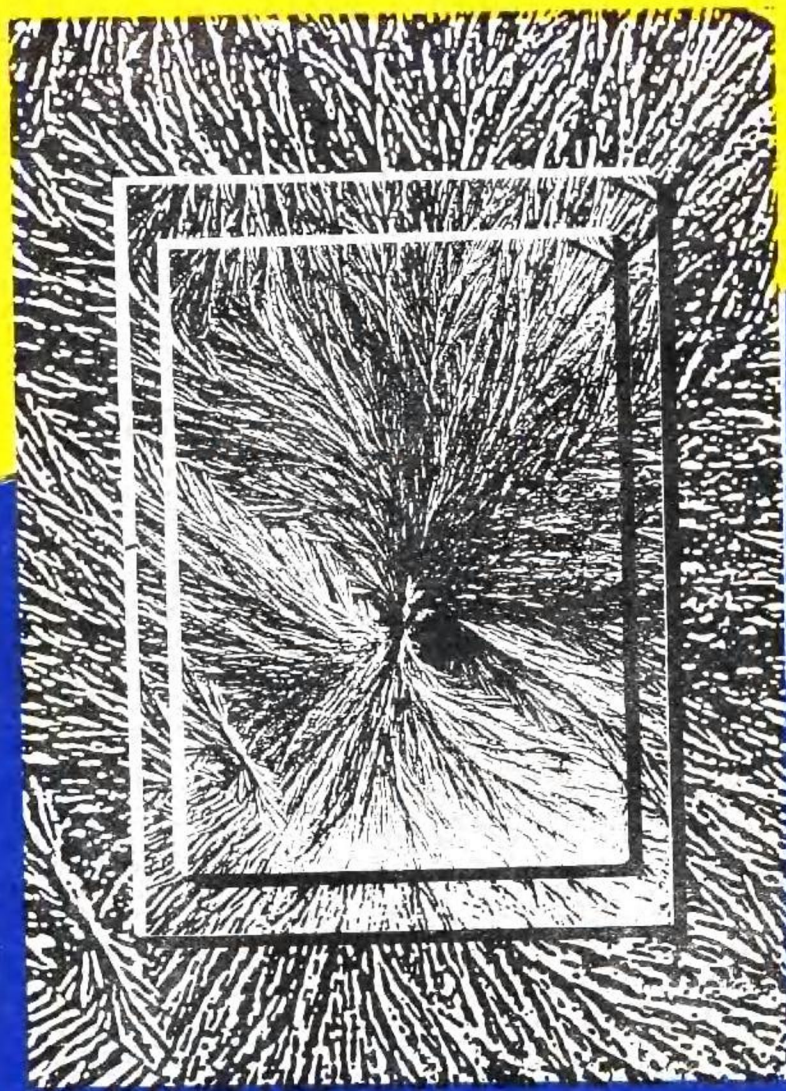


高分子物理

刘凤岐 汤心颐 编著

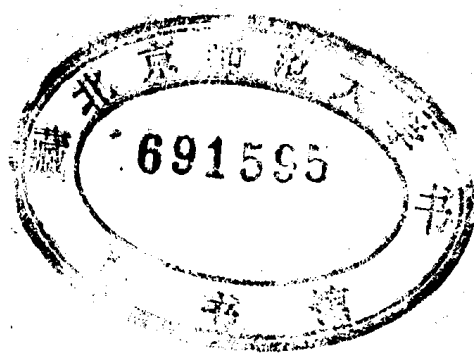


高等教育出版社

高分子物理

刘凤岐 汤心颐 编著

JY1174104



高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书是关于高分子结构与性能及其相互关系的基础性读物，以高等学校本科高年级学生为主要对象。全书共分十章，着重介绍了高分子的结构特点及与之密切相关的物理化学性能和力学性能。从分子运动的观点讨论结构与性能的联系，并适当地介绍了高分子的其它性能以及一些研究方法的基本原理、研究热点，同时引进一些新材料、新结论的实例。

本书可用作高等学校高分子科学相关专业的教材，也可供从事高分子材料的研究人员、工程技术人员参考。

责任编辑 岳延陆

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理/刘凤岐, 汤心颐编著.-北京: 高等教育出版社, 1995
高等学校教材
ISBN 7-04-005388-8

I.高… II.①刘… ②汤… III.高聚物物理学-高等学校-教材 IV.0631

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第03263号

高等教育出版社出版
新华书店总店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本787×1092 1/16 印张 26.75 字数 660 000

1995年10月第1版 1995年10月第1次印刷

印数0001—2 242

定价18.50元

前 言

受国家教委高分子学科教材建设组的委托,并根据1992年夏和1993年秋分别在长春和南京召开的两次高分子学科教材建设讨论会上与会专家们的建议,我们编写了这本《高分子物理》教科书。

本书以高校高年级学生为主要对象,着重介绍了高分子的结构特点及与之密切相关的物理化学性能和力学性能,从分子运动的观点讨论结构与性能的联系,并适当地介绍了高分子的其它性能以及一些研究方法的基本原理。写作中我们力求体现下述原则:1.尽量详尽地介绍高分子物理领域中的基本概念与基本问题;2.对一些理论问题给出必要的数学推导过程,以期方便自学和加深对基本概念的理解;3.适当增加一些近期发展得比较充分或研究热点方面的内容,并引进一些新材料、新结论的实例;4.适当穿插某些问题的研究思想和研究动向,并对某些观点予以扼要评价。

同蓬勃发展的高分子物理的研究现状相比,本书所反映的只能说是“初级阶段”的基本内容。囿于篇幅,难以对所有问题都予以展开论述,尤其是对于功能高分子这一重要的研究领域,因其过于专门化而在本书中基本没有涉及。但是,由于授课学时有限,本书的份量仍显稍重。各校使用本书作为教材时,无疑要根据自身的具体要求对讲授内容加以选择。兼顾到为不同情况下的教学内容选择提供材料、为学有余力的学生提供一定的自学内容和使其他读者对感兴趣的问题有更多的了解,故我们把本书写成现在的规模。

为了同目前的教学现状相适应,本书在材料选择和结构安排上参考了复旦大学何曼君、陈维孝、董西侠编著的《高分子物理》(复旦大学出版社,1990年修订版)和中国科技大学徐种德等编著的《高聚物结构与性能》(科学出版社,1981年版)及其它一些中外文著作。在编写过程中,北京大学丘坤元教授、南开大学张邦华教授、中山大学邓云祥教授、复旦大学府寿宽教授、长春应用化学研究所杨德才研究员、黑龙江大学陈九顺教授、吉林工学院杨志范教授、王淑芝教授等曾给予热情鼓励并提出了宝贵建议,长春应用化学研究所莫志深研究员、安立佳博士、北京化学研究所沈德言研究员、范庆荣研究员、叶成研究员为本书有关内容提供了参考资料,吉林大学化学系高分子教研室的诸位同志给予了多方支持,在此一并致以衷心的感谢。

限于作者的学识水平和资料收集程度及时间方面的原因,书中肯定存在着缺点错误,敬请各位读者批评指正。

编 者

1994年7月

目 录

第一章 绪论	1	3.2.2 高分子结晶形态	43
第一节 高分子科学的建立与发展	1	3.2.3 晶态结构模型	47
第二节 高分子物理的几个基本问题	2	3.2.4 结晶度	52
1.2.1 高分子物理的研究内容	2	3.2.5 结构因素对结晶能力的影响	56
1.2.2 高分子结构的特点	3	第三节 聚合物的结晶速度	58
1.2.3 高分子性能的特点	3	3.3.1 结晶过程的跟踪	58
参考文献	4	3.3.2 Avrami方程	59
第二章 高分子链结构	5	3.3.3 温度对结晶速度的影响	64
第一节 高分子的近程结构	5	3.3.4 影响结晶速度的其它因素	65
2.1.1 高分子链的化学组成	5	第四节 聚合物结晶的熔融	67
2.1.2 侧基与端基	6	3.4.1 结晶熔融过程	67
2.1.3 支化与交联	7	3.4.2 结晶条件对 T_m 的影响	70
2.1.4 键接结构	9	3.4.3 稀释效应	71
2.1.5 高分子链的构型	10	3.4.4 熔点与链化学组成的关系	73
2.1.6 共聚物的序列结构	11	第五节 聚合物非晶态结构	77
第二节 链末端距和回转半径	14	3.5.1 无规线团模型	78
2.2.1 远程结构的概念	14	3.5.2 局部有序模型	79
2.2.2 均方末端距的几何法计算	15	3.5.3 问题讨论	80
2.2.3 回转半径	18	第六节 取向态结构	82
2.2.4 构象能	20	3.6.1 取向现象	82
第三节 末端分布函数	23	3.6.2 取向过程及其应用	82
2.3.1 等效自由连接链	23	3.6.3 取向态结构的表征	84
2.3.2 高斯分布函数	24	第七节 高分子液晶态结构	89
2.3.3 平均值	27	3.7.1 液晶分子的结构与聚集状态	89
2.3.4 链伸展对末端分布的影响	28	3.7.2 结构对液晶行为的影响	91
第四节 高分子链柔性	29	3.7.3 液晶高分子的表征	95
2.4.1 静态柔性 & 动态柔性	29	第八节 共混高分子的相态结构	95
2.4.2 影响链柔性的结构因素	30	3.8.1 高分子共混体系	95
2.4.3 链柔性的评价	32	3.8.2 高分子的相容性	96
参考文献	33	3.8.3 共混聚合物的相态结构	97
第三章 高分子聚集态结构	35	3.8.4 影响相态结构的因素	98
第一节 聚合物的分子间作用力	35	参考文献	100
3.1.1 范德华力和氢键	35	第四章 高分子溶液	102
3.1.2 内聚能密度	37	第一节 高分子的溶解	102
第二节 高分子的晶态结构	38	4.1.1 高分子的溶解过程	102
3.2.1 晶胞组成与链构象	38	4.1.2 溶剂的选择	103

4.1.3	溶解过程的热力学分析	108	第一节	分子运动的特点与材料的力学状态	185
第二节	高分子溶液的热力学理论	109	6.1.1	分子运动的特点	185
4.2.1	Flory-Huggins理论	109	6.1.2	聚合物的力学状态	187
4.2.2	Flory-Krigbaum理论	116	第二节	玻璃态与晶态的分子运动	188
第三节	相平衡	122	第三节	玻璃化转变	193
4.3.1	渗透压	122	6.3.1	玻璃化转变现象	193
4.3.2	交联高分子的溶胀	127	6.3.2	玻璃化转变理论	198
4.3.3	相分离	128	第四节	转变温度的影响因素	207
第四节	高分子亚浓溶液	133	6.4.1	链化学结构与 T_g 的关系	207
4.4.1	亚浓溶液的概念	133	6.4.2	共聚与增塑对 T_g 的影响	212
4.4.2	亚浓溶液的渗透压	134	6.4.3	其它因素对 T_g 的影响	221
4.4.3	亚浓溶液中的分子尺寸	134	6.4.4	T_g 的影响因素	224
第五节	高分子在稀溶液中的摩擦性质	135	第五节	高分子的流动性质	225
4.5.1	摩擦系数	136	6.5.1	流动曲线与熔体粘度	225
4.5.2	扩散与沉降	138	6.5.2	加工条件对切粘度的影响	229
4.5.3	粘度	140	6.5.3	结构因素对切粘度的影响	233
第六节	聚电解质溶液	143	6.5.4	熔体弹性效应	240
第七节	高分子浓溶液	145	6.5.5	拉伸粘度	242
4.7.1	高分子的增塑	145	参考文献		243
4.7.2	纺丝液	145	第七章	橡胶弹性	245
4.7.3	浓溶液的粘度测定	146	第一节	橡胶弹性的热力学分析	245
参考文献		149	7.1.1	热力学函数	245
第五章	分子量和分子量分布	150	7.1.2	热弹现象	247
第一节	分子量的统计分析	150	第二节	橡胶弹性统计理论	250
5.1.1	平均分子量的定义	150	7.2.1	长链分子的弹性	250
5.1.2	分布宽度	152	7.2.2	分子网络的弹性	251
5.1.3	分子量分布的表示方法	153	7.2.3	关于统计理论的一般校正	256
第二节	数均分子量的测试	155	第三节	弹性理论的实验评价与改进	258
5.2.1	端基分析	155	7.3.1	实验评价	258
5.2.2	沸点升高与冰点降低	155	7.3.2	弹性理论的改进	262
5.2.3	膜渗透压	157	第四节	内能对弹性的贡献	265
5.2.4	气相渗透(VPO)	158	7.4.1	内能效应的测定	265
第三节	重均与Z均分子量的测试	160	7.4.2	内能效应与链结构的关系	271
5.3.1	光散射	160	第五节	唯象理论	274
5.3.2	超速离心沉降	166	7.5.1	Mooney-Rivlin理论	274
第四节	粘均分子量的测试	169	7.5.2	Ogden公式与Valanis假设	278
第五节	分子量分布的测试	175	第六节	橡胶弹性的影响因素	281
5.5.1	沉淀与溶解分级	175	7.6.1	交联与缠结效应	281
5.5.2	凝胶色谱	179	7.6.2	溶胀效应	283
参考文献		184	7.6.3	其它影响因素	285
第六章	聚合物的分子运动与转变	185			

参考文献	288	9.3.2 银纹现象	353
第八章 聚合物的粘弹性	289	9.3.3 聚合物材料的理论强度	355
第一节 粘弹性现象	289	9.3.4 影响实际强度的因素	357
8.1.1 蠕变和应力松弛	289	参考文献	364
8.1.2 动态粘弹性	291	第十章 聚合物的其它性质	366
8.1.3 粘弹性参数	293	第一节 高分子的极化与介电性质	366
第二节 粘弹性的数学描述	297	10.1.1 极化现象与介电系数	366
8.2.1 Boltzmann 叠加原理	297	10.1.2 介电损耗	372
8.2.2 力学模型	301	10.1.3 介电松弛谱	379
8.2.3 广义力学模型与松弛时间分布	307	10.1.4 驻极体与热释电流	381
8.2.4 分子理论	310	第二节 聚合物的电导、电击穿与静电现象	383
第三节 粘弹性同温度与结构的关系	314	10.2.1 导电性的表征	383
8.3.1 时温等效原理	314	10.2.2 聚合物的结构与导电性的关系	385
8.3.2 移动因子	316	10.2.3 聚合物的电击穿	388
8.3.3 结构因素对粘弹性的影响	320	10.2.4 聚合物的静电现象	389
8.3.4 聚合物多相体系的粘弹性模型	324	第三节 聚合物的光学性质	391
第四节 粘弹性的研究方法	326	10.3.1 光折射与非线性光学性质	391
参考文献	330	10.3.2 光的吸收与反射	393
第九章 聚合物的机械强度	331	第四节 聚合物的稳定性	395
第一节 描述力学性能的基本参数	331	10.4.1 聚合物的热稳定性	395
9.1.1 广义虎克定律	331	10.4.2 聚合物的老化	404
9.1.2 极限强度	335	参考文献	412
第二节 聚合物的塑性与屈服	339	附录	413
9.2.1 屈服现象	339	A1. 傅氏积分与傅氏变换	413
9.2.2 拉伸过程中材料结构的变化	344	A2. δ 函数	414
9.2.3 屈服行为的影响因素	346	A3. 自由连接链的非高斯末端分布	415
第三节 聚合物的强度与破坏	350	A4. 水波扩展问题的Poisson分布	417
9.3.1 脆性断裂与韧性断裂	350		

第一章 绪 论

第一节 高分子科学的建立与发展

人类的生存与进步始终同高分子相联系。最早可追溯到人类对谷物、肉类、毛皮、蚕丝等今天我们称之为淀粉、蛋白质、纤维素等这些天然高分子的利用。但是，高分子被赋予真正正确的含义并为人们所接受则是本世纪30年代的事。至40年代，基本上奠定了现代高分子科学的基础，其研究对象则主要集中于人工合成的高分子化合物。

早在上个世纪，人们对高分子领域的某些物质的特性已经有了一定的认识并进行了许多有益的探索。1826年 Faraday 就指出天然橡胶的化学实验式为 C_5H_8 ，并明确了每一个单元含有一个双键。1839年Simon发现苯乙烯加热可由液体转变为固体（聚苯乙烯）。19世纪中叶，Wurtz等人使环氧乙烷开环聚合成低分子量的聚合物（聚氧乙烯），从产物中分离出了含单体数大于6的物质，并设想该物质为链状结构。Graham等发现了粘乌酸等物质的极缓慢的扩散速率及具有半透性等特性。在1877年，Kekulé曾提出了绝大多数与生命有关的天然有机物——蛋白质、淀粉、纤维素——的长链结构，认为这种特殊结构乃是造成其特殊性质的根源。1879年人们发现了异戊二烯的聚合现象。1880年发现了甲基丙烯酸甲酯的聚合现象。在描述蒸气压同摩尔分数关系的Raoult定律（1882—1885）和渗透压同浓度、温度关系的Van't Hoff定律（1887—1888）被发现后，使得通过溶液来测定分子量成为可能，采用蒸气压和渗透压方法，测出天然橡胶、淀粉、硝化纤维素的分子量在10 000到40 000之间。遗憾的是，高分子是具有很大分子量的物质的概念并未被接受，而是湮没于当时占统治地位的胶体学说之中。胶体理论在解释真正的小分子聚集体的行为方面已取得了极大的成功，但它把分子量很大的高分子也错误地看成是由小分子在一定条件下聚集在一起而形成的胶体状态。认为高分子的一些物理化学行为恰恰是小分子胶体状态的性质。一些本来说明高分子性质的实验现象反倒成为支持胶体理论的证据。因为Raoult定律不适于胶体，所以由它来测定分子量也是表面现象，不能认为是“真正”的分子量。至于一些烯类聚合物，依照胶体理论的观点，认为是由于分子上双键引入的“次价”力结合成的聚集体。

1920年，Staudinger发表了他的“论聚合作用”的著名论文，论述了聚合过程是小分子彼此之间以共价键结合而成为长链分子的过程。指出高分子溶液的“胶体”性质其根源在于单体以共价键结合而成的“分子胶体”，这在结构上同小分子缔合形成的胶体状态（胶体分散体、胶束）有着本质区别。他提出了聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶等聚合物的链式结构并说明了它们的分子链长短各异有一定的分布的概念。此后，Staudinger又做了一系列卓有成效的工作，澄清了许多事实，在同流行甚广的胶体缔合学说的论争中确立了大分子这一概念的地位。进入30年代，高分子学说已普遍为人们所接受。1953年Staudinger以“链状大分子物质的发现”而荣获诺贝尔化学奖。

高分子学说的建立，有力地促进了高分子科学研究以及高分子化学工业的发展。为说明大

分子的长线链状结构, Carothers 1929年起以有机小分子的逐步缩合合成高分子化合物, 致使他在1935年发明了性能比蚕丝还好的合成纤维——尼龙(聚己二酸己二胺)。1930年, Kuhn首次把统计理论用于高分子, 得到了长链分子无规裂解的产物的分子量分布公式。1939年, Guth, Mark和Kuhn分别讨论了高分子链的构象统计问题, 建立了橡胶弹性统计理论的基础。为了表征大分子的结构与形状, 经过一批科学家的努力, 先后建立了粘度法、渗透压法、超速离心法来测定高分子的分子量与分子量分布, 用X光衍射法测定聚合物的取向与结晶。与此相适应的关于高分子溶液热力学与动力学问题的研究, 结构与力学性质的关系的探索工作业已展开并不断深入, 从而奠定了高分子物理学的基础。

二次世界大战以后, 高分子科学体系已经形成, 聚合反应过程的许多问题得到了澄清, 科学家们达到了共识, 有效地促进了橡胶和塑料加工技术的发展, 合成纤维工业也有了新的进步。同时发展了对复杂高分子及其凝聚态的表征的新方法, 衍射和散射技术、波谱技术等在高分子研究中得到了广泛的应用。在此基础上, Ziegler和Natta发明了定向聚合方法, 可使高分子链的立体构型获得规整性。这一工作又促进了链结构、聚合机理、结构与性能关系等问题的进一步研究。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”获诺贝尔化学奖。另一位为高分子科学做出杰出贡献的代表是Flory, 他在高分子结构、高分子物理化学等许多方面做了一系列工作, 因其在“高分子物理化学的理论及实验方面的基础研究”获得1974年诺贝尔化学奖。

70年代以来, 高分子科学的实验手段在获取信息量和结果精确度两方面都有了新的发展与完善。此外, 有两方面工作特别引人注目: 一是以de Geens, Freed, Edwards 等为代表的关于高分子链性质的非平衡态统计理论与标度理论, 把近代物理学中诸如自洽场方法、重整化群方法、相转变理论、量纲分析等用于高分子体系的问题处理, 从而把高分子物理研究引向新阶段。另一项工作是计算机在研究中的应用, 它不但使难以解析的许多理论处理中的数学问题得以计算, 还可以直接模拟高分子科学领域中的某些物理过程和化学过程, 因而已成为高分子研究中不可缺少的重要手段之一。

最后需要提出的是, 尽管高分子科学的迅速崛起与发展已经给人类生活带来了巨大的变化并给人们对外观世界的认识带来了极其深刻的影响, 但是, 高分子科学体系(包括高分子物理)仍在不断发展中, 尚有许多等待解决、澄清、发展与完善的课题。高分子材料除了作为以力学性能为前提的结构材料外, 正力图向生物、药物及具有光、电、热激变化特性的各种功能材料方向发展, 从而又为高分子物理的研究提供了诸多有待开拓的新天地, 吸引着人们献身于高分子事业。

第二节 高分子物理的几个基本问题

1.2.1 高分子物理的研究内容

高分子科学是研究高分子化合物的合成、结构、性能、加工与应用的一门学科。它既是一门基础科学, 同时又是一门应用科学。从一种合成材料的形成与应用的过程来看: 首先, 要选择合适的单体和适当的聚合手段使之聚合成高分子化合物, 或者把已有的天然的或合成的高分子进行适当的化学修饰, 为此要进行有关聚合反应机理、聚合方法、高分子的化学反应、反应

动力学等问题的研究，这是“高分子化学”的研究领域。为了某项具体应用，总是要把合成出来的高分子原料以适当手段加工成材料，从而形成了“高分子加工”的研究领域。那么，合成—加工—应用这一过程的选择依据是什么呢？在分子的合成过程中，单体的选择无疑决定了其形成聚合物的元素组成；聚合方法与工艺的选择则决定了组成分子链的原子间的相对位置关系以及链的大小与几何形状；将高分子化合物加工成型的过程则是确定聚合物链段间乃至分子间的聚集形态的过程。因此说，聚合物的合成与加工规定了它的链结构和聚集态结构，而材料的最终性能则是高分子的各种结构效应的综合表现，同时也是采用什么手段针对某种聚合物进行加工和利用的依据。达到高分子材料设计的途径在于探明合成—结构—性能之间的关系。作为其中的一个环节，高分子物理是研究高分子的结构与性能的一门学科，包括高分子物构、高分子物化和高分子物性等领域。决定结构与性能关系的内在因素在于高分子的分子运动，探索各种环境下高分子各运动单元的运动规律，以分子运动的观点讨论各领域里的实际问题乃是高分子物理学的精髓。

1.2.2 高分子结构的特点

高分子的特性行为的根本原因在于高分子物质的特殊结构。同小分子物质相比，高分子结构的以下特点特别值得注意：

1. 高分子量。高分子是由很大数目的结构单元组成的，通常达 10^3 — 10^5 ，这些结构单元每一个都相当于一个小分子，因此，高分子的分子量要比小分子高出好几个数量级。

2. 线链状结构。高分子可看成是数目庞大的小分子以共价键相连接而形成的。如果把小分子抽象为一个“点”，那么绝大多数高分子则抽象为由千百万个“点”连接而成的“线”或“链”。除真正的线状链外，还可能形成支链、网链等。而较大尺寸的高分子的分子运动行为就可通过“链”的运动来描述。

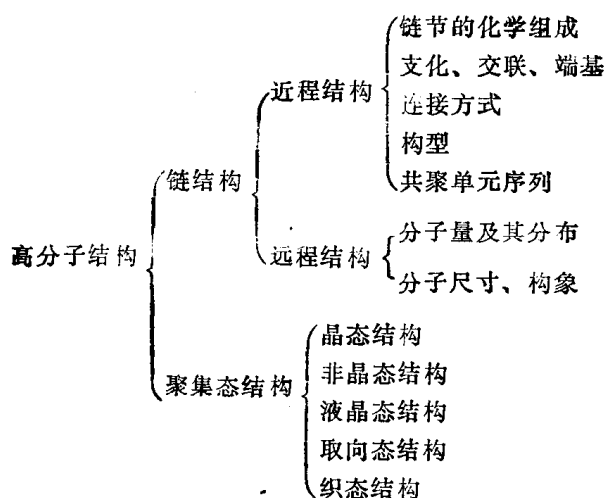
3. 分子量和分子尺寸的多分散性。除有限的几种天然高分子外，高分子的分子量都是不均一的。不仅如此，一般高分子主链的单键都可发生内旋转，由此引起高分子在空间有无数种排布(构象)。因此，即使分子量相同的分子链，其构象不同分子尺寸也就不同。这可以理解为一分子在不同的时刻可能具有不同的尺寸，也可理解为分子量相同的不同分子之间在同一时刻可具有不同的尺寸。上述性质决定了所谓高分子的分子量和分子尺寸只能是某种意义上的统计平均值。

4. 物质结构的多层次性。高分子结构的前述特点造成高分子的结构可分成许多层次，包括链结构单元的近程关系、远程关系、链之间的聚集状态、织态结构等多级层次。它们表现出多模式的运动，赋予聚合物的多重转变和各种物理性质。表1-1列出了高分子结构层次。

1.2.3 高分子性能的特点

高分子结构是复杂的、多层次的，由它所决定的高分子的性能也是多种多样的。就力学性能来说，不同结构的高分子材料其模量的变化范围可有好几个数量级。从低到高，可依次满足高弹性、可塑性和成纤性的要求。通过适当设计与加工得到的高分子材料，可具有成膜性、粘合性、吸附性、绝缘性、导电性、导光性、环境(光、电、磁、热)敏感性乃至生物活性等等诸多优异的使用性能以满足各种不同的需求。虽然不同的聚合物在性质上可能有很大差别，但

表 1-1 聚合物的多层结构分类



是，还是可以找到它们共性的东西，这是由它们在基本结构上的共性所决定的。从高分子的线链状结构出发，高分子化合物的性质的共同特点至少体现在以下三个方面。

1. 强大的分子间作用力。分子间作用力是指范德华力和氢键。它们同化学键比要弱得多，但是高分子既然是由很大数目的结构单元构成的，而结构单元之间的相互作用力同小分子的相互作用力相当，那么，无数个结构单元之间的相互作用力的加和将是一个很大的数目。因此高分子间有强大的相互作用力，甚至超过化学键的键能。从而使得即使是非极性聚合物通常也没有气态，只有固态和液态。

2. 突出的熵效应。高分子线链型结构和分子内旋转的特点使之在空间可呈现千姿百态的排布，因而聚合物有突出的熵效应。它很大程度地影响了高分子的溶解、熔融、共混、力学响应等过程的热力学行为。高分子独有的高弹性，同一般普弹材料的本质区别在于它起因于构象熵的变化。

3. 粘弹性。粘弹性是指力学性能同时兼具弹性和粘性流动的特点。两者在聚合物材料上都能体现出来，使之表现为突出的力学松弛现象。高分子的力学行为具有时间和温度的双重依赖性。

参 考 文 献

- [1] Billmeyer F W. Textbook of Polymer Science. 2nd ed. New York, Interscience Publishers, 1971. Chapter 1
- [2] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York, Cornell University Press, 1953. Chapter 1
- [3] 钱保功. 化学通报. 1987(2):54

第二章 高分子链结构

高分子链结构是指单个高分子的结构。考虑分子片断这一层次，我们要讨论的问题是：链节的元素组成、各组成单元之间的位置关系、分子构型、交联与支化、端基组成等，把它称之为高分子的近程结构或化学结构。从整个分子链的水平上考虑，我们要了解的内容有：分子在空间是怎样排布的，如何评价分子链的尺寸大小及其柔顺性，这是构象统计的研究内容，称为高分子的远程结构。远程结构的另一问题是高分子的分子量及其分布，将在第五章中讨论。

第一节 高分子的近程结构

2.1.1 高分子链的化学组成

具有链状结构的高分子化合物是由聚合单体的部分或全部（结构单元）作为链节以共价键的方式键合而形成的。可满足形成共价键要求的元素很多，除了C外，还有N，O，S，Si，B等其它元素。根据构成高分子主链的原子不同，可把高分子分成下列几类：

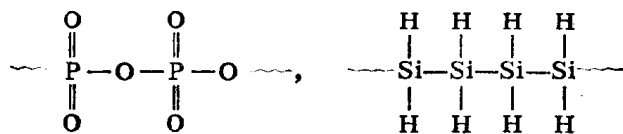
碳链高分子 它的主链上的全部元素均由碳原子以共价键连接而组成。这类高分子大多由加聚反应制得。如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等通用塑料都是碳链高分子，它们的结构差别仅在于侧基不同，主链是完全一样的。

杂链高分子 它们是主链上除了碳原子外，还含有氧、氮、硫等其它元素并以共价键结合而形成的高分子化合物。这类高分子主要由缩合聚合和开环聚合反应得到。例如聚酯类和聚醚类聚合物主链含有氧原子，聚酰胺类高分子主链含有氮原子，聚砷类高分子主链含有硫原子。

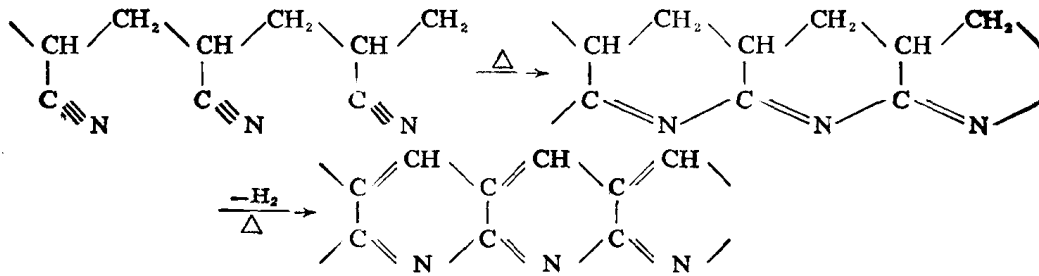
元素高分子 它们是由碳以外的其它元素以共价键结合形成主链的高分子化合物。已知的如硅、硼、磷、铝、钛等同氧组成的分子链，磷和氮组成的分子链，全硅分子链等。这类聚合物如果在侧基上含有有机基团，就称为元素有机高分子，例如：



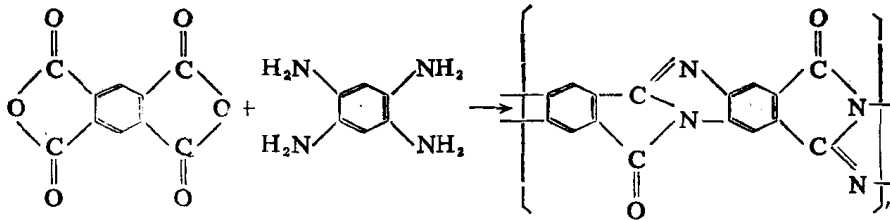
侧基不含有有机基团的则称为无机高分子，例如：



梯型和双螺旋型高分子 这类高分子一般主链是杂链，把它单独作为一类是因为它的分子链构成有独特结构：主链由两条分子链平行排列而形成。两条链之间由一系列化学键相连接即形成梯型高分子，而以双股螺旋的形式排列在一起即为双螺旋型高分子。例如聚丙烯腈纤维在惰气中受热发生芳构化而形成的聚合物：



它可视为由碳碳链和碳氮链连接形成的梯型高分子。又如均苯四甲酸酐和四氨基苯的缩聚物为两条碳氮杂链构成的梯型聚合物——吡唑。



从分子链结构特点上看，除了梯型结构的高分子外，还有把梯型链段以单键联结而成的半梯型高分子以及把高分子链联结成平面结构的片状高分子等其它一些特殊类型。这里就不再详述了。

链的不同组成将赋予高分子以不同的化学与物理性能，从而为高分子材料满足各种应用提供了保证。由加聚反应制备的碳链型高分子一般具有优良的可塑性，主链的非极性结构使其不易水解。杂链高分子因其主链极性而易于发生水解、醇解、酸解等作用，但其结构的规整性和很强的分子间作用力使其耐热性和机械强度一般比纯碳链高分子来得高，可作为工程塑料等结构材料使用。无机高分子常有易水解、稳定性不好的缺点，但耐热性一般很好；元素有机高分子一般兼具有机和无机高分子的特性。目前这类聚合物发展得还很不充分，产品数量有限，大多数尚处于研究阶段，已有的结果表明，元素高分子的发展前景是十分广阔的。梯型高分子的显著特点是其优异的热稳定性。因为一根链断裂时，分子量靠另一根链来维持，整个高分子并不降解，只有两条主链在同一个梯格或螺圈里同时断裂时才发生降解使分子量下降，而这种情况发生的概率与不同处断裂相比是极其小的。梯型高分子的不足是加工性能差，半梯型高分子在热性能方面要较全梯型高分子差些，但可使加工性能得到明显改善。

2.1.2 侧基与端基

侧基是同高分子主链连接而分布在主链旁侧的化学基团。这些基团同样是决定高分子性能的十分重要的因素。我们将看到，侧基的体积、极性、柔性等对高分子的结晶性、强度、转变等都将产生影响。聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯的主链都是碳碳单键构成的，正是因为侧基彼此不同，造成了三种材料的性能上的差别。有的高分子带有可发生离子化的侧基，这样的高分子称为聚电解质。例如聚丙烯酸钠盐，可解离成阴离子侧基，称为阴离子型聚电解质。再如聚乙烯胺，其氨基可接受质子形成阳离子，称之为阳离子型聚电解质。聚电解质因其离子型侧基而具有某些特殊性能。

端基是指高分子链端的基团。高分子的聚合度很高，因此端基从体积上或质量上

同整个分子相比所占的比例很小，但是其作用并非总是可以忽略的。合成高分子的端基组成取决于聚合过程中链的形成方式和终止机理。端基即可来自于单体本身，也可来自于引发剂、终止剂、分子量调节剂或溶剂。端基对聚合物的性能的影响之一是对热稳定性的影响。聚合物的热分解可以从端基开始。某些带有羟基、酰氯等端基的聚合物耐热性较差，易于分解，而用某些单官能团化合物同端基反应（封端），改变端基的化学结构后，则可提高聚合物的热稳定性。利用端基的化学反应活性，可进行嵌段、交联等反应而达到修饰高分子结构的目的。加聚反应的引发剂片段可作为端基引入到高分子上，同一种聚合物因引发剂不同可呈现不同的端基，已经发现在一定的分子量范围内它们有不同的流变性质。端基的效应与侧基不同，受聚合度的影响很大。显然，聚合度越高，端基的权重就越小，对聚合物材料性能的影响也就越小。此外，如果能够准确地测定端基的结构和含量，则可利用它来获得聚合机理的信息以及分子量、支化度等结构因子。

2.1.3 支化与交联

一根高分子链要带有两个端基，我们称之为线链。线链之间可以相对移动，因而有较好的流动性。热塑性高分子多具有线链结构。高分子还可形成支化或交联结构，这样的分子链我们称之为支链和网链。例如，在缩聚过程中有含三个或三个以上的官能团的单体参加反应、或者双官能团缩聚中有产生新的反应活性点的条件，在加聚过程中有链转移反应存在、或者存在双烯类单体的第二双键活化等，都能生成支化或交联结构的高分子。支化和交联高分子可存在两个以上的端基。图2.1所示为几种高分子链的构造。

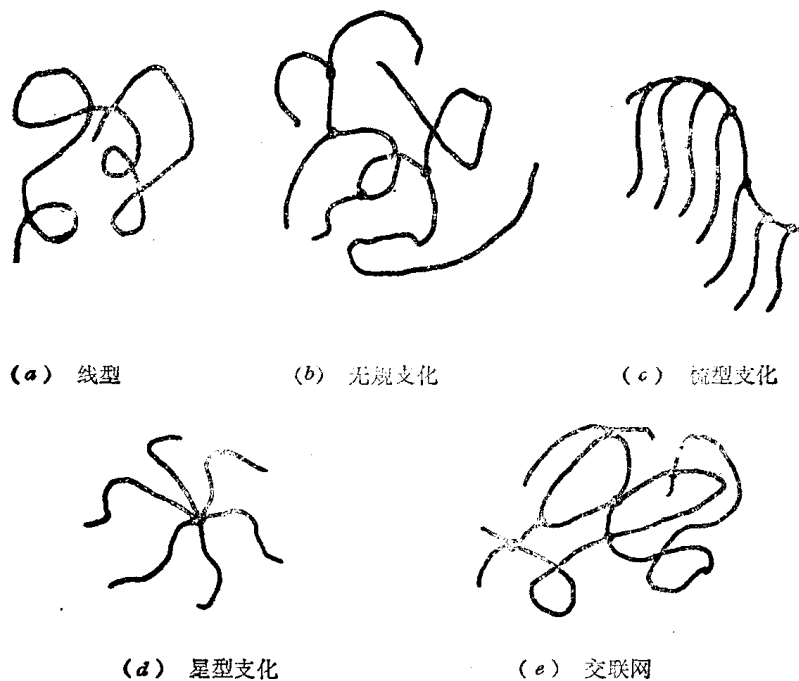
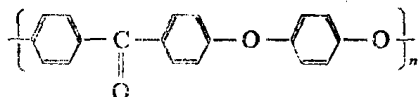


图 2.1 高分子链的构造示意图

支化高分子根据支链的长短可分为短支链支化和长支链支化；根据支化规律又可分为梳型、星型、无规支化等类型。支化结构不同，聚合物在性质上亦出现差别。支化高分子带有或长或

短的支链，支链的运动必然要受到一定限制，但是分子之间还是可以彼此分开的，因此它们仍能在受热时熔融和在适当溶剂中溶解，仍具有可塑性。但同线型高分子相比，性能一般变差。例如低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的性能上的差别（表2-1）就在于前者带有支链而后者为极少有支化的线型分子，支化使得材料的结晶度和强度变差。又如聚醚醚酮



是通过缩聚合成的耐温等级很高的热塑性工程塑料，聚合过程所需温度较高，若不能有效地避免支化反应，将使材料的断裂伸长率和耐温等级下降。

支化程度可由单位体积内的支化点数或两个相邻支化点间的平均分子量来表征。这类参数的测定一般比较困难，因此也用具有相同分子量的支化高分子同线型高分子的平均分子尺寸之比或特性粘数之比（第四章）来评价支化程度的大小。支化分子较线型分子的链段排布得紧凑，因此支化程度越高则上述比值越小。

交联高分子的分子链之间通过链段或化学键连接而形成三维网络，同线型结构与支型结构相对应，把它称为体型结构。热固性塑料、交联橡胶等就是交联高分子的典型实例。交联高分子是体型网络，一整块材料可看成是一个分子，它不能熔融，也不能在溶剂中溶解，只能在交联度不太高时发生溶胀。这种状态也称为凝胶。对于可交联的高分子必须在其交联网络形成之前（凝胶点之前）完成其合成及加工成型过程，一旦形成交联网络其状态就不能再改变了。这当然给材料的合成与加工带来了不便。但交联型结构的形成同时改善了材料的性能，因而在实际应用中有重要地位。例如，橡胶材料一般是把线型分子进行硫化交联，这样才能使其具有可逆弹性、避免永久性形变，正是由于硫化工艺的发明，才使天然橡胶这一最早的橡胶品种得以广泛应用；醇酸树脂涂料在涂装后要经过氧化交联才能使漆膜满足使用性能；环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂因其高度的交联结构而表现出良好的耐热性；而将聚乙烯辐射交联制成交联聚乙烯后，其软化温度和机械强度都将有所提高（表2-1）。

表 2-1 聚乙烯的性能比较

品种	低密度聚乙烯	高密度聚乙烯	交联聚乙烯
性能			
密度/g·cm ⁻³	0.91—0.94	0.95—0.97	0.95—1.40
结晶度/% (X射线衍射法测定)	60—70	95	—
熔点/°C	105	135	—
抗拉强度/MPa	7—15	20—37	10—21
最高使用温度/°C	80—100	120	135
用途	软塑料制品，薄膜材料	硬塑料制品，管材，棒材，单丝绳缆及工程塑料部件	海底电缆，电工器材

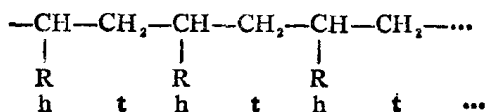
描述交联结构的参数为单位体积内交联点的数目或者两个相邻交联点之间网链的平均分子量。交联程度不太大的聚合物，可通过溶胀度或力学性能来评价交联度的大小。有时网状结构

(凝胶) 和尚未成网的线型或支型结构(溶胶)混在一起, 两者可通过溶剂萃取的方法分离开, 由溶胶的含量可推断交联网络的结构。

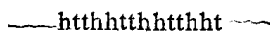
2.1.4 键接结构

键接结构是指单体在形成高分子链时因其相互键接而造成的各基团之间的相对位置。具有对称性结构的单体单元不会引起键接结构的差别, 通常的缩聚反应和乙烯的加聚反应都形成单一的键接结构。但结构不对称的单体在聚合时因键接方式不同可导致结构单元的各基团有不同的位置关系。

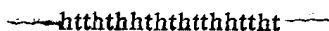
α -取代烯烃具有不对称结构, 可表示为: $\text{CHR}=\text{CH}_2$, R表示取代基。把一个碳作为头(h), 另一个碳作为尾(t), 在聚合时键接顺序不同产生不同的链结构。(1)头-尾接:



(2)头-头(尾-尾)接:

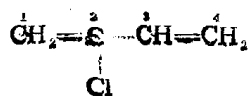


它们的键接顺序是有规的。还可能出现(3)无规键接的情况, 分子结构可表示为:

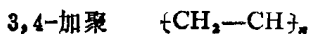
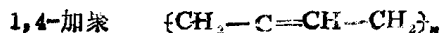


实验表明, 大多数情况下烯类单体主要以头-尾的顺序键接成高分子, 但也有时有头头-尾尾键接的情况发生。

共轭双烯类单体发生加聚反应的链结构同加成方式有关。结构对称的丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的聚合有1,4-加聚和1,2-加聚两种方式, 前者使主链含有双键, 而后者的双键在侧基上。结构不对称的取代丁二烯如2-氯丁二烯



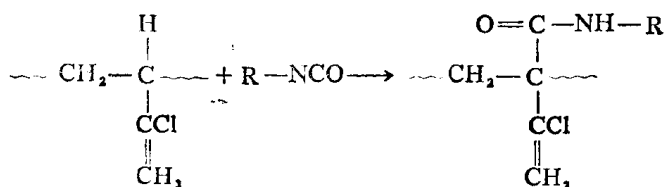
将有三种加成方式, 键结构为:



丁二烯的1,2-加聚及取代丁二烯的各种加聚所得聚合物的重复单元都是结构上不对称的, 因此也存在头-尾、头-头等键接顺序问题。

一般来说, 离子型聚合和基团转移聚合要比自由基聚合的产物中的头-尾式键接结构多

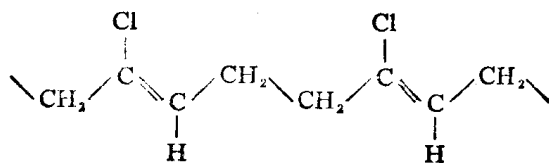
一些。加成方式不同和键接顺序不同造成了聚合物在原子组成相同的条件下仍有不同的化学结构，从而影响到它的性能。例如聚1,4-丁二烯主链双键呈顺式构型时（顺丁橡胶）的玻璃化温度为 -108°C ，而聚1,2-丁二烯的玻璃化温度则为 -4°C ，因此后者在低温下很容易发硬发脆。又如由聚乙烯醇 $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})]_n$ 与甲醛缩合制备维尼纶，只有头-尾键接结构才能使羟基易于同甲醛缩合成环，而头-头键接的结构就不易缩醛化，致使未反应羟基过多，它既增加了维尼纶纤维的缩水性，又降低了纤维的强度。也可对键接结构的异构化现象加以利用。例如用异氰酸酯交联氯丁橡胶（聚氯丁二烯）就是利用了分子链上的少量的3,4-加聚所形成的烯丙基位置上的活性氢：



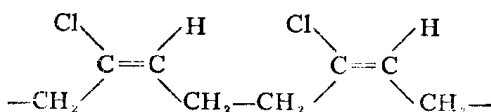
2.1.5 高分子链的构型

构型是指由化学键所确定的原子在空间的几何排列。这种排列由化学键所规定，只有破坏化学键才能使之改变。前面的讨论中我们已经看到键接方式不同可使侧基所处的位置发生变化，下面要说明的是，即使顺序规整性相同的高分子的侧基还可有不同的立体位置，这是构型异构化现象造成的。

顺反异构 又称几何异构，是双键两侧基团的排列方式不同形成的异构体。1,4-加聚的双烯类高分子主链上含有双键，其旁侧基团可排在顺式和反式位置上形成两种链结构。例如聚2-氯-1,4-丁二烯，其反式结构为：



其顺式结构为：



聚合物链段在两种结构中分别处于双键的反式和顺式位置上，出现哪种构型同聚合条件关系都很大。低温下乳液聚合合成的聚氯丁二烯主要为1,4-加成的反式结构，随聚合温度升高，顺式结构含量增多。研究表明，在 -20°C 下聚合时聚氯丁二烯的反式结构可达92.8%，顺式含6%，而在 40°C 下聚合反式结构为85.8%，顺式为13%。又如丁二烯的聚合，当用钴、镍和钛催化体系时，聚合物主要为顺式结构，而用钒或醇烯催化时则主要为反式结构。

顺反构型不同的聚合物性能上可有很大差别。为了提高氯丁橡胶结晶性要求它含有较多的反式结构。聚丁二烯作为橡胶材料为了保证弹性必须使用顺式聚合物，而反式聚丁二烯弹性很差，只做塑料用。天然橡胶中含有98%以上的顺式聚异戊二烯结构，结晶性及结晶熔点较低，密度小，具有优良的橡胶弹性；而杜仲胶（亦称古塔波胶）为反式聚异戊二烯结构，结晶