

材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

(第12卷)

聚合物的 结构与性能

(美) E. L. 托马斯 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 12 卷)

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

聚合物的结构与性能

〔美〕E. L. 托马斯 主编

施良和 沈静姝 等译

科学出版社

1999

图字：01-97-1624 号

图书在版编目(CIP)数据

聚合物的结构与性能/[美] E. L. 托马斯主编; 施良和等
译. -北京: 科学出版社, 1999. 8

(材料科学与技术丛书: 第12卷)

书名原文: Structure and Properties Polymers

ISBN 7-03-007189-1

I. 聚… I. ①托…②施… II. 高聚物-工程材料-结构性
能 IV. TP324.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 38350 号

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

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

*

1999年8月第一版 开本: 787×1092 1/16

1999年8月第一次印刷 印张: 44

印数: 1—3 000 字数: 1020 000

定价: 97.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换(新欣))

Materials science and technology: a comprehensive treatment/
ed. by R. W. Cahn . . . - Weinheim; New York; Basel;
Cambridge; Tokyo; VCH.
Vol. 12. Structure and properties of polymers. - 1993

Structure and properties of polymers/Vol. ed. : Edwin L.
Thomas. - Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo;
VCH. 1993

(Materials science and technology; Vol. 12)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany),
1993

《材料科学与技术》丛书 中文版编委会

主编

师昌绪 国家自然科学基金委员会
柯 俊 北京大学
R. W. 卡恩 英国剑桥大学

成员 (以姓氏笔画为序)

丁道云 中南工业大学
干福熹 中国科学院上海光机研究所
叶恒强 中国科学院金属研究所
刘嘉禾 北京钢铁研究总院
朱逢吾 北京大学
朱鹤孙 北京理工大学
吴人洁 上海交通大学
闵乃本 南京大学
周邦新 中国核动力研究设计院
柯 伟 中国科学院金属腐蚀与防护研究所
施良和 中国科学院化学研究所
郭景坤 中国科学院上海硅酸盐研究所
徐 僊 四川大学
徐元森 中国科学院上海冶金研究所
黄 勇 清华大学
屠海令 北京有色金属研究总院
雷廷权 哈尔滨工业大学
詹文山 中国科学院物理研究所
颜鸣皋 北京航空材料研究院

总 译 序

20 世纪 80 年代末,英国剑桥大学的 R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的 P. 哈森教授和美国康乃尔大学的 E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology)丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于 80 年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering)问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果,既深刻阐述了有关的基础理论,具有很高的学术水平,又密切结合生产实际,实用价值较强。

该丛书共 19 卷(23 分册),分三大部分:第 1~6 卷主要阐述材料科学的基础理论;第 7~14 卷重点介绍材料的基本性能及实际应用;第 15~19 卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域,系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述,并附以大量图表加以说明,使其内容更加全面、翔实,论述也比较严谨、简洁。

有 400 余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作,从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献,从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展,我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的 1/3,国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此,把该丛书译成中文出版,不但适应我国国情,可以满足广大科技人员的需要,而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此,几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国 VCH 出版社经过谈判,于 1996 年 10 月达成协议,该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面,我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编,各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量,各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的,他作为长期从事材料科学研究的学者,十分理解出版本丛书的重大意义,购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的感谢。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯俊

1998年3月于北京

丛 书 序

材料是多种多样的,如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料,它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念,不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为,而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学,现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状,定义它的性质和范围,以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充,主要论及材料的工艺。目前,它已变成一门极复杂的技艺,特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷(事实上对古老的材料)也是如此。于是读者会发现,现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然,其它的书籍中也会论及这些题目,它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家(或想成为专家的人)阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料,而是想创立自己的丛书,以便放在手边经常参考或系统阅读;同时我们尽力加快出版,以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细,而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者,不仅包括材料科学工作者和工程师,而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式,有些卷着眼于应用(核材料、生物材料),有些卷则偏重于性能(相变、表征、塑性形变和断裂)。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中,而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中,有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者特别注意卷内与卷间的相互引证。作为一个整体,本丛书完成时将刊出一卷累积的索引,以便查阅。

我们非常感谢 VCH 出版社的编辑和生产人员,他们为收集资料并最后出

书,对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

P. 哈森 (Göttingen)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

1992 年 11 月

前 言

第12卷包含一系列有关聚合物材料的文章,所有文章涉及从基础方面来理解结构与性能间的关系。由于现在已经能够合成具有特定复杂性的聚合物分子,它们具有很大数目的自由度,因而在各种材料中,它们可能具有最多种凝聚态结构并导致丰富的物理行为和性能。一个材料科学工作者第一次遇到聚合物时会特别注意到熵在这些体系结构与性能中所扮演的非常重要的角色。本书第1章涉及聚合物基本化学结构及合成模型聚合物的必要性,接着介绍聚合物的不同结构状态。阐明了聚合物分子链尺寸和橡胶弹性是与理想气体和布朗运动的统计热力学有强烈的相关性。大多数高分子材料至少是部分非晶的——玻璃、橡胶和凝胶主要是非晶材料。这些题目在第2章和第8章中综述。第5章讨论了液晶态。原来认为高分子液晶态是不寻常的,但是现在已经合成了数以千计的高分子液晶后,人们已经接受它是那些天然趋向有序取向分子的中间相。第3章讨论的是完美程度接近小分子结晶的聚合物单晶。第4章涉及半结晶态并阐明折叠晶片如何排列成球晶状的超结构。二种或更多种聚合物共混形成聚合物合金在工业上是重要的,第6章叙述了由亚稳相分离或成核和增大所引起的二相微结构来控制聚合物共混物的形态结构。至于利用流变加工等有关方法来控制相区大小将在丛书的第18卷中作更详细的讨论。

由于高分子材料的结构复杂性,了解它们的结构与性能的关系成为一个挑战。随着计算能力的持续发展,聚合物分子可以更实际地被模拟。不同结构状态中链堆砌的模拟,理所当然是理解性能的关键。在第2章中展现了玻璃态柔性链聚合物中机械力对构象的影响的初步研究,而在第13章中展现了刚性伸直链聚合物的同类研究。聚合物流变学、表面、界面和扩散性能在基础方面的最新进展则在第9章和第14章中讨论。相转变和分子流变学显著受益于结构明确的模型聚合物的合成成功(第1章)。特别是氘标记技术有助于一些关键的固相实验的成功,氘代分子与原先分子间细微化学差异可以允许深入了解表面富集现象,这将在第14章中讨论。第6章讨论的相转变理论由于聚合物比小分子具有更长的长度和较长的弛豫时间,这就使它可以作为一个非常好的理论检验的实验体系。

由于聚合物的大部分用途依赖于它的机械性能,这些性能的叙述是非常详尽的,包括弹性(第7章)、粘弹性(第9章)、塑性(第10章)和断裂行为(第15章)。聚合物除了能对机械力作出各种响应外,它们还具有非常好的

介电和光学性能。第 11 章提供一个对介电性能的广泛评述并特别注重分子和结构的影响。第 12 章是有关光学性能的，特别注意了对聚合物光纤通信和纤维光学中的非线性光学性能等应用中的有关基础问题。

我十分感谢第 12 卷各章的撰稿人的参与写作，促成了这本具有广泛覆盖面的非常好的聚合物结构与性能的书得以出版。很不幸的是作者之一 Robert Ullman 博士虽然身患重病仍努力写完他的那一章。他于 1992 年 8 月去世，我沉重地将此卷奉献给他以示纪念。

E. L. 托马斯
Cambridge, MA, 1993 年 6 月

目 录

1	材料科学中的模型聚合物	(1)
2	非晶态聚合物的微观结构	(30)
3	聚合物单晶的结构	(71)
4	半结晶聚合物的结晶和形态	(137)
5	液晶聚合物的结构	(189)
6	聚合物共混物的结构	(223)
7	结晶聚合物的弹性	(269)
8	橡胶弹性	(318)
9	粘弹性与流变性	(346)
10	聚合物的塑性形变	(383)
11	聚合物的介电性质	(421)
12	聚合物的光学性质	(470)
13	高性能聚合物纤维	(532)
14	聚合物表面及与其它材料的界面	(581)
15	聚合物的银纹化和断裂	(618)

1 材料科学中的模型聚合物

Lewis J. Fetters

Exxon Research and Engineering Co., Corporate Research Science
Laboratory, Clinton Township, Annandale, NJ, U. S. A.

Edwin L. Thomas

Massachusetts Institute of Technology, Department of
Materials Science and Engineering, Cambridge, MA, U. S. A.

(俞 浩 赵得禄 译 施良和 校)

目录

1.1 简介	3
1.2 聚合物的合成	4
1.3 活性聚合物	5
1.4 制备模型聚合物的条件	7
1.5 模型聚合物的官能化	15
1.6 模型支化聚合物	17
1.7 加工	18
1.8 高分子物理中的模型聚合物	20
1.9 参考文献	28

符号与缩语表

DP_n	数均聚合度
c	聚合物浓度, g/cm^3
d_t	管径(蠕动模型)
l	管长
G_N	平台区模量
M_i	第 i 种分子的分子量
M_n	数均分子量
M_w	重均分子量
M_Z	Z 均分子量
M_η	粘均分子量
N_i	第 i 种分子的摩尔数
R	模型高分子末端距
T_g	玻璃化转变温度
w_i	第 i 种分子的重量分数

1107892

$[\eta]$	特性粘度, cm^3/g
ρ	聚合物熔体密度, g/cm^3
FTIR	傅里叶变换红外光谱
GPC	凝胶渗透色谱法
LC	液晶
LCP	液晶聚合物
NMR	核磁共振
NSE	中子自旋回波
RIS	旋转异构态
ROMP	开环置换聚合
SANS	小角中子散射
SAXS	小角 X 光散射
SEC	尺寸排阻色谱法
TEM	透射电镜

1.1 简介

材料科学家们希望所测试的样品是大尺寸纯净单晶体。这样的样品使我们能够在各结晶方向上考察完全各向异性的物理性质,从而能够全面表征其结构-性能关系。事实上,通常正是对某种给定性质进行有针对性的各种截然不同的测试,才使得人们对这种材料产生了兴趣。人们最初能认识到聚合物是有用之材,可能是因为周围环境中的天然聚合物——木材中的纤维可用于建房,而动、植物中的纤维可用于制成衣服。从高分子科学的初期起,这种新合成材料的崭新、多变的性质立刻就为人们所认识,譬如,在发现了尼龙的聚合反应后,研究人员意识到,通过对加工条件的小心控制,一种简单的聚合物可以表现出多种多样的特性。因此,尼龙也可被归入纤维一族,并且可以方便地通过拉伸长度、拉伸温度及后热处理来控制它的特性。

聚合物行为的多样性源自聚合物可能采取的繁多的结构状态:溶液,熔体,玻璃体,晶体,液晶,凝胶和橡胶,而这些状态又源自大分子的化学性质的多样性。并且,由于高分子在构象上的千差万别,一种高分子就可以产生数目惊人的不同结构!很难想像,一种材料可以取代橡胶而具备它那些产生于其构象多样性的独特物理性质(见第2章、第8章和第9章)。

除了与工程技术有关的特性,比如百分之几百的可逆形变(橡胶弹性)以及为钢材1.5倍的杨氏模量(刚性棒状纤维),聚合物分子还为科学家提供了基础研究的广阔天地。从柔性链到刚性棒,科学家们一直在试图了解各种聚合物行为。由于高分子材料非常复杂,这项工作变得极具挑战性。聚合物之所以具有复杂性是由于对它们的合成通常不能得到简单的单一组成的样品。通常它们在固态下的组合发生在几个长度标尺上,而要达到平衡态所需的相对漫长的时间尺度往往大大超过了实验所允许的时间范畴。既然聚合物的复杂性不可避免,理所当然地,现代聚合物合成化学家应用制备模型材料的方法来解决由合成的复杂性所产生的种种难题。

所谓模型材料,是指这样一些试样,其分子特性参数可被总体平均值很好地体现出来。这就是说每一个分子与任何一个其它分子完全相同(理想单分散聚集体),或者分子的集合可对应于一个由某给定随机过程产生的统计学集合(理想无规聚集体)。对模型材料进行的实验得益于其对分子中变量反应的特定性,因而使对于结构-性能关系的更为精确的诠释和测试成为可能。

• p. 4 •

过去的50多年来,高分子化学家们在对大分子链结构的控制上取得了重要进展。最初,在制备大多数聚合物的聚合反应中,聚合物或多或少是随机地产生于数目庞大的可能的化学连接方式,因此,产物大分子往往十分复杂。当时,化学家们的首要任务是高得率和高分子量。这些在组成、立体结构、序列分布和分子长度上的分散性意味着所得材料只能以分子平均特性来表征。越来越清楚的是,不同的物理研究方法只对不同平均值或分子分

1) 为原著页码,仅供参考。——译者注

布的样品敏感。例如,多分散性导致了平均分子量的差异。 $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$, 式中 $\overline{M}_z$ 是 Z 均分子量(排阻色谱法), $\overline{M}_w$ 是重均分子量(光散射法), $\overline{M}_v$ 是粘均分子量(粘度法), $\overline{M}_n$ 为数均分子量(渗透压法)(表征方法见第 2A 卷,第 1 章)。

由于高分子材料具有相当宽的分布特性,早先的工作者不得不较多地采用定性的方法而不是针对由相同大分子集合构成的纯的材料进行测试来满足他们的要求。定量材料科学(就像如今半导体领域正在应用着的那样)即将在分子领域得到应用。过去测定所谓“纯”试样时由于多种分子集合而使分子响应范围变宽,造成结果特征性差。高度特定的分子行为的小心而精确的表征正在取代它们的地位。应用模型材料为许多方面的研究工作带来了便利,例如聚合物动力学、吸附、嵌段共聚物形态学、扩散(包括示踪扩散和自扩散)、流变学,由小角中子散射(SANS)得到的无扰链尺寸及其温度系数——小角中子散射能够在聚合物熔体的真实环境中对上述参数进行评估。借助氘原子,以过氘代单体或是以氘饱和的氢化聚二烯的方式,可使 SANS 研究成为可能。

在临近 21 世纪的今天,三项工作对于由传统的统计学上复杂的材料向新的,精确定义的未来材料的转变来说尤为重要。首先,在新合成方法方面的努力,包括基因重组技术,使对惟一特定的大分子的合成成为可能。其次,在对上述物质的分子特性进行精确测量的仪器测试手段也在不断取得进展。第三,对以上分子进行前所未有的实际模拟计算能力的巨大进步,为将来理解结构-性能关系提供了光明的前景(见第 2 章)。所有这三项工作,加上高分子科学家与分子生物学家的构想和技巧的结合,以及高分子化学家与材料学家的紧密协作,必将为“大分子材料科学”的成功作出重大贡献。

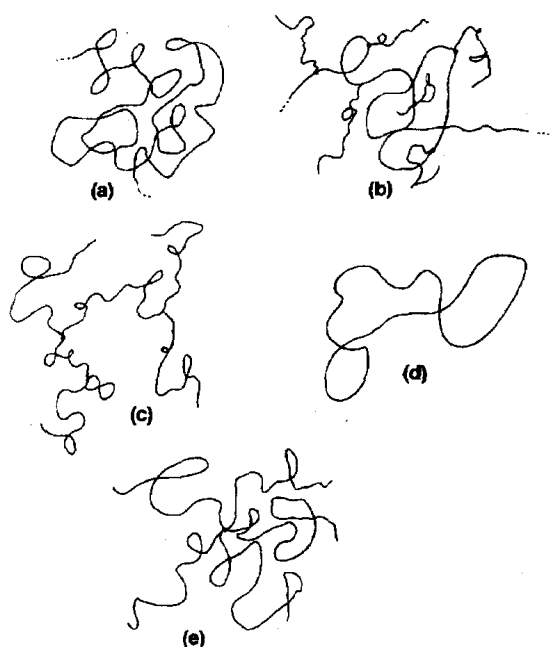


图 1-1 不同结构的大分子的示意图:
(a)线形柔性链;(b)支链形;(c)H-形;
(d)环形;(e)星形

1.2 聚合物的合成

• p. 5 •

均聚物、嵌段共聚物和功能高分子的合成不仅具有学术价值,而且具有商业价值。从这个意义上来说,阴离子聚合(活性聚合)由于它自身直到今天,仍具备以定量产率制备上述模型大分子的能力,因而具有独特的地位。由于聚合反应多半缺乏自发终止因素,其结果可能产生多种链结构,例如:线形,支链形,H-形,环形和星形(见图 1-1)。星形聚合物包括规则成臂的均聚物和嵌段共聚物星形,不对称星形以及最近的 mikta(混合)臂星形。mikta 星形为 A_2B 或 ABC 类分支星形,不同种类的均聚物支臂从共同的连接点上放射状伸出(Iatraou 和 Hadjichristidis, 1992)。

1.3 活性聚合物

活性阴离子聚合系统,严格来讲,可以应用有机锂引发剂、烃类溶剂,在去除了氧和其它质子杂质的条件下得到。在适当条件下,引发可以进行得十分迅速并可得到近单分散的分子量分布。表 1-1 给出了尺寸排阻色谱法 (SEC) 对低分子量如 10^3 的 1,4-聚丁二烯的表征结果。正如所预计的那样,多分散指数随分子量增大而递减。反应在 20°C 下进行,催化剂为四丁基锂,聚合反应溶剂为环己烷。

因为每个引发剂分子将产生一条生长链,所以材料的分子量可通过调节单体 $[M]$ /引发剂 $[I]$ 的比例这样一种简单的方法来控制。因此,从聚合反应数均聚合度,即 DP_n 的角度,我们得到:

$$\text{DP}_n = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad (1-1)$$

式中下标表示初始反应浓度。

• p. 6 •

通常情况下,在烃类溶剂中的活性链末端,即所谓的“活性中心”,能将其活性保持一段时间,这远远超出了整个转变所需时间。因此,不同的分子量矩数,在实验误差范围内,实质上并没有什么区别。它们可被如下定义:

$$\text{数均分子量: } M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (1-2)$$

$$\text{重均分子量: } M_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (1-3)$$

$$\text{Z 均分子量: } M_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (1-4)$$

$$\text{Z + 1 均分子量: } M_{z+1} = \frac{\sum w_i M_i^3}{\sum w_i M_i^2} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3} \quad (1-5)$$

式中 $w_i = c_i/c$, 表示第 i 种分子在聚合物中的重量分数, N_i 是分子量为 M_i 的第 i 种分子的摩尔数。一个近单分散聚合物的粘均分子量事实上与 M_w 相同。如表 1-1 所示,不同分子量矩数的比值仅当考察高分子长度不均一特征时充当必要的参考数据。

在烃类溶剂中基于有机锂的聚合体系的另一特征是有可能对聚二烯的微观结构进行控制(见图示 1)。醚(ROR'), 胺(NR_3)或二胺($\text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NR}_2$)可用作改性剂使其发

表 1-1 对低分子量聚丁二烯的 SEC 不均一性测定

$M_w \times 10^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{M_z}{M_w}$	$\frac{M_{z+1}}{M_z}$
1.00	1.08 ₀	1.07 ₂	1.06 ₂
1.05	1.09 ₈	1.07 ₈	1.07 ₆
1.05	1.07 ₄	1.06 ₆	1.05 ₉
1.15	1.07 ₄	1.06 ₉	1.06 ₉
2.00	1.07 ₄	1.06 ₆	1.06 ₆
3.60	1.03 ₅	1.03 ₃	1.03 ₃
4.30	1.02 ₉	1.02 ₈	1.02 ₈
5.90	1.02 ₄	1.02 ₄	1.02 ₄
6.50	1.02 ₃	1.02 ₃	1.02 ₃
13.0	1.02 ₃	1.02 ₂	1.02 ₂
18.0	1.02 ₄	1.02 ₃	1.02 ₃
36.0	1.01 ₈	1.01 ₈	1.01 ₈