



纺织服装高等教育“十一五”部委级规划教材

张幼珠 等 / 编著 封云芳 / 审

# 纺织应用化学

FANGZHI YINGYONG HUAXUE

东华大学出版社



纺织服装高等教育“十一五”部委级规划教材

张幼珠 等 / 编著 封云芳 / 审

# 纺织应用化学

FANGZHI YINGYONG HUAXUE

编 者 张幼珠 等

审 者 封云芳

东华大学出版社

## 内容提要

本书介绍并讨论了有关纤维材料和纺织加工中涉及的浆料、助剂、水质及有关化学问题。全书共分五章,在阐述高分子化合物的基本概念、基础理论和基本知识的前提下,系统、全面地介绍了各类纺织材料、纺织浆料的结构、性能、改性及其应用和有关化学理论,并引入新型纺织纤维及浆料的有关内容;介绍了各类表面活性剂及纺织助剂的结构、性能及其在纺织工业中的应用;介绍了纺织工业用水的水质指标、分析、改良及废水处理等内容。

本书为纺织服装高等教育“十一五”部委级规划教材,可用作高等工科院校纺织工程、纺织材料及纺织品设计、非织造材料、轻化工程以及高分子材料等专业本科生和研究生教学的教材,也可供从事纺织及相关专业的科研人员和企业技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

纺织应用化学/张幼珠等编著. —上海:东华大学出版社,2009.8

ISBN 978-7-81111-597-0

I. 纺... II. 张... III. 化学—应用—纺织工业—高等学校—教材 IV. TS101.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 127626 号

责任编辑 张 静

封面设计 戚亮轩

### 纺织应用化学

张幼珠等 编著

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

新华书店上海发行所发行 无锡市江溪书刊印刷厂

开本:787×1092 1/16 印张:16 字数:396 千字

2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

印数:0001~3000

ISBN 978-7-81111-597-0/ TS·149

定价:33.00 元

# 前 言

随着 21 世纪科学技术的高速发展,化学正越来越多、越来越深入地渗透到诸多科技领域。同样,化学也不断地渗透到纺织工程领域。纤维的改性、新型纤维的开发及其在工业、农业、国防、航空航天、医疗卫生等领域的应用和纺织加工中涉及的浆料、助剂、水质及其技术,无不与化学密切相关。因此,将化学的理论和方法与纺织技术相结合,认识、分析并解决纺织工程中的有关化学问题是非常必要的,这将为推动纺织技术发展和培养基础厚、专业宽的创新人才打下基础。

多年来“纺织应用化学”一直是纺织工程专业的专业基础课程,也是学位必修课程。事实证明,众多的纺织工程专业学生及科研人员在生产实践和科学研究岗位上,均从中受益匪浅。

本书在苏州大学、浙江理工大学和安徽农业大学等学校的师生多年使用原《纺织应用化学》讲义及教学实践的基础上,更系统、全面地介绍了纺织工程中运用的有关化学基础理论和基本知识。比如,第一章对高分子化合物作专门介绍,为学习纺织纤维及纺织浆料等高聚物提供了系统的高分子化学与物理的基本知识和基础理论。第二章系统地介绍了纤维素纤维、蛋白质纤维、再生纤维素纤维、合成纤维等,几乎涵盖了所有的纤维,从纤维的化学结构入手分析其结构、性能和改性,并引入当前最新型的纤维等纺织学科的新颖内容。第三章在介绍浆料的化学结构特点和上浆性能等理论的基础上,讨论了各种浆料的制备、结构、性能及其应用和测试,具有理论性和实用性。第四章在介绍表面活性剂的化学结构特点和作用原理的基础上,重点介绍了纺织工业中所用的表面活性剂,为开发新型表面活性剂及其在纺织中的选用提供了化学理论基础。纺织工业是用水大户,第五章重点介绍了水质指标、水质分析、水质改良及废水处理等内容,将水化学与纺织密切结合也是本书的一大特点。

本书由苏州大学张幼珠、卢神州、田保中和浙江理工大学郑今欢以及安徽农业大学黄晨、胡凤霞、王健编写。全书共五章,具体编写分工如下:卢神州编写第一章、第二章的 2.1 及 2.3.1 和 2.3.2 并负责修改部分章节;胡凤霞编写第二章的 2.2.1 至 2.2.5;黄晨和王健编写第二章的 2.2.6 及 2.3.3 和 2.3.4;张幼珠编写第三章;郑今欢编写第四章;田保中编写第五章并负责修改部分章节。全书由苏州大学张幼珠教授统稿,由浙江理工大学封云芳教授审稿。

在本书编写过程中,获得苏州大学精品教材立项项目资助,也得到了苏州大学、浙江理工大学和安徽农业大学各级领导的大力支持;本书也是众多专家和老师们多年来教学和科研实践的总结和成果。在此向他们表示衷心的感谢。

由于作者编写水平有限,尚存在缺点和错误,敬请读者批评指正。

编著者  
2009 年 7 月

# 目 录

<b>第一章 高分子概述</b> .....	001
1.1 高分子化合物的基本概念 .....	001
1.1.1 巨大的相对分子质量 .....	001
1.1.2 高分子化合物的链结构 .....	002
1.1.3 高分子化合物的异构体 .....	003
1.1.4 高分子化合物的分类和命名 .....	004
1.1.5 高分子的平均相对分子质量及其多分散性 .....	005
1.1.6 高分子化合物相对分子质量的测定方法 .....	006
1.2 高分子化合物的合成反应 .....	008
1.2.1 加聚反应 .....	008
1.2.2 缩聚反应 .....	010
1.2.3 聚合反应实施方法 .....	011
1.3 高分子化合物的结构 .....	013
1.3.1 高分子化合物的热运动 .....	013
1.3.2 高分子化合物的聚集态结构 .....	015
1.3.3 非晶态高分子的力学状态及转变 .....	016
1.4 高分子化合物的性能 .....	017
1.4.1 高分子化合物的机械性能 .....	017
1.4.2 高分子化合物的溶解性 .....	018
1.4.3 化学反应性 .....	019
<b>第二章 纺织纤维</b> .....	022
2.1 合成纤维 .....	022
2.1.1 合成纤维概述 .....	022
2.1.2 聚酯纤维 .....	026
2.1.3 聚酰胺纤维 .....	032
2.1.4 聚丙烯腈纤维 .....	039
2.1.5 聚丙烯纤维 .....	044
2.1.6 聚氨酯弹性纤维 .....	047
2.1.7 聚乙烯醇缩醛纤维 .....	049
2.1.8 聚氯乙烯纤维 .....	050
2.1.9 高性能纤维 .....	052
2.2 纤维素纤维 .....	058
2.2.1 纤维素的基础知识 .....	058

2.2.2	棉纤维	069
2.2.3	麻纤维	070
2.2.4	其他天然纤维素纤维	075
2.2.5	再生纤维素纤维	076
2.2.6	甲壳胺纤维	079
2.3	蛋白质纤维	080
2.3.1	蛋白质的基础知识	080
2.3.2	蚕丝纤维	093
2.3.3	羊毛纤维	103
2.3.4	再生蛋白质纤维	109
<b>第三章 纺织浆料</b>		<b>111</b>
3.1	浆料概述	111
3.1.1	上浆目的	111
3.1.2	浆料必备的性能	111
3.1.3	浆料的种类	112
3.1.4	浆料的发展	112
3.2	浆料的结构	113
3.2.1	主链结构	113
3.2.2	相对分子质量及其分布	113
3.2.3	大分子链形状	114
3.2.4	侧链基团	114
3.2.5	聚集态结构	115
3.3	浆料的性能	115
3.3.1	浆料的水溶性及其溶液的特性	115
3.3.2	浆液的流变性及粘度	116
3.3.3	浆料的粘附性及粘附机理	119
3.3.4	浆料的成膜性及浆膜性能	122
3.4	淀粉	124
3.4.1	淀粉的结构	125
3.4.2	原淀粉的上浆性能	126
3.4.3	原淀粉的改性原理及改性淀粉	127
3.5	褐藻酸钠	131
3.5.1	化学结构	131
3.5.2	褐藻酸钠浆料的性能	131
3.6	纤维素衍生物	132
3.6.1	纤维素醚的结构与性质	133
3.6.2	羧甲基纤维素(CMC)	133
3.7	动物胶	135
3.7.1	动物胶的制备	135

3.7.2	动物胶的化学结构	135
3.7.3	动物胶的上浆性能	136
3.7.4	动物胶的配浆和上浆条件	138
3.8	聚乙烯醇	139
3.8.1	聚乙烯醇的制备	139
3.8.2	聚乙烯醇的化学结构	139
3.8.3	聚乙烯醇的化学性质	140
3.8.4	聚乙烯醇的上浆性能	142
3.8.5	聚乙烯醇浆料的选用	145
3.8.6	聚乙烯醇的改性	146
3.9	聚丙烯酸及其酯类浆料	147
3.9.1	丙烯酸及其盐为主体的共聚浆料	148
3.9.2	丙烯酰胺为主体的共聚浆料	150
3.9.3	丙烯酸酯为主体的共聚浆料	150
3.9.4	喷水织机浆料(防水浆料)	154
3.10	聚酯浆料	158
3.10.1	合成聚酯浆料所选择的单体及其作用	158
3.10.2	聚酯浆料的上浆性能	158
3.11	浆料性能的测试与控制	159
3.11.1	浆液性能的测试	159
3.11.2	浆膜性能的测试	161
3.11.3	浆丝性能的测试	163
3.12	浆料在纺织工业中的应用	164
3.12.1	纤维素纤维	164
3.12.2	蛋白质纤维	164
3.12.3	合成纤维	165
3.12.4	再生纤维	165
<b>第四章</b>	<b>纺织助剂</b>	<b>167</b>
4.1	表面活性剂的基础知识	167
4.1.1	表面张力	167
4.1.2	表面活性和表面活性剂	168
4.1.3	表面活性剂的分子结构特征及水溶液特征	169
4.2	表面活性剂的分类和化学结构	170
4.2.1	阴离子表面活性剂	171
4.2.2	阳离子表面活性剂	175
4.2.3	两性表面活性剂	177
4.2.4	非离子表面活性剂	178
4.2.5	高分子表面活性剂	182
4.2.6	特殊类型表面活性剂	183

4.3	表面活性剂的作用	184
4.3.1	润湿和渗透作用	184
4.3.2	乳化和分散作用	187
4.3.3	柔软和平滑作用	190
4.3.4	洗涤作用	192
4.3.5	起泡和消泡作用	197
4.3.6	抗静电作用	198
4.3.7	表面活性剂的复配	198
4.4	表面活性剂在纺织工业中的应用	200
4.4.1	在纺织前处理中的应用	200
4.4.2	在染整加工中的应用	204
<b>第五章</b>	<b>纺织工业用水</b>	<b>207</b>
5.1	天然水中的杂质	207
5.1.1	悬浮物质	208
5.1.2	胶体物质	208
5.1.3	溶解物质	209
5.2	水质指标及水质分析	210
5.2.1	水样的采集和保管	210
5.2.2	水质指标及其测定方法	211
5.2.3	硬度与碱度的关系	220
5.2.4	碱度与 pH 值的关系	221
5.3	水质改良	222
5.3.1	水的混凝、澄清和过滤处理	223
5.3.2	水的离子交换软化	226
5.4	水质对纺织生产的影响	234
5.4.1	制丝行业生产对水质的要求	234
5.4.2	染整用水	237
5.4.3	洗毛用水	238
5.4.4	喷水织机织造用水	238
5.4.5	锅炉用水	239
5.5	纺织工业废水处理	239
5.5.1	纺织工业废水的主要来源	240
5.5.2	纺织工业废水的主要特性	241
5.5.3	主要废水处理方法	242
5.5.4	纺织工业废水处理	244
	<b>参考文献</b>	<b>247</b>



# 第一章 高分子概述

高分子又称聚合物分子或大分子,具有高的相对分子质量。高分子的制品一般具有较小的密度、较大的机械强度、耐磨性、耐腐蚀性、耐水性、耐寒性及较高的介电性等特性,广泛应用于工业、国防及日常生活方面。人们穿的衣服、吃的食物都是高分子化合物,甚至人体本身也是由许多高分子化合物组成的。人们熟知的橡胶、塑料和纤维是高分子化合物的三大形态。纺织工业所用的基本原料纤维就是高分子化合物,因此必须对高分子化合物的基本知识有所了解。

## 1.1 高分子化合物的基本概念

高分子化合物简称高分子或高聚物。与低分子化合物相比,高分子化合物在性质上存在着明显的差异,如高分子化合物一般具有高强度、高弹性、力学状态的多重性等特点。

### 1.1.1 巨大的相对分子质量

一般在低分子化合物中,每一个分子中只有几个到几十个原子,相对分子质量一般从几十到几百,就是比较复杂的有机化合物分子也不过含有二三百个原子,如三硬脂酸甘油酯( $C_{57}H_{110}O_6$ )的相对分子质量在一千以下。

但高分子化合物的相对分子质量可以达到几万到几十万,甚至几百万,见表 1-1。所以,“高分子”就是指高相对分子质量,这是高分子化合物与低分子化合物的主要区别。

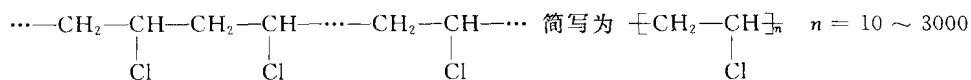
表 1-1 常见化合物的相对分子质量

化合物	相对分子质量	化合物	相对分子质量
水	18	聚丙烯	6000~200000
葡萄糖	198	聚异丁烯	10000~100000
对苯二甲酸乙二醇酯	211	聚丙烯腈	60000~500000
三硬脂酸甘油酯	891	涤纶	12000~20000
聚苯乙烯	10000~30000	锦纶	15000~23000
聚氯乙烯	20000~160000	淀粉	1000000~5000000
聚甲基丙烯酸甲酯	50000~140000	天然纤维素	约 2000000

由于相对分子质量特别大,所以高分子化合物的分子在结构上比低分子化合物要复杂得多,性质上也有所差异。

### 1.1.2 高分子化合物的链结构

高分子化合物是由千百个原子彼此以共价键连接而成的大分子化合物。现以常见的聚氯乙烯为例：



从聚氯乙烯的分子可看出，高分子化合物的分子由特定结构的基本单位多次重复而组成，其中特定结构的基本单位称为“链节”，链节重复次数称为聚合度。如聚氯乙烯分子中的链节

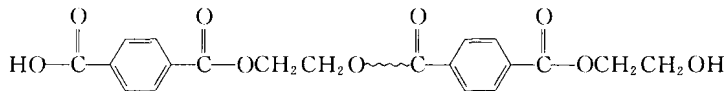
为  $\left[ \text{CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ ，聚合度为  $n$ 。因此，高分子化合物又称高聚物。同一高分子化合物通常由许多链节相同、聚合度不同的同系物大分子组成。这些同系物之间的链节数相差为整数，即  $n$  的数值不同。表 1-2 列出了常见的纤维链节结构。

表 1-2 各种常见纤维的链节结构

纤维	链节结构	单体
棉、麻、粘胶纤维、铜氨纤维		
羊毛、蚕丝	$\left[ \text{—}\underset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}\underset{\text{R}}{\text{CH}}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—} \right]$	$\text{H}_2\text{N—}\underset{\text{R}}{\text{CH}}\text{—COOH}$
聚酯纤维	$\left[ \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—} \right]$	$\text{HOOC—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ $\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$
聚己内酰胺纤维	$\left[ \text{—}\underset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}(\text{CH}_2)_5\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—} \right]$	$\text{HN—}(\text{CH}_2)_5\text{—CO}$
聚己二酰己二胺纤维	$\left[ \text{—}\underset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}(\text{CH}_2)_6\text{—}\underset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}(\text{CH}_2)_4\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—} \right]$	$\text{H}_2\text{N—}(\text{CH}_2)_6\text{—NH}_2$ $\text{HOOC—}(\text{CH}_2)_4\text{—COOH}$
聚丙烯腈纤维	$\left[ \text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{—} \right]$	$\text{CH}_2\text{=}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$
聚乙烯醇缩甲醛纤维	$\cdots\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{O—CH}_2\text{—O}}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{—}\cdots$	$\text{CH}_2\text{=}\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}}$
聚丙烯纤维	$\left[ \text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—} \right]$	$\text{CH}_2\text{=}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
聚氯乙烯纤维	$\left[ \text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{—} \right]$	$\text{CH}_2\text{=}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$

若高分子化合物的相对分子质量为  $M$ , 而高分子中的链节的式量为  $m$ , 链节的数目为  $n$ , 则有下面的关系:  $n = \frac{M}{m}$

高分子链的末端结构单元称为末端基团。如涤纶的结构为:



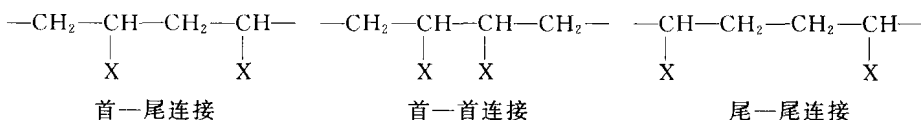
其末端基团是  $\text{COOH}$  和  $\text{CH}_2\text{OH}$ 。

由一种单体(真实的、隐含的或假设的)聚合而成的聚合物称为均聚物。聚丙烯腈是一种均聚物,由丙烯腈( $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ )聚合而成。生成均聚物的聚合反应称均聚反应。由两种或两种以上单体聚合而成的聚合物称为共聚物。生成共聚物的聚合反应称为共聚反应。例如聚丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物就是常用的 ABS 塑料。

### 1.1.3 高分子化合物的异构体

#### 1.1.3.1 化学异构体

如单体  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  聚合时,单体单元的连接方式可有如下三种:



通常以首尾连接为主,但是也含有少量的首首连接和尾尾连接,另外也会出现一些支链形的异构体。

#### 1.1.3.2 高分子的立体异构

若高分子中含有手性 C 原子,则其立体构型可有 D 型和 L 型,据其连接方式可分为如下三种(以聚丙烯为例):

(1)全同立构高分子 主链上的  $\text{C}^*$  的立体构型全部为 D 型或 L 型,即 DDDDDDDDDD 或 LLLLLLLLLLLL。

(2)间同立构高分子 主链上的  $\text{C}^*$  的立体构型各不相同,即 D 型与 L 型相间连接,LDLDDLDDLDDL。

(3)无规立构高分子 主链上的  $\text{C}^*$  的立体构型紊乱呈无规则连接。

在(a)式中,所有甲基都有规则地排在同一边,称为全同构型;在(b)式中,甲基和同碳原子上的氢原子交替地排列在上下两侧,称为间同构型(或交替构型);在(c)式中,甲基和氢原子的排列不规则,称为无规构型。全同立构和间同立构的高分子化合物称为有规高聚物;无规立构的高分子化合物称为无规高聚物。一般情况下,高分子化合物中有规高聚物和无规高聚物同时存在,只是所占比例不同。通常将高分子化合物中有规高聚物所占的比例称为等规度。高分子化合物(大分子)的构型对其性能有明显的影

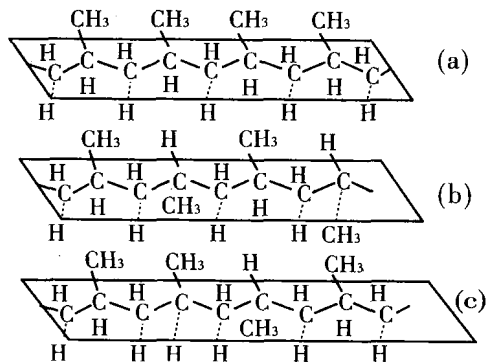


图 1-1 聚丙烯主链上碳原子的三种排列方式

响。等规度高的高分子化合物,由于分子排列规整,其结构就比较紧密,容易形成结

晶,高分子化合物密度大,熔点高,不易溶解。例如,有规聚丙烯的熔点为 165℃,经纺丝可制成丙纶,而无规聚丙烯的熔点为 75℃,不能纺丝。

### 1.1.4 高分子化合物的分类和命名

国际纯化学与应用化学联盟(IUPAC)对高分子化合物的命名有一个系统命名法,但是非常繁琐。目前应用更多的是习惯命名法。对于天然高分子化合物,一般有与其来源、化学性能与作用、主要用途相关的专用名称。如纤维素(来源)、核酸(来源与化学性能)、酶(化学作用)等。对于合成高分子化合物,若结构明确,一般在其重复结构单元名称前加“聚”字,如由乙烯为原料制成的高分子化合物称为聚乙烯,由丙烯为原料制成的高分子化合物称为聚丙烯,由对苯二甲酸乙二醇酯为原料制成的高分子化合物称为聚对苯二甲酸乙二醇酯等。对结构尚不明确的合成高分子化合物,一般在原料名称后加“树脂”一词,如酚醛树脂、脲醛树脂、氰醛树脂等。另外,习惯上也有采用商品名命名高分子化合物的,例如涤纶、锦纶、氨纶等。俗称和商品名一般不能反映该高分子化合物的化学结构,但由于名称简单易记,在实际生活和生产中也得到广泛应用。

高分子化合物的分类目前有多种方法,下面是比较常见的几种。

#### 1.1.4.1 按来源分类

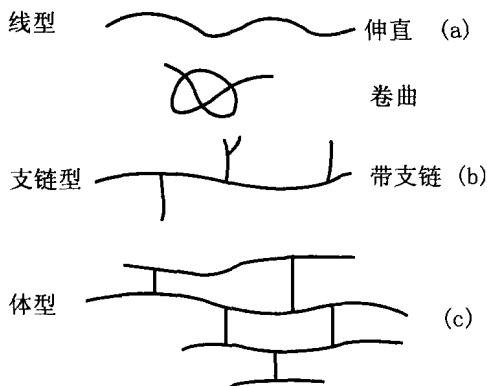
- (1)天然高分子 自然界中天然存在的高分子,如棉、麻、毛、丝、淀粉等。
- (2)半天然高分子 经化学改性后的天然高分子,如硝酸纤维素、醚化淀粉等。
- (3)合成高分子 由单体聚合人工合成的高分子,如涤纶、腈纶、聚乙烯等。

#### 1.1.4.2 按用途分类

- (1)塑料 以聚合物为基础,加入(或不加)各种助剂和填料,经加工形成的塑性材料或刚性材料。
- (2)纤维 纤细而柔软的丝状物,长度至少为直径的 100 倍。
- (3)橡胶 具有可逆形变的高弹性材料。
- (4)涂料 涂布于物体表面能形成坚韧的薄膜、起装饰和保护作用的聚合物材料。
- (5)胶粘剂 能通过粘合的方法将两种以上的物体连接在一起的聚合物材料。
- (6)功能高分子 具有特殊功能与用途但用量不大的精细高分子材料。

#### 1.1.4.3 按大分子主链结构分类

- (1)碳链高分子化合物 高分子化合物的主链全由碳原子构成,如聚氯乙烯、聚丙烯等。
- (2)杂链高分子化合物 主链中除碳原子外,还夹杂有氧、硫、氮等原子,如聚己内酰胺、纤维素、蛋白质等。



- (3)元素高分子化合物 主链不一定是碳原子,而是由硅、硼、磷、钛等原子组成,如聚二甲基硅氧烷(甲基硅油)、聚磷腈、聚钛氧烷等。

#### 1.1.4.4 按分子的形状分类

线型高分子、支链型高分子、网状体型高分子。

#### 1.1.4.5 接受热或药剂作用下的性能分类

- (1)热塑性高分子化合物 受热(低于分解温

度)可以软化或变形,能受多次反复加热模压的高分子化合物,如聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯等。热塑性高分子化合物一般都是线型结构。

(2)热固性高分子化合物 受热后转变为不熔状态的高分子化合物,如氰醛树脂、酚醛树脂等。热固性高分子化合物一般都是体型结构。

(3)元素固化性高分子化合物 在一定元素(如 S 和 O)作用下能转变为不熔状态的高分子化合物,如橡胶。

### 1.1.5 高分子的平均相对分子质量及其多分散性

高分子化合物都是由许多大分子组成的,在同一种高分子化合物中,大分子的化学组成基本相同,但相对分子质量会在一定范围内变化。低分子化合物有着严格的相对分子质量,如果相对分子质量发生变化,即便是微小的变化,也会对物质性质产生影响。而高分子化合物的相对分子质量很高,所以相对分子质量在一定范围内的变化并不影响它的基本特性。高分子化合物的相对分子质量是指平均相对分子质量而言的。例如,平均相对分子质量为 80000 的聚苯乙烯( $n = 800$ ),其相对分子质量可能在几百( $n < 10 \sim 26$ )到几万( $n > 2600$ )之间。所以高分子化合物实质上是由许多链节相同而聚合度不同的化合物所组成的混合物。这种特性叫相对分子质量的多分散性。其多分散性的程度一般用相对分子质量分布来表示,如图 1-2 所示。

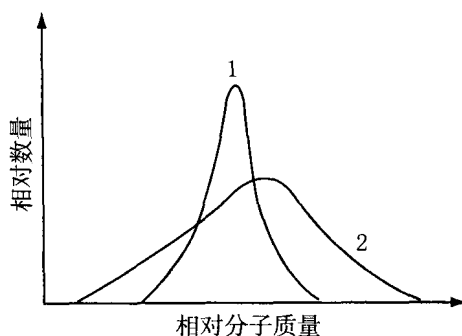


图 1-2 高分子化合物的相对分子质量分布曲线  
1—分散性小 2—分散性大

在图 1-2 中,曲线 1 表示高分子化合物的相对分子质量主要集中分布在某一狭窄的范围内,其相对分子质量的多分散性小;曲线 2 则相反,相对分子质量的分布范围较宽,表示其相对分子质量的多分散性大。相对分子质量的多分散性对高分子化合物的性质影响很大。高分子化合物相对分子质量的多分散性越大(相对分子质量的分布越宽),低分子组分越多,其机械性能越差(纤维的强力差);反之,机械性能越好。一般用于制造纤维的高分子化合物,其相对分子质量的多分散性要小一些;而用于制造塑料的高分子化合物,其相对分子质量的分散性可以大些。

上述高分子化合物的平均相对分子质量是根据测定方法及统计方法的不同,得出各种不同统计意义的平均相对分子质量,即数均相对分子质量  $\bar{M}_n$ 、重均相对分子质量  $\bar{M}_w$ 、粘均相对分子质量  $\bar{M}_v$  等。

假设某一聚合物样品中所含聚合物分子总数为  $n$ ,总质量为  $w$ ,其中,相对分子质量为  $M_i$  的分子有  $n_i$  摩尔,所占分子总数的数量分数为  $N_i$ ,则  $N_i = n_i/n$ ,其质量为  $w_i = n_i M_i$ ,其质量分数为  $W_i = w_i/w$ , $\sum n_i = n$ , $\sum w_i = w$ , $\sum N_i = 1$ , $\sum W_i = 1$ 。

数均相对分子质量:按分子数统计平均,定义为聚合物中相对分子质量为  $M_i$  的分子的数量分数  $N_i$  与其相对分子质量  $M_i$  乘积的总和,以  $\bar{M}_n$  表示。

$$\bar{M}_n = \sum N_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = w/n$$

重均相对分子质量:按质量统计平均,定义为聚合物中相对分子质量为  $M_i$  的分子所占的重量分数  $W_i$  与其相对分子质量  $M_i$  的乘积的总和,以  $M_w$  表示。

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

粘均相对分子质量:由粘度法测得的高分子化合物的相对分子质量称为粘均相对分子质量。

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

式中: $\alpha$ 一般在 0.5 到 1 之间。

多分散系数  $d$ :表征聚合物的多分散程度,也叫相对分子质量分布。

$$d = \bar{M}_w / \bar{M}_n$$

若  $d=1$ ,即聚合物中各个聚合物分子的相对分子质量是相同的,如果其结构也相同,这样的聚合物叫单分散性聚合物。一般情况下  $d>1, \bar{M}_w > \bar{M}_\eta > \bar{M}_n$ 。高分子化合物的多分散性越大, $d$ 值越大。

### 1.1.6 高分子化合物相对分子质量的测定方法

#### 1.1.6.1 端基分析法

如果高分子化合物的化学结构比较明确,且高分子化合物分子链的末端有可以用化学方法作定量分析的基团,如  $\text{NH}_2$ 、 $\text{COOH}$ 、 $\text{CHO}$  等,可以采用端基分析法测定数均相对分子质量。

$$\bar{M}_n = \frac{\text{试样质量}}{\text{大分子摩尔数}}$$

相对分子质量的端基分析法是一种比较简便的方法,但相对分子质量太高的试样,端基相对变少,测定误差大,因此一般常用于相对分子质量在  $3 \times 10^4$  以下的线型缩聚物,如聚酰胺、聚酯等。

#### 1.1.6.2 沸点升高、冰点降低、蒸汽压下降法

利用非挥发性溶质引起溶液沸点升高、冰点降低、蒸汽压下降的性质,测定溶液的沸点、冰点或者蒸汽压,推算得到溶液的摩尔浓度,可以确定高分子的数均相对分子质量。

#### 1.1.6.3 渗透压法

当溶剂池和溶液池被一层只允许溶剂分子透过而不允许溶质分子透过的半透膜隔开时,纯溶剂就透过半透膜渗入溶液池中,致使溶液池的液面升高,产生液柱高差。当达到了渗透平衡时,溶液、溶剂池的液柱高差所产生的压力即为渗透压。此渗透压与高分子溶液的摩尔浓度相关,故由该法可以测定高分子的相对分子质量。常用的半透膜材料有火棉胶膜(硝化纤维素)、玻璃纸膜(再生纤维素)等。

#### 1.1.6.4 光散射法

当光束通过介质时,在入射光方向以外的各个方向都能观察到光强的现象,称为散射。通常高分子溶液的散射光的光强远远大于纯溶剂的散射光强,而且散射光强还随着高分子的相对分子质量和溶液浓度的增大而增加,并与溶质的粒子大小和形状有关。由 Debye 关系式可

以推导得到重均相对分子质量。

#### 1.1.6.5 超速离心法

悬浊液中的分子在重力场的作用下会逐渐沉降,从沉降的速度可以计算悬浮粒的质量。对于高分子溶液,必须在很大的力场里才能使之沉降,所以要使用超速离心机产生很大的离心力使高分子沉降。超速离心法所需设备较复杂、昂贵。

#### 1.1.6.6 粘度法

粘度是指液体流动时的内摩擦力。内摩擦力较大时,流动显示出较大的粘度,流动较慢;反之,粘度较小,流动则较快。高分子化合物溶于某纯溶剂后,溶液的粘度比纯溶剂的粘度大大增加,并且随着浓度的增加而增加。当高分子溶液浓度趋于零时的比浓粘度,称为特性粘度 $[\eta]$ ,它代表单个高分子对溶液粘度的贡献。高分子溶液的特性粘度与相对分子质量存在下列经验关系式: $[\eta] = K \cdot M_{\eta}^{\alpha}$ (式中 $K, \alpha$ 为常数)。

用粘度法测高分子化合物的相对分子质量,设备简单,操作方便,精确度较高,是目前应用最广泛的一种方法。在一些文献中列出了很多种高分子化合物的 $K, \alpha$ 值,可供我们对相同材料的未知相对分子质量进行简便计算,现将部分高分子化合物的 $K, \alpha$ 值列于表1-3中。

表 1-3 部分高分子化合物的 $K, \alpha$ 值

高分子化合物	溶 剂	温度/°C	$M_{\eta} \times 10^{-3}$	$K \times 10^4$	$\alpha$
聚丙烯	十氢萘	135	100 ~ 1100	1.00	0.80
	四氢萘	135	40 ~ 650	0.80	0.80
聚乙烯醇	水	30	30 ~ 120	6.62	0.64
涤纶	酚:四氯乙烷(1:1)	20	3 ~ 30	7.55	0.685
锦纶 6	甲酸(85%)	20	4.5 ~ 16	7.5	0.70
锦纶 66	甲酸(90%)	20	6.5 ~ 26	11	0.72
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	28 ~ 1000	3.92	0.75

表 1-4 不同相对分子质量测定方法及适用范围

测定方法	适用相对分子质量范围	平均相对分子质量
端基分析	$3 \times 10^4$ 以下	数 均
沸点升高	$3 \times 10^4$	数 均
冰点降低	$3 \times 10^4$	数 均
气相渗透压	$3 \times 10^4$	数 均
膜渗透压	$2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$	数 均
光散射	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	重 均
超速离心沉降速度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	各种平均
超速离心沉降平衡	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$	重均、粘均
粘 度	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	粘 均
凝胶渗透色谱	$1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^8$	各种平均



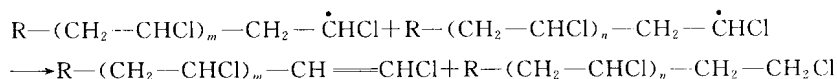
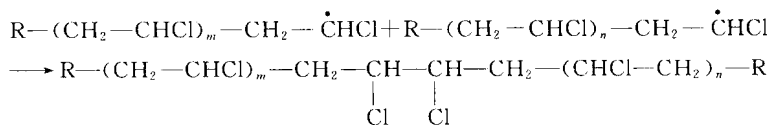
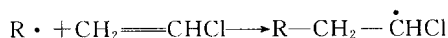


由1,3-丁二烯与丙烯腈共聚,可以制得耐油的丁腈橡胶;又如单独用偏二氯乙烯制得的聚偏二氯乙烯树脂,热稳定性和溶解性均差,如果将偏二氯乙烯与氯乙烯的共聚物制成纤维,这种纤维耐酸碱,不易燃烧,吸水性小,耐气候性良好。

加聚反应的历程有游离基加聚反应、离子型加聚反应和定向聚合反应,它们都有链的引发、链的增长和链的终止三个阶段。

#### 1.2.1.1 游离基加聚反应

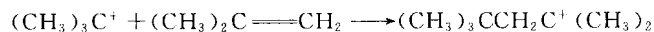
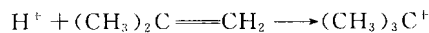
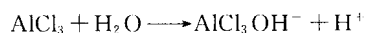
首先,单体在外界因素(引发剂或光、热等)的作用下形成单体游离基而使链引发,然后,单体游离基继续与单体反复作用而使链增长,每个增长中的分子链都是游离基(链端都带有未成对电子),当链增长到一定程度时,就丧失活性而使链终止。现以  $R\cdot$  表示引发剂产生的游离基,写出氯乙烯聚合的三个阶段的反应式:



由上式可见,链的终止可能有两个自由基结合,叫做双基结合终止;也可能是两个链间产生一个氢原子的转移,叫做双基歧化终止。前者所得的分子链较长,每个分子的两端都连有引发剂的片断;后者所得加聚物的平均相对分子质量较小,每个分子只有一端连有引发剂组分的片段,同时产物之一含有双键。小心地控制聚合的条件,可以调节产物的平均相对分子质量。

#### 1.2.1.2 离子型加聚反应

离子型加聚也称催化加聚,是由催化剂所产生的正离子或负离子与单体作用而进行反应的。例如,在三氯化铝的作用下,使异丁烯聚合为异丁橡胶就是一种正离子加聚反应。首先,由三氯化铝水解所产生的氢离子加到单体双键含氢较多的碳原子上,形成中间产物(正碳离子);单体继续加到链上,使链增长,直到最后,链与一个负离子结合而失去电性变为中性分子,导致链的终止。



#### 1.2.1.3 定向聚合

用一般方法合成的高分子化合物都是无规构型。在聚合过程中控制反应条件,使单体分子在聚合物中保持一定的空间构型(全同构型或间同构型)的聚合方法,叫做定向聚合,制得的高分子化合物称为定向聚合物。使用这种聚合方法,可以合成具有优异性能的高分子化合物。对化学组成相同,甚至相对分子质量也相同的高分子化合物,采用定向聚合方法合成的产品性质发生明显差异的原因,是高分子化合物分子的内部结构的变化。下面以聚丙烯为