

高等学校高分子物理学习辅导书

高分子物理 学习指导与习题

GAO FEN ZI WU LI
XUE XI ZHI DAO YU XI TI

马敬红 编著

东华大学出版社

0631.2/26

高等学校高分子物理学习辅导书

1929157

高分子物理 学习指导与习题

GAO FEN ZI WU LI
XUE XI ZHI DAO YU XI TI

常州大学图书馆藏
马敬红 编著

东南大学出版社

内 容 提 要

本书为高等学校“高分子物理”课程的教学辅导书,全书分三个部分。第一部分为课程学习笔记,是以PPT的形式对课程的内容进行整理和归纳,内容包括高分子链的结构、聚合物的晶态结构、聚合物的取向态、液晶态与织态结构、聚合物的分子运动、聚合物的高弹性与黏弹性、高分子的溶液性质、聚合物的相对分子质量及相对分子质量分布、聚物流体的流变性质及聚合物的力学性能等九章;第二部分为分章习题,通过概念解释、判断题、选择题、问答题及计算题等多种形式,帮助学生掌握课程的内容;第三部分为考研模拟试题及答案。

本书适合作为各类高等学校高分子材料相关专业本科生学习“高分子物理”课程的辅助教材,也特别适合作为考研的复习用书,对从事高分子材料科学研究的科技人员也有一定的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理学习指导与习题/马敬红编著. —上海:
东华大学出版社,2011.11

ISBN 978-7-81111-959-6

I. ①高… II. ①马… III. ①高聚物物理学—高等学校—教学参考资料 IV. ①O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 218050 号

责任编辑:张 静

封面设计:李 博

高分子物理学习指导与习题

马敬红 编著

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

新华书店上海发行所发行 苏州望电印刷有限公司印刷

开本:787×1092 1/16 印张:8.25 字数:206千字

2011年11月第1版 2011年11月第1次印刷

ISBN 978-7-81111-959-6/O·009

定价:20.00元

前 言

“高分子物理”是高等院校高分子材料相关专业学生必修的一门主干课程,它的学习不仅为后继的专业课程提供直接的理论基础,而且为学生日后从事科学研究、指导实际生产及进行新产品研发等打下一定的基础。由于“高分子物理”课程中涉及大量抽象的概念及微观过程,因此采用集图形、图像、文本、动画、视频、音频为一体的多媒体教学方式,将抽象的教学内容以形象、生动、直观的方式呈现,已日益成为“高分子物理”课堂教学的主要方法。

然而,在使用多媒体教学的过程中,常能听到学生的抱怨教师讲课速度快、上课笔记量大、影响听课效果等。针对这个问题,作者根据多年讲授“高分子物理”课程的教学经验,集合整理了多本常用“高分子物理”教材的主要内容,以PPT形式编写了“高分子物理”课程的学习笔记,配合高分子材料相关专业本科学生在学习中使用。同时,针对各章内容编写了相关的习题,以帮助学生更好地掌握课程中的各种概念和原理,提高学生将所学理论知识运用于解答具体问题的能力。使用该书可以让学生在课堂上有更多的思考时间,提高听课质量,并有助于学生在课外系统、有条理地复习所学课程内容。

本书可作为高分子材料相关专业本科生学习“高分子物理”课程的辅助教材,也可作为考研的复习用书,而且对从事高分子材料科学研究的科技人员也有一定的参考价值。

本书在编写过程中参考了一些现有高分子物理方面的教材和书籍,在此对相关作者表示衷心的感谢!

由于作者水平所限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请读者指正。

编 者

目 录

第一部分 课程笔记

第一章 高分子链的结构	3
第一节 高分子结构的特点及层次	3
第二节 高分子链的近程结构	5
第三节 高分子链的远程结构	10
第四节 高分子链的构象统计	14
第二章 聚合物的晶态结构	18
第一节 聚合物的晶体结构	18
第二节 聚合物的结晶形态	22
第三节 聚合物晶态与非晶态结构模型	24
第四节 聚合物的结晶动力学	26
第五节 聚合物的结晶热力学	29
第六节 结晶度测定及对聚合物性能的影响	32
第三章 聚合物的取向态、液晶态与织态结构	34
第一节 聚合物的取向态结构	34
第二节 聚合物的液晶态结构	37
第三节 聚合物共混物的织态结构	41
第四章 聚合物的分子运动	44
第一节 聚合物分子运动的特点	44
第二节 聚合物的玻璃化转变	49
第三节 聚合物的黏性流动	53
第五章 聚合物的高弹性与黏弹性	55
第一节 聚合物的高弹性	55
第二节 聚合物的黏弹性	58
第六章 高分子的溶液性质	65
第一节 聚合物的溶解过程	65

第二节	高分子稀溶液的热力学理论	67
第七章	聚合物的相对分子质量及相对分子质量分布	71
第一节	聚合物相对分子质量的表示方法	71
第二节	聚合物相对分子质量的测定方法	72
第三节	聚合物相对分子质量分布的测定方法	76
第四节	相对分子质量对聚合物性能的影响	78
第八章	聚物流体的流变性质	80
第一节	聚物流体的流动	80
第二节	高分子熔体的弹性	84
第九章	聚合物的力学性能	85
第一节	聚合物的拉伸行为	85
第二节	聚合物的断裂与强度	88
第三节	聚合物的冲击性能	90

第二部分 分章习题

第一章	高分子链的结构	95
第二章	聚合物的晶态结构	97
第三章	聚合物的取向态、液晶态与织态结构	99
第四章	聚合物的分子运动	100
第五章	聚合物的高弹性与黏弹性	102
第六章	高分子溶液的性质	104
第七章	聚合物的相对分子质量及相对分子质量分布	105
第八章	聚物流体的流变性质	107
第九章	聚合物的力学性能	108

第三部分 考研模拟试题及答案

试题	113
参考答案	118
参考文献	125

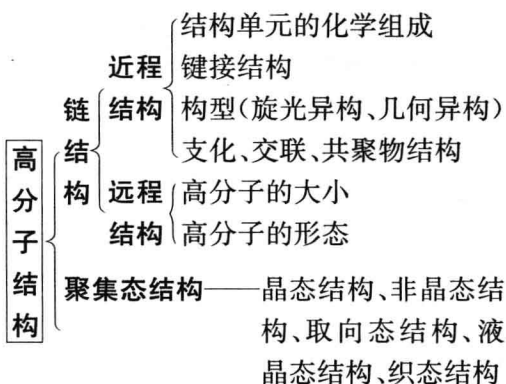
第一部分 课程笔记

DIYI BUFEN KECHENG BIJI

第一章 高分子链的结构

- 第一节 高分子结构的特点及层次
 第二节 高分子链的近程结构
 第三节 高分子链的远程结构
 第四节 高分子链的构象统计

第一节 高分子结构的特点及层次



一、高分子结构的特点

(一) 相对分子质量大、具有链状结构、相互作用强

1. 高分子链由成千上万个分子单体通过化学键合而成,其相对分子质量比小分子高出约 $10^3 \sim 10^5$ 个数量级
 2. 通常具有链状结构,几何形状复杂,有线型、支化、网状等结构
 3. 高分子链的相互作用强
- ✚ 聚合物的相对分子质量大,高分子链之间存在很强的范德华相互作用,以致高聚物不存在气态
- ✚ 高分子链间强的相互作用,对高聚物的凝聚态结构和高聚物材料的物理机械性能有重要的影响

足够的链长度是高分子材料具备足够强度的必要条件。



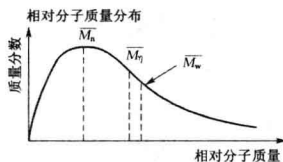
链中的碳原子数	材料的状态和性质	用途
1~4	单纯气体	瓶装燃气
5~11	单纯液体	汽油
9~16	中黏度液体	煤油
16~25	高黏度液体	油和脂
25~50	结晶固体	石蜡
50~1 000	半结晶固体	黏合剂与涂料
1 000~5 000	韧性塑料固体	容器
$3 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$	纤维	防弹背心

(二) 高聚物的相对分子质量具有统计性和多分散性

合成高聚物材料是由长短不一的高分子链组成的。

原因:聚合反应是一个随机过程

高聚物的相对分子质量不是一个固定数值,而是具有多分散性,采用统计平均值表示。



聚合物相对分子质量分布曲线

统计平均相对分子质量:

- 数均相对分子质量 \overline{M}_n
- 重均相对分子质量 \overline{M}_w
- Z均相对分子质量 \overline{M}_z
- 黏均相对分子质量 \overline{M}_v

(三) 高分子链具有新的结构层次——构象和柔性

高分子主链的单键内旋转,造成分子在空间的不同形态——构象。

高分子链能发生不同程度卷曲的特性或高分子链能改变其构象的性质——柔性。

- ↓ 熵的变化对聚合物十分重要——软物质
- ↓ 多数高分子材料具有一定的韧性和弹性
- ↓ 橡胶具有高弹性

(四) 高分子结构不均一

↓ 链结构不均一:

单体单元键合顺序(头头、头尾……)
空间构型的规整性(全同、间同、无规……)

支化度、交联度

共聚物的组成和序列结构

↓ 聚集态结构复杂:

1. 晶态和非晶态共存
2. 高分子晶态的有序程度比小分子晶态低,存在缺陷
3. 高分子非晶态的有序程度比小分子液态高
4. 单根高分子链就可能形成独立的凝聚相——单链单晶和单链非晶态

二、高分子结构的层次

物质的结构:指平衡态分子中原子之间或平衡态分子间在空间的几何排列。

高分子的链结构:指单根高分子链中原子或基团的几何排列情况,包含近程结构和远程结构。

近程结构:高分子的组成和构型,指单个高分子内一个或几个结构单元的化学结构和立体化学结构。

远程结构:高分子的大小及其在空间的形态。

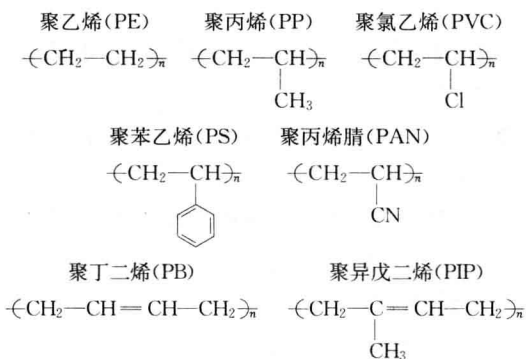
高分子的聚集态结构:指高分子链通过范德华力或氢键的作用,聚集成一定规则排列的高分子聚集体结构。

第二节 高分子链的近程结构

一、结构单元的化学组成

1. 碳链高分子

其分子链全部由碳原子以共价键相连接而组成,多由加聚反应制得。



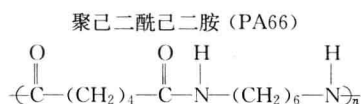
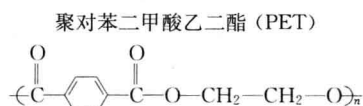
性质: \downarrow 碳链高分子一般具有优良的可塑性
 \downarrow 主链的非极性结构使其不易水解

例: PP 纺丝前不需要干燥

2. 杂链高分子

其主链上除碳原子以外,还含有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子以共价键相连接而成,由缩聚反应和开环聚合反应制得。

例: 聚酯、聚醚、聚酰胺、聚砜、聚碳酸酯等



性质: \downarrow 主链带极性,易发生水解、醇解、酸解等反应

实例: PET 和 PA 纺丝前需要干燥

\downarrow 结构规整,分子间作用力强,耐热性和机械强度高

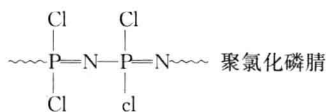
实例: 可作为工程塑料等结构材料使用

3. 元素高分子

主链上不含碳原子,由硅、磷、锆、铝、钛、硼、锑等元素以共价键结合而成的高分子。

\downarrow 无机高分子:侧基不含有机基团

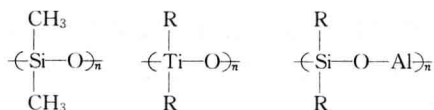
例:



性质: 耐高温性能好,但力学性能较低

\downarrow 有机元素高分子:侧基含有有机基团

例:



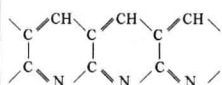
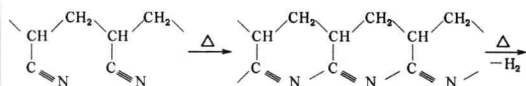
有机硅橡胶 有机钛聚合物 有机硅-金属聚合物

性质: 兼具有机和无机高分子的特性

4. 梯形和双螺旋形高分子

分子主链不是一条单链,而是具有“梯子”和“双股螺旋线”结构。

例: 聚丙烯腈的环化



性质: 高强度、高模量和优异的热稳定性

5. 端基

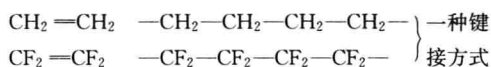
端基对聚合物热稳定性的影响很大,链的断裂可以从端基开始,所以有些高分子需要封端,以提高耐热性。

二、键接结构(顺序异构)

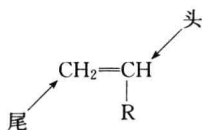
键接结构:指聚合物大分子结构单元的连接方式。

1. 单烯类单体形成聚合物

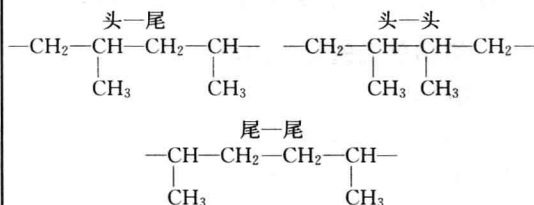
↓ 对称的单烯类单体



↓ 不对称的单烯类单体



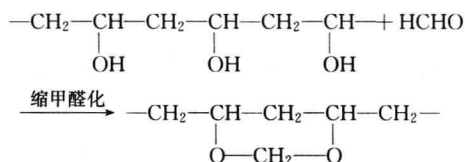
聚丙烯:



顺序异构体:由键接方式不同而产生的异构体。

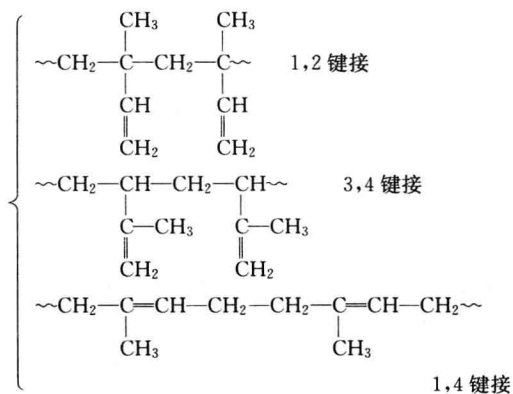
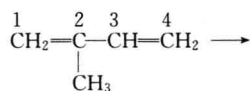
例 1:聚醋酸乙烯酯中,头—头键接含量仅为 1%。

例 2:维纶生产中,要控制反应使聚乙烯醇的头—尾结构占绝大部分,这样才能与甲醛缩合。



2. 双烯类单体形成聚合物的键接方式

异戊二烯的聚合:

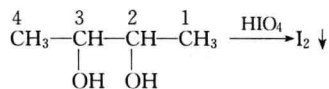


上述三种还具有头—头、头—尾、尾—尾键接方式。

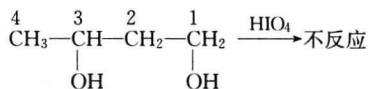
键接结构的测定方法:

(1) 化学法

2,3-丁二醇能被过碘酸氧化而析出碘:



1,3-丁二醇不发生该反应:

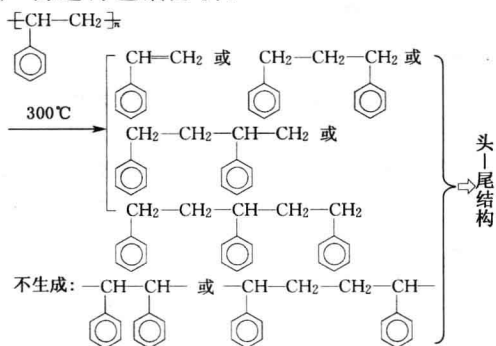


例:聚乙酸乙烯酯或聚乙烯醇键接方式的测定

聚乙酸乙烯酯水解生成聚乙烯醇,再与过碘酸作用,若只生成极少量的碘,说明绝大多数为头—尾结构。

(2) 裂解色谱法

聚苯乙烯在 300°C 下进行热裂解,对产物进行色谱分析。

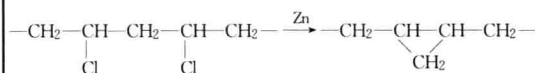


(3) 红外光谱法

聚氯乙烯用锌脱氯,若为头—尾结构,其产物将产生环丙烷结构。红外光谱中,1 015 cm^{-1} 处出现 $\text{C}-\text{C}$ 非对称环弯曲



振动谱带,则证明主要为头—尾结构。



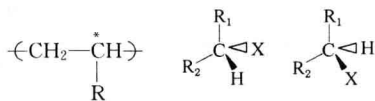
三、分子链的构型

构型:分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。

这种排列是稳定的,要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。

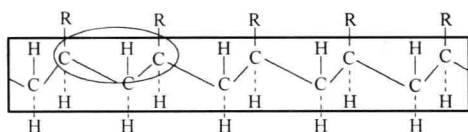
1. 旋光异构(空间立构)

饱和碳原子的 4 个共价键形成正四面体结构,当 4 个取代基或原子不相同,该碳原子称作不对称碳原子,以 C^* 表示。这种有机物能构成互为镜影的两种异构体,表现出不同的旋光性,称为旋光异构体。



全同立构(或等规立构):

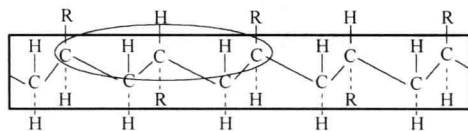
结构单元含有不对称碳原子 C^* 的聚合物, $\text{C}-\text{C}$ 链呈锯齿状放在一个平面上。当取代基全部处于主链平面的一侧,或者说高分子全部由一种旋光异构单元链接而成,称为全同立构。



分子链结构规整,可结晶

间同立构(或间规立构):

结构单元含有不对称碳原子 C^* 的聚合物, $\text{C}-\text{C}$ 链呈锯齿状放在一个平面上。取代基相间地分布于主链平面的两侧,或者说两种旋光异构单元交替链接。

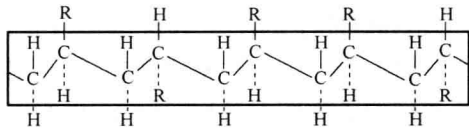


分子链结构规整,可结晶

全同立构的规整度高于间同立构

无规立构:

结构单元含有不对称碳原子 C* 的聚合物, C—C 链呈锯齿状放在一个平面上。取代基在平面两侧做不规则分布, 或者说两种旋光异构单元完全无规链接。



分子链结构不规整, 不能结晶

全同和间同立构高分子统称为等规高分子, 其所占的百分数称为等规度。

全同和间同立构的高分子结构规整, 可结晶; 无规高分子的分子链结构不规整, 不能结晶。

例 1:

全同或间同 PP	无规 PP
Ziegler-Natta 催化剂定向聚合	自由基聚合
结构规整, 容易结晶	结构不规整, 不能结晶
可作纤维、塑料	橡胶弹性体

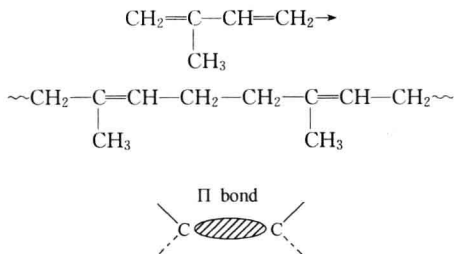
例 2:

全同 PS	无规 PS
熔点为 240°C	不能结晶
结构规整, 容易结晶	无熔点, 软化温度为 80°C

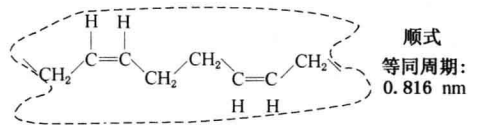
2. 几何异构(顺反异构)

1,4 加聚的双烯类聚合物中, 由于主链双键碳原子上的取代基不能绕双键旋转, 当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时, 即可形成顺式和反式两种构型, 它们称作几何异构体。

1,4 键接的聚异戊二烯:

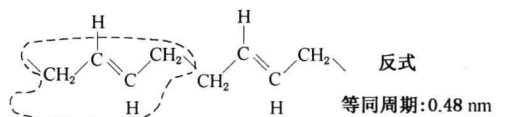


例: 聚丁二烯



制备: 用钴、镍和钛催化系统, 顺式构型含量大于 94%

性能: 等同周期大, 不易结晶, 室温下是弹性很好的橡胶



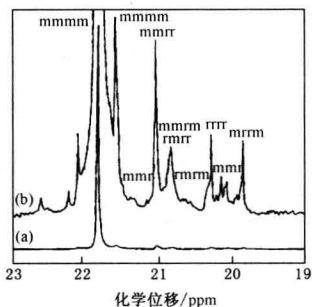
制备: 用钒或醇烯催化剂

性能: 等同周期小, 容易结晶, 不能作为橡胶使用

构型的测定方法:

(1) 红外光谱法:测定聚丙烯的等规度
 全同聚丙烯 { 975 cm⁻¹: 构象规整性谱带
 1 460 cm⁻¹: 不受等规度影响的一CH₂—弯曲振动谱带

等规度 = $K \frac{A_{975}}{A_{1460}}$



(2) 核磁共振法:

二元组:
 同 m $\begin{matrix} \ominus \\ \oplus \end{matrix}$
 异 r $\begin{matrix} \oplus \\ \ominus \end{matrix}$

五元组:
 mmmm——全同立构
 rrrr——间同立构

四、支化与交联

支化高分子:高分子链上带有长短不一的支链。

交联高分子:高分子链通过化学键相互连接而形成的三维空间网状大分子。

表 1 低压、高压和交联聚乙烯性能比较

性能	高压聚乙烯 (低密度)	低压聚乙烯 (高密度)	交联聚乙烯	交联高分子不溶解不熔融
密度 (g/cm ³)	0.91~0.94	0.95~0.97	0.95~1.40	支化破坏了分子的规整性,使密度、结晶度、熔点、硬度等降低
熔点(°C)	105	135~137	不熔	
结晶度(%)	60~70	95	—	
抗拉强度(MPa)	7~15	20~37	10~21	
最高使用温度(°C)	80~100	120	135	
分子链形状	支链型	线型	网状型	
用途	薄膜等软塑料制品	硬塑料制品、管材、棒材、单丝、工程塑料制品	海底电缆、电工器材	

五、共聚物的结构

共聚物:由两种或两种以上的结构单元组成的高分子。

无规共聚物

75%丁二烯和 25%苯乙烯共聚,得到无规共聚丁苯橡胶

交替共聚物

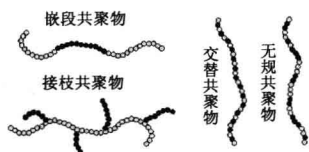
丁二烯与丙烯腈交替共聚,得到交替共聚丁腈橡胶

嵌段共聚物

SBS

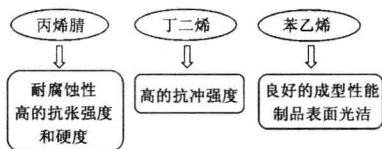
接枝共聚物

马来酸酐接枝聚丙烯



例 1: ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)

ABS 树脂是由丙烯腈、丁二烯、苯乙烯组成的三元接枝共聚物。

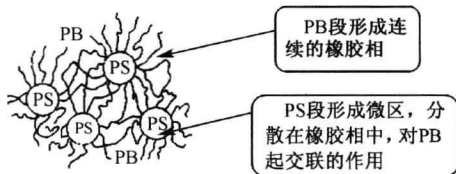


例 2: SBS(Styrene-Butadiene-Styrene)

热塑性弹性体树脂

用阴离子聚合方法制得的苯乙烯—丁二烯—苯乙烯三元嵌段共聚物。

聚丁烯(PB)在常温下是一种橡胶,而聚苯乙烯(PS)是硬性塑料,二者是不相容的,具有微相分离结构。



第三节 高分子链的远程结构

一、高分子链的构象

高分子:链状结构;直径: $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ m}$;
长度: $10^{-7} \sim 10^4 \text{ m}$



高分子长链能发生不同程度卷曲的特性——柔性

柔性是高分子特有的,是橡胶高弹性的理由,是决定高分子形态的主要因素

原因:高分子链中许多原子或基团可以围绕共价键进行内旋转。

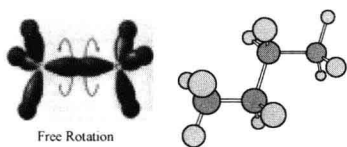
1. 小分子的内旋转

内旋转: C—C 单键是 σ 键,电子云分布是轴对称的。以单键相连的两个原子可以相对旋转而不影响电子云分布。

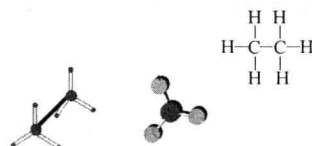
构象:由于围绕单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称作构象。

自由内旋转:旋转过程中不发生能量的变化。

受阻内旋转:碳原子上的原子或基团相互接近时,将会产生排斥力,致使内旋转不能完全自由。



例 1:乙烷分子的内旋转

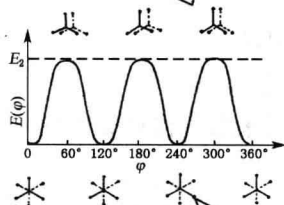


叠同式(顺式):位能高



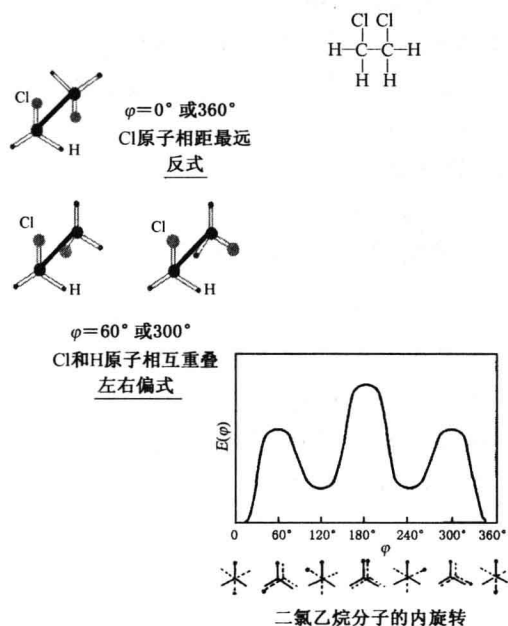
交叉式(反式):位能低

顺式:位能最高
最不稳定



反式:位能最低
最稳定

例 2: 1,2-二氯乙烷分子的内旋转



$\varphi=120^\circ$ 或 240°
Cl和H原子相互交叉
左右旁式



- 通过分子的热运动, 构象时刻在交换, 在室温下各种构象存在的时间仅为 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ s}$
- 在没有外力的作用下, 各种内旋转异构体的相对含量达到平衡

2. 高分子链的内旋转

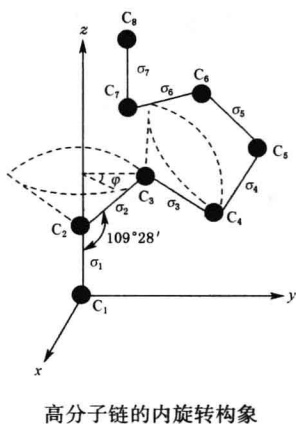
高分子的单键内旋转一方面受到相邻非键合原子的束缚, 另一方面受到分子链之间强大的作用力阻碍, 因此高分子链的内旋转位垒比较高, 内旋转不是自由的。

统计热力学:
 $S = k \ln W$ (玻尔兹曼定律)

- 分子链为伸直形态时, 构象数为 1, 构象熵为 0

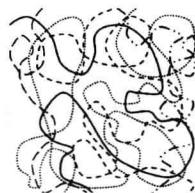
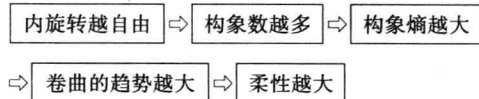
- 分子链取卷

曲形态时, 构象数很多, 构象熵很大
链段: 高分子链上能独立运动的最小单元。



自然界中一切过程都自发地
朝着熵值增大的方向进行

高分子呈直线构象的概率极小, 而呈卷曲构象的概率极大, 因而高分子在无外力作用下总是自发地采取卷曲的形态。——高分子长链柔性的实质



这种不规则卷曲的高分子链构象为 无规线团。