



普通高等教育“十二五”规划教材

高分子物理教程

(第二版)

王槐三 张会旗 编著
侯彦辉 寇晓康



科学出版社

013028543

0631-43
04-2

普通高等教育“十二五”规划教材

高分子物理教程

(第二版)

王槐三 张会旗 编著
侯彦辉 寇晓康



0631-43

04-2

科学出版社

北京



北航

C1634967

013088252

内 容 简 介

本书是在《高分子物理教程》(王槐三等,科学出版社,2008年)的基础上,由国家工科化学基础课程教学基地四川大学联合南开大学和天津工业大学编修而成。

本书系统讲述各种高分子化合物的结构、性能及其相关性原理。全书分为8章,内容包括绪论,聚合物分子链结构,高分子溶液,相对分子质量及其分布的测定,聚合物凝聚态结构,聚合物材料学形态转变及其分子运动基础,聚合物材料学性能,聚合物的热、电和光学性能以及高分子物理学前沿进展等。为了使学科基础知识的结构层次更加清晰,遵照从微观结构到宏观性能的主线,对部分章节内容做了适当调整。在保证学科基础知识构架完整的前提下,将图、表、公式和要点提纲分别精选压缩至80~160个,以达到突出重点和使学生更容易掌握的目的。

本书可作为高等院校高分子材料与工程、化学、化工和轻工纺织等专业的本科生和研究生教材,也可供从事高分子材料研究、应用和生产领域相关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理教程/王槐三等编著. —2版 —北京:科学出版社,2013

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-037184-3

I. ①高… II. ①王… III. ①高聚物物理学-高等学校-教材
IV. ①O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 053189 号

责任编辑:陈雅娴 郑祥志 杨向萍 / 责任校对:李 影

责任印制:阎 磊 / 封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年3月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013年3月第 二 版 印张:18

2013年3月第二次印刷 字数:454 000

定价:49.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

《高分子物理教程》自 2008 年 3 月出版以来,感蒙国内多所高校相关院系和专业列为专业基础课或选修课教材,或推荐作为攻读硕士或博士研究生入学考试参考书目。与此同时,也收获若干院校授课同仁和同学们对本书的编修建议和疏漏勘误,以及对书中内容的学术探究,作者谨致由衷谢忱。

无可讳言,对于多数化学化工类专业本科学生而言,高分子物理连同物理化学、化工原理和材料力学构成学习期间相对难学、难懂、难掌握的 4 大专业基础课。近 30 年以来,作者一直致力于广集众家之长,以求对积淀良久之学科基础构架认知惯性的突破与创新,力求以更加简单明晰的结构层次编写本书,使之成为师者易于授、学者易于学的高分子材料与工程学的专业基础课教材。

客观而论,聚合物结构层次的多重性、物理和力学性能的多样性、结构与性能的密切相关性及其影响因素的复杂性等,既是高分子物理学的核心内容,也是学科知识构架编排的关键所在。作者总结国内外多种高分子物理学教材的特点,积数十年教学经验,发现以聚合物结构层次为“经”,以材料物性为“纬”,编织高分子物理学“知识网”,能够全面展现学科基础知识的清晰层次和结构条理,或可显著降低学习难度并提高学习效率。

本书再版严格遵从多数同仁教学实践中采纳的自微观结构到宏观性能的路径,以分子链、溶液、凝聚态、材料学形态与性能以及热电光学性能作为本学科基础知识构架,涵盖章节内容也做了相应调整,以期展现更为清晰明快的结构层次。国内本学科部分教材大多引用超过 300 幅图和 500~600 个数学公式,或许成为授者难于取舍、学者无所适从的原因之一。基于此,本书在严格保证学科基础知识构架完整性前提下,将图、表、公式和要点提纲分别精选压缩至 80~160 个。

本书坚持以提高教授和学习效率、降低学习难度、减轻学习负担为目标,对本学科若干重要基础知识板块进行比较和结构组装,力求达到结构严谨和层次清晰,避免结构性交叉或重复。同时融合学科经典原理、最新进展和适用技能,以求在保证学科知识完整性基础上,提高读者学习兴趣,启迪和培养读者的创新精神。为此本书编修团队特邀多所高校骨干教师参与,力求博取众家之长,其中南开大学张会旗教授和天津工业大学侯彦辉副教授参与全书目录审定,张会旗负责编写第 7 章和第 8 章,侯彦辉负责编写第 5 章和第 6 章,王槐三负责编写其余章节与统稿审订。

作者尤其感谢恩师、中国科学院徐僖院士和已故何炳林院士的悉心指导,以及对本书编写原则、结构和内容编排提出的诸多指导意见。四川大学

高分子学院付强教授曾指导本书部分章节的编写,南开大学张政朴教授和张保龙教授审阅书稿,并提出诸多建设性意见和建议。四川大学生物材料工程研究中心王亚宁同志负责文献检索、附图绘制以及校对勘误等工作,在此谨致谢忱。

由于作者水平有限,疏漏在所难免,恳请读者批评指正,不吝赐教。

王槐三

2012年10月于成都

第一版前言

20 世纪中叶,含塑料、合成橡胶、合成纤维和涂料等的高分子材料逐渐渗透到工业、农业、国防、商业、医药等国民经济的各个领域,以及人们衣、食、住、行的各个方面。据报道,近年来我国合成纤维、塑料和合成橡胶的产量已经分别居世界第一、第二和第四位。可以说 20 世纪和 21 世纪是“人类文明正在进入高分子材料的新时代”。

高分子科学系以合成高分子材料为主要研究对象、兼具基础学科和应用学科属性的自然科学二级学科。高分子物理则是以合成高分子材料的微观结构与宏观性能之相关性原理为主要研究内容的三级学科。无可讳言,对多数化学化工类专业学生而言,物理化学、化工原理是相对难读、难学、难记的专业基础课程,而高分子物理则是高分子材料与工程类专业学生颇感头痛的专业基础课程。

客观而论,聚合物结构层次的多重性、物理和力学性能的多样性、结构与性能的密切相关性及其影响因素的复杂性等,既是高分子物理学的核心内容,也是学科知识构架编排的关键所在。我们归纳总结了国内外多种版本高分子物理学教科书的学习经历和教学经验,发现坚持以聚合物结构层次为“经”,以物理和力学等方面的性能为“纬”编制高分子物理学之“知识网”,能够更好地展现学科基础知识的清晰层次和结构条理,进而降低学习难度、提高学习效率。

本书在保证学科基础知识的完整性、系统性以及兼顾本科教学规律性的前提下,以提高教授和学习效率、降低学习难度、减轻学习负担为目标,按照聚合物的结构层次安排各章结构构架,依次以材料的基础物理性能、力学性能、溶液性能以及热电光学性能作为各节内容编排的层次。与此同时,本书融合了学科之经典原理、最新进展和实用技能,以求在保证学科知识完整性的基础上,提高读者之学习兴趣,启发和培养读者之创新精神。

本书编写过程中,特别注重汲取近年来国内外多种版本高分子物理学教科书之精华,力求博取众家之长。作者尤其感谢恩师、中国科学院院士何炳林教授和徐僖教授的悉心指导,以及对本书编写原则、结构布局和内容编排等提出的诸多指导性意见。

四川大学高分子学院付强教授曾指导本书部分章节的编写,同时提供部分国外新版教科书,徐爱德教授和刘双成教授、南开大学张政朴教授和张保龙教授审阅了全部或部分书稿,提出诸多建设性意见和建议。四川大学生物材料工程研究中心王亚宁同志负责编写第 7 章和第 8 章,同时统计编写附录,并负责全书文献检索、附图绘制以及校对勘误等工作,在此谨致谢忱。

由于作者水平有限,疏漏在所难免,恳请读者批评指正,不吝赐教。

王槐三 寇晓康

2008 年 1 月于成都

科学出版社教学支持说明

科学出版社为了对教师的教学提供支持,特对教师免费提供本教材的电子课件,以方便教师教学。

获取电子课件的教师需要填写如下情况的调查表,以确保本电子课件仅为任课教师获得,并保证只能用于教学,不得复制传播用于商业用途。否则,科学出版社保留诉诸法律的权利。

地址:北京市东黄城根北街16号,100717

科学出版社 化学与资源环境分社 陈雅娴(收)

联系方式:010-64011132(传真)

chenyaxian@mail.sciencep.com

请将本证明签字盖章后,邮寄或者传真到本社,我们确认销售记录后立即赠送。

如果您对本书有任何意见和建议,也欢迎您告诉我们。意见经采纳,我们将赠送书目,教师可以免费赠书一本。

证 明

兹证明_____大学_____学院/_____系第_____学年
上/下学期开设的课程,采用科学出版社出版的
_____/_____(书名/作者)作为上课教材。
任课教师为_____共_____人,学生_____个班共
_____人。

任课教师需要与本教材配套的电子课件。

电话:_____

传真:_____

E-mail:_____

地址:_____

邮编:_____

学院/系主任:_____ (签字)

(学院/系办公室章)

_____年_____月_____日

目 录

第二版前言

第一版前言

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子物理学概论	1
1.1.1 聚合物的结构与性能特点	1
1.1.2 结构与性能相关性原理	3
1.2 高分子物理学简史及其学术地位	4
1.3 学科要点与学习方法	6
习题	9
第 2 章 聚合物分子链结构	10
2.1 分子链近程结构	10
2.1.1 结构单元的化学组成与连接方式	10
2.1.2 结构异构与立体异构	11
2.1.3 共聚物序列结构	13
2.2 分子链远程结构	15
2.2.1 相对分子质量	15
2.2.2 分子链的交联	15
2.2.3 分子链的末端基	16
2.3 构象与构象统计	17
2.3.1 σ 键的内旋转运动	17
2.3.2 构象统计	17
2.4 分子链的柔性	20
2.4.1 分子链柔性的影响因素	20
2.4.2 分子链的结构参数	22
2.4.3 分子链结构参数的计算	23
2.4.4 分子链柔性的表征	29
2.4.5 外力作用下的分子链柔性	31
2.4.6 分子链结构参数的测定与计算	32
本章要点	32
习题	33
第 3 章 高分子溶液、相对分子质量及其分布的测定	34
3.1 分子间力、内聚能与溶度参数	35
3.1.1 分子间力与内聚能	35
3.1.2 内聚能密度与溶度参数	37
3.1.3 聚合物溶度参数的计算与测定	37

3.2 聚合物的溶解过程	38
3.2.1 非晶态聚合物的溶解	39
3.2.2 晶态聚合物的溶解	40
3.3 高分子溶液热力学	41
3.3.1 理想溶液与聚合物溶液	41
3.3.2 Flory-Huggins 溶液理论	41
3.3.3 Flory-Krigbaum 稀溶液理论	49
3.3.4 聚合物溶解的热力学条件	51
3.4 溶剂选择与临界溶解条件	54
3.4.1 溶剂分类及其溶度参数	54
3.4.2 溶剂选择原则	56
3.4.3 溶剂化作用规则	60
3.4.4 临界溶解条件	61
3.4.5 溶剂选择程序	64
3.5 聚合物浓溶液	64
3.5.1 浓溶液的类型和特征	64
3.5.2 增塑与共混	65
3.5.3 纺丝液、涂料和胶黏剂	68
3.5.4 聚合物凝胶和溶胶	69
3.5.5 聚电解质溶液	69
3.6 数均和重均相对分子质量测定	70
3.6.1 基本原理	70
3.6.2 端基分析法	71
3.6.3 沸点升高和冰点降低法	71
3.6.4 渗透压法	72
3.6.5 光散射法	75
3.7 黏均相对分子质量的测定	77
3.7.1 基本原理	77
3.7.2 仪器与操作	77
3.7.3 结果处理	78
3.7.4 注意要点	81
3.7.5 分子链在不同溶剂中的形态	81
3.8 聚合物相对分子质量分布测定	82
3.8.1 研究相对分子质量分布的意义和方法	82
3.8.2 沉淀分级方法	84
3.8.3 柱上溶解分级	85
3.8.4 柱上梯度淋洗分级	85
3.8.5 超速离心沉降分级	87
3.8.6 凝胶渗透色谱分级	87
本章要点	91

习题	92
第 4 章 聚合物凝聚态结构	93
4.1 聚合物结构模型	94
4.1.1 非晶态结构模型	94
4.1.2 晶态结构模型	96
4.1.3 聚合物非晶态结构简介	98
4.2 聚合物晶态结构	99
4.2.1 结晶能力	99
4.2.2 结晶形态	102
4.2.3 晶体结构参数	106
4.2.4 结晶过程	109
4.2.5 结晶速率	112
4.2.6 结晶度	118
4.2.7 熔融与熔点	119
4.2.8 晶态聚合物的热处理	129
4.2.9 晶态聚合物的现代研究方法	130
4.3 聚合物取向态结构	132
4.3.1 取向态聚合物的取向类型	132
4.3.2 取向态聚合物的结构层次	132
4.3.3 取向机理和特点	133
4.3.4 聚合物的取向度	133
4.4 聚合物液晶态结构	134
4.4.1 液晶的分类及其结构特点	134
4.4.2 高分子液晶的流变性	135
4.5 聚合物多组分结构	136
4.5.1 聚合物共混相容性	136
4.5.2 多组分聚合物的类型	137
4.5.3 高分子合金结构	137
4.5.4 聚合物-填充剂结构	138
4.5.5 聚合物-发泡剂体系结构	138
本章要点	138
习题	140
第 5 章 聚合物材料学形态转变及其分子运动基础	141
5.1 聚合物分子运动特点	141
5.1.1 运动主体和运动形式的多样性	141
5.1.2 运动过程的时间依赖性	142
5.1.3 运动过程的温度依赖性	144
5.2 聚合物的材料学形态转变	144
5.2.1 非晶态聚合物	145
5.2.2 晶态聚合物	146

5.2.3 交联聚合物	147
5.3 玻璃态与玻璃化转变	147
5.3.1 玻璃态聚合物的性状特点	148
5.3.2 玻璃化转变理论	149
5.3.3 玻璃化温度的影响因素	154
5.3.4 玻璃化温度的测定	160
5.3.5 玻璃化温度与熔点	162
5.3.6 次级转变与物理老化	163
5.4 橡胶态与高弹性	165
5.4.1 橡胶态聚合物的特殊性能	165
5.4.2 高弹性的热力学分析	166
5.4.3 橡胶高弹形变的统计学理论(参考阅读材料)	168
5.4.4 橡胶的拉伸强度	170
5.4.5 热塑性弹性体简介	171
5.4.6 高弹性聚合物的基本条件与性能改善	172
5.5 黏流态与流变学理论	174
5.5.1 黏性流动	174
5.5.2 黏流温度的影响因素	179
5.5.3 熔体黏度的影响因素	180
5.5.4 熔体切黏度的测定	186
5.5.5 聚合物的拉伸黏度	186
5.5.6 聚合物熔体的弹性行为	188
5.5.7 有关 T_g 、 T_i 和 T_m 的主要影响因素小结	191
本章要点	192
习题	193
第6章 聚合物材料学性能	194
6.1 材料性能表征与量度	194
6.1.1 应力与应变	194
6.1.2 材料学主要性能指标	195
6.1.3 聚合物的材料学类别	197
6.2 聚合物的强度	198
6.2.1 聚合物的理论强度	198
6.2.2 聚合物实际强度的影响因素	199
6.3 聚合物的黏弹特性	201
6.3.1 蠕变与应力松弛	202
6.3.2 弹性滞后现象	205
6.3.3 力学损耗	206
6.3.4 线性黏弹理论	206
6.3.5 时温等效原理与时温转换	207
6.3.6 聚合物黏弹性的研究方法	209

6.4 拉伸与强迫高弹性	210
6.4.1 聚合物单轴拉伸应力分析与断裂行为	210
6.4.2 屈服与塑性形变	211
6.4.3 冷拉与强迫高弹性	213
6.4.4 聚合物的脆化	215
6.4.5 非均匀屈服	216
6.4.6 聚合物的取向	217
6.5 聚合物的其他力学性能	218
6.5.1 动态力学性能	218
6.5.2 环境应力开裂	219
6.5.3 冲击韧性	220
6.5.4 疲劳与寿命	221
6.5.5 形态记忆特性	222
本章要点	222
习题	222
第7章 聚合物的热、电和光学性能	224
7.1 聚合物的热性能	224
7.1.1 聚合物的耐热性	224
7.1.2 聚合物的热稳定性	225
7.1.3 聚合物的导热性	227
7.1.4 聚合物的热膨胀	228
7.2 聚合物的电学特性	228
7.2.1 电导性能	229
7.2.2 介电性能	231
7.2.3 聚合物的电击穿	235
7.2.4 聚合物的静电现象	236
7.3 聚合物的光学性能	238
7.3.1 聚合物对光的折射和双折射	238
7.3.2 聚合物对光线的反射	240
7.3.3 聚合物对光的吸收和透射	242
7.4 聚合物的光电转换性能	243
本章要点	243
习题	244
第8章 高分子物理学前沿进展	245
8.1 高分子物理学前沿研究领域	245
8.2 各种分子链结构模型简介	245
8.2.1 标度概念与标度定律	245
8.2.2 蠕虫状链模型	246
8.2.3 黏流态分子链的蛇行管道模型	246
8.2.4 黏流态分子链的多元件模型	247

8.2.5 高弹态分子链的虚拟网络模型和结点约束网络模型·····	247
8.2.6 理想分子链末端距的概率分布函数简介·····	248
8.3 聚合物相态转变过程的亚稳态·····	248
8.4 聚合物表面与界面·····	249
8.5 聚合物纳米材料·····	250
8.6 电活性聚合物合成新方法及其特殊性能·····	252
8.7 聚合物分析与研究方法进展·····	253
8.7.1 红外吸收光谱·····	253
8.7.2 X射线衍射·····	254
8.7.3 激光散射·····	254
8.7.4 质谱与基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱·····	255
8.7.5 原子力显微镜·····	258
参考文献 ·····	261
附录 ·····	262
附录1 本书使用的量名称一览·····	262
附录2 本书使用重要符号一览·····	263
附录3 高分子物理学重要术语解释·····	266
附录4 高分子物理学核心图解·····	270

第 1 章 绪 论

高分子物理学是研究高分子化合物(聚合物)化学组成和物理结构与其材料学性能之间相关性原理的科学。概而论之,聚合物结构是高分子物理学的核心研究内容,其物理和材料学性能则是其特殊结构的宏观表现,这条以结构为本质原因解释材料性能的主线将始终贯穿高分子物理学的全部内容。

毫无疑问,物质内部微观分子运动形式是材料宏观存在形态及其性能的基础。因此研究聚合物宏观结构和性能的重要目的就在于了解聚合物的分子运动规律,同时建立其分子运动-结构-性能三者之间的相关性联系。由此可见,高分子物理学的主要内容包括结构、性能及其分子运动基础 3 大部分。

1.1 高分子物理学概论

1.1.1 聚合物的结构与性能特点

从高分子化学中已经了解,高分子化合物系指由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量在 10 000 以上、化学组成相对简单、分子结构有规律、分子形态多种多样的一大类特殊化合物。

1. 相对分子质量大、结构层次多样

一般而言,低分子物质的结构包括微观分子结构和宏观相态结构两个层次。而一般高分子化合物除大分子链结构和凝聚态结构两个层次之外,还包含组成大分子链的结构单元这个特殊的结构层次,而每个结构单元或由其构成的链段即可视为或等效于小分子,如图 1-1 示意。除此之外,与一般低分子物质的凝聚态结构包括气、液、固和等离子 4 种相态有所不同,所有高分子化合物均不存在气态,通常以非晶态、结晶态、液晶态、取向态和多组分的一种或两种混合凝聚态结构形式存在。

虽然一些高分子物理学教科书仍然将聚合物结构粗略分为一级结构(大分子链结构)和二级结构(凝聚态结构)两个层次,不过更多学者倾向于将聚合物结构划分为近程结构(结构单元)、远程结构(大分子链)和凝聚态结构 3 个结构层次。

近程结构:指构成大分子链的结构单元的化学组成与物理结构。近程结构无疑是决定聚合物材料性能最根本的物质基础,也是决定聚合物远程结构和凝聚态结构的重要因素。例如,正是由于聚苯乙烯和聚乙烯是由两种完全不同的结构单元构成的聚合物,所以它们的分子链结构和凝聚态结构完全不同,两者性能的差异自然很大。

提纲编写
目的及使用:

1. 按照大纲
归纳重要知识点
并列序号,便于
学习时量化掌握。

2. 提纲可
对照该页相应内
容理解。

3. 序号中拼
音字母含义:

g——概念

y——原理

j——计算

公式

t——重要

附图

b——重要

附表

1-1-y

高分子化合
物的结构特点:
结构层次多于低
分子物质,分子
间力远强于低分
子物质,链段等
效于小分子,结
构和性能与环境
因素存在强烈相
关性。

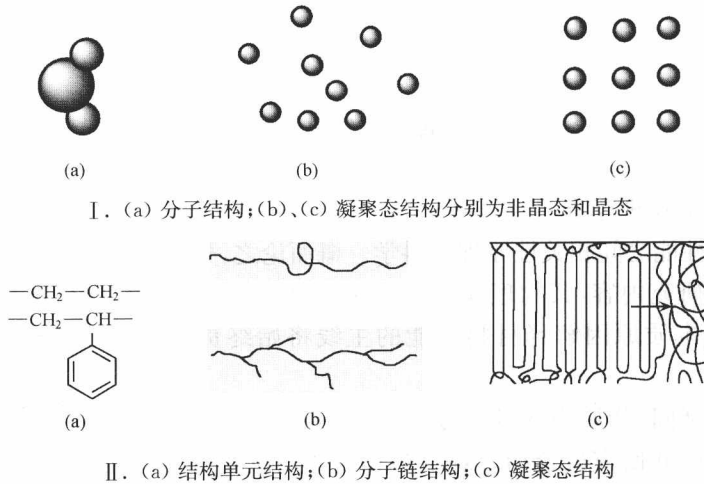


图 1-1 小分子(I)与高分子(II)结构层次示意图

远程结构:指由数目众多结构单元构成的分子链的长短及其空间形态和结构。例如,直链大分子与支链大分子的空间形态有所不同;柔性的“无规线团状”分子链与刚性的“棒状”或“锯齿状”分子链的空间形态迥异;聚丙烯分子链的锯齿形结构与聚苯乙烯分子链的螺旋状结构就存在很大差异。如此不同的分子链结构自然对聚合物材料的性能产生巨大影响。

凝聚态结构:指从物理学角度界定聚合物的微观结构类型。毫无疑问,非晶态和晶态结构是合成聚合物最常见、最重要、在一般使用条件下表现出的凝聚态结构类型,而液晶态结构、取向态结构和多组分结构则是某些特殊种类聚合物或者在特定应力或助剂存在条件下所表现出的凝聚态结构类型。

2. 分子间力远强于低分子物质

由于组成大分子链的众多结构单元之间的范德华力具有加和性,从而聚合物分子链之间的作用力远强于其低分子同系物。这就是一般合成聚合物不存在气态、其物理和材料学性能远高于其低分子同系物的本质原因。如前所述,聚合物分子链是由众多化学组成和结构完全相同的一种或两三种结构单元构成,而包含若干个结构单元、可以独立运动的所谓“链段”在分子运动过程中则常等效于小分子。

3. 微观结构普遍表现非均匀性

首先,如高分子化学所讲述,高分子化合物系由相对分子质量不等的同系物分子链组成的混合物,显示其微观分子大小尺寸存在不均匀性。不仅如此,在大分子链内结构单元的连接顺序、空间构型、支化程度和部位,交联程度和部位,以及共聚物组成分布及其序列结构等方面都存在或多或少的不均匀性。在本书 4.2 节中将讲述晶态聚合物结晶形态和分布的不均匀性,以及 4.5 节中讲述多组分聚合物体系内存在宏观结构均匀而微观结构非均匀的特点,多方面显示聚合物微观结构的非均匀性是普遍存在的。

4. 结构和性能与环境的强烈相关性

一般而言,聚合物材料的结构和性能首先取决于结构单元、大分子链和凝聚态3个层次结构的内因。同时还必须充分考虑到大分子链之间作用力强大、运动过程缓慢而滞后等因素,致使聚合物的凝聚态转变过程和结果,以及材料的物理和材料学性能等方面均受这种转变过程的快慢和环境因素(如温度、压力)等外因影响。相比之下,一般低分子物质的凝聚态转变过程几乎是瞬间完成的,其结构和性能受环境因素的影响相对小得多。

5. 高分子化合物的物性特点

一般而言,材料的性能主要包括化学性能、物理性能、材料学性能和生物学性能等多方面。不过,聚合物的化学性能属于高分子化学的研究范畴,生物学性能则属于新兴交叉学科生物医学工程材料的研究领域。由此可见,高分子物理学重点关心的是聚合物材料的物理性能和材料学性能。概而论之,合成聚合物有别于普通金属、非金属和低分子有机物的特殊物理和材料学性能,其具有高弹性、黏弹性和松弛特性。

1-2-y

聚合物的典型物性特点:具有高弹性、黏弹性和松弛特性。

聚合物的物理性能主要包括与不同凝聚态结构相关联的各种特征性温度,如玻璃化温度、黏流温度、熔点或软化点;与组成大分子链结构单元的化学组成和结构直接相关的结晶能力、结晶速率和结晶度、极性和溶解性能;以及材料的热行为、电学和光学性能等。聚合物的材料学性能则主要包括材料的强度和模量、弹性与黏弹性、蠕变与应力松弛、屈服与塑性、疲劳、抗冲击性能和动力学性能,以及材料在各种加工条件下所表现出的特殊行为和现象等。

1.1.2 结构与性能相关性原理

决定聚合物性能的关键因素包括结构内因和环境外因两个方面。按照唯物主义原理,内因即聚合物3个层次的结构是决定其性能最重要的因素,而外因则是在一定条件下、一定程度内影响聚合物性能的重要因素。因此,在学习高分子物理学的过程中,必须始终遵照这个原则理解和掌握各类聚合物结构与性能的相关性。

首先,分子链结构是决定聚合物凝聚态结构和性能的首要因素。组成聚合物分子链的结构单元和分子链结构是决定聚合物性能最基本、最重要的结构层次和影响因素。例如,聚合物的相对密度、极性和溶解性能、溶液和熔体的黏度、非晶态聚合物的玻璃化温度以及晶态聚合物的熔点等,很大程度上取决于聚合物的不同分子链结构。

1-3-y

聚合物性能的决定因素包括结构单元、分子链、凝聚态、材料学形态等层次结构和环境条件。

其次,凝聚态结构对聚合物的性能具有重大影响。凝聚态结构对聚合物的物理性能尤其是材料学性能产生重要影响。其实实验证据之一是:分别处于非晶态和结晶态的同一种聚合物的物理性能和材料学性能总是存在巨大差异。

再者,环境因素是影响聚合物凝聚态和性能的重要外因。聚合物在加工、测试和使用过程中的环境因素,如温度、外力作用速率和溶剂等条件,均对聚

合物结构和性能产生相当大的影响。例如,同种聚合物可能在低温、中温和高温条件下分别表现出塑料、橡胶和黏稠熔融体的特性。

由此可见,在理解和解释各类聚合物的结构和性能特点时,必须始终坚持将结构单元与分子链结构、凝聚态结构和外界条件这 3 个层次进行合理的表述和解释。

最后,对高分子物理学涉及的化学结构与物理结构做出界定。虽然尚存在一定争议和尚待明确之处,不过普遍认同 Elias 提出的界定原则,即除非通过化学键断裂并生成新的化学键才能产生改变的分子结构定义为化学结构,而将分子链内、链间或某些基团与大分子间的形态差异定义为物理结构。按照该原则,聚合物结构中所包括的结构单元的化学组成及其空间构型应属于化学结构,而聚合物加工过程中的取向、结晶和大分子链的构象等则属于物理结构的范畴。

1.2 高分子物理学简史及其学术地位

高分子物理学伴随着高分子化学的诞生和发展,至今不足百年时间。20 世纪 20~40 年代是高分子物理学建立和蓬勃发展的初期,在此期间最具历史意义的学科成果包括:

德国学者 Staudinger 于 20 世纪 20 年代发表划时代论著《论聚合》,提出异戊二烯构成橡胶、葡萄糖构成淀粉和纤维素以及氨基酸构成蛋白质等,均系以共价键实现彼此连接,以此构建高分子科学之核心。他随后建立了聚合物溶液黏度与相对分子质量之间的关系式,创建聚合物相对分子质量的测定方法。他被公认为高分子科学的始祖,因此而获得 1953 年诺贝尔化学奖。

在此期间,Ostwald 和 Svedberg 将溶液扩散、沉降、黏度和浊度等物理化学性能测定方法应用于聚合物溶液,从而建立高分子溶液定量研究基础。Laue、Bragg 和 Debye 等将 X 射线衍射原理用于聚合物凝聚态结构研究。Kuhn、Guth 和 Mark 等将统计学原理应用于聚合物分子链的构象统计,从而创立了橡胶态聚合物的高弹性理论。Svedberg 将超离心技术发展成为聚合物相对分子质量及其分布测定的新方法。

1942 年,Flory 和 Huggins 采用晶格模型建立了聚合物溶液的热力学理论,从而使聚合物稀溶液渗透压和黏度等的依数性原理获得理论支持。1949 年,Flory 和 Fox 将化学热力学与流体力学联系起来,从而建立聚合物溶液的黏度、扩散和沉降等宏观性质与微观结构的联系。其后,Tobolsky、Williams 和 Landel 等在聚合物黏弹特性、凝聚态转变和松弛行为等方面的研究也取得重要成果。

20 世纪 50 年代以来,红外光谱、旋光色散、核磁共振、差示热分析、电镜成像、光电子能谱和密度梯度等分析方法逐渐成为聚合物微观结构与宏观性能研究的重要手段,标志着现代高分子物理学基本形成。

需要特别强调,美国 Stanford 大学著名学者 Flory 在近半个世纪的时间