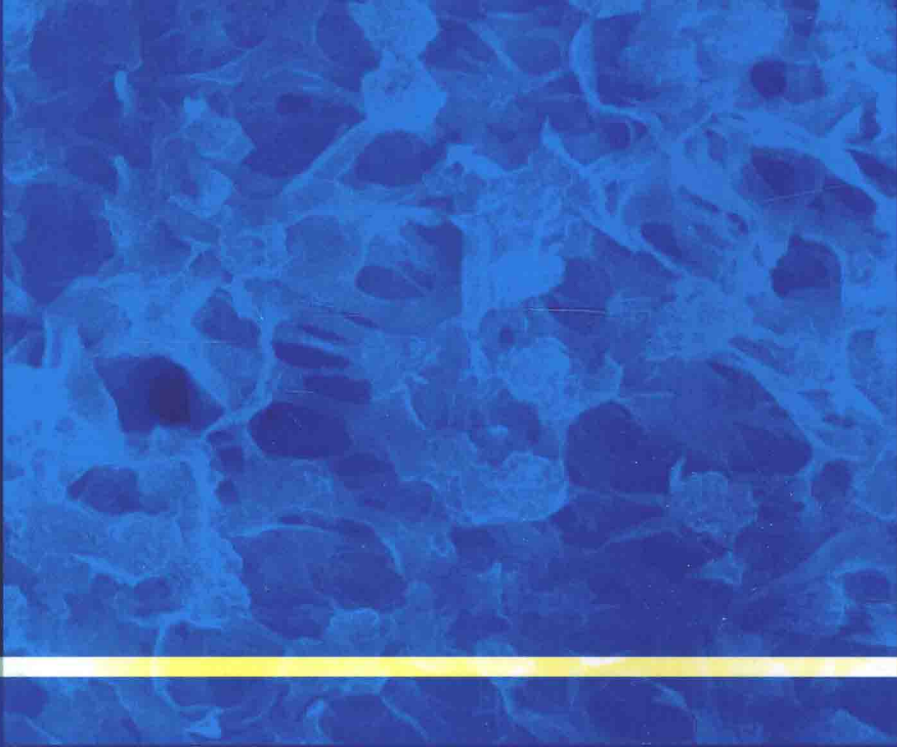




聚合物性能与结构

周啸 何向明 编著

清华大学出版社

聚合物性能与结构

周啸 何向明 编著



清华大学出版社

内 容 简 介

本书从材料科学与工程视角出发,以高模量、高强度、高韧性、耐高温聚合物材料以及第四代聚合物(导电聚合物)为对象,结合诸多实例讨论了聚合物性能、结构、应用之间的关联。具体涉及聚合物材料的模量、屈服、强度、增韧、增强,以及电子导电聚合物、聚合物导电复合材料和离子导电聚合物等内容。

本书注重理论和实际的结合。在理论内容方面着重于物理、化学和材料学角度的讨论,而不纠缠于烦琐的数学推导;在实际应用方面介绍了多种新型聚合物在多类新技术和新材料中的应用情况。

本书可作为高分子、化学、化工、材料等专业的研究生教材,也可作为相关专业的研发、设计和技术人员的参考读物。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

聚合物性能与结构/周啸,何向明编著.--北京:清华大学出版社,2015

ISBN 978-7-302-39097-8

I. ①聚… II. ①周… ②何… III. ①聚合物—力学性能—研究 ②聚合物—导电性—研究 ③高聚物结构—研究 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 017116 号

责任编辑:柳 萍 洪 英

封面设计:常雪影

责任校对:王淑云

责任印制:王静怡

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市少明印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm

印 张:24.75

字 数:603 千字

版 次:2015 年 6 月第 1 版

印 次:2015 年 6 月第 1 次印刷

印 数:1~2000

定 价:68.00 元

产品编号:060608-01

前言

FOREWORD

现在,人们正在通过加速科学的发展和技术的创新来促进实体经济的更新换代,并以此作为复苏和振兴全球经济的一个突破口。与数字化、信息化、高速化、遥控化、精准化、智能化和清洁化相关的科学技术领域的发展正在推动着航空航天、清洁能源、信息技术、生物技术、网络产业、高速交通、医疗仪器和武器装备等产业的快速更新。这对科学技术的发展提出了更高的要求,带来了更多的新机遇和新挑战。

新技术的开发总需要以新材料作为载体和依托。具有千变万化特点的聚合物材料,显然在这方面有着很大的优势。在聚合物新材料的开发中,对高模量、高强度、高韧性、耐高温材料和第四代聚合物——导电聚合物的研发尤其为人们所重视。所以本书选择力学性能和导电性能这两个方面来展开讨论。

当代科技和各种产业的发展,常常是先构思出一些崭新的应用模式和要求(如新型手机、第五代战斗机和新型无人潜艇等),再对产品提出各种具体的技术指标,随即又对制造产品的材料提出各种技术要求,其后就是科技人员通过材料设计和分子设计开发出能够满足新产品要求的新材料,所以对材料的性能、结构与应用之间关联性的研究十分重要。本书从聚合物的力学性能和导电性能着手,展开聚合物性能、结构、应用方面的讨论,并从材料科学与工程的角度出发进行编写。

具体来说,在“模量”一章中,既讨论了聚合物模量的特点、理论模量的计算方法、实际模量与理论模量的差距,还探讨了具有三维高模量的新型聚合物晶体的分子设计思路。

在“屈服”一章中,除了讨论通常的屈服行为、屈服判据以外,还分析了聚合物屈服的特点、原因。特别是介绍了近期人们所关注的聚合物二次屈服行为,以及聚合物的结构与二次屈服的关联。

在“断裂”一章中,除了介绍裂纹类型、断裂行为、脆-韧转变、缺口敏感性、线弹性断裂力学和塑性断裂力学,评价一般材料断裂特性的参量的应用外,还讨论了界面结合强度的影响,以及聚合物在不同方式断裂时的断口形貌特征。

在“增韧”一章中,讨论了增韧方法、增韧机制、增韧效果和增韧实例,尤其是在讨论增韧机制时,以适当的插图来形象化地表达增韧的机制。

在“增强”一章中,除了讨论增强剂的类型、增强剂的组合形态、基体聚合物的分子结构及聚集体结构以及基体与增强剂的界面对复合材料强度的影响外,还介绍了一些理论模型和多个应用实例。

在“电子导电聚合物”一章中,除了讨论电子导电聚合物的结构特点、掺杂特点,以及由孤子与极化子等作为载流子的聚合物导电机理外,还结合文献和我们的研究工作讨论了导

电聚合物在固体电容器、超级电容器、发光二极管及光伏电池中的应用和特点,并配以适当的插图来作形象的说明。

在“聚合物导电复合材料”一章中,除了讨论逾渗理论、影响因素、定量模型外,还结合文献和我们的研究工作讨论了 PTC 效应、NTC 效应,以及近年来受到关注的双重逾渗、混杂逾渗和双重 PTC 效应。

在“离子导电聚合物”一章中,除了讨论离子导电聚合物、质子交换膜和聚合物电解质外,还结合文献和我们的研究工作讨论了它们在甲醇燃料电池和锂离子电池中的应用。

本书的第 1~7 章和第 8 章的 8.1~8.4 节、8.5.1~8.5.4 节由周啸编著,8.5.5 节由对锂离子电池从事近 20 年研究工作的何向明编著,全书由周啸进行架构的统筹和内容的贯通。

书中的不妥之处,望得到读者的指正。

周 啸 何向明

2015 年 4 月 于北京 清华园

目 录

CONTENTS

第 1 篇 聚合物力学性能及其与结构-应用的关联

1 模量	3
1.1 平行于链轴方向的模量计算	3
1.1.1 依据价键力场的 Treloar 计算方法	3
1.1.2 依据准一维链力场的量子化学从头计算方法	4
1.1.3 聚合物晶体模量与结构关系的分子理论	6
1.1.4 凝胶纺丝超高相对分子量聚乙烯纤维的实际模量	8
1.2 聚合物晶体的三维弹性常数	9
1.2.1 应力状态	9
1.2.2 广义胡克定律与弹性常数张量	11
1.2.3 聚合物晶体三维弹性常数的计算方法	12
1.2.4 具有三维高模量的新型聚合物晶体的分子设计	13
参考文献	15
2 屈服	18
2.1 均相玻璃态聚合物的屈服行为	18
2.1.1 屈服应力对温度和应变速率的依赖性	19
2.1.2 Eyring 固态流动模型	20
2.1.3 Ree-Eyring 模型	21
2.1.4 Fotheringham-Cherry 协同模型及其屈服应力表达式	22
2.1.5 聚合物的 β 力学松弛与材料屈服的关系	24
2.2 聚合物在多维应力作用下的屈服判据	24
2.2.1 聚合物在多维应力作用下屈服的特点	25
2.2.2 具有压力依赖性的聚合物屈服判据	26
2.3 半晶与非均相聚合物体的二次屈服行为	27
2.3.1 半晶聚合物的二次屈服行为	27
2.3.2 非均相聚合物体的二次屈服行为	32
参考文献	36

3 断裂	39
3.1 与聚合物材料断裂相关的基本概念与基本理论	39
3.1.1 裂纹类型	39
3.1.2 断裂行为分类	40
3.1.3 脆-韧转变	43
3.1.4 缺口敏感性	44
3.1.5 Griffith 理论	46
3.2 线弹性断裂力学基本理论及其在聚合物中的应用	48
3.2.1 裂纹扩展的应变能释放率和吸收能量率及其在聚合物中的应用	49
3.2.2 应力场强度因子与断裂韧性及其在聚合物中的应用	53
3.3 弹塑性断裂力学基本理论及其在聚合物中的应用	58
3.3.1 裂纹顶端张开位移(CTOD)及其在聚合物中的应用	58
3.3.2 J 积分理论及其在聚合物中的应用	61
3.3.3 基本断裂功(EWF)及其在聚合物中的应用	65
3.4 聚合物材料的断口形貌	71
3.4.1 聚合物材料断口形貌的一般特征	71
3.4.2 聚合物材料断口形貌研究实例	80
参考文献	84
4 增韧	87
4.1 增塑剂增韧聚合物	87
4.2 橡胶颗粒增韧聚合物及其增韧机制	89
4.2.1 橡胶颗粒增韧聚合物实例	89
4.2.2 多重银纹机制	90
4.2.3 多重剪切屈服机制	95
4.2.4 多重银纹+多重剪切屈服机制	96
4.2.5 空穴化与界面脱粘引起橡胶颗粒附近应力集中状态的改变	97
4.2.6 局部择优取向结晶效应	100
4.2.7 临界韧带厚度与逾渗模型	101
4.3 硬质颗粒增韧聚合物及其增韧机制	104
4.3.1 硬质颗粒增韧聚合物实例	104
4.3.2 硬质颗粒增韧聚合物的机制探讨	106
4.3.3 硬质颗粒增韧与橡胶颗粒增韧情况的比较	110
4.4 纳米颗粒增韧聚合物及其增韧机制	111
4.4.1 纳米颗粒增韧聚合物实例	112
4.4.2 纳米颗粒增韧聚合物的机制探讨	113
4.4.3 纳米颗粒增韧与微米-亚微米颗粒增韧情况的比较	113
4.4.4 纳米颗粒分散程度对复合材料增韧效果的影响	115
参考文献	115

5 增强	118
5.1 增强剂	119
5.1.1 纤维状增强剂	119
5.1.2 鳞片状增强剂	145
5.2 聚合物基体	149
5.2.1 热固性树脂基体	149
5.2.2 热塑性聚合物基体	161
5.3 聚合物基体与增强剂的界面	161
5.3.1 界面的形成	162
5.3.2 界面的破坏	172
5.3.3 增强剂的表面处理	173
5.4 纤维增强塑料的力学性能	178
5.4.1 连续纤维单向增强聚合物的模量与泊松比	178
5.4.2 连续纤维单向增强聚合物的强度	186
5.4.3 连续纤维单向增强聚合物的偏轴拉伸强度	193
5.4.4 其他力学性能指标与几个连续纤维增强热固性聚合物的力学性能实例	194
5.4.5 连续纤维增强热塑性聚合物的力学性能实例	195
5.4.6 非连续纤维增强热塑性聚合物的力学性能	199
5.4.7 一些非连续纤维对热塑性聚合物的增强效果及其影响因素的实例	204
小结	211
参考文献	211

第2篇 聚合物导电性能及其与结构、应用的关联

6 电子导电聚合物	219
6.1 金属、半导体和绝缘体的能带结构特点	219
6.1.1 金属能带结构的特点	220
6.1.2 半导体和绝缘体能带结构的特点	221
6.2 导电聚合物研究	223
6.3 结构特点	226
6.3.1 分子结构	226
6.3.2 固态结构	231
6.4 导电聚合物掺杂	238
6.4.1 导电聚合物的掺杂、p型掺杂和n型掺杂	240
6.4.2 导电聚合物的掺杂方法	242
6.5 π 共轭聚合物的能带结构、载流子与导电机理	247

6.5.1 π 共轭聚合物的能带结构	247
6.5.2 π 共轭聚合物的载流子	251
6.5.3 π 共轭聚合物的导电机理	276
6.6 导电聚合物的应用前景与实例	279
6.6.1 在固体电容器中的应用	280
6.6.2 在超级电容器中的应用	281
6.6.3 在聚合物发光二极管(PLED)及其点阵显示屏中的应用	284
6.6.4 在聚合物光伏电池中的应用	293
参考文献	303
7 聚合物导电复合材料	314
7.1 聚合物导电复合材料导电性的逾渗理论	315
7.1.1 蒙特卡罗模拟对导电逾渗特点的简要描述	315
7.1.2 逾渗理论的定量模型	317
7.1.3 双重逾渗模型	325
7.1.4 混杂逾渗	328
7.2 导电复合材料的 PTC 效应和 NTC 效应	333
7.2.1 聚合物基导电复合材料 PTC 效应和 NTC 效应的形成机理	335
7.2.2 影响 PTC 效应和后 NTC 效应的因素	335
7.2.3 双重 PTC 效应	341
参考文献	342
8 离子导电聚合物	345
8.1 含离子或含可电离基团的聚合物	345
8.2 质子导电聚合物	346
8.3 质子交换膜的结构	347
8.3.1 质子交换膜的化学结构	347
8.3.2 DMFC 中质子交换膜的纳米级相分离结构和质子输运机理	353
8.4 质子交换膜在 DMFC 中的应用	355
8.5 聚合物电解质在锂离子电池中的应用	357
8.5.1 固体聚合物电解质在锂离子电池中的应用	358
8.5.2 凝胶聚合物电解质在锂离子电池中的应用	363
8.5.3 微孔型凝胶聚合物/液体混杂电解质在锂离子电池中的应用	365
8.5.4 “单离子”聚合物电解质在锂离子电池中的应用	368
8.5.5 高分散纳米 TiO_2 材料在凝胶聚合物电解质中的应用	369
参考文献	372
附录 A 主要英文缩写	376
附录 B 主要符号含义	382

第 1 篇

PART 1

聚合物力学性能及 其与结构-应用的关联

聚合物材料的力学性能涉及范围很广,包括应力-应变、弹性理论、力学松弛、强度理论等多个方面,其中相当多的内容在本科教学中已经讨论过,这里就不再重复。本篇要深入讨论的五个方面是:模量(modulus)、屈服(yield)、断裂(fracture)、增韧(toughening)和增强(reinforcement)。

模 量

通常情况下,聚合物材料的模量要远远低于金属和陶瓷的模量。常见的聚苯乙烯、有机玻璃和聚碳酸酯等玻璃态聚合物的模量只能达到 GPa 量级,而钢的模量则可达 10^2 GPa 量级。两者相差 2 个数量级,这是聚合物材料的不足。但是作为聚合物工作者,有着追求更高、更强的愿望,例如人们对开发高模量、高强度纤维与超高模量纤维已经作出了很大的努力。为了进一步看到努力的前景,有必要预测一下聚合物材料的模量是否有可能达到甚至超过金属和陶瓷的水平。这就要先从理论上搞清楚:聚合物材料的模量极限是多少?模量与结构有什么关系。这就是所谓的理论模量和模量-结构关系的问题。这两个问题搞清以后,人们就可以寻找把现有聚合物材料的模量提高到接近理论值的途径,也可以通过分子设计的方法设计出高模量和超高模量的聚合物材料来。

研究表明,聚合物单晶体沿分子链轴方向的模量可达 10^2 GPa 量级,这就是说,可以达到金属和陶瓷的水平。这也说明聚合物材料的模量有着范围很宽的优点,从 MPa 级的橡胶, GPa 级的玻璃状聚合物,再到 10^2 GPa 级的聚合物晶体平行于分子链方向的模量,一共可以覆盖 6 个量级,这是金属和陶瓷材料所不及的。

在本节讨论聚合物材料的理论模量时,我们要重点介绍 Treloar^[1]依据价键力场(valence force field)计算平行于链轴方向的聚合物材料模量的方法,以及韦荣斌等^[2]依据准一维链力场(the force field for quasi-one-dimensional chains)和量子化学从头计算方法(the abinitio method)计算聚乙烯杨氏模量的情况。对各向异性聚合物晶体的三维弹性常数也要作一些讨论。

1.1 平行于链轴方向的模量计算

本小节先介绍 Treloar^[1]依据价键力场计算的方法和韦荣斌等^[2]依据准一维链力场和量子化学从头计算方法计算聚乙烯杨氏模量的情况,然后再与凝胶纺丝超高分子量聚乙烯纤维的实际模量作一比较。

1.1.1 依据价键力场的 Treloar 计算方法

Treloar 方法^[1]实际上是一种简化估算的方法。这种方法的依据有两个:一是由于聚合物晶体的各向异性,使平行于分子链方向的模量比垂直于分子链方向的模量高出两个数

量级；二是链上主价键的强度比链间次价键的强度高出一个数量级。因此一个晶体在平行于分子链方向的模量，可以用一个由硬棒代键组成的锯齿链模型沿链方向的弹性系数来进行简单的估算。这个模型(见图 1.1)规定该链共有 n 根长度为 l 的键，相邻两键的夹角为 θ ，链的总长为 L ，此链在晶体中所占截面积为 A ，外力与始末两键的夹角为 α 。另外还规定：当锯齿链两端受外力拉伸时各个键不能弯曲，只能少量增加键长 δl (键长变形的力常数为 k_l) 和少量增大键角 $\delta\theta$ (键角变形的力常数为 k_θ)。 k_l 和 k_θ 这两个力常数可由红外光谱或拉曼光谱来确定。



图 1.1 n 根长度为 l 的硬棒模拟的锯齿链模型
(引自文献[1])

外力在链轴方向拉伸该锯齿链时，整个分子链的长度变化可用下式表示：

$$\delta L = n \cdot \delta(l \cos \alpha) = n \cdot \delta l \cdot \cos \alpha - l \sin \alpha \cdot \delta \alpha \quad (1.1)$$

具体计算时需将外力分解为沿键长方向的分量 $f \cos \alpha$ 和平行分子链方向的分量 $f \sin \alpha$ 。它们与力常数之间的关系分别为

$$f \cos \alpha = k_l \delta l \quad (1.2)$$

$$f \sin \alpha \cdot \frac{l}{2} = k_\theta \delta \theta \quad (1.3a)$$

由于 $\alpha = 90^\circ - \theta/2$ ，所以

$$\delta \alpha = -\frac{\delta \theta}{2} = -\frac{f l \sin \alpha}{4 k_\theta} \quad (1.3b)$$

式中，“-”号表示随 $\delta \alpha$ 减小 $\delta \theta$ 要增大。把式(1.2)、式(1.3a)和式(1.3b)代入式(1.1)可得

$$\frac{\delta L}{f} = n \left[\frac{\cos^2 \alpha}{k_l} + \frac{l^2 \sin^2 \alpha}{4 k_\theta} \right] \quad (1.4)$$

于是可估算出平行于分子链方向的拉伸模量为

$$E = \frac{f/A}{\delta L/L} = \frac{L}{A \frac{\delta L}{f}} = \frac{n l \cos \alpha}{A n \left[\frac{\cos^2 \alpha}{k_l} + \frac{l^2 \sin^2 \alpha}{4 k_\theta} \right]} = \frac{l \cos \alpha}{A \left[\frac{\cos^2 \alpha}{k_l} + \frac{l^2 \sin^2 \alpha}{4 k_\theta} \right]} \quad (1.5)$$

通常习惯于用键角 θ 来进行计算，因此可将式(1.5)改写为

$$E = \frac{l \sin(\theta/2)}{A} \left[\frac{\sin^2(\theta/2)}{k_l} + \frac{l^2 \cos^2(\theta/2)}{4 k_\theta} \right]^{-1} \quad (1.5a)$$

将聚乙烯的相关数据代入上式后，可估算出伸直链聚乙烯单晶体在平行于分子链方向的拉伸模量约为 180 GPa。此值要低于用更精确计算方法得到的模量值，这与此方法忽略了分子间的相互作用力有关。但是不管怎么说，这个估算值使聚合物工作者备受鼓舞，它使我们看到了制备高模量、高强度聚合物材料的很大潜力。

1.1.2 依据准一维链力场的量子化学从头计算方法

韦荣斌等^[2]依据准一维链力场将准一维链的势能表示为力常数的函数，再借助于量子化学从头计算方法^[3]计算总能，并进而计算出聚乙烯沿分子链方向的杨氏模量。此方法可只取其中部分链长的总能 $E_{\text{总能}}$ 来进行计算，该总能与杨氏模量 $E_{\text{模量}}$ 之间的关系为

$$E_{\text{模量}} = \frac{l}{A} \cdot \frac{d^2 E_{\text{总}}(l)}{dl^2} \quad (1.6)$$

式中, A 是聚乙烯链的有效截面积; l 是沿分子链轴方向所取的链长片段; $E_{\text{总}}(l)$ 是该所取链长片段 l 的总能。

由于对应每一个 l 值, 有一组键长 r 和键角 φ 的优化值 r_0 和 φ_0 (见图 1.2), 所以该总能 $E_{\text{总}} = E_{\text{总}}(r_0, \varphi_0)$ 。

为了简化计算, 他们把 l 取作沿链轴方向的一个晶胞的长度。相当于在结晶聚乙烯中切出一个晶胞来计算 C_2H_4 的总能与 r 和 φ 的关系。为了使依据分子链上局部片段得到的计算结果可适用于长链聚乙烯, 就要消除边界区域的影响。为此他们先分别计算了 C_8H_{18} 和 C_6H_{14} 的总能, 再将两者相减, 得到 C_2H_4 的总能与 r 和 φ 的关系。计算 C_8H_{18} 总能时, 分子中各原子和键之间的空间关系如图 1.2 所示。其中 C—H 键长为 0.108nm, H—C—H 的夹角为 108.2° 。

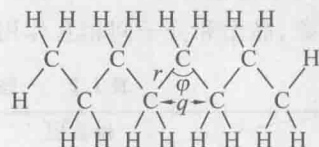


图 1.2 计算总能时所用模型化合物 C_8H_{18} 中各原子间的几何关系示意图

(引自文献[2])

由于系统偏离平衡位置时的总能变化就是原子位置发生微小变化 (Δr 和 $\Delta\varphi$) 后系统势能的变化, 所以计算出系统势能的变化, 就可以计算出系统偏离平衡位置时的总能变化。

他们的计算表明, 在准一维链力场中聚乙烯晶胞的势能 V 与伸缩力常数 K 、弯曲力常数 H 和排斥力常数 F 的函数关系为

$$V = (4s^2F + K)(\Delta r)^2 + 4stFr_0\Delta r\Delta\varphi + (t^2Fr_0^2 + Hr_0^2)(\Delta\varphi)^2 \quad (1.7)$$

进一步的计算和拟合, 得到聚乙烯链上一个 C_2H_4 的总能与 r 、 φ 的函数关系为

$$E_{\text{总}} = -88.98048 + 5.74022r^{-1.3}\varphi^{-0.4} + 4.84686\varphi^{-0.5} + 2.02349r + 1.44022\varphi \quad (1.8)$$

但是为了计算纵向杨氏模量, 必须得到其总能 $E_{\text{总}}$ 和晶格参数 q 的关系。由图 1.2 可知 $q = 2r\sin(\varphi/2)$, 代入式(1.8)后作一系列计算, 再经拟合得到 C_2H_4 的总能与 q 的函数关系为

$$E_{\text{总}} = -77.37530 + 1.10221q - 0.76315q^2 + 0.14262q^3 \quad (1.9)$$

根据式(1.9)计算出的聚乙烯理论杨氏模量为 408GPa。它比用其他方法计算出的理论值都高, 也比用四种不同方法得到的观察值都高, 具体情况见表 1.1。

表 1.1 聚乙烯晶体沿链轴方向理论模量的计算值和观察值

模量值 各种情况	计 算 值		观 察 值	
	$E_{\text{模量}}/\text{GPa}$	方 法	$E_{\text{模量}}/\text{GPa}$	方 法
1	182	VFF	235	XRD
2	257	UBFF	290	Raman(声学模)
3	315.5	TKT	329	Neutron scattering
4	340	UBFF	358	Raman(纵向声学模)
5	408	FFQODC & AM		

注: 1. 表中信息引自文献[2, 4~8];

2. VFF: 价键力场(valence force field);

3. UBFF: Urey-Bradley force field 的缩写;

4. TKT: Tashiro-Kobayashi-Tadokoro 的缩写, 由计算聚合物晶体的三维弹性常数而得;

5. FFQODC: 准一维链力场(the force field for quasi-one-dimensional chains);

6. AM: 量子化学从头计算方法(the abinitio method)。

1.1.3 聚合物晶体模量与结构关系的分子理论

虽然聚乙烯晶体沿链轴方向模量的计算值和观察值都达到 10^2 GPa 的量级,但这并不说明其他聚合物的理论模量都能达到这个量级。表 1.2 中给出的一些聚合物晶体沿链轴方向理论模量的计算值和观察值就说明了这一点。例如聚丙烯的理论模量只有 49GPa,尽管它的主链也是一C—C—链。这表明聚合物晶体的模量与其分子链的构造、构型、晶体中的构象、晶型和分子间相互作用等因素都有关系。而研究指出,其中构象的影响是最大的。

表 1.2 一些聚合物晶体沿链轴方向理论模量的计算值和观察值 GPa

模量值 聚合物	计算值 $E_{\text{模量}}/\text{GPa}$	观察值 $E_{\text{模量}}/\text{GPa}$
聚乙烯(PE)	182,257,315.5, 340,408	235 (X),290 (R),329 (N),358 (R)
间规聚乙烯醇(s-PVA)	287.4	250 (X)
β -聚偏氟乙烯(β -PVDF)	224	177
α -聚偏氟乙烯(α -PVDF)	77	59
等规聚丙烯(i-PP)	40,49	42 (X),41~45 (X)
聚甲醛(POM)	109,150	52 (X),109 (X)
α -聚酰胺 6(α -PA6)	311.5,288.6	165 (X),100 (室温),270 (液氮)
γ -聚酰胺 6(γ -PA6)	53.7,51.8,24.9	27 (X)
聚四氟乙烯(PTFE)	160	156 (X)
α -聚对羟基苯甲酸乙二酯(α -PEOB)	2	6 (X)
β -聚对羟基苯甲酸乙二酯(β -PEOB)	57	
聚对苯二甲酸乙二酯(PET)	95	110 $\pm$ 10 (X)
t-聚对苯二甲酰对苯二胺(t-PPTA)	182,200,232	112 (X),153 (X),168 (X),182 (X),200(X)
c-聚对苯二甲酰对苯二胺(c-PPTA)	178	
聚对亚苯基苯并二噁唑(PBPT)	405	395 (X)
聚对亚苯基苯并二噁唑(PBBO)	460	477 (X)
聚对苯基均苯四酰亚胺(PPPI)	505	
聚对亚苯基(PPP)	275	
天然纤维素(纤维素 I)		120~140 (X)
再生纤维素(纤维素 II)		90~112 (X)

注：表中信息引自文献[2,4~22]。

由表 1.2 中的数据可知,聚乙烯、间规聚乙烯醇、 β -聚偏氟乙烯和 α -聚酰胺等晶体沿链轴方向的杨氏模量都相当高,在 200~300GPa 左右。这是因为它们或者是取平面锯齿型构象,或者基本上是平面锯齿型构象(如 β -聚偏氟乙烯形成一种稍有点偏离的平面锯齿型构象)。它们用来对抗外加应力的是键长和键角变化引起的回复力。或者说,这些聚合物在受到链轴方向的应力作用时,它们的应变能主要分布在主链键和键角的部位。

聚甲醛和聚四氟乙烯晶体沿链轴方向的模量只有 100~160GPa 左右,要比聚乙烯那一类低约 1/2。原因就在于这两种聚合物在晶体中分别取 9_5 和 13_1 螺旋型构象。而等规立构的聚丙烯晶体沿链轴方向的模量则更低,还不到 50GPa,仅为聚乙烯的 1/4~1/7 左右,其主要原因是它在晶体中取了螺旋型构象(3_1)；而且—CH₃侧基的存在又增大了链的横截面。

α -聚偏氟乙烯的晶体理论模量也只有 77GPa, 只及 β -聚偏氟乙烯的 1/3。虽然它不取螺旋型构象而取滑移面型构象, 但是两者在受到沿链轴方向的外力作用时, 主要是靠沿链轴方向的扭转变形产生的回复力来与之对抗的。而聚合物沿链轴方向的扭转储存的应变能显然要比由于主链的键长改变和键角改变储存的应变能小很多, 因而对抗外力的能力也较小, 模量就较低。 γ -聚酰胺 6 晶体沿链轴方向的理论模量只有 53.7GPa, 要比 α -聚酰胺 6 晶体的理论模量低很多。这有两方面的原因, 一方面是它在晶体中的构象是“T T T T S T S”(见图 1.3), 属于滑移面型构象。另一方面也与分子间能否形成氢键相互作用有关。 α -聚酰胺 6 在晶体中取全反式的平面锯齿型构象, 能够形成分子间氢键, 所以理论模量很高; 而 γ -PA6 由于在晶体中的构象是滑移面型的, 不利于形成分子间氢键, 所以它的理论模量很低。

在以上的讨论中, 仅仅涉及了那些由可以进行内旋转的单键构成的聚合物, 下面我们再来考察一下主链含芳环或脂环的聚合物。由于每个环都是一个整体, 故属于刚性单元。起初人们以为只要主链上引入了刚性单元, 聚合物的理论模量就会提高。其实并不然, 例如 α -聚对羟基苯甲酸乙二酯(α -Poly(ethylene oxybenzoate), α -PEOB, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOPh}-$)的理论模量只有 2GPa, 要比聚乙烯的模量低两个数量级。造成这种情况的最主要原因是它在晶体中形成了一种具有长单体单元的锯齿状螺旋型构象(见图 1.4(a))。计算表明, 在轴向外力的作用下引起的链内扭转对应变能的贡献占了 85%。而内扭转应变所产生的回复力很小, 所以其轴向理论模量很低。由表 1.2 可知, β -聚对羟基苯甲酸乙二酯轴向理论模量的计算值约为 57GPa, 是 α -PEOB 的 28 倍左右。原因是它在晶体中形成完全伸直的平面锯齿型构象, 在轴向拉伸力的作用下, 它主要用骨架链的键角应变产生的回复力来与之对抗, 而不是用链内扭转所产生的回复力来与之对抗, 所以模量要高出一个数量级。

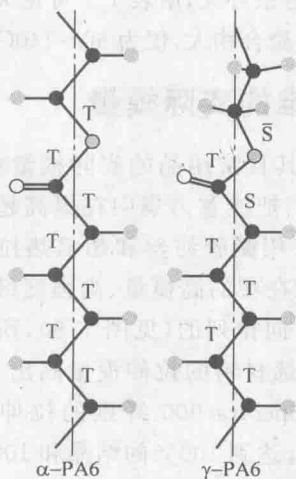


图 1.3 两种晶型 PA6 分子在晶体中构象的示意图
(参考文献[10]绘图)

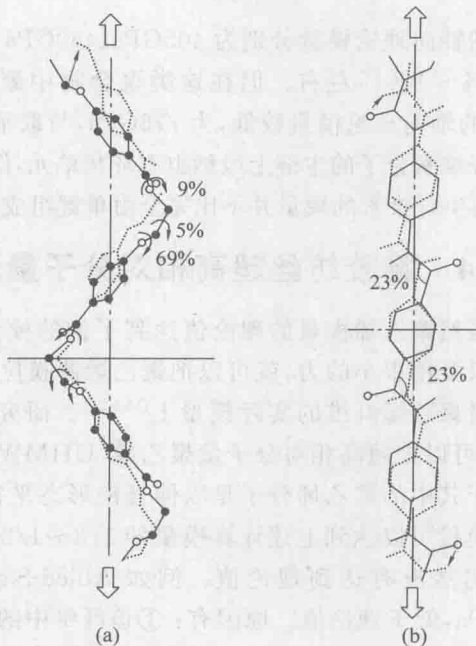


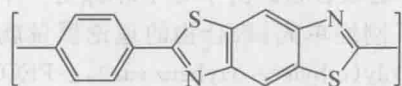
图 1.4 α -PEOB 与 PPTA 在晶体中的构象及其在轴向应力作用下的应变情况

(a) α -PEOB; (b) PPTA

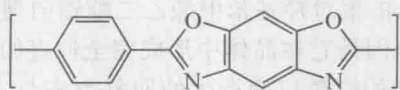
(图中素材取自文献[15])

聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)的情况要比 PEOB 好一些,但其轴向理论模量也只有 95GPa。虽然它的分子链要比聚乙烯刚硬,但其轴向理论模量只有聚乙烯的 1/2 左右。聚对苯二甲酰对苯二胺(poly(*p*-phenyleneterephthalamide), PPTA)的模量要比 PET 的高得多。这是因为它的分子链是伸直的,并由对位键接的苯环和酰胺基交替键接而成(见图 1.4(b))。在外力作用下,主要是—C—C(O)—N—键角的应变所产生的回复力来与外力对抗,而苯环的刚性并没有对提高 PPTA 的理论模量作出多少贡献。

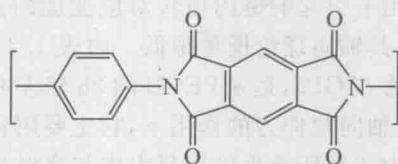
聚对亚苯基苯并二噻唑(poly(*p*-phenylene benzobisthiazole), PPBT)、聚对亚苯基苯并二噁唑(poly(*p*-phenylene benzobisoxazole), PPBO)和聚对苯基均苯四酰亚胺(poly(*p*-phenylene pyromellitimide), PPPI)是典型的棒状刚性聚合物,它们的结构式分别如下所示:



PPBT



PPBO



PPPI

它们的轴向理论模量分别为 405GPa、460GPa 和 505GPa,要比取平面锯齿型构象的聚合物高 50%~100%左右。但在这类聚合物中聚对亚苯基(poly(*p*-phenylene), [—Ph—], PPP)的轴向理论模量较低,为 275GPa,与取平面锯齿型构象的聚合物相当。

纤维素分子的主链上虽然也有环状单元,但其刚性没有芳杂环大,由表 1.2 可见天然纤维素和再生纤维素的模量并不比完全由单键组成的平面锯齿型聚合物大,仅为 90~140GPa。

1.1.4 凝胶纺丝超高相对分子量聚乙烯纤维的实际模量

虽然聚乙烯模量的理论值达到了钢的模量水平,但是其日常用品的实际模量却很低。例如只要用很小的力,就可以把聚乙烯薄膜拉长。于是人们把注意力集中在提高超高相对分子量聚乙烯纤维的实际模量上^[25~27]。研究表明,如果采用凝胶纺丝和超倍热拉伸的方法,就可以把超高相对分子量聚乙烯(UHMWPE)制成实实在在的高模量、高强度纤维。这是由于其中的聚乙烯分子是以伸直链形态平行于纤维轴方向排列的(见图 1.5),所以它的实际模量可以达到上述计算模量的 1/3~1/2,比普通聚乙烯材料的拉伸模量高出上百倍,不过仍然没有达到理论值。例如 Allied-Signal 公司的 Spectra 900 纤维的拉伸模量为 125GPa,低于理论值。原因有:①该纤维中的分子链并没有达到 100%的结晶和 100%的取向,DSC 法测得 Spectra 900 纤维的结晶度是 73.4%,声速法测得其取向因子是 0.979^[25];②这类纤维的聚集状态并不均匀,图 1.6 中的纵向条文表明这种纤维由 100~200nm 宽的原纤组成;③纤维中还有缺陷存在(例如图 1.5 中的缠结缺陷与图 1.6 中的皱褶缺陷)。

模量是描述在外力作用下材料抵抗形变的一个物理量。模量越大,材料抵抗形变的能