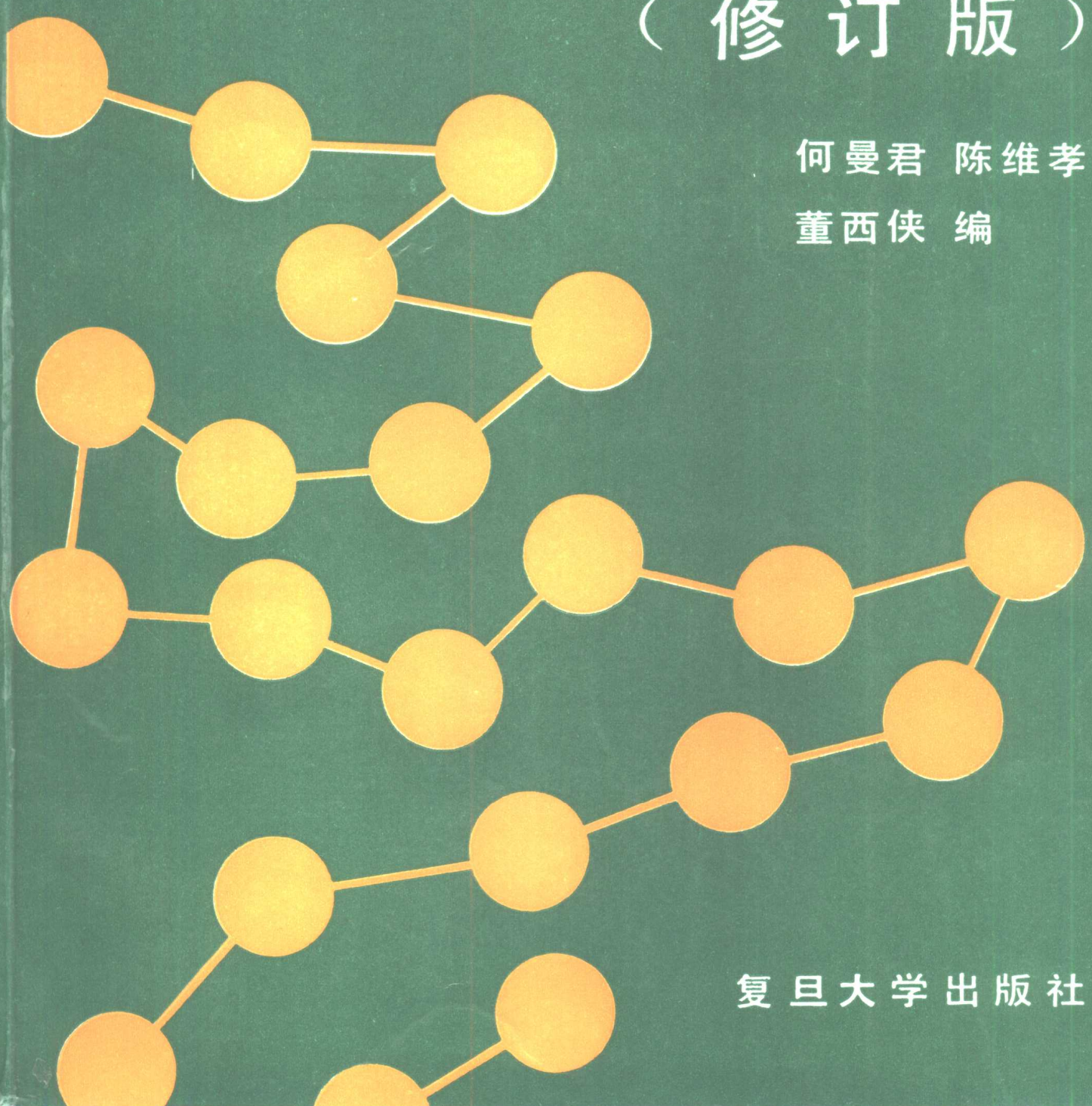


高分子物理

(修 订 版)

何曼君 陈维孝
董西侠 编

复旦大学出版社



高 分 子 物 理

(修 订 版)

何曼君 陈维孝 董西侠 编

复旦大学出版社

内 容 提 要

本书较为系统全面地介绍了高分子物理的基本理论及研究方法。包括高分子的链结构与聚集态结构, 高分子的溶液性质、力学性质与电学性质。从分子运动的观点出发, 阐述高分子的性能与结构间的关系。

本书适合作高等学校高分子专业的教材。某些较深入的内容可供教师参考和学有余力的学生阅读, 也可供从事高分子材料生产与研究的工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理/何曼君等编. —修订版. —上海: 复旦大学出版社, 2000.1

ISBN 7-309-01330-1

I. 高… II. 何… III. 高聚物物理学 IV. 0631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 57895 号

责任编辑 陈国斌

责任校对 马金宝

高 分 子 物 理

(修 订 版)

何曼君 陈维孝 董西侠 编

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

新华书店上海发行所发行 江苏句容市排印厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 29.5 字数 738,000

1990 年 10 月第 1 版 2000 年 1 月第 6 次印刷

印数 25 001—28 000

ISBN 7-309-01330-1/O·133

定价: 25.00 元

再 版 前 言

自1983年初我们将此书奉献给读者以来,受到许多专家和前辈们的热情鼓励。一些兄弟院校将此书选作教科书或教学参考书。广大高分子科学领域中的同行们把它视为工作中的基础参考读物。当然,我们自己所担任的课程始终以此书为教材。经过几年教学实践和工作实践的考验,听取了教师、学生等各有关方面的意见和建议,尤其是从飞速发展的高分子物理学科中看到大量的令人振奋的新成就,感到有必要对初版加以修订。

本着上述目的,我们在高分子的链结构中增补了描述刚性分子的蠕虫状链模型;在聚集态结构中增补了晶态结构的近年研究成果;在分子溶液性质中增补了亚浓溶液的基本概念、聚电解质溶液的基本特性、共混聚合物的溶混性以及高分子溶液的流体力学性质等内容;在分子量测定方法中增补了小角激光光散射法;在分子量分布的测定中增补了凝胶色谱的几项特殊应用;在高聚物的玻璃化转变中增补了玻璃化转变理论介绍;在高聚物的粘性流动中较大篇幅地增补了高聚物流变学内容;在力学性质中增补了有关橡胶弹性的一些近年研究结果;在本书的最后一章中我们又增加了拉曼光谱、富利埃变换红外光谱、光电子能谱、光子相关光谱等新的实验方法,使读者对高分子的分析和表征方法的新进展有所了解。

此外,我们还修改和补充了各章末尾的习题与思考题,使读者有更多的练习和选择的机会。

修订工作的分工是:第一、四、五各章由董西侠负责;第二、六、七、八各章由陈维孝负责;第九章由何曼君负责;第三章为何曼君和董西侠共同修订。

1986年12月于广州召开的高分子教学工作会议上,代表们对本书的再版提出了殷切的希望。我们为此受到很大鼓舞,工作中力求不负众望。但是,由于水平所限,书中错误和不足之处实属难免,恳望读者指正。

编 者

1988年6月

序 言

高分子科学的发展，以三十年代 H. Staudinger 建立高分子学说为开端。此后高分子的化学，特别是高分子的合成方面，有了飞跃的发展，现代的大型高分子合成材料工业，大都肇始于这一时期的研究。其中最突出的成就，是 W. H. Carothers 的缩合聚合，K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合，对理论和生产都是巨大的贡献。

与此同时，高分子物理化学也有相应的发展，主要是研究高分子的溶液，为测定高分子的分子量奠定了基础。

六十年代以来，研究重点转移到高分子物理方面，逐渐阐明了高分子结构和性质的关系，为高分子的理论和实际应用建立了新的桥梁。这一时期的著名代表是 P. J. Flory，他对高分子物理化学和高分子物理都作出了很多贡献。

Staudinger, Ziegler, Natta 和 Flory 都因此获得诺贝尔化学奖金。

本书的内容主要从分子运动的观点，来阐明高分子的结构和性能，着重在力学性质和电学性质方面，同时也兼顾到物理化学和近代的研究方法，可以供大专学校作为教材，也可供有关的高分子工作者参考。

本书由何曼君、陈维孝、董西侠编写，于同隐校订。最初以油印讲义的形式，在复旦大学试用，得到南京大学、四川大学、中国科技大学、交通大学、兰州大学、厦门大学、黑龙江大学、南开大学、华南工学院等单位有关同志的鼓励，特别是顾振军、王源身、史观一等同志提出宝贵意见，在此表示衷心的感谢。复旦大学高分子教研室的许多同志和复旦大学出版社协助本书的出版，也一并表示感谢。

由于高分子物理正处在蓬勃发展的阶段，本书内容有很多值得商讨的地方；加上编者的水平和技术上的原因，本书还存在很多错误，望读者不吝指正。

于 同 隐

1981.12.

目 录

第一章 高分子链的结构	1
第一节 概论	1
1.1.1 高分子科学的诞生与发展.....	1
1.1.2 高分子结构的特点.....	3
1.1.3 高分子结构的内容.....	4
第二节 高分子链的近程结构	5
1.2.1 结构单元的化学组成.....	5
1.2.2 键接结构.....	6
1.2.3 支化与交联.....	8
1.2.4 共聚物的结构.....	10
1.2.5 高分子链的构型.....	12
第三节 高分子链的远程结构	13
1.3.1 高分子的大小.....	13
1.3.2 高分子链的内旋转构象.....	15
1.3.3 高分子链的柔顺性.....	17
第四节 高分子链的构象统计	20
1.4.1 均方末端距的几何计算法.....	20
1.4.2 均方末端距的统计计算法.....	23
1.4.3 高分子链柔顺性的表征.....	28
1.4.4 高分子链的均方旋转半径.....	30
1.4.5 蠕虫状链.....	30
习题与思考题	33
参考文献	33
第二章 高分子的聚集态结构	34
第一节 高聚物分子间的作用力	34
2.1.1 范德华力与氢键.....	34
2.1.2 内聚能密度.....	37
第二节 高聚物结晶的形态和结构	38
2.2.1 高聚物结晶的形态学.....	38
2.2.2 高分子在结晶中的构象和晶胞.....	51
第三节 高分子的聚集态结构模型	58
2.3.1 高聚物的晶态结构模型.....	58
2.3.2 高聚物的非晶态结构模型.....	65
第四节 高聚物的结晶过程	68
2.4.1 高分子结构与结晶能力.....	68

2.4.2	结晶速度及其测定方法	69
2.4.3	Avrami 方程用于高聚物的结晶过程	71
2.4.4	结晶速度与温度的关系	72
2.4.5	影响结晶速度的其他因素	75
第五节 结晶对高聚物物理机械性能的影响		77
2.5.1	结晶度概念及其测定方法	77
2.5.2	结晶度大小对高聚物性能的影响	79
2.5.3	结晶高聚物的加工条件-结构-性质的互相关系	81
2.5.4	分子量等因素对结晶高聚物的聚集态结构的影响	82
第六节 结晶热力学		84
2.6.1	结晶高聚物的熔融与熔点	84
2.6.2	结晶温度对熔点的影响	86
2.6.3	晶片厚度与熔点的关系	86
2.6.4	拉伸对高聚物熔点的影响	88
2.6.5	高分子链结构对熔点的影响	89
2.6.6	共聚物的熔点	94
2.6.7	杂质对高聚物熔点的影响	96
第七节 高聚物的取向态结构		97
2.7.1	高聚物的取向现象	97
2.7.2	高聚物的取向机理	98
2.7.3	取向度及其测定方法	99
2.7.4	取向研究的应用	100
第八节 高聚物的液晶态结构		102
2.8.1	液晶态的结构	102
2.8.2	高分子液晶的结构和性质	104
2.8.3	高分子液晶的应用	106
第九节 共混高聚物的织态结构		107
2.9.1	高分子混合物的概念	107
2.9.2	高分子的相容性	108
2.9.3	共混高聚物聚集态的主要特点	108
2.9.4	非均相多组分聚合物的织态结构	109
2.9.5	共混高聚物的聚集态结构对性能的影响	110
习题与思考题		111
参考文献		112
第三章 高分子的溶液性质		114
第一节 高聚物的溶解		114
3.1.1	高聚物溶解过程的特点	114
3.1.2	高聚物溶解过程的热力学解释	115
3.1.3	溶剂的选择	119
第二节 高分子溶液的热力学性质		120
3.2.1	Flory-Huggins 高分子溶液理论	120

3.2.2	Flory 温度 (θ 温度) 的提出	131
3.2.3	Flory-Krigbaum 稀溶液理论	136
第三节	高分子的亚浓溶液	29
3.3.1	临界交叠浓度 c^*	129
3.3.2	亚浓溶液的渗透压	129
3.3.3	亚浓溶液中高分子链的尺寸	131
第四节	高分子浓溶液	133
3.4.1	高聚物的增塑	133
3.4.2	纺丝液	135
3.4.3	凝胶和冻胶	135
第五节	聚电解质溶液	137
第六节	共混聚合物的溶混性	139
第七节	高分子溶液的流体力学性质	142
3.7.1	高分子在溶液中的扩散	143
3.7.2	高分子在溶液中的粘性流动	144
	习题与思考题	147
	参考文献	148
第四章	高聚物的分子量	149
第一节	高聚物分子量的统计意义	149
4.1.1	平均分子量	149
4.1.2	平均分子量与分布函数	150
4.1.3	分子量分布宽度	151
第二节	高聚物分子量的测定	152
4.2.1	端基分析	152
4.2.2	沸点升高和冰点降低	153
4.2.3	膜渗透压	155
4.2.4	气相渗透 (VPO)	160
4.2.5	光散射	162
4.2.6	小角激光光散射 (LALLS)	169
4.2.7	超速离心沉降	171
4.2.8	粘度	174
4.2.9	凝胶色谱	184
	习题与思考题	184
	参考文献	186
第五章	高聚物的分子量分布	188
第一节	分子量分布的表示方法	188
5.1.1	图解表示	188
5.1.2	分布函数	189
第二节	基于相平衡的分级方法	191

5.2.1	高分子溶液的相分离	191
5.2.2	高分子在两相中的分配	191
5.2.3	分级实验方法	195
5.2.4	数据处理	196
第三节	凝胶色谱法	199
5.3.1	基本原理	199
5.3.2	仪器	202
5.3.3	载体和色谱柱	203
5.3.4	高效凝胶色谱	204
5.3.5	实验	205
5.3.6	数据处理	208
第四节	凝胶色谱的特殊应用	211
5.4.1	凝胶色谱与小角激光光散射联用	212
5.4.2	高聚物长链支化度的测定	215
5.4.3	共聚物组成分布与分子量分布的测定	219
	习题与思考题	221
	参考文献	222
第六章	高聚物的分子运动	224
第一节	高聚物的分子热运动	224
6.1.1	高分子热运动的主要特点	224
6.1.2	高聚物的力学状态和热转变	226
6.1.3	高聚物的次级松弛	228
第二节	高聚物的玻璃化转变	228
6.2.1	玻璃化转变现象和玻璃化温度的测量	228
6.2.2	玻璃化转变理论	233
6.2.3	影响玻璃化温度的因素	244
6.2.4	玻璃化转变的多维性	260
第三节	高聚物的粘性流动	261
6.3.1	高聚物粘性流动的特点	261
6.3.2	影响粘流温度的因素	265
6.3.3	高聚物的流动性表征	266
6.3.4	剪切粘度的测量方法	269
6.3.5	高聚物熔体的流动曲线	274
6.3.6	加工条件对高聚物熔体剪切粘度的影响	276
6.3.7	高聚物分子结构因素对剪切粘度的影响	280
6.3.8	剪切流动的法向应力和高聚物熔体的弹性效应	286
6.3.9	拉伸粘度	291
	习题与思考题	292
	参考文献	294

第七章 高聚物的力学性质	295
第一节 玻璃态和结晶态高聚物的力学性质	295
7.1.1 描述力学性质的基本物理量.....	295
7.1.2 几种常用的力学性能指标.....	299
7.1.3 几类高聚物的拉伸行为.....	303
7.1.4 高聚物的屈服.....	309
7.1.5 高聚物的破坏和理论强度.....	312
7.1.6 影响高聚物实际强度的因素.....	314
第二节 高弹态高聚物的力学性质	322
7.2.1 橡胶的使用温度范围.....	322
7.2.2 高弹性的特点.....	325
7.2.3 橡胶弹性的热力学分析.....	326
7.2.4 橡胶弹性的统计理论.....	329
7.2.5 内能对橡胶弹性的贡献.....	334
7.2.6 橡胶弹性与交联网结构的关系.....	338
7.2.7 橡胶的极限性质.....	341
第三节 高聚物的力学松弛——粘弹性	343
7.3.1 高聚物的力学松弛现象.....	343
7.3.2 粘弹性的力学模型.....	351
7.3.3 粘弹性与时间、温度的关系——时温等效原理.....	357
7.3.4 Boltzmann 叠加原理.....	359
7.3.5 测定高聚物粘弹性的实验方法.....	360
7.3.6 高聚物的松弛转变及其分子机理.....	364
习题与思考题	367
参考文献	369
第八章 高聚物的电学性质	371
第一节 高聚物的极化及介电常数	372
8.1.1 电介质在外电场中的极化现象.....	372
8.1.2 高分子电介质的极化现象的分子解释.....	373
8.1.3 介电常数与分子极化率的关系.....	375
8.1.4 高聚物的介电常数及其与结构的关系.....	377
第二节 高聚物的介电损耗	380
8.2.1 介电损耗的意义及其产生的原因.....	380
8.2.2 介电损耗的表征.....	381
8.2.3 影响介电损耗的因素.....	383
8.2.4 高聚物的介电松弛谱.....	387
第三节 高聚物的导电性	393
8.3.1 材料导电性的表征.....	393
8.3.2 高聚物的导电特点.....	394
8.3.3 表面电阻率和体积电阻率.....	395
8.3.4 高聚物的导电性与分子结构的关系.....	396

8.3.5 影响导电性的其他因素·····	399
第四节 高聚物的介电击穿·····	400
8.4.1 介电击穿现象和介电强度·····	400
8.4.2 高聚物介电击穿的机理·····	401
8.4.3 高聚物的实际介电强度·····	402
第五节 高聚物的静电现象·····	404
8.5.1 实验现象·····	404
8.5.2 静电起电机理·····	404
8.5.3 静电的危害和防止·····	406
习题与思考题·····	408
参考文献·····	408
第九章 高聚物的分析与表征·····	409
第一节 研究高分子链结构与形态的方法·····	409
9.1.1 质谱法·····	410
9.1.2 热解气相色谱法·····	413
9.1.3 红外与拉曼光谱·····	416
9.1.4 准弹性光散射 (QELS) ·····	429
9.1.5 核磁共振法·····	441
第二节 研究高分子聚集态结构与形态的方法·····	445
9.2.1 电子显微镜法研究高分子的聚集态结构·····	445
9.2.2 X 射线衍射和X光小角散射法 ·····	451
9.2.3 小角激光散射法 (SALS) ·····	456
9.2.4 光电子能谱及其在分子中的应用·····	458
参考文献·····	462

第一章 高分子链的结构

第一节 概 论

1.1.1 高分子科学的诞生与发展^[1-3]

高分子物理是一门新兴的学科，是在人们长期的生产实践和科学实验的基础上逐渐发展起来的。很久以前，木材、棉、麻、丝、毛、漆、橡胶、皮革和各种树脂等天然高分子材料都已经在人们的生活和生产中得到了广泛的应用。有些加工方法改变了天然高分子的化学组成，如橡胶的硫化、皮革的鞣制、棉麻的丝光处理，以及把天然纤维制成人造丝、赛璐珞等。尽管这些技术取得了重要的结果和丰富的经验，然而，人们并不知道它们的化学组成和结构。直到 19 世纪的中叶，都还属于高分子科学的蒙昧时期。

自上个世纪的后半期，化学家们才开始研究羊毛、蚕丝、纤维素、淀粉和橡胶等天然高分子的化学组成、结构和形态学。另一方面，无意和有意地合成了一批新的高分子化合物。它们通常以粘稠的液体或无定形粉末的形态出现，无法纯化和分析，因而不受注意，往往被当作废物抛弃。有些高分子化合物虽然投入生产并得到应用，但是人们只知道它是“材料”，并不知道它是“高分子”。到本世纪初，化学改性和人工合成的高分子才在人们的生活中崭露头角。可以说，这是高分子科学的萌芽时期。

高分子学说是一个“难产儿”，它经历了 50 年的争论才艰难地诞生。而高分子物理学就是在这个过程中产生的，同时，它也为高分子学说的诞生立下了汗马功劳。

早在 1877 年，F. A. Kekulé 就曾指出：绝大多数与生命直接联系在一起的天然有机物——蛋白质、淀粉、纤维素——可以由很长的链组成，并且这种特殊的结构决定它们具有特殊的性质。但当时有机化学和胶体化学的传统，以压倒的优势掩盖了这一真理的声音。

当时，有机化学家可以熟练地合成和提纯小分子有机物，并分析它们的组成，准确地测定它们的熔点、沸点和分子量等。但是，当他们遇到高分子时，就束手无策了。这种粘稠糊糊的东西，不能用已往的手段提纯和分析，它们不能升华和结晶，也没有固定的熔点和沸点，甚至连表征化合物的最重要的参数——分子量也捉摸不定。因此，有机化学家们认为这种物质不是纯粹的化合物，而是由小分子通过“次价”力结合而成的聚集体，有不少人认为这种物质的溶液是胶体体系。

1893 年，E. Fischer 曾设想纤维素是一种由葡萄糖单元连结而成的长链，但并没有证明。他详细地研究了糖和氨基酸的化学组成和空间结构，并将氨基酸逐个连接成多肽，直到分子量超过 1000。1906 年他报告说，他所合成的十八肽已与天然蛋白质相似。他所制备的聚合度为 30 的单分散多肽是科学上的巨大成就，证明多肽是由许多氨基酸单元通过正常的一CO—NH—化学键相连而成的线型长链分子，这一工作孕育了高分子学说的基本思想。

1920 年，H. Staudinger 发表了他的划时代的文献“论聚合”，他根据实验结果，论证了聚合过程是大量的小分子自己结合起来的过程。并预言了一些含有某种官能团的有机

物可通过官能团间的反应而聚合，他建议了聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶的长链结构式。它们是由共价键联结起来的大分子，但分子的长度不完全相同，所以不能用有机化学中“纯粹化合物”的概念来理解大分子。这些大分子是许多同系物的混合物，它们彼此结构相似，性质差别很小，难以分离，其分子量只能是一种平均值，……这些光辉的看法开始拨开了人们眼前的迷雾。

然而，由于高分子的降解和当时实验方法的粗糙，使分子量的测定不能重复，这又给那些胶体缔合论者找到了反对大分子学说的借口。他们认为用溶液的依数性所测得的不是溶质的分子量，而是胶粒的重量，因胶粒不稳定，所以结果不重复。这样，双方观点相持不下。

此后，人们改进了实验方法，通过渗透压，端基分析法测定高分子化合物的分子量，所得结果一致。用超离心机把含有蛋白质的胶体溶液在不同的温度和不同的盐溶液中进行超离心分析时，证明分子量是均一的。电泳法研究结果表明，对于一定的蛋白质，每单位质量所带的电荷数总是相等的。另外，也成功地获得了尿素酶的结晶。这许多发现都是用胶体缔合的理论所不能解释的。因此，在1930年初，才认识到在有机胶体中所遇到的是真正的高分子。

1932年，Staudinger提出了溶液粘度与分子量的关系式。从此，人们又多了一种观测大分子的有效工具。

通过大量的实验事实，雄辩地证明了大分子的存在，人们又称它为“高分子”或“聚合物”。高分子学说得到愈来愈多的人们的承认，至30年代末期，高分子学说终于战胜了胶体缔合论，这一时期是高分子学说的争鸣时期，是一个重要的里程碑。从此，高分子科学得到了欣欣向荣的健康的发展。

一旦高分子学说被确立起来，便有力地促进了合成高分子工业的发展，一大批合成材料生产出来并迅速商品化，它们可作为纤维、塑料、橡胶、涂料或粘合剂。反过来，这些合成高分子的出现又为理论研究提供了大量的实验材料和积累了丰富的数据，促进了高分子物理的发展。在这一时期，Ostwald和Svedberg发展了研究胶体体系的物理化学方法，利用扩散、沉降、粘度和浊度的测定，建立了高分子溶液定量研究的基础。后来，基于Laue, Bragg, Debye等X射线衍射的发现，Scherrer指出可用这一方法阐明固态甚至微晶物质的结构，终于导致用X射线研究聚合物材料的聚集态结构。

从30年代至40年代，高分子物理领域中最有代表性的工作有下述几件：W. Kuhn、E. Guth和H. Mark等把统计力学用于高分子链的构象统计，并建立了橡胶高弹性的统计理论；T. Svedberg把超离心技术发展成为测定高分子的分子量以及分子量分布的方法，并用它测定了蛋白质的分子量；1942年，P. J. Flory和M. L. Huggins利用似晶格模型推导出高分子溶液的热力学性质，这使渗透压等高分子稀溶液的依数性质得到了理论上的解释；P. Debye和B. H. Zimm等发展了光散射法研究高分子溶液的性质；1949年，在大量的流体力学理论研究的基础上，Flory和Fox把热力学和流体力学联系起来，使高分子溶液的粘度、扩散、沉降等宏观性质与分子的微观结构有了联系；另外，对高分子聚集态的粘弹性（如转变现象，松弛行为等）的研究也取得了重要成果，最著名的是A. V. Tobolsky, M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry以及P. E. Rouse, F. Bueche和B. H. Zimm等人的工作。J. D. Watson和F. H. C. Crick用X射线衍射法研究高分子的晶态结构，于1953年确定了脱氧核糖核酸的双螺旋结构。此后人们发现许多天然高分子和合成高

分子都具有这种奇特的结构。此外，像偏振红外吸收光谱，旋光色散，核磁共振，示差热分析，在密度梯度池中的沉降和扩散等聚合物鉴定的新方法都得到了一定程度的发展。至50年代，高分子物理学即基本形成。

概括起来，高分子物理的内容主要由三个部分组成。第一方面是高分子的结构，包括单个分子的结构和聚集态的结构。这是很重要的方面，因为结构是对材料的性能有着决定性影响的因素。第二方面是高分子材料的性能，其中主要是粘弹性，这是高分子材料最可贵之处，也是为低分子材料所缺乏的性能。研究粘弹性可以借助于力学方法，电学方法以及其它手段。那么，结构和性能之间又是通过什么内在因素而联系起来呢？这就是分子的运动。因为高分子是如此庞大，结构又是如此复杂，它的运动形式千变万化，用经典力学研究高分子的运动有着难以克服的困难，只有用统计力学的方法才能描述高分子的运动。通过分子运动的规律，把微观的分子结构与宏观的物理性质联系起来。因此，分子运动的统计学是高分子物理的第三个方面。

此后，高分子物理这门学科仍在继续迅速地发展着。50年代后半期由 Ziegler 发现，Natta 发展的配位催化剂引发的定向聚合，使结构和物性理论受到很大的推动。用这种催化剂，除了能控制乙烯基聚合物的不对称碳原子的立体构型，控制双烯类聚合物的顺反异构以外，还使烯烃的低压聚合成为可能。这一成果促进了结晶结构和旋转位能的研究。从无支化的低压聚乙烯中首次观察到高分子单晶，以致发现了高分子特有的高次结构，而这种高次结构与各种物理性质有很大的关系。

近10年来高分子科学有两个新的动向，其一是向生命现象靠拢，另一个是更加精密化。空间结构、超结构和高分子电解质的研究发展使生物高分子与合成高分子的距离缩小。高分子已不仅用作以力学特性为主的结构材料，而且试图用作各种功能材料。与工业上的这种动向相对应，详细研究高分子对电、光、热、化学变化等各种刺激的响应，以及开拓能合成具备这些特性而结构奇妙的高分子的特殊反应也很热门。这样，高分子科学始终保持着年轻的活力。

我国对于高分子科学的研究自50年代开始，随着高分子工业的迅速发展，研究的课题在不断扩展和深入，其中最突出的成就是1965年用人工合成的方法制成结晶牛胰岛素，这是世界上出现的第一个人工合成的蛋白质，对于揭开生命的奥秘有着重大的意义^[4]。

近年来，随着中国石油化学工业的发展，高分子工业也受到很大促进而迅速发展起来。相应地，理论研究工作已深入到高分子科学的各个领域，并取得了一批令人瞩目的成果。

1.1.2 高分子结构的特点

材料的物理性能是分子运动的反映，结构是了解分子运动的基础。研究高分子结构的意义在于了解分子内和分子间相互作用的本质，即通过对于分子运动的理解建立结构与性能间的内在联系，掌握了结构与性能的关系，就有可能合成具有指定性能的聚合物，或改善现有聚合物的性能，使其更能满足实际需要，并为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。

高聚物的结构是非常复杂的，与低分子物质相比有如下几个特点：

1. 高分子是由很大数目（ 10^3 — 10^5 数量级）的结构单元组成的。每一结构单元相当于一个小分子，这些结构单元可以是一种（均聚物），也可以是几种（共聚物），它们以

共价键相连接，形成线型分子、支化分子、网状分子等。

2. 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而具有柔性。并由分子的热运动，柔性链的形状可以不断改变。如果化学键不能作内旋转，或结构单元有强烈的相互作用，则形成刚性链而具有一定的形状。

3. 高分子结构的不均一性是一个显著特点。即使是相同条件下的反应产物，各个分子的分子量、单体单元的键合顺序、空间构型的规整性、支化度、交联度以及共聚物的组成及序列结构等都存在着或多或少的差异。

4. 由于一个高分子链包含很多结构单元，因此结构单元间的相互作用对其聚集态结构和物理性能有着十分重要的影响。

5. 高分子的聚集态有晶态和非晶态之分，高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多，存在很多缺陷。但高聚物的非晶态却比小分子液态的有序程度高，这是因为高分子的长链是由结构单元通过化学键联结而成的，所以沿着主链方向的有序程度必然高于垂直于主链方向的有序程度，尤其是经过受力变形后的高分子材料更是如此。

6. 要使高聚物加工成有用的材料，往往需要在其中加入填料、各种助剂、色料等。有时用两种或两种以上的高聚物共混改性，这些添加物与高聚物之间以及不同的高聚物之间是如何堆砌成整块高分子材料的，又存在着所谓织态结构问题。织态结构也是决定高分子材料性能的重要因素。

1.1.3 高分子结构的内容^[5]

高分子结构的内容可分为链结构与聚集态结构两个组成部分。链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型。构造是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

二级结构

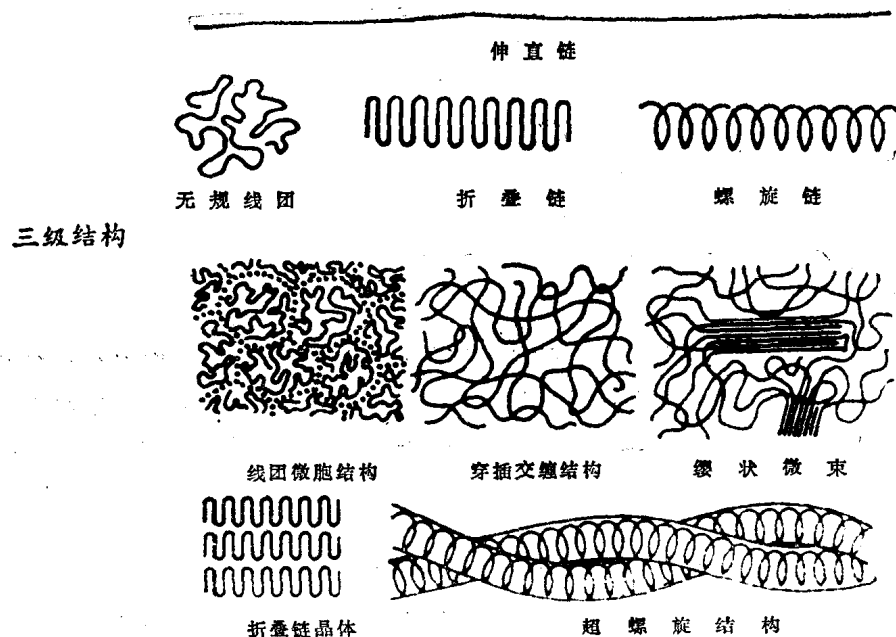


图 1-1 高分子的二级和三级结构示意图

的排列。近程结构属于化学结构，又称一级结构。远程结构包括分子的大小与形态，链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。远程结构又称二级结构。链结构是指单个分子的结构和形态。聚集态结构是指高分子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，液晶态结构以及织态结构。前四者是描述高分子聚集体中的分子之间是如何堆砌的，又称三级结构。织态结构和高分子在生物体中的结构则属于更高级的结构。

高分子的二级结构和三级结构见图 1-1 所示。

第二节 高分子链的近程结构^[6-7]

1.2.1 结构单元的化学组成

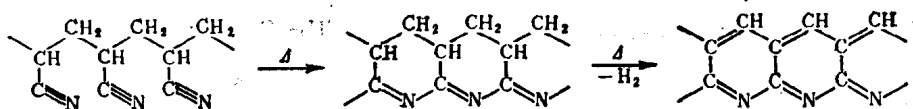
人们通过长期的实践和研究，证明高分子是链状结构。一般合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为高分子链，高分子链中的重复结构单元的数目称为聚合度。高分子链的化学组成不同，聚合物的化学和物理性能也不同。例如：

分子主链全部由碳原子以共价键相联结的碳链高分子，它们大多由加聚反应制得，如常见的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等，这类高聚物不易水解。

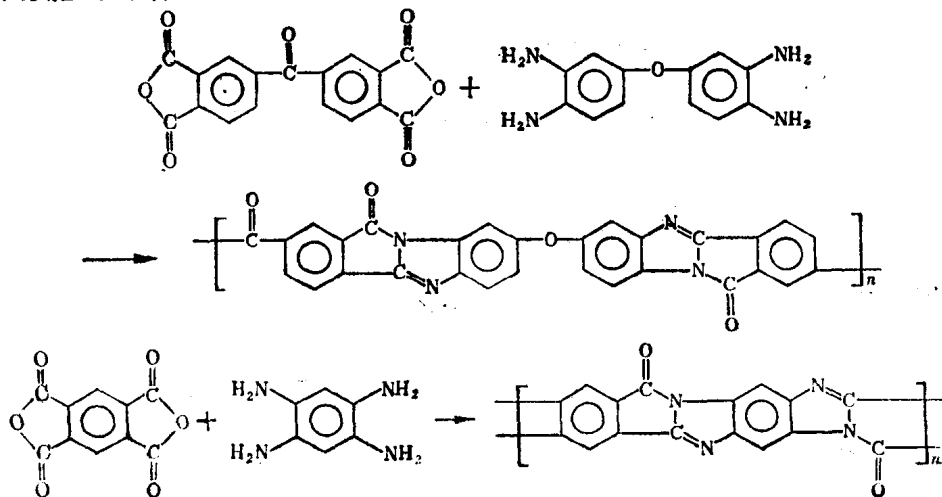
分子主链由两种或两种以上的原子如氧、氮、硫、碳等以共价键相联结的杂链高分子，如聚酯、聚酰胺、酚醛树脂、聚甲醛、聚砜等，这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合而制得，因主链带有极性，较易水解、醇解或酸解。

主链中含有硅、磷、锗、铝、钛、砷、锑等元素的高分子称为元素高分子，这类聚合物一般具有无机物的热稳定性及有机物的弹性和塑性。

分子的主链不是一条单链而是像“梯子”和“双股螺线”那样的高分子链。例如聚丙烯腈纤维受热时，在升温过程中会发生环化芳构化而形成梯形结构，继续高温处理则成为碳纤维，可作为耐高温高聚物的增强填料。



又如以二苯甲酮四羧酸二酐和四氨基二苯醚聚合可得分段梯型聚合物，以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯型聚合物：



这类高分子的链在受热时不易被打断。即使几个键断了，只要不是在同一个梯格或螺圈里，不会降低分子量，只有当一个梯格或螺圈里的两个键同时断开时，分子量才会降低，这样的几率当然要小得多。因此这类聚合物一般都具有较高的热稳定性。

此外还有片型、带型、遥爪型等特殊结构的高分子链。

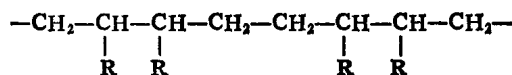
除了结构单元的组成以外，端基对聚合物性能的影响也不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理，端基可能来自单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂，其化学性质与主链很不相同。

端基对聚合物的热稳定性影响很大，链的断裂可以从端基开始，所以有些高分子需要封头，以提高耐热性。例如聚甲醛的羟端基被酯化后，热稳定性显著提高。聚碳酸酯也有封头的问题，羟端基和酰氯端基都能促使聚碳酸酯在高温下降解，使热稳定性降低。所以在聚合过程中需要加入单官能团的化合物，如苯酚类，这样既可封头提高耐热性，又可控制分子量。

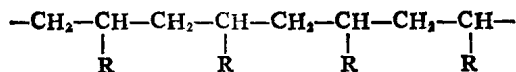
通过对端基的研究，可以得到有关合成机理的信息。同时，在适当条件下，还可用端基分析法测定分子量和支化度。

1.2.2 键接结构

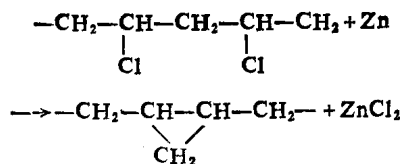
键接结构是指结构单元在聚合物链中的联结方式，它也是影响性能的重要因素之一。在缩聚和开环聚合中，结构单元的键接方式一般都是明确的，但在加聚过程中，单体的键接方式可以有所不同。例如单烯类单体 ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) 在聚合过程中可能的键接方式有头-头(尾-尾)接



和头-尾接



之分，当然也有可能是两种方式同时出现的无规键接。这种由结构单元间的联结方式不同所产生的异构体称为顺序异构体。许多实验证明，在自由基或离子型聚合的产物中，大多数是头-尾键接的。例如研究聚氯乙烯的键接结构，可用化学方法，即在二氧六环中将锌粉与聚氯乙烯共煮，从脱氯量来推测其键接结构^[8]。若聚氯乙烯分子的结构单元是头-尾相接的，将发生如下反应



统计法计算的结果说明，反应完成后，可除去试样中总含氯量的 86.5%，且产物中含有环丙烷单元。若聚氯乙烯的键接结构是头-头(尾-尾)相接，则按下式反应

