H6

高分子物理学进展

（论文集）

科学出版社

高分子物理学进展

（論文集）

B. A. 卡尔金等著

錢人元等譯

科学出版社

1964

Журнал всесоюзного химического общества
им. Д. И. Менделеева, VI [4], 362—442 (1961)
Москва, Госхимиздат

內 容 簡 介

本书共有12篇論文，选譯自1961年全苏化学会会志，原作者都是高分子物理各个方面的专家．內容是用物理化学的方法来研究高聚物的性質和結构方面的总結性論文．这些論文討論了研究高聚物結构的电子显微鏡方法、X射綫衍射法及紅外光譜法；討論了高聚物的力学性質、电性能、強度的研究方法以及研究高聚物的热化学方法及溫度形变曲綫法；同时也討論了高聚物的分子量、柔性和形状以及高聚物的溶液性質等．

高分子物理学进展（論文集）
B. A. 卡尔金等著
錢人元 等譯

科学出版社 出版
北京朝阳门大街117号
北京市书刊出版业营业許可証出字第061号
中国科学院印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行　　各地新华书店經售
*
1964年9月第一版　　开本：850×1168 1/32
1964年9月第一次印刷　　印张：6
印数：0001—5,250　　字数：156,000
統一书号：13031·1971
本社书号：3034·13—3
定价：［科七］1.00元

目　　录

研究高聚物的电子显微鏡方法……
……B. A. 卡尔金，Г. C. 馬尔科娃（1）
高聚物的X射綫衍射方法…… A. И. 基塔伊戈罗德斯基（17）
用紅外光譜方法研究高聚物……
……H. K. 尼基金，Б. З. 伏尔契克（25）
高聚物力学性質的測試方法……B. A. 别利斯脫湟夫（43）
温度形变曲綫法研究高聚物……
……T. И. 索戈洛娃，Г. Л. 斯洛尼姆斯基（56）
研究高聚物強度的方法……
……Г. M. 巴尔切湟夫，B. E. 古尔（66）
高聚物电性能研究……Г. П. 米哈伊洛夫（87）
热化学法研究高聚物……C. И. 米尔松，C. M. 列帕托夫（104）
高聚物溶液及熔体流变(粘性)性質的研究方法……
…Г. B. 維諾格拉多夫，И. M. 别尔金，И. B. 康紐赫（117）
研究接枝和嵌段共聚物的方法……И. A. 帕拉泰（130）
高分子柔性和形状的測定……B. H. 茨維特科夫（146）
高聚物的分子量及其多分散性……C. Я. 弗莱克尔（165）

研究高聚物的电子显微鏡方法

院　　士　B. A. 卡尔金(Каргин)
化学副博士　Г. С. 馬尔科娃(Маркова)

得到具有各种性質的新合成材料的必要性和提高它們的使用特性，都要求应用新的方法来研究这些化合物的結构和性質。

到目前为止，关于高聚物結构的概念仅仅是建立在間接数据的基础上。这是高聚物結构研究的直接方法的局限性所决定的，因为这些方法只可能确定比高聚物分子小一百倍或更多倍的鏈状分子的一部分的相互排列。

近年来由于电子显微鏡方法的发展，对建立高聚物的结构

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

在非晶态高聚物中分子的形状和結构的形成

根据不久以前流行的把非晶态高聚物看成是紊乱地相互纏結的分子鏈体系的概念，結晶过程必須通过形成局部有序区域；聚合物永远不能完全結晶，在其內部非晶相与晶相是同时存在的，分子有序排列区域的大小应該比高聚物分子的长度小許多倍。因此，同一个高聚物分子必須貫穿几个非晶区和晶区。

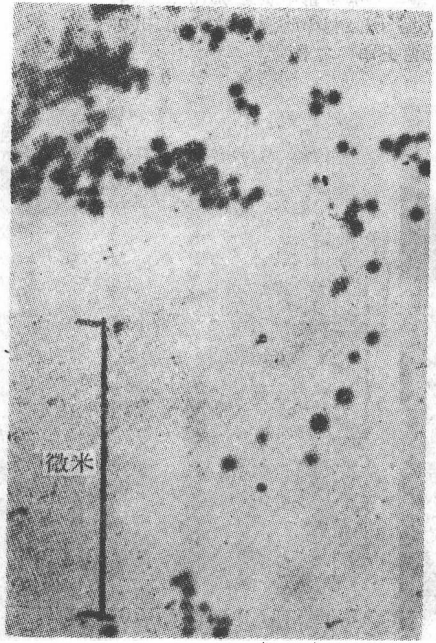
許多实驗数据，例如已經发現許多高聚物容易发生相变，吸附作用的开始阶段与所謂"結晶度"无关，非晶态高聚物具有較大的密度值等等都不能用"非晶态毛毡"图来解释。現在对高聚物結构已經提出了新的观点[2]，根据这个观点，高聚物是由平行取向的长鏈束构成。这些鏈束类似于小分子液体体系中分子聚集的"羣"。但由于有較大的松弛时間和巨大的分子間相互作用力，鏈束可以較长时間地存在，而鏈束的尺寸比液体中的分子"羣"較大。在热运动的影响下整个鏈束可以蜷曲起来。实驗証实了在高聚物体系中存在有鏈束。

在許多工作中曾应用电子显微鏡方法观察非晶态高聚物中产生有序性的过程[3]。通过对較少数分子的观察，同时研究某些高聚物鏈在相互作用时，出現的基本結构。曾研究了在不同介質中容易改变本身构象的聚丙烯酸。用加一滴溶液于支持膜上的方法，在 УЭМ-100 型电子显微鏡上，直接用电子光学方法放大了 20000—25000 倍，接着再以照象放大进行研究。

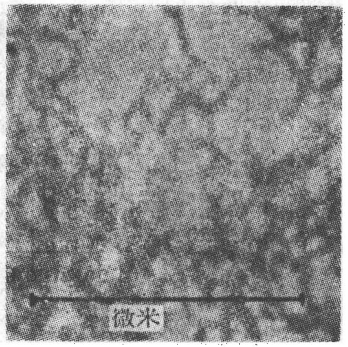
在图 1*a* 中可以看出单个被分离开的球状聚丙烯酸分子，其大小达到 100—150 埃，这相当于单个分子鏈本身蜷曲成一团的大小。随着高聚物溶液浓度的增大可观察到"次級"結构的生成，它們是借球粒結合方式生成的，其間并无相互交錯。

在图 1*б* 中可看出由聚丙烯酸的中和作用而得到的单个弯曲的綫状聚丙烯酸鈉，这些綫具有纖維状結构，其直径为 60—120 埃，显然，纖維状結构是由几个結合成"束"的伸展分子鏈构成的。

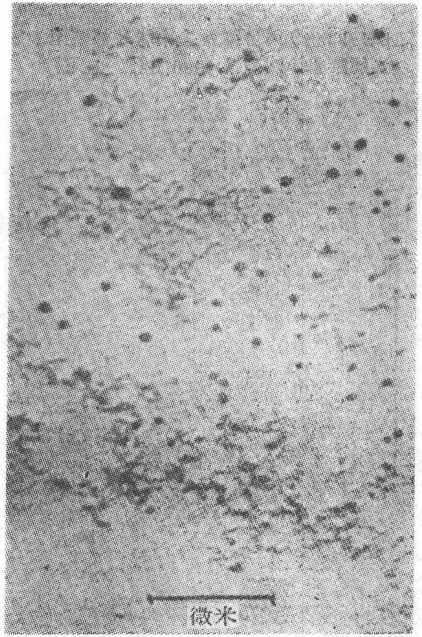
在图 1*в* 中表示聚丙烯酸分子的电子显微照相是由中等中和



а



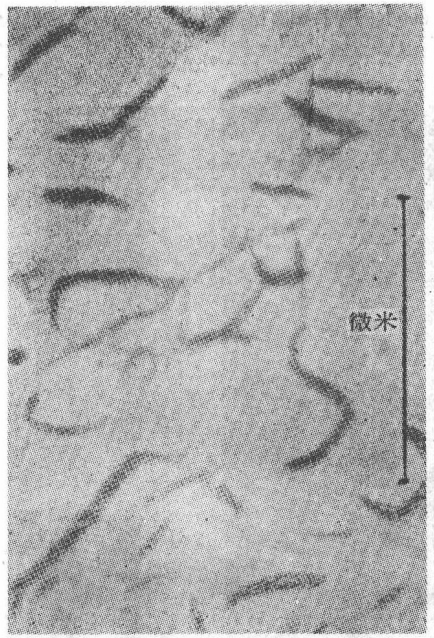
б

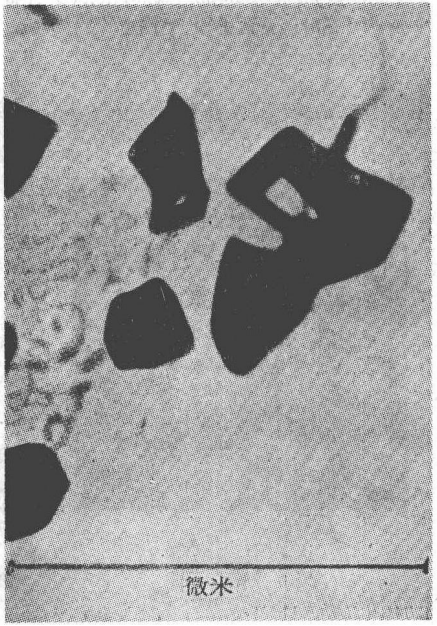


в

图 1. 电子显微照相:

а)聚丙烯酸球晶(250000 倍) *б*)聚丙烯酸鈉的纖維状結构(250000 倍) *в*)聚丙烯酸鈉(250000 倍)





a *б*

图 2. 电子显微照相：
a)由 0.0001% 溶液中得到的，洒尔佛散的分子束（50000 倍）
б)由 0.01% 溶液中得到的洒尔佛散的次級結构（50000 倍）

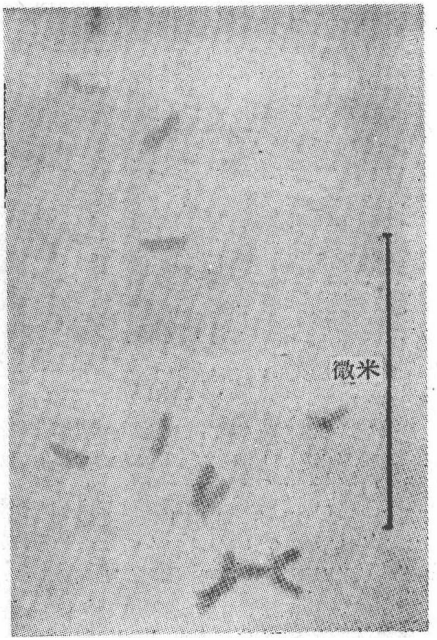


图 3. 由 0.0001% 溶液中得到的聚丙烯酰胺的电子显微照相（30000 倍）

度的聚离子溶液中得到的. 可以很明显地看到两类結构：单个的球粒和伸展开的鏈束.

以聚丙烯酸和它的盐类为例只确定了两类基本結构的形成：1）分子鏈蜷曲成对称綫团的典型球状結构和 2）由不对称的分子鏈結合成"束"的纖維状結构.

由結构規整的鏈所組成的鏈束可以有各种不同的几何形状. 在图 2 *a*, *б* 中所示洒尔佛散（Salvarsan，砷的高聚物）分子的显微照相，样品是由浓度为 0.0001% 和 0.01% 的溶液制得的，在直接放大至 18000—20000 倍时进行研究. 在稀溶液中高聚物的分子鏈聚集并形成有明显界限的和較少弯曲的分子鏈束. 当提高溶液中高聚物的浓度时，鏈束的长度增大且弯折加多，导致形成大块的和几何規整的聚集体（图 2*б*）. 根据实驗所得結果可以作出如下的結論：对于非晶态高聚物只有依靠大分子的有序排列才可以产生几何規整的形状.

在聚丙烯酰胺（图 3）的例子中已确定了鏈束弯曲的可能性. 在电子显微照相中可以明显地看到孤立的及弯曲約 180° 的鏈束. 这些弯曲的产生仅可以解释为是由于在分子鏈的排列中高度有序的結果. 在分子鏈有序排列的过程中，鏈束內部出現应力并导致鏈束弯曲至某一定的角度. 在溶液的浓度增加至 0.01% 时得到纖維状的次級結构，其直径达到 50—150 埃. 增加溶液的粘度将引起分子鏈移动的減慢. 由于这个原故形成某些几何規整的形状，它們从外形看来好象是四方形晶体，但从电子衍射分析的数据来看，这些結构是非晶态的并且是分子"羣"的特殊形状.

因此，实驗数据証实了早先提出的假設，即非晶态高聚物的結构必須看成是聚集成束的展开鏈或是蜷曲的分子球的体系. 在非晶态高聚物中产生次級結构时球粒或鏈束可以起独立結构单元的作用.

問題在于依靠球粒粘在一起能否获得結晶的結构. 大家知道某些蛋白質的結晶結构是由球粒紧密堆砌而成的. 这样的結晶只有在天然化合物中才能遇到. 显然是由于在这些化合物中高聚物

是单分散的緣故.

在生物体系和天然蛋白質中,球状和纖維状結构的存在,使有可能得出結論:高聚物鏈相互排列成鏈束的情况是最普遍的現象.

結晶高聚物的形态

前面我們所討論的非晶态"毛毡"的高聚物模型不能够解释形成正規的高聚物晶体的可能性. 但是大家都知道,在許多实驗室独立研究的結果中获得了聚乙烯、古塔波胶、聚酰胺、全同立构聚烯烴等高聚物的晶体[4]. Keller 对这些晶体,例如聚乙烯已作了很詳細的叙述,他还写了有关高聚物結晶形态的总結性文章[5].

現在可以肯定地認为:任何規整結构的高聚物在适宜的实驗条件下都可能得到結晶的形态. Keller 已指出过,綫型聚乙烯能够生成一系列形态結构. 他曾确定,根据結晶的条件(温度、浓度、溶剂性質),聚乙烯能够生成三种形式的晶体. 晶体是通过同样厚度的螺旋式台阶的生成而增长. 这些晶体的电子衍射証明它們具有单晶的衍射图形. 并且指出,分子是垂直于晶面取向的. 图 4 表示聚乙烯单晶体的电子显微照相. 从图 5 中明显地看出結晶的平面和体型晶体通过这些平面的重迭方式螺旋形地增长. 高聚

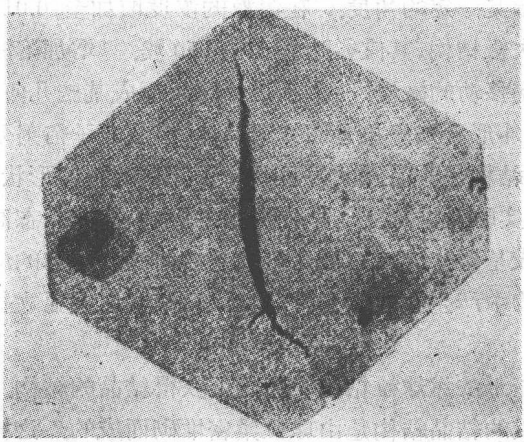


图 4. 綫型聚乙烯的单晶体(5000 倍)

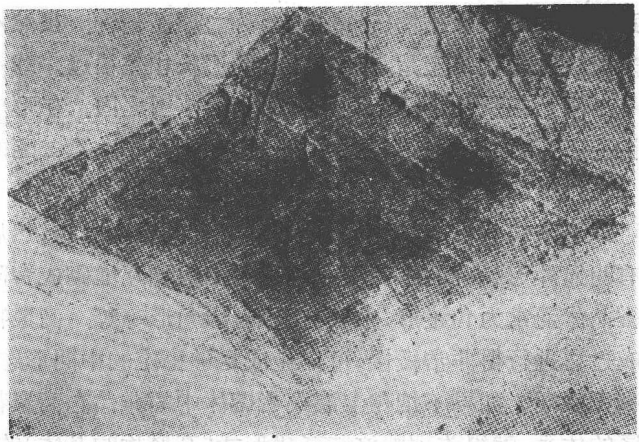


图 5. 由 0.01% 的二甲苯溶液在 78° 时得到的綫型聚乙烯单晶体. 噴涂 Au-Pd 合金(5000 倍)(A. Keller 照片)

物单晶体可以达到从几个微米到几百微米的大小.

如何能生成这样規整构造的高聚物晶体呢? 在构成这样晶体时什么是独立的結构单元? 晶体生成的机理如何?

許多研究者确定:从单个高聚物的鏈蜷曲成球(在这种情况下高聚物自然是非晶态的) 到形成規整外形的晶体的結晶过程是分阶段进行的. 結晶过程的第一阶段是綫团伸展并形成平行取向的鏈束. 在綫型聚乙烯的例子中曾已表明[6]:在选择适当的条件时,高聚物只形成分子大小的球. 改变条件,同时可以得到象小球一样的和有很好外形的晶体. 显然,在这种情况下可以断言晶相和非晶相是分开存在的. 在前面所述的工作中曾研究了結晶过程的不同阶段. 表明在产生次級結构时, 鏈状分子的鏈束起独立結构单元的作用.

因此,許多研究者的工作表明:对于构成宏观的結构来說鏈束是必要的結构单元. 带状的折迭結构是由整个鏈束全部弯曲180°而形成的,在带中鏈束是平行地排列着. 对于聚乙烯来說,带的寬度为 100 埃. 然后层的形成是由平行地排列的鏈束以层的特殊增建方法而产生. 所生成的平面层与支持膜表面成某一定角度而增

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

长．这些过渡的次級結构(带或面)通称为球晶結构．虽然对于聚合物来說这些結构甚至是与球状顆粒的形状相差很远．球晶的大小也各不同，在从几个微米到几百微米的范围之內．在形成大球晶的情况下，其大小可达到几个厘米(例如聚癸二酸乙二酯的大球晶)．

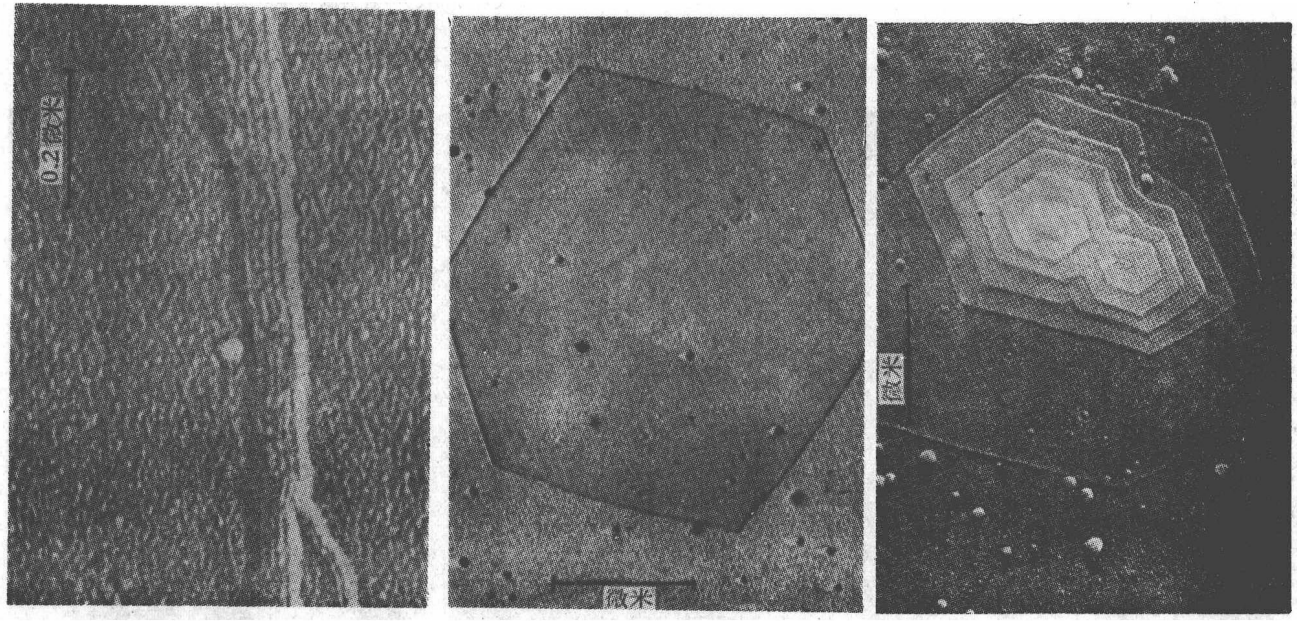
可以逐步观察次級結构的形成，从个别的鏈生成带，然后到出現具有明显外形輪廓的平面层．这些平面层相互堆砌成台阶而形成三維晶体通常为角錐形，主要有菱形、六角形等等．高聚物单晶体形成过程进行得非常緩慢，可以生成足够稳定的中間形态．

毫无疑問，如果不把在溶液或者熔体中的非晶态高聚物看作是有序的体系，就很难理解这些高級形式(高聚物的晶体)的产生，同时对于具有規整鏈結构的綫型高聚物（在适当的温度和結晶介質粘度的条件下)可以預期能生成所有的形态以至于单晶．实际上可以举出一系列曾經获得单晶的高聚物．

早已指出过，所有綫型的結晶高聚物都可以得到单晶的形式．显然，在这些晶体中高聚物分子成为折迭形式并垂直于层的平面而排列．結晶过程必須在高于高聚物玻璃化温度时进行，在接近于結晶高聚物熔点时所得到的晶体最大．

在一系列綫型聚酯类的例子中証明了形成各种形态直到单晶的可能性[7]．在图 *6a* 中明显地看出由单个平行地排列的高聚物的綫生成带的过程．带与支持膜成一定的角度，单个綫的寬度約为 130 埃．总放大率 100000 倍．在图 *6б* 中表示具有明显外形的单个結晶层，层的厚度約为 30 埃．在图 *6в* 中明显地看出結晶的薄片构造在堆砌平面层时晶体以螺旋台阶的形式增长．放大 10000—20000 倍．

图 *7a* 表示由 0.01—0.05% 二甲苯溶液中得到的全同立构聚苯乙烯单晶的电子显微照相，結晶形成特殊的星状，其大小从几个微米到 150 微米．对于聚苯乙烯的次級結构来說，几种形态的形式已确定（图 *7б*)．晶体形态的特征是纖維結构．单个纖維通常是垂直于菱形的长对角綫[8]．

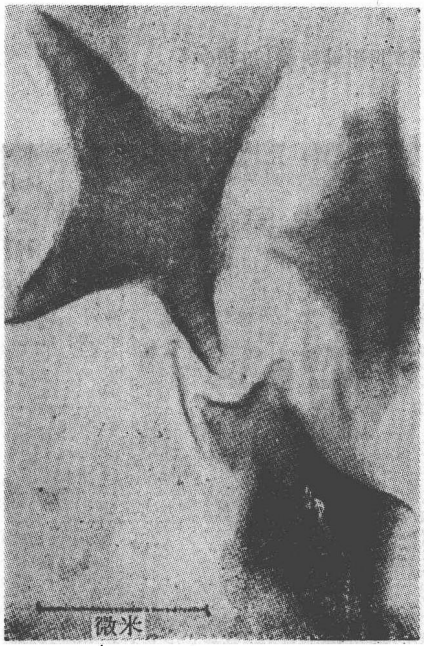


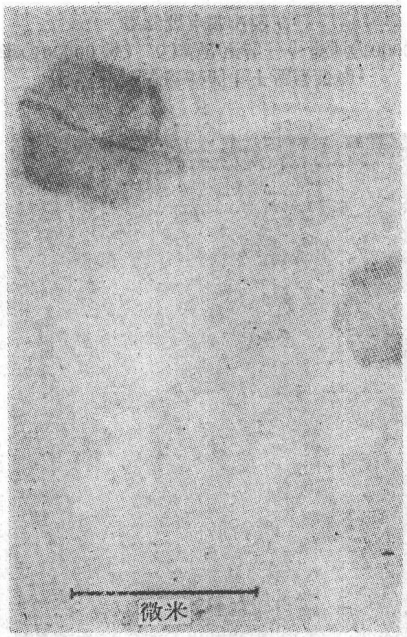
а *б* *в*

图 6. 綫型聚酯的电子显微照相：

а)由几个聚合物綫組成的带(100000 倍) *б*)結晶层的一个平面(10000 倍) *в*)一个晶体(20000 倍)

全部照片都噴涂 Cr





а *б*

图 7. 全同立构聚苯乙烯的电子显微照相：
а)由 0.01—0.05% 溶液得到的个别晶体（12800 倍）
б)从溶液中得到的晶体(21000 倍)

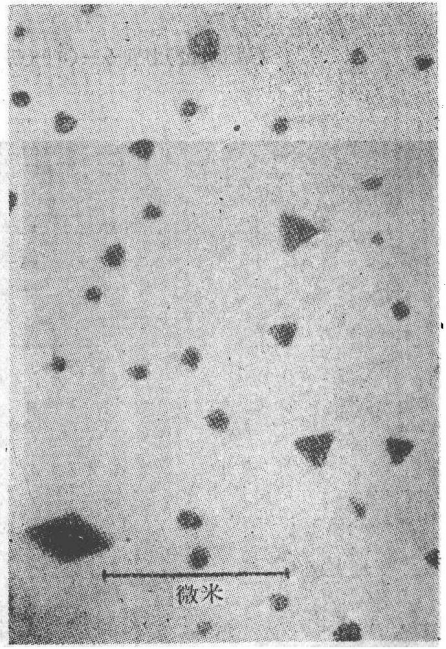
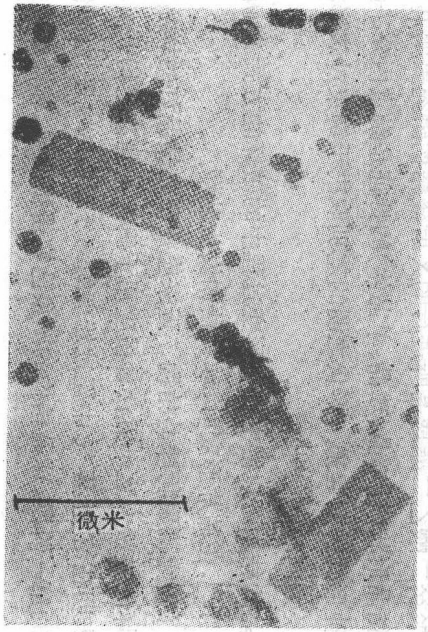


图 8. 从溶液中得到的全同立构聚丙烯的晶体



a *б*

图 9. *a*),*б*)聚三氟氯乙烯的晶体

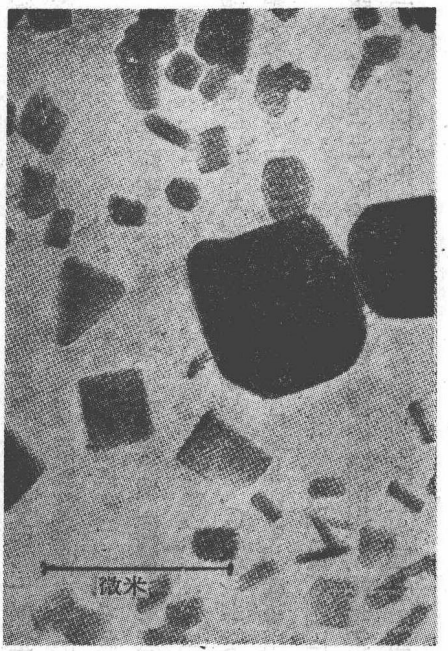


图 10. 聚丙烯酸晶体的电子显微照相

发現了全同立构聚丙烯的单晶[8]。从二甲苯溶液中結晶时生成較大的片晶。在三氯乙烯溶液中生成較小尺寸的晶体，一般为菱形或正三角形(图 8)。

聚三氟氯乙烯能生成具有很好外形的晶体(图 9*a*)或者花瓣、薄片等形状(图 9*б*)。全同立构聚丙烯酸能生成不同形状的晶体——从具有規整外形的单晶到纖維状的晶体(图 10)。

因此，任何眞正能够結晶的高聚物都可以得到单晶形式。最常看到的单晶大小为百分之几毫米。

对于每一种高聚物而言，产生大块晶体的复杂途径不只一种。在所有情况下，晶体形成的过程是多阶段的并伴随着产生不同的形态結构。即使是同一种高聚物也可以建立晶体形成的不同途径。如已經証明了聚乙烯結晶可以得到螺旋的形式，在这种情况下[9]，結构的单元也是螺旋体，已經确定了平面結构和螺旋結构是同时存在的。在增长过程中平面結构相迭成螺旋体台阶，而螺距不同的大螺旋是由起始的螺旋結构形成的。

如前所指出的，結晶过程可以进行到获得一定区域內分子鏈的有序排列。已經叙述了获得大小达到几个毫米的聚癸二酸乙二酯大球晶的条件[10]。所生成的球晶为球状。在图 11 中描述了正在形成中的球晶，这些球晶結构容易分裂为小块；在干燥时晶体沿半径方向破裂。

从聚癸二酸乙二酯球晶所进行的X射綫結构研究表明高聚物的任何結晶形状(纖維晶、球晶、单晶体)的特征是鏈束內分子鏈都以同一种形式排列起来。形状之間的差别取决于鏈束对該形状的主要生长方向的取向[11]。

球晶的結构可以借它們在形变过程中的破坏的方式来研究。曾經表明[12]，在晶片形变时，球状結构发生破坏。

为了研究高聚物球晶結构，近来应用預先結晶好的样品使其表面破坏的方法。这个方法曾被应用于研究某些高聚物[13]。在图 12*a* 中表明在溶剂蒸气中經过处理的部分球晶的电子显微照相。在处理的第一阶段，球晶結构的图象已变得很明显，球晶結构逐漸

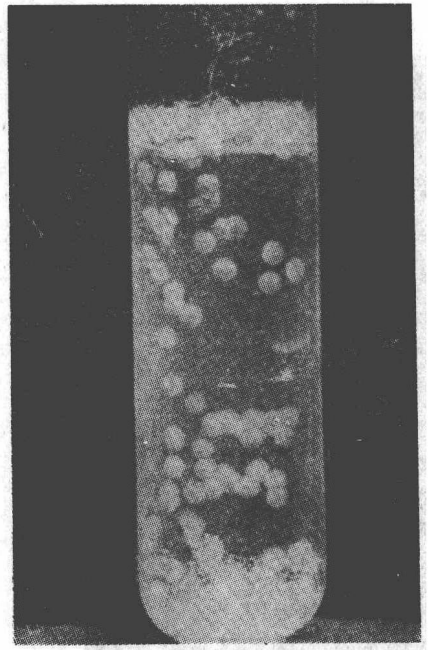


图 11. 由 4% 的糠醇溶液中聚癸二酸乙二酯大球晶的形成

a *б*

图 12. *a*) 經受腐蝕的聚癸二酸乙二酯部分球晶的电子显微照相(13500 倍); *б*) 聚癸二酸乙二酯球晶的螺旋带状結构单元

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com