

高分子物理

学习笔记暨习题

GAOFENZI WULI XUEXI BIJI JI XITI

张丽华 王香梅 编著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

高分子物理学习笔记暨习题

张丽华 王香梅 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书以课程笔记的形式编写了高分子物理本科课程中的众多概念、原理和规律,篇幅简略,可使学生在学习该课程时节省上课记笔记的时间,增强听课效果。同时,本书还编写了各章相应的习题,给出了大部分习题的参考答案,便于学生复习相关内容。本书可作为高等院校工科高分子物理课程的教学辅助教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理学习笔记暨习题 / 张丽华,王香梅编著.
北京:国防工业出版社,2008.1
ISBN 978-7-118-05493-4

I. 高... II. ①张...②王... III. 高聚物物理学-高等学校-教学参考资料 IV. 0631

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 189457 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

北京诚信伟业印刷有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 11¼ 字数 252 千字

2008 年 1 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 26.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

高分子物理课程是高等院校高分子材料相关专业学生必修的一门技术基础课程,然而学生普遍反映在学习该课程时所涉及的概念、内容繁多,上课笔记量大,影响了听课效果。针对这个问题,作者根据多年讲授高分子物理课程的教学经验和教学研究,以课程笔记的形式编写了高分子物理本科课程中的各章内容,对该课程教学中的众多概念、原理和规律进行了条理归纳,精练和浓缩了课程的主要内容;同时,针对各章内容编写了相关的各类型习题,以便学生通过练习这些习题来复习和巩固所学内容,帮助其掌握高分子物理中的各种概念和原理,培养和提高学生将所学理论知识运用于解答具体问题的能力。使用该书不但可以在缩减课程学时的情况下加快教师的授课进度,避免学生上课时由于要记大量笔记而影响听课效果的弊端;增加学生课内思考和讨论的时间,提高听课质量;而且便于学生在课外系统、有条理地预习和复习所学课程内容。应该指出,本书虽然可使学生在学习该课程的过程中节省大量记录课堂笔记的时间,但不是完全不记笔记,因为授课教师会根据其所在学校各个高分子相关专业对高分子物理课程内容的不同要求,选取教学时的偏重方向,就各种概念列举相关的例子。

本书可作为高分子材料各相关工科专业本科生学习高分子物理课程的辅助教材,也可作为该课程教师进行教学方法改革和提高教学质量的教学辅助工具。此外,本书还可作为学生考研的复习用书,并对从事高分子材料科学研究的科技人员也有一定的参考价值。同时,本书的编写和出版也会促进高分子物理课程教材形式的多样化。

本书由两大部分组成,其中第Ⅰ篇为高分子物理学习笔记,由张丽华教授编写,第Ⅱ篇为高分子物理习题,由王香梅副教授编写,全书由张丽华教授统稿、审校。本书作为高分子物理课程学习的辅助教材,第Ⅰ篇在内容章节安排上与现有的一些主要《高分子物理》课程教材相配合,共分为9章内容,适用于不超过56学时的课堂讲授(根据具体学时可适当缩减内容)。主要章节均配有较多习题,大部分习题给出了参考答案。

本书在编写过程中参考了一些现有高分子物理方面的教材和书籍,对这些书的作者表示衷心的感谢!由于作者水平所限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请读者指正。

张丽华

目 录

第 I 篇 高分子物理学习笔记

第 0 章 绪论	3
0.1 高分子科学的三个主要分支	3
0.2 高分子的特点	3
0.3 高分子材料普遍性的优缺点	3
0.4 高分子科学的几个发展方向	3
0.5 关于高聚物结构与性能研究的简史	4
第 1 章 高分子链的结构	5
1.1 高聚物的结构层次	5
1.1.1 高聚物结构较复杂的原因	5
1.1.2 高聚物结构的三个层次	5
1.2 高分子链的近程结构	5
1.2.1 结构单元的化学组成	5
1.2.2 键接方式	6
1.2.3 结构单元的空间排列方式	8
1.3 高分子链的远程结构	10
1.3.1 高分子链的大小	10
1.3.2 高分子链的形态	10
1.3.3 高分子链的内旋转构象	10
1.3.4 高分子链的构象统计理论	12
1.3.5 高分子链的柔顺性	15
第 2 章 高分子的聚集态结构	17
2.1 高聚物的分子间作用力	17
2.1.1 分子间作用力的类型	17
2.1.2 内聚能密度	18
2.2 高聚物的非晶态结构	18
2.2.1 Flory 提出的无规线团模型	19
2.2.2 Yeh 提出的两相球粒模型	19
2.3 高聚物的晶态结构	20
2.3.1 晶体的基本结构	20

2.3.2	高聚物的结晶形态	20
2.3.3	晶态高聚物的结构模型	22
2.3.4	高聚物的结晶度	23
2.4	高聚物的取向态结构	24
2.4.1	高聚物的取向	24
2.4.2	高聚物的取向度及其测定方法	25
2.5	高聚物的液晶态结构	26
2.5.1	液晶的结构和分类	26
2.5.2	液晶的性能、研究方法及应用	28
2.6	高聚物的织态结构	28
2.6.1	高分子混合物	28
2.6.2	非均相共混高聚物的织态结构	29
2.6.3	共混高聚物的织态结构对性能的影响	29
2.6.4	高分子/填充物体系的织态结构	30
第3章	高聚物的分子运动和热转变	31
3.1	高聚物分子运动的特点	31
3.1.1	运动单元的多重性	31
3.1.2	高分子运动有很强的时间依赖性	31
3.1.3	高分子运动有很强的温度依赖性	32
3.2	高聚物的力学状态和热转变	32
3.2.1	线型非晶态高聚物的力学状态	32
3.2.2	线型结晶性高聚物的力学状态	33
3.2.3	交联高聚物的力学状态	34
3.2.4	多相聚合物的力学状态	34
3.2.5	高聚物的热转变	34
3.3	非晶态高聚物的转变	34
3.3.1	非晶态高聚物转变的一般性质	35
3.3.2	玻璃化转变	35
3.3.3	T_g 以下的松弛	38
3.3.4	T_g 以上的松弛	39
3.4	结晶高聚物的转变	39
3.4.1	结晶高聚物转变和松弛的一般性质	39
3.4.2	结晶性高聚物的结晶过程	39
3.4.3	结晶性高聚物的熔融	42
3.4.4	熔点以下的松弛	44
第4章	高聚物的弹性理论和形变性能	46
4.1	基本概念	46
4.1.1	力学性能表征	46
4.1.2	固体高聚物单轴拉伸的应力—应变曲线	47

4.1.3	高聚物力学性能的特点	48
4.2	高聚物的高弹性	48
4.2.1	高弹性的特点	48
4.2.2	橡胶弹性的热力学分析	49
4.2.3	橡胶弹性的统计理论	50
4.2.4	影响橡胶高弹性的主要因素	53
4.3	高聚物的黏弹性	53
4.3.1	黏弹性概念	53
4.3.2	黏弹性实验	55
4.3.3	黏弹性与时间、温度的关系	59
4.3.4	研究黏弹性的意义	62
4.3.5	黏弹性的力学模型	62
第5章	高聚物的屈服、断裂和强度	70
5.1	高聚物的塑性和屈服	70
5.1.1	玻璃态及结晶高聚物的拉伸曲线	70
5.1.2	高聚物屈服点的特征	72
5.1.3	高聚物的屈服机理	72
5.2	高聚物的断裂和强度	73
5.2.1	高聚物的断裂形式	74
5.2.2	高聚物的强度	74
5.2.3	脆性断裂理论	74
5.2.4	影响高聚物拉伸强度的因素	76
5.2.5	高聚物的增强	77
5.3	高聚物的冲击强度及增韧	78
5.3.1	冲击强度	78
5.3.2	增韧机理	79
5.3.3	影响高聚物及增韧塑料冲击强度的因素	80
第6章	高聚物的黏流态及流变性	81
6.1	牛顿流体与非牛顿流体	81
6.1.1	牛顿流体	81
6.1.2	非牛顿流体	82
6.1.3	与时间有关的流体	82
6.2	高聚物流体黏流特性及流动温度	83
6.2.1	高聚物流体黏性流动的特点	83
6.2.2	影响黏流温度的主要因素	84
6.2.3	高聚物流体的流动性	84
6.3	高聚物熔体的弹性流变效应	88
6.3.1	高聚物熔体弹性引起的流变效应	88
6.3.2	影响高聚物熔体弹性的因素	90

6.4	拉伸黏度与动态黏度	91
6.4.1	拉伸流动与拉伸黏度	91
6.4.2	动态黏度	92
第7章	高分子溶液性质及其应用	93
7.1	高分子溶液	93
7.1.1	高分子溶液的特点	93
7.1.2	高聚物的溶解	93
7.1.3	选择溶剂的原则	94
7.2	高分子溶液的热力学性质	96
7.2.1	高分子溶液与理想溶液的偏差	96
7.2.2	高分子稀溶液的热力学理论之一——Flory-Huggins 理论	97
7.3	高分子溶液的相平衡	101
7.3.1	高聚物分级	101
7.3.2	相分离与分级原理	101
7.3.3	交联高聚物的溶胀平衡	102
7.4	高聚物的分子量及分子量分布	104
7.4.1	高聚物的分子量表征	104
7.4.2	测定高聚物分子量的方法	104
7.4.3	高聚物分子量分布的表征	111
7.4.4	高聚物分子量分布的测定方法	112
7.5	高聚物的浓溶液	115
7.5.1	高聚物浓溶液的特性	115
7.5.2	高聚物的增塑	116
7.5.3	凝胶与冻胶	116
7.5.4	高聚物的溶液纺丝	117
第8章	高聚物的电学性能	118
8.1	高聚物的介电性	118
8.1.1	介电性及其表征	118
8.1.2	影响介电性的因素	119
8.1.3	高聚物的介电松弛	120
8.1.4	高聚物驻极体和热释电流法	120
8.2	高聚物的导电性	120
8.2.1	材料导电性的表征	120
8.2.2	影响高聚物导电性的因素	121
8.2.3	导电高分子材料	121
8.3	高聚物的电击穿	122
8.3.1	介电击穿	122
8.3.2	介电击穿的机理	122
8.4	高聚物的静电作用	123

8.4.1 静电的利弊	123
8.4.2 静电形成机理	123

第 II 篇 高分子物理习题

分章习题	127
第 1 章习题	127
第 2 章习题	129
第 3 章习题	132
第 4 章习题	136
第 5 章习题	139
第 6 章习题	141
第 7 章习题	144
第 8 章习题	148
综合练习题	149
分章习题参考答案	153
参考文献	170

第 I 篇

高分子物理学习笔记

- 第 0 章 绪论
- 第 1 章 高分子链的结构
- 第 2 章 高分子的聚集态结构
- 第 3 章 高聚物的分子运动和热转变
- 第 4 章 高聚物的弹性理论和形变性能
- 第 5 章 高聚物的屈服、断裂和强度
- 第 6 章 高聚物的黏流态及流变性
- 第 7 章 高分子溶液性质及其应用
- 第 8 章 高聚物的电学性能

第 0 章 绪 论

0.1 高分子科学的三个主要分支

(1) 高分子化学与工艺学:主要研究高分子的合成及其化学反应。

(2) 高分子物理学:研究高聚物的结构与其各种物理、机械性能之间关系以及高聚物中分子运动规律的科学。

高分子物理学的主要内容:

- ① 高聚物的结构;
- ② 分子运动和热转变;
- ③ 高分子材料的各种物理、机械性能。

(3) 高聚物成型加工学:主要研究高聚物成型的理论基础及方法。

0.2 高分子的特点

高分子的特点:

- (1) 分子量很大。
- (2) 分子量呈多分散性。
- (3) 分子结构形状复杂多样性。

两种类型高聚物 { 线型(包括线形、梳形、星形、支链形等)
 { 体型(包括平面网构和立体网构)

0.3 高分子材料普遍性的优缺点

优点:比重轻,比强度高,介电性质好,可吸震消音,易加工成型……

缺点:强度不够高,多数不耐高温,易燃烧,易老化……

0.4 高分子科学的几个发展方向

- (1) 对老产品改性、复合,使之获得新性能。
- (2) 从生产上发展新设备、新工艺,提高效率,降低成本。
- (3) 从材料方面研制具有功能性的高分子材料。
- (4) 发展医用和生物用高分子。
- (5) 进行高分子的分子设计。

(6) 研究、开发和利用废弃的高分子材料。

0.5 关于高聚物结构与性能研究的简史

从远古时起,人们就已经知道使用自然界的各种聚合物。

1839 年,发现橡胶硫化法;1868 年,出现改性天然高分子——硝化纤维素;1900 年,兴起合成橡胶工业;1929 年,合成了尼龙 66。

对天然高分子结构的正确认识,始于 20 世纪 20 年代至 30 年代。1920 年, H. Staudinger 发表“论聚合”;1920 年至 1921 年,证实聚苯乙烯、聚甲醛、天然橡胶、纤维素等具有长链结构;20 世纪 30 年代末,对加聚物、缩聚物全面证明长链结构概念,使高分子学科从胶体化学中脱离出来。

对高分子结构的研究成就反过来促进了新型高聚物的合成,而新型高聚物的合成又使原有理论更加完善。

第 1 章 高分子链的结构

1.1 高聚物的结构层次

高聚物的结构——高聚物中不同尺度的结构单元在空间的相对排列。

1.1.1 高聚物结构较复杂的原因

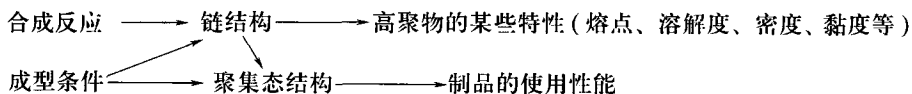
- (1) 高分子由成千上万个($10^3 \sim 10^5$)相当于小分子的结构单元组成。
- (2) 大分子链的柔顺性变化很大。
- (3) 大分子链之间的作用力很大。
- (4) 大分子链之间可以发生交联。
- (5) 高聚物的晶态和非晶态不同于小分子物质。
- (6) 高分子材料中常有一些添加剂,使分子结构复杂化。
- (7) 高聚物分子量的多分散性也影响其分子结构。

1.1.2 高聚物结构的三个层次

高分子链的近程结构(第一层次结构)——单个高分子链中的化学结构和立体化学结构。

高分子链的远程结构(第二层次结构)——单个高分子链的大小及其在空间所存在的各种形状。

高分子的聚集态结构(包括第三层次结构、高次结构)——高聚物中高分子链之间相互排列和堆砌的结构。



1.2 高分子链的近程结构

近程结构 { 化学结构(化学组成、键接方式和序列)
 { 立体化学结构(空间排列方式)

1.2.1 结构单元的化学组成

1. 主链原子的元素类型

(1) 可能形成大分子链的原子:第ⅢA、ⅣA、ⅤA、ⅥA族中的部分非金属元素的原子。

大分子链 $\begin{cases} \text{全同链(由同一种原子构成主链)} \\ \text{杂链(由不同原子构成主链)} \end{cases}$

(2) 链键数——主链上连在一起的同种原子数目。同一元素族中,原子序数 $\uparrow \Rightarrow$ 链键数 $\downarrow$ 。

(3) 能形成全同链(链键数 ≥ 3)的元素也可形成杂链。

(4) 电负性大于2.5的元素与电负性小于2.5的元素之间可产生杂链。

2. 分子链的化学组成决定了高分子的性质

(1) 单烯类单体或二官能团单体 $\Rightarrow$ 线型高分子。

多官能团单体 $\Rightarrow$ 体型高分子。

(2) 极性单体的聚合物易结晶,可用于纺丝。

(3) 双烯类单体 $\Rightarrow$ 橡胶弹性体。

(4) 碳链高分子不易水解,易加工成形,易燃,耐热性差,易老化。

杂链高分子因主链带有极性,较易水解,耐热性和强度较高。

元素高分子 $\begin{cases} \text{有机高分子具有热稳定性和弹性,强度较低} \\ \text{无机高分子耐高温性好,强度较低} \end{cases}$

3. 单体决定了高分子链的基本结构单元

单体结构与高分子链的基本结构单元相似,但不一定相似于重复结构单元(或链节)。

链节——高分子链中的重复结构单元。

聚合度——高分子链中的重复结构单元数目。

☞ 基本结构单元与重复结构单元的概念不同。

奇异聚合物(或变幻聚合物):分子链基本结构单元与单体结构不相似的聚合物。

4. 链的端基性质也影响高聚物的性能

封闭活泼性较高的端基(封端)可增加高聚物的热、化学稳定性。

1.2.2 键接方式

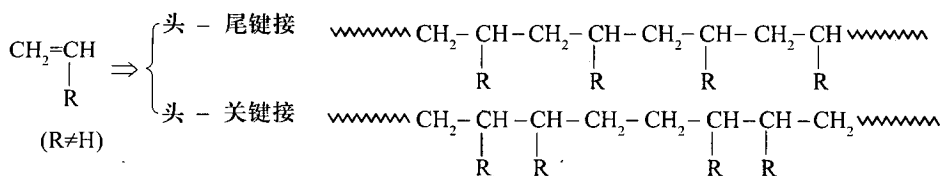
键接方式(或键合方式)——基本结构单元在分子链中连接的序列结构。

自由基聚合的键接方式 $\begin{cases} \text{无规键接} \\ \text{有规键接(或定向键接)} \end{cases}$

1. 线形均聚物的有规键接方式

1) 单烯类单体聚合

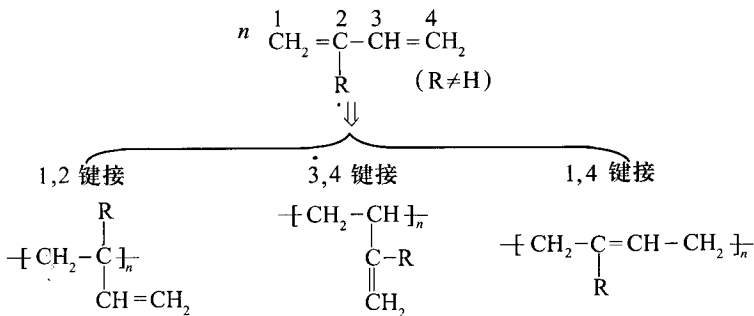
有规键接方式 $\begin{cases} \text{头-尾键接} \\ \text{头-头(或尾-尾)键接} \end{cases}$



顺序异构(体)[或键接异构(体)]——由于单体之间键接方式不同所产生的异构(体)。

2) 双烯类单体聚合

有规键接方式 $\begin{cases} 1,2 \text{ 键接} \\ 3,4 \text{ 键接} \\ 1,4 \text{ 键接} \end{cases}$ 又可区分 $\begin{cases} \text{头-尾键接} \\ \text{头-头键接} \\ \text{头-尾之分} \end{cases}$ ($R \neq H$ 时也有头-头, 头-尾之分)



2. 支化和交联

1) 支化高分子

(1) 在化学组成及化学性质上,支化高分子与未支化高分子相似,但在物理、机械性能上两者明显不同;支化程度不同,性能改变的程度不同。短支链主要影响高聚物的结晶性能,长支链主要影响高聚物的溶液和熔体性能。

(2) 当支链的位置和长度有规则时,称为有规支链。

(3) 表示文化程度的量:

- ① 两个相邻支化点之间链的平均相对分子质量;
- ② 支化因子 ($G = \overline{r_{\text{支化}}^2} / \overline{r_{\text{线形}}^2}$, $G < 1$);
- ③ 单位分子量支化点数目。

2) 交联高分子

(1) 交联高分子通常不溶不熔,在耐溶剂性、耐热性、尺寸稳定性、强度等方面均优于线型高分子。交联度不同时,性能也不同。

(2) 一般的交联高聚物都是无规交联高分子。

(3) 规整网构是指具有结构上相同的单元,它可通过立体定向聚合得到,或从刚性多官能团分子的缩聚反应得到。

(4) 表示交联程度的量:

- ① 两个相邻交联点之间链的平均相对分子质量；
- ② 交联点密度。

3. 共聚物的键接

(1) A、B 两种单体共聚的键接方式:

有规键接 { 交替共聚 ~~~~~ ABABABABABABABABABABABABABAB ~~~~~ (交替共聚物)
嵌段共聚 ~~~~~ AAAAAABBBBBBBBBBAAAAAAAABBBBB ~~~~~ (嵌段共聚物)
接枝共聚 ~~~~~ AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA ~~~~~ (接枝共聚物)
~~~~~ BBBBBB ~~~~~ BBBBBBBB ~~~~~ BBB ~~~~~

无规键接 ~~~~~ AABBBABAABABBABBBBABAABBBBAABBABABBAB ~~~~~ (无规共聚物)

(2) 共聚物与各自的均聚物性能非常不同。

(3) 嵌段或接枝共聚物能够综合各个共聚单体均聚物的性质。

### 1.2.3 结构单元的空间排列方式

高分子链的构型——高分子链中由化学键所固定的原子在空间的相对位置和排列方式。

立体异构体——由于高分子的立体化学结构不同而产生的异构体。

立体异构  $\left\{ \begin{array}{l} \text{有规立构} \\ \text{无规立构} \end{array} \right.$

键接方式相同时,立体异构不一定相同。高分子链的构型应包括顺序异构和立体异构。

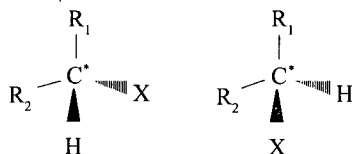
#### 1. 旋光异构(体)

旋光异构(体)——由于主链上存在不对称中心原子而产生的立体异构(体)。

不对称中心原子——呈正四面体方向连接有四个不同取代基或原子的中心原子。

C、Si、P<sup>+</sup>、N<sup>+</sup>等都可以成为不对称中心原子。

不对称碳原子(C<sup>\*</sup>)连接四个不同原子或基团时,可有左旋和右旋异构体构型:



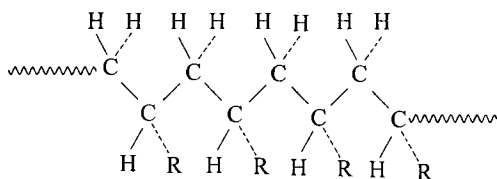
1) 每个结构单元中含有一个不对称中心原子时

结构单元为 $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HR}-$  ( $\text{R} \neq \text{H}$ ) 的高分子链,每个结构单元可有两种旋光异构单元存在,使高分子链存在不同的旋光异构体。

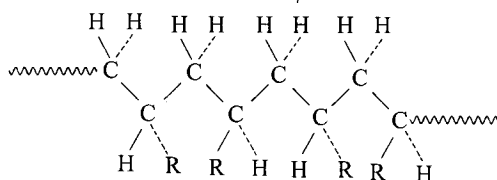
有规  $\left\{ \begin{array}{l} \text{全同立构(等规立构)}: \text{分子链全部由一种旋光异构单元键接而成(或所有结构单元的构型相同)} \\ \text{间同立构(间规立构)}: \text{分子链由两种旋光异构单元交替键接而成(或相邻结构单元的构型相反)} \end{array} \right.$   
无规立构:分子链由两种旋光异构单元无规则键接而成。

等规度——高聚物中所含全同立构和间同立构的总质量分数。

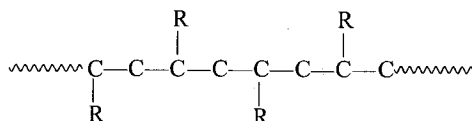
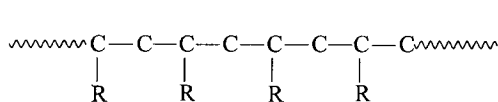
(1) 有规旋光异构体的图示方法:



全同立构



间同立构



(2) 因高分子链中许多旋光异构单元的内消旋和外消旋作用,高聚物不呈现小分子物质那样的旋光性。