物的分子形态、液晶聚合物、橡胶弹性、高分子溶液热力学、高分子链的构象统计、溶液黏度与分子结构关系等高分子科学领域都有原创性的论述,很多高分子化学和高分子物理的研究起源都能从中寻找到。

本书是高分子科学工作者的必读书目,也可以作为高分子学科本科生和研究生的推荐参考书。

译者序

Paul J. Flory(1910~1985)是世界著名高分子科学家,1974年诺贝尔化学奖得主,在缩聚反应过程中的分子量分布、自由基聚合反应的链转移、体型缩聚反应的凝胶化、非晶态聚合物本体构象概念、半晶聚合物的分子形态、液晶聚合物、橡胶弹性、高分子溶液热力学、高分子链的构象统计、溶液黏度与分子结构关系等几乎所有的高分子化学、高分子物理领域都有原创性的贡献,是高分子科学理论的主要开拓者和奠基人之一。

1953年,Flory把他多年的科研工作积累写成了这本不朽的经典之作——《聚合物化学原理》。本书被世人尊称为高分子科学的“圣经”。尽管本书出版已逾半个世纪,但在许多高分子领域仍有极大的现实指导意义,很多高分子化学和高分子物理的研究起源都能从中找到。本书是高分子科学工作者的必读书目,也被我国乃至欧美各国的众多高校和科研院所选为高分子学科各级研究生的必读参考书之一。

Flory的这本《聚合物化学原理》已被译成多国文字出版,但迄今未有中文版问世。2012年,出版该书的美康奈尔(Cornell)大学代表团访问我校,谈及此事,深感不解,并表示愿提供版权,望能把此书译成中文出版。这是我们翻译此书的原委。

本书的内容博大而精深,文字优美而古典。我们深感任务艰巨。洋洋672页的书稿翻译,历时4年多才告完成,如释重负。但毕竟译者学术造诣不深,中文水平有限,即使历经多次认真校阅,未能精确表达原著深奥含义之处仍在所难免,望读者不吝指正。但愿此书中文版的出版对我国高分子科学的发展和我国研究生教学水平的提高有所裨益。由于历史的原因,原文中的数据(特别是其中许多实验数据图)没能换算成当今的标准单位。如有必要进行数据比较,敬请读者自行换算。

全书翻译分工如下:何平笙译序言、主要符号索引以及第1~6章和第11章,朱平平译第7~10章和第12~14章。

感谢美国康奈尔大学对本书版权的提供,也感谢中国科学技术大学研究生院为该书的翻译提供部分经费支持。

朱平平 何平笙

中国科学技术大学高分子科学与工程系

2016年12月

序 言

作者有幸于 1948 年春季在康奈尔大学化学系举办的乔治·费希尔·贝克讲座中做客座讲师。在那个时候本书就有了雏形。从这以后，书稿曾短暂被搁下了一段时间，直至 1951 年作者也没有重启本书的写作。而正是在这几年时间里，有很多新的素材呈现在日益增多的文献中，因此有必要对书稿和大纲作重大的修订。二战后，各实验室在加聚动力学方面开展的工作取得了长足的进展。而将在本书后几章中涉及的聚合物稀溶液素材方面，则将面对现代理论和实验而得到彻底的改写和扩展，因此，本书在涉及的范围和新进展的结论方面都将超越贝克讲座的内容。

聚合物科学的领域确实大大拓展了，已不可能要求一册单卷本的书来囊括该领域中各个分支所有优秀的研究内容。即使所拟订的目标并不宏大，对所含内容的筛选也是极其困难的，一定的任意性在所难免。作者的素材选择首要考虑的是原理问题。得益于过去二十多年来，特别是最近十年里，众多科研工作者大量的研究工作，已经出现了一些严格定义的结论。人们感到已到了把它们汇集到一本书中的时候了。按照这个目标，实验结果的引入主要用来说明原理和形成这些原理的基础。除非对上述的目标有用，对具体聚合物性能的描述和对所积累数据进行广泛的编撰都将不属于本书的预设范围。本书总结了一些重要的实验方法，但这里并不会详述其装置或程序。

即使在那些已被确认达到了原理地位的内容的选择中，作者也自认为武断到了一个可能引起非议的程度。特别是，他可能被批评为目光短浅，只专注于自己的工作。真要指责起来，总能找到根据，不过他还是要关注在这样一本书中观点的统一，他并不奢望维持一个从别人的角度来看是正确的观点。然而，不可否认的事实是一些重要的主题被忽略了。力学性能和动态行为都一起被省略了。原本曾仔细考虑过撰写有关该主题的一章，但在完成第 14 章前，本书已大大超过了计划的篇幅和作者的耐性。所以他寻求似乎站得住脚的自我安慰：一方面动态特性还处在迅速发展的过程中，另一方面它们也尚缺乏理论的解释，或许应把它们放在其他的单卷本中，或可能的话，放到本书的再版本中——或许这还将由其他作者来完成。

本书中有属于引言性质的两章。第 1 章呈现的是对早期进展的说明，尽管对某些读者来说它可能是并不必需的点缀，但对作者而言是受益匪浅的。主要为初学者撰写的第 2 章意在阐明基本定义和基本概念。接下来的 3 章论述聚合和共

聚反应的机理和动力学. 第6~9章涵盖了聚合物构造的广阔领域, 包括结构、分子量测定和分子分布. 最后5章处理的是分子构象、聚合物及其溶液的有关性能. 阅读本书的前提是要熟知有机化学、物理化学、物理学和微积分, 以及后几章中涉及的一些热力学和统计力学的知识. 作者通常不对隶属于这些领域的标准主题作什么解释, 更可取的办法是读者据其所需来查阅教科书. 并不需要有关聚合物的前期知识, 各章主要是写给初学者的. 同时, 希望某些素材也能对实验工作者有用. 一般读者兴趣可能不大的某些推导列于一些章节的附录中. 除通常的索引外, 本书还有使用广泛的符号一览表.

作者衷心感谢他的许多同事慷慨相助. 特别要感谢 P. Debye 教授, 是他正式向贝克讲座提交了邀请; 虽然 T. G. Fox 博士、L. Mandelkern 博士和 A. R. Shultz 博士是作者的正式合作者, 并在书中被多次提及, 但仍要感谢他们的专业研究; 感谢 R. M. Fouss 对手稿作的许多评论, 感谢 H. A. Scheraga 教授和 L. Mandelkern 博士审读部分手稿和提出指正意见; 感谢 Helen Bedon 博士、T. E. Dumitru 和 A. T. McIntyre 先生的校对和帮助做出索引.

还要特别感谢下列期刊和出版社特许使用版权, 它们是 Academic Press, Inc., Annual Reviews, Inc., *Canadian Journal of Research*, *Chemische Berichte*, *Die Makromolekulare Chemie*, *India Rubber World*, *Industrial and Engineering Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., *Journal of the American Chemical Society*, *Journal of Applied Physics*, *Journal of Chemical Physics*, *Journal of the Chemical Society (London)*, *Journal of Colloid Science*, *Journal of Polymer Science*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, *Transactions of the Faraday Society*, Williams and Wilkins Company, 以及 *Zeitschrift für physikalische Chemie*.

P. J. 弗洛里

纽约伊萨卡

1953年9月3日

目 录

译者序	(i)
序言	(iii)
第 1 章 历史简介	(1)
1.1 天然聚合物的早期研究	(2)
1.2 与缩聚物的早期邂逅	(6)
1.3 烯类聚合物	(11)
1.4 大分子假设的兴起	(12)
参考文献	(15)
第 2 章 聚合物的类型:定义和分类	(19)
2.1 基本定义	(19)
2.2 聚合物的分类	(24)
2.3 缩聚物和缩聚反应	(26)
2.4 由不饱和单体得到的加成聚合物	(34)
2.5 环状化合物的聚合	(39)
2.6 非常规的缩聚	(42)
2.7 无机聚合物	(43)
2.8 关于高聚物结构与性能的结论性评述	(44)
参考文献	(45)
第 3 章 分子尺寸和化学反应性,缩聚原理	(48)
3.1 同系列单体化合物的化学反应性	(48)
3.2 大分子反应性的理论	(52)
3.3 缩聚动力学	(54)
3.4 缩聚物的降解动力学	(57)
3.5 线形缩聚物的分子量	(63)
3.6 环的形成与链式聚合	(66)
3.7 总结和结论:所有官能团的等反应性原理	(71)
参考文献	(72)

第 4 章 不饱和单体的自由基聚合	(74)
4.1 单体到聚合物的转化	(76)
4.2 链长	(92)
4.3 单个步骤速率常数的绝对值	(104)
4.4 阻聚和缓聚	(113)
参考文献	(121)
第 5 章 共聚、乳液聚合和离子聚合	(126)
5.1 加成共聚物的组成	(126)
5.2 加成共聚的速率	(142)
5.3 乳液聚合	(145)
5.4 离子聚合	(154)
参考文献	(161)
第 6 章 烯类聚合物的结构	(164)
6.1 单烯类单体所得聚合物中单元的排列	(164)
6.2 双烯类聚合物中单元的结构和排列	(168)
6.3 聚合物链中的空间位阻	(174)
6.4 烯类聚合物宏观结构的非线性形	(182)
6.5 小结	(185)
参考文献	(186)
第 7 章 分子量的测定	(189)
7.1 渗透压法	(191)
7.2 光散射法测定高分子的分子量和尺寸	(201)
7.3 超速离心法测定分子量	(216)
7.4 与高聚物分子量相关的特性黏数	(219)
参考文献	(224)
第 8 章 线形聚合物的分子量分布	(226)
8.1 缩聚物	(227)
8.2 加聚物	(238)
8.3 聚合物分级	(242)
参考文献	(246)
第 9 章 非线性聚合物的分子量分布和凝胶理论	(247)
9.1 无限网状结构形成的临界条件	(247)
9.2 多官能团缩合反应中的分子分布	(256)

9.3 交联体系的分子分布	(268)
9.4 乙烯类加成聚合物中的支化和交联	(273)
9.5 总结	(279)
附录 A 双官能团与多官能团单体无规缩合所形成的分子分布的推导	(280)
附录 B 复杂度分布	(281)
参考文献	(283)
第 10 章 高分子链构象	(285)
10.1 末端距的统计分布	(286)
10.2 对不同结构高分子链平均尺寸的计算	(295)
10.3 稀溶液中高分子的构象	(302)
附录 A 一维空间无规行走链的高斯分布函数推导	(304)
附录 B 对自由联结链(或等效链)的准确处理	(305)
附录 C 链单元到质心距离的均方值	(306)
参考文献	(307)
第 11 章 橡胶弹性	(309)
11.1 橡胶弹性热力学	(310)
11.2 硫化橡胶的结构	(324)
11.3 橡胶弹性的统计理论	(331)
11.4 硫化橡胶在适中伸长时的实验应力-应变行为	(336)
11.5 高伸长下的应力-应变曲线	(345)
附录 A 恒定伸长时的力-温度系数	(350)
附录 B 溶胀网的形变	(352)
参考文献	(353)
第 12 章 高分子溶液统计热力学	(355)
12.1 高分子溶液的一般热力学关系式	(356)
12.2 高分子的稀溶液	(372)
附录 一对分子相互作用自由能的积分	(386)
参考文献	(387)
第 13 章 聚合物体系相平衡	(389)
13.1 液相系统的相平衡	(389)
13.2 半结晶体系的相平衡	(405)
13.3 网状结构的溶胀	(415)
附录 A 对由溶剂和单一聚合物组分所组成的两组分体系相图的 稳定单相极限线的计算	(425)

附录 B 聚电解质凝胶中的 Donnan(唐南)平衡	(426)
参考文献	(428)
第 14 章 高分子在稀溶液中的构象和摩擦性质	(430)
14.1 分子内相互作用与平均分子扩展	(430)
14.2 溶液中高分子的摩擦特性	(434)
14.3 实验结果处理:非离子型聚合物的特性黏数	(441)
14.4 实验结果处理:摩擦系数	(452)
14.5 线形聚电解质	(455)
参考文献	(460)
主要符号一览表	(463)

第1章 历史简介

高聚物由共价键结构构成,比简单化合物中呈现出的结构大了很多倍,单凭这个特点就能把高聚物与其他物质形式区分开来.这些假说在很大程度上是高分子化学和高分子物理近年来有目共睹的迅猛发展的关键.但在1930年前这个基本概念并没得到广泛的认可,从那时候算起的十数年里,相反的观点仍然残存着.年长的学者深信较小的分子通过起源不详的分子间力的作用而生成的胶体聚集是导致高聚物特殊性能的原因,但被这个假说否定了.像高黏度、长程弹性和高强度这样的特性是高聚物共价键结构的尺寸和构造的直接结果.如在单体化合物中所起的作用一样,分子间作用力对高聚物的性能有深刻的影响,但它们不是分子水平上区分聚合物与它们简单同类的主要特征.作为这个主流观点的必然结果,可以确认高聚物原子彼此键合起来的力,即共价键,与类似单体物质中呈现的是完全等当的;同样,分子间作用力也有类似的性质.

上述概念的含义对当代聚合物的研究趋向影响深远.如果把聚合物与其他化合物的差异归因为它们“主价键”结构的广度和排列,那么对它们的理解应包含两个层次.首先,需要提供合适的手段,无论是实验上的还是理论上的,来阐明它们的大分子结构以及对它们的定量表征.其次,必须建立起表示物化性能与所鉴定的结构之间恰当的依赖关系.难以置信的是,在如此重要的领域中,1930年前竟然没有什么有意义的研究是从这个显而易见的观点出发做的,一些重要的进展主要是从1940年开始才出现的.推理方法的演变耽搁了对高聚物的研究,其原因很难用一两句话说清楚.然而,通过对20世纪30年代初期关于聚合物质主价键观点最终被接纳情况的调查,可能会对它们以及关于最近的研究进展观点有深入的了解^①.

最早从上述观点出发并有重要意义的聚合物研究由彼此独立的两批研究人员完成.一方面,有一批学者关心天然聚合物——淀粉、植物纤维材料(纤维素)、蛋白质和橡胶的物理和化学构造.另一批学者由19世纪后叶的合成有机化学家所组成,尽管他们的主要兴趣并不在聚合物身上,但在其他课题的工作中偶然遇到了合成聚合物.似乎没有哪一批学者意识到在这些天然存在的聚合物中偶然报道的聚合产物合成的真正意义.下面来看看从这两个领域中获得的结果.

^① 在上面的论述中,有意回避了“分子”这个术语,其原因是术语“分子”并不适用于一类重要的由无限网络结构所组成的聚合物.即使在由有限的分子组成的线形聚合物(尽管在许多情况中它们仍然是极其巨大的)的情况中,更值得强调的是结构的连续性而不是分子的个体.这一点在涉及本体聚合物性能时更为真实.

1.1 天然聚合物的早期研究

把天然高分子独特性能归因于物质构造类型不同的癖好几乎与现代化学一样古老。Thomas Graham^[1]在 1861 年就特别关注某些聚合物在溶液中缓慢的甚至是可忽略的扩散速率,以及它们没有能力透过半透膜。对这些物质,他创造了生动的术语“胶体(colloids)”,表示“像胶一样”的物体。而多数情况下能以宏观结晶形式得到的其他化学物种则被分类为“晶体(crystalloids)”。这个区分是正当的,在各种材料的单一类别里包含有现在称之为聚合物的材料更是难能可贵的。

随后,胶体化学家(特别是 Wo. Ostwald)拓展了物质胶体状态的概念^[2]。按照这个观点,对几乎任何物质都可得到它们的胶体状态,就像它们可以因条件不同而存在有气、液和固态一样。如果把胶体溶液定义为这样的一个溶液,在这个溶液里分散的颗粒是由许许多多化学分子组成的,那么这是可以接受的;事实上,可以设想任何分子物质在适宜的条件下都可以聚集成颗粒,不过尺寸不大,即为胶体尺度的颗粒。但是,随后并没有出现作为物体状态显示度的胶体颗粒概念所暗示的逆命题。也就是说,已知许多胶体物质(如 Graham 原先定义的)并不会在不发生化学变化的情况下转变为“晶体”。这样,按 Graham 定义的含义,纤维素和高分子量聚苯乙烯的单个分子是典型的胶体,但根据状态物理变化的方法都不能把它们聚集体打开,所以得不到这些物质的“晶体溶液”。因此,作为构造的纯物理状态,胶体态的概念对原本选择术语“胶体”的很多物质是不适用的。多年来研究人员很少涉及或很少意识到由很多通常大小尺寸的分子通过这样或那样的分子间“次价键”力维系在一起的胶体颗粒与通过唯一共价键把原子联结在一起所组成的聚合物分子之间的差别。

由于对该术语的这个延伸和更迭,与大分子物质只有很少共同点的其他物质形式最终也挤进来被定名为胶体。在分散颗粒很大这一点上,金溶胶、皂液和鞣酸的胶体溶液与高聚物的溶液相类似。但这些颗粒的内在构造与高聚物的相差甚远,把高聚物指定为胶体最终导致了令人遗憾的误解。

在广泛使用 Ostwald 及其他人的胶体内涵前稍早一点的时间,研究人员在若干实例中看来已经形成了有利于认为纤维素、淀粉、橡胶等是聚合物的观点,所用的术语在许多意义方面也与现在一样了。蛋白质和糖类是聚合物的概念至少可追溯到 Hlasiwetz 和 Habermann^[3],早在 1871 年他们就认为这些物质包含了大量同分异构和聚合的个体,这些个体在分子的凝聚程度方面彼此各不相同。有意思的是 Hlasiwetz 和 Habermann 进一步从“不溶和有序的”(如纤维素和角蛋白)成员中区分出了它们“可溶的和无序的”成员(如糊精和白蛋白),这可以看作是当今非晶和结晶聚合物区分的萌芽。

在 Raoult^[4]开发测定可溶性物质分子量的冰点降低法(1882~1885),以及 van't Hoff^[5]溶液定律公式提出之前,还没有任何方法能定量测定溶液中物质的分子量。蒸气密度法显然是不能用的,除非是分子量非常低的聚合物。即使怀疑是聚合,手头也没有什么方法

可用来判定聚合的状态。

为回答诸如淀粉和糊精是否是单糖同分异构的形式或是聚合的形式这样的问题, Musculus 和 Meyer^[5]于 1881 年测定了它们的扩散速率. 他们得出了糊精分子肯定比糖分子大很多的结论. 这个证据显然不能令人信服, Brown 和 Morris^[7]于 1888 年把 Raoult 方法誉为解决同样争论的一个手段. 在接下来的那一年他们通过水溶液的冰点降低法测得了由淀粉水解生成的“淀粉糊精”的分子量约为 30000^[8]. 与同时代的其他研究者一样, 这些作者担忧 Raoult 方法对胶体溶液并不适用. 基于对已知具有胶体本质的溶液进行的其他测试, Brown 和 Morris 得出结论: 这个方法是可用的.

Lintner 和 Düll^[9]于 1893 年给出了一个淀粉糊精的化学式: $(C_{12}H_{20}O_{19})_{54}$. 聚合度是依据冰点法测得的分子量 17500 而定的. Rodewald 和 Kattein^[10]于 1900 年进行了碘化淀粉溶液的渗透压测定, 得到了稍微高一点的分子量 39700, 以及淀粉的分子量 36700. 1900 年 Nastukoff^[11]由沸点升高法测得了硝基苯溶液中硝化纤维素的分子量为 10000. 他意识到了把他的测定外推到零浓度的重要性, 这是一个即使是 40 年后还被其他研究者忽视的必要步骤.

在 Brown 和 Morris^[7,8]关于淀粉及其降解产物(糊精)分子复杂性研究的同时, Gladstone 和 Hibbert^[12]把 Raoult 方法应用到了橡胶, 得到不同样品的分子量: 从 6000 到“至少 12000……如果该方法仍然有效的話”. 考虑到橡胶的非晶性、对热敏感、溶解速度缓慢以及分子量高, 他们得出了天然橡胶属于胶体类, 以及“胶体分子”含有非常大数目原子的结论. 现在知道, 他们测得的分子量值太低了, 因为, 至少部分是, 作者没有把他们的测定外推到零浓度. 不过, 分子量值表明橡胶分子含有几百个异戊二烯单元, 这看来是太大了, 以至于那个时代的研究者还不能接受这一点.

上述引文已清楚表明, 为数不多的早期研究者依据他们的实验已形成了有利于纤维素、淀粉和橡胶是由非常大的分子所组成的观点. 如果对他们分子量测定的结果深信不疑, 巨大分子结构的概念应在 20 世纪 30 年代前很久就能确立了. 实际上, 由于好几个原因(其中的一些已间接提到过了)它们并没被接受. 首先, 这些天然存在的材料原先就是被 Graham 归为胶体的那几个. 随着下述观点的出现, 即像这样典型的胶体物质, 区分它们仅仅依靠在被称为胶体状态的条件中存在特殊倾向, 在它们身上物理化学定律的适用性是受到质疑的^[13]. 对各种不同的胶体溶液都观察到了微小的冰点降低和沸点升高. 在物质能以分子大小分散的溶剂中, 这个行为是“正常的”^[14]. 两个结论中无论哪一个都表明: 或者溶液定律本来就不能应用于胶体溶液, 或者微小的冰点降低进一步证明了胶体的大尺寸聚集. 看来首选的应该是前者, 胶体溶液的行为在许多方面是不规则的, 那些对普通溶液有效的定律往往不能用于胶体. 此外, Raoult 法是新的方法, 并且发生在另一些物质(如电解质溶液)上的 Raoult 法的显著偏差更证明了它的不可靠性.

第二个与此有关的重要因素是 19 世纪 90 年代到 20 世纪头几年在强调分子的次级缔合中发现的. 配位复合物、“部分共价键”的概念和范德瓦耳斯力引起了广泛的关注, 同时也使得按字面来解释 Kekulé 及其继承者所发展的分子构造的化合价为之失色. Ramsay 和 Shields^[15]于 1893 年发表了著名的摩尔表面能温度系数的表达式, 以及他们观察到缔合液

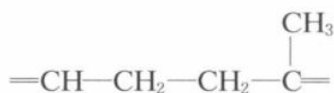
体显示出异常大的表面能温度系数值,从而提供了一个探测缔合和估算缔合程度的方法.后续的研究者很快利用这个手段来深入理解液态的本质.不幸的是分子缔合被误认为是聚合.在缔合聚合上的兴趣如此之大以至于当把它用于化合物时,这个术语的意义就与原本由 Berzelius^[16]提出的定义相一致了,而大约从 1895 年到 1920 年这一直是模糊的.在这期间聚合物和聚合的文献索引几乎总是指在物理上缔合的物质.

除在术语方面有所混淆外,分子缔合还成为物理化学家最喜欢的研究课题.物理化学家甚至建议大多数物理和化学变化只不过是上述物理含义上的聚合倾向的各种不同表现^[17].这个时期的许多作者却不能把通过小分子间次价力形成的缔合与大共价键结构清楚区分开来,这是一方面;另一方面,在刊物上作者的用语也是模糊不清的^①,其差别往往被一并忽视了,这也并不奇怪.而时常出现的对配位化合物和液体缔合的过分强调成了聚合物同样由小分子物理缔合组成的观点的支撑点.

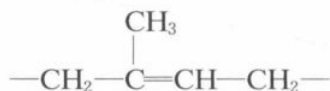
同样应该提及的是化学家们并不情愿去考虑与物理方法测定分子量得到的结果相称的分子尺寸.普通大小的分子与比它大数百倍(实际上是数千倍)的聚合物之间的差别实在是太大了,以至于不可能一蹴而就.有机化学家渴望得到简洁的化学式和分离纯物质(“纯”这个术语与“相同分子的”完全同义,且总是暗指适当大小的化学式),并受此所激励.因此对纤维素分子和橡胶分子的探索一直延续着.我们将在下一节对合成聚合物的讨论中详细阐述这一点.

在 Harries^[18]于 1904 年开始研究橡胶以前,人们对它的构造一无所知.1826 年 Faraday 推测橡胶的经验式为 C_5H_8 ,1860 年 Williams 通过橡胶的干馏得到了异戊二烯.尽管 C_5H_8 被认为是橡胶结构的构成单元,但它的状况仍然很神秘.曾猜想它与萜烯有关,诸如 $(C_5H_8)_x$ 或 $(C_{10}H_{16})_x$ 那样的化学式经常被用在橡胶上,而后一个化学式正表明它是一个“聚合的萜烯”.

Harries^[18]在橡胶的臭氧化物水解时得到了乙酰丙醛和乙醛丙酸,证明在“橡胶分子”中有循环的



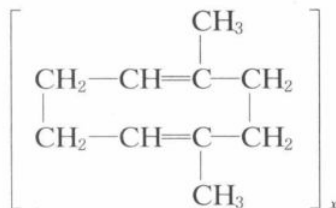
结构.按照异戊二烯分子相应的原子次序,完全表述出了如下的橡胶结构单元:



显然这些单元既可以以环状结构也能以开链的形式相连接.选择开链形式会带来解释端基的问题,化学方面的证据看来排除了端基的存在:每一个单元恰好有一个双键,其组分与化学式 C_5H_8 精确地相符.如果链极长,就不会有这些困难,但这个可能性对多数化学家并没有吸引力,原因已见上述.并且,Harries 测定橡胶臭氧化物的分子量只有区区的几百.因此,他得出了橡胶分子是环状二聚体(二甲基环辛二烯)的结论^[18],许多这样的分子通过“部分共

① 譬如,见 Lebedev S V, Merezhkovskii B K. J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1913,45:1249.

价键”的作用结合成大得多的聚集体. 这个想法可用化学式



表示. 随后 Harries^[19]于 1914 年认定这是 5 个(偶尔是 7 个)异戊二烯单元的大环.

Pickles 反对 Harries 的缔合二甲基环辛二烯化学式, 其依据是高温下不能从所假定的聚集体中把母体分子蒸馏出来, 并且双键与溴结合的饱和性也没有破坏物质的胶体特征. 他认为“链”一定至少含有 8 个单元, 或许还多得多, 但坚持认为链的两个端头相连接形成了一个环. 几年后 Caspari^[21](1914)报道了橡胶稀溶液的渗透压测定, 表明当外推至无限稀释时分子量约为 100000. 受浓度对表观分子量极大影响的困惑, 他竟然完全抛弃了分子量的渗透压判断.

Seeligmann, Torrilhon 和 Falconnet^[22]于 1896 年在法国出版了一本关于橡胶的论著, 其中记录了早期关于溶胶和凝胶(现在知道, 大多数未降解的生胶中都存在)组分的有趣的重大发现. 他们把这两个组分称为橡胶的“同分异构的碳氢化物”, 一个是“黏结性要素”, 另一个是“回弹性要素”. 用新鲜溶剂组分反复处理橡胶, 后者也不溶解, 并且当用不同的溶剂提取其可溶组分时, 这个成分的百分比也大致相同. 作者也注意到了“回弹性碳氢化物”溶胀能力极强. 硫化被归因为硫与黏结性要素的反应, 从而抑制了黏结性要素的特性, 或使之消失.

今天, 我们承认在这些早期的解释中有值得正视的真理. 但是在英吉利海峡的对岸, Weber^[23]猛烈抨击其不溶组分在任何情况下都与硫化有关这样的观点, 他说道(部分):“天然橡胶中不溶组分存在的事实激发我们法兰西同事想象力的程度才是真正值得惊讶的.”

很早就推论说纤维素和淀粉的组分近乎一致, 化学式均为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, 但是无法在无水条件下得到该聚合物常常遮掩了这个化学式的精确原义^①. 在 20 世纪第一个 10 年才证明化学式 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 精确代表了纤维素的组成, 在这以后很短时间里, 证明可以得到纤维素降解的终端产物葡萄糖, 其产量就如结构单元与该单糖唯一关系所示的那样, 几乎达到定量收率^[24,25]. 水解甲基纤维素^[26]和甲基淀粉^[27]确实得到三甲基葡萄糖, 进一步阐明了纤维素和淀粉中所存在结构单元的性质.

但是, 这些观察并没有解决环状和链状化学式之间的矛盾. 环状化学式受到压倒性的欢迎, 因为(就像橡胶的情况一样)它避免了解释表观上完全不存在的端基的所有困难, 而这在纤维素中是极易探测到的, 因其特征会由于足够多端基的存在而有所减弱. 在那个时代这个观点曾被普遍接受, 见 Heuser^[28]于 1922 年的如下论述:“按照最新的研究, 链式化学式必须要废弃.”他做出了纤维素或许由脱水纤维二糖的环状二聚体所组成的结论. 胶体特征归因

^① 当代对纤维素构造了解的历史在 C. B. Purves 撰写的《纤维素和纤维素衍生物》一书(Emil Ott 主编, 纽约 Interscience 出版社出版, 1943)的第 II A 章 29~53 页中有详尽的描述. 作者很高兴确认这个来源.

为部分共价键或其他的残余吸引力,它们可导致相对简单的环状分子缔合在一起.

这里我们不想对另一类重要天然高聚物蛋白质的有关概念的早期历史做什么综述.大多数蛋白质被认为是由单一分子种类或范围很窄的类似分子种类组成的.因此,该领域的先驱者并不为它们多变的性能所困惑,或许这仅是不同制备方法得到的平均分子量差别很大所引起的,就像在其他天然和合成聚合物中发生的一样.虽然更近的工作表明,许多先前认为是“纯”的蛋白质其实是由两个或更多个非常不同的组分组成的,但坚信蛋白质是由多个化学个体组成的也并无大错.氨基酸组分(以及在血红蛋白情况中的铁)复杂的排列表明分子量很大.如此估算的值不如我们现在知道的那样大,也不是他们通常所能接受的,但是对蛋白质聚合本质的认可像肽理论一样古老. Emil Fischer^[29]认为他的第 18 个编号的多肽在分子量上与大多数天然蛋白质类似,尽管他承认所含的氨基酸不同,以及它们沿链的序列也并不与蛋白质中的相对应.他的多肽理论得到了充分的认可,但他对链长的估算在数值上小了 1~4 个量级(取决于蛋白质不同).

1.2 与缩聚物的早期邂逅

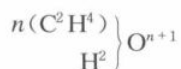
结构有机化学的基本概念暗示存在有无限大共价键结构的可能性.当早期的有机化学家没有强调这一点的时候,在研究的进程中他们偶然不经意地涉及了导致聚合物的反应.数不清的聚合物被当作讨厌的焦油或不能分馏的残渣丢弃了,很少有人对它们的组分感兴趣.它们只是那些固执而失意的有机化学家的副产物,有机化学家追求的是高产率的纯化合物.然而,为数不多的合成聚合物确实吸引了 19 世纪研究者的注意.被认为最早记录的具有某种程度正确性的合成链状聚合物构造的实例比 Kekulé 的苯环(1865)还早了好几年.

1860~1863 年 Lourenço^[30]报道了在二氯化乙烯存在时乙二醇的缩合,合成了化学式^①为 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ 的聚乙二醇^②,并分馏出了一系列直至 $n = 6$ 的单个成员.其黏度没有随 n 增加, Lourenço 给出的理由是在更为猛烈的条件下得到的具有高黏度的未蒸馏产物一定更为复杂,即 n 可能比 6 大很多.他注意到随化学式中的 n 增至无限大,其化学组分接近环氧乙烷的组分.他对所得聚合产物本质的极为精确的理解有下述的结论为证:

我们已经表明[羟基的]百分组分,甚至化学反应对测定某些化合物的化学分子是不够的.并且一定存在有相同表观百分组分的有机物或无机物,呈现出相同的反应却有完全不同的缩合度.

Lourenço^[32]也通过加热乙二醇与丁二酸制备了聚乙二醇丁二酸酯:

① Lourenço^[30]用了如下当时惯用的形式来表示他的化学式:



尽管这不是一个明确的结构表示,但 Lourenço 很明白这个产物的复杂性.

② Wurtz^[31](1859)通过缩合环氧乙烷制备了缩合度较低的聚乙二醇.