

聚合物物理学概论

周国怀 编

北京航空学院

1964.8

这本讲义(初稿)是为“非金属材料与成型工艺”专业的专业理论课《高聚物物理学》编写的。由于直到目前我们还没有能找到一本比较适合这个专业用的公开发行的相应教材,而学生学习的需要又很迫切,因此我们才在力所不及的情况下,鼓起最大的勇气进行这本讲义的编写工作。

讲义内容基本上是取材于以下四本书(其中有不少章节是直接搬用的): Lawrence E. Nielsen 《Mechanical Properties of Polymers》.

О. А. ГЛИКМАН 《ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ ВЫСОКО-ПОЛИМЕРОВ》.

А. А. ТАГЕР 《ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ》以及中国科技大学的一本相应的讲义本来我们打算在把这些材料编在一起以后,能够比较细致地加以修改整理,尽量使读者读起来顺当一些,至少可以避免在讲义中出现互相矛盾的观点而没加以任何说明,以及一些不必要的重复。可是事与愿违,由于某些原因,我们没有能够做到这一点。这是我们深以为憾的。在第三章与第五章、第九章与第十章中都有这样的问题,望读者注意。

除此之外,由于编者对《高聚物物理学》这门学科是个初学者,对很多问题的理解不深,在某些原理和概念的阐述上,对某些数据材料的选用上,出现错误或不确切的地方一定不少,殷切希望读者同志们给予批评指正。来信请寄:北京航空学院四〇四教研室。周国怀。

编者

1964年8月

目 录

第一章 聚合物体中的力	1
1 - 1 化学键	1
(1) 离子键	1
(2) 共价键	2
(3) 配位键	2
(4) 金属键	2
(5) 化学键的典型长度和能量	2
1 - 2 分子间的力	3
(1) 偶极力	3
(2) 诱导力	3
(3) 色散力	3
(4) 分子间力的相互关系	4
(5) 氢键	4
1 - 3 分子间力和物理性质	5
(1) 挥发性和分子量	5
(2) 极性的影响	6
(3) 混溶性和溶剂性	6
(4) 分子间力和聚合物的类型	6
第二章 聚合物分子的近程结构和远程结构	8
2 - 1 概 述	8
2 - 2 聚合物分子的近程结构	8
(1) 烯类聚合物和双烯类聚合物	8
(2) 支化与交联结构	10
(3) 线型共聚物的键结构	12
2 - 3 用红外光谱法研究聚合物的化学结构	13
2 - 4 聚合物分子的远程结构	17
(1) 键的内旋转	17
(2) 高分子链构象的统计学	18
(3) 聚合物分子的柔性链模型—高斯统计链	19
(4) 聚合物分子链的刚性结构	21

第三章 聚合物分子的聚集态结构	23
3-1 聚合物分子的聚集态	23
3-2 非晶态聚合物的分子运动	25
(1) 聚合物分子的热运动	25
(2) 玻璃化转变	30
(3) 流动	43
3-3 聚合物的晶态结构	50
(1) 晶态聚合物	50
(2) 晶态聚合物的熔点	52
(3) 聚合物结构与结晶度和熔点的关系	54
(4) 晶态聚合物的结晶动力学与形态	60
3-4 聚合物的取向结构	64
(1) 光学各向异性	64
(2) 红外光二色性	65
(3) 逆磁各向异性	66
(4) 声速各向异性	66
(5) 热传导各向异性	67
3-5 用 α -射线衍射法研究聚合物的聚集态结构	67
(1) 聚乙烯	73
(2) 天然橡胶	73
(3) 杜仲胶	75
(4) 全同立构的聚 α -烯类	73
(5) 聚酰胺	73
3-6 用电子射线研究聚合物的结构	74
(1) 电子射线衍射法	74
(2) 电子显微镜	76
3-7 用磁共振法研究聚合物的结构	76
(1) 基本原理	76
(2) 电子顺磁共振法的应用举例	78
第四章 物体的弹性和粘性	80
4-1 材料的常数	80
4-2 弹性形变	81

4-3	不可逆形变	82
4-4	彈性与粘性的結合	86
4-5	滞后彈性	90
4-6	慣性彈性的作用	92
4-7	力学模型的电学模型	93
第五章	高聚物的彈性与粘性的結合	95
5-1	高聚物的高彈性	95
5-2	高聚物的粘彈形变模拟	99
5-3	高聚物的粘彈譜	104
第六章	高聚物的蠕变	109
6-1	概 述	109
6-2	蠕变模型	110
6-3	玻璃化轉变和温度对蠕变的影响	113
6-4	分子量和鏈纏結对蠕变的影响	114
6-5	交联高聚物的蠕变	117
6-6	結晶聚合物的蠕变	119
6-7	应力的影响	121
6-8	疊加原理	122
第七章	聚合物的应力松弛	124
7-1	概 述	124
7-2	应力松弛模型和松弛時間	124
7-3	玻璃化轉变和温度对应力松弛的影响	130
7-4	分子量、鏈纏結和交联的影响	130
7-5	結晶聚合物的应力松弛	133
7-6	延伸率的影响	135
7-7	時間—温度迭加原理和折合变量	135
7-8	化学应力松弛	137
第八章	聚合物的动态粘彈性	139
8-1	概 述	139
8-2	測定方法	140
8-3	复数彈性模量	147
8-4	模型和粘彈性理論	150
8-5	动态力学性質与分子結構的关系	158

(1)	溫度和玻璃化轉變的影響	158
(2)	分子量和交聯的影響	160
(3)	增塑劑作用和共聚作用的影響	163
(4)	聚合物的混合物和接枝共聚物	164
(5)	次級玻璃化轉變	169
(6)	結晶聚合物	172
(7)	含填料聚合物的動態力學性質	178
(8)	振幅和應力的影響	180
第九章	聚合物的應力—應變測量	182
9-1	概 述	182
9-2	應力—應變曲綫的類型	184
9-3	應力—應變模型	186
9-4	聚合物的冷拉(“冷流”)	186
9-5	溫度和增塑劑的影響	189
9-6	試驗時拉伸速度的影響	191
9-7	橡膠的應力—應變曲綫	192
9-8	結構因素的影響	194
第十章	聚合物的強度和斷裂	197
10-1	聚合物的持久強度, 強度的漲落理論	197
10-2	聚合物斷裂的形式	202
10-3	玻璃態聚合物	205
(1)	強迫高彈性現象	205
(2)	形變和應力的依賴關係	206
(3)	強迫高彈性極限的溫度依賴關係	208
(4)	分子間作用能的影響	210
(5)	大分子堆砌密度的影響	211
(6)	聚合物分子量的影響	211
10-4	晶態聚合物	212
10-5	取向對聚合物力學性質的影響	214
10-6	影響聚合物材料力學性質的某些因素	216

第十一章	聚合物的电性质	219
11-1	电介质的电性质	219
11-2	聚合物的电性质	222
(1)	比电导	222
(2)	电强度	223
(3)	介电常数和介质损耗	223
11-3	松弛时间和它的温度依赖关系	225
11-4	聚合物的化学结构对介质损耗的影响	226
11-5	共聚物的介质损耗	229
11-6	立体规则性对介质损耗的影响	231
11-7	结晶对聚合物介质损耗的影响	232
11-8	影响聚合物介质损耗的其它因素	233
11-9	聚合物的介质极化和偶极矩	233
(1)	低分子物质的偶极矩	233
(2)	聚合物大分子的偶极矩	235
参考书目		240

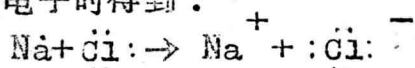
第 一 章 聚 合 物 体 中 的 力

現代的量子理論，能够成功地說明在分子中联系着原子的鍵的本質，以及引起在分子聚集体中分子的相互引力的鍵的本質。在原子中，有不大的原子核，它集中了原子的質量和正电荷。原子核被相当远离的电子云或“壳”包圍着，外层的、与原子核联系較弱的“价电子”，決定了化学反应和鍵的构成。

1 - 1 化学鍵

当两个原子接近的时候，它們的总的位能是它們間距的函数。如果它們不化合或不能化合，則位能随間距的减小单調地增大，这表现为存在於原子間的斥力（图 1-1 a）；如果两个原子能形成化学鍵，那么在它們之間将产生引力，随着两原子的接近，这引力增大，直到某种平衡位置时止（图 1-1 b），当原子繼續接近时，又重新发展为妨碍它們相撞的斥力。下面讲述化学鍵的几种类型。

(1) 离子鍵：除了非常輕的原子之外，對於所有的原子來說，电子最稳定的构型是由八个电子組成的完整的“外壳”（又称电子八偶体），这种結構在原子交换电子时得到：



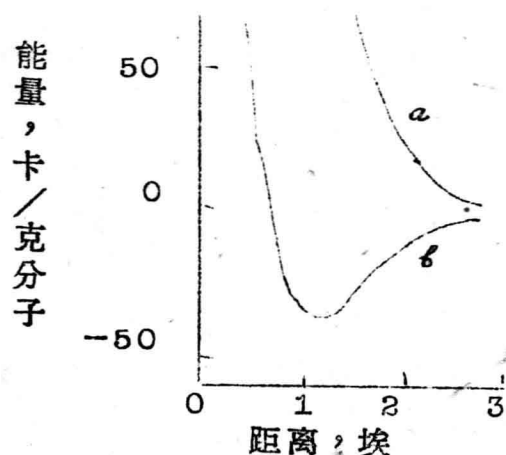
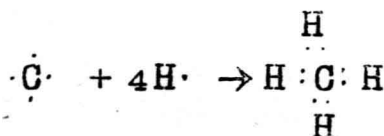


图1-1 潜在能对原子間距的依賴关系
a—由两种不化合的原子构成的系統；
b—化合的原子构成的系統。

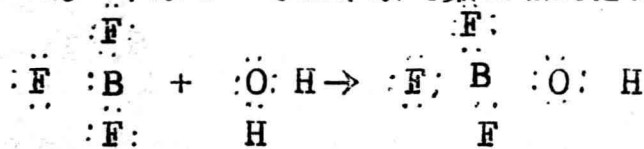
原子上之电子交換的結果，形成了靜电荷，它是产生造成离子鍵的引力的原因。这种鍵通常不在大分子物質中产生。

(2)共价鍵：在形成共价鍵的时候，一个或几个价电子对变成同时从屬於两个原子或基团，这同样地导致形成稳定的电子壳：



共价鍵是在聚合物結構中为数較多的。

(3)配位鍵：这种鍵相似於共价鍵，为了形成稳定的“电子八偶体”它的电子也是共用的，但是在配位鍵的情况下，两个共用的电子都屬於被称为“給予体”的一个原子，可以举水与氟化硼的化合产物为例：



在这化合物中产生的电子的位移与給予体原子(O)失去一个电子以及它获得正电荷是等价的；在这时接受体(B)变成充負电。由此可見，配位鍵(或半极性鍵)具有介於离子鍵和共价鍵的性質之間的中間性質。

(4)金属鍵：为了叙述的完整性应当提到金属鍵，但由於它們在聚合物中不会遇到，这里就不加介紹了。

(5)化学鍵的典型长度和能量：根据研究分子的結構(亦即原子在分子中的位置)和研究分子形成及离解时能量的比值的結果，可以确定化学鍵的典型能量和长度。表1-1列出了其中的对聚合物系統有意义的某些数据。聚

合物中的邻近的单键間角通常在 $105^{\circ} \sim 113^{\circ}$ 的范围内，这与四面体中的角 $111^{\circ}50'$ 相近。

表 1-1 化学键的某些典型长度和能量

键	键长, 埃	离解能量, 千卡 / 克分子
C—C (脂肪族)	1.35~1.55	59~79
C—C (芳香族)	1.39~1.42	/
C=C	1.30~1.34	100~125
C—H	1.08~1.12	87~94
C—N	1.38~1.47	49~60
C≡N	1.17	150~185
C—O	1.46	70~75
C=O	1.13~1.28	142~166
N—H	1.02~1.06	84~97
O—H	0.96~1.02	101~110

1-2 分子間的力:

試驗表明，甚至当共价分子中所有的主化合价都飽和之后，分子間还存在某种力的作用。它們通常被称为“分子間力”或“范德华力”。

(1)偶极力：存在着三种不同形式的分子間力，其中之一取決於偶极的定向作用。如果分子的不同部分具有大小相等，符号相反的电荷的話，則称这分子是极性的或具有偶极矩。当分子間距大时，这分子表现为电的中性系統但当分子間距与电荷間距相等时，电荷分离的影响变得重要并且导致产生两个或几个分子間相反的极間的引力。相互作用的能量值取決於偶极子的相对位置。热运动任何时候都反抗这种分子的定向，因此偶极的相互作用在很大程度上取決於温度。

(2)誘导力：偶极分子可以对周圍的沒有固定偶极子的分子发生影响。偶极子形成的电场可以引起周圍分子的电子和核的某种轉移並在此时形成誘导偶极子。使得固定和誘导偶极子相互吸引的分子間力称为“誘导力”。电子和核彼此相对轉移的能力称为分子的极化性。誘导的相互作用能量任何时候都是小的，而且，取決于温度。

(3)色散力：在沒有偶极子的物質中，分子間力的存在与惰性气体氦、氖等等一样，需要具备第三种类型的分子間力。这个力在普通分子間之化学键

的量子力学計算时确定。它們同样由於分子的极化而产生，但是这不是邻近的固定偶极子的作用引起的，而是由於其它的原因。所有的分子具有随時間变化的偶极矩，后者由於电子和核的相对位置改变而产生；这偶极矩按時間的平均值等於零。这种漲落現象导致电子云的变化，並形成引力。該引力与分子的光学性能密切有关，称之为“色散力”。所有的分子都呈现出这种力，並在分子中为“分子間力”中最大的（只有当分子中存在着很强的偶极子的情况下例外）。在不具有偶极子的物質中，仅仅有色散力的作用。它也不取決於温度。

(4) 分子間力的相互关系：所有类型的分子間引力的能量与分子間距的六次方成反比。当原子彼此的 处 过於近的时候，所产生的斥力反抗作为化学鍵力的那些力。在分子間的“平衡”距离时，方向相反的引力和斥力的大小相等；但是引力的能量大約比斥力的能量大10倍。平衡距离通常在3~5埃的範圍內。典型的分子間相互作用之斥力的能量为2~10千卡/克分子。並根据极化率和偶极矩分布在三种类型的分子間力之間，这可以从表1-2中看出。

(5) 氢鍵：在某些独特的鍵之某些方面，它是特別重要的（那种鍵可以看成是强的分子間鍵或弱的化学鍵）氢鍵在氢原子不与一个而与两个别的原子

表 1-2 不同类型的分子間力的能量

分子	偶极矩 德拜	极化率 ₂₄ 厘米 ³ ×10 ⁻²⁴	分子間力的能量 千卡/克分子			
			偶极的	誘导的	色散 的	总 的
Ar	0	1.63	0	0	2.03	2.03
CO	0.12	1.99	0.0001	0.002	2.09	2.09
HJ	0.38	5.40	0.006	0.03	6.18	6.21
HBr	0.78	3.58	0.16	0.12	5.24	5.52
HCl	1.03	2.63	0.79	0.24	4.02	5.05
NH ₃	1.50	2.21	3.18	0.37	3.52	7.07
H ₂ O	1.34	1.48	8.69	0.46	2.15	11.30

* 一个德拜—两个为 10^{-10} 静电单位的电荷相距 10^{-8} 厘米时的电偶极矩。

联系时形成。由於氢鍵仅仅可以形成一个共价鍵，所以現在认为，氢鍵在很大程度上具有离子鍵的特征，並且氢原子处在两个别的原子之間。鍵只能由

不帶負電荷以及甚至有一個非共用電子對的原子形成。例如，強的氫鍵可以由氫原子形成，比較弱的一氧、氮和氯原子。由其它元素的原子形成的氫鍵就不常見了。某些典型的氫鍵的能量值列於表 1-3 中。

表 1-3 氫鍵的性質

鍵	鍵長，埃	離介能量千卡／克分子
F—H—F	225~251	6.2
O—H—O	230~250	5.9~10.2
N—H—N	265	—
C—H—N	—	6.1~7.8
C—H—O	—	4.1~6.0

氫鍵對於各種物質的性質和結構有很大的意義。水和其它許多液體，例如醇以及 HF 的綜合分子，簡單有機酸的式聚物的形成，許多象尼龙、纖維素和蛋白質那樣的極性分子的重要結構特性，都取決於氫鍵。

1-3 分子間力和物理性質

分子間鍵的力在穩定的化合物的形成中不起重要的作用，但是它們引起個別分子的聚集以及形成固相或液相。因此許多物理性質，例如揮發性，粘度、表面張力，摩擦、混溶性、溶解性，都在很大程度上取決於分子間力。

從液態的（或固態的）聚集中移開分子所必需的全部能量稱為內聚力的能量。這能量取決於分子間力；它的大小幾乎等於恒容時的蒸發（或昇華）熱，並可以根據熱力學數據來確定。單位體積的內聚能有時稱為比內聚能或內聚能密度，其隨分子結構的變化可以用來說明分子間力對物質物理性質的影響。

(1) 揮發性和分子量，分子由液相轉移到氣相的傾向是它的動能的函數，因而也是溫度的函數。但是蒸發可以只在以下的情況下發生：當分子的動能等於（或大於）隨分子量增長的內聚能的時候。由此可見，在有機化合物系中沸騰溫度是分子量的函數。其次，隨着向比較高的分子量過渡，將達到這樣一點一分子上的全部內聚能超過化學鍵能。這時分子還在揮發以前就分開了。該點在分子量明顯地小於典型的聚合物的分子量時即達到。

熔點同樣地與內聚能有關。但是在這里依賴於分子的相對位置以及系統熵的因素是本質的。使用熱力學的述語，則可以指出，狀態的變化只有在下列情況下發生：如果自由能的變量

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S$$

是負的時候，亦即狀態的變化過程伴隨分子構型如此重大的變化，以至熵項 $T\Delta S$ 的能量值變得大於內聚力的能量。通常是具有高沸點的物質同樣也具有高的熔點。另一方面，熔點與分子結構之間的聯系相當複雜。其熔融熵低的對稱分子在比同類的、但又不那麼對稱的分子高的溫度下熔化。

(2)極性的影響：含有強的極性基團的分子具有對鄰近分子相當大的引力，這類物質具有高的沸騰和熔融溫度；在這些物質的一系列其它性質中，同樣表現出高的內聚能密度。

(3)混溶性和溶介性：這些性質也取決於分子間力。混合物與純的單組分的內聚能的差別是混合或溶解的熱效應。儘管這時熵的因素起作用，但是通常混合的正的熱量促進溶介性，而負的一障礙混溶性。由此可見，分子間力的研究得出了溶解性的規律：“同類物互溶”。

(4)分子間力和聚合物的類型：在表 1-4 中列出了對於某些典型聚合物鏈的單位長度上克分子內聚能的值。根據這些數據可以作出關於聚合物性質對分子間相互作用力的依賴關係的某些總結。

如果分子間力小且內聚能低 (1-2 千卡)，則聚合物具有相當柔順的鏈；它們容易受附加力的作用，並具有對橡膠或彈性體來說是特有的性質。如果

表 1-4 綫型聚合物的克分子內聚能值

合 物	重 复 单 元	长为 5 埃的鏈的克分子內 能 千 卡 / 克 分 子
聚 乙 烯	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	10
聚 丁 二 烯	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	11
聚 異 丁 烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	12
天然橡膠	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2- \end{array}$	13
聚氯乙 烯	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	2.6
聚乙酸乙 烯酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	32

表 1 - 4 (續)

聚苯乙烯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	4.0
聚乙烯醇	$-\text{CH}_2\text{CHOH}-$	4.2
聚 胺	$-\text{OC}(\text{CH}_2)_x\text{CONH}(\text{CH}_2)_y\text{NH}-$	5.8
纖維素	$\begin{array}{c} \text{CHOH}-\text{CHOH} \\ / \quad \backslash \\ -\text{CH} \quad \text{CH}-\text{O}- \\ \quad \quad \backslash \\ \text{CH}-\text{O}- \quad \text{CH}-\text{O}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	6.2

內聚能高（高於 5 卡），則物質呈現大的對附加力的抵抗力以及因而具有高的強度和好的機械性能。高的內聚能造成形成有序的結晶區的強烈趨勢；分子的對稱性促進同類的有序性。這些聚合物是典型的纖維狀材料。

在中間狀態，當克分子內聚能值為 2~5 千卡時，聚合物材料是典型的塑料。

有時也有不符合上述規律性的例外情況，而對稱性和熵因素的影響起了主要作用。例如在聚乙烯的普通的高度對稱之分子結構的情況下，它的結晶能力增強到這種程度：儘管內聚力很弱，而聚乙烯卻具有塑料或纖維狀聚合物的特性。

第二章 聚合物分子的近程結構和远程結構

2-1 概 述

聚合物系由高分子所組成，所以聚合物的結構應該包括高分子結構（鏈結構）與高分子聚集態結構兩部分。

分子結構通常是指孤立存在的分子的結構，即分子間作用力足夠小，可以略而不計時的結構。小分子的結構一般都是在氣態時進行研究，高分子在氣化前已分解了，所以只有在極稀的溶液中进行研究，但這時仍可能受到高分子與溶劑分子間相互作用的影响。

高分子由很大數目的結構單元所組成，每一個結構單元相當於一個分子。高分子的結構包含着結構單元的結構（近程結構）與整個高分子的結構（远程結構）兩部分。近程結構是化學結構與立體化學結構，這包括結構單元的化學組成、結構單元間的連結與空間排列的方式、連結的序列等問題。由於結構單元連接方式的多样性與复杂性，導致了綫型、交聯、支化、有規立構與無規立構以及順式和反式幾何異構的產生。

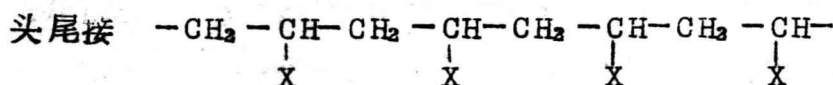
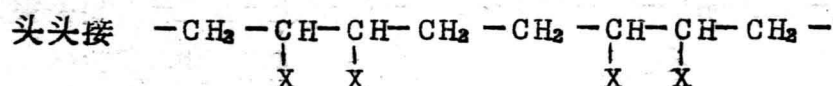
远程結構的內容是分子的大小與形態。分子的大小通常以聚合度或分子量來表示。由於高分子的大小往往是不均一的，要表征分子的大小，不僅要用聚合度，還須知道分子數（或重量）按聚合度的分布。分子的形態與鏈的柔性、剛性有關，所以鏈的柔性與剛性亦是远程結構的研究內容之一。

2-2 聚合物分子的近程結構

近程結構主要是指結構單元的連接與空間排列的問題。現在舉烯類與雙烯類聚合物為例，加以說明。

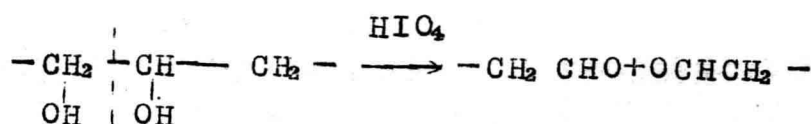
(1) 烯類聚合物和雙烯類聚合物

對於由 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ 類单体聚合成的聚合物，結構單元可以以頭對頭或頭對尾的方式連接起來。如：

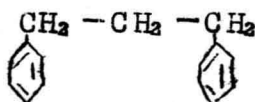


研究結構單元的連接方式可以用化學方法或從晶態結構的研究得到證明。化學方法是從高分子的降解產物的結構來推斷。例如從聚乙酸乙烯酯水解可

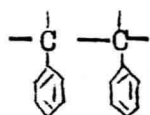
得到聚乙烯醇，聚乙烯醇再用 HIO_4 氧化，如是头头接，则应得到 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$



又如聚苯乙烯在 300°C 热裂解，得到



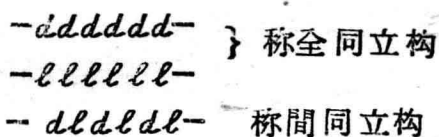
而得不到具有



结构的产物，这说明聚苯乙烯中单体单元都是以头对尾的方式连接起来的。

如果高聚物有结晶态，对晶态聚合物的研究可以定出等同周期，从而可以推断结构单元的连接方式。如 $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 等的聚合物都是可以结晶的。

对于 $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ 型聚合物，主链上有不对称的碳原子，因此存在着 d, l 构型。在结构单元的几何排列是有规则的重复的聚合物中，每两个单元连接时有可能：

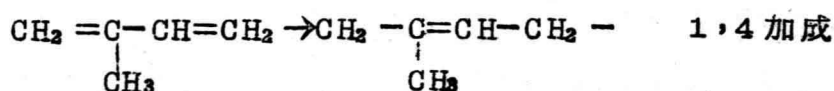


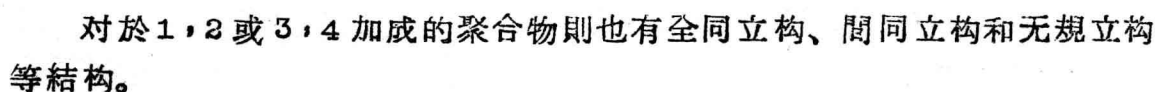
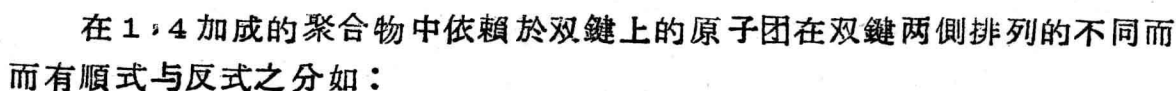
这种有规立构的聚合物可以借助特殊的催化剂来得到。而通常由自由基引发得到的则是无规立构的链分子：



无结构规整性。

在双烯类聚合物中，结构单元的连接方式要更为复杂得多，除了有头头接与头尾接的问题外，还依赖于双键开启的位置而有 1,4 加成（生成具有内双键的聚合物）、1,2 加成或 3,4 加成（生成具有外双键的聚合物）等的区别。例如：





从双官能团的单体得到的是綫型聚合物

