



普通高等教育“九五”国家级重点教材

# 高分子物理

(第二版)

金日光 主编  
华幼卿

31  
8  
)

化学工业出版社



普通高等教育“九五”国家级重点教材

# 高分子物理

(第二版)

金日光 主编  
华幼卿

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理 / 金日光 主编. — 2 版. — 北京: 化学工业出版社, 2000.1  
高等学校教材  
ISBN 7-5025-2612-9

I. 高… II. ①金… ②华… III. 高聚物物理学 IV. 0631

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 34072 号

---

普通高等教育“九五”国家级重点教材

高分子物理

(第二版)

金日光 主编  
华幼卿

责任编辑: 杨菁

责任校对: 陈静

封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 × 1092 毫米 1/16 印张 16¼ 字数 395 千字

2000 年 1 月第 2 版 2000 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—3000

ISBN 7-5025-2612-9/G·699

定价: 21.00 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

## 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年由化工出版社正式出版，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，天津大学成国祥和沈宁祥教授，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，粘弹性的RBZ理论和蛇行理论等等。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》（二版）由华幼卿教授（主编）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。

编 者

1999年2月2日

## 内 容 简 介

本书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测试方法和实际应用。全书共分 10 章，包括 3 个部分：①聚合物的链结构和凝聚态结构；②聚合物的溶液性质和分子量、分子量分布测定；③聚合物的玻璃化转变、结晶-熔融转变、力学性能（橡胶弹性、粘弹性、屈服和断裂）、流变性能以及电学、热、光学、表面与界面性能。书中简述或点到本学科的一些新概念、新理论、新工艺、新材料和新的研究方法。

本书可用作高等工科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。

# 目 录

<b>第 1 章 高分子链的结构</b> .....	1
1.1 组成和构造 .....	1
1.1.1 结构单元的化学组成 .....	1
1.1.2 高分子链的构型 .....	3
1.1.2.1 旋光异构 .....	3
1.1.2.2 几何异构 .....	3
1.1.2.3 键接异构 .....	4
1.1.3 分子构造 .....	5
1.1.4 共聚物的序列结构 .....	6
1.2 构象 .....	8
1.2.1 高分子链的内旋转构象 .....	8
1.2.2 高分子链的柔顺性 .....	10
1.2.3 高分子链的构象统计 .....	12
1.2.3.1 均方末端距的几何算法 .....	13
1.2.3.2 均方末端距的统计算法 .....	14
1.2.3.3 柔顺性的表征 .....	17
1.2.3.4 蠕虫状链 .....	18
1.2.4 晶体和溶液中的构象 .....	18
1.2.4.1 晶体中分子链的构象 .....	18
1.2.4.2 溶液中理想的线团分子 .....	20
<b>第 2 章 聚合物的凝聚态结构</b> .....	21
2.1 晶态结构 .....	22
2.1.1 晶体结构的基本概念 .....	23
2.1.2 聚合物的晶体结构 .....	26
2.1.3 聚合物的结晶形态 .....	28
2.1.4 晶态聚合物的结构模型 .....	34
2.1.5 结晶度和晶粒尺寸 .....	35
2.2 非晶态结构 .....	38
2.2.1 无规线团模型 .....	38
2.2.2 局部有序模型 .....	39
2.2.3 问题讨论 .....	40
2.3 液晶态结构 .....	40
2.3.1 液晶的化学结构 .....	41
2.3.2 液晶的晶型 .....	43
2.3.3 分子结构对液晶行为的影响 .....	45

2.3.4	液晶态的表征 .....	46
2.3.5	液晶的流变性 .....	47
2.4	聚合物的取向结构 .....	48
2.4.1	取向机理 .....	48
2.4.2	取向度 .....	50
2.5	高分子合金的形态结构 .....	52
2.5.1	相容性 .....	53
2.5.2	形态 .....	54
<b>第3章</b>	<b>高分子溶液</b> .....	<b>56</b>
3.1	聚合物的溶解 .....	56
3.1.1	溶解过程 .....	56
3.1.2	溶度参数 .....	57
3.1.3	溶剂对聚合物溶解能力的判定 .....	60
3.2	柔性链高分子溶液的热力学性质 .....	61
3.2.1	Flory-Huggins 晶格模型理论 (平均场理论) .....	62
3.2.2	Flory-Krigbaum 稀溶液理论 .....	66
3.3	高分子溶液的相平衡 .....	68
3.3.1	渗透压 .....	68
3.3.2	相分离 .....	71
3.4	共混聚合物相容性的热力学 .....	73
3.4.1	相分离的热力学 .....	73
3.4.2	相分离的动力学 .....	75
3.4.2.1	旋节线机理 .....	75
3.4.2.2	成核与生长机理 .....	75
3.5	聚合物的浓溶液 .....	76
3.5.1	聚合物的增塑 .....	76
3.5.2	聚合物溶液纺丝 .....	76
3.5.3	凝胶和冻胶 .....	76
<b>第4章</b>	<b>聚合物的分子量和分子量分布</b> .....	<b>77</b>
4.1	聚合物分子量的统计意义 .....	77
4.1.1	聚合物分子量的多分散性 .....	77
4.1.2	统计平均分子量 .....	78
4.1.3	分子量分布宽度 .....	79
4.1.4	聚合物的分子量分布函数 .....	80
4.2	聚合物分子量的测定方法 .....	81
4.2.1	端基分析 .....	81
4.2.2	沸点升高和冰点降低 .....	82
4.2.3	气相渗透法 (VPO) .....	82
4.2.4	渗透压法 (或膜渗透法) .....	83
4.2.5	光散射法 .....	85

4.2.5.1	小粒子溶液	86
4.2.5.2	大粒子溶液	87
4.2.6	粘度法	89
4.2.6.1	粘度表示法	89
4.2.6.2	粘度的浓度依赖性	90
4.2.6.3	特性粘度与分子量的关系	92
4.2.6.4	Flory 特性粘度理论	93
4.3	聚合物分子量分布的测定方法	94
4.3.1	沉淀与溶解分级	94
4.3.2	凝胶渗透色谱 (GPC)	95
4.3.2.1	分离机理	95
4.3.2.2	填料及仪器装置	96
4.3.2.3	柱效、分辨率和宽展效应	97
4.3.2.4	色谱图的标定及数据处理	97
<b>第5章</b>	<b>聚合物的转变与松弛</b>	<b>100</b>
5.1	聚合物分子运动的特点	100
5.1.1	运动单元的多重性	100
5.1.2	分子运动的时间依赖性	101
5.1.3	分子运动的温度依赖性	101
5.2	玻璃化转变	103
5.2.1	玻璃化温度测定	103
5.2.2	玻璃化转变理论	105
5.2.2.1	自由体积理论	105
5.2.2.2	热力学理论	107
5.2.2.3	动力学理论	108
5.2.3	玻璃化温度的影响因素及调节途径	108
5.2.3.1	影响因素	108
5.2.3.2	调节手段	112
5.3	结晶行为和结晶动力学	114
5.3.1	分子结构与结晶能力、结晶速度	114
5.3.2	结晶动力学	115
5.3.2.1	结晶速度的测定方法	115
5.3.2.2	阿弗拉米 (Avrami) 方程和球晶生长的线速度方程	117
5.3.2.3	结晶速度和温度的关系	118
5.3.2.4	外力、溶剂、杂质对结晶速度的影响	119
5.4	结晶热力学	120
5.4.1	熔融过程和熔点	120
5.4.2	影响 $T_m$ 的因素	121
5.4.2.1	链结构	122
5.4.2.2	稀释效应	125



5.4.2.3	片晶厚度 .....	126
5.4.2.4	温度 .....	127
5.4.2.5	应力和压力 .....	127
<b>第6章</b>	<b>橡胶弹性</b> .....	<b>128</b>
6.1	形变类型及描述力学行为的基本物理量 .....	128
6.2	橡胶弹性的热力学分析 .....	131
6.3	橡胶弹性的统计理论 .....	132
6.3.1	状态方程 .....	132
6.3.2	一般修正 .....	136
6.3.3	“幻象网络”理论 .....	137
6.4	唯象理论 .....	137
6.5	影响因素 .....	138
6.5.1	交联网弹性模量与其结构的关系 .....	138
6.5.2	溶胀效应 .....	139
6.5.3	交联网极限性质与结构的关系 .....	141
6.6	热塑性弹性体 .....	142
6.6.1	嵌段共聚型 TPE .....	142
6.6.2	共混型 TPE .....	143
<b>第7章</b>	<b>聚合物的粘弹性</b> .....	<b>144</b>
7.1	粘弹性现象 .....	144
7.1.1	蠕变 .....	144
7.1.2	应力松弛 .....	146
7.1.3	滞后现象与内耗 .....	147
7.2	粘弹性的数学描述 .....	151
7.2.1	力学模型 .....	151
7.2.1.1	Maxwell 模型 .....	152
7.2.1.2	Kelvin 模型 .....	154
7.2.1.3	多元件模型 .....	155
7.2.1.4	松弛时间谱和推迟时间谱 .....	157
7.2.2	Boltzmann 叠加原理 .....	159
7.2.3	分子理论 .....	161
7.2.3.1	RBZ 理论 .....	162
7.2.3.2	“蛇行”理论 .....	164
7.3	粘弹性的温度依赖性——时温等效原理 .....	165
7.4	粘弹性的研究方法 .....	168
7.4.1	扭摆法和扭辫法 .....	169
7.4.2	动态粘弹谱仪和动态热机械分析仪 .....	170
7.5	动态力学谱研究聚合物的分子结构和分子运动 .....	171
7.5.1	共聚物的 $T_g$ .....	171
7.5.2	增塑作用对 $T_g$ 转变的影响 .....	172

7.5.3	共混物的 $T_g$ .....	172
7.5.4	非晶态聚合物玻璃(态)区域的分子运动 .....	173
7.5.5	晶态聚合物的分子运动 .....	174
<b>第8章</b>	<b>聚合物的屈服和断裂</b> .....	<b>176</b>
8.1	聚合物的塑性和屈服 .....	176
8.1.1	应力-应变曲线 .....	176
8.1.1.1	非晶态聚合物的应力-应变曲线 .....	176
8.1.1.2	晶态聚合物的应力-应变曲线 .....	178
8.1.1.3	取向聚合物的应力-应变曲线 .....	179
8.1.1.4	聚合物应力-应变曲线的类型 .....	179
8.1.2	细颈 .....	180
8.1.3	屈服判据 .....	181
8.1.3.1	Trasca 判据 .....	182
8.1.3.2	Von Mises 判据 .....	182
8.1.3.3	Coulomb (或 MC) 判据 .....	183
8.1.4	剪切带的结构形态 .....	183
8.1.5	银纹 .....	185
8.2	聚合物的断裂与强度 .....	187
8.2.1	脆性断裂和韧性断裂 .....	187
8.2.2	聚合物的强度 .....	188
8.2.3	断裂理论 .....	190
8.2.3.1	格里菲思 (Griffith) 线弹性断裂理论 .....	191
8.2.3.2	非线性断裂理论 .....	192
8.2.3.3	断裂的分子理论 .....	193
8.2.4	影响聚合物强度的因素与增强 .....	194
8.2.4.1	内因(结构因素)与外因(温度和拉伸速率) .....	194
8.2.4.2	增强途径与机理 .....	195
8.2.5	聚合物的增韧 .....	196
8.2.5.1	冲击强度 .....	196
8.2.5.2	增韧途径与机理 .....	197
8.2.5.3	影响聚合物冲击强度的因素 .....	198
8.2.6	疲劳 .....	199
<b>第9章</b>	<b>聚合物的流变性</b> .....	<b>200</b>
9.1	牛顿流体和非牛顿流体 .....	200
9.1.1	牛顿流体 .....	200
9.1.2	非牛顿流体 .....	201
9.1.3	聚合物的粘性流动 .....	202
9.2	聚合物熔体的切粘度 .....	204
9.2.1	测定方法 .....	204
9.2.1.1	落球粘度计 .....	205

9.2.1.2	毛细管粘度计 .....	205
9.2.1.3	旋转粘度计 .....	207
9.2.2	影响因素及分子解释 .....	208
9.2.2.1	分子结构与熔体结构 .....	208
9.2.2.2	共混 .....	211
9.2.2.3	温度、切应力、切变速率和液压 .....	212
9.2.2.4	分子解释——Rouse 模型、管子及蛇行模型 .....	214
9.3	聚合物熔体的弹性表现 .....	216
9.3.1	可回复的切形变 .....	216
9.3.2	动态粘度 .....	216
9.3.3	法向应力效应 .....	217
9.3.4	挤出物胀大 .....	218
9.3.5	不稳定流动 .....	218
9.4	拉伸粘度 .....	219
<b>第 10 章</b>	<b>聚合物的电学性能、热性能、光学性能以及表面与界面性能 .....</b>	<b>221</b>
10.1	聚合物的介电性能 .....	221
10.1.1	介电极化 .....	221
10.1.2	介电松弛 .....	222
10.1.3	聚合物驻极体及热释电 .....	224
10.1.4	聚合物的电击穿 .....	225
10.1.5	聚合物的静电现象 .....	226
10.2	聚合物的导电性能 .....	227
10.2.1	聚合物的电导率 .....	228
10.2.2	导电聚合物的结构与导电性 .....	229
10.2.2.1	具有共轭双键的聚合物 .....	229
10.2.2.2	电荷转移型聚合物 .....	229
10.2.2.3	掺杂 .....	230
10.2.3	导电性复合材料 .....	231
10.3	聚合物的热性能 .....	231
10.3.1	耐热性 .....	231
10.3.2	热稳定性 .....	232
10.3.3	导热性 .....	232
10.3.4	热膨胀 .....	233
10.4	聚合物的光学性能 .....	233
10.4.1	光的折射和非线性光学性质 .....	233
10.4.2	光的反射 .....	234
10.4.3	光的吸收 .....	235
10.5	聚合物的表面和界面性能 .....	235
10.5.1	表面及界面特性 .....	235
10.5.2	表征仪器、方法 .....	236

10.5.3 表面和界面改性 .....	236
附录 .....	239
思考题与习题 .....	242
主要参考书目 .....	248

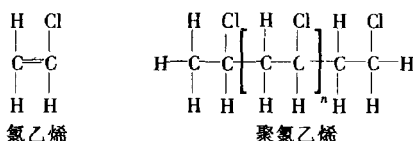
# 第 1 章 高分子链的结构

高分子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、构造和共聚物的序列结构。构型是指分子中原子在空间的几何排列，包括旋光异构（又称立体异构）和几何异构（又称顺反异构）。不少资料中将结构单元的键接异构也列入构型范畴。构造是指聚合物分子的形状，例如线形、支化、交联网络等等。②分子的大小和形态。其中，聚合物的分子量和分子量分布<sup>①</sup>将在第 4 章讲述。

## 1.1 组成和构造

### 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，氯乙烯和聚氯乙烯结构式如下：



高分子链的化学组成不同，聚合物的性能也不相同。

分子主链全部由碳原子以共价键相连接的碳链高分子，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、强度均较高，故通常用作工程塑料。

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。

一些通用高分子的化学结构列于表 1-1 中。

<sup>①</sup> 本教材中，分子量即指相对分子质量；分子量分布，即指相对分子质量分布。

表 1-1 一些通用高分子的化学结构

高分子	化学结构	高分子	化学结构
聚丙烯 (PP)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	聚( $\epsilon$ -己内酰胺) (尼龙 6)	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_5 \text{---} \underset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n$
聚异丁烯 (PIB)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \right]_n$	聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{C}}{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}} \right]_n$
聚丙烯酸	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{OH} \right]_n$	聚苯醚 (PPO)	$\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{O} - \text{CH}_3 \right]_n$	聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$
聚醋酸乙烯酯 (PVAc)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_3 \right]_n$	聚碳酸酯 (PC)	$\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{O} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]_n$
聚乙烯基甲基醚 (PVME)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	聚醚醚酮 (PEEK)	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \right]_n$
聚丁二烯 (PB)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	聚砜	$\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
聚异戊二烯 (PI)	$\left[ \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	聚对苯二甲酰对苯二胺 (Kevlar)	$\left[ \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{H} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{H} \right]_n$
聚氯乙烯 (PVC)	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	聚酰亚胺	$\left[ \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$
聚偏二氯乙烯	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} \begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]_n$	聚二甲基硅氧烷 (硅橡胶)	$\left[ \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]_n$
聚四氟乙烯 (PTFE)	$\left[ \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	聚四甲基对亚苯基硅氧烷 (TMPS)	$\left[ \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]_n$
聚丙烯腈 (PAN)	$\left[ \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$ $\quad \quad \quad \text{CN}$		
聚甲醛 (POM)	$\left[ \text{O} - \text{CH}_2 \right]_n$		
聚氧化乙烯 (PEO)	$\left[ \text{O} - (\text{CH}_2)_2 \right]_n$		
聚己二酰己二胺 (尼龙 66)	$\left[ \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_6 \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{---} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \right]_n$		

### 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  $-CH_2-\underset{\substack{| \\ X}}{CH}-$  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, 见图 1-1。

$d$  型、 $l$  型两种旋光异构体在分子中有以下三种键接方式。若将  $C-C$  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键接而成, 则称全同 (或等规) 立构; 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键接, 称为间同 (或间规) 立构; 当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键接时, 称为无规立构。图 1-2 表示这种取代的乙烯类聚合物分子的三种立体构型。

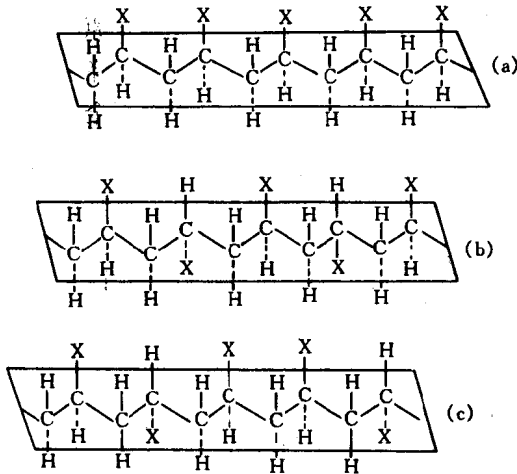
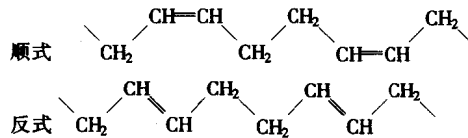


图 1-2 乙烯类聚合物分子的三种立体构型  
(a) 全同立构; (b) 间同立构; (c) 无规立构

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。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, 即



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-和

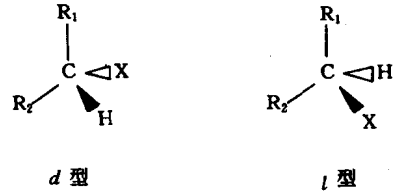


图 1-1 旋光异构体示意图

一种旋光异构单元键接而成, 则称全同 (或等规) 立构; 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键接, 称为间同 (或间规) 立构; 当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键接时, 称为无规立构。图 1-2 表示这种取代的乙烯类聚合物分子的三种立体构型。

对于小分子物质, 不同的空间构型常有不同的旋光性。高分子链虽然含有许多不对称碳原子, 但由于内消旋作用, 即使空间规整性很好的聚合物, 也没有旋光性。

#### 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  $\pi$  键。当组成双键的两个碳原子同时

3,4-加成, 又有顺式和反式加成, 且反式结构含量较多。全顺式或全反式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℃; 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℃。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。

聚合物构型的测定方法主要有以下几种。

**X射线衍射法** X射线是一种波长比可见光波长短很多倍的电磁波。X射线射入晶体后, 晶体中按一定周期重复排列的大量原子产生的次生X射线会发生干涉现象。在某些方向上, 当光程差恰好等于波长的整数倍时, 干涉增强, 称作衍射。应用此法, 从衍射的位置和强度可以测出晶区中原子间的距离, 并进而得到构型。这个方法不需要有关模型化合物的知识, 但是只适用于结晶得较好且有较高立体纯度的物质。X射线结晶学法还可以用来标定研究构型的其他相对方法。

**核磁共振谱(NMR)** 核磁共振是利用具有核磁矩的原子核作为磁探针来探测分子内部局部磁场的情况。该法用以研究聚合物构型的基础是在一定的化学环境中, 成键氢原子(质子)、 $^{13}\text{C}$ 和 $^{19}\text{F}$ 原子等的讯号的化学位移(以标准试样为原点, 峰与原点的距离为该峰的化学位移)同主链的构型有关, 可以测定相邻链节构型的异同, 进而得出聚合物中含有全同或间同立构的百分数。

**红外光谱法(IR)** 按照量子学说, 当分子从一个量子态跃迁到另一个量子态时, 就要发射或吸收电磁波。红外光谱的波长在2~50 $\mu\text{m}$ 之间, 当物质吸收红外区的光量子之后, 不会引起电子的跳动, 因而, 不会破坏化学键而只是引起键的振动。所以, 红外光谱又称振转光谱。由于红外发射光谱很弱, 通常测量的均为吸收光谱。

当多原子分子获得激发能时, 各种基团、每种化学键由于键能不同, 吸收的振动能也不同, 存在许多振动频率组。所以, 利用红外吸收光谱可以鉴别聚合物的构型。

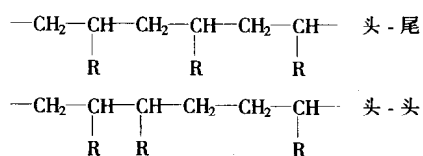
#### 1.1.2.3 键接异构

除了旋光异构和几何异构两种构型之外, 键接异构通常也可归入构型之中。

键接异构是指结构单元在聚合物链中的连接方式, 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:

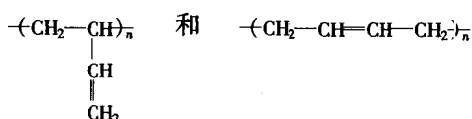
单烯类单体( $\text{CH}_2=\text{CHR}$ )聚合时, 有一定比例的头-头、尾-尾键合出现在正常的头-尾键合之中。



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 $(\text{---CH}_2\text{---CF}_2)_n$ 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-加成之区别，分别得到如下产物：



对于1,2-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，从聚乙烯醇制备维尼纶时，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，这是维尼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

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第二双键的活化等等，均可生成支化或交联结构的高分子。所谓分子构造(Architecture),就是指聚合物分子的各种形状。几种典型的非线形构造高分子见图1-3所示。

支化高分子根据支链的长短可以分为短支链支化和长支链支化两种类型。其中，短支链的长度处于齐聚物分子水平，长支链长度达聚合物分子水平。根据支化规律又可分为梳形、星形和无规支化等类型。例如：乙烯的自由基加聚产物低密度聚乙烯为支化聚合物，分子链中存在着短支链和长支链。苯乙烯采用阴离子聚合可以得到具有梳状支链和星形支链的聚苯乙烯。

通常，以支化因子  $g$  (支化高分子链的均方半径与线形高分子链的均方半径之比值)、单位分子量支化点数目  $\lambda$  或两个相邻支化点之间链的平均分子量来表示支化程度。

高分子链之间通过化学键或链段连接成一个三维空间网状大分子即为交联高分子。

多官能团单体的逐步缩聚、多官能团单体的加聚以及线形或支化分子的交联反应均可形成无规交联聚合物。例如：热固性塑料酚醛、环氧、不饱和聚酯；硫化橡胶，交联聚乙烯等等均为交联高分子。天然橡胶的硫化可示意如图1-4，交联点的分布是无规的。

三维交联网的结构(交联度)可以根据网链长度、交联点的密度来表征。网链长度是指两个相邻交联点之间链节的数目或平均分子量，交联点的密度为交联的单体单元的物质的量与所有单体单元的总物质的量之比。溶胀度的测定或力学性能测定可以估算交联度。

与无规交联结构高分子不同，有序的网状结构高分子可以通过立体定向聚合或者刚性多官能团分子缩聚反应而得。主链由两条分子链平行排列，两条链间由一系列化学键连接即形成梯形高分子；以双股螺旋形式排列即为双螺旋型高分子。例如，全梯形吡唑可由均苯四甲酸二酐和四氨基苯缩聚而得。

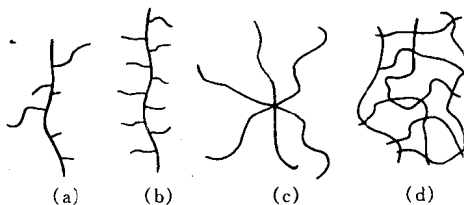


图 1-3 非线形构造高分子

(a) 短链和长链支化高分子；(b) 具有接枝齐聚物侧链的梳形高分子；(c) 星形高分子；(d) 交联网络