

高聚物结构、性能与测试

焦 剑 雷渭媛 主编

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高聚物结构、性能与测试/焦剑, 雷渭媛主编. —北京: 化学工业出版社, 2003.5
ISBN 7-5025-3713-9

I. 高… II. ①焦…②雷… III. ①高聚物结构-关系-性能②高聚物结构-测试技术 IV. 0631.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 015235 号

高聚物结构、性能与测试

焦 剑 雷渭媛 主编

责任编辑: 白艳云

文字编辑: 徐雪华 颜克俭

责任校对: 陶燕华

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 24 字数 650 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3713-9/TQ·1690

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

材料是各门科学技术应用和发展的基础和载体，按照传统的分类，可将材料分为金属、半导体、陶瓷和有机高分子材料，前面三种材料有其共同点，它们以晶态为主，辅以非晶态的玻璃，而有机高分子材料的发展途径和研究工具与它们有着明显的不同，因此科学家们将液晶、高分子、胶体等结合起来提出了一个新的物质概念——软物质，以与传统的硬物质科学相对照。在科学迅速发展的今天，高分子材料的应用在体积上已超过了金属，并且呈现不断增长的趋势。

高分子科学的发展起始于19世纪20年代，通过H. Stauding、R. Kuhn和P. J. Flory等人多年的努力，高分子科学日趋成熟和完善。高分子物理作为高分子科学的重要组成部分，吸引了大量物理学家参与与其研究中，使高分子物理的理论和应用技术都得到了日新月异的发展。目前，高分子物理学家提出，对于高分子物理的研究，在传统的分子结构与性能的关系的基础上，应当更多地注重物质的电子结构与功能、凝聚态结构与性能的关系。

本书以高聚物的结构—分子运动—性能作为主线，在内容的编排上注重对原理的阐明和原理的应用，运用了大量的工程实例。而对繁琐的公式推导作了简化，重点指明该公式的来源、应用前提以及在实际问题中的应用，而且兼顾了理科和工科的需求。同时对目前发展的学科前沿作了简单的介绍。

本书在整体上可以分为四个部分。第1章和第2章主要介绍高分子的链结构和凝聚态结构（或称为聚集态结构），第3章、第4章介绍了高分子的溶液理论和高分子的相对分子质量及其分布的测定，第5章介绍了高聚物中分子的运动及所体现的不同的力学状态，第6章至第10章为高聚物的物理性质，包括黏弹性、高弹性、

强度与屈服理论、流变性、电性能、光学性能和热性能等，第11章介绍了高聚物结构分析与性能测试技术。本书在内容上涵盖了高分子物理的基本内容，结构上保持了完整性和系统性。

高分子物理是高分子材料与工程、高分子化学与物理以及相关专业的专业基础课。本书可供理科和工科本科生和研究生参考。同时本书对从事高分子科学的工程技术人员也有一定的实用价值。

本书的第1章、第2章、第5章、第11章由西北工业大学焦剑编写，第3章、第4章、第6章、第7章由西北工业大学雷渭媛编写，第8章、第10章由西安交通大学井新利编写，第9章由西北工业大学张广成编写。全书由雷渭媛和焦剑主编。

本书在编写中还得到了西北工业大学化工系的支持和关怀，蓝立文教授和范晓东教授提出了许多宝贵的意见。西安交通大学任重远教授在百忙之中对本书进行了审阅，并提出了中肯的修改意见。在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平所限，书中难免出现错误与缺点，希望读者给予批评指正。

内 容 简 介

本书较全面和系统地论述了高分子物理的基本概念、基本理论和研究方法，阐明了高聚物的结构与物理性能之间的关系。包括高聚物的链结构与凝聚态结构，高聚物的溶液理论、高聚物相对分子质量和相对分子质量分布的测试，高聚物的分子运动及其所表现出的力学状态、高聚物物理性能及高聚物结构分析与性能测试技术。

本书可供高分子材料与工程、高分子化学与物理以及相关专业师生参考，同时本书对从事高分子科学的工程技术人员也有一定的实用价值。

目 录

第 1 章 高分子链的结构	1
1.1 高分子链的近程结构	3
1.1.1 高分子链的化学组成	3
1.1.2 侧基与端基	5
1.1.3 支化、交联、互穿网络与梯型高分子	5
1.1.4 均聚物的键接结构	9
1.1.5 共聚物的键接结构	11
1.1.6 高分子链的构型	12
1.2 高分子链的远程结构	15
1.2.1 单键的内旋转和构象	16
1.2.2 高分子链的柔性及评价	22
1.2.3 影响高分子链柔性的结构因素	25
1.2.4 高分子链的构象统计	28
1.2.5 高分子链的均方旋转半径	35
1.2.6 蠕虫状链	36
参考文献	38
习题与思考题	38
第 2 章 高分子的凝聚态结构	39
2.1 高聚物分子间的作用力	39
2.1.1 范德华力和氢键	40
2.1.2 内聚能密度	42
2.2 高聚物结晶态	44
2.2.1 高聚物的结晶能力与结构的关系	44
2.2.2 晶体结构的基本概念	47
2.2.3 结晶高聚物中的晶体结构	51
2.2.4 高聚物的结晶形态	59
2.2.5 部分结晶高聚物的结构模型及结晶度	70
2.2.6 高聚物的结晶动力学	78
2.3 高聚物的非晶态结构	91

2.4 高聚物的取向态结构	94
2.4.1 高聚物的取向和取向机理	94
2.4.2 高聚物的取向方式与应用	97
2.4.3 取向度及其测试	99
2.5 高聚物的液晶结构	103
2.5.1 概述	103
2.5.2 高分子液晶的化学结构与液晶行为	107
2.5.3 高分子液晶的表征	114
2.6 共混高聚物的织态结构	116
2.6.1 共混高聚物的分类	116
2.6.2 共混高聚物的相容性	118
2.6.3 共混高聚物的织态结构	120
2.6.4 共混高聚物结构对制品性能的影响	124
参考文献	125
习题与思考题	125
第3章 高分子溶液	127
3.1 高聚物的溶解	128
3.1.1 高聚物的溶解过程	128
3.1.2 高聚物溶解的热力学解释	129
3.1.3 溶剂的选择原则	130
3.1.4 高分子链在溶液中的分子构象与尺寸	138
3.2 柔性链高分子溶液热力学	141
3.2.1 Flory-Huggins 高分子溶液似晶格模型理论	142
3.2.2 Flory-Krigbaum 高分子稀溶液理论	149
3.3 高分子溶液的相平衡	151
3.3.1 渗透压与相平衡	151
3.3.2 相分离热力学	154
3.4 高分子浓溶液	163
3.4.1 高聚物的增塑	163
3.4.2 凝胶与冻胶	166
3.4.3 纺丝液与涂料	171
3.5 聚电解质溶液	172
3.5.1 概述	172
3.5.2 性质	175
参考文献	177

习题与思考题	177
第4章 高聚物相对分子质量及其分布的测定	179
4.1 高聚物相对分子质量的测定	179
4.1.1 高聚物相对分子质量的统计意义	179
4.1.2 高聚物相对分子质量测定方法概述	183
4.1.3 端基分析法	184
4.1.4 沸点升高和冰点降低法	185
4.1.5 膜渗透压法	186
4.1.6 气相渗透压法	188
4.1.7 黏度法	189
4.1.8 超速离心沉降法	196
4.1.9 光散射法	198
4.2 高聚物相对分子质量分布的测定	202
4.2.1 利用溶解度分级的原理——高分子溶液的相分离	202
4.2.2 分级方法	205
4.2.3 凝胶渗透色谱法	209
4.3 凝胶渗透色谱技术的新进展及在其他方面的应用	217
4.3.1 凝胶渗透色谱技术的新进展	217
4.3.2 凝胶渗透色谱技术在其他方面的应用	221
4.4 激光质谱 (MALDI-TOF-MS) 和电喷雾质谱 (ESI-MS) 法	
高聚物分子量的直接测定	227
4.4.1 激光质谱 (MALDI-TOF-MS) 直接测定高聚物分子量的原理	228
4.4.2 仪器构造	233
4.4.3 电喷雾质谱 (ESI-MS) 直接测定高聚物分子量的原理	233
参考文献	235
习题与思考题	236
第5章 高聚物的松弛与转变	238
5.1 高聚物分子运动与力学状态	238
5.1.1 高聚物的分子运动的特点	238
5.1.2 高聚物的力学状态	242
5.2 高聚物的次级松弛	247
5.3 高聚物的玻璃化转变及其影响因素	250
5.3.1 高聚物的玻璃化转变及其多维性	250
5.3.2 高聚物的玻璃化转变理论	253

5.3.3 影响玻璃化温度的因素	263
5.4 结晶高聚物的熔融	282
5.4.1 结晶高聚物的熔融与熔点	282
5.4.2 高分子链结构与热力学熔点的关系	285
5.4.3 组分和共聚的稀释效应对熔点的影响	291
5.4.4 其他条件对高聚物熔点的影响	293
5.5 高聚物的黏流态转变及其影响因素	295
5.5.1 高聚物黏性流动的机理	295
5.5.2 影响高聚物流动温度的因素	296
参考文献	298
习题与思考题	299
第6章 高聚物的高弹性	300
6.1 表征材料形变性能的基本物理量	302
6.2 橡胶高弹性的热力学分析及实验评价	304
6.2.1 橡胶高弹形变的分子运动机理及高弹性特点	304
6.2.2 橡胶高弹性的热力学分析	306
6.2.3 橡胶高弹性热力学理论的实验评价	308
6.3 橡胶高弹性的统计热力学理论及实验评价、修正和应用	311
6.3.1 橡胶高弹性的统计热力学分析	311
6.3.2 橡胶高弹性统计热力学理论的实验评价、修正和应用	316
6.4 影响橡胶高弹性的结构因素	324
6.4.1 柔性高分子链结构	325
6.4.2 高分子链间适当的交联	325
6.4.3 橡胶类高聚物应具有足够高的相对分子质量	326
6.4.4 结晶的影响	326
6.4.5 结构与使用温度	327
6.5 热塑性弹性体简介	331
6.5.1 热塑性弹性体的一般概念	331
6.5.2 热塑性弹性体的结构	332
6.5.3 热塑性弹性体的物理性能	337
6.5.4 热塑性弹性体的力学性能	340
参考文献	342
习题与思考题	343
第7章 高聚物的线性黏弹性	345
7.1 黏弹性力学现象	345

7.1.1	静态黏弹性——蠕变现象和应力松弛	346
7.1.2	动态黏弹性——滞后现象和力学损耗	360
7.1.3	动态黏弹性参数	365
7.2	线性黏弹性的数学描述	369
7.2.1	玻尔兹曼叠加原理	369
7.2.2	线性黏弹性的唯象理论——力学模型	374
7.2.3	广义力学模型与松弛时间和推迟时间分布	383
7.3	高聚物黏弹性同温度、时间或频率的关系	390
7.3.1	静态黏弹性与温度、时间的关系	391
7.3.2	动态黏弹性与温度、频率的关系	400
7.3.3	时-温等效与转换	404
7.4	影响高聚物黏弹性的主要因素	413
7.4.1	高聚物结构的影响	413
7.4.2	其他外界因素的影响	419
7.5	高聚物动态黏弹性的实验研究方法及应用	421
7.5.1	自由振动法	421
7.5.2	强迫共振法——振簧法	423
7.5.3	强迫非共振法——动态黏弹仪	424
7.5.4	声波传播法	425
7.5.5	动态力学分析应用举例	426
	参考文献	435
	习题与思考题	436
第8章	高聚物的强度与破坏	438
8.1	表征高聚物强度性能的基本物理量	438
8.1.1	高聚物的强度	438
8.1.2	高聚物的冲击韧性	441
8.1.3	高聚物的疲劳极限与疲劳寿命	443
8.2	高聚物的拉伸应力-应变行为	444
8.2.1	高聚物拉伸应力-应变曲线的类型	444
8.2.2	温度和应变速率对高聚物拉伸应力-应变行为的影响	446
8.2.3	高聚物的拉伸应力-应变曲线及细颈形成的 Considere 作图判据	448
8.3	高聚物的塑性与屈服	450
8.3.1	高聚物的屈服过程及特征	450
8.3.2	屈服判据	455

8.3.3	高聚物屈服的微观解释	456
8.3.4	拉伸过程中高聚物结构的变化	460
8.4	高聚物的断裂和强度	467
8.4.1	断裂模式及其力学参数	467
8.4.2	脆性断裂和韧性断裂	468
8.4.3	银纹与银纹损伤和断裂	472
8.4.4	高聚物的理论强度和实际强度	478
8.4.5	高聚物的冲击破坏	494
8.5	影响高聚物强度和韧性的因素	499
8.5.1	化学结构的影响	500
8.5.2	相对分子质量的影响	501
8.5.3	交联的影响	502
8.5.4	凝聚态结构的影响	503
8.5.5	受力环境的影响	516
8.6	高聚物其他断裂模式概述	520
8.6.1	疲劳断裂	521
8.6.2	蠕变断裂	522
8.6.3	环境应力开裂	523
8.6.4	磨损磨耗	524
	参考文献	524
	习题与思考题	525
第9章	高聚物熔体的流变性	526
9.1	流变学的基本概念	527
9.1.1	流动方式	527
9.1.2	流体的基本流变性——剪切流动	529
9.2	高聚物熔体剪切流动的非牛顿性特征	534
9.2.1	高聚物熔体的流动曲线	535
9.2.2	高聚物熔体假塑性流动曲线的解释	538
9.3	高聚物熔体切黏度测定方法	539
9.3.1	落球式黏度计	539
9.3.2	毛细管黏度计	541
9.3.3	转动黏度计	545
9.3.4	工业用黏度计	546
9.4	影响高聚物熔体切黏度的因素	547
9.4.1	高聚物分子结构对熔体切黏度的影响	547

9.4.2	熔体结构	552
9.4.3	加工条件对高聚物熔体切黏度的影响	553
9.4.4	共混物的组成	559
9.4.5	添加剂	561
9.5	高聚物熔体在管道中的流动	562
9.5.1	等截面圆形管道中的流动	563
9.5.2	狭缝通道中的流动	563
9.5.3	锥形通道中的流动	567
9.6	高聚物熔体的弹性表现	569
9.6.1	熔体的黏弹性	569
9.6.2	法向应力效应	571
9.6.3	挤出物胀大	574
9.6.4	不稳定流动	576
9.7	拉伸流动和拉伸黏度	579
	参考文献	581
	习题与思考题	581
第 10 章	高聚物的电学、热学和光学性能	583
10.1	高聚物的介电性能	583
10.1.1	外电场中电介质的极化	584
10.1.2	电介质极化的分子机理	586
10.1.3	介电系数与分子极化率的关系	589
10.1.4	介电损耗	590
10.1.5	高聚物电介质结构与介电性能的关系	592
10.2	影响高聚物电介质介电性能的主要外界因素	596
10.2.1	电场频率的影响	596
10.2.2	温度的影响	600
10.2.3	增塑剂的影响	603
10.2.4	杂质的影响	604
10.2.5	高聚物驻极体和热释电流法(TSC)——高聚物热释电流 的介电松弛谱	606
10.3	高聚物电绝缘体	608
10.3.1	高聚物的电绝缘性	608
10.3.2	高聚物电绝缘性的基本特点	610
10.4	高聚物的介电击穿	613
10.5	高聚物的静电作用	617

10.5.1	静电的产生和起电机理	617
10.5.2	静电的危害和消除	619
10.6	高聚物半导体和导体	621
10.6.1	高聚物半导体和导体的分类	621
10.6.2	高聚物半导体和导体中的载流子	628
10.6.3	本征型高聚物半导体和导体的导电机制	635
10.6.4	本征型高聚物半导体和导体及其掺杂体系的凝聚态结构	637
10.6.5	提高高聚物导体的电导率的研究方向	638
10.7	高聚物的热性能	639
10.7.1	热容	639
10.7.2	高聚物的热传导	641
10.7.3	高聚物的热膨胀	644
10.7.4	热稳定性和耐高温的高聚物	647
10.8	高聚物的光学性质	665
10.8.1	光的折射与非线性	665
10.8.2	光的吸收与反射	670
	参考文献	673
	习题与思考题	674
第 11 章	高聚物的分析与测试技术	675
11.1	概述	675
11.2	质谱法	680
11.2.1	质谱法的基本原理	680
11.2.2	质谱图	682
11.2.3	质谱仪的联用技术	683
11.2.4	质谱法在高聚物中的应用	684
11.3	气相色谱法	687
11.3.1	气相色谱	687
11.3.2	裂解气相色谱	689
11.3.3	反气相色谱法	690
11.3.4	气相色谱的应用	691
11.4	红外光谱	693
11.4.1	红外光谱法的基本原理	694
11.4.2	红外光谱的特征区、指纹区和八个重要的区段	695
11.4.3	红外光谱仪	696
11.4.4	红外光谱在高聚物研究中的应用	698

11.5 核磁共振法	701
11.5.1 核磁共振的原理	702
11.5.2 核磁共振仪	704
11.5.3 核磁共振谱	705
11.5.4 NMR 在高聚物研究中的应用	709
11.6 显微分析技术	714
11.6.1 光学显微镜	714
11.6.2 电子显微镜技术	718
11.6.3 原子力显微镜简介	725
11.7 X 射线衍射法	727
11.7.1 X 射线的产生	727
11.7.2 X 射线研究晶体结构的原理	728
11.7.3 X 射线的研究方法	729
11.7.4 X 射线衍射法在高聚物中的应用	733
11.7.5 小角 X 射线散射法	736
11.8 热分析	737
11.8.1 差热分析和差示扫描量热分析	738
11.8.2 热重法	744
参考文献	746
习题与思考题	747

第 1 章 高分子链的结构

物质的分子结构是指分子中各原子之间存在着相互吸引力和排斥力达到平衡时原子的几何排列。在分子的键合原子之间存在着共价键、离子键、配位键等，在非键合原子之间存在着氢键和范德华力。

材料的物理性能是其分子运动的宏观表现，分子运动与其结构有着直接的关系。高分子物理研究的主要内容就在于分子的结构—分子的运动—材料的性能之间的关系。与小分子相比，高分子的结构更为复杂，并有着自身的特点。

(1) 高分子是由若干结构单元组成的，在一个高分子链中结构单元可以是一种，也可以是几种，它们以共价键连接，并可呈现出不同的形状。

(2) 高分子结构存在不均一性，在同一反应中生成的高分子，其相对分子质量、分子结构、分子的空间构型、支化度和交联度等也不相同。

(3) 高分子在凝聚态结构上存在着多样性，同一高聚物在不同的条件下可呈现出晶态、非晶态、取向态等，这几种状态也可能同时存在于一种高聚物中。由于共混和共聚的作用，还可能出现更为复杂的织态结构。

对于高分子结构的研究，应从不同的层次进行，如图 1-1。高分子结构的内容主要包括高分子链的结构以及高分子的凝聚态结构。高分子链的结构指单个分子的结构和形态，又分为近程结构和远程结构。近程结构又称一级结构，研究的是高分子结构单元的化学组成、结构单元的键接方式和序列、结构单元的立体构型和空间排列、支链的类型及长度、交联及交联度、端基和取代基的结构；远程结构又称二级结构，包括高分子的形态和相对分子质量及相对

分子质量分布。高分子的凝聚态结构指的是高分子在凝聚态中的堆砌方式以及织态结构。高分子的堆砌方式包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构，这些又可称为三级结构，而织态结构属于更高层次的结构。

在本章中主要讲述高分子的一级结构和二级结构。

1.1 高分子链的近程结构

1.1.1 高分子链的化学组成

高分子是由若干的结构单元以化学键的方式连接而成的大分子，其链结构中除了 C 原子以外，还可以有 N、O、P、S、Si、B 等元素，根据其主链中结构单元的化学组成，高分子可以分为以下几类。

主链均由一种原子以共价键组成的高分子链称为均链高分子 (homochain polymer)，这一类高分子大都是由加成聚合得到的，如聚苯乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等、聚丁二烯等，它们的主链结构是一致的，仅是在侧链的结构上有所不同。

主链由两种或两种以上的原子组成的高分子称为杂链高分子 (heterochain polymer)，除 C 原子外，其上还可以有 N、O、S 等，

如聚酰胺 $\left[\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{—CH})_m\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}(\text{—CH})_n\text{NH—} \right]$ 、聚砜 ($\text{—}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{—SO}_2\text{—}$
 $\text{—}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{—O—}$)、聚酯 $\left[\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{—CH})_m\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O}(\text{—CH})_n\text{O—} \right]$ 、聚甲醛 ($\text{—CH}_2\text{—O—}$) 等，它们通常是由缩合聚合或开环聚合得到的。由于其主链中含有极性基团，因而易于产生水解、醇解和酸解。

当高分子的主链完全由非碳原子组成时，也可以形成均链和杂链高分子，这些原子可以为 P、B、Si、Al、Ti 等。这一类高聚物通常具有无机物的耐热性和有机物的韧性和塑性。在其侧链上含有有机基团的称为元素有机高分子 (elementary organic polymer)，如：