

[乌克兰] Ю. С. 利帕托夫 主编

# 聚合物物理化学手册

第二卷

本体聚合聚合物的性质

[乌克兰] В. Л. 普里瓦尔科 编

中国石化出版社

[乌克兰] Ю. С. 利帕托夫 主编

# 聚合物物理化学手册

第二卷 本体状态下聚合物的性质

[乌克兰] В. П. 普里瓦尔科 编

闫家宾 张玉崑 译

金关寨 校

中国石化出版社

# (京) 新登字 048 号

## 内 容 提 要

在手册中汇集了各种聚合物的转化温度和伴随着玻璃化过程、熔融过程和结晶过程而产生的聚合物热力学特性的变化、结晶学参数值、熔体结晶总速度、比容和热物理特性同温度与压力关系方面的数据, 以及有关熔体流变学性质、聚合物在固态和液态时的表面张力、透气性、聚合物在玻璃态和结晶态下的弹性特性方面的数据。

本手册可供在分子物理化学领域和在橡胶及其它高分子材料研究、生产和加工部门工作的工程技术人员参考, 也可供大专院校有关专业师生阅读参考。

справочник по физической химии полимеров (в трех томах), ю. с. липатов (главный редактор), киев, наукова думка, 1984.

том 2. свойства полимеров в блочном состоянии,  
в. п. привалко, киев, наукова думка, 1984.

\*

## 聚合物物理化学手册

### 第二卷 本体状态下聚合物的性质

[乌克兰] В. П. 普里瓦尔科 编

闫家宾 张玉崑 译

金关泰 校

\*

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲 1 号 邮政编码: 100029)

煤炭工业出版社印刷厂排版

北方印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

850×1168 毫米 大 32 开本 13<sup>1</sup>/<sub>4</sub> 印张 332 千字 印 1-2000

1995 年 1 月北京第 1 版 1995 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-80043-532-6/O·017 定价: 19.00 元

© (已取得中文版专有出版权)

## 作 者 的 话

手册中只对本体聚合物最基本的物理化学特性数据作了系统整理。选择这些特性数据的基本标准是使广大读者有可能将这些数据直接应用到实际工作中去。作者认为，把用不同的实验方法（例如，根据聚合物从熔体中进行球粒结晶和“总”结晶速度测定的数据）对同一个特性测出的结果都选入手册中是不合适的。对那些结果误差很大和（或）重现性又差的数据也未列入手册中。实际材料的固有体积是精确测得的结果，保留的有效数字与实验精度相符合，采用了列表的方法。

本卷由七章组成，每章都有相应的文字说明。节、公式和表的全部序号均按章序编排。其中，第一位数字为章序号，第二位数字为节、公式或表的序号。表内所列举参数值的度量单位采用国际单位制（SI）。对于非国际单位制由计算方法规定。

各表按下列顺序编排：碳链聚合物；主链上有单键或双键的杂链聚合物；主链上有环状基团的化合物。在汇总表内也保持了类似的顺序，为方便读者，在有些场合下，还采用了更细的内标题。个别种类的聚合物名称以及小条目内的聚合物名称按字母顺序排列。对于由许多不同种类原子基团组成的、重复链单元的复杂化学结构的聚合物，不采用这种复杂化学结构的聚合物名称，而是采用链的重复单元的化学式。按习惯做法，化学式中的单键没有标出，侧基的化学式（除环状基团外）也未加括号而写在同一行内。

B. П. 普里瓦尔科

## 主要符号表

$B$	方程式 (3.3)、(5.3) 的参数
$B(T)$	方程式 (3.1) 的参数
$B_v$	体积弹性模量
$C$	顺式异构体
$C_p$	恒压比热容
$d_0$	在非变形样品晶格中两平面间的距离
$\mathcal{E}$	聚合物熔体的表面能
$E$	纵弹模量 (杨氏模量)
$E_{//}$	沿大分子轴向上晶格的弹性模量
$E_{\perp}$	在垂直大分子轴方向上晶格的弹性模量
$f_g$	玻璃化温度下的自由体积分率值
$G$	扭转异构体
$G_N^0$	无定形聚合物于高弹平坦区剪切时的弹性模量
$H$	焓
$(J_e^0)_{\infty}$	无定形聚合物在高弹平坦区的平衡柔性
$l$	晶体高度
$l^*$	结晶晶核的堆砌周期
$M$	分子量
$m_0$	主链原子上具有的质量
$M_c$	聚合物熔体最大牛顿粘度时的临界分子量
$M_e$	缠结网络结点之间大分子链段的平均分子量
$\langle M \rangle_n$	数均分子量
$\langle M \rangle_v$	粘均分子量

$\langle M \rangle_w$	重均分子量
$P$	压力
$P^*$	压力换算参数
$P_i$	内压力
$\rho$	聚合度
$R$	气体常数
$q$	加热速度
$\mathcal{S}$	斜位交叉异构体
$S$	熵
$s$	表面能
$\tilde{T}$	温度
$t$	时间
$T_0$	方程式 (5.3) 的参数
$T_c$	结晶温度
$T_g$	玻璃化温度
$T_g(\infty)$	$M \rightarrow \infty$ 聚合物的玻璃化温度
$T_m$	熔点
$T_r$	对比温度 (换算温度)
$T^*$	温度换算参数
$T_m^0$	平衡熔点
$T_r^m$	反式异构体
$V$	聚合物摩尔体积
$V_\rho$	稀释剂的摩尔体积
$V$	对比体积 (换算体积)
$V^*$	体积换算参数
$v$	聚合物比容
$v_0$	占有体积
$v_u$	无定形聚合物 (熔体) 的比容
$v_c$	聚合物在结晶状态下的比容

$v_g$	玻璃态聚合物的比容
$v_m$	在熔点时聚合物熔体的比容
$W$	内聚能
$X$	结晶度
$y$	在方程式 (3.7) 中, 无定形假晶格所占位置的分数
$Z_c$	主链上临界原子数
$Z_e$	缠结网络结点间大分子链段中的原子数
$\alpha_l$	线性热膨胀系数
$\alpha_v$	体积热膨胀系数
$\alpha(t)$	熔体向晶体转变的转化程度
$\beta$	等温压缩系数
$\beta_c$	晶格的压缩率
$\gamma$	表面张力
$\dot{\gamma}$	剪切速度
$\gamma_c$	按吉斯曼方法测定的临界表面张力
$\gamma_{c,v}$	按贝法测定的临界表面张力
$\gamma^d$	表面张力非极性分量
$\gamma_c^d$	临界表面张力非极性分量
$\gamma^p$	表面张力的极性分量
$\gamma_G$	格留纳依金参数
$\gamma_L$	格留纳依金晶格参数
$\gamma_T$	格留纳依金热力学参数
$\Delta C_p$	无定形聚合物在玻璃化温度下比热容的变化
$\Delta d$	在力的作用下晶格中两平面间距离的位移
$\Delta H_k$	端基对结晶样品熔解热焓的影响
$\Delta H_m$	结晶聚合物熔融时热焓的变化
$\Delta H_m^*$	结晶度 $0 < X < 1.0$ 的聚合物样品熔融时热焓的变化
$\Delta S_k$	端基对结晶聚合物熔解熵的影响
$\Delta S_m$	结晶聚合物熔融时熵的变化

$\Delta v_m$	结晶聚合物熔融时比容的变化
$\Delta v_m^*$	结晶度 $0 < X < 1.0$ 的聚合物熔融时比容的变化
$\Delta \alpha_v$	无定形聚合物在玻璃态时体积热膨胀系数的变化
$\Delta \beta$	在玻璃态时, 无定形聚合物恒温压缩系数的变化
$\epsilon$	相对变形
$\zeta_0$	恒温摩擦系数
$\eta$	粘度
$[\eta]$	临界粘度值
$\Lambda$	拉曼常数
$\lambda$	导热系数
$\mu$	剪切弹性模量
$\nu$	泊松系数
$\pi$	方程式 (3.3) 中的内压参数
$\rho$	物质在浓缩状态下的密度
$\sigma$	应力
$\sigma_e$	晶体端界表面能
$\tau$	剪切应力
$\tau_{0.5}$	结晶半衰期
$\varphi_b$	稀释剂的体积分数
$\chi_i$	聚合物-稀释剂相互作用参数
$\omega$	方程式 (3.3) 中的占有体积参数



# 目 录

<b>第一章 玻璃化</b> .....	(1)
1.1 玻璃化温度的判据 .....	(1)
有规立构聚合物玻璃化温度与间二价基 $m$ 和数均分子量 相对含量的关系 .....	(3)
1.1.1 玻璃化温度、比热容和体积热膨胀系数的变化 .....	(4)
碳链聚合物 .....	(4)
杂链聚合物 .....	(9)
主链中带有环状基团的聚合物 .....	(13)
无规共聚物 .....	(117)
1.2 玻璃化温度与分子量的关系 .....	(124)
几种同系均聚物按式 (1.5) 所得的参数值 .....	(124)
1.3 玻璃化温度与流体静压力的关系 .....	(124)
在常压下测得的玻璃化温度、该温度下的比容和等温压 缩系数的变化以及常压下测得的导数 $dT_g/dP$ .....	(125)
<b>第二章 熔融和结晶</b> .....	(128)
2.1 聚合物在不同相态或不同聚集态中的结晶参数和比容 .....	(128)
在 295K 和常压下某些聚合物于不同状态下的结晶参数、 比容和温度系数 .....	(130)
聚合物基本晶格参数的线性热膨胀系数和在 293K 时结晶晶 格的压缩率 .....	(176)
2.2 聚合物的熔融温度 .....	(176)
某些聚合物的熔融温度 .....	(177)
2.3 聚合物熔融的热力学特性及其测定方法 .....	(201)
2.4 聚合物由熔体中结晶的动力学 .....	(204)
某些聚合物的平衡熔融温度、该温度下的比容和 焓的变化以及在标准压力下测出的导数 $dT_m/dP$ .....	(205)
某些聚合物由熔体中恒温结晶的动力学参数值 .....	(213)

某些聚合物在高压流体静压下由熔体再温结

晶的动力学参数值..... (231)

**第三章 体积内和表面相中的平衡性质** ..... (234)

3.1 *P-V-T* 特性和状态方程式 ..... (234)

方程式 (3.1) 和 (3.2) 的参数值..... (234)

方程式 (3.3) 的参数值 ..... (236)

某些聚合物熔体在式 (3.5) 中的参数值 ..... (237)

在无定形状态下于 298.1K 时供某些聚合物用的式 (3.6)  
中的参数值..... (238)

某些聚合物熔体用的式 (3.7) 和式 (3.8) 中的参数值  
..... (238)

某些聚合物熔体用的式 (3.9) 中的参数值 ..... (240)

某些聚合物熔体用的式 (3.10) 中的参数值..... (241)

3.1.1 碳链聚合物的比容..... (241)

全同立构聚 1-丁烯 ..... (241)

聚甲基丙烯酸丁酯..... (242)

聚乙酸乙烯酯..... (242)

聚氯乙烯..... (243)

无规立构聚甲基丙烯酸甲酯..... (244)

无规立构聚甲基丙烯酸甲酯..... (244)

全同立构聚甲基丙烯酸甲酯..... (245)

全同立构聚 4-甲基-1-戊烯 ..... (246)

无规立构聚邻甲基苯乙烯 ..... (247)

全同立构聚丙烯 ..... (247)

全同立构聚丙烯 ..... (247)

无规立构聚苯乙烯..... (248)

无规立构聚苯乙烯..... (248)

聚四氟乙烯 ..... (249)

聚甲基丙烯酸环己酯..... (250)

高密度聚乙烯..... (250)

高密度聚乙烯..... (251)

线型聚乙烯..... (251)

线型高分子量聚乙烯..... (251)

低密度聚乙烯·····	(252)
低密度聚乙烯·····	(252)
低密度低分子量聚乙烯·····	(253)
甲基丙烯酸辛酯与 <i>N</i> -乙烯基吡啶的无规共聚物·····	(253)
乙烯与丙烯的无规共聚物·····	(254)
3.1.2 杂链聚合物的比容·····	(255)
尼龙 610·····	(255)
齐聚己二酸乙二醇酯·····	(255)
聚甲醛·····	(256)
聚四氢呋喃·····	(256)
高分子量聚己二酸乙二醇酯·····	(257)
聚环氧乙烷·····	(258)
3.1.3 主链中含有环状基团的聚合物的比容·····	(258)
基于双酚 A 的聚碳酸酯·····	(258)
基于双酚 A 和 4, 4'-二氯二苯基砜的聚砜·····	(259)
3.2 在与空气接触的界面上聚合物的性质·····	(259)
某些聚合物熔体在与空气接触界面上的表面热力学特性值·····	(260)
某些共聚物熔体在与空气接触界面上的表面热力学特性值·····	(263)
在 298.1K 下无定形状态中同系均聚物的方程式 (3.13) ~ (3.15) 的参数值·····	(265)
某些聚合物熔体在 413.1K 时在与空气接触的界面上非极性和极性组分表面张力值·····	(266)
由 Gismann 和 Wu 得到的“临界”表面张力值和 在 293.1K 固体聚集态下某些聚合物的非极性组分表面张力值·····	(266)
<b>第四章 热物理性质</b> ·····	<b>(269)</b>
4.1 比热容·····	(269)
方程式 (4.1) 的参数值·····	(269)
进入链重复单元组分中的原子基团对固体 (结晶的或玻璃态的) 聚合物比热容的贡献·····	(272)
4.1.1 碳链聚合物的比热容·····	(274)
在结晶状态下的氧化聚乙烯·····	(274)

聚丙烯腈	(274)
聚 1, 4-丁二烯	(275)
全同立构聚 1-丁烯	(275)
聚丙烯酸丁酯	(276)
聚甲基丙烯酸丁酯	(276)
聚乙烯基苄基二甲硅烷	(277)
聚乙烯醇缩丁醛	(277)
聚偏二氟乙烯	(277)
聚偏二氯乙烯	(278)
聚乙烯基三甲基硅烷	(278)
聚氟乙烯	(278)
聚氯乙烯	(279)
聚 1-己烯	(279)
聚异丁烯	(279)
聚甲基丙烯酸	(280)
聚丙烯酸甲酯	(280)
聚 1, 4-甲基丁二烯 (顺式)	(281)
无规立构聚甲基丙烯酸甲酯	(281)
聚 4-甲基-1-戊烯	(282)
聚戊烯橡胶	(282)
聚丙烯	(283)
聚苯乙烯	(286)
聚四氟乙烯	(288)
聚三氟乙烯	(288)
聚丙烯酸乙酯	(289)
高密度聚乙烯	(289)
低密度聚乙烯	(292)
聚甲基丙烯酸乙酯	(294)
甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的无规共聚物	(295)
4.1.2 杂链聚合物的比热容	(295)
$\alpha$ , $\omega$ -二氢化聚亚乙烯基二苯基锗	(295)
$\alpha$ , $\omega$ -二氢化聚亚乙烯基二苯基硅	(296)
尼龙 6	(296)

尼龙	(297)
聚 1-丁烯砜	(297)
聚 1-己烯砜	(297)
聚乙交酯	(298)
单晶聚丁二炔	(298)
聚二甲基硅氧烷	(299)
聚 1, 3-二氧杂环庚烷	(299)
聚 1, 3-二噁茂烷	(300)
聚二乙基硅氧烷	(300)
结晶状态下的聚 $\epsilon$ -己内酯	(300)
聚甲醛	(301)
聚亚辛基醚	(301)
聚丙烯砜	(303)
结晶状态下的聚 $\beta$ -丙内酯	(303)
聚四氢呋喃	(304)
聚三癸内酯	(305)
聚氧杂环丁烷	(305)
聚 3, 3-双(氯甲基)-氧杂环丁烷	(306)
聚氰酸酯	(307)
聚环氧乙烷	(307)
三噁烷与 2% 环氧乙烷的无规共聚物	(308)
4.1.3 主链上带有环状基团的聚合物的比热容	(309)
吡酮类	(309)
聚氨基酰胺酸	(310)
聚氨基酰亚胺	(310)
聚苯并咪唑	(311)
聚对苯二甲酸丁二醇酯	(311)
聚 2, 6-二甲基-1, 4-亚苯基醚	(312)
聚二苯胺	(313)
基于双酚 A 的聚碳酸酯	(313)
聚对苯二甲酸乙二醇酯	(314)
酚醛树脂	(314)
4.2 导热系数和导温系数	(314)

4.2.1	碳链聚合物的导热系数	(315)
	聚甲基丙烯酸丁酯	(315)
	乙烯类聚合物	(315)
	硬质聚氯乙烯	(316)
	聚异丁烯	(317)
	1,4-聚甲基丁二烯	(317)
	聚甲基丙烯酸甲酯	(317)
	聚丙烯	(318)
	聚四氟乙烯	(319)
	聚三氟氯乙烯	(320)
	高密度聚乙烯	(320)
	高密度聚乙烯	(321)
	熔体挤压后的高密度聚乙烯	(322)
	低密度聚乙烯	(323)
	聚甲基丙烯酸乙酯	(324)
4.2.2	杂链聚合物的导热系数	(324)
	尼龙6	(324)
	尼龙66	(325)
	尼龙610	(326)
	聚3,3-二氯甲基氧杂环丁烷	(326)
	聚甲醛	(327)
	聚环氧乙烷	(327)
	聚酯型氨基甲酸酯弹性体	(328)
	硅橡胶	(328)
4.2.3	主链上带有环状基团的聚合物的导热系数	(328)
	醋酸纤维素、乙酰丁酸纤维素、硬质及软质	
	聚酯型聚氨酯、环氧树脂	(328)
	基于双酚A的聚碳酸酯	(329)
	聚对苯二甲酸乙二醇酯	(329)
4.3	导热系数与交联程度、辐照剂量和流体静压力	
	大小的关系	(330)
	以三烯丙基氰尿酸酯交联的聚甲基丙烯酸甲酯的	
	导热系数	(330)

以二乙烯基苯交联的聚苯乙烯的导热系数.....	(331)
以乙二胺、乙二胺和辛胺、乙二胺和齐聚己二酸乙...	
醇酯交联的环氧树脂的导热系数.....	(331)
辐照后全同立构聚丙烯的导热系数.....	(332)
辐照后聚乙烯的导热系数.....	(332)
乙酸乙烯酯在提高压力时的导热系数.....	(333)
聚合物在提高压力时的导热系数.....	(333)
聚甲基丙烯酸甲酯在提高压力时的导热系数.....	(335)
聚甲基丙烯酸甲酯和聚苯乙烯在提高压力时的导热系数	
.....	(336)
聚合物熔体在提高压力时的导热系数.....	(336)
<b>第五章 流变性能</b> .....	(338)
5.1 聚合物熔体的最大牛顿粘度.....	(338)
方程式 (5.1) 的参数值 .....	(338)
5.2 在聚合物熔体内“咬合”的涨落网络的参数.....	(340)
在聚合物熔体内咬合的涨落网络的参数值.....	(341)
5.3 粘度与温度、压力的关系.....	(343)
供某些聚合物熔体用的方程式 (5.2) ~ (5.4) 的参数值	
.....	(344)
在提高流体静压力时某些聚合物熔体的最大牛顿粘度.....	(349)
方程式 (5.3) 和 (5.4) 的参数值与某些聚合物熔体压	
力的关系.....	(351)
<b>第六章 力学性能</b> .....	(352)
6.1 弹性模量.....	(352)
固体和聚合物的弹性特性值.....	(352)
在不同的泊松系数 $\nu$ 值时 $E/B_v$ 、 $\mu/B_v$ 和 $E/\mu$ 之比值.....	(353)
聚合物在固体聚集态中于 298K 时的纵弹性模量和剪	
切弹性模量值.....	(353)
6.2 聚合物结晶晶格的弹性模量.....	(363)
聚合物结晶晶格的弹性模量值.....	(363)
6.3 在提高流体静压力时的纵弹模量.....	(366)
某些聚合物在 $T=298K$ 时的纵弹模量值 .....	(366)
6.4 Gruinaizene 参数 .....	(367)

	某些聚合物的 Gruizaizenc 晶格参数和热力学参数值 .....	(367)
<b>第七章</b>	<b>透气性</b> .....	(371)
	聚合物主链结构单元的 пермахор 值 .....	(372)
	主链的侧链和取代基的 пермахор 值 .....	(373)
	298K 时聚合物的透氧值和 пермахор 值 .....	(374)
	结晶聚合物的透氮气值 .....	(378)
	300K 下对惰性气体与氢气相比较时无定形聚合物的透气值 .....	(378)



# 第一章 玻璃化

## 1.1 玻璃化温度的判据

对于在熔融温度  $T_m$  以下进行缓慢冷却的大多数物质来说, 结晶温度  $T_c < T_m$  是其以液态存在的温度下限。在该温度下, 当粘度突然增加到约  $10^6 \sim 10^8 \text{MPa} \cdot \text{s}$  ( $10^{13} \sim 10^{15}$  泊) 时, 液体便自然过渡到结晶态。可是, 若冷却是以高于结晶相稳定晶核的形成和(或)增长速度进行时, 则粘度将随温度的下降而单一地增大, 最后达到在玻璃化温度  $T_g < T_c$  时固体所具有的特征值  $10^6 \text{MPa} \cdot \text{s}$  ( $10^{13}$  泊)。因此, 用这种方法得到的无定形(玻璃状)固体相对结晶态来说, 则是亚稳态的。在加热时, 玻璃状物质的基本热力学参数(比容  $v$ 、焓  $H$ 、熵  $S$ ) 的温度关系曲线在  $T_g$  区时将或多或少有突然断裂现象。而它们的一阶导数(体积热膨胀系数  $\alpha_v$ 、恒热压缩系数  $\beta$  以及比热容  $C_p$ ) 发生剧烈的变化。

按照 Tamman 的观点,  $T_g$  是“过冷的”液体粘度值达到  $10^6 \text{MPa} \cdot \text{s}$  时的温度。将该判据用于通过实验方法来确定的  $T_g$  是不合适的, 因为人们必须对很宽温度范围内的粘度进行一系列的测定工作, 而这些测量方法一般不适用于在缓慢冷却时可进行自然结晶的液体。因此, 确定  $T_g$  较方便的方法是测定聚合物在从玻璃态开始加热的过程中其“动力学”或“准静力学”性能的温度关系。

柔性链聚合物表现出的温度转变特点是多种多样的, 所以往往难以将其中任一个转变归属于玻璃化。为了确定这种转变, 存在有一系列玻璃化的经验判据, 其中重要的有下面几个<sup>[8]</sup>。

1.  $T_g$  下热容变化的大小。按物质的单元结构单位摩尔计算, 根据 Vunderlihu 的观点, 它有一个“通用”的数值:  $\Delta C_p = (11.5$