国家级精品课程教材

全国普通高等学校优秀教材

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 高分子物理

# POLYMER PHYSICS

## 第五版

华幼卿　金日光　主编

化学工业出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

国家级精品课程教材

全国普通高等学校优秀教材

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

# 高分子物理

# POLYMER PHYSICS

## 第五版

华幼卿　金日光　主编

常州大学图书馆
藏书章

化学工业出版社

·北京·

本教材系统全面地介绍了聚合物物理学中的基本概念、基本理论和现代研究方法，反映出该学科飞速发展的新成果和新动向。全书共11章，包括4个单元：高分子的链结构和凝聚态结构；高分子溶液和聚合物的分子量、分子量分布；聚合物的分子运动、玻璃化转变、结晶-熔融转变；聚合物的力学性能、流变性能以及电学、热学、光学、表面与界面性能。其中，有8章在章末综述了我国高分子科学家、专家的研究贡献。书中提供了丰富的思考题和习题，列出了大量的推荐阅读参考文献。

本书可作为工科、理科高等院校高分子材料与工程专业及相关专业的本科生教材和研究生参考教材，也可作为从事高分子材料工作的研究人员和工程技术人员的参考书。

**图书在版编目（CIP）数据**

高分子物理/华幼卿，金日光主编. —5版. —北京：化学工业出版社，2019.10

国家级精品课程教材　全国普通高等学校优秀教材

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

ISBN 978-7-122-34692-6

Ⅰ.①高…　Ⅱ.①华…②金…　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（2019）第118888号

责任编辑：王　婧　杨　菁　　装帧设计：张　辉

责任校对：宋　玮

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　　装：中煤（北京）印务有限公司

787mm×1092mm　1/16　印张23½　字数577千字　　2019年9月北京第5版第1次印刷

购书咨询：010-64518888　　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：49.00元**

版权所有　违者必究

# 第五版前言

华幼卿、金日光主编的《高分子物理》教材已经出版、发行到第四版。鉴于高分子物理学科发展迅速，这本经典教材的内容必须修改和更新，完成第五版势在必行。

应该重申，《高分子物理》包含以聚合物为对象的全部物理内容。但是，一方面《高分子物理》目前还达不到普通物理学的成熟程度；另一方面，学生还难以接受更多、更深的物理和数学知识。所以，本科生的《高分子物理》课程内容仍然是揭示聚合物的结构与性能之间的内在关系和基本规律，以其对聚合物的合成、加工、测试、选材和开发提供理论依据，而分子运动正是联系结构-性能之间的桥梁。

教材就应该是教材，既要阐明成熟的基本概念和基本原理，又要指出最新成就和发展方向；既要考虑科学性，又要遵循教学规律性。

当今，中国特色社会主义进入了新时代，高校必须打破传统人才培养模式的瓶颈，培养出适应社会发展、适应国家建设需要的高素质人才，全面振兴中国本科教育，教材修订也应体现出这一强国的特点。

根据以上观点，第五版主要的修改、增补内容如下。

1. 第 2、3、4、5、6、8、9、11 章中，增加了“我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献”，既反映出一些典型的中国学者在高分子领域的重大成就，又补充了学科前沿的内容。

2. 重新撰写第 6 章“热塑性弹性体”，具有新颖性；删去第 11 章第 6 节，增加了“生物医用高分子材料的表面改性及其应用”。

3. 第 2 章简介“单分子链凝聚态”的研究内容和意义；“非晶态结构”一节中，增加了“高分子链的缠结”；删除高分子液晶理论的公式推导过程，阐明结论的来龙去脉和重要意义；简介“软物质”的基本概念以及高分子材料软物质的特性和意义。

4. 第 3 章增补了依据现代高分子凝聚态物理学的观点，高分子溶液按浓度和分子链形态不同的 5 个不同层次以及其间的分界浓度；简介高分子极浓溶液（熔体和本体）中分子链的构象分布和理论模型。第 4 章增补了体积排除色谱（SEC）中，多检测器联用技术的内容、特点和最新进展。

5. 第 5 章“玻璃态聚合物的次级转变”部分，修改了内容，增加了物理老化现象及其微观解释；结晶动力学部分作了全面修改，并与最后“我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献”相衔接；点及晶态聚合物熔融主转变以外的其他分子运动，并与第 7 章实例相配合。

6. 第 8 章“断裂理论”部分，专列出“普适断裂力学理论”；删除了复合体系界面模型，增加了 PP/纳米 $CaCO_3$ 共混体系的 TEM 照片。

7. 第 9 章增补了振荡型流变仪测定聚合物熔体动态流变性能的原理、技术和最新进展。阐述了纳米复合材料（PNC）熔体复杂的动态流变行为研究意义和成果以及聚合物接枝纳米颗粒（PGNPs）填充聚合物体系的结构与动态流变性能研究进展。

8. 第 10 章导电高分子部分，修改了前言，删去了“导电性复合材料”，增加了“电致发光共轭聚合物”“共轭聚合物光伏材料和太阳能电池”章节。

其他修改散见于各章节的字里行间，在此不一一列举。

本书配套有《高分子物理学习指导和习题集》，故第五版习题部分仅作适当增补。

新版中，增加了大量中英文参考文献。

在第五版的编写过程中，得到了中国科学院化学研究所徐坚研究员，中国科学院应用化学研究所莫知深研究员、石恒冲副研究员，浙江大学宋义虎、王立、包永忠教授，复旦大学江明院士，华南理工大学薛锋教授和北京化工大学吴友平教授的大力支持和帮助。得到了北京化工大学材料科学与工程学院院长张立群（教授、长江学者）、杨万泰（科学院院士）的支持、鼓励。我的学生张正熙、洪旭辉、陈宏、李文霞、郑知敏、董永强、向爱民、李齐方、江盛玲和女儿吴洁参加了部分文献查阅、校对等工作，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在缺漏和不足之处，敬请专家和读者批评、斧正。

华幼卿

2019 年 3 月 30 日

需要全本请访问 www.ertongbook.com

# 第四版前言

在“全面成材，追求卓越”的育人理念指导下，高校形成了3M人才培养新模式，制定出多模块课程体系和专业课程地图。教材建设任务也刻不容缓。《高分子物理》(第三版）为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，北京市高等教育精品教材建设立项项目（重点），是一本理工结合、坚持改革创新、与时俱进的专业基础课教材，已为全国众多院校所选用。第四版教材将重点放在削枝强干、化解难点和学科展新三个方面。

1. 削枝强干

例如，删除影响高分子链柔性的外界因素等，着重讨论近程相互作用和远程相互作用对链平衡态柔性的影响规律；删除橡胶弹性唯象理论中的Ogden理论，主要讲述Mooney-Rivlin理论；讲透橡胶弹性统计理论中的状态方程，强化“幻象网络”理论，点及Edwards管子模型处理弹性问题；删除非弹性体增韧塑料的部分实例和界面作用理论，突出有机、无机刚性粒子增韧理论和增韧机理；删除附录4，加强非国际单位与国际单位的换算；等等。

2. 化解难点

例如讲清高斯链、无扰尺寸等名词、概念；阐明有关大分子液晶或聚合物液晶包括聚液晶和液晶聚合物两类的定义；对于共混聚合物相容性的热力学问题，增加了图形，讲清实际共混物的$T$-$\varphi$相图，其中呈现UCST的类型与经典的Flory-Huggins溶液格子理论为基础讨论的$\chi_1$-$\varphi_A$（或$\varphi_B$）图中的双节线相对应，但其形状相反的道理，阐明呈现LCST行为的主要原因；列举出国际学术界在嵌段（接枝）大分子组装的相关研究取得的一系列开拓性进展，加深了对大分子自组装的重要性认识；对于小圆孔附近银纹形成的实验事实，第三版写得太简单，不易看明白。经过第四版修改，化难为易；脆性断裂、韧性断裂问题，增加了SEM照片，直观易懂；关于断裂理论，部分师生提出第三版写得太简单，第四版也作了适当修改；关于法向应力效应，新版重新较详细书写，并增加了计算法向应力的基本实验方法；介电松弛部分，数学推导过程修改，有利于提高同学学习效果。最后，应该提及，高弹态的概念较为陈旧，国际上都用“橡胶-弹性平台区”代替；黏弹行为的四个区域中，末端流动区由无定形聚合物向黏性液体的转变很不明确，无法用一个温度准确地标记其转变点（国内以往书中称为流动温度$T_f$）。

3. 学科展新

例如，强调第三版已介绍的树枝链——新型超支化高分子；增加聚合物液晶理论部分，对聚合物液晶提供理论解释，对其设计和制造提供理论方向；有关完全相容的均相聚合物合金，教材中列举了若干实例，并讨论其相容机理、应用价值及发展方向；除了讲述嵌段共聚物固体的微相分离之外，又增加了嵌段共聚物在选择性溶剂中的微胶束化；点到计算机模拟方法研究高分子的局部构象与构型、研究高分子的晶体结构等等；改换部分图形和推导方法，讲清黏弹性的分子理论之一——RBZ理论，同时，既阐述了黏弹性分子理论之二——“蛇行”理论，又与聚合物流变学章节中的“管子模型”和“蛇形模型”相呼应，阐明蛇链运动的黏度与分子量之间的标度关系；加强阐明塑料增韧的逾渗理论；举例说明无机刚性纳米粒子对塑料的增韧、强调国内的研究成果等；增加了离子电导一节，说明电子电导和离子

电导两种导电机理，二者的导电能力和特征，各自的用途；强调指出 Gennes 的标度理论在高分子链伸展、溶液理论、黏弹性的“蛇行”理论、高分子溶液-固体界面上高分子“链段”分布、研究半稀溶液等方面的重要性；教材第 11 章还介绍了凝胶化理论等等。

在新版教材的编写过程中，仍然坚持重视基础，突出新意，培养能力。近十年来，国际上“现代高分子物理”发展方向已采用了自洽场理论和重组群方法。但是，国内目前高分子类专业数学基础尚为欠缺，故理论发展的方向只能作简单介绍。书中，增加了学科发展的新领域和新型材料等方面的内容。还应提及，新版大量名词都有英注，有利于学生学习专业英语。思考题与习题修改补充后，增加了广度和深度，有利于学生学习掌握教材内容。《学习指导与习题及解答》也即将出版。

本教材可根据兄弟院校不同专业、不同学时取舍内容，选择使用。恳望师生批评、指正。

最后，感谢中国科技大学何平笙教授、博士生导师的热情帮助。感谢北京化工大学材料科学与工程学院党委书记、教授、博导李齐方，学院院长、长江学者、教授、博导杨万泰以及长江学者、教授、博导张立群的支持帮助。我的学生江盛玲、张正熙、李文霞、洪旭辉参与了本书部分查阅文献资料、誊写、描图工作，在此一并表示感谢。

华幼卿

2012 年 12 月 31 日

# 第三版前言

本教材第一、第二版及新版均以钱人元院士“聚合物结构—分子运动—性能”的构思为主线进行编写。通过研究聚合物的分子运动，揭示结构与性能之间的内在联系和基本规律，从而对聚合物的合成、成型加工、测试提供理论依据。与国外 sperling 名著体系有所不同，内容相近。

《高分子物理》（第二版）参阅了大量国内外名著，内容较为新颖，2002 年荣获全国普通高校优秀教材国家级二等奖。

第三版的内容与国内同类教材相比，其特色有 3 个方面。

1. 重视基础，精选内容

强化基础，进一步阐明基本概念和基本理论，克服第二版因版面限制，部分内容讲述不够系统、深透的缺点。

2. 突出新意，拓宽知识

新版进一步反映现代聚合物物理领域学科发展的新成果以及社会关注的热点问题。

3. 培养能力，提高素质

既按照循序渐进的认知规律，又通过使用跳跃思维的方法，引导学生学习科学的思维方式，提高创新能力。

具体修改、补充的主要内容：第 1 章增加了环形、超支化高分子（树枝链）的构造和生物高分子的化学结构、序列结构、晶体中链的构象，较详细阐述了研究高分子链结构的红外光谱、核磁共振等主要方法；第 2 章增加了电子显微镜原理，晶态聚合物的缨状胶束模型，液晶和取向聚合物的应用及多组分聚合物的类型、相容性与形态，如“自组装”、包藏结构、芯壳结构等；第 3 章增补了 Flory-Krigbaum 稀溶液理论和聚电解质溶液；第 4 章增加了分子量分布函数和质谱法测定聚合物的分子量；第 5 章充实了玻璃化温度测定方法，增补了次级转变和热分析法研究聚合物的非等温结晶动力学；第 6 章增补了橡胶弹性的唯象理论和影响橡胶弹性的因素；第 7 章增加了动态力学分析方法简介以及聚合物、共混物、复合材料的结构与动态力学性能关系；第 8 章阐述了银纹生长的机理，在“聚合物的增强和塑料增韧”部分，扩充了内容，增加了理论和实例，如原位增强与分子复合材料、有机和无机（纳米）刚性粒子增强，弹性体和非弹性体增韧机理；第 9 章增补了多组分聚合物材料的流变行为；第 10 章增补了聚合物的介电松弛温度谱、频率谱以及聚合物热稳定性、热分解动力学研究方法，简介聚合物烧蚀材料。最后，新增第 11 章“聚合物的表面与界面”，内容丰富、新颖。其他修改、增添散见各章节内，包括内容编排、公式推导、常用术语、图表、文字、英注等，在此不再一一列举。各兄弟院校或不同专业可取舍内容，选择使用。“思考题与习题”部分仅作适当修改，因为计划出版与教材配套的“高分子物理习题及解答”。

《高分子物理》（第三版）第 1～10 章由华幼卿教授编写，第 11 章由美国康乃尔大学黄皓浩博士后编写，全书由华幼卿主编。

在教材编写过程中，得到了清华大学周其庠、于建教授，中国科技大学何平笙教授，浙江大学钱锦文、王立教授和包永忠副教授（博士），四川大学付强、刘明清教授，北京航空航天大学过梅丽教授，北京理工大学董宇平教授，北京石油化工学院郭文莉教授、徐晓迪副教授（硕士），广东工业大学周彦豪教授、董智贤讲师（在职博士研究生），西安交通大学郑国琐教授、钱军民讲师（博士），南京工业大学张军教授，沈阳化工学院富露祥副教授（博士），北京服装学院赵国梁教授，北京工商大学向爱民副教授（博士），河北工业大学瞿雄伟教授、刘国栋副教授（博士），北京联合大学生化学院李若慧副教授（硕士）等的鼓励或提出了宝贵意见。同时得到本校励杭泉、张立群、杨万泰、吴丝竹、王国全等教授和吴友平、谷晓昱副教授（博士）的支持、帮助。北京化工大学张文芝高工、北京服装学院李文霞副教授、德国马普研究所杨鹏博士后、北京化工大学郭青磊（硕士研究生）以及我现在和过去的博士生、硕士生洪旭辉（高级工程师、博士研究生）、王霞（硕士研究生）、郑知敏（中科院化学所副研究员、博士）、秦倩（美国得克萨斯理工大学，博士研究生）等参加了部分工作。在此一并表示感谢。鉴于本人水平有限，加之身体状况欠佳，书中不足之处实属难免，恳望读者指正。

最后，应该提及，使用先进的教学方法和手段是精品课程建设的内容之一。本校配合第二版教材，研制了集动画为一体的部分多媒体软件。其中第 1 章由武德珍教授负责，齐胜利同学编制；第 2～7 章由张晨副教授负责，脱振军、吴晓芳同学编制；第 8 章和第 9 章由华幼卿教授负责，顾方同学编制。这些软件，已在北京化工大学网上公开，欢迎兄弟院校师生选用、指正。

华幼卿

2006 年 12 月 12 日

# 第二版前言

全国高等工科院校高分子类专业《高分子物理》统编教材（金日光、华幼卿编）1991年由化学工业出版社正式出版，1996年荣获全国高等学校化工类优秀教材化学工业部一等奖。根据学科发展和教改要求，1997年我们申报了普通高等教育“九五”国家级重点教材立项，获得了批准。1998年，在校、院领导关心下，首先查阅了国内外近期相关的教材、专著和文献，写出了第二版大纲（草案）。接着，向全国工科院校发函调研，修改大纲并进行编写，邀请兄弟院校（京津地区为主）专家来京参加“《高分子物理》教材大纲及书稿审定会”，得到了浙江大学等许多学校的大力支持。专家们对大纲和书稿提出了许多宝贵的意见和建议，编者在此基础上进行了再次修改、补充。这里，向热情帮助我们的清华大学周其庠、周啸教授，河北工业大学张留成教授，成都科技大学刘明清教授，天津大学成国祥、沈宁祥教授，广东工学院周彦豪教授，华南理工大学吴绍吟副教授，北京服装学院姜胶东教授以及张德震、俞强、张军、包永忠、李秀错、郭文莉、董宇平、侯庆普、赵国梁等表示感谢。同时，也向本校宋名实、励杭泉、李效玉、赵素合教授表示谢意。

《高分子物理》是以聚合物为对象的全部物理内容的课程。为了适应21世纪材料科学世界范围的竞争，与第一版比较，新版调节了部分章节的体系，增加了各章内容。重视严格阐明专有名词和基本概念，讲清成熟的基本理论。注意引入学科前沿内容。同时，坚持工科院校特点，在重点讲述“结构与性能”关系的基础上，加强了“材料性能与制品性能”关系的教学。例如，溶液、分子量两章紧接着结构章节，并增加了共混物相容性等内容。凝聚态结构中，增加了液晶、高分子合金等内容。将电性能一章扩充，补充了热性能、光学性能、表面与界面性能等内容。又如，简介或点到溶液理论新进展，橡胶弹性的幻象网络理论，黏弹性的RBZ理论和蛇行理论等。对新产品、新工艺、新方法等作了必要的介绍。同时，新版又增加了“思考题与习题”部分。该教材内容能够基本满足工科教材的需求。

《高分子物理》（第二版）由华幼卿教授执笔。“思考题与习题”由武德珍副教授、黄皓浩博士（参编）执笔。全书由孙载坚教授审阅。

本教材为“北京化工大学化新教材建设基金”资助书目。

华幼卿

1999年2月2日

# 第一版前言

本教材是由1989年全国工科院校高分子专业教学指导委员会工作会议审定的。

该教材的前身由华幼卿、向慎一编写，多年来以讲义的形式在北京化工学院试用。1989年，根据工科院校高分子专业教学指导委员会对教材编写工作的意见，由本书作者重新加以编写（华幼卿执笔）。在撰写工作中，汲取了以往教材的优点，尽量结合工科院校的需要，力求从聚合物的分子运动、力学状态和热转变观点出发，阐明其结构与物理机械性能等的关系。

本书由教学指导委员会指定江苏化工学院孙载坚教授审阅。孙教授详细评阅了整个稿件，并对许多内容和细节提出了宝贵的意见，使这一教材更加趋于完善，为此表示衷心感谢。同时，孙劭娴、毛立新等同志参加了本书誊写、描图工作，在此一并表示感谢。

虽然编者尽可能希望本教材具有不同于同类教材的某些特色，但是，由于高分子这门科学正处于蓬勃发展时期，有些最新理论和成就尚处于文献记载阶段，加之编者的水平有限，恐怕不能满足读者的要求，书中也难免有种种错误，望读者批评指正。

编者

1990年

需要全本请访问 www.ertongbook.com

# 目　录


**第 1 章　高分子链的结构 …… 1**

1.1　化学组成、构型、构造和共聚物的序列结构 …… 1

1.1.1　结构单元的化学组成 …… 1

1.1.2　高分子链的构型 …… 3

1.1.3　分子构造 …… 6

1.1.4　共聚物的序列结构 …… 10

1.1.5　研究高分子链结构的主要方法 … 12

1.2　构象 …… 18

1.2.1　微构象和宏构象 …… 18

1.2.2　高分子链的柔性 …… 21

1.2.3　高分子链的构象统计 …… 23

1.2.4　蠕虫状链 …… 30

1.2.5　晶体、熔体和溶液中的分子构象 …… 30

**第 2 章　高分子的凝聚态结构 …… 34**

2.1　晶态聚合物结构 …… 35

2.1.1　基本概念 …… 37

2.1.2　聚合物的晶体结构和研究方法 … 39

2.1.3　聚合物的结晶形态和研究方法 … 42

2.1.4　晶态聚合物的结构模型 …… 49

2.1.5　结晶度和晶粒尺寸、片晶厚度 … 50

2.2　非晶态聚合物结构 …… 52

2.2.1　概述 …… 52

2.2.2　无规线团模型及实验证据 …… 52

2.2.3　局部有序模型及实验证据 …… 54

2.2.4　高分子链的缠结 …… 55

2.3　高分子液晶 …… 56

2.3.1　引言 …… 56

2.3.2　小分子中介相及聚合物液晶的类型 …… 56

2.3.3　液晶的光学织构和液晶相分类 … 59

2.3.4　高分子结构对液晶行为的影响 … 61

2.3.5　液晶态的表征 …… 61

2.3.6　聚合物液晶理论 …… 63

2.3.7　聚合物液晶的性质和应用 …… 64

2.4　聚合物的取向结构 …… 65

2.4.1　取向现象和取向机理 …… 65

2.4.2　取向度及其测定方法 …… 67

2.4.3　取向研究的应用 …… 69

2.5　多组分聚合物 …… 70

2.5.1　概述 …… 70

2.5.2　相容性及其判别方法 …… 71

2.5.3　形态 …… 73

我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 77

**第 3 章　高分子溶液 …… 81**

3.1　聚合物的溶解 …… 82

3.1.1　溶解过程的特点 …… 82

3.1.2　溶解过程的热力学分析 …… 82

3.1.3　溶剂对聚合物溶解能力的判定 … 85

3.2　柔性链高分子溶液的热力学性质 …… 87

3.2.1　Flory-Huggins 格子模型理论（平均场理论） …… 88

3.2.2　Flory-Krigbaum 理论（稀溶液理论） …… 92

3.2.3　其他理论 …… 96

3.3　高分子溶液的相平衡 …… 97

3.3.1　渗透压 …… 97

3.3.2　相分离 …… 100

3.4　共混聚合物相容性的热力学 …… 102

3.4.1　相分离的热力学 …… 102

3.4.2　相分离的动力学 …… 104

3.5　聚电解质溶液 …… 105

3.5.1　聚电解质溶液概念 …… 105

3.5.2　聚电解质溶液的黏度 …… 106

3.5.3　聚电解质溶液的渗透压 …… 107

3.6　聚合物的浓溶液 …… 107

3.6.1　聚合物的增塑 …… 107

3.6.2　聚合物溶液纺丝 …… 108

3.6.3 凝胶和冻胶 …… 108
我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 109
**第4章 聚合物的分子量和分子量分布 …… 111**
4.1 聚合物分子量的统计意义 …… 111
4.1.1 聚合物分子量的多分散性 …… 111
4.1.2 统计平均分子量 …… 112
4.1.3 分子量分布宽度 …… 114
4.1.4 聚合物的分子量分布函数 …… 114
4.2 聚合物分子量的测定方法 …… 116
4.2.1 端基分析 …… 117
4.2.2 沸点升高和冰点降低 …… 118
4.2.3 气相渗透法（VPO） …… 118
4.2.4 渗透压法（或膜渗透法） …… 119
4.2.5 光散射法 …… 121
4.2.6 质谱法 …… 127
4.2.7 黏度法 …… 128
4.3 聚合物分子量分布的测定方法 …… 133
4.3.1 沉淀与溶解分级 …… 134
4.3.2 体积排除色谱（SEC） …… 135
我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 140
**第5章 聚合物的分子运动和转变 …… 142**
5.1 聚合物分子运动的特点 …… 142
5.1.1 运动单元的多重性 …… 142
5.1.2 分子运动的时间依赖性 …… 143
5.1.3 分子运动的温度依赖性 …… 143
5.2 黏弹行为的五个区域 …… 144
5.2.1 玻璃（态）区 …… 144
5.2.2 玻璃-橡胶转变区 …… 145
5.2.3 橡胶-弹性平台区 …… 145
5.2.4 橡胶流动区 …… 145
5.2.5 液体流动区 …… 145
5.3 玻璃-橡胶转变行为 …… 145
5.3.1 玻璃化转变温度测定 …… 146
5.3.2 玻璃化转变理论 …… 148
5.3.3 影响玻璃化转变温度的因素 …… 150
5.3.4 玻璃化转变温度以下的松弛——次级转变 …… 156
5.4 结晶行为和结晶动力学 …… 157
5.4.1 分子结构与结晶能力、结晶速率 …… 157
5.4.2 结晶动力学 …… 158
5.5 熔融热力学 …… 165
5.5.1 熔融过程和熔点 …… 165
5.5.2 影响 $T_m$ 的因素 …… 166
我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 172
**第6章 橡胶弹性 …… 175**
6.1 形变类型及描述力学行为的基本物理量 …… 175
6.2 橡胶弹性的热力学分析 …… 178
6.3 橡胶弹性的统计理论 …… 180
6.3.1 状态方程 …… 180
6.3.2 一般修正 …… 183
6.3.3 “幻象网络”理论 …… 185
6.4 橡胶弹性的唯象理论 …… 185
6.5 橡胶弹性的影响因素 …… 187
6.5.1 交联与缠结效应 …… 187
6.5.2 溶胀效应 …… 189
6.5.3 其他影响因素 …… 192
6.6 热塑性弹性体 …… 193
6.6.1 嵌段共聚型热塑性弹性体 …… 194
6.6.2 共混型热塑性弹性体 …… 195
我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 195
**第7章 聚合物的黏弹性 …… 198**
7.1 聚合物的力学松弛现象 …… 198
7.1.1 蠕变 …… 198
7.1.2 应力松弛 …… 200
7.1.3 滞后与内耗 …… 202
7.2 黏弹性的数学描述 …… 207
7.2.1 力学模型 …… 207
7.2.2 Boltzmann 叠加原理 …… 215
7.2.3 分子理论 …… 217
7.3 时温等效和叠加 …… 221
7.4 研究黏弹行为的实验方法 …… 224
7.4.1 瞬态测量 …… 225
7.4.2 动态测量 …… 225

7.5 聚合物、共混物及复合材料的结构与动态力学性能关系 …… 230
7.5.1 非晶态聚合物的玻璃化转变和次级转变 …… 230
7.5.2 晶态、液晶态聚合物的松弛转变和相转变 …… 231
7.5.3 共聚物、共混物的动态力学性能 …… 233
7.5.4 复合材料的动态力学性能 …… 235
**第 8 章 聚合物的屈服和断裂 …… 236**
8.1 聚合物的塑性和屈服 …… 236
8.1.1 聚合物的应力-应变行为 …… 236
8.1.2 屈服-冷拉机理和 Considère 作图法 …… 240
8.1.3 屈服判据 …… 241
8.1.4 剪切带的结构形态和应力分析 …… 244
8.1.5 银纹现象 …… 246
8.2 聚合物的断裂与强度 …… 250
8.2.1 脆性断裂和韧性断裂 …… 250
8.2.2 聚合物的强度 …… 251
8.2.3 断裂理论 …… 255
8.2.4 聚合物的增强 …… 258
8.2.5 聚合物的耐冲击性 …… 263
8.2.6 塑料增韧 …… 264
8.2.7 疲劳 …… 271
我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 272
**第 9 章 聚合物的流变性能 …… 273**
9.1 牛顿流体和非牛顿流体 …… 273
9.1.1 牛顿流体 …… 273
9.1.2 非牛顿流体 …… 274
9.1.3 流动曲线 …… 275
9.2 聚合物熔体的切黏度 …… 277
9.2.1 测定方法 …… 277
9.2.2 影响因素 …… 282
9.3 多组分聚合物的流变行为 …… 289
9.3.1 黏度与组成的关系 …… 289
9.3.2 流变性能与形态 …… 292
9.4 聚合物熔体的弹性效应 …… 293
9.4.1 可回复的切形变 …… 293
9.4.2 动态黏度 …… 294
9.4.3 法向应力效应 …… 294
9.4.4 挤出物膨胀 …… 296
9.4.5 不稳定流动 …… 297
9.5 拉伸黏度 …… 298
我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 299
**第 10 章 聚合物的电学性能、热学性能和光学性能 …… 302**
10.1 聚合物的介电性能 …… 302
10.1.1 介电极化和介电常数 …… 302
10.1.2 介电松弛 …… 304
10.1.3 聚合物驻极体及热释电 …… 307
10.1.4 聚合物的电击穿 …… 308
10.1.5 聚合物的静电现象 …… 308
10.2 聚合物的导电性能 …… 310
10.2.1 聚合物的电导率 …… 310
10.2.2 导电聚合物的结构与导电性 … 311
10.2.3 离子电导 …… 313
10.2.4 电致发光共轭聚合物、共轭聚合物光伏材料和太阳能电池 … 314
10.3 聚合物的热学性能 …… 316
10.3.1 耐热性 …… 316
10.3.2 热稳定性 …… 317
10.3.3 导热性 …… 319
10.3.4 热膨胀 …… 320
10.4 聚合物的光学性能 …… 320
10.4.1 光的折射和非线性光学性质 … 320
10.4.2 光的反射 …… 321
10.4.3 光的吸收 …… 322
**第 11 章 聚合物的表面与界面 …… 323**
11.1 聚合物表面与界面 …… 323
11.2 聚合物表面与界面热力学 …… 324
11.2.1 表面张力与润湿 …… 324
11.2.2 界面张力的计算 …… 327
11.3 聚合物表面与界面动力学 …… 329
11.4 聚合物表面与界面的测量、表征技术 …… 330
11.4.1 接触角测量 …… 330

11.4.2 X射线光电子能谱法 …… 331
11.4.3 离子散射谱 …… 331
11.4.4 二次离子质谱 …… 333
11.4.5 原子力显微技术 …… 333
11.4.6 界面面积测量 …… 334
11.5 聚合物共混物界面 …… 334
11.6 聚合物表面改性技术 …… 336
11.6.1 表面接枝 …… 336
11.6.2 火焰处理 …… 337
11.6.3 等离子体处理 …… 337
11.6.4 表面电晕处理 …… 338
11.6.5 表面金属化 …… 338
11.7 生物医用高分子材料的表面改性及其应用 …… 339
11.7.1 抗细菌黏附策略 …… 339
11.7.2 杀菌策略 …… 340
11.7.3 抗细菌黏附-杀菌（抗-杀）结合策略 …… 340
11.7.4 抗细菌黏附-杀菌转化表面构建策略 …… 340
11.8 黏结 …… 341
11.8.1 黏结理论与机理 …… 342
11.8.2 黏结薄弱层及内应力 …… 343
11.8.3 结构胶黏剂 …… 343
11.8.4 弹性体胶黏剂 …… 345
我国高分子科学家、专家的研究和创新贡献 …… 346
**思考题与习题** …… **349**
**参考文献** …… **359**

# 第 1 章　高分子链的结构

自从 1920 年德国化学家 H. Staudinger 提出大分子学说以来，人们知道各种天然高分子、合成高分子和生物高分子均为相当大数目（约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级）的结构单元键合而成的长链状分子，其中一个结构单元相当于一个小分子。H. Staudinger 于 1953 年获诺贝尔化学奖。一般，高分子主链具有一定的内旋转自由度，故存在不同程度的柔性。分子链之间又具有很强的相互作用，包括范德华力、氢键力等。这些高分子结构的主要特点反映出高分子结构比小分子要复杂得多。

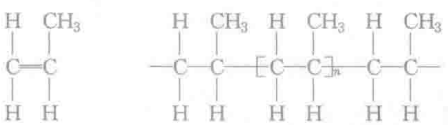
通常，将高分子结构分为链结构和凝聚态结构两部分。链结构是指单个高分子链的结构和形态，包括：①化学组成、构型、构造、共聚物的序列结构；②分子的大小、尺寸、构象和形态。上述主要内容将在本章介绍，聚合物分子量及其分布、测定分子量的理论基础将在第 3、4 章中讲述。凝聚态结构是指高分子链凝聚在一起形成的高分子材料本体的内部结构，包括：①聚合物晶态结构；②聚合物非晶态结构；③液晶态聚合物；④聚合物的取向结构；⑤多组分聚合物。这些内容将在第 2 章中讨论。

高分子链的结构是决定聚合物基本性质的主要因素。

## 1.1　化学组成、构型、构造和共聚物的序列结构

### 1.1.1　结构单元的化学组成

通常，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。高分子链中重复结构单元的数目称为聚合度（$n$）。例如，丙烯和聚丙烯结构式如下：



丙烯　　聚丙烯（$n=1000 \sim 1000000$）

高分子链的化学组成不同，聚合物的性能和用途也不相同。

分子主链全部由碳原子以共价键相连接的碳链高分子构成，如聚苯乙烯、顺式聚 1,4-丁二烯、聚丙烯腈等。它们大多由加聚反应制得。

分子主链中除含有碳外，还有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接的杂链高分子，如聚甲醛、聚酰胺和聚砜等。这类聚合物是由缩聚反应或开环聚合制得的，由于主链带有极性，所以较易水解，但是，耐热性、强度较高。

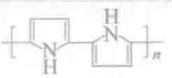
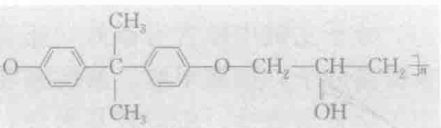
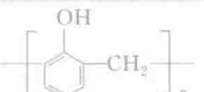
主链中含有硅、硼、磷、铝、钛、砷、锑等元素的高分子称为元素高分子。其中一大类为元素有机高分子，主链不含碳原子，而是由上述元素和氧组成，侧链含有机取代基，例如聚硅氧烷等。其优点为具有无机物的热稳定性和有机物的弹塑性，缺点是强度较低。另一类为无机高分子，其大分子主链上不含碳元素，也不含有机取代基，均由其他元素组成，例如聚氯化磷腈等。它们的耐高温性能优异，但强度较低。

除了结构单元的组成之外，在高分子链的自由末端，通常含有与链的组成不同的端基。

由于高分子链很长，端基含量是很少的，但却直接影响聚合物的性能，尤其是热稳定性。链的断裂可以从端基开始，所以封闭端基可以提高这类聚合物的热稳定性、化学稳定性。如聚甲醛分子链的—OH 端基被酯化后可提高它的热稳定性。聚碳酸酯分子链的羟端基和酰氯端基，能促使其本身在高温下降解，热稳定性降低。如在聚合过程中加入单官能团的化合物，如苯酚类，就可以实现封端，同时又可控制分子量。

一些合成高分子链结构单元的化学组成见表 1-1。

**表 1-1 部分合成高分子链结构单元的化学组成**

| 高分子 | 结构单元 | 高分子 | 结构单元 |
|---|---|---|---|
| 聚乙烯(PE) | $\{CH_2-CH_2\}_n$ | 聚四氟乙烯(PTFE) | $\{CF_2-CF_2\}_n$ |
| 聚丙烯(PP) | $\{CH_2-CH(CH_3)\}_n$ | 聚偏氟乙烯(PVDF) | $\{CH_2-CF_2\}_n$ |
| 聚苯乙烯(PS) | $\{CH_2-CH(C_6H_5)\}_n$ | 聚丙烯腈(PAN) | $\{CH_2-CH(CN)\}_n$ |
| 聚氯乙烯(PVC) | $\{CH_2-CHCl\}_n$ | 聚异丁烯(PIB) | $\{CH_2-C(CH_3)_2\}_n$ |
| 聚偏二氯乙烯(PVDF) | $\{CH_2-CCl_2\}_n$ | 聚丁二烯(PB) | $\{CH_2-CH=CH-CH_2\}_n$ |
| 聚丙烯酸(PAA) | $\{CH_2-CH(COOH)\}_n$ | 聚异戊二烯(PI) | $\{CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2\}_n$ |
| 聚丙烯酰胺(PAM) | $\{CH_2-CH(CONH_2)\}_n$ | 聚氯丁二烯(PCB) | $\{CH_2-C(Cl)=CH-CH_2\}_n$ |
| 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA) | $\{CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)\}_n$ | 聚乙炔(PA) | $\{CH=CH\}_n$ |
| 聚乙酸乙烯酯(PVAc) | $\{CH_2-CH(OCOCH_3)\}_n$ | 聚吡咯(PPy) |  |
| 聚乙烯醇(PVA) | $\{CH_2-CH(OH)\}_n$ | 聚(ε-己内酯)(PCL) | $\{(CH_2)_5-C(=O)-O\}_n$ |
| 聚乙烯基甲基醚(PVME) | $\{CH_2-CH(OCH_3)\}_n$ | 聚羟基乙酸(PGA) | $\{CH_2-C(=O)-O\}_n$ |
| 聚 α-甲基苯乙烯 | $\{CH_2-C(CH_3)(C_6H_5)\}_n$ | 聚氧化乙烯(PEO) | $\{O-(CH_2)_2\}_n$ |
| | | 聚氨酯(PUR) | $\{O-(CH_2)_2-O-C(=O)-NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)\}_n$ |
| | | 环氧树脂(EP) |  |
| | | 酚醛树脂(PF) |  |
| | | 聚甲醛(POM) | $\{O-CH_2\}_n$ |
| | | 聚己二酰己二胺(PA66) | $\{NH-(CH_2)_6-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)\}_n$ |

需要全本请访问 www.ertongbook.com