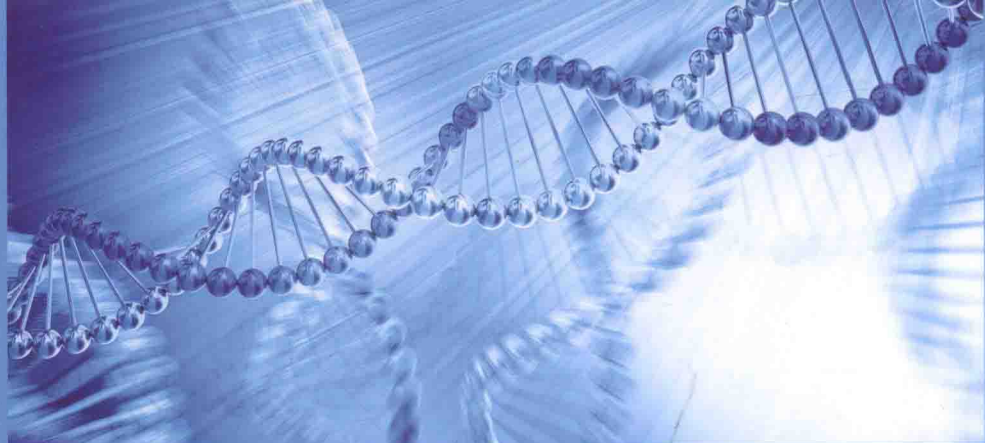




聚合物结构与性能

JUHEWU JIEGOU YU XINGNENG

娄春华 刘喜军 张 哲 主编

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

聚合物结构与性能

娄春华 刘喜军 张 哲 主 编

内 容 简 介

本书系统介绍了聚合物结构与性能的基本概念和基本理论,并在各部分叙述中介绍了反映聚合物结构与性能领域学科发展的新成果以及社会关注的热点问题。全书共分五个部分:①聚合物的链结构和凝聚态结构;②聚合物的溶液;③聚合物的分子运动、玻璃化转变;④聚合物的性能;⑤聚合物研究的现代物理技术。

本书可作为高等院校高分子学科研究生教材或参考书,也可供高分子类专业本科学生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物结构与性能/ 娄春华,刘喜军,张哲主编.

—哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社, 2016.5

ISBN 978 - 7 - 5661 - 1239 - 2

I. ①聚… II. ①娄… ②刘… ③张… III. ①高聚物
结构—结构分析 ②高聚物结构—性能分析
IV. ①O631.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 076047 号

策划编辑 史大伟 邹临怡

责任编辑 邹临怡

封面设计 恒润设计

出版发行 哈尔滨工程大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号

邮政编码 150001

发行电话 0451 - 82519328

传 真 0451 - 82519699

经 销 新华书店

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 787mm × 1 092mm 1/16

印 张 15

字 数 394 千字

版 次 2016 年 5 月第 1 版

印 次 2016 年 5 月第 1 次印刷

定 价 33.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

聚合物可以是坚硬的塑料,也可以是富有弹性的橡胶,还可以是高强度的薄膜以及纤维,这皆是由于不同聚合物具有不同的结构所决定的。然而,聚合物材料的性质和性能不仅由其化学组成决定,而且在很大程度上由其结构所决定。

聚合物的结构是材料性能的物质基础。研究聚合物的性能有助于深入了解聚合物的微观结构和大分子运动的特征,从而有助于研究聚合物的结构与性能的关系,揭示聚合物结构与性能之间的内在联系及基本规律,可加深对聚合物结构与物理性质关系的正确理解,指导人们优选聚合物材料和控制加工成型条件,或通过各种途径优化和改造聚合物的结构从而有效地改进材料的性能,以及设计加工期望性能的新型高分子材料。

本书在保证学科基础知识的完整性、系统性以及兼顾研究生教学规律性的前提下,以提高教授和学习效率、降低学习难度、注重科学研究为目标,按照聚合物的结构层次安排各章结构。加入结构表征和性能测试的方法,有利于学生的研究性学习,有利于学生探究兴趣的发挥。本书不仅可作为研究生、本科生教材,更是一本聚合物结构与性能研究的工具书。

本书在编写过程中参阅了国内外多种版本的高分子物理学教科书和文献资料,谨此向这些资料的作者致以深切的谢意!在本书出版的过程中得到了齐齐哈尔大学研究生教材建设基金的资助,在此表示感谢!

本书由齐齐哈尔大学材料科学与工程学院娄春华进行整体框架设计,对全书进行统稿,由齐齐哈尔大学娄春华、刘喜军和张哲任主编。各章具体分工如下:娄春华编写第2章、第3章、第4章、第5章和第7章;刘喜军编写第1章和第9章;张哲编写第6章和第8章。东北林业大学研究生张霄也参与了本书的编写工作,在此表示感谢。

由于编者学识水平有限,书中疏漏之处在所难免,恳请广大读者给予批评指正。

编 者

2015年10月

目 录

第 1 章 聚合物链的结构	1
1.1 高分子链的化学结构	2
1.2 高分子链的尺寸和形态	7
第 2 章 聚合物的凝聚态结构	19
2.1 分子间力与内聚能	19
2.2 聚合物的非晶态结构	21
2.3 聚合物晶态结构	24
2.4 聚合物液晶结构	53
2.5 聚合物取向结构	58
2.6 聚合物的多组分结构	62
第 3 章 聚合物溶液	65
3.1 高分子的溶解	65
3.2 溶剂中的真实链	68
3.3 聚合物溶液的热力学性质	70
3.4 聚合物浓溶液	71
第 4 章 聚合物的分子运动和转变	72
4.1 聚合物分子运动的特点	72
4.2 聚合物的物理状态	74
4.3 聚合物的玻璃化转变	76
4.4 玻璃态的次级松弛	82
4.5 高聚物的耐热性及热稳定性	84
第 5 章 聚合物的力学性能	89
5.1 描述材料力学行为的基本物理量	89
5.2 聚合物的拉伸行为及应力 - 应变曲线	92
5.3 聚合物的高弹性	97
5.4 聚合物的黏弹性	104
5.5 聚合物的破坏和强度	116
5.6 聚合物的动态力学性能	133
5.7 聚合物的环境应力开裂	134
5.8 疲劳寿命	135
第 6 章 聚合物熔体的流变性	136
6.1 聚合物的流动特性	136
6.2 聚合物熔体的黏性流动	137
6.3 聚合物熔体的弹性效应	147
6.4 拉伸黏度	151

第7章 聚合物的电性能、热性能和光性能	153
7.1 聚合物的介电性能	153
7.2 聚合物的导电性能	155
7.3 聚合物热性能	160
7.4 聚合物光性能	161
第8章 高分子的结构表征	163
8.1 概述	163
8.2 质谱法	166
8.3 气相色谱法	172
8.4 红外光谱法	176
8.5 核磁共振法	183
8.6 显微分析技术	192
8.7 X射线衍射法	202
8.8 热分析	210
第9章 高分子性能测定	217
9.1 力学性能测定	217
9.2 电学性能测定	224
9.3 生物降解性测试方法	231
参考文献	234

第 1 章 聚合物链的结构

在生产和生活中,会经常使用到各种高分子制品,然而它们的性能会有很大的差异。例如,在常温下,有的是柔软的弹性体,有的是刚性的塑料;加热后,有的可成为熔体,有的则不能熔融。为什么聚合物之间性能存在如此明显的差别呢?这是因为各种聚合物的微观结构不同,从而具有不同的分子运动,在宏观性能上就表现出相应的差异。

高分子的结构非常复杂,主要的特点如下:

- (1) 高分子是由许多结构单元组成($10^3 \sim 10^5$),每一个结构单元相当于一个小分子,由一种结构单元组成的称为均聚物,由两种或两种以上结构单元组成的称为共聚物。
 - (2) 高分子呈链状结构(还有支链、网链等),高分子主链一般都有一定的内旋转自由度,使高分子链具有柔性。如果高分子链的结构不能内旋转,则形成刚性链。
 - (3) 高分子的相对分子质量具有多分散性,分子运动具有多重性,使同一种化学结构的聚合物具有不同的物理性能。
 - (4) 聚合物的凝聚态结构存在晶态与非晶态,其晶态的有序度比小分子低,非晶态的有序度比小分子高。同一种聚合物通过不同的加工工艺,获得不同的凝聚态结构,具有不同的性能。
- 聚合物的结构具有多层次性,分为高分子的链结构、高分子的凝聚态结构,其结构层次见表 1-1。本章将对高分子的链结构、聚合物的晶态结构、聚合物的取向结构、聚合物的液晶态结构和聚合物的多相结构分别做了相关的介绍。

表 1-1 聚合物的结构层次

聚合物的结构			
聚合物的链结构		聚合物的凝聚态结构	
一级结构(近程结构)	二级结构(远程结构)	三级结构	高级结构
化学组成 结构单元链接方式 构型 支化与交联	聚合物链大小(相对分子质量、均方末端距、均方半径)、分子链形态(构象、柔顺性)	晶态结构 非晶态结构 取向结构 液晶态结构	多相结构

1.1 高分子链的化学结构

聚合物大分子链的一级结构也叫近程结构,主要包括单体单元的化学组成、链接方式、构型、支化和交联以及共聚物的结构。

1.1.1 高分子链的化学组成

1. 聚合物按化学组成分类

按组成高分子主链的原子可将聚合物分为:

(1) 碳链高分子

主链全部由碳原子以共价键相连接组成的聚合物。例如,聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物。这类聚合物原料丰富,易于加工,但耐热性较差。

(2) 杂链高分子

分子主链除含有碳原子外,还有氧、氮或硫等两种或两种以上的原子以共价键相连接组成的聚合物。例如,聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯撑硫、聚甲醛等聚合物。这类聚合物强度较大,可用作工程塑料。

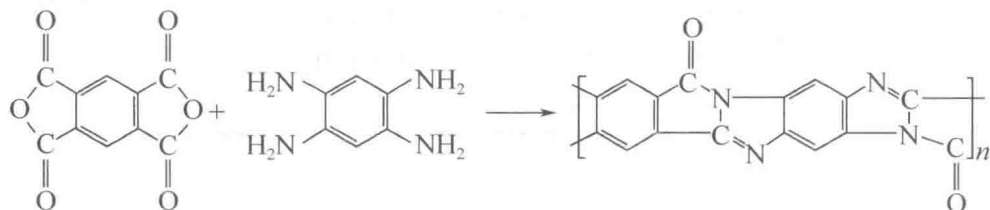
(3) 元素高分子

主链由硅、硼、铝、磷、铁、锗、钛,与氧、氮、硫等原子以共价键相连接而成的聚合物。其中一大类为元素有机高分子,主链不含碳原子,而是由上述元素和氧组成,并带有有机侧基的聚合物。例如,聚有机硅氧烷和聚有机金属硅氧烷。这类聚合物具有无机物的热稳定性和有机物优良的弹塑性,缺点是强度较低。另一类为无机高分子,其大分子主链上不含碳元素,也不含有机取代基,纯由其他元素组成,如聚氯化磷腈等。它们的耐高温性能优异,但强度较低。

(4) 其他高分子

有些聚合物主链不是单链,而是像梯形、双螺旋形、遥爪等特殊结构的聚合物。例如,聚丙烯腈纤维受热时,在升温过程中会发生环化、芳构化而形成梯形结构,继续在惰性气体中高温处理则成为碳纤维。

选择适当的单体进行聚合,如均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯形结构高聚物,反应式如下:



2. 化学组成对聚合物性能的影响

高分子链的化学组成不同将赋予高分子不同的化学与物理性能,适应于不同的应用要求。碳链高分子一般有优良可塑性,主链不易水解。杂链高分子带有极性,较易水解、醇解

或酸解。元素高分子常常有一些特殊性质,如耐寒性和耐热性,还有较好的弹性和塑性。梯形高分子一般都有较高的热稳定性,但加工性能较差。

3. 侧基和端基对聚合物性能的影响

侧基的极性和大小对高分子的性能有影响。如聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚乙烯,它们的主链均是碳链,但由于侧基氯的 C—Cl 键有永久偶极,因此聚氯乙烯是极性高分子。而聚苯乙烯和聚乙烯为非极性高分子。由于苯基体积较大,高分子链较刚硬,宏观性能显得硬而脆,而聚乙烯较柔软。

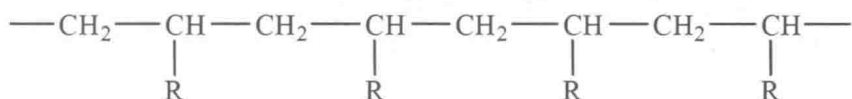
高聚物链的两端存在端基,它也是高聚物结构的一部分,它来自单体、引发剂、溶剂或相对分子质量调节剂,其化学性质与主链可能有很大差别。虽然端基含量较小,但有时端基的性质对高分子的性能会带来影响。例如,聚甲醛的端基热稳定性差,从而会引发链从端基开始断裂。如果聚甲醛的羟端基被酯化变成酯端基后(俗称封端),材料的热稳定性显著提高。聚碳酸酯的羟端基和酰氯端基也会促使聚碳酸酯在高温下降解,所以聚合过程中需要加入单官能团的化合物(如苯酚类)封端,以提高耐热性。

有些高聚物端基可用于分析测定相对分子质量和支化度,可以利用端基反应进行高聚物改性的一些工作,也可以通过端基研究得到聚合机理的信息。

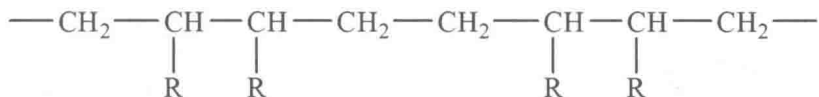
1.1.2 结构单元的链接方式

聚合物分子链一般由结构单元通过共价键重复连接而成,它也是影响性能的重要因素之一。在缩聚和开环聚合中结构单元的链接方式是明确的,但是在加聚反应中单体的链接方式可以有所不同。

对于单烯类单体来说(如 $\text{CH}_2 = \text{CHR}$),如果把有取代基(R)的一端称为“头”,另一端称为“尾”,则聚合时会出现头-尾链接:



取代基 R 是相间排列的。还会出现头-头(尾-尾)链接:



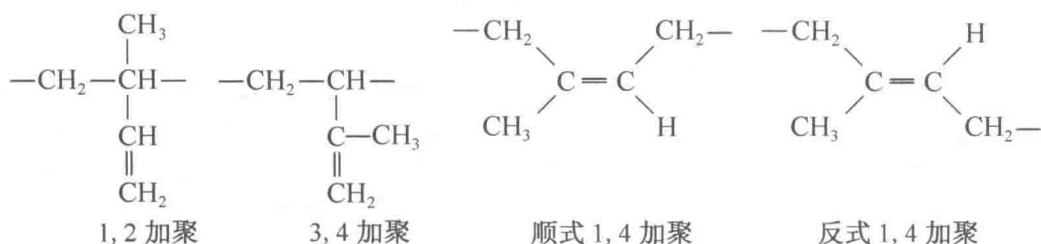
取代基 R 为邻接排列的。有时也出现两种链接方式同时出现的无规则链接。

这种由结构单元间的连接方式不同所产生的异构体称为顺序异构体。

由于位阻效应和端基活性种的共振稳定性两方面原因,一般聚合物以头-尾链接占大多数,但合成工艺条件改变会影响头-尾链接结构的形成。通常,当位阻效应很小以及链生长端(自由基、阳离子或阴离子)的共振稳定性很低时,会得到较大比例的头-头(或尾-尾)结构。例如,聚醋酸乙烯酯中就包含有少量头-头链接;聚偏氯乙烯中头-头链接量达 10%~12%;聚氟乙烯中头-头链接量也可达 6%~10%。通常,当位阻效应很小以及链生长端(自由基、阳离子、阴离子)的共振稳定性很低时,会得到较大比例的头-头或尾-尾结构。

在许多情况下,分子链中头-头键接结构的增加对高聚物性质是有害的。例如,头-头键接结构的聚氯乙烯的热稳性较差便是一个证明。

对于双烯类单体来说,由于可生成1,2-加聚、3,4-加聚和1,4-加聚产物。因此除了可能出现头-尾、头-头(尾-尾)键接之外,在1,4-加聚产物中,还有顺式和反式两种构型。



1.1.3 高分子链的构型

构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的排列。这种排列是稳定的,要改变构型,必须经过化学键的断裂和重组,其有两类构型不同的异构体,即旋光异构体和几何异构体。

1. 旋光异构体

碳原子的四个价键形成正四面体结构,键角都是 $109^\circ 28'$,如图1-1所示。当四个取代基或原子都不一样,即不对称时,就产生旋光异构体,这样的中心碳原子叫不对称碳原子。比如丙氨酸有两种旋光异构体,它们互为镜像结构,就如同左手和右手互为镜像而不能实际重合一样,如图1-2所示。

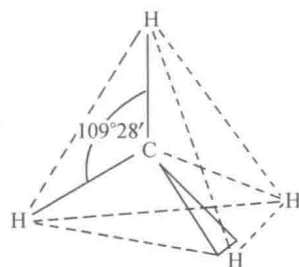


图1-1 甲烷的四面体结构

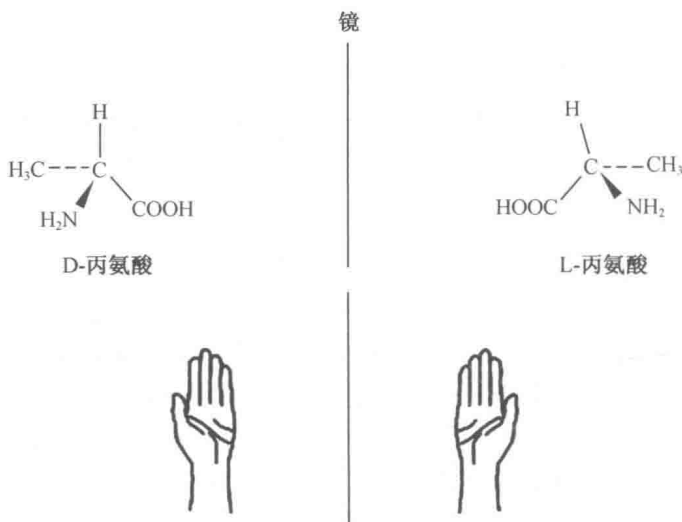


图1-2 旋光异构体的互为镜像关系

结构单元为 $\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}- \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 型单烯类高分子中, 每一个结构单元有一个不对称碳原子, 因

而每一个链节就有 D 型和 L 型两种旋光异构体。若将 C—C 链放在一个平面上, 则不对称碳原子上的 R 和 H 分别处于平面的上或下侧。当取代基全部处于平面的一侧, 即序列为 DDDDDD (或 LLLLLL) 时, 称为全同 (或等规) 立构。当取代基相间地分布于平面上下两侧, 即序列为 DLDLDL 时, 称为间同 (或间规) 立构。而不规则分布时称为无规立构。图 1-3 是三类不同旋光异构体的示意图。

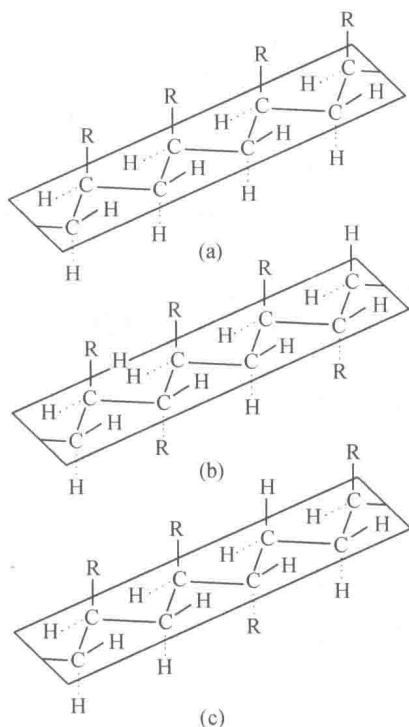


图 1-3 单烯类高分子的旋光异构体
(a) 全同立构; (b) 间同立构; (c) 无规立构

2. 几何异构体

双烯类高分子主链上存在双键。由于取代基不能绕双键旋转, 因而内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型和反式构型之分, 称为几何异构体。以聚 1,4-丁二烯为例, 有顺 1,4 和反 1,4 两种几何异构体。反式结构重复周期为 0.51 nm (图 1-4(b)), 比较规整, 易于结晶, 在室温下是弹性很差的塑料; 反之顺式结构重复周期为 0.91 nm (图 1-4(a)), 不易于结晶, 是室温下弹性很好的橡胶。类似地, 聚 1,4-异戊二烯也只有顺式结构才能成为橡胶 (即天然橡胶)。

对于聚丁二烯, 还可能有 1,2 加成 (对于聚异戊二烯则有 1,2 加成和 3,4 加成), 双键成为侧基。因而与单烯类高分子一样, 有全同 (图 1-4(d)) 和间同 (图 1-4(c)) 两种有规旋光异构体。

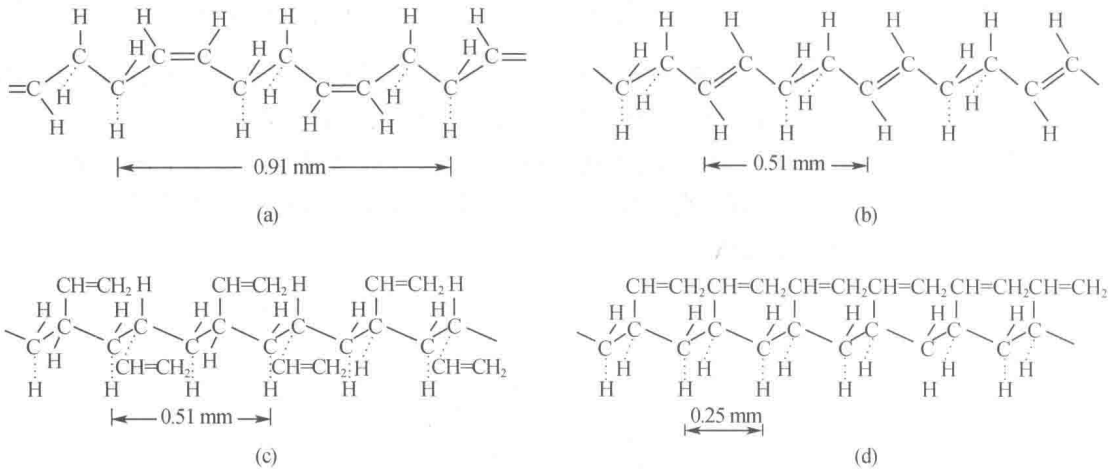


图 1-4 双烯类高分子聚丁二烯的有规异构体

1.1.4 高分子的构造——线型、支化和交联

分子构造指的是不考虑化学键内旋转的情况下高分子链的几何形状。一般高分子链为线型,也有支化或交联结构(图 1-5)。

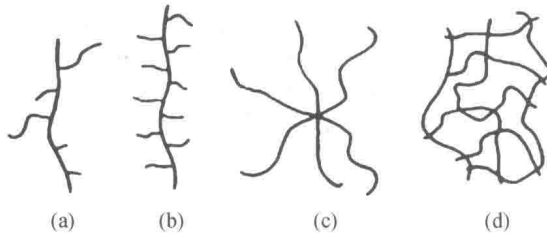


图 1-5 几种典型的非线性型构造的高分子链

(a) 短链和长链支化高分子;(b) 具有接枝齐聚物侧链的梳形高分子;
(c) 星形高分子;(d) 交联网络

线型高分子的分子间没有化学键结合,在受热或受力时可以互相移动,因而线型高分子在适当溶剂中的溶解,加热时可以熔融,易于加工成形。

交联高分子的分子间通过支链联结起来成为了一个三维空间网状大分子。犹如被五花大绑,高分子链不能动弹。因而不溶解也不熔融,当交联度不大时只能在溶剂中溶胀。

支化高分子的性质介于线型高分子和交联(网状)高分子之间,取决于支化程度。

低密度聚乙烯是支化高分子的例子,热固性塑料是交联高分子,橡胶是轻度交联的高分子。

1.1.5 共聚物的序列结构

高分子如果只由一种单体反应而成,称为均聚物;如果由两种以上单体合成,则称为共聚物。以●,○两种单体的二元共聚物为例,有无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物四类(见图1-6)。

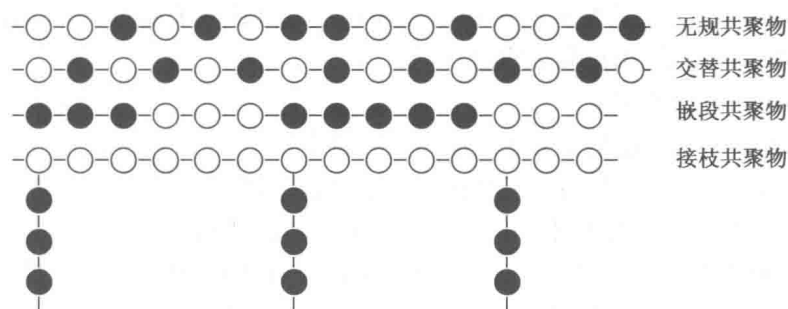


图1-6 共聚物的序列结构

共聚物的结构对聚合物材料性能具有很大影响,共聚反应本身已经被广泛用来对聚合物进行改性。共聚物的性能主要取决于三个方面的因素:①共聚单体的性质;②共聚物的组成;③共聚物分子链上的序列分布。在共聚单体和组成一定的情况下,共聚物的序列长度和分布不同,共聚物的性能差别很大。对于无规共聚物和交替共聚物,由于结构单元之间的相互作用以及分子链之间的相互作用都发生了很大的变化,使得共聚物在结晶性、溶液性质、力学性能等方面与两种均聚物有较大改变。例如,聚四氟乙烯是不能熔融加工的塑料,而四氟乙烯与六氟丙烯的无规共聚物却是容易熔融加工的热塑性塑料。

嵌段共聚物和接枝共聚物的结构特点是它们同时保持了两组分均聚物的链结构,而不同链段之间又以化学键相连成为同一大分子,这样就赋予了接枝共聚物或嵌段共聚物一些独特的性能。一方面嵌段共聚物和接枝共聚物可以用于聚合物共混的相溶剂;另一方面,利用嵌段共聚物和接枝共聚物的聚集态中两种链段各自聚集形成微相分离结构的特点,可以进行结构设计,得到一些特殊的聚合物材料。例如,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS),在室温下聚苯乙烯链段聚集成簇分散在聚丁二烯链段所形成的连续相中,成为聚丁二烯链段的物理交联点,而在高温下,SBS是线型大分子,可以熔融流动。因此SBS在高温下可以加工成型,室温时具有硫化橡胶的特性,成为一种热塑性弹性体。

1.2 高分子链的尺寸和形态

二级结构又称为远程结构,指的是若干链节组成的一段链或整根分子链的排列形状,主要是指高分子的相对分子质量大小、分子尺寸、分子形态。高分子链由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象(或内旋转异构体),属二级结构。构象与构型的根本区别在于,构象通过单键内旋转可以改变,而构型无法通过内旋转改变。

1.2.1 高分子的大小

对于化合物分子大小的量度,最常用的是相对分子质量。由于高聚物的相对分子质量存在多分散性,因此其相对分子质量只有统计的意义,只能用一个统计平均值来表示。统计的方法不同,所得的平均相对分子质量不同,常用的有数均摩尔质量 $\overline{M}_n$,重均摩尔质量 $\overline{M}_w$,黏均摩尔质量 $\overline{M}_\eta$ 和Z均摩尔质量 $\overline{M}_z$ (俗称为数均相对分子质量、重均相对分子质量、黏均相对分子质量和Z均相对分子质量)。

1. 各种平均相对分子质量

高分子的相对分子质量是高分子大小的一种量度。

高分子的相对分子质量与高分子材料的力学性能和加工性能密切相关,当相对分子质量达到一临界值时,高分子材料才具有适用的机械强度,并随相对分子质量的增大而提高,直至高分子材料的力学强度随相对分子质量的变化变得缓慢,趋于一极限值。而相对分子质量太大,会给高分子材料的加工带来困难,所以高分子的相对分子质量需要适当控制,同时考虑强度和加工两方面的因素。

高分子的相对分子质量一般在 $10^3 \sim 10^7$ 范围内,并且,由于聚合反应过程的统计特性,全部的合成高分子,以及除极少数的蛋白质高分子外的天然高分子的相对分子质量都是不均一的,具有多分散性。因此聚合物是不同相对分子质量的同系物的混合物,存在着相对分子质量的分布。

由于高分子相对分子质量的多分散性,所以,高分子相对分子质量是以统计平均值表示。下面是几种常用的统计平均相对分子质量的定义及计算方法。

假如一个聚合物样品共有 N 个分子,相对分子质量为 M_i 的有 N_i 个分子,占总分子数的分子分数为 N_i ,则

$$\sum_i N_i = N, N_i = \frac{N_i}{N}$$

假如一个聚合物样品总重为 W ,第 i 组分重 W_i ,那么第 i 组分的质量分数为 W_i ,则

$$\sum_i W_i = W, W_i = \frac{W_i}{W}$$

(1) 数均相对分子质量

按分子数平均

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i N_i M_i \quad (1-1)$$

或用连续函数表示

$$\overline{M}_n = \frac{\int_0^\infty MN(M) dM}{\int_0^\infty N(M) dM} = \int_0^\infty MN(M) dM \quad (1-2)$$

(2) 重均相对分子质量

按质量平均

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \sum_i W_i M_i \quad (1-3)$$

或用连续函数表示

$$\overline{M}_w = \frac{\int_0^\infty MW(M) dM}{\int_0^\infty W(M) dM} = \int_0^\infty MW(M) dM \quad (1-4)$$

(3) Z 均相对分子质量

Z 均相对分子质量是由超速离心沉降实验方法测定而得的一种相对分子质量。量 Z 定义为

$$Z_i \equiv M_i W_i$$

按 Z 量来平均,则有

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i Z_i} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} \quad (1-5)$$

或用连续函数表示

$$\overline{M}_Z = \frac{\int_0^\infty M^2 W(M) dM}{\int_0^\infty MW(M) dM} \quad (1-6)$$

(4) 黏均相对分子质量

黏度法测得的平均相对分子质量叫黏均相对分子质量。具体定义为

$$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i W_i M_i^\alpha \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1-7)$$

或用连续函数表示

$$\overline{M}_\eta = \left(\int_0^\infty M^\alpha W(M) dM \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1-8)$$

即

$$(\overline{M}_\eta)^\alpha = (\overline{M^\alpha})_w \quad (1-9)$$

而指数 α 是黏度实验测定中马克·豪温克 (Mark-Houwink) 方程 $[\eta] - M$ 方程中的参数。

同一试样各种平均相对分子质量的关系为: $\overline{M}_Z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_\eta \geq \overline{M}_n$, 当试样的相对分子质量为单分散性时, 等式成立。高分子相对分子质量的分散程度可用多分散系数 d 来度量, $d = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ 。通常 $d \geq 1$, d 值越小, 越趋于 1。相对分子质量分散性越小, 单分散性试样的 d 值等于 1。

对于多分散性的聚合物试样, 单用平均相对分子质量还不足以全面描述高分子链的大小, 还必须知道该试样的相对分子质量分布曲线或相对分子质量分布函数。

2. 相对分子质量分布

表征高聚物相对分子质量的多分散性最好是测定相对分子质量分布,但也可用一个参数——分布宽度来描述多分散性。

分布宽度 σ 定义为试样中各个相对分子质量与平均相对分子质量之间差值的平方平均值,即

$$\sigma_n^2 = \overline{[(M - \overline{M}_n)^2]}_n = (\overline{M^2})_n - (\overline{M}_n)^2 = \overline{M}_n \overline{M}_w - (\overline{M}_n)^2 \quad (1-10)$$

则

$$\sigma_n^2 = (\overline{M}_n)^2 \left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \right) \quad (1-11)$$

或

$$\sigma_w^2 = \overline{[(M - \overline{M}_w)^2]}_w \quad (1-12)$$

有

$$\sigma_w^2 = (\overline{M}_w)^2 \left(\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} - 1 \right) \quad (1-13)$$

有时就用

$$d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{或} \quad d = \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} \quad (1-14)$$

表示多分散系数 d (polydispersity coefficient), d 越大,相对分子质量越分散; $d = 1$,相对分子质量呈单分散($d = 1.03 \sim 1.05$ 近似为单分散)。缩聚所得的高聚物单分散性较好, d 约为 2;而自由基聚合所得的高聚物单分散性就差, d 在 3 ~ 5 之间;如果有支化, d 将高达 20 以上。

因为 σ_n^2 和 σ_w^2 都大于零,所以 $\overline{M}_w \geq \overline{M}_n$ 和 $\overline{M}_z \geq \overline{M}_w$,由此可知各平均相对分子质量的大小顺序为 $\overline{M}_z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_n$ 。

平均相对分子质量只是描述高分子大小的一个参数,要全面细致地描述高分子,必须知道相对分子质量分布。相对分子质量分布是描述高聚物同系物中各个组分的相对含量与相对分子质量的关系。通过相对分子质量分布曲线,我们不仅可以知道高分子的平均大小(即各种平均相对分子质量),还能知道相对分子质量分散程度,即所谓相对分子质量分布宽度。相对分子质量分布越宽,表明高分子链大小越不均一;相反,分布越窄,高分子链大小越均一。

高聚物的相对分子质量对其使用性能和加工性能有很大的影响。从材料使用性能和加工性能综合考虑,高聚物的平均相对分子质量应在一定范围内才比较合适。例如,常见的聚苯乙烯塑料其相对分子质量为十几万,如果平均相对分子质量太低,材料的机械性质很差,低至几千时甚至不能成型,但如果相对分子质量达几百万以上,高温流动性差,难以加工。

高聚物的相对分子质量或聚合度一定要达到一定数值后,才能显示出适用的机械强度,这一数值称为临界聚合度。对于强极性高聚物来说,其临界聚合度约为 40,而非极性高聚物的临界聚合度约为 80。在临界聚合度以上,许多高聚物的物理-机械强度与其平均相

对分子质量有以下关系,即

$$Y = Y_{\infty} - A/\bar{M} \quad (1-15)$$

式中 Y ——性质,如密度、热容、折射率、玻璃化温度或机械强度等;

Y_{∞} ——相对分子质量极高时的极限值;

A ——常数。

相对分子质量分布对高分子材料的加工和使用性质也有影响。对于合成纤维来说,如果相对分子质量分布较宽,可纺性就差,纺丝工艺难以控制,而且纤维的性能不好。对于塑料,相对分子质量分布窄一些,一般有利于加工条件的控制和提高产品的使用性能。对于橡胶而言,情况有些不同,通常橡胶的平均相对分子质量很大,加工困难,因此加工时常经过塑炼来降低相对分子质量,同时使其分布加宽,这样,低相对分子质量部分不仅本身黏度小,而且起增塑剂的作用,便于加工。

1.2.2 高分子链的构象

高分子主链上的 C—C 单键是由 σ 电子组成的,电子云分布具有轴对称性,因而 C—C 单键是可以绕轴旋转的,称为内旋转。假设碳原子上没有氢原子或取代基,单键的内旋转完全自由。由于键角固定在 $109^{\circ}28'$,一个键的自转会引起相邻键绕其公转,轨迹为圆锥形,如图 1-7 所示。高分子链有成千上万个单键,单键内旋转的结果会导致高分子链总体卷曲的形态。

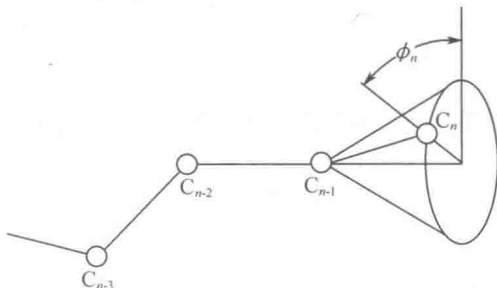


图 1-7 碳链聚合物的单键内旋转(ϕ_n 为内旋转角)

实际上,碳原子总是带有其他原子或基团,它们使 C—C 单键内旋转受到障碍。图 1-8 以最简单的丁烷分子为例来分析内旋转过程中能量的变化。假如视线沿 C—C 键方向,则中间两个碳原子上键接的甲基分别在两边并相距最远时为反式(trans,缩写 t),构象能量 u 最低。两个甲基重合时为顺式(cis,缩写 c),能量最高。两个甲基夹角为 60° 时为旁式(gauche,有左旁式 g 和右旁式 g' 两种),能量也相对较低。显然只有反式和旁式较为稳定,大多数分子取这种构象。

随着烷烃分子中碳数增加,相对稳定的构象数也增加。例如,丙烷只有一种构象,正丁烷如上所述有 3 种构象,正戊烷则有 9 种构象(图 1-9)。理论上,含有 n 个碳原子的正烷烃有 3^{n-3} 种构象。例如,聚合度 10^4 的聚乙烯,有 2 万个碳原子,整个分子链的构象数为 $3^{19997} (=10^{9541})$,这个数字比全宇宙存在的原子数还多。但是在不计其数的构象中比较伸展的构象总是少数,最常出现的构象是所谓“无规线团”。图 1-10 是 100 个碳原子链的构