

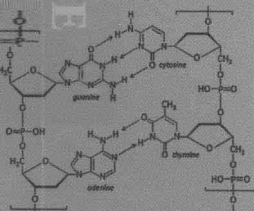
高分子科学导论


王玉忠 陈思翀 袁立华 编著

INTRODUCTION TO POLYMER SCIENCE

INTRODUCTION TO POLYMER SCIENCE

INTRODUCTION TO POLYMER SCIENCE



 科学出版社

高分子科学导论

王玉忠 陈思翀 袁立华 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统介绍高分子科学的基础知识,包括高分子的合成与化学反应、高分子结构与性能的关系、高分子的分析与表征、典型高分子材料的性质与应用,以及高分子科学的发展历程和研究前沿。针对非高分子专业本科学生的学习特点,从培养学生学习兴趣和提高学生综合素质入手,用较为浅显易懂的语言对高分子科学的重要知识加以介绍。

本书适合作为高等院校非高分子专业的基础课程教材,也可作为高分子专业学生的入门基础教材和读物,还可供从事与高分子材料相关生产与研究的工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子科学导论/王玉忠,陈思翀,袁立华编著. —北京:科学出版社, 2010

ISBN 978-7-03-029626-9

I. ①高… II. ①王… ②陈… ③袁… III. ①高分子化学-高等学校-教材 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 225139 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

上海出版印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2010 年 12 月第一次印刷 印张: 15 1/4

印数: 1—3 300 字数: 343 000

定价: 38.00 元

前 言

高分子科学既是一门基础学科，又是一门应用学科。随着材料科学的飞速发展，高分子在社会和科技发展中起到的作用越来越重要，与其他学科和领域的联系与交叉也越来越多，为人类社会的生活与生产方式都带来了巨大的变化。许多非高分子专业的学生、研究与生产人员在学习和工作中都越来越多地涉及与高分子科学相关的实际问题。因此，高分子科学课程教学已不仅仅是面向高分子专业的学生，而且要面向许多非高分子专业的学生。除了化学学科本身的各个二级学科外，还包括材料、生物、化工、轻工、纺织、环境、食品、制药、电子、电气、信息、航空航天、医学、海洋、农林等众多专业和学科。

高分子科学涵盖的内容广、理论深。纵观国内外相关教材出版情况，传统的“高分子化学”和“高分子物理”等专业课教材针对的是高分子专业教学，目前还没有非常适合非高分子科学专业学生使用的教材。国外有少量类似的导论类书籍(如 *Giant Molecules* 等)出版，但所涉及内容过浅，可用作一般的科普读物，并不适合作为本科及以上学生的学习教材。

本书是作者在四川大学多年讲授“高分子科学导论”课程使用的讲义的基础上撰写而成的，针对非高分子专业学生的学习特点，从培养学生学习兴趣和提高学生综合素质入手，对高分子科学的重要知识加以系统介绍。在写作上，兼顾了全面性、实用性和通用性，涵盖了高分子科学的全部重要领域，内容翔实全面，语言通俗易懂。作为一门具有科学导论性质的教材，本书重点在于使学生了解高分子科学的基本概念和规律、研究方法和发展趋势，扩展学生的知识面和视野，培养学生对高分子科学的学习兴趣；使学生通过较短时间的学习，就能够了解高分子科学的自身特点及其在发展过程中与其他学科相互交叉渗透的特点，能够很好地与自己所熟悉的学科融会贯通，解决相应学科中涉及高分子的实际科学问题，为进一步的学习、研究和工作打下基础。

在本书的撰写过程中，曾担任本课程讲授和辅导任务的杨科珂教授、汪秀丽教授、周茜副教授、王德义副教授、陈力博士和曾建兵博士等提出了宝贵的修改意见，在此表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，本书难免出现错漏之处，请读者批评指正。

王玉忠

2010年8月于四川大学

目 录

前言

第 1 章 绪论：高分子的基本概念	1
1.1 高分子(聚合物)的定义与基本概念.....	1
1.2 高分子的分类与命名.....	2
1.2.1 高分子的分类.....	2
1.2.2 高分子的命名.....	3
1.3 高分子的特性.....	4
1.3.1 缠结与交联.....	4
1.3.2 黏弹性与记忆性.....	5
1.3.3 松弛.....	5
1.4 高分子科学技术简史.....	5
1.5 高分子在国民经济和社会发展中的应用.....	9
1.5.1 高分子在国民经济中的重要性.....	9
1.5.2 高分子工业发展现状.....	10
1.5.3 高分子科学的发展方向.....	11
参考文献.....	12
第 2 章 高分子的合成与化学反应	13
2.1 聚合反应.....	13
2.1.1 按化学反应的类型分类.....	13
2.1.2 按聚合机理分类.....	14
2.1.3 按聚合反应方法和条件分类.....	18
2.2 高分子的分子设计.....	19
2.2.1 高分子的支化与交联.....	20
2.2.2 高分子的共聚.....	23
2.3 高分子的化学反应.....	24
2.3.1 高分子的反应活性及其影响因素.....	25
2.3.2 聚合度基本不变的化学反应.....	26
2.3.3 聚合度变大的化学反应.....	27
2.3.4 聚合度变小的化学反应.....	27
参考文献.....	29
第 3 章 高分子的结构与性能	30
3.1 引言.....	30
3.2 高分子的链结构.....	30

3.2.1 高分子的近程结构	30
3.2.2 高分子的远程结构	33
3.3 高分子的聚集态结构	35
3.3.1 高分子的结晶态	35
3.3.2 高分子的非晶态	38
3.3.3 高分子的取向态结构	39
3.3.4 高分子的液晶态结构	39
3.3.5 高分子的织态结构	40
3.4 高分子的溶解与熔融	40
3.4.1 高分子的溶解	41
3.4.2 高分子的熔融	42
参考文献	43
第4章 高分子的表征与分析	44
4.1 测试标准	44
4.2 高分子的相对分子质量及其测试方法	47
4.2.1 高分子相对分子质量的统计学意义	48
4.2.2 高分子相对分子质量的测定方法	50
4.3 高分子的分子结构分析	53
4.3.1 红外光谱	53
4.3.2 核磁共振	54
4.4 高分子的力学性能	56
4.4.1 描述力学性质的基本物理量	56
4.4.2 拉伸强度	57
4.4.3 抗压强度	58
4.4.4 弯曲强度	58
4.4.5 冲击强度	59
4.4.6 硬度测试	60
4.5 高分子的热性能	60
4.5.1 高分子热运动的主要特点	60
4.5.2 玻璃化转变温度和熔点	61
4.5.3 热重分析	63
4.5.4 线性膨胀系数	63
4.6 高分子的流变性能	63
4.6.1 影响高分子加工的流变性能	64
4.6.2 高分子流变性能研究方法	64
4.6.3 高分子流变知识的应用	65
4.7 高分子的形态研究	66
4.7.1 X射线衍射	66

4.7.2 偏光显微镜	67
4.7.3 电子显微镜	68
4.7.4 原子力显微镜	69
参考文献	70
第5章 热塑性高分子	71
5.1 引言	71
5.2 通用塑料	73
5.2.1 聚乙烯	73
5.2.2 聚丙烯	79
5.2.3 聚苯乙烯	80
5.2.4 聚氯乙烯	82
5.3 工程塑料	83
5.3.1 通用工程塑料	84
5.3.2 特种工程塑料	92
5.3.3 其他工程塑料	96
5.4 其他重要的热塑性高分子	97
5.4.1 氟代烃类聚合物	97
5.4.2 丙烯酸类聚合物	98
5.4.3 聚乙酸乙烯酯	99
5.5 热塑性高分子的加工	99
5.5.1 热塑性加工基础	99
5.5.2 挤出	100
5.5.3 注塑	101
5.5.4 吹塑	101
5.5.5 压塑	102
参考文献	102
第6章 热固性树脂	103
6.1 引言	103
6.2 酚醛树脂	103
6.3 脲醛树脂	105
6.4 蜜胺树脂	106
6.5 醇酸-聚酯树脂	107
6.6 环氧树脂	109
6.7 硅树脂	111
6.8 聚氨酯	113
参考文献	114
第7章 纤维	115
7.1 纤维基础	115

7.1.1 纤维的起源与发展	115
7.1.2 纤维的特性	117
7.2 纤维的生产工艺	118
7.2.1 熔体纺丝	118
7.2.2 湿法纺丝	119
7.2.3 干法纺丝	120
7.2.4 纤维的整理	120
7.3 天然纤维与人造纤维	122
7.3.1 天然纤维	122
7.3.2 人造纤维	122
7.4 合成纤维	123
7.4.1 尼龙	123
7.4.2 聚酯纤维	125
7.4.3 聚丙烯腈纤维	125
7.4.4 聚烯烃纤维	126
7.4.5 聚氨酯纤维	126
7.4.6 纤维增强用合成纤维	127
参考文献	128
第 8 章 橡胶(弹性体)	129
8.1 引言	129
8.2 橡胶的基本性质	131
8.3 天然橡胶	133
8.4 通用合成橡胶	134
8.4.1 顺丁橡胶	134
8.4.2 丁苯橡胶	135
8.4.3 氯丁橡胶	135
8.5 特种合成橡胶	137
8.5.1 丁腈橡胶	137
8.5.2 硅橡胶	138
8.5.3 氟橡胶	139
8.5.4 聚氨酯橡胶	140
8.6 热塑性弹性体	141
8.7 橡胶的加工	142
参考文献	143
第 9 章 涂料与黏合剂	144
9.1 涂料的历史	144
9.2 涂料基础	144
9.2.1 成膜物质	145

9.2.2 颜料	146
9.2.3 溶剂	146
9.3 涂料的种类	146
9.3.1 溶剂型涂料	147
9.3.2 水性涂料	147
9.3.3 高固体分涂料	148
9.3.4 粉末涂料	148
9.4 涂料的用途	149
9.4.1 保护功能	149
9.4.2 装饰功能	149
9.4.3 其他功能	149
9.5 黏合剂	150
9.5.1 环氧树脂黏合剂	151
9.5.2 聚氨酯黏合剂	151
9.5.3 丙烯酸酯黏合剂	152
9.5.4 乙酸乙烯酯黏合剂	152
9.5.5 氯丁橡胶黏合剂	152
9.5.6 有机硅黏合剂	153
9.5.7 淀粉黏合剂	154
参考文献	154
第 10 章 功能高分子	155
10.1 导电高分子	155
10.2 吸附分离功能高分子	157
10.3 高吸水性聚合物	160
10.4 生物医用高分子	161
10.4.1 修复性医用高分子材料	162
10.4.2 药用高分子材料	164
10.5 高分子液晶	165
10.6 离子键聚合物	166
参考文献	166
第 11 章 高分子复合材料	167
11.1 引言	167
11.2 高分子结构复合材料	167
11.2.1 纤维增强复合材料	167
11.2.2 粒子与层状增强复合材料	169
11.2.3 高分子结构复合材料的应用	170
11.3 纳米复合材料	172
11.3.1 高分子/纳米层状黏土复合材料	172

11.3.2 高分子/碳纳米管/纳米碳纤维复合材料	173
11.3.3 高分子/纳米粒子复合材料	174
11.3.4 高分子纳米复合材料的制备	175
11.4 高分子共混物	176
参考文献	178
第 12 章 天然高分子	179
12.1 引言	179
12.2 聚多糖	179
12.2.1 淀粉	181
12.2.2 纤维素	184
12.2.3 其他多糖类聚合物	187
12.3 蛋白质与多肽	188
12.3.1 氨基酸	188
12.3.2 蛋白质	191
12.3.3 酶	195
12.4 核酸	196
12.4.1 核酸基础	197
12.4.2 核酸的结构	198
12.4.3 DNA 的复制与遗传信息传递	200
12.4.4 DNA 相关技术	201
参考文献	202
第 13 章 超分子聚合物	203
13.1 引言	203
13.2 基本概念	203
13.2.1 超分子聚合物定义	203
13.2.2 弱相互作用力	204
13.3 结合单元与超分子聚合物	204
13.3.1 基于氢键的结合单元	205
13.3.2 基于金属络合作用的结合单元	211
13.3.3 基于主客体作用的结合单元	212
13.3.4 基于 π - π 堆积的结合单元	213
13.4 超分子聚合物的特性与表征	215
13.4.1 超分子聚合物的特性	215
13.4.2 超分子聚合物的表征	216
13.5 超分子聚合物的应用	218
13.5.1 在印刷方面的应用	218
13.5.2 超分子液晶	218
13.5.3 超分子橡胶	218

参考文献	219
第 14 章 高分子材料的添加剂	220
14.1 引言	220
14.2 填料	221
14.2.1 无机填料	222
14.2.2 有机高分子填料	223
14.3 偶联剂	223
14.3.1 络合物偶联剂	223
14.3.2 硅烷偶联剂	224
14.3.3 钛酸酯偶联剂	224
14.4 抗氧化剂、热稳定剂与光稳定剂	225
14.4.1 抗氧化剂	225
14.4.2 热稳定剂	226
14.4.3 光稳定剂	227
14.5 阻燃剂	227
14.5.1 阻燃机理	228
14.5.2 常用阻燃剂	229
14.6 增塑剂	230
14.7 其他常用的添加剂	231
14.7.1 着色剂	231
14.7.2 催化剂和固化剂	231
14.7.3 发泡剂	232
14.7.4 抗静电剂	232
参考文献	232

第 1 章 绪论：高分子的基本概念

1.1 高分子(聚合物)的定义与基本概念

聚合物“polymer”这个单词起源于古希腊语词根“poly”和“meres”，意思分别为“许多”和“部分”，而高分子“macromolecule”一词意思为“巨大的分子”(giant molecule)，通常也用于表示聚合物，反之亦然。简言之，高分子(聚合物)科学是研究由共价键相连的原子组成的大分子的科学，高分子工程是高分子科学的实际应用。

但有些科学家提出这两个词之间存在一些差别，“macromolecule”指那些由众多原子或原子团以共价键结合而成的相对分子量超过 10 000 的化合物，而“polymer”指许多具有相同结构的单元通过化学键链接而成的大分子。因此可以说“macromolecule”包含了“polymer”，“macromolecule”可以用来描述如 DNA 和蛋白质这些起源于多种结构单元的大分子，而“polymer”则只用于描述如聚苯乙烯这些由重复的苯乙烯单元组成的较为单一结构的大分子。在实际的应用中，这种详细的区分方法并不常用，因此本书中仍然将“高分子”和“聚合物”二者视为同义词。

一个聚合物通常由许多相同或不同的、简单的结构单元“structural unit”通过共价键连接而成，类似一条长链。如果这些结构单元都是重复的，又可称为重复单元“repeating unit”。聚合物的形成过程叫聚合“polymerization”，能够通过聚合过程形成聚合物结构单元的小分子化合物称为单体“monomer”，因此聚合过程即是小分子单体转变为大分子聚合物的过程。

聚合度(DP)“degree of polymerization”或平均聚合度“average degree of polymerization”是聚合物链中重复单元的数目，链长“chain length”也经常用来表述聚合度，两个单体聚合后的产物称为二聚体“dimer”，其聚合度即为 2，三个单体聚合产物称为三聚体“trimer”，其聚合度即为 3，以此类推。一般来说，聚合度介于几至几十的聚合物一般称为齐聚物或低聚物“oligomer”，聚合物的许多性质都取决于聚合度的大小，但对于大多数商用聚合物产品，当聚合度大于 100 时其性质随聚合度的变化就很小了。

对于同一种聚合物材料，虽然不同分子链的结构单元是一致的，但其聚合度并不完全相同，这对于人工合成的高分子来说是很常见的，因此可以说高分子材料是由一系列具有相同结构单元不同聚合度的同系物混合物组成的。对于这些聚合度在一定区间变化的聚合物，我们通常采用统计学中平均的方法给出它们的聚合度或相对分子质量的平均值。这部分我们将在 4.2 节中详细讨论。但是这一概念并不适用于那些具有特定分子结构和功能的生物大分子，如蛋白质和核酸，这些大分子通常都具有确定的结构和相对分子质量。

聚合物中的重复结构单元达到一定的数目后，可以用重复单元的结构式来清楚表达此聚合物的结构。例如，聚乙烯的结构式如式(1.1)所示：



式中的“—CH₂—CH₂—”即为结构单元，“*n*”即为聚合度，因此聚合度为 100 的聚乙烯链上有 200 个碳原子和 400 个氢原子。

聚合物链的两端都有端基(end group or terminal group)，端基的结构通常与结构单元有所不同。在一些特定的场合下，需要在聚合物的结构式中表示出端基的结构，例如，以配位聚合合成的聚乙烯末端为乙基 CH₃—CH₂—，如式(1.2)所示：



1.2 高分子的分类与命名

1.2.1 高分子的分类

高分子的分类方法有多种，如按单体来源、分子结构、合成方法、用途、加工方法等分类。下面我们将简单介绍几种常用的分类方法。

1. 按最终使用用途

高分子材料根据具体应用可分为五大类：塑料(plastic)、橡胶(rubber)、纤维(fiber)、涂料(coating)、黏合剂(adhesive)。近年来随着功能高分子材料(functional polymer)的快速发展，有人提出将这类具有一种或多种特殊性能的高分子划分为第六大类高分子材料，有关功能高分子的内容我们将在第 10 章中加以详细介绍。

2. 按高分子主链结构划分

高分子中一个个相连成链的原子组成了高分子的骨架，也称为主链(backbone)。如果这条骨架链上的原子均为碳原子，则聚合物称为碳链聚合物，聚烯烃是种类最繁多、应用最广泛的碳链聚合物，如 1.1 节中介绍的聚乙烯。如果大分子主链中不仅含有碳原子，还含有氮、氧、硫、磷等杂原子，则这类聚合物称为杂链聚合物。例如，很多常见的工程塑料都是杂链聚合物，主要的杂链聚合物如表 1.1 中所示。如果大分子主链中没有碳原子，而是由硅、硼、铝等无机原子和氮、氧、硫、磷构成，但与主链相连的侧基由有机基团构成，则这类聚合物称为元素有机聚合物。其中最典型的例子就是有机硅橡胶。

表 1.1 杂链聚合物

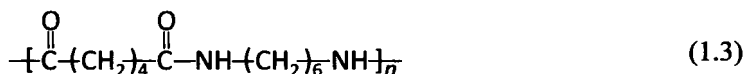
类型	主链中含有的特征基团	实例
聚醚 polyether	—C—O—C—	聚乙二醇(PEG)、聚甲醛(POM)、聚四氢呋喃(PTHF)
聚酯 polyester	—OCO—	聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, 涤纶)、聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)、聚对二氧环己酮(PPDO)
聚酰胺	—NHCO—	尼龙 66、尼龙 6、聚对苯二甲酰对苯二胺(芳纶)

续表

类型	主链中含有的特征基团	实例
polyamide		
聚氨酯 polyurethane	—NHCO—	氨纶(莱卡)
聚脲 polyurea	—NHCONH—	脲醛树脂
聚砜 polysulfone	—SO ₂ —	双酚 A 型聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚芳砜(PASF)
聚硫醚 polythioether	—S—	聚苯硫醚(PPS)
聚磷酸酯 polyphosphate	—OPOO—	部分磷系阻燃剂

3. 按聚合物的结构单元类型划分

如果聚合物能只用一个重复单元来表示, 这种聚合物就叫做均聚物(homopolymer)。虽然尼龙 66 的聚合单体为两种化合物(己二酸和己二胺), 但其聚合物可以用式(1.3)的重复单元表示, 因此尼龙 66 和聚乙烯一样也是均聚物。



但有时聚合物需要多于一种重复单元来表示, 例如, 二元乙丙橡胶就是由两种不同的单元组成, 即聚乙烯结构单元和聚丙烯结构单元。这样的聚合物叫做共聚物(copolymer)。



1.2.2 高分子的命名

长期以来, 高分子的命名都按照习惯根据单体或重复单元结构甚至商品名称或俗名来加以命名。一些常用高分子的命名毫无规律可寻, 常常来源于发明人个人的喜好。例如, 1905 年 Leo Baekeland 首先将酚醛树脂商品化, 因此最初将其命名为 Bakelite, 一直沿用到现在。有的聚合物名字来源于原产地, 例如, Hevea brasiliensis(意为: 来自巴西的橡胶)常用来命名天然橡胶(NR)。

针对一些高分子结构上的重要基团, 研究人员还发明了一些特殊的命名方法。例如, 尼龙(脂肪族聚酰胺)的命名要根据其聚合过程中单体二胺和二酸上碳原子的数量来命名。通过己二胺(含 6 个碳原子)和癸二酸(含 10 个碳原子)缩聚而成的尼龙产品命名为尼龙 610。而由己内酰胺(含 6 个碳原子)开环聚合制备得到的尼龙由于其单体只有一种化合物, 因此被命名为尼龙 6。

最常用的简单命名法一般参照聚合物单体命名, 对于一种单体聚合得到的聚合物直接在其单体名字前面加前缀“聚”(poly)即可。例如, 聚苯乙烯(polystyrene, PS)和聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)的名字分别来源于其聚合物的单体苯乙烯(styrene)和甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate):



同样地, 对于由一种单体制备得到的尼龙 6, 按简单命名法命名即为“聚己内酰胺”。

而对于由两种单体经过缩聚反应得到的均聚物按其结构单元命名, 并在名字前加前缀“聚”, 例如, 尼龙 610 即为“聚癸二酰己二胺”; 由对苯二甲酸和乙二醇缩聚得到的涤纶(PET)命名为“聚对苯二甲酸乙二醇酯”。

对于两种单体聚合得到的热固性聚合物, 通常摘取两种单体的简称, 后缀“树脂”来加以命名, 例如, 酚醛树脂即是由苯酚和甲醛合成, 醇酸树脂是由甘油和邻苯二甲酸酐合成。此外, 和热固性树脂一样, 对于橡胶和纤维等高分子材料也都有其特有的命名体系, 我们将在相应的章节中加以介绍。

随着高分子科学的高速发展, 新型的高分子聚合物不断涌现, 这些简单命名体系在科学上缺乏严谨性, 有时还可能引起歧义和混乱。国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)于 1952 年成立了高分子命名分委员会, 致力于研究关于高分子命名的相关问题, 但直到 1972 年才首次对线形有机高分子提出了科学系统命名法。这种系统命名法基于高分子的结构单元, 遵循以下原则: 首先确定聚合物重复单元的结构; 排好重复单元中次级单元(subunit)的次序后按有机化合物标准命名法对重复单元命名; 最后加上前缀“聚”, 就成为聚合物的名称。例如, 聚苯乙烯应命名为聚(1-苯基乙烯)。

IUPAC 的系统命名较为严谨, 但因为比较烦琐, 在实际应用中并不广泛。

1.3 高分子的特性

纵观当今的科学与社会发展, 一个基本的问题非常值得我们思考, 即: 为什么高分子科学与技术会发展成如此大的一个工业领域? 为什么自然界选择大分子作为生命物质的构造? 表面上的答案就是相对分子质量大小, 但一个更深层次的答案就是因为高相对分子质量所表现出来的与小分子化合物所不同的特殊物理与化学性质, 也就是高相对分子质量或者长分子链所带来的特殊性能。

1.3.1 缠结与交联

正如长绳一样, 线形的高分子长链也能通过物理作用相互缠结, 高分子链的缠结是高分子凝聚态的重要特征之一。缠结使高分子链之间形成物理交联点, 构成网络结构,

从而使分子链的运动受到周围分子的限制。分子链也能通过化学键连接在一起，也就是化学交联。这些物理的和化学的交联使得分子链在运动时一起协同运动而不是单个运动。交联能帮助高分子链之间保持一种特定的结构，例如，交联类型和程度的不同使得人的头发形成不同的卷发或直发。这种结构可以是一种规整的结构，如蛋白质的三级结构；也可能是一种无序的结构，如硫化橡胶。这些物理或化学的交联使得高分子表现出了非常独特的性质。

1.3.2 黏弹性与记忆性

高分子材料对应力的响应兼有弹性固体和黏性流体的双重特性，分别表现出可逆和不可逆的形变。大分子的可逆性形变可以用“记忆性”来加以描述。因为高分子链间存在的物理和化学交联作用，当材料在外力作用下一定程度内发生形变的时候只有部分片段在移动而整个链段不会移动，当应力移除后高分子链的相互作用将会使材料回复到原来的状态。因此，高分子在一定条件下具有记忆性，其中最重要的例子就是橡胶。

相对于可回复的变化，高分子也可以发生不可逆形变。当外加的应力大到足以使整个分子链产生运动时，材料将产生不可逆的形变。这些变化包括高分子在合成前后以及加工生产过程中产生的所有分子链或链段取向，并造成材料的永久形变。从某种意义上来说这些形变反映了高分子材料从合成、提纯、分析、储存、使用等全过程中所受到的应力应变，并直接影响了高分子的最终性能。因此，可以说高分子材料分子链和片段的运动变化“记录”了材料所经历的外力影响的历史过程，这一热力学过程也称为“热历史”。

1.3.3 松 弛

对于小相对分子质量化合物，其熔融、溶解等相转变通常都可以在短时间内迅速完成。而对于高分子来说，由于它们的相对分子质量比较大，分子链间存在缠结，这一过程变得缓慢。松弛过程(relaxation)又称松弛作用，在外力作用下高分子链由原来的构象过渡到与外力相适应的构象的过程，即高分子链由一种平衡态过渡到另一种平衡态的动力学过程。此过程伴有弹性形变，而弹性形变需要一定的时间才能完成，从而在宏观上表现出阻尼等特性。

1.4 高分子科学技术简史

纵观整个人类社会的发展史，人们的衣、食、住都离不开高分子材料(如淀粉、蛋白质、纤维素等)，但是直到最近的几十年，人们才逐渐开始真正了解这些高分子。可以说高分子科学是一门新兴学科，其高速发展时期主要集中在20世纪下半叶，许多对高分子科学的理论发展做出里程碑贡献的科学家目前仍然活跃在科研的第一线。

高分子科学的基础是有机化学。1828年Friedrich Wöhler合成了尿素，首次实现了

有机化合物的人工合成。19 世纪五六十年代以前, 有机化学发展非常缓慢, 直到 Kekulé 提出表示有机化合物结构式的新体系, 有机化学才有了飞速发展, 许多重大发现都出现在 19 世纪末期, 当时的化学家开始认识到有机化合物可以通过化学方法人工合成并可以用具体的结构式加以表示。

随着有机化学的发展, 小分子有机物的合成、提纯和分析技术逐渐成熟, 化学家们合成出了大量的新型有机化合物。这些有机化合物具有固定的熔点、沸点和相对分子质量, 因此可以通过测定这些基本性质来表征和分析有机化合物。但对于高分子, 这些传统方法就不再适用, 高分子没有固定的熔点和沸点, 不能升华和蒸发, 甚至连表征化合物最重要的参数相对分子质量也无法确定, 因此当时的有机化学家们都普遍认为这种物质不是纯粹的化合物, 而是小分子通过“次价”力结合的聚集体。这种错误的理论也直接导致了高分子科学在很长一段时间没有获得发展。

尽管在这一时期高分子科学的发展非常缓慢, 但是仍然有一些实验上的重大发现。在 19 世纪 30 年代, Charles Goodyear 和他的弟弟 Nelson Goodyear 通过将一定量的硫与天然橡胶混合并加热, 将天然橡胶(*hevea braziliensis ulei*)从一种黏性的热塑性物质制备成了具有实际应用价值的软质弹性体(硫化橡胶, vulcanite)或硬质的热固性塑料(硬质胶)。Thomas Hancock 通过对 Goodyears 的产品进行剖析, 揭示了天然橡胶的固化过程, 并以“硫化”来命名这一过程, 硫化(valcanization)一词来源于罗马神 Vulcanos(火神)。

C.F. Schönbein 通过用纤维素与硝酸反应得到了硝化纤维; J.P. Maynard 在 1847 年通过将硝酸纤维素溶解于乙醇和乙醚的混合溶剂中制得火棉胶; Parkes 和 Hyatt 在制备赛璐珞(第一种人造热塑性塑料)与 Chardonnet 在制备人造丝时也采用火胶棉作为原料。“Chardonnet 丝”首次在 1889 年巴黎世界博览会上出现就吸引了全世界的目光。

尽管这些早期的发现大多数都来自一些具有偶然性的实验工作, 缺乏理论支持, 但是仍然为高分子科学理论的发展打下了基础。需要指出的是, 这些高分子材料都是通过天然聚合物的化学反应改性而获得的。例如, Charles Goodyear 制备的硫化橡胶就是通过硫与双键的加成反应在天然橡胶(聚异戊二烯)的链状分子间引入多硫键交联结构, 将受热后易发黏的热塑性天然橡胶转变成对热不敏感、可以在更宽温度范围使用的硫化橡胶产品。Nelson Goodyear 在 Charles Goodyear 的工作基础上, 进一步加大硫的用量, 引入更多的交联结构, 使得产品不再是高弹性的物质, 而转变为一种耐热的热固性材料。而 Schönbein 制备的硝化纤维素则是利用硝酸对纤维素结构单元中羟基的氧化反应, 破坏了纤维素的分子间作用, 使得其可以溶于有机溶液中进行加工。但这些早期的研究由于缺乏理论上的指导, 因此研究者并没有真正能够深入地了解这些具有划时代意义的高分子材料, 也无法认识到高分子这一概念。

第一种真正以小分子有机化合物为原料合成的高分子是酚醛树脂。19 世纪末期, 很多当时有名的有机化学家都研究了苯酚与甲醛的缩合反应。但由于没有认识到这两种多官能度(一个分子中的可发生化学反应的位点数)的单体发生反应时可以形成具有长链结构的高分子, Baeyer、Michael、Kleeburg 等都认为他们制备得到的湿黏性产物都是一些无用的副产物, 又都纷纷回到了研究单官能度化合物缩合反应的老路。而 Smith、Luft 和 Blumer 等则通过加入过量的苯酚进行反应获得了线形分子结构的热塑性高分子。Leo