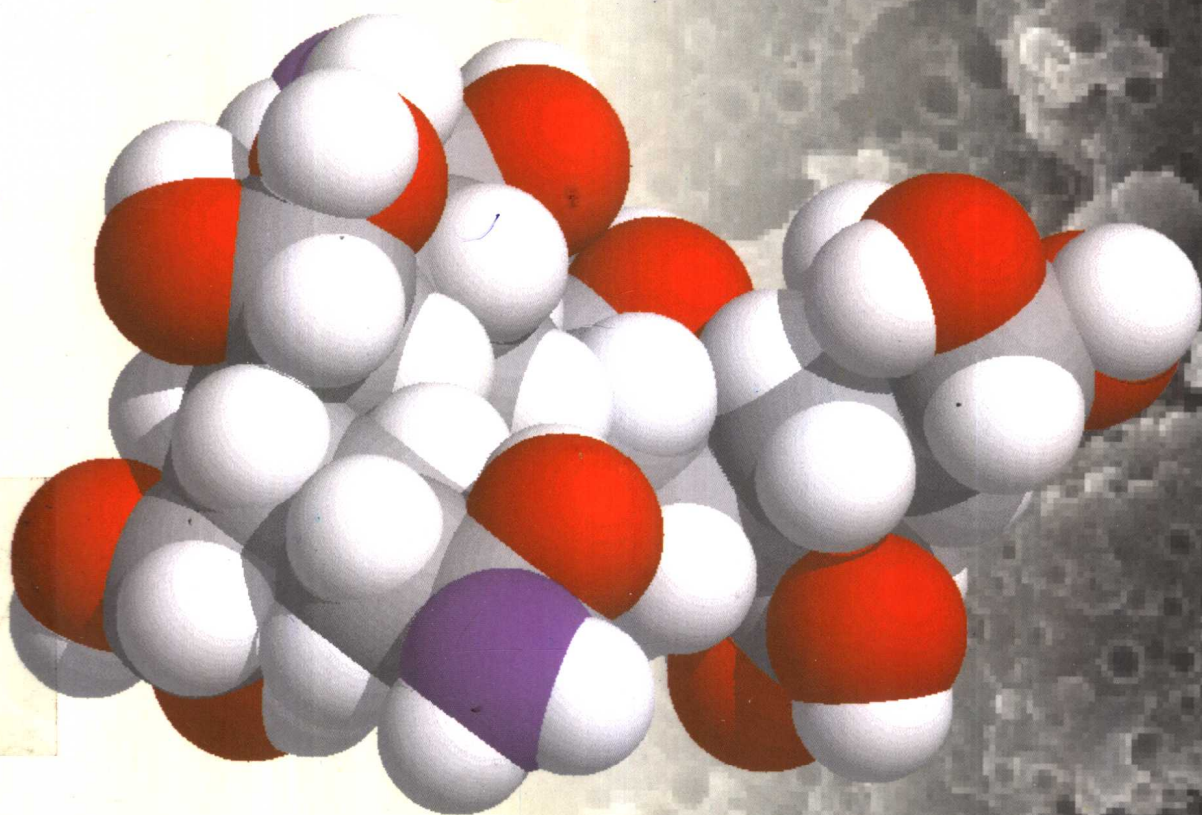


◆ 方征平 宋义虎 沈 烈 编著

# 高分子物理

POLYMER PHYSICS



浙江大學出版社

# 高 分 子 物 理

Polymer Physics

方征平 宋义虎 沈烈 编著

浙 江 大 学 出 版 社

**图书在版编目(CIP)数据**

高分子物理 / 方征平, 宋义虎, 沈烈编著. —杭州:  
浙江大学出版社, 2005.2  
ISBN 7-308-04068-2

I. 高... II. ①方...②宋...③沈... III. 高聚物  
物理学 IV. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 001527 号

出版发行 浙江大学出版社  
(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)  
(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)  
(网址: <http://www.zjupress.com>)

责任编辑 杜玲玲

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷 浙江大学印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 28.75

字 数 736 千字

版 印 次 2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月第 1 次印刷

印 数 0001 - 3000

书 号 ISBN 7-308-04068-2/O·318

定 价 43.00 元

# 序 言

在过去的近一百年中,高分子材料工业取得了突飞猛进的发展。如今高分子材料已经不再是金属、木、棉、麻、天然橡胶等传统材料的代用品,而是国民经济和国防建设中的基础材料之一。与此同时,高分子科学的三大组成部分——高分子化学、高分子物理和高分子工程也日趋成熟。

高分子物理是研究高分子的结构、性能及其相互关系的学科,它与高分子材料的合成、加工、改性、应用等都有非常密切的内在联系。因为只有掌握了高分子结构与性能之间的内在联系及其规律,才能有的放矢地指导高分子的设计与合成,合理地选择和改性高分子材料,并正确地加工成型各种高分子制品。高分子物理课程建立在物理化学、高分子化学、固体物理、材料力学等课程的基础之上,同时又是高分子材料、高分子成型加工等课程的基础,是高等学校高分子材料科学与工程专业的最重要的专业基础课程之一。

为适应高等教育教学改革发展的趋势,加速培养具有国际竞争力的高素质优秀人才,按照“教育面向现代化、面向世界、面向未来”的要求,浙江大学积极推行在本科教育中使用英语进行公共基础课和专业课教学,高分子物理作为高分子材料科学与工程专业的骨干课程,于2002年率先实行了“双语教学”,取得了明显的成效。为适应双语教学的需要,我们组织编写了这本中、英文对照的高分子物理教材,希望能为我国高分子物理教学做出一份贡献。

近年来,具有各种特殊功能的高分子材料(包括生物医用高分子、光电磁功能高分子、高分子分离膜、吸附与分离树脂、智能凝胶等)及其器件的研究与开发得到迅速发展。这正是得益于人们对高分子结构与性能关系的深刻理解,同时也为高分子物理提供了新的内容。但是,鉴于功能高分子的基础研究还没有形成比较完整的体系,本书没有列入功能高分子结构与性能方面的内容,有待以后补充。

本书由浙江大学材料与化工学院的三位教师在方征平教授编写的英文讲义基础上修改与编写而成,具体分工为:第一、第二和第三章由方征平同志负责,第五、第六和第九章由宋义虎同志执笔,第四、第七和第八章由沈烈同志执笔。全书由方征平修改统稿。

编写双语教材是一项全新的尝试,尽管作者具有多年的高分子物理教学经验,在编写过程中也尽了极大的努力,但限于水平和精力,书中一定存在很多不足之处,望广大读者批评指正,以进一步完善这本教材。

沈烈

2005年春 于杭州

# 目 录

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| 绪 论 .....                                  | ( 1 ) |
| 课外读物 .....                                 | ( 5 ) |
| 手册与百科全书(Handbooks and Encyclopedias) ..... | ( 6 ) |
| 第一章 高分子的链结构 .....                          | ( 7 ) |
| 1.1 构型与构象 .....                            | ( 7 ) |
| 1.2 立体异构 .....                             | ( 8 ) |
| 1.3 共聚物 .....                              | (12)  |
| 1.4 无规线团 .....                             | (15)  |
| 1.5 总结 .....                               | (19)  |
| 课外读物(General Reading) .....                | (19)  |
| 习 题 .....                                  | (19)  |
| 第二章 高分子的聚集态结构 .....                        | (21)  |
| 2.1 结晶态 .....                              | (21)  |
| 2.2 结晶聚合物的晶胞 .....                         | (24)  |
| 2.3 结晶聚合物的结构 .....                         | (27)  |
| 2.4 无定形态 .....                             | (31)  |
| 2.5 多组分聚合物的形态 .....                        | (36)  |
| 2.6 总结 .....                               | (41)  |
| 课外读物(General Reading) .....                | (41)  |
| 习 题 .....                                  | (42)  |
| 第三章 高分子溶液与多组分体系 .....                      | (43)  |
| 3.1 溶度参数 .....                             | (43)  |
| 3.2 混合热力学 .....                            | (48)  |
| 3.3 高分子溶液的相分离 .....                        | (52)  |
| 3.4 聚合物—聚合物相分离 .....                       | (54)  |
| 3.5 总结 .....                               | (60)  |
| 课外读物(General Reading) .....                | (60)  |
| 习 题 .....                                  | (61)  |
| 第四章 分子量和分子尺寸 .....                         | (62)  |
| 4.1 平均分子量 .....                            | (62)  |
| 4.2 数均分子量的测定 .....                         | (63)  |
| 4.3 重均分子量及旋转半径 .....                       | (66)  |

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| 4.4 特性粘度 .....              | (73)  |
| 4.5 凝胶渗透色谱法 .....           | (77)  |
| 4.6 通用聚合物的分子量 .....         | (80)  |
| 4.7 总结 .....                | (83)  |
| 课外读物(General Reading) ..... | (83)  |
| 习 题 .....                   | (84)  |
| <br>                        |       |
| 第五章 高聚物分子运动与转变 .....        | (85)  |
| 5.1 简单力学关系 .....            | (85)  |
| 5.2 粘弹行为的五个区域 .....         | (88)  |
| 5.3 高分子转变的测量方法 .....        | (94)  |
| 5.4 玻璃化转变理论 .....           | (99)  |
| 5.5 影响 $T_g$ 的因素 .....      | (108) |
| 5.6 结晶动力学 .....             | (116) |
| 5.7 熔融热力学 .....             | (125) |
| 5.8 化学结构对熔融温度的影响 .....      | (130) |
| 5.9 总结 .....                | (132) |
| 课外读物(General Reading) ..... | (133) |
| 习 题 .....                   | (133) |
| <br>                        |       |
| 第六章 橡胶弹性 .....              | (135) |
| 6.1 橡胶与橡胶弹性 .....           | (135) |
| 6.2 热力学分析 .....             | (137) |
| 6.3 橡胶弹性统计热力学 .....         | (138) |
| 6.4 橡胶弹性的唯象理论 .....         | (143) |
| 6.5 对橡胶弹性理论的修正 .....        | (146) |
| 6.6 实际使用的弹性体 .....          | (153) |
| 6.7 总结 .....                | (158) |
| 课外读物(General Reading) ..... | (159) |
| 习 题 .....                   | (159) |
| <br>                        |       |
| 第七章 聚合物粘弹性 .....            | (161) |
| 7.1 应力松弛和蠕变 .....           | (161) |
| 7.2 应力松弛和蠕变的模型分析 .....      | (162) |
| 7.3 松弛和推迟时间 .....           | (165) |
| 7.4 大分子动力学 .....            | (168) |
| 7.5 时温叠加原理 .....            | (173) |
| 7.6 总结 .....                | (175) |
| 课外读物(General Reading) ..... | (176) |
| 习 题 .....                   | (176) |

---

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| <b>第八章 聚物流变学</b> .....       | (177) |
| 8.1 聚合物熔融粘度 .....            | (177) |
| 8.2 粘度的剪切依赖性 .....           | (178) |
| 8.3 熔体粘度的分子量依赖性 .....        | (180) |
| 8.4 法向应力差 .....              | (183) |
| 8.5 动态粘度 .....               | (184) |
| 8.6 仪器和实验 .....              | (184) |
| 8.7 总结 .....                 | (185) |
| 课外读物(General Reading) .....  | (185) |
| 习 题 .....                    | (186) |
| <br><b>第九章 高分子力学行为</b> ..... | (187) |
| 9.1 高分子的变形与断裂 .....          | (187) |
| 9.2 应力—应变行为 .....            | (190) |
| 9.3 冲击强度 .....               | (196) |
| 9.4 裂纹增长 .....               | (198) |
| 9.5 循环变形 .....               | (200) |
| 9.6 纤维增强塑料 .....             | (202) |
| 9.7 总结 .....                 | (205) |
| 课外读物(General Reading) .....  | (206) |
| 习 题 .....                    | (207) |

## Contents

|                                                                     |       |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>INTRODUCTION TO POLYMER SCIENCE</b> .....                        | (208) |
| <b>Chapter 1 CHAIN STRUCTURE OF POLYMERS</b> .....                  | (213) |
| 1.1 CONFIGURATION AND CONFORMATION .....                            | (213) |
| 1.2 STEREOISOMERISM .....                                           | (215) |
| 1.3 COPOLYMERS .....                                                | (218) |
| 1.4 RANDOM COIL .....                                               | (222) |
| 1.5 SUMMARY .....                                                   | (226) |
| STUDY PROBLEMS .....                                                | (227) |
| <b>Chapter 2 AGGREGATE STRUCTURE OF POLYMERS</b> .....              | (229) |
| 2.1 THE CRYSTALLINE STATE .....                                     | (229) |
| 2.2 THE UNIT CELL OF CRYSTALLINE POLYMERS .....                     | (232) |
| 2.3 STRUCTURE OF CRYSTALLINE POLYMERS .....                         | (237) |
| 2.4 THE AMORPHOUS STATE .....                                       | (242) |
| 2.5 MORPHOLOGY OF MULTICOMPONENT POLYMERS .....                     | (248) |
| 2.6 SUMMARY .....                                                   | (253) |
| STUDY PROBLEMS .....                                                | (254) |
| <b>Chapter 3 POLYMER SOLUTIONS AND MULTICOMPONENT SYSTEMS</b> ..... | (256) |
| 3.1 THE SOLUBILITY PARAMETER .....                                  | (256) |
| 3.2 THERMODYNAMICS OF MIXING .....                                  | (262) |
| 3.3 PHASE SEPARATION IN POLYMER SOLUTIONS .....                     | (266) |
| 3.4 POLYMER-POLYMER PHASE SEPARATION .....                          | (269) |
| 3.5 SUMMARY .....                                                   | (276) |
| STUDY PROBLEMS .....                                                | (277) |
| <b>Chapter 4 MOLECULAR WEIGHTS AND SIZES</b> .....                  | (278) |
| 4.1 MOLECULAR WEIGHT AVERAGES .....                                 | (278) |
| 4.2 DETERMINATION OF THE NUMBER-AVERAGE MOLECULAR WEIGHT .....      | (279) |
| 4.3 WEIGHT-AVERAGE MOLECULAR WEIGHTS AND RADII OF GYRATION .....    | (283) |
| 4.4 INTRINSIC VISCOSITY .....                                       | (291) |
| 4.5 GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY .....                             | (296) |
| 4.6 MOLECULAR WEIGHTS OF COMMON POLYMERS .....                      | (300) |
| 4.7 SUMMARY .....                                                   | (303) |
| STUDY PROBLEMS .....                                                | (303) |

|                  |                                                         |       |
|------------------|---------------------------------------------------------|-------|
| <b>Chapter 5</b> | <b>MOLECULAR MOTIONS AND TRANSITIONS OF POLYMERS</b>    | (305) |
| 5.1              | SIMPLE MECHANICAL RELATIONSHIPS                         | (305) |
| 5.2              | FIVE REGIONS OF VISCOELASTIC BEHAVIOR                   | (309) |
| 5.3              | METHODS OF MEASURING TRANSITIONS IN POLYMERS            | (316) |
| 5.4              | THEORIES OF THE GLASS TRANSITION                        | (322) |
| 5.5              | FACTORS INFLUENCING $T_g$                               | (333) |
| 5.6              | KINETICS OF CRYSTALLIZATION                             | (343) |
| 5.7              | THERMODYNAMICS OF FUSION                                | (353) |
| 5.8              | EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE ON THE MELTING TEMPERATURE | (360) |
| 5.9              | SUMMARY                                                 | (363) |
|                  | STUDY PROBLEMS                                          | (363) |
| <b>Chapter 6</b> | <b>RUBBER ELASTICITY</b>                                | (365) |
| 6.1              | RUBBER AND RUBBER ELASTICITY                            | (365) |
| 6.2              | THERMODYNAMIC ANALYSIS                                  | (368) |
| 6.3              | STATISTICAL THERMODYNAMICS OF RUBBER ELASTICITY         | (370) |
| 6.4              | CONTINUUM THEORIES OF RUBBER ELASTICITY                 | (376) |
| 6.5              | SOME REFINEMENTS TO RUBBER ELASTICITY                   | (379) |
| 6.6              | ELASTOMERS IN CURRENT USE                               | (387) |
| 6.7              | SUMMARY                                                 | (393) |
|                  | STUDY PROBLEMS                                          | (393) |
| <b>Chapter 7</b> | <b>POLYMER VISCOELASTICITY</b>                          | (395) |
| 7.1              | STRESS RELAXATION AND CREEP                             | (395) |
| 7.2              | MODELS FOR ANALYZING STRESS RELAXATION AND CREEP        | (397) |
| 7.3              | RELAXATION AND RETARDATION TIMES                        | (400) |
| 7.4              | MACROMOLECULAR DYNAMICS                                 | (403) |
| 7.5              | THE TIME-TEMPERATURE SUPERPOSITION PRINCIPLE            | (410) |
| 7.6              | SUMMARY                                                 | (413) |
|                  | STUDY PROBLEMS                                          | (413) |
| <b>Chapter 8</b> | <b>POLYMER RHEOLOGY</b>                                 | (414) |
| 8.1              | POLYMER MELT VISCOSITY                                  | (414) |
| 8.2              | SHEAR DEPENDENCE OF VISCOSITY                           | (415) |
| 8.3              | THE MOLECULAR-WEIGHT DEPENDENCE OF THE MELT VISCOSITY   | (417) |
| 8.4              | NORMAL STRESS DIFFERENCES                               | (421) |
| 8.5              | DYNAMIC VISCOSITY                                       | (422) |
| 8.6              | INSTRUMENTS AND EXPERIMENTS                             | (423) |
| 8.7              | SUMMARY                                                 | (424) |

---

|                                                        |              |
|--------------------------------------------------------|--------------|
| STUDY PROBLEMS .....                                   | (424)        |
| <b>Chapter 9 MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMERS .....</b> | <b>(426)</b> |
| 9.1 DEFORMATION AND FRACTURE OF POLYMERS .....         | (426)        |
| 9.2 STRESS-STRAIN BEHAVIOR .....                       | (430)        |
| 9.3 IMPACT STRENGTH .....                              | (438)        |
| 9.4 CRACK GROWTH .....                                 | (440)        |
| 9.5 CYCLIC DEFORMATIONS .....                          | (442)        |
| 9.6 FIBER-REINFORCED PLASTICS .....                    | (445)        |
| 9.7 SUMMARY .....                                      | (449)        |
| STUDY PROBLEMS .....                                   | (449)        |

# 绪 论

从化学角度上说,高分子是分子量很大(通常有几十万)的长链分子。因此,高分子经常被称为“大分子”。此外,有时也称高分子为“树脂”,这是在高分子的化学结构还没有被人们认识以前的叫法。

虽然高分子材料的使用已经有很长时间了,但高分子科学的发展历史很短。高分子科学是伴随着人们对塑料、橡胶、胶粘剂、纤维、涂料等的制备和认识过程而发展起来的。正由于此,高分子科学是多学科交叉的科学,与化学、化工、材料等领域都有密切的联系。

## 高分子的发展史

与其他技术的发展一样,高分子的最初应用完全是基于经验,当时对其结构与性能关系的认识还很不完善。最早使用的高分子是天然产物,可以追溯到古代。第一个天然高分子的化学衍生物是 1885 年左右发明的硝基纤维素,即赛璐珞,它可以用于制作围脖和护腕。

第一种真正的合成高分子是 1910 年工业化的基于苯酚和甲醛反应得到的高度交联的材料,商品名为酚醛树脂,用作电气零部件和录音器材等。但在 1920 年之前,对其化学结构的了解很少,那年,赫尔曼·斯道丁格提出了大分子假说。

酚醛树脂是热固性的,合成反应结束时树脂就不能流动了。最早合成出来的热塑性树脂是聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯无规共聚物、聚苯乙烯、尼龙 66 等,见表 1。热塑性树脂加热时可以流动。表 1 中还列出了一些高模量、高耐热的聚合物,如芳环聚酰胺(商品名为凯芙勒)。

表 1 一些合成高分子的商业化时间

| 年份   | 高分子          | 生产商      |
|------|--------------|----------|
| 1909 | 酚醛树脂         | 通用酚醛树脂公司 |
| 1927 | 聚氯乙烯         | 固德里奇公司   |
| 1929 | 苯乙烯-丁二烯无规共聚物 | 法本公司     |
| 1930 | 聚苯乙烯         | 法本/道化学公司 |
| 1936 | 聚甲基丙烯酸甲酯     | 罗门哈斯公司   |
| 1936 | 尼龙 66        | 杜邦公司     |
| 1939 | 聚乙烯          | 帝国化学公司   |
| 1943 | 聚二甲基硅氧烷      | 道康宁公司    |
| 1954 | 聚对苯二甲酸乙二醇酯   | 帝国化学公司   |

续表

|      |             |        |
|------|-------------|--------|
| 1960 | 聚对苯二甲酰对苯二胺* | 杜邦公司   |
| 1982 | 聚酰亚胺        | 通用电气公司 |

\* . 商品名为凯芙勒

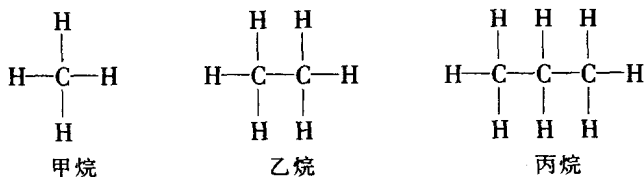
## 大分子假说

1920 年以前,科学家把一些特定的物质称为胶体。1920 年,赫尔曼·斯道丁格提出了大分子假说。他指出,一些胶体物质实际上是由长链分子构成的。因为这类分子的绝大多数(但不是全部)是由重复单元组成的,所以也称之为聚合物。大分子假说奠定了现代高分子科学的基础,由此我们可以了解塑料和橡胶为什么会具有其独特的性能。

虽然大分子假说现在已经很普通了,但这一概念被接受却很不容易。确实,用传统的蒸馏、重结晶等方法无法分离和提纯高分子,以至于一些化学家对这种物质没有兴趣。当时居主导地位的是胶体的概念。胶体是分散得很细小的物质,每个微粒都足够小,从而表现为布朗运动,例如硫磺溶胶、肥皂胶束、细小的灰尘等。高分子在溶液中的尺寸与许多胶体接近,也表现为布朗运动,因此早期科学家把高分子与胶体混淆起来是很容易理解的。

## 从小分子到大分子

高分子的行为实际上是一系列相应的小分子的行为在分子量很大时的延续。以直链烷烃为例:



这类化合物有以下通式



其中—CH<sub>2</sub>—基团的数目  $n$  可以大至数千。表 2 列出了这类化合物的状态与性能随着  $n$  变化的情况。

表 2 烷烃同系物的性能

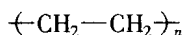
| 链中碳的数目    | 材料的性状  | 用途      |
|-----------|--------|---------|
| 1~4       | 普通气体   | 罐装煤气    |
| 5~11      | 普通液体   | 汽油      |
| 9~16      | 中粘度液体  | 煤油      |
| 16~25     | 高粘度液体  | 油脂      |
| 25~50     | 普通固体   | 蜡烛      |
| 1000~3000 | 韧性塑性固体 | 聚乙烯瓶和容器 |

室温下,前四种是气体。戊烷在  $36.1^{\circ}\text{C}$  沸腾,是低粘度液体。随着分子量的增加,粘度逐渐增加。虽然商品汽油除直链烷烃之外还含有许多支链以及芳香族物质,其粘度还是比煤油、机油及油脂低,这是因为其链的平均长度较低。

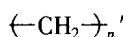
后面这些物质通常是一些分子的混合物,尽管这些分子很容易分离。这点非常重要,因为几乎所有高分子都是混合物,也就是说,它们有分子量分布。只是对高分子而言,要分离不同分子量的分子很难,一般只考虑平均分子量。

含 20 ~ 25 个碳的直链烷烃在室温下是结晶性固体,即石蜡。需强调的是,即使碳原子数高至 50,这种材料还远不是工业意义上的聚合物。

烃类聚合物即聚乙烯含 1000 ~ 3000 个碳原子,其化学式如下:



它是由乙烯单体  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  的结构衍变而来的,有些地方也将其结构式写为



或称聚甲撑( $n' = 2n$ ),从这一结构很容易看出其与烷烃同系物的关系。真正的烷烃的端基是  $\text{CH}_3$ ,而多数聚乙烯的端基是引发剂的残基。

即便链长至数千个碳原子,聚乙烯的熔点仍与分子量有关,多数线型聚乙烯的熔点接近  $140^{\circ}\text{C}$ ,图 1 画出了聚乙烯分子量趋近其无限分子量时的理论熔点  $145^{\circ}\text{C}$  的示意图。

聚乙烯与石蜡之间最大的差别在于力学性能,石蜡是脆性固体,聚乙烯是韧性塑料。之所以如此是因为聚乙烯链很长,可以通过链的折叠将晶片中的独立的“杆”连在一起,见图 2。而且,链还贯穿不同的晶片并将它们连在一起。这种效应在晶片内和晶片间增加了强的共价键。反之,石蜡中只有范德华力维系各链。

另外,聚乙烯中有一部分是无定形的,这部分链是橡胶状的,赋予材料柔软性,而石蜡则是 100% 结晶的。

长链结构导致缠结(见图 3),缠结有助于受应力时将材料保持在一起。在熔体状态下,缠结使粘度显著上升。

图 3 的长链还图示了无定形聚合物的线团结构。高分子科学中有一种重要理论认为,无定形链的空间构象是无规线团,也就是说,链段的方向是随机的。

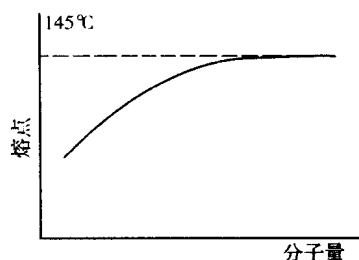


图 1 烷烃同系物的分子量与熔点的关系,分子量很高时接近于  $145^{\circ}\text{C}$  的极限值

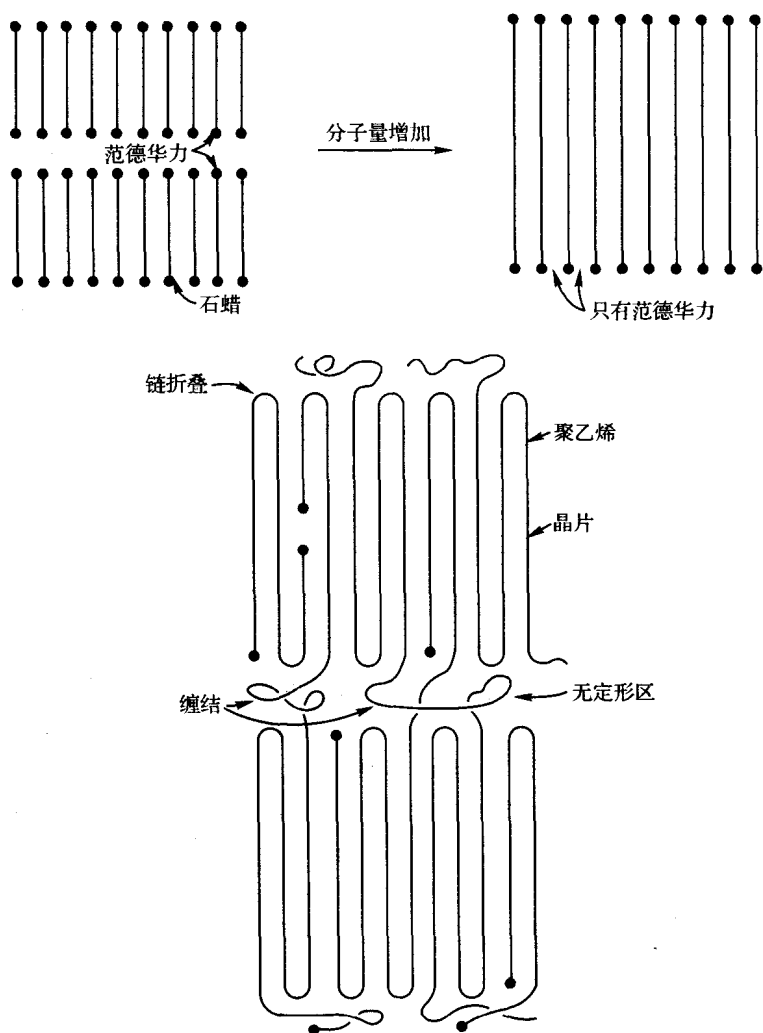


图2 石蜡与聚乙烯的结构形态比较



图3 高分子链的缠结

(a)低分子量,无缠结;(b)高分子量,有缠结。两者的转变一般在 600 主链原子数左右。

## 本书的范围

从以上讨论可以看出,聚合物的结构、分子量、形态与最终材料的物理机械性能有密切关系。

许多聚合物是结晶性的,晶粒的尺寸、形状及组织方式取决于结晶过程。像退火就很重要,因为其对晶体最终的状态有深刻影响。

另一些聚合物是无定形的,原因常常是链不够规整,难以形成规整的堆积。分子链开始运动导致玻璃化转变以及聚合物从玻璃(塑料)态软化为高弹(橡胶)态。力学性能包括模量、强度、断裂伸长率等,这些性能与分子结构及热历史有关。

作为一本高分子物理教材,本书主要讨论聚合物的结构形态与其物理机械性能之间的关系。除了每章后面的课外读物外,本章最后还列出了相关的一些手册和百科全书。

## 课外读物(General Reading)

1. H. Staudinger. *Die Hochmolecular Organischen Verbindung*. Springer-Verlag, Berlin, 1932 (reprinted 1960).
2. P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, 1953.
3. F. W. Billmeyer. *Textbook of Polymer Science*. 3rd ed.. Wiley, New York, 1984.
4. L. Mandelkern. *An Introduction to Macromolecules*, 2nd ed.. Springer-Verlag, New York, 1983.
5. P. Munk. *Introduction to Macromolecules Science*. Wiley-Interscience, New York, 1989.
6. F. Rodriguez. *Principles of Polymer Systems*, 4th ed.. Taylor & Francis, Washington D. C., 1996.
7. P. C. Painter, M. M. Coleman. *Fundamentals of Polymer Science, an Introductory Text*, 2nd ed.. Technomic, Lancaster, 1997.
8. D. I. Bower. *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
9. M. Rubinstein, R. H. Colby. *Polymer physics*. Oxford University Press, Oxford, 2003.
10. U. Eisele. *Introduction to Polymer Physics*. Springer-Verlag, Berlin. 1990.
11. L. H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*, 3rd ed.. Wiley, New York. 2001.
12. I. I. Perepechko. *Introduction to Polymer Physics*. Mir, Moscow, 1981.
13. M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Clarendon Press, Oxford, 1996.
14. S. F. Sun. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*, 2nd ed.. Wiley, New York. 2004.
15. H. G. Elias. *Macromolecules*. Plenum, New York. 1984.
16. A. Tager. *Physical Chemistry of Polymers*, 2nd ed.. Mir, Moscow, 1978.
17. U. W. Gedde. *Polymer Physics*. Chapman & Hall, London, 1995.
18. J. J. Aklonis and W. J. MacKnight. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. Wiley, New York. 1983.

19. C. A. Daniels. *Polymers-Structure and Properties*. Technomic Pub. Co., Lancaster, 1989
20. R. B. Seymour, C. E. Carraher. *Structure-Property Relationships in Polymers*. Plenum press, New York, 1984.
21. P. J. Flory, L. Mandelkern. *Selected Works of Paul J. Flory*. Stanford University Press, Stanford, 1985.
22. 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理(修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1990.
23. 金日光, 华幼卿. 高分子物理(第二版). 北京: 化学工业出版社, 2000.
24. 马德柱, 徐种德, 何平笙, 周漪琴. 高聚物的结构与性能(第二版). 北京: 科学出版社, 1995.
25. 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2001.

## 手册与百科全书(HANDBOOKS AND ENCYCLOPEDIAS)

1. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke. *Polymer Handbook*, 4th ed.. Wiley-Interscience, New York, 1999.
2. H. F. Mark. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed.. Wiley, New York, 2003.
3. J. I. Kroschwitz. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.. Wiley, New York, 1985 - 1990.
4. G. Allen. *Comprehensive Polymer Science*. Pergamon. Oxford. 1992.
5. IUPAC. *Compendium of Macromolecular Nomenclature*. CRC Press, Boca Raton, 1991.
6. L. A. Utracki. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
7. 丁浩. 塑料工业实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1995.
8. 区英鸿, 邢春明, 李永先. 塑料手册. 北京: 兵器工业出版社, 1991.

# 高分子的链结构

高分子物理教学通常总是从链结构开始,进而讨论形态,再引出物理机械性能。前一步影响到后一步。高分子的链结构包括以下三方面的内容:

1. 高分子的分子量与分子量分布;
2. 高分子链的空间构象;
3. 高分子链的构型。

本章主要讨论构型与构象。

## 1.1 构型与构象

### 1.1.1 概念

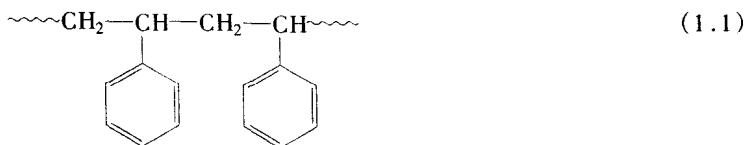
构型指链中原子的组合方式,一些作者喜欢用“微结构”这个词表示构型。构型异构包括链中原子的排列和取代方式,只能通过将化学键打断并重组的方式改变。构型包括化学组成、序列分布、立体异构、几何异构,以及取代异构等。

构象指高分子链中的原子和取代基通过单键内旋转造成的不同排列,包括两方面的涵义:(a) 整链的形状;(b) 部分原子或短链段相对其他部分的旋转。聚合物的不同构象包括完全伸展的锯齿链、螺旋链、折叠链、无规线团等。

在进行理论分析之前,先看构型与构象的两个简单却很重要的例子。

### 1.1.2 头-头和头-尾异构

这种异构指在聚合过程中单体单元是头-头相连还是头-尾相连的。头-尾结构的聚苯乙烯为



其头-头结构为