高 等 学 校 教 材

高 分 子 物 理

(第二版)

刘凤岐　汤心颐　编著

高等教育出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

内容提要

本书是高分子物理的基础性读物。全书共 10 章，从基本概念和基础理论出发着重介绍了高分子的结构特点和与之密切相关的物理化学性能、力学性能及电学与光学性能。从分子运动与相互作用的观点讨论结构与性能的内在联系，适当介绍高分子物理研究方法的原理及应用，并引入一些新知识、新结论实例。

本书可作为高等学校高分子科学和材料科学专业本科生教材，也可供相关专业的本科生、研究生、科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目

高分子物理/ 刘凤岐，汤心颐编著 . —2 版 . —北京：
高等教育出版社，2004.11
ISBN 7 - 04 - 015846 - 9

Ⅰ. 高 ... Ⅱ.①刘 ...②汤 ... Ⅲ. 高聚物物理学 -
高等学校 - 教材 Ⅳ. O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字

策划编辑 岳延陆 责任编辑 赵桂萍 封面设计 张申申 责任绘图 朱 静
版式设计 范晓红 责任校对 胡晓琪 责任印制

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100011
总 机 010 - 58581000

购书热线 010 - 64054588
免费咨询 800 - 810 - 0598
网 址 http: // www.hep.edu.cn
http: // www.hep.com.cn

经 销 新华书店北京发行所
印 刷

开 本 787×1092 1/ 16
印 张 25
字 数 610 000

版 次 1995 年 10 月第 1 版
年 月第 2 版
印 次 年 月第 次印刷
定 价 26.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号：15846 - 00

第二版前言

本教材自 1994 年交付定稿出版已经历了十年。十年来，高分子物理学又有了相当大的进展，我国高等教育改革取得了巨大的阶段性成果，新的教育教学理念日益深入人心并正在发挥着积极作用。依照时代要求，结合作者在教学实践中的体会和意见反馈，我们进行了本次修订。

作为专业主干课教材，本次修订仍遵循第一版的根据主要应用对象而设定的编写原则，主体内容基本未做变动。主要改动有：

第二章中；把分子量及其分布的测试原理同高分子溶液性质的论述结合在一起；把高分子溶液的内容放到聚合物凝聚态之前介绍，以期使知识结构层次更趋合理。

压缩篇幅，正文中删去了有关表征仪器与数据处理等描述性内容，只保留了必要的测试原理论述；重新处理了若干图表及数学推导。

要有：树枝状高支化高分子、体积相转变、多相体系的超晶格结构、亚稳态、黏弹性问题的微分算子运算、脆 - 韧转变理论和高分子生物降解等。

其中包括同该章内容密切结合的复习巩固性习题、从该章内容出发的延伸性习题以及运用已学过的多方面知识分析问题的综合性习题等三类。

题的分析讨论与深入学习提供参考，后一部分的目的在于为了解高分子物理研究手段提供导引。

此次修订工作始终得到吉林大学沈家骢院士的鼓励与鞭策，撰写过程中曾同北京师范大学刘正平教授、中国科学院北京化学研究所杨振忠研究员进行了有益讨论，承蒙中国科学院长春应用化学研究所莫志深研究员、殷敬华研究员、安立佳研究员以及大庆油田勘探开发研究院黄丽博士提供参考资料，高等教育出版社岳延陆编审和赵桂萍编辑为本书出版付出了艰辛劳动，本研究组张明博士、赵大成博士绘制了全部插图并参与文字校正与编辑工作，吉林大学化学学院高分子科学系的同志给予了许多关照，吉林大学教务处为本次修订提供了资助，在此一并致以诚挚的谢意。同时还要感谢作者家人的一贯理解与支持。

虽对本书修订作了一定努力，但能否实现作者的主观愿望，终究有赖于读者的权威性评价，恳请诸位同仁不吝指正。本书苟能对读者的学习与工作起到抛砖引玉之效，将是作者的莫大欣慰。

编　者

2004 年 7 月于吉林大学

第一版前言

受国家教委高分子学科教材建设组的委托，并根据 1992 年夏和 1993 年秋分别在长春和南京召开的两次高分子学科教材建设讨论会上与会专家们的建议，我们编写了这本
教科书。

本书以高校高年级学生为主要对象，着重介绍了高分子的结构特点及与之密切相关的物理化学性能和力学性能，从分子运动的观点讨论结构与性能的联系，并适当地介绍了高分子的其他性能以及一些研究方法的基本原理。写作中我们力求体现下述原则：1．尽量详尽地介绍高分子物理领域中的基本概念与基本问题；2．对一些理论问题给出必要的数学推导过程，以期方便自学和加深对基本概念的理解；3．适当增加一些近期发展的比较充分或研究热点方面的内容，并引进一些新材料、新结论的实例；4．适当穿插某些问题的研究思想和研究动向，并对某些观点予以扼要评价。

同蓬勃发展的高分子物理的研究现状相比，本书所反映的只能说是“ 初级阶段 ”的基本内容。囿于篇幅，难以对所有问题都予以展开论述，尤其是对于功能高分子这一重要的研究领域，因其过于专门化而在本书中基本没有涉及。但是，由于授课学时有限，本书的分量仍显稍重。各校使用本书作为教材时，无疑要根据自身的具体要求对讲授内容加以选择。兼顾到为不同情况下的教学内容选择提供材料、为学有余力的学生提供一定的自学内容和使其他读者对感兴趣的问题有更多的了解，故我们把本书写成现在的规模。

为了同目前的教学现状相适应，本书在材料选择和结构安排上参考了复旦大学何曼君、陈维孝、董西侠编著的
编著的

北京大学丘坤元教授、南开大学张邦华教授、中山大学邓云祥教授、复旦大学府寿宽教授、长春应用化学研究所杨德才研究员、黑龙江大学陈九顺教授、吉林工学院杨志范教授、王淑芝教授等曾给予热情鼓励并提出了宝贵建议，长春应用化学研究所莫志深研究员、安立佳博士、北京化学研究所沈德言研究员、范庆荣研究员、叶成研究员为本书有关内容提供了参考资料，吉林大学化学系高分子教研室的诸位同志给予了多方支持，在此一并致以衷心的感谢。

限于作者的知识水平和资料收集程度及时间方面的原因，书中肯定存在着缺点错误，敬请各位读者批评指正。

编　者

1994 年 7 月

目　录

第一章　绪论 …… 1
第一节　高分子科学的建立与发展 …… 1
第二节　高分子物理的几个基本问题 … 3
1.2.1　高分子物理的研究内容 …… 3
1.2.2　高分子结构的特点 …… 3
1.2.3　高分子性能的特点 …… 4
习题 …… 5
参考文献 …… 5
第二章　高分子链结构 …… 6
第一节　高分子的近程结构 …… 6
2.1.1　高分子链的化学组成 …… 6
2.1.2　侧基与端基 …… 8
2.1.3　支化与交联 …… 8
2.1.4　键接结构 …… 10
2.1.5　高分子链的构型 …… 11
2.1.6　共聚物的序列结构 …… 14
第二节　分子量的统计分析 …… 15
2.2.1　平均分子量的定义 …… 16
2.2.2　分布宽度 …… 18
2.2.3　分子量分布的表示方法 …… 18
第三节　链末端距和回转半径 …… 20
2.3.1　高分子链构象的概念 …… 20
2.3.2　均方末端距的几何计算 …… 21
2.3.3　回转半径 …… 24
2.3.4　构象能 …… 26
第四节　末端分布 …… 29
2.4.1　等效自由连接链 …… 29
2.4.2　末端分布函数 …… 29
2.4.3　平均值 …… 31
2.4.4　链伸展对末端分布的影响 …… 32
第五节　高分子链柔性 …… 33
2.5.1　静态柔性与动态柔性 …… 33
2.5.2　影响链柔性的结构因素 …… 34
2.5.3　链柔性的评价 …… 35
习题 …… 37
参考文献 …… 38
第三章　高分子溶液 …… 39
第一节　高分子的溶解 …… 39
3.1.1　高分子溶解过程 …… 39
3.1.2　溶剂的选择 …… 40
3.1.3　溶解过程的热力学分析 …… 43
第二节　高分子溶液的热力学另论 …… 44
3.2.1　Flory - Huggins 理论 …… 44
3.2.2　Flory - Krigbaum 理论 …… 51
第三节　相平衡 …… 58
3.3.1　渗透压 …… 58
3.3.2　交联高分子的溶胀 …… 63
3.3.3　相分离 …… 66
第四节　稀溶液中的摩擦与散射性质 …… 73
3.4.1　摩擦系数 …… 74
3.4.2　扩散与沉降 …… 75
3.4.3　增比黏度与特性黏数 …… 78
3.4.4　流动分级——GPC 原理 …… 81
3.4.5　光散射 …… 83
第五节　亚浓溶液、浓溶液 …… 87
3.5.1　亚浓溶液 …… 87
3.5.2　浓溶液 …… 89
习题 …… 90
参考文献 …… 91
第四章　高分子聚集态 …… 93
第一节　聚合物的分子间作用力 …… 93
第二节　高分子的晶态结构 …… 96
4.2.1　晶胞组成与链构象 …… 96
4.2.2　高分子结晶形态 …… 99
4.2.3　晶态结构模型 …… 104

需要全本请访问 www.ertongbook.com

4.2.4 结晶完善性 …… 110
4.2.5 结构因素对结晶能力的影响 …… 115
第三节 聚合物的结晶速度 …… 116
4.3.1 结晶过程的跟踪 …… 116
4.3.2 Avrami 方程 …… 118
4.3.3 温度对结晶速度的影响 …… 124
4.3.4 影响结晶速度的其他因素 …… 126
第四节 聚合物结晶的熔融 …… 128
4.4.1 结晶熔融过程 …… 128
4.4.2 结晶条件对 T_m 的影响 …… 131
4.4.3 稀释效应 …… 132
4.4.4 熔点与链化学组成的关系 …… 134
习题 …… 137
参考文献 …… 138
第五章 高分子聚集态 …… 140
第一节 聚合物非晶态结构 …… 140
5.1.1 无规线团模型 …… 141
5.1.2 局部有序模型 …… 142
5.1.3 问题讨论 …… 143
第二节 取向态结构 …… 145
5.2.1 取向现象 …… 145
5.2.2 取向函数 …… 145
5.2.3 取向态结构的表征 …… 147
5.2.4 取向过程及其应用 …… 151
第三节 高分子液晶态 …… 152
5.3.1 液晶分子的结构与聚集状态 …… 152
5.3.2 结构对液晶行为的影响 …… 154
5.3.3 液晶高分子的表征 …… 157
第四节 多组分多相高分子体系 …… 158
5.4.1 高分子共混体系 …… 158
5.4.2 高分子的相容性 …… 159
5.4.3 共混物的相态结构 …… 160
5.4.4 相态结构的影响因素 …… 161
习题 …… 164
参考文献 …… 165
第六章 聚合物的分子运动与转变 …… 166
第一节 分子运动的特点与材料的力学状态 …… 166
6.1.1 分子运动的特点 …… 166
6.1.2 聚合物的力学状态 …… 168
第二节 玻璃态与晶态的分子运动 …… 170
第三节 玻璃化转变 …… 174
6.3.1 玻璃化转变现象 …… 174
6.3.2 玻璃化转变理论 …… 178
第四节 转变温度的影响因素 …… 187
6.4.1 链化学结构与 T_g 的关系 …… 187
6.4.2 共聚与增塑对 T_g 的影响 …… 191
6.4.3 其他因素对 T_g 的影响 …… 194
6.4.4 T_f 的影响因素 …… 196
第五节 高分子的流动性质 …… 198
6.5.1 流动曲线与熔体黏度 …… 198
6.5.2 加工条件对切黏度的影响 …… 202
6.5.3 结构因素对切黏度的影响 …… 206
6.5.4 熔体弹性效应 …… 211
6.5.5 拉伸黏度 …… 214
习题 …… 215
参考文献 …… 216
第七章 橡胶弹性 …… 217
第一节 橡胶弹性的热力学分析 …… 217
7.1.1 热力学函数 …… 217
7.1.2 热弹现象 …… 219
第二节 橡胶弹性统计理论 …… 222
7.2.1 长链分子的弹性 …… 222
7.2.2 分子网络的弹性 …… 223
7.2.3 关于统计理论的一般校正 …… 228
第三节 弹性理论的实验评价与改进 …… 230
7.3.1 实验评价 …… 230
7.3.2 内能效应 …… 234
7.3.3 弹性理论的改进 …… 236
第四节 唯象理论 …… 239
7.4.1 Mooney - Rivlin 理论 …… 239
7.4.2 Ogden 公式与 Valanis 假设 …… 243
第五节 橡胶弹性的影响因素 …… 245
7.5.1 交联与缠结效应 …… 245
7.5.2 溶胀效应 …… 248

7.5.3 链结构对内能效应的影响 …… 251
7.5.4 其他影响因素 …… 253
习题 …… 256
参考文献 …… 256
第八章 聚合物的黏弹性 …… 257
第一节 黏弹性现象 …… 257
8.1.1 蠕变和应力松弛 …… 257
8.1.2 动态黏弹性 …… 259
8.1.3 黏弹性参数 …… 261
第二节 黏弹性的数学描述 …… 265
8.2.1 Boltzmann 叠加原理 …… 265
8.2.2 力学模型 …… 268
8.2.3 广义力学模型与松弛时间分布 … 273
8.2.4 分子理论 …… 276
第三节 黏弹性同温度与结构的关系 …… 280
8.3.1 时温等效原理 …… 280
8.3.2 位移因子 …… 281
8.3.3 结构因素对黏弹性的影响 …… 285
8.3.4 聚合物多相体系的黏弹性模型 … 290
习题 …… 292
参考文献 …… 292
第九章 聚合物的机械强度 …… 294
第一节 描述力学性能的基本参数 … 294
9.1.1 广义胡克定律 …… 294
9.1.2 极限强度 …… 299
第二节 聚合物的塑性与屈服 …… 303
9.2.1 屈服现象 …… 303
9.2.2 拉伸过程中材料结构的变化 …… 307
9.2.3 屈服行为的影响因素 …… 309
第三节 聚合物的强度与破坏 …… 314
9.3.1 脆性断裂与韧性断裂 …… 314
9.3.2 银纹现象 …… 318
9.3.3 塑/ 橡共混体系的脆 - 韧转变 …… 320
9.3.4 聚合物材料的理论强度 …… 322
9.3.5 影响实际强度的因素 …… 325
习题 …… 332
参考文献 …… 332
第十章 聚合物的其他性质 …… 333
第一节 高分子极化与介电性质 …… 333
10.1.1 极化现象与介电系数 …… 333
10.1.2 介电松弛 …… 336
10.1.3 驻极体与热释电流 …… 341
第二节 聚合物的电导、电击穿与静电现象 …… 343
10.2.1 材料的电导 …… 343
10.2.2 聚合物的结构与导电性的关系 …… 345
10.2.3 聚合物的电击穿 …… 347
10.2.4 聚合物的静电现象 …… 349
第三节 聚合物的光学性质 …… 351
10.3.1 光折射与非线性光学性质 …… 351
10.3.2 光的吸收与反射 …… 352
第四节 聚合物的稳定性 …… 354
10.4.1 聚合物的热稳定性 …… 354
10.4.2 聚合物的老化 …… 359
习题 …… 368
参考文献 …… 368
附录 A 若干数据表 …… 369
表 A1 一些聚合物的溶度参数 …… 369
表 A2 常用溶剂的沸点、摩尔体积、溶度参数和极性分数 …… 369
表 A3 若干结晶聚合物的晶胞参数、链构象和密度 …… 371
表 A4 一些聚合物的熔点、摩尔链节的熔融焓与熔融熵 …… 373
表 A5 一些聚合物的玻璃化温度 …… 374
表 A6 常见聚合物的介电系数 …… 375
表 A7 一些聚合物的介电损耗角正切 tanδ …… 375
表 A8 若干聚合物的折光指数与单体单元的平均极化率 …… 376
附录 B 数学关系式 …… 377
B1 傅氏积分与傅氏变换 …… 377
B2 δ函数与末端分布 …… 378
B3 自由连接链的非高斯末端分布 …… 381

B4 水波扩展问题的 Poisson 分布 …… 382
B5 简单剪切应变与纯剪切应变的关系 …… 383
B6 内能对橡胶弹性贡献的关系式推导 …… 384
B7 蠕变柔量与应力松弛模量的关系 …… 386
B8 取向偶极矩的推导 …… 387
B9 Clausius - Mosotti 方程的推导 …… 388
附录 C 高分子物理常用研究方法 …… 390

第一章　绪　　论

第一节　高分子科学的建立与发展

人类的生存与进步始终同高分子相联系。最早可追溯到人类对谷物、肉类、毛皮、棉和麻等今天我们称之为淀粉、蛋白质和纤维素等这些天然高分子的利用。但是，高分子被赋予真正正确的含义并为人们所接受则是20世纪30年代的事。至20世纪40年代，基本上奠定了现代高分子科学的基础，其研究对象主要集中于人工合成的高分子化合物。

早在19世纪，人们对高分子领域的某些物质的特性已经有了一定的认识并进行了许多有益的探索。1826年Faraday就指出天然橡胶的化学实验式为C_5H_8，并明确了每一个单元含有一个双键。1839年Simon发现苯乙烯加热可由液体转变为固体
等人使环氧乙烷开环聚合成低分子量的聚合物
6的物质，并设想该物质为链状结构。Graham等发现了粘乌酸等物质的极缓慢的扩散速率及具有半透性等特性。在1877年，Kekulé曾提出了蛋白质、淀粉和纤维素等与生命有关的天然有机物的长链结构，认为这种特殊结构乃是造成其特殊性质的根源。1879年人们发现了异戊二烯的聚合现象。1880年发现了甲基丙烯酸甲酯的聚合现象。在描述蒸气压同摩尔分数关系的Raoult定律
后，使得通过溶液来测定分子量成为可能，采用蒸气压和渗透压方法，测出天然橡胶、淀粉和硝化纤维素的分子量在10 000到40 000之间。遗憾的是，高分子是具有很大分子量的物质的概念并未被接受，而是湮没于当时占统治地位的胶体学说之中。胶体理论在解释真正的小分子聚集体的行为方面已取得了极大的成功，但它把分子量很大的高分子也错误地看成是由小分子在一定条件下聚集在一起而形成的胶体状态。认为高分子的一些物理化学行为恰恰是小分子胶体状态的性质。一些本来说明高分子性质的实验现象反倒成为支持胶体理论的证据。因为Raoult定律不适于胶体，所以由它来测定分子量也是表观现象，不能认为是“真正”的分子量。至于一些烯类聚合物，依照胶体理论的观点，认为是由于分子中双键引入的“次价”力结合成的聚集体。

1920年，Staudinger发表了“论聚合作用”的著名论文，论述了聚合过程是小分子彼此之间以共价键结合而成为长链分子的过程。指出高分子溶液的“胶体”性质其根源在于单体以共价键结合而成的“分子胶体”，这在结构上同小分子缔合形成的胶体状态
着本质区别。他提出了聚苯乙烯、聚甲醛和天然橡胶等聚合物的链式结构并说明了它们的分子链长短各异、有一定的分布的概念。此后，Staudinger又做了一系列卓有成效的工作，澄清了许多事实，在同流行甚广的胶体缔合学说的论争中确立了大分子这一概念的地位。进入20世纪30年代，高分子学说已普遍为人们所接受。1953年Staudinger以“链状大分子物质的发现”而荣获诺贝尔化学奖。

高分子学说的建立，有力地促进了高分子科学研究以及高分子化学工业的发展。为说明大分子的长链状结构，Garothers 从 1929 年起以有机小分子的逐步缩合合成高分子化合物，使得他在 1935 年发明了性能比蚕丝还好的合成纤维——尼龙
次把统计理论用于高分子，得到了长链分子无规裂解的产物的分子量分布公式，并提出了柔性高分子的无规线团构象的正确概念。1939 年，Guth、Mark 和 Kuhn 分别讨论了高分子链的构象统计问题，建立了橡胶弹性统计理论的基础。为了表征大分子的结构与形状，经过一批科学家的努力，先后建立了黏度法、渗透压法和超速离心法来测定高分子的分子量与分子量分布，用 X 射线衍射法测定聚合物的取向与结晶。与此相适应的关于高分子溶液热力学与动力学问题的研究、结构与力学性质的关系的探索工作业已展开并不断深入，从而奠定了高分子物理学的基础。

二次世界大战以后，高分子科学体系已经形成，聚合反应过程的许多问题得到了澄清，科学家们达到了共识，有效地促进了橡胶和塑料加工技术的发展，合成纤维工业也有了新的进步。同时发展了对复杂高分子及其凝聚态的表征的新方法，衍射和散射技术、波谱技术等在高分子研究中也得到了广泛的应用。在此基础上，Ziegler 和 Natta 发明了定向聚合方法，可使高分子链的立体构型获得规整性。这一工作又促进了链结构、聚合机理、结构与性能关系等问题的进一步研究。1965 年，这两位科学家以“关于有机金属化合物及聚烯烃的催化聚合的研究”获诺贝尔化学奖。另一位为高分子科学做出杰出贡献的代表是 Flory，他在高分子结构、高分子物理化学等许多方面做了一系列工作，因其在“高分子物理化学的理论与实验方面的基础研究”获得 1974 年诺贝尔化学奖。

20 世纪 70 年代以来，高分子科学的实验手段在获取信息量和结果精确度两方面都有了新的发展与完善，隧道扫描电镜和原子力显微镜的发明可使人们从原子尺度上观测高分子材料的表面型貌和单个分子链结构，中子散射技术的应用使得研究高分子在本体中的链构象问题成为可能。同时，计算机在研究中的应用进一步深入，它不但使难以解析的许多理论处理中的数学问题得以快速、准确计算，使仪器分析数据得以自动记录、处理与转换，还可以直接模拟高分子科学领域中的某些物理过程和化学过程，因而已成为高分子研究中不可缺少的重要手段之一。此外，有两方面成就特别引人振奋：一项是以 de Geens、Freed 和 Edwards 等为代表的关于高分子链性质的非平衡态统计理论与标度理论研究，把近代物理学中诸如自洽场方法、重整化群方法、相转变理论和量纲分析等用于高分子体系的问题处理，从而把高分子物理研究引向新阶段。de Geens 因“超导体、液晶与聚合物研究”获 1991 年诺贝尔物理奖。另一项是本征型导电高分子材料研究的飞跃性进展，Heeger、MacDiarmid 和白川英树因此获得 2000 年诺贝尔化学奖。

最后需要提出的是，高分子科学的迅速崛起与发展，尽管已经给人类生活带来了巨大的变化，给人们对客观世界的认识带来了极其深刻的影响，但是，高分子科学体系
理)
力学性能为前提的结构材料外，在生物、药物及具有光、电、热激变化特性的各种功能材料的发展业已展现了灿烂前景，从而为高分子物理的研究提供了诸多有待开拓的新天地，吸引着人们献身于高分子事业。

第二节　高分子物理的几个基本问题

1.2.1　高分子物理的研究内容

高分子科学是研究高分子化合物的合成、结构、性能、加工与应用的一门学科。它既是一门基础科学，同时又是一门应用科学。从一种合成材料的形成与应用的过程来看：首先，要选择合适的单体和适当的聚合手段使之聚合成高分子化合物，或者把已有的天然的或合成的高分子进行适当的化学修饰，为此要进行有关聚合反应机理、聚合方法、高分子的化学反应、反应动力学以及热力学等问题的研究，这是“高分子化学”的研究领域。为了某项具体应用，总是要把合成出来的高分子原料以适当手段加工成材料，从而形成了“高分子加工”的研究领域。那么，合成—加工—应用这一过程的选择依据是什么呢？在高分子的合成过程中，单体的选择无疑决定了其形成聚合物的元素组成，聚合方法与工艺的选择决定了组成分子链的原子间的相对位置关系以及链的大小与几何形状，将高分子化合物加工成型的过程则是确定聚合物链段间乃至分子间的聚集形态的过程。因此说，聚合物的合成与加工规定了它的链结构和聚集态结构，而材料的最终性能则是高分子的各种结构效应的综合表现，同时也是采用什么手段针对某种聚合物进行加工和利用的依据。达到高分子材料设计的途径在于探明合成—结构—性能之间的关系。作为其中的一个环节，高分子物理是研究高分子的结构与性能及其关联的一门学科，包括高分子物构、高分子物化和高分子物性等领域。决定结构与性能关系的内在因素在于高分子的分子运动与相互作用，探索各种环境下高分子各运动单元的运动规律，以分子运动的观点讨论各领域里的实际问题乃是高分子物理学的精髓。

1.2.2　高分子结构的特点

高分子的特性行为的根本原因在于高分子物质的特殊结构。同小分子物质相比，高分子结构的以下特点特别值得注意：

^{3}～10^{5}，这些结构单元每一个都相当于一个小分子，因此，高分子的分子量要比小分子高出好几个数量级。

分子抽象为一个“点”，那么绝大多数高分子则抽象为由千百万个“点”连接而成的“线”或“链”。除真正的线状链外，还可能形成支化链、网络链等。而较大尺寸的高分子的分子运动行为就可通过“链”的运动来描述。

均一的。不仅如此，一般高分子主链的单键都可发生内旋转，由此引起高分子结构单元在空间可有无数种排布方式

同。这可以理解为同一分子在不同的时刻可能具有不同的尺寸，也可理解为分子量相同的不同分子之间在同一时刻可具有不同的尺寸。上述性质决定了所谓高分子的分子量和分子尺寸只能是某种意义上的统计平均值。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

括链结构单元的近程关系、远程关系，链之间的聚集状态、织态结构等多级层次。它们表现出多模式的运动，赋予聚合物以多重转变和各种物理性质。表 1 - 1 列出了高分子结构层次:

表 1 - 1 聚合物的多层结构分类

高分子结构	链结构	近程结构	链节的化学组成
			支化、交联、端基
			连接方式
			构型
			共聚单元序列
		远程结构	分子量及其分布
			分子尺寸、构象
	聚集态结构		晶态结构
			非晶态结构
			液晶态结构
			取向态结构
			织态结构

1.2.3 高分子性能的特点

高分子结构是复杂的、多层次的，由它所决定的高分子的性能也是多种多样的。就力学性能来说，不同结构的高分子材料其模量的变化范围可有好几个数量级。从低到高，可依次满足高弹性、可塑性和成纤性的要求。通过适当设计与加工得到的高分子材料，可具有成膜性、粘合性、吸附性、绝缘性、导电性、导光性、半透性、环境
等等，诸多优异的使用性能可满足各种不同的需求。正是由于不同品种、不同加工手段所赋予高分子的千差万别的性能，确立了高分子材料在当今人类生活中不可或缺的地位。

虽然不同的聚合物在性质上可能有很大差别，但是，还是可以找到它们共性的东西，这是由它们在基本结构上的共性所决定的。从高分子的线链状结构出发，高分子化合物的性质的共同特点至少体现在以下三个方面。

多，但是高分子既然是由很大数目的结构单元构成的，而结构单元之间的相互作用力同小分子的相互作用力相当，那么，无数个结构单元之间的相互作用力的加和将是一个很大的数目。因此高分子间有强大的相互作用力，甚至超过化学键的键能。从而使得即使是非极性聚合物通常也没有气态，只有固态和液态。

排布，因而聚合物有突出的熵效应。它很大程度地影响了高分子的溶解、熔融、共混和力学响应等过程的热力学行为。高分子独有的高弹性，同一般普弹性材料的本质区别在于它起因于构象熵的变化。

都能体现出来，使之表现为突出的力学松弛现象。高分子的力学行为具有时间和温度的双重依

赖性。

习题

1. 各举出两种高分子化合物作为橡胶、塑料、纤维、涂料和粘合剂的应用实例，说明其结构特点。
2. 扼要说明聚合物的一级、二级以及高级结构的具体内容。
3. 从已有知识和高分子结构特点出发，说明高分子为什么会有高弹性。
4. 写出纤维素的化学结构简式，它可以做哪些化学修饰？做什么用？
5. 查阅有关资料说明下列高分子材料的工业化生产年份：尼龙 - 66，聚对苯二酸乙二酯、高密度聚乙烯、全同聚丙烯、聚氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、丁二烯 - 苯乙烯共聚物，扼要说明其应用。

参考文献

1. Billmeyer F W. Textbook of Polymer Science. 2nd ed. New York: Interscience Publishers, 1971. Chapter 1
2. Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1953. Chapter 1
3. 钱保功 . 化学通报 . 1987

第二章　高分子链结构

高分子链结构是指单个高分子的结构。考虑分子片断这一层次，我们要讨论的问题是：链节的元素组成、各组成单元之间的位置关系、分子构型、交联与支化等，把它们称之为高分子的近程结构或化学结构。高分子的化学结构从根本上决定了材料的性质，通过化学结构的改变可在极宽的幅度内调节高分子材料的性能以满足不同需求，从而成为高分子设计的基础。

从整个分子链的水平上考虑，我们面临的问题有：高分子的分子量[①] 与具有不同分子量的高分子组分在体系中所占分数的多少

怎样排布的，如何评价分子链的尺寸大小及其柔顺性，这是高分子的远程结构的研究内容。在影响高分子远程结构的诸多因素中，显然其化学结构起主要作用，同时与其所处的环境有关。明确高分子链结构特点，是探索高分子结构与性能关系的前提。

第一节　高分子的近程结构

2.1.1　高分子链的化学组成

高分子化合物是由聚合单体的部分或全部元素

合而形成的，线链状结构是其主要特征。可满足形成共价键要求的元素很多，除了碳外，还有氮、氧、硫、硅和硼等其他元素。根据构成高分子主链的原子不同，可把高分子分成下列几类：

碳链高分子　它的主链上的全部元素均由碳原子以共价键连接而组成。这类高分子大多由烯烃类单体通过加成聚合制得。如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯等通用塑料都是碳链高分子，它们的结构差别仅在于侧基不同，主链完全一样，都是碳。

杂链高分子　它们是主链上除了碳原子外，还含有氧、氮和硫等其他元素并以共价键结合而形成的高分子化合物。这类高分子主要由缩合聚合和开环聚合反应得到。例如聚酯类和聚醚类聚合物主链含有氧原子，聚酰胺类高分子主链含有氮原子，聚砜类高分子主链含有硫原子。

元素高分子　它们是由碳以外的其他元素以共价键结合而形成主链的高分子化合物。已知的如硅、硼、磷、铝和钛等同氧组成的分子链，磷和氮组成的分子链以及全硅分子链等。这类聚合物如果在侧基上含有有机基团，就称为元素有机高分子，例如：

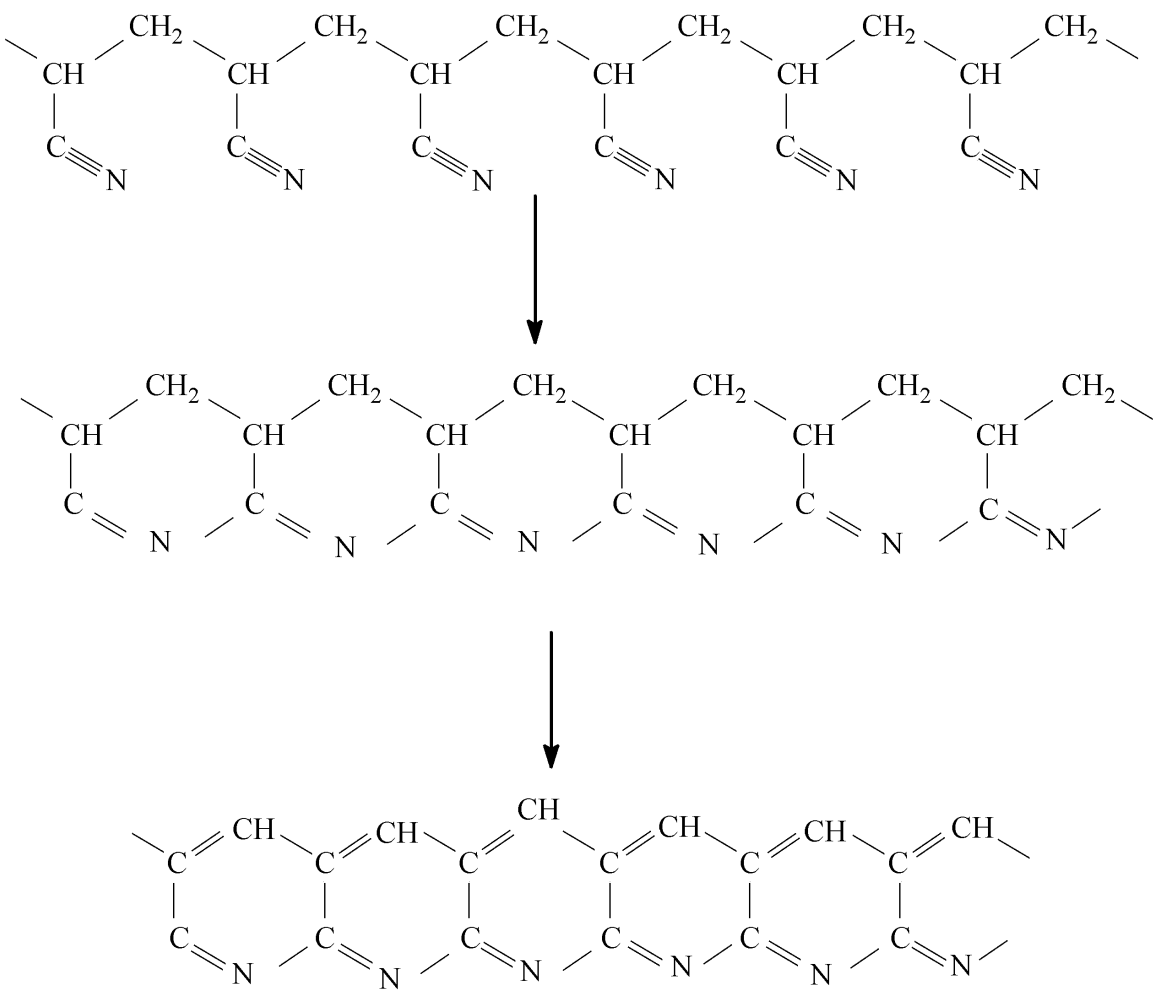


① 在一些出版物和文献中沿用的分子量名称，在国家标准中定名为“相对分子质量”。考虑到学科的习惯，本书仍采用分子量，对应的物理量符号使用 M。

侧基不含有机基团的则称为无机高分子，例如：



梯型和双螺旋型高分子　这类高分子一般主链是杂链，把它单独作为一类是因为它的分子链构成有独特结构：主链由两条分子链平行排列而形成。两条链之间由一系列化学键相连接即形成梯型高分子，而以双股螺旋的形式排列在一起即为双螺旋型高分子。例如聚丙烯腈纤维在惰性气体中受热发生芳构化而形成的聚合物，它可视为由碳碳链和碳氮链连接形成的梯型高分子：



从分子链结构特点上看，除了梯型结构的高分子外，还有把梯型链段以单键联结而成的半梯型高分子以及把高分子链联结成平面结构的片状高分子等其他一些特殊类型，这里就不再详述了。

链的不同组成将赋予高分子以不同的化学与物理性能，从而为高分子材料满足各种应用提供了保证。碳链型高分子一般具有优良的可塑性，主链的非极性结构使其不易水解。杂链高分子因其主链极性而易于发生水解、醇解和酸解等作用，但其结构的规整性和很强的分子间作用力使其耐热性和机械强度一般比纯碳链高分子来得高，可作为工种塑料等结构材料使用。无机高分子常有易水解、稳定性不好的缺点，但耐热性一般很好，元素有机高分子一般兼具有机和无机高分子的特性，目前这类聚合物发展得还很不充分，产品数量有限，大多数尚处于研究阶

段，已有的结果表明，元素高分子的发展前景是十分广阔的。梯型高分子的显著特点是其优异的热稳定性。因为一根链断裂时，分子量可靠另一根链来维持，整个高分子并不降解，只有两条主链在同一梯格同时断裂时，才会使整个分子降解，而这种情况发生的概率与不同处断裂相比是极其小的。梯型高分子的不足之处是加工性能差，半梯型高分子在热性能方面要较全梯型高分子差些，但可使加工性能得到明显改善。

2.1.2 侧基与端基

侧基是同高分子主链连接而分布在主链旁侧除氢以外的其他原子或原子团，主要有卤素、羟基、烷基、烷氧基、羧基、酯基和芳基等。这些基团同样是决定高分子性能的十分重要的因素。我们将看到，侧基的体积、极性以及柔性等对高分子的结晶性、强度和转变等都将产生影响。聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯的主链都是碳碳单键构成的，正是因为侧基彼此不同，造成了三种材料在性能上的显著差别。有的高分子带有可发生离子化的侧基，这样的高分子称为聚电解质。例如聚丙烯酸钠盐，有可解离成阴离子的侧基，称为阴离子型聚电解质。再如聚乙烯胺，其氨基可接受质子形成阳离子，称之为阳离子型聚电解质。聚电解质因其离子型侧基而具有某些特殊性能。

端基是指高分子链端的基团。高分子的聚合度很高，因此端基从体积上或质量上同整个分子相比所占的比例极小，但是其作用并非总是可以忽略的。合成高分子的端基组成取决于聚合过程中链的形成方式和终止机理。端基即可来自于单体本身，也可来自于引发剂、终止剂、分子量调节剂或溶剂。端基对聚合物性能的影响之一是对热稳定性的影响。聚合物热分解可以从端基开始。某些带有羟基、酰氯等端基的聚合物耐热性较差，易于分解，而用某些单官能团化合物同端基反应

学反应活性，可进行嵌段、交联等反应而达到修饰高分子结构的目的。加聚反应的引发剂片段可作为端基引入到高分子上，同一种聚合物因引发剂不同可呈现不同的端基，已经发现在一定的分子量范围内它们有不同的流变性质。端基的效应与侧基不同，受聚合度的影响很大。显然，聚合度越高，端基的权重就越小，对聚合物材料性能的影响也就越小。此外，如果能够准确地测定端基的结构和含量，则可利用它来获得聚合机理的信息以及分子量、支化度等结构因子。

2.1.3 支化与交联

一根高分子链要带有两个端基，我们称之为线链。线链之间可以相对移动，因而有较好的流动性。热塑性高分子多具有线链结构。高分子还可形成支化或交联结构，这样的分子链我们称之为支链和网链。例如，在缩聚过程中有含三个或三个以上的官能团的单体参加反应或者双官能团缩聚中有产生新的反应活性点的条件，在加聚过程中有链转移反应存在或者存在双烯类单体的第二双键活化等，都能生成支化或交联结构的高分子。支化和交联高分子可存在两个以上的端基。图 2 - 1 所示为几种高分子链的拓扑构造。

支化高分子根据支链的长短可分为短支链支化和长支链支化；根据支化规律又可分为梳型、星型和无规支化等类型。支化结构不同，聚合物在性质上亦出现差别。支化高分子带有或长或短的支链，必然要影响到主链的运动，但是分子之间仍是可以彼此分开的，因此它们仍能

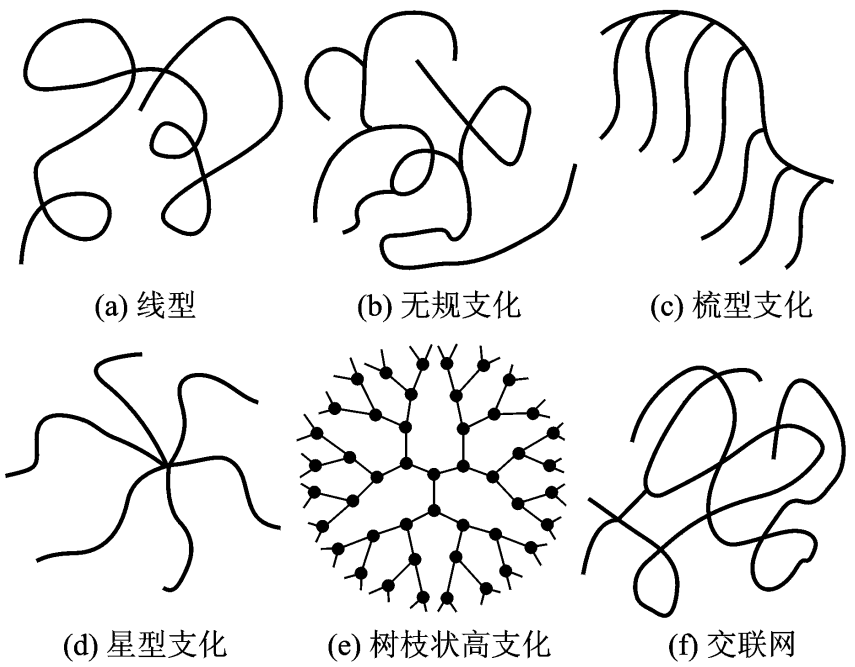
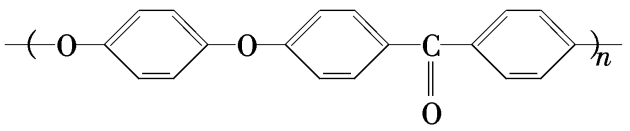


图 2 - 1　高分子链的构造示意图

在受热时熔融和在适当溶剂中溶解，仍具有可塑性。但同线型高分子相比，材料强度一般变差。例如低密度聚乙烯和高密度聚乙烯在性能上的差别
为极少支化的线型分子。又如聚醚醚酮是通过缩聚反应合成的耐温等级很高的热塑性工程塑料，聚合过程所需温度较高，若不能有效地避免支化反应，将使材料的断裂伸长率和耐温等级下降。



聚醚醚酮

支化程度可由单位体积内的支化点数或两个相邻支化点间的平均分子量来描述。这类参数的测定一般比较困难，因此也用具有相同分子量的支化高分子同线型高分子的平均分子尺寸之比或特性黏数之比来评价支化程度的大小。支化分子较线型分子的链段排布得紧凑，因此支化程度越高则上述比值越小。

交联高分子的分子链之间通过链段或化学键连接而形成三维网络，同线型结构与支型结构相对应，把它称为体型结构。热固性塑料、交联橡胶等就是交联高分子的典型实例。交联高分子是体型网格，一整块材料可看成是一个分子，它不能熔融，也不能在溶剂中溶解，只能在交联度不太高时发生溶胀，这种状态也称为凝胶。对于可交联的高分子必须在其交联网络形成之前
其状态就不能再改变了。这当然给材料的合成与加工带来了不便，但交联型结构的形成改善了材料的性能，因而在实际应用中占有重要地位。例如，橡胶材料一般是把线型分子进行硫化交联，这样才能使其具有可逆弹性、避免永久性形变，正是由于硫化工艺的发明，才使天然橡胶这一最早的橡胶品种得以广泛应用；醇酸树脂涂料在涂装后要经过氧化交联才能使漆膜满足使用性能；环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂因其高度的交联结构而表现出良好的耐热性；而将聚乙烯辐射交联制成交联聚乙烯后，其软化温度和机械强度都有所提高

需要全本请访问 www.ertongbook.com