



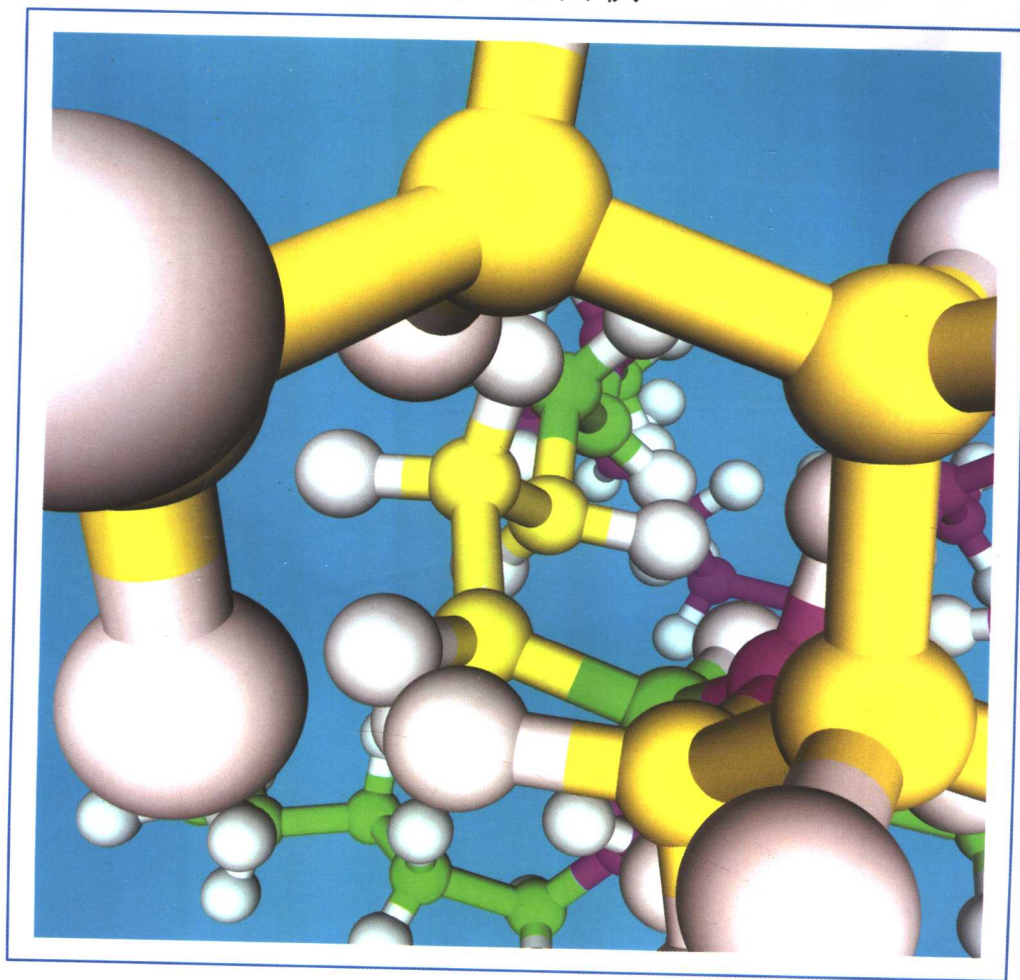
博学·高分子科学系列

高分子物理

Polymer Physics

(第三版)

何曼君 张红东
陈维孝 董西侠 编著



 复旦大学出版社



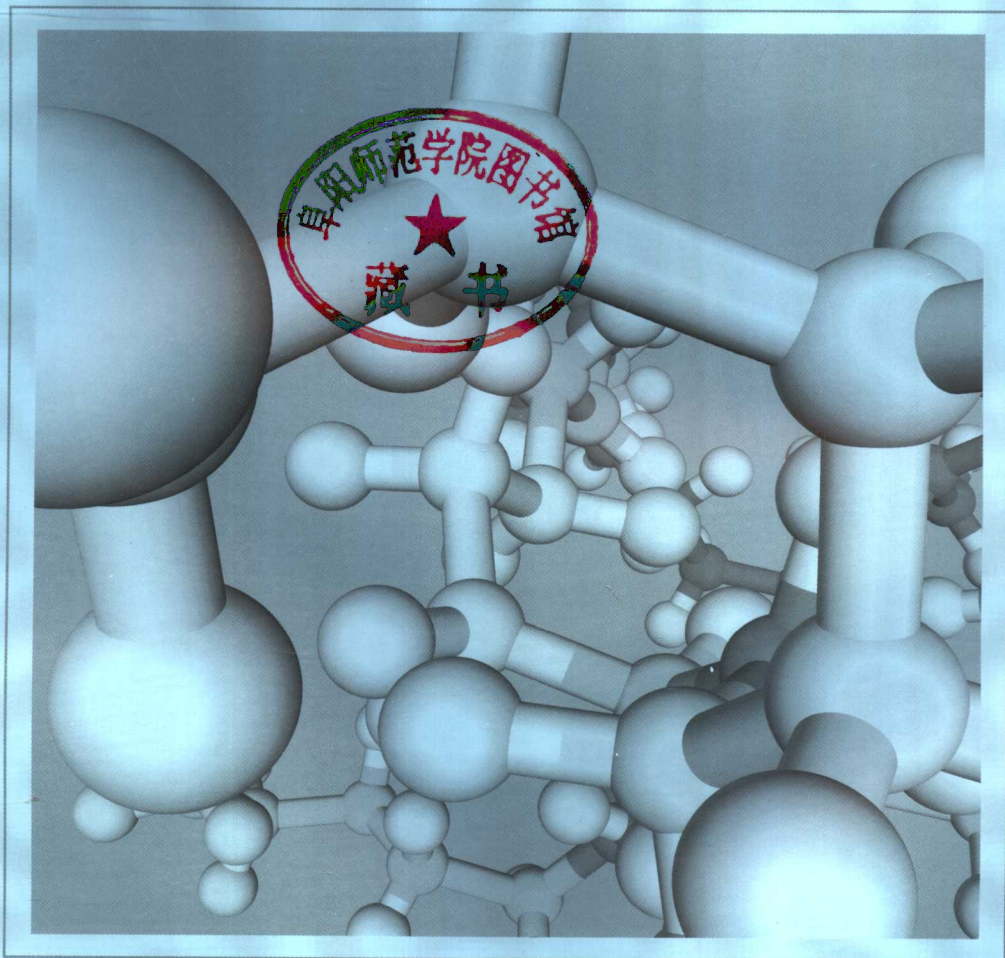
博学·高分子科学系列


高分子物理

Polymer Physics

(第三版)

何曼君 张红东
陈维孝 董西侠 编著



 复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理/何曼君等编著. —3版. —上海:复旦大学出版社,
2007.3

(博学·高分子科学系列)

ISBN 978-7-309-05415-6

I. 高… II. 何… III. 高聚物物理学 IV. 0631.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第031360号

高分子物理(第三版)

何曼君 张红东 陈维孝 董西侠 编著

出版发行 复旦大学出版社 上海市国权路579号 邮编200433

86-21-65642857(门市零售)

86-21-65118853(团体订购) 86-21-65109143(外埠邮购)

fupnet@fudanpress.com <http://www.fudanpress.com>

责任编辑 白国信

总编辑 高若海

出品人 贺圣遂

印刷 上海华文印刷厂

开本 787×1092 1/16

印张 22.25

字数 541千

版次 2007年3月第三版第一次印刷

印数 1—6000

书号 ISBN 978-7-309-05415-6/O·391

定价 35.00元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社发行部调换。

版权所有 侵权必究

内 容 提 要

本书于1983年首次出版，1990年出版了修订版，曾获得过国家教委颁发的“优秀教材奖”等奖项，二十多年来一直是国内高分子物理教学的首选用书。为了反映高分子科学的飞速发展，编者结合了多年的教学与科研经验，参考了大量的国内外新教材和有关文献，删繁就简，推陈出新，重新编写了本书，使之更能符合当前教学和科研的需要。

全书较为系统全面地介绍了高分子物理的基本理论及研究方法。共分十章，包括高分子的链结构，高分子的溶液性质，高分子的聚集态结构，高分子多组分体系，聚合物的结晶态、非晶态，聚合物的力学、电学、光学等性质，以及聚合物的分析与研究方法等等。从分子运动的观点出发，阐述高分子的性能与结构之间的关系。

本书内容涉及面较宽，阐述深入浅出，还附有详细的参考资料，适合作为高等学校高分子专业的教材；某些较深入的内容可供教师参考和学有余力的学生阅读，也可供广大科技工作者和研究人员参考。

序

本书自 1983 年出版以来,是国内高分子物理教学的首选用书,虽在 1990 年作了修订,到现在也达十多年了。为了反映高分子科学的飞速发展,需要更新。编者结合多年来的教学经验,参考了大量的国内外新教材和有关文献,删繁就简,推陈出新,将本书重新编写,使之更能符合当前教学和科研的需要。相信本书会得到广大教师和学生们的欢迎。当然,还会有不尽完善的地方,欢迎使用者对编者提出宝贵意见与建议。

于同隐

2006 年 10 月

1990 年修订版 序

高分子科学的发展,以 20 世纪 30 年代 H. Staudinger 建立高分子学说为开端。此后高分子的化学,特别是高分子的合成方面,有了飞跃的发展,现代的大型高分子合成材料工业,大都肇始于这一时期的研究。其中最突出的成就,是 W. H. Carothers 的缩合聚合,K. Ziegler 和 G. Natta 的定向聚合,对理论和生产都是巨大的贡献。

与此同时,高分子物理化学也有相应的发展,主要是研究高分子的溶液,为测定高分子的分子量奠定了基础。

60 年代以来,研究重点转移到高分子物理方面,逐渐阐明了高分子结构和性质的关系,为高分子的理论和实际应用建立了新的桥梁。这一时期的著名代表是 P. J. Flory,他对高分子物理化学和高分子物理都作出了很多贡献。

Staudinger, Ziegler, Natta 和 Flory 都因此获得诺贝尔化学奖金。

本书的内容主要从分子运动的观点,来阐明高分子的结构和性能,着重在力学性质和电学性质方面,同时也兼顾到物理化学和近代的研究方法,可以供大专学校作为教材,也可供有关的高分子工作者参考。

本书由何曼君、陈维孝、董西侠编写,于同隐校订。最初以油印讲义的形式,在复旦大学试用,得到南京大学、四川大学、中国科技大学、交通大学、兰州大学、厦门大学、黑龙江大学、南开大学、华南工学院等单位有关同志的鼓励,特别是顾振军、王源身、史观一等同志提出宝贵意见,在此表示衷心的感谢。复旦大学高分子教研室的许多同志和复旦大学出版社协助本书的出版,也一并表示感谢。

由于高分子物理正处在蓬勃发展的阶段,本书内容有很多值得商讨的地方;加上编者的水平和技术上的原因,本书还存在很多错误,望读者不吝指正。

于同隐

第三版前言

本书是为高等学校理科高分子专业高年级本科生编写的,也适用于低年级研究生和其他与高分子相关专业的学生。本书的内容涉及面较宽,阐述深入浅出,便于自学,还附有习题和详细的参考资料,也可供广大科技工作者阅读和参考。

建国初期,我国高分子方面的工作起步较晚,由于钱人元等老一辈科学家纷纷回国,在国内开创了高分子的教学和科研事业,在他们的带领下,少数高校中建立了课题小组或教研组,开始培养高分子方面的人才,并为教育事业打下扎实的基础,一批批的优秀人才脱颖而出,其中有些人已晋升为院士。

随着时代的前进、科技的进步,尤其是改革开放以来,高等教育突飞猛进,大部分高校都设有高分子专业,有的已发展成为一个系甚至一个学院,并设立了很多相关的专业,它们大都把高分子物理作为必修的课程。1983年我和陈维孝、董西侠合编的《高分子物理》一书编印出版,并在1990年作了修订,该书在国内被广泛采用,当时满足了广大师生的需求,得到了好评。此书曾获得国家教委颁发的优秀教材奖。然而,高分子物理这门学科近年来有较大的进展,理论在发展,观念在更新,国内外新的专著也很多。自从我翻阅了2005年全国高分子学术年会的论文后,更加感觉到,我们需要将这些新的内容介绍给读者。为此,本人特邀请陈维孝和董西侠两位抽出时间来和我一起,在1990版教材的基础上,重新编写此书,同时还邀请了复旦大学在第一线从事教学工作的张红东教授参加本书的编写。

首先,在本书内加入“第一章 概论”,使初学者对高分子物理有一初步的认

识,并将相对分子质量及其分布的内容也写入这一章内;在第二章中引入了 Kuhn 链段的概念,并在高分子构象中介绍了末端距的概率分布函数的另一种推导方法;在第三章的高分子溶液性质中增加了 de Gennes 的标度概念、 θ 温度以下链的塌陷,以及溶液浓度和温度对高分子链尺寸的影响等;在新增加的第四章高分子多组分体系中,介绍共混聚合物和嵌段共聚物的相分离和界面;关于高分子的凝聚态分设为非晶态和晶态两章,在非晶态章中删去了与高分子成型加工课程中有重复的部分,并在其黏流态中介绍了高分子链运动的蛇行理论;原先聚合物的力学性质内容较多,现也分设为第七、第八两章,在第八章中增加了高弹性的分子理论;在第九章中除了介绍聚合物的电学性能外,还介绍了聚合物的光学性质、透气性以及高分子的表面和界面等;在本书的最后一章中,除原先介绍的近代研究方法和有关的一些仪器、它们的原理和应用实例外,还介绍了各种仪器的近代发展情况,如测相对分子质量及其分布的绝对方法——飞行时间质谱,小角中子散射、激光共聚焦显微镜、原子力显微镜等。

本书的分工是:第一章由董西侠编写,本人修改;第二章由张红东编写,本人修改;第三、四、九、十章由我和张红东合编;第五、六、七、八章由陈维孝编写,本人修改;全书由我主审并定稿。

在编写此书时,我总是怀念起老一辈科学家们对我的教导和指点,谨以此书表示对他们的敬意和怀念。在编写过程中还得到了不少专家和学生们的支持和帮助,在此表示感谢。

何曼君

2006年10月1日

目 录

第一章 概论	1
1.1 高分子科学发展简史	1
1.2 从小分子到大分子	4
1.3 高分子的分子量和分子量分布	5
1.3.1 各种平均分子量的定义.....	5
1.3.2 分子量分布的表示方法.....	7
1.4 分子量和分子量分布的测定方法	8
1.4.1 渗透压法.....	9
1.4.2 蒸气压渗透法	11
1.4.3 光散射法	12
1.4.4 飞行时间质谱	15
1.4.5 黏度法	15
1.4.6 体积排除色谱法	18
1.5 高分子物质的类型.....	21
1.6 聚合物的玻璃化转变.....	22
习题与思考题	24
参考文献	25
第二章 高分子的链结构	26
2.1 高分子链的构型.....	26
2.1.1 结构单元的键接方式	27
2.1.2 结构单元的空间构型	28
2.1.3 高分子共聚物	29
2.1.4 高分子链的支化	31
2.1.5 高分子链的交联	33

2.2 高分子链的构象	34
2.2.1 高分子链的内旋转构象和链的柔顺性	34
2.2.2 理想柔性链的均方末端距	37
2.2.3 线型高分子的均方回转半径	41
2.2.4 用光散射法测定高分子链的均方回转半径	41
2.2.5 蠕虫状链	43
附录 理想高分子链末端距的概率分布函数	45
习题与思考题	49
参考文献	49
第三章 高分子的溶液性质	51
3.1 聚合物的溶解过程和溶剂选择	51
3.1.1 聚合物溶解过程的特点	51
3.1.2 聚合物溶剂的选择	52
3.2 Flory-Huggins 高分子溶液理论	57
3.2.1 高分子溶液的混合熵	58
3.2.2 高分子溶液的混合热	60
3.2.3 高分子溶液的化学位	61
3.3 高分子的“理想溶液”—— θ 状态	63
3.4 Flory-Krigbaum 稀溶液理论	64
3.5 高分子溶液的相平衡和相分离	67
3.6 高分子的标度概念和标度定律	69
3.7 高分子的亚浓溶液	72
3.7.1 稀溶液向亚浓溶液的过渡	73
3.7.2 亚浓溶液中高分子链的尺寸	73
3.7.3 亚浓溶液的串滴模型	74
3.7.4 亚浓溶液的渗透压	75
3.8 温度和浓度对溶液中高分子链尺寸的影响	76
3.9 高分子冻胶和凝胶	79
3.10 聚电解质溶液	82
3.11 高分子在溶液中的扩散	85

3.12 柔性高分子在稀溶液中的黏性流动	87
习题与思考题	88
参考文献	89
第四章 高分子的多组分体系	90
4.1 高分子共混物的相容性	90
4.2 多组分高分子的界面性质	95
4.3 高分子嵌段共聚物熔体与嵌段共聚物溶液	96
4.3.1 嵌段共聚物的微相分离	96
4.3.2 嵌段共聚物的溶液性质	99
习题与思考题	101
参考文献	101
第五章 聚合物的非晶态	103
5.1 非晶态聚合物的结构模型	103
5.2 非晶态聚合物的力学状态和热转变	105
5.3 非晶态聚合物的玻璃化转变	107
5.3.1 玻璃化温度的测量	107
5.3.2 玻璃化转变理论	109
5.3.3 影响玻璃化温度的因素	114
5.4 非晶态聚合物的黏性流动	122
5.4.1 聚合物黏性流动时高分子链的运动	124
5.4.2 黏流态中高分子链的蛇行和管道模型	126
5.4.3 影响黏流温度的因素	128
5.4.4 聚合物熔体的黏度和各种影响因素	129
5.5 聚合物的取向态	136
5.5.1 非晶聚合物的取向和解取向	136
5.5.2 取向度及其测定方法	138
5.5.3 高分子链高度取向、局部链段无规取向的非晶聚合物	139
附录 聚合物的玻璃化温度	140
习题与思考题	145

参考文献	146
第六章 聚合物的结晶态	148
6.1 常见结晶性聚合物中晶体的晶胞	149
6.2 结晶性聚合物的球晶和单晶	154
6.3 结晶聚合物的结构模型	160
6.4 聚合物的结晶过程	164
6.4.1 结晶速度及其测定方法	164
6.4.2 Avrami 方程用于聚合物的结晶过程	166
6.4.3 温度对结晶速度的影响	167
6.4.4 其他因素对结晶速度的影响	169
6.5 结晶聚合物的熔融和熔点	171
6.5.1 结晶温度对熔点的影响	172
6.5.2 晶片厚度对熔点的影响	172
6.5.3 拉伸对聚合物熔点的影响	173
6.5.4 高分子链结构对熔点的影响	174
6.5.5 共聚物的熔点	179
6.5.6 杂质对聚合物熔点的影响	181
6.6 结晶度对聚合物物理和机械性能的影响	182
6.6.1 结晶度概念及其测定方法	182
6.6.2 结晶度大小对聚合物性能的影响	184
6.6.3 分子量等因素对结晶聚合物性能的影响	186
6.7 聚合物的液晶态	187
6.7.1 高分子液晶的结构	187
6.7.2 向列型高分子液晶的流动特性	191
6.7.3 高分子液晶的应用	192
习题与思考题	193
参考文献	195
第七章 聚合物的屈服和断裂	196
7.1 聚合物的拉伸行为	196

7.1.1	玻璃态聚合物的拉伸	196
7.1.2	玻璃态聚合物的强迫高弹形变	197
7.1.3	结晶聚合物的拉伸	198
7.1.4	硬弹性材料的拉伸	199
7.1.5	应变诱发塑料—橡胶转变	200
7.2	聚合物的屈服行为	201
7.2.1	聚合物单轴拉伸的应力分析	202
7.2.2	真应力-应变曲线及 Considère 作图法	203
7.3	聚合物的断裂理论和理论强度	205
7.3.1	断裂的分子理论	205
7.3.2	非线性断裂理论	206
7.3.3	微裂纹	206
7.3.4	聚合物的理论强度	208
7.4	影响聚合物实际强度的因素	210
7.4.1	高分子本身结构的影响	210
7.4.2	结晶和取向的影响	211
7.4.3	应力集中物的影响	211
7.4.4	增塑剂的影响	213
7.4.5	填料的影响	213
7.4.6	共聚和共混的影响	216
7.4.7	外力作用速度和温度的影响	217
	习题与思考题	218
	参考文献	218
第八章	聚合物的高弹性与黏弹性	220
8.1	高弹性的热力学分析	221
8.2	高弹性的分子理论	223
8.2.1	仿射网络模型	223
8.2.2	虚拟网络模型	225
8.2.3	联结点受约束的模型	227
8.2.4	滑动-环节模型	228

8.3	交联网络的溶胀	230
8.4	聚合物的力学松弛——黏弹性	232
8.5	黏弹性的力学模型	239
8.5.1	Maxwell 模型	240
8.5.2	Voigt(或 Kelvin)模型	242
8.5.3	四元件模型	243
8.5.4	多元件模型和松弛时间谱	244
8.6	黏弹性与时间、温度的关系——时温等效原理	246
8.7	聚合物黏弹性的实验研究方法	250
8.8	聚合物的松弛转变及其分子机理	254
	习题与思考题	257
	参考文献	258
第九章 聚合物的其他性质		259
9.1	聚合物的电学性质	259
9.1.1	聚合物的介电性质	259
9.1.2	聚合物的介电松弛与介电损耗	263
9.1.3	聚合物的导电性质	268
9.1.4	聚合物的电致发光性质	272
9.1.5	聚合物的介电击穿	273
9.1.6	聚合物的静电现象	275
9.2	聚合物的光学性质	277
9.3	聚合物的透气性	280
9.3.1	渗透物质(气体)的分子尺寸对渗透系数的影响	280
9.3.2	共混聚合物的透气性	281
9.3.3	通过扩散实现药物的控制释放	282
9.4	高分子的表面和界面性质	282
9.4.1	界面的黏结性能	284
9.4.2	高分子胶黏剂的性能	284
9.4.3	表面改性	285
9.4.4	黏合能与 Drago 常数	286

9.4.5 高分子材料的生物相容性·····	287
习题与思考题·····	288
参考文献·····	289
第十章 聚合物的分析与研究方法·····	290
10.1 质谱法·····	290
10.1.1 质谱法的基本原理·····	290
10.1.2 质谱法的工作步骤与应用·····	291
10.2 红外与拉曼光谱法·····	293
10.2.1 红外光谱·····	294
10.2.2 激光拉曼光谱·····	296
10.3 核磁共振法·····	298
10.3.1 化学位移·····	300
10.3.2 傅立叶变换核磁技术·····	301
10.3.3 自旋-自旋耦合,偶极去耦与交叉极化·····	301
10.3.4 魔角旋转·····	301
10.3.5 核磁共振在 高分子链结构研究中的应用·····	302
10.3.6 核磁共振显微成像技术·····	303
10.4 小角激光散射法·····	304
10.4.1 用小角激光散射法测定球晶尺寸的原理·····	304
10.4.2 用小角激光散射法研究相分离过程·····	306
10.5 动态光散射法·····	306
10.5.1 动态光散射的数据处理·····	309
10.5.2 动态光散射的应用·····	310
10.6 X 射线衍射和 X 光小角散射法·····	314
10.6.1 X 射线衍射研究晶体结构·····	314
10.6.2 X 光小角散射法·····	318
10.7 小角中子散射法·····	320
10.8 激光共聚焦显微镜·····	322
10.9 电子显微镜·····	323
10.9.1 透射电子显微镜的构造原理·····	324

10.9.2	透射电子显微镜的实验方法	325
10.9.3	透射电子显微镜在聚合物研究中的应用	325
10.9.4	扫描电子显微镜	327
10.10	原子力显微镜	328
10.10.1	原子力显微镜的工作原理及装置组成	328
10.10.2	原子力显微镜的工作模式	330
10.10.3	原子力显微镜的应用	332
10.11	聚合物的热分析——差示扫描量热法和差热分析	333
	参考文献	335
附录	单位转换表	337

第一章

概 论

1.1 高分子科学发展简史^[1]

高分子物理是一门新兴的学科,是在人们长期的生产实践和科学实验的基础上逐渐发展起来的。很久以前,木材、棉、麻、丝、毛、漆、橡胶、皮革和各种树脂等天然高分子材料都已经在人们的生活和生产中得到了广泛的应用。有些加工方法改变了天然高分子的化学组成,如橡胶的硫化、皮革的鞣制、棉麻的丝光处理,以及把天然纤维制成人造丝、赛璐珞等。尽管这些技术取得了重要的结果和丰富的经验,然而,人们并不知道它们的化学组成和结构。直到 19 世纪中叶,都还属于高分子科学的蒙昧时期。

自 19 世纪后期,化学家们才开始研究羊毛、蚕丝、纤维素、淀粉和橡胶等天然高分子的化学组成、结构和形态学。另一方面,无意和有意地合成了一批新的高分子化合物。它们通常以黏稠的液体或无定形粉末的形态出现,无法纯化和分析,因而不受注意,往往被当作废物而抛弃。有些高分子化合物虽然投入生产并得到应用,但是人们只知道它是“材料”,并不知道它是“高分子”。直到 20 世纪初期,化学改性和人工合成的高分子才在人们的生活中崭露头角。可以说,这是高分子科学的萌芽时期。

高分子学说是一个“难产儿”,它经历了 50 年的争论才艰难地诞生。而高分子物理学就是在这个过程中产生的,同时,它也为高分子学说的诞生立下了汗马功劳。

1920 年, H. Staudinger 发表了划时代的文献《论聚合》。他根据实验结果,论证了聚合过程是大量的小分子自己结合起来的过程。并预言了一些含有某种官能团的有机物可通过官能团间的反应而聚合。他建议了聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶的长链结构式。它们是由共价键联结起来的大分子,但分子的长度不完全相同,所以不能用有机化学中“纯粹化合物”的概念来理解大分子。这些大分子是许多同系物的混合物,它们彼此结构相似,性质差别很小,难以分离,其分子量只能是一种平均值……这些光辉的看法拨开了人们眼前的迷雾。

大量的实验事实雄辩地证明了大分子的存在,人们又称它为“高分子”或“聚合物”。高分子学说得到愈来愈多科学家的承认。至 1930 年左右,高分子学说终于战胜了胶体缔合论。这一时期是高分子学说的争鸣时期,是一个重要的里程碑。从此,高分子科学得到了欣欣向荣的健康发展。

一旦高分子学说被确立起来,便有力地促进了合成高分子工业的发展,一大批合成材料生产出来并迅速商品化,它们可作为纤维、塑料、橡胶、涂料或黏合剂使用。反过来,这些合成高分子的出现又为理论研究提供了大量的实验材料、积累了丰富的数据,促进了高分子物理的发展。在这一时期, Ostwald 和 Svedberg 发展了研究胶体体系的物理化学方法,利用