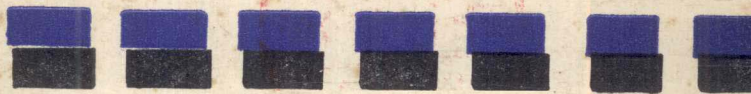


华中理工大学出版社

雷 清 泉

高聚物的结构 与电性能



高聚物的结构 与电性能

雷清泉

华中理工大学出版社

高聚物的结构与电性能

雷清泉

责任编辑 傅岚亭

华中理工大学出版社出版发行

《武昌喻家山》

新华书店湖北发行所经销

华中理工大学出版社沔阳印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 9.375 字数: 208 000

1990年12月第一版 1990年12月第一次印刷

印数: 1—1 000

ISBN 7-5809-0504-8/TM·35

定价: 1.88元

内 容 简 介

本书共分四章，内容包括高聚物结构的基本概念、高聚物的电导、极化与损耗以及击穿，着重讨论高聚物的多层结构及多重运动，在强、弱电场中发生的基本物理过程，宏观介电特性与高聚物分子结构、聚集态结构、分子运动以及改性剂等的关系。此外，还就高聚物的光电子特性，导电高聚物，压电性及热电性高聚物作了较详细的讨论。因此，本书是高聚物介电物理方面的一本专门著作。

本书可作为高等院校有关专业的教学用书，亦可供从事电气与电子绝缘、功能高分子以及从事材料科学研究的工程技术人员参考。

前 言

高聚物具有优异的电性能、良好的物理机械性能、价格便宜、来源丰富和加工方便等许多优点，因而愈来愈广泛地应用于电子、电工等各个方面，并且有取代天然材料的趋势。因此，阐明高聚物的电性能与其结构的关系，既有重大的理论价值，又有重要的实用意义。

以前高聚物的电性能仅属于高分子物理学中的一章，且大多又偏重介电松弛，电介质物理学，虽以四大参数 (γ , ϵ , $\text{tg}\delta$, E_f) 为主干，但又侧重讨论气体、液体、晶体及各类低分子固体的电性能。80年代初，国外有几本高聚物电气（或电子）性能的书籍问世，但多属专著，不宜作教材。因此，作者在总结从事电介质物理学及高聚物的电性能教学及科研的基础上，参考一些国外的近期专著及文献，在介绍高聚物结构的基本概念之后，以四大参数为主干，首次尝试编写了这本书。它既可单独作教材，又可作为电介质物理学及高分子物理学的主要教学参考书，还可供研究生及工程技术人员参考。

本书在编写过程中自始至终得到了 [刘子玉] 教授的关怀与指导，他不仅细致地审阅了全书，而且还对若干内容作了重要的修改。作者在此谨表深切谢意，并向支持出版此书的赞助单位：沈阳电缆厂、郑州电缆厂及苏州电缆厂表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有许多缺点与错误，恳望得到有关方面的专家及读者的指正。

编 者

目 录

第一章 高聚物结构的基本概念

§ 1	高分子链的化学结构及构型	(2)
§ 2	高分子链的构象与柔顺性	(8)
§ 3	高聚物的聚集态结构	(15)
§ 4	高聚物的分子运动	(19)
§ 5	非晶态高聚物的物理状态与转变	(24)
§ 6	高聚物的敛集密度	(28)
§ 7	高聚物的能带结构	(31)

第二章 高聚物的电导

§ 1	电导的基本概念	(36)
§ 2	高聚物的离子电导	(38)
§ 3	高聚物的电子电导	(54)
§ 4	电流密度与场强的关系	(89)
§ 5	电流密度与时间的关系	(95)
§ 6	高聚物的光电子特性	(105)
§ 7	高聚物中的光物理过程及能量转移	(115)
§ 8	导电聚合物	(124)

第三章 高聚物的极化与损耗

§ 1	电介质在静电场中的极化	(138)
§ 2	电介质在交变电场中的极化与损耗	(157)
§ 3	高聚物的介电松弛	(168)
§ 4	影响高聚物介电松弛的因素	(177)

§ 5	高聚物的压电性和热电性.....	(195)
-----	------------------	---------

第四章 高聚物的击穿

§ 1	固体电介质击穿的基本理论.....	(214)
§ 2	影响高聚物击穿的主要因素.....	(246)
§ 3	高聚物的局部放电与电老化.....	(269)

第一章 高聚物结构的基本概念

高聚物 (polymer) 这一术语, 是由希文poly (许多) 和meros (部分) 两个单词构成。高聚物 (高分子化合物) 是一种由大量结构单元 (重复单元、单体单元、链节) 通过共价键连接成的高分子所组成的物质。高分子物质的结构有如下几个特点:

(1) 高分子链是由很大数目 ($10^3 \sim 10^5$ 个) 的结构单元组成的。每个结构单元相当于一个小分子。这些结构单元可以是一种 (均聚物), 也可以是几种 (共聚物), 它们通过共价键连接, 形成高分子。依据连接方式高分子又可分为线型分子, 支化分子及网状分子等。

(2) 一般高分子的主链都有一定的内旋转自由度, 可以弯曲, 使高分子长链具有柔性。分子的热运动, 使柔性链的形态可时刻改变, 呈现无数可能的构象。如果组成高分子链的化学链不能内旋转, 或结构单元间有强烈的相互作用, 则成为刚性链, 使高分子链具有一定的构象及构型。

(3) 高分子链由许多结构单元组成, 因此结构单元之间的范德华相互作用显得特别重要, 对高分子聚集态结构及材料的物理力学性能有重要的影响。

(4) 高分子链间只要存在交联, 即使交联度很小, 高聚物的物理力学性能也会发生很大的变化, 主要是在不溶和不熔方面。

(5) 高分子的聚集状态有晶态及非晶态之分, 高聚物

的晶态比低分子晶态的有序度差很多，存在许多缺陷。但前者的非晶态却比后者在液态时的有序度高。这是因为高分子的长链是由结构单元通过化学键连接而成的，所以沿主链方向的有序度必然高于垂直于主链方向的有序度，经过受力变形后的高分子材料更是如此。

(6) 加工高聚物成有用的材料，往往需要在高聚物中加入填料、各种助剂及色料等，有时需将两种或两种以上的高聚物共混改性，故添加物与高聚物本体间存在着所谓织态结构问题，它也是决定高分子材料性能的重要因素。

高聚物的结构是多层次的，至少包括分子结构及聚集态结构（如结晶）两个层次；决定结构与性能之间关系的分子运动也是多模式的，基本上有高分子链的内旋转及位移两种；在一定条件下相应的转变则是多重的，除玻璃化转变及结晶熔融主转变外，还有其他一些次转变；由此决定的高聚物的性能更是多种多样的，例如，在一定条件下力学上的粘弹松弛、电学上的偶极松弛以及电导率的变化等都具有多重性。因此研究其间的关系，即多层结构——分子及载流子的多模运动——多重性能之间的对应关系，对于改善和扩充现有高分子材料的性质及用途，对于进行分子设计以获得指定性能的新型合成材料都具有极大的意义。

§1 高分子链的化学结构及构型

链节是指高分子链的重复结构单元，许多链节连接成为高分子链，故高分子链结构首先是用链节结构来表示的。不同链节的高分子化合物具有不同的性质。孤立的看待某一链节的结构时，它的化学基团具有低分子有机化合物的基本属性，当链

节连接成为高分子链，并进一步聚集起来使链节不再是单一独立的分子，其性质也要受到制约。

下面我们将按表1-1所示的高聚物多层结构进行讨论。

§ 1.1 链节的化学组成

高分子链的尺度可用所含链节的数目（聚合度）或分子量表征，它对高聚物的性能影响很大。例如表现出特有性质的分子量至少在 10^3 以上，大多数应在 10^4 以上。

由于高分子链是借共价键将链节连接而成的，故并不是任何原子都能生成高分子，只有周期表中一部分非金属元素才可能生成高分子链。通常高分子链的化学组成如下。

碳链高分子：高分子主链全部由碳原子借共价键相联结，它们大多数由加聚反应制成，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯等。这类高聚物不易水解、耐热性与耐燃性差，容易老化。

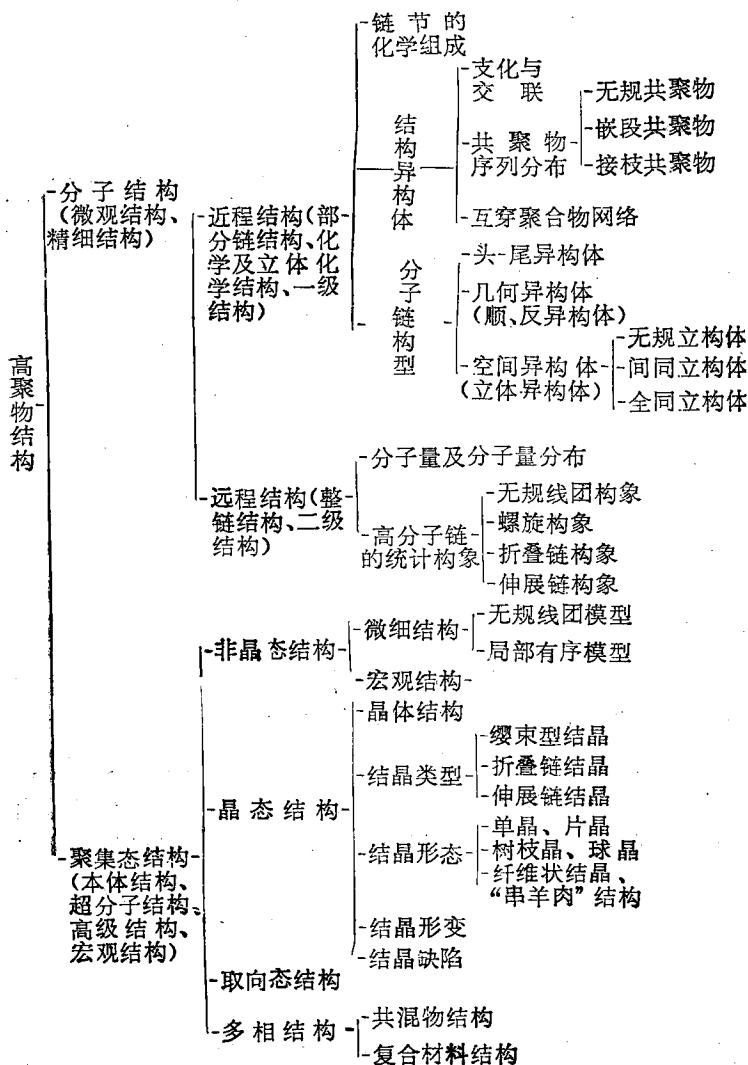
杂链高分子：高分子主链除含碳原子外，还有其它的共价键相连接的原子（氧、氮、硫等），例如，聚甲醛、聚酯、聚砷及聚酰胺等，这类高聚物主要是由缩聚反应或开环聚合反应生成，因主链有极性，较易水解、醇解或酸解。

元素有机高分子：其主链不含碳原子，而由硅、磷、锗、铝、钛、砷等元素与氧构成，但是在侧链上含有有机取代基团，故元素有机高分子（例如聚硅氧烷）兼有有机与无机高分子的特性，如无机物的热稳定性及有机物的弹性与塑性。

无机高分子：其高分子主链不含碳原子，不含有机取代基，纯粹由其它元素构成，如硅酸盐、二硫化硅、聚偏磷酸及其盐等。

梯形与双螺旋形高分子：其高分子主链不只一条单链，而具有像“梯子”与“双股螺旋”的结构。例如，聚丙烯腈纤维

表1-1 高聚物多层结构分类



在无氧条件下热解，会发生环化芳构化而形成梯形结构，它就从绝缘体变为高共轭体系的半导体。由于不在一个梯格或螺圈里的两个以上键的断裂不会降低分子量，故这类高聚物通常具有较高的热稳定性。

§1.2 结构异构体

1. 支化与交联

在发生缩聚反应时，如果有三个或三个以上官能度的化合物参加反应，或在加聚反应中有自由基的链转移过程发生等，均能生成支化或交联的高分子。因此，除线型高分子链外，还存在支化与交联等不同形态的结构异构体。

通常借增加交联度以提高高聚物的强度、耐热性及抗溶剂性，同时高聚物变成不溶与不熔。支化使高分子链的规整度及分子间的敛集密度降低，故难结晶，但仍可溶熔。链的几何形状对三种聚乙烯的物性的影响如表1-2所示。

表1-2 三种聚乙烯的物理性质

聚 乙 烯	高分子链 几何形状	密度 / (g/cm ³)	抗张强度 /15 ⁵ Pa	断裂伸长 率 ×100	连续工作温度/℃
低密度聚乙烯	支化	0.91~0.925	68~147	90~800	80~100
高密度聚乙烯	线型	0.94~0.965	205~362	50~1000	120
交联聚乙烯	交联	0.93~1.40	98~205	180~600	135

2. 共聚物中链的序列分布

共聚物分子链中包含着两种或两种以上不同的化学链节，它们在链中的序列分布当然会形成许多的结构异构体。对二元共聚物一般可能有：

无规共聚物 各链节呈无规分布。例如，

...ABBABBBAABBAAAB...

交替共聚物 各链节有规则地交替排列。例如，



嵌段共聚物 每个链节形成一定长度的连续链段，相邻链段间以共价键相连。例如，



接枝共聚物 在由同一个链节组成的主链上，接上由另一种单体构成的侧链。例如，

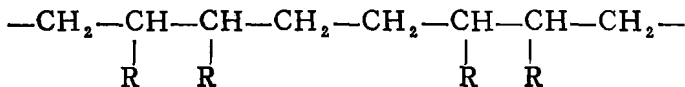


当然这是对链序列分布的理想划分，实际的链结构可能是这几种分布方式的组合。

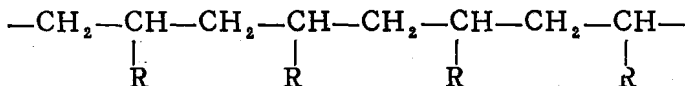
§ 1.3 头-尾异构体

在加聚过程中，单体的键接方式可以不同。例如，烯类单体 ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) 在聚合过程中就可能有两种连接方式。

头=头 (尾=尾) 接：



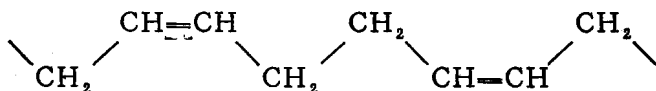
头=尾接：



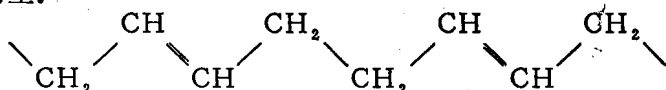
许多实验证明在自由基或离子型聚合的产物中，从取代基R之间的静电斥力与空间位阻效应等来看，大多数利于形成头=尾接。

§ 1.4 几何异构体

双烯类单体1, 4-加成的高分子链的链节中有一双键，依据内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同，可构成顺式与反式两种几何异构体。例如，1, 4-聚丁二烯的顺式构型：



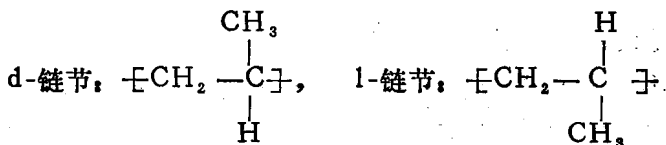
分子链间的距离较大，室温下它为弹性很好的橡胶，也可为反式构型：



结构较规整，易结晶，在室温下为弹性很差的塑料。

§ 1.5 立体异构体

当碳原子上的取代基不不同时（称为不对称碳原子），能构成互为镜映关系的两种构型，分别用d-及l-表示。如果不破坏主价键，这两种构型彼此是不能够互换的。例如，聚丙烯有d-与l-两种构型：



当聚丙烯高分子链全部由d-链节（或全部由l-链节）连接时，便称为等规或全同聚丙烯，其结构比较规整，容易结晶，密度较高，熔点为175℃；若由d-与l-链节无规则地连接时，称为无规聚丙烯，室温下为液态；若由d-与l-链节交替地连接时，称为间规或间同聚丙烯，熔点为135℃。

§ 2 高分子链的构象与柔顺性

高分子链除了上述聚合反应所决定的几种异构体外，还可以因绕单键的内旋转而使分子中的原子（或基团）在空间上有很多不同的排列方式，这便是高分子链或链段的构象。它与上节讨论的分子链的构型是截然不同的。从能量上看，改变链的构型需要破坏化学键，其能量一般为数十至上百千焦耳每摩尔，内旋转的位垒高度约为数千焦耳每摩尔，因此外界环境的变化，特别是温度容易引起构象的瞬息万变。依据玻尔兹曼分配定律，两种构象数目的比例是：

$$N_2/N_1 = \exp(-\Delta E/kT) \quad (1-1)$$

式中， N_1 ， N_2 分别为构象1及2的数目； k 为玻耳兹曼常数； ΔE 是两种构象活化能之差。显然活化能高的构象数目少，温度上升构象数指数增加。经估算改变一次构象所需时间约 10^{-11} s，因此无法将两种异构体分离。由于单键的内旋转容易，在无外力作用时，分子链不可能伸展成为直链，总是自然地卷曲成线团。一般高分子链的构象属于二级结构。

§ 2.1 主链上键的内旋转

在任何碳链化合物中C—C单键都是 σ 键，其电子云分布是轴对称的，因此C—C单键能够绕轴线旋转，称为内旋转，如图1-1所示。如果将高分子链中第一个碳-碳键1固定在 z 轴上，则第二个碳-碳键2只要保持键角不变，可以有很多位置。即由于键1的内旋转（自转），将带动键2跟着旋转（公转），键2的轨迹将形成一个圆锥面，以致 C_2 可以出现在圆锥体底面圆周的任何位置上。

如果碳原子上不联结其它的原子或基团，则C键内旋转既没有负担也没有阻力，应该是完全自由的内旋转，旋转过程中不会发生能量的变化，这种情况是理想的。实际上，C键上总要带有其它原子或基团，这些非键合原子之间总有吸引或排斥作用，故存在内旋转势垒，内旋转是不自由的、受阻的。

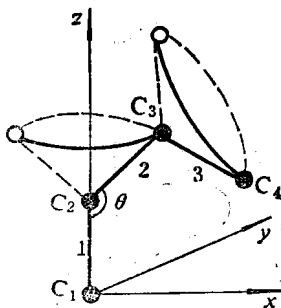


图1-1 高分子链的内旋转构象

从乙烷分子绕C—C键的内旋转可知，内旋转不仅需要一力，而且在不同旋转角上的位能是不同的。当两个碳原子上的氢原子处于相互交叉 (staggered) 的位置时称为反式构象，因氢原子彼此相距最远，斥力最小，位能就最低，构象也最稳定。反之，如果它们彼此处于相互叠合 (eclipsed) 的位置时，称为顺式构象，因氢原子彼此相距最近，斥力最大，位能就最高，构象也最不稳定。

若乙烷中氢原子被其它原子或原子基团取代，如正丁烷，情况就更复杂，会出现顺式，反式及旁式 (gauche) 三种异构体，如图1-2所示。其C₄与C₁之间的斥力大小按如下顺序

顺式 > 旁式 > 反式

高分子链中键的内旋转总要受到偶极、氢键及空间位阻等因素的影响，情况错综复杂，极难用简单数学式表示位能与内旋转角之间的关系。

§ 2.2 高分子链的构象

上节在讨论高分子链的内旋转构象时，并未涉及链节数

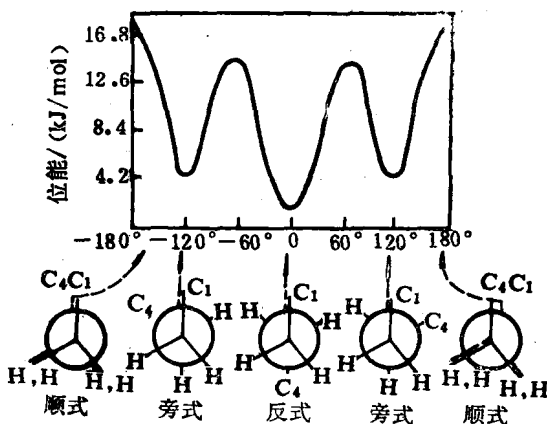


图1-2 正丁烷的内旋转位能曲线

(平均聚合度) n 对分子链构象数的影响。若高分子链含 n 个链节，每个链节的稳定构象数为 z ，则链的可能稳定构象数应为 z^n 。显然这是一个十分惊人的数字。可是由于各种位阻效应，实际链的构象数会大为降低，但构象仍瞬息万变，这是高聚物分子链具有柔顺性的根本原因。

由于热运动高分子链构象不断变化，从而并不具有固定的形状。因此要描述这种具有大量构象数的链的尺寸及形状，只能用统计平均的方法。习惯上采用均方末端距 $\overline{h^2}$ 表征， h 为分子链两端的直线距离，是一个矢量。显然 h^2 小，分子链柔顺， h^2 大，分子链刚硬。

本节主要讨论无规线团的均方末端距的计算。当键角 α 与内旋转角 ϕ 固定，内旋转的位能函数 $U(\phi)$ 为偶函数，且各键的内旋转互不相关，显然当聚合度 n 足够大时， $\overline{h^2}$ 可近似为：

$$\overline{h^2} = n l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \cos \phi}{1 - \cos \phi} = n_0 l^2 \quad (1-2)$$