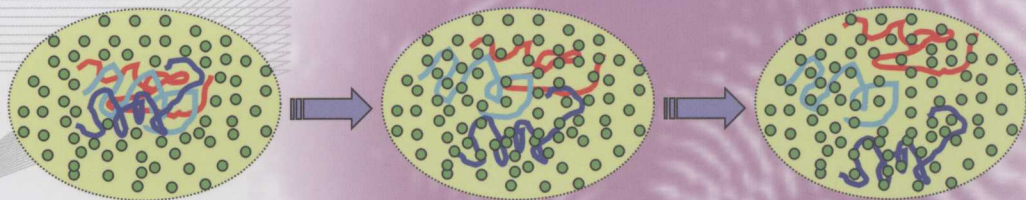


普通高等教育“十二五”规划教材

高分子物理 简明教程

GAOFENZI WULI
JIANMING JIAOCHENG

● 熊联明 编著



化学工业出版社

014015169

0631.2

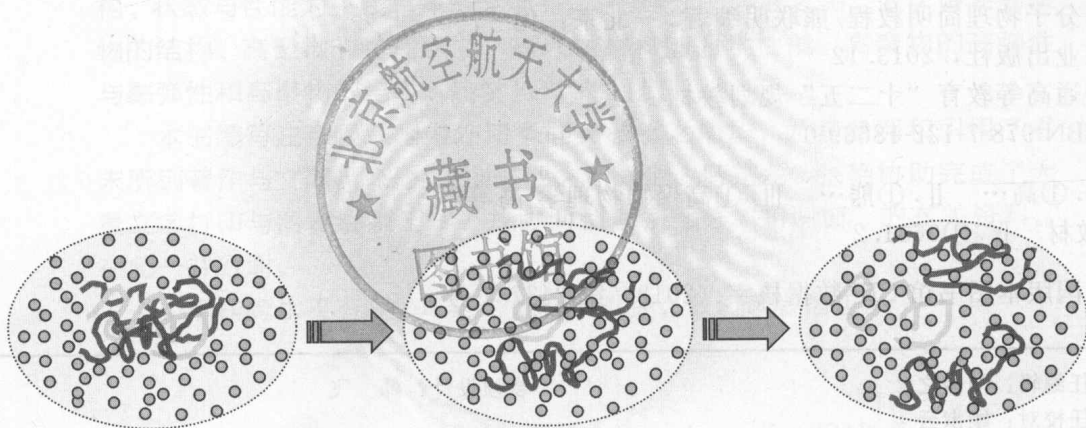
18

普通高等教育“十二五”规划教材

高分子物理 简明教程

GAOFENZI WULI
JIANMING JIAOCHENG

● 熊黎明 编著



化学工业出版社

· 北京 ·



北航 C1702856

0631.2
18

014012182

本书是一本简明的高分子物理基础教材。全书系统讲述了高分子物理课程的基本内容，共分 6 章：高分子溶液，高聚物的结构，高聚物的物理状态，高聚物材料的力学性能，高聚物的高弹性和黏弹性，高聚物的电学、热学和光学性能。每章后附有相关知识性介绍的知识窗，对各章要点进行了归纳，且附有精选的应用性强的习题与思考题。

本书内容涉及面较宽，阐述深入浅出，适用于大学理科、工科、师范类等学生使用，也可供大专院校学生及科研、生产技术人员等参阅。

高分子物理

简明教程

GAOFENZI WULI
JIANMING JIAOCHENG

熊联明 著

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理简明教程/熊联明编著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 12
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978-7-122-18669-0

I. ①高… II. ①熊… III. ①高聚物物理学-高等学校-教材 IV. ①O631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 243731 号

责任编辑: 刘俊之
责任校对: 顾淑云

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 242 千字 2013 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

前 言

今天,人类已经进入了高分子时代,可以说高分子无处不在,人们生活在高分子的世界里。高分子科学与技术的发展极为迅猛,对其他科学技术的影响愈来愈大,已成为一门极具广阔发展空间的新兴学科。

高分子物理是高分子科学的重要组成部分,它是研究高聚物结构与性能关系的科学。通过高分子物理的学习和研究,可加深对高聚物结构与物理性质关系的正确理解,指导人们优选高聚物材料和控制加工成型条件,或通过各种途径优化和改造高聚物的结构以有效地改进材料的性能,以及设计加工期望性能的新型高分子材料。

本书是一本简明的高分子物理基础教材,集中了作者20多年的高分子教学、科研和生产经验,强调基本概念,重视理论联系实际,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出、简单明了。在各章后均附有相关知识性介绍的知识窗,以增加学生的学习兴趣,扩大知识面。对各章的要点进行了归纳,且编有精选的应用性强的习题与思考题。

本书内容详简得当,由浅入深,符合学生认知规律,系统性和逻辑性强。从分子运动与相互作用的观点来讨论结构与性能的内在联系,以结构、状态与性能为主线,并贯穿全书。在分子溶液之后,依次讲述高聚物的结构、高聚物的物理状态、高聚物材料的力学性能、高聚物的高弹性与黏弹性和高聚物的电学、热学与光学性能。

本书编写注意吸取国内外诸多同类教材之精华,尤其参阅和引用了书末所列著作与文献。研究生向顺成、舒宽金、马尧龙、张艳协助完成了大量文字打印与图表绘制工作,并协助整理了部分“知识窗”的有关资料。在此一并致谢。

由于作者水平有限,不足之处在所难免,敬请读者指正。

编著者

2013年10月

目 录

第 1 章 高分子溶液

| | |
|----------------------------|----|
| 1.1 聚合物的溶解 | 1 |
| 1.1.1 聚合物溶解过程的特点 | 1 |
| 1.1.2 溶解过程的热力学 | 2 |
| 1.1.3 溶剂的选择 | 3 |
| 1.2 高分子溶液的黏度 | 6 |
| 1.2.1 高分子溶液黏度的特点 | 6 |
| 1.2.2 溶液黏度与高聚物分子量的关系 | 8 |
| 1.2.3 溶液黏度与溶剂和温度的关系 | 9 |
| 1.3 高分子浓溶液 | 9 |
| 1.3.1 高分子浓溶液的一般性质 | 9 |
| 1.3.2 增塑高聚物 | 10 |
| 1.3.3 纺丝液 | 11 |
| 1.3.4 凝胶和冻胶 | 12 |
| 1.3.5 共混高聚物 | 12 |
| 1.4 聚电解质溶液 | 13 |
| 【知识窗】高分子吸水树脂 | 14 |
| 【本章要点】 | 15 |
| 【习题与思考题】 | 16 |

第 2 章 高聚物的结构

| | |
|------------------------|----|
| 2.1 概述 | 17 |
| 2.2 高分子链的结构 | 17 |
| 2.2.1 高分子链的近程结构 | 17 |
| 2.2.2 高分子链的远程结构 | 19 |
| 2.2.3 高分子链的热运动 | 23 |
| 2.3 高聚物的聚集态结构 | 24 |
| 2.3.1 高聚物分子间的作用力 | 24 |
| 2.3.2 内聚能密度 | 26 |
| 2.3.3 高聚物的晶态结构 | 27 |
| 2.3.4 高聚物的非晶态结构 | 38 |

| | |
|---------------------------------------|-----------|
| 2.3.5 高聚物的取向态结构 | 40 |
| 2.3.6 高聚物的液晶态结构 | 43 |
| 2.3.7 高聚物的织态结构 | 45 |
| 【知识窗】 高分子设计的经典之作——ABS 塑料 | 49 |
| 【本章要点】..... | 50 |
| 【习题与思考题】..... | 51 |

第 3 章 高聚物的物理状态

| | |
|-----------------------------|-----------|
| 3.1 高聚物的分子运动特点 | 53 |
| 3.1.1 运动的多重性 | 53 |
| 3.1.2 运动的时间依赖性 | 53 |
| 3.1.3 运动的温度依赖性 | 54 |
| 3.2 非晶高聚物的物理状态 | 54 |
| 3.2.1 玻璃态 | 55 |
| 3.2.2 高弹态 | 55 |
| 3.2.3 黏流态 | 55 |
| 3.2.4 转变区 | 55 |
| 3.3 结晶高聚物的物理状态 | 56 |
| 3.4 物理状态的转变 | 57 |
| 3.4.1 玻璃化转变 | 57 |
| 3.4.2 熔融转变 | 62 |
| 3.4.3 黏流转变与流变性 | 65 |
| 【知识窗】 聚苯乙烯塑料 | 75 |
| 【本章要点】..... | 76 |
| 【习题与思考题】..... | 77 |

第 4 章 高聚物材料的力学性能

| | |
|-------------------------------|-----------|
| 4.1 描述力学行为的基本物理量 | 79 |
| 4.1.1 外力与内力 | 79 |
| 4.1.2 形变 | 79 |
| 4.1.3 应力与应变 | 80 |
| 4.1.4 模量与硬度 | 80 |
| 4.1.5 拉伸强度 | 80 |
| 4.1.6 弯曲强度 | 81 |
| 4.1.7 冲击强度 | 81 |
| 4.1.8 疲劳 | 81 |
| 4.2 高聚物材料的应力应变特性 | 82 |
| 4.2.1 非晶态高聚物的应力-应变曲线 | 82 |
| 4.2.2 晶态高聚物的应力-应变曲线 | 86 |

| | |
|-------------------------|------------|
| 4.2.3 取向高聚物的拉伸行为 | 87 |
| 4.3 高聚物的屈服 | 87 |
| 4.3.1 高聚物的屈服现象 | 87 |
| 4.3.2 高聚物的屈服判据 | 88 |
| 4.3.3 屈服的影响因素 | 90 |
| 4.4 高聚物的破坏 | 91 |
| 4.4.1 高聚物的破坏类型 | 91 |
| 4.4.2 高聚物的断裂理论 | 93 |
| 4.4.3 影响高聚物强度的因素 | 96 |
| 4.5 高聚物的增强 | 98 |
| 4.5.1 粉状填料的增强 | 98 |
| 4.5.2 纤维增强塑料和橡胶 | 99 |
| 4.5.3 共混改性的增强、增韧 | 100 |
| 【知识窗】高分子合金 | 102 |
| 【本章要点】 | 103 |
| 【习题与思考题】 | 104 |

第 5 章 高聚物的高弹性和黏弹性

| | |
|--------------------------|------------|
| 5.1 高聚物的高弹性 | 106 |
| 5.1.1 高弹性的特点 | 106 |
| 5.1.2 橡胶的弹性理论 | 107 |
| 5.1.3 影响橡胶弹性的因素 | 111 |
| 5.2 高聚物的黏弹性 | 112 |
| 5.2.1 黏弹性现象 | 112 |
| 5.2.2 黏弹性的数学模型 | 116 |
| 5.2.3 黏弹性的时温等效原理 | 120 |
| 【知识窗】乙丙橡胶 | 120 |
| 【本章要点】 | 121 |
| 【习题与思考题】 | 121 |

第 6 章 高聚物的电学、热学和光学性能

| | |
|---------------------------|------------|
| 6.1 高聚物的电学性能 | 123 |
| 6.1.1 高聚物的介电性能 | 123 |
| 6.1.2 高聚物的电导性 | 127 |
| 6.1.3 高聚物的电击穿 | 130 |
| 6.1.4 耐电压性和耐电弧性 | 131 |
| 6.1.5 高聚物的静电现象 | 132 |
| 6.1.6 高聚物的其他电性能 | 133 |
| 6.2 高聚物的热性能 | 133 |

| | | |
|-------|-----------|-----|
| 6.2.1 | 耐热性 | 133 |
| 6.2.2 | 热稳定性 | 134 |
| 6.2.3 | 导热性 | 134 |
| 6.2.4 | 热膨胀 | 135 |
| 6.3 | 高聚物的光学性能 | 135 |
| 6.3.1 | 光的折射 | 135 |
| 6.3.2 | 光的反射 | 136 |
| 6.3.3 | 光的散射 | 137 |
| 6.3.4 | 光的透过与吸收 | 138 |
| | 【知识窗】塑料光行 | 138 |
| | 【本章要点】 | 139 |
| | 【习题与思考题】 | 140 |

附 录

| | | |
|------|---------------|-----|
| 附录 1 | 常见热塑性塑料的主要性能 | 142 |
| 附录 2 | 常见热固性塑料的主要性能 | 144 |
| 附录 3 | 某些特种用途塑料的主要性能 | 145 |
| 附录 4 | 常见橡胶的主要性能 | 146 |

参 考 文 献

1. 1 塑料的主要性能 1

1.2 塑料的组成 2

1.3 塑料的命名 3

1.4 塑料的用途 4

1.5 塑料的回收 5

1.6 塑料的降解 6

1.7 塑料的阻燃 7

1.8 塑料的导电 8

1.9 塑料的导热 9

1.10 塑料的吸水性 10

1.11 塑料的耐老化 11

1.12 塑料的耐冲击 12

1.13 塑料的耐疲劳 13

1.14 塑料的耐蠕变 14

1.15 塑料的耐应力开裂 15

1.16 塑料的耐应力腐蚀 16

1.17 塑料的耐辐射 17

1.18 塑料的耐生物降解 18

1.19 塑料的耐化学腐蚀 19

1.20 塑料的耐酸碱 20

1.21 塑料的耐溶剂 21

1.22 塑料的耐氧化 22

1.23 塑料的耐还原 23

1.24 塑料的耐漂白 24

1.25 塑料的耐染色 25

1.26 塑料的耐霉变 26

1.27 塑料的耐虫害 27

1.28 塑料的耐鼠害 28

1.29 塑料的耐鸟害 29

1.30 塑料的耐昆虫 30

1.31 塑料的耐微生物 31

1.32 塑料的耐真菌 32

1.33 塑料的耐细菌 33

1.34 塑料的耐病毒 34

1.35 塑料的耐寄生虫 35

1.36 塑料的耐植物 36

1.37 塑料的耐动物 37

1.38 塑料的耐人类 38

1.39 塑料的耐其他生物 39

第 1 章 高分子溶液

高分子以分子状态分散在溶剂中所形成的均相体系称为高分子溶液。溶液浓度在 1% 以下的为稀溶液，其黏度低而且比较稳定，溶液热力学性质不随时间而变化。溶液浓度在 15% 以上的一般属于浓溶液范畴，其黏度大，稳定性也差。高分子溶液的性质涉及许多内容，例如溶解过程中体系的焓、熵、体积的变化，高分子溶液的渗透压，高分子在溶液中的分子形态与尺寸，高分子与溶剂的相互作用，高分子溶液的相分离等，称为热力学性质。高分子溶液的流动性和黏度，高分子在溶液中的扩散和沉降等，称为流体力学和流体动力学性质。还有高分子溶液的光散射、折射率、透明性、偶极矩、介电常数等光学和电学性质。本章将着重讨论高分子溶液的热力学性质。

聚合物要成为高分子溶液，首先遇到的问题是溶解，因此，我们先从聚合物的溶解谈起。

1.1 聚合物的溶解

1.1.1 聚合物溶解过程的特点

由于聚合物结构的复杂性——分子量大而且具有多分散性，分子的形状有线形、支化和交联的不同，高分子的聚集态又有非晶态与晶态之分，因此，聚合物的溶解现象比小分子物质的溶解要复杂得多。

首先，高分子与溶剂分子的尺寸相差悬殊，两者的分子运动速度也差别很大，溶剂分子能比较快地渗透进入聚合物，而高分子向溶剂的扩散却非常慢。这样，聚合物的溶解过程要经过两个阶段，先是溶剂分子渗入聚合物内部，使聚合物体积膨胀，称为溶胀；然后才是高分子均匀分散在溶剂中，形成完全溶解的分子分散的均相体系，即热力学稳定的真溶液，如图 1-1 所示。对于线形非晶态高聚物，在合适的溶解条件下，只要溶剂量足够，最终就能达到完全溶解。但由于大分子运动速度很慢，溶解均匀要有足够长的混合时间，有时需要几天或几星期才能达到热力学平衡。为了缩短溶解时间，可以进行搅拌或加热。

对于交联的聚合物，在与溶剂接触时也会发生溶胀，但因有交联的化学键束缚，不能再进一步使交联的分子拆散，只能停留在溶胀阶段，不会溶解。

其次，溶解度与聚合物的分子量有关，分子量大的溶解度小，分子量小的溶解度大。对交联聚合物来说，交联度大的溶胀度小，交联度小的溶胀度大。

非晶态聚合物的分子堆砌比较松散，分子间的相互作用较弱，因此，溶剂分子比较容易渗入聚合物内部使之溶胀和溶解。晶态聚合物由于分子排列规整，堆砌紧密，分子间相互作

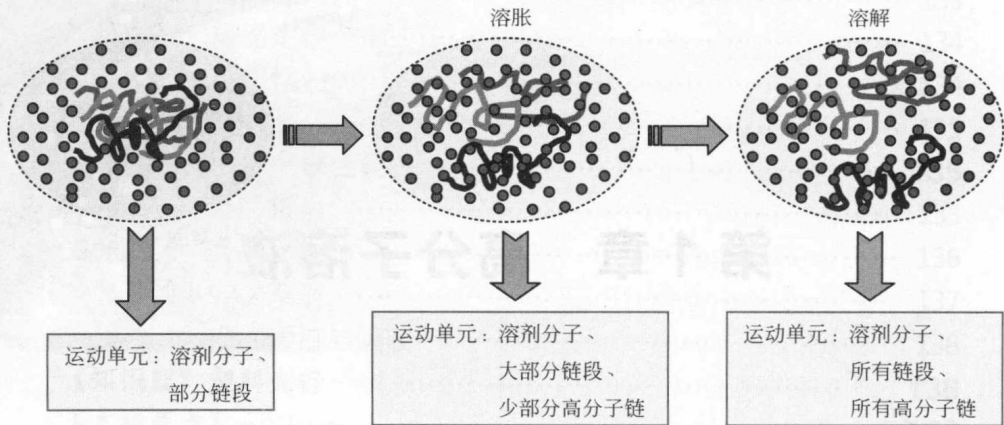


图 1-1 高聚物的溶解过程

用力很强，以致溶剂分子渗入聚合物内部非常困难，因此，晶态聚合物的溶解一般比非晶态聚合物要困难得多。

结晶高聚物分两类，一类是由缩聚反应生成的聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯等依靠强大分子间力结晶的极性结晶高聚物；另一类是由加聚反应生成的聚乙烯、全同立构或间同立构聚丙烯等依靠分子链规整性结晶的非极性结晶高聚物。其中非极性结晶高聚物，在常温下是不溶解的。若要溶解，首先要加热到熔点附近，使结晶熔化，成为无定形的液态，再按上述溶解过程溶解。如低压聚乙烯在四氢萘中要在 120°C ，全同立构或间同立构聚丙烯在十氢萘中要在 130°C 才能很好溶解。对于极性结晶高聚物，只要选择合适的强极性溶剂，在常温下就可以溶解。原因是极性结晶高聚物与极性溶剂接触时，极性结晶高聚物中的非晶部分先与极性溶剂分子发生溶剂化作用，而产生巨大的放热效应，其放出的热量足以使结晶高聚物的晶粒熔化，所以溶解能在低温下进行。如聚酰胺在室温下可溶于苯酚、甲酚、40%的硫酸与 60%的甲酸等溶剂中；聚乙烯醇溶于水。这些溶剂都是强极性溶剂。

高分子溶液的黏度要比同浓度的小分子溶液黏度大得多。其原因是：高分子链虽然在溶液中被大量的溶剂分子所包围，但高分子链运动由于内部摩擦而不易流动；另外，在溶液中高分子链经过分散之后，形成一种随机运动的“网子”，由于高分子链间存在一定的相互作用力，致使其具有相对的稳定性，不易流动；同时，溶剂分子在溶液中运动也受到一定的限制。这些就导致了高分子溶液黏度比小分子溶液要大一个或几个数量级，浓度为 10% 以上的溶液就显得特别黏稠。

大多数高分子浓溶液都能抽丝或成膜。如聚乙烯醇薄膜、人造丝、维尼纶丝、电影胶片等产品都是通过高分子溶液来抽丝或成膜的。因此，高分子浓溶液具有很重要的工业意义。

高分子溶液与小分子溶液一样都遵循宏观热力学规律，能用各种热力学函数来描述溶液的平衡状态。但是高分子溶液的行为与理想溶液的行为相比有很大偏差，尤其是混合熵的偏差更大。原因是每根高分子链都具有柔性，在溶液中常常表现出若干个链段进行运动，每个链段相当于一个小分子的作用，这样溶液内溶液分子和高分子链排列的方式更加复杂，所以导致了混合熵的异常增加。进而，也造成了高分子溶液的热力学性质要比小分子溶液复杂得多，需要达到平衡的时间特别长。

1.1.2 溶解过程的热力学

聚合物的溶解过程就是高分子与溶剂互相混合的过程，在等温等压条件下，溶解过程能

够自发进行的必要条件是自由能变化 (ΔG_m) 小于零。即

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1-1)$$

式中, T 是溶解时的温度; ΔS_m 是混合熵, 即高分子和溶剂在混合时熵的变化。

由于溶解是分子排列趋于混乱的过程, 即 $\Delta S_m > 0$, 因此, ΔG_m 的正负取决于混合热 ΔH_m 的正负及大小。当极性高分子在极性溶剂中溶解时, 高分子与溶剂之间存在强烈的相互作用, 导致溶解时放热, $\Delta H_m < 0$, 使体系的自由能 $\Delta G_m < 0$, 因此, 溶解过程能自发进行; 大多数高分子尤其是非极性高分子, 溶解过程是吸热的, $\Delta H_m > 0$, 因此, 只有在 $\Delta H_m < T\Delta S_m$ 时, 才能满足式 (1-1) 的溶解条件。也就是说, 升高温度或者混合热 ΔH_m 足够小, 才能使溶解自发进行。

1.1.3 溶剂的选择

对高聚物溶剂的选择, 通常要考虑以下三个原则, 即“相似相溶”、“溶剂化”和“溶度参数相近”原则。

(1) 相似相溶原则

也称“极性相近”原则, 就是极性高聚物溶解于极性溶剂之中, 非极性高聚物溶解于非极性溶剂之中; 极性大的高聚物溶解于极性大的溶剂之中, 极性小的高聚物溶解于极性小的溶剂之中。例如, 天然橡胶、丁苯橡胶是非极性的非晶态高聚物, 能溶于碳氢化合物等非极性溶剂中 (如苯、石油醚、甲苯、乙烷等)。高分子链含有极性基团, 则该高聚物一般只能溶于具有与它极性相似的溶剂中, 如聚乙烯醇是极性的, 可溶于水和乙醇中, 聚丙烯腈能溶于极性的二甲基甲酰胺中, 聚甲基丙烯酸甲酯不易溶于苯而能很好地溶于氯仿和丙酮中。

通过从极性和非极性部分溶度参数分别计算, 可更科学地选择合适溶剂。

(2) 溶剂化原则

高聚物的溶胀和溶解与溶剂化作用有关。所谓溶剂化作用是指溶质与溶剂接触时, 溶剂分子对溶质分子相互产生作用, 此作用大于溶质之间的分子内聚力, 使溶质分子彼此分离而溶解于溶剂中的作用。极性溶剂分子和高聚物的极性基团相互吸引能产生溶剂化作用, 使高聚物溶解。这种作用一般是指高分子上的酸性基团 (或碱性基团) 与溶剂分子上的碱性基团 (或酸性基团) 发生溶剂化作用而溶解。上述这种溶剂化作用与广义酸碱的相互作用有关。广义的酸是电子接受体 (即亲电体), 广义的碱是电子给予体 (即亲核体), 二者相互作用产生溶剂化, 使高聚物溶解。

常见亲电体和亲核体如下。

亲电子: $-\text{SO}_2\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $=\text{CHCN}$, $=\text{CHNO}_2$, $-\text{CHCl}_2$, $=\text{CHCl}$

给电子: $-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CONH}-$, $\equiv\text{PO}_4$,

$-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$

如果高聚物分子中含有大量亲电子基团, 则能溶于含有给电子基团的溶剂中。例如, 硝化纤维素分子中含有一 $-\text{ONO}_2$, 故可溶于丙酮、丁酮、樟脑, 也可以溶于醇-醚混合溶剂中; 三醋酸纤维素中含有给电子基团醋酸酯, 故可溶于亲电子的二氯甲烷和三氯甲烷。

如果高聚物分子中含有的基团亲电子或给电子性较弱 (即上述亲电子或给电子序列中较后的几种基团), 有时不必一定要选用相反溶剂化的溶剂, 它可能溶于亲电和亲核两个序列中的多种溶剂, 例如聚氯乙烯既可溶于亲核试剂环己酮或四氢呋喃, 也可溶于亲电试剂硝基

苯中。反之，如果高聚物含有亲电和亲核两序列中的前几种基团时，由于这些基团的亲电子性或给电子性很强烈，要溶解这类高聚物则应该选择含有相反系列中最前几种基团的液体作溶剂，例如，聚酰胺-6 和聚酰胺-66 的溶剂是甲酸、浓硫酸或间甲酚等。

生成氢键实际上也是强烈溶剂化作用的一种。在生成氢键时，混合热是负值（放热），所以有利于溶解的进行。

(3) 溶度参数相近原则

溶度参数相近原则又称内聚能密度相近原则，这个原则与溶液分子间相互作用有关。

对于 A、B 混溶体系， $E_{AB} \geq E_{AA}$ ， $E_{AB} \geq E_{BB}$ 。 E_{AA} 或 E_{BB} 称为分子间的力或相互作用能，统称为内聚能，它是使物质分子间通过相互作用而聚集到一起的能，单位体积的内聚能称为内聚能密度，一般用 CED 表示。

CED 是分子间相互作用能力的反映。若溶质的 CED 同溶剂的 CED 相近，体系中两类分子的相互作用力彼此差不多，那么，破坏高分子和溶剂分子的各自的分子间相互作用，建立起高分子和溶剂分子之间的相互作用，这一过程所需的能量就低，聚合物就易于发生溶解。反之，两者差别很大时，破坏 CED 较高的组分的分子间相互作用所需的能量较大，溶解过程就不容易进行。因此要选择同高分子 CED 相近的小分子做溶剂。

在 高分子溶液研究中，更常用的是溶度参数 δ （也称溶解度参数），定义为 CED 的平方根，它和内聚能密度的关系是：

$$\delta = (\text{CED})^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

式中， ΔE 为摩尔内聚能； V 为摩尔体积。

根据 Hildebrand 公式：

$$\begin{aligned} \Delta H_m &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \\ &= V \phi_1 \phi_2 \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \end{aligned} \quad (1-3)$$

其中 $\phi_1 = n_1 V_1 / (n_1 V_1 + n_2 V_2)$ ， $\phi_2 = n_2 V_2 / (n_1 V_1 + n_2 V_2)$ ；

式中 ΔH_m ——混合过程的热量变化，混合热；

n_1, n_2 ——组分 1 和组分 2 的物质的量，mol；

V_1, V_2 ——组分 1 和组分 2 的摩尔体积；

V ——溶液的总体积， $V = n_1 V_1 + n_2 V_2$ ；

ϕ_1, ϕ_2 ——组分 1 和组分 2 的体积分数；

$\Delta E_1, \Delta E_2$ ——组分 1 和组分 2 的摩尔内聚能。

要使两种液体能自发地互相混合，从热力学的观点来看，必须使混合自由能为负值。即 $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m < 0$ 。因为在混合过程中，分子的排列是趋向混乱的，即混合过程熵的变化是增加的， $\Delta S_m > 0$ 。从式 (1-3) 可知，不管溶质和溶剂的内聚能密度差别如何，总是 $\Delta H_m > 0$ 。因此，要使 $\Delta G_m < 0$ ，则 ΔH_m 越小越好，即溶质与溶剂的 CED 越接近越好。也就是说，内聚能密度相近的或相等的两种液体能很好地混合。

对于高分子溶液来说，由于高分子的体积比小分子大得多，与溶剂混合时，它不是以整个分子链混合，而是以链段作为体积对等单位与溶剂分子互换位置的。也就是说，高分子的体积要比溶剂分子的体积大 x 倍，即 $V_2 = x V_1$ 。所以式 (1-3) 变为：

$$\Delta H_m = \frac{xn_1n_2}{n_1+xn_2}V_1 \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (1-4)$$

式中 x ——高分子链的平均链段数。

$$\text{令} \quad \delta_1 = \left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}}, \delta_2 = \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{则} \quad \Delta H_m = \frac{xn_1n_2}{n_1+xn_2}V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-5)$$

式中 δ_1, δ_2 ——溶剂和溶质的溶度参数。

由式 (1-5) 即知, ΔH_m 取决于 δ_1 和 δ_2 的差值, 两者越接近, ΔH_m 越小, 就越容易溶解。在实际使用中, 人们往往把 δ 作为选择溶剂的参考数据, 一般选择时, 只要 $|\delta_1 - \delta_2| < 1.5$ 就可以。

表 1-1 和表 1-2 分别列出了常用溶剂和高聚物的溶度参数。

表 1-1 常用溶剂的溶度参数 δ_1

| 溶 剂 | V_1 /(cm ³ /mol) | δ_1 /(J/cm ³) ^{1/2} | 溶 剂 | V_1 /(cm ³ /mol) | δ_1 /(J/cm ³) ^{1/2} |
|----------|----------------------------------|----------------------------------------------------|--------|----------------------------------|----------------------------------------------------|
| 正戊烷 | 116 | 14.4 | 环己酮 | 109 | 20.3 |
| 异戊烷 | 117 | 14.4 | 四氢呋喃 | 81 | 20.3 |
| 正己烷 | 132 | 14.9 | 二硫化碳 | 61.5 | 20.5 |
| 二乙醚 | 105 | 15.1 | 二氧六环 | 87 | 20.5 |
| 正庚烷 | 147 | 15.2 | 丙酮 | 74 | 20.5 |
| 正辛烷 | 164 | 15.4 | 硝基苯 | 103 | 20.5 |
| 环己烷 | 109 | 16.8 | 四氯乙烷 | 101 | 21.3 |
| 甲基丙烯酸丁酯 | 106 | 16.8 | 丙烯腈 | 66.5 | 21.4 |
| 氯乙烷 | 73 | 17.4 | 吡啶 | 81 | 21.9 |
| 乙酸丁酯 | 132 | 17.5 | 苯胺 | 91 | 22.1 |
| 四氯化碳 | 97 | 17.6 | 二甲基乙酰胺 | 92.5 | 22.7 |
| 苯乙烯 | 115 | 17.7 | 硝基乙烷 | 76 | 22.7 |
| 甲基丙烯酸甲酯 | 106 | 17.8 | 环己醇 | 104 | 23.3 |
| 乙酸乙烯酯 | 92 | 17.8 | 正丁醇 | 91 | 23.3 |
| 对二甲苯 | 124 | 17.9 | 异丁醇 | 91 | 23.9 |
| 二乙基酮 | 105 | 18.0 | 正丙醇 | 76 | 24.3 |
| 间二甲苯 | 123 | 18.0 | 乙腈 | 53 | 24.3 |
| 异丙苯 | 140 | 18.1 | 二甲基甲酰胺 | 77 | 24.8 |
| 甲苯 | 107 | 18.2 | 乙酸 | 57 | 25.8 |
| 丙烯酸甲酯 | 90 | 18.2 | 硝基甲烷 | 54 | 25.8 |
| 邻二甲苯 | 121 | 18.4 | 乙醇 | 57.6 | 26.0 |
| 乙酸乙酯 | 99 | 18.6 | 二甲基亚砷 | 71 | 27.4 |
| 1,1-二氯乙烷 | 85 | 18.6 | 甲酸 | 37.9 | 27.6 |
| 苯 | 89 | 18.7 | 苯酚 | 87.5 | 29.7 |
| 三氯甲烷 | 81 | 19.0 | 甲醇 | 41 | 29.7 |
| 丁酮 | 89.5 | 19.0 | 碳酸乙烯酯 | 66 | 29.7 |
| 甲酸乙酯 | 80 | 19.2 | 二甲基砷 | 75 | 29.9 |
| 氯苯 | 107 | 19.4 | 丙二腈 | 63 | 30.9 |
| 二氯甲烷 | 65 | 19.8 | 乙二醇 | 56 | 32.1 |
| 1,2-二氯乙烷 | 79 | 20.1 | 丙三醇 | 73 | 33.8 |
| 乙醛 | 57 | 20.1 | 甲酰胺 | 40 | 36.4 |
| 萘 | 123 | 20.3 | 水 | 18 | 47.3 |

表 1-2 高聚物的溶度参数 δ_2

| 高聚物 | V_2 /(cm ³ /mol) | δ_2 /(J/cm ³) ^{1/2} | 高聚物 | V_2 /(cm ³ /mol) | δ_2 /(J/cm ³) ^{1/2} |
|----------|----------------------------------|----------------------------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------------------------|
| 聚四氟乙烯 | 50.0 | 12.7 | 环氧树脂 | | 19.8 |
| 聚二甲基硅氧烷 | 75.6 | 14.95~15.55 | 聚丙烯酸甲酯 | 70.1 | 19.9~21.3 |
| 聚乙烯 | 32.9 | 15.8~17.1 | 聚对苯二甲酸乙 二醇酯 | 143.2 | 19.9~21.9 |
| 聚异丁烯 | 66.8 | 16.0~16.6 | 聚偏二氯乙烯 | 58.0 | 20.3~25 |
| 乙丙橡胶 | | 16.2 | 聚氨基甲酸酯 | | 20.5 |
| 聚异戊二烯 | 75.7 | 16.2~20.5 | 聚甲醛 | 25.0 | 20.9~22.5 |
| 聚丁二烯 | 60.7 | 16.6~17.6 | 乙基纤维素 | | 21.1 |
| 丁苯橡胶 | | 16.6~17.8 | 二硝酸纤维素 | | 21.5 |
| 氯丁橡胶 | 71.3 | 16.8 | 二乙酸纤维素 | | 23.3 |
| 聚丙烯 | 49.1 | 16.8~18.8 | 硝酸纤维素 | | 23.6 |
| 聚苯乙烯 | 98.0 | 17.4~19.0 | 聚丙烯腈 | 44.8 | 25.6~31.5 |
| 丁腈橡胶 | | 17.8~21.1 | 聚乙烯醇 | 35.0 | 25.8~29.1 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 | 86.5 | 18.6~26.2 | 聚己二酰己二胺 | 208.3 | 27.8 |
| 聚乙酸乙烯酯 | 72.2 | 19.1~22.6 | | | |
| 聚氯乙烯 | 45.2 | 19.2~22.1 | | | |

在选择高聚物的溶剂时，除了使用单一溶剂外，还可使用混合溶剂。这时混合溶剂的溶度参数可利用下列关系式求取：

$$\delta_{\text{mix}} = \sum \phi_i \delta_i \quad (1-6)$$

式中 ϕ_i ——混合溶剂中，第 i 种溶剂的体积分数；

δ_i ——混合溶剂中，第 i 种溶剂的溶度参数。

有时混合溶剂对高聚物的溶解能力甚至比单独使用任一溶剂时还要好。有些溶剂单独使用时对某些高聚物是非溶剂，但两种非溶剂混合后可成为高聚物的良溶剂。例如，氯乙烯-醋酸乙烯共聚物其 δ 约为 21.2。乙醚的 δ 为 15.1，乙腈的 δ 为 24.2，两者单独使用时均为非溶剂。但用 33% 乙醚（体积分数）和 67% 乙腈（体积分数）混合，其混合溶剂的 δ_{mix} 为 21.2，是氯乙烯-醋酸乙烯共聚物的良溶剂。

上述三个原则，在应用时不能只考虑其中一个原则，要考虑各种因素（如结晶、氢键等）对溶解的影响，同时还要配合试验结果，才能选出合适的溶剂。

溶剂选择的三原则仅仅是出于对高聚物溶解能力的考虑。在环境和资源问题备受重视的今天，我们还要注意溶剂选择的其他一些问题，如尽可能选择毒性低、气味小、难燃等较环保的溶剂。还要注意溶剂回收难易问题，以节约资源等。

1.2 高分子溶液的黏度

1.2.1 高分子溶液黏度的特点

黏度是流体间相互阻滞流动的性质，它是由于流体层之间存在着内部摩擦引起的。在一定温度下，给定流体的剪切应力 σ ，除以剪切速度 γ 等于常数，此常数称为动态黏度或绝对黏度，通常简称为黏度，用 η 表示，单位为 Pa·s（帕·秒）。

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (1-7)$$

对于牛顿流体， η 不随剪切应力或剪切速度而改变；对于高分子溶液， η 则经常随剪切应力或剪切速度而改变，属于非牛顿流体。

在研究高分子溶液的黏度时，通常并不是直接使用溶液的黏度 η ，而是经常采用下列几种黏度的表示方法。

(1) 相对黏度 (η_r)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (1-8)$$

式中， η 为溶液的黏度； η_0 为纯溶剂的黏度。

相对黏度的意义：表示溶液黏度相对于溶剂黏度的倍数，是量纲为 1 的量。

(2) 增比黏度 (η_{sp})

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \quad (1-9)$$

增比黏度的意义：表示在溶剂黏度的基数上，溶液黏度增大的倍数，是量纲为 1 的量。

(3) 比浓黏度 (η_{sp}/C)

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{\eta_r - 1}{C} \quad (1-10)$$

比浓黏度的意义：表示浓度为 C 时，单位浓度对“增比黏度”的贡献，其数值随浓度不同而变化，其量纲是浓度单位的倒数。

(4) 特性黏度 [η]

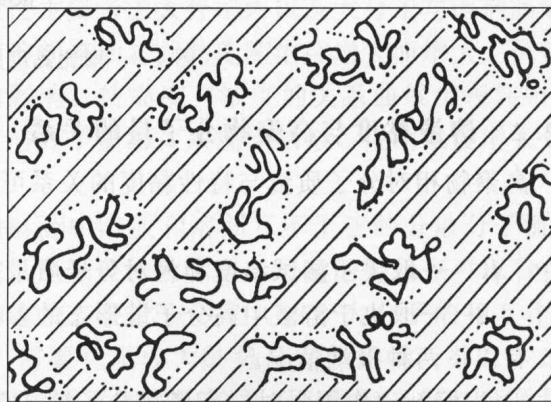
$$[\eta] \equiv \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \equiv \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} \quad (1-11)$$

特性黏度，也称极限黏度，其意义是：表示当浓度趋于零（无限稀释）时的比浓黏度。即单个分子对溶液浓度的贡献，是反映高分子特性的黏度值，不随浓度而改变，其量纲是浓度量纲的倒数。在规定的浓度及溶剂中，它决定于高分子的结构及分子量，故可用作高分子的特征值，常用来反映同类高分子分子量的大小。

高分子溶液的黏度有如下特点。

① 高分子溶液在同样浓度下，比低分子溶液及胶体溶液的黏度一般要大得多。其原因是：第一，高分子链既长又有柔顺性，在溶液中呈无规线团而流动，高分子内的链段间与高分子间的链段都不同程度地相互缠结和内摩擦；第二，在线团中还包含一定量的溶剂分子，即为束缚的溶剂分子（图 1-2），它们与线团外面的自由溶剂分子有区别。自由的溶剂分子数目相对减少了，相当于体系浓度相对增大了。这两种现象和效应是小分子溶液所没有的。

② 高分子溶液只有在极稀的浓度下，才可视为基本上遵守低分子溶液或理想溶液的流体力学定律（如牛顿液体流动定律， $\eta = \text{剪切应力} / \text{剪切速度}$ 等）。当浓度较大时，黏度随剪切速度增加而下降，并逐步趋于某极限值。出现这种情况有两个原因：第一，在浓溶液中，高分子线团相互缠结，形成缔



//// “自由”溶剂；

⋯⋯ “束缚”溶剂和线团体积；

~~~~~ 大分子链

图 1-2 高分子溶液实际状态示意

合或空间网（物理交联），大大阻碍了流动，但剪切速度增大会破坏这种缠结作用，所以黏度下降；第二，在剪切速度增加时，高分子线团本身也会随流动方向拉直或取向，从而减小流动的内摩擦力，黏度也随之下降。

③ 低分子溶液或胶体溶液遵守爱因斯坦黏度定律。即相对黏度和增比黏度依赖于溶质在溶液中的体积分数  $\Phi$  ( $\Phi = V_{\text{溶质}} / V_{\text{溶液}}$ )。

$$\eta_r = 1 + 2.5\Phi \quad \text{或} \quad \eta_{sp} = 2.5\Phi \quad (1-12)$$

但高分子溶液的增比黏度随浓度的增加而加速增大，如图 1-3 所示。人们认为，这与高分子的有效体积有关，因为大分子在溶液中呈线团状，其中含有较大量的束缚的溶剂，从而使有效的体积分数  $\Phi$  增大。浓度越大时，这种效应越明显。高分子溶液浓度对黏度的关系可以用哈金斯经验公式表示：

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + \kappa_H [\eta]^2 C \quad (1-13)$$

式中， $\kappa_H$  为哈金斯常数； $\kappa_H [\eta]^2$  为哈金斯系数。

可知： $\frac{\eta_{sp}}{C}$  与  $C$  为线性关系，截距是特性黏度。

除浓度外，高分子溶液的黏度还受高聚物相对分子质量、溶剂和温度等的影响。

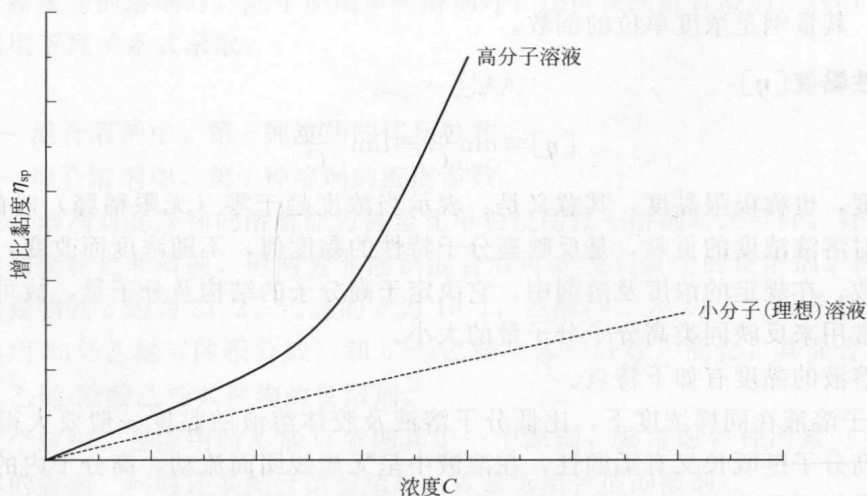


图 1-3 增比黏度随浓度变化的情况

### 1.2.2 溶液黏度与高聚物分子量的关系

高聚物相对分子质量与特性黏度的关系可以用马克-豪温方程表示：

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1-14)$$

式中  $K$ ——取决于测试温度和相对分子质量范围的常数；

$\alpha$ ——取决于溶液中高分子链形态的参数。

有以下两种极端情况。

① 当溶剂化作用强时，高聚物分子链在溶液中呈伸直状，高分子线团十分扩展，液体可以自由无阻地从空隙中穿流，这时  $\alpha = 1$ ，则  $[\eta] = KM$ ；

② 高分子线团很密集，就像一个实心球团一样悬浮在液体中，以至液体根本不能从中穿流，这时， $\alpha = 0.5$ ，则  $[\eta] = KM^{1/2}$ 。

通常  $\alpha$  的数值在 0.5~0.8 之间，常见高聚物的  $K$  和  $\alpha$  值可以直接查有关文献。也可以



利用式(1-14)的对数关系式  $\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$ , 通过实验作图得一直线, 从直线的斜率求得  $\alpha$ , 由截距求得  $K$ 。

### 1.2.3 溶液黏度与溶剂和温度的关系

高聚物溶液的特性黏度在恒定的温度下随所选溶剂的不同而不同。

因为在溶液内大分子与大分子之间存在相互作用能的影响, 同时, 在溶液中的单个线团分子内也有链段之间的相互作用。在一个大分子线团内, 有一些链段之间因为彼此靠得很近而形成暂时的缔合点。线团中大部分被溶剂化的链段使分子保持在溶液中呈伸展状态, 而缔合点则引起链的蜷曲与收缩。

在良溶剂中, 大分子线团疏松扩展, 密度减小, 链段之间距离较大, 内部形成缔合点的可能性较小,  $[\eta]$  值较大, 反映为  $K$  较小,  $\alpha$  值较大。实验证明, 良溶剂中的  $\alpha$  值一般介于 0.5~1 之间, 多数在 0.6~0.8 之间。

在不良溶剂或沉淀剂中, 线团呈蜷曲和紧缩状态, 链段之间易于靠近, 生成缔合点的可能性大, 线团密度增加,  $[\eta]$  值下降, 反映为  $K$  增大,  $\alpha$  逐渐减小。当接近沉淀点时,  $\alpha$  值总是接近于 0.5。所以只要合理地选择溶剂, 就能在一定限度内改变高聚物溶液的黏度。

当溶剂选定之后, 高聚物溶液的黏度又随着温度的不同而不同。

在不良溶剂中, 热运动将使卷曲的高分子线团舒展, 故特性黏度  $[\eta]$  随温度上升而显著增加。

在良溶剂中, 特性黏度  $[\eta]$  对温度依赖性较小, 略随温度的上升而减小。

## 1.3 高分子浓溶液

高分子浓溶液在高聚物的加工和使用中经常遇到, 例如增塑高聚物、纺丝液、胶黏剂、涂料、冻胶、凝胶与高分子共混物等均属高分子浓溶液的范畴, 它们在生产 and 应用中占有重要的地位。

### 1.3.1 高分子浓溶液的一般性质

在稀溶液中, 由于大分子间距离较远, 往往主要考虑大分子内以及大分子与溶剂间的相互作用。在切变速度不大时, 大分子整个地随溶剂流动, 其黏度随浓度增大而增大。但达到一定浓度后, 由于大分子间的相互作用增强的影响, 使黏度与浓度的关系曲线出现转折点, 转折点后的规律与稀溶液不同, 而和熔体黏度与分子量的关系规律相似, 说明浓度增大到一定程度后流动本质上发生了变化。

高聚物浓溶液, 从流动机理上看, 已从稀溶液中溶质和溶剂互不干扰的分散分子流动, 转变为相互干扰的类似熔体的链段运动。因此, 从黏度的角度看, 上述的转折点可以看作是高聚物溶液的凝胶化点, 即形成所谓的凝胶和冻胶。在此点以上, 由于大分子的相互作用, 相互缠绕, 已使大分子间连成“网状”结构, 需要克服较大的势垒才能流动。并且, 这种“网状”结构受高聚物分子量大小和分子链段僵硬程度的影响较大, 一般是高聚物分子量越大越容易形成“网状”结构, 分子链越僵硬越容易形成“网状”结构, 黏度越高。

高分子浓溶液的黏度与温度、剪切力、剪切速度等外界因素的关系与上述情况类似。在形成凝胶化点以前的浓度下, 服从稀溶液的规律, 超过时则与熔体相似。但也要注意因为高聚物浓溶液中必定还存在溶剂, 所以不能将高聚物浓溶液与熔体等同起来。同时, 由于浓溶