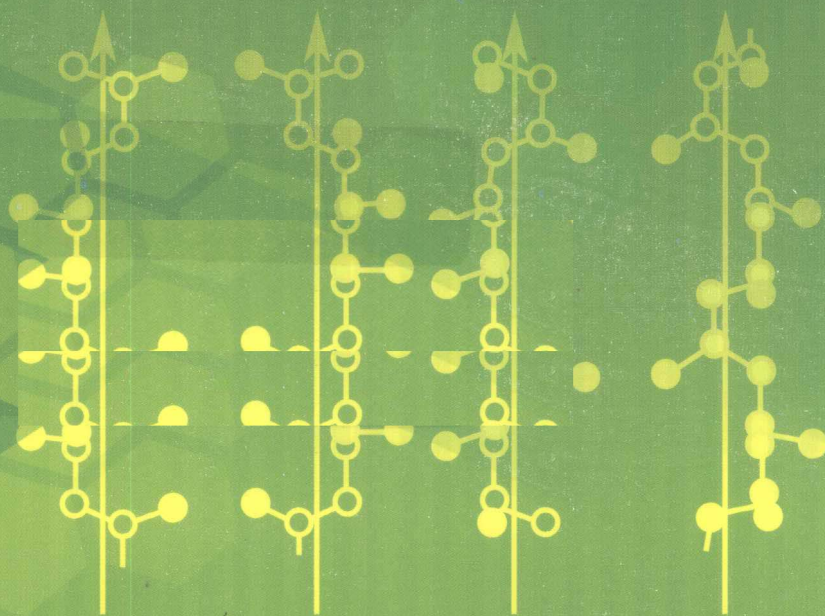


高等学校规划教材

高分子物理

GAOFENZI WULI

王德海 主编



化学工业出版社

高等学校规划教材

高分子物理

王德海 主编



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8章，包括4个部分：高分子结构层次划分；高分子结构变化（运动）规律；高分子性能与结构运动的关系；高分子的表征。

本书可用作高等院校高分子类专业本科及专科教材，也可供从事高分子科研、生产的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理/王德海主编. —北京：化学工业出版社，
2010.9
高等学校规划教材
ISBN 978-7-122-08667-9

I. 高… II. 王… III. 高聚物物理学-高等学校-
教材 IV. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 136187 号

责任编辑：白艳云
责任校对：战河红

装帧设计：史利平

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 装：化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张12¼ 字数299千字 2010年9月北京第1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：25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

“高分子物理”是关于聚合物的结构、各层次结构单元的运动与转变规律、从分子运动的观点出发阐述高分子的性能与结构之间关系的一门学科。自从 20 世纪 50 年代形成系统化的“高分子物理”知识体系之后，高分子物理教材的建设也随着高分子科学技术的不断发展而进步。国内外有多种版本的高分子物理教材被出版、使用。

在教学实践中我们发现，高分子物理教学的压力不仅来自于它是高分子材料与工程类专业的专业基础课，教学效果直接关系到后续课程教学乃至学生今后职业生涯的发展，而且这种压力还来自高分子物理课程本身：内容丰富，涉及面广，课程章节间逻辑关系复杂。通过“记忆”来学习高分子物理的同学恐不在少数。

本书在参考了国内外众多高分子物理教材及高分子物理教学研究成果基础之上，结合编者多年来在科研及高分子物理教学中的实践经验，对高分子物理的知识体系做了大胆的构建创新尝试。全书以广为采纳的“聚合物结构—分子运动—性能”的构思为主线，从更广泛的角度描述高分子结构，以高分子结构的运动为贯穿整个教材的纲，勾勒出高分子性能的运动属性及结构基础，力争把高分子物理构建成为一个沟通高分子化学、聚合物成型加工、高分子材料的桥梁，使其成为一个逻辑清晰的知识体系；在内容方面，根据工科专业的教学及毕业生就业特点，进行了适当的取材与增删。

虽然人们对高分子结构教学内容的重要性具有共识，但教学内容上往往容易出现前后脱节的情形：通常课程中高分子结构部分讨论的重点是聚集态，而对聚合物性质进行具体的分析时，却又大多从原子、键角、键长、基团、链段等基本结构单元进行讨论。为此，我们在结构部分充实了原子及键的特点相关内容，以期完善对高分子结构层次的描述，并尝试将其与高分子高级结构的运动、高分子的性能进行关联。把高分子溶液部分纳入到聚集态结构之中，是出于其具有“不同分子间相互堆砌”特点的考虑。

几乎所有的高分子物理都离不开对高分子运动的阐述。然而，一般强调的重点往往是高分子运动的物质基础（单元的大小，如链段、分子链等），而忽视了高分子运动外在因素（时间、温度的影响）影响的重要性，对于高分子的运动也多止于链段运动的玻璃化转变和分子链运动的黏性流动的讨论。往往给人的印象是，高分子除了玻璃化转变及黏性流动之外就没有其他的运动了。显然这不利于帮助同学全面、准确理解高分子运动的规律及特点。

我们对高分子运动部分的处理思路是：基于高分子运动的物质基础——结构，由小及大，分别阐述不同运动单元运动（不同结构层次变化）特点及对时间或温度的依赖关系，进而揭示非依时性的普弹性运动与依时性的黏弹性和黏性运动的异同，认识高分子的力学状态本质。在高分子物理知识体系上，希望这部分的原理能够有助于揭示后续章节聚合物的各种性质和性能的形成机制。对于聚合物的弹性、黏性、黏弹性，由于具有突出的时间响应特点，我们更倾向于强调其运动属性，而非简单地将其归为聚合物的性质。因此我们不仅增列

了玻璃态的分子运动内容，而且作为高分子运动对时间依赖的突出典型，我们把黏弹性的相关内容也归入高分子运动部分进行讨论。

经过几年的教学试用并修改，现在这本《高分子物理》由化学工业出版社正式出版，期望对高分子物理的教学，尤其是以面向企业培养工程技术人员为主的工科院校的高分子物理的教学，提供教学参考，为改善高分子物理的教学效果贡献微薄之力。

本书由王德海主编，王德海编写第1、2、5章；钱欣编写第3章；钟明强编写第4章；王旭编写第6章；王旭、杨晋涛编写第7章；杨晋涛、费正东编写第8章。全书由王德海校阅定稿。

本教材的出版得到浙江省高等教育重点建设教材项目以及浙江省新材料及加工工程重中之重建设项目的资助，在此一并表示衷心感谢。

鉴于编者水平有限，加之对传统的高分子物理知识体系结构进行了较大程度的调整，书中不足之处实属难免，恳望读者批评指正。

编者
2010年7月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 由小分子到高分子	1
1.2 高分子结构的特点	2
1.3 高分子性能的特点	3
1.4 高分子物理的研究内容	3
思考题	4
第 2 章 高分子链的结构	5
2.1 近程结构	5
2.1.1 键属性	5
2.1.2 成链元素 (化学组成)	8
2.1.3 单体的键接	11
2.1.4 旋光异构 (空间立构)	12
2.1.5 几何异构 (顺反异构)	13
2.1.6 侧基与端基	15
2.1.7 支化与交联	15
2.1.8 共聚物的结构	17
2.2 远程结构	19
2.2.1 分子量的大小与分布	19
2.2.2 链的形态——柔顺性	23
思考题	39
附录 1 “无规行走”的统计计算	39
附录 2 自由旋转链的几何计算	42
第 3 章 聚合物的聚集态结构 (结晶)	43
3.1 聚合物的分子间作用力	43
3.1.1 取向力	44
3.1.2 诱导力	44
3.1.3 色散力	44
3.1.4 氢键	45
3.1.5 内聚能及内聚能密度	46
3.2 晶体的基本概念	47
3.2.1 空间点阵、晶胞和晶系	47

3.2.2 晶面和晶面指数	48
3.3 聚合物结晶结构	49
3.3.1 高分子晶型	49
3.3.2 晶体中分子链的构象	50
3.3.3 聚合物的结晶形态	53
3.3.4 聚合物晶相结构模型	57
3.4 聚合物的结晶过程	60
3.4.1 聚合物的结晶速率	60
3.4.2 影响结晶的因素	62
3.5 结晶聚合物的熔融	65
3.5.1 聚合物的熔融特点	65
3.5.2 结构对熔点的影响	66
3.5.3 结晶条件对熔点的影响	67
3.5.4 不完善结晶	68
3.6 高分子液晶	70
3.6.1 液晶的结构特征	70
3.6.2 高分子液晶的应用	72
思考题	72
第4章 聚合物的聚集态结构（非晶及多相结构）	73
4.1 非晶态聚合物的结构特征	73
4.2 非晶结构模型	74
4.2.1 无规线团模型	74
4.2.2 折叠链缨状胶束粒子模型	74
4.3 聚合物的取向结构	76
4.3.1 取向机理	76
4.3.2 取向的表征	78
4.3.3 高分子取向的实际应用	79
4.4 高分子溶液	81
4.4.1 高分子-溶剂的相互作用	81
4.4.2 高分子稀溶液	83
4.4.3 聚电解质溶液	94
4.4.4 高分子浓溶液	94
思考题	96
第5章 聚合物分子运动与结构转变	97
5.1 聚合物的运动单元及运动特性	97
5.1.1 运动的结构基础	97
5.1.2 运动的外界因素	99
5.1.3 高分子运动的动力学特性	102
5.2 聚合物的热运动与力学状态	102

5.3	次级弛豫与玻璃态	105
5.4	链段解冻与玻璃化转变	106
5.4.1	自由体积理论	106
5.4.2	影响玻璃化温度的因素	108
5.5	链段运动与高弹形变	113
5.5.1	橡胶态形变的热力学分析	114
5.5.2	橡胶弹性的统计理论	116
5.6	分子链的相对位移与黏性流动	119
5.6.1	聚合物黏性流动的特点	119
5.6.2	影响黏流温度的因素	120
5.6.3	剪切流动	122
5.6.4	拉伸流动	131
5.7	黏弹性-运动的弛豫本质	132
5.7.1	流体的弹性现象	132
5.7.2	固体的黏性	134
5.7.3	线性黏弹性的数学描述	135
5.7.4	影响聚合物黏弹行为的因素	143
	思考题	144
第6章 聚合物的力学性能		146
6.1	基本概念	146
6.1.1	应力和应变	146
6.1.2	弹性模量	147
6.1.3	泊松比	147
6.1.4	强度	148
6.2	聚合物的拉伸行为	149
6.3	聚合物的破坏	151
6.3.1	聚合物的理论强度	151
6.3.2	脆性断裂和韧性断裂	152
6.3.3	聚合物的脆-韧转变及其影响因素	153
6.4	聚合物力学性能的影响因素	155
6.4.1	近程结构的影响	155
6.4.2	分子量的影响	156
6.4.3	结晶的影响	156
6.4.4	共混、共聚、填充的影响	156
6.4.5	外力作用速度和温度的影响	157
	思考题	158
第7章 聚合物的其他性能		159
7.1	高分子材料的电学性能	159
7.1.1	聚合物的极化和介电性能	159

7.1.2 聚合物的静电现象	163
7.2 高分子材料的光学性能	165
7.2.1 聚合物对光的吸收和透射	165
7.2.2 聚合物对光的折射	165
思考题	167
第8章 聚合物分析测试技术	168
8.1 聚合物化学结构分析	169
8.1.1 红外光谱	169
8.1.2 核磁共振	172
8.1.3 X射线光电子能谱(XPS)分析	174
8.2 聚合物凝聚态结构分析	175
8.2.1 X射线衍射(XRD)分析	176
8.2.2 热分析	178
8.2.3 显微分析	180
8.3 聚合物分子运动分析	185
思考题	186
参考文献	187

第 1 章 绪 论

1.1 由小分子到高分子

高分子 (high molecule) 物质, 顾名思义是指相对分子质量 (relative molecular mass, 简称分子量) 很“高”的一类物质, 也称为大分子 (macromolecule)。通常这类物质是由多个周期性重复的单元 (mer), 通过一定的化学键连接、聚集而成, 所以又称为“聚合物 (polymer)”或是“高聚物 (high polymer)”。人们日常生活、工作中所见到的纤维素、蛋白质、橡胶、塑料、纤维、涂料、黏合剂等就是高分子物质的典型代表, 它们既可以是天然产物, 也可以通过工业化生产而得到。分子量大是高分子物质最重要的特点。

聚合物科学源自于工业界对新型塑料、橡胶、胶黏剂、纤维和涂料等产品的不断需求, 在产品开发生产过程中, 人们掌握了丰富的聚合物材料加工及使用特性的技术, 此后, 高分子物质所涉问题逐渐进入学术研究视野。由于高分子材料的发展始终与其广泛的应用密不可分, 因此, 高分子学科比其他相关科目更趋于跨学科领域, 涉及化学、化学工程、材料以及其他技术领域。

从化学角度来看, 高分子是长链分子, 具有很高的分子量, 往往高达成千上万。因此, 当讲到聚合物材料时, 经常使用“大分子”这一术语。在人类认识到这一化学结构特征之前, 常常将聚合物称为树脂 (resin), 商业上至今还在沿用这一名称。

通过有机化学的学习, 我们知道, 物质的物理、化学等性质会随其分子量的增加而发生明显的改变。比如同样是饱和烃类, 甲烷在通常状况下是气体; 正戊烷为低黏度的液体, 沸点 36.1°C ; 而含有 30 个碳原子的烃则是固态的蜡, 具有了一定的承受外界应力的能力。当然, 这种蜡抗击外界破坏的能力 (机械强度) 有限。可以推测, 如果任由饱和烃的分子量增加下去, 最后其机械强度也会不断提高。当分子量增加到一万以上时, 薄如纸片的这种物质都可以承受上千克的作用力拉伸, 可以用来制造携带物品的袋子 (即聚乙烯塑料袋), 参见图 1-1。更有甚者, 如果分子量足够高, 则这种物质甚至可以抵挡子弹的射击, 用来制造防弹背心。可见, 分子量大的物质具有好的力学性质。

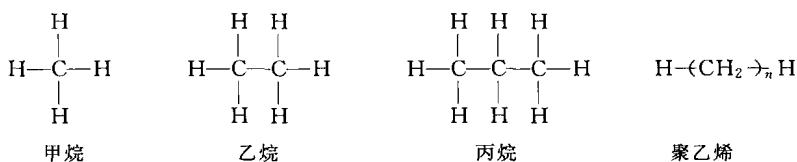


图 1-1 几种不同分子量物质的化学结构

虽然高分子材料得到了广泛的应用, 有各式各样、满足多种用途的塑料容器、薄膜, 但是如果用塑料绳子捆扎东西, 大家共同的体会是, 很难捆得紧。橡胶具有很好的弹性, 所以很多时候使用橡胶来作为密封材料, 比如各类车胎。但是我们或许有过这样经历, 在冬天,

自行车胎会无缘无故地泄气，而天气转暖以后同样一个车胎的密封性却又完好如初！行驶的汽车车胎会发热，而高速行驶的汽车容易爆胎；一般塑料制品的损坏大约在冬季等。

以上种种情况表明，分子量增加以后，物质会表现出多种多样的性能特征，比如刚性、弹性等。同时我们还可以看到，高分子材料的这些性质还会发生变化，这些变化还与不同的使用（观察）条件密切相关。

表 1-1 为烷烃同系物的性质。

表 1-1 烷烃同系物的性质

链中碳数目	材料状态及性质	应用	链中碳数目	材料状态及性质	应用
1~4	气体	瓶装液化气	25~50	结晶性固体	蜡烛
5~11	液体	汽油	50~1000	半结晶性固体	纸张涂料和黏合剂
9~16	中等黏度液体	柴油	1000~5000	韧性塑性固体	聚乙烯瓶和容器
16~25	高黏度液体	油脂	$(3\sim6)\times 10^5$	纤维	外科手术手套,防弹背心

分子中原子之间或分子间相互吸引力和相互排斥力达到平衡时，分子或原子在空间所形成的几何排列称为物质的结构。大量的事实表明，材料的“性质”与材料本身的“结构”以及这种结构的“变化”是密切相关的。铁容易生锈，而不锈钢则不容易生锈，我们说是由于二者的结构（组成）不同所导致；把加热的刀子缓慢冷却到室温，刀会变得软、变韧；如果把热刀子放在冷水里快速冷却，则刀子会变硬，我们知道，这是由于刀子的结构由于冷却方式（加工工艺条件）的不同而发生了变化，并最终影响到了刀子的性能。

高分子物质也不例外。聚合物材料的许多性能，如强度、弹性、耐磨性等均与聚合物的内部结构及其变化有关。对聚合物来说，分子中原子或基团之间的几何排列（分子内结构）称为高分子链结构；分子之间的几何排列则称为高分子的聚集态结构或凝聚态结构。由于高分子的分子量非常大，使得高分子的结构层次比起相应的小分子来说要丰富得多，由此导致的结构的变化也要复杂得多。

1.2 高分子结构的特点

材料的一切性质都是其结构特征的外在反映，高分子也不例外。从结构上看，同其他小分子物质相比，高分子具有以下几个突出的结构特点。

(1) 高分子量 高分子是由很多具有重复周期的单位（结构单元），通过化学键连接而成。其分子量要比小分子高出好几个数量级。分子量大了以后，带来的最直接后果就是分子之间的相互作用力非常大，使得分子间相对运动的阻力大大增加。这一方面使得高分子材料的力学性质有希望比小分子提高；另一方面，高分子的流动或运动也变得困难，由此时间因素对性能的影响显得比较突出。

(2) 链状结构 高分子结构的一个非常重要的概念就是“链”（chain）。成千上万个结构单元是如何连接形成高分子？经过多年的研究、争论，现在人们终于知道，如果把结构单元想象为一个“点”，那么绝大多数高分子则可抽象为由千百万个“点”连接而成的“线”或“链”，就像由线串起的珍珠项链。尽管对这种链的某些局部区域或是某些特定的高分子而言，可能形成分支或是网络，但大多数情况下，高分子确实更像一条链子。链状的意义在于，在结构单元数目庞大的情况下，高分子的长径比非常大，进而非常容易在外界条件的影响下，改变形状，而“高分子形状”的改变就意味着“高分子结构”的变化，进而带动“高分子性质”的变化！

(3) 高分子结构的多层次性 由前述的高分子结构特点不难看出, 高分子的分子排布可分成许多层次, 这种原子或基团在空间的排布, 既可以通过化学方法固定, 又可以通过物理的作用实现, 包括链结构单元内部的近程关系、远程关系, 链之间的聚集状态、织态结构等多级层次。不同的结构层次会对外界的刺激(物理的或化学的)产生不同的响应, 也即是表现出多模式的运动, 最终赋予聚合物以多重转变和各种物理性质。比如, 由于高分子链中存在大量可发生分子内旋转的单键, 可形成不同构象, 其分子尺寸(形状)也就不同。

(4) 分子量和分子尺寸的多分散性 除了有限的几种天然高分子外, 大多数广泛应用的合成高分子, 其分子量都是不均一的, 存在一个分布。合成聚合物更像是分子量不同的同系物的混合物, 而分子量不同会导致聚合物具有不同的性质。因此, 分子量分布和分子尺寸分布对结构及性能的影响不可忽视。

1.3 高分子性能的特点

高分子性能的特点完全来自于高分子结构的特点。由于高分子结构是复杂的、多层次的, 因此, 高分子的性能也是多种多样的。

虽然不同的聚合物在性质上可能有很大差别, 相同的聚合物在不同的条件下也会表现出不同的性质, 但是, 还是可以看出聚合物所具有的共性。这是由它们皆具有高分子量这一基本结构的共性所决定的。

从高分子的线型链状结构概念出发, 可以理解高分子化合物有以下的共同特点。

(1) 分子间作用力强大 非交联的高分子间的作用力包括范德华力和氢键。虽然就单个作用点来看, 它们同化学键比要弱得多, 但是这种作用力具有不饱和(可累加)性, 因此高分子链中无数个结构单元之间的相互作用力的加和, 将使得高分子间有强大的相互作用力, 甚至超过化学键的键能, 一个直接的结果就是高分子不存在气态。分子间作用力在一定程度上能够反映聚合物加工和使用性质的优劣, 比如流动的难易程度, 材料的力学性质等。

(2) 熵效应 从热力学角度来看, 高分子链中单键的内旋转对应着构象熵的变化, 由此所产生的空间排布(结构)变化丰富, 使得聚合物具有突出的熵效应, 是高分子性能的又一个突出特点。高分子独有的高弹性、溶解过程等都受到这一因素的影响。

(3) 弛豫特征 高分子的性质是高分子对外界刺激的响应, 这种响应通过分子运动来表现, 而分子的运动需要时间, 因此, 高分子的性质表现出了强烈的时间或温度依赖性。不同条件下观测到的现象或结果, 会有很大差异, 或者同一高分子材料, 在不同条件下会表现出不同的性质。

(4) 影响因素多层次 由于聚合物的结构层次多, 影响结构层次的因素多, 所以影响性能的因素也多。每一个结构层次、每一个结构层次的运动、变化(影响因素)都是调控性能的有效措施。

1.4 高分子物理的研究内容

高分子科学与工程涉及到高分子化合物的合成、结构、性能、加工与应用等诸多学科。

一种聚合物材料的成功应用至少要涉及以下几个方面的工作。首先，要将小分子（单体）物质通过适当的工艺“制成”高分子，或者对已有的天然或合成的高分子进行适当的化学修饰。这里涉及小分子的聚合反应和高分子的化学改性，与化学反应密切相关，已经逐渐发展成比较完善的“高分子化学”体系，主要探讨有关聚合反应机理、聚合方法、高分子的化学反应、反应动力学以及热力学等问题。其次，为了实现聚合物材料的具体应用，还要在诸多的合成出来的高分子中，有针对性地选择出合适的高分子，并且把所选出来的高分子原料以“适当条件”加工成制品。就成型加工来说，会涉及成型方式的选择，成型的温度、压力、速率等工艺参数的确定等，即“高分子成型加工”的研究领域。

在“合成-加工-应用”这一过程中，合成高分子的原料单体，不仅决定了其形成聚合物的元素组成，而且相应的聚合实施方法与工艺的选择还决定了由此形成的高分子链的原子间的空间排布特征以及高分子链的大小与几何形状。

聚合物的加工成型本质上是固定聚合物链段间乃至分子间的排布形态的过程。一般来说，成型过程需要聚合物在流动的状态（溶液或是熔体）下实现，因此流动过程以及流动停止后高分子的分子排列状况的变化都对成型的顺利完成起到非常关键的作用。而这种流动以及流动的结果不仅与高分子的单体原料化学组成有关，而且还与每一个高分子形状以及高分子之间的相互作用有关。或者说，聚合物材料的最终性能是高分子的各种结构效应的综合表现。

聚合物的性质跟哪些内在结构因素和外在使用条件有关？聚合物性质的变化规律如何？如何理解、进而主动调控这种变化？

这些问题可以归纳为对“聚合物的结构-结构的变化-性质之间关系”的理解，聚合物的结构是聚合物各种性质最根本的内在决定性因素；聚合物结构的变化，实际上是在外界因素作用下高分子产生运动的结果，自然也是聚合物展现各种性质的桥梁。也就是说，聚合物的性质是高分子结构与结构运动的最终结果。

对于聚合物的结构—结构的变化—性质之间关系相关问题的回答，构成了聚合物科学的基本理论和原理。高分子物理是研究高分子的结构与性能及其关联的一门学科，包括高分子结构层次的认识、表征，高分子运动与结构转变规律，高分子结构与性质的关系及影响因素，高分子性质研究与开发等。

探索各种环境下高分子各运动单元的运动特点，研究各种结构层次的变化规律，以分子运动的观点讨论各领域里的实际问题乃是高分子物理学的精髓，不仅可以帮助我们正确地选择和使用聚合物材料，更好地掌握聚合物成型工艺条件，而且通过改变聚合物的结构，可以更有效地改进其性能，满足实际需要，为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。

总之，高分子结构及其运动变化规律是高分子物理的最基本的内容，也是高分子物理课程要讨论、解决的主要问题。

思 考 题

1. 高分子与小分子性质或性能差异的最根本的原因是什么？
2. 试简要归纳高分子物理学的主要研究内容。

第 2 章 高分子链的结构

高分子链结构是指单一高分子的组成和形态，包括原子开始构造完整的高分子所涉及的所有原子、基团的种类以及这些单元之间可能的排列组合方式。从形成过程来看（见图 2-1），高分子链的形成包括以下两个步骤：①原子以化学键的方式，构成具有反应活性、有固定化学结构的小分子（单体）；②在一定的反应条件，用一定的反应方式（加聚、缩聚等），通过共价键连接成一个大分子。高分子链的构筑既然是由成千上万个单体反应而完成，自然也就包含了这成千上万个单体在形成大分子过程中所涉及的属性及键接方式等的排列组合，即高分子链的结构变化。

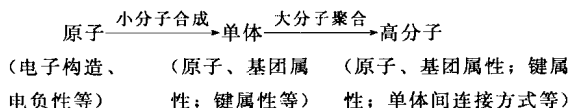


图 2-1 高分子链的形成

高分子链结构研究的是单个分子链中原子或基团的几何排列情况。这种排列可以由化学键所决定，也可以由物理因素所控制。所以高分子的链结构又包含两个层次：化学因素决定的近程结构（一次结构）和物理因素决定的远程结构（二次结构）。

2.1 近程结构

近程结构中，元素组成以及形成高分子过程中所出现的单元之间的链接顺序、分子构型、交联与支化等变化，都会导致高分子链结构的改变。由于这类结构的形成或改变都会涉及到化学键的形成或断裂，因此，又称为化学结构。近程结构更多的是关注分子链某些局部区域的构造问题。

高分子的化学结构从合成阶段就从根本上决定了聚合物的诸如溶解性、黏附性、黏度、密度、熔点等很多性质。虽然很难通过物理的方法改变这种结构层次，但是这种结构会对高分子的其他结构层次产生影响，是选定加工工艺、参数时必须考虑的重要内容，即近程结构是聚合物性能形成的关键，所以要弄清聚合物的结构与性能的关系，也必须先从近程结构入手。

就近程结构而言，除了原子种类以外，还有几个与组成密切相关的结构特性指标值得关注，那就是化学键的类型、长短、键角等键参数。

化学键有极性大小的差异，单键双键的不同。这些特点不仅会导致所形成的高分子链的稳定性等化学性质的差异，而且化学键的长短及键角大小会在一定程度上决定分子链内及分子链间的相互作用的强弱、分子运动的难易，并进而影响到高分子材料的物理性质。

2.1.1 键属性

大多数高分子链都是原子经共价键键接而成，因此主链中出现的原子种类、化学键的属

性等不仅决定了形成高分子的难易程度，而且也会对所形成的高分子的性质产生影响。各种元素形成聚合物的能力与其外层电子构型或是该元素在元素周期表中的位置有关。电负性与键的键能、键长、键角等物理量是决定共价键性质的重要键参数。

(1) 电负性 能否形成足够稳定的均链或杂链聚合物，取决于相同或不同原子之间的成键能力和成键强度。电负性衡量了一个元素与其他元素争夺电子的能力，因此，高分子聚合时的单体、单体间的键合乃至生成的高分子的稳定性都与所涉及的原子电负性有直接的关系。一般来说，两种原子电负性相差在 1.7 以上，有利于形成离子键；电负性相差在 0~0.6 之间，形成共价键；介于二者之间的，即电负性相差在 0.6~1.7 之间的，则形成极性共价键。某些元素电负性见表 2-1。

表 2-1 某些元素的电负性

元素	F	O	Cl	N	Br	C	S	I	H	Si
电负性	4.0	3.4	3.2	3.0	3.0	2.6	2.6	2.7	2.2	1.9

对以共价键为主要成键方式的高分子主链而言，原子的电负性大小、不同原子间电负性差异都要适中：这样不仅可以保证原子间能够以共价键键接起来、所形成的共价键能够比较稳定，而且也能够保证用于形成共价键的电子数目。

并不是任何原子都能通过化学反应聚合成高分子，一种元素能否形成高分子链，主要取决于该元素的成键能力。能够形成均链（相同原子组成分子链）高分子的元素并不是很多，同种原子之间的键能数值小于 37 的元素很难形成均链聚合物。周期表中仅有硼、碳、硅、磷、硫、砷、锗、硒、锑、铋和碲等元素具有形成均链聚合物分子的能力，其中又以碳形成碳-碳链聚合物的能力最为突出。形成杂链（不同原子之间形成高分子链）聚合物的元素相对较多，除了负电性极强的元素（例如卤素）以及第一族 1 价金属元素不能生成聚合物外，其余第 II、III、IV、V、VI 和 VII 族各元素，都可能产生种种不同的聚合物。如常见的聚酯、聚醚、聚酰胺、聚砜等聚合物，它们的主链中除了碳以外，还分别含有氧原子、氮原子和硫原子。这类聚合物主要由缩聚反应和开环聚合反应制得。

表 2-2 中元素符号右边的数字是形成全同链高分子时所包括的重复单元（聚合度）的个数。数字越大则生成高分子的能力越强。从表 2-2 可以看出，第一行原子序数最小，可聚合度最大，所以成键能力最大。但由上往下，原子序数增大，聚合度下降，成键能力下降。在 IVA 族中 C 可以生成无限长的大分子，原因在于其电子的 sp^3 杂化，得失电子能力是相当的，所以 C—C 之间成键能力强且稳定。由 C 生成的链是高分子链中最主要的类型。它下面的 Si 能生成 45 个聚合度的高分子，再往下的元素聚合度急剧下降，不能生成高分子。

表 2-2 部分元素在周期表中的位置和成键能力

III A		IV A		V A		VI A		VII A	
B	约 5	C	∞	N	$\infty(?)$	O	$\infty(?)$	F	2
Al	1	Si	45	P	>4	S	30000	Cl	2
Ga	1	Ge	6	As	5	Se	?	Br	2
In	1	Sn	5	Sb	3	Te	?	I	2
Tl	1	Pb	2	Bi	?	Po	?	At	2

注：本表源自文献。其中的“?”意为没有相关数据或聚合度未知。

硫可以生成的聚合度可达 30000，B 和 P 只能生成低聚体，其他的元素也只能形成聚合度更小的低聚体。

键的不同组成将赋予高分子以不同的化学与物理性能，从而为高分子材料满足各种应用提供了保证。主链完全由碳组成的均链高分子一般具有优良的可塑性，主链的非极性结构使其不易水解；杂链高分子因主链的极性而易发生水解、醇解、酸解等作用，其结构的规整性和很强的分子间作用力使其耐热性和机械强度一般比碳链高分子高，可作为工程塑料等结构材料使用。组成中不含有碳原子的无机高分子常有易水解、稳定性不好的缺点，但耐热性一般很好；主链中不含有碳原子的元素有机高分子一般兼具有机和无机高分子的特性。目前这类聚合物发展得还很不充分，产品数量有限，大多数尚处于研究阶段，已有的结果表明，元素高分子的发展前景是十分广阔的。

(2) 键能 键能主要用于衡量两个原子的结合程度，结合越牢固，强度就越大，拆开它所需要的能量就越大。键能会受到成键原子的原子序数以及电子构型等因素的影响， σ 键是沿着键轴重叠的，比 π 键采取的平行方式重叠有效，因此，破坏一个 σ 键比破坏一个 π 键所需要的能量要高。就高分子链来看，键能在一定程度上反映了化学键受热后热裂解的难易程度，所以它决定了高分子的热稳定性。几种典型的键离解能见表 2-3。

表 2-3 几种典型的键离解能

kJ/mol			
键种类	键能	键种类	键能
H—H	435	CH ₃ —H	435
H—F	569	CH ₃ —F	452
H—Cl	431	CH ₃ —Cl	352
H—Br	368	CH ₃ —Br	293
H—I	297	CH ₃ —I	234
CH ₃ —H	435	CH ₃ —Cl	352
C ₂ H ₅ —H	410	C ₂ H ₅ —Cl	339
正-C ₃ H ₇ —H	410	正-C ₃ H ₇ —Cl	343
异-C ₃ H ₇ —H	398	异-C ₃ H ₇ —Cl	339
叔-C ₃ H ₇ —H	381	叔-C ₃ H ₇ —Cl	331
CH ₂ =CH—H	435	CH ₂ =CH—Cl	352
CH ₂ =CHCH ₂ —H	368	CH ₂ =CHCH ₂ —Cl	251
C ₆ H ₅ —H	469	C ₆ H ₅ —Cl	360
C ₆ H ₅ CH ₂ —H	356	C ₆ H ₅ CH ₂ —Cl	285
F—F	159	CH ₃ —Br	293
Cl—Cl	243	C ₂ H ₅ —Br	289
Br—Br	193	正-C ₃ H ₇ —Br	289
I—I	151	异-C ₃ H ₇ —Br	285
CH ₃ —CH ₃	368	叔-C ₃ H ₇ —Br	264
C ₂ H ₅ —CH ₃	356	CH ₂ —CHCH ₂ —Br	197
正-C ₃ H ₇ —CH ₃	356	C ₆ H ₅ —Br	301
异-C ₃ H ₇ —CH ₃	352	C ₆ H ₅ CH ₂ —Br	214
叔-C ₃ H ₇ —CH ₃	352		
CH ₂ =CH—CH ₃	385		
CH ₂ =CHCH ₂ —CH ₃	301		
C ₆ H ₅ —CH ₃	389		
C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	293		

在碳与氮、磷、氧、卤素等所成的键中，碳带偏正电荷 ($C^{\delta+}-E^{\delta-}$)，它容易被亲核试剂进攻；如果碳与金属原子成键，则碳带偏负电 ($C^{\delta-}-Me^{\delta+}$)，C 容易被亲电试剂进攻，所以主链带有杂原子的高分子链比纯碳-碳链高分子的稳定性要差。

相同的分子链，会由于取代基不同而出现不同的稳定性。比如对于硅-氧链分子，甲基取代基 (电子给予体) 就会比 H (电子接受体) 更能稳定产物，聚二甲基硅氧烷是一个非常稳定的商品。

表 2-4、表 2-5 列出了几种元素生成的键的强度。

表 2-4 均链聚合物中的键能 kJ/mol

键	键能	键	键能
C—C	335	Sb—Sb	176
S—S	264	Ge—Ge	163
P—P	222	As—As	163
Se—Se	209	N—N	155
Te—Te	205	O—O	142
Si—Si	188		

表 2-5 杂链聚合物的键能 kJ/mol

键	键能	键	键能
B—O	500	C—N	276
B—N	437	As—O	270
Si—O	374	Al—C	258
B—O	373	C—S	258
P—O	342	Si—S	255
C—O	331	C—Si	241

(3) 键长和键角 形成共价键的两原子核之间的距离称为键长。不同原子间形成共价键的键长是不同的 (见表 2-6)。

表 2-6 共价键的键长与键能

键	键长/nm	键能/(kJ/mol)	键	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—C	0.154	347	C≡N	0.116	213
C=C	0.134	615	C—Si	0.187	69
C≡C	0.120	812	Si—O	0.164	88
C—H	0.109	414	C—S	0.181	62
C—O	0.143	351	C=S	0.171	114
C=O	0.123	715	C—Cl	0.177	79
C—N	0.147	293	S—S	0.204	51
C=N	0.127	615	N—H	0.101	93

此外, 由于某一共价键是组成分子的一部分, 它要受到其他部分的影响, 同一类型的共价键在不同化合物中往往略有差异 (见表 2-7)。

表 2-7 C—C 单键在不同化合物中的键长

化合物	键长/nm	化合物	键长/nm
$\text{H}_3\text{C}\downarrow\text{CH}_3$	0.154	$\text{H}_3\text{C}\downarrow\text{C}\equiv\text{CH}$	0.146
$\text{H}_3\text{C}\downarrow\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	0.150	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\downarrow\text{C}\equiv\text{CH}$	0.143
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\downarrow\text{CH}=\text{CH}_2$	0.148	$\text{HC}\equiv\text{C}\downarrow\text{C}\equiv\text{CH}$	0.138

键长越短, 说明成键原子间相互作用越强。

相同原子上两个不同键之间的夹角称为键角。一般情况下, 饱和烃类有机物中的碳键角为 109.5° 左右, 但是如果分子内其他原子或基团之间有明显的相互作用的话, 则键角会出现变化。比如甲烷的 H—C—H 键角为 109.5° , 丙烷的 C—C—C 键角为 112° , 而环丙烷的 C—C—C 键角为 60° 。所以说, 不同的结构会导致键角的不同, 或者键角的差异反映了不同的分子结构。

就高分子链而言, 键角、键长的意义还在于这些参数可能会影响到高分子链的其他更高级层次的结构或结构的变化, 并最终影响到聚合物的性质。比如键长、键角数值较大时, 分子链中相邻原子、基团的空间位阻作用就会降低, 使得高分子链中 σ 键内旋转就比较容易实现, 则高分子链就比较容易运动、变形, 聚合物材料的许多性质也由此出现差异。

2.1.2 成链元素 (化学组成)

合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的, 单体的化学组成不同, 所形成的高分子链的化学组成也会不同, 并导致聚合物的化学和物理性质的差异。

合成聚合物不仅得到了广泛应用, 而且种类繁多, 举例如下:

