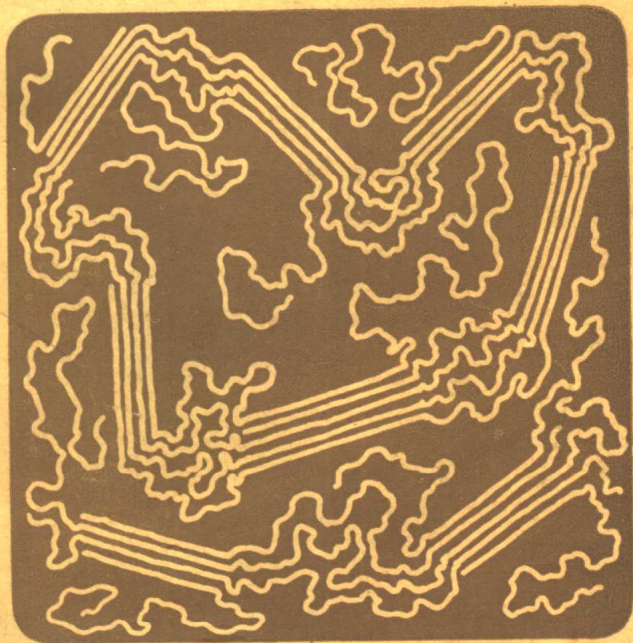


聚合物科学教程

〔美〕 F. W. 毕尔梅耶 著



科学出版社

聚合物科学教程

〔美〕F. W. 毕尔梅耶 著

中国科学院化学研究所七室 译

科学出版社

内 容 简 介

原书系供美国大专院校用的教科书。书中对聚合物科学的基础理论与生产实践作了颇全面的总结。在国外得到好评。本书特点是基本概念叙述清楚,取材较新颖。

中译本选译了第一章至第七章,即高分子物理和高分子物化部分。内容包括有关高分子的基本概念、聚合物分子链的表征、本体聚合物的结构、本体聚合物的性能等

本书可供大专院校师生、科研人员及生产技术人员阅读。也可作为其他专业人员了解高分子学科的入门书。

F. W. Billmeyer

TEXTBOOK OF POLYMER SCIENCE

John Wiley, 1971

聚合物科学教程

〔美〕F. W. 毕尔梅耶 著

中国科学院化学研究所七室 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年11月第一版 开本 787×1092 1/32

1980年11月第一次印刷 印张 9 1/4

印数 0001—4,900 字数 207,000

统一书号 13031·1360

本社书号 1884·13—4

定价: 1.45 元

原 序*

“亲爱的同事，放弃你那个大分子的概念吧！……因为世界上决不存在大分子那样的东西。”

据说这就是在四十五年以前给 H. Staudinger 的劝告，当时他在一次主要的报告中论证了大分子的概念。今天人们很难相信，不久前对聚合物分子概念的存在会提出这样猛烈的反对意见。现在人们不但很自然地承认了大分子的存在，而且也承认大分子在各个方面对人们所具有的重要意义：包括食物、衣着、住房、运输、通讯、许多其他现代工艺，还包括组成我们身体和智慧的肌肉、筋、基因和染色体等等。

本书第一版于 1962 年出版。以后的几年里，合成聚合物的应用范围又有进一步扩大，这将在第七章 E 节中讨论。例如，塑料的年产量不仅在最近八年中大约增加了百分之二百五十，而且按体积来计算，早已超过了铜和铝的产量，估计到八十年代中期，将超过钢的产量。由于聚合物材料应用日益扩大，于是整个化学和化学工程工作人员中（且不说其他学科），虽不能说是大多数，但至少也有占相当大比例的人从事于与聚合物制造有关的工作。估计数字不完全一致，但是看来大致是三分之一到二分之一或更高一点。

可是，聚合物科学的教学却一直跟不上需要。在美国的大多数大专院校中，还没有开设聚合物科学这门课程，也没有人指导这方面的研究，而只是在其他课程中简略地提一下聚

* 虽然本书只选译了原著中第一章至第七章，但为了保持原序的完整性，涉及第七章以后的部分仍予保留。——译者

合物而已。当然,不用说有许多例外,有些学校中有个别教职员独自地进行着高分子的研究工作,也有些学校中有十个或十个以上的教职员组成一个正式的或非正式的聚合物研究中心,如象 Case-Western Reserve, the University of Akron, Massachusetts, Rensselaer 等。

幸好,在教学上忽视聚合物科学的倾向现在正慢慢减少,但是在许多地区仍旧明显地存在着。最不幸的是聚合物科学在教学上被忽视的原因并不是因为没有觉察到这个问题,而是因为对它没有兴趣。例如,有几次我们学院的一个即将获得哲学博士学位的学生跑来对我说,他主修的是化学中其他的科目,只是模糊地知道一些我们高分子科学的研究工作。但是最近他将到一个大公司从事有关高分子的工作。他请教我们有没有什么办法在他开始工作以前的短时间内,补足有关高分子的知识?

也许我们可以不计较少数这样的例子,但是还有更使人不安的事。虽然如前所述聚合物材料已被广泛应用,但大多数“材料”课程只是改头换面的冶金课,对于象陶瓷和聚合物那样主要的非金属材料,只说了一些空话。当然还是有许多例外的,我不希望给人一个印象似乎事情全是这样。然而我期望能看到有一门材料入门的课程或一本教科书,在处理聚合物时能和它在世界上广泛应用的状况相适应。

另一个值得提一下的问题,同时也是我希望我有能力去解决的问题,是现在大学或工厂训练的高分子科学工作者与生物学或生物医药学工作者之间的交流存在着一个鸿沟,后者的大分子概念与前者大为不同。我的许多同事们似乎也有我同样的感觉,认为在今后几年里把高分子物理学和物理化学应用于生物方面将会取得重要的进展。

我的上面的这些话只想强调我自己的感受,那就是今天

比任何时候更需要教学中加深聚合物科学的教学，必须在几个学科中以各种不同的水平填补上。很清楚，在这个领域中还没有一本书可以满足所有的要求，但是我希望这本新版的《聚合物科学教程》将继续在很多方面证明是有价值的。在改写过程中，我着眼于这本书将能用作大学化学课中物理化学、有机化学和仪器分析课程的补充读物，因为在这些化学课程的适当地方都力图引入聚合物科学；我也希望它能成为其他课程的补充读物，例如生物学及与其交叉的分支学科、广义的材料科学以及现代很重要的环境科学；也希望能作为大学生和研究生第一年的聚合物科学和聚合物工程学的教科书；作为那些在高等聚合物课程中采用专题教科书的学生扩大基础的补充读物；和在大学特别是在大学毕业后在工厂中继续深造的人的补充读物；同时它也能作为正在从事这方面工作的科学家和工程师的参考书和文献向导。

和过去十年中高分子应用的日益扩大一样，高分子的文献也有相应增加。这个领域的主要杂志 *Journal of Polymer Science* 已分成几个几乎独立的部分。也出现了许多新的杂志，有些是国家学会主办的，例如 *Macromolecules* 是美国化学会主办的，也有些是商业性的。在其他新旧杂志中也出现了有关聚合物的文章，甚至还专门设置了聚合物的部分。下面谈到的 *POST-J* 杂志是聚合物科学和工艺杂志 *Polymer Science and Technology-Journals* 的缩语。摘录了大约 500 种杂志中的有关聚合物的文章。

还出现了全是聚合物文摘的杂志。*POST-J* 以及它的姊妹刊 *POST-P* (*P* 指专利)从 1970 年年中开始每两星期出一期，每期摘录 500—700 条文摘，它是美国化学会文摘服务组编辑的。另外也有大学主办的或商业性质的类似服务组织。

高分子方面一般的和专门的书籍在最近几年来增加得很快,新出现了许多有价值的著作,其中比较出色的如“*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”(聚合物科学和工艺学大全)和“*Modern Plastics Encyclopedia*”(近代塑料大全),这两种书在本书中都作为参考书引用。

由于现在已经有了许多专门书籍和大型全书,今天对一本教科书来说已经不再需要详细引用原始文献,事实上也不可能这样做,因此,只要可能时,我只引用专门书籍和全书。我所以这样做是假定这些书中的大多数是和原始文献一样容易得到,而且它们将能比本书更能将问题说清楚。除了一些有历史价值的关键性参考文献以外,有些领域因为还没有适当的专门著作,因而是一个例外。读者可以从每章后面所列文献的多少和内容认出这些领域。

在本书改写中,我认为聚合物科学中许多基本原理现在已经基本建立。缩合动力学和自由基加成聚合动力学就是例子。像这样的领域中,读者将发现本书和1962年版本相比,只作了少量修改。在其他部分则有很大改动,特别在那些仍在迅速发展的领域中,加进了许多新的材料。为了不使本书篇幅太长,必须删去相应的量来平衡。这些被删部分是一些陈旧的或者是一些不太有意义或只有历史意义的材料。

本书题材的安排,没有作多少改变。第一编中第一章到第四章包括一些基本概念和高分子的表征(characterization)。在这一编中新加入的重要内容有溶度参数、高分子溶液热力学的自由体积理论、凝胶渗透色谱法、气相渗透压法和扫描电子显微镜法。对其他章节也作了不少修改。

第二编(第五章到第七章)包括本体聚合物的结构和性能。第五章的一部分有较大改动,因为聚合物结晶度的一些概念虽然在1962年算是新的,但是由于人们在这方面的知识

有了发展,需要加以修改。第七章在讨论的程序上有修改,并加入了大量新材料。

第三编是有关聚合动力学的,主要加入新的发展和新的参考文献。第十章例外,它的题目是离子和配位聚合反应。在这方面许多在 1962 年时算是新的概念,现在进一步弄清楚和被接受了。

在旧版第四编中讨论了工业上重要的,用作塑料、纤维和弹性体的聚合物,包括它们的聚合、结构、性能、加工和应用。读者将新版和旧版比较时可以发现安排上有了较大改变,内容上也有较大修改。特别令人注意的是在第十五章中加入了有关芳族杂链高分子、杂环高分子、梯形高分子和无机高分子的内容。

第五编讨论聚合物的加工,主要修改是加入了新的文献。

我希望那些过去对旧版提过宝贵意见并使我很感激的读者们将会继续发现新版是有用的。

F. W. 毕尔梅耶

目 次

第一编 聚合物链和聚合物表征

第一章 大分子的科学	1
A. 聚合物科学的基本概念	1
B. 高分子科学的历史	9
C. 聚合物中的分子力和化学键	13
第二章 聚合物溶液	23
A. 聚合物溶解的规律	23
B. 溶解的聚合物链的构象	27
C. 聚合物溶液热力学	33
D. 聚合物溶液的相分离	41
E. 聚合物的溶度分级	50
F. 凝胶渗透色谱法	55
第三章 分子量和分子尺寸的测定	68
A. 端基分析法	68
B. 依数性的测定法	69
C. 光散射法	82
D. 溶液粘度与分子尺寸	92
E. 超速离心法	99
F. 聚电解质	104

第二编 聚合物本体的结构和性质

第四章 聚合物的分析和测试	119
A. 聚合物的分析化学	119
B. 红外光谱法	120

C. X 射线衍射分析	125
D. 核磁和电子顺磁共振波谱法	128
E. 热分析法	135
F. 显微镜法	139
G. 物理测试	141
第五章 结晶聚合物的形态和有序性	156
A. 聚合物链的构型	156
B. 聚合物的晶体结构	162
C. 聚合物单晶的形态	170
D. 从熔体结晶出的聚合物的结构	176
E. 结晶过程	182
F. 取向和拉伸	192
第六章 聚合物的流变学和力学性能	205
A. 粘性流动	206
B. 橡胶弹性的动力学理论	212
C. 粘弹性	221
D. 玻璃态和玻璃化转变	232
E. 结晶聚合物的力学性能	238
第七章 聚合物结构与物理性能	247
A. 结晶熔点	248
B. 玻璃化转变	256
C. 与大形变相关的性能	260
D. 与小形变相关的性能	263
E. 性能要求和聚合物的利用	271

第一编 聚合物链和聚合物表征

第一章 大分子的科学

A. 聚合物科学的基本概念

半个多世纪以前, Wilhelm Ostwald (1914)* 用“被忽略了尺寸大小的世界”一词来指那些大小在分子和宏观东西之间的区域, 其中包括大部分胶体粒子。“被忽略了尺寸大小”一词也同样能适用于聚合物分子, 这些对人类和现代工艺如此重要的聚合物, 是分子量很高的化合物。直至 1930 年左右, 高聚物科学才开始出现, 而它的工艺的主要发展还要更迟一些。今天聚合物尺寸大小已经不再被忽视了, 因为和聚合物材料有关的工业雇用了全美国一半以上化学工作者和化学工程师。

高分子科学分为生物的和非生物的两类, 两类都非常重要。生物高分子是生命和智慧的基础, 同时提供了人类赖以生存的大部分食物。本书主要讨论非生物高分子的化学、物理学和工艺学。这些高分子主要是用作塑料、纤维和弹性体的合成材料, 但是也包括少量天然高分子, 例如橡胶、羊毛和纤维素。今天这些物质用于衣着、住房、运输、交通以及现代生活用品等方面, 已经是人类不可缺少的东西了。

聚合物是大分子, 是由小而简单的化学单元重复连接而

* 括号中的“年份”、“人名和年份”表示这一章末尾参考文献中的有关文献。

成的。有的是线型的,很象一条链,有的是支化的,有的相互连接形成三维网状结构。聚合物的重复单元通常是同形成聚合物的起始物质(或叫单体)相同或几乎相同。如表 1-1 中所列聚氯乙烯的重复单元是 $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$, 它的单体是氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 。

表 1-1 某些线型高聚物及其单体和重复单元

聚合物	单 体	重 复 单 元
聚乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
聚氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$
聚异丁烯	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}-$
聚苯乙烯*	$\text{CH}_2=\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}-$
聚己内酰胺(尼龙 6)	$\text{H}-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \end{array}$	$-\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{C}-$ $\begin{array}{c} \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{O} \end{array}$
聚异戊二烯(天然橡胶)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$

* 为了方便起见, $\bigcirc$ 这个符号在本书中代表苯环, 双键省略。

聚合物链的长度可以用链中重复单元数来表示, 叫做聚合度 (DP)。聚合物的分子量是重复单元的分子量与聚合度的乘积。以聚氯乙烯为例, 聚合物的聚合度为 1000 时, 分子量为 $63 \times 1000 = 63,000$ 。可以用作塑料、橡胶或纤维的高聚物的分子量大部分都在 10,000 到 1,000,000 之间。

不象许多其他产品那样, 在工业应用以前结构和反应早已清楚, 而有些聚合物却远在研究它们的化学和物理以前就以工业规模进行了生产。配方、操作、控制试验等经常都是凭

经验进行的。

以后才慢慢开始了聚合物性能的研究。因为聚合物的性能和低分子量化合物的性能的差别太大，所以几乎所有情况开始时都认为是反常的。然而，不久即发现聚合分子比通常物质的分子要大得多，在性能的理论处理上考虑了聚合物分子尺寸比较大这一点以后，原来认为是不正常的性能现在就都表明是正常的了。

聚合物链上的主价键是完全满足的。分子间唯一能有的力是次合键的引力，这种引力比主价键的力要小。由于聚合物的分子量大，这些力可以累加得很大，使这些物质具有非常好的强度、尺寸稳定性和其他机械性能。

聚合过程 Flory (1953) 和 Carothers (Mark 1940) 把聚合过程分为两类：即缩合聚合反应和加成聚合反应。按正确的命名法叫逐步反应聚合和链式反应聚合。

缩合聚合或叫逐步反应聚合，和低分子量化合物的缩合完全一样。两种多官能度的分子互相发生缩合形成聚合物，同时可能失去一个小分子，例如水。反应一直进行到其中一个反应物几乎用完为止。通过控制反应物和产物的量，在高温下可以随意移动已经建立起来的平衡。

加成聚合或叫链式反应聚合包含这样一些链式反应，其中链载体可以是离子或者具有未配对电子的自由基的活性物质。通过一种叫引发剂的比较不稳定物质的分解，可以形成自由基，这种自由基可以打开烯类单体的双键，并接在单体上，同时还剩下一个未配对电子。

在非常短的时间内(通长是几秒钟以下)许多单体相继加在生长的链上。最后两个自由基间起反应而互相消除活性，形成一个或几个聚合物分子。

链式反应生成的聚合物除某些特殊情况外，一般在主链

中都是碳原子(均链聚合物),而从逐步反应生成的聚合物,在主链中可以含有从单体的官能团带来的其他原子(杂链聚合物)

分子量和分子量分布 在链式聚合和逐步聚合反应中,链的长度决定于纯粹无规的机遇。在逐步反应中,链长决定于生长链两端的附近有没有反应性基团。在自由基聚合反应中,链长决定于链生长到链扩散进入另一个自由基周围并相互反应而中止所经过的时间。

无论哪种情况,聚合物中都包含许多不同链长的分子。在有些聚合反应中,最后的分子量分布可以用统计法算出。分子量分布可以用每种分子的重量对链长或对分子量作图来表示(图 1-1)。

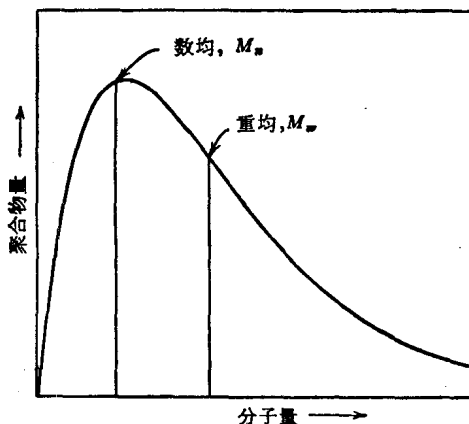


图 1-1 典型聚合物的分子量分布。

由于任何聚合物试样中都存在分子量的分布,实验测定的分子量只能是平均值。有几种重要的平均值。有些分子量测定方法实际上是计算已知质量的物质的分子数。从 Avogadro 数可以得到试样的数均分子量 M_n 。对有些代表性

的聚合物来说,数均分子量在重量分布曲线的峰值附近,或者说在最可几分子量附近。

在另外一些实验中,例如光散射法,一个分子对测定量的贡献是分子质量的函数。分子量大的分子在平均过程中权重大,这就是重均分子量 M_w 。重均分子量 M_w 等于或大于数均分子量 M_n 。重均和数均分子量的比 M_w/M_n , 有时用来衡量分子量分布宽度。一般聚合物的 M_w/M_n 值在 1.5—2.0 到 20—50 之间。

图 1-1 中所示平均分子量的数学定义,见第三章。

支化和网状聚合物 和迄今为止所讨论的线型链分子不一样,有些聚合物时常由于聚合反应的副反应而形成支链[图 1-2(a)]。支化一词表示各个分子仍是各自分散的;另一些聚合物,由于在逐步聚合反应中使用了有两个以上反应基

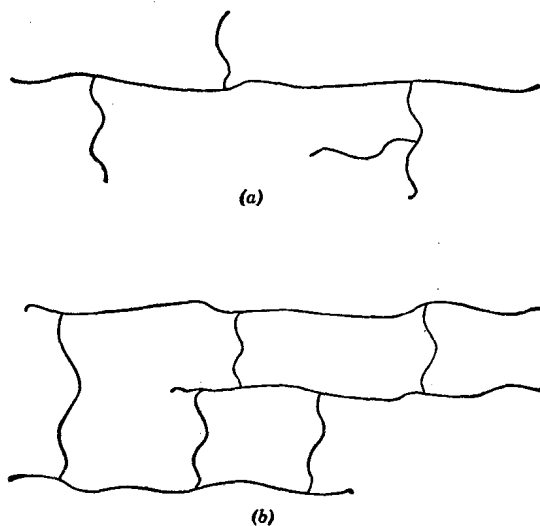


图 1-2 支化聚合物(a)和网状聚合物(b)示意图。

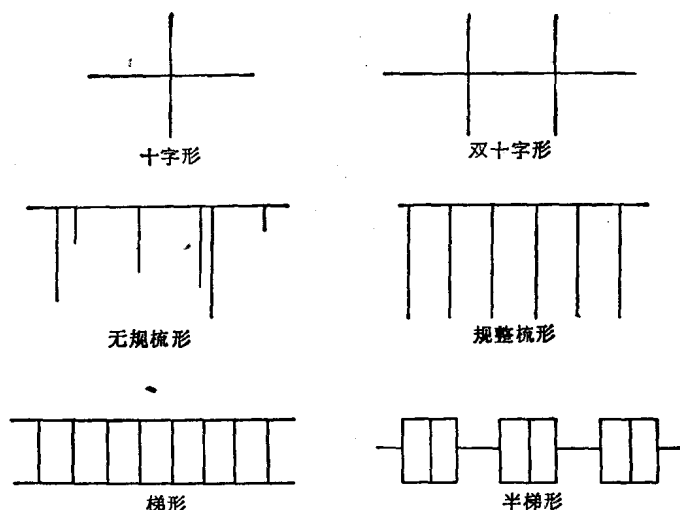


图 1-3 支化聚合物模型结构举例 (Tawn 1969).

团的单体,产生了交联结构或网状结构[图 1-2(b)].例如,甘油和二元酸反应时,产生三维网状聚合物.近年来,合成了一系列支化聚合物,其中有些具有出色的耐热性能.

在工业上,将热固性树脂加工成型时可以产生交联反应,最后的制件全部都交联时,对热很稳定,不再熔化和流动.相反,大部分线型聚合物可以用热和压力使之软化而加工成新的形状,这些叫做热塑性树脂.

聚合物的结构 聚合物链中原子的几何排列可以很方便地分成二类:

(1) 由分子中化学键所固定的排列,例如顺式反式异构体和 d 式、 l 式异构体.在本书中,这些排列称做构型.除非化学键破坏或改变,聚合物链的构型不会改变.

(2) 由于单键的旋转而产生的排列.这种排列包括聚合

物链在溶液中所具有的各种形状,称作构象。

在聚合物稀溶液中,聚合物链为小分子所包围,在熔体中,聚合物链处于同类链之中。聚合物分子由于它的热能而不断运动着,因而可以不断地迅速改变构象。当聚合物熔体冷却时,或者聚合物所特有的这种分子运动受到强大的分子链间力的约束时,聚合物试样的性质就有系统地改变。这种改变的方式对决定它的物理性能和最后用途都很重要(图1-4)。

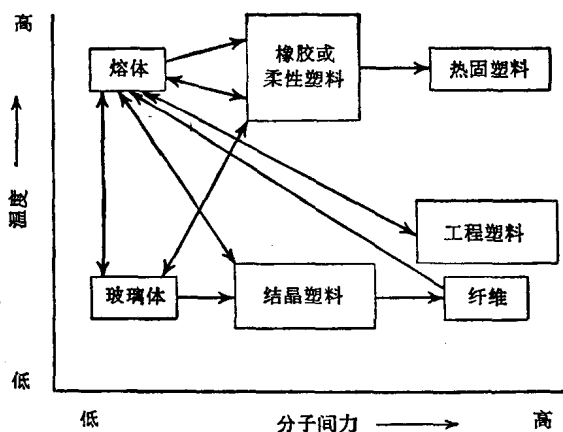


图1-4 本体聚合物的各种状态间的关系。箭头表示从一种状态可以转变到另一种状态的方向 (Billmeyer 1969)。

如在聚合物溶液中加入一个力,虽然粘度很大,但分子链仍可以自由移运过另一个链。大部分聚合物的加工成型就是利用了这个原理,而且它也是塑性的一个主要例子。塑料这个名字就是从塑性来的。在通常所谓硫化过程中,由于引入了少量主价键的交联,熔融状态的不可逆流动被抑制,但是聚合物链的局部运动并未受到限制,产物将表现出典型橡皮的弹性。如果链间的力来自次合键而不是来自主价键,例如来