

中等专业学校交流讲义

# 高分子化学

北京化学工业学校  
泸州化工专科学校 合編



中国工业出版社



# 高 分 子 化 学

北京化学工业学校 合編  
泸州化工专科学校

中国工业出版社

本书系根据苏联B. B. 科尔沙克著“高分子化合物化学”、H. П. 洛谢夫与Г. С. 彼得罗夫著“合成树脂化学”、徐德编著“高分子化合物原理”等书, 以及“高分子通讯”等杂志和参加选编学校历年来的教学经验选编而成。

全书共分六章: 第一章介绍高分子物的几个基本概念及其分类与命名; 第二章叙述高分子物的结构与一些物理-机械性能间的关系; 第三章扼要介绍高分子物的化学反应; 第四章叙述高分子物的定性分析、分子量及主链结构的测定方法; 第五、六两章以较大的篇幅分别叙述形成高分子物的聚合和缩聚二大基本反应的原理和方法。

本书可用作中等专业学校塑料、合成纤维及合成橡胶等专业的教材, 也可供基本有机合成专业教学上参考。

## 高 分 子 化 学

北京化学工业学校 合编  
泸州化工专科学校

\*

中国工业出版社出版(北京伟福胡同10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本787×1092 1/16·印张 61/2·字数150,000

1961年6月北京第一版·1961年6月北京第一次印刷

印数0001—2,030·定价(9-4)0.66元

统一书号15165·328 (化工-27)

# 目 录

|           |   |
|-----------|---|
| 緒 論 ..... | 4 |
|-----------|---|

## 第一篇 高分子化合物的性质

|                             |    |                          |    |
|-----------------------------|----|--------------------------|----|
| 第一章 高分子化合物概述 .....          | 7  | 調節 .....                 | 26 |
| 第一节 高分子物的涵义 .....           | 7  | 第七节 极性键对聚合物熔点的影响 .....   | 29 |
| 第二节 高分子物的多分散性 .....         | 8  | 第八节 高分子化合物的塑化作用 .....    | 30 |
| 第三节 高分子物的形成 .....           | 9  | 第九节 高分子物的电导率 .....       | 33 |
| 第四节 高分子物的命名与分类 .....        | 9  | 第十节 高分子物的气体渗透性 .....     | 34 |
| 第五节 高分子化合物的性质与分子量的关系 .....  | 11 | 第十一节 高分子溶液 .....         | 35 |
| 第二章 高分子化合物的结构与物理-机械性能 ..... | 12 | 第三章 高分子化合物的化学反应 .....    | 39 |
| 第一节 綫型和体型高分子物 .....         | 12 | 第一节 高分子物的化学反应类型及特点 ..... | 39 |
| 第二节 键的柔曲性 .....             | 15 | 第二节 綫型大分子的轉变为体型物 .....   | 40 |
| 第三节 非晶态与結晶高分子物 .....        | 17 | 第三节 高分子物的裂解作用 .....      | 42 |
| 第四节 键的结构特点与高聚物的物理状态 .....   | 19 | 第四章 高分子化合物的研究方法 .....    | 45 |
| 第五节 高分子物的取向 .....           | 24 | 第一节 高分子化合物的提純 .....      | 45 |
| 第六节 高分子键的歛集及键間作用 .....      |    | 第二节 高分子化合物的定性分析 .....    | 46 |
|                             |    | 第三节 高分子化合物的分子量 .....     | 53 |
|                             |    | 第四节 大分子主鏈结构的測定 .....     | 63 |

## 第二篇 高分子化合物的制备

|                        |    |                            |     |
|------------------------|----|----------------------------|-----|
| 第五章 聚合反应 .....         | 68 | 第六章 縮聚反应 .....             | 94  |
| 第一节 聚合反应的定义及类型 .....   | 68 | 第一节 縮聚反应的定义及类型 .....       | 94  |
| 第二节 单体结构对聚合性能的影响 ..... | 68 | 第二节 原料的结构对縮聚性能的影响 .....    | 95  |
| 第三节 逐步聚合反应 .....       | 71 | 第三节 反应物用量比对縮聚物分子量的影响 ..... | 98  |
| 第四节 連鎖聚合反应 .....       | 72 | 第四节 縮聚反应历程 .....           | 100 |
| 第五节 影响聚合反应的各种因素 .....  | 80 | 第五节 体型縮聚物的形成反应 .....       | 103 |
| 第六节 共聚合反应 .....        | 85 |                            |     |
| 第七节 聚合方法 .....         | 87 |                            |     |

## 緒 論

經典有机化学主要是运用于在分子中含有自 1 至 10 个碳原子的物质，而很少用于含达 20 个碳原子的物质，具有更多原子数量的化合物，极少作为研究对象。这样，化合物的界限就被限制在分子量自 16 至 1000 的物质中。但是，高分子化合物化学是研究碳或其它原子数目更多的，因而分子量更大的所谓以大分子为对象的化学。

高分子物化学的学习内容，一般包括高分子物的构成原理及方法，分子量及分子结构的测定，物理化学特征，以及物理机械性能等等方面。

据记载，不少天然高分子物，如羊毛、蚕丝、皮革、淀粉及蛋白质等，久已为人们所利用。但在十九世纪后半期以前，由于人们的生产活动受到历史条件的限制，在工业生产不发达而天然高分子物还能满足人们需要时，对合成高分子物的问题尚很少注意，甚至早期在合成纯有机化合物时生成了树脂，还认为是不好的现象而被棄掉。随着生产的发展，对材料的特性提出了更多更高的要求，远非天然高分子物所能满足，于是人们开始用经典的有机化学方法使天然高分子物改性，如天然橡胶的硫化（1839 年）、硝酸纤维素酯（1838—1872）与醋酸纤维素酯（1879）的发现与应用于塑料及软片制造等等。

与研究天然高分子物的同时，许多在聚合方面工作的人们，发现低分子可以相互结合成环或成开链的高分子物，而且这些高分子物具有一些特殊性能，因而促使人们寻求具特殊性能的合成高分子物来替代天然高分子物和其它材料。

在十九世纪二十年代末期，相继出现了一系列合成的高分子物，其中最重要的是合成橡胶——丁二烯的聚合物；并且这许多合成物质的分子结构当时已经知道得很清楚了；同时，物理化学的研究方法得到了进展；最后，作为无定形固体的高分子物理的研究，阐明了这些物质机械性能的特点。这样，在 1925—1935 年间，关于高分子物的严密学说逐步建立起来。与此同时，以高分子物为基础的塑料、合成纤维、合成橡胶等工业也迅速发展起来了。工业的发展和扩大高分子物应用范围的需要，又不断在分子科学面前提出了新的任务，并促使它向前发展，因而诞生了这门以物理学、物理化学和胶体化学为基础的，而以有机化学为主导的独立科学。

在本世纪初，合成高分子物尚仅被用为金属、木材、石料与某些稀有材料的代用品，至今则已成为不能替代的品质优良的材料了。一般讲来，高分子物制品往往具有较小的比重，颇大的机械强度、耐磨性、抗腐蚀性、耐水性、耐寒性与耐光性，以及较低的传热性与较高的介电性等多种多样的卓越性能。在航空工程中，已大量采用塑料为结构材料。以图-104 喷气式飞机为例，其中计有 12 万个从各种塑料、橡胶及其它高分子材料制成的零件；以轻盈著称的泡沫塑料，其比重可小至 0.01，且具绝热、隔音、耐湿、抗腐等优异性能，可用为高级绝热隔音材料及制造在枪弹击穿后不致沉没的船只等的宝贵材料。在国民经济和现代科学发展中，合成橡胶及合成纤维同样具有非常重大的意义。在国防工业方面，橡胶与金属一样同属于战略物资。虽然在某些性质方面，合成橡胶尚次于天然橡胶，但每种合成橡胶都有其优越于天然橡胶的特殊性能，如丁腈橡胶的耐油性、异丁橡胶的耐气渗透性、

氯丁橡胶的耐磨性和硅橡胶的耐寒性等。合成纖維在1950年以后才进入发展时期，但由于此类纖維强度高、彈性大、耐磨、耐腐蝕、耐光和耐气候性等特点，且織物異常美觀耐用，又能与天然纖維混紡改进織物性能，故近些年来已获得非常迅速的发展。

从上述可見高分子化合物在整个国民經济中的重要性。解放后，由于党的正确領導，人民羣众的冲天干劲，使得高分子物的研究和生产发展異常迅速，特别是自1958年大跃进以来，发展更快，产量激增，产品品种也不断增加。十一年来，曾对一些国外已大量生产的重要品种，根据已有文献，并結合我国具体情况，进行了大量的复制性和改进性的研究工作，其中包括聚氯乙炔、有机玻璃、酚醛树脂、聚酰胺、合成橡胶、有机硅聚合物以及离子交換树脂等等，并先后建立了一系列的高分子工业。同时，对尖端技术方面所需要的具有耐高低温、耐腐蝕、高絕緣等特性的塑料、橡胶、离子交換树脂、胶合剂等也都做了很多工作，取得了一定的成就。此外，在高分子物理化学方面，在聚合反应机理和反应动力学方面的研究也有了开始。深信在党的英明领导下，祖国的高分子事业，将日益繁荣昌盛。

在高分子物化学这项科学領域方面，俄国及苏联学者不但进行了大量工作，而且在主导着这门科学的发展。1831—1833年文献中便提到Г. И. 盖斯（Гесс）以乙烯类碳氢化合物为例，将与乙烯同系的高级同系物视为次甲基的聚合物；又在1908—1912年間，С. В. 列別捷夫（Лебедев）进行了双烯类碳氢化合物聚合方面的“聚合体”的概念的研究，曾对丁二烯型化合物的相对聚合速率，温度对聚合过程的影响，以及反应产物的特性和結構等进行了研究，从而首先創立了以丁二烯合成橡胶的生产方法，并用之于工业；又如А. М. 布特列洛夫（Бутлеров）关于異丁烯和甲醛的聚合工作，А. А. 克拉卡烏（Кракау）在以金屬鈉作为聚合引发剂方面的研究，Н. Н. 門舒特金（Меншуткин）在聚酯化动力学方面的研究，以及В. Н. 多果夫（Долгов）和К. А. 安得里阿諾夫（Андрьянов）在硅有机化合物和对高分子化合物的研究等均可引以为例。

最后，让我们来看看高分子物化学发展方向的一些情况。

到现在为止，在高分子材料方面具有长远应用意义的有：合成丁二烯橡胶、合成天然橡胶、聚氯乙炔、聚乙烯、酚醛塑料及纖維素等。从最近15年高聚物的发展情况，就可以发现它的趋势。以合成橡胶为例，过去合成橡胶主要用来代替天然橡胶，而現在它們不但可与天然橡胶媲美，并且已是各具特有性能的品种；塑料方面非常重要的品种是聚氯乙炔，以往它的热稳定性及加工性能都不好，似乎前途不大，但近年来已有很大改进，由世界塑料展覽会所展出的情况看来，聚氯乙炔的前途还很大。上例說明了对已有的聚合物进行改进性能的研究，其意义并不亚于合成新的品种。聚烯类近来也有很大发展，首先是通过不同途径合成的聚乙烯、聚丙烯。以单烯类聚合物代替双烯类聚合物作为高彈体，就会使聚烯类出現新的情况。饱和高分子具有耐热、耐輻射等优良性能，因此合成饱和高聚物橡胶物质，是高分子化学的任务。

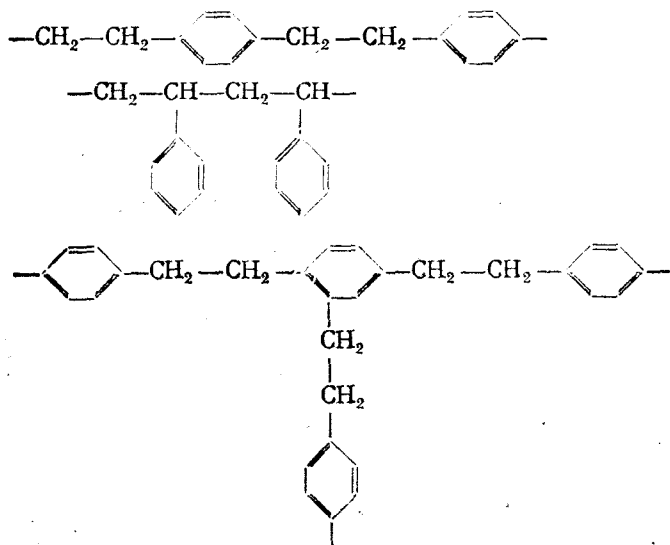
另一类是建筑材料中强度最大的“增强层压塑料”。它由合成树脂和无机玻璃絲組成，其强度与温度关系在200—300°C范围内比鋼要好。其用途很大，特别是在航空工业方面应用的价值是不可比拟的，因而这类塑料的发展前途很大，目前的主要问题，是如何改进其加工成型工艺。

另一类材料是纖維素。纖維素是便宜的材料，但它的性能較差，如耐溫性，同时加工

也不易，因此如何改进其性能是应该加以注意的。把纖維素改性成为塑料有很大前途，这牵涉到酚醛塑料将来的命运，因为酚醛塑料的性能是不太好的，必须寻求利用的途径，这是个老问题，必须从根本上改进酚醛塑料的性能，才有希望。如何使纖維素与酚醛塑料接枝或结合具有重大意义，因为这样将为塑料开辟广大的原料来源。

到目前为止，产量还不大，但有特殊用途的材料，首先是含硅含氟高分子物。当需要耐热与耐化学腐蚀的材料时，常找到此类高分子物。但其价格高，不能与聚烯类等相比拟，因此，如何能不經无水的氟化氢与乙炔合成聚氟乙烯是有前途的研究课题。其次，是亚胺羧酸酯，它具有很好的性能，主要是耐磨性，成型后不易生成裂纹，它的利用不仅在于橡胶方面，而且还在于某种正在发展中的特种工业。

关于高分子合成方面有三个问题：第一是改进已有单体的合成方法、合成新的单体及如何制备超纯单体等；第二是扩展聚合物使用的温度范围，这也是很重要的，应要求高聚物材料不仅耐高温，而且耐低温；第三是关于聚合物的结构控制问题。因高分子的热稳定性和力学性质，除与其化学组成有关外，链的结构也是一重要因素。例如由不同方法得到的相当于聚苯乙烯组成的三种高聚物，即化学组成相同，而结构不同的聚合异构体：



第一种是由苯与二氯乙烷缩聚得到的，是高弹体，具橡胶性质；第二种是具脆性聚苯乙烯；而第三种是交联结构，很坚硬。由此可知，因结构改变，使由高弹物体变为难于分解的坚硬物质，足见结构对性能影响之大，因而在合成过程中，对产物结构的控制是很重要的。

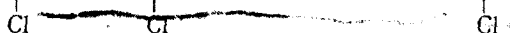
# 第一篇 高分子化合物的性质

## 第一章 高分子化合物概述

### 第一节 高分子物的涵义

高分子化合物是由大量原子、以化学键相互结合起来的分子所组成的物质。因此，这种物质的每个分子呈现着庞大的组织，它所具有分子量特别大，所以又常称之为大分子。

高分子物除具有巨大的分子量外，每一高分子都是由若干结构相同的链节、以主键相互结合而构成。例如：大分子…… $\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \dots$ 是由若干个 $-\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 链节



以主键相互结合而成。

W.H. 卡罗泽斯 (Carothers) 曾定义高分子物为有关多官能分子间相互作用所获得的高分子量产物。所谓高分子量，是指该产物的分子量程度应在机械与物理性能方面与低分子量物有所差异。

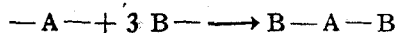
设 A—与 B—为单官能分子；

—A—与—B—为二官能分子；

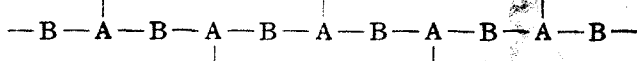
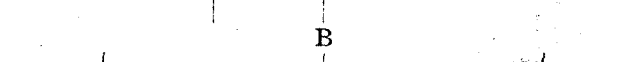
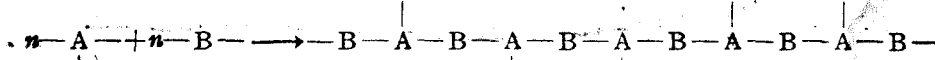
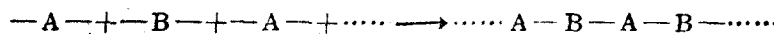
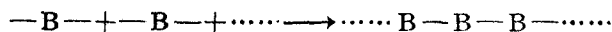
—A—与—B—为三官能分子；



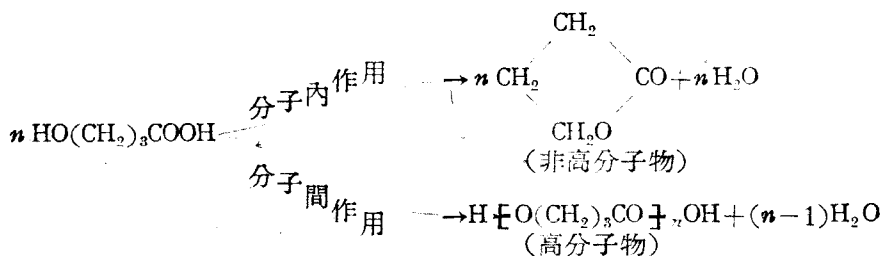
根据卡罗泽斯定义，则以下诸反应产物都不是高分子物：



而下列产物则是高分子物：



同时，高分子物的形成必須为分子間的作用，否則，反应物虽然是多官能分子，但不能获得高分子量产物。例如：



卡罗泽斯所提出的这个定义，能較广泛地概括高分子物的涵义，但并不是十分完善的。因为，虽然提出了高分子物与低分子物的物理-机械性能的差别这一表面现象，但并未揭露这一差别的本质問題；从而让人们对高分子物有着更清楚、更全面的概念；同时，以官能基的相互作用来获得高分子量产物这一概念来定义高分子物，是不能概括高分子物的形成机理的，因而这个定义仍然带有一定程度的片面性。

高分子物分子结构的基本特点在于分子巨大，其分子量达到非常大的数值——几十万至几百万，而普通低分子物质的分子量則仅有几个单位到几百个单位。这样大的量的差别，就引起了质的改变，它突出地表现在高分子物所具有的机械强度和同系混合物等反映出的特性两个方面。

由于高分子物的分子巨大，它本身的运动状态以及所受环境的影响因素，就比低分子物显得更加复杂，因而不从高分子物生成的过程、或它受了外界的影响来看，同一高分子物客观上只能是分子量大小不同的同系混合物，亦即高分子物具有多分散性。

## 第二节 高分子物的多分散性

高分子物与低分子物間显著的区别之一，在于它具有多分散性。

高分子物一般是各种长度的分子的混合物，也就是多分散的或多分子的。說得更确切一些，它們是按同一构成原則組成的，許多分子量不同的化合物的混合物。也就是說，每一个分子都是由同样的鏈节所組成，但每个分子中的鏈节数則不相同，因此，象  $\left[ \text{CH}_2 - \text{CHR} \right]_x$  这样的高分子物化学式，决不表明每一克分子中所含的分子都具有同样的长度，也即主鏈中含有  $2x$  个碳原子。这样的化学式只表示：在該化合物中所有的分子，都是由若干个  $\text{CH}_2 - \text{CHR}$  这样的鏈节所組成的；其次，这个化学式还表示，如果取各个分子的鏈节数的平均值，則每个分子的鏈节数等于  $x$ 。同时，此  $x$  称之为該高分子物的聚合度或聚合系数，其值的大小，取决于制备条件以及反应物本质等。

由于高分子物是根据同一构成原則所构成的、长度不同的化合物的混合物，通常也称为聚合同系物的混合物。高分子物为聚合同系物的这一客观存在，說明了一般化合物范围内、所慣用的化学与物理概念用于高分子物时，就会不适当或受到一定的限制。例如：純粹的低分子物，其分子大小与結構完全相同，而純粹高分子物則只能是同系混合物；又如：低分子物的熔点是一个特定的溫度，而高分子物的熔解溫度只能是一个溫度范围。

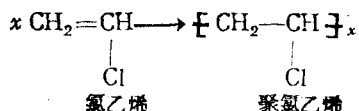
对高分子物多分散性的研究，不仅具有重要的理論意义，更重要的是具有实际意义。比

如从研究未硫化的異丁橡胶和纖維素衍生物中証明：含低分子物质較多的異丁橡胶不可获得預期的硫化效果；对纖維素硝酸酯的研究，其抗揉强度随多分散性的增高而降低。从上述事例可看出，对高聚物多分散性的研究，是控制和改进产品的使用品质的一个重要因素。

### 第三节 高分子物的形成

生成高分子物的基本方法有两种反应：聚合反应与縮聚反应。大分子的长鏈即借这两种反应生成的。

生成聚氯乙炔的反应，可作为聚合反应的实例。此物是由单体——低分子的氯乙炔經聚合反应得到的。

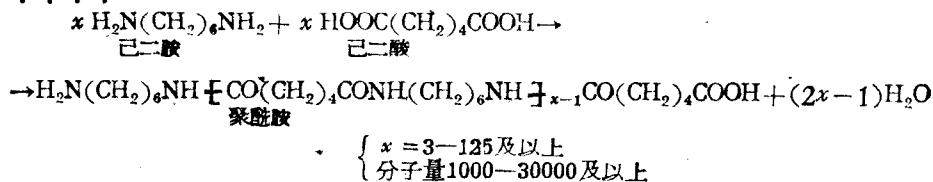


$x = 10-3000$  及以上

分子量 2.5

分子量 1000—200000 及以上

由反应物分子己二胺及己二酸制成聚酰胺的反应，可作为縮聚反应的实例。



經聚合反应及縮聚反应能制成很多的合成高分子物。人們对高分子物要求系統化，因而必須合理地規定化合物的命名与分类。

### 第四节 高分子化合物的命名与分类

#### 一、高分子物的分类

目前关于高分子物的分类方法很多，这些方法大多是为了一定的目的和实用上的方便而分的，因此大都帶有局限性。

高分子物有所謂无机高分子物与有机高分子物。按高分子物的来源又可分为天然高分子物（如天然橡胶、纖維素及蛋白质等）及合成高分子物（属于这一类的有各种合成橡胶，合成纖維以及合成树脂等）。根据高分子物的两个基本反应的化学特性，有将高分子物分为加成聚合物（或称聚合物）及縮合聚合物（或称縮聚物）的。也有按高分子物主鏈結構分成下列两类的：

1. 均鏈高聚物 这类高聚物的主鏈仅由一种元素的原子所組成，如果主鏈是碳原子，就叫做碳鏈高聚物；如为硫鏈，就称之为硫鏈高聚物……，其中以碳鏈高聚物为最主要和最常見到，如聚乙烯、聚氯乙炔及聚苯乙烯等。

2. 杂鏈高聚物 这类高聚物的主鏈中含有碳、氧或氮、硫、硅及其它元素的原子。例如聚酯、聚酰胺以及硅氧树脂等。

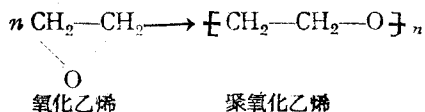
显然,从来源、原料及制备等为基础而进行的分类,往往是不十分确切的。只有以高分子物结构这一不变特征作为分类法的基础,才会是有用和有效的。只有在这种情况下才有可能建立起一种系统,这种系统有可能正确地阐明已知的高分子物间的相互关系,并能预见新的、但尚未制得的化合物,而成为科学研究的指引。所以,这种分类方法是具有其发展前途的,其它的分类方法将只有辅助的意义。

## 二、高分子物的命名

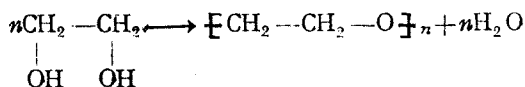
关于高分子物的命名,现在还很不系统。一些天然高分子物,往往按来源或性质而有它的俗名,如纤维素、淀粉、蛋白质虫胶等是。至于合成高分子物,通常按照用来制备该高分子物的基本反应及原料名称而命名:如各种聚合物,则往往是在原料名称前面加一“聚”字而命名,例如聚乙烯、聚苯乙烯及聚氯乙烯等;如果是缩聚物,则大都是在原料名称之后加上“树脂”二字,例如苯酚-甲醛树脂、脲甲醛树脂及醇酸树脂等。

此外,在商业上为了方便,也常常给合成高分子物以商品名称,例如聚己内酰胺;它的商品名称是耐纶6或卡普伦;聚己二酸己二胺叫做耐纶66。

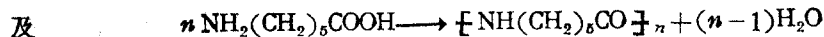
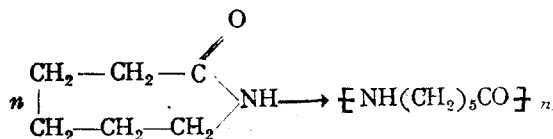
在上述命名法中,可以看出是存在着很大缺点:如在俗名中根本不能反映化合物的结构;至于合成高分子物的普通命名法,虽然能在一定程度上反映原料物质的名称,但有时也存在着混乱现象,往往同一个化合物由于制取时所采用的原料不同,可以有不同的名称。例如,聚氧化乙烯是表示它是氧化乙烯的聚合物。



但同样一个高聚物,如果采用的原料改为乙二醇,则又称之为聚乙二醇了。



又如由己内酰胺聚合而得的聚己内酰胺,也可由氨基己酸经缩聚得到,而在后一种情况下,则又可以称它为聚己内酰胺了。



上述命名法虽然存在着不少缺点,但它沿用已久,简单通俗,所以现在还是主要的命名法。近些年来,各国化学家们已致力于制订能够反映高分子物本身结构的系统命名方法,但至今尚未取得统一的意见,比较成熟的命名法有下列两种:

1. 科尔沙克命名法 科氏命名原则是以大分子主链作为基础,词首“聚”字表示是高分子物,随后是方括号,其中表明取代基的数目与位置,在圆括号中,则写明形成大分子主链的基本重复链节的名称,以及连接的次序,如聚偏二氯乙烯  $\left[ -\text{C}-\text{CH}_2- \right]_n$  命名为:



又如天然橡胶 ( $\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdots\cdots$ ) 命名为: 聚[1,4-二氯化(亚乙基)]



聚[2-甲基代(亚丁烯<sub>1,2</sub>基-14)]

2. 我国草拟的命名法 我国草拟的命名法, 其基本原则大致与科氏命名法相同。所不同的是, 在取代基名称之后接以圆括号, 其中用“代”字表示是取代基。再其后是链节母体名称。如果在链节母体中有重键, 则再用方括号表明重键的位次, 最后再表明链节连接的位次数, 如聚偏二氯乙烯的名称为: 聚[1,1-二氯(代)次乙]; 又如天然橡胶的名称为聚[2-甲基(代)次丁烯-(2)-14]。

## 第五节 高分子化合物的性质与分子量的关系

分子量是一个最重要的常数。这常数无论对鉴定物质本身的性质, 或对于估计和确定它们所可能发生的变化, 都是很重要的。分子量大小, 是与分子的大小有关, 且首先与分子的长度有关, 而长度又决定该高分子物的物理性能及机械性能。

链越长, 也就是分子量越大, 则有熔点升高、溶解度降低、溶液的粘度增高、弹性与强度也增大等一系列情形发生。但所有这些关系都不是直线关系, 而是随物质的性质和其它情况而剧烈变化的。例如曾发现: 聚酰胺类的熔点, 在分子量增大时, 起初增加得很快, 而到达最大值后就几乎不变了, 如表1所示。

表1 聚酰胺类的熔点与分子量的关系

| 平均分子量 | 熔 点 °C  | 平均分子量  | 熔 点 °C  |
|-------|---------|--------|---------|
| 2,000 | 205—206 | 5,000  | 246—247 |
| 2,500 | 213—214 | 14,800 | 247—248 |
| 2,800 | 223—224 | 19,500 | 248—249 |
| 4,000 | 243—244 | 23,000 | 251—252 |

高分子物的机械性质也决定于分子量。高分子物的机械强度, 是来自大分子中巨量原子所产生的较大的分子间的作用力, 它就决定了高分子物能作为材料而应用。

科尔沙克和拉菲柯夫(Рафиков)曾证明, 分子量不低于10000的聚酰胺能做成坚牢的膜片。卡罗泽斯发现, 当分子具有100个以上的结构单位时(相当于链长不小于1000埃时), 高分子物才能做成坚牢的纤维。又如麦克指出, 要使聚合物具有机械强度, 必须具有其最低的聚合度, 其数在40至80之间。只要聚合度超过这一临界值, 聚合物的机械强度就开始出现, 并随链的继续增长而不断增强。图1表明高分子物的抗断强度与聚合度的关系。图中斜线部分之左边属于聚酰胺类, 而其右边则属于聚烯烃类, 其它线型聚合物如纤维素酯类及各种聚乙烯基类衍生物等的曲线, 都在斜线部分之内。图中显示: 聚合度的数值一直到40至80之间为止, 由聚合物所制成的膜片的抗断强度是很小的, 但后来就开始与链长几乎成比例地增加。

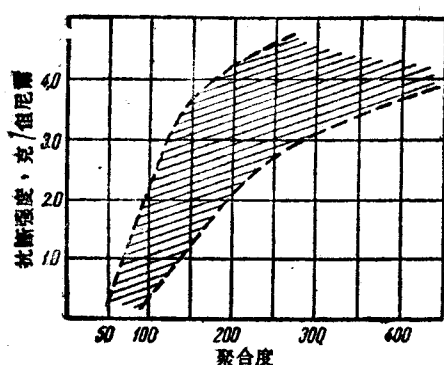


图 1 高分子化合物的抗斷强度  
与聚合度之关系

随着分子量的增加，膜片和纖維的强度也增强，但并不总是与鏈长的增加成正比。如麦克发现，机械性质与分子长度間的关系，一直保持到聚合度約等于250时都成正比；此后聚合度为600左右时，曲线就弯曲了，聚合度再增加时，机械性质就增加得很少。但所有上述关系，可能随高分子物的性质和形成方法的不同而变化甚剧。

上面的例子清楚地说明了，关于分子量的知識以及其变化，对于高分子化合物的研究和应用有何等重大的意义。高分子物的机械性能，既决定于分子量，但也与其結構有关。根据布特列洛夫的化学結構学說，具有一定結構的分子，反映出一定的行为。

因此，分子量的影响，只能在同一类的化合物中比較，而不能在不同类化合物之間比較，否则会发生錯誤。

## 第二章 高分子化合物的結構与

### 物理-机械性能

要全面地研究高分子物，必須了解其結構。首先讓我們看看什么是結構和結構单元？以土壤为例，用 $x$ -射綫法可以找到其中Al、O、Si等原子分布的位置，和各原子間的相互作用关系，即硅酸盐晶胞內的詳細結構。不过，知道了土壤中鋁、氧、硅的結構，并不能因此而告訴我們有关“磚”的結構。二者同为硅酸盐，但具截然不同的性质。这是因为 $x$ -射綫結構分析的方法只能告訴我們小尺寸內的微觀結構，而不能告訴我們宏觀尺寸的結構。从宏觀看来，当我们考查一座硅酸盐建筑物的結構时，那么它的結構单元是一块磚。高聚物的結構也有許多类似的地方。

研究高聚物結構有两个任务：一是研究原子在高分子鏈上的排列。研究的方法与研究硅酸盐等无机物的方法相类似；二是研究大分子間相互的排列。这已不能用一般研究結構的方法去研究了，主要是許多高分子聚集体不能用 $x$ -射綫結構分析的方法来研究，就象不能用 $x$ -射綫研究土壤的方法去研究磚块或建筑物一样。一般讲来， $x$ -射綫法可以研究高分子鏈的結構，这个方法已有几十年的經驗了；用电子显微鏡可以观察高分子的形状和分子間的相互关系，此法对高分子物的形状、結構的研究，还是不久前才开始发展的。

### 第一节 綫型和体型高分子物

从純几何观点出发来看，高分子物可构成：直鏈型、支鏈型、交联鏈型（图2）及立体型結構（图3）。

金剛石，以及由石碳酸与甲醛經縮聚的丙阶段酚醛树脂分子（图4）都是体型高分子

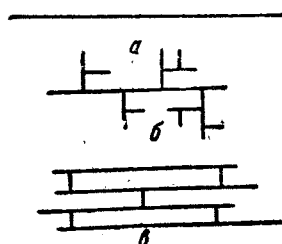


图 2 直鏈型 (a)；支鏈型 (b) 和交联鏈型 (c) 之結構图

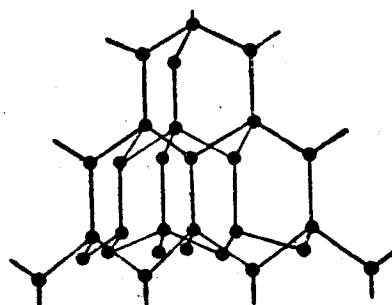


图 3 金剛石結構中碳原子的体型排列  
(为了清晰起见, 用小黑点代表碳原子, 实际上碳原子是毗連在一起的)

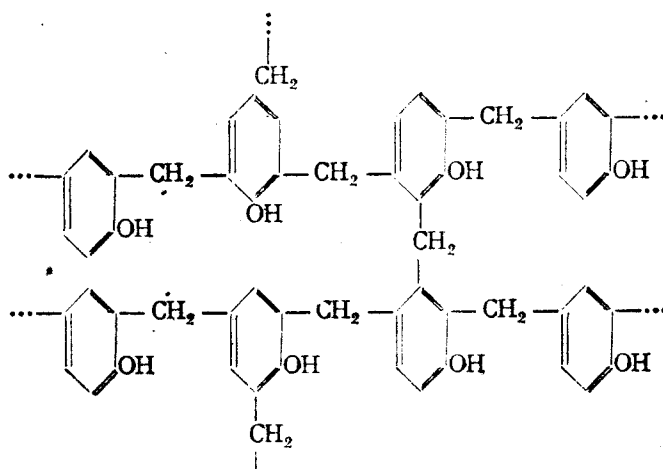


图 4 酚醛树脂的体型分子。

的典型代表。

体型分子的形成, 是按三个坐标轴的空间进行的; 同时, 原子间是以主价力相结合的。分子的体积没有限度, 因而分子量也没有限度, 其大小决定于制品大小。

体型分子在性能上的主要特点是: 脆性特大, 没有弹性和塑性; 二不溶于任何溶剂, 最多能溶胀; 三熔点高于其分解温度。

线型高分子物也称之为链型高分子物。以碳原子为主干的碳链中, 碳原子排列成锯齿形, 键角和正烷烃一样为  $109^{\circ}28'$ , 如图 5 所示。

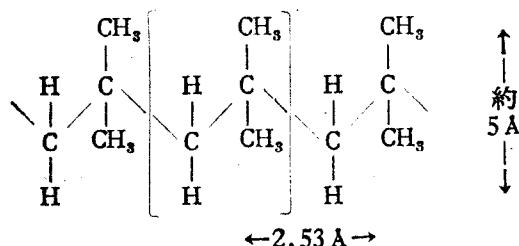


图 5 聚異丁烯长鏈分子的结构单元

聚異丁烯结构单元的长度是 2.53 埃, 它每个结构单元的分子量是 56, 而一般工业生产的聚異丁烯的分子量约为  $5.6 \times 10^6$ , 所以它的聚合度是  $10^5$ 。如果将分子拉直, 其长度约

为 $2.5 \times 10^5$ 埃(即25微米), 这相当于一根头发的粗细, 但其截面积尺寸估计约为5埃, 象这样长的分子, 如果不是那么细, 那么, 用肉眼也应该可以看得见的。

綫型分子主鏈上带有双键时, 如橡胶及其它二烯类聚合物, 尚有几何异构现象并形成顺式及反式-异构体。图6表示各个鏈节是顺式及反式-构型的鏈的结构。

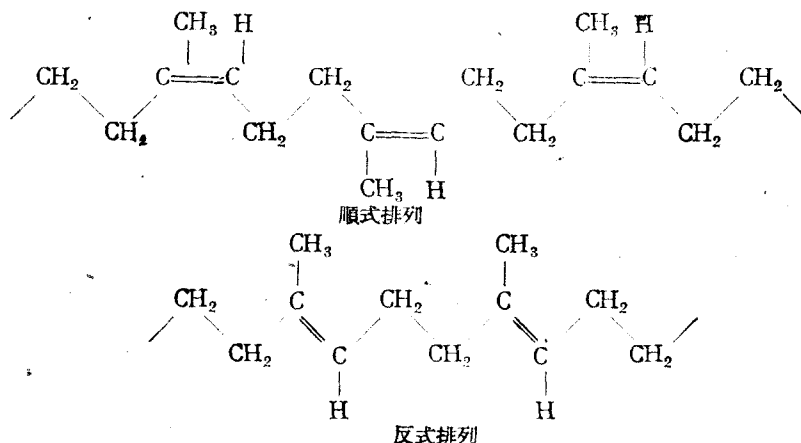


图6 聚異戊二烯的顺式及反式排列图

綫型分子在性能上的主要特点是: 一具弹性和塑性; 二在适当溶剂中能溶胀并能溶解; 三升温软化并能流动。

綫型与体型大分子在性能上有明显的区别, 这是由于结构不同的原故。綫型与体型分子结构上的区别, 在于分子在空间所占据的度数, 并不在于分子的大小, 或组分复杂的程度。

綫型分子的物质, 是高分子物中数量最多、研究得也较透彻的一类, 今后主要是叙述綫型化合物。

除綫型和三向结构大分子外, 还有一种中间类型, 即网状结构大分子。在网状结构大分子中, 各綫状鏈、借由原子或原子团构成的横跨桥键, 以主价力相互連結, 如橡胶的硫化。图7及图8分别表示橡胶的綫状分子的形状及网状结构图形。

网状结构的高分子物的性质, 随横跨的桥键数目的增多、而逐渐趋近于三向结构聚合物的性质。其主要性能是: 既没有綫型聚合物所特有的弹性, 也没有三向结构大分子所特有的脆性; 不溶于有机溶剂中, 但能溶胀, 并且随横跨桥键的数量减少, 溶胀的程度越大; 具热塑性, 但非热熔性。

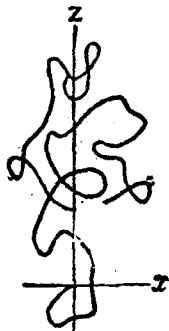


图7 橡胶的綫状分子的形状

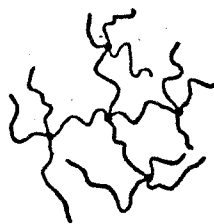


图8 橡胶之网状结构图形

## 第二节 鏈的柔曲性

分子有內旋轉，在保持鍵角不變下，鄰近的碳原子繞單鍵的旋轉如图9所示。

以二氯乙烷为例，二氯乙烷分子中的二个碳原子間是單鍵，組成單鍵的是 $\sigma$ 电子，电子云分布是柱狀的，有軸性对称，因此C-C鍵有內旋轉。在二氯乙烷分子中，两个氯原子的相互排列可以是順式、反式或旁式，如图10所示。这些不同的排列，从C-C鍵来看是完全相同的，但从氯原子之間的相互作用力来看，則是不一样的，因为虽然氯原子間沒有形成化学鍵，但原子間也存在相互作用力，排列位置不同，其相互作用力大小也不相同。当我们知道了原子間的作用力后，就可以算出分子的能量。計算結果告訴我們，反式分子的能量最低，所以反式和旁式都是稳定的結構。

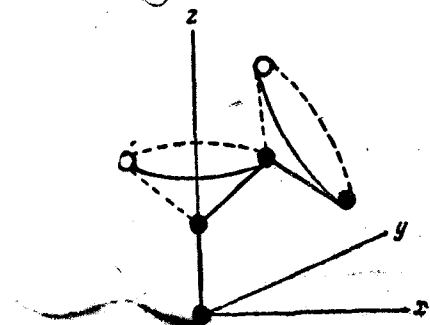


图9 碳原子的自由旋轉

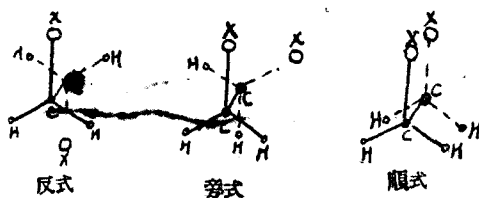


图10 二氯乙烷分子的內旋轉異构体

凡是由于分子內旋轉所形成的異构体，称为內旋轉異构体，也叫做构象。由于热运动，分子可以从一种构象变到另一种构象。使分子具有另一构象所需的热能量，叫做“能阻高度”。当溫度比較高，分子的热运动能量比較大时，分子有內旋轉。当逐漸冷却，使分子热运动能量低于反式順式間的能阻高度时，內旋轉就被冻结，內旋轉異构体就被固定下来。

从小分子中可以看到，由于分子的內旋轉，可以出現不同的異构体，这一点在分子中有很重要的意义。高分子鏈有成千上万个C-C鍵，由于內旋轉，可以有无数內旋轉異构体的形式，这就是高分子鏈比鋼絲更柔軟的原因。由于內旋轉異构体的存在，和相互的变换，一个高分子鏈的形状时刻在改变着，因而鏈是柔順的，即所謂鏈的柔曲性。

高分子鏈的柔性，不仅决定于溫度，还决定于分子內旋轉的难易，即决定于碳原子上所接基团的性质，因此主鏈相同的高分子也有不同程度的柔軟性。

聚乙烯的主鏈是C-C-C，碳原子上所接的都是氢原子，作用力与位阻都是最小，所以C-C鍵的內旋轉最容易，分子特別柔軟而易于結晶，得到很硬的材料。如果有側鏈就比較不易結晶，得到橡胶。

聚氯乙烯高分子(图11)，这与二氯乙烷相似，两个氯原子在同一方向时位能最大，所以要相邻的两个氯原子同时旋轉到同一个方向是很困难的，这样分子鏈的柔性就不如聚乙烯。假如加热到80—90°C，由于热运动动能的增加使內旋轉更容易，分子鏈的柔性就增加。

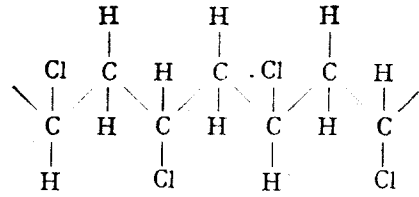


图 11 聚氯乙烯分子鏈

象聚乙烯、聚氯乙烯等都是所謂柔性鏈分子。

鏈狀分子的柔性，也決定於價鍵的性質。帶有共軛雙鍵的高分子（ $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ ），具有共軛效應，要內旋轉就要破壞這共軛體系，這需要很大能量，因此分子鏈就不能內旋轉，是剛性鏈，因而分子量大的這類物質，既不溶又不熔，具有剛性鏈分子的特性。

高分子物的分子總不會是單獨的，它們總是存在於與其自身相似的分子之間，或者存在於低分子量的它種分子之間（聚合物的溶液，加有增塑劑的聚合物）。在所有這些情況下，分子之間都有相互的作用，整個系統是一個統一的整体。因此，鏈狀分子的柔性，也決定於相鄰分子的相互作用程度。相互作用阻礙着各鏈狀大分子在空間採取最小的體積，也就是說，阻礙了大分子的自由旋轉。為了改變分子的構象，必須克服這些分子間的相互作用力，換言之，必需耗費一些能量。

鏈與鏈間的相互作用力，決定於大分子中極性原子團的存在（這產生了靜電電場），支鏈的存在（這使與支鏈連接的各環節的旋轉在空間上受到阻礙），以及大分子間的距離。

分子組成中含有負電性極性原子團的大分子，具有最大的能阻值，因為這些原子團能夠與相鄰的鏈中的氫原子相互作用。

大分子各環節的可移動性的降低，與網狀結構的形成也會有關係，也就是說與生成了新的共價鍵有關。試驗證明：只有當大分子各環節間各橋鍵的相互距離超過了四十個碳原子的時候，大分子各環節間的橋鍵的存在，對於各環節的可移動性的影響才不大。

高分子物質的所有物理性質，都與分子鏈的柔性有關。柔性鏈分子的性質，決定於整個鏈的運動和鏈段的運動。而剛性鏈分子的性質，則決定於整個鏈的運動。例如纖維素是剛性鏈分子，由環組成，以氧原子連接，如圖12所示，內旋轉不易，因此分子的移動性小，當固定了一個形狀後，除非加以外力，否則不能改變，因此它不可能結晶，實際上是非晶態的玻璃。

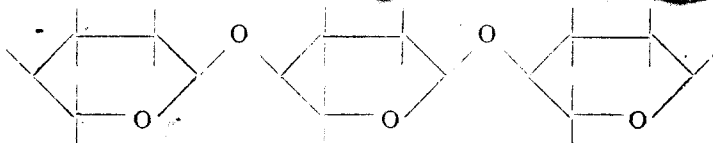


图 12 纖維素分子鏈

又如含有芳香環的聚酰胺，也由於分子鏈的剛性，移動性小，反應速度慢，擴散慢，所以耐熱性好，但不可能得到橡膠和結晶，且一般也是不溶性的。