

〔美〕 R. J. 塞缪尔斯 著

结晶高聚物的性质

结构的识别、解释和应用



科学出版社

541188/09

结晶高聚物的性质

结构的识别、解释和应用

〔美〕R. J. 塞缪尔斯 著

徐振森 译

科学出版社

1984

内 容 简 介

本书介绍识别结晶高聚物结构的各种重要物理方法的基本原理,如X射线衍射、显微镜、声速、双折射、红外光谱、光散射等,并以结构参数为线索,把结晶高聚物的加工-结构-性能有机地联系起来,从而揭示了加工过程的结构形象以及结构与若干性能,如强力、屈服应力、弹性回复、收缩、卷曲等之间的定量关系。

本书可供从事高聚物科学研究及工业生产的工作者参考,也适于有关专业的大学生、研究生及教师参考。

R. J. SAMUELS

STRUCTURED POLYMER PROPERTIES

*The Identification, Interpretation and Application
of Crystalline Polymer Structure*

John Wiley & Sons, 1974

结晶高聚物的性质 结构的识别、解释和应用

〔美〕R. J. 塞缪尔斯 著

徐振淼 译

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年7月第一版 开本:787×1092 1/32

1984年7月第一次印刷 印张:8 7/8

印数:0001—4,400 字数:199,000

统一书号:13031·2615

本社书号:3597·13—4

定价: 1.40 元

译 序

结晶高聚物是一类重要的高分子材料。随着高分子工业的迅速发展,高分子材料的应用范围日益广泛,结晶高聚物的加工-结构-性能之间的内在联系已成为高分子物理领域中的一项重要的研究课题。

本书的主要内容是作者从事这方面工作多年的研究成果:作者用多种物理方法: X射线衍射、光学显微镜、电子显微镜、声速、双折射、红外光谱、光散射等研究相同的试样,揭示了所得信息的意义以及每一种方法在描述结构方面的价值;并把这些独立的物理方法有机地结合起来,用于识别结晶高聚物的结构。

结构是性能的内在本质,性能则是结构在一定条件下的表现。作者以结晶高聚物的两相模型为基础,认为最重要的结构参数是结晶度以及晶区和非晶区的取向度,表征加工过程的适当参数是结构参数而不是加工变量,从而得到了形变过程的结构形象;同时,当把定量结构数据应用于性能时,则得到了若干重要物理性能与基本结构参数之间的定量关系,如强力、屈服应力、弹性回复、收缩、卷曲等。并且证明了这些关系对于结晶高聚物来说具有一定的普遍意义。

作者在加工-结构-性能方面的研究工作有重要的实际意义和广阔的发展前景。作者所采用的研究方法也有很多值得借鉴之处。

本书译稿承中国科学院化学研究所高分子物理研究室徐端夫、漆宗能、沈德言、胡世如及北京化工学院高分子物理教

研室赵华山等同志校阅,谨此致谢。

限于译者水平,谬误之处在所难免,欢迎读者批评指正。

原 序

各种活跃的科学思想都渴望能够在生机勃勃的环境中发展,而这种环境不断被各种新的、振奋人心的思想所更新。现在,结晶高聚物物理学领域正是存在这种活跃的气氛,由于最近各种新的工具、技术和概念的发展,一个鼓舞人心的、不断更新着的环境已经形成了。化学、工程学和物理学在这里互相渗透,使得人们对合成高聚物和天然高聚物行为的结构机理的新认识与日俱增。

从历史上看来,一切新的发展都会经历这样一个短暂的演变期,那时,有一大批人本来有可能参与初期的振兴和发展,只是由于通讯的匮乏,他们被排除在外了。例如近代数学,它发展于二十世纪初期,经历了二十余年才逐渐为公众所了解。即使今天,数学在许多领域,如社会哲学、科学和工程上对理性推导的革新能力仍然几乎未被认识,并且只是得到了很肤浅的应用。

高分子物理学正在经历一个资料的汇集和概念形成的活跃时期。识别结构的新技术以及对于高聚物性能与结构机理之间关系的深刻理解,不断激励着人们把有关高聚物行为的新认识用于解决实际问题。但遗憾的是,合成高聚物和天然高聚物研究中的活跃领域大都局限于若干活跃研究者的小天地里。诚然,这种情况从历史观点看来是可以预料的。很可惜,多年来这些研究报告发表在各种各样的杂志上,分散成为许多概念和原理的片断,这些片断在研究者的头脑里缓慢地组织起来,但不熟悉该领域的人却会大有遗漏。

本书试图克服这种历史上暂时的滞后。本书有机地介绍了今天正在蓬勃发展着的高分子物理领域。该书原是作者在十年前作为一项研究项目开始构思的。当时，高分子物理中的很多结构研究分散在各种技术专家手里，他们分别透过各自的参照框架来观察结晶高聚物，这样，看来有必要使用各种技术对同样一系列样品作广泛的考察，以确定信息交叠的范围。同时，把得到的结构信息与制备样品的加工过程以及完成加工后样品的使用性能联系起来。于是，可以得到加工-结构-性能这一链条的全貌。

初期的研究工作发展了新的测量技术，并揭示了结晶高聚物结构与性能间的新关系。随后，又研究了不同的薄膜和纤维加工过程并检验了数种不同的高聚物，如聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯以及羟基丙基纤维素。通过这些研究，得到了更为普遍的结构-性能关系，它显示了材料行为的一个基本形象。

本书将这些研究工作以简明的方式组织起来，使它适用于作为高分子物化、物理以及工程方面的研究生和研究人员的入门书。因为使用了同样的样品来论证每一种实验技术，这样便可以首先介绍这些技术的基本原理，然后，将它们的结果相互比较以便直接说明它们之间的关系。与此类似，把这一做法用于研究加工过程变量和最终使用性能上，则可以说明哪些要素能够把这些信息联系起来。

高分子物理领域比较年轻，目前正在生机勃勃地走向它更稳固的成年。正因为这个原因，各种思想竞相角逐，本书即其一例。作者希望，本书对结晶高聚物的介绍能够招致更多的学生和研究者登上这个活跃的舞台，共享这个环境给我们提供的精神鼓舞和愉快。

以下从略。

R. J. 塞缪尔斯

目 录

第一章 多晶高聚物的结构概貌.....	1
第二章 识别: 表征多晶高聚物结构的技术.....	18
一、引言.....	18
二、分子取向.....	19
1. 引言	19
2. 广角 X 射线衍射: 晶区取向函数的测定	25
a. 引言	25
b. 体系的模型	31
c. $\overline{\cos^2\phi_{hkl}}$ 的实验测定.....	36
d. f_x 在晶粒取向过程中的应用	42
3. 声模量: 非晶区取向函数的测定	46
a. 引言	46
b. 体系的模型	46
c. 声模量的测定	51
d. 声模量在取向研究上的应用	53
4. 双折射: 总的分子取向的测定	57
a. 引言	57
b. 双折射的测定	58
c. 双折射在取向研究上的应用	62
5. 红外二向色性: 分子结构和取向参数	69
a 引言	69
b. 红外光谱的一般理论	70
c. 跃迁角的红外测量	76
d. X 射线衍射和跃迁角的测定	81

三、球晶形变	90
1. 引言	90
2. 小角光散射 (SALS)	97
a. 未形变球晶	97
b. 形变球晶	103
四、摘要	119
参考文献	120
第三章 解释: 加工过程的结构解释	125
一、引言	125
二、全同立构聚丙烯薄膜的加工过程	125
1. 引言	125
2. 分子各向异性	127
3. 晶片间各向异性	132
4. 球晶各向异性	145
5. 摘要	152
三、全同立构聚丙烯纤维的加工过程	153
1. 引言	153
2. 加工过程分析	154
a. 初纺纤维	154
b. 形变过程	159
3. 摘要	172
参考文献	173
第四章 应用: 高聚物结构与使用性能的定量关系	175
一、全同立构聚丙烯	175
1. 力学性能	175
a. 引言	175
b. 体系的一般模型	176
2. 断裂力学	188
a. 结构理论	188

b. 断裂包络	190
c. 断裂分布	196
d. 断裂真应力总曲线	203
e. 纤维与薄膜的断裂关系	212
3. 屈服行为和初始结构	217
4. 抗张回复和初始结构	224
5. 摘要	230
二、聚对苯二甲酸乙二酯	232
1. 引言	232
2. 结构-性能关系	237
a. 强力	237
b. 热处理	241
c. 动态损耗模量	259
d. 抗张模量	261
3. 摘要	265
参考文献	267
第五章 结语	269
参考文献	274

第一章

多晶高聚物的结构概貌

多晶高聚物是一类微妙的材料。象其它类型的高聚物一样，它也是由简单的化学物质(单体)聚合而成的长链分子构成的，用平均分子量和分子量分布来描述。如同非结晶高聚物一样，这些参数将影响其性质。粗看上去，这类高聚物除了一部分是结晶的这一点外，似乎并无别的特点。

当然，细究起来就不然了。多晶高聚物常常表现出极不寻常的性质。例如，我们能够得到四种纤维样品，它们分别表现出固体材料的四种极端的力学行为。即：第一种纤维是坚韧的，在断裂前要施很大的力才能使它产生轻微的形变；第二种具有可延伸性，稍一用力即可使它形变，继续用力则不断形变(拉出)，直至最终断裂；第三种是脆性的，稍一用力马上断裂；第四种是弹性的，当拉伸它的时候产生形变，一放开即刻回复原状。

就纤维而言，这四种类型中的任何一种都不难得。可以发现很多种高聚物均可具有相似于这里所说的四种性质。但是，我们可以用同一种高聚物制成这四种纤维。更进一步说，概括了固体材料各种极端力学行为的这四种纤维是用同一块高分子材料制成的，因此它们的平均分子量和分子量分布是相同的。这就是说，可以使一种高聚物表现出固体材料各种可能的力学性质而无需改变分子结构、分子量和分子量分布等基本材料变量。

研究影响材料性能的各种因素便可以理解使多晶高聚物得以奇异表现的内在本质。有一点常常被忽视，即尽管一种材料的基本性质取决于它的分子结构，但其本体性质则是由分子的排列状态所控制的。脱氧核糖核酸(DNA)分子在分子水平上对此概念作了最好的说明。它仅需要四个基本的碱基对(组分)便可以形成沿分子的全部基因密码。只要通过变换碱基对的组合序列(重排其组织结构)，就可以完全确定全部的基因特性。并不是碱本身的性质决定了基因的最终性质，而是碱在基因物质超结构上的特定位置所决定的。所以，本质上我们可以把物质的成分看作是砖，而决定一座房子的最终性能和特征的是用怎样的方式把砖垒起来。

在多晶高聚物中，是分子之间的排列状态，而不是沿分子的各组分的排列状态决定了它多种多样的性质。在这里分子有两种可能的状态。它们既可能疏松排列而成非晶态结构，也可能高度有序排列而成晶态结构。晶态和非晶态成为两种主要的结构单元，它们的排列决定了多晶高聚物的性质。

晶态和非晶态这两种结构各有自己的内在本质而互相区别。材料所表现的平均性质取决于这两种结构相互作用的情况，相互作用的特征决定于所研究的某一特定现象是如何在样品中传播的。它进而取决于晶态和非晶态各占多少以及它们在区域内是怎样排列的。造成结构形象复杂化的原因在于晶区和非晶区都是由高分子形成的。由于沿分子纵向的性质不同于横向的性质，这就赋予了晶区和非晶区各向异性的性质。所以，描述一种材料的最重要的结构参数是晶区和非晶区各占多少，以及晶区和非晶区内分子的平均各向异性排列(取向)。

在各种加工、试验和使用过程中，这种各向异性的两相体系不断发生结构上的重新排列。材料在任一阶段的结构状态

都取决于它所经历的环境历史。所以，初看上去容易造成这样一种印象：结构是变幻无穷的，要系统地掌握它实在是太复杂了！

当然，这个“无法掌握的复杂性”的印象是不正确的。细心考察结构变量，它的定义和意义，以及用于测定结构的工具表明，通过研究结构可以对形变过程及力学性能有一个定量的、实用的、简单的理解。

在介绍研究结构的技术之前，重要的是先要对结晶高聚

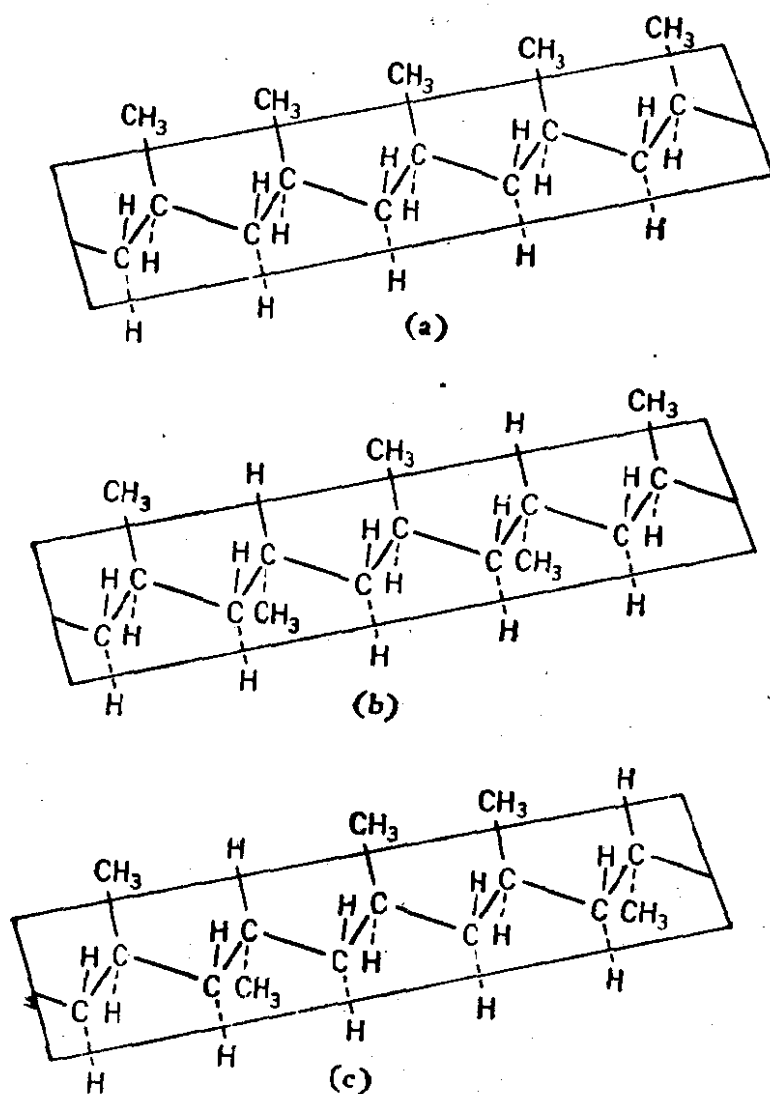


图 1-1 甲基在(a)全同立构,(b)间同立构,
(c)无规立构聚丙烯链段上的空间排列。

物的结构有一个直观的概念，我们选用全同立构聚丙烯作为一种典型体系来阐述结构、加工和性能之间的普遍关系。为了提出结晶高聚物的结构要素及其性质的形象的工作模型，我们首先用图示来定性说明聚丙烯的结构特征。

“全同立构”这个词用来标识甲基在聚丙烯主链上的空间位置(图 1-1)。全同立构聚丙烯的甲基全部落在主链的同一侧[图 1-1 (a)]。间同立构聚丙烯的甲基交替出现在主链相对的两侧 [图 1-1 (b)]。而甲基在主链上随意分布的称为无规立构聚丙烯[图 1-1 (c)]。

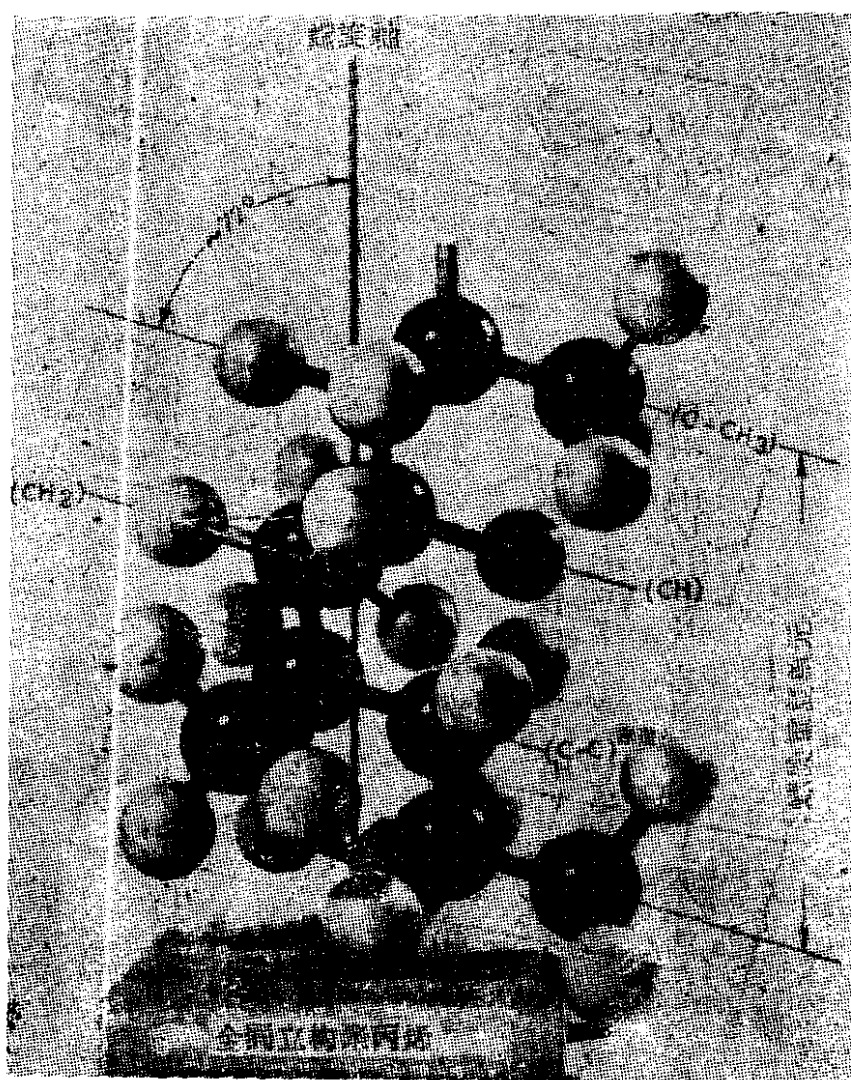


图 1-2 全同立构聚丙烯的构象。黑球表示碳原子；灰球表示氢原子。

聚丙烯的碳-碳主链并不居于一个平面内,而是在三维空间形成螺旋构象(图 1-2). 全同立构聚丙烯分子呈 3_1 螺旋构象. 就是说它每三个链节构成一个基本螺圈, 第四个链节又在空间重复 3_1 螺旋. 由于这种螺旋构象, 突出的甲基、CH 基团、主链赤道 $[(C-C)_{赤道}]$ 键以及 CH_2 基团均与螺旋轴成大约 72° 角 (图 1-2).

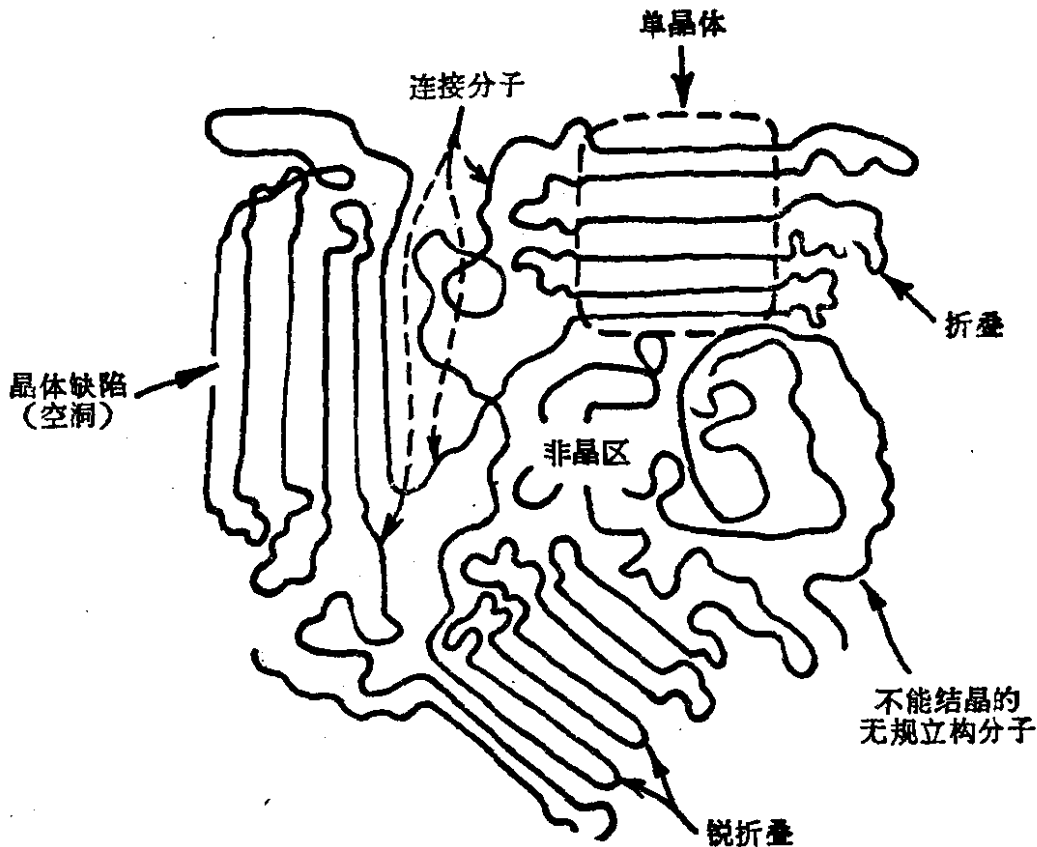


图 1-3 单晶体-非晶区模型的图示.

当这些螺旋链的熔体冷却时, 一些分子结晶成折叠链片晶, 而另一些则不结晶, 这样就形成了晶区-非晶区两相体系. 图 1-3 是这种折叠链晶体-非晶区模型的图示. 其中晶区是由各个晶粒组成的. 晶粒是由分子链自身重复折叠形成的. 各单晶体晶片通过连接分子互相联系起来, 这样它们才能够协同地承受应变. 非晶区可由下列几种分子组成: 一些分子

因复杂的立体规整性而不能结晶；一些分子因分子量的差别而被排除在晶体之外；分子链的某些部分具有复杂的立体规整性而不能形成折叠链晶体；位于晶体表面无序折叠区内的分子以及连接分子，这些连接分子在参加到另一折叠链晶体之前呈无规曲折状。

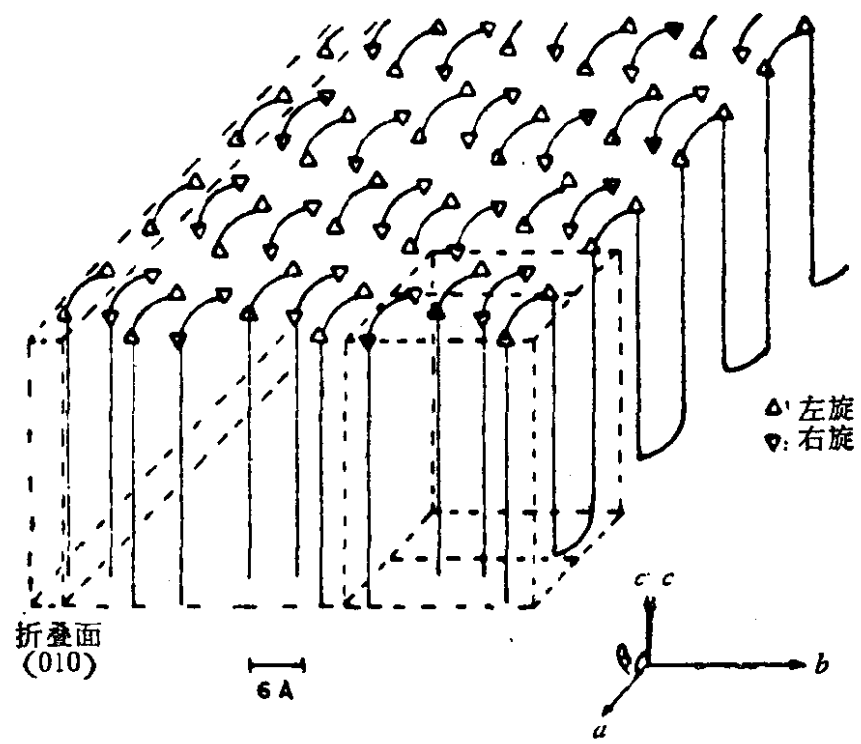


图 1-4 全同立构聚丙烯单晶体内的分子排列示意图。
(J. A. Sauer, Rutgers University)

图 1-4 是全同立构聚丙烯单晶体内分子排列情况的图示。沿 c 轴方向的垂直线表示分子链轴（即螺旋轴，见图 1-2）。假如我们沿着图 1-4 中的垂直线方向看去，则可以看到线弯曲（折叠）之后沿相反方向直线行进，并在晶体相反的一面形成第二个折叠。这些连续的直线和曲线表示了一个螺旋状高聚物分子的排列和折叠。这样一条连续的线看上去象是均匀地弯出许多峰和谷的蠕虫。如此折叠的分子的每一直线链段与近旁的直线链段之间由于 van der Waals 引力而变得更加稳定。

在全同立构聚丙烯晶体中，分子象蠕虫那样运动的方向称为 a 轴方向，各直线部分的方向称为 c 轴方向（即螺旋轴或分子轴方向），而垂直于 a 轴，并且沿此方向分子（蠕虫）并肩排列的方向称为 b 轴方向（图 1-4）。这三根轴的长度以及它们相互间的交角决定了晶胞或晶格内的重复对称单元。图 1-4 的右下方用虚线标出了全同立构聚丙烯晶体的晶胞。

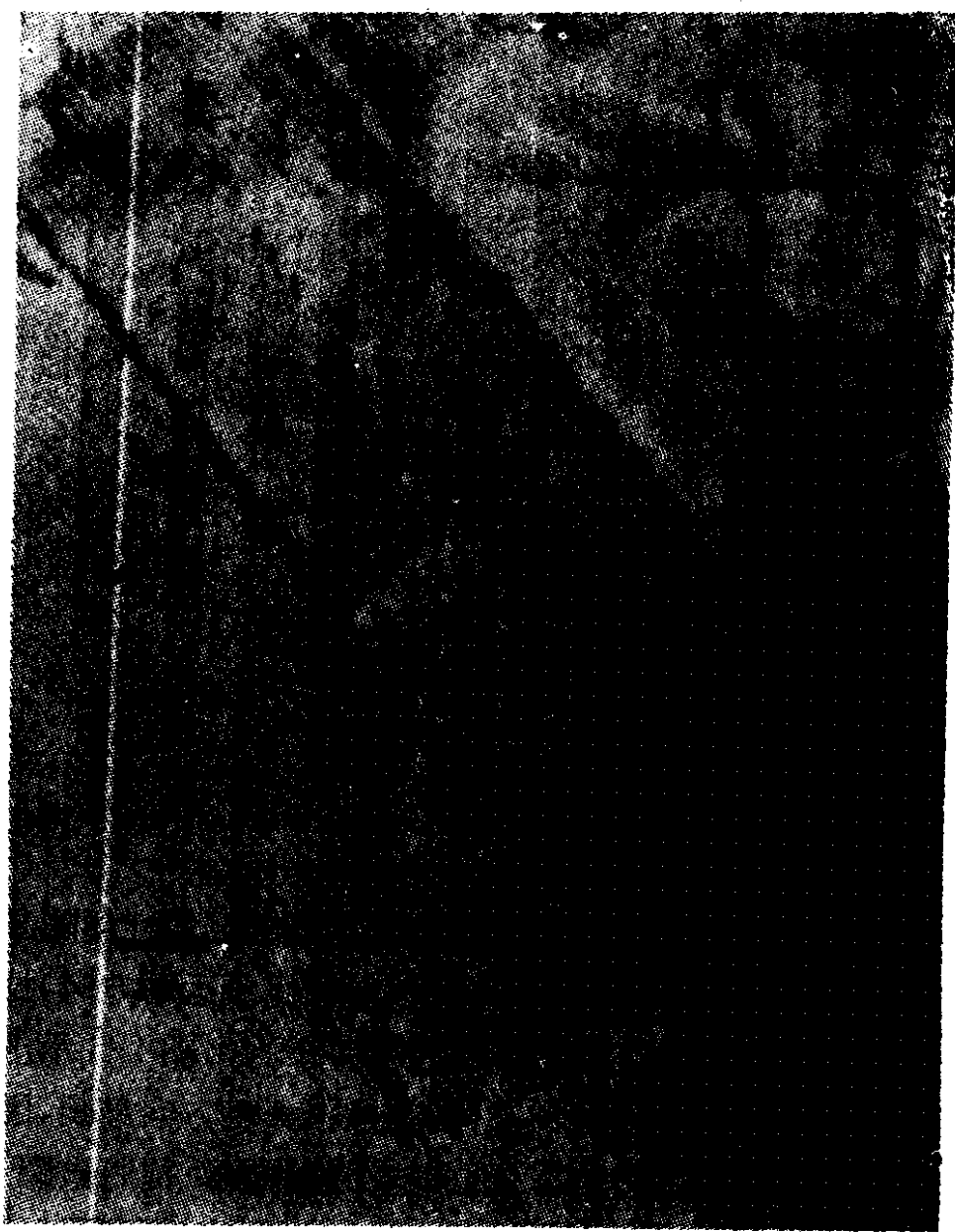


图 1-5 沿 b 轴破裂的聚丙烯晶片的电子显微照片。
(J. A. Sauer, Rutgers University)