



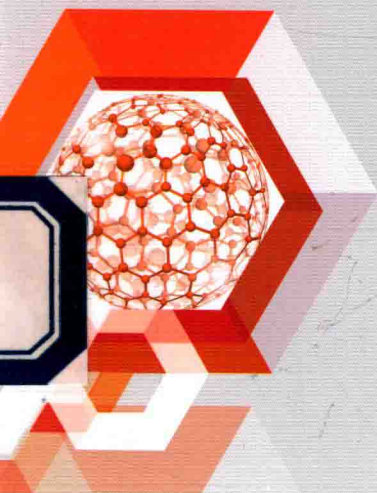
普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子物理

GAOFENZI WULI

2 第二版
EDITION

高炜斌 侯文顺 杨宗伟 主编
游 泳 主审



化学工业出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

高分子物理

GAOFENZI WULI

2 第二版
EDITION

高炜斌

侯文顺

杨宗伟

主编

游泳

主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本教材以高分子结构为基础,从高分子结构运动变化规律的角度介绍高分子物理的基本概念和基本理论,揭示“聚合物结构-分子运动-性能”之间的联系,使高分子物理的原理更容易理解、掌握。全书共分 11 章,分别介绍了聚合物分子量和分子量分布、聚合物链结构、聚合物聚集态结构、高聚物溶液、高聚物的力学性能等内容。

本教材的内容深入浅出,实用易懂,可用作高职高专高分子类专业教材,也可供从事高分子加工工艺设计、加工生产管理的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理/高伟斌,侯文顺,杨宗伟主编.—2 版.

—北京:化学工业出版社,2017.10

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-30533-6

I. ①高… II. ①高…②侯…③杨… III. ①高聚物
物理学-高等学校-教材 IV. ①O631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 211777 号

责任编辑:于 卉

文字编辑:李 玥

责任校对:宋 夏

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:北京国马印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 $\frac{3}{4}$ 字数 262 千字 2017 年 10 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

高分子材料的制备、性能表征和测试、材料的加工和应用等，各行各业都会不同程度地涉及，尤其是从事塑料、橡胶、人造纤维、涂料和黏合剂等相关领域的人员，必须具备一定的分子物理知识。

本教材第二版在内容安排上，继续考虑了高职高专层次教学的特点，比较系统地介绍了高分子物理的基本理论及研究方法。在对第一版各章节内容进行了大量修改、调整的基础上，增加了最新的研究成果，突出“实际、实用、实践”的原则。

本教材共分 11 章，包括绪论、聚合物的分子量和分子量分布、高分子链的结构、高聚物的聚集态结构、高聚物溶液、高聚物的物理状态与特征温度、高聚物的力学性能、聚合物的高弹性与黏弹性、聚合物的流变性、聚合物的其他性质以及聚合物的分析与研究方法简介。本书第一章、第八章、第九章、第十章、第十一章、阅读材料由高伟斌编写；第二章由郭立强编写；第三章由陈健、付建伟编写；第四章由徐应林编写；第五章由熊煦编写；第六章、第七章由黄勇、杨宗伟编写。全书由高伟斌、侯文顺统稿，游泳主审。

本教材在编写过程中，化学工业出版社以及有关兄弟院校给予了大力支持，保证了编写工作的顺利完成，在此谨致以衷心的感谢。

由于编者水平所限，书中难免有不妥之处，希望使用本书的读者批评和指正。

编 者
2017 年 5 月

第一版前言

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材，是按教育部对高职高专人才培养工作的指导思想，在充分汲取了近几年高职高专相关学院的专业老师教学意见的基础上编写的。

本书在内容处理上考虑了高职高专教学的特点，突出“实际、实用、实践”的三实原则，在保证基本内容外，注意引用相关数据，注意补充相关新知识、新技术、新理论。兼顾了高分子材料合成与加工两个专业的教学情况，尤其考虑学生后续专业课程的应用而引用了一定数量的数据、图表等。

本书在各章前有明确的学习目标，各章后附有习题和阅读材料。并在相应位置上对主要概念给出对应的英语词汇，便于学生掌握理解。另外，全书配套有电子书稿和课件，以供选用的教师使用。需要的老师请与作者联系，电子邮箱：wshou@email.czie.net。

各高职院校在使用本书时，可根据学时的安排和本地情况对相关内容进行处理。

参加本书编写的人员与分工是：第一、四、五、七、十一章及附录由侯文顺编写，第六、八章由杨宗伟编写，第二、三章由陈健编写，第九、十章由付建伟编写，所有的阅读材料由徐亮成编写，全书由侯文顺、杨宗伟统稿。

本书在编写过程中得到了全国高分子材料高职教学指导委员会全体同志的大力支持。在此对这些同志及其他提供帮助的同志表示感谢。

由于编者的水平有限，难免存在不妥之处，敬请应用此书老师和学生们斧正。

编 者
2007年6月

目 录

第一章 绪论	1
一、高分子科学发展简史	1
二、高分子的基本概念	2
三、高分子物理的研究范畴	2
第二章 聚合物的分子量和分子量分布	3
第一节 高聚物的分子量及其测定方法	3
一、高聚物分子量的统计意义	4
二、高聚物分子量的测定方法	5
第二节 高聚物的分子量分布	10
一、基于溶解度的分级	11
二、凝胶渗透色谱法	11
习题	14
第三章 高分子链的结构	15
第一节 高分子链的化学结构及构型	15
一、组成和构造	15
二、高分子链的构型	16
第二节 聚合物的构象	20
一、高分子链的内旋转构象	20
二、高分子链的柔顺性	21
三、高分子链的构象统计	22
四、柔顺性的表示方法	23
习题	24
第四章 高聚物的聚集态结构	25
第一节 分子间作用力与聚集态	25
一、分子间作用力	25
二、内聚能密度	27
三、聚集态和相态	27
第二节 高聚物的结晶态	28
一、晶体的基本概念	28
二、高聚物的结晶能力与结构的关系	29
三、高聚物的结晶形态	30
四、高聚物的结晶过程	34
五、结晶高聚物的熔融	37
六、结晶度及结晶对高聚物性能的影响	38
第三节 高聚物的非晶态	39
一、非晶高聚物的结构模型	39

二、线型非晶高聚物的力学状态	40
第四节 高聚物的取向态	42
一、取向的基本概念	42
二、取向的类型	43
三、取向的影响因素	43
四、取向对高聚物性能的影响	44
五、取向的常见应用实例	45
第五节 高聚物的液晶态	46
一、液晶态和液晶	46
二、液晶的类型与性能	47
第六节 高聚物的织态结构	48
一、高分子混合物	48
二、高分子合金的类型与制备方法	48
三、非均相高聚物的聚集态结构	49
习题	51
第五章 高聚物溶液	52
第一节 高聚物的溶解	52
一、高聚物溶解的特点	52
二、高聚物溶解过程	53
第二节 溶剂的选择	53
一、“极性相似”原则	54
二、“溶度参数相近”原则	54
三、“溶剂化”原则	57
第三节 高聚物稀溶液的黏度	58
一、高聚物稀溶液黏度的表示方法	58
二、影响高聚物稀溶液黏度的因素	59
第四节 聚电解质溶液	60
一、概念	60
二、聚电解质的性质	60
三、聚电解质的应用	61
第五节 高聚物浓溶液	62
一、高聚物的增塑	62
二、高聚物的溶液纺丝	62
三、凝胶和冻胶	63
习题	63
第六章 高聚物的物理状态与特征温度	65
第一节 高聚物的物理状态	65
一、线型非晶态高聚物的物理状态	65
二、结晶态高聚物的物理状态	66
第二节 各种特征温度与测定	67
一、玻璃化转变温度	67
二、熔点	72
三、黏流温度	73

四、软化温度	74
五、热分解温度	74
六、脆化温度	74
习题	74
第七章 高聚物的力学性能	76
第一节 材料的力学概念	76
一、外力	76
二、内力	76
三、形变	76
四、应力、应变及强度	76
五、泊松比	77
六、应力及应变的形式	77
七、模量和柔量	77
八、拉伸强度	77
九、弯曲强度	77
十、冲击强度	78
十一、硬度、回弹性、韧性及疲劳	78
第二节 聚合物的屈服、断裂现象	78
一、应力-应变曲线	79
二、细颈	83
三、屈服	84
四、剪切带的结构形态	85
五、银纹	86
第三节 高聚物的断裂与强度	88
一、聚合物的断裂	88
二、高聚物的强度	90
三、高聚物的增韧	92
第四节 复合材料的力学性质	93
一、高聚物的增塑作用	93
二、高聚物材料的增强及填充	95
三、高聚物材料的共混改性	96
习题	97
第八章 聚合物的高弹性与黏弹性	98
第一节 聚合物的力学松弛现象	98
一、蠕变	98
二、应力松弛	100
三、滞后	100
四、力学损耗	101
第二节 时温等效原理和 Boltzmann 叠加原理	102
一、时温等效原理	102
二、Boltzmann 叠加原理	104
第三节 聚合物黏弹性的力学模型	105
一、Maxwell 模型	106

二、Voigt (或 Kelvin) 模型	106
三、多元件模型	107
四、广义的 Maxwell 和 Kelvin 模型	108
习题	109
第九章 聚合物的流变性	110
第一节 牛顿流体和非牛顿流体	110
一、牛顿流体	110
二、非牛顿流体	112
三、聚合物熔体切黏度的影响因素	113
第二节 聚合物熔体流动中的弹性效应	116
一、可回复的切形变	116
二、法向应力效应	117
三、不稳定流动	118
四、动态黏度	119
第三节 高分子材料典型加工成型过程的流变分析	120
一、混炼工艺与压延工艺	120
二、挤出成型过程	123
三、纤维纺丝成型过程	126
习题	128
第十章 聚合物的其他性质	129
第一节 高聚物的电性能	129
一、高聚物的极化及介电常数	129
二、高聚物的导电性	133
三、高聚物的介电击穿	134
四、高聚物的静电现象	135
第二节 聚合物的光学性质	137
一、光的折射和非线性光学性质	137
二、光的反射	138
三、光的吸收	139
第三节 聚合物的扩散与渗透性能	139
一、聚合物的渗透性	139
二、聚合物的透气性	140
三、透气性和透湿性试验	141
第四节 高聚物的表面和界面性质	141
一、聚合物表面与界面	141
二、聚合物表面与界面热力学	142
三、聚合物表面与界面动力学	144
四、聚合物表面改性技术简介	145
第五节 高聚物的热物理性能	146
一、导热性	146
二、热膨胀	147
三、热稳定性	147
习题	149

第十一章 聚合物的分析与研究方法简介 150

第一节 质谱法 150

一、质谱法的基本原理 150

二、质谱公式 150

三、质谱仪 151

第二节 核磁共振法 152

一、核磁共振波谱的基本知识 152

二、核磁共振波谱仪 153

三、NMR 在高聚物研究中的应用 153

第三节 广角 X 射线衍射和 X 射线小角散射法 155

一、X 射线衍射的基本原理 155

二、广角 X 射线衍射在分子材料研究中的应用 156

三、X 射线小角散射法及其应用 158

习题 159

参考文献 160

绪论

一、高分子科学发展简史

高分子科学是研究高分子的形成、化学结构与链结构、聚集态结构、性能与功能、加工及应用的科学。高分子科学是一门新兴的综合性学科，它和高分子工业发展密切相关，在国民经济中形成了基础研究、应用研究、技术开发、产品生产密切结合的四个环节。基础研究的任务是研究新物质、发现新现象、探求新规律、创立新原理和新方法以及收集基本数据，从而为高分子工业提供开发新材料的新化合物以及生产新材料的新技术、新方法，因而是高分子产业技术发展的基础和先导。

高分子材料是现代工业和高新技术产业的重要基石，已经成为国民经济的基础产业和国家安全不可或缺的重要保证。高分子科学与材料科学、信息科学、生命科学和环境科学等前瞻领域的交叉与结合，对推动社会进步、改善人们生活质量发挥着重要作用。高分子科学的发展直接影响到与国民经济和社会发展密切相关的农业、能源、信息、环境、人口与健康等领域的发展与进步。

高分子科学最初的研究工作是关于羊毛、蚕丝、纤维素、淀粉和橡胶等天然高分子的化学组成、结构和形态。1909年，美国化学家利奥·亨德雷克·培克兰德 (Leo Hendrik Baekeland) 发明酚醛树脂，是第一次商业性生产合成热固性高分子材料；1928年，美国化学家华莱士·休姆·凯罗瑟斯 (Wallace Hume Carothers) 从基础研究中天才地发明尼龙，是第一次真正地合成了合成纤维。1925年，聚酯酸乙烯酯工业化生产；1928年，聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚乙烯醇 (PVA) 问世；1931年，聚氯乙烯 (PVC)、氯丁橡胶问世；1934年，聚苯乙烯问世。

1932年德国化学家施陶丁格 (H. Staudinger) 发表了划时代意义的著作《高分子有机化合物》，系统地论述了高分子化合物的组成结构，并提出了四个重要结论：①聚合物不是缔合胶体，而是具有普通价键的长链分子；②这种链的链端没有自由价，而是为特殊官能团所终止；③通过测定端基浓度可以估算聚合物的平均链长；④长链分子可以结晶。

20世纪40~50年代，高分子材料研究工作主攻高分子材料的合成化学；20世纪50~60年代，高分子材料物理学致力于研究结晶化、流变学、热分析、原子组态统计学；20世纪60~70年代，揭开了高分子材料的工程应用年代。在随后的几十年里，高分子科学不断发展和完善，新型聚合物不断涌现，合成方法和技术也在不断创新，新反应的发现、新材料的制备和新应用领域的拓展使高分子材料对经济发展产生重大影响，在21世纪成为重要技术支柱之一。由于理论的不完善和技术手段的更新，高分子科学已经开始与其他学科相互渗透、相互结合，呈现多向发展的趋势。

二、高分子的基本概念

IUPAC 在 1994 年将大分子 (macromolecule) 和聚合物分子 (polymer molecule) 作为同义词, 推荐大分子的定义为: “高分子量的分子, 其结构主要是由低分子量的分子按实际上或概念上衍生的单元多重复组成的。” 实际上这两者不是同义词。

大分子 (macromolecule) 是由大量原子组成的, 具有高分子量或分子重量。可溶性的合成大分子的分子量从几百至几百万或上千万, 而某些生物大分子的分子量甚至达到几亿, 大分子对结构没有什么特指。

聚合物分子 (polymer molecule) 也叫高聚物分子, 通常简称为高分子, 它包含多重复之意。高分子是很长的链状分子, 是由相当大数目 (约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级) 的单体单元经键合而成的, 其中每一个单体单元相当于一个小分子。高分子结构具有复杂性和多样性, 高分子链间有很强作用力 (范德瓦尔斯力、氢键力、静电力等等), 而且, 一般高分子主链都有一定的内旋转自由度。

因此, 一个聚合物分子总是一个大分子, 但是一个大分子不一定是聚合物分子。

三、高分子物理的研究范畴

高分子物理是联系高分子合成化学和成型加工的重要桥梁, 是高分子科学的理论基础, 它指导着高分子化合物的分子设计和高聚物作为材料的合理使用, 它揭示了高分子材料结构与性能之间的内在联系和基本规律, 为高分子材料的合成、加工成型、性能测试、材料选择和改性提供理论依据。

高分子物理研究涉及高分子及其聚集态的结构、性能、表征以及结构与性能、结构与外场力的影响之间的相互关系。其中晶态和非晶态的结构研究是高分子物理的核心问题, 也是如何提高高分子材料的使用水平、提高工业高分子产品性能的关键问题之一, 而高聚物加工过程中物理问题的研究是提高高分子材料使用水平的科学基础。

高分子物理的研究和高分子的结构和性能表征研究是紧密相关的, 没有结构和性能表征就谈不上物理研究, 而物理研究的深入与进展往往又推动着表征技术的发展与进步。随着新材料的不断出现, 性能研究也从早期的常规力学性能和介电性能扩展到导电性、压电性、光电性等各种电活性, 以及透过性能和记忆性能等方面。

今后一段时期, 高分子物理研究发展方向是: 一般环境及极端环境下高分子凝聚态的研究; 高分子及其聚集态结构与宏观物理性质关系的研究; 高分子溶液和流体的流变行为及其与分子结构间的关系研究; 流体热力学、流变学及分子链力学研究; 温度、力、电等外场作用下高分子聚集态的动态变化及与宏观物理性能关系的研究; 高分子的理论研究和结构与性能的计算机模拟; 关于高分子表征的新理论、新方法、新技术研究等等。

第二章

聚合物的分子量和分子量分布

分子量、分子量分布是高分子材料最基本的结构参数之一，高分子材料的使用性能与加工性能与分子量、分子量分布密切相关。比如，分子量为 1.2×10^4 以下的聚乙烯只用作涂料、热熔胶，分子量为 $1.8 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 的可用作一般塑料，分子量为 $7 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ 的可以抽丝，而分子量在 70 万以上乃至数百万的所谓超高分子量聚乙烯则可用作工程塑料。因此聚合物的分子量及分子量分布必须控制在一定范围内才能满足生产和使用需要。

第一节 高聚物的分子量及其测定方法

高聚物主要是作为结构材料使用，因此必须具有优良的力学性能。低分子量的化合物一般是气体、液体或脆性固体，只有分子量很高的高聚物才具有高的力学强度，能作为结构材料使用。高聚物的力学强度和分子量的关系可由图 2-1 来说明。

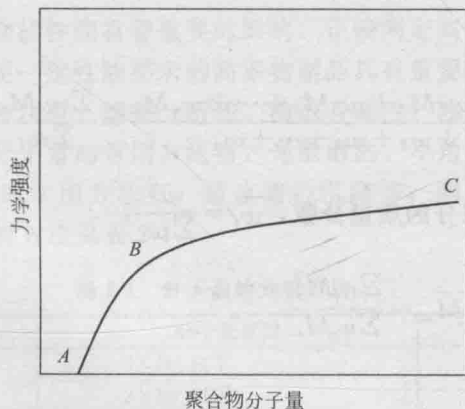


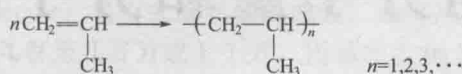
图 2-1 高聚物力学强度与分子量之间的关系

图 2-1 中 A 点表示聚合物开始具有力学强度时的最低分子量，B 点代表临界点，在 AB 段随分子量增大，力学强度有明显提高，当分子量到达 B 点所对应的分子量后，力学强度上升得较为缓慢，C 点为强度的饱和点。由于不同高聚物的化学结构不同，主链化学键的强度以及分子间的相互作用力不同，故不同高聚物所示的 A、B、C 三点所对应的分子量并不相同，常见高聚物的分子量介于 $2 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$ 。

因此，高聚物的分子量及其分布不仅是高聚物合成时要控制的重要工艺指标，也是高聚物材料成型加工时的最基本参数。

一、高聚物分子量的统计意义

由于合成反应过程各种因素使得生成高聚物的每一个大分子的聚合度 n 相互间不是相等的, 因此高聚物是由大小各异的高分子同系物所组成, 不能用某一个高分子的分子量来进行表述, 例如丙烯经聚合反应生成聚丙烯:



实际测定的高聚物分子量是不同分子量的高分子混合物的统计平均值, 算出的聚合度也是统计平均的聚合度。不同分子量的高分子所占的相对比例, 就是该高聚物分子量的分布情况。高聚物的这种分子量不均一的特性称为多分散性。因此, 高聚物的分子量只有统计的意义, 用实验方法测定的分子量只是具有统计意义的平均值。为了表明高聚物分子量的测定值符合哪种统计性质, 常用以下几种平均分子量, 分别可由相应的几种方法测定得到。

为了明确地解释高聚物分子量的统计意义, 设高聚物试样中各组分的分子量为 M_1 、 M_2 、 M_3 、 $\dots$ 、 M_n ; 各组分的物质的量为 n_1 、 n_2 、 n_3 、 $\dots$ 、 n_n ; 各组分的质量为 w_1 、 w_2 、 w_3 、 $\dots$ 、 w_n ; 则定义如下各分子量表达式。

1. 数均分子量 $\overline{M}_n$

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots + n_n M_n}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum N_i M_i \quad (2-1)$$

式中 N_i ——分子量为 M_i 组分的摩尔分数, $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$;

M_i —— i 组分分子量。

2. 重均分子量 $\overline{M}_w$

$$\overline{M}_w = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 + \dots + w_n M_n}{w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \sum \overline{w}_i M_i \quad (2-2)$$

式中 $\overline{w}_i$ ——分子量为 M_i 组分的质量分数, $\overline{w}_i = \frac{w_i}{\sum w_i}$;

$$\text{因为 } w_i = n_i M_i, \text{ 所以: } \overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2-3)$$

3. Z 均分子量 $\overline{M}_z$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (2-4)$$

4. 黏均分子量 $\overline{M}_\eta$

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum n_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\sum \overline{w}_i M_i^\alpha \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2-5)$$

式中 α ——常数, 其值与高分子的大小、形态、溶剂和测定温度有关。若 $\alpha=1$, 则 $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$, 一般情况下, $0.5 < \alpha < 0.9$ 。相对而言, 黏均分子量较接近重均分子量。

现举一例来说明四种平均分子量，假设一个高聚物样品由 1mol 分子量为 10000，1mol 分子量为 30000 和 1mol 分子量为 100000 的三个单分散组分组成， $\alpha=0.8$ ，则高聚物的各种平均分子量分别为：

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{1 \times 10000 + 1 \times 30000 + 1 \times 100000}{1 + 1 + 1} = 46667$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{1 \times 10000^2 + 1 \times 30000^2 + 1 \times 100000^2}{1 \times 10000 + 1 \times 30000 + 1 \times 100000} = 78571$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{1 \times 10000^3 + 1 \times 30000^3 + 1 \times 100000^3}{1 \times 10000^2 + 1 \times 30000^2 + 1 \times 100000^2} = 93455$$

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum n_i M_i^\alpha} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left(\frac{1 \times 10000^{1.8} + 1 \times 30000^{1.8} + 1 \times 100000^{1.8}}{1 \times 10000 + 1 \times 30000 + 1 \times 100000} \right)^{\frac{1}{0.8}} = 76534$$

由此可见，对于分子量不均一（即多分散体系）的高聚物来说，则有 $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w < \overline{M}_z$ ，若分子量为均一（即单分散体系）的高聚物则四种平均分子量都相等，即 $\overline{M}_n = \overline{M}_\eta = \overline{M}_w = \overline{M}_z$ 。

高聚物试样的多分散性也可采用多分散系数 HI 来表征，即：

$$HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (\text{或} \quad \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w}) \tag{2-6}$$

当 $HI=1$ ，表明体系为单分散；当 $HI>1$ ，表明体系为多分散。

二、高聚物分子量的测定方法

高聚物的分子量对高聚物的性能有着重要的影响，正确测定高聚物的分子量对合成中控制高聚物的分子量并得到满足一定性能要求的高聚物制品具有重要的指导意义。

测定数均分子量的常用方法有：端基分析法、沸点升高法、冰点降低法、气相渗透压法和膜渗透压法等；测定重均分子量的常用方法有：光散射法、小角激光光散射法和超速离心沉降法等；测定 Z 均分子量的常用方法有：超速离心沉降等；测定黏均分子量的方法为：稀溶液黏度法。分子量的分析方法见表 2-1。

表 2-1 分子量的分析方法

测定方法	分子量范围	平均值
端基滴定	3×10^4 以下	数均
沸点升高	3×10^4 以下	数均
冰点下降	3×10^4 以下	数均
蒸气压渗透	3×10^4 以下	数均
膜渗透压	$3 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^6$	数均
光散射	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	重均
超速离心沉降速度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	各种
超速离心沉降平衡	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	重均、Z 均
黏度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	黏均
凝胶色谱	$1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^7$	各种
场流技术	$1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{12}$	各种

下面将分别介绍最常用的几种测定高聚物平均分子量的方法。

1. 端基分析法

对于线型高聚物, 如果已知每个高分子链末端带有同样数目的某种可用定量化学分析鉴定的基团, 那么确定一定质量的高聚物试样中被分析的末端基团的物质的量, 便可确定高分子链的物质的量, 从而可求得高聚物的平均分子量 $\bar{M}$ 。

$$\bar{M} = \frac{W}{n} = \frac{W}{n_g/x_g} \quad (2-7)$$

式中 W ——高聚物试样的质量;

n ——高聚物试样的物质的量;

n_g ——高聚物试样中被分析的末端基团物质的量;

x_g ——高聚物试样中每个高分子所含被分析的末端基团数。

用端基分析测得的高聚物试样的平均分子量为数均分子量, 测定分子量上限一般为 3×10^4 。

2. 沸点升高和冰点下降法

由于溶液中溶剂的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压, 所以溶液的沸点高于纯溶剂的沸点, 溶液的冰点低于纯溶剂的冰点。通过热力学推导, 可以得知, 溶液的沸点升高值 ΔT_b 和冰点降低值 ΔT_f 正比于溶液的浓度, 而与溶质的分子量成反比, 即:

$$\Delta T_b = K_b \frac{C}{M} \quad (2-8)$$

$$\Delta T_f = K_f \frac{C}{M} \quad (2-9)$$

式中 K_b, K_f ——沸点升高常数和冰点降低常数;

C ——溶液浓度。

对于小分子的稀溶液, 利用上式即可直接计算分子量, 但高分子稀溶液的热力学性质与理想溶液有很大偏差, 只有在无限稀释的情况下才符合理想溶液的规律。因此, 必须在各种浓度下测定沸点升高或冰点降低的 ΔT 值, 然后以 $\Delta T/C$ 对 C 作图, 并外推浓度为零, 从 $(\frac{\Delta T}{C})_{C \rightarrow 0}$ 的值计算高聚物的分子量。该法测得的高聚物平均分子量为数均分子量。

3. 气相渗透压法

气相渗透压法是一种通过间接测定溶液的蒸气压降低值而得到溶质分子量的方法, 其原理示意如图 2-2 所示。

设在一恒温密闭的容器内, 充有某种挥发性溶剂的饱和蒸气, 此时, 如置入一不挥发性溶质的溶液滴和一纯溶剂滴同时悬浮在饱和蒸气中, 由于溶液中溶剂的蒸气压较低, 就会有溶剂分子从饱和蒸气相凝聚到溶液滴上, 并放出凝聚热, 使溶液滴的温度升高。

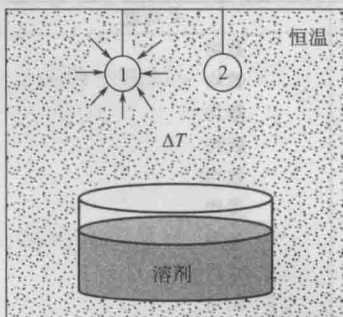


图 2-2 气相渗透压法原理示意

1—溶液滴; 2—溶剂滴

当纯溶剂的表面在一定的温度下, 溶剂分子挥发速率与凝集速率成动态平衡时, 温度不发生变化。此时若溶液滴与溶剂滴之间产生了温差, 当温差建立起来后, 通过传导、对流及辐射作用会向蒸气相及测温元件传热而损失一部分热量, 系统到达定态时, 测温元件所反映出的温差不再增高, 这时溶液滴和溶剂滴之间的温差

ΔT 和溶液中溶质的摩尔分数 x_2 成正比, 即:

$$\Delta T = A x_2 \quad (2-10)$$

式中 A ——常数;

x_2 ——溶液中溶质的摩尔分数。

对于稀溶液:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} = C \frac{M_1}{M_2} \quad (2-11)$$

式中 n_1, n_2 ——溶剂、溶质的物质的量;

M_1, M_2 ——溶剂、溶质的分子量;

m_1, m_2 ——溶剂、溶质的质量;

C ——溶液的质量浓度, $\frac{m_2}{m_1}$ 。

可得:

$$\Delta T = A \frac{M_1}{M_2} C \quad (2-12)$$

通常, 为了校正高分子和溶剂之间的相互作用, 也需要在不同的浓度下进行测定, 并外推至浓度为零, 用此值计算高聚物的数均分子量, 其中, $A' = A M_1$ 。

$$\left(\frac{\Delta T}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{A'}{M} \quad (2-13)$$

4. 膜渗透压法

在高聚物分子量的测定方法中, 膜渗透压法是用来直接测定高分子聚合物数均分子量的最有效的方法。其测定原理可利用图 2-3 来说明。

当溶液和纯溶剂利用一层只有溶剂分子能通过而溶质分子不能通过的半透膜隔开时, 由于半透膜一边的纯溶剂化学位高于半透膜另一边的溶液中的溶剂化学位, 就会驱使纯溶剂池中的溶剂分子通过半透膜渗透进入溶液池。溶液池上毛细管的液面升高, 半透膜两边的液体静压力产生差异, 当达到平衡时, 这个压差就是渗透压, 使半透膜两边液体的偏摩尔自由能相等。

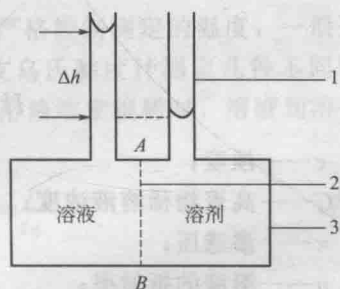


图 2-3 膜渗透压原理

1—毛细管; 2—半透膜; 3—渗透池

当高聚物溶液浓度很稀时, 渗透压与数均分子量有以下关系:

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right) \quad (2-14)$$

式中 π ——渗透压;

C ——高聚物溶液的浓度;

M ——高聚物的分子量;

R ——气体常数;

T ——热力学温度;