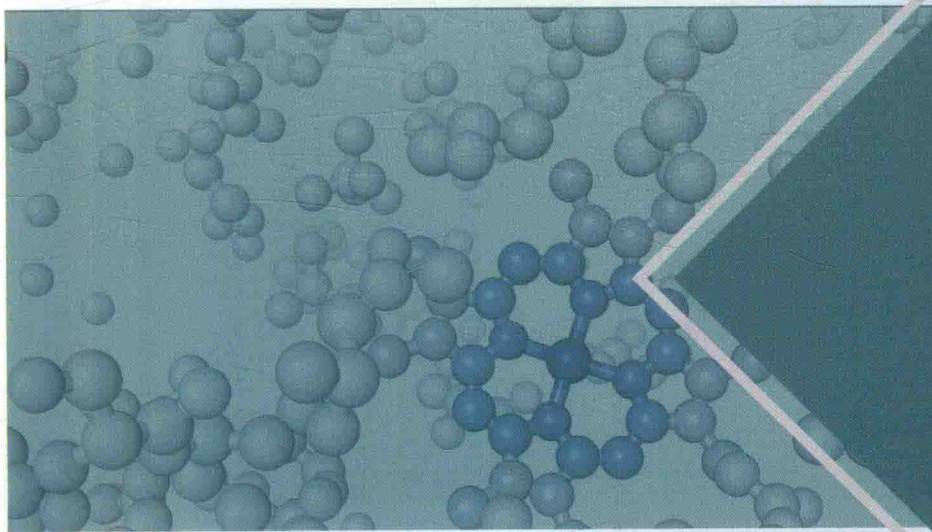


生物高分子材料 及其应用研究

◇ 刘 伟 著



贵州理工学院省级本科高校一流课程
“神奇的材料世界”建设项目
(YLDX201625, YLDX201710)资助

生物高分子材料 及其应用研究

刘伟著

常州大学图书馆
藏书章



电子科技大学出版社

University of Electronic Science and Technology of China Press

图书在版编目(CIP)数据

生物高分子材料及其应用研究/刘伟著. -- 成都:
电子科技大学出版社, 2017.11
ISBN 978-7-5647-3883-9

I.①生… II.①刘… III.①生物材料-高分子材料
-研究 IV.①TB324

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第280676号

生物高分子材料及其应用研究

刘 伟 著

策划编辑 杜 倩 熊晶晶

责任编辑 熊晶晶

出版发行 电子科技大学出版社

成都市一环路东一段159号电子信息产业大厦九楼 邮编 610051

主 页 www.uestcp.com.cn

服务电话 028-83203399

邮购电话 028-83201495

印 刷 北京一鑫印务有限责任公司

成品尺寸 170mm × 240mm

印 张 15.5

字 数 305千字

版 次 2018年3月第一版

印 次 2018年3月第一次印刷

书 号 ISBN 978-7-5647-3883-9

定 价 56.00元

版权所有，侵权必究

生物高分子,是指利用可再生物质,通过生物、物理或者化学等手段制造的一类新型高分子材料,具有绿色、可再生和生物可降解等特性。生物高分子材料有着非常广阔的市场应用空间,可部分替代传统石油基塑料,并能够缓解石油危机,减少环境污染,具有巨大的发展潜力。目前,国内外的生物高分子的合成、改性与应用还处于起步阶段,其产业发展处于投入期,但随着石油资源的不断减少,国内外对生物高分子材料的研发与生产日益重视并不断加大投资,生物高分子材料将成为一个重要的产业方向。

生物高分子材料除了具有优良的使用性能之外,另一特点是其在废弃后可被环境微生物完全分解,最终被无机化而成为自然界中碳元素循环的一个组成部分。聚乳酸、聚 ϵ -己内酯、聚丁二酸丁二醇酯等是化学合成的生物高分子材料;聚羟基脂肪酸酯、聚氨基酸等则是由生物合成的可降解高分子;蛋白质、木质纤维素、淀粉、甲壳素等是天然可降解高分子材料。本书系统地介绍了上述生物高分子材料的相关原料制备、聚合过程、材料性能、材料改性和工业应用,并重点对各种生物高分子材料的生物降解性能进行了分析与比较。

根据生物高分子的种类及用途,本书共分为 10 章。第 1 章介绍了生物高分子材料的种类及应用发展情况;第 2 章着重综述了聚羟基酸酯(PHA)的生物合成与生物降解,蛋白质聚合物的制备、性质及其应用等;第 3 章介绍了生物水凝胶高分子材料的分类、降解和应用;第 4 章着重介绍了天然与半合成生物高分子材料,如明胶、果胶、海藻酸钠、壳聚糖、纤维素及其衍生物、淀粉及其衍生物等的性质和应用;第 5 章介绍了化学合成生物降解性高分子材料,如聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯、聚己内酯、乙烯基类聚合物和共聚物的性质与应用;第 6 章介绍了生物高分子材料在生物应用领域中的应用,包括在医疗诊断中的应用、在药物缓释和控释中的应用、在血液净化中的应用、在眼科与软组织替代和再生中的应用等;第 7 章介绍了生物高分子材料在日化领域中的应用,包括在美容化妆品中的应用、在日化产品中的应

用、在表面活性剂中的具体应用等；第8章介绍了生物高分子材料在纺织工业中的应用，包括生物高分子短纤维加工，生物酶、蚕丝、淀粉、纤维素等在纺织工业中的具体应用；第9章介绍了生物高分子材料在食品工业中的应用，包括糊精、淀粉、纤维素、蚕丝蛋白、胶原、甲壳素等在食品工业中的具体应用；第10章介绍了生物高分子材料在造纸工业中的应用，包括生物酶、壳聚糖、纤维素、淀粉等在造纸工业中的具体应用。

本书旨在使读者熟悉和了解生物高分子材料的基本理论与方法、研究进展及工业应用技术，希望对拓宽大学生、研究生和研究工作者的视野，传播生物高分子材料及生物炼制领域的知识，促进生物高分子材料的合成、改性与应用有所裨益。

书中引用了国内外研究人员发表的一些宝贵资料，在此一并致谢。目前，生物高分子材料发展迅速，在书稿的撰写过程中相关专业领域及方向不断有新的进展和成果报道，加上编者水平有限，时间仓促，书中难免存在疏漏和不足之处，恳请使用本书的广大师生提出宝贵意见，以便再版时修订提高。

编者

2017年9月

第1章 生物高分子材料综述 / 001

- 1.1 高分子材料概述 / 001
- 1.2 生物高分子材料的种类介绍 / 010
- 1.3 生物高分子材料的研究现状 / 011
- 1.4 生物高分子材料的应用与发展 / 017

第2章 生物合成及生物高分子材料 / 019

- 2.1 聚羟烷酸酯 / 019
- 2.2 基因工程蛋白质聚合物 / 021
- 2.3 传导性弹性和塑性蛋白质基聚合物 / 024

第3章 生物水凝胶高分子材料 / 027

- 3.1 生物降解性水凝胶概述 / 027
- 3.2 智能水凝胶和多孔水凝胶 / 030
- 3.3 水凝胶的降解 / 033
- 3.4 生物降解性水凝胶的应用 / 039

第4章 天然与半合成生物高分子材料 / 043

- 4.1 明胶 / 043
- 4.2 果胶 / 047
- 4.3 海藻酸钠 / 049
- 4.4 壳聚糖 / 053
- 4.5 纤维素及其衍生物 / 055
- 4.6 淀粉及其衍生物 / 066

- 4.7 天然聚糖及改性聚糖 / 075
- 4.8 纤维蛋白原和纤维蛋白 / 076

第5章 化学合成生物降解性高分子材料 / 081

- 5.1 聚乳酸 / 081
- 5.2 聚丁二酸丁二醇酯 / 085
- 5.3 聚己内酯 / 087
- 5.4 环氧乙烷类均聚物和共聚物 / 089
- 5.5 乙烯基类均聚物和共聚物 / 097
- 5.6 丙烯酸类均聚物和共聚物 / 108
- 5.7 其他聚酯和氨基酸类聚合物 / 122

第6章 生物高分子材料在生物医用领域中的应用 / 127

- 6.1 生物医用高分子概述 / 127
- 6.2 在医疗诊断中的应用 / 131
- 6.3 在药物缓释和控释中的应用 / 149
- 6.4 在血液净化中的应用 / 157
- 6.5 在眼科、软组织替代和再生中的应用 / 161
- 6.6 在硬组织替代和组织工程中的应用 / 168
- 6.7 在医疗器械研发中的应用 / 178
- 6.8 在整形外科术后防粘连中的应用 / 180

第7章 生物高分子材料在日化领域中的应用 / 183

- 7.1 在美容化妆品中的应用 / 183
- 7.2 在日化产品中的应用 / 185
- 7.3 在表面活性剂中的应用 / 186
- 7.4 在环境保护中的应用 / 188

第8章 生物高分子材料在纺织工业中的应用 / 190

- 8.1 生物高分子短纤维加工 / 190
- 8.2 生物可降解热塑膜及纺织浆料的制备与性能 / 191

- 8.3 生物酶在纺织工业中的应用 / 192
- 8.4 蚕丝在纺织工业中的应用 / 193
- 8.5 淀粉在纺织工业中的应用 / 195
- 8.6 纤维素在纺织工业中的应用 / 197
- 8.7 胶原和明胶在纺织工业中的应用 / 200

第9章 生物高分子材料在食品工业中的应用 / 203

- 9.1 糊精在食品工业中的应用 / 203
- 9.2 淀粉在食品工业中的应用 / 205
- 9.3 纤维素在食品工业的应用 / 206
- 9.4 蚕丝蛋白在食品工业中的应用 / 209
- 9.5 胶原和明胶在食品工业中的应用 / 212
- 9.6 甲壳素和壳聚糖在食品工业中的应用 / 214

第10章 生物高分子材料在造纸工业中的应用 / 219

- 10.1 生物酶在造纸工业中的应用 / 219
- 10.2 壳聚糖的改性及其在造纸废水中的应用 / 221
- 10.3 蚕丝蛋白在造纸工业中的应用 / 223
- 10.4 胶原和明胶在造纸工业中的应用 / 224
- 10.5 纤维素在造纸工业的应用 / 227
- 10.6 淀粉在造纸工业中的应用 / 233

参考文献 / 238

第 1 章 生物高分子材料综述

1.1 高分子材料概述

自 20 世纪初德国化学家施陶丁格提出大分子的概念以来,高分子材料作为材料领域中的新秀,以突飞猛进的速度发展,并在民用领域和尖端技术领域得到了越来越多的应用。截至 2016 年,全世界高分子材料的年均产量超过 3 亿吨,产值高达 3 000 多亿美元。

从微观结构而言,高分子材料相对分子质量大,结构多变。例如,高分子具有复杂的结晶结构、无定形结构、共聚结构、共混结构、填充结构、液晶态、取向态和激发态等,这决定了高分子材料具有丰富的使用性能。如今,以生物特性为代表的一类高分子材料成为研究和产业的热点。

1.1.1 高分子的基本概念

1.1.1.1 高分子的定义

高分子是由许多相同的结构单元,通过共价键重复键接而成,并具有链状结构或支化结构的大分子化合物。高分子顾名思义也是指相对分子质量在几万、几十万,甚至上百万的大分子,故又称大分子、高聚物或聚合物等。

在 高分子化合物中,聚合物的种类最多,也是最常见的。聚合物是指由多个重复单元以共价键连接而成的链状或网状大分子,其分子链中包含许多简单、重复的结构单元。在 高分子学科中,高分子化合物不一定是聚合物,聚合物也不一定就是高分子。例如,蛋白质的相对分子质量虽然很大,但它是由几种不同的氨基酸按特定的生物密码排列并缩合的产物,没有聚合物特有的结构单元重复性,因此蛋白质是高分子化合物,而不是聚合物。另外,聚合物也有高聚物与低聚物的区别,例如,寡糖是单糖聚合度为 10 以下的缩聚物,属于低聚物;聚乙烯则是

由成千上万个 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 单体重复连接而成的高聚物。

1.1.1.2 高分子的特点

与小分子化合物相比,高分子化合物具有以下特点。

(1) 相对分子质量大。相对分子质量大是高分子化合物与低分子化合物的根本区别,那么,高分子的相对分子质量到底有多大呢?一般而言,相对分子质量小于1000,我们称之为低分子,而相对分子质量大于1000,则称为高分子。高分子的相对分子质量范围通常为 $10^4 \sim 10^6$,若高于 10^6 ,则称为超高相对分子质量化合物。

(2) 分子主要呈长链结构,部分为支化结构或网状结构。其分子是通过具有相同结构的单体按一定的化学顺序连接而成。对于支化高分子而言,其分子链上尽管有分支,但其分子仍具有一定的长径比,如聚酰亚胺分子的长径比高达1000以上。

(3) 相对分子质量的多分散性。高分子实质上是由化学组成相同、分子链长度不等、相对分子质量不等、结构不同的同系聚合物组成的混合物,其相对分子质量是同系物的平均值。这种相对分子质量的不均一性,称为相对分子质量的多分散性。一般测得的高分子的相对分子质量都是平均相对分子质量。因此,不同的聚合物其平均相对分子质量相同,但分散性不一定相同,所以其性质也可能存在巨大差异。

(4) 分子所存在的状态不同。由于高分子分子链之间的相互作用力大,这种作用力甚至超过共价键和氢键的作用,所以在加热高分子的过程中,只有液态和固态,不能汽化。

(5) 高分子材料具有一定的机械强度,可用作承力材料,能纺丝,能成膜。

(6) 高分子的难溶性。高分子化合物一般都很难溶,甚至不溶,溶解过程往往要经过溶胀阶段,即先溶胀,再溶解,溶液黏度比同浓度的低分子物质要高得多。

1.1.2 高分子的命名

高分子中聚合物的命名方法很多,往往一种聚合物有几个名称,1973年国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)提出了以化学结构为基础的IUPAC命名法,此法系统、严谨、直观,可有效改善命名领域曾经混乱的状态。但是,目前普及面有待提高,尤其在高分子材料的应用领域。以下介绍几种常见的命名方法。

1.1.2.1 习惯命名法

天然高分子化合物都有俗名,如淀粉、纤维素、天然橡胶、蛋白质等。多数

天然高分子的习惯名称与其最初或主要来源有关,如甲壳素、阿拉伯胶、瓜尔豆胶和海藻酸等;改性天然高分子的命名与其衍生化的官能团有关,一般是在天然产物名称前加上引入基团的名称作前缀,如羧甲基淀粉、羟丙纤维素和甲基纤维素等。

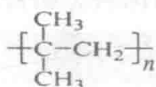
合成高分子化合物的命名来源于单体名称,这种命名在一定程度上反映了高分子的化学结构特征,比较简便,也最常用。

由一种单体合成的高分子可在单体名称前冠以“聚”字而命名,如聚乳酸、聚丙烯等,由两种单体通过缩聚反应合成的高分子可在两种单体形成的重复单元名称前冠以“聚”字,如对苯二甲酸和乙二醇的缩聚产物叫“聚对苯二甲酸乙二(醇)酯”,己二酸和己二胺的缩聚产物叫“聚己二酰己二胺”。由两种单体通过链式聚合反应合成的共聚物则习惯在两单体名称后加“共聚物”作后缀,如乙烯和乙酸乙烯酯的共聚产物叫“乙烯-乙酸乙烯酯共聚物”。还可以根据聚合物结构中特征基团按类别命名,如聚酯、聚酰胺、聚醚、环氧树脂、聚氨酯、聚有机硅氧烷,其具体品种有更详细的名称。

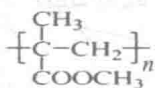
1.1.2.2 系统命名法

IUPAC 提倡在学术交流中尽量使用系统命名法。系统命名由以下几部分组成:

① 前缀“聚”字;② 取代基的位置和名称;③ 重复单元基本结构的名称。即聚+取代基位次+取代基名称+单体对应的重复结构单元名称,如:



聚-1, 1-二甲基乙烯



聚-1-甲基-1-1 甲氧甲酰基乙烯

某些由结构简单的单体合成的聚合物,不需要标出取代基位次,所以与习惯名称相同,如聚氯乙烯、聚苯乙烯既是习惯命名也是系统命名。值得注意的是,我国的系统命名法与 IUPAC 命名法之间稍有区别。

1.1.2.3 商品名称

常用聚合物一般都有商品名称,因为商品名都很简洁,使用方便,有的还能反映聚合物的结构特征,有的是根据应用领域来命名,有的则是根据外来语来命名。大多数纤维和橡胶采用商品名称。

如“涤纶”是聚对苯二甲酸乙二醇酯的商品名,另外,从聚己二酰己二胺的商品名“尼龙-66”中,很容易让人记忆其组成特点,同类产品还有尼龙-1010 等。

同一高聚物产品，不同国家或厂商可能有不同的商品名称，如我国把涤纶（英国叫法）叫作的确良，把尼龙（美、英叫法）叫作锦纶等。我国习惯以“纶”字作为合成纤维的后缀，例如维尼纶是聚乙烯醇缩甲醛、腈纶是聚丙烯腈、氯纶是聚氯乙烯、丙纶是聚丙烯、锦纶是尼龙-6等。

对专业人员来说，以英文缩写字母来表示聚合物更方便，例如用PVC表示聚氯乙烯，用PE表示聚乙烯，用PMMA表示聚甲基丙烯酸甲酯等。

1.1.3 高分子的分类

高分子的种类繁多，其分类有多种方法。

1.1.3.1 按来源分类

高分子按其来源可分为三类：①天然高分子化合物，如淀粉、蛋白质、纤维素等；②半合成高分子化合物，是天然高分子化合物的分子结构经化学改造后的产物，如由纤维素和硝酸反应得到的硝化纤维素，由纤维素和乙酸反应得到的乙酸纤维素等；③合成高分子化合物，如乙烯聚合得到的聚乙烯，由苯乙烯聚合得到的聚苯乙烯等。

1.1.3.2 按性能和用途分类

高分子化合物主要用作材料，根据其性能和用途，将高分子化合物分成塑料、纤维和橡胶三大类。此外还有与日常生活关系非常密切的涂料、黏合剂、离子交换树脂等。

1. 塑料

以合成或天然高聚物为基本成分，配以一定的助剂（如填充剂、增塑剂、稳定剂、着色剂等），经加工塑化成型，并在常温下保持其形状不变的材料称为塑料。

2. 纤维

具有一定强度的线状或丝状高分子材料称为纤维。其直径一般很小，仅为长度的千分之一或更低，受力后形变较小（一般为百分之几到百分之二十），在较宽的温度范围内（ $-50 \sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）其机械强度变化不大。纤维的相对分子质量较小，一般为几万，有很高的结晶能力。

3. 橡胶

橡胶是具有可逆形变的高弹性聚合物材料。在室温下富有弹性，在很小的外力作用下能产生较大形变，外力消失后能恢复原状。一般橡胶材料还具有较高的强度，较好的气密性、防水性、电绝缘性及其他优良性能。

塑料、纤维和橡胶三大类材料之间并没有严格的界限。有的高分子既可作纤维，也可作塑料，如聚氯乙烯既是典型的塑料，又可制成纤维（氯纶）；若将聚氯乙烯配入适量增塑剂，还可制成类似橡胶的软制品。橡胶在较低温度下也可作为塑料使用。

1.1.3.3 根据高分子主链结构分类

根据主链结构高分子可分为有机高分子、元素有机高分子、无机高分子三类。

1. 有机高分子

该类大分子的主链结构一般由碳原子或由碳、氧、氮、硫、磷等在有机化合物中常见的原子组成。主链只由碳原子构成的高分子称为均链高分子，如大部分的烯烃类和二烯烃类高分子。主链中含有碳原子及氧、氮、硫、磷等原子的高分子称为杂链高分子，如聚醚、聚酯、聚酰胺等。有一些高分子主链中虽然不含碳原子以外的元素，但若有芳环结构，亦归属杂链高分子，如酚醛树脂。

2. 元素有机高分子

元素有机高分子是指大分子主链结构中不含碳原子，主要由硅、硼、铝、钛等原子和氧原子构成，但侧基却由有机基团，如甲基、乙基、芳基等构成，如聚二甲基硅氧烷，即有机硅橡胶。

3. 无机高分子

无机高分子是指主链和侧链结构中均无碳原子。其中主链由同一种元素的原子构成的称为均链无机高分子物质，如链状硫；主链由不同种元素的原子构成，称为杂链无机高分子物质，如聚氯化磷腈、聚氯化硅氧烷等。

1.1.4 高分子的结构

高分子的结构可分为高分子链结构与高分子聚集态结构两部分。链结构是指单个高分子的结构和形态，又分为近程结构和远程结构。近程结构包括单元的化学组成、构造与构型，构造是指链中原子或基团的种类和排列顺序，构型是指链中原子或基团在空间的排列方式，近程结构又称一级结构。远程结构包括分子的大小与形态，是整个分子链的结构，又称二级结构。聚集态结构即凝聚态结构，是指高分子材料整体的内部结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。凝聚态结构中的前四者描述高分子聚集体中的分子之间是如何堆砌的，又称三级结构，而织态结构则属于更高级的结构。

1.1.4.1 高分子链的近程结构——一级结构

高分子链的化学组成决定了材料的化学特性并影响材料的聚集结构，是高分

子的基本微观层次,与结构单元直接相关,所以高分子近程结构又称一级结构。

1. 结构单元的链接结构

链接结构指的是在分子链中结构单元之间的连接方式。在缩聚和开环聚合中,结构单元的链接方式一般都是明确的,但在加聚过程中,结构不对称的单体其链接方式可以不同,可以形成头—头(或尾—尾)链接和头—尾链接,这里把有取代基的碳端称作“头”,把亚甲基端称作“尾”。

链接方式不同对高分子材料性能可产生明显影响。如用作维尼纶的聚乙烯醇,只有头—尾链接时其链上的羟基才可与甲醛缩合,生成聚乙烯醇缩甲醛;当为头—头链接时,羟基不易缩醛化,使其链上保留过多的羟基,这是造成尼龙纤维缩水性强、强度差的主要原因。

2. 结构单元的序列结构

相对于均聚物而言,共聚物的结构要复杂得多。不同种类的结构单元可以存在多种排列方式,也就是存在多种序列。

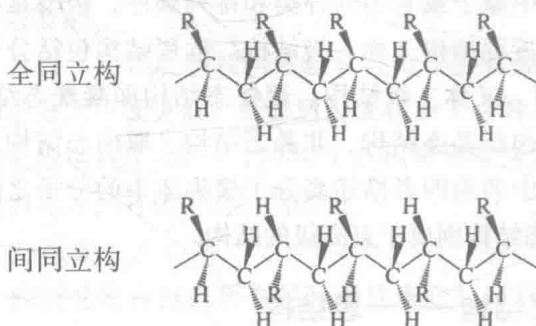
共聚物的序列结构可以用核磁共振、紫外、红外、X-射线、差热分析等方法加以测定分析。

3. 结构单元的立体构型

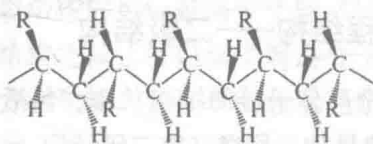
构型是指分子中原子或基团在空间的排列方式,可分为旋光异构和顺反异构两种。

(1) 旋光异构。

旋光异构一般是指由于手性碳上所连的原子或基团在空间的排列方式不同而产生的异构现象。手性碳是指连有4个不同原子或基团的碳原子,通常用“*”对手性碳加以标记。当高分子的结构单元中含有1个手性碳原子时,每个链节有两种空间排列,高分子链就有两种旋光异构的结构单元。随着高分子链中旋光异构单元的排列方式不同,将会出现三种构型,例如结构单元为 $-\text{CH}_2-\text{*CHR}-$ 的高分子:



无规立构



假如高分子链全部由一种旋光异构单元链接组成,这种构型称为全同立构;高分子链若由两种旋光异构单元交替地链接而成,则称为间同立构;高分子链若是由两种旋光异构单元无规地链接而成,则称为无规立构。全同立构和间同立构统称为有规立构。

高分子的立体构型会对材料的性能产生极大的影响。例如,全同立构或间同立构的聚丙烯,结构规整性高则易于结晶,可以纺丝制成纤维,而无规聚丙烯(室温为液态)却是一种橡胶状的弹性体。

对于小分子而言,旋光异构体的旋光性不同,但对于高分子,旋光性是不存在的,这是由于在整个高分子链中内消旋和外消旋相互抵消的结果。

(2) 顺反异构。

对于双烯类单体的1,4-聚合产物,由于聚合物分子内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同,产生顺式和反式两种构型,这种现象称为顺反异构或几何异构。

顺反异构对聚合物的性能也有很大影响。如顺式的聚-1,3-丁二烯,分子链之间的距离较大,在室温下是一种弹性很好的橡胶;反式的聚-1,3-丁二烯分子链的结构比较规整,容易结晶,在室温下是一种弹性很低的塑料。

(3) 高分子链的几何形状。

高分子化合物的分子形状可分为三种:线型、支链型和体型。支化高分子又分为无规、梳型和星型支化之分,如图1-1所示。



图 1-1 高分子链的支化与交联结构示意图

高分子链之间通过化学键链接形成三维空间网状结构称为化学交联结构。交联与支化有着本质的区别,支化的高分子能够溶解,而交联的高分子不溶解也不熔融,只有当交联度不太大时才能在溶剂中溶胀。

1.1.4. 2 高分子链的远程结构——二级结构

高分子链远程结构研究的是整个高分子链的结构状态,包括链的长短和旋转,是在一级结构基础上产生的分子构象异构,所以又称二级结构。

1. 高分子的相对分子质量

高分子除 $\overline{M}_r$ 比小分子的 M_r 大几个数量级外,其链长还可达 $10^2 \sim 10^3$ nm。 $\overline{M}_r$ 的巨大差异导致高分子化合物性质的巨大变化,是量变到质变的飞跃。

除了有限的几种蛋白质大分子以外,无论是天然的还是合成的高分子材料,其 M_r 都是不均一的,此特点称作高分子材料 M_r 的多分散性。即使是均聚物,也是同系物的混合物。高分子的 $\overline{M}_r$ 只有统计意义,用实验方法测定的 $\overline{M}_r$ 只是统计平均值。另外,高分子的 $\overline{M}_r$ 还会因测定方法的不同而不同,因此,若要确切地描述高分子的,除应给出的统计平均值外,还应给出 M_r 的分布。

高分子 $\overline{M}_r$ 的测定方法很多,除利用高分子的化学性质(端基分析法)外,大多数都是利用高分子稀溶液的各种性质来测定的,如热力学性质(蒸气压法、渗透压法)、动力学性质(超速离心沉降法、黏度法)、光学性质(光散射法),此外还有凝胶渗透色谱法等。各种方法测量的 $\overline{M}_r$ 范围和统计平均意义都不一样。

其中黏度法因设备简单、操作简便、耗时少但却具有较高的精度,是一种使用最广泛、最常用的高分子 $\overline{M}_r$ 测定方法。此外,通过黏度测定,还可研究高分子在溶液中的形态、柔性以及支化度等。

2. 高分子链的柔性

高分子的主链虽然很长,但通常并不是伸直的,它可以蜷曲起来,产生各种构象。高分子链通过热运动自发改变自身构象的性质称为柔性。能够在各个层次上任意自由运动,获得最多构象数的高分子链称为完全柔性链;只有一种伸直状态的构象,不能改变成其他构象形式的高分子链则称为完全刚性链。实际上,绝大多数高分子链介于这两种极端状态之间。高分子链的柔性是决定高分子材料许多性质不同于小分子物质的主要原因。

1.1.4. 3 高分子的聚集态结构——三级结构

高分子的凝聚态结构指高分子链之间的排列和堆砌结构,也称为超分子结构。高分子的链结构决定高分子的运动方式和堆砌方式,而高分子的凝聚态结构决定高分子材料的性能。从这种意义上来说,链结构只是间接地影响了高分子材料的性能,而凝聚态结构直接影响高分子材料的性能。因此高分子凝聚态结构的研究具有重要的理论和实际意义。

高分子凝聚态结构的形成是高分子链之间相互作用的结果,因此在讨论高分子的各种凝聚态结构之前,首先要了解高分子间的相互作用力。高分子之间的作用力包括范德华力和氢键,范德华力包括色散力、诱导力和静电力,是永久存在于一切分子之间的一种吸引力。实验证明,对大多数分子来说色散力是主要的,尤其是非极性或极性小的高分子。色散力的大小与 $\overline{M}_v$ 有关,由于高聚物的很大,分子链很长,分子间的相互作用力很大,超过了组成它的化学键键能,因此高分子只有凝聚态而没有气态。在高聚物中,分子间作用力起着更加特殊的重要作用,分子间作用力是解释高分子的聚集状态、堆砌方式以及各种物理性质的重要依据。

1. 高分子的非晶态结构

非晶态结构是一种重要的凝聚态结构,其分子链不具备三维有序结构,可以是玻璃态、高弹态、黏流态(或熔融态)及结晶高分子中非晶区的结构。非晶态结构是高聚物中普遍存在的结构。

对于高聚物的非晶态结构,目前主要存在着两种有争议的观点。一种观点认为高分子的非晶态结构是完全无序的,如Flory于1949年提出的无规线团模型;另一种观点则认为高分子的非晶态结构有可能存在着局部的有序性,并提出了若干局部有序模型。

2. 高分子的晶态结构

大量实验证明,只要高分子链本身具有必要的规整结构,并给予适宜的条件,高分子链就可以凝聚在一起形成晶体。高分子的结晶能力与高分子链的规整度有着密切的关系,链的规整度越高,结晶能力越强。高分子链可以从熔体中结晶,从玻璃体中结晶,也可以从溶液中结晶。与一般小分子晶体相比,高聚物的晶体具有不完善、无完全确定的熔点及结晶速度较快等特点。X-射线衍射和色谱证实,一般所谓结晶高聚物都是部分结晶或半结晶的多晶体。

3. 高分子的取向态结构

取向是指大分子在外力作用下择优排列的过程,包括高分子链、链段以及结晶高聚物的晶片、晶带沿外力作用方向择优排列。取向态与结晶态虽然都是有序结构,但有序程度是不同的,结晶态是三维有序,而取向态是一维或二维有序。

4. 高分子的液晶态结构

液晶态是指一种介于液态和晶态之间的中间状态,它既具有液态物质的流动性,又保持着晶态物质分子的有序排列,是一种兼有晶体和液体部分性质的过渡状态,处于这种状态下的物质称为液晶,液晶在物理性质上呈现各向异性。

一般而言,形成液晶的分子应满足以下三个基本的条件:①分子具有刚性结构,呈棒状或近似棒状的构象,这样的结构部分称为液晶基元或介原;②分子之