



高职高专“十三五”规划教材

GAOFENZI CAILIAO
JIEGOU XINGNENG YU CESHI



高分子材料 结构、性能与测试

陈晓峰 甘争艳 主编

李庆宝 主审



化学工业出版社

高 道 高 专 “ 十 三 五 ” 规 划 教 材

高分子材料结构、 性能与测试

陈晓峰 甘争艳 主编
李庆宝 主审



化 学 工 业 出 版 社

· 北京 ·

《高分子材料结构、性能与测试》以常用高分子材料作为具体研究对象，对其结构与成型性能、使用性能之间的关系加以探讨，并通过实验测试加以验证。内容包括：高聚物结构与性能关系概述，高分子链的结构，高分子的聚集态结构，高聚物的屈服、断裂和力学强度，高聚物的高弹性和黏弹性，高聚物的电学性能，高聚物的流变性能，高分子溶液及分子量和分子量分布等。通过学习，学生将掌握高分子的结构对其物理性能、加工性能及应用性能的重要影响，理解高分子结构与性能之间的内在联系及其规律，为将来能对高分子材料合理地选择和改性、并正确地加工成型奠定基础。

本书为高职高专高分子材料加工工艺专业的学生教材，也可作为相关生产企业的技术人员的参考书以及职工培训用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子材料结构、性能与测试/陈晓峰，甘争艳主编。
—北京：化学工业出版社，2016.9
高职高专“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-27698-8

I. ①高… II. ①陈… ②甘… III. ①高分子材料-
高等职业教育-教材 IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 172304 号

责任编辑：张双进
责任校对：王素芹

文字编辑：颜克俭
装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 刷：北京市振南印刷有限责任公司
装 订：北京国马印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 7 3/4 字数 201 千字 2016 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：25.00 元

版权所有 违者必究



前言

Foreword

《高分子材料结构、性能与测试》是高分子材料加工工艺专业的重要核心课程教材，内容包括高聚物结构与性能关系概述，高分子链的结构，高分子的聚集态结构，高聚物的屈服、断裂和力学强度，高聚物的高弹性和黏弹性，高聚物的电学性能，高聚物的流变性能，高分子溶液及分子量和分子量分布等。在编写中，重点强调了高分子结构对高分子成型加工工艺条件、配方设计、性能及应用范围等方面的影响。

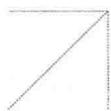
传统教学中，高分子物理课程是必学核心课，但其偏重理论描述和理论分析，内容抽象、难懂；为了让学生易学、易懂这些内容，为后续高分子材料成型工艺的学习奠定良好基础，我们以实际应用的高分子材料作为具体研究对象，对其结构与成型性能、使用性能之间的关系加以探讨，并通过实验测试加以验证，同时避免安排大量理论性、抽象性过强的内容。

在选择教学案例时，以高分子加工企业中常用材料的分析为载体，通过对这些典型高分子材料的热性能、力学性能、加工流变性、使用性能等做测试，让学生直接感受这些材料在性能上的差异，引起学生的好奇心，再引导学生探讨造成这些性能差异的原因，学习其结构上的差异，并分析结构对性能的影响，这样的教学内容和方式就比传统模式易懂、有趣、实用，更为符合学生认知习惯和知识水平限制，也更符合企业岗位要求，突出了课程的实用特点和职业特点。

本教材由新疆轻工职业技术学院化工分院教师李芸参加项目二的编写，刘星佳参与项目三的编写，陆明军参与项目四的编写，陈晓峰主编负责全书统稿和项目一、五、六的编写，甘争艳主编负责项目七、八的编写，李庆宝审阅并提出了修改意见，新疆轻工职业技术学院领导及多名本专业教师给予了大力支持。编写中的不足之处，敬请读者批评指正。

编者

2016年6月



目 录

Contents

项目一 高聚物结构与性能关系概述 001

1. 1 决定高分子材料性能的因素	001
1. 2 本课程的学习内容	002

项目二 高分子链的结构 003

2. 1 学习目标	003
2. 2 工作任务	003
2. 3 高分子链结构层次	004
2. 4 高分子链结构	004
2. 5 高分子链的近程结构（一级结构）	006
2. 6 项目实施：聚乙烯结构与性能分析	010
2. 7 共聚物的序列结构	011
2. 8 高分子链的远程结构（二级结构）	012

项目三 高分子的聚集态结构 015

3. 1 学习目标	015
3. 2 工作任务	015
3. 3 高分子概述	016
3. 4 分子间作用力	017
3. 5 晶态结构和非晶态结构	019
3. 6 高聚物的结晶过程	022
3. 7 项目实施 1 为大棚膜生产选择合适的高分子材料	025
3. 8 项目实施 2 分析取向对涤纶纤维性能的影响	030
3. 9 共混物的织态结构	033

项目四 高聚物的屈服、断裂和力学强度 036

4. 1 学习目标	036
4. 2 工作任务	036
4. 3 高聚物概述	037
4. 4 项目实施 1 测试高聚物的拉伸强度	037
4. 5 高聚物的屈服	041
4. 6 高聚物的断裂和强度	042
4. 7 项目实施 2 高聚物的冲击强度	047

项目五 高聚物的高弹性和黏弹性 052

5.1 学习目标	052
5.2 工作任务	052
5.3 弹性和黏性	053
5.4 高聚物的黏弹性特征	055

项目六 高聚物的电学性能 064

6.1 学习目标	064
6.2 工作任务	064
6.3 聚合物的极化和介电性能	065
6.4 聚合物的导电性能和导电高分子材料	070
6.5 聚合物的静电特性	075

项目七 高聚物的流变性能 078

7.1 学习目标	078
7.2 工作任务	078
7.3 牛顿流体和非牛顿流体	079
7.4 任务实施 高聚物流动性能测试	082
7.5 高聚物熔体的弹性表现	088
7.6 高聚物的加工性能	093

项目八 高分子溶液及分子量和分子量分布 101

8.1 学习目标	101
8.2 工作任务	101
8.3 高分子溶液概述	102
8.4 高分子材料的溶解和溶胀	102
8.5 聚合物相对分子量、分子量分布及测量方法	109
8.6 任务实施 黏度法测定高聚物的相对分子量	115

参考文献 118

项目一 高聚物结构与性能关系概述

高分子与小分子不同，具有强度、模量以及黏弹、疲劳、松弛等力学性能，还具有透光、保温、隔声、电阻等光学、热学、声学、电学等物理性能。由于具有这些性能，高聚物可作为多种材料应用。

1.1 决定高分子材料性能的因素

材料的用途是由其使用性能决定的，而材料的使用性能是由其性质决定的，材料的固有性质则取决于材料的成分、结构等。

由此可见，要获得性能合适的高分子材料制品，必须了解影响高分子材料性能的各种因素。

1.1.1 决定高分子材料性能的内部因素

(1) 化学组成

高分子材料都是通过单体聚合而成，不同单体，化学组成不同，性质自然也就不一样，如聚乙烯是由乙烯单体聚合而成、聚丙烯是由丙烯单体聚合而成、聚氯乙烯是由氯乙烯单体聚合而成。由于单体不同，聚合物的性能也就不可能完全相同。

(2) 结构

同样的单体化学组成完全相同，但由于合成工艺不同，生成的聚合物结构即链结构或取代基空间取向不同，性能也不同。如聚乙烯中的 HDPE、LDPE 和 LLDPE，它们的化学组成完全一样，由于分子链结构不同，即直链与支链或支链长短不同，其性能也就不同。

(3) 聚集态

高分子材料是由许许多多高分子即相同的或不同的分子以不同的方式排列或堆砌而成的聚集体，称为聚集态。同一种组成和相同链结构的聚合物，由于成型加工条件不同，导致其聚集态结构不同，其性能也大不相同。高分子材料最常见的聚集态是结晶态和非结晶态。聚丙烯是典型的结晶态聚合物，加工工艺不同，结晶度会发生变化，结晶度越高，硬度和强度越大，但透明度降低。PP 双向拉伸膜之所以透明性好，主要原因是由于双向拉伸后降低了结晶度，使聚集态发生了变化的结果。

(4) 分子量与分子量分布（相对分子质量与相对分子质量分布）

对于高分子材料来说，分子量大小将直接影响力学性能，如聚乙烯虽然都是由乙烯单体聚合而成，分子量不同，力学性能不同，分子量越大其硬度和强度也就越好。如 PE 蜡，相对分子质量一般为 500~5000，几乎无任何力学性能，只能用作分散剂或润滑剂。而超高分



子量聚乙烯，其相对分子质量一般为70万~120万，其强度都超过普通的工程塑料。

综上所述，高分子材料的结构决定其性能，对结构的控制和改性，可获得不同特性的高分子材料。

1.1.2 决定高分子材料性能的外部因素

除了高分子的内在结构影响高分子的性能，高分子材料的性能与其加工成型的方法也密切相关。高分子材料的加工成型是决定高分子材料最终结构和性能的重要环节，不是单纯的物理过程，而在成型过程中，聚合物有可能受温度、压强、应力及作用时间等变化的影响，导致高分子降解、交联以及其他化学反应，使聚合物的聚集态结构和化学结构发生变化。例如，吹塑成型的薄膜与流延成型的薄膜，其力学性能相差很大。可见加工过程不仅决定高分子材料制品的外观形状和质量，而且对材料超分子结构和织态结构甚至链结构有重要影响。

因此，要取得高聚物的优良性能，必须采用适当的加工成型方式，使它形成适当的结构。

1.2 本课程的学习内容

1.2.1 了解与材料性能有关的四个方面

宏观表征：表征材料性能的参数，如强度、硬度。

微观本质：材料的性能是材料内部结构因素在一定外界作用下的综合反映。

影响因素：内因（材料结构），外因（温度等）。

性能测试：测试原理、设备、方法。

1.2.2 本课程的主要学习任务

本课程将学习高分子材料结构、宏观性能、分子运动单元以及外界加工条件之间的相互关系，掌握高分子材料在合成、改性、成型加工以及在使用过程中的结构与性能内在关系的变化规律，为获取合适的高分子材料奠定基础。

项目二 高分子链的结构

分子内原子之间的几何排列称为分子结构。高分子是由许多小分子单元键合而成的长链状分子。量变引起质变，分子量足够大的长链高分子，结构远比小分子复杂得多。高聚物结构研究的内容包括近程结构、远程结构和聚集态结构。本项目中主要学习高分子的近程结构和远程结构。

2.1 学习目标

本项目的学习目标如表 2-1 所示。

表 2-1 高分子链结构的学习目标

序号	类别	目 标
1	知识目标	(1)了解高分子结构的特点 (2)掌握高分子链的近程结构 (3)掌握高分子链的远程结构 (4)了解高分子链的构象、构型 (5)知道高分子近程结构和远程结构对性能的影响
2	能力目标	(1)能举例说明高分子链近程结构对高分子 T_m 、 ρ 、溶解性、黏度、黏附性的影响 (2)能举例说明高分子链远程结构对高分子链柔顺性、高弹性的影响 (3)能判断不同分子链间柔顺性的大小
3	素质目标	(1)细心观察、勤于思考的学习态度 (2)主动探索求知的学习精神 (3)理论结合实践的能力

2.2 工作任务

本项目的工作任务如表 2-2 所示。

表 2-2 高分子链结构的工作任务

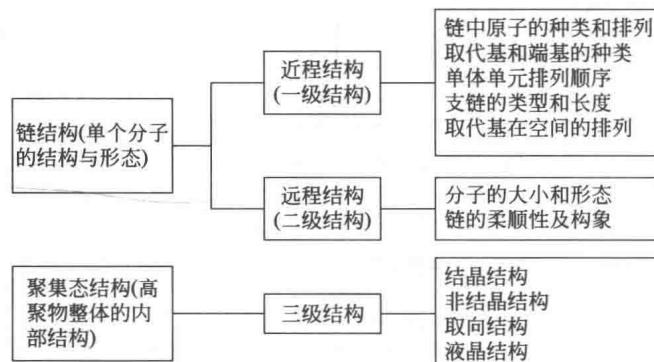
序号	任务内容	要 求
1	分析不同结构的聚乙烯，其结构与性能之间的关系	(1)掌握高分子链的近程结构 (2)掌握高分子链的远程结构 (3)了解高分子链的构象、构型 (4)知道高分子近程结构和远程结构对性能的影响 (5)了解支化对高聚物性能的影响 (6)能够根据高分子结构特点，分析其 T_m 、 ρ 、溶解性、黏度、黏附性等性能情况

续表

序号	任务内容	要 求
1	分析不同结构的聚乙烯，其结构与性能之间的关系	(7)对同样组成、结构不同的 LDPE、LLDPE、HDPE 等树脂的密度、熔点、柔性、用途等进行分析和总结 (8)学习如何综合分析高聚物结构与性能的关系，以及主要影响因素
2	聚丙烯结构与性能分析	(1)掌握高分子键接结构对性能的影响 (2)分析无规 PP、间规 PP、等规 PP 的熔融性能、结晶性能、刚性及应用等情况 (3)通过测试聚丙烯的熔点、拉伸强度、抗弯强度等验证聚丙烯结构与性能之间的关系 (4)了解高分子熔点的测试方法 (5)了解高分子力学性能的测试方法 (6)掌握查阅资料，并对资料信息进行分析、利用的能力
3	ABS 共聚物性能分析	(1)了解共聚物的四种类型 (2)了解常见的共聚物及其作用 (3)了解共聚物中各单体性能对共聚物性能的影响 (4)了解共聚的意义 (5)分组讨论，通过分析 ABS 树脂中每种单体的特点，能初步了解三种单体共聚得到的 ABS 树脂的主要性能，通过这个案例，懂得高聚物进行共聚的意义 (6)通过编写一份关于 ABS 树脂的说明书，让学生学习查阅和整理、利用资料的能力，以及自主学习的能力

2.3 高分子链结构层次

高分子是又许多小分子单元键合而成的长链状分子，分子量足够大的长链高分子，结构远比小分子复杂得多。高聚物结构研究的内容概括在下图中。其中高分子链的近程结构又称一级结构，远程结构又称二级结构，高分子的聚集态结构又称三级或更高级结构。



聚合物是由许多高分子链聚集而成，其结构分两方面：

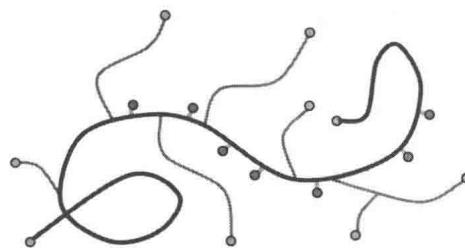
- (1) 单个高分子链的结构——决定本体性能；
- (2) 许多高分子链堆砌在一起，即聚集态——决定实际性能。

在项目二中，主要学习高分子链的近程结构——一级结构。

2.4 高分子链结构

2.4.1 主链

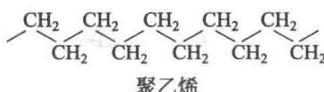
主链是指高分子分子链中连续长度最长的原子序列，规定了主链原子间的键长、键角、键能、取代基的性质与数量等。



根据主链上的原子的类型，可将高分子分为碳链高分子、杂链高分子及元素高分子三类。

(1) 碳链高分子

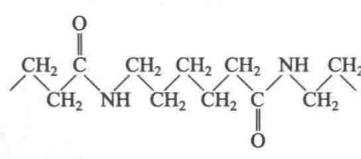
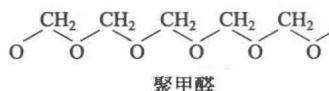
主链上的原子均为碳原子的高分子，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等高分子均为碳链高分子。



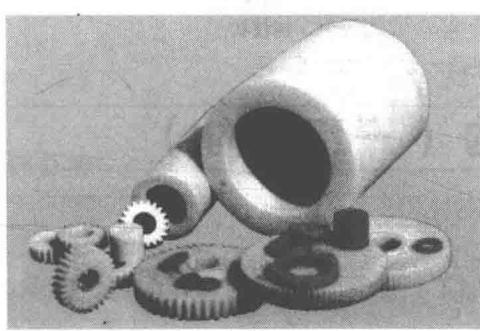
碳链高分子的特点：不溶于水，可塑性（可加工性）但耐热性差。

(2) 杂链高分子

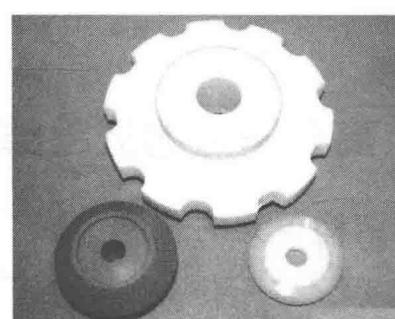
主链上的原子均除 C 以外，还含 N、O、S 等原子，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等高分子均为碳链高分子。



杂链高分子的主要特点：具有极性，易水解、醇解，耐热性比较好，强度高，可用作工程塑料。



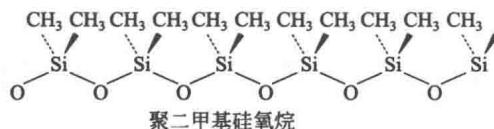
尼龙



聚甲醛

(3) 元素高分子（主链）

主链不含 C 原子的高分子，如聚二甲基硅氧烷。



元素高分子的特点：具有无机物的热稳定性，有机物的弹性和塑性。

2.4.2 分子链的构造



线型

短支化

(1) 线型高分子

分子长链可以蜷曲成团。线型的分子间没有化学键结合，在受热或者受力的情况下分子间可以相互移动，因此线型高聚物可以在适当的溶剂中溶解，加热时可以熔融，易于加工成型。

(2) 支化高分子

与线形高分子的化学性质相似，但物理力学性能不同，线形分子易于结晶，故密度、熔点、结晶度和硬度方面都高于前者。

支化破坏了分子的规整性，故结晶度大大降低。

支化度越高，支链结构越复杂则对性能的影响越大，例如，无规支化往往降低高聚物薄膜的拉伸度，以无规支化高分子制成的橡胶其抗拉强度及伸长率均比线型分子制成的橡胶差。

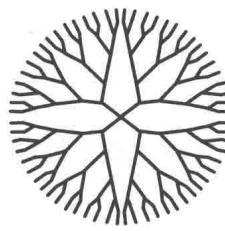


长支化

梯形



星形



树枝状

2.5 高分子链的近程结构（一级结构）

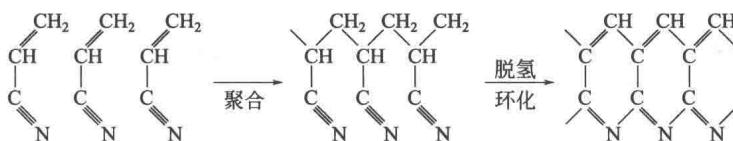
2.5.1 结构单元的化学组成

碳链高分子：这类高聚物不易水解，易加工，易燃烧，易老化，耐热性较差。一般用作通用塑料。

杂链高分子：主链带极性，易水解、醇解或酸解。优点：耐热性好，强度高。这类聚合物主要用作工程塑料。

元素高分子：具有无机物的热稳定性、有机物的弹性和塑性。但强度较低。

梯形聚合物：分子主链不是单链而是像“梯子”或“双股螺旋线”。如聚丙烯腈纤维加热时，升温过程中环化，芳构化形成梯形结构（进一步升温可得碳纤维），加入高聚物可作为耐高温复合材料。

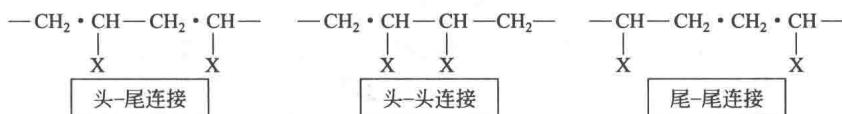


2.5.2 键接结构

概念：键接结构是指结构单元在高分子链中的联结方式，它也是影响性能的重要因素之一。

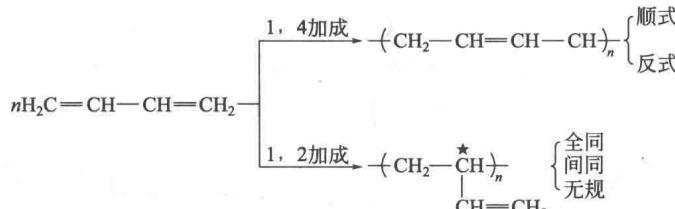
(1) 单烯类单体 ($\text{CH}_2 = \text{CHR}$) 的键接方式

单烯类单体 $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ 聚合时，单体单元连接方式可有如下三种：

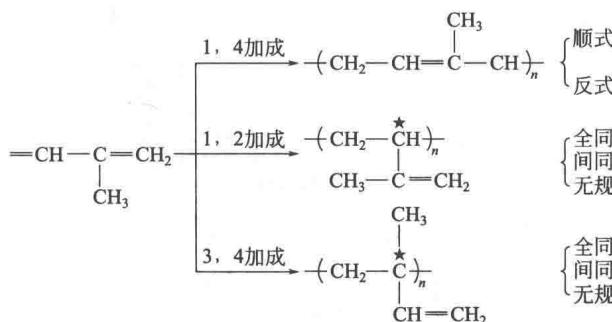


(2) 双烯类单体

① 丁二烯聚合键接方式



② 异戊二烯聚合键接方式



(3) 案例分析

任务

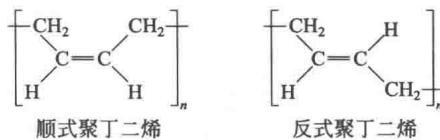
分析无规 PP、间规 PP、等规 PP 的熔融性能、结晶性能、刚性及应用等情况。并通过测试聚丙烯的熔点、拉伸强度、抗弯强度等进行验证。

2.5.3 构型（立体异构）

分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。

(1) 几何异构

几何异构：双键上的基团在双键两侧排列方式不同而引起的异构（因为内双键中键是不能旋转的）。

**例一：**

顺式1,4-聚丁二烯室温下是弹性很好的橡胶，反式1,4-聚丁二烯，分子链结构规整，容易结晶，室温下弹性差，作为塑料用。

例二：

天然橡胶98%以上是顺式聚异戊二烯，结晶性及结晶熔点较低，密度小，具有优良的橡胶弹性。而杜仲胶（古塔波胶）为反式聚异戊二烯，结晶性及熔点高，一般用作塑料。

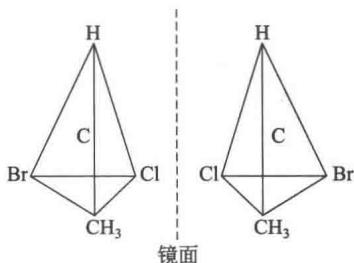


图 2-1 两种组成相同的
镜像对称光学异构体

(2) 旋光异构

若正四面体的中心原子上四个取代基是不对称的（即四个基团不相同）。此原子称为不对称C原子(C^*)， C^* 会引起异构现象，其异构体互为镜影对称，各自表现不同的旋光性（图2-1）。

当 C^* 处于分子主链上，取代基不同排布将产生不同的立体构型。

例如，聚 α -取代烯烃，每个链节上的 C^* 有两种互为影像的旋光异构体。根据异构体的连接方式可分为全同立构（等规立构）、间同立构（间规立构）、无规立构（图2-2）。

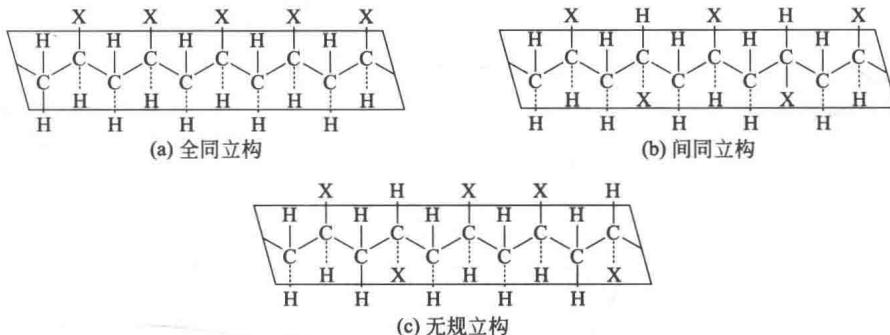


图 2-2 乙烯类聚合物分子的三种立体构型

高分子立体构型对性能的影响如下。

① PS

间规PS：规整度高，能结晶， $T_m = 270^\circ\text{C}$ ，维卡软化点 254°C 。

通用PS：维卡软化点 80°C 。

② PP

等规PP： $T_m = 175^\circ\text{C}$ ，坚韧可纺丝，也可作工程塑料。

无规PP：性软，无实际用途，作为改性剂。

高分子链的几何形状如下。

① 线型链：分子链为线型

100个C上少于一个支化点，例如HDPE：定向聚合。

尼龙：双官能单体缩聚。

特点：结构规整、易结晶、强度↗，韧性↗。

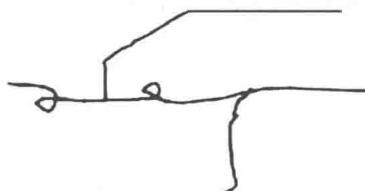
② 短支化链：主链上带有侧链



例如，LDPE：100个C上有3个以上支化点，支链一般长2~4个C。

特点：结晶度下降，黏度低，易加工。

③ 长支化链



例如，高抗冲PS（S上接枝B），ABS。

特点：结合优势，但流动性差。

④ 星形链



例如，星形丁苯橡胶。

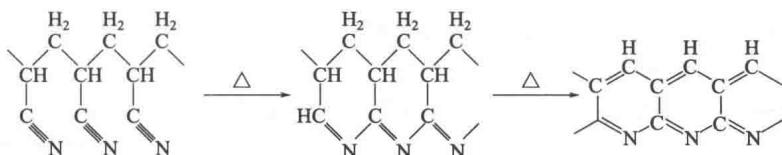
特点：减少端基数，提高稳定性或基团数。

⑤ 梯形链



例如，碳纤维。

PAN纤维高温处理后，



特点：不易断链，耐高温，强度高。

⑥ 超支化链（树枝形链）

由Y形单体聚合而成，外形为球状体积小，黏度低，在药物领域具有较大潜力。

⑦ 网络：交联网状大分子——热固性树脂，橡胶（轻度交联）互穿网络（IPN）
互接网络：硫桥。

半互穿网络（semi-IPN）特点：不溶不熔。

小结

线型、支化、网状分子的性能差别如下。

线型分子：可溶，可熔，易于加工，可重复应用，一些合成纤维，“热塑性”塑料（PVC、PS等属此类）。

支化分子：一般也可溶，但结晶度、密度、强度均比线型差。

网状分子：不溶，不熔，耐热，耐溶剂等性能好，但加工只能在形成网状结构之前，一旦交联为网状，便无法再加工，“热固性”塑料（酚醛、脲醛属此类）。

规整网络结构，如全梯型吡隆、碳纤维——高强、耐高温。

2.6 项目实施：聚乙烯结构与性能分析

2.6.1 相关资讯

通过学习下列资料以及自主查阅有关聚乙烯的资料，获取相关信息。



高密度聚乙烯(HDPE)结构



低密度聚乙烯(LDPE)结构



线型低密度聚乙烯(LLDPE)结构



交联聚乙烯结构

几种聚乙烯结构及性能对比情况如下。

(1) LDPE (自由基聚合)

支链多，相对密度小（0.910~0.925），较柔软。用于制食品袋、农用薄膜、层压纸等。

(2) HDPE (配位聚合，Zigler 催化剂)

几乎无支链的线型 PE，所以相对密度大（0.941~0.965），硬，规整性好，结晶度高，强度、刚性、熔点均高。可用作工程塑料部件，绳缆、注塑成型或中空成型制品（管材、大型贮槽）等。

(3) LLDPE (配位聚合)

相对密度 0.91~0.94，既有 LDPE 的性能又有 HDPE 的优点，广泛代替使用。抗张、抗撕裂强度较 LDPE 好。可用于薄膜、电缆保护层。

(4) 交联 PE (辐射交联)

软化点和强度均大大提高，大多用于电气接头、电缆的绝缘套管等。



思考

1. 从聚乙烯结构与性能的关系中，你能得出什么结论？

2. 以交联聚乙烯为例，查阅资料，试分析橡胶硫化前后性能的改变情况。

3. 试分析支化与交联的差异。

2.6.2 项目实施

① 给出几种聚乙烯树脂原料及相应的典型制品，学生观察、判断、思考。

② 学生结合所学聚合物结构知识及聚乙烯相关资讯，初步分析各聚乙烯原料的结构与性能之间的关系，并思考采取何种方法验证。

③ 教师进行相关性能测试，并展示测试结果，学生观察测试方法和测试过程，对测试结果与前面所做的判断进行探讨。

④ 学生课后做一份有关聚乙烯树脂种类和性能的相关介绍。

2.7 共聚物的序列结构

查阅资料自学

1. 什么是均聚物？什么是共聚物？
2. 共聚的目的是什么？

2.7.1 相关资讯

共聚物是由两种或两种以上结构单元组成的高分子。以 A, B 表示两种链节，它们的共聚物序列可以分为无规共聚型、交替共聚型、接枝共聚型和嵌段共聚型四种。

(1) 无规共聚

两种单体单元无规则地排列

ABAABABAAABABBAAA

[例 1] PE、PP 是塑料，但乙烯与丙烯无规共聚的产物为橡胶。

[例 2] PTFE（聚四氟乙烯）是塑料，不能熔融加工，但四氟乙烯与六氟丙烯共聚物是热塑性的塑料。

(2) 交替共聚

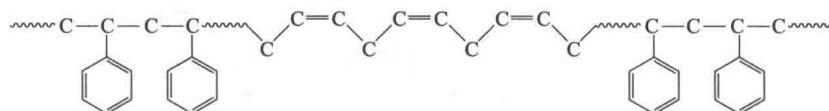
两种单体单元交替排列

ABABABABABABA

(3) 嵌段共聚

AAAAAABBBBBAAABBBAAAAA

例如，SBS 树脂（牛筋底）是苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物——热塑性弹性体，分子链中段是 PB（顺式），两端是 PS（S 为物理交联点，PB 连续相，PS 分散相）。



(4) 接枝共聚



2.7.2 常见共聚物举例

① 丁二烯和丙烯进行交替共聚，可以得到丁丙胶。

② 常用的工程塑料 ABS 树脂大多数是由丙烯腈、丁二烯、苯乙烯组成的三元接枝共聚物。耐化学腐蚀、强度好、弹性好、加工流动性好。

③ 热塑性弹性体 SBS 树脂：用阴离子聚合法制得的苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物。橡胶相 PB 连续相，PS 分散相，起物理交联作用。