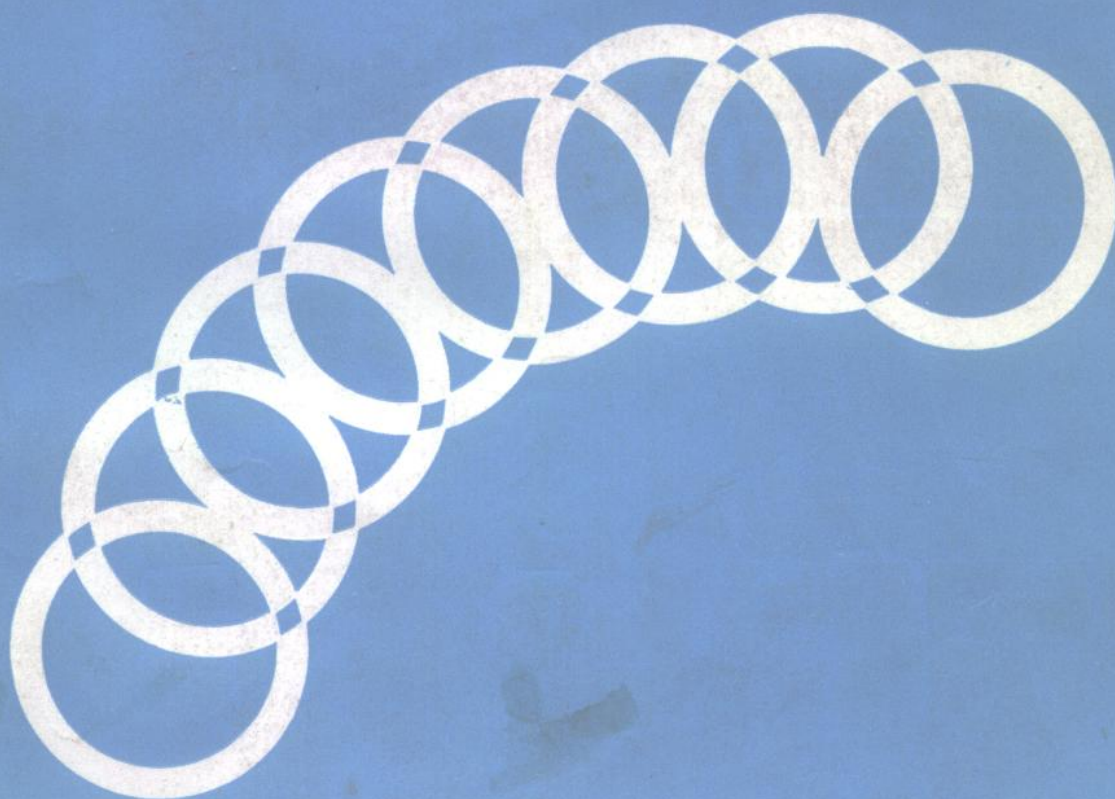


高等学校教材

高分子物理

(1993年修订本)

蓝立文 主编



西北工业大学出版社

西北
工业

0631

社

高等学校教材

高分子物理

(1993年修订本)

蓝立文 主编

蓝立文 过梅丽 雷渭媛 编

西北工业大学出版社

1993年5月 西安

(陕)新登字 009 号

【内容简介】 本书是航空航天工业部规划教材。原版于1989年获部优秀教材一等奖。其内容主要阐述高聚物的结构、高聚物分子运动的特点和规律、高聚物的性能,进而阐明高聚物的结构与性能之间的关系,为高分子材料的设计、加工和应用提供理论基础。

本版保持了原版符合教学规律的科学系统,注重阐明基本概念、基本原理和基本方法。除对部分章节作了较大修改外,及时反映了高分子科学的新发展。

本书除作为高等院校高分子材料专业的教科书外,也可供有关工程技术人员参考。

高等学校教材

高分子物理

(1993年修订本)

蓝立文 主编

责任编辑 于兴旺

责任校对 樊力

*

©1993 西北工业大学出版社出版

(西安市友谊西路127号 邮编710072)

陕西省新华书店发行

西北工业大学出版社印刷厂印装

ISBN 7-5612-0057-9/TQ·1(课)

*

开本 787×1092 毫米 1/16 19印张 460千字

1989年6月第1版 1993年5月第2版第1次印刷

印数:90 001—10500册 定价:4.95元

1993年修订本前言

本书原版自1985年8月出版以来,一直作为航空高等院校高分子材料专业的教科书。同时,先后被许多兄弟院校选为同类专业的教科书,也被广大工程技术人员选作参考读物。这几年来,使用过本书原版的广大教师、同学和工程技术人员通过各种方式给予本书原版以热情的鼓励、中肯的评价,并提出了许多有益的意见。在此,我们表示衷心地感谢。

根据我们自己的教学和科研实践;根据专家和读者的意见;根据高分子科学发展的情况,我们认为有必要对本书原版进行修订。

由于本书是大学本科生的教材,在修订时,我们保持了原版的合乎教学规律的科学系统,注重阐明基本概念、基本原理和基本方法。除对原第四章、第五章作了较大修改(主要是删去了某些非基本的内容),以及将原第八章(高分子溶液及分子量和分子量分布)分为第八章(高分子溶液)和第九章(高聚物分子量及其分布的测定)以外,对其它各章基本上保留了原版的内容。

自本书原版出版以来,高分子科学和工程又有新的发展。在本书再版时,我们根据教学原则有选择地补充了许多新的内容,以期做到在满足教学要求的前提下尽量反映本学科的进展。

本书修订版第一章、第二章、第四章和第五章由北京航空航天大学过梅丽编写;绪论、第三章、第六章和第七章由西北工业大学蓝立文编写;第八章和第九章由西北工业大学雷渭媛编写。全书仍由蓝立文主编。

本书修订版经西安交通大学任重远老师审阅。他对本书提出了许多宝贵意见,编者表示衷心地感谢。

编者

1992年2月

原版本前言

本书是根据航空高等工业院校高分子材料科学与工程专业的分子物理课程教学大纲编写而成的。

本书系统地介绍了分子物理的基础知识和理论。并根据航空工业应用高分子材料的情况,重点阐述了高聚物材料的力学性能以及熔体的流变性能,同时兼顾了电学性能和溶液性能。

分子物理的内容是讨论高聚物的结构与性能之间的关系。在编写本书时,我们力图将分子运动作为联系结构与性能之间的桥梁,阐明结构与性能的内在联系以及外界条件对性能的影响。从而为高分子材料设计、加工、应用提供一定的理论基础。

本书第一、二章由北京航空学院过梅丽编写;第四、五章由北京航空学院吴鑫森编写;绪论、第三、六、七章由西北工业大学蓝立文编写;第八章由西北工业大学雷渭媛编写。蓝立文主编。

本书由北京化工学院金日光同志审阅。他对本书提出了许多宝贵意见。我们表示衷心地感谢。

编者

1985年1月

目 录

绪 论	1
第一章 高分子链的结构	3
第一节 高聚物的分子内原子间与分子间的相互作用	3
第二节 高分子链的近程结构	8
第三节 高分子链的柔性	14
参考文献	25
习题与思考题	25
第二章 高分子的聚集态结构	27
第一节 高聚物的结晶形态	27
第二节 高聚物的结晶过程	37
第三节 结晶高聚物的熔融	46
第四节 高聚物的取向	51
第五节 高聚物的液晶态结构	57
第六节 高聚物多组分混合体系的织态结构	60
第七节 高聚物制品中聚集态结构的复杂性	64
参考文献	71
习题与思考题	71
第三章 高聚物的分子运动及力学状态	73
第一节 高聚物分子运动的特点	73
第二节 高聚物的力学状态	75
第三节 高聚物的玻璃化转变	78
第四节 高聚物向粘流态的转变	93
第五节 玻璃态和结晶态高聚物的分子运动	95
第六节 高聚物的耐热性	97
参考文献	101
习题与思考题	101
第四章 高聚物的高弹性和粘弹性	103
第一节 描述材料形变性能的基本物理量	103
第二节 高聚物的高弹性	105
第三节 高聚物的粘弹性(I)——蠕变和应力松弛	112
第四节 高聚物的粘弹性(Ⅰ)——动态力学性能	125
第五节 高聚物的粘弹性(Ⅱ)——玻尔兹曼叠加原理和时-温等效原理	137

参考文献	141
习题与思考题	141
第五章 高聚物的屈服与断裂	143
第一节 高聚物的应力-应变行为	143
第二节 高聚物的屈服与冷拉	145
第三节 高聚物的银纹现象	151
第四节 高聚物的断裂	154
第五节 高聚物的断裂强度	160
第六节 影响高聚物强度和韧性的因素	166
第七节 高聚物其它断裂模式概述	173
参考文献	176
习题与思考题	176
第六章 高聚物熔体的流变性	178
第一节 流变学的基本概念	178
第二节 高聚物熔体的切流动特征	182
第三节 高聚物熔体的切粘度	186
第四节 高聚物熔体的弹性表现	198
第五节 拉伸粘度	203
参考文献	204
习题与思考题	204
第七章 高聚物的电性能	205
第一节 高聚物的介电性能	205
第二节 高聚物的介电松弛	215
第三节 高聚物的电导性	219
第四节 高聚物的电击穿	225
第五节 高聚物的静电作用	226
参考文献	229
习题与思考题	229
第八章 高分子溶液	230
第一节 高聚物的溶解	230
第二节 柔性链高分子溶液热力学	239
第三节 交联高聚物的溶胀	245
第四节 高分子浓溶液	247
第五节 聚电解质溶液	254
参考文献	257
习题与思考题	257

第九章 高聚物分子量及其分布的测定.....	259
第一节 高聚物分子量的测定.....	259
第二节 高聚物分子量分布的测定.....	277
第三节 凝胶渗透色谱技术的新进展及在其它方面的应用.....	287
参考文献.....	294
习题与思考题.....	294

绪 论

高分子科学是在 30 年代 H. 施陶丁格 (H. Staudinger) 建立了高分子学说之后, 从有机化学中独立出来的。现已发展成为多种学科综合的一门边缘科学。高分子物理学是它的主要组成学科之一。

高分子物理学的主要任务是阐述高聚物的结构与性能之间的关系。恩格斯指出: “实物本身的各种不同的形式和种类又只有通过运动才能认识, 物体的属性只有在运动中才显示出来, ……因此, 运动着的物体的性质是从运动的形式得出来的。” (恩格斯: 《自然辩证法》, 人民出版社, 1971 年 8 月第 1 版 226 页)。这就是说, 物质的性质是其运动形式的宏观表现。我们知道, 物理学是研究自然界一切基本的、普遍的运动形式的学科。而高分子物理学则是以高聚物为对象, 研究它的基本的运动形式的学科。一切物质, 有共同的运动形式, 又有特殊的运动形式。高聚物分子的运动, 除了具有小分子物质相类似的运动形式之外, 还有它特殊的运动形式, 这是由高聚物本身的结构特点所决定的。因此, 要认识高聚物的物理和力学性能, 必须研究其分子运动, 进而研究结构与性能之间的内在联系及其基本规律。

高分子物理学是高等学校高分子材料科学与工程专业的专业基础课。它同高分子材料的合成、改性、加工、应用等都有非常密切的内在联系。高分子化学是研究高聚物合成的学科。在合成高聚物的研究中, 一点也离不开高分子物理学的基础。因为对合成出来的高聚物, 总要尽可能知道它的结构和物理、力学性能, 以便合理地应用它。近年来, 由于高分子科学的蓬勃发展, 已出现了高分子设计。它的基本概念是, 为使高分子材料适其所用, 在了解其结构与物理、力学性能之间的相互关系基础上, 再根据要求合成出具有所需性能而又有特定结构的材料。由此可见, 结构与性能关系的知识, 在分子设计中占有很重要的地位。

高分子物理学也是学习高分子材料课程 (如工程塑料、橡胶材料和粘合剂) 的基础。因为只有掌握了结构与性能之间的内在联系及其规律, 才能更好地理解各种高聚物材料的结构与性能; 才能正确地选择和改性材料。

高聚物的成型包括塑料、橡胶的加工和纤维纺丝和牵伸等。在高聚物材料成型过程中, 由于加工条件的变化, 会引起高聚物制品聚集态结构的变化, 这必然导致制品性能的变化。因此, 如何合理地控制加工条件, 从而获得性能合格的制品, 显然需要结构与性能之间关系的知识。另外, 高分子物理学中阐述的熔体流变学也是高聚物加工的理论依据之一。总之, 高分子物理学是高聚物成型加工的理论基础。

高分子物理学包括高聚物的结构、分子运动、物理和力学性能以及高分子溶液等四部分。高聚物的结构是多层次的。本书第一章讨论高分子链的结构, 包括高分子链近程结构和远程结构。第二章讨论高聚物的聚集态结构和区域结构, 包括结晶态、非晶态、取向态、高聚物多相体系的结构。第三章讨论高分子的运动, 着重讨论高分子运动的特点、运动单元及高聚物的物理状态。通过以上三章的学习, 目的是对高分子的结构和分子运动有一个完整的认识, 为以后学习打下基础。第四章和第五章讨论固体高聚物的力学性能, 包括高弹性、粘弹性、屈服和断裂, 为合理应用高聚物材料 (特别是结构材料) 提供理论依据。第六章讨论熔体高聚

物的流变性，这是高聚物成型的理论基础之一。第七章讨论高聚物的电性能，主要论述四个基本电参数，目的是为选择和开发绝缘材料和其它电功能材料提供理论依据。第八章讨论高分子溶液，包括稀溶液和浓溶液，以稀溶液为主。主要目的是阐明高分子溶解的规律，选择溶剂的原则，溶液的基本性质。第九章讨论高聚物分子量及其分布测定的原理。

如同一切自然科学理论一样，高分子物理学也是从实践（生产实践和科学实验）中抽象出来并通过实践的检验、纠正而发展的。因此，在学习高分子物理时，我们要重视前人如何从生产实践的需要提出问题；如何根据问题的性质设计实验；怎样从实验结果中抽象出理论；这些理论适用于什么范围；如何应用理论去分析和解决问题。这样，我们不仅能牢固地掌握理论知识，还能了解高分子科学中常用的研究方法。

如前面已指出，高分子物理学是研究高分子运动规律的学科。尽管高分子的运动单元复杂多样，但运动单元的出现有内因和外因。内因是高分子结构，外因是高聚物所处的条件（例如温度、应力、应力作用的时间等）。对某种结构类型的高聚物，虽然有多种运动单元，但在一定的条件下，只有一种是主要的。当条件变化时，主要的运动单元也可以转变。因此，在学习高聚物物理和力学性能时，必须分清它反映的是哪种运动单元的运动。与此同时，还要进一步联系高聚物的结构，如分子间的作用力，链的柔性，分子量及分子量分布、结晶、取向、交联、多相结构等，以建立结构与性能的内在联系。

高分子物理学是在普通物理学、物理化学、有机结构理论、材料力学和流体力学等基础上发展起来的一门学科。这就要求我们在学习高分子物理时，应注意联系和复习这些基础课程的有关概念和理论。

由于高分子物理学是一门新兴的学科，有许多方面还不很成熟，有些概念正在不断更新，一些理论也有待完善和发展，因此在学完本课程后，我们还必须经常注意高分子物理学的发展动态，不断补充我们的高分子物理知识。

第一章 高分子链的结构

物质的结构是指物质的组成单元——原子或分子——之间相互吸引和相互排斥的作用达到平衡时在空间的几何排列。分子内原子之间的几何排列称为分子结构，分子之间的几何排列称为聚集态结构。

高分子是由许多 (10^3 — 10^5 数量级) 小分子单元键合而成的长链状分子。量变引起质变。分子量足够大的长链高分子结构远比小分子复杂得多。高聚物结构研究的内容概括在表 1-1 中。其中高分子链的近程结构又称一级结构，远程结构又称二级结构，高分子的聚集态结构又称三级或更高级结构。

本章讨论高分子链的结构，下一章讨论高分子的聚集态结构。

表 1-1 高聚物结构研究的内容

高分子链的结构	近程结构	结构单元的化学组成 结构单元的键接方式与序列 结构单元的立体构型和空间排列 支化与交联 端基
	远程结构	高分子的大小 (分子量及分子量分布) 高分子的形态 (高分子链的柔性)
高分子的聚集态结构		晶态结构 非晶态结构 取向结构 织态结构

第一节 高聚物的分子内原子间与分子间的相互作用

分子内原子之间有相互作用力，分子之间也有相互作用力。这种相互作用包括吸引力和推拒力。键合原子之间的吸引力有键合力，非键合原子间、基团间和分子间的吸引力有范德瓦力和氢键。当原子间或分子间的距离很小时，由于内层电子的相互作用，呈现推拒力。分子内原子之间和分子与分子之间的吸引力及推拒力随原子间和分子间距离而改变。当吸引力和推拒力达到平衡时，就形成平衡态结构。

1-1 键合力

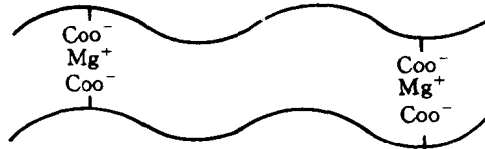
键合力包括共价键、离子键和金属键。在 高分子中，主要是共价键。几种主要共价键的键长和键能如表 1-2 所列。

表 1-2 一些主要共价键的键长和键能

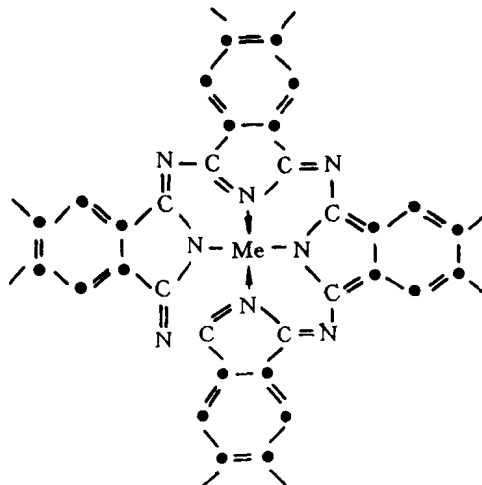
共价键	键长(nm)	键能(KJ/mol)
C—C	0.154	348
C=C	0.134	611
C—H	0.110	415
C—N	0.147	306
C≡N	0.115	892
C—O	0.146	360
C=O	0.121	745
C—F*	0.132—0.139	431—515
C—Cl	0.177	339
N—H	0.101	389
O—H	0.096	465
O—O	0.132	147

* 当几个 F 原子结合在同一 C 原子上时，键长缩短，键能增加。

在“离子型高聚物”中有离子键存在。例如，在乙烯和 10%左右的丙烯酸的共聚物为主链，以金属离子 Mg^{2+} 为交联剂的交联高聚物中就存在离子键：



此外，在“金属螯合高聚物”中可以说存在金属键：



1-2 范德瓦力与氢键

非键合原子间和分子间的相互作用力包括范德瓦力和氢键。其中范德瓦力包括静电力、诱导力和色散力。

(1) 静电力：是极性分子间的相互作用力，由极性分子的永久偶极之间的静电相互作用所引起。作用能大约为 12—20KJ/mol，与分子偶极矩的大小、分子间的距离和绝对温度之间的关系如下：

$$E_k = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{R^6 kT} \quad (1-1)$$

式中， E_k 为分子间静电相互作用能， μ_1 和 μ_2 分别为两种极性分子的偶极矩， R 为分子间的距离， T 为绝对温度， k 为玻尔兹曼常数。对同类分子， $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ ，式(1-1)简化为：

$$E_k = - \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{R^6 kT} \quad (1-2)$$

(2) 诱导力：当极性分子与其它分子(包括极性分子和非极性分子)相互作用时，其它分子产生诱导偶极。极性分子的永久偶极与其它分子的诱导偶极之间的作用力称为诱导力。作用能的大小为：

$$E_D = - \frac{(\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2)}{R^6} \quad (1-3)$$

式中， α_1 和 α_2 分别为两种分子的极化率，单位电场强度作用下诱导的偶极矩。对同类分子，式(1-3)简化为：

$$E_D = - \frac{2\alpha\mu^4}{R^6} \quad (1-4)$$

诱导作用能一般为 6—12KJ/mol。

(3) 色散力：在一切分子中，原子内的电子不停地旋转，原子核也不停地振动，因而在任何一瞬间，一些电子与原子核之间必然会发生相对位移，使分子具有瞬间偶极。瞬间偶极之间的相互作用力称为色散力。色散力存在于一切极性和非极性分子中，其作用能的大小可表示为：

$$E_L = - \frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (1-5)$$

式中， I_1 和 I_2 分别为两种分子的电离能。对同类分子，式(1-5)简化为：

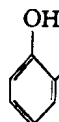
$$E_L = - \frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{R^6} \quad (1-6)$$

色散力的作用能一般为 0.8—8KJ/mol。

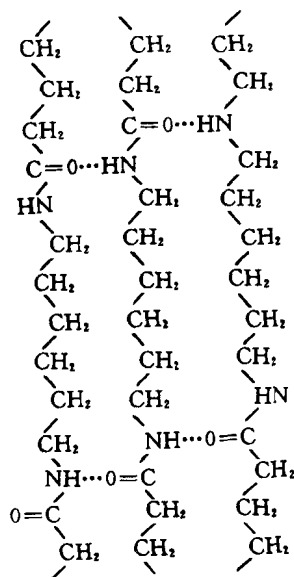
范德瓦力是永远存在于一切分子之间的吸引力，没有方向性和饱和性。作用距离仅几个 10^{-10}m 。上述3种力在范德瓦力中的比例，取决于分子的极性和变形性。例如，在聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚丙烯腈之类的极性高分子之间主要是静电力；在聚乙烯、聚丙烯之类的非极性高分子之间主要是色散力，可能占分子间范德瓦力中的 80—90%。

(4) 氢键：它是极性很强的 X—H 键上的氢原子与另一个键上电负性很大的 Y 原子之间相互吸引而形成的 (X—H...Y)。氢键既有饱和性又有方向性：X—H 只能与一个 Y 原子形成氢键，而且 X—H...Y 要在同一直线上。氢键的作用能比化学键小得多，但比范德瓦力大一些，约为 12—30KJ/mol。X、Y 的电负性愈大，Y 的半径愈小，则所形成的氢键愈强。表 1-3 列出了几种常见氢键的键能。

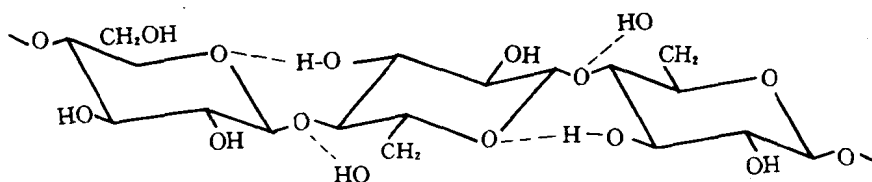
表 1-3 常见氢键的键能

氢 键	键能(KJ/mol)	化 合 物
F—H...F	28	(HF) _n
O—H...O	19	冰, H ₂ O ₂
	26	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH
	29	(HCOOH) ₂
	34	(CH ₃ COOH) ₂
N—H...F	21	NH ₄ F
N—H...N	5.5	NH ₃
O—H...Cl	16	OH 
		Cl(气)
C—H...N	14	(HCN) ₂
	18	(HCN) ₃

氢键可以在分子间形成，也可以在分子内形成。聚酰胺、纤维素和蛋白质等都有分子间的氢键。如聚酰胺分子间的氢键可图示如下：



纤维素等分子还存在分子内的氢键，称为内氢键：



上述各种分子间力可统称为次价力。对高聚物来说,分子链之间的次价力具有加和性,可以按照链节作为分子链间的作用单位进行加和。所以分子链间的次价力随分子量的增加而增大。一般高分子的分子量比小分子的分子量大千百倍,其分子链间次价力的总和可以超过主价力(键合力)。

1-3 内聚能密度的概念

分子间相互作用能的大小通常用内聚能或内聚能密度来表示。内聚能定义为 1mol 的凝聚体汽化时所吸收的能量

$$\Delta E = L_v - RT \quad (1-7)$$

式中, ΔE 为内聚能, L_v 为摩尔汽化热, RT 为汽化时做的膨胀功。

内聚能密度是单位体积的内聚能,通常以 CED 表示 (*Cohesive Energy Density*):

$$CED = \frac{\Delta E}{\bar{V}} \quad (1-8)$$

式中, \bar{V} 为摩尔体积。

对于低分子化合物,其内聚能近似等于恒容蒸发热或升华热,可以直接从热力学数据计算出来。对于高聚物来说,由于分子链很长,分子之间的相互作用力很大,甚至超过化学键的能量。因此,在高聚物加热过程中,有可能在吸收的能量还不足以使分子汽化时,已足以破坏高分子链上的化学键。事实上,分子量足够大的高聚物确实不存在气态。因此,各种高聚物的内聚能密度便不可能直接通过测定它们的汽化热来计算,而只能通过其它方法,如测定溶度参数、平衡溶胀比等等来估计(参考第八章)。

表 1-4 列出了一些线型高聚物的内聚能密度。由表可见,高分子链上的极性基团的极性愈小,内聚能密度就愈低。

表 1-4 几种线形高聚物的内聚能密度

高 聚 物	重 复 单 元	$CED (J/cm^3)$
聚乙烯	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	260
聚异丁烯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	272
聚异戊二烯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	281
聚苯乙烯	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	310
聚甲基丙烯酸甲酯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	348
聚醋酸乙烯酯	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	368
聚氯乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	381
聚对苯二甲酸乙二酯	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO}-$	477
尼龙 66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	779
聚丙烯腈	$-\text{CH}_2\text{CHCN}-$	992

材料内聚能密度的大小对材料物理性能的影响很大。合成高分子的三大基本材料——橡胶、塑料和纤维——具有不同的内聚能密度。一般地说,内聚能密度低于 $290J/cm^3$ 的高聚物

可作为橡胶(聚乙烯例外,由于它能结晶而失去弹性,只能作塑料使用);内聚能密度在 290—420J/cm³ 范围内的高聚物可作为塑料;内聚能密度高于 420J/cm³ 的高聚物可作为纤维使用。

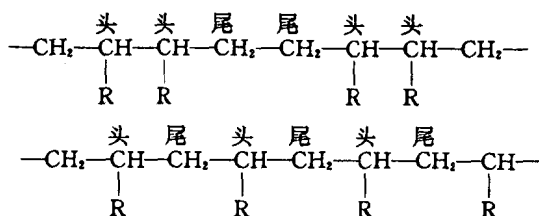
第二节 高分子链的近程结构

2-1 均聚物中结构单元的键接方式

当高分子链是由同一种结构单元组成时,这种高聚物称为均聚物。

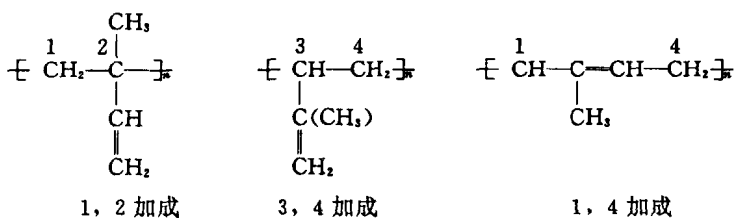
合成高分子链结构单元的化学结构是已知的。缩聚过程中缩聚单元的键接方式一般都是明确的,但加聚过程中单体的键接却可能有不同的方式。

对于聚乙烯分子 $[-CH_2-CH_2-]_n$,由于单体分子是完全对称的,结构单元在分子链中的键接方式只有一种。但对于 $CH_2=CHR$ 这类单体,则由于它带有不对称的取代基团,聚合过程中就可能头-头(尾-尾),头-尾等不同的键接方式:



实验表明:自由基或离子型聚合产物中大多数是头-尾结构,如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等分子中绝大多数为头-尾键接。但不排除烯类高分子中有头-头(尾-尾)键接存在,其含量还与聚合反应条件有关。例如,聚醋酸乙烯酯在 70℃ 聚合的产物中,有 1.6% 为头-头键接;在 -30℃ 聚合时,只有 0.5% 的头-头键接了。有个别高聚物的分子链中,头-头(尾-尾)键接含量较高。例如,自由基聚合的聚偏氟乙烯中含 8—12% 的头-头键接;在一定条件下聚氟乙烯中的头-头含量甚至可高达 32%。

双烯类聚合物的键接方式更加复杂。以异戊二烯为例,聚合时可能有 1,2、3,4、1,4 三种加成方式,分别获得如下三种产物:



而且,每一种加成方式中,都可能存在头-头(尾-尾)、头-尾等不同的键接方式。自由基聚合的聚氯乙烯 $[-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=CH-CH_2-]_n$ 中头-头(尾-尾)键接高达 30%。

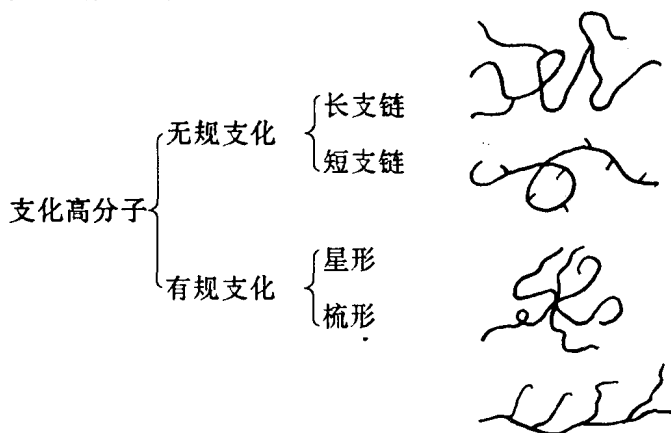
高分子链中结构单元链接方式的规整程度主要影响高聚物的结晶能力。

2-2 支化和交联

许多天然和合成高分子都是线形长链分子。长链分子可以卷曲成团，也可以伸展开来，这取决于分子本身的柔顺性及外部条件。由线型高分子链组成的高聚物称为线形高聚物。线形高聚物能在适当的溶剂中溶解，加热时也能熔融。

如果在缩聚过程中至少有一种单体含有两个以上的官能度，或在加聚过程中有自由基的链转移反应，或双烯类单体中第二双键活化时，则都可能生成支化的或交联的高分子。

支化高分子可分为下列几类：



支化高聚物能溶解在适当的溶剂中，加热时也能熔融。但支链的存在对高聚物的性能有影响。短支链使得高分子链的规整程度及分子间堆砌密度降低，因而降低高聚物的结晶能力。长支链主要影响高分子溶液和熔体的流动性。以聚乙烯为例：高密度聚乙烯基本上是线形高分子，结构规整，容易结晶，因而密度高；低密度聚乙烯的分子链上含有较多的短支链，破坏了分子链的规整性，结晶性较差，因而密度低。这两种聚乙烯因此具有一系列不同的力学性能。

表征高分子链支化程度的参数是：支链结构、支链长度和支化点的密度（或相邻支化点之间的链的平均分子量）。

热塑性塑料、未硫化橡胶和合成纤维都是线形或支化高聚物。

高分子链之间可以通过化学键联系起来形成一个分子量无限大的三维空间网（见图 1-1），这个过程叫做交联。交联高分子既不能在溶剂中溶解，受热也不熔化，只有在交联程度不太大时可能在溶剂中溶胀。热固性塑料和硫化橡胶都是交联高聚物。

表征交联结构的参数是交联点的密度或相邻交联点之间网链的平均分子量 \bar{M}_c 。在橡胶弹性体中，交联点的密度约为 $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ，在热固性塑料中，交联点的密度比这个数字大 10—50 倍。

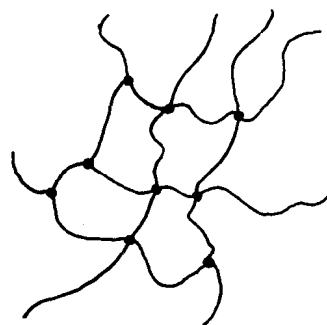


图 1-1 交联高聚物示意图