

高等纺织院校教材

高分子物理学

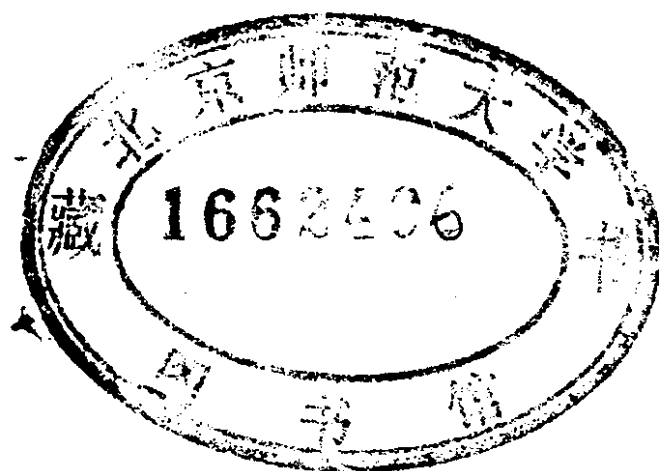
纺织工业出版社

高等纺织院校教材

高分子物理学

赵华山 姜胶东 编
吴大诚 谭敏韶

021187/20



纺织工业出版社

(京) 新登字037号

内 容 简 介

本书以高聚物的结构和性能的关系为主线,系统地论述了高分子物理的基础内容。编写过程中注意体现化学纤维加工和应用的特点,但并不局限于纤维。考虑到近代物理和物理化学方法对高聚物材料结构研究的巨大作用,书中对一些重要的方法设专章作了简要的介绍。

本书系全国统编的高等院校化学纤维专业高年级学生学习高分子物理学课程的教材,亦可供相应专业的研究生以及从事化纤生产和研究的科技人员参考。

责任编辑:高玉梅

高等纺织院校教材

高分子物理学

赵华山 姜胶东 编
吴大诚 谭敏韶

纺织工业出版社出版

(北京东直门南大街4号)

通县觅子店印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米 1/32 印张:15 12/32 插页:1 字数:395千字

1982年10月第一版第一次印刷 1994年1月第一版第四次印刷

印数:13,001—15,500 定价:12.30元

ISBN 7-5064-0727-2/TS·0690 (课)

前 言

本教材是由纺织工业部化学纤维专业教材编审委员会编写并审定出版的。

本书编写人员的分工如下：

赵华山（北京化工学院）编写第四、五、六、七章及第十一章第四、五节。

姜胶东（北京化纤工学院）编写第二、三章及第十一章第六节。

吴大诚（成都科技大学）编写第八、九、十章。

谭敏韶（北京化工学院）编写第一章及第十一章第一、二、三节。

在审稿期间，得到成都科技大学徐僖教授的大力支持。华东纺织工学院钱宝钧教授对若干章节的内容提出了宝贵的修改意见。审稿后，全书由赵华山同志校阅定稿。

目 录

第一章 高分子链的结构	(1)
第一节 结构的概念	(1)
第二节 高聚物分子间的作用力	(2)
一、分子间的作用力	(3)
二、内聚能密度	(7)
第三节 高分子链的近程结构	(8)
一、高分子链的几何形状	(9)
二、单体在分子链中的连接方式和空间立构	(11)
三、共聚物的链结构	(15)
第四节 高分子链的远程结构	(17)
一、高分子链的内旋转及其构象	(17)
二、高分子链的构象统计	(26)
第二章 高分子溶液	(37)
第一节 高分子溶液热力学	(37)
一、高分子溶液与理想溶液的差别	(37)
二、弗洛里-哈金斯 (Flory-Huggins) 格子模型 理论	(39)
第二节 高聚物的溶解与相分离	(45)
一、高聚物溶解过程的特点	(45)
二、溶解度参数——高聚物溶解的可能性	(47)
三、溶胀层的构造及其对溶解过程的影响	(53)
四、溶剂的溶解能力	(54)
五、高分子溶液的相分离	(55)
第三节 高聚物分子量及分子量分布的测定	(58)

一、高聚物分子量及分子量分布的表征	(58)
二、数均分子量的测定方法	(64)
三、重均分子量的测定—光散射法	(77)
四、粘均分子量的测定—粘度法	(85)
五、分子量分布的测定方法	(91)
第三章 高聚物的分子运动	(107)
第一节 高聚物分子运动的特点	(107)
一、高聚物分子运动的多样性	(107)
二、高聚物分子运动的时间依赖性——松弛特性 ...	(107)
三、高聚物分子运动的温度依赖性	(109)
第二节 玻璃态高聚物的分子运动	(110)
一、非晶态高聚物的两种转变及三种力学状态	(110)
二、玻璃化转变及玻璃化温度	(113)
第三节 高弹态高聚物的分子运动	(128)
一、高弹形变的特征及分子运动机理	(128)
二、橡胶弹性理论	(128)
三、影响橡胶弹性的主要因素	(134)
第四节 高聚物的粘弹性	(136)
一、概述	(136)
二、静态粘弹性——蠕变、应力松弛	(139)
三、描述粘弹性的力学模型	(144)
四、WLF方程的应用——叠合曲线	(148)
五、动态粘弹性	(150)
第四章 聚合物的结晶结构	(165)
第一节 晶体的基本结构	(165)
一、空间格子、单位格子和格子常数	(165)
二、晶面和晶面指数	(166)
第二节 几种典型结晶聚合物的晶体结构	(168)
一、平面锯齿形结构	(168)

二、螺旋构造	(181)
第三节 聚合物的结晶动力学	(188)
一、聚合物结晶的必要条件	(188)
二、等温结晶及阿弗拉米 (Avrami) 关系	(190)
三、球晶的生长速度	(196)
四、结晶过程的分析	(198)
五、影响结晶速度的其他因素	(200)
第四节 结晶聚合物的熔点及其与结构的关系	(204)
一、结晶聚合物的熔点与测定	(204)
二、结晶聚合物的熔融过程	(205)
第五节 结晶度的含义及其测定	(220)
一、结晶度的含义	(220)
二、结晶度的测定	(221)
第五章 聚合物的取向结构	(230)
第一节 赫尔曼 (Hermann) 取向因子	(230)
第二节 取向因子 (f) 的测定	(232)
一、X射线衍射法测定聚合物的取向因子 (f_x) ...	(232)
二、双折射法测定聚合物分子的取向因子 (f_B) ...	(236)
三、声速法测定取向因子 (f_s)	(242)
四、二色性法测定取向因子 (f_d)	(248)
第三节 加工过程中取向结构和结晶结构的形成和发 展	(254)
一、等规聚丙烯在纺丝过程中的结构变化	(254)
二、等规聚丙烯纤维在拉伸和热定型过程中结构形 态的发展	(255)
第四节 侧序和侧序分布及其测定	(263)
第六章 高聚物的结构形态	(266)
第一节 非晶态高聚物的结构形态	(266)
一、非晶态高聚物的无序结构模型	(267)

二、非晶态高聚物局部有序结构模型	(268)
第二节 高分子“合金”的结构形态	(270)
第三节 结晶高聚物的结构形态	(272)
一、高聚物的单晶——折叠链晶片	(272)
二、伸直链片晶	(280)
三、球晶	(281)
四、串晶	(294)
五、关于结晶高聚物的结构模型	(296)
第七章 高聚物的液晶态	(299)
第一节 液晶的分子结构和制备	(299)
一、液晶的分子结构	(299)
二、制备液晶的方法	(301)
第二节 高分子液晶的结构特征	(304)
一、向列型中界相	(304)
二、近晶型中界相	(305)
三、胆甾型中界相	(305)
第三节 高分子液晶体系的流变性质	(306)
第四节 高分子液晶在纺丝中的应用	(309)
第八章 高聚物流体(熔体和浓溶液)的流变性质	(311)
第一节 流变学的基本概念	(311)
一、流变学的研究对象	(311)
二、应变和应力	(311)
三、理想的流变行为	(319)
四、本构方程和材料函数	(320)
第二节 稳态切变流动和切粘度的测定方法	(322)
一、基本流动流谱的类型	(322)
二、切粘度的意义和非牛顿体的类型	(324)
三、切粘度的实验测定方法	(327)
第三节 高聚物熔体和浓溶液的切粘度	(331)

一、粘度的切变速度依赖性	(331)
二、熔体粘度的分子量依赖性	(334)
三、粘度的温度依赖性	(336)
四、影响切粘度的其他因素	(337)
五、高聚物浓溶液的切粘度	(339)
第四节 拉伸流动和拉伸粘度简介	(340)
第五节 高聚物流体的弹性和流动不稳定性	(342)
一、高聚物流体的弹性模量	(342)
二、挤出物胀大现象	(343)
三、切变流动中的不稳定性	(345)
第九章 固体高聚物的力学性质	(348)
第一节 固体高聚物力学性质概述	(348)
一、应力-应变试验	(348)
二、各向同性体的弹性模量	(351)
三、弹性回复	(354)
第二节 固体高聚物的屈服行为	(357)
一、固体高聚物屈服行为的特点	(357)
二、高聚物固体的拉伸屈服行为和细颈现象	(357)
三、绝热拉伸和等温拉伸过程中的屈服现象	(364)
第三节 固体高聚物的力学破坏现象	(370)
一、固体高聚物的理论强度	(370)
二、实际强度降低的理论解释	(377)
三、高聚物破裂的微观理论——分子破裂过程	(378)
四、决定高聚物实际强度的基本因素	(379)
第十章 高聚物的电学性质和光学性质	(386)
第一节 高聚物的电学性质	(386)
一、电导	(386)
二、介电常数和介电损耗	(391)
三、电击穿	(395)

四、静电起电	(397)
第二节 高聚物的光学性质	(401)
一、光吸收和二向色性	(401)
二、折光指数和双折射	(403)
三、光反射	(406)
第十一章 高聚物的研究方法	(409)
第一节 红外光谱法	(409)
一、基本原理	(409)
二、红外光谱的测定	(411)
三、红外光谱在高聚物研究中的应用	(414)
第二节 裂解气体色谱法	(416)
一、裂解装置	(417)
二、裂解气体色谱在高聚物中的应用	(420)
第三节 核磁共振法	(426)
一、基本原理	(426)
二、核磁共振仪简介	(429)
三、化学位移和自旋偶合现象	(430)
四、NMR在高聚物中的应用	(434)
第四节 X射线衍射法	(438)
一、X射线的产生及性质	(438)
二、X射线在晶体中衍射的基本原理及两种照相方法	(440)
三、高聚物衍射图的一些特征	(446)
四、X射线小角散射 (SAXS) 的出现	(449)
第五节 电子显微镜法	(454)
一、电子显微镜的基本原理及实验方法	(454)
二、电子显微镜在高聚物结构形态研究中的应用	(459)
第六节 热分析技术及在高聚物研究中的若干应用	(465)
一、差热分析 (DTA) 的基本原理	(465)

二、DTA在高聚物研究中的若干应用.....	(467)
三、热重分析 (TG) 的基本原理及其应用	(473)
四、测试条件	(476)
主要参考资料	(477)

第一章 高分子链的结构

第一节 结构的概念

众所周知，高分子材料具有许多低分子物质所没有的特殊性能，如有较高的强度、弹性、耐磨性、比重轻等。这些性能无一不与材料内部结构有关。为了深入了解高分子材料中这些性能的由来，首先必须从结构的研究入手。

所谓结构，就是指在平衡态分子中原子的几何排列（分子结构）及分子与分子之间的几何排列（聚集态结构）。

我们知道，在分子的聚集体中，分子中原子之间有相互作用，分子间亦有相互作用，这种相互作用包含着吸引力和排斥力。键合原子之间的吸引力为键合力；非键合原子之间、基团之间及分子之间的吸引力有范德华力等。原子间及分子间的吸引力和排斥力的大小随原子及分子间距离而改变，如图1-1所示。图中，用负值表示吸引，正值表示排斥，所以 F_{ij} （ F_{ij} 指合力）实质是两粒子间（原子或分子）吸引力与排斥力的代数和。当两粒子间距离很大时，吸引力与排斥力近于零。但随其间距离 r 的减小，吸引力增大（见引力点线），距离达到 r_m 时， F_{ij} 达到最小值；当距离再减小到 r_0 时，排斥力与吸引力相等，此时两个粒子处于相对的稳定状态。所以当 $r=r_0$ 、 $F_{ij}=0$ 时，体系处于平衡状态，其相互作用势能 E 最小；当 $r \neq r_0$ ， $F_{ij} \neq 0$ 时，粒子间总是发生吸引或排斥，使粒子间距离发生改变，因此是不稳定的。

由此，高聚物的结构可分为两个层次，其一是高分子链结构，它包括高分子的近程结构——化学组成、几何形状和立体异构；也包括高分子链的远程结构——高分子大小及形态。其二是

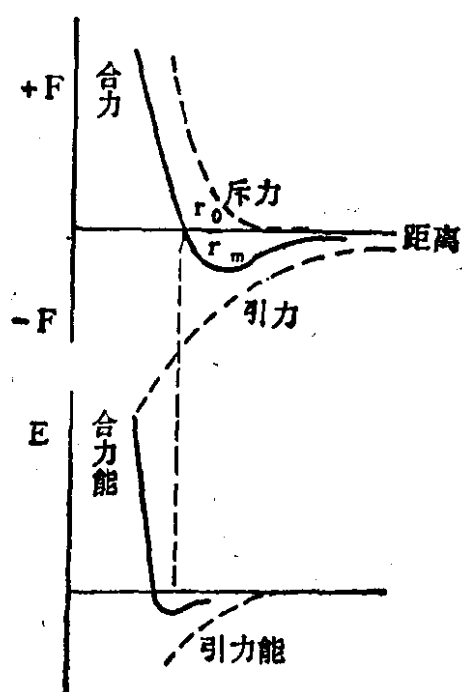


图1-1 作用力及作用能与粒子间距离的关系

高分子的聚集态结构，它包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构及织态结构。

为便于学习起见，有关高分子聚集态结构的内容将在以后的章节中讨论。本章主要讨论有关高分子链结构的问题。

第二节 高聚物分子间的作用力

高分子链是由许许多多原子通过共价键结合而成的，但它们的聚集态结构则是由很多大分子通过分子间的相互作用力而形成的。因此在讨论高聚物结构之前，必须了解高分子链间的相互作用力。

分子间相互作用力比化学键的键能要小得多，一般只有 $2 \sim 10 \text{ kcal/mol}$ ，但它对物质的许多物理化学性质却有着重要的影响，如强度、熔点、沸点、溶解性、粘度等，都直接与分子间的作用力有关。分子间的作用力对高聚物来说尤为重要。因分子间

作用力与分子量有关,而高分子的分子量一般都很大,致使分子间的总作用力超过主价力,所以一般高聚物只有固态和液态,而不存在气态。可以说,离开分子间相互作用力来理解有关高聚物分子链的形状、堆砌方式及弹性等物理性质是不可想象的。另外,高聚物之所以分为塑料、橡胶、纤维三大类,亦与分子间作用力的大小有密切关系。

一、分子间的作用力

分子间的作用力,通常包括范德华力(取向力、诱导力、色散力)和氢键。下面分别讨论它们的本质和特点。

(一) 取向力

取向力产生于两个具有永久偶极的分子之间,其本质是两个永久偶极间的静电相互作用。设极化分子——偶极(如图1-2)电荷中心间的距离为 l ,其偶极矩 μ 可用下式表示:

$$\mu = l \cdot e \quad (1-1)$$

对分子来说, l 的单位是 $\text{\AA}$ ($1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$), e 是单位电荷 $4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$ 。习惯上将 $10^{-8} \text{cm} \times 10^{-10} \text{esu}$ 作为偶极矩的单位,以D(Debye)表示,即

$$1\text{D} = 10^{-8} \text{cm} \times 10^{-10} \text{esu} = 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm} \quad (1-2)$$

例如HCl的偶极矩为1.03D, H_2O 为1.85D, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为1.7D,而正己烷、苯等是0.0D,为非极性分子。

两个极性分子相互作用时的力为:

$$U(\text{尔格}) = \frac{-\mu_1\mu_2}{r^3} [2\cos\theta_1 \cdot \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \cdot \sin\theta_2 \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2)] \quad (1-3)$$

式中的 μ_1, μ_2 分别为两个偶极子的偶极矩; r 为两个分子重心间的距离; l_1, l_2 为电荷中心间距; φ 为分子的扭转角; θ_1, θ_2 为分子电荷中心线与重心连线间的夹角。两个偶极子的相互作用见图1-3。

当 $\sin\theta = 0$, $\cos\theta = 1$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$ 时, U 最大,即当两偶

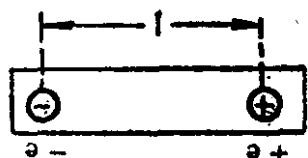


图1-2 偶极子

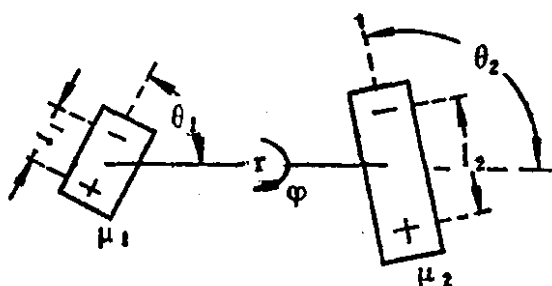


图1-3 两个偶极子的相互作用

极并排时，

$$U = \frac{-2\mu_1^2\mu_2^2}{r^3} \quad (1-4)$$

如果考虑到较高温度时，分子的热运动将大大地降低取向的可能性，此时两偶极子间的相互作用力为：

$$U = -\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_1\mu_2}{r^3} \right)^2 \frac{1}{kT} \quad (1-5)$$

式中 k ——波兹曼常数

T ——温度

高聚物中的聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等分子间作用力主要是取向力，这种作用力一般为 3 ~ 5 kcal/mol。

(二) 诱导力

诱导力是偶极与诱导偶极间的相互作用力。一个极性分子在强度为 F 的电场中，就会被极化为偶极矩为 m 的偶极， m 与 F 成正比：

$$m(\text{esu} \cdot \text{cm}) = \alpha \cdot F(\text{esu/cm}^2) \quad (1-6)$$

式中比例常数 α 的单位为 cm^3 ，称为极化度，可用下式表示：

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{V}{N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right) \quad (1-7)$$

式中 V ——摩尔体积 (cm^3)

N_A ——阿佛加德罗常数 (6.023×10^{23})

n ——该分子的折光指数

如果一个极性分子与一个非极性分子作用 (如图1-4所示), 它们所产生的相互作用力为:

$$U = - \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6} \quad (1-8)$$

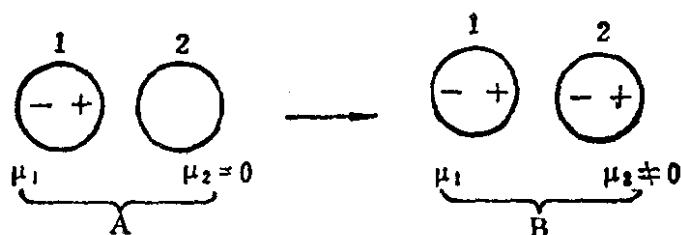


图1-4 极性分子与非极性分子的相互作用

利用上式可以计算分子间的诱导力。例如聚乙烯的结构单元为 $-\text{CH}_2-$, 分子量为 14g/mol , 密度为 0.96g/cm^3 (无支链聚乙烯), 则 $V = 14/0.96 = 14.6(\text{cm}^3)$ 。其折光率 $n = 1.51$, 由 (1-7) 式计算, $\alpha = 1.7 \times 10^{-24}(\text{cm}^3)$, 对于聚乙烯来说, μ 很小, 假设 μ_1 及 μ_2 均为 0.01D , 则由 (1-8) 式得:

$$U = - \frac{2\mu_1^2 \alpha_1}{r^6} = \frac{-2(10^{-4} \times 10^{-36}) \times 1.7 \times 10^{-24}}{(3 \times 10^{-8})^6} \\ = -0.47 \times 10^{-18}(\text{erg})$$

与取向力相比, 诱导力一般较小, 通常为 $1.3 \sim 3 \text{ kcal/mol}$ 。对于聚乙烯, 分子间的作用力主要是色散力而不是诱导力。

(三) 色散力

色散力存在于一切极性分子和非极性分子之中。在一般的非极性高分子中, 色散力甚至占分子间总作用力的80%以上。

1930年伦敦 (London) 提出了色散力的概念, 他认为分子A会自身极化成为瞬时偶极, 进一步诱导分子B, 从而二者发生

相互作用力。所谓自身极化，是原子或分子的电子云由于瞬时的偏移而发生的极化，它是分子极化度的函数。此时分子A及分子B间的相互作用力U可用下式表示：

$$U = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha_A \alpha_B}{r_{AB}^6} \cdot \frac{2C_A C_B}{C_A + C_B} \quad (1-9)$$

式中 $C = h\nu_0$ ， h 是布朗克常数， ν_0 是频率。因为 C 与分子的离子化能 I 大体相等，所以上式可改写为：

$$U = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha_A \cdot \alpha_B}{r_{AB}^6} \cdot \frac{2I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (1-10)$$

对同类分子，上式可写为：

$$U = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 I}{r^6} \quad (1-11)$$

利用(1-10)式可计算分子间的色散力。例如聚乙烯，分子间的力学中心距 $r = 4 \text{ \AA}$ ， $-\text{CH}_2-$ 的 I 值取 $12.9 \text{ eV} = 20.6 \times 10^{-12} \text{ erg}$ ，则

$$\begin{aligned} U &= -\frac{3}{4} \cdot \frac{2.9 \times 10^{-48} \text{ cm}^6 \times 20.6 \times 10^{-12} \text{ erg}}{4.0 \times 10^{-48} \text{ cm}^6} \\ &= -1.1 \times 10^{-11} \text{ erg} = -1.1 \times 10^{-18} \text{ J} \\ &= -2.6 \times 10^{-19} \text{ cal} \end{aligned}$$

如果乘以阿佛加德罗常数，则

$$U = -2.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = -16 \text{ (kcal/mol)}$$

以上用以计算的结构单元是 $-\text{CH}_2-$ ，如欲求得聚乙烯分子间的作用力还应乘以聚合度。设聚合度为1000，同时假定从分子的一端到另一端，中间全部发生相互作用，则分子间相互作用力应为160kcal/mol。

聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等非极性高分子之间的相互作用力主要是色散力。

(四) 氢键

在分子间相互作用力中，氢键具有特殊的地位。氢原子与强