



高分子合成材料学

柴春鹏 李国平 ◎ 编著

SYNTHETIC POLYMER MATERIALS



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

高分子合成材料学

柴春鹏 李国平 编著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子合成材料学/柴春鹏, 李国平编著. —北京: 北京理工大学出版社, 2019. 1

ISBN 978 - 7 - 5682 - 6659 - 8

I. ①高… II. ①柴… ②李… III. ①高分子材料 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 012044 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 /

开 本 / 787 毫米 × 1092 毫米 1/16

印 张 / 22.25

字 数 / 518 千字

版 次 / 2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

定 价 / 66.00 元

责任编辑 / 封 雪

文案编辑 / 封 雪

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

高分子合成材料是以人工合成的高分子化合物为基础,再配有其他助剂所构成的材料,它的出现改变了人类只能依赖和应用从矿物、动植物中得到金属、木材、棉、毛、橡胶等天然材料的状况,为人类生产和科学技术的发展开拓了广阔的道路。高分子合成材料的性能优异,应用广泛,已经成为人们生活和生产不可缺少的基础材料,也是高新技术领域重点发展的新型材料。目前,高分子合成材料正在向高性能化、高功能化、复合化、精细化、智能化和绿色化的方向发展。

高分子合成材料学以高分子化学、高分子物理、高分子成型加工和高分子合成工艺学为基础,集合了高分子的结构与性能、高分子的合成与改性、高分子的成型加工及其应用等知识点,是材料科学与工程专业及相关专业的研究生、本科生的重要专业课程。为了让学生系统掌握高分子合成材料的基础知识和基本概念,加深理解高分子合成材料领域的新理论、新技术和新方法,在坚持理论性与实用性并重、扩大知识面与先进技术并重的原则基础上,编写了本教材。同时本教材对从事高分子合成材料生产、加工、应用和研究的工程技术人员也具有重要的参考价值。

本教材主要包括绪论、合成树脂及塑料、合成纤维、合成橡胶、高分子涂料、高分子胶黏剂、智能高分子。在介绍发展中或新出现的、具有优异性能和特殊功能的高分子合成材料时,不仅涉及基本概念和原理,阐明高分子合成材料的结构与性能之间的关系,同时也包括高分子合成材料加工和生产中的技术,以及这些合成材料在国防、医疗、电子、信息、化工、航空航天、日常生活中的应用。让读者掌握高分子合成材料学的基本理论和方法,同时了解一些高分子合成材料研究和发展的前沿信息。

本教材共7章,第1~4章由柴春鹏编写,第6~7章由李国平编写,全书由柴春鹏统稿。研究生马一飞、岑卓芪、杨焯赫、侯婧辉、尹绚、徐单单等在教材的图表和校对方面给予了帮助;本书的出版得到了北京理工大学2016年“双一流”研究生精品教材项目资助,在此深表谢意。

由于编者水平及时间有限,书中不足或不妥之处难免,敬请读者批评指正。

编者

2019年1月于北京理工大学

目 录

CONTENTS

第1章 绪论	001
1.1 高分子合成材料的产生和发展	001
1.2 高分子合成材料的结构和性能	003
1.2.1 近程结构	003
1.2.2 远程结构	005
1.2.3 聚集态结构	006
1.3 高分子合成材料的分类和命名	007
1.3.1 分类	007
1.3.2 命名	009
1.4 高分子合成材料的应用	011
1.5 高分子合成材料的研究方法	014
1.5.1 高分子合成材料结构的测试方法	015
1.5.2 高分子合成材料分子运动的测定	015
1.5.3 高分子合成材料性能的测定	015
第2章 合成树脂及塑料	016
2.1 概述	016
2.1.1 合成树脂和塑料的发展简史	016
2.1.2 合成树脂和塑料分类	018
2.1.3 合成树脂和塑料的基本性能	019
2.2 聚乙烯树脂及塑料	020
2.2.1 聚乙烯的结构、分类和性能	020
2.2.2 聚乙烯的生产	023
2.2.3 聚乙烯的应用	024
2.2.4 几种典型的聚乙烯	024

2.3	聚氯乙烯树脂及塑料	028
2.3.1	聚氯乙烯的结构和分类	029
2.3.2	聚氯乙烯的性质	030
2.3.3	聚氯乙烯的生产	031
2.3.4	聚氯乙烯的改性	033
2.3.5	聚氯乙烯的应用	034
2.4	聚丙烯树脂及塑料	036
2.4.1	聚丙烯的结构	036
2.4.2	聚丙烯的性能	037
2.4.3	聚丙烯的生产	039
2.4.4	聚丙烯的应用	040
2.5	聚苯乙烯树脂及塑料	041
2.5.1	聚苯乙烯的结构和分类	042
2.5.2	普通聚苯乙烯 (GPPS)	042
2.5.3	发泡聚苯乙烯 (EPS)	045
2.5.4	高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)	047
2.5.5	间规聚苯乙烯 (sPS)	049
2.5.6	ABS 树脂	051
2.5.7	其他共聚苯乙烯树脂	053
2.6	聚甲基丙烯酸甲酯	056
2.6.1	聚甲基丙烯酸甲酯的结构与性能	057
2.6.2	PMMA 的生产	058
2.6.3	PMMA 的成型加工与应用	061
2.7	酚醛树脂	061
2.7.1	酚醛树脂的生产	062
2.7.2	酚醛树脂的固化	065
2.7.3	酚醛树脂的性能与应用	066
2.8	环氧树脂	068
2.8.1	环氧树脂的分类	068
2.8.2	环氧树脂的性质与特性指标	072
2.8.3	环氧树脂的合成	074
2.8.4	环氧树脂的反应与固化剂	075
2.8.5	环氧树脂的应用	083
2.9	聚氨酯	085
2.9.1	聚氨酯的结构与性能	085
2.9.2	聚氨酯的合成	088
2.9.3	聚氨酯的应用	089

2.10 聚酰亚胺	091
2.10.1 聚酰亚胺的分子结构与性能	091
2.10.2 聚酰亚胺的分类	093
2.10.3 聚酰亚胺的合成	095
2.10.4 聚酰亚胺的应用	097
2.11 聚碳酸酯	098
2.11.1 聚碳酸酯的结构与性能	098
2.11.2 聚碳酸酯的生产	100
2.11.3 聚碳酸酯的加工与应用	101
2.12 新型树脂	103
2.12.1 生物基降解塑料	103
2.12.2 塑料合金	104
2.12.3 高性能工程塑料	104
2.12.4 高性能聚酯	104
2.12.5 功能化烯烃共聚物及其他新型塑料	104
第3章 合成纤维	106
3.1 概述	106
3.1.1 合成纤维的发展简史	106
3.1.2 成纤聚合物的特征	108
3.1.3 合成纤维的纺丝	109
3.1.4 合成纤维的常用基本概念	110
3.2 聚酯纤维	113
3.2.1 聚酯纤维的生产	114
3.2.2 聚酯纤维的纺丝和后加工	114
3.2.3 聚酯纤维的结构、性能及应用	115
3.2.4 聚酯纤维的改性	117
3.3 聚酰胺纤维	119
3.3.1 聚酰胺的结构与成纤性能	119
3.3.2 聚酰胺 66 的生产	121
3.3.3 聚酰胺的纺丝	122
3.3.4 聚酰胺纤维的性能	122
3.3.5 聚酰胺纤维的改性	123
3.3.6 聚酰胺纤维的应用	124
3.4 聚丙烯腈纤维	125
3.4.1 聚丙烯腈纤维的结构	126
3.4.2 聚丙烯腈的生产和纺丝	127
3.4.3 聚丙烯腈纤维的性能	128

3.4.4	聚丙烯腈纤维的改性	129
3.4.5	聚丙烯腈纤维的应用	131
3.5	聚丙烯纤维	132
3.5.1	聚丙烯纤维的结构与分类	132
3.5.2	聚丙烯纤维的纺丝	133
3.5.3	聚丙烯纤维的性能	134
3.5.4	聚丙烯纤维的改性	134
3.5.5	聚丙烯纤维的应用	136
3.6	聚乙烯醇纤维	138
3.6.1	聚乙烯醇纤维的生产	138
3.6.2	聚乙烯醇纤维的性能	140
3.6.3	聚乙烯醇纤维的应用	141
3.7	聚乳酸纤维	142
3.7.1	聚乳酸纤维的结构	142
3.7.2	聚乳酸纤维生产	143
3.7.3	聚乳酸纤维的性能	145
3.7.4	聚乳酸纤维的应用	147
3.8	聚氨酯纤维	148
3.8.1	聚氨酯纤维的结构及弹性	148
3.8.2	聚氨酯纤维的性能	149
3.8.3	聚氨酯纤维的纺丝	149
3.8.4	聚氨酯弹性纤维的应用	151
3.9	碳纤维	153
3.9.1	碳纤维的分类	154
3.9.2	碳纤维的结构	156
3.9.3	碳纤维的性质	158
3.9.4	碳纤维的制备	159
3.9.5	碳纤维的应用	164
3.10	高性能合成纤维	166
3.10.1	芳香族聚酰胺纤维	166
3.10.2	聚对苯撑苯并双噁唑纤维	167
3.10.3	聚苯硫醚纤维	168
3.10.4	聚苯并咪唑纤维	168
3.10.5	聚酰亚胺纤维	169
3.10.6	聚砜酰胺纤维	170
第4章 合成橡胶		171
4.1	概述	171

4.1.1	合成橡胶的发展简史	171
4.1.2	合成橡胶的分类	173
4.1.3	合成橡胶的分子结构和成分	175
4.1.4	合成橡胶的性能	176
4.1.5	合成橡胶的生产和加工	177
4.2	丁苯橡胶	179
4.2.1	丁苯橡胶的分类	180
4.2.2	丁苯橡胶的结构、性能及应用	181
4.2.3	丁苯橡胶的生产	182
4.2.4	丁苯橡胶的配合与加工	185
4.3	聚丁二烯橡胶	185
4.3.1	聚丁二烯橡胶的结构、性能和应用	186
4.3.2	聚丁二烯橡胶的生产、配合与加工	187
4.4	异戊橡胶	189
4.4.1	异戊橡胶的结构、性能和应用	189
4.4.2	异戊橡胶的生产、配合和加工	190
4.5	乙丙橡胶	191
4.5.1	乙丙橡胶的分类	192
4.5.2	乙丙橡胶的结构	192
4.5.3	乙丙橡胶的性能	193
4.5.4	乙丙橡胶的应用	194
4.5.5	乙丙橡胶的生产、配合与加工	195
4.6	氯丁橡胶	196
4.6.1	氯丁橡胶的结构、性能与应用	196
4.6.2	氯丁橡胶的生产、配合与加工	198
4.7	丁腈橡胶	199
4.7.1	丁腈橡胶的分类	199
4.7.2	丁腈橡胶的结构、性能与应用	199
4.7.3	丁腈橡胶的生产	200
4.7.4	特种丁腈橡胶	201
4.8	丁基橡胶	203
4.8.1	丁基橡胶的分类	203
4.8.2	丁基橡胶的结构、性能和应用	203
4.8.3	丁基橡胶的生产、配合与加工	204
4.9	硅橡胶	205
4.9.1	硅橡胶的分类	205
4.9.2	硅橡胶的结构、性能和应用	206

4.9.3 硅橡胶的生产和配制	209
4.10 氟橡胶	211
4.10.1 氟橡胶的种类	211
4.10.2 氟橡胶的性能	212
4.10.3 氟橡胶的应用	213
4.10.4 氟橡胶的制备	215
4.11 热塑性弹性体	216
4.11.1 热塑性弹性体的种类	216
4.11.2 热塑性弹性体的性能特点	217
4.11.3 热塑性弹性体的加工	217
4.11.4 常见热塑性弹性体种类及性能特点	218
第5章 高分子涂料	224
5.1 概述	224
5.1.1 定义	224
5.1.2 涂料的作用	225
5.1.3 涂料的组成	226
5.1.4 涂料的分类	227
5.2 溶剂型涂料	228
5.2.1 基本概念	228
5.2.2 发展历程	228
5.2.3 醇酸树脂涂料	229
5.2.4 丙烯酸树脂涂料	232
5.2.5 环氧树脂涂料	233
5.2.6 特殊涂料	236
5.3 水性涂料	237
5.3.1 基本概念	237
5.3.2 水性涂料的分类	238
5.3.3 水性涂料的优缺点	239
5.3.4 水性涂料的配方特点及组成	240
5.3.5 水性涂料的成膜机理	242
5.3.6 水性涂料的生产工艺	242
5.3.7 水性环氧树脂涂料	243
5.3.8 水性聚氨酯涂料	246
5.3.9 水性丙烯酸酯涂料	261
5.3.10 水性醇酸树脂涂料	262
5.3.11 水性有机硅涂料	263
5.3.12 水性涂料的发展趋势	263

5.4 高性能涂料	265
5.4.1 聚醚醚酮涂料	265
5.4.2 新型防雾涂料	266
5.4.3 疏水性自清洁涂料	267
第6章 高分子胶黏剂	270
6.1 概述	270
6.1.1 定义及发展历程	270
6.1.2 胶黏剂的组成	272
6.1.3 胶黏剂的分类	274
6.1.4 胶黏剂的黏结理论	275
6.1.5 胶黏剂的选择依据	276
6.1.6 涂料与胶黏剂的比较	277
6.2 热塑性胶黏剂	278
6.2.1 定义	278
6.2.2 聚醋酸乙烯酯胶黏剂	279
6.2.3 聚乙烯醇胶黏剂	282
6.2.4 聚乙烯醇缩醛胶黏剂	283
6.2.5 聚丙烯酸酯胶黏剂	283
6.3 热固性胶黏剂	286
6.3.1 定义	286
6.3.2 环氧树脂胶黏剂	286
6.3.3 酚醛树脂胶黏剂	291
6.4 橡胶型胶黏剂	297
6.4.1 概况	297
6.4.2 氯丁橡胶胶黏剂	298
6.4.3 丁腈橡胶胶黏剂	301
6.5 新型胶黏剂	302
6.5.1 环保型胶黏剂	302
6.5.2 生物胶水	303
6.5.3 导电胶黏剂	303
6.5.4 压敏胶带	303
6.5.5 蜂窝节点胶	304
第7章 智能高分子	305
7.1 概述	305
7.2 形状记忆聚合物	310
7.2.1 概述	310
7.2.2 热致形状记忆聚合物 (TSMP)	312

7.2.3 光致形状记忆聚合物 (PSMP) 316

7.3 智能高分子凝胶 318

7.3.1 简介 318

7.3.2 不同响应的智能高分子凝胶 320

7.3.3 智能高分子凝胶的应用 324

7.3.4 智能高分子凝胶的发展前景 326

7.4 智能高分子膜 326

7.5 智能纺织品 330

7.5.1 定义 330

7.5.2 分类 330

7.5.3 智能纺织品智能化的实现方式 331

7.5.4 防水透湿纺织品 331

7.5.5 蓄热调温纺织品 332

7.5.6 变色纺织品 333

7.5.7 电子信息纺织品 333

7.5.8 智能纺织品的发展趋势 334

参考文献 335

第 1 章

绪 论

高分子是一类由相对分子量较高的分子聚集而成的化合物，大多数高分子的相对分子量在一万到百万之间，其分子链是由许多简单的结构单元通过共价键重复连接而成，也称为聚合物或高聚物。例如，聚乙烯分子是由成千上万个乙烯分子聚合而成的高分子化合物。高分子合成材料是以人工合成的高分子化合物为基础，再配有其他添加剂（助剂）所构成的材料，也称为聚合物合成材料，如各种塑料、合成橡胶、合成纤维、涂料和胶黏剂等。高分子合成材料质地轻巧、原料丰富、加工方便、性能良好、用途广泛，因而发展速度大大超越了钢铁、水泥和木材三大传统的基本材料，已成为 20 世纪以来不可缺少的材料之一。

1.1 高分子合成材料的产生和发展

高分子合成材料是在人们长期生产实践和科学研究的基础上产生与发展起来的。人类远古时期就开始使用皮毛、棉花、淀粉、天然橡胶、纤维素、虫胶、蚕丝、甲壳素、木料等一系列天然高分子材料，但是，对这些高分子材料的本质结构却毫无所知。在 19 世纪中叶时仍然没有形成长链分子的概念，为了满足人类对高分子材料性能和品质的需求，人们开始对天然高分子进行改性研究并试图进行人工合成。

1839 年，美国人 Charles Goodyear 发现天然橡胶与硫黄共热后性能发生明显改变，从硬度较低、遇热发黏软化、遇冷发脆断裂的不实用材料，变为富有弹性、可塑性的材料。1840 年，Goodyear 和 Hancock 开发了天然橡胶的硫化技术，达到了增加橡胶弹性的目的，从而使天然橡胶的性能发生改变并得到广泛应用。1851 年，硬质橡胶实现商品化。1869 年，美国化学家海厄特（John Wesley Hyatt）通过对天然纤维素的加工，制备了低硝酸含量俗称为赛璐珞的硝酸纤维素，这是人类发明的第一种人造塑料，也是第一种具有商业价值的塑料。3 年后，第一个生产赛璐珞的工厂在美国建成投产，这标志着塑料工业的开始。1887 年，法国人 Chardonnet 用硝化纤维素的溶液进行纺丝，制得了第一种人造丝（rayon）。1907 年，美国化学家贝克兰（Leo Hendrik Baekeland）用苯酚和甲醛反应制造出第一种完全由人工合成的树脂（酚醛树脂），这是用化学合成的方法得到并被实际应用的第一种高分子合成材料，贝克兰申请了关于酚醛树脂“加压、加热”固化的专利技术，并于 1910 年 10 月 10 日成立了 Backlite 公司，从此拉开了人类制造和应用高分子合成材料的序幕。1915 年，为了摆脱对天然橡胶的依赖，德国采用二甲基丁二烯制造合成橡胶，在世界上首先实现了合成橡胶的工业化生产。

对 19 世纪的大多数研究者而言, 分子量超过 10 000 g/mol 的物质似乎是难以想象的, 他们将这类物质同由小分子稳定悬浮液构成的胶体系统视为同一类物质。1920 年, 德国科学家赫尔曼·施陶丁格 (Hermann Staudinger) 否定了这些物质是有机胶体的观点, 并假设那些称为聚合物的高分子量物质是由共价键形成的真实大分子, 同时在其大分子理论中阐明聚合物由长链构成, 链中单体 (或结构单元) 通过共价键彼此连接。较高的分子量和大分子长链的特征决定了聚合物独特的性能。尽管一开始他的假设并不为大多数科学家所认可, 但最终这种解释得到了合理的实验证实, 为工业化学家的工作提供了有力的指导, 从而使聚合物的种类得到迅猛增长。直到这时, 塑料、橡胶、纤维素与天然材料相似的本质才被人们所认识, 用化学合成的方法大规模制备高分子合成材料的时代从此开始。1953 年, Staudinger 因“链状大分子物质的发现”获得了诺贝尔化学奖。

1926 年, 美国化学家 Waldo Semon 合成了聚氯乙烯, 并于 1927 年实现了工业化生产。自 1929 年开始, 美国杜邦公司的科学家卡罗瑟斯 (Wallace Hume Carothers) 研究了一系列的缩合反应, 验证并发展了大分子理论, 合成出聚酰胺 66, 即尼龙 66。在 1938 年尼龙 66 实现了工业化生产。随后, 聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、脲醛树脂、聚硫橡胶、氯丁橡胶等众多的合成高分子材料相继问世, 迎来了高分子合成材料的蓬勃发展。1935 年, 英国帝国化学公司 (ICI) 开发出高压聚乙烯, 因其极低的介电常数在第二次世界大战期间被用作雷达电缆和潜水艇电缆的绝缘材料, 此后得到广泛应用。1940 年, 美国杜邦公司 (DuPont) 推出尼龙纺织品 (如尼龙丝袜), 其经久耐用, 在当时的美国和欧洲风靡一时, 尼龙 66 纤维制造的降落伞, 更是大大提高了美国军队在第二次世界大战中的作战能力。

20 世纪 50 年代, 随着石油化工的发展, 高分子合成材料工业的原料获得了丰富和价廉的来源, 当时除乙烯、丙烯外, 几乎所有的通用单体都实现了工业化生产。1953 年, 德国化学家齐格勒 (Karl Waldemar Ziegler) 和意大利化学家纳塔 (Giulio Natta) 发明了配位聚合的齐格勒-纳塔催化剂, 这种催化剂能使乙烯在常温常压下进行聚合, 其工艺简单、生产成本低, 使聚乙烯和聚丙烯这类通用高分子合成材料走入千家万户。更重要的是, 齐格勒-纳塔催化剂不仅可以应用于塑料合成, 而且在橡胶合成等其他有机合成中都有广泛用途, 它的出现加速了高分子合成材料工业的发展, 得到了一大批新的高分子合成材料, 并带动其他的与不同金属配合的配位聚合催化剂的开发, 确立了高分子合成材料作为当代人类社会文明发展阶段的标志。1963 年, 齐格勒和纳塔共同荣获诺贝尔化学奖。

20 世纪 60 年代, 高分子合成材料工业经过日新月异的发展, 合成出各种特性的塑料材料, 如聚甲醛、聚氨酯、聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯硫醚等, 以及特种涂料、黏合剂、液体橡胶、热塑性弹性体和耐高温特种有机纤维等, 新产物和新产品层出不穷, 使高分子合成材料产品成为推动国民经济增长的动力源和人们日常生活中不可或缺的材料。

20 世纪 70 年代, 高分子合成材料科学获得大发展, 1971—1978 年, 美国科学家 Heeger、MacDiarmid 和日本白川英树有关导电高分子材料的研究成果, 改变了高分子只能是绝缘体的观念, 在塑料导电研究领域取得突破性的发现, 这一领域的开创性研究“导电聚合物”获得 2000 年诺贝尔化学奖。高分子合成材料工业实现了生产的高效化、自动化、大型化 (塑料约 6 000 万 t/年、橡胶约 700 万 t/年、化纤约 6 000 万 t/年), 出现了高分子合金 (如抗冲击聚苯乙烯) 及高分子复合材料 (如碳纤维增强复合材料)。

20 世纪 80 年代, 高分子合成材料不断深入发展, 可以根据具体需求, 通过分子设计使高分子合成材料多样化, 在更大的范围内拓展应用。合成高分子化学向结构更精细、性能更高级的方向发展, 如制备具有超高模量、超高强度、难燃性、耐高温性、耐油性等的高分子合成材料, 生物医学材料, 半导体或超导体材料, 低温柔性材料等。

目前, 高分子合成材料正向功能化、智能化、精细化方向发展, 其由结构材料向具有光、声、电、磁、生物医学、仿生、催化、物质分离以及能量转换等相应的功能材料方向扩展, 分离材料、光导材料、生物材料、储能材料、智能材料、纳米材料、电子信息材料等的发展表明了这种发展趋势。与此同时, 在高分子合成材料的生产加工中也引进了各种先进技术, 如等离子体技术、激光技术、辐射技术等, 而且对结构与性能关系的研究也由宏观转到微观, 从定性进入定量, 由静态转为动态, 正逐步实现在分子设计水平上合成并制备所要求性能的新型材料。同时高分子合成材料向低污染、低成本方向发展, 高分子合成材料科学与资源、环境的协调发展越来越受到重视。

1.2 高分子合成材料的结构和性能

任何材料的性能都是由其结构决定的, 性能是其内部结构和分子运动的具体反映, 高分子合成材料也不例外。为了适应现代科学技术、工农业生产以及国防工业的各种要求, 获得各种性能的高分子合成材料, 首先要从结构入手, 掌握高分子材料的结构与性能的关系, 为正确选择、合理使用高分子材料, 改善现有高分子合成材料的性能, 合成具有指定性能的高分子材料提供可靠的依据。

高分子合成材料的高分子链通常是由很多个结构单元组成的, 高分子链的结构和许许多多高分子链聚在一起的聚集态结构形成了高分子材料的特殊结构。因而高分子材料除具有低分子化合物所具有的结构特征(如同分异构体、几何结构、旋转异构)外, 还具有链结构和聚集态结构等的结构特点。链结构是指单个高分子化合物分子的结构和形态, 链结构又可分为近程结构和远程结构, 近程结构属于化学结构, 也称一级结构; 远程结构是指分子的尺寸、形态, 链的柔顺性以及分子在环境中的构象, 也称二级结构。聚集态结构是指高聚物材料整体的内部结构, 包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构等有关高聚物材料中分子的堆积情况, 统称为三级结构。

1.2.1 近程结构

近程结构包括构造与构型, 构造指链中原子的种类和排列、取代基和端基的种类、单体单元的排列顺序、支链的类型和长度等, 构型是指某一原子的取代基在空间的排列。近程结构是影响聚合物稳定性、分子间作用力、链柔顺性的重要因素。

(1) 高分子链的组成

高分子是链状结构, 高分子链是由单体通过加聚或缩聚反应连接而成的链状分子。高分子链的组成是指构成大分子链的化学成分、结构单元的排列顺序、分子链的几何形状等。高分子链的化学成分、端基的化学性质都对聚合物的性能有影响。例如高密度聚乙烯(HDPE)结构为 $[-CH_2-CH_2-]_n$, 是分子结构最为简单的一种聚合物, 单体是乙烯, 重复单元即结构单元为 $-CH_2-CH_2-$, 称为链节, n 为链节数, 亦为聚合度, 高分子中分子链

的连接方式对聚合物的性能有明显的影响。对于结构完全对称的单体（如乙烯、四氟乙烯），只有一种连接方式，然而对于 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 类单体，由于其结构不对称，形成高分子链时可能有三种不同键接方式：头-头键接，尾-尾键接，头-尾键接。聚氯乙烯高分子链的三种不同键接方式如图 1-1 所示。

结构单元的不同键接方式对高分子材料的性能会产生较大的影响，如聚氯乙烯链结构单元主要是头-尾相接，若含有少量的头-头键接，会导致热稳定性下降。这种由于结构单元之间连接方式的不同而产生的异构体称为顺序异构体。一般情况下，自由基或离子型聚合的产物中，以头-尾键接为主。用来作为纤维的高聚物，一般要求分子链中单体单元排列规整，使聚合物结晶性能较好，强度高，便于抽丝和拉伸。

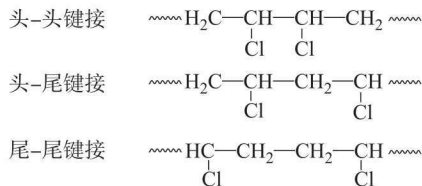


图 1-1 聚氯乙烯高分子链的三种不同键接方式

(2) 高分子链的形态

高分子链可以按其几何形状分为三种，如图 1-2 所示：a. 线型分子链，由许多链节组成的长链，通常卷曲成团状，这类高聚物有较高的弹性、较好的塑性、较低的硬度，是典型的热塑性材料的结构。b. 支链型分子链，主链上带有支链，这类高聚物的性能和加工方式都接近线型分子链高聚物。线型和支链型高分子加热可熔化，也可溶于有机溶剂，易于结晶，因此可反复加工成型，称作“热塑性树脂”。c. 体型分子链，分子链之间有许多链节互相交联，也称为网状结构，这类高聚物的硬度高、脆性大、无弹性和塑性。体型高分子不溶于任何溶剂，也不能熔融，所以只能以单体或预聚体的状态进行成型，一旦受热固化便不能再改变形状，称作“热固性树脂”。热固性树脂虽然加工成型比较复杂，但具有较好的耐热和耐蚀性能，一般硬度也比较高。

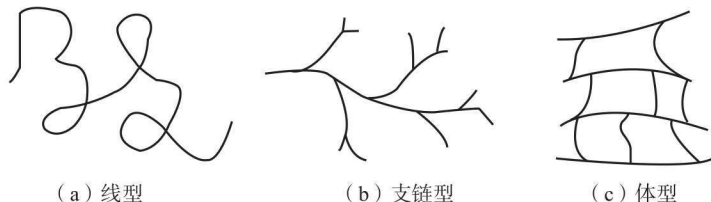


图 1-2 高分子链的三种几何形状

(3) 高分子链的构型

构型是指分子中由化学键所固定的原子或取代基在空间的几何排列，也就是表征分子中最近相邻原子间的相对位置，这种原子排列非常稳定，只有使化学键断裂和重组才能改变构型。构型不同的异构体有旋光异构和几何异构两类。旋光异构是指有机物能构成互为镜像的两种异构体，表现出不同的旋光性。例如饱和碳氢化合物中的碳构成一个四面体（图 1-3），碳原子位于四面体中心，4 个基团位于四面体的顶点，当 4 个基团都不相同时，位于四面体中心的碳原子称为不对称原子，用 C^* 表示，其特点是 C^* 两端的链节不完全相同。有一个 C^* 存在，每一个链节就有两个旋光异构体。

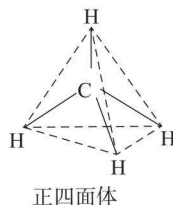


图 1-3 饱和碳氢化合物中碳构成的一个四面体

根据取代基在分子链中的连接方式，分子链的立体构成可分为三种，如图1-4所示：(a) 全同立构，全部由一种旋光异构单元链接；(b) 间同立构，由两种旋光异构单元交替链接；(c) 无规立构，两种旋光异构单元完全无规链接。如果把主链上的碳原子排列在平面上，则全同立构链中的取代基R都位于平面同侧，间同立构中的R交替排列在平面的两侧，无规立构中的R在两侧任意排列。无规立构通过使用特殊催化剂可以转换成有规立构，这种聚合方法称为定向聚合。

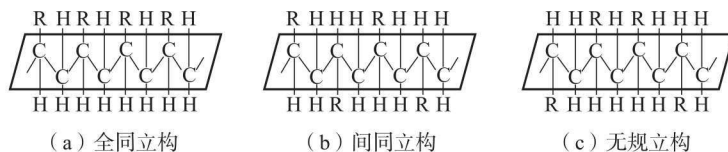


图1-4 高分子链的立体构型

不同构型会影响高聚物材料的性能，如全同立构的聚苯乙烯，其结构比较规整，能结晶，软化点为240℃；而无规立构的聚苯乙烯结构不规整，不能结晶，软化点只有80℃。又如，全同或间同立构的聚丙烯，结构也比较规整，容易结晶，为高度结晶的聚合物，熔点为160℃，可以纺丝制成纤维，即丙纶，而无规立构的聚丙烯是无定形的软性聚合物，熔点为75℃，是一种橡胶状的弹性体。通常由自由基聚合的高聚物大都是无规立构的，只有用特殊催化剂进行定向聚合才能合成有规立构的高分子。全同立构和间同立构的高分子都比较规整，有时又通称为等规高分子，等规程度用等规度表示，所谓等规度是指高聚物中含全同立构或间同立构高分子所占的百分数。另一种异构体是几何异构，由于聚合物内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同，分为顺式和反式构型。例如聚丁二烯利用不同的催化体系，可得到顺式和反式构型，前者为聚丁橡胶，后者为聚丁二烯橡胶，二者结构不同，性能也不完全相同。

1.2.2 远程结构

远程结构包括分子的大小、链的柔顺性及分子链在各种环境中的构象。

(1) 分子的大小

分子大小的量度最常用的是分子量。分子量不是均一的，只能用统计平均值来表示，如数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w 。因为高分子化合物不同于低分子化合物，其聚合过程比较复杂，生成物的分子量有一定的分布，分子量具有“多分散性”。要清晰地表明分子的大小，必须用分子量分布来表示。分子量和分子量分布是影响高分子合成材料性能的重要因素。实验表明，高分子合成材料的分子量达到某一数值后，才能显示出有实用价值的机械强度。但分子量增加后，分子间的相互作用力也增强，导致高温流动黏度增加，使加工成型变得困难。分子量分布对高分子材料的加工和使用也有明显影响，一般来说，分子量分布窄一些有利于加工控制和使用性能的提高，如合成纤维和塑料。但有的高分子也恰恰相反，如橡胶，经过塑炼使分子量降低、分布变宽才能克服原来加工困难的问题，便于加工成型。

(2) 分子链的构象及柔顺性

分子链的主链都是以共价键连接起来的，具有一定的键长和键角。如C—C键的键长为154 pm，键角为109°28′。高分子在运动时C—C单键在保持键长和键角不变的情况下可