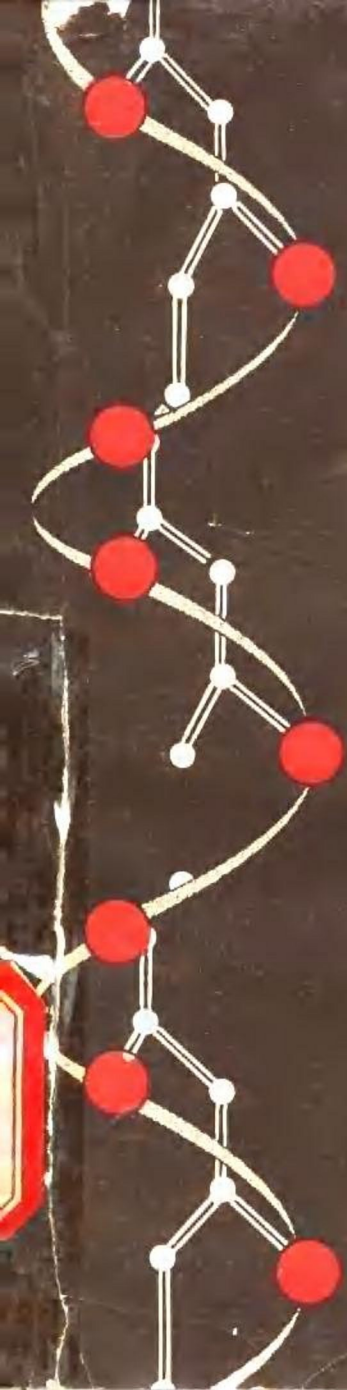




# 聚合物 结构 与 性能

上海科学技术文献出版社

# 聚合物结构与性能译文集

上海市塑料研究所 主编



上海科学技术文献出版社

**聚合物结构与性能译文集**

上海市塑料研究所 主编

\*

上海科学技术文献出版社出版  
(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行  
上海商务印刷厂印刷

\*

开本: 787×1092 1/32 印张: 9 字数: 213,000

1980年12月第1版 1980年12月第1次印刷

印数: 1—2,200

书号: 15192·111 定价: 1.15 元

《科技新书目》177-128

## 前 言

聚合物的品种繁多、性能各异,是由它的分子组成和结构、分子链的排列和聚集状态所决定的。塑料的各种性能是宏观的物理量,它往往与微观的结构变化相联系。所以我们要求塑料具备某种强度或性能时,首先应考察它的分子结构是否有这种可能性。针对上述问题,本书着重介绍聚合物结构、分子结构及聚集状态对聚合物力学、热学、电学、光学、化学等性能的影响。它对从事聚合物合成、性能测试、塑料加工及应用的技术人员与大专院校塑料专业的师生有一定的参考价值。

限于篇幅参考文献从略。

编 者

1980年1月

## 目 录

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 一、聚合物的聚集状态 .....                  | 1   |
| 二、结构对热性能和机械性能的关系 .....            | 20  |
| 三、结构与化学性能的关系 .....                | 41  |
| 四、结构对电性能和光学性能的关系 .....            | 79  |
| 五、聚合物的导热性 .....                   | 94  |
| 六、塑料的化学特性 .....                   | 146 |
| 七、聚合物的冷轧作用 .....                  | 169 |
| 八、定向和化学结构对某些聚合物强度的影响 .....        | 210 |
| 九、热应力对聚苯醚分子结构的影响 .....            | 222 |
| 十、分子定向对热塑性塑料破碎韧性的影响 .....         | 228 |
| 十一、 $\gamma$ 射线对聚乙烯结构和性能的影响 ..... | 245 |
| 十二、填充玻璃纤维的聚碳酸酯的压缩蠕变特性 .....       | 256 |
| 十三、尼龙-12 的消音特性 .....              | 265 |
| 十四、低温对塑料物理机械性能的影响 .....           | 278 |

# 聚合物的聚集状态

J. A. Brydson

## 一、引言

简单分子象水、乙醇和食盐等能以三种物态中任一种物态而存在,亦即,根据环境的条件而为固态、液态或气态。由于热分解的关系,虽然有些材料很难成为气态或液态,但是一般说来它们都有严格的、明确的、可辨别的三态。因此,在固定的环境压力下,材料的熔点和沸点,如纯水,有一固定的温度。在聚合物中,状态的变化是不规则的,可以在一定的温度范围内发生变化。在转变中,要考虑到线性无定形聚合物、结晶聚合物和热固性聚合物的结构。

## 二、线性无定形聚合物

一种特殊的线性无定形聚合物,如聚甲基丙烯酸甲酯或聚苯乙烯,根据温度和聚合物的平均分子量能以许多状态存在。在图 1 中是显而易见的。

低分子量的聚合物(例如  $M_1$ ),在某一给定温度之前,它是固态;而在该温度之上时,它是液态。这种聚合物的熔点范围是非常狭窄的,并且具有能使分子之间相互自由运动的足够能量,亦即,使它们具有粘性流动的能力。相反地,在这温度之前,分子没有使其流动的足够能量,而且整个聚合物是僵硬的固体。

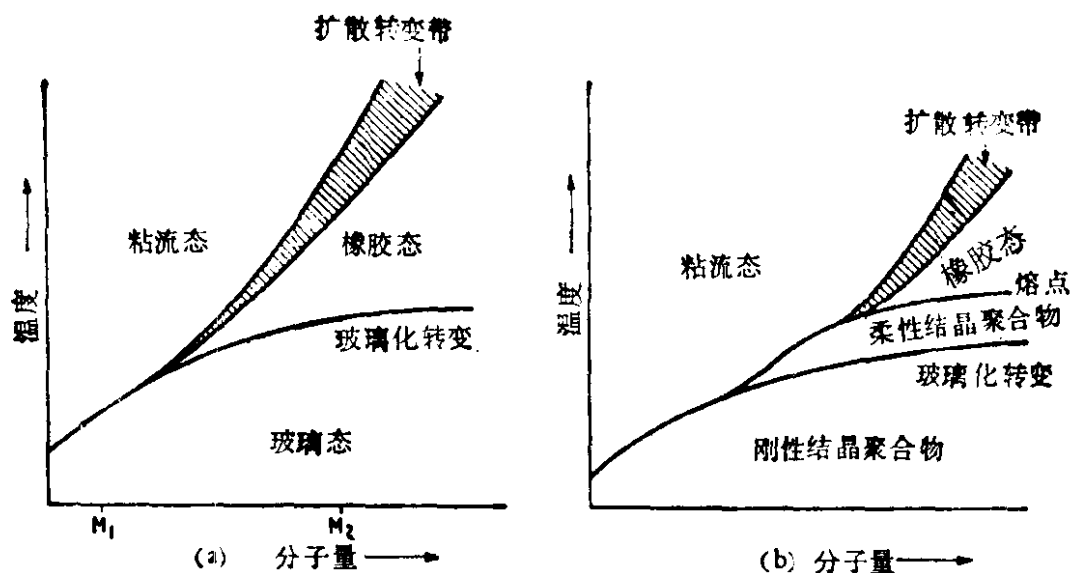


图 1 温度-分子量关系图

(a) 无定形聚合物 (b) 适当结晶度的聚合物(高结晶度的聚合物没有明显的玻璃化转变)

正好在熔点之上的某一温度，又低于分解温度时，材料开始汽化。如果有这种情况的话，在高聚物中是难得的。

在高分子量时(例如  $M_2$ )，没有一个明显的、确定的熔点，却常常可以观察到有一类似于橡胶态的中间带。在这种情况下，能观察到两个转变温度，一是僵硬的固态-橡胶态之间的转变(通常叫做玻璃化转变温度)，其次是通常很不规则的橡胶态-粘流态之间的转变，往往被称为流动温度(结晶聚合物，在这区域用熔点代替)。

简要地考虑三态，其次再考虑所规定的转变温度的过程是有价值的。聚合物在固态时是坚硬而刚直的。本节讨论的无定形聚合物是透明的，因而这种材料类似于玻璃，该状态常常被称为玻璃态，与键的振动不同，此时分子运动是极微小的。在玻璃化温度以上，分子已有更多的能量，分子键节有可能运动。在一定的分子量以上，整个分子运动不作为一个单元的概念已经被

建立了。只有当分子链段一起运动时，才发生流动。在橡胶态区域，这种共同运动导致流动变得非常微弱，因为这种特征，象征着分子的蜷曲和二级（甚至于是一级）交联（下一节将讨论结晶聚合物，结晶区也可以限制流动）。在橡胶态中，由于主链上共价单键（通常是C—C键）自由旋转的结果，分子自然地趋于一种无规的、蜷曲的构象。在施加应力后，分子趋向于伸展，而没有结晶或者过早的破裂，聚合物整体可以伸展，直到分子采取充分拉伸的构象。在张力下，某些橡胶型聚合物的伸长率可高达1,200%。应力松弛后，在单键周围的原子自由旋转，使分子再次蜷曲。在商品橡胶材料中，链的蜷曲和伸展过程，在瞬间仅是一小部分，大部分不是瞬时发生，而且形变总是滞后于应力的施加和消除，形变或多或少取决于受力的速率。

与蜷曲过程相反，链伸展适当地考虑为单分子的化学反应。假设了在施加应力之后的任何时间内，伸展速率是与分子蜷曲成比例的。当反应速率常数  $\tau_m$  被认为是形变达到最终值为  $(1 - \frac{1}{e})$  的时间时（图2），在施加应力之后，时间  $t$  内的形变  $D_{HE}(t)$  与平衡形变  $D_{HE}(\infty)$  之间的关系，可用方程表示：

$$D_{HE}(t) = D_{HE}(\infty)(1 - e^{-t/\tau_m}) \quad (1)$$

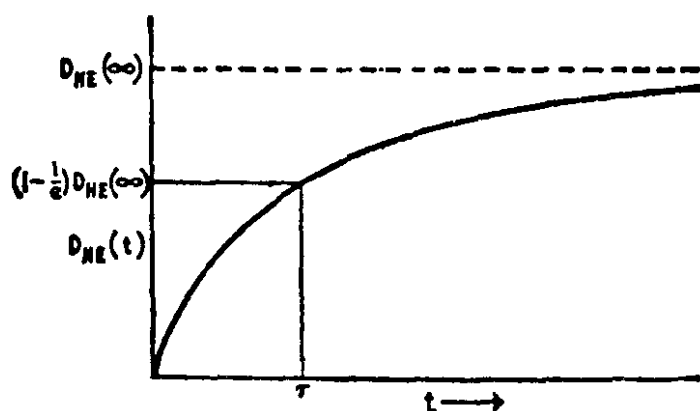


图2 高弹体受力时链伸展与时间的关系

因为不同的分子在定向时间内的改变取决于它们的初始状态,该值是整个分子的平均时间。

无论聚合物是橡胶态或玻璃态都取决于  $t$  和  $\tau_m$  的相对值。如果  $t$  比定向时间  $\tau_m$  小得多,则在该时间里只发生适当的小变形,同时橡胶行为没有显示出来,这是正常材料的试验情况,如聚苯乙烯,在室温时,定向时间有比惯常的实验时间尺度大得多的值。另一方面,如果  $t$  比  $\tau_m$  大许多,有足够的形变时间,材料将具有橡胶态,如在室温,天然橡胶完成的这种试验就属于这种情况。取决于实验时间尺度是无论如何必须注意的。因而在正常的抗张试验中显示出橡胶行为的材料,如果遭受很高频率的振动强度时,它几乎是刚性的。

速率常数  $\tau_m$  是容易测定的,能通过分子在 C—C 键或其他主链键周围的旋转而伸展来测定。人们发现,该变化是与温度有速率常数指数定律的关系,即:

$$\tau_m = Ae^{E/RT} \quad (2)$$

如果代入方程 (1) 中,可得方程 (3)。

$$D_{HE}(t) = D_{HE}(\infty) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{Ae^{E/RT}}\right) \right] \quad (3)$$

事实上,方程指出形变能紧密地依赖于温度,当超越某一微小的温度降落时,材料将从橡胶态向玻璃态转变。弗里思和塔克特已解释了图 3,  $\tau_m=100$  秒的聚合物,在  $27^\circ\text{C}$  及活化能  $E$  为 60 千卡时,开始从橡胶态向玻璃化转变,相当于温度大约从  $30^\circ\text{C}$  减少到  $15^\circ\text{C}$ 。在该例中,应力松弛时间是 100 秒。

对实际聚合物行为的理解和各种玻璃化转变温度的解释,现在已有可能了。最近提出的特性,可以认为是在实验时间内不发生分子链段旋转的温度。由于分子活动性变化的结果,从橡胶态向玻璃态转变,有许多性能受到影响。有意义的性质变

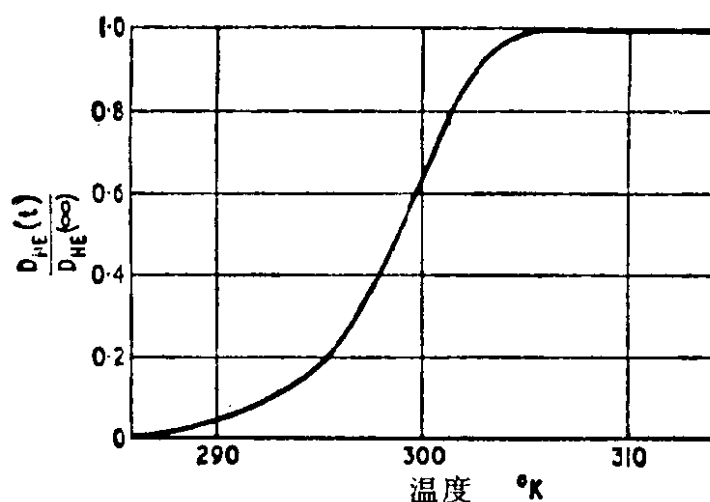


图3 比值  $\frac{D_{HH}(t)}{D_{HH}(\infty)}$  与温度变化的关系

化包括比容、比热、热传导、功率因数、核磁共振、动模量和单向拉伸性能。由于玻璃化温度是取决于实验时间长短，因此从温度效应测定的事实，指出了不同的玻璃化转变温度是单一的。从聚氧杂环丁烷(聚-3, 3-二氯甲基氧杂环丁烷)得到的结果解释了这一点，显而易见，转变温度依赖于试验频率(或者速度)(表1)。

表1 聚氧杂环丁烷的玻璃化转变点与实验时间长短的关系

|       | 频 率<br>(赫兹) | 玻璃化转变温度<br>(°C) |
|-------|-------------|-----------------|
| 电气试验  | 1,000       | 32              |
| 机械振动  | 89          | 25              |
| 缓慢拉伸  | 3           | 15              |
| 膨 胀 法 | $10^{-2}$   | 7               |

必须指出，以上所描述的玻璃化转变温度的观点不能被普遍接受。在玻璃化转变温度时，聚合物具有确定的分子定向时间的大致概念，是一种等弹性体的近似值，而其他理论基于等粘流体，等自由体积及统计机理的研究。等自由体积近似值被广

泛地引证了，在作者的观点中提出了观察玻璃化转变温度的兼顾的方法，而不是一种矛盾的理论。等自由体积理论一般认为，在玻璃化温度之前，聚合物整体中只有很小一部分空间未被聚合物分子占满，因此聚合物的流动和链的伸展可以忽略不计。因为这是允许聚合物链段运动所必须的空间。在玻璃化转变温度时，自由体积随温度升高而急剧地增加，玻璃化温度可以用整个聚合物在该温度时的某些自由体积的事实来表征。实际上已发现，许多聚合物显现了在它们的玻璃化转变温度时的平衡自由体积，虽然有某些例外，如以双酚 A 为原料的聚碳酸酯。某些重要的玻璃化转变温度的等自由体积性质的半经验结果将在下一章考虑。

电学和动态力学试验通常所表现的转变温度常借助于玻璃化温度(在结晶聚合物中即为结晶熔点)。那是因为在玻璃化转变温度以前，发生了侧链以及往往是主链的极小链段所需要的运动能量，比与玻璃化温度有联系的主链段的运动能量更小的缘故。各种类型的术语被使用了。最通用的说法之一，是在递降温度时被称为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  等等转变。正规的  $\alpha$ -转变与玻璃化转变温度一致。简单地标记一种转变，如象  $\beta$ -转变，并不意味着任何作用过程的特殊形式，若要使第一类聚合物中的  $\beta$  转变应当与第二类聚合物中的  $\gamma$ -转变相符，就必须施加应力。

博耶已建议用符号  $T_{cg}$  表示转变温度，这是由于沙茨基推荐了曲轴机理。在无规定向聚合物中，沙茨基假定潜在的共有线性键被四个次甲基隔开；倘若各有足够的旋转能量和自由体积，在曲轴机理中，这种链段能在公共线性键之间旋转。 $T_{cg}$  转变可在至少含有四个次甲基的许多聚合物中观察到。为了避免不同特征的机理而有不同的提法，因此一般地转变往往叫做玻璃化二级转变。

### 在线性无定形聚合物中的定向

如果无定形聚合物试样被加热到它的玻璃化转变点以上,受拉伸应力,分子将按拉伸方向排列整齐。然而那时如果聚合物整体被冷到转变温度之下,分子在应力下不活动,分子在定向状态冻结。这种定向对聚合物整体的性质是有重要影响的。因而,如果聚苯乙烯细丝用此法加热、拉伸和冻结,将得到分子排列整齐的细丝。生成的细丝,其拉伸强度比未定向的材料大五倍。因为施加应力后,许多应变受共价键形成的主链限制。另一方面,垂直于定向方向的拉伸强度较低。因而聚合物是各向异性的。

各向异性行为也可以从光学性质和定向效应中显示出来。用双折射方法,通过某种程度的测定能观察到各向异性。在这种定向材料中,分子实际上是冻结在不稳定态。由于单键旋转的缘故,他们将力图取得更蜷曲的构象。如果一个定向试样被加热到分子开始蜷曲,一旦它们具有足够的能量就会使聚合物整体变形。这是因为定向材料通常比非定向聚合物具有较低的热变形温度。

除了单轴定向外,无定形聚合物的双轴定向是有可能的。例如,如果将聚甲基丙烯酸甲酯薄板加热到玻璃化温度以上,并在两个相互垂直的方向同时拉伸,分子处于平面状排列。发现聚甲基丙烯酸甲酯薄板在伸长率约为 70% 时,拉伸强度和脆性弯曲强度随着定向的增加而增加(图 4),伸长率超过 70% 时,这些性质的数值将减少,这大概是由于分子层间的裂纹增加的缘故,如象冲击强度(图 5)和抗溶剂龟裂性质取决于裂纹的大小一样。但是其他性质却随着定向增加而连续增加。

除了仔细考虑时用丝或板的产品来实现单轴或双轴定向外,不管是否希望定向,它将常常在聚合物加工期间发生。因此

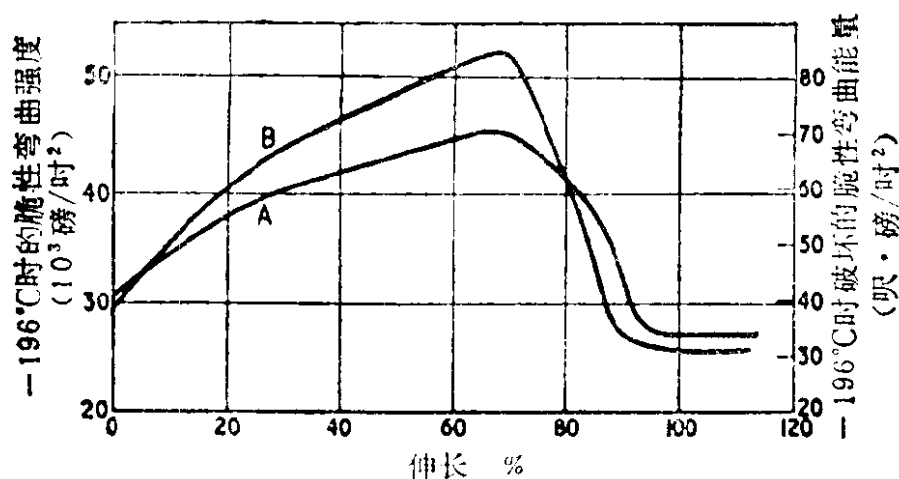


图 4 双轴定向的聚甲基丙烯酸甲酯性能变化

(A) 脆性弯曲强度的变化 (B) 具有对应伸长率的脆性弯曲能量的变化

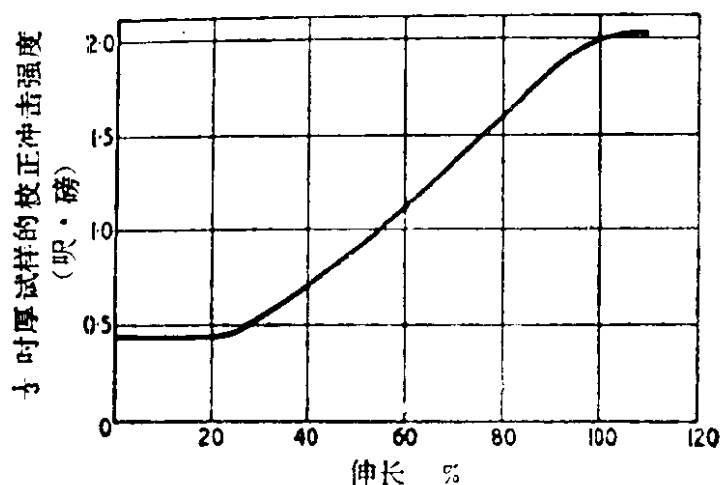


图 5 双轴定向的聚甲基丙烯酸甲酯冲击强度与伸长率的关系

在注射、挤塑或者压延成型时，在流动期间，熔融剪切将使分子定向。如果在单独分子蜷曲之前，塑料已“固化”，则制品将包含带有嵌入的通常不希望的应力冻结在内的定向。在注射成型中，建议加热模具和用快的注射速率，这样就可减少内冻结应力。用聚甲基丙烯酸甲酯薄板制作浴缸、照明零件和其他物件的双轴拉伸时，常常发生内应力。用双轴成型法生产的这种丙烯酸产品，如果在玻璃化温度以上加热，它将完全回变到原来预制的平板。

### 三、结晶聚合物

如果聚合物分子有充分规则的结构,则有达到一定结晶度的能力。影响规整性的因素将在下一章讨论,但是,可以说带有高规整性结构的线状或轻微支链的聚合物的结晶作用已达到极值。结晶聚合物的典范是聚乙烯、聚甲醛和聚四氟乙烯。从以上三种聚合物的性质可简要地看到,简单分子如水、硫酸铜的结晶作用与聚合物如聚乙烯的结晶作用有本质上的差别,这已成为事实。例如,缺乏刚性的聚乙烯,它的结晶度比简单分子的结晶度要低得多。不管在聚合物中存在多少晶区,对性质来说,如密度、硬度、透明度均有较大的影响。

结晶结构的惯用概念和结晶聚合物两者之间的本质区别,在于前者是单晶体而后者是多晶质。单晶意味着结晶颗粒无间断地从单核生长,相对的不受缺陷的限制。多晶质术语的意思是包含有单晶簇,晶体增长从许多晶核或多或少地同时发生。由于团球形成的结果,也许具有不容易辨别的对称性。多晶质不仅发生在聚合物中,而且在金属中,在大规模商业材料的结晶中,如蔗糖和食盐中也一样能发生。

近年来,在聚合物结晶理论中有深刻地变化。多年来认为结晶的存在是基于长度约为几百埃( $\text{\AA}$ )的球晶排列而成。这长度比高聚物分子的长度小得多,并认为简单聚合物分子实际上要通过好几个微晶区。然而微晶由一束高规整排列,而包在一起的分离分子的链段所组成。包复的方式是很特殊的,并能从X射线衍射数据中得到。还认为,聚合物微晶通过无定形区,在该区分子排列是无规则的。因而微晶的一般概念是嵌入在无定形区中的格子(晶格)(图6)。这种理论被称为缨状胶束理论或者

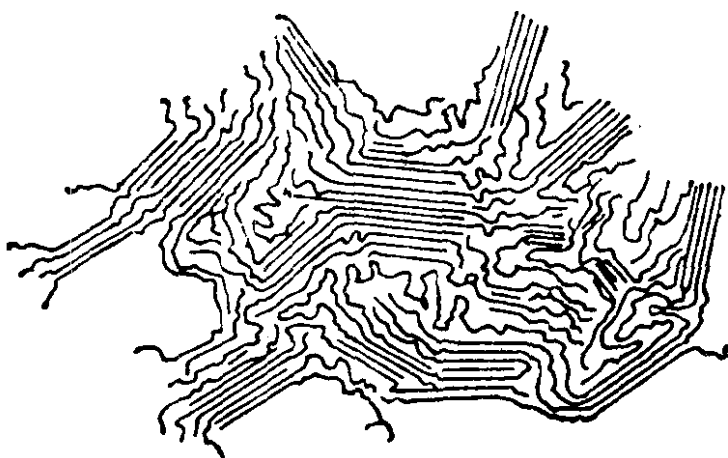


图 6 在结晶聚合物中分子的二维表示法。按照缨状胶束理论可见有序区(微晶)嵌入无定形中的格子

缨状微晶理论，它帮助解释了结晶聚合物的许多性质，但是很难解释形成若干较大的，如象能具有 0.1 毫米直径的小球的结构。

最初是从溶液中制取单个聚合物结晶的工作中得到如此的结果。有学派认为，缨状胶束理论是不正确的。在结晶聚合物中，聚合物分子折迭于自身的间隔大约为 100 埃的空隙之中，形成层状的基本结构，用它来代替缨状胶束理论是可置信的。结晶作用由于聚合物的个别层状组织的增长而伸展，使聚合物分子本身排列成线状并开始折迭。由于各种原因，如象分歧点或者某些其他在分子结构中的不规则性，结晶增长将趋于许多方向。事实上，这就意味着由核向外生长和发展成小球。由这个概念可知，小球是由最初的结晶结构的生长而引起，而在缨状胶束理论中，一般认为小球的形成要考虑到微晶的重排。在结晶聚合物中，用两种理论观察到的许多效应是相一致的。分子的严密堆砌使密度增加。减少分子内的距离将增加次价力，把链聚集在一起使性能增强，如拉伸强度、硬度和软化点等。如果结晶作用不是这样的话，聚乙烯在室温，甚至于高于室温许多度时

也是橡胶型的,达  $100^{\circ}\text{C}$  时,已完全流动了。

给定聚合物的性质将取决于产生结晶作用的方法。含有少量较大的球晶结构的聚合物整体性质,与含有大量较小的球晶聚合物的性质相比是很不相同的。对于成核作用的初始晶核生成的影响因素以及在那些核上生长的影响因素的考虑是很有用的。

发生均相成核的时候,由统计学上无规链段运动的结果,少数链段已采取如象微晶中已有的同样的构象。同时认为这种相似的成核作用恰恰在转变温度之上是最大的,而增长速率却刚好在熔点之前是最大的。提出了一种共同观察到的解释:在玻璃化温度和熔点之间大约一半地方的某一温度全部结晶速率是最大的。然而,这一点是可信的:成核速率和生长速率两者都取决于相同方法中的温度,所以整个结晶速率-温度曲线、成核-温度曲线以及生长-温度曲线是同一形式(图 7)。在熔点之上结晶作用就不明显了。

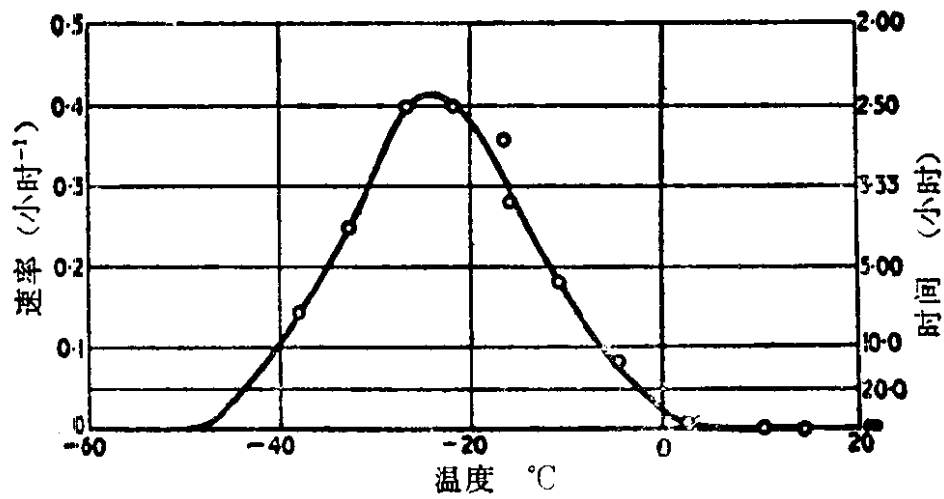


图 7 天然橡胶的结晶速率与温度的函数关系

在高(成核/生成)比率的条件下,聚合物结晶性质与相应条件下的那种结构相比较,两者之间是有一定差别的。在后一种

情况下, 聚合物导致大的结晶结构, 该结构可以足够大到与光波相干涉并使其不透明, 也可以稍微有些脆性。在具有微细结构的聚合物整体形成的情况下, 一般是比较透明的。聚合物的性质也取决于有效的冷却时间。在这种情况下, 该类聚合物如以双酚 A 为原料的聚碳酸酯的玻璃化温度约为  $140^{\circ}\text{C}$ 。在该情况下, 从注射成型和挤出成型的熔融态, 冷却、结晶得很快, 通常得到透明的聚合物。

另一方面, 玻璃化温度处于环境温度之下的结晶聚合物在该温度下使用时, 将会继续结晶, 直到平衡为止。由于这个原因, 玻璃化温度稍低于室温的尼龙-66, 在制成后使用时将表现出后收缩现象可长达二年, 除非试样已经特殊的退火处理。聚甲醛能在 48 小时内, 完全收缩到预期的目标。这是因为聚甲醛的玻璃化转变点是  $-13^{\circ}\text{C}$  (有些作者用  $-73^{\circ}\text{C}$ ), 因此在普通的环境, 温度大约是  $20^{\circ}\text{C}$  时, 聚甲醛的结晶速率比尼龙-66 快得多。尼龙-66 缓慢的后收缩问题, 可以用快速结晶过程 (约  $120^{\circ}\text{C}$ ) 短期加热聚合物的方法来避免。

因为聚合物的导热系数比金属低得多, 在熔融态不均匀冷却时, 表面冷得比中心快。必须特别注意, 厚的注射模零件、管道和挤出设备要通冷水冷却。在这种情况下, 聚合物结晶形态的优良与否, 由冷却的聚合物整体而定, 物理性质也将起变化。由于这个缘故, 机械加工后所产生的表面和单一的模塑成型的表面, 可以有完全不同的硬度、抗磨性及摩擦系数。

在许多聚合物产品中, 希望具有高结晶度, 小的球晶尺寸。一种高的均相成核速率, 显然要求聚合物处在玻璃化和熔点之间的中间温度。因此, 工艺操作要求能快速冷却并希望其速度比冻结速度快。如果应用非均相成核的话, 高的成核速度与高速生长一起完成。在这种情况下, 成核作用在少许外部质点的