

高分子物理

天津大学化工系高分子教研室 编

化学工业出版社

57, 573
27

高 分 子 物 理

天津大学化工系高分子教研室 编

21072/5

化 学 工



内 容 提 要

本书系统浅显地概述了高分子物理的内容,主要包括:聚合物的结构、聚集态、力学状态及其转变、力学性能(弹性、粘性、粘弹性及强度等)、电学性能、高分子溶液性能及其他有关性能等。此外,对聚合物结构的研究方法也有简要介绍。通过学习本书可使读者对聚合物的结构和性能有个基本了解。本书对进一步深入学习高分子物理可起入门作用。本书可供高等院校与高分子有关的专业学生阅读,也可供从事高分子材料的合成、加工与应用的有关技术人员和具有一定文化水平的工人参考。

本书由胡金生主编,参加编写的还有方道斌、方洞浦、许祖慧、徐德恒、刘玉茹及王重庆、董丽美等。

高 分 子 物 理

天津大学化工系高分子教研室 编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

煤炭工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $7 \frac{1}{8}$ 字数 156 千字 印数 1—57,050

1979 年 4 月北京第 1 版 1979 年 4 月北京第 1 次印刷

书号 15063·3013 定价 0.75 元

前 言

半个世纪以来，高分子合成材料(塑料、合成纤维、合成橡胶)获得了极为引人注目的发展。产量的增长率超过钢铁、水泥、木材、天然橡胶、棉、毛等任何传统材料。在生活日用、工业技术及尖端科学上无处没有它的足迹。仅以 1970 年为例，世界高分子合成材料的总产量约 4000 万吨，其中塑料 3000 万吨，超过金属铝的产量；合成橡胶 583 万吨，超过天然橡胶量一倍多；合成纤维 493 万吨，也与棉花的产量相距不远。

高分子合成材料之所以获得这样大的发展，众所周知，有其合成和应用两方面的原因。在合成方面，高分子合成材料的原料来源充裕、广泛，有煤、石油和天然气。化学合成的效率很高，一个年产 45,000 吨合成橡胶的工厂，其产量相当于一个占地 45 万亩的橡胶园；且生产不受气候、生长时间的限制。促使高分子材料发展的第二个原因是它在应用方面的优异性能。高分子合成材料具有品种多、性能好的特点，如一般所说的质轻、透明、强韧、有弹性、耐化学腐蚀和易成型加工等，特别是它的综合性能如透明而不脆、强韧而质轻，尤非普通玻璃、钢铁所能比拟。当然在这些优点之外，也要看到高分子材料还存在许多不足之处，甚至是很严重的缺点，如耐老化性差，耐热性不高，硬度、刚性不够等，还需提高改善。

高分子材料既不是万能的，使用时就应注意发挥其所长，

克服其所短。高分子材料品种繁多，性能各异，如何认识、掌握？常是摆在应用者面前的一大问题。这就需要按照毛主席在矛盾论中所教导的：“要抓住事物的本质”；“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。”聚合物的性能是它内部结构的反映，因此要掌握高分子材料的性能规律，就要从其结构入手，认识其结构，研究结构与性能的关系。

此外，对于高分子合成者来说，了解高分子的结构与性能也是重要的，这可促使合成更有明确的目标和方向。

对结构与性能的研究是沟通高分子合成和应用的桥梁。这个环节抓得好，可以大大促进高分子的合成和应用工作的发展。历史事实已向我们做了很好的说明：例如人类接触和应用高分子材料为时很早(如吃的淀粉，穿的纤维)，但在近代科学发展以前，人们仍一直对它缺乏本质的认识，所以应用水平不高，多限于简单的应用。到上世纪末，近代化学发展以后，人们才开始确立物质的组成和结构的概念。对高分子物，重要的里程碑是本世纪二十年代提出的链式分子结构模型。这一结构模型使人们对高分子的认识从过去胶体化学的范畴中解脱出来，正确解释了聚合物结构与性能的关系。作为高分子物最重要的性能指标的分子量的测定，正是在这样的基础上建立起来的。无疑，这对高分子化合物的合成和应用起了很大的促进作用。许多重要的聚合物如聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯都是在这以后一个接一个地制备出来，并成功地应用在各个方面。1950年以后，高分子合成和应用有了更大的发展，促使结构和性能的研究也迅速发展，从而逐渐形成一门新的科学——高分子物理学。它与高分子化学相辅相成，共同为实现分子结构的设计和合成打下理论基础，

进而合成各种用途的聚合物。

编写本书的目的旨在使读者对聚合物的结构和性能有一基本了解。本书内容曾在《合成材料》刊物上连载过，此次汇编成书，作者又重新进行了整理，并做了较大的改动和补充。由于时间仓卒，水平所限，缺点和错误在所难免，敬请读者批评指正！

编 者

目 录

前言	1
第一章 聚合物的结构	4
一、大分子链的结构	6
1. 链的形式	7
2. 链的大小	10
3. 单体单元在链中的连接方式和顺序	12
4. 链的立体异构	15
二、大分子间的作用力	18
三、大分子链的柔性	22
第二章 聚合物的聚集态	31
一、聚合物的结晶	31
二、结晶聚合物的结构	36
三、无定形聚合物的结构	41
四、外界条件对聚合物结晶的影响	42
五、结晶对聚合物性能的影响	45
第三章 聚合物的力学状态及其转变	48
一、线型无定形聚合物的力学状态及其转变	48
二、玻璃化转变	52
1. 玻璃化温度	52
2. 影响玻璃化温度的因素	56
三、结晶聚合物的力学状态与转变	57
四、结晶聚合物的熔点	60
五、体型聚合物的力学状态和转变	61
六、多重转变	62

第四章 聚合物的力学性能(一)

——高弹性和粘弹性	65
一、应力与应变	65
二、橡胶弹性	66
三、橡胶弹性的热力学基础	71
四、粘弹性	75
1. 蠕变	76
2. 应力松弛	79
3. 滞后现象和内耗	81

第五章 聚合物的力学性能(二)

——强度和破坏	84
一、聚合物的理论强度	84
二、聚合物的拉伸破坏行为	87
三、冲击强度	92
四、开裂	93
五、聚合物的增强	96

第六章 聚合物的粘流性

一、粘度的定义及测定	102
1. 毛细管粘度计	103
2. 旋转式粘度计	104
二、聚合物熔体粘度与分子量的关系	106
三、聚合物熔体粘度与剪切速率的关系	108
四、聚合物熔体粘度与温度的关系	113
五、聚合物熔体粘度与压力的关系	116
六、拉伸粘度	116
七、聚合物熔体流动中的弹性效应	117
1. 膨胀	117
2. 熔体破坏	118

第七章 高分子溶液

120

一、聚合物的溶解	120
1. 大分子结构的影响	120
2. 溶解度参数	122
二、溶解度与分级	126
三、高分子稀溶液的依数性	129
四、高分子溶液的光散射	134
五、高分子溶液的粘度	139
六、凝胶透色谱(GPC)	144
第八章 聚合物的电学性质	149
一、聚合物的介电性质	149
1. 极化	149
2. 介电常数和介电损耗	151
3. 聚合物结构与介电性质的关系	153
4. 介电损耗的利用	158
二、聚合物的导电性质	159
1. 聚合物的电导	159
2. 聚合物导电性的表示方法	160
3. 聚合物结构对导电性质的影响	161
三、击穿强度	162
1. 热击穿	163
2. 电击穿	164
第九章 其它性能	166
一、聚合物的耐热性	166
1. 热变形性	166
2. 热降解与氧化	171
二、光学性能	175
1. 透明性	175
2. 折射	176
3. 反射和内反射	177

4. 双折射	179
三、聚合物的透气性	180
第十章 聚合物结构的研究方法	190
一、红外吸收光谱法	191
1. 红外光谱与分子振动	191
2. 红外光谱与分子结构	194
3. 红外光谱在聚合物研究中的应用	195
二、核磁共振	199
1. 核磁共振的原理	199
2. 化学位移	201
3. 自旋-自旋劈裂	202
4. 核磁共振在聚合物结构研究中的应用	203
三、裂解气相色谱	205
1. 同系共聚物的分析	207
2. 共混物和共聚物的区分	208
3. 热固性树脂的分析	208
四、X射线衍射	209
1. 晶态与非晶态的确定	212
2. 结晶度的测定	212
3. 取向	213
4. 等同周期的测定	213
五、电子显微镜	214
六、差热分析	218

前 言

半个世纪以来，高分子合成材料(塑料、合成纤维、合成橡胶)获得了极为引人注目的发展。产量的增长率超过钢铁、水泥、木材、天然橡胶、棉、毛等任何传统材料。在生活日用、工业技术及尖端科学上无处没有它的足迹。仅以 1970 年为例，世界高分子合成材料的总产量约 4000 万吨，其中塑料 3000 万吨，超过金属铝的产量；合成橡胶 583 万吨，超过天然橡胶量一倍多；合成纤维 493 万吨，也与棉花的产量相距不远。

高分子合成材料之所以获得这样大的发展，众所周知，有其合成和应用两方面的原因。在合成方面，高分子合成材料的原料来源充裕、广泛，有煤、石油和天然气。化学合成的效率很高，一个年产 45,000 吨合成橡胶的工厂，其产量相当于一个占地 45 万亩的橡胶园；且生产不受气候、生长时间的限制。促使高分子材料发展的第二个原因是它在应用方面的优异性能。高分子合成材料具有品种多、性能好的特点，如一般所说的质轻、透明、强韧、有弹性、耐化学腐蚀和易成型加工等，特别是它的综合性能如透明而不脆、强韧而质轻，尤非普通玻璃、钢铁所能比拟。当然在这些优点之外，也要看到高分子材料还存在许多不足之处，甚至是很严重的缺点，如耐老化性差，耐热性不高，硬度、刚性不够等，还需提高改善。

高分子材料既不是万能的，使用时就应注意发挥其所长，

克服其所短。高分子材料品种繁多，性能各异，如何认识、掌握？常是摆在应用者面前的一大问题。这就需要按照毛主席在矛盾论中所教导的：“要抓住事物的本质”；“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。”聚合物的性能是它内部结构的反映，因此要掌握高分子材料的性能规律，就要从其结构入手，认识其结构，研究结构与性能的关系。

此外，对于高分子合成者来说，了解高分子的结构与性能也是重要的，这可促使合成更有明确的目标和方向。

对结构与性能的研究是沟通高分子合成和应用的桥梁。这个环节抓得好，可以大大促进高分子的合成和应用工作的发展。历史事实已向我们做了很好的说明：例如人类接触和应用高分子材料为时很早（如吃的淀粉，穿的纤维），但在近代科学发展以前，人们仍一直对它缺乏本质的认识，所以应用水平不高，多限于简单的应用。到上世纪末，近代化学发展以后，人们才开始确立物质的组成和结构的概念。对高分子物，重要的里程碑是本世纪二十年代提出的链式分子结构模型。这一结构模型使人们对高分子的认识从过去胶体化学的范畴中解脱出来，正确解释了聚合物结构与性能的关系。作为高分子物最重要的性能指标的分子量的测定，正是在这样的基础上建立起来的。无疑，这对高分子化合物的合成和应用起了很大的促进作用。许多重要的聚合物如聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯都是在这以后一个接一个地制备出来，并成功地应用在各个方面。1950年以后，高分子合成和应用有了更大的发展，促使结构和性能的研究也迅速发展，从而逐渐形成一门新的科学——高分子物理学。它与高分子化学相辅相成，共同为实现分子结构的设计和合成打下理论基础，

进而合成各种用途的聚合物。

编写本书的目的旨在使读者对聚合物的结构和性能有一基本了解。本书内容曾在《合成材料》刊物上连载过,此次汇编成书,作者又重新进行了整理,并做了较大的改动和补充。由于时间仓卒,水平所限,缺点和错误在所难免,敬请读者批评指正!

编 者

第一章 聚合物的结构

物质的性质是其内部结构的反映，因此，讨论聚合物性能需先从其结构开始。

聚合物的结构比起常见的低分子物来较为复杂。这是由于它分子较大，从而带来分子结构、形态、聚集状态等的差异也多。通过现时各种观测方法对聚合物结构进行研究，得悉聚合物是由许多不同层次、不同形式的结构单元所组成，它们具有各自的运动性能。正是由于这种结构、运动的多重性才给聚合物性能带来丰富的色彩。

现将聚合物的结构层次简单介绍如下(参看表 1-1 和图 1-1)。

表 1-1 聚合物结构的分类

一 次 结 构	二 次 结 构	三 次 结 构	高 次 结 构
微结构 支化链 共聚(接枝、嵌段) 交 联 分子量	螺旋链 无规线团 折叠链 伸展链	织态结构 伸展链的晶体 片 晶 网状胶团 非晶结构	球 晶 复合材料 泡 沫 嵌段共聚物 接枝共聚物

一次结构——大分子的化学组成。如聚氯乙烯和聚苯乙烯，两者化学组成不同，性能当然不同。又如同是聚氯乙烯，也与低分子物的情况不同，不是每一个分子都一样，而是在化学和物理结构上有许多异构。

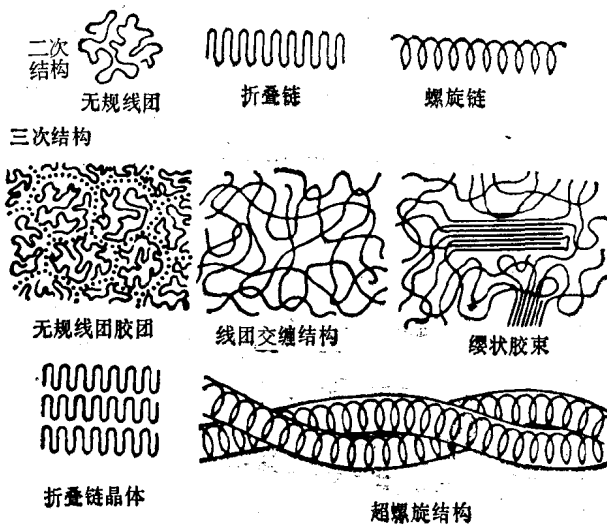


图 1-1 聚合物的结构层次

二次结构——单个大分子的排列,形态。如是无规线团,还是折叠的,螺旋形的等。

三次结构——许多大分子在一起的聚集结构。如互相交缠的线团状结构、既有交缠又有整齐交织的织态结构及由折叠链片整齐堆砌的晶体等。

高次结构——由三次结构及其它掺和物构成的更复杂的结构。如球晶、复合材料。

聚合物的结构层次虽多,情况复杂,但也正是由此给聚合物性能带来调节和改善的机会。例如在合成时可以设法改变大分子的组成、结构。对于已经得到的聚合物,则可在加工时通过配料、加工条件等来调节其组织结构。一个聚合物最早常常只有一个品种,用在某一方面,后来则品种越演变

本章主要讨论一次结构——单个大分子的结构、特性，下章讨论其聚集结构。

聚合物的分子具有链状的结构，这一概念在 1920~1930 年间得到确立，迄今一直成为处理高分子结构和性能问题的重要基础。大家都很熟悉，通常大分子系通过聚合或缩聚反应形成，如：

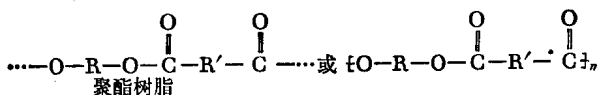
$$n\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow \cdots -\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\cdots$$

氯乙 烯
聚 氯 乙 烯

或 $\text{[CH}_2-\text{CHCl}]_n$

$$n\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + n\text{HOOC}-\text{R}'-\text{COOH} \rightarrow$$

二元醇
二元酸



如上所示，单体分子经聚合或缩聚一个个连接起来，成为链状结构。其重复结构单元称为“链节”，重复的次数称“聚合度”。一般聚合物的聚合度由几百到几千，分子量由几万到几十万。这样大的分子，照结构式看来，结构还是简单的，只是一些结构单元的重复。但实际则不然，若对反应和分子结构略加考察，将会发现有发生各种各样反应形式、产生各种各样结构产物的可能性。通常我们合成的聚合物只能说组

成、结构大体是怎样的，具体每个分子则千差万别，可能很难找到两个完全一样的。通常，聚合物是一个庞杂的异构体混合物。下面简单谈谈在链的形式、大小(分子量)、链中单体排列次序及链的立体构型等方面的异构及其对性能的影响。

1. 链的形式

大分子链的形式有线型、支化和网状之分：

线型分子系由含二官能度的反应物反应而得，如前所示聚氯乙烯和聚酯。若官能度大于2，则得到支链产物，如甘油(含三个官能团)与邻苯二甲酸酐反应的聚酯树脂：

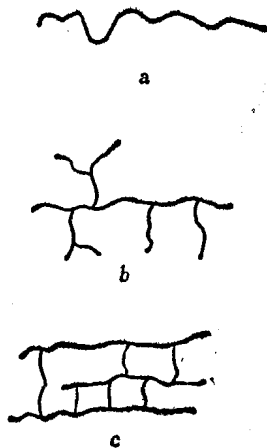
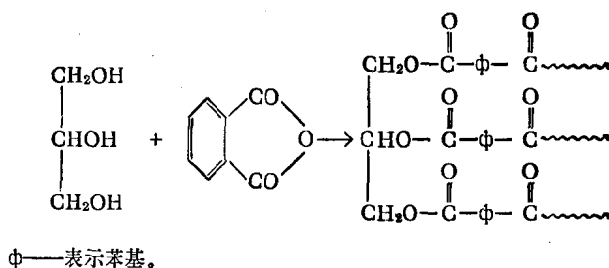


图 1-2 线型(a)、支化(b)及网状(c)分子结构示意



支链若进一步发展，则成网状结构。如固化的聚酯树脂：