



高聚物的结构与性能

第二版

马德柱 何平笙
徐种德 周漪琴

科学出版社



高聚物的结构与性能

第 二 版

马德柱 何平笙

徐种德 周漪琴

科 学 出 版 社

1 9 9 5

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

本书介绍高聚物的结构与性能,并通过研究其分子运动揭示结构与性能之间的内在联系及基本规律。全书共分三部分。第一部分介绍高聚物的近程结构、远程结构和凝聚态结构。第二部分讨论高聚物的分子运动,作为联系高聚物结构与性能的桥梁。第三部分介绍高聚物的各种物理性能,包括力学性能、流动性能、电学性能、热学性能及溶液性能,并在各部分叙述中介绍高聚物结构、分子运动、分子量及其分布及各种物理力学性能的测试方法等。

本书可供从事高分子材料、复合材料工作的科研、生产技术人员及高等院校有关专业的教师、本科生、研究生阅读。

高聚物的结构与性能

第二版

马祖庄 何平

徐种德 周漪琴

责任编辑 杨淑兰

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

*

1981 年 10 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1995 年 6 月第 一 版 印张: 20 1/2

1995 年 6 月第 五 次印刷 字数: 541 000

印数: 13 851—15 850

ISBN 7-03-004539-4/O·780

定价: 28.00 元

目 录

第一章 高分子链的近程结构	1
第一节 引言.....	1
第二节 高聚物分子内与分子间的相互作用.....	3
2-1 化学键	3
2-2 范德华力	5
2-3 氢键	7
第三节 高分子链的近程结构.....	8
3-1 链结构单元的化学组成	8
3-2 链结构单元的键接方式	14
3-3 空间立构	17
3-4 支化与交联	25
3-5 序列结构	29
参考文献.....	42
第二章 高分子链的远程结构	44
第一节 分子的内旋转和高分子链的柔性.....	44
1-1 小分子的内旋转	44
1-2 高分子链的柔性	48
第二节 高分子链的构象统计.....	50
2-1 末端距的统计分布——高斯统计线团	51
2-2 高分子链尺寸的几何计算	56
2-3 近程相互作用对高分子链柔性的影响	60
2-4 远程相互作用对高分子链柔性的影响	66
第三节 高分子晶格中链的构象.....	66
第四节 蠕虫状链.....	69
第五节 刚性链结构.....	74
附录 高分子链均方半径与均方末端距的关系式推导.....	85

参考文献	88
第三章 高分子凝聚态结构	89
第一节 高聚物非晶态	90
第二节 高聚物晶态	95
2-1 高分子晶体的点阵结构	97
2-2 高分子链结晶形态	102
2-3 高分子链结晶行为与动力学	118
2-4 高聚物结晶热力学	127
2-5 高聚物结晶度	133
第三节 高聚物取向结构	136
3-1 高聚物取向机理与特点	136
3-2 高聚物取向度	142
第四节 高分子液晶	146
4-1 高聚物液晶态	148
4-2 液晶高聚物的超分子结构	155
4-3 溶致型高分子液晶的流变特性	158
第五节 高分子合金	161
5-1 概述	161
5-2 化学共混	162
5-3 物理共混	168
5-4 高聚物共混热力学	178
参考文献	182
第四章 高聚物的分子运动	184
第一节 高聚物分子运动的特点	184
1-1 运动单元的多重性	184
1-2 分子运动的时间依赖性	185
1-3 分子运动的温度依赖性	186
第二节 玻璃化转变	188
第三节 玻璃化温度与链结构的关系及其调节途径	192
3-1 影响玻璃化温度的结构因素	192
3-2 改变玻璃化温度的各种手段	195
第四节 玻璃态的分子运动	201

第五节	晶态高聚物的分子运动	205
第六节	高聚物分子运动的研究方法	208
6-1	热分析法	209
6-2	动态力学方法	214
6-3	介电松弛法	224
6-4	核磁共振松弛法	228
参考文献		236
第五章	高聚物的力学性能	238
第一节	概述	238
1-1	高聚物力学性能的特点	238
1-2	形变类型和描述力学行为的基本物理量	239
第二节	高弹性	243
2-1	高弹性的一般特点	243
2-2	高弹性的热力学分析	243
2-3	高弹形变的统计理论	246
2-4	高弹性材料的应力-应变关系	249
2-5	高弹性大变形的唯象理论	252
第三节	粘弹性	253
3-1	线性粘弹性	253
3-2	粘弹性的力学模型	264
3-3	松弛时间谱和推迟时间谱	269
3-4	Boltzmann 叠加原理	271
3-5	粘弹性的温度依赖性和 WLF 方程	274
3-6	粘弹性的分子理论	280
第四节	高聚物的塑性和屈服	286
4-1	应力-应变曲线的类型	286
4-2	高聚物屈服过程的特征	289
4-3	细颈	292
4-4	各种因素的影响	296
4-5	银纹现象	300
第五节	高聚物的断裂和强度	303
5-1	断裂模式及其力学参数	303

5-2	脆性断裂和韧性断裂	304
5-3	高聚物的强度	307
5-4	脆性断裂理论	308
5-5	冲击强度	310
5-6	疲劳	313
参考文献		317
第六章	高聚物的流变性	318
第一节	牛顿流体和非牛顿流体	319
1-1	牛顿流体	319
1-2	非牛顿流体	321
1-3	高聚物的粘性流动	323
第二节	高聚物熔体的切粘度	325
2-1	高聚物熔体切粘度的测定方法	325
2-2	影响高聚物熔体切粘度的几个因素	329
第三节	高聚物熔体的弹性表现	339
3-1	可回复的切形变	340
3-2	动态粘度	342
3-3	法向应力效应	342
3-4	挤出物胀大	344
3-5	不稳定流动	347
第四节	拉伸粘度	348
参考文献		352
第七章	高聚物的介电性能	353
第一节	聚合物的介电极化和介电松弛行为	353
1-1	介电极化	353
1-2	介电松弛	359
第二节	聚合物的压电极化与焦电极化	367
2-1	压电系数和焦电系数	367
2-2	聚合物压电体	368
第三节	聚合物驻极体及热释电	377
第四节	聚合物电击穿	381
第五节	聚合物的静电现象	387

参考文献	393
第八章 高聚物的导电性能	394
第一节 聚合物的电导率	394
第二节 有机导体及其结构化学	406
2-1 π 电子离域及焦化聚合物	407
2-2 电荷转移型聚合物	413
2-3 掺杂	422
第三节 离子电导	427
第四节 聚合物的光导性	435
4-1 分子受激过程与能量交换	435
4-2 光导机理	439
4-3 聚合物光导体	443
参考文献	446
第九章 高聚物的热性能	447
第一节 高聚物的热稳定性和耐高温的高聚物材料	447
1-1 高聚物结构与耐热性的关系	448
1-2 高聚物的热分解	453
第二节 高聚物的热膨胀	465
2-1 非晶态高聚物——取向的影响	467
2-2 结晶性高聚物	471
第三节 高聚物的热传导	474
参考文献	483
第十章 高分子溶液	484
第一节 引言	484
1-1 研究高分子溶液性质的意义	484
1-2 高分子溶液性质的特点	484
第二节 高聚物的溶解	485
2-1 高聚物溶解过程的特点	485
2-2 高聚物溶解过程的热力学分析	486
2-3 溶剂对高聚物溶解能力的判定	487
第三节 柔性链高分子的溶液热力学性质	493

3-1	Flory-Huggins 晶格模型理论	495
3-2	Flory-Krigbaum 稀溶液理论	507
3-3	Maron 溶液理论	516
第四节	高分子溶液的相平衡	519
4-1	渗透压	519
4-2	相分离	531
4-3	交联高聚物的溶胀	537
第五节	聚电解质溶液	539
5-1	聚电解质溶液的渗透压	540
5-2	聚电解质溶液的粘度	543
第六节	高聚物的浓溶液	545
6-1	高聚物的增塑	545
6-2	高聚物的溶液纺丝	547
6-3	凝胶与冻胶	549
	参考文献	549
第十一章	高聚物的分子量和分子量分布	551
第一节	高聚物分子量的统计意义	551
1-1	高聚物分子量的多分散性	551
1-2	常用的统计平均分子量	553
1-3	分子量分布宽度	557
1-4	高聚物的分子量分布函数	558
第二节	测定高聚物分子量的方法	569
2-1	端基分析	570
2-2	沸点升高和冰点降低	571
2-3	气相渗透压 (VPO)	575
2-4	渗透压	578
2-5	光散射	584
2-6	超速离心沉降	590
2-7	粘度法	601
第三节	高聚物的分子量分布及测定方法	608
3-1	研究高聚物分子量分布的意义及方法	608
3-2	利用溶解度的分级法	609

3-3 分子量分布曲线的绝对评价	613
第四节 体积排斥色谱(凝胶渗透色谱).....	615
4-1 分离机理	616
4-2 填料及仪器装置	619
4-3 柱效、分辨率和谱峰扩宽效应	621
4-4 色谱柱的标定及数据处理	628
附录 光散射法的实验测定.....	640
参考文献.....	644

第一章 高分子链的近程结构

第一节 引言

高分子物理的基本内容是研究高聚物结构与性能间的关系。性能取决于结构。为了合成具有指定性能的高分子材料，人们总是从化学结构开始设想。为了改进高分子材料的某种性能，人们也总是首先从改变其结构入手。无数的事实都表明，人们无时无刻不在利用高聚物结构与性能间的关系，根据需要选择高分子材料，改性高分子材料，创造新的高分子材料。高聚物结构与性能间的关系是高分子材料分子设计的基础，同时也是确定高分子材料加工成型工艺的依据。

数十年高分子科学的发展表明，高聚物结构的主要特点是：

1. 链式结构

从 H. Staudinger 提出大分子学说以来，现已知道各种天然高分子、合成高分子和生物高分子都具有链式结构，即高分子是由多价原子彼此以主价键结合而成的长链状分子。长链中的结构单元数很大(10^3-10^5 数量级)，一个结构单元相当于一个小分子，具有周期性。高分子长链可以由一种(均聚物)或几种(共聚物)结构单元组成。

2. 链的柔性

由单键键合而成的高分子主链一般都具有一定的内旋转自由度，结构单元间的相对转动使得分子链成卷曲状，这种现象称为高分子链的柔性。由内旋转而形成的原子空间排布称为构象。分子链内结构的变化可能使内旋转变得困难或不可能，这样分子链被认为变刚或变成了刚性链。

3. 多分散性

合成高分子材料的聚合反应是一个随机过程，反应产物一般是由长短不一的高分子链所组成的，这就是一般所说的高聚物的多分散性。如果合成时所用单体在两种以上，则共聚反应的结果不仅存在分子链长短的分布，而且每个链上的化学组成也有一个分布。

4. 凝聚态结构的复杂性

高分子链依靠分子内和分子间的范德华相互作用堆砌在一起，可呈现为晶态和非晶态。高聚物的晶态比小分子物质的晶态有序程度差得多，但高聚物的非晶态却比小分子物质液态的有序程度高。高分子链具有特征的堆砌方式，分子链的空间形状可以是卷曲的、折叠的和伸直的，还可能形成某种螺旋结构。如果高分子链是由两种以上不同化学结构的单体所组成，那么化学结构不同的高分子链链段由于相容性的不同，可能形成多种多样的微相结构。复杂的凝聚态结构是决定高分子材料使用性能的直接因素。

5. 交联网状结构

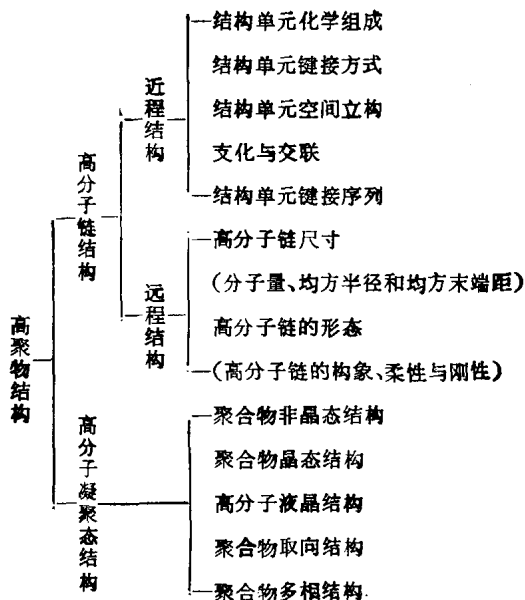
某些种类的高分子链之间能以化学键相互联接而成高分子网。这种网状结构是橡胶弹性体或热固性材料所特有的。它既不能被溶剂所溶解，也不能通过加热使其熔融。显然，交联程度对这类材料的力学性能有重要影响。长链分子堆砌在一起可能存在链的缠结，勾结点可看成为可移动的交联点。

由以上简述可以初步看到高聚物结构的复杂性。实际上至今对高聚物结构中的很多问题还没有完全搞清楚，尚在争论之中。一些高聚物结构的基本物理图象还有待于利用更有力的科学实验去探索。

本书的第一、二、三章将分别讨论高分子链的近程结构、高分子链的远程结构及高分子凝聚态结构，并对其研究工作的发展状况相应地作一介绍。

把将要讨论的各方面结构内容归纳为一表，人们可以从中得到对结构的总体认识，同时亦可了解所谓近程、远程及凝聚态结构

所包含的简要内容:



第二节 高聚物分子内与分子间的相互作用

物质的结构是指物质的组成单元(原子或分子)之间在相互吸引和排斥作用达到平衡时的空间排布。因此为了认识高聚物的结构,首先应了解存在于高聚物分子内和分子间的相互作用。

2-1 化学键

构成分子的原子间的作用力有吸引力和斥力,吸引力是原子形成分子的结合力,叫作主价力,或称键合力。斥力是各原子的电子之间的相互排斥力。当吸引力和斥力达到平衡时,便形成稳定的化学键。

1. 共价键

绝大多数的高分子链上的原子都是由共价键联接而成的。共价键的特点是具有饱和性和方向性。电子云分布在成键方向上呈轴对称的 σ 键是形成链状大分子的最基本的键。若主链上引入双键,则高分子链上的电子云分布除了轴对称性外,还有 π 键的对称面,这将影响链的柔性。在极端情况下,高分子链成为一个大共轭 π 键结构,这样的高分子链具有导电性质。

共价键的键能一般为每摩尔数十万焦尔,表 1-1 列出了高分子链中常见的共价键键长和键能。

表 1-1 共价键的键长和键能

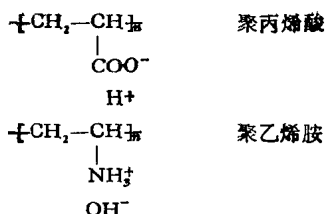
键	键长(埃**)	键能(千焦耳/摩尔)
C—C	1.54	347
C=C	1.34	611
C—H	1.10	414
C—N	1.47	305
C≡N	1.15	891
C—O	1.21	749
C—O	1.46	360
C—F*	1.32—1.39	431—515
C—Cl	1.77	339
N—H	1.01	389
O—H	0.96	464
O—O	1.32	146

* 当几个F原子结合在一个C原子上时,键长缩短,键能增加。

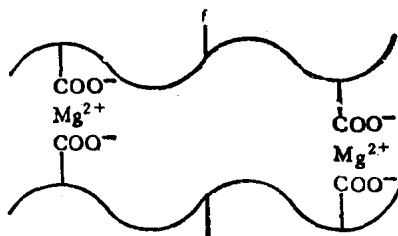
** 1埃= 10^{-10} 米。

2. 离子键

由正负离子间的静电相互作用形成的键称为离子键。离子键没有方向性和饱和性。在高聚物中,聚电解质含有由离子键形成的取代基,即它可以离解成聚离子和带有相反电荷的对应离子,再以离子相互作用结合。例如聚合酸——聚丙烯酸,可以形成聚阴离子和 H^+ 离子;聚合碱——聚乙烯胺,可以接受质子而变成聚阳离子,再与 OH^- 离子相结合:



离子型聚合物 (ionomer) 中也有离子键存在, 例如以乙烯和 10% 左右的丙烯酸的共聚物为主链, 以金属离子 Mg^{2+} 为交联剂的高聚物:



这种离子键具有在常温下起作用而在高温下解离的特点。因此, 这类高聚物可以在高温下方便地成形加工, 冷却后离子键重又发挥作用, 形成交联结构, 其结晶度低, 透明性好, 耐冲击强度和抗拉强度都比较高。

3. 金属键

金属键是由金属原子的价电子和金属离子晶格之间的相互作用而形成的, 它没有方向性和饱和性, 赋予高导电性。在所谓的“金属螯合高聚物” (metallocene polymer) 中可以说存在金属键。

2-2 范德华力

范德华力是存在于分子间或分子内非键合原子间的相互作用力。两分子间的范德华力 $F(r)$ 及相互作用能 $E(r)$ 是分子之间距离 r 的函数如图 1-1 所示。

$F(r)$ 与 $E(r)$ 间有下列关系

$$F(r) = - \frac{dE(r)}{dr}$$

当 $r = \infty$ 时, 分子间力为零。随着 r 减小, $F(r) < 0$, 开始出现

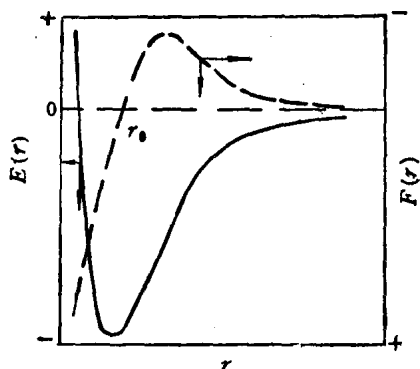


图 1-1 分子间相互作用势函数 $E(r)$ 和作用力 $F(r)$

愈来愈大的引力, 但是 r 进一步减小, 引力通过某一极大值后而下降, 斥力产生但小于引力, 当 $r = r_0$ 时, 斥力与引力相互抵消, $F(r_0) = 0$,

$$\left. \frac{dE(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0,$$

相互作用能为极小, 定义 r_0 为平衡距离或称范德华距离。当 $r < r_0$ 时, 分子间作用力呈现为完全的

斥力。非球形分子的势函数除取决于分子质心间距外, 还与分子间的取向有关, 应采用多变量函数来描述。范德华力作用能为每

表 1-2 原子和基团的范德华半径(埃)

H 1.2			
CH ₃ 2.0	N 1.5	O 1.40	F 1.35
C ₆ H ₆ 1.85	P 1.9	S 1.85	Cl 1.80
	As 2.0	Se 2.00	Br 1.95
	Sb 2.2	Te 2.20	I 2.15

摩尔 2—8 千焦耳,比化学键的键能小 1—2 个数量级,但其平衡距离稍长。一些原子或基团的范德华距离,即范德华半径,列于表 1-2。

范德华力包括静电力、诱导力和色散力,它没有方向性和饱和性。高聚物中总范德华力超过了化学键的作用,使得在消除所有的范德华力作用以前化学键就断裂了,所以高聚物没有气态,只有液态和固态。

1. 静电力

静电力是极性分子间的相互作用力,由极性分子的永久偶极之间的静电相互作用所引起。与绝对温度成反比,并与距离的七次方成反比。

2. 诱导力

当极性分子和非极性分子相互作用时,非极性分子中产生诱导偶极,这种诱导偶极与极性分子固有偶极间的作用称为诱导力。它不依赖于温度,与距离的七次方成反比。

3. 色散力

色散力存在于一切分子之中,对非极性分子更为重要。在一般非极性高聚物中,色散力甚至可占分子间范德华相互作用的 80—100%。色散力的产生是因为分子中某些电子的运动与原子核间发生了瞬时的相对位移,使分子具有瞬时偶极矩,从而导致分子间的瞬时偶极的相互作用力。这种力不依赖于温度,与距离的七次方成反比。

2-3 氢键

氢键是与电负性较强的原子相结合的氢原子(如 $X-H$)同时与另一个电负性较强的原子(如 Y)之间的相互作用,即 $(X-H \cdots Y)$ 。这些电负性较强的原子一般是氮、氧或卤素原子。一般认为在氢键中, $X-H$ 基本上是共价键,而 $H \cdots Y$ 则是一种强而有方向性的范德华力。这里把氢键归入范德华力是因为氢键本质上是带有部分负电荷的 Y 与电偶极矩很大的极性键 $X-H$ 间的静电吸引