

高等学校教材

高分子物理

金日光 华幼卿 编

化学工业出版社



高等学校教材

高分子物理

金日光 华幼卿 编

化学工业出版社

内 容 简 介

本教材以高聚物的分子运动和热转变为“桥梁”，阐明其结构与性能之间的关系，重点介绍了高聚物的力学性能（包括高弹性和粘弹性）、热学性能、电学性能、流变性能、溶液性能及其应用。同时，对高聚物的近代研究方法也作了简要介绍。

本书为高等工科院校高分子类专业的教科书，也可供从事高分子材料研制和加工的科研人员和生产人员阅读。

高等学校教材
高分子物理
金日光 华幼卿 编

责任编辑：王秀鸾 孙世斌

封面设计：郑小红

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 $18\frac{1}{2}$ 字数453千字

1991年6月第1版 1991年6月北京第1次印刷

印 数 1-5,000

ISBN 7-5025-0879-1/G·247

定 价4.90元

前 言

本教材是由1989年全国工院校高分子专业教学指导委员会工作会议审定的。

该教材的前身曾由金日光、华幼卿、向慎一编写，多年来以讲义的形式在北京化工学院试用。1989年，根据工院校高分子专业教学指导委员会对教材编写工作的意见，由本书作者重新加以编写。在撰写工作中，吸取了以往教材的优点，尽量结合工院校的需要，力求从高聚物的分子运动、力学状态和热转变观点出发，阐明其结构与物理机械性能之间的关系。

本书由教学指导委员会指定江苏化工学院孙载坚教授审阅。孙教授详细评阅了整个稿件，并对许多内容和细节提出了宝贵的意见，使这一教材更加趋于完善，为此表示衷心感谢。同时，孙劭娴、毛立新等同志参加了本书誊写、描图工作，在此一并表示感谢。

虽然编者尽可能希望本教材具有不同于同类教材的某些特色，但是，由于高分子这门科学正处于蓬勃发展阶段，许多最新理论和成就仍处于文献记载状态，加之编者的水平有限，恐怕不能全部满足读者的要求，书中也一定难免有种种错误，望读者批评指正。

编者

1990年

目 录

绪 论	1
一、高分子物理的研究对象和内容	1
二、高聚物结构与性能研究简史	2
第一章 高分子链的结构	4
第一节 高聚物的结构层次	4
第二节 高分子链的近程结构	5
一、单体单元(链节)的化学组成	5
二、单体单元的键合	7
三、构型	10
四、单个链的键合	13
第三节 高分子链的远程结构	15
一、分子量和分子量分布	15
二、高分子链的构象	18
三、高分子链的内旋转阻力和柔顺性	19
四、晶体和溶液中的构象	23
五、高分子链柔顺性的定量描述和构象统计理论	25
第二章 高分子的聚集态结构	34
第一节 高聚物分子间作用力	34
一、静电力	34
二、诱导力	35
三、色散力	35
四、氢键	36
第二节 高聚物的晶态结构	38
一、晶体结构的基本概念	39
二、晶态高聚物的结晶结构	41
三、晶态高聚物的结晶形态	43
四、晶态高聚物的结构模型	54
五、结晶度的测定	56
第三节 高聚物的非晶态结构	59
第四节 高聚物的取向态结构	60
第五节 高聚物的液晶态结构	65
一、液晶的分子结构	65
二、液晶的特性及应用	66
第六节 高聚物的织态结构	67
一、高分子合金的织态结构	68
二、高分子-填充剂体系的织态结构	71

三、高分子-发泡剂体系的织态结构	72
第三章 高聚物的分子运动和热转变	75
第一节 高分子热运动的特点	75
一、运动单元的多重性	75
二、分子运动的时间依赖性	75
三、分子运动的温度依赖性	77
第二节 高聚物的力学状态	78
一、非结晶性高聚物的力学状态	78
二、结晶性高聚物的力学状态	79
三、交联高聚物的力学状态	81
四、多相聚合物的力学状态	81
第三节 非晶态高聚物的转变	81
一、玻璃化转变	81
二、玻璃化温度以下的松弛——次级转变	93
三、玻璃化温度以上的松弛	93
第四节 结晶高聚物的转变	94
一、高聚物的分子结构和结晶能力	94
二、结晶热力学及影响高聚物熔点的因素	95
三、结晶动力学	102
四、熔点以下的松弛	109
第四章 高分子的弹性理论和力学松弛现象	110
第一节 概述	110
第二节 基本概念	110
一、应力与应变	110
二、弹性模量与柔量	112
第三节 橡胶弹性	113
一、热力学分析	114
二、统计力学分析	117
第四节 粘弹性	122
一、引言	122
二、粘弹性的唯象学处理及分子机理	123
三、粘弹性与时间、温度的关系——时温等效原理	135
四、测定粘弹性的实验方法	140
五、研究粘弹性的意义	145
六、粘弹性的模型理论	150
第五章 高聚物的屈服、断裂和强度	163
第一节 高聚物的屈服、断裂现象及拉伸强度与增强	163
一、玻璃态和结晶高聚物的拉伸	163
二、高聚物的屈服	170
三、高聚物的断裂和强度	179

四、聚合物的增强	189
第二节 高聚物的冲击强度及增韧	190
一、冲击强度的概念	190
二、增韧机理	191
三、影响高聚物及增韧塑料冲击强度的因素	194
第六章 高聚物熔体的粘流态及流变性	197
第一节 高聚物粘流态的特征和流动温度	197
一、高聚物粘性流动的特点	197
二、影响高聚物粘流温度的因素	198
第二节 牛顿流体与非牛顿流体	200
一、牛顿流体	200
二、非牛顿流体	201
三、实际高聚物的流动性	203
四、影响高聚物熔体粘度和流动性的因素	205
五、高聚物熔体粘度的测定方法	210
第三节 高聚物熔体的弹性流变效应	214
一、法向应力效应	214
二、挤出胀大现象	215
三、不稳定流动——熔体破裂现象	216
四、影响高聚物熔体弹性的因素	217
第四节 拉伸粘度与动态粘度	218
一、拉伸流动与拉伸粘度	218
二、动态粘度	220
第五节 多相高分子材料的流变性能及其形态	220
一、多相高聚物粘度与组成的关系	221
二、多相高聚物流变性与形态的关系	222
第七章 高分子溶液性质及其应用	225
第一节 引言	225
第二节 高聚物的溶解	225
一、高聚物溶解过程的特点	225
二、溶剂对高聚物溶解能力的判定	226
第三节 高分子溶液的热力学性质	230
一、高分子溶液与理想溶液的偏差	230
二、Flory-Huggins高分子溶液理论	232
第四节 高分子溶液的相平衡	237
一、相分离与分级原理	237
二、交联高聚物的溶胀平衡	239
第五节 高聚物的分子量及分子量分布	241
一、测定高聚物分子量的方法	241
二、高聚物分子量分布的测定方法	261

第六节 高分子浓溶液	271
一、高聚物的增塑	271
二、高分子溶液纺丝	272
三、凝胶和冻胶	272
第八章 高聚物的电学性能	273
第一节 高聚物的介电性	273
一、基本概念	273
二、影响介电性的因素	275
三、高聚物的介电松弛	278
四、高聚物驻极体和热释电流 (TSC)	278
第二节 高聚物的电导性	279
一、基本概念	279
二、导电类型	280
第三节 高聚物的电击穿	282
第四节 高聚物的静电作用	283
附录	286

绪 论

一、高分子物理的研究对象和内容

高分子合成材料正在逐渐地与其它各种材料，如：木材、陶瓷、棉、毛、麻、丝、皮革、纸张以及天然橡胶、金属、玻璃甚至砖瓦、水泥等并驾齐驱，在各种工业部门获得了日益广泛的应用。同时，它又对其它新技术的发展作出了很大的贡献。目前，高强度复合材料、高绝缘材料、导电材料、耐辐照材料、感光材料等许多性能特殊的新型材料已经应用于高速飞行、宇宙航行、深海潜航、电子技术和原子能工业等各个方面。以1970年为例，世界高分子合成材料的总产量约为4000万吨。预计到2000年，高分子合成材料的产量将达到9200万吨，在整个使用材料中占有重要的位。

高分子合成材料之所以能得到这样广泛的应用，除了由于原料来源广泛之外，主要是由于它具有多种优良性能。例如：塑料质地轻盈，可以制成各种日常生活用品。工程塑料具有较高的强度，可以代替金属，由于它的相对密度为1.0~1.4左右，是钢铁相对密度的1/8，铝的1/2，这对于要求减轻自重的应用，如在车辆、船舶和飞机制造方面具有重要的意义。有些工程塑料耐磨性好，摩擦系数小，做成轴承、齿轮、密封圈等可以用水润滑或者根本不用润滑剂。塑料还由于具有优良的吸震和消音作用，用它制成的零件在高速运转时不会产生很大的噪音。有机玻璃具有和玻璃一样的透明性，但却不象玻璃那样性脆易碎。泡沫塑料轻松如棉，塑料薄膜质轻而韧。聚四氟乙烯有极高的耐腐蚀性能。复合材料中纤维增强塑料坚韧如钢，烧蚀材料短期能耐数千度高温；又如：合成橡胶具有可与天然橡胶相比的优良弹性，可用于制造轮胎；合成纤维则结实耐磨、保暖挺括、易洗快干、耐酸耐碱、不会霉蛀，性能超过了天然纤维。

除了上述许多优良的使用性能之外，高分子材料还具有很好的加工性能。它的加工比金属的加工简便得多，因此，用它来代替金属可以提高生产率，减少能耗，降低成本。

高聚物之所以具有如此优异的使用和加工性能是由于高聚物的内在因素——大分子的内外结构所决定的。一方面，高聚物材料的物理性能是大分子运动的宏观表现。例如：机械力场作用下的分子运动，表现为高聚物的力学性能；热力场作用下的分子运动，表现为高聚物的热性能；分子力场作用下的分子运动，表现为高聚物的溶液性质等等。另一方面，搞清结构又是了解分子运动的基础。所以，研究高聚物的结构，了解分子内和分子间相互作用的本质，就能够了解分子运动的实质，从而建立起微观及亚微观的结构与宏观的性能之间的联系。为了掌握现有高聚物的性能规律并能正确地选用，必须从结构入手，认识其结构，研究结构与性能之间的关系；为了对现有高聚物进行改性或者针对特定的性能要求，合成出相应结构的新型高聚物，也必须对结构和性能有一个深入的了解。总之，结构和性能的研究是沟通高分子合成、改性、加工和应用的桥梁。

随着高分子合成和应用的更大发展，促使结构和性能的研究迅速发展，至50年代，高分子物理学已基本形成。

高分子物理学这门科学是研究高分子的结构与其力学、光学、电学、热学、溶液等物理性能之间的关系并为高聚物的成型加工提供理论基础的一门科学，它是在材料力学、固体物理、流体力学、物理化学等基础上发展起来的一门新兴的学科，在材料科学中占有十分重要的地位。

本学科的主要内容由三部分组成：第一部分是高分子的结构；第二部分是分子运动和热转变；第三部分是高分子材料的物理机械性能，包括：高弹性、粘弹性、断裂和强度、流变性能、溶液性能及电学性能等。

二、高聚物结构与性能研究简史

从远古时代起，人们就知道使用自然界中的各种聚合物。例如：肉类（蛋白质）和谷物（多糖）是食物的重要来源；羊毛和蚕丝（都是蛋白质）是衣着材料；木材，其主要组成是纤维素（多糖），可作为建筑材料和燃料；琥珀（高分子树脂），希腊人作为宝石佩带。但是，对这些天然高分子物质结构的正确认识，却始于本世纪20、30年代。1839年，橡胶的硫化方法发现之后，橡胶在工业上得到了广泛的应用。1868年，出现了改性的天然高分子——硝化纤维素，为认识天然高聚物的结构打下了基础。1893年，在结构有机化学方面，对纤维素、聚肽、天然蛋白质是否具有长链结构的问题已提出了明确的见解，但仍然缺乏论证。1900年，合成聚合物工业开始兴起。随着物理化学测试方法的改进，1920、1921年，用X-射线衍射、分析某些聚合物的裂解产物的光学活性等方法对聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶、纤维素等进行了研究，进一步证实了它们具有长链结构。随后，超离心机、渗透计等又用于高聚物的分子量测定。1929年，合成了新型缩聚物——尼龙66。1932年，Staudinger提出了溶液粘度与分子量的关系式，从此，又增加了一种观测大分子的有效工具。至30年代末，人们已从加聚物和缩聚物两个方面全面地证明了长链结构的概念，对高分子结构的认识产生了飞跃，并从过去的胶体化学范畴中解脱出来。这些高分子结构研究的成就又反过来促进了新型高聚物的合成。例如：出现了硅橡胶、氯丁橡胶、丁钠橡胶、高压聚乙烯等。

从30~40年代，高分子物理领域内的研究工作成就显著。例如：Scherrer指出可用X-射线衍射方法阐明固体甚至微晶物质的结构，导致用X-射线研究聚合物材料的聚集态结构；W. Kuhn等把统计力学方法用于高分子链的构象统计，并建立了橡胶高弹性统计理论；1942年，P. J. Flory和M. L. Huggins利用晶格模型推导出高分子溶液的混合焓、混合热、混合自由焓，使渗透压等高分子稀溶液性质得到了理论解释；此外，对高分子聚集态的粘弹性研究也取得了重要成果，尤其是A. V. Tobolsky、M. L. Williams、R. F. Landel、J. D. Ferry等人的工作最为引人注目。

由于柔性大分子间能发生物理缠结，形成网络结构，所以，将柔性高聚物浓溶液或熔体的分子结构模型按网构来处理，使网构理论应用范围进一步扩大，又推动了流变学的迅速发展。

50年代，合成出带有活性端基的碳氢链预聚体，例如：液体橡胶、多官能丙烯酸酯等，开辟了从液体原料直接制成复合网构高分子制品的新途径。70年代以来，液体橡胶的工业产品发展至200多个，其特点是生产效率可提高5~10倍，成本降低约1/3，几乎成为合成高聚物加工领域的一次大革命。

高强度聚酯-聚酯热塑性弹性体的合成，是在亚微观多相或称微区（微粒）网构理论指导下完成的，反过来它又使这一理论更加完善。

70年代生产的芳香尼龙、聚乙烯纤维，具有极高的模量，强度大于钢丝。这些性能的获得是与高聚物聚集态结构（结晶、取向等）的研究分不开的。

可以预计，随着人们对高聚物结构的深入研究，一大批新型的结构材料、复合材料和功能材料还会不断创制出来。

第一章 高分子链的结构

第一节 高聚物的结构层次

所谓高聚物的结构，指组成高分子的不同尺度的结构单元在空间的相对排列，它包括高分子的链结构和聚集态结构。

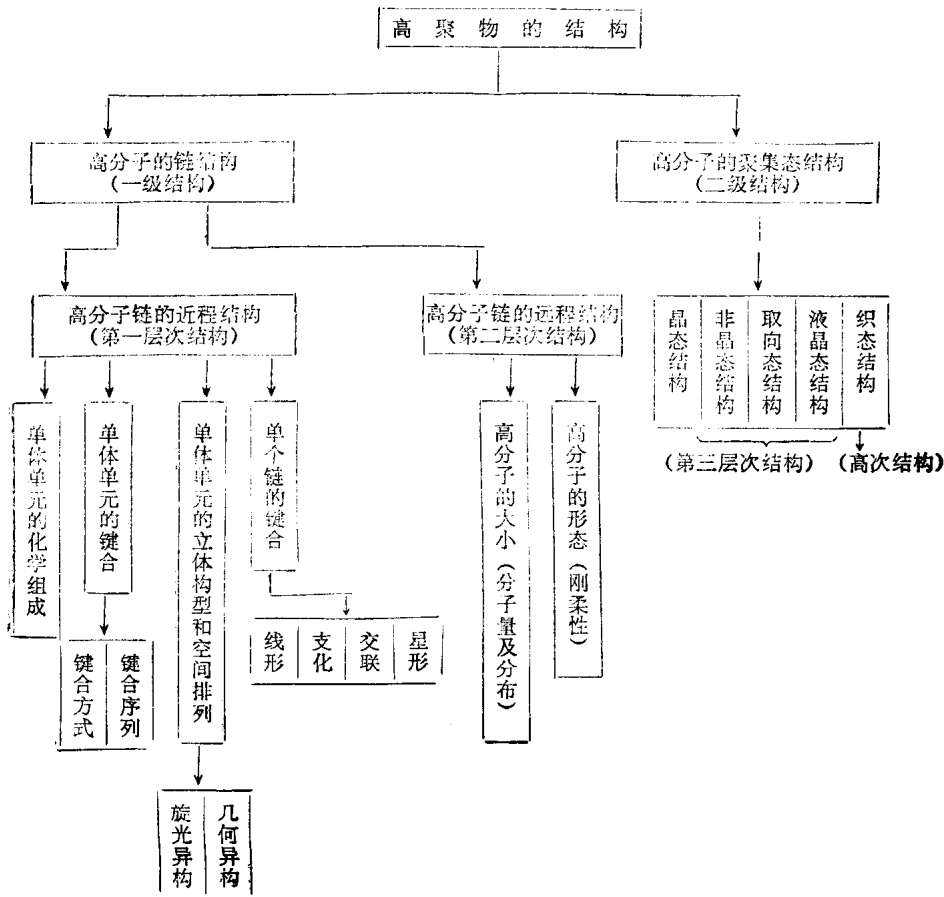
链结构又称一级结构，它表明一个分子链中原子或基团的几何排列情况。其中又包括尺度不同的二类结构：

近程结构即第一层次结构，指单个高分子内一个或几个结构单元的化学结构和立体化学结构。例如：聚氯乙烯和聚苯乙烯，两者化学组成不同，性质当然不同。同是聚氯乙烯，每一个分子并非都一样，结构上还可以有许多异构。

远程结构即第二层次结构，指单个高分子的大小和在空间所存在的各种形状（构象）。例如，是伸直链、无规线团还是折叠链、螺旋链等。

聚集态结构又称二级结构，指高分子整体的内部结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。前四者是描述高分子聚集体中分子之间是如何堆砌

表 1-1 高聚物结构的分类



的，称第三层次结构。如互相交缠的线团结构、由折叠链规整堆砌而成的晶体等。织态结构为高层次结构，它是不同高分子间或者高分子与添加剂分子间的排列或堆砌结构。例如：高分子合金和复合材料的结构。

高分子的链结构是反映高分子各种特性的最主要的结构层次，直接影响聚合物的某些特性，例如：熔点、密度、溶解性、粘度、粘附性等。聚集态结构则是决定聚合物制品使用性能的主要因素。

现将高聚物结构的研究内容及聚合物的结构层次总结于表1-1和图1-1之中。

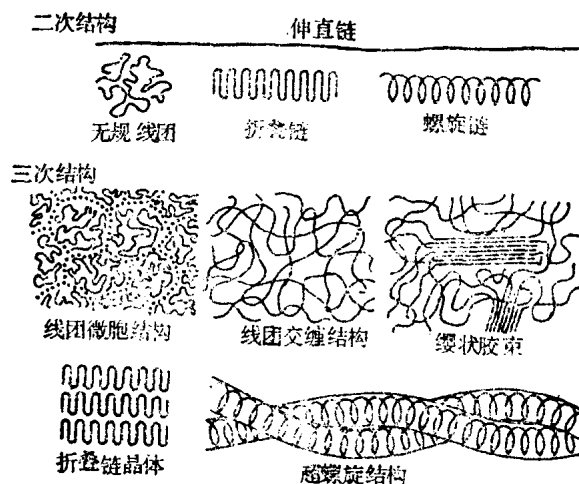


图 1-1 聚合物的结构层次示意图

有关聚集态结构的内容将在第二章中讨论。

应该提及，有关高聚物化学和物理结构的区分，国际上也有不同或不明确的看法。H. G. Elias认为，除非通过化学键的断裂和生成新的化学键才能改变的分子结构为化学结构，而一个分子或其基团对另一个分子的相互作用和聚集则为物理结构。按此原则，将聚合物的组成和构型列入化学结构，而取向和结晶等则列入物理结构。构象既为物理又为化学结构。

第二节 高分子链的近程结构

一、单体单元（链节）的化学组成

从化学键中组成原子的成分来看，聚合物可以分为两大类。由同一种原子组成的主链为全同链，由不同原子组成的主链叫杂链。一个原子形成全同链或杂链的能力，和它在元素周期表中的位置有关。一般说来，只有少数元素能形成大分子，它们主要是周期表中ⅣB、VB和VIB族的元素。

全同链是由元素周期表中ⅣB、VB和VIB族元素以及硼形成的。对于所有元素，如果在链中能分离出至少有三个这种原子连续相连的部分，就认为这些元素可以形成全同链。而链中连在一起的原子数称为链键数。第一周期的元素一般具有最高的链键数，在每一族中，链键数随原子序数增加而减小。例如：在第ⅣB族中，碳事实上可以形成无限长的链（烷烃），硅烷最多只能达到45个链键的链，锗只能达到6个，而锡则不大于5个。表1-2列出元素形成全同链的相对能力。

表 1-2 元素在周期表中的位置及其形成全同链的能力*

III B 2s, 1p	IV B 2s, 2p	V B 2s, 3p	VI B 2s, 4p	VII B 2s, 5p
⁵ B, ~5	⁶ C, ∞	⁷ N, ∞?	⁸ O, ∞?	⁹ F, 2
¹³ Al, 1	¹⁴ Si, 45	¹⁵ P, <10	¹⁶ S, 30,000	¹⁷ Cl, 2
³¹ Ga, 1	³² Ge, 6	³³ As, 5	³⁴ Se, ?	³⁵ Br, 2
⁴⁹ In, 1	⁵⁰ Sn, 5	⁵¹ Sb, 3	⁵² Fe, ?	⁵³ I, 2
⁸¹ Tl, 1	⁸² Pb, 2	⁸³ Bi, ?	⁸⁴ Po, ?	⁸⁵ At, 2

* 元素符号右边的数字是迄今已得的全同链的最高链键数。

有关各种元素生成链键能力的问题至今仍是一个复杂的研究课题，普通化学中全同链键能的数据仅能作出较定性的说明。

能形成全同链的一切元素也可以和其它元素形成杂链。此外，在周期表中III B, IV B及VB族中某些较大原子序数的元素，有时也能生成简单的杂链。

杂链的键合和稳定性基本上与组成原子的电负性有关，这种电负性是衡量一个元素与其它元素争夺电荷的能力，如表1-3所示。

表 1-3 形成杂链的元素和它们的电负性

III B	IV B	V B	VI B	VII B	0
⁵ B, 2.0	⁶ C, 2.5	⁷ N, 3.0	⁸ O, 3.5	¹ H, 2.1	² He
¹³ Al, 1.5	¹⁴ Si, 1.8	¹⁵ P, 2.1	¹⁶ S, 2.5	⁹ F, 4.0	¹⁰ Ne
³¹ Ga, 1.6	³² Ge, 1.8	³³ As, 2.0	³⁴ Se, 2.4	¹⁷ Cl, 3.0	¹⁸ Ar
⁴⁹ In, 1.7	⁵⁰ Sn, 1.8	⁵¹ Sb, 1.9	⁵² Te, 2.1	³⁵ Br, 2.8	³⁶ Kr
⁸¹ Tl, 1.8	⁸² Pb, 1.8	⁸³ Bi, 1.9	⁸⁴ Po, 2.0	⁵³ I, 2.5	⁵⁴ Xe
				⁸⁵ At, 2.2	⁸⁶ Rn

表1-3中，碳的电负性 $E = 2.5$ ，凡是电负性大于2.5的元素和电负性小于2.5的元素相结合，都会产生杂链。

以上简述了原子的结构和聚合物链键的概念。为了方便地讨论高分子链中单体单元的化学组成对性能的影响，我们把高分子分成三类进行讨论。

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1,4聚丁二烯、聚丙烯腈等，它们大多由加聚反应制得，这类高聚物不易水解，较易成形加工，主要缺点是容易燃烧，耐热性较差，容易老化。

分子主链中除含有碳外，还有氧、氮、硫等二种或二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、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。

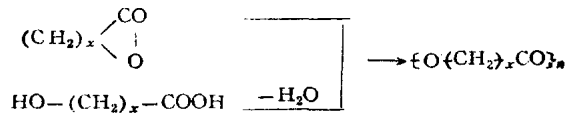
主链中含有硅、硼、磷、铝、钛、砷、锑等元素的高分子称为元素高分子。其中一大类为元素有机高分子，主链不含碳原子，而是由上述元素和氧组成，侧链含有机取代基，例如聚硅氧烷等。其优点为具有无机物的热稳定性和有机物的弹塑性，缺点是强度较低。另一类为无机高分子，其大分子主链上不含碳元素，也不含有机取代基，纯由其它元素组成，例如氯化磷腈等。它们的耐高温性能优异，但强度也较低。

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。由于聚合物链很长，端基占聚合物整体的量是很少的，但却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，所以封闭端基可以提高这类聚合物的热、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，使热稳定性减小。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。

二、单体单元的键合

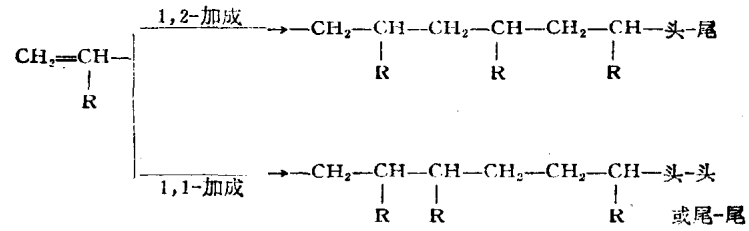
首先，讨论均聚物中单体单元的键合方式。

在缩聚和开环聚合中，单体是以确定的方式连接在一起的。例如：内酯或 α 、 ω -羟基羧酸聚合形成的聚合物，单体单元的结构不发生变化，始终以“头-尾”的位置相连接。也就是说，不会形成过氧化物或二酮的结构（“头-头”或“尾-尾”结构）。

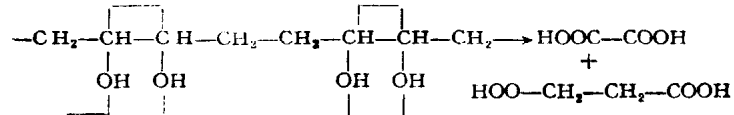


烯类单体的加成聚合常常不是这样简单。

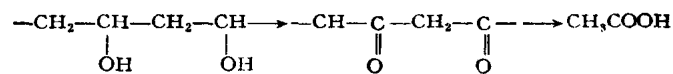
首先，单烯类单体（ $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ）聚合时，有一定比例的头-头、尾-尾键合出现在正常的头-尾键合之中。这种少量的头-头或尾-尾键合，也是弱键的一种。



例如聚乙烯醇中少量的1,1位连接的二醇可用 $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 选择氧化生成琥珀酸和草酸。



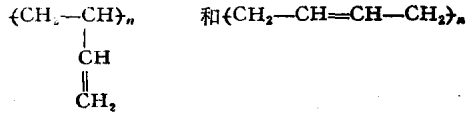
而头-尾连接的1,2结构则需用 CrO_3 氧化生成乙酸



1,1位结构则不发生这一反应。通常，聚乙烯醇中大约包含1~2%的头-头连接。研究发现，所生成的头-头连接的比例随聚合温度增高而增大。

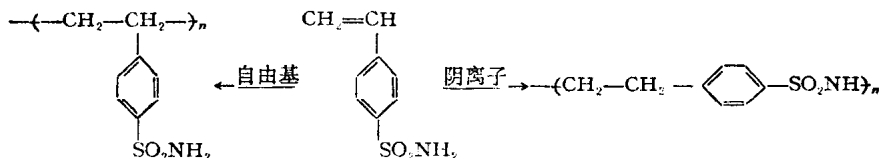
头-头结构的比例有时可以相当大。例如据核磁共振测定，自由基聚合的聚偏氟乙烯 $(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n$ 中，这种头-头结构大约有10~12%；在聚氟乙烯中，也达6~10%。通常，当位阻效应很小以及链生长端（自由基、阳离子、阴离子）的共振稳定性很低时，会得到较大比例的头-头或尾-尾结构。

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：

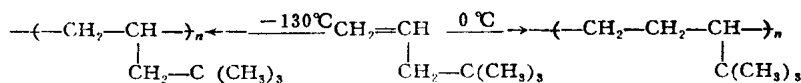


对于1,2-或3,4-加成,可能有头-尾、头-头、尾-尾三种键合方式;对于1,4-加成,又有顺式和反式等各种构型(以后详述),而第二或第三碳原子上有取代基的双烯类单体($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$),在1,4-加成中也有头-尾和头-头键合的问题。例如:自由基聚合的聚氯丁二烯,其中1,4-加成产物中主要是头-尾键合,但头-头键合的含量有时可高达30%。

其次,聚合方法不同、聚合条件不同时,单体单元的结构也可能会发生变化。例如在强碱的作用下丙烯酰胺并不生成聚丙烯酰胺而是异构化生成聚(β -氨基丙酸)。又如对乙烯基苯磺酰胺的聚合,可以发生如下的两种结果:

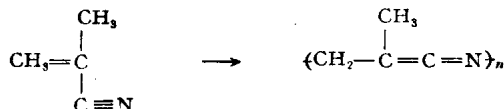


还有4,4-二甲基-1-戊烯的阴离子聚合在低温下是通过正常的碳-碳双键进行的,而在较高的温度下,生成的分子链中每个单体单元内带有三个碳主链原子

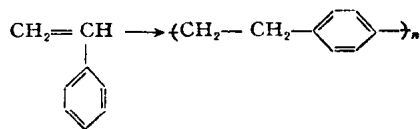


甚至在丙烯的聚合中,使用某种催化剂会产生“聚乙烯”。在这些情况中,单体单元结构的改变通常可以用光谱法(红外、核磁共振)来测定,甚至也可以用化学方法来测定,如丙烯酰胺或对乙烯基苯磺酸可以用聚合物的水解来测定。这种单体单元和单体不相似的聚合物称为“变幻聚合物”或“奇异聚合物”。

在上述情况中,聚合可以控制(通过选择催化剂等)到主要只生成一种结构。然而,在正常的聚合条件下,必须考虑少数单体单元会发生反常的反应。例如:甲基丙烯腈自由基聚合时,大部分单体分子是通过碳-碳双键而聚合的,但也有少数分子的聚合发生在腈基上



这可以通过光谱方法来证明。从聚合产物的降解表明,在苯乙烯的聚合中,也有少量通过苯环的反应。



一些由副反应生成的化学基团,通常比主反应得到的不稳定。所以,它们是聚合物长链中的“活性位置”或“薄弱环节”。

除上述单体性质及合成方法、合成条件影响弱键的生成之外,薄弱链节也可以是长链中有少量杂质而产生的。如少量的氧在自由基聚合中可以作为共聚合的单体而引入长链,所生成的过氧基可以随着聚合物的氧化降解以及(或者)在聚合物中生成酮基而分解,酮基又可促进聚合物的光降解。

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:用作纤维的高聚物,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

