

国家级精品课程教材



新编 高聚物的 结构与性能

何平笙 编著



科学出版社

www.sciencep.com

国家级精品课程教材

新编高聚物的结构与性能

何平笙 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是国家级精品课程“高聚物的结构与性能”的新编教材,是2005年“全面提升高分子物理重点课程的教学质量”国家级教学成果奖二等奖内容的全面体现。全书系统讲述高聚物的近程、远程和凝聚态结构,以及高聚物的力学、电学、光学、磁学、热学、流变和溶液性能,通过分子运动揭示“分子结构与材料性能”之间的内在联系及基本规律,更进一步提出包括“凝聚态结构与制品性能”关系和“电子态结构与材料功能”关系在内的三个层次的结构与性能关系理念,以期对高聚物材料的合成、加工、测试、选材、使用和开发提供理论依据。全书还介绍了我国学者的研究成果及编者多年教学研究的心得和对已有体系、知识点的新理解、新认识。

本书可作为高等学校理科化学类、化工、轻工纺织、塑料、纤维、橡胶、复合材料等工科材料类本科学生的教材,也可作为有关专业研究生的参考教材,对从事高聚物材料工作的有关工程技术人员和科研人员也是一本有用的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新编高聚物的结构与性能/何平笙编著. —北京:科学出版社,2009
(国家级精品课程教材)
ISBN 978-7-03-025613-3

I. 新… II. 何… III. ①高聚物-结构-教材②高聚物-性能-教材
IV. 0631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 168142 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:刘小梅
责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009年9月第一版 开本:B5(720×1000)

2009年9月第一次印刷 印张:38

印数:1—3 000 字数:746 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

自中国科学技术大学 1958 年成立高分子化学和高分子物理系以来,由已故的钱人元院士开设的“高聚物结构与性能”课程已 50 余年了,根据钱先生讲课笔记整理出版的《高聚物的结构与性能》一书(科学出版社,1981 年第一版)被许多高校选做教材。近 10 年来,编者不但在授课时添加了高分子物理的新成果、新发现,更重要的是对课程进行了深入的教学研究,加深了对已有体系、知识点的全新理解,深受学生好评,因而在 2005 年获得安徽省教学成果奖一等奖和国家级教学成果奖二等奖,“高聚物结构与性能”也被评为国家级精品课程。本书就是在上述教学研究的基礎上新编而成的。

高分子科学由高分子化学、高分子物理和高分子加工三大部分组成。高分子化学主要是研究如何从小分子单体合成(聚合)得到高分子化合物——高聚物,高分子加工则是研究如何把高聚物制成实用的制品,而高分子物理则包含有以高聚物为对象的全部物理内容。

作为大学本科生的课程,“高分子物理”实在难以承担这个“包含有以高聚物为对象的全部物理内容”的重任。这一方面是由于“高分子物理”目前还达不到通常物理学各分支的成熟程度,另一方面是由于仍隶属于化学大框架下的高分子专业学生也难以接受更多、更深的物理和数学知识。事实上,“高分子物理”目前还主要是讲述高聚物材料的结构与性能,以及它们之间的相互关系,因此,我们仍然采用“新编高聚物的结构与性能”作为书名。依据相对分子质量的大小,高分子化合物大致可分为低聚物和高聚物,但作为材料来使用的大多是相对分子质量很高的高聚物。低聚物主要用作黏合剂、高能燃料等,不包含在本书的范围之内。因此,全书仍然使用“高聚物”这个名称。

本课程的基本任务就是探求高聚物的结构与性能,揭示结构与性能之间的内在联系及其基本规律,以期对高聚物材料的合成、加工、测试、选材和开发提供理论依据。编者认为,高聚物结构与性能的关系有三个层次,即通过分子运动联系“分子结构与材料性能”关系、通过产品设计联系“凝聚态结构与制品性能”关系和通过凝聚态物理知识联系“电子态结构与材料功能”关系。由于历史的原因,无论是国内教材,还是国外教材大都只涉及上述的第一个结构层次,内容基本上只是“分子结构与材料性能”的关系,要详细理解第二和第三个结构层次,需要开设正规的“流变学”和“凝聚态物理”的专门课程,尽管这已经超出了本书的范围,但上述高聚物结构与性能关系三个层次的理念,已牢牢树立在编者心中,并力求在本书编写中体

现出来。

值得指出的是,我国高分子物理学家以高分子链单元间的相互作用,特别是从链单元间的相互吸引在凝聚态形成过程中的作用这一国际上独创的观点出发,纵观高聚物的全部相态——高聚物溶液、非晶态、晶态和液晶态中存在的问题,开展了深入系统的研究工作,取得了若干国际前沿性的研究成果。在分子物理领域提出了一些新概念,形成了有我国特色的高分子物理学派,还独创了全新的电磁振动塑化挤出加工方法等,编者都尽量在本书中反映这些成果。此外,本书还增添了高聚物宏观单晶体、可能的二维橡胶态等新内容,指出了不同结晶方式(先聚合、后结晶,还是先结晶、后聚合)会得到完全不同的高聚物晶体,重新考虑了 Williams-Landel-Ferry(WLF)方程的意义,认为它是高聚物特有分子运动所服从的特殊温度依赖关系等,全面介绍了编者对已有体系和知识点的新理解。

如前辈所言,编书如造园,取他山之石,引他池之水,但一山一水如何排布却彰显造园者的构思。书中引用了众多国内外公开出版的教材和专著中的论述或研究成果,谨向所有作者致以深切的谢意,不及面询允肯,敬请海涵。感谢朱平平教授、杨海洋副教授对书稿所提的宝贵意见,感谢李春娥高工为本书打录和校订文稿;本书内容在中国科学技术大学高分子科学与工程系连年讲授,也在中国科学院长春应用化学研究所讲授过7次,校、所多届学生对课程内容和安排都提过不少好的建议,在此一并表示感谢。书后附录中列出了有关高分子物理详细的教材和参考书目,以供读者查询和进一步阅读。附录中还列出了编者近十年来公开发表的三十余篇有关高分子物理教学研究论文的目录,读者可参考阅读并分享编者教学研究的心得。

由于编者水平有限,书中难免存在缺漏和不足之处,敬请读者和专家不吝批评、斧正。

何平笙

2009年4月

目 录

前言

第 1 章 高分子链的近程结构	1
1.1 高聚物结构的特点和高聚物的性能	1
1.1.1 从软物质谈起	1
1.1.2 高聚物结构的特点	1
1.1.3 高聚物性能的概念	6
1.2 高聚物分子内与分子间的相互作用	7
1.2.1 化学键	7
1.2.2 极性的相互作用	10
1.2.3 范德华力和氢键	11
1.2.4 内聚能和内聚能密度	13
1.3 高分子链的近程结构.....	15
1.3.1 结构单元的化学组成	15
1.3.2 端基	16
1.3.3 结构单元的键接方式	17
1.3.4 结构单元的空间立构	19
1.3.5 支化和交联	21
1.3.6 结构单元的键接序列	24
1.4 测定近程结构的方法.....	28
1.4.1 一般化学法	29
1.4.2 裂解色谱法	29
1.4.3 红外光谱法	30
1.4.4 X 射线衍射法	30
1.4.5 核磁共振法	31
1.4.6 质谱法	32
复习思考题	32
第 2 章 高分子链的远程结构	34
2.1 分子的内旋转和高分子链的柔性.....	35
2.1.1 小分子的内旋转	35
2.1.2 高分子链的柔性	38

2.2	高分子链的构象统计	42
2.2.1	均方末端距	42
2.2.2	实际链的均方末端距	50
2.2.3	影响高分子链柔性的各种因素	53
2.3	刚性链结构	57
	复习思考题	59
第3章	高分子链的凝聚态结构	61
3.1	引言	61
3.1.1	气体、液体、固体和气态(相)、液态(相)、固态(相)	61
3.1.2	高分子链凝聚态结构的基本问题	62
3.1.3	高分子链是如何凝聚的	62
3.1.4	高分子链凝聚态结构的内容	65
3.1.5	高分子链在晶体中的构象	67
3.1.6	高分子凝聚态结构与性能的关系	70
3.2	高分子链凝聚态的结构模型	70
3.2.1	晶态高聚物的结构模型	70
3.2.2	非晶态高聚物的结构模型	76
3.2.3	高分子链的缠结	78
3.3	高聚物的结晶形态	80
3.3.1	从溶液或熔体中结晶	81
3.3.2	固态晶相聚合和高聚物的宏观单晶体	86
3.3.3	单链单晶	92
3.3.4	高聚物超薄膜的结晶	99
3.4	高聚物的结晶过程	100
3.4.1	结晶过程	100
3.4.2	结晶动力学和阿夫拉米方程	103
3.4.3	影响高聚物结晶的结构因素和外界因素	107
3.4.4	斯特罗伯高聚物晶体生长模型	112
3.5	高聚物结晶的研究方法	113
3.5.1	高聚物结晶形态的研究方法	113
3.5.2	高聚物晶体基本参数的测定	114
3.5.3	高聚物结晶过程的研究方法	115
3.5.4	高聚物结晶度及其测定	116
3.6	高聚物的液晶态	119
3.6.1	液晶及其分类	119

3.6.2	高聚物液晶	122
3.6.3	高聚物液晶的表征	124
3.6.4	高聚物液晶的分子结构特征	125
3.6.5	高聚物液晶的相行为	127
3.6.6	功能性高聚物液晶	132
3.6.7	高聚物液晶的应用简介	135
3.6.8	我国高分子科学家对高聚物液晶研究的贡献	137
3.7	高聚物的取向态	139
3.7.1	几个基本概念	140
3.7.2	晶态高聚物的拉伸取向	145
3.7.3	取向度及其测定方法	146
3.7.4	影响高聚物取向的因素	150
3.7.5	我国学者在取向态方面的贡献——GOLR 态	152
	复习思考题	152
第 4 章	高聚物的分子运动	155
4.1	高聚物分子运动的特点	155
4.1.1	运动单元的多重性	155
4.1.2	分子运动的时间依赖性	157
4.1.3	高聚物分子运动的温度依赖性	158
4.2	高聚物特有的链段运动——玻璃化转变	159
4.2.1	玻璃化转变的定义	159
4.2.2	玻璃化转变的实用意义	160
4.2.3	玻璃化转变的学科意义	160
4.2.4	玻璃化转变现象	160
4.2.5	玻璃化转变的理论	162
4.2.6	影响玻璃化温度的结构因素	167
4.2.7	改变玻璃化温度的各种手段	173
4.2.8	高聚物玻璃化转变的几个特殊情况	179
4.3	比链段更小运动单元的运动——玻璃态高聚物的次级转变	182
4.3.1	局部松弛模式	182
4.3.2	曲柄运动	183
4.3.3	杂链高聚物主链中杂链节的运动	183
4.3.4	侧基或侧链的运动	184
4.3.5	物理老化	185
4.4	晶态高聚物的分子运动	186

4.4.1	结晶熔融	187
4.4.2	一种晶型到另一种晶型的转变	187
4.4.3	晶区中小侧基的运动	188
4.4.4	晶区缺陷部分的运动	189
4.4.5	晶区与非晶区之间相互作用	189
4.4.6	晶区中晶粒的摩擦损耗	189
4.5	高聚物分子运动的研究方法	189
4.5.1	膨胀计法	190
4.5.2	差示扫描量热法	192
4.5.3	力学松弛法	193
4.5.4	介电松弛法	205
4.5.5	宽谱线核磁共振法	206
	复习思考题	211
第5章	高聚物的力学性能	213
5.1	形变类型、应力、应变和胡克定律	213
5.1.1	简单剪切	213
5.1.2	本体压缩	214
5.1.3	单向拉伸和单向压缩	215
5.1.4	弯曲	216
5.1.5	胡克定律	216
5.2	橡胶的高弹性	217
5.2.1	高弹性的特点	217
5.2.2	高弹性热力学分析	218
5.2.3	高弹性的统计理论	221
5.2.4	内能对高弹性的贡献	226
5.2.5	交联橡胶应力-应变关系的试验研究	227
5.2.6	弹性大形变的唯象理论	231
5.3	高聚物的黏弹性	234
5.3.1	高聚物黏弹性的力学模型	234
5.3.2	麦克斯韦串联模型	236
5.3.3	沃伊特-开尔文并联模型	241
5.3.4	三元件模型——标准线性固体	244
5.3.5	力学模型的广义形式	248
5.3.6	松弛时间谱和推迟时间谱	250
5.4	高聚物力学性能的温度依赖性	253

5.4.1	形变-温度曲线,模量-温度曲线和动态力学温度谱	254
5.4.2	时温等当和转换——时温转换原理	258
5.4.3	组合曲线(主曲线)	260
5.4.4	WLF 方程	262
5.5	高聚物的塑性和屈服行为	265
5.5.1	应力-应变曲线,真应力和真应变	266
5.5.2	高聚物屈服过程特征	269
5.5.3	屈服的微观解释	272
5.5.4	屈服后现象	276
5.6	高聚物的断裂和强度	280
5.6.1	高聚物的脆性断裂和韧性断裂	281
5.6.2	高聚物的理论强度	286
5.6.3	应力集中	289
5.6.4	格里菲思理论	291
5.6.5	断裂的分子动力学理论——茹柯夫理论	292
5.6.6	普适断裂力学理论	295
5.6.7	玻璃态高聚物的银纹和开裂现象	296
5.6.8	高聚物的冲击强度	299
	复习思考题	305
第 6 章	高聚物的流变性能	309
6.1	各种模塑法和高聚物熔体的性能	309
6.2	高聚物熔体的非牛顿性	310
6.2.1	牛顿流体	310
6.2.2	非牛顿流体	311
6.2.3	高聚物熔体的流动	313
6.3	剪切黏度的测定及其影响因素	315
6.3.1	剪切黏度测定方法	315
6.3.2	影响高聚物熔体剪切黏度的各种因素	319
6.4	高聚物熔体的拉伸黏度	328
6.4.1	拉伸黏度	328
6.4.2	高聚物熔体拉伸黏度的几个类型	329
6.4.3	拉伸黏度的工艺意义	330
6.4.4	拉伸黏度的试验测定	331
6.5	高聚物熔体的弹性	332
6.5.1	弹性剪切模量	333

6.5.2	拉伸弹性	334
6.5.3	法向应力	335
6.5.4	爬杆效应	336
6.5.5	无管虹吸效应	337
6.5.6	末端压力降	337
6.5.7	挤出胀大	338
6.5.8	不稳定流动和熔体破裂	340
6.6	加工成形工艺中典型流动分析	342
6.6.1	挤塑	343
6.6.2	吹塑	346
6.7	高聚物电磁动态塑化挤出方法	346
6.8	高聚物力学性能与制品设计的关系	349
	复习思考题	354
第7章	高聚物的电学性能	357
7.1	高聚物电学性能的特点	357
7.2	高聚物的介电性能	358
7.2.1	介电性能的一般概念	358
7.2.2	介电系数和介质损耗	360
7.2.3	电学模型与力学模型的类比	363
7.3	高聚物的介电性能	365
7.3.1	高分子链的偶极矩	365
7.3.2	高聚物的介电系数和介质损耗	367
7.3.3	影响高聚物介电性能的因素	368
7.3.4	高聚物的介电松弛和介电弛豫谱	371
7.4	高聚物的导电性	374
7.4.1	导电高聚物的基本概念	375
7.4.2	派尔斯不稳定性	376
7.4.3	聚乙炔	378
7.4.4	一维导体特有的“孤子”态	379
7.4.5	聚乙炔基态的简并性	380
7.4.6	反式聚乙炔中的孤子和极化子	381
7.4.7	畴壁中的电子状态	384
7.4.8	掺杂	386
7.4.9	基态非简并的高聚物导体	389
7.4.10	二维体系的导电高聚物	390

7.4.11 其他导电高聚物	391
7.5 电致发光共轭高聚物	394
7.6 高聚物的超导性	398
7.6.1 超导体中自由电子导电的路线	399
7.6.2 超导态和 BCS 超导理论的基本概念	399
7.6.3 超导高聚物的利特尔模型	402
7.6.4 聚 3-己基噻吩有机高聚物超导体	404
7.7 单链高分子的导电性	404
7.8 高聚物的其他电学性能	408
7.8.1 高聚物的压电极化与热电极化	408
7.8.2 高聚物驻极体及热释电	412
7.8.3 高聚物的电击穿	416
7.8.4 高聚物的静电现象	419
复习思考题	421
第 8 章 高聚物的热学、光学和磁学性能	423
8.1 高聚物的热稳定性和耐高温高聚物材料	423
8.1.1 高聚物结构与耐热性的关系——马克三角形原理	424
8.1.2 高聚物的热分解	431
8.2 高聚物的热膨胀	439
8.2.1 热膨胀的定性解释	439
8.2.2 PTS 单晶体的负膨胀系数	443
8.2.3 非晶态高聚物的热膨胀——取向的影响	445
8.2.4 晶态高聚物的热膨胀	448
8.3 高聚物的热传导	449
8.3.1 固体高聚物的热传导	450
8.3.2 高聚物熔体和溶液的热传导	453
8.4 阻燃高聚物	456
8.5 高聚物的一般光学性能	459
8.5.1 折射	460
8.5.2 透光度	463
8.5.3 光的反射	464
8.6 光学塑料	465
8.6.1 常见的光学塑料	465
8.6.2 新型光学塑料	468
8.7 高聚物光纤(塑料光纤 POF)	469

8.8	高聚物微透镜阵列	472
8.9	高聚物的磁学性能	473
8.9.1	有机化合物磁学性能的一般概念	474
8.9.2	结构型有机高聚物磁体	476
	复习思考题	481
第9章	高聚物的溶液性能	483
9.1	高聚物溶液性质的特点	483
9.2	高聚物的溶解和溶剂的选择	485
9.2.1	影响高聚物溶解的因素	485
9.2.2	高聚物溶解的热力学解释	486
9.2.3	互溶性判定和溶剂的选择	487
9.2.4	溶解的目的和溶液的用途	492
9.3	柔性链高聚物的溶液热力学性质	492
9.3.1	理想溶液	493
9.3.2	高聚物溶液的统计理论——弗洛里-哈金斯似格子模型理论	494
9.3.3	稀溶液理论	503
9.4	高聚物溶液的相平衡	507
9.4.1	渗透压	508
9.4.2	⊕溶液	510
9.4.3	相分离	512
9.4.4	交联橡胶的溶胀	514
9.5	共混物相容性的热力学	519
9.5.1	共混物	519
9.5.2	共混物相容性的热力学	519
9.5.3	相容剂	523
9.6	高聚物的浓溶液	524
9.6.1	高聚物的增塑	525
9.6.2	纺丝液	526
9.6.3	冻胶和凝胶	526
9.7	聚电解质溶液	527
9.7.1	聚电解质溶液	527
9.7.2	聚电解质溶液的特点	528
9.7.3	强聚电解质凝胶在有机溶剂中的体积相变	529
9.8	高聚物溶液中的标度概念	530
	复习思考题	535

第 10 章 高聚物的相对分子质量和相对分子质量分布	538
10.1 高聚物相对分子质量的统计意义	538
10.1.1 各种平均相对分子质量	539
10.1.2 各种平均相对分子质量的关系	540
10.2 相对分子质量分布宽度	541
10.3 高聚物相对分子质量的测定方法	543
10.3.1 高聚物相对分子质量测定方法的一般论述	543
10.3.2 膜渗透压法	545
10.3.3 光散射法	547
10.3.4 黏度法	551
10.3.5 弗洛里特性黏数理论	556
10.3.6 极稀溶液黏度的测定	558
10.3.7 自动黏度计	559
10.3.8 质谱法	560
10.4 高聚物的相对分子质量分布	564
10.4.1 高聚物相对分子质量分布的表示方法	565
10.4.2 高聚物相对分子质量分布的测定方法	567
10.4.3 分级实验的数据处理	568
10.4.4 体积排除色谱	570
复习思考题	580
附录	582
附录 I 有关高分子物理的教学参考书	582
附录 II 作者公开发表的高分子物理教学研究论文目录	592

第 1 章 高分子链的近程结构

1.1 高聚物结构的特点和高聚物的性能

1.1.1 从软物质谈起

软物质是处于流体和理想固体这两个极端之间的中间地带的物质。流体的分子可以自由地变换位置；理想固体的分子位置是固定的，不能互换。软物质是由千万个小分子紧密结合在一起的大分子团所组成的柔性链或刚性棒，分子团内的基元分子已经失去了相互置换的自由，并且由于小分子连接在一起形成的大分子团都很大，突显了软物质的新行为和新规律。

每个大分子团的尺度大得足以构成独特的物相，但又小到使热涨落对其性质起重要作用。软物质之间的弱连接性，加上它们密度低，导致了软物质的“软”，并且在外力作用下主要不是能量的效应，而是熵的效应。

以上这些软物质的特性，在高聚物身上有很好的体现。高聚物是软物质中最常见的一种，高分子物理的基本任务是探究高聚物的结构和性能，并通过研究高聚物中的分子运动，揭示结构与性能之间的内在联系及基本规律，从而对高聚物材料的合成、加工、测试提供理论依据，并指导高聚物材料的合成和高分子材料的加工。性能取决于结构，为了合成具有指定性能的高聚物材料，人们总是从化学结构开始入手；为了改进高聚物材料的某种性能，人们也总是以改变结构为首选。人们还利用高聚物结构与性能之间的关系，根据需要选用高聚物材料，改性高聚物材料，合成新的高聚物材料。高聚物结构与性能之间的关系是高聚物材料分子设计的基础，也是确定高聚物材料加工工艺的依据。

下面具体来看高聚物结构的特点。

1.1.2 高聚物结构的特点

高聚物的结构是高聚物各种性能的物质基础。高聚物结构的最大特点（也是软物质的特点）是它们的复杂性。分述如下。

1. 分子很大且结构复杂

高聚物是由成千上万的结构单元聚合而成，相对分子质量很大，其结构比一般的小分子化合物复杂得多。由众多小分子单体通过化学键合而成的高相对分子质量化

合物——高聚物的相对分子质量高达几万、几十万乃至几百万。在分子链中的单元称为重复结构单元，一个高分子链的重复结构单元多达 $10^3 \sim 10^5$ 个。也就是说，高聚物要比小分子化合物大几千倍到几万倍。量变一定会引起质变，很高的相对分子质量造就了高聚物特有的结构层次和特有的性能，乃至特有的分子运动规律。

此外，高分子链的结构单元种类也不尽相同：结构单元可以是 1 种（均聚物），也可以是 2 种（共聚物），而在生物高分子中，其结构单元可多达 20 多种。

高聚物通常具有链式的结构，但其几何形状也可以是很复杂的，即重复结构单元可以通过共价键连成线形、支化和网状三种基本的分子形态（图 1-1），细分又可以有线形、短支链支化、长支链支化、星形、梳形、树枝形、梯形和网状形高分子链（图 1-2）。线形高分子链是最基本的形态，自斯托丁格（Staudinger）提出大分子学说以来，现已知道各种天然的高聚物、合成的高聚物和生物高分子都具有链式结构，即高分子链是由多价原子彼此以主价键结合而成的长链状分子。支化是在线形高分子链上带有长短不同支链的高分子形态，支链有长有短，而如果长支链的长度已经可以与主链相比拟时，可以说这个高分子链没有主链，就是所谓的星形高分子链。如果主链上带有长度几乎相同的支链，形如一把梳子，称为梳形高分子链。高分子链也可以有两条主链，中间由化学键（或短链）相连，则形成所谓的梯形高分子链，最后，如果所有的高分子链之间都有化学键（或短链）相连，形成一个大的网络，整块高聚物材料就是一个庞大的“巨”分子，这就是高分子链的网状结构。

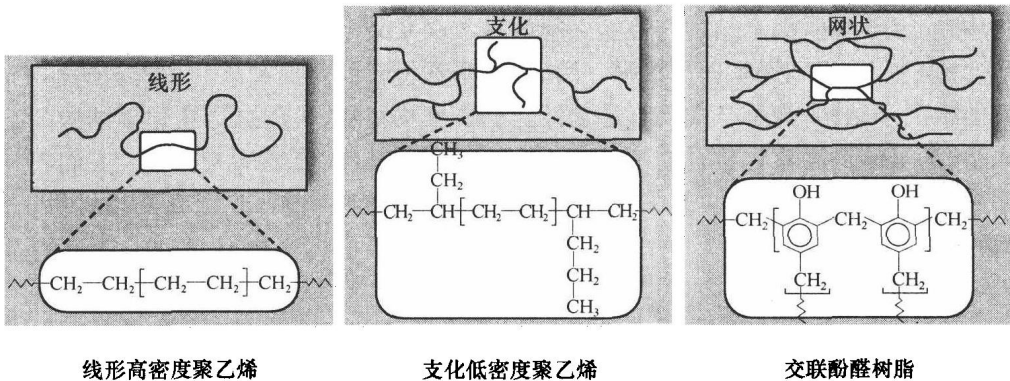


图 1-1 高分子链具有的线形、支化和网状三种基本的分子形态及其实例高密度线形聚乙烯、低密度支化聚乙烯和交联酚醛树脂的结构式

2. 高分子链具有新的结构层次——高分子链的构象和柔性

组成高分子链的 C—C 单键是具有轴对称性的 σ 键，因此第一个 C 原子可以相对于第二个 C 原子作内旋转运动。C—C 单键的内旋转在小分子化合物中并没有什么意义，但量变引起质变，在含有成千上万个 C—C 单键的高分子链中，C—C

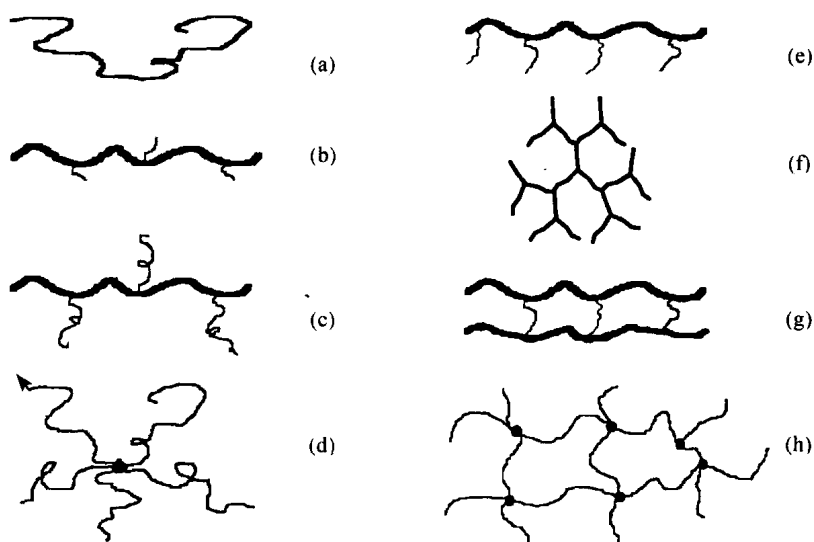


图 1-2 高分子链的形态

(a) 线形; (b) 短支链支化; (c) 长支链支化; (d) 星形; (e) 梳形; (f) 树枝形; (g) 梯形; (h) 网状形

单键的内旋转却有特别重要的作用。由 C—C 单键组成的高分子链由于内旋转而变得非常柔软,形成了高分子链特有的结构层次——构象(conformation,即高分子链由内旋转而形成的原子空间排布)和相应的结构参数——柔性(flexibility,即高分子长链以不同程度卷曲的特性)。这样,在分子链中能量的因素变得不那么重要了,因为 C—C 单键内旋转需要克服的位垒都不大,而熵变成了支配高聚物性能的主要因素。在表征物质状态的热力学状态函数自由能 F 中,包含有能量 U 和熵 S 两项,即 $F=U-TS$,相对于主要是能量变化的传统物质(硬物质,小熵变) $\Delta F=\Delta U-T\Delta s$ 来说,高聚物就是典型的软物质,这里熵的变化将起重要的作用, $\Delta F=\Delta u-T\Delta S$ (大熵变)。高聚物软物质的特性表现得非常明显。

3. 高聚物相对分子质量的统计性和多分散性

合成高聚物材料的聚合反应是一个随机过程,反应产物一般是由长短不一的高分子链所组成,也就是说高聚物中有大小不同的高分子链。因此,高聚物的相对分子质量不是一个定数,而只是一个统计平均值(详见第 10 章)。用不同统计方法得到的高聚物相对分子质量不尽相同,这就是一般所说的高聚物相对分子质量的多分散性。如果合成时所用单体在两种以上,则共聚反应的结果是不仅存在分子链长短的分布,而且每个链上的化学组成也有一个分布。

4. 高分子链结构中存在有一般小分子化合物所没有的交联结构

软物质特性的另一个特点是“小影响,大效应”,这在高聚物中也表现显著。如