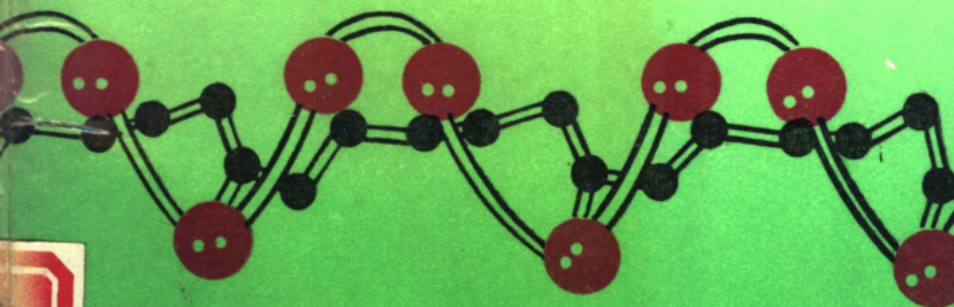


# 高分子物理

成都科技大学《高分子物理》编写组



成都科技大学出版社

# 高 分 子 物 理

成都科技大学《高分子物理》编写组 编

成都科技大学出版社

## 内 容 简 介

本书系统介绍有关高分子物理的基础知识和理论。着重讨论高聚物结构与性能的关系。书中第一部分介绍高聚物结构，包括高分子链的近程、远程和凝聚态结构；第二部分讨论高分子溶液的性质、高聚物分子量及分子量分布的测定方法；第三部分论述高聚物的分子运动，凝聚态（晶态和非晶态）及力学、电、热、光、胶粘性能和膜的透过性等。

本书可用作高等工科、理科、师范等院校高分子类各专业的教科书，也可供从事高分子材料研究、生产及应用的科技人员参考。

## 高 分 子 物 理

成都科技大学《高分子物理》编写组 编

---

成都科技大学出版社出版发行

四川省新华书店经销

四川省简阳县美术印制厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 11.5

1990年12月第1版 1990年12月第1次印刷

---

印数 1—3000 字数 258千字

ISBN7-5616-0528-5/TQ·41

---

定价：2.46元

## 前 言

本书以作者多年来为成都科技大学高分子化工、高分子材料、塑料加工、化学纤维和高分子化学(理科)等专业讲授“高分子物理”课程编写的讲义为基础,经修改加工而成。

本书结合作者长期教学实践的经验,系统地介绍了高分子物理的基础知识和理论。考虑到不同专业的需要,在内容和取材方面力求具有普遍性、先进性和系统性,同时注意应用性以体现工科教学的特点。限于篇幅,书中有些公式未进行详细推导,仅介绍其物理概念和所得结果的意义与应用。

本书主要以高聚物结构和性能的关系为主线,通过研究高分子运动的规律,阐明其内在联系和外界条件对性能的影响,为高分子材料的设计、加工和应用提供一定的理论基础。

本书由上官镇华(第一章及第七章第四、五节)、刘明清(第二、三章)、刘鲁滨(第四章及第七章第三节)、徐爱德(第五章及第七章第一、二节)、刘双成(第六章)编写。

在编写过程中,承徐僖教授热情关怀和支持,在此表示衷心感谢。

限于编者水平，错误及不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

成都科技大学高分子教研室

《高分子物理》编写组

1990年3月

# 目 录

<b>第一章 高聚物的结构</b> .....	( 1 )
1.1 高分子链的近程结构 .....	( 2 )
1.1.1 结构单元的化学组成 1.1.2 结构单元的键 接方式 1.1.3 高分子链的构型与立体异构体 1.1.4 高分子链的几何形状 1.1.5 共聚物的序列结构 .....	( 11 )
1.2 高分子链的远程结构 .....	( 14 )
1.2.1 高分子的分子量 1.2.2 高分子链的内旋与 构象统计 1.2.3 高分子链的柔性 与刚性 .....	( 26 )
1.3 高聚物的凝聚态结构 .....	( 30 )
1.3.1 物质的凝聚态结构 1.3.2 结晶高聚物的结 构模型 1.3.3 非晶高聚物的结构模型 1.3.4 高聚 物的取向结构 1.3.5 高聚物的液晶结构 .....	( 40 )
<b>第二章 高分子溶液</b> .....	( 43 )
2.1 高分子溶液的热力学 .....	( 44 )
2.1.1 高分子溶液和理想溶液 2.1.2 Flory-Huggins 高分子溶液理论 2.1.3 稀溶液理论及其发展 .....	( 52 )
2.2 高聚物的溶解性 .....	( 55 )
2.2.1 溶解过程的热力学 2.2.2 非晶高聚物的溶 解 2.2.3 结晶高聚物的溶解 2.2.4 交联高聚物 的溶胀 2.2.5 溶剂的选择 2.2.6 临界溶解的条 件 .....	( 71 )
2.3 高分子浓溶液 .....	( 74 )
2.3.1 高聚物的增塑 2.3.2 高分子浓溶液的主要 特征 2.3.3 高聚物的溶液纺丝及成膜 .....	( 80 )

2.4 聚电解质溶液简介	( 82 )
2.4.1 高分子电解质	2.4.2 聚电解质溶液的粘度
2.4.3 聚电解质溶液的渗透压	2.4.4 聚电解质的溶解度
	( 86 )

### 第三章 高聚物的分子量及其分布 ( 88 )

3.1 高聚物分子量的特点	( 88 )
3.1.1 高聚物分子量的多分散性	3.1.2 统计平均分子量
	( 88 )
3.2 高聚物数均分子量的测定	( 92 )
3.2.1 端基分析法	3.2.2 沸点升高、冰点降低法
3.2.3 气相渗透压法	3.2.4 膜渗透压法
	( 95 )
3.3 重均分子量的测定	( 100 )
3.4 粘均分子量的测定	( 105 )
3.4.1 高分子稀溶液的粘度	3.4.2 特性粘数和溶液浓度的关系
3.4.3 特性粘数与分子量的关系	3.4.4 Mark-Houwink方程中参数K和 $\alpha$ 的订定
	( 108 )
3.5 高聚物的分子量分布	( 109 )
3.5.1 研究高聚物分子量分布的意义	3.5.2 溶解度分级的原理和方法
3.5.3 凝胶渗透色谱法	3.5.4 分子量分布的表示方法
	( 123 )

### 第四章 非晶态高聚物 ( 127 )

4.1 非晶态高聚物的分子运动及力学状态	( 127 )
4.1.1 高聚物分子运动的特点	4.1.2 非晶态高聚物的力学状态
	( 131 )
4.2 高聚物的玻璃化转变与玻璃态	( 134 )
4.2.1 玻璃化转变理论	4.2.2 高聚物的玻璃化温度
4.2.3 玻璃态的性质及多重转变	
	( 155 )
4.3 高聚物的橡胶态	( 159 )
4.3.1 高弹性的特点	4.3.2 橡胶的弹性理论

4.3.3 橡胶的凝聚态结构及分子结构 .....	( 170 )
4.4 高聚物的粘流态 .....	( 173 )
4.4.1 高聚物的粘性流动 4.4.2 高聚物熔体的切 粘度 4.4.3 高聚物熔体的弹性表现 4.4.4 拉伸 粘度 .....	( 195 )
<b>第五章 晶态高聚物 .....</b>	<b>( 198 )</b>
5.1 高聚物的结晶形态 .....	( 198 )
5.1.1 单晶体 5.1.2 伸直链晶体 5.1.3 串晶和 柱晶 5.1.4 球晶 .....	( 204 )
5.2 高聚物的晶体结构 .....	( 207 )
5.2.1 结晶性高聚物的分子链结构 5.2.2 高聚物 晶体结构特征 5.2.3 高聚物晶体中分子链的构象 ...	( 212 )
5.3 高聚物的结晶 .....	( 215 )
5.3.1 高聚物结晶过程 5.3.2 高聚物本体结晶速 率 5.3.3 晶态高聚物的结晶度 .....	( 227 )
5.4 结晶高聚物的熔化 .....	( 229 )
5.4.1 晶态高聚物的熔化过程与熔点 5.4.2 影响 熔点的因素 5.4.3 高聚物 $T_g$ 与 $T_m$ 的关系 .....	( 240 )
5.5 晶态高聚物的分子运动和力学状态 .....	( 241 )
5.5.1 晶态高聚物的分子运动 5.5.2 晶态高聚物 的热处理 5.5.3 晶态高聚物的力学状态与模量- 温度曲线 .....	( 243 )
<b>第六章 固体高聚物的力学性能 .....</b>	<b>( 246 )</b>
6.1 概述 .....	( 246 )
6.1.1 理想可变形体与真实固体材料 6.1.2 高聚 物固体的力学性能 6.1.3 高聚物固体的应力-应 变关系 6.1.4 影响高聚物应力-应变关系的因素 .....	( 249 )
6.2 弹性与粘弹性 .....	( 252 )



6.2.1 弹性行为	6.2.2 弹性常数 $E$ 、 $G$ 、 $K$ 、 $\nu$ 的测定方法	6.2.3 各向同性高聚物的弹性常数	6.2.4 动态力学性能	6.2.5 粘弹性现象	6.2.6 线性粘弹性现象学理论	6.2.7 时温等效原理与组合曲线	( 273 )		
6.3	屈服与塑性						( 276 )		
6.3.1	概述		6.3.2 高聚物屈服过程的特点	6.3.3 脆化点与脆性-延性转变	6.3.4 非均匀屈服与塑性变形	6.3.5 屈服与冷拉中的结构改变与分子机理	6.3.6 取向态高聚物的力学性能	6.3.7 银纹化——正应力屈服	( 287 )
6.4	断裂与强度						( 290 )		
6.4.1	理论强度与理论模量		6.4.2 影响高聚物强度的因素	6.4.3 高聚物断裂力学简介	6.4.4 橡胶的拉伸强度	6.4.5 环境应力开裂	( 303 )		
6.5	其它力学性能						( 306 )		
6.5.1	冲击韧性		6.5.2 静态疲劳强度与疲劳寿命	6.5.3 动态疲劳性能	( 310 )				

## 第七章 高聚物的电学性质、热性质、光学性质、粘胶性以及高分子膜的透过性 ( 312 )

7.1	高聚物的电学性质						( 312 )
7.1.1	电导性质		7.1.2 介电性质	7.1.3 电击穿	7.1.4 静电现象	( 328 )	
7.2	高聚物的热性能						( 331 )
7.2.1	高聚物的耐热性		7.2.2 高聚物的热稳定性	7.2.3 高聚物的导热性	7.2.4 高聚物的热膨胀	( 339 )	
7.3	高聚物的光学性质						( 340 )
7.3.1	光的折射与双折射		7.3.2 光的反射与全反				

射 7.3.3 光的吸收与透射.....	( 346 )
7.4 高聚物的胶粘性能.....	( 348 )
7.4.1 粘接理论 7.4.2 影响粘接强度的因素 .....	( 351 )
7.5 高分子膜的透过性.....	( 354 )
7.5.1 高分子膜的分类 7.5.2 高分子膜的透过机 理 7.5.3 影响透过性的因素 .....	( 356 )

## 第一章 高聚物的结构

高聚物的结构主要包括高分子的链结构与凝聚态结构。而链结构（又称微观结构）系指单个高分子链中，各原子或原子团的种类及其在空间的排列方式：如结构单元的化学组成，单体单元在聚合过程的键接方式，单个高分子链的几何形状，高分子链的立体异构体，共聚物的序列结构等。这些仅涉及到单个高分子长链中的一部分，即各原子及原子团的相邻部分，所以一般把它们总称为高分子链的近程结构。若进一步讨论高聚物长链分子的长短，即高分子的分子量的大小及其分布，高分子链的内旋转，以及由此而引起高分子链在空间构象变化的难易程度，即影响高分子的柔性与刚性的结构因素等，则总称为高分子链的远程结构。

由上可知：高聚物的链结构是指单个高分子的结构，而高聚物的凝聚态结构，是指高聚物中各个高分子链靠分子之间的相互作用力而排列的空间结构。主要包括高聚物的非晶结构、结晶结构、液晶结构、取向结构、织态结构等内容。如果把高分子链的近程结构又称为一级（次）结构（部分链结构），把高分子链的远程结构又称为二级（次）结构（整链结构）时，则凝聚态结构也可称为本体结构、三级（次）结构、超分子结构或宏观结构。

研究高聚物结构的目的是，在于了解高聚物的各层次结构的特点与本质，建立高聚物结构与性能之间的内在关系，为高聚物的分子设计和材料设计建立科学基础。研究高聚物结构的现代方法很多：如X-射线衍射、中子散射、光学显微

镜、偏光显微镜、电子显微镜、顺磁及核磁共振、红外、紫外、可见光、旋光、光-声光谱、气相、液相、裂解色谱、电子能谱等。

## 1.1 高分子链的近程结构

### 1.1.1 结构单元的化学组成

1920年H. Staudinger论证了高分子是由成千上万个小分子单体，通过聚合反应以共价键结合起来的长链分子。这个结论说明了三个问题：第一，高聚物大都是由简单的结构单元，重复连接而成的长链分子。第二，链节数目是可以相同也可以不同的，实验证明大多数高聚物分子的聚合度是不同的，所以说高聚物是许多同系物的混合物，它是影响高聚物性能的主要因素之一。第三，不同化学组成的单体，可以聚合成不同的高聚物，高聚物的分子结构首先与结构单元的化学组成有关，因而结构单元的化学组成是影响高聚物结构与性能的本质因素。例如：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚苯乙烯等碳链高分子，其主链都是由碳—碳键连结起来的，只是 $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ —上的一个氢原子被 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 基所取代，从而形成结构不同性能各异的六大品种。其中聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯仅含C、H元素，是非极性高聚物，它们溶于非极性溶剂中。它们均具有较好的介电性能。但因侧基 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 的不同，其结构与性能就有很大的差别。如聚乙烯的结构简单，对称性好，是典型的结晶性高聚物；而聚苯乙烯的苯环侧基体积大、对称性差，是典型的非晶高聚物。若侧基是 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等极性基团，则成为极性高聚物，所以

聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈能溶于极性溶剂中，介电性较差。

若结构单元中含有O、N、Si、P、B、S等元素，这些高聚物称为碳杂链高聚物：例如涤纶（聚对苯二甲酸乙二酯）主链中含有酯基，故又称聚酯，尼龙-66（聚己二酸己二胺）主链中含有酰胺基，又通称为聚酰胺。主链中含有异氰酸酯基团的高聚物通称为聚氨酯。元素高聚物如聚硅氧烷、聚钛氧烷等，都具有不同的结构与性能。而无机高分子是主链上不含碳原子也不含有机取代基的高聚物，如聚二硫化硅、聚二氯一氯化磷等，因这些元素的成键能力较弱、分子量不高、易水解，有待于进一步提高分子量。

由此可知，高聚物其所以有各种各样的品种，具有千变万化的性能，实用于各个领域，其主要原因之一是由于其结构单元的化学组成不同所致。

### 1.1.2 结构单元的键接方式

所谓键接结构是指结构单元在聚合反应中是按什么样的方式键接成长链高分子的。对于缩聚产物，结构单元的键接都是通过一定的官能团反应来实现的，它们的键接方式是明确的，例如尼龙-66中都是由 $-\text{COOH}$ 基与 $-\text{NH}_2$ 脱水键接而成的。因此，它们的键接结构是一定的。自由基聚合产物的键接方式不一定完全相同。例如烯类单体( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ )在自由基型聚合反应中可能的键接方式有“头-尾”和“头-头”（“尾-尾”）键接。如果把没有取代基的亚甲基一端称为“头”，则有取代基的一端称为“尾”，在链增长反应中就可能发生“头-尾”键接、“头-头”键接、“尾-尾”键接。

实验证明：烯类高聚物中绝大多数是“头-尾”键接

(85%以上),但也可能杂有“头-头”键接或“尾-尾”键接,其程度取决于聚合条件。如聚合温度高,生成“头-头”或“尾-尾”键接的几率增加。可以用化学方法(裂解、氧化、置换、消除反应等)或物理方法(X-射线衍射法、核磁共振法和红外光谱法等)来研究结构单元的键接方式。例如用化学方法研究聚氯乙烯的键接结构时,可用聚氯乙烯与锌粉在二氧六环中共煮,从脱氯量来推断其键接结构。若氯乙烯的聚合是“头-尾”键接,脱氯后生成环丙烷结构。若是“头-头”键接或“尾-尾”键接,脱氯后生成双键结构。用红外光谱法测定生成物时,发现脱氯后的聚氯乙烯中含有86%的环氧丙烷结构,而双键的含量很少,说明聚氯乙烯以“头-尾”键接为主。同时可用脱氯量来推断聚氯乙烯的键接方式。用裂解色谱法测定聚苯乙烯在300℃热裂解产物的结构,证明在聚苯乙烯分子中结构单元是“头-尾”键接。用 $^{19}\text{F}$ 核磁共振谱,可以判定含氟高聚物的键接方式。测试结果表明:自由基型聚合的聚偏氯乙烯含有90%左右的“头-尾”键接并随聚合温度的升高而减少,即“头-头”键接可达到32%。

除此之外,在聚合反应中由于氧或其它杂质的存在,可能发生其它反应使高分子链中存在其它键接结构。如聚苯乙烯中含有醌基结构;聚氯乙烯、聚丙烯中有双键存在,因而影响高聚物的热稳定性和其它性能。

高分子链中结构单元的键接方式对高分子材料的性能有比较明显的影响。例如用作纤维的高聚物一般要求高分子链中的“头-尾”的键接结构很高,即结构单元的排列很规整,高聚物的结晶性能较好、强度较高。如在维尼纶生产中,要求聚乙烯醇分子中的键接方式都是“头-尾”键接,否则

羟基就很难与甲醛进行缩醛化反应，使产物中仍保留部分羟基，这样就增加了维尼纶的缩水率，降低纤维的强度。

改变聚合方式或聚合条件，都能有效地控制高聚物分子中的键接结构。例如用离子型聚合一般可以得到很规整的“头-尾”键接的键接结构；降低聚合温度可以降低“头-头”键接或“尾-尾”键接的含量，因而提高键接结构的规整性。

### 1.1.3 高分子链的构型与立体异构体

所谓构型是指分子中由化学键所固定的原子或基团在空间的几何排列。这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。分子链构型不同的异构体称为立体异构体，它分为旋光异构体与几何异构体两类。

(一) 旋光异构体 有机化合物分子中的碳原子通过四个共价键与四个原子或基团相连，形成一个四面锥体，键角为 $109^{\circ}28'$ 。当碳原子上的四个基团都不相同时，该碳原子称为不对称碳原子，以 $C^*$ 表示。这种有机物能构成互成镜影的两种异构体，即 $r$ 、 $s$ 构型，表现出不同的旋光性，称为旋光异构体。

对于结构单元为 $-CH_2-C^*HX-$ 型的高分子，除了有结构单元键接方式的问题外，因每一个结构单元中都有一个不对称碳原子( $C^*$ )，这样，每一个结构单元就有不同的旋光异构体，按 $C^*$ 上取代基的排列方式，还可以得到三种不同的旋光异构体。

(1) 全同立构 全同立构是指高分子主链上，每一个不对称碳原子都具有相同的构型( $r$ 或 $s$ )。如果把聚丙烯主链拉成平面锯齿形，若所有的甲基都排列在主链平面的同侧(同在平面上面或同在平面下面)，则这种旋光异构体叫全同立构体。

(2) 间同立构 间同立构是指高分子主链上，相邻的不对称碳原子交替出现r型和s型。若聚丙烯中的甲基交替排列在主链平面的两侧，则这种旋光异构体称为间同立构体。全同立构与间同立构统称为有规立构。一般用立规度来表征高聚物的立体规整度。所谓立规度是指高聚物中所含立规聚合物的质量百分数。

(3) 无规立构 无规立构是指高分子主链上，每一个不对称碳原子的构型是无规排列的。若聚丙烯中的甲基无规排列在主链平面两侧，这种旋光异构体称为无规立构体。

对于结构单元中含有两个不对称碳原子的高聚物（如一CHX—CHY—），其旋光异构体更为复杂。按照这些不对称碳原子上取代基的排列方式，除上述三种异构体外，还可能存在三种双重有规立构高分子，即非迭同双全同立构、迭同双全同立构、双间同立构。

尽管我们把这种异构体称为旋光异构体，但它们不象小分子旋光体那样能表现出旋光性质。对于高分子链，虽然会有许多不对称碳原子，空间构型有很多种，但由于内消旋或外消旋作用，一般不能表现出旋光性，即使是旋光规整性很高的高聚物也是如此。

高分子链的旋光规整性对高聚物的物理机械性能影响很大，表1-1中列举了几种典型的实例。从表中可知其熔点、玻璃化温度、密度等均有很大的差别。从高聚物的结晶能力来考虑，则要求高分子链具有规整的空间构型才能结晶，例如自由基型聚合的聚丙烯是无规立构，它类似如非晶态的橡胶状物质，主要作填料使用。而定向聚合的聚丙烯是立规度很高的晶态物质，它不但可作工程塑料，还可纺丝成“丙纶”。又如自由基型聚合的聚苯乙烯的玻璃化温度为80℃，



而定向聚合的可达240℃，大大地提高了聚苯乙烯的耐热性能。因此，如何提高高分子链的立体规整度是研究工作者努力的方向之一，所以开辟了定向聚合这种新的高分子合成领域。

表 1-1 高分子链的旋光规整性对性能的影响

性 能 高 聚 物	熔点 $T_m$ , °C	玻璃化温度, $T_g$	密度, g/cm <sup>3</sup>
全同聚丙烯	165	-7~-35	0.92
无规聚丙烯	~80*	-14~-35	0.85
全同聚乙烯醇	212	—	1.21~1.31
间同聚乙烯醇	267	—	1.30
全同PMMA	160	45	1.22
间同PMMA	200	115	1.19
无规PMMA	—	104	1.188
	*软化点		

(二) 几何异构 对于双烯类单体的高聚物，分子链中结构单元的键接方式更为复杂。除了所谓“头-尾”、“头-头”、“尾-尾”键接方式之外，还根据双键加成的位置的不同，又有1,4-加成、1,2-加成和3,4-加成的产物。1,2-加成或3,4-加成时，余下的双键在侧链上，生成具有外双键的高分子。1,4-加成时，余下的双键在主链上，生成具有内双键的高分子，而内双键的高分子又有两种立体异构体，即与双键相联的两个碳原子上的氢原子或取代基，在双键平面同侧的1,4-加成叫顺1,4-结构，在双键平面两侧的1,4-加成叫反1,4-结构。这种顺式与反式异构体称为几何异构体。例如异戊二烯或丁二烯聚合时均有三种加成方式：即1,4-加成、1,2-加成和3,4-加成，而1,4-加成又分为顺1,4-结构与反