

高分子化学

何旭敏
董炎明

编著

学习指导



科学出版社
www.sciencep.com

063
2148

科学版学习指导系列

高分子化学学习指导

何旭敏 董炎明 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书是一本高等学校高分子化学课程的教学指导书。全书共8章,内容包括绪论、自由基聚合、自由基共聚合、离子聚合和配位聚合、逐步聚合反应、聚合方法和聚合物化学反应,涵盖了高分子化学课程的各个部分。每章有简明扼要的内容介绍、明确的知识点要求,大量的例题、习题和名词(术语)。特别是第8章组织了31套考研模拟试题,综合了近年硕士或博士研究生入学考试的真题,并在书末附有解答和提示。

本书可作为高等学校高分子专业的教学辅导书,也可作为其他相关专业的高分子化学课程的参考书。此外,本书还特别适合作为考研参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学学习指导 / 何旭敏, 董炎明编著. —北京: 科学出版社, 2007

(科学版学习指导系列)

ISBN 978-7-03-019989-8

I. 高… II. ①何…②董… III. 高分子化学—高等学校—教学参考资料 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 144324 号

责任编辑: 杨向萍 赵晓霞 宛 楠 / 责任校对: 朱光光

责任印制: 张克忠 / 封面设计: 耕者工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年10月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2007年10月第一次印刷 印张: 23 1/2

印数: 1—3 500 字数: 447 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

理工科的学生都有一种共识,那就是:一本书的习题往往是该书的精华所在,只有练习习题,才能对书中的原理彻底地吸收与掌握。为了帮助学生更好地学习“高分子化学”课程,我们编写了本书。本书不仅提供了大量的例题、习题和试题(共1000多道),而且对高分子化学的主要内容、知识要点和重要概念都用简洁的语言给予全面地介绍,使读者在短时间内能掌握高分子化学的知识要领,并通过习题巩固和加深这些知识。本书的例题和习题的排序与“内容提要”基本一致,方便读者查找。

本书与《高分子物理学习指导》(董炎明等,科学出版社,2005年)可配套使用,它们覆盖了高分子学科最重要的两门基础课。

“考研模拟试题”是为考研(硕士或博士)学生准备的,它们是近年部分高校和研究所的高分子化学考研真题。各套试题间会有所重复,我们刻意保留了这些重复试题,因为它们的出现概率侧面反映了它们的重要性。

本书参考了大量中外教科书、部分高校的研究生入学考试试卷和网上资料。尤其是从焦书科教授的《高分子化学习题及解答》(化学工业出版社,2004年)和李青山教授等的《高分子演习》(中国纺织出版社,2003年)中受益最多。湘潭大学徐州益副教授提供了部分答题资料,黄闾华、王培红、刘启玄、姚艳波、刘嘉、蔡恒强、许晓熊、陈浙宁、陈丹梅、李燕杰、杨雪慧、申丙星、龚磊等协助了部分解题、打字和校对工作,在此一并致谢。

由于作者的水平有限,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者指正。

作 者

2007年8月于厦门大学

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 学习目的	1
1.2 内容提要	1
1.2.1 高分子定义、特点及基本概念	1
1.2.2 大分子结构式与聚合反应方程式的书写规范	2
1.2.3 高分子化合物的分类及命名	4
1.2.4 相对分子质量、聚合度及相对分子质量分布	7
1.2.5 聚合反应的分类	10
1.2.6 高分子的结构	12
1.2.7 高分子性质的一般特点	14
1.2.8 名词(术语)	15
1.3 例题	15
1.4 习题与思考题	32
第 2 章 自由基聚合	43
2.1 学习目的	43
2.2 内容提要	43
2.2.1 判断某种化合物能否进行聚合反应	43
2.2.2 自由基聚合反应机理	45
2.2.3 链引发反应	47
2.2.4 自由基聚合反应速率	50
2.2.5 聚合度和链转移反应	52
2.2.6 阻聚和缓聚	57
2.2.7 相对分子质量控制、分布及影响因素	58
2.2.8 反应速率常数的测定和计算	59
2.2.9 自由基聚合反应的特征	60
2.2.10 可控/活性聚合	60
2.2.11 名词(术语)	62
2.3 例题	62
2.4 习题与思考题	81

第3章 自由基共聚合	91
3.1 学习目的	91
3.2 内容提要	91
3.2.1 共聚物的类型及命名	91
3.2.2 二元共聚物组成微分方程与竞聚率	92
3.2.3 典型二元共聚物组成曲线	92
3.2.4 共聚物组成与转化率的关系	94
3.2.5 共聚物组成控制方法	95
3.2.6 二元共聚物的序列结构	95
3.2.7 竞聚率的测定	96
3.2.8 单体活性与自由基活性	96
3.2.9 $Q-e$ 方程的意义和用途	97
3.2.10 共聚交联和互穿网络	98
3.2.11 离子型共聚合	98
3.2.12 名词(术语)	99
3.3 例题	99
3.4 习题与思考题	108
第4章 离子聚合和配位聚合	116
4.1 学习目的	116
4.2 内容提要	116
4.2.1 阳离子聚合反应、阴离子聚合反应的单体及引发剂类型	116
4.2.2 离子聚合反应的引发体系及引发作用	117
4.2.3 离子型聚合活性中心的四种离子形态、链增长方式及溶剂的选择	120
4.2.4 阳离子链重排聚合、立构规整性聚合物	121
4.2.5 阴离子聚合动力学、活性阴离子聚合、接近单分散聚合物和遥爪聚合物	121
4.2.6 离子聚合反应溶剂、反离子和温度对聚合反应速率和聚合物规整性的影响	123
4.2.7 阴离子型聚合中烷基锂的缔合作用	123
4.2.8 离子型聚合的反应特征	124
4.2.9 配位聚合的基本概念	125
4.2.10 配位聚合引发剂	127
4.2.11 丙烯配位聚合的历程	128
4.2.12 乙烯配位聚合的历程	128
4.2.13 极性单体的配位聚合	129

4.2.14 共轭烯烃的配位聚合	129
4.2.15 名词(术语)	129
4.3 例题	129
4.4 习题与思考题	144
第5章 逐步聚合反应	154
5.1 学习目的	154
5.2 内容提要	154
5.2.1 逐步聚合反应的基本概念	154
5.2.2 线型缩聚反应平衡	156
5.2.3 线型平衡缩聚反应动力学	158
5.2.4 线型平衡缩聚反应的相对分子质量控制、分布及影响因素	160
5.2.5 非线型逐步聚合反应	163
5.2.6 名词(术语)	167
5.3 例题	167
5.4 习题与思考题	180
第6章 聚合方法	190
6.1 学习目的	190
6.2 内容提要	190
6.2.1 本体聚合	190
6.2.2 溶液聚合	191
6.2.3 悬浮聚合	191
6.2.4 乳液聚合	192
6.2.5 四种聚合方法的比较	194
6.2.6 熔融缩聚	195
6.2.7 溶液缩聚	195
6.2.8 界面缩聚	196
6.2.9 固相缩聚	196
6.2.10 名词(术语)	197
6.3 例题	197
6.4 习题与思考题	205
第7章 聚合物化学反应	209
7.1 学习目的	209
7.2 内容提要	209
7.2.1 聚合物化学反应特点及影响因素	209
7.2.2 聚合物的侧基反应	210

7.2.3 聚合物的主链反应	212
7.2.4 聚合物的降解、分解和老化	216
7.2.5 功能高分子	219
7.2.6 名词(术语)	222
7.3 例题	222
7.4 习题与思考题	239
第8章 考研模拟试题	244
考研模拟试题(一)(2003)	244
考研模拟试题(二)(2001、2003)	246
考研模拟试题(三)(2001)	247
考研模拟试题(四)(1994~1998)	250
考研模拟试题(五)(1994~1998)	251
考研模拟试题(六)(2001~2003)	252
考研模拟试题(七)(2002)	254
考研模拟试题(八)(1996)	255
考研模拟试题(九)(2005)	256
考研模拟试题(十)(2005)	258
考研模拟试题(十一)(1997、1999)	259
考研模拟试题(十二)(1997、1999)	262
考研模拟试题(十三)(2005)	263
考研模拟试题(十四)(2003、2004)	264
考研模拟试题(十五)(1999、2000)	265
考研模拟试题(十六)(1999、2001)	268
考研模拟试题(十七)(2000)	270
考研模拟试题(十八)(2000、2001)	271
考研模拟试题(十九)(2000)	272
考研模拟试题(二十)(2002)	274
考研模拟试题(二十一)(1999、2001)	276
考研模拟试题(二十二)(2004)	278
考研模拟试题(二十三)(2004)	279
考研模拟试题(二十四)(2003、2004)	281
考研模拟试题(二十五)(2001、2002)	282
考研模拟试题(二十六)(1997、1999)	283
考研模拟试题(二十七)(2003、2004)	284
考研模拟试题(二十八)(2003、2004)	286

考研模拟试题(二十九)(2006,博士)	288
考研模拟试题(三十)(2003,博士)	291
考研模拟试题(三十一)(2004,博士)	291
习题参考答案	293
考研模拟试题参考答案	298
主要参考文献	355
附录	356
附录一 常见高聚物的名称、英文缩写、重复单元和单体	356
附录二 某些聚合物的聚合极限温度	359
附录三 常用引发剂分解速率常数、活化能及半衰期	359
附录四 几种引发剂的链转移常数 C_1 值	361
附录五 几种溶剂(或调节剂)的链转移常数(60℃)	362
附录六 在均聚反应中单体的链转移常数 C_M 值	362
附录七 自由基共聚反应中单体的竞聚率	363
附录八 一些常见单体的 Q 和 e	363

第 1 章 绪 论

1.1 学 习 目 的

- (1) 掌握高分子化合物的定义及其特点。
- (2) 掌握大分子结构式和聚合反应方程式的书写规范。
- (3) 掌握高分子化合物的分类、命名方法及聚合反应的分类。
- (4) 熟悉相对分子质量及其多分散性。
- (5) 了解高分子化合物链结构的种类和特点。
- (6) 了解高分子化合物性质的一般特点。

1.2 内 容 提 要

1.2.1 高分子定义、特点及基本概念

1. 高分子定义

所谓高分子化合物(聚合物、高聚物),是指那些由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量在 10 000 以上的化合物。相对分子质量低于 1000 的称为低分子。相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(oligomer, 又名齐聚物)。相对分子质量大于 1 000 000 的称为超高相对分子质量聚合物。

英文中“高分子”或“高分子化合物”主要有两个词,即 polymer 和 macromolecule。前者又可译作聚合物或高聚物,后者可译作大分子。前者通常是指有一定重复单元的合成产物,一般不包括天然高分子,而后者指相对分子质量很大的一类化合物,它包括天然高分子和合成高分子,也包括无一定重复单元的复杂大分子。

2. 高分子特点

高分子化合物有五个基本特点:① 相对分子质量很大,一般在 10 000 以上,甚至更高。② 合成高分子化合物的化学组成比较简单,分子结构有规律性,即由许多相同的简单的结构单元通过共价键重复连接而成。③ 各种合成聚合物的分子形态是多种多样的。有长链线形聚合物、支链形聚合物、体形(交联)聚合物等,还有星形、梯形、环形等特殊类型的新型聚合物。④ 具有平均相对分子质量及多分散性,即高分子化合物是化学组成相同而相对分子质量不等、结构不同的同系聚合

物的混合物。⑤ 物性不同于低分子同系物。例如,高分子化合物具有高软化点、高强度、高弹性、其溶液和熔体的高黏度等性质。

3. 高分子基本概念

(1) 主链。构成高分子骨架结构,以化学键结合的原子集合。最常见的是碳链,偶尔有非碳原子杂入(如 O、S、N 等原子)。

(2) 侧链或侧基。连接在主链原子上的原子或原子集合,又称支链。支链可以较小,称为侧基;也可以较大,称为侧链(往往也是由某种单体聚合而成)。

(3) 单体(monomer)。通常将生成高分子的那些低分子原料称为单体。

(4) 重复结构单元(重复单元、链节)(repeating unit)。大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单位,在物理中也称为“链节”。

(5) 结构单元(structural unit)。由一种单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的那一部分。

(6) 单体单元(monomeric unit)。与单体的化学组成完全相同、只是化学结构不同的结构单元。

(7) 聚合度(degree of polymerization)。聚合物分子中,所含重复结构单元数目叫聚合度。聚合度常用符号 $\overline{DP}$ 表示。

1.2.2 大分子结构式与聚合反应方程式的书写规范

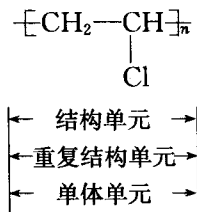
正确书写聚合物大分子结构式的规范和注意点:

(1) 将线形大分子主链上化学组成和结构都完全相同、可重复的最小部分作为“重复结构单元”写在方括号内,方括号右下角写出英文字母“ n ”或“ m ”等表示一个大分子所含重复单元的数目,最后写出聚合物的“端基”或者加“ $\sim$ ”或“ $-$ ”线表示端基不确定。

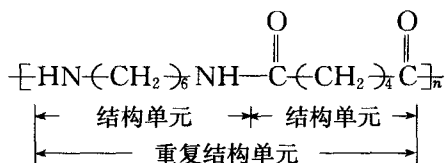
(2) 重复结构单元和结构单元的分取必须遵守相应的有机化学反应规则。

(3) 具有三维交联网络结构的体形聚合物由于失去相对分子质量和聚合度的意义,所以通常只需写出能够代表聚合物结构的最小部分,而不必写出代表重复结构单元的方括号、脚标和端基,只需写出“ $\sim$ ”表示聚合物“分子”结构的连接部分。

例如,聚氯乙烯(PVC)结构式



尼龙-66 结构式



正确书写聚合反应方程式的规范和注意点：

(1) 正确书写单体。不能想当然地“自造”出实际上并不存在或者制备非常困难的所谓“单体”(如乙烯醇、氨基甲酸酯等)。

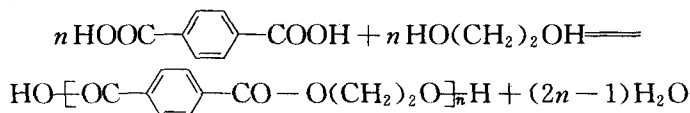
(2) 正确书写重复单元。

(3) 对于缩聚反应,还应该正确书写聚合物的端基,再写出生成的小分子。

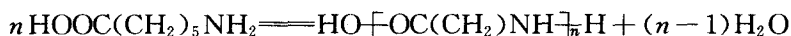
(4) 配平方程式。通常情况下,如果聚合反应比较简单、可以配平的聚合反应方程式,在反应物和生成物之间应使用等号;如果聚合反应较为复杂,也难于配平的聚合反应方程式(如体型聚合物),在反应物和生成物之间则应使用箭头。

以下是常见的几类聚合反应的正确书写:

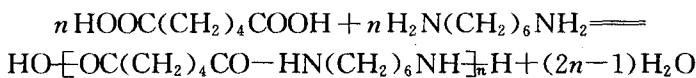
(1) 涤纶



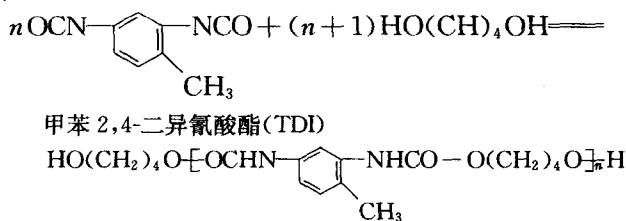
(2) 尼龙-6



(3) 尼龙-66



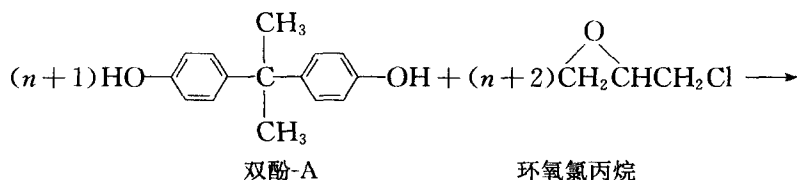
(4) 聚氨酯

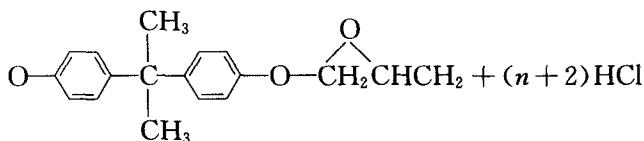
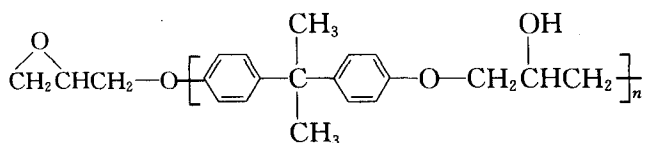


甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)

聚甲苯 2,4-二氨基甲酸丁二酯

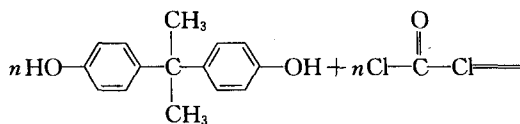
(5) 环氧树脂





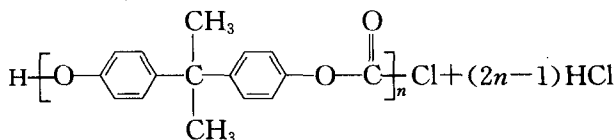
双酚-A 型环氧树脂

(6) 聚碳酸酯



双酚-A

光气



1.2.3 高分子化合物的分类及命名

1. 高分子化合物的分类

高分子化合物具有八种分类方法：① 主链结构；② 用途；③ 来源；④ 分子的形状；⑤ 单体组成；⑥ 聚合反应类型；⑦ 热行为；⑧ 相对分子质量。最常见的分类方法是按高分子主链结构分类和按用途分类。

(1) 按高分子主链结构分类。可分为：① 碳链高分子(carbon chain polymer)，主链完全由碳原子组成；② 杂链高分子(hetero chain polymer)，主链除碳原子外，还含 O、N、S 等杂原子；③ 有机元素高分子(elementary organic polymer)，主链上没有碳原子，如硅橡胶；④ 无机高分子，主链上完全没有碳原子，如聚二硫化硅。

(2) 按用途分类。可分为：塑料、橡胶(弹性体)、纤维三大类，如果再加上涂料、黏合剂和功能高分子则有六大类。

(3) 按来源分类。可分为：天然高分子、合成高分子、半天然高分子(改性的天然高分子)。

(4) 按分子的形状分类。可分为：线形高分子(linear polymer)、支化高分子(branched polymer)、交联(或称网状)高分子(three-dimensional network polymer)。

(5) 按单体组成分类。可分为:均聚物(homopolymer)、共聚物(copolymer)、高分子共混物(又称高分子合金)(polyblend 或 blend)。

(6) 按聚合反应类型分类。可分为:缩聚物(condensation polymer)、加聚物(addition polymer)。

(7) 按热行为分类。可分为:热塑性聚合物(thermoplastic)、热固性聚合物(thermosetting polymer)。

(8) 按相对分子质量。可分为:高聚物、低聚物、齐聚物、预聚物。

2. 高分子化合物的命名

高分子化合物命名时应该严格遵循两个原则:第一,要表明聚合物结构特征;第二,要反映聚合物与原料单体的联系。

常用的有五种命名法,其中前四种命名法为通俗命名法(或称习惯命名法)。

(1) “聚”+“单体名称”命名法。“聚”+“单体名称”命名法限于加聚物,如聚氯乙烯、聚乙烯等。注意聚乙烯醇中的“乙烯醇”只是假想的单体。

(2) “单体名称”+“共聚物”命名法。“单体名称”+“共聚物”命名法限于加聚共聚物,如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。

(3) 单体简称+聚合物用途或物性类别命名法。单体简称+聚合物用途或物性类别命名法限于加聚物和缩聚物,如苯乙烯树脂或聚苯乙烯树脂、酚醛树脂、丁苯橡胶、氯丁橡胶、涤纶、腈纶、尼龙-610(碳原子数的排列顺序是按照“胺前酸后”的次序)等。

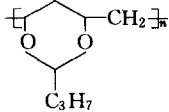
(4) 化学结构类别命名法。如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯。

(5) IUPAC 系统命名法。以重复单元为基础的系统命名法。首先确定重复单元结构,再排好重复单元中次级单元(subunit)的顺序,再给重复单元命名,最后在重复单元前加一“聚”字(表 1-1)。

表 1-1 常见聚合物的俗名和 IUPAC 系统命名

编 号	结 构 式	俗 名	IUPAC 系统命名
1	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$	聚乙烯 polyethylene	聚(甲撑) poly(methylene)
2	$\text{[-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-]}_n$	聚丙烯 polypropylene	聚(丙烯) poly(propylene)
3	$\text{[-C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{)-]}_n$	聚异丁烯 polyisobutylene	聚(1,1-二甲乙撑) poly(1,1-dimethylethylene)

续表

编 号	结 构 式	习 惯 命 名	IUPAC 系统命名
4	$\text{[CH=CHCHCH}_2\text{]}_n$	聚丁二烯 polybutadiene	聚(1-丁烯撑) poly(1-butenylene)
5	$\text{[C=CHCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$ CH ₃	聚异戊二烯 polyisoprene	聚(1-甲基-1-丁烯撑) poly(1-methyl-1-butenylene)
6	$\text{[CH-CH}_2\text{]}_n$ 	聚苯乙烯 polyisoprene	聚(1-苯基乙撑) poly(1-phenylethylene)
7	$\text{[CH-CH}_2\text{]}_n$ CN	聚丙烯腈 polyacrylonitril	聚(1-氰基乙撑) poly(1-cyano ethylene)
8	$\text{[CH-CH}_2\text{]}_n$ OH	聚乙烯醇 poly(vinyl alcohol)	聚(1-羟基乙撑) poly(1-hydroxy ethylene)
9	$\text{[CH-CH}_2\text{]}_n$ OCOCH ₃	聚醋酸乙烯酯 poly(vinyl acetate)	聚(1-乙酰氧基乙撑) poly(1-acetoxy ethylene)
10	$\text{[CH-CH}_2\text{]}_n$ Cl	聚氯乙烯 poly(vinyl chloride)	聚(1-氯代乙撑) poly(1-chloro ethylene)
11	$\text{[CF}_2\text{-CH}_2\text{]}_n$	聚偏氟乙烯 poly(vinylidene fluoride)	聚(1,1-二氟甲撑) poly(difluoro methylene)
12	$\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n$	聚四氟乙烯 poly(tetrafluoro ethylene)	聚(二氟甲撑) poly(difluoro methylene)
13		聚乙烯醇缩丁醛 poly(vinyl butyral)	聚[(2-丙基-1,3-二氧六环-4,6-二基)甲撑] poly [(2-propyl-1, 3-dioxane-4,6-diyl)-methylene]
14	$\text{[C-CH}_2\text{]}_n$ CH ₃ COOCH ₃	聚甲基丙烯酸甲酯 poly(methyl methacrylate)	聚[1-甲氧羰基-1-甲基乙撑] poly [1-(methoxy carbon-yl)-1-methyl-ethylene]
15	$\text{[O-CH}_2\text{]}_n$	聚甲醛 polyformaldehyde	聚(氧甲撑) poly(oxy methylene)
16	$\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$	聚环氧乙烷 poly(ethylene oxide)	聚(氧乙撑) poly(oxy ethylene)
17	$\text{[O-}\langle\text{benzene ring}\rangle\text{]}_n$	聚苯氧 poly(phenylene oxide)	聚(氧-1,4-苯撑) poly(oxy-1,4-phenylene)
18	$\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{OC-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO]}_n$	聚对苯二甲酸乙二醇酯 poly(ethylene terephthalate)	聚(氧乙撑对苯二甲酰) poly(oxy ethylene oxy terephthaloyl)

续表

编 号	结 构 式	习 惯 命 名	IUPAC 系统命名
19	$\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$	聚己二酰己二胺 poly(hexamethylene adipamide)	聚(亚胺基六亚甲基亚胺基己二酰) poly(imino hexamethylene imino adipoyl)
20	$\left[\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5 \right]_n$	聚己内酰胺 poly(ϵ -caprolactam)	聚[亚胺基(1-氧代六亚甲基)] poly[imino-(1-oxo hexamethylene)]

1.2.4 相对分子质量、聚合度及相对分子质量分布

1. 相对分子质量

平均相对分子质量:相对于一般低分子化合物都具有确定的相对分子质量而言,一般合成聚合物都不是由具有相同相对分子质量的大分子组成,而是由许多相对分子质量大小不等的同系物分子组成的混合物。因此,高分子化合物的相对分子质量只是这些同系物相对分子质量的统计平均值,规定用 $\overline{M}_x$ 表示。

假定在某一高分子试样中含有若干种相对分子质量不相等的分子,该试样的总质量为 w ,总物质的量为 n ,种类数用 i 表示,第 i 种分子的相对分子质量为 M_i ,物质的量为 n_i ,质量为 w_i ,在整个试样中的质量分数为 W_i ,摩尔分数为 N_i ,则这些量之间存在下列关系(注意:区别英文符号大写与小写的不同含义,有的书上则以黑体加以区别):

$$\sum_i n_i = n; \sum_i w_i = w; \frac{n_i}{n} = N_i; \frac{w_i}{w} = W_i; \sum_i N_i = 1; \sum_i W_i = 1; w_i = n_i M_i$$

常用的平均相对分子质量有:以数量为统计权重的数均相对分子质量(number-average molecular weight),定义为

$$\overline{M}_n = \frac{w}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

以质量为统计权重的重均相对分子质量(weight-average molecular weight),定义为

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i W_i M_i$$

重均相对分子质量并无明确的物理含义,但是它能够提示这样一个事实:聚合物中所含相对分子质量更大的那些分子对于聚合物某些物理性能(如溶液黏度、渗

透压等)的贡献率将大得多。

按照上述两种相对分子质量的定义和相互关系,可以推导出更为实用的关系式:

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \left(\frac{w_i}{\sum_i w_i} \cdot \frac{1}{M_i} \right)}$$

以 Z 值为统计权重的 Z 均相对分子质量(Z -average molecular weight), z_i 定义为 $w_i M_i$, 则 Z 均相对分子质量的定义为

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$

用黏度法测得稀溶液的平均相对分子质量为黏均相对分子质量(viscosity-average molecular weight), 定义为

$$\overline{M}_v = \left(\sum_i w_i M_i^a \right)^{1/a}$$

这里的 a 是指 $[\eta] = KM^a$ 公式中的指数。

Z 均相对分子质量和黏均相对分子质量均无明确物理意义。

下面将最重要的数均和重均相对分子质量的一些变换的形式归纳如下:

根据定义式, 很容易证明

$$\text{当 } a = 1 \text{ 时} \quad \overline{M}_v = \sum_i w_i M_i = \overline{M}_w$$

$$\text{当 } a = -1 \text{ 时} \quad \overline{M}_v = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}} = \overline{M}_n$$

数均相对分子质量、重均相对分子质量、 Z 均相对分子质量的统计意义还可以分别理解为线均相对分子质量、面均相对分子质量和体均相对分子质量(即一维的统计平均、二维的统计平均、三维的统计平均)。

对于多分散试样, $\overline{M}_Z > \overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$; 对于单分散试样, $\overline{M}_Z = \overline{M}_w = \overline{M}_v = \overline{M}_n$ (只有极少数像 DNA、蛋白质等生物高分子才是单分散的)。

一般情况下, 除非特别说明, 否则所谓“相对分子质量”是指数均相对分子质量。

2. 聚合度

聚合度 $\overline{DP}$: 聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值, 即聚合物结构式中方括号右下角标 n 。

聚合度 $\overline{DP}$ 与相对分子质量的关系为

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \cdot M$$

式中: M 为重复单元的相对分子质量。由于聚合物的相对分子质量很大, 所以在