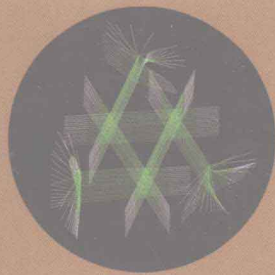


高校核心课程学习指导丛书
国家级精品课程教材配套用书

高分子物理 重点难点释疑

GAOFENZI WULI
ZHONGDIAN NANDIAN SHIYI

朱平平 何平笙 杨海洋 / 编著



中国科学技术大学出版社

◀ 高校核心课程学习指导丛书
国家级精品课程教材配套用书

高分子物理 重点难点释疑

GAOFENZI WULI
ZHONGDIAN NANDIAN SHIYI ▶

朱平平 何平笙 杨海洋 / 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 简 介

本书是国家级精品课程“高聚物的结构与性能”(即“高分子物理”)配套的教学指导用书,是作者对在长期教学实践中与本科生和研究生互动而形成共识的课程重点、疑点以及一些重要概念的深入探讨,是作者所获国家级教学成果二等奖内容的浓缩。全书分6个部分,第一部分是作者对课程的总体认识,后几部分是对高分子物理中的重点知识、难点内容较为详细的分析与讨论。本书结合了作者教学研究和精品课程建设的经验,并融入了教研成果、科研成果以及高分子科学中的新概念、新规律和新实验事实,充分体现了中国科学技术大学高分子物理教学的特色。

本书适合作高等学校高分子学科本科生的学习参考书和考研参考书,也可供高分子物理课程的教师 and 该学科硕士和博士研究生及从事高分子科学研究工作的人员参考,同时可供希望了解高聚物结构和性能特点的其他领域科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理重点难点释疑/朱平平,何平笙,杨海洋编著. —合肥:中国科学技术大学出版社,2011.10

ISBN 978-7-312-02833-5

I. 高… II. ①朱… ②何… ③杨… III. 高聚物物理学 IV. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 058525 号

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026

网址:<http://press.ustc.edu.cn>

印刷 中国科学技术大学印刷厂

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm×960 mm 1/16

印张 17.5

· 字数 345 千

版次 2011 年 10 月第 1 版

印次 2011 年 10 月第 1 次印刷

定价 33.00 元

前 言

高分子科学与一般的化学学科不尽相同,它研究的主要是如何利用高分子材料的物理力学性能而不是它们的化学性能。也就是当高聚物被合成出来时,它还仅仅是制品(塑料、纤维、橡胶、复合材料等)的半成品原料。要使它们成为实用的制品,通常还要有加工成形(主要是物理变化而不是化学变化)这一道重要的工序。如果说高分子合成主要还是合成化学的范畴,那么,在高分子加工成形中将更多地涉及物理学科范畴的内容。高分子物理作为高分子科学的一个重要方面,联系着高分子合成化学和高分子加工成形这两个方面,有其突出的重要地位。高分子物理揭示结构与性能之间的内在联系及其基本规律,以期对高分子材料的合成、加工成形、测试、选材和合理使用提供理论依据。同时,大分子的链状特征和多重分子运动赋予了高聚物特有的高弹性、显著的黏弹性等高分子科学独特而深刻的物理内涵,因此高分子物理也有别于一般意义上的高分子化学、高分子加工和凝聚态物理而具有独特的魅力。此外,在开发高聚物新材料、改进合成加工工艺、提高现有材料性能附加值等诸多与国民经济主战场密切相关的课题中,本身就蕴涵着丰富的高分子物理内容。因此,不论是从学科发展还是从国民经济发展来看,高分子物理的教学及研究均十分重要,对于培育既有相当的化学知识又有坚实的数理基础的高分子物理人才起着至关重要的作用。

“高分子物理”是一门以高聚物为学习对象,包含全部物理内容的课程,被公认为难讲难学的课程,有高分子学科的院校都开设这门课程。它既要求高分子科学所必需的合成化学知识,又有物理科学对数学和物理等的高要求。同时,高分子物理又是凝聚态物理中最有可能获得突破的领域之一。这些都要求我们对“高分子物理”课有透彻的理解,为此作者积极倡导“教学是需要研究的”这一理念。另一方面,目前高分子教学都按化学系的要求安排课程,尤其是近年来教学学时有较大压缩,“高分子物理”课程的教学空间十分有限。肩负为国家培养合格的高分子科学(特别是高分子物理)人才的重任,要求我们深入开展有关“高分子物理”的教学研究。1995年以来本书作者在学校大力支持下开展了多个安徽省和中国科学技术大学教学研究项目,从高分子学科的定位到有关教学计划的制定,从教学内容到具体的教学方法,从实验技术改进到特色实验的开发等,都进行了广泛深入的探索和



研究,同时把教研成果及时应用于教学实践,使得这一门课程的教学内容得到不断更新及完善,教学质量逐步提升,已形成了较为鲜明的教学特色,在国内产生了很好的影响。作者还把教研心得写成近 50 篇论文,公开发表,与同行共享。此外,还组织召开了“2004 年全国高分子物理教学示范课和实验课研讨班”和“2009 年全国高分子物理及实验教材编写研讨会”,并赴中国科学院长春应用化学研究所、安徽理工大学、安徽建筑工业学院等处开设有关课程,进一步加深了与国内同行的交流。

本书不是通常意义上的教材,而是我们对在长期教学实践中与学生互动而形成共识的该课程的重点、疑点以及一些重要概念的深入探讨。我们认为学生掌握了这些重点内容,有助于对“高分子物理”课程有更进一步的理解,并对复习考研有很好的帮助。本书第一部分是介绍作者对课程的总体认识,使读者能在短时间内了解和掌握课程的要领与精髓,其中还开列了 200 多本有关高分子物理的教材、教学参考书和专著,并对有关书籍作了一些大概的评述,与读者分享。后几部分则对高分子物理中的重点知识、难点内容作了较为详细的分析与讨论,有的还通过典型例题解析来帮助读者加深对相关知识点的掌握。此外,对一些新概念也作了补充、分析和解释。

作者力求在本书编写中把我们 50 年的教学经验和教研心得体现出来,但由于作者水平有限,书中难免存在缺漏和不足之处,欢迎同行专家和读者批评指正。

作 者

2011 年 7 月于合肥

目 录

前言	(i)
----------	-------

第一部分 对课程总的认识

1 高分子物理——一门难学也难教的课程	(3)
2 从高分子物理课程中学到些什么——课程的主要知识点	(3)
3 高聚物结构与性能的关系应该包含的三个层次	(6)
4 高屋建瓴掌全局——谈谈高聚物的特点	(11)
5 再看看高聚物结构的特点	(17)
6 课程的教学主线和多条线索串起了全课的内容	(21)
7 关于教材中几个常用术语的用法	(25)
8 课程中应该引入的一些新概念	(28)
9 通过词义辨析也能学透课程中的基本概念	(31)
10 从高聚物的结构与性能关系中能看到哪些生物分子的秘诀	(35)
11 对学习“高分子物理”课程的几点建议	(40)
12 教学中要解决的几个问题	(44)
13 从诺贝尔奖得主看高分子物理专门人才的知识结构	(45)
14 教材乃教学之本——我们编写出版的高分子物理及相关课程教材与 参考书	(49)
15 多看诸子百家编写的教学参考书	(55)
16 关注我国科学家在分子物理领域取得的成果	(70)

第二部分 高分子链的构象、形态及尺寸等问题

17 高分子链特有的结构层次——柔性	(75)
18 从高分子链的柔性看高聚物的高弹形变	(77)
19 与柔性相对的是高分子链的刚性	(79)



20	理论上是如何来考虑柔性高分子链的	(82)
21	如何表征高分子链的柔性	(86)
22	高分子链的“无规行走”模型和“自回避行走”模型	(90)
23	溶液中的高分子链可以呈不同的形态	(92)
24	非晶态高聚物中高分子链呈高斯链形态	(93)
25	链单元间相互作用对高分子链形态的影响	(94)
26	链单元间的远程相互作用对高分子链形态的影响	(96)
27	空间维数对高分子链形态的影响	(99)
28	从麦克斯韦速度分布函数能直接推导出高分子链末端距径向分布 函数	(101)
29	计算机模拟高分子链的形态具有实体分子模型和课堂教学所达不到的 效果	(103)

第三部分 高分子链的凝聚过程及凝聚态结构

30	高分子链间的相互作用力非常大	(111)
31	一个个高分子链是如何凝聚起来的	(113)
32	高分子链的凝聚还有链内凝聚	(116)
33	单个高分子链也能形成凝聚态	(117)
34	高分子链缠结的新类型——凝聚缠结	(123)
35	高分子链如何解缠结	(125)
36	高聚物是具有最多种凝聚态结构的物质	(125)
37	整体无序而局部有序的高聚物非晶态结构	(127)
38	不同条件下高聚物形成的多种结晶形态	(129)
39	球晶是高聚物最常见也是最典型的一种结晶形态	(131)
40	半结晶高聚物中,高分子链尺寸与它在 θ 溶剂中及熔体中的尺寸 是一样的	(135)
41	细长柔软的高分子链是如何有序堆砌而结晶的	(136)
42	先聚合后结晶还是先结晶后聚合	(142)
43	高分子链作择优排列的高聚物取向态结构	(148)
44	如何获得既有较高强度又有适当弹性的纤维?	(150)
45	比强度和比模量比金属还好的高性能高聚物纤维的理想结构	(151)
46	增塑高聚物与共混高聚物凝聚态结构的比较	(152)
47	嵌段共聚物 SBS 与 BSB 的两相结构比较	(152)



48	高聚物往往处于亚稳态	(153)
----	------------------	-------

第四部分 高聚物的分子运动

49	高聚物的分子运动也是很有特点的	(157)
50	从高分子运动的温度依赖关系看高分子运动特点	(161)
51	WLF 方程给我们的启示	(164)
52	链段运动与高聚物的玻璃化转变	(167)
53	对高聚物玻璃化转变现象的几点新认识	(168)
54	能把高聚物的玻璃化温度看成是热力学二级转变点吗?	(173)
55	整个高分子链的运动与高聚物熔体的流动	(173)
56	高聚物熔体流动的非牛顿性	(176)

第五部分 高聚物的力学性能

57	高聚物独有的高弹性和显著的黏弹性	(183)
58	以热力学观点和高弹性统计理论解释橡胶高弹性的五大特点	(183)
59	在小形变时杨氏模量等于三倍的剪切模量	(188)
60	橡胶高弹性大形变的唯象理论	(192)
61	关于描述高聚物黏弹性的 Maxwell 模型	(196)
62	关于描述高聚物黏弹性的 Voigt-Kelvin 模型	(201)
63	高聚物黏弹性力学模型计算中容易被忽视的一个基本问题	(204)
64	关于描述线形高分子物质黏弹性的四元件模型	(206)
65	描述高聚物黏弹性的串联模型与并联模型是等当的	(208)
66	高聚物黏弹性力学模型的电学类比	(212)
67	Boltzmann 叠加原理的简单运用	(215)
68	又是高聚物特有的现象——高聚物的银纹	(216)
69	高聚物的普适断裂力学理论	(217)
70	估算高聚物理论强度经验公式的推演	(219)
71	单链高分子的力学行为	(222)

第六部分 高分子溶液性能

72	高分子溶液性能的几大特点	(229)
----	--------------------	-------



73	高聚物的溶解过程比小分子物质的溶解过程要复杂得多	(230)
74	以热力学观点看高聚物的溶解过程	(232)
75	如何选取高聚物的溶剂	(234)
76	从七个方面判断溶剂的良劣性	(238)
77	混合溶剂性能往往不能从单一组分溶剂性能来判断	(243)
78	按照不同浓度高分子溶液的行为来划分溶液	(248)
79	以热力学观点看高聚物的分级	(256)
80	高分子的 θ 溶液不是真正意义上的理想溶液	(258)
参考文献		(265)

第 一 部 分

对课程总的认识

- ☞ 高分子物理——一门难学也难教的课程
- ☞ 从高分子物理课程中学到些什么——课程的主要知识点
- ☞ 高聚物结构与性能的关系应该包含的三个层次
- ☞ 高屋建瓴掌全局——谈谈高聚物的特点
- ☞ 再看看高聚物结构的特点
- ☞ 课程的教学主线和多条线索串起了全课的内容
- ☞ 关于教材中几个常用术语的用法
- ☞ 课程中应该引入的一些新概念
- ☞ 通过词义辨析也能学透课程中的基本概念
- ☞ 从高聚物的结构与性能关系中能看到哪些生物分子的秘诀
- ☞ 对学习“高分子物理”课程的几点建议
- ☞ 教学中要解决的几个问题
- ☞ 从诺贝尔奖得主看高分子物理专门人才的知识结构
- ☞ 教材乃教学之本——我们编写出版的高分子物理及相关课程教材与参考书
- ☞ 多看诸子百家编写的教学参考书
- ☞ 关注我国科学家在高分子物理领域取得的成果



1 高分子物理

——一门难学也难教的课程

“高分子物理”是一门包含以高聚物为对象的全部物理内容的综合学科,它既包含高分子科学所必需的合成化学知识,又涉及物理学,对数学和物理的要求高,因此是一门难学也难教的课程。

然而,作为大学本科生的课程,“高分子物理”课程还难以承担讲授“包含以高聚物为对象的全部物理内容”的重任。这一方面是由于高分子物理目前还达不到通常物理学各分支的成熟程度,另一方面是由于仍隶属于化学大框架下的高分子专业学生难以接受更多、更深的物理和数学知识。

事实上,目前的“高分子物理”课程主要还是讲授高聚物的结构与性能以及它们之间的相互关系。即,较为系统地讲述高聚物的近程、远程和凝聚态结构以及高聚物的力学、电学、光学、磁学、热学、流变和溶液性能,并通过分子运动揭示“分子结构与材料性能”之间的内在联系及基本规律,以期对高聚物材料的合成、加工、测试、选材、使用和开发提供理论依据。因此,本课程在中国科学技术大学一直沿用“高聚物的结构与性能”的教材名称和课程名称。

2 从高分子物理课程中学到些什么

——课程的主要知识点

1. 高分子链结构和高分子链凝聚态结构

要求:充分认识高分子链结构的特点,特别是高分子链柔性的实质,掌握高分子间相互作用的特点及意义,建立当高分子溶液浓度逐渐增大(即从极稀溶液到浓溶液最后到非晶态固体)时其中高分子链形态变化的基本物理图像,用分子凝聚的观点认识高分子链的凝聚过程及凝聚态结构。

(1) 高分子链的近程结构

高分子内的相互作用;高分子间的相互作用;链结构单元的化学组成;链结构



单元的链接方式;空间立体构型;旋光异构和几何异构;有规立构高分子和无规立构高分子;支化高分子和交联高分子;共聚物的序列结构;共聚对性能的影响;热塑性弹性体;生物高分子的序列结构;研究近程结构的方法。

(2) 高分子链的远程结构

高分子链的大小;高分子链的内旋转;高分子链的柔性;长链柔性的实质;静态柔性与动态柔性;整体柔性与局部刚性;分子结构对高分子链柔性的影响;近程相互作用与远程相互作用;无规行走链与自回避行走链;高分子链的构象统计;均方末端距的几何算法;均方末端距的统计算法;均方末端距和均方旋转半径的测定;链段;高斯链;高分子链柔性的表征;蠕虫状链模型;刚性高分子。

(3) 高分子链凝聚态结构

高分子间的相互作用力;内聚能密度的测定(间接法)和估算;凝聚态;多链凝聚态与单链凝聚态;缠结与解缠结;凝聚缠结与拓扑缠结;高聚物非晶态结构;非晶态高聚物本体中高分子链的形态;高聚物晶态结构;单晶的形成条件;球晶及其生长特点;伸直链晶体的形成条件;折叠链模型和插线板模型;分子链有规则地近邻折叠与不规则地非近邻折叠;高聚物结晶动力学;结晶速度的测定方法;高聚物结晶度及其测定方法;影响结晶速度的因素;高聚物结晶热力学;主期结晶与次期结晶;结晶高聚物的熔融与熔点;高分子链结构对熔点的影响;其他因素对熔点的影响;高聚物取向结构;取向过程与解取向过程;大尺寸取向与小尺寸解取向;热定型;高聚物液晶态结构;高分子液晶的分类;主链型液晶高分子与侧链型液晶高分子;高分子液晶的应用;高分子合金;高分子的相容性及其判断方法;化学共混与物理共混。

2. 高聚物的分子运动

要求:深刻理解高聚物分子运动的特点,包括运动单元的多重性、分子运动的时间依赖性、分子运动的温度依赖性,尤其是高聚物特有的链段运动对温度的依赖关系——WLF 方程,通过对分子运动的理解,建立高聚物的结构与性能之间的内在联系。

高聚物分子运动单元的多重性;分子运动的时间依赖性;松弛时间和松弛时间谱;分子运动的温度依赖性;Arrhenius 方程;链段运动和 WLF 方程;玻璃化转变;高聚物的力学状态和热转变;高聚物的次级松弛;玻璃化转变理论(自由体积理论、热力学理论、动力学理论);玻璃化温度的测定方法;影响玻璃化温度的因素;外增塑与内增塑;整个高分子链运动的特点;高聚物的黏性流动;影响黏流温度的因素;高聚物熔体的弹性表现。



3. 高聚物的主要物理性能

要求:全面了解高聚物的几种主要物理性能,理解高聚物性能的特点,如:独有的高弹性、显著的黏弹性、高分子溶液特性、介电松弛行为等,用分子运动的观点理解高聚物结构与性能的内在联系和基本规律,真正理解“高分子物理”课的精髓。

(1) 高聚物的力学性能

形变的基本类型;描述力学行为的基本物理量;高聚物的力学松弛现象;高弹性的特点;高弹性的热力学分析;高弹形变的统计理论;高弹性材料的应力—应变关系;高弹性材料在剪切形变时的应力—应变关系;高弹性大形变的唯象理论;高聚物力学行为的时间依赖性;蠕变和蠕变回复;蠕变柔量的时间及频率依赖性;应力松弛模量的时间及频率依赖性;动态力学行为;Maxwell 模型;Voigt-Kelvin 模型;三元件模型(标准线性固体);力学模型的等当性;四元件模型;力学模型的一般形式;Boltzmann 叠加原理及运用;黏弹性的温度依赖性和 WLF 方程;时温等效原理及转换;黏弹性的分子理论;玻璃态高聚物的屈服行为;结晶高聚物的屈服行为;高聚物屈服过程的特征;强迫高弹形变;细颈的形成;银纹现象;Considère 作图;脆性断裂与韧性断裂;高聚物的强度及相关理论。

(2) 高分子溶液性质

高分子溶液性质的特点;高聚物溶解过程的特点;选择溶剂的原则及热力学分析;溶液的分类;Flory-Huggins(F-H)似晶格模型;由 F-H 模型得到的热力学关系式;Flory-Krigbaum(F-K)稀溶液理论;排除体积与高分子—溶剂分子之间相互作用的关系;不同温度下溶液的性质($T > \theta$, $T < \theta$, $T = \theta$);高分子稀溶液中的热力学关系式;高分子链在不同性能溶剂中的形态;溶剂的良劣性分析;混合溶剂的良劣性分析;高分子溶液的渗透平衡;渗透压的浓度依赖关系式;渗透压第二维利系数的物理意义;高分子溶液的沉淀—溶解平衡;溶液相分离的临界条件;溶液相分离的溶度函数;交联高聚物的溶胀平衡;聚电解质溶液的性质;高聚物的浓溶液;常用的统计平均相对分子质量;高聚物的相对分子质量分布函数;相对分子质量的测定方法及其大致适用范围;渗透压法测定数均相对分子质量的基本原理;光散射法测定重均相对分子质量的基本原理;稀溶液黏度法测定黏均相对分子质量的基本原理;相对分子质量分布的测定方法;沉淀分级法;溶解分级法;分级实验的数据处理;凝胶渗透色谱法(体积排除色谱法)的基本原理及数据处理;质谱法;串滴模型。

(3) 高聚物的电学性能

高分子电介质的极化现象;介电常数与分子极化率的关系;高聚物的介电常数与结构的关系;高聚物的极性及按照极性的分类;高聚物的介质损耗及其影响因素;介电松弛中的 Cole-Cole 圆;Cole-Cole 作图及其校正;高聚物的介电松弛谱;高



聚物驻极体及热释电流法;低维固体导电的派尔斯相变;聚乙炔掺杂后的导电原理;高聚物的导电特点;高聚物的导电性与分子结构的关系;高聚物的光电性;高聚物的超导性。

4. 基本概念和名词术语

要求:完整地表述和解释名词术语,准确理解基本概念,并能灵活运用基本概念解释各种高分子物理现象。

这些概念和术语包括:近程结构;空间立构;全同立构;间同立构;无规立构;等规度;构型;序列结构;交替次数;支化;支化度;交联;交联度;热塑弹性体;远程结构;内旋转;内旋转异构体;构象;柔性;柔性链;刚性链;近程相互作用;远程相互作用;高斯链;无规线团;末端距;最可几末端距,平均末端距;均方末端距;无扰均方末端距;均方半径;空间位阻参数;无扰尺寸;极限特征比;自由联结链;自由旋转链;等效自由联结链;链段;静态柔性(平衡态柔性);动态柔性;一维扩张因子;凝聚态结构;单链凝聚态;多链凝聚态;增塑剂;内聚能密度;良溶剂;劣溶剂;物理老化;平衡熔点;取向;解取向;取向度;取向函数;共混高聚物;高分子合金;球晶;串晶;伸直链晶体;折叠链片晶;热塑性树脂;热固性树脂;松弛时间(弛豫时间);微布朗运动;玻璃化温度;黏流温度;自由体积;力学状态;能弹性;熵弹性;模量;柔量;动态模量;动态柔量;储能函数;屈服;应变软化;取向硬化;杨氏模量;泊松比;屈服强度;抗拉强度;断裂伸长率;脆化温度;高弹形变;强迫高弹形变;蠕变及其回复;蠕变函数;应力松弛;应力松弛函数;力学损耗;内耗;动态黏度;冷拉;细颈;银纹;仿射形变;脆性断裂;韧性断裂;应力强度因子;取向硬化;断裂伸长率;牛顿流体;非牛顿流体;假塑性流体;膨胀性流体;宾汉流体;表观黏度;法向应力效应;挤出物胀大;Cole-Cole 圆;介电松弛;介电损耗;高聚物驻极体;溶胀;排除体积;凝胶;冻胶;溶度参数;高分子-溶剂分子相互作用参数;排斥体积效应;良溶剂;劣溶剂; θ 溶剂; θ 温度; θ 溶液;一维扩张因子;动态接触浓度;接触浓度;链的缠结浓度;穿插交叠浓度;拓扑缠结;凝聚缠结;溶胀平衡;溶胀比;相对分子量分布宽度;分级;分级效率;相对黏度;比浓黏度;比浓对数黏度;特性黏数;谱峰扩宽效应;普适校正曲线。

3 高聚物结构与性能的关系 应该包含的三个层次

毕竟,在“高分子物理”课程中仅讲授“分子结构与材料性能及其相互关系”知



识有相当的局限性,还应该提出包括“凝聚态结构与制品性能”关系和“电子态结构与材料功能”关系在内的结构与性能关系三个层次的理念。

具体为,通过分子运动联系的“分子结构与材料性能”关系,通过产品设计联系的“凝聚态结构与制品性能”关系和通过凝聚态物理知识联系的“电子态结构与材料功能”关系。当然,要详细理解第二个层次——“凝聚态结构与制品性能”的关系以及第三个层次——“电子态结构与材料功能”的关系,必须要开设正规的“流变学”和“凝聚态物理”的专门课程。我们认为,后续的课程不一定在本科阶段开设,可以在硕士以及博士阶段给学生讲解或要求他们自学,但在本科的教学中就要把结构与性能关系三个层次的理念传授给学生。

1. “分子结构与材料性能”关系

分子结构与材料性能的关系是不言而喻的。不同的高聚物,有不同的分子结构,当然会显示出不同的材料性能。聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚丙烯腈、环氧树脂和聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)等等都是不同分子结构的高聚物,它们或是晶态高聚物,或是非晶态高聚物,或是橡胶,或是不溶不熔的热固性树脂,这些是一般人都知道的常识。在最常见的高分子物理教材中都在开头两章详细介绍高聚物结构单元的化学组成、端基、结构单元的链接方式、结构单元的空间立构、结构单元的链接序列以及支化和交联导致的不同高聚物的不同性能。

共聚是创制高聚物新品种和对现有高聚物改性的重要手段。共聚物是由两种或两种以上单体聚合得到的高聚物,它们与单组分的高聚物分子结构显然不同。根据高聚物长链分子的特点,高分子科学家胜人一筹,制备了共聚物这种新型材料,就是充分利用了“分子结构与材料性能”关系,有目的地合成出能满足高科技和国防工业极为苛刻要求的新材料。

至于交联能使本来可溶可熔的热塑性塑料成为既不能溶解也不会熔融的热固性树脂,物理力学性能有了大幅提高;普通的支化会使高聚物的性能变坏;单官能团的封端能大大改善聚碳酸酯的热稳定性以及具有离子键的高聚物玻璃化温度会提高很多等,这样的例子俯首可拾。

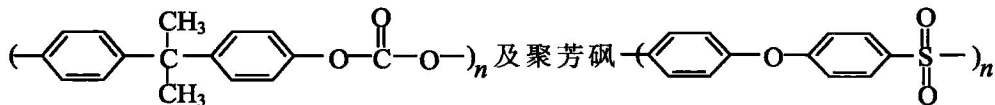
材料结构是材料性能的物质基础。但结构是死的,如何在这固定的分子结构基础上演变出千变万化的性能来呢?那就得靠“分子运动”(图 1-1)。

正是通过高分子链特有的链段运动,高聚物才呈现丰富多彩的玻璃化转变现象,在高于玻璃化温度以上呈现特有的高弹性,才会有与通常阿伦尼乌斯方程不同的

的特有温度依赖性——WLF 方程。也是由于杂链节 $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—}$ 或 —SO_2 基在



低于玻璃化温度的玻璃态能发生运动(次级转变),才使得杂链高聚物,如聚碳酸酯



能在外力作用时通过杂链节的运动吸收能量,使得这些高聚物在玻璃态时具有优良的机械力学性能(抗冲性能)。也正是通过分子运动的观点,我国科学家成功地解释了玻璃态高聚物的物理老化现象。在晶态高聚物方面的例子是聚四氟乙烯在19~31℃的晶形转变导致它在最常见的温度范围内力学性能的不稳定,而正是通过与少量六氟丙烯的共聚,阻止了聚四氟乙烯的晶形转变,才使氟塑料成为实用的材料。这些实例在任何一本高分子物理教材上都能找到很多。

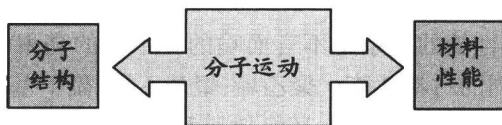


图 1-1 分子运动是联系分子结构与材料性能的桥梁

2. “凝聚态结构与制品性能”关系

高聚物材料的特点之一是它们的物理力学性能不完全取决于它们的化学结构。化学结构一定的某种高聚物可以由于分子链不同的聚集状态(凝聚态结构)而显示出不同的性能来。这不同的聚集状态又大多是由不同的加工成形方法和条件造成的。因此,高分子材料科学和工程密切相关。

与一般的小分子有机化合物不一样,高聚物主要是作为材料来使用的,这里,重要的是它们的物理力学性能而不是它们的化学性能(某些功能高聚物除外)。因此,对其物理力学性能有重要影响的凝聚态结构就显得特别重要。因为即使高聚物的化学组成是一定的,也会由于其凝聚态结构不同,而产生出完全不同的物理力学性能。这一点与小分子有机化合物主要是利用它们的化学性能不同,这也是高聚物对加工条件敏感性要比其他材料大得多的原因。

同一批号的塑料原料在正规塑料加工厂可以加工出性能很好的制品,但在某些技术不完善的小塑料厂却有可能被加工成不合格制品。这是因为加工条件没有掌握好,使得制品的凝聚态达不到所要求的结构,尽管物料的化学组分是完全一样的。譬如涤纶、涤纶丝和涤纶片是又韧又结实的纤维或片料,因为它们是将聚对苯二甲酸乙二酯熔体迅速冷却,又经拉伸制得的。但如果把聚对苯二甲酸乙二酯熔体缓慢冷却,得到的将是一个脆性高聚物。另一个实例是尼龙渔网,如果抽丝后用水冷会产生大球晶,光线会被散射,透明度差,并且由于表面粗糙在水中容易挂泥,