

高分子科学

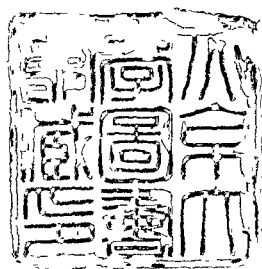
的近代论题

江 明 府寿宽 编

复旦大学出版社

高分子科学的近代论题

江 明 府寿宽 编



复旦大学出版社

内 容 提 要

本书汇集了我国部分中青年科学家在分子科学和技术的若干前沿领域的最新系统研究成果。内容包括分子近代结构分析；分子的非晶态、液晶态和结晶态；多组分聚合物体系的相互作用，相行为和图样形成；生物大分子以及导电分子、非线性光学分子等功能分子和材料等。

前 言

钱人元先生和于同隐先生是我国高分子学术界的两位老前辈,他们对我国的高分子科学和工业的建立与发展作出了重要的贡献。时值两位前辈的八十大寿,由复旦大学的江明和府寿宽两位教授编辑了这本文集,以表我们大家对两位先生的崇敬之意。文集中汇集了国内高分子界的一些中青年科学家所撰写的专题文章,内容大多是这些作者们自己的研究结果,涉及了高分子科学技术的若干现代论题。

科学史家 T. S. Kuhn 认为科学发展动力学过程中的范式(paradigm)十分重要。他认为,一门学科在范式建立之前是不成熟的,它缺乏系统的理论体系。一旦范式建立之后,学科相对地稳定发展。一直到反常事例的一再出现,冲破了原有的旧的范式,学科发展出现新的革命,直至新的范式的建立。

就高分子科学而言,自从本世纪 20 年代德国科学家 H. Staudinger 提出高分子这个概念以后的 70 多年来,高分子科学经历了一系列的重大发展。在分子合成方面的突出成就是 W. H. Carothers 的缩合聚合,以及 K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合。在分子物理方面,P. J. Flory 的工作奠定了分子物理的许多基础,P. G. de Gennes 则把现代凝聚态物理学的新概念、新理论和新的实验方法嫁接到分子科学的研究中来。显然,P. G. de Gennes 的先驱性工作使得分子科学跟上了凝聚态物理学的发展步伐,也使得一些现代凝聚态物理学的概念,如软物质、复杂流体、普适性、标度律、分形、魔梯、图样动力学和临界动力学等,已经开始为分子物理学家所熟悉并加以运用。然而,分子科学的理论体系还欠系统。因此,分子学科的新的范式似尚在形成之中,读者从本文集的文章中不难体会到这一点。

从历史来看,各门学科在范式的形成过程中是最为活跃的。因此,当前的高分子科学充满了机会和挑战。世界上一些优秀的物理学家和其他学科的科学家们纷纷涉足分子科学。或许这也是这样一种征兆:分子科学正面临着新的飞跃和新的范式的形成。

我们正处在分子学科的新的起跑线上,这对于所有正在从事分子科学的研究工作者来说是一种幸运,一种机遇,固然也是一种挑战。

杨玉良

1997 年 9 月



钱人元教授

钱人元教授

钱人元先生 1917 年 9 月 19 日生于常熟西乡汤家桥(现属张家港)。1939 年毕业于浙江大学化学系,1944—1947 年在美国威斯康辛大学化学系进修。1948 年回国后历任厦门大学、浙江大学副教授,中国科学院物理化学研究所(上海)、应用化学研究所(长春)、有机化学研究所(上海)研究员。1956 年迄今任中国科学院化学研究所(北京)研究员,其间于 1977—1981 年任副所长,1981—1985 年任所长。1980 年被选为中国科学院学部委员(现称院士)。曾任中国化学会理事长(1982—1986),中国化学会高分子学科委员会主任(1986—1994),国际纯粹及应用化学协会(IUPAC)高分子学部第二委员会会员(1985—1997),第二委员会 IV. 2.1 工作组东亚研究会议主席(1993—1995)。太平洋高分子协会(PPF)理事(1990—1994)。并历任第三届全国人民代表大会代表,第五、六、七、八届全国政协委员。

他是我国高分子物理化学与高分子物理学研究教学的创建人之一,40 年来在高聚物分子量测定、高分子溶液性质、高聚物表征和剖析、高聚物加工-结构-性质相互关系等方面的研究作出了许多重要贡献。1956 年获中国科学院科学奖金三等奖,1977 年被评为中国科学院先进工作者,1978 年获全国科学大会奖,1980 年获国家发明三等奖,1987 年获中国石油化工总公司科学技术进步奖一等奖,1989 年获中国科学院自然科学奖一等奖,1991 年被评为中国科学院“七·五”重大科研任务先进工作者,1992 年获中国科学院自然科学奖二等奖,1994 年被评为中国科学院优秀教师。他领导研究的聚丙烯纺丝降温母粒技术于 1986 年获日内瓦第 14 届创造发明和新技术国际博览会银质奖(1986)和布鲁塞尔第 35 届国际发明博览会麦斯塔特副首相大奖及金牌奖。

70 年代以来在我国创建有机固体电导的研究,对电荷转移复合物晶体和导电高聚物进行了广泛的研究,特别在有机固体中的载流子迁移性质、聚吡咯的聚合机理、分子链结构与质子化问题等方面作出了重要贡献。1988 年和 1995 年分别获国家自然科学奖二等奖,1989 年和 1993 年分别获中国科学院自然科学奖一等奖。

80 年代以来高分子凝聚态基本物理问题的研究,得到中国科学院与国家自然科学基金委员会的重大项目支持,1992 年列入国家攀登计划项目。他作为项目首席科学家,带领国内优秀高分子物理学家,对高分子凝聚态的一些基本物理问题在分子水平上进行富有创新意义的探讨。

70 年代以来他在高分子和有机固体两个研究领域与国际学术界有非常活跃的学术交

流活动,担任过多次国际学术会议的国际顾问委员会成员,应邀做过多次国际学术会议的邀请演讲和多次出国学术访问和讲学,先后作学术演讲共百余次。组织过中-美、中-日、中-德、中-意、中-英和中-韩高分子双边学术讨论会,以及中-日有机固体电导及有关现象双边学术讨论会。

基于他在科研工作中对国家的重大贡献,于1994年获求是杰出科学家奖。由于他在中日高分子学术交流与合作中所起的重要作用,日本高分子学会于1995年授予他第一届国际奖。

1940年以来他在国内外学术期刊发表研究论文二百五十多篇、综述和书籍专章四十多篇、专著两部 and 专利两则。



于同隐教授

于同隐教授

于同隐先生是中国高分子科学的开拓者之一，是一位杰出的科学家和教育家。他的工作涉及高分子的合成与表征、高聚物的共混、生物大分子、高分子形态学以及加工工艺等领域。

于同隐先生 1917 年出生于江苏无锡，1938 年毕业于浙江大学化学系，1946 年公费去美国留学，1949 年在密歇根大学获博士学位。1951 年他克服重重困难毅然回国担任浙江大学教授，1952 年院系调整，来到上海复旦大学化学系任有机化学教研室主任。1958 年他负责高分子研究所和复旦大学化学系高分子教研室的筹备工作并任副所长和教研室主任，1982 年任复旦大学材料研究所的第一任所长，后任复旦大学高分子科学研究所的名誉所长。

于同隐先生知识渊博、学术思想活跃。他和他的学生们的研究工作涉及高分子合成反应理论、高分子光化学、高分子粘弹性、高分子结晶、高分子合金、生物大分子等诸多领域，且都获得了重要成果。特别是不等活性线性缩聚反应动力学的研究和高分子体系的相容性研究分别获 1987 年和 1988 年国家教委科技进步二等奖。于先生还开拓了聚丙烯硬弹性的研究，成功地完成了微孔聚丙烯中空纤维人工肺的研制，临床应用达到国际先进水平，已正式生产，并获国家教委优秀科技成果奖。80 年代末期，于同隐先生又带领学生向生物大分子领域开拓，取得了一系列创新性的成果。

于同隐先生从事教育、科研工作 60 年，编写了《有机化学》、《有机结构理论》、《高聚物的粘弹性》等教材，还主持翻译了《有机化学》(R. T. Morrison & R. N. Boyd)、《有机化学教程习题》、《大分子》(H. G. Elias)等书籍，在国内外核心期刊发表论文 200 余篇、2 个专利获得公开。复旦大学高分子科学系和高分子科学研究所被批准为“国家教委聚合物分子工程开放实验室”和“上海市教委重点学科点”。于先生曾任中国化学会理事、中国化学会高分子专业委员会成员，Progress of Polymer Science、《高等学校化学学报》、《高分子材料科学与工程》等杂志的编委，现继续担任《化学学报》、《高分子学报》等杂志的编委，《高等学校化学学报》的顾问编委和《化学世界》主编等职，为促进我国的科技学术交流和发 展作出了众所周知的贡献。

1981 年以来，于同隐先生作为国家首批高分子化学和物理专业的博士生导师，指导培养了 30 余名理学硕士、23 名理学博士和 3 名博士后。在 50 年代到 80 年代他还指导了有机化学和高分子科学的众多研究生。在培养研究生和中青年教师方面，他高瞻远瞩，倾注了大量心血，倡导了每周一次的教研室学术活动制度，每个教师轮流作专题报告，介绍高分子学

科的新发展,开展讨论。为尽快赶上国际先进水平,他还利用与国际学术界的联系,有计划地派出众多人员去美、英、德等国各著名高分子研究单位进修和合作研究,频频邀请各国著名高分子科学家来校讲学,建立起了广泛的国际交流关系。他在学术上的民主作风是有口皆碑的。于先生所培养和指导的学生中不少人已成为各科技单位的中坚力量,有的已成为著名的教授和学者。

如今,80 高龄的于先生仍十分关心高分子学科的发展以及年轻科研人员的培养。他那严谨细致的科研精神、扶掖后人的诚恳态度、民主求实的学术作风影响了一批又一批的科学工作者,并成为复旦大学高分子科学系的优良传统。

目 录

高聚物物理老化的机理研究	沈德言	(1)
1. 高聚物在物理老化过程中的结构变化		(2)
2. T_g 转变的 DSC 研究		(3)
3. 在单轴拉伸过程应力的屈服峰		(7)
4. PET 膜拉伸过程在应力屈服峰附近的构象变化		(9)
5. 结束语		(10)
参考文献		(10)
聚合物的高分辨电子显微学	周恩乐 阎东航	(13)
1. 高分辨电子显微像的实验方法		(14)
2. 聚芳醚酮(PEK)晶体的高分辨像		(17)
参考文献		(24)
高分子液晶态条带织构的研究	陈寿羲	(26)
1. 主链型高分子液晶态的条带织构		(26)
2. 侧链型高分子液晶态的条带织构		(33)
3. 条带织构装饰高分子液晶向列相的向错结构		(35)
参考文献		(40)
聚合物共混体系中的环带球晶	马德柱	(42)
1. 共混体系中分子间相互作用对环带球晶形成的影响		(43)
2. 共混体系中组分间混容性对环带球晶形成的影响		(46)
3. 聚 ϵ -己内酯共混体系中的第二组分的非晶性		(48)
4. 共混体系中聚 ϵ -己内酯环带球晶带宽的温度依赖性		(50)
5. 共混体系中聚 ϵ -己内酯环带球晶带宽的组成依赖性		(50)
6. 不同分子量聚乙烯共混体系中的环带球晶生长		(53)
参考文献		(55)
多组分高分子体系中的图样形成、演化与选择	杨玉良	(57)
1. 引言		(57)
2. 高分子共混体系的图样生成		(58)
3. 嵌段共聚高分子的形态生成与选择		(69)
4. 含液晶体系的图样生成及其动力学		(72)
5. 结束语		(77)
参考文献		(77)
蚕丝蛋白的结构和功能	刘永成 孙玉宇 邵正中	(80)
1. 引言		(80)
2. 蚕丝的组成		(80)

3. 丝素蛋白的结构	(81)
4. 丝素蛋白的性能	(82)
5. 蚕丝腺体内丝素蛋白的形态及蚕吐丝机理	(83)
6. 蚕丝的改性	(84)
7. 蚕丝的应用	(86)
8. 蚕丝的模拟合成	(88)
9. 展望	(89)
10. 后记	(90)
参考文献	(90)
单链单晶	卜海山 (95)
1. 前言	(95)
2. 单链单晶的制备	(97)
3. 单链单晶的表征	(97)
4. 单链单晶的形态	(101)
5. 单链单晶的结构	(106)
6. 单链单晶折叠表面	(112)
7. 单链单晶的统计力学分析	(112)
8. 致谢	(113)
参考文献	(113)
高分子中的分子间相互作用	郭鸣明 (116)
1. 分子间相互作用	(116)
2. 分子间相互作用的应用——超分子化学、分子组装、超分子组装及自组装 ..	(122)
3. 含有刚性主链及柔性支链高分子的构象及相转变的研究	(128)
4. 老体系,新兴趣——含萘高分子的研究	(134)
5. 老课题,新见解——聚酯共聚物、共混物中结晶性、相容性及酯交换	(136)
6. 结束语	(141)
参考文献	(141)
多组分聚合物体系中氢键导致的相容和络合	江 明 项茂良 (148)
1. 引 言	(148)
2. 高分子间的氢键相互作用和相容性	(149)
3. 高分子间络合的研究	(152)
4. 可控氢键作用与相容-络合转变	(154)
5. 结束语	(165)
6. 致谢	(165)
参考文献	(165)
固化环氧树脂物理老化中的两个热流转变 李善君 陈祥旭 崔 峻 沈劲松 陈 睿	(168)
1. 前言	(168)
2. Sub- T_g 热流转变是由相分离引起的吗?	(170)

3. Sub- T_g 热流转变是由动态力学弛豫引起的吗?	(173)
4. Sub- T_g 热流转变与热焓弛豫时间分布的关系	(173)
5. 内应力弛豫的分子链运动是产生 Sub- T_g 热流转变的原因	(174)
参考文献	(179)
全倒易空间 X 射线散射研究取向聚合物的进展	胡家璁 (182)
1. 前言	(182)
2. 理论基础	(184)
3. FRS-XRSA 的应用	(194)
参考文献	(200)
聚合物共混体系相行为的现代热力学理论研究——状态方程及其简化形式的应用	唐 萍 李光宪 (202)
1. 前言	(202)
2. Prigogine-Flory 的状态方程理论(EOS)	(203)
3. Prigogine-Flory EOS 理论的推广及应用	(204)
4. Patterson EOS 理论的简化形式应用于聚合物溶液	(208)
5. 小结	(210)
参考文献	(210)
导电高分子研究二十年——成功与希望	景遐斌 王献红 耿延候 王佛松 (212)
1. 聚苯胺的发展简史	(214)
2. 聚苯胺的合成	(216)
3. 聚苯胺的结构和掺杂导电机制	(218)
4. 聚苯胺的溶液、热行为及加工	(221)
5. 导电高分子的应用	(224)
6. 导电高分子的未来展望	(225)
参考文献	(226)
高分子化 C_{60} 衍生物研究进展	汪长春 府寿宽 (231)
1. 链端“on-chain”高分子 C_{60} 衍生物的制备	(233)
2. “in-chain”高分子 C_{60} 衍生物的制备	(234)
3. C_{60} 键合到基质表面“matrix-bound”的高分子 C_{60} 衍生物的制备	(236)
4. 高分子 C_{60} 衍生物的潜在应用	(236)
5. 展望	(237)
参考文献	(238)
主链含过渡金属-多炔聚合物三阶非线性光学材料	杨慕杰 (240)
1. 金属双炔络合物的合成与表征	(242)
2. 主链含过渡金属-多炔聚合物的合成与表征	(243)
3. 金属-多炔聚合物的三阶非线性光学性能	(256)
4. 结论	(259)
5. 致谢	(260)
参考文献	(260)

亲水膜的渗透蒸发性质同膜的性质和结构的关系..... 平郑骅 (263)

1. 引言 (263)

2. 亲水膜的化学性质对膜的分离性质的影响 (264)

3. 膜的聚集态结构对膜的分离性质的影响 (266)

4. 水在亲水膜中的结合状态同膜的渗透蒸发性质的关系 (269)

5. 结束语 (274)

参考文献..... (274)

嵌段共聚物及其共混物的相行为的几个问题..... 姜炳政 谢 瑞 刘立志 (276)

1. 嵌段共聚物及其与均聚物的共混物的有序态结构 (277)

2. SBS 三嵌段共聚物/聚苯乙烯共混物微相分离的组成依赖性 (281)

3. 嵌段共聚物微相界面的分维结构 (284)

4. 三嵌段共聚物与均聚物的共混物的相行为 (285)

5. 嵌段共聚物及其与均聚物的共混物的结晶行为 (288)

参考文献..... (290)