

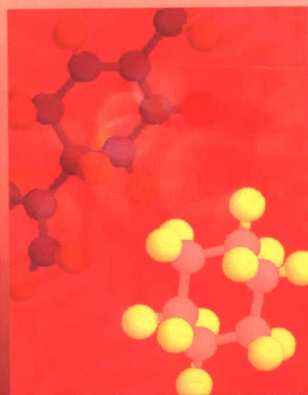
国外名校名著

# 高分子物理

POLYMER PHYSICS

[美] 迈克尔·鲁宾斯坦 (Michael Rubinstein) 著  
拉尔夫 H. 科尔比 (Ralph H. Colby)

励杭泉 译



国外名校名著

# 高分子物理

POLYMER PHYSICS

[美] 迈克尔·鲁宾斯坦 (Michael Rubinstein)

拉尔夫 H. 科尔比 (Ralph H. Colby) 著

励杭泉 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为高分子物理专业教材。全书对完全掌握高分子熔体、溶液和凝胶的动态及静态结构所必需的基本概念都加以详尽的讲解。

本书第1章为引论,总结了从入门开始的高分子重要概念。从第2章开始分为四部分。第一部分介绍高分子单链的构象;第二部分讨论高分子溶液和熔体的热力学,也包括这两种状态下的构象;第三部分的内容是将第二部分的概念在高分子网络的生成与性质方面的应用;最后的第四部分描述了高分子在溶液和熔体中运动状态的基本形式。各章的重点都仅限于使用在各学科分支中十分成熟的概念,并在各章后留有大量相应的习题。

本书适用于高分子专业高年级本科生或研究生一年级学生,也可作为高分子领域中科学家和工程师的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子物理/[美]鲁宾斯坦(Rubinstein, M.), 科尔比(Colby, R. H.) 著;  
励杭泉译. —北京:化学工业出版社, 2007.5

书名原文: Polymer Physics

ISBN 978-7-122-00347-8

I. 高… II. ①鲁…②科…③励… III. 高聚物物理学-高等学校-教材  
IV. 0631

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第059254号

Polymer Physics, Edition/by Michael Rubinstein and Ralph H. Colby.

ISBN 0-19-852059-X

Copyright©2003 by Oxford University Press. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Oxford University Press

本书中文简体字版由 Oxford University Press 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2004-6790

---

责任编辑:杨 菁

文字编辑:李 玥

责任校对:宋 夏

装帧设计:郑小红

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张18 字数490千字 2007年7月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

## 单 位 换 算

$$1\text{m}=10^2\text{cm}=10^3\text{mm}=10^6\mu\text{m}=10^9\text{nm}=10^{10}\text{\AA}$$

$$1\text{L}=10^{-3}\text{m}^3=10^3\text{cm}^3$$

$$1\text{kg}=10^3\text{g}$$

$$1\text{N}=1\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}=10^5\text{g}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}=10^5\text{dyn}$$

$$1\text{J}=1\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}=1\text{N}\cdot\text{m}=10^7\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-2}=10^7\text{erg}$$

$$1\text{cal}=4.18\text{J}$$

$$1\text{eV}=1.602\times 10^{-19}\text{J}$$

$$1\text{cm}^{-1}\text{ (能量波数单位)}=1.986\times 10^{-23}\text{J}$$

$$1\text{Pa}=1\text{N}\cdot\text{m}^{-2}=1\text{J}\cdot\text{m}^{-3}=1\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}=10\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-2}=10\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$$

$$1\text{bar}=10^5\text{Pa}$$

$$1\text{atm}=1.013\times 10^5\text{Pa}=1.013\text{bar}$$

$$1\text{torr}=1\text{mmHg}=133.3\text{Pa}$$

$$1\text{Pa}\cdot\text{s}=1\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=10\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=10\text{P}$$

$$1\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=1\text{J}\cdot\text{m}^{-2}=10^3\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$1\text{W}=1\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}=1\text{J}\cdot\text{s}^{-1}=10^7\text{erg}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\text{米制马力}=735.5\text{W}$$

$$1\text{C}=2.998\times 10^9\text{cm}^{3/2}\cdot\text{g}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$1\text{C}\cdot\text{m}=2.998\times 10^{11}\text{cm}^{5/2}\cdot\text{g}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1}=2.998\times 10^{29}\text{Debye}$$

$$1\text{道尔顿}=1\text{原子质量单位}$$

# 前 言

本书的目的是向读者展示迷人的高分子物理世界，可以用作高分子专业高年级本科生或研究生一年级的教材。凡是掌握了微积分、物理和化学知识的学生就应该能读懂本书。书中循序渐进地介绍了高分子物理化学和高分子工程中的基本工具，所以又是一本论文集锦，可用作高分子领域中科学家和工程师的参考书。

尽管本书内容远远超出普通高分子入门教材，但不要求高分子方面的预修知识。对完全掌握高分子熔体、溶液和凝胶的动态和静态结构所必需的基本概念都加以详尽讲解。每章之后均附有习题，使读者有机会实践已学到的知识，难题打有星号（\*）。

本书第1章为引论，总结了从入门开始的高分子重要概念。从第2章开始分为四部分。第一部分介绍高分子单链的构象；第二部分讨论高分子溶液和熔体的热力学，也包括这两种状态下的构象；第三部分的内容是将第二部分的观念在高分子网络的生成与性质方面的应用；最后的第四部分描述了高分子在溶液和熔体中运动状态的基本形式。各章的重点都仅限于使用在各学科分支中十分成熟的观念，而对这些观念的欠成熟的应用则留作习题。

Flory 所著的首部高分子物理经典问世已经 50 年了，其中许多观念需要用现代语言来重新表述。半个世纪以来众多著名科学家阐发了大量新的观念，包括 de Gennes、Doi 和 Edwards 在他们的杰作中所讨论的，都需要用较简单的方式导出，以便让普通读者易于接受。这些就是写作本书的动机。

本书题作“聚合物物理学”是因为作者持有与 Ernest Rutherford 爵士相同的观点：“科学只有两类，一类是物理，另一类是集邮”。

本书的基础源自两位作者在 Eastman Kodak 公司荣幸服务 10 年间的争辩。在两位作者持续对各个科学领域的争辩之中产生了本书的基本内容，也就是作者自认为的对高分子物理的理解。请记住 Werner Heisenberg 的至理名言：“科学能够发展不仅在于它有助于理解新发现的事实，而且在于它在反复地教给我们什么是‘理解’”。

作者感谢 Jack Chang、Dennis Massa、Glen Pearson 和 John Pochan 给予我们思考高分子物理的自由空间。

感谢 David Boris、Andrey Dobrynin、Mark Henrichs、Christine Landry、Mike Landry、Charlie Lusignan、Don Olbris、Ravi Sharma、Yitzhak Shnidman 和 Jeff Wesson 在 Kodak 工作期间参加我们每周非正式聚会的讨论。

感谢 Mireille Adam、Peter Bermel、Andrey Dobrynin、Randy Duran、Brian Erwin、Li-ang Guo、Alexander Grosberg、Jean-Francois Joanny、Sanat Kumar、Eugenia Kumacheva、Tom Mourey、Katherine Oates、Jai Pathak、Nopparat Plucktaveesak、Jennifer Polley、Ed Samulski、Sergei Panyukov、Jay Schieber 和 Sergei Sheiko 在文字表述方面的指正。

感谢理论物理研究所（Institute for Theoretical Physics）在本书完成过程中提供的帮助。

编 者

# 目 录

|                      |    |                          |    |
|----------------------|----|--------------------------|----|
| 第 1 章 引论 .....       | 1  | 1.6.2 线形缩聚聚合物 .....      | 14 |
| 1.1 高分子科学史 .....     | 1  | 1.6.3 线形加成聚合物 .....      | 17 |
| 1.2 聚合物的微观结构 .....   | 1  | 1.7 摩尔质量测定 .....         | 17 |
| 1.3 均聚物与共聚物 .....    | 3  | 1.7.1 渗透压法测定 $M_n$ ..... | 18 |
| 1.4 聚合物构象的分形本质 ..... | 5  | 1.7.2 光散射法测 $M_w$ .....  | 19 |
| 1.5 聚合物物质的类型 .....   | 9  | 1.7.3 特性黏度 .....         | 22 |
| 1.5.1 聚合物液体 .....    | 9  | 1.7.4 尺寸排除色谱 .....       | 23 |
| 1.5.2 聚合物固体 .....    | 10 | 1.8 小结 .....             | 25 |
| 1.5.3 液晶聚合物 .....    | 11 | 习题 .....                 | 26 |
| 1.6 摩尔质量分布 .....     | 11 | 参考文献 .....               | 29 |
| 1.6.1 二元分布 .....     | 13 |                          |    |

## 第一部分 单链构象

|                               |    |                                |    |
|-------------------------------|----|--------------------------------|----|
| 第 2 章 理想链 .....               | 30 | 2.9 理想链小结 .....                | 55 |
| 2.1 柔性机理 .....                | 30 | 习题 .....                       | 56 |
| 2.2 理想链的构象 .....              | 31 | 参考文献 .....                     | 60 |
| 2.3 理想链模型 .....               | 33 | 第 3 章 真实链 .....                | 61 |
| 2.3.1 自由旋转链模型 .....           | 33 | 3.1 排除体积和自避行走 .....            | 61 |
| 2.3.2 蠕虫状链模型 .....            | 35 | 3.1.1 Mayer $f$ -函数和排除体积 ..... | 61 |
| 2.3.3 受限旋转模型 .....            | 36 | 3.1.2 聚合物良溶液的 Flory 理论 .....   | 64 |
| 2.3.4 旋转异构态模型 .....           | 36 | 3.2 真实链和理想链的形变 .....           | 66 |
| 2.4 回转半径 .....                | 37 | 3.2.1 聚合物的拉伸 .....             | 66 |
| 2.4.1 理想线形链的回转半径 .....        | 38 | 3.2.2 聚合物的压缩 .....             | 68 |
| 2.4.2 棒状聚合物的回转半径 .....        | 38 | 3.2.3 单链吸附 .....               | 69 |
| 2.4.3 理想支链聚合物的回转半径 .....      | 39 | 3.3 温度对真实链的影响 .....            | 71 |
| 2.5 末端矢量分布 .....              | 40 | 3.3.1 真实链的标度模型 .....           | 71 |
| 2.6 理想链的自由能 .....             | 44 | 3.3.2 不良溶剂中聚合物的 Flory 理论 ..... | 73 |
| 2.6.1 链拉伸的标度理论 .....          | 45 | 3.3.3 链尺寸与温度的关系 .....          | 74 |
| 2.6.2 伸长与力的 Langevin 关系 ..... | 46 | 3.3.4 第二 virial 系数 .....       | 76 |
| 2.7 理想链的对偶相关函数 .....          | 48 | 3.4 末端距分布 .....                | 77 |
| 2.8 散射法尺寸测定 .....             | 49 | 3.5 稀溶液中的散射 .....              | 78 |
| 2.8.1 散射波矢量 .....             | 49 | 3.6 真实链小结 .....                | 79 |
| 2.8.2 形状因子 .....              | 50 | 习题 .....                       | 80 |
| 2.8.3 小角散射测定 $R_g^2$ .....    | 52 | 参考文献 .....                     | 84 |
| 2.8.4 Debye 函数 .....          | 53 |                                |    |

## 第二部分 混溶热力学

|                   |    |                  |    |
|-------------------|----|------------------|----|
| 第 4 章 混合热力学 ..... | 85 | 4.3 平衡与稳定 .....  | 91 |
| 4.1 二元混合熵 .....   | 85 | 4.4 相图 .....     | 93 |
| 4.2 二元混合能 .....   | 87 | 4.5 低组成混合物 ..... | 97 |

|                        |     |                                  |     |
|------------------------|-----|----------------------------------|-----|
| 4.5.1 渗透压 .....        | 97  | 5.3.2 渗透压 .....                  | 115 |
| 4.5.2 聚合物熔体 .....      | 98  | 5.4 半稀 $\theta$ 溶液 .....         | 116 |
| 4.6 二元混合物的实验研究 .....   | 100 | 5.4.1 相关长度 .....                 | 116 |
| 4.7 热力学小结 .....        | 103 | 5.4.2 渗透压 .....                  | 117 |
| 习题 .....               | 104 | 5.5 Alexander-de Gennes 刷子 ..... | 118 |
| 参考文献 .....             | 107 | 5.6 多链吸附 .....                   | 119 |
| <b>第5章 聚合物溶液</b> ..... | 108 | 5.7 半稀链构象的测量 .....               | 120 |
| 5.1 $\theta$ 溶剂 .....  | 108 | 5.8 聚合物溶液小结 .....                | 121 |
| 5.2 不良溶剂 .....         | 109 | 习题 .....                         | 122 |
| 5.3 良溶剂 .....          | 112 | 参考文献 .....                       | 125 |
| 5.3.1 相关长度与链尺寸 .....   | 112 |                                  |     |

### 第三部分 网络与凝胶化

|                               |     |                               |     |
|-------------------------------|-----|-------------------------------|-----|
| <b>第6章 无规支化与凝胶化</b> .....     | 126 | <b>第7章 网络与凝胶</b> .....        | 163 |
| 6.1 引言 .....                  | 126 | 7.1 橡胶热力学 .....               | 163 |
| 6.1.1 生活中的逾渗现象 .....          | 129 | 7.1.1 Flory 构图 .....          | 164 |
| 6.1.2 一维逾渗 .....              | 131 | 7.2 非缠结橡胶弹性 .....             | 164 |
| 6.2 无凝胶支化 .....               | 132 | 7.2.1 相似网络模型 .....            | 164 |
| 6.2.1 超支化聚合物 .....            | 132 | 7.2.2 幻影网络模型 .....            | 166 |
| 6.2.2 有序树枝状聚合物 .....          | 136 | 7.2.3 有限伸展性 .....             | 169 |
| 6.3 凝胶化: 概念与定义 .....          | 137 | 7.3 缠结橡胶弹性 .....              | 170 |
| 6.4 凝胶化的平均场模型 .....           | 139 | 7.3.1 链缠结与 Edwards 管模型 .....  | 170 |
| 6.4.1 凝胶点 .....               | 139 | 7.3.2 Mooney-Rivlin 模型 .....  | 172 |
| 6.4.2 溶胶和凝胶分数 .....           | 140 | 7.3.3 约束涨落模型 .....            | 173 |
| 6.4.3 低于凝胶点时的数均摩尔<br>质量 ..... | 141 | 7.4 聚合物凝胶溶胀 .....             | 176 |
| 6.4.4 低于凝胶点的重均摩尔质量 .....      | 141 | 7.4.1 在 $\theta$ 溶剂中的溶胀 ..... | 177 |
| 6.4.5 摩尔质量分布 .....            | 142 | 7.4.2 无热溶剂中的溶胀 .....          | 178 |
| 6.4.6 理想无规支化聚合物的尺寸 .....      | 145 | 7.4.3 在良溶剂中的溶胀 .....          | 179 |
| 6.5 凝胶化的标度模型 .....            | 147 | 7.5 凝胶区的网络 .....              | 180 |
| 6.5.1 摩尔质量分布与凝胶分数 .....       | 147 | 7.6 线形黏弹性 .....               | 181 |
| 6.5.2 截断函数 .....              | 150 | 7.6.1 一步应变后的应力松弛 .....        | 182 |
| 6.5.3 无规支化聚合物的尺寸与<br>重叠 ..... | 151 | 7.6.2 Boltzmann 叠加原理 .....    | 183 |
| 6.5.4 硫化普适类 .....             | 153 | 7.6.3 稳态剪切 .....              | 184 |
| 6.6 支化与凝胶化的表征 .....           | 156 | 7.6.4 蠕变与蠕变恢复 .....           | 185 |
| 6.7 支化与凝胶化小结 .....            | 158 | 7.6.5 振荡剪切 .....              | 187 |
| 习题 .....                      | 159 | 7.7 网络与凝胶小结 .....             | 190 |
| 参考文献 .....                    | 162 | 习题 .....                      | 190 |
|                               |     | 参考文献 .....                    | 196 |

### 第四部分 运动学

|                            |     |                      |     |
|----------------------------|-----|----------------------|-----|
| <b>第8章 非缠结聚合物运动学</b> ..... | 197 | 8.4 松弛模式 .....       | 203 |
| 8.1 Rouse 模型 .....         | 198 | 8.4.1 Rouse 模式 ..... | 204 |
| 8.2 Zimm 模型 .....          | 199 | 8.4.2 Zimm 模式 .....  | 206 |
| 8.3 特性黏度 .....             | 200 | 8.5 非缠结半稀溶液 .....    | 208 |

|                           |     |                                 |     |
|---------------------------|-----|---------------------------------|-----|
| 8.6 半柔性链的模式 .....         | 211 | 9.3.3 平台模量 .....                | 238 |
| 8.6.1 弯曲能与运动学 .....       | 211 | 9.3.4 松弛时间和扩散 .....             | 238 |
| 8.6.2 拉伸模量与应力松弛 .....     | 213 | 9.3.5 应力松弛和黏度 .....             | 239 |
| 8.7 运动学与温度的关系 .....       | 214 | 9.4 缠结分子单链运动学 .....             | 241 |
| 8.7.1 时温叠加原理 .....        | 214 | 9.4.1 固定障碍阵中的分子链 .....          | 241 |
| 8.7.2 聚合物熔体的转变区 .....     | 217 | 9.4.2 缠结星形聚合物 .....             | 243 |
| 8.7.3 线形短链聚合物熔体 .....     | 217 | 9.4.3 H形和梳形聚合物 .....            | 246 |
| 8.8 无规支化聚合物 .....         | 218 | 9.4.4 缠结线形聚合物熔体中单元的<br>位移 ..... | 247 |
| 8.9 动态散射 .....            | 221 | 9.4.5 管长涨落 .....                | 248 |
| 8.10 非缠结运动学小结 .....       | 224 | 9.5 多链效应: 约束释放 .....            | 251 |
| 习题 .....                  | 225 | 9.5.1 松弛时间与扩散 .....             | 251 |
| 参考文献 .....                | 231 | 9.5.2 应力松弛 .....                | 252 |
| <b>第9章 缠结聚合物运动学</b> ..... | 232 | 9.6 聚合物物理学中的计算机模拟 .....         | 254 |
| 9.1 聚合物熔体中的缠结 .....       | 232 | 9.6.1 分子运动学 .....               | 255 |
| 9.2 聚合物熔体中的爬行 .....       | 233 | 9.6.2 Monte Carlo .....         | 257 |
| 9.2.1 松弛时间与扩散 .....       | 233 | 9.7 缠结运动学小结 .....               | 262 |
| 9.2.2 应力松弛与黏度 .....       | 234 | 习题 .....                        | 263 |
| 9.3 半稀溶液中的爬行 .....        | 236 | 参考文献 .....                      | 274 |
| 9.3.1 尺度 .....            | 236 |                                 |     |
| 9.3.2 缠结浓度 .....          | 237 |                                 |     |
| <b>符号</b> .....           | 275 |                                 |     |

# 第 1 章 引 论

## 1.1 高分子科学史

一部人类文明史是用材料书写的，不同的历史时期也是用材料命名的，如石器时代、青铜时代和铁器时代。到了 20 世纪，人类就进入了高分子时代。

多少世纪以来，人类一直在使用天然存在的聚合物，即生物高分子，却并没有意识到自己在同高分子打交道。产自橡胶树 (*Hevea brasiliensis*) 的天然橡胶 (caoutchouc) 是个最典型的例子，在人们认识到它的高分子本质之前已经使用了几个世纪。

19 世纪中叶，化学家们开始通过聚合制造合成大分子，但却没有意识到自己创造出了非常大的分子。20 世纪初，标准的看法是认为大分子物质属于胶体，即小分子通过神秘的非共价键凝聚在一起的团簇。有些科学家已经测出了这种物质的巨大摩尔质量 ( $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  乃至  $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )，但发现测定的摩尔质量随溶液浓度规律性变化而将数据丢弃了。今天我们当然懂得这种测定值就是随浓度变化的，真正的摩尔质量要外推到零浓度，比当时的测定值还要高。

1920 年，Staudinger 提出了大分子假说：聚合物分子是由基本单元以共价键相连的。按照这一观点，聚合物的胶体性质完全归因于其分子的巨大尺寸，这种分子就称为大分子或聚合物。与胶体不同的是，大分子在所有可溶解的溶剂中都呈现胶体性质，这清楚地表明了正是共价键把聚合物联结在一起。虽然这一假说在一开始遭到了强烈的非议，但在 19 世纪 20 年代逐步为人们所接受，使这一领域在其后的几年中取得了重要进展。1929 年，Carothers 合成了一系列结构明确的聚合物，从此开创了聚合物的新世纪。

此后的 30 年 (1930~1960)，是建立高分子科学主要概念的年代。这一时期开发与改进了聚合物合成的手段。本书中介绍的高分子物理基础概念也产生于这一时期，包括 Kuhn 的大分子尺寸研究 (第 2 章)，Flory 的良溶剂中单链溶胀研究 (第 3 章)，Huggins 和 Flory 的热力学研究 (第 4 章)，Flory 和 Stockmayer 的凝胶化研究 (第 6 章)，Kuhn、James 和 Guth 的橡胶弹性研究 (第 7 章)，还包括 Rouse 和 Zimm 的聚合物运动学单分子模型 (第 8 章)。

接下来的 20 年 (1960~1980)，是现代高分子物理主要原理的发展期。主要包括聚合物链及其约束管的 Edwards 模型 (第 7、第 9 章)，des Cloizeaux 和 de Gennes 建立的稀溶液现代理论 (第 5 章)，de Gennes 建立的链扩散爬行理论以及在其基础上发展的关于聚合物熔体流动性质的 Doi-Edwards 理论。

我们对聚合物的了解在许多方面还远远不够全面。聚合物的侧基键接成链、聚合物结晶、液晶聚合物、带电荷聚合物是高分子物理研究的四个热点。这四方面的原理对了解重要的生物高分子如 DNA、RNA、蛋白质和多糖等有密切关系。本书读者学习了链构象、热力学、弹性、运动学等基本概念，就具备了探索更深领域的基础。

## 1.2 聚合物的微观结构

聚合物的英文词为 polymer。“poly”的意义是“多”，“mer”的意义是“个体”，“poly-

mer”就是“多个个体”，意为由多个单元构成<sup>●</sup>。“单元”是聚合物中的结构重复单位，以共价键相互连接。如果单讲“基本单元”或“重复单元”仍会引起歧义，因为聚合物链上的任何重复物种都可称为“单元”。为此我们将把“单元”一词所指的化学实体限定为两类：一类是与小分子结构相对应的、相互联结构成聚合物的、重复出现的化学单元；另一类是具有一定长度的一段分子链，称为 Kuhn 单元。Kuhn 单元在分子物理中至关重要，将在第 2 章中详细讨论。本章中我们只讨论化学单元。

在聚合反应过程中，基本单元（化学单元）以共价键相互连接，由此产生了聚合物的总体结构。一个聚合物分子上的单元数目称为聚合度  $N$ 。聚合物的摩尔质量  $M$  等于聚合度与化学单元的摩尔质量  $M_{\text{mon}}$  乘积<sup>●</sup>：

$$M = NM_{\text{mon}} \quad (1-1)$$

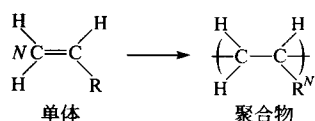


图 1.1 乙烯基单体的聚合

我们来看图 1.1 中的乙烯基单元与其聚合物，其中 R 可代表任何化学实体。如果 R 为氢原子，则该聚合物就是聚乙烯，其重复单元为  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。之所以将其称为聚乙烯，是由于人们习惯用合成时的单体来命名所生成的聚合物。尽管将这种聚合物称为聚甲烯亦无不可，但仍使用单体的名称（乙烯）来命名聚合物。尽管命名可以规定，但讨论聚合度时仍会出现歧义，是将乙

烯（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）还是将甲烯（ $-\text{CH}_2-$ ）视作重复单元呢？在这种同一聚合物可看作由不同单元构成的情况下，我们将避免使用聚合度  $N$ ，而使用主链键数  $n$  进行讨论。

如果图 1.1 中的 R 为氯原子，则该聚合物就是聚氯乙烯，由氯乙烯聚合而成，重复单元为  $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ 。类似地，如果 R 为苯环，则该聚合物就是聚苯乙烯。

聚合物链的质量习惯上用摩尔质量表示，即 1mol 聚合物分子的质量（每摩尔的分子数为 Avogadro 常数  $N_{\text{Av}} \approx 6.023 \times 10^{23}$ ）。假如一个聚乙烯分子中含  $N=1000$  个化学单元，每个单元的摩尔质量为  $M_{\text{mon}} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则该分子摩尔质量为  $28000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这意味着  $N_{\text{Av}}$  个聚乙烯的质量为 28000g，即一个分子的质量为

$$M/N_{\text{Av}} = 28000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (6.023 \times 10^{23} \text{ 分子} \cdot \text{mol}^{-1}) \cong 4.65 \times 10^{-20} \text{ g} \cdot \text{molecule}^{-1}$$

显然用  $M = 28000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  的表示法比  $M = 4.65 \times 10^{-20} \text{ g} \cdot \text{molecule}^{-1}$  方便。聚合物质量的另一度量体系是分子量，单位为 Dalton (Da)，其定义为聚合物的摩尔质量除以  $^{12}\text{C}$  的摩尔质量再乘以 12。于是上述聚合物的摩尔质量可写作 28000Da。

单元的化学组成是决定聚合物体系性质的主要因素之一。另一主要因素是聚合物的微观结构，即原子在分子链上的组织形式。见图 1.1，单体上的双键一旦发生聚合，分子链上的重复单元会有很多异构体。不破坏共价键就不能改变链的微观结构。下面我们来介绍三类不同的异构形式：顺序异构、结构异构和立体异构。顺序异构如图 1.2 中的聚丙烯所示。在头-头异构体中， $\text{CH}_3$  基团接在主链上相邻在两个碳原子上；而在头-尾异构体中，两个接  $\text{CH}_3$  基团的碳原子之间由  $\text{CH}_2$  基团隔开。头-尾结构是最常见的微观结构，但头-头异构体的含量对聚合物的性质影响巨大。

如果聚合物主链上存在双键（不能旋转），就会出现结构异构，如图 1.3 中聚丁二烯的顺式、反式与乙烯基结构。这些异构体是由二烯烃（如丁二烯）的不同聚合方式造成的，许多合

● 化学家用 monomer 一词指那些能够聚合而尚未聚合的小分子。由于本书主要讨论聚合物，就用 monomer 指聚合物链上的重复单元，作为“已反应单元”的简称。

● 分子链两端单元的摩尔质量会略有不同，可设为  $M'_{\text{mon}}$  和  $M''_{\text{mon}}$ 。因此  $M = M_{\text{mon}}(N-2) + M'_{\text{mon}} + M''_{\text{mon}}$ 。但如果聚合度很高，可近似认为  $M \approx NM_{\text{mon}}$ 。例如聚乙烯： $M_{\text{mon}} = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $M'_{\text{mon}} = M''_{\text{mon}} = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当  $N=100$  时误差只有 0.07%。

成聚合物都是顺、反异构体的混合物。混合比例反映了单体加入到增长链时不同方式的概率。

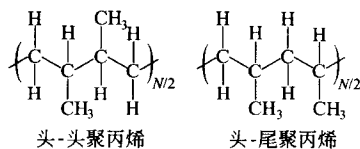


图 1.2 聚丙烯的两种序列异构体

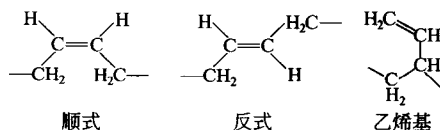


图 1.3 聚丁二烯的三种结构异构体

第三种异构方式——立体异构是乙烯基单体的聚合造成的。碳原子上伸出的四个单键构成一个四面体。由图 1.4 可以看到，如果聚合物主链上所有的碳原子都在一个平面上排作锯齿状，相邻单元上的 R 基团可以处于平面的同一侧，也可以处于不同侧。这种立体结构的不同称作聚合物的等规性 (tacticity)。如果链上乙烯基单元的全部 R 基团都处于同一侧，就称聚合物为等规的。如果 R 基团规则地在平面两侧交替出现，就称为间规聚合物。如果 R 基团的位置是完全无规的，就是无规聚合物。乙烯基聚合物的主链上都有可旋转的单键，但绕单键的旋转不会改变聚合物的等规性。许多合成乙烯基聚合物并不属于图 1.4 中的三种简单类别，我们可以用概率  $p_m$  对更一般的情况进行描述。规定  $p_m$  为一个单体加入到增长链时其 R 基处于与前一个单体相同位置的概率，则  $(1-p_m)$  为处于相反位置的概率。许多聚合物的  $p_m$  值接近 0.5，如市售聚氯乙烯 (R 为 Cl 原子) 的  $p_m \cong 0.45$ ，市售聚苯乙烯 (R 为苯环) 的  $p_m \cong 0.50$ 。等规聚合物的  $p_m = 1$ ，间规聚合物的  $p_m = 0$ ，无规聚合物的  $p_m$  应该为 0.5，但  $0 \leq p_m \leq 1$  间的任何值都可能出现。同一种单体用不同的方式聚合就会出现不同的  $p_m$ 。不同的异构体，不论是顺序异构、结构异构还是立体异构都可以用核磁共振谱进行测定。

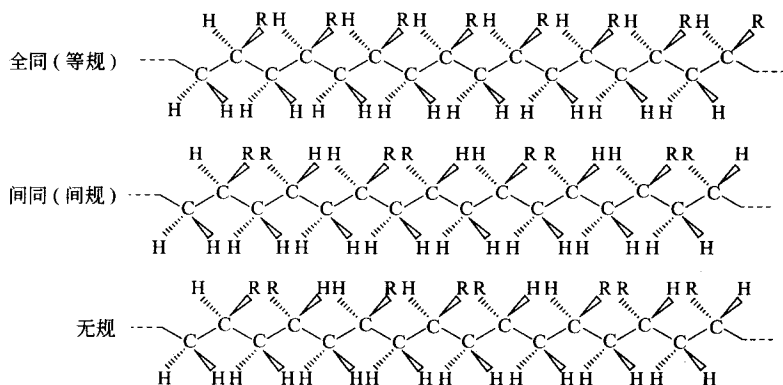


图 1.4 乙烯基聚合物的立构规正性

(全碳主链在页面平面上，H 和 R 基团指向页面前或页面后)

链的微观结构对聚合物体系的物理性质有很大影响，例如，等规和间规聚合物的结晶比无规聚合物容易得多。

### 1.3 均聚物与共聚物

只含一种单元的聚合物称为均聚物：



虽然均聚物由一种单体制得，但其微观结构、聚合度和构造可以大不相同。

均聚物微观结构的差异，如等规性、结构或顺序异构等已在上节讨论。聚合物的聚合度  $N$

(或主链键数  $n$ ) 则是影响许多物理性质的又一重要因素。如果分子中的单元数很少 (一般低于 20), 就称为低聚物 (oligomer)。一般线形聚合物所含单元数都高于 20, 最高可达 10 亿 (已知最长的染色体)。随着单体间的相互连接, 分子的物理性质随之改变。表 1.1 列出了烷烃主链键数与物理性质的关系, 随主链键数的增加, 沸点和熔点迅速提高, 从而产生了各种用途的材料。

表 1.1 烷烃的性质与应用 (引自 Sperling)

| 碳原子数  | 25℃ 下的状态 | 示 例  | 用 途     |
|-------|----------|------|---------|
| 1~4   | 气体       | 丙烷   | 气体燃料    |
| 5~15  | 低黏度液体    | 汽油   | 液体燃料与溶剂 |
| 16~25 | 高黏度液体    | 发动机油 | 油脂      |
| 20~50 | 软固体      | 石蜡   | 蜡烛与涂料   |
| >1000 | 硬固体      | 聚乙烯  | 瓶子与玩具   |

聚合物的构造 (architecture) 是影响性能的又一重要因素。聚合物的构造包括线形、环形、星形支化、H-形支化、梳形、梯形、树枝状及无规支化等类型, 如图 1.5 所示。图 1.5 (h) 中的无规支化聚合物是工业中常用的, 用于生产瓶、膜等包装材料。聚合物如果高度交联, 就会成为宏观尺度的大分子, 称为聚合物网络 (图 1.6)。无规支化聚合物以及聚合物网络的生成将在第 6 章中讨论, 软材料 (橡皮、轮胎等) 中呈现的聚合物网络性质将在第 7 章讨论。

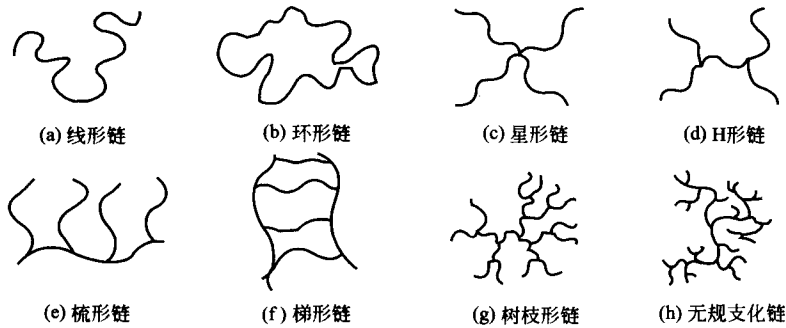


图 1.5 聚合物构造示例

将多种不同类型的单元结合于一根聚合物链, 就产生了具有独特性质的杂化聚合物 (heteropolymer)。杂化聚合物的性质既取决于组成 (各类单元的比例), 也取决于不同单元在链上结合的顺序。含两种不同单元的共聚物称为共聚物, 依据键接顺序的不同, 可有交替、无规、接枝、嵌段等不同类型 (图 1.7)。含有两段链的聚合物称为二嵌段聚合物, 含三段链的称为三嵌段聚合物, 多段链交替出现的聚合物称为多嵌段聚合物。

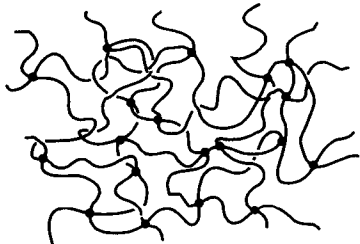


图 1.6 聚合物网络的构造, 黑点代表交联点

含三类不同单元的聚合物称为三元共聚物。一种典型的无规三元共聚物是聚双亲体 (polyampholytes), 含正性、负性和中性三种单元。嵌段三元共聚物的典型示例是 ABC 三嵌段体 (图 1.8)。

生物聚合物多为共聚物。DNA 就是含有 4 种不同单元 (核苷酸) 的共聚物, 而天然蛋白质所含的单元 (氨基酸) 更是多达 20 种。

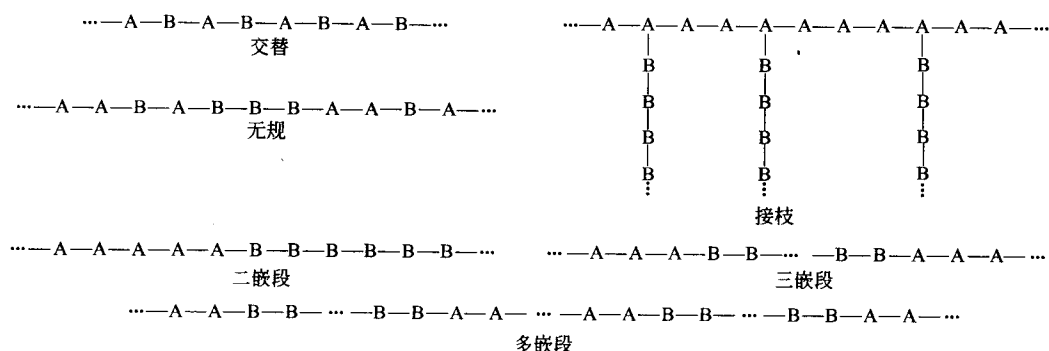


图 1.7 共聚物的种类

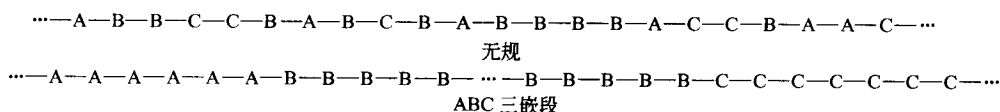


图 1.8 三元共聚物示例

## 1.4 聚合物构象的分形本质

上述聚合物的种种特征，微观结构、构造、聚合度以及共聚物的组成等，都是在聚合过程中固定下来的，不破坏共价键就不能改变。但保持上述特征不变，一根柔性的高分子可以采取多种不同的构象。构象是由聚合物中单元的相对位置所决定的空间结构。构象可以用  $n$  个相邻主链原子间的键矢来描述。聚合物所采取的构象由三个因素决定：链的柔性、链上单元间的相互作用和与环境的相互作用。高分子链固有的柔性扮演着重要角色：有的链刚如琴弦，有的链柔似蚕丝。链上的单元之间可以相互排斥，也可以相互吸引。单元又能够与环境（其它链或溶剂）相作用。这些相互作用的强度又随温度变化。种种因素使高分子链的构象千变万化，这些将在第 2~5 章中详细讨论。

我们先用一根含  $n=10^{10}$  个键的链（相当于最大的 DNA 分子）来说明链尺寸的变化。键的长度为 Å 级，所以整个 DNA 分子的轮廓长度（contour length）可达米（m）级。为加深对这一尺度范围的感性认识，我们把分子长度放大  $10^8$  倍，键长就达到我们所熟悉的尺度  $l \approx 1\text{cm}$ 。如果单元之间强烈相互吸引，聚合物就成为一个紧密实体（称为收缩团簇），所占据的体积为  $V \approx nl^3 \approx 10^{10}\text{cm}^3 \approx 10^4\text{m}^3$ ，可以足足装满一间 20m 的大教室（ $R \approx V^{1/3} \approx n^{1/3}l \approx 20\text{m}$ ，图 1.9）。如果单元间没有相互作用，这根高分子链就会取无规行走构象，其尺寸为  $R \approx n^{1/2}l \approx 1\text{km}$ ，可覆盖一个校园（详见第 2 章）。具有排除体积排斥的聚合物取自避行走构象，其尺寸为  $R \approx n^{3/5}l \approx 10\text{km}$ ，足以遍布一个城市。具有远程排斥（如静电排斥）的聚合物则取伸展的构象，链两端的距离能达到  $R \approx nl \approx 10^5\text{km}$ ，这是从地球到月亮距离的数量级！正是高分子链的这种天文数字的尺寸变化使聚合物成为材料家族中独特的一员。

聚合物构象的另一鲜明特征是在宽广的尺寸范围内的自相似性（分形）。为解释这一重要概念，我们从熟悉的物体开始，例如半径为  $R$  的球。球的体积  $V$  近似等于其半径的立方，并与其质量成正比：

$$V = \frac{4\pi}{3}R^3 \cong 4.2R^3 \approx R^3 \sim \text{质量} \quad (1.2)$$

我们先对上式中出现的符号进行解释。“ $\cong$ ”表示数值上的近似，如  $4\pi/3 \cong 4.2$ ；“ $\approx$ ”表

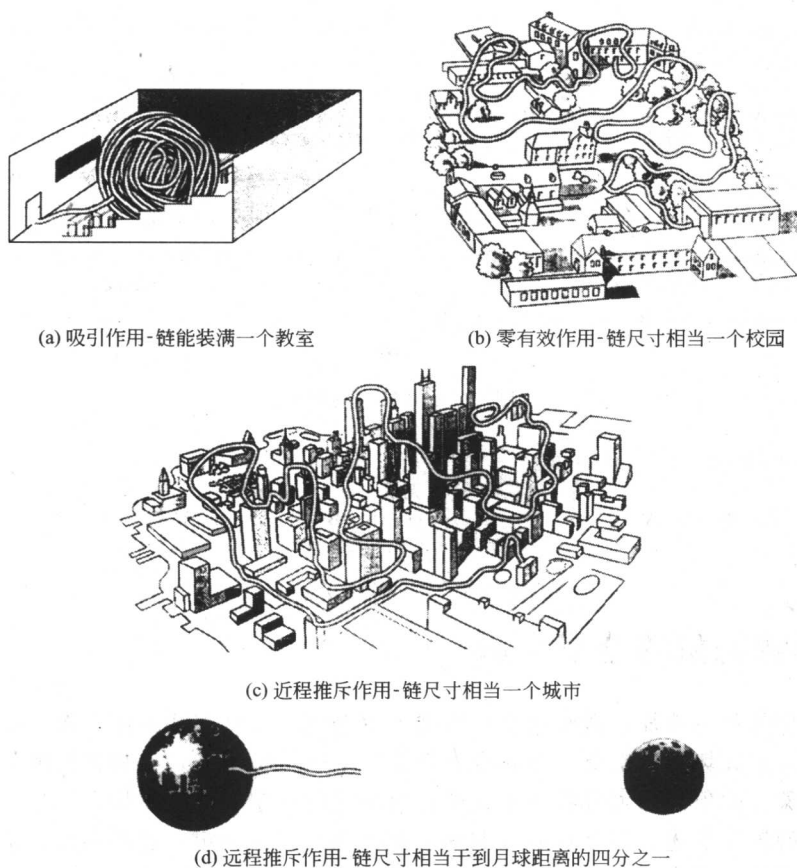


图 1.9 用含  $10^{10}$  个长度为 1cm 的分子链说明相互作用对构象的决定性影响

示两侧量级相同且量纲相同；“ $\sim$ ”表示两个量成正比但量纲不同。例如质量与体质量纲不同，“ $R^3 \sim \text{质量}$ ”就表示如果球半径增至 2 倍，则质量就会增至  $2^3 = 8$  倍。式 (1.2) 中的指数  $d=3$  代表球的维数。所有我们熟悉的物体都是三维的。式 (1.2) 中的关系不仅对整个球体成立，对球的任何部分也都成立。如果从大球中取出一个半径为  $r$  的小球（图 1.10），小球的质量仍与其半径的立方成正比：

$$m \sim r^3 \quad (1.3)$$

维数  $d=2$  和  $d=1$  的情况也是我们所熟悉的。厚度均匀、密度均匀的纸片基本上是 2 维的（图 1.10）。从纸上剪出一个圆片的质量与其半径的平方成正比：

$$m \sim r^2 \quad (1.4)$$

注意式 (1.3) 和式 (1.4) 中都省略了比例因子。

细长的线基本可以视作一维物体（图 1.11）。一段细线（直径均匀、密度均匀）的质量与其长度  $2r$  成正比：

$$m \sim r \quad (1.5)$$

以上我们用了两个“基本上”。为说明这个“基本上”的含义，假想细线四周有一个球，

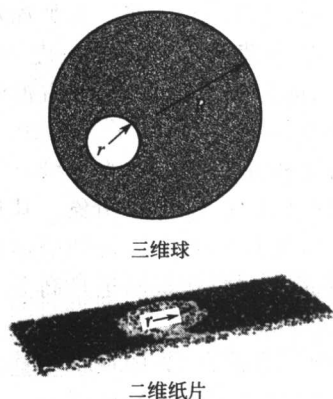


图 1.10 规则物体示例  
(三维球体、二维纸片)

只要球的半径  $r$  远远大于细线的直径  $H$ , 假想球内细线的质量就符合式 (1.5)。但只要球半径变得小于细线直径, 细线就具有了三维特征, 球内细线的质量就与球半径的立方成正比 [式 (1.3)]。图 1.11 描绘了直径为  $H$  的细线在半径为  $r$  的球内的质量与球半径的关系。我们可以说, 当细线的长度远大于直径时 ( $r \gg H$ ) 是一维的, 而当长度很短时 ( $r \ll H$ ) 是三维的。

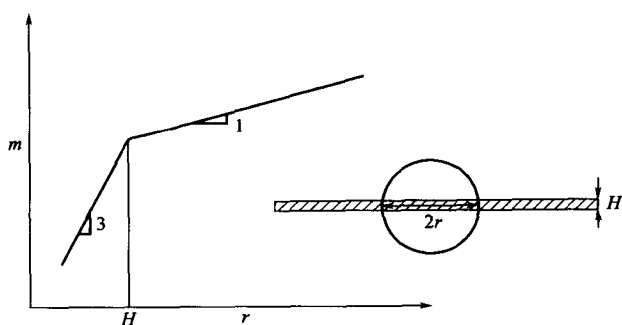


图 1.11 细线在半径为  $r$  的球体内的质量  $m$ , 两轴均为对数坐标

作为自相似物体的第一个例子, 我们来研究称作三段式 Koch 曲线的规则

分形 (图 1.12)。取一段直线, 将其三等分 (三段式由此得名) [图 1.12(a)]。在中间线段上作一等边三角形并将底边 (原始线中段) 抹去。这样我们把初始的三段线变成了等长的四段线 [图 1.12(b)]。在四段线上分别重复上述过程, 即先分为等长的三段, 再将中段换成等边三角形的两个侧边。完成这一操作我们就得到四段由四个亚段组成的线段 [图 1.12(c)]。这一过程还可以继续下去 [图 1.12(d) 和 (e)], 你的耐性有多久, 就可以做多久, 一直到计算机或打印机的分辨极限。但无论怎样操作, 曲线永远由四段组成。每操作一步, 曲线就多一个层次。我们把每一个层次称作一代。

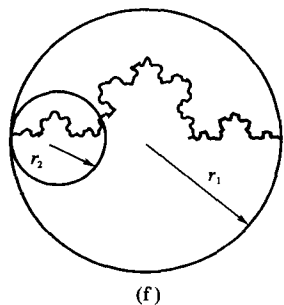
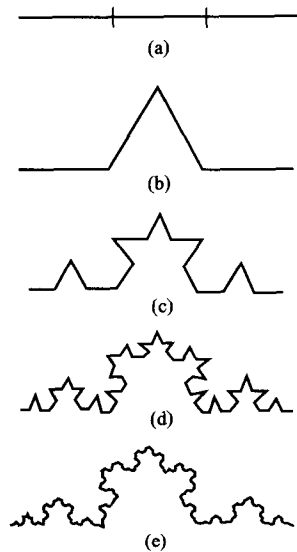


图 1.12 三段式 Koch 曲线的构建

假定 Koch 曲线是有质量的细线, 我们来求质量与长度的关系。在相邻两代的 Koch 曲线上各作一个半径为  $2r$  的圆 [图 1.12(f)], 上一代的圆半径为  $r_1$ , 下一代的圆半径为  $r_2$ 。由 Koch 曲线的性质, 很容易得出两个半径间的关系为  $r_1 = 3r_2$ , 圆内曲线质量的关系为  $m_1 = 4m_2$ 。依照式 (1.3)~式 (1.5) 的形式, 我们能够求出一个指数关系:

$$m \sim r^D \quad (1.6)$$

式 (1.6) 中的指数  $D$  称为分形维数。可以用两种方法表示  $m_1$  与  $r_2$  的关系:

$$m_1 = Ar_1^D = A(3r_2)^D \quad (1.7)$$

$$m_1 = 4m_2 = 4Ar_2^D \quad (1.8)$$

式中,  $A$  为式 (1.6) 中的比例系数。

由式 (1.7) 和式 (1.8) 得出:

$$(3r_2)^D = 4r_2^D \quad (1.9)$$

由此解出 Koch 曲线的分形维数:

$$D = \frac{\lg 4}{\lg 3} \approx 1.26 \quad (1.10)$$

在 Koch 曲线任意相邻两代间进行相同计算, 就能得出与式 (1.10) 中相同的分形维数  $D$ 。将 Koch 曲线的任一小段放大, 看起来同上一代的大段完全一样, 这就是 Koch 曲线的自相似性。

规则分形的第二个例子是图 1.13 中的 Sierpinski 垫片。在一个实心的正三角形 [图 1.13(a)] 上作三条中线, 将其分为四个小的正三角形, 并将中间一个挖空 [图 1.13(b)]。接下来, 在剩下的三个正三角形上重复上述操作, 得到九个更小的正三角形 [图

1.13(c)], 并如此循环往复 [图 1.13(d) 和 (e)]. 计算 Sierpinski 垫片分形维数的方法与用于 Koch 曲线的相同 [图 1.13(f)]. 将围绕一部分 Sierpinski 垫片的圆放大至两倍, 圆中正三角形的数量 (亦即垫片的质量) 就增至三倍:

$$D = \frac{\lg 3}{\lg 2} \cong 1.58 \quad (1.11)$$

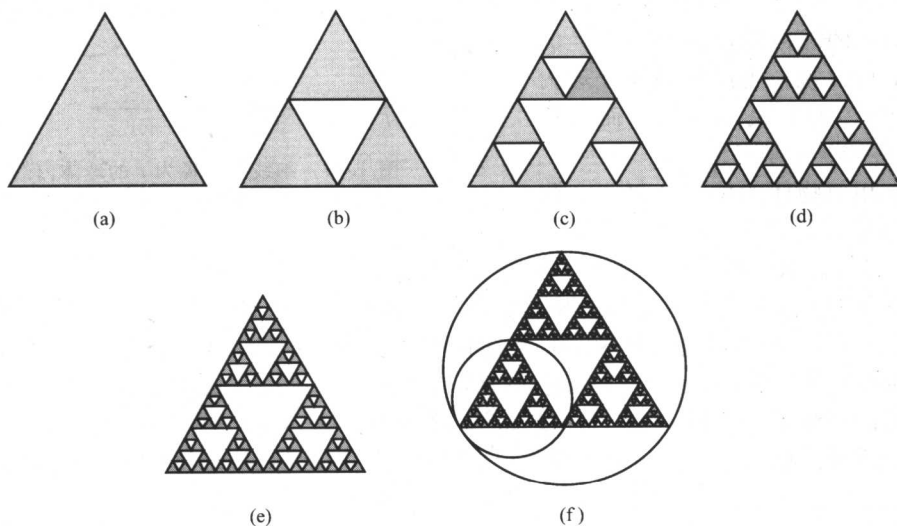


图 1.13 Sierpinski 垫圈的构建

这一方法可在各种分形上应用。当尺寸 (球半径) 变化  $C_r$  倍时,

$$r_1 = C_r r_2 \quad (1.12)$$

球内的质量就变化  $C_m$  倍,

$$m_1 = C_m m_2 \quad (1.13)$$

分形维数就是  $C_m$  与  $C_r$  的对数比:

$$D = \frac{\lg C_m}{\lg C_r} \quad (1.14)$$

许多精美的规则分形可以在其它书中看到。

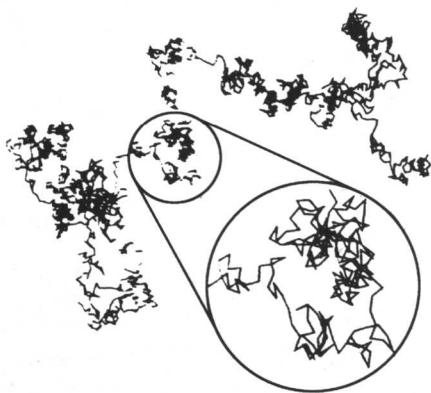


图 1.14 计算机模拟的理想链分形结构, 分形维数  $D=2$  (Q. Liao 提供)

与规则的 Koch 曲线和 Sierpinski 垫片不同, 聚合物是一种无规分形。让我们来看图 1.14 中理想链的一种构象。理想链的均方末端距与其聚合度成正比 (将在第 2 章中推导):

$$N \sim \langle R^2 \rangle \quad (1.15)$$

尖括号表示对理想链全部可能的构象的平均。这一关系对每个具体构象不一定成立, 但对一类构象分布的平均值成立。对任何一段长度为  $r$ 、单元数为  $g$  的理想链, 其均方末端距与其聚合度的关系同式 (1.15) 相似:

$$g \sim \langle r^2 \rangle \quad (1.16)$$

因此, 理想链的分形维数为  $D=2$ 。将一小段理想链放大, 其外形和整链相似 (图 1.14)。与 Koch 曲线之类的规则分形不同, 放大部分的外形与整链不能完全相同, 只有平均意义上的相似 (意为

具有相同的统计性质, 见第2章)。聚合物分形与规则分形的第二点区别是, 规则分形在全部尺度上都是自相似的, 而聚合物分形仅在有限尺度 (尽管可以很大) 上自相似。显而易见, 小于键长  $l$  和大于聚合物尺寸  $R$  的尺度自然应被排除在外, 故式(1.16) 只在  $l < r < R$  的尺度范围内成立。聚合物的分形维数  $D$  可定义为任意一段链中的单元数  $g$  与该段的均方根末端距  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  的关系:

$$g \sim (\sqrt{\langle r^2 \rangle})^D \quad (1.17)$$

在第2、第3、第5、第6章中, 我们将看到条件不同, 聚合物的分形维数不同, 表1.2是一些示例。

表 1.2 聚合物的分形维数

| 构造   | 相互作用 | 空间维数 $d$ | $D$ | 构造   | 相互作用   | 空间维数 $d$ | $D$   |
|------|------|----------|-----|------|--------|----------|-------|
| 线形   | 无    | 任意       | 2   | 无规支化 | 近程排斥   | $d=2$    | 8/5   |
| 线形   | 近程排斥 | $d=2$    | 4/3 | 无规支化 | 近程排斥   | $d=3$    | 2.0   |
| 线形   | 近程排斥 | $d=3$    | 1.7 | 轻度凝胶 | 部分屏蔽排斥 | $d=2$    | 91/48 |
| 无规支化 | 无    | 任意       | 4   | 轻度凝胶 | 部分屏蔽排斥 | $d=3$    | 2.5   |

## 1.5 聚合物物质的类型

### 1.5.1 聚合物液体

聚合物液体有两类: 聚合物熔体与聚合物溶液。将聚合物溶于溶剂就得到聚合物溶液。木材保护涂料 (大漆和聚氨酯等)、地板清漆等都是聚合物溶液。聚合物溶液可分为稀溶液与半稀溶液, 区别在于聚合物的质量浓度  $c$ , 即溶于溶液的聚合物总质量与溶液体积之比。浓度的另一种表示法是体积分数  $\phi$ , 即聚合物在溶液中所占体积与溶液总体积之比。这两种浓度可通过聚合物的密度  $\rho$  相联系:

$$\rho = \frac{M_{\text{mon}}}{v_{\text{mon}} N_{\text{Av}}} \quad (1.18)$$

聚合物的密度为单元摩尔质量  $M_{\text{mon}}$  与单元摩尔体积  $v_{\text{mon}} N_{\text{Av}}$  之比 ( $v_{\text{mon}}$  为一个化学单元所占体积), 故有:

$$\phi = \frac{c}{\rho} = c \frac{v_{\text{mon}} N_{\text{Av}}}{M_{\text{mon}}} \quad (1.19)$$

一般单元体积为  $v_{\text{mon}} \approx 100 \text{ \AA}^3$ , 则单元摩尔体积为  $v_{\text{mon}} N_{\text{Av}} \approx 60 \text{ cm}^3$ 。

包容聚合物链的溶液体积称为聚合物的扩张体积 (pervaded volume)  $V$ :

$$V \approx R^3 \quad (1.20)$$

式中,  $R$  为链的尺寸。这一体积一般比链的实际体积  $v_{\text{mon}} N$  大若干个数量级 (图 1.14)。聚合物具有分形本质 ( $N \sim R^D$ ), 分形维数一般小于 3, 这意味着大部分扩张体积为溶剂和其它链所占据。一根单链在其扩张体积中所占分数称为重叠体积分数  $\phi^*$ , 也可表示为相应的重叠浓度  $c^*$ :

$$\phi^* = \frac{N v_{\text{mon}}}{V}, \quad c^* = \frac{\rho N v_{\text{mon}}}{V} \quad (1.21)$$

如果聚合物的体积分数  $\phi$  等于其重叠体积分数  $\phi^*$ , 则大分子的扩张体积密实地充满空间, 分子链刚好处于重叠的状态 ( $\phi = \phi^*$ ) (图 1.15)①。

① 在扩张体积分数  $\phi^*$  的定义中, 将  $\phi^*$  处的体积取作扩张体积  $V$ , 因为聚合物的尺寸是随浓度变化的, 因而扩张体积也是随浓度变化的。