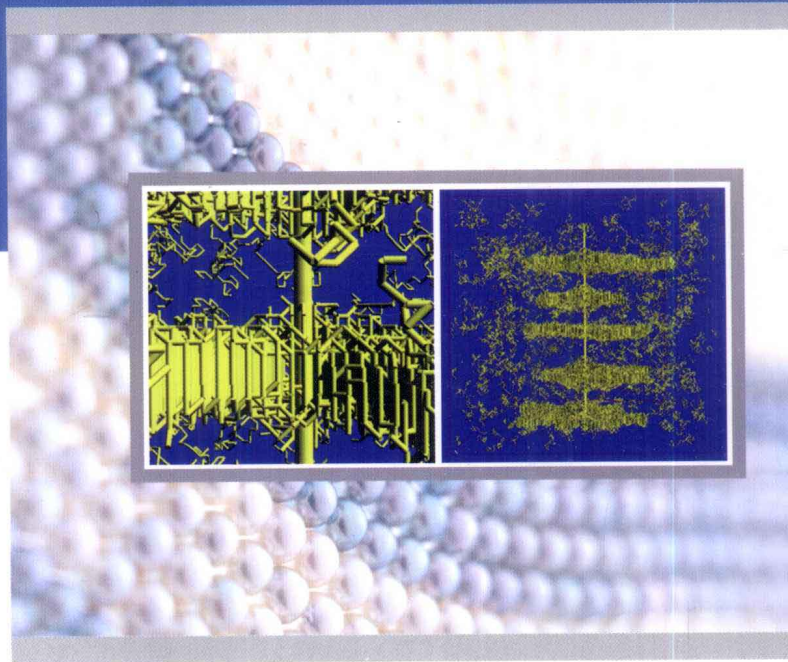


现代化学基础丛书 24

高分子物理导论

胡文兵 编著



科学出版社

现代化学基础丛书 24

高分子物理导论

胡文兵 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从高分子的链结构、链运动和链聚集三个方面力求深入浅出地介绍高分子物理学的基本原理和经典理论方法,特别注重介绍高斯链构象统计、标度分析方法和统计热力学平均场理论及其应用进展,并帮助读者建立起各种特定场合下的高分子物理图像。本书主要基于作者在复旦大学和南京大学多年课堂教学实践的经验,并介绍了相关主题的一些前沿研究进展,其风格不同于现有的国内外高分子物理教材,可以作为一部偏重基础的教学和科研参考书。

本书可作为高等院校高分子专业高年级本科生和硕士研究生的教学用书或参考书;也可供高分子科学与材料领域的科研技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理导论 / 胡文兵编著. —北京:科学出版社,2011

(现代化学基础丛书 24 / 朱清时主编)

ISBN 978-7-03-032317-0

I. 高… II. 胡… III. 高聚物物理学 IV. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 184789 号

责任编辑:周巧龙 / 责任校对:李 影

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

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

*

2011年9月第一版 开本:135(720×1000)

2011年9月第一次印刷 印张:13

印数:1—2 500 字数:260 000

定价:28.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的生日,仅 300 多年中,知识以正反馈效应快速增长:知识产生更多的知识,力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲,发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域,化学与人类的日常生活关系最为密切,对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料,把农业生产推到了前所未有的高度,以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活,使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到,化学虽然创造了大量人类需要的新物质,但是在许多场合中却未有效地利用资源,而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时,化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展;二是全方位的“绿色化”,即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变,既满足人们的需求,又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状,科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主,介绍这些学科领域目前发展的重点和热点,并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物,希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

生活+

前 言

高分子材料作为与钢铁和玻璃陶瓷并列的重要基础材料,与人们的衣食住行有着密切的关系。早期高分子材料的开发以试错法为主,即合成制备一系列不同化学结构和混合组分的高分子化合物体系,以筛选出其性能可资利用的合适范围。现代高分子材料的开发则更多地追求从分子水平出发来设计材料的性能,类似的思路已经在合成药物的开发上初见成效。新材料的分子设计要求我们对高分子的结构和性能从分子水平上加以深入的了解。另一方面,蓬勃发展的分子生物学也要求我们从物理和化学的角度来理解微观生命过程及其表象,生命大分子和生物高分子材料往往在其中起着重要的作用。因此,对大分子行为的深入理解,构成了高分子物理学的首要目标。

高分子物理学是高分子化学与凝聚态物理学的一个交叉学科,也是高分子材料科学的一个重要组成部分,是研究高分子材料各种物理状态、物理过程和物理性质,及其与微观分子结构和运动内在联系的一门子科学。许多凝聚态物理学的基本理论方法,如平均场理论、标度分析、自洽场理论、密度泛函理论、分子动力学模拟和蒙特卡罗模拟等,均在高分子物理学领域中得到了广泛的应用。高分子物理学涵盖高分子材料的所有物理行为,如果分门别类地按照结构和性能展开介绍,教科书会越编越厚,很难适应当前高分子专业基础课教学因课时不断压缩而对内容提出的精简要求。因此,国内外已出版的高分子物理教材往往根据作者的喜好和学生专业特点对教材的内容覆盖面和介绍深度有所选择。另一方面,随着互联网日益发达,知识检索越来越方便,读者不再满足于单纯对高分子物理学作分门别类的知识性了解,而是更希望了解对高分子的物理行为有意义的概念之间的内在联系,并掌握基本的理论分析方法。基于以上这些时代需求,本书作为高分子物理学的一个入门级的简明读本,尽量避免高深的数学处理和具体的实验技术介绍,也不多谈加工和性能应用,而是结合学科发展的现状,从高分子的链结构、链运动和链聚集三个方面力求较全面地介绍高分子物理学的基本原理,讲解统计热力学理论方法(标度分析和平均场理论)及其应用,力图帮助读者建立起较为清晰的高分子物理图像。

在开篇序章之后,本书的第一部分是高分子链结构,介绍了高分子链化学结构的表征、理想链构象的高斯统计处理和橡胶状态方程,以及真实链构象的标度分析(包括高分子溶液、聚电解质溶液以及拉伸和受限等外场作用)。本书的第二部分是高分子链运动,介绍了链动力学的标度分析、高分子变形的松弛行为以及高分子

流动行为。本书的第三部分是高分子链聚集,介绍了溶液统计热力学(Flory-Huggins平均场格子理论及其发展)、多组分体系高分子相分离(包括其热力学、动力学和嵌段共聚物微相分离)以及高分子结晶(包括其热力学、动力学和形态学)。最后,本书还介绍了相分离与结晶的相互作用,供有兴趣的读者作为延伸阅读材料。

本书的阅读对象为从事高分子物理化学、高分子材料和高分子工程科学研究和学习的广大科研工作者、教师、研究生和高年级本科生,特别适用于理工科类大学和科研院所高分子专业的读者。希望读者通过系统的阅读理解,较全面地掌握高分子的基本物理行为特点,特别是在各种场合下的微观分子图像,能够使用高分子物理学的基本概念和常规理论分析工具从事物理、化学、生物、材料和工程科学领域中各种与高分子有关的研究和开发工作。

作者在本书的写作过程中得到了江明院士、吴奇院士、薛奇教授、董建华教授和史安昌教授的热情支持和鼓励,科学出版社的周巧龙编辑提供了耐心细致的帮助,本课题组的学生马禹、聂仪晶、江晓明、杨峰、高欢欢、周宇杰和李源作为书稿的第一批读者提供了许多有益的修改建议。作者向所有曾经给予热情指导和帮助的师长和朋友们表示衷心的感谢!

本书限于作者学术背景和教科书风格,不可能覆盖这一领域所有重要的学术思想,也不可能提供现有内容的全部原始文献,错漏之处在所难免,欢迎读者交流指正!

胡文兵

2011年4月于南京大学鼓楼校区

目 录

《现代化学基础丛书》序

前言

第 1 章 高分子物理的研究对象	1
1.1 什么是高分子	1
1.2 物理学家眼中的高分子	3
1.3 高分子物理的学科地位	4
1.4 高分子物理的研究内容	6
思考题	7

第一部分 高分子链结构

第 2 章 链化学结构的表征	11
2.1 决定高分子物理性质的主要化学结构因素	11
2.2 链的半柔顺性	12
2.3 链间相互作用的复杂性	18
2.4 高分子的分子质量及其分布	19
2.5 分子拓扑构造	22
2.6 链序列规整性	25
思考题	27
第 3 章 链构象统计和熵弹性	28
3.1 单链尺寸的高斯分布	28
3.2 橡胶弹性体的统计力学	30
思考题	33
第 4 章 真实链构象的标度分析	34
4.1 什么是标度分析	34
4.2 高分子溶液中的单链构象	35
4.3 聚电解质溶液中的单链构象	48
4.4 外力作用下的单链构象	53
思考题	57

第二部分 高分子链运动

第 5 章 链动力学的标度分析	61
5.1 简单流体	61
5.2 短链体系	63
5.3 长链体系	67
思考题	72
第 6 章 高分子的变形	73
6.1 高分子的变形特点	73
6.2 高分子形变的松弛特点	76
6.3 玻璃化转变和黏流化转变	85
6.4 常规力学分析	93
思考题	97
第 7 章 高分子的流动	98
7.1 流变学简介	98
7.2 高分子的流动特点	102
7.3 高分子流体的黏弹性效应	109
思考题	112

第三部分 高分子链聚集

第 8 章 高分子溶液统计热力学	115
8.1 包含高分子的多组分混合体系	115
8.2 Flory-Huggins 溶液格子统计热力学理论	118
8.3 Flory-Huggins 理论的应用和发展	123
思考题	129
第 9 章 高分子相分离	130
9.1 相分离的热力学	130
9.2 相分离的动力学	133
9.3 两嵌段共聚物的微相分离	140
思考题	145
第 10 章 高分子结晶	146
10.1 高分子结晶的热力学	146
10.2 高分子结晶的统计热力学和熔点性质	151

10.3 高分子结晶的结构·····	154
10.4 高分子结晶的动力学·····	165
思考题·····	173
第 11 章 高分子相分离与结晶之间的相互作用 ·····	174
11.1 高分子相变行为的复杂性解读·····	174
11.2 可结晶高分子多组分体系的相分离·····	177
11.3 相分离诱导的浓相结晶成核·····	179
11.4 相界面处诱导的结晶成核·····	182
11.5 单链体系的折叠链结晶成核·····	185
思考题·····	190
索引 ·····	191

第 1 章 高分子物理的研究对象

1.1 什么是高分子

高分子是我们在对物质世界进行深入探索和开发利用过程中所建立起来的一种分子观。高分子被广泛用于描述合成塑料、合成橡胶、合成纤维、油漆涂料和胶黏剂等合成材料,纤维素、淀粉、天然橡胶、蚕丝、蜘蛛丝、毛发和甲壳素等天然材料,以及构成丰富多彩的生命世界的物质基础 DNA、RNA 和蛋白质等各种生命大分子。

人类认识到高分子的存在有一个漫长的历史过程。让我们从人类关于物质的分子观的演变开始说起。早在公元前五世纪中叶,哲学家勒乌西普斯(Leucippus)和他的门生德谟克利特(Democritus)提出,我们所生活的这个世界是由最小不可分的物质所构成的,描述这种不可再分的物质就被称为原子(atom)。几乎同时,恩培多克勒(Empedocles)提出这个世界是由气、水、土和火四大元素(element)所组成的。柏拉图(Plato)在雅典建立了柏拉图学园,继承了原子说,并基于几何学的形式逻辑系统倡导四大元素说,他的学生亚里士多德(Aristotle)则大力发扬了这些学说(Rebecca Rupp. 水气火土——元素发现史话. 宋俊岭译. 北京:商务印书馆,2008)。在随后的两千多年时间里,越来越多的元素被炼金术士们所发现。直到 1780 年,拉瓦锡(Lavoisier)发现了氧元素,并用实验证明,化学反应存在质量守恒定律。这一里程碑式的工作将化学从炼金术式的经验探索带入了定量科学的殿堂。1804 年,道尔顿(Dalton)提出每个分子中存在特定元素的原子组成比。这一学说是另一个里程碑,它开启了现代化学的大门。此后,原子学说和分子学说正式成为化学的主流思想。在物理学领域,1880 年,玻尔兹曼(Boltzmann)根据麦克斯韦(Maxwell)的原子运动论创建了统计热力学。1905 年,爱因斯坦(Einstein)证明液体中组分的自扩散是由原子或分子在做随机布朗运动而实现的。这些划时代的思想,包括同一时期量子力学的蓬勃发展,都为物质原子分子观的确立奠定了扎实的基础。现代扫描隧道显微镜技术甚至可以直接看到并操纵单个的原子。现在我们一般定义分子(molecule)为能够保持纯物质化学性质的最小物质结构单元,包括离子和单原子分子;而定义原子为分子中以及化学反应中代表元素性质的最小物质结构单元。作为保持化学性质最小单元,意味着其分子质量不太可能很大。所以当斯托丁格(Staudinger)于 1926 年提出“大分子”这一概念时,得到

了学术界普遍的质疑声。斯托丁格坚定不移地收集采用各种学术研究成果证明了手中的化合物分子可以拥有一千个以上的原子,其相对分子质量可以达到一万以上,并最终说服了学术界同行,由此赢得了 1953 年的诺贝尔化学奖。现在我们已经知道,高分子的分子质量可以很大,以至于从中去掉几个重复单元不会显著地影响其化学或物理性质。因此,大分子概念的提出,突破了把分子看作为保持化学性质的最小物质结构单元的传统理念。

到 1996 年,国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)推荐学术界对**高分子**(也常常被称为**聚合物**)的定义如下(Jenkins AD, Kratochvíl P, Stepto RFT, Suter UW. Glossary of basic terms in polymer science. Pure Appl Chem, 1996, 68: 2287-2311):

“大分子;高分子

一种具有较高相对分子质量的分子,其结构主要由某种单元重复组成,这种单元不管从实际上还是名义上均衍生于较低相对分子质量的分子。

注:

(1) 在许多场合,特别是合成高分子,如果加上或去掉一个或几个单元对分子的性质影响轻微,这个分子就可以被看作具有较高的相对分子质量。此描述不能应用于某些大分子,其性质至关重要地依赖于分子的精细结构。

(2) 如果一种分子的部分或整体均有较高的相对分子质量,并且主要由某些单元重复组成,此单元不管从实际上还是名义上都衍生于较低相对分子质量的分子,则该分子就可以被描述成大分子或高分子,或者用高分子作形容词。”

原文:“Macromolecule; polymer molecule

A molecule of high relative molecular mass, the structure of which essentially comprises the multiple repetition of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass.

Notes:

(1) In many cases, especially for synthetic polymers, a molecule can be regarded as having a high relative molecular mass if the addition or removal of one or a few of the units has a negligible effect on the molecular properties. This statement fails in the case of certain macromolecules for which the properties may be critically dependent on fine details of the molecular structure.

(2) If a part or the whole of the molecule has a high relative molecular mass and essentially comprises the multiple repetition of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass, it may be described as either **macromolecular** or **polymeric**, or by **polymer** used adjectivally.”

这样的定义显得足够简单灵活,可以囊括化学家手中各种各样千奇百怪的大分子物质。但对物理学家来说,这样的定义却不能令人满意,其不能足够准确地反映决定着高分子基本物理行为的分子结构特点。

1.2 物理学家眼中的高分子

1991年,诺贝尔物理学奖得主德热纳(de Gennes,也常常译为“德坚涅”)以“软物质(soft matter)”为题发表获奖演说,将高分子作为软物质的主要代表之一加以举例说明。这类物质在美国常常被称为**复杂流体(complex fluid)**。物质的软硬程度通常反映在其固态物体的力学模量上,也即每单位体积所包含的内聚能上, $E \approx e/a^3$,这里 e 为粒子间作用能, a 为粒子间距。常见的硬物质如金属、玻璃和陶瓷,其原子之间通过很强的化学键连接,化学键的能量级在 $e \approx 10^{-18}$ J,化学键长或原子间距一般在埃数量级, $a \approx 10^{-10}$ m,所以硬物质的内聚能可以高达 $E \approx 10^{12}$ N/m²。而软物质如高分子、液晶、胶体、纳米粒子、自组装或杂合材料、泡沫、食物(幸好我们的牙齿是硬物质!),甚至生命体系(我们的身体不像科幻小说和电影中的超人、变形金刚和钢铁侠那么坚固!),其组分粒子之间主要是次价键相互作用,能量级比化学键要低得多, $e \approx 10^{-20}$ J,粒子的尺寸可以从纳米到微米, $a \approx 10^{-8} \sim 10^{-6}$ m,于是软物质内聚能的数量级在 $E \approx 10^{-2} \sim 10^4$ N/m²,比硬物质要低得多!软物质的一个基本特点是“弱刺激,强响应”。粒子之间的联系很容易被接近常温的热涨落或轻微的机械扰动所打破,因而软物质会在常温常压下发生剧烈的结构变化,有时甚至可以发生熵驱动的有序化转变。

现有的化学物质分类系统也还未能很好地体现出高分子化合物的特性。人们通常把物质分为纯物质和混合物,而纯物质又进一步分为元素单质和化合物。高分子化合物作为软物质,可以在一定程度上改变分子的构象形状,并且可以在每个大分子中包含不同的化学组分,从而表现出混合物的特性,比一般的小分子化合物要复杂得多。1990年,旺德利希(Wunderlich)提出将化合物分成三类(Wunderlich B, Thermal Analysis, New York: Academic Press, 1990.)。第一类是通常所谓的小分子物质(**small molecule**),分子可以不破坏化学键完整地存在于气、液和固三态中,例如氧气、氢气、氮气和甲烷等多达 10^7 种化合物。第二类是**柔性大分子(flexible macromolecule)**,分子可以不破坏化学键完整地存在于液态和固态中,但不能存在于气态中。分子的柔性主要来自于链状分子沿着主链上的碳—碳(C—C)键发生的内旋转。这类物质包括大多数天然和合成高分子,例如纺织纤维尼龙、聚酯(PET)和聚芳酰胺 Kevlar 等;结构材料聚氯乙烯(PVC)和聚碳酸酯(PC)等;胶黏剂聚乙烯醇(PVA)、环氧树脂、502 胶等;弹性体天然橡胶、聚氨酯、三嵌段热塑性弹性体(SBS)、乙丙橡胶(EPDM)等(橡胶可看作液态大分子的

交联产物);甚至生命大分子如 DNA、RNA 和蛋白质等;天然材料如纤维素、淀粉、蚕丝和羊毛等。这类柔性大分子与软物质的定义遥相呼应。第三类是**刚性大分子 (rigid macromolecule)**,只能存在于固态中,如果要液化或气化则需要破坏化学键。这方面的例子有金属、氧化物、盐、陶瓷、硅玻璃、金刚石、石墨以及一些不溶不熔的共轭导电高分子等。这类刚性大分子与硬物质的定义相对应。在旺德利希的这种分类中,我们通常所研究的高分子作为主要软物质的链状分子结构特征得到了高度的强调。

实际上,我们所关注的高分子物理行为特征主要与**链状**的分子结构有关。这种分子结构表现出各向异性的特点,即沿着分子链的重复单元之间有较强的共价键作用,而在链的横截面方向上则是弱得多的次价键相互作用。在凝聚态分子热涨落和布朗运动中,沿链较强的相关性将主导高分子的物理行为特点。高分子化学主要关注如何利用化学的手段制备链状结构,或者以此为模块构造更为复杂的大分子结构。高分子物理则主要关注各种复杂拓扑结构大分子由链状结构所带来的特殊物理行为。

我们一般按照不同的空间尺度相关性来对高分子链结构进行分类。一级结构(primary structure),也叫近程结构(short-range structure),主要是沿链的化学序列微结构(micro-structure)和化学构型(configuration,这里的定义不同于通常统计物理中所谓的 configuration)。只有通过化学反应才能改变高分子链的一级结构。二级结构(secondary structure),也叫远程结构(long-range structure),主要反映链构象(conformation),例如通常高分子的无规线团(random coil),以及蛋白质的 α 螺旋链(α -helix)和 β 折叠链(β sheet)。二级结构主要通过热涨落或物理相变来改变。三级结构(tertiary structure),也叫高级结构,主要指蛋白质分子的立体构象,也泛指高分子链在聚集态中的构象结构,例如无序态(amorphous state)、取向态(oriented state)和结晶态(crystalline state)。单链的三级结构是基于二级结构的进一步组装,通常需要较强的次价键相互作用如氢键或库仑力等来驱动,其自发结合在一起形成空间多层次分级结构的过程有时也被称为自组装(self-assembly)过程。

1.3 高分子物理的学科地位

高分子物理的重要性可以通过高分子科学与高分子工程之间的关系大致勾画出来。我们以高分子合成材料的开发为例来加以说明。高分子合成材料开发的基本路线是从单体制备、聚合工艺、加工成型、结构表征到性能测试,如图 1-1 的中轴线所示。我们以这条材料开发路线图为主线。往上面看,主要对应理科基础研究,高分子合成主要涵盖从单体制备到加工成型这一段;高分子结构主要涵盖从聚合

工艺到结构表征这一段;而高分子性能则涵盖从加工成型到性能测试这一段。高分子化学主要关注从合成到结构这一段,高分子物理则主要关注从结构到性能这一段,二者构成上端的高分子科学。往下面看,主要对应工科应用开发,高分子化学工程主要涵盖从单体制备到加工成型这一段,而高分子材料科学则涵盖从加工成型到性能测试这一段,二者构成下端的高分子工程。可以说,高分子物理占据了高分子科学的半壁江山。

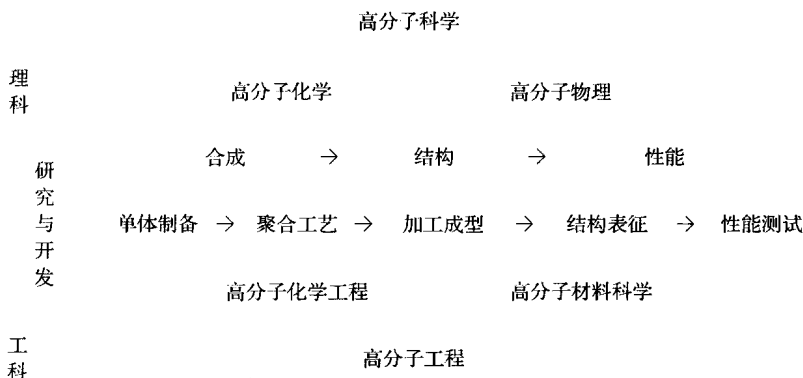


图 1-1 高分子合成材料的开发过程中高分子科学与工程的大致对应关系示意图

塑料、橡胶和纤维这三大合成材料由于合成生产规模大、工艺技术相对比较成熟,从聚合单体上对工艺作进一步的改动比较困难,目前较多的新材料开发研究主要集中在对现有大品种高分子材料的结构和性能通过化学或物理的手段再加以改进。功能高分子、涂料、胶黏剂和功能膜等高分子材料则由于生产规模小,功能要求特殊,多从单体合成角度就开始开发研究。

高分子物理学作为一门诞生于化学与物理之间的交叉学科,也可以看作是连接材料科学与生命科学之间的桥梁。早在高分子科学创立之初,许多基本物理概念都诞生于对天然大分子如纤维素和天然橡胶的研究中。随着 20 世纪中期世界科技的高速发展,这些概念被广泛应用于研究和开发高分子合成材料。进入 21 世纪初叶,材料科学已经蓬勃发展起来,而生命科学正方兴未艾,预计未来高分子物理学的发展将进一步完善现有的知识体系,结合新材料、新能源和新环境的社会需求,并从生命科学领域汲取更多的营养。正如斯托丁格在其 1953 年的诺贝尔奖获奖致辞中所指出的,“从大分子化学的新视角看,生命的奇迹显示出生命物质的构造特征格外地复杂和完美。”(原文:“In the light of new insights in macromolecular chemistry, the miracle of life shows an exceptional multitude and perfection of architectures characteristic of living matter.”) 高分子物理学未来的发展仍然要以大自然为师。

1.4 高分子物理的研究内容

上节已经提到,高分子物理的主要内容涵盖高分子的物质结构和物理性能,而联系结构与性能之间的桥梁则从最初简单的经验关系逐渐走向成熟的统计热力学和动力学理论。

托马斯·库恩(Thomas Kuhn)在其著名的《科学革命的结构》一书中提出,一门学科按科学发展的循环过程分为四个阶段:前科学阶段、常规科学阶段、反常和危机阶段,以及科学革命阶段。“所谓‘常规科学’是指坚实地建立在一种或者多种过去的科学成就基础上的研究,这些科学成就为某个科学共同体在一段时期内公认为是进一步实践的基础。”“这些实例就是共同体的范式(paradigms),它们存在于教科书、课堂讲演和实验室的实验中。研究它们并用它们去实践,相应的共同体成员就能学会他们的专业。”(托马斯·库恩. 科学革命的结构. 金吾伦,胡新和译. 北京:北京大学出版社,2003)。

从本书接下来所要展开的介绍内容可以看出,能够归纳成为高分子物理学基本理论范式的统计热力学理论只有两个,一个是单链的高斯链构象统计,用来计算链构象熵,这一理论允许我们采用标度分析方法(原则上还包括自洽场方法)处理链构象,并进一步描述高分子链运动,这构成本书前半部分的主要介绍内容;另一个是多链的弗洛里-哈金斯(Flory-Huggins)格子链构象统计,用来计算溶液混合熵,这一理论允许我们采用平均场理论处理链间相互吸引作用,并进一步研究高分子链聚集,即相分离和结晶行为,这构成本书后半部分的主要介绍内容。两者都是基于高分子链构象类似于随机行走路径的假定,也就是说,两者都服从分子布朗运动的特点,而布朗运动恰恰是所有软物质的基本运动特点。

高分子的结构表征可以大致分为两方面的内容,即单链结构和聚集态结构。一方面,单链结构包括高分子链的化学结构和构象结构。其中,对高分子物理性质有着决定意义的化学结构特征可以划分为两类,一类是属于同一种类高分子样品的共同内在特征,包括链的半柔顺性和复杂的链间相互作用;另一类是属于具体高分子样品的个别外在特征,包括分子质量及其分布、分子拓扑构造和链序列规整性。链构象结构则关注单链在各种条件下的链构象特征。另一方面,高分子链的聚集态结构可以进一步表现出静态结构和动态结构。静态结构对单组分均聚物体系可以有无定形态、取向态、液晶态和结晶态,而对多组分体系则还有溶液、共混、共聚和复合等方式。动态结构分为晶态和非晶态。晶态多为半结晶织态结构,表现出硬弹性体的特点;非晶态则根据可活动分子基元的大小有玻璃态、高弹态和黏流态三种。

随着高分子链的化学结构、构象结构及其聚集态结构的不同,高分子可以表现

出许多特殊的物理性能。力学性能方面的表征有抗冲强度、抗张强度、抗弯强度和硬度等。热力学性能的表征则包括耐热性、热变形温度及热分解温度和耐溶剂性等。对光、电、磁、声、微波等响应性能的表征包括透光率、导电性和介电性等。输运性质则应用于渗透膜制备净化水,减阻剂用于三次采油、石油管道运输和消防水减少阻力等。表界面性能有摩擦、黏合和静电等;化学性能有老化、降解和交联等。高分子材料的以上这些性能已经在我们的现实世界中得到了很好的开发和利用。

由于本书立足于所要介绍的内容简明扼要,只能较多地专注于高分子结构和统计理论方法的阐述,许多性能及其应用介绍就不再进一步展开。关于性能方面的具体内容,读者可以参考其他高分子物理教材或以相关物理性能为主题的专著。

思 考 题

1. 为什么说高分子物理的主要研究对象是链状分子结构?
2. 为什么说高分子属于软物质的一种?
3. 试分析布朗运动在分子物理中的重要性。