

高等学校轻工专业试用教材

高分子化学及物理学

成都科学技术大学

天津轻工业学院 合编

北京化工学院

中国轻工业出版社

高等学校轻工专业试用教材

高分子化学及物理学

成都科学技术大学
天津轻工业学院 合编
北京化工学院

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学及物理学/成都科学技术大学等编. - 北京: 中国轻工业出版社, 1996年重印
高等学校轻工专业试用教材

ISBN 7-5019-1620-9

I.高… II.成… III.①高分子化学-高等学校-教材 ②高聚物物理学-高等学校-教材
IV.063

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第05195号

高等学校轻工专业试用教材

高分子化学及物理学

成都科学技术大学
天津轻工业学院 合编
北京化工学院

*

中国轻工业出版社出版

(北京东长安街6号)

北京交通印务实业公司印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/16 印张: 28.5 字数: 577千字

1981年2月 第1版第1次印刷

1996年4月 第1版第5次印刷

印数: 25201—28200 定价: 32.00元

ISBN7-5019-1620-9/TQ·81

前 言

本教材由天津轻工业学院、北京化工学院和成都科学技术大学根据共同拟定的编写大纲联合编写。成都科学技术大学为主编单位。由中国科学院长春应用化学研究所钱保功主审,经轻工业部组织的全国塑料成型加工专业教材编审委员会审定出版。

编写人员分工如下:绪论、高聚物的结构、大分子的热运动与高聚物的聚集态转变/松弛、高分子固体的力学性质、高聚物熔体的流变性和高聚物的化学变化等六章由成都科学技术大学江之桢编写;高聚物的合成反应一章由天津轻工业学院李允明编写;高分子溶液一章由北京化工学院徐定宇编写;高聚物的电学性质一章由成都科学技术大学谢书仲编写。由江之桢主编。

《高分子化学及物理学》是塑料成型加工专业教学计划中,设置的专业基础理论课。在编写时注意了加强基础理论,内容力求广一些,同时注意系统性,反映先进的科学水平,及理论联系实际等原则。但由于水平所限,书中难免存在错误和缺点,希望读者批评和指正。

本书供塑料成型加工专业《高分子化学及物理学》课程教学用,也可供有关研究人员、工厂技术人员和高等院校有关专业师生参考。

在编写过程中,我们得到轻工业部、天津轻工业学院、北京化工学院、大连轻工业学院和成都科学技术大学领导的关怀和支持,保证了编写工作顺利进行。长春应用化学研究所钱保功教授对编写内容曾提供资料,该所程镕时、王佛松、徐纪平和张庆余,北京化学研究所漆宗能以及参加审稿会议的成都科学技术大学的黄锐、林师沛、刘忠仁、赵一雯、刘双城,天津轻工业学院的吴宗周、钱仲裕和大连轻工业学院的马希晨等同志,对有关内容提供了宝贵意见,我们在此表示衷心感谢。并且,对出版本书贡献力量的其他同志们表示感谢。

编 者

1979年11月 成都

目 录

第一章 绪 论

第一节 高分子科学发展简史	1
第二节 高聚物(高分子化合物)的基本概念	2
一、高聚物的涵义	2
二、高聚物分子量的多分散性	4
(一)高聚物具有分子量多分散性	4
(二)平均聚合度、平均分子量及分子量分布曲线	5
三、高聚物的合成反应与大分子的结构	6
(一)单体的官能度与聚合物的分子结构	7
(二)大分子的异构体与分子形状示意	9
(三)大分子聚集态结构的特征及其用途	11
四、高聚物的分类与命名	11
(一)一般常用的分类法(习惯法)	12
(二)按高聚物的化学结构分类	12
(三)高聚物的命名	13
第三节 塑料成型加工专业学习《高分子化学及物理学》的目的	14
参考资料	15

第二章 高聚物的合成反应

第一节 引言	16
一、高聚物合成反应的分类	16
二、单体聚合的热力学规律	17
第二节 逐步聚合反应	18
一、缩聚反应	18
(一)缩聚反应基础	19
(二)反应程度和聚合度	19
(三)线型缩聚反应动力学	22
(四)分子量分布与平均分子量	25
(五)平衡常数	27
(六)环-线型平衡	28
(七)体型逐步聚合	31
(八)缩聚反应实施方法	33
(九)缩聚反应举例	34

•二、其它逐步聚合反应	45
(一) 1,3 偶极聚合	45
(二) 第尔斯-阿德耳聚合	46
(三) 氧化偶合聚合	47
三、开环聚合	48
第三节 连锁聚合反应	50
一、引言	50
(一) 加成聚合反应的特点	50
(二) 含不饱和双键的单体聚合和单体结构	50
二、自由基聚合反应	55
(一) 自由基聚合反应的特点	55
(二) 自由基聚合的机理	56
(三) 自由基聚合反应动力学	72
(四) 加聚反应实施方法	74
三、离子型聚合	79
(一) 基本原理	79
(二) 阳离子聚合反应	82
(三) 阴离子聚合反应	85
四、齐格勒-那塔(Ziegler-Natta)聚合	87
(一) 催化剂的结构	88
(二) 聚合机理	89
(三) 立体定向力	92
五、共聚合	93
(一) 共聚合反应与共聚物	93
(二) 共聚合方程式	94
(三) 共聚曲线及共聚物组分的控制	95
(四) 竞聚率	97
(五) 单体和自由基的活性	98
(六) Q-e 组合 (Q-e Scheme)	99
(七) 离子共聚合	99
参考资料	100

第三章 高聚物的结构

第一节 高分子的链结构	102
一、高分子链的化学结构(组成与键接)	102
(一) 链节结构与聚合度	102
(二) 顺序异构	102
(三) 支链、交联与“杂结构”	104
二、高分子链的构型	104

(一)旋光异构	104
(二)几何异构	105
三、高分子链的构象	106
第二节 高聚物的聚集态结构	107
一、非晶态高聚物的结构	108
(一)无规线团模型	108
(二)折叠链缨状胶束粒子模型	109
二、结晶高聚物的结构	110
(一)晶体的基本结构	110
(二)高聚物的晶体结构	112
三、高分子液晶态的结构	125
(一)近晶型中介相	126
(二)向列型中介相	127
(三)胆甾型中介相	127
第三节 高聚物的取向态结构	127
第四节 “高分子合金”的结构	128
一、非晶态-非晶态共混高聚物的结构	128
二、晶态-非晶态共混高聚物的结构	129
三、晶态-晶态共混高聚物的结构	130
参考资料	130

第四章 大分子热运动与高聚物的聚集态转变/松弛

第一节 大分子热运动与长链的柔性	132
一、化学键、次价力与内聚能	132
(一)引力与斥力	132
(二)化学键、次价力与内聚能	133
二、分子的内旋与大分子长链的柔性	135
(一)低分子的内旋与内旋异构体(构象)	135
(二)大分子链的内旋与柔性	137
(三)影响大分子链柔性的因素	138
第二节 高聚物的聚集态转变和松弛	140
一、概述	140
(一)聚集态和相态的一般概念	140
(二)高聚物的分子运动与聚集态转变现象	141
二、高聚物固体的转变和松弛	144
(一)概述	144
(二)非晶态高聚物的转变/松弛	148
三、高聚物的结晶及半晶高聚物的转变/松弛	165
(一)高聚物的结晶性	165

(二)半晶高聚物的转变和松弛	176
参考资料	183

第五章 高分子固体的力学性质

第一节 概述	185
第二节 各向同性固体高聚物的力学性质	188
一、弹性模量及其对温度的依赖性	188
(一)弹性模量	188
(二)高聚物弹性模量对温度的依赖性	190
二、能弹性与熵弹性	193
(一)能弹性和熵弹性现象的特征区别	194
*(二)熵弹性的分子动力学理论	195
三、粘弹性	197
(一)线性粘弹行为	197
*(二)线性粘弹性的数学处理	209
(三)时间-温度等效(叠加)原理	216
(四)非线性粘弹行为	218
第三节 高聚物的取向	224
一、非晶态高聚物的取向	225
(一)链段的取向	225
(二)大分子整链的取向	225
二、结晶高聚物的取向	226
三、取向高聚物与各向异性	228
(一)力学性质的各向异性	228
(二)光学性质的各向异性	230
(三)热传导的各向异性	230
第四节 强度	231
一、概念	231
二、断裂理论的概述	234
(一)固体高聚物断裂的机理	234
(二)塑料的极限强度	236
(三)橡皮(非晶态弹性体)的粘弹性破裂	238
(四)分子断裂理论	240
三、影响高聚物强度的因素	243
(一)温度、应变速率和应力状态对脆性-延性行为的影响	244
(二)聚合物的基本结构参数对强度的影响	245
(三)材料中的“缺陷”(或裂缝)对高聚物强度的影响	246
四、“银纹”与应力发白	243
(一)“银纹”的形成与特征	243

(二)“银纹”与应力发白	249
参考资料	250

第六章 高聚物熔体的流变性

第一节 流变学基本概念	251
一、理想流变行为与材料的流变学分类	251
二、基本流动流谱类型	253
三、剪切粘度的意义	254
四、几种非牛顿液体	255
第二节 高聚物熔体的稳态剪切流动和剪切粘度	256
一、高聚物熔体结构简介	256
二、高聚物熔体的稳态剪切流动	256
三、高聚物熔体的切变速率依赖性和流动曲线	257
四、幂律公式	258
五、高聚物熔体流动曲线分析	259
第三节 影响高聚物熔体剪切粘度的因素	260
一、熔体粘度的分子量依赖性	260
二、熔体粘度对分子量分布的依赖性	263
三、链支化对高聚物熔体粘度的影响	263
四、熔体粘度的温度依赖性	264
五、熔体粘度的压力依赖性	267
六、熔体粘度随时间的变化	268
七、熔体结构对流动的影响	269
第四节 剪切粘度的实验测定方法	269
一、落球式粘度计	270
二、毛细管挤出式粘度计	271
三、旋转式粘度计	273
第五节 高聚物熔体切流动中的弹性表现	275
一、熔体的剪切模量和蠕变	276
二、法向应力效应	277
三、挤出物胀大现象	278
四、不稳定流动和熔体破坏现象	279
第六节 拉伸粘度	281
一、拉伸粘度的意义	281
二、拉伸粘度的实验研究方法	282
三、拉伸粘度的实验研究结果	283
四、拉伸粘度与拉伸应力的关系	284
五、双轴拉伸粘度	285
参考资料	285

第七章 高聚物的电学性质

第一节 引言	287
第二节 高聚物的介电性	287
一、高聚物分子的极化	288
(一)高聚物分子的极性	288
(二)高聚物分子的极化	288
二、高聚物的介电性	290
(一)高聚物的介电常数	290
(二)高聚物的介质损耗	292
(三)影响介电性的因素	294
三、高聚物的介电松弛	298
四、介电性在应用中的意义	300
第三节 高聚物的导电性	301
一、高聚物的电导和电阻	302
(一)电导	302
(二)电流的种类	302
(三)离子传导	303
(四)电子传导	305
(五)绝缘电阻	306
(六)影响因素	307
二、导电性高聚物	308
第四节 高聚物的击穿电压强度	310
一、击穿电压强度	310
二、击穿机理	311
三、耐电压性和耐电弧性	312
第五节 静电现象	313
一、高聚物的静电现象	313
二、静电的危害与应用	314
三、静电的防止	315
第六节 新的电学性质	316
一、力(形变)-电性	316
二、热-电性	317
三、光-电性	318
参考资料	318

第八章 高分子溶液

第一节 引言	319
第二节 高聚物的溶解过程	320

一、非晶态高聚物的溶解	320
二、结晶高聚物的溶解	321
第三节 高分子溶液的热力学性质	321
一、高分子溶液与理想溶液的偏差	321
*二、Flory-Huggins 高分子溶液理论	322
三、溶解度与分级	325
四、高分子溶液的渗透压	327
五、交联高聚物的溶胀	330
第四节 溶剂的选择	331
第五节 高聚物的增塑作用	336
一、增塑理论	337
(一)粘度理论	337
(二)热力学理论	338
(三)力学理论	338
二、增塑剂的选择	340
三、高分子浓溶液的触变性,凝胶与冻胶	342
第六节 共混高聚物	343
第七节 高聚物的分子量及分子量分布	351
一、高聚物的分子量及其表征	352
二、高聚物的分子量测定方法	355
(一)数均分子量测定方法	355
(二)重均分子量测定方法	361
(三)粘均分子量测定方法	367
三、高聚物的分子量分布	371
(一)研究高聚物分子量分布的意义	371
(二)高聚物分子量分布的研究方法	371
参考资料	381

第九章 高聚物的化学变化

第一节 高聚物的结构与化学变化	382
一、高聚物的化学反应能力	382
(一)官能团的反应	382
(二)大分子链的裂解反应	382
二、扩散速度对高聚物反应速度的影响	384
(一)高聚物熔体(或溶液)中反应速度与扩散速度间的关系	384
(二)固体高聚物的反应速度与扩散速度的关系	384
三、力化学	385
(一)应力活化	335
(二)加工成型中的力化学举例	385

第二节 高聚物的化学改性	387
一、概述	387
二、高聚物的化学改性	388
(一)官能团反应	388
(二)交联与硫化	395
(三)制备嵌段与接枝共聚物	396
(四)高聚物的化学共混改性	401
第三节 高聚物的老化与稳定	403
一、高聚物的老化	403
二、高聚物的结构与稳定性的关系	403
(一)高聚物的热稳定性	403
(二)高聚物对氧化的稳定性	407
(三)高聚物对水或其它化学因素的稳定性	409
(四)“弱键”及微量杂质对高聚物稳定性的影响	409
三、稳定剂的作用简介	411
参考资料	412

〔注〕 凡标题带*号者,可作为学时较长的专业选用的内容。

第一章 绪 论

第一节 高分子科学发展简史

高分子科学是本世纪三十年代才从有机化学中独立出来的一门科学,也是在近代获得最迅速发展的科学之一。它以三大合成材料(塑料、橡胶及化学纤维)为主要研究对象,也涉及生命现象等方面,研究领域十分广阔。迄今,这门科学已远远超出有机化学的范围,成为综合性强、多学科接壤的一门边缘科学。

高分子科学建立为比较完整的科学体系,仅有二十多年的历史,其发展大致经历了三个阶段。

第一阶段为本世纪二十至五十年代,是创立高分子学说和形成高分子化学的奠基阶段。很早以前,人类在生活和生产实践中就开始利用和加工天然高分子化合物并积累了丰富的经验。例如,几千年前我国发明的造纸技术,就是一种用天然高分子物质为原料加工的技术。随着感性认识的深化,特别在本世纪初,化学家们对各种天然高分子物质(如纤维素、淀粉、蛋白质和天然橡胶等)及当时出现的合成树脂,进行了深入细致的基础研究。1920年,德国人 H. Staudinger 首先提出了链型高分子的概念,认为“无论天然或合成高聚物,其形态和特性,都可以由具有共价键连接的链型高分子结构来解释”,因而,从化学结构上阐明了高分子物质的共同特征。所谓链型高分子,是指由很多相同的小的化学单元藉化学键重复地连接而成的大分子长链。这对当时误认为高聚物是由次价力聚集的胶体物质一样的小分子缔合体的所谓“胶束学说”是一个挑战,引起了化学界的激烈争论。然而,随着合成高聚物产品的不断出现并推向工业化生产,越来越多的实验数据和理论推断都纷纷证明“大分子”概念是正确的。从而,奠定了高聚物的特性根源于它的长链型结构这一大分子学说的基础,在此基础上,高分子科学迅速发展起来了。

自从大分子概念确立之后,三大合成材料相继出现,成为近代石油高分子工业的开端。

在进行大量应用研究的基础上,又进一步丰富和发展了高分子的概念和理论。特别是高分子化合物的分子量获得实验上和理论上的证明后,在四十至五十年代,不断阐明高聚物聚合反应机理和力学性能方面的新规律、新理论,为建立高分子化学奠定了基础。

由于链状高分子物质这一重大发现,1953年, H. Staudinger 荣获诺贝尔奖金。

第二阶段为五十至六十年代,是高分子化学与其他学科相互渗透,逐渐扩展成为比较完整的高分子科学体系的阶段。其特点是在各个分科(如高分子化学、物理、力学等)进行深入研究,并有所突破。其中,特别值得一提的是关于高分子链立体规整性方面的突破。五十年代,德国人 K. Ziegler 在从事金属有机化合物基础研究中,发明了常温常压下藉金属有机催化剂的作用而制得了分子量极高、几乎没有支链、结晶度高和密度较大的聚乙烯,和当时高压法生产的商品支化聚乙烯在结构上和性能上都不相同。随后,意大利化学家 G. Natta 又应用这类催化剂制得了聚丙烯等一系列无支化且链上侧基分布呈立构规整的高分子化合物,

它们可以结晶,并与不能结晶的同类高分子(立构无规的)在性能上完全不同。这一重大突破,产生了定向聚合理论和立构规整高分子的结晶学说。后来,把它应用于橡胶的合成。终于在高分子概念建立了三十多年后,人们第一次用人工合成的方法获得了与天然橡胶具有同样结构的高分子物质。这在高分子科学的发展史上,具有深远的意义。1963年, K. Ziegler-G. Natta “关于有机金属化合物及聚烯烃催化聚合的研究”荣获诺贝尔奖金。

电子显微镜和波谱法等近代研究技术的出现,促进了对结晶高分子化合物进行的基础研究工作。在大量研究的基础上,人们提出了折叠链的概念,从而认识到结晶高分子化合物的强度远远低于高分子伸直链的理论强度。并且启示人们,在本世纪七十年代初期用特殊技术把聚乙烯的折叠链拉伸,使其强度大大提高,甚至接近钢丝的强度。这又是高分子学科在理论与实践上的一个突破。

结构与性能的研究证明,分子运动是结构与性能之间的桥梁。事实上,我们使用的高分子材料都是处于某种温度条件下的分子运动状态。例如,生橡胶只是在室温上下几十度的温度范围内才是弹性体,在高温即转变为流体,低温时即变成玻璃态,这种随温度而变化的物理状态,正是大分子运动的特征表现。而且,通过结构-分子运动-性能的研究,发现不少工程塑料在室温下虽处于玻璃态而不脆,抗冲击性能很好,估计,这与高分子在玻璃态时的某一种转变有关系。

第三阶段是从七十年代以来这段时间,在这一阶段主要是把各个分科再综合成为高分子材料科学的阶段。在这一阶段,提出了高分子设计这样一个引人入胜的题目。也就是说,人们可以根据客观需要,自如地合成具有给定结构、性能和用途的高分子材料。这将是高分子科学从“必然王国”到“自由王国”的飞跃。但是,要实现真正的高分子设计,必须从定性设想提高到定量设计,这就要求弄清高分子材料在聚合-结构-运动-性能之间的定性定量关系,大力开展这方面的基础研究,对发展功能高分子特别有用。

美国科学家 P. J. Flory, 在 高分子物理化学的理论 与 实验 方面的基础研究对 高分子科学的发展作出了重大贡献,于 1974 年获得诺贝尔奖金。可以预期,随着高分子科学、结构化学、计算技术的迅速发展,高分子设计必将能付诸实际应用。

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。高分子材料的生产和应用的飞速发展,促进了高分子科学实验的发展,而研究工具和方法的革新,使人们有可能窥视到物质世界的微观结构,从而也加深了对宏观性能的认识。理论研究的进展,又进一步为高分子材料的应用开拓出新的领域。高分子科学就是这样不断经过实践-理论-实践的反反复复过程向前发展着。

第二节 高聚物(高分子化合物)的基本概念

一、高聚物的涵义

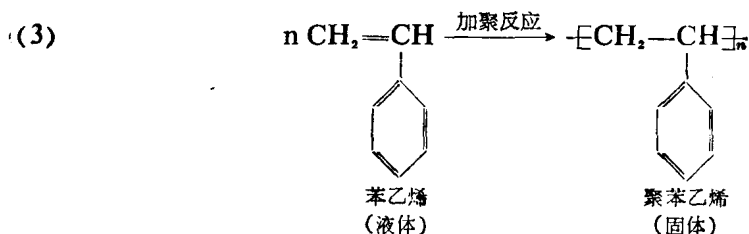
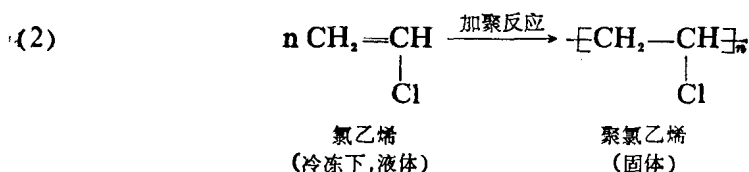
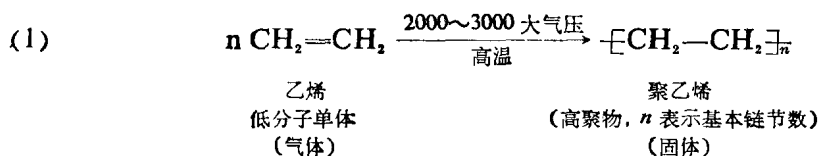
天然的高聚物(天然橡胶、木材、棉、麻、蚕丝、毛皮等)或人工合成的高聚物(酚醛树脂、尼龙、聚乙烯等),它们都是由成千上万的原子以共价键(主价键)相结合起来的大分子所组成的物质,其分子量高达的程度应在物理-力学性能方面足以与低分子化合物有显著的差别。

组成高聚物的大分子(高分子)的分子量,一般可自几万至几十万、几百万、甚至上千万,而普通低分子物质的分子量只有几十或几百。而且,大分子链的长度一般约为 $10^4 \sim 10^5$ Å,

一般 C—C 单键的长度仅为 1.5 Å。

巨大的分子量是高聚物具有独特性质的根源。那么具有多大的分子量才算是高聚物呢？这个数值对不同化学组成的聚合物是不一样的，关键在于分子量高到什么程度才显示出物理-力学性质与低分子物质有显著差异。

由高聚物的降解或高聚物的合成反应知道，高分子是由许许多多相同的或不同的基本链节作为化学结构单元通过共价键连接起来的。大分子的化学组成主要看链节的化学组成。例如：



在这几例合成反应中可以看出，由单体(低分子原料)合成高聚物的过程，是单体的许多气体或液体分子，经过化学反应，使低分子间彼此以化学键结合起来而转变成为大分子的过程。随着分子量的增大，聚合物分子的游动性较之单体分子有显著降低，分子量较小的聚合物是粘性液体状态，达到高分子量的聚合物则呈固体状态。

由于组成分子的原子数增加，低分子变成了高分子，量变引起了质变，因而通常还发生物理状态的改变，可以观察到体系的体积缩小，比重增加，并且赋予高聚物一系列独特的物理-力学性能，使它们能作为材料使用。所以，我们常称塑料、橡胶、化纤为高分子材料。

高聚物的独特性，即高聚物与低分子物质的区别，特别显著地表现在高聚物固体及其溶液的力学性质上，例如(1)高聚物固体的力学性质是固体弹性和液体粘性的综合，而且，在一定条件下，又能表现出相当大的可逆力学形变(高弹性)，几乎所有的动植物材料(棉、丝、毛、革和天然橡胶)以及合成橡胶，化学纤维和塑料都具有这种特性；(2)恒温下，能抽丝或制成薄膜，也就是说，高分子材料会出现高度各向异性；(3)高聚物在溶剂中能表现出溶胀特性，并形成居于固体和液体之间的一系列中间体系；(4)高聚物溶液的粘度特别大，2~3%的高分子溶液比同样浓度的低分子溶液的粘度大几十至几百倍。这些特性，取决于组成大分子的原子或基团的本性，它们的数量(分子量)，空间的排列(几何结构)，分子形态(运动着的大分子的统计特性)以及聚集态结构。

二、高聚物分子量的多分散性

(一)高聚物具有分子量多分散性

不管是天然的高聚物(除少数几种蛋白质外)或是合成的高聚物,它们总是具有相同的化学组成(链节结构相同)而分子链长度不等(每个分子的链节数目不同)的同系聚合物的混合物。故“纯粹”高聚物的分子量是具多分散性的(即分子量的不均一性)。

为什么高聚物的分子量具多分散性呢?其原因有两个方面:其一是由于高聚物形成过程的统计特性;其二是由于分离提纯同系聚合物存在实际困难。

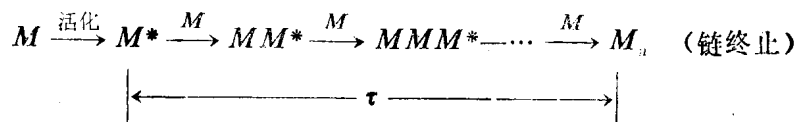
这里,我们只简略地概述高聚物形成过程的统计特性,详细的讨论在高聚物合成反应机理的有关章节中叙述。

由低分子单体合成高分子聚合体的反应体系中,反应的进程首先是单体分子的活化(引发),紧接着活化的分子继续与单体分子进行链增长反应直至活性链失去活性(链终止)而形成高分子。在这样的反应体系中,每一个反应步骤,众多分子的能量特征是统计平均值。随着反应机理与条件的不同,链的引发、增长、终止、降解(大分子断链)等因素具有多种可能性,故同一体系中合成出来的高聚物,其分子量不可能是单一值,只有统计平均的意义,即是说,多分散性是高分子形成过程的统计性质所决定的。

取一个孤立的聚合链的形成过程来看,不管聚合物反应的机理与条件怎样,链的长度总是为链生长的时间(τ)与链生长的速度(v) (是单位时间内单体消失的数目)所决定,即

$$DP = \tau v$$

式中 DP ——聚合度,大分子所包含的链节数目



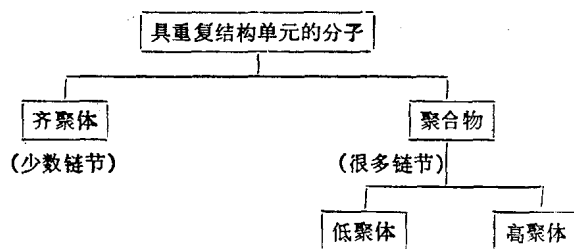
M ——表示单体分子

* 号——表示带活性的单体或活性链

M_n ——大分子(失去活性), n 表示聚合度

如果同时存在很多的链,即使每一个链的生长速度(即单体分子对它的加成的速度)是一样的,但由于每个分子活化所需能量与能量平均值有偏差,因此每一个链的活化可以在不同的时刻,链的终止也不可能同时发生,即每一个链的生长时间(τ)是不相同的,这就必然导致形成的高聚物所包含的大量的具有不同的聚合度或分子量,即具有一定的分布特性(多分散性)。因此,“纯粹”高聚物是同系聚合物的混合物,它的分子量具有多分散性,仅仅具有统计平均的意义。对于给定的高聚物,其分子量分布的情况依赖于合成反应的机理与条件,即分子量分布决定于形成反应的历程。其次,多分散性存在的另一原因,是由于分离提纯同系聚合物的混合物存在着实际困难。

由单体转变为高聚体,所得的聚合物,是一系列具有相同重复结构单元(链节)而分子量不同的同系混合物,其中包含着:同系低分子(由单体至很少链节的聚合体),低聚体(一般分子量 1500~10000)与聚合物(分子量在 10000 以上)。



如上方框图所示, 体系中, 从同系低分子与低聚体至高聚物, 是以分子量递增为区分的标志。值得注意的是, 同系列中, 物理性质随着分子量的增加而递变, 分子量越低的相邻同系列间的沸点、熔点等物理常数相差甚大, 随着分子量增加而这些物理常数的差距逐渐变小, 再高则靠近, 当分子量高达一定程度后物性近乎一定, 此时, 分子量可在一定范围内变化而不影响沸点、熔点等物理性质, 或对性质的影响微小。而且, 分子量越高, 挥发性越小, 溶解度越低, 结晶不易完全。因此, 不能用蒸馏法(沸点超过分解温度)或结晶法提纯。Carothers 等人的实验指出, 有机物质进行分子蒸馏的分子量极限是介于 1200~1500 之内。同系低分子是指那些分子量低于 1500 的齐聚体, 它们可溶解、能蒸馏, 它们完全缺乏高聚物的独特性能。而聚合物都是不能蒸馏的, 其中, 低聚体无明显的高聚物特性, 高聚体则明显地表现出高弹性、溶胀性、高粘度、能形成坚韧的薄膜和纤维等物理力学特性。

由上述的实验事实, 使我们知道, 分离提纯同系聚合物存在实际困难, 所以, 高聚物的分子量是具多分散性的, 这样, 从本质上决定了“纯粹”高聚物的概念, 只能是同系聚合物的混合物, 其分子量具统计平均的概念。

近代, 随着高分子合成技术的发展, 虽然已出现少数高聚物能合成近乎“单分散”产品, 但极不普遍。

(二) 平均聚合度、平均分子量及分子量分布曲线

高分子是由许多相同的链节反复连接组成的。例如, 聚氯乙烯 $\text{[CH}_2\text{—CH(Cl)]}_n$, 组成其大分子的基本结构单元是 $\text{—CH}_2\text{—CH(Cl)—}$, n 表示链节数目, 通常称 n 为聚合度(DP), 如果 $n = 2500$, 即说明 $\text{—CH}_2\text{—CH(Cl)—}$ 重复 2500 次连接而成大分子, 这样, 高聚物的分子量(M)与聚合度(DP)之间存在着简单关系:

$$M = DP \times S \text{ 或 } DP = M/S$$

式中, S 表示“链节分子量”。例如, 对已知聚合度为 2500 的聚氯乙烯, 便可由上式计算出它的分子量为:

$$M = 2500 \times 63 = 157500$$

但是, 由于高聚物具有分子量多分散性, 故通常所称高聚物的分子量或聚合度都是统计平均值, 以 $\bar{M}$ 或 $\bar{DP}$ 分别表示平均分子量或平均聚合度。若按分子数进行统计平均则称数均分子量 $\bar{M}_n$, 若按分子重量进行统计平均则称重均分子量 $\bar{M}_w$ 。 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 都可以由相应的实验方法测定。一般情况下, $\bar{M}_w > \bar{M}_n$, 因为分子量较大的分子对 $\bar{M}_w$ 贡献大。只有单分散聚合物, 才可能 $\bar{M}_n = \bar{M}_w$, 即 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$ 。通过实验测定和统计计算, 可以证明 $\bar{M}_n$ 与 $\bar{M}_w$ 之值相差越大, 则该聚合物的分子大小越不整齐。所以, 从 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 值的大小可推知高