

高
分
子
物
理
学

石油化工大专院校

高分子物理学

李 良 训 主编

中
国
石
化

631
23

社

中国石化出版社

C-631
25

石油化工大专院校统编教材

高分子物理学

李良训 主编

孙 桐 主审

中国石化出版社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书系石油化工大专院校高分子化工专业高分子物理课统编教材。

书中系统地阐述了高分子微观结构及各种物理性能,以及与聚合物材料密切相关的力学性能和热学性能。全书共10章,除绪论外,分别论述了高分子的链结构,高分子的聚集态结构,高聚物分子运动,高聚物的粘弹性,高分子溶液,高聚物分子量及其分布,高聚物流体的流变性,固体高聚物的流变性能,高聚物的热性能、电学性能及光学性能。

本书还可供从事高分子化工专业的生产、科研、设计和应用部门的技术人员,以及与合成材料有关的专业师生参考。

石油化工大专院校统编教材

高分子物理学

李良训 主编

孙 桐 主审

•
中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲一号 邮政编码: 100029)

纺织工业出版社印刷厂排版

京 东 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行

•
787×1092毫米 16开本 13 1/4 印张 342千字 印4001~6000

1990年9月北京第1版 1995年11月北京第3次印刷

ISBN 7-80043-153-3/TQ·083 定价: 5.50元

前 言

本教材是由中国石油化工总公司确定编写并审定出版的，以供高等工业专科学校化学纤维、高分子化工等专业的学生使用。由上海石油化工专科学校和辽阳石油化工专科学校共同拟定编写大纲，上海石油化工专科学校李良训主编，中国纺织大学孙桐教授主审。

本书编写人员的分工如下：

绪论，第二、八、十章由李良训编写。

第一、七章由王知源编写。

第三、四、九章由朱继彭编写。

第五、六章由李良训，段胜编写。

在编写过程中，我们得到中国石油化工总公司、上海石油化工专科学校、辽阳石油化工专科学校领导的关怀和大力支持，保证了编写工作的顺利进行。中国纺织大学梁伯润、周涵新、关桂荷对全书进行审阅并提出了宝贵的修改意见，最后由李良训、朱继彭加工定稿。值此本书问世之际，对为出版本书贡献力量的领导和老师们表示衷心地感谢。

由于我们缺乏经验和水平所限，书中难免存在不少缺点和错误，希望使用本教材的师生以及广大读者批评指正。

编者

1989年3月

目 录

绪论	1	二、高分子液晶的性质及其应用	61
第一章 高分子链的结构	3	第六节 共混高聚物的结构	62
第一节 高分子结构的特点与分类	3	一、基本概念	62
一、结构的概念	3	二、共混高聚物的结构	63
二、高分子结构的主要特点	3	三、共混高聚物结构对其性能的影响	64
三、高分子结构分类	3	第三章 高聚物的分子运动	65
第二节 高分子链的近程结构	5	第一节 高聚物分子运动的一般特征	65
一、高分子链的组成	5	一、分子运动的多样性	65
二、高分子链的构型	8	二、分子运动与时间的关系	65
三、共聚物的链结构	10	三、分子运动与温度的关系	66
第三节 研究近程结构的方法	11	第二节 高聚物的力学状态及其转变	66
一、裂解色谱法	11	一、非晶态高聚物的温度-形变曲线	66
二、红外光谱法	13	二、晶态高聚物的温度-形变曲线	68
三、核磁共振法	15	三、高聚物结构对力学状态转变的影响	69
第四节 高分子链的远程结构	19	第三节 玻璃态高聚物的分子运动	70
一、高分子链的内旋转及其构象	19	一、玻璃化转变	70
二、高分子链的柔顺性	22	二、玻璃化温度	72
三、高分子链柔性的量度	25	三、玻璃化温度以下的次级转变	77
第二章 高分子的聚集态结构	30	第四节 高弹态高聚物的分子运动	79
第一节 高聚物分子间的相互作用	30	一、高弹性的特征	79
一、分子间的作用力	30	二、高弹态的分子运动机理	80
二、内聚能密度	32	三、橡胶弹性理论	81
第二节 高聚物的结构形态	33	四、影响高弹性的结构因素	82
一、高聚物的非晶态结构和结构模型	33	第五节 粘流态高聚物的分子运动	83
二、高聚物的晶态结构模型	34	一、高聚物粘性流动的特点	84
三、结晶高聚物的结构形态	36	二、影响粘流温度的结构因素	86
第三节 高聚物的晶态结构	39	第四章 高聚物的粘弹性	87
一、基本晶格	39	第一节 概述	87
二、高聚物晶格	42	第二节 静态粘弹性	88
三、高聚物的结晶动力学	44	一、蠕变	88
四、高聚物的结晶热力学	48	二、应力松弛	91
五、结晶度及其测定	53	三、影响静态粘弹性的因素	92
第四节 高聚物的取向态结构	55	四、静态粘弹性的测定方法	94
一、高聚物的取向及其应用	55	第三节 动态粘弹性	96
二、取向度及其测定	57	一、滞后现象	96
第五节 高聚物的液晶态结构	60	二、内耗	97
一、高分子液晶的结构特征	60	三、动态模量	99

四、动态粘弹性的测定方法	100	第八章 固体高聚物的力学性能	157
五、影响动态力学性能的因素	101	第一节 描述力学行为的基本物理量	157
第四节 描述粘弹性的力学模型	102	第二节 高聚物的塑性和屈服	159
一、麦克斯韦 (Maxwell) 串联模型	103	一、高聚物的应力-应变曲线	159
二、开尔文 (Kelvin) 并联模型	105	二、固体高聚物的屈服行为	163
三、四元件 (伯格) 模型	107	第三节 高聚物的断裂强度	166
四、多元件模型	108	一、理论强度和实际强度	167
第五节 时温等效原理	109	二、影响高聚物机械强度的因素	169
第五章 高分子溶液	111	三、其它机械强度指标	175
第一节 概述	111	第九章 高聚物的热性能	177
第二节 高聚物的溶解	112	第一节 高聚物受热变化的特性温度	177
一、高聚物的溶解过程及其特点	112	一、熔点 T_m	177
二、高聚物溶剂的选择	113	二、玻璃化温度 T_g	177
第三节 高分子溶液的热力学性质	118	三、粘流温度 T_f	181
一、理想溶液与高分子溶液	118	四、热分解温度 T_d	181
二、Flory-Huggins 高分子溶液理论		五、软化温度 T_s	181
(似晶格模型理论)	119	六、脆化温度 T_b	181
第六章 高聚物的分子量及其分布	122	第二节 高聚物的耐热性及热稳定性	182
第一节 高聚物的分子量及其测定	122	一、提高高聚物耐热性的途径	182
一、高聚物分子量的表征	122	二、提高高聚物热稳定性的途径	183
二、高聚物分子量的测定	123	第三节 高聚物的低温性能	186
第二节 高聚物的分子量分布	131	一、低温高聚物的特性	187
一、高聚物分子量分布的表征	131	二、高聚物的导热性	187
二、高聚物分子量分布的测定	137	三、高聚物的低温抗冲击性	188
第七章 高聚物流体的流变性质	141	第四节 高聚物的热分析	189
第一节 高聚物流体的非牛顿性	141	一、差热分析 (DTA)	189
一、三种典型的理想流变性	141	二、示差扫描量热计 (DSC)	192
二、高聚物流体的非牛顿性	141	三、热失重法 (TGA)	193
第二节 高聚物流体的切粘度	147	第十章 高聚物的电学性能及光学性能	194
一、切粘度的定义	147	第一节 高聚物的电学性能	194
二、影响切粘度的因素	147	一、高聚物的导电性	194
三、切粘度的测定	150	二、高聚物的介电性能	199
第三节 高聚物流体切流动中的弹性表现	153	三、高聚物的电击穿与击穿强度	205
一、韦森堡效应	153	四、高聚物的静电现象	206
二、巴拉斯效应	153	第二节 高聚物的光学性能	207
三、不稳定流动和熔体破坏现象	154	一、光的吸收	207
第四节 拉伸粘度	155	二、光的折射	208
一、牛顿体的拉伸粘度	155	三、光的散射	211
二、高聚物流体的拉伸粘度	156	四、光的反射	212

绪 论

高分子物理学是在有机结构理论、物理学、高分子化学等学科发展的基础上独立出来的一门新兴学科，它以三大合成材料（塑料、橡胶和化学纤维）为主要研究对象，着重探讨这些材料的结构、性能以及结构与性能之间的内在关系，以及与此相联系的大分子的运动状态。正是这种只有用统计力学方法描述的分子运动，才把高聚物微观的分子结构与宏观的物理性质有机地联系起来。所以学习这门课程要以高分子结构与性能的关系为中心，结构是性能变化的依据，性能是结构的宏观表现，深入了解高分子各结构层次和各种性能的特点以及结构对性能的重要影响，从而帮助我们合理地选择、正确地使用和制备更为理想的高分子材料。

人类在很早以前就开始接触和使用高分子材料，例如木材、棉、毛、丝、麻等就是在人们生活和生产中应用十分广泛的高分子材料。我国发明的造纸技术，就是以天然高分子物质为原料进行加工的技术成果，当时由于对这一类材料缺乏本质的认识，因此仅限于一些简单的加工和应用。直到上世纪末，化学家们才对羊毛、蚕丝、纤维素、天然橡胶等的化学组成、结构进行了深入细致的基础研究，在本世纪20年代即创立高分子学说的初期，H. Staudinger提出了高聚物的分子是由许多相同的化学单元，通过共价键联结而成的长链分子，这种链状高分子理论阐明了高聚物化学结构的共性，并使高聚物的许多性能得以解释，从而使它具有重大的理论和实际意义。

到本世纪30年代至50年代，一些重要的高聚物，如聚酰胺、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯等相继问世，蓬勃发展的合成高分子工业为理论研究提供了大量的素材，并积累了丰富的资料，促使高分子物理在许多领域有了新的进展。例如利用扩散、沉降、粘度的测定建立了高分子溶液定量研究的基础；将统计力学用于高分子链的构象统计，从而建立了橡胶高弹性的统计理论；利用似晶格模型推导出高分子溶液的热力学性质等。与此同时，许多研究高聚物结构的测试方法如x射线衍射法、偏振红外吸收光谱、核磁共振、示差热分析等也都得到一定程度的发展，到50年代高分子物理基本形成一门独立的学科。在此期间A. V. Tobolsky, M. L. Williams, Ostwa, W. Kuhn, H. Mark等都为高分子物理学的发展起过重大的作用，其中P. J. Flory在高分子物理化学的理论与实验方面的基础研究，对高分子科学的发展贡献尤为突出。

最近一段时期，“三大物理改性”（填充、共混、增强）和“三大化学改性”（共聚、嵌段、接枝）的研究方兴未艾，它为廉价、简便地提供优质的高分子材料开辟了一条重要途径。根据客观需要进行高分子设计，自如地合成具有给定结构和性能的高分子材料已经不再是高不可攀的事情了。

高分子物理这门学科虽已取得了显著的成就，但仍在迅速地发展中，有些理论还有待于进一步完善，实验技术尚需改进、更新，使用更先进的现代化测试手段。今后的研究将更加深入，要进一步揭示结构与性能的关系，并将理论指导实践，使合成材料的制造能从“必然王国”走向“自由王国”，生产出更多、更理想的高分子材料造福于人类。对于这个崇高的

目标，无疑，一切有志于高分子学科的科学工作者都将为此而奋斗，并付出艰辛的劳动，而高分子物理学将是他们完善自己，不断充实提高自己以推动高分子科学发展的有力武器。

第一章 高分子链的结构

第一节 高分子结构的特点与分类

一、结构的 概念

物质的结构是指在平衡态分子中原子之间或平衡态分子间在空间的几何排列。分子中原子或基团之间的几何排列称为分子内结构，对于高分子称为高分子链的结构；分子之间的几何排列称为分子间结构或聚集态结构，对于高分子即称为高分子的聚集态结构。

二、高分子结构的主要特点

在 高分子学说的发展史上，人类对于高分子结构的认识花了将近一个世纪的时间，大量的事实证明了高分子的存在，现在人们已公认高分子不是一般低分子的简单堆积，从而逐步形成了研究高分子结构的理论。高聚物结构的主要特点如下。

(1) 高分子链是由成千上万个（约 $10^3 \sim 10^5$ ）相当于小分子的结构单元，以共价键重复连接而成的长链分子。这种长链分子可以是线型的、支化的或网状的。

(2) 通常高分子主链中包含着许多的 σ 键，而 σ 键具有一定的内旋转能力，因而使高分子链具有柔性。由于分子的热运动，柔性链的形态可时刻改变而呈现无数可能的构象，因而单个柔性高分子链是一个无规线团；如果主链上的化学键不能作内旋转或分子间有强烈的相互作用，则形成具有一定构象及构型的刚性链。

(3) 高分子链之间如果出现交联，即使很小的交联度，也会使高聚物的物理力学性能发生很大的变化，最明显的变化是不溶和不熔。

(4) 通过结构单元间的范德华力或氢键的作用，可使长链高分子聚集在一起形成聚集态结构，高分子的聚集态结构是决定高聚物材料使用性能的主要因素。

(5) 高聚物的聚集态大体上包括晶态和非晶态。高分子在结晶时由于长链的缘故，不容易呈现全部规则地排列，晶体结构中往往有许多缺陷，因此高聚物晶态的有序程度显然不如小分子晶态。

(6) 在高聚物的加工成型过程中，往往加入适当的填料、各种助剂和色料等，有时用几种高聚物共混改性，这些添加剂和高聚物之间以及不同高聚物之间的结构形成织态结构，织态结构往往会改变高聚物的原有性能，它是决定高分子材料最终性能的主要因素。

三、高分子结构分类

高分子的结构按其研究单元的不同可以分为两大类，一类是高分子的链结构，又称分子内结构；另一类是高分子的聚集态结构，又称超分子结构。

高分子的链结构是指单个分子的结构和形态，它研究的是单根分子链中原子或基团的几何排列。链结构又包含一次结构和二次结构两部分内容。

高分子的一次结构是构成高分子最基本的微观结构，它研究的范围包含高分子的组成和

构型两方面。由于一次结构仅限于研究大分子内一个结构单元或几个结构单元之间的关系，故又称为近程结构。

高分子的二次结构指单个大分子在空间所存在的各种形态，也称为高分子的构象，因为它研究的是整个分子在空间的形态，即研究所有结构单元之间的关系，故又称为远程结构。高分子链虽然很长，但通常并不是伸直的，由于单键的内旋转和分子热运动的影响，它可能卷缩成各种形态，如无规线团状、折叠链状、螺旋状等等（如图1-1所示）。这些形态随着条件和环境的变化而变化，但分子中的化学键仍保持不变。

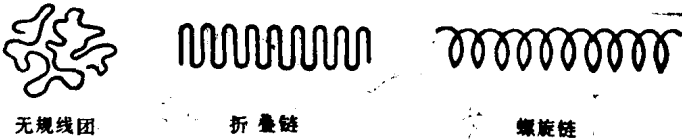


图 1-1 高分子的二次结构

高分子的聚集态结构是指高聚物材料整体的内部结构，它研究的是许多分子链之间的几何排列，包含三次结构以上各层次的内容。

高分子的三次结构是指具有一定构象的高分子链通过范德华力或氢键的作用，聚集成有一定规则排列的高分子聚集体结构。其结构形态有无规线团胶团、线团交缠结构、缨状胶束、折叠链晶体、超螺旋结构等等（如图1-2所示）。高分子的三次结构是由微观结构向宏观结构过渡的状态，它包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构和液晶态结构。

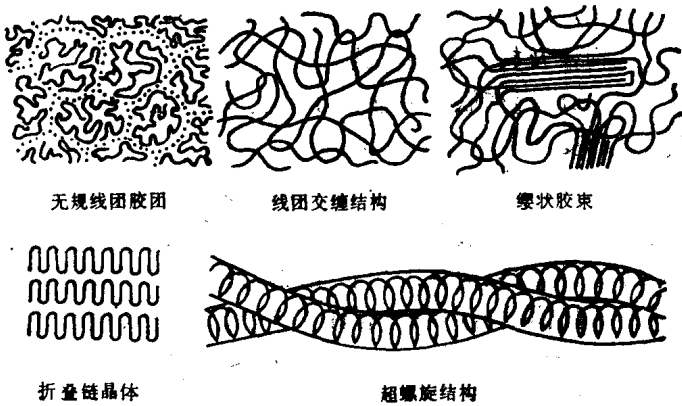


图 1-2 高分子的三次结构

表 1-1 高分子结构分类

高分子链的结构	一次结构 (近程结构)	高分子的组成	高分子的聚集态结构	三次结构	晶态结构	
		高分子的构型			非晶态结构	
	二次结构 (远程结构)	高分子的大小			取向态结构	
		高分子的形态—构象			液晶态结构	
		高次结构			织态结构	

高分子的高次结构是由属于三次结构的同种或不同种高分子聚集体之间,或者再与其它掺和物(如填料、增塑剂、染料、稳定剂等)构成的更为复杂的宏观聚集态结构。如球晶、高分子合金、复合材料、高分子在生物体中的结构等都是属于高次结构。高聚物的高次结构决定了高聚物材料的最终性能,而它所显示的性能正是各个结构层次性能所作贡献的综合表现。

第二节 高分子链的近程结构

高分子链的近程结构包括高分子链的组成及构型两方面。高分子链的组成可以从链节的化学组成,结构单元的链接方式和高分子的几何形状等几个方面来进行讨论。此外,共聚物高分子链的序列结构等也将在本节中提及。

一、高分子链的组成

(一) 高分子链节的化学组成

人们通过长期的实践和研究建立了高分子是链状结构的概念,即高分子是由单体通过加聚或缩聚反应连接而成的链状分子,高分子链中的重复结构单元即为高分子重复链节,高分子链的化学结构是通过链节的化学组成来体现的。根据链节中主链的化学组成,可将高分子分为下列五类。

1. 碳链高分子

高分子主链是由相同的碳原子以共价键相联结而成。它们大多数通过加聚反应制得,常见的有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等。这是在工业生产中产量最大,用途最广的一类高分子产品,它们具有原料廉价易得,可塑性好,容易成型加工等优点,也有易燃,易老化,耐热性差等缺点。

2. 杂链高分子

高分子主链是由两种或两种以上的原子构成的,即除碳原子外,还有氧、氮、硫等其它原子,彼此以共价键相联结。这类高聚物大多数是由缩聚反应或开环聚合反应制得,常见的有聚酯、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚砒等。它们由于高强度和良好的耐热性而成为重要的工程塑料,缺点是因主链上带有极性基团,容易水解。

3. 元素有机高分子

高分子主链由Si、P、As、Ti、Sn、Sb等元素和O元素组成,而不含碳原子,在侧链上

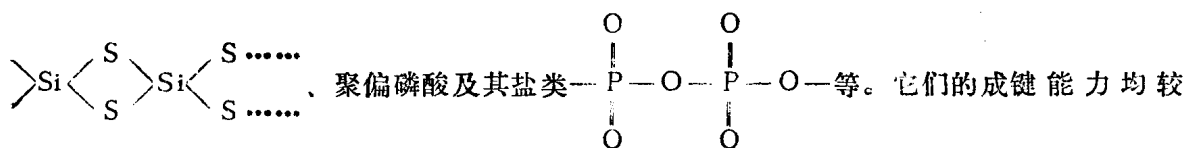
含有有机取代基团,如有机硅橡胶 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{-(Si-O)}_n \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 、有机钛高聚物 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{-(Ti-O)}_n \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 、有机硅-金属高聚物

$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{-(Si-O-Al-O)}_n \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ 等。这类高分子既具有无机物的热稳定性,又具有有机物高分子的弹性

和塑性。其中Si的成键能力较强,已有多种有机硅高分子化合物。

4. 无机高分子

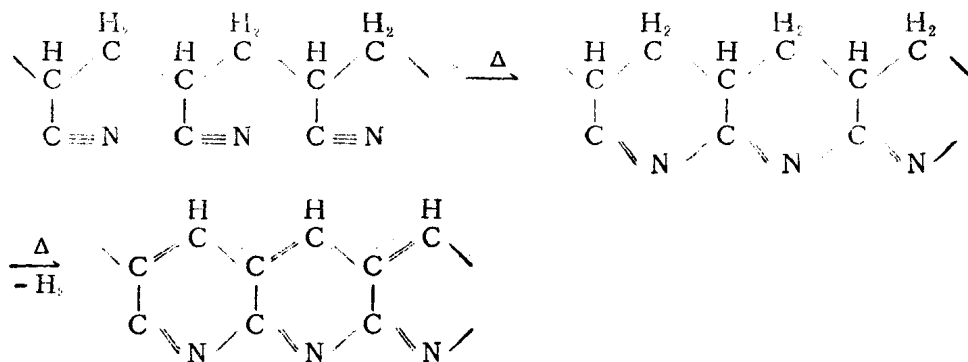
高分子主链完全是由碳以外的元素构成的高分子。例如，聚二硫化硅



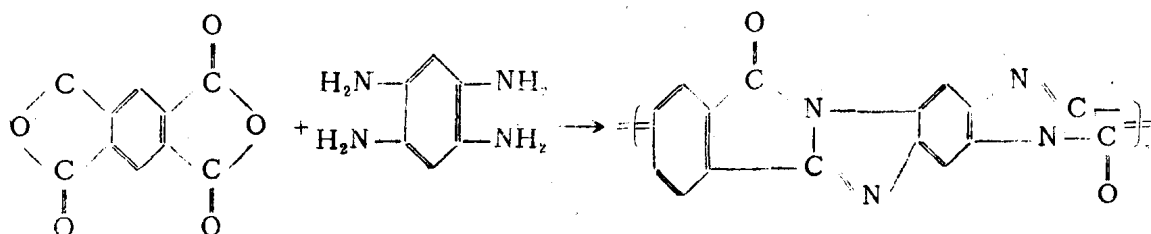
弱，分子量不高，容易水解。

5. 梯形和双螺旋形高分子

它们的主链象“梯子”和“双股螺旋”而不是一根单链，如聚丙烯腈纤维在绝氧和氮气保护下加热，会发生环化芳构化而形成梯形结构。



获得梯形高分子的另一条途径是选择适当的单体进行聚合，如以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯形吡隆：



当高聚物中各化学键的主体分布难以维持完全平面梯型结构时，为减少键角的扭力，而呈现某种双螺旋结构。梯形或螺旋形结构的高聚物在受热时不容易被破坏，这是因为分子链断了一根还有另一根，即使两根链同时各有一处断裂，但只要不是在同一个梯格里或螺圈里，就仍然不会降低分子量。因此这类高聚物一般都具有较高的热稳定性和机械强度。

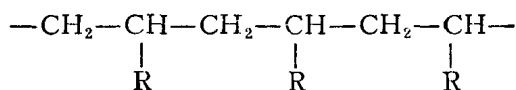
(二) 高分子结构单元的链接方式

尽管高分子链的化学组成相同，如果结构单元在分子链中的链接方式不同，高聚物的性能也会有很大差异。在缩聚反应中结构单元的链接方式是明确的，而在加聚过程中，单体的链接方式就不同。现分别对单烯类和双烯类单体加聚时的链接方式加以讨论：

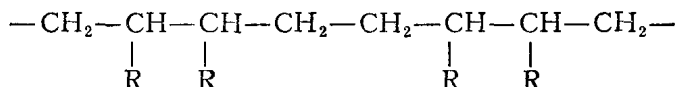
1. 单烯类单体形成高聚物的链接方式

对聚乙烯 $\text{—}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{—}$ ，由于单体分子完全对称，单体在分子链中的链接方式只有一

种。而对于不对称的单烯类单体，例如 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ，如果把有取代基的一端称为“头”，把亚甲基的一端称作“尾”，它在聚合时就可能头-尾键接和头-头（或尾-尾）键接两种方式



头-头或尾-尾：

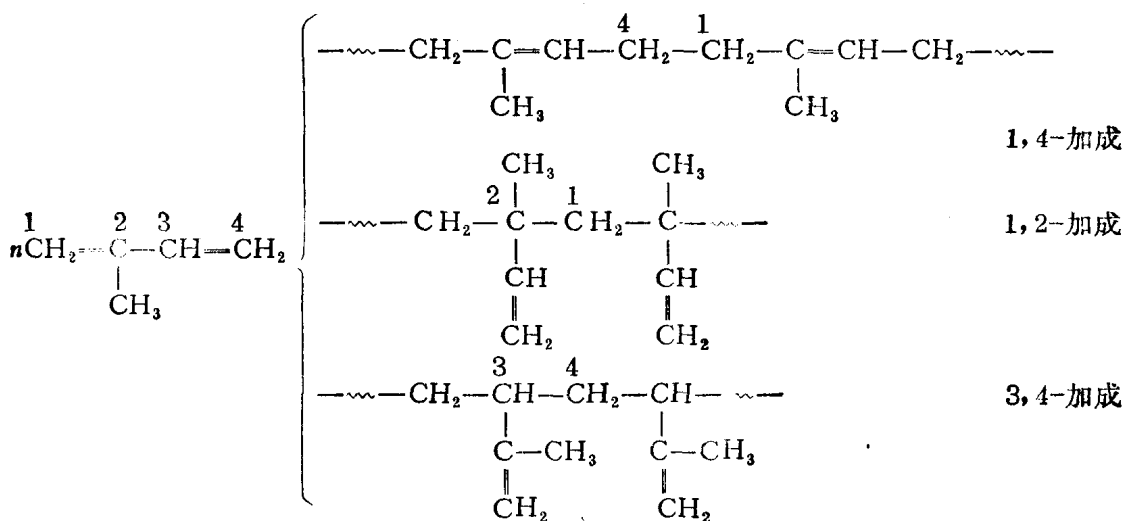


实验证明，在自由基或离子型聚合时单体大多数采取头-尾键接的方式。由于大分子合成反应十分复杂，很难以单一反应进行，所以除头-尾键接外，也可能存在少量的头-头（或尾-尾）键接结构。在高聚物分子链中，头-头键接部分含量甚至很高，例如聚氟乙烯中头-头键接含量随聚合温度提高，可以从20%增加32%左右。

高分子链中单体的键接方式往往对高聚物的性能有明显影响。

2. 双烯类单体形成高聚物的键接方式

双烯类高聚物中，单体的键接方式更加复杂，除有头-头（尾-尾）键接、头-尾键接外，还有1,4-加成、1,2-加成和3,4-加成。例如异戊二烯的聚合就有3种加成方式：



以上每种加成方式又都可能存在头-头（尾-尾）、头-尾键接。

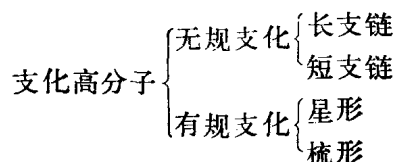
（三）高分子链的几何形状

高分子链的几何形状大致可分为线型、支链型及交联型（即网状高分子）等几种。

属于线型的高分子很多，如无支化的聚乙烯、等规聚丙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯等。线性分子链由于链本身的柔顺性和外部条件的不同可以具有不同的卷曲状态，线型高分子之间没有化学键结合，可以溶解或熔融，因此容易加工成型，它们是制备纤维和薄膜的良好材料。

单体中具有三个或三个以上官能度，在加聚反应中发生自由基的链转移反应，或双烯类单体产生第二双键的活化，都有可能使高分子支化或交联。

支化高分子的类型可分为下列几种:



支化高分子与线型高分子相比,短支链对高聚物的化学性质(主要是溶液性质)影响不大,但对其物理机械性能影响显著,例如高压聚乙烯是短支链的支化分子,链的支化破坏了分子的规整排列,使其密度、结晶度、玻璃化温度、熔点、硬度等都比低压聚乙烯低(如表1-2所示)。长支链的存在则对高聚物的物理机械性能影响不大,但对其溶液性质和熔体的流动性影响较大,例如其流动性要比同类线型高分子熔体的流动性差。

高分子链支化的程度称为支化度,用相邻支化点之间的平均分子量或支化点的密度表示。

高分子链通过化学键相互联结而形成的三维空间网形大分子称为交联高分子。支化与交联不同,支化高分子能够溶解在某些溶剂中,而交联高分子除交联度不太大时能在溶剂中发生一定的溶胀外,在任何溶剂中都不能溶解,受热时也不熔融。表1-2为低压聚乙烯、高压聚乙烯和交联聚乙烯的性能比较。

表 1-2 低压、高压和交联聚乙烯性能比较

名 称	形 状	密度, g/cm ³	熔点, °C	结晶度, %	拉伸强度, MPa
低压聚乙烯	线 型	0.95~0.97	135	95	20~70
高压聚乙烯	支链型	0.91~0.94	105	60~70	10~20
交联聚乙烯	网状型	0.95~1.40	不熔	—	50~100

从表1-2可以看出交联聚乙烯的强度比未交联的大得多,交联提高了聚乙烯的使用性能,可用作电气接头、电缆、电线的绝缘套管等。

高分子链的交联程度称为交联度,交联度可用交联点的密度或相邻两个交联点之间链的平均分子量来表示。例如硫化橡胶中的交联点密度一般约为 $2 \times 10^9/\text{cm}^3$ 。

二、高分子链的构型

高分子主链上的原子或取代基在空间具有一定的排列,各种不同的排列方式构成了不同的构型。与低分子有机化合物一样,高分子的构型也有旋光异构与几何异构两种。

(一) 旋光异构

旋光异构即空间立构。众所周知,如果有机化合物中的碳原子是不对称碳原子C* (即碳原子所连接的四个原子或取代基均不相同)则这种有机物就会形成具有不同旋光性的两种旋光异构体。对于 $(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ 型高分子,每个链节的C*原子上所连有的原子、基团及



链节都不相同,所以这个碳原子为不对称碳原子,使每个链节都具有两种不同的旋光异构体(或称旋光异构单元),当它们键接成高分子链时就有三种不同的键接方式,使高分子具有以下三种立体构型。

1. 全同立构

全部由一种旋光异构单元链接而成的高分子称为全同立构（或等规立构）高分子，假定把主链上的碳原子延伸在一个平面上成为平面锯齿状排列，则全同立构高分子链上的取代基都在平面的同一侧〔如图1-3（a）所示〕。

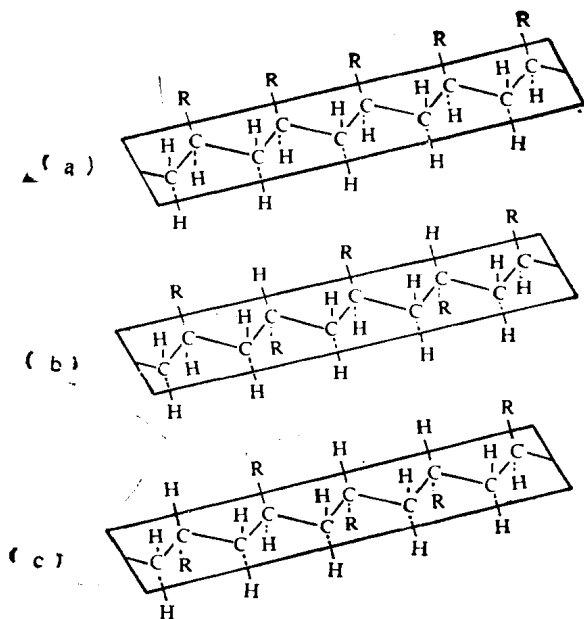


图 1-3 $-(CH_2-\overset{*}{CH}-)_n$ 类型高分子链的三种立体异构

a—全同立构；b—间同立构；c—无规立构

2. 间同立构

由两种旋光异构单元交替链接而成的高分子称为间同立构高分子，它的链上的取代基交替排列于平面的两侧〔如图1-3（b）所示〕。

3. 无规立构

两种旋光异构单元完全无规链接而成的高分子称为无规立构高分子，无规立构高分子链上的取代基任意排列于平面的两侧〔如图1-3（c）所示〕。

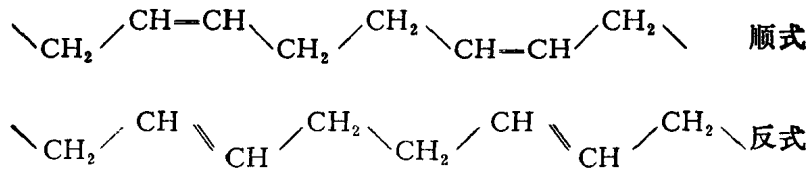
全同立构和间同立构的高聚物通称为“等规高聚物”，其结构立体规整的程度用等规度来表示。等规度是高聚物中含有全同立构和间同立构总的百分数。

高分子链的立体规整度对高聚物的性能有较大的影响，高聚物的规整程度越高越容易结晶，其机械强度、密度、软化温度、熔点也越高。例如等规聚丙烯具有较高的熔点（180℃）和较高的机械强度，是塑料和纤维的良好原料。而无规聚丙烯，性质粘软，在-20℃就发脆，既不能作塑料也不能作纤维。

（二）几何异构

几何异构即顺反异构，1,4-加成的双烯类高聚物分子，每个重复单元中都有一个双键，双键两侧的碳原子上连有的两个原子或基团都不相同，根据它们在双键两侧排列方式的不同，可构成顺式和反式两种构型，称为几何异构体。

聚1,4-丁二烯,可构成顺式或反式两种几何异构体,其结构式分别为:



它们虽然都是聚丁二烯,性能却完全不同。顺式1,4-聚丁二烯,因分子链之间的距离较大,不容易结晶,在室温下是一种弹性很好的橡胶,即顺丁橡胶。而反式1,4-聚丁二烯分子链容易砌入晶格,在室温下是弹性很差的塑料。

最后必须指出,高分子的构型是在一定的聚合反应条件下形成的,构型一旦形成后,就不可能改变,要实现构型的改变必须通过化学键的断裂和重组,而这种方法在目前的条件下是很难实现的。

三、共聚物的链结构

由两种或两种以上的单体共聚而成的高聚物称为共聚物。A、B两种单体组成的二元共聚物的结构可能有下列几种。

- (1) 两种不同的结构单元按一定比例无规则链接,称为无规共聚:



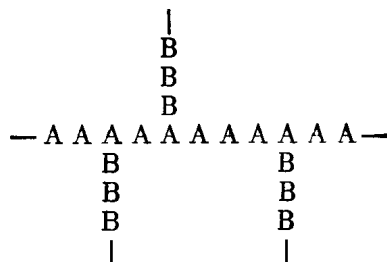
- (2) 两种结构单元有规则的交替链接称为交替共聚:



- (3) 两种不同成分的均聚链段彼此无规则地链接称为嵌段共聚:



- (4) 一种成分组成的高分子主链上链接另一种成分的支链,形成一种主链与支链成分不相同的结构,称为接枝共聚:



实际上,共聚物的结构远不能分得如此清楚。一根高分子链上可能同时存在几种链接方式。

共聚对高聚物的性能有显著的影响。例如乙烯和丙烯的均聚物,即聚乙烯和聚丙烯都为塑料;而将乙烯、丙烯进行无规共聚,当丙烯含量较高时则成为乙丙橡胶。在接枝和嵌段共聚物中,第二组分的引入对第一组分链段间的相互作用在一定范围内影响不大,例如在聚丙烯腈主链上接上10%聚乙烯醇支链,这样既能保持聚丙烯腈纤维原有的强度又改善了纤维的染色性能。又如将苯乙烯和丁二烯进行阴离子共聚得到苯乙烯-丁二烯-苯乙烯的嵌段共聚产物称为SBS树脂,聚丁二烯链段在分子链的中间,它们聚集在一起形成橡胶相,而聚苯乙烯链段在链的两端,它们聚集在一起形成塑料相成为橡胶分子之间的物理交联点(如图1-4),

所以它是一种可用注塑方法进行加工而不需硫化的橡胶，具有较高的冲击强度和良好的弹性。

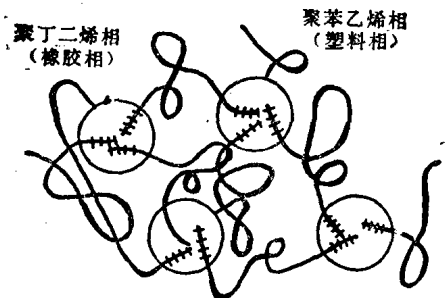


图 1-4 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物示意图

可见共聚是改进高聚物材料性能的重要途径之一，它已成为高分子设计中极其重要的一种手段。

第三节 研究近程结构的方法

研究高分子近程结构最常用的方法有裂解色谱法，红外光谱法和核磁共振法，现作一简单的介绍。

一、裂解色谱法

(一) 一般原理

裂解色谱法是通过某种严格的手段，将高聚物试样裂解成可挥发的小分子，然后利用气相色谱法对裂解碎片进行分离，鉴定，进而推断试样的组成及其分子链结构的一种方法。此法只需要在一般的气相色谱仪上添加一个裂解器，就能测定高聚物。为了得到高聚物特征性的裂解色谱图，必须控制热裂解到适当的阶段，并要求裂解条件能很好的重复。

目前常用的裂解器有：热丝裂解器，居里点裂解器，管式炉裂解器和激光裂解器等，它们之间的比较如表1-3所示。

表 1-3 几种裂解器优缺点的比较

裂解器	热丝裂解器	管式炉裂解器	居里点裂解器	激光裂解器
优点	设备简单 成本低 死体积小	温度易控制和测定，可用于不溶不熔样品	升温快，控制精确 死体积小 二次分解少	升温速度快 死体积小 二次反应少
缺点	升温速度慢 重复性差 精确度低	死体积大 样品易二次分解 精确度低	只适用于可溶性样品，裂解温度受合金品种限制，不能连续和任意调节	裂解温度无法测量，测定结果受样品形状，色泽表面状态影响

一般裂解色谱法设备比较简单，不用提纯样品，不受样品的形状和物理状态的限制，并能给出明显的色谱图，图1-5为裂解示意图。