

高分子物理

蓝立文 主编



GAOFENZIWULI

西北工业大学出版社

高 分 子 物 理

蓝 立 文 主 编

西北工业大学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了高分子物理的基础知识和理论。主要内容为高聚物的结构、分子运动和各种物理性能。在物理性能部分，着重介绍了固体高聚物的力学性能和熔体高聚物的流变性能，同时也扼要地介绍了高聚物的耐热性能、电学性能和高分子溶液性能。在叙述这些性能时，力图阐明高聚物的结构与性能之间的内在联系。

本书是航空高等院校高分子材料科学与工程专业的教科书，也可供从事高分子材料工作的生产技术人员、科研人员以及其它高等院校有关专业的学生阅读。

高 分 子 物 理

蓝 立 文 主 编

责任编辑 于兴旺

*

西北工业大学出版社出版

陕西省新华书店发行

西北工业大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 17.5 字数 444 千字

1985 年 8 月第一版 1986 年 9 月第二次印刷 印数 2001—3000 册

统一书号: 15433·003 定价 2.90 元

前 言

本书是根据航空高等工业院校高分子材料科学与工程专业的分子物理课程教学大纲编写而成的。

本书系统地介绍了分子物理的基础知识和理论。并根据航空工业应用高分子材料的情况，重点阐述了高聚物材料的力学性能以及熔体的流变性能，同时兼顾了电学性能和溶液性能。

分子物理的内容是讨论高聚物的结构与性能之间的关系。在编写本书时，我们力图将分子运动作为联系结构与性能之间的桥梁，阐明结构与性能的内在联系以及外界条件对性能的影响。从而为高分子材料设计、加工、应用提供一定的理论基础。

本书第一、二章由北京航空学院过梅丽编写；第四、五章由北京航空学院吴鑫森编写；绪论、第三、六、七章由西北工业大学蓝立文编写；第八章由西北工业大学雷渭媛编写。蓝立文主编。

本书由北京化工学院金日光同志审阅。他对本书提出了许多宝贵意见，我们表示衷心地感谢。

编 者

一九八五年元月

目 录

绪 论	1
第一章 高分子链的结构	3
第一节 高聚物分子内与分子间的相互作用	3
第二节 高分子链的近程结构	8
第三节 高分子链的柔性	13
第二章 高分子的聚集态结构	25
第一节 高聚物的结晶形态	25
第二节 高聚物的结晶过程	34
第三节 结晶高聚物的熔融	42
第四节 高聚物的取向	48
第五节 高聚物混合体系的织态结构	52
第三章 高聚物的分子运动及力学状态	56
第一节 高聚物分子运动的特点	56
第二节 高聚物的力学状态	58
第三节 高聚物的玻璃化转变	61
第四节 高聚物向粘流态的转变	76
第五节 玻璃态和结晶态高聚物的分子运动	78
第六节 高聚物的耐热性	80
第四章 高聚物的高弹性和粘弹性	84
第一节 概述	84
第二节 高聚物的高弹性	87
第三节 高聚物的粘弹性	92
第四节 线性粘弹性的理论基础	103
第五节 影响高聚物粘弹性的因素	118
第五章 高聚物的屈服、断裂和强度	139
第一节 高聚物的应力应变特性	139
第二节 高聚物的屈服和冷拉现象	144
第三节 高聚物的断裂	156

第四节 高聚物的强度·····	164
第六章 高聚物熔体的流变性·····	176
第一节 流变学的基本概念·····	176
第二节 高聚物熔体的切流动特征·····	180
第三节 高聚物熔体的切粘度·····	183
第四节 高聚物熔体的弹性表现·····	194
第五节 拉伸粘度·····	198
第七章 高聚物的电性能·····	200
第一节 高聚物的介电性能·····	200
第二节 高聚物的介电松弛·····	209
第三节 高聚物的电导性·····	212
第四节 高聚物的电击穿·····	217
第五节 高聚物的静电作用·····	218
第八章 高分子溶液及分子量和分子量分布·····	221
第一节 高聚物的溶解·····	221
第二节 柔性链高分子溶液热力学·····	231
第三节 交联高聚物的溶胀·····	237
第四节 高聚物分子量的测定·····	239
第五节 高聚物分子量分布的测定·····	257
第六节 高聚物的浓溶液·····	267
第七节 聚电解质溶液·····	268

绪 论

高分子科学是在三十年代 H. 施陶丁格 (H. Staudinger) 建立了高分子学说之后, 从有机化学中独立出来的。现已发展成为多种学科综合起来的一门边缘科学。高分子物理学是它的主要组成学科之一。

高分子物理学的主要任务是阐述高聚物的结构与性能之间的关系。恩格斯指出: “实物本身的各种不同的形式和种类又只有通过运动才能认识, 物体的属性只有在运动中才显示出来; ……因此, 运动着的物体的性质是从运动的形式得出来的。”(恩格斯: “自然辩证法”, 人民出版社, 1971年8月第一版226页) 这就是说, 物质的性质是其运动形式的宏观表现。我们知道, 物理学是研究自然界一切基本的、普遍的运动形式。而高分子物理学则是以高聚物为对象。研究它的基本的运动形式的学科。一切物质, 有共同的运动形式, 又有特殊的运动形式。高聚物分子的运动, 除了具有小分子物质相类似的运动形式之外, 还有它特殊的运动形式, 这是由高聚物本身的结构特点所决定的。因此, 要认识高聚物的物理和力学性能, 必须研究其分子运动, 进而研究结构与性能之间的内在联系及其基本规律。

高分子物理学是高分子材料工程专业的专业基础课。它同高分子材料的合成、改性、加工、应用等都有非常密切的内在联系。高分子化学是研究高聚物合成的学科。在合成高聚物的研究中, 一点也离不开高分子物理学的基础。因为对合成出来的高聚物, 总要尽可能知道它的结构和物理、力学性能, 以便合理地应用它。近年来, 由于高分子科学的蓬勃发展, 已出现了高分子设计。它的基本概念是, 为使高分子材料适其所用, 在了解其结构与物理、力学性能之间的相互关系基础上, 再根据要求合成出具有所需性能而又有特定结构的材料。由此可见, 结构与性能关系的知识, 在高分子设计中占有很重要的地位。

高分子物理也是学习高分子材料课程(如工程塑料、橡胶材料和粘合剂)的基础。因为只有掌握了结构-性能之间的内在联系及其规律, 才能更好地理解各种高聚物材料的结构与性能; 才能正确地选择和改性材料。

高聚物的成型包括塑料、橡胶的加工和纤维纺丝和牵伸等。在高聚物材料成型过程中, 由于加工条件的变化, 会引起高聚物制品聚态结构的变化, 这必然导致制品性能的变化。因此, 如何合理地控制加工条件, 从而获得合格性能的制品, 显然需要结构与性能之间关系的知识。另外, 高分子物理中阐述的熔体流变学也是高聚物加工的理论依据之一。总之, 高分子物理学是高聚物成型加工的理论基础。

高分子物理学包括高聚物的结构、分子运动、物理和力学性能以及高分子溶液等四部分。高聚物的结构是多层次的。本书第一章讨论高分子链的结构, 包括高分子链近程结构和远程结构。第二章讨论高聚物的聚态结构和区域结构, 包括结晶态、非晶态、取向态、高聚物多相体系的结构。第三章讨论高分子的运动, 着重讨论高分子运动的特点、运动单元及高聚物的物理状态。通过以上三章的学习, 目的是对高分子的结构和分子运动有一个完整的

认识,为以后学习各种性能打下基础。第四章和第五章讨论固体高聚物的力学性能,包括高弹性、粘弹性、屈服和断裂,为合理应用高聚物材料提供理论依据。从性能角度看,这二章是本书的重点。第六章讨论熔体高聚物的流变性,这是高聚物成型的理论基础的一部分。第七章讨论高聚物的电性能,目的是为选择绝缘材料提供理论依据。第八章讨论高分子溶液,包括稀溶液和浓溶液,其中以稀溶液的规律、分子量及其分布的测定为主。主要目的是阐明高聚物溶解的规律、选择溶剂的原则;掌握分子量及其分布测定的原理。

象一切自然科学理论一样,高分子物理也是从实践(生产实践和科学实验)中抽象出来并通过实验的检验、纠正而发展的。因此,在学习高分子物理时,我们要重视前人怎样设计实验;怎样从实验结果中抽象出理论;这些理论适用于什么范围;怎样用理论去解释现象和预见未来等等。这样,我们不仅能牢固地掌握理论知识,还能了解高聚物科学常用的研究方法。

前面已指出,高分子物理是研究高分子运动规律的学科。尽管高分子的运动单元复杂多样,但运动单元的出现有内因和外因。内因是高分子结构,外因是高聚物所处的条件(例如温度、应力、应力作用的时间等)。对某种结构类型的高聚物,虽然有多种运动单元,但在一定的条件下,只有一种是主要的。当条件转变时,主要的运动单元也可以转变。因此,在学习高聚物物理和力学性能时,必须分清它反映的是哪种运动单元的运动。与此同时,还要进一步联系高聚物的结构,如分子间的作用力,链的柔性,分子量及分子量分布、结晶、取向、交联、多相结构等,以建立结构与性能的内在联系。

高分子物理学是在物理学、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学科。这就要求我们在学习高分子物理时,应学好这些基础课程。并注意这些基础理论在分子物理中的应用和发展。

由于高分子物理学是一门新兴的学科,有许多方面还不很成熟,有些概念正在不断更新,一些理论也有待完善和发展,因此在学完本课程后,我们还必须经常注意高分子物理的发展动态,不断补充我们的高分子物理知识。

第一章 高分子链的结构

物质的结构是指物质的组成单元——原子或分子——之间相互吸引和相互排斥的作用达到平衡时在空间的几何排列。分子内原子之间的几何排列称为分子结构，分子之间的几何排列称为聚集态结构。

高分子是由许多 (10^3 — 10^5 数量级) 小分子单元键合而成的长链状分子。量变引起质变。分子量足够大的长链高分子，结构远比小分子复杂得多。高聚物结构研究的内容概括在表 1-1 中。其中高分子链的近程结构又称一级结构，远程结构又称二级结构，高分子的聚集态结构又称三级或更高级结构。

本章讨论高分子链的结构，下一章讨论高分子的聚集态结构。

表 1-1 高聚物结构研究的内容

高分子链的结构	近程结构	结构单元的化学组成 结构单元的键接方式与序列 结构单元的立体构型和空间排列 支化与交联 端基
	远程结构	高分子的大小 (分子量及分子量分布) 高分子的形态 (高分子链的柔性)
高聚物聚集态结构		晶态结构 非晶态结构 取向结构 织态结构

第一节 高聚物分子内与分子间的相互作用

分子内原子之间有相互作用力，分子之间也有相互作用力。这种相互作用包括吸引力和推拒力。键合原子之间的吸引力有键合力，非键合原子间、基团间和分子间的吸引力有范德瓦力和氢键。当原子间或分子间的距离很小时，由于内层电子的相互作用，呈现推拒力。分子内原子之间和分子与分子之间的吸引力和推拒力随原子间和分子间距离而改变。当吸引力和推拒力达到平衡时，就形成平衡态结构。

1-1 键合力

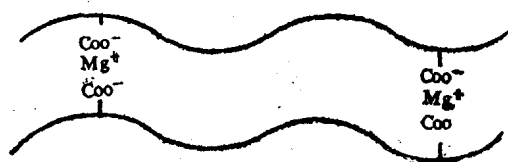
键合力包括共价键、离子键和金属键。在分子中，主要是共价键。共价键的键能为几十至上百千卡/克分子。几种主要共价键的键长、键能如表 1-2 所列。

表 1-2 一些主要共价键的键长和键能

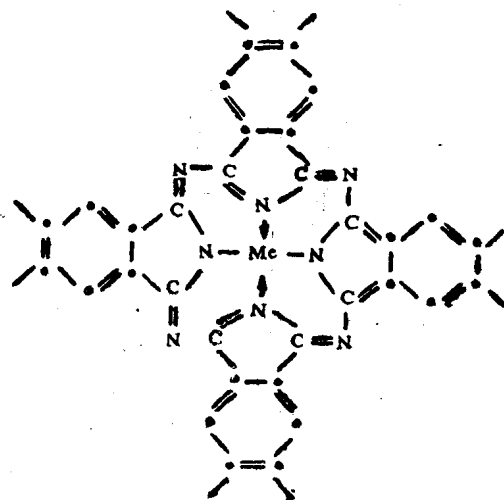
键	键长 (埃)	键能 (千卡/克分子)
C—C	1.54	83
C=C	1.34	146
C—H	1.10	99
C—N	1.47	73
C≡N	1.15	213
C—O	1.46	86
C=O	1.21	179
C—F*	1.32—1.39	103—123
C—Cl	1.77	81
N—H	1.01	93
O—H	0.96	111
O—O	1.32	35

* 当几个F原子结合在同—C原子上时, 键长缩短, 键能增加。

在“离子型高聚物”中有离子键存在。例如, 以乙烯和 10% 左右的丙烯酸的共聚物为主链, 以金属离子 Mg^{+} 为交联剂的交联高聚物中就存在离子键:



此外, 在“金属螯合高聚物”中可以说存在金属键:



1-2 范德瓦力与氢键

非键合原子间和分子间的相互作用力包括范德瓦力和氢键。其中范德瓦力包括静电力、

诱导力和色散力。

(1) 静电力：是极性分子间的相互作用力，由极性分子的永久偶极之间的静电相互作用所引起。作用能大约为 3-5 千卡/克分子，与分子偶极矩的大小、分子间的距离和绝对温度之间的关系如下：

$$E_k = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{R^6 kT} \quad (1-1)$$

式中， E_k 为分子间静电相互作用能， μ_1 和 μ_2 分别为两种极性分子的偶极矩， R 为分子间的距离， T 为绝对温度， k 为玻尔兹曼常数。对同类分子， $\mu_1 = \mu_2 = \mu$ ，(1-1) 式简化为：

$$E_k = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{R^6 kT} \quad (1-2)$$

(2) 诱导力：当极性分子与其它分子（包括极性分子和非极性分子）相互作用时，其它分子产生诱导偶极。极性分子的永久偶极与其它分子的诱导偶极之间的作用力称为诱导力。作用能的大小为：

$$E_D = -\frac{(\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2)}{R^6} \quad (1-3)$$

式中， α_1 和 α_2 分别为两种分子的极化率。对同类分子，(1-3) 式简化为：

$$E_D = -\frac{2\alpha\mu^4}{R^6} \quad (1-4)$$

诱导作用能一般为 1.5-3 千卡/克分子。

(3) 色散力：在一切分子中，原子内的电子不停地旋转，原子核也不停地振动，因而在任何一瞬间，一些电子与原子核之间必然会发生相对位移，使分子具有瞬间偶极。瞬间偶极之间的相互作用力称为色散力。色散力存在于一切极性和非极性分子中，其作用能的大小可表示为：

$$E_L = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (1-5)$$

式中， I_1 和 I_2 分别为两种分子的电离能。对同类分子，(1-5) 式简化为：

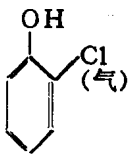
$$E_L = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{R^6} \quad (1-6)$$

色散力的作用能一般为 0.2-2 千卡/克分子。

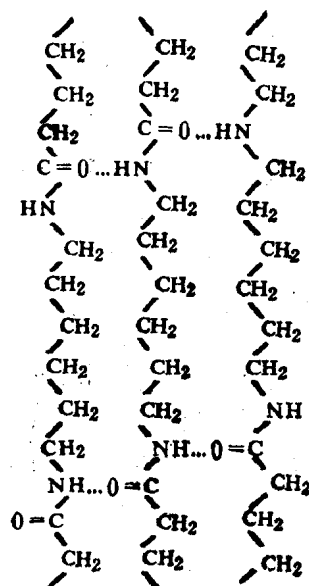
范德瓦力是永远存在于一切分子之间的吸引力，没有方向性和饱和性。作用距离仅几个 Å。上述三种力在范德瓦力中的比例，取决于分子的极性和变形性。例如，在聚氯乙烯、聚丙烯腈之类的极性高分子之间主要是静电力；在聚乙烯、聚丙烯之类的非极性高分子之间主要是色散力，可能占分子间范德瓦力中的 80-90%。

(4) 氢键：它是极性很强的 X-H 键上的氢原子与另一个键上电负性很大的 Y 原子之间相互吸引而形成的 (X-H...Y)。氢键既有饱和性又有方向性：X-H 只能与一个 Y 原子形成氢键，而且 X-H...Y 要在同一直线上。氢键的作用能比化学键小得多，但比范德瓦力大一些，约为 3-7 千卡/克分子。X、Y 的电负性愈大，Y 的半径愈小，则所形成的氢键愈强。表 1-3 列出了几种常见氢键的键能。

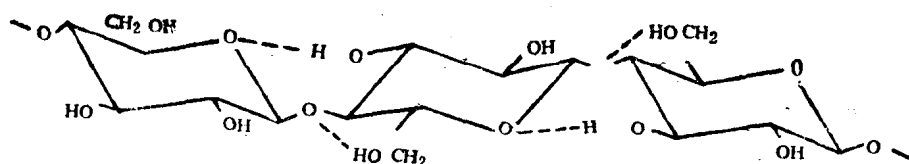
表 1-3 常见氢键的键能

氢 键	键能(千卡/克分子)	化 合 物
$F-H \cdots F$	6.7	$(HF)_n$
$O-H \cdots O$	4.5 6.2 7.0 8.2	冰, H_2O_2 CH_3OH , C_2H_5OH $(HCOOH)_2$ $(CH_3COOH)_2$
$N-H \cdots F$	5	NH_4F
$N-H \cdots N$	1.3	NH_3
$O-H \cdots Cl$	3.9	
$C-H \cdots N$	3.28 4.36	$(HCN)_2$ $(HCN)_3$

氢键可以在分子间形成,也可以在分子内形成。聚酰胺、纤维素和蛋白质等都有分子间的氢键。如聚酰胺分子间的氢键可图示如下:



纤维素等分子还存在分子内的氢键,称为内氢键:



上述各种分子间力可统称为次价力。对高聚物来说，分子链之间的次价力具有加和性，可以按照链节作为分子链间的作用单位进行加和。所以分子链间的次价力随分子量的增加而增大。一般高分子的分子量比小分子的分子量大千百倍，其分子链间次价力的总和可以超过主价力（键合力）。因此，高聚物受力破坏时，有时不是分子链间的分离，而是主链的化学键先断裂。由此可见，高分子间的作用力对高聚物材料的力学强度有很大的影响，这也是要求高聚物应具有足够高的分子量的原因。

1-3 内聚能密度的概念

分子间相互作用能的大小通常用内聚能或内聚能密度来表示。内聚能定义为 1 克分子的凝聚体汽化时所吸收的能量

$$\Delta E = L_v - RT \quad (1-7)$$

式中， ΔE 为内聚能， L_v 为克分子汽化热， RT 为汽化时做的膨胀功。

内聚能密度是单位体积的内聚能，通常以 CED 表示 (Cohesive Energy Density)：

$$CED = \frac{\Delta E}{\bar{v}} \quad (1-8)$$

式中， $\bar{v}$ 为克分子体积。

对于低分子化合物，其内聚能近似等于恒容蒸发热或升华热，可以直接从热力学数据计算出来。对于高聚物来说，由于分子链很长，分子之间的相互作用力很大，甚至超过化学键的能量。结果，在高聚物加热过程中，有可能在吸收的能量还不足以使分子汽化时，已足以破坏高分子链上的化学键。事实上，分子量足够大的高聚物确实不存在气态。因此，各种高聚物的内聚能密度便不可能直接通过测定它们的汽化热来计算，而只能通过其它方法，如测定溶度参数、平衡溶胀比等等来估计（参考第八章）。

表 1-4 列出了一些线型高聚物的内聚能密度。由表可见，高分子链上的极性基团的极性愈小，内聚能密度就愈低。

表 1-4 几种线型高聚物的内聚能密度

高 聚 物	重 复 单 元	CED 卡/厘米 ³
聚乙烯	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	62
聚异丁烯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	65
聚异戊二烯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	67
聚苯乙烯	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	74
聚甲基丙烯酸甲酯	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	83
聚醋酸乙烯酯	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	88
聚氯乙烯	$-\text{CH}_2\text{Cl}-$	91
聚对苯二甲酸乙二酯	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO}-$	114
尼龙 66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	185
聚丙烯腈	$-\text{CH}_2\text{CHCN}-$	237

材料内聚能密度的大小对材料物理性能的影响很大。合成高分子的三大基本材料——橡胶、塑料和纤维——具有不同的内聚能密度。一般说来，内聚能密度低于 70 卡/厘米³ 的高聚物可作为橡胶（聚乙烯例外，由于它能结晶而失去弹性，只能作塑料使用）；内聚能密度在 70—100 卡/厘米³ 范围内的高聚物可作为塑料；内聚能密度高于 100 卡/厘米³ 的高聚物可作为纤维使用。

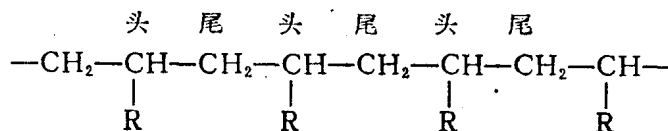
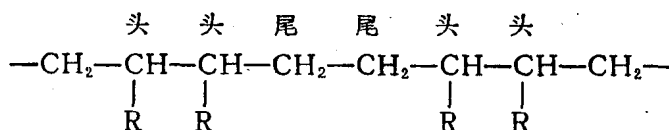
第二节 高分子链的近程结构

2-1 均聚物中结构单元的键接方式

当高分子链是由同一种结构单元组成时，这种高聚物称为均聚物，

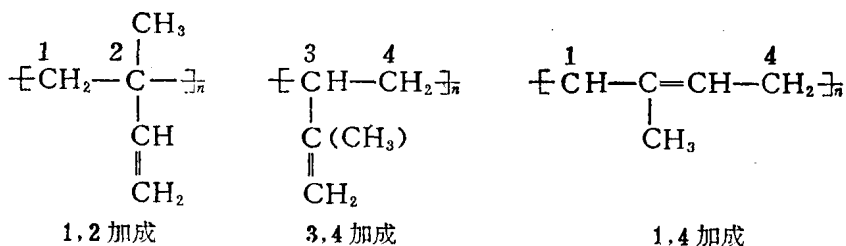
合成高分子链结构单元的化学结构是已知的。缩聚过程中缩聚单元的键接方式一般都是明确的，但加聚过程中单体的键接却可能有不同的方式。

对于聚乙烯分子 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ ，由于单体分子是完全对称的，结构单元在分子链中的键接方式只有一种。但对于 $\text{CH}_2\text{=CHR}$ 这类单体，则由于它带有不对称的取代基团，聚合过程中就可能有头-头（尾-尾），头-尾等不同的键接方式：



实验表明：自由基或离子型聚合产物中大多数是头-尾结构，如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等分子中绝大多数为头-尾键接。但不排除烯类高分子中有头-头（尾-尾）键接存在，其含量还与聚合反应条件有关。例如，聚醋酸乙烯酯在 70℃ 聚合的产物中，有 1.6% 为头-头键接；在 -30℃ 聚合时，只有 0.5% 的头-头键接了。有个别高聚物的分子链中，头-头（尾-尾）键接含量较高。例如，聚偏氟乙烯中含 8-12% 的头-头键接，聚氟乙烯中，头-头含量甚至可高达 32%。

双烯类聚合物的键接方式更加复杂。以异戊二烯为例，聚合时可能有 1,2、3,4、1,4 三种加成方式，分别获得三种产物：



而且,每一种加成方式中,都可能存在头-头(尾-尾)、头-尾等不同的键接方式。

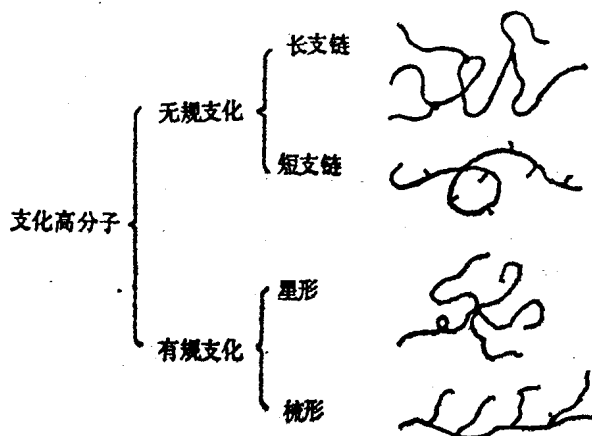
高分子链中结构单元键接方式的规整程度主要影响高聚物的结晶能力。

2-2 支化和交联

许多天然和合成高分子都是线型长链分子。长链分子可以卷曲成团,也可以伸展开来,这取决于分子本身的柔顺性及外部条件。由线型高分子链组成的高聚物称为线型高聚物。线型高聚物能在适当的溶剂中溶解,加热时也能熔融。

如果在缩聚过程中有三个或三个以上官能度的单体存在;或在加聚过程中有自由基的链转移反应;或双烯类单体中第二双键活化时,则都可能生成支化的或交联的高分子。

支化高分子可分为下列几类:



支化高聚物能溶解在适当的溶剂中,加热时也能熔融。但支链的存在对高聚物的性能有影响。短支链使得高分子链的规整程度及分子间堆砌密度降低,因而含有短支链的高聚物玻璃化温度降低,且难于结晶。长支链主要影响高分子溶液和熔体的流动性。分子量相同时,支化高分子的特性粘数比线形高分子小,特性粘数相同时,支化高分子的熔体粘度比线形高分子大。以聚乙烯为例:高密度聚乙烯基本上是线形高分子,结构规整,容易结晶,因而密度高;低密度聚乙烯的分子链上含有较多的短支链,破坏了分子链的规整性,结晶性较差,因而密度低。这两种聚乙烯因此具有一系列不同的力学性能。

表征高分子链支化程度的参数是:支链结构、支链长度和支化点的密度(或相邻支化点之间的链的平均分子量)。

高分子链之间可以通过化学键联系起来形成一个分子量无限大的三维空间网(见图 1-1),这个过程叫做交联。交联高分子既不能在溶剂中溶解,受热也不熔化,只有在交联程度不太大时可能在溶剂中溶胀。热固性塑料和硫化橡胶都是交联高聚物。

表征交联结构的参数是交联点的密度或相邻交联点之间链的平均分子量 $\bar{M}_c$ 。在橡胶弹性体中,交联点的

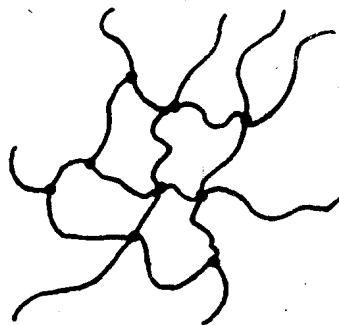


图 1-1 交联高聚物示意图

密度约为 2×10^3 /厘米³，在热固性塑料中，交联点的密度比这个数字大 10-50 倍。

2-3 共聚物中结构单元的链接方式

由两种或两种以上的单体聚合所得的高聚物称为共聚物。以 A、B 两种单体共聚为例，共聚物按其中 A、B 的链接方式不同可分为：

无规共聚 A B A B B A B A A B B A B A A
 交替共聚 A B A B A B A B A B A B A B A
 嵌段共聚 A A A A B B B B A A A B B B B

$\int$
 B
 B
 B
 B

接枝共聚 A A A A A A A A A A A A A A A

B
 B
 B
 $\int$

B
 B
 B
 $\int$

此外，还有更复杂的形式，如交联接枝共聚：

A A A A A A A A A A A A A A A
 |
 B
 |
 (B)_n
 |
 B
 |
 A A A A A A A A A A A A A A A

B
 |
 (B)_m
 |
 B
 |
 A A A A A A A A A A A A A A A

实际上，共聚物的结构远不是分得这么清楚，一个高分子链上可能同时存在几种链接方式。无规共聚的链接还存在序列问题。如 A、B 两种单体共聚时，考虑其相邻两单元的链接就可能有 (AA)、(AB) 和 (BB) 三种方式，其相邻三单元的链接就可能有 (AAA)、(BBB)、(AAB)、(ABB)、(ABA) 和 (BAB) 六种，余类推。共聚物序列的长度与分布同单体性质、配比及聚合条件有关。

共聚对高聚物性能的影响是很显著的。一般说来，无规共聚物形成的是均相体系。由于两种单体单元是无规地排列的，既改变了结构单元之间的相互作用，也改变了分子之间的相互作用，因此无规共聚物与均聚物的性能有很大的差异。例如，聚乙烯、聚丙烯均为塑料，而乙烯与丙烯的无规共聚物却是橡胶。在接枝共聚和嵌段共聚中，第二单体的引入对第一单体链段间的相互作用在一定的范围内影响不大。当两种单体单元的性能差别比较大时，所得的接枝共聚或嵌段共聚物往往是非均相体系。例如，聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物中，各分子链中间的聚丁二烯链段聚集在一起形成橡胶相，而各分子两端的聚苯乙烯链段

倾向于聚集在一起形成塑料相（见图 1-2），成为橡胶分子之间的物理交联点。这种材料在常温下是交联橡胶。在高温下则由于塑料相的流动，“交联点”失效，因而可以象热塑性塑料一样进行加工，故称为热塑弹体。

改变共聚物的组成和结构，能在广泛的范围内改善和提高高聚物的性能，已成为分子设计和材料设计中极其重要的手段之一。

2-4 端 基

端基在分子链中所占的量虽然很少，但不能忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理，可能是单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂，其化学性质与主链很不相同。

不同端基的存在直接影响高聚物的性能，尤其是热稳定性。链的断裂可以从端基开始。

例如，聚甲醛的羟端基，聚碳酸酯中的羟端基和酰氯端基都是造成这些高聚物在高温下热降解的因素。所以常常通过适当的化学反应使高分子链封头，以提高材料的耐热性。不过，制备嵌段共聚物时，有时需要在高分子链上特意造成具有某种反应活性的端基。

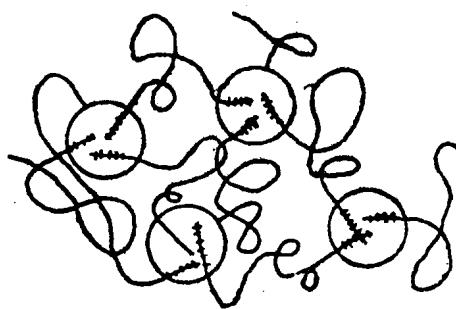


图 1-2 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的两相结构示意图
-----聚苯乙烯相 ——聚丁二烯相

2-5 高分子链的构型

构型是指分子中由化学键所固定的原子之间的几何排列。这种排列是稳定的，要改变分子的构型必须经过化学键的断裂。构型不同的异构体有旋光异构和几何异构两种。

(一)旋光异构 碳氢化合物中的碳原子以四个共价键与四个原子或基团结合形成一个锥形四面体。当碳原子上的四个原子或基团都不相同时，该碳原子称为不对称碳原子，以 C^* 表示。这种化合物能形成互为镜影的两种异构体（图 1-3），表现出不同的旋光性，称为旋光异构体。设其中的一种为右旋，另一种就是左旋，分别用 d 型和 l 型来表示。

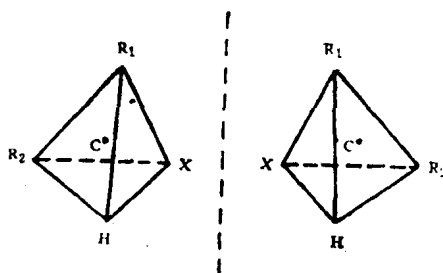


图 1-3 旋光异构示意图

在 $\text{---CH}_2\text{---C}^*\text{HR---}$ 型高分子链中，由于 C^* 两端的链节不完全相同，是不对称碳原子。每个链节单元都有一个不对称碳原子，两种旋光异构体，所形成的高分子链便由于两种旋光异构单元不同的排列方式而存在三种不同的构型：

(1)全同立构——高分子链全部由一种旋光异构单元键接而成。如果把该高分子链拉直，使主链碳原子排列为平面锯齿状，则所有的取代基 R 将都位于主链平面的同一侧（图 1-4 a）。

(2)间同立构——高分子链由两种旋光异构单元交替键接而成。该高分子链被拉直时，取代基 R 将交替出现在主链平面的两侧（图 1-4 b）。