

高聚物的结构与性能

中国科学技术大学高分子物理教研室 编著

科 学 出 版 社

1 9 8 1

高聚物的结构与性能

中国科学技术大学高分子物理教研室 编著

科 学 出 版 社

1 9 8 1

内 容 简 介

本书是根据钱人元教授在中国科学技术大学高分子物理专业讲授高：子物理化学课程的笔记，并在钱教授指导下整理、补充、修改而成的。

全书共分三部分。第一部分介绍高聚物的结构，包括高分子链的近程结构、远程结构和聚集态结构。第二部分讨论了高聚物的分子运动，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、溶液性能、电学性能以及热稳定性和老化等。在各部分叙述中穿插介绍了高聚物结构、分子运动、分子量和分子量分布以及物理性能的测试方法等。

本书可供从事高分子材料工作的科研人员、生产技术人员及高等院校有关专业的师生阅读。

高聚物的结构与性能

中国科学技术大学高分子物理教研室 编著

责任编辑 杨淑兰

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

*

1981 年 10 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1981 年 10 月第一次印刷 印张：15 5/8

印数：0001—6,150 字数：411,000

统一书号：13031·1665

本社书号：228·13—4

定价：2.90 元

前 言

本书是根据钱人元教授在中国科学技术大学高分子物理专业讲授高分子物理化学课的笔记整理、补充、修改而成的。全书经钱人元教授阅过。

本书介绍高聚物的结构和性能，并通过研究高聚物中的分子运动，揭示结构与性能之间的内在联系及其基本规律，以期对高聚物材料的合成、加工成形、测试、选材提供一定的理论依据。

高分子物理学科内容广泛，发展迅速，远非本书所能概括。本书仅是深入研究高分子物理学的基础读物。由于我们水平有限，书中肯定还存在不少缺点和错误，恳请读者提出宝贵意见。

参加本书整理编写工作的有：徐种德、何平笙、周漪琴、马德柱、安宝珠、周应求、蔡维真、宋名实、曹淼涌、吴平平、乐俊七、朱清仁，还有吕锡慈、彭建邦、王淑香、胡桂贤、钱汝正、李春娥、邓添泉、陈顺喜、邹应芳等同志参加了修改和绘图等工作。

中国科学院化学研究所、中国科学院长春应用化学研究所的有关同志曾为本书的整理提供过许多图片、资料和提出宝贵意见，在此致谢。

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.....	2
2-1 化学键	3
2-2 分子的极性	6
2-3 范德华力和氢键	7
2-4 内聚能密度	10
第三节 高分子链的近程结构.....	11
3-1 单烯类高聚物	11
3-2 双烯类高聚物	17
3-3 支化与交联结构	21
第四节 共聚物的链结构(序列结构).....	25
第五节 研究近程结构的方法.....	32
5-1 红外光谱法	32
5-2 核磁共振法	40
5-3 裂解色谱法	52
参考文献.....	61
第二章 高分子链的远程结构	62
第一节 分子的内旋转和高分子链的柔性.....	62
1-1 小分子的内旋转	62
1-2 高分子链的柔性	66
第二节 高分子链的构象统计.....	68
2-1 末端距的统计分布——高斯统计线团	69
2-2 高分子链尺寸的几何计算	71
2-3 近程相互作用对高分子链柔性的影响	74
2-4 远程相互作用对高分子链柔性的影响	80

原
书
缺
页

原
书
缺
页

5-1 脆性断裂和韧性断裂	265
5-2 高聚物的强度	267
5-3 脆性断裂理论	268
5-4 冲击强度	270
5-5 复合材料	272
参考文献	274
第六章 高聚物的流动特性	275
第一节 牛顿流体和非牛顿流体	276
1-1 牛顿流体	276
1-2 非牛顿流体	278
1-3 高聚物的粘性流动	280
第二节 高聚物熔体的切粘度	283
2-1 高聚物熔体切粘度的测定方法	283
2-2 影响高聚物熔体切粘度的几个因素	286
第三节 高聚物熔体的弹性表现	298
3-1 可回复的切形变	299
3-2 动态粘度	300
3-3 法向应力效应	301
3-4 挤出物胀大	303
3-5 不稳定流动	305
第四节 拉伸粘度	307
参考文献	310
第七章 高聚物的电学性能	311
第一节 分子的极化、电介质的介电系数和介质损耗	311
1-1 分子的极化	311
1-2 电介质的介电系数和介质损耗	313
第二节 高聚物的介电行为	317
2-1 高聚物的介电系数和介质损耗	317
2-2 高聚物的介电松弛	324
2-3 高聚物驻极体和热释电流 (TSC)	326
第三节 高聚物的电导性	330
3-1 高聚物绝缘体	330

3-2 高聚物半导体和导体	333
第四节 高聚物的电击穿	339
第五节 高聚物的静电作用	341
参考文献	343
第八章 高聚物的热稳定性和老化	344
第一节 高聚物的热稳定性和耐高温的高聚物材料	344
1-1 高聚物结构与耐热性的关系	345
1-2 高聚物的热分解	350
1-3 热稳定剂	363
第二节 高聚物的热分析法	364
2-1 差热分析 (DTA)	364
2-2 热重分析 (TGA)	369
2-3 示差扫描量热计 (DSC)	370
第三节 高聚物的老化与防老化	372
3-1 紫外光对高聚物性能的影响	372
3-2 高能辐射对高聚物性能的影响	377
3-3 氧和臭氧对高聚物的作用	379
3-4 高聚物的水解降解	380
参考文献	385
第九章 高分子溶液	386
第一节 引言	386
1-1 研究高分子溶液性质的意义	386
1-2 高分子溶液性质的特点	386
第二节 高聚物的溶解	387
2-1 高聚物溶解过程的特点	387
2-2 高聚物溶解过程的热力学解释	388
2-3 溶剂对高聚物溶解能力的判定	389
第三节 柔性链高分子的溶液热力学性质	393
3-1 高分子溶液的混合熵	395
3-2 高分子溶液的混合热和混合自由能	399
3-3 偏微克分子量	401
3-4 与实验结果的比较	403

3-5 稀溶液理论	405
第四节 高分子溶液的相平衡	407
4-1 渗透压	407
4-2 相分离	413
4-3 交联高聚物的溶胀	419
第五节 聚电解质溶液	421
5-1 聚电解质溶液的渗透压	422
5-2 聚电解质溶液的粘度	423
第六节 高聚物的浓溶液	424
6-1 高聚物的增塑	424
6-2 高聚物的溶液纺丝	426
6-3 凝胶与冻胶	428
参考文献	429
第十章 高聚物的分子量和分子量分布	430
第一节 高聚物分子量的统计意义	430
1-1 高聚物分子量的多分散性	430
1-2 常用的统计平均分子量	432
1-3 分子量分布宽度	434
第二节 测定高聚物分子量的方法	436
2-1 端基分析	437
2-2 沸点升高和冰点降低	438
2-3 气相渗透压 (VPO)	442
2-4 渗透压	444
2-5 光散射	448
2-6 超速离心沉降	454
2-7 粘度	458
第三节 高聚物的分子量分布	462
3-1 研究高聚物分子量分布的意义及方法	462
3-2 利用溶解度的分级法	464
3-3 分子量分布曲线的绝对评价	469
第四节 凝胶渗透色谱 (GPC)	469
4-1 基本原理	469

第一章 高分子链的近程结构

第一节 引言

高聚物结构研究的根本目的就在于了解高聚物的结构与其物理性能的关系,以此指导我们正确地选择和使用高聚物材料,更好地掌握高聚物的成形工艺条件,并通过各种途径改变高聚物的结构,以有效地改进其性能,设计并合成具有指定性能的高聚物材料。

高聚物的结构是非常复杂的。在早期由于受生产和科学技术水平的限制和认识论上的错误,曾把高分子溶液误认为是胶体溶液,把高分子看作是分子的简单堆积,形成所谓“胶团”,而否认发生质变,否认“大分子”的存在。随着高分子工业的发展及近代科学技术的进步,才逐步形成了反映高聚物结构的“大分子学说”,为高分子科学研究奠定了理论基础。

高聚物结构的主要特点是:

1) 高分子链是由很大数目 (10^3 — 10^5 数量级) 的结构单元所组成,每个结构单元相当于一个小分子。这些结构单元可以是一种(均聚物),也可以是几种(共聚物)。它们通过共价键连成不同的结构——线形的、支化的(长

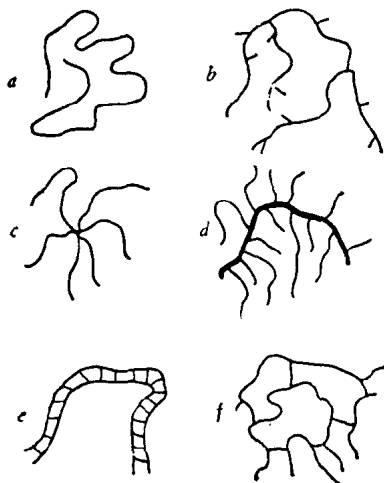


图 1-1 高分子骨架形状示意图
a. 线形高分子; b. 支化高分子
(带有长支链和短支链); c. 星
形高分子; d. 梳形高分子; e. 梯
形高分子; f. 网状高分子

支链和短支链)、星形的、梳形的、梯形的和网状的,如图 1-1 所示。

2) 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度,可以弯曲,使高分子长链具有柔性。且由于分子的热运动,柔性链的形态可时刻改变,呈现无数可能的构象。如果组成高分子链的化学键不能内旋转,或结构单元间有强烈的相互作用,则形成刚性链,使高分子链具有一定的构象及构型。

3) 高分子链间一旦存在有交联结构,即使交联度很小,高聚物的物理力学性能也会发生很大变化,主要是不溶和不熔。

4) 由于高分子有很多结构单元,因此结构单元之间的范德华相互作用就显得特别重要,对高聚物的聚集态结构及高聚物材料的物理力学性能有重要的影响。

5) 高聚物的分子聚集态结构存在有晶态和非晶态。高聚物的晶态比小分子晶态的有序程度差得多,但高聚物的非晶态却比小分子液态的有序程度高。这是由于高分子的分子移动比较困难,分子的几何不对称性大,致使高分子链的聚集体具有一定程度的有序排列。高聚物分子聚集态结构是决定高聚物材料使用性能的主要因素。

对于这样复杂的高聚物结构,我们可以从两个方面由浅入深地进行研究。一是高分子链结构,指的是单个高分子的化学结构和立体化学结构,以及高分子的大小和形态;二是高分子聚集态结构,指的是高聚物材料本体的内部结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向结构和织态结构(图 1-2)。它们将分别在第一章、第二章、第三章和第十章加以讨论。

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——原子或分子之间相互吸引和相互排斥作用达到平衡时在空间的几何排列。因此为要了解高聚物的结构,首先必须了解存在于高聚物分子内与分子间的相互作用力。

2-1 化 学 键

分子中原子间的作用力有吸力和斥力。以最简单的双原子分子为例，吸力主要是原子形成分子的结合力，叫做主价力，或称键

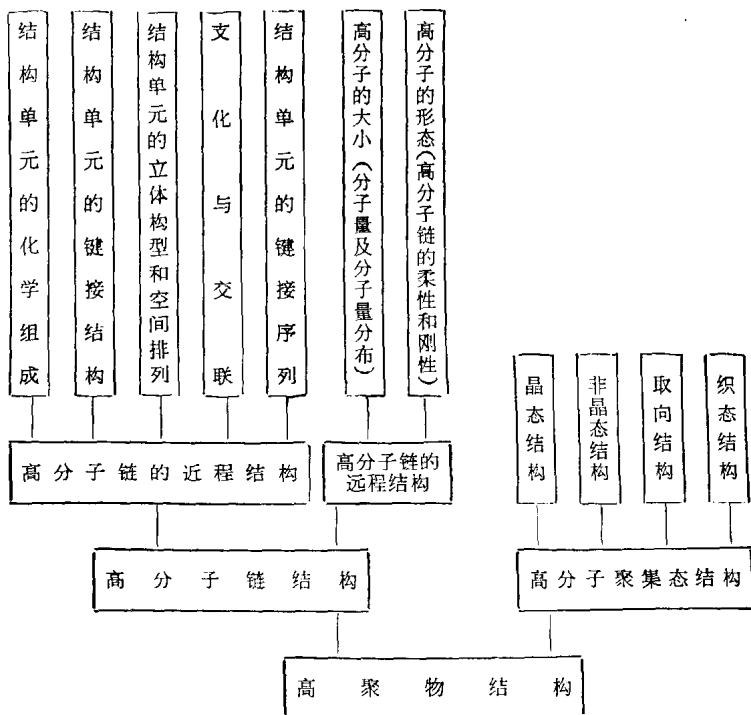


图 1-2 高聚物结构研究内容

合力。斥力是当原子间距离不断减小时内层电子之间的相互排斥力。当吸力和斥力达到平衡时，便形成稳定的化学键。已经知道的化学键有共价键、离子键和金属键等。

1. 共价键

由原子的价电子自旋配对所形成的键称为共价键。共价键的特点是具有方向性和饱和性，使分子具有一定的几何构型。共价键有两类：一类是 σ 键，它的电子云分布在键的方向具有轴对称

性；另一类是 π 键，它的电子云分布没有对称轴，只有对称面（图 1-3）。

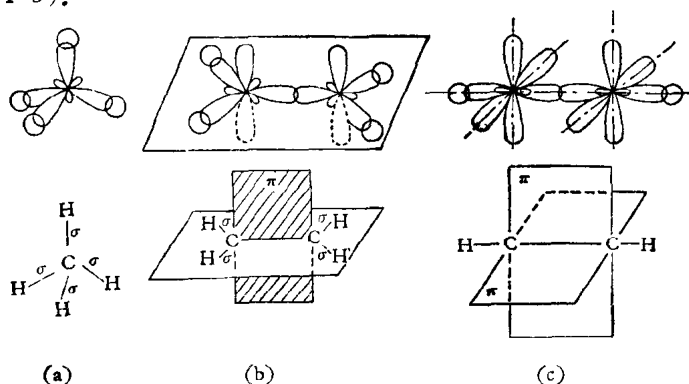


图 1-3 (a) CH_4 中的电子云分布；(b) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中的电子云分布；
(c) $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 中的电子云分布

共价键的键能一般为每克分子几十到上百千卡。表 1-1 列出了一些主要共价键的键长和键能。

表 1-1 共价键的键长和键能

键	键长(埃)	键能(千卡/克分子)
C—C	1.54	83
C=C	1.34	146
C—H	1.10	99
C—N	1.47	73
C≡N	1.15	213
C—O	1.46	86
C=O	1.21	179
C—F†	1.32—1.39	103--123
C—Cl	1.77	81
N—H	1.01	93
O—H	0.96	111
O—O	1.32	35

† 当几个 F 原子结合在同一 C 原子上时，键长缩短，键能增加。

2. 离子键

由正负离子间的静电相互作用所形成的键称为离子键。与共

价键相反，离子键没有方向性和饱和性。以氯化钠为例，在 Na^+ 正离子周围的正电场的任何方向都可以与一个 Cl^- 负离子结合。此外，它也可以在它的电场中形成二聚或多聚的分子，如果没有外界因素限制，将在三维空间连续地发展下去，如图 1-4 所示。实际上，单个的 NaCl 分子只能以气体的状态存在。晶体氯化钠的分子应该是 $(\text{NaCl})_n$ ，也就是说整个氯化钠晶体即是一个大分子。

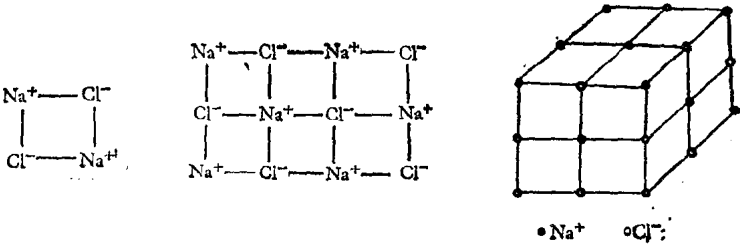


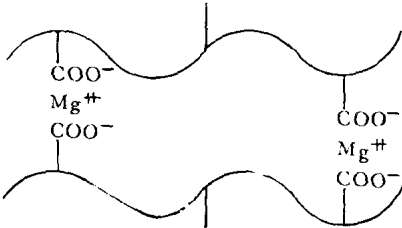
图 1-4 氯化钠的分子结构

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。价电子离位于整个晶格而形成极易流动的“电子气”，赋予金属以高导电性。金属键也没有方向性和饱和性。

在高聚物分子中，键合原子间的作用力主要是共价键。但在“离子型高聚物” (ionomer)[†] 中有离子键存在。此外，在所谓的“金属螯合高聚物” (metallocene polymer) 中可以说也存在有金属键。

[†] 离子型高聚物如以乙烯和10%左右的内烯酸的共聚物为主链，以金属离子 Mg^{++} 为交联剂的具有离子键的高聚物。这种离子键具有在常温下起作用而在高温下不起作用的特点，因此这类高聚物可以在高温下象热塑性塑料一样方便地成形加工，成形后冷却，离子键发挥作用，具有交联结构的性能。这类高聚物的结晶度低，透明性好，耐冲击强度很高，其抗拉强度在聚烯烃中最大，可望用途非常广泛。



2-2 分子的极性

尽管分子中正负电荷的总值相等,呈电中性,但是由于正负电荷分布中心不一定重合,而有极性、非极性之分:正、负电荷的分布中心重合的称为非极性分子(例如 CCl_4 、 H_2 、 CO_2 等);正、负电荷的分布中心不重合的称为极性分子(例如 HCl 、 H_2O 等)。分子的极性可用偶极矩来表示。极性分子可视为带有电荷 q , 相距为 r 的电偶极子,偶极矩 μ 定义为 q 与 r 的乘积

$$\mu = qr \quad (1-1)$$

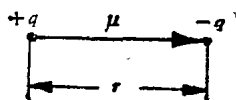


图 1-5 分子的偶极矩

偶极矩为一矢量,它的方向规定为从正到负(图 1-5)。因为分子中原子间的距离的数量级为 10^{-8} 厘米,电荷的数量级为 10^{-10} 静电单位,所以偶极矩的数量级为 10^{-18} 。习惯上把 10^{-18} 厘米·克·

秒单位作为偶极矩的单位,称之为“德拜”,即 $1 \text{ 德拜} = 10^{-18} \text{ 厘米} \cdot \text{克} \cdot \text{秒单位}$ 。

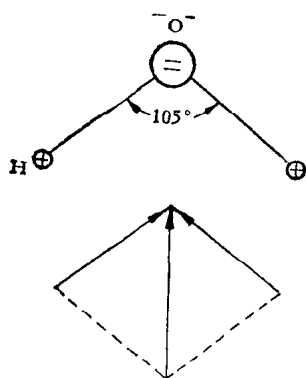


图 1-6 水分子的极性结构

偶极矩反映了分子极性的强弱。分子中的化学键大都有一偶极矩,称为键矩。由多个原子组成的分子,其偶极矩为各个化学键键矩的矢量和。显然,电荷分布完全对称的非极性分子的偶极矩等于零。例如四氯化碳,由于结构的对称性,分子中各个键矩完全抵消,整个分子

就不呈现极性。极性分子中的键矩不可能完全抵消,这时整个

分子具有固有偶极矩(又叫永久偶极矩)。例如,水分子是非线形的,其中 O—H 键是强极性键,使水分子具有较大的偶极矩: 1.85 德拜(图 1-6)。一些化学键的键矩和一些化合物的偶极矩列于表 1-2。

表 1-2 一些化学键的键矩和一些化合物的偶极矩

化 学 键 的 键 矩				化 合 物 的 偶 极 矩	
键	键矩(德拜)	键	键矩(德拜)	化 合 物	偶极矩(德拜)
C—C	0	C—F	1.83	C_nH_{2n+1}	0
C=C	0	C—Cl	2.05	CH_3Cl	1.86
C≡C	0	C—Br	2.04	C_2H_5OH	1.70
C—H	0.4	C—I	1.80	CH_3COOH	1.73
C—O	1.12	C—N	0.61	$(CH_3)_2O$	1.30
C=O	2.70	N—H	1.66	$(CH_3)_2CO$	2.80
O—H	1.58	C≡N	3.50	C_6H_6	0

2-3 范德华力和氢键

存在于分子内非键合原子之间,或分子之间的吸力,即所谓次价力,包括范德华力和氢键。这种作用力比化学键的能量要小得多,一般每克分子只有几百卡到几千卡,但它对物质的许多物理化学性质有重要影响。如物质的熔点、沸点、汽化热、熔融热、溶解度、粘度等都直接与分子间作用力有关。而这种作用力的大小在决定分子结构,特别是分子聚集态结构中起了极为重要的作用。

1. 范德华力

范德华力是永远存在于分子间或分子内非键合原子间的一种相互吸引的作用力,作用范围约 3—5 埃,作用能在每克分子几百卡到 1—2 千卡的数量级,比化学键的键能大约小 1—2 个数量级,没有方向性和饱和性。范德华力包括静电力、诱导力和色散力。

(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,