

4.57
616

高分子化合物化学原理

[苏] A·A·斯特烈皮海耶夫 著
B·A·捷烈維茨卡婭

焦书科 金日光 陈耀挺 譯

中国工业出版社

本书全面而系統地闡明了高分子化合物的化学原理。全书共分五篇，內容主要包括：高分子化合物合成的基本原理，聚合和缩聚反应的机理及动力学，天然高聚物和合成高聚物的化学反应。此外，书中对高分子化合物的物理-化学原理和各类聚合物也作了介紹。

本书可作为高等院校高分子专业的教学参考书，并对从事塑料、纤维、橡胶、涂料、皮革等工业的工程技术人员也有很大的裨益。

本书第一、二、三、四、九、十章由陈耀挺譯出，其余部分均由金日光、焦书科共同譯出，最后由馮新德教授审阅。

應該提出，西北工业大学201教研組的同志們也曾譯出本书，他們的譯稿对本书质量的提高是有帮助的。

А. А. Стрепихов, В. А. Деревянко
ОСНОВЫ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА 1961

* * *

高分子化合物化学原理

焦书科 金日光 陈耀挺 譯

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平北路四号院)

中国工业出版社出版 (北京佐藤關路丙10号)

(北京市书刊出版事業許可證出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本850×1168¹/32·印张11¹/8·字数292,000

1964年4月北京第一版·1964年4月北京第一次印刷

印数0001—3,161·定价(科六)1.90元

*

统一书号：15165·2610 (化工-225)

序　　言

高分子化合物化学是发展最快的科学部門之一，从本世紀三十年代开始，它已成为化学科学中的独立部門，迄今已发展到高度的水平。橡皮、塑料、化学纖維、薄膜、涂料、粘合剂、电絕緣材料和造紙等工业部門都是以高分子材料加工为基础的。可以毫不夸张地說，現在高分子材料几乎在国民经济的所有部門中都得到了应用。因此，越来越多的专家会在自己的工作中接触到高分子化合物化学和工艺。高分子化合物化学原理的知識，对于每个化学工作者或化学工艺工作者來說，就象普通化学、有机化学、物理化学和胶体化学那样，显得十分必要了。所以迫切需要有这样一本書，能将高分子化合物化学最重要的一般概念加以叙述，并且能为进一步研究这一科学的不同部門打下基础（如蛋白质和纖維素化学，塑料、橡胶和硫化橡胶以及化学纖維等的化学工艺）。

編写这本“高分子化合物化学原理”，本来是A.A. 斯特烈皮海耶夫(Стрелихеев)的意图，但是由于他的突然逝世，致使写书工作中断。他仅仅来得及完成制訂該书的大綱和写完第一章——“高分子化合物及其意义”。本人尽一切可能，力求完成 A.A. 斯特烈皮海耶夫所拟定的任务，并在該书中发展我們多年一起工作以来所形成的共同思想。

在第一篇中，指出了高分子化合物的意义，闡述了高分子化合物最一般的性质和基本化学原理。另外在本篇內还介紹了高分子化合物的基本概念、命名及其分类法，并概述了高分子化合物化学的发展简史。

第二篇是关于高分子化合物的合成。主要重点放在合成高分子化合物过程的基本規律及其机理方面。只是在必要时，为了理解合成的一般規律起見，才簡要的探討那些过程的动力学。

第三篇“高分子化合物物理-化学原理”是由Г.Л.斯洛尼姆

斯基（Слонимский）教授編寫的，本篇闡述了高分子化合物的結構特点、物理状态以及物理-机械性能。而且還介紹了高分子化合物溶液的基本知識。在高分子化合物的研究方法方面，本篇仅仅闡述了与溶液性质直接有关的分子量測定方法。其他关于詳細研究分子量的測定和研究高聚物的其他方法，不再在本书范围内一一介紹。

在“聚合物的化学轉化”一篇中，一方面着重介紹高分子和低分子有机化合物的共同性质，另一方面又指出高分子化合物大分子化学反应的特点。

关于各类高分子化合物的代表，通常是在講述一般規律时作为实例加以介紹。

最后向苏联科学院通訊院士B.B.柯尔沙克（Коршак）教授，化学副博士A.N.普拉維德尼柯夫（Праведников）、C.M.斯古拉托夫（Скуратов）教授，Z.A.罗果文（Роговин）教授，化学副博士E.A.华西列夫-薩柯洛夫（Васильев-Соколов），化学副博士M.P.茲維列夫（Зверев），科技副博士A.B.伏洛希娜（Волохина），P.H.馬尔琴柯夫斯卡娅（Марциновская）和Z.E.克林斯卡娅（Кринская）所提供的宝贵意見和帮助，謹致以深切的謝意。

对本书內容所提出的任何批評和建議，作者十分欢迎和重視。

B.A.捷列維茨卡娅（Деревицкая）

目 录

2K598/50

序 言 7

第一篇 緒 論

第一章 高分子化合物及其意义	1
第二章 高分子化合物化学的基本概念	9
高分子化合物的分类及命名	14
第三章 高分子化合物的通性	22
聚合物的分子量	22
大分子的分段行为	25
大分子的几何形状及聚合物的性质	28
第四章 高分子化合物化学发展簡史	29

第二篇 高分子化合物的合成

第五章 鏈鎖聚合反应	40
游离基型聚合	43
离子型（催化）聚合	60
立体規整聚合物	67
单体结构与聚合能力之間的关系	70
共聚合	78
聚合反应的实施方法	84
第六章 縮聚和逐步聚合	92
多官能团化合物的反应方向	95
縮聚平衡和聚合物的分子量	105
縮聚中的裂解反应	114
縮聚反应的实施方法	120
共縮聚	121
逐步聚合	123
第七章 环状化合物轉化为綫型聚合物的反应	130

07035

环状化合物和线型聚合物相互转化过程的热力学.....	132
影响环状化合物与聚合物平衡的各种因素.....	140
环状化合物聚合反应的动力学和机理.....	141
解聚反应机理.....	148
环状化合物的离子催化聚合.....	150
三元环的聚合.....	152
第八章 嵌段和接枝共聚物的制备	153
嵌段共聚物的制备方法.....	154
接枝共聚物的制备方法.....	156

第三篇 高分子化合物的物理-化学原理

第九章 聚合物物理状态的特点	165
聚合物物理状态的转变.....	166
聚合物的松弛現象和热机械研究方法.....	168
高弹形变的热力学理論.....	183
聚合物玻璃态的特点.....	187
聚合物粘流态的特点.....	189
聚合物結晶态的特点.....	190
聚合物的取向.....	194
第十章 聚合物溶液的基本知識	197
聚合物的溶解性及溶胀.....	197
聚合物浓溶液的特点.....	198
聚合物稀溶液、分子量的測定	199

第四篇 聚合物的化学轉化

第十一章 聚合物反应的特征	207
聚合度相似的化学变化.....	209
大分子的反应.....	216
第十二章 聚合物官能团的反应	222
碳鏈聚合物.....	223
杂鏈聚合物.....	254
第十三章 聚合物的裂解	263

32070

化学裂解.....	264
氧化裂解.....	269
物理因素影响下的裂解.....	275
聚合物中的“弱”键.....	290

第五篇 高分子化合物各論

第十四章 碳鍵聚合物	296
飽和烴.....	297
鹵代烴.....	300
醇及其衍生物.....	303
胺.....	305
羧酸及其酯.....	306
腈化物.....	310
不飽和烴.....	311
不飽和的鹵代烴.....	316
芳香烴.....	317
第十五章 杂鍵聚合物	322
含氧聚合物.....	322
含氮聚合物.....	332
含硫聚合物.....	343
有机硅聚合物.....	344
螯形絡合聚合物.....	346
索 引	350

第一篇 繪 論

第一章 高分子化合物及其意义

高分子化合物这一名称的来源，是由于它的分子量較大而区别于低分子化合物的缘故。一般低分子化合物的分子量很少达到几百。目前将分子量大于5000(直至几百万)的物质都归属于高分子化合物，而分子量低于500的物质則称作低分子化合物。分子量处于500到5000之間的物质，尽管它們通常都不具备高分子化合物的特性，但也只有在很少的情况下才把它們算作低分子化合物。因此，高分子化合物化学所研究的对象是分子由数百个原子組成的化合物。

由于高分子化合物的分子极大，因此常把它称作大分子，与此相应，高分子化合物化学也可称作大分子化学。

高分子化合物化学的基本內容是研究大分子的一般規律、概念和合成方法的特点，这些特点是由于分子中存在着大量化学鍵結合的原子引起的。

有机和无机高分子化合物 有机高分子化合物是生活着的生物界的基础。植物組成中最重要的化合物——纖維素、淀粉、木质素、果胶等物质都是高分子。木材、棉花、黃麻等具有珍貴的机械性能，这也是由于其中含有大量的高分子多糖——纖維素的缘故。另一种多糖——淀粉，则是土豆、小麦、裸麦、燕麦、大米、玉米、大麦的主要組成部分。泥煤、褐煤、无烟煤是以纖維素及木质素为主要成分的植物組織經過地质变化而形成的。因此，煤炭也应列入大分子物质之列。

茲將某些主要植物体的組成列于表1。

地球上植物的总量如此之大，以致它所含有的高分子化合物

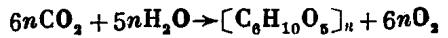
表 1 某些植物体的高分子化合物含量

物 质	干 重 含 量 %				
	纤 维 素	淀 粉	其他高分 子糖类	木 质 素	高分子化 合物的总 量
木材					
针叶类	56	—	14.8	27	97.8
阔叶类	52	—	23.4	21.2	96.6
海 藻	4.2—8	—	42—60	—	50—65
泥 煤	35	—	18	8	61.0
土 豆	4.4	74	8.4	—	86.8
小 麦	—	71.8	14.8	—	86.6
玉 米	—	66	12	—	78.0
大 米	—	75	8	—	83.0

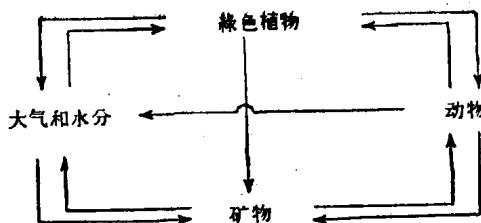
的数量也达到惊人的程度，它远远地超过了其他一切有机物的总量（矿物燃料除外，由于它的独特性一般不在高分子化合物化学中予以讨论）。

植物界是高分子化合物的巨大产地，在植物中不断地进行着大分子量的多糖及木质素的生物合成，这一过程的起始原料是二氧化碳，它是一切碳化物氧化的最终产物，并不断地放入大气中，植物的同化作用是自然界中使二氧化碳重新转化为复杂的有机化合物的唯一过程，这样，在地球上保持着碳的循环与平衡。

同化作用的最终结果，形成了大分子量的多糖，总的反应方程可用下式表示：



在进行这一反应时，需要消耗大量的能量（来自于阳光）。在植物体中光能可以转化为不易散射的化学能，它聚集在植物体内，也就是聚集在所形成的高分子化合物中。积聚着的太阳能，通过动物器官消化食物的过程、植物或植物的质变产物（泥煤、无烟煤）的燃烧过程以及进一步的化学变化等各种途径得到利用。聚集在植物体内的能量又重新放出，生成二氧化碳，就这样完成了碳在自然界中的循环。



化学能是动物組織所能接受能量的基本形式，沒有它生命是不可能存在的。植物界的主要作用是积累这种能量和保証使碳在自然界中均衡。植物本身是复杂的有机化合物体，而它又是以高分子碳水化物为基础的。

动物界也是建立在高分子化合物——蛋白质的基础上的，蛋白质几乎是一切动物体的主要組成部分。肌肉、結締組織、脑、血液、皮、发、毛、角质等基本上都是由高分子的蛋白质組成的（表2）。

表 2 某些动物体中蛋白质的含量

物 质	蛋 白 质	干燥物质中的蛋白 白质含量 %
人体肌肉組織	肌浆, 肌浆球朊, 球朊	70—80
脑	白朊, 球朊, 神經球朊	31—51
血液	白朊, 球朊, 卵磷脂	45
皮	生胶朊, 弹性硬朊, 白朊	93—98
毛	角朊	86—88
奶类	酪朊, 白朊	24

为了滿足生活需要，人們在广泛地利用着各种各样的动物体。其中最主要的是食物（肉、魚、牛奶）、羊毛、蚕絲及皮革。它們的基本組成都是蛋白质。

蛋白质在生命过程中的作用，决定着它对人类有着重大的意义。“生命是蛋白体的存在方式，这个存在方式的重要因素是在于与其周围的外部自然界不断的新陈代謝。”（弗·恩格斯）*

* “自然辩证法”人民出版社1957年256頁——譯者注。

动植物生物体存在的本身就是高分子碳化物或蛋白质的形成、轉化和分解的过程，因此生活着的生物界是与高分子化合物的形成和变化不可分割地联系着的。在自然界中再沒有任何有机化合物象多糖及蛋白质那样具有普遍的意义。

在动植物生物体的生命活动中，高分子核酸起着特別重要的作用。它們是含有各种杂环取代的糖和磷酸的聚酯。核酸参加蛋白质的生物合成。脱氧核糖核酸与蛋白质一起所組成的复杂物质是遗传的载体。

在其他的天然有机高分子化合物中，最重要的要算天然橡胶了，但是它的作用却限于工业技术的应用。应当指出，如果沒有橡胶，現代工业技术是不可想象的。多年以来，橡胶只能从天然橡胶制得，仅在25—30年前合成橡胶才开始工业生产。最近已經合成了一些在性能上与天然橡胶非常相近的合成橡胶，甚至在某些性能上还超过天然橡胶。

正如有机高分子化合物在活的生物界中的作用一样，无机高分子化合物在矿物界中起着重大的作用，而且其分布也很广。

地壳的基本組份是由氧化硅、氧化鋁及其它多价元素的氧化物构成的。它們显然都是大分子。在这些氧化物中，分布最广的是硅酸酐，毫无疑问，它也是高分子化合物。在地球的总重中，硅酸酐占 50% 以上，而它在地壳外层（岩石层）中的含量則达 60%。

在地壳中的硅，基本上是以純硅酸酐的聚合物形式和复杂的高分子硅酸盐（主要是硅酸鋁）的形式存在的。只有很小一部分是低分子的硅酸盐。

石英是广泛存在的硅酸酐的异构体。大部分的岩石和砂石都是由它組成的。水晶石和紫水晶几乎是純的聚合硅酸酐。

金刚石、紅宝石和蓝宝石矿物則是聚合的氧化鋁 (Al_2O_3)_n。粘土显然是由組分不定的高分子硅酸鋁所組成（現在对它們的化学结构还没有足够的了解）。云母及石棉是組分复杂的硅酸盐，它們大概也具有高分子的結構。

自然界中所遇到的碳的各种异构体（金刚石、石墨和无定形碳）都是高分子化合物。Д.И.門捷列夫写道：“至今还无法确定碳、石墨和金刚石质点的聚合度，而只知道它们之中含有 C_n ，式中 n 是个很大的数值。”这一观点至今仍具有一定的意义。

到现在为止，还不能得到分子分散状态的无机高分子化合物。从而也不能确定它们的分子量。因此也就不可能讨论那些与分子大小、结构形状有关的化学及物理性质。但是，在有机高分子化合物化学领域中，关于确定某些材料机械性能（抗张强度、弹性、硬度、流动性及熔融物粘度）与其大分子结构之间关系的成就，必然会在最近期间内促进无机高分子化合物化学的发展。在这个发展的道路上，第一步是合成和研究介于有机和无机高分子化合物之间的元素有机高聚物。在这个边缘领域中所获得的成就，使得高分子化合物化学容易扩展到研究无机物质的范围中去。

高分子化合物在自然界中的作用 活的生物界是有机高分子化合物存在的形式。它在无机世界的包围和相互作用中发展着，这个无机世界基本上也是由高分子化合物组成的。在地球上，只有水和空气才象高分子化合物一样分布得那么广泛。

人们为了满足自己的需要，主要是制备和利用高分子材料。对人们的重要性来说，只有作为结构材料的金属，作为能源的燃料以及食物可以与高分子材料相比。同时，燃料和食物的很大一部分也是由高分子物质组成。高分子化合物之所以有这样广泛的分布和具有重大的意义，是因为它们具有一些共同的性质，这些性质都是由于大分子极大而又复杂所引起的。

正如从大量化学实验事实所知道的那样，分子的活动能力随化合物分子量的增大而降低。物质的一切物理-化学变化，如熔融、溶解、结晶、蒸发和形变，不可避免地都与分子的位移有关。对于化学变化来说，没有分子之间直接的接触就不可能进行化学反应，这就更要求各种物质能相互扩散。低分子化合物的分子比较小，它比大分子要活泼得多。事实上，小分子确实比大分子容易发生化学反应和物理-化学变化。在地球上的这种温度条件下，

只有高分子物质才具有足够的化学稳定性和物理-化学稳定性。活的和无生命的生物界如果只由低分子化合物组成，那末就谈不上它们的存在了。

有机高分子化合物比无机高分子化合物容易发生变化，因此活的生物界的发展及进化比无生命的大自然要快得多。因为无机高分子物质的稳定性很大，因此无生命的大自然需要经过很长的地质时期才有显著的改变。

应该着重指出：高分子化合物的稳定性，特别是有机高聚物的稳定性，不是由于它的热力学能较低（即自由能储量小），而是因为大分子的活动能力低，扩散速度较慢所致。

因为大分子中的原子数很多，所以，即便是它的基本组成很简单（例如饱和的碳链聚合物）高分子化合物还是会有无数的异构体。对含有14个碳原子的饱和烃来说，它的异构体就有1858种，而含有20个碳原子的烃的异构体可达366319种，并且它们还不算是高分子化合物。当基本化学组成更复杂时，可能有的异构体还要大大增加。因此，如果将立体异构物的数目及可能的构象估计在内，那末很清楚，高分子化合物的复杂多样化将是无限的。由此可见，自然界的現象，特别是生命現象，更是多种多样了。自然界中绝大多数的过程都是高分子物质的形成、改变和轉化的过程。

1932年，高分子化学奠基人之一——H. 史陶丁格尔在闡述有机高分子化合物多样性的意义时指出：为了了解生命过程，生物化学就必须研究无数的有机物质和它可能发生的一系列反应。

高分子化合物不易发生化学变化与物理-化学变化的特点及其多样性决定了它在自然界中的作用，也是它在自然界中分布广泛的根本原因。

在地球上的这种条件下，低分子和高分子化合物之間不断地发生着各种各样的相互轉化。上述自然界中碳的循环过程，就是这种轉化的重要实例之一。高分子化合物形成和分解的交替过程

是在地球表面溫度下物质化学运动的具体表現和重要特征。在較高的溫度下，例如在处于冷却阶段的星体中，應該发生简单分子与原子之間的相互轉化或者是另一种以自由原子为最复杂质点的轉化过程。

当然，不能認為：轉化过程一定是严格依次交替进行的，譬如說：先形成某一个具体的低分子化合物，然后再轉化为某一高分子化合物，該高分子化合物又分解成某一新的低分子化合物等等。每次这样的轉化，可以由一系列的轉化来組成；先由一种低分子化合物轉变为另一种低分子化合物，然后再轉成第三种物质，如此下去，直到它們变成高分子化合物为止。生成的高分子化合物发生一系列的連續分解，直到变成低分子化合物便是这一過程的逆轉化过程。所有这些依次的轉化，不仅会引起化合物性能的改变，而且常伴随着能量的变化和质量的轉移。所有这些相互轉化的过程共同形成了自然界发展的总过程。

由于低分子化合物很活泼，因此它容易在空間移动，并很快地彼此碰撞相互作用，或与高分子化合物相互作用而形成高分子化合物，然后再进行轉化或裂解。因而它們是大分子在自然界中的轉化物。高分子化合物的稳定性和多样性，是由于大分子很复杂和它的活动能力很低所致。

高分子化合物的形成、轉化及分解的具体方法是如此的复杂和特殊，以致直到現在，对最简单的天然高分子化合物形成過程的机理还没有得到充分的了解。在这同时可以看到，在自然界中，复杂的高分子化合物（如蛋白质）的形成及轉化过程已发展到了惊人的程度。这种惊人的再生过程，可以用自然界中存在着极为精細的調節剂来解釋。理論上講，形成最复杂的大分子的方法是很多的，而这些調節剂，能在其中选择唯一的或为数不多的合成方法。生物界中的复杂有机物——酶、荷激素、維生素就是这种支配低分子和高分子化合物 依次 轉化 和发展方向 的調節剂。

高分子化合物在工程技术中的意义 許多承受机械作用的材

料，即結構材料的基本組分都是高分子化合物。它們應該具有高机械强度、弹性和硬度。从这些性能方面来看，只有金属才可以与高分子材料相比拟。

对天然高分子化合物的加工來說，只有很少的工业部門不通过任何化工工艺过程，而单单使用純机械方法，例如木材加工工业。但更多的工业部門却采用了机械方法和化学工艺过程的綜合加工法，其中如：棉紡、毛紡、麻紡、蚕絲加工、制革都需經過机械加工，但是要出产成品就必须进行一些重要的化学工艺过程，如纖維、織物、皮毛的印染以及皮革的染色和鞣制等。而在造纸业和某些（以天然橡胶为基础的）橡皮加工业、纖維素酯塑料、蛋白质塑料、胶片及合成纖維的生产过程中，却主要是通过化学工艺过程加工的。

某些工业部門，通过天然高分子材料裂解的办法，来制取珍貴的食物和低分子的工业材料。其中包括：水解工业（用木材水解法生产乙醇）、淀粉-糖浆酿造业、啤酒酿造业和其它利用发酵过程的生产事业。

合成聚合物的生产正在日益增长，即用低分子作原料来合成高分子化合物。如塑料、合成纖維、合成橡胶、涂料、粘合剂、电器絕緣材料等工业部門正在迅速地发展。現在塑料工业能生产出具有各种性能的合成聚合物材料。其中有一些聚合物在化学稳定性方面超过了金和铂，并且在冷却到 -50°C 或加热至 $+250^{\circ}\text{C}$ 时仍能保持其固有的机械性能。还有一些聚合物材料，在强度方面并不亚于金属，而其硬度却与金刚石近似。由合成聚合物制得了极其輕便、同时强度又高的建筑材料，优质电工絕緣器材及最好的化工设备材料。如今橡胶工业也提供了許多性能比天然橡胶更为优越的材料，例如：具有气密性，耐油、耐苯性，在 -80°C 到 300°C 溫度区间不会失去弹性等等。新型合成纖維的强度比天然纖維要高許多倍，并且可以得到美观不綴的紡織品、优良的人造毛和酸、碱过滤用的耐腐蚀性工业紡織品。

硅酸盐建筑材料工业、陶瓷工业、玻璃制造业等許多工业部

門也都可列入高分子材料工业領域中。

第二章 高分子化合物化学的基本概念

化学的最重要任务之一是确定分子结构和描述与结构有关的化合物的性质。要解决这个問題，首先要对所描述的化合物“分子”的概念下一个定义。

“分子”的概念对任何化学工作者來說，不言而諭当然是最基本的，也是最熟习的，但是对許多高分子化合物來說，却变得很不确定了。为了避免混淆起見，必須要有严格的规定。

高分子化合物的分子，即大分子，是由千百个彼此以主价鍵相联接的原子組成的。例如纖維素 $[C_6H_{10}O_5]_n$ 、未經硫化的天然橡胶 $[C_5H_8]_n$ 、聚氯乙烯 $[C_2H_3Cl]_n$ 、聚乙烯醇 $[C_2H_4O]_n$ 等等的大分子就是这样的分子。但是这个概念不能用于所有的高分子化合物。虽然如此，在討論结构非常复杂的高分子化合物时，必然仍要回到“分子”概念的假定上来。

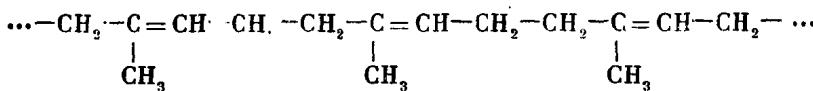
从低分子化合物到高分子化合物，伴随着由分子量的量变而引起性能的质变。但是按照分子組份中的原子数或分子量来看，在“經典”的低分子化合物与高分子化合物之間，不能划出一条明显的界限。因为对各族化合物來說，发生质变时的分子量是不同的。例如某些糖的复杂衍生物（中国单宁与土耳其单宁）其分子量約为1000时是經典的低分子化合物，而分子量約1000的石蜡却則具有高分子化合物的一切特性。

大多数高分子化合物的大分子是由多次重复的相同原子团——基本鍵节組成的，例如：



这样的高分子化合物称为高聚物或者叫做聚合物，以便与用以合成高分子化合物的低分子——单体区别开来。

天然橡胶大分子



中，基本鏈节的結構是 $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-$ 。因此橡胶的通式



为 $[\text{C}_5\text{H}_8]_n$ 。这时就忽略了与中間鏈节組份不同的大分子端基鏈节。纖維素的基本鏈节是葡萄糖酐。因此在上述假設下，纖維素的化学式就可写成 $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ 。在这些化学式中，符号 n 代表大分子組份中基本鏈节的数目，用以表征高分子化合物的聚合度 P 。

聚合度与聚合物分子量(M)之間的关系可用下式表示：

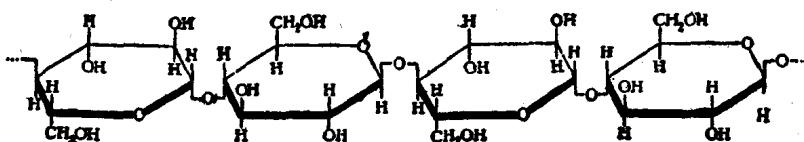
$$P = \frac{M}{m}$$

式中 m ——基本鏈节的分子量*。

聚合物的分子量等于基本鏈节分子量与聚合度的乘积：

$$M = mP$$

有些情况下，大分子的基本鏈节具有相同的基本組成，但其空間結構不同，例如在纖維素大分子中 $\beta-D$ -葡萄糖酐的吡喃环互相之間相差 180° ：



纖維素大分子的最简单的結構单元是由两个基本鏈节組成的，这个結構单元决定着等同周期。

等同周期的概念与聚合物的晶态有关。大分子在孤立的情况下，可以改变自己的形状，而它的每个鏈节可以彼此相对旋轉。在結晶过程中，大分子鏈中的某些部份就排成严格固定不变的状

* 应该指出，“基本鏈节的分子量”这个概念是具有假設性的。因为它所指的并不是整个分子，而仅仅是指单独的分子鏈节。