

普通高等教育“十二五”规划教材

高分子化学 与物理基础

第二版

GAOFENZI HUAXUE YU WULI JICHU

魏无际 俞强 崔益华 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

高分子化学与物理基础

第二版

魏无际 俞 强 崔益华 主编



化学工业出版社

·北京·

本教材是在第一版的基础上进行了修改完善。全书共分为 11 章，第 1 章绪论；第 2 章缩聚及其他逐步聚合反应；第 3 章自由基聚合反应；第 4 章离子型聚合和配位聚合；第 5 章共聚合反应；第 6 章高分子的化学反应；第 7 章高分子的结构；第 8 章高分子的分子运动、力学状态及其转变；第 9 章高分子固体的基本力学性质；第 10 章高分子溶液的基本性质；第 11 章高分子电学、热学和光学的基本性质。各章独立性相对较强，各专业在讲授时可根据需要进行增减。

根据大多数读者的意见，编者在第二版的编写中主要作了下述努力：首先，在保留第一版特色的基础上对篇幅略作了进一步的减少；其次，在调整了第一版许多不足之处的基础上进一步地加强了章节之间的衔接性；第三，编写了《高分子化学与物理基础学习指导及习题解》，作为本教材的配套参考教材。

本书适合作为各类非高分子专业学生的专业必修课或选修课教材，也可作为高分子材料科学与工程本科专业本科生的专业基础教科书，还适合于作为非高分子专业的广大工程技术人员自学入门教材或参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学与物理基础/魏无际, 俞强, 崔益华主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2011. 10
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-12419-7

I. 高… II. ①魏…②俞…③崔… III. ①高分子化学-高等学校-教材②高分子物理学-高等学校-教材
IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 196716 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 李 玥
装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 字数 482 千字 2011 年 11 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

主 编	魏无际	教 授	南京工业大学
	俞 强	教 授	常州大学
	崔益华	教 授	南京航空航天大学
参 编	关建宁	教 授	南京工业大学
	李 坚	副教授	常州大学
	潘力佳	副教授	南京大学
	鲁 钢	副教授	南京工业大学
	江国栋	讲 师	南京工业大学

第二版前言

20世纪30年代, H. Staudinger发表了划时代的“论聚合”,建立了高分子学说,70多年来,以W. H. Carothers、K. Zigler、G. Natta、P. J. Flory等为代表的科学家们在高分子科学方面做出了杰出的贡献,与此同时,广大科技工作者为高分子科学的发展起到了积极的推动作用。迄今为止,高分子学科已发展成比较完整的科学体系,即“高分子科学与工程”。它既是一门新兴的基础学科,也是直接面向国民经济、科学与技术相结合的近代学科,且已渗透到各个工业部门和科技领域,成为影响一个国家经济水平和科学技术水平的重要因素之一。高分子化学与物理则是高分子科学与工程的理论基础,而高分子工程,包括聚合反应工程、高分子加工成型工艺,是高分子科学与生产、应用之间的桥梁。

进入21世纪以来,中国理工科的本科教学有两个发展趋势。一方面,大学教育为了适应培养大量高素质人才的需要,强化了计算机、外语和大学体育的教学,同时增加了人文、美学、经济、环境以及法律方面的课程。这就需要学生在有限的学时内掌握更多的知识,往往以缩短专业基础或专业课学时来缓解学生的学习压力,所以为了保证专业基础课或专业课的教学质量,除了不断地提高相关教师的教学水平和调动学生的学习积极性外,对教材进行改革是必不可少的举措;另一方面,由于高分子对各个工业部门和科技领域的渗透作用已成为不争的事实,所以在中国现行的本科专业中,如“化学”、“应用化学”、“材料化学”、“材料物理”、“复合材料”、“化学工程与工艺”、“林产化工”、“轻化工程”、“包装工程”、“纺织工程”、“生物工程”、“制药工程”、“环境工程”以及“生物科学”、“生物技术”、“水质科学与技术”等许多非高分子专业的必修课和选修课的教学已经安排了或将要安排一些有关高分子方面的课程,授课学时一般从32~96学时不等,侧重点也有所不同。根据这样的发展趋势和南京工业大学、南京航空航天大学、常州大学、盐城工学院等院校多年来对于各种专业教授高分子化学与物理相关课程的教学讲义和积累的经验,编写了这本教材。教材的编写中,注意突出以下几点。

① 精简了《高分子化学》和《高分子物理》中的重复部分,并在高分子化学和高分子物理内容上力求均衡和贯穿。

② 注重系统地阐述现代高分子科学已成熟的基本概念、基本知识、基本原理和基本测试方法。对涉及高分子科学的研究前沿的理论、测试方法以及高分子的新品种介绍等内容只是点到为止,用以激发学生的学习兴趣,不作太多的讨论和介绍。期望学生能够在聚合反应工程、高分子加工成型工艺、现代测试方法等后继专业课程及研究生课程中或通过自学而学习到这些内容,本教材只是为其奠定基础。

③ 凡是涉及诸如高分子的合成原理、链结构、分子运动、聚集态及高分子性质等基础内容的章节确保其完整性和系统性,便于不同专业的教师授课时进行取舍,与此同时更注意前后章节之间的衔接性及逻辑关系,便于记忆和温习。

纵观高分子学科的发展历史,再从高分子的基础理论用于科学研究和生产实践的思维过程来看,“高分子化学”和“高分子物理”从来就不是截然分开的。作为一种尝试,本教材试图对“高分子化学”和“高分子物理”的基础内容进行糅合和精简,成为一体。但是在实际的编写过程中深深地感觉到这是一件非常困难的事情。令人欣慰的是本教材自2005年出版以来深受各个层次(博士、硕士及各类本科专业)师生们的厚爱和其他读者的欢迎,已有

6次印刷。另从收集的各方面信息来看，广大读者也是褒远大于贬，给编者以极大的鼓励和鞭策，为此而再版。

根据大多数读者的意见，编者在第二版的编写中主要作了下述努力：首先，在保留第一版特色的基础上对篇幅略作删减；其次，在调整了第一版许多不足之处的基础上进一步加强了章节之间的衔接性；第三，编写了《高分子化学与物理基础学习指导及习题解》，作为本教材的配套参考教材。

本书共分11章。第1章绪论和第10章高分子溶液基本性质由魏无际教授编写，并对全书进行了统稿和定稿。第2章缩聚及其他逐步聚合反应由关建宁教授编写。第3章自由基聚合反应由李坚教授编写。第4章离子型聚合和配位聚合和第6章高分子的化学反应由江国栋老师编写，并由江国栋老师对全书进行了校对和整理。第5章共聚合反应由崔益华教授编写，并对第1~6章进行了统稿。第9章高分子固体的基本力学性质由潘力佳老师编写。第11章高分子的电学、热学和光学基本性质由鲁钢老师编写。第7章高分子的结构和第8章高分子的分子运动、力学状态及其转变由俞强教授编写，并对第7~11章进行了统稿。

本书是在参考了国内外众多优秀的高分子教科书和著作的基础上编写而成的，对这些作者深表敬意和感谢。

在第二版的编写中，尽管编者作出了努力，但是由于水平有限，仍可能有不足之处，敬请读者及时指正。

编者
2011年6月

第一版前言

20世纪20~30年代, H. Staudinger发表了划时代的“论聚合”, 并建立了高分子学说, 70多年来, 以 W. H. Carothers、K. Zigler、G. Natta、P. J. Flory 等为代表的科学家在高分子化学与物理上做出了杰出的贡献, 广大科技工作者也做出了不懈的努力。到目前为止, 高分子学科已发展成比较完整的科学体系——高分子科学与工程。它既是一门新兴的基础学科, 也是直接面向国民经济、科学与技术相结合的近代型科学学科。它已渗透到各个工业部门和科技领域, 与国民经济的发展密切相关, 成为影响一个国家经济水平的重要因素之一。高分子工程(包括聚合反应工程、高分子加工成型工艺)是高分子科学和高分子生产与应用之间的衔接点, 高分子化学与物理则是它的理论基础。

20世纪末, 特别是进入21世纪以来, 我国的理、工科的本科教学的发展有两个趋势, 一方面, 大学教育为了适应新世纪培养高素质人才的需要, 大多数院校都强化了计算机、外语和大学体育的教学, 增加了人文、美学、经济、环境以及法律方面的课程, 这就需要学生在较短的学时内掌握日益增多的专业基础或专业知识课程内容。因此, 为了保证和提高专业基础或专业课的教学质量, 除了不断地提高有关教师的教学水平和调动学生的学习积极性外, 对教材进行改革是必不可少的举措; 另一方面, 由于高分子科学对各个工业部门和科技领域的渗透作用已成为不争的事实, 所以在我国现行的本科专业中, 如“化学”、“应用化学”、“材料化学”、“材料物理”、“复合材料”、“化学工程与工艺”、“林产化工”、“轻化工程”、“包装工程”、“纺织工程”、“生物工程”、“制药工程”以及“生物科学”、“生物技术”等许多非高分子专业的必修课和选修课的教学已经安排了或将要安排一些有关高分子科学方面的课程, 授课学时从32~96学时不等, 侧重点也有所不同。因此, 根据这样的教学发展趋势和南京工业大学、南京航空航天大学、江苏工业学院、盐城工学院等院校多年来对于各种专业教授高分子化学与高分子物理的教学讲义和积累的经验编写了这本教材。教材的编写中, 注意突出了以下几点。

① 在分子化学和分子物理内容上力求均衡、贯穿及糅合。

② 注重系统阐述现代分子科学中已成熟的基本概念、基本知识、基本原理和基本规律。

③ 对于涉及分子科学的研究前沿和新成果、有争议的概念、理论、现代测试方法、聚合物的品种介绍等内容只作了浅显介绍, 用以激发学生的学习兴趣, 不做太多的讨论。希望学生能够在聚合反应工程、高分子加工成型工艺、现代测试方法等后继课程或研究生课程或通过自学而学习到这些内容。

④ 凡是涉及诸如高分子的合成原理、高分子链结构、分子运动、聚集态等基本内容的章节, 确保其系统性和相互间的衔接性。其他章节皆具有相对独立性, 以便不同专业进行取舍。

本书共分11章, “第1章绪论”由南京工业大学魏无际教授编写; “第2章缩聚及其他逐步聚合反应”和“第6章聚合物的化学反应”由南京工业大学关建宁副教授编写; “第3章自由基聚合反应”和“第4章离子型聚合和配位聚合”由江苏工业学院李坚教授编写; “第5章共聚合反应”由南京航空航天大学崔益华教授编写; “第7章高分子的结构”和“第8章大分子的热运动、力学状态及其转变”由江苏工业学院俞强教授编写; “第9章高分子

固体的力学性质”由南京航空航天大学潘力佳老师编写；“第 10 章高分子溶液性质”由南京工业大学魏无际教授和盐城工学院陆荣老师编写；“第 11 章高分子的电性能、热性能以及光学性质”由南京工业大学鲁钢老师编写，鲁钢老师并对全书进行了校对和整理。魏无际教授和俞强教授分别对前 6 章和后 5 章进行了统稿，并由魏无际教授对全书进行了定稿。

本书是在参考了国内外众多优秀的高分子教科书和著作的基础上编写而成的，对这些作者深表敬意并感谢。

纵观高分子学科发展的历史以及从高分子理论在科学研究和生产实践中的实际运用的思维过程来看，可以说，高分子化学和高分子物理不是截然分开的。作为一种尝试，本教材企图对“高分子化学”、“高分子物理”的内容进行均衡、贯穿、糅合、精简。但在编写中，由于水平有限，作者却深深地感觉到这是一件非常困难的事情，终抱许多缺憾。除此以外，本教材一定还存在着许多其他不妥之处，敬请读者一并指正。

编者于 2005 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子科学的建立和发展	1
1.1.1 高分子科学的发展历史	1
1.1.2 高分子科学体系及发展趋势	3
1.2 高分子化合物的基本概念	3
1.2.1 高分子、大分子、聚合物和高 聚物	3
1.2.2 高分子的分子量及其多分散性	4
1.3 高分子的分类与命名	6
1.3.1 高分子的分类	6
1.3.2 高分子的命名	9
1.3.3 高分子结构式的书写及英文 缩写	10
1.4 高分子合成反应的分类	12
1.4.1 按元素组成和结构变化关系 分类	12
1.4.2 按反应机理分类	13
1.5 高分子的结构、物理状态及其性能 特点	13
1.5.1 高分子的结构特点	13
1.5.2 高分子的物理状态	14
习题	15
第 2 章 缩聚及其他逐步聚合反应	16
2.1 聚合反应类型及特点	16
2.2 缩聚反应	17
2.2.1 缩聚反应的单体和类型	17
2.2.2 官能度、官能度体系及等活性 理论	19
2.2.3 缩聚反应的逐步性和可逆性	20
2.3 线型缩聚反应	21
2.3.1 线型缩聚物的形成条件	21
2.3.2 反应程度和聚合度	21
2.3.3 线型缩聚反应动力学	22
2.3.4 影响缩聚平衡的因素、平衡常数 与聚合度	25
2.4 线型缩聚的分子量的控制及分子量 分布	26
2.4.1 缩聚分子量的控制	26
2.4.2 线型缩聚高分子分子量分布	27
2.5 体型缩聚反应	29
2.5.1 体型缩聚反应的历程和特点	29
2.5.2 凝胶点及其预测	29
2.6 其他逐步聚合反应简介	31
2.6.1 逐步加成聚合——聚氨酯的 制备	31
2.6.2 Diels-Alder 聚合	31
2.6.3 氧化偶合聚合	32
2.7 缩聚的实施方法	32
2.7.1 熔融缩聚	32
2.7.2 溶液缩聚	33
2.7.3 界面缩聚	33
2.7.4 固相缩聚	34
习题	34
第 3 章 自由基聚合反应	36
3.1 自由基聚合单体	36
3.2 自由基聚合机理	37
3.2.1 自由基的化学反应	37
3.2.2 自由基聚合的基元反应	38
3.2.3 自由基聚合反应特征	40
3.3 自由基引发剂及引发作用	40
3.3.1 自由基引发剂的种类	40
3.3.2 自由基引发剂分解动力学	42
3.4 自由基聚合反应动力学	45
3.4.1 本体聚合的反应特征	45
3.4.2 自由基聚合动力学方程	46
3.4.3 温度对聚合速率的影响	49
3.4.4 各基元反应速率常数及聚合主要 参数	49
3.5 自动加速现象	50
3.6 自由基聚合的聚合度	52
3.6.1 动力学链长与聚合度	52
3.6.2 温度对聚合度的影响	53
3.6.3 链转移反应	53
3.7 阻聚原理及阻聚剂作用	58
3.7.1 阻聚和缓聚作用	58
3.7.2 阻聚剂和阻聚反应	58
3.8 光及其他方式引发的自由基聚合	59
3.8.1 热引发聚合	59
3.8.2 光引发聚合	59
3.9 自由基聚合实施方法	61
3.9.1 本体聚合	61
3.9.2 溶液聚合	61

3.9.3 悬浮聚合	62	习题	108
3.9.4 乳液聚合	64	第6章 高分子的化学反应	110
3.9.5 各种聚合实施方法的比较	67	6.1 高分子化学反应的特征及影响因素	110
习题	68	6.1.1 高分子化学反应特征	110
第4章 离子型聚合和配位聚合	71	6.1.2 影响大分子链上官能团反应能力的物理因素	111
4.1 阳离子聚合	71	6.1.3 影响高分子反应的化学因素	111
4.1.1 阳离子聚合单体	71	6.2 高分子的官能团反应	112
4.1.2 阳离子聚合引发体系	72	6.2.1 纤维素的反应	112
4.1.3 阳离子聚合的特征	72	6.2.2 芳环取代反应	113
4.1.4 阳离子聚合动力学	73	6.2.3 聚醋酸乙烯酯的反应	114
4.1.5 影响阳离子聚合的因素	74	6.2.4 氯化反应	114
4.2 阴离子聚合	75	6.3 高分子的交联和接枝	115
4.2.1 阴离子聚合单体	75	6.3.1 橡胶的硫化	115
4.2.2 阴离子聚合引发剂	76	6.3.2 聚烯烃交联	116
4.2.3 阴离子聚合的特征	76	6.3.3 辐射交联	116
4.2.4 活性聚合	77	6.3.4 低聚物树脂的交联固化	117
4.2.5 阴离子聚合动力学	77	6.3.5 接枝反应	118
4.2.6 影响阴离子聚合的因素	78	6.4 高分子的扩链反应	119
4.3 配位聚合	79	6.4.1 环氧类端基高分子	119
4.3.1 高分子的立构规整性	80	6.4.2 异氰酸酯类端基高分子	119
4.3.2 丙烯的配位聚合	82	6.4.3 羧基类端基高分子	119
4.3.3 丙烯配位聚合机理	83	6.4.4 羟基类端基高分子	119
4.4 不同连锁聚合的比较	85	6.5 高分子的降解	119
习题	86	6.5.1 热降解	120
第5章 共聚合反应	89	6.5.2 机械降解	120
5.1 共聚合反应与共聚物	89	6.5.3 氧化降解	120
5.1.1 共聚合反应	89	6.5.4 化学和生物降解	122
5.1.2 共聚物	89	6.5.5 光降解	123
5.2 共聚合方程	90	习题	124
5.2.1 共聚合反应特点	90	第7章 高分子的结构	125
5.2.2 自由基共聚合反应机理	91	7.1 高分子的近程结构	125
5.2.3 自由基共聚合方程	91	7.1.1 高分子的化学组成	125
5.3 竞聚率、共聚曲线及共聚物组成的控制	94	7.1.2 结构单元的链接方式	126
5.3.1 竞聚率	94	7.1.3 高分子链的构造——线型、支化和交联	127
5.3.2 共聚曲线	96	7.1.4 共聚高分子的组成与结构	128
5.3.3 共聚物组成的控制	98	7.1.5 高分子链的构型	129
5.4 单体和自由基的活性、 Q_e 概念	100	7.2 高分子的远程结构	130
5.4.1 单体的活性	101	7.2.1 小分子的内旋转构象	131
5.4.2 自由基的活性	102	7.2.2 高分子的内旋转构象	132
5.4.3 取代基对单体和自由基活性的影响	102	7.2.3 高分子的平面锯齿构象和螺旋链构象	133
5.4.4 Q_e 概念	104	7.2.4 高分子在溶液或熔体中的构象	134
5.5 离子共聚合	106	7.2.5 高分子的链柔性	134
5.5.1 阳离子型共聚	107	7.2.6 影响高分子链柔性的因素	135
5.5.2 阴离子型共聚	108		

7.3	高分子链的均方末端距	137	过程	179	
7.3.1	均方末端距的几何计算	138	8.1.3	分子运动的温度依赖性	179
7.3.2	均方末端距的统计计算	140	8.2	高分子的力学状态与转变	180
7.3.3	均方末端距的应用	141	8.2.1	非晶态高分子的温度-形变 曲线	180
7.4	高分子的分子间作用力与聚集态	142	8.2.2	结晶高分子的温度-形变曲线	181
7.4.1	分子间作用力	143	8.3	高分子的玻璃化转变	182
7.4.2	内聚能密度	144	8.3.1	玻璃化转变现象和玻璃化转变 温度的测定	182
7.4.3	高分子的聚集态	145	8.3.2	玻璃化转变理论	184
7.5	高分子的晶态结构	146	8.4	影响玻璃化转变温度的因素	188
7.5.1	晶体结构的基本概念	146	8.4.1	链结构	188
7.5.2	高分子的晶胞结构	147	8.4.2	分子量	190
7.5.3	高分子的结晶形态	149	8.4.3	支化、交联和结晶	191
7.5.4	高分子的晶态结构模型	152	8.4.4	共聚	191
7.6	高分子的结晶度与物理性能	155	8.4.5	共混	192
7.6.1	结晶度的概念及测试方法	155	8.4.6	分子间作用力	192
7.6.2	结晶度对高分子性能的影响	157	8.4.7	外界条件	192
7.7	高分子的结晶行为和结晶动力学	158	8.4.8	调节玻璃化转变温度的方法	193
7.7.1	链结构与结晶能力的关系	158	8.5	玻璃化转变温度下的次级转变	194
7.7.2	结晶过程的跟踪	159	8.6	结晶高分子的熔融转变	195
7.7.3	高分子的结晶动力学——Avrami 方程	160	8.6.1	结晶熔融过程与熔点	195
7.7.4	结晶速率与温度的关系	162	8.6.2	结晶温度对熔点的影响	197
7.7.5	影响结晶速率的其他因素	163	8.6.3	晶片厚度与熔点的关系	197
7.7.6	结晶过程的控制	164	8.6.4	链结构对熔点的影响	198
7.8	高分子的非晶态结构	165	8.6.5	共聚物的熔点	199
7.8.1	无规线团模型	165	8.6.6	杂质对高分子熔点的影响	200
7.8.2	两相球粒模型	166	8.7	高分子的黏流转变和流动行为	200
7.9	高分子的取向态结构	166	8.7.1	高分子黏性流动的机理	200
7.9.1	取向现象	166	8.7.2	黏流温度	201
7.9.2	取向机理	167	8.7.3	高分子的流变行为	202
7.9.3	取向程度的表征	168	8.7.4	高分子流动曲线	203
7.9.4	取向的应用	169	8.7.5	高分子流动行为的表征	204
7.10	高分子的液晶态结构	170	8.8	高分子熔体黏度的测定	205
7.10.1	液晶态结构	170	8.8.1	毛细管黏度法	205
7.10.2	高分子液晶的结构与性能	171	8.8.2	旋转黏度法	206
7.10.3	高分子液晶的应用	172	8.9	影响高分子熔体黏度和流动性的 因素	207
7.11	高分子共混体系的聚集态结构	173	8.9.1	链结构的影响	207
7.11.1	共混相容性	173	8.9.2	外界条件的影响	209
7.11.2	非均相共混体系的结构形态	174	8.10	熔体流动中的弹性效应	211
7.11.3	共混形态与性能	175	8.10.1	法向应力效应	212
习题		175	8.10.2	挤出膨胀效应	212
第8章	高分子的分子运动、力学状态 及其转变	178	8.10.3	不稳定流动和熔体破裂	213
8.1	高分子运动的特点	178	习题		214
8.1.1	运动单元的多重性	178	第9章	高分子固体的基本力学性质	217
8.1.2	分子运动的时间依赖性——松弛				

9.1 玻璃态和晶态高分子的力学性质	217	理论	250
9.1.1 描述力学性质的基本物理量	217	10.2.3 Flory-Krigbaum 高分子稀溶液	
9.1.2 高分子材料的应力-应变曲线	219	理论简介	253
9.1.3 高分子材料应力-应变曲线		10.3 高分子的分子量和分子量分布	254
类型	221	10.3.1 高分子的分子量的统计意义	254
9.2 高分子材料的屈服及判据	222	10.3.2 分子量分布	256
9.3 高分子材料的破坏和理论强度	225	10.4 高分子的分子量的测定	257
9.3.1 脆性断裂和韧性断裂	225	10.4.1 数均分子量的测定	258
9.3.2 高分子材料的理论强度	226	10.4.2 重均分子量 \bar{M}_w 的测定	260
9.3.3 影响断裂强度的因素	227	10.4.3 黏均分子量 \bar{M}_v 的测定	262
9.4 高分子弹性体的力学性能	228	10.5 凝胶渗透色谱	266
9.4.1 高弹体的分子结构特点	229	10.5.1 凝胶渗透色谱工作原理	266
9.4.2 高弹形变的热力学分析	229	10.5.2 GPC 仪器	268
9.4.3 橡胶状态方程式	230	10.5.3 普适关系	269
9.5 交联橡胶的溶胀	232	10.5.4 GPC 实验技术	270
9.6 高分子的黏弹性	233	习题	272
9.6.1 黏弹现象	233	第 11 章 高分子电学、热学和光学的	
9.6.2 交变应力作用下材料的模量	237	基本性质	273
9.7 黏弹性数学模型	237	11.1 高分子的电学性质	273
9.7.1 Maxwell 模型	237	11.1.1 高分子的极化和介电性	273
9.7.2 Kelvin 模型	238	11.1.2 高分子的导电性	276
9.7.3 四元件模型	239	11.1.3 高分子的击穿	279
9.7.4 Boltzmann 叠加原理	240	11.1.4 静电现象	281
9.7.5 黏弹性的时温等效原理	241	11.1.5 新的电学性质	281
习题	242	11.2 高分子的热学性质	282
第 10 章 高分子溶液的基本性质	243	11.2.1 高分子的热稳定性	283
10.1 高分子的溶解过程	243	11.2.2 高分子的导热性	283
10.1.1 溶解过程的热力学	243	11.2.3 高分子的热膨胀	283
10.1.2 溶度参数	244	11.3 高分子的光学性质	284
10.1.3 溶剂的选择	247	11.3.1 光的折射和非线性光学性质	284
10.2 高分子稀溶液热力学理论与特点	249	11.3.2 光的反射和吸收	285
10.2.1 高分子溶液与理想溶液的		习题	286
偏差	249	参考文献	287
10.2.2 Flory-Huggins 高分子稀溶液			

第 1 章 绪 论

1.1 高分子科学的建立和发展

1.1.1 高分子科学的发展历史

人类文明的建立和发展与高分子材料的使用密切相关，蛋白质、淀粉、棉、麻、丝、毛、漆、皮革、木材等天然高分子对于人类早期的生活和生产活动有着巨大的影响。随着人类认识自然、改造自然能力的提高，出现了使用化学改性的天然高分子，如天然橡胶的硫化、丝光处理的棉麻以及由天然纤维制造人造丝等，这些改性的天然高分子具有更好的性能。但直到 19 世纪以前，人们对这些材料的化学组成和结构仍然所知甚少，他们并没有认识到这类材料属于高分子化合物的范畴。

19 世纪有机化学和物理化学等学科得到了迅速的发展。化学家们一方面开始研究羊毛、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；另一方面有意或无意地合成出了某些通常以黏稠的液体或无定形粉末形态的高分子化合物。但是当化学家用经典的有机化学和物理化学的方法来分析和表征这些物质的组成和结构时遇到了困难，因为这些化合物没有一定的熔点和沸点，既不能升华也不能结晶，所以不能用已知的方法对它们进行提纯和分析，甚至连表征化合物最基本的参数——分子量也无法测定出来。因此化学家们倾向于认为这类物质不是纯粹的化合物，而是由小分子在一定条件下缔合形成的胶体。胶体缔合理论成为当时化学界对这类物质的广泛认同。

19 世纪末有两位科学家对这类物质的结构提出了新的想法。1877 年，F. A. Kekule 指出，绝大多数与生命有关的天然有机物如蛋白质、淀粉、纤维素等是由很长的链组成的，这种特殊的结构决定了它们的特殊性质。1893 年，E. Fischer 提出设想：纤维素是一种由葡萄糖单元连接而成的长链分子，而蛋白质可能是由氨基酸单元组成的链状物。他做了一个有意义的实验，将氨基酸通过酰胺键逐个连接得到了聚合度为 30（相对分子质量超过 1000）的单分散性多肽，由此证明了蛋白质是由许多氨基酸单元通过酰胺化学键连接而成的线型长链大分子。但是他们的设想和工作在当时胶体缔合论占统治地位的化学界没有得到足够的重视。

尽管存在着对高分子化合物的错误认识，但是到 20 世纪初期，人们还是合成出了一些新的高分子化合物，并且形成了规模化的生产和应用。这些工作标志着高分子合成材料的问世，并且也孕育了高分子科学的萌芽。

1920 年，德国科学家 H. Staudinger 发表了著名的论文“论聚合”，首次给出了“大分子”概念。他认为：天然橡胶、聚苯乙烯、聚甲醛这些物质是具有长链结构的大分子，这些长链大分子由小分子化合物相互之间以共价键重复连接而成。这种通过共价键将小分子相互连接形成长链大分子的过程称为“聚合”。由于这些聚合物分子链的长度不完全相同，存在着分布的概念，所以不能用有机化学中“纯粹化合物”的概念来理解这类物质。这一光辉的思想开始拨开人们眼前的迷雾。

Staudinger 的大分子学说提出后在化学界掀起了一场轩然大波并且受到了胶体缔合论者的强烈反对，在随后的十年间两种观点进行了多次激烈的交锋。最初，由于高分子的降解和

当时实验方法的粗糙,使分子量的测定结果不能重复,这给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,只是胶粒的质量,因胶粒不稳定,所以结果不能重复。此后,人们改进了实验方法,通过渗透压和端基分析法测定高分子化合物的分子量,所得结果一致。用离心机把所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,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观点不能解释的。1932年,Staudinger又提出了溶液黏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。1929年,美国DuPont公司的Carothers开始从特定结构的低分子化合物进行合成高分子化合物的系统研究,他的研究成果验证并发展了大分子学说。随着越来越多的实验结果对大分子学说的支持,大分子学说开始得到人们的普遍承认。至20世纪30年代末期,大分子学说取代了胶体缔合论。

可以说,大分子学说的建立是20世纪最伟大的科学进展之一。正是由于大分子概念的提出,才开创了高分子科学的研究领域。Staudinger本人在1953年以“链状大分子物质的发现”获得了诺贝尔化学奖。

高分子科学的建立有力地促进了高分子合成工业的发展。在分子科学发展的早期,有关高分子合成的研究非常活跃,各种聚合理论被提出,各种新的聚合方法被发现。各种新型的高分子化合物被合成出来并得到广泛的应用。例如,1931年出现了聚甲基丙烯酸甲酯,1936年出现聚醋酸乙烯酯,1937年德国开始工业生产聚苯乙烯,1938年美国DuPont公司开始生产尼龙66,1939年开发出脲醛树脂、聚硫橡胶和氯丁橡胶。1942年高压聚乙烯问世等。大批合成材料的出现为理论研究提供了大量的实验材料,并且积累了丰富的数据。在此期间,有关高分子化合物的合成、聚合反应的机理以及动力学理论逐步建立。

20世纪30~40年代,高分子合成工业的迅猛发展又促使化学家们开展了大量的高分子化合物结构和性能的研究。比较有代表性的是:将热力学统计理论用于高分子研究,建立了高分子链的构象统计理论和橡胶弹性统计理论;建立了各种测定高分子分子量和分子量分布的方法;通过对高分子溶液热力学的研究建立了高分子溶液理论;使用X射线衍射法研究高分子聚集态结构;对聚合物力学性能和黏弹性的研究等。

20世纪50年代德国化学家Ziegler和意大利化学家Natta发明了配位定向聚合技术,获得了具有立构规整性的高分子。不仅生产出极有工业意义的高分子材料,也促进了链结构、聚合机理和结构与性能关系研究。1965年这两位科学家以“关于有机金属化合物及聚烯烃的催化聚合的研究”获得了诺贝尔化学奖。另一位高分子科学奠基人,美国的P.J.Flory由于其在聚合反应原理、高分子结构、高分子物理化学等方面所作出的杰出贡献,在1974年以“高分子物理化学的理论及实验方面的基础研究”获得诺贝尔化学奖。

20世纪60年代是聚烯烃、合成橡胶、工程塑料,以及溶液聚合、配位聚合、离子聚合大发展的时代,与以前开发成功的聚合物品种、聚合方法结合在一起,形成了合成高分子全面繁荣的局面,这种全面发展的繁荣时代一直持续到现在。目前,高分子化合物从通用高分子到工程塑料和特种高分子,新品种层出不穷。高分子合成材料的应用范围不仅向传统材料的领域渗透,产量全面超越传统材料,在高新技术领域也开始发挥不可替代的作用。目前世界上塑料的产量以体积计已经远远超过了金属,合成纤维在民用纤维中占50%以上,工业用纤维几乎100%取代了天然纤维,合成橡胶的产量远远超过了天然橡胶,天然橡胶只占总用胶量的1/3。随着世界经济的发展,合成高分子材料取代其他传统材料的趋势还在继续,充分显示出高分子材料在国民经济发展过程中发挥着越来越重要的作用。

1.1.2 高分子科学体系及发展趋势

不到100年的时间内,高分子合成工业从无到有,发展成为对国民经济起举足轻重作用的现代化工业,高分子科学也成为现代科学的一门重要学科。高分子工业得到蓬勃发展的主要原因可以归为资源丰富、种类繁多、性能优良、成型简便、成本低廉以及用途广泛等。石油和天然气是高分子的重要资源,石油化工的最终产品很大一部分是高分子化合物。煤化学加工也为高分子提供了原料。此外,大分子的特殊结构赋予了高分子众多优良的性能,如质轻、比强度大、高弹性能好、透明、电绝缘、耐腐蚀、耐辐射、耐烧蚀等。这些优良的综合性能几乎可以使高分子材料应用到任何科学技术和工业领域中。

工业生产促进了科学发展,科学基础理论的建立反过来推动技术革命。高分子科学是在有机化学、物理化学、物理、力学等学科基础上发展起来的一门综合性学科。它涉及高分子化合物的合成、高分子的结构、高分子的分子运动、分子结构、运动与性能的关系、高分子的成型加工以及改性等内容。因此,高分子科学是由高分子化学、高分子物理、高分子工程三个分支研究领域组成的互相交融、互相促进的整体学科。其中,高分子化学与物理是高分子科学的基础,其化学部分涉及高分子的合成方法和反应规律的内容,其物理部分涉及高分子的结构、性能、大分子运动及其相互关系的内容。高分子工程包括聚合反应、高分子成型工艺及高分子作为塑料、纤维、橡胶、薄膜、涂料等材料使用时加工成型过程中的物理、化学变化以及以此为基础而形成的高分子成型理论、成型新方法等内容。

但是,随着高分子科学发展到一定阶段以后,原先形成的“高分子化学”、“高分子物理”、“高分子工程”三个学科分支内容的相对独立的概念已经不利于高分子科学的发展。从高分子合成的角度,“高分子化学”需要用高分子物理的有关理论来指导分子设计,指导合成路线的选择,并需要从高分子工程的研究中发现新课题;“高分子物理”的研究需要了解高分子的合成过程,以更好地了解高分子各种结构现象的形成,同样也需要从高分子工程研究中的各种“动态问题”来深化自己的研究领域;“高分子工程”更需要了解高分子的合成过程、高分子可参与的化学反应、高分子聚集态形成的规律,以此来指导工程研究和发展新理论、新方法。

时至今日,作为高分子科学基础的高分子化学与物理已成为和物理学、数学、生物学、医药学以及有机化学、物理化学、分析化学、无机化学等多种远缘和近缘学科相互渗透、共促发展的学科。因此,在有关的学科分类中往往将高分子化学与物理放在化学学科下面,与无机化学、有机化学、物理化学并列作为平行的二级学科。高分子工程则是建立在高分子化学与物理基础上的工程学,主要与化学工程和机械工程有关。

进入21世纪后,在分子科学的发展上出现了两个新的动向,其一是向生命现象靠拢,其二是更加精细化。对高分子空间结构、超级结构和高分子电解质的研究发展使得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且结构奇妙的高分子的特殊反应则成为一个重要的研究方向。这种发展方向将会给高分子科学的发展带来新的动力。

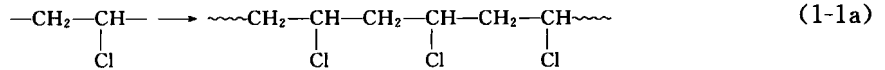
1.2 高分子化合物的基本概念

1.2.1 高分子、大分子、聚合物和高聚物

高分子化合物简称为高分子(polymer或macromolecule)。高分子、大分子、聚合物

和高聚物在大多数情况下具有相同的含义。它们之间没有本质区别，可以相互混用。但是，从严格的意义上讲，大分子是分子量比较高的一类化合物的总称，而聚合物指的是由结构单元通过共价键重复连接而成的大分子。在塑料成型加工中常称高分子为高聚物。

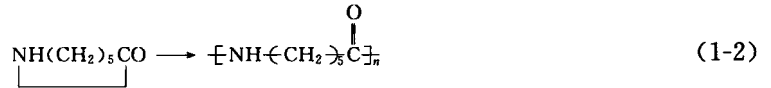
高分子通常由小分子单体键合而成，例如，聚氯乙烯由氯乙烯单体聚合得到：



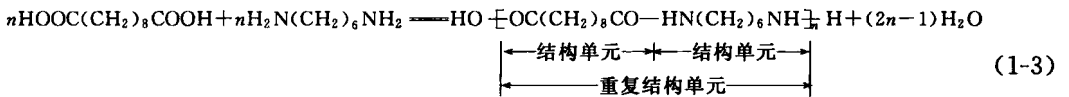
或写成：



己内酰胺开环聚合得到聚己内酰胺或称尼龙 6：



癸二酸与己二胺聚合可得到聚癸二酰己二胺或称尼龙 610：



聚氯乙烯 [式(1-1b)] 主链上的方括号 (或写成圆括号) 内的原子组合是构成聚氯乙烯链结构的基本单元，称为结构单元 (构成高分子主链，并决定主链结构的最小的原子组合)。对于由一种烯烃类单体的均聚物来说既是结构单元，也是单体单元 (与单体具有相同的化学组成，只是电子结构不同的原子组合)，还是重复结构单元 (主链上化学组成相同的最小原子组合，有时简称为重复单元或链节)。聚己内酰胺 [式(1-2)] 是由一个单体合成的均缩聚物，括号内的原子组合既是结构单元也是重复单元，但此高分子没有单体单元，合成过程中消除小分子水而失去了一些原子，这种结构单元不宜再称单体单元。聚癸二酰己二胺 [式(1-3)] 是由两种单体合成的高分子混缩聚物，其中重复单元是由两种结构单元组成，其主链上也不存在单体单元。

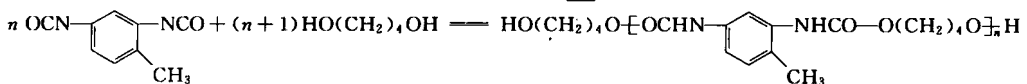
式(1-1b)~式(1-3) 中主链上的括弧右下方的 n 称为重复单元数。对于由一种单体聚合而成的像聚氯乙烯 [式(1-1b)] 和聚己内酰胺 [式(1-2)] 之类的高分子，表达式中的 n 既是重复单元，也是结构单元数。一般将结构单元数 n 定义为高分子的聚合度 X ，此类高分子的相对分子质量 M 就是结构单元的相对分子质量 M_0 与 X 或 n 的乘积，可表示为：

$$M = XM_0 = nM_0 \quad (1-4)$$

对于像聚癸二酰己二胺的高分子，重复单元由 $\text{---NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH---}$ 和 $\text{CO(CH}_2\text{)}_8\text{CO---}$ 两种结构单元组成，聚合度 \bar{X}_n 是结构单元数 n 的两倍，即 $\bar{X}_n = 2n$ 。高分子的相对分子质量应表示为：

$$M = n(M_1 + M_2) = X_n \times (M_1 + M_2) / 2 = X_n \bar{M}_0 \quad (1-5)$$

其中 \bar{M}_0 是重复单元中 M_1 和 M_2 两个结构单元的平均相对分子质量。涤纶聚酯 [式(1-6)]、聚氨酯 [式(1-7)] 等高分子与聚癸二酰己二胺的情况相同。



1.2.2 高分子的分子量及其多分散性

一般来说，高分子相对分子质量为 $10^4 \sim 10^6$ ，分子量超过此范围称为超高分子量高分

子。分子量比较小的高分子则称为齐聚物。表 1-1 列出了一些常见高分子的相对分子质量范围。但是,在 高分子化合物与低分子化合物之间并不存在明显的界线。随着分子量从低到高变化,物质的性质逐渐发生改变,是一种由量变到质变的过程,逐渐表现出高分子材料的性能。

表 1-1 常见高分子相对分子质量的范围

塑料	相对分子质量/ 10^4	纤维	相对分子质量/ 10^4	橡胶	相对分子质量/ 10^4
低压聚乙烯	6~30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
聚氯乙烯	5~15	尼龙 66	1.2~1.8	丁苯橡胶	15~20
聚苯乙烯	10~30	维纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
聚碳酸酯	2~6	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12

高分子的分子量与许多性能有着密切联系。图 1-1 给出了高分子分子量与力学强度之间的关系曲线。当分子量比较低时,材料几乎不具有任何强度;只有当分子量增加到某个临界值后(图中 A 点),材料才显示出一定的强度。其后材料的力学强度随分子量增加而迅速增大;而当分子量到达 B 点后,强度增大的趋势放缓。对不同的高分子,A 点和 B 点所对应的分子量并不相同。

高分子化合物与低分子化合物的基本区别除了它们的分子量相差甚大,另一重要特征是绝大多数高分子化合物的分子量都是不均一的,具有不同程度的多分散性,即在同一试样中分子量大小不相等,分子链的长短参差不齐,短分子链只有数百个主链原子,而长的分子链可达数千甚至数万个主链原子。所以,高分子实际上是由分子量大小不同的同系物组成的混合物。

由于高分子的分子量存在多分散性,高分子的分子量是通过统计平均的方法获得的平均分子量。通常所说的聚合度和分子量都是其统计平均值。平均聚合度 \bar{X} 指的是平均每一个大分子链上所具有的结构单元数。平均分子量则是平均聚合度与结构单元分子量的乘积。对同一种高分子试样采用不同的统计平均方法得到的平均分子量并不相同,最常见的有数均分子量和重均分子量两种。其定义如下:假设在某种高分子样品中,分子量为

M_i 的分子数有 N_i 个,则质量为 $W_i = M_i N_i$,则整个高分子的质量为 $W = \sum_{i=1}^n M_i N_i$ 。

(1) 数均分子量

$$\bar{M}_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \cdots + M_i N_i + \cdots + M_n N_n}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots + N_n} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} M_i \quad (1-8)$$

(2) 重均分子量

$$\bar{M}_w = \frac{M_1^2 N_1 + M_2^2 N_2 + \cdots + M_i^2 N_i + \cdots + M_n^2 N_n}{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \cdots + M_i N_i + \cdots + M_n N_n} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n M_i N_i} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{\sum_{i=1}^n W_i} M_i \quad (1-9)$$

如果高分子的分子量是均一的(单分散性的),有 $\bar{M}_n = \bar{M}_w$;如果高分子的分子量是

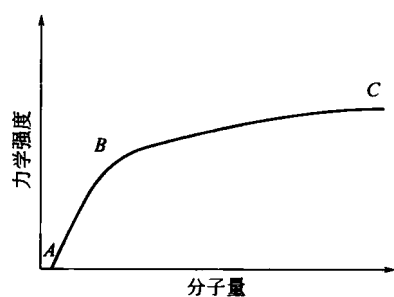


图 1-1 分子量与力学强度的关系