



普通高等教育“十二五”规划教材

# 高分子化学与物理学教程

胡国文 周智敏  
张凯 王槐三 主编



科学出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

# 高分子化学与物理学教程

胡国文 周智敏  
张凯 王槐三 主编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书由国家工科化学基础课程教学基地四川大学高分子学院联合湖北科技学院、长江大学和黄冈师范学院等高校骨干教师共同编写。本书系统讲述各种类型高分子化合物的合成原理和方法、材料高分子的结构与性能及其相关性原理。全书分为 13 章,内容包括绪论,逐步聚合反应,自由基聚合反应,自由基共聚合反应,离子型聚合与配位聚合反应,聚合物化学反应与功能化,聚合物分子链结构,高分子溶液、相对分子质量及其分布,聚合物凝聚态结构,聚合物材料学形态转变及其分子运动基础,聚合物材料学性能,聚合物的热、电和光学性能以及高分子化学与物理学前沿进展等。

本书可作为高等院校高分子材料与工程专业、化学化工与轻工纺织等专业本科生和专科生教材,也可供从事高分子材料研究、应用和生产领域相关专业技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子化学与物理学教程/胡国文等主编. —北京:科学出版社,2013

普通高等教育“十一五”规划教材

ISBN 978-7-03-037864-4

I . ①高… II . ①胡… III . ①高分子化学-高等学校-教材 ②高聚物物理学-高等学校教材 IV . QD121.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 130387 号

责任编辑:陈雅娴 / 责任校对:张小霞

责任印制:阎 磊 / 封面设计:陈 敬

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>

北京市文林印务有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 8 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2013 年 8 月第一次印刷 印张:26 1/4

字数:666 000

定价:59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 序

高分子科学自 20 世纪 20~30 年代由 H. Staudinger 等学者创立以来, 已经历近 90 年的发展。与此同时, 高分子材料工业在世界范围内得到迅猛的发展。以塑料、合成橡胶和合成纤维三大合成材料为主体的新材料已逐渐渗透到工业、农业、国防、医疗卫生等国计民生的各个领域, 以及民众日常生活的方方面面。

改革开放 30 多年以来, 我国高等教育事业与国民经济和综合国力同步实现跨越式发展, 初步进入平民化高等教育的历史性进程。为了适应新世纪对于新材料科学多层次专门技术人才的广泛需求, 国内众多地方高等学校、国家“211”工程重点大学所属二级学院以及大量中等专业院校, 纷纷增设以高分子材料为重点内容的新材料专业并开设高分子材料与工程相关的专业基础课程。

虽然我国高等学校理工科高分子材料与工程相关专业及其专业课程的设置曾经历从宽到窄、再到宽的发展过程, 然而高分子化学与物理学却始终作为相关专业的重要专业基础课程而普遍受到重视。近年来随着生命科学、生物医学材料以及信息科学元器件与高分子材料的相互渗透与融合, 高分子化学与物理学也逐渐成为相关专业本科生和研究生的重要选修课程。由此可见, 编写出版新形势条件下高年级本科生和专科学生教学的高分子化学与物理学教材很有必要。

客观而论, 聚合物种类繁多, 合成方法各异, 结构层次与性能密切相关, 影响因素复杂多样, 既是高分子化学与物理学的核心内容, 也是学科知识构架的关键所在。编者总结国内外高分子化学与物理学的教学经验, 以聚合物合成方法及其结构层次为“经”, 以聚合反应相关要素以及聚合物物理力学性能为“纬”, 编制高分子化学与物理学的“知识网络”, 能够全面展现本学科基础知识的清晰层次和结构条理。

该书编写坚持理论联系实际与深入浅出的原则, 以提高教学效率、降低学习难度、同时减轻学习负担为主旨; 以保证学科基础知识完整性、系统性以及本科教学规律性为前提; 按照各类聚合物合成原理与方法、分子链结构与凝聚态结构、材料学形态转变及其物理力学性能为主线构建章节目次。坚持融合学科经典原理、实用技能和前沿进展的同时, 力求有利于提升读者的专业兴趣与创新精神。

该书编者长期从事高分子化学与物理学本科与研究生教学, 在相关领域尤其是高分子功能化及其应用领域的研究成果突出, 积累了丰富的教学和科

研经验。编者尤其了解学生在学习本学科过程中可能面临的需求和困惑,该书的出版发行将对高分子化学与物理学的教学、科研与成果转化产生积极的促进作用。

张金兴

2012年12月于南京大学

## 前　　言

近年来,国内众多地方高等院校和中等专业技术院校纷纷增设以高分子材料为重要内涵的材料科学与工程等相关专业,同时开设高分子化学、高分子物理与工程方面的课程。他们迫切需要一本更适用于高、中级专业技术人才培养的高分子化学与物理学教科书。本书就是在这样的背景下编写的。

编者总结国内外多种高分子化学与物理学教科书的学习经历和教学经验,分别以聚合物合成方法与结构层次为“经”,以聚合反应各要素与聚合物特殊物理力学性能为“纬”,以高分子化学和高分子物理两个板块和层次分别展开。其中,高分子化学以基本原理、聚合方法及其影响因素为结构主线,高分子物理则以聚合物一级和二级结构与材料物理力学性能的相关性原理为结构主线编写。

本书的特点是总结归纳各章节涵盖的重要知识点,以提纲或图表形式依次明示于书页外侧、各章末和书末附录,以方便读者学习掌握,作为提高教学质量和学习效率,同时降低学习难度并减轻学习负担的一种尝试。

在编写本书过程中,特别注重融汇汲取近年来国内外多种版本高分子化学与物理学教科书之精华,力求博取众家之长。编者尤其感谢恩师、中国科学院资深院士徐僖教授和中国工程院院士张全兴教授的悉心指导,他们对本书的结构编排和内容取舍提出诸多宝贵指导意见。

本书各章节编著分工如下:湖北科技学院胡国文负责第8章和第9章,张光学负责第1章和第2章,曾志刚负责第11章;长江大学周智敏负责第7章和第10章,赵庆美负责第3章和第4章,邓仕英负责第5章和第6章;黄冈师范学院张凯负责第12章和第13章。王槐三教授负责编写各章节提纲和附录,绘制图表并协调统稿等工作。四川大学付强教授、南开大学张政朴教授和张会旗教授、国防科技大学李效东教授应邀为本书撰写第13章学科前沿进展部分相关内容,编者谨致由衷谢忱。

由于编者水平有限,书中疏漏和不足在所难免,恳请读者批评指正,不吝赐教。

王槐三　胡国文

2013年5月

# 目 录

序

前言

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| <b>第1章 绪论</b>                  | 1  |
| 1.1 高分子概论                      | 1  |
| 1.1.1 高分子化合物的特点                | 1  |
| 1.1.2 大分子结构式与聚合反应式的书面表达        | 2  |
| 1.2 高分子化合物的分类与命名               | 5  |
| 1.2.1 高分子化合物的分类                | 5  |
| 1.2.2 高分子化合物的命名                | 6  |
| 1.3 聚合度、相对分子质量及其分布             | 8  |
| 1.3.1 聚合度                      | 8  |
| 1.3.2 相对分子质量                   | 9  |
| 1.3.3 相对分子质量分布                 | 12 |
| 1.4 聚合反应的分类                    | 13 |
| 1.4.1 按单体类型和有无小分子副产物生成分类       | 13 |
| 1.4.2 按照聚合反应机理分类               | 13 |
| 1.5 高分子物理学概论                   | 14 |
| 1.5.1 聚合物的结构与性能特点              | 14 |
| 1.5.2 结构与性能相关性原理               | 16 |
| 1.6 高分子科学的范畴与发展史               | 16 |
| 1.6.1 高分子科学的范畴                 | 17 |
| 1.6.2 高分子科学发展简史                | 17 |
| 高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、高分子科学奠基人： |    |
| H. Staudinger(1881—1965年)      | 19 |
| 本章要点                           | 20 |
| 习题                             | 20 |
| <b>第2章 逐步聚合反应</b>              | 22 |
| 2.1 逐步聚合反应单体                   | 23 |
| 2.1.1 线型缩聚反应单体类型               | 23 |
| 2.1.2 单体的聚合反应活性                | 23 |
| 2.2 线型缩聚反应平衡与动力学               | 24 |
| 2.2.1 线型缩聚反应平衡常数               | 24 |
| 2.2.2 反应程度与聚合度                 | 25 |
| 2.2.3 聚合度与平衡常数的关系              | 27 |
| 2.2.4 缩聚反应副反应                  | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 2.2.5 线型平衡缩聚反应动力学                      | 30 |
| <b>2.3 线型平衡缩聚反应的相对分子质量控制及其分布</b>       | 34 |
| 2.3.1 控制相对分子质量的方法                      | 35 |
| 2.3.2 相对分子质量分布                         | 37 |
| 2.3.3 线型平衡缩聚反应影响因素                     | 39 |
| 2.3.4 获得高相对分子质量缩聚物的基本条件                | 41 |
| 2.3.5 逐步聚合反应的特点                        | 42 |
| <b>2.4 体型缩聚反应</b>                      | 43 |
| 2.4.1 体型缩聚反应特点                         | 44 |
| 2.4.2 凝胶点的计算                           | 44 |
| <b>2.5 不平衡缩聚</b>                       | 47 |
| 2.5.1 逐步加成聚合——聚氨酯                      | 47 |
| 2.5.2 逐步开环聚合——环氧树脂                     | 48 |
| 2.5.3 环化缩聚——聚酰亚胺与耐高温聚合物                | 49 |
| <b>2.6 缩聚反应方法</b>                      | 50 |
| 2.6.1 熔融缩聚                             | 50 |
| 2.6.2 溶液缩聚                             | 51 |
| 2.6.3 界面缩聚                             | 51 |
| 2.6.4 固相缩聚                             | 52 |
| <b>2.7 重要缩聚物</b>                       | 53 |
| 2.7.1 聚对苯二甲酸乙二醇酯——涤纶                   | 53 |
| 2.7.2 聚酰胺——尼龙                          | 54 |
| 2.7.3 聚碳酸酯                             | 55 |
| 2.7.4 全芳聚酰胺——液晶高分子                     | 55 |
| <b>高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、高分子科学的开拓者：</b> |    |
| P. J. Flory(1910—1985年)                | 56 |
| <b>本章要点</b>                            | 57 |
| <b>习题</b>                              | 57 |
| <b>第3章 自由基聚合反应</b>                     | 59 |
| <b>3.1 连锁聚合反应单体与热力学</b>                | 59 |
| 3.1.1 连锁聚合单体                           | 59 |
| 3.1.2 取代基的电负性和共轭性与聚合反应类型               | 60 |
| 3.1.3 连锁聚合反应热力学                        | 61 |
| <b>3.2 自由基聚合反应历程</b>                   | 65 |
| 3.2.1 自由基产生方式与活性                       | 65 |
| 3.2.2 自由基聚合基元反应                        | 66 |
| 3.2.3 自由基聚合反应的特点                       | 67 |
| 3.2.4 引发剂和引发反应                         | 68 |
| <b>3.3 聚合反应速率与聚合度</b>                  | 72 |
| 3.3.1 聚合反应历程                           | 73 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 3.3.2 聚合反应初期动力学         | 73  |
| 3.3.3 动力学方程的实验证据        | 75  |
| 3.3.4 速率常数              | 75  |
| 3.3.5 聚合度               | 76  |
| 3.4 链转移反应               | 79  |
| 3.4.1 向单体转移             | 79  |
| 3.4.2 向引发剂转移            | 80  |
| 3.4.3 向溶剂转移             | 80  |
| 3.4.4 向链转移剂转移与相对分子质量的调节 | 82  |
| 3.4.5 向大分子转移            | 82  |
| 3.4.6 温度的影响             | 83  |
| 3.5 自动加速过程、阻聚与缓聚        | 83  |
| 3.5.1 自动加速过程的实验现象       | 83  |
| 3.5.2 自动加速过程产生的原因和结果    | 83  |
| 3.5.3 不同聚合类型的自动加速过程     | 85  |
| 3.5.4 聚合反应速率的类型及控制      | 86  |
| 3.5.5 阻聚和缓聚             | 86  |
| 3.6 相对分子质量控制、分布及其影响因素   | 88  |
| 3.6.1 相对分子质量的控制及影响因素    | 88  |
| 3.6.2 相对分子质量分布          | 90  |
| 3.6.3 自由基聚合物分散度增加的原因    | 91  |
| 3.6.4 速率常数的测定和计算        | 91  |
| 3.7 自由基聚合实施方法           | 92  |
| 3.7.1 本体聚合              | 93  |
| 3.7.2 溶液聚合              | 93  |
| 3.7.3 悬浮聚合              | 93  |
| 3.7.4 乳液聚合              | 94  |
| 3.8 重要自由基聚合物            | 100 |
| 3.8.1 聚乙烯               | 100 |
| 3.8.2 聚氯乙烯              | 100 |
| 3.8.3 聚苯乙烯              | 101 |
| 3.8.4 有机玻璃板材            | 103 |
| 3.8.5 聚丙烯腈              | 103 |
| 高分子小常识——通用塑料和工程塑料       | 104 |
| 本章要点                    | 105 |
| 习题                      | 105 |
| <b>第4章 自由基共聚合反应</b>     | 107 |
| 4.1 二元共聚物组成微分方程         | 108 |
| 4.1.1 二元共聚物组成方程的推导      | 109 |
| 4.1.2 二元共聚物组成方程的摩尔分数式   | 110 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.2 二元共聚物组成曲线 .....                    | 111        |
| 4.2.1 恒比共聚( $r_1=r_2=1$ ) .....        | 111        |
| 4.2.2 交替共聚( $r_1=r_2=0$ )与接近交替共聚 ..... | 112        |
| 4.2.3 有恒比点共聚( $r_1<1, r_2<1$ ) .....   | 113        |
| 4.2.4 无恒比点共聚( $r_1>1, r_2<1$ ) .....   | 115        |
| 4.2.5 嵌段或混均共聚( $r_1>1, r_2>1$ ) .....  | 116        |
| 4.3 共聚物组成控制 .....                      | 116        |
| 4.3.1 共聚物组成控制 .....                    | 116        |
| 4.3.2 共聚物组成与转化率的关系 .....               | 117        |
| 4.3.3 共聚物组成控制方法 .....                  | 117        |
| 4.4 竞聚率的影响因素与测定 .....                  | 118        |
| 4.4.1 竞聚率的影响因素 .....                   | 118        |
| 4.4.2 竞聚率的测定 .....                     | 118        |
| 4.5 单体活性与自由基活性 .....                   | 118        |
| 4.5.1 单体的相对活性 .....                    | 119        |
| 4.5.2 自由基的相对活性 .....                   | 119        |
| 4.5.3 单体均聚反应的速率常数 .....                | 120        |
| 4.5.4 $Q-e$ 概念和 $Q-e$ 方程 .....         | 120        |
| 4.6 多元共聚简介 .....                       | 122        |
| 本章要点 .....                             | 122        |
| 习题 .....                               | 122        |
| <b>第5章 离子型聚合与配位聚合反应 .....</b>          | <b>124</b> |
| 5.1 阴离子聚合 .....                        | 124        |
| 5.1.1 阴离子聚合单体和引发剂 .....                | 124        |
| 5.1.2 阴离子聚合反应机理 .....                  | 125        |
| 5.1.3 阴离子聚合反应动力学 .....                 | 128        |
| 5.1.4 阴离子聚合反应的影响因素 .....               | 129        |
| 5.1.5 阴离子聚合物的结构规整性 .....               | 131        |
| 5.1.6 阴离子聚合反应的特点 .....                 | 131        |
| 5.1.7 阴离子聚合特例 .....                    | 132        |
| 5.2 阳离子聚合 .....                        | 134        |
| 5.2.1 阳离子聚合单体和引发剂 .....                | 135        |
| 5.2.2 阳离子聚合反应机理 .....                  | 135        |
| 5.2.3 阳离子聚合的影响因素 .....                 | 137        |
| 5.3 配位聚合 .....                         | 139        |
| 5.3.1 配位聚合和定向聚合 .....                  | 139        |
| 5.3.2 聚合物的立构规整性 .....                  | 140        |
| 5.3.3 配位聚合引发剂 .....                    | 141        |
| 5.3.4 丙烯的配位阴离子聚合机理 .....               | 142        |
| 5.3.5 共轭二烯烃的配位阴离子聚合 .....              | 144        |

|  |            |
|--|------------|
| 5.4 各种连锁聚合反应的特点比较 .....                                | 145        |
| 高分子小常识——乙丙橡胶 .....                                     | 146        |
| 高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、配位聚合的开创者：                         |            |
| Ziegler 和 Natta .....                                  | 146        |
| 本章要点 .....   | 147        |
| 习题 .....   | 147        |
| <b>第6章 聚合物化学反应与功能化 .....</b>                           | <b>149</b> |
| 6.1 聚合物化学反应的特点和影响因素 .....                              | 149        |
| 6.1.1 聚合物化学反应的特点 .....                                 | 149        |
| 6.1.2 聚合物化学反应的影响因素 .....                               | 149        |
| 6.2 聚合物侧基反应 .....                                      | 151        |
| 6.2.1 纤维素的化学转化 .....                                   | 151        |
| 6.2.2 聚乙烯醇和维尼纶 .....                                   | 153        |
| 6.2.3 聚丙烯酰胺 .....                                      | 153        |
| 6.3 聚合物主链反应 .....                                      | 153        |
| 6.3.1 接枝 .....   | 154        |
| 6.3.2 扩链 .....   | 154        |
| 6.3.3 交联 .....   | 155        |
| 6.4 聚合物的降解、分解与老化 .....                                 | 156        |
| 6.4.1 聚合物的降解 .....                                     | 156        |
| 6.4.2 聚合物的分解 .....                                     | 161        |
| 6.4.3 聚合物的老化和防老 .....                                  | 162        |
| 6.4.4 聚合物的可燃性与阻燃 .....                                 | 163        |
| 6.5 功能高分子 .....  | 165        |
| 6.5.1 功能高分子的内涵与分类 .....                                | 165        |
| 6.5.2 特殊化学功能高分子 .....                                  | 166        |
| 6.5.3 特殊物理功能高分子 .....                                  | 172        |
| 6.5.4 特殊生物功能高分子 .....                                  | 174        |
| 高分子科学人物传记——诺贝尔化学奖获得者、多肽固相合成法的先驱：R. B. Merrifield ..... | 180        |
| 本章要点 .....   | 181        |
| 习题 .....   | 181        |
| <b>第7章 聚合物分子链结构 .....</b>                              | <b>182</b> |
| 7.1 分子链近程结构 .....                                      | 182        |
| 7.1.1 结构单元的化学组成与连接方式 .....                             | 182        |
| 7.1.2 结构异构与立体异构 .....                                  | 183        |
| 7.1.3 共聚物序列结构 .....                                    | 185        |
| 7.2 分子链远程结构 .....                                      | 187        |
| 7.2.1 相对分子质量 .....                                     | 187        |
| 7.2.2 分子链的交联 .....                                     | 187        |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 7.2.3 分子链的末端基 .....               | 188        |
| 7.3 构象与构象统计 .....                 | 189        |
| 7.3.1 $\sigma$ 键的内旋转运动 .....      | 189        |
| 7.3.2 构象统计 .....                  | 190        |
| 7.4 分子链的柔性 .....                  | 192        |
| 7.4.1 分子链柔性的影响因素 .....            | 192        |
| 7.4.2 分子链的结构参数 .....              | 195        |
| 7.4.3 分子链结构参数的计算 .....            | 196        |
| 7.4.4 分子链柔性的表征 .....              | 201        |
| 7.4.5 外力作用下的分子链柔性 .....           | 203        |
| 7.4.6 分子链结构参数的测定与计算 .....         | 204        |
| 本章要点 .....                        | 205        |
| 习题 .....                          | 205        |
| <b>第8章 高分子溶液、相对分子质量及其分布 .....</b> | <b>207</b> |
| 8.1 分子间力、内聚能与溶度参数 .....           | 207        |
| 8.1.1 分子间力与内聚能 .....              | 207        |
| 8.1.2 内聚能密度与溶度参数 .....            | 209        |
| 8.1.3 聚合物溶度参数的理论计算与测定 .....       | 209        |
| 8.2 聚合物的溶解过程 .....                | 210        |
| 8.2.1 非晶态聚合物的溶解 .....             | 210        |
| 8.2.2 晶态聚合物的溶解 .....              | 211        |
| 8.3 高分子溶液热力学 .....                | 212        |
| 8.3.1 理想溶液与聚合物溶液 .....            | 212        |
| 8.3.2 Flory-Huggins 溶液理论 .....    | 213        |
| 8.3.3 Flory-Krigbaum 稀溶液理论 .....  | 219        |
| 8.3.4 聚合物溶解的热力学条件 .....           | 220        |
| 8.4 溶剂选择与临界溶解条件 .....             | 223        |
| 8.4.1 溶剂分类及其溶度参数 .....            | 223        |
| 8.4.2 溶剂选择原则 .....                | 224        |
| 8.4.3 溶剂化作用规则 .....               | 227        |
| 8.4.4 临界溶解条件 .....                | 228        |
| 8.5 聚合物浓溶液 .....                  | 230        |
| 8.5.1 类型和特征 .....                 | 230        |
| 8.5.2 增塑与共混 .....                 | 230        |
| 8.5.3 纺丝液、涂料和胶黏剂 .....            | 232        |
| 8.5.4 凝胶、溶胶和聚电解质溶液 .....          | 233        |
| 8.6 数均和重均相对分子质量测定 .....           | 234        |
| 8.6.1 端基分析、沸点升高和冰点降低法 .....       | 234        |
| 8.6.2 渗透压法 .....                  | 234        |
| 8.7 黏均相对分子质量测定 .....              | 237        |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| 8.7.1 基本原理 .....               | 237        |
| 8.7.2 仪器与操作 .....              | 237        |
| 8.7.3 结果处理 .....               | 238        |
| 8.7.4 注意要点 .....               | 240        |
| 8.7.5 分子链在不同溶剂中的形态 .....       | 241        |
| 8.8 相对分子质量分布的测定 .....          | 241        |
| 8.8.1 研究意义和方法 .....            | 241        |
| 8.8.2 沉淀分级方法 .....             | 242        |
| 8.8.3 柱上溶解分级 .....             | 243        |
| 8.8.4 柱上梯度淋洗分级 .....           | 243        |
| 8.8.5 凝胶渗透色谱分级 .....           | 244        |
| 本章要点 .....                     | 246        |
| 习题 .....                       | 247        |
| <b>第9章 聚合物凝聚态结构 .....</b>      | <b>248</b> |
| 9.1 聚合物结构模型 .....              | 248        |
| 9.1.1 非晶态结构模型 .....            | 249        |
| 9.1.2 晶态结构模型 .....             | 250        |
| 9.1.3 非晶态聚合物的结构特点 .....        | 252        |
| 9.2 聚合物晶态结构 .....              | 253        |
| 9.2.1 结晶能力 .....               | 253        |
| 9.2.2 结晶形态 .....               | 255        |
| 9.2.3 晶体结构参数 .....             | 259        |
| 9.2.4 结晶过程 .....               | 261        |
| 9.2.5 结晶速率 .....               | 263        |
| 9.2.6 结晶度 .....                | 268        |
| 9.2.7 熔融与熔点 .....              | 270        |
| 9.2.8 晶态聚合物的热处理 .....          | 278        |
| 9.3 聚合物取向态结构 .....             | 279        |
| 9.3.1 取向态结构层次、取向类型、机理和特点 ..... | 279        |
| 9.3.2 聚合物的取向度 .....            | 280        |
| 9.4 聚合物液晶态结构 .....             | 280        |
| 9.4.1 液晶分类及其结构特点 .....         | 280        |
| 9.4.2 高分子液晶的流变性 .....          | 281        |
| 9.5 聚合物多组分结构 .....             | 282        |
| 9.5.1 聚合物共混相容性 .....           | 282        |
| 9.5.2 多组分聚合物的类型 .....          | 283        |
| 9.5.3 高分子合金 .....              | 283        |
| 9.5.4 聚合物-填充剂与发泡剂结构 .....      | 284        |
| 本章要点 .....                     | 284        |
| 习题 .....                       | 285        |

|   |     |
|---|-----|
| <b>第 10 章 聚合物材料学形态转变及其分子运动基础</b>          | 287 |
| 10.1 聚合物分子运动特点                            | 287 |
| 10.1.1 运动主体和运动形式的多样性                      | 287 |
| 10.1.2 运动过程的时间依赖性                         | 288 |
| 10.1.3 运动过程的温度依赖性                         | 289 |
| 10.2 聚合物的材料学形态转变                          | 290 |
| 10.2.1 非晶态聚合物                             | 290 |
| 10.2.2 晶态聚合物                              | 291 |
| 10.2.3 交联聚合物                              | 292 |
| 10.3 玻璃态与玻璃化转变                            | 293 |
| 10.3.1 玻璃态聚合物的性状特点                        | 293 |
| 10.3.2 玻璃化转变理论                            | 294 |
| 10.3.3 玻璃化温度的影响因素                         | 296 |
| 10.3.4 玻璃化温度的测定                           | 301 |
| 10.3.5 玻璃化温度与熔点                           | 302 |
| 10.3.6 次级转变与物理老化                          | 303 |
| 10.4 橡胶态与高弹性                              | 305 |
| 10.4.1 橡胶态聚合物的特殊性能                        | 305 |
| 10.4.2 高弹性的热力学分析                          | 306 |
| 10.4.3 橡胶的拉伸行为                            | 307 |
| 10.4.4 热塑性弹性体简介                           | 308 |
| 10.4.5 高弹性聚合物的基本条件与性能改善                   | 308 |
| 10.5 黏流态与流变学理论                            | 310 |
| 10.5.1 黏性流动                               | 310 |
| 10.5.2 黏流温度的影响因素                          | 315 |
| 10.5.3 熔体黏度的影响因素                          | 315 |
| 10.5.4 不同用途对相对分子质量及其分布的要求                 | 320 |
| 10.5.5 熔体切黏度的测定                           | 320 |
| 10.5.6 熔体的弹性行为                            | 321 |
| 10.5.7 有关 $T_g$ 、 $T_f$ 和 $T_m$ 的主要影响因素小结 | 324 |
| 本章要点                                      | 324 |
| 习题  | 326 |
| <b>第 11 章 聚合物材料学性能</b>                    | 327 |
| 11.1 材料性能的表征与量度                           | 327 |
| 11.1.1 材料学主要性能概述                          | 327 |
| 11.1.2 聚合物的材料学类别                          | 329 |
| 11.2 聚合物的强度                               | 330 |
| 11.2.1 聚合物的理论强度                           | 330 |
| 11.2.2 聚合物实际强度的影响因素                       | 331 |
| 11.3 聚合物的黏弹特性                             | 333 |

---

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| 11.3.1 蠕变与应力松弛              | 333        |
| 11.3.2 弹性滞后与力学损耗            | 336        |
| 11.3.3 线性黏弹模型及其理论           | 337        |
| 11.3.4 时温等效原理与时温转换          | 337        |
| 11.3.5 聚合物黏弹性的研究方法          | 338        |
| <b>11.4 屈服与强迫高弹性</b>        | <b>339</b> |
| 11.4.1 聚合物的断裂行为             | 339        |
| 11.4.2 塑性形变与强迫高弹性           | 340        |
| 11.4.3 聚合物的脆化               | 342        |
| 11.4.4 聚合物的拉伸和取向            | 343        |
| <b>11.5 聚合物的其他力学性能</b>      | <b>345</b> |
| 11.5.1 动态力学性能               | 345        |
| 11.5.2 环境应力开裂               | 345        |
| 11.5.3 冲击韧性                 | 347        |
| 11.5.4 疲劳与寿命                | 347        |
| 11.5.5 形态记忆特性               | 348        |
| <b>本章要点</b>                 | <b>348</b> |
| <b>习题</b>                   | <b>348</b> |
| <b>第 12 章 聚合物的热、电和光学性能</b>  | <b>350</b> |
| <b>12.1 聚合物的热性能</b>         | <b>350</b> |
| 12.1.1 聚合物的耐热性              | 350        |
| 12.1.2 聚合物的热稳定性             | 351        |
| 12.1.3 聚合物的导热性              | 353        |
| 12.1.4 聚合物的热膨胀              | 353        |
| <b>12.2 聚合物的电学特性</b>        | <b>354</b> |
| 12.2.1 电导性能                 | 354        |
| 12.2.2 介电性能                 | 356        |
| 12.2.3 聚合物的电击穿              | 360        |
| 12.2.4 聚合物的静电现象             | 361        |
| <b>12.3 聚合物的光学性能</b>        | <b>362</b> |
| 12.3.1 聚合物对光的折射和双折射         | 362        |
| 12.3.2 聚合物对光线的反射            | 365        |
| 12.3.3 聚合物对光的吸收和透射          | 366        |
| <b>12.4 聚合物光电转换性能</b>       | <b>367</b> |
| <b>本章要点</b>                 | <b>368</b> |
| <b>习题</b>                   | <b>368</b> |
| <b>第 13 章 高分子化学与物理学前沿进展</b> | <b>369</b> |
| <b>13.1 高分子化学与物理前沿研究领域</b>  | <b>369</b> |
| <b>13.2 可控/活性自由基聚合反应</b>    | <b>369</b> |
| 13.2.1 可控/活性自由基聚合反应原理       | 370        |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 13.2.2 可逆终止自由基聚合            | 371 |
| 13.2.3 可逆加成-断链转移自由基聚合       | 372 |
| 13.2.4 原子转移自由基聚合            | 373 |
| 13.3 人工器官用高分子材料             | 374 |
| 13.3.1 人工肾与血液透析             | 374 |
| 13.3.2 人工肺                  | 376 |
| 13.4 碳纳米管及其聚合物复合材料          | 376 |
| 13.5 静电纺丝:聚合物纳米材料研究和应用之关键   | 378 |
| 13.6 聚合物纳米材料                | 380 |
| 13.7 聚合物分析与研究方法进展           | 382 |
| 13.7.1 红外吸收光谱               | 382 |
| 13.7.2 X射线衍射                | 383 |
| 13.7.3 激光散射                 | 383 |
| 13.7.4 质谱与基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱 | 384 |
| 13.7.5 原子力显微镜               | 386 |
| 参考文献                        | 390 |
| 附录                          | 391 |
| 附录 1 高分子化学与物理重要术语解释         | 391 |
| 附录 2 高分子化学与物理核心图解           | 396 |
| 附录 3 重要聚合物简易鉴别方法            | 400 |

# 第1章 绪 论

## 1.1 高分子概论

高分子科学是以合成及天然高分子化合物为研究对象的应用基础性自然学科。所谓高分子化合物，系指那些由众多原子或原子团主要以共价键结合而成、相对分子质量在1万以上的化合物。“主要以共价键”系指构成多数高分子化合物分子主链的原子之间几乎都是通过共价键相互连接，仅有极少数高分子化合物的分子主链含配位键，侧基也可能含离子键或配位键。“相对分子质量1万以上”仅为大概数值，不同种类高分子化合物的相对分子质量下限各不相同。例如，一般缩合聚合物的相对分子质量通常在1万左右或稍低，而一般加成聚合物的相对分子质量通常超过1万，甚至高达百万以上。

### 1.1.1 高分子化合物的特点

#### 1) 相对分子质量大而有多分散性

通常将相对分子质量在10~100范围的化合物归类于小分子化合物，相对分子质量在数百至上千范围的化合物归类于中分子化合物。相对分子质量超过1万的高分子化合物的分子尺寸无疑要大得多，其分子形态也更为复杂多样。与一般低分子有机和无机化合物分子都具有确定而相同的相对分子质量不同，一般高分子化合物实际上都是由相对分子质量大小不等的同系物组成的混合物，其相对分子质量仅具有统计平均意义。即使相同平均相对分子质量的同一种聚合物，也可能因其不同的多分散性而具有不尽相同的性能。

#### 2) 化学组成简单，分子形态多样

虽然构成天然与合成高分子化合物大分子的原子数目众多，但是其涉及的元素种类却相当有限，通常以C、H、O、N4种非金属元素最为常见，Cl、S、P、Si、F等元素也存在于一些合成高分子化合物中。不仅如此，合成高分子化合物大分子通常都是由某些符合特定条件的低分子有机或无机化合物通过聚合反应并按照一定规律彼此连接而成。

多数合成聚合物的大分子均呈长链线型，常称为分子链或大分子链。将分子主链上带有数目和长度不等侧链的聚合物称为支链聚合物。高分子物理学将这种长链大分子的形态描述为“无规线团状”。假设能将聚烯烃的大分子主链拉伸到“刚硬直线状”，计算结果显示，分子链的长径比为 $10^3 \sim 10^5$ 。线型和支链大分子链的局部形态如图1-1所示。具有三维网状结构的体型聚合物，其相对分子质量已失去意义，其制品事实上就是一个硕大的分子。

#### 3) 结构层次多于小分子物质

一般小分子物质的结构包括微观分子结构和宏观凝聚态结构两个层次。

**提纲说明：**

1. 按照大纲归纳重要知识点，便于量化掌握；
2. 对照当页内容理解提纲；
3. 序号中

**拼音字母含义：**

- g——概念；  
y——原理；  
f——反应；  
j——公式；  
b——附表；  
t——附图。

1-1-g

**定义高分子化合物的3个关键词：**众多原子、主要共价键、相对分子质量1万以上。