

研究生规划教材

高分子物理教程

柯扬船 何平笙 主编



化学工业出版社
教材出版中心

研究生规划教材

高分子物理教程

柯扬船 何平笙 主编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

本书基于高分子物理的基本内容,融合了最新的高分子科学进展和成果,既包含高分子链结构、链凝聚态、链缠结、结晶学、多相体系复合等传统核心内容,也包含了高分子软物质、相分离、亚稳态、多晶型、图案组装、仿生高分子表面、聚合物纳米复合材料、DNA及原子力显微镜等新颖内容。

本书按照高分子结构描述、表征及结构与性能关系的思路,展示关联方法的研究,并将高分子物理主要精髓纳入到一些实例中。

本书可作为高等院校相关专业研究生教材,也可作为博士生选修教材。在使用本书时,也可以根据学生对象(如本科生)和学时的不同,对有关章节进行选取教学。同时本书有关内容也可对从事高分子研究的科研人员 and 材料开发人员提供实用、有益的参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理教程/柯扬船,何平笙主编. —北京:化学工业出版社,2006.3
研究生规划教材
ISBN 7-5025-8361-0

I. 高… II. ①柯…②何… III. 高聚物物理学-研究生-教材 IV. O631

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第018093号

研究生规划教材

高分子物理教程

柯扬船 何平笙 主编

责任编辑:杨菁

文字编辑:王晓芳

责任校对:李林

封面设计:于兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 27 $\frac{3}{4}$ 字数 746 千字

2006年6月第1版 2006年6月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8361-0

定价:58.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

随着高分子材料在越来越多的领域得到应用,对高分子结构性能的研究和质量控制的工作也不断增强。高分子物理作为一门研究高分子结构性能的多学科交叉的综合学科,越来越受到重视。经过较长时间的论证和调研工作,由中国石油大学组织,编写了本书。本书区别以往高分子物理教科书的最大特点是在遵循“反映时代变化特点和体现基础理论特色”的原则下,重新精选内容而成。

目前,高分子物理学科的研究越来越多样化,然而大部分的研究资料不完全适合作为高等院校学生的教材使用。因此,本书在编写时,同时考虑了教学特点和学科发展的需要,参考了国家教育部的有关教学大纲,经筛选后,适当地加入了高分子软物质、相分离、亚稳态、多晶型、图案组装、仿生高分子表面、聚合物纳米复合材料、DNA及原子力显微镜等新颖的内容,既考虑到这些学科之间的模糊界限,也保留了高分子物理学科的基本内涵。并经过多次审阅,相互融合辉映,成为一个整体。

本书各章撰写人如下:第1章柯扬船(中国石油大学,省部奖励获得者);第2章何平笙(中国科学技术大学,优秀教材省部级一等奖获得者);第3章苏志强(中国科学院化学所);朱善农(中国科学院化学所,国家自然科学基金获得者);第4章柯扬船、杨德才(中国科学院长春应用化学所,国家科技进步奖获得者);第5章柯扬船、漆宗能(中国科学院化学所,国内聚合物层状硅酸盐纳米复合材料创始人);第6章杨德才、柯扬船;第7章殷敬华(中国科学院长春应用化学所,国家自然科学基金重大项目首席科学家)、辛志荣(中国科学院长春应用化学所)、何平笙;第8章殷敬华、丁永涛(中国科学院长春应用化学所);柯扬船;第9章潘才元(中国科学技术大学,高分子物理学家)、朱善农、柯扬船;第10章柯扬船、漆宗能。

在本书的编写过程中,各撰写人提供了许多参考素材。例如,本书采纳了何平笙和殷敬华各自著作中部分结晶学和热力学内容;采纳了王军佐、赵竹第、李强发表的博士、博士后论文中的部分图表;采纳了莫志深和张宏放主编的《聚合物晶体X射线学》以及B. Wunderlich的《高分子凝聚态物理》中的部分图表;采纳了吴人洁等人主编的《高聚物的表面与界面》、漆宗能等人的《高分子合金》中的部分内容;美国科学家皮特·斯壮(P. Stroevé)也提供了一些图片和讲座素材。

此外,许多合作者还提供了部分发表论文的抽印本和讲座内容,在此就不一一列出了,而以参考文献的形式注明。由于参考文献过多,故只保留一些对本书有实质贡献的部分。在此,对所有提供帮助和参考的人员表示感谢。

本书初稿的第1、2、3、4、5、6、10章由何平笙完成审阅,其他章节由柯扬船组织审阅。再审稿的全部内容由柯扬船完成审阅、校对和打印工作,漆宗能对审阅部分提供了补充资料,并对修改内容提出了宝贵意见。研究生王毅、刘维康、李京子、杜守琴、孙明卓、郑德煜、雷小松参与了插图制作、校对和录入工作,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

编者
2005年10月

目 录

第 1 章 高分子科学与物理概论	1
1.1 高分子科学发展简史	5
1.2 高分子学科与其他学科体系的交融发展	7
1.3 高分子物理的研究内容	7
1.3.1 高分子物理的研究领域	8
1.3.2 高分子链的构型	8
1.3.3 高分子聚集态结构.....	10
1.3.4 高分子的热转变与热性能.....	17
1.3.5 高分子的性能.....	17
1.4 高分子物理学科的发展.....	19
1.4.1 高分子物理学科的应用.....	19
1.4.2 高分子物理学科的发展潜力.....	20
问题与思考	21
参考文献	21
第 2 章 高分子的统计理论	22
2.1 高分子链的统计理论.....	22
2.1.1 小分子的内旋转.....	22
2.1.2 高分子链的柔性.....	23
2.1.3 末端距和一维空间的无规行走.....	24
2.1.4 三维空间的无规行走和高斯链.....	26
2.1.5 高分子链尺寸的几何计算.....	27
2.2 交联橡胶结构的高弹性理论.....	28
2.2.1 孤立链的构象熵.....	28
2.2.2 交联结构的高弹性理论.....	29
2.3 高分子溶液的统计理论——Flory-Huggins 格子模型理论	32
2.3.1 高分子溶液的混合熵.....	32
2.3.2 高分子溶液的混合热和混合自由能.....	34
2.3.3 偏微摩尔量.....	36
2.3.4 高分子稀溶液理论.....	38
2.3.5 交联橡胶的溶胀.....	44
2.4 共混物相容性热力学.....	47
2.5 标度理论简介.....	50
问题与思考	54
参考文献	54
第 3 章 高分子的链结构	55
3.1 高分子结构.....	55
3.1.1 高分子结构的概念.....	55
3.1.2 高分子结构的特点.....	55
3.1.3 高分子结构的分类.....	56

3.2 高分子链的化学结构	56
3.2.1 链结构单元的化学组成	56
3.2.2 键接结构	58
3.2.3 共聚物的结构	60
3.2.4 支化与交联	68
3.2.5 端基	71
3.3 高分子链的构型	71
3.3.1 旋光异构	71
3.3.2 几何异构	72
3.3.3 有规立构对聚合物物理性能的影响	73
3.4 高分子链的构象	74
3.4.1 高分子链的内旋转构象	74
3.4.2 高分子链的柔性	76
3.4.3 非晶相构象	78
3.4.4 晶相构象	78
3.5 聚合物的分子量和分子量分布	80
3.5.1 常用的统计平均分子量	80
3.5.2 分子量分布宽度	81
3.5.3 聚合物分子量分布函数	82
3.5.4 聚合物分子量的测定方法	84
3.5.5 聚合物分子量分布的测定方法	93
问题与思考	101
参考文献	102
第4章 高分子的凝聚态结构	103
4.1 高分子的结晶	103
4.1.1 高分子的凝聚状态	103
4.1.2 高分子相态类型	104
4.1.3 晶体	104
4.1.4 高分子晶体	105
4.1.5 高分子球晶的形变	111
4.1.6 取向结晶过程与表征	116
4.1.7 影响结晶过程的主要因素	118
4.2 晶体结构的研究方法	119
4.2.1 结构的复杂性及多重性	119
4.2.2 点群和空间群	119
4.2.3 晶胞和点阵	122
4.2.4 晶体对称性、晶系及晶体空间点阵形式	123
4.2.5 螺旋表示	128
4.2.6 高分子的充填和结晶	129
4.2.7 高聚物晶体结构分析方法	130
4.3 高分子非晶态与液晶态	134
4.3.1 高分子非晶态	134
4.3.2 结晶高聚物的力学状态	136
4.3.3 高分子液晶	137

4.4	高分子结晶过程及其研究方法	148
4.4.1	高分子结晶过程	149
4.4.2	高分子结晶过程的控制方法	149
4.5	高分子凝聚态结构与性能的关系	150
4.5.1	高分子间的结合力及其作用	150
4.5.2	高分子链结构键接方式与性能的关系	151
4.5.3	凝聚态结构与热性能的关系	151
4.5.4	凝聚态结构与力学性能的关系	151
4.5.5	凝聚态结构与其他性能的关系	153
	问题与思考	153
	参考文献	153
第5章	高分子界面物理	155
5.1	高分子表面物理性质	155
5.1.1	高分子的表面张力	155
5.1.2	多相体系的表面张力	159
5.1.3	共混体系的表面张力	159
5.1.4	高分子表面性质的计算	160
5.2	高分子界面物理性质	161
5.2.1	界面与界面张力	161
5.2.2	界面润湿与接触角	162
5.2.3	黏附功和内聚能	163
5.2.4	高分子表面与界面性质的影响因素	165
5.2.5	高分子体系界面热力学与扩散性质	166
5.2.6	高分子熔体毛细管流动界面的黏滑转变	170
5.3	高分子共混体系相界面形态与效应	174
5.3.1	共混物的相界面	174
5.3.2	界面增容效应	175
5.3.3	嵌段和接枝共聚物改善共混体系界面活性	176
5.3.4	高分子共混体系界面相容性与力学性质的关系	177
5.3.5	高分子表面粘接性能	177
5.4	表面与界面测定	178
5.4.1	液体表面张力的测定	178
5.4.2	高分子固体表面张力的测定	180
5.5	高聚物表面和界面多功能性	181
5.5.1	高聚物表面带电行为	181
5.5.2	表面导电性	182
5.5.3	切向电荷转移	182
5.5.4	高聚物表面与界面的环境影响行为	185
5.5.5	生物医学高聚物表面的研究	185
5.5.6	LB高聚物膜材料的研究	185
5.6	高聚物-无机物多相体系界面物理	185
5.6.1	表面吸附	185
5.6.2	聚合物与层状硅酸盐复合界面	186
附录1	常用数据表	187

附录 2 文中聚合物缩写的注释	189
附录 3 硅烷表面处理	189
问题与思考	190
参考文献	191
第 6 章 高聚物分子的动态行为	193
6.1 高分子的亚稳态结构	193
6.1.1 相态和相变	193
6.1.2 亚稳态和亚稳性	195
6.1.3 聚合物结晶的亚稳态	198
6.1.4 晶体尺寸对相稳定性的影响	201
6.1.5 聚合物液晶的亚稳性	202
6.1.6 聚合物共混体系的亚稳性	204
6.2 高分子的多晶型	205
6.2.1 特种高分子的晶型转化	206
6.2.2 特种高分子中的多晶型转化	206
6.2.3 外场诱导的亚稳晶相	208
6.2.4 拉伸诱导结晶的计算	210
6.3 高分子的延展性	211
6.3.1 分子取向方式	211
6.3.2 高聚物的取向机理	212
6.3.3 高聚物取向后的性能变化	212
6.3.4 双折射测分子总取向	212
6.3.5 分子结构和取向参数	217
6.3.6 小角光散射 (SALS)	224
6.3.7 高分子链的柔性及主链键的内旋转	230
6.4 高分子的流变性	231
6.4.1 高分子溶液的流变性	231
6.4.2 流变学概念	232
6.4.3 液体的流变学类型	234
6.4.4 熔体高分子链形态模型	237
6.4.5 高聚物熔体的双对数流动曲线	238
6.4.6 影响高聚物熔体黏度的因素	239
6.4.7 高聚物熔体剪切流动的弹性行为	241
6.4.8 高聚物熔体的拉伸流动	242
6.5 高分子非线性黏弹性	244
6.5.1 高聚物的高弹性和黏弹性	244
6.5.2 高弹性	244
6.5.3 高弹形变的理论	245
6.6 高聚物的黏弹性	247
6.6.1 应力松弛现象	247
6.6.2 蠕变	248
6.6.3 影响高聚物蠕变的因素	250
6.6.4 时间-温度等效原理	251
6.6.5 玻尔兹曼叠加原理	252

6.6.6 动态变形下的滞后损耗	252
问题与思考	255
参考文献	255
第7章 高分子的性能	257
7.1 力学性能	257
7.1.1 高聚物的塑性和屈服	259
7.1.2 高弹性	265
7.1.3 黏弹性	266
7.2 光学性能	270
7.2.1 透明性	270
7.2.2 折射行为	271
7.2.3 反射和内反射	272
7.2.4 双折射	273
7.3 热学性能	273
7.3.1 高聚物的热稳定性和耐高温高聚物材料	274
7.3.2 高聚物的热膨胀	277
7.3.3 高聚物的热传导	279
7.4 电学性能	281
7.4.1 高聚物的导电性	282
7.4.2 高聚物的电击穿	286
7.4.3 高聚物的静电现象	288
7.4.4 电介质的极化和介电性	289
7.4.5 高聚物的介电性	292
7.5 其他性能	293
问题与思考	296
参考文献	297
第8章 高分子共混与复合材料	298
8.1 多相体系理论	298
8.1.1 聚合物-聚合物相容性理论	298
8.1.2 聚合物共混体系的形态结构	299
8.1.3 聚合物共混体系的流动行为	301
8.1.4 橡胶增韧高聚物的形变机理	302
8.2 高分子与液晶复合材料	305
8.2.1 原位成纤复合法	306
8.2.2 预成纤复合法	309
8.2.3 TLCP 复合材料前景	310
8.3 高分子与无机复合材料	310
8.3.1 溶胶-凝胶技术	311
8.3.2 溶胶-凝胶法制备有机-无机复合材料	313
8.4 高分子共混与复合材料	316
8.4.1 高分子共混材料的玻璃化转变	316
8.4.2 热塑性硫化橡胶共混合材料	318
8.4.3 弹性体共混物	323
8.5 高分子纳米复合材料	325

8.5.1	纳米复合材料类型及纳米效应	326
8.5.2	纳米无机粒子的表面改性及分散处理	327
8.5.3	聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备方法	329
8.5.4	高聚物塑料-纳米粒子复合材料的特性	331
8.5.5	纳米无机粒子在塑料高性能化中的应用实例	333
8.6	高分子纳米改性技术的应用和意义	335
8.6.1	现状与应用	335
8.6.2	纳米复合的重要意义	335
8.6.3	多功能改性聚合物	336
8.6.4	发展前景	336
	问题与思考	337
	参考文献	337
第9章	高分子材料的结构性能表征	340
9.1	高分子结构的表征	340
9.2	高分子研究的仪器分析方法	341
9.2.1	仪器和光源校正	341
9.2.2	误差分析	341
9.2.3	标准样品制备	342
9.2.4	附件的影响	342
9.3	核磁共振谱方法	342
9.3.1	核磁共振基本原理	342
9.3.2	核磁共振氢谱	345
9.3.3	核磁共振碳谱	349
9.4	高分辨核磁共振谱方法	353
9.4.1	同核二维 NMR 实验	353
9.4.2	聚乙烯结构测定	355
9.4.3	聚氯乙烯结构测定	361
9.5	红外光谱方法	367
9.5.1	基本原理	367
9.5.2	红外光谱与分子结构的关系	369
9.5.3	红外光谱的解析	372
9.6	凝胶渗透色谱 (GPC)	372
9.6.1	基本原理	373
9.6.2	分子量校正	375
9.6.3	分子量及分子量分布的测定	376
9.7	热分析方法	377
9.7.1	热重法	378
9.7.2	差热分析	381
9.7.3	差示扫描量热法	382
9.8	X 射线方法	385
9.8.1	前言	385
9.8.2	X 射线研究聚合物及其复合材料	385
9.9	电子显微镜方法	390
9.9.1	电子显微镜的基本知识	390

9.9.2	扫描电子显微镜方法	392
9.9.3	实验方法	392
9.9.4	聚合物晶体形态测定	393
9.10	原子力显微镜	394
9.10.1	基本原理	394
9.10.2	AFM 观察聚合物复合材料表面	395
9.11	X 射线光电子能谱研究高聚物	396
9.11.1	XPS 的基本原理	396
9.11.2	利用结合能及相对峰强度研究高聚物	401
9.11.3	XPS 技术的应用	403
	问题与思考	409
	参考文献	409
第 10 章	高分子物理的发展方向	411
10.1	高分子物理与材料科学的发展	411
10.1.1	高分子科学学科	411
10.1.2	高分子物理学科及其发展	412
10.1.3	功能高分子与新材料研究	412
10.1.4	高分子科学发展特点	413
10.2	生物高分子物理及材料科学	413
10.2.1	天然高分子	413
10.2.2	DNA 的结构	415
10.2.3	DNA 双螺旋与纳米技术	418
10.3	高分子信息化材料物理科学	420
10.3.1	高分子聚合物的有序相分离结构	420
10.3.2	嵌段共聚物共混形成超晶格有序结构	420
10.4	新型高分子复合材料科学	422
10.4.1	界面间聚合物	422
10.4.2	高分子建材	423
10.4.3	聚合物-无机纳米复合材料	424
10.4.4	多层膜和单层薄膜表面组装的物理特征	426
10.4.5	食品高分子	428
10.5	高分子物理前沿课题与展望	429
10.5.1	功能高分子	429
10.5.2	医药用高分子	429
10.5.3	天然高分子	430
10.5.4	高分子-纳米复合材料	430
10.5.5	聚合物高分子复合材料电子与光子学	430
10.5.6	高分子智能材料	431
10.5.7	高分子仿生学与表面自洁特性	432
	问题与思考	433
	参考文献	433

第 1 章 高分子科学与物理概论

材料、能源、信息技术被认为是现代文明的三大支柱。从现代科技发展史可以看出，每一项重大的新技术发现中，新材料都是必不可少的重要载体。

高分子科学是以有机高分子材料（或者也称高分子材料、高分子化合物）为研究对象的学科。高分子材料作为一类新型材料，主要是指具有链状结构的一类相对分子质量很高的有机化合物。形成这种链状聚合物的单元分子称为单体。至少含两个单体单元的聚合物称为低聚物或者齐聚物。在链状聚合物中，每个重复单元称为聚合物的最小结构单元。

这些术语和词的英文来自希腊文词根，例如 mer(单元)，mono(单个)，meros(部分)，oligo(几个)。由这些词根相互组合，可以形成单体(monomer)，低聚物(oligomer)，聚合物(polymer)等词。

今天，高分子科学在实验和理论研究基础上已逐步发展成一门新兴科学，高分子科学的研究领域与各种学科交叉渗透，许多界限已很难区分。因此，高分子科学主要领域只相对地划分为高分子化学、高分子物理、高分子工程等分支体系。而在现有教材中，聚合物材料、高聚物材料或者高分子材料被各科学载体不加区分地用于专指有机高分子材料或高分子材料，这是阅读本书时要注意的地方。

高分子材料主要来源于石油化工业，发展至今，给人类生活带来了翻天覆地的变化。各种高分子材料制品已深入千家万户，是钢材料的首选替代和重要补充材料（见表 1-1）。

表 1-1 世界高分子材料历年统计总产量及其与钢铁产量（或体积）比

统计年份	产量/亿吨	塑料/钢铁产量(或体积)比/%	统计年份	产量/亿吨	塑料/钢铁产量(或体积)比/%
1996 年	1.52	130	2002 年	1.90	185
1998 年	1.60	—	2003 年	2.01	约 200

注：表中数据来自中国塑料协会会刊资料，其中 2002 年钢产量按照 8 亿吨计算。

高分子材料是人类的重大发明创造，它在改善人类生活的同时已几乎渗透到所有领域。1999 年，为纪念 21 世纪的到来，在统计人类一千年来 100 项重大发明中，高分子塑料名列在前位。

高分子材料经历 20 世纪大半个世纪的发展，衍生出各种环境下使用的新材料，对现代科技进步和信息社会的发展产生了重大的推动作用（见表 1-2）。

表 1-2 高分子材料与其衍生出的超高性能新材料

高分子原材料	衍生的新材料	新材料模量比
聚丙烯腈(PAN)	碳纤维	钢铁的数十倍
聚乙烯(PE)	超拉伸纤维	钢铁的 10~100 倍
PAN/重油高分子	碳纳米管	钢的 100 多倍

我国的中国石油天然气集团公司(CNPC)、中国石化集团公司(Sinopec)、中国海洋石油集团公司(CNOOC)是国内生产高分子材料的主要企业。仅 2003 年，这三大集团公司生产的树脂、橡胶和纤维的总产量就占国内总产量的 60%~70%。

高分子材料也包括大量的天然高分子，如天然产的棉、麻、毛皮、丝、植物纤维、树胶和木材等是早期被人类使用的优良选材。

(1) 高分子物质的相对分子质量 相对分子质量(relative molecular mass)是物质的

质量或特定单元的平均质量与核素¹²C原子质量的 1/12 之比，其量纲为 1。以下简称分子量。

高分子物质的分子量是一个统计概念，表述多为“平均”，如平均重均分子量 (\bar{M}_w) 等。高分子的分子量 M 表述为重复单元分子量 (M_0) 与聚合度 (n) 的乘积。

$$M = n \times M_0 \quad (1-1)$$

高分子物质的分子量按照统计方法，可以有数均 (\bar{M}_n)、重均 (\bar{M}_w)、黏均 (\bar{M}_η)、Z 均 (\bar{M}_z) 等表征方法。这些表征方法将在本书后续章节详细叙述。

小分子物质与高分子物质分子量的比较见表 1-3。

表 1-3 小分子物质与高分子物质分子量的比较

小分子物质	高分子物质
分子量确定,例如 H ₂ O 的分子量为 18	分子量不确定
分子单一、单一成分	分子量多分散、同系物多成分混合物
不服从统计方法	只能服从统计方法
分子量表示为 M	分子量分布为 \bar{M}_w/\bar{M}_n , 分子量表征为 $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z, \bar{M}_\eta$
分子量精确测定,例如 MS、NMR、元素分析等方法	分子量不能精确测定,不同方法测定的分子量不一致,例如黏度法、GPC、依数性关系等

由于低分子之间是通过 C—C 等共价键相互连接来形成高分子的，因此高分子的化学结构只能通过其结构单元的化学组成来体现。

(2) 高分子链形态 高分子链最基本的形态是它的链状结构，这种链呈联结、缠结或者网络状形态。P. J. Flory 和 de Gennes 等人在各自的研究中，根据熔体、溶液或者极稀溶液中的高分子分子链作用形态，将高分子链分为理想链（即完全解缠结链）和缠结链。他们提出的原理和定理成为高分子链测定的基础，例如，在凝胶渗透色谱（GPC）或者光散射法测定高分子的分子量时，必要条件是制备高分子极稀溶液或者理想溶液，以克服分子链之间的作用，这种作用越小，得到的分子量数值越精确。

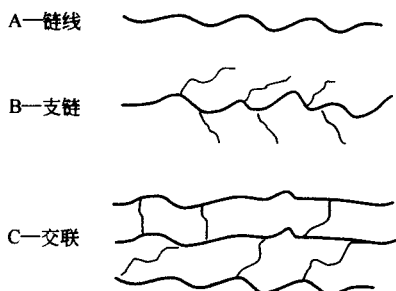


图 1-1 高分子链的形态

按照高分子主链的形态，一般将高分子链分为线型、支链型和体型高分子，这种分子链的形态如图 1-1 所示。

A 型分子链是最通常的链状或者线型结构，B 型分子链是在主链之上形成了支链结构，C 型是主链之间的支链分子相互连接成网状的体形结构。在通常情况下，这三种分子链形态可以通过外场、加热或者延伸等方式进行转化，转化方式经常按照如下方向进行，即 A → B → C，而相反方向则一般很难实现。

上述这种转化的热转化方式还是区分、选择或鉴定某些聚合物热成型行为的一种方法。例如，一些聚合物高分子具有反复加工能力，可塑性很强，因此大部分高分子材料被称为“塑料”。

高分子材料可以通过加聚反应、缩聚反应和后交联或者固化方式获取，但 these 方法所得到的有些高分子，其热加工性能和可塑性很差。实践中，根据各种高分子热加工和热行为特点，可将其分为热塑性高分子材料和热固性高分子材料。

① 热塑性高分子材料 (Thermoplastics) 这类高分子是指常温下是固态，加热时可以塑化，冷却时则可以固化成型，且能如此反复进行受热行为的高分子材料。这类高分子材料一般是线型或支链型链结构，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

② 热固性高分子材料 (Thermosets) 这类高分子是指常温下是液体或者固体，加热时

分子链中潜在的活性官能团继续反应成体型结构,使高分子链固化(硬化),继续加热时不再塑化,成为“不熔不溶”的高分子体系的高分子材料。例如聚环氧乙烷树脂(PEO)、聚酰亚胺(PI)。

(3) 高分子链分类 根据高分子主链结构单元的化学组成,把高分子分为三类,即碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子。它们的物化性质不同。碳链高聚物大多数具有可塑性好、容易加工成型等优点,而耐热性较差,并且易燃烧、易老化。但与杂链高聚物相比,碳链高分子的耐水解性能却很好。例如, $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 和 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCArCOO})_n$ (Ar 为芳香基团) 耐水性差,而 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$ (聚乙烯) 耐水解能力极强。虽然杂链高分子由于分子链上常带有极性基团而容易水解,但杂链高分子却具有较高的耐热性和机械强度。

元素有机高分子主链是由 Si、B、P、Al、Ti 等和 O 元素组成的,侧链是有机基团,故此类高分子兼有无机高分子和有机高分子的属性,即一方面具有很高的耐热性和耐寒性,另一方面又具有较高的弹性和可塑性。例如, $(-\text{OSi}(\text{Me})_2)_n$ 是聚(二甲基)硅氧烷(Me 为甲基),主链由 O 和 Si 两种元素组成,可以作为硅橡胶使用。

高分子链的上述分类也是相对的,并不能概括其所有特点和性能。

(4) 按照高分子材料性质分类 按照高分子材料性质,可将高聚物概括地分为塑料、橡胶和纤维。这种分类体系的力学、热学、结晶行为等综合比较见表 1-4。

表 1-4 塑料、橡胶和纤维的综合比较

塑 料	纤 维	橡 胶	塑 料	纤 维	橡 胶
模量适中	模量高	模量很低	T_m, T_g 范围宽	T_m, T_g 范围窄	T_g 一般为负值、结晶度低
拉伸强度适中	拉伸强度高	拉伸强度很低	次价力适中	次价力很高	次价力很小
柔性适中	硬度高	柔性很高	半结晶,结晶度较高	半结晶,结晶度高	无定形
伸长率适中	伸长率很小	伸长率很大			

塑料、纤维和橡胶在分子量上有显著区别。例如,塑料 PVC 的分子量为 5 万~15 万;纤维 PET 的分子量为 1.8 万;橡胶 PB 的分子量为 25 万~30 万。这三种高分子的聚合度比较为

$$n_f < n_{pl} < n_r \quad (1-2)$$

式中 n_f ——纤维聚合度;

n_{pl} ——塑料聚合度;

n_r ——橡胶聚合度。

(5) 按照高分子的应用功能分类 高分子材料已用于工程塑料、建材、电器、电子、导电和生物功能等领域,按照高分子材料的应用分类,可将品种繁多的高分子概括地分为通用高分子、特殊高分子、功能高分子和生物高分子等。

① 通用高分子 指生产量大、使用广泛的高分子材料。世界通用高分子在总产量中占 70%,我国则占近 90%。这类高分子品种繁多,例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)及聚苯乙烯(PS)等塑料(四烯)。其中仅 PP 和 PE 在我国 2003 年的总产量即达 1100 万吨以上。涤纶(PET)、尼龙(PA)(旧称锦纶)、腈纶(PAN)和维纶(PVA)等纤维(四纶)的产量也已达 1000 万吨以上。通用高分子也包括丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、异戊橡胶(IR)和乙丙橡胶(EPR)等橡胶类高分子(四胶)。

② 特殊高分子 指特种的耐较高温度的高分子,包括特种高分子和工程塑料,是满足高性能特殊应用要求而产生的。特种高分子的耐高温能力在 100℃ 以上,如聚醚酮(PEK)和聚醚砜(PES)的使用温度都在 150℃ 以上。工程塑料的使用温度一般也在 100℃ 以上,例如五大工程塑料——聚甲醛(POM)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PB)和聚苯醚等都具有耐高温能力。

通用高分子可以经无机刚性粒子改性得到工程塑料，经过纳米复合制备的纳米复合材料也可作为工程塑料使用。因此，特殊高分子与通用高分子之间存在相互转化关系，这种转化就是通过所谓改性方法实现的。

③ 功能高分子 这类高分子指具有光、声、电、磁等物理功能的高分子材料，包括通过功能活性单体聚合或者通过后加工中加入功能组分而形成的高分子材料。举例如下。

a. 各种感光高分子，如聚乙烯咪唑和聚苯乙炔分子。



聚乙烯咪唑是紫外光导电聚合物，而聚苯乙炔是高分子半导体。

b. 各种液晶高分子，如溶液型高分子液晶 (lyotropic liquid crystal)、PPT [poly (*p*-phenylene terephthalamide)] 或者热熔型液晶 (thermotropic liquid crystal)、聚碳酸酯等。

c. 各种高分子试剂和催化剂，如离子交换试剂、高分子的磺化或酰化试剂、磺化聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物催化剂等。

④ 生物高分子 这类高分子近来发展迅猛，特别是对基因谱图的解析，导致对生命现象的极大关注。生物高分子包括仿生高分子、高分子药物 (胶束) 和医用胶管。仿生高分子已发展成为材料学的一个分支，包括生物体的蛋白质、皮、骨和其他器官的仿制。

另一类广泛用于石油工业的水溶性高分子则单独归类。这类高分子在我国的总产量不足百万吨。这类高分子材料是指溶于水的高分子，例如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、甲基纤维素等。这些水溶性聚合物广泛应用于油田化学中的钻井液、采油调剖剂、降失水剂、原油降凝剂、脱蜡剂中。

(6) 高分子材料命名 高分子的通常的命名法有以下几种。

① 根据聚合物来源命名 即在聚合物所用单体或者假想的单体前加上一个“聚”字。例如，由乙烯单体得到的聚合物称为聚乙烯，相应地用单体丙烯、甲醛、氯乙烯和丙烯酰胺的聚合物为聚丙烯、聚甲醛、聚氯乙烯、聚丙烯酰胺。

聚酰胺-6的单体是6-氨基己酸或者己内酰胺，也命名为聚(6-氨基己酸)，工业上常命名为尼龙6。

而聚乙烯醇是通过醋酸乙烯酯聚合后水解所得，因此它是依据重复单元所对应的分子 (假想单体分子) 进行命名的。

② 根据聚合物单体组成结构命名 许多聚合物是由不同单体缩合、加聚而得到的，例如PET是由乙二醇和对苯二甲酸缩合聚合得到的，一般称为聚对苯二甲酸乙二醇酯；PEN是由乙二醇和对萘二甲酸缩合而成的，称为聚对萘二甲酸乙二醇酯。

③ IUPAC命名法 1972年，国际纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 提出了线型有机聚合物的系统命名法，即IUPAC命名法。该方法只适用于重复单元以单个原子相连接的线型聚合物。其法则如下：首先，找出聚合物中最小的重复结构单元；其次，排好重复单元中次级单元的顺序；再次，参照有机化合物命名法命名最小重复结构单元的名称；最后，在该名称前加“聚”。

例如，PEO的最小单元为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ，根据IUPAC的命名法，应为氧化亚乙基，因此该聚合物命名为聚氧化亚乙基。

④ 主链含杂原子的聚合物命名 任何杂原子都排在碳原子之前，杂原子之间的次序为O、S、Se、Te、N、P、As、Sb、Bi、Si、Ge、Sn、Pb、B、Hg，其他杂原子按元素周期表中的位置确定。

⑤ 碳环的优先顺序 环数最多的环系 > 有最大单环的环系 > 在相同环中原子数最多的环系 > 具有最小定位数的环系 > 不饱和度最大的环系。

⑥ 同一主链含有杂环的优先次序 含氮环系 > 含氮及一个其他杂原子的环系 > 环数最多的环系 > 有最大单环的环系 > 含杂原子最多的环系 > 两环相同，仅不饱和度不同的不饱和度高的环。

⑦ 次级单元排序 杂环 > 杂原子或者杂原子的非环次级单元 > 含碳原子的环 > 只含碳原子的非环次级单元，不在主链而在支链取代基上的杂原子、环、基团不影响这一排序。

⑧ 次级单元排序必须使取代基的位数总和最小。如 $-\text{CH}_2\underset{\text{F}}{\text{CHO}}\text{CH}_2\underset{\text{F}}{\text{CHO}}-$ 应命名为

Poly[oxy(1-fluoroethylene)]，即聚氧化(1-氟亚乙基)。

1.1 高分子科学发展简史

高分子科学的发展史实际是高分子材料应用与发展的历史。如果以 1920 年德国科学家薛定谔 (H. Staudinger) 发表的著作《论聚合》作为高分子科学产生的标志的话，高分子科学概念则在 20 世纪 30 年代以后得以建立系统科学，并快速发展。

我国应用高分子材料的时期较早。史书记载，我国商朝年间就利用蚕丝纺织成绸缎，而战国时期纺织业已相当发达并传至国外，东汉时期我国开始用棉、麻造纸，以后又利用天然桐油和天然漆经处理成为油漆，用于航海船只、家具和房屋木梁的外表涂层保护等。

早在 1839 年，东南亚一带特别是印尼等地，就出现了大量的橡胶树种植园，形成橡胶种植产业。美国工程师古德意发明橡胶硫化法后，当地即出现了用这些天然橡胶经硫化处理制成的高弹性制品。迄今，从这些橡胶树上“割胶”而得到的液体橡胶仍然是橡胶轮胎的重要原材料。1868 年，对天然纤维素的硝化工艺开始进行研究，并制得了第一种塑料赛璐珞。

在 20 世纪初期，借助于有机化合物的理论和实践，1908 年贝克兰 (Leo. Bakeland) 利用普通有机化合物苯酚和甲醛合成酚醛树脂及塑料，不久脲醛和醋酸乙烯酯等树脂也被合成出来。在与高分子科学密切相关的科学史的记述中，许多重大的发现都是从偶然事件中追踪发掘出来的，例如英国化学家伯仑发现的苯胺染料。

早期合成高分子材料的不断积累与发展，使得这些生产活动和产品给人类带来很大利益，如酚醛塑料可用于电绝缘材料和各类外壳材料，经日本企业家的大力发展，促进了电机、电器和仪表工业的快速发展。

高分子材料的大量实践及科学技术的发展促进了理论研究的进展。薛定谔提出了链型高分子的概念，认识到这些高聚物的形态和特性，可以由“具有共价键连接的链型高分子结构”来描述，否定了当时处于统治地位的高分子“胶粒论”学说，即认为高分子是由无数个分子缔合而成的。薛定谔这一学说促进了加成聚合和缩合聚合方法制备高分子材料的发展，是导致其后高分子化学诞生的重要里程碑。在薛定谔 (H. Staudinger) 发表著作《论聚合》后，1926 年他将共价键结构的思想进一步提炼，提出非线型的网状或体型高聚物概念，解释了这类高聚物不能熔化和溶解的原理以及橡胶硫化的原理。1932 年薛定谔建立的高分子溶液黏度与分子量关系被认为具有里程碑意义。他发现相同的分子链，由于聚集状态的不同会使材料的一些性能和用途不同，这类研究促进了对分子链聚集状态的研究，逐步形成了研究高分子结构、物理性能及结构与性能关系的学科，这种学科称为高分子物理学。

几乎同时，各种高分子材料的合成理论和生产实践迅猛发展。1928~1937 年间，杜邦公司聘任 W. Carothers 博士为首席科学家，人工合成出性能与天然“蚕丝”类似的纤维。以己二酸和己二胺合成出尼龙 66 和尼龙 6，以乙二醇和对苯二甲酸合成出纤维聚酯 (PET)

等许多合成纤维品种，性能完全可与天然丝织品相媲美，使得尼龙袜一时间风靡全世界。这些发现后来被认为是缩聚反应的开创之举。

高分子材料的创举一个接着一个，在 20 世纪 30~40 年代发现自由基聚合方法后，相继合成出高压聚乙烯、氟树脂、丁苯橡胶、丁腈橡胶等，并很快实现工业化生产。1953 年齐格勒 (Zigler) 发现 $\text{TiCl}_4-(\text{R})_3\text{Al}$ 络合催化剂可进行乙烯常压或低压及低温聚合，制备出分子量极高、具有规整线型结构、结晶度和密度都很高的聚乙烯。1955 年纳塔 (Natta) 进一步用 $\alpha\text{-TiCl}_3-(\text{R})_3\text{Al}$ 络合催化剂制备出立构规整的等规聚丙烯。Z-N 催化剂的影响力是划时代的，Z-N 催化剂制备的聚合物产量已占据整个高分子产量的绝大多数。

根据 Zigler 和 Natta 建立的催化剂体系和相关理论，后人完善了对不饱和烯类单体的立体定向聚合理论，合成一系列性能优良的高分子材料。通过对分子链结构的认识和物理模型的建立，逐步实现对聚烯烃分子的裁剪和控制，甚至通过调配催化剂活性中心等方法合成出 GPC 分子量图上呈双峰分布的聚烯烃材料。通过定向聚合技术，采用阳离子或者阴离子聚合方法，设计合成出与天然橡胶结构完全相同的聚合物——顺式聚异戊二烯。

从上述几件重大事件中看出，高分子物理是在高分子化学取得极大发展的同时自然地发展起来的。目前发表的专著教材中，就涉及了高分子物理的这种发展。其中，1930~1934 年间，库恩 (W. Kuhn)、顾斯 (E. Guth) 和马克 (H. Mark) 提出了高分子链统计构象的基础理论，成为解释橡胶高弹性的统计理论。弗洛里 (P. J. Flory) 和 M. I. Huggins 后来对这些理论进行综述提炼，借助似晶格模型及统计热力学方法，提出了高分子溶液、分子量及其相关的高分子统计理论，这种理论成功地用于解释高分子稀溶液的依数性，特别适于高分子共混体系的描述，因此广泛应用于高分子共混和复合体系性能的预测研究中。Flory 的高分子统计理论被认为是现代高分子物理的奠基。

然而，随着高分子材料应用领域的不断扩大，对其结晶行为的描述越来越受到重视。1957 年 A. Keller 提出高聚物晶态结构的“折叠链模型”，这种模型与弗洛里的“插线板模型”经常被不加区别地进行引用。通过对高分子无定形区域的研究认为高聚物非晶态中还可能存在微观有序性，这种模型就是所谓的“链束模型”(卡尔金, 1958 年) 或者“无规线团模型”(弗洛里, 1960 年)。迄今，高分子非晶态是否能结晶的问题一直延续至今。

从 H. Staudinger 开始，在 高分子科学方面，已经有近十位科学家因高分子科学领域的突出成就而获得诺贝尔科学奖。表 1-5 为高分子科学领域诺贝尔奖获得者和杰出科学家及其成就。

表 1-5 高分子科学领域诺贝尔奖获得者和杰出科学家及其成就

科学家	获奖成就	获奖时间
H. Staudinger ^①	量子化学, 高分子结构	1953 年
Zigler ^① 和 Natta ^①	聚烯烃催化剂及其聚合反应	20 世纪 60 年代
P. J. Flory ^①	高分子链统计理论	20 世纪 80 年代
P. G. de Gennes ^①	高分子标度理论, 软物质	20 世纪 90 年代
麦克德尔米德 ^①	导电高分子	2000 年
A. J. Heeger ^①	导电高分子	2000 年
白川英树 ^①	导电高分子	2000 年
W. Carothers	缩合聚合合成纤维(尼龙 66、尼龙 6、PET)	20 世纪 30 年代

① 诺贝尔奖获得者。

现代高分子物理的发展更加体现出多学科和新科技的特点。半导体和金属性导电聚合物——第四代聚合物材料本身就是一个很好的多学科交叉的例证。

总之，高分子物理的物质基础是高分子化学及其提供的高分子材料。高分子物理的主要