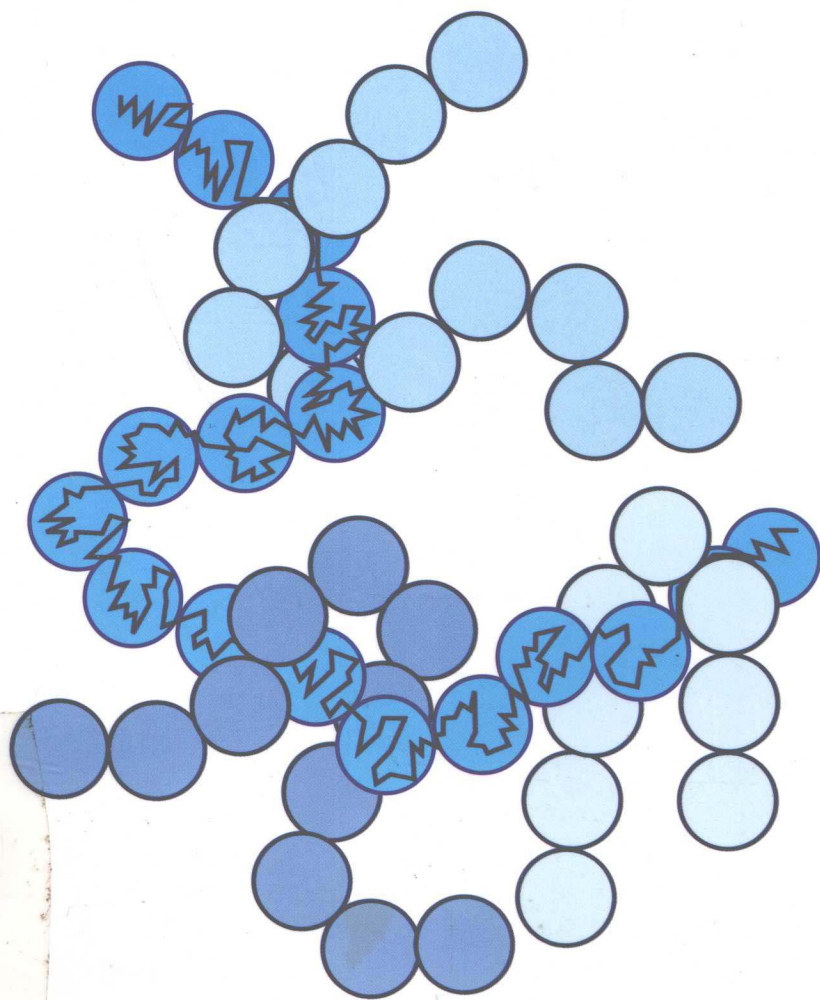


国家精品课程主讲教材

高分子物理学

吴其晔 张萍 杨文君 林润雄 编

 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



国家精品课程主讲教材

高分子物理学

Gaofenzi Wulixue

吴其晔 张 萍 杨文君 林润雄 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书为“高分子物理学”国家精品课配套教材,分上、下两篇。上篇为结构与分子运动篇,下篇为材料性能与功能篇。书中内容既保持了经典高分子物理学的范式,系统介绍了高分子链和高分子材料结构与物理性能的基本概念、基本理论和基本方法,又适度地介绍了近年来高分子科学,主要是高分子物理学的最新进展和研究热点,使读者在学习系统理论基础上了解相关的新知识,触及高分子科学的发展前沿。

本书为高分子材料与工程专业、高分子化学与物理专业本科生教材,也可供材料类其他专业学生、研究生及相关专业科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理学 / 吴其晔等编. —北京: 高等教育出版社, 2011.6

ISBN 978-7-04-028037-1

I. ①高… II. ①吴… III. ①高聚物物理学—高等学校—教材

IV. ①O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 020950 号

策划编辑 付春江
版式设计 张杰

责任编辑 刘佳
责任校对 王雨

封面设计 张楠
责任印制 韩刚

责任绘图 尹莉

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印刷 廊坊市文峰档案印务有限公司
开本 787×1092 1/16
印张 30
字数 740 000
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版次 2011年6月第1版
印次 2011年6月第1次印刷
定 价 46.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 28037-00

序

高分子物理学是高分子专业学生的重点专业基础课。它上承四大化学及高分子化学,下接高分子材料、高分子聚合工程、橡胶加工工程、塑料加工工程等专业教育,具有十分重要的地位。高分子物理学又是典型的学习难度大的课程,要在短时间内使学生认识高分子链的长链结构特征和复杂的多层次结构,了解特殊的分子运动形式和状态变化,理解高分子材料奇异的高弹性、黏弹性、松弛运动、强度与破坏、溶液与流变性、导电、发光等特性及其与材料结构的关系,无论对教师的“教”与学生的“学”都提出很高的要求。

为此,出版一本概念清晰、条理分明、选材准确、系统性强、深入浅出、符合认知规律的优秀教材对于保证教学质量是至关重要的。青岛科技大学的高分子物理课程在 2007 年被评为国家精品课程,以吴其晔教授为带头人的教学团队为山东省优秀团队,他们集几十年教学实践体会,融汇个人科研成果,披阅数载,几经修改,纂成此书,可谓多人多年心血的结晶。

我曾详细阅读书稿,据个人不太全面的体验,本书有以下特点令我欣赏:一、选材精细,结构合理,充分考虑了高分子物理学的理论范式,全面介绍了高分子材料的结构特点、分子运动特点及各种物理学、力学性能特点,给学生一个系统的知识框架。二、兼顾知识传统,紧跟时代步伐。在不少章节,适度地介绍了高分子科学在近 20 年取得的新成果,深入浅出地介绍了软物质、标度律、自相似性、串滴模型及导电高分子、发光高分子、耐热高分子等新概念、新理论、新模型,帮助学生了解高分子科学的最新发展。三、强调专业特色,结合个人科研体会。一本书如果没有特色,没有亮点,那么就混同一般、清汤寡水。而本书突出了青岛科技大学的专业特色,尤其是橡胶加工工程特色,同时分别介绍了各位老师在不同领域的成果和体会,读来令人感到亲切。

受青岛科技大学和高等教育出版社的委托,能为本书作序深感荣幸。我愿意向有志于我国高分子事业的青年学子推荐此书,认真研读,勤学善思,努力攀登科学高峰。希望大家共同努力,集思广益,多出好书好文章,推进我国高分子教育事业更加快速发展。

颜世岳

2010 年 10 月于上海交通大学

前 言

高分子物理学作为高分子科学的重要组成部分,近 20 年来又呈现一个新发展高峰。有趣的是,国内高分子科学工作者近来对“高分子物理学”的名称和涵盖内容发生了热烈讨论。有人认为,国内目前讲授的高分子物理不像传统意义上的物理学,更应该称为“高分子物理化学”;有人认为,应该称为“高分子材料物理”。国外几本著名教材也千姿百态,如 M. Rubinstein 著“Polymer Physics”、David L. Bower 著“An Introduction to Polymer Physics”和 G. Strobl 著“The Physics of Polymers”,成书思想和系统也大相径庭。

按照定义,物理学是研究自然界物质及运动规律的科学。但物理学研究内容庞大,细分又有许多分支。按物质结构层次来分,有核物理学、基本粒子物理学、原子物理学、分子物理学直至地球物理学、天体物理学和宇宙物理学。按物质特性来分,有力学、热学、电学、光学、磁学等。按研究对象和材料种类来分,有固体物理学、半导体物理学、金属物理学、超导体物理学、生物物理学等。虽然各门物理学之间联系紧密,但其理论范式和体系结构差别较大,不能强求一致。

至于高分子物理学,按照笔者的观点,应该属于按研究对象和材料种类分出的一门物理学分支。纵观这一类物理学,理论范式均为先介绍该类材料的结构特点及分子运动基本规律,然后介绍由此而表现的材料特性和应用前景,基本框架为“结构—分子运动—性能与应用”。高分子材料尽管结构复杂、结构层次丰富、分子运动模式众多、性能奇特,但仍不失为一类具有共同规律和特性的重要材料,属于软物质范畴,因此按这样一种范式来构建高分子物理学的基本内容,向读者详细介绍高分子材料的结构、性质及其关系是合理的。本书作者拥戴这一观点,认为当前国内几本主流高分子物理教材大体上是按此范式编撰,因此可以名正言顺地称为“高分子物理学”,无需更名。为强调该观点,本书还特地将高分子物理学分为两大篇,上篇为结构与分子运动篇,下篇为材料性能与功能篇。

另一方面,高分子物理学,尤其高分子凝聚态物理学的研究在近 20 年来取得了质的飞跃。以 de Gennes 为代表的一批高分子科学家突破传统的统计理论和平均场方法,发现高分子链的自相似结构、分形性及所遵循的标度律,提出高分子材料的软物质特性及关联函数、熵致相变、链滴概念、串滴模型、长程缠结等新概念、新模型。由于研究方法的突破,高分子物理学的研究领域得以扩展,从稀溶液推广到亚浓溶液、浓溶液和极浓溶液(熔体),从线性理论推广到非线性理论。笔者认为,标度律本质上就是研究非线性现象的方法与工具,提出标度律是一种方法论上的突破,具有重要的意义。因此为适应这一发展潮流,本书将以适当的篇幅介绍高分子物理学的最新进展,使读者在学习传统高分子物理基础上了解相关的新知识,触及高分子科学的最新发展前沿。

本书的另一特色是强调课程的工程性质,这与本校的专业特色和学生培养目标有关。本专业以橡塑加工工程为特色,因此在组织教材内容时更多地注重材料的结构—性能—应用间的联系,较多地介绍橡塑材料,尤其各种橡胶的结构特点和性能。书中也适度地介绍了各位作者在高分子科学领域自身的研究工作和成果,包括塑料的增韧改性,橡胶的结构与性能,橡胶松弛谱的

测定,熔体的流变性和流动不稳定性,聚合物的耐热耐寒性,激发态聚合物的导电性和发光性能等。作者希望通过这些介绍,一方面充实、丰富课程内容,同时也让学生体验科学研究的兴趣。本书会更更多地适合工科学生使用,当然也希望对其他专业学习高分子物理学的学生有所裨益。对于从事高分子专业的科研人员、教师及工程技术人员,作者希望以本书为媒介,通过各种方式进行交流,以求切磋学问,精益求精,共同提高。

青岛科技大学的高分子物理课程在 2007 年被评为国家精品课程,这是对我们常年工作在教学科研第一线教师的鼓励与鞭策。一门精品课程是几代教师几十年心血的结晶,同样地本书也由多名教师共同撰写而成。本书第 2、4 章由张萍教授撰写,第 5 章由吴其晔教授、张萍教授撰写,第 9 章由林润雄教授、肖建斌副教授撰写,第 10 章由杨文君教授、吴其晔教授撰写,其余第 1、3、6、7、8 章由吴其晔教授撰写,思考题及习题由周丽玲教授、陶勇博士选编,全书由吴其晔教授统稿。撰写过程中,得到国内许多高分子物理学界的前辈和同行的支持,颜德岳院士、吴世康教授、殷敬华教授等提出若干有价值的意见。本书的成稿与出版也得到国家自然科学基金会*、高等教育出版社、青岛科技大学教务处及高分子科学与工程学院的关心帮助。青岛科技大学高分子物理教研室的同仁为本书配套编制了电子讲稿。作者对此一并表示由衷感谢。

鉴于作者学识浅陋,文笔粗涩,书中缺漏失误之处在所难免,恳请诸位师长及读者朋友不吝指正。同时为佐证理论,本书选取了大量国内外专家学者的专著及论文中的数据图表,未曾一一面询允肯,敬请各位海涵。

吴其晔

2010 年 7 月于青岛市石老人国家旅游度假区科大花园

E-mail: wuqiye@qust.edu.cn

http://polymer.qust.edu.cn

* 作者承担的国家自然科学基金项目有: 59373116, 59973010, 50273016, 50573037, 50973050, 50390090, 20674043, 29374167, 50573036, 10576017。

目 录

上篇 结构与分子运动篇

第1章 绪论	3	参考文献	64
第1节 高分子材料的分类和命名	4		
1.1 高分子材料的分类	4		
1.2 高分子材料的命名	6		
第2节 高分子材料的主要结构特点	7		
2.1 巨大的分子量	7		
2.2 独特的分子几何形状	8		
2.3 结构的多分散性和多尺度性	10		
2.4 凝聚态结构的特点及材料的软物质特性	11		
第3节 高分子物理学发展简史	12		
思考题及习题	15		
参考文献	15		
第2章 高分子的链结构	17		
第1节 高分子链的近程结构	17		
1.1 结构单元的化学组成	17		
1.2 结构单元的链接异构	24		
1.3 结构单元的立体构型	28		
1.4 分子链的支化与交联	32		
第2节 高分子链的远程结构	36		
2.1 分子链的内旋转构象	37		
2.2 分子链的柔顺性及其表征	40		
2.3 影响分子链柔顺性的结构因素	44		
第3节 高分子链的构象统计	48		
3.1 均方末端距的几何计算法	49		
3.2 均方末端距的统计算法	52		
3.3 等效自由连接链的均方末端距及其讨论	54		
3.4 关于柔顺性定量表征的小结	58		
3.5 蠕虫状分子链模型	59		
物理量符号一览表	61		
思考题及习题	63		
		第3章 高分子材料的凝聚态结构	65
		第1节 高分子间作用力和内聚能密度	65
		1.1 静电相互作用	66
		1.2 氢键	67
		1.3 分子间配键作用	68
		1.4 憎水相互作用	68
		1.5 内聚能密度	69
		第2节 高分子材料的结晶态结构	70
		2.1 高分子晶体结构的特点	70
		2.2 晶体中高分子链的构象	72
		2.3 高分子材料的结晶形态	74
		2.4 结晶高分子的结构模型	78
		2.5 结晶度的计算和测量	81
		2.6 高分子材料的结晶过程	84
		2.7 影响高分子材料结晶的因素	86
		2.8 结晶聚合物的熔融	89
		第3节 高分子材料的非晶态结构	93
		3.1 高分子材料的非晶态	93
		3.2 非晶高分子材料的结构模型	94
		第4节 高分子材料的取向态结构	96
		4.1 取向态和取向结构单元	96
		4.2 取向方式	96
		4.3 取向度定义及测量方法	98
		第5节 高分子材料的液晶态结构	99
		5.1 液晶态及其分类	99
		5.2 高分子液晶的结构及性能特点	102
		第6节 多相高分子材料的织态结构	105
		6.1 高分子共聚物的织态结构	105
		6.2 高分子共混物的织态结构	107
		6.3 填充改性高分子材料的织态结构	108
		第7节 高分子材料的软物质特性和多尺	

度性	110	转变	130
7.1 软物质概念和高分子材料的软物质特性	110	2.3 交联高分子材料的力学状态及转变	132
7.2 高分子材料的时空多尺度性	117	第3节 高分子材料的玻璃化转变	133
附录 一些常见聚合物的晶胞结构数据	119	3.1 玻璃化转变温度的测量及其意义	133
物理量符号一览表	121	3.2 玻璃化转变的理论分析	139
思考题及习题	122	3.3 影响玻璃化转变的因素	149
参考文献	124	第4节 玻璃态和结晶态高分子材料的次级转变	164
第4章 高分子运动及高分子材料的力学状态	125	4.1 研究次级转变的方法	164
第1节 高分子运动的特点	125	4.2 玻璃态高分子材料的次级转变	165
1.1 运动单元和运动模式的多重性	125	4.3 结晶高分子材料的次级转变	167
1.2 分子运动的时间依赖性	127	第5节 高分子材料的黏流转变	168
1.3 分子运动的温度依赖性	128	5.1 黏流转变及分子运动特征	168
第2节 高分子材料的力学状态及转变	128	5.2 影响黏流转变温度的因素	168
2.1 非晶态线形高分子材料的力学状态及转变	129	附录 常见高分子材料的玻璃化转变温度	169
2.2 结晶高分子材料的力学状态及转变	129	物理量符号一览表	175
		思考题及习题	176
		参考文献	177

下篇 材料性能与功能篇

第5章 高分子材料的高弹性和黏弹性	181	4.1 影响应力松弛与蠕变的主要因素	206
第1节 描述力学性能的基本物理量	181	4.2 影响动态力学性能的主要因素	207
1.1 形变与应力	181	4.3 次级转变与低温黏弹性	211
1.2 简单剪切形变	182	第5节 叠加原理及其应用	212
1.3 均匀拉伸形变	182	5.1 时温等效原理	212
1.4 体积压缩或膨胀	183	5.2 Boltzmann 叠加原理	215
第2节 高弹形变的特点及理论分析	184	5.3 松弛时间谱和推迟时间谱	216
2.1 高弹形变的特点	184	物理量符号一览表	217
2.2 平衡态高弹形变的热力学分析	184	思考题及习题	218
2.3 高弹形变的分子理论	186	参考文献	219
2.4 高弹形变的唯象理论	190		
第3节 线性黏弹性现象及其数学描述	192	第6章 高分子材料的力学强度及破坏	221
3.1 应力松弛现象, Maxwell 模型	192	第1节 高分子材料的应力-应变特性	221
3.2 蠕变和蠕变恢复现象, Kelvin 模型	194	1.1 应力-应变曲线及其类型	221
3.3 复杂黏弹性模型	197	1.2 影响应力-应变行为的外部因素	225
3.4 动态力学松弛现象	201	1.3 关于屈服变形的讨论	227
第4节 影响黏弹性的主要因素	205	1.4 强迫高弹形变与“冷拉伸”	229
		第2节 高分子材料的破坏和强度	232

2.1 宏观破坏方式	232	4.1 稀溶液与浓溶液的分界浓度——接 触浓度	307
2.2 关于断裂过程的讨论	235	4.2 亚浓溶液的渗透压	309
2.3 高分子材料的强度	239	4.3 关联长度及链滴概念的提出	312
2.4 高分子材料的增强改性	243	第5节 关于高分子浓溶液的讨论	314
第3节 聚合物断裂力学	249	5.1 亚浓溶液和浓溶液的分界浓度—— 缠结浓度	314
3.1 线弹性断裂力学	249	5.2 分子链串滴模型和“长程缠结” 概念	315
3.2 弹塑性断裂理论, J 积分	251	5.3 缠结高分子的模型化——蠕动 模型	319
第4节 高分子材料的抗冲击性能和增韧 改性	253	第6节 关于高分子共混体系的讨论	322
4.1 抗冲击强度	253	6.1 高分子-高分子共混热力学	322
4.2 影响抗冲击性能的因素	255	6.2 关于吸热混合过程中相容性的 讨论	325
4.3 高分子材料的增韧改性	257	6.3 相图与相分离	328
物理量符号一览表	266	物理量符号一览表	334
思考题及习题	267	思考题及习题	337
参考文献	269	参考文献	338
第7章 高分子溶液性质及应用	271	第8章 高分子液体的流变性	340
第1节 高分子材料的溶解和溶胀	272	第1节 高分子液体的奇异流变性和流动 机理	340
1.1 高分子材料溶解过程的特点	272	1.1 奇异的流变性质	340
1.2 溶剂选择的主要原则	272	1.2 高分子黏流态特征及流动机理	343
1.3 溶解度参数的实验测量和理论 计算	275	第2节 高分子液体的基本流变性质	344
1.4 交联聚合物的平衡溶胀	278	2.1 基本物理量与基本流变函数	344
第2节 柔性链高分子稀溶液的热力学 性质	278	2.2 假塑性流体的流动规律	348
2.1 理想溶液的热力学性质	278	2.3 关于“剪切变稀”和熔体弹性的 说明	351
2.2 Flory-Huggins 稀溶液理论	280	第3节 关于高分子液体黏弹性的讨论	351
2.3 高分子溶液的“理想状态”—— θ 状态	284	3.1 影响剪切黏度的主要因素	351
2.4 Flory-Krigbaum 稀溶液理论简介	286	3.2 高分子液体弹性效应的描述	360
第3节 聚合物平均分子量、分子量分布及 测量方法	289	第4节 剪切黏度的测量方法	364
3.1 平均分子量及分子量分布定义	289	4.1 毛细管型流变仪测量表观剪切 黏度	364
3.2 膜渗透压法测数均分子量	292	4.2 恒速型双毛细管流变仪简介	368
3.3 光散射法测重均分子量	295	4.3 锥-板型转子流变仪简介	369
3.4 黏度法测黏均分子量	298	4.4 落球式黏度计的测量原理	372
3.5 相分离原理及聚合物按分子量的 分级	301	第5节 高分子熔体流动不稳定性	373
3.6 凝胶渗透色谱法测分子量及分布	303	5.1 挤出过程中的畸变和熔体破裂 行为	373
3.7 溶胀平衡法测交联聚合物的网链 平均分子量	306		
第4节 关于高分子亚浓溶液的讨论	307		

5.2 纺丝成型过程中的拉伸共振现象	381	参考文献	414
物理量符号一览表	383		
思考题及习题	384		
参考文献	385		
第9章 高分子材料的热学性能	387	第10章 高分子材料的电学性能和光	学性能
第1节 高分子材料的耐热性	387		416
1.1 表征耐热性的物理量	388	第1节 高分子材料的电学性能	416
1.2 高分子材料的热降解特性	392	1.1 高分子材料的极化和介电性能	416
1.3 影响热稳定性的因素及提高耐热性		1.2 高分子材料的电绝缘性和静电	
的方法	395	特性	424
第2节 高分子材料的耐寒性	404	1.3 高分子材料的导电性能和导电高分	
2.1 表征耐寒性的物理量	405	子材料	427
2.2 影响橡胶耐寒性的因素及提高耐寒		第2节 高分子材料的光学性能	435
性的措施	406	2.1 共轭有机材料的光致发光现象	435
第3节 高分子材料的热传导与热膨胀	410	2.2 共轭有机材料的电致发光现象	440
3.1 高分子材料的热传导	410	2.3 光伏打效应与有机聚合物太阳能	
3.2 高分子材料的热膨胀	412	电池	451
物理量符号一览表	413	2.4 聚合物的几何光学性能	455
思考题及习题	414	物理量符号一览表	458
		思考题及习题	459
		参考文献	460
附录	462		
主题词索引	462		
重要物理常数	471		
单位换算	471		

上 篇

结构与分子运动篇

第1章 绪 论

高分子材料(polymer materials)是以高分子化合物为基材的一大类材料的总称。

高分子化合物(macromolecular compound)又称为聚合物(polymer)或大分子(macromolecule)。按照1994年国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐的定义,认为其为同义词,定义为“由一种或几种结构单元通过共价键连接起来的相对分子质量很高的化合物”。这里含有三层意义:一是此类分子的相对分子质量很高,达到 $10^4 \sim 10^7$,因此称为大分子或高分子;二是具有少数几种重复结构单元,排列规律性强;三是结构单元间以共价键连接。高分子化合物由小分子通过聚合反应制得,多呈链状分子结构。用于聚合的小分子称为单体(monomer)。由同种单体聚合而成,只有一种重复结构单元的聚合物称为均聚物(homopolymer),由两种或两种以上单体共聚合而成,有多种结构单元的聚合物称为共聚物(copolymer)。

需要将高分子材料和高分子化合物加以区别。本书中高分子化合物单指聚合物分子,高分子材料则指由大量聚合物分子在一定环境温度、压力下凝聚而成的一种物质状态,通常为固态或液态(高分子材料无气态)。迄今人们使用的高分子材料均为多链聚集的聚合物材料。聚合物分子从逐个的单链状态凝聚成多链凝聚态,构成一种材料,其表现的性质发生很大变化。因此本书在讨论高分子材料的结构时,首先研究聚合物分子链的化学结构和几何形态,而后讨论由大量分子链聚集而成的材料凝聚态结构的特点。两者研究的结构层次不同,但相互联系紧密,它们共同影响和决定着高分子材料的性能和功能。

自从20世纪20年代H. Staudinger提出“高分子”概念以来,高分子科学和高分子材料工业取得突飞猛进的发展。高分子材料作为材料领域的后起之秀,早已在国民经济、国防建设和尖端技术等各领域得到广泛应用,成为现代社会生活不可或缺的重要资源。2007年全世界高分子材料总产量已达到年产3.0亿吨。除人们熟悉的合成树脂、合成纤维、合成橡胶外,20世纪后半叶起高分子材料又在电、磁、光、医用、生物、环境保护等领域得到应用,涌现出形形色色性能特异的功能高分子、医用高分子、生物高分子和环境友好高分子等品种。高分子材料在人类社会进步和发展进程中发挥着日益重要的作用。

与此同时,经过近一个世纪的发展,“高分子科学与工程”学科的基本框架已经形成,主要有三大分支:高分子化学(polymer chemistry)、高分子物理学(polymer physics)、高分子工程学(polymer engineering)。各分支的主要内容为:①从化学角度出发,研究高分子化合物的化学组成、键性、合成原理、结构与性能的关系,设计研制新化合物和新材料,研究新聚合方法;②从物理学角度出发,研究高分子材料的分子结构、分子运动形态、凝聚态结构及变化规律,以及各层次结构与材料物性的内在联系,为正确合理地开发、使用高分子材料提供理论依据;③从工程学角度出发,研究材料的合成工艺、加工方法、加工设备以及由此产生的对材料结构、形态、性能的影响规律,开拓高分子材料应用范围,提高高分子制品品质。

高分子物理学是高分子科学最重要的组成部分。按照Kuhn、P. J. Flory等人奠基的框架,高分子物理学的核心内容和主要线索是研究材料结构与性能的关系。具体地说,是研究高分子材

料的化学组成、微观及亚微观结构、分子运动及状态转变,以及结构特征及变化与其作为材料在使用过程中的性能、功能间的关系。因此它必然涉及高分子化合物,涉及化合物的分子组成、链状或网状分子的结构特点,与高分子化学关系密切。高分子物理学关于分子链微观结构及运动规律的研究结果直接反馈给高分子化学家,为其进行分子设计,研究开发新品种化合物提供依据。另一方面,它又涉及高分子材料,包括材料的各种凝聚态及相态转变特点,材料的力学、热学、电学、光学、生物医学性能及这些性能与材料结构的关系,与高分子工程学密不可分。高分子材料的最终结构是在聚合工程和加工工程中形成的,高分子物理学关于材料化学结构和凝聚态结构的演变与材料性能关系的研究,对于优化高分子工程的配方、工艺、设备、模具设计具有直接的指导意义。由此可见,高分子物理学在分子科学与工程学科中占据十分重要的地位,是理解和掌握高分子材料的“化学组成(合成)—结构—形态—性能(或功能)—加工、使用方法及其相互关系”这一知识体系的核心基础学科。

第1节 高分子材料的分类和命名

1.1 高分子材料的分类

据不完全统计,迄今已知的高分子材料约几百万种,分类方法多种多样。下面按材料的来源和产生方式、材料的性能和用途、高分子主链化学结构进行简单分类。

1.1.1 按材料的来源和产生方式分类

按材料的来源和产生方式,高分子材料可分为天然高分子材料和人工合成高分子材料两大类。天然高分子材料为大自然的产物,又分为天然无机高分子材料和天然有机高分子材料。天然无机高分子材料是具有原子价键的高分子化的化合物,如石棉、石墨、金刚石和硅酸盐等。它们是在地球演变过程中,地壳从灼热熔融合态冷却固化时经受高温高压生成的。天然有机高分子材料是在生物体内制造出来的,又可以分为两类:一类与构成生命体的结构有关,如淀粉、纤维素等多糖类物质,丝、羊毛等硬蛋白质以及天然橡胶等烃类物质;另一类与生物体内化学反应的控制和遗传信息的记忆与传递有关,如脱氧核糖核酸(DNA)、核糖核酸(RNA)、酶蛋白质等。这类物质关系到生命的秘密和起源,目前最为人类所关注,研究工作开展得如火如荼,这类大分子常称为生物大分子。

人工合成高分子材料是伴随着高分子科学的发展,在科学理论指导下通过化学反应(聚合反应、缩聚反应等)制得的具有巨大相对分子质量(即分子量, molecular weight, 按专业习惯及方便起见下文中将经常采用分子量这一术语)的合成材料,其中绝大部分为有机合成材料。最早出现的人工材料赛璐珞(1885年),即硝基纤维素,实际上还是天然高分子的化学衍生物。第一种真正的合成高分子材料于1910年问世,它是基于苯酚和甲醛反应得到的酚醛树脂,可用作电气零件和录音器材。随着高分子化合物概念的突破(Staudinger, 1920年),高分子化学和高分子物理学理论的迅速成长,以及石油化学工业和高分子材料工业的大规模发展,越来越多的人工合成高分子材料相继被研究开发,并迅速投入大规模生产,成为世界经济和科学技术发展最重要的材料品种之一。其中一些代表性产品的研制开发时间见表1-1。

人工合成高分子材料的出现是材料科学和工程中具有重大意义的事件。因为在漫长的人类

发展史中,从木器时代、石器时代、青铜时代到铁器时代,人类使用的材料大都是自然界的现成样品,唯独人工合成高分子材料完全是人类凭借自身的智慧创造出来的新品种材料。德文称高分子材料为“Kunststoff”,蕴含“艺术材料”之意。本书涉及的高分子材料主要指人工合成有机高分子材料。

表 1-1 一些人工合成高分子材料的商业化时间

时间	材料品种	缩写符号	生产厂家
1909	酚醛树脂	PF	General Bakelite Co. (通用酚醛树脂公司)
1927	聚氯乙烯	PVC	Goodrich Co. (固特异公司)
1929	苯乙烯-丁二烯无规共聚物	SB copolymer	Farben Co. (法本公司)
1930	聚苯乙烯	PS	Farben/Dow Co. (法本-道公司)
1936	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	Rohm and Haas Co. (罗本哈斯公司)
1936	尼龙-66	PA-66	Du Pont Co. (杜邦公司)
1939	聚乙烯	PE	ICI (帝国化学公司)
1943	聚二甲硅氧烷	PDMS	Dow Corning Co. (道-康宁公司)
1954	聚对苯二甲酸乙二醇酯	PET	ICI (帝国化学公司)
1960	聚对苯二甲酰对苯二胺	PPTA	Du Pont Co. (杜邦公司)
1982	聚酰亚胺	PEI	GEC (通用电气公司)

注:自方征平,等. 高分子物理. 杭州:浙江大学出版社,2005.

1.1.2 按材料的性能和用途分类

按照材料物理、力学性能的差异和按照材料在人类生活和在国民经济建设中的主要用途,高分子材料大致可分为塑料、橡胶、纤维、薄膜、黏合剂、涂料、油墨等不同类型。近年来,一批新型高分子材料被赋予新的功能,如导电、磁性、发光、阻尼性能、环保功能、生物-医用功能等,于是又划分出新的功能高分子材料及生物-医用高分子材料。

这种划分也与材料的化学结构和凝聚态结构特点有关。若在使用条件下(常温常压下)材料的凝聚态处于玻璃态或结晶态,主要利用其刚性、强度、韧性作结构材料使用者称为塑料(plastics),塑料按受热时性能的变化分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。若在使用条件下(常温常压下)材料的凝聚态处于高弹态,主要利用其极其优异的回弹性作缓冲或密封材料使用者称为橡胶(rubber),或称为弹性体材料(elastomer)。这类材料通常分子链柔顺性好,玻璃化转变温度低,具有体型网状分子结构,加工工艺较为复杂。另外纤维(fibre)、薄膜(film)、黏合剂(adhesives)、涂料(paint)等主要根据其实际用途来分类。功能高分子材料及生物-医用高分子材料也是根据其特殊的功能和应用范围加以区别。

严格地讲,这种分类法不够科学。因为一种高分子材料,根据配方和加工方法、工艺条件的不同,可能在一种条件下制造成塑料制品,在另一种条件下又制造成纤维、薄膜或黏合剂。例如聚氯乙烯在许多情况下用作塑料,但也可纺丝而制成氯纶纤维;尼龙和涤纶是典型的纤维制品,但生产尼龙、涤纶的原料聚酰胺和聚酯又是非常好的工程塑料原料。

1.1.3 按高分子主链化学结构分类

高分子化合物可根据高分子主链化学结构进行区分,主要可分为碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子、无机高分子等几类。

碳链高分子(carbon chain)指高分子主链完全由碳原子构成。这是最重要的一类高分子化合物,绝大多数烯烃类和二烯烃类聚合物都属于碳链高分子。根据主链上碳原子间化学键的类型,又分为饱和键碳链高分子和不饱和键碳链高分子。凡主链上只有饱和的 σ 键者为饱和键碳链高分子;主链上除饱和的 σ 键外,还有不饱和的 π 键者,称为不饱和键碳链高分子。一些重要的碳链高分子及其重复结构单元的表达式见第2章表2-1。

杂链高分子(heterogeneous chain)指高分子主链中既有碳原子,又有氧、氮、硫等其他原子。常见的这类聚合物有聚醚、聚酯、聚酰胺、聚脲、聚砜、聚硫橡胶等。一些常见杂链高分子的例子见第2章表2-2。

元素有机高分子(elementorganic polymer)是指高分子主链中没有碳原子,而由硅、硼、铝、氧、氮、硫、磷等原子组成,但侧基却由有机基团如甲基、乙基、芳基等基团组成。典型的例子是有机硅橡胶。

若主链和侧基上均无碳原子,这类高分子称为无机高分子(inorganic polymer)。元素周期表中IV A族元素除碳元素外,其他元素也具有相当的共价键合性能,特别是硅酸盐(如硅酸钙、硅酸钠)。此外磷氮化合物也能聚合成高分子,如聚氯化磷腈(聚二氯氮化磷)为一种典型的无机高分子。

还有其他一些分类方法。如按合成方法分类,有加成聚合物(addition polymer)和缩合聚合物(condensation polymer)之分;按分子量高低分类,有低聚物(也称为齐聚物,oligomer)和高聚物(high polymer)之分,本书中除特别说明外,所有聚合物均指高聚物;按受热时材料结构性能的变化分类,有热塑性聚合物(thermoplastic polymer)和热固性聚合物(thermoset polymer)之分等。有些分类方法在分子化学中已作介绍,有些将在以后章节介绍。

1.2 高分子材料的命名

由于高分子化合物和高分子材料种类繁多,命名比较复杂。1973年国际纯粹与应用化学联合会提出了以结构为基础的系统命名法。

最简单的化学结构名称由构成聚合物的单体名称,再冠以“聚”字组成。大多数烯烃类单体聚合物均采用此法命名,如聚乙烯(polyethylene,缩写PE)、聚丙烯(polypropylene,缩写PP)、聚苯乙烯(polystyrene,缩写PS)、聚丁二烯(polybutadiene,缩写PB)、聚甲基丙烯酸甲酯[poly(methyl methacrylate),缩写PMMA]等。

有些聚合物,以一类材料中所有品种共有的特征化学单元名称来命名。如环氧树脂(epoxide resin,缩写EP)是一大类材料的统称,该类材料都具有特征化学单元——环氧基(epoxy),故统称为环氧树脂。另如聚酰胺(polyamide,缩写PA)、聚酯(polyester)、聚氨酯(polyurethane,缩写PU)等杂链聚合物也均以此法命名,它们分别含有特征化学单元——酰胺基、酯基、氨基。各类材料中的某一具体品种往往还有更详细的名称以示区别,如聚酰胺(PA)中有尼龙-6、尼龙-66等品种;聚酯中有聚对苯二甲酸乙二醇酯(缩写PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(缩写PBT)等。

有些聚合物,取生产该聚合物的原料名称来命名。如生产酚醛树脂(phenol-formaldehyde resin,缩写PF)的原材料为苯酚和甲醛,生产脲醛树脂(urea-formaldehyde resin,缩写UF)的原料为尿素和甲醛,取其原料简称,后面再加上“树脂”(resin)二字,构成聚合物名称。

共聚物的名称多从其共聚单体的名称中各取一字组成。有些共聚物为树脂,则再加“树脂”

二字构成其新名。如 ABS 树脂, A、B、S 三字母分别取自其共聚单体丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的英文名首字母。有些共聚物为橡胶, 则从共聚单体中各取一字, 再加“橡胶”二字构成新名。如丁苯橡胶的“丁”、“苯”二字取自共聚单体“丁二烯”、“苯乙烯”; 乙丙橡胶的“乙”、“丙”二字取自共聚单体“乙烯”、“丙烯”等。

聚合物化学名称的标准英文名缩写因其简捷方便而在国内外广泛采用。英文名缩写采用印刷体、大写、不加标点。表 1-2 列举了最常见的聚合物缩写名称。

表 1-2 常见的聚合物缩写名称

聚合物	缩写	聚合物	缩写	聚合物	缩写
聚乙烯	PE	聚甲醛	POM	天然橡胶	NR
聚丙烯	PP	聚碳酸酯	PC	顺丁橡胶	BR
聚苯乙烯	PS	聚酰胺	PA	丁苯橡胶	SBR
聚氯乙烯	PVC	ABS 树脂	ABS	氯丁橡胶	CR
聚丙烯腈	PAN	聚氨酯	PU	丁基橡胶	IIR
聚丙烯酸甲酯	PMA	乙酸纤维素	CA	乙丙橡胶	EPR

除化学结构名外, 许多高分子材料产品还有商品名称、专利商标名称及习惯名称等。商品名称、专利商标名称多由材料制造商自行命名。许多厂家制订了形形色色的企业标准, 由商品名不仅能了解到主要的聚合物基材品质, 有些还包括了配方、添加剂、工艺及材料性能等信息。习惯名称是沿用已久的习惯称谓, 如聚酯纤维习惯称为涤纶; 聚丙烯腈纤维习惯称为腈纶, 尼龙纤维习惯称为锦纶等。

第2节 高分子材料的主要结构特点

2.1 巨大的分子量

与普通小分子化合物相比, 高分子化合物具有独特的结构特征。最重要的结构特点是分子巨大, 分子量往往达到十几万、几十万甚至几百万, 这是讨论高分子材料结构、性能时必须时刻关注的要点。聚合物高分子与单体小分子在化学组成上并无很大差别, 但由于分子量不同, 凝聚态性能有巨大差异。如乙烯单体在常温常压下呈气态, 而聚乙烯在常温常压下为固体塑料, 具有相当高的强度和韧性。高分子材料的许多奇特和优异的物理性能, 如高弹性、黏弹性、结晶性、物理松弛行为等都与高分子的巨大分子量有关。

同种高分子化合物的分子量可能不同, 不同分子量的材料所生产的制品性能、寿命差异很大。因此在研究或使用任何一种高分子材料时, 测量分子量大小是首要的、不可或缺的任务。高分子的分子量是在稀溶液状态下测定的, 本书第 7 章介绍了几种科学测量方法。实际工程中, 橡胶制品厂测量每一种胶料的门尼黏度 (Mooney viscosity), 塑料制品厂测量各批次树脂料的熔体流动指数 (melt flow index), 目的都是了解物料的对分子质量, 据此确定和修正生产工艺条件, 估计制品性能的优劣。

高分子化合物除分子量巨大外, 另一特点是具有多分散性。也就是说, 一种聚合物内的高分