



普通高等教育“十一五”国家级规划教材
北京市高等教育精品教材

高分子物理

第三版

金日光 主编
华幼卿



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
北京市高等教育精品教材

高分子物理

第三版

金日光 主编
华幼卿



化学工业出版社

·北京·

本教材系统介绍了高分子物理的基本概念和基本理论,并在各部分叙述中介绍了有关的研究方法和实际应用。全书共分 11 章,包括 4 个部分:①高分子的链结构和凝聚态结构;②高分子的溶液性质和聚合物的分子量、分子量分布测定;③聚合物的分子运动、玻璃化转变、结晶-熔融转变;④力学性能(橡胶弹性、黏弹性、屈服和断裂)、流变性能以及电学、热、光学、表面与界面性能。书中进一步反映现代高分子物理领域学科发展的新成果以及社会关注的热点问题。

本书可用作高等院校高分子类专业本科及专科的教材,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/金日光,华幼卿主编. —3 版. —北京:
化学工业出版社, 2006. 11
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
(北京市高等教育精品教材)
ISBN 978-7-5025-8767-3

I. 高… II. ①金…②华… III. 高分子物理-高等学
校-教材 IV. O631. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 136214 号

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
北京市高等教育精品教材
高分子物理
第三版

金日光 主编
华幼卿

责任编辑:杨 菁
文字编辑:李 玥
责任校对:王素芹
封面设计:胡艳玮

*

化学工业出版社出版发行
(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询:(010)64518888
购书传真:(010)64519686
售后服务:(010)64518899
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市兴顺印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 21 $\frac{1}{4}$ 字数 538 千字

2007 年 2 月第 3 版 2007 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-8767-3

定 价: 32.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

第三版前言

本教材第一、第二版及新版均以钱人元院士“聚合物结构—分子运动—性能”的构思为主线进行编写。通过研究聚合物的分子运动，揭示结构与性能之间的内在联系和基本规律，从而对聚合物的合成、成型加工、测试提供理论依据。

《高分子物理》(第二版)参阅了大量国内外名著，内容较为新颖，2002年荣获全国普通高校优秀教材国家级二等奖。

第三版的内容与国外同类教材相比，其特色有3个方面。

1. 重视基础，精选内容

强化基础，进一步阐明基本概念和基本理论，克服第二版因版面限制，部分内容讲述不够系统、深透的缺点。

2. 突出新意，拓宽知识

新版进一步反映现代聚合物物理领域学科发展的新成果以及社会关注的热点问题。

3. 培养能力，提高素质

既按照循序渐进的认知规律，又通过使用跳跃思维的方法，引导学生学习科学的思维方式，提高创新能力。

具体修改、补充的主要内容：第1章增加了环形、超支化高分子(树枝链)的构造和生物高分子的化学结构、序列结构、晶体中链的构象，较详细阐述了研究高分子链结构的红外光谱、核磁共振等主要方法；第2章增加了电子显微镜原理，晶态聚合物的缨状胶束模型，液晶和取向聚合物的应用及多组分聚合物的类型、相容性与形态，如“自组装”、包藏结构、芯壳结构等；第3章增补了Flory-Krigbaum稀溶液理论和聚电解质溶液；第4章增加了分子量分布函数和质谱法测定聚合物的分子量；第5章充实了玻璃化温度测定方法，增补了次级转变和热分析法研究聚合物的非等温结晶动力学；第6章增补了橡胶弹性的唯象理论和影响橡胶弹性的因素；第7章增加了动态力学分析方法简介以及聚合物、共混物、复合材料的结构与动态力学性能关系；第8章阐述了银纹生长的机理，在“聚合物的增强和塑料增韧”部分，扩充了内容，增加了理论和实例，如原位增强与分子复合材料、有机和无机(纳米)刚性粒子增强，弹性体和非弹性体增韧机理；第9章增补了多组分聚合物材料的流变行为；第10章增补了聚合物的介电松弛温度谱、频率谱以及聚合物热稳定性、热分解动力学研究方法，简介聚合物烧蚀材料。最后，新增第11章“聚合物的表面与界面”，内容丰富、新颖。其他修改、增添散见各章节内，包括内容编排、公式推导、常用术语、图表、文字、英注等，在此不再一一列举。各兄弟院校或不同专业可取舍内容，选择使用。“思考题与习题”部分仅作适当修改，因为计划出版与教材配套的“高分子物理习题及解答”。

《高分子物理》(第三版)第1~10章由华幼卿教授编写，第11章由美国康乃尔大学黄皓浩博士后编写，全书由华幼卿主编。

在教材编写过程中,得到了清华大学周其庠、于建教授,中国科技大学何平笙教授,浙江大学钱锦文、王立教授和包永忠副教授(博士),四川大学付强、刘明清教授,北京航空航天大学过梅丽教授,北京石油化工学院郭文莉教授、徐晓迪副教授(硕士),广东工业大学周彦豪教授、董智贤讲师(在职博士研究生),西安交通大学郑国琐教授、钱军民讲师(博士),南京工业大学张军教授,沈阳化工学院富露祥副教授(博士),北京服装学院赵国梁教授,北京工商大学向爱民副教授(博士),河北工业大学瞿雄伟教授、刘国栋副教授(博士),北京联合大学生化学院李若慧副教授(硕士)等的鼓励或提出了宝贵意见。同时得到本校励杭泉、张立群、杨万泰、吴丝竹、王国全等教授和吴友平、谷晓昱副教授(博士)的支持、帮助。北京化工大学张文芝高工、北京服装学院李文霞副教授、德国马普研究所杨鹏博士后、北京化工大学郭青磊(硕士研究生)以及我现在和过去的博士生、硕士生洪旭辉(高级工程师、博士研究生)、王霞(硕士研究生)、郑知敏(中科院化学所副研究员、博士)、秦倩(美国得克萨斯理工大学,博士研究生)等参加了部分工作。在此一并表示感谢。鉴于本人水平有限,加之身体状况欠佳,书中不足之处实属难免,恳望读者指正。

最后,应该提及,使用先进的教学方法和手段是精品课程建设的内容之一。本校配合第二版教材,研制了集动画为一体的部分多媒体软件。其中第1章由武德珍教授负责,齐胜利同学编制;第2~7章由张晨副教授负责,脱振军、吴晓芳同学编制;第8章和第9章由华幼卿教授负责,顾方同学编制。这些软件,已在北京化工大学网上公开,欢迎兄弟院校师生选用、指正。

华幼卿

2006年12月12日

第二版前言

全国高等工科院校高分子类专业《高分子物理》统编教材（金日光、华幼卿编）1991年由化学工业出版社正式出版，1996年荣获全国高等学校化工类优秀教材化学工业部一等奖。根据学科发展和教改要求，1997年我们申报了普通高等教育“九五”国家级重点教材立项，获得了批准。1998年，在校、院领导关心下，首先查阅了国内外近期相关的教材、专著和文献，写出了第二版大纲（草案）。接着，向全国工科院校发函调研，修改大纲并进行编写，邀请兄弟院校（京津地区为主）专家来京参加“《高分子物理》教材大纲及书稿审定会”，得到了浙江大学等许多学校的大力支持。专家们对大纲和书稿提出了许多宝贵的意见和建议，编者在此基础上进行了再次修改、补充。这里，向热情帮助我们的清华大学周其庠、周啸教授，河北工业大学张留成教授，成都科技大学刘明清教授，天津大学成国祥、沈宁祥教授，广东工学院周彦豪教授，华南理工大学吴绍吟副教授，北京服装学院姜胶东教授以及张德震、俞强、张军、包永忠、李秀错、郭文莉、董宇平、侯庆普、赵国梁等表示感谢。同时，也向本校宋名实、励杭泉、李效玉、赵素合教授表示谢意。

《高分子物理》是以聚合物为对象的全部物理内容的课程。为了适应21世纪材料科学世界范围的竞争，与第一版比较，新版调节了部分章节的体系，增加了各章内容。重视严格阐明专有名词和基本概念，讲清成熟的基本理论。注意引入学科前沿内容。同时，坚持工科院校特点，在重点讲述“结构与性能”关系的基础上，加强了“材料性能与制品性能”关系的教学。例如，溶液、分子量两章紧接着结构章节，并增加了共混物相容性等内容。凝聚态结构中，增加了液晶、高分子合金等内容。将电性能一章扩充，补充了热性能、光学性能、表面与界面性能等内容。又如，简介或点到溶液理论新进展，橡胶弹性的幻象网络理论，黏弹性的RBZ理论和蛇行理论等。对新产品、新工艺、新方法等作了必要的介绍。同时，新版又增加了“思考题与习题”部分。该教材内容能够基本满足工科教材的需求。

《高分子物理》（第二版）由华幼卿教授执笔。“思考题与习题”由武德珍副教授、黄皓浩博士（参编）执笔。全书由孙载坚教授审阅。

本教材为“北京化工大学化新教材建设基金”资助书目。

华幼卿
1999年2月2日

前 言

本教材是由 1989 年全国工院校高分子专业教学指导委员会工作会议审定的。

该教材的前身由华幼卿、向慎一编写，多年来以讲义的形式在北京化工学院试用。1989 年，根据工院校高分子专业教学指导委员会对教材编写工作的意见，由本书作者重新加以编写（华幼卿执笔）。在撰写工作中，汲取了以往教材的优点，尽量结合工院校的需要，力求从聚合物的分子运动、力学状态和热转变观点出发，阐明其结构与物理机械性能等的关系。

本书由教学指导委员会指定江苏化工学院孙载坚教授审阅。孙教授详细评阅了整个稿件，并对许多内容和细节提出了宝贵的意见，使这一教材更加趋于完善，为此表示衷心感谢。同时，孙劭娴、毛立新等同志参加了本书誊写、描图工作，在此一并表示感谢。

虽然编者尽可能希望本教材具有不同于同类教材的某些特色，但是，由于高分子这门科学正处于蓬勃发展时期，有些最新理论和成就尚处于文献记载阶段，加之编者的水平有限，恐怕不能满足读者的要求，书中也难免有种种错误，望读者批评指正。

编者
1990 年

目 录

第 1 章 高分子链的结构	1	2.4.3 取向研究的应用	66
1.1 化学组成、构型、构造和共聚物的 序列结构	1	2.5 多组分聚合物	66
1.1.1 结构单元的化学组成	1	2.5.1 概述	66
1.1.2 高分子链的构型	3	2.5.2 相容性及其判别方法	67
1.1.3 分子构造	6	2.5.3 形态	69
1.1.4 共聚物的序列结构	9	第 3 章 高分子溶液	73
1.1.5 研究高分子链结构的主要方法	11	3.1 聚合物的溶解	73
1.2 构象	18	3.1.1 溶解过程的特点	73
1.2.1 微构象和宏构象	18	3.1.2 溶解过程的热力学分析	74
1.2.2 高分子链的柔性	21	3.1.3 溶剂对聚合物溶解能力的判定	76
1.2.3 高分子链的构象统计	23	3.2 柔性链高分子溶液的热力学性质	78
1.2.4 蠕虫状链	29	3.2.1 Flory-Huggins 格子模型理论 (平均场理论)	79
1.2.5 晶体、熔体和溶液中的分子 构象	30	3.2.2 Flory-Krigbaum 理论 (稀溶液理论)	83
第 2 章 高分子的凝聚态结构	34	3.2.3 其他理论	87
2.1 晶态聚合物结构	35	3.3 高分子溶液的相平衡	87
2.1.1 基本概念	36	3.3.1 渗透压	87
2.1.2 聚合物的晶体结构和研究方法	39	3.3.2 相分离	90
2.1.3 聚合物的结晶形态和研究方法	41	3.4 共混聚合物相容性的热力学	93
2.1.4 晶态聚合物的结构模型	47	3.4.1 相分离的热力学	93
2.1.5 结晶度和晶粒尺寸、片晶厚度	48	3.4.2 相分离的动力学	94
2.2 非晶态聚合物结构	51	3.5 聚电解质溶液	95
2.2.1 概述	51	3.5.1 聚电解质溶液概念	95
2.2.2 无规线团模型及实验证据	51	3.5.2 聚电解质溶液的黏度	96
2.2.3 局部有序模型及实验证据	52	3.5.3 聚电解质溶液的渗透压	97
2.2.4 问题讨论	53	3.6 聚合物的浓溶液	97
2.3 高分子液晶	54	3.6.1 聚合物的增塑	97
2.3.1 引言	54	3.6.2 聚合物溶液纺丝	98
2.3.2 小分子中介相及液晶聚合物的 类型	54	3.6.3 凝胶和冻胶	98
2.3.3 液晶的光学织构和液晶相分类	57	第 4 章 聚合物的分子量和分子量分布	99
2.3.4 高分子结构对液晶行为的影响	58	4.1 聚合物分子量的统计意义	99
2.3.5 液晶态的表征	59	4.1.1 聚合物分子量的多分散性	99
2.3.6 液晶聚合物的性质和应用	61	4.1.2 统计平均分子量	100
2.4 聚合物的取向结构	62	4.1.3 分子量分布宽度	102
2.4.1 取向现象和取向机理	62	4.1.4 聚合物的分子量分布函数	102
2.4.2 取向度及其测定方法	63	4.2 聚合物分子量的测定方法	104
		4.2.1 端基分析	105

4.2.2	沸点升高和冰点降低	106	6.5	橡胶弹性的影响因素	172
4.2.3	气相渗透法 (VPO)	106	6.5.1	交联与缠结效应	172
4.2.4	渗透压法 (或膜渗透法)	107	6.5.2	溶胀效应	174
4.2.5	光散射法	109	6.5.3	其他影响因素	177
4.2.6	质谱法	115	6.6	热塑性弹性体	178
4.2.7	黏度法	116	6.6.1	嵌段共聚型 TPE	179
4.3	聚合物分子量分布的测定方法	122	6.6.2	共混型 TPE	179
4.3.1	沉淀与溶解分级	122	第7章 聚合物的黏弹性	180	
4.3.2	体积排除色谱 (SEC)	123	7.1	聚合物的力学松弛现象	180
第5章 聚合物的分子运动和转变	129		7.1.1	蠕变	180
5.1	聚合物分子运动的特点	129	7.1.2	应力松弛	182
5.1.1	运动单元的多重性	129	7.1.3	滞后与内耗	184
5.1.2	分子运动的时间依赖性	130	7.2	黏弹性的数学描述	189
5.1.3	分子运动的温度依赖性	130	7.2.1	力学模型	189
5.2	黏弹行为的五个区域	131	7.2.2	Boltzmann 叠加原理	198
5.2.1	玻璃态区	131	7.2.3	分子理论	200
5.2.2	玻璃-橡胶转变区	132	7.3	时温等效和叠加	205
5.2.3	橡胶-弹性平台区	132	7.4	研究黏弹行为的实验方法	208
5.2.4	橡胶流动区	132	7.4.1	瞬态测量	208
5.2.5	液体流动区	132	7.4.2	动态测量	209
5.3	玻璃-橡胶转变行为	132	7.5	聚合物、共混物及复合材料的结构 与动态力学性能关系	213
5.3.1	玻璃化温度测定	132	7.5.1	非晶态聚合物的玻璃化转变和 次级转变	213
5.3.2	玻璃化转变理论	135	7.5.2	晶态、液晶态聚合物的松弛转变 和相转变	214
5.3.3	影响玻璃化温度的因素	137	7.5.3	共聚物、共混物的动态力学 性能	217
5.3.4	玻璃化温度以下的松弛——次 级转变	143	7.5.4	复合材料的动态力学性能	219
5.4	结晶行为和结晶动力学	143	第8章 聚合物的屈服和断裂	220	
5.4.1	分子结构与结晶能力、 结晶速度	143	8.1	聚合物的塑性和屈服	220
5.4.2	结晶动力学	144	8.1.1	聚合物的应力-应变行为	220
5.5	熔融热力学	151	8.1.2	屈服-冷拉机理和 Considère 作图法	224
5.5.1	熔融过程和熔点	151	8.1.3	屈服判据	225
5.5.2	影响 T_m 的因素	152	8.1.4	剪切带的结构形态和应力分析	228
第6章 橡胶弹性	159		8.1.5	银纹现象	230
6.1	形变类型及描述力学行为的基本 物理量	159	8.2	聚合物的断裂与强度	234
6.2	橡胶弹性的热力学方程	162	8.2.1	脆性断裂和韧性断裂	234
6.3	橡胶弹性的统计理论	164	8.2.2	聚合物的强度	235
6.3.1	状态方程	164	8.2.3	断裂理论	238
6.3.2	一般修正	168	8.2.4	聚合物的增强	242
6.3.3	“幻象网络”理论	169	8.2.5	聚合物的耐冲击性	246
6.4	橡胶弹性的唯象理论	169	8.2.6	塑料增韧	247
6.4.1	Mooney-Rivlin 理论	169			
6.4.2	Ogden 理论	171			

8.2.7 疲劳	254	10.4 聚合物的光学性能	298
第9章 聚合物的流变性	256	10.4.1 光的折射和非线性光学性质	298
9.1 牛顿流体和非牛顿流体	256	10.4.2 光的反射	299
9.1.1 牛顿流体	256	10.4.3 光的吸收	300
9.1.2 非牛顿流体	257	第11章 聚合物表面与界面	301
9.1.3 流动曲线	259	11.1 聚合物表面与界面	301
9.2 聚合物熔体的切黏度	260	11.2 聚合物表面与界面热力学	302
9.2.1 测定方法	260	11.2.1 表面张力与润湿	302
9.2.2 影响因素	264	11.2.2 界面张力的计算	305
9.3 多组分聚合物材料的流变行为	272	11.3 聚合物表面与界面动力学	307
9.3.1 黏度与组成的关系	272	11.4 聚合物表面与界面的测量、表征	
9.3.2 流变性能与形态	274	技术	308
9.4 聚合物熔体的弹性效应	275	11.4.1 接触角测量	308
9.4.1 可回复的切形变	275	11.4.2 X射线光电子能谱法	309
9.4.2 动态黏度	276	11.4.3 离子散射谱	309
9.4.3 法向应力效应	276	11.4.4 二次离子质谱	310
9.4.4 挤出物胀大	278	11.4.5 原子力显微技术	311
9.4.5 不稳定流动	279	11.4.6 界面面积测量	312
9.5 拉伸黏度	280	11.5 聚合物共混物界面	312
第10章 聚合物的电学性能、热性能和		11.6 固体-高分子溶液界面	314
光学性能	282	11.6.1 高分子在固体表面的吸附	314
10.1 聚合物的介电性能	282	11.6.2 高分子在胶体体系中的应用	316
10.1.1 介电极化和介电常数	282	11.7 聚合物表面改性技术	318
10.1.2 介电松弛	284	11.7.1 表面接枝	318
10.1.3 聚合物驻极体及热释电	287	11.7.2 火焰处理	318
10.1.4 聚合物的电击穿	287	11.7.3 等离子体处理	318
10.1.5 聚合物的静电现象	288	11.7.4 表面电晕处理	319
10.2 聚合物的导电性能	290	11.7.5 表面金属化	320
10.2.1 聚合物的电导率	290	11.8 粘接	320
10.2.2 导电聚合物的结构与导电性	291	11.8.1 黏结理论与机理	321
10.2.3 导电性复合材料	293	11.8.2 黏结薄弱层及内应力	322
10.3 聚合物的热性能	294	11.8.3 结构胶黏剂	322
10.3.1 耐热性	294	11.8.4 弹性体胶黏剂	324
10.3.2 热稳定性	295	附录	326
10.3.3 导热性	297	思考题与习题	329
10.3.4 热膨胀	297	参考文献	335

第 1 章 高分子链的结构

自从 H. Staudinger 提出大分子学说以来，人们知道各种天然高分子、合成高分子和生物高分子均为相当大数目（约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级）的结构单元键合而成的长链状分子，其中一个结构单元相当于一个小分子。一般，高分子主链具有一定的内旋转自由度，故存在不同程度的柔性。分子链之间又具有很强的相互作用，包括范德华力、氢键力等。这些高分子结构的主要特点反映出高分子结构较之小分子来说要复杂得多。

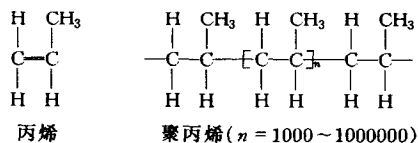
通常，将高分子结构分为链结构和凝聚态结构两部分。链结构是指单个高分子的结构和形态，包括：①化学组成、构型、构造、共聚物的序列结构；②分子的大小、尺寸、构象和形态。上述主要内容将在本章介绍，聚合物分子量及其分布、测定分子量的理论基础将在第 3、4 章中讲述。凝聚态结构是指高分子链凝聚在一起形成的高分子材料本体的内部结构，包括：①聚合物晶态结构；②聚合物非晶态结构；③液晶态聚合物；④聚合物的取向结构；⑤多组分聚合物。这方面内容将在第 2 章中讨论。

高分子链的结构是决定聚合物基本性质的主要因素。

1.1 化学组成、构型、构造和共聚物的序列结构

1.1.1 结构单元的化学组成

通常，合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为高分子链。高分子链中重复结构单元的数目称为聚合度 (n)。例如，丙烯和聚丙烯结构式如下：



高分子链的化学组成不同，聚合物的性能和用途也不相同。

分子主链全部由碳原子以共价键相连接的碳链高分子构成。如聚苯乙烯、顺式聚 1,4-丁二烯、聚丙烯腈等。它们大多由加聚反应制得。

分子主链中除含有碳外，还有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接的杂链高分子，如聚甲醛、聚酰胺和聚砜等。这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合制得。由于主链带有极性，所以较易水解。但是，耐热性、强度较高。


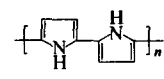

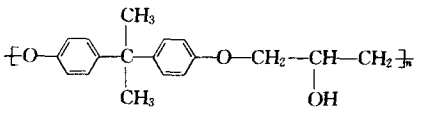
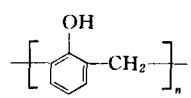
主链中含有硅、硼、磷、铝、钛、砷、锑等元素的高分子称为元素高分子。其中一大类为元素有机高分子，主链不含碳原子，而是由上述元素和氧组成，侧链含有机取代基，例如聚硅氧烷等。其优点为具有无机物的热稳定性和有机物的弹塑性，缺点是强度较低。另一类为无机高分子，其大分子主链上不含碳元素，也不含有机取代基，纯由其他元素组成，例如聚氯化磷腈等。它们的耐高温性能优异，但强度较低。

除了结构单元的组成之外，在分子链的自由末端，通常含有与链的组成不同的端基。

由于高分子链很长，端基含量是很少的，但却直接影响聚合物的性能，尤其是热稳定性。链的断裂可以从端基开始，所以封闭端基可以提高这类聚合物的热稳定性、化学稳定性。如聚甲醛分子链的—OH端基被酯化后可提高它的热稳定性。聚碳酸酯分子链的羟端基和酰氯端基，能促使其本身在高温下降解，热稳定性减小。如在聚合过程中加入单官能团的化合物如苯酚类，就可以实现封端，同时又可控制分子量。

一些合成高分子链结构单元的化学组成列于表 1-1 中。

表 1-1 部分合成高分子链结构单元的化学组成

高分子	结构单元	高分子	结构单元
聚乙烯(PE)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$	聚四氟乙烯 (PTFE)	$\text{[-CF}_2\text{-CF}_2\text{-]}_n$
聚丙烯(PP)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$ CH ₃	聚偏氟乙烯 (PVDF)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{F}_3\text{-]}_n$
聚苯乙烯 (PS)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$ 	聚丙烯腈 (PAN)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$ CN
聚氯乙烯 (PVC)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_n$ Cl	聚异丁烯 (PIB)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-]}_n$ CH ₃
聚偏二氯乙烯 (PVDF)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{-]}_n$	聚丁二烯 (PB)	$\text{[-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-]}_n$
聚丙烯酸 (PAA)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{CO}_2\text{-]}_n$	聚异戊二烯 (PI)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{CH}_2\text{-]}_n$
聚丙烯酰胺 (PAM)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH}_2\text{-]}_n$	聚氯丁二烯 (PCB)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl-CH}_2\text{-]}_n$
聚甲基丙烯酸 甲酯(PMMA)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3\text{-]}_n$	聚乙炔(PA)	[-CH=CH-]_n
聚乙酸乙 烯酯(PVAc)	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{CO}_2\text{CH}_3\text{-]}_n$	聚吡咯(PPy)	
聚乙烯醇 (PVA)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH-]}_n$	聚(ε-己内酯) (PCL)	$\text{[-(CH}_2\text{)}_5\text{-C(=O)-O-]}_n$
聚乙烯基甲 基醚(PVME)	$\text{[-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3\text{-]}_n$	聚羟基乙酸 (PGA)	$\text{[-CH}_2\text{-C(=O)-O-]}_n$
聚α-甲基苯 乙烯	$\text{[-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_3\text{-]}_n$ 	聚氧化乙烯 (PEO)	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-]}_n$
		聚氨酯 (PUR)	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_2\text{-O-C(=O)-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-C(=O)-]}_n$
		环氧树脂 (EP)	
		酚醛树脂 (PF)	
		聚甲醛 (POM)	$\text{[-O-CH}_2\text{-]}_n$
		聚己二酰己 二胺(PA66)	$\text{[-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH-C(=O)-(CH}_2\text{)}_4\text{-C(=O)-]}_n$

高分子	结构单元	高分子	结构单元
聚(ε-己内酰胺) (PA6)		聚对苯二甲酰 对苯二胺 (PPTA)	
聚苯醚(PPO)		聚酰亚胺 (PI)	
聚对苯二甲酸 乙二醇酯(PET)		聚二甲基硅 氧烷(硅橡胶)	
聚对苯二甲酸 丁二酯(PBT)		聚四甲基对亚 苯基硅氧烷 (TMPS)	
聚碳酸酯 (PC)		聚氯化磷腈	
聚醚醚酮 (PEEK)			
聚砜(PSF)			

表 1-1 中, PE、PP、PS 和 PVC 为四大热塑性通用塑料; EP、PF 等为热固性树脂; POM、PA、PPO、PC 和 PBT (PET) 等为工程塑料; PB、PI、PCB 等为合成橡胶; PAN、PA66、PET 等又广泛用作合成纤维材料。此外, 聚乙炔 (PA)、PPy 等经掺杂后为导电材料; PCL、PGA 等为生物医用高分子, 两者均属功能高分子范畴。

以上合成高分子的主链由一种重复结构单元组成, 称为均聚物。若高分子链由几种结构单元组成, 则称为共聚物。

与单体经聚合或共聚而合成的高分子不同, 天然高分子和生物高分子 (天然生成或人工合成) 的结构更为复杂。例如, 酶 (蛋白质的一种) 分子是由至多 20 个不同的取代基 R 以非重复序列排列的几百或几千个 α-氨基酸 (R-CH-COOH) 结构单元组成。



化学组成同样是表征共聚物、天然高分子和生物高分子的重要结构参数。

鉴别高分子链结构单元化学组成有多种方法, 如元素分析、X 射线衍射、红外光谱、拉曼光谱和核磁共振等方法。

1.1.2 高分子链的构型

构型 (configuration) 是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。这种排列是稳定的, 要改变构型, 必须经过化学键的断裂和重组。构型不同的异构体有旋光异构体、几何异构体和键接异构体。

1.1.2.1 旋光异构

正四面体的中心原子 (如碳、硅、P⁺、N⁺) 上 4 个取代基或原子如果是不对称的, 则可能产生异构体, 这样的中心原子叫不对称中心原子。例如: 结构单元为 -CH₂-CH- 型的



高分子，每一个结构单元中有一个不对称碳原子 C^* ，每一个链节就有 d 型、 l 型两种旋光异构体 (optical isomerism)。

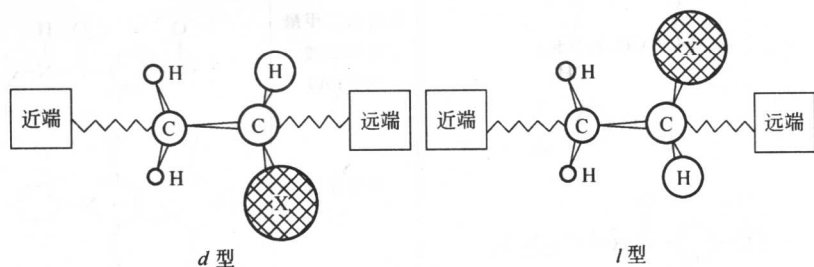


图 1-1 具有单取代重复单元 $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ 聚合物分子链的两种构型基本单元 (X 为不同于氢的原子或原子团)

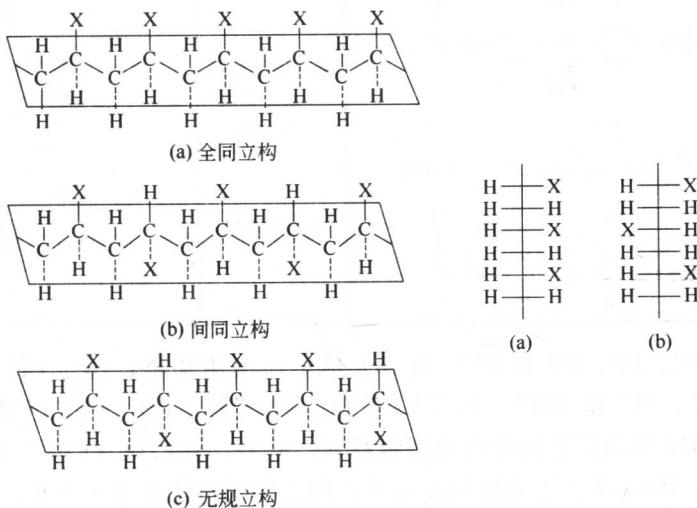


图 1-2 $[-\text{CH}_2-\text{CHX}]_n$ 的三种构型及 Fischer 投影式

d 型、 l 型两种旋光异构体在分子中有以下三种链接方式。若将 $\text{C}-\text{C}$ 链拉伸放在一个平面上，则 H 和 X 分别处于平面的上下两侧。当取代基全部处于主链平面的一侧或者说高分子全部由一种旋光异构单元链接而成，则称全同 (或等规) 立构 (isotactic)；取代基相间地分布于主链平面的两侧或者说两种旋光异构单元交替链接，称为间同 (或间规) 立构 (syndiotactic)；取代基在平面两侧作不规则分布或者说两种旋光异构单元完全无规链接时，称为无规立构 (atactic)。

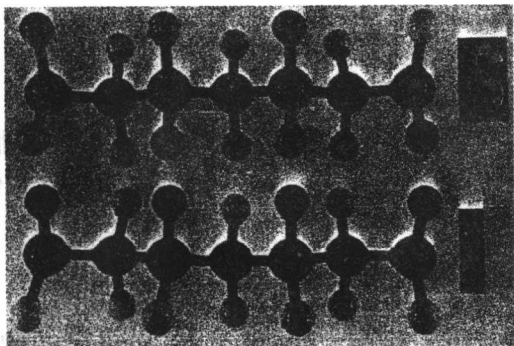


图 1-3 聚氯乙烯的等规和间规结构

图 1-1 表示 $[-\text{CH}_2-\text{CHX}]_n$ 类型聚合物分子链的构型基本单元，图 1-2 表示该类型聚合物分子链的立体异构和 Fischer 投影式。

图 1-3 表示等规 PVC 和间规 PVC 的分子模型。

对于小分子物质，不同的空间构型具有不同的旋光性。对于 PP、PS、PVC、PMMA 等碳链高分子和聚甲醚 (PMO)

之类高分子，含有 C* 的链节可分为右旋 D 和左旋 L 两种绝对构型，但由于 C* 的 4 个取代基中的 2 个是相同的，对于整个高分子长链，由于内消旋或外消旋作用，其相对构型是没有旋光性的。只有聚氨基酸、聚乙基醚等合成高分子，链中 C* 的 4 个取代基完全不同，链节之间无消旋作用，整个高分子链具有旋光性，属于真正的旋光异构高分子。此外，许多生物大分子和药物大分子也都具有旋光性。

1.1.2.2 几何异构

当主链上存在双键时，形成双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转，否则，将会破坏双键中的 π 键。当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时，由于内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型和反式构型之分，称之为几何异构体 (geometric isomerism)。以聚 1,4-丁二烯为例，内双键上基团在双键一侧的为顺式，在双键两侧的为反式。图 1-4 表示聚 1,4-丁二烯的两种构型基本单元，图 1-5 表示该种聚合物分子链的两种构型。

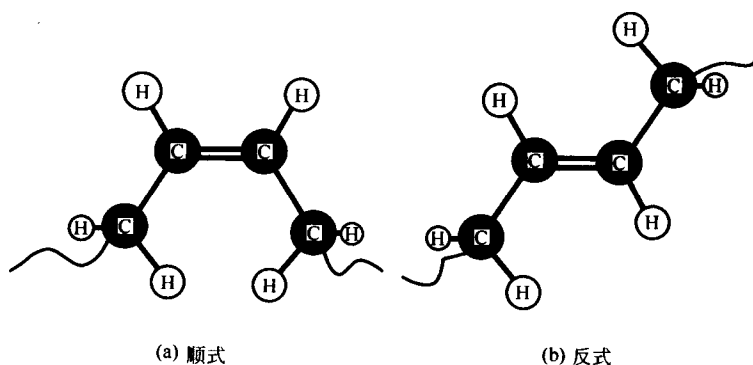


图 1-4 聚 1,4-丁二烯重复单元的立体形式

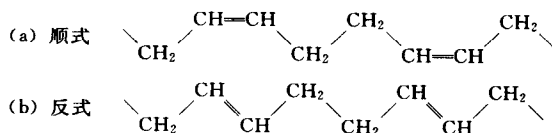


图 1-5 聚 1,4-丁二烯分子链的立体异构

链节取代基的定向和异构主要是由合成方法所决定。当催化体系（包括催化剂或引发剂等）相同时，聚合过程的其他条件如温度、介质、转化率（聚合程度）、调节剂等的作用相对较小。例如，一般自由基聚合只能得到无规立构聚合物，而用 Ziegler-Natta 催化剂进行定向聚合，可得到等规或全同立构聚合物。又如，双烯类单体进行自由基聚合，既有 1,2-加成和 3,4-加成，又有顺式和反式加成，且反式结构含量较多。高顺式或高反式 1,4-结构的双烯类聚合物可以分别用钴、镍和钛催化系统或者钒（或醇烯）催化剂配位聚合制得。

不同制备方法或不同催化系统得到的不同大分子构型，实际上虽然不是 100% 的完整度，但对该聚合物的性能起到了决定性的作用。例如，全同立构聚苯乙烯结构比较规整，能结晶，熔点为 240°C；而通常使用的无规立构聚苯乙烯结构不规整，不能结晶，软化温度为 80°C。顺式聚 1,4-丁二烯，链间距离较大，室温下是一种弹性很好的橡胶；反式聚 1,4-丁二烯结构也比较规整，容易结晶，室温下是弹性很差的塑料。

研究空间立构的主要方法为红外光谱和核磁共振法。

1.1.2.3 键接异构

除了旋光异构和几何异构两种构型之外，键接异构 (linkage isomerism) 通常也可归入构型之中。

键接异构是指结构单元在分子链中的连接方式，它也是影响性能的主要因素之一。

在缩聚和开环聚合中，结构单元的键接方式是确定的。但在加聚过程中，单体的键接方式可以有所不同。例如：单烯类单体 ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) 聚合时，有一定比例的头-头、尾-尾键合出现在正常的头-尾键合之中，见图 1-6。

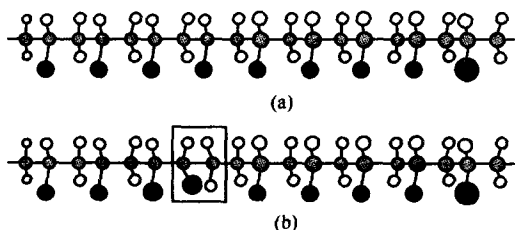
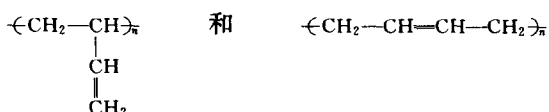


图 1-6 尾-尾构型 (a) 和带有头-头连接并
跟随着尾-尾序列的链 (b)

头-头结构的比例有时可以相当大。例如据核磁共振测定，自由基键合的聚偏氟乙烯 $\langle\text{CH}_2-\text{CF}_2\rangle_n$ 中，这种头-头结构大约有 10%~12%；在聚氟乙烯中，也达 6%~10%。通常，当位阻效应很小以及链

生长端 (自由基、阳离子、阴离子) 的共振稳定性很低时，会得到较大比例的头-头或尾-尾结构。

双烯类聚合物中单体单元的键合结构更加复杂，如丁二烯聚合过程中，有 1,2-加成，3,4-加成和 1,4-加成的区别，分别得到如下产物：



对于 1,2-加成或 3,4-加成，可能有头-尾、头-头、尾-尾三种键合方式；对于 1,4-加成，又有顺式和反式等各种构型。而第二或第三碳原子上有取代基的双烯类单体，在 1,4-加成中也有头-尾和头-头键合的问题。例如，自由基聚合的聚氯丁二烯，其中 1,4-加成产物中主要是头-尾键合，但头-头键合的含量有时可高达 30%。

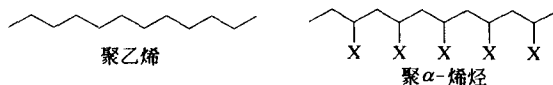
单体单元的键合方式对聚合物的性能特别是化学性能有很大的影响。例如，用作纤维的聚合物，一般都要求分子链中单体单元排列规整，以提高聚合物的结晶性能和强度。又如，从聚乙烯醇制备维纶时，只有头-尾键合才能与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛。如果是头-头键合，羟基就不易缩醛化，产物中仍保留一部分羟基，这是维纶纤维缩水率较大的根本原因。而且，羟基的数量太多，还会造成纤维的湿态强度下降。

1.1.3 分子构造

所谓分子构造 (architecture)，是指聚合物分子的各种形状。

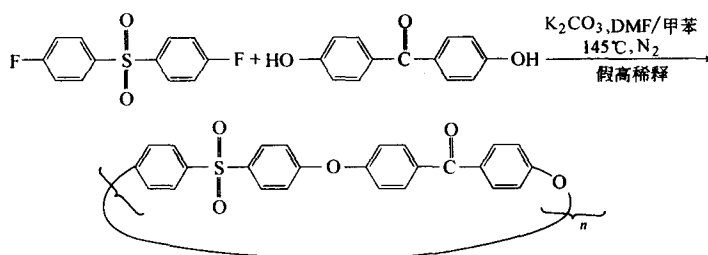
1.1.3.1 一维、二维、三维大分子

通常条件下，合成高分子多为线形，例如 PE、聚 α -烯烃等。



倘若线形高分子的两个末端分子内连接，则形成环形聚合物分子。例如，通过阴离子聚合已制备出分子量达几十万的环形聚苯乙烯。又如，近些年来，利用局部低浓度的方法通过

亲核缩聚制备了一系列聚芳醚类环形低聚物，产率可达 60%~70%。



在环形高分子合成过程，还可得到套环高分子 (polycatenanes) 副产物，环形分子像扣环一样彼此套接。大环形分子中穿入一线形高分子链，可生成聚轮烷 (polyrotaxane)。polyrotaxane 还可进一步制备聚合物管 (polymer tube)。如图 1-7 所示。

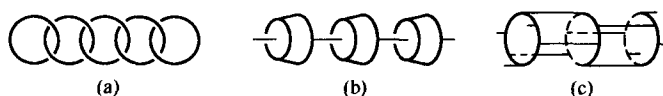
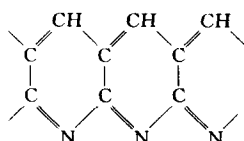


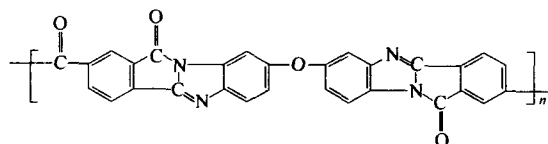
图 1-7 套环高分子 (a)、聚轮烷 (b) 和聚合物管 (c) 示意图

近些年来，纳米碳管 (CNT) 的发现和制备成功在科学界引起了极大轰动，该种纳米级碳分子微管为一种新型碳材料，具有直径小、质轻、强度高、弹性好、高导热、高导电等优越性能，必将在纳米材料科学、生命科学等领域发挥重要的作用。

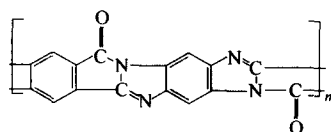
此外，还有梯形聚合物 (ladder)。分子的主链不是一条单链，而是像“梯子”那样的高分子。例如，聚丙烯腈纤维受热，发生环化芳构化而形成梯形结构，继续高温处理则成为碳纤维，可用作耐高温聚合物的增强填料。



又如，以二苯甲酮四羧酸二酐和四氨基二苯醚聚合可得分段梯形聚合物。



以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯形聚合物。



1.1.3.2 支化和交联高分子

一般高分子链的形状为线形。也有高分子链为支化或交联结构，例如，缩聚过程中有 3 个或 3 个以上官能度的单体存在，加聚过程中有自由基的链转移反应发生或者双烯类单体中