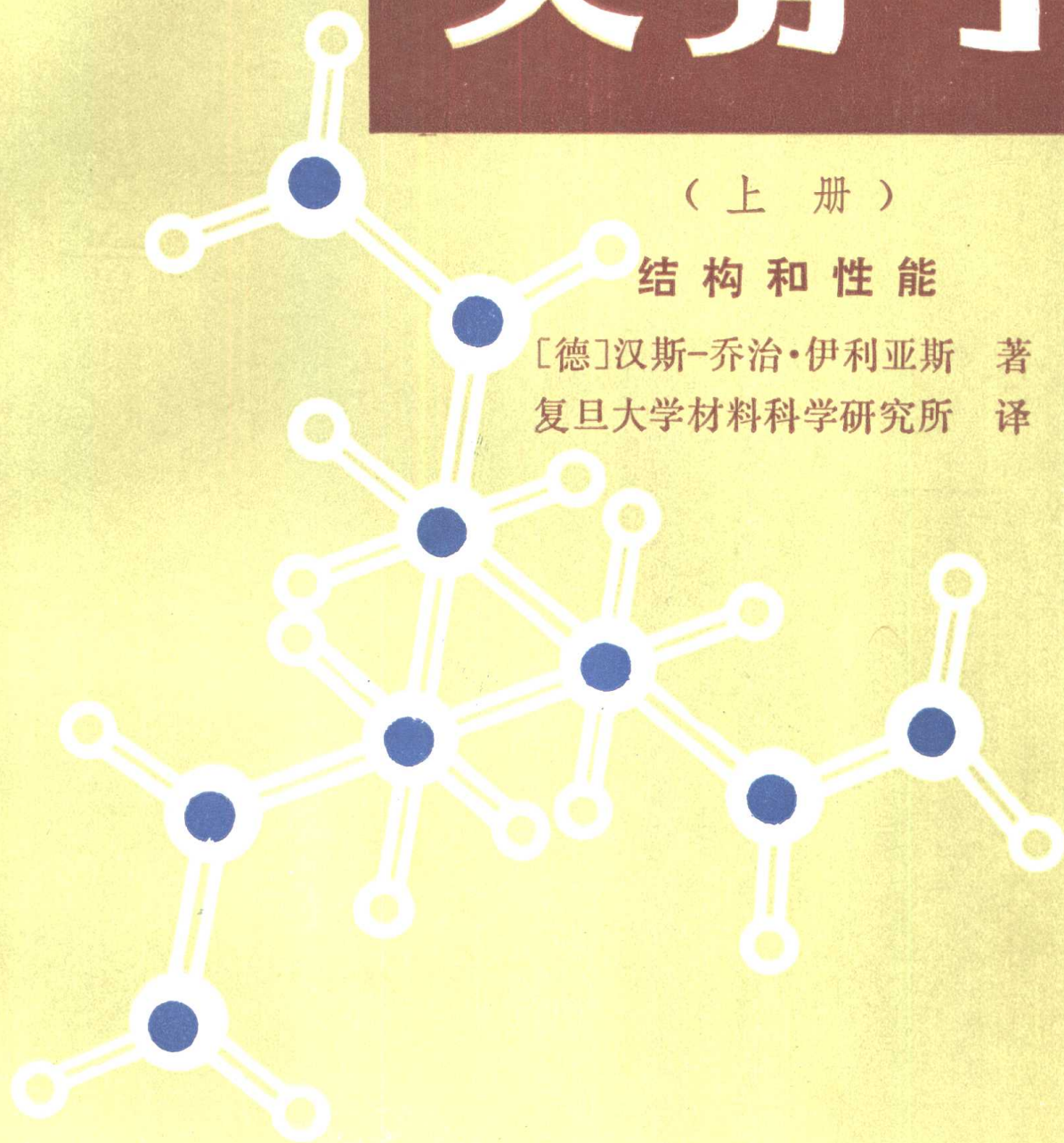


大分子

(上册)

结构和性能

[德]汉斯-乔治·伊利亚斯 著
复旦大学材料科学研究所 译



上海科学技术出版社

大 分 子

上 册

结 构 和 性 能

〔德〕汉斯-乔治·伊利亚斯 著
复旦大学材料科学研究所 译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了高分子科学的各个方面,从天然和合成高分子的基础理论到工艺。全书六篇共有三十九章,分上、下两册。上册包括三篇共十四章。第一篇《结构》介绍了高分子的构造、构型、构象以及超分子结构;第二篇《溶液性质》详细介绍了高分子的溶液热力学、迁移现象、分子量和分子量分布及其测定;第三篇《固态性质》介绍了热转变、力学性质、界面现象、电学性质以及光学性质。

下册包括三篇共二十五章。第四篇《合成和反应》介绍了聚合反应原理、缩聚反应、离子型聚合、插入聚合反应、自由基均聚反应、辐射活化聚合反应、共聚反应、大分子的反应以及化学老化;第五篇《聚合物》介绍了碳链、碳-氧链、碳-硫链、碳-氮链、聚核苷酸、蛋白、多糖、木材和木质素以及无机链;第六篇《工艺学》主要介绍了配料、共混物与复合材料、热塑性塑料与热固性聚合物、弹性体和弹性塑料、短纤维和长纤维以及涂料和胶粘剂。

本书可供高等院校的化学、化工和材料科学专业的教师、高年级学生和研究生作教材或参考书,也可供从事高分子、材料科学以及工业的科技人员参考。

Macromolecules I
Structure and Properties
Hans-Georg Elias
Plenum Press INC, 1977

大 分 子

上 册

结构和性能

[德]汉斯-乔治·伊利亚斯 著

复旦大学材料科学研究所 译

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

本书由上海发行所发行 上海东方印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 19.5 字数 462,000

1986年1月第1版 1986年1月第1次印刷

印数: 1-3,600

统一书号: 13119·1232 定价: 4.00元

译 序

本书是根据德文第三版(1975年)的英译本(1977年)翻译的。德文第一版在1971年发行。德文第四版现又出版,全书的结构与第三版基本相同,但增加了第六篇——工艺。译者准备把新增加的第六篇译出放在下册里出版。

本书涉及高分子科学的各个方面,从天然和合成高分子的基础理论到工艺,都作了介绍。一般书上很少讨论到的问题,例如表面张力、无机链等都有专门的论述。有些章节,特别是溶液热力学,它的基础理论写得比较全面。对高分子科学的历史发展,也作了详细的叙述,所以是一本很好的参考书。但是在有些方面,还感觉到不足,例如近来发展很快的高分子共混体系、液晶等提得很少。

关于«大分子»和«高分子»的区别,没有统一的看法。我们认为«高分子»这一名词偏重于指合成的、聚合度高的分子,而«大分子»则包括天然的和合成的、分子量大的分子。本书的内容包括天然和合成的大分子,所以书名为«大分子»;但是大部分的内容还是合成材料,所以上册副题是«结构和性能»,下册是«合成和材料»。

在翻译过程中,发现英译本有些笔误、印刷错误等,本书已作了改正。但由于译者的水平有限,可能有些地方没有被发现,或译文中产生新的错误,希望读者批评指正。

本书的出版,得到中国科学院长春应用化学研究所沈琪同志和大连工学院宋宏同志的大力协助,在此谨表示谢意。

复旦大学材料科学研究所

一九八〇年四月

前 言

同许多教科书一样,本教材也是应教学需要而编著的。1960~1971年,我在苏黎世的瑞士联邦工业学院(Swiss Federal Institute of Technology)教高分子科学,需要一册包括整个高分子科学领域——从化学、物理直至应用——但又不过分浅的教科书,以供化学和材料科学的学生和研究生应用。在现有的高分子书籍中,一类是简单的入门书,另一类是论述高分子学科某一领域的专著,本书企图填补其间的空白。本书的英文第一版是以1975年德文第三版为基础,其内容有40%与德文第一版(1971)不同,这是由于高分子学科进展迅速,而作者一时还跟不上的缘故。

本书准备讨论高分子学科的全部领域,内容编排考虑到以下几方面:

高分子化合物的化学结构与合成方法应该没有关系,至少在理想情况下是如此。因此在第一篇先讨论高分子的化学结构及物理性质。

高分子的性能与结构有关。因此在第二篇中讨论溶液性质,在第三篇中讨论固态性质。把高分子的性质放在合成之前的理由还有:例如,如果没有溶液热力学方面的知识,就难以理解平衡聚合;没有玻璃化温度的知识,就难以理解凝胶效应,等等。

第四篇是高分子合成及反应机理,重点放在一般性的讨论,而不放在个别的反应机理,后者将在第五篇中讨论。第五篇是一些重要聚合物的概述,特别是工业上重要的聚合物。这篇也包括一些工业用的单体合成及某些生物高分子的内容。

对某些章节的学习需要大学水平的无机、有机及物化知识。然而,本书尽可能从基本的现象及概念出发,逐步深入和进行推导。在某些情况下,我认为要把严格、复杂的数学推导用简单的方式代替。我非常希望这样做将使本书适用于自学。

物理量单位采用国际单位制。但在许多场合,不用公斤,而用克作为一种更方便的单位。数字的写法除了用小数点外,还用逗号把数字组分开。物理量采用国际纯粹化学及应用化学会所推荐的符号;有时为了清楚起见,也用其他符号。

一本教科书当然要应用大量的第二手材料,如综述文章及专著等。虽然我在编写各章的前后,已参考了5000余篇原始文献,但在本书中没有注出原文,只有一个领域是例外,这个例外就是高分子的历史发展。所以要作这个例外是因为我未能找到一个从思想和概念的发展来处理高分子科学的恰当总结。我深信在阅读这些老的原始文献时会使学生对观察到的现象有更好的了解,而这些在当时是从各种困难、误解以及模糊概念中发展出来的。然而,由于高分子科学领域的广度和多样性,要把概念的发展和发现作完整的和历史的正确评价超出了本书的范围。我没有突出有关化学家和物理学家的的工作,在本书中只把技术上有意义的方法、现象和反应冠以他们的名字(如 Ziegler 催化剂, Flory-Huggins 常数, Smith-Harkins 理论等等)。偶而也应用了一些商业名称,但这并不意味着这些是可以任意使用的。

在写这本书的时候,我力图遵照 Andreas Libavius 的守则,即:

主要从最原始的资料中取材,从最好的新、老工作者那里选取数据,也从一些通用教科书中取材,然后把这些按理论考虑和实践经验加以审慎的理解,再辛勤整理成为一部完整的教科书。

读者可据此来判断在本书中做到了多少。

Hans-Georg Elias

符 号

本书的缩写尽可能遵照《物理化学的量和单位的符号和术语手册》[*Pure and Applied Chemistry* 21(1)(1970)]. 有时为了更明确起见改用了其他的符号。

国际标准化协会曾建议所有的广延量用大写字母表示；所有的强度量用小写字母表示。但国际纯粹化学和应用化学会不遵照这一建议，对专门的量用小写字母表示。

以下的符号用于字母的上面或字母的后面：

字母上面的符号：

— 表示一种平均值，例如 \bar{M} 是平均分子量，复杂的平均值常用 $\langle \rangle$ 表示，例如 $\langle \bar{R}_G^2 \rangle$ ，的另一种写法是 $\langle R_G^2 \rangle_s$ 。

~ 代表偏微量，例如 \tilde{v}_A 是组分 A 的偏微比体积； V_A 是 A 的体积；而 \tilde{V}_A^m 是 A 的偏摩尔体积。

上标：

- 0 纯物质或标准状态
- ∞ 无限稀释或无限大的分子量
- m* 摩尔量(用在不能以下标字母标出的场合)
- (*q*) 矩的 *q* 次(总是在括号内)
- ‡ 活性络合物

下标：

- 0 初态
- 1 溶剂
- 2 溶质
- 3 外加的组分(例如沉淀剂、盐等)
- am 非晶态的；无定形的
- B 脆性
- bd 键
- cr 晶态的
- crit 临界的
- cryst 结晶(作用)
- e 平衡
- E 端基
- G 玻璃态
- i* 序数
- i* 引发(作用)

- i* 全同立构的二元组；等规的二元组
- ii 全同立构的三元组；等规的三元组
- is 杂同立构的三元组；无规的三元组
- j* 序数
- k* 序数
- m* 摩尔
- M* 熔化过程
- mon 单体
- n* 数均
- p* 聚合作用，特别是链增长(作用)
- pol 聚合物
- r* 一般指平均值而言
- s* 间同立构的二元组，间规的二元组
- ss 间同立构的三元组；间规的三元组
- st 起始反应
- t* 终止
- tr 转移
- u* 单体单元
- w* 重均
- z* *z* 均

前标：

- at 无规立构
- ct 顺式立构

6 符 号

- eit 叠双全同立构
- it 全同立构;等规
- st 间同立构;间规
- tit 对双全同立构
- tt 反式立构

字母外面的方括号是指摩尔浓度 (国际纯粹化学和应用化学会规定摩尔浓度用符号 c 表示, 但到目前为止 c 始终是表示单位体积的质量)。

角度总是用“ θ ”表示。

在高分子科学中,除了某些例外,不用米作为长度单位,一般都用厘米或毫米。

符号:

- A 吸收(以前称消光) ($= \log \tau_i^{-1}$)
- A 表面
- A Helmholtz 自由能 ($A = U - TS$)
- A^m 摩尔 Helmholtz 自由能
- A 指数前的常数 [在 $k = A \exp(-E^\ddagger / RT)$ 中]
- A_2 第二 Virial 系数
- a 性能与分子量关系中的指数 ($E^\ddagger = KM^a$), 它总是带有标记的, 例如 a_n , a_s 等。
- a 线性吸收系数, $a = l^{-1} \log(I_0/I)$
- a_0 Moffit-Yang 方程式中的常数
- b_0 Moffit-Yang 方程式中的常数
- C 热容
- C^m 摩尔热容
- C_{tr} 转移常数 ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$)
- c 比热容(以前称比热)
- c_p = 等压比热容; c_v = 等容比热容
- c “重量”派度 (= 溶质的重量除以溶剂的体积); 国际纯粹化学和应用化学会建议这个量用 ρ 表示, 但它将与该会规定的密度记号相混淆。

- \hat{c} 在真空中的光速
- \hat{c} 声速
- D 扩散系数
- D_{rot} 旋转扩散系数

- E 能 (E_k = 动能、 E_p = 位能、 E^\ddagger = 活化能)
- E 电负性
- E 弹性模量、杨氏模量 ($E = \sigma_{ii}/\epsilon_{ii}$)
- E 一般性质
- E 电场强度
- e 单位电荷
- e $Q-e$ 共聚理论中的参数
- e 内聚能密度(总是带标记的)
- F 力
- f 分数(摩尔分数、质量分数、体积分数除外)
- f 分子的摩擦系数(例如: f_s , f_D , f_{rot})
- f 官能度
- G Gibbs 自由能(以前称自由能或自由焓) ($G = H - TS$)
- G^m 摩尔 Gibbs 自由能
- G 剪切模量 ($G = \sigma_{ij}/$ 剪切角)
- G 统计权重 ($G_i = g_i / \sum_i g_i$)
- g 重力加速度
- g 统计重量
- g 旁式构象
- g 支化高分子尺寸的参数
- H 焓
- H^m 摩尔焓
- h 高度
- h Planck 常数
- I 电流强度
- I 体系的辐射强度
- i 一个分子的辐射强度
- J (质量、体积、能量等的)流量, 总是带有相应的标记
- K 一般的常数
- K 平衡常数
- K 压缩模量 ($p = -k\Delta V/V_0$)
- k Boltzmann 常数
- k 化学反应的速率常数(总是带有标记的)
- L 链的末端距

L	现象系数	u	排斥体积
l	长度	V	体积
M	分子量(摩尔质量)	V	电位
m	质量	v	速率、反应速率
N	基本粒子的数目(例如分子、基团、原子、电子)	v	比体积(总是带有标记的)
N_L	Avogadro数(Loschmidt 数)	W	重量
n	物质的量(摩尔)	W	功
n	折光指数	w	质量分数
P	膜的透气性	X	聚合度
p	几率	X	电阻
p	偶极矩	x	摩尔分数
P	诱导偶极矩	y	得率
p	压力	Z	碰撞次数
p	反应程度	Z	Z 级分
Q	电量、电荷	z	离子的电荷
Q	热量	z	配位数
Q	配分函数(体系)	z	不对称性(光散射)
Q	Q-e 共聚方程中的参数	z	排斥体积理论中的参数
Q	多分散性指数($Q = \bar{M}_w/\bar{M}_n$)	α	角度、特别是光学活性中的旋转角
q	配分函数(粒子)	α	体膨胀系数[$\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$]
R	摩尔气体常数	α	膨胀系数(作为对比长度,例如在链的末端距中是 α_L , 或旋转半径中是 α_R)
R	电阻	α	结晶度(总是带有标记的)
R_G	旋转半径	α	分子的电极化度
R_n	序数	[α]	“比”旋光
R_o	Rayleigh 比	β	角度
r	半径	β	压力系数
r₀	缩聚反应中反应基团的起始摩尔比	β	排斥体积集团积分
s	嫡	Γ	有选择性的溶剂化作用
S^{1m}	摩尔嫡	γ	角度
S	溶解度系数	γ	表面张力
s	沉降系数	γ	线膨胀系数
s	选择性系数(在渗透压测定中)	δ	损耗角
T	温度	δ	溶度参数
t	时间	δ	化学位移
t	反式构象	ϵ	线膨胀($\epsilon = \Delta l/l_0$)
U	电压	ϵ	期望值
U	内能	ϵ_r	相对介电常数(介电数)
U^m	摩尔内能		

● 符 号

η	动力粘度	Ξ	配分函数
$[\eta]$	Staudinger 指数(在 DIN1342 中称为 J_0)	Π	渗透压
Θ	特征温度,特别是 Θ 温度	ρ	密度
θ	角度,特别是旋转角	σ	力学应力 (σ_{ii} = 正应力, σ_{ij} = 剪切应力)
ϑ	角度,特别是键角	σ	标准偏差
κ	等温压缩系数 $\left[\kappa = V^{-1} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$	σ	位阻参数
κ	电导率(以前称为比电导)	τ	松弛时间
κ	在溶液理论中焓的相互作用参数	τ_i	内透射比(透射因子)(表示透射光与吸收光之比)
λ	波长	ϕ	体积分数
λ	导热系数	$\varphi(r)$	相距为 r 的两个链段之间的位能
λ	偶合度	Φ	粘度-分子量关系中的普适常数
μ	化学位	$[\Phi]$	“摩尔”光学旋转
μ	矩	χ	溶液理论中的相互作用参数
μ	永久偶极矩	ψ	溶液理论中的熵的相互作用参数
ν	对于一个参考值的矩	ω	角频率,角速度
ν	频率	Ω	角度
ν	动力学链长	Ω	几率
ξ	无规线团理论中的屏蔽比	Ω	分布的不对称性

目 录

第一篇 结 构

第一章 绪论	2
1.1. 小分子及高分子化学.....	2
1.2. 分子的概念.....	7
1.3. 历史的发展.....	9
1.4. 命名.....	14
1.5. 商业的分类及意义.....	17
参考文献.....	19
第二章 构造	21
2.1. 结构的概念.....	21
2.2. 原子结构和聚合物链的键.....	21
2.3. 单体单元的键合.....	27
2.4. 链中的键合.....	37
参考文献.....	42
第三章 构型	44
3.1. 理想结构.....	44
3.2. 实际的结构.....	49
3.3. 实验方法.....	51
第四章 构象	55
4.1. 单个分子的构象.....	55
4.2. 晶体中的构象.....	60
4.3. 溶液中的微构象.....	63
4.4. 溶液中理想的线团分子.....	66
4.5. 排斥体积.....	72
4.6. 紧密分子.....	78
4.7. 光学活性.....	79
4.8. 构象转变.....	84
A4 附录.....	87
第五章 超分子结构	91
5.1. 现象.....	91
5.2. 结晶度的测定.....	93
5.3. 晶体结构.....	97
5.4. 结晶聚合物的形态学.....	102
5.5. 非晶态.....	107

5.6. 取向	111
---------------	-----

第二篇 溶液性质

第六章 溶液热力学	115
6.1. 基本原理	115
6.2. 溶度参数	116
6.3. 统计热力学	119
6.4. Virial 系数	124
6.5. 缩合	126
6.6. 相分离	131
第七章 迁移现象	141
7.1. 有效量	141
7.2. 稀溶液中的扩散	142
7.3. 固体的渗透	145
7.4. 旋转扩散和流动双折射	147
7.5. 电泳	148
7.6. 粘度	149
第八章 分子量和分子量分布	158
8.1. 引言	158
8.2. 统计权重	158
8.3. 分子量分布	160
8.4. 矩	165
8.5. 平均值	165
第九章 分子量和分子量分布的测定	170
9.1. 引言和概况	170
9.2. 膜式渗透压法	171
9.3. 沸点升高和冰点降低法	175
9.4. 气相渗透法	176
9.5. 光散射法	177
9.6. 小角 X 光和中子散射	186
9.7. 超速离心	187
9.8. 色谱	194
9.9. 粘度	197

第三篇 固态性质

第十章 热转变	213
10.1. 基本原理	213
10.2. 测定的参数和方法	215
10.3. 结晶	220
10.4. 熔融	226

10.5. 玻璃化转变	231
10.6. 其他转变	237
10.7. 导热性	238
第十一章 力学性质	239
11.1. 现象	239
11.2. 能弹性	241
11.3. 熵弹性	243
11.4. 粘弹性	249
11.5. 变形过程	253
11.6. 断裂	257
第十二章 界面现象	263
12.1. 铺展	263
12.2. 界面张力	263
12.3. 聚合物的吸附	267
12.4. 粘合剂与胶水	268
第十三章 电学性质	271
13.1. 介电性质	271
13.2. 电导	275
第十四章 光学性质	278
14.1. 光的折射	278
14.2. 光的干涉和颜色	279
14.3. 光的透射和反射	280
14.4. 光散射	282
附录	
表 A1 塑料、橡胶、纤维的国际缩写	284
表 A2 高分子物质的俗名及商品名	286
表 A3 一些基本的物理常数	297

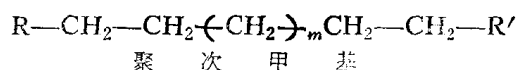
第一篇
结 构

第一章 绪 论

1.1. 小分子及高分子化学

高分子是由许许多多原子组成的化合物,其分子量很大。高分子可以是天然的(如纤维素、蛋白质、天然橡胶)或人工合成的(如聚乙烯、尼龙、聚硅氧烷)。高分子化合物和小分子化合物一样,也可分为“有机高分子”和“无机高分子”,所有的有机高分子或无机高分子都至少有一根贯穿于整个分子的链,这就是高分子的主链。主链的结构有如下数种:

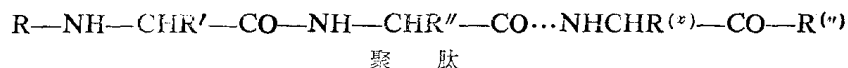
碳-碳键,如:



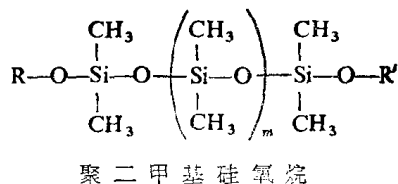
碳-氧键,如: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\right)_m-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}'$

聚 氧 化 乙 烯

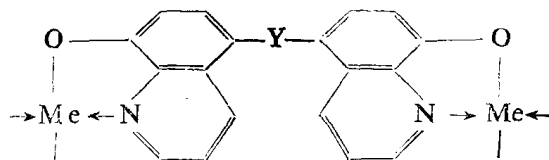
碳-氮键,如:



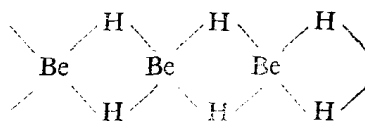
或者根本不含碳原子,如:



除了共价键的化合物外,还可能有螯合物,如聚二(8-羟基喹啉)合镍:



或缺电子的化合物,如氢化铍:

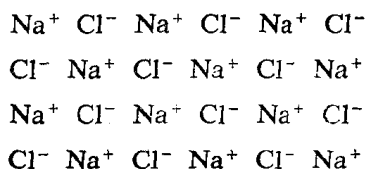


(见第 2.2.2. 节)。由完全相同的原子组成的链称为均链 (Isochains), 由不同的原子组成的链称为杂链 (Heterochains)。

各种元素对于构成均链或杂链的倾向是不同的(见第 2.2. 节)。碳原子之间,或碳与有机化学中的杂原子之间最容易成键。由于这类由共价键组成的“有机”链非常多,因此,过去把高分子科学看作有机化学中的一个部分。

H. Staudinger 等特别强调,只有用共价键组成的链才是真正的高分子。这种意见在历

史上是有意义的,并且在高分子这一概念的发展中起了很大的作用(见第 1.3. 节)。在无机化合物中,真正的高分子和配位晶格间的区别十分模糊,因此这些化合物的高分子特征并不明确。如食盐的离子晶格:



并不认为是高分子的结构(见第 1.2. 节)。

原子间以共价键组成的有机高分子,是高分子结构的一种理想情况。对于这类化合物,高分子的概念非常明确,并能以精确的实验加以证明。至于无机高分子,大家的认识就不一致,因为有许多事实与此相矛盾。用离子表示化学反应式的成功很容易误解为相应的化合物是完全极化的,从而进一步得出不可能有固态的无机高分子的结论。事实上,纯粹的离子结构也是一种理想情况,实际上存在的可能性很小。两个离子间除了静电作用外,还具有某些共价键的特征。离子反应式并不排除真正无机高分子的存在。

固态结构的无机物不能变为流动态,以前把这一点也作为不存在无机高分子的一个理由。晶态无机高分子的存在也很难证明,因为从分子晶格转变成离子晶格,是随温度而变的。如碲化锗在低于 670 K 时具有砷类的结构,而当高于 670 K 时,为岩盐结构。前者为分子晶格,而后者为离子晶格。因此,同一个物质,根据其存在的状态可以定义为高分子,也可定义为小分子。

有时也把高分子称为聚合物。严格地说,聚合物就是含有许多相同单体单元的物质。例如在聚环氧乙烷 $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_n$ 中,环氧乙烷是单体单元。严格地说,聚合物中只包含单体单元,端基不计算在内。如在聚环氧乙烷的分子式中,末端可以是 OH 或 H,因此,这个分子的两个端基是不考虑的。

平常不用单体单元一词,而称为基本单元或链节 (Mers)。这些名词常来自构成链段的原始物质(根据生产过程命名)。另外,最小的基本结构单元称为重复单元。重复单元可以比单体单元大,也可以比它小,或与它相等(见表 1-1)。重复单元以前称为结构元素。重复单元可以分为结构重复单元,构型重复单元或构象重复单元。

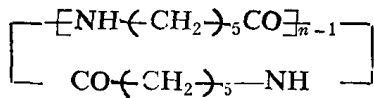
聚环氧乙烷,以及聚乙烯、聚苯乙烯等名词没有把端基考虑进去。但这种命名是许可的,因为端基对于整个高分子来说是很小的,特别是当分子量很大的时候。还有,当分子量很大时,端基的化学结构很难鉴定。但是虽然端基很小,它们仍能影响高分子的性质,特别是

表 1-1 各种高分子的单体单元及结构重复单元

原 始 单 体	单 体 单 元	重 复 单 元
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
CH_2N_2	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Cl} + \text{Na}(\text{CH}_2)_2\text{Na}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Cl} + \text{Na}(\text{CH}_2)_3\text{Na}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$
$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 +$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	
$\text{HOCC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$
	$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	

电学性能和对降解的稳定性。

因此严格的讲,如果没有端基,聚合物只能是一个大环结构,例如己内酰胺的环形低聚物就属于这种类型的环。



可是它的分子量很低。凡是聚合物中的单体单元数目小(多数是2~20),而其端基性质不知或者不清楚的,则称为齐聚物(Oligomers)。由转移反应(见第20.3.3节)生成的调聚物(Telomers)也是齐聚物,其端基是由链转移剂而来。遥爪聚合物(Telechelic polymers)是低分子量化合物,具有已知的功能团作为端基。

另一方面,在一些天然聚合物中,有真正的大环化合物,如噬菌体ΦX174或过滤性病毒中的脱氧核糖酸(DNA),这些大分子是真正的大环化合物,但是它们不是聚合物环。也就是说,真正的聚合物只含一种单体单元。象这类的大分子也称为均聚物。

含有几种单体单元的聚合物称为共聚物。共聚物可按其中含有单体单元的数目而分类,如二元共聚物,三元共聚物,四元共聚物等等,具有ABABAB序列的周期性二元共聚物,也称为交替共聚物。反之,在非周期性共聚物中,单体单元的排列是无序的。

高分子化合物的聚合度X的定义是:构成分子量为M的高分子中,所需的分子量为 M_u 的单体单元数。当分子量很大时,端基的分子量 M_E 可忽略不计,X等于高分子的分子量被单体单元分子量 M_u 除,即:

$$X = (M - M_E) / M_u \approx M / M_u \quad (1-1)$$

(现在把“分子量”改称为“摩尔”。但是由于“分子量”一词已经用惯,为了避免误解,仍然保留“分子量”的名称)。

大多数高分子物质是许许多多不同聚合度的高分子的混合物:它们是多分子性的(polymolecular),所以这些高分子物质的分子量或聚合度都是平均值。平均的方法要看统计权重(见第八章),例如数均聚合度 $\langle X_n \rangle$ 和数均分子量 $\langle M_n \rangle$ 为:

$$\langle X_n \rangle = \frac{\sum_i n_i X_i}{\sum_i n_i}, \quad \langle M_n \rangle = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (1-2)$$

重均聚合度 $\langle X_w \rangle$ 和重均分子量 $\langle M_w \rangle$ 为:

$$\langle X_w \rangle = \frac{\sum_i W_i X_i}{\sum_i W_i}, \quad \langle M_w \rangle = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} \quad (1-3)$$

式中 n_i 及 W_i 是分子量为 M_i 的第 i 种分子的摩尔数和重量。

许多作者不用“多分子性”而用“多分散性”一词。然而,多分散性是指某种质点的性质的分散性,而多分子性仅指分子量的分布。在聚集体系中,某一给定的多分子性会导致不同的多分散性,所以要加以区别。

有时把高分子分为天然高分子和合成高分子。合成高分子一般是由一到三个不同的单体单元所组成,而天然高分子或生物高分子可以含有许多不同的单体单元。如四种主要的生物高分子是:聚异戊二烯,多糖,核酸以及蛋白质。聚异戊二烯(见第24.3.2节)只含有一种单体单元,它是均聚物,在结构和构型上和合成聚合物一样。多糖(见第三十章)可以是均聚物,也可以是含有多至五种不同单体单元的共聚物。蛋白质(见第二十九章)的高分子

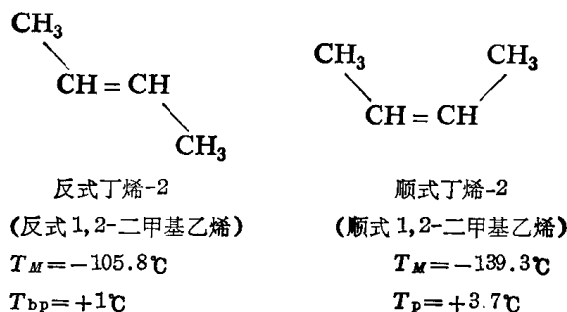
链是由多至二十种不同的单体单元所组成。核酸只由几种单体单元所组成(见第二十章)。从这四种生物高分子可以组成其他的生物高分子,如核蛋白、葡萄糖蛋白等等。

但是合成高分子和生物高分子有一个重要的区别。在生物共聚物的主链中,其单体单元的排列往往不具有周期性。这同很多合成高分子的情况是类似的。但另一方面,在生物高分子中,各个分子链上的单体单元的排列都是一样的;而在合成共聚物中,各个链上的单体单元的排列一般具有不同的分布。因此,生物高分子的分子是均一的,即各个链具有相同的组成及序列。这种分子均一而链的排列非周期性,人工合成的工作非常艰巨。酶的非周期性序列,成为非常专一性的、高度选择性的催化剂的关键。在核酸中,通过非周期性来传递遗传信息。

另一方面,合成聚合物的重要性是由于它们具有优良的力学性质、电学性质或光学性质。它们是塑料、弹性体、或合成纤维的重要原料。从应用来说,这些物质的化学结构并不重要,只要尽可能是化学惰性的。否则,这些优良的性能会随着时间而劣化。由于塑料的性质和物理因素有关,合成高分子的化学与这些物质的物理及物理化学有着不可分割的联系。因此,把高分子分为纯高分子合成和纯高分子物理,是不恰当的。高分子科学是一种真正的“综合科学”。

把高分子和小分子化合物的生产及应用加以比较,就可说明这一点。在小分子化学中,反应工艺与产品之间没有多大联系。如果改变反应条件(压力、温度、催化剂浓度、反应物质浓度等),可以改变主要产品和副产品的产率,但是一般得到的还是同样的产品。而在高分子化学中,反应条件的微小变化不仅影响到产率,还会影响到产物的组成。因为这时任何副反应都使高分子链发生变化(如额外的支化,不同的立体定向度,改变分子量和分子量分布等等)。由于组成的改变,性质也有所不同,进而影响到其使用范围。往往组成的这种变化,很难用定量的化学和物理的方法去检验出来。有时,用化学和物理方法,甚至还得不到定性的解释。组成的变化,只能根据聚合物在实际应用中性能的改变来检验。但是根据合成工艺及反应机理方面的知识,经常可以推测其组成的变化。

与小分子化合物不同,高分子化合物的结构对性能的影响较大。例如,把两个丁烯-2和聚(1,4-丁二烯)进行比较:反式丁烯-2的熔点 T_M 比顺式丁烯-2约高 34°C ,而它们的沸点 T_b ,只差约 3°C 。丁烯-2只有两个异构体,而聚丁二烯可以有五个异构体。



聚(1,4-丁二烯)与丁烯-2相当,然而它们的熔点几乎相差 140°C (表1-2)。聚(1,4-顺式丁二烯)是一个弹性体,而聚(1,4-反式丁二烯)是一个热塑性塑料。其他聚丁二烯异构体,在性能上也有明显的差别。芳构化的聚(1,2-丁二烯),虽然不是聚丁二烯的异构体,由于其中有共轭双键而显示出半导体的性能。

实际上,顺式和反式聚丁二烯能起同样的化学反应,当然它们的反应速度是不同的。

359534