

高分子物理

陈义旺 胡 婷 等 编
谈利承 周魏华



科学出版社

高分子物理

陈义旺 胡 婷 谈利承 周魏华 等 编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书主要研究聚合物的结构与性能之间的关系,内容包括高分子的结构及形态学、高分子的分子运动特征及热转变、高分子材料的力学性能及电学性能等。通过揭示高分子的多层次结构、分子运动及主要物理、机械性能的基本概念、基本理论及基本研究方法,为高分子材料设计、改性、加工、应用奠定基础。

本书可作为高等学校高分子材料与工程、化学、化学工程与工艺和轻工纺织等专业本科生和研究生教材,也可供高分子材料研究、应用和生产领域相关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理 / 陈义旺等编. —北京: 科学出版社, 2018.12

ISBN 978-7-03-060277-0

I. ①高… II. ①陈… III. ①高聚物物理学—教材 IV. ①O631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 296622 号

责任编辑: 陈雅娴 付林林 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018 年 12 月第一次印刷 印张: 13 3/4 插页: 1

字数: 352 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

近年来，高分子材料研究迅猛发展，应用于国计民生的新材料层出不穷。作为高分子科学理论基础的高分子物理，是高等学校高分子材料与工程、化学、化学工程与工艺和轻工纺织等专业重要的专业基础课程。为适应高分子科学的发展，在本书编写过程中，编者立足基础、注重与时俱进，遵从微观结构到宏观性能的主线，使学科基础知识的结构层次清晰明了。

本书力求改进目前高分子物理教材组织的传统思路，以线条的形式展现高分子物理的主要内容，穿插一些实践中的问题以帮助读者巩固理解、融会贯通；另外，穿插某些实际问题的解决方法，引导读者运用理论知识解决实际问题；本书图片丰富，使读者能形象地理解复杂的物理化学问题。各章给出知识框架，突出重点知识及其相关性，使读者更容易把握各章的脉络。

本书由陈义旺教授组织南昌大学谈利承、周魏华、吕小兰、谌烈、胡婷，以及南昌航空大学钟卫、童永芬、徐海涛等从事高分子物理一线教学的教师，结合长期教学实践编写而成。第1章由钟卫、吕小兰编写，第2、5章由周魏华、陈义旺编写，第3章由童永芬、胡婷编写，第4章由谈利承、钟卫编写，第6章由谈利承、陈义旺编写，第7章由胡婷、吕小兰编写，第8章由谌烈、徐海涛编写。全书图片由刘海寒完成。在本书编写过程中得到北京化工大学闫寿科教授的指导和帮助。清华大学危岩教授对全书进行了审核。同时，本书得到了南昌大学教务处和化学学院的大力支持，在此一并表示感谢！最后，感谢科学出版社给本书提出的宝贵意见！

鉴于编者水平所限，本书尚有不尽完善之处，欢迎读者提出宝贵意见与建议。由于高分子物理正处于蓬勃发展阶段，随着时代的发展本书某些内容可能会有值得商榷和改正之处，留待日后再版时修正。

编 者

2018年7月

目 录

前言	
第 1 章 高分子链的结构	1
1.1 引言	1
1.1.1 高分子结构的特点	1
1.1.2 高分子结构的研究内容	2
1.2 高分子链一级结构	2
1.2.1 重复单元的化学组成	2
1.2.2 键接结构	4
1.2.3 高分子链的构型	4
1.2.4 支化与交联	7
1.2.5 共聚物的结构	8
1.2.6 具有“天然”规整性的高分子	9
1.3 高分子链二级结构	10
1.3.1 高分子的相对分子质量	10
1.3.2 高分子链的内旋转和构象	12
1.3.3 高分子链的柔性	14
1.3.4 结构对高分子链柔性的影响	15
1.4 高分子链尺寸	16
1.4.1 均方末端距的几何算法	17
1.4.2 均方末端距的统计算法	20
1.4.3 等效自由连接链	24
1.4.4 表征链柔性	25
1.4.5 高分子链的均方回转半径	26
1.4.6 蠕虫状链	27
第 2 章 高分子的凝聚态结构	31
2.1 高分子中分子间的相互作用	31
2.1.1 范德华力与氢键作用	31
2.1.2 内聚能密度	32
2.2 非晶态	32
2.2.1 非晶态的特征	32
2.2.2 高分子的链缠结与解缠结	33
2.3 结晶态	33
2.3.1 单晶	33

2.3.2 球晶	34
2.3.3 高分子晶体的构象	35
2.4 结晶高分子的结构模型	37
2.4.1 缨状微束模型	37
2.4.2 松散折叠链模型	37
2.4.3 插线板模型	38
2.5 高分子结晶	38
2.5.1 化学结构与结晶	38
2.5.2 高分子结构与结晶能力	39
2.5.3 结晶动力学	39
2.6 结晶度测定	43
2.6.1 密度测定	43
2.6.2 X 射线衍射	43
2.6.3 差示扫描量热法	44
2.7 结晶度与物理性能	45
2.7.1 力学性能	45
2.7.2 密度与光学性能	45
2.7.3 热性能	45
2.7.4 加工过程-结构-结晶性能	45
2.7.5 相对分子质量与结晶度	45
2.8 结晶热力学	46
2.8.1 熔融与熔融温度	46
2.8.2 测定熔融温度的技术	47
2.8.3 结晶温度与熔融温度	47
2.8.4 晶片厚度与熔融温度	48
2.8.5 拉伸取向与熔融温度	48
2.8.6 结构与熔融温度	48
2.8.7 共聚物的熔融温度	50
2.8.8 杂质对熔融温度的影响	51
2.9 高分子取向	52
2.9.1 取向的概念	52
2.9.2 取向的机理	52
2.9.3 取向指数与测定方法	53
2.10 液晶高分子	53
2.10.1 液晶态概念	54
2.10.2 液晶相结构	54
2.10.3 液晶性质	56
2.10.4 高分子液晶	57

第3章 高分子的溶液性质	61
3.1 高分子溶解性	61
3.1.1 高分子的溶解过程及特点	61
3.1.2 溶解过程的热力学分析	62
3.1.3 溶剂选择原则	64
3.2 高分子溶液的热力学性质	65
3.2.1 Flory-Huggins 稀溶液理论	66
3.2.2 高分子溶液的理想状态	70
3.2.3 Flory-Krigbaum 稀溶液理论	71
3.3 高分子的亚浓溶液	73
3.3.1 临界胶束浓度	73
3.3.2 亚浓溶液的渗透压	74
3.3.3 亚浓溶液中高分子链尺寸	75
3.4 高分子的浓溶液	77
3.4.1 高分子的增塑	77
3.4.2 高分子的溶液纺丝	78
3.4.3 高分子冻胶与凝胶	79
3.5 高分子电解质溶液	80
3.5.1 基本概念	80
3.5.2 高分子电解质的黏度	82
3.5.3 高分子电解质溶液的渗透压	82
3.6 高分子溶液的相平衡	82
3.7 高分子共混	84
3.7.1 高分子共混热力学	84
3.7.2 高分子共混体系相分离机理	85
3.8 高分子溶液的流体力学性质	88
3.8.1 高分子在溶液中的扩散	88
3.8.2 高分子在溶液中的黏性流动	89
第4章 高聚物的相对分子质量及相对分子质量分布	93
4.1 高聚物相对分子质量的统计意义	93
4.1.1 平均相对分子质量	93
4.1.2 相对分子质量分布函数	94
4.1.3 相对分子质量的分散性	95
4.2 相对分子质量分布的表示方法	95
4.3 相对分子质量和相对分子质量分布的测定方法	96
4.3.1 端基分析法	97
4.3.2 沸点升高法和凝固点降低法	97
4.3.3 渗透压法	98

4.3.4	蒸气压渗透法	99
4.3.5	光散射法	100
4.3.6	飞行时间质谱法	101
4.3.7	黏度法	102
4.3.8	凝胶渗透色谱法	103
第5章	高聚物的分子运动	107
5.1	高聚物分子热运动	107
5.1.1	运动单元的多重性	107
5.1.2	高聚物分子热运动是松弛过程	107
5.1.3	高聚物分子热运动与温度的关系	108
5.2	高聚物玻璃化转变	109
5.2.1	玻璃化转变现象和玻璃化转变温度的测量	109
5.2.2	玻璃化转变理论	110
5.2.3	影响玻璃化转变温度的因素	113
5.2.4	玻璃化转变的多维性	116
5.2.5	次级松弛过程	117
5.3	高聚物黏性流动	117
5.3.1	高聚物黏性流动的特点	117
5.3.2	影响黏流温度的因素	121
5.3.3	聚合物的流动性表征	122
5.3.4	剪切黏度的测量方法	124
5.3.5	高分子熔体的流动曲线	126
5.3.6	影响高分子熔体黏度和流动的因素	127
5.3.7	高聚物流动的几种特殊现象	131
第6章	高聚物的力学性能	135
6.1	高聚物力学测量	135
6.1.1	简单拉伸	136
6.1.2	均匀压缩	136
6.1.3	简单剪切	137
6.1.4	机械强度	137
6.2	高聚物拉伸行为	139
6.2.1	玻璃态高聚物的拉伸	140
6.2.2	玻璃态高聚物的强迫高弹形变	141
6.2.3	晶态高聚物的拉伸	142
6.2.4	硬弹高聚物的拉伸	142
6.2.5	应变诱发塑料-橡胶转变	143
6.2.6	高聚物的屈服	143
6.2.7	高聚物的破坏和理论强度	146

6.2.8 影响高聚物机械强度的因素	147
6.3 高弹态聚合物力学性质	150
6.3.1 橡胶的使用温度	150
6.3.2 橡胶弹性的热力学分析	152
6.4 高聚物力学松弛-黏弹性	154
6.4.1 高聚物的力学松弛现象	154
6.4.2 黏弹性的力学模型	162
6.4.3 黏弹性与时间、温度的关系	167
6.4.4 动态黏弹性的表征方法	168
第7章 高聚物的电学性能	170
7.1 高聚物的介电性能	170
7.1.1 分子极化	170
7.1.2 高聚物的介电常数	172
7.2 高聚物的介电损耗和介电松弛	174
7.2.1 介电损耗产生原因及其表征	174
7.2.2 影响介电损耗的因素	175
7.2.3 高聚物介电松弛谱	177
7.3 高聚物的导电性能	179
7.3.1 导电性的表征	179
7.3.2 高聚物的导电特点	180
7.3.3 高聚物导电性与分子结构的关系	181
7.3.4 影响高聚物导电性的其他因素	182
7.4 高聚物的介电击穿	183
7.4.1 介电击穿与介电强度	183
7.4.2 高聚物介电击穿的机理	183
7.5 高聚物的静电现象	184
7.5.1 静电现象及起电机理	184
7.5.2 静电的危害和防止	185
第8章 聚合物的表征方法	188
8.1 波谱分析	188
8.1.1 红外光谱	188
8.1.2 拉曼光谱	190
8.1.3 紫外光谱	193
8.1.4 核磁共振波谱	194
8.1.5 X射线分析	196
8.2 热分析	199
8.2.1 差示扫描量热分析	199
8.2.2 热重分析	200

8.3 显微分析.....	200
8.3.1 偏光显微镜.....	200
8.3.2 电子显微镜.....	201
8.4 力学性能分析.....	206
8.4.1 聚合物的拉伸性能及表征方法.....	206
8.4.2 聚合物的冲击性能及表征方法.....	207
8.4.3 聚合物的动态力学性能及表征方法.....	207
参考文献.....	209

第 1 章 高分子链的结构

1.1 引言

高分子是相对分子质量上万的物质，一般由数百个以上的重复单元（repeating unit）以共价键的方式连接组成。为了理解高分子结构的复杂性，本章首先讨论高分子链及其重复单元异构化（isomerization）带来的不规整性。由此进一步思考整根高分子链的结构，讨论主链中可旋转共价键所形成的构象（conformation）。由构象的变化进一步阐述柔性（flexibility）这一高分子独有的特征。通过理想高分子链模型及实际高分子链的等效处理，对高分子柔性的特征、表征参数、影响因素进行讨论。

1.1.1 高分子结构的特点

高分子是由大量相对分子质量不同的同系物所组成的混合物。高分子链的键接结构（bonding sequence）、重复单元的构型（configuration）、分子形状、构象和不同单体的共聚结构给高分子材料带来了复杂性和多样性。具体来说，高分子结构具有以下特征：

（1）高分子是混合物，其相对分子质量存在一定的分布。涉及某一种高分子相对分子质量时，应注意相应数值只是平均相对分子质量。平均相对分子质量是一个统计的概念，是数量巨大的高分子统计平均的结果，按照不同的加权方式，常见高分子的相对分子质量有数均相对分子质量（number-average relative molecular mass, $\bar{M}_n$ ）和重均相对分子质量（weight-average relative molecular mass, $\bar{M}_w$ ）。二者比值的大小能够衡量高分子相对分子质量分散性的大小。

（2）高分子的结构具有复杂性。高分子的重复单元可具有不同的键接结构、不同的构型；高分子还可能通过链支化（chain branching）、交联（cross linking）等形成各异的分子形状。重复单元由多种结构单元（structural unit）组成时还会形成变化的共聚序列。这些复杂的结构变化会影响凝聚态（condensed state），进而决定材料的性能。

（3）链段（chain segment）是理解结构和性能的重要方式。链段是高分子主链中若干个化学键组合起来的片段。尽管在不同条件下，链段中所包含的化学键数并不固定，但它是理解高分子行为不可或缺的模式。例如，实际高分子链通过等效链段的方式，可以具有自由连接链（freely-jointed chain）的特征。站在分子运动的角度上，链段能否自由运动，决定了高分子处于玻璃态还是高弹态。此外，高分子的流动和结晶也是通过链段的协同运动完成的。

（4）高分子的凝聚态受高分子链结构复杂性的影响，表现出与小分子不同的特征。高分子的非晶态（amorphous state）表现出远程无序、局部有序的特征。高分子的晶态（crystalline state）无法像高纯度的小分子一样形成接近 100% 的结晶。结晶高分子的熔融温度往往表现出一个很宽的范围。通常情况下，结晶高分子中无序区域和有序区域同时并存。

通过外力的作用，高分子主链的局部（链段）或全部沿某一特定方向排列，称为取向（orientation）。取向能提高材料在取向方向上的力学性能。

（5）共混（blending）是改善高分子材料性能的重要手段，目的在于将两种以上高分子混合在一起以发挥其各自的优势。高分子在不同条件下混合会形成形态各异的织态结构

(texture)。出于加工和使用的考虑，高分子材料往往加入不同功能的添加剂 (additives)，对材料的性能产生重要的影响。

(6) 构象是理解高分子材料性能的重要途径。和小分子一样，高分子中不同的构象是由可内旋转 (internal rotation) 的化学键 (如—C—C—、—C—N—) 带来的。不同点在于高分子的构象数远远大于小分子。假设化学键旋转过程中能量较低的状态数为 x ，分子中可旋转的化学键数为 a ，那么由内旋转产生的构象数就是 x^a 。高分子中 a 的数值比小分子大几个数量级，构象数差几百个数量级。高分子的溶解、结晶、流动、力学拉伸等过程中出现的现象都涉及构象变化。可以说，构象是理解高分子特性的重要方法。

(7) 因为具有庞大的构象数，高分子表现出独特的高弹性 (high elasticity)。高弹性是橡胶材料应用的基础。去除外力后，构象数最大化的熵增加特性是高弹性的本质特征。

1.1.2 高分子结构的研究内容

高分子结构分为链结构和凝聚态结构。链结构中重复单元的化学组成、链接结构、构型、支化、交联、共聚结构，属于近程结构 (或一级结构)。链结构中高分子链的大小 (相对分子质量) 与形态 (构象)，高分子链的柔性属于远程结构 (或二级结构)。高分子凝聚态结构属于三级结构，是大量高分子通过分子间作用力而形成的。高分子的凝聚态需要研究高分子的晶态、非晶态、取向、液晶态及共混形成的织态结构。图 1-1 总结了高分子结构的研究内容。

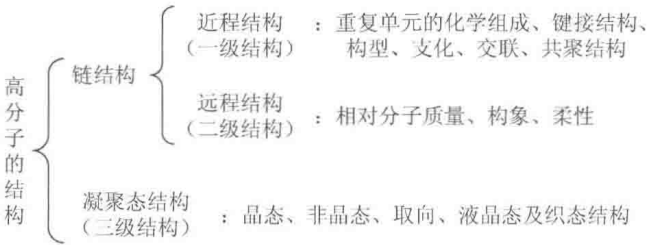


图 1-1 高分子结构的研究内容

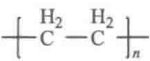
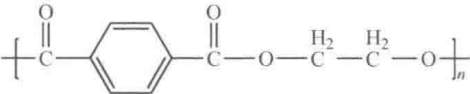
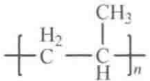
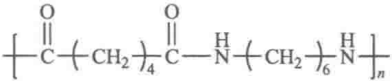
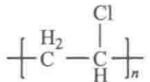
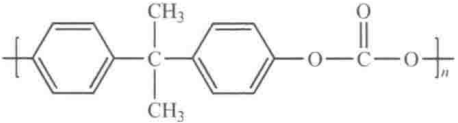
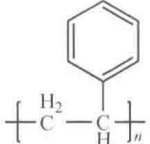
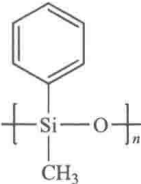
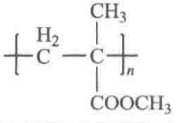
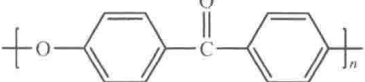
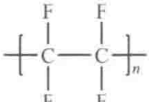
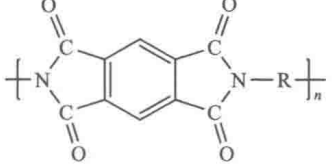
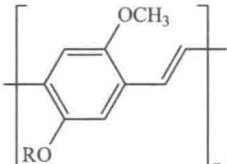
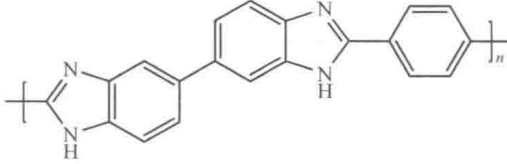
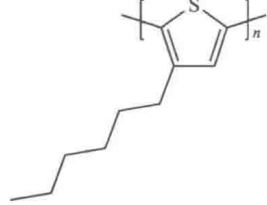
1.2 高分子链一级结构

1.2.1 重复单元的化学组成

高分子是由许多重复单元通过共价键连接起来的，具有长链结构。表 1-1 列举了一些常见的高分子，其重复单元的化学组成决定了材料的性能。聚乙烯 (PE) 的结构最为简单，其结构式中的 n 为聚合度 (degree of polymerization)，代表了重复单元的个数。将 PE 重复单元中的氢原子用甲基、氯原子、苯环替代可依次得到聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)。

表 1-1 左栏高分子的主链均由碳原子组成，称为碳链高分子。表 1-1 右栏中，高分子的主链由碳原子与氮、氧、硫等杂原子构成，称为杂链高分子。与碳链高分子相比，杂链高分子极性更强，一般具有更好的力学性能。由于主链带有酯基或酰胺基团，杂链高分子更易受到酸碱的影响。主链完全不包含碳原子的称为元素有机高分子，如聚甲基苯基硅氧烷。这类高分子具有无机物的耐热性和有机高分子的弹性 (elasticity)。苯环是一种刚性的结构，随着苯环在主链中所占比例的提高，高分子的耐热性能相应增加，如聚醚酮 (PEK) 耐热性高于聚

表 1-1 常见高分子

化学结构式	高分子名称	化学结构式	高分子名称
	聚乙烯 (PE)		聚对苯二甲酸 乙二醇酯 (PET)
	聚丙烯 (PP)		聚己二酰己二 胺 (尼龙 66)
	聚氯乙烯 (PVC)		聚碳酸酯 (PC)
	聚苯乙烯 (PS)		聚甲基苯基硅 氧烷
	聚甲基丙烯酸 甲酯 (PMMA)		聚醚酮 (PEK)
	聚四氟乙烯 (PTFE)		聚酰亚胺 (PI)
 $R = * \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_3$	聚 2-甲氧基-5(2'- 乙基)己氧基-1,4- 苯撑乙烯 (MEH-PPV)		聚苯并咪唑 (PBI)
			聚 3-己基噻吩 (P3HT)

对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。表 1-1 中的聚酰亚胺 (PI) 和聚苯并咪唑 (PBI) 称为梯形高分子 (ladder polymer)，分子链由连续的环状结构所组成，形如梯子。这类高分子受热后，即使主链断裂，只要不破坏环状结构或梯格，相对分子质量不会降低。梯形高分子在高温下仍能维持较好的力学性能，是耐热性最好的高分子。近年来，高分子半导体受到广泛关注，应用于发光二极管、太阳能电池等光电器件。这类材料的特点是主链具有共轭结构。其中，聚 2-甲氧基-5(2'-乙基)己氧基-1,4-苯撑乙烯 (MEH-PPV) 因为发光性能优异，成为最早的高分子发光二极管材料。聚 3-己基噻吩作为标准材料被大量用于研究和验证高分子太阳能电池器件的机理。

1.2.2 键接结构

表 1-1 中的 PP、PVC、PS 等高分子，结构通式为 $\left[\text{CH}_2-\text{CHR} \right]_n$ ，可由单烯类单体聚合得到。在聚合过程中，重复单元的键接方式有头-头（head-to-head）连接、尾-尾（tail-to-tail）连接和头-尾（head-to-tail）连接。图 1-2 以 PS 为例标明了不同的键接结构。实际的聚合反应中，由于空间位阻效应（steric hindrance effect），高分子主链多采用头-尾连接的结构。

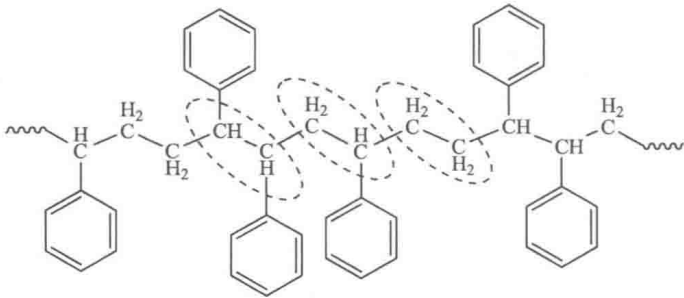


图 1-2 聚苯乙烯中不同的键接结构

椭圆虚线从左到右依次标注的结构为头-头连接、头-尾连接、尾-尾连接

1.2.3 高分子链的构型

高分子链是由重复单元构成的，重复单元的异构体会给高分子链的结构和性能带来复杂性。异构体之间虽具有相同的化学组成，但分子排列存在差异。异构体有两种重要类型，一种是由不对称碳原子引起的旋光异构体（optical isomers），如图 1-3 所示，有(R)型和(S)型两种基本形式。

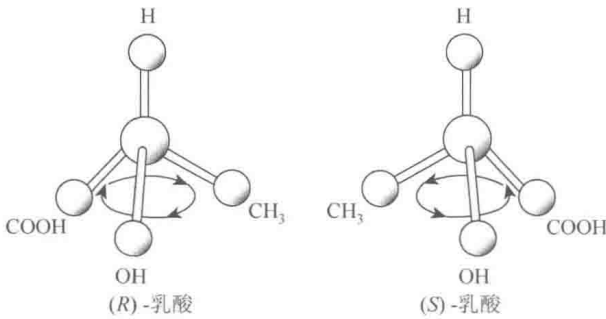


图 1-3 乳酸的两种旋光异构体

另一种是由双键存在引起的几何异构体（geometrical isomers），如图 1-4 所示，存在顺式（cis-）和反式（trans-）两种形式。异构体所呈现的原子排列形式称为构型。构型之间进行改变必须打断化学键，对原子或基团进行重新排列。几何异构体靠化学键的内旋

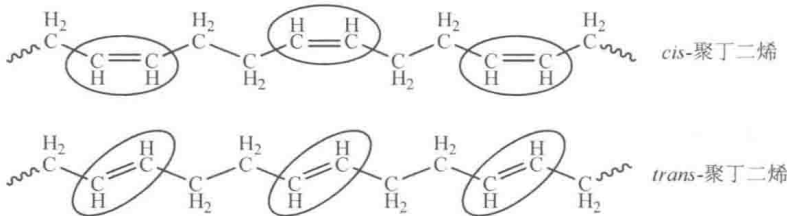


图 1-4 聚 1,4-丁二烯的几何异构体

转无法改变构型，也不能完成异构体之间的转变，与通过内旋转即可完成转变的构象有本质区别。

1. 旋光异构体

如果重复单元不具有对称面和对称中心，其本体与镜像体不能完全重合，可形成旋光异构体。从图 1-5 可以看出，乳酸的两种旋光异构体具有类似左手和右手的关系，而具有对称中心的圆底烧瓶则可以完全重合。也就是说，平移、旋转无法使(*R*)-乳酸转变成(*S*)-乳酸，只有破坏化学键，对取代基的位置进行交换才能实现二者的转换。

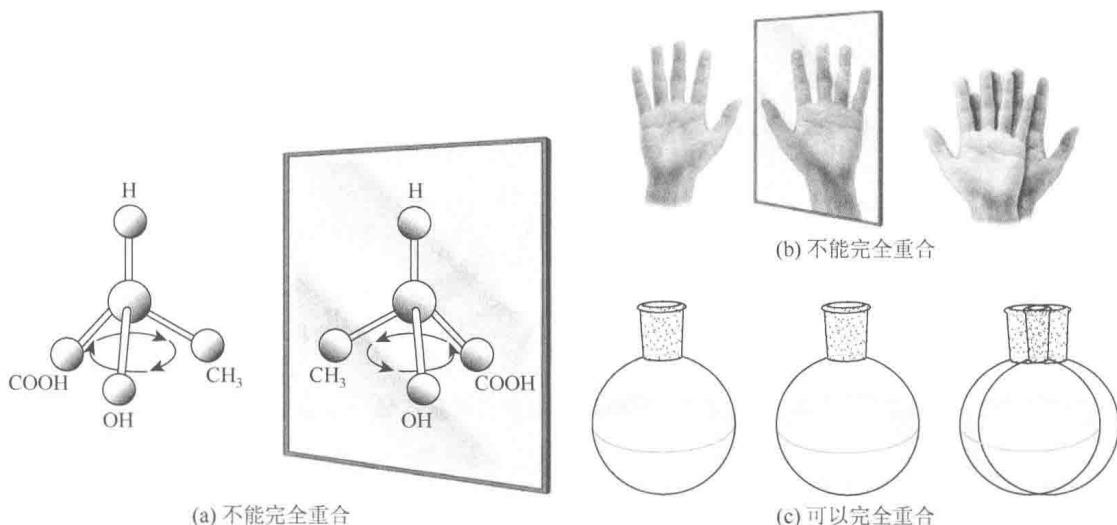


图 1-5 旋光异构体与非旋光异构体的区别

旋光异构体在乙烯基高分子 (vinyl polymers) 中较为常见。乙烯基高分子的主链完全由碳原子组成，如果碳原子上的四个取代基团各不相同，重复单元就具有旋光异构体。由图 1-6 可以理解碳链高分子中旋光异构体出现的条件。主链上的碳原子和两边的长链 R_1 、 R_2 相连， R_1 、 R_2 一般是不同的。如果 X 、 Y 不同，取代基团的中心为不对称碳原子，为此，大多数的乙烯基聚合物需要考虑旋光异构的问题。

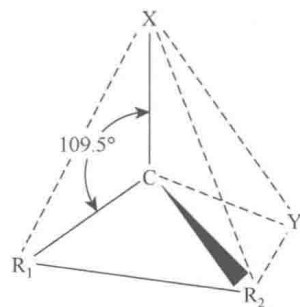


图 1-6 碳链高分子中的旋光异构体
 R_1 、 R_2 为长链， X 、 Y 为取代基团

对于聚乙烯的情形， X 和 Y 都为氢原子，不具有旋光异构体。对于聚丙烯的情形， X 、 Y 分别对应 H 、 $-CH_3$ ，会出现(*R*)型和(*S*)型两种旋光异构体。如果高分子主链仅由一种异构体组成，称高分子具有全同立构 (isotacticity) 的构型；如果两种异构体交替出现，称为间同立构 (syndiotacticity)。如果两种异构体的出现无规律，则得到无规立构 (atacticity) 高分子。图 1-7 示意了不同立体构型的聚氯乙烯分子，其中全同立构高分子包括(*R*)型和(*S*)型两种。尽管聚氯乙烯的重复单元具有不同的旋光异构体，但总体来说(*R*)型和(*S*)型异构体的数量相当，材料发生消旋，不具有旋光性。全同立构和间同立构的高分子所占百分比定义为等规度 (isotacticity)，是衡量乙烯基高分子规整程度的一个重要指标。等规度对材料的结晶乃至力学性能有直接的影响。等规度高的高分子容易结晶，对应的力学性能也更加优异。例如，等规的聚丙烯由于结晶度高可作为塑料使用，而无规聚丙烯是柔软的弹性体，没有实际的用途。再如，常见的聚苯乙烯通过

自由基聚合 (radical polymerization) 得到, 是无规立构的, 因此无规聚苯乙烯是典型的非晶态高分子 (amorphous polymers), 耐热温度在其玻璃化转变温度 (glass transition temperature, $T_g = 100^{\circ}\text{C}$) 附近。与此对照, 间规聚苯乙烯 (syndiotactic polystyrene, sPS) 是一种半结晶性高分子, 其结晶速率比无规聚苯乙烯高两个数量级。结晶度的增加也使 sPS 耐溶剂性能大幅度提高, 耐热温度在其熔点 (melting point, $T_m = 270^{\circ}\text{C}$) 附近。为了得到等规度高的高分子, 需要使用立构规整聚合 (stereoregular polymerization) 方法, 采用特殊的催化剂 (如 Ziegler-Natta 催化剂)。

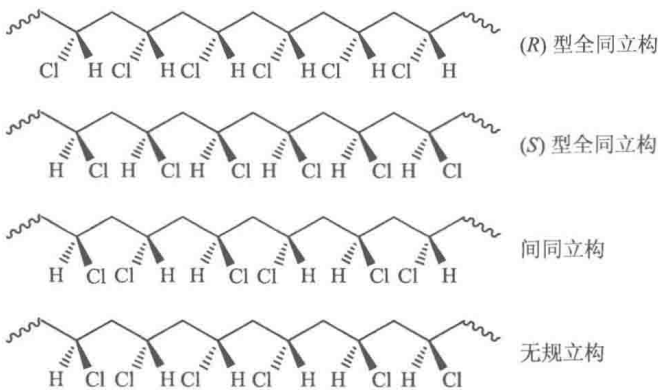


图 1-7 不同立体构型的聚氯乙烯

2. 几何异构体

双烯类单体通过 1,4-加成得到的高分子, 取代基团在重复单元内的双键两侧可具有不同的排列方式, 形成不同的几何异构体。几何异构体具有顺式构型 (cis-configuration) 与反式构型 (trans-configuration) 两种形式 (图 1-4), 几何异构也称为顺反异构。

不同几何异构体构成的高分子材料性能差异较大。图 1-8 中, 顺式聚异戊二烯是天然橡胶 (NR) 的主要成分, 具有良好的弹性和综合性能; 反式聚异戊二烯是杜仲胶的主要成分, 容易结晶, 具有橡胶和塑料的双重特性。表 1-2 总结了聚 1,4-异戊二烯和聚 1,4-丁二烯顺反异构体的性质, 可以看出反式异构体的 T_g 和 T_m 升高, 室温下的弹性也随之降低。

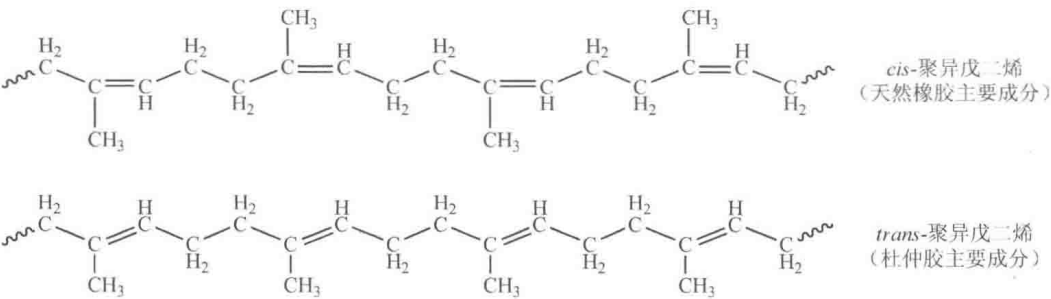


图 1-8 聚异戊二烯的几何异构体

表 1-2 几种高分子的熔点和玻璃化转变温度

高分子	熔点 $T_m/^{\circ}\text{C}$		玻璃化转变温度 $T_g/^{\circ}\text{C}$	
	cis-	trans-	cis-	trans-
聚 1,4-异戊二烯	30	70	-70	-60
聚 1,4-丁二烯	2	148	-108	-80

最后以聚异戊二烯为例，把构型作一个完整讨论。图 1-9 的中心是异戊二烯单体，如果采用 1,2-或 3,4-加成的方式聚合，可以得到乙烯基高分子，对应的为旋光异构体，类型为全同、间同、无规立构高分子。如果采用 1,4-加成的方式聚合，对应的为几何异构体，得到的是 *cis*-聚 1,4-异戊二烯和 *trans*-聚 1,4-异戊二烯。如果考虑键接结构，上述八种高分子还可以进行头-头、头-尾、尾-尾的组合排列。以聚异戊二烯为例，可以清楚地认识到高分子结构的复杂性。

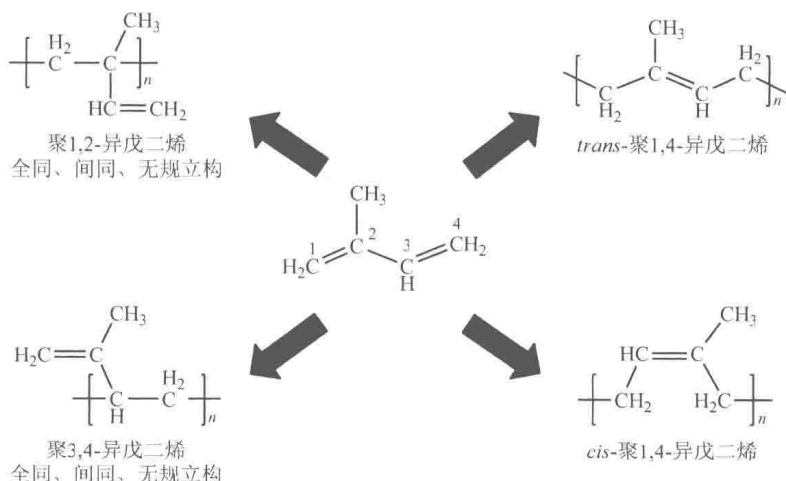


图 1-9 聚异戊二烯的构型

1.2.4 支化与交联

高分子在聚合或加工过程中，通过主链链增长（chain growth）得到的高分子是线型的，如果存在链转移（chain transfer）和交联，将得到支化和交联的高分子。图 1-10 中示意了高分子不同形状，一般来说支化会降低高分子的结晶度，使其力学性能和耐热性能变差；而交联则降低材料的变形能力，增加其模量、强度（strength）和耐热性能。交联对于热固性塑料（thermosetting plastic）和橡胶非常重要。塑料的交联反应称为固化（curing）。图 1-11 示意了脲醛塑料的合成过程，通过固化，脲醛塑料才能具有好的耐热性能和刚度。橡胶材料的交联反应称为硫化（vulcanization），这是因为很多橡胶用硫黄进行交联（图 1-12）。未经硫化的橡胶是没有实用价值的，受力后分子链容易滑动产生永久变形，受热容易发黏。硫化（交联）是橡胶材料应用的必要条件。



图 1-10 高分子的形状（●代表交联点）

除无规支化（random branching）外，还有一些比较特殊的支化结构。图 1-13 列举了几种特殊的支化形式。多个线型分子接枝到高分子主链，可形成梳形支化（comb branching）高分子。从某一中心延伸出多条高分子长链，可得到星形支化（star branching）高分子。20 世纪 90 年代，高度支化的树枝状高分子（dendrimer）和超支化高分子（hyperbranched polymer）引