



普通高等教育“十二五”规划教材

聚合物结构与性能

(结构篇)

马德柱 主编



科学出版社

内 容 简 介

本书共9章,包括聚合物链近程结构,聚合物链远程结构,聚合物非晶态,聚合物结晶态,聚合物液晶态,聚合物共混物相分离热力学,聚合物共混物相分离动力学,结晶聚合物共混物相容性、结晶、熔融与相分离,聚合物分子运动。

本书深入地阐述了高分子物理基本概念,概念的论证主要用实验研究成果,同时适当引用高分子物理基本理论。重点介绍溶液光散射、固体小角激光光散射、广角X射线衍射及其径向分布函数测定,小角中子散射及相互作用参数测定方法原理与应用,尽量反映当今高分子科学对高分子物理基本概念的认识水平。本书的章和节划分得比较细,各章具有明显的独立性,各节也有相对独立性,方便教与学,各章列有相关文献,便于拓展学习内容。

本书可作为高等学校高分子物理及相关专业的高年级本科生和研究生教材,还可供学校、研究所、工厂企业的高分子科学与工程等领域的科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚合物结构与性能. 结构篇/马德柱主编. —北京:科学出版社,2012
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-03-034047-4

I. ①聚… II. ①马… III. ①高聚物结构-结构分析-高等学校-教材
IV. ①O631.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第070275号

责任编辑:丁 里 / 责任校对:魏桂芬
责任印制:闫 磊 / 封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

化学工业出版社印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年5月第一次印刷 印张:28 1/2

字数:702 000

定价:68.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《聚合物结构与性能》(结构篇)编写委员会

第1章	聚合物链近程结构		马德柱
第2章	聚合物链远程结构		
	高分子链柔性 with 构象统计	}	马德柱
	高分子晶格中链与蠕虫状链的构象		
	聚合物的分子量与分子量分布	}	薄淑琴
	无规共聚物的组成统计分布与序列分布		
第3章	聚合物非晶态		马德柱
第4章	聚合物结晶态	闫寿科	刘天西
第5章	聚合物液晶态		黄勇
第6章	聚合物共混物相分离热力学		
	引言		马德柱
	聚合物共混物相分离热力学	安立佳	马德柱
第7章	聚合物共混物相分离动力学		马德柱
第8章	结晶聚合物共混物相容性、结晶、熔融与相分离		马德柱
第9章	聚合物分子运动		马德柱

序 言

中国科学技术大学的高分子物理专业和高分子物理教学开创人是已故的钱人元先生, 50 年前他亲自讲授基础物理化学、专业基础课高分子物理化学及高分子物理专业(高分子链构象统计、高分子溶液、聚合物力学性能及聚合物电性能)。学生一致反映其教学概念清楚, 内容精练严谨, 深入浅出。他的第一遍全面讲授高分子物理为我国高分子物理教学奠定了坚实的基础。他很重视培养锻炼中国科学院化学研究所高分子物理研究室的研究员, 他们先后为中国科学技术大学高分子物理与高分子化学专业本科生接续讲授了上述课程, 与此同时中国科学技术大学高分子物理教研室的教师们也已开始成长, 只是在中国科学技术大学下迁到合肥后才独立承担起高分子物理专业的全部本科生的专业教学, 经过 10 年多的锻炼提高, 根据钱人元先生讲授高分子物理化学课的笔记整理出版了《高聚物的结构与性能》一书(科学出版社, 1981 年第一版)。在该书出版前后, 中国科学院化学研究所高分子物理研究室的研究工作对中国科学技术大学高分子物理教研室有着多方面的影响, 钱人元先生对我们当中的每一位的起始性研究工作都给予过鼓励与指导。应该专门提及的是, 钱人元先生在 1982 年 12 月教育部委托中山大学在广州举办的全国高等学校高分子化学与物理教学研讨会(中华人民共和国成立 30 多年以来第一次高分子教学学术会议, 会上冯新德、唐敖庆、何炳林、于同隐、林尚安几位老先生也做了专题报告)上做了题为“高分子聚集态的几个基本问题”的报告, 由马德柱、何平笙根据录音整理, 经钱人元先生审阅后发表于冯新德、唐敖庆、钱人元、何炳林、于同隐、林尚安等著的《高分子化学与物理专论》一书中(中山大学出版社, 1984 年)。这一报告实际是后来钱人元先生主持的“高分子凝聚态基本物理问题重大项目”的研究思想首次在全国会议上提出, 对我国高分子物理的研究与发展起了重要的推动作用。在这之后, 在全国改革开放的大潮中我校高分子物理教研室的同仁们也纷纷出国进修深造。就是在这样的背景之下, 科学出版社提出修改《高聚物的结构与性能》第一版的要求, 由马德柱、何平笙、徐种德、周漪琴四位执笔, 从结构、力学性能、电学性能、溶液性质等方面充实提高, 使之更适应高分子物理教学发展中的需要, 于 1995 年《高聚物的结构与性能》一书的第二版由科学出版社出版, 在中国科学技术大学及其他高校高分子物理教学中应用至今。

2003 年科学出版社提出修改《高聚物的结构与性能》第二版, 从实际情况考虑科学出版社同意由我出面邀请中国科学院化学研究所和长春应用化学研究所有关研究员重新编写, 书名定为《聚合物结构与性能》, 由结构篇与性能篇构成。本书编写曾获中国科学院科学出版基金支持, 由于多方面实际困难未能如期完成编写, 承蒙科学出版社能够理解, 并耐心协助, 时至 9 年后的今天才完成编写和出版。在编写过程中继续学习钱人元先生开创高分子物理教学的精神, 认真借鉴至今国内外出版的高分子物理教科书和有关专著。

本书深入地阐述了高分子物理基本概念, 概念的论证主要用实验研究成果, 同时适当引用高分子物理基本理论。比较详细地介绍溶液光散射、固体小角激光光散射、广角 X 射线衍射及其径向分布函数测定, 小角中子散射及分子间相互作用参数测定的实验方法原理与应用, 尽量做到反映当今高分子科学对高分子物理基本概念的认识水平。特别是翻译了 Flory 的

“Molecular Configuration in Bulk Polymers”和 de Gennes 的“Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles”两篇具有代表性的论文,希望学生和读者走近这两位高分子物理大师。所属各章比较正规地列出相关文献,以便学生和读者查阅原始文献或拓展学习内容。

《聚合物结构与性能》(结构篇)内容要旨

聚合物链近程结构:近代研究成果确认大分子链概念,链结构单元化学结构与构型,链内与链间分子相互作用。

聚合物链远程结构:大分子链柔性 with 统计构象,大分子链尺寸与无扰形态,链远程相互作用与排除体积效应,大分子链多分散性与统计分子量,共聚物链组成与分布,链序列结构与分布。

聚合物非晶态:聚合物非晶态判据,无定形聚合物的短程有序概念及广角 X 射线衍射径向分布函数定量表征,中子衍射测定本体均方旋转半径直接证明了本体聚合物无定形态链无扰构象,聚合物无定形态链堆砌的基本物理图像。

聚合物结晶态:聚合物结晶形成具有三维远程有序点阵结构的多晶体,晶相与非晶相并存,聚合物结晶形态球晶最普遍,只有聚合物稀溶液可长成单晶,聚合物结晶熔融转变为一级热力学相变,聚合物结晶分子链堆砌为非近邻规整折叠,聚合物结晶动力学表明聚合物结晶速率差异悬殊。

聚合物液晶态:聚合物液晶态形成的必要条件是无主链或支链必须具有刚性长径比足够的介晶结构单元,统计热力学理论阐明溶致液晶有一临界浓度,向列型、胆甾型及近晶型聚合物液晶呈现一维或二维有序,聚合物液晶相转变也有动力学特征,聚合物液晶纺丝呈现高模高强而其电磁性质决定显示功能。

聚合物共混物相分离热力学:聚合物共混物相容性概念。聚合物相分离热力学揭示了最低和最高临界共容温度曲线相分离行为,它们的每一种行为都可以呈现不稳(旋节)相分离和亚稳(双节)相分离。

聚合物共混物相分离动力学:旋节相分离线性理论给出了相分离过程中组成涨落弛豫速率线性方程,固体小角激光光散射证明了旋节相分离初期线性行为,从而可以得到旋节相分离参数及相应的分子参数。旋节相分离后期则呈现为非线性行为,需要用标度律(或幂律)来描述,在相应条件可发生双节(成核与生长)相分离,固体小角激光光散射可用于展示因条件变化而发生从旋节相分离转变到双节相分离的旋节曲线。从浊度法可以测定双节线。旋节线与双节线的重合顶点就是最低和最高临界共容温度。

结晶聚合物共混物相容性、结晶、熔融与相分离:单组分可结晶聚合物共混物相容性通过玻璃化转变随组成变化确定,相容体系常从谱带位移揭示分子间特殊相互作用是否存在或强与弱,反向色谱测定分子间相互作用参数有力证实了体系相容性。单组分可结晶聚合物共混物非晶组分分聚与结晶动力学特征。这种体系的热力学相互作用决定其熔点降低,进而可测定分子间相互作用参数。这种体系结晶与相分离的交叠导致它们的相互竞争。

聚合物分子运动:大分子链主干运动可分为两类,即局部链结构单元运动和大分子链整体运动,前者与聚合物玻璃化转变相关,后者应与聚合物熔体弛豫转变相关。玻璃化转变表现为体积收缩的转折点和 DSC 曲线的阶跃,也表现为动态力学谱和介电谱在温度及频率变化时主损耗峰和模量与介电常数的突变。自由体积理论已成功地解释玻璃化转变,并推导出了 WLF

方程和玻璃化转变 T_g 的分子量依赖关系式,与众多实验结果符合,而热力学理论和动力学理论对玻璃化转变的阐述远未达到同样水平。高分子科学界已取得的共识,玻璃化转变是一弛豫转变。与此同时玻璃化转变本质的理论问题尚未解决。大分子链整体运动在聚合物溶液中、熔体中客观存在,Rouse 的珠簧链模型成功地用于描述稀溶液中的分子动态力学(dynamics),而在聚合物本体中 de Gennes 的蛇行理论描述了分子动态力学行为,并得出大分子链构象更新弛豫时间(相当于零剪切黏度 η_0)和大分子链扩散系数(D)与分子量 M 的标度依赖关系两个重要推论,已为大量实验结果证实,从而确立了熔体聚合物中蛇行运动是描述大分子链整体运动的主要模型。至今有明确物理意义的大分子链整体运动的弛豫转变,尚未像玻璃化转变那样被实验所证实。

《聚合物结构与性能》(性能篇)共包括 11 章:

第 10 章聚合物高弹性,第 11 章聚合物黏弹性,第 12 章聚合物屈服、断裂与强度,第 13 章聚合物流变性,第 14 章聚合物介电性,第 15 章导电聚合物结构与性能,第 16 章聚合物光学性质,第 17 章聚合物热性能,第 18 章聚合物表面性质,第 19 章聚合物溶液热力学与溶液光散射,第 20 章发展中的聚合物结构与性能关系。

聚合物分子链内与链间相互作用和聚合物分子运动是高分子物理的两块基石,它们的相互结合与作用决定了聚合物结构的形成,同样决定了聚合物性能的实现。它们的相互结合与作用的演变规律决定了聚合物结构与性能的关系。

本书的编写得到了科学出版社的信任和支持,特别是王志欣、杨向萍、丁里编辑的帮助为本书的编写成功提供了难得的条件。施良和先生和乔金梁教授推荐申报中国科学院科学出版基金,徐懋教授多次提供有益讨论与建议,所有编写人员友好合作,马永梅研究员在编写全过程中给予了多方面具体支持,他的实验室曹新宇和刘晓明老师及研究生们热情帮助,过梅丽教授、方世璧研究员、刘正平教授、贺昌城副教授、任志勇研究员、王志刚教授、杨靓博士、牛艳华副研究员、马荣堂教授、刘景江研究员参与有益讨论,在这里一并表示衷心感谢。本书选用了大量国内外专著与论文中的数据图表,在此一并表示感谢。

最后感谢我家人的关心与长时间支持,我的夫人罗筱烈教授一直身体欠佳,但始终是我的高分子化学的家庭顾问。

鉴于编者的学识水平有限,书中难免存在疏漏与不妥,恳请读者不吝指正。

马德柱

中国科学技术大学

2011 年 12 月于北京

目 录

序言

第 1 章 聚合物链近程结构	1
1.1 聚合物的特性与地位	1
1.2 链状大分子概念	3
1.2.1 现代线形大分子概念	4
1.2.2 现代高分子科学研究成果确认线形链式大分子概念	5
1.3 大分子链化学结构	6
1.3.1 全碳碳主链聚合物	6
1.3.2 主链含异性原子的聚合物	12
1.3.3 主链含环聚合物	17
1.3.4 共聚物	18
1.4 大分子链结构单元构型	20
1.4.1 链结构单元链接方式	20
1.4.2 链结构单元的有规立构	20
1.4.3 链结构单元的旋光异构	22
1.4.4 链结构单元的序列结构	24
1.4.5 聚合物链的支化与超支化	26
1.4.6 聚合物的交联网状结构	29
1.5 天然高分子	30
1.5.1 多糖	30
1.5.2 蛋白质与多肽	31
1.5.3 核酸	34
1.6 聚合物分子链内与分子链间相互作用	35
1.6.1 化学键	36
1.6.2 范德华相互作用	37
1.6.3 氢键	42
第 2 章 聚合物链远程结构	49
2.1 高分子链柔性与其构象统计	49
2.1.1 分子的内旋转和高分子链的柔性	49
2.1.2 高分子链的构象统计	53
2.1.3 高分子链尺寸的几何计算	57
2.1.4 近程相互作用对高分子链柔性的影响	59
2.1.5 远程相互作用:排除体积效应	62
2.2 高分子晶格中链与蠕虫状链的构象	64
2.2.1 高分子晶格中链的构象	64

2.2.2 蠕虫状链·····	66
2.3 聚合物的分子量与分子量分布·····	71
2.3.1 聚合物分子量的统计分布·····	71
2.3.2 聚合物的统计平均分子量·····	73
2.3.3 聚合物分子量分布宽度及其他·····	79
2.3.4 聚合物分子量分布函数·····	81
2.4 无规共聚物的组成统计分布与序列分布·····	84
2.4.1 无规共聚物的组成统计分布·····	85
2.4.2 升温淋洗分级和结晶分析分级及最新进展·····	91
2.4.3 无规共聚物的序列分布·····	102
第3章 聚合物非晶态 ·····	110
3.1 引言·····	110
3.2 聚合物非晶态判据·····	112
3.2.1 根据广角X射线衍射花样——弥散环或弥散峰判断聚合物非晶态·····	112
3.2.2 根据DSC热谱只呈现单一玻璃化转变判断聚合物非晶态·····	116
3.2.3 根据动态力学温度谱 α 损耗峰判断结晶聚合物中与晶区相伴的非晶态·····	118
3.3 聚合物非晶态的短程有序概念·····	119
3.3.1 小分子化合物的“长程有序”与“短程有序”·····	119
3.3.2 聚合物非晶态与小分子液体短程有序的可比性·····	124
3.4 无定形聚合物的短程有序的广角X射线衍射的径向分布函数研究·····	127
3.4.1 广角X射线衍射的径向分布函数研究无定形聚合物的短程有序·····	127
3.4.2 天然橡胶广角X射线散射示差径向分布函数分析·····	137
3.5 聚合物非晶态基本物理图像·····	144
3.5.1 聚合物非晶态本体中大分子链构象·····	144
3.5.2 本体聚合物的分子构象·····	145
3.6 聚合物非晶态的中子衍射研究·····	155
3.6.1 在无定形固体状态和浓溶液中中子衍射测定聚合物的分子链构象·····	155
3.6.2 低角中子散射研究熔融态和固态的聚苯乙烯与聚乙烯的分子链构象·····	163
3.7 聚合物非晶态的激基缔合物荧光光谱研究·····	173
第4章 聚合物结晶态 ·····	176
4.1 聚合物晶态的有序结构·····	177
4.2 聚合物的结晶形态结构·····	182
4.2.1 聚合物晶体中分子链堆砌模型·····	182
4.2.2 聚合物结晶形态与分子链堆砌·····	185
4.3 聚合物结晶热力学·····	196
4.3.1 熔融过程与平衡熔点·····	196
4.3.2 表面能和熔点降低·····	200
4.3.3 多重熔融现象·····	200
4.4 聚合物结晶动力学·····	205

4.4.1 实验方法	205
4.4.2 聚合物晶体的成核和生长过程	209
4.4.3 聚合物结晶速率与温度的关系	212
4.4.4 聚合物结晶动力学及其分析方法	215
4.5 异质表面上的聚合物结晶	220
4.5.1 聚合物横向结晶	220
4.5.2 聚合物附生结晶	221
4.6 聚合物的取向结构	226
4.6.1 聚合物的取向与结晶	226
4.6.2 晶态聚合物的取向	227
4.6.3 聚合物取向结构的应用	230
4.6.4 取向度及其测试方法	230
第5章 聚合物液晶态	241
5.1 液晶态的有序结构特征与分类	241
5.1.1 液晶态的分子结构特征	241
5.1.2 液晶态分类	242
5.2 聚合物液晶态低维有序与织构	244
5.2.1 聚合物液晶态的 X 射线衍射	244
5.2.2 聚合物液晶态织构	245
5.3 聚合物液晶态统计热力学理论	246
5.3.1 Onsager 理论	247
5.3.2 Flory 理论	248
5.3.3 Onsager 理论与 Flory 理论的实验比较	252
5.3.4 Maier-Saupe 理论在液晶聚合物体系的应用	253
5.4 聚合物液晶态热力学相转变与动力学	253
5.4.1 主链液晶聚合物	253
5.4.2 侧链型液晶聚合物	254
5.4.3 液晶态相转变动力学	255
5.5 液晶态的向错	257
5.5.1 液晶聚合物向列相的向错结构	257
5.5.2 液晶聚合物胆甾相的缺陷结构	263
5.6 聚合物液晶态的流变性与相转变电磁效应	267
5.6.1 液晶态的流变性	267
5.6.2 液晶态相转变的电磁场效应	268
第6章 聚合物共混物相分离热力学	275
6.1 引言	275
6.1.1 相容性定义	275
6.1.2 混容性定义	275
6.1.3 聚合物合金和界面相定义	276
6.1.4 增容定义	276

6.1.5 工程聚合物和工程聚合物共混物定义	276
6.2 聚合物共混物相分离热力学	281
6.2.1 Flory-Huggins 理论	281
6.2.2 状态方程理论	284
第7章 聚合物共混物相分离动力学	300
7.1 聚合物共混物相分离行为的两种机理:旋节相分离和成核生长相分离	301
7.2 聚合物共混物旋节相分离线性动态力学	306
7.2.1 旋节相分离线性理论	307
7.2.2 旋节相分离组成涨落弛豫与聚合物分子参数关系	308
7.2.3 光散射与旋节相分离过程中空间组成涨落弛豫的关系	309
7.3 旋节相分离的时间分辨光散射实验研究	311
7.3.1 时间分辨光散射实验装置及原理	311
7.3.2 时间分辨光散射测定相分离动态力学的聚合物共混物样品与制备	312
7.3.3 时间分辨光散射测定 PS/PVME 聚合物共混物相分离动态力学结果与分析	312
7.4 聚合物共混物相分离的旋节线与双节线的光散射实验测定	317
7.4.1 PS/PVME 聚合物共混物相图的光散射法测定	318
7.4.2 时间分辨(实时)光散射测定	319
7.4.3 PS/PVME 聚合物共混物相分离相图测定	319
7.5 旋节相分离中后阶段动态力学行为标度率	321
7.5.1 聚苯乙烯/聚甲基乙烯基醚临界组成共混物在旋节点温度下旋节相分离初始阶段动态力学结果与讨论	327
7.5.2 旋节相分离后期阶段中粗化过程的讨论	330
第8章 结晶聚合物共混物相容性、结晶、熔融与相分离	335
8.1 结晶聚合物共混物相容性	335
8.1.1 聚 ϵ -己内酯/聚氯乙烯(PCL/PVC)共混体系相容性	336
8.1.2 聚 ϵ -己内酯/聚氯乙烯共混体系的氢键相互作用	341
8.1.3 聚 ϵ -己内酯/聚氯乙烯共混体系分子间相互作用参数(反相色谱测定法)	347
8.2 结晶聚合物共混物结晶	355
8.2.1 结晶相容聚合物共混物的结晶温度范围	356
8.2.2 结晶相容聚合物共混物结晶的特征现象与行为	357
8.2.3 结晶相容聚合物共混物中结晶组分的球晶生长	361
8.2.4 结晶相容聚合物共混物结晶组分整体结晶	366
8.3 结晶聚合物共混物熔融与熔点降低	372
8.3.1 PVDF/PMMA 共混体系样品、制备与 DSC 测定扫描程序	372
8.3.2 PVDF/PMMA 共混物玻璃化转变、结晶、熔融研究结果	374
8.3.3 PVDF/PMMA 共混物熔点降低热力学本质讨论	380
8.4 结晶相容聚合物共混物相分离	385
8.4.1 模型结晶相容聚合物共混对其相图	386
8.4.2 PCL/PS 共混物的相分离与结晶行为	386
8.4.3 结晶与相分离同时发生机理的进一步认识	387

8.4.4 结晶与相分离两过程	388
第9章 聚合物分子运动	399
9.1 聚合物的玻璃化转变	400
9.1.1 聚合物玻璃化转变的实验观测	400
9.1.2 聚合物玻璃化转变理论	407
9.2 聚合物大分子链的整体运动	415
9.2.1 珠簧链模型分子理论	416
9.2.2 蛇行运动模型分子理论	424
9.2.3 在固定障碍物存在下一个聚合物分子链的蛇行运动	426

第 1 章 聚合物链近程结构

1.1 聚合物的特性与地位

本节标题中的聚合物主要指的是合成聚合物,特性指的是聚合物相对于金属、陶瓷、无机材料和有机小分子材料所具有的特性。

天然高分子材料(如纤维素、淀粉、蚕丝、天然橡胶等)早就为人类所利用。19 世纪就已经进行了天然高分子材料改性成功的试探,并逐步实现工业生产。人工合成的高分子材料(如聚甲醛、有机玻璃、聚苯乙烯、聚氯乙烯)也早在 19 世纪及 20 世纪初进行过成功的合成实验。但很长时间内人们都没有正确认识所合成的产物,不了解合成得到的聚合物是由链状大分子所构成。1920 年,Staudinger^[1]明确提出由主共价键连接而成的链状大分子概念,经过多方面的研究认证,于 20 世纪 30 年代初确认了链状大分子的概念^[2],被高分子科学界、工业界普遍接受,并促使高分子材料合成迅速发展。到了 20 世纪 50 年代,在 高分子材料工业(合成工业与加工成型工业)发展的基础上,高分子科学基本建立。高分子科学研究成果又推动高分子材料工业更迅速地发展。表 1.1 中列出了 20 世纪 90 年代初各种材料的世界产量。

表 1.1 20 世纪 90 年代初各种材料的世界产量

(单位:10⁶ t)

材料(material)	1984 年	1993 年
聚乙烯(polyethylene)	19.5	24.7
聚氯乙烯[poly(vinyl chloride)]	12.1	14.8
聚丙烯(polypropylene)	7.4	12.5
聚苯乙烯(polystyrene)	6.8	7.5
合成橡胶(synthetic rubbers)	9.0	7.4
酚和甲酚塑料(phenolic and cresylic plastics)	1.4	2.6
氨基塑料(amino plastics)	2.3	2.6
醇酸树脂(alkyd resins)	1.7	1.5
再生纤维素(regenerated cellulose)	0.5	0.2
非纤维素纤维(non-cellulosic fibres)	4.6	5.7
纤维素纤维(cellulosic fibres)	0.9	0.7
原钢(crude steel)	717.8	717.9
生铝(unwrought aluminium)	18.2	18.3
非精制铜(unrefined copper)	8.7	8.6

资料来源:Industrial Commodities Statistics Yearbook, New York, 1995.

从表 1.1 中可以看出,在这 10 年中,一些重要的金属世界年产量几乎没有变化,或者说是零增长。与此同时,聚合物中比较主要的品种年产量增长是明显的。这就表明高分子材料工业生产在这 10 年中的发展尤其快。如果粗略估计铝的密度是聚合物密度的 2 倍,而铜和钢的密度是聚合物密度的 6 倍,那么一些比较通用的聚合物年产量所占有的体积已经等于或者超

过铝和钢年产量所占体积的 60%。到了 21 世纪的今天,20 多年过去,虽然还不能列出更新的数据,但可以肯定地说,世界每年生产的高分子材料所占有的体积已经全面超过了各种金属材料占有的体积。高分子材料工业生产如此迅速地发展,其原因是多方面的,但最根本的原因应该是高分子材料具有其他类材料所无法取代的独有特性。

聚合物具有许多特性,具体介绍如下。

1. 聚合物的高弹性

最典型的高分子材料就是天然橡胶,各种轮胎基本上就是由硫化橡胶制成。它们所呈现的高弹性主要特征是:模量低,施加很小的力就可以发生很大的形变;可逆形变,形变量达百分之几百(如 600%)仍是可逆的,迅速形变恢复率可达 95%以上。

表 1.2 所列简单数据表明橡胶与钢材的力学性能差别很大,实际上橡胶的高弹性是聚合物所特有的,不同的聚合物在不同的条件下(温度、作用力、作用时间)呈现高弹性,橡胶的高弹性在室温使用条件下就可以充分地表现出来。

表 1.2 橡胶与钢力学性能简单对照

力学性能	钢	橡胶
弹性模量/Pa	2×10^{11}	$\leq 10^6$
可逆形变($\Delta l/l$)	$< 1\%$	$> 700\%$
断裂强度/Pa	2×10^9	3×10^7
断裂形变($\Delta l/l$)	$1\% \sim 5\%$	$> 800\%$

2. 聚合物的黏弹性

聚合物的黏弹性是指一种聚合物样品同时具有经典的弹性特征和黏性流动性特征的力学行为。金属和很多无机材料可以在强力的作用下表现出一定的弹性,也可以在高温下(1000℃左右)呈现黏性流动性。很多小分子有机材料本身就是黏流体,只有在特殊快速作用下才可能呈现为弹性体。但它们都很难同时表现出弹性和流动性。沥青是一种有机物固体,它比较容易同时显示出弹性和黏性流动。然而对于线形聚合物,黏弹性是一种普遍的特性,在一种应力应变过程中可以既有弹性形变又有黏性流动发生,永久形变出现是很容易的。研究聚合物黏弹性对于高分子材料的加工成型和应用十分重要,聚合物黏弹性吸引着众多的现代物理学家。一方面,还需要深入揭示链状大分子特征的力学行为以及宏观弛豫行为与微观弛豫行为的关系;另一方面,研究聚合物黏弹性是认识天然高分子材料和生物大分子材料各种行为的有效途径。

3. 聚合物的成纤性与成膜性

金属、无机材料也可以形成纤维和薄膜,而并非只有聚合物才具有成纤性和成膜性。聚合物成纤性与成膜性的特点是容易发生、能耗低、多样性和用途极为广泛。聚合物纤维已经是人类所用织物中最主要的成员,从最普通的织物到高级的纤维、手术缝合线、尖端科学技术中用的高模高强纤维及耐高温的碳纤维都是聚合物纤维或由聚合物纤维制备的。仅从农用膜、工业包装用膜、人类生活用膜就已经不难看出聚合物膜的地位,而各种各样的功能性聚合物膜(如多种多样的水净化过滤膜、选择性透气膜、电解质膜、光学器件膜、隐形眼镜膜、非线性光学

器件膜)更展示出了它们的发展前景。所有这一切都是与聚合物成纤与成膜特性直接相关的。

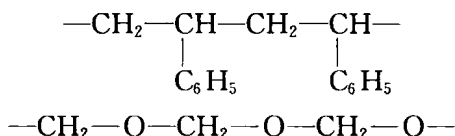
4. 聚合物的坚韧性

聚合物作为有使用价值的材料或部件,必须具备坚韧性(坚韧而轻)。尽管聚合物的弹性模量、抗张强度、断裂强度、冲击强度比金属材料低得多,但聚合物的基本力学性能完全可以满足很多使用要求,而且具有所要求的使用寿命。不仅如此,聚合物相对于金属还具有自身的优越性能,如抗腐蚀、质量轻、容易加工成型(低耗能)、隔热性能好等,因此已经代替金属用塑料做门窗、上下水管、汽车飞机多种结构部件、各种电器外壳、内部框架、部件等,塑料的使用寿命和价值已经为人们长期实践所证实。20多年来,人们在塑料改性,特别是大品种(如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等)的增韧改性方面取得了辉煌的成就,实现了工程塑料化、高性能化,使大品种高分子材料的使用价值大幅度提高。

正如前面所述,聚合物的产量就体积而言已经超过了金属材料,加之聚合物所具有的特征性能,毫不过分地说,在所有材料中,合成高分子材料在实际使用中的有效作用占据第一位。

1.2 链状大分子概念

Staudinger 于 1920 年就明确地提出聚苯乙烯和聚甲醛的链分子式:^[1]



后来不断被证实而为大家所公认。他坚信烯类单体双键在聚合过程中被打开,并互相以共价键相连而成为链状大分子。这在当时是非常难能可贵的,因为那时占优势的倾向性观点是认为所谓高分子实际是一种缔合物,类似于胶体化合物。他还观察了橡胶氢化及其转化成衍生物的反应,如果是胶体缔合物应该在反应后有相应的变化^[3]。

实际上大分子在可以将其溶解的溶剂中都能显示溶胶性质,而这种溶胶性质在橡胶氢化及转化成衍生物的反应中是不被破坏的,这就证明聚苯乙烯、聚甲醛和天然橡胶确实是原来的单体单元由主共价键连接成的长链分子^[4-7]。

20 世纪 20 年代,受到分子量^①测定方法的限制,所测聚合物分子量的值都比较低^[8-9],因此“聚合物是某种环状结构的化合物”的观点有相当的影响,纤维素和淀粉是由一些 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 组成的环结构的观点曾被拥护^[10-13]。当时的 X 射线衍射测定表明,橡胶和纤维素的晶胞尺寸与简单小分子物质晶体的晶胞尺寸相似,于是持“聚合物是具有环状结构的低分子化合物”观点的人就以此为依据,认为聚合物(橡胶、纤维素)分子是同样尺寸的小分子化合物^[14-15]。Staudinger 则坚持链状大分子概念,认为聚合物晶体的尺寸与聚合物分子尺寸没有必然的关系^[16-17]。Sponsler 和 Dore 于 1926 年发表的 X 射线衍射的研究结果表明,纤维素纤维是由具

① 对于本书中涉及的“高分子的分子量”或“聚合物的分子量”等术语在不同的文献和专著中有同样称谓的,也有称为“聚合物的摩尔质量”或“聚合物的相对分子质量”。但一直以来使用相同的符号,如分别称 M_n 为数均分子量、数均摩尔质量或数均相对分子质量;称 M_w 为重均分子量、重均摩尔质量、质均摩尔质量或质均相对分子质量。除质谱法外,多数物理方法测定的聚合物的分子量是平均摩尔质量而不是分子的质量,我们从习惯和简洁方便出发,在此对每项仍沿用以往的“分子量”、“数均分子量”和“重均分子量”或“质均分子量”等术语。

有无数多个结构单元组成的链状分子所构成^[18-19]。结构单元在晶胞中的作用与单体物质在晶体的晶胞中的作用一样。纤维素分子从一个晶胞到另一个晶胞连续通过整个晶体的晶格。这一结果使缔合成环的理论失去了原来的影响。这一观点迅速推广到其他的线形聚合物中,从而阐明了聚合物 X 射线纤维图的特征。

Staudinger 对加聚反应的链式反应机理研究作出了开创性的贡献,之后 Carothers^[20] 又对缩聚反应的链式反应机理研究作出了开创性的贡献,并成功地合成了高分子量的聚酯和聚酰胺。Carothers 的这些研究一开始就明确指出他的研究方向就是利用有机化学已确立的反应来制备(合成)确定结构的聚合物分子,并进一步研究这些聚合物的性质如何依赖于其结构^[21]。阐明单体通过加聚或缩聚反应以主共价键相互连接成线形链状大分子的机理的同时,正确测定线形链状大分子的分子量,证明它们是又细又长的大分子,显然这是建立链状大分子概念不可缺少的部分。

Staudinger 于 1930 年就明确指出线形聚合物的分子量可能与其稀溶液的黏度成正比例关系^[22],具体表示式为

$$\left(\frac{\eta_r - 1}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = kM$$

式中, η_r 为浓度为 c 的聚合物溶液的相对黏度; M 为聚合物的分子量; k 为系列聚合物的特征比例常数。实际上,这一比例关系没有反映聚合物分子量与其稀溶液黏度的正确关系,用它计算得到的分子量偏低,直到 20 世纪 40 年代这一关系式才得到校正^[23]。尽管如此,推动建立黏度法测定聚合物分子量的重要贡献仍应属于 Staudinger。

主共价键链状大分子概念一建立,理论化学家就迅速地深入这一领域。1930 年 Kuhn 发表了将统计理论用于聚合物研究的第一篇论文^[24]。假设纤维素结构单元间化学键断裂是无规的,他推导了裂解纤维素中的分子量分布的表达式。链状大分子的形成过程是复杂的,形成以后其构象变化自然也很复杂,当时由于分子链绕共价键内旋转的存在,统计理论在表征链构象方面得以大显身手。Guth 和 Mark^[25]、Kuhn^[26] (1934 年)以及 Kuhn^[27] (1936 年)用统计理论又研究了聚合物稀溶液的黏度、流动双折射及橡胶的高弹性。与此同时由 Carothers 领导的杜邦实验室的 Flory 于 1935 年用统计理论推导了聚合物缩聚反应的分子量分布。他假定官能团的反应速率常数不依赖于增长链的长度,并且详细研究了聚酯反应动力学,有力地证明了这一点。理论研究结果再经过实验验证,以链式大分子为出发点的理论就使得链状大分子的概念得以更完善地确立。

1.2.1 现代线形大分子概念

现在回过头来,应该如何描述链式大分子? 高分子科学、高分子工程学及高分子工业经过半个世纪的发展,使人们对线形大分子的链式结构有了怎样的认识? 具体描述如下:

(1) 各种单烯类单体、双烯类单体、二醇二酸(或二胺二酸)单体、环氧单体经自由基聚合、阴阳离子活性聚合、缩聚及开环等反应以共价键将单体结构单元连续连接成线形序列,即形成线形大分子。

(2) 细而长的线形序列中结构单元结构连续重复,因而整个线形序列具有结构的周期性,即呈现为链式结构特征。

(3) 连接在一起的结构单元序列中绕单键有内旋转自由度,这一因素决定了线形大分子链可以是很柔软的,即具有极好的柔性。

(4) 典型的线形链式大分子的分子量约为 280 000。商品聚合物的平均分子量为 $3 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ 。超高分子量聚合物的平均分子量在 1×10^7 以上。

(5) 最大品种聚合物是聚乙烯,典型的聚乙烯平均分子量为 280 000,所含碳原子数约为 20 000。这样的大分子链的长度约为微米(μm)数量级,而聚乙烯链式的截面直径约为零点几纳米(nm)。按这样的长度和截面直径比,可以想象同样长径比的缝线可能多么柔软,而实际聚乙烯分子链比想象的缝线柔软得多,只是按现有知识水平难以准确地估计出来。

(6) 一般的自由基聚合过程、缩聚过程和开环聚合过程都是随机性的,这就导致了聚合产物的分子有长有短,它们的分子量有一个分布,质均分子量与数均分子量的比值(多分散指数)一般为 1.5~2.0。阴离子活性聚合过程不具有这样的随机性,活性中心产生几乎是瞬间完成的,同时链增长速度也几乎是相同的,因此聚合产物可以非常接近单分散的,分子量分布很窄,其多分散指数可达到 1.05 以下。

1.2.2 现代高分子科学研究成果确认线形链式大分子概念

(1) 从 20 世纪 50 年代至今,傅里叶变换红外光谱、 ^1H 核磁共振谱、 ^{13}C 核磁共振谱、固体高分辨核磁共振谱及傅里叶变换拉曼光谱已经成为强大的表征手段,聚合反应前后物料化学结构变化可以被精确测定,可以实时观测,已建立了自由基聚合反应、缩聚反应、阴离子反应及开环反应中单体转变成链式大分子的重复结构单元的机理及动力学过程研究的成熟表征方法,并已有大量的数据积累^[28-35]。

(2) 气相渗透压法与膜渗透压法相结合可以精确地测定数均分子量为 $10^4 \sim 10^6$ 的物质,静态光散射和动态光散射可以精确地测定质均分子量大于 10^2 的物质。凝胶渗透色谱可以测定质均分子量和数均分子量大于 10^2 的物质及其分子量分布。多种测定方法可以有效地测量链式大分子的真实长度^[2,36-44]。

(3) 从具有内旋转自由度链式大分子模型出发,统计计算结果表明高斯链的均方末端距为 $\bar{h}_0^2 = Nb^2$, N 为聚合度, b 为统计链段长度,即均方末端距与分子量成正比例关系 $\bar{h}_0^2 \propto M$ 。这就是链式大分子呈现为无规线团的本质特性。稀溶液的形态测定表明,在 θ 溶剂中大分子链处于无扰状态,即排除体积效应消失, $\bar{h}_0^2 \propto M$ 的关系确实存在。小角中子散射实验结果证明,聚合物本体在非晶态大分子链也呈现为无规线团,即 $\bar{h}_0^2 \propto M$ 。这些研究结果有力地证明线形链式大分子概念的准确性。从高斯无规线团出发,统计力学计算得到应力应变关系式与实验测定结果实质上相符,说明了大分子链的力学行为的熵弹特征,也证明了链状分子概念的真实性^[2,45-60]。

(4) 聚合物在极稀溶液中可以长成单晶,已经积累了大量的实验结果。高分辨电子显微镜已观察到规整的单晶形貌,其尺寸可达微米数量级,同时电子衍射还证明在单晶中大分子链的走向是垂直于规则多边形单晶的俯视平面。这就有力地证明了大分子链堆砌成单晶必须经过近邻规整折叠。聚合物单晶的结构特征表明只有从线形链式大分子概念出发才能想象和理解。X 射线衍射证明全同立构聚丙烯在其晶体点阵结构中呈现为具有三重螺旋轴的螺旋链构象。很多其他聚合物在其晶体点阵结构中也呈现自己的螺旋链构象。同样不从线形链式大分子概念出发是无法理解这样的实验事实的^[61-74]。

(5) 无数实验已经证明非晶态聚合物具有由高弹态向玻璃态(反过来也可)转变的性质,即玻璃化转变。在这一转变过程中,大分子链结构单元间的协调运动状况发生了变化。所谓协调运动指的是与任意一个结构单元相近的同一大分子链上的结构单元间具有一定的相互作用

用,即具有一定的相关性,因而相关的链结构单元间才能且只能协调一起运动。一个链结构单元在任何情况下都不可能单独运动,整个大分子链的结构单元也不可能协调在一起运动,由于缠结的限制,只能是局部的链结构单元的协调运动,而且没有任何固定的局部链结构单元的协调运动,任意一个链结构单元可以从大分子链上一个局部链结构单元的协调运动转入另一个局部链结构单元的协调运动。局部范围所含大分子链结构单元平均数对于一定的聚合物是一定的,这一大分子链的局部链结构单元数与统计链段内包含的结构单元数是一致的。因此,可以认为实验证实的非晶态聚合物在玻璃化转变过程中局部大分子链结构单元协调运动的结果是线形链式大分子概念的又一有力证据^[75-80]。

(6) 从聚合物分子量大于临界值 M_c 时存在拓扑缠结出发, de Gennes 提出蛇行理论,论证了大分子链的蛇行运动的两大规律。

当聚合物分子量大于临界值 M_c 时:①聚合物熔体黏度 $\eta_0 \propto M^{3.4}$;②聚合物分子链自扩散系数 $D \propto M^{-2}$ 。

这两大规律已被现代聚合物黏弹性实验、流变学实验、聚合物分子动态力学(dynamics)实验充分证明。而聚合物大分子链蛇行理论的建立、确认与发展都是以聚合物链式大分子学说为前提的^[81-91]。

虽然至今由于聚合物大分子链自身与背景的反差不足,尚未通过最先进的电子显微镜和探针显微镜直接观察到线形链式大分子,但上述六个方面论据已经足以使我们确信大量人工合成的聚合物大分子是具有极大柔性的链式大分子。链式大分子学说在未来的聚合物研究和应用中一定会发挥更大的作用,并取得新的进展。

1.3 大分子链化学结构

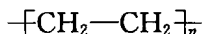
本节叙述线形大分子链结构单元化学组成变化规律,包括均聚物和共聚物链结构单元化学结构的变化。如果将大分子链的结构分级,链结构单元的化学结构应属于一级结构,它对聚合物性能起一级影响作用。

1.3.1 全碳碳主链聚合物

这是指聚合物分子链的线形主链全由碳原子组成。

1. 碳氢链

1) 聚乙烯



在高温高压下,大量氧引发乙烯自由基聚合反应、链转移反应导致聚乙烯大分子链为多支化的,支链为甲基、丁基等,它们降低了聚乙烯的密度,也减弱了聚乙烯的结晶能力,称为低密度聚乙烯或高压聚乙烯。它是化学惰性材料,容易成型为片材和薄膜,大量用于电绝缘(电缆外皮)和食品包装,也适用于制作各种低载荷器具。

乙烯也可以在室温和常压下,用齐格勒(Ziegler)催化剂合成线形聚乙烯,结晶能力强,密度也比较高,称为高密度聚乙烯或低压聚乙烯,它的熔融温度 $T_m \approx 135^\circ\text{C}$,玻璃化转变温度 $T_g = -120 \sim -70^\circ\text{C}$,可成型为薄片材和管材,用于制作输水管和输油管。