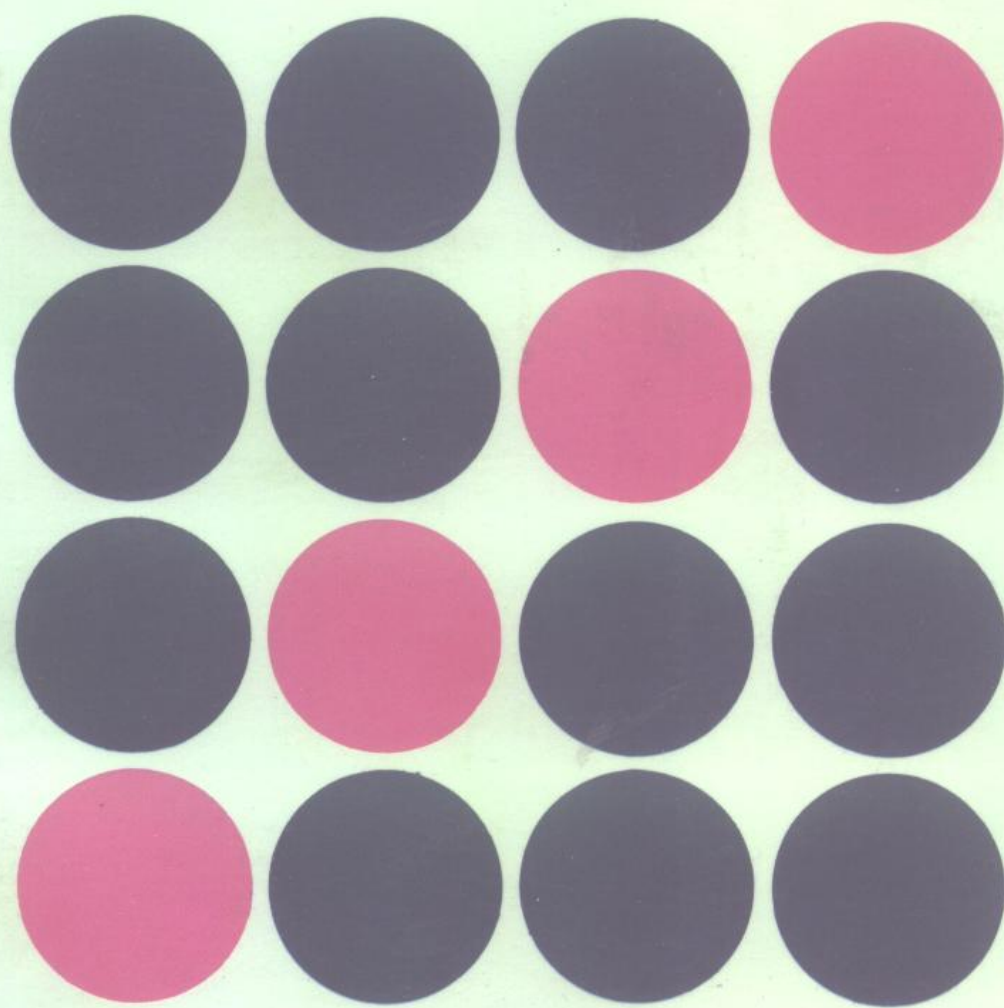


高分子科学丛书

高分子链结构

朱善农 等著



科学出版社

高分子科学丛书

高 分 子 链 结 构

朱善农 等著

科 学 出 版 社

1 9 9 6

(京)新登字092号

内 容 简 介

本书是我国关于高分子链结构的一部专著,内容包括高分子链结构概念,聚合物统计力学,核磁共振(NMR)实验技术,高分子链构象,构象与 ^{13}C -NMR化学位移,高分子链不规则结构的测定,振动光谱等。书中内容多为作者的近年来的科研成果和心得,并评述了最重要的大品种高分子链结构研究。

本书适用于从事高聚物研究、高分子材料生产、检验、管理的工程技术人员及大专院校教师、高年级学生、研究生阅读。

高分子科学丛书

高 分 子 链 结 构

朱善农 等 著

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1996年3月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1996年3月第一次印刷 印张: 25 插页: 2

印数: 1—1 100 字数: 575 000

ISBN 7-03-004633-1/O·794

定价: 49.00 元

前 言

结构与性能之间关系的研究历来是材料科学中的一个中心课题,高分子材料也不例外。高分子结构涉及链结构和凝聚态结构(又称聚集态结构)两个部分。高分子链结构(polymer chain structure)、高分子微观结构(polymer microstructure)或初级结构(primary structure)等均属同义词,其内容包括构成高分子链的结构单元、重复结构单元、键接方式、立体构型、支化等;如果是共聚物或共缩聚物,还涉及共聚单元的序列分布等内容。聚合理论与机理的根据多半来自链结构的数据。从生产实用角度来看,原材料的链结构不同是为什么同样的高分子材料,甚至同样品种,性能有很大差别的主要原因,例如聚乙烯就有上百种不同的牌号。

在分子合成和性能研究方面,几十年来进展很快,相对而言,链结构的进展比较慢,主要原因是缺少有效的手段。核磁共振波谱(NMR)是能够直接观察高分子链结构的主要方法,而高分辨NMR在70年代出现了诸如超导磁场、脉冲傅里叶变换等新技术;80年代中期发展了多脉冲序列,多种二维谱实验技术,这些重要的NMR进展大量在分子链结构研究中应用,大大改变了过去的情况。读者将看到这些新方法的谱图解析要比过去的常规方法简便得多,而得到的链结构信息则远为丰富。本书中将用化学家容易理解的语言向读者介绍这些成果。当然,现代高分辨NMR仪器还是比较贵的,但近来我国许多学校、仪器中心、研究院所相继引进了NMR仪器,并对外服务,这就为广大分子研究工作者、生产部门的有关人员提供了条件去利用这些设备,来解决科研问题。

本书侧重于介绍用NMR技术表征分子链结构,从NMR一般方法到多脉冲,二维谱实验技术(第四章);在分子NMR谱的解析方面介绍了理论、半经验及纯经验的解析方法(第五章);鉴于链构象是了解链结构与NMR化学位移关系的桥梁,本书单设一章(第三章)予以说明;高分辨NMR在链结构研究中的应用方面,将着重介绍那些新的NMR技术在目前最重要的高分子品种的链结构研究(第六章)。上海交通大学颜德岳教授近些年来在分子链生长统计理论方面发表了许多有特色的论文,自成系统,本书第二章是他在第一领域中研究工作的总结。振动光谱是一种特别适用于研究分子凝聚态结构的方便的好方法,本书特别对傅里叶变换红外光谱、近年发展的傅里叶变换拉曼光谱方面的进展进行介绍(第七章)。

本书各章由下列研究人员分别执笔:第一章分子链结构概论,中国科学院化学所应琪琮研究员;第二章分子链生长统计概论,上海交通大学颜德岳教授和王志宇讲师;第三章分子链结构和第五章分子NMR波谱分析,中国科学院长春应用化学所周子南研究员;第四章核磁共振波谱,中国科学院长春应用化学所裴奉奎研究员;第六章高分辨NMR在研究分子链结构中的应用,中国科学院化学所朱善农研究员;第七章振动光谱,中国科学院化学所杨小震研究员。全书由朱善农研究员整理定稿。

本书各位作者均长期在此领域工作,书中摘引的不少事例取自他们自己的研究成果,选材和论述则根据多年的学习和工作心得。本书在编写过程中得到所在单位、研究室、组的支持;南京大学程榕时院士和吉林大学沈家聪院士分别审阅全稿,作者谨此一并表示衷心感谢。

目 录

第一章 高分子链结构的概念	应琦琮
1.1 结构的概念.....	1
1.2 高分子链的化学结构	1
1.2.1 键接结构	1
1.2.2 支化、交联	5
1.2.3 端基	8
1.3 高分子链的构型	8
1.3.1 旋光异构	8
1.3.2 几何异构	9
1.3.3 高聚物分子构型的基本定义	10
1.3.4 有规立构对于高聚物材料物理性能的影响	20
1.4 高分子链的内旋转构象	21
1.4.1 极稀溶液里高分子链的构象	21
1.4.2 非晶相的构象	24
1.4.3 晶相的构象	24
参考文献.....	26
第二章 高分子链生长统计概论	王志宇 顾德岳
2.1 高分子链的方向异构	28
2.1.1 单体序列的统计处理	28
2.1.2 碳原子序列	33
2.1.3 方向异构热力学	35
2.1.4 方向异构的动力学研究	36
2.2 乙烯基聚合物的构型序列分布	47
2.2.1 构型序列分布的统计理论	48
2.2.2 构型序列的统计热力学	56
2.2.3 构型序列的动力学理论	62
2.3 聚双烯烃的序列结构	72
2.3.1 聚双烯烃的统计分析	72
2.3.2 聚双烯烃的动力学研究	76
2.4 共聚物的组成分布	85
2.4.1 平衡共聚合反应	85
2.4.2 二元共聚合的统计理论	94
参考文献	99
第三章 高分子链构象和构象分析	周子南
3.1 高分子链构象	101
3.2 独立受阻旋转链	102
3.2.1 链分子坐标变换矩阵	102
3.2.2 末端距计算的矩阵方法	103

3.2.3	独立受阻旋转链的均方末端距和均方回转半径	104
3.2.4	均方末端距和均方回转半径的代数解	106
3.2.5	独立受阻旋转链的蜕化和模型对聚乙烯链的应用	108
3.2.6	高分子链的一般化处理	110
3.3	相关受阻旋转链	112
3.3.1	高分子链的构象能	112
3.3.2	旋转异构态近似	113
3.3.3	统计权重矩阵	115
3.3.4	构型配分函数	118
3.3.5	平均链构象	120
3.3.6	变换矩阵乘积的平均	122
3.3.7	高分子链的均方距	123
3.3.8	生成矩阵方法	126
3.4	构象分析和统计权重矩阵的确定	127
3.4.1	构象分析的作用	128
3.4.2	构象能的计算和表示	129
3.4.3	远程相互作用和截断处理 (truncation)	130
3.4.4	聚丙烯的统计权重矩阵 (一)	131
3.4.5	聚丙烯的统计权重矩阵 (二)	133
3.4.6	1,2-聚丁二烯的统计权重矩阵	136
	参考文献	139
第四章	核磁共振波谱	章奉奎
4.1	基本原理	140
4.1.1	原子核的磁性	140
4.1.2	核磁共振现象	142
4.1.3	Bloch方程	143
4.1.4	化学位移	145
4.1.5	自旋-自旋偶合	146
4.1.6	核磁共振波谱仪及基本实验	150
4.1.7	灵敏度问题	151
4.2	脉冲傅里叶变换核磁共振	154
4.2.1	多频道核磁共振实验	154
4.2.2	射频脉冲的作用	155
4.2.3	自由感应衰减信号(FID)	156
4.2.4	数据的采集	157
4.2.5	数据处理	160
4.2.6	弛豫时间的测量	163
4.3	多脉冲实验	166
4.3.1	偶合体系的自旋回波	167
4.3.2	^{13}C 谱线按多重性分类	169
4.3.3	一些极化传递实验	170
4.3.4	INADEQUATE	174
4.3.5	选择性脉冲实验	175

4.4 二维核磁共振波谱	177
4.4.1 基本原理	177
4.4.2 二维J谱	180
4.4.3 二维化学位移相关波谱	182
4.4.4 多量子跃迁谱	187
4.4.5 二维NOE谱	189
4.5 固体高分辨核磁共振	191
4.5.1 固体的低分辨核磁共振谱	191
4.5.2 ^{13}C 固体高分辨技术	193
4.5.3 ^{13}C 固体高分辨核磁共振谱	195
参考文献	197
第五章 高分子核磁共振波谱的解析	周子南
5.1 链结构概述	199
5.2 碳链聚合物NMR谱解析基础	200
5.2.1 模型化合物的构型和 ^1H 的等价性质	200
5.2.2 聚甲基丙烯酸甲酯的 ^1H -NMR谱与 ^{13}C -NMR谱	201
5.2.3 乙烯基聚合物序列结构的 Bovey关系	203
5.2.4 乙烯基聚合物序列结构分析的 Randall方法	205
5.2.5 序列分布模型的讨论	207
5.3 ^{13}C -NMR信号分类的实验技术	208
5.3.1 偏共振去偶(off resonance decoupling)	209
5.3.2 APT (attached proton test)方法	210
5.3.3 DEPT(distortionless enhancement by polarization transfer)方法	211
5.4 高分子NMR谱解析的经验方法	213
5.4.1 利用模型化合物的解析方法	213
5.4.2 Grant-Paul参数	215
5.4.3 Lindeman-Adams参数	216
5.4.4 Dorman-Jautelat-Roberts参数	217
5.4.5 取代基参数方法	220
5.4.6 利用谱峰强度进行谱峰的归属	222
5.4.7 聚丁二烯 ^{13}C -NMR谱(脂碳部分)的解析	224
5.4.8 小结	225
5.5 高分子NMR谱解析的半经验方法	226
5.5.1 高分子链构象的敏感反应	226
5.5.2 近邻相互作用	227
5.5.3 2,4-二氯戊烷和聚氯乙烯的 ^{13}C -NMR谱	230
5.5.4 半经验方法与Provasoli, Ferro和Tonelli的贡献	231
5.5.5 1,2-聚丁二烯	233
5.5.6 小结	236
5.6 高分子NMR谱解析的非经验方法	237
5.6.1 化学位移的量子化学描述	237
5.6.2 聚氯乙烯	238
5.6.3 化学位移溶剂效应的理论处理	240

5.6.4	聚甲基乙烯基醚	244
5.6.5	聚甲基丙烯酸甲酯及其交替共聚物	245
5.7	乙烯基共聚物序列结构的取代基效应方法	248
5.7.1	对于谱峰分布与序列结构关系的考虑	248
5.7.2	线形聚乙烯和取代基对化学位移的贡献	250
5.7.3	乙烯基共聚物的序列结构及其表示	251
5.7.4	取代基效应方法和乙烯基共聚物 ¹³ C谱的分类	252
5.7.5	乙烯基共聚物序列结构的定量分析	253
	附录: 乙烯- α -烯烃共聚物序列结构定量处理的计算公式	255
	参考文献	257
第六章	高分辨核磁共振谱在研究高分子链结构中的应用	朱善农
6.1	绪言	259
6.2	同核二维NMR实验	260
6.2.1	¹ H二维J NMR谱	261
6.2.2	聚氟乙烯的 ¹⁹ F同核二维cosy谱	265
6.2.3	偏氯乙烯-异丁烯共聚物的二维NOESY谱, ¹ H同核二维 NOESY 谱	266
6.3	聚丙烯	269
6.3.1	链生长单体嵌入方式	269
6.3.2	单体的链接方式	270
6.3.3	双活性中心模型	272
6.3.4	无规聚丙烯的 ¹³ C化学位移和构型序列	275
6.3.5	含有立构缺陷的IPP	276
6.3.6	¹³ C二维INADEQUATE	279
6.3.7	聚丙烯同系物的 ¹³ C-NMR谱	281
6.4	聚乙烯	285
6.4.1	低密度聚乙烯支化的生成	285
6.4.2	线性低密度聚乙烯	288
6.4.3	PE燃气管材料与耐环境应力开裂	292
6.4.4	¹³ C-NMR谱的定量测定	293
6.5	聚氯乙烯	295
6.5.1	PVC不规则结构的生成	296
6.5.2	用 ¹ H-NMR测定不规则结构	297
6.5.3	¹³ C-NMR测定支化结构	299
6.5.4	PVC的立体构型	300
6.6	聚偏二氟乙烯	305
6.6.1	链接结构与 ¹³ C化学位移	305
6.6.2	链接结构与 ¹⁹ F化学位移	307
6.6.3	¹⁹ F化学位移与溶剂和测定温度	308
6.6.4	¹⁹ F谱的归属(去偶方法)	310
6.6.5	¹⁹ F二维COSY谱	311
6.7	聚乙烯醇	312
6.7.1	¹ H-NMR谱测定不规则结构	313

6.7.2	^{13}C -NMR谱测定不规则结构	316
6.7.3	^1H 二维J分辨谱和 ^1H 二维COSY谱	318
6.7.4	^{13}C - ^1H 化学位移相关谱	320
6.7.5	^{13}C 二维INADEQUATE谱	321
参考文献		323
第七章 振动光谱		杨小震
7.1	振动光谱研究高分子的链结构	325
7.2	振动光谱的原理	325
7.2.1	分子振动与电磁波的相互作用	325
7.2.2	红外光谱与拉曼光谱的量子力学原理	326
7.2.3	分子振动的描述	329
7.2.4	振动光谱的选律	336
7.3	样品制备	345
7.3.1	红外光谱制样	345
7.3.2	拉曼光谱制样	347
7.4	高分子链结构的测定原理	348
7.4.1	定量分析原理	349
7.4.2	特征基团及其频率	352
7.4.3	高分子链与序列长度对振动光谱的影响	361
7.4.4	高分子链的立构、构象与振动频率	369
7.5	现代光谱数据处理技术	373
7.5.1	因子分析法	373
7.5.2	子谱拟合法	376
7.5.3	解卷积技术	378
7.5.4	分峰技术	380
参考文献		386

第一章 高分子链结构的概念

1.1 结构的概念

结构是指在平衡态下分子中各原子的几何排列（分子结构）和分子与分子间的几何排列（聚集态结构）。

在分子中原子之间有相互作用，分子间亦有相互作用，这种相互作用包含着吸引力和推拒力。键合原子之间的吸引力有键合力（如价键、配位键、氢键及正负离子间的库仑引力等）；非键合原子间、基团之间和分子之间的吸引力有范德华引力（如偶极-偶极相互作用、诱导偶极、瞬时偶极的相互作用等）。当原子之间或分子之间的距离非常小时，将呈现相互推拒的力。所以，原子间和分子间的吸引力和推拒力的大小随原子和分子间的距离而改变。原子间或分子间相互吸引的力和相互推拒的力相等时的几何排列就是平衡态的几何排列，即分别为分子结构和聚集态结构。研究结构就是研究原子间或分子间相互作用所决定的原子和分子的几何排列。

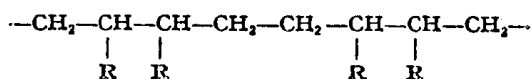
高分子链是由数目众多的（可达 10^3 — 10^5 数量级）小分子单元经键合而成的。其链的运动形式远比小分子复杂。这种长链的分子形式及分子间的相互作用，构成了高分子结构的特点，使高分子物质可以作为橡胶、塑料和纤维等材料而具有广阔的用途。材料的物理性能是分子运动的表现，而结构则是了解分子运动的基础。研究高分子结构的意义在于了解分子内和分子间相互作用的本质，即通过对于分子运动的理解建立结构与性能间的内在联系。掌握了结构与性能的关系，就有可能合成具有预定性能的高聚物，或改变已有的高聚物的性能，使其能更好地满足应用的需要，为高聚物的分子设计和材料设计建立科学基础。我们将从以下三个方面来讨论高分子链结构：高分子链的化学结构；高分子链的构型；高分子链的内旋转构象。

1.2 高分子链的化学结构

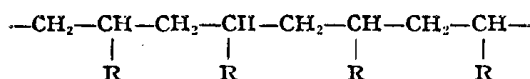
1.2.1 链接结构

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链接方式一般都是明确的。但在加聚过程中，单体的链接方式可以有所不同。链接结构是影响性能的重要因素之一。这里主要讨论加聚产物的链接结构。

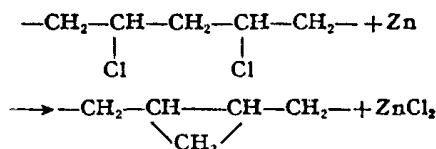
烯类单体（ $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ）在聚合过程中可能的链接方式有头-头（尾-尾）接：



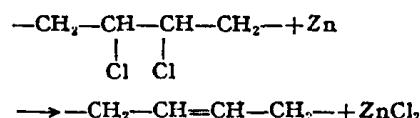
或头-尾接：



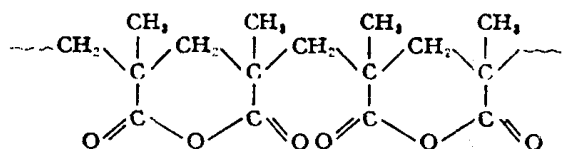
许多实验证实自由基或离子型聚合的产物中大多数是头-尾键接。研究聚氯乙烯的键接结构，最早是用化学方法^[1]。在二氧六环中将锌粉与聚氯乙烯共煮，从聚氯乙烯中的失氯量可推测其键接结构。因为若聚氯乙烯分子的键是头-尾相接的：



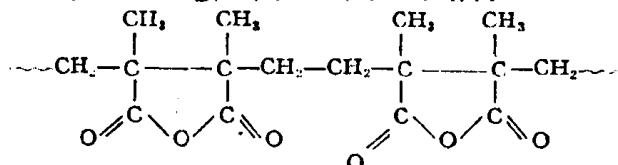
则在上述反应后，锌可除去聚氯乙烯中总含氯量的84—87%；若聚氯乙烯分子的键接结构是头-头（尾-尾）相接：



则可以100%地除去聚氯乙烯分子中的氯。实验测定结果表明：锌可除去聚氯乙烯试样中总含氯量的86%，因此推知聚氯乙烯分子的键接方式为头-尾接。有人用红外光谱研究聚甲基丙烯酸的键接结构^[2]。聚甲基丙烯酸在200℃时将降解，此时有两种反应发生：少部分高分子链降解至单体，大部分高分子链发生脱水成环反应。若聚甲基丙烯酸是头-尾键接，则脱水反应后应生成六环结构：



若甲基丙烯酸是头-头（尾-尾）键接，则应生成五环结构：

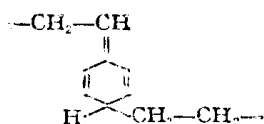


红外光谱结果证明只有六环结构存在，因此聚甲基丙烯酸的分子链是头-尾键接。用电子衍射法研究聚对氯代苯乙烯、聚对溴代苯乙烯、聚对碘代苯乙烯薄膜，结果证实这些取代聚苯乙烯分子也是头-尾键接的^[3]。但是在烯类高分子中，不能排除头-头（尾-尾）键接结构的存在。例如，乙酸乙烯酯在70℃聚合时的产物中含有1.6%的头-头键接；在-30℃聚合时，则头-头键接含量减至0.5%^[4]。也有个别高聚物的分子链中，头-头（尾-尾）键接含量很高。用高分辨核磁共振法测得聚偏氟乙烯分子中头-头键接含量为8—12%；氟乙烯在25—180℃聚合所得的产物中，头-头键接含量随聚合温度增加而增加，从26%增至32%^[5,6]。如果聚合链的终止是靠增长自由基的相互结合来完成的，则在链上至少有一个键是头-头（尾-尾）键接的。

此外，在非烯类高分子中，如聚环氧丙烷在一定的催化剂作用下，其分子链中也含有较多的头-头键接^[7]。

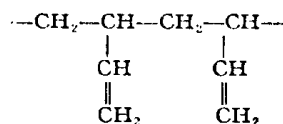
聚合反应中由于氧的作用、单体或溶剂中杂质的存在，可能发生其它的反应，使高分子链中还可能存在一些其它的键接。如聚氯乙烯中会有双键的存在；聚苯乙烯中可能

有醌基结构的存在：



高分子链中这些杂结构的存在，将影响高聚物的热稳定性。

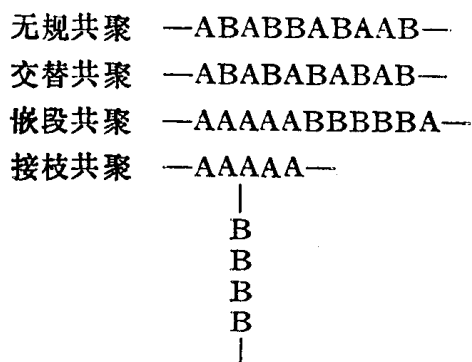
双烯类单体，如丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$ ，在聚合过程中可发生1,2-加聚



和1,4-加聚，后者又可以生成两种结构：1,4-顺式链及1,4-反式链。

在第二（或第三）碳原子上有取代基的双烯类单体 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，在1,4-加聚过程中也可以有头-头（尾-尾）键接存在。在自由基聚合的聚氯丁二烯中，其1,4-加成产物中分子链的键接主要是头-尾相接，但头-头（尾-尾）键接含量可高达30%；在聚顺氯丁二烯分子链中，头-头（尾-尾）键接含量为40—50%^[8]。聚异戊二烯可能有1,4-，1,2-，及3,4-三种键接方式。

共聚物是由两种或两种以上单体聚合而成的。在由A，B两种单体构成的共聚物中，单体的键接方式可以分为：



实际上，共聚物的键接结构不可能分得这么清楚，在一个分子上同时有几种键接方式是可能的。无规共聚物的键接就有序列问题，如A，B两种单体共聚，考虑其相邻两单元的键接就可能有（AA），（AB）及（BB）三种方式；其相邻三单元的键接就可能有（AAA），（BBB），（AAB），（ABB），（ABA），（BAB）六种方式，其相邻四单元组的键接方式更多。共聚物序列的长度和分布与单体的配比、聚合条件及各单体的相对化学活性有关。

无规共聚物的分子链中，两种单体无规则排列，既改变了结构单元的相互作用，也改变了分子之间的相互作用，因此，它们在溶液性质、结晶性质和力学性质（有些甚至在化学性质）等方面都与均聚物有很大差异。例如：聚乙烯、聚丙烯均为塑料，而乙烯丙烯无规共聚产物则为橡胶；丁苯橡胶是由苯乙烯、1,4-丁二烯加成共聚而成的；Kel-F橡胶是三氟氯乙烯、偏氯乙烯的共聚物；聚四氟乙烯是不能熔融加工的塑料，但四氟乙烯与六氟丙烯共聚产物氟四六则为热塑性塑料。

一般而言，两种单体的性质相差较大时，其共聚物分子堆砌的紧密程度降低、玻璃化温度（ T_g ）下降，如苯乙烯和丙烯酸甲酯共聚物的 T_g ，介于均聚物聚苯乙烯、聚丙烯

烯酸甲酯的 T_g 之间^[9] (图1-1); 丙烯酸乙酯或正丁酯与苯乙烯共聚产物的 T_g 随组成变化与线性关系稍有偏离。当性质相差很大的两种单体共聚时, 其共聚物的 T_g 较两种单体的均聚物的 T_g 都低, 属此类的共聚物有丙烯腈-丙烯酸酰胺共聚物^[10]、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物^[9], 以及丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物等 (图1-2)^[11]。

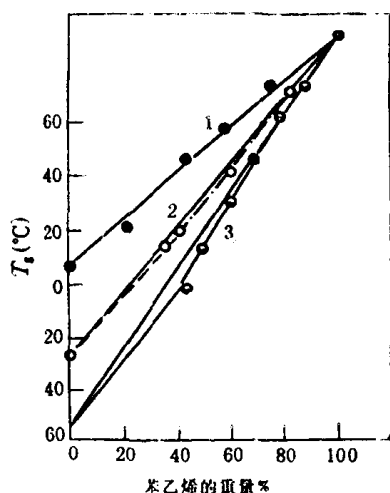


图 1-1 玻璃化温度 T_g 与共聚物组成的关系^[9]

1. 苯乙烯与丙烯酸甲酯
2. 苯乙烯与丙烯酸乙酯
3. 苯乙烯与丙烯酸正丁酯

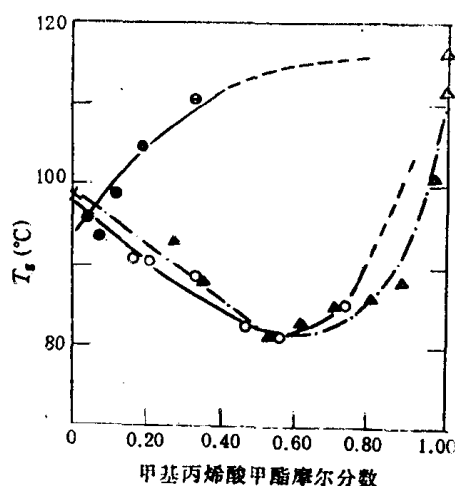


图 1-2 丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物的 T_g 与其组成的关系^[11]

- 无规共聚
- 嵌段共聚
- × 聚丙烯腈
- △ 聚甲基丙烯酸甲酯
- ▲ 无规共聚

也有一些例外的情况, 共聚物分子的堆砌比均聚物更紧密。如二甲基硅氧烷与苯甲基硅氧烷分子间的相互作用大于二甲基硅氧烷分子间相互作用, 因此二甲基硅氧烷-苯甲基硅氧烷共聚物的 T_g 随其中苯甲基硅氧烷摩尔分数的增加而增加^[12]。偏氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物及丙烯腈-苯乙烯共聚物的 T_g 均是增高的, 从X射线衍射结果也证实丙烯腈-苯乙烯共聚物分子比苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物分子堆砌得更紧密^[9, 13]。

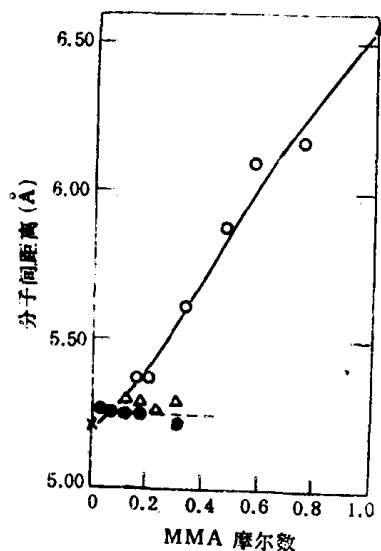


图 1-3 共聚物组成对接枝、嵌段、无规共聚物分子间距离的影响 (甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈)^[14]

- 无规共聚
- 嵌段共聚
- △ 接枝共聚
- × 聚丙烯腈
- ▲ 聚甲基丙烯酸甲酯

少影响 (图1-3)^[14]。这种性质在 T_g 也有反映。嵌段和接枝共聚物中, 取决于两种单体

接枝共聚物中只有一、二个长链时, 其性质与嵌段共聚物相近。在无规共聚物中少量的第二单体就能够改变第一单体分子间和分子内的相互作用。而在接枝和嵌段共聚物中, 第二单体的引入对于第一单体链段间的相互作用在一定范围内影响不大。用X射线散射研究丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯的嵌段、接枝和无规共聚产物, 发现丙烯腈单体与少量甲基丙烯酸甲酯无规共聚物中, 丙烯腈链段间的距离增加很快, 而在接枝和嵌段共聚物中, 引入甲基丙烯酸甲酯单体的量达30%摩尔时, 对于聚丙烯腈链段间的距离仍很少影响 (图1-3)^[14]。

链段相互作用影响的程度。有些共聚物呈现两个近似于均聚物的 T_g ，如苯 乙 烯-环氧乙烷嵌段共聚物的两个 T_g 为 100°C 和 -49°C ，前者是聚苯乙烯的 T_g ；后者是非晶态聚氧乙 烯的 T_g ^[15]。或者有些共聚物呈现两个接近于混合均聚物的 T_g 。如苯 乙 烯-甲基丙烯酸正 丁酯接枝共聚物的 T_g ，与两种均聚物等量相混的混合物的 T_g 比较如下 ^[16]：

高 聚 物	$T_g(^{\circ}\text{C})$
聚苯乙烯	100
聚甲基丙烯酸正丁酯	16
混合均聚物(50%摩尔苯乙烯)	87.5
接枝共聚物(52%摩尔苯乙烯)	64, -2

也有些共聚物呈现的两个 T_g 中，有一个 T_g 值是与均聚物相近的，如苯 乙 烯-天然橡 胶接枝共聚物的 T_g 为 100°C 和 -40°C ，前者与聚苯乙烯 T_g 值相同，后者比天然 橡胶的 T_g 值高 ^[17]。还有些接枝或嵌段共聚物仅有一个 T_g 值，但与混合规律计算值相近(图1-2)。

这种共聚结构上的特点已在高聚物材料的改性方面得到广泛应用。例如对于合成纤 维染色性的改进，如果采用无规共聚，则原来纤维的物理性能势必被引入的，即使是很 少量的第二单体改变。采用接枝或嵌段共聚方法，可以引入10—20%的第二单体，既可 达到增加染色性能的目的，而又不致破坏纤维原来的物理性质。接枝10%聚乙烯醇的聚 丙烯腈纤维与聚丙烯腈纤维物理性能的比较 ^[18] 如下：

性 质	聚丙烯腈	接枝共聚物
旦	285.3、	192.4
干纤维的强度(克/旦)	3.3	3.1
干湿纤维强度之比	0.97	0.94
干纤维的伸长率(%)	14.6	15.6
干湿纤维伸长率之比	1.10	1.03
在沸水中收缩率(%)	8.1	6.8
在 100°C 染色槽中 60min内吸去染料的%	13.2	40

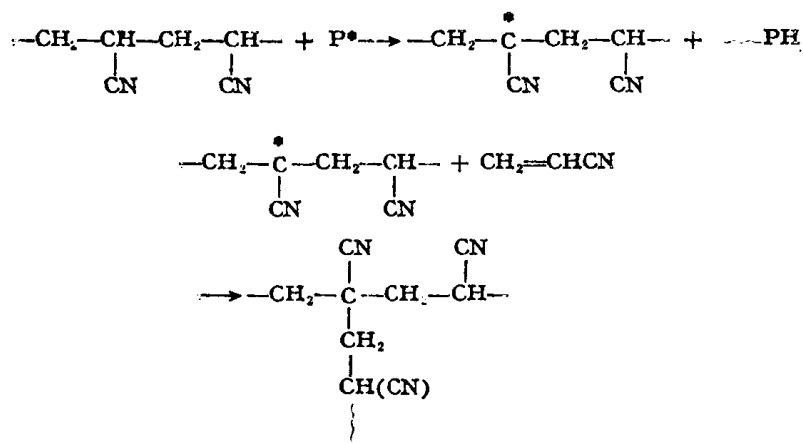
由上表可见，接枝共聚纤维不仅保持了原来纤维的物理性质，而且使纤维的着色性能增 加了3倍。接枝共聚还能改进高聚物材料的耐冲击强度。聚苯乙烯与苯 乙 烯-天然 橡胶接枝物共混，天然橡胶与聚苯乙烯总量比为0.4左右时，聚苯乙烯的耐冲击强度增高了 10倍 ^[19]，而同样比例的聚苯乙烯与天然橡胶共混，聚苯乙烯的耐冲击强度 仅能提高2 倍。因此，接枝共聚是用以改进高聚物材料性能的重要途径之一。

1.2.2 支化、交联

在自由基聚合过程中，由于存在链转移反应，在最后产物高分子的线型链中往往有 支化链存在。

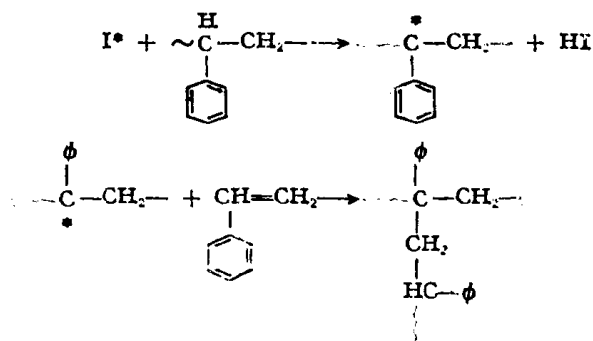
链转移反应可以有几种方式，例如：

(1)



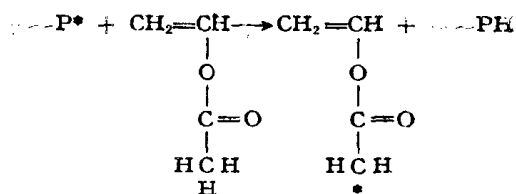
(P*是高分子自由基)

(2)



(I*是引发剂自由基)

(3)



带有自由基的单体参加聚合，则在高分子链上产生支链。

聚合反应中影响产生支化链的因素：

(1) 温度：聚合温度越高，支化的可能性越大，乙酸乙烯酯在60—70℃聚合，每 1×10^4 个单体中平均有3个长支链形成，在-30℃聚合并控制在低转化率，基本上无支链形成^[20]。同样，丙烯腈在50℃聚合，每 1×10^4 个单体中平均有1—2个长支链，而在-14℃聚合则无支链产生^[21]。

(2) 聚合时转化率越高产生支化的可能性越大^[22]。

(3) 取决于是否有链转移剂的存在，溶剂单体，高分子的性质以及引发剂的性质^[23]和浓度，引发剂的浓度高，支化的可能性亦大^[22]。

在分子中有支化链的存在，对高聚物材料性能有影响。高压聚乙烯与低压聚乙烯性能的差别，主要是由于高压聚乙烯有很多支化链。

品 种	熔点(℃)	结晶度(%) (X射线衍射法测定)
高压聚乙烯	105	60—70
低压聚乙烯	135	95



图 1-4 高分子链中的短支链(a)和长支链(b)

支化链可以分为短支链和长支链[图1-4(a),(b)], 它们对高聚物性能的影响也有差异。短支链使得高分子链的规整程度及分子间堆砌密度降低, 因而含有短支链高分子其 T_g 降低, 且难于结晶, 一般对于溶液性质影响不大。长支链分子与短支链分子相反, 对结晶性能影响不显著, 但对高分子溶液和熔体的流动性能影响较大。相同分子量时, 支化分子的特性粘数比线型分子为小, 相同特性粘数时支化分子的熔体粘度比线型分子为大。

表征支化链的参数支化度定义为 (当支化分子和线型分子的分子量相同时)

$$\langle R^2 \rangle_b / \langle R^2 \rangle_l = G \quad G < 1$$

$\langle R^2 \rangle_b$ 为支化分子的均方半径, $\langle R^2 \rangle_l$ 为线型分子的均方半径。因为支化分子的链段分布较线型分子紧凑, 所以 G 值小于 1。若以特性粘数 $[\eta]$ 表征:

$$[\eta]_b / [\eta]_l = g^b \quad g^b < 1$$

$[\eta]_b$ 为支化分子的特性粘数; $[\eta]_l$ 线型分子的特性粘数。许多实验支持 $b = \frac{1}{2}$, 对于梳状支化分子 $b = 3/2$ 。支化度是分子量的函数, 高分子具有分子量多分散性, G 值亦是统计平均值, 但为分子量的何种函数, 仍是目前还没有很好解决的问题^[24]。由于支化度参数的测定比较困难, 所以目前支化链对于高聚物材料各种性能影响的定量关系还不是十分清楚的。

一般来说, 支化对于高聚物材料性质的影响是不利的。支化程度越高, 支化链越复杂, 则影响越大。无规支化往往降低高聚物薄膜的拉伸度。以无规支化高分子制成的橡胶、其抗拉强度及伸长率均比线型高分子制成的橡胶为差。

交联作用在 高分子材料的应用方面是很重要的, 它能使产品在使用过程中克服分子间的流动, 提高了强度、耐热性、及抗溶剂性能。辐射交联聚乙烯提高了制品的软化点及强度。在加工成型过程中使高分子产生交联, 可以得到形态稳定、强度及耐磨性好的产品。例如硫化橡胶、酚醛、脲醛等热固性树脂以及环氧树脂等。胶粘剂的固化也是交联过程。当然, 也有一些不希望产生交联的情况, 如合成橡胶过程中有交联发生, 会产生

凝胶。

交联高分子是网状结构，通常不溶于溶剂也不能熔融。聚合过程中，如具有两个以上官能团的单体参加，就能得到交联高分子。若将交联剂与线型分子链一起反应也能使其产生交联。在交联度不太大时，表征交联度的参数是交联点密度或交联点之间的分子量，可用溶胀法或力学方法测定^[25]。

1.2.3 端基

端基在分子链中所占的量虽然很少，但不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理，可能是单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂。其化学性质与主链很不相同。

不同端基的存在直接影响高聚物的性能，尤其是热稳定性。链的断裂可以从端基开始，所以有些高分子需要封头，以提高耐热性。例如聚甲醛的—OH端基被酯化后，就可以得到热稳定性能好的甲醛。聚碳酸酯也存在封头的问题，羟端基和酰氯端基都能促使聚碳酸酯在高温下降解，热稳定性能差。所以需要在聚合过程中加入单官能团的化合物，如苯酚类，这样既可封头提高耐热性，又可控制分子量。有时为了嵌段共聚物的制备，也需要高分子链上具有某种反应性能的端基。端基分析也是测定端基含量计算分子量的方法。

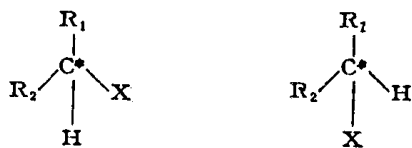
1.3 高分子链的构型

链的构型是指分子中由化学键所固定的几何排列。这种排列是稳定的、要改变构型必须经过化学键的断裂。

分子链构型不同的异构体可分为旋光异构和几何异构。

1.3.1 旋光异构

碳氢化合物分子中碳原子的四个共价键形成一个锥形四面体，键间角为 $109^{\circ}28'$ 。当碳原子上的取代基不相同（称为不对称碳原子，又称手性原子或前手性原子，以 C^* 表示），能构成互为镜影的两种结构，表现出旋光性不相同，称为旋光异构体。



高分子的旋光异构体，如烯类单体聚合成高分子 $\{CH_2C^*HX\}_n$ 时，由于两端的链节不完全相同，在链节单元中有一个不对称碳原子，就有两种旋光异构单元存在。它们在分子链中有三种排列方式。以聚丙烯为例，全部由一种旋光异构单元键接而成的高分子，称为全同立构；由两种旋光异构单元交替键接成的高分子，称为间同立构；两种旋光异构单元完全无规键接成的高分子，则称为无规立构（图1-5）。

如果高分子链节中有两个不对称碳原子， $\{C^*HX-C^*HY\}_n$ ，则可能有三种异构体存在。两种全同立构：非叠同双全同立构（threo-di-isotactic）、叠同双全同立构