

纺织高等教育“九五”部级重点教材

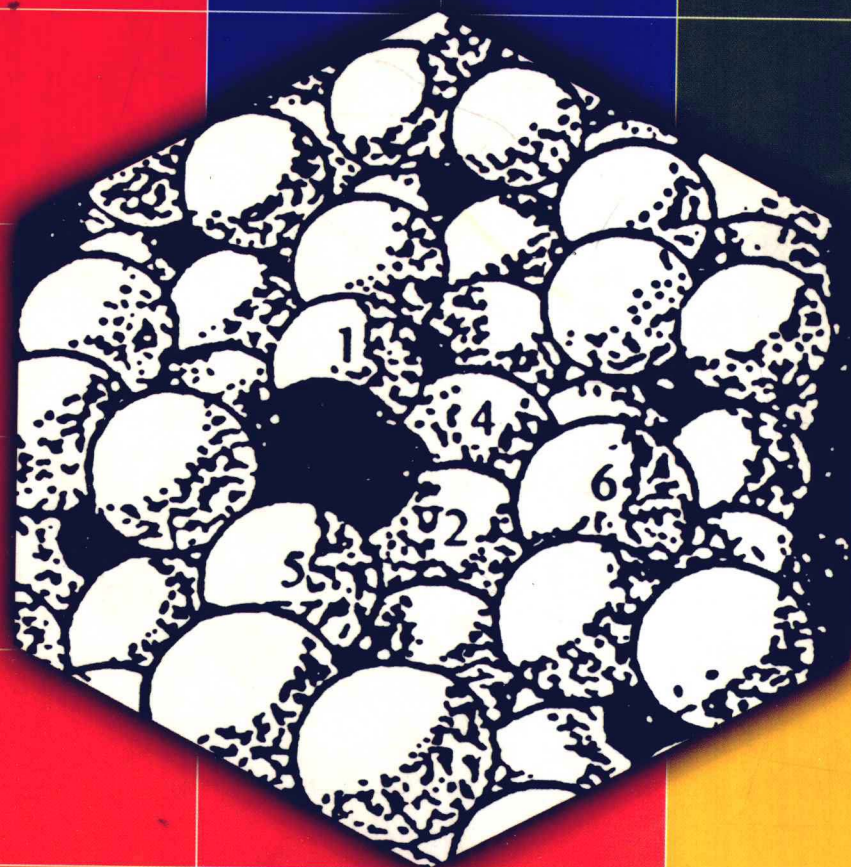
高等院校高分子材料与工程专业系列教材

高分子化学

(第二版)

余木火 主编

G A O F E N Z I H U A X U E



 中国纺织出版社

纺织高等教育“九五”部级重点教材

高等院校高分子材料与工程专业系列教材

高分子化学

(第二版)

余木火 主编
唐建国 孙元 编
苏茂尧 李青山

82.3
Y75



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书共分绪论、自由基聚合、离子聚合、共聚合、逐步聚合反应以及天然高分子和聚合物的化学反应等七章。系统阐述了聚合反应基本原理,对近二十多年来高分子合成方面的新进展也作了介绍,如基团转移聚合、阳离子活性聚合等。本书还较为系统地介绍了天然高分子材料的种类、结构、性能及其利用等内容。

本书可作为高等院校高分子材料与工程专业(本科)或其他相关专业教材,也可供从事高分子化学科研和生产的科学技术工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学/余木火主编;唐建国等编. -2版. 北京:
中国纺织出版社,1999.

高等院校高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 7-5064-1523-2/TQ·0010

I. 高… II. 余… III. 高分子化学-高等学校-教材 IV.
063

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 16364 号

责任编辑:蔡秀卿	责任编辑:李东宁	责任校对:楼旭红
责任设计:李 然	责任印制:刘 强	

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号

邮政编码:100027 电话:010-64168226

中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销

1995 年 5 月第一版第四次印刷 1999 年 7 月第二版第五次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:20

字数:486 千字 印数:18501—21500 定价:34.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

序 言

材料科学是当今世界的带头学科之一。高分子材料是材料领域的后起之秀,它的出现带来了材料领域的重大变革,从而形成金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多角共存的局面,并广泛应用于人类的衣食住行和各产业领域。人们已经认识到高分子材料越来越成为普遍应用且不可缺少的重要材料,它的广泛应用和不断创新是材料科学现代化的一个重要标志。

高分子材料的主要种类有纤维、塑料、橡胶、涂料和胶粘剂,它们各自形成庞大的工业体系,并在此基础上形成了具有鲜明特色的专业。在各专业领域,已出版了许多专著和教材,受到广大读者和各校师生的欢迎。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会的前身纺织工业部化学纤维专业教材编审委员会在 20 年前曾组织编写审定出版了一套适合纺织高等院校化学纤维专业使用的教材,包括《高分子化学》、《高分子物理学》、《合成纤维生产工艺学》和《化纤设备》等,对培养我国的化纤专业人才发挥了重要作用。但由于科学技术的飞速发展,特别是我国工科高等院校化学纤维专业已拓宽为高分子材料与工程专业,因此原有的教材急需更新和扩充内容。为此,1995 年 11 月第三届纺织高等院校化学纤维专业教育委员会第二次会议决定,在原有教材的基础上编写一套适合纺织高等院校高分子材料与工程专业特点的教材,包括《高分子化学(第二版)》、《高分子物理学(第二版)》、《高分子材料加工原理》、《高分子材料加工工艺

学》、《高分子材料生产加工设备》和《微型高分子化学实验技术》等六本教材。

经过三年多的努力,这套有一定特色的教材将从1999年起以新的面貌相继问世,期望对我国纺织高等院校高分子材料与工程专业教育继续作出贡献,促进我国高分子材料工业的发展,同时供其他院校的师生参阅。

借此机会,谨向认真编写本套教材并有良好合作精神的各位作者,以及在编写、出版过程中给予过支持和帮助的有关人士表示衷心感谢。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会

主任委员 顾利霞

1999年3月

前 言

高分子材料已广泛应用于国民经济及人民生活的各个领域,对尖端科学技术发展亦起到了重大作用。高分子化学是高分子材料科学体系中的一门重要的基础课程,它主要是研究高分子材料合成的基本原理及方法。近二十多年来,新的聚合方法不断涌现,新的聚合物品种不断诞生。如何将这些进展体现在教科书中?在本教材中,除深入浅出、系统地论述高分子合成的基本原理和主要方法外,还用一定篇幅介绍了近二十多年来高分子合成方面的进展,包括基团转移聚合、阳离子活性聚合等新内容。这在国内教科书属首次,在国外教科书中也不多见。

本书的另一特点是安排一定篇幅介绍天然高分子材料的性质、结构及改性利用等内容。高分子材料主要来自石油,随着石油储量的减少,寻找石油代用品成为世界科学界热点之一。天然高分子材料是取之不尽的高分子材料,改性及利用天然高分子材料有可能成为石油化工高分子材料的代用品。因此我们希望跨世纪的一代材料科技工作者,对天然高分子材料有一定的认识。

本书由浙江大学封麟先教授主审。

参加编写的有中国纺织大学余木火(第一章,第二章),青岛大学唐建国(第三章第三、四、六节,第五章),天津纺织工学院孙元(第三章第一、二、五节,第四章),华南理工大学苏茂尧(第六章),齐齐哈尔工学院李青山(第七章)。全书由余木火统一定稿。

在本书的编写过程中,得到了化纤专业委员会全体专家的大力支持,在全书的文字校对、文稿整理过程中,得到中国纺织大学材料工程系老师及研究生们的大力帮助。他们付出了大量的艰辛的劳动,在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限,不妥之处请读者指正。

编 者

1998年9月

E-mail: ymh@ctu.edu.cn

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 高分子化合物的基本概念	(3)
第二节 高分子的结构原理	(4)
一、聚合物的分子量及分子量分布	(4)
二、高分子的化学结构	(6)
三、分子的二级和三级结构	(7)
第三节 高分子的命名	(8)
一、根据来源或制法命名	(8)
二、根据聚合物的结构特征命名	(8)
三、根据商品命名	(8)
四、IUPAC 的系统命名法	(9)
第四节 高分子合成方法简介	(9)
一、按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化分类	(9)
二、按聚合反应机理和动力学分类	(10)
习题	(11)
第二章 自由基聚合	(13)
第一节 连锁聚合反应单体	(13)
一、烯类单体的聚合能力与单体结构的关系	(14)
二、烯类单体的聚合反应类型与单体结构的关系	(15)
三、自由基聚合热力学	(16)
第二节 自由基聚合机理	(19)
一、自由基的产生、活性及反应	(19)
二、自由基聚合的基元反应	(20)
三、自由基聚合反应特征	(24)
第三节 自由基链引发反应	(24)
一、引发剂热分解引发	(24)
二、氧化还原引发	(31)
三、电荷转移络合物引发	(32)
四、热引发	(34)
五、光引发	(34)

六、辐射引发	(36)
七、等离子体引发聚合	(37)
第四节 自由基聚合反应速率	(38)
一、概述	(38)
二、自由基聚合动力学	(39)
三、自动加速作用	(43)
四、阻聚和缓聚	(45)
五、聚合反应动力学的实验研究方法简介	(48)
第五节 自由基聚合的分子量及分子量分布	(51)
一、动力学链长和聚合度	(51)
二、链转移反应	(52)
三、分子量分布	(56)
第六节 影响自由基聚合的因素	(57)
一、温度的影响	(58)
二、压力的影响	(59)
第七节 自由基聚合反应实施方法及主要产品简介	(61)
一、本体聚合	(61)
二、溶液聚合	(63)
三、悬浮聚合	(65)
四、乳液聚合	(66)
习题	(74)
第三章 离子聚合	(77)
第一节 阴离子聚合	(78)
一、阴离子聚合的单体及引发剂	(78)
二、阴离子聚合的反应机理	(79)
三、阴离子活性聚合动力学	(85)
四、阴离子聚合的应用	(90)
第二节 阳离子聚合	(95)
一、阳离子聚合的单体及引发剂	(95)
二、阳离子聚合机理	(97)
三、阳离子聚合动力学	(106)
四、阳离子聚合的应用及产品举例	(108)
第三节 配位负离子聚合	(114)
一、聚合物的立构规整性	(114)
二、单体和引发剂	(117)
三、配位负离子聚合反应机理	(123)
四、配位负离子聚合动力学	(128)
五、配位负离子聚合举例	(129)

第四节 基团转移聚合	(133)
一、基团转移聚合的单体和引发剂	(134)
二、基团转移聚合的机理	(136)
三、基团转移聚合的应用	(139)
四、基团转移聚合的产品	(142)
第五节 开环聚合	(142)
一、开环聚合的反应特征	(142)
二、开环聚合的单体及反应能力	(143)
三、环醚的开环聚合	(148)
四、其它环状单体的聚合	(149)
第六节 链式聚合的比较	(152)
习题	(154)
第四章 共聚合反应	(157)
第一节 共聚物组成方程	(159)
一、共聚物组成微分方程	(159)
二、共聚物组成方程的偏离	(162)
三、多元共聚的共聚物组成方程	(164)
第二节 共聚物组成曲线	(166)
一、交替共聚	(166)
二、理想共聚	(167)
三、非理想共聚	(168)
第三节 共聚物组成的控制	(170)
一、共聚物组成随转化率的变化趋势	(170)
二、共聚物组成与转化率的函数关系	(171)
三、共聚物组成的分布及控制共聚物组成的方法	(174)
第四节 共聚反应竞聚率的测定方法	(176)
一、微分法	(177)
二、积分法	(178)
第五节 单体的结构与反应性	(179)
一、单体与活性增长链的反应活性	(179)
二、单体的取代基对反应性能的影响	(181)
三、 $Q-e$ 概念	(186)
第六节 共聚物序列结构及分布	(189)
第七节 离子型共聚	(193)
习题	(195)
第五章 逐步聚合反应	(197)
第一节 逐步聚合反应的单体及反应类型	(197)
一、单体	(197)

二、反应类型	(199)
第二节 线型缩聚反应机理	(201)
一、线型缩聚的逐步性	(201)
二、线型缩聚的平衡性	(201)
第三节 缩聚反应的副反应	(202)
一、成环反应	(202)
二、官能团消去反应	(202)
三、化学降解反应	(203)
四、链交换反应	(203)
五、热降解及交联反应	(203)
第四节 缩聚反应速度	(204)
一、官能团等活性假设	(204)
二、非平衡缩聚的速度	(204)
三、平衡缩聚的速度	(208)
第五节 线型缩聚物的聚合度及聚合度分布	(209)
一、聚合度的定义	(209)
二、聚合度	(209)
三、聚合度分布	(212)
第六节 体型缩聚	(213)
一、单体的官能度与体系的交联反应	(213)
二、凝胶点的预测	(214)
第七节 其它逐步聚合反应	(218)
一、逐步开环聚合	(218)
二、聚加成反应	(219)
第八节 逐步聚合反应的实施方法及主要产品举例	(221)
一、实施方法	(221)
二、线型聚合物	(223)
三、体型聚合物	(228)
第九节 逐步聚合与链式聚合的比较	(232)
习题	(234)
第六章 天然高分子	(238)
第一节 多糖类高分子	(238)
一、纤维素	(240)
二、淀粉	(245)
三、甲壳素和壳聚糖	(248)
四、海藻酸盐	(251)
第二节 橡胶与古塔波胶(杜仲胶)	(253)
一、橡胶的来源	(253)

二、天然胶乳的化学组成	(253)
三、橡胶的弹性和硫化	(255)
第三节 木质素、生漆	(256)
一、木质素	(256)
二、生漆	(259)
第四节 蛋白质	(262)
一、蛋白质的元素组成及其单体	(262)
二、蛋白质的分子结构	(263)
三、蛋白质的分类与功能	(267)
第七章 聚合物的化学反应	(272)
第一节 聚合物的反应特点及规律	(272)
一、聚合物反应的特点	(272)
二、影响聚合物化学反应的主要因素	(273)
第二节 聚合度不变的反应	(275)
一、聚合物主链反应	(275)
二、聚合物侧基反应	(277)
第三节 聚合度增大的反应	(278)
一、交联反应	(278)
二、接枝共聚反应	(280)
三、嵌段共聚反应	(283)
第四节 聚合物的降解与环保	(287)
一、热降解	(287)
二、机械降解	(290)
三、氧化降解	(290)
四、化学降解和生化降解	(292)
五、光降解和光氧化	(293)
六、聚合物的老化与防护	(296)
第五节 功能高分子	(297)
一、功能高分子的制法	(297)
二、高分子试剂	(299)
三、高分子催化剂	(301)
四、高分子基质	(302)
习题	(303)
主要参考文献	(305)

第一章 绪 论

虽然高分子科学是一门年轻的学科,然而高分子材料却自古以来一直与人类社会活动息息相关。自然界中的各种动植物(包括人类)主要由高分子化合物构成,人们吃的肉、蛋、粮食、菜,穿的兽皮、棉、麻、毛、丝及合成纤维,住房用的茅草、木材、竹子、水泥、玻璃、塑料、粘合剂及涂料,制造交通工具用的橡胶、塑料等人类基本生活材料均与高分子材料相关。人类的现代社会更离不开高分子材料,如家用电器中的塑料、涂料、粘合剂、薄膜,现代家庭及公共场所的装饰用织物、涂料,现代交通业中的复合材料、塑料,现代航天航空中的复合材料,现代通讯中的光导纤维,现代生物工程更是以高分子化合物——天然高分子为研究对象。因此高分子材料与金属材料、无机材料一样,已成为人类社会活动的物质基础,而且正越来越显出其重要作用。各种材料在各个历史时期相对重要性如图 1-1 所示。

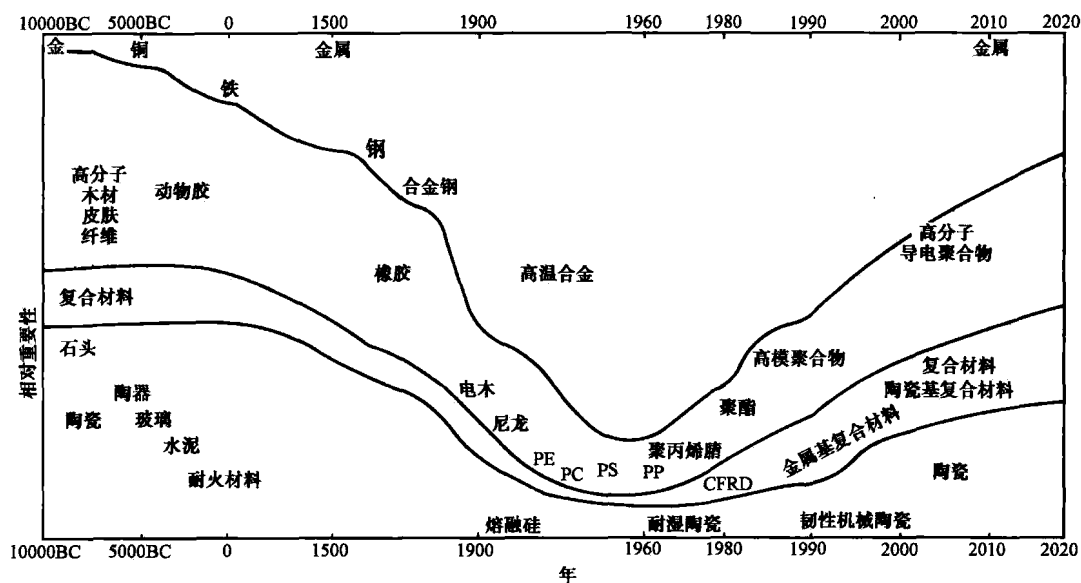


图 1-1 各种材料在各个历史时期相对重要性

高分子化学与高分子物理、高分子工程学组成的高分子科学的研究对象是高分子化合物。其中高分子化学主要研究高分子的合成方法和基本理论、高分子的化学反应和改性及防老化等内容,高分子物理主要研究高分子的表征、结构和性能之间的关系,高分子工程学主要研究高分子的生产工艺、高分子产品的成型等。由此可见高分子化学是高分子科学的重要组成部分。

高分子化合物包括的范围很广(见图 1-2),虽然人们已能合成出大量的高分子材料,但有

许多高分子化合物,人类对它的认识还非常肤浅,特别是大量存在于动植物界的高分子化合物,要完全认识这些高分子化合物,还需要科学界长时期的努力。因此本书只以讨论知识较系统的人工合成高分子化合物为主,并且主要讨论有机高分子化合物。

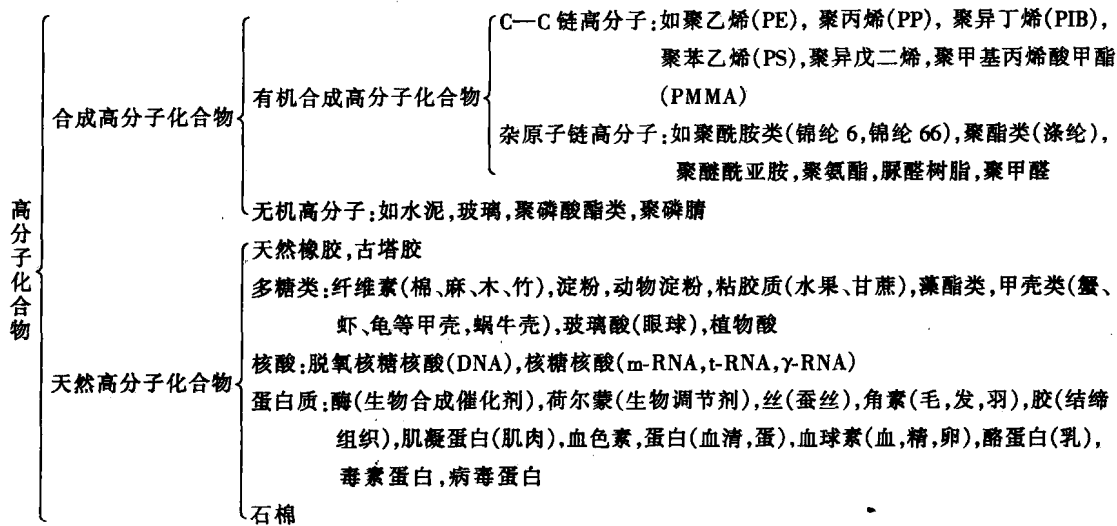


图 1-2 高分子化合物分类图

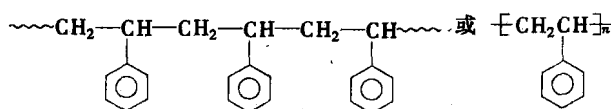
天然高分子化合物在人类的历史长河中曾起过重要的作用,20 世纪煤化学和石油工业的兴起,使人们淡忘了其重要作用。表 1-1 为 20 世纪 80 年代世界有机高分子化合物的年消耗量,天然高分子材料的年消耗量为合成高分子材料的 70 倍左右。从原料的储量来看,木材、甲壳素的储量远远多于石油的储量。我们有理由猜想当石油用完后,天然高分子材料将成为重要的有机高分子材料的来源。因此天然高分子化合物的研究不仅对生命及仿生学科有重要意义,而且作为消耗性原材料必将再一次起重要作用。鉴于上述看法,本书中安排一定的篇幅来讨论天然高分子化合物,特别是其结构、改性及应用。

表 1-1 20 世纪 80 年代有机高分子材料世界年消耗量 单位:10⁷t

天然高分子材料		合成高分子材料	
木材	200	聚烯烃	1.2
谷物	120	聚氯乙烯	0.8
粘胶纤维	10	热固性塑料	0.8
豆饼	5	聚苯乙烯	0.6
干肉	2	合成纤维	0.7
鲜肉	8	合成橡胶	0.6
棉花	1.3	其它聚合物	0.4
天然橡胶	0.5	合计:	5.1
毛	0.15	注:1992 年 9.9	
丝	0.005	1995 年 10	
合计:	347		
相关原材料储量	木材:100000 甲壳素:数万	石油:8000 石油产量:每年 250	

第一节 高分子化合物的基本概念

常用高分子化合物的分子量^①高达几万至几百万。一个大分子常由许多结构相同的、简单的结构单元通过共价键或配位键重复连接而成。因此高分子化合物又称聚合物,在英文中常见为 polymer, High polymer 或 Macromolecules。例如聚苯乙烯是由许多苯乙烯结构单元重复连接而成:

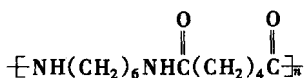


上述聚苯乙烯结构式中,端基只占大分子很少一部分,可略去不计。右侧表达的方括号内是聚苯乙烯的结构单元,又称作重复单元,是由聚苯乙烯单体反应得到的结构单元,其元素组成和排列都与单体相同,仅电子结构发生变化,故又称单体单元。线型大分子类似一个链子,则重复单元又可称为链节。因此聚苯乙烯这一类聚合物由单体反应后生成的结构,可称作单体单元,重复单元,结构单元和链节。而方括号外的 n 代表重复连接的次数,又称聚合度,定义为重复单元数目,聚合度是表征高分子大小的一个重要参数。

高分子化合物的分子量就是重复单元的分子量(M_0)与聚合度(DP)或重复单元数 n 的乘积,可表示为

$$M = DP \cdot M_0 = n \cdot M_0$$

还有一类聚合物与聚苯乙烯不同,是由两种单体聚合成高分子,例如由己二胺和己二酸缩合聚合成商品名称为尼龙 66 的高分子。其中重复单元是由两种结构单元组成的,这两种结构单元分别来源于单体己二胺和己二酸,但聚合过程中消除小分子水而失去了一些原子,这些结构单元不宜再称单体单元。



在这种情况下,结构单元总数 $X_n = 2n = 2DP$

$$M = n(M_{10} + M_{20}) = DP(M_{10} + M_{20}) = X_n \cdot 1/2(M_{10} + M_{20})$$

其中 M_{10} 和 M_{20} 分别是结构单元 1 和结构单元 2 的分子量。

① 分子量(molecular weight 或 molecular mass)是高分子学科的一个重要物理量。在化学学科中分子量的定义是:物质的分子或特定单元的平均质量与核素¹²C 原子质量的 1/12 之比。其量纲为 1。国际标准化组织考虑到分子量并不是重量(weight)而是量纲为 1 的量,故将其改为 relative molecular mass,国标 GB3102.8 等效采用国际标准 ISO31-8,将其译为“相对分子质量”,要求“有计划地逐步采用”这个名称。但国内外高分子界普遍认为,在分子学科中分子量是一个统计概念,更多采用的是各种平均分子量的概念,在这种情况下,强调其相对性(relative)已属多余。全国自然科学名词审定委员会考虑到分子量这一术语经长期使用,未发生任何困难、误解和混乱,按照约定俗成和简明的原则,在公布的《化学名词》中将平均分子量,而不是平均相对分子质量,作为规范词列出。本书按照《化学名词》的规定仍采用分子量这一术语。

第二节 高分子的结构原理

一般高分子材料由许多长度不尽相同的长链高分子堆积而成。因此高分子的结构包括高分子链的长短,高分子链的化学结构(又称一级结构),高分子链的构象(又称二级结构)及高分子的聚集态结构(又称三级结构)。

一、聚合物的分子量及分子量分布

聚合物很重要的应用是作为结构材料使用,因此必须具有优良的机械性能。低分子化合物一般是气体、液体或脆性固体,只有分子量很高的聚合物才具有高的机械强度,能作为高分子材料使用,所以分子量是聚合物的重要结构指标。聚合物的机械强度和分子量的关系可由图 1-3 来说明。图中 A 点表示聚合物开始具有机械强度时的最低分子量, B 点代表临界点,在 AB 段表示随分子量增加,机械强度有明显的提高,过此转折点后强度上升得缓慢, C 点为强度的饱和点。由于不同聚合物的化学结构不同,因而主链化学键的强度,以及分子间的作用力不同,所以不同聚合物所示的 A、B、C 三点的聚合度也不相同。常见聚合物的聚合度介于 200~2000 之间,分子量约为 $2 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$ 。表 1-2 列出了一些常见聚合物的分子量范围。合成聚合物时,必须控制分子量的大小。太小性能不好,太大并不能进一步提高性能,反而会引起加工困难,或产生其它不利因素。

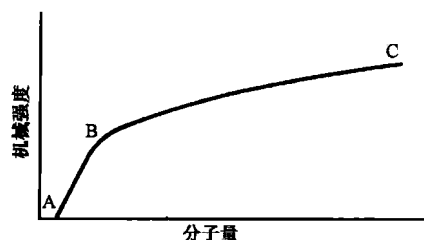


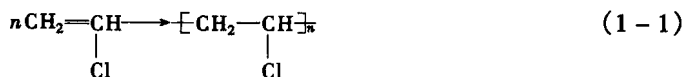
图 1-3 聚合物力学强度与分子量的关系

表 1-2 常见聚合物分子的范围

塑 料	分子量($\times 10^4$)	纤 维	分子量($\times 10^4$)	橡 胶	分子量($\times 10^4$)
低压聚乙烯	6~30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
聚氯乙烯	5~15	尼龙 66	1.2~1.8	丁苯橡胶	15~20
聚苯乙烯	10~30	维尼纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
聚碳酸酯	2~6	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12

(一)聚合物的平均分子量

由单体(如氯乙烯)经聚合反应可以生成聚合物。由于反应的随机性,使得分子的聚合度常不同,因此聚合物是由大小不同的高分子同系物组成。测定到的聚合物分子量实际上是大小不同的高分子混合物分子量的统计平均值,算出的聚合度也是统计平均的聚合度。不同大小高分子所占有的相对比例,就是该聚合物分子量的分布情况。聚合物的这种分子量不均一的特殊性称为多分散性。



既然聚合物的分子量是多分散的,则前面的分子量和聚合度的关系式应写成: $\overline{M} = n \cdot M_0 = \overline{DP} \cdot M_0$ 。

由于测定分子量的方法有多种,各种方法符合不同的统计数学模型,故测定的统计平均值互不相等,常见的分子量有以下几种。

1. 数均分子量 $\overline{M}_n$ $\overline{M}_n$ 通常用聚合物稀溶液的冰点降低、沸点升高、渗透压法和端基滴定法来测定。

设聚合物试样中,共有 N 个大分子,总重量为 W ,若其中分子量为 M_i 的大分子有 N_i 个,其重量为 $W_i = N_i M_i$,则有下列关系式:

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} N_i, W = \sum_{i=1}^{\infty} W_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i$$

$$\overline{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum N_i M_i$$

2. 重均分子量 $\overline{M}_w$ $\overline{M}_w$ 是重均分子量,等于分子量乘上相应重量分数的加和,用光散射法测定得到。

$$\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

3. 粘均分子量 $\overline{M}_\eta$ 用聚合物稀溶液的特性粘度测定得到。

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

其中 α 为常数,若 $\alpha = 1$,则 $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$,一般情况下, $0.5 < \alpha < 0.9$ 。

4. Z 均分子量 $\overline{M}_z$ 用超速离心法测定。 Z 值的定义为 $Z = W_i M_i$ 。

$$\overline{M}_z = \sum_{i=1}^{\infty} Z_i M_i = \frac{\sum Z_i M_i}{\sum Z_i} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

现举一例来说明四种平均分子量。设聚合物样品中含有各 1 mol 的 10^4 和 10^5 分子量的组分。则聚合物的平均分子量分别为:

$$\overline{M}_n = \frac{1 \times 10^4 + 1 \times 10^5}{1 + 1} = 55000$$

$$\overline{M}_w = \frac{1 \times (10^4)^2 + 1 \times (10^5)^2}{1 \times 10^4 + 1 \times 10^5} = 91820$$

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{1 \times (10^4)^{1.8} + 1 \times (10^5)^{1.8}}{1 \times 10^4 + 1 \times 10^5} \right)^{1/0.8} = 90530 \quad (\text{设 } \alpha = 0.8)$$

$$\overline{M}_z = \frac{1 \times (10^4)^3 + 1 \times (10^5)^3}{1 \times (10^4)^2 + 1 \times (10^5)^2} = 99108$$

由此可见,对于分子量不均一的聚合物来说,则有 $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w < \overline{M}_z$ 。若分子量为均一的聚合物,则四种平均分子量都相等,即 $\overline{M}_n = \overline{M}_\eta = \overline{M}_w = \overline{M}_z$ 。

(二) 聚合物的分子量分布

由于聚合物分子量的多分散性,因而使 $\overline{M}_n < \overline{M}_w$,如果分散性程度大,则两者的差更大。为表示多分散程度,可有两种表示方法:

1. 分子量分布指数 表示聚合物分子量分布宽度的参数 D ,定义 $D = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ 。

D 为 1 时,是均一分子量的聚合物, D 的数值比 1 大得越多,其分子量分布越宽,多分散性程度越大。