

有机絕緣材料

上册

(内部教材)

姜 节 儉
李 玉 槐 合編
楊 大 本

北京科学教育編輯室

1965.7

73

PDG

有机绝缘材料(上册)

*

出版者: 北京科学教育编辑室

印刷者: 中国人民解放军第一二零一工厂

787 × 1092 毫米 $1/16$ 印张 $9\frac{14}{16}$

1961 年 5 月第一版

1965 年 7 月第三次印刷

定价: 1.00 元

内 容 简 介

本书是根据编者任教的“有机绝缘材料”课程的讲义修改补充而成。全书共計三篇,分上、下两册出版,上册包括第一篇有机绝缘材料的物理化学基础及第二篇液体有机绝缘材料,下册为第三篇固体有机绝缘材料。

本书拟作高等无线电工业学校中无线电元件与材料专业教材,亦可供其他高等学校同类专业教学参考。

再 版 序 言

“有机絕緣材料”是现代突飞猛进的无线电元件与材料事业中絕緣材料科学的一个重要分支。为适应我国无线电事业迅速发展及其在国民經济各部門日益广泛应用的要求，它被列为高等无线电工业学校的一門独立学科已成为必要的了。

然而，至今国内尚未有关于全面系統地論述无线电用有机絕緣材料方面的专著。为了适应教学的迫切需要，在党和学院领导的鼓励与亲切关怀下，編者特于 61 年春在已开課程讲义的基础上，大胆尝试地着手选編这本教材。

本教材共分上、下两册。上册(61 年 7 月第一版)包括：第一篇有机絕緣材料的物理化学基础及第二篇液体有机絕緣材料。下册(62 年 7 月第二版)包括第三篇固体有机絕緣材料。其中，第一篇第三、四、五章及第三篇第四、五章由姜节儉同志編校；第一篇第一、二章，第二篇第一、二章及第三篇第一、三章由李玉槐同志編校；緒論，第二篇第三章及第三篇第二章由楊大本同志編校。

本教材旨在給讀者以有关广泛应用于无线电工程中的有机絕緣材料的基础理論、制造原理、性能(着重于电性能)及应用等方面的基本知識，从而为讀者在无线电元件与材料科学領域中从事有机絕緣材料的研究、选用及拟制工作奠定必要的基础。

迫于編校時間倉促、缺乏經驗，更由于編者學識之限，因此，初次选編的这本教材其欠缺甚至錯誤之处在所难免。此次再版也仅作了一些必要的勘正，因此殷切希望广大讀者提出宝贵意見，多加批評指正，以便修訂版时改进与提高。

在本教材編写过程中，編者曾參閱有关中外珍貴专著和文献，特此謹向諸位作者表示衷心謝忱。

編 者

一九六三年三月于成都電訊工程學院

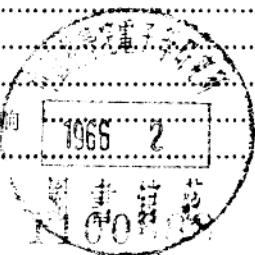
目 录

緒 論

1. 有机絕緣材料在无线电工程上所占的地位..... (1)
2. 有机絕緣材料的分类..... (2)
3. 本課程的学习目的和課程內容..... (3)
4. 我国在有机絕緣材料方面的成就..... (3)
5. 有机絕緣材料的发展方向..... (3)

第一篇 有机絕緣材料的物理化学基础

第一章 高分子化合物的性质.....	(4)
§ 1-1 高分子化合物的一般概念	(4)
§ 1-2 高分子化合物的結構	(7)
§ 1-3 高分子化合物的分子量	(9)
1. 高分子化合物的多分散性.....	(9)
2. 平均分子量.....	(12)
3. 高分子物分子量的測定方法.....	(13)
§ 1-4 分子結構对高分子物物理性质的影响	(15)
1. 高分子鏈間的作用力.....	(15)
2. 影响高分子物物理性质的結構因素.....	(17)
§ 1-5 高分子化合物的化学变化	(22)
1. 高分子化合物的化学变化的特点.....	(22)
2. 高分子化合物的裂解.....	(22)
3. 高分子化合物的交联.....	(25)
4. 高分子化合物的老化(陈化).....	(26)
§ 1-6 高分子化合物的命名与分类	(28)
1. 高分子化合物的命名.....	(28)
2. 高分子化合物的分类.....	(29)
第二章 高分子物的聚合.....	(33)
§ 2-1 聚合反应的定义和类别	(33)
1. 聚合反应的定义.....	(33)
2. 聚合反应的类别.....	(33)
§ 2-2 具有聚合能力的化学基	(35)
§ 2-3 单体結構对聚合性能的影响	(36)
1. 取代基之“遮蔽效应”.....	(36)



2. 取代基之活性·····	(38)
3. 取代基之位置·····	(38)
4. 軛合双鍵及叁鍵化合物·····	(40)
5. 羰基化合物·····	(41)
6. 环状化合物·····	(41)
§ 2-4 聚合反应的历程 ·····	(41)
1. 引发聚合·····	(42)
2. 催化聚合·····	(44)
§ 2-5 共聚反应 ·····	(46)
§ 2-6 各种因素对聚合过程的影响 ·····	(48)
1. 温度的影响·····	(48)
2. 压力的影响·····	(49)
3. 单基物濃度的影响·····	(49)
4. 杂质的影响·····	(49)
5. 阻化剂的影响·····	(49)
6. 調节剂的影响·····	(49)
7. 聚合过程中氧的作用·····	(50)
§ 2-7 聚合的方法 ·····	(50)
1. 气相聚合·····	(51)
2. 本体聚合·····	(51)
3. 溶液聚合·····	(51)
4. 悬浮聚合·····	(51)
5. 乳液聚合·····	(51)
6. 固相聚合·····	(54)
§ 2-8 聚合方法的新发展·····	(55)
1. 定向聚合·····	(55)
2. 輻射聚合·····	(56)
3. 其他聚合方法·····	(56)
第三章 高分子物的縮聚·····	(57)
§ 3-1 縮聚反应的定义 ·····	(57)
§ 3-2 縮聚反应的类型 ·····	(57)
1. 按原料低分子物种类分类·····	(58)
2. 按官能团的性质分类·····	(58)
§ 3-3 原料物結構对縮聚性能的影响 ·····	(59)
1. 原料物的官能度·····	(59)
2. 生成环状物之可能性·····	(60)
§ 3-4 原料物的比例与縮聚物分子量的控制 ·····	(62)
§ 3-5 縮聚反应的历程 ·····	(64)
1. 鏈生成的开始·····	(64)

2. 鏈的增长过程	(64)
3. 鏈增长的停止	(66)
§ 3-6 体型縮聚的特性	(67)
§ 3-7 縮聚方法的新发展	(69)
1. 共縮聚	(69)
2. 界面縮聚	(69)
3. 固相縮聚	(70)
第四章 纖維素化学	(70)
§ 4-1 纖維素纖維的結構及其理論概念	(70)
1. 纖維素纖維的結構	(70)
2. 纖維素結構的理論概念	(72)
§ 4-2 纖維素分子的結構式	(75)
1. 元素組成	(75)
2. 纖維素大分子的基本組成单位葡萄糖酐	(75)
3. 纖維素分子的結構	(75)
§ 4-3 木材制漿	(76)
1. 机械方法制漿	(76)
2. 化学方法制漿	(77)
§ 4-4 棉纖維素的制取	(81)
§ 4-5 纖維素的化学反应	(81)
1. 纖維素大分子鏈变化的反应	(82)
2. 纖維素的羟基反应	(86)
第五章 硅有机化学	(88)
§ 5-1 硅化学的特点	(88)
1. 硅与碳性质的不同点	(88)
2. 硅与各种元素的鍵	(89)
§ 5-2 单体硅有机化合物的制造方法	(91)
1. 烷基(芳基)氯硅烷	(91)
2. 正硅酸烷基(芳基)取代酯	(93)
§ 5-3 硅有机化合物的縮聚原理	(93)
1. 硅有机化合物的縮聚过程	(93)
2. 影响硅有机化合物縮聚过程的因素	(94)
§ 5-4 聚有机硅氧烷的結構与一般性质	(99)
1. 聚有机硅氧烷的結構	(99)
2. 聚有机硅氧烷的一般性质	(100)

第二篇 液体絕緣材料

第一章 液体絕緣材料的通性	(102)
§ 1-1 液体絕緣材料的基本的物理和化学性能	(102)

§ 1-2 絕緣油的穩定性能	(104)
§ 1-3 決定油的純度的性能	(106)
§ 1-4 絕緣油的電氣性能	(107)
第二章 天然液體絕緣材料	(114)
§ 2-1 植物絕緣油	(114)
1. 概述	(114)
2. 植物油的化學組成	(114)
3. 常用的幾種植物絕緣油	(117)
§ 2-2 礦物絕緣油	(118)
1. 概述	(118)
2. 變壓器油	(119)
3. 電容器油	(122)
4. 電纜油	(125)
第三章 合成液體絕緣材料	(126)
§ 3-1 氯化物液體絕緣材料	(126)
1. 概述	(126)
2. 氯化物液體絕緣材料的制法	(127)
3. 氯化物液體絕緣材料的性能	(128)
4. 氯化物液體絕緣材料的應用	(132)
§ 3-2 氟化物液體絕緣材料	(136)
1. 概述	(136)
2. 氟化物液體絕緣材料的制法	(136)
3. 氟化物液體絕緣材料的性能	(137)
4. 氟化物液體絕緣材料的應用	(143)
§ 3-3 硅有機化合物液體絕緣材料	(144)
1. 概述	(144)
2. 硅有機液體絕緣材料的制法	(145)
3. 硅有機液體絕緣材料的性能	(146)
4. 硅有機液體絕緣材料的應用	(150)

緒 論

I 有机絕緣材料在無線電工程上所占的地位

近年來各國在無線電電子學方面都有飛躍的發展，無線電材料占有極其重要的地位。我們知道，無線電材料和元件是一切無線電電子學設備的物質基礎，因而在無線電工業上，無線電元件及材料工業被稱為無線電工業的重工業。這是因為，無線電技術在國防上及國民經濟中獲得越來越廣泛應用，對於無線電設備提出了越來越多、越來越高的要求；而無線電設備例如雷達、導航、電子計算機或電視機等等的性能和質量的優劣，除了與線路設計、工藝結構有一定關係外，將在很大程度上決定於所使用的無線電元件的質量，而無線電元件的優劣又直接地依決於無線電材料的性能。顯然，從這一觀點看來，在今天飛躍發展的無線電電子學技術領域中無線電材料具有決定性的意義。

所有的無線電材料，按其性能特點及其主要功用，可分為四類：(1)絕緣材料；(2)導電材料；(3)半導體材料；(4)磁性材料。

絕緣材料是用來限制電流(絕緣)或用於建立電場、貯藏電能(電容器的介質)的材料。它們應該不導電，但實際上還是有些漏電，不過電阻很大，體積比電阻達 $10^9 \sim 10^{22}$ 歐姆-厘米。這是由於材料本身以及混入的雜質離子所引起的。

絕緣材料是無線電工業及電氣工業上應用最多最廣的一類材料。絕緣材料不僅是各種無線電元件的基本構成材料，而且任何一種電氣設備都不可能離開絕緣材料而存在。例如很多設備可以沒有半導體材料和磁性材料，但是卻不可能也不存在不包含絕緣材料的任何電氣設備。絕緣材料的重要性不僅表現在無線電電子設備對它們的大量需要上，而更重要的是表現在它們對設備質量的影響上。隨着電氣工程的发展，特別是無線電技術的突飛猛進，對絕緣材料的種類要求越來越多，對它的性能要求尤其越來越高了。除了要有良好的電氣性能外，還要求有良好的機械性能，對各種因素的穩定性能以及加工性能等。

絕緣材料包括的種類很廣，可以依它們的物理狀態，也可以依它們的化學成分等方法來分類。依物理狀態可以分為氣態、液態及固態三類。依化學成分，即依它們的分子結構中含碳與否可分為有机絕緣材料及无机絕緣材料兩大類。

有机絕緣材料与无机絕緣材料各自作為絕緣材料的一大類，均在絕緣材料中，在無線電材料中，在整个無線電工業上占有重要的地位。同時，它們各自又以其結構所決定的特性，在無線電技術領域中表現出不同特點和應用範圍。

一般說來，有机絕緣材料都是含碳的共價鍵化合物，其中大部分又都是高分子化合物。因此，有机絕緣材料以其種類繁多，優良的電性能，多樣的機械性能如流動性、彈性、柔性、延展性、堅固性、可塑性等和良好的加工性著稱，並且在整个絕緣材料的應用範圍內有着較大的發展前途。

隨着有机絕緣材料的發展，無線電元件的性能已有了很大的提高。單舉電容器為例，就可看出有机絕緣材料的重要作用了。在最老的電容器採用礦物油為浸漬料的時候，其最高工作溫度一般僅在 50°C 左右，最高不超過 85°C ，而採用高分子有机浸漬材料之後，耐溫限度

就提高到了 150°C 。用某些有机材料,如聚四氟乙烯薄膜制成的电容器则耐温到 250°C 以上。

无机绝缘材料种类少,性质硬脆、加工性差。这是由于无机材料具有通常都是含有硅氧键的离子式化合物结构的缘故。从这些方面看来它逊色于有机绝缘材料,但无机绝缘材料却具有高度的耐热性,较高的机械强度,对辐射、微生物等作用的稳定性等特点。恰恰相反,这些正为有机绝缘材料的通病所在;其耐热性不高(一般不超过 150°C),耐电弧,耐辐射性较差,并且大多为霉菌的滋养料。因此在很多场合有机绝缘材料的应用也不能不受到一些限制。

由此,有机及无机绝缘材料各有其特点;它们各满足某一方面的主要要求,而各有其应用范围。譬如要求很高机械强度及耐热性的地方(如被釉线绕电阻的骨架)需要用无机绝缘材料;而要求柔软性及加工性好的地方(如作为卷绕式薄膜电容器的介质)就必须用有机绝缘材料。有的场合,必须用液体绝缘材料的地方(如变压器中的冷却与绝缘油和纸介电容器的浸渍油),那一定是有机绝缘材料(如变压器油、电容器油、合成液体材料等)。此外,为了充分发挥有机与无机材料各自的长处,取长补短,目前在电气绝缘工程中已广泛采用着各种有机、无机材料的综合材料(例如以石棉或云母为填料的塑料,以及其所制造的各种绝缘用品)。

II 有机绝缘材料的分类

有机绝缘材料的种类很多。因此,选择一个适用的分类方法来对其进行研究是十分必要的。兹将通常采用的分类法介绍如下:

(1) 按存在状态分类

① 液体有机绝缘材料

- a. 植物油——亚麻油、桐油、蓖麻油;
- b. 矿物油——变压器油、电容器油、电缆油;
- c. 合成油——苏伏油、氟油、硅油。

② 固体有机绝缘材料

- a. 蜡状物质——石蜡、地蜡、卤蜡;
- b. 沥青;
- c. 树脂和塑料:
 - I 天然树脂;
 - II 合成树脂:
 - i 热塑性树脂——聚乙烯、聚苯乙烯;
 - ii 热固性树脂——酚醛树脂、脲醛树脂。
- d. 橡胶和橡皮;
- e. 绝缘漆、胶、复合物;
- f. 纤维材料——纸、布、丝、纱;
- g. 硅有机绝缘材料——硅树脂、硅橡皮。

(2) 按应用范围分类

① 薄膜介质材料——电容器纸、有机薄膜(聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯等);

② 浸渍介质材料——蓖麻油、电容器油、苏伏油、有机硅油、聚乙烯吡啶、环氧树脂;

③ 涂复材料——有机硅漆;

④ 灌注密封材料——瀝青、石蜡、聚酯树脂、环氧树脂、有机硅橡胶；

⑤ 导电胶合剂——环氧树脂及銀粉复合物。

考虑到讲述方便，以及通常习惯将材料按存在状态分类，因此在本課程中亦采用第一种分类法。

III 本課程的学习目的和課程内容

本課程的主要任务是研究应用于无綫电工程上的各类有机絕緣材料的电气性能、物理化学性能、机械性能，以及它們的制造工艺、应用等。

因此，本課程的目的在于使同学了解和掌握以下几方面的知識：

- (1) 作为有机絕緣材料的物理化学基础的高分子化合物化学及物理的基本知識；
- (2) 各类有机絕緣材料的制造的基本原理；
- (3) 各类有机絕緣材料的成分、結構及性能(电气性能、物理-化学性能以及机械性能)；
- (4) 各种內在因素(成分、結構)和外在因素(工艺过程、温度、湿度、輻射、药剂、电压、頻率及時間等)对各类有机絕緣材料性能的影响；
- (5) 各类有机絕緣材料的应用范围(特别是在无綫电工程及电气工程上的应用)。

本課程内容分为三大部分：

一、有机絕緣材料的物理化学基础

1. 高分子化合物的性质；
2. 高分子化合物的聚合；
3. 高分子化合物的縮聚；
4. 纖維素化学；
5. 硅有机化学。

二、液体有机絕緣材料

1. 液体絕緣材料的通性；
2. 天然液体絕緣材料；
3. 合成液体絕緣材料。

三、固体有机絕緣材料

1. 蜡类和天然树脂类材料；
2. 聚合树脂类材料；
3. 縮聚树脂类材料；
4. 硅有机化合物类材料；
5. 纖維材料。

IV 我国在有机絕緣材料方面的成就(文略，課堂讲授。)

V 有机絕緣材料的发展方向

正如前面所談到的，无綫电元件及材料是各种无綫电設备的物质基础。由于元件和材料的不断改进，大大提高了整机的性能。同时，由于国防上以及国民經济部門对无綫电技术不断提出新的要求，又促进了元件和材料日新月异的发展。

前面已經指出，有机絕緣材料的主要缺点在于耐热性差。因此提高耐高温性能便成为有机絕緣材料的最重要的发展方向。近几年来，由于有机高分子物合成工业的迅速发展，为有机絕緣材料提高耐热性和稳定性开辟了广闊途徑。大批高分子有机聚合物的出現，引起了有

机絕緣材料工业面貌的革新，从而更加推动了有机絕緣材料的飞跃前进。

通常革新材料的途徑：一是改进工艺提高現有材料性能；二是改变物质微觀結構創制新材料。有机絕緣材料的发展也是沿着这两条途徑的。茲举例如下：

(1) 改变物质微觀結構，創制新材料：

① 氟有机絕緣材料——以氟(F)原子取代烴之側鏈上的氢(H)原子，所得C—F鍵高鍵能化合物。氟油、氟树脂、氟塑料的最高工作温度可达200°C以上。

② 硅有机絕緣材料——以高鍵能的Si—O鍵替代烴之C—C鍵主鏈，所得的兼具无机及有机絕緣材料优点的有机硅油、有机硅树脂、有机硅漆等，耐热性可达200°C以上。

此外，正研制中的尚有：

③ 卤代高分子化合物——如用全氟代亚甲基四氢邻苯二甲酐作固化剂，可得到馬丁氏耐热性达300°C的环氧树脂澆鑄体。

④ 元素有机高分子化合物——如四乙酰对二甲苯的絡合金屬高聚物，可絡合的金屬有：鉍、鎂、鈣、鋇、鋅、銅、鉄、鎳、鋁等。所得到高聚物軟化点大約为170~350°C。

⑤ 主鏈含芳环及杂环的高分子化合物——如用对二甲苯在1000°C高温和1~2毫米汞柱压力下热聚合，可得熔点为400°C的聚对二次甲基苯。

(2) 改进工艺，提高現有材料性能：

① 輻射聚合——在輻射下乙烯的聚合，降低了聚合温度和压力，提高了聚乙烯耐热性。

② 定向聚合——如聚丙烯和同构型聚苯乙烯。

③ 接枝及鑲嵌聚合——如以聚酯与聚甲基丙烯酸甲酯用酯交换反应进行鑲嵌，可以把后者的軟化点提高到180~240°C。

第一篇 有机絕緣材料的物理化学基础

在无綫电工程及电气工程中应用的有机絕緣材料，有一些是属于低分子物质，即它們的分子是由数量比較少的原子(数十或数百以下)組成的；例如变压器油和石蜡。但是实际上用得最多的有机絕緣材料都是高分子化合物，即它們的分子量很大(高达 $10^3 \sim 10^6$)，例如树脂，纖維素及其衍生物、橡胶等。既然有机絕緣材料中占主要地位的是高分子化合物，而高分子物质有其与低分子物质不同的很多特点，那末我們在学习有机絕緣材料之前應該先学习有关的物理化学知識，其中特别是高分子化合物的化学及物理学，从而为我們了解各种有机絕緣材料的制造、特性(及其与結構的关系)和应用打下基础。

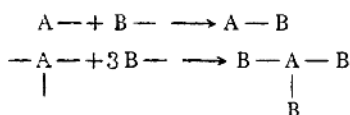
第一章 高分子化合物的性质

§ 1-1 高分子化合物的一般概念

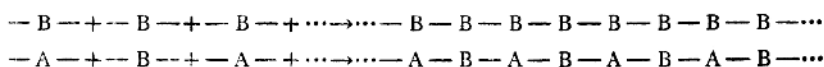
高分子化合物化学是一門新兴的科学，在最近三十年来才从有机化学脱胎而出，成为一項以物理学、物理化学为基础，而以有机化学为主导的独立科学。高分子化合物和一般低分子化合物不同，高分子化合物是含有千百个彼此以主价鍵相結合的原子所組成的物质。因之，这种物质的每个分子呈現着龐大的組織(其所具有的分子量，自数万数拾万不等，有时可达百万)。由于其組織龐大，因而其形成反应与生成物所具有的性质当然与普通低分子物质在本质上有着显著的不同。

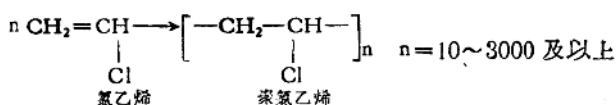
人們对于客觀事物的認識总是逐漸深入和接近于真理的，在关于高分子物的定义上也反应出这点。历史上曾出現了各种关于高分子物的定义，但它們都受着当时历史条件的限制而帶有一定片面性，其中以 1929 年 W·H·卡罗澤斯提出的高分子化合物的定义能較广泛地概括高分子的涵义。他定义高分子化合物为有关多官能分子間互相作用所获得的高分子量产物，所謂高分子量者是指分子量的高达程度应在机械与物理性能方面与低分子物有显著差异而言。

設 A—与 B—为单官能分子，—A—与—B—为二官能分子，—A—与—B—为三官能分子，根据卡罗澤斯定义，以下反应产物均非高分子物：



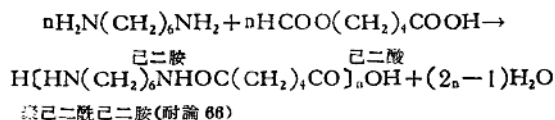
而—B—与—B—分子間，—A—与—B—分子間以及—A—与—B—分子間的作用产物則为高分子物：





分子量 62.5 分子量 1000~200000 及以上

缩聚反应是由两个或两个以上具有不少于两个反应基或反应原子的化合物相互作用而成分子量很大的物质；同时还有水、醇、卤化物等低分子物析出。例如：



聚酰胺：n=3~125 以上 分子量 1000~30000 以上

组成大分子各链节的数目(或生成聚合体分子的单体分子基的数目 n)，称为聚合系数或聚合度，其大小决定于聚合过程进行的条件，原料的本质等等。高分子物的分子量与聚合系数之间的关系可用下式表示：

$$K_n = \frac{M}{B_n} \quad (1-1-1)$$

式中 K_n ——聚合系数或聚合度；

M ——高分子物的分子量；

B_n ——链节的“分子量”

在聚合和缩聚过程中，总是生成链长不同的化合物的混合物，链的彼此相差为整数倍的链节数。这种聚合度不同的诸分子的混合物称为聚合同系物的混合物。因此高分子化合物不可能有良好的结晶性质和明显的熔点。对于高分子化合物而言，其分子量应该是该高分子物的大小不同分子的平均值。“化学纯化合物”的观念对于高分子化合物而言，是指根据同一构成原则所构成的不含其他杂质的不同长度分子的混合物。

高分子化合物的重要特性也表现在其溶液的特别高的粘性方面，这与其分子很长的长度有关。分子量很高的高分子化合物完全不能挥发，且不能蒸馏。高聚物又具有高度弹性，且能拉成具有高强度的纤维与形成高强度的薄膜。

§ 1-2 高分子化合物的结构

高分子化合物按其分子结构一般可分为线型(或称直链型)，支链型及体型(或称网状)三

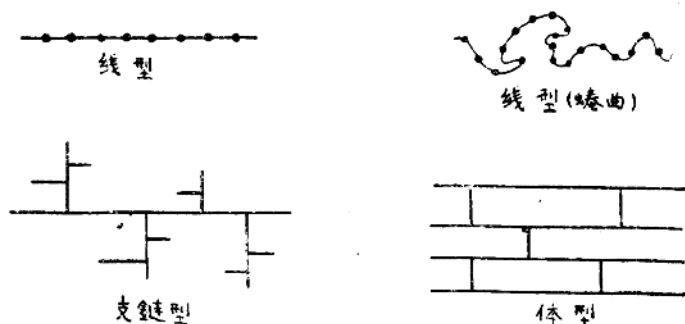
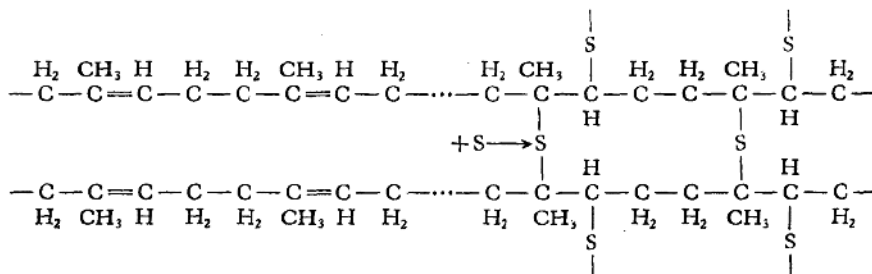


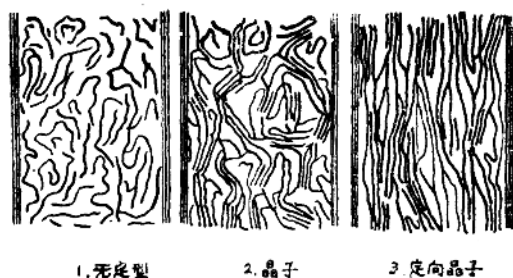
图 1-1-1 高分子物结构示意图

組成綫型高聚物的鏈的鏈段(單聚基)僅與相鄰的鏈段相連接,因此該高分子是沒有旁支的綫型長鏈。綫型高分子物具有柔韌性,可以卷曲。若構成某一高分子的某些鏈段能與兩個以上相鄰的鏈段相連,則該高分子將具有較主鏈為短的支鏈。綫型高分子鏈上若有可以相互起化學作用的官能團存在,則在一定條件下可以交聯成為三度空間的體型結構。例如未經硫化的天然橡膠為綫型結構,經硫化後則成為體型結構;



由于结构不同所表现出的性质也不同。典型的体型结构高分子物的主要特点为不溶于任何溶剂，但可溶胀；加热时不能熔化；结构形态为无定形，而不能成为晶体；没有弹性和塑性；性质脆硬，具有较高的抗张强度。而线型结构的高分子物可溶于适当溶剂；可熔，且具有较明显的软化点；具有较高的结晶性，且可因延伸而增长等特点，其机械性能也与体型结构物不同。

高分子物所含晶子为高分子物中具有高度几何规则性的区域，这些区域也具有晶体所特有的方向性。高分子物中的晶子的大小不一，并且没有明确的面和边，所以晶子与真正的晶体不同。图 1-1-2 是无定形与晶形高分子物结构的平面示意图。



从高分子物的研究证明，不仅同一高分子物可以兼具无定形与晶形两种结构，而且同一分子链也有可能其一部分存在于晶形区域内而其余部分则存在于无定形区域内，如图 1-1-3 所示。因此，兼有晶形及无定形两种结构的线链型高分子物可视为由这些晶子籍“分子绳”（无

定形区域)联接而构成的。若有一鏈在晶子区域内終止,而另一鏈接着开始(如图 1-1-3 的 A、及 B), 則不致形成結構的不連續。

但是, 如果鏈的終止发生于无定形的区域时(如图 1-1-3 的 C 及 D), 則該高分子物的抗張强度将因联接各晶子的“分子繩”之一发生折斷而顯着的降低。

由于在同一高分子物內存在的无定形与晶形区域无法借机械方法使其分离, 而所含各晶子区域的大小又不相同, 因而絕大多數可溶性高分子物其熔化温度范围頗寬而无一定熔点。在受热时, 分子鏈較短的晶形区先行消失, 較大晶形区則在更高温度范围内方能熔化。

若將兼有晶形及无定形态两种結構的高分子物施以張力, 則在晶子区域内各分子鏈更趨于平行(这种現象称为定向), 而同时使无定形区域相应地縮小。張力可以誘導无定形物质結晶, 原来长而盘旋的分子可以伸延到一定长度。这种分子的可逆伸長性又与分子鏈長短及分子本身的柔順性有关, 一般說来, 分子鏈長的及富有柔順性的易于伸長。对于含多數盘旋鏈和纏結鏈的物质, 張力不仅能引起其个别鏈解開旋結而伸長且可引起鏈間相对滑动。这样鏈伸直而成密致, 鏈間吸力加强, 促使鏈进一步平行, 且使保持不变, 因此可能形成完全定向和完全結晶的物质。

各种綫型聚合物因伸長而呈結晶和定向, 使物质性质发生很多变化, 使沿伸長方向的抗張强度远較其他方向为大; 使該物质出現机械性能及物理性质的异向性; 使 X-射綫图象变得显明; 溶解度降低; 軟化点升高; 密度增加; 光澤增加。

除張力法外, 高分子物亦可用单向輾压或使其溶液于控制情况下將溶剂徐徐蒸发等方法增加其所含晶子。因此在制备高分子物时若操作条件有变异, 則制品的物理、机械性能均將有所改变。

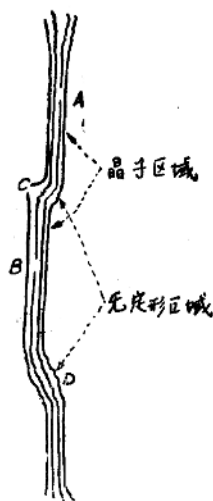


图 1-1-3 分子鏈穿越晶子与无定形区域情况示意图

§ 1-3 高分子化合物的分子量

1. 高分子化合物的多分散性

(1) 分散性的涵义及原因:

由于在形成高分子化合物的反应过程中有支鏈、交联、环型化合物与立体异构体的形成以及鏈引发、增长与終止情况的差异, 高分子化合物并非均匀一致大小的分子所組成, 而为大小不一的同系聚合物的混合物。也就是說, 每个分子都是由同样的鏈节所組成, 但是每个分子中的鏈节数及相邻鏈节的結合方式則不相同。

例如: 在以丁二烯制备聚丁二烯时, 由于丁二烯除能于 1, 4 位置(I)加聚外, 亦有可能于 1, 2 位置(II), 1, 2 与 1, 4 位置(III)或 1, 2 与 3, 4 位置(IV)进行聚合,

