

● (英) C. 霍尔 著
● 王佩云 曾家华 译

聚合物材料

● 轻工业出版社

聚 合 物 材 料

〔英〕C. 霍尔 著

王佩云 曾家华 译

徐定宇 校

轻工业出版社

内 容 提 要

《聚合物材料》一书译自英国麦克米伦出版社1981年出版的《Polymer Materials》，作者C.霍尔博士。本书是一本专门论述聚合物材料科学的教科书。本书简要介绍了聚合物分子结构、形态与材料性能的关系，可供从事聚合物材料工作的工程技术人员及有关大专院校师生阅读参考。

Christopher Hall

First published 1981 by

The Macmillan Press LTD

聚合物材料

〔英〕C.霍尔 著

王佩云 曾家华 译

徐定宇 校

轻工业出版社出版

（北京阜成路8号）

轻工业出版社印刷厂印刷

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，6³/₃₂字数：169千字

1985年12月 第一版第一次印刷

印数：1—6,000 定价：1.75元

统一书号：15042·1986

前 言

本书根据〔英〕克里斯托弗·霍尔 (Christopher Hall) 博士著《Polymer Materials》(麦克米伦, 1981年) 一书译出。

本书是一本专门论述聚合物材料科学的教科书, 简明扼要深入浅出地论述了聚合物分子结构和形态与聚合物材料性能的关系。对从事聚合物材料工作的科研和工程技术人员有一定的参考价值, 对有志自修聚合物材料学科的读者尤为适宜。

全书共分六章。前两章叙述聚合物的分子结构和形态; 第三、四、五章系统论述聚合物材料的力学、热、电学、光学和化学性能及其理论基础; 最后一章介绍了塑料、橡胶、粘合剂、涂料、纤维和复合材料等工业材料的生产和性能。书末附有聚合物材料命名法。

本书第一章和第二章由曾家华翻译, 其余均为王佩云翻译并由王佩云统一全稿。

由于水平所限, 错误与不当之处恳请读者批评指正。

致 谢

承蒙容许使用下述版权资料，对此，作者和出版者表示感谢。

图6.1，美国道 (Dow) 化学公司；

图2.5，V.F.霍兰 (Holland)博士和 孟山都(Monsanto)有限公司；

图4.5，卜内门 (ICI) 有限公司；

图2.6(d)，A.凯勒 (Keller) 教授和查普曼-霍尔 (Chapman & Hall) 有限公司；

图2.7(c)和图3.3，A.彼得林 (Peterlin) 博士和美国金属学会；

图2.7(b)，A.彼得林博士和马塞尔·德克尔(Marcel Dekker) 有限公司；

图2.7(a)，A.彼得林博士和普伦姆 (Plenum) 出版公司；

图5.8，V.波伊里 (Poirier) 先生和塞姆 (Thermo) 电子公司；

表3.2，P.L.文森特 (Vincent) 先生和〔英〕塑料与橡胶学会。

目 录

第一章 聚合物：分子结构	(1)
1.1 聚合物材料工业	(1)
1.2 烃类和烃类聚合物	(5)
1.3 聚合物链的性质	(8)
1.4 支链	(11)
1.5 立构规整性	(12)
1.6 其它烃类聚合物	(14)
1.7 其它碳链聚合物	(15)
1.8 杂链聚合物	(16)
1.9 共聚物	(16)
1.10 网状聚合物	(18)
1.11 主价键和范德华力	(21)
1.12 聚合物合成：链锁聚合反应	(23)
1.13 逐步聚合反应	(26)
1.14 热固性塑料聚合作用	(27)
1.15 聚合条件	(30)
参考资料	(31)
第二章 形态	(34)
2.1 固态：概要	(34)
2.2 聚乙烯的晶体结构	(37)
2.3 结晶和无定形聚合物	(39)
2.4 微观结构：球晶	(41)
2.5 聚合物材料的形态	(42)
2.6 形变对形态的影响	(44)
2.7 结晶作用	(45)

2.8 聚合物中的分子运动	(47)
参考资料	(50)
第三章 力学和热性能	(51)
3.1 形变: 应力和应变	(51)
3.2 脆性虎克固体	(52)
3.3 玻璃态聚合物的弹性模量	(53)
3.4 橡胶弹性	(54)
3.5 粘弹性	(56)
3.6 弹性固体: 应力-应变关系 作为输入-输出函数	(58)
3.7 粘弹性材料	(59)
3.8 应力松弛	(59)
3.9 蠕变和应力松弛实验	(62)
3.10 蠕变的经验方程	(63)
3.11 动态响应特性	(64)
3.12 形变能	(67)
3.13 滞弹性力学谱	(68)
3.14 时-温等效和WLF方程式	(69)
3.15 非线性粘弹性材料	(72)
3.16 抗冲击性能	(73)
3.17 屈服和断裂	(76)
3.18 聚合物的摩擦	(82)
3.19 磨损	(87)
3.20 热传递	(88)
3.21 热导率	(89)
3.22 比热容	(93)
3.23 热膨胀性	(94)
3.24 熔融范围, 玻璃化转变温度 和软化点	(94)

参考资料	(94)
第四章 电学和光学性能	(98)
4.1 在稳态 (直流) 电场中的性能	(98)
4.2 在交变 (交流) 电场中的性能	(103)
4.3 光学性能	(108)
4.4 色泽和红外吸收	(109)
4.5 折射	(110)
4.6 透明度	(114)
4.7 光泽	(116)
4.8 光传递	(117)
参考资料	(117)
第五章 化学性能	(121)
5.1 溶解性	(121)
5.2 渗透性	(124)
5.3 环境应力开裂和起银纹	(128)
5.4 化学侵蚀	(128)
5.5 热稳定性	(132)
5.6 耐高温聚合物	(135)
5.7 光-氧化作用	(136)
5.8 老化和天候老化	(137)
5.9 电离辐射	(138)
5.10 燃烧, 聚合物材料的燃烧特性	(141)
5.11 生物侵蚀	(147)
5.12 生物相容性, 医学工程中的 聚合物材料	(147)
参考资料	(149)
第六章 聚合物材料及其工艺	(153)
6.1 工程热塑性塑料	(153)
6.2 热塑性塑料的配料	(159)

6.3	热塑性塑料的加工和制造	(162)
6.4	热固性塑料	(166)
6.5	弹性体	(168)
6.6	微孔聚合物	(177)
6.7	粘合剂	(180)
6.8	表面涂料	(183)
6.9	纤维	(192)
6.10	复合材料	(196)
	参考资料.....	(197)
附 录:	聚合物和聚合物材料的命名.....	(202)

第一章 聚合物：分子结构

聚合物是由成百或成千个原子组成的一种大分子，它是由一种或两种，有时由更多种的小分子一个接一个地连接成链状或网状结构而形成的。聚合物概念是本世纪化学上卓越的成就之一，它是在本世纪二十年代的长期争论中形成的。聚合物概念的确定同1953年诺贝尔奖金获得者斯托丁杰 (Staudinger) 的名字紧密联系在一起。聚合物（或大分子）概念很快地传播到自然科学技术的许多领域。在生命科学领域中，通过对天然高分子材料，如蛋白质、核酸和多糖的研究，促进了分子生物学的兴起。在工程技术方面，工业聚合物合成上的一系列成就确立了国际化学工业的一个新的分支，它专门致力于生产及应用聚合物材料，特别是塑料、橡胶、纤维、涂料和粘合剂。本书专门介绍这门材料科学和合成聚合物的工程性质。

1.1 聚合物材料工业

工程技术上应用的聚合物材料中，塑料是最大吨位的一类材料。塑料通常分为热塑性塑料和热固性塑料（或热固性树脂）。热塑性塑料包括有四种最重要的商品材料——聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚氯乙烯——以及许多特殊的工程聚合物。“热塑性塑料”这一术语是指该种材料加热时熔融，并可用各种模塑和挤塑工艺加工成型的塑料。热固性塑料主要有醇酸树脂、氨基树脂、酚醛树脂、环氧树脂、饱和聚酯和聚氨酯。此类材料不能反复熔融，而是一次性固化的。热塑性塑料与热固性塑料在生产、加工和制造技术上是有很大大不同的。

表1.1列出了一些塑料（聚合物命名详见附录）。图1.1(a)所示为英国1980年这些塑料的年生产计划。塑料生产，尤其是热塑

表 1.1

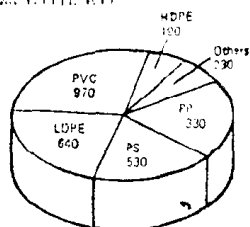
主要的聚合物材料

塑料——热塑性塑料	聚乙烯	PE
	聚丙烯	PP
	聚苯乙烯	PS
	聚氯乙烯	PVC
	聚氧化丙烯	POM
	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA
	聚酰胺 (尼龙)	PA
	聚碳酸酯	PC
	聚四氟乙烯	PTFE
	环氧树脂	EP
塑料——热固性塑料	三聚氰胺甲醛树脂	MF
	脲甲醛树脂	UF
	不饱和聚酯	UP
	酚醛树脂	PF
	醇酸树脂	
	聚氨酯	PUR
弹性体	天然橡胶	NR
	丁苯橡胶	SBR
	聚丁二烯橡胶	BR
	丁基橡胶	BUTYL
	聚氯丁二烯橡胶	CR
	合成聚异戊二烯橡胶	IR
	丁腈橡胶	NBR
	硅橡胶	

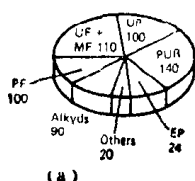
性塑料生产,要有高水平的化工技术,基本上是由少数几个主要厂商控制。据英国塑料工业最新的一份述评报导,热塑性塑料生产能力的90%是由6家公司把持。表1.2所列为主要塑料问世年份。

橡胶是另一类聚合物工程材料。由于生产过程的原因,它们与塑料很不相同。橡胶工业在1900年已经形成(利用天然胶乳作为原料),比现代塑料工业早了几十年,而且那时人们还不知道橡胶是聚物质。今天,合成橡胶(弹性体)与天然橡胶一样被

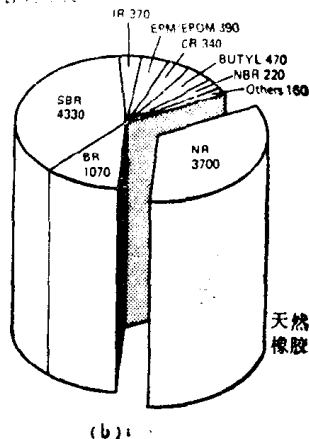
热塑性塑料



热固性塑料



合成橡胶



天然橡胶

图 1.1

(a) 1980年英国塑料计划产量

(b) 预计1983年世界橡胶消耗量

(不包括东欧和部分亚洲国家)

[以每千吨计]

表 1.2

某些主要塑料问世的年份及国别

	开始工业化生产的	
	年 份	国 家
热塑性塑料		
硝酸纤维素 CN	1870	美国
醋酸纤维素 CA	1905	德国
聚苯乙烯 PS	1930	德国
聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA	1934	英国
聚氯乙烯 PVC	1933	德国/美国
低密度聚乙烯 LDPE	1939	英国
聚酰胺 PA	1939	美国
聚四氟乙烯 PTFE	1943	美国
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 ABS	1952	美国
聚对苯二甲酸乙二醇酯 PETP	1953	美国

续表

	开始工业化生产的	
	年 份	国 家
高密度聚乙烯 HDPE	1955	联邦德国
聚丙烯 PP	1957	意大利
聚碳酸酯 PC	1959	联邦德国/美国
聚砒	1965	美国
聚甲基戊烯	1965	英国
热固性塑料		
酚醛树脂 PF	1909	美国
聚甲醛树脂 UF	1926	英国
三聚氰胺甲醛树脂 MF	1938	德国
聚氨酯 PUR	1943	德国
聚硅氧烷 SI	1943	美国
聚酯 UP	1946	美国
环氧树脂 EP	1947	美国

广泛地使用〔图1.1(b)〕。橡胶与塑料之间的明显差异难以严格区分。两者仅仅是聚合材料的类型不同。

同样，纤维、涂料和粘合剂是具有不同物理形态并供不同用途的聚合物材料。每一种聚合物都与采用特殊工艺的某种工业相联系。然而，它们的基本材料往往有很多共同之处，例如，尼龙（聚酰胺）是重要的工程热塑性塑料，而在纺织和涂料工业中也可见到；环氧树脂既可用于涂料、粘合剂，也可用于复合材料中。聚合物材料工业的构成见图1.2。聚合物（除少数几种以植物改性的聚合物，如纤维素及天然橡胶外）是以石油或天然气为原料生产的。在英国和欧洲，用于聚合物合成的主要石油化工产品（乙烯、丙烯、苯乙烯、氯乙烯单体等等）基本上是从石脑油（即原油的一个馏分）来制取的。在美国是以天然气为原料开始生产的。无论哪一种情况，聚合物工业都与石油的其它用户争夺化学原料。一经合成，聚合物材料被转送到主要消费工业，如纺

织或涂料工业，或被转送到各加工部门，诸如建筑、包装、农业、汽车工业、家具、电气和通用工程工业等行业加工成各种制品。

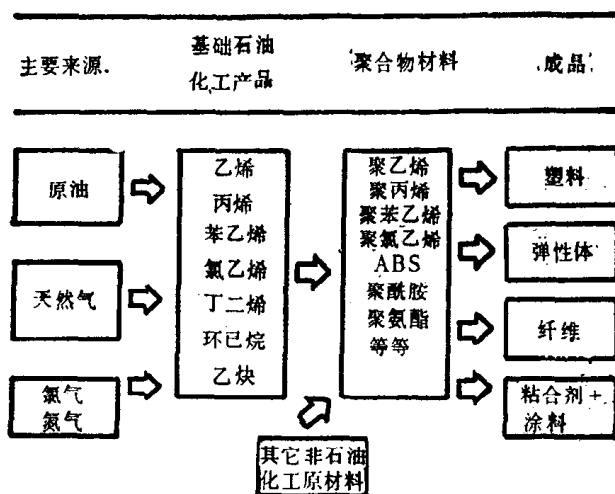


图 1.2 聚合物材料工业构成图

1.2 烃类和烃类聚合物

烃类是一类仅由化学元素碳和氢组成的物质。石油和天然气是在古代地球上生成的复杂的烃类混合物。很多聚合物（包括一些最重要的聚合物：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和天然橡胶）也是烃类，即烃类聚合物。

各种烃类气体、液体和固体（石蜡和聚合物）之间的差异仅在于它们的分子结构不同（图1.3）。由于这些分子结构仅包含碳和氢原子，所以不难描绘它们。所有烃类分子中最简单的是甲烷，它是天然气的主要组分。甲烷的分子式是 CH_4 ，在图1.3(a)中详细地表示了它的分子结构。甲烷中央的碳原子分别用化学单键和四个氢原子连结，环绕碳原子构成四面体。所以，甲烷是一种致密的五原子分子。它的相对分子量（定义为组成原子的相对

原子量总和) 是 $12.00 + 4 \times 1.008 = 16.03$ 。(甲烷的摩尔量是 16.03 克/摩尔。) 因为碳原子之间也可构成化学键, 所以出现了其它烃类结构。例如乙烷分子 (C_2H_6) 包含有一个 C-C 单键连接的一对碳原子; 每一个碳原子又结合有三个氢原子。因此, 乙烷是一种有两个碳原子 (C_2) 的烃。

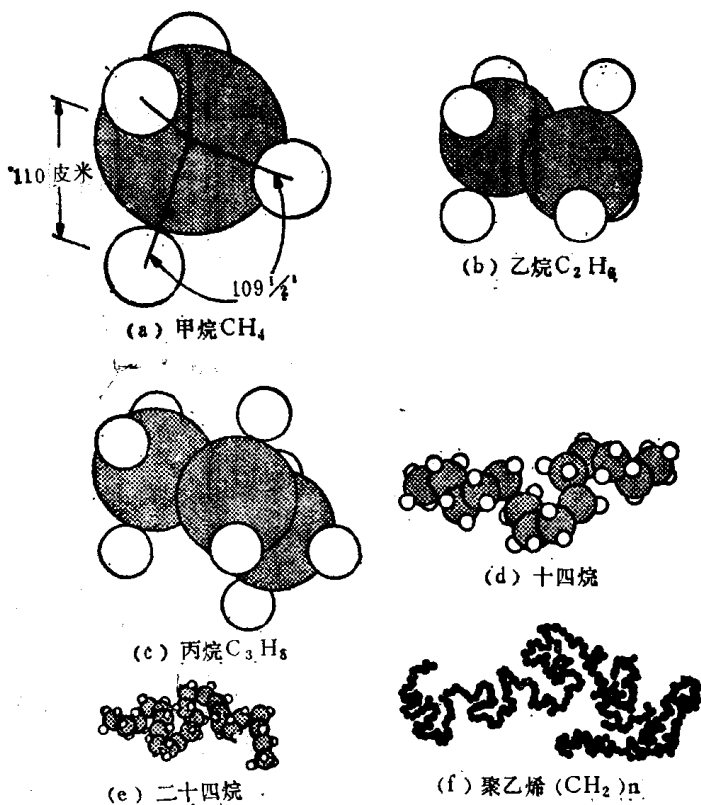


图 1.3

- (a) 甲烷 (CH_4) 的分子结构, 图中示出 C-H 键四面体排列, 键角和键长
 (b)~(f) 其它直链烃的分子结构

通过加长碳原子的链形成更高级的烃类, 在天然石油中含有这种饱和链烷烃, 碳链最长长度大约可达 38 个碳原子 (C_{38})。

各种烃类的物理性能随链长增加而逐渐发生变化：例如 $C_1 \sim C_4$ 的烃类，在常温下是气体； $C_5 \sim C_{12}$ 的是易挥发的液体，包括发动机燃料的重要组分(汽油)； $C_{13} \sim C_{18}$ 是较高沸点的液体(航空汽油、煤油)； C_{19} 和更高级的烃类是重油和石蜡。图1.4 说明对于一般的烃类 C_nH_{2n+2} ，熔点和密度这些重要性质是怎样随链长 n 变化的。随着碳原子数 C_n 增加，具有相邻碳原子数目(C_n 和 C_{n+1}) 的烃类之间在性能上的差异相对地变小。这仅仅是由于当链变得较长时，在分子结构中再加入一个碳原子只有较小的增量变化，该变化对性能的影响变得不太明显。因此，把较高沸点的石油馏分的各组分相互分离开来是一项非常困难的工作。

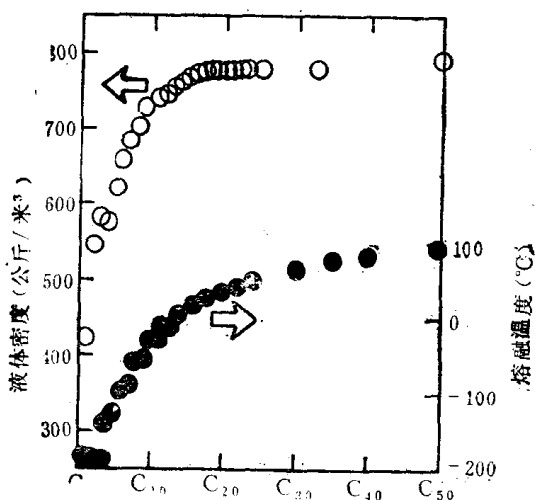


图 1.4 正常直链烃 C_nH_{2n+2} 的液体密度和熔融温度
(在 $20^{\circ}C$ 或可得到的最接近的温度时的密度)

1933年，发现了一种实验方法，用以生产一种链长远大于 C_{30} 的合成烃类聚合物。这种产物就是聚乙烯。聚乙烯是由成百或成千碳原子的烃链组成的。因此可以把聚乙烯分子写成： $H_3C(CH_2)_nCH_3$ ，或者去末端原子简写成 $(CH_2)_n$ ， n 是很大

的，但我们不能用一个确定数值表示它。合成的聚合物通常是一种不同链长的分子的混合物。如图1.4所示，这样的分子的大多数物理性能仅有微小差异，而且不易被分离。下面我们将讨论链长的分布及其影响。

聚乙烯在很多方面类似 $C_{30} \sim C_{40}$ 的石蜡：两者的外观都是蜡状的、半透明的白色固体，易于熔化，密度约900公斤/米³，两者都是电绝缘体，它们都易燃，此外都是化学惰性的。它们的物理性能最显著不同的是力学性能，聚乙烯是一种坚韧而有用的工程材料，而石蜡在力学性能上却是很差的。

1.3 聚合物链的性质

聚乙烯的相对分子量（见上节所定义的）

$$M = 14.02n + 2.02$$

$$\sim 14n \quad (\text{当 } n \text{ 数很大时})$$

相对分子量（或摩尔量）和链长之间的关系是重要的，因为通常实验测定的正是相对分子量，然后由它来计算链长。因为任何聚乙烯样品都包含有不同长度的链（ n 不是恒定的），所以对实际样品所测定的相对分子量是若干种不同长度链的平均值。图1.5(a)为两种样品中分子链长的分布。试样A在较高值周围呈窄分布。试样B在较低值周围分布较宽，且不对称。定义平均链长主要有两种方法。通过测定样品的聚合物链总长除以分子的总数得到数均链长 $\bar{n}_N$ 。参看图1.5(a)曲线A，我们得到

$$\bar{n}_N = \sum f_i N n_i / N = \sum f_i n_i$$

式中， f_i 是分子总数 N 中链长 n_i 的分数。这个定义在计算平均值时，对每一个分子，大的或小的，都同样重要。用另一种方法可以定义平均链长，即长均链长 $\bar{n}_L$ ，也就是分子链对平均值的影响正比于它们的长度，较长的链比较短的链对长均链长有较大的（统计）贡献。

$$\bar{n}_L = (\sum f_i N n_i \times n_i) / \sum f_i N n_i$$