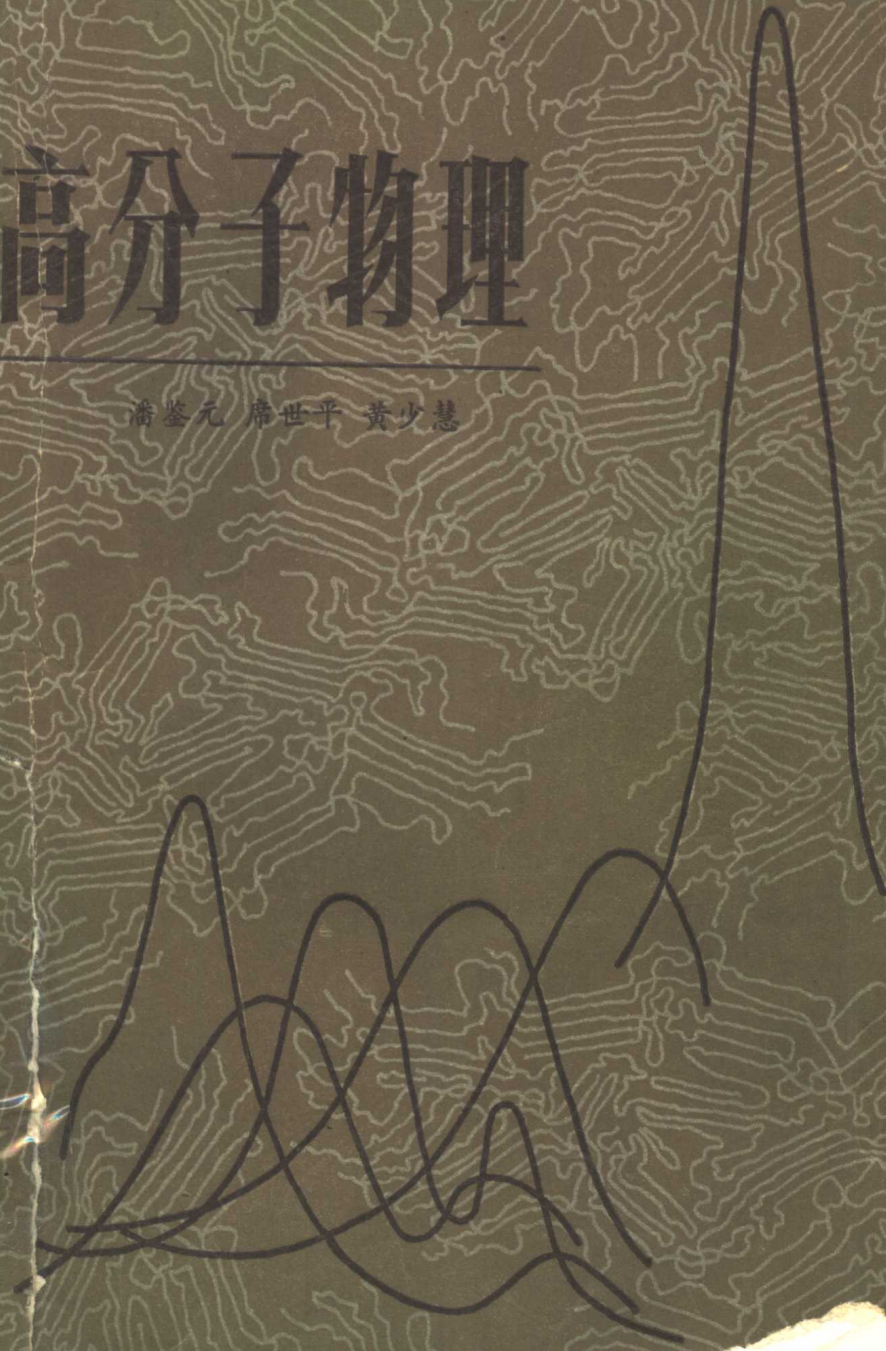


高分子物理

潘釜元 席世平 黄少慧



· 高 分 子 物 理

潘 釜 元 席 世 平 黄 少 慧

广 东 科 技 出 版 社

内 容 简 介

本书介绍高分子物理的基础理论及知识。重要内容的讨论采用由低分子到高分子的方式，突出高分子的特性，力求便于初学者阅读和掌握。内容除高分子物理外，对高分子物理化学也有一定分量。分别讨论高分子链结构及聚态结构；溶液性质（包括分子量及其分布的测定等）；热性质；力学性质；电学性质以及与加工成型有关的流变性质，并注意联系实际介绍高聚物的应用及其改性方法。

本书是高等学校高分子专业的教学参考书，也可供从事高聚物材料（塑料、橡胶和纤维等）科研及生产工作的人员阅读。

封面设计：杨白子

高 分 子 物 理

潘鉴元 席世平 黄少慧

*

广东科技出版社出版
广东省新华书店发行
广东新华印刷厂印刷

850×1168毫米32开本13.125印张320,000字

1981年4月第1版 1981年4月第1次印刷

印数 1—5,000册

书号15182·20

定价1.65元

前 言

高聚物材料在国民经济中日益重要，从事高聚物学习及工作的人越来越多，国外已有不少较好的教材及参考书〔注〕。但我国有关这方面的读物不多，专论高分子物理的就更少。

我校高分子专业开设有高分子物理课程，自编讲义已经过几次改编，我专业一些同志曾为此作出贡献。现在为适应形势要求，由编者重新整理和补充，编成这本《高分子物理》。本书注意采用低分子与高分子对比的方法来阐述高聚物的特性，力求能使读者易于掌握。

高分子物理的主要内容是讨论高聚物的结构与性质的关系，为了使读者易于理解，我们在书中还编有一定分量的高分子物理化学方面的内容，如分子量及其分布的测定，分子链的形态等。对一些新近发展的高分子领域作了专题简介；对一些重要公式推导作了附录；每章引有参考文献，但它们不一定是内容出处而主要是为了便于读者进一步掌握有关材料。此外，各章都附有习题，供读者温习时参考。

这次编写过程中得到校内外同志的支持和帮助，尤其是李泮通同志提出了许多有益的意见，特此致谢。

潘鉴元 席世平 黄少慧

于中山大学化学系 1979年1月

注

〔1〕 E.M.Frith and R.F.Tuckett, *Linear Polymers* (1950)。

〔2〕 P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (1953)。

- [3] F.Bueche, *Physical Properties of Polymers* (1962),
- [4] P.Meares, *Polymers: Structure and Properties* (1964),
- [5] H.S.Kaufman and J.J.Falcetta, *Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook* (1977),
- [6] F.W.Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science, sec. ed.* (1971).

目 录

前言

第一章 绪论	1
1-1 高分子的特点——分子量很大及多分散性	2
1-2 高分子内和高分子间的相互作用	4
1-3 高分子材料的结构与性质	5
1-4 高分子材料的分类和应用	8
1-5 高分子科学发展概况	9
习题	14
参考文献	14
第二章 分子量和分子量分布	15
2-1 高聚物的溶解	15
2-1.1 高聚物的溶解过程及溶胀	15
2-1.2 溶剂的选择	18
2-2 高分子稀溶液的热力学	27
2-3 分子量分布及平均分子量的关系	84
2-4 分子量测定方法	45
2-4.1 数均分子量测定	45
2-4.2 光散射法	57
2-4.3 粘度法	60
2-4.4 分子量测定方法的比较	72
2-5 高聚物的分级和分子量分布曲线的测定	75
2-5.1 利用溶解度不同进行分级	76
2-5.2 凝胶渗透色谱法简介	84
2-6 聚电解质溶液	89

2-7 高聚物浓溶液的一些特性	94
附录一 泊塞耳定律的推导	98
附录二 动能校正公式的推导	98
习题	100
参考文献	101
第三章 高分子的链结构和形态	108
3-1 高分子链的化学结构及构型	108
3-1.1 化学组成与结构	108
3-1.2 链的连接方式	104
3-1.3 几何异构和旋光异构	106
3-2 红外光谱法研究高聚物的结构	107
3-3 高分子链的构象及柔顺性	118
3-3.1 分子链的内旋转	114
3-3.2 高分子链的构象及柔顺性	116
3-4 均方末端距	124
3-5 高分子的热运动	130
3-6 线型高分子在稀溶液中的形态	184
附录 自由旋转链的均方末端距的公式推导	144
习题	146
参考文献	148
第四章 高聚物的聚态结构	149
4-1 分子间的相互作用	150
4-2 高聚物的聚态结构	155
4-3 X-线衍射法研究高聚物的聚态结构	156
4-3.1 X-线衍射法	156
4-3.2 晶态高聚物的特征	161
4-3.3 非晶态高聚物的特征	164
4-3.4 取向态的特征	165
4-4 高聚物的结晶形态及结构	167

4-4.1	高聚物的结晶形态	167
4-4.2	晶态高聚物的结构模型	174
4-5	化学结构对高聚物结晶的影响	176
4-5.1	化学结构规整性的影响	177
4-5.2	分子链柔顺性的影响	181
4-6	高聚物的结晶过程	184
4-6.1	晶态高聚物的熔化与熔点	184
4-6.2	结晶过程及动力学	187
4-6.3	结晶度	193
4-7	非晶态高聚物的结构	196
4-7.1	无规线团模型	196
4-7.2	两相“球粒”模型	199
4-8	高聚物的结构模型	201
4-9	高聚物的取向及其对性质的影响	208
4-10	液晶态简介	208
附录	布拉格方程推导	218
	习题	214
	参考文献	215
第五章	高聚物的热性质和热-机械性质	217
5-1	高聚物的形变-温度性质	217
5-1.1	线型非晶态聚合物的形变-温度曲线	218
5-1.2	结晶性高聚物的形变-温度曲线	221
5-1.3	其它类型的热-机械曲线	223
5-2	高聚物材料的各种特征温度及其测定方法	226
5-3	热分析及高聚物的多重转变	281
5-3.1	高聚物的热分析	281
5-3.2	高聚物的多重转变	289
5-4	高聚物的耐热性与其结构的关系	240
5-4.1	聚合物的结构对 T_g 的影响	241

5-4.2 提高材料耐热性质及改性的途径	250
习 题	257
参考文献	259
第六章 高聚物的力学性质	260
6-1 几个材料力学名词的解释	260
6-2 等速拉伸及应力-应变曲线	263
6-2.1 非晶态高聚物的应力-应变曲线	264
6-2.2 晶态高聚物的应力-应变曲线	268
6-2.3 取向高聚物的各向异性	269
6-2.4 温度及作用速率对应力-应变曲线的影响	270
6-2.5 高聚物强度的影响因素	271
6-3 高弹性理论	274
6-3.1 平衡态高弹形变的热力学	275
6-3.2 平衡态高弹形变的统计处理	279
6-3.3 影响橡皮弹性的因素	284
6-4 高聚物的松弛性质	286
6-4.1 松弛现象	286
6-4.2 高聚物材料力学性质的机械模型	293
6-4.3 高聚物的动态力学性质	302
6-4.4 温度及力作用时间与松弛时间的关系	307
6-5 其它力学性质	311
6-5.1 冲击强度	311
6-5.2 抗弯曲强度	315
6-5.3 硬度、回弹性、韧性及疲劳	315
6-6 高聚物复合材料的力学性质	317
6-6.1 高聚物的增塑	318
6-6.2 高聚物材料的增强及填充	323
6-6.3 高聚物材料的共混改性	325
习 题	335

参考文献	336
第七章 电学性质	337
7-1 体积电阻率与击穿	337
7-1.1 导电的能带理论	338
7-1.2 电压与击穿	340
7-1.3 电阻率与高分子化学结构的关系	342
7-1.4 表面电阻和静电效应	344
7-2 介电性能: 介电系数及介电损耗	347
7-2.1 基本概念	347
7-2.2 介电性质与高分子结构关系	354
7-2.3 有关介电性能的几个应用例子	360
习题	360
参考文献	362
第八章 高聚物的粘流特性与加工成型	363
8-1 高聚物的粘流特性	363
8-1.1 聚合物的流变性	363
8-1.2 聚合物粘性流动机理	367
8-1.3 影响聚物流变性的因素	371
8-1.4 熔融粘度测定	375
8-2 聚合物材料的加工成型	376
8-2.1 聚合物材料的组成及配方	377
8-2.2 聚合物材料的成型方法概述	381
8-2.3 螺杆的作用及其改良	389
8-3 聚合物的工艺性质、存在问题与克服方法	397
8-4 高分子材料设计	405
习题	409
参考文献	410

第一章 绪 论

高分子科学是近代发展最迅速的学科之一。它以三大合成材料（塑料、橡胶及纤维）为主要研究对象，也涉及到矿物界和生命现象等方面，所以研究范围十分广阔。

高分子科学的建立约在本世纪初叶，随着生产发展的需要形成三个主要的分科，即高分子化学，高分子物理及高分子工艺。高分子化学主要研究高分子单体和聚合物的合成制备以及高分子化学反应。高分子物理主要研究高分子的结构与性质关系。高分子工艺主要研究聚合物的生产合成方法，加工成型（形）方法及各种应用。当然在分科讨论中彼此互相渗透，才能收到理论与实际联系，把问题说清楚的效果。

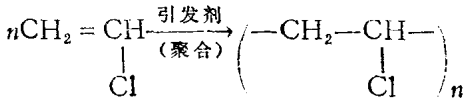
从物质运动形式来看，高分子物理是研究高聚物中分子运动规律的科学。或者说高分子物理是研究高分子运动时各种物理变化，但在激烈的物理变化过程中往往产生化学变化。例如高聚物受光、热等影响会发生降解与交联使高聚物变粘或变脆；反过来，在化学变化过程中也伴随有分子运动，并常常会制约或加剧化学反应。一般说，高分子在液态时化学变化较易进行，如果在固体状态则化学反应受分子的物理状态所阻碍，只限于局部尤其是在表面，且反应速率大为降低。所以高分子物理及高分子化学虽然同是以高聚物为研究对象，但着重研究的运动变化方式有所不同。在利用及改造高聚物时，必须既考虑物理因素，也考虑化学因素，才能解决生产及科研中提出的问题。

现在还有一门学科叫高分子物理化学。它跟高分子物理是最相近的，两者都是研究高分子的结构与性能的关系，但高分子物理化学有一重要内容是化学动力学，而高分子物理则一般不包含

这方面内容,在性能方面高分子物理化学着重在溶液性,质而高分子物理则比较着重在固体性质,当然这只是程度上的差别而已。

1-1 高分子的特点——分子量很大及多分散性

高分子可以看作是由许多单体(低分子)用共价键连接(聚合)起来的大分子,所以高分子亦称大分子、高聚物或聚合物。例如氯乙烯(单体)聚合成聚氯乙烯(高聚物):



由于高分子中含有千百个或者更多的单体结构或链节,所以分子的基本特点是分子量很大。分子量大到什么程度才算高分子呢?这没有很明确的界线。有人认为在一万以上,也有人认为在1000或5000以上。但用作塑料、橡胶或纤维的多数高聚物,其分子量在 10^4 到 10^8 之间。

另一种描述高聚物分子量的方式是用聚合度(DP)。因为合成高聚物的分子链都由重复的链节所构成(参看表1-1),所以分子量大小可以用链节重复的数目 n , x 或 i 来表示,称为聚合度。它与分子量的关系为

$$n = M/M_0 \quad (1-1)$$

式中 M 为高聚物的分子量, M_0 为单体结构单元或链节的分子量。一般认为聚合度约在1百以上的为高分子。

还有一种描述高分子的方式是用分子链的长度。例如橡胶的分子链长度达 $4 \sim 8$ 千 A ($1\text{A} = 10^{-8}$ 厘米),其直径为 $3 \sim 7\text{A}$,即其长径比约为 $(500 \sim 2000) : 1$,象一根很细的线,所以这一类型的高分子称为线型高分子,并且常用一根卷曲的线来示意高分子链的形态。

高分子链结构除线型外还有各种形式,如支链形、梯形、网

型、体型等。但从结构对性质的影响或加工成型上来说，大致可区分为两类，即线型（包括支链型等）及体型（包括网型）。前者是热塑性的，因为分子链间没有主价键连接，所以能溶解也能熔融；后者不论是体型还是网型高聚物则在分子链间有程度不同的主价键（交联键）连接着，因此呈热固性，表现为不溶解和不熔融。我们说大致区分就是说要具体分析，如聚四氟乙烯是线型的，但它不溶解，也难熔融，在熔融时伴随有化学分解，这就与体型高聚物相近似。分子量很大的超高聚乙烯在熔融时也有同样现象。

由高分子聚合机理，我们知道线型聚合物分子量的大小或分子链的长短是随反应物碰撞几率而定的，其结果是一块高聚物中的高分子有不同的分子量或分子链长度。这种特性称为多分散性。因此，高聚物无论用分子量、聚合度或分子链的长度来描述，都只能表示为平均数值，称为平均分子量（ \bar{M} ），平均聚合度（ \bar{DP} ）或平均分子链长度。这点和一般低分子有机物不同，低分子有机物有明确的分子量，而且各个分子的分子量是一样的，这叫做分子量的单分散性。高聚物中只有极少数天然蛋白质的分子量是单分散的，由阴离子催化聚合也可以得到接近单分散的聚合物，而多数天然或合成高聚物都是多分散的。

高聚物的多分散性导致许多与低分子不同的性质和概念。例如纯的低分子物与纯的高聚物的概念就有不同。低分子是单分散的，所以纯的低分子物除了元素组成及化学结构相同之外，分子量也是相同的，因而与分子量有关的性质如熔点、溶解度等是单一的；而在一般纯的高聚物中，各分子的元素组成及链节化学结构除端基外也是相同的，可是分子量的大小却彼此不一致，因此性质上就可能相差很大。这事实可以由高聚物分级试验得到说明，因为各级分的溶解度不同。其他方面如高聚物具有高弹性、机械强度等，都与分子量大小及多分散性有关系。这一问题留在以后各章节中具体讨论。

1-2 高分子内和高分子间的相互作用

唯物辩证法的观点认为，运动是物质存在的形式，或者说，运动是物质的固有属性。“一切运动的基本形式都是接近和分离，收缩和膨胀——一句话，是吸引和排斥这一古老的两极对立。”（恩格斯：《自然辩证法》，第55页）高分子由于运动而显示各种物理性质，其间充满着分子间及分子内的相互（排斥与吸引）作用。所谓分析物理现象就是分析高分子在具体条件下的各种排斥及吸引关系。下面我们简单地谈一谈高聚物中的吸引与排斥的概略情况。

高分子可以看作是由许多低分子（链节或链段）用共价键连接起来的长链⁽¹⁾。假如用珠子代表链节，那末高分子就象一串珠〔图1-1（a）〕。按照上述物体间相互作用原理，高分

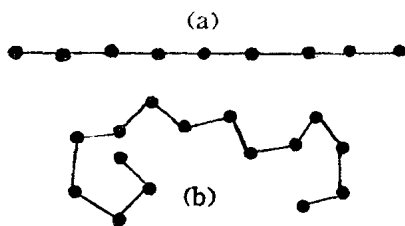


图 1-1 高分子链的形态示意图

子的各部分即各个链节（相当于低分子）是相互作用着的，加上热运动，使高分子链的形态一般不能是直线状，而自然呈各种卷曲〔图1-1（b）〕。这是高分子链内部相互作用的结果。

当许多高分子聚集在一起时，在各分子链之间，各链节间也发生相互作用，或吸引或排斥起着彼此制约作用。各个高分子链不能自由改变自己的形态，但它们间的排列方式可以不同。排列方式大约可分为两种，即在空间中进行有规则地排列而成为结晶区（简称晶区），如图1-2点线框内的部分，用平行排列（或直的）的串珠来表示；或者相反，在空间中进行无规则的排列而成为非晶区，如图1-2中点线方框外的部分，用卷曲的串珠来

表示。这些高分子聚集状态称为聚集态，简称为聚态。由示意图 1-1 和 1-2 可见高分子的相互作用关系比低分子的复杂（低分子可用单独的珠代表一个分子），由此构成高聚物的特殊物理性质。

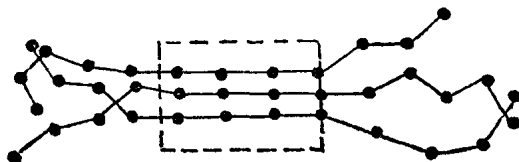


图 1-2 高分子聚集态

在点线方框内的部分是结晶区，框外的部分是非晶区

在一定的条件下，高分子内及高分子间的排斥和吸引作用达到平衡时，高聚物的聚集态呈静止的平衡状态或称稳定状态。此时高聚物中各原子的空间排列是一定的，所以高聚物具有一定的聚态结构和性质。不过高聚物的聚态结构不是一成不变的，而是多种多样的。尽管不同化学结构的高聚物（参看表 1-1 第一栏），如果用不同的加工成型方法可以产生具有不同微观结构的具体聚集状态，但从分子排列的规整性来分可分为上述两类，即晶态与非晶态，并且可以用 X-线衍射、红外光谱等方法鉴定出来（参看第四章），也可以从高聚物的各种物理性质表现（运动）中推测出来。

1-3 高分子材料的结构与性质

高分子材料一般由高聚物加上各种添加剂（如增塑剂、填充剂、防老剂等）而成。其主要性质是由高聚物决定的，添加剂的作用仅在于保持或更好发挥高聚物的优良性质，甚至改良它的性质。

现代工程材料分为无机及有机材料，金属是无机材料中最重要的一种，并且早已为人们所熟悉，高分子材料则是有机材料中最重要。许多金属的处理方法如拉伸、淬火、合金、X-线结

构分析等都可以类似地引用到高分子材料的处理中去。

高聚物材料具有许多优良的性质，如比重轻、比强度（即强度除以比重）高、介电性质好、容易加工成型等，所以它们被广泛应用于重工业、国防工业（如汽车、飞机、电气、化工等）、轻工业（日用品等）和农业（如薄膜育秧等）中，并且可以代替部分金属，即所谓工程塑料便是。但高聚物材料存在着不少缺点，普遍有强度不够高、不耐高温、易燃烧、易老化四大缺点。这是在生产 and 科学试验中经常会遇到的、需要想办法克服的问题。

高聚物材料的性质与其合成制备及加工成型有密切关系，一般可用下面的三角形来表示（图 1-3）。这三角形关系表明：通过高聚物的合成制备或加工成型可改变高聚物的分子链结构（如构象等）及聚集态结构，从而改变高聚物材料的性质；反过来，在结构与性质规律指导下可以提出合理的成型加工措施，或者提出合成指定性质的高聚物。当人们累积足够有关结构与性质的定量数据，就可以进行分子设计及材料设计。

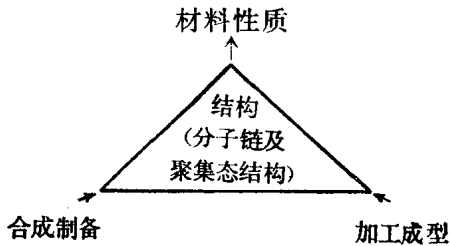


图 1-3 高聚物材料的性质与其合成及加工成型的关系

表 1-1 列出一些高聚物的物理结构因素，一些性质及应用（作为塑料、纤维或橡胶）。从表中可以看到，分子间吸引作用大的，链节空间对称性及结晶性高的，适于作纤维或塑料；分子链间吸引作用小的，链柔顺性好的，一般适于作橡胶，它们也可以结晶，但要在拉伸的条件下才能得到。这说明通过化学合成得到的不同高聚物，由于链节的结构不同而具有不同的性质。但同样能结晶的高聚物，在不同的加工成型条件下却能得到结晶较好或非结晶（玻璃）态的高聚物，例如成型后的产物，趁热经急剧冷却

表 1-1 一些高聚物的物理结构因素对其性质和应用的影响

链节的化学结构	高聚物的名称	分子链间吸引作用	空间对称性	分子链的柔性	结晶性	软化点°C	应用
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	聚乙烯	-	++	+	+	115	纤维, 塑料
$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	聚氯乙烯	+	+	+	-	130	纤维, 塑料
$-\text{CH}_2\text{CCl}_2-$	聚偏二氯乙烯	+	++	+	+	185	纤维, 塑料
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$	聚丙烯腈	++	+	+	+	220(分解)	纤维
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$	聚丙烯酸甲酯	-	+	+	-	10	塑料, 橡胶
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$	聚乙烯醇	++	+	-	++	150	纤维
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	聚异丁烯	-	++	+	++ (拉伸)	<0	橡胶
$-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6-$	聚己二酰己二胺	++	++	+	++	265	纤维, 塑料
$-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5-$	聚己内酰胺	++	++	+	++	215	纤维, 塑料
$-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	聚己二酸乙二酯	-	++	+	++	54	纤维
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-$	聚对苯二甲酸乙二酯	-	++	-	++	265(分解)	纤维
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	纤维素	+	++	--	+		纤维
$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (顺式)	天然橡胶	-	+	+	++ (拉伸)	20	橡胶

注: + 表示有某种性能, ++ 表示在程度上具有更大的某种性能; - 表示缺乏某种性能, -- 表示具有相反的性能。