

略论分子量测定在大分子概念形成中的作用

朱 诚 身

(郑州大学化学系, 郑州, 450052)

摘要 本文介绍了高分子概念的起源, 对大分子的早期认识, 分子量测定方法的发展和分子量概念的确立过程, 讨论了分子量测定方法在大分子概念形成中的作用。

关键词 分子量测定方法、大分子概念

高分子概念从提出(1833年)到最后确立(1930年), 经历了几乎一百年的时间。在这百年间, 整个化学学科发生了翻天覆地的变化, 化学的各主要分支(无机、分析、有机和物化)都逐渐发展完善起来, 同时也孕育了高分子化学这一新的分支。高分子概念的确立, 奠定了高分子化学的基础, 而在高分子概念的形成过程中, 分子量测定方法起了十分重要的作用。

一、高分子概念的起源

高分子(Polymer)的名称最初是在1833年, 由著名瑞典化学家Berzelius^[1]提出的所谓“Polymer是同一种原子具有同一的比例而分子量不相同的化合物”。现今典型的高分子都包含在这个定义中了。但Berzelius的定义也包括不是共价键而是由次价键缔合而成的分子集团, 分子量也可以不太大, 因此与现今高分子的定义不太相符。

人类利用天然高分子的历史几乎与人类历史一样久远。后来随着化学的发展, 人们开始了对天然高分子的改性和合成时期。天然橡胶和纤维素的改性, 最初据说都是偶然发现的, 从而产生了硫化橡胶(1838年, C. N. Goodyear)和硝化纤维(1845年, C. F. Schönbein)。最早的合成高分子是聚苯乙烯, 是1839年Simon^[2]在加热苯乙烯时发

现的。1860年, Wurtz^[3]把环氧乙烷转变为低分子量的聚氧化乙烯。在这前后, Lournenco^[4]在有二卤乙烷存在时也完成了这个转变, 并注意到这类化合物在室温时为液体, 其粘度随着聚合度 n 而增加, 因此提出产物的结构是链状的。由于苯乙烯由清晰的液体变为透明固体时其碳氢组成保持不变, 1866年Berthelot^[5]将这种反应称之为聚合反应。聚合一词的原意是指几个分子形成一个大的缔合物, 而不改变其组成。

二、对高分子的早期认识

提出高分子概念之初, 有机化学已有了相当发展。由于有机小分子理论、研究方法和实验技术等局限, 对“树脂状物质”不能用分馏或结晶法提纯, 无法表征而将其弃去。1861年Graham^[6]把胶体和晶体作了区别, 将在溶液中对半透膜的渗透率极小甚至没有的化合物称之为“胶体”, 易于透过的



朱诚身 1958年生。1984年毕业于中山大学高分子专业, 获理学硕士学位, 现任郑州大学化学系讲师。撰写有高分子结晶、热降解、化学史与化学哲学、高等教育研究等方面文章24篇。

称为晶体,指出动物胶是典型的胶体,并把胶体的行为归于胶体的结构,而不是归于其状态。非结晶的高分子具有胶体的性质,因此自然地高分子认为是胶体结构。随着对胶体研究的深入,人们发现结晶性无机小分子如铁和铝的碱性氧化物也可表现为胶体的特性,其化学反应能力与同样结构的晶体物质无多大差别。1907年,物理化学之父 Ostwald^[7]明确指出,胶体是材料的一种状态,所有物质在适当条件下都可变成胶体,也可回复为非胶体。由此得出一个正确的结论:小分子物质都可变成胶体状态。不幸的是这一结论却引出一个错误的逆定理:所有的胶体颗粒都是由较小的分子所组成,即是物理缔合物。所以直到本世纪30年代之前,大多数人都认为高分子物质是小分子的缔合物。

与此同时,高分子的概念仍在探索中。1871年,Hlasiwetz和Habermann^[8]就提出假说,认为蛋白质和多糖是高分子,但遗憾的是当时的实验方法不仅没有证实他们的设想,反而证明他们设想的不是高分子。因此高分子理论的建立还有待于分子量测定法的发展。

三、分子量测定法的发展

1803年,Dalton提出了化学原子说。1811年,Avogadro提出了分子概念,并根据某些物质在气态时的密度,测定了它们的分子量。但遗憾的是他的正确思想当时并未被化学界和物理学界所承认和重视,反而被冷落了大约半个世纪。直到1860年,经他的同胞 Cannizzaro进行论证,把原子分子的理论整理成一个协调的系统,并把体现这一系统的各种实验方法贯串一气,作出了合理的阐述,因此很快得到了化学界的赞许和承认。但对不挥发性物质的分子量,直到19世纪80年代初仍没有办法进行测定。高分子是不挥发性物质,加热时却可分解成小分子,

如聚苯乙烯在更高的温度下就解聚为苯乙烯,因此Hlasiwetz和Haberman遭到失败就是必然的了。

19世纪80年代,物理化学诞生和发展起来,溶液理论的发展为分子量的测定带来了新的转机。1882年,法国的穷教授 Raoult^[9]发表了他的凝固点降低的报告,测出有机物的凝固点降低值与其分子量成反比;1887年, Van't Hoff^[10]发现溶液的蒸汽压降低和渗透压也有类似的效应,即所谓溶液的依数性。这些观察结果给一直苦于没有可靠办法测定不挥发物分子量的有机化学家们带来了极大的希望:将不挥发化合物溶入某溶剂中,就能根据Raoult公式从测定的凝固点降低值计算其分子量。

很快就有人将这种方法用于测定橡胶、淀粉及硝化纤维的分子量(在10000至40000之间)。1888年Gladstone和Hibbert^[11]测得橡胶的分子量为6000~12000,1889年Brown和Morris^[12]用凝固点降低法测定淀粉水解物的分子量为30000,1914年Caspari^[13]利用橡胶稀溶液用渗透压法测定其分子量,并外推到浓度为零,测出橡胶的分子量为100000。由于当时认为溶液的浓度对分子量很有影响,因此他并没有相信这个数据。但由于胶体物质的化学式不知道,也没有象有机化学中那样有一定的纯度标准,所以用物理方法测得的如此高的分子量也就不能相信。因此高分子概念的确立还有待对胶体组成认识的进一步深入和新的分子量测定方法的诞生。

四、高分子概念的确立

对于有机胶体的大分子与小分子之争,在本世纪初的30年间一直在进行。在前20年间似乎一切实验事实都证明有机胶体是颗粒的物理缔合,而不是真的共价键结合的高分子。1899年Thiele^[14]提出,含有共轭双键的物质中存在余价,有机胶体就是靠这种余

价缔合起来的。早在1826年Faraday就已指出橡胶的分子式是 C_5H_8 , 每个单元中有一个双键, 因此余价说可很好地说明天然橡胶的性质。1904年Harries^[15]证实了这一结论, 并提出橡胶是由两个 C_5H_8 组成的环。1910年, Pickles^[16]将橡胶溴化加成, 使双键消失, 这样并没有改变分子的大小, 结果仍呈现胶体的性质, 因此Pickles认为天然橡胶是具有链结构的真正的大分子。然而他的结论没有得到普遍承认。

大分子的概念是在弄清天然橡胶和纤维素的结构和端基法测定分子量及粘度法测定分子量的方法建立后而最后确立的。1920年, 德国有机化学家Staudinger^[17]收集了支持共价键的论点, 写出了题为《关于聚合反应》的论文, 不同意将天然橡胶与纤维素的结构归结为多元环的物理缔合。他指出Pickles在1910年提出的意见是正确的, 可惜没有坚持下来。此后他企图从实验证明有机胶体是真正的大分子。1922年, Staudinger和Fritsch^[18]把橡胶氢化, 发现其溶液仍具有胶体的性质。于是在1924年, Staudinger^[19]明确提出了天然橡胶是高分子量的大分子的概念, 这些大分子不管溶在什么溶剂里都有胶体性质, 所以叫分子胶体, 它与从小分子缔合所得的胶体不同。

与此同时, 对纤维素的X射线衍射实验工作取得了不断的进展。1920年, Haber等成功地得到了纤维素的X射线衍射图, 发现其晶胞与小分子的差不多, 这与纤维素是低分子的观点一致。Herzog从晶胞来推算纤维素的分子量和分子结构时, 提出了不同于以往的结晶学解释, 指出纤维素是由多个 $C_6H_{10}O_5$ 连接起来的分子, 它们有可能平行排列而形成晶胞^[20]。1926年, Svedberg和Fåhræus^[21]用超速离心机测定了羟基和巯基血红蛋白的平衡沉降, 表明其分子量是元素分析最低值16700的3.73~4.25倍, 奠定了蛋白质化学中确认高分子化合物的基础。

1926年秋在德国Düsseldorfer召开的德国自然科学研究者会议(Nature Forschergesellschaft)是高分子结构早期发展的第一个里程碑。在这个会议上, Staudinger成功地提出了他的大分子存在的概念, 但只有他一人作为高分子观点孤军奋战。会上Bergmann、Mark、Pringsheim和Hess等都主张低分子说, 因此这个会议倒象低分子说获胜的庆祝会^[20]。

但同年, Sponsler和Dore^[22]指出, 前人关于纤维素分子不会大于晶胞的认识是错误的, 他们认为纤维素分子可以从一个晶胞通过晶格长入另一晶胞而成为直链状的分子。Polanyi^[23]取得了支持长链分子的最有力的证据: 纤维素的纤维周期, 即纤维轴向的分子重复单元的长度为1.03nm, 相当于 $(C_6H_{10}O_5)_2$ 的长度。这样许多长链分子平行纤维轴方向排列起来形成纤维。1928年, Meyer和Mark^[24]对此问题又进一步展开了认真的研究, 拉伸后结晶的天然橡胶X射线衍射测量否定了小环的存在, 因为环与测出的晶胞单元的大小不一致, 橡胶的晶体长度为30~60nm, 假定晶体的长度与分子的长度一样, 由此测得的分子量为5000~10000, 证实了长链结构的设想。同年Staudinger^[25]指出, 纤维素和橡胶分子的晶胞大小或晶体大小都与线型高分子的长度无关, 因为一个大分子可以通过好些晶胞从一个结晶区通过一个无定形区再进入另一个结晶区。

1930年Staudinger^[26]进一步提出了高分子稀溶液的粘度与分子量间的定量关系($\eta_{sp}/c = K_m M$), 这是一个简便快速的分子量测定方法, 从而进入定量测定分子量的阶段。这时他已掌握了许多实验事实, 特别是对于纤维素, 从端基法测得的真正的化学分子量、从渗透压法求得的分子量以及从它的粘度规律求得的分子量, 三者非常一致。在这年胶体学会在Frankfurt召开的以“有机化学和胶体化学”为题的年会上, 与4年前

的情景大不相同, Staudinger、Mark、Herzog、Pummerer等都作为高分子学说的支持者进行论述, 而坚持低分子学说的只剩下Hess一个人了。在会上 Staudinger 论证了苯乙烯经聚合成聚苯乙烯 (PS), 而PS经氢化后还是大分子而不是胶体。至此大分子概念被普遍接受, 大分子概念最终确立。自1929年起, Carothers^[27]开始对缩聚进行了彻底的研究, 1931年就利用羧端基滴定, 精密地测定了分子量为20000或大于20000的聚酯和聚酰胺的分子量, 有力地支持了 Staudinger的大分子理论。1932年Staudinger^[28]第一部关于高分子有机化合物的总结性论著问世, 标志着高分子化学的建立。

综上所述, 虽然Polymer的概念很早就已提出, 也有人提出它们是大分子量链状分子的假说, 但在没有被实验证实之前, 一直不被大多数人所接受。正是由于依数性测定分子量方法的建立, 使得高分子物质分子量的测定成为可能; 超速离心, X射线衍射和端基滴定法的诞生, 使大分子量测定方法得到进一步发展; 随着粘度法测定分子量方法的形成, 大分子量测定方法进一步完善和简易; 不同分子量测定方法结果的一致性, 证实了大分子物质的存在, 导致大分子概念的最终确立。由此可见, 分子量测定是大分子概念所赖以确立的判定性实验, 而大分子概念的提出, 又推动了大分子量测定技术的发展和完善, 两者结合, 导致了高分子化学的建立。

参 考 文 献

- [1] Berzelius, J., *Jahresber. Fortschr. Phys. Wissensch.*, 1833, 12, 63.
- [2] Simon, E., *Ann. Chim. Phys.*, 1839, 31, 265.
- [3] Wurtz, A., *Compt. Rend.*, 1859, 49, 813; 1860, 50, 1195.
- [4] Lourenco, A. V., *Comp. Rend.*, 1859, 49, 619; 1860, 51, 365; *Ann. Chim. Phys.*, 1863, 67(3) 273.
- [5] Berthelot, M., *Bull. Soc. Chim.*, France, 1866, 6(2), 294.
- [6] Graham, T., *Philos. Trans. R. Soc.*, London, 1861, 151, 183; *J. Chem. Soc.*, London, 1864, 318.
- [7] Ostwald, W., *Kolloid-Z.*, 1907, 1, 291, 331.
- [8] Hlasiwetz, H., Habermann, J., *Ann. Chem. Pharmacol.*, 1871, 159, 304.
- [9] Raoult, F. M., *Compt. Rend.*, 1882, 95, 1030; 1885, 101, 1056; *Ann. Chim. Phys.*, 1884, 2(6), 660.
- [10] Van't Hoff, J. H., *Z. Phys. Chem.*, 1887, 1, 481; *Philos. Mag.*, 1888, 26(5), 81.
- [11] Gladstone, J. H., Hibbert, W., *J. Chem. Soc.*, (London) 1888, 53, 679; *Philos. Mag.*, 1889, 28(5), 38.
- [12] Brown, H. T., Morris, G. H., *J. Chem. Soc.* (London) 1889, 55, 462.
- [13] Caspari, W. A., *J. Chem. Soc.*, (London) 1914, 105, 2139.
- [14] Thiele, J., *Liebigs Ann. Chem.*, 1899, 306, 87.
- [15] Harries, C., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1904, 37, 2708.
- [16] Pickles, S. S., *J. Chem. Soc.*, (London) 1910, 97, 1085.
- [17] Staudinger, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1920, 53, 1073.
- [18] Staudinger, H., Fritsch, J., *Helv. Chim. Acta*, 1922, 5, 785.
- [19] Staudinger, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1924, 57, 1203.
- [20] [日]高分子学会编, 习复等译, 《高分子科学基础》, 化学工业出版社, 1983, 15.
- [21] Svedberg, T., Fåhræus, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, 48, 430.
- [22] Sponsler, O. L., Dore, W. H., *Colloid Symp Monograph*, 1926, 4, 174.
- [23] Polanyi, M., in *Fifty Years of X-ray Diffraction*, P. P. Ewald, Ed., A. Vosthoek, 1962.
- [24] Meyer, K. H., Mark, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1928, 61, 593, 1939.
- [25] 《化学发展简史》编写组编著, 《化学发展简史》, 科学出版社, 1980, 319.
- [26] Staudinger, H., Heuer, W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1930, 63, 222.
- [27] Carothers, W. H., *Chem. Rev.*, 1931, 8, 353.
- [28] Staudinger, H., *Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen*, 1932.

(下转第110页)

- not.*, 1986, 13(6), 80.
- [12] Wolfer, D., *Eur. Rub. J.*, 1977, 159 (4), 16.
- [13] Blinov, A. A., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1976, 3(3), 3.
- [14] El-Mansy, M. K., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1986, 13(7), 1.
- [15] Barasakov, V. M., Dikerman, D. N., Finkel, E. E., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1985, 12(3), 62.
- [16] USP 3243753.
- [17] Klason, C., Kubat, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1975, 19(3), 831.
- [18] Meyer, J., *Polym. Eng. Sci.*, 1974, 14(10), 706.
- [19] JP 13991.
- [20] USP 3914362.
- [21] USP 2987615.
- [22] 浅田泰司, ポリマーダイジェスト, 1984, 36(7), 21.
- [23] 化工新型材料, 1988, 16(5), 30.
- [24] Miyasaka, K., *Inter. Polym. Sci. Technol.*, 1986, 13(6), 47.
- [25] Beek, L. K. H. van, Pul, B. I. C. F. van, *Rub. Chem. Technol.*, 1963, 36(3), 740.
- [26] Beek, L. K. H. van, Pul, B. I. C. F. van, *Rub. Chem. Technol.*, 1964, 37(2), 348.

Relationship Between Electrical Conductivity and Temperature for Conductive Filler/Polymer Compositions

Wang Hongjun

(Chemical Engineering Research Institute of Lanzhou Chemical Industry Corporation, Lanzhou)

Summary Generally speaking the relationship between electrical conductivity σ and temperature T for the Polymer compositions filled with conductive fillers can be divided into three classes, i. e. NTC, LPTC and HPTC. The compositions with HPTC have many applications. The paper reviewed the development of study on σ/T relationship, and discussed some factors which influenced it.

Key words Conductive polymers, Conductive fillers, Temperature coefficient, Thermal expansion of polymers, PTC effect

(上接第127页)

The Effect of the Molecular Weight Determination on the Formation of Macromolecular Concept

Zhu Chengshen

(Chemistry Department, Zhengzhou University, Zhengzhou)

Summary In this paper, the origin of concept of polymer, the early understanding for polymers, the development of determined methods of molecular weight and the establish process of macromolecular concept have been introduced. The effect of the molecular weight determination on the formation of macromolecular concept has been discussed.

Key words Molecular weight determination, Macromolecular concept