

国家级骨干高职院校建设规划教材

塑料成型加工基础

○ 杨中文 主 编
戚亚光 主 审



化学工业出版社

高职高专高分子材料加工技术专业规划教材

★ 高分子材料化学基础	第二版		郭建民
化学实验			郭建民
★ 高分子物理		侯文顺	杨宗伟
机械基础	第二版		蔡广新
机电控制基础	第二版		周四六
机电控制基础实训教程			周四六
高分子材料基本加工工艺	第二版		王加龙
高分子材料分析与测试	第二版		高炜斌
塑料成型工艺			杨中文
★ 塑料材料与配方	第二版		桑永
★ 塑料注射成型	第二版		戴伟民
塑料挤出成型	第二版		吴清鹤
★ 塑料成型模具 (附光盘)			冉新成
塑料成型加工基础			杨中文
★ 塑料成型设备			陈滨楠
塑料分析与测试技术		高炜斌	林雪春
橡胶通用工艺			聂恒凯
★ 橡胶材料与配方	第二版		聂恒凯
橡胶制品工艺	第二版	徐云慧	邹一明
★ 橡胶加工设备与模具	第二版	刘希春	刘巨源
橡胶物理机械性能测试		翁国文	聂恒凯
★ 橡塑制品厂工艺设计	第二版	朱信明	张馨
高分子材料改性	第二版	戚亚光	薛叙明
高分子材料专业英语	第二版		刘琼琼
高分子材料分析、选择与改性		侯文顺	陈炳和

(凡标★的均为普通高等教育“十一五”国家级规划教材)



www.cip.com.cn

读科技图书 上化工社网

ISBN 978-7-122-18705-5



9 787122 187055 >

定价: 35.00元

国家级骨干高职院校建设规划教材

塑料成型加工基础

杨中文 主编

戚亚光 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以高分子结构、性能及塑料制品成型过程中的单元操作为线索组织内容,对塑料成型加工工艺及原理进行了阐述,论述了高分子结构、高分子运动、塑料的性能;塑料成型主要单元操作、塑料流变学基础知识;常见的塑料成型加工方法。结合塑料成型生产实际,对塑料成型新技术进行了简要介绍。使读者能够以塑料制品生产实际为起点,从原理上认识、理解塑料成型加工过程。

本书可作为高职高专高分子材料加工技术专业的专业基础课教材或参考书,同时也可供相关工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

塑料成型加工基础/杨中文主编. —北京:化学工业出版社, 2013. 12

国家级骨干高职院校建设规划教材

ISBN 978-7-122-18705-5

I. ①塑… II. ①杨… III. ①塑料成型-工艺-高等职业教育-教材 IV. TQ320.66

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 245798 号

责任编辑:于 卉
责任校对:宋 玮

文字编辑:冯国庆
装帧设计:杨 北

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:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 17 1/4 字数 464 千字 2014 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 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: 35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《塑料成型加工基础》是在全国化工高等职业教育材料加工类专业教学指导委员会、教育部高分子材料加工技术专业教学指导委员会的指导下，对该专业的专业基础课进行优化整合开出的课程，内容整合了本专业要求的高分子物理、化工原理及塑料成型加工基本理论知识，这种改革是人才培养过程中的新尝试，试图解决原课程体系内容过多、理论偏深的问题，从整体上为学生提供塑料成型加工的基础知识。

目前我国高职教育课程项目化教学改革如火如荼，本教材也为课程的项目化教学提供素材，但没有采用项目化教材体例来编写，是希望本教材的适应性更广泛，教材使用师生可以根据本教材单元内容进行项目化教学，也可按单元内容组织教学。

本教材是以高分子结构、性能及塑料制品成型过程中的单元操作为线索组织内容，以便学习者对高分子的结构与性能关系、塑料成型过程中的基本单元操作有较好的掌握，塑料加工过程中流变学知识以塑料熔体流动独立单元进行学习，以提高学生对塑料加工过程中流变规律的认识与理解。考虑到高职学生的特点，对重要的知识内容进行了必要的重复与深化。

本教材的编写以前导课《高分子材料化学基础》为基础，在内容安排上，力求理论知识以必需、够用为度，突出应用能力和综合技能的培养，同时为学生学习后续专业课程打下必要的基础。内容的表述上，尽量做到通俗易懂，语言简练，图文并茂，形象直观，以便于学生的理解与掌握。

本教材主要供高职高分子材料加工技术专业、高分子材料应用专业课程教学使用，也可作为塑料加工企业人员培训的专业基础教材，还可作为塑料加工与应用的技术人员的自学用书。

本教材第八单元、第九单元由湖南科技职业学院杨中文编写，第一单元至第三单元由辽宁石化职业技术学院付丽丽编写，第四单元、第六单元、第七单元由南京化工职业技术学院关琦编写，第五单元、第十单元由湖南科技职业学院刘西文编写，全书由杨中文主编和统稿，湖南科天新材料有限公司王小红为本书编写提供了部分素材，常州轻工职业技术学院戚亚光担任本教材的主审。

本教材编写过程中，得到了全国化工高等职业教育材料加工类专业教学指导委员会、教育部轻化类高分子材料加工技术专业教学指导委员会、化学工业出版社及有关兄弟院校的大力支持，保证了编写工作的顺利完成，在此表示衷心感谢。在编写过程中参考了部分同行的研究成果，没能在参考文献中全部列出，在此也向相关作者表示衷心感谢。

由于编者水平有限，加上将高分子物理、化工原理、塑料成型加工基本理论内容整合也是新的尝试，书中难免有不妥之处，我们恳切希望使用本书的读者提出批评并指正。

编者

2013年7月

目 录

单元一 高分子链的结构	1	单元四 塑料的性能	35
一、高分子链的化学结构及构型	2	一、塑料的力学性能	35
（一）高分子链的化学组成与结构	2	（一）塑料力学性能的基本指标	35
（二）高分子链的连接方式	2	（二）塑料的高弹性	40
（三）高分子链的几何形状	4	（三）塑料的黏弹性	41
（四）高分子链的旋光异构与几何异构	4	（四）塑料的力学屈服	47
二、高分子的分子量、构象与柔性	6	（五）塑料的机械强度	58
（一）高分子的分子量及其分布	6	（六）塑料的疲劳强度	63
（二）高分子链的内旋转	7	（七）塑料的摩擦与磨损	64
（三）影响高分子链柔性的主要因素	9	二、塑料的物理性能	67
（四）高分子链柔性的量度	10	（一）塑料的热学性能	67
习题与思考题	11	（二）塑料的电性能	71
单元二 高分子聚集态结构	12	（三）塑料的光学性能	73
一、分子间的相互作用	12	（四）塑料的渗透性能	74
（一）分子间的作用力	12	三、塑料的化学性能	76
（二）内聚能密度	14	（一）高聚物的化学反应	76
二、高分子的结晶形态与结构	15	（二）塑料的耐化学药品性能	79
（一）高分子的结晶形态	15	（三）塑料的老化性能	80
（二）结晶高分子的结构模型	18	（四）塑料的燃烧与阻燃性能	83
（三）高分子的结晶过程	20	（五）塑料力学性能	87
（四）化学结构对高分子结晶的影响	20	习题与思考题	89
三、非结晶高分子的结构	21	单元五 塑料的混合	90
（一）无序结构模型	21	一、塑料混合物及其制备	90
（二）局部有序结构模型	21	（一）塑料混合基本概念	90
四、高聚物的取向结构	22	（二）塑料混合机理	91
（一）取向机理与特征	22	（三）塑料共混物制造方法	93
（二）高分子的取向过程	23	（四）塑料共混实例	99
（三）高分子的取向态与各向异性	24	二、高聚物的互容性	103
习题与思考题	25	（一）高聚物互容的基本特点	103
单元三 高分子运动与状态	26	（二）高聚物互容的热力学性质	106
一、高分子的运动特点	26	（三）不互容体系的分相分离	111
（一）高分子运动的多重性	26	三、塑料共混物的形态结构	112
（二）高分子运动的松弛性	27	（一）共混物的形态结构基本类型	113
二、高聚物的物理状态与特征温度	27	（二）共混物的界面层	116
（一）聚集态与相态	27	（三）互容性对形态结构的影响	118
（二）非晶态高分子的三态	27	（四）制备方法与工艺条件对形态结构的 影响	119
（三）结晶型塑料的力学状态	29	四、塑料共混物的性能	121
（四）高聚物的特征温度	30	（一）共混物性能与组分性能的关系	121
三、高聚物的玻璃化转变及次级转变	33	（二）力学松弛性能	124
（一）玻璃化转变	33	（三）模量和强度	125
（二）玻璃化温度以下的次级转变	34	（四）塑料共混物熔体的流变特性	125
习题与思考题	34		

(五) 塑料共混物的其他性能	127	(一) 无熔体移走的传导熔融	179
(六) 塑料增韧机理	128	(二) 移动热源的加热和熔融	180
(七) 橡胶弹性体增韧机理	128	(三) 强制熔体移走的传导熔融	180
(八) 刚性粒子增韧机理	131	(四) 耗散-混合熔融	181
习题与思考题	132	(五) 压缩耗散熔融与其他能源耗散 熔融	181
单元六 塑料的干燥	133	三、传热基本原理	181
一、塑料的干燥方法	133	(一) 对流传热	182
(一) 鼓风烘箱干燥	133	(二) 热传导	183
(二) 真空干燥	133	(三) 热辐射	184
(三) 沸腾床干燥	134	(四) 压缩能量	185
(四) 除湿干燥	135	(五) 黏性耗散	185
二、干燥基本原理	135	(六) 塑性形变耗散	186
(一) 塑料干燥过程的分类	135	四、塑料传热因素分析	186
(二) 干燥的基本原理	136	(一) 塑料的热稳定性	187
三、干燥设备及其工作原理	144	(二) 塑料的热物理参数	187
(一) 鼓风烘箱干燥器及其原理	144	(三) 传热的速度控制	188
(二) 网带烘干干燥设备	145	(四) 塑料熔体冷却方式	188
(三) 鼓风干燥料斗	146	(五) 冷却速率对塑料聚集态结构与性 能的影响	191
(四) 气流式干燥器	147	习题与思考题	193
(五) 沸腾床干燥器	148	单元九 塑料熔体流动	194
(六) 红外干燥器	148	一、塑料熔体的流变性能	194
(七) 微波干燥器	148	(一) 牛顿型流体	195
(八) 最新的真空干燥机	149	(二) 非牛顿型流体	195
四、塑料干燥实例	149	(三) 黏弹性流体	199
(一) 聚碳酸酯注射成型前的干燥	149	(四) 热塑性塑料与热固性塑料 流变行为的比较	199
(二) 聚氯乙烯的沸腾床干燥	150	二、影响高聚物流变行为的主要因素	200
(三) 挤出机对物料的干燥	150	(一) 温度对黏度的影响	200
习题与思考题	152	(二) 压力对黏度的影响	202
单元七 塑料加工过程中的原料输送	153	(三) 黏度对剪切速率或剪切应力 的依赖性	203
一、塑料加工固体物料的输送	153	(四) 高聚物结构因素和组成 对黏度的影响	203
(一) 气力(气流)输送系统简介	153	三、塑料熔体的弹性行为	205
(二) 负压稀相气力输送系统	154	(一) 端末效应	205
(三) 正压稀相气力输送系统	154	(二) 不稳定流动和熔体破碎现象	207
(四) 正压密相气力输送系统	155	(三) 影响聚合物熔体弹性的因素	208
(五) 螺旋输送机	156	四、塑料典型加工过程的流变分析	209
(六) 带式输送机	164	(一) 开炼工艺、压延工艺的流变分析	209
(七) 聚氯乙烯树脂的输送与贮存工艺	169	(二) 挤出成型过程的流变分析	212
二、塑料加工液体原料的输送	169	(三) 注射成型过程的流变分析	217
(一) 输送液体物料用管路组成	169	习题与思考题	222
(二) 输送液体物料用泵	173	单元十 塑料成型加工方法	223
(三) 塑料加工流体原料输送实例	175	一、注射成型法	223
习题与思考题	176	(一) 注射机	223
单元八 塑料熔融与冷却	177		
一、塑料熔融所需热量的来源	177		
(一) 外加热	177		
(二) 内摩擦热	177		
二、塑料熔融方法	179		

(二) 模具	224	(三) 聚氯乙烯膜(片)压延成型实例 ...	260
(三) 注射成型过程	227	四、其它成型法	261
(四) 其他注射成型方法	229	(一) 模压与层压成型	261
二、挤出成型法	240	(二) 泡沫塑料的成型	263
(一) 挤出机及挤出成型生产线	240	(三) 搪塑与蘸塑成型	264
(二) 机头与辅机	245	(四) 旋转模塑成型	266
(三) 挤出成型过程	245	(五) 冷压烧结成型	268
(四) 挤出成型实例	246	习题与思考题	269
三、压延成型法	255	参考文献	270
(一) 压延机及压延生产线	255		
(二) 压延成型过程	257		

单元一 高分子链的结构



学习目标

1. 掌握高分子链结构的组成、构造及其与高聚物性能之间的关系。
2. 掌握和理解构型、构象、高分子链的内旋转、链柔性、均方末端距等基本概念。
3. 掌握高聚物链结构、温度、外力等因素对高聚物大分子链柔性的影响。

分子中的原子之间存在两种相反的作用力：吸引力和排斥力。当分子中原子间的吸引力和排斥力处于相等的状态，即达到平衡态，此时分子中原子的几何排列就是其确定的分子结构。

高分子是由许多 ($10^3 \sim 10^5$ 数量级) 的单体单元经键合而成的长链分子，高分子链间有很强作用力 (范德华力、氢键、静电力等)，而且，一般高分子主链都有一定的内旋转自由度，这些特点导致高分子结构的复杂性和多样性。

高分子的结构是指组成高分子的不同结构单元在空间的相对排列。通常将高分子结构分为链结构和聚集 (或凝聚) 态结构。链结构是指单个大分子的结构，也是高分子的化学结构，具体又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型。构造是指链中原子的种类和排列、取代基和端基的种类、单体单元的排列顺序、支链的类型和长度等。构型是指某一原子的取代基在空间排列。远程结构包括大分子的大小与形态，链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。聚集态结构是指高分子链凝聚在一起形成的高分子材料整体的内部结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构等。高分子结构如图 1-1 所示。

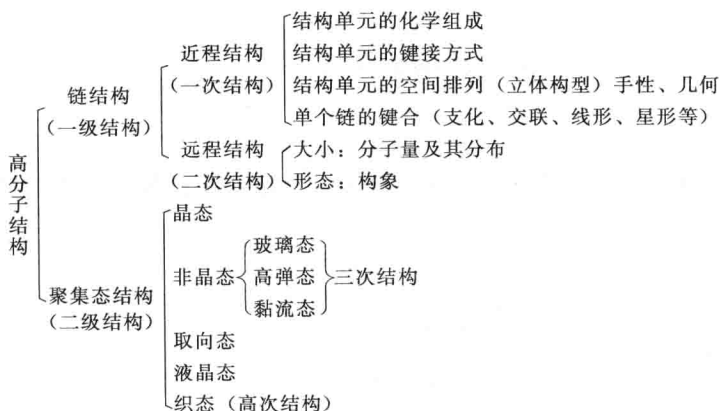


图 1-1 高分子的结构

高分子的链结构是决定高聚物基本性能 (如密度、黏度、熔点和溶解性等) 的主要因素。例如，全同立构聚丙烯常温下是结晶固体，而无规立构聚丙烯常温下却是黏稠弹性体。高分子的聚集态结构与成型加工过程关系密切，是决定聚合物制品使用性能的重要因素。例如，结晶、取向程度直接影响纤维和薄膜的机械强度，晶粒的大小和形态会影响塑料制品的

冲击强度和开裂性能等。

一、高分子链的化学结构及构型

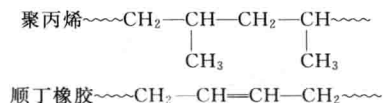
高分子链的化学结构与重复结构单元的化学组成、连接方式、几何形状、旋光异构和几何异构等有关。

(一) 高分子链的化学组成与结构

按照高分子主链的化学组成,可分为碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子和无机高分子。高分子的化学组成不同,性能也不同。

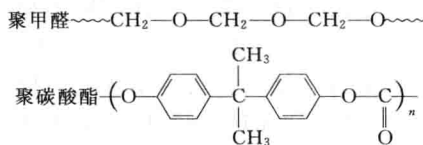
1. 碳链高分子

分子主链全部由碳原子以共价键相连的高分子,它们大多由加聚反应制得,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈等。这类高聚物不易水解,易加工,易燃烧,易老化,耐热性一般较差。



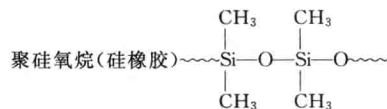
2. 杂链高分子

分子主链上不但有碳原子,还引入了 O、N、S、P、Si 等元素以共价键相连的高分子,它们大多由缩聚反应或开环聚合而成,如聚甲醛、聚酰胺、聚酯、聚砜等。这类聚合物易水解、醇解或酸解,耐热性较好,强度高,主要用作工程塑料。



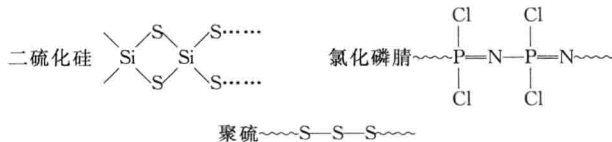
3. 元素有机高分子

分子主链不含碳原子,而是由 Si、P、Al、Ti、As、Sb、Ge 等元素和氧组成,侧基含有机取代基,如二甲基聚硅氧烷等。这类高聚物的特点是具有无机物的热稳定性和有机高分子的弹塑性,但强度较低。



4. 无机高分子

分子主链上不含碳元素,也不含有机取代基,如氯化磷腈等。这类高聚物耐高温性能优异,但强度也较低。

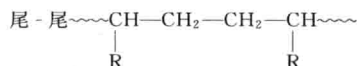


(二) 高分子链的连接方式

1. 均聚物

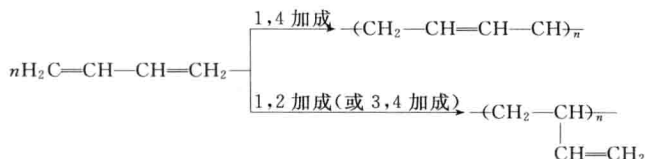
不对称的单烯类单体(如 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$),在聚合时就有可能存在头-尾、头-头或尾-尾三种连接方式。





α -烯烃聚合产物大多为头-尾相接。头-头结构的形成与聚合温度有关，聚合温度上升，头-头结构含量增高。

双烯类聚合物的键接结构更为复杂，如丁二烯在聚合过程中有 1,2 加成（或 3,4 加成）和 1,4 加成，分别得到如下产物：

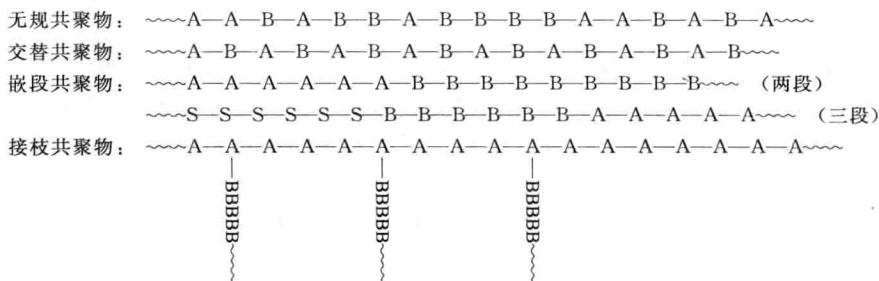


对于 1,2 或 3,4 加成，可能有头-尾、头-头、尾-尾三种键合方式；对于 1,4 加成，又有顺式和反式等各种构型。

分子链中结构单元的连接方式往往对聚合物的性能有比较明显的影响，比如用作纤维的高聚物，一般都要求单体单元排列规整，结晶性较好，强度高，便于抽丝和拉伸。又如用聚乙烯醇做维尼纶，只有头-尾连接才能使其与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛。如果是头-头相接的，羟基就不易缩醛化，使产物中仍保留一部分羟基，使维尼纶纤维缩水率较大。而且羟基的数量太多，会使纤维的强度下降。

2. 共聚物

双组分共聚物两种单体链节的连接形式有无规、交替、嵌段、接枝等，相应产生了四种共聚物，即无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物。不同类型的共聚物结构，对材料性能的影响也各不相同。



在无规共聚物中，两种单体无规则地排列，改变了结构单元的相互作用和分子间的相互作用，因此，无论在溶液性质、结晶性质或力学性质方面，都与均聚物有很大的差异。例如，聚乙烯、聚丙烯均为塑料，而丙烯含量较高的乙烯-丙烯无规共聚的产物则为橡胶。

聚甲基丙烯酸甲酯是一种很好的塑料，但高温流动性差，不宜采取注射成型法加工。如果将甲基丙烯酸甲酯与少量苯乙烯共聚，可以改善树脂的高温流动性，能采用注射法成型。

常用的工程塑料 ABS 树脂除共混型之外，大多数是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯组成的三元共聚物。共聚方式是无规共聚与接枝共聚相结合，结构非常复杂：可以是以丁苯橡胶为主链，将苯乙烯、丙烯腈接在支链上；也可以是以丁腈橡胶为主链，将苯乙烯接在支链上；还可以是以苯乙烯-丙烯腈的共聚物为主链，将丁二烯、丙烯腈接在支链上等。因为分子结构不同，材料的性能也有差别。总体说来，ABS 三元接枝共聚物兼有三种组分的特性，其中丙烯腈有一 CN 基，能使聚合物耐化学腐蚀，提高制品的拉伸强度和硬度；丁二烯使聚合物呈现橡胶韧性，这是制品抗冲强度增高的主要原因；苯乙烯组分的高温流动性好，利于加工成型，且可改善制品的表面光洁度。因此 ABS 树脂为质硬、耐腐蚀、坚韧、抗冲击的热塑性塑料。

(三) 高分子链的几何形状

通常条件下高分子多为线形，另外还有支化高分子和网状高分子（图 1-2）。

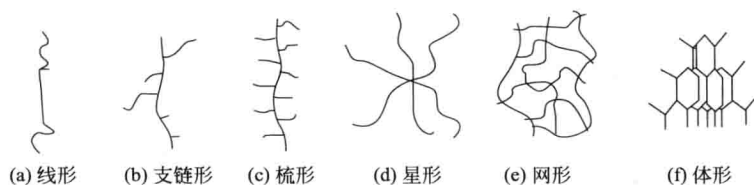


图 1-2 高分子链的几何形状

1. 线形高分子

高分子链是细而长、没有支化链的线形长链，可以蜷曲成团，也可以伸展成直线，这取决于高分子链本身的柔性及外部条件。线形高分子的分子间没有化学键结合，在受热或受力时分子间可互相移动（流动），能溶于适当的溶剂中，加热时可以熔融，是可溶可熔的热塑性高分子，易于加工成型。天然的线形高分子包括纤维素、未硫化的天然橡胶等。合成高聚物中，一般的烯烃类高聚物如高密度聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯腈等以及双官能团单体的缩聚物如聚酯、聚酰胺等也属于线形高分子。

2. 支化高分子

支化高分子是指高分子主链上带有长短不一的支链，包括为星形支化、梳形支化、无规支化等。支化高分子也是可溶可熔的热塑性高分子，具有较好的加工成型性能。有时支化对高聚物的力学性能有显著的影响，支化程度越高，支链结构越复杂，影响越大。通常以支化点密度或两相邻支化点之间的链的平均分子量来表示支化的程度，称为支化度。

3. 网状高分子

高分子主链之间通过化学键或支化链相联结，形成一个三维网状结构的高分子，又称交联结构。交联高分子是不溶不熔的，只有当交联程度不太大时才能在溶剂中溶胀。羊毛、硫化橡胶、热固性塑料如酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯等都是交联结构的网状高分子。

网状高分子的交联程度通常用交联度或者交联点密度来表征。交联度即相邻两交联点之间的链的平均分子量。交联点密度即交联的结构单元占总的结构单元的分数的，即每一结构单元的交联概率。

网状高分子具有优良的耐热性、耐溶剂性及尺寸稳定性等，可用作特种高分子材料，如耐烧蚀的酚醛树脂可作火箭的外壳材料。经过辐射交联或化学交联后的聚乙烯具有较高的软化点及强度。

未经硫化的橡胶，分子之间容易滑动，受力后橡胶会产生永久变形，不能恢复原状，因而没有使用价值。而橡胶经过硫化后，高分子主链之间通过硫桥相联结，分子之间不能滑动，具有很好的可逆弹性变形，所以橡胶一定要经过硫化形成交联结构后才能使用。但是交联的程度又不宜过大，否则就会失去弹性，也无使用价值，一般橡胶的含硫量在 5% 以下。

(四) 高分子链的旋光异构与几何异构

构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。构型不同的异构体有旋光异构和几何异构两种。

1. 旋光异构

饱和碳氢化合物分子中的碳，以共价键与 4 个原子或基团相连，形成一个四面体，4 个基团位于四面体的顶点，碳原子位于四面体的中心。当 4 个基团都不相同时，该碳原子称为不对称碳原子，以 C^* 表示。这种有机物能构成互为镜像的两种异构体，表现出不同的旋光

性，称为旋光异构体（图 1-3）。

高分子结构单元— $\text{CH}_2\text{—C}^*\text{HR}$ —中有一个 C^* 原子，由于 C^* 两端的链节不完全相同，因此 C^* 是一个不对称碳原子。这样，每一个链节就有两种旋光异构体，它们在高分子链中有三种链接方式：假若高分子全部由一种旋光异构单元链接而成，则称为全同立构，由两种旋光异构单元交替链接，称为间同立构，两种旋光异构单元完全无规链接时，则称为无规立构。

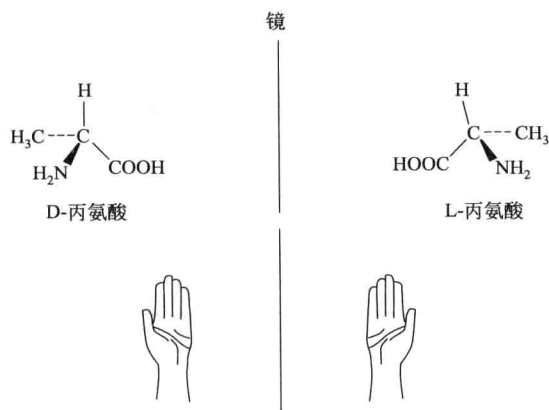


图 1-3 旋光异构体的互为镜像关系

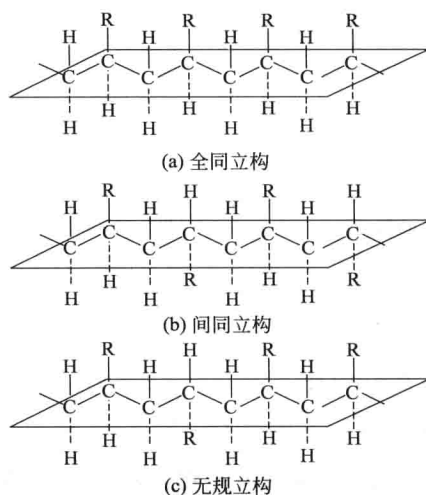


图 1-4 聚合物链的各种立体构型

如图 1-4 所示是聚合物链的各种立体构型。假定把主链上的碳原子排列在平面上成为锯齿状，则全同立构链中的取代基 R 都位于平面的同一侧，间同立构链中的取代基 R 交替排列在平面的两侧，而无规立构链中的取代基 R 则任意排列在平面的两侧。

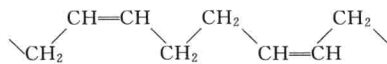
分子的立体构型不同时，材料的性能也有不同，例如全同或间同的聚丙烯，结构比较规整，容易结晶，可以纺丝做成纤维，而无规聚丙烯却是一种橡胶状的弹性体。全同立构的聚苯乙烯结构比较规整，能结晶，熔点为 240°C ，而无规立构的聚苯乙烯结构不规整，不能结晶，软化温度为 80°C 。通常自由基聚合的高聚物大都是无规的，只有用特殊的催化剂才能制得有规立构的高聚物，这种聚合方法称为定向聚合。

全同立构和间同立构高聚物统称为“等规高聚物”，等规度是指高聚物中含有全同立构和间同立构的总的百分数。

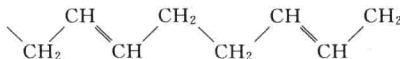
含有不对称碳原子的小分子化合物，不同的空间构型常有不同的旋光性，高分子链虽然含有许多不对称碳原子，但由于内消旋或外消旋相互抵消而没有旋光性。

2. 几何异构

1,4-加成的双烯类聚合物，由于双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型与反式构型之分，它们称为几何异构体。例如，使用钴、镍和钛催化系统的丁二烯聚合，可制得顺式含量大于 94% 的顺丁橡胶，其结构式如下。



而用钒或醇烯催化剂所制得的聚丁二烯橡胶，主要为反式构型。



虽然都是聚丁二烯，但由于结构的不同，性能就不完全相同。1,2-加成的全同立构或间同立构的聚丁二烯，由于结构规整，容易结晶，弹性很差，只能作为塑料使用。顺式的1,4-聚丁二烯，分子链之间的距离较大，在室温下是一种弹性很好的橡胶；反式1,4-聚丁二烯分子链的结构也比较规整，容易结晶，在室温下是弹性很差的塑料。某些聚合物的构型与性能见表1-1。

表 1-1 某些聚合物的构型与性能

构型类型	熔点(T_m)/℃	玻璃化温度(T_g)/℃	密度/(g/cm ³)	应用特性
全同聚苯乙烯	240	100	1.27	塑料
无规聚苯乙烯	—	100(105)	1.052	塑料
全同聚丙烯	176	-10(-18)	0.92	塑料
无规聚丙烯	—	-14~35	0.85	本身无工业价值现用作改性剂
无规有机玻璃	—	105	1.188	
全同有机玻璃	160	45(55)	1.22	塑料
间同有机玻璃	>200	115(105)	1.190	塑料
顺1,4-聚丁二烯	2~4	-108(-95)	1.01	弹性体
反1,4-聚丁二烯	148	-83(-18)	0.93~1.02	塑料
1,2-全同聚丁二烯	120	-4	0.96	塑料
1,2-间同聚丁二烯	154	-85	0.96	塑料
顺1,4-聚异戊二烯	28	-73	0.91~0.93	弹性体
反1,4-聚异戊二烯	74	-60	1.04	皮革性能

二、高分子的分子量、构象与柔性

(一) 高分子的分子量及其分布

1. 高分子的分子量

一般情况下，分子量越大，分子的相对尺寸也越大，所以分子量大小是表征高分子远程结构的重要参数之一。对于低分子量化合物来说，当分子结构确定以后，分子量是一个明确的数值，而且各个分子的分子量相同。然而，高分子化合物却不是这样，由于聚合过程比较复杂，使生成物的分子量不是均一的，而是有一定的分布，聚合物分子的这种特性称为“分子量多分散性”。因此，高分子的分子量只有统计的意义，只能用统计平均值来表示。统计方法和测定方法不同，所得的统计平均分子量也不同。例如，数均分子量 $\overline{M}_n$ 、重均分子量 $\overline{M}_w$ 、Z均分子量 $\overline{M}_z$ 等。

设某高聚物体系内各组分的分子量为 $M_1、M_2、M_3、M_4 \cdots M_n$ ；各组分的摩尔数为 $n_1、n_2、n_3、n_4 \cdots n_n$ ；各组分为的质量为 $W_1、W_2、W_3、W_4 \cdots W_n$ ，可得以下结论。

(1) 数均分子量 ($\overline{M}_n$)

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \cdots}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum N_i M_i$$

式中 N_i ——分子量为 M_i 的组分的摩尔分数， $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ ；

M_i —— i 组分的分子量；

n_i —— i 组分的摩尔数。

(2) 重均分子量 ($\overline{M}_w$)

$$\overline{M}_w = \frac{W_1 M_1 + W_2 M_2 + W_3 M_3 + \cdots}{W_1 + W_2 + W_3 + \cdots} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum \overline{W}_i M_i = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

式中 $\overline{W}_i$ ——分子量为 M_i 组分的质量分数， $\overline{W}_i = \frac{W_i}{\sum W_i}$ 。

(3) Z 均分子量 ($\overline{M}_z$)

$$\overline{M}_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i}$$

(4) 黏均分子量 ($\overline{M}_\eta$)

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum n_i M_i^\alpha} \right)^{\frac{1}{\alpha}} = (\sum \overline{W}_i M_i^\alpha)^{\frac{1}{\alpha}}$$

式中 α ——分子量常数，其值与高分子的大小、形态、溶剂和测定温度有关。

在生产和科研中，常常通过测定溶液的特性黏度 $[\eta]$ ，利用 $[\eta] = K \overline{M}_\eta^\alpha$ 计算 $\overline{M}_\eta$ 。

高聚物的分子量对高聚物的加工和使用性能有很大的影响。高聚物的分子量达到一定程度，才能成型，且具有适用的机械强度。一般情况下，高聚物的分子量越大，机械强度越大。然而，高聚物分子量增加后，分子间的作用力也增强，使高聚物的高温流动性降低，给加工成型带来困难。因此，高聚物的分子量也不宜过大，应兼顾使用和加工两方面的要求，在一定范围内才比较合适。

2. 高分子的分子量分布

平均分子量只能粗略地估量聚合物分子的大小。要清晰而细致地表明分子的大小，必须用分子量分布。

如图 1-5 所示是典型的高分子分子量分布曲线，横坐标是分子量，纵坐标是分子量为 M 组分的相对含量。根据这种图不仅能知道高分子分子量的平均大小，还可以知道分子量的分散程度，曲线 1 分布窄，表明分子量比较均一；曲线 2 分布宽，表明分子量很不均一。

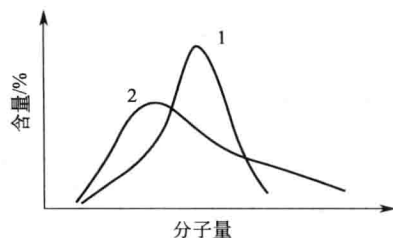


图 1-5 典型的高分子分子量分布曲线

在实际应用中常用高聚物分子量分散系数 (HI) 来表示高聚物分子量的分散程度。高聚物分子量分散系数 (HI) 定义为重均分子量和数均分子量的比值，即：

$$HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

当 $HI=1$ 时，表明体系为单分散，此时 $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z = \overline{M}_\eta$ 。当 $HI>1$ 时，表明体系为多分散，此时 $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta < \overline{M}_w < \overline{M}_z$ 。

分子量分布对高聚物的加工使用性能也有很大的影响。如果聚碳酸酯中含有大量的低分子量组分，则产品容易起泡、强度低、耐老化性能差。作为塑料的聚合物，其分子量分布窄一些一般有利于加工条件的控制和提高产品的使用性能。然而，并非所有的聚合物都是分子量分布愈窄愈好。如天然橡胶，平均分子量很大，加工很困难，因此加工过程常常要进行塑炼，使分子量降低，而且使分子量分布变宽。其中低分子量部分不仅本身黏度小，而且起增塑剂的作用，便于加工成型。

(二) 高分子链的内旋转

在大多数的高分子主链中，都存在许多的 σ 键，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等，主链完全由 C—C 单键组成，在聚丁二烯和聚异戊二烯的主链中也有 3/4 是单键。 σ 单键上的电子云是轴对称的，可以旋转，所以高分子链虽然很长，但通常并不是伸直的，它可以蜷曲起来，使分子采取各种形态。原子或基团绕 σ 键的旋转称作分子的内旋。内旋改变了分子内原子或基团的空间排布，形成不同的空间异构体，这种通过内旋形成的原子或基团的空间排布称作分子的构象。

不同构象间的转变不需要经过化学键的重排，只通过单键的内旋实现。然而 σ 键的旋转并不是自由的，它受到原子势能的限制。以最简单的乙烷分子的内旋为例，分析原子势能对

单键内旋的影响。如图 1-6 所示为乙烷分子的内旋角与势能的关系。沿碳-碳单键向纸面投影，可看到随内旋角 φ 的变化，前后两个碳原子上的氢原子从交错位置变化到重合位置，又从重合位置变化到交错位置，如此循环往复。内旋角 φ 为 60° 、 180° 、 300° 时，氢原子重合的构象称为顺式重叠构象；内旋角 φ 为 0° 、 120° 、 240° 、 360° 时，氢原子交错的构象称为反式交错构象。由于氢原子间存在排斥力，顺式重叠构象中的氢原子距离最近，分子的势能最高，因而是最不稳定的构象；反式交错构象中的氢原子距离最远，分子的势能最低，是最稳定的构象。顺式重叠构象与反式交错构象之间的势能差称为位垒。一般情况下，热运动的能量为 2.5kJ/mol ，乙烷位垒为 11.8kJ/mol ，所以乙烷分子处于反式交错构象的概率远大于顺式重叠构象。

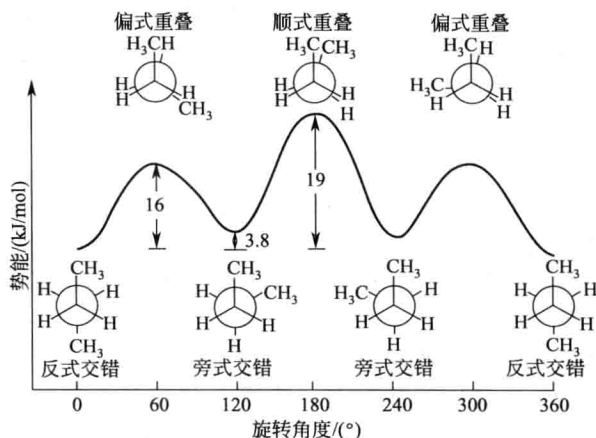
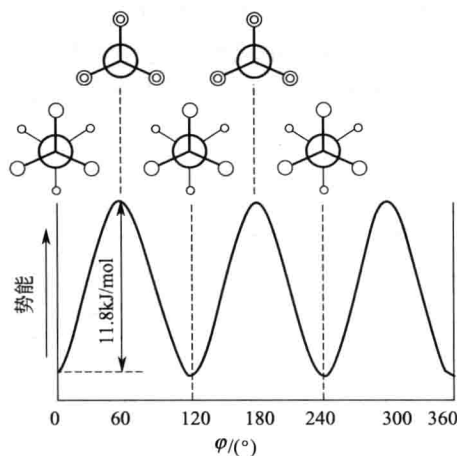
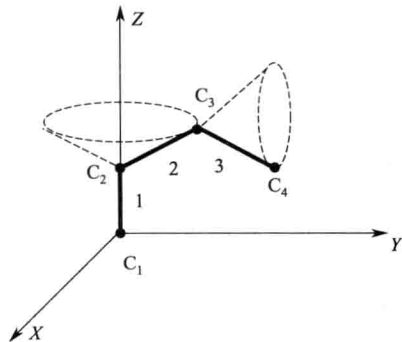


图 1-6 乙烷分子的内旋角与势能关系

图 1-7 丁烷分子第 2、3 个碳原子间 σ 键的内旋势能的变化

丁烷分子 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) 第 2、3 个碳原子间 σ 键的内旋势能的变化如图 1-7 所示。内旋角 φ 为 0° 、 360° 时， C_2 与 C_3 上的 CH_3 处于相反位置，距离最远，排斥力最小，势能最低，称为反式交错构象；内旋角 φ 为 120° 、 240° 时， C_2 与 C_3 所链接的 H 和 CH_3 相互交叉，势能较低，称为旁式交错构象；内旋角 φ 为 60° 、 300° 时， C_2 与 C_3 所链接的 H 和 CH_3 相互重叠，势能较高，称为偏式重叠构象；内旋角 φ 为 180° 时， C_2 与 C_3 上的两个 CH_3 完全重叠，分子势能最高，为顺式重叠构象。丁烷有两个位垒，一个是在反式交错构象和顺式重叠构象之间，为 19kJ/mol ；另一个是在反式交错构象和偏式重叠构象之间，为 16kJ/mol 。

图 1-8 高分子中单键的内旋转
1~3—碳键

分子结构不同，内旋位垒也不同。位垒越低，越容易内旋转。与小分子的内旋转相比，高分子链的内旋转的本质是一样的。只不过是高分子链碳-碳单键多，内旋转复杂，构象多而已，如图 1-8 所示。若键角不变且每个键都能绕前一个键旋转，结果使高分子链易蜷曲，具有柔软性，微观上为无规线团。

根据高分子链内旋转情况，高分子链可以分为三种：绝对柔性链、绝对刚性链和实际高分子链。第一种是指单个高分子链上没有任何取代基的阻碍，构象间势能差很小，内旋转完全自由（内旋角 φ 角为任意值），这时一个链节就是一个运动单元，最后形成无规线团。

第二种是指高分子链伸直成锯齿状，保持一定键角，内旋转不能表现出来，这时整个高分子链为一个运动单元。这是两种极限情况下的高分子链。实际的高分子链介于上述两者之间，取代基、非键合原子或原子团接近时有阻碍作用，有一定的柔性，呈一定的蜷曲性，其运动单元是由若干个链节组成的链段，即链节分组运动。

链段是由于分子内旋受阻而在高分子链中能够自由转动的单元长度。对于不同的高聚物而言，在相同的温度下链段越短（即链段含的链节数少），则高分子链的柔性越大；链段越长（即链段含的链节数多），则高分子链的柔性越小。如：聚异丁烯的链段由 20~25 个链节组成，而聚氯乙烯的链段由 75~125 个链节组成，所以前者的柔性比后者大得多。

链段的长短与大分子的结构有直接关系，也是描述大分子链柔性的尺度。

（三）影响高分子链柔性的主要因素

1. 主链结构的影响

主链结构对高分子链的柔性起决定性作用。如果主链全部由单键组成，由于链上每个键都能够内旋转，所以柔性很大。例如，聚乙烯、聚丙烯等。但是，不同的单键因键长、键角不同，旋转时的内阻不同，所以柔性不同。一般情况下，键角越大、键长越长，内旋转的阻力小，柔性大。如图 1-9 所示为高分子链中常见的键角，表 1-2 列出了一些键长与键能数据。

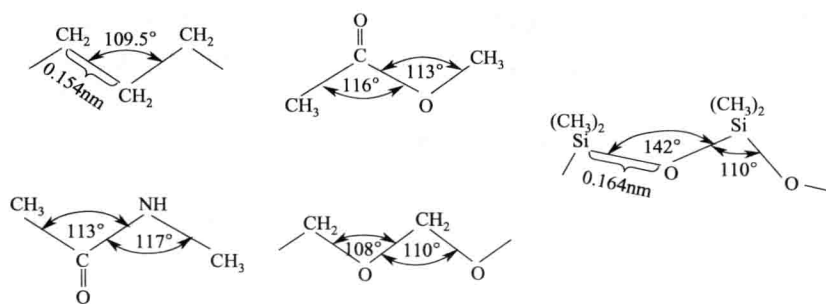


图 1-9 高分子链中常见的键角

表 1-2 键长与键能

化学键	键长/nm	键能/(kJ/mol)	化学键	键长/nm	键能/(kJ/mol)
C—C	0.154	347	C=O	0.123	716
C=C	0.134	615	C—N	0.147	293
C≡C	0.120	812	C=N	0.127	615
C—H	0.109	414	C≡N	0.116	891
C—O	0.143	352	C—Si	0.187	289
Si—O	0.164	368	N—H	0.101	389
C—S	0.181	259	S—H	0.135	339
C=S	0.171	477	O—H	0.096	464
C—Cl	0.177	331	O—O	0.148	138
S—S	0.204	213	Si—N	0.174	—

例如，聚乙烯中 C—C 键的键长为 0.154nm，C—C 键与 C—C 键间夹角为 109.5°；而聚二甲基硅氧烷中 Si—O 键的键长为 0.164nm，Si—O—Si 间夹角为 142°，故后者的柔性远大于前者。

主链中含有孤立双键时，键角从 109.5°变到 122°；如果含有孤立三键，键角变成 180°。键角的张大使内旋转容易，柔性较大，如聚丁二烯。主链中含有共轭双键时，因其电子云相互交盖形成大 π 键，没有轴对称性，分子不能内旋转，分子呈现刚性，耐热性能优良，但脆