



工业和信息化部“十二五”规划教材

高分子物理

焦 剑◎主编



西北工业大学出版社



工业和信息化部“十二五”规划教材

GAOFENZI WULI
高分子物理

焦 剑 主编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书以高聚物的结构—分子运动—性能作为主线,阐明高聚物的结构与性能的关系,为高聚物材料的应用与加工奠定基础。全书在整体上可以分为四个部分。第一部分为高分子物理的基本研究内容及高分子科学发展的简介,第二部分为高聚物的结构(包括高分子链的结构及凝聚态结构),第三部分为高聚物的分子运动与力学状态,第四部分为高聚物的性能(包括高聚物的屈服与断裂、高弹性、黏弹性、流变性、电性能、光学性能、热性能以及溶解性和溶液理论)。在相应章节中对高聚物的研究方法进行了简单介绍。

本书可作为高等学校高分子材料、复合材料、高分子工程本科专业的基础课教材,也可供高分子科学理科学学生参考,对于从事有关高分子材料、树脂基复合材料及高分子工程的技术及研究人员也有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理/焦剑主编. —西安:西北工业大学出版社,2015.4

ISBN 978-7-5612-4364-0

I. ①高… II. ①焦… III. ①高聚物物理学—教材 IV. ①O631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 061470 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印刷者:兴平市博闻印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:31

字 数:761 千字

版 次:2015 年 10 月第 1 版 2015 年 10 月第 1 次印刷

定 价:68.00 元

前 言

从“胶体学说”到“大分子学说”，高分子科学的发展经历了一个漫长而曲折的道路。时至今日，形成了以高分子化学、高分子物理以及高分子工程为基石的系统学科。高分子材料特别是有机高分子材料已经成为材料科学中的重要分支，并深入到人们生活的各个领域。高分子材料在航空、航天、国防工业、生物工程、日常生活中均得到了广泛的应用，其使用量从体积上已超过了金属与陶瓷，并呈现不断增长的趋势。

高分子物理的研究对象是各种高分子化合物，研究高分子涉及的物理学内容，不仅包含高分子科学所必需的合成化学知识，更涉及物理化学、材料力学、电学、光学等物理学知识，同时还涉及基本的数学知识，因此高分子物理学概念多、内容庞杂。我国的高分子教学经过多年的发展，各校均形成了自身的特点，并针对不同的教学目的，编写了众多的本科生及研究生教材及相关论著。

高分子物理的内容浩如烟海，在有限的教学学时中要对其进行全面的论述是不现实的，也是不必要的。我们针对高分子材料与工程教学体系的要求，总结多年的教学经验，编撰了这本教材。本书以高聚物的结构—分子运动—性能作为主线，主要讲授高聚物的结构与性能的关系，为高聚物材料的应用与加工奠定基础。

本书在整体上可以分为四个部分。第一部分为第一章，对高分子物理的研究内容、高分子化合物的结构及性能特点、成型及加工方式进行了简单的介绍，以使学生建立起高分子的概念。第二部分为高聚物的结构特点，包括第二章高分子的链结构及第三章高聚物的凝聚态结构，其中有关高分子链结构的分子量及分子量分布的内容放在了第十一章，高分子量虽然是区分高分子与小分子的关键因素，并对高聚物的性能有重要的影响，但由于在内容上更注重理论的分析，因此单独地列出来。第三部分是高聚物分子运动，这是联系高聚物结构与性能的纽带，其内容放在了第四章，包括高聚物在各种力学状态下的分子运动单元，以及在各种相转变过程中体现出来的分子运动模式的转变。第四部分为高聚物的各种性能，包含第五章至第十章，涵盖了高聚物的固体材料的屈服与断裂、高弹性、黏弹性、电性能、光学性能和热性能，以及高聚物熔体及溶液的流变性，高聚物溶解性及溶液的特性等。

本书针对工科学生学习高分子物理的特点,首先对高聚物常用的成型方法进行了介绍,并在编撰的过程中引入了大量的工程实例,以引导学生提高利用所学理论知识解决实际问题的能力。在公式的推导上进行了简化,重点指明该公式的来源、应用前提,以及在实际问题中的应用。同时结合目前高分子科学的发展,介绍了一些新的概念,如超支化、碳纳米管等。

本书的第一~七章、第九~十一章由焦剑编写,第八章由史学涛编写。在本书的编写过程中,笔者参阅了国内外公开出版的相关教材、专著和文献资料,在此谨向所有的作者表示谢意。同时本书在编写过程中,得到了西北工业大学蓝立文教授、雷渭媛教授、张广成教授以及西安交通大学井新利教授的支持,研究生刘蓬、蔡宇、汪雷、吕盼盼同学也参与了部分工作,在此一并表示感谢。

由于笔者水平有限,本书中难免存在一定的不足和缺点,恳请读者和专家指教。

编者

2015年1月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 高分子科学的发展	1
1.2 高分子物理的研究内容	3
1.3 高分子的结构特点及性能特点	4
1.4 聚合物的成型加工	6
习题与思考题	7
第二章 高分子链的结构	8
2.1 高分子链的近程结构	8
2.2 高分子链的远程结构	20
习题与思考题	36
第三章 高分子的凝聚态结构	38
3.1 高聚物分子内与分子间的相互作用	38
3.2 高聚物的结晶态	42
3.3 高聚物的非晶态	66
3.4 高聚物的取向态	69
3.5 高聚物的液晶态	76
3.6 聚合物多相体系	83
习题与思考题	88
第四章 高聚物的分子运动与转变	90
4.1 高聚物的分子运动特点及力学状态	90
4.2 高聚物的玻璃化转变	95
4.3 高聚物的次级松弛	116
4.4 高聚物的结晶过程	119
4.5 结晶高聚物的熔融	128
4.6 高聚物的黏流态转变	137
习题与思考题	139
第五章 高聚物的屈服与断裂	142
5.1 高聚物力学性能的表征	142
5.2 高聚物的拉伸应力-应变行为	147

5.3	高聚物的塑性与屈服	155
5.4	高聚物的断裂和强度	172
5.5	高聚物其他断裂模式概述	212
	习题与思考题	215
第六章	高聚物的高弹性	216
6.1	橡胶高弹形变的分子运动机理及高弹性特点	216
6.2	橡胶高弹性的热力学分析及实验评价	217
6.3	橡胶高弹性统计理论及实验评价、修正和应用	222
6.4	橡胶弹性的唯象理论	231
6.5	影响橡胶高弹性的结构因素	234
6.6	热塑性弹性体简介	239
	习题与思考题	247
第七章	高聚物的黏弹性	249
7.1	黏弹性的力学现象	250
7.2	线性黏弹性的数学描述	266
7.3	高聚物黏弹性同温度、时间或频率的关系	282
7.4	影响高聚物黏弹性的主要因素	297
7.5	高聚物动态黏弹性的实验研究方法及应用	303
	习题与思考题	313
第八章	高聚物熔体的流变性	315
8.1	流变学的基本概念	315
8.2	高聚物熔体剪切流动的非牛顿性特征	320
8.3	高聚物熔体切黏度测定方法	323
8.4	影响高聚物熔体黏度的因素	329
8.5	高聚物熔体的弹性表现	339
8.6	拉伸流动和拉伸黏度	346
	习题与思考题	347
第九章	高聚物的电性能、热学性能和光学性能	349
9.1	高聚物的电性能	349
9.2	高聚物的热学性能	388
9.3	高聚物的光学性质	410
	习题与思考题	417
第十章	高分子溶液	418
10.1	高聚物溶液	418

10.2 柔性链高分子溶液热力学·····	429
10.3 高分子溶液的相平衡·····	436
10.4 高分子浓溶液·····	450
10.5 聚电解质溶液·····	453
习题与思考题·····	458
第十一章 高聚物的分子量及分子量分布·····	459
11.1 高聚物分子量的统计意义·····	459
11.2 高聚物分子量的测定·····	462
11.3 高聚物的分子量分布·····	475
习题与思考题·····	485
参考文献·····	486

第一章 绪 论

1.1 高分子科学的发展

高分子科学的发展经历了从天然产物到半合成高分子再到人工合成高分子的过程,从古至今都与人们的生活息息相关。但是,直到 20 世纪 30 年代,才真正建立了高分子的概念,从此为现代高分子科学的研究奠定了基石。高分子科学既是基础学科,也是应用学科,包含了高分子化学、高分子物理以及高分子工程三个重要的组成部分。高分子概念的提出,开启了合成高分子科学的时代,从而形成了高分子化学的研究领域。随着大批新型合成高分子的出现,对其性能及结构表征的需求日益彰显,大批的物理学家和化学家投入了这一方向的研究,并形成了现代高分子物理的基石和研究领域。同时高分子材料制品向人们生活的各个领域渗透,高分子的成型加工原理、反应工程的研究日渐产生,形成了高分子工程的研究领域。

早在 19 世纪,人们对高分子领域的某些物质的特性已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。Graham 等发现了黏乌酸等物质的极缓慢的扩散速率及具有半透性的特性。1877 年, Kekule 提出了蛋白质、淀粉、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(1882—1885 年)和渗透压同浓度、温度关系的 van't Hoff 定律(1887—1888 年)被发现后, 使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这一概念并未被接受, 而是湮没于当时占统治地位的胶体学说中。胶体理论在解释真正的小分子聚集体行为方面取得了极大的成功, 但它把分子量很大的高分子也错误地视为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而成为支持胶体理论的证据。因为 Raoult 定律不适于胶体, 所以由它来测定的分子量也是表观现象, 不能认为是“真正”的分子量。依照胶体理论的观点, 某些烯类聚合物被认为是由分子中双键引入的“次价”力结合成的聚集体。在这期间, 虽然高分子理论尚未完全建立, 但人们在实现了对天然橡胶和纤维素的改性之后, 成功实现了两种高分子化合物的人工合成, 即酚醛树脂和人工合成橡胶。拜尔早在 1872 年即提出, 苯酚和甲醛在酸的作用下, 能够形成树脂状物质, 最终在 1909 年, 美国人贝克兰利用对反应的控制, 得到了两种不同的酚醛树脂, 即热塑性酚醛树脂和热固性酚醛树脂。1909 年, 霍夫曼和库特尔首先提出了关于 C_5H_8 的热聚合专利。1910 年, 海立斯和麦修斯用钠做试验, 也得到了 C_5H_8 。1912 年, 美国纽约展出了用合成橡胶制成的轮胎, 从而向世界宣布实现了橡胶的人工合成。

1920 年, Staudinger 发表了论文《论聚合作用》, 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”性质的根源在于单体以共价键结合而成的“分子胶体”，这在结构上同由小分子缔合而成的胶体状态(胶体分散体、胶束)有本质的区别。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,在同流传甚广的胶体缔合学说的争论中确定了“大分子”这一概念的地位。进入 20 世纪 30 年代,高分子学说已普遍被人们接受。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,并在 1935 年发明了性能比蚕丝还要优异的合成纤维——尼龙纤维(聚己二酰己二胺)。1930 年,Kuhn 首次把统计理论用于高分子,得到了长链分子无规裂解产物的分子量分布公式,并提出了柔性高分子无规链团构象的正确概念。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研究也不断深入,从而奠定了高分子物理学的基础。

二次世界大战后,高分子科学体系已形成,聚合反应过程的许多问题得到了澄清,科学家们达成了共识,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。同时发展了复杂高分子及其凝聚态的表征新方法,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”而获诺贝尔化学奖。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、高分子物理化学等方面做了一系列的工作,因其在“高分子物理化学的理论与实验方面的基础研究”于 1974 年获诺贝尔化学奖。

20 世纪 70 年代以来,高分子科学的实验技术有了长足的发展,为高分子的合成与结构、性能表征提供了更为有力的手段。隧道扫描电镜与原子力显微镜的发明使人们可以从原子尺度上研究高分子材料的表面形貌和单个分子链结构,中子散射技术使得研究高分子在本体中的链构象问题成为可能。

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的阶段。Pierre-Gilles de Gennes 因其在对液晶、聚合物及其界面等科学的研究中获得重大突破,并提出了高分子标度理论,而荣获 1991 年诺贝尔物理学奖。

Heeger,MacDiarmid 和白川英树由于在本征型导电高分子上的研究而获得了 2000 年的诺贝尔化学奖。

1.2 高分子物理的研究内容

初期的高分子物理研究,主要针对高分子化合物分子量的测定,固体聚合物的性质,以及加工中聚合物熔体流动性质,并形成了三个主要研究领域,即高分子分子量的测定及高分子溶液的研究,高分子凝聚态的研究以及高聚物流体研究。自20世纪30年代至70年代,高分子物理学家们在上述三个领域的研究工作不断深入,研究内容不断丰富,逐步形成了高分子物理研究领域的基本框架。

在这一时期上述三个研究领域的代表性工作包含下述几方面。

(1)分子量测定及溶液领域。1930年出现了黏度法测分子量,1933年美国出现用超离心机法测分子量,1937年出现光散射法测分子量,1964年出现凝胶色谱法测分子量(GPC);1935年Flory发表了缩聚反应分子量分布统计研究的论文;1949年Flory提出了柔性链高分子由于链段的空间干扰而伸展的“扩张因子”概念及溶液中高分子和溶剂相互作用因素的“ θ 温度”,“ θ 溶剂”概念。

(2)高分子凝聚态领域。1936年出现了聚异丁烯玻璃化转变温度的研究工作;1942年出现了高分子结晶的研究工作,同期报道了等规立构的聚丙烯和聚苯乙烯链的重复周期分别为6.5Å和6.7Å,这是高分子结晶概念的开始;1949年Flory对高分子结晶用数学统计方法做了理论研究;1957年发现了聚乙烯折叠链形成的片晶,提出了高分子结晶的折叠链模型;1958年发现了聚氧乙烯的伸直链片晶;1964年发现了聚乙烯在近5万大气压下形成的伸直链片晶。

(3)高聚物流体研究领域。20世纪20年代发现对淀粉溶液施压后压力停止时,淀粉溶液有“回弹力”现象;30年代开始出现对聚合物熔体黏弹现象的定量研究;1940年Flory发表了用分子量的观点来研究聚合物熔体的熔融黏度的工作;1953年出现了描述高分子在熔体中分子链运动方式的“珠簧模型”理论,并进一步完善得到了RBZ理论;1964年Flory提出了描述高分子链运动的“蛇形理论”。

1953年Flory在美国出版了《高分子化学原理》一书,对高分子物理研究起了奠基作用。

20世纪70年代以后的高分子物理研究工作,基本上仍是上述三个主要领域研究的深入和扩展,在此基础上,进一步加强了以下内容的研究,如聚电解质的溶液性质和智能凝胶,“硬链”高分子浓溶液的液晶性质,单链高分子的形态及凝聚态,高分子结晶形态及结晶过程,针对聚合物结构形态演变情况而开展的聚合物亚稳态研究等。

在本书中,针对高分子物理的研究内容,主要讲述以下三方面。一是高分子的结构,包括单个分子的结构,高分子的凝聚态结构,结构是决定高分子性能的关键因素。二是高分子的性能,包括力学性能、流变性、热性能等,性能是应用的基础。在分子的性能中,最为关键的一点是其黏弹性特征,即性能与时间存在着相应的关系,这是高分子最可贵的一点,也是其与小分子材料性能不同的重要特征。三是高分子运动的统计学。分子的运动是连接分子的结构与性能的纽带,基于高分子结构的复杂性,其分子运动的形式千变万化,用经典力学的方法研究高分子的运动存在着难以克服的困难,因此只有用统计力学的方法才能有效地描述高分子的运动。

1.3 高分子的结构特点及性能特点

物质的分子结构是指分子中各原子之间存在着相互吸引力和排斥力达到平衡时原子的几何排列。在分子的键合原子之间存在着共价键、离子键、配位键等,在非键合原子之间存在着氢键和范德华力。

材料的物理性能是其分子运动的宏观表现,分子运动与其结构有着直接的关系,因此在本书中,对高分子物理的论述以分子的结构—分子的运动—材料的性能之间的关系为主线。与小分子相比,高分子的结构更为复杂,并有着自身的特点。

(1)高分子是由若干结构单元组成的,在一个高分子链中结构单元可以是一种,也可以是几种,它们以共价键连接,并可呈现出不同的形状。

(2)高分子结构存在不均一性,在同一反应过程中生成的高分子,其分子量、分子结构、分子的空间构型、支化度和交联度等也不相同。

(3)高分子在凝聚态结构上存在着多样性,同一高聚物在不同的条件下可呈现出晶态、非晶态、取向态等,这几种状态也可能同时存在于一种高聚物中。由于共混和共聚的作用,还可能出现更为复杂的织态结构。

对于高分子结构的研究,应从不同的层次进行,如图 1-1 所示。高分子结构的内容主要包括高分子链的结构以及高分子的凝聚态结构。高分子链的结构指单个分子的结构和形态,又分为近程结构和远程结构。近程结构又称一级结构,研究的是高分子结构单元的化学组成,结构单元的键接方式和序列,结构单元的立体构型和空间排列,支链的类型及长度,交联及交联度,端基和取代基的结构。远程结构又称二级结构,包括高分子的形态和相对分子质量及相对分子质量分布。高分子的凝聚态结构指的是高分子在凝聚态中的堆砌方式以及织态结构,高分子的堆砌方式包括晶态结构,非晶态结构,取向态结构,液晶态结构,这些又可称为三级结构,而织态结构属于更高层次的结构。

高分子结构的复杂性及多层次性,也决定了高分子性能的多样性。比如对于高聚物力学性能,不同结构的高聚物在模量上可存在几个数量级的差异,可满足高弹性、可塑性、成纤性的要求。即便对于化学结构相同的高分子,其凝聚态结构的不同也将引起其力学性能的迥异。虽然高聚物在性质上有很大的差异,但是还是有一定的共性的,这是由其基本结构的共性决定的。

(1)强的分子间作用力。分子间作用力是指范德华力和氢键。虽然每一结构单元的分子间力与化学键相比要弱得多,但是高分子是由很多的结构单元构成的,这些组成高分子链的结构单元间的相互作用力可能进行加和,使高分子链间的作用力很大,甚至超过化学键的键能。这就使得在考虑高分子的性质时不能单纯地考虑化学键的作用,也必须考虑分子间力的作用,比如对同一化学结构的聚合物而言,较高分子量的聚合物比较低分子量的聚合物的强度高。

(2)突出的熵效应。高分子线型结构和分子内旋转的特点使空间可呈现多种排布,因而聚合物有突出的熵效应,它在很大程度上影响到高聚物的溶解、熔融、共混和力学响应等过程和热力学行为。高分子独有的高弹性,正是其熵效应在力学行为上的典型代表。

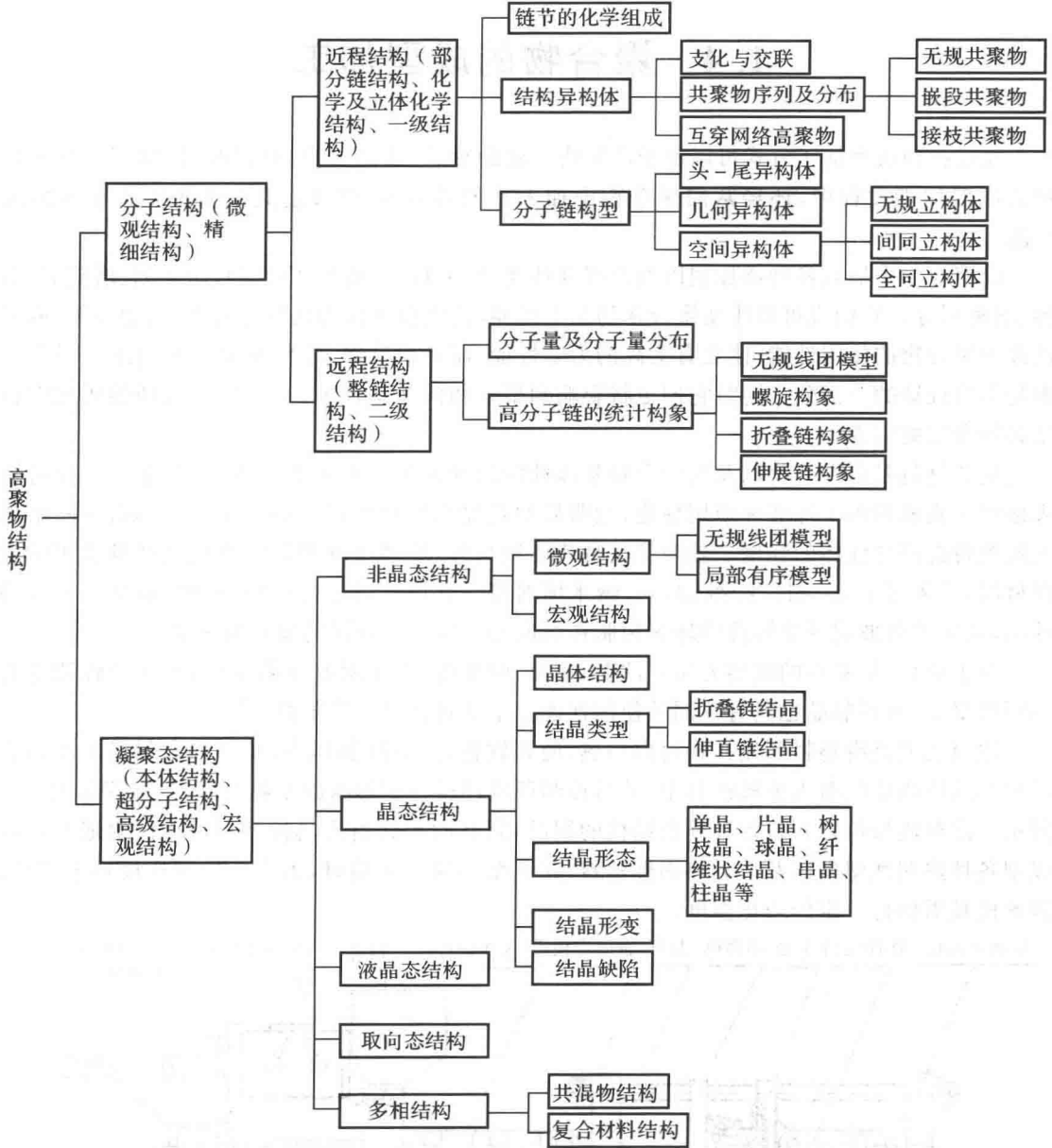


图 1-1 高聚物的多层次结构

(3)黏弹性。黏弹性是指力学性质同时兼有弹性和黏性流动的特点。两者在高分子材料上都能体现出来,使之表现为突出的力学松弛现象。相对于小分子,高分子的力学行为具有更为突出的时间和温度的双重依赖性。

1.4 聚合物的成型加工

通过各种成型加工方式可以赋予高聚物一定的形状,使之具有相应的应用领域。在聚合物的成型加工过程中,还经常向聚合物中加入其他的成分,以改进其成型加工性能或应用性能。

向聚合物中加入各种添加剂以便改变其性能,如填料、抗氧化剂、阻燃剂、防老剂、增塑剂、颜料、润滑剂等。它们或可以改变聚合物的加工性能,使之有更高的成型稳定性、流动性等,或可以改善聚合物的使用性能,使之有更高的力学性能、耐环境性等,它们在聚合物的配方组分中都是不可或缺的一部分。同时它们也将影响到聚合物的物理性能,在高分子物理的研究中也是必须考虑的因素。

复合材料是由聚合物以及与聚合物基体性能迥异的第二组分共同组成的,第二组分将极大地影响到成型加工性能和使用性能,最明显的是提高材料的强度和模量。比如向橡胶中加入炭黑将提高弹性体的强度。除炭黑这种粉体填料外,玻璃纤维和碳纤维也是经常使用的增强材料,此外还有 kevelar 纤维、晶须、纳米填料等。它们可以通过结构设计增强某一方向的性能,比如单向玻璃纤维增强的环氧树脂在纵向和横向上有不同的模量和强度。

对于塑料,最基本的成型方法有注射、挤出、吹塑等,它们对高聚物的结构、流动性能等有不同的要求,所得制品也具有不同的使用性能。下面对其进行简单的介绍。

注射成型是将塑料预先在料筒内加热,使其软化,然后施加压力,使物料自料筒末端的直径很小的喷嘴中注入金属模具中,然后冷却脱模即得一定形状的塑料制品,其过程如图1-2所示。注射成型可以制备各种复杂结构的制品,制品的形状由模具控制。利用注射成型可以成型各种热塑性塑料以及部分热固性塑料,在成型热固性塑料时,固化反应需在模具中完成,因此模具需保持一定的固化温度。

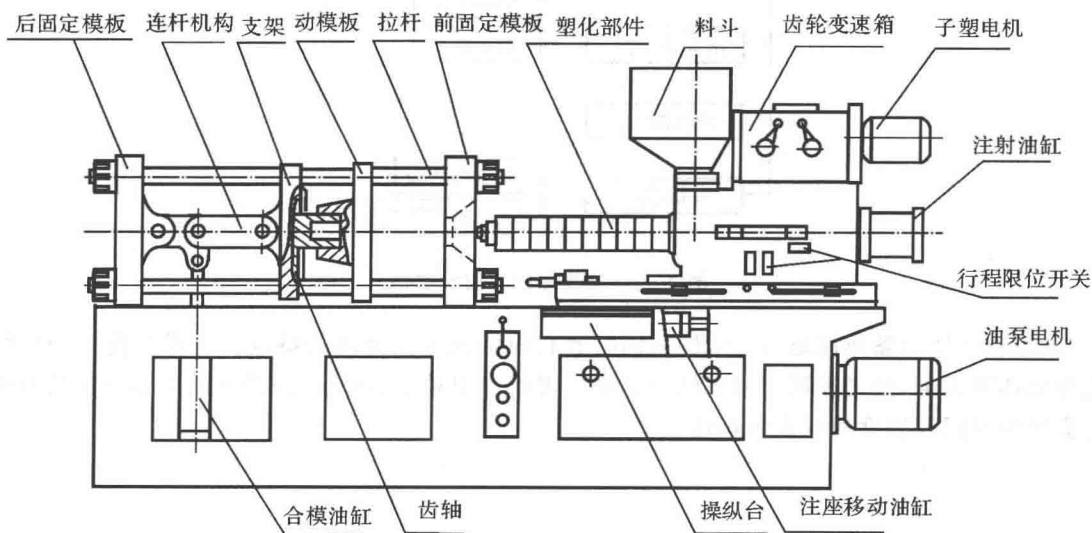


图 1-2 注射成型示意图

挤出成型是借助于螺杆的旋转挤压作用,使受热熔融塑化的塑料在压力推动下连续通过机头口模,经冷却定型而得到具有特定断面形状连续制品的成型方法。挤出成型可以成型各种片材、管、棒等,制品的形状由口模决定。挤出成型不同于注射成型,它是一种连续的成型过程。图 1-3 所示为管材挤出成型过程的示意图。

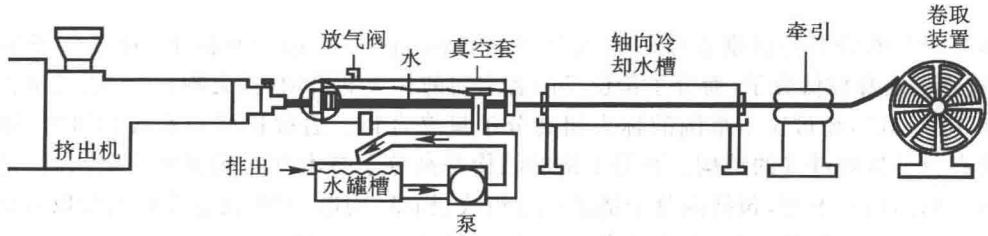


图 1-3 挤出成型示意图

吹塑成型通常是将挤出成型的半熔融状态的塑料管坯(型坯),趁热置于各种形状的模具中,并即时在管坯中通入压缩空气将其吹胀,使其紧贴于模腔壁上成型,经冷却脱模后得到中空制品的热成型过程。它的整个成型过程可以分为:型坯形成、型坯吹胀以及冷却和固化三个阶段。挤出吹塑是塑料中空制品生产的主要成型方法之一,适于 PE, PP, PVC 等热塑性工程塑料、热塑性弹性体等聚合物及各种共混物,主要用于成型包装容器,储存罐与大桶,还可成型用于汽车工业等工业制品。图 1-4 所示为利用挤出吹塑制备塑料薄膜的示意图。

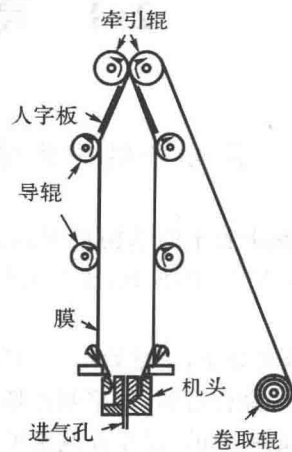


图 1-4 吹塑成型制备塑料薄膜的示意图

习题与思考题

1. 高聚物的结构特点是什么?
2. 如何理解高聚物结构的多层次性?
3. 高聚物通常有哪几种加工方法? 其对高聚物性能有何要求?
4. 什么是热塑性塑料? 什么是热固性塑料?

第二章 高分子链的结构

高分子与低分子的区别在于前者的分子量较高,通常在 10 000 以上,对于分子量低于 1 000 的分子通常称低分子,而分子量位于两者之间的称为低聚物(齐聚物)。一般高聚物的分子量在 $10^4 \sim 10^6$,超过这个范围的称为超高分子量聚合物。通过长期的实践和研究,证明大部分的高分子呈现链式的结构。高分子链的结构是高分子基本性质的主要决定因素,是指单个高分子的结构和形态,包括高分子链的化学组成、构型、构造、共聚物的序列结构以及高分子链的大小、尺寸、构象和形态,也就是高分子链的近程结构和远程结构两个部分。

2.1 高分子链的近程结构

2.1.1 高分子链的化学组成

高分子是由若干的结构单元以化学键的方式连接而成,其分子链结构中除了 C 原子以外,还可以有 N, O, P, S, Si, B 等元素,根据其主链中结构单元的化学组成,高分子可以分为以下几类。

(1)均链高分子:主链均由一种原子以共价键组成的高分子称为均链高分子,这一类高分子大都由加成聚合得到,如聚苯乙烯,聚乙烯,聚氯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚丁二烯等,它们的主链结构是一致的,仅是在侧链的结构上有所不同。

(2)杂链高分子:主链由两种或两种以上的原子组成的高分子称为杂链高分子,即除 C 原子外,其上还可以有 N, O, S 等,如聚酰胺 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-$), 聚砜 ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$), 聚酯 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$), 聚甲醛 ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) 等,它们通常是由缩合聚合或开环聚合得到的。由于其主链中含有极性基团,因而易于产生水解、醇解和酸解反应。

(3)元素有机高分子和无机高分子:当高分子的主链完全由非碳原子组成时,也可以形成均链或杂链高分子,这些原子可以为 P, B, Si, Al, Ti 等,这一类高聚物通常具有无机物的耐热性和有机物的韧性和塑性。根据其侧链上是否含有有机基团又可将这一类高分子分为元素有机高分子和无机高分子。在侧链上含有有机基团的称为元素有机高分子,如



(4)在侧基上不含有有机基团的称为无机高分子,如



2.1.2 侧基与端基

侧基是以化学键与高分子主链连接并分布在高分子主链两侧的化学基团,侧基的体积、极性、柔性等对高分子链的柔性,高分子的凝聚态结构,高分子链的运动等均有很大的影响,从而影响到高聚物的性能和加工工艺性。如聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯在主链上均为碳-碳(—C—C—)链,正是由于其侧基的不同,使之具有不同的耐热性,力学性能、耐化学性能。还有一些高分子的侧基为可离子化的基团,如聚丙烯酸钠,聚乙烯基吡啶正丁基季铵盐等,它们具有一些特殊的功能,可作为絮凝剂、高吸水剂、减阻剂、缓蚀剂、增稠剂 etc 使用。

端基通常在高分子链中所占的比例很小,但它对于高聚物性能的影响不容忽视。高分子端基的结构取决于聚合过程中链的引发和终止方式,它可以来自于单体、引发剂、链转移剂或溶剂,与主链结构有很大的差别。端基对高聚物的热稳定性影响很大,某些带有羟基、酰氯基等端基的高聚物如聚碳酸酯、聚甲醛、聚氯乙烯等的热稳定性较差,易于分解,需要对其进行封端。

在准确测定端基的结构与含量的基础上,还可以研究高聚物的分子量和支化度。

利用端基的活性官能团可以合成嵌段、交联高聚物从而实现对高聚物的改性,一些特殊结构的高聚物如树形高分子、超支化高分子则是利用端基反应来实现的,此时端基含量高,成为高分子结构中的重要组成部分。

2.1.3 线型、支化、交联及拓扑高分子

根据合成方法的不同,高分子的形态千变万化。除线型、支化、交联结构的高分子外,还存在一些特殊的树枝状、梳形、超支化、星形以及 H 形等支链结构和环形、多环形等结构的拓扑高分子,他们具有不同于直链结构高分子的独特性能。

通常合成的高分子链为线型结构,根据分子结构和外部条件的不同,它们可以呈现不同的形态,在适当的溶剂中可以溶解,在一定的温度下可以熔融。如聚乙烯、聚 α -烯烃等(图 2-1)。



图 2-1 聚乙烯以及聚 α -烯烃的结构图

若线型高分子的两个末端分子内连接成环则可形成环型高聚物,如图 2-2 所示。在环形高分子的合成过程中,可得到称为 polycatenanes 的副产物,如图 2-3 所示,其中环形分子彼此相连,而环之间不形成共价键。多个环形高聚物的中心由一线型高分子链贯穿,则可形成类