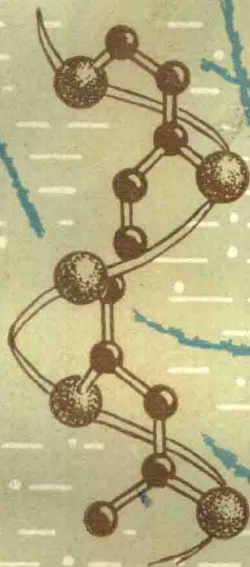
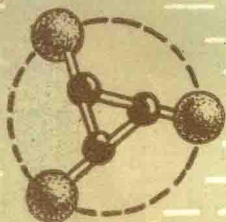


[日] 小野木 重治 著 林福海 译



高分子材料科学



纺织工业出版社

高 分 子 材 料 科 学

〔日〕小野木重治 著

林 福 海 译

纺织工业出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了高分子材料的结构、结晶与形态、高分子的转变、高分子流变学理论等问题，并讨论了非线性粘弹性、流动光学、力学、热、电、光学等各种性质。内容比较系统完整。原书曾作为日本高等学校有关专业的主要教学参考书。

本书可供高分子材料研究人员和高分子工业科技人员阅读，亦可以作为高等学校高分子专业的教学参考书。

高分子材料科学

〔日〕小野木重治 著

林福海 译

*

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

保定地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32 印张：12 24/32 字数：329 千字

1983年5月 第一版第一次印刷

印数：1—11,000 定价：1.90 元

统一书号：15041·1223

前 言

工业材料，按其制造方法和化学结构分类，可分为金属、无机材料和有机材料。在有机材料中，可作为结构材料的，而且具有一定强度的，只有高分子材料。由许多非金属原子以共价键结合形成的巨大分子，仅仅是藉很弱的分子间力凝集着，即使不那样，也不过是以比较少的一次键交联着。在这一点上高分子材料的结构非常特殊，这在各种性质上有所反映。

如果只从构成高分子中的一个或几个原子的运动，或与它相关的各种性质来看，高分子材料与其他材料并没有特别的不同。可是若从毫无规则的长分子的总体或其大部分的运动及与之相关的性质来看，就完全是高分子物质所特有的。例如，橡胶中所看到的高弹性或未交联的无定形高分子材料，显示出与液体有相同的流动，这在金属和陶瓷中是不可想象的现象。再有，即使是同种物质，其分子的大小改变时，亦显示出如同另外一种物质的不同性质，这对于非此专业的人们是很难理解的。

另一方面，高分子材料的消费量在逐年增加，1970 年仅日本生产的塑料就超过 500 万吨。这些材料在所有的工业领域中代替了传统材料，或者正在开拓着新的用途。

因此，为帮助不是在材料科学和材料工程学的领域内专门从事高分子的研究人员、技术人员和学生，理解高分子材料的结构与性能的特点，而编写了这本书。然而，即使对高分子材料的结构和性能加以简要叙述，也难以完整。尤其是目前，其内容仍在不断地丰富，即使成书数卷也无法充分写全。至于从其中作适当

的归纳取舍，对于浅学的作者也是力不能及的。特别是由于作者为贯穿整体，尽量阐明结构与各种性质的关系，而单独由作者一人执笔，所以在本书写成以后，肯定会有相当大的偏差与不足之处。尽管如此，只要稍能达到上述目的，作者亦深感欣慰。

小野木重治

译者的话

小野木重治编著的《高分子材料科学》一书取材较新，着重介绍高分子材料的结构与性能的关系。1973年原著问世以来，在我国曾受到各方面的重视，尤其是对其中的高分子流变学理论部分予以好评。全书共十章，前后贯通，系统性很强。在编写的时候，尽管原著者力求便于初学者和不是专门从事高分子工作的科技人员理解高分子材料的结构与性能的特点，但是本书仍是内容较深的一本专著。鉴于材料科学已成为当前重点发展的学科之一，国内此类书籍不多，本书又有一定的参考价值，故译成中文，供有关人员参考。对于我国的合成纤维、塑料、橡胶等高分子工业的发展或许有所借鉴。本书原附有《塑料特性表》，未付印，特此说明。由于译者水平所限，缺点、错误在所难免，希望读者批评指正。

本书由周卫华、王学松、沈燕谋、董纪震同志校阅。另外在本书翻译过程中，曾得到毛伟民、高桂芬等同志的大力协助，特此表示感谢。

原 序

于本世纪中期开始的技术革新的浪潮，无论其规模还是其深度，都超过已经出现过的产业革命，并以更高涨的形势迎来了七十年代。作为这场技术革新的两大支柱的，是材料科学和信息科学。

由于材料科学最初并未被当作一个学科领域，而是在许多方面慢慢开始的，作为分散于物理、化学体系中的个别成果被积累起来。可是在最近的几年里，这些成就已汇成一股巨大的洪流，以材料科学的名称，朝着集其大成的方向发展，正在形成包括所有科学技术领域的庞大的学科体系。

纵观我们身边的衣、食、住，如果和三十年前相比，这个材料科学已经给我们人类带来或即将带来的福利之大是可想而知的。材料科学并不局限于衣、食、住，它已经为工业技术的各个方面，提供了新型的材料，就连信息科学所用的材料，也依赖于材料科学的进展。所以技术革新这个不可估量的巨大的浪潮，目前正以迅猛之势改变着整个世界。

随着基础科学，特别是进入本世纪以来的量子物理学、统计力学的发展所开拓的近代物性理论的迅速进步，给这一大飞跃以很大的影响。当然，并不能说从物质结构理论的角度能阐明材料科学的所有领域，而工程学中相当大的领域还依赖于经验和试验。可以预料在不久的将来，基础科学与材料工程学之间的间隙将被填平，从而形成一个完整的庞大的科学体系。

在此，我们把作为材料科学基础的物理学、化学各个领域的解释，以及作为材料科学实际方面应用的材料工程学的现状加汇集，试以丛书的形式分别介绍，希望这类丛书有助于我国的材料科学和材料工程学的进展。

编辑委员会

目 录

第一章 绪论——高分子工业材料	(1)
第二章 高分子的分子结构	(4)
第一节 高分子的定义	(4)
第二节 分子量与分子量分布	(8)
第三节 高分子的分子结构	(12)
一、分子间力和各种性质的关系	(13)
二、高分子的立体规整性	(16)
三、高分子的构象	(19)
四、高分子的螺旋结构	(20)
第三章 高分子物质的结晶结构和形态学	(23)
第一节 缨状胶束理论	(24)
第二节 高分子单晶和折叠链理论	(28)
第三节 高分子单晶的生长机理	(33)
第四节 晶体中的分子链的构象	(38)
第五节 分子链在晶格中的堆砌	(43)
第六节 高分子结晶结构的特征	(48)
第七节 球晶组织	(50)
第八节 结晶动力学	(52)
第九节 高分子结晶的晶格缺陷	(55)
第十节 取向	(57)
第四章 高分子的转变	(72)
第一节 玻璃化转变	(73)
第二节 玻璃化转变与化学结构的关系	(76)
第三节 共聚体和增塑体系的玻璃化转变	(89)

第四节 熔融	(93)
一、均聚体的熔融过程	(94)
二、共聚体和高分子-稀释剂体系的熔融	(99)
三、总结	(102)
第五节 次级转变	(110)
第五章 高分子流变学(I)	(113)
第一节 形变与流变学	(113)
一、理想弹性形变	(114)
二、高分子材料的弹性模量	(118)
三、纯粘性(牛顿)流动	(119)
四、塑性流动与非牛顿流动	(121)
五、粘弹性形变以外的形变	(123)
第二节 高分子的粘性流动	(124)
一、主要的粘度计和测定原理	(124)
二、高分子的粘性流动	(130)
第三节 高分子的弹性形变——橡胶态弹性	(138)
一、热力学的研究	(139)
二、链状高分子的统计性质	(140)
三、网络结构的弹性	(144)
第四节 经典的线性粘弹性理论	(148)
一、弹性形变与流动的组合	(148)
二、马克斯韦尔松弛和滞后弹性	(149)
三、简单的粘弹性体的动力学性质	(152)
第五节 粘弹性的一般理论	(156)
一、施加恒定应力和恒定应变时的静态行为	(156)
二、施加正弦应力和应变时的动态行为	(159)
三、波尔兹曼叠加原理	(161)
四、推迟谱和松弛谱	(163)
五、由实验量决定谱的近似方法	(165)

第六节 无定形高分子的线性粘弹性行为·····	(168)
一、时间-温度的叠加·····	(168)
二、无定形高分子的粘弹性中的四个特征区域·····	(171)
三、压力对粘弹性的影响·····	(175)
第六章 高分子流变学(II)·····	(180)
第一节 高分子流变学的分子理论·····	(181)
一、粘性理论·····	(182)
二、粘弹性的分子论·····	(187)
第二节 高分子稀溶液的粘弹性·····	(203)
第三节 高分子浓厚体系的粘弹性·····	(209)
一、粘弹性函数与松弛谱·····	(210)
二、在流动区域内的行为·····	(213)
三、在橡胶态平坦区域内的行为·····	(216)
第四节 分子量分布与混合对粘弹性性质的影响·····	(220)
一、分子量分布与粘弹性性质·····	(221)
二、高分子级分混合物的粘弹性性质·····	(222)
三、高分子混合法则·····	(226)
第五节 支化高分子的粘弹性·····	(231)
一、粘弹性函数和松弛谱·····	(232)
二、在流动区域内的行为·····	(234)
三、缠结柔量·····	(238)
第六节 非线性粘弹性现象·····	(238)
一、依赖于形变速率的松弛谱·····	(239)
二、非牛顿粘性-剪切应力对形变速率的依赖性·····	(241)
三、法线应力与稳态柔量对形变速率的依赖性·····	(243)
四、稳态剪切流动下的动态(线性)粘弹性的测定·····	(244)
第七章 结晶性高分子的非线性粘弹性与流动光学·····	(251)
第一节 结晶性高分子的粘弹性特征·····	(251)
第二节 结晶性高分子粘弹性的时间-温度和	

时间-湿度的叠加原理	(253)
第三节 非线性蠕变及应力松弛曲线	(255)
第四节 结晶性高分子的松弛谱	(267)
第五节 流动光学绪论	(268)
第六节 动态双折射的测定和现象论	(270)
第七节 红外二色性法	(279)
第八节 聚烯烃的流动光学性质与形变机理	(281)
第九节 双折射和取向函数的温度依赖性	(287)
第十节 红外二色性法在共混高聚物和共聚物上 的应用	(294)
第八章 高分子材料的力学性质(I)——应力-应变特性 与冲击强度	(301)
第一节 应力-应变特性	(301)
一、应力-应变曲线的类型	(302)
二、冷拉伸	(306)
三、温度和增塑剂的影响	(309)
四、试验速度的影响	(311)
五、与分子结构的关系	(314)
第二节 冲击试验	(317)
一、冲击试验的性质与种类	(317)
二、影响冲击强度的因素	(319)
第九章 高分子材料的力学性质(II)——断裂与强度理 论, 其他各种性质	(325)
第一节 高分子材料的断裂与强度理论	(325)
一、应力集中体	(327)
二、格里费什理论及其推广	(328)
三、其他理论	(332)
第二节 两相体系的强度与弹性模量	(334)
一、高聚物共混体	(334)

二、柯内尔公式·····	(337)
第三节 热变形温度·····	(339)
第四节 硬度·····	(341)
第五节 摩擦·····	(344)
第六节 磨损·····	(348)
第七节 疲劳·····	(349)
第十章 高分子材料的热性能、光学性质和电学性质·····	(355)
第一节 热性能·····	(355)
一、耐热性·····	(355)
二、导热性·····	(361)
三、热膨胀·····	(361)
第二节 光学性质·····	(366)
一、金属结晶与非金属结晶的区别·····	(367)
二、折射和反射·····	(367)
三、双折射和偏振光·····	(368)
四、光散射·····	(370)
五、用光散射法对结晶高分子结构的研究·····	(379)
第三节 电学性质·····	(382)
一、各种基本性质·····	(382)
二、克分子极化·····	(385)
三、异常弥散和介电吸收·····	(387)
四、介电性质与粘弹性质的相似性·····	(390)

第一章 绪论——高分子工业材料

要把品种繁多的工业材料加以适当的分类是非常困难的。从制造的角度出发，可以分成金属材料 and 化学材料两大类^[1]。前者是由冶金和矿业为主的金属工业制造的，而后者是由化学工业制造的。

化学材料也是多种多样的。从化学结构上可以分成无机材料和有机材料两大类。前者除金属以外，统称为非金属无机材料，所谓窑业制品（陶瓷制品 ceramics），如玻璃、水泥、陶瓷器、耐火材料、珐琅、研磨材料等。无论哪一种，其制造过程都要经过高温处理。有机材料都是由碳的化合物构成，其中具有很大强度的，作为结构材料可以利用的都是高分子材料，如塑料、弹性体、纤维等。

金属、陶瓷和有机高分子物质，在它们的化学结构上有本质的差别。显然，金属是由金属元素构成，而构成有机高分子物质的骨架是碳、氧、氮、硅等非金属元素。金属原子之间是由金属键结合，含有许多自由电子；相反高分子化合物中的非金属原子全部是以具有饱和性的共价键结合。因此，作为构成物质的独立单元的明确的分子，没有自由电子。金属与高分子物质在化学结构上的这种差别，直接反映在它们的微细结构和各种性质上，不仅力学性质不同，还可以看到在热学、光学、电学等方面的性质亦有很多不同之处。

陶瓷是由金属元素和非金属元素的化合物构成，似乎是具有介于金属与高分子材料之间的化学结构。而且，可以认为多数的陶瓷具有无机高分子化合物^[2]的结构，这一点与有机高分子物质是一样的。

高分子材料的代表性物质有塑料、弹性体及纤维。塑料的全部成分或主要成分是由天然或合成高分子组成，其最终制品的状态是固体。在制造过程中或者是加热与加压二者居一，或是二者兼而有之，它是在充分软化之后成形为各种形状^[3]，也就是流动成形。

所谓弹性体，是橡胶及其他具有高弹性物质的通用名称，必须具备如下的一些特征。

(1) 施加张力时，应能迅速而能量几乎不散失地伸长百分之数百。

(2) 充分伸长时，弹性模量和拉伸强度必须很大；除去张力时，应立即收缩，并完全恢复到原来的长度。

纤维的定义与上述的塑料和弹性体的定义不同。不是根据别的性质，而是以它的形状予以定义。通常的定义是：纤维应是细而长的物质，长度必须是直径的 100 倍以上。当然，并不是所有细长的物质都能称为纤维，而仅仅是对细到某种程度者才能称为纤维。天然纤维的棉、羊毛、麻，其长度是直径的 1000~3000 倍。而化学纤维的长度与直径的比可以任意改变。根据纤维取得的方式，纤维又可以分为天然纤维和化学纤维；在用途上又可以区别为衣料用、家庭用、室内装饰用及工业用等。

这些高分子材料的产量及消费量，正在逐年增加。高分子材料，除一部分外都是比较新的材料，它的化学结构及性能，与金属、陶瓷等传统的结构材料有很大的不同。由于对高分子材料的结构和各种物理性质进行正规的研究，所以高分子物理或者高分子物性得到显著的进步，而这仅是最近三十年期间的事。最近，从材料科学和材料工程学的角度出发，再度对高分子材料进行研究，目的是把作为工业材料的用途范围再进一步扩大，对此在美国更为盛行，在不少的大学中设有高分子材料科学及高分子材料工程学之类的学科或课程。

本书的重点是叙述高分子材料的结构与各种性质，特别是力

学性质。因此，在与其他工业材料进行比较时，对其他材料的特征只作粗浅介绍。

引用文献

- 1) 小野木重治，足立正雄，功刀雅長“材料工学”，朝倉書店（1965）第1章。
- 2) 熊田誠，化学と工業，25，307（1972）。
- 3) “*Modern Plastics Encyclopedia*”，1963年版，Modern Plastics, New York（1962）p.16。
- 4) *Modern Plastics, International*, 1, 14, 61（1971）。
- 5) “化繊ハンドブック，1970”日本化学繊維協会（1970）。
- 6) 総理府統計局編“第21回日本統計年鑑”，日本統計協会，毎日新聞社（1971）。

第二章 高分子的分子结构

第一节 高分子的定义

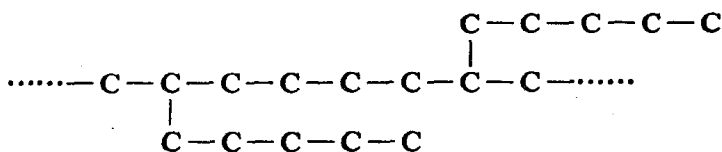
天然植物纤维的主要成分纤维素、橡胶，以及人工合成的聚乙烯或聚氯乙烯等塑料，都称为高分子化合物。高分子与一般的化合物，也就是与低分子化合物相比较，它的分子量非常高。多数低分子化合物的分子量是以 10^2 为中心，即在 $10 \sim 10^3$ 范围以内；然而高分子的分子量通常可以认为是在 10^4 以上。分子量在 $10^3 \sim 10^4$ 的化合物也多少显示出高分子的特征，可称为准高分子化合物。分子量超过 10^4 ，就成为典型的高分子。构成普通高分子的原子是碳、氢、氧、氮等，这些数量在 10^3 个以上的原子集合起来形成的巨大分子，就是所谓的高分子。

必须注意构成分子的原子之间的化学键的种类。众所周知，食盐类物质的离子是由离子键结合而成。金属类的金属原子是由所谓金属键连接构成。对于这些物质要判断作为构成物质的独立单元的分子的存在是困难的。与此相反，高分子则是许多上述的非金属原子以共价键连接起来的明确的分子。这样，原子间的键都是相同的主价键（或称一次键 primary bond），在分子中的共价键是与金属键或离子键性质完全不同的。虽然也可以用次价键（或称为二次键 secondary bond）把许多分子集合起来组成大的粒子，但是这样的粒子不能称为高分子。

从上述说明可以理解，虽然高分子是以共价键把许多原子连接起来构成的，但是由于原子结合的形式不同，就可能产生不同的形状。现以聚乙烯这样最简单的碳氢化合物为例加以说明，最简单的形状如下所示，分子的骨架是由碳原子的长链构成。



即使是相同的聚乙烯，高压法制造的低密度聚乙烯中亦存在着与骨架有相同化学结构的分枝。



这样的高分子称为支化聚合物。这种支化聚合物中的一种类型，连同下面的交联聚合物统称为梯形聚合物。这是在两条线型高分子间发生规则的交联，而形成具有梯形结构的聚合物。在天然物质中这样的聚合物几乎不存在，但一般认为蛇纹石中的纤维状结晶的一部分是这样的。许多人曾试图合成梯形聚合物以作为出色的耐热性材料（参照第十章第一节），但是往往并不是分子的整体，而是只有一部分是梯形结构。

在许多线型聚合物之间产生交联，就会形成如图所示的扩展开的二维网络结构。

