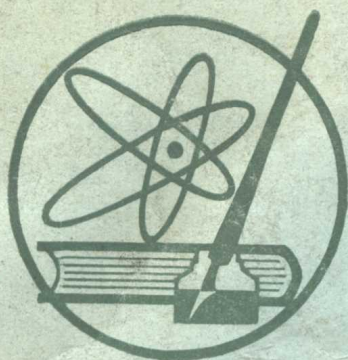




高等学校试用教材

高分子物理学

成都科技大学等合编

张 开 主 编

化学工业出版社

高等学校试用教材

高分子物理学

成都科技大学等 合编

张 开 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系高等学校高分子化工专业的专业基础课试用教材。

书中系统地阐述了高分子微观结构和各种物理性能，以及与聚合物材料密切相关的力学和热力学性能。全书除绪论外共分高分子的结构、高分子的构象、高分子溶液、高分子的聚集态结构、聚合物的玻璃化转变、聚合物的高弹性、粘流性和粘弹性，聚合物的力学性能、聚合物的其他性能等八章。

绪论、第一、二、三章由成都科技大学张开同志编写，第四章由清华大学周嘯同志编写，第五、八章由成都科技大学卓启疆同志编写，第六章由南京化工学院孙载坚同志编写，第七章由天津大学方道斌同志编写。张开同志主编。复旦大学何曼君同志主审，上海化工学院朱树新同志审阅了部分稿件。

本书还可供从事高分子化工专业的生产、科研、设计和应用部门的科技人员，以及涉及合成材料的有关专业师生参考。

高等学校试用教材

高分子物理学

成都科技大学等 合编

张 开 主 编

*

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

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787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张13 $\frac{3}{4}$ 字数341千字印数1—9,150

1981年1月北京第1版1981年1月北京第1次印刷

书号15063·3227(K-244)定价1.45元

绪 论

1
4
6
高分子物理学是研究高分子的结构与性能之间关系的一门科学，也是研究聚合物中分子运动规律的科学。它是在物理学、物理化学、有机结构理论、材料力学和流体力学等基础上发展起来的一门新兴学科，有很多方面还不很成熟，有些概念正在不断更新，有的还只限于定性讨论。

高分子物理学与高分子材料的合成、加工、应用和相应的研究工作都具有非常密切的内在联系。由简单的低分子单体，通过各种聚合方法合成得到各种各样的高分子化合物，这属于高分子化学学科的领域，可是在合成的研究与实践中，却离不开高分子物理学的基础。例如，对合成出来的聚合物，我们总要尽可能知道它的性能，以便判断它的质量优劣。如果是一种新的聚合物，那就更需要对它的性能、特点有较全面而深入的了解，以便针对其特性发挥其所长，推广应用到最合适的地方，这都需要用到高分子物理学的基础理论与实验方法来分析判断。所以，高分子物理学和高分子化学是相辅相成不可截然分割的两门学科。近年来也有一些学者把这两门学科紧密结合成一个整体，甚至把聚合物成型加工工艺包括在内，统称为“高分子科学”的。

聚合物成型加工包括塑料、合成橡胶的加工和合成纤维的纺丝及牵伸等。在这一系列成型加工过程中，既要针对不同聚合物的特性，选择最合理的成型加工条件，又要针对制件的要求得到满意的产品。这就涉及到对温度、压力、时间、模具设计的因次及各种添加剂的比例等参数的控制。高分子物理学的内容包括聚合物的分子结构、分子量、分子量分布、聚合物的流变性、粘弹性、玻璃化温度、熔融温度、分解温度、结晶态与非晶态等各种因素对各种性能的影响。所以把高分子物理学作为聚合物成型加工的理论基础，是较为恰当的。另一方面，要想把聚合物的结构与性能关系弄清楚，也必须联系高分子的合成方法及成型加工的条件来进行研究。

高分子材料虽然只有几十年的发展历史，但是其发展速度之快，应用之广，远远超过人类历史上任何一种其它材料。材料科学是一门基础科学，高分子材料又是材料的重要组成部分，因此大力开展高分子材料科学的研究和提高其科学水平，促进各种高分子材料的生产和应用，这对实现四个现代化将作出重大的贡献。

高分子材料虽然具有一系列优良性能，但还存在不耐高温，强度不够高，容易燃烧，容易老化等缺点。目前正在针对这些缺点进行攻关，相信不久就会得到根本解决。另外，高分子的研究工作还在继续朝着性能更好、合成方法更简单、成本更低廉、质量更好等方面发展。但是在高分子材料的应用上，如何能科学地掌握材料的特性，消除大材小用、优材劣用的盲目性，充分发挥性能特长，达到合理应用，就必须研究高分子材料的结构与性能。所以，高分子材料的应用也是离不开以高分子物理学为理论指导的。

2
高分子科学的发展虽已取得了惊人的成就，但是人类对高分子科学的认识与探索，仍然方兴未艾。例如，目前对生物高分子蛋白质、核酸、酶和多糖的研究越来越深入，在弄清天然生物高分子结构的基础上，在不久的将来有可能进一步探索生命的奥秘，这不仅能合成有生命现象的高分子，而且将创造出自然界从来没有过的生物高分子新品种。现在世界上已能

制造出高分辨率的电子显微镜,其分辨率可高达 $1.4\text{\AA}$,最高放大倍率达1500000倍,能直接观察到高分子链,这将会对高分子结构的研究作出较大的贡献。随着观测手段的发展,将来还有可能洞悉任何高分子的详细结构,并编出高分子结构图谱,使高分子的研究工作在丰富的理论与实践知识的基础上,按指定性能设计出高分子结构的蓝图,并按此蓝图制造出能满足各种要求的高分子。到那时人类对高分子的研究、制造和应用,将从必然王国走向自由王国。

人类对物质世界的认识是一个由低到高,由浅入深,由简到繁的辩证发展过程,随着实践认识的发展,对物质世界认识的加深,人类的科学水平亦随之不断提高。人类认识物质世界是从宏观入手,随着科学的发展和认识事物思维方法的进步以及观测物质手段的创新,为向构成物质世界最本质的微观世界进军创造了更有利的条件,从而开始突破微观世界的各个层次,使认识走向深化。对高分子世界的认识,也同样经历了一个复杂的认识过程。不过高分子的微观世界主要保持在分子结构这一层次水平上面,因为高分子分子结构最基本的组成仍然和其它物质一样是由原子组成的,这已超出了高分子科学的研究范围了。我们在讨论高分子物理学的时候,为了更便于理解,有必要沿着高分子形成的层次来讨论。从高分子最基本的微观结构开始,逐渐向较高层次分析,再进一步对宏观结构及各层次结构综合表现出来的各种性能进行认识。这也是符合由浅入深,由个体到整体,由简单到复杂的认识规律的。本教材就是循此脉络来编排的。为力求满足当前教学需要的基本内容,在一定程度上尽量反映了七十年代的新成就。

全书共分八章。第一章讲高分子的结构,首先勾划了整个高分子的结构层次分类,说明各个结构层次的特点及相互关系,再综合建立整个结构层次的概貌以统帅后面各章的内容。然后重点讨论一次结构。第二章讲高分子的构象,从统计的角度重点讨论了线型单个高分子的无规线团构象。关于分子间力的讨论,如在前修课中已学过,可以少学或免学。第三章讲高分子溶液,从单个高分子行为为主的稀溶液的规律性,一直讲到以高分子聚集行为为主的向固体过渡的凝胶态结构。中间穿插了本属一次结构范畴的分子量及分子量分布的内容,因为这些都需要高分子溶液的基础。分子量测试的方法内容较多,可根据实际情况选学一部分。第四章讲高分子聚集态结构,主要讨论高分子聚集态的三次结构,以结晶及非晶聚合物结构形态的内容为中心,也涉及到高次结构和混合物的内容。以上四章均围绕高分子各个结构层次为中心来展开的,同时又说明了结构和各种性能的关系。通过这四章的学习即可对高分子结构有一个完整的概念,为以后学习各种性能打下基础。第五章讲聚合物的玻璃化转变,主要讨论无定形聚合物受温度及力的影响所表现出来的力学状态变化。第六章讲聚合物的高弹性、粘流性和粘弹性,着重讨论高弹性的特点以及与普通弹性的区别,聚合物的流变性和粘流性的特点。以上两章都是聚合物所特有的性能,也是聚合物成型加工及应用的理论基础。第七章讲聚合物的力学性能,主要讨论聚合物在各种受力情况下的行为,为合理应用高分子材料提供理论依据。第八章讲聚合物的其它特具的性能,包括介电性能、胶粘性、光学性及透气性等。

在使用本教材时,我们提出下列要点供教学时参考。

(1) 高分子物理学与高分子化学有着非常密切的关系,因此要注意两门课程在内容上的相互补充,使之更容易理解和掌握。

(2) 结构是决定性能的关键,性能是结构本质的反映。所以高分子物理学要以学习高分子结构与性能的关系为中心,掌握好高分子各结构层次的特点,微观与宏观结构的关系,

各种性能的特点以及它们之间的相互关系。

(3) 本学科是在丰富的实践基础上发展起来的, 故在教学的同时应开设相应的实验, 使理论联系实际。

(4) 本教材是按70学时编写的, 首先只能讲授必要的基本的内容, 然后适当地考虑深度和新的发展, 如需对某一方面作更深入的了解, 还需参考有关文献。

目 录

绪论	1
第一章 高分子的结构	4
1-1 高分子的结构分类	4
1-1-1 高分子的一次结构	4
1-1-2 高分子的二次结构	5
1-1-3 高分子的三次结构	5
1-2 高分子的化学结构	9
1-2-1 高分子链的原子类型与排列	9
1-2-2 高分子链结构单元键接顺序	11
1-2-3 高分子链结构的成分	12
1-2-4 高分子链的支化、交联与端基	14
1-2-5 高分子链的构型	15
1-2-6 高分子的分子量和分子量分布	17
参考文献	18
第二章 高分子的构象	19
2-1 高分子链的柔性	19
2-1-1 小分子的内旋转	19
2-1-2 单键的内旋转与高分子链柔性和刚性的关系	21
2-1-3 影响高分子链柔性的主要因素	22
2-2 无规线团模型	24
2-2-1 碳链的构象	24
2-2-2 无规行走统计分布	24
2-2-3 线团直径和密度对分子量的影响	26
2-3 真实线团分子模型	28
2-4 分子间作用力	32
2-4-1 取向力	33
2-4-2 诱导力	33
2-4-3 色散力	33
2-4-4 氢键	34
2-4-5 内聚能密度	34
参考文献	36
第三章 高分子溶液	37
3-1 溶解过程和溶剂的选择	37
3-1-1 溶解过程	37
3-1-2 溶剂的选择	39

3-1-3 高分子在溶液中的构象及其特征	45
3-2 高分子溶液的热力学	46
3-2-1 理想溶液的热力学	46
3-2-2 高分子溶液的热力学	47
3-3 高分子稀溶液的粘度	49
3-3-1 粘度的概念	49
3-3-2 线团密度与特性粘数的关系	50
3-3-3 粘度与分子量的关系	51
3-3-4 特性粘数对溶剂及温度的依赖性	52
3-4 高分子平均分子量的测定方法	53
3-4-1 粘度法	54
3-4-2 端基分析法	57
3-4-3 沸点升高法	58
3-4-4 冰点下降法	60
3-4-5 渗透压法	61
3-4-6 蒸气压渗透法	63
3-4-7 光散射法	65
3-5 分子量分布	71
3-5-1 分子量分布的特点	71
3-5-2 分子量分布的表示方法	72
3-6 分子量分布的测定	75
3-6-1 分级方法概述	75
3-6-2 凝胶渗透色谱法	77
3-7 高分子电解质溶液	80
3-7-1 大分子酸类与碱类溶液及其电离现象	80
3-7-2 影响聚电解质线团密度和粘度的因素	81
3-8 高分子浓溶液与凝胶	82
3-8-1 概述	82
3-8-2 凝胶的结构模型	84
3-8-3 凝胶的力学性质	85
参考文献	85
第四章 高分子的聚集态结构	87
4-1 结晶与非晶聚合物的结构	87
4-1-1 单晶、多晶、非晶与准晶的概念	87
4-1-2 单晶与球晶的形态	88
4-1-3 结晶结构的模型	91
4-1-4 晶体的微观缺陷	95
4-1-5 非晶结构模型	96
4-2 不完善结晶状态	97
4-2-1 概述	97

4-2-2 结晶度	98
4-3 聚合物的结晶速率与熔化过程	100
4-3-1 结晶速率	100
4-3-2 熔化过程及熔点的定义	102
4-3-3 经验规则	104
4-3-4 化学结构对熔点的影响	104
4-4 分子的结构特性对高分子结晶能力的影响	106
4-4-1 链的对称性	106
4-4-2 链的规整性	107
4-4-3 共聚结构	107
4-4-4 链的柔性和分子间的相互作用	108
4-5 聚合物取向状态的结构	108
4-5-1 聚合物的分子取向模型	108
4-5-2 取向度及其测定	109
4-5-3 结晶聚合物拉伸取向过程中的结构变化	111
4-6 高分子混合物的聚集态结构	112
4-6-1 概念和分类	112
4-6-2 聚集态结构的特点	113
参考文献	114
第五章 聚合物的玻璃化转变	115
5-1 聚合物的分子运动与力学状态	115
5-1-1 聚合物热运动的特点	115
5-1-2 无定形聚合物的两种转变和三种力学状态	115
5-2 玻璃化转变理论	116
5-2-1 自由体积理论	116
5-2-2 自由体积理论对松弛作用的解释	118
5-3 分子结构和外力对 T_g 的影响	119
5-3-1 结构因素	119
5-3-2 外力因素	124
5-4 玻璃化温度以下的次级转变	125
5-5 玻璃化温度的测定	126
5-5-1 膨胀法	126
5-5-2 量热法	126
5-5-3 形变法	127
5-5-4 波谱法	127
5-6 聚合物的时-温等效原理	127
参考文献	129
第六章 聚合物的高弹性、粘流性和粘弹性	130
6-1 聚合物的高弹性	130
6-2 高弹性的热力学和统计理论	131

6-2-1 橡胶弹性的热力学分析	131
6-2-2 交联橡胶高弹性的统计理论	133
6-2-3 高弹性和分子链结构的关系	138
6-3 线型聚合物的粘性流动	139
6-3-1 聚合物的流动态和流动机理	139
6-3-2 牛顿流体和非牛顿流体	141
6-3-3 影响聚合物熔体流动性的若干因素	142
6-3-4 影响聚合物流动温度的因素	144
6-4 聚合物熔体的流变性	145
6-4-1 聚合物熔体的流动行为	145
6-4-2 聚合物熔体的流动曲线	148
6-4-3 拉伸流动	150
6-5 聚合物的粘弹性	151
6-5-1 静态粘弹性现象	151
6-5-2 动态粘弹性现象	155
6-5-3 动态力学试验	157
6-5-4 粘弹性模型	159
参考文献	166
第七章 聚合物的力学性能	167
7-1 聚合物力学性能概述	167
7-1-1 应力与应变	167
7-1-2 聚合物力学性能特点	170
7-2 聚合物中的内聚力及聚合物的断裂	171
7-2-1 理论强度与实际强度	172
7-2-2 断裂的裂缝理论	172
7-2-3 断裂的分子理论	176
7-3 聚合物的拉伸破坏行为	179
7-3-1 非晶聚合物的拉伸破坏行为	179
7-3-2 结晶聚合物的拉伸破坏行为	180
7-4 聚合物结构对力学性能的影响	182
7-4-1 分子量	182
7-4-2 分子堆砌的紧密程度	183
7-4-3 增塑剂	183
7-4-4 交联	185
7-4-5 结晶	185
7-4-6 分子取向	187
7-5 聚合物的增强	188
7-5-1 粉状填料增强	188
7-5-2 纤维增强塑料	190
7-5-3 橡胶增强塑料	193

参考文献	195
第八章 聚合物的其它性能	196
8-1 聚合物的介电性能	196
8-1-1 分子的极化和介电常数	196
8-1-2 聚合物的导电性	199
8-1-3 介电损耗	200
8-1-4 聚合物的介电强度	202
8-2 聚合物的胶粘性	202
8-2-1 粘合理论	202
8-2-2 影响粘合强度的因素	203
8-3 聚合物的光学性能	206
8-3-1 光在介质中的传播	206
8-3-2 聚合物光导材料	207
8-4 聚合物的透气性	207
8-4-1 扩散的菲克(Fick)定律	208
8-4-2 扩散与聚合物结构的关系	208
参考文献	210
附录一 单位换算	211
表 1 SI的基本单位	211
表 2 常用的SI导出单位	211
表 3 SI单位换算为其它单位	211
表 4 其它单位换算为SI单位	212
附录二 聚合物缩写代号	212

结 论

1
4
6
高分子物理学是研究高分子的结构与性能之间关系的一门科学，也是研究聚合物中分子运动规律的科学。它是在物理学、物理化学、有机结构理论、材料力学和流体力学等基础上发展起来的一门新兴学科，有很多方面还不很成熟，有些概念正在不断更新，有的还只限于定性讨论。

高分子物理学与高分子材料的合成、加工、应用和相应的研究工作都具有非常密切的内在联系。由简单的低分子单体，通过各种聚合方法合成得到各种各样的高分子化合物，这属于高分子化学学科的范围，可是在合成的研究与实践中，却离不开高分子物理学的基础。例如，对合成出来的聚合物，我们总要尽可能知道它的性能，以便判断它的质量优劣。如果是一种新的聚合物，那就更需要对它的性能、特点有较全面而深入的了解，以便针对其特性发挥其所长，推广应用到最合适的地方，这都需要用到高分子物理学的基础理论与实验方法来分析判断。所以，高分子物理学和高分子化学是相辅相成不可截然分割的两门学科。近年来也有一些学者把这两门学科紧密结合成一个整体，甚至把聚合物成型加工工艺包括在内，统称为“高分子科学”的。

聚合物成型加工包括塑料、合成橡胶的加工和合成纤维的纺丝及牵伸等。在这一系列成型加工过程中，既要针对不同聚合物的特性，选择最合理的成型加工条件，又要针对制件的要求得到满意的产品。这就涉及到对温度、压力、时间、模具设计的因次及各种添加剂的比例等参数的控制。高分子物理学的内容包括聚合物的分子结构、分子量、分子量分布、聚合物的流变性、粘弹性、玻璃化温度、熔融温度、分解温度、结晶态与非晶态等各种因素对各种性能的影响。所以把高分子物理学作为聚合物成型加工的理论基础，是较为恰当的。另一方面，要想把聚合物的结构与性能关系弄清楚，也必须联系高分子的合成方法及成型加工的条件来进行研究。

高分子材料虽然只有几十年的发展历史，但是其发展速度之快，应用之广，远远超过人类历史上任何一种其它材料。材料科学是一门基础科学，高分子材料又是材料的重要组成部分，因此大力开展高分子材料科学的研究和提高其科学水平，促进各种高分子材料的生产和应用，这对实现四个现代化将作出重大的贡献。

高分子材料虽然具有一系列优良性能，但还存在不耐高温，强度不够高，容易燃烧，容易老化等缺点。目前正在针对这些缺点进行攻关，相信不久就会得到根本解决。另外，高分子的研究工作还在继续朝着性能更好、合成方法更简单、成本更低廉、质量更好等方面发展。但是在高分子材料的应用上，如何能科学地掌握材料的特性，消除大材小用、优材劣用的盲目性，充分发挥性能特长，达到合理应用，就必须研究高分子材料的结构与性能。所以，高分子材料的应用也是离不开以高分子物理学为理论指导的。

2
高分子科学的发展虽已取得了惊人的成就，但是人类对高分子科学的认识与探索，仍然方兴未艾。例如，目前对生物高分子蛋白质、核酸、酶和多糖的研究越来越深入，在弄清天然生物高分子结构的基础上，在不久的将来有可能进一步探索生命的奥秘，这不仅能合成有生命现象的高分子，而且将创造出自然界从来没有过的生物高分子新品种。现在世界上已能

制造出高分辨率的电子显微镜，其分辨率可高达 $1.4\text{\AA}$ ，最高放大倍率达 1500000 倍，能直接观察到高分子链，这将会对高分子结构的研究作出较大的贡献。随着观测手段的发展，将来还有可能洞悉任何高分子的详细结构，并编出高分子结构图谱，使高分子的研究工作在丰富的理论与实践知识的基础上，按指定性能设计出高分子结构的蓝图，并按此蓝图制造出能满足各种要求的高分子。到那时人类对高分子的研究、制造和应用，将从必然王国走向自由王国。

人类对物质世界的认识是一个由低到高，由浅入深，由简到繁的辩证发展过程，随着实践认识的发展，对物质世界认识的加深，人类的科学水平亦随之不断提高。人类认识物质世界是从宏观入手，随着科学的发展和认识事物思维方法的进步以及观测物质手段的创新，为向构成物质世界最本质的微观世界进军创造了更有利的条件，从而开始突破微观世界的各个层次，使认识走向深化。对高分子世界的认识，也同样经历了一个复杂的认识过程。不过高分子的微观世界主要保持在分子结构这一层次水平上面，因为高分子分子结构最基本的组成仍然和其它物质一样是由原子组成的，这已超出了高分子科学的研究范围了。我们在讨论高分子物理学的时候，为了更便于理解，有必要沿着高分子形成的层次来讨论。从高分子最基本的微观结构开始，逐渐向较高层次分析，再进一步对宏观结构及各层次结构综合表现出来的各种性能进行认识。这也是符合由浅入深，由个体到整体，由简单到复杂的认识规律的。本教材就是循此脉络来编排的。为力求满足当前教学需要的基本内容，在一定程度上尽量反映了七十年代的新成就。

全书共分八章。第一章讲高分子的结构，首先勾划了整个高分子的结构层次分类，说明各个结构层次的特点及相互关系，再综合建立整个结构层次的概貌以统帅后面各章的内容。然后重点讨论一次结构。第二章讲高分子的构象，从统计的角度重点讨论了线型单个高分子的无规线团构象。关于分子间力的讨论，如在前修课中已学过，可以少学或免学。第三章讲高分子溶液，从单个高分子行为为主的稀溶液的规律性，一直讲到以高分子聚集行为为主的向固体过渡的凝胶态结构。中间穿插了本属一次结构范畴的分子量及分子量分布的内容，因为这些都需要高分子溶液的基础。分子量测试的方法内容较多，可根据实际情况选学一部分。第四章讲高分子聚集态结构，主要讨论高分子聚集态的三次结构，以结晶及非晶聚合物结构形态的内容为中心，也涉及到高次结构和混合物的内容。以上四章均围绕高分子各个结构层次为中心来展开的，同时又说明了结构和各种性能的关系。通过这四章的学习即可对高分子结构有一个完整的概念，为以后学习各种性能打下基础。第五章讲聚合物的玻璃化转变，主要讨论无定形聚合物受温度及力的影响所表现出来的力学状态变化。第六章讲聚合物的高弹性、粘流性和粘弹性，着重讨论高弹性的特点以及与普通弹性的区别，聚合物的流变性和粘流性的特点。以上两章都是聚合物所特有的性能，也是聚合物成型加工及应用的理论基础。第七章讲聚合物的力学性能，主要讨论聚合物在各种受力情况下的行为，为合理应用高分子材料提供理论依据。第八章讲聚合物的其它特具的性能，包括介电性能、胶粘性、光学性及透气性等。

在使用本教材时，我们提出下列要点供教学时参考。

(1) 高分子物理学与高分子化学有着非常密切的关系，因此要注意两门课程在内容上的相互补充，使之更容易理解和掌握。

(2) 结构是决定性能的关键，性能是结构本质的反映。所以高分子物理学要以学习高分子结构与性能的关系为中心，掌握好高分子各结构层次的特点，微观与宏观结构的关系，

各种性能的特点以及它们之间的相互关系。

(3) 本学科是在丰富的实践基础上发展起来的，故在教学的同时应开设相应的实验，使理论联系实际。

(4) 本教材是按70学时编写的，首先只能讲授必要的基本的内容，然后适当地考虑深度和新的发展，如需对某一方面作更深入的了解，还需参考有关文献。

第一章 高分子的结构

聚合物具有很多优良而独特的性能，人们利用这些可贵的性能，可以制成各种塑料、合成橡胶、合成纤维、涂料与粘合剂等，而广泛地应用在国民经济的各个领域。为什么这些聚合物具有可塑性、高弹性、成纤性、成膜性、粘附性以及高的机械强度和电绝缘性等等这样一系列优异的性能？为什么不同结构不同组成的聚合物，又各具不同的特殊性能？这就是高分子物理学需要研究和解决的一个问题。要了解这个问题，首先应当从认识物质结构的普遍规律入手，物质是由许多极小的微粒组成的，这些微粒叫做分子。分子是物质保持其原物质组成和基本化学性质的最小结构单位；分子又可通过化学方法分成更简单的微粒——原子。原子是构成各种化学元素的最小单位，是物质微观结构的第一层次。原子又由原子核和核外电子所组成，这是物质微观结构的第二层次。原子核内又存在质子和中子，随着近代高能物理学的发展，又知道原子核内还存在着许多种基本粒子，目前已发现有三百多种，这些基本粒子究竟有多少种，至今尚在探索之中，这是物质微观结构的第三层次。由此可知，物质是从微观世界经由若干个结构层次而构成的。物质的分子就是由若干层次的基本粒子与原子构成的。

高分子化合物也是由分子构成的一大类物质。但是由于它们的分子量特别高，同时在形成大分子的反应过程中受到各种复杂条件的影响，存在着分子量的多分散性。高分子通过分子间相互作用力的影响，由微观的分子个体聚集而成宏观的聚合物，这其中也是经过不同的结构层次有规律地排列、堆砌、聚集而构成的。聚合物所表现出来的各种性能是聚合物本身内部结构本质的反映。因此要了解聚合物的各种性能，更好地使用由高分子构成的合成材料，甚至要设计一种新的高分子材料，都必须了解高分子的结构与性能。人类认识高分子的结构花了近一个世纪的时间，现在已公认高分子是不同于一般低分子的一类特殊的分子。高分子是由若干个最基本的结构单元以共价键键接而构成的。我们要认识高分子的全貌，不仅要认识高分子的结构单元，也要认识高分子个体的微观结构，还要认识从微观结构发展到宏观聚合物的各个结构层次，以及是怎样构成统一的整体。因此，首先应当对高分子结构层次的分类有所了解。

1-1 高分子的结构分类

高分子按其研究单元的不同可分为两大类。一为分子内结构，是研究一个分子链中原子或基团间的几何排列，即高分子的链结构。高分子的链结构包含一次结构和二次结构两个层次。另一为分子间的结构，是研究单位体积内许多分子链之间的几何排列，即高分子的聚集态结构，也称超分子结构，包含三次结构以上的各个层次。

聚合物既是由高分子通过若干层次的排列、堆砌、聚集而构成的，那么要全面了解聚合物的结构，就必须对各个层次分别加以认识。

1-1-1 高分子的一次结构

一次结构即第一层次结构，是构成高分子最基本的微观结构，包括高分子基本结构单元的化学结构与立体化学结构，也可以总称为化学结构。一次结构研究的范围包含高分子的组

成和构型两个方面。

高分子的组成要研究分子链中原子的类型和排列，高分子链的化学结构分类，结构单元的键接顺序，链结构的成分，高分子的支化、交联与端基，分子量和分子量分布等内容。

高分子的构型主要是研究取代基围绕特定原子在空间的排列规律。大分子的构型是不能随意改变的，只有使分子链破坏并产生重排才可能使构型发生改变。由于一次结构是限于研究一个大分子内一个结构单元或几个结构单元间的关系，故又称为近程结构。

高分子的一次结构是构成宏观聚合物最原始的基础，如像一般物质中的分子那样，分子虽然还可以向微观世界再细分下去，但它仍保留该物质属性并能独立存在的最小单位。高分子一次结构是反映高分子各种特性的最主要结构层次。它直接影响着聚合物的某些性能，如熔点、密度、溶解性、粘度、粘附性等，也对其它大多数性能有影响。我们要想认识高分子的完整结构，首先就要深刻认识高分子的一次结构。要明白聚合物结构与性能的关系，也要首先从认识高分子的一次结构入手。

表1-1列出了一些主要高分子组成一次结构的结构单元。本章的1-2再详细介绍高分子的一次结构。

1-1-2 高分子的二次结构

二次结构又称远程结构，是指单个高分子在空间中所存在的各种形状，也称为高分子的构象。一个高分子链因为单键的内旋转和分子热运动的影响，常存在着一系列不同的形状，如一根完全伸展的高分子链；一个卷曲的无规线团或者是周期性有规则排列的构象（见图1-1）。

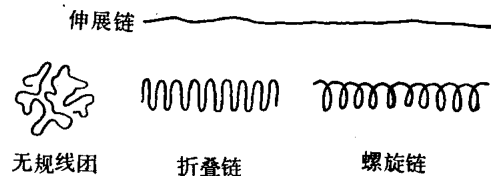


图 1-1 单个高分子的几种构象示意图

无规线团是线型高分子在分子溶液中的一种二次结构的主要形态。

蛋白质和核酸最主要的构象是螺旋形链。这些螺旋形结构即使在水溶性凝胶或者在溶液中，均有非凡的稳定性。构成结晶高分子的折叠链也是二次结构的一种主要形态之一。

1-1-3 高分子的三次结构

三次结构又称高分子的聚集态结构，它强烈地受二次结构的影响，是指大分子与大分子间的几何排列。如图1-2。高分子聚集态结构是在加工成型过程中形成的，是由微观结构向宏观结构过渡的状态。聚集态结构也是决定聚合物制品使用性能的主要因素。即使具有相同链结构的同一种高分子，由于加工成型工艺条件的不同，其成型品的使用性能就有很大的不同。例如聚合物结晶取向程度不同直接影响纤维和薄膜的力学性能；结晶大小和形态不同可影响塑料制品的耐冲击强度、开裂性能和透明性等。因此，对聚合物材料来说，一次结构与二次结构只是间接影响其性能，而分子聚集态结构才是直接影响其性能的因素。研究聚集态结构的意义就在于了解高分子聚集态结构的特征，形成条件及其与材料性能之间的关系，以便人为地控制加工成型条件而得到具有预定结构和性能的材料，同时为高分子材料的物理改性和材料设计建立科学基础。

高分子的结构层次是一层紧套一层的，各个层次紧密相联而构成有机的整体。肉眼能见的聚合物制品的构成，最先是由不同的原子构成具有反应活性的有固定化学结构的小分子，这种小分子在一定反应条件下，通过能生成高分子的聚合反应或缩聚反应，按一定的形成机理生成由若干个相同的结构单元依照一定顺序和空间构型键接而成的高分子链（一次结构）。这些高分子链因单键的旋转而构成具有一定势能分布的高分子构象（二次结构）。具有

表 1-1 高分子的化学结构式

名 称	化 学 结 构 式
C—C链高分子	
聚 乙 烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim\sim\sim$
聚 丙 烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim\sim\sim$
聚 异 丁 烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\sim\sim\sim$
聚-顺-1,4丁二烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}=\text{CH}}{\text{CH}_2}\sim\sim\sim$
聚-顺-1,4异戊二烯 (天然橡胶)	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}_2}\sim\sim\sim$
聚-反-1,4异戊二烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{CH}_2}\sim\sim\sim$
聚氯丁二烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim\sim\sim$
聚苯乙烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim\sim\sim$
聚氯乙烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\sim\sim\sim$
聚偏二氯乙烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\sim\sim\sim$
聚四氟乙烯	$\sim\sim\sim\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}(\text{F})_2\sim\sim\sim$
聚丙烯腈	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim\sim\sim$
聚乙烯醇	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\sim\sim\sim$
聚醋酸乙烯	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim\sim\sim$
聚乙烯醇缩醛	$\sim\sim\sim\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}(\text{R})-\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}(\text{R})-\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}(\text{R})-\text{O}}{\text{CH}}\sim\sim\sim$