



高分子物理

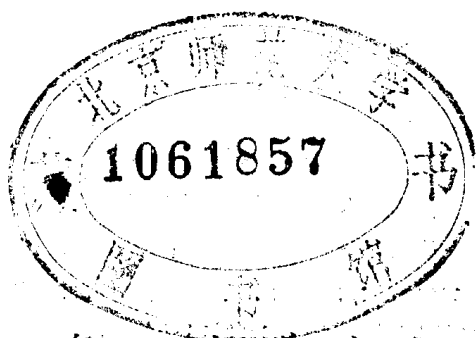
何曼君 陈维孝 董西侠 编



复旦大学出版社

高 分 子 物 理

何曼君 陈维孝 董西侠 编



复旦大学出版社

1982年

高 分 子 物 理

何曼君 陈维孝 董西侠编

复旦大学出版社出版

复旦大学印刷厂印刷

新华书店上海发行所发行 全国新华书店经售

787×1092 1/16 22印张 字数 535千字

1983年1月第一版 1983年1月第一次印刷

印数：1—12,000

书号：13253·001

定价：2.56元

序 言

高分子科学的发展，以三十年代 H. Staudinger 建立高分子学说为开端。此后高分子的化学，特别是高分子的合成方面，有了飞跃的发展，现代的大型高分子合成材料工业，大都肇始于这一时期的研究。其中最突出的成就，是 W. H. Carothers 的缩合聚合，K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合，对理论和生产都是巨大的贡献。

与此同时，高分子物理化学也有相应的发展，主要是研究高分子的溶液，为测定高分子的分子量奠定了基础。

六十年代以来，研究重点转移到高分子物理方面，逐渐阐明了高分子结构和性质的关系，为高分子的理论和实际应用建立了新的桥梁。这一时期的著名代表是 P. J. Flory，他对高分子物理化学和高分子物理都作出了很多贡献。

Staudinger, Ziegler, Natta 和 Flory 都因此获得诺贝尔化学奖金。

本书的内容主要从分子运动的观点，来阐明高分子的结构和性能，着重在力学性质和电学性质方面，同时也兼顾到物理化学和近代的研究方法，可以供大专学校作为教材，也可供有关的高分子工作者参考。

本书由何曼君、陈维孝、董西侠编写，于同隐校订。最初以油印讲义的形式，在复旦大学试用，得到南京大学、四川大学、中国科技大学、交通大学、兰州大学、厦门大学、黑龙江大学、南开大学、华南工学院等单位有关同志的鼓励，特别是顾振军、王源身、史观一等同志提出宝贵意见，在此表示衷心的感谢。复旦大学高分子教研室的许多同志和复旦大学出版社协助本书的出版，也一并表示感谢。

由于高分子物理正处在蓬勃发展的阶段，本书内容有很多值得商讨的地方，加上编者的水平和技术上的原因，本书还存在很多错误，望读者不吝指正。

于 同 隐

1981. 12.

目 录

第一章 高分子链的结构

第一节 概 论	1
1. 1. 1 历史背景.....	1
1. 1. 2 高分子结构的特点.....	3
1. 1. 3 高分子结构的内容.....	4
第二节 高分子链的近程结构	4
1. 2. 1 结构单元的化学组成.....	4
1. 2. 2 键接结构.....	6
1. 2. 3 支化与交联.....	7
1. 2. 4 共聚物的结构.....	9
1. 2. 5 高分子链的构型.....	10
第三节 高分子链的远程结构	11
1. 3. 1 高分子的大小.....	11
1. 3. 2 高分子链的内旋转构象.....	12
1. 3. 3 高分子链的柔顺性.....	15
第四节 高分子链的构象统计	18
1. 4. 1 均方末端距的几何计算法.....	18
1. 4. 2 均方末端距的统计计算法.....	20
1. 4. 3 高分子链柔顺性的表征.....	26
1. 4. 4 高分子链的均方旋转半径.....	27
习题与思考题	28
参考文献	28

第二章 高分子的聚集态结构

第一节 高聚物分子间的作用力	29
2. 1. 1 范德华力与氢键.....	29
2. 1. 2 内聚能密度.....	32
第二节 高分子聚集态的结构模型	33
2. 2. 1 高聚物结晶的形态学.....	33
2. 2. 2 高聚物的晶态结构模型.....	39
2. 2. 3 高聚物的非晶态结构模型.....	44
第三节 高聚物的结晶过程	48
2. 3. 1 高分子结构与结晶能力.....	48
2. 3. 2 结晶速度.....	49
2. 3. 3 Avrami 方程用于高聚物的结晶过程.....	50
2. 3. 4 结晶速度与温度的关系.....	52
2. 3. 5 影响结晶速度的其他因素.....	55
第四节 结晶对高聚物物理机械性能的影响	56
2. 4. 1 结晶度概念及其测定方法.....	56

2.4.2	结晶度大小对高聚物性能的影响	58
2.4.3	结晶高聚物的加工条件-结构-性质的互相关系	61
第五节	结晶热力学	61
2.5.1	结晶高聚物的熔融与熔点	61
2.5.2	结晶温度对熔点的影响	63
2.5.3	成型工艺对高聚物熔点的影响	63
2.5.4	高分子链结构对熔点的影响	65
2.5.5	杂质对高聚物熔点的影响	70
第六节	高聚物的取向态结构	71
2.6.1	高聚物的取向现象	71
2.6.2	高聚物的取向机理	72
2.6.3	取向度及其测定方法	73
2.6.4	取向研究的应用	74
第七节	高聚物的液晶态结构	76
2.7.1	液晶态的结构	76
2.7.2	高分子液晶的结构和性质	78
2.7.3	高分子液晶的应用	80
第八节	共混高聚物的织态结构	80
2.8.1	高分子混合物的概念	80
2.8.2	高分子的相容性	81
2.8.3	共混高聚物聚集态的主要特点	82
2.8.4	非均相共混高聚物的织态结构	83
2.8.5	共混高聚物的聚集态结构对性能的影响	85
	习题与思考题	84
	参考文献	85

第三章 高分子的溶液性质

第一节	高聚物的溶解	86
3.1.1	高聚物溶解过程的特点	86
3.1.2	高聚物溶解过程的热力学解释	87
3.1.3	溶剂的选择	91
第二节	高分子溶液的热力学性质	91
3.2.1	高分子溶液与理想溶液的偏差	91
3.2.2	Flory-Huggins 高分子溶液理论	92
3.2.3	Flory-Krigbaum 稀溶液理论	96
第三节	高分子浓溶液	99
3.3.1	高聚物的增塑	99
3.3.2	纺丝液与涂料	100
3.3.3	高聚物的共混	101
3.3.4	凝胶和冻胶	101
	习题与思考题	103
	参考文献	104

第四章 高聚物的分子量

第一节	高聚物分子量的统计意义	105
4.1.1	平均分子量	105
4.1.2	平均分子量与分布函数	106

4. 1. 3 分子量分布宽度	107
第二节 高聚物分子量的测定	107
4. 2. 1 端基分析	107
4. 2. 2 沸点升高和冰点降低	109
4. 2. 3 膜渗透压	111
4. 2. 4 气相渗透	116
4. 2. 5 光散射	118
4. 2. 6 超速离心沉降	124
4. 2. 7 粘度	127
4. 2. 8 凝胶色谱	140
习题与思考题	140
参考文献	142

第五章 高聚物的分子量分布

第一节 分子量分布的表示方法	143
5. 1. 1 图解表示	143
5. 1. 2 分布函数	144
第二节 基于相平衡的分级方法	146
5. 2. 1 高分子溶液的相分离	146
5. 2. 2 高分子在两相中的分配	149
5. 2. 3 分级实验法	150
5. 2. 4 数据处理	151
第三节 凝胶色谱法	154
5. 3. 1 基本原理	155
5. 3. 2 仪器	158
5. 3. 3 载体和色谱柱	158
5. 3. 4 实验	159
5. 3. 5 数据处理	162
习题与思考题	164
参考文献	166

第六章 高聚物的分子运动

第一节 高聚物的分子热运动	167
6. 1. 1 高分子热运动的主要特点	167
6. 1. 2 高聚物的力学状态和热转变	169
6. 1. 3 高聚物的次级松弛	170
第二节 高聚物的玻璃化转变	171
6. 2. 1 玻璃化转变现象和玻璃化温度的测量	171
6. 2. 2 玻璃化转变机理	173
6. 2. 3 影响玻璃化温度的因素	176
6. 2. 4 玻璃化转变的多维性	187
第三节 高聚物的粘性流动	188
6. 3. 1 高聚物粘性流动的特点	189
6. 3. 2 影响粘流温度的因素	191
6. 3. 3 高聚物的熔融粘度	193
习题与思考题	199
参考文献	200

第七章 高聚物的力学性质

第一节 玻璃态和结晶态高聚物的力学性质	201
7.1.1 描述力学性质的基本物理量.....	201
7.1.2 玻璃态和结晶态高聚物的拉伸.....	209
7.1.3 高聚物的屈服.....	212
7.1.4 高聚物的强度和破坏.....	215
第二节 高弹态高聚物的力学性质	225
7.2.1 橡胶的使用温度.....	225
7.2.2 高弹性的特点.....	228
7.2.3 橡胶的弹性理论.....	229
第三节 高聚物的力学松弛——粘弹性	239
7.3.1 高聚物的力学松弛现象.....	239
7.3.2 粘弹性的力学模型.....	246
7.3.3 粘弹性与时间、温度的关系——时温等效原理.....	252
7.3.4 Boltzmann 叠加原理.....	254
7.3.5 测定高聚物粘弹性的实验方法.....	256
7.3.6 高聚物的松弛转变及其分子机理.....	258
习题与思考题	261
参考文献	262

第八章 高聚物的电学性质

第一节 高聚物的极化及介电常数	265
8.1.1 电介质在外电场中的极化现象.....	265
8.1.2 高分子电介质的极化现象的分子解释.....	866
8.1.3 介电常数与分子极化率的关系.....	268
8.1.4 高聚物的介电常数及其与结构的关系.....	270
第二节 高聚物的介电损耗	273
8.2.1 介电损耗的意义及其产生的原因.....	273
8.2.2 介电损耗的表征.....	274
8.2.3 影响介电损耗的因素.....	276
8.2.4 高聚物的介电弛豫谱.....	280
第三节 高聚物的导电性	286
8.3.1 材料导电性的表征.....	286
8.3.2 高聚物的导电特点.....	287
8.3.3 比表面电阻和比体积电阻.....	288
8.3.4 高聚物的导电性与分子结构的关系.....	289
8.3.5 影响导电性的其他因素.....	292
第四节 高聚物的介电击穿	293
8.4.1 介质击穿现象和介电强度.....	293
8.4.2 高聚物介电击穿的机理.....	294
8.4.3 高聚物的实际介电强度.....	296
第五节 高聚物的静电现象	297
8.5.1 实验现象.....	297
8.5.2 静电起电机理.....	297
8.5.3 静电的危害和防止.....	299
习题与思考题	300

参考文献	301
------------	-----

第九章 高聚物的分析与测试

第一节 热解法	302
9.1.1 质谱法 (MS)	302
9.1.2 气体色谱法 (GC)	306
9.1.3 热解气体色谱法 (PGC)	309
第二节 红外光谱法	312
9.2.1 红外光谱法的基本原理	312
9.2.2 红外光谱在高分子方面的应用	314
第三节 热分析法	318
9.3.1 差热分析法 (DTA)	318
9.3.2 示差扫描量热计 (DSC)	321
9.3.3 热重分析法 (TGA)	322
第四节 电子显微镜法研究高分子的聚集态结构	322
9.4.1 电子显微镜的构造原理	323
9.4.2 电子显微镜的实验方法	323
9.4.3 在高聚物研究中的某些应用	324
9.4.4 扫描电子显微术	326
第五节 X射线衍射和X光小角散射研究法	328
9.5.1 X射线研究晶体结构的原理	328
9.5.2 X光小角散射法 (SAXS)	331
第六节 核磁共振法 (NMR)	334
9.6.1 核磁共振的基本原理	334
9.6.2 核磁共振实验装置	336
9.6.3 化学位移和核磁共振吸收谱	336
9.6.4 核磁共振在高分子链结构研究中的应用	337
第七节 反相色谱法 (Inverse Gas Chromatography)	338
9.7.1 研究聚合物的热转变	339
9.7.2 研究聚合物的结晶	340
9.7.3 研究高分子溶液热力学	341
9.7.4 测量齐聚物的分子量	342
9.7.5 测量扩散系数	343
9.7.6 其它应用	344
第八节 激光小角散射法 (SALS)	344
9.8.1 激光小角散射法测定球晶尺寸的原理	344
参考文献	346

第一章 高分子链的结构

第一节 概 论

1.1.1 历史背景^[1,2]

高分子物理是一门新兴的学科，是在人们长期的生产实践和科学实验的基础上逐渐发展起来的。很久以前，木材、棉、麻、丝、毛、漆、橡胶、皮革和各种树脂等天然高分子材料都已经在人们的生活和生产中得到了广泛的应用。有些加工方法改变了天然高分子的化学组成，如橡胶的硫化、皮革的鞣制、棉麻的丝光处理，以及把天然纤维制成人造丝、赛璐珞等。尽管这些技术取得了重要的结果和丰富的经验，然而，人们并不知道它们的化学组成和结构。直到十九世纪的中叶，都还属于高分子科学的蒙昧时期。

自上个世纪的后期，化学家们才开始研究羊毛、蚕丝、纤维素、淀粉和橡胶等天然高分子的化学组成、结构和形态学。另一方面，无意和有意地合成了一批新的高分子化合物。它们通常以粘稠的液体或无定形粉末的形态出现，无法纯化和分析，因而不受注意，往往被当作废物抛弃。有些高分子化合物虽然投入生产并得到应用，但是人们只知道它是“材料”，并不知道它是“高分子”。到本世纪初期，化学改性和人工合成的高分子才在人们的生活中崭露头角。可以说，这是高分子科学的萌芽时期。

高分子学说是一个“难产儿”，它经历了五十年的争论才艰难地诞生。而高分子物理学就是在这个过程中产生的，同时，它也为高分子学说的诞生立下了汗马功劳。

早在1877年，F. A. Kekulé就曾指出：绝大多数与生命直接联系在一起天然有机物——蛋白质、淀粉、纤维素——可以由很长的链组成，并且这种特殊的结构决定它们具有特殊的性质。但当时有机化学和胶体化学的传统，以压倒的优势掩盖了这一真理的声音。

当时，有机化学家可以熟练地合成和提纯小分子有机物，并分析它们的组成，准确地测定它们的熔点、沸点和分子量等。但是，当他们遇到高分子时，就束手无策了。这种粘稠糊糊的东西，不能用已往的手段提纯和分析，它们不能升华和结晶，也没有固定的熔点和沸点，甚至连表征化合物的最重要的参数——分子量也捉摸不定。因此，有机化学家们认为这种物质不是纯粹的化合物，而是由小分子通过“次价”力结合而成的聚集体，有不少人认为这种物质的溶液是胶体体系。

1893年，E. Fischer曾设想纤维素是一种由葡萄糖单元连结而成的长链，但并没有证明。他详细地研究了糖和氨基酸的化学组成和空间结构，并逐个连接成多肽，直到分子量超过一千。1906年他报告说，他所合成的十八肽已与天然蛋白质相似。他所制备的聚合度为30的单分散多肽是科学上的巨大成就，证明多肽是由许多氨基酸单元通过正常的—CO—NH—化学键相连而成的线型长链分子，这一工作孕育了高分子学说的基本思想。

1920年，H. Staudinger发表了他的划时代的文献“论聚合”，他根据实验结果，论证了聚合过程是大量的小分子自己结合起来的过程。并预言了一些含有某种官能团的有机物

可通过官能团间的反应而聚合，他建议了聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶的长链结构式。它们是由共价键联结起来的大分子，但分子的长度不完全相同，所以不能用有机化学中“纯粹化合物”的概念来理解大分子。这些大分子是许多同系物的混合物，它们彼此结构相似，性质差别很小，难以分离，其分子量只能是一种平均值，……。这些光辉的看法开始拨开了人们眼前的迷雾。

然而，由于高分子的降解和当时实验方法的粗糙，使分子量的测定不能重复，这又给那些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，而是胶粒的重量，因胶粒不稳定，所以结果不重复。这样，双方观点相持不下。

此后，人们改进了实验方法，通过渗透压，端基分析法测定高分子化合物的分子量，所得结果一致。1932年，Staudinger提出了溶液粘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。

通过大量的实验事实，雄辩地证明了大分子的存在，人们又称它为“高分子”或“聚合物”。高分子学说得到愈来愈多的人们的承认，至三十年代末期，高分子学说终于战胜了胶体缔合论，这一时期是高分子学说的争鸣时期，是一个重要的里程碑。从此，高分子科学得到了欣欣向荣的健康的发展。

一当高分子学说被确立起来，便有力地促进了合成高分子工业的发展，一大批合成材料生产出来并迅速商品化，它们可作为纤维，塑料，橡胶，涂料或粘合剂。反过来，这些合成高分子的出现又为理论研究提供了大量的实验材料和积累了丰富的数据，促进了高分子物理的发展。在这一时期，Ostwald和Svedberg发展了研究胶体体系的物理化学方法，利用扩散、沉降、粘度和浊度的测定，建立了高分子溶液定量研究的基础。后来，基于Laue, Bragg, Debye等X射线衍射的发现，Scherrer指出可用这一方法阐明固态甚至微晶物质的结构，终于导致用X射线研究聚合物材料的聚集态结构。

从三十年代至四十年代，高分子物理领域中最有代表性的工作有下述几件：W. Kuhn, E. Guth和H. Mark等把统计力学用于高分子链的构象统计，并建立了橡胶高弹性的统计理论；T. Svedberg把超离心技术发展成为测定高分子的分子量以及分子量分布的方法，并用它测定了蛋白质的分子量；1942年，P. J. Flory和M. L. Huggins利用似晶格模型推导出高分子溶液的热力学性质，这使渗透压等高分子稀溶液的依数性质得到了理论上的解释；P. Debye, 和B. H. Zimm等发展了光散射法研究高分子溶液的性质；1949年，在大量的流体力学理论研究的基础上，Flory和Fox把热力学和流体力学联系起来，使高分子溶液的粘度、扩散、沉降等宏观性质与分子的微观结构有了联系；另外，对高分子聚集态的粘弹性质（如转变现象，松弛行为等）的研究也取得了重要成果，最著名的是A. V. Tobolsky, M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry以及P. E. Rouse, F. Bueche和B. H. Zimm等人的工作。J. D. Watson和F. H. C. Crick用X射线衍射法研究高分子的晶态结构，于1953年确定了脱氧核糖核酸的双螺旋构象。此后人们发现许多天然高分子和合成高分子都具有这种奇特的结构。此外，象偏振红外吸收光谱，旋光色散，核磁共振，示差热分析，在密度梯度池中的沉降和扩散等聚合物鉴定的新方法都得到了一定程度的发展。至五十年代，高分子物理学即基本形成。

概括起来，高分子物理的内容主要由三个部分组成。第一方面是高分子的结构，包括

单个分子的结构和聚集态的结构。这是很重要的方面，因为结构是对材料的性能有着决定性影响的因素。第二方面是高分子材料的性能，其中主要是粘弹性，这是高分子材料最可贵之处，也是为低分子材料所缺乏的性能。研究粘弹性可以借助于力学方法，电学方法以及其它手段。那么，结构和性能之间又是通过什么内在因素而联系起来呢？这就是分子的运动。因为高分子是如此庞大，结构又是如此复杂，它的运动形式千变万化，用经典力学研究高分子的运动有着难以克服的困难，只有用统计力学的方法才能描述高分子的运动。通过分子运动的规律，把微观的分子结构与宏观的物理性质联系起来。因此，分子运动的统计学是高分子物理的第三个方面。

在最近二十年期间，高分子物理这门学科仍旧在迅速地发展着。目前，有些理论还不够完善，有些实验技术还需要改进，这有待于广大高分子科学工作者继续研究和探讨。

我国对于高分子科学的研究自五十年代开始，随着高分子工业的迅速发展，研究的课题在不断扩展和深入，其中最突出的成就是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合成蛋白质，对于揭开生命的奥秘有着重大的意义^[3]。

1.1.2 高分子结构的特点

材料的物理性能是分子运动的反映，结构是了解分子运动的基础。研究高分子结构的意义在于了解分子内和分子间相互作用的本质，即通过对于分子运动的理解建立结构与性能间的内在联系，掌握了结构与性能的关系，就有可能合成具有指定性能的聚合物，或改善现有聚合物的性能，使其更能满足实际需要，并为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。

高聚物的结构是非常复杂的，与低分子物质相比有如下几个特点：

1. 高分子是由很大数目 (10^3 — 10^5 数量级) 的结构单元组成的。每一结构单元相当于一个小分子，这些结构单元可以是一种 (均聚物)，也可以是几种 (共聚物)，它们以共价键相连接，形成线型分子、支化分子、网状分子等。

2. 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而具有柔性。并由于分子的热运动，柔性链的形状可以不断改变。如果化学键不能作内旋转，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。

3. 高分子是由很多结构单元所组成，因此结构单元之间的范德华相互作用显得特别重要。

4. 只要高分子链中存在交联，即使交联度很小，高聚物的物理力学性能也会发生很大变化，最主要的是不溶解和不熔融。

5. 高分子的聚集态有晶态和非晶态之分，高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差很多，存在很多缺陷。但高聚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联结而成的，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，尤其是经过受力变形后的高分子材料更是如此。

6. 要使高聚物加工成有用的材料，往往需要在其中加入填料、各种助剂、色料等。有时用两种或两种以上的高聚物共混改性，这些添加物与高聚物之间以及不同的高聚物之间是如何堆砌成整块高分子材料的，又存在着所谓织态结构问题。织态结构也是决定高分子材料性能的重要因素。

1.1.3 高分子结构的内容^[4]

高分子结构的内容，可分为两个组成部分，一是高分子的链结构，二是高分子的聚集态结构。链结构又分近程结构（化学结构，或称一级结构）和远程结构（或称二级结构）。链结构是指单个分子的结构和形态，聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构，包括晶态结构，非晶态结构，取向态结构，液晶态结构以及织态结构。前四者是描述高分子聚集态中的分子之间是如何堆砌的，又称三级结构。织态结构和高分子在生物体中的结构则属于更高级的结构。

高分子的二级结构和三级结构见图 1—1 所示。

二级结构

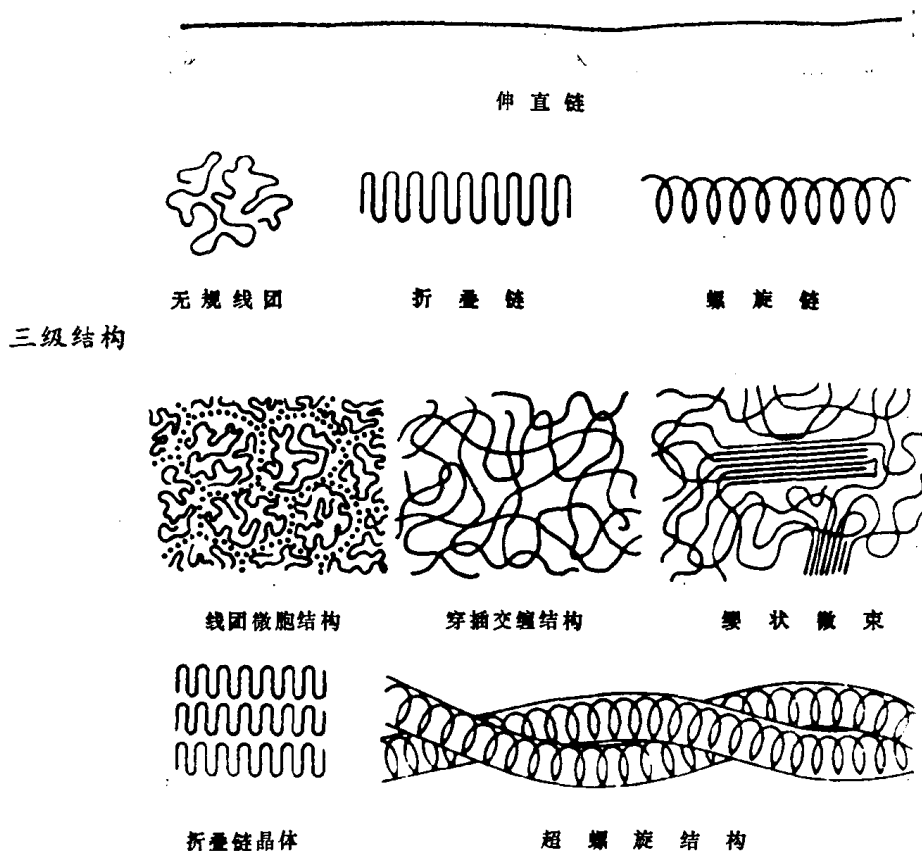


图 1—1 高分子的二级和三级结构示意图

第二节 高分子链的近程结构^[5-6]

1.2.1 结构单元的化学组成

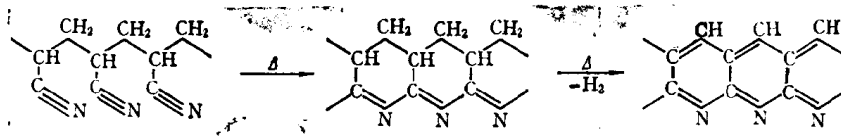
人们通过长期的实践和研究，证明高分子是链状结构。一般合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为高分子链，高分子链中的重复结构单元的数目称为聚合度。高分子链的化学组成不同，聚合物的化学和物理性能也不同。例如：

分子主链全部由碳原子以共价键相联结的碳链高分子，它们大多由加聚反应制得，如常见的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等，这类高聚物不易水解。

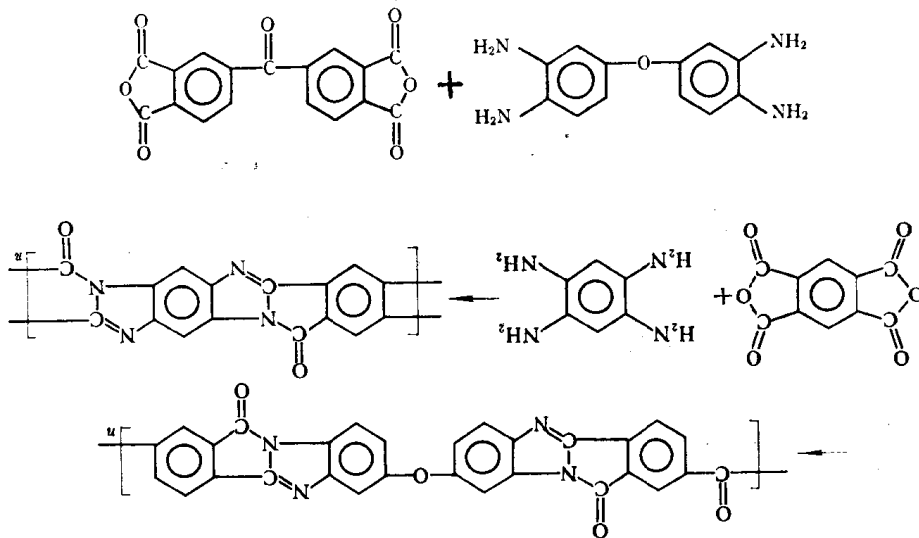
分子主链由两种或两种以上的原子如氧、氮、硫、碳等以共价键相联结的杂链高分子，如聚酯、聚酰胺、酚醛树脂、聚甲醛、聚砒等，这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合而制得，因主链带有极性，较易水解、醇解或酸解。

主链中含有硅、磷、锗、铝、钛、砷、铋等元素的高分子称为元素高分子，这类聚合物一般具有无机物的热稳定性及有机物的弹性和塑性。

分子的主链不是一条单链而是象“梯子”和“双股螺线”那样的高分子链。例如聚丙烯腈纤维加热时，在升温过程中会发生环化芳构化而形成梯形结构，继续高温处理则成为碳纤维，可作为耐高温高聚物的增强填料。



又如以二苯甲酮四羧酸二酐和四氨基二苯醚聚合可得分段梯型聚合物，以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯型聚合物：



这类高分子的链在受热时不易被打断。即使几个键断了，只要不是在同一个小梯格或螺圈里，不会降低分子量，只有当一个梯格或螺圈里的两个键同时断开时，分子量才会降低，这样的几率当然要小得多。因此这类聚合物一般都具有较高的热稳定性。

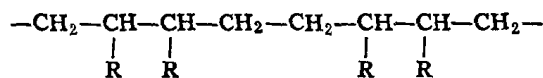
此外还有片型、带型、遥爪型等特殊结构的高分子链。

除了结构单元的组成以外，端基对聚合物性能的影响也不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理，端基可能来自单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂，其化学性质与主链很不相同。

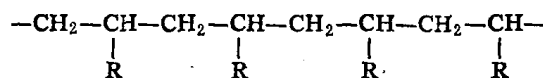
端基对聚合物的热稳定性影响很大，链的断裂可以从端基开始，所以有些高分子需要封头，以提高耐热性。例如聚甲醛的羟端基被酯化后，热稳定性显著提高。聚碳酸酯也有封头的问题，羟端基和酰氯端基都能促使聚碳酸酯在高温下降解，使热稳定性降低。所以在聚合过程中需要加入单官能团的化合物，如苯酚类，这样既可封头提高耐热性，又可控制分子量。

1.2.2 链接结构

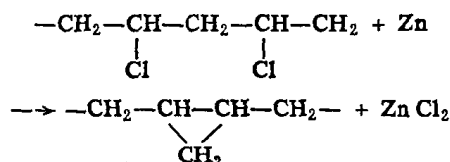
链接结构是指结构单元在分子链中的联结方式，它也是影响性能的重要因素之一。缩聚过程中结构单元的链接方式一般都是明确的，但在加聚过程中，单体的链接方式可以有所不同。例如单烯类单体($\text{CH}_2=\text{CHR}$)在聚合过程中可能的链接方式有头-头(尾-尾)接



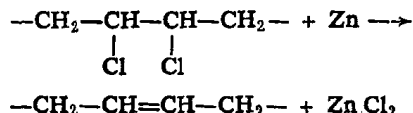
和头-尾接



之分，当然也有可能是两种方式同时出现的无规链接。许多实验证明：在自由基或离子型聚合的产物中，大多数是头-尾链接的。例如研究聚氯乙烯的链接结构，可用化学方法，即在二氧六环中将锌粉与聚氯乙烯共煮，从脱氯量来推测其链接结构^[7]。若聚氯乙烯分子的结构单元是头-尾相接的，将发生如下反应

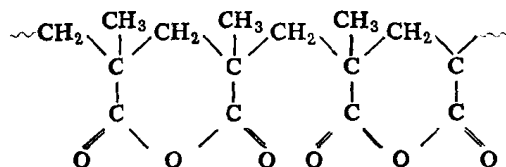


统计法计算的结果说明，反应完成后，可除去试样中总含氯量的 86.5%，且产物中含有环丙烷单元。若聚氯乙烯的链接结构是头-头(尾-尾)相接，则按下式反应

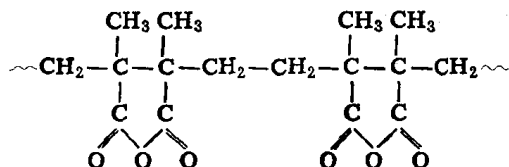


产物中含有双键，脱氯量可达 100%。若链接方式是无规的，则脱氯量应为 81.6%。实验测定结果：锌可除去聚氯乙烯试样中总含氯量的 84—87%，因此推知聚氯乙烯为头-尾链接。另外从红外光谱中发现经脱氯后的聚氯乙烯中含有 86% 的环丙烷结构，双键的含量很少，这也说明聚氯乙烯以头-尾接为主。

聚甲基丙烯酸在 200℃ 加热降解，有两种反应发生：小部分高分子链降解成单体，大部分发生脱水成环反应。若聚甲基丙烯酸是头-尾链接，脱水反应产生六元环结构。



若聚甲基丙烯酸是头-头(尾-尾)链接，则产生五元环结构。

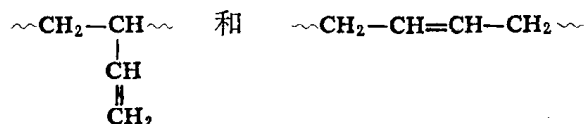


红外光谱研究的结果证明只有六元环结构存在，因此聚甲基丙烯酸的分子链是头-尾链接的。

对于烯类高分子而言，虽然头-尾键接方式占压倒优势，但也不能排除头-头键接结构的存在，例如聚醋酸乙烯酯中就含有少量的头-头键接；聚偏氟乙烯中头-头键接含量为8—12%；聚四氟乙烯中头-头键接含量可高达32%。

聚合反应中由于氧的作用以及单体或溶剂中杂质的存在，可能发生一些异常反应，使高分子链中存在少量其它的键接结构。例如聚氯乙烯中有双键的存在；聚苯乙烯中有醌基结构的存在等。高分子链中的这些异常结构，有可能影响高聚物的热稳定性。

双烯类聚合物的键接结构更为复杂，如丁二烯，在聚合过程中有1, 2-加聚和1, 4-加聚，分别得到如下两种产物



对于1,2-加聚和3,4-加聚，可能有头-尾和头-头等不同的键接方式；对于1,4-加聚，又有顺式和反式等各种构型。

在第二（或第三）碳原子上有取代基的双烯类单体



在1,4-加聚中也有头-尾和头-头两种键接方式存在。自由基聚合的聚氯丁二烯，其1,4-加成产物中主要是头-尾相接，但头-头键接含量有时可高达30%；在聚顺氯丁二烯分子链中，头-头键接含量为40—50%。至于聚异戊二烯可能有1,4-、1,2-及3,4-三种键接方式。

分子链中结构单元的连接方式往往对聚合物的性能有比较明显的影响，用来作为纤维的高聚物，一般都要求分子链中单体单元排列规整，使聚合物结晶性能较好，强度高，便于抽丝和拉伸。例如用聚乙烯醇做维尼纶，只有头尾连接才能与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛。如果是头头相接的，羟基就不易缩醛化，使产物中仍保留一部分羟基，这是维尼纶纤维缩水性较大的根本原因。而且羟基的数量太多，会使纤维的强度下降。为了控制高分子链的结构，往往需要改变聚合条件。一般来说，离子型聚合的比自由基聚合的产物，头-尾结构的含量要高一些。

1.2.3 支化与交联

一般高分子都是线型的，分子长链可以蜷曲成团，也可以伸展成直线，这取决于分子本身的柔顺性及外部条件。线型高分子的分子间没有化学键结合，在受热或受力情况下分子间可互相移动（流动），因此线型高聚物可以在适当溶剂中溶解，加热时可以熔融，易于加工成型。

如果在缩聚过程中有三个或三个以上官能度的单体存在；或在加聚过程中，有自由基的链转移反应发生；或双烯类单体中第二双键的活化等，都能生成支化的或交联的高分子。

支化高分子的化学性质与线型分子相似，但支化对物理机械性能的影响有时相当显著。例如高压聚乙烯，由于支化破坏了分子的规整性，使其结晶度大大降低。低压聚乙烯是线型分子，易于结晶，故在密度、熔点、结晶度和硬度等方面都要高于前者，见表1—1。

表 1—1 高压聚乙烯与低压聚乙烯性能比较表

	密 度	熔 点	结 晶 度	用 途
高 压 聚 乙 烯	0.91—0.94	105°C	60—70%	薄 膜(软性)
低 压 聚 乙 烯	0.95—0.97	135°C	95%	瓶、管、棒等(硬性)

支化高分子又有星型、梳型和无规支化之分，它们的性能也有差别。

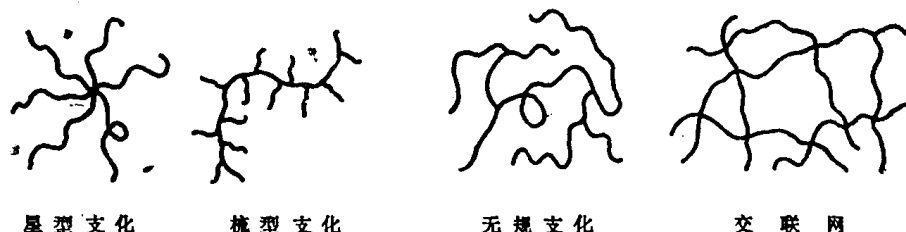


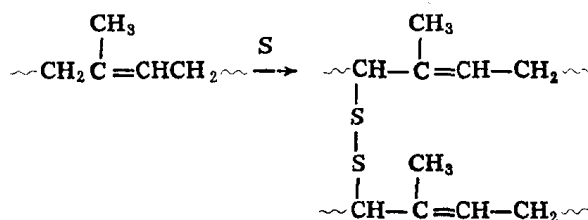
图 1—2 高分子链的支化与交联

图 1—2 表示高分子链的支化与交联情况。一般说来，支化对于高分子材料的使用性能是有影响的。支化程度越高，支链结构越复杂，则影响越大。例如无规支化往往降低高聚物薄膜的拉伸度。以无规支化高分子制成的橡胶，其抗张强度及伸长率均比线型分子制成的橡胶为差。

通常，以支化点密度或两相邻支化点之间的链的平均分子量来表示支化的程度，称为支化度。

高分子链之间通过支链联结成一个三维空间网型大分子时即成为交联结构。交联与支化是有质的区别的，支化的高分子能够溶解，而交联的高分子是不溶不熔的，只有当交联度不太大时能在溶剂中溶胀。热固性塑料（酚醛、环氧、不饱和聚酯等）和硫化的橡胶都是交联的高分子。

橡胶的硫化是聚异戊二烯的分子之间产生硫桥。



原先未经硫化的橡胶，分子之间容易滑动，受力后会产生永久变形，不能回复原状，因此没有使用价值。经硫化的橡胶，分子之间不能滑移，才有可逆的弹性变形，所以橡胶一定要经过硫化变成交联结构后才能使用。

又如聚乙烯，虽然熔点在 125°C 以上，但在 100°C 以上使用时会发软。经过辐射交联或化学交联后，可使其软化点及强度大大提高。见表 1—2。交联聚乙烯大都用作电气接头、电缆和电线的绝缘套管。

高分子的交联度不同，性能也不同，交联度小的橡胶（含硫 5% 以下）弹性较好，交联度大的橡胶（含硫 20—30%）弹性就差，交联度再增加，机械强度和硬度都将增加，最终失去弹性而变脆。所谓交联度，通常用相邻两个交联点之间的链的平均分子量 \bar{M}_c 来表示。