

 “十一五”上海重点图书
材料科学与工程 研究生教学用书

高分子结构与性能

董炎明 朱平平 徐世爱 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”上海重点图书
材料科学与工程研究生教学用书

高分子结构与性能

董炎明 朱平平 徐世爱 编著

图书在版编目(CIP)数据

高分子结构与性能/董炎明,朱平平,徐世爱编著.
上海:华东理工大学出版社,2010.1

材料科学与工程研究生教学用书

ISBN 978-7-5628-2652-1

I. 高… II. ①董…②朱…③徐… III. ①高分子
材料—分子结构—研究生—教材②高分子材料—性能—
研究生—教材 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 188891 号

“十一五”上海重点图书

材料科学与工程研究生教学用书

高分子结构与性能

编 著 / 董炎明 朱平平 徐世爱

责任编辑 / 胡 景

责任校对 / 金慧娟

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252174(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 24.75

字 数 / 677 千字

版 次 / 2010 年 1 月第 1 版

印 次 / 2010 年 1 月第 1 次

印 数 / 1—2000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2652-1/TQ·147

定 价 / 58.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

序

材料是现代科学技术和社会发展的物质基础。高分子材料具有许多其他材料不可比拟的突出性能,在尖端技术、国防建设和国民经济等领域已成为不可缺少的支柱材料之一。高分子材料科学与化学、物理、信息、能源、生物、医学、环境、机械等众多学科相互交叉、相互融合、交相辉映。随着新技术、新原理不断出现,高分子材料科学派生出许多新的学科增长点。高分子材料新品种层出不穷,产品性能精益求精,同时市场的需求也不断提高,高分子材料科学迎来了黄金发展时期。

学科的发展需要大批高级专业技术人才,研究生教育无疑是培养高级人才的重要途径。华东理工大学出版社整合国内相关院校的优质师资力量,组织撰写了高分子材料学科研究生教学丛书。丛书共有7个分册:《高分子结构与性能》、《聚合物分子设计及制备方法》、《高分子材料流变学》、《受控聚合反应原理及进展》、《聚合物加工原理及进展》、《功能高分子材料》、《高分子凝聚态物理及其进展》。执笔人各自结合多年来从事教学、科研的感受,论述了当前高分子材料学科现状和发展趋势。这套教学丛书的面世,有利于提高高分子材料专业研究生的培养质量,希望有助于诸多青年学者步入高分子材料科学的研究殿堂,夯实基础,开拓创新,铸就辉煌。

中国科学院院士

颜世岳

前 言

高分子的结构与性能属高分子物理领域,这方面的本科教材已经不少,其中不乏优秀的教材。教学内容和要求也有了一定规范,2002年,教育部高等学校高分子材料与工程专业教学指导分委员会已分别网上公布和推荐使用由北京化工大学武德珍教授牵头组织编写的工科类专业《高分子物理》课程教学大纲,以及由厦门大学董炎明教授牵头组织编写的理科类专业《高分子物理》课程教学大纲。但是相应的研究生教材不多,也没有规范可循,因而编写教材之前有必要先对其定位。一方面,显然它不是本科的“高分子物理”,而是“高等高分子物理”,是培养高级人才用的,要有深度和前沿性。另一方面,在有限的篇幅内,又必须较系统和完整地介绍高分子物理涵盖的主要部分,章节之间要有很好的衔接,内容安排要全面合理,这样才符合高分子材料学科研究生教科书的要求。显然这两方面的要求往往是矛盾的。要实现前者,仅一个专题就可以写成一本书,至少可以写成一章,一本研究生教材就要由许多专家合作完成,然而系统性和连贯性成为问题。要实现后者,则又很容易写成一本普通的本科教材。为此本书有了一种新的写法,即“浅入深出”。每一章的入门都与本科高分子物理的基本内容和基本概念衔接,浅显易懂,然后渐进式地导向较复杂的理论、研究进展,或者横向扩展知识面(例如一种参数测定的多种方法)。同时,留出几章供比较重要且编者较熟悉的专题进行发挥。

根据我国法定计量单位标准“中华人民共和国国家标准 GB3102.8—1993(物理化学和分子物理学的量和单位)”,分子量应改为相对分子质量,数均分子量应改为数均摩尔质量。考虑到本书不仅是一本研究生教材,还可供广大从事高分子材料生产和研究的工作者阅读,故仍沿用习惯称呼。为了帮助研究生阅读专业外语文献,书中所有重要的术语都有英文标注。

本书由董炎明编写第1、4、5、10章和附录,朱平平编写第2、6、9章,徐世爱编写第3、7、8章,全书由董炎明统稿。研究生曾志群协助进行部分插图的处理,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中难免存在错漏之处,敬请同行和读者不吝指正。

编者
2009年夏

符号说明

英文字母

A	面积, 常数, 无扰尺寸, 吸光度	l	长度, 链长, l 构型, X 射线衍射层线号
A_2	第二维利系数	l_e	链段长度
a	Mark-Houwink-Sakurada (MHS) 方程参数	M_0	重复单元分子量
B	挤出物表面胀大比	$\bar{M}_c$	网链分子量
b	链段长度, 断裂	$\bar{M}_n$	数均分子量
C	特征比, 常数, 电容	$\bar{M}_w$	重均分子量
c_e	缠结浓度	$\bar{M}_v$	黏均分子量
c_s	动态接触浓度	$\bar{M}_z$	z 均分子量
c^*	接触浓度 (临界交叠浓度)	m	质量
c^+	穿插交叠浓度	N	分子数, 分布函数, (液晶) 向列相
C_{∞}	极限特征比	N	摩尔分数
c	顺式	$\bar{N}$	Avogadro 常数
c_p	比热容	N_0	单位体积内网链数
D	红外二色性比, 扩散系数, 直径	n	重复单元数, 物质的量, 键数, 折射率, 衍射级数, 非牛顿流动指数, Avrami 指数
d	直径, 晶面间距, d 构型, 密度, 厚度	n	分子指向矢
E	活化能, 杨氏模量 (拉伸模量), 电场强度	n_e	链段数
$\bar{E}$	摩尔内聚能	P	概率函数, 压力, 螺距
E^*	复模量	$P(\theta)$	散射函数
E'	储存模量	Q	溶胀度, 流量, 热量, 电荷
E''	损耗模量	q	构象持续长度
e	应变	R	气体常数, 半径
F	力, 摩尔吸引常数, 自由能	R_θ	瑞利比
f	取向函数, 自由体积分数, 力, 概率	r	半径
G	自由能, 总结晶速率, 剪切模量, 灵敏度比	S	熵, (液晶) 近晶相, 有序参数, 跨距
g	旁式, 重力加速度, 支化因子	s	(液晶) 向错强度
H	焓, 螺旋, 水平方向	$\bar{s}^2$	均方旋转半径
h	高度, Planck 常数, 末端距	$\bar{s}_0^2$	无扰均方旋转半径
h^*	最可几末端距	T	温度, 透光率
$\bar{h}$	平均末端距	T_b	脆化温度
$\bar{h}^2$	均方末端距	T_c	临界温度, 临界共溶温度, 结晶温度, (液晶) 清亮点
$\bar{h}_e^2$	等效自由结合链的均方末端距	$T_{c, \max}$	结晶速率最大的温度
$(\bar{h}^2)^{1/2}$	均方根末端距	T_d	分解温度
$\bar{h}_{f, j}^2$	自由结合链的均方末端距	T_f	黏流温度
$\bar{h}_0^2$	无扰均方末端距, 无扰链尺寸	T_g	玻璃化转变温度
$\bar{h}_{f, r}^2$	自由旋转链的均方末端距	T_m	熔点
$\bar{h}_\phi^2$	受阻旋转链的均方末端距	T_2	热力学二级转变温度
I	光强度	t	时间, 反式
I_0	入射光强	t_0	溶剂流出时间
K	刚性, MHS 方程参数, 弹性常数, 其他常数	$t_{1/2}$	半结晶时间
K'	稠度	U	内能, 内旋转势能, 形状因子
k	消光系数, Boltzmann 常数, Huggins 常数, 其他常数	u	排斥体积
$L_{\max}$	链伸直长度		

V	垂直,电压
$\bar{V}$	体积分数
$\bar{V}$	摩尔体积
$\bar{V}$	比体积,偏摩尔比体积,偏微摩尔体积
V_0	占有体积,流动相体积
V_e	淋洗体积(保留体积)
V_f	自由体积
V_l	固定相体积
V_h	流体力学体积
V_p^*	液晶临界浓度
W	功,质量分数,分布函数,构象数
W_e	必要功
W_f	断裂功
W_p	塑性功
w	质量分数
w_f	单位面积的断裂功
X_c	结晶度
$\bar{X}$	平均聚合度
x	聚合度,结构单元数,链单元数,轴比
Y	形状因子
y	屈服
Z	链段数,配位数,锯齿形构象
希腊字母	
α	分子极化率,扩张因子,热膨胀系数
α_f	自由体积分数的膨胀系数
α_T	位移因子
β	Kraemer 常数,形状因子
γ	表面张力
γ_{12}	界面张力
γ_c	临界表面张力
γ^*	沉淀点
$\dot{\gamma}$	剪切速率
δ	溶度参数,损耗角,化学位移
ϵ	形变,应变,介电常数,键能,一个与高分子溶剂化程度有关的参数
η	黏度
η_0	溶剂黏度,零剪切黏度
η_a	表观黏度
η_r	相对黏度
η_{sp}	增比黏度
$[\eta]$	特性黏数
θ	键角的补角,散射角, θ 状态(无扰状态), θ 温度(Flory 温度)
κ_1	热参数
λ	光的波长,伸长比,热导率,湿润系数
μ	化学位,偶极矩
ν	频率,泊松比,结晶速率

$\bar{\nu}$	波数
Π	渗透压
ρ	密度
σ	空间位阻参数(刚性因子),应力,方差,电导率
σ_c	临界应力
σ_i	抗冲击强度
σ_t	抗张强度
σ_y	屈服强度
τ	松弛(弛豫)时间
τ_p	持续时间
Φ	普适常数,常数
φ	旋转角,体积分数
χ_1	聚合物-溶剂相互作用参数(Huggins 参数)
ψ_1	嫡参数
ω	角频率
上标	
E	超额
i	理想
0	平衡,标准,完全
∞	分子量无穷大
*	临界,手性
'	稀相
"	浓相
下标	
0	纯溶剂, θ 状态
1	溶剂
2	高分子
a	非晶
c	临界,结晶
D	扩散
d	色散力
g	玻璃化转变
h	氢键
i	多分散聚合物的级分
M	混合
m	熔融,极大值
p	偶极力
r	高弹态
s	参考
u	熔融
v	蒸发
x	多分散聚合物的级分
θ	θ 状态

内 容 提 要

本书是高分子材料与工程专业或高分子化学与物理专业研究生的学位课教材。全书共 10 章,内容包括高分子的链结构、高分子溶液、分子量和分子量分布、高分子的聚集态结构、高分子液晶、高分子运动、聚合物的力学和流变性能、聚合物共混物、聚合物的电学性质和聚合物分子设计中物理参数的估算。

本书主要用作普通高等院校材料类研究生的教学用书,也适合作为其他相关专业的研究生教材。同时可供材料类高年级本科生和科技工作者参考。

材料科学与工程研究生教学用书

书 名	主 编
已出版	
表面化学分析	黄惠忠
材料表面与界面	胡福增
材料合成与制备	崔春翔
现代腐蚀科学与防护技术	梁成浩
高性能树脂基复合材料	倪礼忠
现代陶瓷材料及技术	曲远方
现代薄膜材料与技术	蔡 珣
高分子结构与性能	董炎明
功能高分子材料	王国建
高分子凝聚态物理及其进展	吴其晔
即将出版	
近代材料科学与技术进展	陈 文
X 射线衍射原理及技术	姜传海
材料结构与性能	黄维刚
材料加工工程	李廷举
聚合物分子设计及制备方法	陈晓农
高分子材料流变学	金日光
聚合物加工原理及进展	金日光
受控聚合反应原理及进展	韩哲文

目 录

第 1 章 高分子的链结构	1
1.1 高分子链的近程结构	2
1.1.1 结构单元的化学组成	2
1.1.2 结构单元的键接方式	6
1.1.3 构型	10
1.2 高分子链的远程结构	14
1.2.1 分子链形态——线型、支化与交联	15
1.2.2 高分子链的内旋转构象	18
1.2.3 影响高分子链柔顺性的结构因素(柔顺性的定性表征)	21
1.2.4 柔顺性的表征参数(柔顺性的定量表征)	24
1.2.5 高分子链的构象统计	29
参考文献	34
思考题与习题	34
第 2 章 高分子溶液	37
2.1 聚合物溶解过程分析	37
2.1.1 聚合物的溶解过程	37
2.1.2 聚合物溶解过程的热力学分析	39
2.1.3 溶剂的良劣性	43
2.1.4 混合溶剂的良劣性	45
2.2 高分子溶液的分类	50
2.2.1 从极稀溶液到极浓溶液	50
2.2.2 高分子在溶液中的形态与模型描述	54
2.3 高分子溶液的热力学性质	56
2.3.1 Flory-Huggins 似晶格模型	58
2.3.2 Flory-Krigbaum 稀溶液理论	68
2.3.3 de Gennes 串滴模型	74
2.4 θ 溶液	75
2.4.1 θ 溶液性质	76
2.4.2 非真正意义上的理想溶液	80
2.4.3 θ 溶液中高分子的无扰尺寸	80
2.5 高分子溶液的相平衡	81
2.5.1 渗透平衡	81
2.5.2 沉淀-溶解平衡	85

2.5.3 溶胀平衡	85
参考文献	88
思考题与习题	89
第3章 分子量和分子量分布	91
3.1 分子量的表示方法	91
3.1.1 平均分子量	91
3.1.2 分子量分布及其表示方法	93
3.2 分子量的测定方法	94
3.2.1 端基分析法	94
3.2.2 膜渗透压法	94
3.2.3 光散射法	96
3.2.4 小角激光光散射法	101
3.2.5 黏度法	102
3.2.6 质谱法	108
3.3 分子量分布的测定	111
3.3.1 高分子溶液的相分离	111
3.3.2 高分子的分级实验方法	113
3.3.3 凝胶渗透色谱	118
3.4 分子量对聚合物性能的影响	123
3.4.1 分子量对力学性能的影响	124
3.4.2 分子量对加工性能的影响	124
3.4.3 分子量对溶解性的影响	126
参考文献	126
思考题与习题	127
第4章 高分子的聚集态结构	129
4.1 高分子间的作用力	129
4.2 高分子结晶的形态	131
4.2.1 单晶	131
4.2.2 球晶	134
4.2.3 伸直链晶体、串晶、纤维状晶和柱晶	144
4.3 高分子晶态和非晶态结构模型	146
4.3.1 高分子晶态结构经典模型	146
4.3.2 高分子非晶态结构经典模型	148
4.4 高分子在结晶中的构象和晶胞	149
4.4.1 高分子的晶系、晶胞参数和 X 射线测定基本原理	149
4.4.2 聚乙烯的结晶结构和平面锯齿形构象	152
4.4.3 聚丙烯的结晶结构和螺旋形构象	156
4.4.4 同质多晶现象	159
4.5 高分子的结晶能力和结晶度	160

4.5.1	结晶能力	160
4.5.2	结晶度的定义和测定方法	161
4.5.3	结晶度和结晶尺寸对结晶性能的影响	165
4.6	结晶速度和结晶动力学	166
4.6.1	影响结晶速度的因素	166
4.6.2	结晶动力学	169
4.7	高分子结晶的熔融和结晶热力学	171
4.7.1	结晶热力学和影响熔点的因素	171
4.7.2	熔点和平衡熔点的测定方法	172
4.8	高分子聚集态的研究进展概述	174
4.9	取向结构	176
4.9.1	取向的概念	176
4.9.2	取向的机理	177
4.9.3	取向的应用	178
4.9.4	取向程度的表征	179
	参考文献	185
	思考题与习题	186
第5章	高分子液晶	189
5.1	高分子液晶基础	189
5.1.1	形成高分子液晶的基本结构条件	190
5.1.2	高分子液晶的分类	192
5.1.3	液晶理论基础	195
5.2	高分子液晶的表征方法	199
5.2.1	偏光显微镜与织构和向错的形成	199
5.2.2	X射线衍射	205
5.2.3	DSC	207
5.3	主链型高分子液晶	207
5.3.1	主链型高分子液晶的主要品种	207
5.3.2	主链型高分子液晶的特性和应用	210
5.4	侧链型高分子液晶	215
5.4.1	侧链型高分子液晶的结构与特性	216
5.4.2	侧链型高分子液晶的合成方法	218
5.4.3	侧链型高分子液晶在显示、储存等方面的应用	219
5.5	生物胆甾相高分子液晶	223
5.5.1	胆甾相液晶的特殊光学性质	224
5.5.2	多肽	226
5.5.3	核酸	227
5.5.4	纤维素及其衍生物	228
5.5.5	甲壳素及其衍生物	229
5.5.6	类脂和生物液晶膜	231

5.5.7 液晶的医药应用	233
参考文献	234
思考题与习题	235
第6章 高分子运动	236
6.1 高分子运动的特点	236
6.1.1 高分子运动的特点	236
6.1.2 聚合物的三种力学状态	239
6.1.3 从高分子运动的温度依赖关系看高分子运动的特点	241
6.1.4 聚合物的次级弛豫过程	242
6.2 链段的运动	243
6.2.1 聚合物的玻璃化转变现象	243
6.2.2 链段运动与聚合物的玻璃化转变	246
6.2.3 聚合物的玻璃化转变理论	247
6.2.4 聚合物玻璃化温度的测定	252
6.2.5 影响聚合物玻璃化温度的因素	257
6.3 整个高分子链的运动	264
6.3.1 整个高分子链的运动与聚合物的黏性流动	264
6.3.2 聚合物熔体的流动曲线	269
6.3.3 影响黏流温度的因素	270
参考文献	271
思考题与习题	272
第7章 聚合物的力学和流变性能	274
7.1 聚合物的拉伸性能	274
7.1.1 聚合物拉伸行为的特点	274
7.1.2 表示拉伸性能的物理量	276
7.1.3 影响聚合物拉伸性能的因素	277
7.1.4 聚合物的理论强度	279
7.2 聚合物的冲击性能	279
7.2.1 聚合物冲击性能的测试方法	279
7.2.2 影响聚合物冲击性能的因素	282
7.3 聚合物的韧性	282
7.3.1 聚合物韧性的表征	283
7.3.2 不同表征方法的评价	284
7.4 橡胶的弹性	285
7.4.1 橡胶弹性的特点	285
7.4.2 橡胶弹性的本质	286
7.4.3 橡胶弹性的统计理论	288
7.4.4 橡胶网络的结构与缺陷	291
7.5 聚合物的流变性能	291

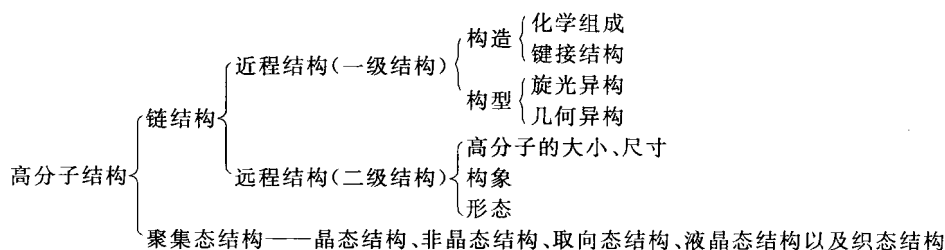
7.5.1 表征聚合物熔体流动性的参数	292
7.5.2 聚合物结构对流动性能的影响	292
7.5.3 聚合物熔体流变性能的研究	293
7.5.4 聚合物加工条件的选择	297
7.5.5 聚合物流动中的弹性现象	298
7.6 聚合物的黏弹性	298
7.6.1 聚合物的蠕变	299
7.6.2 聚合物的应力松弛	300
7.6.3 滞后和力学损耗	301
7.6.4 聚合物黏弹性的力学模型	303
7.6.5 时温等效原理和 Boltzman 叠加原理	305
7.7 形状记忆高分子材料	307
参考文献	309
思考题与习题	310
第 8 章 聚合物共混物	314
8.1 聚合物共混物概论	314
8.1.1 聚合物共混物的发展概况	315
8.1.2 聚合物共混物的制备方法	316
8.2 聚合物之间的相溶性	320
8.2.1 聚合物-聚合物体系的相图	320
8.2.2 相分离的热力学和临界条件	323
8.2.3 聚合物间相溶性的判别	325
8.2.4 共混物相分离动力学	326
8.2.5 共混物相溶性的研究方法	328
8.3 聚合物共混物的形态结构	332
8.3.1 影响共混物形态结构的因素	332
8.3.2 共混物形态结构的基本类型	333
8.3.3 共混物的界面层	334
8.3.4 共混物形态结构的研究方法	335
8.4 聚合物共混物的增容	335
8.4.1 加入增容剂	335
8.4.2 反应增容	337
参考文献	339
思考题与习题	341
第 9 章 聚合物的电学性质	342
9.1 聚合物的介电性质	342
9.1.1 极化与介电常量	342
9.1.2 介电损耗	348
9.1.3 高分子驻极体与热释电流法	355

9.1.4 高分子压电材料	355
9.2 聚合物半导体和导体	356
9.2.1 聚合物导电性的表征	356
9.2.2 聚合物导电性与分子结构的关系	357
9.2.3 聚合物导电性的其他影响因素	360
9.2.4 聚合物的静电现象以及抗静电方法	361
参考文献	361
思考题与习题	362
第 10 章 聚合物分子设计中物理参数的估算	363
10.1 聚合物溶度参数的估算	363
10.2 聚合物玻璃化转变温度的估算	365
10.3 聚合物的玻璃化转变温度和熔点的关系	367
10.4 聚合物折射率的估算	368
10.5 聚合物杨氏模量的估算	370
参考文献	371
思考题与习题	371
附录 常见聚合物名称的英文、中文对照表	372
参考书目	377

第 1 章 高分子的链结构

高分子的结构可分为两个主层次:链结构和聚集态(或凝聚态)结构。高分子的链结构是指单个分子的化学结构、立体化学结构以及高分子的大小和形态,又细分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造(architecture)和构型(configuration)。构造是指分子中原子和键的序列而不考虑其空间排列;而构型是指分子中通过化学键所固定的原子或基团在空间的相对位置和排列。要改变分子的构造和构型必须经过化学键的断裂和重组。近程结构属于化学结构,又称为一级结构(primary structure)。远程结构包括高分子的大小(分子量及分子量分布)、尺寸、构象(conformation)和形态,又称为二级结构(secondary structure)。聚集态结构是指高分子链凝聚在一起形成的聚合物整体的内部结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构以及多相体系的织态结构(共混物、共聚物的相态等)。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(tertiary structure)。而织态结构则属于更高级的结构,有人称之为四级结构(quaternary structure)。

高分子的结构分类可以用以下示意图表示。



由于高分子的分子量巨大且具有多分散性,组成可能不均一,分子的形状特殊(链状或网状),所以高分子的链结构本身就是很复杂的。聚合物又是通过若干高分子链聚集以及高分子链与其他添加组分的相互混合而构成的,因而总的结构非常复杂。与一般小分子相比,聚合物的组成和结构具有如下特点。

(1) **不均一、多分散** 链结构具有不均一性(或称多分散性)。高分子是由大量(数量级为 $10^3 \sim 10^5$)结构单元以共价键相连接组成的,而这些结构单元可以是一种(称为均聚物),也可以是几种(称为共聚物)。即使是相同条件下的反应产物(更不用说不同的反应条件),各个分子的分子量、空间构型的规整性、支化度、交联度、键接结构、共聚物的组成及序列结构,甚至化学组成等都存在或多或少的差异。链结构的不均一性显著影响高分子材料的性质。

(2) **构象多、有柔性** 一般高分子主链都有一定的内旋转自由度,构象数极其多,使得主链具有柔性,因此大多数高分子材料都有一定韧性或弹性,特别是橡胶具有高弹性。也有少数高分子主链不能内旋转,是刚性链。

(3) **分子量大、相互作用强** 由于聚合物的分子量很大,每一结构单元就相当于一个小分子,因此高分子链间有很强的相互作用(范德瓦尔斯力、氢键等),更不用说离子键和化学键交联这些更强的相互作用,这些作用力对其聚集态结构和物理性能有着十分重要的影响。这是聚合

物普遍黏度大、难溶解、不汽化和有一定机械强度的根本原因。

(4) **晶态有序性有限、非晶态却有一定的有序性** 高分子的晶态比小分子晶态的有序程度差得多,存在许多缺陷,实际上是很不完善的;同时存在非晶区,结晶度远达不到 100%。但聚合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连接而成的,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,尤其是经过取向后的聚合物更是如此。聚集态还存在其他不均一性,如同质多晶、结晶形态多样性、球晶尺寸多分散等,它们直接影响高分子材料的性能,特别是力学和光学性能。

(5) **还有掺混,更加复杂** 要使聚合物加工成有用的材料,往往需要在其中加入各种助剂、填料、色料等,有时用两种或两种以上的聚合物共混改性。这些添加剂与聚合物之间以及不同的聚合物之间是如何堆砌成整块高分子材料的,又存在所谓的织态结构问题。织态结构是高分子材料最后的结构环节,也是决定聚合物使用性能的重要因素。

1.1 高分子链的近程结构

1.1.1 结构单元的化学组成

1920 年,斯托丁格(Staudinger)论证了高分子是由成千上万个分子单体,通过聚合反应以共价键结合起来的长链分子,称为高分子链(chain)。斯托丁格因为创立高分子学说而获得 1953 年的诺贝尔化学奖。高分子链中的(结构)重复单元的数目称为聚合度(degree of polymerization, DP)。不同化学组成的单体可以聚合形成不同的聚合物。聚合物的分子结构首先与重复单元(又称链节, monomeric unit)的化学组成有关,由参与聚合的单体的化学组成和聚合方式决定,重复单元的化学组成是影响聚合物性能的本质因素。表 1-1 列出了一些常见聚合物的重复单元和相应的单体。

表 1-1 常见聚合物的重复单元和单体

名 称	重复单元	单 体
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚丙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$
聚异丁烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
聚苯乙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$
聚氯乙烯	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$