

纺织高等教育“九五”部级重点教材

高等院校高分子材料与工程专业系列教材

高分子物理学

(第二版)

梁伯润 主编

G A O F E N Z I W U L I X U E



 中国纺织出版社

纺织高等教育“九五”部级重点教材

高等院校高分子材料与工程专业系列教材

高分子物理学

(第二版)

梁伯润 主 编

屈凤珍 潘利华

刘喜军 吴承训

编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书以聚合物的结构和性能为主线,从分子运动的角度系统地阐述了两者的关系。内容主要包括高分子的链结构与聚集态结构,聚合物的分子运动以及聚合物的溶液性质、流变性质、力学性质、电学性质、光学和磁学性质等。

本书系纺织高等院校高分子材料与工程专业统编教材,也可供其他专业的学生和从事高分子材料生产和研究的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理学/梁伯润主编,屈凤珍等编.—2版.北京:中国纺织出版社,2000.1

高等院校高分子材料与工程专业系列教材

ISBN 7-5064-1556-9/O·0010

I. 高… II. ①梁… ②屈… III. 高聚物物理学 高等学校-教材 IV. O631

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第49127号

特约编辑:蔡秀卿 责任编辑:李东宁 责任校对:陈 红
责任设计:李 然 责任印制:刘 强

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号

邮政编码:100027 电话:(010) 64168226

中国纺织出版社印刷厂印刷 各地新华书店经销

1982年10月第一版第一次印刷 2000年1月第三版 2000年1月
第二版第六次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:18

字数:393千字 印数:1—3000 定价:29.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

序 言

材料科学是当今世界的带头学科之一。高分子材料是材料领域的后起之秀,它的出现带来了材料领域的重大变革,从而形成金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多角共存的局面,并广泛应用于人类的衣食住行和各产业领域。人们已经认识到高分子材料越来越成为普遍应用且不可缺少的重要材料,它的广泛应用和不断创新是材料科学现代化的一个重要标志。

高分子材料的主要种类有纤维、塑料、橡胶、涂料和胶粘剂,它们各自形成庞大的工业体系,并在此基础上形成了具有鲜明特色的专业。在各专业领域,已出版了许多专著和教材,受到广大读者和各校师生的欢迎。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会的前身纺织工业部化学纤维专业教材编审委员会在20年前曾组织编写审定出版了一套适合纺织高等院校化学纤维专业使用的教材,包括《高分子化学》、《高分子物理学》、《合成纤维生产工艺学》和《化纤设备》等,对培养我国的化纤专业人才发挥了重要作用。但由于科学技术的飞速发展,特别是我国工科高等院校化学纤维专业已拓宽为高分子材料与工程专业,因此原有的教材急需更新和扩充内容。为此,1995年11月第三届纺织高等院校化学纤维专业教育委员会第二次会议决定,在原有教材的基础上编写一套适合纺织高等院校高分子材料与工程专业特点的教材,包括《高分子化学(第二版)》、《高分子物理学(第二版)》、《高分子材料加工原理》、《高分子材料加工工艺学》、《高分子材料

生产加工设备》和《微型高分子化学实验技术》等六本教材。

经过三年多的努力,这套有一定特色的教材将从1999年起以新的面貌相继问世,期望对我国纺织高等院校高分子材料与工程专业教育继续作出贡献,促进我国高分子材料工业的发展,同时供其他院校的师生参阅。

借此机会,谨向认真编写本套教材并有良好合作精神的各位作者,以及在编写、出版过程中给予过支持和帮助的有关人士表示衷心感谢。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会

主任委员 **顾利霞**

1999年3月

前 言

本书是原纺织工业部化学纤维专业委员会于 1996 年确定编写的教材之一。本书以 1982 年出版的由[赵华山]等同志编写的《高分子物理学》为基础,结合各相关高等院校多年来在分子物理教学中的实践经验,对全书的结构安排作了较大的调整,在内容方面根据近年来分子物理的发展以及专业教学的实际需要也进行了适当的增删。为了帮助学生巩固课堂上学习的内容和扩大知识面,在每章之后补充了一定的习题与思考题,全书末列出了主要参考文献。

《高分子物理学》第一版的编写人员为[赵华山]、姜胶东、吴大诚、谭敏韶。此次修订(第二版)的编写人员分工如下:

梁伯润(中国纺织大学)编写第二、三、四章及第八章第五、六节;屈凤珍(中国纺织大学)编写第一章及第八章第一、二、三、四节;潘利华(中国纺织大学)编写第五、九章;刘喜军(齐齐哈尔大学)编写第六、七章;吴承训(中国纺织大学)编写第十、十一章。

全书由中国纺织大学吴承训教授审稿,梁伯润教授最后校阅定稿。

编 者

1999 年 5 月

目 录

第一章 高分子链的结构	(1)
第一节 高分子结构的概念.....	(1)
一、高分子结构的特点	(1)
二、高分子结构的层次	(2)
第二节 高分子链的近程结构.....	(4)
一、结构单元的化学组成	(4)
二、键接结构	(5)
三、分子链的构型	(6)
四、支化与交联	(8)
五、共聚物的结构.....	(10)
第三节 高分子链的远程结构	(11)
一、高分子的大小与分布.....	(11)
二、高分子链的构象.....	(12)
三、高分子链的柔顺性.....	(15)
第四节 高分子链的构象统计	(19)
一、均方末端距的几何计算法.....	(20)
二、均方末端距的库恩统计法.....	(22)
三、高分子链的均方旋转半径.....	(25)
四、高分子链柔性的定量表征.....	(25)
五、蠕虫状链.....	(26)
习题与思考题	(28)
附录	(29)
第二章 聚合物的晶态结构	(30)
第一节 聚合物的晶体结构	(30)
一、晶体结构的基本概念.....	(30)
二、分子链在晶体中的构象.....	(32)
三、几种典型的聚合物晶体结构.....	(33)
第二节 聚合物的结晶形态	(39)
一、折叠链片晶	(40)
二、串晶和纤维状晶.....	(45)

三、伸直链片晶	(46)
第三节 聚合物晶态与非晶态结构模型	(47)
一、聚合物的晶态结构模型	(47)
二、聚合物的非晶态结构模型	(50)
第四节 聚合物的结晶动力学	(51)
一、高分子结构与结晶的能力	(51)
二、描述等温结晶过程的 Avrami 关系	(52)
三、结晶速度与温度的关系	(55)
四、非等温结晶动力学的描述	(57)
五、影响结晶速度的其它因素	(58)
第五节 聚合物的结晶热力学	(60)
一、结晶聚合物的熔融特点	(60)
二、分子结构对熔点的影响	(61)
三、结晶条件对熔点的影响	(64)
四、影响熔点的其它因素	(66)
五、玻璃化温度与熔点的关系	(67)
第六节 结晶度的含义及其测定	(68)
一、结晶度的含义	(68)
二、结晶度的测定	(68)
三、结晶度对聚合物性能的影响	(73)
习题与思考题	(73)
第三章 聚合物的取向态结构	(75)
第一节 聚合物的取向与表征	(75)
一、聚合物的取向	(75)
二、聚合物取向度的表征	(76)
第二节 取向函数 f 的测定	(77)
一、双折射法测定取向函数 f_B	(77)
二、声速法测定取向函数 f_s	(79)
三、X 射线衍射法测定晶区取向函数 f_x	(81)
四、二色性法测定取向函数 f_d	(84)
习题与思考题	(87)
第四章 聚合物的液晶态与聚合物的织态结构	(88)
第一节 聚合物的液晶态结构	(88)
一、液晶与中介相	(88)
二、液晶的分子结构特征与分类	(89)
三、液晶的物理结构	(91)
第二节 聚合物共混物的织态结构	(93)
一、聚合物共混物的概念	(93)

二、高分子的相容性·····	(94)
三、不相容共混体系典型的相形态特征·····	(95)
习题与思考题·····	(96)
第五章 聚合物的分子运动 ·····	(97)
第一节 聚合物分子的热运动·····	(97)
一、聚合物分子运动的特点·····	(97)
二、聚合物的热转变与力学状态·····	(99)
三、聚合物的次级弛豫·····	(101)
第二节 聚合物的玻璃态·····	(102)
一、玻璃化转变现象及转变温度 T_g 的测定·····	(102)
二、玻璃化转变的机理·····	(104)
三、时温等效原理—WLF 方程的导出·····	(105)
四、影响玻璃化温度的因素·····	(107)
第三节 聚合物的高弹态·····	(111)
一、高弹态分子运动的特点·····	(111)
二、橡胶态形变的热力学分析·····	(111)
三、橡胶弹性的统计理论·····	(113)
第四节 聚合物的粘弹性·····	(116)
一、引言·····	(116)
二、聚合物的静态力学弛豫现象·····	(117)
三、描述聚合物粘弹性的力学模型·····	(119)
四、弛豫时间谱和推迟时间谱·····	(121)
五、聚合物的动态粘弹性·····	(122)
六、WLF 方程的应用——叠合曲线·····	(130)
七、波尔兹曼叠加原理·····	(132)
第五节 聚合物的粘流态·····	(134)
一、聚合物粘性流动的特点·····	(134)
二、影响粘流温度 T_f 的因素·····	(136)
习题与思考题·····	(138)
第六章 高分子溶液的性质 ·····	(139)
第一节 聚合物的溶解·····	(139)
一、引言·····	(139)
二、溶解过程的特点·····	(140)
三、溶解过程的热力学分析·····	(142)
四、内聚能密度(CED)及溶度参数(δ)的测定·····	(142)
五、溶剂对聚合物溶解能力的判定·····	(146)
第二节 高分子稀溶液的热力学理论·····	(151)
一、高分子溶液与理想溶液的偏差·····	(151)

二、Flory—Huggins 高分子溶液理论	(152)
三、Flory—Krigbaum 稀溶液理论	(157)
第三节 高分子浓溶液	(158)
一、聚合物的增塑	(158)
二、纺丝溶液	(160)
三、凝胶与冻胶	(160)
四、聚电解质溶液	(162)
第四节 共混聚合物相容性的热力学判别	(163)
习题与思考题	(164)
第七章 聚合物的分子量及分子量分布	(166)
第一节 聚合物分子量的测定	(166)
一、聚合物分子量的统计意义	(166)
二、聚合物分子量的测定原理	(169)
第二节 聚合物分子量分布的测定	(192)
一、引言	(192)
二、基于相平衡的溶度分级原理	(195)
三、分级数据的处理	(200)
第三节 凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量分布及 平均分子量	(201)
一、基本原理	(201)
二、数据处理	(205)
习题与思考题	(208)
第八章 聚物流体的流变性质	(210)
第一节 引言	(210)
一、流变学的一般概念	(210)
二、牛顿流体及非牛顿流体	(210)
第二节 聚物流体流变性质的表征	(213)
一、聚物流体的流动曲线	(213)
二、聚物流体流变性质的测定方法	(216)
第三节 聚合物熔体的弹性	(220)
一、几种典型的熔体弹性现象	(221)
二、熔体弹性的表征	(222)
第四节 拉伸粘度与动态粘度	(224)
一、拉伸流动与拉伸粘度	(224)
二、动态粘度	(225)
第五节 液晶聚合物的流变性质	(226)
一、引言	(226)
二、溶致性液晶的流变行为	(227)

三、热致性液晶聚合物的流变行为	(228)
第六节 共混聚合物的流变行为	(230)
习题与思考题	(232)
第九章 固体聚合物的力学性质	(233)
第一节 固体聚合物力学性质概述	(233)
一、固体聚合物的形变及其材料常数	(233)
二、固体聚合物的应力—应变曲线类型	(234)
第二节 固体聚合物的屈服行为	(236)
一、玻璃态和结晶聚合物的拉伸	(236)
二、聚合物的屈服	(237)
第三节 聚合物的断裂与强度	(240)
一、断裂的机理	(240)
二、理论强度的计算	(241)
三、决定聚合物实际强度的因素	(243)
四、强度与模量的关系	(246)
五、聚合物的增强	(246)
第四节 聚合物的冲击强度与增韧	(247)
一、冲击强度的概念	(247)
二、增韧机理	(249)
三、影响聚合物冲击强度的因素	(250)
习题与思考题	(253)
第十章 聚合物的电学性质	(254)
第一节 聚合物的介电性质	(254)
一、基本概念	(254)
二、聚合物的介电弛豫	(256)
三、影响聚合物介电性质的因素	(257)
四、聚合物驻极体及热释电流(TSC)	(259)
第二节 聚合物的导电性	(260)
一、基本概念	(260)
二、聚合物的电导类型	(262)
三、导电性聚合物	(263)
第三节 聚合物的电击穿	(264)
第四节 聚合物的静电现象	(265)
一、静电起电机理	(265)
二、静电的防止	(267)
习题与思考题	(268)
第十一章 聚合物的光学性质和磁学性质	(269)
第一节 聚合物的光学性质	(269)

一、聚合物的光吸收	(269)
二、折光指数和双折射	(269)
三、光的反射	(271)
第二节 聚合物的磁学性质	(271)
一、基本概念	(271)
二、电子顺磁共振(ESR)	(272)
三、核磁共振(NMR)	(273)
习题与思考题	(274)
参考文献	(275)

第一章 高分子链的结构

第一节 高分子结构的概念

众所周知,聚合物即高分子化合物具有许多低分子物质所没有的特殊性能,如有较高的强度、弹性、耐磨性、相对密度低等。这些性能均与聚合物的内部结构有关。因此,研究聚合物的结构与性能的关系,旨在正确地选择和使用聚合物材料,更好地掌握聚合物成形工艺条件,并通过各种途径改变聚合物的结构,以有效地改进其性能,使其更能满足实际需要,并为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。

物质的结构是指在平衡态分子中原子之间或平衡态分子间在空间的几何排列。分子中原子或基团之间的几何排列称为分子内结构,对于高分子称为高分子链的结构;分子之间的几何排列称为分子间结构或聚集态结构,对于高分子即称为高分子的聚集态结构。

一、高分子结构的特点

聚合物的特性源于其结构的特殊性,与低分子物质相比有如下几个特点:

(一)高分子量^①

高分子链是由成千上万个相当于小分子的结构单元所组成。因此,它的分子量要比小分子高出约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级。

(二)链状结构

高分子链中数目庞大的结构单元以共价键相互连结而成为长链分子,这种长链分子可以是线型的、支化的或网状的。

(三)分子量及分子尺寸的多分散性

由于聚合反应过程的统计特性,至今所有合成高分子的分子量都是不均一的,存在着不同程度的分子量多分散性。不仅如此,一般高分子主链的单键都可以发生内旋转,由于分子的热运动使大分子在空间可以有无数种的排列(构象)。因此,即使分子量相同的分子链,由于构象

① 分子量(molecular weight 或 molecular mass)是高分子学科的一个重要物理量。在化学学科中,分子量的定义是:物质的分子或特定单元的平均质量与核素 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 之比。其量纲为 1。与分子量有联系的另一个物理量是摩尔质量(molar mass)表示每摩尔物质的质量,其数值与分子量的数值相同但量纲不同,摩尔质量的单位是克/摩尔。国际标准化组织考虑到分子量并不是重量(weight)而是量纲为 1 的量,故将其改名为 relative molecular mass,国标 GB 3102.8 等效采用国际标准 ISO 31-8,将其译为“相对分子质量”,要求“有计划地逐步采用”这个名称。但国内外高分子界普遍认为,在分子学科中分子量是一个统计概念,更多采用的是各种平均分子量的概念,在这种情况下,强调其相对性(relative)已属多余。全国自然科学名词审定委员会考虑到分子量这一术语经长期使用,未发生任何困难、误解和混乱,按照约定俗成和简明的原则,在公布的《化学名词》中将平均分子量,而不是平均相对分子质量,作为规范词列出。本书按照《化学名词》的规定仍采用分子量这一术语。——出版者注

不同,其分子尺寸也就不同。这可以理解为同一分子在不同的时刻可能具有不同的尺寸,也可理解为分子量相同的不同分子之间在同一时刻可具有不同的尺寸,所以高分子的尺寸也只能是某种意义上的统计平均值,即具有多分散性。

(四)结构的不均一性

高分子结构的不均一性又是一个显著的特点,即使是在相同条件下的反应产物,除分子量有差异以外,单体单元的键合顺序,空间构型的规整性、支化度、交联度及共聚物的组成和序列结构都存在着差异。除此之外,高分子的聚集态结构有晶态和非晶态,由于大分子移动比较困难,分子的几何不对称性又大,使聚合物的晶态比小分子的晶态有序程度差很多,并存在许多缺陷。而聚合物的非晶态却比小分子液态的有序程度高。许多聚合物的聚集态结构是两相共存的,它们是决定材料使用性能的主要因素。

对于这样复杂的聚合物结构,我们可以从两个方面由浅入深地进行研究。一是高分子链结构,指的是单个高分子的化学结构和立体化学结构,以及高分子的大小和形态;二是高分子聚集态结构,指的是聚合物材料本体的内部结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向结构、液晶态结构和织态结构。

二、高分子结构的层次

高分子的链结构又称一级结构,指的是单个分子的结构和形态,它研究的是单个分子链中原子或基团的几何排列情况。链结构又包含一次结构和二次结构两部分内容。

高分子的一次结构研究的范围为高分子的组成和构型,指的是单个高分子内一个或几个结构单元的化学结构和立体化学结构,故又称化学结构或近程结构。

高分子的二次结构研究的是整个分子的大小和在空间的形态(构象)。例如:是伸直链、无规线团还是折叠链、螺旋链等(如图 1-1 所示)。这些形态随着条件和环境的变化而变化,但分子中化学键仍保持不变,且固定单个高分子上所有结构单元之间的关系,故又称远程结构。

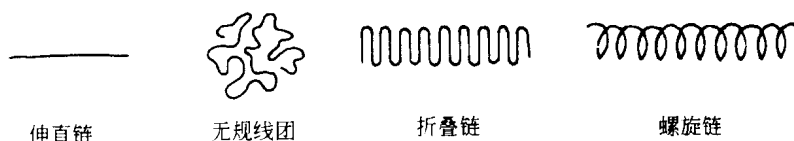


图 1-1 高分子的二次结构

高分子的聚集态结构又称二级结构,是指具有一定构象的高分子链通过范德华力或氢键的作用,聚集成一定规则排列的高分子聚集体结构。其结构形态有无规线团胶团、线团交缠结构、缨状胶束、折叠链晶体、超螺旋结构等(如图 1-2 所示)。由这些微观的结构向宏观结构过渡,成为晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。前四者是描述高分子聚集体中分子之间是如何堆砌的,又称三次结构。织态结构是指不同高分子之间或高分子与添加剂分子的排列或堆砌结构,又称高次结构。例如:高分子合金和复合材料的结构。

聚合物的结构层次总结于图 1-3 之中。

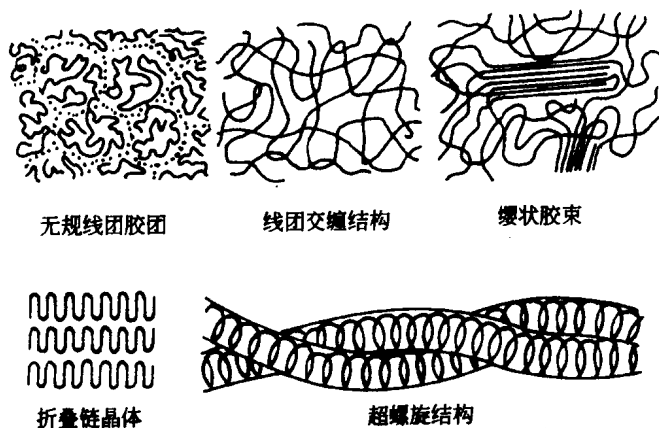


图 1-2 高分子的三次结构

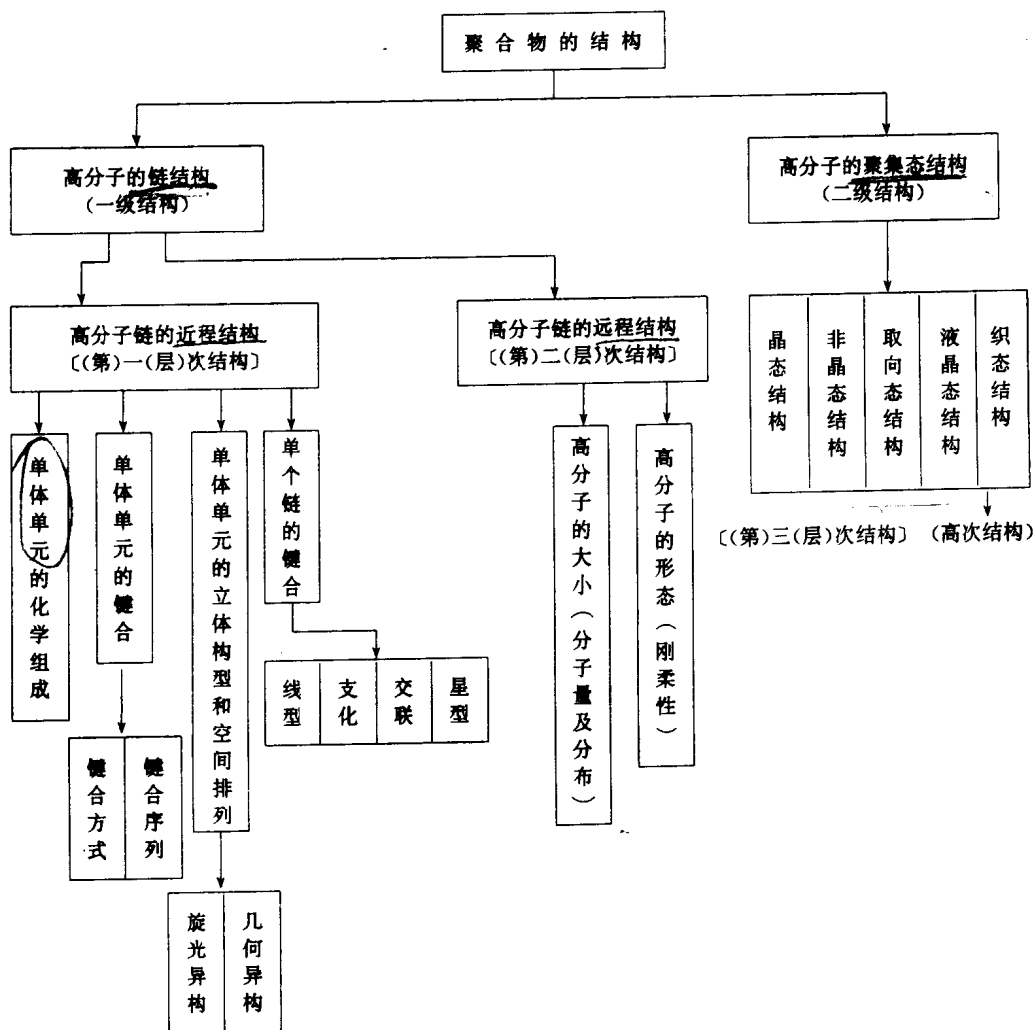


图 1-3 聚合物的结构分类

第二节 高分子链的近程结构

一、结构单元的化学组成

人们通过长期的实践和研究,证明高分子为链状结构。一般合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的,高分子链中重复的单体结构单元数目称为聚合度,重复的基本结构单元称作链节。高分子链的化学组成不同,聚合物的化学和物理性质也不同。按化学组成不同,聚合物可分成下列几类:

(一)碳链高分子

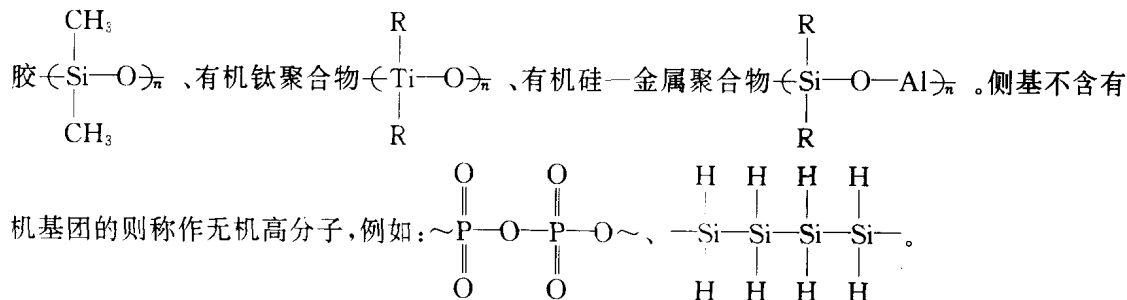
分子链全部由碳原子以共价键相连接而组成,它们大多由加聚反应制得,如常见的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈等,它们的结构差别仅在于侧基的不同,而主链完全一样。

(二)杂链高分子

分子主链上除碳原子以外,还含有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接而成。它们主要由缩聚反应和开环聚合反应制得,例如:聚酯、聚醚类聚合物主链上含有氧原子,聚酰胺类聚合物主链上含有氮原子,聚砷类聚合物主链上含有硫原子。

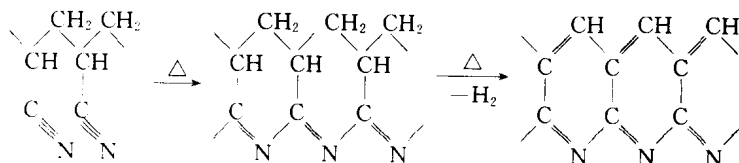
(三)元素高分子

分子主链中由硅、磷、锗、铝、钛、砷、锑等元素以共价键结合而成的高分子。主链不含碳原子,而是由上述元素和氧组成的分子链,侧基含有有机基团,称作有机元素高分子,如有机硅橡胶

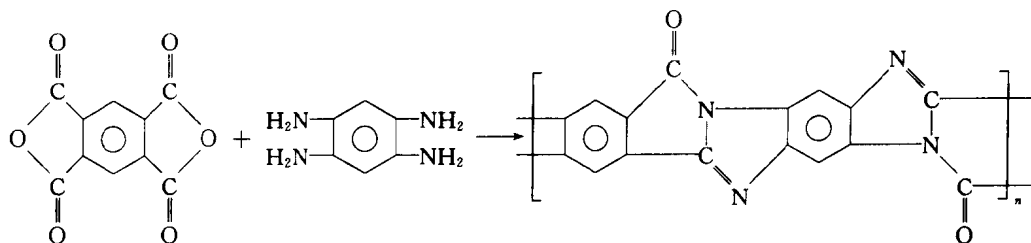


(四)梯形和双螺旋形高分子

分子的主链不是一条单链而是像“梯子”和“双股螺旋线”那样的高分子链。例如聚丙烯腈纤维受热时,在升温过程中会发生环化芳构化而形成梯形结构。继续高温处理则成为碳纤维,可作为耐高温聚合物的增强填料。



获得梯形高分子的另一条途径是选择适当的单体进行聚合,如以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯形结构。



从分子链结构特点上看,除了梯形结构的高分子外,还有把梯形链段以单键连接而成的半梯形高分子以及把高分子链连接成平面结构的片状高分子等其它一些特殊类型。这里就不再详述了。

链的不同组成将赋予高分子以不同的化学与物理性能,从而为高分子材料满足各种应用提供了保证,碳链高分子一般具有优良的可塑性,主链的非极性结构使其不易水解。杂链高分子因主链的极性而易发生水解、醇解、酸解等作用,其结构的规整性和很强的分子间作用力使其耐热性和机械强度一般比碳链高分子高,可作为工程塑料等结构材料使用。无机高分子常有易水解、稳定性不好的缺点,但耐热性一般很好;元素有机高分子一般兼具有机和无机高分子的特性。目前这类聚合物发展得还很不充分,产品数量有限,大多数尚处于研究阶段,已有的结果表明,元素高分子的发展前景是十分广阔的。梯形高分子的显著特点是其优异的热稳定性。因为一根链断裂时,分子量可靠另一根链来维持,整个高分子并不降解,只有两条主链在同一梯格或螺圈里同时断裂时才发生降解使分子量下降,而这种情况发生的概率与不同处断裂相比是极其小的。梯形高分子的不足是加工性能差,半梯形高分子在热性能方面要较全梯形高分子差些,但可使加工性能得到明显改善。

除了结构单元的组成以外,端基对聚合物性能的影响也不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理,端基可能来自单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂,其化学性质与主链很不相同。

端基对聚合物的热稳定性影响很大,链的断裂可以从端基开始,所以有些高分子需要封头,以提高耐热性。可以在聚合过程中加入单官能团的化合物,既可封头提高其耐热性,又可控制分子量。

通过对端基研究,可以得到有关合成机理的信息。同时,在适当条件下,还可用端基分析法测定分子量和支化度。

二、键接结构

尽管高分子链的化学组成相同,如果结构单元在分子链中的键接方式不同,聚合物的性能也会有很大的差异。在缩聚反应和开环聚合中,结构单元连接的方式一般都是明确的。但在加聚反应中,单体的键接方式可以有所不同。现分别对单烯类和双烯类单体加聚时的键接方式加以讨论。

(一)单烯类单体形成聚合物的键接方式

对于聚乙烯 $\text{-(CH}_2\text{—CH}_2\text{)}_n$,由于单体分子完全对称,单体在分子链中的键接方式只有一种。而对于不对称的单烯类单体,例如 $\text{CH}_2\text{=CHR}$,如果把有取代基的一端称作“头”,把有亚甲基的一端称作“尾”,它在聚合时就有可能有头—尾键接和头—头(或尾—尾)键接两种方式: