



高等学校教材
高分子科学与工程系列教材

高分子物理

● 符若文 李 谷 冯开才 编

Chemical Industry Press



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材
高分子科学与工程系列教材

高分子物理

符若文 李 谷 冯开才 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理/符若文, 李谷, 冯开才编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 3
(高分子科学与工程系列教材)
高等学校教材
ISBN 7-5025-6676-7

I. 高… II. ①符…②李…③冯… III. 高分子物理学-高等学校-教材 IV. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 012224 号

高等学校教材
高分子科学与工程系列教材
高分子物理
符若文 李 谷 冯开才 编
责任编辑: 杨 菁
文字编辑: 陈 雨
责任校对: 王素芹
封面设计: 于剑凝

*

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)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787mm×1092mm 1/16 印张 24 $\frac{1}{4}$ 字数 641 千字
2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-6676-7/G·1724
定 价: 38.00 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

随着高分子科学和应用技术的发展,高分子材料已经深入到了工业、农业、医疗卫生、航天航空、国防军工乃至人们日常生活的各个领域,高分子无处不在,对人类文明的发展起着重要作用。从事高分子学习、研究和应用的队伍也日益壮大。

高分子物理是高分子科学的重要组成部分,它是研究高聚物结构与性能关系的科学。通过高分子物理的学习和研究,可加深对高聚物结构与物理性质关系的正确理解,指导人们优选高聚物材料和控制加工成型条件,或通过各种途径优化和改造高聚物的结构以致有效地改进材料的性能,以及设计加工期望性能的新型高分子材料。

本书是为了满足综合性大学本科生、教师、大专中专师生、高分子生产和加工企业技术人员学习高分子物理的基础和关键知识,了解高聚物结构与性能及其主要表征方法而编写的一本教材。也是从事高分子科学研究工作者的一本好参考书。为了达到本教材的编写目的,作者努力继承国内大量高分子物理著作的精华,吸取国外高分子学科相关著作的编写特色,认真学习高分子物理研究的新成果,在本书的科学思路、内容编排以及文字写作方面努力保持以下特色:①内容尽可能系统和全面。作为基础性教材,本书力图囊括高分子物理的基本概念、基础问题和经典理论,使读者获得扎实的高分子物理基础知识。②紧跟学科发展的前沿。对高分子物理的最新研究成果进行扼要的介绍,开拓读者的视野。③体现科学思路。本书在内容的编排、理论的介绍以及观点的论述等方面力图做到思路清晰、观点明确、分析科学和结论合理。从而使学生通过高分子物理的学习,培养其发现问题、分析问题和解决问题的能力,达到素质培养的效果。④通俗易懂。本书在保持高分子科学的严谨准确的基础上,尽可能用通俗和科普的语言来描绘高分子的结构、解释高聚物的性能和论述高分子物理的理论,使教师容易教,学生容易学。

本书作为我校编写的高分子科学与工程系列教材之一,凝聚了我校高分子专业教师数十年教学实践的精华。我校自1958年设置高分子化学与物理专业以来,积极培养从事高分子科研、教学与生产的专门人才,在教材建设上也进行了不懈的努力。早在1981年,我校潘鉴元教授、席世平教授和黄少慧教授就出版了《高分子物理》一书(广东科技出版社,1981年第一版)。1982年,我校林尚安院士、陆耘教授和梁兆熙教授编写了《高分子化学》一书(科学出版社,1982年第一版)。这些都为本书的编写打下了坚实的基础。本书的编写得到了本校高分子研究所和材料科学研究所同事们的支持和大力帮助,得到国内高分子界同仁的关心。在此我们表示衷心的感谢。

由于本书编写时间仓促,作者水平和经验局限,难免存在错漏之处,敬请读者不吝指正。

符若文 李 谷 冯开才
2004年10月于中山大学

内 容 提 要

本书较系统地介绍了高分子物理的基本概念、基础问题和经典理论,同时扼要地总结和介绍了高分子物理的一些研究新成果和现代研究方法,主要包括高分子链的结构与形态、凝聚态结构、高分子溶液的性质、分子量与分子量分布、分子运动和热转变、高聚物的物理性能、高分子合金、高分子复合材料以及高分子研究的现代物理技术。

本书是为了满足综合性大学本科生、教师、大专中专师生、高分子生产和加工企业技术人员学习高分子物理的基础和关键知识,了解高聚物结构与性能及其主要表征方法而编写的一本教材。也是从事高分子科学研究工作者的参考书。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子学科的建立与发展	1
1.2 高分子物理的研究内容	3
1.3 高分子结构的特点	3
1.4 高分子材料的分类与应用	5
参考文献	5
第 2 章 高分子链的结构与形态	7
2.1 高分子结构的层次	7
2.2 高分子链的化学结构	8
2.2.1 结构单元的化学组成	8
2.2.2 键接结构	9
2.2.3 支化与交联	10
2.2.4 共聚物的结构	11
2.2.5 旋光异构和几何异构	13
2.2.6 高分子链构型的测定	14
2.3 高分子链的尺寸和形态	14
2.3.1 高分子的大小	14
2.3.2 高分子链的内旋转和构象	15
2.3.3 高分子链的柔顺性及影响因素	17
2.4 高分子链的构象统计	19
2.4.1 均方末端距	19
2.4.2 均方末端距的几何计算	20
2.4.3 均方末端距的统计计算	21
2.4.4 均方旋转半径	23
2.4.5 等效自由连接链	24
2.4.6 末端距与分子量的关系	25
2.4.7 蠕虫状链	26
2.5 表征高分子链柔顺性的参数	28
参考文献	30
第 3 章 高分子的凝聚态结构	31
3.1 高分子间的作用力	31
3.1.1 范德华力与氢键	31
3.1.2 内聚能密度	32
3.2 高聚物的晶体结构及结晶形态	33

3.2.1	高聚物的晶体结构	33
3.2.2	高分子链在晶体中的构象	34
3.2.3	高聚物的结晶形态	37
3.3	晶态高聚物的结构模型	44
3.3.1	缨状胶束模型	44
3.3.2	折叠链模型	45
3.3.3	松散折叠链模型	46
3.3.4	隧道-折叠链模型	46
3.3.5	Flory 插线板模型	46
3.4	高聚物的结晶度及其与工艺和性能的关系	48
3.4.1	结晶度	48
3.4.2	结晶度的主要测定方法	48
3.4.3	结晶度与高聚物性能的关系	51
3.4.4	结晶度与高聚物加工工艺及分子量的关系	52
3.5	高聚物的结晶过程及动力学	53
3.5.1	高聚物结构对结晶能力的影响	53
3.5.2	高聚物的结晶动力学	54
3.5.3	Avrami 方程——高聚物结晶动力学方程	56
3.5.4	影响结晶速率的因素	58
3.6	高聚物的结晶热力学	60
3.6.1	结晶高聚物的熔融与熔点	60
3.6.2	熔点的测定	61
3.6.3	结晶条件对熔点 T_m 的影响	61
3.6.4	高分子链结构对熔点的影响	62
3.6.5	其他因素对熔点的影响	65
3.7	非晶态高聚物的结构	65
3.7.1	非晶态高聚物	65
3.7.2	无规线团模型	66
3.7.3	局部有序模型	67
3.8	高聚物的取向态结构	68
3.8.1	高聚物的取向现象和取向单元	68
3.8.2	取向方式及取向过程	68
3.8.3	取向度及其测定方法	69
3.9	高聚物的液晶态结构	71
3.9.1	液晶态及其分类	71
3.9.2	液晶高聚物的结构与性质	73
3.9.3	高聚物液晶的识别和一般表征方法	75
3.9.4	液晶高分子的主要应用	75
3.10	高分子单链凝聚态	76
3.10.1	高分子单链凝聚态和多链凝聚态	76
3.10.2	单链高分子试样的制备	77
3.10.3	高分子的单链单晶	78
3.10.4	高分子单链非晶态颗粒	78

参考文献	79
第4章 高分子溶液	81
4.1 高分子溶液的类型及应用	81
4.2 高聚物的溶解	82
4.2.1 高聚物溶解过程的特点	82
4.2.2 高聚物溶解过程的热力学	83
4.2.3 溶剂的选择	87
4.3 高分子稀溶液的热力学	88
4.3.1 理想溶液的热力学	88
4.3.2 Flory-Huggins 高分子溶液理论	89
4.3.3 Flory 温度 (θ 温度)	92
4.3.4 Flory-Krigbaum 稀溶液理论	94
4.3.5 θ 状态	95
4.4 高分子的亚浓溶液	96
4.4.1 临界交叠浓度 C^*	96
4.4.2 亚浓溶液的渗透压	96
4.4.3 亚浓溶液中高分子链的尺寸	97
4.5 高分子浓溶液	98
4.5.1 增塑高聚物	98
4.5.2 纺丝液	100
4.5.3 冻胶和凝胶	100
4.5.4 共混高聚物 (高分子合金)	101
4.6 高分子溶液的黏度	101
4.6.1 高分子溶液黏度的特点	101
4.6.2 特性黏数 $[\eta]$ 和高聚物分子量及结构的关系	102
4.6.3 特性黏数与溶剂及温度的关系	103
4.6.4 特性黏数与高分子线团尺寸的关系	103
4.7 聚电解质溶液的性质	105
4.7.1 聚电解质溶液的黏度	105
4.7.2 聚电解质溶液的渗透压	106
参考文献	107
第5章 高聚物的分子量和分子量分布	108
5.1 高聚物分子量的统计意义	108
5.1.1 高聚物分子量的多分散性	108
5.1.2 常用的统计平均分子量	108
5.1.3 分子量分布函数	110
5.1.4 分子量分布宽度	111
5.2 测定高聚物分子量的方法	112
5.2.1 端基分析	113
5.2.2 沸点升高和冰点降低	114
5.2.3 气相渗透压法	115
5.2.4 膜渗透压	116
5.2.5 光散射	120

5.2.6 小角激光光散射	124
5.2.7 超速离心沉降	126
5.2.8 黏度法	128
5.2.9 凝胶色谱法	134
5.2.10 飞行时间质谱	134
5.3 高聚物的分子量分布	135
5.3.1 分子量分布的表示方法	135
5.3.2 常用的分子量分布函数	136
5.3.3 高聚物的相分离分级	140
5.3.4 凝胶色谱法	143
参考文献	148
第6章 高聚物的分子运动与热转变	150
6.1 高聚物的分子运动和力学状态	150
6.1.1 高聚物分子运动的特点	150
6.1.2 高聚物的力学状态和热转变	152
6.2 高聚物的次级松弛	154
6.2.1 非晶区的次级松弛	154
6.2.2 晶区的次级松弛	156
6.3 高聚物的玻璃化转变	156
6.3.1 玻璃化转变温度的测量	156
6.3.2 玻璃化转变理论	159
6.3.3 影响玻璃化转变温度的因素	163
6.4 高聚物的耐热性及热稳定性	172
6.4.1 高聚物的耐热性	172
6.4.2 高聚物的热稳定性	173
参考文献	176
第7章 高聚物熔体的流变性	177
7.1 高聚物的流动特性	177
7.1.1 牛顿流体和非牛顿流体	177
7.1.2 高聚物的黏性流动单元	179
7.1.3 影响黏流温度的因素	180
7.2 高聚物熔体的黏性流动	182
7.2.1 流动曲线及熔体黏度	182
7.2.2 熔体黏度的几种表示方法	183
7.2.3 剪切黏度的测量方法	185
7.2.4 高聚物熔体剪切黏度的影响因素	190
7.3 高聚物熔体的弹性效应	197
7.3.1 剪切流动的法向应力效应	197
7.3.2 挤出物胀大	199
7.3.3 不稳定流动与熔体破裂现象	199
7.4 拉伸黏度	200
参考文献	202
第8章 高聚物的力学性质 I: 高聚物的机械强度和黏弹性	203

8.1 描述材料力学行为的基本物理量	203
8.1.1 应力、应变及弹性模量	203
8.1.2 高聚物材料机械强度评价指标	205
8.2 高聚物的拉伸行为及应力-应变曲线	208
8.2.1 非晶态高聚物的应力-应变曲线	208
8.2.2 晶态高聚物的应力-应变曲线	210
8.2.3 多相体系的塑→橡转变	211
8.2.4 取向高聚物的拉伸行为	211
8.2.5 高聚物的屈服判据及影响因素	212
8.3 高聚物的破坏和强度	214
8.3.1 脆性断裂与韧性断裂	214
8.3.2 银纹现象	215
8.3.3 高聚物的强度及影响因素	217
8.3.4 高分子单链的力学性质	221
8.4 高聚物的力学松弛——黏弹性	222
8.4.1 蠕变及应力松弛	222
8.4.2 动态黏弹性	224
8.4.3 复数模量	226
8.5 黏弹性的描述	228
8.5.1 黏弹性的力学模型	228
8.5.2 Boltzmann 叠加原理	233
8.6 黏弹性的温度、时间依赖性及时温等效	234
8.7 黏弹性的研究方法及应用	236
8.7.1 黏弹性的研究方法	236
8.7.2 动态力学分析的应用	239
参考文献	240
第9章 高聚物的力学性质Ⅱ：高聚物的高弹性	241
9.1 高弹性的特点	241
9.2 平衡态高弹形变的热力学	242
9.2.1 橡皮的热力学方程	242
9.2.2 热弹效应	244
9.3 平衡态高弹形变的统计理论	245
9.3.1 长链分子的弹性	245
9.3.2 分子网络的弹性	246
9.3.3 内能对橡胶弹性的贡献及橡皮状态方程的修正	248
9.4 橡胶弹性的唯象论	255
9.5 橡胶弹性的影响因素	255
9.5.1 橡胶的使用温度	255
9.5.2 影响橡胶弹性的因素	257
参考文献	259
第10章 高聚物的电学性质	260
10.1 高聚物的极化及介电性质	260
10.1.1 极化现象	260

10.1.2	高聚物的介电系数	261
10.1.3	高聚物的介电损耗	265
10.1.4	介电损耗的影响因素	266
10.1.5	介电松弛谱	269
10.1.6	高聚物驻极体与热释电流	271
10.2	高聚物的导电性质	272
10.2.1	导电性的表征	272
10.2.2	高聚物的导电机制	273
10.2.3	高聚物的导电性与分子结构的关系	274
10.2.4	导电性的其他影响因素	276
10.3	高聚物的电击穿	276
10.4	高聚物的静电现象	278
	参考文献	280
第 11 章	高分子合金的结构与性能	281
11.1	高分子合金概述	281
11.2	聚合物-聚合物相容性的热力学	282
11.2.1	混合自由能	282
11.2.2	聚合物-聚合物二元体系相图	284
11.2.3	相分离机理	284
11.3	高分子合金的结构	286
11.3.1	高分子合金结构的特点	286
11.3.2	高分子合金的界面层结构	288
11.3.3	增容剂作用原理	289
11.4	聚合物材料的增韧	290
11.4.1	增韧的概念	290
11.4.2	聚合物材料增韧改性	291
11.4.3	增韧高分子材料的力学性质	292
11.4.4	增韧机理	292
11.5	热塑性弹性体	294
11.5.1	概述	294
11.5.2	热塑性弹性体的相结构	297
11.5.3	热塑性弹性体的物理-机械性质	298
11.6	互穿聚合物网络 (IPN)	299
11.6.1	IPN 的形态	299
11.6.2	IPN 的性能	300
	参考文献	301
第 12 章	高分子复合材料	303
12.1	复合材料基本概念及分类	303
12.1.1	弥散增强复合材料	303
12.1.2	颗粒增强复合材料	304
12.1.3	纤维增强复合材料	304
12.1.4	复合材料的特点	304
12.2	聚合物基复合材料的力学性质	305

12.2.1	基体与增强材料的界面和结合强度	305
12.2.2	纤维增强材料的复合机理	307
12.3	纤维增强高分子复合材料	313
12.3.1	增强纤维	313
12.3.2	纤维增强高分子复合材料的性能	316
12.4	颗粒增强高分子复合材料的结构与性能	317
12.4.1	复合原理	317
12.4.2	填料的种类	319
12.4.3	填料的表面改性	321
12.4.4	填料粒子尺寸对复合塑料性能的影响	322
12.5	聚合物/纳米无机物复合材料	322
12.5.1	聚合物/纳米无机物复合材料的制备及特点	323
12.5.2	聚合物/纳米黏土复合材料	324
12.5.3	PLS复合材料的微观结构及纳米复合材料的特征	325
	参考文献	327
第13章	高分子研究的现代物理技术	329
13.1	差示扫描量热法	329
13.1.1	差示扫描量热技术的基本原理和分类	329
13.1.2	从DSC获得的信息与主要参量及其应用	330
13.1.3	DSC技术的发展	331
13.2	光散射	332
13.2.1	静态光散射原理	332
13.2.2	动态光散射原理	332
13.2.3	动态光散射的数据处理	334
13.2.4	动态光散射技术的应用	335
13.2.5	激光小角光散射在聚合物固体中的应用	337
13.3	X射线衍射和X射线小角散射	339
13.3.1	X射线衍射研究晶体的原理	339
13.3.2	X射线衍射在分子结构方面的应用	341
13.3.3	X射线小角散射	343
13.4	红外和拉曼光谱	344
13.4.1	红外光谱的原理	345
13.4.2	红外光谱的分区	345
13.4.3	红外光谱在分子方面的应用	346
13.4.4	傅里叶红外光谱的原理和应用	348
13.4.5	激光拉曼光谱法	350
13.4.6	拉曼光谱的应用	351
13.5	核磁共振谱法	352
13.5.1	核磁共振基本原理	353
13.5.2	核磁共振实验装置	354
13.5.3	化学位移	354
13.5.4	核磁共振技术在分子方面的应用	355
13.6	光学和电子显微镜	355

13.6.1 光学显微镜.....	356
13.6.2 电子显微镜.....	359
13.6.3 扫描电镜 (SEM)	361
13.7 X射线光电子能谱.....	362
13.7.1 X射线光电子能谱的基本原理.....	362
13.7.2 X射线光电子能谱在聚合物结构分析中的应用.....	364
参考文献.....	365
习题与思考题	367

第 1 章 绪 论

1.1 高分子学科的建立与发展

一般人们把相对分子质量（俗称分子量）^①在 10^4 以上的分子称为高分子（macromolecule），又称高分子化合物、大分子或者大分子化合物。大家还时常用的一个名词叫聚合物（polymer），它是由单体经聚合反应而形成的由许多重复单元以共价键相连接形成的较大分子量的化合物。当分子量不太大时叫低聚物，分子量接近 10^4 时称准聚物，分子量大于 10^4 时称为高聚物。在不很严格的时候，也将聚合物和高分子化合物两词等同起来。

现在，高分子或高聚物的名字已经是家喻户晓。塑料、橡胶、纤维以及形形色色的高分子材料已经应用于社会中的各个领域。在人类生产和生活活动的每个角落，无处不存在高分子材料的身影。如果没有高分子材料，当今的世界会变得难以想像。

然而，从人们不自觉地使用高分子材料到高分子科学的建立，经历了几十年的争论。纵观高分子科学的发展历史，可把其发展历程分为几个阶段。

第一阶段为 19 世纪 30 年代~20 世纪 20 年代（在 Staudinger 提出“大分子线链形结构”概念之前）。这个阶段是高分子科学的萌芽时期。虽然当时人们并没有高分子的概念，但木材、棉、麻、丝、漆、橡胶、皮革和各种树脂等天然高分子材料已经在人们的生活和生产中得到了广泛的应用。人们还采用各种化学应对天然高分子进行改性。例如，1839 年，Goodyear 发明了天然橡胶的硫化；1855 年，Parks 由硝化纤维素和樟脑制得赛璐珞塑料；1883 年，de Chardonnet 把天然纤维制成人造丝；1910 年，Bakeland 对酚醛树脂进行了系统而广泛的研究之后提出了关于酚醛树脂“加压、加热”固化的专利，从而人类开始将纯净的合成高分子化合物作为工业原料而开始工业化生产。这些前期的应用和研究为高分子科学的萌芽创造了良好的环境。但是，当时人们对这些高分子的认识受到当时学术界权威的“胶体”概念的影响。

在 20 世纪 20 年代，胶体化学研究甚为活跃。在 1925 年和 1926 年，连续两年的 Nobel（诺贝尔）化学奖分别由从事胶体溶液研究的德国人 R. A. 席格蒙迪和从事胶体化学中分散系统研究的瑞典人 T. 斯韦德贝里获得。由此可推测当时学术界胶体概念的盛行。对于纤维素、淀粉、蛋白质、橡胶等没有明确熔点、不能蒸馏或重结晶纯化的材料，通常都被看作是具有“胶体行为”的小分子的缔合体，当时许多著名的科学家都坚持这种观点。

第二阶段是 20 世纪 20 年代~40 年代。这是高分子学说兴起和建立的重要时期。在高分子学说的创立过程中，德国科学家 Staudinger 做出了杰出的贡献。Staudinger 关于“高分子化合物是由以共价键连接的长链分子所组成”的猜想最早是在 1917 年向瑞士化学会做的一次有关橡胶的演讲中提到的。该次演讲写成的论文于 1919 年在瑞士发表。1920 年 Staudinger

① 本书中分子量即相对分子质量，分子量分布即相对分子质量分布。

详细阐述了这个观点。他在论文中提出：“人们可以假定，反应初期不饱和分子（以甲醛、溴乙烯、苯乙烯的聚合为例）的结合方式类似于四元或六元环的生成方式，但由于某种原因，可能是由于位阻而未能成环，从而大量分子，可能是成百分子结合，直到建立起大分子间的平衡，此平衡依赖于温度、浓度和溶剂”。虽然在 Staudinger 提出高分子线链结构的概念后，高分子的研究和这类新材料的发展有了新的变化，但高分子学说并没得到学术界的广泛认可。之后，经过大量科学家的不懈努力，通过大量的实验事实，例如分子量的测定等结果雄辩地证明了高分子的存在，终于使 Staudinger 全新的高分子学说在 1932 年法拉第学会上得到公认，在此基础上建立起“高分子科学”。这一新兴的学科有力地推动了高分子工业的生产发展，聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酰胺（尼龙）、丁苯橡胶、氯丁橡胶以及高压法聚乙烯等合成高分子材料新品种不断投入工业化生产，合成材料迅速进入人类的生活之中。这一时期，高分子化学、高分子物理、高分子物理化学等学科迅速成长。1946 年，H. Mark 在纽约创建了第一所高分子专业研究所。1947 年，在比利时列日市由国际纯粹与应用化学会召开第一次国际高分子学术报告会。至此，高分子科学已成为独立的具有国际影响的科学技术分支。由于 Staudinger 在分子研究方面的巨大贡献，他荣获了 1953 年的 Nobel 化学奖。

人们曾用高分子凝聚态中的物理转变与化学变化动力学模式，即“点→链→片→体”模式，来比拟高分子科学技术的历史进展模式。从 Staudinger 提出高分子的观点开始到第一次国际高分子学术报告会的召开，高分子学科完成了从点到链的发展。到了 20 世纪 50~60 年代，高分子发展进入第三个阶段，由链到片的发展。五六十年代，Flory 出版了《高分子化学原理》一书。Flory 在高分子溶液的热力学性质和聚合反应动力学的统计学研究方面做了大量工作，他的科学成果包括导致工业化的高聚物（聚酰胺和合成橡胶）的研究和开发，以及对于高聚物形成过程及其本体和在溶液中的性质研究。Ziegler-Natta 配位负离子聚合催化剂的发明、M. Szwarc 对正负离子聚合及活性高分子的深入研究和以聚碳酸酯为代表的多种工程塑料的不断问世，使高分子科学技术发展到了更高的水平，高分子各学科链扩展、延伸成片，建立起完整的高分子科学技术体系。与此同时，伴随着石油化学工业的迅速发展，以塑料、合成橡胶、合成纤维为主的合成材料工业形成了一个新兴的工业体系，在整个社会生产和生活中发挥越来越大的作用。1963 年，Ziegler 和 Natta 由于发明了新型催化剂进行聚合而获得 Nobel 化学奖。Flory 由于在分子化学理论和实验两方面的基础研究的贡献，于 1974 年获 Nobel 化学奖。

20 世纪 70 年代以后，高分子的发展进入了一个三维立体式发展的阶段。在人类文明发展史上，历史学家称人类进入了高分子时代。正如人们所说的石器时代、铜器时代、铁器时代一样，20 世纪 70 年代之后，高分子的迅猛发展和对人类文明带来的影响已经为世界所瞩目。以高分子工程学和高分子材料学为基础的各类合成材料的生产和应用取得了令人震惊的发展。到 80 年代初，全世界三大合成材料总产量超过 1 亿吨，按体积计已超过包括黑色金属和有色金属在内的所有金属材料的总体积，高分子工业体系在整个经济中占有举足轻重的地位。在高分子材料的开发上，人们已开始利用高分子设计的方法研制高性能高分子材料和具有特殊功能的高分子材料，高分子科学与生物科学融合而成的高分子生物学使人们对生命奥秘的认识进入了新的阶段，R. B. Merrifield 以交联高分子为载体合成聚肽的辉煌成果为“高分子时代”增添了新的光彩，1984 年，他也因此成果而获得 Nobel 化学奖。在我国，最突出的成就之一就是 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，对于揭开生命奥秘有着重大意义。从 Staudinger 开始到 Merrifield，高分子科学领域每十年出现一个 Nobel 化学奖。

现在的高分子学科已经进入成熟时期。高分子科学经过几十年的发展，虽然学科内涵已

初具规模,然而,其研究内容、研究领域仍在随着人类社会的发展而迅速扩展。在这种发展中,越来越多的学术问题等待高分子科学家去发现、去研究、去掌握,从而为高分子科学今后的发展提供无限的空间。在科学的整体发展中,高分子科学处于各种学科的交汇点上,与其他学科如物理学、数学、生命科学、电子学、各种工程学以及化学学科内部的其他分支学科有了更密切的联系、交叉和渗透,出现了许多新的学科交叉亮点,这为高分子科学发展提供了更好的学科环境。社会文明和经济的迅速发展,也为高分子科学的发展提供了需求和市场。因此,今后高分子科学的发展必将利用上述有利因素,从学科交叉中求开拓,从联系国民经济的实践中求发展。例如,导电高分子的研究工作取得重大的突破,传统上被认为是绝缘体的高分子材料可设计加工成为半导体甚至导体,在电子、电器、能源等高科技领域有重要的应用。美国的艾伦·黑格尔(Alan J. Heeger)、艾伦·马克迪尔米德(Alan G. MacDiarmid)和日本的白川英树(Hidcki Shirakawa)由于在导电高聚物领域的开创性贡献荣获2000年Nobel化学奖。

1.2 高分子物理的研究内容

高分子科学在国内外比较一致的名称是“高分子科学与工程”学科。根据目前国际高分子科学发展的格局,通常划分为“高分子化学”、“高分子物理”及“高分子工程”(含高分子加工成型和聚合反应工程)三个基础性分支学科,以及“功能高分子”和“高分子新材料”两个综合性研究领域。高分子化学、高分子物理、高分子工程三个分支学科各有其相对独立的基础性学科内涵。

高分子物理是研究高聚物的结构、分子运动与性能间相互关系的学科。高分子物理的学科研究范围包括:研究高分子的多层次运动(链段运动、分子链运动),多层次相互作用,多层次结构(高分子链节结构、序列结构、各种凝聚态结构),各种结构因素对高聚物材料性能及功能的影响,以及进行上述工作的手段(新仪器)研究和新方法研究。

本书所要介绍的内容包括,①高聚物的结构:高分子链的化学结构、高分子的尺寸与形态、高分子的凝聚态结构以及织态结构等更高层次的结构。即第2章和第3章的内容。②高聚物溶液的性质:分子间的相互作用与高分子溶液热力学特性,稀溶液的依数性、渗透压、黏度和光散射,浓溶液的性质,聚电解质溶液特征。即第4章的内容。③高聚物分子量与分子量分布:分子量和分子量分布的表征方法和测定方法,分子量与分子量分布对高聚物性能的影响。即第5章的内容。④高聚物的分子运动和热转变:高聚物的分子运动特征,玻璃化转变和相转变,高聚物的黏性流动等。即第6章和第7章的内容。⑤高聚物的物理性能:如力学性能和电学性能等。这些内容主要包括在第8~10章中。⑥高分子合金的结构与性质以及高分子复合材料。即第11章和第12章的内容。⑦高聚物结构和性能的现代测试技术。即第13章的内容。

1.3 高分子结构的特点

与低分子物质相比,高分子的结构是非常复杂的,它具有与小分子物质非常不同的特点。

①分子量很大。高分子是由很大数目的单体(小分子)用共价键连接(聚合)起来的,这是高分子的基本特点。例如氯乙烯(单体)聚合成聚氯乙烯(高聚物)



聚合的单体（结构单元）可以是一种（均聚物），也可以是几种（共聚物）。通常，从结构对性质的影响或加工成型技术来说，高聚物的结构分为两类：即线形（包括支链形等）及体形（包括网形）。前者是热塑性的，表现为可溶解和熔融；后者呈热固性，不能溶解和熔融。高分子分子量大到什么程度呢？一般认为在 10000 以上。但用作塑料、橡胶或纤维的多数高聚物，其分子量在 $10^4 \sim 10^6$ 之间。

有时，人们也用聚合度来描述高分子的大小。一般认为聚合度约 100 以上的聚合物为高分子。所谓聚合度就是高分子链中链节（结构单元）重复的数目 n ， $n = M/M_0$ ， M 为高聚物分子量， M_0 为链节（结构单元）的分子量。

② 分子量的多分散性和结构的不均一性。由于高分子聚合机理所决定，同一高聚物中的各个分子有不同的分子量（分子链长度或聚合度）。这种特性称为多分散性。或者说，高聚物通常为一系列分子量不同的大分子同系物的混合物，这种性质称为多分散性，也有人称为多分子性。因此，高聚物不论用分子量、聚合度或分子链的长度来描述，都只能表示为平均数值，称为平均分子量 $\bar{M}$ 、平均聚合度或平均分子链长度。这和一般低分子有机物不同，低分子有机物有明确的分子量，而且，同一有机物其各个分子的分子量都是一样的。这叫做分子量的单分散性。高聚物中只有极少数天然蛋白质的分子量是单分散的，大多数天然和合成的高聚物都是多分散的，虽然采用阴离子催化聚合方法可以合成接近单分散的高聚物，多分散指数很接近 1，但仍然不是等于 1，各个分子的分子量还不是一样的。

除了分子量的多分散性外，即使是在相同条件下聚合的产物，各个分子的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。

高分子的以上两个结构特点（分子量大和分子量多分散）导致了它在宏观性质上与小分子有巨大的差别。例如，高分子没有气态，高分子没有像小分子一样惟一的分子量，这也是为什么在分子发展的初期引发那么多争论的原因，人们对这些不能蒸馏，分子量总是测不准的物质感到迷惑。一旦人们发现了高分子的这两个主要特点，一切的迷惑也就云开雾散了。

高分子的多分散性还导致了许多与低分子不同的性质和概念，例如，纯的低分子物质与纯的高聚物的概念就有不同。低分子是单分散的，所以纯的低分子物质除了元素组成及化学结构相同之外，分子量也是相同的、惟一的，因而与分子量有关的性质如熔点和溶解度等是单一的。而一般纯的高聚物中，各分子的元素组成及链节化学结构除端基外也是相同的，可是分子量的大小却彼此不一致，因此，性质上就可能相差很大。例如，一种纯的高聚物可以用分级方法分为许多不同溶解度的级分，纯的高聚物没有准确的熔点，只有一定的熔限。其他方面，如高聚物具有高弹性和机械强度等，这些都与分子量大及多分散性有密切关系。

③ 高分子结构的多层次性。主要包括分子链结构和凝聚态结构，前者包括化学结构和分子链的形态等，后者包括晶态和非晶态等。由于高分子链很长，在分子运动方面也体现出不同于小分子的多重性。高分子的热运动包括有整链运动、链段运动、链节运动和侧基运动等。

④ 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而且有柔性，并由于分子的热运动，柔性链的形状可以不断改变，产生不同的构象。如果化学键不能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。

⑤ 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凝聚态结构和物理性能有重要影响，如高聚物分子间的次价键力（范德华力和氢键等）叠加可远大于