 工程应用型高分子材料与工程专业系列教材
高等学校“十二五”规划教材

GAOFENZI
WULI
JIAOCHENG

高分子物理教程

■ 方征平 王香梅 编



化学工业出版社

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材
高等学校“十二五”规划教材

高分子物理教程

方征平 王香梅 编



化学工业出版社

·北京·

本教材强调应用性,把知识点与实际相结合,重要的知识点通过案例分析强理解。特设“专栏”和“例题”,用于介绍案例、重要成果、花絮等,以提高学生学习兴趣。重点阐述高分子与小分子的异同,为后续学习做好充分准备。主要内容包括:聚合物链的结构、聚合物溶液与共混体系、非晶聚合物的结构与热转变、结晶聚合物的结构与热转变、聚合物的变形与流动、聚合物的强度与韧性、聚合物的其他性能等。

本教材属于“工程应用型高分子材料与工程专业系列教材”之一,适用于高分子材料与工程专业,也可供材料科学与工程、应用化学、材料化学、化学工程与工艺等专业选用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理教程/方征平,王香梅编. —北京:化学工业出版社,2013,9

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材 高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-18102-2

I. ①高… II. ①方… ②王… III. ①高聚物物理学-高等学校-教材 IV. ①O631.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第176786号

责任编辑:杨菁
责任校对:徐贞珍

文字编辑:咎景岩
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张13 字数318千字 2013年12月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:29.00元

版权所有 违者必究

前 言

高分子物理是研究高分子的结构、性能及其相互关系的学科，它与高分子材料的合成、加工、改性、应用等都有非常密切的内在联系。只有掌握了高分子结构与性能之间的内在联系及其规律，才能有的放矢地指导聚合物的设计与合成，合理地选择和改性高分子材料，并正确地加工成型各种高分子制品。

高分子物理课程建立在物理化学、数理统计、固体物理、材料力学等课程的基础之上，同时又是高分子材料、高分子成型加工等课程的基础，是高等学校高分子材料与工程专业最重要的专业基础课程之一。

我国高校的高分子材料与工程专业大多数脱胎于化学化工类学科，其课程设置多数以化学类课程为主体，无机、有机、分析、物化这四大化学是必上课程，且学时数颇多，而数理统计、固体物理、材料力学等数理类课程或没有独立设置，或学时数偏少。由此导致高分子物理成为本专业难度最大的课程之一。尤其是 21 世纪初，我国高校大规模扩张，高考录取比例从 1998 年的 34% 提高到 2012 年的 75%。在一些新升格的本科院校或独立学院，学生的学习能力和知识基础更是难以满足高分子物理的学习要求。同时，这些院校毕业生的就业主要面向技术服务和应用岗位，其所需要的知识结构与从事科学研究和技术开发为主的高水平大学也有一定区别。

2009 年 11 月，教育部高分子材料与工程专业教学指导分委员会在浙江大学宁波理工学院主持召开了独立学院高分子专业建设研讨会，会中商定针对应用型高校学生的素质水平和未来就业目标定位，编写一套适合于应用型高校高分子材料与工程专业使用的系列教材。本教材属于该系列教材之一，适用于高分子材料与工程专业，也可供材料科学与工程、应用化学、材料化学、化学工程与工艺等专业选用。

本教材内容涵盖现有高分子物理的所有知识点，但针对培养应用型人才而编写，内容重点及编写风格与已有教材有一些不同，主要体现在以下几方面：

(1) 强调应用性，尽可能把知识点与实际相结合，重要的知识点通过案例分析强化理解，而对理论模型的建立和具体的推导过程则予以弱化。

(2) 特设“专栏”和“例题”，用于介绍案例、重要成果、花絮等，以提高学生学习兴趣，强化知识点的理解。

(3) 加强绪论，重点阐述高分子与小分子的异同，将分子量及分子量分布的概念前移到绪论里介绍，以强化学生对高分子结构特点的了解，为后续学习做好充分准备。

(4) 将高分子的高弹性、黏弹性和流变性合为“高分子的流动与变形”一章。高分子的高弹性、黏弹性和流变性三部分内容均为高分子松弛行为的反映，随着高分子学科的进展，这些内容越来越统一在一起，合为一章顺理成章。

本书编写过程中，参考了多部国内外优秀的高分子物理教材，也得到国内许多高分子物理同行的指教。教育部高分子材料与工程专业教学指导分委员会主任顾宜教授和秘书长赵长生教授一直关心本书的编写进程，北京化工大学励杭泉教授、中国科学与技术大学何平笙教

授和张其锦教授、厦门大学董炎明教授、中山大学麦堪成教授、南京大学胡文兵教授、浙江大学徐君庭教授和宋义虎教授等都对本书提出了许多建设性意见和建议，在此深表感谢！

本书第1、3~5、8章由方征平编写，第2、6、7章由王香梅编写，全书由方征平统稿。由于编者的水平所限，书中疏漏和不足之处在所难免，恳请读者提出批评与建议，以便再版时改进。

方征平 王香梅
2013年4月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 基本概念	1
1.1.1 聚合物的定义	1
1.1.2 从小分子到大分子	2
1.2 聚合物的分子量及其分布	3
1.2.1 聚合物的分子量及其分布的特殊性	3
1.2.2 聚合物的平均分子量	4
1.2.3 聚合物的分子量分布	4
1.3 聚合物结构与性能的特点	5
1.3.1 聚合物的结构层次	5
1.3.2 聚合物结构的多重性和复杂性	6
1.3.3 高分子材料的性能特点	6
习题与思考题	7
第 2 章 聚合物链的结构	8
2.1 聚合物链的近程结构	8
2.1.1 结构单元的化学组成	8
2.1.2 键接方式	11
2.1.3 结构单元的空间排列方式	15
2.2 聚合物链的远程结构	17
2.2.1 聚合物链的形态	17
2.2.2 聚合物链的内旋转构象	18
2.2.3 聚合物链的尺寸	20
2.3 聚合物链的柔顺性	24
2.3.1 聚合物链柔顺性的表征	24
2.3.2 影响聚合物链柔顺性的内在因素	25
2.3.3 影响聚合物链柔顺性的外在因素	28
习题与思考题	29
第 3 章 聚合物溶液与共混体系	30
3.1 聚合物的溶解	31
3.1.1 聚合物溶解过程的特点	31
3.1.2 溶度参数与聚合物的溶解性	33
3.1.3 溶度参数的测定和计算	34
3.2 聚合物稀溶液	36
3.2.1 理想溶液的混合热力学	36

3.2.2	聚合物稀溶液的混合热力学	37
3.2.3	Θ 溶液	39
3.2.4	聚合物-溶剂的相分离和分级	40
3.3	聚合物分子量的测定	41
3.3.1	渗透压法	42
3.3.2	光散射法	43
3.3.3	黏度法	44
3.3.4	体积排除色谱法	46
3.4	聚合物浓溶液	48
3.4.1	聚合物浓溶液的特点	48
3.4.2	增塑聚合物	49
3.4.3	涂料	50
3.4.4	胶黏剂	51
3.4.5	冻胶和凝胶	52
3.5	聚合物共混物	52
3.5.1	聚合物-聚合物相分离热力学	53
3.5.2	聚合物-聚合物相分离动力学	54
3.5.3	聚合物共混物的相形态	55
3.5.4	不相容聚合物共混物的增容	59
	习题与思考题	61
第4章	非晶聚合物的结构与热转变	63
4.1	非晶聚合物的凝聚态结构	63
4.1.1	固体、液体与软物质	63
4.1.2	非晶聚合物中的残余有序性	64
4.1.3	非晶聚合物的结构模型	65
4.2	非晶聚合物的力学状态与热转变	66
4.2.1	非晶聚合物的力学状态	66
4.2.2	玻璃化转变理论	68
4.2.3	化学结构对玻璃化温度的影响	70
4.2.4	影响玻璃化温度的其他因素	72
4.2.5	其他转变与松弛	76
4.3	聚合物的取向态	77
4.3.1	取向方式	78
4.3.2	取向机理	78
4.3.3	取向度及其测定方法	80
4.3.4	取向的应用	82
	习题与思考题	83
第5章	结晶聚合物的结构与热转变	85
5.1	聚合物的晶态结构	85

5.1.1	聚合物的结晶度及其测定方法	85
5.1.2	结晶聚合物的晶胞与链构象	87
5.1.3	聚合物的结晶形态	91
5.1.4	结晶聚合物的结构模型	95
5.2	熔融热力学	98
5.2.1	结晶聚合物的熔融与熔点	98
5.2.2	化学结构对熔点的影响	99
5.2.3	影响熔点的其他因素	101
5.3	结晶动力学	103
5.3.1	等温结晶动力学	103
5.3.2	非等温结晶动力学	104
5.3.3	球晶径向生长速率及其温度依赖性	107
	习题与思考题	109
第6章	聚合物的变形与流动	111
6.1	聚合物的高弹性	111
6.1.1	橡胶与高弹性	111
6.1.2	高弹性的热力学分析	112
6.1.3	高弹性的统计理论	115
6.1.4	对交联橡胶状态方程的几点说明	118
6.2	聚合物的黏弹性	119
6.2.1	黏弹性现象	120
6.2.2	黏弹性的力学模型	127
6.2.3	Boltzmann 叠加原理	133
6.2.4	时温等效原理	134
6.3	聚合物流体的流变性	136
6.3.1	牛顿流体与非牛顿流体	137
6.3.2	聚合物流体黏性流动的特点	139
6.3.3	聚合物的黏流温度	141
6.3.4	聚合物流体的流动性	143
6.3.5	聚合物流体的弹性流变效应	150
6.3.6	拉伸流动与拉伸黏度	155
	习题与思考题	156
第7章	聚合物的强度与韧性	157
7.1	聚合物的应力应变行为	157
7.1.1	应力-应变曲线	157
7.1.2	形变过程的分子运动	159
7.2	聚合物的屈服	161
7.2.1	聚合物屈服点的特征	161
7.2.2	银纹屈服	162

7.2.3 剪切屈服	165
7.3 聚合物的断裂	167
7.3.1 聚合物的理论强度与实际强度	167
7.3.2 聚合物的宏观断裂形式	169
7.3.3 脆性断裂理论	170
7.4 影响聚合物强度与韧性的因素	174
7.4.1 聚合物的链结构	174
7.4.2 结晶与取向	177
7.4.3 增强填料与助剂	178
7.4.4 共聚与共混	179
7.4.5 温度和应变速率	182
习题与思考题	183
第8章 聚合物的其他性能	185
8.1 聚合物的电学性能	185
8.1.1 聚合物的导电性能	185
8.1.2 聚合物的介电性能	187
8.1.3 聚合物的介电击穿	189
8.1.4 聚合物的静电现象	190
8.2 聚合物的光学性能	191
8.2.1 光的吸收、散射和透射	191
8.2.2 光的折射和反射	192
8.2.3 非线性光学性能	193
8.3 聚合物的热性能	194
8.3.1 聚合物的特性温度	194
8.3.2 聚合物的耐热性	195
8.3.3 聚合物的热物理性能	196
习题与思考题	197
附录：符号及其物理意义	198

第 1 章 绪论

高分子物理是研究聚合物的结构、性能及其相互关系的学科，是高分子科学的重要组成部分。高分子科学是伴随着人们对塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂以及功能高分子材料的制备和认识过程而发展起来的多学科交叉的科学，与化学、物理、化工、材料等领域都有密切的联系。高分子科学是一门年轻的学科，以 1920 年 Staudinger 发表“论聚合”为标志，高分子科学的诞生距今还不到一百年。

1.1 基本概念

1.1.1 聚合物的定义

聚合物(polymer)又称高分子(英文中没有相应的名称)，是由成千上万个结构单元以共价键重复连接而成的长链分子。其分子量(通常有几十万)和分子尺寸很大，因此，聚合物又被称为“大分子(macromolecule)”。

在聚合物的这一定义中有几个要素：首先，聚合物是由结构单元构成的，每个结构单元相当于一个小分子；其次，结构单元之间是以共价键(而不是任何次价键)连接的；再次，聚合物是长链分子，链与链之间能发生缠结(entanglement)，从而使之具有与小分子不同的特定性能。

严格地说，并不是所有聚合物都能被称为高分子，如果聚合度不够高，链长不足以使分子之间发生有效的缠结，则这种聚合物就不具备高分子的特性，只能称为低聚物或齐聚物(oligomer)。反之，如果链长足以使分子之间发生有效的缠结，则这种聚合物就具备了高分子的特性，为了与低聚物加以区别，有时特称之为高聚物。

虽然天然高分子材料的使用已经有很长时间了，但在 1920 年之前，人们对其化学结构的了解很少。由于用传统的蒸馏、重结晶等方法无法分离和提纯聚合物，以至于一些化学家对这些物质没有兴趣。早期科学家认为这些特定的物质属于胶体。胶体是分散得很细小的物质，每个微粒都足够小，从而表现为布朗运动，例如硫黄溶胶、肥皂胶束、细小的灰尘等。聚合物在溶液中的尺寸与许多胶体接近，也表现为布朗运动，因此早期科学家把聚合物与胶体混淆起来是很容易理解的。1920 年，Staudinger 提出了大分子的假说。他指出：这些物质实际上是由长链分子构成的，而胶体中，分子之间是以次价键结合起来的。大分子假说奠定了现代聚合物科学的基础，由此我们可以理解塑料和橡胶等聚合物材料为什么会具有不同于小分子的独特性能。

专栏 1.1 聚合物长链学说的诞生

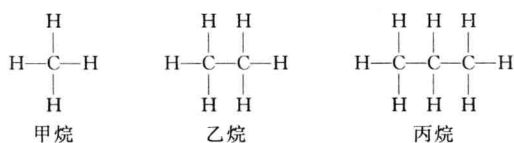
早在 1861 年, 胶体化学的奠基人, 英国化学家 Graham 曾将聚合物与胶体进行比较, 认为聚合物是由一些小的结晶分子所组成的, 提出了聚合物的胶体理论。该理论在一定程度上解释了某些聚合物的特性, 得到许多化学家的支持。他们拿胶体化学的理论来套聚合物物质, 认为纤维素是葡萄糖的缔合体, 即小分子的物理集合体。

在当时只有德国有机化学家 Staudinger 等少数几个人不同意胶体论者的上述看法。1920 年 Staudinger 发表了“论聚合”的论文, 认为聚合不同于缔合, 它是分子靠正常的化学键结合起来的。天然橡胶应该具有线性直链的价键结构式。1922 年, Staudinger 进而提出了聚合物是由长链大分子构成的观点, 动摇了传统的胶体理论的基础。

1932 年, Staudinger 总结了自己的大分子理论, 出版了划时代的巨著《高分子有机化合物》, 成为聚合物科学诞生的标志。从此以后, 聚合物化学有了自己的理论基础和科学体系, 逐渐地迈入了黄金时代, 而这位享有聚合物科学奠基人盛名的科学家, 也因此获得了 1953 年的诺贝尔化学奖。

1.1.2 从小分子到大分子

聚合物的行为实际上是一系列相应的小分子的行为在分子量很高时的延续。以直链烷烃为例



这类化合物有以下通式



其中, n 是一 CH_2 —基团的数目, 可以大至数千。表 1.1 列出了这类化合物的状态与性能随着 n 的变化。

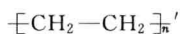
表 1.1 烷烃系列的性状与用途

链中碳的数目	材料的性状	用途
1~4	普通气体	罐装煤气
5~11	普通液体	汽油
9~16	中黏度液体	煤油
16~25	高黏度液体	油脂
25~50	普通固体	蜡烛
>1000	韧性塑性固体	聚乙烯瓶和容器

室温下, 前四种烷烃是气体。戊烷在 36.1°C 沸腾, 是低黏度液体。随着分子量的增加, 黏度逐渐增加。含 20~25 个碳的直链烷烃在室温下是结晶性固体, 即石蜡。需强调的是, 即使碳原子数高至 50, 这种材料还远不是工业意义上的聚合物。

后面这些物质通常是一些分子的混合物。事实上, 几乎所有聚合物都是不同分子量分子的混合物, 也就是说, 它们有分子量分布。对于小分子而言, 由于熔点或沸点相差较大, 很容易将混合物分离。而对于聚合物而言, 要分离不同分子量的分子很难, 一般只考虑平均分子量。

聚乙烯含 1000 个以上碳原子, 其化学式如下:



它是由乙烯单体 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 的结构衍变而来的，从这一结构很容易看出其与烷烃系列的关系 ($n' = n/2$)。烷烃的端基是 CH_3 ，而多数聚乙烯的端基是引发剂的残基。

聚乙烯与石蜡之间最大的差别在于力学性能，石蜡是脆性固体，聚乙烯是韧性塑料。之所以如此是因为聚乙烯链很长，可以通过长链的折叠将晶片中的独立的“杆”连在一起，见图 1.1。而且，长链还贯穿不同的晶片并将它们连在一起。这种效应在晶片内和晶片间增加了强的共价键。反之，石蜡中只有范德华力维系各链。

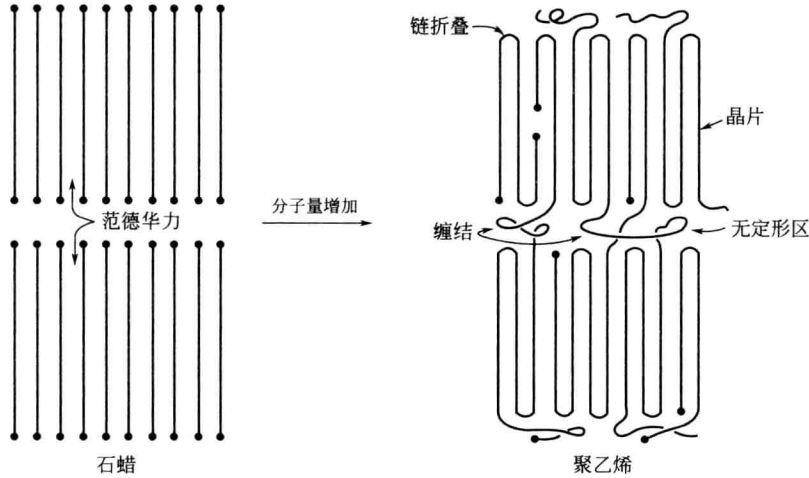


图 1.1 石蜡与聚乙烯的结构形态比较

另外，聚乙烯中有一部分是无定形的，这部分链是橡胶状的，赋予材料柔软性，而石蜡则是 100% 结晶的。

长链结构导致缠结(见图 1.2)，缠结有助于受应力时将材料保持在一起。在熔体状态下，缠结使黏度显著上升。

图 1.2 所示的长链还显示了无定形聚合物的线团结构。高分子科学中有一种重要理论认为，无定形链的空间构象是无规线团，也就是说，链段的方向是随机的。



图 1.2 聚合物链的缠结

(a) 低分子量，无缠结；

(b) 高分子量，有缠结。两者的转变一般在 600 主链原子数左右

1.2 聚合物的分子量及其分布

1.2.1 聚合物的分子量及其分布的特殊性

与一般的小分子物质相比，聚合物的分子量有其特殊性：

① 聚合物的分子量很大，25000~1000000g/mol 甚至更高。

② 一般分子的分子量是固定的, 如苯的分子量为 78g/mol, 与来源无关, 而大多数聚合物的分子量很大程度上取决于制备方法。聚合反应通常得到各种分子量混合在一起的聚合物, 而非均一分子量的聚合物。

③ 大多数聚合物的分子量具有多分散性, 即聚合物中不止含有一种分子量的物质。

1.2.2 聚合物的平均分子量

平时我们讲的聚合物的分子量实际上是按照某种方法统计的平均值。以 M 代表分子量, 引入分布函数 $p(M)$ 为数密度, $p(M)dM$ 为分子量范围从 M 到 $M+dM$ 的聚合物的分数, 作为分布函数, 对 $p(M)$ 必须归一化

$$\int_0^{\infty} p(M) dM = 1 \quad (1.1)$$

平均分子量为

$$\overline{M}_n = \int_0^{\infty} p(M) M dM \quad (1.2)$$

这里把 M 看成连续变量, 严格地说 M 是以结构单元的分子量为单位非连续变化的。假定分子量为 M_i 的分子数量为 N_i , 分子量为 M_i 的分子质量为 w_i , 则平均分子量为:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i (w_i / M_i)} \quad (1.3)$$

这是以分子的数量为权重进行的平均, 故称为数均分子量。如果以分子的重量为权重进行平均, 则称为重均分子量, 其表达式为:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (1.4)$$

数均分子量 (\overline{M}_n) 和重均分子量 (\overline{M}_w) 是最常用的两种平均分子量。此外, 还有 Z 均分子量 (\overline{M}_z) 以及黏均分子量 (\overline{M}_η), 其定义为:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} \quad (1.5)$$

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (1.6)$$

其中, 黏均分子量是指采用黏度法测定的平均分子量, 式(1.6)中指数 a 是 Mark-Houwink 方程(见第 3 章)中的指数, 其范围是 0.5~0.8。几种平均分子量之间的相互关系为: $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w < \overline{M}_z$ 。

1.2.3 聚合物的分子量分布

要准确描述聚合物的分子量, 除了给出平均分子量之外, 还应该给出分子量分布。表征分子量分布的方法主要有分布曲线法和多分散指数法。图 1.3 是某种聚合物分子量分布的微分重量分布曲线。

多分散指数(或称分布宽度指数, d)定义为重均分子量与数均分子量的比值。

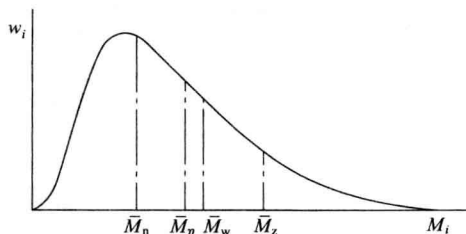


图 1.3 分子量分布曲线和各种统计平均分子量

$$d = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} \quad (1.7)$$

d 值越大, 分子量分布越宽。显然, 当聚合物趋于单分散时, $\overline{M_n} = \overline{M_z} = \overline{M_w} = \overline{M_n}$, $d=1$ 。

大多数测定聚合物的分子量和尺寸的方法(小角中子散射和质谱法除外)都是在适当溶剂中溶解聚合物并测量其稀溶液的性质, 这些内容将在第 3 章介绍。

例题 1.1 平均分子量的计算

某聚合物试样有三个组分, 其分子量(即相对分子质量)分别为 1 万、10 万和 100 万, 相应的质量分数分别为 0.2、0.5 和 0.3, 计算该试样的数均分子量、重均分子量和多分散指数。

解答:

数均分子量

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i (w_i/M_i)} = \frac{0.2+0.5+0.3}{\frac{0.2}{10^4} + \frac{0.5}{10^5} + \frac{0.3}{10^6}} = 3.95 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

重均分子量

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{0.2 \times 10^4 + 0.5 \times 10^5 + 0.3 \times 10^6}{0.2+0.5+0.3} = 3.52 \times 10^5 \text{ g/mol}$$

多分散指数

$$d = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{3.52 \times 10^5}{3.95 \times 10^4} = 8.91$$

1.3 聚合物结构与性能的特点

1.3.1 聚合物的结构层次

物质的结构是指在平衡态下其组成单元的空间排列。分子内原子之间的排列称为分子结构, 分子间的几何排列称为凝聚态结构(或聚集态结构)。对于聚合物而言, 其分子结构又称链结构, 可分为近程结构和远程结构两个层次。近程结构是聚合物链中结构单元或链段尺度上的结构, 主要包括结构单元的化学组成和立体结构, 它是构成聚合物的最基本的结构。远程结构是聚合物链尺度上的结构, 主要包括链的长度和形状, 它是聚合物所特有的, 赋予聚合物链的柔顺性。表 1.2 列出了聚合物结构的主要内容。

表 1.2 聚合物的结构层次

链结构	一次结构 (近程结构)	结构单元的化学组成 结构单元的键接方式 共聚单元的序列结构 结构单元的立体构型 支化与交联 端基
	二次结构 (远程结构)	聚合物的大小——分子量与尺寸 聚合物的形态——构象
凝聚态结构	三次结构	晶态结构 非晶态结构 取向态结构 液晶态结构
	高次结构	多组分聚合物的相结构 聚合物基复合材料的织态结构 聚合物在生物体中的结构

1.3.2 聚合物结构的多重性和复杂性

由于聚合物是长链状分子，量变引起质变，其结构比小分子要复杂得多，主要有以下特点。

① 聚合物链是由成千上万个结构单元以共价键相连而成的，这种长链分子可以是线形的、支化的或网状的。

② 通常聚合物主链上有许多 σ 键，这种 σ 键具有一定的内旋转能力，从而使聚合物链具有柔顺性。由于分子热运动，柔性链的形状不断改变而呈现无数可能的构象。如果主链上的化学键不能内旋转或结构单元间有强烈的相互作用限制了其内旋转，则聚合物形成具有一定构象的刚性链。

③ 聚合物链之间可以交联而形成网状结构，即使很小的交联度也会使聚合物的性能发生很大的变化，最明显的就是变得不溶（即使是良溶剂也只能使其溶胀而不能溶解）和不熔（熔融前就发生分解）。

④ 聚合物的结构是不均一的，即使是相同条件下制备的产物，各个分子的分子量、结构单元的键合顺序、空间构型的规整性、支化度、交联度以及共聚物的序列结构等都存在或多或少的差异。

⑤ 聚合物的凝聚态包括固态和液态（黏流态），但不存在气态。要想形成气态，首先要克服液体分子间的作用。尽管单个链节之间的作用力（范德华力）小于化学键，但是聚合物的分子量太大了，整链的分子间作用力远远超过化学键。如果有这种能量克服分子间作用力的话，聚合物早就已经分解掉了。所以聚合物不太可能有气体。

⑥ 固态聚合物有晶态和非晶态。由于长链的原因，聚合物结晶时不容易全部规则排列，晶体结构中往往存在许多缺陷，因此聚合物晶态的有序程度不及小分子晶态。反之，聚合物的非晶态的有序程度却高于小分子的非晶态，这是因为其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，特别在材料受某特定方向的作用力而取向时更是如此。

1.3.3 高分子材料的性能特点

材料的性能与其结构之间有密切的关系。由于聚合物结构的多重性和复杂性，其分子运

动千变万化,导致高分子材料具有与金属材料 and 无机非金属材料有很大区别的性能特点,主要表现在以下几个方面。

① 高分子材料具有高弹性(或称橡胶弹性),即大幅度可逆形变的能力,这是由聚合物的长链特点决定的。交联橡胶在拉伸时可伸长几倍,卸载后几乎可以完全回复到原始尺寸。相反,钢丝的可逆形变范围通常不超过1%,超过这一范围将会发生不可逆形变乃至断裂。

② 聚合物在常温下就具有明显的黏弹性,即在外力作用下同时表现出黏性流动和弹性形变行为。实际上,没有任何一种液体表现为纯的牛顿流体行为,也没有任何一种固体表现为纯弹性行为,真实物体的运动通常同时具有流动和弹性的成分。但由于聚合物运动单元的多重性,其黏弹性特别显著。

③ 链结构是决定聚合物基本性质的主要因素。即使化学组成相同,如果链结构不同,性能也会有很大区别。如,无规立构聚丙烯在常温下为黏稠状的半固体,而全同立构聚丙烯在常温下是结晶固体。

④ 成型加工过程将影响聚合物的凝聚态结构,它是影响聚合物制品使用性能的主要因素。即使是具有同样链结构的同一种聚合物,由于加工条件的不同,其制品的性能也会有很大差别。例如,尼龙的拉伸强度约为70MPa,经高倍取向后,其拉伸强度竟达500MPa左右,结晶度和模量也有明显提高。

习题与思考题

概念题

1. 解释以下术语:聚合物,低聚物,高聚物,数均分子量,重均分子量,黏均分子量,多分散指数,近程结构,远程结构,凝聚态结构,高弹性,黏弹性。

问答题

2. 请写出聚合物的定义。该定义包含哪几点要素?
3. 高分子长链学说最早是由哪位科学家提出的?长链学说与胶体学说的主要区别在哪里?
4. 聚合物的结构分哪些层次?各层次结构主要有哪些内容?
5. 为什么高聚物不存在气态?
6. 聚合物具有哪些不同于小分子的结构特点?与低分子相比较,聚合物结构较复杂的主要原因是什么?
7. 与金属材料 and 无机非金属材料相比,高分子材料有哪些性能特点?

计算题

8. 现有分子量分别为 4×10^5 和 2×10^5 的两个聚合物样品,试求其等质量混合物的数均分子量、重均分子量及多分散指数。

第2章 聚合物链的结构

任何物质的性质都是由结构决定的，高分子材料也是如此。研究聚合物结构的根本目的在于掌握物质结构和性能之间的关系，以便合成具有预定性能的聚合物或改进现有聚合物的性能，满足应用的需要，并为开拓新型高分子材料奠定分子设计或材料设计的理论基础。

与小分子物质相比，聚合物的结构非常复杂。对于如此复杂的聚合物结构，可以按由简单到复杂的层次进行研究。通常，将聚合物结构分为链结构和凝聚态(聚集态)结构两部分。本章主要讨论聚合物链的结构，非晶聚合物和结晶聚合物的凝聚态结构将分别在第3章和第4章中讨论。

2.1 聚合物链的近程结构

近程结构是指聚合物链中结构单元或链段尺度上的结构，主要包括结构单元的化学组成、键接方式、空间立构、支化和交联、序列结构等问题。这些问题绝大多数涉及分子的构型(configuration)，即由化学键所固定下来的原子在分子中的空间排列。

2.1.1 结构单元的化学组成

聚合物分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为聚合物链。聚合物链的化学组成不同，聚合物的性能和用途也不相同。

按化学组成不同聚合物可分成下列几类。

(1) 碳链聚合物

碳链聚合物的分子主链全部由碳原子以共价键相连接组成，例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等。这类聚合物大多由加聚反应制得。其主要特点是：可塑性(可加工性)好，可用作通用塑料，但易燃，易老化，耐热性差。

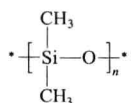
(2) 杂链聚合物

杂链聚合物的主链原子除碳原子外，还含有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子，并以共价键相连接，例如尼龙、涤纶、聚苯醚、聚砜、聚甲醛、聚苯硫醚。这类聚合物是由缩聚或开环反应得到的。其主要特点是：耐热性比较好，强度高，可用作工程塑料，但其具有极性，易水解、醇解。

(3) 元素聚合物

主链中不含碳，而含有硅、硼、铝、钛、砷、锑等元素和氧元素的聚合物称为元素聚合物。元素聚合物分为元素有机聚合物和元素无机聚合物两类。

元素有机聚合物是指侧基含有有机取代基的元素聚合物，例如聚硅氧烷。



这类聚合物的优点是兼具无机物的热稳定性和有机物的弹性和可塑性，缺点是强度较低。