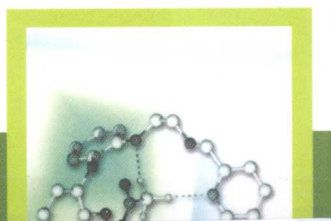


高分子化学与物理

Polymer

Chemistry and Physics

赵俊会 主编



职业技术教育教材

高分子化学与物理

赵俊会 主编

马彦 赵俊会 李玉 狄青 编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学与物理/赵俊会主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2010. 2

职业技术教育教材

ISBN 978-7-5019-7373-6

I. ①高… II. ①赵… III. ①高分子化学-职业教育-教材②高聚物物理学-职业教育-教材 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 201073 号

责任编辑: 赵红玉 郭雪娇

策划编辑: 赵红玉 责任终审: 劳国强 封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王培燕 责任校对: 燕杰 责任监印: 张可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 北京京都六环印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 2010 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

开本: 787 × 1092 1/16 印张: 13.5

字数: 318 千字

书号: ISBN 978-7-5019-7373-6 定价: 30.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

80539J3X101ZBW

前 言

《高分子化学与物理》是高分子科学各专业的重要专业基础课程，为后续课程聚合物加工原理、聚合物合成工艺、其他高分子等专业课打下理论基础。为了提高学生的解决实际问题的能力，本书突出重点、简化难点，将提高学生使用能力和动手能力、解决问题的能力作为编写基本要求，为此我们在编写时注意以下几点。

1. 适当简化了部分《高分子化学》内容，增加了化学对高聚物材料结构的影响，和《高分子物理》的结构与性能形成一条线，从而使学生明确化学对性能的影响。同时增加了典型高聚物的介绍，增强学生对化学反应的认识。

2. 强化结构对性能的影响，使学生对常见结构对应的性能都有清晰的认识，从而在生产中根据要求可以选择合适的高分子材料。

3. 强化成型工艺及参数设计依据以及成型工艺对性能的影响并归纳整理，增强了条理性。

4. 增加了目前较为前沿的高分子材料介绍以及降解等废弃高聚物处理办法的介绍，以开阔学生的眼界。

通过本书的学习，我们希望学生可以达到以下目标：可以根据生产要求来选择合适的高分子材料、合理地控制加工成型条件、通过各种途径改造聚合物结构，从而有效地改进高分子材料的性能。为以后从事高分子研究和生产打下厚实的理论基础。

全书共 11 章，第 1 章由马彦编写，第 2~6 章由赵俊会编写，第 7~9 章由李玉编写，第 10、11 章由狄青编写。全书由北京化工大学张晨教授主审。

由于编者水平有限、时间仓促，书中难免有缺点和错误，希望广大读者给予批评指正。

编者

2009 年 6 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子科学的发展	1
1.2 高分子的基本概念	4
1.2.1 高分子的概念	4
1.2.2 高聚物的特点	5
1.2.3 高聚物相对分子质量的计算	5
1.2.4 相对分子质量分布	6
1.3 高分子材料的命名和分类	8
1.3.1 高分子材料的命名	8
1.3.2 高分子材料的分类	9
1.3.3 新型高分子材料	9
第 2 章 缩合聚合	11
2.1 缩合聚合反应	11
2.1.1 缩合反应与缩聚反应	11
2.1.2 缩聚反应特点	12
2.1.3 缩聚反应类型	13
2.1.4 缩聚产物的应用	14
2.2 线型缩聚反应	14
2.2.1 线型缩聚反应历程	14
2.2.2 线型缩聚反应产物特点	15
2.2.3 缩聚反应平衡	16
2.2.4 影响缩聚反应的因素	18
2.2.5 线型缩聚反应的相对分子质量控制剂	20
2.3 体型缩聚反应	21
2.3.1 凝胶化现象及凝胶点的预测	21
2.3.2 体型缩聚的预聚方法	22
2.4 缩聚反应的实施方法	22
2.4.1 熔融缩聚	22
2.4.2 溶液缩聚	23
2.4.3 固相缩聚	23
2.4.4 界面缩聚	23
2.5 重要缩聚物	23
2.5.1 聚碳酸酯	23
2.5.2 聚酯	24

2.5.3	聚酰胺	24
2.5.4	环氧树脂	25
第3章	自由基聚合	26
3.1	概述	26
3.1.1	连锁聚合的特征及类型	26
3.1.2	连锁聚合单体的选择	27
3.2	自由基聚合机理	30
3.2.1	自由基聚合反应的应用	30
3.2.2	自由基与引发剂	31
3.2.3	自由基聚合的基元反应	33
3.2.4	链转移反应	35
3.2.5	相对分子质量调节剂	37
3.3	影响自由基聚合的因素	38
3.3.1	温度	38
3.3.2	压力	38
3.3.3	单体浓度	39
3.3.4	引发剂	39
3.3.5	氧	39
3.3.6	杂质	39
3.3.7	阻聚剂及缓聚剂	40
3.4	共聚合反应	40
3.4.1	基本概念	40
3.4.2	共聚物的构型	40
3.4.3	共聚物的命名	41
3.4.4	共聚合反应的应用	42
3.4.5	共聚合反应机理	42
3.5	自由基聚合的实施方法	44
3.5.1	本体聚合及其应用	44
3.5.2	乳液聚合及其应用	45
3.5.3	悬浮聚合及其应用	46
3.5.4	溶液聚合及其应用	47
3.5.5	各种实施方法的比较	47
3.6	重要聚合物	48
3.6.1	聚氯乙烯	48
3.6.2	聚苯乙烯	48
3.6.3	聚甲基丙烯酸甲酯	49
3.6.4	聚醋酸乙烯酯	49
第4章	离子型聚合	51
4.1	阳离子聚合反应	52

4.1.1	阳离子聚合反应单体	52
4.1.2	阳离子聚合反应引发剂	52
4.1.3	阳离子聚合反应机理	53
4.1.4	阳离子聚合反应及产物特点	54
4.1.5	阳离子聚合反应的应用	54
4.2	阴离子聚合反应	54
4.2.1	阴离子聚合反应的单体	54
4.2.2	阴离子聚合反应引发剂	55
4.2.3	阴离子聚合反应机理	55
4.2.4	活性聚合物	56
4.2.5	阴离子聚合反应的应用	57
4.3	定向聚合反应	57
4.3.1	基本概念	57
4.3.2	定向聚合反应的应用	57
4.3.3	定向聚合催化剂	57
4.3.4	定向聚合反应机理	58
4.4	离子型聚合与自由基型聚合的比较	59
4.5	重要的聚合物	59
4.5.1	聚异丁烯	59
4.5.2	聚丙烯	60
4.5.3	聚丁二烯	60
第5章	高分子链的结构	62
5.1	结构层次	63
5.1.1	高分子的近程结构及与性能的关系	63
5.1.2	高分子的远程结构及与性能的关系	63
5.1.3	高分子的聚集态结构及与性能的关系	63
5.2	高分子链的近程结构	64
5.2.1	高分子链的化学组成与结构	64
5.2.2	高分子结构单元的键接结构及对材料性能的影响	65
5.2.3	高分子链的几何形状及其对性能的影响	67
5.2.4	高分子链的构型及其对性能的影响	69
5.3	高分子链的远程结构	71
5.3.1	高分子链的柔性	71
5.3.2	影响高分子链柔性的因素	72
5.3.3	高分子链柔性的表征	74
第6章	高聚物的聚集态结构	76
6.1	基本概念	77
6.1.1	分子间作用力	77
6.1.2	内聚能密度	79

6.1.3	聚集态与相态	80
6.2	高聚物的非晶态	81
6.2.1	线型非晶态高聚物的力学状态	81
6.2.2	影响高聚物温度-形变的因素及实践意义	83
6.2.3	温度-形变曲线的应用	86
6.2.4	高聚物的玻璃化转变及体积松弛	87
6.2.5	影响玻璃化温度的因素	88
6.3	高聚物的结晶	92
6.3.1	高聚物的结晶形态	92
6.3.2	高聚物结构与结晶能力	95
6.3.3	结晶速度及其影响因素	95
6.3.4	结晶高聚物的熔融	97
6.3.5	结晶及结晶度对高聚物性能的影响	99
6.4	高聚物的取向	101
6.4.1	基本概念	101
6.4.2	取向类型	102
6.4.3	取向的机理	102
6.4.4	取向的表征	103
6.4.5	影响取向的因素	104
6.4.6	取向对高聚物性能的影响	104
6.5	高聚物液晶态结构	105
6.6	高聚物复合材料的结构	106
6.6.1	共混高聚物结构的主要特点	107
6.6.2	非均相高聚物的聚集态结构	107
第7章	高聚物的力学性质	109
7.1	材料力学中的基本概念	110
7.1.1	外力、内力和应力	110
7.1.2	形变和应变	111
7.1.3	模量和柔量	111
7.1.4	拉伸强度和冲击强度	112
7.1.5	泊松比	113
7.1.6	硬度和韧性	113
7.2	高聚物的力学特征	113
7.2.1	高聚物力学性能的分类	113
7.2.2	高聚物的高弹性	114
7.3	高聚物的黏弹性	116
7.3.1	静态黏弹性	116
7.3.2	动态黏弹性	121
7.3.3	黏弹性的温度依赖性——时温等效原理	123

7.4	高聚物的应力-应变曲线	124
7.4.1	非晶态高聚物的应力-应变曲线	124
7.4.2	晶态高聚物的应力-应变曲线	126
7.4.3	应力-应变曲线的五种类型	127
7.5	强迫高弹性与脆化	129
7.5.1	强迫高弹性	129
7.5.2	脆性	130
7.6	高聚物的断裂与强度	131
7.6.1	断裂机理	131
7.6.2	高聚物的实际强度	132
7.6.3	影响高聚物强度的因素	132
7.6.4	银纹与应力发白	134
7.7	高聚物的改性	135
7.7.1	高聚物的增塑	135
7.7.2	高聚物的增强	136
7.7.3	高聚物的增韧	137
7.7.4	高聚物材料的共混改性	137
第8章	高聚物熔体的流变特性	139
8.1	基本概念	140
8.1.1	高聚物熔体的流变特性	140
8.1.2	三种典型的非牛顿流体	141
8.1.3	表观黏度	141
8.2	高聚物熔体的稳态流动特征	142
8.2.1	高聚物的熔体结构	142
8.2.2	高聚物熔体的普适流动曲线	143
8.2.3	高聚物熔体普适流动曲线分析	144
8.3	影响高聚物熔体黏度的因素	144
8.3.1	熔体黏度的相对分子质量依赖性	144
8.3.2	熔体黏度对相对分子质量分布的依赖性	146
8.3.3	链支化对高聚物熔体黏度的影响	147
8.3.4	熔体黏度的温度依赖性	147
8.3.5	熔体黏度的压力依赖性	148
8.3.6	熔体黏度对剪切速率的依赖性	149
8.3.7	熔体黏度对流动性的影响	149
8.4	黏度的测定	150
8.4.1	落球黏度计	150
8.4.2	毛细管挤出式黏度计	151
8.4.3	旋转式黏度计	152
8.5	高聚物熔体流动中的弹性表现	152

8.5.1	法向应力效应	153
8.5.2	挤出胀大现象	153
8.5.3	不稳定流动和熔体破坏现象	154
8.6	拉伸流动与拉伸黏度	155
8.6.1	研究意义	155
8.6.2	拉伸流动与剪切流动的区别	156
8.6.3	拉伸流动与生产实践	157
第9章	高分子溶液	158
9.1	概述	159
9.1.1	高分子溶液的特点	159
9.1.2	非晶态高聚物的溶解	160
9.1.3	结晶高聚物的溶解	161
9.2	高聚物溶剂的选择	162
9.2.1	极性相近原则	162
9.2.2	溶剂化原则	162
9.2.3	溶解度参数相近原则	163
9.2.4	混合溶剂法	165
9.2.5	改变高分子结构	166
9.3	高分子溶液的性质及应用	166
9.3.1	黏度法测定高聚物的黏均相对分子质量	166
9.3.2	高聚物浓溶液的性质	170
9.3.3	高聚物浓溶液的应用	170
第10章	高聚物的其他性能	172
10.1	高聚物的光学性能	173
10.1.1	基本概念	173
10.1.2	高聚物材料的透明性	173
10.1.3	高聚物材料透明性的改善	174
10.2	高聚物的热物理性能	174
10.2.1	高聚物的耐热性和热稳定性	174
10.2.2	提高高聚物耐热性的途径	175
10.2.3	提高高聚物热稳定性的途径	175
10.2.4	导热性	176
10.2.5	热膨胀性	177
10.3	高聚物的透气性能	177
10.3.1	高聚物透气性能的应用	177
10.3.2	透气原理	177
10.3.3	影响高聚物透气性的因素	177
10.4	高聚物的电性能	178
10.4.1	高聚物的介电性	178

10.4.2	高聚物的导电性	181
10.4.3	电击穿	182
10.4.4	高聚物的静电现象及防止	183
第 11 章	高聚物的化学反应	185
11.1	概述	185
11.1.1	高聚物化学反应的应用	185
11.1.2	高聚物化学反应的特点	186
11.1.3	高聚物化学反应的类型	187
11.2	高聚物的官能团反应	187
11.2.1	纤维素的酯化反应	187
11.2.2	聚乙酸乙烯酯的醇解	188
11.2.3	离子交换树脂	188
11.2.4	氯化反应	189
11.2.5	环化反应	190
11.2.6	功能高分子的官能团反应	190
11.3	高聚物的降解性	190
11.3.1	高聚物的降解反应	190
11.3.2	高聚物的热降解反应	191
11.3.3	高聚物的氧化降解反应	192
11.3.4	高聚物的光降解反应	193
11.3.5	高聚物的化学降解	194
11.3.6	高聚物的机械降解	194
11.4	高聚物的交联反应	195
11.4.1	交联反应	195
11.4.2	交联的方法	195
11.4.3	影响交联的因素	196
11.5	高聚物的老化与防老化	197
11.5.1	高聚物的老化	197
11.5.2	引起高聚物老化的因素	197
11.5.3	高聚物防老化	198
参考文献		200

第1章 绪 论

应知要点

1. 高分子的概念和特点
2. 高分子的命名和分类

应会要点

1. 高分子的概念和特点
2. 高分子的命名和分类
3. 高分子相对分子质量的计算方法

课前认知实习

1. 实习形式

观察高分子材料实物，观看录像，认识高分子材料。

2. 实习内容

观察不同的高分子材料，了解高分子材料的特点。

3. 实习目的

- (1) 了解高分子材料的特点。
- (2) 了解新型高分子材料。
- (3) 体会高分子材料在生活中的重要性。

4. 演示设备、材料

- (1) 设备：录像设备。
- (2) 材料：各种高分子材料。

5. 演示步骤

- (1) 观看录像和实物；
- (2) 教师介绍各种高分子材料。

6. 问题讨论

- (1) 仔细观察我们周围材料——塑料水瓶、汽车轮胎、液晶电视外壳，这些产品都是由什么制作成的？它们都有哪些共同的特点？
- (2) 高分子材料分类有哪几种方法？

1.1 高分子科学的发展

“环顾周围世界，你被高分子所包围着，穿的衣物，不外是棉、麻、丝、毛、锦纶、的确良等纤维；吃的食物，米、面、豆、肉、蛋类都含淀粉、蛋白质；交通工具用的轮胎

等橡胶制品，家庭用的电器开关和灯口等塑料制品，这些都是高分子物质。高分子世界真是丰富多彩。”田凤岐在自然科学小丛书《谈谈高分子》这样开头。的确，我们的生活离不开这些高分子材料，时时处处都有高分子的影子。

人类对天然高分子物质的利用有着悠久的历史。2500多年前，南美印第安人将天然橡胶树汁涂覆在脚上，使天然橡胶树汁在空气中变硬，制成了早期的“靴子”。从天然高分子材料的直接使用，到天然高分子材料的改造再利用经历了几千年。1839年，美国人发现用硫原子取代空气中的氧使天然橡胶树汁变硬的方法。这种对天然产物进行改性的高分子材料，称为人造高分子材料。1855年，由英国人 Parks 用硝化纤维素和樟脑制得的赛璐珞塑料，也是具有划时代意义的一种人造高分子材料。

随着工业的发展，天然高分子材料已远远不能满足人类应用的需求，科学家们通过化学方法对天然高分子进行改性，使之满足使用的要求。19世纪40年代到20世纪初为天然高分子的化学改性利用时期，其重要标志是天然橡胶硫化成功（1839年）。虽然当时还未建立起高分子科学概念，也并不知道硫化作用机理，但事实上这是人类把线型高分子变成网状结构弹性体的最早发明。再一个标志是用硝酸、硫酸混合酸处理天然纤维素生产出硝化纤维（1846年）。1832~1845年，通过 H. Braconnot 和 T. J. Pelouze 的努力，制得了硝化纤维，这一成果曾在一战时用于制作无烟炸药。1872年，J. W. Hyatt 以樟脑作为增塑剂，用二硝酸纤维制成了柔韧的塑料，后被广泛用于制作照相底片及电影胶片等。将硝化纤维加樟脑制成了在塑料工业发展史上有重要意义的硝化纤维塑料（1868年），俗称赛璐珞。

1884~1914年，德国的 Emil Fischer 确定了多种糖类和蛋白质的结构式，对以后高分子概念的确定起了重要的作用。自20世纪初到20世纪60年代，是高分子工业高速发展的时期。首先是酚醛树脂，再者是合成橡胶。20世纪初期为聚合物合成的早期阶段，重要标志是酚醛树脂（1907年）和丁钠橡胶（1912年）、异戊二烯热聚合（1909年）投产和随后的醇酸树脂（1926年）、醋酸纤维（1927年）等的相继问世。

H. Staudinger 于1924年首先明确提出高分子的长链式结构理论，他认为高分子是由若干原子彼此以共价键相连接而成的长链状大分子，而高分子材料就是由这类分子组成。1926年 O. L. Sponsler 和 W. H. Dore 用 X 射线衍射法对纤维素进行研究，结果判定纤维素是由长链状的大分子组成。这一定论为人类合成高分子材料奠定了理论基础，从而确定了“大分子学说”。1928年 H. Staudinger 又突破有机化学的缩合反应概念，建立了缩聚反应理论。高分子科学的发展又推动了工业革命，尼龙 66（1938年）、涤纶纤维（1948年）开始工业生产。20世纪30年代自由基聚合获得突破，一系列烯类聚合物相继投产，热塑性塑料迅速兴起：如聚氯乙烯（1928年），聚苯乙烯（1930年），聚醋酸乙烯酯（1936年），聚甲基丙烯酸甲酯（1930年），高压聚乙烯（1935年）、聚四氟乙烯（1938年）等。在这不足半个世纪的时间内，人类合成的高分子材料多达几百种。进入20世纪60年代，大量的科学研究工作着眼于高分子材料的综合改性及综合应用以及特殊高分子材料的开发。随着高科技的发展，为高分子材料的应用研究提供了可靠的手段。20世纪50年代著名的德国科学家 Ziegler 以烷基金属卤化物为催化剂，在常温下成功地制得了几乎不含支链的高密度聚乙烯。同时期，意大利的科学家 G. Natta 又以类似的催化剂使 α - 烯烃聚合，制得了分子链具有空间立构规整性的多种高聚物，这类高分子具有很好的结晶性。这

在 高 分 子 合 成 方 法 上 是 一 重 大 的 突 破 ， 为 定 向 聚 合 理 论 及 高 分 子 结 晶 学 的 建 立 奠 定 了 可 靠 的 基 础 ， 这 在 高 分 子 科 学 的 发 展 史 上 也 具 有 深 远 的 意 义 。 20 世 纪 60 年 代 是 高 分 子 全 面 繁 荣 ， 也 是 通 用 高 分 子 走 向 成 熟 的 时 期 。 70 年 代 起 高 分 子 科 学 的 研 究 ， 朝 着 提 高 产 量 和 综 合 性 能 、 注 意 环 境 保 护 、 功 能 化 等 方 向 发 展 。

高 分 子 合 成 工 业 的 成 就 又 反 过 来 极 大 地 促 进 了 高 分 子 科 学 理 论 的 发 展 。 美 国 化 学 家 Flory 从 20 世 纪 40 年 代 至 70 年 代 在 缩 聚 反 应 理 论 、 高 分 子 溶 液 的 统 计 热 力 学 和 高 分 子 链 的 构 象 统 计 等 方 面 作 出 了 一 系 列 杰 出 的 贡 献 ， 进 一 步 完 善 了 高 分 子 学 说 。 Flory 因 此 获 得 了 1974 年 的 诺 贝 尔 化 学 奖 ， 成 为 高 分 子 科 学 史 上 第 三 个 里 程 碑 。 后 来 法 国 的 Pierre-Gilles de Gennes 把 现 代 凝 聚 态 物 理 学 的 新 概 念 如 软 物 质 、 标 度 律 、 复 杂 流 体 、 分 形 、 魔 梯 、 图 样 动 力 学 、 临 界 动 力 学 等 嫁 接 到 高 分 子 科 学 的 研 究 中 来 。 他 的 这 些 概 念 丰 富 了 高 分 子 学 说 ， Pierre-Gilles de Gennes 获 得 了 1991 年 度 诺 贝 尔 物 理 奖 。 日 本 的 Hideki Shirakawa 因 导 电 高 分 子 方 面 的 特 殊 贡 献 获 得 了 2000 年 的 诺 贝 尔 化 学 奖 。

今 天 ， 信 息 科 技 、 能 源 科 技 和 生 命 科 学 已 构 成 现 代 科 学 技 术 发 展 的 三 大 领 域 ， 与 之 相 应 ， 一 场 新 材 料 革 命 已 经 开 始 ， 高 分 子 科 学 将 在 这 场 革 命 中 起 到 极 为 重 要 的 作 用 。 在 继 续 研 究 以 力 学 性 能 为 中 心 的 高 分 子 材 料 的 同 时 ， 关 于 具 有 特 殊 功 能 的 高 分 子 材 料 方 面 的 研 究 日 益 活 跃 。 精 细 高 分 子 合 成 、 高 分 子 设 计 、 一 系 列 新 的 合 成 方 法 、 表 征 手 段 以 及 光 敏 高 分 子 、 高 分 子 导 体 、 半 导 体 、 光 导 体 、 高 分 子 分 离 膜 、 高 分 子 试 剂 、 催 化 剂 、 药 物 、 自 然 降 解 聚 合 物 （ 环 保 ） 、 生 物 高 分 子 、 具 有 能 量 转 换 性 能 聚 合 物 以 及 信 息 传 递 大 分 子 等 的 研 究 、 开 发 、 应 用 ， 大 大 超 出 了 传 统 合 成 高 分 子 的 范 围 ， 面 貌 为 之 一 新 。 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

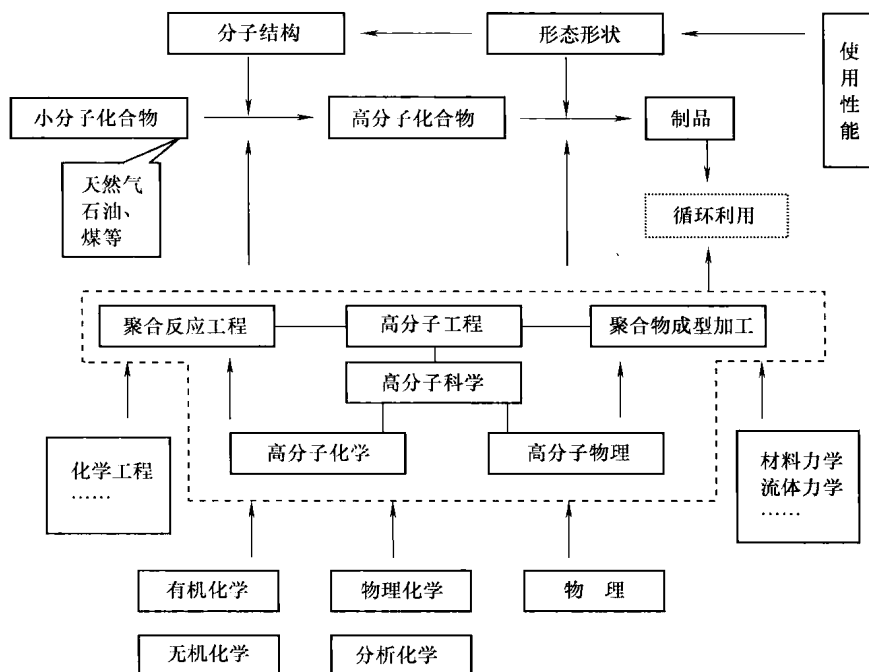


图 1-1 高分子与其他学科的联系

种、新用途的高聚物；③开发功能高分子如生物高分子、光敏高分子、导电高分子等新材料。

总之，高分子科学是在生产实践与科学试验的基础上建立和发展起来的，主要任务是研究高聚物的组成、性能、应用、各种合成方法、聚合机理，以及加工工艺过程等。这门学科是在有机化学、物理化学、物理学、力学、有机结构理论的基础上建立起来的。这个学科虽然年轻，但发展极为迅速。高分子化学和高分子物理是这个学科的两个方面，是紧密相连不可分割的整体。高分子化学的研究对象是高聚物的合成与分子的化学反应，即根据高聚物的分子结构要求来研究其聚合的原理、方法，选择原料，寻找催化剂，探索工艺条件，合成预定结构的聚合物。高分子物理的研究对象是聚合物的结构与性能之间的关系及分子运动的规律，为高聚物的成型加工提供理论基础。

高分子和其他学科的联系如图 1-1 所示。

1.2 高分子的基本概念

1.2.1 高分子的概念

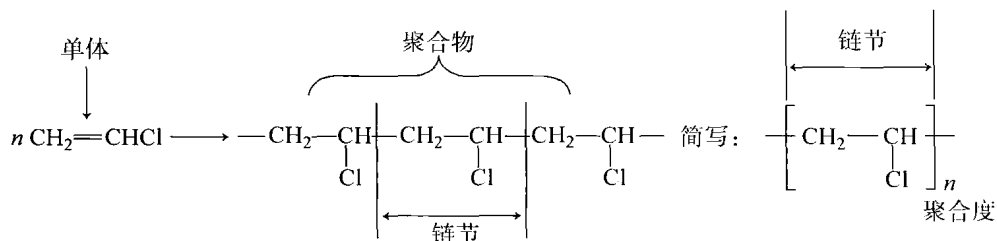
什么是高分子 (macromolecule)? 就是相对分子质量很大的分子的总称。

如何区别高分子和低分子化合物? 主要看相对分子质量，通常低分子有机化合物的相对分子质量在 1000 以下。而高分子 (又称高聚物或聚合物) 的相对分子质量在 1 万以上，有的可达上千万，表 1-1 给出几种低分子化合物与高聚物的相对分子质量。

表 1-1 几种低分子化合物与高聚物的相对分子质量

低分子化合物		高聚物	
物质名称	相对分子质量	物质名称	相对分子质量
甲烷	16	淀粉	10000 ~ 80000
丙烯	42	锦纶	15000 ~ 23000
乙醇	46	聚丙烯	6000 ~ 200000
葡萄糖	198	涤纶	12000 ~ 20000

其实我们在有机化学课中已经对高分子有了了解——聚氯乙烯，它的化学结构为：

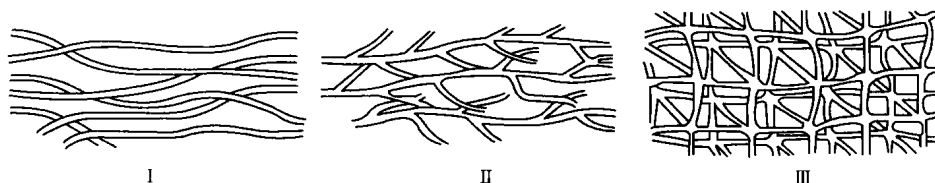


多数高分子由许多简单的称为单体的小分子经过聚合而成，所以高分子又可以称为高聚物。其中组成高分子链的重复结构单元称为链节。高分子链所含链节的数目称为聚合度，用 DP 表示。 n 为重复单元的数量。

1.2.2 高聚物的特点

(1) 分子特点

高聚物按其链节在空间排列的几何形状，可分为线型聚合物和体型聚合物两类，其中线型聚合物包括线型和支链型。线型结构的合成树脂可反复加热软化，冷却硬化，故称为热塑性树脂。体型结构的合成树脂在分子间产生化学交联而固化，再加热不会软化，故称为热固性树脂。图 1-2 为聚合物分子形状示意图。



I—线型结构（不带支链的） II—线型结构（带支链的） III—体型结构（交联的）

图 1-2 聚合物分子形状示意图

从结构式上还可以看出高聚物分子链长，相对分子质量也很高。因此高聚物的性能比较特殊。

(2) 性能特点

- ①难溶解 难溶甚至不溶，溶解时发生体积膨胀（叫做溶胀）。
- ②高弹性 高聚物的弹性形变数值大于金属或其他无机材料，是高聚物区别于其他材料的一个重要特性。
- ③热塑性 塑料加工固化冷却以后，再次加热仍然能够达到流动性，并可以再次对其进行加工成型，也就是说具有良好的再加工性和再回收利用性。
- ④高聚物的质轻而且化学稳定性用在现代装饰装修较为普遍。

(3) 多分散性

高聚物的多分散性体现在相对分子质量多分散性和结构多分散性。

高聚物不是由单一相对分子质量的化合物组成，是由相对分子质量不等、结构相同的聚合物的混合物所组成。这种高分子的相对分子质量参差不齐，大小不同的特性，就称为相对分子质量的多分散性。因此一般测得的高分子的相对分子质量都是平均相对分子质量。

高聚物的分子不但长短不同，结构也是不同的。例如，聚乙烯的分子链结构就有线型、支链型和交联结构三种，如图 1-2 所示，聚氯乙烯还有单体结构在分子中的连接方式也不相同，主要有头头结构，头尾结构，尾尾结构等。此外，还有取代基在空间不同位置引起的空间异构。高聚物这种在结构上不同的特性称为结构多分散性。

1.2.3 高聚物相对分子质量的计算

由于高聚物具有相对分子质量多分散性，造成每个高分子链的相对分子质量并不相同。因此高聚物的相对分子质量通常只能取其统计平均值。

根据统计方法不同，有不同名称的平均相对分子质量。如以分子数作为平均相对分子

质量的基础进行统计, 所得相对分子质量称为数均相对分子质量以 \bar{M}_n 表示; 如以分子的总质量作为平均相对分子质量的基础, 所得相对分子质量为重均相对分子质量, 以 \bar{M}_w 表示, 真实的高分子链是有一定体积, 相对分子质量是与其真实体积大小成正比的。以高分子的体积大小作为平均相对分子质量的基础, 所得的相对分子质量称为 Z 均相对分子质量, 以 \bar{M}_z 表示; 根据聚合物溶液黏度测定出来的相对分子质量, 称为黏均相对分子质量, 以 \bar{M}_v 表示。

①数均相对分子质量 (Number-average molecular weight) 按照聚合物中分子数目统计平均的相对分子质量, 高分子样品中所有分子的总重量除以其分子 (摩尔数) 总数。体系中低相对分子质量部分对数均相对分子质量有较大影响。

$$\bar{M}_n = \frac{m}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i}{\sum (m_i/M_i)} = \sum N_i M_i \quad (1-1)$$

数均相对分子质量是通过依数性方法 (冰点降低法、沸点升高法、渗透压法、蒸汽压法) 和端基滴定法测定。

②重均相对分子质量 (Weight-average molecular weight) 按质量平均的相对分子质量。体系中高相对分子质量部分对重均相对分子质量有较大影响。

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum m_i M_i \quad (1-2)$$

测定方法为光散射法。

③Z 均相对分子质量 (Z-average molecular weight) 按 Z 量平均的相对分子质量。Z 量的定义为级分质量与相对分子质量的乘积。

$$Z_i = W_i M_i \quad (1-3)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum Z_i M_i}{\sum Z_i} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (1-4)$$

Z 均相对分子质量通常由离心沉淀法测定。

④黏均相对分子质量 (Viscosity-average molecular weight) 用黏度法测定的相对分子质量。对于一定的聚合物-溶剂体系, 其特性黏数 $[\eta]$ 和相对分子质量的关系如下:

$$\text{Mark-Houwink 方程 } [\eta] = KM^\alpha \quad (1-5)$$

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum m_i M_i^\alpha}{\sum m_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha} \quad (1-6)$$

式中 N_i , M_i , m_i , W_i 分别代表体系中 i -聚体的分子数、相对分子质量和质量、级分质量, α 是高分子稀溶液特性黏度相对分子质量关系式中的指数, 通常在 0.5 ~ 0.9, K 是与聚合物有关的常数。以上几种平均相对分子质量之间的大小关系为:

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

1.2.4 相对分子质量分布

由于高聚物的相对分子质量是具有多分散性的, 若要反映高聚物分子的真实大小, 不能仅凭平均相对分子质量, 还要知道其相对分子质量分布。目前有两种表示相对分子质量