

KG26/26
苏联科学院“近代科学的总结及问题”丛书

非晶态物质

——简单的及高分子的非晶态物体的物理-化学性质——

П. П. КОБЕКО 著

錢人元 等譯
錢保功

科学出版社

1958

П. П. КОБЕКО
АМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА
Издательство Академии Наук СССР
1952

內 容 簡 介

本書从非晶态物質的結構特性和分子运动的观点,全面地討論了許多非晶态簡單物質和高分子化合物的制备及其物理性質,如高聚物的过冷与結晶,彈性,橡皮类高彈性,玻璃态化和体积弛豫,热容量,机械强度,固体的离子电导,粘度,液体电导,介电常数和介电損失等。通过結構特性和分子运动的統一性,得到了許多現象間的相互联系,可使讀者对非晶态物質性能的了解,得到一个清楚的概念。

非 晶 态 物 質

П. П. 柯培可著

錢 人 元 等譯
錢 保 功

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)
北京市書刊出版業營業許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經售

1958年8月第一版 书号:1274 字数:258,000
1959年4月第二次印刷 开本:850×1168 1/32
(京)1,866—3,365 印张:10 1/2

定价:(10) 2:00 元

中譯本序言*

在世界文献中,論述非晶态物理問題的書並不多。在这些書中,每每只述及該書作者对这門学科中所積極参与工作的个别部份及其發展情况。例如 G. Tammann 在其專著“玻璃状态”中,總結了他自己在研究以低分子有机化合物为主的非晶态性質方面 35 年的工作。

在 П. П. Кобеко 的“非晶态物質”一書中,主要是介紹以他为首的列宁格勒物理学派的成就。在这个学派的研究工作中,佔主要地位的是現象的运动学方面的研究及整个复杂的松弛过程的闡明,显著的松弛过程是非晶态的特征。这些研究工作是从 1932 年起在列宁格勒技术物理研究所中开始的。起初主要着重研究介电現象的規律,当时的研究对象主要是低分子化合物。但很快就在首要計劃中出現了高分子化合物和非晶态物質的热和机械性能的規律。

在本書中,П. П. Кобеко 不仅概括了他直接参与实验研究的問題,並还概括了他所关怀的和有他自己独特見解的問題。这样的選擇材料使本書具有其特点:使“非晶态物質”一書不仅成为一科学專著,並在一定意义上像一本科学性的自傳。所以這本書不能加以补充或修改,以免破坏其完整性和特殊处。

П. П. Кобеко 的“非晶态物質”一書出版后七年以来,完全没有失去其价值。毫無疑問,這本書对中国讀者們也將是有意義和有益的。

Е. Кувшинский

列宁格勒, 1957 年。

* 1957 年 4 月 18 日收到,自苏联科学院高分子研究所寄來。

譯 校 者

翻 譯 校 對

- | | | |
|-----|------------------------|----------------------------|
| 于宝善 | 第 3、5 章 | |
| 李仍元 | 第 4、7、8、9 章 | |
| 余賦生 | 中譯本序 | |
| 岳国粹 | 第 1 章, 附录 4 | |
| 胡毓鑽 | 第 2 章 | |
| 徐紀平 | 导言, 第 10、11 章 | 全書俄文校對 |
| 錢人元 | 第 12、13 章,
附录 1、2、3 | 导言、第 10、12、13 章,
附录 1—4 |
| 錢保功 | 第 6 章 | 第 1—9、11 章 |

目 录

中譯本序言

导言	1
第一章 非晶态物体的一般性質	5
第二章 簡單非晶态物質的制备	20
第三章 聚合物的制备	41
第四章 高聚物的过冷与結晶	71
第五章 簡單非晶态物体的彈性	86
第六章 高聚物的高彈性	97
第七章 玻璃化时的体积松弛	123
第八章 热容	134
第九章 固体的机械强度	158
第十章 固体的离子电导	189
第十一章 粘度	205
第十二章 液体的电导	220
第十三章 介电常数和介电損失	228
附录 1 X 綫衍射圖的解釋方法	271
附录 2 动力学常数的意义	276
附录 3 不飽和鍵的本質	283
附录 4 分子量的測定	292
参考文献	323

导 言

非晶态(無定形)物質自不可記憶的时代起就已被人类所利用。玻璃、树脂、干性油等在远古时代即已熟知。但非晶态物質特別广泛的应用是在我們的时代才开始的。已經深入到日常生活並成为工艺生产不可缺少的部份。沒有玻璃窗及刷顏色的牆壁,沒有电灯、汽車、無線电、乃至於沒有自来水笔,就不能想像現代城市的存在;並且只有利用非晶态物質的特殊性質,上述这些东西的生产才有可能。例如,沒有橡皮輪胎,汽車工業和航空工業的發展就不可能,电線、地下电纜、無線电裝置等等的电絕緣材料都是用天然橡膠、合成橡膠和塑料等制成的。在所有工業部門中,很难举出簡單的非晶态物質和聚合的非晶态物質不起重要作用的。这是由於非晶态物質有特殊的物理性質,可以滿足現代工艺所提出的高度要求(如透明度、高彈性、强度等,而制备及加工的工艺非常簡單)。

这些新的材料,当然並不是立即就用到工艺中去的。它需要大量的劳动去探究其生成历程,並研究其物理本質。同时在許多科学領域中得到了許多新的結果,提出了完全新的概念,正如其他与生产上的迫切問題相紧密联系的、合乎实际需要的科学在發展过程中所發生的情况一样。

聚合历程的研究指出:它是制得巨大的高分子的一种特殊的鏈式化学反应。現在已能建立这类反应所遵循的規律,並可任意控制反应的进行使制得的物質具有預定的性質,其品質甚至超过天然产物。

同时已發現,合成高分子物質的結構,与構成活的有机体的基

本結構單位非常接近。这样又可深入探究原来認為是神祕莫測的創造地球上的有机物質和生命的自然力量。

在研究高聚物的化学和物理化学的領域內,苏联的科学家——Лебедев, Остромысленский, Медведев, Каргин, Коршак, Бреслер, Догадкин 等作出了巨大貢獻。

高聚物物理性質的研究指出:所有的高分子化合物在一定範圍內都显现橡皮和橡膠的优越彈性;並指出这种彈性乃決定於高聚物分子鏈的卷曲,这种卷曲系因热运动的强烈消向作用而發生的。

同时,对簡單非晶态物質和高分子非晶态物質的进一步研究,又肯定了它們是具有共通的規律性的。这种研究,在液态和固态之間架起了橋樑,並且开辟了这类物質对外力作用的反应的松弛機構的新型式。随外加应力速率的不同,同一物質的行为可以像固体、也可以像液体。这可在有关聚集状态的学說中引进新的概念。

直到現在为止,广泛流行着这样的說法:即只有晶体才能算做固体,因为只有晶体才处于热力学的稳定状态。玻璃应当列为过冷液体,它好像不具有彈性極限。对这点即使不說一句話,一个簡單的实验就可以証明这种說法的錯誤,热力学平衡無論怎样也不能决定一个体系屬於那一种聚集状态,也不能决定一个体系的稳定性。例如,對於普通的錫在 0°C 时是固体,这一事实誰也不会有什么疑問,虽然在这个温度的热力学平衡状态是錫的另一种灰色变体。

过冷至熔点 T , 以下並不总是發生結晶作用。液体往往經過这溫度而完全不覺察有結晶作用。此外,很多种物質在任何条件下並不結晶而可看作完全是稳定的。例如矿物膠脂(琥珀),由始新紀起,几千万年来均保持其非晶态結構。

从一个平衡状态轉变至另一平衡状态,总是为阻碍这种变化

的勢壘所限制的。

當說到熱力學轉變時，有時完全忽略了我們所遇到往往只是遠非完全平衡的狀態。例如有機化合物雙鍵的飽和能使體系轉變到較低的能級，但可能發生的反應並不只這一個。空氣中的氧可將氫和碳氧化為 H_2O 及 CO_2 ，無機基團可反應而生成鹽類等等。按此類比，似乎有機世界都要完全均衡化了。僅是因為有勢壘的存在，周圍世界的各種形式才可以穩定地存在。

如果勢壘足夠高，則體系能夠非常穩定，而轉變的機率也要比由於完全不相干的、偶然的原因所產生的破壞的機率小得多。任何一種玻璃製品，上面所提到的礦物樹脂（琥珀），以及所有應用在工藝上的非晶態物質都可作為例子。

在發展這些概念和建立這些基本規律時，蘇聯物理學家們的工作，尤其是在蘇聯科學院技術物理研究所中，在 Карпов 物理-化學研究所中，以及在 И. В. Гребенщиков 及 А. А. Лебедев 兩院士的研究室中，所進行的研究工作具有很大的作用。

由上所述，非晶態物質這門科學，涉及分子物理、有機化學及物理化學中的許多領域。因此，關於這個問題的研究散見於各方面的雜誌中，要把現象的全貌介紹出來是極困難的。但是為了清楚地了解這一類物質的結構和行為的特點，這種介紹是必要的。在講授與固體、分子物理及電介質的物理和化學等問題有關的課程時，很明顯地感覺得到這種情況。因此，這就使我嘗試在一本書中研討生成簡單非晶態物質及非晶態高聚物的化學過程，並敘述其物理性質和支配這些性質的規律。同時，我還把同一物體的晶態和非晶態的物理性質進行了比較。

在敘述時，特別注意到物質對外力作用的反應的鬆弛特性——這是所有簡單非晶態物質及非晶態高聚物的基本性質。因此，研究溫度、外力作用的頻率或速率對它們的影響，是作為研究物理性質和觀察其規律的主要方法。

为了不使篇幅過於冗長瑣碎，並易於理解有关的領域，我不得不把許多問題作为附录而列於書末。这样做是必要的，因为这本專著主要是为各种專業（塑膠工業、橡膠工業、絕緣材料工業）的工程师和大学生而写的，本書也适用於物理学家和物理化学家。

其他著述中談得很少的問題，在本書中尽力作了較為詳細的說明。

最后要向 С. Е. Бреслер、С. Н. Журков 及 Е. В. Кувшинский 等同志致以衷心的謝忱，在編著本書时他們提供了不少意見和指示。同时也向我忠实的朋友和助手——我的夫人 С. В. Кобеко 致謝。

第一章

非晶态物体的一般性質

沒有晶形結構的物質称为非晶态物体。非晶态物体分为两大类：由普通大小的低分子構成的簡單非晶态物質，以及由許多簡單分子互相化合生成的巨大非晶态化合物——高聚物，这种高聚物的分子量可达 $10,000 \sim 1,000,000$ 。

在某一温度 T 时，非晶态物質是固体。在另一高於 T 的温度下非晶态物質呈現液态的規律，这两个温度范围互相交叉。所以为了敘述非晶态物質的基本性質，必須善於区别固态和液态的規律。

液体是处于气体和固体之間的中間状态。例如在玻璃态范围内当粘度很大时它与固体有很多共同之处，当接近於临界温度时則呈現气体的特性。但是按其本質和所观察到的規律，則液态与气态或固态極不相同。在气体中分子間作用力可忽略不計，分子間的距离比分子的大小大得多，因此在蒸气冷凝时，密度改变約一千倍。在液体中分子的相互作用力很大。这就使所有質点堆砌的紧密程度像固体一样。而在結晶时，密度确实只变化百分之几。分子的紧密堆砌实質上是决定性的条件，因而液体的性質与固体相近似而与气体則迥然有別。

分子間作用力的概念与分子間距离(r_0)的大小是不可分割的。原子和分子間結合能越大， r_0 的平衡值越小。

例如在两个碳原子間的化学鍵 $C-C$ ，在脂肪族化合物中 $r_0 = 1.56 \text{ \AA}$ 鍵能 $\sigma_r \approx 6 \times 10^{-4}$ 达因/鍵，离子晶格的 $r_0 \approx 2 \text{ \AA}$ ， $\sigma_r \approx 6 \times 10^{-5}$ 达因/鍵，而色散力的 $\sigma_r \approx 10^{-5}$ 达因/鍵($r_0 \approx 3-6 \text{ \AA}$)。这种

情况詳見第九章“固体的机械强度”及“附录三”。

單原子气体的原子只有动能,因此其定体积热容 $c_v = 3$ 卡,固体的原子热容則为 6 卡,其中 3 卡相当於势能。單原子液体的 c_v 之值近於固体的热容,例如液体汞的 $c_v = 5.9$,液体氫的 $c_v = 5.5$ 。

气体与液体对光線的散射机构也是不相同的,並且在这种情况下液体的性質也和固体相类似。

單色光束在气体中散射后似应在各个方向具有一定的强度分佈。但是按照 Doppler 原理,运动着的原子的散射还会引起波長的变化。結果就得到反映原子速度分佈的强度分佈。光譜線的寬度决定於分子速度对光速之比。

因此單原子气体有使一次譜線变寬的特征。这种譜線不能分解成組份。反之,按照 Гросс 的實驗^[44],在液体以及固体中的一次譜線則能被分解,正与 Л. И. Мандельштам 所預言的相符。在这种情况下,散射可看作是热波的反射。

引起光線散射的、有一定方向和波長的热波,以声速向两个相反的方向傳佈。Doppler 現象又引起光的頻率 ν 的变化。若原来的頻率為 ν_0 ,則在散射光線中分为两个頻率,可按下式計算之:

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu} = \pm 2n \frac{q}{c} \sin \frac{\theta}{2},$$

式中 n ——折光指数;

c ——光速;

q ——声速;

θ ——两个观测方向間的角度。

根据 X 射線的研究,可以測定許多液体的結構。液体的結構是与固体类似的。

此外,液体尤其是粘度很小的液体的流动性与固体極不相同,即液体的分子相互之間有很大的游动性。在这方面液体在外表上与气体相似。固体中分子只在固定的平衡中心附近振动,並且只

有很小一部分能改变位置。这就决定了固体对形变的阻力，决定了固体的剛性。在游动的液体中的分子極易混和，以致使相鄰分子互相作用平衡中心不断改变其位置。因此液体很容易改变形狀，在很小的应力之下即能流动。

液体中分子的相互作用力相当大，已足使質点互相靠近，他們相互作用的距离約与固体中的相同。但分子間作用能与热运动能之間的关系，則是热运动不断改变分子主体的相互位置。液体冷却时減小了热运动能量，这就增加了分子間相互作用力的影响，結果使質点的游动性減小。最后，当分子間作用能与热运动能之比达到一定数值时，液体逐漸凝結为硬的玻璃体。

液体結構中的这种特性，决定了逐步轉变为固态的可能性。它也决定了有关非晶态物質研究工作的主要方向，即进入研究它們在固化温度範圍內的物理性質。同时，这类研究工作又深入了解到液态和固态的本質。

在結晶时，易游动的液体轉变为固态晶体是在某一温度突然發生的。而在过冷时固化过程則有一个寬广的温度範圍。这样就可观察到液体性質的逐步“退化”，而同时显现固体的性質，並可观察到液态的規律逐步为固态的規律所代替。

根据上述見解，本書中所敘述的材料其出發点是：簡單非晶态物質及非晶态高聚物在軟化温度範圍內各种物理性質的变化，並比較它們在兩種狀態下各种物理性質的变化。

X 射線研究的結果

在研究非晶态物質和液体的結構方面，与研究晶体一样，X 射線分析有很大的貢獻。

对非晶态物質的 X 射線照片的解釋，由於干涉环的模糊不清（圖 1a），是相当困难的。但是以單色光仔細进行实验时由 Debye 衍射圖的光度得到具有很明显極大值的强度分佈曲線（圖 2）。最

初把这些極大值解釋為在非晶態中存在有長程序的特征。

例如, Randall^[164]曾提出過關於玻璃的微晶結構的假設, 又如, Stuart^[177]曾假設在液體中存在有規則排列分子的相當大的空間, 即所謂羣聚集團, 它的結構不斷地變化。後來, Debye 和 Menke^[55], Zernik^ø和 Prins^[196]等對這個問題加以分析, 指出這種假設是錯誤的。當分子完全不規則地排列時, 其密度分佈並不是均勻的。如取任一原子或分子作坐標原點, 則其周圍鄰近原子或分子的密度分佈曲線在一定的距離處有極大值和極小值。因此, 原子不均勻地排列着, 但可圍繞任一中心作許多球形表面, 在這些表面上散射電子的電荷密度比其平均密度大一些或小一些。這種情況

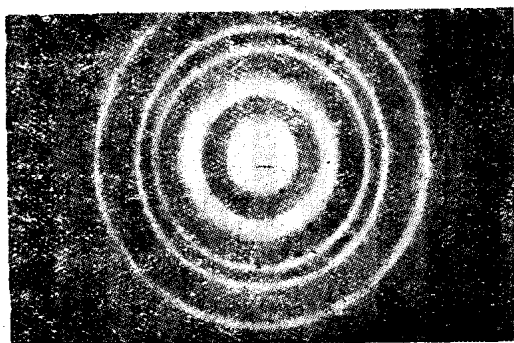
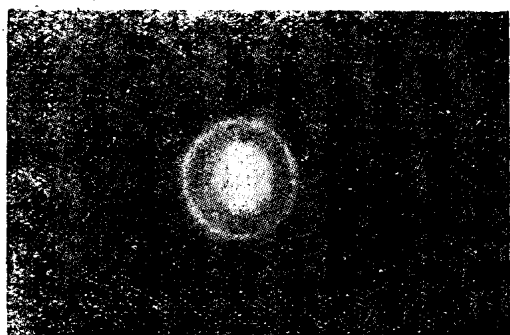


圖 1 α —非晶態物質(硝纖塑料)的X射線衍射圖;
 δ —金的晶體的X射線衍射圖。

对任一不規則的体系(液体、粉末等)都是对的。X 射線衍射圖的解釋方法詳見“附录 1”。

根据光度測量的結果,按 Fourier 級数展开,並用加和法測定圍繞某一作坐标原点的原子的原子密度分佈。为此,縱坐标取积分函数 $\int 4\pi r^2 K_m \rho_m dr$,而横坐标則取与該原子的距离(單位 $\text{\AA}$); r 表示与該原子的距离, K_m 表示在原子 m 中散射的电子数, ρ_m 表示 m 型原子的密度。將这个函数微分即得原子 m 密度分佈与 r 之关系。

如果相鄰原子的排列完全是無序的,並且不發生与原子排列序性有关的周期濃集和稀疏的話,則曲線 $\int 4\pi r^2 K_m \rho_m dr$ 將不断地升高。曲線的上升是由於在 r 方向散射的电子数增加而引起的(圖 3, 曲線 1)。但实际上看到曲線上有極大值和極小值,它相当於各个原子間的一定的距离(圖 3, 曲線 2)。各極大值所包含的面积相当於原子对的数目乘以有效的散射电子的数目。因为曲線 2 是积分曲線,所以在分析曲線的後一極大值所包含的面积时要減去前一極大值所包含的面积。

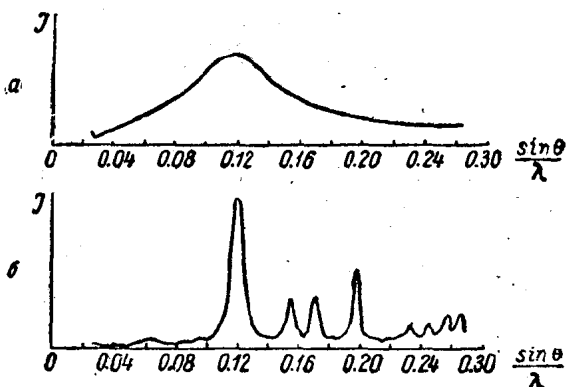


圖 2 照片的黑度 J 与散射角 θ 的函数的曲線,根据 Debye 衍射圖光度測量求得

a—玻璃狀石英; b—方英石; λ —所用單色 X 射線的波長($\text{\AA}$)。

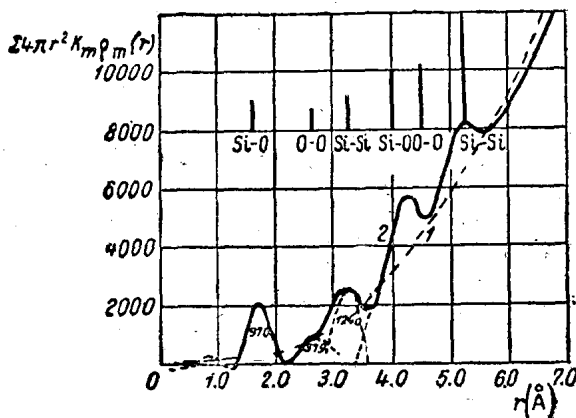


圖3 非晶态石英中原子的真实分佈密度(曲線 α)

(Kruter, Morningslar & Warren ^[152])

曲線1表示均勻的分佈密度。圖的上部有相當於每個極大值的原子對。原子對上黑線的高度表示相應的線的強度(相對單位)。在前三個極大值的下面寫有所包含的面積值(電子單位)。

比較玻璃体和晶体的这种曲線，可以作出如下的結論。

晶体的各个極大值和極小值極為清晰。

这不仅說明相鄰分子具有規律的排列，並且說明還有長程序的存在，即在晶体中可画出这样的坐标，按这个坐标原子和分子相互間的排列相同，而且这种排列的距离大於原晶胞的大小許多倍。

玻璃体像晶体一样，第一个極大值完全分开，即第一个極小值与横坐标相切。这意味着在一定的距离上，散射的电子密度实际上等於零。只有在所有的原子和分子都按原晶胞排列时，並且在結構相同的情况下，極大值才可能像这样地分开。否則由於不同距离 r_0 的存在，極大值和極小值相等，趋近於曲線1。

在非晶体中只观察到短程序，在每一个原晶胞範圍內的結構，和在晶体中一样，在晶胞範圍以外的序性則被破坏。其所以發生，是因为每后一个晶胞較前一个晶胞略有偏轉之故，並且偏轉的方向完全是統計性質的。例如在晶态的和玻璃态的石英中原晶

胞構成四面體，四面體的中心為硅原子，角上則為氧原子。但在晶體中所有的四面體的排列不僅在同一空間角度下，而且保持面對稱。因此在晶體中可觀察到硅和氧原子的規則交替。在非晶態石英中僅保留四面體之間的空間

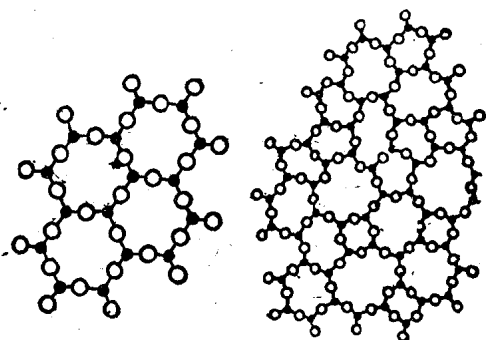


圖4 晶態石英(左)與非晶態石英(右)的結構示意圖

角，而每后一個原晶胞的四面體本身則雜亂地對任一平面偏轉着(圖4)。

非晶態物體必須有短程序存在，A. A. Лебедев^[127]院士早已指出過。他把排列的有序區域稱為“微晶”，因為在晶態和非晶態兩種變體中都有相同的短程序。

這些概念被 И. В. Гребенщиков 與 A. A. Лебедев^[169]學派的許多研究家廣大地發展和充實。實驗證明：多組份玻璃的每種氧化物的結構特性，都影響短程序的構成。例如在硅酸鈉玻璃中與 Na_2O 相鄰的四面體不得不排列成一定的與硅酸鈉結構相似的序態。按照國立光學研究所所發展的概念，基本的網格是由 SiO_2 四面體並利用氧化物的氧而組成的。鈉離子分佈在自由的位置中。但鈉離子並不完全失去其獨立性，並且相應地使鄰近的硅酸鹽網格的晶胞變形。根據國立光學研究所許多研究人員的工作，大量的物理化學特性都表明了這一點，這些工作的結果刊載在關於 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PbO}$ 系統之研究的彙刊中^[169]。

Валенков 和 Порай-Кошиц^[26]企圖確定仍保持着分子的有序排列區域的大小。為此目的，作者定期地攝取長期處在軟化溫度範圍附近的玻璃體的X射線衍射圖。他們的某些實驗結果如圖5中

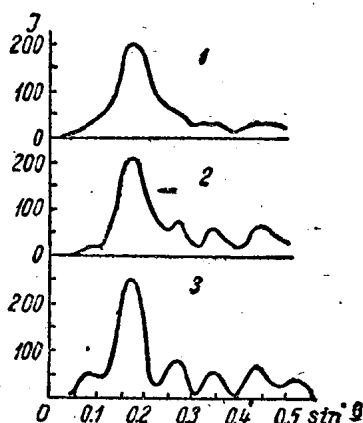


圖5 玻璃連續退火後的X線散射強度對散射角的曲線(瓦倫科夫, 波рай-Кошиц^[26]) 退火時間由1至12漸增

曲線所示。從曲線1轉變為曲線2和3相當於試樣在每次加熱數小時後所攝得的照片。由圖5可明顯地看出：加熱的結果導致曲線上呈現新的極大值。

瓦倫科夫和波рай-Кошиц^[26]認為：這類極大值的起因應該是玻璃晶胞的逐漸有序化，並形成體積愈來愈大的微晶區。例如根據瓦倫科夫和波рай-Кошиц的結果，曲線1相當於微晶大小為 $7.5\text{\AA}$ 的散射，曲線2為 $10\text{\AA}$ ，曲線3為 $12\text{\AA}$ （圖5）。

上述作者根據曲線的形狀還得出這樣的結論：在某一些玻璃中退火會引起偏硅酸鈉微晶的出現，在另一些玻璃中則引起方英石的出現等等。

這裡應該提出如下的意見：在晶體線度小於 $100\text{\AA}$ 時，X射線衍射法不可能分開二級干涉，更談不上分開更高級的干涉了。在這種情況下只能判斷最相近的分子相互位置。為了肯定某物質究竟是非晶態還是晶態，不得不用波長更短的波，即用電子衍射法。否則就很易犯錯誤。但即使用電子衍射法研究也不可能區分大小為 $7-10\text{\AA}$ 的晶體。此外，晶稜為 $7-10\text{\AA}$ 的晶體已無物理意義。例如第一個晶體的晶面必須含有約三個分子，第二個的晶面則約含四個分子。這種晶體的表面能的大小和體積能是同一數量級。因此，它們的有序性很小，這就使得X射線衍射圖非常模糊。

瓦倫科夫和波рай-Кошиц所得的結果也可解釋如下：玻璃的退火並不引起分子總的有序性的增加，而是引起少量真正的結晶中心的出現，正如在所有過冷液體中通常所觀察到的那樣。顯