

聚合物科学与材料

A. V. 托博尔斯基 编
〔美〕 H. F. 马克

《聚合物科学与材料》翻译组 译

科学出版社

内 容 简 介

本书从结构与性能关系的观点出发。首先讨论了聚合物的基本概念、分子量与分子量分布、溶液与熔体的性质、固体的性质、相变、结晶性与粘弹性以及强度等问题。然后又讨论了聚合物作为材料在橡胶、塑料和纤维方面应用的问题。取材较新，叙述简练，是一部联系高分子科学与高分子工业的著作。

本书适合从事高分子科学研究和橡胶、塑料、纤维等高分子工业生产的工作人员阅读，亦可用作高等学校高分子专业的教学参考书。

A. V. Tobolsky, H. F. Mark, Ed.

POLYMER SCIENCE AND MATERIALS

John Wiley, 1971

聚 合 物 科 学 与 材 料

A. V. 托博尔斯基 编
〔美〕 H. F. 马克

《聚合物科学与材料》翻译组 译

•
科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

•
1977 年 8 月 第 一 版 开本：787×1092 1/32
1977 年 8 月 第 一 次 印 刷 印张：14 1/2
印数：0001—6,700 字数：327,000

统一书号：13031·569

本社书号：820·13—4

定 价：1.50 元

目 录

第一章 聚合物分子	1
1. 线型聚合物分子	1
2. 官能度的概念	7
3. 聚合物的立体定向性	8
4. 聚合物的规整性	10
5. 聚合物在溶液中	11
6. 固态时的聚合物	11
参考文献	13
第二章 分子量和分子量分布	14
1. 平均分子量的概念	14
2. 平均分子量的测定	16
3. 光散射	24
4. 超离心	40
5. 分子量分布	42
参考文献	44
第三章 聚合物分子的构象	46
1. 线型大分子的无规线团模型	51
2. 围绕化学键的受阻旋转	63
3. 真实大分子链中的近邻相互作用	66
4. 已占容积效应(长程相互作用)	68
参考文献	72
第四章 聚合物溶液热力学	75
1. 热力学函数	75

2. 理想溶液	78
3. 非理想混合熵	79
4. 混合热	80
5. 稀释自由能	83
6. 溶解度与溶胀	85
7. 线团、棒、球、椭球	87
8. 广义溶度参数	89
9. 螺旋-线团转变	90
参考文献	91
第五章 聚合物溶液和熔体的流体力学	93
1. 简单液体的粘度	93
2. 液体粘度的温度依赖性	94
3. 聚合物溶液的粘度	96
4. 特性粘数和分子量的关系	97
5. 聚合物熔体的粘度	100
6. 简单液体的扩散	101
7. 沉降速度	103
参考文献	104
第六章 相转变和玻璃化现象	106
1. 分子固体中的热运动和相转变	107
2. 转变点的体膨胀	109
3. 熔化熵和熔化焓	111
4. 在固-固转变时熵和焓的变化	118
5. 转变点的热力学关系式	118
6. 玻璃化现象(玻璃化转变)	119
7. 在 T_g 时的 PVT 性质的变化	122
8. 分子结构对 T_g 的影响	125
9. T_g 的混合法则	133

10. 测定 T_g 的实验技术	134
参考文献	136
第七章 介晶态——液晶及塑性晶体	138
1. 介晶现象	138
2. 液晶结构	147
3. 液晶化合物的化学结构	152
4. 多态介晶和亲液介晶	155
5. 物理性质	156
6. 生物体系中的液晶	165
7. 聚合物液晶	167
8. 液晶的实际应用	174
参考文献	175
第八章 聚合物的结晶性	179
1. X 射线衍射	179
2. 显微术(显微镜检查法)	184
3. 比容	192
4. 与电磁辐射的相互作用	194
5. 结晶热力学	197
6. 结晶动力学	200
7. 结晶聚合物的取向	203
参考文献	205
参考书目	206
第九章 橡胶弹性	207
1. 应力和应变的概念	207
2. 理想气体和晶体的状态方程	210
3. 橡胶状行为	213
4. 孤立链的状态方程	215
5. 网络的状态方程	217

6. 网络的位相学	220
7. 热弹性	222
参考文献	224
第十章 聚合物的粘弹性	226
1. 线型非晶聚合物的模量温度曲线	226
2. 非晶聚合物的转变区	232
3. 结晶度与交联	233
4. 共混物, 接枝共聚物, 嵌段共聚物	237
5. $\tan \delta$ 的测量	239
6. 应力松弛	242
7. 蠕变	244
8. 分子模型	246
9. 化学应力松弛	248
参考文献	250
第十一章 聚合物的强度	251
1. 聚合物的力学性能	251
2. 聚合物中的内聚力	253
3. 不结晶热塑性塑料的一般行为	258
4. 分子和超分子结构	264
参考书目	268
第十二章 透过聚合物的扩散	269
1. 基本概念	271
2. 气体渗透性的测量	277
3. 气体扩散系数和气体溶解度的测量	279
4. 扩散与聚合物形态的关系	280
5. 非晶态聚合物中气体溶解度的估计	281
6. 聚合物的渗透性、扩散和溶解性质	281
7. 选择渗透度	285

8. 高效分离用的聚合物薄膜·····	286
9. 级联扩散·····	288
10. 水的脱盐·····	290
11. 生物学上的应用·····	294
12. 工业规模的氢气扩散纯化·····	295
13. 超滤·····	295
参考文献·····	296
第十三章 橡胶科学 ·····	298
1. 加工及硫化·····	298
2. 形变·····	311
3. 强度·····	317
4. 耐久性·····	323
5. 结论·····	327
参考文献·····	327
第十四章 塑料科学 ·····	331
1. 热塑性塑料·····	331
2. 热固性塑料·····	358
3. 复合材料·····	365
4. 应用·····	377
参考文献·····	378
第十五章 纤维科学 ·····	380
1. 天然纤维及人造纤维的生产·····	380
2. 几何特性·····	383
3. 力学行为·····	385
4. 纤维结构·····	389
5. 取向及拉伸·····	392
6. 收缩及退火·····	393
7. 弹性纤维·····	395

8. 染色.....	397
9. 棉纤维的生长及形态.....	398
10. 纤维素纤维的交联.....	403
11. 角朊纤维的形态.....	404
参考文献.....	410
第十六章 平衡聚合	414
1. 统计热力学理论.....	414
2. 二常数理论.....	415
3. 己内酰胺的平衡聚合.....	417
4. 硫的平衡聚合.....	419
5. 平衡共聚合.....	423
参考文献	424
索引	425

第一章 聚合物分子

H. MARK 和 A. V. TOBOISKY

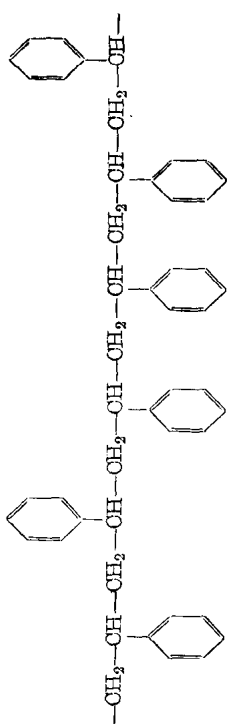
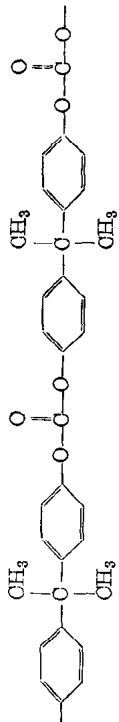
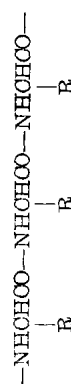
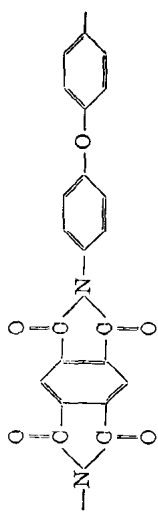
1. 线型聚合物分子

聚合物科学的基本观念是线链型分子的概念，其主链中所含的原子以主价力相结合，虽也可包括离子键及金属键，但以共价键为主。表 1 中列有少许例子。

在上一世纪后半叶之前，关于“分子结构”或分子的“结构”的表达并未获得真正的意义。一般地讲，从前的化学家对于他们所分析或合成的分子，满足于用计算的化学式去表征化学组分，并尽可能描述其性质——颜色、结晶习性、比重、折射率、熔点、沸点、溶解度、化学特性等等。

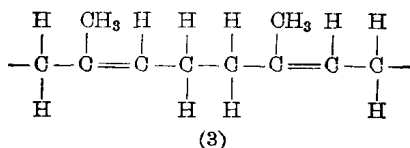
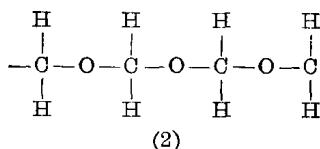
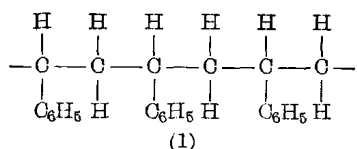
大约一百年前，当确定化合物的分子结构成为化学方面出版物的一个重要的和压倒一切的任务时，正是 Kekulé 成了这种新途径的倡导者，他提出了一种想法，认为碳原子能形成分子链，而其它原子，如氢、氧或氮，则能挂在链上。之后，他在其开链概念上又加上了闭环的概念，并从而全面地解释了脂烃化学与芳烃化学的主要区别。那些时日中所有的几何化学式都论及普通小分子的结构与行为，而当 Kekulé 在 1877 年成为波恩大学的校长时，在其就职演说中就讲得更普遍、更广泛。他发展了他的假设，即认为与生命最直接联系天然有机化合物如蛋白质、淀粉、纤维素等，可能含有极长的链，并从这种特殊结构中导出其特殊性质。

把重点从组分变为结构，引起了这样的要求，即任何化学家在其发表的文章中得写出他所研究的物质的化学结构式。

无规立构聚苯乙烯	
聚碳酸酯	
合成聚肽	
芳环聚亚胺	

在本世纪初前后，在结构有机化学方面最大的推动者之一是 Emil Fischer，早在 1893 年他就认为纤维素的构造是聚糖，并表达成这样的意见，即它可用葡萄糖单元的链来表示，他以后的系统工作，也毫无疑问地表明了他明确并着重建议的聚肽和天然蛋白质应具有长链结构。

在 1920 及 1921 年，出现了三篇重要的论文，根据总的考虑对某些合成的与天然的化合物提出了长链结构，特别对于纤维素还指出长链特征比之其他结构是更可取的结构。这三篇论文中的第一篇是 Staudinger 发表的，他对聚苯乙烯(1)，聚氧甲烯(聚甲醛)(2)和橡胶(3)的化学式提出具有如下所示的线型长链结构：



这些化学式直到今天仍然是被接受的。

第二篇论文是 Freudenberg 发表的，他对纤维素裂构时所得的纤维二糖提供了新的实验数据，并指出最有效的数据是与长链结构一致的。

在第三篇论文中，Polanyi 得到的结论是，由天然纤维素纤维所测得的 X 射线衍射斑点，可与长的葡萄糖链结构相符

合,或可与含有两个葡萄糖酐单元的环相符合。

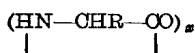
根据所有的有效数据和各种纤维素衍生物的 X 射线衍射图,以及纤维素及其裂构产物的光学活性等进一步的证明, Meyer 及 Mark 对于现今仍然接受的纤维素的链状结构,以及纤维素纤维的结晶-非晶态特征,累积了令人信服的材料。

1900 年, Bamberger 及 Tschirner 用重氮甲烷(CH_2N_2)与 β -苯基羟胺作用,得到了一种白垩土样的粉末,其熔点为 128°C , 他们认为是聚甲烯, $(\text{CH}_2)_n$ 。这是对一种聚烃——线型聚甲烯的第一次正确地列出了化学式和进行了描述,其结构及性能与线型 1, 2-聚乙烯相同。

由于 Katz 发现拉伸的天然橡胶具有类似纤维的 X 射线衍射图象,而且 Hauser 和 Mark 以及 Meyer 和 Mark 对此图象作了定量解释,使 Staudinger 对天然橡胶所建议的那种链结构获得了可靠的支持。

Fischer 在对聚肽和蛋白质的多年研究中,对于这些物质的结构,除了表明其线链特征外没有再建议任何其它的结构,而这种线链是由许多胺基酸单元所组成,彼此用正常的 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 键相连接,正如在所有的酰胺和聚肽中那样。

Fischer 的助手之一 Herman Leuchs 在真正合成聚肽的方向上通过制备与研究 α -氨基酸 N-碳酸酐迈出了更大胆的一步;它们在升高温度与存有痕量水汽时分解,放出二氧化碳而生成固体产物,他认为这是“环状单体”的“聚合物”。



于是,借助于分析与合成,线型大分子或线型聚合物的概念就带着日益增长的活力显露出来。

虽然对最重要的天然物质——纤维素、橡胶、蛋白质和淀粉——首先提出了高度聚合的或大分子的特征,而且之后更

加可靠地加以确认,但是许多科学家并不相信,而喜欢这样的概念:即这些物质含有小的建造单元,且彼此系借聚集的或缔合的特殊强力结合起来的,且假定它们具有一种新的但仍不了解的特征。

所有研究中的物料都是活的生物——植物或动物的产物,这一事实提供了一种有利于新鲜事物的、吸引人的、可能是完全合理的论证。为了了解所有这些物料的结构与性能,我们仍要学习与弄清这些新鲜事物。但是,像在科学和历史上常遇到的那样,在为证实大分子理论而发展起来的更多的与更好的实验事实的影响下,那些有点幻想的说法总会逐渐消失掉的。

有许多因素终于使天平倒向极大的链状分子这种概念的一边。其中之一是X射线衍射方法的迅速改进与提高,它一而再地不仅给出有利于长链的答案,而且还允许过并仍然允许着日益详细地对大分子中的每一扭结与扭曲加以描述。

另一重要的推动是Svedberg 超离心机的采用,由于它是对分子量在40,000至几百万的范围内第一种能提供直接的与重现的测试方法,所以它起着决定性的作用;与此同时,改进的渗透计对这些数据增加了重要性与可靠性。

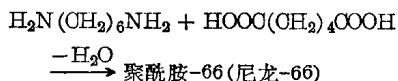
大概比其它任何单一因素更为有力的是Carothers及其助手们的工作,他们对长链概念的最后突破作出了贡献。他的努力是从合成与鉴定扩展到最终性能,围绕着缩聚物与加聚物,并予以同等重视。他对所有先驱者的工作进行了细致的分析后,使他很早得出了大分子假说是正确的结论,而他自己所有的实验都加强了他的信念。对他说来,缔合假说与长链理论的争论是过去的事了,他依靠长链理论在科学上与工业上取得了完全的成就。

当化学中这一新分支的基本概念一旦确实建立后,聚合

物化学家便安排有用的与实际的工作：合成新的单体；对本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合与乳液聚合等聚合过程的机理进行定量研究；在统计热力学的基础上对溶液中的大分子进行鉴定；并对固态时的性能进行基本研究。这些研究结果是对橡胶、塑料、纤维、涂料、胶粘剂的性质的基本了解。

2. 官能度的概念

Carothers 所用的基本的与高度成功的观念是当量的双官能单体——如己二酸和己二胺——进行反应，如果强使这一反应高度完成，则能得到极高分子量的线型聚合物。



若添加少量单官能的物料如硬脂酸，则得到低分子量的产物。如添加少量三官能或更多元的胺或酸，则生成网状结构。

即使分子量极高的线型聚合物，一般地均能溶解于适当的溶剂（如耐纶-66 能溶于甲酸），而网状聚合物则不能溶于任何非裂构性溶剂。而且，在足够高温时，线型聚合物的行为有如高粘度的液体，因此能加以挤压、模压或成型。网状聚合物的粘度则无限高，因此必须在模型中合成，以使成型物获得所希望的形状。

要制成纤维的话，必须将熔融的聚合物在细孔（喷丝嘴）中强行通过，或将溶解的聚合物强行通过喷丝嘴并喷至沉淀浴中。根据这一理由，合成有机纤维得用线型聚合物制取，例如杜邦公司首先制成了尼龙。

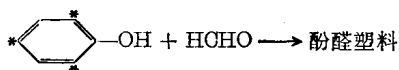
有时，在线型聚合物已经成型后，希望引进少量的交联以制取一种疏松的三向网络。例如，天然橡胶加 2% 硫与其它化学药品加以混炼，并在中等温度与压力下压入轮胎模型。再将这模型在 140°C 加热约一小时，硫就在聚异戊二烯链之

间生成少许单硫及多硫的交联桥。这样制得的硫化橡胶 (Goodyear) 就不再能溶解, 在热与压力下就不再流动。

聚乙烯带用高能辐射辐照后, 通过氢原子的排出而产生交联; 这样得到的新产品在高温下便不再能熔融与流动。

用纤维素与聚对苯二甲酸乙二酯(涤纶)的复合纤维制成的衣服, 放在烘箱中加热, 使纤维素发生交联反应(例如, 使纤维素中少许羟基与二羟甲基脲相作用), 这样便可制成永久熨就的衣服。

高度交联的网络能用多官能的单体制得; 例如, 酚醛塑料系用苯酚与甲醛制成:



标星号的位置能与甲醛相作用, 失去水而生成亚甲基桥。将这种三向网络加以化学“蒸发”时需要极大的能量, 因此可用以制造人造卫星鼻锥上的烧蚀材料或隔热材料。

3. 聚合物的立体定向性

1955 年 Natta 有一极其重要的发现, 这最好按照历史的发展过程来解释。

20 年代由 Staudinger 用来研究的聚苯乙烯, 是用苯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}\phi$ 加入少量有机过氧化物后加热制成的。这一聚合反应通过不断生长着的自由基进行。

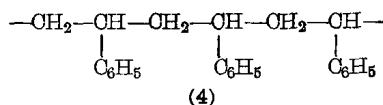
用这种方法制成的聚苯乙烯, 30 年代在德国发展成为工业塑料, 稍后亦在美国发展起来。这是一种透明的、坚硬的非晶态玻璃。在 X 射线衍射图上没有晶格有序性的证据。这种聚合物在室温时能在苯中很好溶解。

1935 年左右, 英国帝国化工公司在乙烯中加以痕量的氧气作为催化剂并在高温高压下进行聚合, 制成聚乙烯。这一制

品在每 100 个亚甲基链节上约有二个丁基支链和一个乙基支链。这一聚合物也是通过不断生长着的自由基进行的。这种聚合物约 50% 是结晶的。

在 50 年代早期, Ziegler 表明用“Ziegler 催化剂”——三烷基铝与钛盐(如四氯化钛)的混合物——乙烯是能够在低温、低压下进行聚合的。这一异常平稳的聚合反应的机理并不完全清楚, 但与自由基机理不同。产物几乎是完全线型的聚乙烯(无支链)。这种聚合物的结晶度几达 90%, 因此其密度高于高压法的聚乙烯, 这两种产品通常分别称为低密度聚乙烯与高密度聚乙烯。

1955 年, Natta 用 Ziegler 催化剂聚合苯乙烯。其结果振动了化学界, 得到了一种新型的线型聚合物。它在室温时不能溶于苯, 需用回流的氯苯去溶解。这种新型聚合物是结晶的, 这与自由基聚合的聚苯乙烯不同, 后者是非晶态的。根据 X 射线研究及其它证据, Natta 指出这种新的聚苯乙烯(4)是全同立构的:



在这种结构中, 苯基都是“向上”或都是“向下”的, 而与自由基聚合的聚苯乙烯不同, 后者中的苯基是无规地“向上”或“向下”的。

Natta 还制备了三个品种的聚丙烯: 全同立构的、无规立构的与间同立构的。在间同立构聚丙烯中, 甲基有规则地交替地“向上”与“向下”。全同立构与间同立构的聚丙烯都是结晶的; 而无规立构的品种则是非晶态的。在目前, 结晶聚丙烯是一种重要的塑料与薄膜。

全同立构聚丙烯和全同立构聚苯乙烯都无光学活性,