

# 高分子物理 基本概念与问题

朱永群 编

科学出版社

# 高 分 子 物 理

## 基 本 概 念 与 问 题

朱 永 群 编

科 学 出 版 社

1 9 8 8

## 内 容 简 介

本书简要介绍高分子物理的基本概念和原理,并通过大量例题(92题)和参考题(258题),使读者进一步理解和运用高分子物理的基本概念、基础理论和有关公式。全书共分七章,即:绪论,聚合物的结构,聚合物的分子运动和转变,聚合物的力学性能,聚合物的电学性能,高分子溶液,聚合物的分子量与分子量分布,聚合物的热稳定、老化和分析测试。各章列有“内容提要”、“概念及原理简介”、“名词”、“例题”、“参考题”、“参考文献”等项内容。本书内容简明扼要,重点突出,叙述简洁,习题较多,是一本较好的学习和复习参考书。

本书可作为高校有关专业大学生、研究生及教师的教学参考书,也可供从事高分子科研和材料研制、开发、测试工作的科技人员参阅。

## 高分子物理基本概念与问题

朱永群 编

责任编辑 郑飞勇

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院开封印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1988年9月第一版 开本: 787×1092 1/32

1988年9月第一次印刷 印张: 9 7/8

印数: 0001—2,950 字数: 223,000

ISBN 7-03-000438-8/O·122

定价: 5.20元

## 前 言

高分子物理(包括高分子物理化学)是近年来发展很快的一个学科.早期高分子物理的内容,除了高分子溶液和少数其它部分外,大都局限于定性的描述.当时有关理论还没有很好发展,物理模型不够完善,论点有时会有矛盾.读者在学习了有关高分子物理的论述后,印象往往不十分深刻,概念也不容易掌握.近一二十年来,由于研究手段的不断完善,得出许多新的实验事实,从而得以建立相应的理论和建立比较能反映实际情况的模型.这本《高分子物理基本概念与问题》就是在这种新的条件下编写的,它反映了高分子物理近年来发展的成就.本书比较清楚地用问题的形式来引导学习,是一种很好的形式.

这本书从扼要介绍基本概念着手,提出问题来帮助思考,与试题汇编一类的书籍有本质的不同.书中首先介绍有关内容的要点,然后举出有实际意义的例题,引导读者如何去进行思考,最后列出一些参考题,供读者巩固所学得的知识.必须指出的是,这本书是一本学习辅导书,而不是教科书,读者只有首先在学习高分子物理课程的基础上,才能找出这本书在参考和复习上的价值.

高分子物理还在迅速发展,概念也在不断完善和提高,因此本书各章节的份量并不平衡,而且同其重要性也不一定成比例,希望读者注意到这一点.

于同隐

1987年6月28日

## 编 者 的 话

高分子科学发展到今天,已成为大学化学系学生不可缺少的一门学科.随着材料科学、生命科学研究的深入,高分子科学尤显出其重要地位.

自从1953年P.J.Flory的高分子名著《高分子化学原理》[“Principles of Polymer Chemistry”,Cornell University Press (1953)]出版以来,有关高分子物理与物化的专著和教科书,重要的不下几十种,它们的编写风格各有不同,内容的深度与广度也各有侧重;目前国内“高分子物理”的教学时数也不尽相同.为此,编写本书的目的就是为了配合教学内容,使读者巩固和运用所学的有关基础理论、基本知识与公式,并以提出问题和解答问题的形式,掌握教学重点,加深对基本内容的理解,培养分析与解决实际问题的能力.

本书共分七章,每章开头先指出本章应掌握的基本内容,然后分节简述有关的基本概念、基本原理与公式;列举了一些有代表性的例题,用来理解和熟练前述的原理和公式,示范了解题的技巧;再选集了一定数量的参考问题,作为学过本章内容后自我测验的一种手段,对于所选问题根据其难易程度分别给予详解、部分解、答案或提示;每章最后列出了作者认为对该章内容阐述得最好的有关文献.

本书编选的例题和参考题,已经过多年的教学实践.在编写中注意到国内大多数院校,分别采用中国科学技术大学高分子物理教研室编著的《高聚物的结构与性能》和何曼君等编的《高分子物理》作为主要教学用书这一实际情况,因此在全书系统上,以及所采用的名词和物理符号上,尽量与上述书籍

相一致。同时全书统一采用法定计量单位。

在本书编写过程中，得到复旦大学于同隐教授的关怀和鼓励，并在百忙中审阅了全部书稿和为书作序；得到杭州大学陈义镛教授以及复旦大学陈维孝副教授、北京化工学院华幼卿副教授的鼓励和支持；并得到杭州磁带厂张鸿安同志的支持和帮助，他参加了编写大纲的讨论，校阅了部分初稿，为本书的出版做了不少工作。北京大学丘坤元教授、张鸿志和王盈康副教授，浙江大学风兆玄副教授，中国科学技术大学何平笙副教授审阅了此稿。作者在此一并致以深切的谢意。

本人才疏学浅，书中漏误之处亦必颇多，尚祈国内专家和读者给予指正为感。

# 目 录

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 绪 论                   | 1   |
| 第一章 聚合物的结构            | 7   |
| § 1-1 高分子链的近程结构       | 7   |
| § 1-2 高分子链的远程结构       | 16  |
| § 1-3 高分子的聚集态结构       | 31  |
| 第二章 聚合物的分子运动和转变       | 44  |
| § 2-1 聚合物的玻璃化转变       | 45  |
| § 2-2 晶态聚合物的转变        | 56  |
| § 2-3 聚合物的粘性流动        | 64  |
| 第三章 聚合物的力学性能          | 77  |
| § 3-1 玻璃态和结晶态聚合物的力学性能 | 78  |
| § 3-2 聚合物的弹性          | 91  |
| § 3-3 聚合物的粘弹性         | 103 |
| 第四章 聚合物的电学性能          | 130 |
| § 4-1 聚合物的介电性能        | 131 |
| § 4-2 聚合物的导电性和电击穿     | 147 |
| § 4-3 聚合物的静电现象        | 158 |
| § 4-4 聚合物的其它电学性能      | 161 |
| 第五章 高分子溶液             | 165 |
| § 5-1 聚合物的溶解          | 166 |
| § 5-2 聚合物稀溶液热力学       | 177 |
| § 5-3 高分子溶液的相平衡与相分离   | 185 |
| § 5-4 聚合物浓溶液          | 197 |
| § 5-5 聚电解质溶液          | 201 |
| 第六章 聚合物的分子量与分子量分布     | 207 |
| § 6-1 分子量的统计意义        | 209 |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| § 6-2 聚合物分子量的测定方法·····          | 218        |
| § 6-3 聚合物的分子量分布·····            | 237        |
| <b>第七章 聚合物的热稳定、老化和分析测试·····</b> | <b>260</b> |
| § 7-1 聚合物的热稳定与老化·····           | 260        |
| § 7-2 聚合物的分析与测试·····            | 272        |
| <b>附 表</b>                      |            |
| 1. 常用聚合物的英文缩写和某些物理常数·····       | 297        |
| 2. 一些基本物理常数的数值·····             | 300        |
| 3. 有关的法定计量单位·····               | 300        |
| 4. 单位倍数的名称和符号·····              | 301        |
| 5. 有关的单位换算因数·····               | 302        |

# 绪 论

## 【内容提要】<sup>[1-12]</sup>

高分子科学是一门迅速发展的现代科学，它既是一门基础科学又是一门应用科学。

高分子科学是研究高分子化合物的合成、结构、加工成型、性能和应用的新型学科。它又可分成“高分子化学与工艺”、“高分子物理与物化”、“聚合物加工成型”等几个分支。具体而言，高分子学科的研究内容包括以下几个方面：

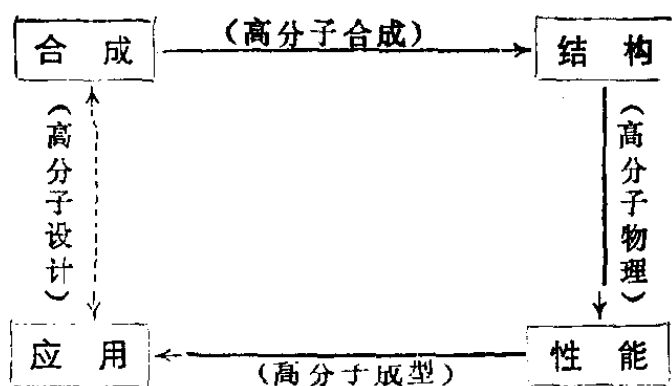
1. 高分子的合成和化学反应——聚合反应理论，新的聚合方法及改性方法，高分子的基团反应，高分子的降解、老化与交联；

2. 高分子的结构与性能——高分子链的构型与构象，高分子的聚集态及分子运动、固态及液态聚合物的物性（热学、力学、电学、光学、磁学、流变学等性能），高分子溶液及分子量；

3. 高分子的加工、成型与应用——成型的理论基础及方法，塑性、弹性等力学性能，流变学理论，高分子材料应用范围的研究；

4. 高分子的分子设计研究——综合高分子合成、结构、性能 and 应用的相互关系和规律，设计和制造具有预期性能的高分子材料。

以上四个方面的相互关系，可用以下“四角关系”来表示：



高分子学科已形成了系统的理论，作为本学科的一些基本概念及有关理论，包括以下内容：

聚合物的来源——天然聚合物，合成聚合物，它们与低分子物的主要差别，大分子学说。

聚合物的分类——按主链组成(碳链、杂链、元素有机链、无机链)，按反应类型(加聚物、缩聚物、共聚物)和按材料用途(塑料、纤维、橡胶等)的分类。

聚合物的命名——按照有机低分子物命名原则命名，习惯名和商品名。

由单体合成聚合物的两类主要反应——逐步聚合反应和链式聚合反应。

组成高分子的单元——链节、大分子链——以及高分子的聚集态、织态等多层次结构。

聚合物的分子量——平均分子量，分子量的多分散性，以及分子量和分子量分布的测定原理及方法。

以分子运动的观点研究聚合物的结构、性能及其相互关系，是高分子物理与物化的根本内容。研究它们的最终目的就在于了解聚合物的结构与其物理性能的关系，以此指导我们正确地选用高分子材料，合理地控制加工成型条件，通过各种途径改造聚合物的结构，从而有效地改进其性能，并最终指导设计和合成具有预定性能的高分子材料。

具体而言，高分子物理的基本内容，包括以下几个方面：

1. 聚合物的结构：大分子链的近程与远程结构，高分子的聚集态结构，以及织态结构等更高层次的结构。

2. 聚合物的分子运动和热转变：聚合物的分子运动特征，玻璃化转变，相转变，聚合物的粘性流动等。

3. 聚合物本体的物理性能：如热性能，力学性能，电学性能，以及光学、声学、磁学、表面性能等。

4. 聚合物溶液的性能：分子间的相互作用与高分子溶液特征，稀溶液的依数性、渗透压、粘度、光散射，浓溶液的性质，聚电解质溶液特征。

5. 聚合物的分子量和分子量分布：分子量与分子量分布的表征方法，测定方法，分子量和分子量分布对聚合物性能的影响。

6. 研究聚合物结构和性能的近代技术：它们的基本原理，和在聚合物研究中的应用。

与其它学科相比，高分子学科是发展很快的一个学科，它的发展前景广阔，其发展方向大致是以下几个方面：

1. 从聚合物品种上，对老产品进行改性、复合，使材料获得新性能，其中聚合物的共混就是一个有重要价值的活跃的研究领域。

2. 从高分子工业方面，发展新设备、新工艺，提高催化效率，强化生产工艺，降低生产成本。

3. 从材料角度：发展能耐严酷环境和具有高功能的高分子材料，如宇航所需用的耐高温、耐超低温、高模量的材料，以及高分子半导体、导体、超导体材料，提高普通高分子材料的使用寿命。

4. 从生命科学角度：向医用、生物高分子发展，如生物膜和各种医用构件和材料等。

5. 在合成-结构-性能三者关系研究的基础上，进行高分

子的分子设计.

6. 从环境角度: 研究和开发“废弃高分子”材料的途径, 以防止或治理高分子废料的公害.

### 【参考题】

1. 简单解释下列高分子基本概念或名词, 并各举一例:

单体, 齐聚体, 聚合物;

链节, 链段, 大分子链;

平均聚合度, 平均分子量, 分子量分布;

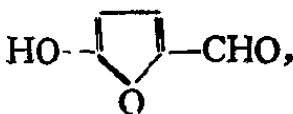
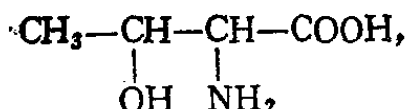
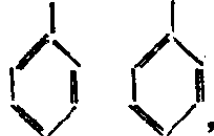
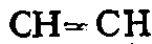
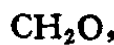
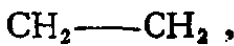
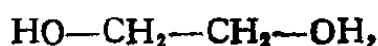
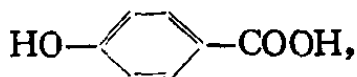
均聚物, 缩聚物, 共聚物, 共混物;

塑料, 纤维, 胶橡, 胶粘剂, 涂料;

热塑性聚合物, 热固性聚合物.

2. 聚合物与低分子化合物对比, 在结构上和性能上各有什么主要特征?

3. 指出下列低分子有机化合物, 哪些可生成加聚物, 哪些可生成缩聚物, 哪些都不能?



4. 解释下述现象:

(1) 聚合物的溶解很慢, 多数需经过相当长的溶胀过程最后才能溶解;

(2) 聚合物的结晶特征与低分子结晶不同, 很难找到完全结晶的聚合物;

(3) 结晶聚合物熔融时, 其熔点及熔界与低分子结晶不相同.

5. 今有乙烯、氯乙烯、苯乙烯三种单体, 分别经过加聚反应制成聚合物, 试问下述三种情况下, 哪种聚合物的平均聚合度大? 平均分子量大?

(1) 等重量的三种单体分别聚合时;

(2) 等分子数的三种单体分别聚合时;

(3) 等摩尔的三种单体聚合成等摩尔的高分子时.

6. 试说明以下用于低分子测定的性质, 能否完全适用于聚合物的测定, 并简述理由:

(1) 蒸气压, (2) 活度, (3) 溶液依数性.

7. 试写出以下单体得到链状高分子时, 重复结构单元的化学结构:

$\alpha$ -甲基苯乙烯, 丙烯酸酐, 二氧六环, N-乙烯基吡啶, 对苯二胺, 半乳糖.

8. 简单回答下列问题:

(1) 你能否用一个简单的实验确定某未知单体X的聚合反应, 属于逐步聚合还是链式聚合?

(2) 如何知道一种透明溶液里是否含有聚合物?

(3) 怎样简单判断一块高分子材料能否二次加工成型?

9. 根据哪些基本知识和生活经验, 来判断某种高分子材料适合用作塑料、橡胶或纤维。

10. 常用大品种聚合物的分子量, 通常分别在如下范围:

| 聚合物  | $\bar{M} \times 10^{-4}$ | 聚合物   | $\bar{M} \times 10^{-4}$ |
|------|--------------------------|-------|--------------------------|
| LDPE | 6—30                     | PA 66 | 1.2—1.8                  |
| PVC  | 5—15                     | PAN   | 2.0—2.6                  |
| PS   | 10—30                    | NR    | 20—40                    |
| PET  | 1.8—2.3                  | BSR   | 15—20                    |

(1) 试由上述分子量数值计算出各自的聚合度范围;

(2) 结合它们的通常用途, 说明用于塑料、橡胶、纤维的分子量和分子量分布各有何特征?

11. 由下列一些聚合物(我国的商品名称):

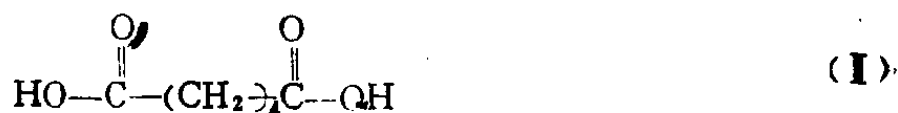
环氧树脂, 脲醛塑料, 密胺塑料;

涤纶, 锦纶, 腈纶;

丁苯橡胶, 氯丁橡胶, 硅橡胶

试分别写出, (1) 它们一个重复结构单元的化学结构式; (2) 组成该聚合物的单体的化学结构式。

12. 由己二胺(I)、己二酸(II)和癸二酸(III)



进行熔融缩聚反应, 若三种原料的起始摩尔比相等, 试问: (1) 反应完成后产物中有哪几种缩聚物? (2) 三种原料在共缩聚物中的排列顺序有哪几种?

### 【参考文献】

[1] 林尚安、陆耘、梁兆熙编著,《高分子化学》,第一、九章,科学出版社(1984)。

[2] 成都科技大学、天津轻工业学院、北京化工学院合编,《高分子化学及物理学》,第一章,轻工业出版社(1984)。

- [3] H. S. 考夫曼, J. J. 法尔西塔编,《聚合物科学与工艺学引论》第一章,吴景诚等译,科学出版社(1986)。
- [4] 日本高分子学会编,《高分子科学基础》,第一章,习复等译,化学工业出版社(1983)。
- [5] 汉斯-乔治·伊利亚斯著,《大分子(上册)结构和性能》,第1、2章,复旦大学材料科学研究所译,上海科技出版社(1986)。
- [6] G. 奥迪安著,《聚合反应原理》,第一章,李弘等译,科学出版社(1987)。
- [7] A. 鲁丁著,《聚合物科学与工程学基本原理》,徐支祥译,科学出版社(1988)。
- [8] S. L. Rosen, "Fundamental Principles of Polymer Materials", 2nd Ed. Chapter 1. 2. 3., John Wiley & Sons.(1982)。
- [9] 安智珠著,《聚合物分子设计原理》,第1章,湖南科技出版社(1985)。
- [10] 冯新德,“高分子化学的进展——八十年代的特征”,《高分子化学与物理专论》,第1—13页,中山大学出版社(1984)
- [11] 钱人元,“高分子材料科学展望”,化学通报,(9) 527 (1982)。
- [12] 王葆仁,“发展中的高分子”,高分子通讯,(1), 47(1979)。

# 第一章 聚合物的结构

## 【内容提要】

与低分子相比,聚合物的结构非常复杂,其主要特征是:

1. 大分子链都是由数目很大(一般 $>10^3$ )的结构单元,以共价键连接而成;
2. 大分子链的几何形状可为线形、支链形、梯形、网状或体形等;
3. 大分子链的单键若没有位阻时,可以内旋转,呈现出无数构象,使高分子具有柔顺性;
4. 大分子链之间靠 van der Waals 力、氢键等聚集在一起,可以成为晶态、非晶态、取向态、液晶态或织态结构等。

由于聚合物结构层次的复杂性、多样性,故其研究方法也应当是由小到大,由简到繁,分层次地以下列次序进行:

高分子的近程(一级)结构——链的化学组成,单体的键接次序,结构单元的空间构型;

高分子的远程(二级)结构——单键内旋转与大分子链的构象,高分子链的柔顺性;

高分子的聚集态(三级)结构——分子间的相互作用,聚合物的物态与相态。

研究聚合物结构的根本目的,就在于了解聚合物结构与物理性能之间的关系,以指导我们正确地选择、合理地使用高分子材料;更好地掌握聚合物的成型工艺条件;找出通过改变聚合物结构来改善其性能的规律;进一步合成具有指定性能的高分子材料——即进行高分子的分子设计。

## § 1-1 高分子链的近程结构<sup>[1-9]</sup>

## 【应掌握内容】

1. 高分子的近程(一级)结构所研究的内容是什么?

高分子的构型指的是什么?

2. 长链分子中,一个重复结构单元的构型特征:

缩聚物——均缩聚物、共缩聚物、杂缩聚物;

单烯类加聚物——单体的键接方式;

双烯类加聚物——单体的加成方式及顺反异构;

定向聚合物的立构规整性;

大分子链的支化与交联;

共聚物的结构——二元共聚物的单体序列、无规共聚物的序列分布。

3. 以物理方法或化学方法确证高分子的近程结构。如红外光谱法、裂解色谱法、核磁共振法等。

## 【名词】

近程结构,结构单元,键接方式,头-尾结合,单体序列分布,聚 $\alpha$ -烯烃;构型,顺反异构,规整聚合物,有规立构,无规立构,全同立构,间同立构,双全同立构,叠同三重全同立构,非叠同三重间同立构;线形高分子,支链形高分子,网状或体形高分子,离子型高分子,星形、梯形、筐形、梳形高分子;无规共聚物,嵌段共聚物,接枝共聚物,交替共聚物;链的裂解,裂解气相色谱法 (PrGC), 红外光谱法 (IR)、核磁共振谱法 (NMR)。

## 【概念及原理简介】

构成聚合物的最小单元是大分子链,而大分子链则是由数目众多的重复结构单元,以共价键连接而成。单体在连接成聚合物时,既有连接顺序问题,也有结构单元在空间的基团

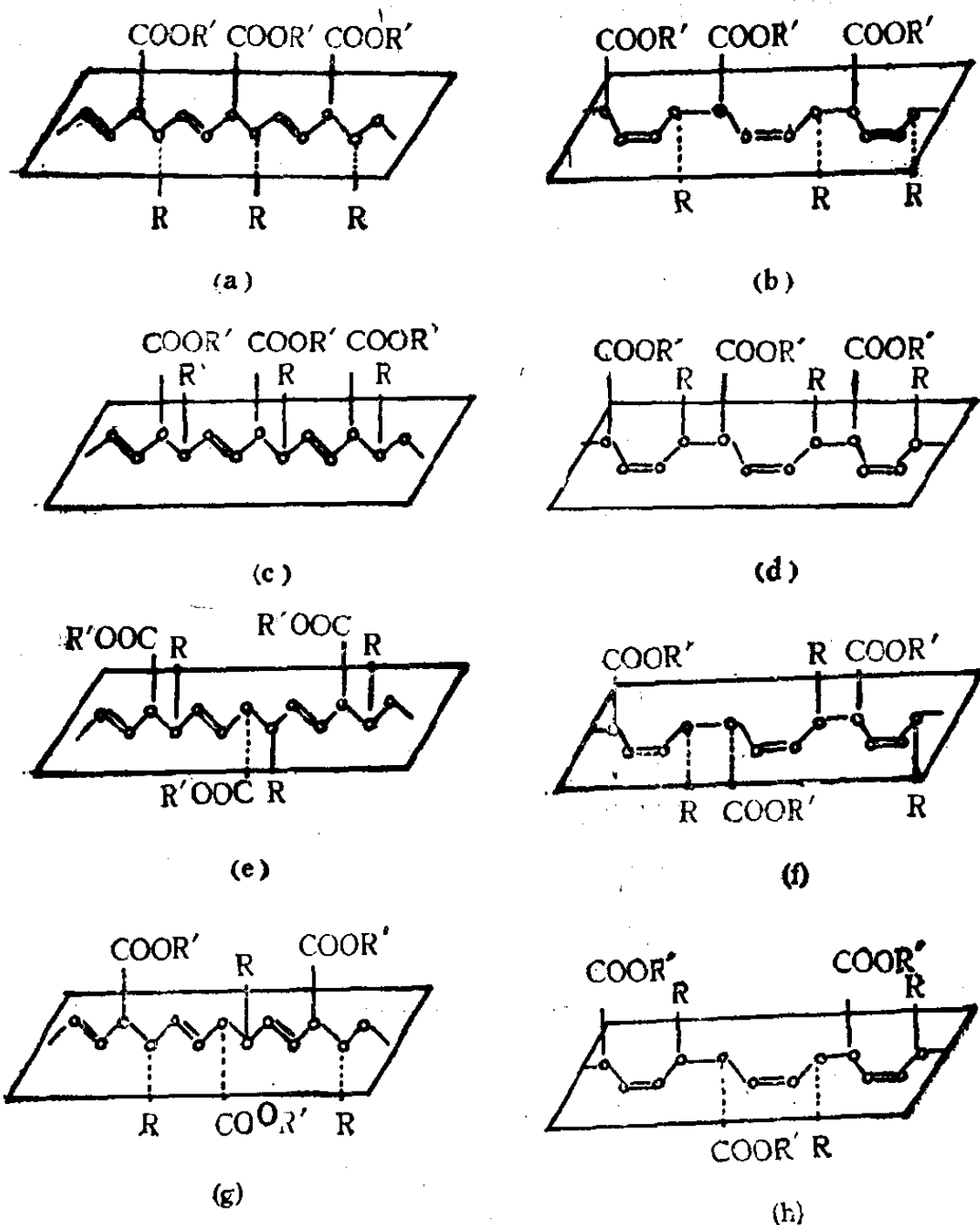


图 1-1 三重有规立构的聚合物

- (a) 反式-叠同三重全同立构 (*trans*-erythrotriisotactic)
- (b) 反式-非叠同三重全同立构 (*trans*-threotriisotactic)
- (c) 顺式-叠同三重全同立构 (*cis*-erythro-triisotactic)
- (d) 顺式-非叠同三重全同立构 (*cis*-threo-triisotactic)
- (e) 反式-非叠同三重间同立构 (*trans*-threotrisyndiotactic)
- (f) 反式-叠同三重间同立构 (*trans*-erythrotrisyndiotactic)
- (g) 顺式-非叠同三重间同立构 (*cis*-threotrisyndiotactic)
- (h) 顺式-叠同三重间同立构 (*cis*-erythrotrisyndiotactic)