

 工程应用型高分子材料与工程专业系列教材
高等学校“十二五”规划教材

GAOFENZI
CAILIAO
GAIXING

高分子材料改性

■ 杨明山 郭正虹 编著



化学工业出版社

工程应用型高分子材料与工程专业系列教材

高等学校“十二五”规划教材

高分子材料改性

杨明山 郭正虹 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面论述了高分子材料的改性原理、工艺和应用,采用循序渐进的手法让读者理解高分子材料改性的原理和工艺,利用大量的实际应用例子来加深读者对高分子材料改性的理解,并投入应用。对高分子材料改性的设备、工艺和工厂设计进行了较为详细的论述,并按高分子材料种类对现在在国民经济各行业大量应用的高分子材料进行了详细的改性论述,加入了大量的应用实例,使读者阅读后马上能在实际中应用。本书的最大特点是系统性强和实用性强,总结了作者 20 多年的高分子材料改性经验,加入了作者在研发和产业化中投入实际应用的实用配方和工艺,特别是在家电、汽车、电子等领域的实际应用实例。本书主要适用于高分子材料改性生产厂的工程技术人员以及管理人员,也适用家电、汽车、电子、通信等行业的工程技术、设计人员参考,同时适用于高等学校高分子材料专业高年级学生及老师使用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子材料改性/杨明山,郭正虹编著. —北京:化学工业出版社, 2013. 6
工程应用型高分子材料与工程专业系列教材
高等学校“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-17031-6

I. ①高… II. ①杨…②郭… III. ①高分子材料-改性-高等学校-教材 IV. ①TQ316.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 074833 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 战河红

文字编辑: 李 珩
装帧设计: 史利平

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 21 $\frac{3}{4}$ 字数 569 千字 2013 年 9 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: 45.00 元

版权所有 违者必究

前言

随着工农业的快速发展,国民经济各行业对材料的需求大大加快,这不仅表现在需求量上,同时也表现在对性能的需求上,即随着各种产品品质的提高,其对所用材料的性能要求也随之提高。因此对材料本身性能提高的研究是科技工作者正在进行大力研究的课题。正是由于对材料研究的力度加大,所以具有崭新性能的新材料层出不穷,发展很快。因此新材料产业是朝阳产业,充满着无限的发展前景和商机,是各国都在大力发展的产业之一。

高分子材料是新材料发展的重要内容,其发展突飞猛进,特别是工程塑料、功能高分子材料等更是以惊人的速度发展。据统计,2010年世界塑料总产量已达2.5亿多吨,近十年总的年均增长率达5.5%。我国高分子材料工业发展速度也很快,2010年塑料制品总产量达到5800多万吨,年均增长率达10%以上。从产品结构看,塑料薄膜(包括塑料农膜)和日用品塑料占我国塑料消费量的一半以上,而这些塑料制品对材料的性能要求不高,技术含量低,附加值低。所以我国目前也正在调整塑料产业结构,向高技术含量、高附加值产品转移。其中,随着汽车、家电、信息通信、交通运输的快速发展,对高性能塑料材料的需求急剧加大。针对这一情况,加大开发、生产高性能塑料新材料是目前我国塑料工业结构调整的重要内容。

高性能高分子新材料的生产主要有两个途径。一是聚合方法,如目前出现的定向聚合、茂金属催化结合、模板聚合、管道聚合等聚合新技术,来合成具有人们所需要的结构及性能的新材料。这种工艺投资较大,研发周期较长,实现工业化生产难度较大,适合大型石化企业的超大规模化生产。二是通过共混、填充、增强、阻燃等改性的方法来改进高分子材料的性能,通过控制不同聚合物的比例、相容性、界面结构等来实现新功能、高性能的新材料的生产。这一方法具有研发周期短、投资少、见效快、容易工业化生产等优点,因此得到了广泛发展,其发展速度之快,已超过了预想,在汽车、家电、通信、计算机、工具等领域需求量很大。

随着科技飞速发展和人民生活水平大幅度提高,消费者、生产者对汽车、家电、计算机、手机等产品质量、功能和外观设计的要求不断提高和多样化,这就要求新材料的功能化和多样化,促使企业不断提高对新材料的研发和应用,以提高产品的竞争力,保障企业快速、高效的发展。改性塑料由于其特有的性能、市场和经济性的适应性与快速反应性,在汽车、家用电器和电子通信等领域大有用武之地,对推动我国汽车、家用电器和电子通信产品的性能提升,提高同国外著名品牌的市场竞争能力,将起到十分重要的作用,具有显著的社会效益和经济效益。

因此,高分子材料改性是制备新材料的重要手段,极大地丰富了高分子材料的种类和功能,扩展了高分子材料的应用范围和领域,极大地推动了高分子材料的发展。

本书全面论述了高分子材料的改性原理、工艺和应用,采用循序渐进的手法让读者理解高分子材料改性的原理和工艺,利用大量的实例来加深读者对高分子材料改性的理解,并投入应用。本书首先从第1章“高分子材料改性基础”入手,讲述了我国及世界高分子材料改性的发展现状和前景,然后对高分子材料改性的原理、设备、工艺和工厂设计进行了较为详细的论述(第2章),使读者在了解基本知识和原理后进入实用性很强的后续章节。第3章到第7章按高分子材料种类对现在在国民经济各行业大量应用的高分子材料进行了详细的改

性论述，同时加入了大量的应用实例，使读者阅读后马上能在实际中应用。本书的最大特点是系统性强和实用性强，结合了作者 20 多年的高分子材料改性经验，加入了作者在研发和产业化中投入实际应用的实用配方和工艺，特别是在家电、汽车、电子等领域的实际应用实例。本书作者在 20 多年的实践中，积累了丰富的经验，许多高分子材料改性成果已经产业化，并在家电、汽车、电子、通信等行业实际应用，收到了很好的经济和社会效益。

本书第 1~4 章和第 5 章的前半部分由北京石油化工学院杨明山教授编著，第 5 章的后半部分和第 6、7 章由浙江大学宁波理工学院郭正虹副教授编著，全书由杨明山教授审阅定稿。

在本书的编著过程中，作者的学生孙效雷、刘冰、杨金娟、颜宇宏、李光等给予了极大的帮助，在此表示感谢。由于作者的局限性，书中可能有不当之处，敬请同仁批评指正！

杨明山

2013 年 6 月于北京

第 1 章 高分子材料改性基础

1.1 高分子材料改性的目的、意义和发展

随着工农业的快速发展,国民经济各行业对材料的需求大大加快,这不仅表现在需求量大上,同时也表现在对性能的需求上,即随着各种产品品质的提高,其对所用材料的性能要求也随之提高。因此对材料本身性能提高的研究是科技工作者在进行大力研究的课题。正是由于对材料研究的力度加大,所以具有崭新性能的新材料层出不穷,发展很快。因此新材料产业是朝阳产业,充满着无限的发展前景和商机,是各国都在大力发展的产业之一。

高分子材料是新材料发展的重要内容,其对于新材料的重要性已被大家认识。因此,高分子新材料的开发与发展都是很快的,特别是工程塑料、功能塑料、精细塑料等更是以惊人的速度发展。据统计,2010 年世界塑料总产量已达 2.5 亿多吨,近十年总的年均增长率达 5.5%。其中美国塑料总产量占据世界第一,达 7000 多万吨,占世界塑料总产量近三分之一,其次是日本。世界几个大的塑料生产国和消费国或地区为美国、日本、德国、韩国、法国、比利时、荷兰、中国(包括台湾省),这些国家的年产量都达到了 1000 万吨以上。

我国高分子材料工业发展速度也很快。特别是塑料工业自 2008 年起已连续三年产量超过了 4000 万吨,2010 年塑料制品总产量达到 5800 多万吨,年均增长率达 10% 以上,其中农业用塑料约 157 万吨,各种包装用塑料约 642 万吨,日用品塑料约 645 万吨,塑料编制产品 712 万吨,塑料容器约 343 万吨,塑料管材约 800 万吨。从产品结构中可以看出,塑料薄膜(包括塑料农膜)和日用品塑料占我国塑料消费量的一半以上,而这些塑料制品对材料的性能要求不高,技术含量低,附加值低。所以我国目前也正在调整塑料产业结构,向高技术含量、高附加值产品转移。其中,随着汽车、家电、通信、交通运输的快速发展,对高性能塑料材料的需求急剧加大。针对这一情况,加大开发、生产高性能塑料新材料是目前我国塑料工业结构调整的重要内容,同时在企业规模上也要进行整合和重建,以形成具有规模效益的、高性能塑料新材料的生产基地。

就技术角度来讲,高性能塑料新材料的生产主要有两个途径。一是聚合方法,就是在单体聚合的过程中,通过控制不同单体的比例以及添加特种单体来合成具有崭新性能或特种功能的新材料,同时在聚合工艺上进行革新,如目前出现的定向聚合、茂金属催化结合、模板聚合、管道聚合等聚合新技术,来合成具有人们所需要的结构及性能的新材料。这种工艺投资较大,研发周期较长,实现工业化生产难度较大,适合大型石化企业的超大规模化生产。另一种方法是通过共混等改性的方法来改进塑料材料的性能,通过控制不同聚合物的比例、相容性、界面结构等来达到实现新功能、高性能的新材料的生产。这一方法具有研发周期短、投资少、见效快、容易工业化生产等优点,因此得到了广泛发展,其发展速度之快,已超过了预想。这种改性塑料主要是针对汽车、家电、通信、高档工具等的特殊需求而发展的。由于汽车、家电等产品的特殊性及对材料要求的高级化,一般的塑料材料很难满足它们的要求,必须对其改性后才可达到应用设计要求。

据统计,目前国内汽车、家电、通信、高档工具等各种改性塑料专用料的需求量很大。首先是汽车工业特别是轿车工业对塑料专用料的需求较大。每辆汽车用塑料量约占整个

车身重量的 15%。2010 年我国汽车总产量达 1800 万辆以上,对改性塑料专用料的需求量将达 200 万吨以上;其次是家电,目前在各种家电产品中都使用了塑料专用料,如冰箱、冷柜、洗衣机、空调、电风扇以及众多小家电等,预计对各种塑料的需求量达 300 万吨,其中改性专用料约 100 万吨;第三是通信以及计算机等高端产品,随着通信业的发展,移动电话的用量急剧增加。2010 年手机消费量达 4 亿部,则需塑料专用料达 24 万吨;电脑及笔记本电脑对塑料专用料的需求将达 50 万吨,总计约 74 万吨;第四是各种电动工具对改性塑料专用料的需求约 10 万吨。第五,其它行业对改性塑料的需求量约 30 万吨。

从国际上来看,新材料也是各大公司重要的发展内容之一。如目前世界 500 强企业,有很多都有自己的材料研发和生产基地,如 GE 公司、三菱公司、东芝公司、三星公司、LG 公司等。要想把企业做成世界 500 强的企业,必须发展新材料这一领域。从世界范围来讲,改性塑料产量达到了 4000 万吨以上,应用于汽车、家电、通信、计算机等领域,对这些产品的品质保证起到了重要作用。

随着科技飞速发展和人民生活水平大幅度提高,消费者、生产者对汽车、家电、计算机、手机等产品质量、功能和外观设计的要求不断提高和多样化,这就要求新材料的功能化和多样化,促使企业不断提高对新材料的研发和应用,以提高产品的竞争力,保障企业快速、高效发展。改性塑料由于其特有的性能、市场和经济性的适应性与快速反应性,在汽车、家用电器和电子通信等领域大有用武之地,对推动我国汽车、家用电器和电子通信产品的性能提升,提高同国外著名品牌的市场竞争能力,将起十分重要的作用,具有显著的社会效益和经济效益。

同时,合成纤维是人民生活不可或缺的材料,广泛应用于服装等领域,2010 年世界总产量达到 5582 万吨,我国总产量超过 3000 万吨,占世界总产量和总消费量的一半以上。随着人们对服装的舒适性(凉爽或保暖、透气或吸汗等)、时装性、颜色多样性等要求越来越高,普通的纤维材料不能满足这些要求,因此就需要对纤维进行改性,特别是各种功能性纤维层出不穷,丰富了纤维材料的种类,扩大了纤维材料的应用范围,不仅为人们带来了穿着的舒适性,还带来了美观和美丽,为人们的生活多彩多姿提供了重要的材料基础。

另外,橡胶是重要的物资,特别是在交通、汽车、航空等领域具有重要的作用,2009 年世界橡胶总产量达 2200 万吨,我国约 588 万吨。随着橡胶应用领域和使用条件的扩展,很多橡胶制品要求具有特殊的性能,如高导电、高导热、低滞后、防静电、隔音消声、热辐射屏蔽等。一个特别的例子就是提高轮胎的抗湿滑力、降低轮胎的滚动阻力,从而降低汽车的油耗,并提高汽车的安全性。但由于材料开发与应用脱节,橡胶配方设计人员较难找到方便、适用的特种原材料,这就需要对丁苯橡胶、天然橡胶等橡胶原材料进行接枝、增强等改性,赋予其特定的性能或功能。因此改性橡胶的研发越来越受到重视,使橡胶领域出现了前所未有的“研、产、用”相结合的好现象。

总之,高分子材料改性是制备新材料的重要手段,极大地丰富了高分子材料的种类和功能,扩展了高分子材料的应用范围和领域,因此极大地推动了高分子材料的发展。

1.2 高分子材料的结构与性能

高分子聚合物具有较大的分子量,因此高分子物质(又称为聚合物, polymer)具有许多小分子化合物不能比拟的性质,使其成为现代广泛应用、为人类带来极大好处和便利的新材料。

高分子材料在自然界中是广泛存在的。从人类出现之前已存在的各种各样的动植物,到

人类本身,都是由聚合物如蛋白质、多糖(淀粉、纤维素)等为主构成的。而现代高分子材料概念的建立却并不长,是在1920年由著名的科学家 Staudinger 首先提出“高分子”这一概念,后来以高分子科学为基础,发展了高分子材料工程,从而为人类造福。今天,随着科学技术的发展,对高分子结构和性能之间的关系已经积累了相当充分的认识,从而为高分子材料的分子设计提供了依据和条件,部分已成为现实,如可以通过分子设计,以共混、复合等物理的方式来实现,其中,塑料改性也是实现高分子材料功能化的一条重要而简便又经济的途径。因此,改性塑料的发展得到了普遍重视。

塑料是高分子材料中最主要的部分,它的产量和用量约占整个高分子材料的60%以上。塑料又可分为热塑性塑料和热固性塑料。塑料材料与钢铁、水泥、陶瓷、金属、木材等相比,具有如下特点:①结构复杂而精细,容易实现分子设计,同时容易进行改性而满足不同的、多种多样的要求;②密度小,所制部件和产品质量轻,便于携带和移动,同时要求的驱动动力小,从而实现节能;③成型加工方便而经济,可制备大型部件,也可制备成小型和超小型零件,同时可加工结构复杂的精密部件;④外观漂亮,颜色多样,可装饰性优良,可制成五颜六色、五彩缤纷的产品,深得人们的喜爱;⑤大多数耐溶剂性好,耐酸、耐碱、耐盐、耐油、耐水,不腐烂,不生锈,气密性好,可包装有机溶剂、酸、碱、盐等强腐蚀液体和气体;⑥比强度高,有些工程塑料的比强度高于钢铁;⑦韧性优良,耐穿刺性好;⑧很多具有透明性或半透明性,可用于要求透光的地方。

当然,高分子材料也有局限性,如易燃烧,耐老化性还有待提高,不易分解或降解,易造成白色污染等。这些不足可以通过改性来改善,如通过阻燃性改性,可以制得不燃的塑料产品;通过填充淀粉、碳酸钙等,可以制得可生物降解的塑料,从而消除白色污染。这些就为塑料的改性或高分子材料的改性提供了用武之地。

1.2.1 聚合物的结构

结构是材料的基础,有什么样的结构,就有什么样的性能,因而研究高分子材料的结构具有重要的理论意义和实用价值,一直是材料工作者的研究重点和热点。高分子材料的结构非常复杂,具有多样性和精细性,同时具有多层次性,从大的方面可以分为:一次结构(分子结构、链节结构)、二次结构(链结构)、三次结构(聚集态结构)、高次结构(超分子结构和织态结构)。

聚合物结构的主要特点是:①高分子链是由许多结构单元组成的,每一个结构单元相当于一个小分子,由一种结构单元组成的称为均聚物,由两种或两种以上结构单元组成的称为共聚物。②聚合物呈链状结构(还有支链、网链等),高分子主链一般都有一定的内旋转自由度,使高分子链具有柔性。如果高分子链的结构不能内旋转,则形成刚性链。③聚合物的分子量具有多分散性,分子运动具有多重性,使同一种化学结构的聚合物具有不同的物理性能。④聚合物的凝聚态结构存在晶态与非晶态,其晶态的有序度比小分子低,非晶态的有序度比小分子高。同一种聚合物通过不同的加工工艺,获得不同的凝聚态结构,具有不同的性能。同时,还要研究聚合物的热运动,聚合物的松弛与转变,聚合物的性能,聚合物溶液等,为揭示高分子材料结构与性能的规律提供重要理论基础。

(1) 聚合物的一次结构(链节结构) 又称聚合物的近程结构,主要是大分子的结构单元的化学组成、微观结构、键之间的连接方式和空间构型、链节的顺序和大多数链的空间形状。除非化学键受到破坏,一般的这种结构形态不会发生改变。所以,一次结构实质上是结构单元的化学结构(包括化学键和立体化学结构)。结构单元的化学组成决定了链节的结构性能,如杂链耐热性大于碳链,而无机链有无机聚合物性质,耐气候、抗老化、甚至阻燃等等。主链上的取代基不同,对链节上电子排布有影响。取代基的极性、共轭的形成直接影响

到分子链的性能。结构单元的连接顺序有取代基的一端称“头”，有“头-头”和“头-尾”连接方式，二烯类单体聚合还有 1,4-加成和 1,2-加成。结构单元的立体构型有顺式和反式两种构型。一般反式结构位阻作用小，比较容易形成，只有当聚合温度升高时，顺式含量才增加。

在两种以上单体生成的共聚物中，有下列几种情况。①无规共聚：两种结构单元无规则地连接；②交替共聚：两种结构单元有规则地交替出现；③嵌段共聚：每种单体聚合成一定长度的分子链，然后相连成为嵌段共聚物；④接枝共聚：一种单体在另一个单体形成的分子链上接枝形成支链。其性能与均聚物有较大差异。

高分子骨架的几何形状一般是线型的，但有些是交联的，也有梯形的，还有带支链的，一般支链分子不会整齐排列，有梳状、树枝状等等。

(2) 聚合物的链结构（二次结构）

① 聚合物的分子量及其分布 聚合物的分子量表示高分子链的长短，它与高分子材料的力学性能和加工性能密切相关，当分子量达到一临界值时，高分子材料才具有适用的机械强度，并随分子量的增大而提高，直至高分子材料的力学强度随分子量的变化变得缓慢，趋于一极限值。而分子量太大，会给高分子材料的加工带来困难。所以聚合物的分子量要适当控制，同时考虑强度和加工两方面的因素。

聚合物的相对分子质量一般在 $10^3 \sim 10^7$ 范围内，并且具有多分散性，聚合物是不同分子量的同系物的混合物，存在着分子量的分布，通常聚合物分子量是以统计平均值表示。分子量分布对高分子材料加工性能亦有影响。拿同样平均分子量的两份试样来说，分子量分布宽的，加工时流动性好，可能是低分子量物质起到“润滑”的作用。但分子量分布宽的不如分布窄的更耐冲击和疲劳。

② 链的内旋转和柔性 组成高分子主链的 —C—C—C— 是以 σ 键相连接构成的， σ 键是轴对称的，因此 C—C 原子可以在不破坏 σ 键的前提下，相对旋转，称“内旋转”，因而大分子链有很大的柔性。柔性要用统计方法来描述。经常用的数据是链的均方根末端距（链为无规线团时，末端之间的直线距离）。此外，还常用一个“链段”的概念来描述柔性。“链段”是一个假想的段节，链的自旋转只在链段内起作用，长链的运动看成链段之间的运动。显而易见，链段越长，大分子链的“刚性”越大；链段越短，则高分子链的柔性越大；同样的，链段越少，则表现为大分子越“刚硬”，而柔性减小。影响高分子链柔性的主要因素是高分子链的结构：

a. 主链结构。碳链高分子聚合物中，极性最小的碳氢化合物，由于非键合原子间相互作用较小，内旋转位垒和位垒差都较小，高分子链柔性较大。双烯烃聚合物的主链上含有孤立双键， $\text{C}=\text{C}$ 双键为 π 键，不能旋转，但双键碳原子上所连的原子和取代基较少，使双键邻近的单键的内旋转位垒降低，内旋转更容易。因此这类高分子链柔性更好，可作橡胶使用。聚合物主链含芳杂环，使分子链内旋转困难，这类分子链具有较大的刚性。杂链聚合物，即主链上含有 C—O 、 C—N 、 S—O 键，这些单键的内旋转位垒较 C—C 键的低，因此，这些杂链聚合物的分子链都是柔性链。

b. 取代基。高分子链的取代基使主链单键内旋转的位垒增大，柔性降低。取代基的极性愈大，取代基之间的相互作用就愈强，高分子链的内旋转愈困难，柔性愈小。极性取代基在主链上排布的密度愈高，高分子链内旋转愈困难，柔性愈小。如果极性取代基在主链上排布的密度较小，则分子链仍具有较好的柔性。极性取代基在分子链上对称取代，则取代基极性相互抵消，分子链单键内旋转变得容易，柔性较好。非极性取代基由于其空间位阻效应影响高分子链的内旋转。因此，非极性取代基体积愈大，分子链的单键内旋转愈困难，分子链

柔性愈小。

c. 分子量。小分子分子量很小，可以内旋转的单键数极少，构象数也少，故小分子没有柔性。聚合物随分子量的增加，主链单键内旋转即使需克服一定的位垒，仍有许多构象，使高分子链柔性随分子量增大而增大。

d. 交联。聚合物的轻度交联，交联点间链段足够长，对高分子聚合物链柔性基本没有影响；随着交联度增加，链段运动能力下降，单键内旋转受到限制，高分子链柔性下降，交联度很高时，高分子链失去柔性。

e. 温度的影响。环境温度的影响是聚合物内旋转表现出柔性的外因。一般说来，温度越高，分子链越柔顺。

高分子链的构象是指由围绕单键旋转而形成的分子中原子的各种空间排列的形态。高分子链由许多 C—C 单键链接而成，这些 C—C 单键是电子云分布轴对称的 σ 键，原子或基团可以绕轴旋转，使电子云分布不断变化，产生许许多多构象。大多数高分子链是无规线团。

(3) 聚合物的聚集态结构（三次结构、凝聚态结构） 高分子材料，是由许多高分子链按一定方式聚集而成的，而高分子链是如何排列和堆砌的聚集态结构对高分子材料的性能有很大的影响。了解聚合物的聚集态结构特征、形成条件及其与高分子材料性能之间的关系，对通过控制加工成型条件，以获得具有预定结构和性能的材料是十分重要的，同时也为高分子材料的物理改性和设计提供理论依据。

高分子链之间是依靠分子间作用力（范德华力和氢键）的相互作用而聚集在一起，形成平时为我们所用的高分子材料。这些聚合物的聚集态结构包括晶态结构、非晶态结构、液晶态结构和取向结构，以及更高层次的织态结构。由于聚合物分子量很大，分子链很长，分子间相互作用力也就很大，则在温度升高到能克服分子间相互作用力，使聚合物由液态转变为气态前，聚合物的热运动能量已超过其化学键能，使聚合物分解，所以，聚合物只存在液态和固态，不存在气态。

分子间作用力又称“次价力”，不同于化学键（离子键、共价键、配价键及金属键）的力。化学键力常称主价力。主价力一般较强，力的数量级在 $420 \sim 840 \text{ kJ/mol}$ ，而次价力则小得多。次价力通常包括范德华力和氢键力。范德华力又包括取向力、诱导力和色散力。氢键对高分子材料的聚集态结构和性能具有重要和重大的影响，是不可忽视的作用力。对于低分子来说，分子间力与主价力比起来，不足为数，而聚合物中次价力就不能等闲视之了。假如一个结构单元产生的次价力等于一个单体分子的次价力的话，上百个结构单元的次价力就接近链上的主价力了，聚合度成千上万的聚合物，次价力常超过主价力。况且，分子间色散力具有加和性，非极性聚合物中色散力甚至占分子间力的 $80\% \sim 100\%$ 。

因此，聚合物的分子间作用力常常不能用某一种力来简单描述，通常用“内聚能”或“内聚能密度”来描述。内聚能密度低的聚合物，分子间作用力小，分子链不含庞大侧基，链段容易运动，这类聚合物一般作橡胶使用。内聚能密度大的聚合物，如聚丙烯腈、聚酰胺和聚酯等都是含有强极性基团，或分子链间能形成氢键，分子间作用力大，分子结构较规整，易结晶，这类聚合物强度高，一般作为纤维使用。内聚能密度中等的聚合物，如聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯等分子或含极性基团取代基，分子间作用力较大，或含体积庞大的侧基，链段运动较困难，这类聚合物一般用作塑料。有的聚合物既可用作塑料，又可用作纤维。

(4) 聚合物聚集态结构模型

① 非晶态结构模型 最早人们认为非晶态高聚物就是由高分子链完全无规缠结在一起的“无规线团”，但这样的结构不能解释有些聚合物能瞬间结晶的事实。后来 X 射线衍射实

验和电子显微镜观察都发现非晶态高聚物中都存在局部有序性,即内部存在着几纳米到几十纳米的“小晶粒”,所以一些学者提出了不同的局部有序模型,如“两相结构模型”,认为非晶态高聚物主要包括颗粒与粒间两个区域,颗粒区即由高分子链折叠而成的所谓晶粒,大小在3~10nm。这种折叠排列较规整,但比晶态的有序区要差很多,并且一个分子可同时组成几个晶粒。粒间区则是完全无规的,其内混有分子量较低的分子及穿过几个颗粒的高分子链的过渡区,大约1~5nm。这个模型解释了为什么非晶态高聚物密度较完全无规的同系物高,以及高聚物结晶过程相当快的实验事实。

② 聚合物结晶态结构模型 聚合物由于分子链长,对称性差,所以聚合物结晶有两个特点:一是结晶不容易,不规则,结晶度一般不太高;二是结晶不完全,任何晶体均是晶区和非晶区并存。关于聚合物结晶态结构模型很多,其中,有代表性的有以下几个。

缨状胶束模型:该模型以结晶聚合物的X射线衍射图上同时出现明显的衍射环和模糊的弥散环,以及测得的晶区尺寸远小于高分子链长度等实验事实为基础,提出在结晶聚合物中,晶区和非晶区相互连接,共同存在,晶区尺寸很小,大小约在1~100nm,一个分子链可以穿过几个晶区和非晶区;在晶区中,分子链段规则平行排列,通常是无规取向的。而在非晶区中,分子链段是无规排列的。

根据这一模型,晶区和非晶区是不可分的,因此这一模型可供解释结晶性聚合物中晶区和非晶区的共存,并能说明低结晶度聚合物的实验结果。

折叠链模型:电子衍射研究发现,聚合物单晶都具有一般共同的形态,即厚度约为10nm,长、宽达几十微米的薄片晶,并且高分子链的方向垂直于片晶平面。因高分子链的长度可达100~1000nm,所以大分子链只有反复连续折叠,才能形成晶片。高聚物溶液和熔体冷却而形成的球晶中,基本单元也是具有折叠链结构的、厚度为10nm左右的薄片晶。

聚合物的晶体形态有许多种,主要的有单晶、球晶、串晶、纤维晶和伸直链晶体等。它们的形成是依结晶的外部条件(溶液成分、温度、黏度、作用力等)及内部结构不同而不同的,但是它们大部分的最基础结构都是折叠链片晶。

折叠链片晶:高聚物的单晶体一般只能从极稀的聚合物溶液(含量小于0.1%)中缓慢结晶时而得到,它是具有一定规则的几何外形的薄片状晶体。凡是具有结晶能力的高聚物,在适宜的条件下,都可结晶成单晶体。虽然不同的高聚物其单晶外形不同,但都具有折叠链片晶的结晶,即晶片厚一般为10nm,与分子量无关,但随结晶温度及热处理条件而变。

球晶:聚合物在没有应力或流动的情况下,由熔体冷却或从浓溶液(>1%)中结晶,倾向于形成球状晶体,称为球晶。球晶是许多从球心径向生长的晶片形成的多晶聚集体,微束X射线衍射图表明,聚合物球晶中分子链通常是垂直于球晶半径方向排列的。球晶生长是以晶核为中心,从初级晶核生长的多层片晶,在结晶缺陷点发生分叉,逐渐向外张开生长,形成新的片晶,它们在生长时发生进一步分叉形成新的片晶,如此反复,最终形成以晶核为中心、三维向外发散的球形对称结构。球晶的直径可以从几纳米,到几十纳米,甚至可达厘米数量级。

球晶的大小对材料的力学性能有着很大的影响。球晶越大,材料的冲击强度越小,越易破裂,材料的透明性越差。如果球晶尺寸小于可见光波长时,光线不发生折射和反射,材料是透明的。所以研究球晶的结构与形成条件等是很重要的。那么要控制球晶的大小可采取下面三种方法:①将高聚物熔体急速冷却,生成较小的球晶;缓慢冷却,则生成较大的球晶;②采用共聚方法,破坏链的均一和规整性,生成较小球晶;③外加成核剂,可获得小的、甚至微小的球晶。

串晶:这种晶体很像串珠,它是由两部分组成,即中心是具有伸直链结构的纤维状晶体

(即中心部分是细长的脊纤维),脊纤维周围间隔地生长着折叠链片晶(也即次级部分是宽板形附晶)。聚合物溶液在搅拌下结晶时可以形成串晶结构,这是一种晶体取向附生现象,是一个晶体在另一个晶体上的取向生长。大分子链沿着流动方向取向形成折叠链结晶。聚合物在从熔体结晶时也能观察到这种串晶结构。

(5) 聚合物的取向态结构 高分子链是明显的几何不对称的,在某种外力作用下,分子链、链段和结晶聚合物中的晶粒等取向单元沿着外力作用方向择优排列,称为取向。取向结构和晶态结构中分子排列虽然都具有有序性,但是它们是有明显区别的,取向结构仅是取向单元在特定方向作择优排列,通常各个取向单元的方向不完全相同,只不过在特定方向上占优势,是一维或二维一定程度的有序。而晶态结构中分子链是三维规整有序排列的。取向使聚合物在力学、热学和光学等性能发生很大的变化,如在合成纤维生产中采用高速牵伸工艺使分子链取向而使纤维拉伸强度大幅度提高。

聚合物的取向一般分两大类,即分子取向和晶粒取向。作为非晶性高聚物只有分子取向,而结晶性高聚物既有分子取向,又有晶粒取向。作为线型、支化聚合物,长径比很大,所以很易在特定方向上取向,如溶液、熔体透过小孔挤出纺丝的过程,它在流动中受剪切、挤压力的作用,必定沿挤出方向取向,这就是分子取向。所以所谓的分子取向即指聚合物在外力场作用下朝着一定的方向占优势排列的现象。取向方式:①单轴取向;②双轴取向;③晶粒取向。

(6) 聚合物的液晶态结构 液晶态是介于固体晶态和液体态之间的中间态。处于液晶态的物质称为液晶,液晶也就是某些物质在熔融或溶解后所形成的既有液体态物质的流动性,又有晶体态物质的有序性的有序流体。液晶中分子排列的有序程度介于液体中分子的无序排列和晶体中分子的三维有序排列之间。通常,能形成液晶的分子要满足以下条件:①分子中有刚性结构单元,如含有多重键、苯环、芳杂环等刚性基团,这种刚性基团称为液晶基元,是液晶分子有序排列的结构要素;②分子之间有适当的相互作用以维持分子的有序排列,形成稳定的液晶态,因此液晶分子要含有较强的极性基团、高度可极化基团或氢键等;③分子具有不对称的几何形状,如呈棒状或扁平状等,通常分子的长径比要大于10;④分子中含有一定柔性结构单元,如烷烃链等,这种柔性单元称为柔性间隔,是液晶具有流动性的结构要素。液晶大致分为三种不同的结构类型:近晶型、向列型、胆甾型。

(7) 聚合物的织态结构(高次结构) 织态结构是聚合物的高层次结构,是指不同聚合物之间或聚合物与添加剂分子之间的排列和堆砌结构。例如人们平时提到的高分子合金和复合材料的结构同属此类。在高分子材料的开发中,人们为了获得兼具多种优良性能的新材料,大多采取将聚合物共混、共聚、填充、增强等方法将两种或两种以上的不同组分混合,所得的多相混合材料的性能很大程度上决定于微米水平的亚微观相态即织态结构。根据混合组分不同,聚合物多组分混合体系可分为三大类:①聚合物-增塑剂混合体系,即增塑聚合物;②聚合物-填充剂混合体系,即复合材料,它是连续的聚合物相和不连续的填充剂相构成的材料总称,如炭黑补强橡胶、纤维增强树脂;③聚合物-聚合物混合体系,即聚合物共混物,聚合物共混物是由两种或两种以上的聚合物通过物理共混(包括机械共混、溶液浇铸共混和乳胶共混等)或化学共混(包括溶液接枝、接枝聚合和嵌段共聚等)等方法制得的共混物。它与冶金中的合金有许多相似之处,故被人们形象地称为“高分子合金”。

最常见的共混高分子材料是由一个分散相和一个连续相组成的共混体系,通常根据两相组分情况,把它们分为四类:①分散相软(通常指橡胶),连续相硬(通常指塑料),如橡胶增韧塑料;②分散相硬,连续相软,如热塑性弹性体;③分散相硬,连续相硬,如聚苯乙烯改性聚碳酸酯;④分散相软,连续相软,如天然橡胶和合成橡胶的共混物。

1.2.2 聚合物的分子运动和热转变

(1) 聚合物分子运动的特点 聚合物的结构极其复杂, 因此, 聚合物的分子运动也极其复杂和多样化, 有以下几个明显的特征。

① 聚合物运动单元的多重性 高分子聚合物是一个长链分子, 既有整个高分子链的运动, 即整个分子链质心的相对移动, 也存在链段的运动, 即链段间质心的相对移动。还可有更小的运动单元(如链节、侧基)的运动, 各种运动单元运动所需的能量是不同的, 它们的运动在不同的温度条件下发生。聚合物各种运动单元运动与否, 直接反映在聚合物宏观力学状态的不同。

② 聚合物分子运动具有时间依赖性 在外界条件作用下, 物质从一个平衡状态通过分子运动转变到另一个平衡状态, 这种转变不是瞬间完成的, 而是需要时间的, 称之为松弛过程; 聚合物运动时, 受到内摩擦力、黏性阻力等因素的影响, 在外界刺激下, 所发生的相应响应需要一定时间才能表现出来, 所以聚合物的运动是一个松弛过程。

③ 聚合物运动的温度依赖性 聚合物的分子运动极大地依赖温度。由于聚合物分子运动单元比小分子大得多, 运动所受到的阻力也比小分子大得多, 因此, 聚合物的分子运动就需要更高的热能, 其分子运动的活化能就大得多, 所以对温度的依赖性就大得多。

(2) 聚合物的力学状态和热转变 任何一种高聚物, 当它处于不同的温度下, 它都会呈现出不同的力学状态, 本质地反映了不同的分子运动情况。

① 非晶态聚合物的力学状态 非晶态聚合物在不同的温度下, 有不同的分子运动发生, 使聚合物在宏观性能上呈现玻璃态、高弹态和黏流态三种力学状态, 以及从玻璃态到高弹态和高弹态到黏流态的两个转变。

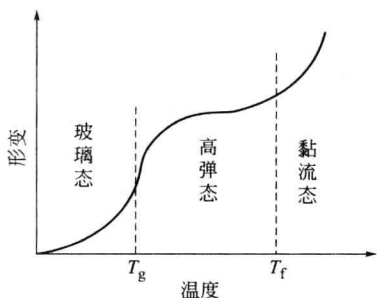


图 1-1 非晶态聚合物的
温度-形变曲线

在恒定外力作用下, 聚合物的形变随温度的变化曲线称为温度-形变曲线, 又称热机械曲线, 典型的非晶态聚合物的温度-形变曲线如图 1-1 所示。

a. 玻璃态 当温度很低时 ($T < T_g$), 此时聚合物分子运动能量很低, 不足以克服分子链单键内旋转所需克服的位垒。整个分子链和链段运动的松弛时间非常大, 难以在有限的时间内察觉, 处于“冻结”状态, 只有小运动单元(链节、侧基等)才能运动, 聚合物呈现玻璃态。在外力作用下, 聚合物形变很小, 形变与外力大小成正比, 外力除去, 形变立即回复, 符合虎克定律, 呈现理想固体的虎克弹性, 又称普弹性。此时聚合物的力学性能表现得与玻璃相似, 故称这种力学状态为玻璃态。

b. 高弹态 随着温度的升高, 分子热运动能量逐渐增加, 当到达某一温度时, 分子的热运动能足以克服内旋转的势垒, 可进行链段运动。它可以绕主链中单键内旋转而不断地改变构象, 但是整个分子链仍处于被“冻结”的状态。这样在宏观上表现为受力时形变很大 ($100\% \sim 1000\%$), 去掉力后可回复, 模量很低, 只有 $10^5 \sim 10^7$ Pa, 该形变为可逆高弹形变, 称为高弹态。高弹态是高聚物特有的力学状态, 高弹形变实质就是分子链伸直和卷曲过程的宏观表现。在高弹态时, 曲线上出现了平台区。这是由于随着温度的升高, 导致分子链段的运动能提高, 致使材料的形变力增大, 另一方面高弹性恢复力(抗变形力)也增大, 两者相互抗衡而相互抵消所产生的结果。

c. 黏流态 当温度继续升高, 由于链段的剧烈运动, 整个大分子重心发生相对位移(即大分子与大分子之间产生了相对滑移), 这时高聚物在外力作用下, 呈现黏性流动, 这种

流动形变是不可逆的,这种具有黏性(或塑性)的力学状态称为黏流态,黏流温度 T_f 随分子量的增大而上升。

② 晶态聚合物的力学状态 当结晶性高聚物处于晶态时,它通常也是处于晶区、非晶区并存的状态,非晶区部分在不同温度下也会发生两种转变。但只要结晶度大于40%,材料的整体可形成一个相对连续的晶相,结晶相所承受的应力远大于非晶相,它的温度形变曲线在温度到达其非晶部分的 T_g 时不出现明显的转折。只有升至 T_m 时,由于晶格被破坏了,晶区熔融了,聚合物运动加剧,进入了黏流态,见图1-2曲线 M_1 。如其分子量很大,导致了 $T_f > T_m$,则晶区熔融后,聚合物仍未呈现黏流,链段却随外力而伸展(卷曲)出现高弹态,直至温度升到了 T_f 以上,方可呈现黏流态,如图1-2曲线 M_2 。后一种情况对成型加工是很不利的,因高温进入高弹态,加工很难进行,再升温又可能导致分解,所以结晶高聚物分子量应控制的低些,只要满足机械强度即可。

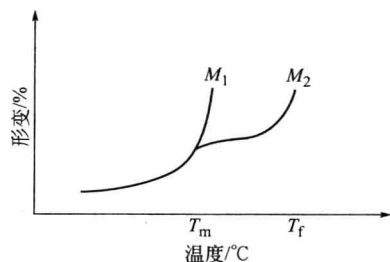


图1-2 晶态聚合物的温度-形变曲线

③ 玻璃化转变 玻璃化转变是高分子材料重要的、具有特征性的转变。高聚物在发生玻璃化转变时,除了力学性质如形变、模量等发生变化外,许多其它的物理性质如膨胀系数、折射率、热导率、比热容、比体积、介电常数等均发生很大变化。所以说玻璃化温度是高聚物的一个重要特征,对高聚物材料的力学性能和使用性能影响很大。对于分子量足够大的聚合物,室温高于 T_g 时为橡胶弹性体,具有高弹性,而室温低于 T_g 时则是坚硬的塑料了。因此人们依据玻璃化转变过程中发生突变或不连续变化的物理性质变化都可测出 T_g 。对于玻璃化转变的机理有三种理论解释:热力学理论、动力学理论和自由体积理论,前两种理论只能给玻璃化转变以定性的解释,而自由体积理论能给出半定量的解释,所以被人们广为接受。

自由体积理论认为,无论液体或固体,其体积均由两部分组成,一部分是由分子本身占有的体积,称为“占有体积”,另一部分是分子间的空隙,或堆砌不规则造成的缺陷——空隙,称为“自由体积”。自由体积无规地分布于高聚物中,它提供了分子运动的空间,给分子链构象的改变提供了可能性。对于任何聚合物由于温度的下降,自由体积收缩,当收缩到自由体积已没有足够的空间供链段运动时的临界温度就为高聚物的玻璃化温度。到玻璃化温度时,自由体积将收缩到一个最小值,此时高聚物进入玻璃态。这时链段运动“冻结了”,自由体积也冻结了,自由体积在聚合物中的分布也维持恒定。在玻璃化温度以上,随温度升高,除了分子振幅、键长变化引起的膨胀外,还有自由体积本身的膨胀。定义自由体积与总体积之比为自由体积分数,以 f 表示。 T_g 时的自由体积分数为一常数,大约为0.025。即玻璃态时,高聚物中自由体积不再随温度变化,为等自由体积状态。

由于自由体积在 T_g 时为一临界值,故 T_g 上下的范围内,高聚物许多物理参数会随温度变化而产生较大的差异,因而测量时会有转折,利用这一转折就可测出聚合物的玻璃化温度 T_g 。

④ 聚合物的黏流温度及其影响因素 黏流温度是聚合物开始黏性流动的温度,是聚合物成型加工的下限温度,而聚合物的分解温度(T_d)则是聚合物加工的上限温度。黏流温度对于选择最佳加工条件是很重要的,其影响因素有以下几个。

a. 高分子链的柔性。高分子链柔性好,链的单键内旋转容易进行、运动单元链段就短,流动活化能就低,因而,聚合物在较低的温度就能实现黏性流动。反之,若高分子链是刚性

的, 分子链的单键内旋转位垒大, 内旋转较柔性链困难, 链段长, 流动的活化能就高, 只有在高温下才能实现黏性流动。

b. 聚合物的极性。聚合物的极性愈大, 分子间的相互作用力也愈大, 则聚合物需要在较高的温度下以提高分子运动的热能才能克服分子间的相互作用而产生黏性流动。所以极性聚合物的黏流温度较非极性聚合物的高。

c. 分子量。分子量愈大, 高分子链愈长, 整个分子链相对滑动时的内摩擦阻力就愈大。并且整个分子链本身的热运动阻碍着整个分子链在外力作用下的定向运动。所以, 分子量愈大, 黏流温度愈高。从成型加工角度来看, 提高黏流温度就是提高成型加工温度, 这对聚合物加工是不利的。因此, 在不影响制品质量要求的前提下, 适当降低分子量是必要的。还应着重指出, 由于聚合物分子量的多分散性, 所以实际上非晶态聚合物并没有明确的黏流温度, 而往往是一个比较宽的区域, 在这个温度区域内均易流动, 可以进行加工。因此分子量分布宽的聚合物容易加工。

d. 外力大小和外力作用时间。外力越大, 则能更多地抵消高分子链的热运动, 提高高分子链沿外力方向的移动能力, 使分子链之间的重心有效地发生相对移动, 因此使聚合物在较低的温度下即能发生黏性流动。但是外力也不能过分增大, 否则会影响制品的质量。延长外力作用时间, 有助于高分子链沿外力方向的移动, 因此, 延长外力作用时间相当于降低聚合物的黏流温度。

聚合物的黏流温度及其影响因素是选择加工温度的一个重要依据, 通常所采用的加工温度比黏流温度高, 但温度过高, 可能会导致聚合物的分解, 这是选择加工温度时必须注意的。

1.2.3 聚合物的黏弹性

黏弹性是聚合物材料的另一重要特性, 也就是说它既有弹性, 又有黏性。因为理想弹性体当受到外力时, 平衡形变是瞬时达到的, 服从虎克定律, 与时间无关。理想黏性体受力后形变随时间线性发展, 服从牛顿定律。这两种都是极端的情况, 事实上物体的行为都往往介于以上两者之间。高聚物也是如此, 它的形变是与时间有关的。这种力学性质随时间而变化的现象称为力学松弛现象或黏弹性现象。

(1) 蠕变 蠕变是指在一定温度下, 较小恒定的外力作用下, 形变随时间而不断发展的现象。这是由于分子间的黏性阻力使形变和应力不能即刻达到平衡的结果。从分子运动和变化的角度来看, 蠕变过程包括下面三种形变。①普弹形变 ϵ_1 : 是由于分子链内部键长和键角的变化而引起的形变, 这种形变是很小的, 也是可以完全恢复的。②高弹形变 ϵ_2 : 是高分子链通过链段运动逐渐伸展的过程, 形变量要比普弹形变大得多。③分子间没有化学交联的线型高聚物, 还会产生分子链或链段间的相对滑移, 称为黏性流动(形变) ϵ_3 。

在适当的外力作用下, 通常在聚合物的 T_g 附近, 可观察到明显的蠕变现象。对于蠕变很小的聚合物, 可以作为工程材料, 制备成机械零部件或精密部件; 对于蠕变较大的材料, 则要采取适当的措施来减少蠕变, 如加入无机填充剂、增强剂(玻璃纤维、晶须、纳米粒子等), 也可以采用交联的方法来减少蠕变, 如橡胶的硫化等。

(2) 应力松弛 应力松弛就是在恒定温度和形变下, 应力随时间的减少而逐渐衰退的现象。应力松弛和蠕变是一个问题的两个方面, 都反映了高聚物内部分子的三种运动情况。当高聚物一开始被拉长时, 分子处于不平衡的构象, 这时就要过渡到平衡构象, 也就是链段顺着外力的方向运动以减少或消除内部应力。如果温度很高, 远远超过 T_g , 链段运动受到的内摩擦很小, 如常温下的橡胶, 应力很快就松弛掉了, 甚至快到几乎觉察不到的地步。如果

温度太低,比 T_g 低很多,如常温下的塑料,虽然链段受到很大的应力,但由于内摩擦力很大,阻止了链段的运动,所以应力松弛很慢,也就不容易在短时间内觉察到。只有在 T_g 附近几十摄氏度的温度范围内,应力松弛现象比较明显。

(3) Boltzmann 叠加原理 Boltzmann 叠加原理是高聚物黏弹性的一个简单、但又非常重要的原理。其根本意义是:高聚物的力学松弛是其整个历史上各个松弛过程的线性加和的结果。对于蠕变过程,每个负荷对高聚物的变形的贡献是独立的,总的蠕变是各个负荷引起的蠕变的线性加和;对于应力松弛,每个应变对高聚物的应力松弛的贡献也是独立的,高聚物的总应力等于历史上诸应变引起的应力松弛过程的线性加和。这个原理之所以重要,在于利用这个原理,我们可以根据有限的实验数据,去预测高聚物在很宽范围内的力学性质。

(4) 时-温等效原理 从聚合物运动的力学松弛性质已经知道,要使高分子链段具有足够大的活动性,从而使聚合物表现出高弹形变,或者要使整个高分子链移动而显示出黏性流动,都需要一定的时间(用松弛时间来衡量)。温度升高,松弛时间缩短。因此,同一个力学松弛现象,既可在较高温度下在较短的时间内看到,也可以在较低的温度下在较长的时间内观察到。也就是说,升高温度和延长对分子运动是等效的,对高聚物的黏弹性也是等效的。利用时间和温度的对应关系,可以将不同温度或频率下测得的高聚物力学性质进行比较和换算,从而得到一些实际上无法直接试验测得的结果。

(5) 力学损耗 当应力的变化和形变的变化相一致时,没有滞后现象,每次形变所做的功等于恢复原状时取得的功,没有功的消耗。如果形变的变化落后于应力的变化,发生滞后现象,则每一循环变化中就要消耗功,称为力学损耗,有时也称为内耗。内耗的大小与高聚物本身的结构有关。

1.2.4 高分子材料的力学性能

高分子材料的应用领域十分广泛,从日常生活品到工业制品中的汽车轮胎和外壳、家用电器和各种机械部件等等。其用途如此广泛的一个重要原因是高分子材料与某些非金属和金属材料一样具有一定的力学强度。

(1) 聚合物的应力应变特性 聚合物的力学强度是指在外力作用下,聚合物抵抗形变和破坏的能力。外力作用的形式不同,衡量强度的指标也不一样,有拉伸强度、压缩强度、弯曲强度、剪切强度、冲击强度等,而最常使用的是拉伸强度和冲击强度。聚合物拉伸时典型的应力-应变曲线如图 1-3 所示。

曲线的起始阶段(OA)是直线,应力与应变呈线性关系,符合虎克定律。从直线斜率可计算出材料的拉伸模量或杨氏模量。在这线性区的应变一般仅有百分之几,这种高模量、小形变的弹性行为是由大分子的键长、键角变化的结果。若材料在此情况下发生断裂,属于脆性断裂,断裂时的伸长率,称为断裂伸长率。直线下的面积表示脆性断裂所需要的能量。韧性材料在此时并不发生断裂,而是经过屈服点Y以后,发生断裂,即称为韧性断裂。在屈服点Y处对应的应力称为屈服强度或屈服应力。屈服点对应的应变称为屈服应变。经过屈服点后材料出现较大的形变,若此时除去外力,形变一般已无法完全回复。同时,材料继续形变所需的应力稍有降低,称此现象为应变软化。其原因一般认为,在外力作用下,聚合物分子的构象发生了变化,变成容易流动的结构,继续形变需要的应力降低,出现应变软化现象。但到一定应变以

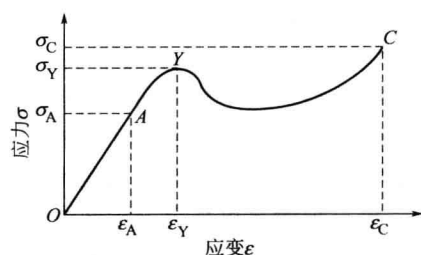


图 1-3 典型的拉伸应力-应变曲线
A—弹性极限; Y—屈服点; C—断裂点

后,继续形变所需要的应力又增加,称为应变硬化。应变硬化产生是由于高度拉伸时发生结晶化或在拉伸方向分子链发生取向,在拉伸方向的强度提高,这种情况在晶态和非晶态聚合物中均能发生。继续拉伸到C点发生断裂,断裂点C的应力称为断裂应力,对应的应变称为断裂伸长率。曲线下的面积是发生韧性断裂所需要的能量。

大多数聚合物在适宜的温度和拉伸速率下都可以冷拉并出现局部变细,形成细颈,称为颈缩现象。颈缩现象的产生,可能是局部试样中的有效截面积比较小,受到较高的应力,首先发生屈服,也可能是由于材料性能的缩胀不均,存在薄弱点,造成试样某一部分的屈服应力降低,在较低的应力下屈服。一旦当试样中的一部分已达到屈服点后,形变将继续在这个区域中发生,形成细颈。细颈和非细颈部分截面积分别维持不变,而这个细颈局部区域内形变将继续,非细颈部分逐渐缩短,直至整个试样完全变细,导致应变硬化发生和断裂。

不同的聚合物的拉伸应力-应变曲线是不同的,分别呈现不同的断裂行为(图1-4)。按应力-应变曲线可分为五种力学性质的高分子材料。

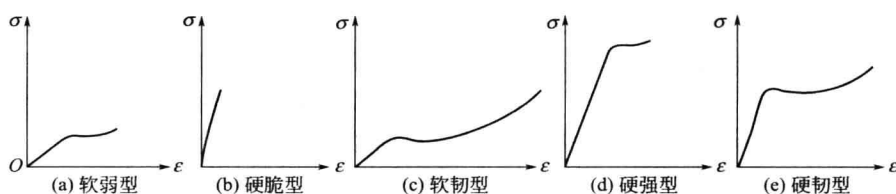


图 1-4 聚合物不同的断裂形式

(2) 聚合物的拉伸破坏行为 从分子结构的角度来分析,高聚物之所以有抗外力破坏的能力,也就是说具有一定强度,主要是靠分子内的化学键合力、分子间的范德华力和氢键所提供的。材料之所以被破坏了,也就意味着这些键的断裂和分子间相互作用力的破坏。聚合物有三种破坏情况。

第一种情况,高聚物的断裂必须破坏截面积上所有的分子键。首先要计算出一根键破坏所需要的力。可以从键能的数据来进行估算,一根主价键断裂时所需要的力大约为 $3.9 \times 10^{-9} \text{ N}$ 。如果知道了每平方米所容纳的键的数目,就可算出高聚物的理论强度。理论上,聚合物的断裂强度可达到 $2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2 = 2 \times 10^4 \text{ MPa}$,可实际上,聚合物的断裂强度基本上在 $20 \sim 200 \text{ MPa}$,比理论值低很多。

第二种情况是分子间力的破坏情况,即分子间滑脱的断裂现象。它的形成必须使分子间的氢键、范德华力全部破坏才能达到。经计算,分子间作用力之和比共价键大几十倍,所以断裂完全是由分子间的滑脱是不可能的,其中定有其它的因素及分子破坏形式。

第三种情况也是由分子间力的破坏造成的,是分子垂直于受力方向的断裂,这种断裂是由部分氢键或范德华力的破坏所导致的。这种情况下氢键的分段作用长度为 0.3 nm ,解离能为 20 kJ/mol ,拉断一个氢键所需要的力为 $1 \times 10^{-10} \text{ N}$,而范德华力的分段作用长度为 0.4 nm ,解离能为 8 kJ/mol ,拉断一个范德华键所需的力为 $3 \times 10^{-11} \text{ N}$ 。按第三种情况计算出的强度与实际测得的高度取向的纤维的强度比较接近,属同数量级。

经过计算与比较,结论是高聚物的实际强度都远远低于高聚物的理论强度。分析原因大致如下:第一,在理论计算中假定分子是较规则排列或高度取向的,可实际上任何材料都不可能达到理论假设的那种规整排列及高度取向;第二,材料结构中总会存在各种缺陷,或是裂缝,或是杂质、气泡、空洞,缺陷处应力集中,所以材料容易从此处破坏;第三,材料在运输和使用中经摩擦容易在表面形成划痕,使强度下降。

高聚物材料在加工成型时会产生缺陷,其原因为:①加工时如熔融注射,接近模具的部