

顾雪蓉 陆云 编 ●

高分子科学基础



化学工业出版社

高分子科学基础

ISBN 7-5025-4720-7



9 787502 547202 >

ISBN 7-5025-4720-7/TQ · 1794 定价：40.00元



高分子科学基础

顾雪蓉 陆 云 编

化学工业出版社
·北 京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子科学基础/顾雪蓉, 陆云编. —北京: 化学工业出版社, 2003.8

ISBN 7-5025-4720-7

I. 高… II. ①顾…②陆… III. 高聚物-基本知识 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 072651 号

高分子科学基础

顾雪蓉 陆 云 编

责任编辑: 陈 丽 夏叶清

责任校对: 陶燕华

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 18½ 字数 453 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4720-7/TQ·1794

定 价: 40.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

高分子科学经过 60 多年的发展,已成为一门独立的学科,它是高分子合成材料工业的理论基础。近年来,高分子合成材料发展迅猛,不仅产量大,而且品种极其繁多。特别是高功能性材料更是异军突起,这是高分子科学与有机合成化学、凝聚态物理学、生物学、医学、微电子技术等众多学科相互结合的成果。随着高分子工业在国民经济中的地位的提高,高分子科学理论也得到更快、更深入的发展,已日趋完善。

由于高分子科学在国民经济建设和科学技术方面的重要作用,为适应 21 世纪教学体系和课程内容改革,我们在原“高分子导论”课程的基础上,参考了最近国内外许多高分子方面的教科书和高分子科学研究新成果的资料,根据教学要求和学时规定而编写了这本《高分子科学基础》。本书内容包括高分子物理、高分子合成化学和高分子加工三大部分,是一本适合高校化学与化工专业本科或专科学生学习高分子科学的教科书,也是报考高分子专业研究生的重要参考书。同时,本书亦可供从事高分子生产的技术人员和应用高分子材料的其他领域研究人员使用。

本书着重高分子的基础理论知识介绍,希望用较短的学时,能让学生对高分子科学的内容有个较系统、全面的了解。因而,在章节安排上,本着由本至表的原则,稍偏重高分子物理部分,并首先介绍一根高分子链的结构,再讨论它们聚集在一起的结构,最后阐述具有这些结构的物质应表现出的性能。高分子合成化学部分着重介绍理论成熟、应用最广的自由基聚合和缩聚反应,其他类型聚合则做简单介绍。高分子成型加工部分主要介绍了塑料、橡胶和纤维的成型,加工则未做过多描述。

本书共分 9 章,第一章绪论,主要讲述高分子的定义、高分子材料的命名和分类,并简单介绍高分子科学的发展史;第二章高分子的链结构、分子量和分子量分布,该章着重介绍构成一根高分子链的原子或基团的连接方式和在空间的形态,简介高分子稀溶液理论,高分子分子量和分子量分布的定义及测定方法;第三章高分子的聚集态结构,该章主要阐述高分子的晶态结构模型、高分子晶体的形态、结晶速度和结晶度,高分子非晶态结构模型,高分子取向态结构,高分子液晶的结构及应用,高分子浓溶液和高分子合金;第四章高分子物质的性能,简述了高分子物质的热运动特性,着重讨论高分子玻璃化转变温度的影响因素,高分子物质的流变学和力学性能,简介了高分子物质的电学性能;第五章与第六章为高分子化合物的合成反应,第五章和第六章分别描述各类连锁加聚反应和各类逐步聚合反应的机理、特点和实施方法,并介绍了几种重要的典型聚合物的工业生产方法、性能和应用;第七章高分子化学反应,讨论高分子官能团变换反应与应用,接枝、嵌段、交联聚合的方法,高分子降解反应的类型和防御方法以及绿色高分子概念;第八章功能高分子,介绍离子交换树脂和离子交换膜、高分子试剂和高分子催化剂、光敏高分子和导电高分子、生物医用高分子的主要优点、合成方法和用途;第九章高分子成型加工,简介塑料、橡胶、纤维的成型原理和方法。每章附习题和主要参考文献。

在力求内容系统性和新颖性的同时,考虑到学时和学生今后从事的专业不同,而将全书分为两部分,一部分为教材主体,另一部分不作授课内容,仅供自学或参考用,亦不出这些

内容的习题。这部分内容为：高分子聚集态结构的研究方法、高分子黏度的测定方法、测定聚合物黏弹性的实验方法；黏弹性的力学模型和介电松弛谱；高分子的新聚合法——原子转移聚合、基团转移聚合、开环异位聚合；功能高分子。前两者是对主体部分的进一步充实，后两者则是尚未形成系统理论体系，但体现了高分子发展方向，具有重要理论和应用价值的内容。这部分内容除功能高分子自成一章外，其余分散在相关章节中，以保持全书章节安排的条理性。这部分对于对高分子专业感兴趣或将报考高分子专业研究生的学生是很有必要的。

本书承蒙程镕时院士（第一章到第三章）、薛奇教授（第四章）、余学海教授（第五章到第八章）、杨昌正教授（第九章）、林承毅教授和朱育平副教授（第三章第七节）给予精心审阅，提出许多宝贵的修改意见，使本书避免了许多安排不当和失误，在此表示衷心感谢。

由于时间的仓促，水平有限，本书难免在内容安排和文字表达上出现不足和错误，恳请读者和同行们不吝指教。

编者

2003年6月

内 容 提 要

本书系统地介绍了高分子科学这一学科的各方面基础知识。本书主要介绍高分子物理、高分子合成化学和高分子加工三大部分，结合了许多国内外高分子科学研究的新成果，按教学要求和学时规定进行了编写，同时注重了理论知识的阐述和实用技术的介绍。

本书适用于从事高分子生产的技术人员和应用高分子材料的其他领域研究人员使用，也适合高校化学与化工专业师生参考，还是报考高分子专业研究生的重要参考书。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 高分子科学的基本概念及发展简史	1
一、基本概念	1
二、高分子科学发展简史	1
第二节 高分子化合物的分类和命名	4
一、分类	4
二、命名	5
习题与思考题	8
参考文献	9
第二章 高分子的分子链结构、分子量和分子特性	10
第一节 高分子链的近程结构	10
一、结构单元的化学组成	10
二、共价键的键长和键角	11
三、键接结构	12
四、高分子链的构型	13
五、支化和交联	14
六、共聚物的序列结构	15
第二节 高分子链的远程结构	16
一、小分子的分子内旋转运动	17
二、高分子链的单键内旋转	18
三、高分子链的螺旋结构	19
四、高分子链的柔顺性	21
第三节 高分子稀溶液	24
一、高分子的溶解	24
二、溶剂的选择	26
三、高分子溶液的热力学性质	27
第四节 高分子的分子量和分子量分布	34
一、平均分子量和分子量分布概念	34
二、分子量测定方法	37
三、分子量分布测定法	43
习题与思考题	47
参考文献	47
第三章 高分子的聚集态结构	48
第一节 高分子间的作用力	48
一、范德华力	48

二、氢键	49
三、内聚能密度	49
第二节 高分子的结晶结构	50
一、高分子晶态结构的特征	50
二、高分子的晶态结构模型	52
三、高分子晶体的形态	54
四、高分子的结晶度与结晶速度	58
第三节 聚合物的非晶态结构	61
一、无规线团模型	62
二、折叠链缨状胶束粒子模型	63
第四节 高分子的取向态结构	63
一、取向现象	63
二、取向过程与应用	64
三、取向度及其测定方法	65
第五节 高分子液晶态结构	65
一、液晶态结构	65
二、高分子液晶的结构与性能	66
三、高分子液晶的应用	68
第六节 高分子合金和浓溶液	68
一、高分子共混物——“高分子合金”的结构	68
二、高分子浓溶液	70
第七节 高分子聚集态结构的研究方法	73
一、X射线衍射法	73
二、光学显微镜与电子显微镜	77
三、激光光散射法	79
习题与思考题	81
参考文献	82
第四章 高分子材料的性能	83
第一节 聚合物的分子热运动和热性能	83
一、高分子热运动的特点	83
二、聚合物的力学状态和热转变	84
三、聚合物的玻璃化转变	86
四、高分子的黏性流动	98
五、高分子材料的热性能	105
第二节 高分子的力学性能	108
一、玻璃态和结晶态聚合物的力学性能	109
二、高弹性	114
三、黏弹性	115
第三节 聚合物的电学性能	126
一、聚合物的极化和介电性能	126

二、高分子的导电性	133
三、聚合物的介电击穿	135
四、聚合物的静电现象	136
习题与思考题	137
参考文献	139
第五章 高分子合成 (I) —— 连锁加聚反应	140
第一节 高分子化合物的合成反应及连锁加聚反应	140
一、前言	140
二、高分子的合成反应原理	140
三、连锁聚合反应的基本概念	141
第二节 自由基聚合	144
一、自由基聚合的基本反应	144
二、自由基聚合反应动力学	150
三、自由基共聚	154
四、自由基聚合的实施方案	160
五、原子转移自由基聚合	162
第三节 离子型聚合与配位定向聚合	164
一、阳离子聚合反应	164
二、阴离子聚合	168
三、离子型共聚	172
四、定向聚合与 Ziegler-Natta 型催化剂	172
第四节 基团转移聚合	175
一、GTP 机理	176
二、GTP 的特点	176
三、基团转移聚合的应用	178
习题与思考题	179
参考文献	180
第六章 高分子合成 (II) —— 逐步聚合反应	182
第一节 缩聚反应	182
一、定义与分类	182
二、线型缩聚反应	183
三、体型缩聚反应	187
四、缩聚反应的实施方案	189
五、几种缩聚产物	191
第二节 聚加成和加成缩合反应	193
一、聚加成	193
二、加成缩合反应	195
第三节 开环聚合反应	196
一、概述	196
二、环醚的开环聚合	197

三、内酰胺及内酯的开环聚合·····	199
四、环状硅氧烷的开环聚合·····	200
五、环状缩甲醛的开环聚合·····	201
六、 <i>N</i> -羧基- α -氨基酸酐的聚合·····	202
七、开环异位聚合·····	202
习题与思考题·····	203
参考文献·····	204
第七章 高分子的化学反应 ·····	205
第一节 高分子化学反应的分类与特性·····	205
一、高分子化学反应类型·····	205
二、高分子化学反应的特征·····	205
第二节 高分子官能团变换反应·····	206
一、影响高分子官能团反应能力的因素·····	206
二、高分子官能团变换反应的应用·····	208
第三节 接枝、嵌段和交联反应·····	210
一、接枝聚合反应·····	210
二、嵌段共聚反应·····	213
三、交联反应·····	216
第四节 高分子的降解反应·····	218
一、热降解·····	218
二、氧化降解·····	221
三、光降解和光氧化·····	222
四、机械降解·····	224
五、绿色高分子概念·····	225
习题与思考题·····	226
参考文献·····	227
第八章 功能高分子 ·····	228
第一节 离子交换树脂、离子交换膜及高分子螯合剂·····	228
一、离子交换树脂·····	228
二、离子交换膜·····	229
三、高分子螯合剂·····	231
第二节 高分子试剂和高分子催化剂·····	233
一、高分子试剂·····	233
二、高分子催化剂·····	243
第三节 光敏高分子和导电性高分子·····	246
一、光敏高分子·····	246
二、导电性高分子·····	254
第四节 生物医用高分子·····	258
一、医用高分子材料·····	258
二、高分子药物·····	261

参考文献	263
第九章 高分子的成型加工	265
第一节 塑料的成型加工	265
一、塑料的分类	265
二、塑料的组成	265
三、塑料的成型方法	267
第二节 橡胶的加工	273
一、干胶制品的成型加工	273
二、胶乳制品的制备	277
三、其他类型的橡胶及成型加工法	278
第三节 纤维的纺丝与加工	278
一、形成纤维的方法——纺丝	279
二、纺织丝的制备	281
三、加工成布法	282
习题与思考题	283
参考文献	283

第一章 绪 论

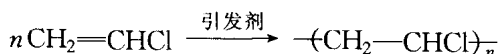
第一节 高分子科学的基本概念及发展简史

一、基本概念

高分子化合物简称高分子 (macromolecule)。简单地说,就是分子量很大的分子的总称。但是,分子量大到什么程度才算得上是高分子呢?对此至今尚无明确规定,有人认为应该在 10 000 以上,也有人认为在 5000 以上即可。但是,用做塑料、橡胶或者纤维的多数聚合物的分子量在 $10^4 \sim 10^6$ 之间。

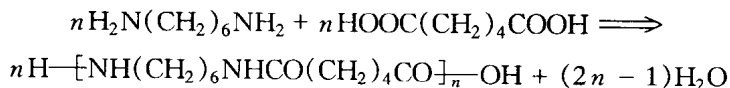
大多数高分子是由许多小而简单的称之为单体 (monomer) 的小分子经化学反应,以共价键连接 (聚合) 而成。所以,高分子又叫聚合物 (polymer) 或者高聚物 (highpolymer)。生成高分子的化学反应叫做聚合反应 (polymerization)。

例如,氯乙烯 (单体) 聚合成聚氯乙烯 (高分子或聚合物)。



$\text{-(CH}_2-\text{CHCl)}_n$ 为聚氯乙烯结构式,表示 n 个基本结构单元 $[\text{—CH}_2-\text{CHCl—}]$ 重复相连成一根聚氯乙烯分子链,故又称之为重复结构单元或者链节。 n 为链节数或重复结构单元数。聚氯乙烯基本结构单元的组成原子及数量与单体氯乙烯的完全相同,因而,又叫做单体单元。但是,对于缩聚物,其基本结构单元却不能叫做单体单元。

例如,己二胺与己二酸聚合生成尼龙 66



尼龙 66 的重复结构单元 $[\text{—NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO—}]$ 是由 $\text{—NH}(\text{CH}_2)_6\text{HN—}$ 和 $\text{—OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO—}$ 两个基本结构单元组成,它们分别是己二胺失去两个 H,己二酸失去两个 OH 的残基,已不同于单体,因此不能称为单体单元。构成一根大分子链的基本结构单元数称为聚合度,略写成 X_n ,也有写成 DP 或 P 的。实际上,聚合度就是构成一根高分子链的单体数。

聚合物的分子量 $M = X_n \times M_0 + M'$, M_0 为基本结构单元的化学式量; M' 是端基的化学式量。一般 X_n 都很大,因而,通常忽略端基的化学式量,即 $M = X_n \times M_0$ 。以聚氯乙烯为例,若 $X_n = 1000$,则其 $M = 1000 \times 63 = 63\ 000$ 。又如尼龙 66,若 $n = 200$,则其 $X_n = 400$,那么其 $M = 400 \times (114 + 112)/2 = 45\ 200$ 。

二、高分子科学发展简史

高分子化合物是人类生活中不可欠缺的,人们的衣、食、住、行无一不涉及到高分子材料,而人体本身就是由高分子化合物所构成。人类使用高分子材料,例如天然橡胶、松香等天然树脂已有几千年的历史。但是,真正认识高分子,对其性能、结构和应用进行研究,使其成为一门独立的学科则只是近半个世纪的事情。1909 年,第一个合成树脂——酚醛树脂 (电木) 投入工业生产,随后,丁钠橡胶 (1912 年)、醇酸树脂 (1926 年)、脲醛树脂 (1929

年) 等高分子材料相继问世。但是, 当时人们并不清楚高分子的本质。早在一百年前, 人们就测得了橡胶、淀粉和硝化纤维的分子量约 1 万~4 万, 但却不敢下“这些物质就是高分子”的定义, 而是将当时已知的胶体理论硬套在这些高分子化合物上, 认为橡胶、淀粉、纤维素、蛋白质、树脂等都是小分子借助分子间作用力“集合”成的胶体。

1926 年, 德国化学家 A. Staudinger 依据测定聚茛氢化前后分子量变化极小的实验事实(表 1-1), 在德国化学年会上提出了“链式大分子”概念, 认为高分子是由小的原子团或分子片断借助共价键结合而成的长链式高分子量的化合物。但是, 这一提法受到绝大多数与会者的反对, 理由是聚茛分子量(10^3) 不高, 仍属低分子量化合物, 其实验结果不能说明高分子量的橡胶、纤维等化合物是长链分子。又经过 10 年努力, 在 1936 年的德国化学年会上, Staudinger 以纤维素乙酰化前后分子量变化极小的实验事实(表 1-2) 再次证实“链式大分子”观点的正确性, 并得到化学界普遍认可。至此, 高分子科学才算真正诞生。由于对创建高分子学说的重大贡献, H. Stautinger 于 1953 年获得诺贝尔化学奖。

表 1-1 聚茛氢化前后分子
量(n 或 m) 的变化
[用冰点下降法测定, $\Delta T \propto 1/n$ (或 m)]

氢化前分子量 n	氢化后分子量 m
20	21
30	29
50	46

表 1-2 纤维素乙酰化前后分子
量(n 、 m 或 p) 的变化
[用黏度法测定, $[\eta] \propto n$ (或 m 、 p)]

纤维素	醋酸纤维素	纤维素
n	m	p
260	250	—
500	500	490
1215	1190	1200

20 世纪 30~40 年代, 美国化学家 W. H. Carothers 等人在研究聚酰胺和聚酯的合成反应的基础上, 建立起缩聚反应理论。这一时期, 自由基聚合亦获得突破, 聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、高压聚乙烯、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚四氟乙烯和 ABS 树脂等相继工业化。在对这些烯烃的聚合反应的研究基础上, 建立起了高分子的链式自由基聚合反应理论。

50 年代, 美国化学家 P. J. Flory 提出了高分子溶液的格子模型, 创建了高分子溶液的统计热力学和高分子构象的统计力学方面的基础理论, 大大促进了高分子科学的发展。为此, 他于 1974 年获诺贝尔化学奖。上述一系列的工作, 使“高分子科学”脱颖而出, 成为一门独立的, 并与无机、有机、分析、物化并列的二级学科。它不仅是一门基础理论科学, 同时也是一门应用科学, 包含高分子化学、高分子物理、高分子工程(包括高分子成型加工与聚合工艺) 三个主要分支。

同样在这一时期, 德国化学家 K. M. Ziegler 和意大利化学家 G. Natta 发明了新型配位催化剂, 用其在较低压力和温度下制得了高密度聚乙烯和具立体规整结构的聚丙烯, 从而揭开了高分子化学与工业的崭新一页。为此, 他们两人于 1963 年共同获诺贝尔化学奖。之后, “活性”聚合、环化缩聚、脱氢聚合等新合成方法相继发明, 大大推动了高分子材料工业的发展。20 世纪 50~60 年代, 一系列新型通用高分子材料, 如聚甲醛、聚碳酸酯、聚醚、聚酰亚胺等工程塑料大批量投向市场, 各种耐高温的高强度聚合物材料层出不穷。这是通用高分子材料走向成熟的时期。

20 世纪 70~80 年代, 合成聚合物的研究重点转移到了大力开展具有特殊功能的高分子材料研究方面。在诸如光敏性高分子、高分子半导体和导体、光导体、高分子分离膜、高分

子试剂和催化剂、高分子药物等方面的研究与应用都取得巨大进展。这是功能高分子和生物医用高分子理论和材料大发展时期。

90 年代，人们一面继续上述功能材料的研究开发，一面加强自然降解聚合物、生物高分子及具有能量转换和信息传递功能的高功能高分子材料的开发研究，并向着分子设计的方向迈进。可以预料，高分子科学在本世纪的发展将是延续和实现前述研究方向，会更加突出研究和仿效“生物大分子”，探寻合成高分子的新的原料资源，以弥补日益枯竭的石油资源。此外，要实现高分子材料的循环使用和再生利用，不仅要降低高分子材料对环境的污染，而且要利用其来治理环境污染。这就要求高分子科学工作者，特别是年轻的高分子学者不仅要掌握高分子科学三个分支学科的知识，还要选择性地掌握好物理学、生命科学、电子学、工程学等跨学科的基础知识和计算机技术，方能在所从事的研究领域中自由翱翔。

高分子科学发展史再次证明，科学来源于实践，反过来又指导和推动生产的发展。高分子材料工业 60 多年来的发展速度十分惊人。如表 1-3 所示，20 世纪 40~70 年代的 30 年中，每隔 10 年，三大合成材料的世界总年产量都翻了两翻多，80 年代比 70 年代增加了近一倍，1990 年比 1980 年增加了 58%，1998 年比 1990 年增长了 43%。目前，全世界高分子材料已超过 1.5 亿吨，虽然质量不及钢铁（1998 年世界钢铁总产量约 7 亿吨），但由于其密度仅为钢铁的 $\frac{1}{7} \sim \frac{1}{8}$ ，因此，世界高分子材料总体积远远超过钢铁。经济发达国家仅塑料人均年消耗量就超过 100 kg，由此可见高分子材料在现代社会中应用之广泛和重要性之大。

表 1-3 三大合成材料的世界总年产量/万吨

年代	1940	1950	1960	1970	1980	1990	1998
塑料	35	150	685	3007	6009	9985	14 431
合成橡胶	4.3	54	202	585	865	997	1348
合成纤维	0.2	7	71	495	1059	1566	2272
合计	39.5	211	958	4087	7933	12 548	18 051

我国高分子研究起步于 20 世纪 50 年代初。当时，国内一批高分子研究先驱者分别在高分子合成、高分子性能-结构关系、高分子材料成型加工方面开展研究工作。在他们的带动下，50 年代后期，许多化学或化工研究院、所建立起高分子方面的研究小组，很多高校开始开设高分子专业。经半个世纪的发展，现在全国已经形成一支拥有 1.5 万人的高分子科研队伍，研究内容几乎涵盖了国际上高分子研究的所有领域。但是，在学术水平和研究深度方面还达不到国际水平，特别是具有创见性的研究工作极少。这必须依靠国家新政策的制定和广大高分子科学工作者的努力来解决，这也是新世纪我国高分子科学工作者奋斗的目标。我国的高分子工业也是 20 世纪 50 年代才诞生的。50 年代末，聚氯乙烯开始投产，60 年代虽开始发展了有机硅、聚乙烯、丁苯橡胶、尼龙、涤纶等品种，但生产规模很小，产量很低。70 年代引进了几套大型合成树脂生产装置，产量比 60 年代增长了 4.3 倍，但总产量仍很低，1976 年全国塑料总产量仅 37.5 万吨。80 年代，随着我国改革开放政策的实施，国民经济开始腾飞，高分子材料工业也以世界罕见速度发展。1982 年全国塑料总产量达 99.8 万吨，1990 年达 360 万吨，1999 年年产 1960 万吨，是 1990 年的 5.5 倍。再如化学纤维工业，1985 年全国生产能力达 100 万吨，居世界第六位，到 1999 年年产 600 万吨，居世界之首，成为世界化纤生产第一大国。但是，我国的高分子工业走的是“引进”、“消化”道路，极少有自创的先进工业生产设备和工艺。改变这种现状将是我国所有从事高分子工业生产研究和

高分子科学理论研究人员今后的重任。

第二节 高分子化合物的分类和命名

一、分类

高分子化合物种类极其繁多，至今仍在不断增加。因此，需要加以分类使之系统化，以便于研究和讨论。但是，迄今对高分子化合物的分类尚无一个公认的统一命名方法，而是从不同角度提出不同的分类法。

1. 按来源分类

高分子化合物分为天然、半天然和人工合成三类。天然的有地壳中自然存在的如金刚石、石墨、石棉等，又有由生物体制造出来的如淀粉、纤维、蛋白质、天然橡胶等。半合成的高分子化合物是天然高分子经化学改性而得，如黏胶纤维、改性淀粉等。人工合成高分子化合物数量巨大，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙、腈纶、氯丁橡胶、丁苯橡胶等有机高分子材料和硅酸钠（水玻璃）、磷氮橡胶等无机高分子材料以及硅树脂等元素有机高分子化合物。这些人工合成高分子化合物都是由从石油、煤、矿石等中提炼出来的小分子单体经聚合反应制备出来的。

2. 按聚合反应机理和反应类别分类

依据聚合反应机理，高分子的聚合反应分为连锁聚合和逐步聚合两大类。连锁聚合反应链增长速度非常快，在反应的各个阶段，反应混合物中只有单体和聚合物。延长反应时间，只增加聚合物数目，而不增加聚合物分子量。逐步聚合反应正相反。反应初期，单体迅速消耗，形成大量低聚物，随反应时间延长，聚合物分子量逐步增加。依连锁反应机理生成的聚合物称为连锁聚合物，依逐步反应机理生成的聚合物称为逐步聚合物。这种分类比较笼统，而且有的聚合物既可由连锁聚合获得又可由逐步聚合获得，从而无法分类。

属连锁反应机理的加成聚合反应（加聚）和属逐步反应机理的缩合聚合反应（缩聚）是合成高分子的主要聚合反应类型。加聚反应的特点是生成的聚合物的链节化学式与单体的相同，如聚氯乙烯即为加成聚合物。缩聚反应的特点是聚合过程中有小分子放出，因此，缩聚物的链节化学式不同于单体。例如，尼龙 66 的链节化学式是己二胺和己二酸两个单体分子反应失去两个水分子后的残基。依据聚合反应类型可将高分子化合物分为加聚物和缩聚物，此外，其他聚合反应类型如开环聚合生成的聚合物称作开环聚合物等。这种分类法同样因一种聚合物可以由不同聚合反应类型获得而混淆不清。例如，聚乙烯既可由乙烯加聚生成，又可由重氮甲烷脱氮获得，前者应称为加聚物，后者则为缩聚物。

3. 按高分子主链结构分类

可分为碳链、杂链和元素有机高分子。

(1) 碳链高分子 主链全部由碳原子构成。例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯等聚烯烃类。

(2) 杂链高分子 主链上除碳原子外还含氧、氮、硫、磷等。例如尼龙、聚酯、聚砜等。

(3) 元素有机高分子 主链不含碳原子，只含硅、钛、铝、硼和氧等元素。例如聚硅氧烷（ —Si—O— ）、聚钛氧烷（ —Ti—O— ）等。

4. 按聚合物性能和用途分类

可分为塑料、橡胶、纤维以及黏合剂、感光材料等。塑料、橡胶和纤维通常称作三大合

成材料。

(1) 塑料 是以合成树脂为基础，加（或不加）入各种助剂和填料组成的可塑制成型的材料。又分为热塑性塑料和热固性塑料两类。

(2) 橡胶 是具有可逆形变的高弹性高分子材料。又分为天然橡胶和合成橡胶两类。

(3) 纤维 是纤细而柔韧的丝状物。根据原料来源分为天然纤维（如棉、麻、蚕丝、羊毛等）和化学纤维。化学纤维又分为人造纤维和合成纤维两种。人造纤维是天然纤维经化学改性制成的纤维，如黏胶纤维。合成纤维是完全由人工合成出的线型高分子经抽丝而成的纤维，如尼龙、涤纶等。

此分类法的缺点在于，当一种高分子通过不同加工成型法，可以同时成为塑料、橡胶、纤维时，分类将无所适从。因此，这也不是个界限明确的分类法。

5. 按高分子形状分类

可分为线型（或称为链型）高分子、支化型（或称支链型）高分子和交联型（或称网状）高分子三类，如图 1-1 所示。

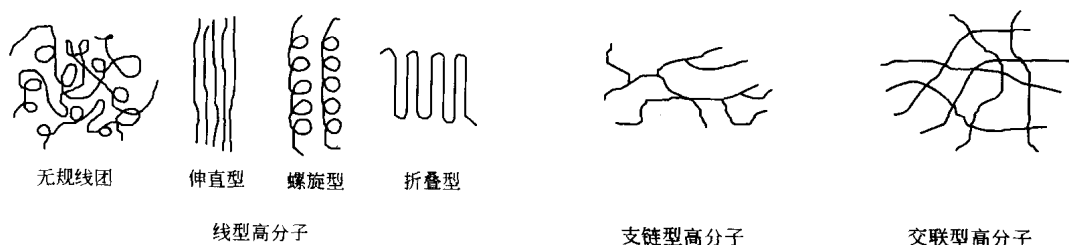


图 1-1 高分子的各种形状

(1) 线型高分子 是最简单的长链状高分子，又可成为无规线团状、螺旋状、直线状和折叠片状。

(2) 支链型高分子 主链上接着长短不一的支链而成树形的高分子。例如高压聚乙烯就是典型的支链型高分子，其主链上接许多四个碳原子或两个碳原子构成的像树枝状的支链。

(3) 交联型高分子 线型高分子以化学键相互连接成为三维网络，故交联型高分子又叫网状或体型高分子。这类高分子是不溶不熔的，例如硫化橡胶、酚醛树脂等。

除此之外，还有按高分子热性能和催化方式分类的。虽然，每种分类方法都有一定依据，但又都不能全面概括。目前还未找到一种最完善的分类方法。

二、命名

与高分子分类情况一样，高分子有许多命名方法，但是尚无一个统一的命名规定。

1. 根据原料命名

以形成高分子化合物的原料为基础来命名，又分两种形式如下。

(1) 在作为原料的单体名称前冠以“聚”字 很多聚合物使用此法命名，特别是由一种单体聚合生成的高分子化合物，如聚氯乙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯等。由两个以上单体形成的聚合物有时也用此法命名，如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚己二胺己二酸等。这种命名法能明确指出构成聚合物的单体，比较清晰易记，但同时存在名不符实的缺点。例如聚乙烯醇是由聚乙酸乙烯酯通过大分子反应而得的，实际并不存在乙烯醇单体。另外，还存在同一种聚合物由不同原料合成而具有不同名称的问题，如聚 ϵ -己内酰胺和聚 ω -氨基己酸其

实是同一种聚合物。

(2) 在单体名字后缀以“树脂”、“共聚物”或者“橡胶”等 对于由两种以上单体通过加聚或者缩聚反应获得的聚合物,前者常以单体名后加“共聚物”命名,如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物;后者则在单体名后加“树脂”二字命名,如苯酚与甲醛的缩聚物叫酚醛树脂,邻苯二甲酸与甘油的缩聚物称作醇酸树脂。我国对合成橡胶的命名,常采用在单体名后加“橡胶”二字的方法,如丁苯橡胶(苯乙烯与丁二烯的共聚物)、乙丙橡胶(乙烯与丙烯的共聚物)等。但是,从化工厂或实验室合成出来的未经加工的任何聚合物也常常被称作树脂,如聚氯乙烯树脂、涤纶树脂等。因此,此命名法界限不够清楚。

2. 习惯命名法

天然高分子大多用习惯命名法,如淀粉、蛋白质、纤维素、橡胶等。许多合成高分子化合物使用商品名称,如当初 W.H. Carothers 将合成出的聚六亚甲基己二酰胺在美国作为商品出售时,起名为尼龙。后来,人们就将高分子主链上含有酰胺基的聚合物都叫做尼龙。随着尼龙品种不断增加,又规定在尼龙后面写出构成该尼龙的单体二元胺和二元酸或者内酰胺的碳原子数,如尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 6 等。我国习惯以纶字作为合成纤维商品名的词尾,如涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、维尼纶(聚乙烯醇缩甲醛)、腈纶(聚丙烯腈)、丙纶(聚丙烯)、氯纶(聚氯乙烯)等。另外,还有电木(酚醛树脂)、电玉(脲醛树脂)、人造象牙(三聚氰胺)、有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)等。这种命名法非常简单,但不能反映出高分子的结构特性,而且,对同一种高分子化合物,不同国家有不同名称。例如聚 ϵ -己内酰胺,我国叫做锦纶,欧美叫尼龙 6,日本则叫耐纶。

3. 依据高分子化学结构命名

按高分子的重复结构单元,即链节的化学结构式来命名,有以下两种方法。

(1) 依据高分子链节的化学结构特点命名 这是指出链节中的特性基团,在该基团名字前加个“聚”字的命名法。如链节中含有图 1-2 中所示的各特性基团的高分子化合物分别命名为:(a) 聚酯、(b) 聚酰胺、(c) 聚醚、(d) 聚烯烃、(e) 聚硅氧烷、(f) 聚砜、(g) 聚氨酯、(h) 聚脲、(i) 聚碳酸酯等。这种命名法虽简单直观,但太笼统,是一类聚合物的统称,不能反映出某一种高分子的组成和结构。

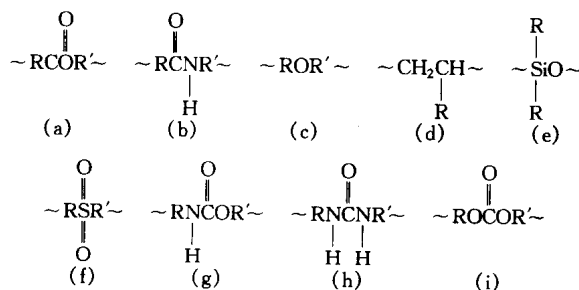


图 1-2 分子链节中的一些特性基团

(2) 按国际纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 提出的系统命名法命名 系统命名规定按下列顺序进行: ①确定重复结构单元, 加上括号; ②按规定排出重复结构单元中次级单元的顺序; ③命名重复结构单元; ④重复结构单元名前冠以“聚”字。这样, 聚氯乙烯的重复结构单元是: $\left(\text{—CHCH}_2\text{—} \right)$, 聚合物则应称作聚(1-氯代乙烯)。又如尼龙 66 的重复结

构单元为： $\left(-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_4\text{C}- \right)$ ，聚合物应称作聚（亚氨基六亚甲基亚氨基己二酰）。这种命名法科学、严谨，利于学术交流，但太冗长，因而至今未被普遍采用。

总之，上述命名法各有利弊。由于高分子化合物品种极其繁多，分子量巨大，结构又极其复杂，因此，想制定出一个既简便易记，又能反映高分子组成和结构的命名方法将是一个十分困难的课题。在目前各种命名共存的情况下，我们应该掌握各种命名法。此外，一些重要聚合物的英文名称的缩写也很重要。例如聚氯乙烯的英文全称为 poly (vinyl chloride)，聚甲基丙烯酸甲酯的英文全名为 poly (methyl methacrylate)，它们的英文缩写符号分别为 PVC 和 PMMA，缩写时每个字母均用大写字母。一些重要聚合物的中、英文名称和英文缩写及商品名列于表 1-4 中。

表 1-4 一些重要聚合物的中、英文名称，缩写符号和商品名称

中文名称	英文名称	英文缩写	我国商品名称
聚烯烃	polyolefins	PO	
聚乙烯	polyethylene	PE	乙纶(纤)
高密度聚乙烯	high density polyethylene	HDPE	
低密度聚乙烯	low density polyethylene	LDPE	
聚丙烯	polypropylene	PP	丙纶(纤)
聚氯乙烯	polyvinyl chloride	PVC	氯纶(纤)
聚苯乙烯	polystyrene	PSt	
高抗冲聚苯乙烯	high impact polystyrene	HIPS	
聚甲基丙烯酸甲酯	polymethyl methacrylate	PMMA	有机玻璃
聚醋酸乙烯酯	polyvinyl acetate	PVAc	
聚四氟乙烯	polytetrafluoro ethylene	PTFE	四氟(塑), 氟纶(纤)
聚三氟氯乙烯	polychloro trifluoro ethylene	PCTFE	
聚偏氯乙烯	polyvinylidene chloride	PVDC	
聚偏氯乙烯	polyvinylidene fluoride	PVDF	
聚乙烯醇	polyvinyl alcohol	PVA	
聚乙烯醇缩甲醛	polyvinyl formal	PVFM	维纶、维尼龙(纤)
聚乙烯醇缩丁醛	polyvinyl butyral	PVB	
聚乙烯基吡咯烷酮	polyvinyl pyrrolidone	PVB	
聚丙烯腈	polyacrylonitrile	PAN	腈纶
聚丙烯酸	polyacrylic acid	PAA	
聚丙烯酰胺	polyacryl amide	PAAm	
丙烯腈-苯乙烯共聚物	acrylonitrile-styrene copolymer	AS(A/S)	
丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物	acrylonitrile- methyl methacrylate copolymer	AMMA	
乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	ethylene-vinyl acetate copolymer	E/VAc	
乙烯-丙烯共聚物(乙丙橡胶)	ethylene-propylene copolymer	EP(EPR)	
丁苯橡胶	styrene-butadiene rubber	SBR	
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物	acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	ABS	
乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(三元乙丙橡胶)	ethylene-propylene-diene tercopolymer	EPDM (EPDR)	
苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物	styrene-butadiene-styrene block copolymer	SBS	
天然橡胶	natural rubber	NR	
丁基橡胶	isobutylene-isoprene rubber	IIR	
异戊二烯橡胶	isoprene rubber	IR	
氯丁橡胶	chloroprene rubber	CR	
丁腈橡胶	nitrile-butadiene rubber	NBR	
丁二烯橡胶	butadiene rubber	BR	

续表

中文名称	英文名称	英文缩写	我国商品名称
聚酰胺	polyamid	PA	锦纶(纤)尼龙(塑)
聚碳酸酯	polycarbonate	PC	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	polyethylene terephthalate	PET	涤纶(纤)
聚对苯二甲酸丁二醇酯	polybutylene terephthalate	PBT	
聚酰亚胺	polyimide	PI	
聚氧化甲烯(聚甲醛)	polyoxymethylene	POM	
聚氧化乙烯(聚环氧乙烷)	polyethylene oxide	PEO	
聚氧化丙烯(聚环氧丙烷)	polypropylene oxide	PPOX	
聚亚苯基氧(聚苯醚)	polyphenylene oxide	PPO	
聚砜	polysulfone	PSU	
聚苯砜	polyphenylene sulfone	PPSU	
聚氨酯	polyurethane	PU (PUR)	氨纶(纤)
聚硅氧烷	silicones	SI	
不饱和聚酯	unsaturated polyester	UP	
酚醛树脂	phenol-formaldehyde resins	PF	电木、胶木(塑)
脲醛树脂	urea-formaldehyde resins	UF	电玉(塑)
环氧树脂	epoxy resins	EP	
硝酸纤维素	cellulose nitrate	CN	(赛璐珞)
醋酸纤维素	cellulose acetate	CA	



习题与思考题

1. 何谓聚合物、单体、基本结构单元、重复结构单元和链节，它们之间有什么关系？
2. 写出下列单体生成聚合物时的聚合反应方程式和反应类型，指出各聚合物的基本结构单元、重复结构单元和聚合物名称。

- (1) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$
- (2) $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
- (3) $\text{CH}_2=\text{CHF}$
- (4) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 与 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
- (5) $\text{H}_2\text{C}-\text{CHCH}_3$
 $\quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown$
 $\quad \quad \quad \text{O}$

3. 写出下列聚合物的名称、单体和聚合反应式。

- (1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2-\text{C})_n- \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
- (2) $\begin{array}{c} -(\text{CH}_2-\text{CH})_n- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
- (3) $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$
- (4) $-(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_8\text{C})_n-$
 $\quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O}$
 $\quad \quad \quad || \quad \quad \quad ||$
- (5) $-(\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C})_n-$
 $\quad \quad \quad \text{O}$
 $\quad \quad \quad ||$

参 考 文 献

- 1 岡村誠二等. 高分子化学序论. 第2版. 日本: 化学同人, 1991
- 2 余学海, 陆云. 高分子化学. 南京: 南京大学出版社, 1994
- 3 邓云祥等. 高分子化学、物理和应用基础. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 4 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 5 夏炎. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2001
- 6 塑料工业编辑部. 塑料工业. 2000, 28 (3): 1
- 7 张爱明. 橡胶工业. 2000, 47 (2): 107
- 8 郁铭芳. 合成纤维. 2000, 29 (1): 3

第二章 高分子的分子链结构、分子量和分子特性

材料的物理性能是分子运动的反映，结构是了解分子运动的基础。研究高分子结构的意义在于了解高分子分子间和分子内的相互作用的本质，即通过对于分子运动的理解确立和掌握结构与性能的关系，从而有可能合成具有指定性能的聚合物，或改善现有高分子材料的性能，使其能满足实际需要，并为高分子的分子设计和材料设计打下基础。

高分子的结构包括高分子链结构（即一根高分子链的结构）和聚集态结构。前者由原子在分子中的排列和运动决定，后者则由分子间的相互作用及运动决定。高分子链结构分近程结构和远程结构。近程结构是指高分子链的化学组成和构型；远程结构是指高分子链运动造成的空间形态变化即构象。由于高分子链在极稀溶液中才能充分显示其自身特性，因此，我们将高分子稀溶液和分子量及分子量分布内容也纳入本章。

第一节 高分子链的近程结构

高分子因分子量巨大而使其在物性上与小分子显著不同。而对于不同种类的高分子，由于组成高分子的链节所含原子或基团不同，以及这些原子与基团的连接方式和空间的排列状态的不同，便造成一种高分子与他种高分子在性质上的差别，有时这种差别非常之大。高分子链的近程结构是高分子性质的一个主要决定因素，近程结构又称化学结构或一级结构。

一、结构单元的化学组成

对于一般聚合物而言，分子链的化学组成可以用其重复结构单元的化学组成表示。从化学结构的观点看，高分子化合物的主链的化学组成可以分为三大类。

1. 碳链高分子

分子主链全部由碳原子以共价键相连构成，它们大多由加聚反应制得，例如常见的聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚烯烃。这类聚合物不易水解。

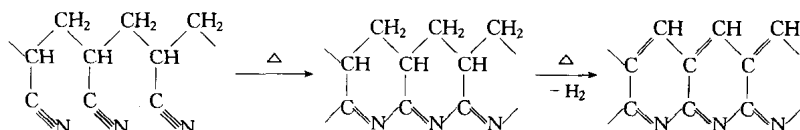
2. 杂链高分子

分子主链由碳、氧、氮、硫等两种或两种以上原子以共价键相连而成，如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚砜、聚甲醛、酚醛树脂等。这类聚合物主要由缩聚反应及开环、闭环、氢转移等逐步聚合反应制得。由于主链含极性基团，因此杂链高分子较易水解、醇解或酸解。

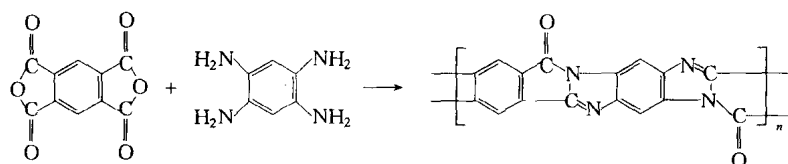
3. 元素高分子

主链含有硅、磷、硼、铝、钛、砷、锑等元素的高分子，这类聚合物既具无机物的热稳定性又具有有机物的弹性和塑性。

应该指出，高分子主链不都是一根单链，还有像“梯子”那样的主链。例如聚丙烯腈纤维加热时，发生分子内芳环化而成为梯形结构：



又如均苯四甲酸二酐与四氨基苯缩聚也得梯形聚合物：



这类主链不易受热断裂，聚合物具有较高的热稳定性。

当聚合物分子量很高时，往往忽略端基的影响。实际上，一般聚合物的端基对于聚合物性能，特别是热稳定性的影响很大，链的断裂常从端基开始。例如聚碳酸酯的羟端基和酰氨端基都能促使聚碳酸酯在高温下降解，使热稳定性下降。因此，常在聚合过程中加单官能团化合物来封端。

二、共价键的键长和键角

构成高分子主链的原子相互都是以共价键相连的，因此，了解共价键的键长和键角，对于理解高分子链的形态很重要。表 2-1 列出了不同原子间的共价单键、双键和叁键的键长；表 2-2 列出了碳-碳单键键长随键合状态的变化。表中数据都是对小分子化合物测量得出的。

表 2-1 主要共价键的键长

键	C—C	C=C	C≡C	C—H	C—N	C=N	C≡N	C—O
键长/pm	154	134	121	109	147	127	116	143
键	C=O	O—H	O—O	C—F	C—Cl	C—Br	C—I	N—H
键长/pm	123	96	132	138	177	194	214	101

注：pm（微米），1 pm = 10^{-12} m。

表 2-2 C—C 键长随键合状态的变化

键合状态	键长/pm	键合状态	键长/pm
CH ₃ —CH ₂ —CH ₃ 中的 C—C 键	154	CH ₃ —C≡CN 中的 C—C 键	146
CH ₃ —CH=CH—CH ₃ 中的 C—C 键	154	CH ₃ —C≡CH 中的 C—C 键	146
CH ₂ =CH—CH=CH ₂ 中的 C—C 键	148	CH ₂ =CH—C≡CH 中的 C—C 键	145
H ₃ C—  中的 C—C 键	152	CH≡C—C≡CH 中的 C—C 键	138
 中的 C—C 键	152	 中的 C—C 键	139

从表中数据可知：不同原子间的共价键的键长不同，其相邻基团对键长有影响，但是影响不太大，而相隔较远的基团的影响就更微，可以忽略。因此，表中数据完全适用于高分子。

图 2-1 是甲烷分子的正四面体结构，像甲烷、四氯化碳之类 CX₄ 型化合物的中心碳原子周围的键都具有 109°28' 的键角，是 sp³ 杂化的结果。在乙烯或乙烯基化合物中的碳原子具有一个碳-碳双键和两个单键，如图 2-2 所示，三个键在一个平面内，键角为 120°，是 sp² 杂化。而在乙炔中的碳原子具有一个叁键和一个单键，聚乙炔中的碳原子具有两个双键，它们的键角都是 180°。此外，氧原子的两个单键的键角在水分子中为 104.5°、在乙醚中为 111°、在甲醇中为 109°。由此可见，键角比键长更容易受周围原子的影响，必须考虑近邻原子的立体障碍和原子间的电性斥力。同种键在不同分子中键角会相差很大，因此，考虑高分子立体结构时，应该注意键角的变化。

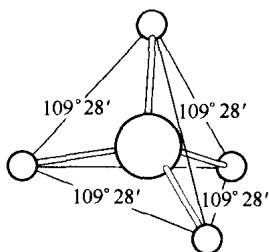


图 2-1 甲烷分子的结构

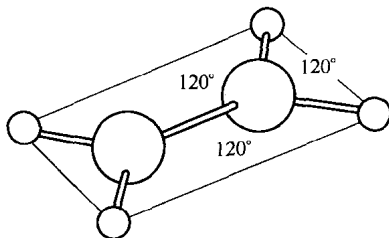
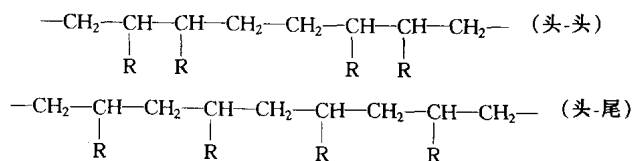


图 2-2 乙烯分子的结构

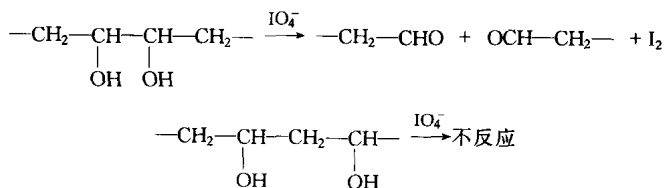
如果能确定构成某高分子链的各原子间的共价键的键长和键角，那么，就能够建立起该高分子链的立体结构模型，利于进行结构特性的探讨。

三、链接结构

链接结构是指基本结构单元在分子链中的连接方式。在缩聚和开环等聚合中，结构单元的连接方式一般都很明确。但在加聚过程中，除乙烯、四氟乙烯之类结构完全对称的单体只有一种链接方式外，多数 α -烯烃单体 ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) 在聚合过程中，可能的链接方式有头-头（或尾-尾）和头-尾两种：



当然，也有可能是两种方式同时出现的无规链接。许多实验证明：在加聚聚合物中，绝大多数是头-尾链接的。例如，研究醋酸乙烯酯自由基聚合生成的聚醋酸乙烯酯的链接结构时，利用高碘酸不能氧化 1,3-丁二醇而能氧化 2,3-丁二醇的原理，先水解使其转变成聚乙烯醇，再以高碘酸氧化，检测碘析出量或产生的醛基量，可以推测出头-头链接比例，具体反应如下：



检测结果表明：体系所含 1,2-二羟基乙二醇结构（即头-头链接部分）低于 2%，从而可以得出聚醋酸乙烯酯分子链中，98% 以上是头-尾链接结构的结论。乙烯基单体进行离子型聚合或配位聚合时，单体极性决定增长方向，因此，几乎 100% 是头-尾链接结构的聚合物。

双烯类单体在聚合过程中有可能生成含有四种结构单元的聚合物。

图 2-3 中的加成方式也可看成是种链接方式，为避免与前面的头-头、头-尾链接混淆，而以加成方式表示。对于丁二烯，由于 1,2 加成与 3,4 加成相同，所以，丁二烯比在第二或第三碳原子上有取代基的双烯类单体少了一种加成方式。在 1,2 和 3,4 加成时，可能有头-尾链接和头-头链接两种方式；对于有取代基的双烯类单体，1,4 加成时也有头-尾和头-头两种链接方式，同时存在顺式与反式两种构型。加成（或链接）方式取决于聚合条件，而不同的加成或链接方式生成不同的聚合物结构单元，从而导致聚合物性能不同。例如，丁二烯若进行自由基乳液聚合，聚合物中 1,4 加成的反式构型链占 60%、顺式构型链占 19%、1,2 加成链占 21%；如果用 $\text{Ni}(\text{OCOR})_2\text{---Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{---BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 做催化剂进行配位聚合，则生成聚

合物中 97% 是 1,4 加成的顺式构型聚合物。前者为塑料，后者则为弹性很好的橡胶。

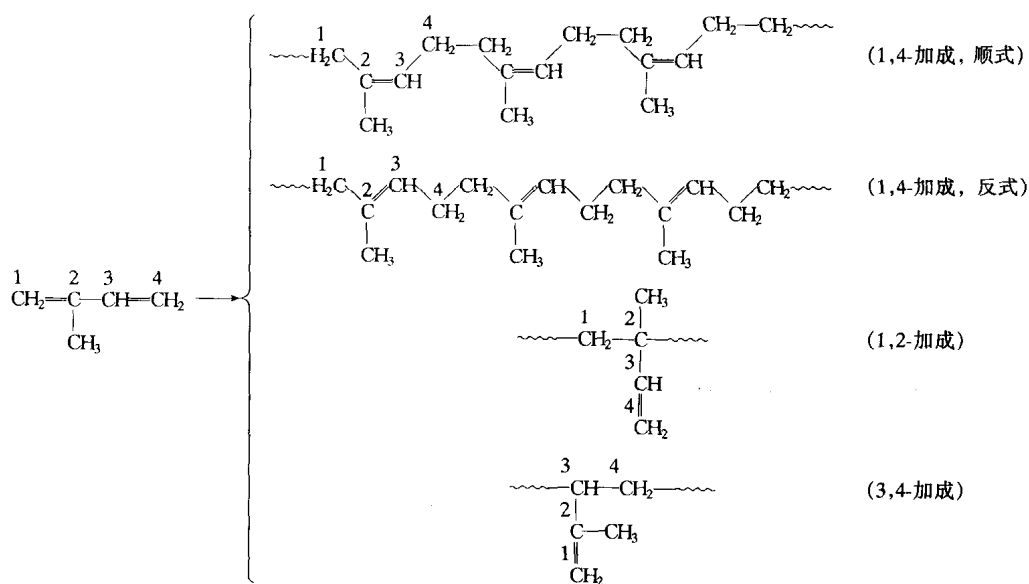


图 2-3 双烯烃（异戊二烯）加成方式

四、高分子链的构型

构型 (configuration) 是指分子中由化学键所固定下来的原子在空间的排列形式，这种排列是稳定的，除非化学键断裂后再重组，否则构型不会改变。高分子链的构型包括旋光异构和几何异构。

1. 旋光异构

饱和碳氢化合物分子中的碳以四个共价键与四个原子或基团相连，形成一个四面体，碳原子处于四面体中心，四个基团位于四面体的四个顶点。当四个基团都不相同时，此碳原子称作不对称碳原子，以 C^* 表示。旋光异构化合物有互为镜影的两种（左旋与右旋）旋光异构体。在带有 α -取代基的乙烯类单体的均聚物的重复结构单元 $\left(\text{---CH}_2-\text{C}^*(\text{R})\text{H---} \right)$ 中，由于 C^* 两端的链节不完全相同，因而它也是个不对称碳原子。

由此，每个结构单元都有两种旋光异构体，它们在分子链中有三种链接方式：① 高分子链全部由一种旋光（左旋或右旋）结构单元链接成的称为全同立构或等规高分子；② 由左旋与右旋两种结构单元交替链接而成的称为间同立构或间规高分子；③ 由两种旋光异构结构单元完全无规则地链接成的称为无规高分子。图 2-4 是将乙烯基类聚合物的碳-碳主链拉直成锯齿形置于一个平面上，R 基团全部在平面的一侧为全同立构；交替处于平面两侧的为间同立构；R 基无规地处于

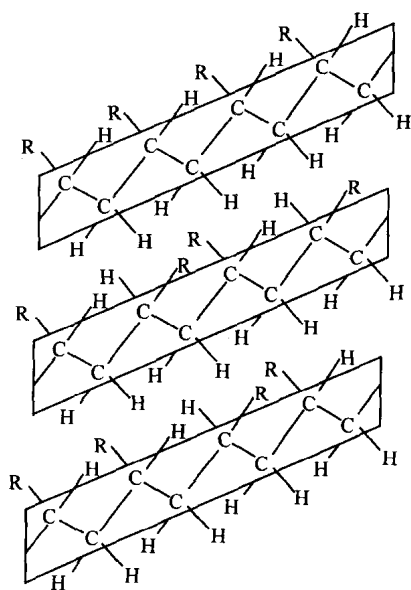


图 2-4 乙烯基类聚合物的立体构型

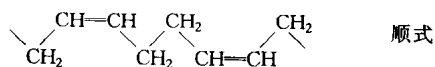
平面两侧为无规立构。全同立构和间同立构的高分子链具有高度立构规整性，被称作有规立构聚合物或定向聚合物。同时，亦可能在一根链中，几个相连的结构单元的 R 基全处于主链平面的上侧，接着的几个结构单元的 R 基又都移到了下侧，成为所谓的立体嵌段聚合物 (stereo-block polymer)。

由于高分子链的立构不同，其材料性能也不同。例如，全同立构聚苯乙烯由于结构规整，能高度结晶，熔点达 240 ℃；而无规聚苯乙烯则不能结晶，是透明的，软化点为 80 ℃。又如全同立构聚丙烯结晶度很高，可以制成纤维，耐热性好，可在 110 ℃下连续使用；而无规聚丙烯却是黏稠状的没有什么实用价值的聚合物。

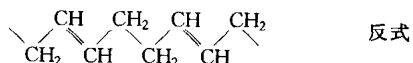
实际上，由于 R 基团的空间阻碍，全同立构的高分子主链是不能完全拉直成为平面锯齿形的，而是以螺旋状存在。同时，高分子链与小分子不同，不因空间构型不同而具不同旋光性，这是因为高分子链内和链之间存在内消旋和外消旋作用。即便立构规整性很好的聚合物，也测不出旋光性。

2. 几何异构

1,4-加聚的双烯类聚合物，由于分子主链上的双键的两侧所连接的基团的排列方式不同而有顺式和反式构型之分，称之为几何异构体。几何异构体是由双键不能内旋转而引起的异构现象。例如，聚丁二烯的1,4-加成的顺式构型



由于分子链间距离较大，在室温下是一种弹性很好的橡胶；而反式1,4-聚丁二烯



则因结构比较规整，容易结晶，在室温下是弹性很差的塑料。几何异构对于1,4-聚异戊二烯性能的影响与对1,4-聚丁二烯的一样。天然橡胶含 98% 以上的顺式1,4-聚异戊二烯和 2% 以下的 3,4-聚异戊二烯，熔点 28 ℃，玻璃化转变温度 -73 ℃，柔软而具弹性；而古塔波胶则为反式 1,4-聚异戊二烯，有两种结晶态，熔点分别为 65 ℃ 和 56 ℃，室温下为硬而韧的物体。

综上所述，分子链中结构单元的空间排列是规整的高分子称之为有规立构高分子，其规整程度叫做立构规整度，以百分比表示。立构规整度越高，则越易结晶，相应材料的硬度、密度和软化温度提高，而溶解性下降。

五、支化和交联

一般高分子都是线型的，高分子长链可以卷曲成团或折叠成片，也可以伸展成直线，这完全取决于分子链的柔顺性和外界环境。线型高分子分子间无化学键，受热或受力时，分子间可以相互滑移即流动，因而可加热熔融和溶解于适当的溶剂中，容易加工成型。

如果在加聚反应中发生链转移反应，或者在缩聚反应中存在三个或三个以上官能度的单体，或者双烯类单体第二个双键活化等都能导致产生支化或交联高分子。

支化高分子的化学性质与线型的相似，但支化对物理机械性能有影响。如高压法（自由基聚合）合成的低密度聚乙烯 (LDPE)，由于聚合过程中的链转移而支化，是无规支化高分子；而采用 Ziegler-Natta 催化剂，在低压下聚合出的高密度聚乙烯 (HDPE) 是几乎没有支链的线型高分子。两者性能差别很大，LDPE 的结晶度约 60% ~ 70%、密度为 0.91 ~ 0.94 g/cm³、熔点 105 ℃，适合作软塑料制品和薄膜等；而 HDPE 结晶度高达 95% 以上，密度为 0.95 ~ 0.97 g/cm³，熔点 135 ℃，适于制备硬塑料制品、管、棒、板材和单丝绳缆以

及工程塑料部件等。

支化高分子有如图 2-5 所示的各种形状，上述 LDPE 是主链上支化出支链，支链上又二次支化的无规支化型；而在乙烯中加少量丁烯、戊烯和辛烯共聚则可得线型低密度聚乙烯 (LLDPE)，它有短而规整的支链，没有二次支化链。若用多官能度的终止剂与阴离子聚合物链反应，可以制得梳型和星型支化高分子。

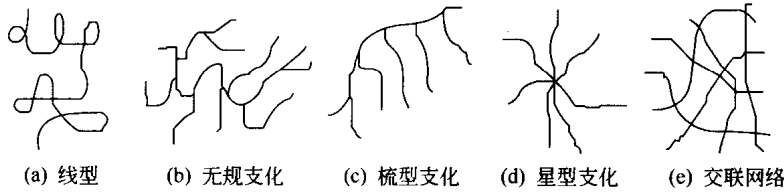


图 2-5 高分子链的支化与交联结构示意图

支化程度和形状对高分子材料的性能有影响。例如，上述 LDPE 结晶度和密度比 HDPE 低，同时坚韧性、抗张强度、耐热和耐溶剂性均差于 HDPE；而 LLDPE 在抗拉、抗撕裂等力学性能上比 LDPE 优越得多。

通常，支化程度用支化点密度或相邻两支化点之间的主链的平均分子量来表示，称作支化度。

支化高分子相互间进行化学反应，以共价键进一步相连成三维网状大分子，即交联高分子。交联高分子与支化高分子具有质的区别。支化高分子有熔点，能溶解；交联高分子则不熔不溶，当交联度不太高时能在溶剂中溶胀，但决不会溶解形成高分子溶液。热固性塑料和硫化橡胶都是交联高分子。未经硫化的顺 1,4 -聚异戊二烯受力时，分子间容易滑动，产生永久形变，无使用价值。而聚异戊二烯通过硫化，在分子间产生硫桥，使分子链相互间不再能滑移，从而具有弹性变形的回复性，此时它才成为具有实用意义的橡胶。

高分子的交联度不同，性能也不同。交联度小的橡胶（含硫量低于 5%）弹性较好；交联度大的（含硫量达 20% ~ 30%）弹性较差，机械强度增加；若交联度进一步增加（含硫量高于 30%），则弹性下降直至丧失，变成硬而脆的无橡胶特性的物质。

交联程度常用交联点密度（即交联的结构单元占总结构单元的分数的）和相邻两个交联点之间的链段的平均分子量 $\bar{M}_c$ 表示， $\bar{M}_c$ 越小，交联度越大。

六、共聚物的序列结构

A、B 两种（或两种以上）单体共聚所得共聚物的分子链的结构十分复杂，现仅以 A、B 两种单体构成的共聚物为例进行讨论。由两种单体的连接方式产生图 2-6 所示的四种类型共聚物。图中 A 和 B 代表共聚物中的两种结构单元。

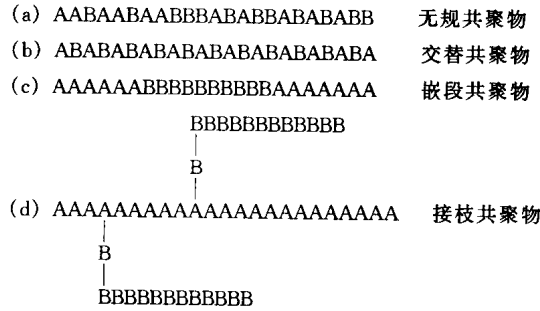


图 2-6 由 A、B 两种单体构成的二元共聚物中结构单元排列方式

图中 (a) 为 A 与 B 完全无序排列的无规共聚物 (random copolymer); (b) 为 A 与 B 交替排列的交替共聚物 (alternating copolymer); (c) 为多个 A 单体连续相连后, 接着是多个 B 连续相接, 成为 A 序列与 B 序列互相交替排列的嵌段共聚物 (block copolymer); (d) 为 A (或 B) 单体相连构成主链, B (或 A) 接枝到主链上形成的接枝共聚物 (graft copolymer)。

共聚物的结构特征除由构成它的单体单元 (或者称为基本结构单元) 的化学组分及它们的比例决定外, 还取决于单体单元的排布方式, 即序列结构。而序列结构通常用各单体单元的平均序列长度 L 和嵌段数 R 来描述。对于由 A、B 两种单体组成的共聚物, 如下式所示:



由同类单体直接相连的嵌段称为序列, 以短划线表示。上式中 A 与 B 分别有 5 个与 4 个序列, 它们的平均序列长度分别为:

$$L_A = 12/5 \text{ 和 } L_B = 8/4$$

R 的含义是 100 个单体单元中出现的序列总数, 即各种嵌段数。 R 与 L 之间存在下列关系:

$$R \approx 100 / (L_A + L_B)$$

因此, 在上例中, 嵌段数 $R \approx 45$ 。 R 最大为 100, 表明是交替共聚物; 当嵌段共聚物的分子无限长时, R 趋向零; 而无规共聚物的 R 值介于这两者之间。因而, R 值表示了共聚物的类型, R 愈大, 愈富于交替性; 愈小, 嵌段性愈强。

测定序列长度有物理方法和化学方法。化学方法是基于链的断裂或相邻侧基的反应。物理方法中, 对于较短的序列, 应用红外光谱和核磁共振法较多; 而对较长的序列, 则常采用 X 射线分析和差热分析法。

相同组分不同结构 (序列长度与排布不同) 的共聚物的性能差别很大。无规共聚物的分子链中, 两种单体无规则地连接, 既改变了结构单元之间的相互作用, 也改变了分子间的相互作用, 使得在结晶性、溶液性质和力学性质, 甚至化学性质等方面均与两种均聚物有很大差异。例如, 全同立构聚丙烯是塑料, 而乙烯-丙烯无规共聚物则为橡胶; 又如聚四氟乙烯是不能熔融加工的塑料, 而四氟乙烯与六氟丙烯的无规共聚物却是易熔融加工的热塑性塑料。

嵌段和接枝共聚物的结构特点是各组分保持其均聚物的链结构而不同链之间又以共价键相连而成为同一大分子。通常不同聚合物在分子层次上是不能相互混合的, 称之为不相容。因此, 嵌段和接枝共聚物的聚集体中两种链段各自聚集形成微相分离结构, 呈现出两种均聚物和无规共聚物所没有的独特性能。例如在室温下, 顺 1,4-聚丁二烯是橡胶, 聚苯乙烯是塑料; 而苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SBS) 树脂具有聚苯乙烯链段聚成簇 (畴) 分散在聚丁二烯链段形成的连续相中的海岛结构。由于两种链段之间是化学键相连的, 故在一定温度范围内聚苯乙烯畴对于聚丁二烯相来说, 相当于物理交联点, 而在高温下, SBS 是线型分子, 可以流动。这样, SBS 可以在高温下加工成型, 在室温下具有硫化橡胶特性, 因而是一种热塑性弹性体。

第二节 高分子链的远程结构

高分子的远程结构又称二级结构, 是指在整根高分子链范围内的分子结构状态, 通常包括高分子链的长短即高分子的分子量和分子链的内旋转运动两方面。前者将在本章第四节中讨论, 本节主要讨论分子链的内旋转运动。

一、小分子的分子内旋转运动

在讨论高分子链的运动之前，先观察一下小分子的运动。已知 C—C 单键是 σ 键，其电子云分布具有轴对称性。因此，两个相连的 C 原子可以绕其 σ 键作相对旋转而不影响电子云分布。原子或基团围绕单键内旋转的结果使分子中原子在空间的排布状态不断变化，由单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象 (conformation)。由于热运动，分子的构象时刻变化着，在室温下，各种构象存在时间仅有 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ s。如果旋转过程中无能量变化，那么这种内旋转就是完全自由的。而实际上，内旋转完全自由的 C—C 单键是不存在的，因为碳原子上还带有其他原子或基团，当 C—C 键旋转使它们充分接近时，原子外层电子云间相斥而阻止接近。这样，单键内旋转受到阻碍，只有得到足够能量，克服内旋转时的阻力，才能旋转。

现以简单的乙烷分子为例来分析内旋转过程中能量的变化。乙烷分子的两个甲基上所属的氢原子之间呈现相斥作用，因而要求两者的氢原子相互尽可能保持较远的距离，距离越远，相斥力越小，它所对应的空间排布方式就越稳定，所处位能越低。显然，如图 2-7 所示，乙烷的交叉式 (staggered) 又称反式是最稳定的结构，而叠同式 (eclipsed) 又称顺式，最不稳定。

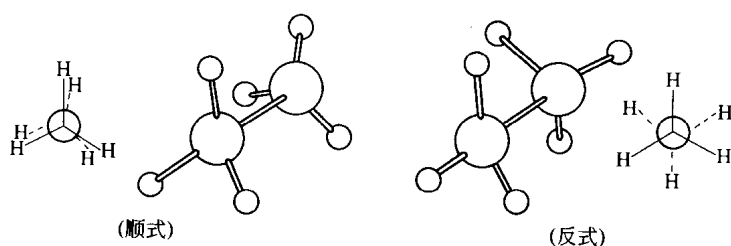


图 2-7 乙烷分子由于围绕 C—C 键内旋转造成的两种构象

关于围绕单键旋转的势能，对于低分子化合物而言，已经应用红外及拉曼光谱和微波吸收进行了详细的研究。图 2-8 显示了乙烷的势能 (U) 与旋转角 (φ) 的关系。

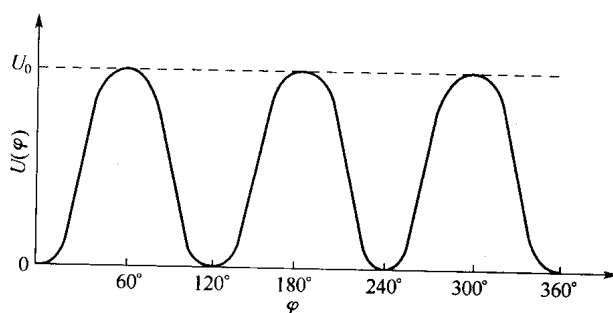


图 2-8 乙烷的 C—C 键内旋转的势能与旋转角的关系

将反式位置的旋转角设为 $\varphi = 0$ ，并从此处开始记录旋转角度。在旋转一周中，对称地有三个势能最低的位置，即 0° 、 120° 、 240° ，它们分别对应于三个反式构象；而当 $\varphi = 60^\circ$ 、 180° 、 300° 时，势能达最大值，对应于最不稳定的顺式结构。

当乙烷分子中的氢原子为其他原子或基团取代时，势能曲线变得比较复杂。图 2-9 是正丁烷的 C_1 和 C_4 绕 C_2 — C_3 键内旋转的势能随旋转角的变化曲线。同样，如果旋转能够完全自由，那么， C_1 和 C_4 可以出现在以 C_2 — C_3 键为轴的键角为 $108^\circ 29'$ 的两个圆锥体底面圆周

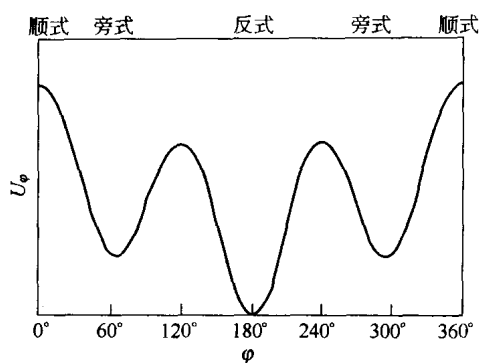


图 2-9 正丁烷的内旋转势能曲线

的任何位置上，即丁烷分子在空间可以具有无数个构象。而实际上，由于两个甲基的阻碍，丁烷的分子内旋转比乙烷更不自由。其中， C_1 和 C_4 处于 180° 的反式（以 T 表示）的势能最低，最稳定；处于 60° 和 300° 的两个旁式（以 G, G' 表示）势能较低，较稳定（见图 2-10）；而处于 0° （或 360° ）时的顺式空间阻碍最大，势能最高，最不稳定。

势能 (U_ϕ) 与旋转角 (ϕ) 的关系可以近似地以下式表示：

$$U_\phi = (U_0/2) \times (1 - \cos 3\phi)$$

式中 U_0 是内旋转势能，其大小取决于非键合原子间的相互作用，反映了内旋转的难易程度。

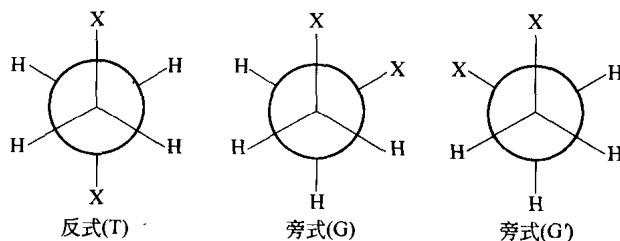


图 2-10 正丁烷的内旋转构象

表 2-3 列出了一些有机化合物的单键内旋转势能高度。从表 2-3 可见，当含卤素或甲基时，C—C 单键内旋转势能高度增大；而含双键，则内旋转势能下降，说明邻接双键的单键容易内旋转。此外，围绕 C—O、C—S、C—Si 等单键的内旋转势能比 C—C 单键的低，即围绕键长越长的 σ 键的内旋转越容易。

表 2-3 单键内旋转的势能高度

化 合 物	势能高度 $U_0/(kJ/mol)$	化 合 物	势能高度 $U_0/(kJ/mol)$
CH_3-CH_3	12.14	CH_3-CH_2Cl	15.45
$CH_3CH_2-CH_2CH_3$	14.65	CH_3-CH_2Br	14.95
$CH_3-CH=CH_2$	8.29	CH_3-OH	4.48
$CH_3-CH=O$	4.90	CH_3-OCH_3	11.39
CH_3-CH_2F	13.86	CH_3-SH	5.32

二、高分子链的单键内旋转

高分子主链中含许多单键，特别是聚 α -烯烃，大多由成千上万个 C—C 单键组成，每个单键围绕其相邻的单键作不同程度的内旋转，造成高分子的构象不断变化。倘若一根高分子链含 n 个单键，则可产生构象变化的单键数为 $n-2$ ，若每个单键内旋转可取 m 个位置，则该分子的构象数将是 m^{n-2} 。对不含庞大和极性侧基的乙烯基聚合物而言，与丁烷一样，在室温下绕 C—C 单键内旋转成反式和旁式的几率较大，即 m 可为 3。假设有一根由 1 千个碳原子构成主链的乙烯基聚合物，则其构象数 $\nu = 3^{997}$ ，这是个多么庞大的数字！更何况一般高聚物主链原子数远大于 1000。

高分子链的单键内旋转运动叫做微布朗运动。这种运动使高分子链的构象瞬息万变，因

而，高分子链不可能是一根直线，而是卷曲成无规线团状。运动越激烈，构象数越多，分子链卷曲越厉害，说明分子链越柔顺。因此，链的柔顺性大小是构象数多少的表现形式。

高分子链的构象数由自身结构（内因）和温度等（外因）决定。在分子结晶中，分子链的构象由分子内的能量和结晶内分子间的相互作用两方面决定。但是，聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃在结晶状态下，由结晶中分子链的充填情况不同而引起的能量变化每摩尔链节最高不超过 1.36 kJ，远低于由构象转变引起的分子内能量的变化量。因此，对于大多数高分子链而言，结晶内分子的构象主要取决于分子内的相互作用能。从分子内能量状态很容易推断出，聚乙烯中平面锯齿型的反式分子链是最稳定的构象。如果围绕单键的旋转角从反式变成旁式，分子内的能量将增加约 3.35 kJ/(mol 链节)。

考虑处于溶液或熔融状态下的高分子链的构象时，不能像小分子那样明确给出分子内的势能。我们认为，构成高分子链的多数单键的内旋转结果决定了高分子链的整个构象的变化，但其中一个单键的旋转对于势能状态也有影响。另外，相邻分子链的分子间相互作用也使分子内的能量分布状态发生变化，但这些影响单键内旋转能量分布状态的外因是完全无规地起着作用。因而，平均来看，高分子链中围绕单键内旋转的能量状态与相应小分子的能量状态并无本质上的差别。例如，上述聚乙烯分子链中绕各单键的内旋转与丁烷一样，具有对应一个反式和两个旁式的三个构象的低势能。

高分子链由于相邻单键同时转动，形成大范围的链段运动，高分子链的构象发生很大变化。与小分子一样，如果从一种稳定构象转变为另一种稳定的构象，需越过的能垒比 1 mol 小分子无规热运动能量 RT （ R 为气体常数， T 为绝对温度）高得多时，这种转变就难以实现。例如分子链上带有庞大或强极性侧基的聚合物，或者分子链间具有强极性 or 离子性相互作用，那么，这些分子链的构象寿命就变长。但是，如果能垒为 RT 的数倍，则此转变可频繁发生。例如，我们在显微镜下观察聚乙烯熔融体转变成结晶的过程时，感到结晶化几乎是瞬间完成的，并且结晶的微细结构又惊人之美妙，似乎不可思议。但若想到高分子链的构象寿命之短（ $<10^{10}$ s），或者说其微布朗运动之迅速，那么也就能理解了。

三、高分子链的螺旋结构

高分子链的构象可以用排列符号 T, G 或 G' 所表示的构成主链各键的连接顺序来表达。对于乙烯基聚合物，图 2-4 表示的平面锯齿形结构就相当于图 2-11 所显示的主链所有键都取 T 构象的状态。若将表 2-1 和图 2-1 的 C—C 键的标准键长和键角代入，那么就能定下结构的周期长度。

作为分子总体的最小势能的构象应该是平面锯齿形的标准主链的构象。但是实际上，大多数乙烯基聚合物主链的重复结构单元中的一个碳原子上带有侧基，因此，即便主链取平面锯齿形结构，也会因侧基的影响使键角张大，从而导致结构的周期长度比标准的长。对具有全同立构的高分子链而言，若侧基较大，则主链不能取平面锯齿形结构，而大多采取如图 2-12 所示的 TGTG 构象，即成为螺旋结构，这样，侧基间距离变大，整体成为势能最低的构象。已知全同立构的结晶态的聚丙烯、聚苯乙烯等就为 TGTG 构象，分子链以 120° 的角度上旋，成每三个重复结构单元为一圈（即一个等同周期），周期间距（周期长度）0.65 nm 的螺旋结构（见图 2-13）。另外，如全同立构聚正丁烯为每四个重复结构单元成一等同周期，周期长度为 0.68 nm；聚 4-甲基丁烯-1 的等同周期则由七个重复单元绕成两圈构成，等同周期长度为 1.38 nm。这种螺旋链一般都是单向延伸，称延伸方向为高分子轴。由 m 个重复结构单元绕 n 圈构成一个等同周期的螺旋被写作 m_n 或 m/n 螺旋，亦称为 mn 螺旋。

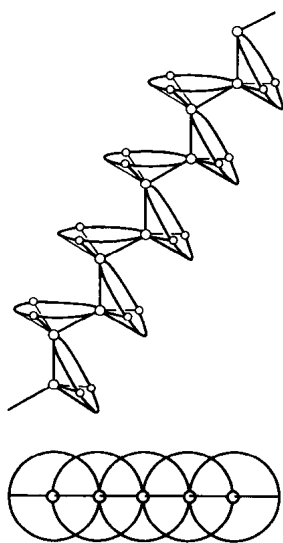


图 2-11 平面锯齿形结构 (TTTT)

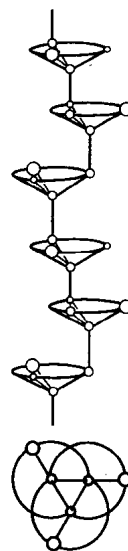


图 2-12 螺旋结构 (TG TG TG)

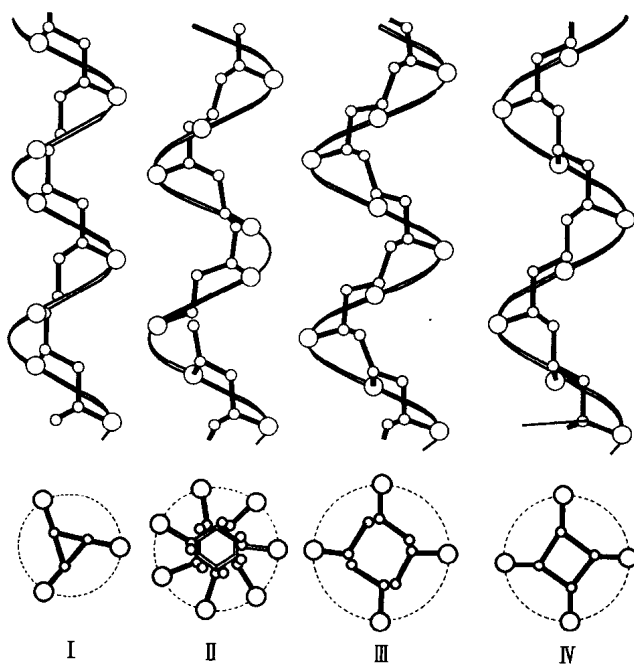


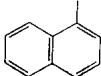
图 2-13 带各种侧基的规整立构聚合物的螺旋形构象

○为 R:

I. $R = -CH_3, -C_2H_5, -CH=CH_2, -CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2, -OCH_3, -O-CH_2-CH(CH_3)_2, -C_6H_5$

II. $R = -CH_2-CH(CH_3)-C_2H_5, -CH_2-CH(CH_3)_2$

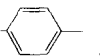
III. $R = o-CH_3-C_6H_5, p-F-C_6H_5, o-CH_3-C_6H_5-p-F$

IV. $R = o-CH_3-C_6H_5-, -C_6H_5-p-F, m-F-C_6H_4-o-CH_3,$ 

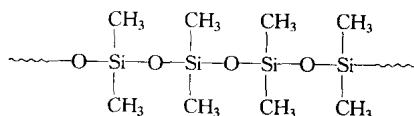
四、高分子链的柔顺性

高分子链能够改变其构象的性质称为柔顺性，这是高分子材料的许多性能不同于小分子物质的主要原因。影响高分子链柔顺性的主要因素是高分子链的近程相互作用，而近程相互作用大小又取决于高分子链的近程结构。当然，高分子的远程结构也有一定影响。本节着重讨论高分子链近程结构对其柔顺性的影响。

1. 高分子链的近程结构对分子链柔顺性的影响

(1) 主链结构 碳链高分子中，聚乙烯、聚丙烯、乙丙共聚物等由于极性小，分子内相互作用力不大，内旋转势能较低，其链具有较大柔性；双烯类高聚物的主链中含双键，虽然双键 ($C=C$) 本身不能旋转，但它使与其邻接的单键的内旋转更容易，如聚1,4-丁二烯 ($-CH_2-CH=CH-CH_2-$)_n 中，与双键相邻的 σ 单键的内旋转势能仅 2.1 kJ/mol，在室温下几乎可以自由内旋转；具有共轭双键 ($-C=C-C=C-$) 的高分子链由于 π 电子云无轴对称性，并且 π 电子云只在最大程度交叠时能量最低，而内旋转会使 π 电子云变形和破裂，因而，带有共轭双键的高分子链不能内旋转，例如，聚乙炔 ($-CH=CH-$)_n、聚苯 ()_n 等是典型刚性高分子。

杂链高分子的主链中含 $C-O$ 、 $C-N$ 、 $Si-O$ 等单键，这些键比 $C-C$ 键容易内旋转。这是因为这些键的键长大于 $C-C$ 键长，和氧、氮等原子直接键连的原子或基团数少于碳，致使内旋转位阻小的缘故。因此，聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚硅氧烷等都是柔性链。特别是聚二甲基硅氧烷：



由于其主链硅氧键长 (0.164 nm)、键角 (分别为 140° 和 110°) 都较 $C-C$ 单键的 (0.154 nm、 $109^\circ28'$) 大，所以，甲基间的距离相应增大，内旋转阻力小，内旋转势能仅 100 ~ 10 000 J/mol，分子链极柔顺，可作为在低温下使用的特种橡胶。

(2) 侧基

① 侧基极性 侧基的极性越大，其相互间的作用力越强，单键内旋转越困难，分子链的柔顺性越差。例如，聚丙烯腈分子链的刚性高于聚氯乙烯链的刚性，这是因为氰基的负电性高于氯 ($-CN$ 的偶极矩 $\mu = 3.4$ D、 $-Cl$ 的 $\mu = 1.8 \sim 1.9$ D，1 D = 3.34×10^{-30} C·m) 的缘故；而聚氯乙烯分子链又比聚丙烯分子链刚性高，因为甲基无极性。同理，如果侧基相互形成氢键，也使分子链的柔顺性下降。

② 侧基沿主链的排布 排布越邻近，分子链的柔性越差。例如氯化程度低的氯化聚乙烯比氯化程度高的氯化聚乙烯柔性高。对于乙烯基聚合物，主链重复结构单元的 α 碳上带两个取代基的比单取代的柔性高。例如，聚异丁烯比聚丙烯分子链柔顺，因为前者两个甲基使主链相互间间距增大，从而内旋转变得容易。同时，对称的双取代又比不对称的双取代对主链单键内旋转贡献大，因为像聚偏氯乙烯那样的分子链的左旁式构象与右旁式构象在势能曲线上具有相同能量，而如聚 α -甲基苯乙烯分子链中左旁式与右旁式构象的势能不相等，从而降低了其柔性。

③ 侧基体积 非极性侧基对分子链柔性的影响主要是空间位阻效应，侧基体积越大，空间位阻越大，越不利于单键内旋转，链柔顺性就越差。例如，聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯

的分子链柔顺性依次下降。但是，若侧基是非极性的烃链，则烃链越长，高分子主链越柔顺。例如，聚丙烯酸丁酯比聚丙烯酸甲酯分子链柔顺。

(3) 链的长短 如果分子链很短，可进行内旋转的单键数量少，分子的构象数相应也少，其柔顺性必然小。小分子没有柔顺性就是这个原因。如果分子链比较长，所含单键数量多，内旋转即使受到某些限制，但整根链仍然具有许多构象，呈现一定的柔顺性。分子链愈长，构象数愈多，链愈柔顺。但是，链长到一定程度后，即当分子链的构象数服从统计规律时，链的长度（或者说分子量）就不再影响其柔顺性了。

2. 远程相互作用对高分子链柔顺性的影响

所谓远程相互作用是指柔性链中相距较远的原子（或原子团），由于主链单键内旋转而相互接近到小于范德瓦尔斯半径距离时产生的相互排斥力。这种力正是理论计算得到的高分子链的均方末端距（ $\overline{h^2}$ ）正比于聚合度（ P ）的结论与实验观测结果有偏差的原因，实测结果是 $\overline{h^2} \propto P^{1+\epsilon}$ （ $\epsilon \geq 1$ ）。同时，这种远程相互作用使得高分子链在三维方向发生扩张，使 $\overline{h^2}$ 增大，末端距分布偏离理论推导出的高斯分布函数。

3. 高分子链柔顺性的表征

高分子链中单键内旋转使分子具有许多不同构象，并且由于热运动使构象瞬息万变。对于一根分子量已定的高分子来说，构象变化，分子尺寸随之变化。因而，若能知道分子尺寸就能了解分子构象，如何表征高分子的尺寸就成了一个重要问题。对于一个细杆状的分子，用其长度和直径即可表征尺寸。而对于高分子链，除了极个别的刚性链或者在特殊条件下分子呈完全舒展状态，可以用链的最大伸展长度（ $L_{\max}$ ）表示外，一般高分子链都呈无规线团状，常以其两端点之间的距离——末端距（ $\vec{h}$ ）来表征，见图 2-14。高分子链卷曲越厉害，即越柔顺，末端距越短。但因 $\vec{h}$ 是矢量，它不仅取决于分子结构，还随时间变化，没有确定值，因此，通常用它的平方的平均值 $\overline{h^2}$ （称“均方末端距”）和 $\overline{h^2}$ 的平方根 $(\overline{h^2})^{1/2}$ （称“根均方末端距”）来表征高分子尺寸。

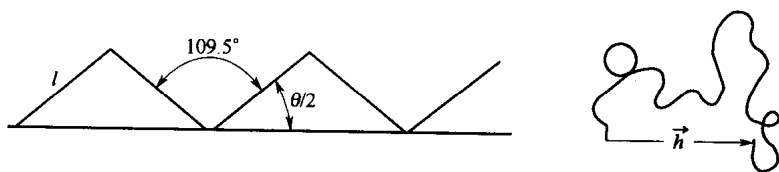


图 2-14 碳链高分子最大伸展长度和柔性高分子链的末端距

在假设高分子由许多不占体积的化学键自由连接而成，且每个键在任何方向取向的几率相等，内旋转不受键角限制也无势能障碍的称为自由连接链的理想情况下，通过几何计算法和统计计算法均得到：

$$L_{\max} = nl \quad (2-1)$$

$$\overline{h_{\text{FJ}}^2} = nl^2 \quad (2-2)$$

式中 下标 FJ 指自由连接链， n 为构成此分子链的键数量， l 为每个键的长度。

实际高分子链的内旋转都受键角和势能限制，例如，饱和直链烃的 C—C 键的键角为 $109^\circ 28'$ ，键只能以此角的余角（ θ ）的角度旋转。若假设无位阻障碍，即单键能完全自由旋转，则可计算出这种自由旋转链的均方末端距（ $\overline{h_{\text{FR}}^2}$ ）为：

$$\overline{h_{\text{FR}}^2} = nl^2(1 + \cos\theta)/(1 - \cos\theta) \quad (2-3)$$

式中 θ 为键角的补角。实际并不存在自由旋转链，必须考虑内旋转的势能限制因素，这样计算推导出的高分子链均方末端距 ($\overline{h^2}$) 为：

$$\overline{h^2} = nl^2(1 + \cos\theta)/(1 - \cos\theta) \times (1 + \cos\phi)/(1 - \cos\phi) \quad (2-4)$$

式中 ϕ 为内旋转的角度。此式反映了 θ 和 ϕ 对分子链均方末端距的影响，虽然考虑了分子的近程相互作用，但未计入远程相互作用的影响，而且 $\cos\phi$ 很难求出。

上面这些理论推导出的式子与实际不符，其原因是推导这些式子时都将单键作为独立运动单元之故。实际上，由于近程相互作用，一个单键内旋转必定带动作用力所及的附近若干个键一起运动，现将这若干个键所构成的链段称为统计链段（或就叫链段）。高分子链中真正能独立运动的单元应该是统计链段，而不是单键。显然，这种链段可以无规取向，相互间可以自由连接，称由这种链段组成的高分子链为等效自由连接链。因此，对于等效自由连接链，设含 n_e 个链段，每个链段平均长度为 l_e ，则其均方末端距 ($\overline{h_e^2}$) 和最大伸展长度 ($L_{\max}$) 应该为：

$$\overline{h_e^2} = n_e l_e^2 \quad (2-5)$$

$$L_{\max} = n_e l_e \quad (2-6)$$

形式上与上述自由连接链一样，对于同一根分子链，两者的 $L_{\max}$ 相同，但是， l_e 比 l 大若干倍， n_e 比 n 小若干倍，因此，等效自由连接链的均方末端距大于自由连接链的均方末端距。自由连接链实际不存在，而等效自由连接链却与实际高分子链吻合。

联立式 (2-5) 与式 (2-6)，可得：

$$n_e = L_{\max}^2 / \overline{h_e^2} \quad (2-7)$$

$$l_e = \overline{h_e^2} / L_{\max} \quad (2-8)$$

对于一已知结构的高分子，用实验方法可求出分子量和均方末端距，从而可求得等效链段长度和等效链段数，这样，就能知道该高分子的尺寸。但由于实验在稀溶液中进行，溶剂和温度对高分子链的构象有干扰，因而必须找到对高分子链的干扰可忽略不计的合适的溶剂与温度，这种条件称 θ 条件。 θ 条件下测出的高分子尺寸才是反映高分子本身结构的尺寸，称为无扰尺寸。下面以聚乙烯为例，来看看在不同假设条件下，反映分子尺寸的均方末端距和最大伸展链长。

① 假设自由连接 $\overline{h_{FJ}^2} = nl^2, l_e = l \quad (2-9)$

② 假设自由旋转 $\overline{h_{FR}^2} = 2nl^2, l_e = 2.45l \quad (2-10)$

③ θ 条件下实测结果 $\overline{h_{\theta}^2} = 6.76 nl^2, l_e = 8.3l \quad (2-11)$

④ 最大伸展成锯齿形的链长 $L_{\max} = (2/3)^{1/2} nl \quad (2-12)$

⑤ 最大伸展成锯齿形 $\overline{h_o^2} = (2/3) n^2 l^2, l_e = (2/3)^{1/2} nl \quad (2-13)$

可见，实际高分子链由于位阻效应，其均方末端距远大于设想的自由连接和自由旋转情况。

评价分子链的柔顺性多用以下三个参数：

(1) 刚性因子 σ 在 n 和 l 一定时，分子链越柔顺，其均方末端距越小，故将无扰状态链的均方末端距与自由旋转状态的均方末端距之比值的平方根定义为刚性因子 σ ， σ 值越小，链越柔顺。

$$\sigma = (\overline{h_o^2} / \overline{h_{FR}^2})^{1/2} \quad (2-14)$$

(2) 特征比 C 由于受键角和旋转角的限制，实际高分子链的均方末端距大于自由连接链的均方末端距，受限越厉害，大得越多。故定义无扰链均方末端距与自由连接链的均方末

端距之比值为特征比 C ， C 越小，说明链柔顺性越好。

$$C = \overline{h_0^2} / nl^2 \quad (2-15)$$

(3) 统计链段长度 l_0 。 l_0 是等效于自由连接链的链段平均长度，它越小，表明链越柔顺，反之链越不柔顺，其最大值等于整根分子长度。

第三节 高分子稀溶液

高分子化合物由于分子量大而无气态，但当它们溶解于适当溶剂中，成为浓度低于 1 g/dL 的稀溶液时，高分子相互间被溶剂分子隔离，成为以单个分子分散存在的形态。通过研究这种高分子稀溶液的热力学、动力学、光学等方面的特性，就能够获得该高分子的分子量和分子量分布、分子结构、在溶液中的分子形态和尺寸以及分子性能等知识。因此，学习掌握高分子稀溶液的特性与研究方法，可以增强我们对高分子结构和结构与性能关系的基本规律的认识，对高分子基础理论和高分子材料应用方面的研究工作都具有重要指导意义。

一、高分子的溶解

1. 高分子溶解的特点

由于高分子结构复杂，分子量大且分子量分布多分散，分子形状多样化，高分子聚集态又有结晶态和非晶态之分，因此高分子溶解情况不同于小分子，比较复杂，有以下特点。

(1) 溶解经历两个阶段 当高分子与溶剂的相互作用大于高分子相互间的作用时，由于高分子尺寸远大于溶剂分子，所以先是溶剂分子向高分子试样中渗透，使高分子试样溶胀，然后才是溶胀了的高分子逐渐地分散到溶剂中，即溶解成为分子分散的均相体系。所以，高分子溶液是处于热力学平衡状态的真溶液。与小分子溶解不同，高分子溶解必须经历溶胀和溶解两个过程，并且，此过程通常需要数小时或几天甚至几周的时间。

(2) 溶解过程受高分子结构影响 非晶态高分子由于分子间相互作用力弱，聚集时堆砌得比较松散，因此，溶剂分子比较容易渗入到高分子试样内部使其溶胀。而晶态高分子材料，由于高分子相互间作用力强，是通过分子规整排列、紧密堆砌而成的，因而，溶剂分子很难渗入结晶高分子内部。非极性晶态高分子在室温下几乎不能溶解，只有提高温度使结晶熔融成为非晶态，才能与溶剂混合成为高分子溶液。但对于极性晶态高分子而言，使用适当的强极性溶剂，室温下可使其发生溶解，并伴有放热效应。有人认为这是溶剂与晶态高分子中的无规部分先作用，放出的热量使结晶的晶格破裂，从而导致这种结晶高分子材料的溶解。

上述情况只适合线型或支化型高分子，对于像硫化橡胶之类的化学交联高分子，与溶剂接触，只发生溶胀而不会溶解。因为高分子链间的化学键束缚，交联高分子不可能扩散。

溶解速度除受高分子结构和形态影响外，还与高分子的分子量有关，分子量小的比分子量高的溶解快。交联密度大的比交联密度小的溶胀度低。

另外，对于线型的分子内形成氢键的多肽类高分子，根据溶剂类型，分子能以螺旋状态分散在溶剂中，而分子内存在化学交联键的粒状蛋白质，则成为椭圆的刚性体分散在溶剂中。

2. 高分子溶解过程的自由能变化

溶解过程是高分子与溶剂分子混合形成高分子溶液的过程，从热力学角度考虑，只有当混合自由能 (ΔG_m)，即溶液的自由能与溶剂和高分子的自由能之和的差值是负值时才能发生。混合自由能 ΔG_m 取决于混合热 ΔH_m 和混合熵 ΔS_m ：

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2-16)$$

式中 下标 m 表示混合过程的意思, T 是绝对温度。由于溶解过程是分子排列趋向混乱的过程, ΔS_m 通常是正值 ($\Delta S_m > 0$)。所以 ΔG_m 的正负就由 ΔH_m 决定。

极性高分子在极性溶剂中, 由于高分子与溶剂的强烈相互作用, 溶解过程中放热 ($\Delta H_m < 0$), 因而, 混合自由能必定为负值 ($\Delta G_m < 0$), 高分子能自发溶解形成真溶液。

对于非极性高分子, 在大多数情况下, 其溶解过程吸热 ($\Delta H_m > 0$), 因而, 只有在 $|\Delta H_m| < T|\Delta S_m|$ 的条件下, ΔG_m 才能为负值, 高分子才能自发溶解。

非极性高分子与溶剂混合时的混合热 (ΔH_m) 可以像小分子那样, 在假设两种液体混合过程中不发生体积变化 ($\Delta V_m = 0$) 时, 用经典的 Hildebrand 溶度公式计算出来:

$$\Delta H_m = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-17)$$

式中 V 是溶液的总体积; ϕ_1 和 ϕ_2 分别为溶剂和溶质的体积分数; δ_1 和 δ_2 分别为溶剂和溶质的溶度参数。由上式可知 ΔH_m 总为正值, δ_1 和 δ_2 越接近, ΔH_m 就越小, 也就越容易满足 $|\Delta H_m| < T|\Delta S_m|$ 这一自发溶解的条件。一般 $|\delta_1 - \delta_2|$ 不得大于 1.7~2。

但是, 对于极性高分子的溶解, 上面的溶度公式必须修正为下式:

$$\Delta H_m = V\phi_1\phi_2[(\omega_1 - \omega_2)^2 + (\Omega_1 - \Omega_2)^2] \quad (2-18)$$

式中 ω 是指分子中极性部分的溶度参数; Ω 是指分子中非极性部分的溶度参数。 $\omega = P\delta^2$, $\Omega = (1 - P)\delta^2$ 。 P 是分子中极性部分所占分数。

溶度参数是内聚能密度的平方根, 内聚能密度即单位体积的内聚能。小分子的内聚能就是汽化能。高分子由于分子量大, 无法求汽化能, 其内聚能或溶度参数是通过与小分子比较获得的, 这将在本节稍后部分描述。表 2-4 给出了一些常用高聚物和溶剂的溶度参数。

表 2-4 一些溶剂和高聚物的溶度参数

溶 剂	$\delta_1 / (\text{J}^{0.5} / \text{cm}^{1.5})$	高 聚 物	$\delta_2 / (\text{J}^{0.5} / \text{cm}^{1.5})$
正己烷	14.9	聚四氟乙烯	12.7
环己烷	16.8	聚三氟氯乙烯	14.7
氯乙烷	17.4	聚二甲基硅氧烷	14.9~15.5
四氯化碳	17.6	聚异丁烯	15.8~16.4
甲苯	18.2	聚乙烯	16.2~16.6
乙酸乙烯酯	17.8	乙丙橡胶	16.2
苯	18.7	天然橡胶	16.2~17.0
甲乙酮	19.0	丁苯橡胶	16.6~17.8
氯仿	19.0	丁腈橡胶	17.8~21.1
甲酸乙酯	19.2	聚苯乙烯	17.4~21.1
氯苯	19.4	聚甲基丙烯酸甲酯	18.6~26.2
丙酮	20.3	聚氯乙烯	19.2~20.5
四氢呋喃	20.3	环氧树脂	18.9~22.3
硝基苯	20.5	聚氨酯	20.5
二氧六环	20.5	醋酸纤维素	17.4~23.5
吡啶	21.9	聚对苯二甲酸乙二醇酯	22.9~23.9
二甲基乙酰胺	22.7	聚丙烯腈	25.3~31.5
二甲基甲酰胺	24.8	尼龙 66	27.8
乙醇	26.0	聚乙烯醇	25.8~29.1
甲醇	29.7		
水	47.3		

二、溶剂的选择

高分子能否溶解不仅取决于高分子自身的结构，还与溶剂性质和外界条件有关。如何选择溶剂迄今尚无成熟的理论，大多沿用人们长期研究小分子物质溶解所得出的一些规则。选择高分子材料的溶剂主要有以下三个原则。

1. 极性相似原则

极性大的溶质溶于极性大的溶剂，极性小的溶质溶于极性小的溶剂。溶质与溶剂的极性越接近，越易溶解。例如，非极性的天然橡胶（聚异戊二烯）、乙丙橡胶等可溶于非极性的汽油、环己烷、甲苯等溶剂；中等极性的聚甲基丙烯酸甲酯可溶于中等极性的氯仿、丙酮、四氢呋喃等溶剂；强极性的聚丙烯腈溶于强极性的二甲基甲酰胺等溶剂；而聚乙烯醇则溶于乙醇、甲醇和水中。

2. 溶度参数相近原则

如前所述，只有在聚合物的内聚能密度或溶度参数与溶剂的相等或接近时，溶解才能自发进行。因此，选择聚合物溶剂时，可通过查阅高分子手册，先确定聚合物的溶度参数值（ δ_2 ），然后寻找溶度参数（ δ_1 ）与其接近的溶剂，两者越接近，溶解越易进行。如果两者的溶度参数相差超过 1.7，聚合物则极难或不能溶解。

由于聚合物不能像小分子溶剂那样可通过汽化热的测定而直接计算出来，通常聚合物的溶度参数值的求法有两种。

(1) 由溶剂的溶度参数来估算 利用聚合物与溶剂的溶度参数越接近，溶解性越好，溶液黏度越大，对交联聚合物则溶胀度越大的原理，选择一系列不同溶度参数的溶剂与聚合物配成溶液，测定各溶液黏度（或溶胀度），从中找到最大黏度（或最大溶胀度）相应的溶剂的溶度参数值，此值即该聚合物的溶度参数。

(2) 根据化学结构估算

$$\delta_2 = \Sigma F/V = \rho \Sigma F/M_0 \quad (2-19)$$

式中 F 为聚合物重复结构单元中所含原子或基团的摩尔引力常数（见表 2-5）； V 、 M_0 分别为聚合物重复结构单元的摩尔体积、分子量； ρ 为聚合物密度。例如聚氯乙烯 $\rho = 1.4$ ，重复结构单元（ $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ ）的摩尔引力常数 $\Sigma F = 131.5 + 86 + 208 = 425.5$ ， $M_0 = 62.5$ ，因而， $\delta_2 = 1.4 \times 425.5 \div 62.5 = 9.53$ 。用前法测定得 9.5，两法所得结果非常接近。

高分子的溶解除用单一溶剂外，还常用混合溶剂。混合溶剂的溶度参数可按式计算得到：

$$\delta_m = \delta_a \phi_a + \delta_b \phi_b \quad (2-20)$$

式中 δ_a 和 δ_b 分别为两种纯溶剂的溶度参数； ϕ_a 和 ϕ_b 分别是两种溶剂在混合溶剂中的体积分数。混合溶剂扩大了溶度参数变化幅度，更利于聚合物的溶解。

3. 高分子-溶剂相互作用参数（ χ_1 ）小于 1/2 原则

高分子只溶于高分子-溶剂相互作用参数（ χ_1 ）小于 1/2 的溶剂中， χ_1 值比 0.5 小得越多，溶解越好，相应溶剂的溶解能力越强。若 χ_1 大于 1/2，则此溶剂不能溶解该聚合物。因而，选择聚合物溶剂时可以通过查阅手册中的 χ_1 值来确定。

上述三条选择溶剂的原则只是经验规律，从溶质与溶剂的化学组成结构方面考虑较多。事实上，除化学组成和结构外，高分子的分子量大小、晶态还是非晶态对其溶解性影响也很大，因此，选择溶剂时还需多方考虑。

表 2-5 摩尔引力常数 $F/[(J \cdot cm^3)^{0.5}/mol]$

基 团	F	基 团	F
$-CH_3$	288.7	$-NH_2$	464.0
$-CH_2-$	269.0	$-NH-$	368.1
$>CH-$	176.0	$>N-$	125.0
$>C<$	65.1	$-CN$	910.1
$=CH_2$	259.0	$-N=C=O$	733.9
$-CH-$	249.0	$-H$ (酸的二聚物)	-210.7
$>C=$	173.1	$-S-$	428.0
$-CH=$ (芳香族)	240.0	$-F-$	84.1
$>C=$ (芳香族)	200.9	$-Cl$ (伯)	420.0
$-O-$ (醚)	235.1	$-Cl$ (仲)	426.2
$-O-$ (环氧)	360.1	$-Cl$ (芳香族)	329.4
$-OH$	462.0	$-Br$ (伯)	528.1
$-OH$ (芳香族)	350.1	共轭	48.1
$-CO-$	538.1	顺	-14.9
$-CHO$	578.6	反	-28.0
$-COO-$	668.2	六元环	-48.1
$-COOH$	998.0	邻位取代	20.1
$-O-(C=O)-O-$	903.9	间位取代	13.9
$-(C=O)-O-(C=O)-$	1160.1	对位取代	82.5

三、高分子溶液的热力学性质

1. 高分子溶液与理想溶液的偏差

所谓理想溶液是指溶液中溶质分子间、溶剂分子间及溶质与溶剂分子间的相互作用都相等，溶解过程是各组分的简单混合，没有体积变化，也没有热量变化的溶液，理想溶液的蒸气压 (P) 服从拉乌尔 (Raoult) 定律。对于最简单的 n_1 摩尔溶剂与 n_2 摩尔溶质构成的理想溶液体系，混合 (溶解) 过程中具有以下热力学特性：

$$\Delta V_m^i = 0$$

$$\Delta H_m^i = 0$$

$$P_1 = P_1^0 X_1 \text{ 或 } \Delta P = P_1^0 - P_1 = P_1^0 X_2 \quad (2-21)$$

物理化学教材中对理想溶液的混合熵、混合自由能及溶液中溶剂与溶质的化学位都进行了推导，分别为：

$$\Delta S_m^i = -R(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (2-22)$$

$$\Delta G_m^i = \Delta H_m^i - T\Delta S_m^i = RT(n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2) \quad (2-23)$$

$$\Delta \mu_1^i = \mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln X_1 \quad (2-24)$$

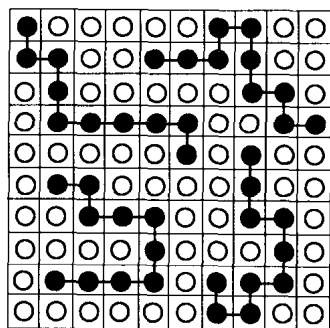
$$\Delta \mu_2^i = \mu_2 - \mu_2^0 = RT \ln X_2 \quad (2-25)$$

以上各式中，上标 i 和 0 分别表示理想和纯的意思；下标 m 、1 和 2 则分别表示混合、溶剂和溶质； R 是气体常数； X_1 和 X_2 分别为溶剂和溶质的摩尔分数。

实际上,除极稀的小分子溶液的热力学性质可以近似于理想溶液外,一般溶液皆不同于理想溶液,特别是高分子溶液(即使是极稀溶液)与理想溶液相差甚远。例如,高分子溶液的 $\Delta P \gg P_1^0 X_2$, 即一个高分子在溶液中对溶剂蒸汽压下降所起的作用远比一个小分子溶质的作用大。这是因为高分子的分子量远大于小分子,是由 x 个与溶剂分子尺寸相同的链段(可以当作小分子看待)相连而成的,因而它与溶剂的作用就比一个小分子的大。但又由于这 x 个链段是相连着的,所以比独立的 x 个小分子的作用要小。这就是高分子巨大分子量导致的高分子溶液的特异性。但是,以理想溶液作为参比标准,对于研究实际高分子溶液仍具有重要意义。

2. Flory-Huggins 高分子溶液理论

(1) 高分子溶液的混合熵 1942 年 Flory 和 Huggins 借助似晶格理论,用统计热力学方法来推导高分子溶液的热力学函数,故又叫格子理论。在推导中作了三点假设:



① 溶液中分子排布与晶体中的相同,是一种晶格排布,每个溶剂分子占一个格子,每个高分子占 x 个相连的格子(见图 2-15),每个高分子由 x 个与溶剂分子体积相同的链段组成。

② 高分子链的所有构象具有相同的能量。

③ 高分子链段占有任何格子的几率相同。

根据统计热力学体系的熵与体系的微观状态数 Ω 有下式

图 2-15 高分子溶液的格子模型 关系:

●表示高分子的一个链段;

○表示溶剂分子

$$S = K \ln \Omega \quad (2-26)$$

式中 K 为波兹曼常数。因此,只要知道高分子溶液体系混合前后的微观状态数变化,就能知道其混合熵。设溶液中含 N_1 个溶剂分子和 N_2 个高分子,

每个高分子由 x 个链段构成,则体系的格子总数 $N = N_1 + xN_2$,此溶液体系的微观状态数就是 N_1 个溶剂分子和 N_2 个高分子放入 N 个格子中的放置方式数。

假设有 j 个高分子已被无规地放进了格子里,现在还剩 $N - jx$ 个空格,那么第 $j+1$ 个高分子放入这些空格中的方法数 W_{j+1} 是多少呢?

首先,第 $j+1$ 个高分子的第一个链段可以任意放在 $N - xj$ 个空格的任何一个中,即其放置的方法数为 $N - xj$,此时剩下空格数为 $N - xj - 1$,因而,每个格子未被占领的几率为 $(N - xj - 1)/N$ 。接着放第二个链段,由于它与第一个链段相连,因此只能放在第一个链段所占格子周围邻接的空格中。如果晶格的配位数为 Z ,那么,第二个链段的放置方法数为 $Z(N - xj - 1)/N$ 。由于第二个链段周围的空格已有一个被第一个链段占领,所以,第三个链段的放置方法数应为 $(Z-1)(N - xj - 2)/N$ 。依此类推至第 i 个链段,其放置的方法就为 $(Z-1)(N - xj - i + 1)/N$ 。将第 $j+1$ 个高分子放置到 $N - xj$ 个空格中去的方法数是其所有链段放置方法数的连乘积,即:

$$W_{j+1} = Z(Z-1)^{x-2}(N - xj)[(N - xj - 1)/N][(N - xj - 2)/N] \cdots [(N - xj - x + 1)/N]$$

若 $Z \approx Z-1$,则上式可改写成:

$$W_{j+1} = [(Z-1)/N]^{x-1}[(N - xj)! / (N - xj - x)!] \quad (2-27)$$

N_2 个高分子在 N 个格子中的放置方法总数为:

$$\Omega = (1/N_2!) \prod_{j=0}^{N_2-1} W_{j+1} \quad (2-28)$$

式中, 除以 $N_2!$ 是因为 N_2 个高分子是同等的, 它们互换位置不产生新的放置方法。将式 (2-27) 代入式 (2-28), 整理后得:

$$\Omega = [N! / (N_1! N_2!)] [(Z-1)/N]^{N_2(x-1)} \quad (2-29)$$

N 个格子中被 N_2 个高分子占领了 xN_2 个, 还剩 N_1 个空格可供溶剂放置。由于溶剂分子都是同等的, 彼此不可区分, 因而放置方法只有一种。所以式 (2-28) 的高分子放置方法数就是溶液的总微观状态数。因此, 溶液的熵值为:

$$S_{\text{溶液}} = K \{ N_2(x-1) \ln [(Z-1)/N] + \ln N! - \ln N_2! - \ln N_1! \}$$

利用 Stirling 公式 ($\ln X! = X \ln X - X$) 化简上式得到:

$$S_{\text{溶液}} = -K \{ N_1 \ln [N_1 / (N_1 + xN_2)] + N_2 \ln [N_2 / (N_1 + xN_2)] - N_2(x-1) \ln [(Z-1)/e] \} \quad (2-30)$$

溶解前体系的熵是纯溶剂的熵与纯高分子的熵之和, 纯溶剂只有一个微观状态, 其熵为零。高分子的熵则由其聚集状态决定, 处于晶态、取向态和解取向态的熵值是不同的。现在我们将解取向态作为与溶剂混合前的高分子的始态, 此时高分子的微观状态数就是 N_2 个高分子放入 xN_2 个格子中的方法数, 其熵值就是式 (2-30) 的 $N_1=0$ 的情况:

$$S_{\text{高分子}} = K \{ N_2 \ln x + N_2(x-1) \ln [(Z-1)/e] \} \quad (2-31)$$

因此, 混合前后体系熵的变化, 即高分子溶液的混合熵 ΔS_m :

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= S_{\text{溶液}} - (S_{\text{溶剂}} + S_{\text{高分子}}) = -K \{ N_1 \ln [N_1 / (N_1 + xN_2)] + N_2 \ln [xN_2 / (N_1 + xN_2)] \} \\ &= -K (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \end{aligned} \quad (2-32)$$

式中的 ϕ_1 和 ϕ_2 分别表示溶剂和高分子在各溶液中的体积分数, 即:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= N_1 / (N_1 + xN_2) \\ \phi_2 &= xN_2 / (N_1 + xN_2) \end{aligned}$$

如果用摩尔数 n 代替分子数 N , 则:

$$\Delta S_m = -R (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (2-33)$$

从上式推导过程可知, ΔS_m 仅为因高分子链段在溶液中的排列方式与在本体中的不同而引起的熵变, 称为混合构象熵, 并没有将溶解过程中高分子与溶剂的相互作用变化引起的熵变考虑进去。

式 (2-33) 与理想溶液的混合熵式 (2-22) 相比, 只是以体积分数 ϕ 代替了摩尔分数 x 。如果溶质分子与溶剂分子的体积相等, 即 $x=1$, 则两式就完全相同。但 $x=1$ 也就不成其为高分子了。对于相同摩尔浓度的两种溶液, 由式 (2-33) 计算出的 ΔS_m 大于由式 (2-22) 计算出的, 但是又没有大到 x 倍, 其原因如前面所说, 一个高分子由 x 个相当于小分子体积的链段构成, 所以在溶液中所起作用远不止一个小分子的作用, 但又因链段相互连着, 又起不到 x 个小分子的作用之缘故。

(2) 高分子溶液的混合热 用似晶格模型推导高分子溶液的混合热 ΔH_m 时, 只考虑最邻近的一对分子间的相互作用。现以符号 [1-1] 表示相邻的一对溶剂分子, [2-2] 表示相邻的非键合的一对高分子链段, [1-2] 表示一个溶剂分子与紧邻的一个高分子链段对。混合过程即为拆开一对溶剂分子和一对高分子链段生成两个溶剂-链段对, 可用下式表示:

$$1/2[1-1] + 1/2[2-2] = [1-2]$$

用 ϵ_{11} 、 ϵ_{22} 、 ϵ_{12} 分别表示相应对的作用能, 则生成一对 [1-2] 的能量变化为:

$$\Delta\epsilon_{12} = \epsilon_{12} - 1/2(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \quad (2-34)$$

假如高分子溶液中有 p_{12} 个 [1-2], 设混合时体积不变, 则混合热为:

$$\Delta H_m = p_{12} \times \Delta\epsilon_{12} \quad (2-35)$$

根据似晶格模型, 一根高分子周围应有 $(Z-2)x + 2$ 个空格, 当 x 很大时可近似为 $(Z-2)x$ 个。每个空格被溶剂分子占领的几率为 ϕ_1 , 那么, 一根高分子可形成 $(Z-2)x\phi_1$ 个 [1-2]。现溶液中有 N_2 个高分子, 能形成 $p_{12} = (Z-2)x\phi_1 N_2$ 个 [1-2], 则此高分子溶液的混合热为:

$$\Delta H_m = (Z-2)x\phi_1 N_2 \Delta\epsilon_{12} = (Z-2)N_1 \phi_2 \Delta\epsilon_{12} \quad (2-36)$$

$$\text{令} \quad \chi_1 = [(Z-2)\Delta\epsilon_{12}]/KT \quad (2-37)$$

$$\text{则:} \quad \Delta H_m = KTX_1 N_1 \phi_2 \quad (2-38)$$

以摩尔量代替分子数, 上式可写成:

$$\Delta H_m = RT\chi_1 n_1 \phi_2 \quad (2-39)$$

χ_1 称为 Huggins 参数, 反映高分子与溶剂混合时相互作用能的变化, 故又称作高分子-溶剂相互作用参数。 KTX_1 的物理意义是将一个溶剂分子放到高分子中 (即 $N_1=1$, $\phi_2 \approx 1$) 所引起的能量变化。 χ_1 数值是溶剂良劣的一个半定量判据, 这在前面已讨论过。

(3) 高分子溶液的混合自由能和化学位 高分子溶液恒温下的混合自由能为:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

将式 (2-39) 与式 (2-33) 两式代入, 则上式成为:

$$\Delta G_m = RT (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_1 n_1 \phi_2) \quad (2-40)$$

在恒温恒压下, 往溶液体系中再加入 1 mol 的溶剂或溶质所引起的体系自由能变化称作溶剂或溶质的化学位, 也就是它们的偏摩尔自由能, 即:

$$\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = (\partial\Delta G_m / \partial n_1)_{T, p, n_2} = RT [\ln \phi_1 + (1 - 1/x)\phi_2 + \chi_1 \phi_2^2] \quad (2-41)$$

同样处理得:

$$\Delta\mu_2 = RT [\ln \phi_2 - (x-1)\phi_1 + \chi_1 x \phi_1^2] \quad (2-42)$$

(4) Flory 温度 (θ 温度) 如果高分子溶液非常稀, 即 $\phi_2 \ll 1$ 时, 则:

$$\ln \phi_1 \approx -\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2^2 \quad (2-43)$$

将式 (2-43) 代入式 (2-41), 则:

$$\Delta\mu_1 = -RT [\phi_2/x - (\chi_1 - \frac{1}{2})\phi_2^2] = -RT\phi_2/x + RT(\chi_1 - \frac{1}{2})\phi_2^2 \quad (2-44)$$

此式与理想溶液的式 (2-24) 比较, 可见式右边第一项相当于理想溶液的溶剂化学位, 以 $\Delta\mu_1^i$ 表示, 第二项则是过量部分, 归因于非理想部分的贡献, 用 $\Delta\mu_1^E$ 表示, 称作过量化学位。

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^i + \Delta\mu_1^E \quad (2-45)$$

由此可见, 高分子溶液即便非常稀也不能像小分子溶液那样近似于理想溶液, 只有 $\chi_1 = 1/2$ 时, $\Delta\mu_1^E = 0$ 才符合理想溶液的条件。

由于高分子溶液中链段之间、溶剂之间、链段-溶剂间的相互作用能都不相等, 溶解过程具有热效应; 同时, 高分子在良溶剂中因高分子链段-溶剂间的作用能强于链段-链段间的作用能, 溶剂化使高分子链伸展, 链的许多构象不能实现, 即引起熵效应。因而, 过量化学

位应该是由这两种效应造成的。

Flory 用 K_1 和 Ψ_1 分别表示热效应和熵效应，称为热参数和熵参数。考虑了热和熵效应，可定义溶剂的过量偏摩尔混合热、偏摩尔混合熵和过量化学位如下：

$$\begin{aligned}\Delta H_1^E &= RTK_1\phi_2^2 \\ \Delta S_1^E &= RT\Psi_1\phi_2^2 \\ \Delta\mu_1^E &= \Delta H_1^E - \Delta S_1^E = RT(K_1 - \Psi_1)\phi_2^2\end{aligned}\quad (2-46)$$

比较式 (2-46) 与式 (2-44) 得到：

$$K_1 - \Psi_1 = \chi_1 - \frac{1}{2} \quad (2-47)$$

为便于讨论，Flory 又引进参数 θ ，定义 $\theta = K_1 T / \Psi_1$ ，因而，

$$K_1 - \Psi_1 = \Psi_1(\theta/T - 1) \quad (2-48)$$

θ 的单位为温度，所以又将 θ 称作 Flory 温度。将式 (2-48) 代入式 (2-46)，得到：

$$\Delta\mu_1^E = RT\Psi_1(\theta/T - 1)\phi_2^2 \quad (2-49)$$

因此， $T = \theta$ 时， $\Delta\mu_1^E = 0$ ，说明高分子溶液温度为 θ 时，高分子溶液成了理想溶液。可以通过选择溶剂和温度来满足 $\Delta\mu_1^E = 0$ 的条件，称这种条件为 θ 条件，所用溶剂称为 θ 溶剂，所处温度叫做 θ 温度，两者相互依存。对于某一高分子，可先选定溶剂，通过调节温度来满足 θ 条件，也可选定温度，变换溶剂来满足 θ 条件。表 2-6 列出了一些高聚物的 θ 溶剂和 θ 温度。

表 2-6 一些高聚物的 θ 溶剂和 θ 温度

聚 合 物	θ 溶剂		θ 温度 / $^{\circ}\text{C}$
	溶 剂	组 成	
聚乙烯	正庚烷		85
	二苯并呋喃		118
	正己烷		133
聚丙烯 (无规立构)	醋酸正戊酯	67/33	36.6
	四氯化碳/正丁醇		25
	环己酮		92
聚丙烯 (全同立构)	联(二)苯		125.1
	二苯醚		145
	二苯醚		183.2
聚氯乙烯 (无规立构)	四氢呋喃/水	100/11.9	30
	苯甲醇		155.4
聚苯乙烯 (无规立构)	苯/正己烷	39/61	20
	丁酮/甲醇	88.7/11.3	25
	环己烷		34
聚甲基丙烯酸甲酯 (无规立构)	苯/正己烷	70/30	20
	二氧杂环己烷/正己烷	59/41	20
	丙酮/乙醇	47.7/52.3	25
	丁酮/异丙醇	50/50	25
聚甲基丙烯酸甲酯 (间同立构)	丁酮/异丙醇	55/45	8
	正丙醇		85.2
聚醋酸乙烯酯 (无规立构)	丁酮/异丙醇	73.2/26.8	25
	3-庚酮		29
丙烯腈-苯乙烯共聚物 (摩尔比 1:1, 无规立构)	苯/甲醇	66.7/33.3	25
	二甲基甲酰胺/甲醇	44.7/55.3	25

续表

聚 合 物	θ 溶剂		θ 温度 / $^{\circ}\text{C}$
	溶 剂	组 成	
聚碳酸酯	氯仿		20
聚四氢呋喃	正丁醇		5
	醋酸乙酯/正己烷	22.7/77.3	30.4
聚异丁烯	苯		24
	四氯化碳/丁酮	66.4/33.6	25
	环己烷/丁酮	63.2/36.8	25
聚(1,4-丁二烯) (90%顺式 1,4)	己烷/庚烷	75/25	20
	5-甲基-2-己酮		12.6
	2-戊酮		59.7
聚异戊二烯 (96%顺式 1,4)	2-戊酮		14.5
	正庚烷/正丙醇	69.5/30.5	25
丁二烯-苯乙烯共聚物 (70/30 与 75/25)	正辛烷		21
聚二甲基硅氧烷	丁酮		20
	甲苯/环己烷	66/34	25
	氯苯		68
尼龙 66	2.3M 的 KCl 在 90% (vol) 甲酸中		25

θ 条件下的高分子溶液并不像真正理想溶液那样 ΔH_1 和 ΔS_1 为零, 而是 ΔH_1 和 ΔS_1 都不为零, 或者说 K_1 和 Ψ_1 不一定为零只是两者恰巧相等而已, 所以, 这是一种假理想溶液。但是, 其自由能、化学位等热力学性质可按理想溶液处理。

(5) 似晶格理论与实验结果的比较 依据前面式 (2-21) 和式 (2-24), 理想溶液的溶剂化学位为:

$$\Delta\mu_1 = RT\ln X_1 = RT\ln (p_1/p_1^0)$$

又依据似晶格理论推导出的式 (2-41), 可得下式:

$$\ln(p_1/p_1^0) = \ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/x) + \chi_1 \phi_2^2 \quad (2-50)$$

因而, 实验测出高分子溶液中溶剂和纯溶剂的蒸气压后, 就可依式 (2-50) 计算出

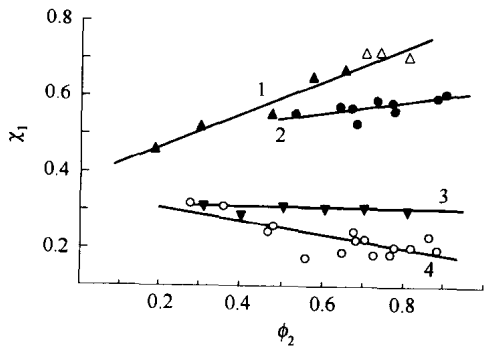


图 2-16 实验测定的 ϕ_2 与 χ_1 的关系

1—聚二甲基硅烷-苯体系; 2—聚苯乙烯-丁酮体系;
3—天然橡胶-苯体系; 4—聚苯乙烯-甲苯体系

Huggins 参数 χ_1 。 χ_1 按理是与溶液浓度无关的。但是实验结果 (见图 2-16) 却表明除天然橡胶-苯溶液体系外, 其他体系 χ_1 都随高分子溶液浓度, 即 ϕ_2 的变化而变化, 其原因在于似晶格模型存在以下几点不足:

① 用似晶格模型在推导混合熵变时, 只考虑高分子结构单元 (即链段) 在格子中的排列方法引起的构象熵, 而未考虑链段相互间与链段-溶剂间的相互作用能不同引起的构象熵的改变。

② 将溶解过程的能量变化量都归属到热效应上, 实际上, 能量变化量中的一部分消耗在溶解时的分子重排上, 推导中未予考虑。

③ 模型假设高分子链段在溶液中均匀分布, 只有在浓溶液的情况下才较合理, 而在稀

溶液情况下，高分子链相互为溶剂分子隔离，成松散的链球散布在溶剂中，不能互相贯穿，因而，高分子链段不可能在溶液中均匀分布，即使在高分子链球内部，链段分布也不均匀。

对于高分子稀溶液，Flory-Krigbauml 在似晶格模型基础上，考虑高分子链球分布情况，提出了“稀溶液理论”，但上述的另两点不足仍未克服，仍存在不合理之处，这儿就不作详细介绍了。

3. 高分子溶液的渗透压和第二维利系数

如图 2-17 所示那样，用一层只允许溶剂分子透过，而不允许高分子溶质通过的半透膜将容器分隔成两部分，一侧放入纯溶剂，另一侧放入高分子溶液。开始两侧液面高度相同，而后随着溶剂透过膜进入溶液相，溶液侧液面逐渐上升，溶剂侧液面逐渐

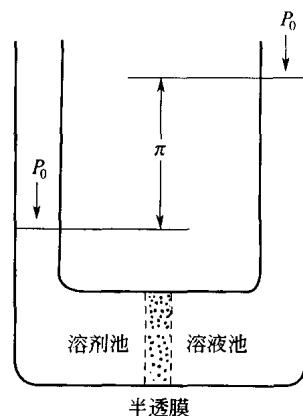


图 2-17 渗透压原理示意图

下降，直至两液面高度差达某值（设为 h ），两液面高度不再变化，此时达渗透平衡。设高分子溶液密度为 ρ 、重力加速度为 g ，则溶液液面高出部分的压力 ρgh 等于渗透压 π 。

产生渗透压的原因是溶液中的溶剂化学位低于纯溶剂的化学位，即 $\mu_1 < \mu_1^0$ ，使溶剂分子具有自发向溶液相渗透倾向。此倾向直至渗透压提高溶液相中溶剂的化学位等同于纯溶剂的化学位时消失，也就是达到热力学平衡。即：

$$\mu_1(T, P + \pi) = \mu_1^0(T, P)$$

$$\mu_1(T, P + \pi) = \mu_1(T, P) + \int_P^{P+\pi} (\partial \mu_1 / \partial P)_T dP = \mu_1(T, P) + V_1 \pi$$

$$V_1 \pi = -[\mu_1(T, P) - \mu_1^0(T, P)] = -\Delta \mu_1 \quad (2-51)$$

式中 V_1 是溶剂的偏摩尔体积； P 和 $P + \pi$ 分别为渗透平衡时半透膜的溶剂侧和溶液侧的外压。

前面已述，很稀的小分子溶液接近理想溶液，服从 Raoult 定律，设其溶液中溶剂和溶质摩尔数分别为 n_1 和 n_2 ，溶剂和溶质的摩尔分数分别为 X_1 和 X_2 ，则：

$$\Delta \mu_1 = -\pi V_1 = RT \ln X_1 = RT \ln(1 - X_2) \approx -RT X_2$$

$$\text{所以 } \pi = RT X_2 / V_1 = RT n_2 / [V_1(n_1 + n_2)] \approx RT n_2 / V_1 n_1 = RTC / M \quad (2-52)$$

式中 C 为溶液浓度； M 为溶质分子量。此式叫做 Vant'Hoff 方程。由式可见， π/C 与 C 无关，若知溶液的渗透压，由上式可求得溶质的分子量。

由于高分子溶液不服从 Raoult 定律， π/C 与 C 有关，我们将高分子溶液的 π/C 用下式表示：

$$\pi/C = RT(1/M + A_2 C + A_3 C^2 + \dots) \quad (2-53)$$

式中 A_2 、 A_3 、 $\dots$ 、 A_n 依次称作第二、第三…Virial 系数。现将已推导出的高分子溶液中溶剂的化学位表达式 (2-41) 代入式 (2-51)，则得到：

$$\pi = RT[\ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/x)\phi_2 + \chi_1 \phi_2^2] / V_1 \quad (2-54)$$

展开 $\ln(1 - \phi_2)$ ，则上式成为：

$$\pi = RT[\phi_2/x + (\frac{1}{2} - \chi_1)\phi_2^2 + \frac{1}{3}\phi_2^3 \dots] / V_1$$

因为 $\phi_2/(xV_1) = n_2/[(n_1 + n_2x)V_1] = C/M$ 和 $\phi_2 = C/\rho_p$

$$\text{所以：} \quad \pi/C = RT[1/M + (\frac{1}{2} - \chi_1)C/(V_1 \rho_p^2) + \dots] \quad (2-55)$$

比较式 (2-53) 与式 (2-55), 得到:

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) / (V_1 \rho_p^2) \quad (2-56)$$

因此, A_2 与 χ_1 一样反映高分子溶液中高分子与溶剂的相互作用。其值与高分子在溶剂中的形态有关。在良溶剂中, 高分子链段间以斥力为主, 高分子链扩展成松散线团 [如图 2-18 (a)], 此时 $\chi_1 < 1/2$, A_2 为正值; 当加入不良溶剂或降低温度, 即 $\chi_1 > 1/2$, A_2 为负值时, 高分子链段与溶剂分子间作用变弱, 链段相互间吸力增大, 分子链紧缩成致密链球 [见图 2-18 (b)], 以至沉淀出来; 当 $A_2 = 0$, $\chi_1 = 1/2$ 时, 忽略高次项后, 式 (2-55) 还原成理想溶液的式 (2-52), 即为 θ 状态。因此, $A_2 = 0$ 时的高分子溶液温度和相应溶剂即为 θ 温度和 θ 溶剂。

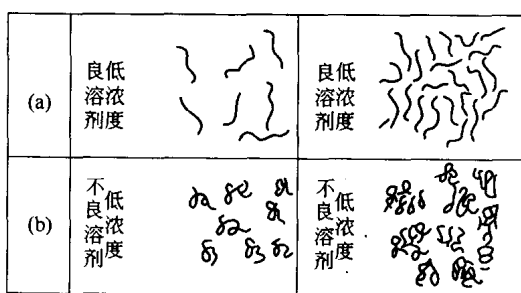


图 2-18 高分子溶液中高分子链的形态示意图

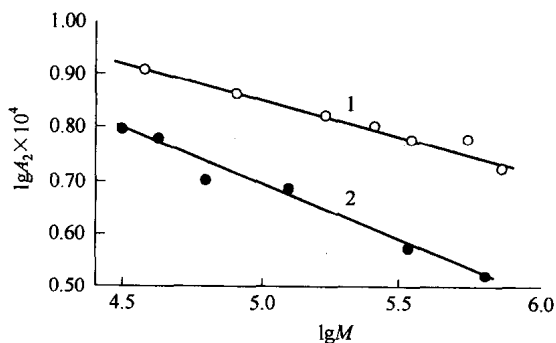


图 2-19 在良溶剂中 A_2 对 M 的依赖性

1—聚异丁烯-环己烷; 2—聚苯乙烯-甲苯

实验表明, A_2 不仅与 χ_1 一样与高分子溶液浓度 C 有关, 而且与高分子试样的分子量 M 和分子量分布有关, 随分子量增大而下降 (见图 2-19), 这是 Flory-Huggins 似晶格模型理论无法解释的现象。

测定高分子溶液的渗透压不仅可求出试样的分子量, 同时, 通过在不同温度下测定同一浓度溶液的渗透压, 还可推算溶液理论的最基本的热力学数据——混合熵和混合热, 即测定高分子溶液的渗透压可以验证高分子溶液理论。

第四节 高分子的分子量和分子量分布

高分子化合物最大的特征就是其分子量巨大和分子量多分散性, 一般高聚物分子量远远超过小分子, 在 $10^4 \sim 10^7$ 之间。除少数几种蛋白质高分子和用特殊方法合成的单分散聚合物外, 绝大多数天然的和合成的高分子的分子量都是多分散性的, 高分子的分子量只具有统计意义。这两个特性是造成高分子的性能不同于相应小分子的主要原因。例如, 高分子无气态, 绝大多数在室温下是固体, 具有机械强度、弹性、成膜性并可抽丝。高分子的分子量和分子量分布对于高分子材料的设计具有重要意义。

一、平均分子量和分子量分布概念

1. 平均分子量的定义

假设有一块质量为 w 的高聚物试样, 共含 n 摩尔高分子, 其中分子量为 M_1 的分子有 n_1 摩尔, 这种分子量的分子质量为 $w_1 = n_1 M_1$, 所占总分子数的分数为 N_1 , 占总质量的分数为 W_1 。分子量为 M_i 的有 n_i 摩尔, 其分子质量为 $w_i = n_i M_i$, 所占总分子的分数为 N_i , 占总质量的分数为 W_i , 则:

$$n = \sum n_i \quad N_i = n_i/n = n_i/\sum n_i \quad (2-57)$$

$$w = \sum w_i \quad W_i = w_i/w = w_i/\sum w_i \quad (2-58)$$

平均分子量按统计方法或测定方法不同, 所得数值亦不同。常用的平均分子量有四种。

(1) 数均分子量 是按分子数的统计平均, 定义为:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i / \sum n_i = \sum N_i M_i \quad (2-59)$$

(2) 重均分子量 是按质量的统计平均, 定义为:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i / \sum w_i = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i = \sum W_i M_i \quad (2-60)$$

(3) Z 均分子量 是按 Z 量的统计平均, 定义为:

$$\bar{M}_z = \sum Z_i M_i / \sum Z_i = \sum w_i M_i^2 / \sum w_i M_i = \sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2 \quad (2-61)$$

此处, Z 定义为: $Z = M_i w_i$

(4) 黏均分子量: 是用溶液黏度测得的平均分子量, 定义为:

$$\bar{M}_\eta = (\sum w_i M_i^\alpha)^{1/\alpha} \quad (2-62)$$

式中 α 是指 $[\eta] = KM^\alpha$ 公式中的指数。因为

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i / \sum n_i = \sum w_i / \sum (w_i / M_i) = 1 / \sum (W_i / M_i)$$

所以, 当 $\alpha = -1$ 时, 式 (2-62) 成为:

$$\bar{M}_\eta = 1 / \sum (W_i / M_i) = \bar{M}_n$$

当 $\alpha = 1$ 时, 式 (2-62) 成为:

$$\bar{M}_\eta = \sum W_i M_i = \bar{M}_w$$

通常, $[\eta] = KM^\alpha$ 公式中的 α 值在 0.5 ~ 1 之间, $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w < \bar{M}_z$, 如图 2-20 所示, $\bar{M}_\eta$ 介于 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 之间, 更接近 $\bar{M}_w$ 。

2. 分子量分布

如前所述, 仅仅以一个平均分子量不足以表明一个分子量多分散的高聚物分子的真实大小情况, 还需知道其分子量分布。合成聚合物一般都是含不同分子量的同系物的混合物, 同系物之间分子量最小相差一个重复结构单元的分子量。此值比聚合物的分子量要小几个数量级, 因此可作为无穷小量处理, 而且同系物的数目很大, 其分布可以看做是连续的。那么, 对于某一聚合物, i 组分的分子数分数 N_i 和质量分数 W_i 与组分的分子量有关, 能将它们写成分子量的数量微分分布函数 $N_i(M)$ 和质量微分分布函数 $W_i(M)$, 即式 (2-57) 和式 (2-58) 可相应地写成:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty n(M) dM &= n & \int_0^\infty w(M) dM &= w \\ \int_0^\infty N_i(M) dM &= 1 & \int_0^\infty W_i(M) dM &= 1 \end{aligned}$$

这样, 上面的各种平均分子量表达式又可写成积分形式:

$$\bar{M}_n = \int_0^\infty N_i(M) M dM \quad (2-63)$$

$$\bar{M}_w = \int_0^\infty W_i(M) M dM \quad (2-64)$$

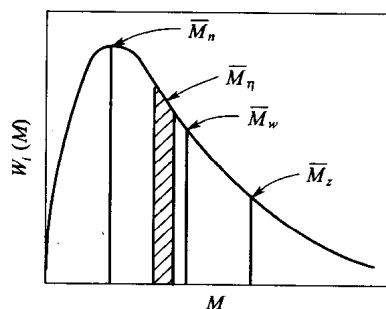


图 2-20 分子量分布曲线和各种统计平均分子量关系示意图

$$\bar{M}_z = \int_0^\infty W_i(M) M^2 dM / \int_0^\infty W_i(M) M dM \quad (2-65)$$

$$\bar{M}_\eta = \left(\int_0^\infty W_i(M) M^\alpha dM \right)^{1/\alpha} \quad (2-66)$$

$N_i(M)$ 对 M 和 $W_i(M)$ 对 M 作图所得曲线分别称为数量微分分布曲线和质量微分分布曲线。

分子量分布还用质量积分分布函数 $I(M)$ 或者 $I(P)$ 表示：

$$I(M) = \int_0^\infty W_i(M) dM = 1 \text{ 或 } I(P) = \int_0^\infty W_i(P) dP = 1 \quad (2-67)$$

$I(M)$ 对 M 或者 $I(P)$ 对 P 作图所得曲线称为质量积分分布曲线。

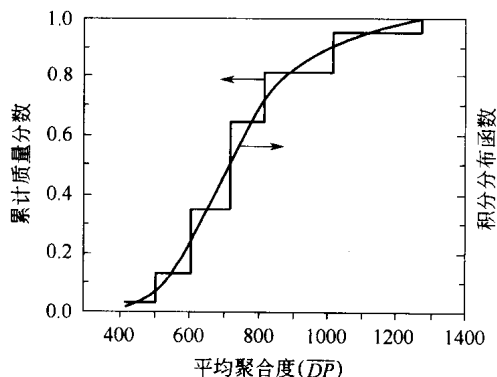


图 2-21 质量积分分子量分布曲线

分子量分布曲线能直观地给出分子量分布情况。作某聚合物试样的分子量分布曲线，必须首先通过实验将聚合物试样中的分子按分子量大小一段段分离开来（称作级分），测出各级分的质量和平均分子量，然后用习惯法或级分分布直线近似法作图。这儿只介绍习惯法。习惯法基于两点假设：①每一级分的分子量分布对称于它的平均分子量，即每个级分中分子量大于或小于这个级分的平均分子量的试样各占该级分质量的 1/2；②相邻级分的分子量分布没有交叠，即每一级分的分子量分布范围不超出其邻近两个级分的平均分子量。用实测得到的各级分的累计质量分数对各级分的平均分子量（或平均聚合度）作图，得到阶梯形曲线（图 2-21）。根据以上两点假设，可以将各个梯级高度的中点连成一条光滑曲线（图 2-21），该曲线即为质量积分分布曲线，又称作累计质量分布曲线。

I_P 的意义是假定每一级分的分子量分布是以其平均分子量为中心，左右对称分布，某一级分平均分子量以下的分子的质量分数是该级分的质量的 1/2 加上分子量小于该级分的全部级分的质量分数。现举一例：用沉淀分级法将一聚合物试样分成 7 个级分，每个级分的质量分数、平均聚合度、积分分布函数值和累计质量分数列于表 2-7。图 2-21 就是依据此表数据绘制的质量积分分子量分布曲线。

表 2-7 分级的实验例

级分	聚合度	质量分数	积分分布函数	累计质量分数	级分	聚合度	质量分数	积分分布函数	累计质量分数
1	360	0.020	0.010	0.020	5	830	0.210	0.795	0.900
2	500	0.100	0.070	0.120	6	1010	0.070	0.935	0.970
3	610	0.230	0.235	0.350	7	1260	0.030	0.985	1.000
4	720	0.340	0.520	0.690					

将图 2-21 的积分分布曲线的斜率 (dI_P/dP 或 dI_M/dM) 对聚合度 P （或分子量 M ）作图，则得到图 2-22 和图 2-20 那样的聚合物分子量的质量微分分布曲线，其相应于质量微分分布函数。同样，也可做出聚合物分子量的数量积分分布曲线和相应于数量微分分布函数的数量微分分布曲线。

分子量的质量微分分布曲线能表示出任一分子量（或聚合度）介于 M_1 （或 P_1 ）和 M_2 （或 P_2 ）之间的分子占整块聚合物试样质量的分数的，即图 2-22 中用斜线标出的部分的面积占整根曲线与横坐标所包围面积（设为 1）的分数的。

分子量分布曲线虽然能最直观地表明聚合物分子量分散程度，但是从上述内容介绍可知，绘制出分布曲线需做大量实验及计算绘图工作，相当麻烦。

经常采用比较简单的多分散系数 d 来表示聚合物试样分子量分散性，多分散系数定义为：

$$d = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (\text{或 } d = \bar{M}_z / \bar{M}_w) \quad (2-68)$$

$d = 1$ ，说明是单分散体系， $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$ ； d 值越大，说明体系分子量分布越宽。

二、分子量测定方法

测定高分子分子量的方法有：定量分子末端基法、测定高分子溶液的依数性法、光散射法或 X 射线小角衍射法、超速离心法、测定特性黏度法等。前两类方法测出的是数均分子量，最后一类测出的是黏均分子量，而中间两类则用于测定重均和 Z 均分子量。本小节简单介绍使用广泛且比较典型的几种方法。

1. 端基分析法

对于分子链末端带有可供定量分析的基团或元素，例如羧基、羟基、氨基或者 C^{14} 、卤素等的高分子，通过定量这些基团或元素，就能计算出聚合物的分子量。

如果试样重 w g，所含可测端基的摩尔数为 N mol，每个高分子中含 X 个可测端基，那么此聚合物试样的分子量则为：

$$M = W / (N/X) = WX / N \quad (2-69)$$

显然 $M = \bar{M}_n$ ，但必须事先知道每个分子中所含可测端基数 X ，否则无法用此式算出分子量。

例如有一两端为羧基的聚酯试样 1 g，溶于 1:1 的氯仿-甲醇混合溶剂中，加酚酞指示剂，用 0.1 mol/L 的 NaOH 滴定，达终点用去 10 mL，求该聚酯的数均分子量。

由于 $X = 2$ ，所以中和 1 mol 聚酯需 2 mol 的 NaOH，用去的 NaOH 摩尔数即为聚酯试样中的羧基的摩尔数，即 $N = 0.1 \times 0.01$ ，因而，

$$\bar{M}_n = WX / N = (1 \times 2) / (0.1 \times 0.01) = 2000$$

端基分析法只适合测定分子量低于 2×10^4 的聚合物，因为对于线型高分子而言，分子量越大，供测定的端基数越少，实验相对误差就愈大。并且，要求每根分子链上可测端基数目必须是准确的，如果在聚合过程中发生端基分解、支化、环化等使 X 值不确切，则得不到正确的分子量数据。但是如果用其他方法测出数均分子量，那么端基分析法倒可以用来研究上述现象，例如测出支化度等。

2. 依数性测定法

所谓依数性（colligative quantity）是指当物质的摩尔浓度一定时，那些与物质的化学组成无关的取相同值的量。例如高分子溶液中的溶剂蒸气压、高分子溶液的渗透压、与高分子

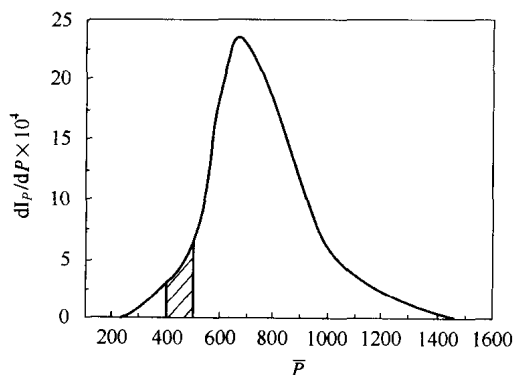


图 2-22 聚合物分子量的质量微分分布曲线

溶液浓度相关的溶剂的冰点下降或沸点上升等都是依数性的量。依靠测定高分子稀溶液的依数性来定高分子分子量的方法有沸点升高与冰点下降法、膜渗透压法、气相渗透法等，下面简单介绍后两种方法。

(1) 气相渗透法 (VPO 法) 气相渗透法简称 VPO 法，也是常用的测定高分子数均分子量的一种方法。其测定原理 (见图 2-23) 如下：在恒温密闭的充满溶剂的饱和蒸气室中，

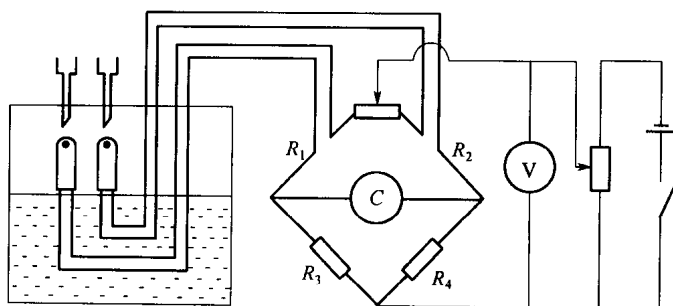


图 2-23 气相渗透计工作原理示意图

插两支灵敏度极高的热敏电阻探针，这两个热敏电阻 (R_1 , R_2) 构成直流惠斯登电桥的两个相邻桥臂，再用两个固定电阻 (R_3 , R_4) 构成电桥的另两个桥臂。在两支探针端点分别注上一滴高分子溶液和一滴溶剂，由于溶液中溶剂饱和蒸气压低于纯溶剂的饱和蒸气压，导致溶剂分子从饱和蒸气相凝聚到溶液液滴上，释放出凝聚热，使溶液液滴温度上升，直到溶液中的溶剂蒸气压等同于体系中溶剂的饱和蒸气压时达平衡。而溶剂滴由于其挥发速度和凝聚速度相等，温度不变。因而，两液滴间产生温差 ΔT 。平衡时的 ΔT 与溶液中溶质的摩尔分数成正比：

$$\Delta T = An_2/(n_1 + n_2) \approx An_2/n_1 = A(w_2 M_1/w_1 M_2) = ACM_1/M_2 \quad (2-70)$$

式中 A 为比例系数； n_1 和 n_2 分别为溶液中溶剂和溶质的摩尔数； w_1 和 w_2 及 M_1 和 M_2 则分别为两者的质量及分子量； C 为溶液质量浓度。

根据高分子溶液理论，上式可写成维利展开式形式：

$$\Delta T/C = AM_1(1/M_2 + A_2 C) \quad (2-71)$$

热敏电阻将温差转变成电讯号，电桥不平衡电流 I_s 与 ΔT 成正比：

$$I_s = K' \Delta T = K' ACM_1/M_2 = KC/M_2$$

依据式 (2-71)，将上式改写成：

$$I_s/C = K(1/M_2 + A_2 C) \quad (2-72)$$

式中 K 为与溶剂性质、测定温度和仪器结构有关的常数，称作仪器常数，可通过已知分子量的试样作基准物来求出。 A_2 即第二维利系数。由于 ΔT 对浓度有依赖性，实际测定时，需配制不同浓度的一组试样，以 I_s/C 对 C 作图，外推至 $C \rightarrow 0$ ，由截距求得 M_2 ，即高分子溶质的数均分子量。

此法优点是样品用量少，测试速度快，可连续测试，测试温度选择余地大。但由于热效应小，仪器常数低，溶质分子量愈高，仪器愈不灵敏，故只适合于测 $\bar{M}_n < 2.5 \times 10^4$ 的试样。

(2) 渗透压法 我们已经讨论过高分子溶液的渗透压基本原理，推导出比浓渗透压与高分子溶质的分子量之间的关系式 (2-53)，当溶液浓度很稀时，式 (2-53) 中的浓度高次项

可略去, 则成为下式:

$$\Pi/C = RT(1/M + A_2C) \quad (2-73)$$

因而, 实验测出一组不同浓度溶液的渗透压, 用 Π/C 对 C 作图得一直线, 由直线的截距可算出分子量 M , 由斜率可求得第二维利系数 A_2 。

测出的溶液渗透压是不同分子量同系物的渗透压之和, 即:

$$\Pi_{C \rightarrow 0} = RT \sum (C_i/M_i) = RTC[\sum (C_i/M_i)/\sum C_i] = RTC[\sum n_i/\sum (n_i M_i)] = RTC(1/\bar{M}_n) \quad (2-74)$$

所以, 用渗透压法求出的分子量是数均分子量。

测定渗透压用的渗透计有多种形式, 使用最为广泛的是图 2-24 和图 2-25 所示的 Zimm-Meyerson 型渗透计和快速自动平衡渗透计。无论哪种, 都要求选用有效面积尽可能大, 并能在测定中不变形, 不与溶剂或高分子发生化学作用的半透膜; 渗透池的体积不能太大, 毛细管直径不能太小, 才能加快达到渗透平衡。



图 2-24 改良型 Zimm-Meyerson 型渗透计

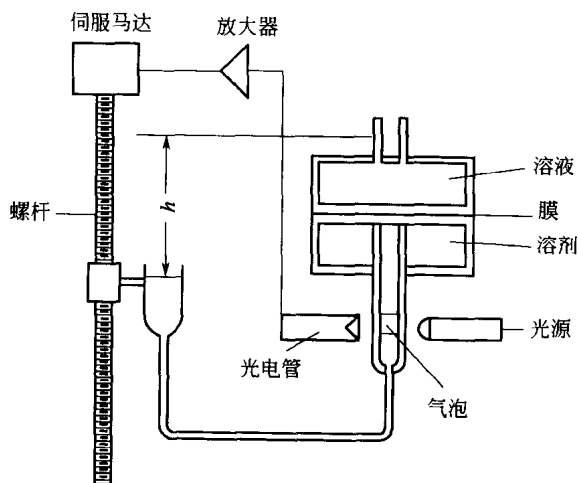


图 2-25 快速自动平衡渗透计

此法测定的分子量范围在 $3 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^6$ 。若分子量太大, Π 值则小, 实验误差增加; 分子量太小, 高分子有可能穿过半透膜而影响结果的可靠性。

3. 光散射法

光散射法是研究高分子溶液性质的重要手段, 它不仅能测定高分子的分子量和高分子线团尺寸, 还能测得第二维利系数。当一束光通过透明介质时, 除从入射方向可观察到光强外, 在其他各个方向都能观察到光强, 这就叫散射现象。若光射到胶体粒子上, 会被粒子散射。若光通过高分子稀溶液, 高分子溶液由于热运动出现溶液浓度局部起伏和溶剂密度局部起伏, 这两种起伏都引起光散射。但前者比后者引起的光散射强度大得多, 同时, 高分子溶液浓度起伏引起的光散射强度还随高聚物的分子量和浓度增大而增大。

光有干涉现象, 不同分子间的干涉称外干涉, 同一分子的不同部分间的干涉称内干涉。对于高分子稀溶液, 可忽略外干涉的影响, 只考虑内干涉。我们又可以将稀溶液中的高分子线团看做一个个相距很远的胶体粒子, 当粒子尺寸小于入射光波长的 $1/20$ 时 (称为小粒子或小尺寸高分子, 分子量小于 10^5), 内干涉也可以忽略。但是, 当粒子尺寸与入射光波长在同一数量级时 (称作大粒子或大尺寸高分子, 分子量 $10^5 \sim 10^7$), 由于同一粒子上有多个

散射中心，它们产生的散射光之间有光程差，造成彼此干涉，减弱了散射光强度，此时，这种内干涉是不能忽略的。

(1) 对于小尺寸高分子链 用波长为 λ 的垂直偏振入射光照射小尺寸高分子链的稀溶液时，高分子的分子量 M 和 A_2 对散射光强 I_θ 与入射光强 I_0 之比有如下关系：

$$KC/R_\theta = 1/M + 2A_2C \quad (2-75)$$

$$K = 4\pi^2/(N_A\lambda^4) \times n^2 \times (\partial n/\partial c)^2 \quad (2-76)$$

$$R_\theta = I_\theta/I_0 \times r^2 \quad (2-77)$$

式中 C 和 n 分别为溶液的质量浓度和折光指数； N_A 为 Avogadro 常数； R_θ 称为瑞利比； r 为散射中心与观测点之间的距离。仪器确定，则 I_0 和 r 是定值，用折光仪可测出 $(\partial n/\partial c)$ ，从而能求出 K ，在波长、温度、溶剂和高分子试样确定后， K 为与溶液黏度、散射角度及溶质分子量无关的常数。由式 (2-77) 可见，测出 I_θ （为已扣除了溶剂密度起伏贡献的散射光强），就可知 R_θ 。由于 $\theta = 90^\circ$ 时，杂散光干扰最小，所以一般都用 90° 散射角测出的 R_{90} 值作为瑞利比，则式 (2-75) 成为：

$$KC/R_{90} = 1/M + 2A_2C \quad (2-78)$$

实测时，配制一组不同浓度的高分子试样的稀溶液，即可知一组 R_{90} 值，用 KC/R_{90} 对 C 作图，得一直线，直线截距即为 $1/M$ ，斜率为 $2A_2$ 。

(2) 对于大尺寸高分子链 大尺寸高分子链的稀溶液受波长 λ 的入射光照射时，由同一高分子的两个散射中心（图 2-26 的 A、B 两点）

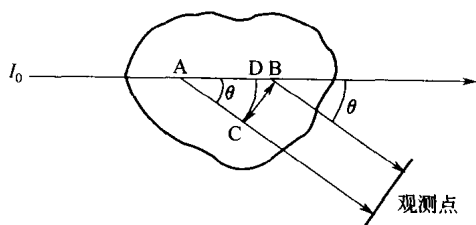


图 2-26 大尺寸高分子链的散射光的相位差示意图

发出的散射光之间存在光程差 Δ ，使两波之间产生相位差，这些波叠加成的叠加波幅小于未叠加波的波幅，使总散射光强减弱，减弱程度随光程差增加而增加。而光程差又与散射角 θ 有下式关系：

$$\Delta = AB(1 - \cos\theta)$$

可见，随 θ 增大， Δ 增大，从而散射光强减弱。这种内干涉结果还使前向（ θ 在 $0^\circ \sim 90^\circ$ ）和后向（ θ 在 $90^\circ \sim 180^\circ$ 之间）的散射光强不对称，前向的

总大于后向的散射光强。

对于稀溶液中的高分子链成无规线团状的光散射公式如下：

$$(1 + \cos^2\theta)/(2\sin\theta) \times (KC/R_\theta) = 1/M \times [1 + (8\pi^2/9) \times (h^2/\lambda'^2) \times \sin(\theta/2) + \dots] + 2A_2C \quad (2-79)$$

式中 $\lambda' = \lambda/n_1$ ，即入射光在溶液中的波长。

为简化上式，令上式左边为 Y ，它包含 C 和 θ 两个变量，若 C 和 θ 都为零，则 $Y = 1/M$ 。因而，实验配制出一组不同浓度的同一高分子试样的稀溶液，测定出每个溶液在各个不同散射角时的瑞利比，算出相应 Y 值后，外推到 $C \rightarrow 0$ 和 $\theta \rightarrow 0$ ，即可求出 M 。

这儿介绍依据实验得出的 Y 值和式 (2-79)，再用 Zimm 作图法求出 M 、 h^2 和 A_2 的方法。以 Y 为纵坐标，以 $\sin^2(\theta/2) + qC$ 为横坐标， q 为任意设的常数，其值对计算结果无影响。先将 θ 相同的点连成线，外推到 $C = 0$ ，以求 $Y_{C \rightarrow 0}$ ；再将 $Y_{C \rightarrow 0}$ 的点连成线，外推到 $\sin^2(\theta/2) \rightarrow 0$ 处；又将 C 相同的点连成线，对 $\sin^2(\theta/2) \rightarrow 0$ 外推，求 $Y_{\theta \rightarrow 0}$ ；最后一步，以 $Y_{\theta \rightarrow 0}$ 对 C 作图，外推至 $C \rightarrow 0$ 处，即得图 2-27 那样的将测量结果都表示在一张图上。

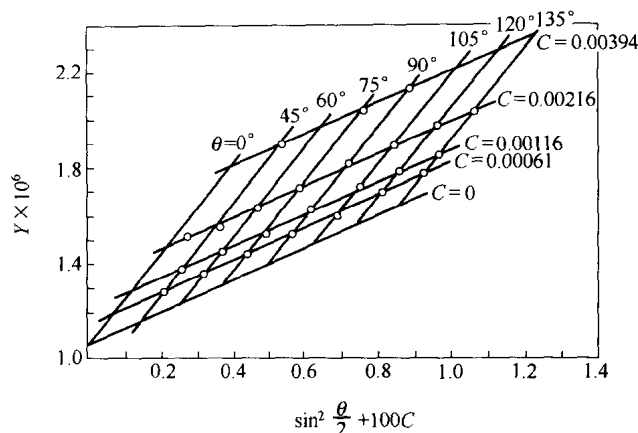


图 2-27 聚苯乙烯 ($M = 9.4 \times 10^5$) 丁酮溶液的光散射 Zimm 图

高分子化合物的散射光强是由各种大小不同的高分子所贡献的，即 $C \rightarrow 0$ 时，式(2-78)成：

$$(R_{90})_{C \rightarrow 0} = \sum K C_i M_i = K C (\sum C_i M_i / \sum C_i) = K C (\sum w_i M_i / \sum w_i)$$

所以，光散射法测得的分子量是重均分子量，可测定的分子量范围在 $10^4 \sim 10^7$ 。由于这一方法可同时得到重均分子量 $\bar{M}_w$ 、均方末端距 $\bar{h}^2$ 和第二维利系数 A_2 ，因而，此法在分子溶液性质研究中占有重要地位。

4. 黏度法

测定黏均分子量使用黏度法，即利用高分子溶液的黏度与其浓度的关系和高分子溶液的黏度与其分子量的关系，测出黏度，从而求得分子量的方法。由于测试仪器简单，操作简便，耗时少，却具很高的精确度，因此，是使用最广泛的测定高分子分子量的方法。

(1) 量度黏度的参数 黏度法测定的高分子溶液也必须是稀溶液，属于牛顿流体。量度这种溶液的黏度变化，一般采用以下几种参数：

- ① 相对黏度 η_r 是相同温度下，高分子溶液的黏度 η 与纯溶剂的黏度 η_0 之比值，即

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (2-80)$$

- ② 增比黏度 η_{sp} 为溶液黏度比溶剂黏度增大的分数，即

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_r - 1 \quad (2-81)$$

- ③ 比浓黏度 η_{sp}/C 为增比黏度与浓度的比值，表示单位浓度对增比黏度的贡献。

$$\eta_{sp}/C = (\eta_r - 1) / C \quad (2-82)$$

- ④ 比浓对数黏度 $\ln \eta_r / C$ 为相对黏度的自然对数与浓度的比值，即

$$\ln \eta_r / C = \ln(1 + \eta_{sp}) / C \quad (2-83)$$

- ⑤ 特性黏度 $[\eta]$ 比浓黏度和比浓对数黏度均随溶液浓度而变化，将浓度趋于零时的比浓黏度和比浓对数黏度值称为特性黏度。即

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} (\ln \eta_r / C) \quad (2-84)$$

特性黏度有时又叫特性黏数，它反映了高分子溶液中溶质对溶液黏度的贡献，其值与浓度无关。

由上述参数定义可知：相对黏度和增比黏度是无因次量；比浓黏度和比浓对数黏度的因次为浓度的倒数，通常用 cm^3/g 表示；特性黏度的因次也是浓度的倒数。

(2) 溶质分子量与溶液黏度的关系 当高分子溶质、溶剂和温度确定以后，特性黏度值只决定于溶质高分子的分子量，存在以下经验关系式：

$$[\eta] = KM^\alpha \tag{2-85}$$

此式称作 Mark-Houwink 方程，在一定分子量范围内，对于给定的高分子化合物-溶剂体系，在指定温度下， K 和 α 是与分子量无关的常数。 K 和 α 是通过其他测定分子量的方法测出标准试样的分子量后进行订定的。对于同一个高分子试样， K 和 α 值会因测定方法和条件不同而不同。 K 值通常在 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{dL/g}$ 范围内。 α 值反映溶液中高分子链的形态，柔性链的 α 在 $0.5 \sim 1.0$ 之间， θ 条件下， $\alpha = 0.5$ ，刚性链的 α 为 $1.8 \sim 2.0$ 。许多聚合物的 K 和 α 值可在高分子手册中查到，几种常见聚合物的 K 、 α 值列于表 2-8 中。知道了 K 和 α 值，实验测出 $[\eta]$ ，依靠式 (2-85) 就可求出黏均分子量。

表 2-8 一些高分子的 K 和 α 值

高分子化合物	溶剂	温度/℃	$K \times 10^3 / (\text{mL/g})$	α	适用分子量范围 $M \times 10^{-4}$	测定方法
聚乙烯(低压)	十氢化萘	135	62	0.70	2~105	渗透压
	对二甲苯	10.5	16.5	0.83	13~50	光散射
聚乙烯(高压)	十氢化萘	70	38.7	0.73	0.2~3.5	渗透压
聚丙烯(等规)	十氢化萘	135	11.0	0.80	2~62	光散射
	四氢噻	135	9.17	0.80	4~54	渗透压
聚丁二烯	甲苯	30	30.5	0.725	5~540	渗透压
聚苯乙烯(无规)	苯	25	9.17	0.743	3~70	光散射
聚氯乙烯	环己酮	25	24	0.77	3~14	渗透压
聚甲基丙烯酸甲酯(无规)	丙酮	20	5.5	0.73	7~700	超速离心
	苯	20	8.35	0.73	7~700	超速离心
聚醋酸乙烯酯	丁酮	25	4.2	0.62	2~120	渗透压
聚乙烯醇	水	30	66.6	0.64	0.6~16	渗透压
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	16.6	0.87	5~87	超速离心
尼龙 6	(85% vol)甲酸	20	75	0.70	0.45~1.6	端基分析
尼龙 66	(90% vol)甲酸	25	110	0.72	0.5~2.5	端基分析
醋酸纤维素	丙酮	25	1.49	0.82	21~390	渗透压
聚对苯二甲酸乙二醇酯	苯酚:四氯化碳=1:1(wt)	25	2.10	0.82	5~25	端基分析
聚二甲基硅氧烷	甲苯	25	20.0	0.66	0.3~20	光散射和渗透压
丁苯橡胶	甲苯	30	16.5	0.78	3~35	渗透压
天然橡胶	甲苯	25	50.2	0.167	7~100	光散射
乙丙三元橡胶	环己烷	30	27.6	0.69	4~71	渗透压
丁基橡胶	四氯化碳	25	10.7	0.78	10~30	渗透压

(3) 实验方法 实验通常使用图 2-28 所示型式的毛细管黏度计测量高分子溶液的黏度。图示的两种黏度计都有一根内径为 R 、长度为 L 的毛细管，上端连一个体积为 V 的小球，小球上下有刻线 a 与 b 。待测试的液体从 A 管加入，从 B 管顶部用吸球将液体吸至 a

线以上后，使 B 管通大气，任液体自由流下，记录液面从 a 流至 b 的时间 t 。

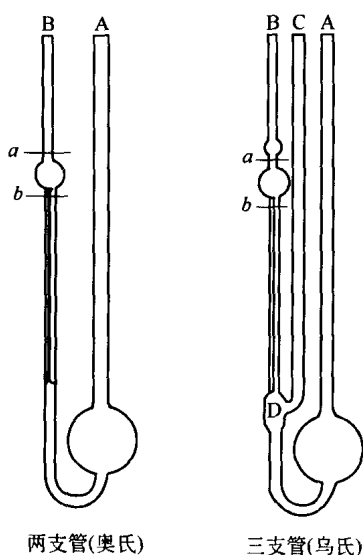


图 2-28 毛细管黏度计

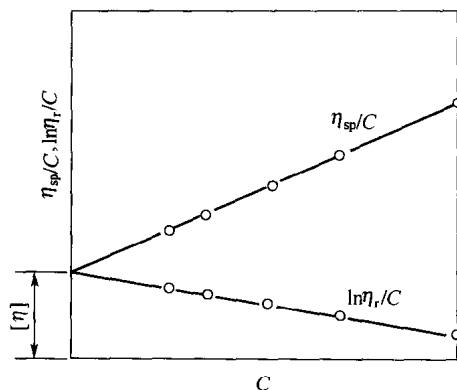


图 2-29 η_{sp}/C 和 $\ln \eta_r/C$ 与 C 关系

具体做法是：在恒温条件下，用同一支黏度计测定纯溶剂和同一高分子试样的一组不同浓度的溶液流过 a 至 b 的时间。设纯溶剂流过时间为 t_0 ，各种浓度溶液流过时间为 t ，因黏度正比于流过时间，式 (2-80) 可改写成：

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$$

同样，由测出的 t 和 t_0 可求出 η_{sp} 、 η_{sp}/C 和 $\ln \eta_r/C$ 的值。以 η_{sp}/C 和 $\ln \eta_r/C$ 分别作为纵坐标， C 为横坐标作图，得两条直线，分别外推到 $C=0$ 处（见图 2-29），其截距即为 $[\eta]$ ，查出相应 K 和 α 值，代入式 (2-85)，就可算出高分子试样的黏均分子量 $\bar{M}_\eta$ 。

三、分子量分布测定法

前面已述，仅用平均分子量，不足以表征高分子的尺寸，还需了解分子量分布情况。为此，需将试样中的分子依据分子量大小逐一分离开来。由于同种高分子间，特别是分子量相差很小（如几个结构单元）时，其物理性能相差甚微，因此目前尚无法将各种分子量的分子都分离开来。但是可以将分子量相近的一群分子作为一个级分，从其他级分中分离出来，这种操作就叫分级。分级方法依据原理有以下 3 种：

① 依据高分子溶解度对分子量的依赖性进行分级 依据高分子溶解度对分子量的依赖性进行分级的方法有逐步沉淀法、柱上溶解法、梯度淋洗法等。

② 依据高分子在溶液中的尺寸不同进行分级 依据高分子在溶液中的尺寸不同进行分级的方法有凝胶色谱法、电子显微镜观察法等。

③ 依据高分子在溶液中的运动性质进行分级 依据高分子在溶液中的运动性质进行分级的方法有超速离心法、动态光散射法等。

这儿只简单介绍沉淀法、溶解法和凝胶色谱法。

(1) 沉淀法 将高分子试样溶于适当的良溶剂（参见表 2-9）中，根据高分子溶液热力学原理，加入不良溶剂（沉淀剂）或降低温度，都将使 Huggins 参数增大，当达某值（临界值）后，再加沉淀剂或降低温度，都将导致高分子溶液相分离，分成浓度低的“稀相”和浓度高的“浓相”。分子量越大的分子越早达到临界点，进入浓相。恒温下待两相达到平衡后，

将浓相分离出来，再往稀相中加入沉淀剂或降温，再分出浓相，如此反复进行下去，就将高分子依分子量从大到小一级级分离出来。所分出的级分还可进一步进行以上操作，又可分出若干子级分。测定各级分质量和平均分子量，就能依第四节中介绍的习惯法作图表示出试样分子量分布情况。

表 2-9 一些聚合物的良溶剂与不良溶剂

聚 合 物	良 溶 剂	不良溶剂
聚乙烯、聚丁烯-1、等规聚丙烯	十氢萘、三氯代苯 ^① 、癸烷 ^① 、对二甲苯 ^①	丙酮、乙醚、低级醇
聚苯乙烯	苯、甲苯、氯仿、环己酮、醋酸丁酯、二硫化碳	乙醚、低级醇、丙酮
聚氯乙烯	四氢呋喃、二甲基甲酰胺、甲乙酮、环己酮	庚烷、丙酮、乙醚
聚醋酸乙烯酯	苯、氯仿、甲醇、丙酮、醋酸丁酯	乙醚、石油醚、丁醇
聚丙烯酸酯 聚甲基丙烯酸酯	甲苯、氯仿、醋酸乙酯、丙酮、四氢呋喃	甲醇、乙醚、石油醚
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺、二甲亚砜、浓硝酸	醇类、乙醚、水、烃类
聚丙烯酰胺	水	甲醇、丙酮
聚乙烯醇	水、二甲基甲酰胺 ^② 、二甲亚砜 ^②	烃类、甲醇、丙酮、乙醚
纤维素	氢氧化四铵铜水溶液、氯化锌水溶液、硫氰酸钙水溶液	甲醇、丙酮
聚对苯二甲酸乙二醇酯	间甲酚、邻氯苯酚、硝基苯、二氯代醋酸	甲醇、丙酮、烃类
聚酰胺	二甲基甲酰胺、间甲酚、甲酸、浓硫酸	甲醇、乙醚、烃类
聚氨酯	二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲酸、间甲酚丁内酯	甲醇、乙醚、烃类
聚甲醛	二甲基甲酰胺 ^② 、苯甲醇 ^② 、丁内酯	甲醇、乙醚、烃类
聚氯化乙烯	二甲基甲酰胺、水	乙醚、烃类

① 需高温才开始溶解；② 加热可溶解。

(2) 溶解法 溶解法分级过程与沉淀法的相反，是先将高分子试样涂布在玻璃砂等载体上，然后用溶剂与沉淀剂组成的混合溶剂逐步抽提高分子试样，以达分级目的。溶解法又分溶液抽提分级和梯度淋洗分级两种。

① 溶液抽提分级 将涂布了高分子试样的玻璃砂载体装入如图 2-30 所示的分级柱中，在恒温下，逐次加入混合溶剂，混合溶剂中良溶剂比例逐次增加，每次加入后静置一定时间使达溶解平衡后，打开活塞，让抽提液流出。试样中低分子量的部分先溶解，随混合溶剂中的良溶剂量增加，可溶解的聚合物分子量增大，这样就逐次得到分子量由低到高的级分。通过加热分级柱外夹套内的加热介质，提高柱内温度，可以加快抽提速度。对于结晶性聚合物，抽提溶剂温度必须高达结晶熔融温度才能起溶解抽提作用。

② 梯度淋洗层析分级 梯度淋洗层析分级是利用在分级柱上同时形成溶剂梯度和温度梯度进行淋洗层析的高效溶解分级法，装置如图 2-31 所示。管柱中填充了玻璃砂和沉淀剂，将均匀涂布了聚合物的玻璃砂置于分级柱顶部，柱上部有加热器，温度较高，下端有冷却器，使管柱中存在温度梯度。从柱顶端连续加入良溶剂比例逐渐增大的混合溶剂淋洗管柱内的聚合物，这样就将聚合物依分子量从小到大地逐渐溶解出来，当提洗液往下流时，由于温度下降，聚合物试样又依分子量由大到小地逐次沉积到玻璃砂上，等含较多良溶剂的混合溶剂流下时，沉淀的聚合物又再次溶解出来，往下流。这样地溶解——沉淀反复进行，可以获得十分优良的分级效果。

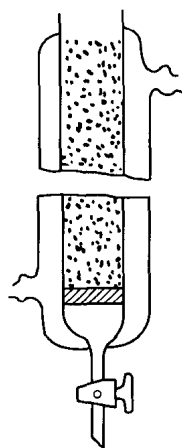


图 2-30 溶解分级柱

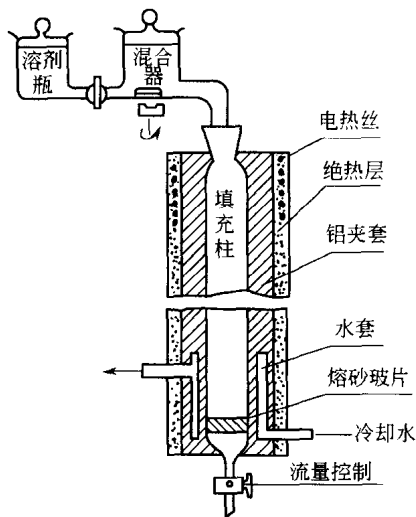


图 2-31 梯度淋洗分级柱

(3) 凝胶渗透色谱 (GPC) 法 GPC 法在分子分级法中是较晚 (1964 年) 研究成功的一种快速、高效、简便和能实现自动化的分级方法, 发展很快, 现被广泛使用。

① 原理与仪器装置 实验证明 GPC 分离是体积排除的分离机理起主要作用。其仪器装置如图 2-32 所示, 其核心部件是装填了多孔性填料 (又称载体) 的色谱柱。常用化学和热稳定性好、有一定机械强度不易变形、流动阻力小、对试样无吸附作用并且孔径分布宽的多孔硅胶、多孔玻璃珠、聚苯乙烯凝胶等作为载体。实验时先将待测试样的溶剂充满色谱柱, 使其占据柱中填料粒子之间全部空隙和粒子内部所有洞穴, 然后将该溶剂配制的高分子稀溶液从柱顶注入, 再用此溶剂连续淋洗, 同时在柱子下端收集淋洗流出液, 流出速度恒定, 由时间可计算淋出液体积, 并由示差折光仪或者紫外、红外吸收仪等检测器测出淋出液中溶质浓度。

由于分子量大的高分子在溶液中所成无规线团的尺寸亦大, 使其不能或只能穿透部分载体的大孔穴。相反, 分子量小的高分子所成线团尺寸小, 尺寸越小, 越容易穿越各种孔径的孔穴。这样, 分子量最大的分子只穿越过载体粒子之间的间隙, 很快通过柱子被淋洗出来, 分子量最小的分子穿越柱中所有间隙和粒子中的各种孔穴, 流过的路程最长, 在柱中滞留时间最长, 因此最后被淋出。这样分子从大到小依次被淋出, 很好地进行了分级。

从试样进柱到某一刻流出的淋出液总体积称为淋出体积 (V_e)。实验条件确定后, V_e 与分子量相关, 分子量越大的级分, 其淋出体积越小。

如图 2-32 所示, GPC 由输液系统、进样器、色谱柱、浓度检测器和自动记录系统组成。试样溶液由进样器通过进样阀进入色谱柱, 同时淋洗溶剂从溶剂贮槽经加热脱气后, 由泵经控制阀注入色谱柱和参比柱, 检测器 (示差折光仪) 连续自动地测出并记录淋出液的浓度。定量馏分收集器 (5 mL 虹吸管) 则能自动按一定体积或时间收集淋出液。

② GPC 谱图与校正曲线 若以淋出体积对该体积中所含聚合物的质量, 或者与聚合物质量成正比关系的参数, 如浓度、折光率、光密度等作图, 即得 GPC 谱图。如果 GPC 仪是用示差折光仪作为检测器, 那么从自动记录仪上得到的是淋出液与纯溶剂的折光率之差值 Δn 与淋出体积 V_e 的关系图。图 2-33 为两个单分散聚苯乙烯标样混合物的 $\Delta n-V_e$ 曲线。 V_e

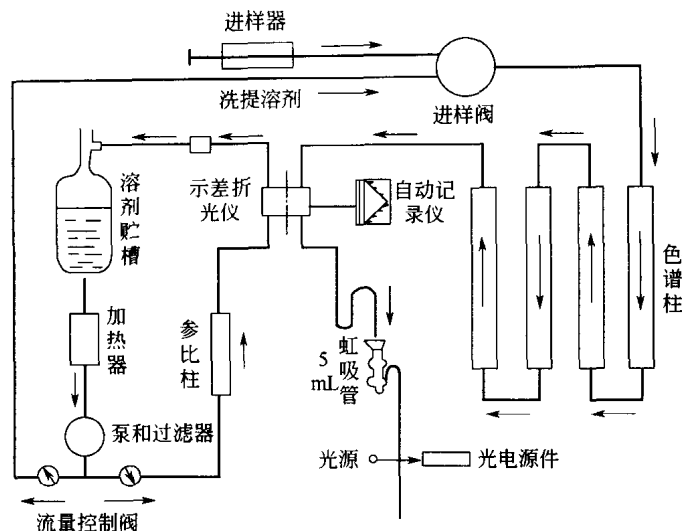


图 2-32 GPC 仪装置示意图

与分子尺寸相关， Δn 与淋出液浓度相关，如果能将 V_e 变换成分子量 M ，那么图 2-33 就变成分子量分布曲线。实验发现在多孔填料的穿透极限范围内， V_e 和 M 存在如下关系：

$$\lg M = (A - V_e)/B \quad (2-86)$$

式中 A 和 B 是由仪器、填料、溶剂、温度及高分子溶质决定的常数。依据此式，用一组已知分子量的单分散的高分子标准试样（一般用单分散聚苯乙烯），在同一仪器与相同测试条件下得到一组 GPC 谱图，以每个试样的峰值位置相应的 V_e 对 $\lg M$ 作图，得如图 2-34 所示的直线，称为校准曲线。有了校准曲线，即可根据试样的 V_e 值求得其分子量。严格地说，一种聚合物的校准曲线不能用于它种聚合物，但是，目前很多聚合物无法像聚苯乙烯那样可以通过活性阴离子聚合法获得单分散的标样，无法做出自己的校准曲线，只能借用聚苯乙烯的校准曲线，因而，测得的 M 值有误差，只具有相对比较意义。

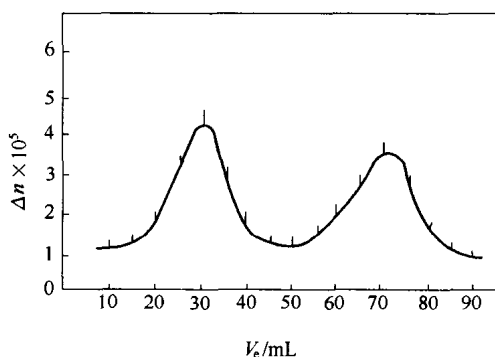


图 2-33 GPC 谱图

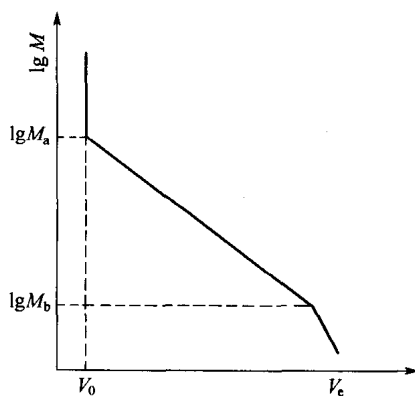


图 2-34 GPC 校正曲线

GPC 法除用于聚合物的分级，测定分子量分布、数均和重均分子量以及多分散系数外，还可用于测定高分子的支化度，求出 $[\eta]$ 与 M 的关系，即求出 K 和 α 值。凝胶渗透色谱 (GPC) 法 is 高分子研究中的一个重要工具。



习题与思考题

1. 什么叫高分子的构型？试讨论线型聚异戊二烯可能有哪些构型？
2. 什么叫做分子构象？假如聚丙烯等规度不高，能否通过改变构象的办法来提高其等规度？说明理由。
3. 聚合物的分子结构对主链柔顺性影响如何？
4. 怎样选择聚合物的溶剂？
5. 何谓溶度参数？如何求聚合物的溶度参数？根据热力学原理解释非极性聚合物为什么能够溶解在与其溶度参数相近的溶剂中。
6. 何谓溶解？何谓溶胀？线型高分子与交联高分子溶胀的最后结果有何区别？试从分子运动的观点加以说明。

7. 下面是用渗透计（VPO）测得 105℃ 时的聚苯乙烯的二甲苯溶液的数据：

$C / (\text{g/L})$	1.81	2.56	3.00	4.42	5.64	6.26	7.00
π / cm	2.00	2.88	3.49	5.54	7.60	8.33	10.15

依据以上数据计算：(a) 线型聚苯乙烯的数均分子量；(b) 第二维利系数 A_2 值。（105℃ 时二甲苯密度为 0.785 g/cm^3 ， $1 \text{ atm} = 1033 \text{ cmHg}$ ）

8. Huggins 参数 χ_1 的物理意义是什么？对指定聚合物来说， χ_1 值与溶剂和温度有什么关系？分子尺寸与温度又有什么关系？

9. 有一聚苯乙烯试样由下列级分组成，计算其数均分子量、重均分子量和黏均分子量（ α 为 0.63），根据分子量分散系数判断分子量分布情况。

级分	1	2	3	4	5	6	7	8
质量分数	0.1	0.19	0.24	0.18	0.11	0.08	0.06	0.04
分子量 $\times 10^{-4}$	1.2	2.1	3.5	4.9	7.3	10.2	12.2	14.6

10. 根据上题 8 个级分的数据，试做出该试样的累积积分质量分布曲线（ I_p-M 曲线）。

11. 在恒定温度下测得聚甲基丙烯酸酯溶于丙酮的溶液的相对黏度和浓度列于下表：

η_r	1.17	1.215	1.629	1.892
$C / (\text{g/cm}^3)$	0.275	0.344	0.892	1.199

已知 $[\eta] = 5.83 \times 10^{-5} (M_\eta)^{0.72}$ ，求该试样的 $[\eta]$ 和 M_η 。

参 考 文 献

- 1 何曼君，陈维孝，董西侠．高分子物理．修订版．上海：复旦大学出版社，1991．114~220
- 2 岡村誠三，中島章夫等．高分子化学序论．第 2 版．日本：化学同人，1991．15~65
- 3 马德柱，何平笙，徐种德，周漪琴．高聚物的结构与性能．第 2 版．北京：科学出版社，1999．1~48，484~640
- 4 刘凤岐，汤心颐．高分子物理．北京：高等教育出版社，1995．5~33，102~184
- 5 邓云祥，刘振兴，冯开才．高分子化学、物理和应用基础．北京：高等教育出版社，1997．221
- 6 夏炎．高分子科学简明教程．北京：科学出版社，2001．275
- 7 Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 399, 495, 541
- 8 Brandrup J. and Immergut E. H. Polymer Handbook. third edition. New York: JOHN WILEY & SONS Inc, 1989. VII / 173. 205. 379. 519
- 9 施良和．凝胶色谱法．北京：科学出版社，1980．311
- 10 高玉书．高分子分离科学．成都：四川教育出版社，1987．157，179

第三章 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构是指聚合物材料本体内部高分子链相互的几何排列结构，又称超分子结构，是在高分子的近程结构和远程结构之上的三级结构。

高分子的链结构是决定聚合物基本性质的主要因素，而高分子的聚集态结构是决定聚合物本体性能的直接因素。实际应用中的聚合物材料和制品的使用性能直接取决于加工成型过程中形成的聚集态结构。经验表明：即使是链结构相同的同一种聚合物，由于加工成型条件的不同，所得制品性能会有很大差别。例如，熔融的聚对苯二甲酸乙二醇酯经缓慢冷却得到的涤纶片是脆性的，而迅速冷却并经双轴拉伸处理的涤纶薄膜却是坚韧的薄膜材料。这是因为前者分子聚集成结晶态，后者为非晶取向态，同一种聚合物聚集态结构不同表现出不同的材料性能。因而，可以说链结构只是间接地影响聚合物材料的性能，而高分子的聚集态结构或者称高分子的凝聚态结构对于材料的影响才更为直接，更为重要。研究高分子聚集态结构的目的在于了解高分子物质结构的特性、形成条件和材料性能之间的关系，以便控制生产条件，获得所需结构与性能的材料，并为改进材料性能和材料设计提供可靠的理论依据。本章首先讨论使高分子聚集的分子间作用力，再着重描述高分子的晶态结构，对非晶态、取向态、液晶和共混聚合物的织态结构也将作简单阐述，最后介绍几种研究高分子聚集态结构的方法。

第一节 高分子间的作用力

一、范德华力

与小分子一样，高分子之间的作用力包括范德华力和氢键。范德华力是普遍存在于一切分子之间的相互作用力，其作用范围小于 1 nm，作用能约 0.8~21 kJ/mol，比化学键低 1~2 个数量级，没有方向性和饱和性，它包括静电力、诱导力和色散力三种类型。

1. 静电力

静电力是极性分子相互之间的吸引力。极性分子都具有永久偶极，偶极之间的静电相互作用的大小与偶极矩的大小和定向程度有关。定向程度高则静电力大，热运动使定向程度下降，所以升高温度，静电力减小。静电力的作用能量在 13~21 kJ/mol，是极性高分子分子间的主要作用力。

2. 诱导力

诱导力是极性分子的永久偶极与其他分子产生的诱导偶极之间的相互作用力。由于极性分子周围存在分子电场，无论极性分子还是非极性分子靠近它时，因受电场作用而产生诱导偶极，所以诱导力不仅存在于极性分子与非极性分子之间，也存在于极性分子与极性分子之间。诱导力的作用能一般为 6~13 kJ/mol。

3. 色散力

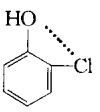
色散力是分子瞬时偶极之间的相互作用力。所有分子中的电子在各原子周围不停地旋转着，原子核也不停地振动着，这种运动造成瞬间分子正负电荷中心不重合而产生瞬时偶极。因此，色散力存在于一切极性和非极性分子中。其作用能在 0.8~8 kJ/mol。在一般非极性

高分子中，它是最主要的作用力，约占总作用能量的 80%~100%。

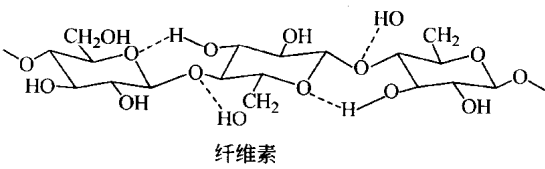
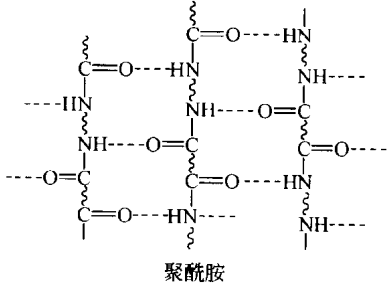
二、氢键

氢键是键合在电负性很大的原子 (X) 上的氢原子与另一电负性很大的原子 (Y) 上的孤对电子相互吸引而形成的一种“键” ($X-H\cdots Y$)。其中 $X-H$ 是极性共价键，而氢键 $-H\cdots Y$ 是具较强方向性的静电力。H 的半径很小，又无内层电子，能让 Y 原子充分靠近。氢键作用能在 10~34 kJ/mol (见表 3-1)，比范德华力强，但仍在同一数量级。由于 H 与 Y 靠得非常近，使另一个 Y 受已成氢键上的 X 和 Y 的排斥，而无法再与氢键上的 H 成键，因此氢键具有饱和性。为了使 Y 原子与 $X-H$ 之间的作用最大，要求 Y 的孤对电子云的对称轴尽量与 $X-H$ 键的方向一致，所以氢键又具有方向性。这两点与化学键相似，但键能大大低于化学键。

表 3-1 常见氢键的键能

氢 键	键能/(kJ/mol)	化 合 物	氢 键	键能/(kJ/mol)	化 合 物
$F-H\cdots F$	28.0	$(HF)_n$	$N-H\cdots N$	5.4	NH_3
$O-H\cdots O$	18.8	冰、 H_2O	$O-H\cdots Cl$	16.3	
	25.9	CH_3OH, C_2H_5OH			
	29.3	$(HCOOH)_2$	$C-H\cdots N$	13.7	$(HCN)_2$
	24.3	$(CH_3COOH)_2$		18.2	$(HCN)_3$
$N-H\cdots F$	20.9	NH_4F			

氢键可以在分子间形成，例如极性的聚酰胺分子链上的 $N-H$ 键上的 H 可与另一个链上的羰基中的 O 形成分子间的氢键，也可以在分子内形成氢键，例如纤维素，这种分子内的氢键作用增强了纤维素的刚性。



三、内聚能密度

分子间作用力对物质的熔点、沸点、气化热、黏度、溶解度、强度等性能有很大影响。高分子由于分子量大，分子间作用力远远大于小分子间的作用力。高分子的聚集态只有液态和固态而无气态，这是因为高分子分子间作用力超过了组成它的化学键的键能。因而了解分子间的作用力大小，有助于理解高分子材料的性能和形态。

评价高分子间作用力的大小一般用内聚能或内聚能密度。内聚能 (ΔE) 的定义是克服分子间的作用力，将 1 mol 的液体或固体分子气化所需要的能量：

$$\Delta E = \Delta H_v - RT \tag{3-1}$$

式中 ΔH_v 是摩尔汽化热； RT 是转化为气体时做的膨胀功。内聚能密度 (Cohesive Energy Density 简写 CED) 是指单位体积的内聚能，即：

$$CED = \Delta E / \bar{V} \quad (3-2)$$

式中 $\bar{V}$ 是摩尔体积。

由于高分子不能气化，不能直接测定其内聚能或内聚能密度，因此，其内聚能密度是用与小分子溶剂相比较的办法来估计的。表 3-2 列出了一些线型聚合物的内聚能密度。从这些数据可见：内聚能密度在 290 J/mL 以下的聚合物都是非极性聚合物，分子间作用以色散力为主，相互作用较弱，加之这些聚合物链柔顺性好，除聚乙烯易于结晶可作塑料应用外，其余都是易变形、富弹性，可作橡胶应用；内聚能密度在 420 J/mL 以上的聚合物都是具有强极性基团的极性聚合物，分子间存在静电力为主的强范德华力，有的还形成氢键，因而分子链之间相互作用很强，使其具有很好的机械强度和耐热性，加之这类高分子链结构比较规整，易结晶和取向，可作为优良的纤维材料；内聚能密度在 290~420 J/mL 之间的聚合物，分子间作用力适中，一般作为塑料使用。

表 3-2 一些线型聚合物的内聚能密度

聚 合 物	CED/(J/mL)	聚 合 物	CED/(J/mL)
聚 乙 烯	62	聚甲基丙烯酸甲酯	83
聚异丁烯	65	聚醋酸乙烯酯	88
丁苯橡胶	66	聚氯乙烯	91
聚丁二烯	66	聚对苯二甲酸乙二醇酯	114
天然橡胶	67	尼龙-66	185
聚苯乙烯	73	聚丙烯腈	237

第二节 高分子的结晶结构

一、高分子晶态结构的特征

晶体是构成其的质点（分子、原子或离子）在空间按一定规律周期的重复排列构成的固体物质。晶体内部的质点在空间排列的规律的周期性是晶体结构的最基本特性，这种特性使晶体可以用点阵结构表示。按晶体内部结构的周期性划分出的一个个大小和形状完全一样的平行六面体称作晶胞，它是晶体结构的基本重复单位，整个晶体就是由晶胞在三维空间周期性重复排列，相互平行取向，按每一顶点为八个晶胞共有方式堆砌而成。因此，知道了晶胞的结构，也就知道了晶体的结构。常用晶胞的三个边（即晶轴）的长度 a 、 b 、 c 和它们之间的夹角 α 、 β 、 γ 这六个参数来描述晶胞的大小和形状。按晶胞的对称性特征，晶体分成七个晶系（见表 3-3）。晶体外形为多面体，同时，外形和内部结构具有特定的对称性，晶体的许多物理性能显现各向异性。

表 3-3 七个晶系的晶胞参数

晶 系	晶 胞 参 数	晶 系	晶 胞 参 数
立 方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	斜 方	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六 方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	单 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$
四 方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	三 斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
三 方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$		

大量实验事实证明，很多高分子可以结晶。根据质点性质，高分子晶体可分成两类。一类是所有分子的分子量全都相同的天然高分子中的许多球状蛋白质，它们可从水溶液中结晶出来，这类结晶具有规整的外形和晶体的相应的热力学性质。X 射线分析表明，其分子链构

象完全无序，重复周期比小分子晶体的大得多，与链球的尺寸相当。因此，可推断这类晶体中，蛋白质分子各自无序地卷曲成链球，这些大小相同的链球作为质点，相互规则堆砌成三维有序分子晶体，一个晶胞中含若干个分子。表 3-4 列出了几种天然蛋白质晶体的晶胞参数。

表 3-4 几种结晶蛋白质的晶胞参数

蛋白质	晶胞参数		晶胞中的分子数		蛋白质	晶胞参数		晶胞中的分子数	
	$a \times b \times c/\text{nm}$	$\beta/(\circ)$	可能 ^①	设想		$a \times b \times c/\text{nm}$	$\beta/(\circ)$	可能 ^①	设想
锌胰岛素	$7.47 \times 7.47 \times 3.06$	—	$9n$	18	人血清白朊	$17.8 \times 5.4 \times 16.6$	90	$4n$	8
核糖核酸酶	$3.66 \times 4.05 \times 5.23$	90	$4n$	4	人血红朊	$5.37 \times 5.37 \times 19.35$	90	—	—
溶菌酶	$7.22 \times 7.12 \times 3.14$	90	$4n$	8	马血红朊	$10.9 \times 6.32 \times 5.44$	100	$4n$	4
β -乳球蛋白	$6.93 \times 7.04 \times 15.65$	90	$4n$	16					

① $n = 1, 2, 3 \dots$ 。

由于合成高分子和除上面有限的几种球蛋白外的天然高分子几乎都是分子量多分散的，因而无法像上述的天然球蛋白那样形成以分子链球为质点的分子晶体，而是分子链首先取规整构象，有序排列，形成的晶体中的晶胞的结构单元不是整根分子链，而是分子链的重复结构单元，这就是第二类高分子晶体。与小分子晶体相比，这类高分子晶体有以下特点：

(1) 为降低分子链的构象能，晶体中的链状高分子互相不缠结，几乎成棒状，各取其特定构象。例如，聚乙烯在晶体中成完全伸展的平面锯齿形构象，测得晶胞中分子链方向上的重复周期 c 值为 0.2534 nm ，恰好与根据锯齿形构象每隔一个 CH_2 基团的两个碳原子间的理论计算距离一致。聚甲醛、脂肪族聚酯、聚酰胺、聚乙烯醇等没有取代基或者取代基很小的碳链高分子在结晶中也都取平面锯齿形构象。而带有较大侧基的高分子，为减少空间阻碍以降低势能，则必须取旁式构象而成螺旋状。如第二章中的图 2-13 所示，在全同立构的聚丙烯晶体中，分子主链取碳原子反式一旁式相间的螺旋形构象，测得等同周期 $c = 0.650 \text{ nm}$ ，相当于三个基本结构单元转一圈形成的螺距 ($3/1$ 螺旋)，聚邻甲基苯乙烯晶体中分子链成 $4/1$ 螺旋。无论平面锯齿形构象的分子链还是螺旋形构象的分子链，都似一根根棒杆，在结晶中作规整密堆砌时，都只能采取使其链的中心轴（又称链轴或纤维轴）互相平行的方式排列。与纤维轴平行的方向即为晶胞的主轴，定作 c 轴。 c 轴方向上的原子是以化学键相连的，而在 b 轴和 a 轴方向，则只存在分子链相互间的分子作用力。所以，这类高分子晶体各向异性，并且不出现立方晶系，而其他六种晶系（六方、四方、三方、正交、单斜和三斜）均可存在。表 3-5 列出了一些聚合物的结晶数据。能形成何种晶系取决于高分子链的结构和结晶条件。例如，聚乙烯的稳定晶型为正交，但拉伸下会成为单斜或三斜；全同立构聚丙烯因结晶温度不同，虽然分子链都是 $3/1$ 螺旋，但可成为 α 、 β 、 γ 三种晶型，分属单斜、六方和三方三个晶系。这种现象称作高分子的同质多晶现象。

(2) 在 高分子晶体中，分子链长度远大于晶胞尺寸，因而一根链从一个晶胞出来，必定再进入邻近的其他晶胞，或者再折回原晶胞中。高分子的晶胞在垂直于纤维轴的面上包含的分子相互独立，而在纤维轴方向包含了相当于分子链的构象重复单元的“分子链段”，因而，包含在晶胞中的结构单位（质点）不是一个分子，而是“分子链段”。

(3) 由于高分子链中的各原子以共价键牢固地连接着，因此结晶时，不可能像小分子那

样完全自由地运动,致使高分子晶体结构中的晶格不都能成规则的空间晶格,很多成为扭曲畸变的晶格。这种晶格缺陷可以通过热处理,利用热运动引起原子重新排列而有效地消除。所以,热处理对于高分子结晶化处理及伴之的各种性能的稳定化极为重要。

二、高分子的晶态结构模型

对于高分子晶体,人们已经提出很多模型,企图解释观察到的各种实验现象和探讨结晶结构与高分子物质性能之间的关系。

1. 两相结构模型

两相结构模型又称为缨状微束模型,是上个世纪 30 年代 Garngross 和 Herrmann 根据晶态聚合物是由许多 10 nm 左右的微小晶粒组成的实验事实,考虑高分子自身特点,如线型高分子链伸展开来可长达几百乃至上千纳米,并且分子量多分散性,链长短不一,长链富柔性,易卷曲和相互缠结等而提出的模型(见图 3-1)。此模型包含如下设想:晶态聚合物中晶区和非晶区并存,每一根高分子链可以贯穿好几个晶区和非晶区。在非晶区中分子链仍是卷曲并且互相缠结的,穿过晶区的分子链段是伸直的,晶区是由若干这样的伸直链段紧密堆砌成的微晶组成的。

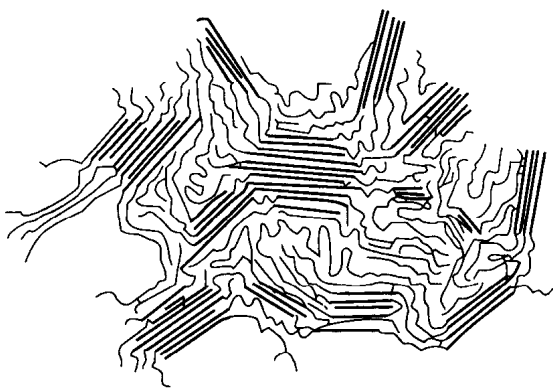


图 3-1 晶态聚合物的缨状微束模型

依据此模型,晶区和非晶区是无法分开的。因而,此模型能很好解释晶态聚合物中晶区尺寸大大小于高分子链长、在 X 射线衍射图中除了有代表晶态的衍射环还有相应于非晶态的弥散环、晶态聚合物的宏观密度比晶胞的小、晶态聚合物熔融时有很宽的熔限等实验事实。但是,此模型不能很好解释高分子单晶和球晶的结构特性。

2. 折叠链模型

1957 年, Keller 等人缓慢冷却 0.05% ~ 0.06% 浓度的聚乙烯的二甲苯溶液,获得了 50 μm 的菱形片状聚乙烯单晶。由电镜照片上的投影长度,测得单晶薄片的厚度约 10 nm,且厚度与聚乙烯的分子量无关。同时电子衍射数据证明晶片中的分子链轴(c 轴)是垂直于晶片平面方向取向的。从聚乙烯分子量推算,伸直了的分子链长度大大高于晶片厚度,那么伸直了的高分子链是如何规整排列在这样的薄片中的呢? Keller 提出了折叠链结构模型。

Keller 认为,在结晶中高分子可以规整地进行折叠。首先,伸展的结构规则的高分子链相互聚集形成链束,电镜观察到链束比分子链长得多,这是因顺序排列的高分子链的链端可处不同位置所致。当分子链结构很规整,所成链束又足够长时,链束的性质就与聚合物的分子量及分子量分布无关。链束是构成晶态聚合物的基本结构单元。链束细而长,表面能大而不稳定,因而自发地折叠成可降低表面能的带状结构。为进一步降低表面能,结晶链束应在已形成的晶核表面上折叠生长,最终形成规则的单层片晶[见图 3-2(a)]。但是也有人认为不是链束而是单根高分子链进行折叠的。

按照折叠链模型,分子链在单晶生长面上规则折叠的一个重要结果是晶体被分成如图 3-2(b) 所示那样的若干扇区,不同扇区中,链折叠的方向不同,扇形化作用是聚合物单晶独特的、一般小分子单晶没有的特征。

实验已证实,所有聚合物单晶体都是折叠链结构,甚至侧基很大或分子链相当刚性的聚

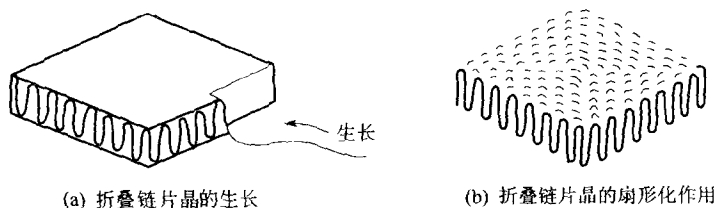


图 3-2 折叠链模型

合物，例如纤维素衍生物的结晶也具有折叠链结构。即使在通常情况下从高分子溶液或熔体冷却结晶而生成的球晶中，基本单元也是具有折叠链结构的小晶片（厚度 10 nm 左右），球晶是由这些小晶片为单元形成的球状多晶聚集体。

Keller 最初提出的折叠链模型认为高分子链是近邻规整折叠 [见图 3-3(a)]，但是这样折叠的模型难以解释实验发现的许多事实，例如，即便是聚合物单晶中也存在结晶缺陷，有些单晶的表面结构非常松散，使单晶密度远低于理想晶体密度。若用发烟硝酸腐蚀掉单晶的表面层，则单晶的结晶度从原来的 75%~85% 提高到 100%，这说明单晶表面层在一定程度上是无序的，即高分子链并不能完全近邻规整折叠。于是，Fischer 提出了近邻松散折叠链模型 [图 3-3(b)]，认为折叠处可能是一个松散而不规则的环圈，而在晶片中，分子链的相邻链段仍然是相邻排列的。另外，聚乙烯与石蜡分子一起结晶，然后用溶剂抽提去石蜡，在电镜下观察，发现晶片与晶片之间有许多伸直链结构的连接链，这种连接链的数量随聚合物分子量增加而增多，随结晶温度下降而增多。因此，认为一根分子链不一定全部在一个晶片中折叠，也可以在一个晶片中折叠一部分后再进入另一晶片进行折叠，或者同时在几个晶片中进行折叠。这样就又提出了图 3-3(c) 那样的跨层折叠链模型。



图 3-3 折叠链模型

3. 隧道-折叠链模型

鉴于大部分结晶聚合物都是晶区与非晶区共存，具有多样性的结构，而上述模型又都存在片面性，Hosemann 综合了各种结晶模型，提出了一个折中的模型，称做隧道-折叠链模型，如图 3-4 所示。此模型综合了晶态聚合物中可能存在的各种形态，具有普适性。

4. 插线板模型

P.J.Flory 从高分子无规线团形态的概念出发，经推算，认为无规线团状的聚合物分子在熔融态下的松弛时间很长，而观察到的结晶速度又很快，因而聚合物分子结晶时，分子链来不及进行规整折叠，只能局部链段作一些调整便进入晶片。为此，他提出了“插线板模型”（图 3-5），认为分子链是完全无规地进入晶片的，相邻排列的两个链段是非邻接的链

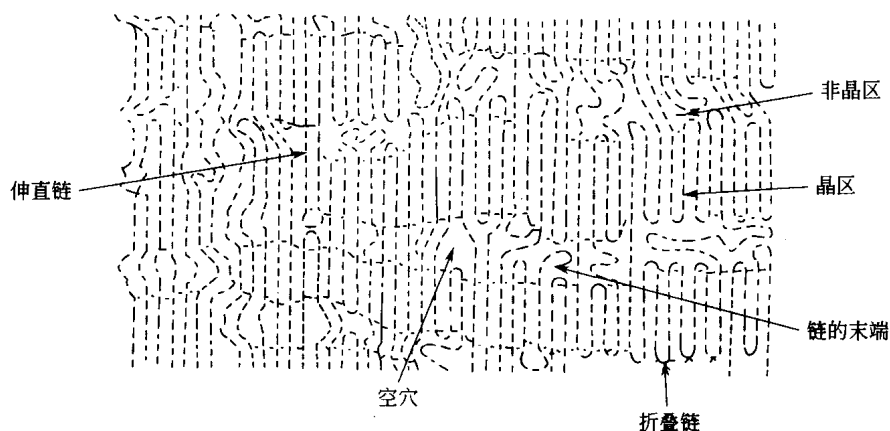


图 3-4 隧道-折叠链模型

段，并且属于不同的分子。形成多层片晶时，一根分子链可以从一个晶片通过非晶区，进入另一个晶片中，或者再折回原晶片中，但不是邻接位置。

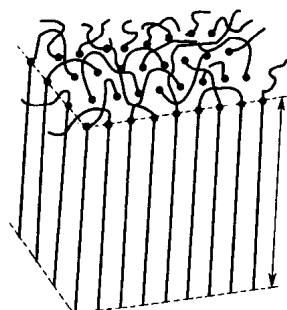


图 3-5 插线板模型

用中子散射方法测定了聚乙烯、等规聚丙烯、聚氧化乙烯和等规聚苯乙烯等结晶中的分子链的均方旋转半径和熔体中的分子链的均方旋转半径，发现两者都是相同的。这一系列实验事实验证了插线板模型，说明在结晶过程中，分子链并未做规整折叠，基本保持着它原来的构象，只在进入晶格时分子链段作了局部调整。

综上所述，迄今还没有一个模型能用来描述所有高分子在结晶过程中分子链的行为。结晶形态与生成结晶的条件相关，例如，高结晶性的聚合物从稀溶液中缓慢结晶时，由于具有充分的时间和空间让分子链进行重新排列，因而近邻规整折叠占优势；从熔体中结晶时，则无规折叠占优势，大多生成多层片晶；而那些通过拉伸或剪切等方法结晶的低结晶性聚合物，则用缨状微束模型来描述比较合适。此外，随外加条件变化，结晶的结构能相互转化，如折叠链结构在剪切或拉伸等作用下可转化成缨状微束结构；反之，缨状微束结构经热处理也能转化成折叠链结构。

三、高分子晶体的形态

因结晶条件不同，生成的高分子晶体的宏观或亚微观形态亦不同。目前已发现的有单晶、球晶、树枝状晶、伸直链片晶、纤维晶和串晶等。下面对它们的形态与结构逐一作简单介绍。

1. 单晶

高分子单晶通常只能从极稀高分子溶液（浓度小于 0.1%）中缓慢结晶时获得，它们是具有规则几何形状的薄片状晶体。例如，聚乙烯单晶是菱形的单层平面片晶 [见图 3-6(a) 中的电镜照片]；聚甲醛单晶如图 3-6(b) 的电镜照片所示是平面正六边形；等规聚 4-甲基-1-戊烯单晶是平面正方形 [见图 3-6(c) 中的电镜照片]。除这些聚合物外，目前已获得单晶的还有聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇和聚丙烯腈等的等规聚合物和聚氧化乙烯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯以及尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、三醋酸纤维素等。从这些单晶

的电子衍射图得知，在单层晶片中，分子链都是垂直于单晶片平面的，晶片大小可从几到几十微米甚至更大。但是厚度都是 10 nm 左右，晶片中的高分子链一般情况下都以折叠链形式进入晶格。

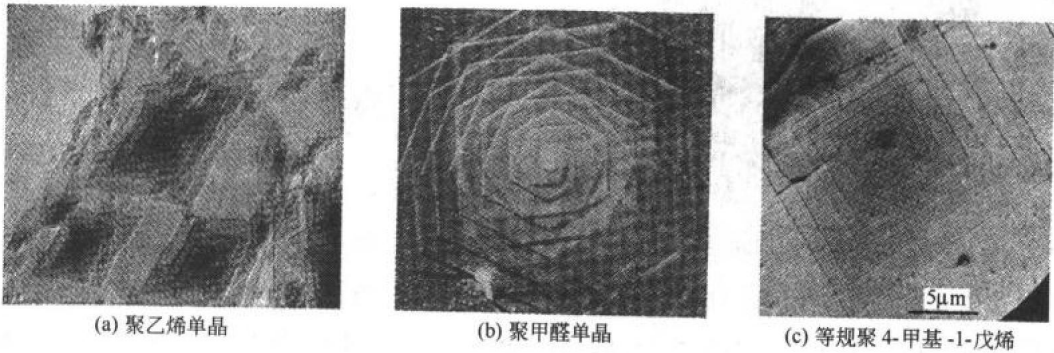


图 3-6 单晶的电镜照片

单晶外形除单层薄片状的片晶外，还有多层晶体，这是由一层层片晶堆砌而成的。图 3-7 是从甘油中生长出的尼龙 6 的多层晶体的电镜照片，从照片中可见，在晶体中央有一个螺旋位错，它提供了一个可以不受限制地连续螺旋生长的台阶，最后形成了螺旋阶梯状的多层晶体。图 3-8 是晶体生长的位错模型。

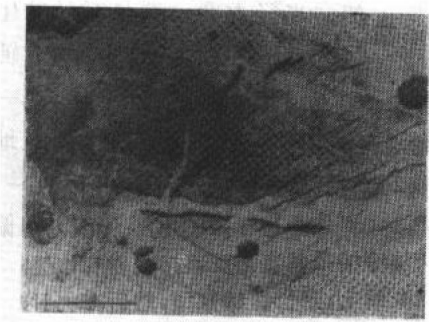


图 3-7 从甘油中生长出的尼龙 6 多层片晶的电镜照片

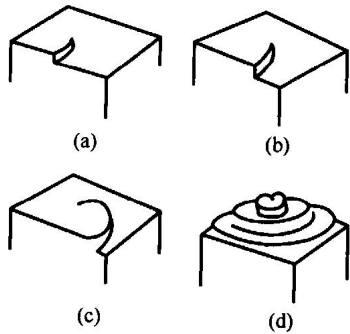


图 3-8 晶体生长的位错模型

2. 球晶

由高分子浓溶液或者熔体冷却结晶时，在无应力或流动的情况下，均倾向于生成比单晶更为复杂的多晶聚集体，通常呈现球状，所以称做球晶。球晶的直径通常在 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间，大的可达数厘米。 $5 \mu\text{m}$ 以上的球晶很容易用偏光显微镜进行观察，图 3-9 是等规聚苯乙烯球晶的偏光显微镜照片，可以清楚看到一个黑十字消光图像（extinction pattern）和圆球状轮廓。黑十字消光图像反映了高分子球晶的双折射性和对称性。由于一束偏振光通过高分子球晶时发生双折射而分成两束电矢量相互垂直的偏振光，这两束电矢量分别平行和垂直于球晶的半径方向。由于这两束光在两个方向上的折射率不同，所以它们通过样品的速度不相等，由此引起相位差而产生干涉现象，结果使通过球晶的一部分区域的光可以通过与起偏振器处在正交位置的检偏振器，而另一部分区域的光则不能通过，最后分别形成照片上的亮与暗区域。

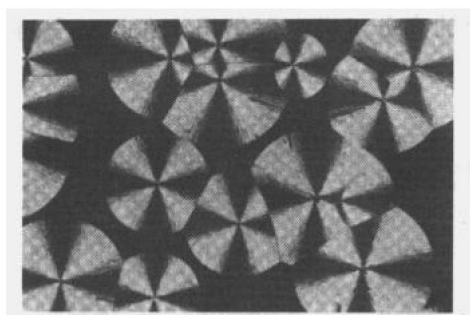
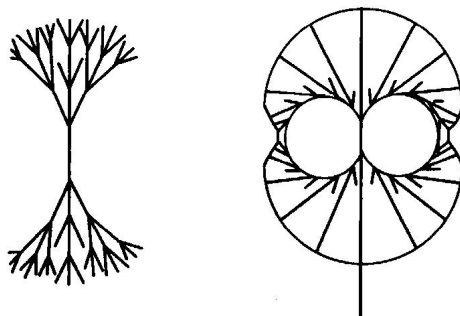


图 3-9 等规聚苯乙烯球晶的偏光显微镜照片



(a) 纤丝状生长和小角度支化

(b) 双眼结构

图 3-10 球晶的初期生长过程

依靠偏光显微镜、电镜、微束 X 射线和激光小角散射仪等可以获知球晶的生长过程、球晶的形态、内部结构以及小于 $5\ \mu\text{m}$ 的球晶的尺寸。球晶的初期生长过程如图 3-10 所示，薄晶片先集成 200 nm 左右细长纤丝 (fibril)，再发散状地生长，纤丝前端生长速度异常的快，生长途中，纤丝以很小角度，发出芽，生成分枝，成为像两片排列起来的银杏树叶那样的扇形地延伸增长。

球晶结构的生长以聚乙烯球晶为例，如图 3-11 所示。首先，纤丝状的薄晶片 (lamella) 从中心的晶核开始边以一定周期扭转，边在半径的方向上生长，高分子链垂直于薄晶片的表面，像在单晶中所见的那样，链在表面进行折叠。因此，晶体的 c 轴通常朝着球晶的切线方向，同时随薄晶片的扭转而围绕半径旋转；晶轴 b 原则上朝向半径方向，这是纤丝的生长方向。对于聚乙烯晶体，能近似地看做是将 c 轴当做光轴 (折光指数 $n_t = 1.575$) 的单轴结晶 (a 轴和 b 轴方向的折光指数大致相等，即 $n_a \approx n_b \approx 1.51$)，因而沿着球晶半径，每隔一定周期，c 轴 (即光轴) 变成垂直于试样面 (载物台)，发生零双折射消光。这种消光环状地连续着，说明放射状地生长起来的薄晶片全都是以相同的周期和相位进行扭转着的，另一方面，如图 3-11 所示那样，因折射率椭圆体的 b 轴通常朝向球晶的半径方向，所以在与起偏振板

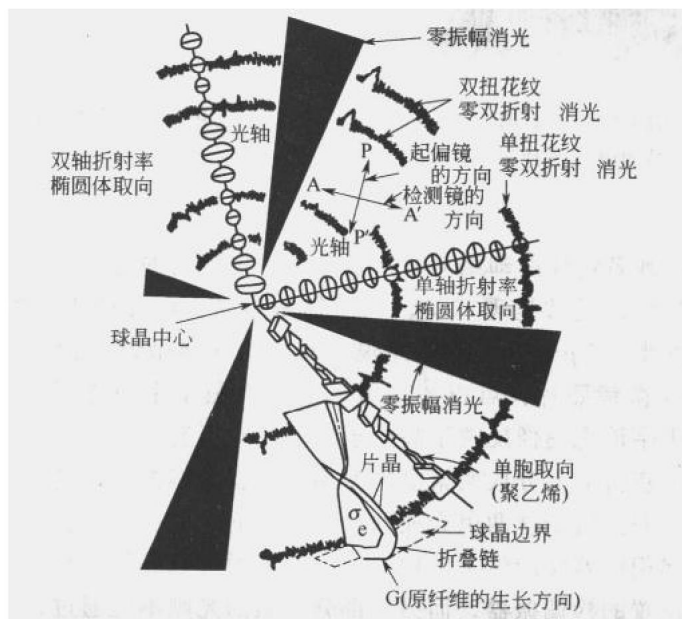


图 3-11 聚乙烯 (单扭) 和聚己二酸亚乙基酯 (双扭) 球晶的内部结构示意图

正交轴一致的点上发生零振幅消光，这就造成黑十字带。

3. 树枝状晶

从溶液中生长结晶时，若溶液浓度较大（0.01%~0.1%），或者结晶温度较低，或者分子量太大，则不能形成单晶，而易形成树枝状晶（见图 3-12）。这是因为在这种条件下，高分子的扩散成了结晶生长的控制因素，突出的棱角在几何学上能以更大的立体角接受结晶分子，因此棱角处的晶粒生长比生长面上邻近的其他晶粒优先，这种在特定方向优先生长的特点，使结晶过程中重复发生分叉支化，导致生成规则的树枝状晶。研究表明，树枝状晶中除非晶部分外，结晶部分是由厚度规则的片晶构成的。

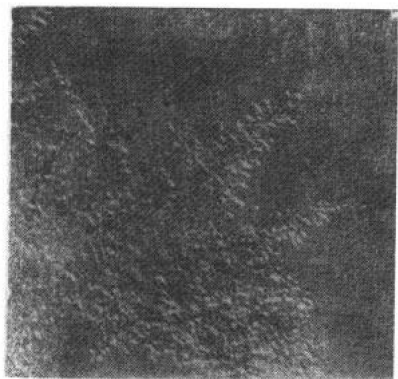


图 3-12 高分子量聚乙烯的树枝状晶



图 3-13 高压下结晶出的线型聚乙烯（ $\bar{M}_n = 8530$, $\bar{M}_w = 153\,000$ ）试样的截面复型电镜照片

4. 伸直链晶

B. Wunderlich 等人于 1962 年首先发现线型聚乙烯在 5000 bar（1 bar = 10^5 Pa）的高压下结晶，生成的是如图 3-13 所示那样的近 $3\ \mu\text{m}$ 厚的晶片，此厚度远大于一般从溶液或熔体中获得的晶片厚度，它接近或超过高分子链的长度。这种晶片密度达 $0.993\ \text{g}/\text{cm}^3$ ，接近于理想晶体密度。这是完全伸展的分子链平行规整排列成的片状晶体，称做伸直链晶。这种晶体的尺寸与聚合物分子量无关，在热力学上是最稳定的一种聚集态结构。

除聚乙烯外，聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯和尼龙等在高温高压下结晶，或高速（ $10^5\ \text{m}/\text{min}$ ）并快速淬火（冷却速度 $10^4 \sim 10^5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ）条件下纺丝均能获得伸直链晶体，含伸直链晶的纤维具有很高的强度。

5. 纤维状晶与串晶

结晶性聚合物溶液在受到搅拌、拉伸或剪切作用时，高分子链的构象发生畸变，成为伸展状，在适当条件下，这些分子链沿作用力方向排列成为纤维状晶。纤维状晶中的分子链的取向平行于纤维轴，其长度可大大超过分子链的长度，说明纤维状晶中不同分子的端点位置不一。图 3-14(a) 是聚乙烯的纤维状晶电镜照片。

在较低温度时，纤维状晶的表面常外延生长出许多片状附晶，成为像串珠式（或羊肉串式）结构的特殊结晶形态，称为串晶。图 3-14(b) 是 5% 聚乙烯-二甲苯溶液，在 $104.5\ ^\circ\text{C}$ 激烈搅拌下生成的串晶的电镜照片。研究表明，如图 3-14(c) 所示，片状附晶与纤维状晶脊纤维具有共同的链轴取向。一般作为脊纤维的纤维状晶的直径约 $30\ \text{nm}$ ，附生片晶的尺寸不大于 $1\ \mu\text{m}$ 。

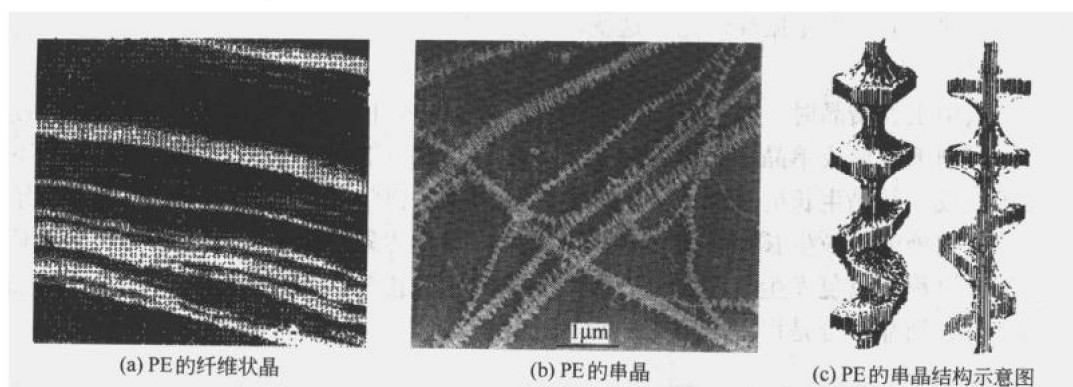


图 3-14 聚乙烯的电镜照片

四、高分子的结晶度与结晶速度

1. 高分子结构与结晶能力

不是所有高分子都能结晶，即使线型高分子，结晶能力也有大有小，完全取决于高分子链的结构能不能和容易不容易规整排列成高度有序的晶格。

一般地说，高分子链结构的对称性越高，越容易结晶。例如聚乙烯和聚四氟乙烯对称性好，最容易结晶，结晶度可达 90% 以上，而一般聚合物大多只能达 50% 左右。高分子链的规整性，即立构规整度（等规度）越高越容易结晶。例如，一般自由基聚合所得无规聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯等是完全不能结晶的非晶聚合物，而若让这些单体定向聚合，则所得的等规或间规聚合物能够结晶，等规度越高，结晶性越大。

共聚物中无规共聚物由于破坏链的对称性与规整性，而使结晶能力下降以至丧失，除非两种共聚单体的均聚物具有相同类型的结晶结构。嵌段共聚物由于各嵌段基本保持相对独立性，能结晶的嵌段仍能形成自己的晶区。接枝共聚物的主链因支化效应使其结晶能力降低，但支链则仍能保持原来的结晶性。

支化和交联破坏链的规整性和对称性，特别是交联还限制了链的活动性，使结晶能力下降，交联度大的聚合物不能结晶。由于结晶时，链段向结晶表面扩散和排列或者折叠，故链愈柔顺，其结晶能力愈强。分子间作用力大使链柔顺性下降，从而降低结晶能力。但是，一旦形成结晶，分子间作用力则有利于结晶结构的稳定。

2. 结晶度

一般结晶聚合物中同时包含晶区和非晶区两个部分。晶区部分所占质量（或体积）百分数称为结晶度，用 f_c^w （或 f_c^v ）表示：

$$f_c^w = W_c / (W_c + W_a) \times 100\% \quad (3-3)$$

$$\text{或} \quad f_c^v = V_c / (V_c + V_a) \times 100\% \quad (3-4)$$

式中 W 表示质量； V 表示体积； c 和 a 分别表示晶区和非晶区。

测定结晶度的方法很多，有 X 射线衍射法、红外光谱法、密度法等。由于不同方法对于晶区和非晶区的理解不同，对于同一试样，不同方法测出的结晶度数值并不一致，其差别远远超过测量误差。在这些方法中密度法（或叫比容法）最为简便，下面介绍此法。

设某一聚合物试样，其密度为 ρ 、体积为 V 、质量为 W ，由于分子在晶区作有序紧密堆积，所以晶区密度 ρ_c 高于非晶区密度 ρ_a ，试样质量应为晶区与非晶区质量之和：

$$W = W_c + W_a \quad \text{或} \quad \rho V = \rho_c V_c + \rho_a V_a = V f_c^v \rho_c + V (1 - f_c^v) \rho_a$$

所以

$$\rho = f_c^v \rho_c + (1 - f_c^v) \rho_a$$

则

$$f_c^v = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \tag{3-5}$$

试样体积应为晶区体积和非晶区体积之和，即 $V = V_c + V_a$ 或 $W/\rho = W_c/\rho_c + W_a/\rho_a$ 。由于

$$W_c = W f_c^w, W_a = W(1 - f_c^w) \quad /$$

所以

$$1/\rho = f_c^w/\rho_c + (1 - f_c^w)/\rho_a$$

则

$$f_c^w = \rho_c(\rho - \rho_a) / \rho(\rho_c - \rho_a) \tag{3-6}$$

聚合物试样的比容和密度可用密度梯度管来测量，密度梯度管里装有两种密度不同的互溶液体，混合液必须能使被测试样浸润而不溶解、不溶胀，并且不与之反应。密度梯度管细而长，使其内两种不同密度的溶液相互扩散变慢，从而形成相对稳定的自上而下的密度梯度。测量前，先做好密度-高度标准曲线，从测得的试样高度，即可知试样的密度。完全非晶试样的比容 v_a 和密度 ρ_a 可从熔体的比容-温度曲线外推到测量温度而得到。完全结晶物的比容 v_c 和密度 ρ_c 通常是由晶体结构参数计算得到的。如果晶胞的体积为 V_c ，每个晶胞中含有 i 种原子，其中第 i 种原子的数量为 N_i 、原子量为 A_i ，则

$$\rho_c = 1/v_c = [(\sum_i N_i A_i) / \tilde{N}] / V_c \tag{3-7}$$

式中 $\tilde{N}$ 为 Avogadro 常数。大多数聚合物的 v_c 、 ρ_c 和 v_a 、 ρ_a 的值都已由前人测出，可从手册或文献中查到。表 3-5 列出了一些结晶性聚合物的 ρ_c 、 ρ_a 值。

表 3-5 一些常见结晶性聚合物的密度

聚 合 物	ρ_c /(g/cm ³)	ρ_a /(g/cm ³)	ρ_c/ρ_a	聚 合 物	ρ_c /(g/cm ³)	ρ_a /(g/cm ³)	ρ_c/ρ_a
聚乙烯	1.00	0.85	1.18	聚三氟氯乙烯	2.19	1.92	1.14
聚丙烯	0.95	0.85	1.12	聚四氟乙烯	2.35	2.00	1.17
聚丁烯	0.95	0.86	1.10	尼龙-6	1.23	1.08	1.14
聚异丁烯	0.94	0.86	1.09	尼龙-66	1.24	1.07	1.16
聚戊烯	0.92	0.85	1.08	尼龙-610	1.19	1.04	1.14
聚丁二烯	1.01	0.89	1.14	聚甲醛	1.54	1.25	1.25
顺聚异戊二烯	1.00	0.91	1.10	聚氧化乙烯	1.33	1.12	1.19
反聚异戊二烯	1.05	0.90	1.16	聚氧化丙烯	1.15	1.00	1.15
聚乙炔	1.15	1.00	1.15	聚对苯二甲酸乙二酯	1.46	1.33	1.10
聚苯乙烯	1.13	1.05	1.08	聚碳酸酯	1.31	1.20	1.09
聚氯乙烯	1.52	1.39	1.10	聚乙烯醇	1.35	1.26	1.07
聚偏氟乙烯	2.00	1.74	1.15	聚甲基丙烯酸甲酯	1.23	1.17	1.05
聚偏氯乙烯	1.95	1.66	1.17	聚氯丁二烯	1.35	1.24	1.13

化学结构相同的聚合物因结晶度不同，其物理性能往往有很大差异。当非晶区处于高弹态时，随结晶度提高，聚合物的模量、硬度、抗张强度等增大，而断裂伸长率、冲击强度等下降。由于晶区的密度大于非晶区，因而随结晶度增加，聚合物密度增大。同时由于物质的折光率与密度有关，聚合物中晶区与非晶区的折光率不同，因而两相并存的结晶聚合物通常呈乳白色，不透明。随结晶度下降，透明度增加，完全非晶的聚合物通常是透明的。但是当一种聚合物的晶相与非晶相密度近乎相等，或者晶区的尺寸比可见光波小时，则结晶度对透明度不产生影响。对于作为塑料使用的聚合物来说，在不结晶或结晶度低时，其最高使用温度是玻璃化转变温度。而当结晶度达 40% 以上时，由于晶区互相连接，成为连续相，其最高使用温度则为结晶熔点。聚合物结晶度的高低，对其溶解性、抗拒气体或液体渗透的能

力、化学反应活性都有较显著的影响。

3. 结晶速度及其测量方法

结晶速度是研究结晶过程的一个必须了解的基本物理量，不同聚合物的结晶速度不同。

高分子的结晶过程同小分子一样，包括晶核生成和晶体生成两个步骤。首先由高分子规则地排列生成足够大的热力学上稳定的晶核，然后以晶核为基础，逐渐增长变大而成为结晶体。成核速度与结晶成长速度对温度的依赖性不同，如图 3-15 所示，高分子的结晶速度是晶核生长速度与晶粒生长速度的总效应。当温度接近聚合物熔点 (T_m) 时，由于温度高，分子链的热运动激烈，因而生成的晶核不稳定，产生的晶核数量少，即成核速度慢，使得总结晶速度慢。随温度逐渐下降，结晶速度增大，至某一温度时，达最大值，该温度为该聚合物最大结晶速度温度 (T_{max})。继续降低温度，虽然成核速度增加，但是，温度低，分子链的活动能力降低，晶粒生长速度减慢，因而总的结晶速度变慢。

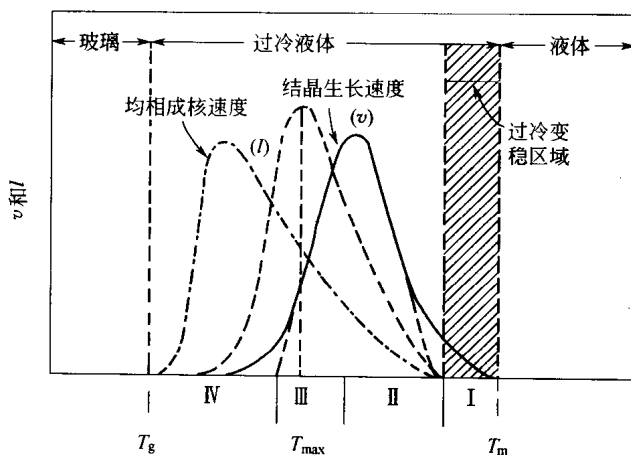


图 3-15 结晶速度的温度依赖性

高分子从熔体或浓溶液中结晶的过程就是球晶的产生和增长过程，球晶从晶核开始以相同速度向四周生长变大，直至与周围相邻的增长着的球晶相碰时，在此方向上的生长才停止。当结晶温度控制在熔点附近时，由于此时成核速度慢，单位体积内所生成的晶核数量少，而此时的晶粒生成较快，所以每个球晶可以长得很大。当温度很低，接近玻璃化转变温度 (T_g) 时，由于成核速度快，单位体积内所生成的晶核数量多，球晶只能长得较小。因此，可通过控制结晶过程的温度来控制球晶的尺寸，以达到控制产品性能的目的。同时，通过将产品在一定温度下进行热处理（退火），可以提高结晶度；而将高温下的制品骤然冷却（淬火），可以达到降低结晶度的目的。

测定聚合物等温结晶速度的方法很多，其原理都是对伴随结晶过程发生的热力学或物理性质的变化的测量，对应上述三种速度常用的测定方法如下。

① 成核速度 用偏光显微镜、电镜直接观察单位时间内形成的晶核数目。

② 晶粒生长速度 用偏光显微镜、小角激光散射法测定球晶半径随时间的增大速度，即球晶的径向生长速度。

③ 结晶总速度 用膨胀计法、光学解偏振法等测定结晶过程进行到一半所需的时间 $t_{1/2}$ ，以 $t_{1/2}$ 的倒数作为结晶总速度。

膨胀计法是依据高分子结晶时分子链作规整紧密堆砌而发生体积收缩的原理来研究结晶

过程的,其特点是设备简单、操作简便。光学解偏振法是利用球晶的光学双折射性质随结晶度变化来测定结晶速度的。偏光显微镜可直接观察球晶的轮廓尺寸和生长过程随时间与温度的变化。小角激光散射法则是一种有着多种功能的方法,具体原理和测定方法将在本章第七节中介绍。

影响结晶速度的因素很多,主要讨论以下几种。

(1) 温度 对各种聚合物的结晶速度与温度关系的考察结果表明,聚合物本体结晶速度-温度曲线都呈单峰形,结晶温度范围在 T_m 与 T_g 之间,最大结晶速度的温度 T_{max} 与 T_m 、 T_g 有如下经验关系式:

$$T_{max} = 0.63 T_m + 0.37 T_g - 18.5 \quad (3-8)$$

也有人提出了仅由熔点对 T_{max} 进行更简便的估算:

$$T_{max} \approx (0.80 - 0.85) T_m \quad (3-9)$$

尽管这些经验估算十分粗略,但对于某些情况还是很有用的。例如,聚丙烯的 $T_m = 449 \text{ K}$, $T_{max} = 393 \text{ K}$, 其 $T_{max}/T_m = 0.88$; 聚对苯二甲酸乙二醇酯的 $T_m = 540 \text{ K}$, $T_{max} = 453 \text{ K}$, $T_{max}/T_m = 0.84$, 还是有相当准确性的。

(2) 分子结构 从本质上说,聚合物相互间的结晶速度不同是因分子链扩散进入晶相结构所需活化能不同造成的。虽然目前还不能从理论上全面推导聚合物的结晶速度,但大量实验事实说明,分子链结构愈简单、对称性愈高、链的立构规整性越好以及取代基位阻愈小,则结晶速度愈大。

(3) 分子量 对于同一种聚合物来说,分子量对结晶速度有显著影响。一般在相同结晶条件下,分子量低利于分子链迁移,故结晶速度大。为得到同样结晶度,分子量高的比分子量低的需要更长的热处理时间。

(4) 杂质 杂质的存在,对聚合物的结晶过程有很大影响,有些杂质能促进结晶,有些则会阻碍结晶的进行。例如苯甲酸之类杂质能起结晶中心——晶核的作用,称为“成核剂”。成核剂可以大大加快聚合物的结晶速度,使球晶变小,因而可用来改进产品性能,特别是在控制冷却有困难的大型铸件的制备上。加成核剂可以加快结晶速度,减少其对温度的依赖性,能获得结构均匀、尺寸稳定的制品。惰性稀释剂是一类阻碍结晶速度的杂质,它降低聚合物浓度,使结晶速度随这种杂质浓度的增加而线性下降。此现象可被用来研究球晶的结构、形态和生长机理。

(5) 溶剂与应力 有些小分子溶剂可诱导结晶而起促进结晶作用。例如无定型的聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯的透明薄膜浸入适当的有机溶剂中,就会发生结晶作用而变得不透明,这可能是因为溶剂小分子的渗入增加了高分子链的活动能力的缘故。外部应力不仅能改变结晶高分子的结晶形态,而且影响结晶速度。当温度达熔点以上时,常压下聚合物处于熔融态,结晶速度为零;但是若置于高压下,则可发生结晶作用。拉伸也具有加速高分子结晶过程的作用。

第三节 聚合物的非晶态结构

高分子的非晶态指的是对 X 射线衍射无清晰点阵图案,分子链排列呈无序的聚集状态。玻璃态、熔融态和结晶高分子中的非晶区的结构皆为非晶态结构。

早期,由于研究手段的不足,对高分子非晶态结构的研究进行得很少。1949 年,

P.J.Flory 在 高分子溶液理论基础上提出了非晶态的无规线团模型。这种模型与当时结晶聚合物的缨状微束两相结构模型相适应。随着研究方法的发展，特别是电镜技术和中子小角散射技术等的运用，许多学者发现高分子非晶态中存在微观有序性，由此提出了“链束模型”、“准晶模型”、“折叠链缨状胶束粒子模型”、“塌球模型”等。在此，我们选择最具代表性的两个模型——无规线团模型和折叠链缨状胶束粒子模型作扼要介绍。

一、无规线团模型

1949 年，Flory 用统计热力学方法推导出无规线团模型（见图 3-16）。Flory 认为：对于柔性非晶态高分子链，无论处于玻璃态、高弹态或熔融态，分子链的构象都与在溶液中一样，呈无规线团状，每个分子线团的直径正比于其链段数的平方根，不同分子链之间相互无规缠结，每个分子线团内都存在许多相邻分子的链段。因此，非晶态聚合物的聚集态结构是均相结构，许多物理性能呈各向同性。

下列实验结果证实了无规线团模型的合理性。

(1) 橡胶的弹性理论完全建立在无规线团模型的基础上，并且，橡胶的弹性模量和应力-温度系数关系与加入的稀释剂无关的实验事实更说明在非晶态下，分子链是完全无规的，不存在可被进一步溶解或拆散的局部有序结构。

(2) 对非晶聚合物本体和其溶液分别进行高能辐射使高分子交联，实验发现，本体体系和溶液体系中分子内交联的倾向相同，说明高分子链在本体和在溶液中一样，不存在紧缩的线团或折叠链等局部有序结构。

(3) 采用 X 光小角散射方法，测定出含有标记分子的聚苯乙烯在本体试样中和溶液试样中的分子旋转半径相近，表明高分子链无论在本体中还是在溶液中都具有相同的状态。

(4) R.G.Kirste 等人采用不同方法，在不同条件下测定具有相同分子量的聚甲基丙烯酸甲酯试样的分子旋转半径同分子量的关系（图 3-17），结果表明：在各种条件下，旋转半径与分子量都成线型关系，且在本体中和在 θ 溶剂（氯代正丁烷）中的斜率基本相同，测得的旋转半径都比较接近。这说明在非晶态本体中，分子的形态与其在 θ 溶剂中的一样，分子尺寸都是无扰尺寸。

以上实验结果都证明非晶态高分子的形态为无规线团。

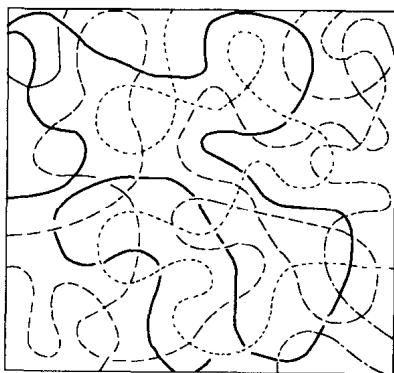


图 3-16 无规线团模型

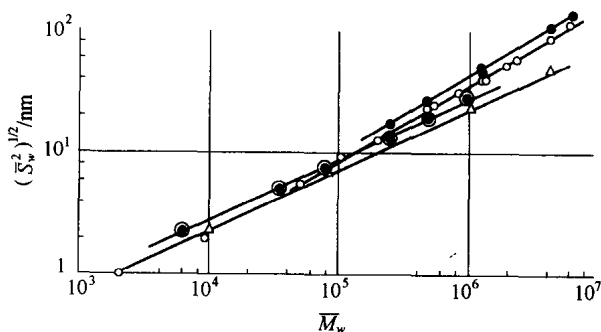


图 3-17 不同方法与条件下测出的 PMMA 的分子旋转半径与分子量的关系

●—二氧六环（光散射）；○—丙酮（光散射、X 射线散射）；
△—氯代正丁烷（X 射线散射）；⊙—本体（中子散射）

二、折叠链缨状胶束粒子模型

1972年, Yeh 提出了折叠链缨状胶束粒子模型, 又称为两相球粒模型 (见图 3-18)。Yeh 认为非晶态高分子中存在着一定程度的局部有序, 由粒子相和粒间相两部分组成。粒子相又分为分子链段相互平行规整排列的有序区和由折叠链的弯曲部分、链端、连接链和缠结点构成的粒界区两部分。有序区的有序程度与链结构、分子间力及热历史等因素有关, 其尺寸在 2~4 nm, 粒界区尺寸约 1~2 nm。粒间相则由无规线团、低分子量分子、分子链末端和连接链组成, 尺寸约 1~5 nm。因此, 在此模型中, 一根分子链可以通过几个粒子相和粒间相。

用此模型能很好地解释以下事实:

(1) 橡胶之所以能有弹性回缩力是因为非晶态中存在粒间相, 为弹性形变提供必要的构象熵, 而粒子相又起交联点作用。

(2) 实测出的许多聚合物的非晶态与晶态密度比在 0.85~0.90 之间, 比依据无规线团模型计算出的小于 0.65 的结果大, 这是因为非晶态包含有序的粒子相, 其密度接近晶态密度, 导致非晶聚合物密度高于由无规线团模型计算出的值。

(3) 模型中存在有序区, 为结晶发展提供了条件, 从而容易解释许多聚合物结晶速度非常快的事实。

(4) 某些非晶态聚合物缓慢冷却或热处理后密度增加, 在电镜下可观察到球粒增大, 这可用粒子相有序程度增加和粒子相扩大予以解释。

无规线团模型和折叠链缨状胶束粒子模型各有支持的实验事实, 争论的焦点是非晶态结构是完全无序还是局部有序, 目前尚无定论, 这有待更深入细致的研究, 排除实验中可能出现的假象。相信随着更先进测试仪器和更新理论的不断出现, 高分子非晶态结构最终会真相大白的。

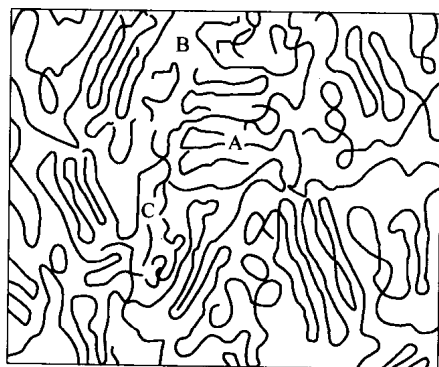


图 3-18 折叠链缨状胶束粒子模型示意图
A—有序区; B—粒界区; C—粒间相

第四节 高分子的取向态结构

一、取向现象

高分子是长链结构, 分子链充分伸展时, 其长度是宽度的几百、几千乃至几万倍, 因此, 分子形态具有显著不对称性, 使它们在外力作用下, 容易发生取向, 即分子链、链段及结晶聚合物的晶片和晶带沿外力作用方向择优排列。取向态不同于结晶态, 它们只是在二维或三维上一定程度的有序, 而结晶则是分子链规整堆砌而成的三维有序的点阵结构。

未取向的高分子材料, 其链段任意取向, 使材料各向同性。而取向了的高分子材料, 链段或晶片在某一方向上有序排列, 因而, 材料呈现各向异性。如取向后, 在取向方向上, 材料的力学性能, 如抗张强度、挠曲强度等, 显著增强, 而在垂直于取向方向的方向上则降低。又如光学性能, 取向高分子材料呈现双折射现象, 即与取向方向平行和垂直的两个方向上的折射率 (分别为 $n_{//}$ 和 $n_{\perp}$) 不同, 它们的差值称作双折射率, 用来表征材料的光学各向异性。

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (3-10)$$

此外, 取向还使高分子材料玻璃化温度提高, 结晶聚合物取向后, 密度和结晶度都会提高,

从而提高了高分子材料的使用温度。

高分子材料取向方式分两种，一种是单轴取向，如在纤维纺丝加工过程中，从喷丝孔出来的丝中，分子链已有些取向了，再经牵伸若干倍，分子链沿纤维轴方向一维有序排列，使纤维强度大大增加。又如薄膜经单轴拉伸取向后，分子链在拉伸方向上择优排列 [见图 3-19(a)]，使得取向方向上原子间以化学键相连，而垂直取向方向上则主要为范德华力，结果薄膜在拉伸方向的强度远大于垂直方向的强度，呈各向异性。另一种是双轴取向，如图 3-19(b) 所示，薄膜经双向拉伸后，取向单元在二维方向择优排列，分子链取平行于薄膜平面上的任何方向，使薄膜在各个方向上的强度均有所提高。

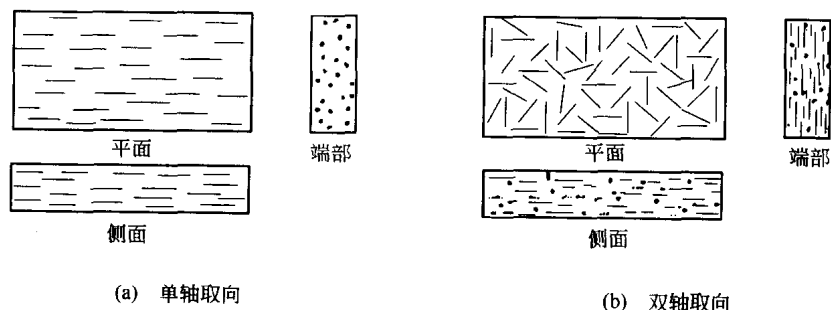


图 3-19 取向薄膜中分子链排列示意图

二、取向过程与应用

高分子材料在诸如挤出、压延、吹塑、纺丝、牵引等加工过程中发生分子链取向。取向过程是高分子的运动单元在外力作用下，进行运动，调整相互位置的过程。对于非晶高分子，取向单元有两种，一为链段，一为分子链。在高弹态下，通过单链内旋转即可使链段运动而取向，但是，整根分子链的取向必须通过各链段的协同运动来实现，因而需在黏流态下进行。在外力作用下，首先发生链段取向，然后再发展到整个分子取向。若处高弹态，因分子运动速度极慢，整个分子取向难以实现。两种取向结果形成的聚合物聚集态结构不同（示意于图 3-20），导致相应材料性能不同。

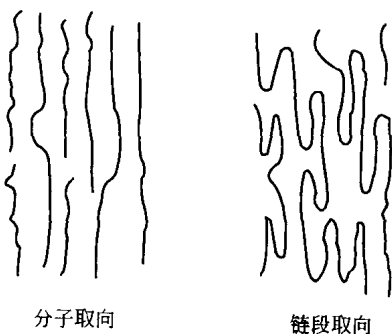


图 3-20 高分子取向示意图

取向过程是一种在外力帮助下，实现分子排列有序化的过程，而热运动却使分子趋向紊乱无序，即为解取向过程。在热力学上，后者为自发过程，而前者则为强制进行的过程。取向态是一种非平衡状态，一旦外力除去，链段或分子便自发解取向，恢复原来无序状态。并且，越易取向的，解取向也越容易。因此，除去外力后，首先发生链段解取向，然后才是整根链的解取向。晶态聚合物的取向过程比较复杂，其详细过程，目前尚存争论。这儿不作介绍。

但是，许多实验事实表明：结晶聚合物的取向，除了其非晶区中的链段和分子的取向外，还可能发生晶粒沿外力作用方向作择优取向。结晶结构的稳定性使得结晶聚合物的取向态比非晶聚合物的取向态稳定，只要晶格不被破坏，就不会发生解取向。

在实际应用中，常利用取向与解取向速度不同来控制材料的取向状态，以获得所需性能。例如纤维生产中，用牵伸方法使其单轴取向，虽能大幅提高纤维轴向的强度，但是纤维的弹性受破坏，其断裂伸长率下降，纤维变脆。为克服此弊端，加工成型时，采用缓慢的取

向过程,使大尺寸的运动单元——整个高分子链得到很好取向,可获高强度。然后,采用快过程使小尺寸运动单元——链段解取向,可获弹性。这样,使得纤维既具有高强度又具适当弹性。

分子活动能力决定其取向态的稳定性。刚性分子活动能力低,其取向态稳定,能防止自发变形,但弹性不足。取向态稳定又具弹性的高分子链必定具有刚柔兼备的结构,而非晶性高分子难以具有这样的结构。而结晶性高分子中晶区部分可以维持住其取向态的稳定性,非晶区部分又提供了必要的弹性,由此结晶性高分子能达到稳定的取向与适度的弹性形变的统一。因此,大多数合成纤维和薄膜都由结晶性高分子制备。

三、取向度及其测定方法

高分子材料的取向程度与其物理性能密切相关,因此,了解材料取向程度对于研究材料结构与性能关系以及应用都很重要。取向程度用取向度 F 表示, F 为下式表达的函数:

$$F = 1/2(3\overline{\cos^2\theta} - 1) \quad (3-11)$$

式中 θ 是分子链主轴与取向方向的夹角。对于单轴拉伸平行取向时,平均取向角 $\bar{\theta} = 0^\circ$, $\overline{\cos^2\theta} = 1$, 则 $F = 1$; 垂直取向时, $\bar{\theta} = 90^\circ$, $\overline{\cos^2\theta} = 0$, 则 $F = -0.5$; 完全无规取向时, $F = 0$, $\overline{\cos^2\theta} = 1/3$, $\bar{\theta} = 54^\circ 44'$ 。实际取向试样的平均取向角为:

$$\bar{\theta} = \arccos \sqrt{1/3(2F+1)} \quad (3-12)$$

测定取向度的方法很多,有声波传播法、光学双折射法、广角 X 射线衍射法、红外二向色性和偏振荧光法等。这里只简单介绍声波传播法,其余可参见本章第七节以及有关参考书。

声波传播法是利用声速各向异性原理,即声波传播速度沿分子链方向比垂直于分子链方向的快得多,因为在主链方向上,原子间振动的传递是通过化学键来完成的,速度较快,而在垂直于分子链方向上,原子间只有弱的分子间作用力,致使原子间的振动传递得很慢。比较试样中的声速 C 与完全无规取向聚合物参照物中的声速 C_r ,就可以按下式确定试样的取向度和 $\overline{\cos^2\theta}$

$$F = 1 - (C_r/C)^2 \quad (3-13)$$

$$\overline{\cos^2\theta} = 1 - 2/3(C_r/C)^2 \quad (3-14)$$

显然,未取向试样 $C_r = C$, 则 $F = 0$, $\overline{\cos^2\theta} = 1/3$, $\bar{\theta} = 54^\circ 44'$; 完全取向的试样 $(C_r/C)^2 \rightarrow 0$, 则 $F \rightarrow 1$, $\overline{\cos^2\theta} \rightarrow 1$, $\bar{\theta} \rightarrow 0^\circ$ 。

由于声波的波长很大,因而,此法测出的是晶区和非晶区的平均取向度,反映的是分子链的取向程度。

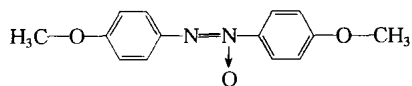
第五节 高分子液晶态结构

一、液晶态结构

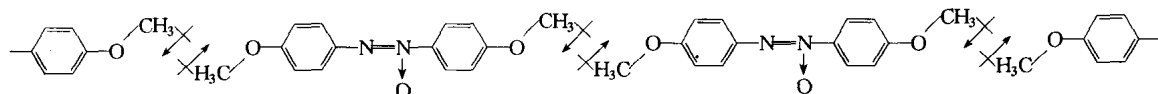
某些物质的结晶结构受热熔融或被溶剂溶解之后,表观上失去了固体的刚性,成为具有流动性的液体,但是结构上仍保持一维或二维的有序性,物理性质上呈现各向异性,成为兼具晶体和液体的部分性质的过渡状态,称为液晶态,处于这种状态的物质叫做液晶。

能形成液晶的物质通常都具有刚性的分子结构,分子的长宽比 $R \gg 1$, 呈棒状构象,同时还要具有在液态下维持分子的某种有序排列所必须的结构因素,通常是分子中含有对位亚苯基、强极性基团、可高度极化的基团和可形成氢键的基团的分子。例如,4,4'-二甲氧基

氧化偶氮苯：



分子长宽比 $R \approx 2.6$ ，长厚比为 5.2，依靠分子间两个极性端基的相互作用形成线型结构：



这种结构利于液晶有序态的稳定。此化合物在其熔点（116℃）与清亮点（134℃）之间的温度范围内，呈浑浊状，有与水相近的流动性和光学双折射现象，具各向异性，是典型的液晶。

根据形成液晶的条件，将通过加热熔融、在某温度范围内成为液晶态的物质称做热致型液晶，如上述4,4'-二甲氧基氧化偶氮苯。而将溶于某种溶剂中，在一定浓度范围内成为液晶态的物质称做溶致型液晶。

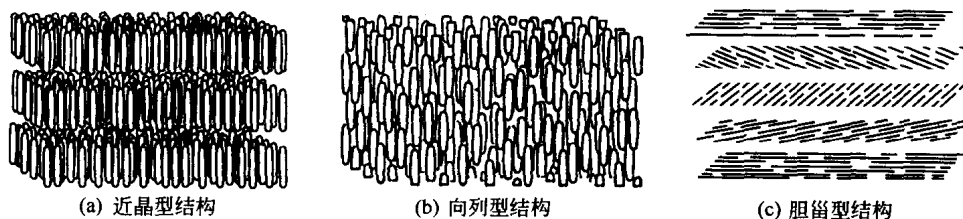


图 3-21 三类液晶的结构示意图

根据分子排列的形式和有序性不同，液晶可分为如图 3-21 所示的三类：

(1) 近晶型 近晶型是所有液晶中最接近结晶结构的一类。在这类液晶中，成棒状的分子依靠所含功能团提供的垂直于长轴方向的强烈的相互作用力而互相平行排列成层状结构，分子的长轴垂直于层片平面。层内分子排列保持着大量二维固体有序性，棒状分子可以在层内移动，但不能穿越各层之间。结果，这些柔性的二维薄片相互间可以相对滑移，但垂直于层片方向的流动则几乎不能发生，这类液晶的黏滞性很大。

(2) 向列型 这类液晶中，棒状分子相互平行排列，但它们的重心排列则无序，因而只保持了固体的一维有序性，并且这些分子的长轴方向到处都在发生着连续的变化。在外力作用下发生流动时，由于这种棒状分子容易沿流动方向取向，并在流动取向中相互穿越，因此，向列型液晶具有很大的流动性。

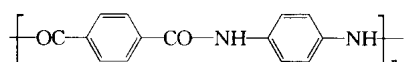
(3) 胆甾型 由于属此类型的液晶物质中，很多是胆甾醇及其衍生物，因而得此名称。实际上，也有许多与胆甾醇结构毫无关系的分子也形成胆甾型液晶。在这类液晶中，长而扁平的分子依靠端基的相互作用，相互排列成层，与近晶型不同，它们的长轴是在层面上，层内分子排列与相列型一样，重心排布无序，但两相邻层上分子长轴的取向，由于伸出层面外的光学活性基团的作用而规则地依次扭转一定的角度，层层累加而形成螺旋面结构。两个分子取向相同的层之间的距离，称做胆甾型液晶的螺距，是表征这类液晶的一个重要参数。由于这些扭转的分子层的作用，透射光发生偏振旋转，反射的白光发生色散，使得这类液晶具有彩虹般的颜色和极高的旋光本领。

二、高分子液晶的结构与性能

如果能满足上述形成液晶相要求的棒状小分子是高分子结构单元的一部分，它与其他分

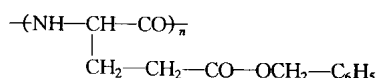
子链段组成高分子链，那么这种高分子也可能呈现液晶状态。通常把这种能满足形成液晶相要求的具有一定长径比的结构单元称为“液晶原”或“液晶基元”。高分子液晶态依据其液晶原所处位置不同而分为两类，一类是液晶原连接在主链上的主链液晶；另一类是其液晶原连接在侧链上的侧链液晶。近 30 多年来的研究表明，无论是主链液晶还是侧链液晶，都有溶致型和热致型两类。无论哪一类高分子液晶都可能呈现为近晶型、向列型和胆甾型结构，只是不同高分子在不同条件下呈现不同结构类型而已。

例如，聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）：



溶于浓硫酸中，刚性分子链成伸展状。在室温下，当浓度达临界值时，刚性分子平行排列成一维有序结构，成为各向异性的向列型结构的溶致型高分子液晶。从其液晶原位置看，属典型的主链液晶。小角光散射法研究发现 PPTA 溶致型液晶与小分子液晶一样，通过升温，能由向列型转变成胆甾型结构。

侧链型高分子液晶的液晶原通过某种柔性的衔接链接在主链上，柔性衔接链使单体液晶原的几何形状各向异性和高极化度几乎完全保留在其聚合物液晶中。因此，侧链型液晶比主链型液晶呈现出更为突出的光电性能。例如，属多肽类的聚 L-谷氨酸-γ-苄酯：



在间甲酚的溶液中，成螺旋构象的刚性棒状分子。当溶液浓度达某临界值时，便形成各相异性的、具旋光特性的胆甾形液晶。

液晶态溶液的性能与一般高分子溶液有很大差异，特别是流动性。图 3-22 是 PPTA 浓硫酸溶液的黏度-浓度关系曲线。可见其黏度随浓度的变化与一般高分子溶液黏度随浓度增加而单调增大的情况很不相同。该液晶溶液在低浓度范围内，随浓度增大，黏度急剧上升至一极大值，然后随浓度增加，黏度反而急剧下降至一最低值，最后，黏度又随浓度增大而上升。其他高分子液晶态溶液的黏度-浓度关系曲线也都是这种形式，反映了溶液体系中区域结构的变化。浓度很低时，刚性高分子均匀分散于溶液中，无规取向，为均匀的各向同性溶液，此时溶液的黏度-浓度关系与一般体系相同。随浓度增加，黏度急剧上升，出现一极大值，此值对应的浓度为临界浓度 C_1^* ，达此浓度时，体系内分子开始有序排列，建立起一定的有序区域结构，形成向列型液晶，使黏度急速下降，此时溶液中各相异性相与各相同性相共存。随浓度进一步增加，各相异性相比比例增大，使黏度继续下降，直至体系全部为各向异性相时，黏度达最小值，相应浓度 C_2^* 是又一个临界值。 C_1^* 和 C_2^* 的值与聚合物的分子量和体系温度有关，一般随分子量增大而降低，随温度升高而增大。

图 3-23 是 PPTA 浓硫酸溶液的黏度-温度关系曲线，其黏度随温度的变化也与一般高分子溶液的黏度随温度升高而单调下降的情况不同。由图 3-23 可见，黏度在某一温度下出现一极小值，高于此温度后，黏度又开始上升，这显然是各相异性相向各相同性相转变引起的。继续升高温度，在溶液完全转变成各向同性的均匀溶液之前，黏度达最大值，之后，和一般高分子溶液一样，随温度上升，黏度下降。随液晶溶液的浓度增加，其黏度极小和极大值的对应温度向高温方向移动。

高分子液晶溶液的其他性质，诸如在剪切力作用下的行为、溶液清晰度的变化等皆不同于一般高分子溶液，都是由于液晶结构形态及其变化引起的。这儿不再逐一介绍。

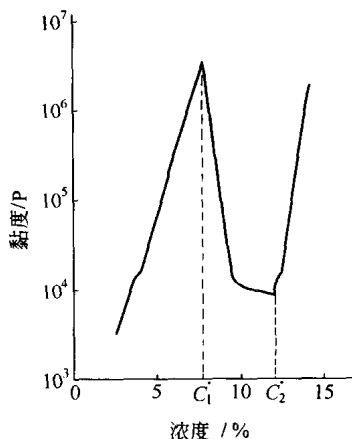


图 3-22 PPTA 浓硫酸溶液的黏度-浓度关系
(20 ℃, $M = 29\,700$, $1P = 0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$)

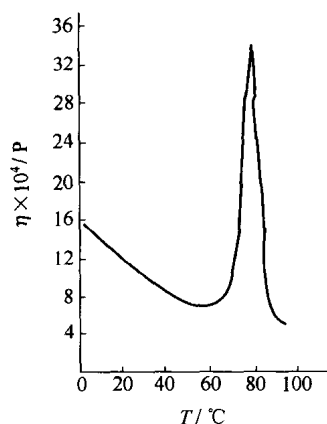


图 3-23 PPTA 浓硫酸溶液的黏度-温度关系
(浓度 = 9.7%, $M = 29\,700$, $1P = 0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$)

三、高分子液晶的应用

液晶的特异性质已得到广泛的实际应用。例如,利用向列型高分子液晶态溶液的流变学特性,即高浓度、低黏度和低切变速率下的高取向度特性于纤维加工过程,创造出液晶纺丝这一新纺丝技术。液晶纺丝不仅解决了一般高分子溶液高浓度必然带来高黏度的难题,而且,液晶的高取向度使其纤维避免了在高牵伸倍率时产生应力和损伤,从而制得的纤维强度大、模量高、综合性能好。例如,由液晶纺丝工艺获得的 PPTA 纤维 (Kevlar 纤维) 的拉伸强度比常规溶液纺丝法纺出的纤维高两倍以上,达 25 g/den,模量也高达 1000 g/den。

高分子液晶更广泛用于显示技术方面,将透明的向列型液晶片夹在两块导电玻璃之间,在施加电压的点上的液晶会失去透明性,若电压以某种图案形式加上,便产生相应图像。这一现象已被用于数码显示、电光学快门以及广告牌、电视屏幕等。另外,胆甾型液晶的颜色随温度变化,即便温度变化小于 0.1 ℃,引起的颜色变化也可凭视觉辨别,因而可用作测温仪。胆甾型液晶的螺距会因某些微量杂质的存在而发生改变,从而颜色改变,这一特性已被用作某些药品痕量蒸气的指示剂。

第六节 高分子合金和浓溶液

人们很早就知道,不同金属做成合金,可以得到纯金属无法达到的好性能。同样,不同聚合物共混物也具有单一聚合物所不及的优良性能。因此,常将高分子共混物称做高分子合金。高分子浓溶液是生产实践中经常遇到的问题,例如纤维工业中的溶液纺丝、塑料工业中的增塑、涂料和胶黏剂以及溶致型液晶的配制等。其实,高分子合金广义上也是一种高分子浓溶液。高分子浓溶液用途十分广泛,在分子工业中占据重要地位。然而,由于在分子浓溶液中,高分子不能像在分子稀溶液中那样处于分子分散状态,高分子链相互间的作用力仍很大,难以用研究稀溶液的方法来研究它,更不能套用分子稀溶液理论。因此,迄今尚无成熟的理论来描述分子浓溶液的性能。本节着重介绍分子合金的织态结构和各种分子浓溶液的用途及制备依据。

一、高分子共混物——“高分子合金”的结构

高分子共混物又叫共混高聚物或多组分聚合物,由两种或两种以上性质不同的聚合物混

合而成，它兼具两种聚合物的原有特性，并增加了新的特性，这与冶金中的合金类似，所以又被形象地称为高分子合金。它不仅使高分子材料领域增加了大量新品种，还极大地丰富了高分子形态学的基础研究，是近年来极受重视的一个研究领域。

1. 高分子共混物的分类

(1) 依据制备方法可分为两类 一类为物理共混物，包括机械共混、溶液浇铸共混、乳液共混等。另一类为化学共混物，包括接枝共聚物、嵌段共聚物、聚合物互穿网络。

(2) 依据聚集态状况也可分为两类 一类是两个组分分子水平上互相混合成均相体系。另一类是不能达到分子水平混合，两个组分各成一相，混合物为非均相体系。两种高分子能否混合，混合程度如何，这主要取决于两种高分子的相容性。与小分子一样，如果两种高分子混合过程中

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (3-15)$$

则两者完全相容，可分子水平混合，共混物是均相体系，其性能通常为两者的平均，这不是我们所追求的。但是，高分子由于分子量很大，混合时熵变很小，并且混合过程一般为吸热过程，因此难以满足 $\Delta F \leq 0$ 的要求，常常是 $\Delta F > 0$ ，即绝大部分高分子混合物是热力学上不平衡的两相相分离的非均相体系，又称作两相体系。非均相体系的两组分的相容性大小不同，两相分离程度随之不同。两组分完全不相容，则形成宏观相分离结构，这种结构的材料的性能较差，无甚实用价值。而两组分半相容，则形成微观相分离结构，这种结构的材料在某些性能上呈现突出的（常超过两种组分）优异性能，正是人们所期望的材料，具有很大的实用价值。

微相分离的高分子共混物外观上是均匀的，不存在肉眼可见的分层现象，只有用高倍显微镜甚至电子显微镜才能观察两相结构及相的尺寸。完全相容的成均相结构的高分子共混物体系只有一个玻璃化转变温度；完全不相容的，即宏观相分离的共混物具有两个对应两组分原来的玻璃化转变温度；而微相分离的两相体系，虽有对应两相的两个玻璃化转变温度，但是温度（数值）与其组分独立时的不同，其差值随两相相容性大小，或者说微相分离程度而变，相容性越大（或微相分离程度越小），差值越大，反之亦然。这一性质常被用来表征高分子共混物中两相相容程度。

2. 非均相高分子共混物的织态结构

为了揭开高分子共混物的结构与性能关系，人们利用各种手段，特别是电子显微镜对非均相高分子共混物的形态进行了大量的研究工作，依据密堆积原理和实验观察结果，对 A、B 两组分的非均相高分子共混物的织态结构提出了图 3-24 那样的理想模型。通常含量少的组分成分散相，而含量多的组分形成连续相。图中设开始时 A 组分含量比 B 组分少得多，成球状分散在 B 组分中，随 A 组分含量逐渐增加，分散相从球状转变成棒状；当两个组分含量相近时，则成层状结构，两组分均为连续相；A 量继续增加，则 B 成分散相。这个模型已为一些物理共混体系和嵌段共聚物所证实。但是，大多数实际共混物的织态结构要比模型所示的复杂一些，会出现过渡态和几种形态同时存在的情况。另外用溶胀法将一种组分的单体渗入另一种组分的交联网络中后再行聚合，生成的共混聚合物是一种两组分相互贯穿的网状结构，无论两组分比例如何，皆为连续相。

非均相双组分共混聚合物的织态结构，除上述两组分各自形成的两相外，还存在两相的交界区，或称作界面相。界面相内，两种高分子互相交错、扩散，扩散深度即界面相厚度由两相相容性决定，相容性越好，界面相厚度越大。

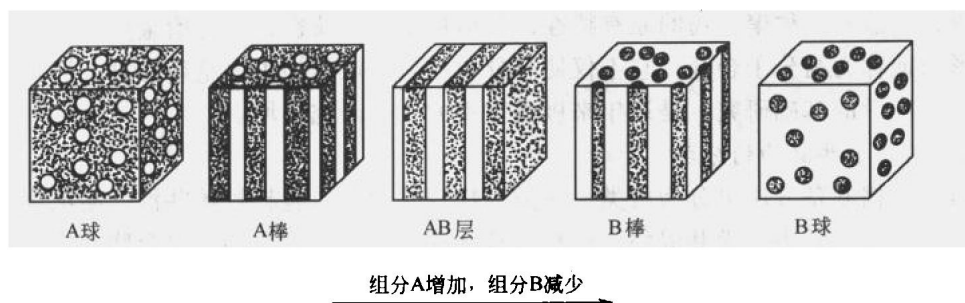


图 3-24 非均相双组分高分子共混物的织态结构模型
(A 组分: 白色; B 组分: 黑色)

对于一个组分能结晶、或两个组分均能结晶的共混聚合物体系, 除不完全相容的两组分的相态结构外, 尚需考虑晶态结构、晶相与非晶相的织态结构等因素。这类共混物的聚集态结构非常复杂, 研究工作相当困难, 但迄今为止仍进行了不少研究, 积累了一些知识。

3. 高分子共混物的织态结构对性能的影响

最具实用价值的微相分离的两相共混物, 按两相的“软”、“硬”情况可分为 4 类: ①分散相软-连续相硬, 为橡胶增韧塑料, 如高抗冲聚苯乙烯 (HIPS); ②分散相硬-连续相软, 为塑料增强橡胶, 如热塑性弹性体 SBS; ③两相皆软, 如天然橡胶与合成橡胶共混物; ④两相皆硬, 如聚乙烯改性聚碳酸酯。各类有各自特性, 不作逐一介绍, 下面仅以第一类为例, 讨论其两相的织态结构对性能的影响。

(1) 光学性能 大多数双组分非均相共混物都不再有其组分均聚物的透明性。例如高抗冲聚苯乙烯 (HIPS), 作为连续相的无规聚苯乙烯为透明塑料, 分散相聚丁二烯橡胶也是透明的, 但 HIPS 却为乳白不透明的。这是因两相的折射率不同, 光线在两相界面处发生折射和反射的结果。但如果两相折光率相同, 或者分散相微区尺寸远小于可见光的波长, 则可避免两相界面上发生光折射与反射, 从而保持透明性。例如, SBS 嵌段共聚物中的聚苯乙烯链段聚集成的微区尺寸约 10 nm, 分散在聚丁二烯链段构成的连续相中, 不影响光线通过, 所以, SBS 是透明的热塑性弹性体。

(2) 热性能 橡胶增韧的塑料虽然引入了玻璃化温度很低的橡胶, 但由于橡胶是分散相, 分布在作为连续相的塑料中, 对连续相的玻璃化温度影响不大, 基本保持未增韧前塑料的使用温度上限, 但大幅度地提高了塑料的韧性。

(3) 力学性能 橡胶增韧塑料在力学性能上的最大特点是大幅度提高了塑料的韧性, 即抗冲强度增大, 同时又未过多牺牲材料的模量和抗张强度, 这是通过加增塑剂或无规共聚法等无法达到的。这种优异的特性是其两相微相分离的结构造成的, 由于塑料为连续相, 因而能保持住增韧前材料的刚性和抗张强度, 而分散其中的橡胶微区能分散和吸收冲击能, 使材料成为高抗冲塑料。关于两相的各种结构细节和增韧机理方面已有相当多的研究论文和专著。

二、高分子浓溶液

1. 聚合物的增塑

为降低某些聚合物的脆性或硬度和改善加工性, 在聚合物材料工业中, 最常采取的办法是往聚合物中加增塑剂。例如, 聚氯乙烯成型时常加入 30% ~ 50% 的邻苯二甲酸二丁酯增塑剂来降低其流动温度, 以便能在较低温度下加工, 避免了聚氯乙烯高温发生脱氯化氢的

棘手问题；同时，又将聚氯乙烯的玻璃化温度降低到室温以下，弹性大大增加，从而改善了制品的耐寒、抗冲等性能，可以制成柔软的薄膜、电线包皮、胶管、人造革等需要柔韧性的制品。

增塑剂不仅采用高沸点、低挥发性的小分子有机化合物，也采用低玻璃化转化温度的高分子化合物。根据化学结构可分成如下几类：a. 邻苯二甲酸酯类；b. 磷酸酯类；c. 己二酸酯、癸二酸酯等脂肪酸酯类；d. 乙二醇和甘油类；e. 环氧类；f. 聚酯类；g. 氯化石蜡、氯化联苯和丙烯腈-丁二烯共聚物之类；h. 柔性的聚合物等。

(1) 增塑原理 一般认为增塑剂能增加聚合物的塑性是因为增塑剂插入聚合物分子之间，减弱了高分子链相互间的作用力的缘故。对于非极性增塑剂增塑非极性聚合物是采用非极性增塑剂溶于聚合物中，拉开了聚合物链段之间的距离，从而减弱了高分子链之间的作用力，减小了链段运动时相互间的摩擦力，使得高分子链段运动变得容易，即降低了聚合物的玻璃化转变温度，在较低温度下出现高弹态。增塑剂分子体积越大，其隔离作用越大，而且长链分子比环状分子与高分子链的接触几率大，增塑效率高。非极性增塑剂使非极性聚合物玻璃化温度降低的度数 (ΔT) 与所加增塑剂的体积分数成正比，即：

$$\Delta T = \alpha \phi \quad (3-16)$$

式中 ϕ 为增塑剂体积分数； α 为比例常数。加入增塑剂后，聚合物的熔融黏度显著下降。

极性增塑剂增塑极性聚合物的原理为：在极性聚合物中，由于极性基团相互间或氢键的强作用力，在分子链间形成许多物理交联点。而增塑剂进入大分子链间，增塑剂分子上的极性基团与高分子链上的极性基团相互作用，从而破坏了高分子链间的物理交联点，使链段得以运动。这样使聚合物的玻璃化转变温度降低的度数与所加增塑剂中的极性基团总数成正比，即与增塑剂的摩尔数成正比，而与体积无关。

$$\Delta T = \beta n \quad (3-17)$$

式中 n 为增塑剂的摩尔数； β 为比例常数。增塑剂分子中所含可破坏交联点的极性基团愈多，则增塑效果愈好，用量愈少。实际上，许多聚合物的增塑往往兼有上述两种类型的情况。

(2) 选择增塑剂应考虑的因素

① 互溶性 从以上增塑原理可知，增塑剂只有分子水平地与聚合物链段混合，才能发挥增塑作用，因而增塑了的聚合物体系是一均相浓溶液。要使这种浓溶液稳定，随时间推延不分相、性能不变，就要求增塑剂是聚合物的良溶剂。因此，选择聚合物增塑剂的原则与第二章中所述的选择聚合物溶剂的原则相同。

与溶剂一样，增塑剂与聚合物的互溶性受温度影响，一般随温度下降而变差，有些增塑了的聚合物材料，当温度降低到某值时，会发生相分离，使增塑剂以微滴状凝到材料表面。称刚刚发生相分离时的温度为雾点，雾点愈低，材料耐低温性愈好。也有一些增塑了的聚合物在低温下互溶性好，高温时反倒产生相分离。称刚产生这种相分离时的那点温度为最低临界温度。

② 有效性 增塑剂的加入，一方面提高了聚合物的弹性、耐寒性、抗冲性和加工性，另一方面却降低了它的硬度、抗张强度和耐热性等。前者为增塑剂的积极效果，后者为消极效果。所谓增塑剂的有效性就是两种效果的平衡性，能显著呈现积极效果、又使消极效果处在允许的范围之内的增塑剂称作有效的增塑剂。

③ 耐久性 要求增塑了的聚合物材料在长期使用过程中性能保持不变，就要求增塑剂必

须能长期稳定地保持在聚合物中，因而，增塑剂必须是高沸点低挥发性的，并且凝固点必须低于使用温度。此外，还要求水溶性小、迁移性小、具有一定的抗氧性及对光和热的稳定性。在这一点上，低分子量的聚合物类型增塑剂占优势。

④ 廉价及无毒性 对于作为食品、药物、化学制品等的包装材料和玩具原料，除上述要求外，还要求增塑剂具有明亮的光泽、无臭、无味、无毒性。由于增塑剂用量很大，因此，应优先考虑价廉易得的品种。

以上讨论的增塑作用称为外增塑。对于结晶聚合物而言，外加增塑剂难以渗进晶区，因而常采用化学方法增塑，即在高分子链上引入其他取代基、短链段等破坏原来高分子链的规整性，使其难以结晶，分子链变得柔顺易运动。这种增塑叫内增塑，共聚反应是内增塑最常使用的方法。

2. 纺丝液与涂料

溶液纺丝法是纤维工业中的重要纺丝方法之一，是将聚合物溶解在适当溶剂中成浓溶液后，通过喷丝头成细流状喷出，再经凝固而成纤维。它适用于分解温度低的聚合物纺丝。制备纺丝液时，选择溶剂的原则如下：

(1) 必须是良溶剂，溶液浓度随聚合物品种和制品而异，一般在 15%~40% 之间。

(2) 溶剂沸点应适中，这对于法溶液纺丝尤为重要。若溶剂沸点太低，在成型中挥发过快而致使纤维成型不良，且溶剂消耗太大；若沸点太高，不易从纤维中除去，使后处理复杂化。

(3) 溶剂必须无毒性、不易燃、不易爆。

(4) 溶剂来源丰富、价廉、容易回收。

溶液型涂料和黏合剂体系也是高分子浓溶液，选择溶剂的原则与纺丝液相似。但有时为了施工方便而需低黏度的高浓度涂料，常采用加部分不良溶剂的办法来降低黏度。

3. 凝胶

(1) 凝胶的定义和特性 处于溶胀态下的交联高分子被称作凝胶，或者说凝胶是由高分子网络中充满小分子溶剂而构成的，因此，凝胶也是一种高分子浓溶液。凝胶兼具固体和液体两方面性质，即它具有一定强度和弹性，可保持一定形状，能让小分子物质在其中扩散和进行交换。生物体主要由凝胶组成，例如动物的肌肉、毛发、血管、神经、脏器等以及植物的根、茎、干、叶等皆为凝胶结构。因此，生物体既具一定形状又柔软，同时可以吸收养分，排除废物，进行新陈代谢。近年来，世界各国都在大力开展凝胶方面的研究工作，这不仅为了开发各种先进的生物医用材料，还为探索生命奥秘打基础。

构成交联高分子的交联键有化学键（共价键）和物理交联键（氢键、配位键、范德华力等）两类。由前者构成的凝胶具有不溶不熔特性，大多数人工合成的凝胶属此类型。而后者则可通过加热、剪切作用等拆散物理交联键而使凝胶转成溶胶，大多数天然凝胶是氢键交联的，应属此类。有些教科书中特将这种物理键交联成的网络高分子的溶胀体称为冻胶，而将化学交联成的网络高分子的溶胀体称为凝胶。

凝胶依其大小又分为宏观凝胶和微凝胶。宏观凝胶是分子量无限大的交联聚合物网络的溶胀体，一般就称为凝胶；微凝胶则是由线型分子内交联成的网络或者几根分子间发生交联形成的网络与所含溶剂组成的极其微小的凝胶。微凝胶可以分散在溶剂中成为高浓度、低黏度“溶液”。这种“溶液”容易涂布，干燥后凝胶粒子能粘连成牢固的膜，现已成为涂料的一种特效基料。

(2) 交联聚合物的溶胀度 交联聚合物在溶胀过程中, 由于溶剂的渗入而体积膨胀, 从而推动构成网络的分子链段向三维空间伸展, 这使高分子网络受到应力, 从而产生对抗应力的弹性收缩能, 力图使高分子网络收缩。当这两种相反的作用相互抵消时, 溶胀达平衡。称交联聚合物达溶胀平衡时的体积与溶胀之前的体积比为溶胀度 (或溶胀比), 以 Q 表示。 Q 与温度、压力、聚合物的交联度以及聚合物和溶剂的性质有关。从似晶格模型溶液理论和高弹性统计理论推导出:

$$(\bar{M}_c/\rho_2\tilde{V}_1)(\frac{1}{2}-\chi_1)=Q^{5/3} \quad (3-18)$$

式中 $\bar{M}_c$ 是有效链的平均分子量, 相邻两交联点之间的链段称为有效链; ρ_2 是聚合物的密度; $\tilde{V}_1$ 是溶剂的偏摩尔体积。实测出溶胀比, 如果已知 Huggins 参数 χ_1 , 那么, 由上式可求得有效链的平均分子量 $\bar{M}_c$; 反之, 若已知 $\bar{M}_c$, 则可求得 χ_1 值。

Q 值可根据交联聚合物溶胀前后的体积或者质量求得, 设聚合物与溶剂的体积、质量、密度分别为 v_2 、 w_2 、 ρ_2 和 v_1 、 w_1 、 ρ_1 , 则

$$Q=(v_1+v_2)/v_2=(w_1/\rho_1+w_2/\rho_2)/w_2/\rho_2 \quad (3-19)$$

第七节 高分子聚集态结构的研究方法

一、X 射线衍射法

X 射线衍射法是获取物质中原子排布结构信息的重要研究方法之一, 是研究高分子物质的固态结构, 特别是晶体结构的有力工具。

1. X 射线的性质

X 射线是波长仅几个埃的穿透力极强的一种电磁波, 用照相底片或计数管能定量地测出它的强度, 在暗室中, 它能使荧光板发亮, 能以此来确定它的存在。从 X 射线管中产生的 X 射线具有较宽的波长分布, 实验时常使用滤光器提取具所需特征 (或标识) 的 X 射线 (characteristic X-rays)。研究高分子物质常用的 $\text{CuK}\alpha$ 射线 (波长 $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$) 是用镍箔对从铜靶的 X 射线管中产生的 X 射线进行滤波而获得的。

2. X 射线衍射原理

当晶体被 X 射线辐照时, X 射线的振荡电场使构成晶体的原子中的电子受迫振动, 各原子作为波源, 其中, 与入射的 X 射线同样波长的 X 射线的球面波作为二次波源而被“散射”, 这些散射的 X 射线互相发生干涉。干涉的结果只能在几个特定方向上得到 X 射线强衍射。如图 3-25 所示, X 射线以 θ 角度入射到聚乙烯单晶晶片上, 因晶体为规整点阵结构, 这种点阵结构可以看做是由等间距的点阵平面 (lattice plane) 所组成。这些点阵平面间的间隔称作面间距 (spacing)。由相邻点阵平面上发出的反射波之间的光程差正好是入射 X 射线的波长的整数倍。从这些点阵平面发出的反射波相互叠加, 形成很强的 X 射线衍射波, 其强度达到能使照相胶片感应, 可用照相胶片记录测定。这个条件称为布拉格反射条件, 式 (3-20) 即布拉格公式:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad n=0、1、2、3、\dots \quad (3-20)$$

式中 d 为面间距; θ 为入射的 X 射线与点阵平面所成的角度; λ 为 X 射线的波长。

3. 各种 X 衍射法

由于将晶体置于相对于 X 射线为静止的地方时, 能

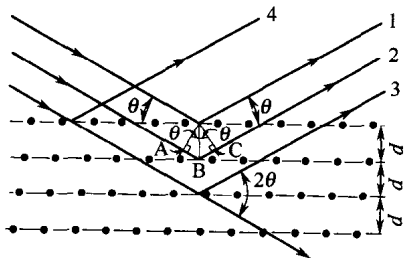


图 3-25 由点阵平面引起的 Bragg 反射

满足布拉格反射条件配位的点阵平面只是偶然存在，因此在 X 射线衍射法中，为了获得必须的衍射线，通常采用粉末照相法和转晶法。

(1) 粉末照相法 由于粉末状晶体试样中包含无数任意取向的晶体，当单色 X 射线通过试样时，必然会有一些晶体能满足布拉格公式。从这些晶体的反射面就得到了锥形的 X 射线束，锥形光束的轴为入射线，其顶角的一半等于 2θ 。如图 3-26 所示，满足布拉格公式的晶面可以有很多组，它们或是相应于不同的 n 值，或是相应于不同的面间距 d ，从而得到很多顶角不等的锥形光束。这些锥形光束记录在照相底片上，就成了图 3-27 所示的许多同心圆，称为德拜-谢乐环 (Debye-Scherrer ring)。从图上测出德拜-谢乐环的直径 (设为 $2r$)，若试样与底片间的距离 (照相机距离) 为 L ，用式 (3-21) 求出布拉格角，代入式 (3-20)，就能求出德拜-谢乐环的点阵平面之间的面间距 d 。

$$\tan \theta = r/L \tag{3-21}$$

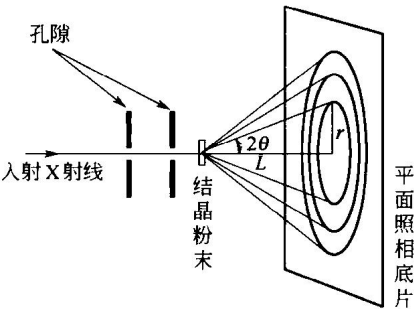


图 3-26 粉末法示意图

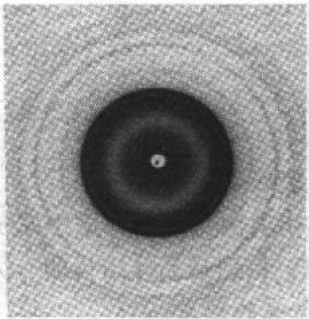


图 3-27 非取向高密度聚乙烯试样的粉末图
(平面底片照相)

(2) 转晶法 静止的单晶不能产生 X 射线衍射图，但是让晶体恒速转动，则可产生衍射图形。因为当一束窄的 X 射线垂直于晶体轴入射时，满足布拉格反射的衍射线必定落在满足式 (3-22) 条件的圆锥面上 (图 3-28)。

$$I \sin \phi = m\lambda, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots \tag{3-22}$$

式中 I 为晶轴方向的等同周期 [见图 3-28 (a)]。由于晶体转动，则产生图 3-28 (b) 所示的锥形散射光束。

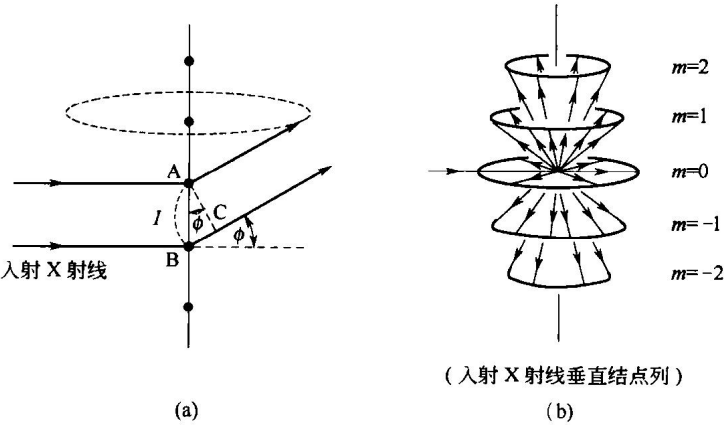


图 3-28 转晶法产生的 X 射线衍射示意图

4. 应用

(2) 结晶度的测定 高分子固体中结晶区域所占的质量分数定义为结晶度，是高分子物质的一个重要的材料指标。如果能将 X 射线通过试样产生的总散射强度曲线分出结晶区域贡献部分和非晶区域贡献部分，那么从 X 射线图中各自的面积与总面积之比，就能求出结晶度或者非晶度。图 3-32 显示了图形的三种分离方法。图中 (a) 是将完全非晶性聚合物试样获得的衍射强度曲线复加到实测得的相应的结晶试样的衍射强度曲线下的图。由图可见，在 $2\theta < \alpha$ 部位，非晶曲线与实测图形完全一致。(b) 表示将无结晶性的衍射峰的部分依序

连接起来的方法（图中的虚线）。(c) 表示对结晶聚合物试样衍射强度曲线（1）进行分峰的方法（假定各衍射峰左右对称，依序进行分离）。

此外，X 射线衍射法还可测定晶格的弹性模量、微晶取向分布、微晶尺寸和晶体结构紊乱程度。

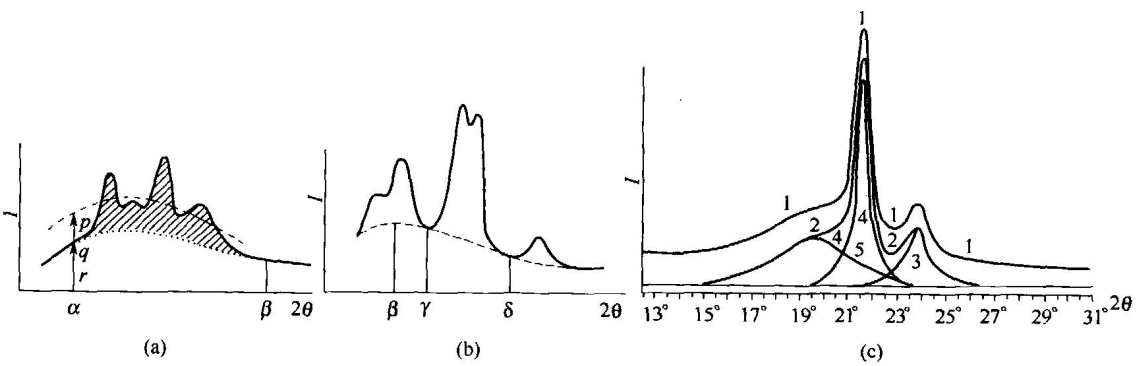


图 3-32 将实测得的衍射强度曲线分离成晶区的贡献和非晶区的贡献两部分的三种方法

5. X 射线小角散射

一般地说，当在某介质中存在电子密度不同于介质的尺寸约 2~200 nm 的粒子（区域）时，在 0~5° 的微小散射角（2θ）上出现 X 射线的散射，称作 X 射线小角散射（small-angle scattering of X-rays），常用于研究高分子固体的高层次结构和组织。

X 射线小角散射中存在弥漫散射（diffuse scattering）效应和分离了的衍射效应（discrete diffraction）。例如，图 3-33 是拉伸了的聚氨基酸试样的 X 射线小角散射图形，就显现出两种效应重复出现的结果。从弥漫散射效应能够对微晶和空洞的大小和形状分布等下一定的结论。对高分子物质而言，只有在结晶性试样中才能看到分离了的衍射效应，对此，能直接应用 Bragg 反射条件来求长周期（long period），可以将长周期看做是在微晶周期性地排列中的粒子（微晶）的重心相互间的平均距离。许多结晶性高分子的长周期在 7.5~20 nm 之间。

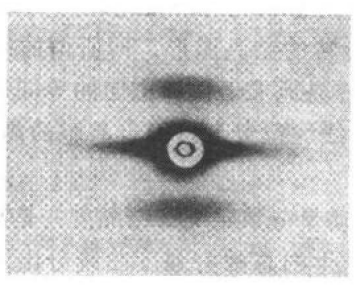


图 3-33 聚氨基酸纤维（Rilsan）的小角 X 射线散射图形
（伸展方向为上下方向，赤道方向上呈现弥漫散射，而在子午线方向上呈现分离了的衍射）

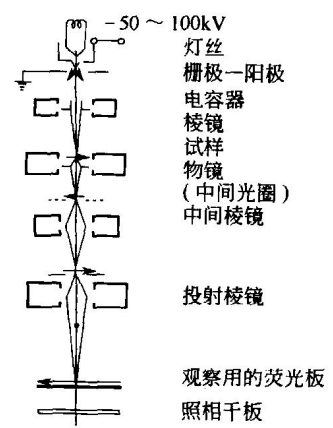


图 3-34 电子显微镜的结构原理

二、光学显微镜与电子显微镜

研究高分子物质结构时，广泛使用光学显微镜 (light microscope) 和电子显微镜 (electron microscope)。下面简单介绍它们的原理和功能。

关于分辨能力，肉眼可达 0.1 mm 左右，光学显微镜达 0.2 μm ，电子显微镜则比光学显微镜高 100 倍以上，最新的高倍电子显微镜具有原子级分辨能力。电子显微镜的原理示于图 3-34，用高速加速的电子射线代替光，用依靠电场或者磁场作用使电子流弯曲的电子棱镜代替光学校镜，放大通过了试样的电子射线使成像。由于使用电子射线，所以主体置于真空中。

光学显微镜的分辨能力由下式给出：

$$d = 0.61\lambda / (\bar{n} \cdot \sin\alpha) \quad (3-23)$$

式中 d 是能分辨的最小距离； λ 为光的波长； $\bar{n}$ 为介质的折光率； α 是棱镜相对于试样的半伸张角。对于电子显微镜，只要将 λ 当作电子射线的波长，就能使用式 (3-23)，且最好设 $\bar{n}$ 为 1。电子射线波长 λ 取决于加速电子所用的电压，如果设加速电压为 V ，则

$$\lambda \approx 12.3 / (V + V^2 \times 10^{-6})^{0.5}$$

实际使用的加速电压为 50~100 kV，则电子射线的波长为 $4 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2} \text{\AA}$ 。因而，与光学显微镜相比，电子显微镜大大提高了分辨能力，使用电子显微镜能获得电子射线衍射图像。此时，当将可变的光阑（限制视野光阑）装在中间像平面上，就使显微镜图像限定在任一视野中，从而能够获得试样在这个视野中的电子射线衍射图像。

对于由具有光学各向异性的链状高分子形成的固体的微细结构和组织，使用偏光观察是极有效的。例如，可使用偏光显微镜观察球晶的组织。偏光显微镜的用途很广泛，下面介绍伴随高分子链取向的纤维的光学各向异性和双折射 (birefringence) 的测定方法。

研究晶体的光学各向异性时，用折射率椭圆体 (index ellipsoid) 代替晶体将更方便讨论。即当光入射到等轴晶系以外的晶体上时，此光的速度立即变异，从而分成不同折射率的两种偏光，各偏光的振动方向互相成直角。现在考虑结晶内的一个点，从这一点向外某方向划一条直线，其长度应与沿此线振动的偏光的折射率成正比。考虑直线前端的轨迹时，结晶的光学各向异性只要具有单轴或双轴的较简单的对称性，就能得到折射率椭圆体（如图 3-35 所示）。通过椭圆体中心的截面一般是椭圆，而垂直光轴的截面为圆。各向异性具对称性的晶体是比较简单的物质，被分为具有单光轴（单轴性晶体）和双光轴（双轴性晶体）两类，前者中的椭圆体为旋转椭圆体，纤维可看作是光轴与纤维轴一致的单轴性椭圆体。

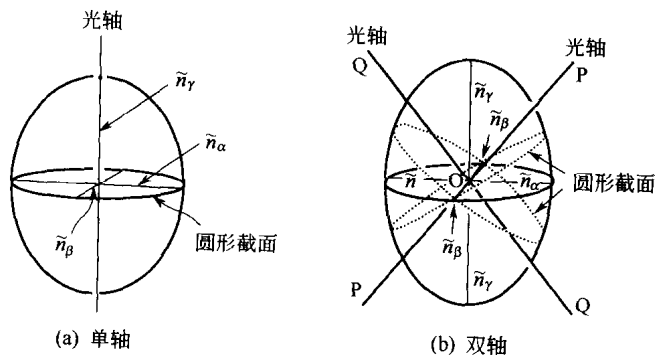


图 3-35 单轴和双轴折射率椭圆体 $\bar{n}_\alpha$, $\bar{n}_\beta$, $\bar{n}_\gamma$ 分别表示各自的中心折射率

图 3-36 (a) 所示的光学装置中，让起偏镜（compensator）与检偏镜（analyzer）正交，这样，若从光路中卸下试样和补偿器的话，则视野成为一片黑暗。若如图 3-36 (b) 所示，只让在 OP 方向振动的平面偏振光从试样的下侧垂直地射向试样，设纤维轴相对于 OP 成 θ 角度，当由起偏镜产生的波长为 λ ，振幅为 A 的平面偏振光射入试样时，它在试样中分成在纤维轴方向和垂直纤维轴方向振动的 ξ ， η 两个分波。考虑到两个分波在前进中的干涉，通过检偏镜后的光强度可用下式表示：

$$I = A^2 \sin^2(2\theta) \sin^2(\delta/2) = A^2 \sin^2(2\theta) \sin^2[\pi d(\tilde{n}_{\parallel} - \tilde{n}_{\perp})/\lambda] = A^2 \sin^2(2\theta) \sin^2(\pi \Gamma/\lambda) \tag{3-24}$$

式中 δ 是因通过厚度 d 的试样而产生的 ξ 与 η 之间的相位差； Γ 称作光程（相）差（retardation），即用光程差来表示 ξ 与 η 之间的相位差； $\tilde{n}_{\parallel}$ 和 $\tilde{n}_{\perp}$ 分别为试样对应于平行和垂直于纤维轴方向上振动的两个分波时的折射率， $\Delta\tilde{n} = (\tilde{n}_{\parallel} - \tilde{n}_{\perp})$ ，称为双折射，表示试样的光学各向异性化程度。

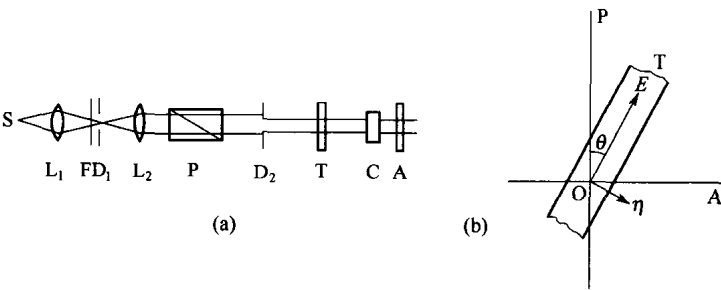


图 3-36 双折射的测定装置

S—光源； L_1 、 L_2 —棱镜；F—滤光板； D_1 、 D_2 —光阑；P—起偏（振）镜；T—试样；C—补偿器；A—检偏镜

从式 (3-24) 可知，因 $\Gamma = n\lambda$ ，在 $n = 0, 1, 2, \dots$ 的条件下， $I = 0$ ，即视场成为黑暗的。另外，因 $\Gamma = d\Delta\tilde{n}$ ，所以试样的光程（相）差是随其厚度 d 增大而成正比地增加。由于纤维为圆棒状，因而其厚度 d 存在局部的差异，沿纤维轴可观察到明暗的条纹。当条纹数为 n 时，顶点的光程（相）差为 $\Gamma = n\lambda + \epsilon$ ($0 < \epsilon < \lambda$)，这里 ϵ 可用补偿器求出，因此试样的双折射可用下式求出：

$$\Delta\tilde{n} = (1/d_{\max})(n\lambda + \epsilon) \tag{3-25}$$

式中 $d_{\max}$ 是纤维的直径。由式 (3-24) 可知，在 $\theta = 45^\circ$ 时，透光强度最大，测定容易。纤维中高分子链取向愈平行于纤维轴， $\Delta\tilde{n}$ 值愈大；在完全平行取向的极限情况下，其值接近分子本身的双折射和特性双折射（intrinsic birefringence）。表 3-6 是从文献中摘录的各种晶态高分子的 $\tilde{n}_\alpha$ 、 $\tilde{n}_\beta$ 、 $\tilde{n}_\gamma$ 值，同时，也列入了晶体绕分子轴旋转时所见单轴晶体的特性双折射 $\Delta\tilde{n}_{\text{int}} [\Delta\tilde{n}_{\text{int}} = \tilde{n}_\gamma - (\tilde{n}_\beta + \tilde{n}_\alpha)/2]$ 值。

表 3-6 各种晶态高分子的光学各向异性及特性双折射

高 分 子	$\tilde{n}_\alpha$	$\tilde{n}_\beta$	$\tilde{n}_\gamma$	$\Delta\tilde{n}_{\text{int}}$	高 分 子	$\tilde{n}_\alpha$	$\tilde{n}_\beta$	$\tilde{n}_\gamma$	$\Delta\tilde{n}_{\text{int}}$
聚乙烯	1.514	1.519	1.575	58.0×10^{-3}	聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.372	1.781	1.793	21.6×10^{-3}
聚丙烯	1.506	1.507	1.541	35.0×10^{-3}	尼龙 66	1.475	1.565	1.580	60.0×10^{-3}
聚丙烯				33.1×10^{-3}	尼龙 610	1.475	1.525	1.565	65.0×10^{-3}
聚乙烯醇				44.3×10^{-3}	聚氯乙烯				10.2×10^{-3}
聚乙烯醇				43.3×10^{-3}	再生纤维素	1.504	1.624	1.650	86.0×10^{-3}

电子显微镜经常用于研究高分子单晶和纤维的形态及结构。除用于直接观察外观外,将试样制成超薄切片,用透射电子显微镜能观察试样内部微细结构,通过复型技术制作试样表面的复型,则透射电镜亦可用以观察试样的表面形貌。

三、激光光散射法

结晶性高分子固体一般是不透明的,使可见光发生散射。这是因体系中存在结晶相和非晶相,两相不同的折光率导致光密度的局部波动,这种波动也可由光学各向异性结构单元的取向紊乱所引起。解析散射光强度分布,能获取上述波动信息,即能获得结晶性高分子固体的内部结构方面的知识。

激光光散射法研究高分子固体的特点在于作为其研究对象的结构单元的尺寸介于X光衍射与光学显微镜之间,即在胶体尺寸($1\sim 1000\text{ nm}$)范围。用X射线衍射能观测到的是所用的X射线的波长大小程度(10^{-1} nm)的结构,也就是晶胞因次的结构;用光学显微镜可见到的是可见光波长大小程度($350\sim 700\text{ nm}$)的结构,例如可观察到 10^3 nm 大小的球晶组织。光散射是通过可见光散射的现象,间接地用来进行结构解析或者研究变形机理,所以它的研究对象是处于前两者之间的结构。

对高分子固体的光散射的理论处理,目前有模型法和统计法两种。在此,简单介绍用模型法对球晶及各向异性的棒状聚集组织的解析结果,以此作为模型法解析结晶性高分子的高层次结构的例子。

聚乙烯的光散射图像(图3-38)是应用图3-37所示的激光光散射装置获得的,根据图像与理论强度分布一致而确定这些是球晶结构中特有的散射图像。 V_v 散射图像随球晶的双折射变化而发生很大变化,依此可判定正球晶及负球晶,给出球晶的尺寸和结构紊乱程度等知识。图3-39所示的是各种聚乙烯薄膜的 H_v 光散射图像。从这些图像可见,散射图像的尺寸都不相同,并且由于球晶结构的紊乱引起偏离理论强度分布。散射图像变大就意味着球晶尺寸变小,能从最大强度的位置来推算球晶的尺寸。 H_v 散射图像对于球晶形状变化也是很敏感的,像图3-40所显示的那样,散射图像在垂直于拉伸方向的方向上扩展。

图3-41的(b)与(a)和(d)与(c)分别是经 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $412\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理了的PTEF-H和PTEF-L薄膜的表面复型试样的电子显微镜照片和它们的 H_v 光散射图像。这些图像完全不同于由球晶组织导致的图像,PTEF-H的 H_v 光散射图像(a)为十字形状,而PTEF-L的 H_v 光散射图像(c)为X状,散射强度随散射角单调地下降(见图3-42)。这些散射图像是由如图3-41(b)和(d)的电子显微镜照片所示的各向异性的棒状聚集组织引起的。对于在图3-41(a)和(c)中所示的 H_v 光散射图像从十字状到X状的转变可以解释为是随热处理温度下降,棒状组织内的散射单元的取向变化所致。

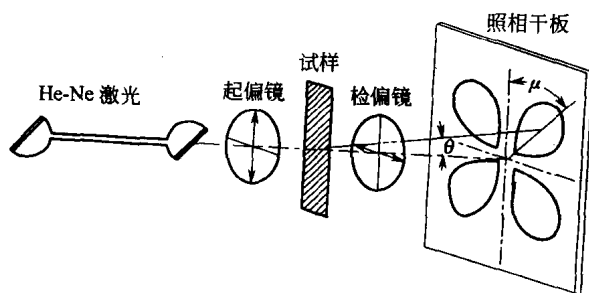
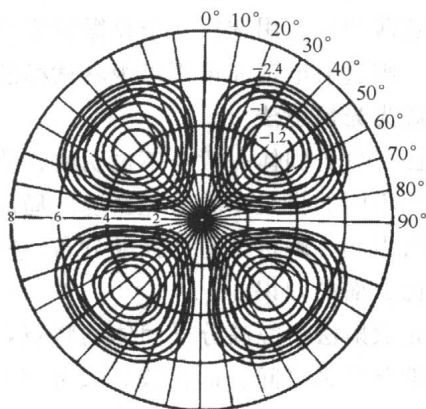
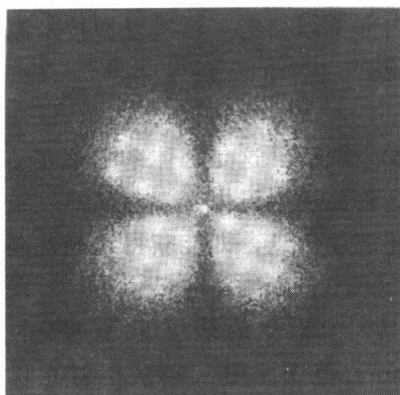
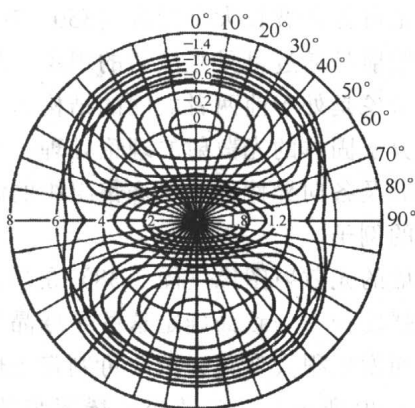
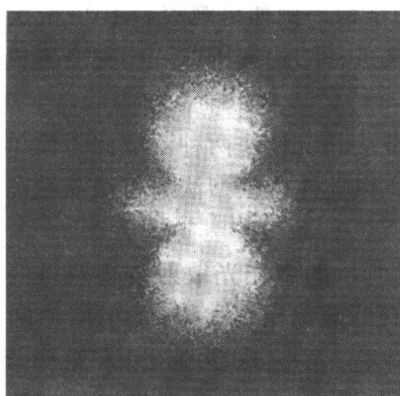


图 3-37 光散射装置

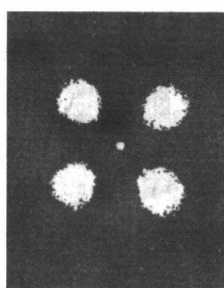


(a) H_v 散射

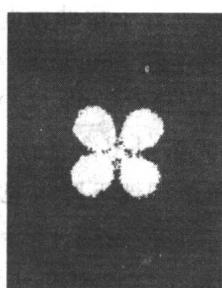


(b) V_v 散射

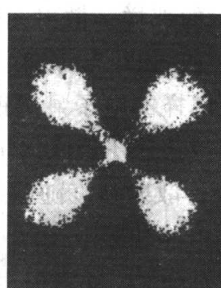
图 3-38 聚乙烯薄膜的 H_v 和 V_v 光散射图像及由负球晶模型得到的理论强度分布



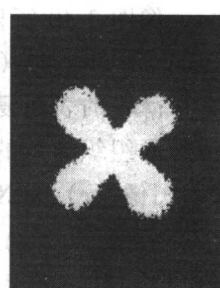
A4002



G201

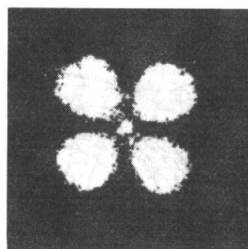


YK3200

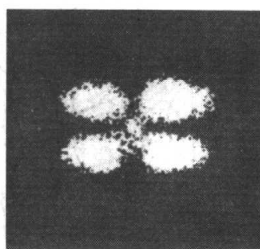


KR1051

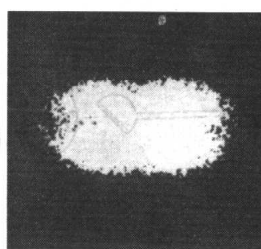
图 3-39 不同牌号的中、低密度聚乙烯薄膜的 H_v 光散射图像



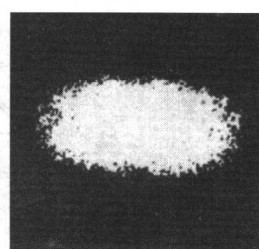
5% 延伸



30%



50%



68%

图 3-40 随聚乙烯薄膜拉伸所测得的 H_v 光散射图像的变化 (拉伸方向为上下方向)

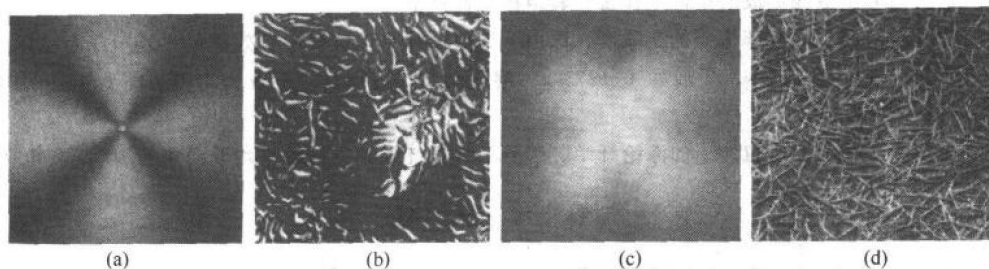


图 3-41 热处理条件不同的聚四氟乙烯薄膜的表面复型试样的电子显微镜照片(b),(d)以及 H_v 光散射图像(a),(c)

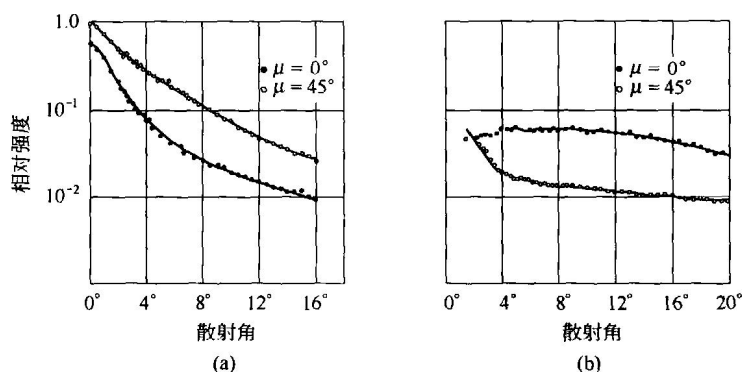


图 3-42 (a) 和 (b) 分别为 PTEF-L 和 PTEF-H 试样在方位角 $\mu = 0^\circ$ 和 $\mu = 45^\circ$ 处的 H_v 光散射强度随散射角的变化



习题与思考题

1. 完全非晶的聚乙烯的密度 $\rho_a = 0.85 \text{ g/cm}^3$, 如果其内聚能为 2.04 kcal/mol 重复结构单元, 请计算其内聚能密度。
2. 高分子结晶过程有什么特点? 结晶过程受哪些因素影响?
3. 已知等规聚丙烯晶体为单斜晶系, 12 个单体单元构成一个晶胞, 晶胞的尺寸是 $a \times b \times c = 6.65 \times 20.96 \times 60.5 \text{ (\AA)}$, $\beta = 99^\circ 20'$, 请计算此晶体的比容和密度。
4. 有一块等规聚丙烯试样, 体积为 $(1.41 \times 2.96 \times 0.51) \text{ cm}^3$, 质量为 1.94 g , 请计算该试样的比容和结晶度 f_c^v 。
5. 从大量的聚合物的 ρ_a 和 ρ_c 数据归纳出 $\rho_c/\rho_a = 1.13$, 设晶区和非晶区的密度存在加和性, 请证明用来粗略估计聚合物结晶度的关系式 $\rho/\rho_a = 1 + 0.13 f_c^v$ 成立。
6. 如果 C—C 键长为 0.154 nm , C—C—C 键角为 109.5° , 请问成 3/1 螺旋构象的等规聚丙烯链的等同周期为多大?
7. 用密度梯度管测得一块聚对苯二甲酸乙二醇酯试样的密度为 $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$, 请计算该试样的质量结晶度 f_c^m 和体积结晶度 f_c^v 。
8. 交联天然橡胶 (例如橡胶轮胎) 在常温下为完全非晶态, 但拉伸数倍后, 通过 X 射线衍射证明产生了结晶, 请解释此现象。
9. 解释为什么聚乙烯晶体的熔点随聚乙烯分子量的增大而提高, 随聚乙烯支化程度增加而下降?

10. 请问高分子液晶形成的条件是什么？其结构有何特征？

11. 用平衡溶胀法测丁苯橡胶的交联度，试由下列数据计算该试样中有效链的平均分子量 $\bar{M}_c$ （数据：所用溶剂为苯，温度为 25℃，干胶重 0.1273 g，溶胀体重 2.116 g，干胶密度 0.941 g/mL，苯的密度 0.8685 g/mL， $\chi_1 = 0.398$ ）。

12. 用声波传播法测定拉伸了的涤纶纤维，得分子链在纤维轴方向的平均取向角为 30°，求其取向度。

参 考 文 献

- 1 何曼君，陈维孝，董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海：复旦大学出版社，1991. 34, 133
- 2 刘凤岐，汤心颐. 高分子物理. 北京：高等教育出版社，1995. 35
- 3 岡村誠三等. 高分子化学序论. 第2版. 日本京都：化学同人，1991. 71
- 4 F. M. Billmeyer. Textbook of Polymer Science. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1971. 1
- 5 H. Tadokoro. Structure of Crystalline Polymer. New York: Wiley, 1979. 9: 37. 353
- 6 B. Wunderlich. Molecular Physics. New York: Academic press, 1973/1976. 1
- 7 J. E. Mark et al. Physical Properties of Polymers. L. Mandelkern. 4. The Crystalline State. Washington D. C: American Chemical Society, 1984. 155
- 8 T. Davidson and B. Wunderlich. J. Polym. Sci. 1969. A-2. 7: 2051
- 9 C. W. Bunn. Chemical Crystallography. 2nd ed. London: Oxford University press, 1961. 1
- 10 P. Smith and A. J. Pennings. J. Polym. Sci. 1977. A2. 15: 523
- 11 A. J. Pennings. Polym. Symp. 1977, (59): 55
- 12 莫志深. 高分子通讯. 1979, (5): 309
- 13 J. P. Cotton et al. Macromolecules. 1974, 7: 863
- 14 马德柱，何平笙，徐种德，周漪琴. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京：科学出版社，1999. 146
- 15 周其凤. 液晶高分子的结构与性能——高分子实验与专论. 北京：北京大学出版社，1990. 1
- 16 胡汉杰主编. 跨世纪高分子科学丛书. 高分子物理分册. 北京：化学工业出版社，2001. 170, 293, 317
- 17 P. J. Flory. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University press, 1953. 576
- 18 J. A. Manson and L. H. Sperling. Polymer Blends and Composites. New York: Heyden Plenum press, 1972. 1
- 19 J. F. 拉贝克著. 吴世康，漆宗能等译. 高分子科学实验方法物理原理与应用. 北京：科学出版社，1991. 326, 336
- 20 T. Hashimoto et al. Polymer J. 1974, 6 (2): 132

第四章 高分子材料的性能

由前两章的讨论, 我们已清楚地看到, 高分子的巨大分子量和分子量分布的多分散性, 使得高分子材料的性能不同于小分子材料; 不同链结构的聚合物的性能差异很大; 相同链结构的聚合物, 聚集形态不同, 在性能上也呈现很大的差别。除此以外, 高分子的运动方式不同也将对其宏观性能产生极大影响, 本章将对高分子的热运动和热性能、流变学性能、力学性能和电学性能作简单讨论。

第一节 聚合物的分子热运动和热性能

一、高分子热运动的特点

由于高分子的长链结构, 不仅分子量巨大和分子量分布多分散性, 而且分子主链形状多样, 可带各种侧基, 亦有支化、交联、取向、结晶等, 从而使得高分子的热运动与小分子的不同, 其运动单元具有多重性, 运动对时间和温度皆有依赖性。

1. 运动单元的多重性

高分子的运动单元可以是整根分子, 也可以是链段、链节、侧基以及晶区内的晶型转变、局部松弛等。除整根分子像小分子一样作振动、转动和移动外, 高分子的某些局部还可以作相对于其他部分的移动、转动和取向。即使整个分子的重心不动, 但它的链段仍可通过主链单键的内旋转而达到移动。实际上, 在大多数情况下, 整根高分子的移动是通过各个链段的协同移动来实现的。按照运动单元的尺寸大小, 分为大尺寸运动单元和小尺寸运动单元两类。前者指整根分子, 后者包括链段、链节、侧基和晶区内的运动等。整个分子的运动, 依据小分子的习惯, 称作布朗运动, 故称小尺寸运动单元的运动为微布朗运动。

2. 对时间的依赖性

在一定的外界条件下, 物质从一种平衡状态过渡到另一种平衡状态是需要时间的, 这是因为运动单元运动时需要克服阻力, 所以过渡过程是一种松弛过程, 所需的时间称作松弛时间。小分子物质松弛过程所需时间很短, 例如, 室温下小分子在外力作用下的松弛过程几乎瞬间完成, 松弛时间仅 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ s。所以, 在通常情况下, 对于小分子物质可以不考虑状态过渡所需时间。但是, 对于高分子而言, 由于其分子量大, 分子间作用力强, 本体黏度很大, 运动单元运动时所受阻力大, 因此, 不可能瞬间完成过渡过程, 而是需要一个较长的时间。

例如, 外力将一条长度为 x_0 的聚氯乙烯薄膜拉长了 Δx_0 , 除去外力后, 薄膜不能瞬间收缩到原来长度, 而是开始收缩较快, 然后逐渐减慢 (如图 4-1 所示), 使 $\Delta x_0 = 0$ 需要几天或者几周甚至更长的时间, 而且只有用精密的仪器才能测定出收缩的量。这是因为薄膜被拉长时, 薄膜中的聚氯乙烯分子链从蜷曲状态变成沿作用力方向取向的伸展状态, 除去外力后, 分子链又从伸展状态回复到原来的蜷曲状态, 这仍需通过高分子的各种运动单元的热运动来实现, 因此, 必须经过较长的松弛过程。

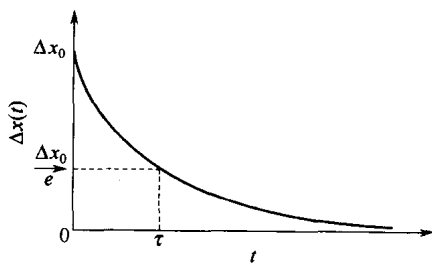


图 4-1 高聚物的松弛曲线

根据图 4-1 的曲线形状, ΔX 与 t 呈现指数关系:

$$\Delta x(t) = \Delta x_0 e^{-t/\tau} \quad (4-1)$$

式中 $\Delta x(t)$ 是除去外力后, 在 t 时测出的薄膜增加的长度; Δx_0 是未除外力前薄膜增加的长度。由关系式可知, 在 $t = \tau$ 时, $\Delta x(t) = \Delta x_0/e$, 即松弛时间 τ 是增加的长度缩到当初的 $1/e$ 时 (即成为 $\Delta x_0/e$ 时) 所需的时间。

松弛时间 τ 是描述松弛过程快慢的一个物理量。 τ 值愈小, 说明松弛过程愈快; τ 值愈大, 则说明松弛过程愈慢。高分子物质的 τ 值都较大, 只有在外界作用时间或实验观察时间足够长时, 才能观察到高分子的运动。由于高分子运动单元有大有小, 因此不同尺寸的运动单元的松弛时间不一。键长、键角的变化运动所需时间与小分子的相似, 链节、链段运动的松弛时间要长得多, 而整根高分子链的松弛时间就更长了, 可达几天甚至几年。所以, 实际高分子的松弛时间不是一个单一值, 而是一个连续的分布, 常用“松弛时间谱”表示。

松弛过程除上例中的形变松弛外, 还有应力松弛, 体积松弛和介电松弛等, 将在下面各节中介绍。

3. 对温度的依赖性

温度对高分子的热运动起着两种作用。一是提高温度使运动单元活化, 提高温度就增加了高分子热运动的能量, 当给予运动单元的能量大到足以克服运动单元以一定方式运动所必须跨越的势垒时, 此运动单元处于活化状态, 可以开始这一方式的运动。二是升高温度使高分子物质的体积膨胀, 增加了分子间的空隙 (称作自由体积), 自由体积是各种运动单元发生运动所必须的条件, 没有一定大小的自由体积, 活化了的运动单元仍不能进行运动。当自由体积大到足够某种活化的运动单元进行一定方式的运动时, 此种运动单元就可以自由地迅速地进行该方式的运动了。

从活化能概念出发, Eyring 理论可以描述松弛时间与温度之间的关系:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/RT) \quad (4-2)$$

式中 τ_0 是一个常数; R 为气体常数; T 为绝对温度; ΔE 是松弛过程所需的活化能, 可以通过实验测得, 即在各种温度下测定过程的松弛时间, 做 $\ln \tau$ 与 $1/T$ 的关系图, 由图中直线的斜率求得 ΔE

$$\Delta E = R[d \ln \tau / d(1/T)] \quad (4-3)$$

式 (4-2) 表明, 如果高分子体系的温度较低, 运动单元的松弛时间 τ 就较长, 必须在较长时间内才能觉察出松弛现象。如果提高温度, 则缩短了 τ , 就能在较短的时间内观察到松弛现象, 即提高温度可以缩短松弛时间。

但是, 实验发现式 (4-2) 关系适合于高分子支链或侧基运动、主链上的局部链节或功能团等的运动, 即适合小尺寸运动单元的运动, 而对于由链段运动引起玻璃化转变过程却不适用, $\ln \tau$ 对 $1/T$ 作图, 得不到直线。这种情况可用 WLF 半经验方程来描述, 将在后面一节讨论。

二、聚合物的力学状态和热转变

高分子的不同运动方式, 宏观上表现为不同的力学状态。上述高分子运动对时间和温度存在依赖性, 虽然高分子中那些在较低温度下松弛时间过长的运动现象无法在日常的时间标尺下表现出来, 但是通过提高温度来缩短松弛时间, 则能够观察到这种力学状态的转变。

1. 非晶态聚合物的温度-形变曲线

如果将一块非晶态聚合物试样置于一恒定外力作用下, 然后以一定速率升温, 记录伴随

温度升高试样形状的变化, 将获得如图 4-2 所示的温度-形变曲线, 又称作热机械曲线。当温度低时, 试样呈刚性固体状, 在外力作用下, 只发生非常小的形变, 显示较高的模量。我们将这种力学状态称之为玻璃态; 当温度升至某范围后, 试样形变明显增加, 然后随温度增加, 形变保持不变, 在这一温度区域, 试样成为柔软的弹性体, 此时若再加外力, 试样会发生很大形变, 除去外力, 形变又很快恢复, 这种力学状态被称为高弹态; 温度进一步升高, 试样形变量又随之变大, 最后试样熔融成黏性流体, 这种流体随外力作用会产生很大的不可逆形变, 称此力学状态为黏流态。

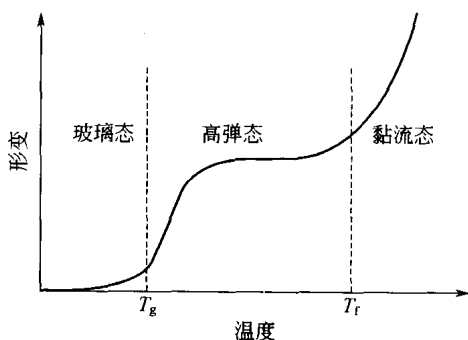


图 4-2 非晶态聚合物的温度-形变曲线

由图 4-2 可见, 随温度升高, 非晶态聚合物的温度-形变曲线发生两次转折, 将其分成三个区域, 它们依次为玻璃态、高弹态和黏流态。前一转折即玻璃态向高弹态的转变, 称作玻璃化转变, 其相应温度(用切线法求出)称作玻璃化转变温度, 通常用 T_g 表示。而后一转折将高弹态转变成黏流态, 称作黏流转变, 相应温度(也用切线法求出)称为黏流温度, 用 T_f 表示。出现这样三种力学状态是非晶态聚合物内部分子处于不同运动状态的宏观表现。

在玻璃态下, 由于温度低, 给予运动单元的能量低, 不能使链段处于活化状态而成为被冻结状, 只有键长、键角、侧基、小链节等小尺寸运动单元的运动。即链段等较大运动单元此时的运动松弛时间远远超过实验测定的时间范围, 从而无法感知这种运动所表现出来的力学状态变化。因此, 此时的聚合物表现出与小分子玻璃相似的力学性质, 受力后只发生微小的形变, 且形变与受力大小成正比, 除去外力, 形变立即恢复。玻璃态的这种力学性质称作虎克型弹性, 又叫普弹性。

随着温度上升, 分子热运动加剧, 当达到某一温度时, 分子所获能量足以克服主链中 σ 单键内旋转的势垒, 此时链段运动被激发, 分子中部分链段通过单键内旋转不断改变构象, 链段相互间发生了位移。即此时链段运动的松弛时间减小到与实验测量时间同一数量级, 我们能够观察到链段运动导致的宏观力学性质的变化, 即聚合物从玻璃态变成了高弹态。在高弹态下, 当聚合物受外力作用时, 分子链可以通过单键内旋转和链段构象的改变来适应外力作用。例如, 受拉伸力作用, 高分子链就从蜷曲状变为伸展状, 宏观上呈现很大的形变, 拉伸力一除去, 分子链又通过单键内旋转而恢复原来蜷曲状态(因蜷曲状比伸展状熵大), 宏观上表现为弹性回缩。高弹态下, 外力使聚合物形变的过程只是外力促进高分子链段旋转的过程, 所需的外力比起处于玻璃态时形变所需的力要小得多, 而形变量却大得多。这种力学性质称为高弹性, 是非晶聚合物处于高弹态时所特有的力学性质, 此种可逆的形变称为高弹形变。

温度继续上升, 不仅使链段可以运动, 整个分子链也发生移动, 即大尺寸的分子链运动单元的松弛时间与实验测定时间为同一数量级。此时聚合物受外力作用, 分子链相互间滑移, 其宏观表示为沿外力作用方向发生黏性流动, 这种形变量很大, 除去外力, 形变不能自动恢复, 为不可逆形变, 称此特性为可塑性, 称这种状态为黏流态或塑化态。

聚合物的力学状态及其转变除与温度有关外, 还与其本身的结构和分子量有关。对于线型非晶聚合物, 当分子量低时, 链段运动相当于整个分子运动, T_g 与 T_f 重合, 无高弹态。

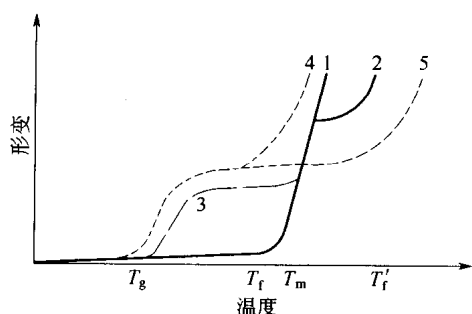


图 4-3 晶态和非晶态聚合物的
温度-形变曲线

1—一般分子量的晶态聚合物；2—很高分子量的晶态聚合物；3—轻度结晶聚合物；4—一般分子量的非晶态聚合物；5—很高分子量的非晶态聚合物

随分子量增大，出现高弹态，而且高弹区随分子量增高变宽，同时 T_f 也随之增大（见图 4-3 中 4 和 5 曲线），这是分子量增大使分子链运动的松弛时间增加的表现。适度交联的高分子由于交联点限制网链间的相对滑移，但链段仍可运动，因此，只出现高弹态而无黏流态。

晶态聚合物通常都存在晶区和非晶区。在轻度结晶的聚合物中，微晶体起着物理交联点作用。这种聚合物试样的温度-形变曲线与非晶聚合物一样存在明显的玻璃化转变（见图 4-3 中的曲线 3），随温度上升，非晶部分从玻璃态变为高弹态，试样变成柔软的皮革状。由于轻度结晶，处在高弹态时，试样因外力作用发生的形变没有线型非晶聚合物试样那样大。随结晶度增加，非晶部分所占比例下降，并且因结晶起的交联点作用增强，使得非晶部分处于高弹态时的结晶聚合物的硬度随之上升，形变性下降。当结晶度高于 40% 以后，微晶体彼此衔接，形成贯穿整个材料的连续相，应力主要由它承担，材料变得坚硬，形变性变得很小，宏观上觉察不到有明显的玻璃化转变，在结晶熔点之前无明显转折（见图 4-3 中的曲线 1）。随温度继续升高，晶区熔融，其后是否出现高弹态，则取决于分子量。与非晶聚合物一样，分子量对结晶聚合物的力学状态有很大影响。当分子量不太大，非晶区的黏流温度 T_f 低于晶区的熔点 T_m 时，整个试样直接变成黏性流体；当分子量很高，使 $T_f > T_m$ 时，则晶区熔融后出现高弹态，直至温度高达 T_f 后，才进入黏流态（如图 4-3 中的曲线 2）。这种情况对加工成型很不利，一方面这种聚合物的加工成型温度过高，易引起分解等问题；另一方面成型中出现高弹态，造成制品尺寸不精确等问题。因此，结晶聚合物的分子量通常控制得较低，以满足机械强度要求为限。这也是作为纤维用的聚合物分子量不高的原因。

另外，侧基、支链、主链或支链上的功能团，个别链节和链段上的某一局部等小于高分子链段尺寸的小尺寸运动单元的运动所需活化能低，在链段运动被冻结的温度下，它们仍能运动。自然，这些小尺寸的运动单元也随温度升降而发生冻结与运动的变换过程，这当然也是松弛过程，为区别于发生在玻璃化转变区的主要松弛过程而被称为次级松弛。因这些小尺寸运动单元的大小和运动方式不同，所需活化能不同，相应的松弛过程也在不同温度范围中进行。伴随这些次级松弛过程，聚合物的某些性质发生相应变化。例如，已发现在玻璃化温度以下，比容-温度曲线有几次较小的转折，膨胀系数与温度关系曲线也出现几个小小波动，都证明次级松弛的存在。次级松弛过程的数目和温度范围决定于聚合物的结构，因此研究次级松弛过程是通过分子运动探索高分子结构与性能关系的有效途径，具有重要理论意义。

三、聚合物的玻璃化转变

1. 玻璃化转变现象和玻璃化转变温度的测量

虽然玻璃化转变定义为非晶态聚合物的玻璃态与高弹态之间的转变，但是由于非晶态结构普遍存在于聚合物中，即便是结晶聚合物，也极少是 100% 结晶，总存在非晶部分，因此，玻璃化转变是聚合物的一种普遍现象，并不只局限于非晶态聚合物。玻璃化转变时，聚合物的许多物理性质发生急剧的变化。特别是力学性能，在几度的温度转变区中，模量会变

化 3~4 个数量级 (见图 4-4), 从坚硬的固体变成柔软的弹性体或反之。玻璃化转变温度 T_g 是表征聚合物性质的重要数据, 是划分聚合物用途的指标。 T_g 高于室温的聚合物可作为塑料和纤维使用, T_g 低于室温的则作为橡胶使用。所以, T_g 是热塑性塑料使用温度的上限, 是橡胶使用温度的下限。因此, 研究聚合物的玻璃化转变具有重要理论和实用意义。

原则上, 在玻璃化转变过程中发生突变或不连续变化的性质都可用来测定 T_g , 例如比容、热焓、比热容、膨胀系数、导热系数、折光指数、介电常数、力学损耗等。测量聚合物 T_g 的方法大致分为如下三大类:

(1) 利用体积变化的方法 此法是依据聚合物在玻璃态时的体积膨胀率不如高弹态时的大, 作聚合物体积 (或比容) 随温度变化的曲线, 在玻璃化转变时曲线发生如图 4-5 所示的转折, 将两端直线部分外推的交点所对应温度作为玻璃化转变温度 T_g 。实验常用如图 4-6 所示的膨胀计来测量, 称为膨胀计法。测量时将试样装入安瓿瓶内, 抽真空后将与所测聚合物不相容的高沸点液体装满安瓿瓶, 使液面升至毛细管的一定高度, 用热浴以每分钟 1~2 $^{\circ}\text{C}$ 的升温速率加热安瓿瓶, 同时记录随温度升高毛细管内液面高度变化, 得到如图 4-6 中右图所示的高度与温度关系曲线, 曲线转折处对应温度即为 T_g 。如果将体积变化率换算成体积膨胀系数 α 对温度做图 (见图 4-7), 图中曲线的突变处对应温度即 T_g 值, 此法是被广泛应用的经典方法。另外, 还有采用测折光指数 (见图 4-8)、扩散系数、导热系数以及电离辐

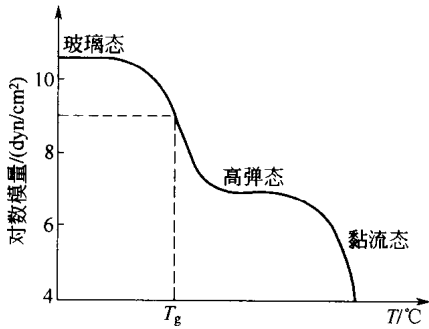


图 4-4 非晶态聚合物的模量-温度曲线

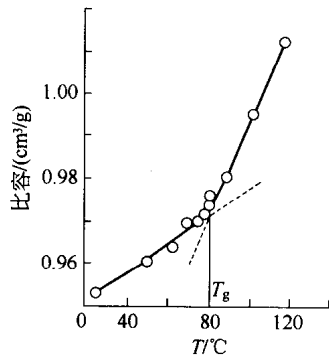


图 4-5 聚苯乙烯的比容-温度曲线

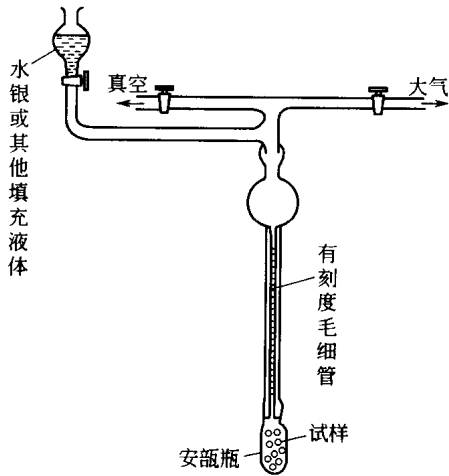


图 4-6 膨胀计法测 T_g 的装置图

射透射率等与体积变化有关的性质来确定 T_g 值的。

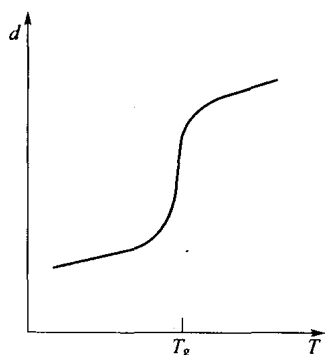


图 4-7 非晶态聚合物的体膨胀系数和温度的关系

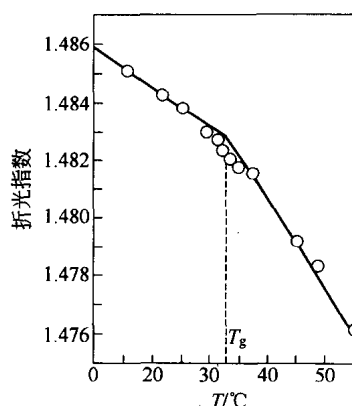


图 4-8 聚甲基丙烯酸丙酯的折光率-温度曲线

(2) 利用热力学性质变化的方法 此法是利用聚合物的焓和热容（比热）随温度的变化在玻璃化转变温度处出现转折和突变来测定 T_g 的。最常用的方法是差热分析（DTA）和示差扫描量热计（DSC）法。前者是试样与参比物处于控制加热或降温速率的环境中，在相同温度条件时，记录两者之间的温度差（ ΔT ）随温度（ T ）或时间（ t ）的变化。后者是前者的改进，也是试样与参比物处于控制加热或降温速率的环境中，在相同温度条件时，记录两者之间保持零温差所需能量（ ΔQ ）随 T 或 t 的变化。图 4-9 是 DTA 和 DSC 曲线示意图。

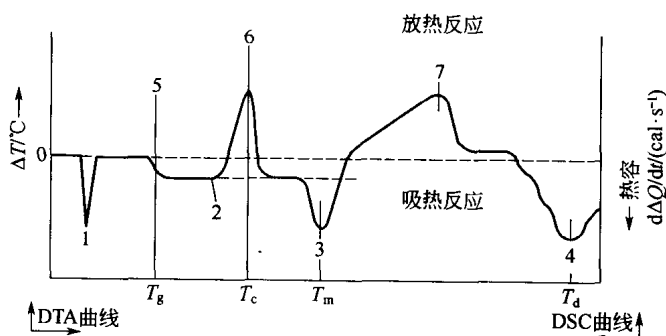


图 4-9 DTA 或 DSC 曲线示意图

1—固-固-级转变；2—偏移的基线；3—熔融转变；4—降解或气化；5—二级或玻璃化转变；
6—结晶；7—固化、氧化、化学反应或交联

DTA 法所用差热分析仪如图 4-10 所示，它是由测量池、温度程序控制器、加热-冷却系统、 ΔT 讯号放大器、记录仪和气氛控制系统组成。其关键部件是测量池，它是由可以按程序随时间线性升温的加热块组成，又分经典式和量热式两种。量热式 DTA 池如图 4-11 所示，试样池和参比池相互分开，热电偶置于热流通道中。受热器有足够的热惯性以限制通过热电偶的热流，使热流不受试样的热性能和几何尺寸影响。参比物为热惰性材料，如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 、陶瓷或玻璃珠等。试样池部件和热块设计得能使试样和参比物的温度均匀，并在稳态条件下工作。温度程序控制器保证了系统线性升（或降）温，以准确计算试样状态转变或分解热。差热分析仪的工作温度一般设定在 $-170 \sim 500^\circ\text{C}$ 。

差热分析仪可分析固体和液体试样。固体试样可以是薄膜、粉末、晶体或粒状物，试样

量只需 20~50 mg, 量少有利于获得高分辨率和高灵敏度。试样装填应紧密以提高热导。从图 4-9 中的 5 处可见, 在玻璃化转变温区, 曲线产生一个转折, 是由于玻璃态与高弹态比热不同引起的。

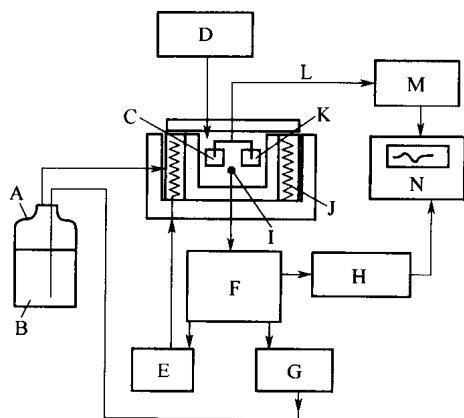


图 4-10 DTA 法所用的差热分析仪

A—杜瓦瓶；B—液氮；C—试样池；D—气氛控制；
E—电源；F—温度控制器（-170~500℃）；
G—冷却控制器；H—程序升温；I—感温元件；
J—电热丝；K—参比池；L— ΔT 信号；
M— ΔT 信号放大器；N—X-Y 记录仪

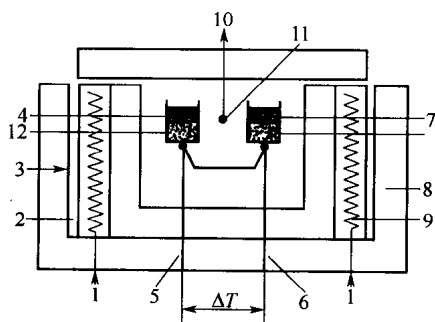


图 4-11 量热式 DTA 池

1—加热器电源；2—冷却面积；3—液氮；
4—试样；5—试样热电偶；6—参比热电偶；
7—参比物；8—箱体；9—电热丝；
10—至温度控制器；11—感温元件；12—受热器

DSC 是 DTA 的改进方法, 以补偿加热器给试样或者参比物提供补充热量, 以保证它们在升温测量过程中始终保持相同的温度, 因而, 可以测出试样的吸热或放热效应以及热容 (或比热) 的变化。示差扫描量热仪由图 4-12 所示的各部件构成。

试样和参比物分别由单独控制的电热丝加热 (见图 4-13), 根据试样中的热效应, 可连续调节这些电热丝的功率, 使试样和参比物处于相同温度下。以达到这个条件所需的功率差 (放热或吸热量) 作为纵坐标, 系统的温控程序作为横坐标, 将试样的吸热或放热效应以及热容 (或比热容) 的变化一起记录在记录仪上。DSC 的可分析试样形式与 DTA 相同, 试样是置于铝皿中, 再用卷边机将其密封。试样量根据对结果的要求而定, 通常在 0.5~10 mg 之间。量少可用较高扫描速度, 可得最规则的峰形、最大分辨率, 即较好的定性结果。而量多可观察到小转变能峰, 可获较精确的定量分析结果。图 4-14 是丁苯橡胶 (苯乙烯含量 50%) 的 DSC 曲线。

DSC 和 DTA 除用于测定 T_g 值外, 还可用于测定结晶聚合物的熔点和结晶度、聚合物熔融温度、分解温度、解取向吸热情况及共聚物的结构等, 是很普及而方便的方法。

(3) 利用力学性质变化的方法 在玻璃化转变时, 聚合物的力学性质发生突变, 利用这些力学性质变化来测定 T_g 值, 除前面已述的静态测温度-形变曲线和温度-模量曲线 (图 4-2 和图 4-4) 外, 还有动态力学测定法, 包括自由振动法 (例如扭

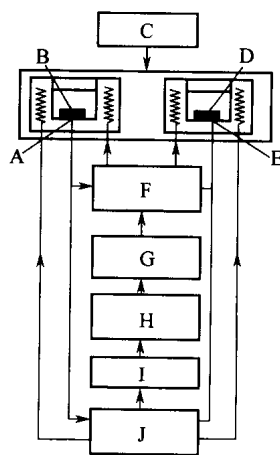


图 4-12 DSC 仪结构示意图

A—试样感温元件；B—试样；
C—气氛控制；D—参比物；
E—参比感温元件；F—温差放大器；G—示差功率记录仪；
H—温标记录仪；I—程序控温器；J—平均温度放大器

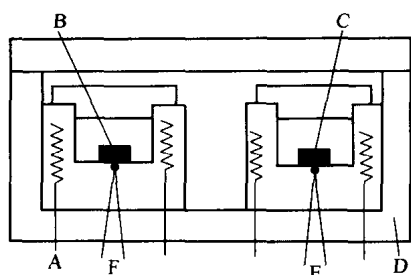


图 4-13 DSC 试样池的基本元件

A—加热元件；B—试样；C—参比物；

D—箱体；E—参比感温元件；

F—试样感温元件

摆法和扭摆法)、强迫振动共振法(例如弹簧法)、强迫振动非共振法(例如动态黏弹谱法)等, 这些方法都是依据聚合物的动态模量和力学损耗在玻璃态与在高弹态下很不相同的特点, 测定聚合物的动态模量或力学损耗随温度变化关系曲线(称作动态力学谱, 见图 4-15), 从而确定 T_g 值的。具体测量方法将在第二节中讨论。

(4) 利用电磁性质变化的方法 即利用聚合物的导电性和介电性在玻璃化转变时的突变性来确定 T_g 值的方法。聚合物的介电系数和介电损耗随温度(或频率)变化关系曲线称介电松弛谱, 它与动态力学谱很相似, 将在第三节中介绍。核磁共振(NMR)法也是研究高分子运动的一个重要手段。在低温时, 分子运动被冻结, 分子中的各种质子处于各种不同状态, 因此, 反映这些状态的 NMR 谱线很宽; 而在较高温度时, 分子运动速度加快, 质子的周围环境起了平均化作用, 使谱线变窄。因而, 当发生玻璃化转变时, NMR 谱线宽度(ΔH)变化非常大, ΔH 急剧降低时的对应温度即 T_g 值。

在低温时, 分子运动被冻结, 分子中的各种质子处于各种不同状态, 因此, 反映这些状态的 NMR 谱线很宽; 而在较高温度时, 分子运动速度加快, 质子的周围环境起了平均化作用, 使谱线变窄。因而, 当发生玻璃化转变时, NMR 谱线宽度(ΔH)变化非常大, ΔH 急剧降低时的对应温度即 T_g 值。

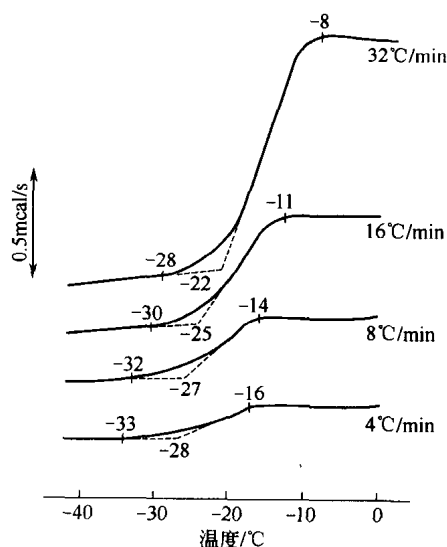


图 4-14 丁苯橡胶(苯乙烯含量 50%) 的 DSC 曲线

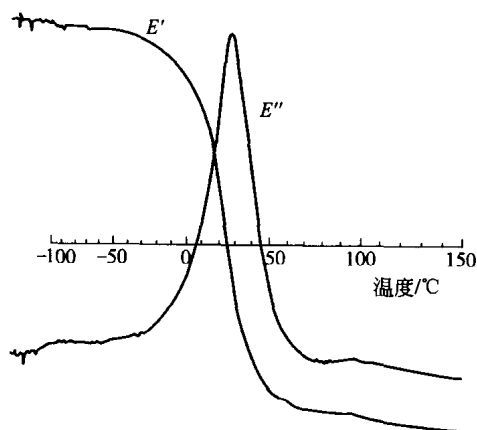


图 4-15 聚 L-天冬氨酸- β -联苯酰薄膜的动态力学谱

2. 玻璃化转变理论

对于玻璃化转变现象, 人们提出了许多理论解释, 但迄今尚无一个理论能完善地解释所有实验事实。较有影响的玻璃化转变理论有自由体积理论、热力学理论和动力学理论。这里我们仅简单介绍自由体积理论。

自由体积理论最初是由 Fox 和 Flory 提出的。他们认为固体或液体的体积由分子所占体积(称占有体积 V_0)和分散于整个物质中的空穴(称作自由体积 V_f)两部分组成。若 $T(K)$ 温度下, 物体总体积为 V , 则

$$V = V_0 + V_f \quad (4-4)$$

$$V_f = V - V_0 \quad (4-5)$$

自由体积的存在提供了分子活动的空间, 使分子能进行构象重排和移动。自由体积理论认

为：在 T_g 以上，自由体积的膨胀率大于占有体积 V_0 的膨胀率；达到 T_g 后，聚合物的链段运动被冻结，自由体积也被冻结，继续冷却试样，自由体积不再减小，为一定值（见图 4-16），即玻璃态是等自由体积状态；在 T_g 以下，空穴的运动受限制，运动仅发生在占有体积内，即在玻璃态下，随温度变化，聚合物中只发生分子振动幅度和键长等变化的运动。这些运动随温度增加而加剧，引起占有体积 V_0 的增加。因此，玻璃态下，聚合物比容随温度的增加仅由占有体积引起。试样的宏观体积（ V_g ）随温度（ T ）的变化可表示为：

$$V_g = V_{f,g} + V_{0,0} + (dV_0/dT)_g T \quad (T \leq T_g) \quad (4-6)$$

式中 $V_{f,g}$ 表示玻璃态下的自由体积； $V_{0,0}$ 为绝对零度（0 K）时聚合物分子占有体积； $(dV_0/dT)_g$ 为玻璃态下占有体积膨胀率。因此， T_g 时的宏观体积 V_{T_g} 则可表示为：

$$V_{T_g} = V_{f,g} + V_{0,0} + (dV_0/dT)_g T_g \quad (4-7)$$

高弹态下，聚合物宏观体积（ V_e ）的膨胀率 $(dV/dT)_e$ 是占有体积膨胀和自由体积膨胀的综合效果， V_e 与温度的关系为：

$$V_e = V_{T_g} + (dV/dT)_e (T - T_g) \quad (T > T_g) \quad (4-8)$$

单位体积的膨胀率称为膨胀系数，以 α 表示。设 T_g 上下温度时，聚合物的膨胀系数分别为：

$$\alpha_e = (1/V_{T_g}) (dV/dT)_e \quad (4-9)$$

$$\alpha_g = (1/V_{T_g}) (dV_0/dT)_g \quad (4-10)$$

则 T_g 附近的自由体积膨胀系数 α_f 为上面两个膨胀系数之差：

$$\alpha_f = \Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_g \quad (4-11)$$

玻璃化转变时的自由体积分数应该是一常数 f_{T_g} ，而高弹态下自由体积分数 f_e 则为：

$$f_e = f_{T_g} + \alpha_{fe} (T - T_g) \quad (4-12)$$

许多实验事实验证了这一说法。例如前面图 4-5 和后面图 4-21 所示的聚苯乙烯和聚醋酸乙烯酯的比容-温度图都显示，在 T_g 以下时，曲线随温度增大以较小斜率升高，是因为只有占有体积随温度上升而增大。在 T_g 以上时，曲线以较大斜率随温度上升，因为此时自由体积增大，不但高分子链的链段（50~100 个主链原子）运动可以进行了，而且自由体积以大于占有体积膨胀速率的速率膨胀，使聚合物比容随温度迅速上升。

因此，玻璃化转变温度是使聚合物的自由体积的大小达到刚刚能让高分子链段发生运动时的温度。对于所有聚合物，玻璃化转变温度时的自由体积分数都相等，这就是玻璃化转变的“等自由体积理论”。值得注意的是，有些教材与文献说“玻璃态的自由体积分数为一定值”是不妥的。

非晶聚合物在玻璃化转变温度时的自由体积分数已通过将普适的经验公式 WLF 方程和由自由体积概念出发推导出的自由体积分数与黏度的关系式加以比较而求出。已知 WLF 方程为

$$\lg[\eta(T)/\eta(T_g)] = -17.44(T - T_g)/[51.6 + (T - T_g)] \quad (4-13)$$

自由体积分数与黏度的关系式为

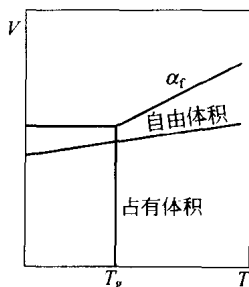


图 4-16 自由体积理论示意

$$\lg[\eta(T)/\eta(T_g)] = -B/(2.303f_{T_g})\{(T - T_g)/[(f_{T_g}/\alpha_f) + (T - T_g)]\} \quad (4-14)$$

上两式中, $\eta(T)$ 和 $\eta(T_g)$ 分别为温度 T 和 T_g 时的聚合物黏度。将式 (4-13) 和式 (4-14) 加以比较可得:

$$B/(2.303f_{T_g}) = 17.44; f_{T_g}/\alpha_f = 51.6$$

通常 B 非常接近于 1, 取 $B=1$, 则 $f_{T_g}=0.025$, $\alpha_f=4.8 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 。因此, 由 WFL 方程和自由体积分数与黏度的关系式的推导, 得到聚合物在玻璃化转变温度时的自由体积约占总体积的 2.5%。

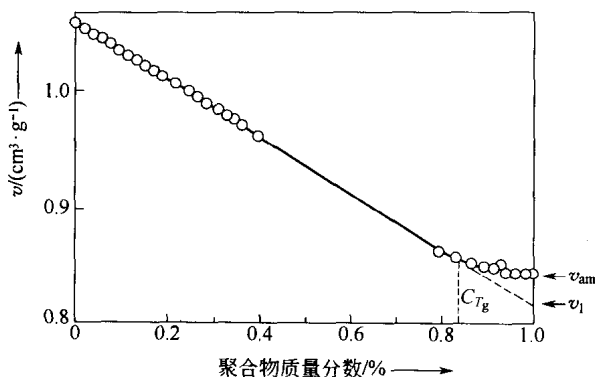


图 4-17 聚甲基丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯溶液的比容随溶液浓度变化的关系图

在一定浓度范围内, 聚甲基丙烯酸甲酯的甲基丙烯酸甲酯溶液的比容随溶液浓度变化的实验结果 (图 4-17) 支持 $f_{T_g}=0.025$ 的结论。图中随聚合物浓度增加, 比容线性地下降, 依这一规律, 将直线外推到浓度 100% 时的比容 v_l 即聚合物本体的比容。但是当浓度升高到玻璃化转变浓度 C_{T_g} 以后, 黏度变得很大, 虽然自由体积存在, 但聚合物链段不能自由运动, 从而造成聚合物的实际比容 v_{am} 大于 v_l 。自由体积的比容为两者之差, 则自由体

分数为:

$$f_{T_g} = (v_{am} - v_l)/v_{am}$$

实测得 $v_{am}=0.842 \text{ cm}^3/\text{g}$, $v_l=0.820 \text{ cm}^3/\text{g}$, 代入上式算出 $f_{T_g}=0.025$ 。

但是自由体积理论尚存很多不足, 例如压力对 T_g 是有影响的, 而自由体积理论中没有将压力影响考虑进去; 自由体积理论不能解释图 4-25 中两种冷却速度对应于两个不同的 T_g 值, 在 T_g 时的比容不同, 即自由体积分数也各不相同的实验结果。因此, 自由体积理论不是完美的理论。然而, 由于自由体积的概念比较简单, 能直观说明许多实验事实, 大家还是经常使用它。

3. 影响玻璃化转变温度的因素

玻璃化转变温度是高分子的链段从冻结到运动 (或反之) 的转变温度, 链段运动是通过主链中 σ 单键内旋转来实现的, σ 单键内旋转引起分子链的构象改变, 链中的 σ 单键越多, 可内旋转性越大, 链的构象数越多, 表现为链的柔顺性越大, 而越柔顺的链其 T_g 越低。因此, 凡是影响链柔顺性的因素, 都对 T_g 有影响。

(1) 分子链的化学结构 分子链的化学结构是影响 T_g 的主要因素。首先是主链结构, 主链中 σ 单键内旋转位垒越低, T_g 越低; 其次是取代基结构, 高分子链上旁侧基团的极性与位阻越大, T_g 越高, 取代基对称和支链长而柔则使 T_g 下降; 第三看分子中是否存在可引起分子间形成氢键的基团, 若有, 则 T_g 升高。这些在第二章中已详细讨论过。表 4-1 列出了常见聚合物的 T_g 及其重复单元结构式, 可以从中总结出分子链化学结构对 T_g 的影响规律。

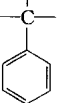
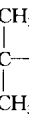
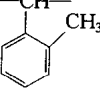
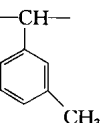
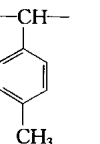
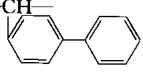
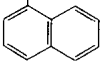
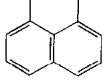
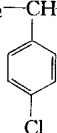
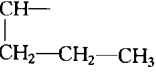
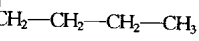
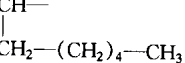
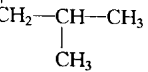
(2) 分子量的影响 如图 4-18 所示, 当分子量较低时, T_g 随分子量增大而增高。但当分子量增加到某一临界值 (临界分子量) 以后, T_g 将与分子量无关, 它们的关系为:

$$T_g = T_{g(\infty)} - K/\overline{M}_n \quad (4-15)$$

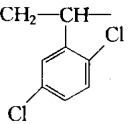
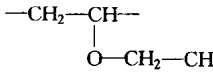
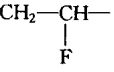
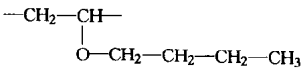
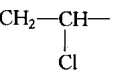
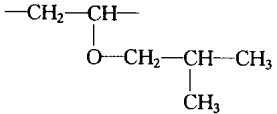
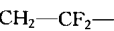
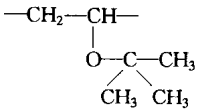
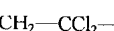
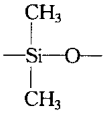
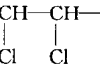
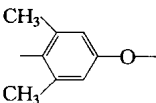
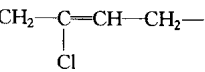
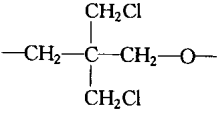
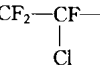
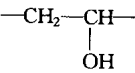
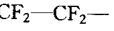
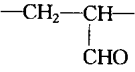
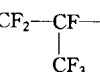
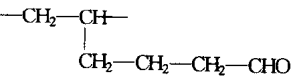
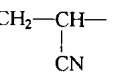
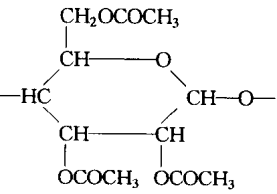
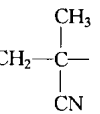
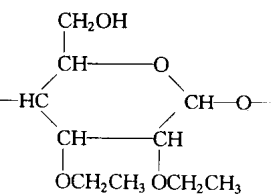
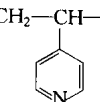
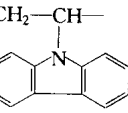
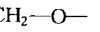
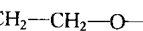
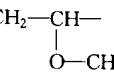
式中 $T_{g(\infty)}$ 为分子量无穷大时的 T_g ; K 为常数; $\overline{M}_n$ 为数均分子量。

T_g 与分子量的这种关系是由高分子链的中间链段和末端链段的活动性不同造成的。中间链段的两头都受到相邻链段的牵制,而两个末端链段只有一头受牵制,另一头是自由的,因此末端链段的活动性大于中间链段的活动性,含较多末端链段的低分子量聚合物的链段活动性较大,其 T_g 就较含较少末端链段的低分子量聚合物的 T_g 低。但当分子量很高,其末端所占比例极小而可忽略其影响时,分子量对 T_g 的影响也就极微,可忽略不计, T_g 达定值。

表 4-1 常见聚合物的玻璃化温度

高聚物	重复单元	$T_g/^\circ\text{C}$	高聚物	重复单元	$T_g/^\circ\text{C}$
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-68 (-120)	聚苯乙烯 (无规)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	100 (105)
聚丙烯(全同)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-10	聚苯乙烯 (全同)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	60
聚丙烯(间同)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-20	聚 α -甲基 苯乙烯	$-\text{CH}_2-\text{C}-$  	192 (180)
聚异丁烯	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ 	-70 (-73)	聚邻甲基苯 乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	119 (125)
聚异戊二烯 (顺式)	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	-73	聚间甲基苯 乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	72(82)
聚异戊二烯 (反式)	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 	-60 (-58)	聚对甲基苯 乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	110 (126)
聚 1,4-顺- 丁二烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-108 (-95)	聚对苯基苯 乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	138 (145)
聚 1,4-反- 丁二烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-83 (-18)	聚 α -乙 烯 基 萘	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	162
聚 1,2-丁二 烯(全同)	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-4	聚萘烯	$-\text{HC}-\text{CH}-$ 	264 (321)
聚 1-丁烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-25	聚对氯苯乙 烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	128
聚 1-戊烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-40			
聚 1-己烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-50			
聚 1-辛烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	-65			
聚 4-甲基- 1-戊烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	29(非 晶态)			

续表

高聚物	重复单元	$T_g/^\circ\text{C}$	高聚物	重复单元	$T_g/^\circ\text{C}$
聚 2,5-二氯 苯乙烯		130 (115)	聚乙基乙 基醚		-25 (-42)
聚氟乙烯		40 (-20)	聚正丁基乙 烯基醚		-52 (-55)
聚氯乙烯		87(81)	聚异丁基乙 烯基醚		-27 (-18)
聚偏二氟乙 烯		-40 (-46)	聚乙烯基叔 丁基醚		88
聚偏二氯乙 烯		-19 (-17)	聚二甲基硅 氧烷		-123
聚 1,2-二氯 乙烯		145	聚苯醚		220 (210)
聚氯丁二烯		-45	聚氯醚		10
聚三氟氯乙 烯		45	聚乙烯醇		85
聚四氟乙烯		117	聚乙烯基甲 醛		105
聚全氟丙烯		11	聚乙烯基丁 醛		49(59)
聚丙烯腈 (间同)		104 (130)	三醋酸纤维 素		105
聚甲基丙烯 腈		120	乙基纤维素		43
聚乙烯基吡 啶		8			
聚乙烯基吡 啶		208 (150)			
聚甲醛		-83 (-50)			
聚氧化乙烯		-66 (-53)			
聚甲基乙烯 基醚		-13 (-20)			

续表

高聚物	重复单元	$T_g/^\circ\text{C}$	高聚物	重复单元	$T_g/^\circ\text{C}$
三硝酸纤维素	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO}_3 \\ \\ \text{HC} - \text{O} - \text{CH} - \text{O} - \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{NO}_3 \quad \text{NO}_3 \end{array}$	53	聚甲基丙烯酸正丁酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	21
聚乙酸乙烯酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	28	聚甲基丙烯酸正己酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_2 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}_3 \end{array}$	-5
聚丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	3(6)	聚甲基丙烯酸正辛酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_2 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3 \end{array}$	-20
聚丙烯酸乙酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	-24	聚碳酸酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C} - \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array}$	150
聚丙烯酸丁酯	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	-56	聚己二酸乙二酯	$\begin{array}{c} -\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{OCO} - \\ - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \end{array}$	-70
聚丙烯酸	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	106(97)	聚辛二酸丁二酯	$\begin{array}{c} -\text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{OCO} - \\ - (\text{CH}_2)_6 - \text{CO} - \end{array}$	-57
聚丙烯酸锌	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{COOZn} \end{array}$	>300	聚对苯二甲酸乙二酯	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{O} - \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \end{array}$	69
聚甲基丙烯酸甲酯(无规)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	105	聚对苯二甲酸丁二酯	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{O} - \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \end{array}$	40
聚甲基丙烯酸甲酯(间同)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	115	尼龙6	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} -$	50(40)
聚甲基丙烯酸甲酯(全同)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	45(55)	尼龙10	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{CO} -$	42
聚甲基丙烯酸乙酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	65	尼龙11	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{CO} -$	43(45)
聚甲基丙烯酸正丙酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	35	尼龙12	$-\text{NH} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{CO} -$	42
			尼龙66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} -$	50(57)
			尼龙610	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO} -$	40(44)
			聚乙炔基吡咯酮	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{N} \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \end{array}$	175

(3) 交联键的影响 若聚合物分子链间有交联键, 则随交联点密度增加, 交联点之间的链段(有效链)长度变小, 链段活动性受限制程度增大, 自由体积下降, 这些都使 T_g 增大。交联密度 (ρ_x) 与 T_g 间存在如下关系:

$$T_{gx} = T_g + K_x \rho_x \quad (4-16)$$

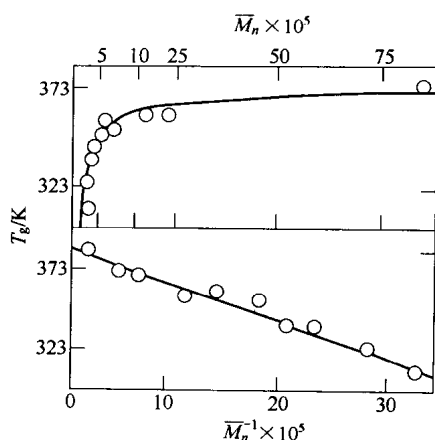


图 4-18 聚苯乙烯分子量 $\bar{M}_n$ 对 T_g 的影响

式中 T_{gx} 是交联聚合物的玻璃化转变温度； T_g 是未交联聚合物的玻璃化转变温度； K_x 为常数；交联密度 ρ_x 为交联的结构单元占总结构单元的分率。表 4-2 列出了用不同含量的二乙烯基苯作为交联剂所得到的交联聚苯乙烯的 T_g 值。由表可见，随交联剂含量增加，交联聚合物的 T_g 线性增大。由于交联剂结构不同于原单体的结构，因而交联聚合物又为共聚物。Nielson 考虑了这种共聚效应，提出如下估算 T_g 的公式：

$$T_{gx} - T_{go} = 3.9 \times 10^4 / \bar{M}_C \quad (4-17)$$

式中 T_{go} 是具有与交联聚合物相同化学组成的未交联聚合物的 T_g ； $\bar{M}_C$ 是有效链平均分子量。

(4) 共聚、共混和增塑剂的影响 无规共聚物的 T_g 受共聚单体的结构和相对含量影响，绝大多数二元共聚物的 T_g 介于两种均聚物的 T_g 之间，随组分比例的变化呈线性或非线性变化（图 4-19）。由热力学理论推导出 T_g 与共聚物组成的关系为：

$$T_g = X_A T_{gA} + X_B T_{gB} \quad (4-18)$$

式中 X_A 和 X_B 分别为 A、B 两组分的摩尔分数； T_{gA} 和 T_{gB} 分别为 A、B 均聚物的 T_g 。此外还常用 Fox 方程和 Mandelkern 方程来计算无规共聚物的 T_g 。Fox 方程为：

$$1/T_g = W_A/T_{gA} + W_B/T_{gB} \quad (4-19)$$

式中 W_A 和 W_B 分别为 A 和 B 组分的质量分数。Mandelkern 方程为：

$$1/T_g = 1/(W_A + RW_B) \times (W_A/T_{gA} + W_B/T_{gB}) \quad (4-20)$$

式中 R 为共聚物的一个特征常数。

表 4-2 交联剂二乙烯基苯用量对聚苯乙烯 T_g 的影响

二乙烯基苯/%	$T_g/^\circ\text{C}$	交联点之间的平均链节数	二乙烯基苯/%	$T_g/^\circ\text{C}$	交联点之间的平均链节数
0	87		1.0	94.5	92
0.6	89.5	172	1.5	97	58
0.8	92	101			

一般来说，性质相似的两种单体形成的共聚物，分子链堆砌的紧密程度与两种均聚物的线性加和相当，其 T_g 也具有加和性，此时 T_g 与质量组成呈线性或接近线性的关系（如图 4-19 的直线 4 和曲线 5）。而性质相差较大的两种单体的共聚物分子链堆砌的紧密程度较低，分子链活动性增加，其 T_g 低于加和性的估算值（图 4-19 中的曲线 3）。如果因共聚引入氢键或极性基团的相互作用，使分子链间作用力增大，堆砌紧密，从而共聚物分子链柔顺性降低，则其 T_g 高于加和性的估算值，如偏二氯乙烯与甲基丙烯酸酯的无规共聚物（见图 4-20）。

非无规共聚物中，最简单的情况是交替共聚物，它可以看作是由两种单体构成一个重复结构单元的均聚物，因此只有一个 T_g （图 4-20 中的黑点）。当无规共聚物的 T_g 满足加和性时，交替共聚物的 T_g 与 1:1 无规共聚物的 T_g 接近；当无规共聚物的 T_g 不满足加和性时，则两者相差很大。嵌段和接枝共聚物的情况要复杂一些，若两组分的均聚物是相容的，则可形成均相共聚物，只有一个 T_g 。若半相容或不相容，发生微相分离或宏观相分离，则出现两个 T_g ，分离越明显，两个 T_g 值越接近各自均聚物的 T_g 值。

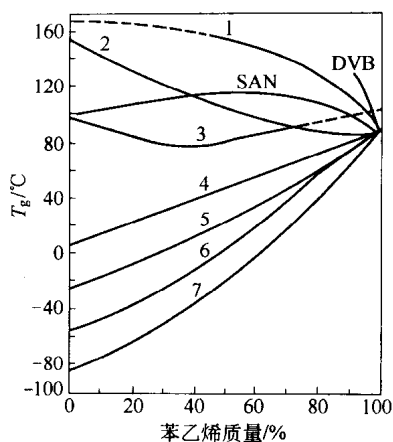


图 4-19 苯乙烯系列共聚物 T_g 的变化

1—丙烯酸；2—丙烯酰胺；3—甲基丙烯酸甲酯；

4—丙烯酸甲酯；5—丙烯酸乙酯；

6—丙烯酸丁酯；7—丁二烯

DVB—苯乙烯-乙烯基苯共聚物；

SAN—苯乙烯-丙烯腈共聚物

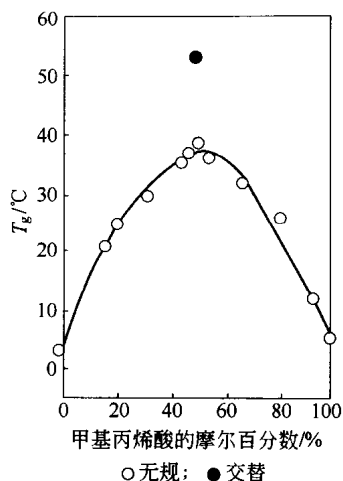


图 4-20 偏二氯乙烯-甲基丙烯酸共聚物的 T_g

○无规；●交替

共混聚合物的情况与接枝和嵌段共聚物的情况很相似，如果两组分完全相容，则混合体系为均相，只有一个介于两种聚合物的 T_g 之间的玻璃化温度。上述各无规共聚物的 T_g 与组成的关系式也适合共混聚合物体系。但是，如果两种聚合物不相容，共混体系表现出两种聚合物各自的 T_g 。若两种聚合物是部分相容，即体系中存在富 A 相和富 B 相两相时，则出现两个 T_g ，它们的值与完全不相容情况相比，向彼此靠拢的方向移动。因此，我们常用测定玻璃化转变温度的方法来评价共混体系相容性情况。

为改善聚合物的加工性能或使用性能常采用往聚合物中加增塑剂的方法。增塑剂的加入对 T_g 影响非常明显。例如加了 40% 邻苯二甲酸二环己酯增塑剂的聚氯乙烯，其 T_g 从 350 K 降到 220 K，从塑料变成了橡胶。增塑体系的 T_g 值同样也可用与无规共聚物相似的方法来估算，常采用下面两个比较简单的计算公式：

$$T_g = \phi_p T_{gp} + \phi_d T_{gd} \quad (4-21)$$

$$1/T_g = (W_p/T_{gp}) + (W_d/T_{gd}) \quad (4-22)$$

式中 p 和 d 分别代表聚合物和增塑剂； ϕ 为体积分数；W 为质量分数。

虽然，上面两式与估算共聚物的式 (4-19) 相似，但共聚改变了分子链的化学结构，而增塑则改变了聚合物分子间的相互作用。经验表明，共聚作用在降低熔点方面比增塑作用更为有效，而增塑作用在降低玻璃化温度方面比共聚作用更好。

(5) 外界条件的影响 测试聚合物试样的 T_g 时，不同的测定方法所得结果有一定差异。对于同一样方

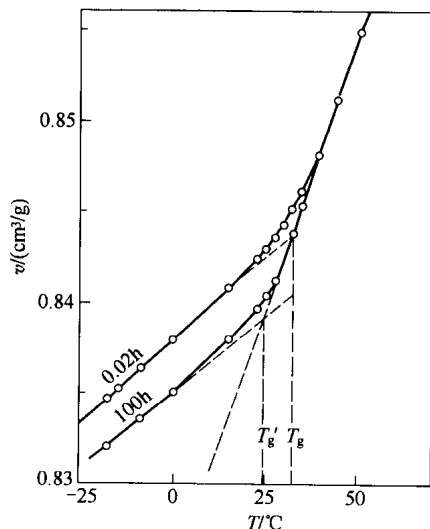


图 4-21 聚醋酸乙酯的比容-温度曲线
(从 $T \gg T_g$ 急冷至图上
温度恒温 0.02 h 及 100 h 后测定)

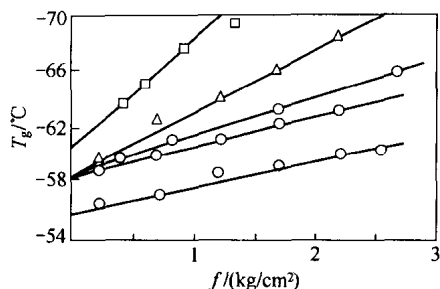


图 4-22 硫化橡胶的 T_g 与外力的关系

法，升（或降）温速率、外力大小、作用频率和压力等均对 T_g 大小有影响。

① 升温速率 测量时，升（或降）温速率慢，所得 T_g 值偏低（见图 4-21）。因为玻璃化转变不是热力学平衡过程，在 T_g 以上温度下，随温度降低，分子通过链段运动进行位置调整，分子排列得更紧密，使运动链段间的自由体积减少。但又由于温度下降，黏度增加，这种位置调整不能及时进行，而使聚合物的体积总比该温度下最后具有的平衡体积大，图 4-21 的比容-温度曲线就偏离了平衡线，发生拐折。冷却速度愈快，拐折点出现愈早，因此，所测出的 T_g 愈高。通常升温速率降低 10 倍， T_g 降低 3℃。一般采用的升温速率为 1℃/min。

② 外力 单向的外力能促使链段运动，使 T_g 降低；外力越大， T_g 降低越多。例如，聚氯乙烯在 200 kg/cm² 的张力作用下， T_g 降到 50℃。Boyer 推导出 T_g 与张力 f 的关系为：

$$T_g = A - Bf \quad (4-23)$$

式中 A 和 B 均为常数。此式为图 4-22 中的各硫化橡胶实验所得的 T_g 与 f 的线性关系所证实。

③ 围压力 许多聚合物的 T_g 随其周围流体静压力增加而线性上升（见图 4-23）。这是增加围压力，导致自由体积减少的必然结果。

④ 实验频率 由于玻璃化转变是一个松弛过程，测试时，对试样所加的外力作用频率不同，则测出的 T_g 值不同。通常动态方法测得的 T_g 值比静态方法测出的高，且随测量实验频率 ν 增加而升高（图 4-24）。 ν 与 T_g 关系可用下式表达：

$$\lg \nu = (a - b)/T_g \quad (4-24)$$

式中 a ， b 皆为常数。

如前所述，测量 T_g 的方法很多，对同一聚合物，用不同测量方法所得 T_g 值存在差异，但它们之间存在一定的换算关系，将在下面高分子黏性流动理论部分讲述。

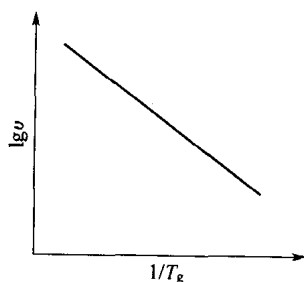


图 4-24 高聚物的玻璃化转变的频率依赖性

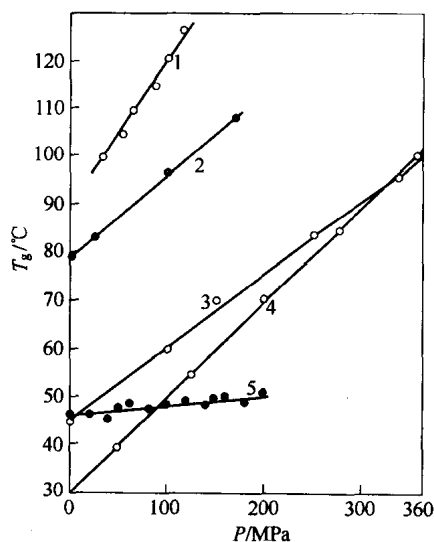


图 4-23 玻璃化温度对压力关系图

1—聚苯乙烯；2—酚酞；3—酚醛树脂；4—松香；5—水杨苷

从影响 T_g 的各种因素的讨论中可见，为满足各种用途对 T_g 的要求，除选择具有所需 T_g 值的聚合物外，还可通过改变聚合物分子量、共聚、共混、交联、加增塑剂等多种方法来调整聚合物的 T_g ，使达到所需值。

四、高分子的黏性流动

当温度升至黏流温度 T_f 时，线型聚合物从高弹态转变成黏流态，在外力作用下聚合物可以发生流动。在 T_f 以上温度，高分子链之间发生滑移运动，形变随时间发展。由于线型高分子链长度与直径比悬殊，使其在流动中表现出非牛顿流体的行为和突

出的弹性效应。对高分子流动行为的研究,已逐步形成了流变学的一个重要分支——聚合物流变学。热塑性塑料和合成纤维的成型加工过程一般都包括加热塑化、流动成型和冷却硬化三个步骤,流动成型是极重要的环节。因此,了解聚合物流变学的基本观点和结论对于正确有效地进行成型加工十分重要。

1. 高分子黏性流动特点

(1) 高分子流动不符合牛顿流体的流动规律 液体流动时,液层相互间产生摩擦,使液层受到剪切作用,切变速率等于液层间的速度梯度,欲维持一定的速度就必须有一定的切应力。小分子流体流动时,切应力 σ 与切变速率 $dr/dt (= \dot{\gamma})$ 成正比

$$\sigma = \eta(dr/dt) = \eta\dot{\gamma} \quad (4-25)$$

上式称为牛顿流体公式,比例常数 η 叫做黏度,是流动剪切速率为 $1/s$ 时,单位面积上所受的剪切力, cgs 制单位为 $\text{dyn}\cdot\text{s}/\text{cm}^2$, 又称泊。黏度不随剪切应力和剪切速率变化,始终为常数的流体被称为牛顿流体,一般小分子液体或高分子稀溶液属此类型。凡不符合牛顿流体公式的流体皆称为非牛顿流体。图 4-25 是各类流体的 $\sigma-\dot{\gamma}$ 关系曲线(又叫流动曲线)。牛顿流体的流动曲线是一斜率为 η 的直线。非牛顿流体的流动曲线皆非直线,呈上凹型(如曲线 d)的是切力增稠流体,而上凸型(如曲线 B、p)的则为切力变稀流体。

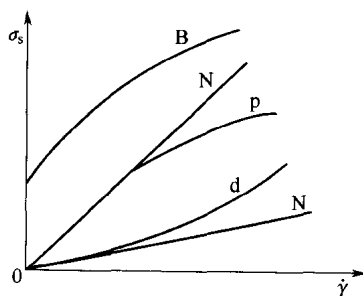


图 4-25 各种流体的流动曲线
N—牛顿流体; p—假塑性流体;
d—膨胀性流体; B—宾汉流体

高分子熔体和高分子浓溶液大都是假塑性流体,其黏度随剪切速率的增大而下降,即切力变稀流体。这是由于高分子在流动时各液层间总存在一定的速度梯度,细而长的大分子若同时穿过几个流速不等的液层时,同一个大分子的各个部分就要以不同速度前进,这种情况显然不能持久。因此,在流动时,每个分子链都力图使自己全部进入同一流速的液层,这样高分子在流动过程中发生了朝着流动方向的取向。这种现象犹如往河水中抛入数根长绳,开始时绳子与水流方向并不平行,但很快绳子自然地顺着水流方向纵向排列,随水一起流动。由于高分子在流动过程中取向而使流体黏度下降,剪切力或者剪切速率愈大,分子取向愈快、愈完全,黏度就愈小。

与假塑性流体相反,聚合物乳液、悬浮液和聚合物-填料体系等流体的黏度随剪切速率增大而升高,称为膨胀性流体或胀流体。

(2) 高分子的流动是通过链段的位移运动来完成的 小分子液体的流动是在外力作用下,分子沿作用力方向向前面的空穴跃迁,跃迁后,分子原来占有的位置成了新的空穴,又让后面的分子跃入,这样分子通过分子间的空穴相继朝外力作用方向移动而形成液体的宏观流动现象。温度升高,增加了分子热运动能量,同时增加和扩大了液体中的空穴,减少了流动阻力。温度 (T) 与流动阻力(即黏度 η) 的关系如下:

$$\eta = A \exp(\Delta E_{\eta}/RT) \quad (4-26)$$

式中 A 为常数; ΔE_{η} 为流动活化能,它与蒸发热间存在如下关系:

$$\Delta E_{\eta} = \beta \Delta H_v \quad (4-27)$$

式中 β 为比例常数,对小分子而言, $\beta = 1/3 \sim 1/4$ 。对于烃类化合物,每增加一个 $-\text{CH}_2-$, ΔH_v 增加 8.4 kJ/mol , 即 ΔE_{η} 增加 2.1 kJ/mol 。

高分子熔体或浓溶液的流动不可能用小分子的空穴理论来描述,一是因为熔体中形成能

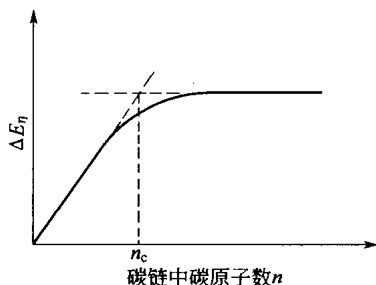
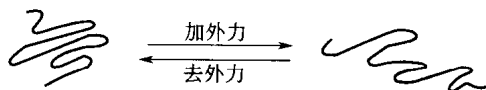


图 4-26 流动活化能与碳链中碳原子数的关系 ($n_c = 20 \sim 30$)

容纳整根高分子的大空穴是困难的，二是依小分子流动活化能推算，要使含 1000 个 $-\text{CH}_2-$ 的长链跃迁， ΔE_f 值达 2.1 mJ/mol，而 C—C 键能是 2.4 kJ/mol，即高分子在流动发生前早就分解了。事实上，测量一系列烃类同系物的 ΔE_f 后发现，碳原子增加到 20~30 个以上后， ΔE_f 达极限值（图 4-26），对不同分子量的聚合物的测量也表明 ΔE_f 值与分子量无关。这些实验事实表明，高分子的流动不是通过整个分子的跃迁，而是通过链段的相继跃迁实现的。这种流动类似于蚯蚓蠕动前进。因此，依此模型，高分子熔体中只需要有链段大小的空穴就可以了。这里的链段称为流动单元，其尺寸约为 50~100 个主链原子。

(3) 高分子流动时伴有高弹形变 高分子与小分子不同，在流动过程中产生的形变有一部分可以恢复，这是因为高分子的流动是各个链段分段运动的总结果。在外力作用下，高分子链必然会顺外力作用方向有所伸展，即高分子在黏流的同时，必然伴随一定的高弹形变。高弹形变是可逆的，外力消失后，高分子链又恢复原来卷曲状。因此，流动时的总形变中就有一部分恢复。整个过程示意如下：



这部分形变恢复的快慢与高分子链的柔顺性及温度有关。链越柔顺，恢复越快；温度越高，恢复越快。注意聚合物的这一特性，对于设计聚合物成型加工仪器非常重要。

2. 影响高分子黏流温度的因素

(1) 分子结构、分子量及其分布的影响 分子链愈柔顺，单键内旋转的势垒愈低，流动单元链段就愈短，流动所需空穴愈小，流动活化能也就愈低，那么发生流动所需温度也低，即 T_f 低。反之，分子链愈刚性，黏流温度就愈高。从表 4-3 中可见，聚苯醚、聚碳酸酯、聚砜等刚性高分子的 T_f 比聚乙烯、聚苯乙烯、聚甲醛等柔性高分子的 T_f 高。如果高分子间的相互作用力强，则必须在较高温度下才能克服这种作用力使分子间相互发生位移。因此，高分子的极性愈大，分子间愈易形成氢键，则其 T_f 愈高。例如，分子间作用力小的聚苯乙烯比极性的聚氯乙烯的 T_f 低，前者比后者容易加工成型。

由于黏流温度 T_f 是整根高分子链开始相对于其他链发生位移的临界温度，整个高分子链的运动是通过链中的所有链段的协同运动来完成的，因而，分子量越大，其黏流运动所需协同运动的链段数越多，运动过程所需克服的阻力就越大， T_f 必然升高。因此， T_f 不像 T_g 那样，当分子量高到一定程度后就与分子量无关了，而是分子量愈高， T_f 愈高（见图 4-27）。 T_f 太高，不利于成型加工。特别是结晶聚合物，分子量过高时， $T_f > T_m$ ，结晶熔融后，聚合物进入高弹态，对成型十分不利。因此，在不影响制品基本性能的前提下，适当降低分子量是必要的。由于一般聚合物的分子量都是多分

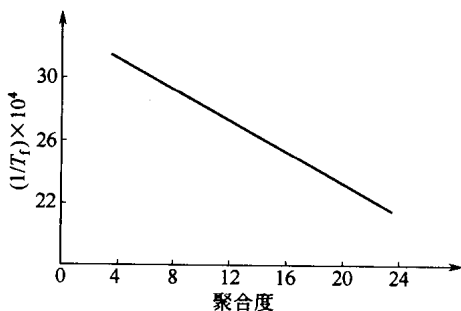


图 4-27 聚醋酸乙烯酯的黏流温度与分子量的关系

散性的，所以实际上非晶聚合物没有明晰的黏流温度，而是一个较宽的软化区域，在此区域内的温度下，可发生流动，能进行成型加工。

(2) 外力的影响 分子的热运动并无方向选择性，在任何方向上热运动几率相同。但是流动运动需要分子在某一方向上优先运动，这就需要在一定方向上施加作用力进行“导向”，这种作用力可以是重力，也可以是外力。在聚合物加工中，例如注塑、挤出、吹塑等塑料成型加工中均加外力使高分子熔体流动达预期成型目的。选择适当大小的外力和作用时间对于成型十分重要。增大外力和延长作用时间都有利于分子沿外力方向运动，可降低 T_f ；但过分增大会引起制品表面不光洁或破裂，也会降低设备的利用率。

3. 高分子流动性的表征

高分子熔体和浓溶液都是非牛顿流体，表征它们流动性好坏的参数主要为剪切黏度、拉伸黏度和熔融指数。测定这些参数的方法也各不相同，下面作简单讨论。

(1) 剪切黏度及其测定方法 前述高分子熔体和浓溶液的流动曲线是条上凸线，即其黏度随剪切力或剪切速率增加而下降。如果剪切速率很低，非牛顿流体可以表现出牛顿性，因此，由 σ 对 $\dot{\gamma}$ 曲线的初始斜率可得牛顿黏度，亦称零切速率黏度，用 η_0 表示，

$$\eta_0 = (d\sigma/d\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (4-28)$$

对于在一定剪切速率下的黏度常用表观黏度 η_a 和微分黏度 η_c 表示。表观黏度就是某剪切速率在流动曲线上对应点与原点连线的斜率，即

$$\eta_a = \sigma / \dot{\gamma} \quad (4-29)$$

微分黏度 η_c 又称作稠度，是流动曲线在 $\dot{\gamma}$ 点的切线的斜率，即

$$\eta_c = (d\sigma/d\dot{\gamma}) \quad (4-30)$$

图 4-28 表示了由流动曲线求上述黏度的方法。由图可见，剪切变稀液体具有 $\eta_0 > \eta_a > \eta_c$ 的特点。

(2) 拉伸黏度 上面讨论的剪切黏度是对应于剪切流动的，流动产生的速度梯度方向与流动方向垂直。但液体流动也可产生速度梯度方向与流动方向一致的情况，这种流动称为拉伸流动。拉伸流动情况下定义拉伸黏度 η_t 为：

$$\eta_t = \sigma / \dot{\gamma} \quad (4-31)$$

式中 σ 为拉伸应力； $\dot{\gamma} = d\epsilon/dt$ ，为拉伸应变速率，其中 ϵ 为拉伸应变， $\epsilon = \ln(l/l_0)$ ， l_0 和 l 分别为试样起始长度和拉伸到 t 时的长度，因此， $\dot{\gamma} = (1/l)(dl/dt)$ 。对于牛顿流体，单轴拉伸时， $\eta_t = 3\eta_0$ ；双轴拉伸时， $\eta_t = 6\eta_0$ 。对于非牛顿流体，只有 $\dot{\gamma}$ 很小时， η_t 才为常数，上式方能成立。

(3) 熔融指数 在一定温度下，熔融状态的聚合物在一定负荷下，10 min 内从规定直径和长度的标准毛细管中流出的质量（克数）称作熔融指数。熔融指数愈大，流动性愈好。对于各种聚合物，统一规定了若干个适当的温度和载荷条件，以便在同一条件下比较测定结果。同一聚合物试样在不同条件下测出的值可以通过经验公式换算。但对于不同的聚合物，由于测定条件不同，不能通过比较它们的熔融指数来说明它们流动性的好坏。

熔融指数测定是用标准的熔融指数测定仪进行的。熔融指数的概念和测定方法简单，工业

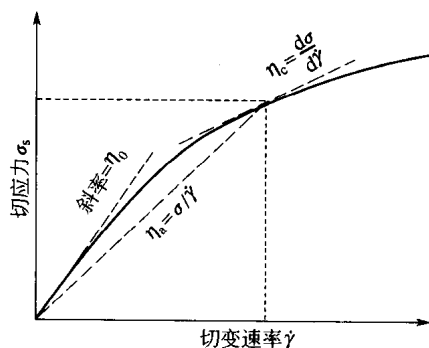


图 4-28 从切应力-切变速率的关系曲线中确定各种黏度

上普遍用它作为聚合物产品的一种质量指标,对成型加工有一定指导意义。由熔融指数定义可知,它实际上是给定剪切速率下的流度(黏度的倒数 $1/\eta$)。一般熔融指数测定仪的载荷为2.16 kg(也有325 g、1.2 kg、3.8 kg、5 kg、12 kg等),由毛细管直径计算出其剪切应力约200 kPa,剪切速率约为 $10^{-2}\sim 10/s$,因此,熔融指数反映的是低剪切速度下的流度。

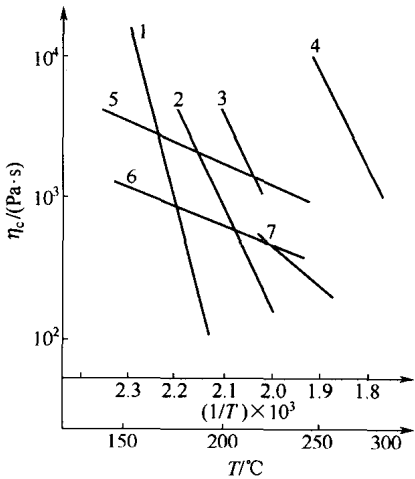


图 4-29 温度对聚合物表面黏度的影响

- 1—醋酸纤维 (40 kg/cm²);
- 2—聚苯乙烯; 3—有机玻璃; 4—聚碳酸酯 (40 kg/cm²);
- 5—聚乙烯 (40 kg/cm²);
- 6—聚甲醛; 7—尼龙 (10 kg/cm²)

4. 影响聚合物熔体黏度的外界因素

(1) 温度影响 温度升高, 聚合物分子链段运动能量增加, 自由体积增大, 从而使其熔体黏度下降。在 $T > T_g + 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 高分子熔体的黏度与温度关系符合 Andrade 方程:

$$\eta = A \exp(\Delta E_\eta / RT) \quad \text{或} \quad \ln \eta = \ln A + \Delta E_\eta / RT \tag{4-32}$$

式中 A 为比例常数; ΔE_η 为高分子链段由原来位置移至空穴所需活化能, 称流动活化能。由上式可见, 熔体黏度与温度倒数之间存在线性关系。图 4-29 为一些聚合物的表观黏度与温度倒数的关系, 可见均为直线, 但各直线斜率不同。斜率越大, 说明黏度对温度变化越敏感, 流动活化能越高, 升高温度可有效提高这类聚合物的流动性。表 4-3 中列出了一些聚合物的流动活化能数值。从图 4-29 和表 4-3 中均可看到刚性或极性高分子具有较高流动活化能; 而分子链柔性愈高, 聚合物的流动活化能愈低, 提高温度其黏度下降不大。因此, 对于聚碳酸酯等刚性链的聚合物, 成型加工时, 改变温度能有效地调节它们的流动性; 但对于聚乙烯、聚甲醛等柔性高分子, 在成型加工中调节流动性时, 不能只依靠改变温度来达到目的, 因为温度升高很多, 其表观黏度下降有限, 例如提高 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 表观黏度也下降不了一个数量级, 而且这样大幅提高温度易引起降解, 从而降低制品质量, 对成型设备等的损耗也大。

表 4-3 一些聚合物的流动活化能值

聚 合 物	流动活化能 $\Delta E_\eta / (\text{kJ/mol})$	聚 合 物	流动活化能 $\Delta E_\eta / (\text{kJ/mol})$
聚二甲基硅氧烷	16.7	ABS(20% 橡胶)	108.8
高密度聚乙烯	26.4~29.3	ABS(30% 橡胶)	100.5
低密度聚乙烯	49	ABS(40% 橡胶)	87.9
聚丙烯	37.7~41.9	苯乙烯-丙烯腈共聚物	104.7~125.6
顺式 1,4-聚丁二烯	19.7~33.5	聚乙烯醇缩丁醛	108.8
天然橡胶	33.5~37.7	聚 α -甲基苯乙烯	134
聚 1-丁烯	49.8	聚碳酸酯	108.8~125.6
聚异丁烯	50.2~62.8	聚氯乙烯	146.5~167.4
聚酰胺	62.8	增塑聚氯乙烯	209.2~314
聚对苯二甲酸乙二酯	79.5	聚醋酸乙烯酯	251.2
聚苯乙烯	94.6~104.7	纤维素醋酸酯	293

(2) 剪切速率与剪切力的影响 剪切速率与聚合物熔体的黏度具有下式描述的关系:

$$\lg \eta = \lg K + (n - 1) \lg \dot{\gamma} \tag{4-33}$$

式中 n 称非牛顿指数, 对于牛顿流体, $n = 1$, 剪切变稀流体 $n < 1$, 剪切增稠流体 $n > 1$ 。依据上式, 如果 n 为常数, 则 $\lg \eta$ 与 $\lg \dot{\gamma}$ 成线性关系。但若 n 不为常数, 则需知道 n 与 $\dot{\gamma}$

的关系才能求出 η 。实验证明, 在很宽的剪切速率范围内, n 对 $\dot{\gamma}$ 有一定依赖性, 但在剪切速率变化范围较小时, n 可近似看作常数。图 4-30 是几种聚合物的 η 对 $\dot{\gamma}$ 的双对数坐标图, 可见不同聚合物随剪切速率增加黏度下降程度不同。随 $\dot{\gamma}$ 增加, 柔性的聚乙烯和氯化聚醚表观黏度明显下降, 但作为刚性高分子的聚碳酸酯和醋酸纤维却下降不多。这是因为柔性链分子容易通过链段运动而取向, 而刚性高分子的运动链段较长 (极限情况是整根高分子链), 在黏度很大的熔体中取向时, 内摩擦阻力很大, 因而流动过程中取向作用小, 随剪切速率增加, 表观黏度变化很小。图中聚碳酸酯的曲线几乎为水平直线, 近似牛顿流体的行为。

剪切应力的影响与剪切速率的相似, 如图 4-31 所示, 柔性高分子比刚性高分子对切应力表现出更大的敏感性。

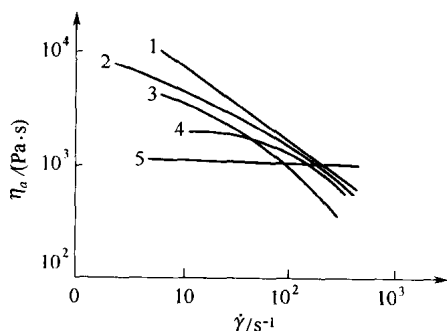


图 4-30 剪切速率对聚合物熔体黏度的影响

1—氯化聚醚 (200 °C); 2—聚乙烯 (180 °C);
3—聚苯乙烯 (210 °C); 4—醋酸纤维 (210 °C);
5—聚碳酸酯 (302 °C)

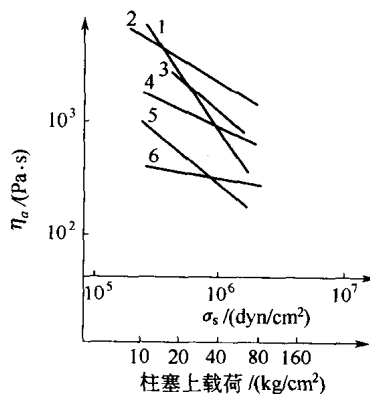


图 4-31 聚合物的表观黏度与剪切应力的关系

1—聚甲醛 (200 °C); 2—聚碳酸酯 (280 °C); 3—聚乙烯 (200 °C); 4—聚甲基丙烯酸甲酯 (200 °C); 5—醋酸纤维素 (180 °C); 6—尼龙 (280 °C)

(3) 压力的影响 静压力可使聚合物熔体中的自由体积下降, 分子间的相互作用增大, 从而导致黏度增大。例如, 聚苯乙烯在 196 °C 下, 压力增加到 123.6 MPa 时, 黏度增加了 134 倍。又如 210 °C 下的低密度聚乙烯, 压力增至 300 MPa 时, 熔体黏度上升近两个数量级。一般黏度随压力成线性关系增加或略快于压力的增加速率。图 4-32 是五种不同聚合物的黏度与基准压力下的黏度之比值同压力过量值的关系曲线。由图可见, 它们是通过原点的一簇直线, 不同聚合物的压缩系数不同, 相同条件下引起黏度的增加速率也不同。定义黏度压力系数 K 为:

$$K = (1/\eta) \times (d\ln\eta/dP) \quad (4-34)$$

式中 P 为流体静压力。可见 K 值愈小, 压力对黏度影响愈大, 因此 K 值表示了恒温下, 压力对黏度的影响程度。表 4-4 列出了一些聚合物的 K 值。

5. 高分子黏度的测定方法

测定剪切黏度主要用毛细管挤出黏度计、旋转黏度计 (同轴圆筒黏度计或锥板黏度计)、落球黏度计三类, 测定熔融指数用熔融指数测定仪。

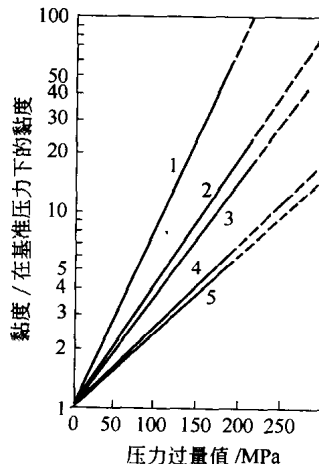


图 4-32 聚合物熔体黏度的压力依赖性

1—丙烯酸类高聚物; 2—聚丙烯;
3—低密度聚乙烯; 4—尼龙 66;
5—缩醛类共聚物

表 4-4 一些聚合物的黏度压力系数

聚 合 物	$T/^{\circ}\text{C}$	$K \times 10^8 / \text{Pa}^{-1}$	聚 合 物	$T/^{\circ}\text{C}$	$K \times 10^8 / \text{Pa}^{-1}$
低密度聚乙烯	210	1.43	聚苯乙烯	190	3.5
高密度聚乙烯	170	0.68	聚甲基丙烯酸甲酯	235	2.14
聚丙烯	210	1.50	聚碳酸酯	270	2.35
聚苯乙烯	165	4.3	聚二甲基硅氧烷	40	0.73

(1) 毛细管挤出黏度计 如图 4-33 所示, 以一塞柱给充满聚合物熔体试料的毛细管一端

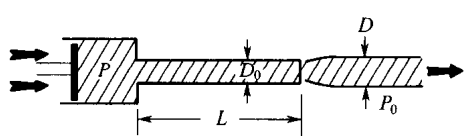


图 4-33 毛细管挤出黏度计原理图

端加压, 使两端间产生压力差 ΔP , ΔP 迫使试料从毛细管中流出。若毛细管半径为 R , 长度为 L , 并且 $L/R > 40$, 可以忽略末端效应。聚合物熔体的流动为黏性流动, 黏度为 η , 不存在涡流, 并且试料在管壁上没有滑动, 驱使流动的力全部用于克服液体间的摩擦, 即为牛顿流体。此时, 试料在毛细管内的平均体积流速 (即单位时间内流出的体积) 为:

$$Q = (\pi R^4 \Delta P) / (8 \eta L) \quad \text{或} \quad \eta = (\pi R^4 \Delta P) / (8 Q L) \quad (4-35)$$

此式称 Poiseuille 方程。毛细管壁处的剪切速率为:

$$\dot{\gamma}_w = \Delta P R / (2 \eta L) = 4 Q / (\pi R^3) \quad (4-36)$$

实际聚合物熔体为非牛顿流体, 式 (4-36) 对于非牛顿流体不适用, 因此需进行修正。改正剪切速率为:

$$\dot{\gamma}'_w = [(3n + 1) / (4n)] \dot{\gamma}_w \quad (4-37)$$

式中 n 为非牛顿性指数, 应用改正后的剪切速率定义非牛顿流体黏度, 即表观黏度为:

$$\eta_a = \sigma_{sw} / \dot{\gamma}'_w \quad (4-38)$$

毛细管挤出黏度计有许多优点, 特别是它的测量条件与挤出、注塑等成型加工条件很接近 ($\dot{\gamma} = 10 \sim 10^6 / \text{s}$, $\sigma_s = 10^4 \sim 10^6 \text{ Pa}$), 除可以测定黏度和剪切应力与剪切速率关系即流动特性外, 还可根据挤出物胀大的数据粗略估算聚合物熔体的弹性, 研究不稳定流动现象等。缺点是剪切速度沿毛细管壁径向变化不均匀, 测出数据需进行修正, 低剪切速率下测低黏度试样时, 由于自重流出, 使剪切应力测定结果偏低, 因而不能用低剪切速率和不宜测量低黏度聚合物。

(2) 落球黏度计 落球黏度计求算黏度的公式为:

$$\eta = (2/9) \times [(\rho_s - \rho) / v] \times g (d/2)^2 \times [1 - 2.104(d/D) + 2.09(d/D)^3 - 0.95(d/D)^5] \quad (4-39)$$

式中 ρ_s 和 ρ 分别为落球和黏液密度; v 为落球速度; g 为重力加速度; d 和 D 分别为落球和黏度管直径 (见图 4-34)。此仪器简单, 操作方便, 但由于落球运动时液体的切变速率 $\dot{\gamma}$ 不均一, 不能用来研究流体的黏度对 $\dot{\gamma}$ 的依赖性, 对非牛顿流体数据处理困难。

(3) 旋转黏度计 旋转黏度计有同轴圆筒式和锥板式两种形式 (见图 4-35 和图 4-36)。被测液置于两同轴圆筒之间的环形空间中或平板与锥体间的间隙内, 通过两圆筒或锥旋转, 使试料受剪切。当同轴圆筒间间隙很小或者锥板间夹角 $< 4^{\circ}$ 时, 被测液体中的切变速率接近均一。用它们可求得切变速率 $\dot{\gamma}$ 在 $10^3 \sim 10^5 / \text{s}$ 范围内的流动曲线, 特别适合黏性体系的测量。同轴圆筒黏度计测量依据下式求黏度:

$$\eta = BM / \omega \quad (4-40)$$

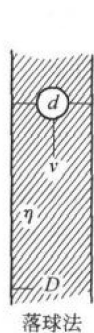


图 4-34 落球黏度计示意图

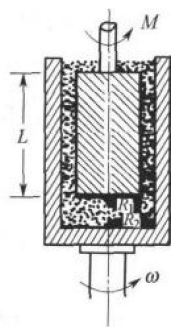


图 4-35 同轴圆筒黏度计原理示意

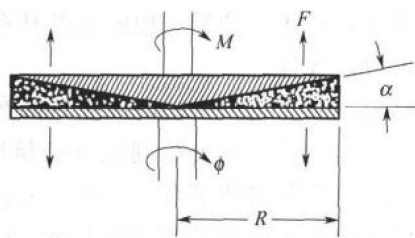


图 4-36 锥板黏度计原理示意

式中 B 为仪器常数, 可用一已知黏度液体标定求出其值; M 为转矩; ω 为外筒旋转角速度。此黏度计的主要缺点是装很黏的试料较困难, 圆筒旋转时产生法向应力, 使聚合物液体沿内筒轴往上爬, 通常只能在比实际加工所用切变速率低得多的速率下使用。锥板黏度计依据下式求黏度:

$$\eta = M / (b\omega) \quad (4-41)$$

式中 M 为锥体所受到的转矩; b 为仪器常数; ω 为平板旋转角速度。锥板黏度计所需试料少于圆筒黏度计, 装试料容易, 仪器经改装可测法向应力。但与圆筒黏度计一样也只限于较低的剪切速率, 剪切速率高时, 试料有产生次级流动、溢出和破裂的倾向。此外, 还要求锥板间距准确, 因此使用锥板黏度计要求更高的实验技巧。

(4) 熔融指数测定仪 熔融指数测定仪也是一种毛细管黏度计, 结构简图示于图 4-37。固体试料放入圆管状塑化室, 通过加热升温到聚合物流动温度以上某规定温度后, 维持温度不变, 在塞柱上加适当的重锤 (载荷), 用一已知质量的容器接受从出料孔中流出的聚合物, 称出 10 min 内流出物质量 (克数), 即为该条件下此试料的熔融指数 (MI)。此法概念和仪器均简单, 操作方便, 聚合物树脂生产和加工工厂一般都使用该仪器。测出的 MI 值可作为热塑性树脂质量控制和热塑性塑料成型加工工艺条件的参数。同时, 对同种聚合物, 比较同样测定条件下的 MI 值, 可推知分子量大小, 分子量越小, MI 值越大。

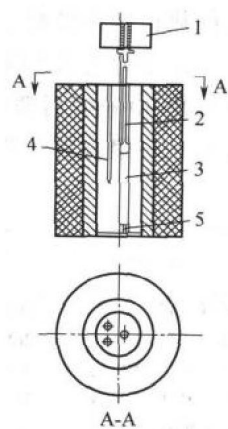


图 4-37 熔融指数测定仪

1—重锤; 2—柱塞;
3—塑化室; 4—温度计;
5—出料孔

五、高分子材料的热性能

高分子材料的热性能包含很多内容, 这儿仅讨论与应用密切相关的耐热性、导热性和热膨胀性。

高分子材料的耐热性是指不使材料表面产生气泡、炭化、变形、强度变化和外观受损等所能忍受的最高温度。与金属材料相比, 绝大多数高分子材料的耐热性较差, 多数热塑性塑料不能在 100 °C 下连续使用, 但热固性塑料、元素有机高分子材料及一些刚性链高分子材料能在 100 °C 以上高温下连续使用, 例如聚酰亚胺可在 250~280 °C 下长期使用, 间歇使用温度可达 480 °C。这与高分子的结构有关, 提高高分子耐热性, 主要有三个结构因素, 即增加高分子链的刚性、使高分子能结晶和交联。因此, 尽量减少高分子主链中的单键数、引入共

轭双键、叁键、环状结构可使高分子链刚性提高；提高高分子链结构的规整性、在主链或侧链中引入强极性基团，或使分子间产生氢键等增加分子间作用力都有利高分子结晶；通过加交联剂或者辐照等手段可使高分子形成化学交联结构。这些提高高分子耐热性的方法只适用于塑料而不适用于橡胶。橡胶要求具有高弹性，提高了分子链的刚性、结晶度和交联度就使橡胶失去高弹性。

高温下聚合物内会同时发生热降解和交联。降解即高分子主链断裂，使分子量下降，材料力学性能变差。而交联则使分子量增大，适度交联可改善聚合物的物理力学性能和耐热性。但过度交联将使聚合物变硬、变脆，同样使性能变坏。降解和交联是化学键的断裂与生成，因此取决于化学键的键能大小。构成高分子的化学键的键能越大，耐热分解能力越强，材料就越稳定。提高高分子材料的耐热性除上述三条结构要素外，避免高分子主链中有一长串接连的亚甲基 $-(CH_2)-$ ；避免高分子链中带键能低的弱键，如 $S-S$ 、 $C-S$ 、 $C-Si$ 、 $C-N$ 、 $C-Cl$ 、 $C-O$ 等；以F代替 $C-H$ 中的H原子或者用Si、Ti、Sn、Al等无机元素代替高分子主链上的碳原子；合成“梯形”、“螺形”和“片状”结构的聚合物，都是获取具有很好热稳定性的耐热性聚合物的方法。

定量评价各种聚合物的耐热分解性常用半分解温度 $T_{1/2}$ 和 k_{350} 等。 $T_{1/2}$ 是聚合物在真空中加热30 min后质量损失一半所需的温度； k_{350} 是聚合物在350℃时的失重速率。表4-5列出了一些聚合物热降解数据，清楚表明具有上述结构特性的聚合物的 $T_{1/2}$ 值高， k_{350} 值低。

表 4-5 一些聚合物的热降解数据

聚合物	$T_{1/2}$ /℃	k_{350} /(%/min)	单体产率 /%	E_a /(kJ/mol)	聚合物	$T_{1/2}$ /℃	k_{350} /(%/min)	单体产率 /%	E_a /(kJ/mol)
聚氯乙烯	260	170	0	134	聚苯乙烯	364	0.24	40	230
聚乙烯醇	268	...	0	...	聚环己基乙烯	369	0.45	0.1	205
聚醋酸乙烯酯	269	...	0	71	聚三氟氯乙烯	380	0.044	27	238
聚 α -甲基苯乙烯	286	228	>95	230	聚丙烯	387	0.069	<0.2	242
无规聚环氧丙烷	295	5	1	84	低密度聚乙烯	404	0.008	<0.025	263
等规聚环氧丙烷	313	20	1	146	聚1,4-顺丁二烯	407	0.022	2	259
聚甲基丙烯酸甲酯	327	5.2	>95	217	聚三氟乙烯	412	0.017	<1	222
聚丙烯酸甲酯	328	10	0	142	高密度聚乙烯	414	0.004	<0.1	301
聚三氟苯乙烯	342	2.4	7.4	268	聚甲苯	430	0.006	0	210
聚环氧乙烷	345	2.1	4	192	聚对二甲苯	432	0.002	0	306
聚异丁烯	348	2.7	20	205	聚四氟乙烯	509	0.000 002	>95	340
聚3-甲基苯乙烯	358	0.90	45	234					

(1) 热传导 热量从物体的一个部分传导到另一部分，或者从一个物体传导到与其相接触的另一个物体，最后使体系内各处温度相同，就叫做热传导。表示热传导能力大小的参数为导热系数 k ，由下式给出：

$$k = -q / (\text{grad} T) \tag{4-42}$$

式中 q 是单位面积上的热量传导速率； $\text{grad} T$ 是温度 T 沿热传导方向上的梯度。高分子材料的导热系数很小，是优良的绝热保温材料。表4-6列出了一些典型非晶聚合物的导热系数，为比较也列出几种其他材料的数据。

聚合物的导热系数 k 对温度、结晶度和取向有一定依赖性。对温度的依赖性比较复杂，总的来说 k 随温度增加而增大。对非晶聚合物在直至0.5 K的低温区， k 近似与 T^2 成正比；在5~15 K温度范围内出现一个平台，这时 k 与 T 无关；温度再高， k 随 T 的增长比低温时平缓（见图4-38），温度高于60 K以后， k 正比于 T 。对半结晶聚合物，如图4-39所示，

在 0.1~20 K 温度范围内, k 与 T 或 T^3 成正比, 无平坦区, 温度再升高直至它们的玻璃化温度区域, k 随温度增加而增大的幅度较小。对于高度结晶聚合物 (图 4-39 中 POM), k 值在 100 K 附近达峰值, 然后随温度升高而缓慢下降。

表 4-6 一些材料的导热系数

材 料	导热系数/(J·s ⁻¹ ·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	材 料	导热系数/(J·s ⁻¹ ·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
聚丙烯(无规立构)	0.172	聚碳酸酯	0.193
聚异丁烯	0.130	环氧树脂	0.180
聚苯乙烯	0.142	铜	350
聚氯乙烯	0.168	铝	240
聚甲基丙烯酸甲酯	0.193	软钢	50
聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.218	玻璃	约 0.9
聚氨酯	0.147		

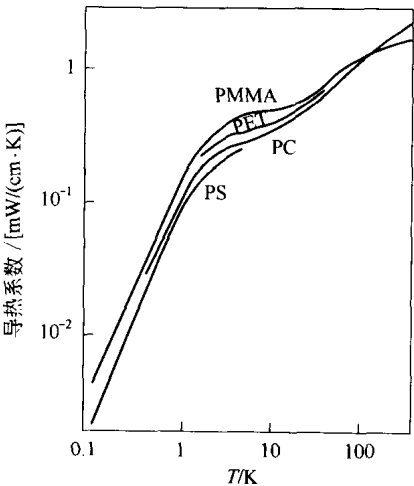


图 4-38 非晶聚合物导热系数对温度的依赖性

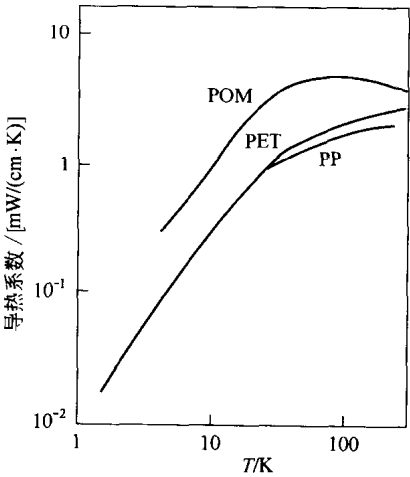


图 4-39 半晶聚合物和高度结晶聚合物导热系数对温度的依赖性

结晶聚合物的 k 随结晶度 x 而变化, 如图 4-40 所示, 高温时, k 随 x 增加而增加, 但在 $T < 10$ K 时, 则随 x 增加而降低。在 1.5 K 时结晶度为 50% 的 PET 比非晶 PET 的导热系数小 10 倍。

聚合物的导热系数受取向的影响很大。一般来说, 拉伸取向对非晶态聚合物的 k 影响不大, 各向异性很小, 而对含少量结晶的聚合物的 k 则影响很大, 因为结晶使拉伸方向热阻变小, 而使拉伸方向的导热系数 $k_{\parallel}$ 骤增, 垂直方向的 $k_{\perp}$ 下降, 结果造成显著的各向异性。结晶聚合物的 k 在低温时受拉伸取向的影响不大, 但高温时却影响很大, 在 30 K 以上的温度, 呈现强烈的各向异性。

(2) 热膨胀 所谓热膨胀就是温度变化引起材料尺寸及外形的变化。材料受热一般都会发生膨胀, 有体膨胀、面膨胀和线膨胀。固体理论指出体膨胀系数 β 与热容 C_v 成正比, 即:

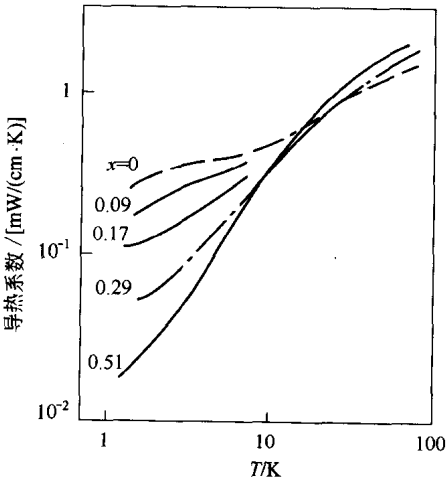


图 4-40 不同结晶度 x 的 PET 的导热系数对温度的依赖性

$$\beta = \gamma C_v / (V k_T) \quad (4-43)$$

式中 γ 称作 Gruneisen 常数, 表征原子振动频率与材料体积的关系; k_T 是等温压缩系数。对于各向同性材料, 体膨胀系数 β 与线膨胀系数 α 有如下关系:

$$\beta = 1/V(\partial V/\partial T)_P = 3\alpha \quad (4-44)$$

温度升高导致原子在其平衡位置的振幅增加, 因此, 材料的线膨胀系数 α 取决于组分原子间相互作用的强弱。高分子材料由于长链分子中的原子是沿链方向共价键相连, 而分子链之间则以弱的范德华力相互作用, 因此取向和结晶的高分子的热膨胀是各向异性的。分子链杂乱取向的各向同性高分子材料的热膨胀主要取决于链间的范德华力, α 在 $10^{-5} \sim 10^{-4}/K$ 之间, 比金属的大。表 4-7 中列出各种类型材料的线膨胀系数。

表 4-7 各种类型材料的线膨胀系数

材 料	$\alpha \times 10^5 / K(20^\circ C)$	材 料	$\alpha \times 10^5 / K(20^\circ C)$
石英玻璃	0.1	聚氯乙烯	6.6
硬质玻璃	0.3	聚苯乙烯	6.0~8.0
光学玻璃	0.8	聚丙烯	11.0
软钢	1.1	低密度聚乙烯	20.0~22.0
黄铜	1.9	高密度聚乙烯	11.0~13.0
铝	2.4	聚甲基丙烯酸甲酯	7.6
木材(平行木纹)	0.2~0.6	聚碳酸酯	6.3
木材(垂直木纹)	2.0~6.0	尼龙 66	9.0
天然橡胶	22.0	尼龙 66 + 30% 玻璃纤维	3.0~7.0

高分子材料热膨胀中还有一个特殊现象, 就是某些结晶聚合物沿分子链轴方向上的热膨胀系数是负值, 即温度升高反而收缩。例如聚乙烯, 沿 a、b、c 轴向的线膨胀系数分别为: $\alpha_a = 20 \times 10^{-5}/K$, $\alpha_b = 6.4 \times 10^{-5}/K$, $\alpha_c = -1.3 \times 10^{-5}/K$ 。这种现象是因为长链高分子由共价键连接而成, 由于共价键很强, 热只能引起横向运动, 从而产生沿分子链轴方向的收缩。

高分子材料的这些不同于金属和小分子物质的热膨胀现象常常使它们不能很好与金属或无机材料复合, 例如由于膨胀系数不同, 或热膨胀的各向异性而造成复合体变形、开裂及脱离等问题, 从而限制了它们的用途。高分子材料加工成型时也要特别注意这个问题。

第二节 高分子的力学性能

高分子作为材料使用时, 其力学性能是最重要的性能, 是决定高分子材料合理应用的主导因素。高分子由于巨大的分子量和分子量分布多分散性而出现小分子化合物不具备的结构特点, 即高分子由于长链构象不断变化而呈现链的柔性, 反映在性能上就是高分子具有高弹性。同时高分子还具有黏性流体的特性, 弹性与黏性同时存在, 使得高分子材料表现出特有的力学松弛现象, 其力学行为强烈依赖于外力作用时间和温度变化。因此, 描述高分子材料力学行为必须同时考虑应力、应变、时间和温度四个参数。

研究高分子材料力学性能的目的是: 一是求得聚合物各种力学性能的宏观描述和合理测试, 以作为其使用和设计制品的依据; 二是探索聚合物宏观力学性能与它们微观各层次结构之间的关系, 以便运用结构与性能关系的规则来指导具有特定性能的高分子材料的制备和聚合物制品的成型加工。

一、玻璃态和结晶态聚合物的力学性能

1. 形变类型和描述力学行为的基本物理量

物体形变的最基本类型是剪切形变、本体压缩（或本体膨胀）形变、拉伸形变三类（见图 4-41），剪切形变物体只是形状改变而体积不变；本体压缩形变是体积改变而形状不变；拉伸形变则是既改变形状又改变体积，实际中物体的变形形式很多属后者类型。

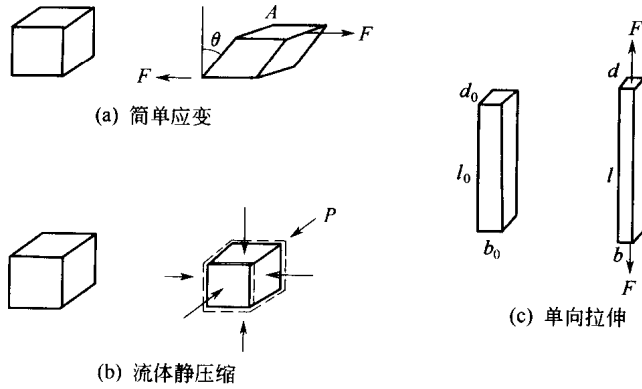


图 4-41 形变的基本类型

(1) 应力与应变 外力 (F) 作用于物体上，使物体的几何形状和尺寸发生了变化，这种变化称为应变。发生应变的物体内部分子之间及分子内的原子之间的相对位置和距离必定发生变化，分子间和原子间产生反抗外力、力图恢复原状的附加内力，达平衡时，内力和外力大小相等，方向相反。定义单位面积上的附加内力为应力，在国际单位制中应力单位为牛顿/米² (N/m^2)，又叫帕斯卡或帕 (Pa)。还常用达因/厘米² (dyn/cm^2) 和公斤/厘米² (kg/cm^2)。

图 4-41 (a) 为简单剪切情况，矩形物受到的力 F 是与截面 A 相平行的大小相等、方向相反的两个力，在此力作用下，物体发生偏斜，将偏斜角 θ 的正切定义为切应变 (γ)，即 $\gamma = \tan \theta$ ，当切应变足够小时， $\gamma \approx \theta$ ，则材料的剪切应力 $\sigma_s = F/A$ 。

图 4-41 (b) 是立方体受均匀流体静压力（围压力 P ）作用，产生本体收缩，设原体积为 V_0 ，现压缩成 $V_0 - \Delta V$ ，则压缩应力各处皆为 P ，材料的压缩应变 $\Delta = \Delta V/V_0$ 。

图 4-41 (c) 是长棒状物体受到垂直于其截面的大小相同、方向相反并作用于同一直线上的两个力 F 的作用，物体发生拉伸应变 (ϵ)。在小拉伸时，若起始材料长度为 l_0 ，截面积为 A_0 ，拉伸后长度成 l ，截面积成 A ，则拉伸应力 $\sigma = F/A_0$ ，拉伸应变 $\epsilon_1 = (l - l_0)/l_0 = \Delta l/l_0$ 。当拉伸较大时，伴随拉伸方向的伸长，横截面积会发生收缩，则横向应变， $\epsilon_2 = -(b_0 - b)/b_0$ 和 $\epsilon_3 = -(d_0 - d)/d_0$ 。横向收缩与轴向伸长之比称做泊松比 ν ，即：

$$\nu = -\epsilon_2/\epsilon_1 = -\epsilon_3/\epsilon_1 \quad (4-45)$$

(2) 弹性模量 对于理想弹性固体，服从虎克定律，应力与应变成正比，比例常数称作弹性模量。即弹性模量 = 应力/应变。即弹性模量是固体材料发生单位应变时的应力，它表示材料抵抗变形的能力大小，模量愈大，愈不易变形，材料刚性愈大。对于上述三种变形的弹性模量又分别称为剪切模量 G 、体积模量 B 和杨氏模量 E 。

$$G = \sigma_s/\gamma = F/(A_0 \tan \theta) \quad (4-46)$$

$$B = P/\Delta = P/(\Delta V/V_0) = PV_0/\Delta V \quad (4-47)$$

$$E = \sigma / \epsilon = (F/A_0) / (\Delta l / l_0) \quad (4-48)$$

由于应变是无量纲的量，因此模量的单位与应力的单位相同。

模量的倒数称为柔量。上面三种模量的倒数分别称为剪切柔量、可压缩度和拉伸柔量，柔量常用 J 表示。

简单剪切由于只使物体形状变化而体积不变，因此理论上容易将聚合物宏观力学性能与其对应运动相联系，进行一些简化假设，就能建立起高分子力学行为的分子理论。同时，无论固体、黏弹体还是液体都能进行简单剪切实验，所以是研究高分子材料力学行为的重要形变类型。由于体积压缩实验不易做，加之在流体静压力下，无论固体、流体还是黏弹体，它们的力学行为差异很小，因此在聚合物的力学性能实际研究中很少应用到它。拉伸实验是很容易做的，单轴拉伸不但形状变化，体积也发生变化，将拉伸实验所获数据与简单剪切实验所得数据进行比较，可以得到很多有用的数据，所以单向拉伸是应用最广的形变类型。材料机械性能中，杨氏模量是非常重要的一项。

(3) 四大参数关系 G 、 B 、 E 三种模量和泊松比 ν 是描述材料力学性能的四大参数。对于各向同性的理想弹性材料，它们之间存在如下关系：

$$E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu) \quad (4-49)$$

如果材料在拉伸中体积几乎不变， $\nu = 1/2$ ，则 $E = 3G$ 。式 (4-49) 表明， E 、 G 、 B 和 ν 四个参数中只有两个是独立的，只要知道其中两个参数，就足以描述各向同性材料的弹性力学行为了。

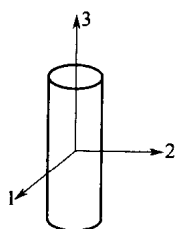


图 4-42 单轴取向材料

实际聚合物材料很多都不是各向同性的，例如纤维、薄膜、注射模塑制品等是取向的。对于各向异性材料，两个参数尚不足以描述它们的力学行为，常常需要五个以上的参数。例如，对于图 4-42 所示的单轴取向材料，表征其力学性能要用取向方向的杨氏模量 E_{33} 和泊松比 ν_{13} ($= E_{33}/E_{13}$)、横向的模量 E_{11} 和 E_{22} ($E_{11} = E_{22}$) 及泊松比 ν_{12} 和 ν_{21} ($\nu_{12} = \nu_{21} = -(E_{11}/E_{21})$) 以及体积模量 B 。

理想弹性体的应力与应变之间存在严格的一一对应关系，与时间无关，力学响应是瞬间的。例如加一重物于理想弹性物体上使其发生变形，但重物一除去，物体立即恢复原状。因此弹性力学只考虑应力-应变关系。

2. 表征材料力学性能的几种常用的指标及试验法

(1) 拉伸强度 在规定的试验温度、湿度和试验速率下，在标准试样两端施加载荷（见图 4-43），至试样被拉断为止，断裂前试样承受的最大载荷 P 与试样的横截面积 $A (= bd)$ 之比值即为该试样的拉伸强度，又叫抗张强度 σ_t 。

$$\sigma_t = P / (bd) \quad (4-50)$$

须注意的是试样横截面（或宽度 b 和厚度 d ）在拉伸过程中逐渐变小，但由于达最大载荷时的 b 、 d 值很难测量，工程上一般就用起始尺寸来计算抗张强度。由于整个拉伸过程中，聚合物的应力与应变关系不是线性的，只有形变很小时，才服从虎克定律而可被视作理想弹性体，因此，计算试样杨氏模量通常用拉伸初始阶段时的应力与应变比值：

$$E = (\Delta P / bd) / (\Delta l / l_0) \quad (4-51)$$

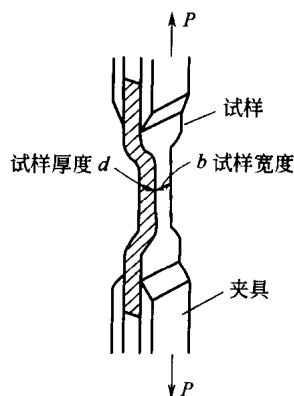


图 4-43 拉伸试验示意图

式中 ΔP 是刚开始施加的, 对应形变很小时的载荷。

如果向试样施加的是单向压缩载荷, 则测出压缩 (或抗压) 强度和压缩模量, 理论上虎克定律也适用这种情况, 压缩模量等于拉伸模量, 但实际上压缩模量都稍大于拉伸模量, 而拉伸强度与压缩强度的相对大小由材料性质决定, 通常塑性材料抗拉, 而脆性材料抗压。

(2) 弯曲强度 弯曲强度又叫挠曲强度, 是在规定试验条件下, 对标准试样施加静弯曲力矩 (见图 4-44), 至试样折断, 取试验过程中最大载荷 P , 按下式计算出弯曲度 σ_f :

$$\sigma_f = (P/2)[(l_0/2)/(bd^2/6)] = 1.5[Pl_0/(bd^2)] \quad (4-52)$$

弯曲模量为:

$$E_f = (\Delta Pl_0^3)/(4bd^3\delta) \quad (4-53)$$

式中 δ 称为挠度, 表示试样受力处的位移。

(3) 冲击强度 冲击强度是衡量材料韧性的一种强度指标, 表征材料抵抗冲击力的能力, 定义为试样受冲击载荷而折断时, 试样单位截面积所吸收的能量。

$$\sigma_i = W/bd \text{ (kg} \cdot \text{cm/cm}^2\text{)} \quad (4-54)$$

式中 W 为冲断试样所消耗的功。冲击试验类型很多, 应用最广的有摆锤式冲击试验、落重式冲击试验和高速拉伸三类。

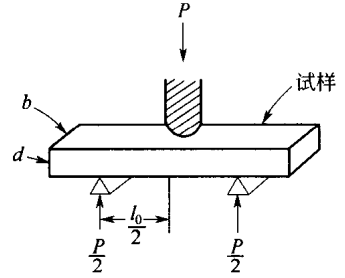


图 4-44 抗弯试验示意图

试样缺口

标尺

重锤

试样

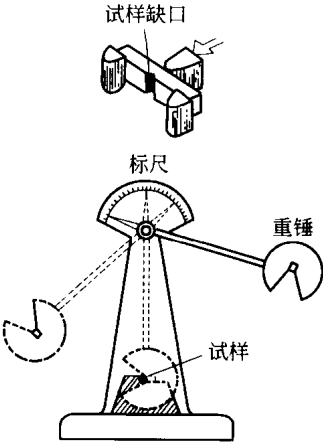


图 4-45 Charpy 冲击试验示意图

摆锤式冲击试验是摆动重锤冲击标准试样, 测量摆锤冲断试样消耗的功, 试样的安放方式有简支梁 (Charpy) 式和悬臂梁 (Izod) 式, 前者是试样两端支承着, 摆锤冲击试样中部, 如图 4-45 所示; 后者是试样一端固定, 摆锤冲击自由端。试样有带缺口和无缺口两种。采用带缺口试样的目的是使缺口处试样截面积减小, 受冲击时, 试样必定在此薄弱处断裂, 所有冲击能量在此局部地方被吸收, 从而提高试验准确性。计算冲击强度时, 试样的厚度是指缺口处试样的剩余厚度。

落重式冲击试验是让球状或镖状标准重物从已知高度落到片状或板状试样上, 使下落重物的冲击正好让试样产生裂痕或破坏, 由重物的质量和下落的高度计算出破坏试样所需能量。

高速拉伸试验是依据拉伸速度足够高时, 拉断试样所做的功与试样受冲击破坏时所吸收的能量相当的理由而进行的。通常是测定整个快速拉伸过程中应力与应变的关系, 得一条应力-应变曲线, 曲线下的面积定作材料冲击强度的另一种指标。

$$\sigma_{it} = \int_0^{\epsilon_b} \sigma_t d\epsilon \quad (4-55)$$

式中 ϵ_b 是断裂伸长率, 这时, 冲击强度与拉伸强度、断裂伸长率都有关系, 高速拉伸法可以分别估算出这两个因素对冲击强度的贡献, 而前两种方法则不行。

对于同一试样, 不同冲击试验所得结果可能很不一致。同一试验法给出的冲击强度值也不是材料的常数, 它还受到试样几何形状和尺寸的影响。因而, 冲击强度只具相对比较意义。

(4) 硬度 硬度是衡量材料表面抵抗机械压力能力的一种指标。硬度的大小与材料的抗张强度和弹性模量有关,而硬度试验方法简便、不破坏材料,可以作为估计材料抗张强度和杨氏模量的替代法。硬度试验方法很多,加荷方式有动载和静载两类,动载法是用弹性回跳法和冲击力将钢球压入试样;静载法是以一定形状的硬质材料为压头,平稳地逐渐加荷将压头压入试样,又称压入法。因压头形状不同和计算方法的差异而又有布氏、洛氏和邵氏等名称。下面介绍布氏硬度测定法。

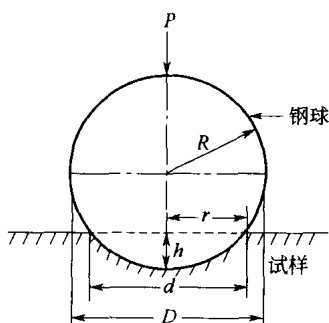


图 4-46 布氏硬度试验示意图

用平稳的载荷将直径为 $2R$ 的硬钢球压入试样表面 (图 4-46), 保持一定时间使试样充分变形, 测量压入深度 h , 计算试样表面凹痕的表面积, 单位面积上承受的载荷 (kg/mm^2) 即为材料的布氏硬度 H_B 。

$$H_B = P / (\pi D h) = 2P / \{ \pi D [D - (D^2 - d^2)^{1/2}] \} \quad (4-56)$$

式中 d 为试样表面凹痕的直径。凹痕的深度应包含可逆和不可逆两部分, 即 $h = h_r + h_u$, 可逆部分在载荷移去后发生弹性回复, 因此, 它与弹性模量和泊松比有关, 理论上为:

$$h_r = [3(1 - \nu^2) / (4E)]^{2/3} (P^2 / R)^{1/3} \quad (4-57)$$

式中 R 是钢球半径; P 为载荷; E 和 ν 分别为试样的杨氏模量和泊松比。不可逆部分与试样塑性流动有关, 难以简单表示出来。因而, 这样定义的硬度也不是材料常数, 与试验所用钢球尺寸和施加的载荷大小有关。

3. 应力-应变特性

应力-应变试验不仅是聚合物材料, 也是其他材料广泛使用的力学试验, 特别是研究玻璃态聚合物大形变的常用方法, 可用拉伸或者压缩试样两种方法进行, 通常是用拉伸法。从试验测得的应力-应变曲线可以得到评价材料性能所需的杨氏模量、屈服强度、抗张强度和断裂伸长率等特征参数。根据在很宽的温度和形变速率范围内测得的数据, 我们可以判断出聚合物材料的强弱、软硬、韧脆, 也可大致估计聚合物所处的状态及其拉伸取向过程。

(1) 线型非晶态聚合物的应力-应变曲线 图 4-47 是线型非晶态聚合物的典型应力-应变曲线, 曲线以 Y 点为界分为两部分, Y 点之前是弹性区域, 曲线起始段是直线, 应力与应变成正比, 试样表现虎克弹性体行为, 这段直线的斜率即该试样的杨氏模量 $E (= \tan \alpha = \Delta \sigma / \Delta \epsilon)$, 除去载荷 (应力), 试样立即恢复原状, 无永久形变。这段区域对应的应变很小, 这种高模量、小形变的弹性行为, 从微观看是高分子键长和键角变化引起的。Y 点以后, 材料呈现塑性形变, 即使不再增加载荷, 材料仍继续发生一定伸长。此时若除去载荷, 形变不能完全恢复, 留有永久形变, 我们说此时材料屈服了, 故称 Y 点为屈服点, Y 点对应的应力和应变称作屈服应力 (或屈服强度) σ_Y 和屈服应变 ϵ_Y 。曲线的 YB 段, 随应变增加, 应力反而下降, 称作应变软化, 从 B 点至 C 点是聚合物特有的缩颈阶段, 此时的形变本质上是高弹形变, 而不是黏性流动, 这是在较大外力作用下, 玻璃态聚合物原本冻结的链段发生运动, 而使材料发

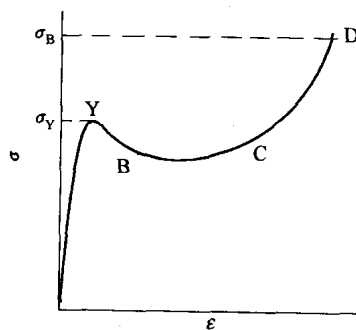


图 4-47 线型非晶态聚合物的典型应力-应变曲线

生大形变，除去外力，因聚合物处于玻璃态而使形变不能自发恢复。C点以后应力急剧增加，称作取向硬化，因为在分子链伸展后继续拉伸，使分子链取向排列，提高了材料在拉伸方向上的强度，而需更大拉伸力，所以应力快速增加，最后试样在D点断裂。D点叫做断裂点，相应应力和应变分别称作拉伸（或抗张）强度 σ_B 和断裂伸长率 ϵ_B 。

不同聚合物的应力-应变曲线形状不同。大致有图4-48所示的五种类型曲线，依据曲线中屈服点的高低有无、杨氏模量、伸长率和抗张强度的大小，将这五种类型材料的力学特性归结为：硬而脆；硬而韧；硬而强；软而韧；软而弱。属于硬而脆的有聚苯乙烯、酚醛塑料等，它们无屈服点，模量高，抗张强度大，断裂伸长率一般 $<2\%$ ，是能承受压力，可作工程塑料使用的材料。硬而韧的聚合物有尼龙、聚碳酸酯和硝化纤维素等，它们有屈服点，屈服强度、

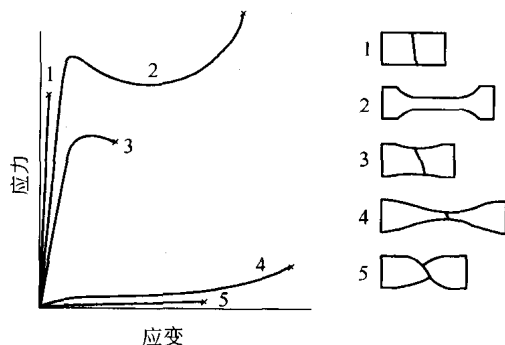


图4-48 五种类型材料的应力-应变曲线

杨氏模量和抗张强度都高，断裂伸长率也较高。在拉伸过程中会产生细颈，这是薄膜和纤维拉伸工艺的依据，这类材料适合作为纤维和工程塑料使用。硬而强的聚合物具有高杨氏模量、高抗张强度，屈服点较高，断裂伸长率不大（约5%左右），一些不同配方的硬聚氯乙烯和聚苯乙烯的共混物都属此类，也能作为工程塑料使用。软而韧的聚合物有低度硫化橡胶、增塑聚氯乙烯等，它们无屈服点或屈服点很低，杨氏模量低，抗张强度比较高，断裂伸长很高（20%~1000%），用于制作橡胶制品、薄膜或软管等。软而弱的材料无屈服点，低模量、低抗张强度，有一定断裂伸长率，未硫化的生胶、柔软的高分子凝胶等属于此类，有的具有一些特殊功能，用于特殊用途，但不能作为承受力作用的材料使用。

(2) 晶态聚合物的应力-应变曲线 典型晶态聚合物的应力-应变曲线如图4-49所示，整

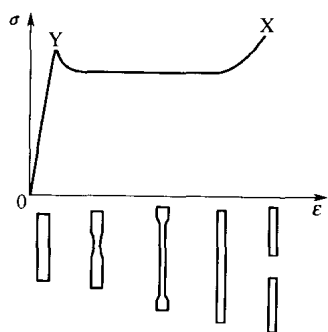


图4-49 结晶聚合物的应力-应变曲线

根曲线分三段。第一段应力随应变线性增加，试样被均匀拉长，伸长率可达百分之几到十几，达屈服点Y后，试样的截面突然出现一个或几个“细颈”，由此进入第二段。在第二段，细颈与非细颈部分的截面积维持不变，但细颈部分逐渐增长，非细颈部逐渐缩短，直至整个成为细颈。这段的应力几乎不变，而应变不断增加，应力-应变曲线为一水平直线。其应变随聚合物而不同，例如支链的聚乙烯、聚酯、聚酰胺等可达500%，而线型聚乙烯则可达1000%。第三段是全部成细颈后的试样被均匀拉伸，应力又随应变增加而增大直到断裂为止。

在单向拉伸过程中，分子排列发生很大变化，尤其在屈服点附近时，分子开始沿拉伸方向取向。晶态聚合物中的微晶也进行重排，有可能某些微晶先破裂成较小单位，然后在取向情况下再结晶。拉伸后的材料在熔点以下不易恢复原状，但是只要升温到熔点附近，还是能够恢复原状。因此，晶态聚合物的这种大形变，本质上也是高弹形变，只是形变被新产生的结晶所冻结而已。晶态聚合物与非晶玻璃态聚合物的拉伸情况相似之处很多，两者拉伸过程都经历弹性形变、屈服（成颈）、大形变和应变硬化等阶段，断裂前的大形变室温下都不能自发恢复，通过加热都能恢复，本质上都为高弹形变，称作“冷拉”。但是两者又有差别，被冷拉的温度不同，玻璃态聚合物

在脆化温度 $T_B \sim T_g$ 之间, 而晶态聚合物在 $T_g \sim T_m$ 之间, 更大的本质差别在于玻璃态聚合物拉伸过程只发生分子链的取向, 不发生相变, 而晶态聚合物拉伸过程中伴随着结晶破坏、取向和再结晶过程中的复杂的分子聚集结构的变化。根据上面应力-应变曲线形状与力学特性关系分析, 晶态聚合物应属于强而韧类, 适合于作为纤维和工程塑料使用。

二、高弹性

1. 高弹性的特点

聚合物在玻璃化温度以上具有高弹态这一独特的力学状态, 高弹态时聚合物呈现的高弹性这一力学性能是聚合物区别于其他材料的一个突出的特性, 提供聚合物材料优良的性能和重要的应用价值。聚合物在高弹态下, 尺寸稳定, 在小形变 ($<5\%$) 时, 弹性响应符合虎克定律, 像固体; 但其热膨胀系数和等温压缩系数又与液体同一数量级, 说明高弹态时, 高分子之间的相互作用又类似于液体的情况; 另外, 高弹态时导致形变的应力随温度增高而增加, 这又与气体的压强随温度增高而增大相似。在力学性能上, 由高弹性带来如下特点:

(1) 可逆弹性形变大, 最高可达 1000% , 而一般金属材料不超过 1% 。

(2) 聚合物高弹态时的弹性模量小, 最高达 10^5 N/m^2 , 而一般金属材料的弹性模量可达 $10^{10} \sim 10^{11} \text{ N/m}^2$ 。

(3) 聚合物高弹态时的弹性模量随温度升高而增大, 相反, 金属材料的弹性模量随温升高而下降。

(4) 在绝热条件下高速拉伸时, 高弹性聚合物的温度升高, 而金属的温度却下降。

2. 高弹性形变的热力学分析

热力学分析可以帮助我们理解高弹形变的上述特点及产生原因, 了解其本质。首先, 假设有一块长为 l 的橡皮试样, 在长度方向上加拉力 f , 试样伸长 dl , 根据热力学第一定律, 体系内能变化为体系吸收的热量 dQ 与体系对外做的功 dW 之差:

$$dU = dQ - dW \quad (4-58)$$

橡皮被拉伸时, 体系对外做的功是体积变化和形状变化所做功之和, 即 $dW = PdV - fdl$; 假设过程是可逆的, 根据热力学第二定律, $dQ = TdS$, 则上式可改写为:

$$dU = TdS - PdV + fdl \quad (4-59)$$

实验证明, 橡胶在拉伸过程中 $dV \approx 0$, 所以

$$dU = TdS + fdl \quad (4-60)$$

在等温等容条件下, 上式可写成

$$f = (\partial U / \partial l)_{T, V} - T(\partial S / \partial l)_{T, V} \quad (4-61)$$

或写成

$$f = (\partial U / \partial l)_{T, V} + T(\partial f / \partial T)_{l, V} \quad (4-62)$$

这两式说明, 在等温等容条件下, 可认为试样中分子间作用力不变, 内能和熵的改变是由分子构象改变引起的。依据式 (4-62), 可从拉伸力对温度的依赖性来求试样伸长时内能和熵的变化。

图 4-50 是天然橡胶的实验结果。由图可见, 在相当宽的温度和伸长范围内, 拉力与温度间保持良好的直线关系, 但直线斜率有正有负。斜率的这种变化称为热弹转变, 是由橡皮的热膨胀引起的。热膨胀使固定拉力下试样的长度增加, 这就相当于维持同样伸长率所需拉力减少。在伸长不大时, 由热膨胀引起的拉力减少超过此时伸长所需的拉力的增加, 而导致 f - T 直线的斜率为负值。为克服热膨胀引起的这种效应, 推导上述力学状态方程时, 用恒定拉伸比 $\lambda (= l/l_0)$ 代替恒定长度 l , 直线就无负斜率。拉伸比不大 ($\lambda < 3$) 时, 直线外推

到 $T=0$ (K) 时, 所得截距几乎都为 0。

在拉伸比 λ 恒定并假定可用等温等压条件下的数据代替等温等容条件下的数据, 即假定: $(\partial f/\partial T)_{l,v} = (\partial f/\partial T)_{\lambda,p}$, 则式 (4-62) 可改写成:

$$f = (\partial U/\partial l)_{T,v} + T(\partial f/\partial T)_{\lambda,p} \quad (4-63)$$

因截距为 0, 即 $(\partial U/\partial l)_{T,v} \approx 0$, 也就是说拉伸过程中, 橡皮的内能基本不变, 高弹性主要是橡皮内部熵引起的, 即:

$$f = T(\partial f/\partial T)_{\lambda,p} = -T(\partial S/\partial l)_{T,v} \quad (4-64)$$

同样, 因内能不变, 在恒容条件下由式 (4-60) 可得:

$$f dl = -T dS = -dQ \quad (4-65)$$

橡皮被拉伸时, $dl > 0$, 所以 $dQ < 0$, 体系是放热的; 反之, 橡皮被压缩时, $dl < 0$, 但 $f < 0$, 所以 $dQ < 0$, 体系仍是放热的, 这就是产生前述高弹性特点之四的缘由。

近年来的研究表明, 内能对高弹性是有一定贡献的, 约占 10%, 但这并不改变高弹性的熵弹性本质这一重要概念。

三、黏弹性

上述虎克定律描述理想弹性体的应力-应变关系, 牛顿流动定律则描述理想黏性流体流动时的切力与切变速率关系。实际上, 任何实际物体均

同时存在弹性和黏性两种性质, 只是因外界条件而使其中一种占主导地位而已。高分子材料同时呈现两种性质则尤为显著, 即便在常温和通常的加载时间, 也常常同时呈现弹性与黏性, 即黏弹性 (图 4-51)。它是高分子材料的又一重要特性。

1. 聚合物的力学松弛现象

聚合物的力学性质随时间而变化称为力学松弛, 是高分子黏弹性的表现。高分子材料受到不同的外部作用情况, 其力学松弛现象亦不同, 最基本的有蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗等。

(1) 蠕变及其回复 在一定温度和较小的恒定外力作用下, 材料形变随时间发展的现象称作蠕变。一定时间后除去外力, 形变逐渐消除的现象叫做蠕变回复。聚合物材料的蠕变性能反映其尺寸稳定性和长期负载能力, 有重要的实用价值。

图 4-52 是描述线形非晶态聚合物的蠕变及其回复过程的应变-时间曲线, 称作蠕变曲线。图中 t_1 是加载时间, t_2 是去加载时间。 t_1-t_2 间曲线可分为三段。

① AB 段是一小段几乎垂直时间轴的直线。从分子运动角度来看, 当高分子材料上一加上外力, 分子链内键长和键角立即发生变化, 形变量小且正比于应力, 服从虎克定律, 叫做瞬时普弹形变, 相应应变 ϵ_1 为:

$$\epsilon_1 = \sigma/E_1 = J_1 \sigma \quad (4-66)$$

式中 E_1 为普弹形变模量; J_1 为普弹形变柔量。外力一除去, 普弹形变立即完全回复。

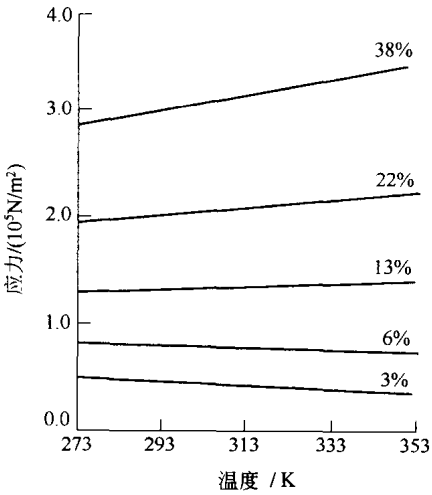


图 4-50 天然橡胶在伸长恒定时
拉力与温度的关系

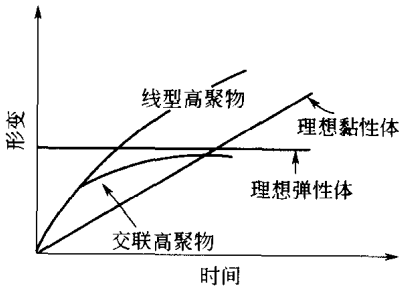


图 4-51 不同材料在恒定应力下
形变与时间的关系

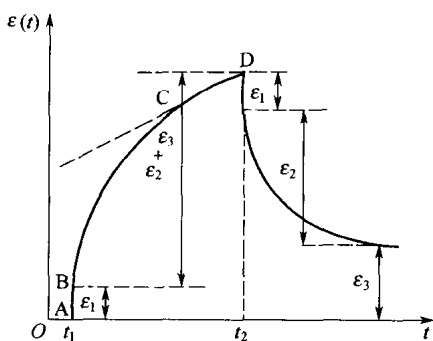


图 4-52 线型聚合物的蠕变曲线

式中 η 为本体黏度。除去外力，黏性流动不能回复，因而称为不可逆形变，而前述普弹形变和高弹形变是可逆形变。

因此，蠕变过程中，聚合物材料的总应变为：

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = J_1 \sigma + J_2 \sigma (1 - e^{-t/\tau}) + \sigma t / \eta \quad (4-69)$$

三种应变变量相对大小依具体条件而定。

首先是温度的影响。 $T < T_g$ 时，链段运动的松弛时间长 (τ 很大)，分子间内摩擦阻力很大 (η 极大)，所以 ϵ_2 和 ϵ_3 都很小， $\epsilon \approx \epsilon_1$ ，因此应变很小；当 $T_g < T < T_f$ 时， τ 随温度升高而变小，故 ϵ_2 相当大，但黏度仍很大， ϵ_3 很小，应变主要是 ϵ_1 和 ϵ_2 ； $T > T_f$ 后， τ 小， η 也小，所以 ϵ_1 、 ϵ_2 和 ϵ_3 都对应变起作用，温度越高后两者越大。由于 ϵ_3 不能回复，因此外力除去后，部分应变保留下来，称作永久形变。

第二是外力作用时间的影响。对于线型聚合物而言，在 T_g 以上温度下，若 $t_2 - t_1 = t \gg \tau$ ，则 $e^{-t/\tau} \rightarrow 0$ ， $\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_\infty$ ，即只要加载时间比聚合物松弛时间长得多，在加载的时间内，高弹形变就能充分发展，能达到平衡高弹形变，因而，图 4-52 的蠕变和其回复曲线的最后部分就是纯粹的黏流形变，由这段的斜率 $\Delta \epsilon / \Delta t = \sigma / \eta$ ，可以算出试样的本体黏度。

温度和外力大小对蠕变现象的观察影响很大，温度过低，外力太小，蠕变很慢很小，短时间内不易觉察；温度过高，外力太大，形变过快，也观察不到蠕变现象；在稍大于 T_g 的温度和适中的外力作用下，链段可以运动，但因内摩擦较大，只缓慢运动，此时能观察到明显的蠕变现象。

聚合物结构不同，室温下显示的蠕变现象亦不同。例如，交联聚合物无黏流形变，高度交联时，高弹形变亦很小，室温下观察不到其蠕变现象。主链含芳杂环的刚性很强的聚芳烃类，室温下 ϵ_2 和 ϵ_3 趋于 0 (图 4-53)，具有较好的抗蠕变性能。聚四氟乙烯的蠕变现象则非常严重。对各种材料蠕变现象的研究，将有助于合理地选用材料。例如上述聚芳烃类刚性链聚合物抗蠕变性好，可以代替金属材料加工成机械零件，是广泛应用的工程塑料。聚四氟乙

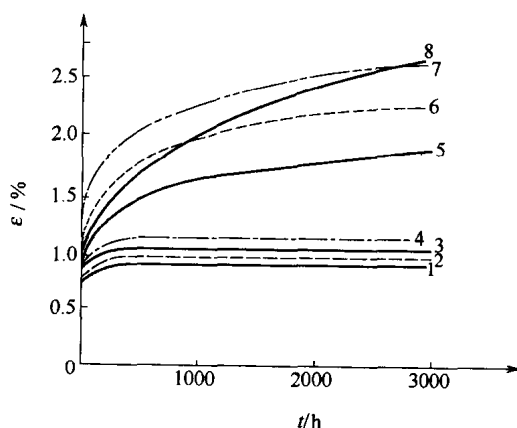


图 4-53 几种聚合物 23 °C 时的蠕变性能比较

- 1—聚砜；2—聚苯醚；3—聚碳酸酯；
4—改性聚苯醚；5—ABS (耐热级)；
6—聚甲醛；7—尼龙；8—ABS

烯虽然不溶不熔，具极好自润滑性，耐热抗蚀为塑料之王，但其蠕变性大，不能选作机械零件，可作密封材料。

(2) 应力松弛 在恒定温度和保持应变不变情况下，聚合物内应力随时间而逐渐减弱的现象称作应力松弛。应力随时间变化的曲线（图 4-54）称作应力松弛曲线，形变产生的瞬间应力最大，然后随时间依下式所示的指数关系下降，

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (4-70)$$

式中 σ_0 为起始应力； τ 为松弛时间。

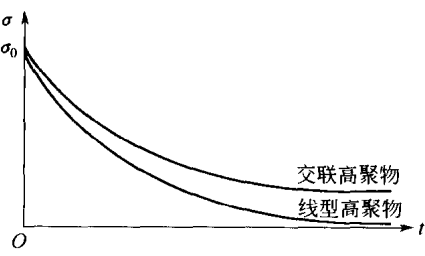
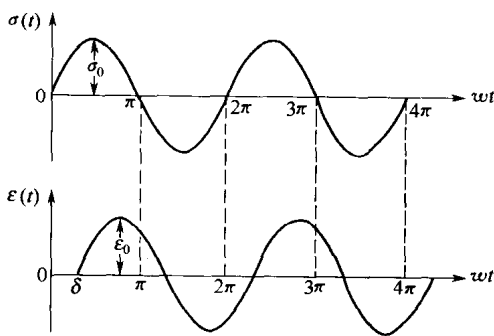


图 4-54 聚合物的应力松弛曲线

应力松弛与蠕变一样反映聚合物内分子的三种不同运动。一开始加外力使试样达一定形变时，聚合物分子处于不平衡的构象，然后链段顺外力方向运动以减小或消除内部应力，逐渐达到平衡的构象。如果温度很高， $T \gg T_g$ ，聚合物近乎处于黏流态，链段运动的内摩擦小，应力很快就松弛掉，甚至快到几乎观察不到。如温度过低， $T \ll T_g$ ，聚合物处玻璃态，由于内摩擦太大，链段虽受到很大应力，但还是难以运动，因此应力松弛极慢，不易觉察到。只有在大于 T_g 数十度的温度范围内，应力松弛现象才比较明显。例如，增塑了的聚氯乙烯丝开始用较大力拉伸并将两端固定，随时间增长，用来固定的力逐渐变小，最后不加力，形变也不变。交联聚合物分子间不能滑移，应力不会松弛到零，所以橡胶制品必须硫化（交联）才适用。

(3) 滞后现象 聚合物材料在交变应力作用下，应变落后于应力变化的现象称作滞后现象。无论从实用或理论的角度，研究聚合物材料滞后现象都十分重要。许多聚合物制品，例如轮胎、传送带、齿轮、阀片、开关等都是在交变力作用的场合工作的。以轮胎为例，汽车行驶中，轮胎面上某一部位周期地受力和变形，其应力和应变随时间的变化如下图所示：



上下两条波形曲线分别可用数学式表示为：

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (4-71)$$

和

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (4-72)$$

式中 $\sigma(t)$ 为轮胎面上某部位受到的应力随时间的变化； σ_0 为该部位受到的最大应力； ω 是外力变化的角频率； t 为时间； $\epsilon(t)$ 则为该部位的应变随时间的变化； ϵ_0 为此处应变最大值； δ 是应变落后于应力的相位差。滞后现象的发生是由于高分子链段运动受内摩擦阻碍，总是跟不上外力变化，所以应变落后于应力，两者间存在一相位差 δ 。链段运动愈困难，愈跟不上外力变化， δ 值就愈大，或者说滞后愈严重。

高分子材料的滞后现象受其分子结构的影响，一般刚性高分子滞后现象较小，而柔性分

子滞后现象严重。此外，还受外界条件影响，如果外力变化很慢，高分子链段运动可以跟得上其变化，则滞后现象很小，甚至觉察不到；如果外力变化极快，链段根本来不及运动，高分子材料（例如轮胎）就像一块刚硬体，滞后现象也很小。只有外力变化频率适中时，高分子链段可以运动，但跟不上外力变化时，才出现明显的滞后现象。温度对滞后现象也有很大的影响，温度很高时，链段运动十分容易，能跟上外力变化，温度很低时，链段运动非常困难或不能运动，这两种情况下均不出现滞后现象。只有在 T_g 附近温度下，链段可以运动却又跟不上外力变化时，才出现滞后现象。

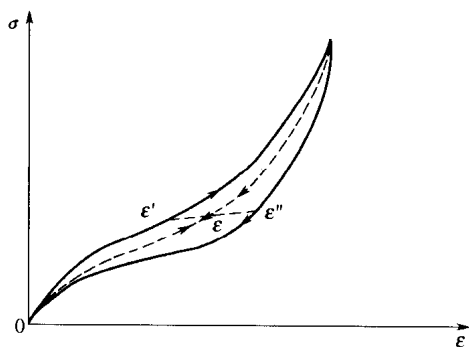


图 4-55 橡胶拉伸和回缩过程的 σ - ϵ 关系示意图

(4) 力学损耗 高分子材料在交变外力作用下产生严重滞后现象时，在每一循环变化中都要消耗功，称为力学损耗或内耗。力学损耗是因为外力在改变高分子链构象的同时还要克服其内摩擦力，使一部分功转化成热而损耗掉的缘故。现以图 4-55 所示的橡胶拉伸和回缩过程的应力应变曲线来说明。

如果应变完全跟得上应力的变化，拉伸过程是可逆的，回缩曲线与拉伸曲线重合，如图中虚线所示，拉伸时外界对体系做了多少功，回缩时体系对外界做了多少功，整个过程无能量损耗。但是，当发生滞后现象时，拉伸过程中应变未达到与应力相适应的平衡位置，使拉伸曲线总在平衡曲线的左边；回缩过程中应变也达不到与应力相适应的平衡位置，使回缩曲线总在平衡曲线的右边，即 $\epsilon' < \epsilon < \epsilon''$ 。拉伸时外界对体系做的功就相当于拉伸曲线下包含的面积，回缩时体系对外界做的功也相当于回缩曲线下包含的面积。显然前者大于后者，两者之差即为两曲线之间的面积，它相当于单位体积橡胶在一个拉伸-回缩循环中所损耗的能量，数学上可表示为：

$$\Delta W = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) d\epsilon(t) = \sigma_0 \epsilon_0 \omega \int_0^{2\pi/\omega} \sin \omega t \cos(\omega t - \delta) dt$$

积分得

$$\Delta W = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin \delta \quad (4-73)$$

可见每一循环中，单位体积试样损耗的能量正比于最大应力 σ_0 、最大应变 ϵ_0 和滞后角 δ 的正弦。因而 δ 又称作力学损耗角。通常用力学损耗角的正切 $\tan \delta$ 表示内耗的大小。 δ 愈大，滞后现象愈严重，内耗愈大。

内耗大小直接取决于高分子链段运动时的内摩擦程度，归根结底取决于聚合物本身的结构。例如顺丁橡胶内耗较小，因为它的主链上无侧基，链段运动阻力小；丁苯橡胶和丁腈橡胶的内耗就较大，这是因为丁苯橡胶有庞大的侧苯基，丁腈橡胶有极性很强的侧氰基，增加了它们的分子链段运动内摩擦力之故；丁基橡胶（异丁烯与少量异戊二烯的共聚物）虽无庞大和强极性侧基，但是其侧甲基数量极多，内摩擦严重，其内耗甚至超过丁苯和丁腈橡胶的数值。橡胶内耗越大，吸收冲击能量越大，回弹性就越差，选择使用橡胶材料时应注意这个问题。

聚合物的内耗与温度、交变作用频率有关。图 4-56 显示了内耗与温度的关系，在 T_g

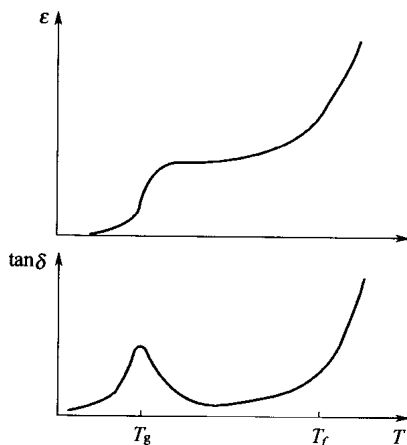


图 4-56 聚合物的形变和内耗与温度的关系

以下温度下, 高分子链段运动的阻力很大以致不能发生, 外力作用只引起键长和键角的变化, 因而应变值很小, 并与应力几乎同步发生, 所以内耗极小。在温度趋近 T_g 时, 链段开始运动, 自由体积还不够大, 运动阻力较大, 从而产生较大内耗。温度超过 T_g 以后, 链段运动阻力随温度增高而下降, 尽管应变值较大, 但 $\tan\delta$ 还是减小。温度升至黏流温度时, 分子链间的滑动开始, 这种大尺寸运动使内摩擦再度增加, 使内耗急剧增大。图 4-57 所示为内耗

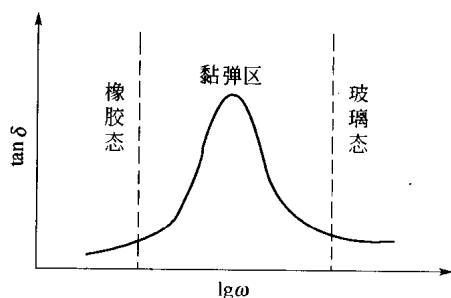


图 4-57 聚合物内耗与频率的关系

与交变作用力的频率的关系。低频率时, 应变跟得上应力变化, $\tan\delta$ 很小。频率很高时, 链段来不及运动, 内耗也很小。只有在适当的频率范围内, 有明显的滞后现象, 内耗出现极大值。

前面讨论的蠕变和应力松弛是静态力学松弛过程, 而在交变力作用下发生的滞后现象和内耗则是动态力学松弛, 也称作聚合物的力学性质或黏弹性。黏弹性除用应力、应变与时间的关系或损耗角 δ 描述外, 还可以用模量、柔量等参数描述, 因为对于黏弹性体, 这些参数依赖于时间和温度。

由于黏弹性材料在交变力作用下, 材料的应变变化总落后于应力变化一个相位角 δ , 也可说成, 应力总是比应变领先一个相位角 δ , 因而, 式 (4-72) 和式 (4-71) 亦可写成:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \sin \omega t$$

和

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

应力表达式可展开成

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (4-74)$$

可见应力由两部分组成, 一部分是与应变同相位, 幅值为 $\sigma_0 \cos \delta$, 是弹性形变的动力; 另一部分是与应变相差 90° 角, 幅值为 $\sigma_0 \sin \delta$, 消耗于克服摩擦阻力。应力与应变之比值为模量, 那么就有同相位的应力和应变的比值 E' 和相位相差 90° 的应力和应变的振幅的比值, 即:

$$E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos \delta \quad (4-75)$$

和

$$E'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \sin \delta \quad (4-76)$$

则应力表达式可以描写成:

$$\sigma(t) = \epsilon_0 E' \sin \omega t + \epsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (4-77)$$

因此 $\sigma(t)$ 可看做是两种模量 E' 和 E'' 与各自相应的交变应变的乘积之和。同相位的应力应变所确定的能量为可逆的弹性储能, 而相差 90° 相位的应力应变所确定的能量损耗于运动时的内摩擦。 E' 和 E'' 分别被称为储能模量和损耗模量。将式 (4-76) 代入式 (4-73) 可得:

$$\Delta W = \pi E'' \epsilon_0^2 \quad (4-78)$$

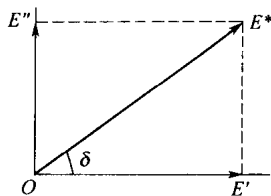
可见单位体积试样每一周期损耗的能量正比于损耗模量 E'' 和应变最大幅度的平方。

动态力学松弛的弹性模量与应力一样由两部分组成, 用复数表示为:

$$E^* = E' + iE'' \quad (4-79)$$

式中 $i = (-1)^{1/2}$; E' 和 E'' 又分别称为实数模量和虚数模量, 它们与 E^* 及 δ 的关系可清楚地表示在复平面坐标上 (图 4-58), 由图可得:

$$\tan \delta = E''/E' \quad (4-80)$$



应力和应变也可用复数形式表示：

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \exp(i\omega t)$$

则复数模量定义为复数应力与复数应变之比值：

$$E^* = \sigma(t)/\epsilon(t) = (\sigma_0/\epsilon_0) \exp(i\delta) \quad (4-81)$$

图 4-58 复数模量图解

利用欧拉公式 $\exp(i\delta) = \cos\delta + i\sin\delta$ ，根据式 (4-75) 和式 (4-76)，上式可写成：

$$E^* = (\sigma_0/\epsilon_0) (\cos\delta + i\sin\delta) = E' + iE'' \quad (4-82)$$

通常动态模量用 E^* 的绝对值表示

$$|E^*| = (E'^2 + E''^2)^{1/2} \quad (4-83)$$

由于一般情况下 $E'' \ll E'$ ，所以常直接用 E' 作为材料动态模量。

复数模量与频率和温度有关。固定温度，测定聚合物的 E' 和 E'' 随频率的变化，可以得到频率谱；而固定频率，变化温度则得到温度谱。频率谱和温度谱统称为聚合物的力学谱图。图 4-59 为一个未出现黏流态的典型黏弹性固体的频率谱。低频时，材料呈橡胶态， E' 很小，且在一定频率范围内不随频率变化；频率很高时，材料呈玻璃态， E' 较高，也在一定频率范围内不随频率变化；在适中的频率范围内材料呈黏弹性， E' 随 ω 急剧上升， E'' 和 $\tan\delta$ 在黏弹区中部出现一个极大值，而在低频和高频区都很小。

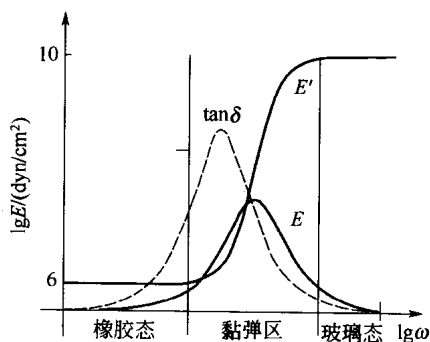


图 4-59 典型黏弹态固体的

E' 和 E'' 与频率的关系

2. 弹性的力学模型

将力学性质服从虎克定律的理想弹簧和服从牛顿流体定律的理想黏壶以各种方式组合起来，用这些力学模型来模拟聚合物的力学松弛过程，既直观又能从中获得力学松弛中的各种数学表达式。下面简单介绍两种模型。

(1) Maxwell 模型 Maxwell 模型由一个弹簧与一个黏壶串联而成 (图 4-60)。模型受外力作用时，体系总应变 ϵ 为弹簧的应变 ϵ_1 和黏壶应变 ϵ_2 之和 ($\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$)，体系总应力 σ 与弹簧和黏壶所受应力相同，即 $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ ，从而可推出 Maxwell 模型的运动方程式：

$$d\epsilon/dt = (d\epsilon_1/dt) + (d\epsilon_2/dt) = (1/E)(d\sigma/dt) + \sigma/\eta \quad (4-84)$$

在应力松弛实验中，样品瞬间达到应变固定值 ϵ_0 。Maxwell 模型中，弹簧的应变响应是瞬间的，而黏壶由于黏滞作用，开始时来不及运动，全部起始应变全由弹簧贡献，两元件的起始应力为 σ_0 。随后，被拉伸弹簧回弹使黏壶中活塞上移，总应变由弹簧和黏壶分担，最后弹簧完全回复， ϵ_0 全由黏壶提供。过程中应变恒定， $d\epsilon/dt = 0$ ，上式成

$$(1/E)(d\sigma/dt) + \sigma/\eta = 0$$

当 $t=0$ 时， $\sigma = \sigma_0$ ，对上式积分，并令 $\tau = \eta/E$ ，可得

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau) \quad (4-85)$$

上式表明，应变固定时，应力随时间指数式衰减 (见图 4-61)。 τ 为松弛时间，是具有时间量纲的量，为 Maxwell 模型的特征时间常数，是黏性系数与弹性模量的比值，说明松弛过程

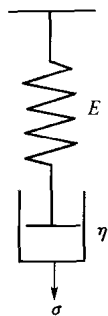


图 4-60 Maxwell 模型

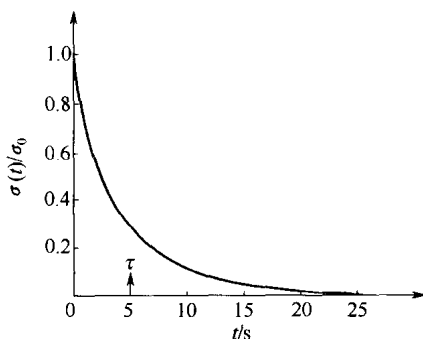


图 4-61 Maxwell 模型的应力松弛曲线

是黏性与弹性同时作用的结果。应力松弛过程可用模量表示：

$$E(t) = \sigma(t)/\epsilon_0 = (\sigma_0/\epsilon_0)\exp(-t/\tau) = E(0)\exp(-t/\tau) \quad (4-86)$$

式中 $E(0)$ 表示起始模量，显然它等于虎克弹簧模量。

Maxwell 模型也可模拟聚合物的动态力学行为，当模型受交变应力 $\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i\omega t)$ 时，其运动方程式 (4-84) 可写成：

$$d\epsilon(t)/dt = (\sigma_0/E)i\omega \exp(i\omega t) + (\sigma_0/\eta)\exp(i\omega t) \quad (4-87)$$

上式积分则得：

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= (1/i\omega)[(i\omega/E) + (1/E)]\sigma_0 \exp(i\omega t) \\ &= (1/E)(1 - i/\omega\tau)\sigma_0 \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (4-88)$$

则复数模量 E^* 为：

$$\begin{aligned} E^* &= \sigma(t)/\epsilon(t) = E\omega\tau/(\omega\tau - i) \\ &= E[\omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2)] + iE[\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)] \\ &= E'(\omega) + iE''(\omega) \end{aligned} \quad (4-89)$$

因此，Maxwell 模型的储能模量、损耗模量和损耗正切分别为：

$$\begin{aligned} E'(\omega) &= E[\omega^2\tau^2/(1 + \omega^2\tau^2)] \\ E''(\omega) &= E[\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)] \\ \tan\delta &= E''(\omega)/E'(\omega) = 1/(\omega\tau) \end{aligned}$$

图 4-62 是按这些关系式给出的图像。低频时，应变主要来自黏壶，储能模量很低；很高频率时，在振动周期内黏壶来不及产生运动，应变主要由弹簧贡献，储能模量就等于弹簧的模量；只有在中等频率时，弹簧和黏壶同时运动，储能模量随频率迅速上升。损耗模量在低频和高频时都近于零，因为黏壶运动低频时太慢，高频时又来不及，使黏壶中切变速率极小，所以损耗近乎零。在中等频率时，黏壶运动大，切变速率也大，损耗模量增大，在 $\omega = 1/\tau$ 时达最大值。这些特点定性符合实际聚合物的黏弹行为，但 $\tan\delta = 1/(\omega\tau)$ 却与实际聚合物的表现不符。

综上所述，Maxwell 模型能定性描述聚合物的应力松弛和动态力学行为，定义出聚合物黏弹性的重要参数 τ 。但是它给出的是一个松弛时间而不是时间谱，并且它不能模拟蠕变，因为它的蠕变相当于牛顿流体的流动，而实际聚合物的蠕变要复杂得多。Maxwell 模型也不能模拟交联聚合物的应力松弛过程。

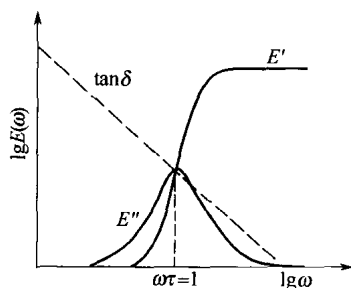
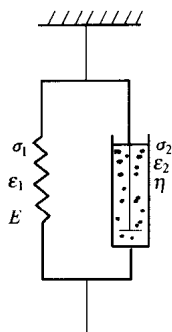


图 4-62 Maxwell 模型的动态黏弹行为



(2) Voigt 模型 Voigt 模型由一个理想弹簧与一个理想黏壶并联而成 (图 4-63)。其特点是弹簧和黏壶上的应变相同, 而总应力等于作用在弹簧和黏壶上的应力之和。故 Voigt 模型的运动方程式为:

$$\sigma(t) = E\varepsilon + \eta(d\varepsilon/dt) \quad (4-90)$$

Voigt 模型可以用来模拟交联聚合物的蠕变过程。蠕变过程中, 应力维持不变, $\sigma(t) = \sigma_0$, 因而, 式 (4-90) 可变成:

$$\sigma_0/E = \varepsilon + (\eta/E)(d\varepsilon/dt) \quad (4-91)$$

$$\text{积分得} \quad \varepsilon(t) = (\sigma_0/E)[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (4-92)$$

这表明应变的响应也具有指数变化形式, 蠕变的松弛时间 $\tau = \eta/E$ 又称作推延时间, 同样是 Voigt 模型的特征时间常数。

图 4-63 Voigt 模型

蠕变过程也可以用蠕变柔量来表示:

$$D(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0 = (1/E)[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (4-93)$$

用 Voigt 模型描述动态力学行为时, 令 $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \exp(-t/\tau)$, 则运动方程为:

$$\sigma(t) = E(1 + i\omega\tau)\varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (4-94)$$

复数柔量为:

$$\begin{aligned} D^* &= \varepsilon(t)/\sigma(t) = (1/E)[(1 - i\omega\tau)/(1 + \omega^2\tau^2)] \\ &= D/(1 + \omega^2\tau^2) - iD\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) = D'(\omega) - iD''(\omega) \end{aligned} \quad (4-95)$$

储能柔量 $D'(\omega)$ 、损耗模量 $D''(\omega)$ 和 $\tan\delta$ 分别为:

$$\begin{aligned} D'(\omega) &= D/(1 + \omega^2\tau^2) \\ D''(\omega) &= D\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) \\ \tan\delta &= D''(\omega)/D'(\omega) = \omega\tau \end{aligned}$$

图 4-64 是 Voigt 模型的动态力学行为的描述, 上述关系的图像如图所示, $D'(\omega)$ 和 $D''(\omega)$ 的曲线形状与实际聚合物的黏弹性定性相符, 但 $\tan\delta$ 的形状仍与实际情况不符。与 Maxwell 模型正相反, Voigt 模型不能描述聚合物的应力松弛, 因为应力松弛过程中, $d\varepsilon/dt = 0$, 则运动方程式 (4-91) 变成虎克定律。但 Voigt 模型受黏壶的黏度限制, 体系不可能发生瞬时形变。此外, 由于模拟蠕变过程时没有永久形变, Voigt 模型不能模拟线型聚合物的蠕变过程。

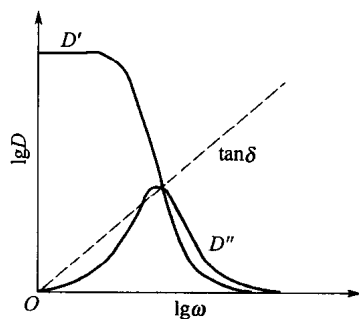


图 4-64 Voigt 模型的
动态力学行为

所以, 上述这两个简单模型都只能模拟实际聚合物黏弹性的部分行为, 均有不足之处。在这两个模型基础上, 人们又提出三元件、四元件、多元件模型, 虽然对 Maxwell 模型和 Voigt 模型的不足有所改进, 但是模型只能帮助我们认识

黏弹性现象, 而不可能揭示黏弹性本质和解释聚合物为何具有很宽的松弛时间谱, 不能解决聚合物结构与黏弹性的关系。因而这儿不再逐一介绍这些模型。对于后来发展起来的可从理论上大概估计聚合物力学行为的分子理论, 由于涉及很多数学处理, 本章也不介绍。

3. 黏弹性与时间、温度的关系——时温等效原理

前面已经讨论过高分子的链段运动或整个分子运动都需要一定的时间, 称作松弛时间。温度升高, 松弛时间缩短。因此, 同一个力学松弛现象, 既可在较高温度、用较短时间观察到, 也可在较低温度、用较长时间观察到。即升高温度和延长观察时间对于分子运动是等效

的，对于聚合物黏弹行为也是等效的。这就是时温等效原理。

根据时温等效原理，聚合物试样在不同温度下的黏弹性行为可通过时间标尺的变化联系起来。如图 4-65 所示，在 T_1 和 T_2 时的蠕变柔量 $D(t)$ 与对数时间 $\lg t$ 的关系曲线，或者

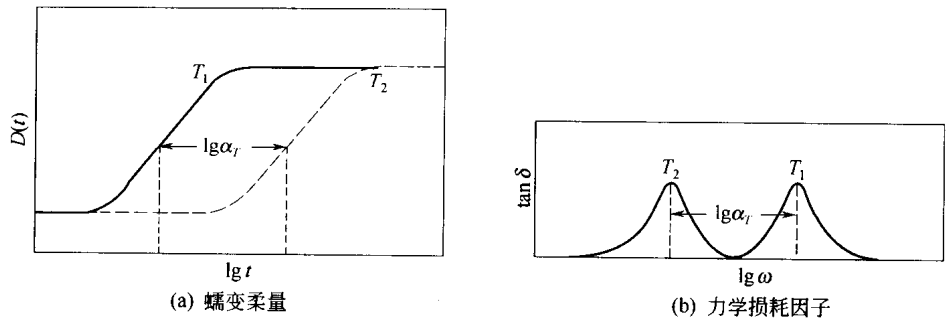


图 4-65 时温等效作图法示意图

内耗 $\tan \delta$ 与对数频率 $\lg \omega$ 的关系曲线可通过将时间坐标轴或频率坐标轴移动一定距离 $\lg \alpha_T$ 而彼此叠合起来。也即在温度 T_1 和时间 t_1 下的柔量等于温度 T_2 和时间 $t_2 (= t_1 / \alpha_T)$ 下的柔量，在 T_1 和 ω_1 时的内耗等于 T_2 和 $\omega_2 (= \omega_1 \alpha_T)$ 时的内耗。 α_T 叫做位移因子，表示时间坐标或频率坐标的移动量。利用这个原理可以将一系列不同温度下、有限时间内测得的黏弹性结果叠加成在某一恒定的参考温度下，相当长时间范围内的黏弹性参数的变化曲线。这种叠加曲线又称为组合曲线或主曲线。

作叠合曲线时，只进行水平移动叠加常常得不到光滑曲线，这是由于温度的改变不但改变了分子运动的能量，而且改变了运动单元的微环境，使密度发生变化，密度改变影响黏弹性参数。因此，作叠合曲线前要将不同温度下测得的实验曲线作垂直移动，称垂直校正。如图 4-66 所示，曲线 1 先作垂直移动至曲线 1' 的位置，然后再作水平移动与曲线 2 叠合，这样就能得到正确的光滑的组合曲线。

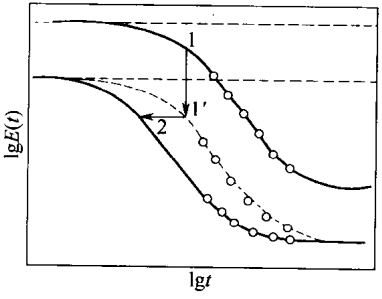


图 4-66 作叠合曲线时的垂直校正示意图

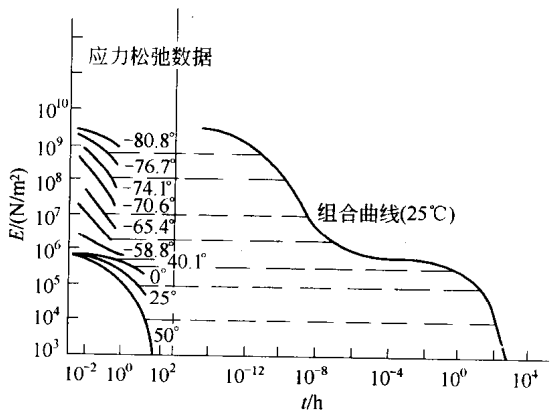


图 4-67 利用时温等效原理将不同温度下测得的聚异丁烯的应力松弛数据转换成 $T = 25^\circ \text{C}$ 时的数据

图 4-67 是利用时温等效原理得出的 $T = 298 \text{ K}$ 的聚异丁烯的组合曲线，图左边的一些曲线是在曲线旁所标温度下实验测得的经过垂直校正的折合应力松弛曲线。右边的曲线是将左边曲线沿对数时间轴移动，直至它们均与 298 K 的曲线叠合而得到的 298 K 下的组合曲线。

画组合曲线时，任何温度均可选作参考温度，但所选参考温度不同，各实验曲线向参考温度移动的量不同。图 4-68 呈现的是图 4-67 中每根折合应力松弛曲线构成组合曲线时必须沿 $\lg t$ 坐标轴移动的量与温度的关系。

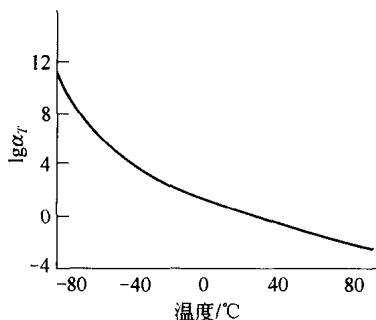


图 4-68 位移因子与温度的关系

已经发现, 若取 T_g 作为参考温度, 则几乎对于所有非晶态聚合物, 移动因子的对数 $\lg \alpha_T$ 与 $(T - T_g)$ 之间的关系可用 WLF 方程表示, 即

$$\lg \alpha_T = -17.44(T - T_g)/(51.6 + T - T_g) \quad (4-96)$$

此方程适用温度范围为 $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ 。利用此方程可以直接计算各种温度下测得的曲线的移动量, 或者根据 WLF 方程先作 $\lg \alpha_T$ 对 $(T - T_g)$ 的图, 然后从曲线上找到所需的各温度下的 $\lg \alpha_T$ 值, 根据这些数据确定各实验曲线的水平移动量, 绘制出组合曲线。

4. 测定聚合物黏弹性的实验方法

测定聚合物黏弹性的方法很多, 从原理上可分为静态法、自由振动法、非共振强迫振动法、强迫振动法和声波传播法。各种方法的测定频率不同, 可根据聚合物材料的性质选择适宜的方法。这儿简单介绍几种常用方法。

(1) 高温蠕变仪与应力松弛测定仪 高温蠕变仪如图 4-69 所示, 可在 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 精确地测定聚合物的蠕变。但聚合物试样必须是直径 2.5 mm 、长度 30 cm 的单丝, 它受到下夹具和 20 g 荷重的拉力, 试样随时间被拉长。用螺旋测微计调节试样位置, 保持差动变压器的铁蕊位置不变, 由测微计的读数知试样伸长情况, 测微计精度为 0.01 mm 。恒温油浴温度控制精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 测定一个温度下的蠕变曲线需 20 h 。

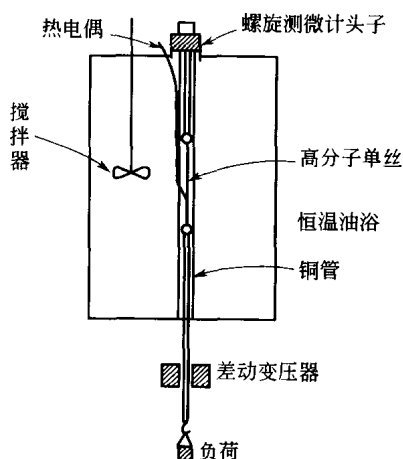


图 4-69 高温蠕变仪示意图

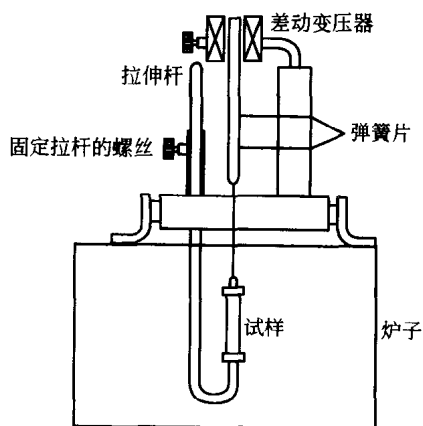


图 4-70 应力松弛仪示意图

图 4-70 是应力松弛仪的示意图。通过一个模量比试样大得多的弹簧片的位置变化来测定试样的应力松弛。当试样被拉杆拉长时, 弹簧片向下弯曲, 在试样应力松弛过程中, 弹簧片逐渐回复原状。用差动变压器测量弹簧片的回复形变, 然后换算成应力。

(2) 动态扭摆仪 动态扭摆仪的原理示于图 4-71 (a)。聚合物试样一端固定, 另一端与一自由转动的惯性体相连。当外力使惯性体扭转一个角度时, 试样受扭转而变形, 除去外力后, 试样的弹性回复力使惯性体开始作扭转自由振动, 故称此装置为扭摆。由于试样内部高分子的内摩擦作用, 振动受阻尼衰减, 振幅随时间推延而减小, 得图 4-71 (b) 那样的振动曲线。

自由振动的运动方程式是:

$$I(d^2\theta/dt^2) + KG^* \theta = I(d^2\theta/dt^2) + K(G' + iG'')\theta = 0 \quad (4-97)$$

式中 I 是转动惯量； θ 是扭转角； G^* 是复数剪切模量； K 是与试样形状和尺寸有关的常数。假定 G^* 与频率无关，则解方程得：

$$\theta(t) = \theta_0 \exp[(i\omega - \alpha)t] = \theta_0 \exp(i\omega t) \exp(-\alpha t) \quad (4-98)$$

式中 ω 是角频率； α 是衰减因子。将式 (4-98) 代入式 (4-97) 得：

$$-I(\alpha^2 - \omega^2) + 2i\omega\alpha I = KG' + iKG''$$

从而解得：

$$G' = I(\omega^2 - \alpha^2)/K \approx I\omega^2/K$$

$$G'' = 2\omega\alpha I/K$$

$$\tan\delta = G''/G' \approx 2\alpha/\omega$$

$$G = |G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} = I(\omega^2 + \alpha^2)/K \approx I\omega^2/K \quad (4-99)$$

设振动周期为 P ，则 $\omega = 2\pi/P$ ，对于横截面为矩形的试样， $K = CD^3\mu/16L$ ，所以此试样动态模量为：

$$G = 64\pi^2 LI / (CD^3 \mu P^2) \quad (4-100)$$

式中 C 、 D 和 L 分别为试样的宽、厚度和长度； μ 为试样形状因子，取决于试样的 C/D 值。由上式可见，聚合物试样的动态模量与试样尺寸、形状、体系的转动惯量和振动周期有关。实验时，试样和转动惯量选定以后，动态模量就由振动周期决定，与 P^2 成正比。

扭摆实验测出的是振幅（转角） A_i 和周期 P ，定义对数减量（又称力学阻尼） Δ 为：

$$\Delta = \ln A_i / A_{i+1} = (1/n) \ln A_i / A_{i+n} \quad (4-101)$$

式中 A_i 、 A_{i+1} 、 A_{i+n} 分别为第 i 、 $i+1$ 和 $i+n$ 个振动的振幅； n 为正整数。因为 $A_n/A_{n+1} = \theta_n/\theta_{n+1}$ ，所以

$$\Delta = (1/n) \ln(\theta_n/\theta_{n+1}) = \alpha P \approx \pi \tan\delta \quad (4-102)$$

实验时，选用尺寸适当的试样，调节转动惯量，使扭摆振动频率达 1 Hz。变化温度测定各温度下的振动周期和振动曲线，按式 (4-100) 和式 (4-101) 计算出试样的动态模量和力学阻尼，做出模量和阻尼对温度的曲线。

扭辫法是扭摆法的一种延伸，原理和仪器均与扭摆法相似，差别只在于扭辫法是将试样涂布在玻璃纤维编的辫子上，测定聚合物与辫子复合物的 P 和 Δ 值，计算出相对动态模量和内耗。此法优点是试样用量少，可以少于 100 mg，可测黏液状的聚合物。现在扭摆和扭辫仪测定都已完全自动化，数据自动处理成温度谱或时间谱。

(3) 动态黏弹仪 (Rheovibron) 动态黏弹仪是非共振受迫振动法使用的典型仪器，由 20 世纪 50 年代末日本的高柳素夫发明，仪器示意于图 4-72。仪器通常有几种测量频率可供选择，温度由控温系统控制，可选择等速升温速率亦可维持恒定温度。薄片或纤维状试样两端经过夹具、连杆分别与驱动器、应力传感器和位移检测器相连，试样在恒定的预张力下由驱动器施加所选择的固定频率的正弦伸缩振动，由应力传感器和位移检测器分别检测出相同振动频率的正弦应力和应变信号，由信号处理器处理后仪器直接给出 E' 、 E'' 和 $\tan\delta$ 。最后给出 E' 、 E'' 和 $\tan\delta$ 对温度 T 或时间 t 的谱图。

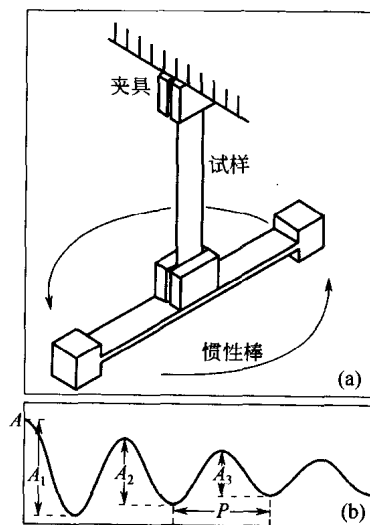


图 4-71 扭摆仪原理图 (a)
及阻尼振动曲线 (b)

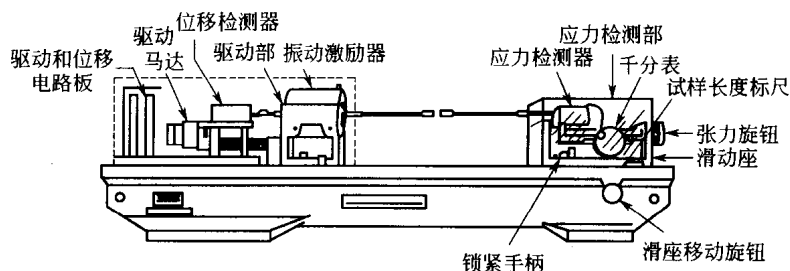


图 4-72 动态黏弹仪示意图

第三节 聚合物的电学性能

高分子材料具有优异的电学性能，在电子和电工技术上得到了极为广泛的应用。了解聚合物的电学性能和研究高分子材料的电学性能与其结构的关系具有重要应用和理论意义。一方面可以为电子和电工技术界选择材料提供数据，为合成预定电学性能的高分子材料及开发具有特殊电磁功能的聚合物材料提供理论依据；另一方面利用聚合物的电学性质能十分灵敏地反映其内部结构变化的特点，可深入探讨聚合物结构与其分子运动状况的关系。本节主要讨论聚合物的介电性能、导电性能和静电现象及其与高分子结构的内在联系。

一、聚合物的极化和介电性能

1. 电介质在外电场中的极化现象及介电系数

(1) 分子极化 将一个分子置于外电场作用下，分子中的电荷分布发生变化，此现象称为分子极化，它包括电子极化、原子极化和取向极化。电子极化是指在外电场中每个原子的价电子云相对于原子核的位移。由于电子运动速度快，所以电子极化过程极短，只需 $10^{-15} \sim 10^{-13}$ s。原子极化是指外电场造成不同原子核相互间发生位移。原子质量较电子大，所以极化时间比电子极化长，约 10^{-13} s 以上。这两种极化通称诱导极化或变形极化。由于诱导极化使分子的正、负电荷重心位置发生变化，非极性分子的正、负电荷重心不再重合，极性分子的正、负电荷重心距离进一步拉大。电荷量与正、负电荷之间距离的乘积称为偶极矩 $\vec{\mu}$ ，由诱导极化引起的偶极矩称作诱导偶极矩 $\vec{\mu}_1$ ，它与有效电场强度（真正作用在分子上的电场强度） E_1 成正比，在国际单位制中，

$$\vec{\mu}_1 = \epsilon_0 \alpha_d E_1 = \epsilon_0 (\alpha_e + \alpha_a) E_1 \quad (4-103)$$

式中 ϵ_0 为真空介电常数又称真空电容率， $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m； α_d 为形变极化率，是电子极化率 α_e 和原子极化率 α_a 之和，其大小取决于分子中电子云的分布情况，与温度和外电场强度无关。非极性分子在外电场作用下只发生诱导极化，产生的偶极矩即 $\vec{\mu}_1$ 。

极性分子的正、负电荷中心不重合，自身带有固有偶极子，所以极性分子在电场中时，除产生诱导偶极矩外，偶极子沿电场方向择优排列（见图 4-73），称作取向极化或偶极极化。取向极化因需克服偶极子本身的惯性和旋转阻力，故所需时间比诱导极化长得多，约为 10^{-9} s。温度提高，分子热运动加剧，有碍取向极化，所以取向极化产生的取向偶极矩除与有效电场强度有关外，还与温度有关。取向极化产生的取向偶极矩 $\vec{\mu}_2$ 为：

$$\vec{\mu}_2 = \epsilon_0 \alpha_\mu E_1 \quad (4-104)$$

取向极化率 α_μ 除与极性分子的固有偶极矩 $\vec{\mu}_0$ 的平方成正比外，也与温度有关，随温度增高

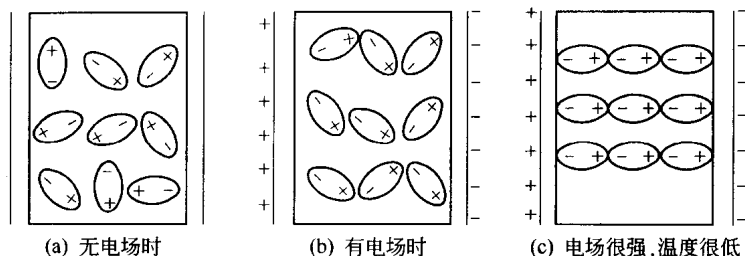


图 4-73 极性分子取向极化作用示意图

而下降。

$$\alpha_{\mu} = \bar{\mu}_0^2 / (3kT\epsilon_0) \quad (4-105)$$

式中 k 为波兹曼常数； T 为温度； ϵ_0 是真空介电常数。

极性分子在外电场中，发生上述三类极化，产生的总平均偶极矩 $\bar{\mu}$ 是诱导偶极矩 $\bar{\mu}_1$ 和取向偶极矩 $\bar{\mu}_2$ 之和，总极化率为三种极化率之和。

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2 = \epsilon_0 \alpha_d E_1 + \epsilon_0 \alpha_{\mu} E_1 = \epsilon_0 (\alpha_e + \alpha_a + \alpha_{\mu}) E_1 = \epsilon_0 \alpha E_1 \quad (4-106)$$

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_{\mu} \quad (4-107)$$

除诱导极化和取向极化外，还有一种发生在非均相介质界面处的极化，它是在外电场作用下因介质中的电子或离子在界面处堆积造成的，称为界面极化。这种极化需要几分之一秒到几分钟，甚至更长的时间，因此需使用低频测量。界面极化现象可用于研究高分子多相体系的界面行为。

(2) 介电常数及其与分子极化率的关系 普通物理学中已经阐述过，如果在真空中使两个平行板上分别带上正负电荷，则两板之间产生一电场。带等量异号电荷的无限大极板间的电场强度 E_0 与电荷密度（单位面积的电荷量） σ 成正比：

$$E_0 = \sigma / \epsilon_0 \quad (4-108)$$

比例系数为真空介电常数倒数。如果两极板间插入电介质，由于电介质极化，其表面产生束缚电荷（图 4-74），而产生一个与极板电场方向相反的附加电场。如果平行极板的带电量不变，则电介质中的电场强度 E 比真空中的低得多，与 σ 成正比，与电介质的介电常数 ϵ 成反比：

$$E = \sigma / \epsilon \quad (4-109)$$

电介质的介电常数 ϵ 比真空介电常数大，其大小反映了电介质的极化程度。实际应用中，常采用相对于 ϵ_0 的倍数 ϵ_r 来表示介电常数的大小，称为相对介电常数。

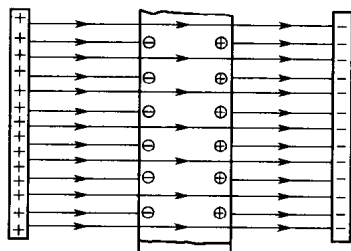


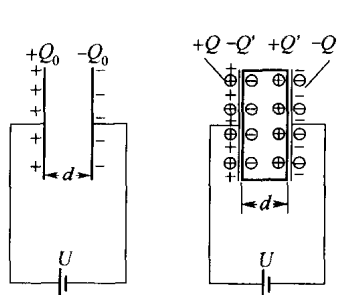
图 4-74 电介质中的场强

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0 \quad (4-110)$$

ϵ_r 有时简称为介电常数，是个无量纲量，真空中为 1，其他情况下大于 1。 ϵ_r 表示了电介质储存电荷的能力大小，其值越大，储存电荷越多，作为电介质使用的聚合物，介电常数越大越好。

介电常数和极化率分别表征电介质极化行为的宏观物理量和微观物理量，如何将两者联系起来呢？下面简单介绍一下两者关系方程的推导。

图 4-75 所示是平行板电容器，极板面积为 S ，两极板之间距离为 d ，当 $S \gg d$ 时，可



(a) 板间是真空

(b) 板间有电介质

图 4-75 平行板电容器上的电荷

将极板电荷看成是均匀分布的。加外电压 U 于电容上时，电场强度 E 为：

$$E = U/d \quad (4-111)$$

只与电压有关，与电容器中有无电介质无关。真空时，两极板上所带电荷密度分别为 σ_0 和 $-\sigma_0$ ，则电场强度为：

$$E = \sigma_0/\epsilon_0 \quad (4-112)$$

充满电介质后，因介质极化产生束缚电荷，设其面密度为 σ' ，这样使两极板上的电荷密度分别成为 $(\sigma_0 + \sigma')$ 和 $-(\sigma_0 + \sigma')$ ，则电场强度为：

$$E = (\sigma_0 + \sigma')/\epsilon \quad (4-113)$$

由式 (4-113)、式 (4-112) 和式 (4-110) 解得：

$$\sigma' = E\epsilon_0\epsilon - E\epsilon_0 = E\epsilon_0(\epsilon - 1) \quad (4-114)$$

σ' 表示了电介质极化程度的大小，此式就将电介质极化程度与其介电常数和电场强度联系起来了。

(3) 聚合物结构对介电常数的影响 介电常数的大小取决于介质的极化，而介质的极化与其分子结构和所处状态有关。前述三种极化中，取向极化对介质极化贡献最大，非极性聚合物不发生取向极化，所以介电常数都较小，约 2 左右；极性聚合物由于除能诱导极化外还发生取向极化，所以介电常数较大，并随聚合物极性增加而增大。

分子的极性大小可用偶极矩大小来衡量，聚合物大分子与小分子一样，分子偶极矩是分子中所有键矩的矢量和。一般聚合物材料的聚合度都大于 100，因此可以忽略链端效应，而用重复结构单元的偶极矩作为高分子极性的一种指标。高分子重复单元的偶极矩也是它所含的所有键矩的矢量和。表 4-8 列出了一些共价键的键矩。

表 4-8 一些共价键的键矩

键	C—C	C=C	C—H	C—N	C—O	C=N	C—F	C—Cl	C=O	C≡N
键矩/D	0	0	0.4	0.45	0.7	1.4	1.81	1.86	2.4	3.1

由于高分子可以产生各种各样构象，除刚性高分子外，其他柔性高分子的偶极矩只能是其所有构象的贡献的平均值，因而用均方偶极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 表示。如果每个重复结构单元的偶极矩为 $\vec{\mu}_0$ ，则由 N 个单元构成的高分子链的均方偶极矩 $\langle \mu^2 \rangle$ 为：

$$\langle \mu^2 \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_{0i} \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_{0j} \right\rangle = N\mu_0^2 [1 + (1/N) \sum \langle \cos \theta_{ij} \rangle] \quad (4-115)$$

式中 θ_{ij} 为第 i 个和第 j 个重复单元偶极矩之间的夹角。在各重复单元偶极矩取向彼此平行，高分子链只有一种构象的极端情况下，分子的极性最大。此时有：

$$\sum_{i \neq j} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = N^2 - N$$

$$\vec{\mu} = N \vec{\mu}_0 \quad (4-116)$$

高分子的极性一方面与化学键的极性有关，一方面与分子结构的对称性有关。化学键键矩越大，分子极性越高，介电常数越大；对称性愈高，分子极性愈小，介电常数越小。例如聚氯乙烯与聚丙烯，虽然两者的重复单元结构都不对称，但因 C—Cl 键矩比 C—C 的高得多，致使聚氯乙烯分子极性远大于聚丙烯，两者介电常数相差 1 以上；而聚乙烯的 C—H 键与聚四氟乙烯的 C—F 键的键矩相差很大，前者极性很低，后者却较高，但由于两种高分子

的结构都十分对称，都为非极性高分子，甚至后者的介电常数还稍低于前者。主链有不对称碳原子的聚合物，其电荷分布的对称性与立体构型有关。对于同一聚合物而言，全同立构的高分子上电荷分布最不对称，其介电常数高，间同立构的对称性最好，介电常数低，而无规立构聚合物的介电常数居中。

极性基团在分子中的位置对介电常数也有影响。主链上的极性基团及与刚性主链相连的极性侧基的活动性较小，对介电常数影响小，而侧链上的，特别是柔性侧链上的极性基团活动性大，则对介电常数的贡献大。

聚合物所处物理状态对分子活动性影响极大，所以介电常数强烈地依赖于聚合物所处状态。对于带极性基团的聚合物，从玻璃态到高弹态再至黏流态，其介电常数依次提高。例如聚氯乙烯的介电常数室温下为 3.5，而达其玻璃化温度以上时，则升至 15。又如聚氯乙烯的极性的氯基团密度仅聚氯乙烯的一半，可是室温下介电常数却是后者的三倍，这就是因为室温下前者处高弹态，后者处玻璃态。

此外，支化、交联、拉伸等都对介电常数有影响。支化使分子之间作用减弱，致使介电常数上升，而交联和拉伸限制链段运动，而使介电常数下降。表 4-9 列出一些常见聚合物的介电常数。聚合物按偶极矩或对应介电常数大小分为四类：①非极性聚合物， $\bar{\mu} = 0 \text{ D}$ ， $\epsilon = 2.0 \sim 2.3$ ；②弱极性聚合物， $0 < \bar{\mu} \leq 0.5 \text{ D}$ ， $\epsilon = 2.3 \sim 3.0$ ；③中等极性聚合物， $0.5 < \bar{\mu} \leq 0.7 \text{ D}$ ， $\epsilon = 3.0 \sim 4.0$ ；④强极性聚合物， $\bar{\mu} > 0.7 \text{ D}$ ， $\epsilon = 4.0 \sim 7.0$ 。

表 4-9 常见聚合物的介电常数 (60 Hz, 常温)

聚 合 物	ϵ	聚 合 物	ϵ
聚四氟乙烯	2.0	乙基纤维素	3.0~4.2
四氟乙烯-六氟丙烯共聚物	2.1	聚酯	3.00~4.36
聚 4-甲基-1-戊烯	2.12	聚砜	3.14
聚丙烯	2.2	聚氧乙烯	3.2~3.6
聚三氟氯乙烯	2.24	聚甲基丙烯酸甲酯	3.3~3.9
低密度聚乙烯	2.25~2.35	聚酰亚胺	3.4
乙丙共聚物	2.3	环氧树脂	3.5~5.0
高密度聚乙烯	2.30~2.35	聚甲醛	3.7
ABS 树脂	2.4~5.0	尼龙 6	3.8
聚苯乙烯	2.45~3.10	尼龙 66	4.0
高抗冲聚苯乙烯	2.45~4.75	聚偏氯乙烯	4.5~6.0
乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	2.5~3.4	酚醛树脂	5.0~6.5
聚苯醚	2.58	硝化纤维素	7.0~7.5
硅树脂	2.75~4.20	三聚氰胺甲醛树脂	7.9
聚碳酸酯	2.97~3.17	聚偏氯乙烯	8.4

2. 介电损耗

电介质在交变电场中，由于电导损耗和松弛损耗而消耗一部分电能，使介质本身发热，这种现象称为介电损耗。

(1) 介电损耗的表征 在电容量为 C_0 的真空电容器的极板上，施加一个交流电压 $U = U_0 \exp(i\omega t)$ 时，所产生的电流 I_i 总是超前电压 90° 相位 [图 4-76 (a)]。即

$$I_i = C_0 (dU/dt) = i\omega C_0 U \tag{4-117}$$

式中 U 是电压的峰值； $i = (-1)^{1/2}$ ； ω 为交流电压的角频率。可见 I_i 的电功率 $P_i = I_i U \cos 90^\circ = 0$ ，所以真空电容器是无能量损耗的理想电容器。

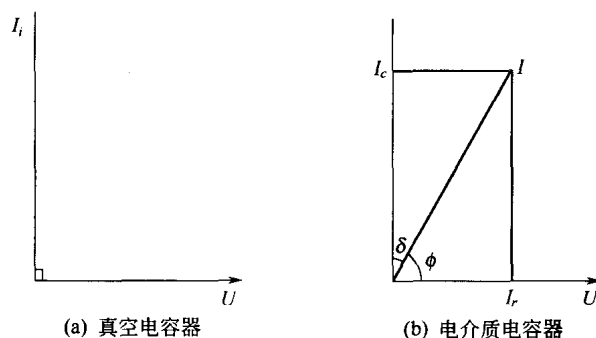


图 4-76 交流电场中电容器的电流与电压向量关系图

但是将电介质充入此电容器，仍加同样交流电压 U 时，则电容 $C = \epsilon^* C_0$ ， ϵ^* 为复数介电常数。此时流过电容器的电流 I 为：

$$I = C(dU/dt) = \epsilon^* C_0(dU/dt) = i\omega\epsilon^* C_0 U = i\omega\epsilon' C_0 U + \omega\epsilon'' C_0 U \quad (4-118)$$

可见式中第一项电流与电压的相位角相差 90° ，相当于流过“纯电容”的电流，以 I_c 表示，称为容性无功电流。第二项电流与电压同相位，相当于流过“纯电阻”的电流，即损耗的能量，以 I_r 表示，称为有功电流，则

$$I = I_c + I_r \quad (4-119)$$

图 4-76 (b) 图示了这三种电流矢量间的关系。流过电介质的电流 I 与外加交变电压 U 的相位角 $\phi = 90^\circ - \delta$ 。 I 与 I_c 夹角 δ 为损耗角，它与 I_c 和 I_r 有如下关系：

$$\tan\delta = I_r/I_c = (\omega\epsilon'' C_0 U)/(\omega\epsilon' C_0 U) = \epsilon''/\epsilon' \quad (4-120)$$

$\tan\delta$ 称为介电损耗角正切，是通常用以表征材料介电损耗大小的物理量，是每周期内介质损耗的能量 $P_r (= I_r U)$ 与介质储存能量 $Q_c (= I_c U)$ 的比值。而由上式得：

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta$$

即 ϵ'' 正比于 $\tan\delta$ ，因而常常用 ϵ'' 来表示材料介电损耗的大小，称为介电损耗因子。

表 4-10 列出了一些常见聚合物的介电损耗角正切值，大多数在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 之间，表示

表 4-10 常见聚合物的介电损耗角正切 $\tan\delta$ (20 $^\circ\text{C}$, 50 Hz)

聚 合 物	$\tan\delta \times 10^4$	聚 合 物	$\tan\delta \times 10^4$
聚四氟乙烯	<2	环氧树脂	20~100
聚乙烯	2	硅橡胶	40~100
聚丙烯	2~3	氯化聚醚	100
四氟乙烯-六氟丙烯共聚物	<3	聚酰亚胺	40~150
聚苯乙烯	1~3	聚氯乙烯	70~200
交联聚乙烯	5	聚氨酯	150~200
聚砒	6~8	ABS 树脂	40~300
聚碳酸酯	9	氯丁橡胶	300
聚三氟氯乙烯	12	尼龙 6	100~400
聚对苯二甲酸乙二醇酯	10~20	氟橡胶	300~400
聚苯醚	20	醋酸纤维素	100~600
天然橡胶	20~30	尼龙 66	140~600
丁苯橡胶	30	聚甲基丙烯酸甲酯	400~600
丁基橡胶	30	丁腈橡胶	500~800
聚甲醛	40	酚醛树脂	600~1000
聚邻苯二甲酸二丙烯酯	80	硝化纤维素	900~1200

损耗功率只是容性无功功率的百分之一至万分之一，还是比较小的。聚合物作为高频绝缘材料，如线圈、微波元件、通讯电缆等的绝缘层或电容器材料时，不容许有大介电损耗，否则不但浪费电能，还引起聚合物发热、老化变质以至破坏，所以要求选用 $\tan\delta$ 值尽可能小的聚合物材料。但是，对于聚合物的高频干燥、塑料薄膜高频焊接以及大型聚合物制品的高频热处理等，则要求 $\tan\delta$ 大些好。

(2) 影响介电损耗的因素 聚合物分子本身结构是影响其介电损耗的内因。分子极性愈大，极性基团密度愈大，则介电损耗愈大。而外界条件的影响也很大，简单分析如下：

① 频率 在交变电场中介质极化时，介质的复介电常数 ϵ^* 与极化率间的关系为：

$$(\epsilon^* - 1)/(\epsilon^* + 2) = (N/3\epsilon_0)[\alpha_d + \alpha_\mu/(1 + i\omega\tau^*)] \quad (4-121)$$

式中 N 为单位体积中的分子数； ϵ_0 为真空介电常数； α_d 、 α_μ 分别为诱导和取向极化率； τ^* 为偶极松弛时间。在交变电场的角频率 ω 趋于 0 和 ∞ 时，则上式分别成为：

$$(\epsilon_s - 1)/(\epsilon_s + 2) = (N/3\epsilon_0)(\alpha_d + \alpha_\mu) \quad \text{和} \quad (\epsilon_\infty - 1)/(\epsilon_\infty + 2) = (N/3\epsilon_0)\alpha_d$$

两式中， ϵ_s 和 ϵ_∞ 分别为静电介电常数和光频时的介电常数。联立上面三个方程式，解得：

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau) \quad \tau = \tau^*(\epsilon_s + 2)/(\epsilon_\infty + 2) \quad (4-122)$$

上式称为 Debye 色散方程式。将 ϵ^* 分解成实部和虚部两部分，则得到下面三式：

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2\tau^2) \quad (4-123)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2) \quad (4-124)$$

$$\tan\delta = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau/(\epsilon_s + \omega^2\tau^2\epsilon_\infty) \quad (4-125)$$

由上面三个方程可见，当 $\omega \rightarrow 0$ 时， $\epsilon' \rightarrow \epsilon_s$ ， $\epsilon'' \rightarrow 0$ ，即所有极化都有充足的时间， ϵ' 达最大值 ϵ_s ，能量损耗最小；当 $\omega \rightarrow \infty$ 时， $\epsilon' \rightarrow \epsilon_\infty$ ， $\epsilon'' \rightarrow 0$ ，即在无限大频率下，偶极子来不及随电场变化，无取向极化，只有诱导极化， ϵ' 成光频时的介电常数 ϵ_∞ ，损耗也小，也趋于 0。将 ϵ'' 对 ω 求导，得 $\omega\tau = 1$ ，此时 ϵ'' 达极大值：

$$\epsilon''_m = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2 \quad (4-126)$$

比较式 (4-125) 和式 (4-124) 可见， $\tan\delta$ 与 ω 的关系同 ϵ'' 的相似，只是 $\tan\delta$ 的最大值出现在 $\omega\tau = (\epsilon_s/\epsilon_\infty)^{1/2}$ 时，即

$$\tan\delta_m = [(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2] \times (\epsilon_s/\epsilon_\infty)^{1/2} = \epsilon''_m \times (\epsilon_s/\epsilon_\infty)^{1/2} \quad (4-127)$$

图 4-77 表示了上面 ϵ' 、 ϵ'' 和 $\tan\delta$ 与 ω 的关系，称为 Debye 色散图。 ϵ' 和 ϵ'' 随电场频率变化的情况示于图 4-78，称作总频谱。

② 温度和电压 温度决定了介质极化过程中分子运动难易。频率一定时，温度太低，分子运动困难，极化程度小，故 ϵ' 和 ϵ'' 都低。随温度上升，介质黏度下降，极化程度提高，一方面偶极可随电场变化而取向，一方面又不完全跟得上电场变化，此时 ϵ' 迅速上升、 ϵ'' 出现峰值。温度升到足够高时，偶极子取向更容易，近乎与电场同步变化，此时 ϵ' 增至最大， ϵ'' 则下降。

外加电场电压变大时，一方面使更多的偶极按电场方向取向，增加极化程度，另一方面流过聚合物的电导电流的大小正比于电压，两者都使聚合物介电损耗增加。

③ 增塑剂和杂质 加增塑剂可降低聚合物黏度，使取向极化易于进行，对于同一频率

的电场，加非极性增塑剂使介电损耗峰向低温方向移动（见图 4-79）。加极性增塑剂，不但降低体系黏度，加快取向极化，同时还引入新的偶极损耗，使介电损耗增大，并使体系介电损耗情况复杂化。图 4-80 是聚氯乙烯中加极性的磷酸三苯酯增塑体系的介电损耗与温度的关系图，可见随增塑剂浓度增加，损耗峰从单峰变双峰再变单峰。

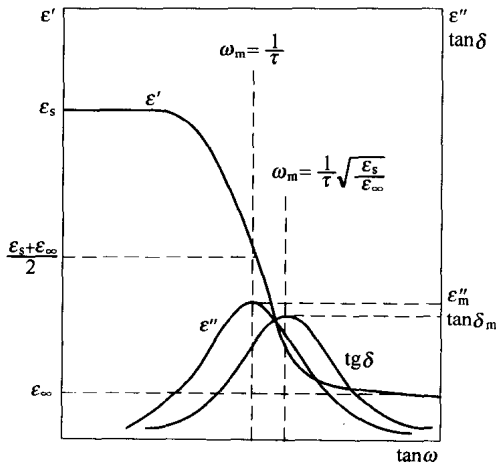


图 4-77 Debye 介电色散曲线

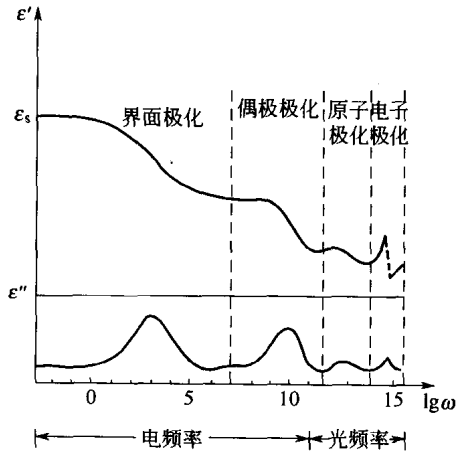


图 4-78 ε' 和 ε'' 的频率总谱

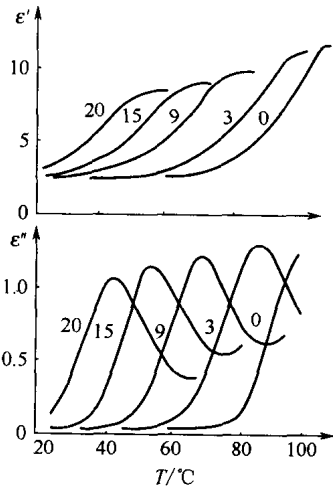


图 4-79 增塑剂含量不同的聚氯乙烯的介电常数和介电损耗与温度的关系
(频率为 60 Hz，图中数字为增塑剂联苯的百分含量)

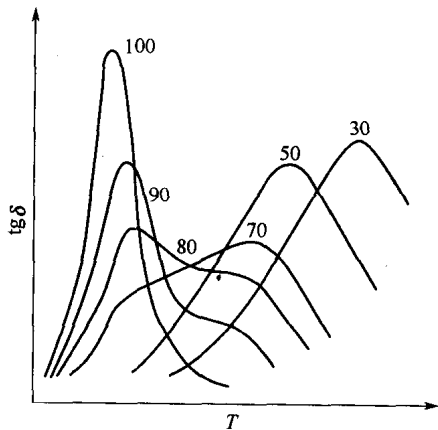


图 4-80 聚氯乙烯-磷酸三苯酯增塑体系的介电损耗-温度曲线

含导电或极性杂质（例如水、残留引发剂等）会增加聚合物的电导电流或极化率，使介电损耗增大。因此，要得到介电损耗小的聚合物，必须正确选用各种添加剂，在生产、加工和使用过程中避免引入杂质。

3. 介电松弛谱

高分子分子运动对时间和温度的依赖性在其介电性质上也得到反映。利用介电参数的变化可研究聚合物的松弛行为。在固定频率下测试聚合物试样的介电常数和介电损耗随温度的变化，或者在固定温度下测试聚合物试样的 ε'、ε'' 或 tan δ 随外电场频率的变化，可得到与分子运动有关的特征谱图，称为聚合物的介电松弛谱，前者为温度谱，后者为频率谱。

介电松弛谱图上,聚合物的介电损耗一般都出现一个以上极大值,分别对应不同尺寸的运动单元偶极子在电场中的松弛损耗。习惯上按照它们在图中出现的先后,对温度谱从高温到低温,频率谱从低频到高频,依次称为 α 、 β 、 γ 松弛损耗峰(图4-81)。

在完全非晶态的均相聚聚合物的介电谱上, α 松弛总是与高分子的链段运动相关。 β 、 γ 为次级松弛过程,对应较小运动单元的运动,主要是①极性侧基绕C-C键的旋转;②环单元的构象转变;③主链局部链段的运动等。典型的 α 松弛峰比 β 松弛峰狭,意味着大尺寸运动需要较高的活化能。而在部分结晶的聚合物中,结晶与非晶区共存,使谱图变得更为复杂。晶区的松弛过程有①晶区中高分子链段运动;②晶体表面的局部链段运动;③晶格缺陷处的基团运动等。部分结晶聚合物的介电谱上可能出现两个 α 峰,常用 α_C 和 α_A 表示,分别对应于晶区和非晶区的 α 松弛过程。用改变结晶度的办法可以确定损耗峰是属于晶区还是非晶区的。

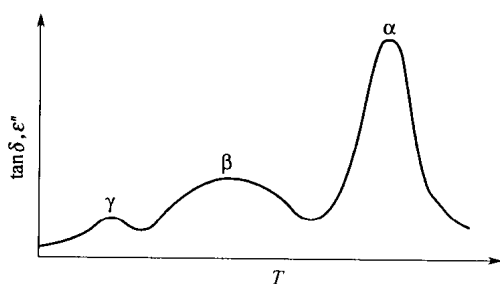


图 4-81 介电损耗温度谱示意图。

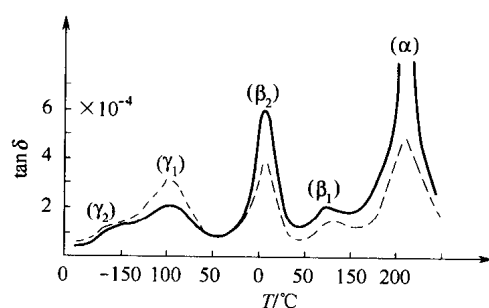


图 4-82 两种聚四氟乙烯试样的介电谱 (1 kHz)
结晶度: 实线, 90%; 虚线, 40%

理论上,非极性聚合物只有诱导极化,响应时间极快,介电常数很小,在通常电频率范围内,其分子运动几乎不能在介电松弛谱上得到反映。而实际并非如此,例如非极性的聚四氟乙烯显示清晰的介电损耗峰(图4-82),一般认为是由于轻微的氧化使分子链上带有羰基、羧基、过氧基、过氧自由基等极性基团的缘故。极性基团虽少,但破坏了原来非极性分子上电荷分布的对称性,而引起介电性质的变化。

介电性质的测试方法很多,其特点是仪器比较简单,测试方便,与动态黏弹谱仪、扭摆仪等一样是研究聚合物分子运动的重要手段,广泛应用于聚合物结构的研究中。

二、高分子的导电性

1. 导电性的表征

除特殊结构的高分子外,一般高分子都是由许多原子以共价键连接而成的,成键电子处于束缚状态,没有自由电子,除含离子的高分子电解质以外,也没有可流动的自由离子。因此,大部分高分子材料是电绝缘体。聚合物的纯度越高,其电导率越低,绝缘性越好。有时聚合物有微弱的导电性,往往是由于杂质引起的。例如,残留的微量催化剂、溶剂、各种助剂等,尤以水的影响最甚,水可离解成 H^+ 和 OH^- 离子,产生离子电导。极性聚合物含水或在高湿度空气中,表面会形成很薄的吸附水膜,使导电能力增大。多孔材料,如泡沫塑料或层压板等吸水性增加也导致导电性增加。另外,专门掺杂可提供电荷转移的小分子可使聚合物具有一定导电性。

材料的导电能力常用电导率或电阻率来表征。电导率在数值上等于电阻率的倒数。电阻率越小,电导率越大,导电性则越好。电阻定义为加在试样两端的电压与电流强度的比值,

即 $R = U/I$ ，单位为欧姆 (Ω)。电阻 R 的大小同试样尺寸有关，与长度 L 成正比，与横截面积 S 成反比。为消去试样尺寸的影响，定义电阻率 ρ 为：

$$\rho = RS/L = (US)/(IL) \quad (4-128)$$

电阻率 ρ 为材料特性常数，单位为 $\Omega \cdot \text{m}$ 。电阻率倒数为电导率 σ ，单位为 $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。依据电导率或电阻率大小将材料分为四种，如表 4-11 所示。

表 4-11 导电性评价指标

材 料	电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{m})$	材 料	电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{m})$
绝缘体	$10^{-18} \sim 10^{-7}$	$10^7 \sim 10^{18}$	导 体	$10^5 \sim 10^8$	$10^{-8} \sim 10^{-5}$
半导体	$10^{-7} \sim 10^5$	$10^{-5} \sim 10^7$	超导体	$\geq 10^8$	$\leq 10^{-8}$

微观地看，材料的导电是由于物质内存在传递电流的自由电荷，它可以是电子、空穴或正负离子，统称为载流子。在外电场作用下，载流子在物质内定向迁移，便形成电流。导电性的好坏就取决于载流子的密度 N 、所带电荷量 q 及其迁移速率 v 。迁移速率 v 正比于外电场强度 E ，即 $v = \mu E$ ，比例系数 μ 称为迁移率，是材料的特征参数。对于单位立方体（即长度和截面积均为 1）试样，产生的电流 $I_u = Nq\mu E$ ，而试样上的电压 $U_\mu = E$ 。这样就可将宏观的物理量电阻率 ρ 与这些微观量联系起来：

$$\rho = U_\mu / I_u = 1/(Nq\mu) \quad (4-129)$$

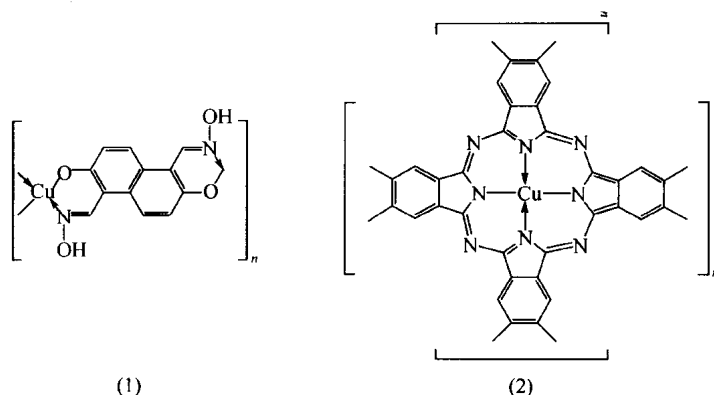
2. 聚合物的导电性与其结构的关系

分子结构是决定聚合物导电性能的内因，也是最重要的原因。饱和的非极性聚合物，例如聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯等本身不能产生导电离子，也不具备电子电导的结构条件。它们的电阻率在 $10^{16} \Omega \cdot \text{m}$ 以上，是优良的电绝缘体。极性聚合物的电绝缘性稍差，例如聚砜、聚酰胺、聚丙烯腈和聚氯乙烯等的电阻率在 $10^{12} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$ 之间，它们分子上的强极性基团可能发生微量的解离而产生导电离子。同时，极性聚合物的介电常数较大，降低了杂质离子间的库仑力，使电离平衡移动，从而增加了载流子的浓度。所以极性聚合物的电阻率低于非极性聚合物。

共轭聚合物的 π 电子具有离域化特性，可以作为载流子，并且它们在共轭体系内又有很高的迁移率，因此这类材料应该具有很高的电导率。但实际上共轭高分子电导率并不高，这是因为要实现导电，电子不仅要在分子内迁移，还必须实现分子间的迁移，这对共轭聚合物是困难的。同时，分子链本身常会有结构缺陷，使 π 电子在分子内的活动区域减小。所以，聚乙炔、聚对苯等在很好取向情况下也只是半导体。

但是，共轭聚合物材料若成纤维，则电导率大大提高。例如聚硫化氮 $(-\text{S}=\text{N}-)_n$ 是一种共轭元素高分子，能结晶成纤维状，分子间堆砌紧密，利于电子在分子间跨跃，在纤维轴方向，室温下电导率高达 $2 \times 10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，并发现它在超低温下 (0.26 K) 具有超导电性。

有机金属聚合物中所含金属离子的 d 轨道能与有机配体的 π 电子轨道交叠，使分子内电子通道得以延伸，甚至可增加分子间的轨道交叠，从而使聚合物导电性增加。例如 1,5-二甲酰-2,6-二羟基萘二肟与二价铜的配位聚合物 (1)，其电导率可达 $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。聚酞菁金属螯合物如聚酞菁铜 (2)，由于具有二维电子通道的平面结构，电导率达 $5 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。



另外，掺杂可提高聚合物的导电率，详细介绍可见第八章“功能高分子”。

三、聚合物的介电击穿

1. 介电击穿现象和击穿强度

在强电场 ($10^7 \sim 10^8$ V/m) 中，随电场强度进一步增加，电流-电压关系不再符合欧姆定律， dU/dI 逐渐下降 (见图 4-83)，即聚合物的电绝缘性随电场强度的增加而下降。当达 $dU/dI = 0$ 时，即使维持电压不变，电流会继续增大，材料从介电状态突然变成导电状态。此时大量电能迅速释放，使电极间的材料结构受破坏，这种现象称为介电击穿。称 $dU/dI = 0$ 时的电压 U_b 为击穿电压。它是介质可承受的极限电压。

击穿电压大小与试样厚度有关，为此将击穿电压与试样厚度之比值定义为击穿强度 $E_b (= U_b/d)$ ，单位为 $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$ ，它是高分子绝缘材料的又一项重要指标。

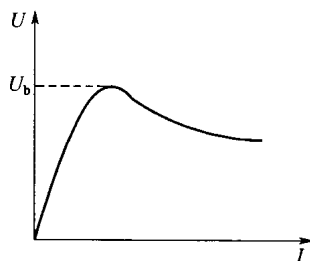


图 4-83 介电的电流-电压关系示意

2. 聚合物介电击穿机理

聚合物的介电击穿按形成机理，可分为本征击穿、热击穿和放电击穿三种。

(1) 本征击穿 在高电压电场下，电子载流子从电场获得的能量大大超过它们与周围高分子碰撞所消耗的能量，从而使高分子发生电离，产生新的电子和离子。这些新生的载流子又从电场获得能量，又与周围高分子碰撞，激发出更多的载流子，这样反复进行，使载流子雪崩似的产生，致使电流急剧上升，最后使聚合物材料被电击穿。这种击穿称本征击穿或内部击穿。

(2) 热击穿 在高电压电场下，若偶极子取向导致的介电损耗热量不能及时散发，使聚合物温度上升，引起聚合物电导率大增，电导损耗又产生更多热量，这样恶性循环下去，最后导致聚合物被烧坏。这种击穿称为热击穿。研究表明，热击穿电压随环境温度升高而按指数规律下降，随散热系数降低而下降。此外，由于热击穿过程是热量积累过程，需要一定时间，因而加电压时间和升电压速度对击穿电压有显著影响。脉冲式加压比缓慢升压下的击穿电压要高得多。

(3) 放电击穿 聚合物材料因加工不善可能在表面或内部产生气泡、裂纹等缺陷。在高电压电场下，空隙或气泡中的气体容易发生电离放电，放电时被电场加速了的电子和离子轰击聚合物表面可直接破坏高分子结构，放电产生的热量可导致高分子热降解，放电产生的臭氧、氮氧化合物等引起高分子氧化老化，从而进一步使电导率增加直至击穿材料。这种击穿

称为放电击穿，击穿通道呈树枝状。实际中，聚合物材料击穿往往是几种类型同时发生，尤以气体放电为主，特别是在较低电压长时间作用时，气体放电击穿更为突出。

四、聚合物的静电现象

两种内部结构中电荷载体的能量分布不同的物质互相接触时，电荷发生再分配，两物质分开后，将带有比接触前过量的正电荷或负电荷，此现象称为静电现象。聚合物在生产、加工和使用过程中不可避免地要与其他材料接触或摩擦，因而非常容易产生静电现象，使聚合物变成带电体。

1. 静电现象产生机理

物质互相接触时发生电荷转移，电子摆脱原子核的束缚从材料表面逸出所需的能量称为逸出功。不同物质的逸出功不同，两种金属相互接触或者电介质与金属接触时，它们之间的接触电位差与它们的逸出功之差成正比，在接触界面上形成电场，在这种电场作用下，电子将从逸出功小的物质向逸出功大的物质方向转移，直至在接触界面上形成的双电层产生的反向电位差与接触电位差相抵消为止。结果逸出功小的物质失去电子而带正电，逸出功大的物质获得电子而带负电。表 4-12 列出了一些聚合物与金接触测出的逸出功。表中逸出功排列顺序也是这些聚合物的接触起电序，任意两种聚合物接触起电，位于表中前面的聚合物必然带负电，而位于后面的带正电。两聚合物相互摩擦时，则介电常数大的带正电，小的带负电。实际上，带电符号还受摩擦方式、压力等因素影响，有时也有不符合上述规律的现象。

表 4-12 聚合物的逸出功

聚 合 物	逸出功/eV	聚 合 物	逸出功/eV
聚四氟乙烯	5.75	聚乙烯	4.90
聚三氟氯乙烯	5.30	聚碳酸酯	4.80
氯化聚乙烯	5.14	聚甲基丙烯酸甲酯	4.68
聚氯乙烯	5.13	聚乙酸乙烯酯	4.38
氯化聚醚	5.11	聚异丁烯	4.30
聚砜	4.95	尼龙 66	4.30
聚苯乙烯	4.90	聚氧化乙烯	3.95

2. 静电的危害与防止

静电的积累给聚合物加工和使用带来许多问题。合成纤维生产中，静电使许多工序难以进行。例如吸水量低于 0.5% 的干性聚丙烯腈在纺丝过程中，纤维与导辊的摩擦所产生的静电荷电压可达 15 kV 以上，若不及时设法消除，将使纤维的梳理、纺纱、牵伸、加捻、织布和打包等工序难以进行。在绝缘材料生产中，由于静电吸附尘埃和有害物质，使产品电性能大幅下降。又如静电使化纤衣服吸尘，脱衣时，会发出放电响声，在暗处还可见到放电的辉光，击痛皮肤；涤纶膜为底基的录音带和电影胶片因静电吸尘使其音质和清晰度下降；静电放电还会引起烧蚀以至发生火灾。

防止静电危害的发生，可从抑制静电的产生和及时消除产生的静电两方面进行，又以后者为主。因摩擦产生的静电量和电位取决于互相摩擦材料的性质、接触面积、摩擦速度和压力等因素，因此，可以通过选择适当材料、减小接触面积、压力和速度，来尽量减小摩擦产生的电荷量，即抑制静电的产生。消除静电实际实施中采用三种方法：反电荷中和、电荷表面传导、电荷内部传导。反电荷中和主要利用空气中带相反电荷的粒子与聚合物表面电荷的中和作用。根据尖端放电原理制成的高压电晕式静电消除器已应用于化纤、薄膜、印刷等领

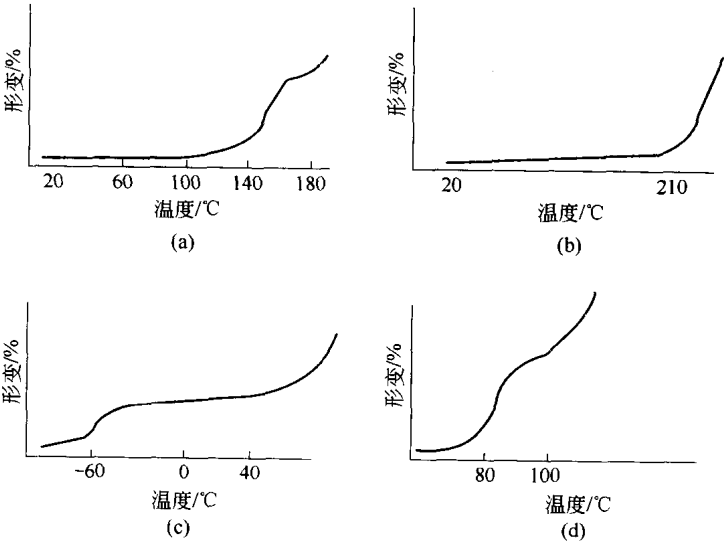
域。在不允许有电火花出现的场合，可采用辐射使气体电离来中和静电。电荷表面传导消除静电法，广泛采用胺类、季铵类、吡啶盐、咪唑衍生物等离子和非离子型抗静电剂来增强电荷沿表面的传导。通常将抗静电剂涂布在聚合物表面，形成连续相，提高表面导电性。有时为延长作用时间，也把抗静电剂同塑料混合，让它慢慢扩散到表面来起作用。水的导电率很大，让聚合物在潮湿环境中形成表面水膜，或者在聚合物表面涂一层表面活性剂等吸湿性物质，使吸收空气中水分，形成水层而增加聚合物表面电导，让表面电荷流失，达到消除静电作用。电荷内部传导是设法增加聚合物材料本身的导电性，让静电荷从材料内部泄漏掉。一般说，聚合物电阻率小于 $10^7 \Omega \cdot \text{m}$ 时，即使产生静电荷，也会很快泄漏掉。在聚合物材料中添加炭黑、金属粉末、导电纤维等物质能有效提高材料导电性，增强抗静电能力。

静电现象虽然存在上述危害，但是也有它可利用的一面。目前聚合物制品中广泛使用静电涂敷、静电印刷、静电分离和混合等。



习题与思考题

1. 用分子热运动来解释非晶态聚合物的三种力学状态的特点和形变机理。
2. 下面是实验测得的一些聚合物的温度-形变曲线，试根据曲线形状推测聚合物的结构特征，适合作什么材料（塑料、橡胶、纤维）？为什么？

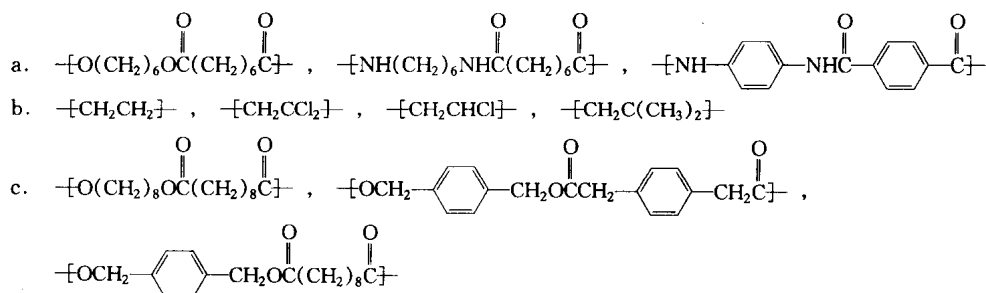


3. 试讨论结晶度、交联度和增塑剂含量分别对结晶、交联和增塑聚合物的温度-形变曲线的影响。
4. 用膨胀计法测得聚苯乙烯分子量从 3.0×10^3 到 3.0×10^5 之间的八个级分的玻璃化温度 T_g 如下：

$M_n / \times 10^3$	3.0	5.0	10	15	25	50	100	300
$T_g / ^\circ\text{C}$	43	66	83	89	93	97	98	99

试作 T_g 对 M_n 图和 T_g 对 $1/M_n$ 图，并从图上求出方程式 $T_g = T_g(\infty) - (k/M_n)$ 中聚苯乙烯的常数 k 和分子量无限大时的玻璃化温度 $T_g(\infty)$ 。

5. 依据下列三组聚合物的各自的重复结构单元式，试估计每组在分子量大致相同的前提下的 T_g 或 T_m 的高低顺序，并说明理由。



6. 甲苯的玻璃化温度 $T_g = 113 \text{ K}$, 假如以甲苯作为聚苯乙烯的增塑剂, 试估计含有 20% 体积分数的聚苯乙烯的玻璃化温度。(聚苯乙烯的 $T_g = 373 \text{ K}$)

7. 用自由体积理论解释聚合物的玻璃化转变现象, 为什么 T_g 大小与测试的升温速率有关?

8. 试根据自由体积理论预计测量玻璃化温度的频率提高或降低一个数量级时, 测得的 T_g 值将变化多少度。

9. 聚合物黏性流动特点是什么?

10. 某聚苯乙烯试样在 160°C 时黏度为 $8.0 \times 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 预计它在玻璃化温度 100°C 和 120°C 时的黏度分别为多大?

11. 已知聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的流动活化能 ΔE_f 分别为 42 kJ/mol 和 193 kJ/mol , 聚乙烯在 200°C 时的黏度为 $91 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 聚甲基丙烯酸甲酯在 240°C 时的黏度为 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

(a) 分别计算聚乙烯在 210°C 和 190°C 时, 聚甲基丙烯酸甲酯在 250°C 和 230°C 时的黏度;

(b) 讨论链结构对黏度的影响;

(c) 讨论温度对不同聚合物黏度的影响。

12. 某高分子材料在加工期间发生分子量降解, 其重均分子量由 1.0×10^6 降成 8.0×10^5 , 问此材料在加工前后熔融黏度之比是多少?

13. 试证明小形变时体积不变的各项同性材料的泊松比为 $1/2$ 。

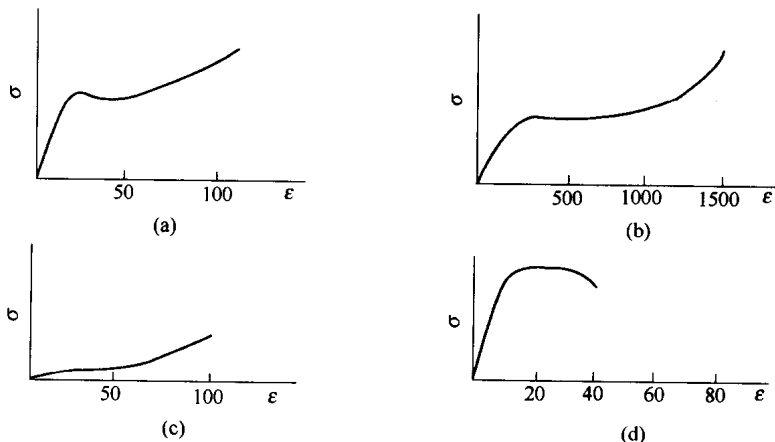
14. 有一试样, 长 5 cm , 宽 1 cm , 厚 0.1 cm , 加 35 kg 负荷后, 若材料的杨氏模量为 $3.5 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$, 请问加负荷试样伸长了多少厘米?

15. 拉伸某试样, 给出如下数据:

$\epsilon \times 10^3$	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	150
$\sigma / (\text{g/cm}^2)$	250	500	950	1250	1470	1570	1690	1660	1500	1400	1390	1380	1380(断)

作应力-应变曲线图, 并计算杨氏模量, 指出屈服应力、屈服时的伸长率和抗张强度。

16. 试根据下面一些应力-应变曲线来判断各聚合物的结构特点及其应用范围。



几种聚合物的温度-形变曲线

17. 橡胶类物质的弹性（高弹性）有何特点？定性讨论以恒定外力拉伸时，硫化橡胶的网链平均分子量（即有效分子量）与拉伸比的关系。

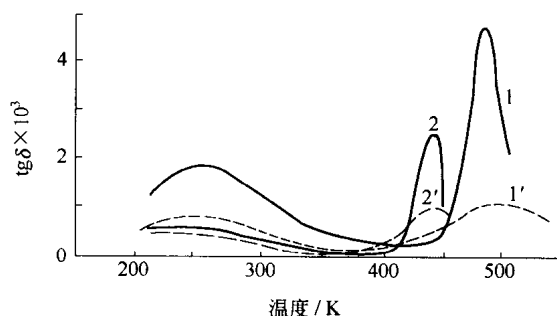
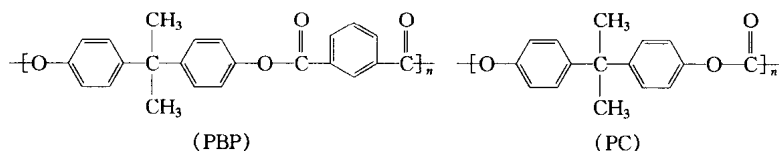
18. 有一边长为 2 cm 的黏弹性立方体，其剪切柔量与时间的关系为

$$J(t) = [10^{-10} + (t/10^8)] \text{cm}^2/\text{dyn}$$

要使它在 10^{-4} s、 10^{-2} s、 10^0 s、 10^4 s、 10^8 s 之后产生剪切变形 $\Delta x = 0.40$ cm，请计算各需多重砝码？

19. 试推导 Debye 色散方程式，并求出复数介电系数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 以及 $\epsilon''_{\max}$ ， $\tan\delta_{\max}$ 等特征值表达式。

20. 聚间苯二甲酸双酚 A 酯（PBP）和聚碳酸酯（PC）都是能部分结晶的聚合物，其介电损耗与温度关系如下图所示，试说明其结构与介电性能的关系。



结晶程度不同的样品的介电损耗与温度关系

1,1'—非晶态和部分结晶 PBP；2,2'—非晶态和部分结晶 PC

参 考 文 献

- 1 I. M. Ward. Mechanical Properties of Solid Polymers. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1983
- 2 R. S. 伦克著. 宋家琪等译. 聚合物流变学. 北京: 国防工业出版社, 1983. 5~43
- 3 L. E. 尼尔生著. 冯之榴等译. 高聚物的力学性能. 上海: 上海科学技术出版社, 1966
- 4 岡村誠三等. 高分子化学序论. 第2版. 日本: 化学同人, 1991. 135
- 5 何曼君, 陈维孝, 董西侠编. 高分子物理 (修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1991
- 6 C. L. Choy, F. C. Chen, K. Young. J. Polym. Sci: Polym. Phys. Ed. 1981, 19: 335~352
- 7 于同隐等. 高聚物的黏弹性. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- 8 邓云祥, 刘振兴, 冯开才. 高分子化学、物理和应用基础. 北京: 高等教育出版社, 1997. 253
- 9 何平笙. 高聚物的力学性能. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997
- 10 刘凤岐, 汤心颐编著. 高分子物理. 北京: 高等教育出版社, 1995. 185~330
- 11 马德柱等. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京: 科学出版社, 1999. 184~483
- 12 施良和, 胡汉杰编. 高分子科学的今天和明天. 北京: 化学工业出版社, 1994. 49~65
- 13 顾雪蓉等. 高分子学报. 1993, (6): 684
- 14 彼得·赫德维格著. 第一机械工业部桂林电器研究所译. 聚合物的介电谱. 北京: 机械工业出版社, 1972. 1
- 15 J. D. Ferry. Viscoelastic properties of Polymer. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. 1
- 16 夏炎主编. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2001. 275
- 17 J. F. 拉贝克著. 吴世康, 漆宗能等译. 高分子科学实验方法物理原理与应用. 北京: 科学出版社, 1991
- 18 胡汉杰主编. 跨世纪的高分子科学丛书. 高分子物理分册. 北京: 化学工业出版社, 2000. 114~129, 170~186

第五章 高分子合成 (I)——连锁加聚反应

第一节 高分子化合物的合成反应及连锁加聚反应

一、前言

高分子化合物有天然的和人工合成的两大类。从地球上有了生命开始,自然界就一直不断地在产生着天然高分子。了解天然高分子的生成反应,对认识生命现象很重要,并且对于人工合成高分子也有借鉴意义。人工合成高分子虽然迄今只有 100 多年历史,但是它对于弄清自然界中高分子的生成反应,对于了解生命现象也是很重要的。

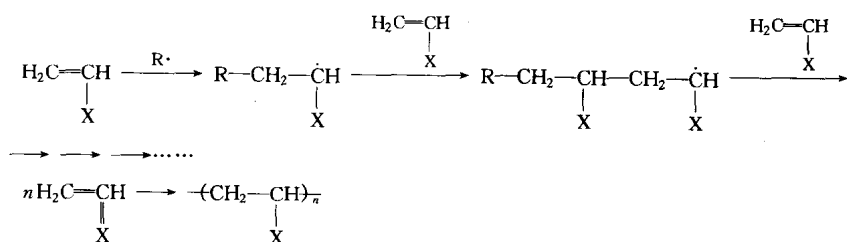
人工合成高分子具有天然高分子所没有的新的性质,其合成不受自然条件限制,作为材料已广泛应用于人类社会的各个部门。如何最合理、最便利地制备出具有所需特性的高分子是高分子科学的重要内容。本章与下一章主要讨论如何由低分子化合物合成出高分子化合物。而由一种高分子转变成另一种高分子将在第七章中介绍。高分子科学发展至今,人们在不断探索和大量资料积累的基础上,已开始探索合成像天然高分子那样的严格规定单体排列顺序和立构的高分子,完成人工合成生命物质的梦想极有可能在本世纪全面实现。

二、高分子的合成反应原理

合成高分子化合物的反应是将简单的低分子化合物以共价键的形式几百、几千地连接起来而形成高分子化合物的反应,所以称作聚合反应。合成出的高分子经常称作聚合物或高聚物。能进行聚合反应的低分子称为单体,单体必须具有两个或者两个以上可以相互作用而连接起来的反应基团,否则不能组成连续的长链。这与许多人互相手挽手才能排成连续不断的人墙的情形相似。

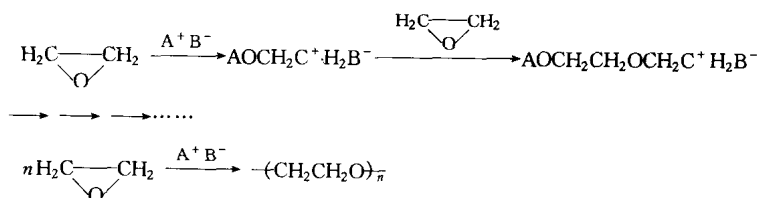
下面例举一些合成高分子化合物的化学反应:

(1)

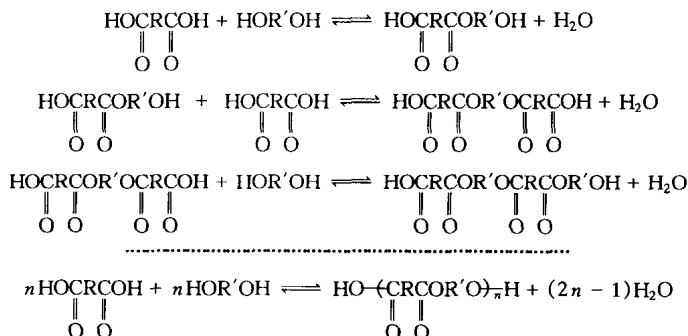


这种烯烃类低分子通过碳-碳双键打开,再相互连接起来形成高分子的反应叫做加聚反应 (addition polymerization), 是合成高分子反应中极重要的反应。

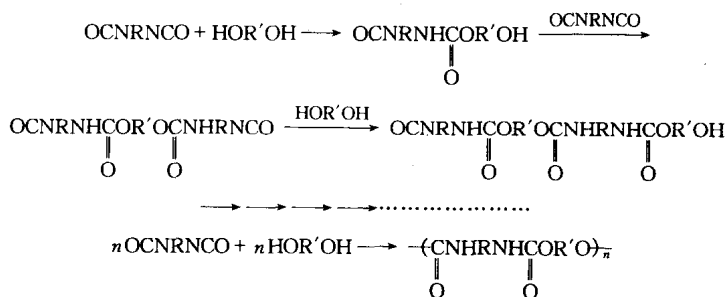
(2)



(3)

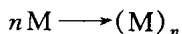
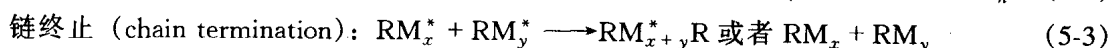
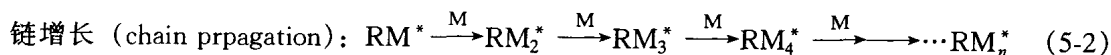


(4)



以上例举的四种聚合反应是目前合成高分子化合物的主要反应类型。从反应机理上看，(1)属于连锁聚合反应，(3)和(4)属于逐步聚合反应，(2)则介于连锁和逐步聚合反应之间。后三者都将于下一章讨论。

烯类单体的加聚反应绝大部分属于连锁反应机理，即一旦反应活性中心生成，单体就迅速加成到活性中心上去，瞬间生成高分子化合物。所以，加聚反应常被称作连锁加聚反应。总反应式可写成：

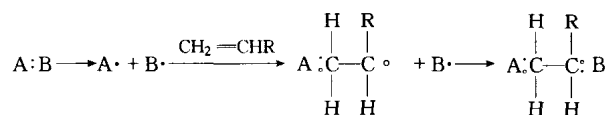

$$\text{链引发 (chain initiation): } R \longrightarrow R^* \quad R^* + M \longrightarrow RM^* \quad (5-1)$$


1. 分类

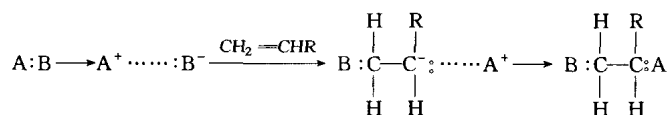
141

剂或催化剂 AB 之间的一对共用电子，以 “。” 代表单体的 π 电子，图示这些反应。

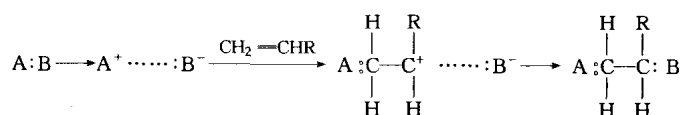
自由基聚合反应 (radical polymerization):



阴离子聚合反应 (anionic polymerization):



阳离子聚合反应 (cationic polymerization):



此外还有配位聚合 (coordination polymerization)，它也属于离子聚合的范畴。

在聚合物工业化生产中，自由基聚合所占比例最大。高压聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、ABS 树脂、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶等通用树脂都是通过自由基聚合生产出来的。

2. 连锁加聚反应的基本特征

(1) 一般都是放热反应 烯类单体的加聚反应中，从键能变化看，每一次加成都是打开一个双键的 π 键，同时形成两个 σ 单键。打开 π 键需要供给 264 kJ/mol 的能量，而形成两个 σ 单键放出 348 kJ/mol 的能量，因而是放热反应。由于其他因素的影响，不同聚合物的聚合热有所不同，但一般都是放出 84 kJ/mol 左右的热量。

虽然是放热反应，但首先要给予单体打开 π 键的活化能，否则反应无法启动。为了不至于因所需活化能高而使反应失控，通常都采用加引发剂和催化剂，它们能在较低活化能下生成活性中心，引发单体顺利聚合。

(2) 瞬间生成高分子 一旦活性中心生成，在极短时间内，许多单体加成上去，生成高分子量的聚合物。延长反应时间只能提高单体转化率，却不能增加聚合物的分子量。反应一旦开始，体系中就只有单体和聚合物，而无各种低聚物 [见图 5-1(a)]。如图 5-1(b) 所示，聚合反应分三个阶段，开始形成活性中心，需要一定时间，所以速度从零开始逐步升至极大值，这为第一阶段，即引发阶段。然后保持这个最大反应速度相当长一段时间，这为第二阶段，即链增长阶段。最后反应速度开始逐渐下降，此为第三阶段，即链终止阶段。当然，这

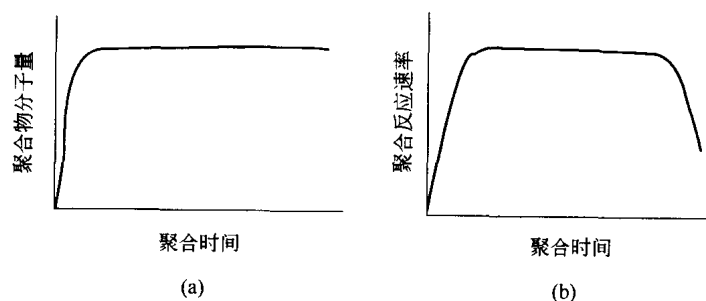


图 5-1 连锁加聚反应中分子量和反应速率与反应时间的关系

绝不是说每一阶段中就只有一种基本反应，实际是三种基本反应都存在，只是在某一阶段以某一种反应为主而已。

3. 连锁加聚反应的单体

含有不饱和键的单体，如单烯类、共轭双烯类、炔类、羰基化合物，以及一些环状化合物容易按连锁反应机理进行加聚反应而生成聚合物，其中前两类最为重要。但不是所有烯类和共轭双烯类小分子都能进行聚合反应的，而且即使能进行，也对加聚类型有所选择。

(1) 单体结构对聚合能力的影响 烯类小分子上取代基的大小、数量和分布情况决定了它们能否进行加聚反应。

① 不对称的单体比较容易聚合 例如乙烯，由于分子对称，没有偶极矩，只有在高压、高温下，或者高活性催化剂存在下，才能进行连锁加聚反应。但是氯乙烯，因分子上有一个氯原子而不对称，具有偶极矩，很容易进行聚合反应。又如丁烯-2 ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$)、1,2-二氯乙烯 ($\text{ClCH}=\text{CHCl}$) 等1,2-双取代的烯烃，因结构对称，极化度低，不能聚合。而异丁烯 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$]、偏二氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) 等1,1-双取代的烯类单体却易聚合。因为它们的双键两侧取代基大小和极性均不同，结构不对称，极化程度高。

② 取代基的位阻太大不易聚合 例如1,1-二苯乙烯 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]，虽然结构不对称，具有偶极矩，但因两个苯环体积太大，阻碍活性中心接近它而无法进行聚合反应。凡是含三个以上取代基的单烯烃，除三氟乙烯和四氟乙烯因氟原子小而可以聚合外，其他的差不多都因空间位阻太大而无法聚合。但必须强调上述这些规律不能绝对化，聚合条件常常影响单体聚合性能。例如烯丙基单体在聚合中以转移反应为主，其共振稳定的自由基活性低，所以不能生成聚合物，但是通过采用特殊的引发体系又能聚合成高分子。

(2) 单体对加聚反应类型的选择性 许多实验事实表明，烯类单体对加聚类型具有选择性，有的能进行自由基聚合，有的能进行阳离子聚合，有的能进行阴离子聚合，也有的既可进行自由基聚合，又可进行离子型聚合。表 5-1 归纳了常用的烯类单体对聚合反应类型的选择性。这种选择性主要由单体的结构，特别是取代基的电子效应决定。

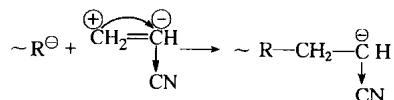
表 5-1 常用烯类单体对聚合类型的选择

单 体		聚 合 类 型			
		自由基	阴离子	阳离子	配位络合
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	-	-	+
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-	-	-	+
异丁烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-	-	+	+
丁二烯-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+	+
异戊二烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+	+
苯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	+	+	+	+
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	+	-	-	+
偏氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	+	+	-	-
四氟乙烯	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	+	-	-	-
乙烯基醚	$\text{CH}_2=\text{CHOR}$	-	-	+	+
醋酸乙烯酯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OC})\text{OR}$	+	-	-	-
丙烯酸酯	$\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$	+	+	-	+
甲基丙烯酸酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	+	+	-	+
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	+	+	-	+

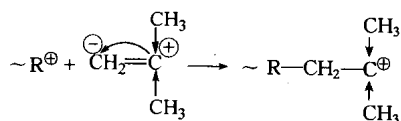
注：+ 表示能聚合，- 表示不能聚合或只能得低聚物。

从表 5-1 中可以得到以下几条规律：

① 具有吸电子取代基的单体易进行阴离子聚合 例如丙烯腈由于氰基具强烈吸电子性，使碳-碳双键的 π 电子云密度降低而容易与阴离子结合，生成碳负离子。同时还因氰基的吸电子性，使生成的碳负离子上的电子云相对分散，形成共轭体系，从而降低体系能量，使碳负离子具有一定稳定性，可与单体继续反应形成聚合物。



② 具有推电子取代基的烯类单体易于进行阳离子聚合 例如异丁烯分子上的两个甲基推电子，使碳-碳双键的 π 电子云密度增加，因而容易与阳离子结合，生成碳正离子。又由于推电子基团的存在，使生成的碳正离子正电性不那么强，从而体系能量下降，使碳正离子具有一定稳定性，可以继续与单体反应生成聚合物。

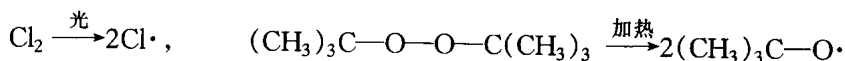


③ 自由基聚合的活性中心是一个孤立电子，可以看做介于阴离子和阳离子之间，但更接近阴离子状态。具有吸电子性取代基的单体，碳-碳双键的 π 电子云密度较低，易与含孤独电子的自由基结合形成碳自由基。同时由于吸电子性取代基可以与孤独电子形成共轭体系而使能量降低，使得碳自由基有一定稳定性，可以继续与单体反应生成聚合物。

除少数具有强推电子性取代基的单体，如异丁烯、乙烯基醚，和具有吸电子能力特强取代基的单体，例如偏腈乙烯 $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2]$ ，不能进行自由基聚合外，大多数取代烯烃可以进行自由基聚合。苯乙烯、丁二烯等共轭烯烃，由于共轭体系中 π 电子流动性大，极易极化，所以既能进行离子型聚合，也能进行自由基聚合。带卤素取代基的单体有些特殊，例如氯乙烯，氯原子的诱导效应是吸电子，而共轭效应则是推电子，两种效应都很弱。因此，氯乙烯既不能进行阴离子聚合，也不能进行阳离子聚合，只能进行自由基聚合，特殊条件下可以进行配位聚合。

第二节 自由基聚合

在分子化合物的合成工业中，自由基聚合应用最为广泛，研究得也最多，是典型的连锁聚合反应。自由基或者叫游离基 (free radical) 是化合物受光、热等作用，发生共价键均裂，生成两个含孤独电子的残基。例如

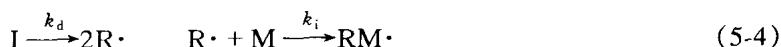


可以直接或者通过加入可生成稳定自由基的自由基捕捉剂，应用电子自旋共振吸收 (ECR) 法来证明自由基的存在。

一、自由基聚合的基本反应

自由基聚合是典型连锁加聚反应，因此，从动力学考虑，其反应历程中，存在前述链引发、链增长、链终止三个基本反应。它还有一个链转移反应，虽对动力学研究没有影响，但对分子量影响极大，因而也列为基本反应。以 I、M、A 分别表示引发剂、单体和链转移剂，各基本反应式表示如下：

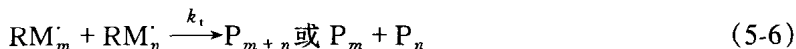
引发反应：



增长反应:



终止反应:



链转移反应:

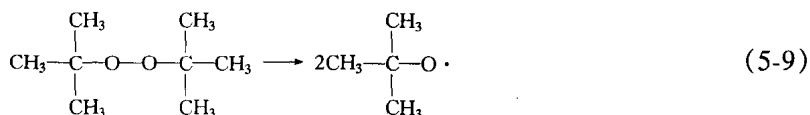
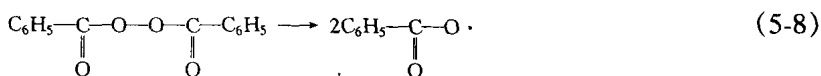


式中 P 表示聚合物; k_x 表示各反应的速度常数。实际各反应如何进行, 下面逐一介绍。

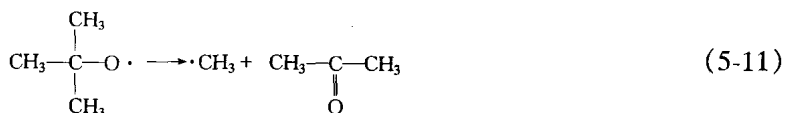
1. 引发剂与引发反应

(1) 引发剂 (initiator) 凡具有 σ 键的化合物, 只要 σ 键均裂, 都能产生自由基, 但一般有机化合物的 σ 键的键能相当大, 例如 $C-H$ 达 414 kJ/mol, $C-C$ 达 347 kJ/mol, 加热到 200℃ 还难以断裂, 故不适于做连锁聚合的引发剂。引发剂的选择应尽可能地考虑那些容易打开 σ 键产生自由基的化合物。常用的引发剂有下列几类。

① 过氧化物 这是使用最多的一类引发剂, $O-O$ 键能约 126~167 kJ/mol, 例如过氧化苯甲酰 (简称 BPO)、过氧化叔丁基的键能分别为 126 和 146 kJ/mol。作为引发剂的最适宜的使用温度范围, 前者为 60~80℃, 后者为 100~120℃。它们的分解如下面式子所示:



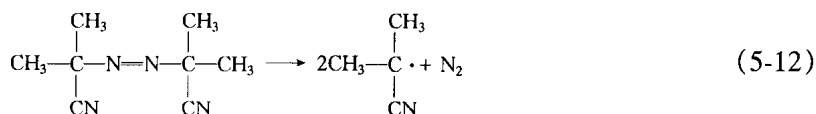
过氧化苯甲酰的自由基很容易与单体反应从而引发聚合。但是, 如果没有单体存在, 它们将进一步分解:



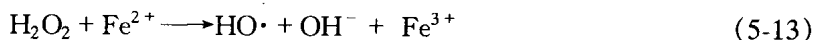
引发剂分解产生的自由基称做初级自由基, 常以 $R\cdot$ 表示。

过氧化苯甲酰的分解速度随所用溶剂种类而异, 例如在 79.8℃ 下, 每小时的分解百分率: 在苯中为 15.5%, 在环己烷中为 51.0%, 而在二氧杂环己烷中则为 82.4%。这是由于初级自由基与溶剂反应生成溶剂化自由基, 溶剂化自由基再进攻 BPO 促进它分解, 各溶剂促进能力不同而造成 BPO 分解速率不同。这种反应称做诱导分解 (induced decomposition), 它使部分引发剂未起引发单体反应的作用而白白消耗掉, 降低了引发聚合的效率。

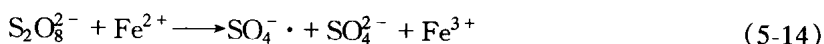
② 偶氮化合物 含偶氮键 $-N=N-$ 的化合物很多都可作为自由基聚合引发剂。偶氮二异丁腈 (简称 AIBN) 是这类引发剂的代表, 分解产生初级自由基的同时产生氮气, 分解速度与溶剂无关, 说明不发生诱导分解。AIBN 分解活化能为 126 kJ/mol, 引发聚合温度大多在 45~60℃。AIBN 易吸收紫外线而分解, 也常被作为光聚合的敏化剂。



③ 氧化还原引发剂 上述过氧化物和偶氮化合物都需加热才能分解，因而引发反应都在较高温度下进行。而氧化还原引发剂即使在低温也能分解产生自由基。例如， $\text{H}_2\text{O}_2-\text{Fe}^{2+}$ 如下式所示那样地移动一个电子产生初级自由基，反应活化能约 42 kJ/mol，在室温下即可引发聚合反应。



氧化还原聚合常用过硫酸盐- Fe^{2+} 氧化还原剂，产生自由基 ($\text{SO}_4^-\cdot$) [如式 (5-14) 所示]，反应活化能约 50 kJ/mol。另外，过氧化苯甲酰-二甲基苯胺相互作用，室温下迅速产生 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$ 自由基。



(2) 链的引发 (chain initiation) 链引发反应包括引发剂分解产生初级自由基 $\text{R}\cdot$ 和 $\text{R}\cdot$ 与单体反应生成单体自由基 $\text{RM}\cdot$ 。 $\text{R}\cdot$ 不仅与单体反应，也可相互反应，如下式所示：



这是两个竞争反应， $\text{R}\cdot$ 很不稳定，如果附近存在另外的 $\text{R}\cdot$ ，则易进行式 (5-15) 的反应，生成稳定的 $\text{R}-\text{R}$ 。如果产生的 $\text{R}\cdot$ 能够很快扩散，互相分离开来，则 $\text{R}\cdot$ 主要进行式 (5-16) 所示的引发单体反应，生成单体自由基。新生的 $\text{R}\cdot$ 扩散成相互分离状约需 10^{-9} s，在 10^{-9} s 内不互相结合的 $\text{R}\cdot$ 就能与 M 反应。

对于 AIBN 引发剂，通过测定氮气发生量就可知道分解量，此量应等于聚合物中所含的引发剂片断量和生成的 $\text{R}-\text{R}$ 量之和。因此，能测出引发剂用于引发单体聚合所占的比例，即引发剂效率 (f)。

$$f = \text{引发速度} / \text{初级自由基生成速度} = V_i / (nk_d[\text{I}]) \quad (5-17)$$

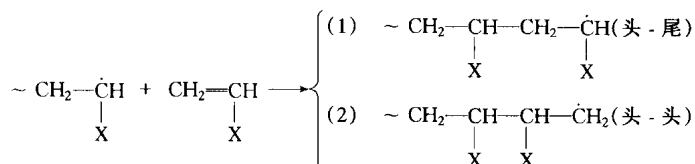
式中 n 为一个引发剂分子分解产生的初级自由基个数，通常为 2； k_d 为引发剂分解速度常数； $[\text{I}]$ 为引发剂浓度。

AIBN 的 f 较小，为 0.6~0.7，这是“笼蔽效应”的结果，即分解出的初级自由基被周围的溶剂或单体包围着，就像被关在笼子中，不能很快扩散分离，容易相互再结合而失去引发聚合能力。而 BPO 的 f 比较大，为 0.9~1.0，这是因为其分解出的初级自由基再互相结合，又恢复成原来 BPO 分子，笼蔽效应不影响其 f 值。但是上述诱导效应影响其 f 值。

除引发剂外，光、热、高能射线等也能直接引发聚合反应。光如何产生自由基引发单体聚合的详细结构变化，迄今尚未完全明了。但光引发聚合的特点是聚合速度与光强度的平方根成正比，总活化能很小，在 13~21 kJ/mol 范围内。如果使用光敏剂，光聚合可在 -50°C 下进行。高能射线，例如 α 、 β 、 γ 、X 等射线照射单体，使单体放出电子，与这些电子再结合了的分子或者因其他的二次过程激励起来的分子的键易断裂产生自由基。因此，与光引发一样可以在低温下引发聚合。热引发，例如苯乙烯一加热到 60°C ，就会以每小时约 0.1% 的缓慢速度进行聚合，这是通过热使单体成为自由基而进行的聚合。研究表明，热引发是双分子单体的反应，先通过单体间加成反应，生成环状二聚体，再由二聚体上脱去一个氢，生成一价自由基，由它引发聚合。

2. 链的增长

链增长反应是单体一个接一个地加成到自由基上去的反应。对于乙烯基单体，自由基有加成到 α 碳和 β 碳上的两种可能，但绝大多数是朝生成稳定自由基的 (1) 的方向进行。(2) 的头-头型或称尾-尾型的极少。这是因为 (1) 的头-尾型中碳自由基与取代基 X 共振，结构稳定，而 (2) 的头-头型中碳自由基的电子云集中于碳上，使结构不稳定，因此，加成主要生成头-尾结构。



与一般化学反应一样，自由基链增长反应伴随着解聚反应 [如式 (5-18) 所示]，也是一种平衡反应。只不过一般乙烯基化合物的聚合热 (见表 5-2) 在 63~84 kJ/mol 范围内，增长反应是放热反应，因而式 (5-18) 反应的平衡极端地偏向于右侧。所以，聚合反应一般



不必考虑这个平衡，但是对于像 α -甲基苯乙烯这样的取代基位阻很大的单体，由于聚合热小，温度高时发生解聚，就必须考虑式 (5-18) 的平衡问题了。当加成速度与解聚速度相等时，聚合速度为零，聚合将不再进行。即：

$$R_p = K_p[\text{M}_n^{\cdot}][\text{M}] - K'_p[\text{M}_{n+1}^{\cdot}] = K_p[\text{M}_n^{\cdot}][\text{M}] - K'_p[\text{M}_n^{\cdot}] = 0 \quad (5-19)$$

这时的温度叫做最高聚合温度 (T_c)， T_c 与单体浓度有关，一般单体的 T_c 在 200℃ 以上，而 α -甲基苯乙烯的 T_c 在室温附近。

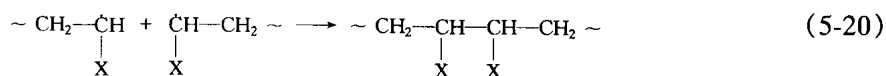
表 5-2 乙烯基化合物的聚合热

单体	醋酸乙烯酯	丙烯酸甲酯	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	α -甲基苯乙烯
聚合热/(kJ/mol)	88	84	71	54	33

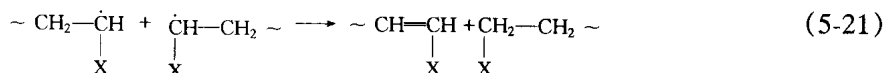
3. 链的终止

链终止反应就是增长中的聚合物自由基转变成稳定的聚合物的反应。稳定化是由两个增长链自由基互相反应而得以实现的，即所谓双分子反应。它有两种历程，一是偶合终止，另一为歧化终止。针对烯类单体的聚合，可将反应式 (5-6) 改为如下形式：

偶合终止 (coupling reaction 或者 recombination)：



歧化终止 (disproportion)：



偶合终止是分解的逆反应，让孤独电子互相共享地形成新 σ 键，使两个增长链自由基成为一个聚合物分子。歧化终止是从一个链自由基上抽出一个氢原子，移到另一个增长链自由基上，生成一个带饱和末端基，一个带不饱和末端基的两个聚合物分子的反应。偶合终止所得聚合物的分子量是歧化终止的两倍。

发生偶合终止还是歧化终止取决于自由基的类型和聚合温度。测定两种终止之比例的实验方法之一是通过使用含 C^{14} 的引发剂，然后测定生成的聚合物中的放射计量，由此计算出结合到聚合物分子上去的引发剂量，再根据测出的聚合物数均分子量，就能计算出每个聚合物分子结合上的引发剂量，从而得知偶合与歧化的比例。表 5-3 就是用法测出的一些代表性单体聚合时两种终止反应的比例值。对于甲基丙烯酸甲酯，温度越高，越易发生歧化终止，因为歧化反应的活化能比偶合反应的约高 17 kJ/mol，因此，偶合终止比歧化终止容易发生。苯乙烯就几乎完全不发生歧化终止，全部通过偶合反应终止。甲基丙烯酸甲酯易发生歧化终止的原因在于它的 α -甲基上的氢容易转移。

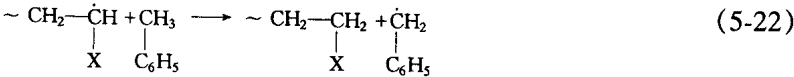
表 5-3 终止反应中两种终止方式的比例

单 体	苯 乙 烯	丙 烯 腈	甲 基 丙 烯 酸 甲 酯		
聚合温度/℃	(0~60)	(40~80)	(40)	(60)	(80)
偶合终止比例/%	100	92	53	40	28

由于链终止反应是链自由基之间的反应，而链增长反应是单体与链自由基之间的反应，随聚合进行，体系黏度变大，链自由基难以运动，但对单体和引发剂等小分子的运动影响不大。因而，反应到一定程度以后，尽管单体浓度变小，但聚合速度反而变大。称这种现象为凝胶效应或自动加速效应，又叫 Trommsdorff 效应。

4. 链转移 (chain transfer)

增长链自由基除依靠终止反应而成稳定的聚合物外，还可与体系中的溶剂、单体、引发剂或聚合物等其他分子反应而成为稳定的聚合物。例如，链自由基从作为溶剂的甲苯上夺取一个氢原子而成稳定的聚合物分子和苯甲基自由基。

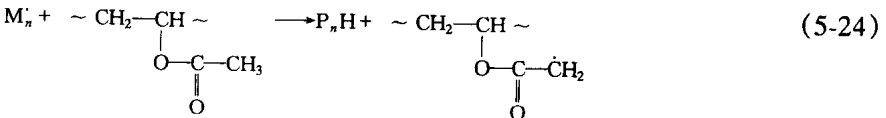
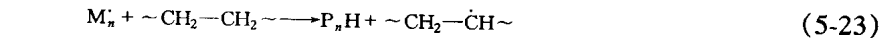


这个反应就是链转移反应，接受链转移的分子，如上式中的甲苯，称为链转移剂。链转移反应的活化能通常比链增长反应高 21~63 kJ/mol，因此，比链增长反应要困难些，提高温度有利于链转移反应。

链转移的结果是体系中的总自由基数量不变，但聚合物的平均分子量下降。并且，如果产生的转移剂自由基活性大（如上例中的苯甲基自由基），仍能迅速引发单体进行聚合反应，则对聚合速度不产生影响。如果产生的转移剂自由基的活性小，难以或者不能引发单体聚合，则体系聚合速度和聚合物分子量都下降，甚至终止了聚合反应。这样的链转移剂被称为抑制剂或阻聚剂，这样的链转移反应被称为破坏性链转移反应。

链自由基与单体或引发剂发生链转移反应时，对聚合速率几乎无影响，但使聚合度下降。非共轭单体比共轭单体易发生链转移反应。

与聚合物发生的链转移反应有以下两种形式：



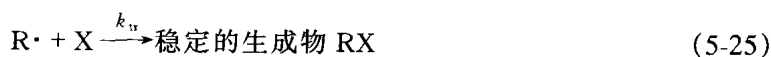
如式 (5-23) 那样从聚合物主干上抽出氢原子，使聚合物主链上带自由基，成为产生支链的

活性点，从这点上产生支链，便成为支化聚合物。例如高压聚乙烯，聚合中就发生这种形式的链转移，结果因支化而使聚合物密度降低，故称低密度聚乙烯。聚醋酸乙烯酯由于其侧基——乙酰基中的甲基上的氢容易转移，按式(5-24)的形式进行转移，生成支链的聚合物。这种支链因接在酰基上可通过碱化而除去，而聚乙烯上的支链则不能除去。

链自由基活性越大，越易发生抽取聚合物上氢原子的反应。例如聚苯乙烯链自由基由于苯环与孤独电子共振，使活性下降，因而很少发生对聚合物的链转移，所以聚苯乙烯很少带支链，而聚醋酸乙烯酯则相反，含很多支链。降低聚合温度可降低聚合物支化程度。

5. 阻聚与阻滞

添加某些易与自由基反应的化合物到聚合体系中，可使聚合反应完全中止或者使聚合速度下降。起前一作用的化合物叫做阻聚剂(inhibitor)，起后一作用的叫阻滞剂(retarder)。实际上两者常常无明确的区别。



这些添加物(X)与自由基 $R\cdot$ (这儿 $R\cdot$ 不仅代表初级自由基，也代表单体自由基和增长链自由基)的反应[式(5-25)]和链增长反应[式(5-26)]是一对竞争反应。无添加物时，聚合正常进行(图5-2的a线)。当 $k_{tr} \gg k_p$ 时，主要进行式(5-25)的反应，不发生聚合反应。直到X被消耗到浓度极小时，才开始进行式(5-26)的消耗单体的链增长反应。这种情况下的X为阻聚剂，在X消耗完之前，可以忽略单体的消耗。如图5-2的b线那样，将 $0 \rightarrow t_i$ 这段不发生聚合的时间称为阻聚期或诱导期(induction period)。过了诱导期之后，聚合立即以正常的速率进行。加了2,2-二苯基-1-苦基酰肼(DPPH)的甲基丙烯酸甲酯聚合时就呈现这种情况。当 $k_{tr} > k_p$ ，即 R_{tr} 不很大时，添加剂消耗完了之后，聚合反应正常进行，成曲线c那样的时间-聚合程度曲线。加了对苯醌的苯乙烯聚合就为这种情况。对于这样的体系，通常将以正常速率进行聚合的部分外推到与时间轴的交点作为阻聚期 t_i 。

与阻聚剂相比，阻滞剂与自由基的反应性较小，阻滞剂存在下，式(5-25)和式(5-26)两个反应同

时进行，图5-2中的d线是典型的阻滞剂存在时的时间-聚合程度曲线。实际上，大多数试剂既具阻聚又具阻滞两方面的作用，其时间-聚合程度曲线如e线那样。

那么，什么样的试剂可作为阻聚剂或阻滞剂呢？在实际应用中，一类阻聚剂是可与自由基反应但不与单体反应的稳定的自由基。DPPH就是这类的例子，DPPH是自由基，是对530nm光具强烈吸收的深紫色晶体。由于它与其他自由基一结合，就变成无色或浅黄色，因此可以用光谱很容易地定量其浓度。同时，由于与其他自由基的反应极迅速，所以又能测定其他自由基的生长速度。也就是说，某自由基的生长速度 R_i 等于在此体系中的DPPH的消失速度，所以存在下式关系：

$$R_i = -d[DPPH]/dt = [DPPH]/\text{阻聚期} \quad (5-27)$$

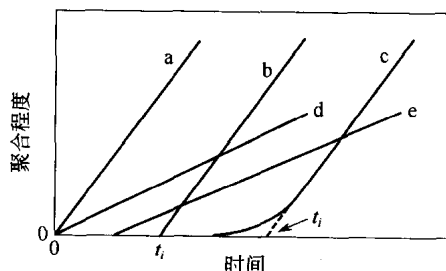
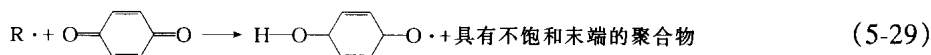
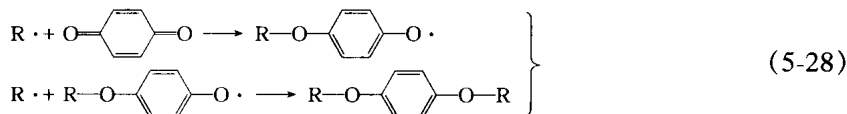


图5-2 阻聚剂或阻滞剂对时间-聚合程度曲线的影响示意图

- a—无添加剂；b—理想的阻聚剂；
- c—阻聚剂与自由基反应速度不是很大的情况；
- d—理想的阻滞剂；e—具阻聚和阻滞两种作用的情况

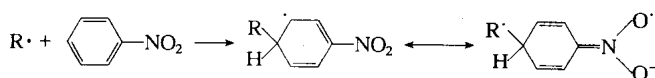
因此,用光谱测定 DPPH 消失速度,就能够测定阻聚期和求出自由基的生长速度。也能由电子自旋共振光谱来定量这种稳定的自由基。

另一类阻聚剂是能与自由基发生转移反应而生成稳定自由基的试剂。很多醌类化合物及其衍生物都起这样的作用来中止聚合。对苯醌与自由基 ($R\cdot$) 发生下面两种类型的反应:



从反应速度无法确定到底发生了哪种类型的反应,但是,依据生成聚合物中是否含醌,可推断以哪种类型为主,一般是以式 (5-28) 反应为主。在甲基丙烯酸甲酯的反应中,苯醌自由基 $R-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\cdot$ 如式 (5-28) 那样与甲基丙烯酸甲酯自由基反应,从而中止聚合。但是,对于苯乙烯,苯醌自由基能引发苯乙烯聚合,从而造成一个聚合物分子中含一个以上苯醌的情况。像这种阻滞剂参与共聚而含于聚合物中的现象,除苯醌外,在氧或其他阻滞剂的例子中也发现过。

芳香族硝基化合物及亚硝基化合物都是不产生阻聚期但能降低聚合速率的阻滞剂。跟苯醌一样,它们与自由基的加成物发生共振(如下式所示),因而,也是稳定的。



由此可见,添加物同增长链自由基反应时,是作为阻聚剂还是阻滞剂,或者链转移剂,从本质上讲,并无区别。

二、自由基聚合反应动力学

1. 聚合速度表达式

对于使用引发剂的自由基聚合,前面已用式 (5-3)~式 (5-6) 四个式子分别表示出链引发、链增长、链终止和链转移四个基本反应,并标出了各反应的速率常数。在求总聚合速率时,为了简化计算,对于自由基聚合,常做以下三点假设:

- (1) 由相同单体产生的增长链自由基的反应活性与增长链的长度无关。
- (2) 平均链长很长。
- (3) 聚合中,增长自由基的浓度为一定值,即稳态假定。

假设 (1) 不仅使计算变得非常简单,而且,迄今基于这一假设的计算式与实验结果相符,说明这个假设是合理妥当的。假设 (2) 相当于假设单体总消耗速度等于在链增长反应中的单体消耗速度。也就是说,在链引发及链转移反应中消耗的单体可以忽略不计。因此,由假设 (1) 和 (2),聚合速度 R_p 可用下式来表达:

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[M'] [M] \quad (5-30)$$

式中 $[M]$ 为单体浓度; $[M']$ 为包含所有链长的总增长链自由基的浓度。假设 (3) 可表示为:

$$d[M']/dt = 0 \quad (5-31)$$

由式 (5-31) 可见,反应时间为零时,显然此假定不能成立。只有当反应进行到某种程度,体系中自由基浓度才趋向于定值。严格地说,此假设只适合自由基中间体的浓度变化速度比其增长或者消失速度小得多的反应的状态。

自由基浓度稳态成立就相当于链引发反应速率 R_i 和链终止反应速率 R_t 相等。在链引发反应中, 首先, 一分子引发剂分解生成两分子初级自由基, 其中只有一定比例 (f) 的初级自由基与单体反应。因此, R_i 可用式 (5-32) 表示。而链终止反应由于是增长链自由基之间的反应, 故 R_t 用式 (5-33) 表示。但是 $k_t = k_{tc} + k_{td}$, 即终止速率常数为偶合和歧化反应的速率常数之和。式 (5-33) 中在终止速率常数 k_t 前乘 2, 是考虑一次终止反应中消失两

$$R_i = 2k_d f [I] \quad (5-32)$$

$$R_t = 2k_t [M']^2 \quad (5-33)$$

个自由基, 欧美及我国大多数教材采用此式。但日本等国的教材中则不乘 2, 因考虑参与终止的两个自由基已由 $[M']^2$ 表达了, 从数学上亦更合理。两种表达式所计算出的 k_t 值不同, 看参考书时请予注意。稳态下, $R_i = R_t$, 则:

$$[M'] = (k_d f / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (5-34)$$

将上式代入式 (5-30), 即得到总聚合反应速度式 (5-35):

$$R_p = (k_d f / k_t)^{1/2} k_p [I]^{1/2} [M] \quad (5-35)$$

由式可见, 总聚合速率正比于引发剂浓度的 $1/2$ 次方和单体浓度。对于很多单体, 在聚合初期, 这种关系是成立的。所谓总聚合速率正比于引发剂浓度的 $1/2$ 次方, 正如在式 (5-33) 和式 (5-34) 中所见那样, 对应于终止反应是两个链增长自由基间的反应 (双分子反应) 这一情况。因此, 总聚合速率与引发剂浓度的 $1/2$ 次方成正比是自由基聚合的证据之一。

2. 聚合物的聚合度和链转移常数

与推导反应速率式一样, 使用上述三点假设就能简单地求出生成的聚合物的数均聚合度 $\bar{P}_n$ 。 $\bar{P}_n$ 是在一定时间内消耗掉的单体数与在这段时间内生成的聚合物分子数的比值, 用另一种方式表示, 即 $\bar{P}_n$ 为链增长反应速率与链终止和链转移速率之和的比值 [式 (5-36)]。

$$\bar{P}_n = R_p / (R_t + R_{tr}) = k_p [M'] [M] / (2k_t [M']^2 + k_{tr} [M'] [A]) \quad (5-36)$$

上式两边取倒数, 整理后得下式:

$$1/\bar{P}_n = 2k_t R_p / (k_p [M]^2) + (k_{tr}/k_p) ([A]/[M]) \quad (5-37)$$

现在用 $\bar{P}_0$ 和 $\bar{P}_n$ 分别表示不存在链转移剂和存在链转移剂时的数均聚合度, 则得下面两式:

$$1/\bar{P}_0 = 2k_t R_p / (k_p [M]^2) \quad (5-38)$$

$$1/\bar{P}_n = 1/\bar{P}_0 + (k_{tr}/k_p) ([A]/[M]) \quad (5-39)$$

由式 (5-38) 可知, $1/\bar{P}_0$ 与聚合速度 R_p 成正比, 但是, 用实验方法测出的 R_p 和相应聚合物的数均聚合度的倒数作图 (见图 5-3), 常常得不到通过原点的直线, 说明理论推导的数均聚合度与实测值间存在偏差, 因此, 我们将无链转移剂存在下理论推导的 $\bar{P}$ 。称为动力学链长, 常用符号 ν 表示。动力学链长就是每个链自由基在终止前的平均链长, 即每个链自由基从产生 (引发) 到消失 (终止) 的反应时间内总共加上去的单体数。

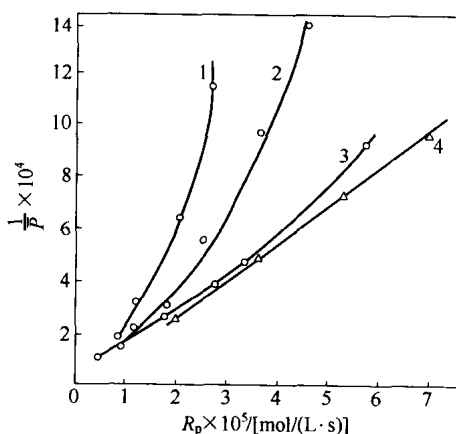


图 5-3 聚苯乙烯聚合度与聚合速率的关系

- 1—用叔丁基过氧化氢作引发剂;
- 2—用异丙苯过氧化氢作引发剂;
- 3—用过氧化苯甲酰作引发剂;
- 4—用偶氮二异丁腈作引发剂

动力学链长与数均聚合度 ($\bar{P}_0$) 的关系受链终止方式影响, 当全部为偶合终止时, $\bar{P}_0 = 2\nu$; 当全部为歧化终止时, $\bar{P}_0 = \nu$; 若两种终止方式兼有时, 则可按比例求算。设 x 为偶合终止分率, $(1-x)$ 为歧化终止分率, 则

$$\bar{P}_0 = \nu / [(x/2) + (1-x)] = 2\nu / (2-x) \tag{5-40}$$

实测出的许多聚合物的数均聚合度常有小于动力学链长的现象, 这主要是由于实际聚合过程中有链转移发生。

设式 (5-39) 中的 k_{tr}/k_p 为 C , 称做链转移常数。依据式 (5-39), 只要变化单体浓度与链转移剂浓度之比, 实测相应聚合物的 $\bar{P}_n$, 用 $1/\bar{P}_n$ 对 $[A]/[M]$ 作图, 就可求得 k_{tr}/k_p 值。由于 A 可以是溶剂、引发剂或单体, 因而式 (5-39) 又可改写为:

$$1/\bar{P}_n = 1/\bar{P}_0 + C_s[S]/[M] + C_i[I]/[M] + C_m \tag{5-41}$$

选择实验条件, 使上式右侧后三项中消去两项, 只剩一项, 用上述方法就能求出此项的链转移常数。例如用本体聚合法, 使 $[S]$ 为零, 而消去式中右侧第二项, 用 C_i 很小的引发剂 (如 AIBN), 又消去了第三项, 这样剩下的第四项, 用 $1/\bar{P}_n$ 对 R_p 作图得一直线, 由斜率可求出 $k_t/(k_p^2[M]^2)$, 由截距求出 C_m 。又如已知 C_m , 用本体法使 $[S] = 0$, 改变 $[I]$, 测出相应的 $\bar{P}_n$, 作图则可求出 C_i 。这样求出的对溶剂 (或转移剂) 的链转移常数列于表 5-4, 对单体的链转移常数列于表 5-5。

表 5-4 向溶剂链转移的转移常数 $C_s \times 10^5$ (60 ℃)

溶剂	聚合物自由基				溶剂	聚合物自由基			
	苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯腈	醋酸乙烯酯		苯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	丙烯腈	醋酸乙烯酯
A 苯	0.18	0.4	24.6	29.6	B 四氯化碳	920	9.25	8.5	73000
环己烷	0.24	---	20.6	65.9	C 正丁硫醇	2 500000	67000	—	4800000
甲苯	1.25	1.70	58.3	208.9	D 对二苯醌	56600000	—	—	5400000
乙苯	6.7	7.66	357.3	551.5	氢醌	95000000	—	—	—
氯仿	5	4.54	56.4	1251.8					

表 5-5 向单体和引发剂链转移的转移常数

单体	$C_m \times 10^5$ (60 ℃)	引发剂	C_i (60 ℃)		单体	$C_m \times 10^5$ (60 ℃)	引发剂	C_i (60 ℃)	
			苯乙烯	甲基丙 烯酸甲酯				苯乙烯	甲基丙 烯酸甲酯
苯乙烯	6~11	偶氮二异丁 腈	0	0	醋酸乙烯酯	17~28	异丙苯过氧 化氢	0.063	0.33
甲基丙烯酸 甲酯	0.7~1.8	过氧化苯甲 酰	0.055	0.02	氯乙烯	62~132			
丙烯腈	2~3	叔丁基过氧 化氢	0.035	1.27					

表 5-4 列出的是几种常用单体溶液聚合时, 向溶剂链转移的链转移常数, 依转移常数大小可分为四组。A 组 C_s 在 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ 范围, 适合作为聚合体系的溶剂。B 组 C_s 在 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 范围, 对于有些单体, 链转移相当严重。转移产生的四氯化碳自由基能迅速引发单体生成低聚物, 称作调聚物, 而称这种反应为调聚反应。由四氯化碳自由基引发生成的调聚物的末端为 $-Cl$ 和 $-CCl_3$ 基团, 可通过水解与氨化转变成 ω -氨基酸 $H_2N(-CH_2CH_2-)_nCOOH$, 工业上用此法制备尼龙的原料。因此, 这类转移剂不能作为聚合体

系的溶剂，被称作调聚剂。C组 $C_s > 1$ ，链转移产生的硫醇自由基难以引发单体，因而抑制了聚合反应，降低了聚合物分子量，被称为聚合物分子量调节剂。D组 $C_s > 10^2$ ，致使初级自由基在引发单体前，先与这些转移剂反应，生成的自由基不能引发单体，因此这类为阻聚剂。

3. 各基本反应速率常数的测定

(1) 引发反应的速率常数 前面式 (5-4) 已给出引发反应由引发剂分解和初级自由基引发单体生成单体自由基两步构成。式 (5-32) 已给出引发速度 $R_i = 2k_d f [I]$ ，可利用测定聚合中自由基产生速度，或者由增长自由基来测定动力学链长而求得 R_i ，前者是依据式 (5-27)，通过使用阻聚剂 DPPH，观测其颜色消退时间，而求得 R_i ；后者是依据前述动力学链长定义 $\nu = R_p/R_i$ ，测出聚合速率和动力学链长而得 R_i 。

引发剂分解速度 $R_d = 2k_d [I]$ ， R_d 也可通过加 DPPH，由其消色速度而得知。因而只要确定 $[I]$ ，就能求得 k_d 。普通条件下， k_d 的数量级约 $10^{-5} \text{ (L} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。由式 (5-32) 也就能得知引发效率 f 。

(2) 增长和终止反应的速率常数 若将聚合速度式 (5-35) 两边都平方，则得式 (5-42)。

$$fk_d k_p^2 / k_t = R_p^2 / ([M]^2 [I]) \quad (5-42)$$

在一定条件下，如上述可先求出 k_d 和 f ，测得 R_p 后，由式 (5-42) 能获得 k_p^2/k_t 值。但要求得 k_p 和 k_t 值，需要引入它们与自由基平均寿命的关系。所谓自由基平均寿命 (τ) 是指自由基从产生到终止所经历的时间。即：

$$\tau = [M^\cdot] / R_t = 1 / (k_t [M^\cdot]) \quad (5-43)$$

由式 (5-30) 知： $[M^\cdot] = R_p / (k_p [M])$ ，代入式 (5-43) 得：

$$\tau = k_p [M] / (k_t R_p) \quad (5-44)$$

若测出 τ 和 R_p ，则可知 k_p/k_t ，与式 (5-42) 求出的 k_p^2/k_t 联立，就能求得 k_p 和 k_t 各自的值。

R_p 可用实验方法求得，最简便的方法是依据聚合物密度大于单体密度的原理，使用上端带有刻度的毛细管聚合器，记录反映聚合反应中体积收缩的毛细管中液面下降速度，即可求出 R_p 。求 τ 值的方法有好几种，比较实用和准确的方法是旋转扇形轮法（见图 5-4）。

旋转扇形轮法是基于用紫外光间歇照射来引发聚合反应。即入射紫外线经过一旋转圆盘后照射到聚合反应瓶上。圆盘按一定要求划分成若干扇形部分，间隔割去一半扇形。这样每照射 Δt 时间，接着就有一个同样长的黑暗时间。虽然只有光照射时间产生自由基进行聚合。但由于自由基有寿命期，遮断光时，不能立即停止聚合。因而，只要调节圆盘旋转速度达到遮断光的时间接近于自由基平均寿命，则聚合就能一直进行。但是由于平均自由基浓度下降，这种间歇照射情况下的聚合速率低于连续光照的情况。如果连续光照时的聚合速率为 R_p ，则用旋转扇形轮间歇光照时的聚合速度为 R'_p ， t_1 和 t'_1 分别为光照和遮断时间。对于某一种旋转扇形轮， $t_1 / t'_1 = C$ ， C 为常数。因为 R'_p / R_p 为

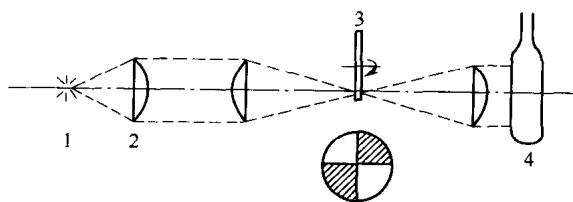


图 5-4 旋转扇形轮法测定自由基寿命示意图
1—光源；2—聚焦透镜；3—旋转圆盘；4—膨胀计

t_1'/t_1 和 t_1/τ 的函数, 所以, 只要变化圆盘旋转速度, 即对不同 t_1 测出相应 R_p'/R_p 值, 就可求得 τ 值。由式 (5-44) 即可求出 k_p/k_t , 从而求得 k_p 和 k_t 各自的值。表 5-6 列出这样求得的几种常见单体的 k_p 和 k_t 值及它们的活化能。

表 5-6 乙烯基单体聚合的增长速率常数 k_p 和终止速率常数 k_t (60 °C)

单 体	$k_p/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$E_p/(kJ \cdot mol^{-1})$	$k_t/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$E_t/(kJ \cdot mol^{-1})$	单 体	$k_p/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$E_p/(kJ \cdot mol^{-1})$	$k_t/(L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})$	$E_t/(kJ \cdot mol^{-1})$
苯乙烯	178	30.3	7.2×10^7	10.0	丙烯腈	1960	16.3	7.8×10^7	15.5
甲基丙 烯酸甲酯	575	19.7	3.7×10^7	11.7	醋酸乙 烯酯	2040	17.6	2.9×10^7	21.8
丙烯酸 甲酯	2090	29.7	0.95×10^7	22.2	氯乙烯	12 900	15.5	210×10^7	17.6

由表中可见 k_t 值约为 k_p 的 10^4 倍, 两者活化能在同一数量级。有了这些反应速率常数, 由各基本反应速率式可以求出链增长自由基浓度 $[M']$, 通常比单体浓度 $[M]$ 要低 10^{-8} , 一般溶液聚合 $[M]$ 约 $1mol/L$, 则 $[M']$ 约 $10^{-8}mol/L$ 。

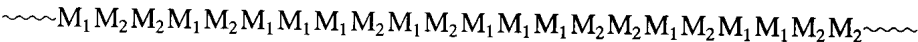
三、自由基共聚

将两种或两种以上单体混合在一起进行聚合, 能得到分子中含两种或两种以上单体单元的聚合物。称这种聚合物为共聚物 (copolymer), 这种聚合反应为共聚反应 (copolymerization)。共聚物的性质与构成它的几种单体均聚物的共混物的性质相差甚远, 常常具有均聚物所不具备的优良性质。例如 ABS 是丙烯腈 (A)、丁二烯 (B) 和苯乙烯 (S) 的三元共聚物, 它兼具聚苯乙烯的良好加工性, 聚丁二烯的韧性, 聚丙烯腈的化学稳定性和表面硬度, 是应用非常广泛的工程塑料。又如 SBS 是苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物, 它既能像热塑性塑料那样反复加热成形, 又具硫化橡胶那样的弹性, 这是其两种单体的均聚物所不具备的特性。另外, 有些不能均聚合的单体却能与其他单体共聚, 例如马来酸酐、丁烯二酸乙二醇酯都不能单独聚合, 但是却能与苯乙烯共聚。因此, 通过共聚不仅能制备出具有均聚物没有的优良性能的共聚物, 而且扩大了单体的使用范围, 增加了聚合物品种, 开辟出聚合物新用途。又因从共聚反应中能获取单体结构与反应性的关系, 因而对于高分子科学理论的发展也起了重要作用。对于共聚的研究十分广泛, 共聚类型有自由基共聚、离子型共聚、开环共聚等, 实际上杂缩聚和混缩聚都是共聚。在本小节中仅介绍自由基共聚。

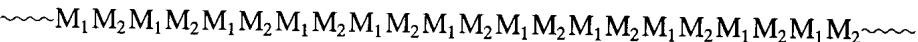
1. 共聚物的分类

以二元共聚物为例, 根据共聚单体在共聚物分子中的排布情况可分成四类。

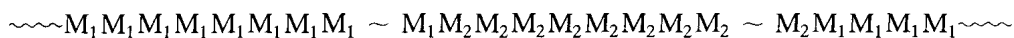
(1) 无规共聚物 (Random copolymer) 单体 M_1 和 M_2 以任意顺序结合, 排列完全无序, 在 M_1 和 M_2 的反应性 (或称活性) 相近情况下, 一般条件下的自由基聚合都生成这种类型。



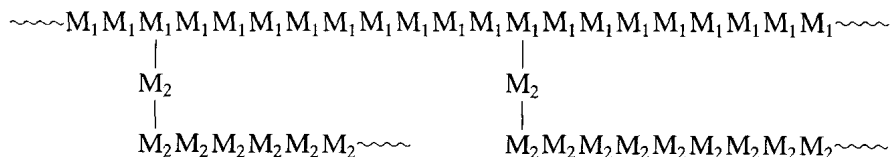
(2) 交替共聚物 (Alternating copolymer) M_1 和 M_2 交替地结合, 可以看做是新单体 M_1-M_2 的均聚物。



(3) 嵌段共聚物 (Block copolymer) 可看做是 M_1 均聚物与 M_2 均聚物末端又相互以共价键相连而成的产物。当 M_1 和 M_2 的反应性显著不同时, 易产生这类共聚物。但是, 此类共聚物大都是用离子聚合方式得到, 尚无自由基聚合法一步合成出这类产物的例子。



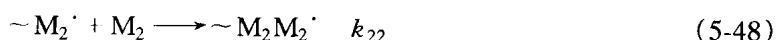
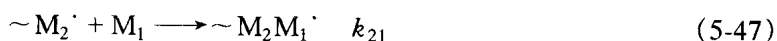
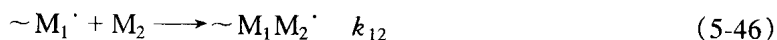
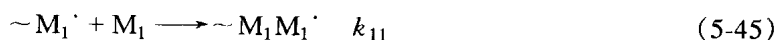
(4) 接枝共聚物 (Graft copolymer) 是在 M_1 均聚物 (或 M_2 均聚物) 主干上化学地结合上作为支链的 M_2 均聚物 (或 M_1 均聚物) 的支化共聚物。与嵌段共聚物一样, 不能通过自由基聚合直接获得, 主要由离子型聚合或高分子反应制备。



2. 共聚物组成方程式和单体竞聚率

一般自由基聚合几乎都生成无规共聚物, 其他类型共聚物都是在特殊反应条件下生成的。因此这儿只讨论二元任意共聚物的组成与单体配比及单体活性的关系。

(1) 二元共聚组成方程式 自由基聚合中消耗单体的反应是链增长反应, 因而, 讨论共聚物组成, 就只要讨论链增长反应。 M_1 、 M_2 两种单体共聚时, 有以下四种链增长方式:



k_{11} 、 k_{12} 、 k_{21} 和 k_{22} 分别表示上面四个链增长反应的速率常数。式 (5-45) 和式 (5-48) 分别为单体 M_1 和 M_2 均聚的增长反应式, 而式 (5-46) 和式 (5-47) 则表示链自由基与异种单体反应, 交替地增长。单体消耗速度分别由下面式子表示:

$$-d[M_1]/dt = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (5-49)$$

$$-d[M_2]/dt = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] \quad (5-50)$$

可以认为消耗了的单体全部进入共聚物中, 则共聚物中单体 M_1 和 M_2 的比例即为式 (5-49) 与式 (5-50) 之比。

$$d[M_1]/d[M_2] = (k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1]) / (k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2]) \quad (5-51)$$

假设各种链自由基浓度都处于稳态, 即:

$$-d[M_1 \cdot]/dt = k_{12}[M_1 \cdot][M_2] - k_{21}[M_2 \cdot][M_1] = 0$$

$$\text{即} \quad k_{12}[M_1 \cdot][M_2] = k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (5-52)$$

将式 (5-52) 关系代入式 (5-51), 整理后得下式:

$$\begin{aligned} d[M_1]/d[M_2] &= ([M_1]/[M_2]) \times \{[(k_{11}/k_{12})[M_1] + [M_2]] / ([M_1] + (k_{22}/k_{21})[M_2])\} \\ &= ([M_1]/[M_2]) \times \{(r_1[M_1] + [M_2]) / ([M_1] + r_2[M_2])\} \end{aligned} \quad (5-53)$$

此式称做共聚物组成微分方程式。式中, $r_1 = k_{11}/k_{12}$, $r_2 = k_{22}/k_{21}$, 分别称作单体 M_1 和 M_2 的竞聚率 (reactivity ratio), 表示两种单体对同一种链自由基的相对活性。共聚组成微分方程式则表示在某瞬间, 所得共聚物的组成对单体竞聚率 r_1 和 r_2 及此时反应体系中单体浓度比的依赖关系。由于随聚合反应的进行, $[M_1]/[M_2]$ 值发生了变化, 所以, 此方程式只适合聚合反应初期。聚合程度大时, 应该用此式的积分形式。式 (5-53) 是假设链自由基浓度为稳态下推导出来的, 但若不假设稳态, 用统计法也能推导出此方程式。

(2) 单体竞聚率 r_1 和 r_2 的实验求法

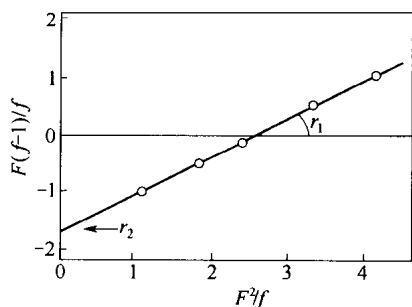


图 5-5 截距斜率法求单体竞聚率

以各种摩尔投料比（即 f ）进行聚合，反应开始不久就停止聚合，沉淀出聚合物，测出聚合物中两种组分的摩尔比（即 F ），用已知的各组的 F 和 f 值，以 $(F/f) \times (f-1)$ 为纵坐标， F^2/f 为横坐标作图，可得图 5-5 那样的直线，依式 (5-54) 关系，直线的斜率即 r_1 ，截距即 r_2 。

② 直线交点法 (Mayo-Lewis 法) 将式 (5-54) 改写成：

$$r_2 = F[f(1 + Fr_1) - 1] \quad (5-55)$$

同样，以两单体各种摩尔投料比进行聚合，聚合初期中止反应，测出聚合物中单体 1 与 2 组分比。然后以 r_2 和 r_1 分别作为横坐标和纵坐标，设定若干 r_1 值，对应每一组的 F 和 f 值，都可画出一直线，进行几组实验就可画出几根直线，这些直线形成的交叉区域重心所对应的 r_1 和 r_2 值即为此体系两单体的竞聚率（见图 5-6）。

用这些实验方法求出的一些常见单体共聚时的竞聚率列于表 5-7。

3. 单体的结构与活性

(1) 共聚物组成曲线 图 5-7 是由一些代表性的 r_1 和 r_2 值构成的组成曲线。曲线 a 是 $r_1 < 1$ ， $r_2 > 1$ ， $r_1 \times r_2 = 1$ 的例子，这是无论对自由基 $M_1\cdot$ 还是 $M_2\cdot$ ，单体 M_2 的活性（反应性）都大于 M_1 的情况。曲线 b 恰好与曲线 a 相反，是单体 M_1 的活性大于 M_2 的情况。在离子型共聚中，这种情况的例子很多。a 和 b 曲线都表示单体 M_1 和 M_2 的活性与链自由基的种类无关，为一定值，即 $r_1 \times r_2 = 1$ ，在共聚物中， M_1 和 M_2 的分布完全无序，称这种共聚为理想共聚。

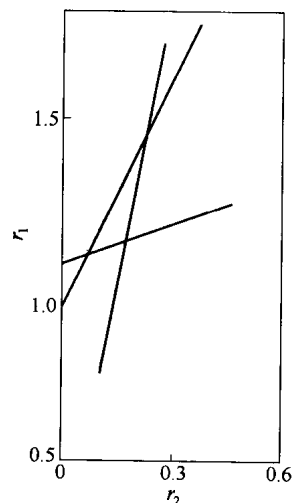


图 5-6 直线交点法求单体竞聚率

表 5-7 自由基共聚中一些单体的竞聚率 (60 °C)

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$	M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \times r_2$
苯乙烯	对氯苯乙烯	0.74	1.025	0.76	丙烯腈	丙烯酸甲酯	1.4	0.95	1.33
	甲苯丙烯酸甲酯	0.52	0.46	0.24		醋酸乙烯酯	6	0.02	0.12
	醋酸乙烯酯	55	0.01	0.55		氯乙烯	2.7	0.04	0.11
	丙烯腈	0.41	0.04	0.016	醋酸乙烯酯	丙烯酸甲酯	0.1	9	0.9
	氯乙烯	17	0.02	0.34		氯乙烯	0.23	1.68	0.386
	顺丁烯二酸酐	0.01	0	0		顺丁烯二酸酐	0.7	0.01	0.007
甲基丙烯酸甲酯	丙烯腈 ^①	1.20	0.15	0.18	氯乙烯	偏二氯乙烯	0.3	3.2	0.96
	丙烯酸甲酯	1.91	0.504	0.96		丙烯腈	0.02	3.28	0.066
	醋酸乙烯酯	20	0.015	0.3		顺丁烯二酸酐 ^②	0.296	0.008	0.002
	氯乙烯	12.5	0	0					

① 65 °C；② 75 °C

c 曲线是 r_1 和 r_2 都小于 1 的情况，表示链自由基与异种单体的反应性比与同种单体的大得多。自由基共聚中这种例子很多。这种情况下生成的共聚物的组成不是完全无序，两种单体交替排列的倾向很大。自由基共聚中，产生两种单体交替排列的原因如下：现设 M_1 具有推电子性取代基， M_2 具有吸电子性取代基。由于即使成为自由基，其取代基的性质与其在单体上时没有什么差别，所以 $M_1\cdot$ 具有稍负的电荷，容易让 M_2 加成上去。而对于 $M_2\cdot$ 而言， M_1 容易加成上去。

d 曲线是 c 曲线的极端情况， $r_1 = r_2 = 0$ ，即 $k_{11} = k_{22} = 0$ ，同种单体不能连续链接，生成交替共聚物。顺丁烯二酸酐由于带强吸电子性取代基而不能自由基均聚合，但它能与带推电子性取代基的乙烯基醚或 α -链烯自由基共聚，生成交替共聚物。

e 曲线是 $r_1 > 1$ ， $r_2 > 1$ 的代表，表示链活性中心容易与同种单体反应，得到嵌段共聚物。离子型共聚经常见到这种例子，但自由基共聚中还未发现这种共聚物。

f 曲线为图中的对角线，其 $r_1 = r_2 = 1$ ，表示两种单体的活性完全相同，生成的共聚物组成与体系中单体组成完全相同，称为恒比共聚。

(2) 比较单体活性的方法 比较单体活性通常用比较 $1/r_1$ （即 k_{12}/k_{11} ）值的方法。 $1/r_1$ 表示增长链末端自由基与同种单体反应的速率常数 k_{11} （即 k_p ）和与异种单体反应的速率常数 k_{12} 的比值。直接测 k_{12} 是困难的，但用共聚法能方便地求得。即先选定某单体作为基准单体（即 M_1 ），用此单体与其他各种单体分别共聚，得一系列 $1/r_1$ 。再通过其他方法测出 M_1 的 k_p ，已知 $1/r_1$ ，那么 k_{12} 就能算出。表 5-8 列出了依此法求得的各单体的 k_{12} 值，对同一个自由基， k_{12} 值越大，该单体的活性越大。

表 5-8 乙烯基化合物在自由基共聚中的交替增长速率常数 $k_{12}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$

$M \backslash M_n\cdot$	醋酸乙烯酯	氯乙烯	丙烯腈	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	1,3-丁二烯
醋酸乙烯酯	2040	6150	104	29	3.3	—
氯乙烯	6800	12 900	130	48	10	—
丙烯腈	3×10^4	6.5×10^5	425	425	435	300
甲基丙烯酸甲酯	2×10^5	—	2350	575	340	140
苯乙烯	2×10^5	6.5×10^5	1×10^4	1250	178	75
1,3-丁二烯	—	—	—	2300	220	105

(3) 共轭效应 表 5-9 列出了一些单体的共振稳定能 (E) 值，共振稳定能越高的单体

表 5-9 一些单体的共振稳定能 E

单体	醋酸乙烯酯	氯乙烯	甲基丙烯酸甲酯	苯乙烯	1,3-丁二烯
$E/(\text{kJ}/\text{mol})$	0	0	10.0	17.2	21.8

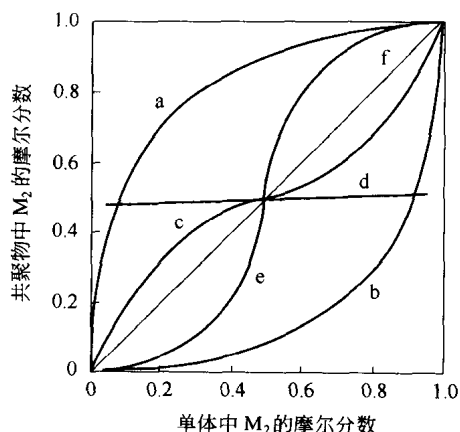


图 5-7 共聚物组成曲线

a. $r_1 = 0.1$, $r_2 = 10$; b. $r_1 = 10$, $r_2 = 0.1$;
c. $r_1 = 0.5$, $r_2 = 0.5$; d. $r_1 = 0$, $r_2 = 0$;
e. $r_1 = 7.4$, $r_2 = 7.4$; f. $r_1 = 1$, $r_2 = 1$

共轭性越强。表 5-8 就是依共振稳定能大小来排列单体和链自由基的。单体项依据单体共振稳定能由小到大顺序从上往下排列，即最下方的单体共振稳定能最大，是共轭性最强的单体。链自由基项则按共振稳定能由小到大顺序从左往右排列，排在最右边的共轭性最强。用黑体字书写的值是链自由基与同种单体反应的速率常数 k_{11} ，即 k_p 。 k_{11} 值沿从左上方到右下方的对角线下降，说明共轭单体的均聚速率比非共轭单体的小。表中 k_{12} 值呈现出各列从上往下增大，各行从左向右下降的倾向。这就是说，对于某一自由基，单体活性从上往下增加，与单体的共轭性增加顺序一致。对于同一单体，链自由基的活性从左往右下降，即共轭稳定性越大的自由基活性越小。例如苯乙烯和醋酸乙烯酯，均聚的 k_p 值分别为 178 和 2040，共轭结构的苯乙烯仅为非共轭结构的 1/10 以下，但是无论与哪种链自由基共聚，苯乙烯的反应速度要比醋酸乙烯酯的大 50 到 100 倍，共聚物中总是含大量苯乙烯组分。总结这些现象得出如下结论：①活性越大的单体生成的自由基活性越小；②非共轭单体的均聚性大，共轭单体的共聚性大；③对共聚速率而言，自由基的贡献大于单体的贡献。

(4) 极性效应 前面已述， r_1 和 r_2 值越接近零的两单体共聚，越显交替共聚倾向。将许多单体按共聚时的 r_1 和 r_2 的乘积大小排列成表 5-10。表中 ($r_1 \times r_2$) 值从上往下，从右往左逐次下降，这用单体共振稳定能和自由基稳定性很难解释。但是从单体结构特性看，愈靠右下方的单体双键上的电正性愈大（带吸电子取代基），愈靠近左上方的单体双键上的电负性愈大（带推电子取代基），即相距越远的两单体的极性相差越大。从表中列出的 ($r_1 \times r_2$) 值看，相距越远的两种单体的 ($r_1 \times r_2$) 值越小，交替共聚倾向越大。即极性相差越大的单体，交替共聚倾向越大，这就是极性效应。

表 5-10 自由基共聚时竞聚率的乘积 ($r_1 \times r_2$)

乙烯基醚 ^① (-1.3)								
丁二烯(-1.05)								
0.78	苯乙烯(-0.8)							
	醋酸乙							
	0.55	烯酯(-0.22)						
0.31	0.34	0.39	氯乙烯(0.20)					
0.19	0.24	0.30	1.0	甲基丙烯				
				酸甲酯(0.40)				
<0.1	0.16	0.6	0.96	0.61	偏氯乙烯(0.36)			
	0.10	0.35	0.83		0.99	甲基乙		
						烯酮(0.68)		
0.0004	0.0006	0.016	0.21	0.11	0.18	0.34	1.1	丙烯腈(1.20)
~0		0.021	0.0049	0.056		0.56		反丁烯酸
								二乙酯(1.25)
~0.002		0.006	0.000 17	0.0024	0.11			顺丁烯
								二酸酐(2.2)

4. Q-e 公式

既然单体竞聚率 r_1 和 r_2 值主要取决于单体的共轭效应和极性效应, 那么能否找到一个以这两个效应定量单体活性的关系式, 由关系式求出各种单体的活性, 从而计算出 r_1 和 r_2 值, 来替代大量的逐对单体竞聚率的实验测定呢? 早在 1947 年, Alfrey 和 Price 就此问题提出了半经验的 Q-e 公式, 表示如下:

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1^* e_2)$$

式中 k_{12} 是自由基 M_1 与单体 M_2 的反应速率常数; P_1 和 Q_2 分别表示自由基 M_1 与单体 M_2 的由共轭效应决定的活性常数; e_1^* 和 e_2 分别为自由基 M_1 与单体 M_2 的由极性效应决定的极化度。假定单体和由它形成的自由基的 e 值相同, 即 $e_1 = e_1^*$, $e_2 = e_2^*$, 那么二元自由基共聚的链增长反应速率常数可表达成:

$$k_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2) \quad (5-56)$$

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad (5-57)$$

$$k_{22} = P_2 Q_2 \exp(-e_2^2) \quad (5-58)$$

$$k_{21} = P_2 Q_1 \exp(-e_2 e_1) \quad (5-59)$$

由这四个式子, 可得到一对单体的竞聚率:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (5-60)$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (5-61)$$

$$r_1 \times r_2 = \exp[-e_1(e_1 - e_2) - e_2(e_2 - e_1)] = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \quad (5-62)$$

由于 Q 和 e 值不能理论推导出来, 因而采用实验方法来求, 首先选择一单体作为基准, 一般选苯乙烯, 令其 $Q=1.00$, $e=-0.80$ 。以苯乙烯为 M_1 与一系列单体共聚, 测出一系列 r_1 和 r_2 值, 代入式 (5-60) 和式 (5-61) 就能计算出其他单体的 Q 和 e 值。表 5-11 中列出了一些常见单体的 Q 和 e 值。依据各单体的 Q 和 e 值, 利用上述两式能计算出任何两种单体共聚的 r_1 和 r_2 值, 而不需实验测定。

表 5-11 乙烯基化合物的 Q 、 e 值

单 体	Q	e	单 体	Q	e
乙烯	0.015	-0.20	丙烯腈	0.60	1.20
异丁基乙烯基醚	0.023	-1.77	甲基丙烯酸甲酯	0.74	0.40
醋酸乙烯酯	0.026	-0.22	α -甲基苯乙烯	0.98	-1.27
异丁烯	0.033	-0.96	苯乙烯	1.00	-0.80
氯乙烯	0.044	0.20	对氯苯乙烯	1.03	-0.33
偏氯乙烯	0.22	0.36	丁二烯	2.39	-1.05

表中单体依其 Q 值从小到大依次排列, Q 值表示共振稳定能的大小, 因而表中各单体排列顺序和它们与某一链自由基反应的增长速率常数 k_{11} 的大小排列顺序一致, 所以可用 Q 值定量共聚时单体的相对活性。 e 值表示反应位置上的电荷偏倚情况, 负的 e 值表示取代基为推电子基团, 正的 e 值表示取代基为吸电子基团。苯乙烯可以看做苯基上的电子能向反应位置上转移, 使其多少呈现一些负电性。

两种单体共聚时的相对活性和共聚情况, 首先取决于 Q 值的差别, Q 值大的单体活性大。两单体的 Q 值相近易共聚, 相差太大则不能很好共聚。如果 Q 值相同, 则取决于 e 值的差异, 如果 e 值相近, 易进行理想共聚, 若两 e 值相差很大, 则易交替共聚。

由式(5-62)可见, $r_1 \times r_2$ 值在 $e_2 - e_1 = 0$ 时为最大, 即 $r_1 \times r_2 \leq 1$, 这说明了自由基共聚难以生成嵌段共聚物的原因。

四、自由基聚合的实施方法

由于自由基聚合属连锁加聚反应, 是放热反应。反应放热会使聚合速度上升, 放出更多热量, 若不及时除去热量, 将造成体系温度骤升以至爆炸。因此, 如何保持聚合反应在稳定温度下进行是实施自由基聚合时着重考虑的问题。实施自由基聚合的方法很多, 使用最多、特别是工业生产中使用的方法主要为本体、溶液、悬浮和乳液聚合四种。

1. 本体聚合 (bulk polymerization)

本体聚合是纯单体在引发剂或者光照或者加热下进行聚合的方法。由于不用其他介质和添加剂, 生成的聚合物纯净, 特别适合理论研究工作。对于一些特殊用途的聚合物, 例如做灯罩用的聚苯乙烯, 用作有机玻璃、假牙和透镜的聚甲基丙烯酸甲酯, 用于制备隐形眼镜的聚甲基丙烯酸羟乙酯共聚物等, 要求具有高纯净度和高透明度的聚合物都采用本体聚合法制备。

本体聚合的优点是聚合速度快, 生成聚合物分子量大, 纯净。缺点是聚合体系黏度大, 聚合热难以除去, 温度不易控制, 生成的聚合物固化后, 后处理较困难等。因此, 不适合作为大规模工业制备法。但是, 由于它是几乎没有废弃的无公害的工艺方法, 为了环保, 人们对此法的工艺和设备进行大量改革, 以使它能用作大规模工业生产。例如氯乙烯的二段本体聚合和苯乙烯的多段本体聚合已经工业化, 部分取代了悬浮聚合。

2. 溶液聚合 (solution polymerization)

溶液聚合是将单体溶于溶剂中进行聚合的方法。若生成聚合物能溶于溶剂中, 聚合体系为均相体系, 最终获聚合物溶液。若生成聚合物不溶于溶剂, 则聚合在非均相体系中进行, 动力学处理变得复杂。溶液聚合法易除去聚合热, 易控制聚合温度, 科研上经常应用此法。但是由于存在对溶剂的链转移反应, 生成的聚合物分子量不高。此外, 需回收溶剂、分离单体等复杂的后处理。因此, 和本体聚合一样, 不适合作为大规模的工业聚合法。但是适合用于制备有机溶液型涂料和进行调聚反应制备调聚物, 如前面所述的制尼龙原料等。此外, 离子型聚合和定向聚合因不能用水作介质, 工业上都用溶液聚合法。

3. 悬浮聚合 (suspantion polymerization)

悬浮聚合由于生成聚合物为粒状或珠状, 故又称作珠状聚合。一般烯烃类化合物在水中溶解度很低, 因此, 悬浮聚合绝大多数以水为介质。在激烈搅拌下, 单体成液滴状分散在介质中, 液滴大小随搅拌情况而变。使用溶于单体的引发剂, 聚合反应就在这些单体液滴中进行。随聚合进行, 粒子变黏, 为防止粒子互相粘连, 需加悬浮稳定剂或称悬浮分散剂, 简称悬浮剂。悬浮剂分溶于水的高分子类和不溶于水的无机粉末类两大类型。前者有聚乙烯醇、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、明胶等, 后者有碳酸钙、硫酸镁、磷酸钙、硅藻土等。

由于每个悬浮于介质中的液滴就是一个小本体聚合体系, 因此, 悬浮聚合与本体聚合一样, 聚合速度和生成聚合物的聚合度均较大。因有大量介质存在, 聚合热容易除去, 聚合温度易控制, 生成聚合物为珠粒状粒径在 $0.1 \sim 10$ mm, 很容易从介质中分离出来。非常适宜作为大规模工业生产的方法。例如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯等树脂都是采用悬浮法大规模生产出来的。悬浮法的缺点是使用的悬浮稳定剂需经反复冲洗方能除去, 一般处理后总会部分残留于聚合物中, 影响产品纯度。

以上本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合, 聚合机理上都一样, 都能用上述自由基聚合动力

学来处理。但是,乳液聚合却不遵从前面推导的各动力学方程和聚合度方程,为另一种机理,下面将进行讨论。

4. 乳液聚合 (emulsion polymerization)

乳液聚合是在乳化剂作用下,通过搅拌作用,使单体分散在介质(主要为水)中成乳液状,采用溶于介质的引发剂,即用水溶性引发剂引发聚合的方法。所得聚合物粒子直径约 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$,远小于悬浮聚合物的粒径。

乳液聚合的优点与悬浮聚合一样,绝大多数情况下以廉价无毒害性的水为介质,体系黏度低,易传热,温度控制容易;聚合速度和聚合物分子量是四种聚合方法中最高的;同时,反应后期体系黏度仍较低,适合制备高黏性的聚合物(如丁苯橡胶)和直接使用乳液(如乳胶漆、黏合剂等)的场合。其缺点是当不以乳液形式使用时,聚合后需经凝聚、洗涤、干燥等烦琐的后处理,并且乳化剂很难除净,聚合物产品的纯度低。

乳化剂都是表面活性剂,是既含亲水性的极性基团,如 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ 等,又含憎水性(亲油性)的非极性基团,如 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 的直链烷基,连着烷基的苯基或萘基等的分子。常用的有脂肪酸皂、十二烷基苯磺酸钠、十六烷三甲基溴化铵、山梨醇月桂酸单酯等。乳化剂溶于水中,超过一定浓度(称临界胶束浓度)后,便形成胶束。如图 5-8 所示。胶束呈球状或层状,一般由 $50 \sim 100$ 个乳化剂分子组成,乳化剂的亲水基指向水相,直径约 5 nm 左右。故水溶液是无色透明的。当加单体到含临界胶束浓度以上的水中并加以搅拌,此时乳化剂分子将单体液滴包围起来,形成稳定的乳液液滴,直径约 $1000 \sim 1500 \text{ nm}$ 。同时单体分子还可渗入到胶束的憎水区内,使胶束粒子增大,约 10 nm ,这表现为单体在水中溶解度增加,故称作增溶胶束,此现象称作增溶现象。另外还有少量单体溶于水中,引发剂完全溶于水中。整个体系呈乳化状态。根据实验测试,此时体系中乳液液滴数约 10^{11} 个/ mL ,增溶胶束数达 10^{18} 个/ mL 。

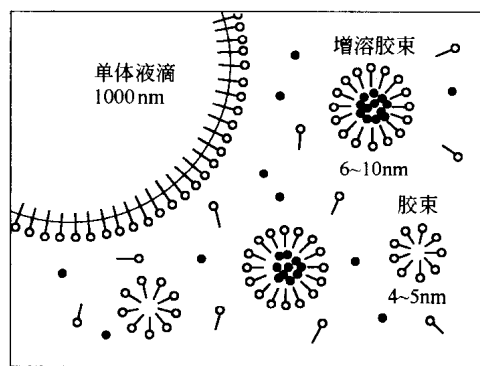


图 5-8 单体和乳化剂在水分散情况示意图

乳液聚合过程如下:

(1) 引发反应 水溶性引发剂通常用过硫酸盐或低温引发聚合的氧化还原型引发剂,如过硫酸铵-亚硫酸氢钠等。由于乳液中增溶胶束的数量和表面积远大于单体液滴,所以引发剂在水中裂解产生的有限的初级自由基,首先扩散进入增溶胶束,引发聚合,而几乎不可能进入单体液滴,因此单体液滴中不会发生聚合反应。当然,少量溶于水中的单体接触到初级自由基会发生聚合,而水溶性引发剂残基带在聚合物末端也起着与乳化剂一样的作用,这种聚合称为水溶液聚合。

(2) 增长反应和聚合速度 初级自由基一旦进入胶束,与本体聚合一样,立刻引发单体聚合。存在于胶束中的单体一旦消耗完,其他胶束或者单体液滴就向它提供单体,其他胶束还向它提供乳化剂分子,随聚合进行,胶束逐渐变大,称做单体-聚合物胶粒,直至体系单体消耗完,单体-聚合物胶粒停止增长,成为聚合物胶粒,图 5-9 图示了整个过程。聚合物胶粒保持着乳化分散状态。由于胶束数比起水中产生的初级自由基数多得多,所以一个胶束中同时进入两个初级自由基的几率近于零,从而,一个胶束中也难以存在两个增长链自由

基, 因此也就难以发生链终止反应。这就造成乳液聚合速度快, 生成的聚合物分子量可高达 100 万以上的特征。

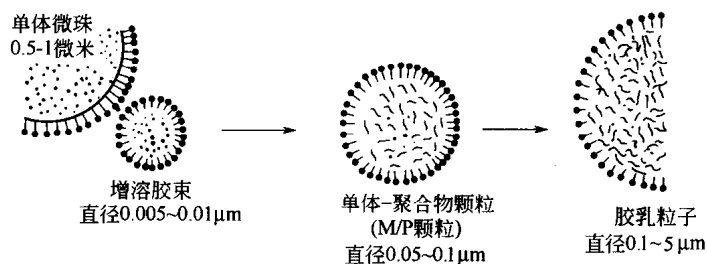


图 5-9 乳液聚合过程示意图

当一个初级自由基进入胶束引发聚合反应, 这根链自由基就一直增长, 直至第二个初级自由基进入才能发生双基终止反应而停止聚合, 再等到第三个初级自由基进入重新引发聚合, 由此循环下去。平均起来, 一个聚合物-单体胶粒中一半时间有一个增长链自由基, 一半时间没有活性链。所以体系中的链自由基总数等于胶粒数的 $1/2$ 。现设单位反应体系中单体-聚合物胶粒总数为 N , 则 $[M'] = (1/2) N$, 那么

$$R_p = k_p [M] [M'] = k_p [M] N / 2 \quad (5-63)$$

所以, 乳液聚合速度只与单体-聚合物胶粒数 (也就是乳化剂浓度) 有关, 而与自由基产生速率无关。许多实验已证明了这一点。增加乳化剂浓度可以提高聚合速度。

在没有链转移的情况下, 生成的聚合物的平均聚合度为:

$$\bar{P}_n = R_p / R_i = (k_p [M] N / 2) / (\rho / 2) = k_p [M] N / \rho \quad (5-64)$$

式中 ρ 为初级自由基生成速度。可见平均聚合度与聚合速度一样, 也与单体-聚合物胶粒数成正比。这样, 乳液聚合的聚合速度与生成的聚合物的聚合度为正比关系, 这与上面对自由基聚合按基本反应推导的结果正好相反。

Smith-Ewart 理论指出, 单体-聚合物胶粒数 N 与乳化剂浓度 $[E]$ 和引发剂浓度存在如下关系,

$$N \propto [E]^{0.6} [I]^{0.4} \quad (5-65)$$

除以上四种自由基聚合实施方法外, 还有固相聚合法、气相聚合法等特殊方法, 这儿不作介绍。下面用表 5-12 列出上述四种自由基聚合实施方法的特点, 以便于相互比较。

表 5-12 四种自由基聚合实施方法的比较

聚合方法	均匀性	引发剂	温度调节	聚合速率	聚合度	聚合方法	均匀性	引发剂	温度调节	聚合速率	聚合度
本体聚合	均相	溶于单体	非常困难	大	大	悬浮聚合	非均相	溶于单体	容易	大	大
溶液聚合	均相	溶于单体	困难	小	小	乳液聚合	非均相	溶于水	容易	很大	很大

五、原子转移自由基聚合

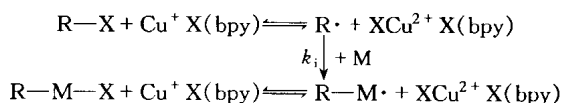
如前所述, 自由基聚合由于适用的单体数量多, 并可进行共聚, 聚合实施方法多且反应条件大多温和易行, 因此, 自由基聚合在分子合成工业中占极重要地位。世界上约有 70% 的塑料源于自由基聚合。但是, 自由基聚合的本质 (慢引发、快速链增长、双基终止和存在链转移等副反应), 导致生成聚合物结构难以控制、分子量分布宽、有时甚至发生支化、交联等严重影响聚合物性能的问题。为解决这些问题, 20 世纪 20~80 年代, 主要采用非均相体系的物理方法, 例如特殊条件下的固相聚合、沉淀聚合、

20 世纪 90 年代开始, 高分子化学家提出利用自由基的可逆休眠反应的思路, 即通过化学方法, 使反应体系中活性自由基 (活性种) 与某种媒介质进行可逆反应生成比较稳定的“休眠种”, 大大降低体系中自由基平衡浓度, 从而极大地抑制双基终止反应, 而维持住恒定的活性种和休眠种的总浓度, 使聚合反应体系中增长链总浓度不变, 从而控制了分子量。这种自由基聚合被称为“活性”或“受控”自由基聚合。由于动力学原因, 自由基聚合中不可能完全消除终止反应, 只是相对于链增长反应, 使不可逆的链转移和链终止反应速率低至可忽略而已, 与真正“活性”聚合是有区别的。

可实现活性自由基聚合（即生成休眠种）的反应目前有多种类型，但仅原子转移自由基聚合（Atom Transfer Radical Polymerization，简称 ATRP）具实际意义，因其适用单体广，聚合工艺简便，控制聚合反应的能力强，是实现“活性”自由基聚合和高分子设计合成的较具潜力的方法。

原子转移自由基聚合 (ATRP) 其实是将有机化学中合成 C—C 单键的重要方法——过渡金属催化的原子转移自由基加成反应 (ATRA)，用于高分子合成而定名的。1995 年，K. Matyjaszewski 和王锦山等首先报道了原子转移自由基聚合技术。他们用活泼的有机卤化物 (α -氯代苯乙烷) 为引发剂，过渡金属卤化物 (氯化亚铜) 与 2,2'-联二吡啶 (bpy) 为催化剂，在 130 °C 下进行苯乙烯本体聚合，不仅得到窄分子量分布的聚苯乙烯，而且实测出的聚苯乙烯分子量非常接近理论计算值。当加入第二种单体 (丙烯酸甲酯) 时，获得了嵌段共聚物，表明 ATRP 具有明显活性聚合特性。

引发反应:


$$\sim P_n - X + CuX(bpy) \xrightleftharpoons[k_a]{k_d} \underset{\substack{(+M) \\ k_n}}{\sim P_n \cdot} + XCu^{2+}X(bpy)$$

$$k_d \approx 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k_a \approx 10^0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, k_r \approx 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{M}_n = (\Delta[M]/[R-X]) \times M_0 \quad (5-66)$$

163

2. 原子转移自由基聚合的条件

(1) 单体 绝大部分能进行自由基聚合的具有共轭结构的单体都能进行原子转移自由基聚合。但丙烯腈、丙烯酸、醋酸乙烯酯等单体或因含氮而有可能与引发剂形成季铵盐,或因与过渡金属催化剂配位而不利于 ATRP。

(2) 引发体系 一般用有机卤化物引发剂,过渡金属卤化物为催化剂,bpy 及其衍生物为配位体,构成三元引发体系。有机卤化物引发剂可以是活泼的卤代烃(如 α -卤代苯乙烷、2-溴正丁烷, α,α' -二溴二甲苯等)、卤代酯、卤代腈以及对位取代的苯磺酰氯等。以通常自由基引发剂 AIBN 与 CuCl_2 、bpy 构成的三元引发体系也能引发苯乙烯的原子转移自由基聚合,获 $d \approx 1.3$ 的聚苯乙烯,但用于丙烯酸甲酯时,产物分子量分布较宽。加 2-氯丙腈和微量 AIBN 成共引发剂可以获分子量窄分布的聚丙烯酸甲酯。

ATRP 最初使用的催化剂是卤化亚铜 (CuX),其与 bpy 形成的络合物为非均相催化体系。在 bpy 的吡啶环的 4 位上连上油溶性长链后,变成均相催化体系。均相的 ATRP 才获得近似单分散聚合物,但这种取代 bpy 价格昂贵,且聚合速率低于非均相体系。在对 Cu 体系作进一步拓展中,开发了 Fe、Ni、Ru 体系,配位体也转成用廉价的多胺、亚胺代替昂贵的 bpy。此外,用邻二氯菲和廉价易得的双(二甲基氨基乙基)醚为配位体也有报道。这些研究都推动了 ATRP 的发展并使其更具工业化前景。

(3) 聚合实施方法和温度 ATRP 大多采用本体或溶液法,迄今只有很少几篇文献报道了在水介质中进行的试验。应圣康等用水相乳液聚合合法获得了结构可控的 PMMA、高熔点 PSt 和苯乙烯与丙烯酸丁酯的三嵌段共聚物。通常 ATRP 的反应温度在 $80 \sim 130^\circ\text{C}$,有人发现室温下 MMA 和 HEMA 亦发生可控聚合,但还有待进一步核实。

3. 原子转移自由基聚合是分子设计的有力工具

由于 ATRP 具有活性聚合特征,因此,可以对聚合物分子尺寸、形状、化学结构及分子组装进行分子设计的合成,在下列几方面得到应用。

(1) 制备分子尺寸一定的模型聚合物 ATRP 可以合成依据公式 (5-66) 设定分子量和分子量分布较窄 ($1.04 < d < 1.5$) 的聚合物,通常用于制备分子量不太高 ($< 200\,000$) 的聚合物。

(2) 制备分子形状可控的聚合物 ATRP 技术利用含不同官能团数(卤原子数)的引发剂,可合成出线形、星形,梳型、树枝形和体型聚合物。

(3) 制备各种微结构的均聚物和共聚物 ATRP 能制备结构均一的均聚物,也能与普通自由基共聚一样制备分子大小可控的无规共聚物或交替共聚物。由于是似活性聚合,因此可制备结构可控的嵌段和接枝共聚物,通过调控单体连续加料比例,也可制备组分渐变的共聚物。

(4) 制备含功能团的各种类型的聚合物 可以设计合成在大分子链两端或其他部位含羟基、羧基、氨基、烯基等功能团的聚合物,作为大分子单体、高分子表面活性剂、黏接剂等,或用于无溶剂涂料、凝胶等应用。

第三节 离子型聚合与配位定向聚合

一、阳离子聚合反应

1. 阳离子聚合反应的特征

连锁加聚反应中,增长链的活性中心是碳正离子的称作阳离子聚合(cationic polymer-

ization)。阳离子聚合与自由基聚合的最大差别是其聚合过程中存在抗衡离子（或称作反离子），已知自由基聚合的链增长过程和链终止过程都与引发剂无关，即引发剂不参与这两个过程。但阳离子聚合时，引发剂产生的反离子总是在增长链末端的附近，它影响链增长反应，对生成聚合物立构规整性有很大影响，并且参与链终止反应。从聚合现象上，阳离子聚合有以下特征：

（1）阳离子聚合的引发剂是亲电性化合物。但是，同一种引发剂，因聚合条件和单体类型的不同，有时分解成离子，有时又可能分解成自由基，所以，仅凭引发剂类型就判断聚合反应类型是不妥的。

（2）具有推电子取代基的单体容易进行阳离子聚合，碳-碳双键上电子云密度越大的单体进行阳离子聚合的活性越大。其理由本章第一节已阐明。

（3）阳离子聚合的总活化能比自由基聚合的低得多，因而，阳离子聚合在低温下进行。

（4）属离子型聚合反应，受溶剂的影响极大，溶剂介电系数越大，反应速度越大，但生成聚合物的立构规整性下降。

2. 阳离子聚合的基本反应

（1）引发反应与引发剂 阳离子聚合的引发剂是能生成阳离子的化合物。表 5-13 列出了典型的阳离子聚合引发剂。可见所有化合物均为亲电试剂，可统称为路易斯酸。其中质子和金属卤化物应用最为普遍。

表 5-13 阳离子聚合的引发剂

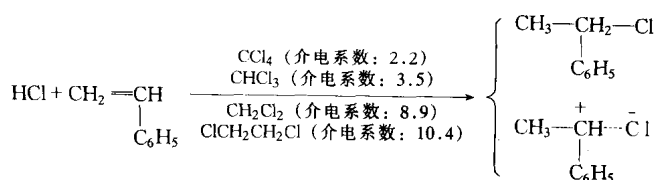
类 型	例 子
质子酸	$\text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HBr}, \text{HCl}, \text{Cl}_3\text{CCOOH}$
金属卤化物	$\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{SbCl}_5, \text{SnCl}_4, \text{FeCl}_3, \text{TiCl}_4$
有机金属化合物	$\text{AlRCl}_2, \text{AlR}_2\text{Cl}, \text{AlR}_3$
卤素	$\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Cl}_2, \text{ICl}, \text{IBr}$
稳定的碳正离子盐	$\text{Ph}_3\text{C}^+ \cdots \text{SbCl}_6^-, \text{Ph}_3\text{C}^+ \cdots \text{SnCl}_5^-, \text{C}_7\text{H}_7^+ \cdots \text{SbCl}_6^-$

注：R 表示烷基。

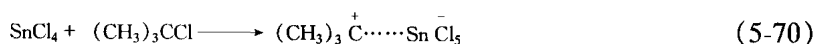
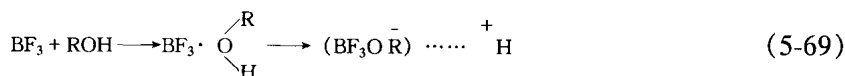
① 质子酸引发反应 如式 (5-67) 和式 (5-68) 所示，酸越强，引发效率越高，例如 H_2SO_4 比 HCl 酸性强， Cl_3CCOOH 比 CH_3COOH 酸性强，因而硫酸和三氯乙酸引发反应的速度分别比盐酸和醋酸快。特别是比 100% 硫酸还强的称作超强酸的 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、 HClO_4 等引发反应速度非常高，难以发生终止反应，是有效的引发剂。



离子型聚合都为溶液聚合，溶液极性大小以介电常数大小表示。溶剂极性小时，反离子距碳正离子近，容易与碳正离子发生加成反应，使链增长反应难以发生；溶剂极性大时，反离子被溶剂隔离，稳定性增加，从而易发生聚合反应。例如，用 HCl 为引发剂，在室温下引发苯乙烯聚合时，若用 CCl_4 或者 CHCl_3 作为溶剂，则只发生加成反应；若用 CH_2Cl_2 或 1,2-二氯乙烷作为溶剂，则发生引发碳正离子而进行阳离子聚合反应。

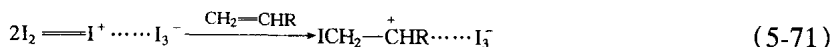


② 金属卤化物和金属有机化合物引发聚合 这类引发剂引发聚合的聚合速度和生成的聚合物分子量通常都比用质子酸引发的要大。所含金属可以是 B、Ti、Sn、Sb、Fe、Zn 等, 卤素可以是 Cl、Br、I 和 F。其中 BF_3 活性大, 是最常用的引发剂。其次, 处于最高氧化态的金属卤化物的活性大, 例如 SnCl_4 的活性大于 SnCl_2 。纯金属卤化物和有机金属化合物本身不能引发阳离子聚合, 只有与少量可产生质子或者碳正离子的化合物 (例如水、醇、卤代烃等) 共存时, 才引发聚合。它们首先与称作助催化剂的水、醇、卤代烃等进行如下所示的反应:

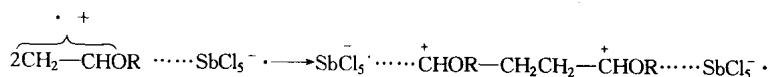
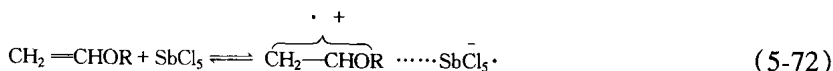


生成碳正离子, 才能去进攻单体, 引发聚合。通常阳离子聚合体系总会存在微量水分, 因而没必要特意加水, 过多水会终止反应。卤代烃常常是聚合的溶剂, 也无需特意加入体系。

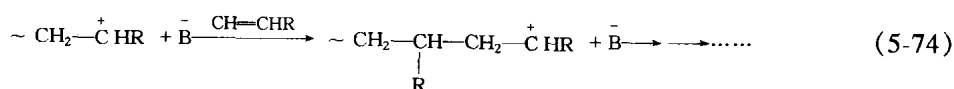
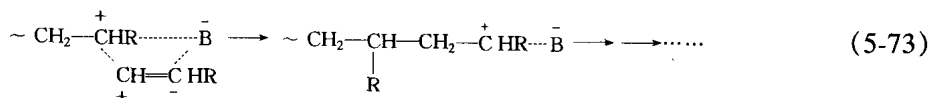
③ 卤素引发聚合 卤素引发聚合的例子如式 (5-71) 所示, 例中碘是以两个分子进行引发反应的。卤素的聚合活性比金属卤化物要低得多。



上面例举的这些由引发剂生成的阳离子, 都是先加成到单体上而开始聚合反应的。但是, 还发现由电子从单体中移到亲电试剂上, 如式 (5-72) 所示那样, 引发剂并未加成到单体上引发聚合的几个例子。



(2) 增长反应 阳离子的增长反应与自由基聚合一样, 是增长链阳离子与单体的双分子加成反应, 也是放热的反应。但是, 受溶剂影响很大。在极性小的溶剂中, 增长反应如式 (5-73) 所示, 单体推开距增长链的碳正离子很近的反离子 B^- (正负离子紧挨着, 称接触离子对), 加成到增长链上。在极性大的溶剂中, 增长反应如式 (5-74) 所示, 由于反离子为溶剂分子隔离, 与碳正离子相距很远, 即成自由离子形式或者溶剂分离离子对形式, 不影响或很少影响增长链末端的阳离子与单体的加成。



总聚合速率为:

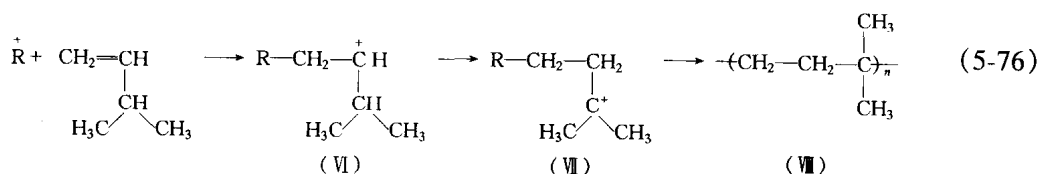
$$R_p = -d[\text{M}]/dt = k_p[\text{M}^*][\text{M}] \quad (5-75)$$

式中的 $[\text{M}^*]$ 为活性增长链的浓度。由速率式可知, 要求得 R_p , 必须知道增长链的浓度 $[\text{M}^*]$ 。目前有利用碳正离子的紫外光谱、电子光谱, 或往聚合体系中加碱测定结合到增长链上的碱量等求 $[\text{M}^*]$ 的方法。苯乙烯在极性溶剂中阳离子聚合的链增长速率常数 k_p 在 $10^3 \sim 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内。阳离子聚合的 k_p 值随引发剂和溶剂种类而变化, 而自由基聚

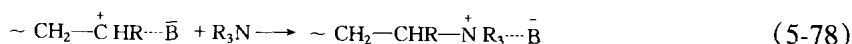
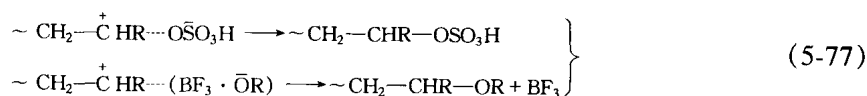
合的 k_p 却与这些条件无关，这正是上面推测反离子影响增长反应的有力证据。

一般认为，聚合物链增长既可如式 (5-73) 那样以离子对形式与单体加成，也可像式 (5-74) 那样以自由离子形式与单体加成。两种形式往往同时存在，只是由溶剂决定哪种为主而已。在强极性溶剂中，溶剂插到阳离子间，形成溶剂分隔离子对，其结构与自由离子结构相近，活性比接触离子对大，使增长反应速度大（即 k_p 值大），生成的聚合物分子量高。而在极性小的溶剂中，链增长主要以接触离子对形式进行， k_p 值小，生成的聚合物分子量低。

一般乙烯基化合物在阳离子聚合中，增长活性链进攻单体 ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) 的 β 碳原子，生成 $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ 结构的聚合物。但是，也有例外。有些单体阳离子聚合时，会发生重排或异构化反应，使活性中心转移，产物结构发生变化，例如 3-甲基丁烯-1 在低温 (-130°C) 下，以氯甲烷为溶剂， AlCl_3 为催化剂进行聚合时，如式 (5-76) 所示，增长链离子 (VI) 上的氢进行转移，生成稳定的叔碳正离子 (VII)，再生成结构 (VIII) 那样的聚合物。因为热力学上，叔碳正离子比仲碳正离子更稳定。但在高温下，由于单体的加成比离子转移更迅速，所以只得到碳-碳双键加成的普通乙烯类聚合物。

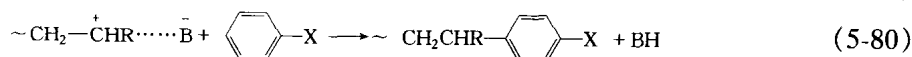
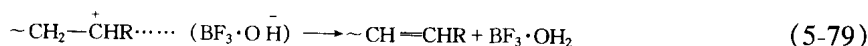


(3) 终止反应 阳离子聚合中，由于增长链末端带相同电荷，不可能像增长链自由基那样双基（双分子）反应终止，所以都是单分子终止。有如式 (5-77) 那样的增长链末端碳正离子与反离子之间发生电荷转移，生成不带电荷的中性聚合物分子。也可加入胺之类碱性化合物，使增长链末端碳正离子转变成稳定的离子，不再进行增长反应，从而终止聚合 [见式 (5-78)]。



胺对自由基聚合或阴离子聚合无影响，因而是聚合类型的鉴定方法之一。

(4) 链转移反应 阳离子聚合非常容易发生链转移反应，特别是在高温下反应，生成的聚合物分子量都不大，常得低分子量的称作齐聚物 (oligomer) 的产物。阳离子聚合存在与反离子的链转移 [见式 (5-79)]、与溶剂的链转移 [见式 (5-80)] 和与单体的链转移 [式 (5-81)] 等，其中与单体的链转移最重要。



与自由基聚合情况一样，链转移速率常数 k_{tr} 与链增长速率常数 k_p 的比值称为链转移常数。阳离子向单体的链转常数 C_m 随反离子和溶剂类型而变，表 5-14 中列出的是在不同溶剂与引发剂下，苯乙烯阳离子聚合中向单体的链转移常数 C_m 值。从表中数据可知，阳离子的 C_m 值比相应自由基聚合的 C_m 值要高得多，因而，阳离子聚合不能在高温下进行。只有

在低温下，才能生成高分子量的聚合物。这是因为向单体链转移反应的活化能比链增长活化能大，低温可以抑制前者的缘故。例如，为获得可作为橡胶原料的高分子量的聚异丁烯或丁基橡胶（异丁烯和少量异戊二烯的共聚物），异丁烯阳离子聚合反应必须在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的低温中进行。

表 5-14 苯乙烯阳离子聚合中向单体的链转移常数 C_m 值受引发剂和溶剂影响情况
(聚合温度: $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，助催化剂: 水)

溶剂 \ 引发剂	TiCl ₄	SnCl ₄	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅)	溶剂 \ 引发剂	TiCl ₄	SnCl ₄	BF ₃ ·O(C ₂ H ₅)
C ₆ H ₆	2.00×10^{-2}	1.88×10^{-2}	0.82×10^{-2}	C ₆ H ₆ + (CH ₂ Cl) ₂ (60% 体积)	1.19×10^{-2}	0.84×10^{-2}	0.60×10^{-2}
C ₆ H ₆ + (CH ₂ Cl) ₂ (30% 体积)	1.50×10^{-2}	1.08×10^{-2}	0.80×10^{-2}	C ₆ H ₆ + (CH ₂ Cl) ₂ (80% 体积)	—	0.53×10^{-2}	—

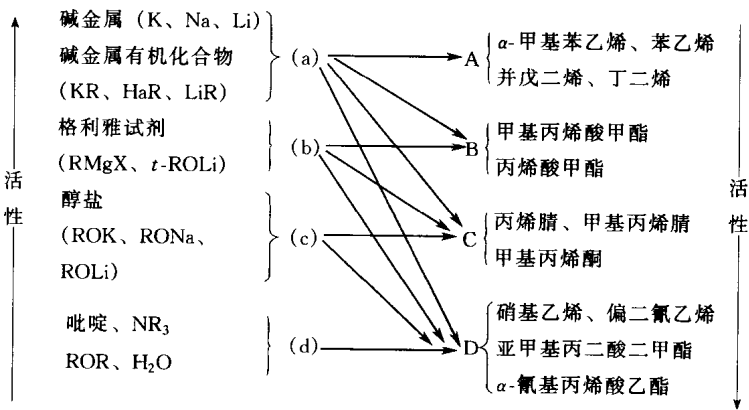
二、阴离子聚合

1. 阴离子聚合的特征

与阳离子聚合一样，阴离子聚合为离子型聚合反应，除其增长链末端带负电荷外，其聚合特征与阳离子聚合无本质区别。但是，碳负离子比碳正离子稳定得多，无杂质存在时，不发生链转移反应，离子能长时间保存；因而阴离子聚合能生成“活性聚合物”。

与阳离子聚合相反，阴离子聚合的引发剂为亲核试剂，带有吸电子性取代基的乙烯基化合物易进行阴离子聚合。关于引发剂与单体的活性关系列于表 5-15 中。表中将引发剂按活

表 5-15 阴离子聚合单体与引发剂的活性及匹配



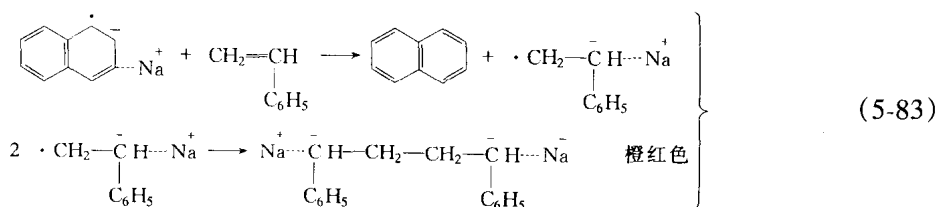
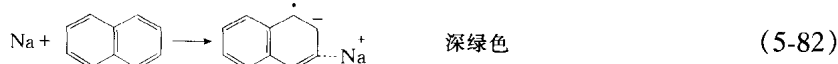
性从大到小排成 (a)、(b)、(c)、(d) 四组，而将单体按活性由小到大排成 A、B、C、D 四组。在普通极性小的溶剂中，聚合只能在依箭头相连的组间进行，即活性最小的 A 组单体只有用活性最大的 (a) 组引发剂才能引发聚合，而活性最大的 D 组单体，四组引发剂均能引发它们聚合。表中箭头连接线的斜度愈大的组合，愈容易引起聚合反应。

阴离子聚合和阳离子聚合一样，强烈受溶剂影响。譬如按表 5-15 (b) 组的 RMgX 是不能引发属于 A 组单体的苯乙烯聚合的，然而若用强极性非质子溶剂，如六甲基磷酰胺 [(CH₃)₂N]₃PO，聚合则能进行。这是由于强极性溶剂对反离子起强烈溶剂化作用，使反离子与阴离子的作用减弱，致使阴离子活性增加，从而使在极性小的溶剂里不能进行的聚合成为可能。另外，与自由基相比，阴离子聚合活化能小，所以活性大的单体能在低温下聚

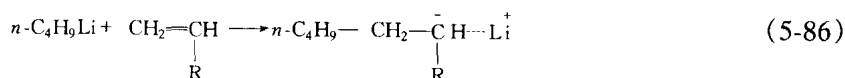
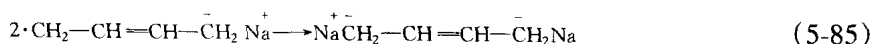
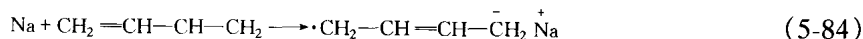
合，这点也与阳离子聚合相同。

2. 阴离子聚合的基本反应

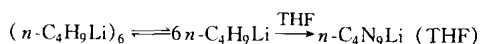
(1) 引发反应 碱金属引发单体阴离子聚合是电子从引发剂上移至单体，产生碳负离子而引发聚合的。例如金属钠和萘为引发剂，在四氢呋喃溶剂中，引发苯乙烯单体聚合。反应如式 (5-82) 所示，Na 上的电子先移至萘上，萘成为带一个自由基及一个电子的自由基阴离子，而 Na^+ 成为反离子，再由这样的化合物引发苯乙烯聚合 [式 (5-83)]。此引发特点是生成双阴离子，在整个过程中，萘相当于中间媒介将电子从钠转移给苯乙烯，由此生成苯乙烯自由基阴离子，溶液由深绿变橙红，反应定量进行。



金属钠也可以直接引发，如用金属钠在液氨溶剂中的分散体作引发剂，引发丁二烯聚合，是 20 世纪 30 年代生产丁钠橡胶的方法。其引发过程是金属外层的一个电子首先移至丁二烯上，形成一个自由基阴离子 [式 (5-84)]。自由基阴离子很快双基结合成双阴离子 [式 (5-85)]，便开始增长反应。这个过程已被实验证明，即在反应中通 CO_2 再氢化可得癸二酸。



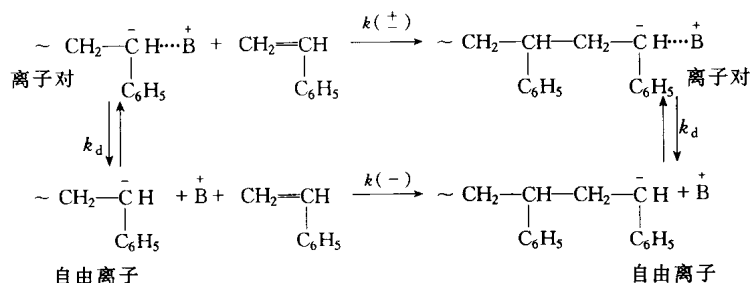
以烷基金属化合物、醇盐等引发剂引发单体阴离子聚合，通常是由引发剂产生的负离子加成到单体的双键上 [式 (5-86)]，形成碳负离子。在极性小的溶剂中，反离子在碳负离子附近。对于这类负离子加成型引发剂，研究得最详细的是烷基锂 (LiR)，主要是丁基锂。因为其他碱金属或碱土金属的烷基化合物难溶于非极性溶剂中，只有烷基锂易溶解。烷基锂在溶液中存在如下平衡：



在极性小的溶剂中主要以缔合体形式存在，极性大的溶剂（如醚类）具有溶剂化作用，使平衡向右进行。由于只有非缔合的自由的烷基锂（如 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ）才具有引发作用，因而极性溶剂能提高引发反应速率。

(2) 链增长反应 阴离子聚合中增长链末端的碳负离子比碳正离子稳定，能从聚合体系中直接测定出其浓度。而且发现，在充分净化的阴离子聚合体系里，不发生链终止和链转移反应，因此称作“活性聚合”。对于这种活性聚合体系，用电子光谱或者滴定法，很容易测出增长链末端的浓度 $[\text{C}^*]$ ，从而能很容易地求出链增长速率常数。

和阳离子聚合一样，阴离子聚合中，链增长也是以离子对和自由离子两种形式和单体



进行反应的。上式中 $k(\pm)$ 和 $k(-)$ 分别为以离子对和自由离子增长的链增长速率常数, k_d 为离子对解离成自由离子的解离常数, 若离子对向自由离子解离的解离度为 α , 那么链增长速率常数 k_p 可表达如下:

$$k_p = \alpha k(-) + (1 - \alpha)k(\pm) = k(\pm) + \alpha[k(-) - k(\pm)] \quad (5-87)$$

因为 $k_d = \alpha^2[C^*]/(1 - \alpha)$, 当 α 很小时, 则 $k_d \approx \alpha^2[C^*]$, 或 $\alpha \approx (k_d/[C^*])^{1/2}$, 因而:

$$\begin{aligned}
 k_p &= k(\pm) + \alpha[k(-) - k(\pm)] \approx k(\pm) + (k_d/[C^*])^{1/2} \times [k(-) - k(\pm)] \\
 &\approx k(\pm) + k_d^{1/2}[C^*]^{-1/2}k(-) \quad (\text{当 } k(-) \gg k(\pm) \text{ 时})
 \end{aligned} \quad (5-88)$$

依据 $R_p = k_p[M][C^*]$, 若设定 $[M]$ 不变, 对应每个 $[C^*]$ 设定值, 实测出 R_p , 即可知相应 k_p 值。以 k_p 对 $[C^*]$ 作图得一直线, 其截距即 $k(\pm)$, 斜率为 $k_d^{1/2}k(-)$, k_d 可用电导测量算出, 那么 $k(-)$ 也就求出了。这样求得的苯乙烯-钠-四氢呋喃体系的 $k(\pm) \approx 150$, $k(-) \approx 65\,000$, 后者为前者的 430 多倍, 说明即使离子对仅 1% 解离成自由离子, 生成聚合物的 70% 以上是由自由离子增长得到的。因而, 用强极性溶剂, 或加入大冠醚、 N, N', N' -四甲基乙二胺等可络合金属反离子的络合剂, 使离子对与自由离子的平衡向自由离子方向转动, 则能大大加快阴离子聚合速度。表 5-16 列出了几种烯类单体阴离子聚合的链增长速率常数 (k_p)。溶剂和反离子对 $k(\pm)$ 的影响列于表 5-17。可见碱金属反离

表 5-16 几种烯类单体阴离子聚合的链增长速率常数 (k_p)

(反离子: Na^+ , 溶剂: 四氢呋喃, 聚合温度: $25\text{ }^\circ\text{C}$)

单 体	$[C^*]$ /(mmol/L)	k_p /($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	单 体	$[C^*]$ /(mmol/L)	k_p /($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
α -甲基苯乙烯	--	2.5	苯乙烯	3	950
<i>p</i> -甲氧基苯乙烯	3	52	4-乙烯基吡啶	3	3500
<i>p</i> -甲基苯乙烯	3	210	2-乙烯基吡啶	1.7	7300

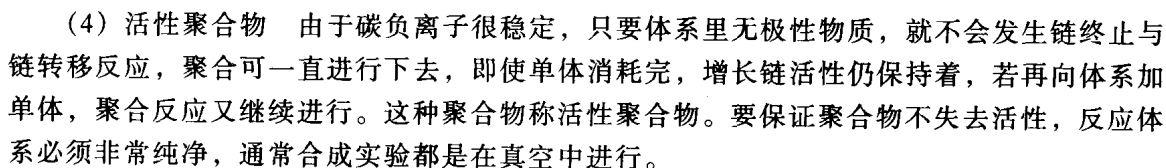
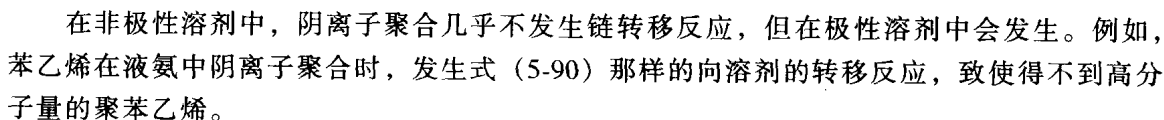
表 5-17 苯乙烯阴离子聚合中, 溶剂和反离子对聚合速率常数 $k(\pm)$ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 的影响

(聚合温度: $25\text{ }^\circ\text{C}$)

溶剂			溶剂		
反离子	四氢呋喃	1,4-二噁烷	反离子	四氢呋喃	1,4-二噁烷
Li^+	250	0.9	Rb^+	80	21.5
Na^+	150	3.5	Cs^+	25	24.5
K^+	100	19.8			

子对 $k(\pm)$ 的影响次序, 在两种溶剂中正好相反, 即 $k(\pm)$ 值在极性强的四氢呋喃溶剂中, 随反离子半径增大而下降, 而在极性弱的 1,4-二噁烷溶剂中, 则随反离子半径增大而上升。原因是: 在极性溶剂中, 由于溶剂化能力强, 反离子与碳正离子易形成活性大的溶剂化离子对, 反离子半径越小, 其表面正电密度越大, 被溶剂化作用越强, 造成 $k(\pm)$ 值越大。而

(3) 链终止和链转移反应 如前所述, 在很纯的体系中, 阴离子聚合无终止反应和链转移反应。但是, 若体系里存在或后来加入水、醇、酸等质子供体, 它们与活性链反应, 能终止聚合反应 [式 (5-89)]。


$$\bar{p}_n = (\text{反应了的全部单体的摩尔数}) / (\text{全部活性中心的摩尔数})$$

单阴离子引发时 (例如用丁基锂引发剂), $i=1$; 双阴离子引发时 (如用萘钠引发剂), $i=2$.

$$\sim \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} - \text{C}_6\text{H}_5 + \cdots \text{Li}^+ \cdots \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \sim \longrightarrow \sim \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}} \sim \quad (5-92)$$

后者则是对双活性中心的阴离子增长链，通过加特殊终止试剂 [如式 (5-89) 所示]，使高分子两端带上羧基、羟基、环氧基、氨基等功能团。这类遥爪聚合物可作为嵌段共聚物的原料，利用它的官能团的反应性，可制备各种性能的聚合物。

三、离子型共聚

离子型共聚与自由基共聚有许多相似之处，亦有不同处。在此进行对照说明。通常，单体 M_1 和 M_2 的混合物聚合时，生成 M_1 和 M_2 任意排列的共聚物。但是，共聚物的组成因按

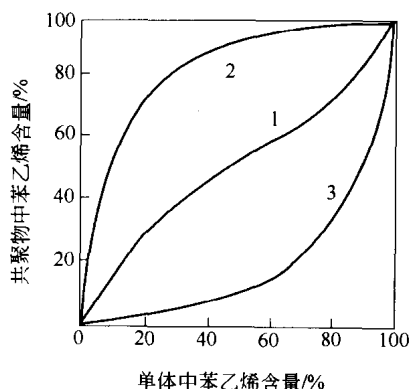


图 5-10 不同引发剂体系中苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物组成曲线
1—自由基；2—阳离子；3—阴离子

自由基机理还是离子型机理而不同。图 5-10 表示了用不同引发剂引发苯乙烯 (M_1) 和甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 共聚，聚合初期所得的共聚物的共聚组成曲线。以 SnCl_4 为引发剂的阳离子聚合，所得共聚物中苯乙烯含量高；用 $n\text{-BuLi}$ 引发剂的阴离子聚合，所得共聚物中甲基丙烯酸甲酯含量高；而用过氧化苯甲酰为引发剂的自由基聚合，所获共聚物中两种单体含量相差不多。这说明：在自由基共聚时，苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的反应性 (活性) 几乎相同，但在离子型共聚时，这两种单体的活性相差较大。因为甲基丙烯酸甲酯是带吸电子性取代基 (酯基) 的单体，而苯乙烯是共轭结构单体，因此，甲基丙烯酸甲酯在阴离子型聚合中活性大于苯乙烯，而在阳离子型聚合中活性小于苯乙烯，从而使两者的

的阳离子共聚物组成曲线形状与阴离子共聚物的正好相反。

离子型共聚与自由基共聚一样，能从共聚物组成曲线求出共聚单体的竞聚率。在离子型共聚中，结构相近的单体常常是 $r_1 \times r_2 = 1$ ， $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$ ，即单体 M_1 和 M_2 的相对活性与增长链末端离子的类型 (即是 $\sim M_1^+$ 或 $\sim M_1^-$ ，还是 $\sim M_2^+$ 或 $\sim M_2^-$) 无关，活性越大的单体越容易进入共聚物。这是因为离子共聚的增长链末端无论是 M_1 还是 M_2 ，它们所带电荷类型相同的缘故。因此，离子型共聚中未发现有交替共聚现象，这点与自由基共聚不同。在自由基共聚中，当 r_1 和 r_2 都接近 0 时，产生交替共聚物。

在自由基共聚中，单体活性几乎不随反应条件而变。而在离子型共聚中，若为结构相近的单体的共聚，则单体竞聚率也不随聚合条件变化。但是，若共聚单体的结构不相同，则单体竞聚率随溶剂极性或者引发剂类型而有相当大的变化。所以比较离子型共聚中单体的竞聚率时，必须注意聚合条件。

结构差别大的单体进行离子型共聚时， $r_1 \times r_2 = 1$ 的情况较普遍。例如苯乙烯与双烯类单体在烃类溶剂中进行阴离子共聚，得到的是嵌段共聚物。自由基共聚则无此种情况。在自由基共聚中，单体的活性受取代基的共振效应 (Q 值) 影响很大，而在离子型共聚，特别是阳离子型共聚中，单体的活性几乎完全取决于它的取代基的极性效应 (e 值)。

四、定向聚合与 Ziegler-Natta 型催化剂

虽然自由基聚合和离子型聚合在特殊条件下能得到立构规整的聚合物，但真正获得所需要的、具有工业生产意义的立构规整性聚合物是在 Ziegler-Natta 型催化剂发明之后。1953 年，Ziegler 等人在正庚烷中加 TiCl_4 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ，经混合得黑色沉淀物，以此物作催化剂，常压下进行乙烯聚合，得到了高密度聚乙烯。其后，Natta 等人用此催化剂催化丙烯聚合，结果获得结晶性的高分子量的聚丙烯。而在此之前，无论自由基还是阳离子或者阴离子聚合

都得不到高分子量的有实用价值的聚丙烯。X 光衍射分析表明, 这种结晶聚丙烯是具有高度规整性立构的聚合物, 其性能优异, 用途广泛, 既可作为塑料又可制成纤维。

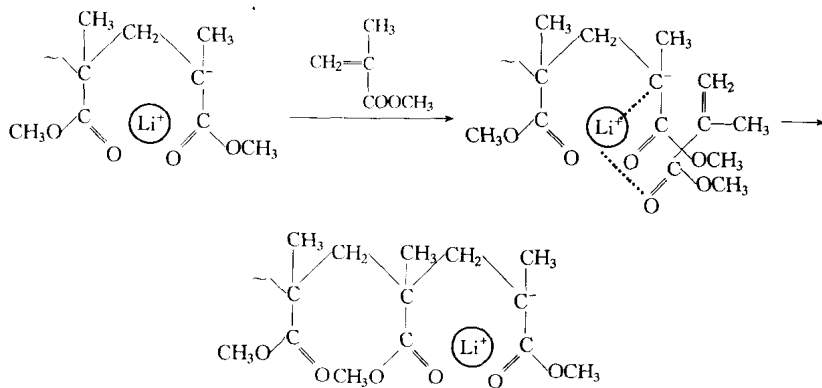
进一步研究发现, 除 TiCl_4 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 组合外, 过渡金属化合物和金属烷基化合物组合成的催化体系多数都是有效的立构规整性聚合 (又称定向聚合, (Stereoregular Polymerization)) 的催化剂, 统称为 Ziegler-Natta 型催化剂。Ziegler-Natta 型催化剂的发明开创了定向聚合这一新兴的聚合方法及其机理, 使高分子科学与工业发展发生突跃。Ziegler 和 Natta 也因此项贡献于 1963 年荣获诺贝尔奖。

1. 定向聚合物的合成方法

具有立构规整性的聚合物被称为定向聚合物。定向聚合物不一定必须通过用 Ziegler-Natta 型催化剂的定向聚合才能获得, 自由基和离子型聚合也能获得, 但是要在特殊条件下进行聚合, 并且产物立构规整性也不及前者所获产物的高。

(1) 利用自由基生成定向聚合物 自由基聚合时, 增长链末端的自由基垂直于末端链节平面, 单体从这个平面的正面还是反面进攻自由基就决定了生成物的立构。如果全是从正面或反面进攻将生成立构规整的全同立构聚合物; 若交替从正面和反面进攻将生成间同立构聚合物。通常, 单体从增长链末端链节上的取代基与单体的取代基间斥力最小的方向进攻, 即较易进行间规加成。现已发现甲基丙烯酸甲酯、氯乙烯等间规加成活化能比等规加成的低 2 kJ/mol , 这种差别是很小的, 因此, 自由基聚合在普通情况下, 都只得到无规聚合物。只有在低温下聚合, 才能得到间规聚合物。例如甲基丙烯酸甲酯自由基聚合时, 聚合温度低至 -78°C , 间规立构占 80% , 而 100°C 下聚合, 占 73% 。因此, 自由基聚合要获得立构规整度高的聚合物, 就必须设法提高单体的极性和空间位阻, 或设法使单体在聚合前就规整排列, 如包合化单体聚合, 即将极性单体与无机盐络合, 然后经辐射进行自由基聚合而得定向聚合物。模板聚合也能获得高度立构规整性聚合物。但这些方法不易工业化。

(2) 利用离子型聚合生成定向聚合物 若在极性溶剂中进行离子型聚合, 与自由基聚合一样主要得间规和无规聚合物。而在非极性溶剂中, 由于紧挨增长链末端活性中心的反离子的作用, 能产生等规聚合物。例如, 低温下用烷基锂引发甲基丙烯酸甲酯阴离子聚合, 用极性的四氢呋喃为溶剂时, 获得间规聚甲基丙烯酸甲酯; 而用非极性的甲苯为溶剂时, 则得等规聚甲基丙烯酸甲酯。因为反应中单体上的碳-碳双键和羧基与活性链末端的反离子锂发生配位作用, 并受甲基和酯基的空间效应的影响, 所以可以控制单体加成的方式。



一般情况下, 乙烯基单体的 α 和 β 位上都存在取代基, 由于空间位阻作用大, 容易生成立构规整性高的聚合物。双烯烃化合物与 α -烯烃一样, 由离子型聚合也能得到立构规整性

的聚合物。不过除立构外，双烯烃化合物聚合还存在双键的反应位置和聚合物的几何异构性问题。例如，异戊二烯阴离子聚合易生成3,4 链接的聚合物，因为3,4 位双键的电子云密度较1,2 位的低。但是，若用烯丙基钠组成的非均相引发剂体系，即所谓的“烯醇”催化体系进行聚合的话，则所生成的聚合物中，1,4 链接聚合物的含量高于1,2 链接的含量。

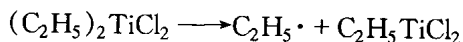
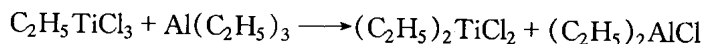
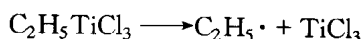
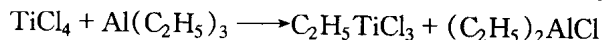
(3) 用过渡金属催化剂的配位离子型聚合生成定向聚合物 在络合催化剂作用下配位离子型聚合是合成定向聚合物的主要方法。Ziegler-Natta 催化剂就是最常用的一类络合型催化剂。聚合时，单体与过渡金属活性中心先配位，构成配位键后，单体活化，进而按离子型聚合机理进行链增长反应，最后解络得反应产物。如果活性链按阳离子机理增长，称配位阳离子聚合，按阴离子机理增长，称配位阴离子聚合。

这种聚合反应的特点是在反应过程中催化剂活性中心与反应系统始终保持化学结合（配位），因而能通过电子效应、空间位阻效应等因素，对反应产物的结构起重要的选择作用。可以通过调节络合催化剂中配位体的种类和数量来改变催化性能，达到调节生成聚合物立构规整性的目的。下面讨论 Ziegler-Natta 型催化剂引发的配位离子型聚合。

2. Ziegler-Natta 型催化剂及其引发定向聚合的机理

(1) Ziegler-Natta 型催化剂体系的组成 Ziegler-Natta 型催化剂由 IV ~ VIII 族过渡金属化合物（称为主催化剂）和 I ~ III 族金属的烷基化合物（称为助催化剂）组成。常用的过渡金属化合物为 Ti、V、Cr、Zr 的卤化物，其中钛的氯化物（ TiCl_4 、 TiCl_3 ）应用得最多。常用的金属烷基化合物是烷基铝，例如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。为提高络合催化剂的活性，常常加第三组分（B），通常是一些含有给电子性的 N、O、S、P 等元素的化合物，例如： $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$ 等。工业上三种组分比例一般为： $\text{Ti}:\text{Al}:\text{B}=1:(2\sim3):0.5$ 。

在惰性溶剂正庚烷中， TiCl_4 与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 一混合，立即产生固体沉淀，这是发生下面一系列反应的结果。在这些反应中， $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 起还原剂作用， TiCl_4 被还原，即 TiCl_4 从 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 上接受乙基，生成 $\text{Ti}-\text{C}$ 键，此键不稳定，烷基作为自由基脱出，生成 TiCl_3 ，随条件还能进一步还原生成 TiCl_2 。普通反应的主要成分是 TiCl_4 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 。



实际反应并不像式（5-93）表达的那样单纯，还含生成的各种铝化合物与钛化合物的络合物。单独的 TiCl_3 和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 都不具备引发聚合的活性，但 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 吸附在 TiCl_3 表面上以后，则能引发 α -烯烃聚合，生成立构规整性聚合物。第三组分的加入可以显著增加反应速率和增加分子量，原因可能是这些给电子试剂能与 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 形成可溶性复合物，从而增强对 TiCl_3 的表面吸附，增加了催化中心而导致反应速率增大。实验还发现，第三组分可以促使无活性的 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 转化成催化能力强的 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 。

(2) Ziegler-Natta 型催化剂引发聚合和控制聚合物立构的机制 Ziegler-Natta 型催化剂体系以固体形态能引发烯烃类聚合，并生成定向聚合物。但若成溶液形式，与单体成均相体系，则不能得到立构规整聚合物。那么，催化剂的各组分结构形式对生成聚合物的立构有什么影响呢？下面我们以三氯化钛与烷基铝构成的催化体系引发丙烯聚合为例来进行讨论。

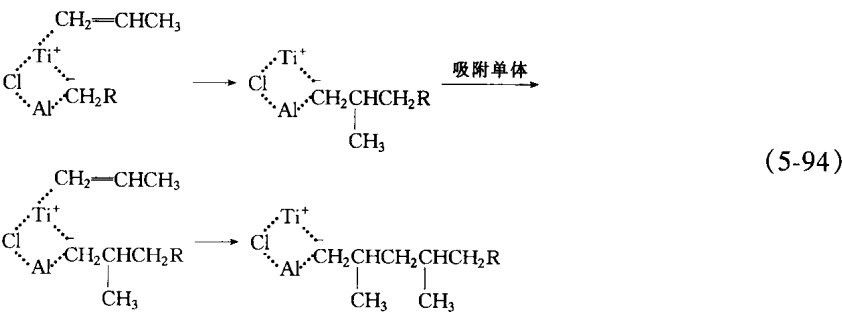
表 5-18 列出了聚丙烯中等规聚合物所占分数与金属烷基化合物种类的关系。由表可见，金属烷基化合物中的金属离子半径越小，生成聚合物中等规聚合物的含量越高。另一方面， TiCl_3 随其制备方法不同，有 α 、 β 、 γ 、 δ 四种不同的晶型，其中 α 、 γ 、 δ 三种是制备等规聚丙烯的最有效成分，这三种晶型都是层状六方，而 β 晶型是纤维状六方。 TiCl_3 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 组合引发丙烯聚合时，用 α 晶型的 TiCl_3 所生成聚合物中等规聚丙烯含量比用 β 晶型 TiCl_3 的高得多，表明催化剂表面晶态结构对生成聚合物的立构有很大影响。

表 5-18 采用 TiCl_3 —烷基金属化合物催化剂的丙烯聚合中烷基金属化合物种类的影响

有机金属化合物	等规聚丙烯含量/%	金属离子的半径/Å	有机金属化合物	等规聚丙烯含量/%	金属离子的半径/Å
$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	94~95	0.35	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	30~40	0.74
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	80~92	0.51	NaR	0	0.95
$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	78~85	0.66			

注：1Å=0.1 nm。

大量实验事实已证实 Ziegler-Natta 型催化剂引发的聚合属于阴离子配位加聚，称作配位阴离子聚合（Coordinated anionic polymerization）。目前对配位阴离子聚合的活性中心形成机理主要提出两种，即双金属活性中心机理和单金属活性中心机理。前者认为催化剂的两个组分发生反应形成含有两种金属的桥形络合物活性中心，从而引发单体增长。后者认为只含一种金属的活性种引发链增长。两种提法都有各自的实验证据，多数人比较倾向后者，实际上定向聚合机理可能并不纯粹只属于某一种。而反应过程的大致情况还是可以用式（5-94）来表示的。首先单体被吸附在催化剂表面，助催化剂烷基铝中的烷基作为阴离子加成到吸附着的单体上引发聚合。这儿特别要注意的是，与一般阴离子聚合不同，烷基是加成到丙烯的 α 碳上，而增长是在 β 碳的一侧进行。这是因为伯碳阴离子比叔碳阴离子稳定的缘故。接着，新吸附到催化剂表面上的单体又加成到增长着的阴离子上进行链增长反应。这样吸附单体再加成，反复进行而生成高分子量聚合物。又由于单体加成到增长链上之前，是先与催化剂的反离子配位，接着与增长链阴离子反应，因此生成立构规整性的聚合物。对于配位阴离子聚合，如何改进催化剂各组分的结构与形态以及相互组合，来提高催化活性和生成聚合物的立构规整度仍然是高分子科学中的一个重要研究课题。



第四节 基团转移聚合

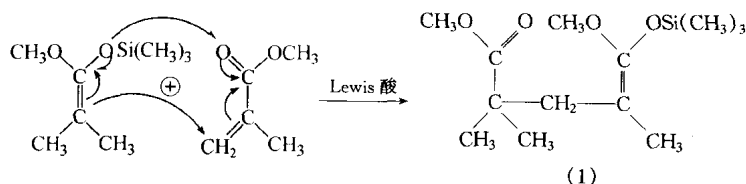
虽然活性阴离子聚合能够合成出分子量可控的、分子量分布极窄 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 1$) 的聚合物，并且能设计合成具有各种末端功能团的均聚物或嵌段共聚物等，第一个实现控制聚合的理想，但由于碳负离子活性极高，仅适合非极性单体。对于极性单体，为抑制副反应，聚合必须在极低温度下进行，但仍难以达到控制聚合的效果。1983 年 Du Pont 公司的

O.W.Webster 等报道了基团转移聚合 (Group Transfer Polymerization, 简称 GTP) 的新技术。这是通过有机化学中的 Michael 反应 (1887 年发表) 进行的一种新聚合反应。用此聚合技术, 使极性的甲基丙烯酸甲酯单体在室温下聚合成为具有设计的分子量和窄的分子量分布的聚合物, 并且也成功地合成出依分子设计的嵌段共聚物。

一、GTP 机理

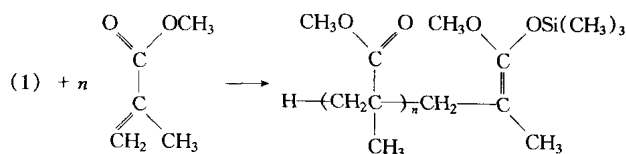
GTP 的反应机理随所用催化剂类型而有所不同。对于用阴离子型催化剂的 GTP, 目前普遍认为其反应本质接近阴离子聚合, 也属连锁聚合机理。对 MMA 的 GTP 研究最为充分, 下面以它为例来讨论 GTP 机理。

引发反应:



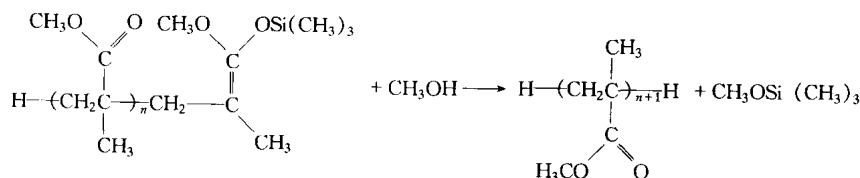
在 Lewis 酸催化剂存在下, 甲基三甲基硅缩异丁烯酮 (MTS) 之类的硅烷基烯酮缩醛类化合物引发剂与单体进行 Michael 加成, 生成末端仍为三甲基硅缩烯酮结构的产物 (1), 它像引发剂一样继续和单体发生加成而生成高分子链。

增长反应:



无论是引发还是增长反应, 整个聚合过程的每一步都是引发剂或者增长链末端的一个特定基团 [此例中为 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 基团] 向单体转移的过程。这个特定基团起着活性传递体的作用, 因而称为基团转移聚合。它完全不同于前面讨论过的其他连锁聚合反应, 具有全新的特征。

GTP 没有链终止反应, 末端为特定基团的高分子链能稳定地保持着, 是一种活性的聚合物, 再加单体, 可继续增长反应。因此, GTP 可依分子设计, 制备出分子量单分散的均聚物或者嵌段共聚物。若要终止其活性, 可以加甲醇等带活泼氢的化合物为终止剂, 使硅烷基脱落而获结构非常接近理想的聚合物。

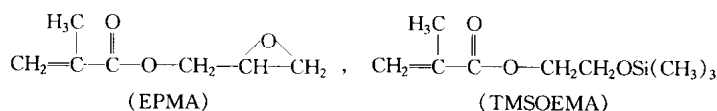


二、GTP 的特点

1. 单体

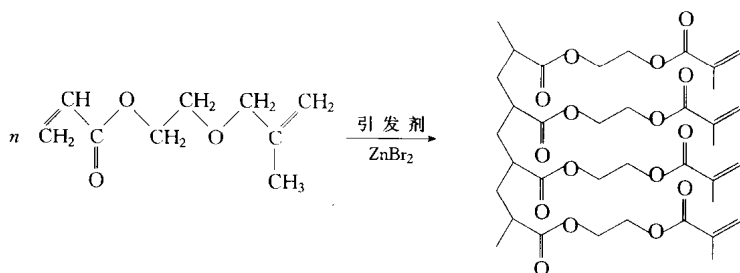
适宜于基团转移聚合技术的单体是极性单体, 主要是一些 α 、 β 不饱和酯、酮、腈和二取代的酰胺等。可用通式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}'\text{X}$ 表示之, 其中 $\text{R}'=\text{H}$ 、 CH_3 , $\text{X}=-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CN}$ 。R 可为一般烷基基团, 亦可为含烯基、芳环或咪唑等特殊基团的烃基或长链状基团。研究得最多的是 (甲基) 丙烯酸酯类单体, 其中 MMA 的活性最大。

对于一些特殊结构的单体，用 GTP 技术可制得有特殊意义的聚合物。例如， $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 单体，若采用自由基等其他连锁聚合，难免发生交联反应，而用 GTP 技术则无此忧，因为依特定基团转移规律，聚合后单体单元中的烯丙基不会发生聚合。同样，甲基丙烯酸环氧丙酯 (EPMA)，在 0°C 以下进行 GTP 反应，也可以保留环氧基不变，可作为环氧树脂。另外，凡含活泼氢的化合物均干扰 GTP，当其量大和引发剂浓度小时，将中止链增长。因而，(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸羟乙酯是不能直



接进行 GTP 的。但是，通过使用在聚合物生成后可移去的遮蔽基团则能解决此问题。例如用 TMSOEMA 作为单体，这种特殊单体聚合后经水解，就获得具有纯净的含 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ 侧基的聚合物，这是一种很有用的亲水性的透明高分子材料。

GTP 的选择性非常高，例如丙烯酸 α -甲基丙烯酰氧乙酯聚合，得到的聚合物中，每个结构单元中均含有未被聚合的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 侧基。这说明 GTP 可以让活性稍高的丙烯酸酯结构全部聚合，而活性稍低的甲基丙烯酸酯则完全不聚合，这一点是自由基或阴离子聚合不可能做到的，因此极利于分子设计。



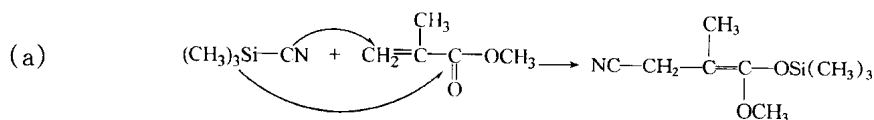
2. 引发剂

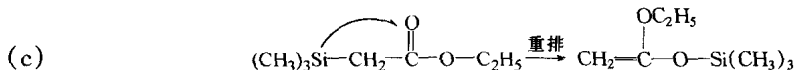
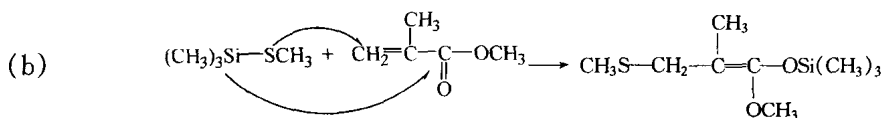
GTP 具有不同的反应类型，故引发剂亦有多种类型，下面仍以 Michael 加成型为主进行介绍。

(1) 硅烷基烯酮缩醛类化合物 这是最好的一类引发剂，与 MMA 等单体进行 Michael 加成反应，其通式为 $\text{R}'\text{C}(\text{OR}'')=\text{C}(\text{OR}''')\text{OSiR}''''_3$ ，其中， $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$ 的 1-甲氧基-1-三甲基硅氧基-2-甲基丙烯，简称为甲氧基三甲基硅缩异丁烯酮 (MTP) 应用最广泛，活性最佳。 R'' 和 R''' 可以变化，以便与所用单体的酯类相同，也可使聚合物末端带上不同功能团。例如， $\text{R}''=\text{R}'''=\text{CH}_3$ 或其他烷基时，可引入端羧基；而 $\text{R}''=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ， $\text{R}'''=\text{CH}_3$ 时，则聚合物末端为 $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基。Si 上的 R'''' 基团愈大，聚合反应速度愈小。

(2) 和 类 这类引发剂与第一类基本相似，不再赘述。

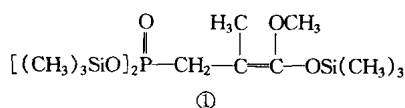
(3) R_3SiX 类 这里 X 代表 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 等，引发作用如下：





(4) $R_3MCR'_2CN$ 和 $R_3MCR'_2COOR''$ (M 代表 Si 或 Sn、Ge, 以 Si 为主) 类引发剂 这类的典型例子是 $(CH_3)_2C(COOCH_3)Si(CH_3)_3$, 其引发机理和上面 (3) 一样。

(5) $P[OSi(CH_3)_3]_3$ 类引发剂 这类引发剂必须先与 (甲基) 丙烯酸酯类单体在 $110 \sim 120^\circ C$ 加热反应生成①那样的形式后, 再与单体发生加成反应。其他类似的含磷化合物引发剂, 如 $(C_2H_5O)_2POSi(CH_3)_3$ 和 $[(CH_3)_3N]_2POSi(CH_3)_3$ 也同样必须在加热下先与 MMA 反应, 然后才进行 GTP 反应。



总之, 作为 GTP 的引发剂, 需含比较活泼的 R_3M-C 键或 R_3M-O 键, 由于极易被含活泼氢的化合物分解, 所以与阴离子聚合一样, 要求体系不能有质子化合物存在, 反应设备必须干燥, 在惰性气体保护下或真空下反应。

3. 催化剂

与阴离子型聚合不同, GTP 除引发剂外, 一般需要加催化剂才能进行。催化剂分两大类, 一类为阴离子型, 有 R_4NX 季铵盐, 其 $X = F^-$ 、 CN^- 、 $RCOO^-$ 、 N_3^- 、 $ArCOO^-$ 等以及 $[(CH_3)_2N]_3SX$ 复合盐类, 其中 $X = HF_2^-$ 、 $(CH_3)_3SiF_2^-$ 。这些盐都易溶于有机溶剂, 从而具较大活性。催化剂阴离子能与硅原子配位, 使引发剂或活性聚合物末端的硅原子活化, 促进基团转移而发生引发和链增长反应。这类催化剂用量为引发剂的 $1\% \sim 5\%$ (mol)。

另一类为 Lewis 酸, 常用的有卤化锌, 如 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 ZnI_2 ; 此外, 还可用烷基铝, 例如 Bu_2AlCl 、 $(BuAlOR)_2O$ 等, 它们与单体中的羰基配位, 活化单体, 促进 GTP 反应。卤化锌用量约为单体的 $10\% \sim 20\%$ (mol), 烷基铝用量则为引发剂的 $10\% \sim 20\%$ (mol)。

4. 溶剂与聚合温度

GTP 虽也可以进行本体聚合, 但由于反应十分迅速, 反应热难以除去而导致聚合失控, 甚至爆聚。为此, 一般都采用溶液聚合法, 所用溶剂随催化剂类型而定。用阴离子型催化剂时, 常采用醚类溶剂, 如四氢呋喃、 $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ 、 CH_3CN 等, 也可用甲苯。当用 Lewis 酸为催化剂时, 则用卤代烃和芳烃, 如 CH_2Cl_2 、 $ClCH_2CH_2Cl$ 、甲苯等。

采用 GTP 技术时, 根据单体种类和催化剂活性, 反应温度可在 $-100 \sim 150^\circ C$ 范围内变化。对于甲基丙烯酸酯类单体, 最适宜温度为室温至 $50^\circ C$ 左右, 而对丙烯酸酯类, 由于活性较大, 反应在 $0^\circ C$ 或稍低为好。实验发现, 催化剂类型和聚合温度对聚合产物的立规结构有一定影响。

三、基团转移聚合的应用

由于 GTP 技术与阴离子型聚合一样, 属于“活性聚合”范畴, 因而, 此聚合体系在室温下也较稳定, 存放若干天后, 再加入同种或异种单体仍具有连续加成的能力, 加之引发剂的引发速度大于或等于链增长速度, 于是所有被引发的链会同时发生增长反应, 从而可获分子量分布极窄的聚合物, 一般多分散系数 $d = 1.03 \sim 1.2$ 。同时, 产物的聚合度可用单体和

引发剂两者的摩尔浓度比来控制 ($\bar{P}_n = [M] / [I]$)。

上述这些特性,使 GTP 技术能用于制备下列聚合物:

(1) 制备分子量一定的,分子量分布趋于 1 的均聚物标准样品。

(2) 制备嵌段共聚物 GTP 不但能合成出 AB 双嵌段共聚物,也可合成 ABA 或 ABC 三嵌段共聚物,例如 MMA 聚合后,加 BMA,然后再加 MMA,可得三嵌段的具活性硫化交联点的弹性体。

(3) 合成遥爪聚合物 GTP 技术不仅与阴离子、阳离子或自由基聚合一样,能合成两端带功能团的遥爪聚合物,而且其功能团数可达理论值,比其他合成法优越。

(4) 合成无规共聚物 甲基丙烯酸乙烯基苄酯与甲基丙烯酸甲酯 (VBM/MMA) 进行基团转移聚合反应,生成的共聚物是以 PMMA 为主链,苯乙烯为侧链的活性聚合物。侧链苯乙烯的双键为形成聚合物网络或互穿网络提供了条件。



习题与思考题

1. 判断下列单体能否进行加成聚合,若能,请指出适合何种加聚类型(自由基、阳离子、阴离子),并说明理由。

- a. $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ b. $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ c. $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ d. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
e. $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ f. $\text{Cl}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ g. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ h. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$
i. $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ j. $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ k. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ l. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$

2. 什么叫自由基? 自由基聚合的特点是什么? 其链转移反应对聚合速率和聚合物分子量有何影响?

3. 写出下列引发剂的分解反应式: 偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、过硫酸钾、过硫酸铵 + 亚硫酸氢钠。

4. 甲基丙烯酸甲酯在 50°C 下用偶氮二异丁腈引发聚合,已知该条件下,链终止既有偶合终止,又有歧化终止,生成聚合物经实验测定引发剂片断数目与聚合物分子数目之比为 1:1.25,请问此聚合反应中偶合终止和歧化终止各占多少分数?

5. 在自由基聚合反应中,链终止速率常数 k_t 大于链增长速率常数 k_p ,为什么还能生成链聚合物分子?

6. 苯乙烯以二叔丁基过氧化物为引发剂,苯为溶剂,在 60°C 下进行聚合。已知: $[M] = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[I] = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $R_i = 4 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $R_p = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $C_m = 8.0 \times 10^{-5}$, $C_i = 3.2 \times 10^{-4}$, $C_s = 2.3 \times 10^{-6}$, 60°C 下苯和苯乙烯的密度分别为 $0.839 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.887 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,假定苯乙烯-苯体系为理想溶液。试求 fR_d 、动力学链长和平均聚合度。

7. 以过氧化苯甲酰为引发剂,在 60°C 下进行苯乙烯聚合动力学研究,获得数据如下:

60°C 下苯乙烯密度为 $0.887 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,引发剂用量为单体质量的 0.109%,

$R_p = 0.255 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, $P_n = 2460$, $f = 80\%$, 自由基寿命 $\tau = 0.82 \text{ s}$ 。

试求 k_d 、 k_p 、 k_t , 建立这三个常数的数量级概念,比较 $[M]$ 和 $[M\cdot]$ 的大小和 R_i 、 R_p 、 R_t 的大小。

8. 何谓自动加速效应 (Tormostof 效应)? 它对聚合反应有何影响? 如何控制? 何谓动力学链长? 它与聚合物平均聚合度有什么关系? 采取什么措施能获得预设计的聚合物分子量?

9. 什么原因造成聚合体系产生诱导期? 何谓阻聚剂? 何谓阻滞剂? 它们与诱导期有什么关系?

10. 通常情况下,自由基聚合速率与引发剂浓度的 $1/2$ 次方成正比。试问在何种反应条件下(即哪种类型的引发与终止),会出现与引发剂浓度存在下列关系: ①一次方; ②零次方。并解释造成这种动力学级数差别的聚合反应机理,推导出 $R_p \propto [I]$ 和 $R_p \propto [I]^0$ 的动力学表达式。

11. 什么叫理想共聚? 什么叫交替共聚? r_1 和 r_2 必须取何值才能得到恒比共聚物?
12. 已知丙烯腈 (M_1) 与偏氯乙烯 (M_2) 共聚时的 $r_1=0.91$, $r_2=0.37$ 。
 - a. 试作 $d[M_1]/(d[M_1]+d[M_2]) \sim [M_1]/([M_1]+[M_2])$ 曲线 (亦称 $F_1 \sim f_1$ 曲线);
 - b. 由曲线求出恒比共聚物的 f_1 [即 $[M_1]/([M_1]+[M_2])$];
 - c. 当原料的质量配比为 $M_1:M_2=20:80$ 时, 求反应初期共聚物中丙烯腈 (M_1) 的质量分数。
13. 醋酸乙烯酯与苯乙烯自由基共聚时, 为什么共聚反应速度比两种单体各自均聚速度都低?
14. 使用表 5-11 中的 $Q-e$ 值, 计算苯乙烯-甲基丙烯酸酯、苯乙烯-丁二烯和乙烯-醋酸乙烯酯的竞聚率 r_1 和 r_2 值, 并与表 5-7 中的数据进行比较。
15. 试比较本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合的基本组成和优缺点。
16. 比较 60 °C 下苯乙烯本体聚合与乳液聚合的聚合速率和数均聚合度。已知条件为: 两者速率常数相等、乳液聚合中乳胶粒子数为 1×10^{15} 个 $\cdot \text{mL}^{-1}$ 、单体浓度 $[M] = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $R_i = 5.0 \times 10^{12}$ 个自由基 $\cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $k_p = 176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $k_t = 3.6 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
17. 有下列催化剂和单体:

催化剂: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{COOH} + \text{Fe}^{2+}$ 、 Na^+ 萘、 H_2SO_4 、 $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$

单体: $\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$

 - a. 写出各催化剂的链引发方程式;
 - b. 每种引发剂各可引发哪些单体? 为什么?
 - c. 在这些聚合反应中对溶剂和温度有何要求?
18. 有一正在进行聚合反应的苯乙烯聚合体系, 请用最直观、方便的实验方法判断该体系是自由基、阳离子还是阴离子聚合类型。
19. 以四氢呋喃为溶剂, 正丁基锂为引发剂, 使 500 kg 苯乙烯聚合, 要求生成聚合物的分子量为 104 000, 问应加多少重量的正丁基锂?
20. 例举三种有代表性的阳离子聚合的引发剂类型, 每种类型至少例举出一个具体化合物, 说明各种类型的特征。
21. 略述合成下列嵌段共聚物的反应步骤 (包括催化剂及其浓度以及单体加入顺序)
 - a. $\sim \text{SSSSSS} \sim \sim \sim \text{BBBBBBBBBBBBBBBB} \sim \sim \sim \text{SSSSSS} \sim$
 分子量 10 400 54 000 10 400
 - b. $\sim \text{SSSSSSSSSS} \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \text{BBBBBBBBBBBBBB} \sim$
 分子量 20 800 108 000
22. 何谓 Ziegler-Natta 催化剂? 何谓定向聚合? 两者有什么关系? 有哪些方法可生成立构规整性聚合物?

参 考 文 献

- 1 岡村誠三等著. 高分子化学序论. 第 2 版. 日本京都: 化学同人, 1991. 201, 215~258
- 2 余学海, 陆云编. 高分子化学. 南京: 南京大学出版社, 1994. 37, 145, 223
- 3 夏炎主编. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2001. 25, 87, 125
- 4 邓云祥, 刘振兴, 冯开才. 高分子化学、物理和应用基础. 北京: 高等教育出版社, 1997. 59, 115, 167
- 5 张兴英主编. 高分子化学. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 52, 109, 146, 197
- 6 R. B. 西摩, C. E. 卡拉赫合著. 宋家琪译. 聚合物化学导论. 北京: 新时代出版社, 1988. 166, 187, 213
- 7 肖超渤, 胡运华编著. 高分子化学. 武汉: 武汉大学出版社, 1998. 108, 212
- 8 J. S. wang, K. Matyjaszewski. Macromolecules. 1995. 28: 7572, 7901
- 9 周其凤, 胡汉杰主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 2001. 105
- 10 张兆斌, 应圣康. 高分子通报. 1999. (3): 138, 264, 381

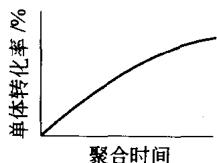
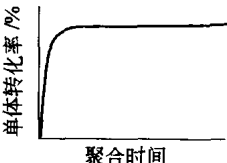
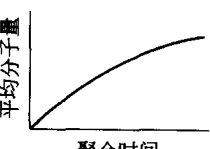
- 11 G. 奥迪安著. 李弘等译. 聚合反应原理. 北京: 科学出版社, 1987. 121, 215, 229, 285, 380
- 12 韩哲文主编. 高分子科学教程. 上海: 华东理工大学出版社, 2001. 46, 95~122, 132~140, 142
- 13 林尚安, 陆耘, 梁兆熙编著. 高分子化学. 北京: 科学出版社, 1982. 327, 489, 583
- 14 金关泰主编. 高分子化学的理论和应用进展. 北京: 中国石化出版社, 1995. 182
- 15 顾雪蓉, 朱育平, 杨昌正编译. 高分子科学习题集. 南京: 南京大学出版社, 1990. 1~81

第六章 高分子合成 (II)——逐步聚合反应

逐步聚合反应的特征是通过官能团相互作用逐步形成大分子。与连锁加聚反应不同,逐步聚合反应没有特定的反应活性中心,每个单体分子的官能团都有相同的反应能力,在反应初期,形成二聚物、三聚物及其他低聚物,分子量随反应时间推延而逐步增大。增长过程中,每一步产物都可以独立存在,任何时间都可停止反应,又可使继续以同样活性反应下去。

为便于比较,将逐步聚合与连锁聚合的特性列于表 6-1 中。逐步聚合反应包括逐步缩聚和逐步加聚。本章将以线型平衡缩聚反应为主加以讨论,对于属逐步加聚机理的聚加成反应和加成聚合反应,以及既具逐步聚合特征又具连锁聚合特征的开环聚合反应,只做简略介绍。

表 6-1 逐步聚合反应与连锁聚合反应的特性比较

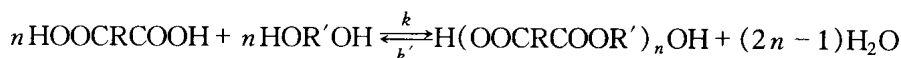
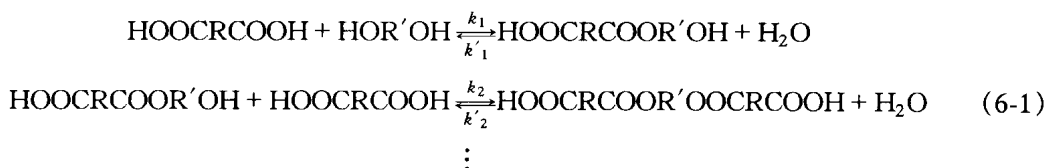
特 征	连 锁 聚 合 反 应	逐 步 聚 合 反 应
单体转化率与反应时间的关系	 单体随时间逐渐消失	 单体很快消失,与时间关系不大
聚合物的分子量与反应时间的关系	 大分子迅速形成,不随时间变化	 大分子逐步形成,分子量随时间延长而增大
基本反应及链增长速率	链引发、链增长、链终止等基本反应的速率和机理截然不同。链增长反应的活化能较小, $E_p \approx 21 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 增长速率极快, 以秒计	仅为官能团之间的反应, 无所谓引发、增长、终止等基本反应。反应活化能较高, 如酯化反应 $E_p \approx 63 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 形成大分子的速度慢, 以小时计
热效应及反应平衡	反应放热, 热效应大, $-\Delta H \approx 84 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 一般温度下为不可逆反应, 平衡主要依赖于温度	反应热效应小, $-\Delta H \approx 21 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 为可逆平衡反应, 平衡不仅与温度有关, 还与副产物有关

第一节 缩 聚 反 应

一、定义与分类

1. 定义

缩聚反应 (polycondensation) 在 高 分 子 合 成 工 业 中 占 据 重 要 位 置。例如, 涤纶、尼龙、聚碳酸酯、聚苯醚等重要的合成树脂都是由缩聚反应得到的。缩聚反应是多官能团化合物间反复脱去小分子 (例如 H_2O 、 HCl 、 ROH 等) 逐步形成聚合物的过程。例如, 式 (6-1) 所示的二元酸与二元醇的羧基与羟基反应脱水, 反复进行而获聚合物, 是典型的缩聚反应。



2. 分类

(1) 按生成聚合物分子结构分类 可分成线型缩聚反应和体型缩聚反应两大类。

① 线型缩聚反应 参加反应的都是双官能团的单体，反应生成的大分子仍在两端含两个官能团，向两个方向增长，得到线型高分子，例如式 (6-1) 中的聚酯，线型聚合物都是可溶的。

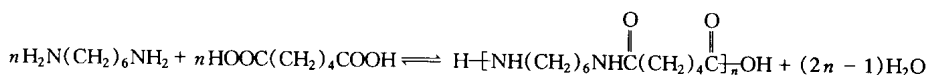
② 体型缩聚反应 参加反应的单体中至少有一种含有两个以上官能团，反应生成的分子可以向三个或三个以上方向增长，生成不溶不熔的体型聚合物。例如醇酸树脂、脲醛树脂等。

(2) 按参加缩聚反应的单体类型分类

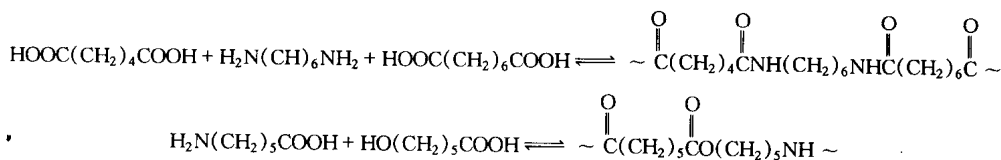
① 均缩聚 只有一种单体进行的缩聚反应。例如 ω -氨基己酸缩聚反应产生尼龙 6。



② 杂缩聚 又称为混缩聚，为两种各自都不能进行均缩聚的单体互相进行的缩聚反应。例如己二胺与己二酸进行缩聚产生尼龙 66 是杂缩聚。



③ 共缩聚 三种或三种以上单体进行的缩聚反应，或者两种单体，其中至少有一种可以进行均缩聚，进行的缩聚反应。例如己二酸和辛二酸与己二胺的缩聚， ω -氨基己酸与 ω -羟基己酸的缩聚都为共缩聚。



此外，按反应的热力学特征可分为平衡缩聚反应和非平衡缩聚反应。

二、线型缩聚反应

1. 线型缩聚反应特征

(1) 是可逆平衡反应 缩聚反应通常情况下都是可逆的平衡反应，要使反应逐步进行下去，生成高分子量聚合物，则必须破坏平衡，将生成的小分子不断排除出反应体系。不同的缩聚反应体系，平衡常数 K 值不同。例如生成聚酰胺的酰胺化反应，200℃ 下 K 约为 400 左右，而生成聚酯的酯化反应的 K 值仅为 5。 K 值越大的体系，越容易生成高分子量聚合物。

(2) 是官能团之间的反应 官能团的反应活性不受分子量影响，即式 (6-1) 中

$$k_1 = k_2 = k_3 = \dots = k, \quad k_1' = k_2' = k_3' = \dots = k'$$

此即缩聚反应中官能团等活性理论。此理论已为大量实验事实证明是正确的。

(3) 平均聚合度依赖于反应程度 缩聚反应中，参加了反应的官能团数目与初始官能团

数目的比值称为反应程度，以 P 表示。按定义平均聚合度 $\bar{P}_n$ 是高分子中所含的单体数，即结构单元数。现以二元酸与二元醇反应为例来说明 $\bar{P}_n$ 和 P 的关系。设二元酸的分子数等于二元醇的分子数，为 N_0 个，反应到 t 时，体系中羧基和羟基都为 $2N$ 个，即体系中总分子数为 $2N$ 个。那么此时的反应程度 P 和平均数均聚合度 $\bar{P}_n$ 分别为：

$$P = 2(2N_0 - 2N) / 4N_0 = 1 - N / N_0 \quad (6-2)$$

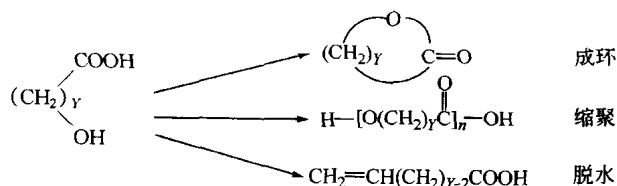
$$\bar{P}_n = 2N_0 / 2N = N_0 / N = 1 / (1 - P) \quad (6-3)$$

$\bar{P}_n$ 和 P 的关系如表 6-2 所示，官能团反应掉 90% 时，生成的聚合物的聚合度仅为 10。而用作纤维的聚合物，聚合度达 1000 以上才有强度，那么就必須 P 达到 99.9% 以上。要达到高反应程度則必須原料純度高、相互反应官能团严格等摩尔比以及及时除去生成的小分子。

表 6-2 $\bar{P}_n$ 和 P 的关系

P	0	0.5	0.8	0.9	0.99	0.999	1
$1 - P$	1	0.5	0.2	0.1	0.01	0.001	0
$\bar{P}_n$	1	2	5	10	100	1000	∞

(4) 伴有成环等副反应 双官能团单体的缩聚反应，除产生聚合物外，常常有成环反应的可能性。例如 ω -羟基酸 $[\text{HO}(\text{CH}_2)_Y\text{COOH}]$ 缩聚反应时，既生成了线型的聚合物，又能形成环内酯，特殊条件下还会脱水生成不饱和酸。



反应究竟向哪个方向进行，取决于 ω -羟基酸的碳原子数和反应条件。通常单体结构如能生成五节环（即 $Y = 3$ ）时，主要为成环反应。 $Y = 4$ 时，能成六元环，成环反应与缩聚反应同时发生。 $Y = 2$ 时，容易失水生成丙烯酸。 $Y = 1$ 时，容易发生双分子缩合反应，生成环状乙交酯 $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{C}=\text{O}$ ， $Y > 5$ 时，主要是分子间缩合形成线型聚酯。 ω -氨基酸缩聚反应的情况类似于 ω -羟基酸。缩聚反应中，成环、成线型聚合物的反应是一对竞争反应，凡能形成稳定环的，必定存在成环反应。而环的稳定性由环的键角张力决定，这将于下面开环聚合部分讨论。在缩聚反应中，应尽可能地排除成环反应，这除了选择不易发生成环反应的单体外，还可通过增加反应体系内单体浓度、降低反应温度等有利于缩聚反应、不利于成环反应的条件控制来实现。当然，更不希望缩聚过程中发生单体脱水、脱羧等副反应，这也可通过控制聚合温度不要太高、调节压力等方法来解决。

缩聚反应中，除有单体成环、脱水等副反应外，还会发生增长链的裂解和交换反应，也不利于缩聚生成高分子量线型聚合物。因而，必须严格控制反应条件，尽量避免这些副反应的发生。

2. 线型缩聚物的分子量控制和分子量分布

上面已说缩聚物的分子量由反应程度决定。但是，这样得到的聚合物由于分子两端仍保留着可继续反应的功能团，在适当条件下，特别是加工成型过程中，可继续反应引起分子量

变化。为了获得稳定分子量的产物，应将高分子两端的官能团“封”起来，使它们失去反应能力。通常使用两种方法，一是令一种单体过量，另一是加入单官能团单体。对于杂缩聚而言，两种方法均可使用，而对于均缩聚则只能使用后者。

(1) 一种单体过量法 设二元酸和二元醇缩聚体系内起始时羧基数为 $2N_a$ ，羟基数为 $2N_b$ ， $N_a > N_b$ ， $N_b/N_a = r$ (< 1)。当反应程度达 P_b 时，反应体系内的官能团总数为 $2N$ ：

$$2N = 2N_b(1 - P_b) + 2[N_b(1 - P_b) + (N_a - N_b)] = 4N_b(1 - P_b) + 2(N_a - N_b) \quad (6-4)$$

此时，
$$\bar{P}_n = (N_a + N_b)/N = (N_a + N_b)/[2N_b(1 - P_b) + (N_a - N_b)]$$
$$= (1 + r)/[2r(1 - P_b) + (1 - r)] = (1 + r)/(1 + r - 2rP_b) \quad (6-5)$$

若羟基完全反应掉，即 $P_b = 1$ ，则

$$\bar{P}_n = (1 + r)/(1 - r) \quad (6-6)$$

如果二元酸比二元醇过量 1%，那么， $r = 1/1.01 = 0.99$ ，若羟基全部反应完，即 $P_b = 1$ ，则生成的缩聚物的聚合度 $\bar{P}_n = (1 + 0.99)/(1 - 0.99) = 199$ 。可见要获得高分子缩聚物时，除了反应程度要尽量接近 1 以外，还必须严格控制反应原料中相互反应的官能团等摩尔比。

(2) 加入单官能团单体控制分子量 设加单功能团的苯甲酸到一个二元酸和二元醇的缩聚体系中，若二元酸和二元醇的起始分子数相等并分别用 N_a 和 N_b 表示，则 $N_a = N_b$ 。若苯甲酸的分子数用 N_{Ra} 表示，苯甲酸中的羧基数占体系中总羧基数的分数为 q ，则

$$q = N_{Ra}/(2N_a + N_{Ra}) \quad (6-7)$$

反应程度达 P 时，生成的缩聚物的聚合度：

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= (N_b + N_a + N_{Ra})/[N_a(1 - P) + N_b(1 - P) + N_{Ra}] \\ &= (2N_a + N_{Ra})/[2N_a(1 - P) + N_{Ra}] \end{aligned}$$

当 $P = 1$ 时，

$$\bar{P}_n = (2N_a + N_{Ra})/N_{Ra} = 1/q \quad (6-8)$$

可见加入的单官能团单体数量越少，生成的缩聚物的分子量越高。因此，可以根据所需聚合度，计算出应加入的单官能团单体的量，来获得分子量稳定的缩聚产物。

由缩聚反应产生的聚合物的分子量分布情况如何？我们用统计方法来研究此问题。从统计学来说，上述反应程度 P 可看做是某官能团在反应时间 t 内参加反应的几率，而不参加反应的几率为 $1 - P$ 。例如二元酸和二元醇进行缩聚反应， t 时间内，羧基（或羟基）生成酯键的几率即为 P ，不能生成酯键的几率为 $1 - P$ 。那么，生成任一个 X 聚体的聚酯的几率是 $P^{X-1}(1 - P)$ 。若此时体系中共有 N 个分子，其中 X 聚体的数目为 N_X ，那么

$$N_X = NP^{X-1}(1 - P) \quad (6-9)$$

如果开始时，体系中单体总数为 N_0 ，那么， $N = N_0(1 - P)$ ，代入式 (6-9)，则

$$N_X = N_0 P^{X-1}(1 - P)^2 \quad (6-10)$$

设 W_X 为 X 聚体占总聚合物的质量分数，忽略端基的质量分数时， W_X 为：

$$W_X = N_X X M_0 / (N_0 M_0) = N_X X / N_0 = X P^{X-1}(1 - P)^2 \quad (6-11)$$

式 (6-10) 和式 (6-11) 分别称作线型缩聚反应的数量分数分布函数和重量分数分布函数。图 6-1 是三种不同反应程度 P 下的数量分数分布曲线。可见反应程度 P 越大，分子量分布越

宽，反应程度 P 越小，低聚合度产物数目占的比例越高，通常是单体分子数占最大比例。单体（即 $X=1$ ）的理论数量分数与反应程度的关系很容易算出：

$$N_1/N_0 = (1-P)^2 \quad (6-12)$$

图 6-2 是四种不同反应程度 P 下的质量分数分布曲线。同样可见随反应程度增加，分子量分布变宽，但是曲线呈现单体和低聚体所占的质量分数很小。

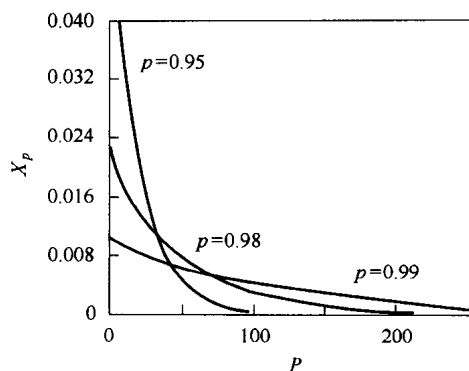


图 6-1 不同反应程度 (P) 时，线型缩聚物的数量分数 (X_p) 与聚合度 ($\bar{P}_n$) 的关系

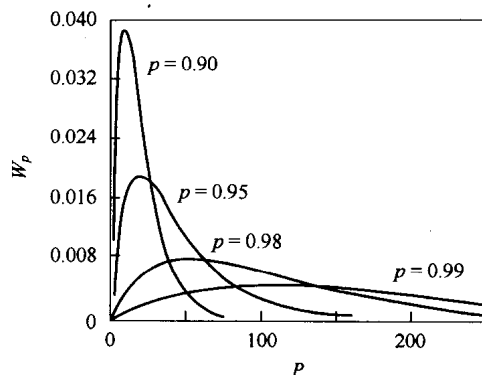


图 6-2 不同反应程度 (P) 时，线型缩聚物的数量分数 (W_p) 与聚合度 ($\bar{P}_n$) 的关系

由分布函数可求得聚合物的数均聚合度和重均聚合度：

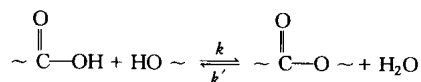
$$\bar{P}_n = \sum XN_X / \sum N_X = [\sum XN_0 P^{X-1} (1-P)^2] / [\sum N_0 P^{X-1} (1-P)^2] = 1/(1-P) \quad (6-13)$$

$$\begin{aligned} \bar{P}_w &= \sum X^2 N_X / \sum XN_X = [\sum X^2 N_0 P^{X-1} (1-P)^2] / [\sum XN_0 P^{X-1} (1-P)^2] \\ &= (1+P)/(1-P) \end{aligned} \quad (6-14)$$

多分散系数 $d = \bar{P}_w / \bar{P}_n = 1 + P$ ，当 $P \rightarrow 1$ 时， $\bar{P}_w / \bar{P}_n \rightarrow 2$ 。即线型缩聚物的分子量分布最宽时的多分散系数趋近于 2。实测聚酰胺分子量分布的结果已证明，这个由统计理论推导出的结论是正确的。但是，由于一般线型缩聚反应中存在其他副反应，特别是合成聚酯类的酯交换反应，使实际情况比上面统计法推导中的假设情况要复杂得多，从而导致实测出的分子量分布与理论值有偏差。

3. 缩聚反应平衡常数和反应速度与聚合物分子量的关系

根据官能团反应能力与分子链长无关的官能团等活性理论，可认为缩聚反应所包括的一连串可逆反应的平衡常数是相等的。因此，可以简单地用官能团之间的反应方程来表示缩聚反应。例如二元酸和二元醇的缩聚反应可以写为：



其平衡常数 $K = k/k' = ([-\text{COO}-][\text{H}_2\text{O}]) / ([-\text{COOH}][\text{HO}-])$

若用数量分数表示体系中各组分的浓度，设反应开始时，羧基浓度 $[-\text{COOH}] = 1$ ，羟基浓度 $[\text{HO}-] = 1$ ，达平衡时反应程度为 P ，则此时 $[-\text{COOH}] = [\text{HO}-] = 1 - P$ ，而生成的酯基浓度 $[-\text{COO}-] = P$ ，体系为开放体系，设此时小分子水的浓度 $[\text{H}_2\text{O}] = w$ 。那么，

$$K = P \times w / (1-P)^2 \quad (6-15)$$

因此, $1/(1-P)^2 = K/(P \times w)$, 由于 $1/(1-P) = \bar{P}_n$, 所以,

$$\bar{P}_n = [K/(P \times w)]^{1/2} \quad (6-16)$$

当 $P \rightarrow 1$ 时

$$\bar{P}_n = (K/w)^{1/2} \quad (6-17)$$

式 (6-17) 是平衡缩聚反应中数均聚合度与平衡常数及反应析出的小分子浓度之间的近似关系式, 称作缩聚平衡方程式。该式表明, 缩聚物的数均聚合度与平衡常数平方根成正比, 与析出的小分子浓度的平方根成反比。在 K 值不很大时, 要想获得高分子量的缩聚物, 就必须设法除去析出的小分子。例如要得到数均聚合度为 1000 的聚酯, 由于酯化反应的 $K = 4.9$, 则平衡体系中小分子水含量必须低于 5×10^{-6} 。

根据缩聚反应的官能团等活性理论, 讨论聚合反应速度时, 也同样可以将缩聚反应简化为官能团之间的反应, 也以聚酯为例进行讨论。设等摩尔的二元酸和二元醇反应体系中, 起始时, $[-\text{COOH}]$ 或 $[-\text{OH}] = C_0$, 反应到 t 时, $[-\text{COOH}]$ 或 $[-\text{OH}] = C$, 外加酸催化, $[\text{H}^+]$ 为常数 C_e , 则反应速度为:

$$\begin{aligned} d[-\text{COO}-]/dt &= -d[-\text{COOH}]/dt = k[\text{H}^+][-\text{OH}][-\text{COOH}] \\ &= -dC/dt = k \cdot C^2 \cdot C_e \end{aligned} \quad (6-18)$$

式 (6-18) 积分得:

$$1/C - 1/C_0 = k \cdot C_e \cdot t \quad (6-19)$$

因 $C = C_0(1-P)$, 则 $1/[C_0(1-P)] - 1/C_0 = k \cdot C_e \cdot t$, 那么,

$$\bar{P}_n = 1/(1-P) = 1 + C_0 \cdot k \cdot C_e \cdot t \quad (6-20)$$

式 (6-20) 表明数均聚合度与反应时间成正比直线关系, 这个结论已被图 6-3 所示的己二酸与己二醇缩聚反应的时间与聚合度的关系曲线所证实。

由上述可知, 缩聚物的分子量大小主要取决于反应平衡常数和析出的小分子的排除程度, 而与聚合速度无关。因此, 提高反应温度和单体浓度可以加快聚合反应速度, 而对生成聚合物的聚合度影响不大。缩聚过程中降低压力, 利于小分子的排除, 加快反应速度, 同时提高聚合物分子量。因此, 聚酯等生产过程后期都采取抽真空办法来保证产物达到所需分子量要求。

三、体型缩聚反应

1. 体型缩聚反应的特点

在双官能团单体中混有带三个或更多官能团的单体进行缩聚反应时, 如图 6-4 所示, 一开始生成侧链有官能团的缩聚物, 随反应的进行, 聚合物上的支链增加, 达到某一反应程度时, 反应体系黏度突然增大, 由液体变成凝胶 (gel), 失去了流动性。这种现象称为凝胶化现象, 是支化缩聚物上的官能团互相反应, 造成支化聚合物分子间交联, 生成不溶不熔的分子量无限大的网络状分子的缘故。出现凝胶时的反应程度叫做凝胶点 (gelation point), 以 P_c 表示。交联的体型聚合物都具有力学强度和很高耐热性, 受热后软化, 但不能流动, 不能反复塑制而被称作热固性聚合物。而交联的体型聚合物网络中包含溶剂或者单体、低聚物时, 呈凝胶状态, 称为凝胶。凝胶无流动性, 但是因包含大量低分子而大大降

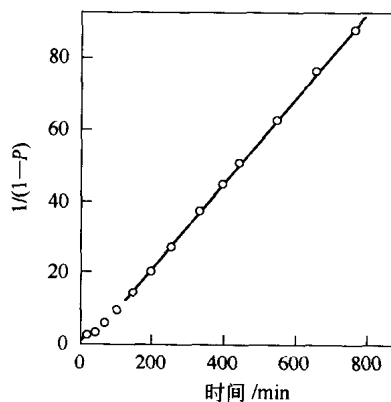


图 6-3 线型缩聚反应中, 反应程度与反应时间的关系

乙二醇与己二酸的反应, 催化剂: 对甲苯磺酸 0.4%, 反应温度: 109 °C

低了体型聚合物的强度。

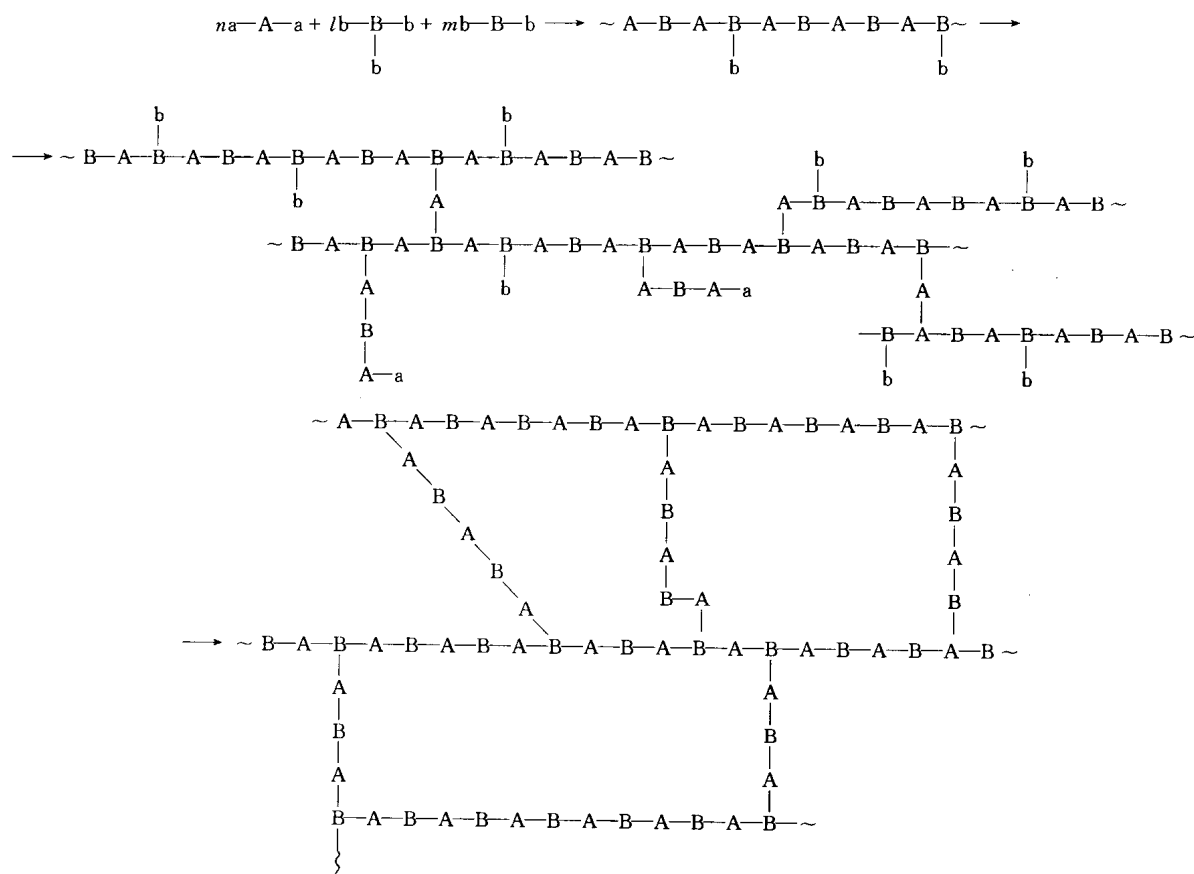


图 6-4 多支链结构缩聚物和体型缩聚物生成过程和结构示意图

2. 体型缩聚反应中凝胶点的预测

含带三个以上官能团的单体的缩聚体系在刚达凝胶点时，体系里除有体型聚合物网络（构成凝胶的主要部分）外，还有部分分子量较小的支化型或线型聚合物，它们可溶于溶剂，常将这部分叫做溶胶（sol），溶胶常被包在聚合物网络内，成为凝胶的一部分。如果继续加热反应，溶胶部分将逐渐减少，最终整个体系变成一个分子量无限大的体型大分子。如果是溶液聚合体系，则产物呈凝胶状，如果是本体缩聚体系，高温下为具一定柔软性的固体，温度低时则成坚硬固体。体型高分子不溶不熔，无法加工成型，甚至无法从反应器中取出。因此，必须控制反应在凝胶点之前中止，将反应物倒入模具，在成型过程中进行交联反应，以获取所需形状的制品。因此，预测凝胶点具有重要实用和理论意义。理论上有好几种预测凝胶点的方法，这儿只介绍Carothers法。

Carothers 从反应程度概念出发, 根据反应体系中平均官能团数 (平均官能度), 推导出体型缩聚物反应的凝胶点。平均官能度是指参加缩聚反应的各种单体所带的官能团数的平均值, 以 $\bar{f}$ 表示。设参加反应的带不同官能团的单体的分子数分别为 N_a 、 N_b 、 N_c 、……, 相应各单体所带官能团数为 f_a 、 f_b 、 f_c 、……, 则,

$$\bar{f} = (N_a f_a + N_b f_b + N_c f_c + \cdots) / (N_a + N_b + N_c + \cdots) \quad (6-21)$$

如果反应开始时, 体系中单体分子总数为 N_0 , 则反应体系中官能团总数为 $N_0 \bar{f}$ 。若反

应后剩余的分子总数为 N ，那么，反应中消耗的官能团数为 $2(N_0 - N)$ ，因为每一步反应消耗两个官能团，所以用 2 乘以失去的分子数。那么，依反应程度定义，

$$P = 2(N_0 - N)/(N_0 \bar{f}) = 2/\bar{f} - 2N/(N_0 \bar{f}) \quad (6-22)$$

将 $\bar{P}_n = N_0/N$ 关系代入式 (6-22)，则

$$P = 2/\bar{f} - 2/(\bar{f} \bar{P}_n) \quad (6-23)$$

假设出现凝胶时的 $\bar{P}_n \rightarrow \infty$ ，则 $2/(\bar{f} \bar{P}_n) \rightarrow 0$ ，可以忽略该项，上式就成为：

$$P_c = 2/\bar{f} \quad (6-24)$$

式 (6-24) 称为 Carothers 方程。按此方程，对二官能团反应体系而言，因 $\bar{f} = 2$ ，故 $P_c = 1$ ，即全部官能团都参加了反应，也不产生凝胶。对于多官能度体系，例如二摩尔甘油与三摩尔苯酐反应，因 $\bar{f} = (2 \times 3 + 3 \times 2)/(2 + 3) = 12/5 = 2.4$ ，所以 $P_c = 2/2.4 = 83.3\%$ 。

实验测定凝胶点通常是将反应混合物中气泡停止上升或反应混合物迅速变稠时的反应程度定为凝胶点。实验测定值一般都略低于 Carothers 方程的计算值。例如对于上面所举甘油与苯酐反应的例子，实测得凝胶点为 78.5%，比计算出的 83.3% 低了 4.8%。其原因是 Carothers 假设达凝胶点时，聚合物分子量无限大，从而忽略掉式 (6-23) 中的第二项造成的。事实上，如上所述，刚达凝胶点时，体系中不仅有体型大分子，还有许多支化低聚物，因而平均数均聚合度不是无限大，式 (6-23) 的第二项并非小得可以忽略，而 Carothers 忽略此项，导致理论计算值稍高于实际值。但是这种预测对生产仍有指导意义。

如果体系中可相互反应的官能团不等当量，设 $N_a f_a > N_b f_b$ ，由于过量的 A 官能团无法反应，因而在计算平均官能度 $\bar{f}$ 时，有效官能团总数为 $2N_b f_b$ ，而不是 $N_b f_b + N_b f_b$ ，此时 $\bar{f}$ 为：

$$\bar{f} = 2N_b f_b / (N_a + N_b)$$

四、缩聚反应的实施方法

缩聚反应与自由基聚合一样，聚合方法对最终产物性能影响很大。所以，选择适当的聚合方法至关重要。随高分子科学和工业的发展，缩聚反应实施方法不断改进和增加。这里仅介绍几种最常见的方法。

1. 熔融缩聚法

熔融缩聚法是将单体加热到熔点以上，在惰性气体保护下，逐渐减压以除去反应中生成的小分子，从而制得一定聚合度的缩聚物。反应过程中可加催化剂也可不加，反应温度大多在 200~300℃ 之间，根据单体及聚合物的熔点而定，通常比生成聚合物的熔点要高 10~20℃。反应结束，聚合物以熔融状态从聚合釜内放出，经拉片、冷却、切粒等工序成为有待进一步加工成制品的树脂。

本体熔融缩聚法是目前工业上应用最广泛的方法，如“涤纶”树脂、聚酰胺类（尼龙）树脂都是采用此法大规模生产的。由于不用溶剂，在费用和产品纯度方面均优于溶液法，但对聚合釜的材质要求较高，还需减压辅助设备，对单体原料纯度和反应官能团等摩尔比的要求均很高，否则无法获得高分子量缩聚物。

2. 界面缩聚法

缩聚反应是一种可逆平衡反应，为打破平衡状态，使反应朝形成高分子的方向进行，必

须在高温或负压下除去小分子副产物。一般熔融缩聚反应不但反应温度高于 200 ℃，而且反应时间长达十几至几十小时，需严格控制反应官能团比例，若聚合物熔点高于 300 ℃，熔融缩聚法很难进行，为此推出了界面缩聚法。

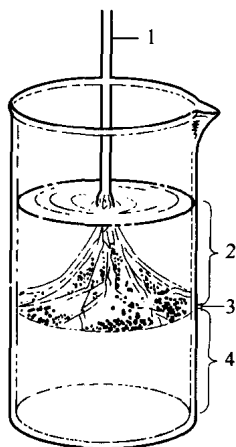
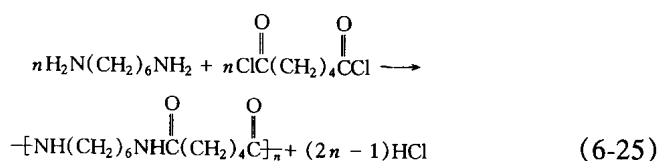


图 6-5 界面缩聚
抽膜示意图

1—抽出之膜；2—己二胺-NaOH 水溶液；3—界面缩聚膜；4—己二酰氯的氯仿溶液

界面缩聚法是将两种可以迅速发生反应的单体分别溶于两种不相溶的溶剂中，然后将两种溶液倒在一起，在两相界面上进行缩聚反应而获高分子量聚合物的缩聚方法。例如，将己二胺的 NaOH 水溶液与己二酰氯的氯仿溶液倒在一起，在两相的界面上将发生式 (6-25) 所示的缩聚反应，生成的高分子量聚酰胺成一层薄膜。若用玻棒将膜挑起向上提，如图 6-5 所示，可获得连续的线型聚合物，直至烧杯中一种单体消耗完，界面不再出现薄膜。如果不断搅拌，则得到粉末状聚合物。



界面缩聚的特点如下：

(1) 反应在两种互不相溶的溶液界面上进行，两种单体各占一相，在界面相遇后立即生成低聚物。由于受扩散限制，迫使低聚物间相互连续反应下去，直到被移开。另一方面，反应中析出的小分子，被某相吸收或溶于某相中，如上式中的 HCl 被 NaOH 溶液吸收 ($\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$)，即小分子能立即离开反应区域，使界面缩聚能迅速产生高分子量聚合物，且不受单体纯度和相互反应官能团比例的影响。

(2) 是不平衡的缩聚反应，生成聚合物的分子量与反应程度关系不大。

(3) 单体活性大，反应在常温下进行，避免了熔融缩聚中因高温引起的聚合物主链结构的变化和链交换等副反应，有利于高熔点耐热性聚合物的合成。

(4) 生产设备简单，操作方便。

(5) 原料之一必须是二元酰氯类高活性单体，价格较高，同时需消耗大量溶剂，因而工业上采用不广泛。

3. 低温溶液缩聚法

低温溶液缩聚法是让单体溶于溶剂中在较低温度下进行均相缩聚反应的方法。用于生产涂料、胶黏剂等，特别是可用于不适宜采用熔融缩聚法制备的分子量高且难溶的耐高温聚合物，如聚酰亚胺、聚苯醚、聚芳香酰胺等的合成。此法的关键是选择一种溶剂或者混合溶剂，必须既能溶解单体，又能溶解生成的聚合物及诸如催化剂、夺酸剂等其他助剂。常用的溶剂有二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砆、N-甲基吡咯酮、六甲基磷酰胺等。

此法特点是：

(1) 反应温度较低，需要采用反应性较高的单体，如二元酰氯、二异氰酸酯等与二元醇、二元胺等反应。其中对苯二甲酰氯与对苯二胺在二甲基乙酰胺中，用适当催化剂，可以在 0 ℃ 以下缩聚成高强度、耐高温的聚芳香酰胺。

(2) 小分子副产物可用能与其形成共沸物的恒沸溶剂带走，溶剂可循环使用。

(3) 一般适用于不平衡缩聚反应，反应过程中不需要加压或抽真空，反应设备较简单。

(4) 溶剂的存在有利于吸收反应热, 使反应过程比较平稳。

低温溶液法不但需单体活性较高, 而且需使用大量价格均较高的溶剂, 因而主要用于合成一般熔融缩聚法无法实现的高熔点、难溶的耐高温聚合物的合成。

五、几种缩聚产物

这里简单介绍几种常见的由缩聚反应生成的聚合物的特性与制备。

1. 聚酰胺

主链含酰胺基的聚合物统称为聚酰胺。合成聚酰胺商品名称为尼龙, 作为纤维用时, 我国又叫做锦纶。可由二元胺与二元酸杂缩聚制备, 亦可由 ω -氨基酸或者环内酰胺均缩聚而得。由前者制得的称尼龙 NM, (N 为二元胺的碳原子数, M 为二元酸的碳原子数), 后者制得的称尼龙 N (N 为单体中碳原子数)。现在尼龙品种有几十种, 应用最广泛的是尼龙 66、尼龙 6、尼龙 610、尼龙 11、尼龙 1010 等。

尼龙 66 是由己二胺和己二酸熔融缩聚制备的。为得到高分子量聚合物, 工业上先将己二胺与己二酸制成 66 盐 $[H_2N(CH_2)_6NH_2 \cdot HOOC(CH_2)_4COOH]$, 用甲醇重结晶纯化后, 在 $260 \sim 280^\circ C$ 下进行缩聚反应。反应初期釜内加压 ($157 \sim 167$ Pa), 以避免原料挥发。反应成低聚物后再逐渐减压, 最后在真空下反应, 以充分排除析出的水分, 提高分子量。体系用氮气保护, 防止高温氧化降解。

尼龙 66 主要作纤维用, 不但用于服装, 还可制轮胎的帘子线等。也可作为热塑性工程塑料、薄膜等使用。尼龙类的最大优点是耐磨性好, 比棉花高 10 倍, 弹性和耐热性高, 强度大, 吸湿性虽不及棉花, 但比涤纶、腈纶等高。另外还具自润滑性, 因而常用其制备齿轮、活塞等机械零件。

2. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)

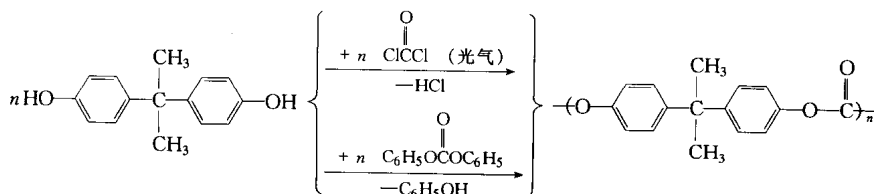
PET 是聚酯类中重要的一员, 作纤维用时, 我国商品名为“涤纶”。主要用作纤维、薄膜, 也作为工程塑料使用。

PET 工业生产方法过去多数采用酯交换法, 又叫间接法, 这是由于对苯二甲酸溶解性不好, 不易提纯, 而采取先将其制成对苯二甲酸二甲酯进行纯化后, 与过量乙二醇进行酯交换反应得对苯二甲酸双 β -羟乙酯, 然后在常压、 $275 \sim 280^\circ C$ 下进行熔融缩聚, 脱去乙二醇而得高分子量涤纶树脂。现在已能制得高纯度对苯二甲酸, 用对苯二甲酸与乙二醇直接缩聚的直接法也已工业化。另外还有用对苯二甲酸与环氧乙烷反应制备 PET 的环氧乙烷法。

PET 为结晶聚合物, 熔点在 $255 \sim 260^\circ C$, 不溶于一般有机溶剂, 可溶于热的硝基苯、苯酚、甲酚及浓硫酸中。PET 强度高、耐磨、耐热、耐化学药品、耐日晒、绝缘性和弹性均优良, 抗皱褶性好。制成纤维, 大量用于织造衣料、针织品、轮胎帘子线、绳索、渔网等。制成薄膜可作录音、录像带和电影胶片的片基、绝缘材料等, 还可作为工程塑料使用。

3. 聚碳酸酯 (PC)

聚碳酸酯应该是由碳酸或碳酸衍生物与二元醇的缩聚反应而获得的一类聚合物, 或者说凡主链含碳酸酯基的聚合物都应称为聚碳酸酯。然而, 现在这个名字却为由双酚 A 和碳酸衍生物缩聚而成的聚碳酸酯所专用。



由双酚 A 与光气用界面缩聚法制得的 PC 分子量高, 但需回收溶剂。用双酚 A 与碳酸二苯酯进行酯交换反应是用熔融缩聚法实施的, 所得 PC 纯度高, 但分子量较低。目前这两种方法都已工业化。

聚碳酸酯是一种综合性能优良的热塑性工程塑料, 具有特别高的韧性、硬度以及抗冲、抗张、抗弯曲强度, 还具有良好的尺寸稳定性、电绝缘性、耐候性及无毒性。因此, 广泛地用于制造机械零部件、仪表、电气绝缘材料等。其缺点是易发生应力开裂和耐化学腐蚀性较差。随合成和加工技术的发展, 现在已经很大程度地克服了这两个缺点。

4. 不饱和聚酯和玻璃纤维增强塑料

用不饱和二元酸与二元醇缩聚制备不饱和聚酯, 通常制成聚合度 10 左右的黏液状低聚物, 主要用于制备玻璃纤维增强塑料, 是一类用途很大的重要树脂。

常用的不饱和二元酸是工业上易制备的顺丁烯二酸酐(顺酐), 常用二元醇为乙二醇、丙二醇和一缩乙二醇等。生成的不饱和聚酯性能由醇酸品种及配比决定。由于聚酯中含双键, 可在自由基引发剂存在下与一些烯类单体(常用苯乙烯、醋酸乙烯酯和甲基丙烯酸甲酯)进行共聚而生成体型聚合物。因此, 最终产物不是典型体型缩聚物, 而是线型缩聚反应和自由基共聚反应分步进行的产物。

工业上是将顺酐和饱和二元酸(通常是苯酐)与微过量的二元醇共混加热到 200℃ 以上, 脱水缩聚, 通过控制脱水量或酸值来控制聚合度, 制备出适合要求的低黏度液体树脂。然后与 40%~50% 质量的苯乙烯或其他烯烃混合, 加微量阻聚剂后备用。使用时, 加 1%~3% 的自由基聚合引发剂和微量促进剂, 与处理过的玻璃纤维填料混合后倒入模具, 或者涂布在玻璃纤维布上, 加热即可固化, 形成玻璃纤维增强的制品, 俗称“玻璃钢”。

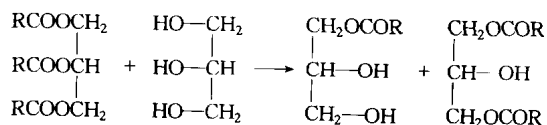
用纤维(除玻璃纤维外还包括石棉、棉纤维、化学纤维等)作增强填料, 来增强不饱和聚酯、酚醛树脂、环氧树脂以及聚苯乙烯、聚碳酸酯、ABS 等热塑性树脂的机械强度, 极大地提高了这些塑料的抗拉、抗弯、抗冲等性能, 统称这类材料为增强塑料。其中以玻璃纤维增强的增强塑料特称玻璃钢。

不饱和聚酯的优点是低黏度、透明、耐高温、可通过调节聚酯中双键含量和固化剂品种来满足特定用途对性能的要求, 而且既可高温亦可室温固化成型等。由于能低温低压接触成型, 因此, 可以用来制造大型部件, 如小舟、车厢、机身、化工容器等。除用于制备玻璃钢外, 还可作为涂料、胶泥、浇铸塑料等。

5. 醇酸树脂

醇酸树脂是高分子材料中的老品种, 由邻苯二甲酸和甘油缩聚而成。主要用作涂料(醇酸清漆), 这是因为它具有良好的光泽、良好的附着力、弹性和耐候性, 而且又易与其他树脂共混改性, 因此在油漆工业中用量很大。

由于甘油和苯酐直接缩聚在反应程度很低时就出现凝胶点, 不利于涂料的应用, 因此, 涂料工业用的醇酸树脂都是经过改性的。主要是加入油类(即长链脂族一元酸甘油酯)进行酯交换, 以利于降低交联度和控制出现凝胶点。生产中通常是先让甘油与油类在氧化铅催化下, 于 230~250℃ 进行酯交换反应, 生成单甘油酯。然后再加入苯酐(或其他二元酸)进行反应至凝胶点前停止。待涂布于物件表面后, 再让苯酐与甘油进一步缩聚生成体型聚合物膜层。

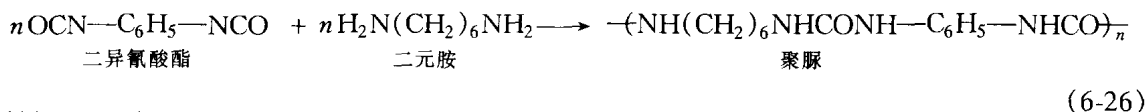


第二节 聚加成和加成缩合反应

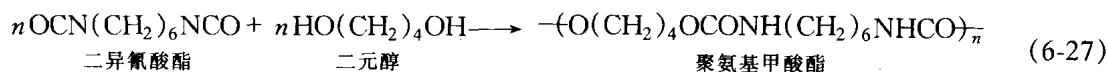
一、聚加成 (Polyaddition)

1. 聚加成的定义与特性

所谓聚加成是带有两个像异氰酸基 (—N=C=O) 那样的活性官能团的化合物 (如苯基二异氰酸酯) 与带有两个活性氢的化合物 (如己二胺) 之间反复加成生成高分子 (聚脲) 的反应。式(6-26) 表示聚脲的生成反应:

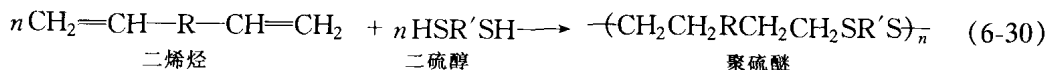
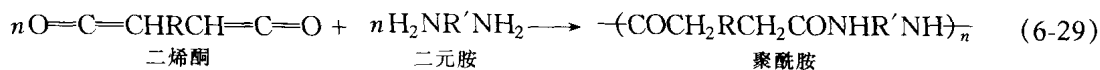
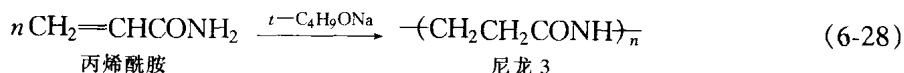


同样, 二异氰酸酯与二元醇也如式 (6-27) 所示那样, 生成聚氨酯:



这些聚合物都是通过含活性氢的化合物中的氢向异氰酸基进攻, 逐步反复加成而生成的。因此, 这种反应又叫氢转移聚合反应 (hydrogen transfer reactions)。

除上面两例外, 下面几例聚合反应也属聚加成:



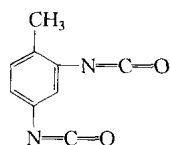
因此, 凡具两个或两个以上—NH₂、=NH、—OH、—SH、—SO₃H、—COOH 等含活泼氢基团的化合物与具两个或两个以上—N=C=O、—N=C=S、>C=C=O、—N=C=NR、>C=C=NR、—C≡C—、—C≡N 等能接受活泼氢加成的官能团的化合物之间均可通过反复加成而获聚合物。聚加成反应的特点: 从其反应机理、所得聚合物的化学结构、分子量分布和动力学行为看, 与缩聚反应一样, 属逐步聚合机理; 但它又是加成反应, 反应中无小分子放出, 反应一般不可逆, 这又是加聚反应的特性。

下面主要介绍最典型的具有实际意义的二异氰酸酯与二元醇的聚加成反应。

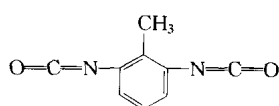
2. 聚氨酯

二异氰酸酯与二元醇 (或多元醇) 聚加成反应的产物统称为聚氨基甲酸酯, 俗称“乌里当”, 简称聚氨酯, 是一类重要的高分子材料。通过变化原料和合成工艺, 可制成硬、软泡沫塑料、弹性体、弹力纤维、涂料、合成革、合成木材和黏合剂等。这些材料的共同特点是耐磨性好、耐低温、耐油、耐化学药品等。

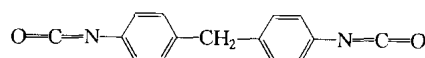
常用二异氰酸酯有以下数种:



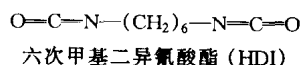
2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4-TDI)



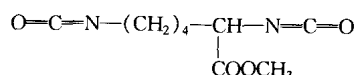
2,6-甲苯二异氰酸酯 (2,6-TDI)



4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)



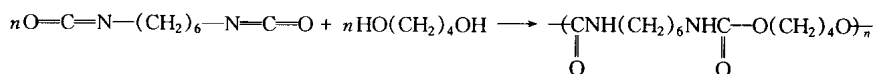
六次甲基二异氰酸酯 (HDI)



2,6-二异氰酸酯甲基己酸酯 (LDI)

常用的二元醇有 1,4-丁二醇、羟基封端的低分子量的聚酯和聚醚，根据使用的是聚酯二醇还是聚醚二醇，聚氨酯又分聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯。

具有工业意义的热塑性聚氨酯是由等摩尔 1,4-丁二醇与六次甲基二异氰酸酯聚加成反应所得：

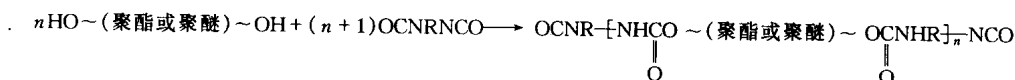


此产物为结晶性聚合物，平均分子量达 1.5 万左右，熔点 180~185℃，具有优良的机械强度、耐油、耐溶剂及耐磨性，绝缘性好。可以制成纤维，强度为天然纤维的 2 倍，但因吸水性很小，染色性亦差，不能作为衣料，只用作滤布、鬃丝等。而作为工程塑料使用，综合性能优越，但价格较高。

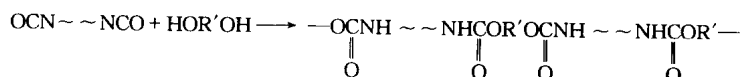
如果用端羟基聚酯或聚醚与过量二异氰酸酯反应生成预聚物，让预聚物在胍或者胍的衍生物水溶液中纺丝，胍或者胍的衍生物不但起扩链剂作用，同时也是交联剂，使聚氨酯纤维成体型结构。称这种纤维为弹性纤维，它兼具了橡胶的弹性，是强度高、弹性好的纤维。

聚氨酯橡胶的制备通常包括三个步骤：

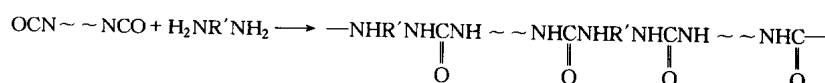
(1) 预聚体的制备 一般用稍过量的二异氰酸酯与端羟基聚酯或聚醚反应生成分子两端为异氰酸基的预聚体：



(2) 扩链 预聚体然后再与小分子的二醇或二胺反应，使分子链进一步增长，称作扩链。

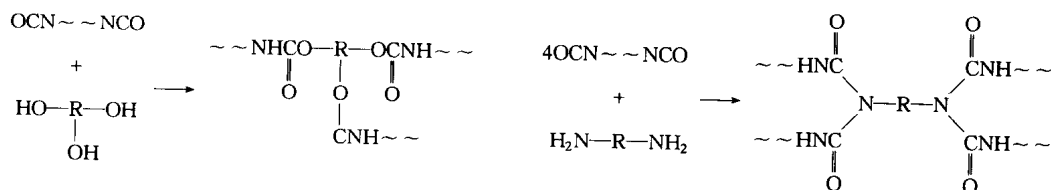


或



扩链所得的线型聚合物分子实际上是极性的硬链段（由异氰酸基与扩链剂分子构成的部分）和非极性的柔软的软链段（即聚酯或聚醚除去两端基的余下部分，上面式中以 ~ ~ 表示的部分）交替排列成的嵌段共聚物，是热塑性弹性体。因此，可以直接作为弹性体使用，具有类似硫化橡胶的性能。但也有令发生化学交联而成真正硫化橡胶的。

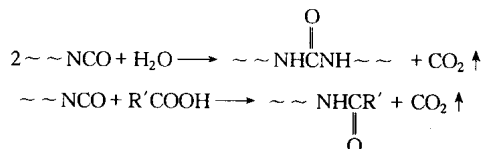
(3) 交联反应 若用含双键的二元醇（如烯丙基甘油醚）作扩链剂，这样生成的线型聚氨酯可以与天然橡胶一样，与炭黑等填料及硫磺或者过氧化物等交联剂一起经混炼再热压成型，热压中完成化学交联反应，这种橡胶称为混炼型聚氨酯橡胶。另外，用多元醇或多元胺（用得最多的是商品名为 MOCA 的 3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺及其改性物）作为扩链剂，则如下式所示，扩链的同时发生交联反应，并且分子链中脲基（或氨基甲酸酯基）中的氢在高温下也会转移到聚合物中剩余的一NCO 上而产生化学交联。



因而，这种扩链剂又称硫化剂或交联剂。通常是将具流动性的预聚物与扩链剂混合后迅速倒入制件模具，加热使在模具内进行扩链反应和交联反应而成型。这样制得的产物称作浇铸型

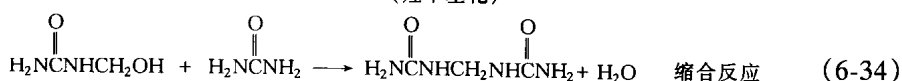
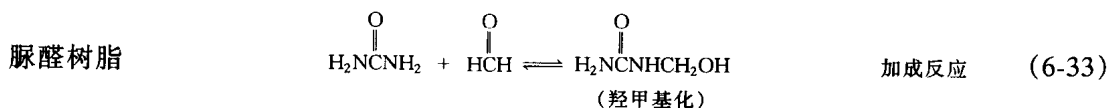
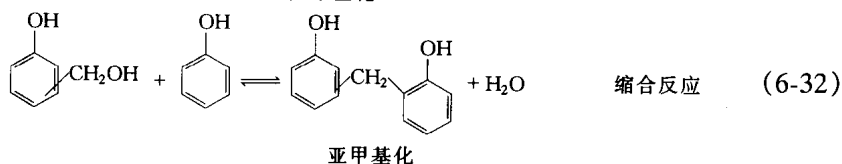
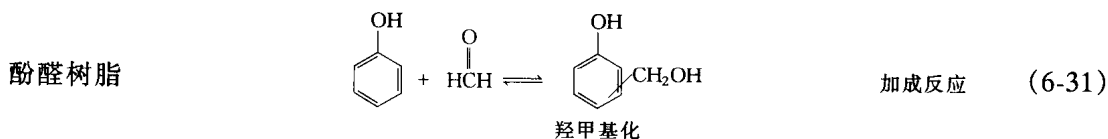
聚氨酯橡胶。聚氨酯橡胶机械强度高、热稳定性好、耐磨耗性好尤为突出，耐油、耐老化性、低温弹性均很优良。因此，被广泛用于制作传送带、实心轮胎、电缆包皮、轴承、机械零件、垫圈及鞋底等。

聚氨酯泡沫塑料的生成原理和弹性体一样，不同之处只是在配料中加了水及其他可产生气体的物质。当两端为羟基的聚醚或聚酯与二异氰酸酯聚合的同时，利用异氰酸基团与水或羧酸反应放出 CO_2 气体，而制成多孔富弹性的软泡沫塑料。广泛用作床垫，沙发、座椅的座垫，服装衬里等。如果用多羟基的聚醚或聚酯与二异氰酸酯和水一起反应，则生成硬泡沫塑料。主要用作冰箱和冷藏库等的绝热材料，以及飞机、雷达、建筑方面的结构材料。



二、加成缩合反应

酚醛树脂、脲醛树脂和蜜胺树脂等热固性树脂都是由式 (6-31)～式 (6-34) 那样的加成与缩合反应反复进行而获得的。



这种加成与缩合反应反复逐步地进行而生成聚合物的反应称为加成缩合反应。加成缩合反应机理属逐步聚合机理，反应过程和生成聚合物的许多特性相似于缩聚反应，因此，许多教科书将其纳入缩聚反应。下面以酚醛树脂为主，介绍这类反应。

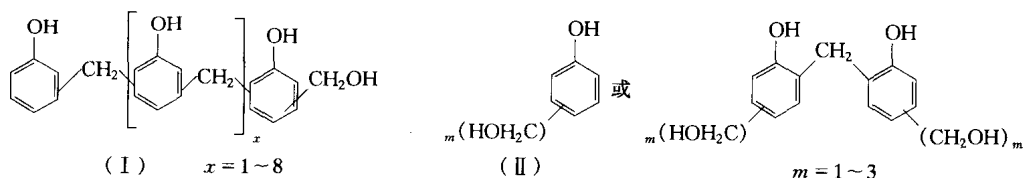
1. 酚醛树脂

酚醛树脂是第一个进行工业生产的合成树脂，由于具有突出的耐热性、良好的电绝缘性，加之原料易得，加工工艺简单，价格低廉，使其经 100 多年而不衰，至今仍广泛应用于各种领域，从日常生活用品的“胶木”制品、电器的“电木”外壳直至导弹壳体等。

酚醛树脂是由酚（苯酚、二甲酚、间苯二酚等）与醛（甲醛、糠醛等），在酸或者碱催化剂存在下，通过反复逐步的加成缩合反应，最终成为热固性聚合物的。现以苯酚与甲醛的反应为例进行讨论。

苯酚与甲醛在酸或碱催化下，反复进行式 (6-31) 那样的加成反应和式 (6-32) 那样的缩合反应而生成聚合物。与缩聚反应一样，随反应进行，分子量逐步增长。由于苯酚具有三个以上活性点（反应位置），理论上，反应达一定程度应该发生凝胶化，最终获得不溶不熔

的体型结构聚合物。但实际上,随所用催化剂及苯酚与甲醛比例而异。酸性催化剂催化缩合反应,碱性催化剂催化加成反应。用酸性催化剂和苯酚与甲醛等摩尔比或者苯酚过量时,反应体系一开始甲醛缓慢地加成到苯酚的邻或对位上生成一羟甲基苯酚,一旦一羟甲基苯酚生成后,它立即与苯酚进行缩合反应生成二苯酚甲烷,接着再与甲醛缓慢地进行加成反应,然后又迅速与苯酚缩合,这样反复下去,可制得分子量几百的线型树脂,叫 novolak 树脂 (I)。而用碱作为催化剂,且甲醛过量时,反应一开始,苯酚迅速与甲醛加成,生成一羟甲基苯酚,它难以与苯酚进行缩合,而是继续与甲醛加成,生成多羟甲基苯酚,叫做 resol 树脂,又叫甲阶树脂 (II)。(I) 和 (II) 分子式表示如下:



为方便起见,式中羟甲基所连位置未明确表示出来,接于邻位与对位的比例由反应条件决定,这儿不作过细讨论。

工业上是将苯酚与甲醛及催化剂水溶液一起加热,待溶液达一定黏度,立即停止反应,除去上层水溶液,将下层物料进行干燥即得 novolak 树脂或 resol 树脂。这两种树脂都是分子量不大的预聚物,根据需要往这些树脂中添加木粉或纸粕等填料及颜料等助剂,混均待用。将这种含填料和其他助剂的预聚物充入制品模具中,若为 (II) 即 resol 树脂,只需加热到 $130 \sim 180^\circ\text{C}$,通过预聚物分子上的羟甲基相互间脱甲醛或者与苯基脱水而缩合成体型聚合物;若为 (I) 即 novolak 树脂,仅加热不会固化,需加乌洛托品(六亚甲基四胺)作固化剂,加热乌洛托品会分解成甲醛和氨,就等于成了甲醛过量和碱催化,产生许多羟甲基,缩合而成体型聚合物,脱模即获制品。

也可用二甲苯和萘等芳烃代替苯酚与甲醛进行加成缩合反应制备热固性树脂,不过,无论对于加成反应还是缩合反应,这些芳烃的活性都小于苯酚,生成的预聚物的活性也小。因此,通常都是这些芳烃与苯酚混合后再与甲醛反应,所得二甲苯-甲醛树脂耐试剂药品性和电绝缘性好于苯酚-甲醛树脂。

2. 脘系加成缩合树脂

尿素或者三聚氰胺代替苯酚与甲醛进行加成缩合反应生成体型的脘醛树脂或蜜胺树脂。脘醛树脂又叫“电玉粉”,蜜胺树脂又叫人造象牙,都是强度高、光泽好、耐高温、绝缘性好的材料,除用作电气绝缘制品、黏合剂外,还用于制作工艺美术品。

尿素与甲醛的加成和缩合反应如式 (6-33) 和式 (6-34) 所示,在酸性催化剂作用下生成直链式的分子量达数百的预聚物,在碱性催化剂作用下生成三羟甲基脘。在更剧烈的反应条件下,可进一步发生固化反应。工业上是将单体和二羟甲基脘混合液在弱酸条件下加热,使发生缩合反应而得热固性塑料制品的。

第三节 开环聚合反应

一、概述

1. 开环聚合特征

环状小分子单体打开环相互连接形成线型聚合物的反应称作开环聚合反应。开环聚合主

要用离子型催化剂引发聚合反应，具有反应受溶剂和抗衡离子等影响的离子型加聚反应特征，然而，其聚合物的分子量却是随反应时间增加而逐步增大的，这是逐步聚合反应的特征。因此，开环聚合是按逐步聚合机理进行的，但又兼具连锁聚合反应的某些特性。

许多聚合物，例如聚酰胺、聚酯等可用开环聚合生成，又可由缩聚反应获得。而开环聚合与缩聚相比，具有以下优点：①聚合过程只是单体相互加成而无水等小分子副产物放出，因而易得纯净聚合物；②为获得高分子量聚合物，缩聚反应中的相互反应官能团必须严格等摩尔比，而开环聚合则无此要求。但是，存在可进行开环聚合的环状单体种类有限的缺点。

2. 环状单体的聚合能力

不是所有环状化合物都能开环聚合的，只有那些具有较大形变能（即环张力）和环上电荷偏倚较大的环状化合物才能成为开环聚合反应的单体。

形变能越大的环化物越易开环聚合。例如环丙烷是顶点为碳原子的平面正三角形结构，碳-碳键角为 60° ，而 sp^3 杂化碳原子的四根键，键角为 $109^\circ 28'$ 。因此环丙烷中碳-碳键显然被大大压缩变形了，其张力很大（形变能为 114.6 kJ/mol ），致使环不稳定，极易开环。环丁烷的碳-碳键角为 90° ，形变能为 108.8 kJ/mol 。而五元的环戊烷由于碳-碳键角是 108° ，几乎不引起形变，其形变能 20.9 kJ/mol ，主要是由邻接的氢原子间的斥力造成的，这种环很稳定。六元和六元以上的环烷烃由于碳原子不在一个平面，键角不发生形变，它们所具的较小形变能都是由于碳原子上的氢原子或其他取代基相互作用导致的。

环数相同的环状单体的相对反应活性由环上电荷的偏倚程度决定，电荷偏倚一般用 pK_b 或 pK_a 值表示，偏倚越大，开环能力越大。例如环氧乙烷（ $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ ）与环丙烷（ $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ ），虽然形变能相同，但环丙烷三个碳原子上电荷分布相同，而环氧乙烷的电荷显著偏向氧原子。这种电荷偏倚提高了环氧乙烷的反应活性，亲电试剂可攻击它的氧原子，亲核试剂可攻击稍带正电荷的碳原子。所以，用离子型催化剂很容易引发其开环聚合，而环丙烷则不行。

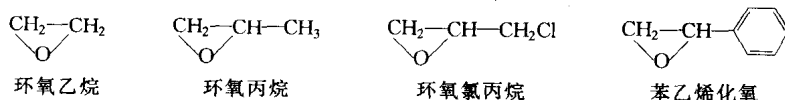
含 S、NH 的环与含 O 的环一样利于开环聚合。此外，含双键的环烯烃、含酯基的内酯、含酰胺基的内酰胺都易进行开环聚合。

二、环醚的开环聚合

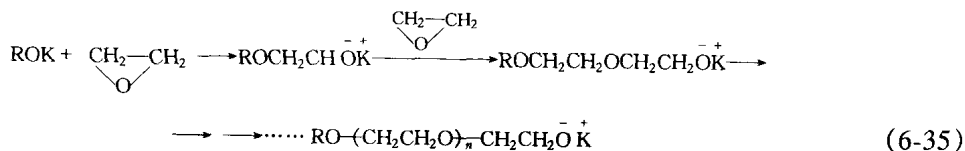
含氧环状化合物用离子型催化剂进行开环聚合，均能获得主链含氧原子的聚合物，统称聚醚树脂，是一类具有广泛用途的重要合成树脂。

1. 环氧化合物的开环聚合

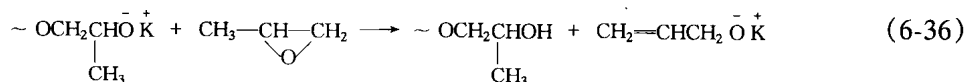
环氧化合物又叫环氧乙烷化合物或烯基氧化物。可以进行阳离子型和阴离子型或者络合配位型开环聚合。环氧化合物单体主要为下列几种：



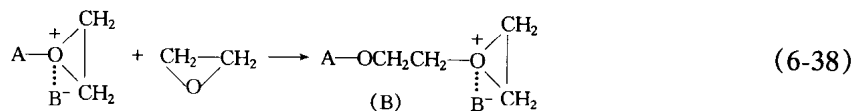
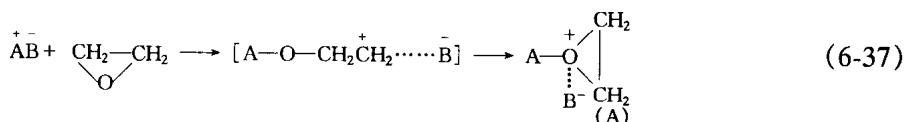
以环氧乙烷为例，讨论这类单体的开环聚合反应。用醇钠（或钾）、氢氧化物、萘钠等阴离子型催化剂可引发环氧乙烷进行阴离子开环聚合：



反应是逐步活性聚合, 分子量随聚合程度增加而增大, 聚合结束后, 再加环氧乙烷, 又可重新开始聚合。但这样生成的聚合物分子量不很大, 而且, 现已发现能进行这种阴离子活性聚合的只有环氧乙烷。环氧丙烷由于环上连接了一个甲基, 增长链阴离子通过夺取甲基的质子向单体进行链转移, 使活性消失。脱去质子生成的烯丙氧基能引发单体聚合, 但是, 使生成的聚合物分子量偏低。

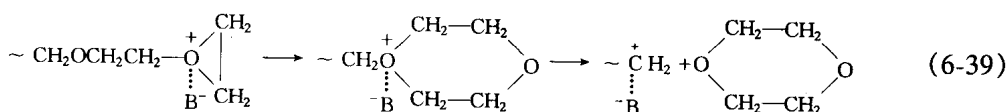


用 SnCl_4 、 $\text{BF}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 、 HCl 、 H_2SO_4 等阳离子引发剂 (或称催化剂) 也可以引发环氧乙烷阳离子型开环聚合, 但由于链转移等副反应太多, 只能得到分子量 5000 以下的聚合物。若以 AB^+ 表示这些引发剂, 链转移等副反应如式 (6-37) 和式 (6-38) 所示:



环氧乙烷开环一生成 $[\text{A}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2^+\cdots\text{B}^-]$, 由于伯碳阳离子非常不稳定, 它立即与单体上的氧原子结合成为氧鎓原子 (A) 和 (B)。因此, 环醚的阳离子聚合是以氧鎓离子为增长中心的机理进行的。氧鎓离子比一般碳阳离子稳定。

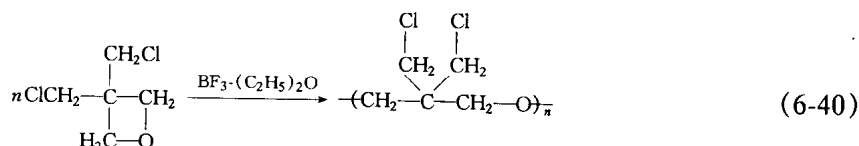
环氧乙烷增长链不仅与单体中的醚氧原子作用 [如式 (6-38)], 还与聚合物中的醚氧原子作用, 如式 (6-39) 那样生成二氧杂环己烷。所以环氧乙烷阳离子型聚合, 由于容易发生这样的副反应, 而难以获得高分子量聚合物。只有用配位催化剂, 才能得高分子量聚环氧乙烷。



聚环氧乙烷是可溶于水的极性聚合物, 分子量低时, 主要作为表面活性剂使用, 两端基为羟基时可作为聚氨酯的原料, 分子量高的可用来制造可溶性薄膜、造纸的黏结剂等, 由于具有良好的润滑作用, 可作为液体输送的减阻剂。

2. 3,3-二氯甲基氧杂环丁烷和四氢呋喃的聚合

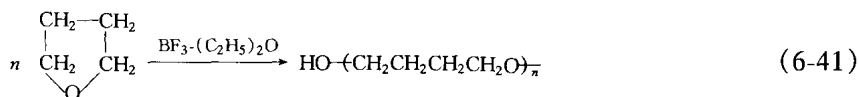
四元环的 3,3-二氯甲基氧杂环丁烷在 $\text{BF}_3-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 引发剂作用下, 很容易进行阳离子聚合而得氯化聚醚树脂 [见式 (6-40)]。与环氧乙烷一样, 此开环聚合也是以氧鎓离子增长方式进行的。



氯化聚醚树脂机械强度非常高, 吸水性小, 耐药品性、尺寸稳定性及电性能都很优秀。

主要用于化工设备的耐腐蚀涂层和制备耐腐蚀设备及管道，其使用温度在 100~125℃。

同样，用 BF_3 也能使五元环的四氢呋喃进行阳离子开环聚合，生成两端带羟基的聚四氢呋喃，是聚氨酯的原料。



三、内酰胺及内酯的开环聚合

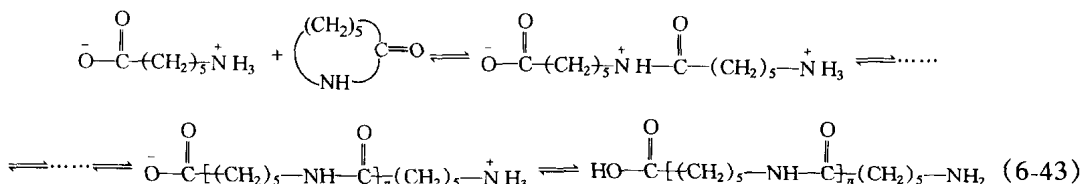
1. 内酰胺的开环聚合

四元环、五元环及七元环的内酰胺开环聚合得到聚酰胺（尼龙），其中七元环的己内酰胺开环聚合制备尼龙 6 是早已工业化的方法。六元环的戊内酰胺由于结构太稳定而难以进行开环聚合。下面以己内酰胺为例，介绍这类环状单体的开环聚合历程与机理。

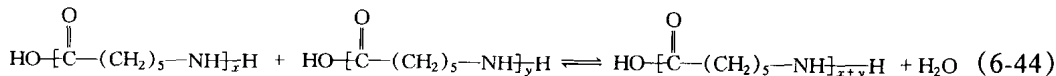
(1) 水解聚合 水为弱碱，可作为催化剂引发己内酰胺水解聚合。水首先使己内酰胺水解成 ω -氨基己酸：



一般认为 ω -氨基己酸是以 $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{N}^+\text{H}_3$ 双离子形式的活性中心开始链增长的。双离子中铵离子对单体进行亲电进攻，然后逐步增长成线型聚合物：

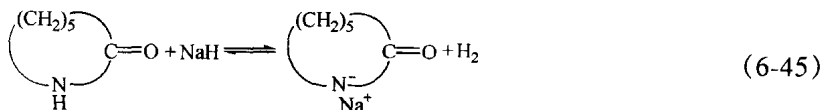


动力学研究发现，己内酰胺水解聚合前期，主要是己内酰胺水解开环和逐步链增长，生成聚合物。但反应后期，体系中单体已很少，而各种聚合度（ n ）的链状分子的比例相应增加，上述两个反应降为次要，主要是分子链之间的缩聚反应：

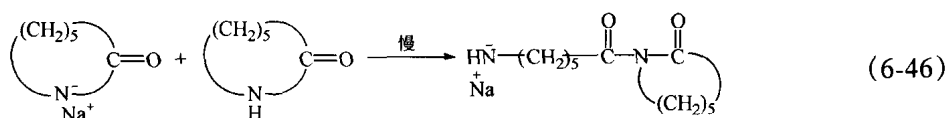


己内酰胺的水解聚合反应速率随水量的增加而加速，但聚合物分子量却随之降低。由于它后期进行缩聚反应，放出水分子，因此，不能直接用水来控制分子量，实际生产中通过加分子量调节剂来控制分子量。但是此法只能得分子量为 $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 的适合制纤维（锦纶-6）的树脂，且因是可逆平衡反应，聚合物中总含 7%~8% 的单体，需经水、醇等洗去单体才能用于纺丝，后处理麻烦。现正用阴离子聚合来逐步取代，而且阴离子聚合能制备适合作为工程塑料使用的高分子量尼龙 6。

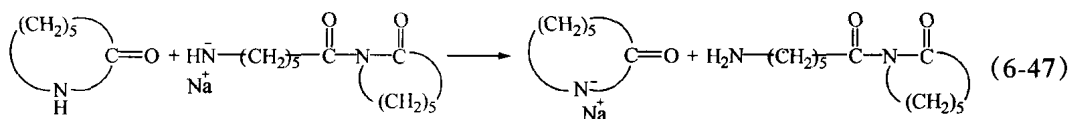
(2) 阴离子聚合 用强碱，例如氢化钠、氢氧化钠、金属钠、氨基钠等作为催化剂的阴离子型开环聚合反应中，首先是碱与环状单体反应，夺取酰胺基上的氢，形成环内酰胺阴离子。



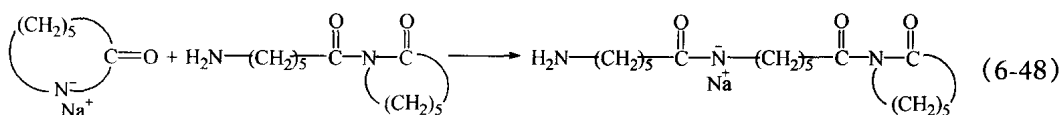
然后，己内酰胺阴离子与单体进行亲核加成反应，形成活性阴离子二聚体：



活性阴离子二聚体不稳定，迅速与单体发生质子交换生成二聚体，己内酰胺阴离子获再生：



再生出来的己内酰胺阴离子又与二聚体加成，形成活性阴离子三聚体：

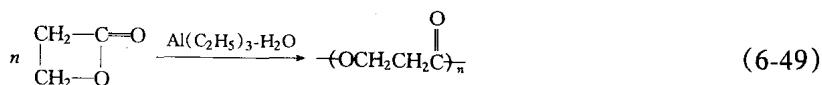


活性阴离子三聚体又很快与单体进行质子交换反应，生成三聚体和己内酰胺阴离子，如此反复，分子链不断增长，最后可获足够高分子量的聚合物。通常加微量作为助催化剂的乙酰基己内酰胺，使增长链端的氨基变成酰胺基，使酰胺阴离子变得更稳定，这样有利于环内酰胺阴离子的再生，从而提高引发速度。也就是说，它避免了速度慢的式（6-46）的引发反应，以相当于式（6-47）的反应代之，从而提高了反应速度。

其他内酰胺的开环聚合情况与己内酰胺类似。

2. 内酯的开环聚合

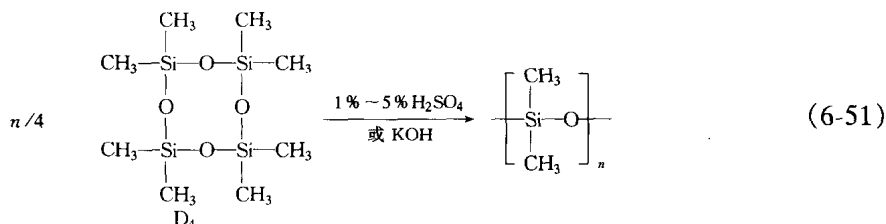
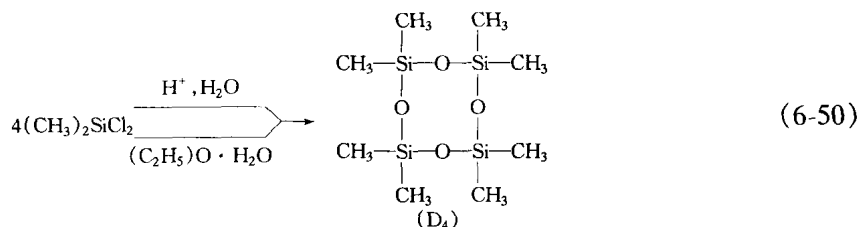
除六元环内酯和部分五元环内酯因结构稳定而难以开环外，其余环内酯均可开环聚合，生成聚酯。大多用阳离子催化剂引发聚合。例如用 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-H}_2\text{O}$ 引发 β -丙内酯进行阳离子型开环聚合，可得分子量很高的聚酯。



四、环状硅氧烷的开环聚合

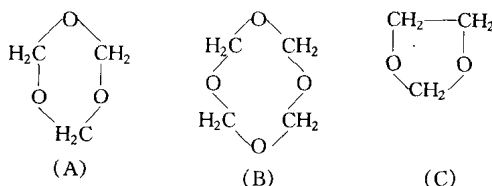
聚硅氧烷是一类以 -Si-O- 为主链结构所构成的有机硅聚合物。线型分子量较低的聚硅氧烷呈液态，称作硅油，体型的聚硅氧烷称作硅树脂，而高分子量 ($>10^5$) 的线型聚硅氧烷呈现橡胶类的高弹性，称作硅橡胶。

制备聚硅氧烷的单体主要是烷基氯硅烷 ($\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$)，R 可以相同，亦可不同，主要为甲基和苯基。烷基氯硅烷经水解生成烷基硅醇，再发生分子间脱水缩聚而成聚硅氧烷。但是二氯二烷基硅烷水解结果，不但生成低分子量线型聚硅氧烷，还生成环状聚硅氧烷，其中主要是四聚体的八烷基环四硅氧烷，简称 D_4 ，这种混合物无实用价值。而制备硅橡胶，一般都采用环状低聚物开环聚合法，这可从上述混合物中分离出环体，或是将二甲基（或苯基和其他烷基）二氯硅烷在酸性介质中水解或在乙醚存在下水解都主要得到 D_4 。 D_4 很容易分馏提纯，在硫酸等酸催化剂或者 KOH 等碱催化剂作用下，进行阳离子型或阴离子型开环聚合反应，可得分子量在 $4 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ 的聚二甲基（或苯基）硅氧烷橡胶。



有机硅兼具有机和无机物的特性，共同特点是既耐 250 ℃ 的高温，亦耐 -60 ℃ 的低温，绝缘、防水、无毒、黏度小、黏附性小，因此具有非常广泛的用途。硅橡胶可用于制造航空、电子等部门所需的耐高低温的各种管、带、垫圈和密封材料等。由于无毒性、柔软和黏附性小，而被医药、卫生部门大量应用，例如制作人工心脏瓣膜、人工胆管及整容材料等。

五、环状缩甲醛的开环聚合

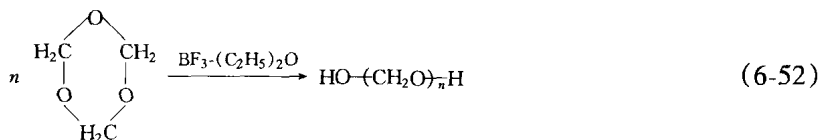


三聚甲醛 (A)、四聚甲醛 (B)、1,3-二氧杂环戊烷 (C) 等环状缩甲醛和环醚一样，用阳离子型引发剂能进行开环聚合反应。即在阳离子引发剂作用下，环状缩甲醛开环，生成末端为碳正离子的增长链。这种碳正离子因共振而比环醚的碳正离子稳定。

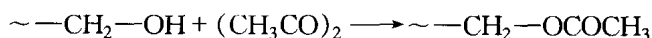


另外，也与环醚一样，容易生成齐聚物（即低分子量聚合物）。目前对环状缩甲醛的阳离子开环聚合机理仍存在意见分歧，有的认为与环醚一样，是以氧鎓离子为增长活性中心的机理进行的，也有人认为是以碳正离子为增长链末端进行增长的。

三聚甲醛是一种结晶化合物，熔点 61~64 ℃，沸点 114 ℃，比较容易精制。在 $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 催化剂作用下开环聚合可得聚甲醛。



这样制得的聚甲醛由于分子末端是半缩醛结构，加热时容易发生解聚反应，不稳定。因而需用封端法或共聚法来解决。封端通常是产物与乙酐一起加热，使末端成为对热较稳定的乙酰基：



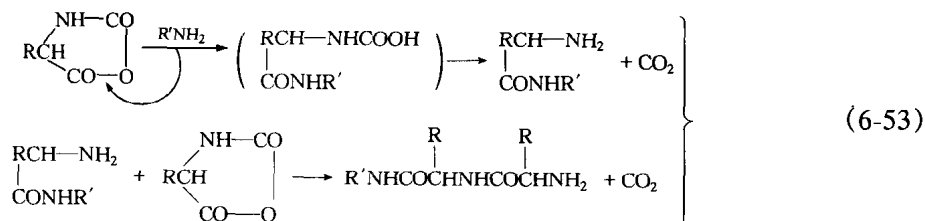
共聚法是让三聚甲醛与 5% 的二氧杂环戊烷共聚，并用氨水共沸处理，使聚合物末端都成 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 结构而不会分解，从而成为稳定的聚合物。

虽然很早就知道甲醛很容易聚合，无论阳离子还是阴离子型引发剂都能引发其聚合，但存在聚合度不高和易分解缺陷，必须解决甲醛提纯和后处理问题才能获得有实用价值的聚甲醛。现在，工业上大多数是用三聚甲醛来制备。聚甲醛是一种结晶聚合物，具有优良的综合性能，既刚硬又强韧，摩擦系数低，使用温度达 100℃ 以上，很多性能超过尼龙塑料，作为工程塑料广泛应用于电机、机械和建筑等领域，可制作从精密小齿轮到大型轴承等各种零件。其最大缺点是热稳定性较差、易燃和易老化。

六、N-羧基- α -氨基酸酐的聚合

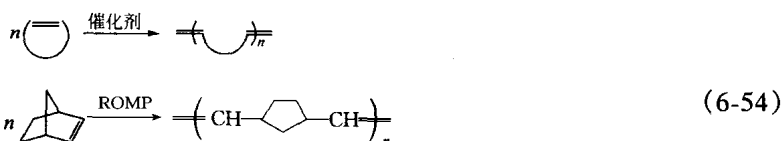
N-羧基- α -氨基酸酐又叫 Leuchs 酸酐或 NCA，在胺、醇盐、金属氢氧化物、金属氢化物或者加热作用下，逐步地进行反复的开环和脱 CO_2 的反应 [如式 (6-53) 所示] 而生成聚酰胺 (尼龙 2)。这种形式的开环聚合又叫消除聚合 (elimination polymerization)，与一般开环聚合相比还是有许多不同之处的。

利用这种方法可以将各种各样的氨基酸聚合成高分子量的聚酰胺。在缩聚反应中已谈到，有些结构的氨基酸在缩聚过程中发生成环、分解等副反应而不能生成缩聚物，而此聚合方法无此缺陷，现在已成为生成高分子量的聚氨基酸的主要方法。



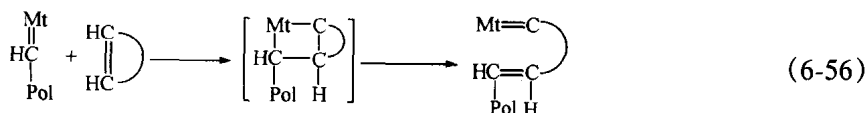
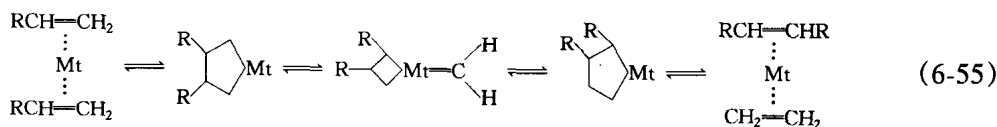
七、开环异位聚合

开环异位聚合 (Ring Opening Metathesis Polymerization, 简称 ROMP) 是指环烯烃以金属卡宾 (Metal Carbene) 为活性种进行的开环聚合，产生的高分子链的结构单元中含不饱和键异位结构。通式为：



1. ROMP 机理

ROMP 最早由 W.L. Truett 等人于 1960 年提出，降冰片烯聚合得到活性聚合物 [见式 (6-54)]。1964 年 Bank 等发现在 W 和 Mo 等过渡金属作用下，不饱和烃发生亚烷基交换反应，即易位反应 (metathesis reaction)。后来用同位素标记法证实，易位反应与易位聚合 (metathesis polymerization) 的反应机理是一样的，都是经如下式所示的 Metal Carben (即以金属-碳烯为活性中心) 机理进行的：

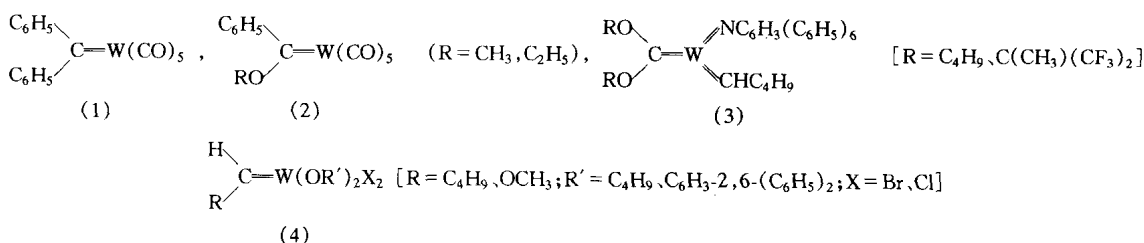


式中 Mt 表示过渡金属催化剂；Pol 表示聚合物链。

2. ROMP 催化剂

ROMP 催化剂大体分为两类，一类是经典催化剂，另一类是近十年开发的新一代催化剂。经典催化剂中常用的有以下这些过渡金属卤化物： TiCl_4 、 ZrCl_4 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoCl_5 、 WCl_6 、 WOCl_4 等。为提高活性，通常与金属烷基化合物（助催化剂）组成共催化剂，如 $\text{TiCl}_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $\text{VCl}_4/\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 、 $\text{WCl}_6/(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ 等。属 Ziegler-Natta 型催化剂。

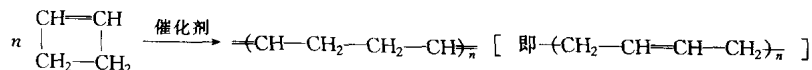
新一代催化剂为金属卡宾、金属环丁烷等。分子式如下面所示：



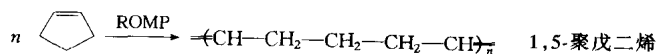
这类催化剂具有活性高、对聚合反应控制力强的特点，甚至可进行活性聚合。

3. ROMP 的应用

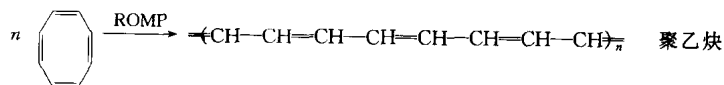
开环异位聚合是一种新的聚合反应，不仅提高了连锁聚合的可控性，也开发了环烯烃类单体的聚合应用，具有重要理论和工业应用价值。例如，环丁烯通过 ROMP 可生成完全是 1,4-聚丁二烯的产物，而不是像一般的丁二烯配位聚合那样生成 1,2 和 1,4 键接的两种结构的聚丁二烯。同时，通过选择催化剂种类、溶剂和温度可控制聚合物立构。如用催化剂 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ ，在 50°C 下聚合，可得高顺式 1,4-聚丁二烯。而用 $\text{TiCl}_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 催化剂在甲苯溶剂中聚合，则得反式 1,4-聚丁二烯。因而，它开辟了合成特定结构高分子的一条途径。



环戊烯是石脑油裂解的主要产物，若用 $\text{WCl}_6/(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_4\text{Si}$ 催化剂，于 -30°C 下开环异位聚合，可得 100% 顺式 1,5-聚戊二烯，是性能非常优良的合成橡胶。



环辛四烯由 ROMP 可获得宝贵的导电性高分子聚乙炔。由乙炔直接合成聚乙炔很困难，而由乙炔通过 Reppe 反应生成环辛四烯，再经 ROMP 反应，很容易获得聚乙炔。



习题与思考题

1. 试比较逐步聚合与连锁聚合的区别，如何用实验方法测定一个未知单体 (X) 的聚合是按逐步聚合机理，还是按连锁聚合机理进行的？
2. 推导等摩尔二元酸与二元醇缩聚在外加酸催化下的反应速率方程式，并与引发剂存在下的自由基聚合速率方程式进行比较，说明异同点。
3. 计算等摩尔己二胺与己二酸，在下列反应程度时的平均聚合度和相应分子量。

P: 0.500, 0.800, 0.900, 0.950, 0.970, 0.980, 0.990, 0.995

4. 反应程度为 99.5% 时, 为获得分子量为 15 000 的尼龙 66, 问己二胺与己二酸起始比例应该多少? 这样的聚合物分子链端是什么基团?

5. 用等摩尔己二胺与己二酸制备尼龙 66, 应加多少苯甲酸才能在转化率达 99.7% 时, 得到分子量为 16 000 的聚合物?

6. 浓度均为 10 mol/L 的己二酸与乙二醇在外加酸催化下进行缩聚反应, 已知反应速率常数 $k = 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 问要获聚合度为 100 的聚酯, 需要多少时间?

7. 己二酸与己二胺缩聚反应的平衡常数 $K = 432$, 问两种单体等摩尔投料, 要得数均聚合度为 200 的尼龙 66, 体系中含水量必须控制在多少?

8. 等摩尔乙二醇与对苯二甲酸于 280 °C 下缩聚, 已知反应平衡常数 $K = 4.9$, 若达平衡时, 体系中残存水量为单体的 0.001%, 问所得涤纶树脂的平均聚合度为多少?

9. 计算下列单体混合后反应到什么程度必然成为凝胶。

(a) 苯酐和甘油等摩尔比;

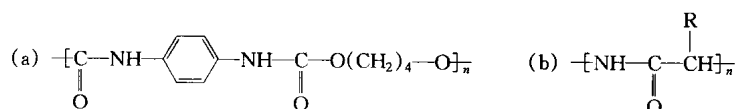
(b) 苯酐: 甘油 = 1.5:0.98;

(c) 苯酐: 甘油: 乙二醇 = 1.5:0.99:0.002;

(d) 苯酐: 甘油: 乙二醇 = 1.5:0.5:0.7

10. 若以苯酐: 甘油: 植物油 (分子量 900) = 296:276:900 的质量比投料制备醇酸树脂, 能否得到体型聚合物?

11. 试用适当单体和试剂合成下列聚合物



12. 试用缩聚、聚加成和开环聚合三种不同的聚合类型来制备同一种聚酰胺, 以反应式表示。

13. 用下面的各组单体制备聚合度尽可能高的聚合物。写出各反应所得聚合物的结构式, 并写出认为必须的操作和注意事项。

(a) 对苯二甲酸二甲酯与乙二醇

(b) 己撑二异氰酸酯与 1,4-丁二醇

(c) 己内酰胺

(d) 环氧乙烷

14. 含有 $[-\text{NCO}]$ 基 13% 质量分数的二异氰酸酯与含有 8.8% 质量分数的 $[-\text{OH}]$ 基的聚酯树脂反应, 若异氰酸基与羟基为等摩尔比, 试计算 100kg 的聚酯树脂所必须的二异氰酸酯的量。

参 考 文 献

- 1 岡村誠三等著. 高分子化学序论. 第二版. 日本京都: 化学同人, 1991. 201~212, 262~265
- 2 余学海, 陆云编. 高分子化学. 南京: 南京大学出版社, 1994. 280, 347
- 3 夏炎编. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2001. 155
- 4 邓云祥, 刘振兴, 冯开才编. 高分子化学、物理和应用基础. 北京: 高等教育出版社, 1997. 15, 156~161
- 5 G. 奥迪安著. 李弘等译. 聚合反应原理. 北京: 科学出版社, 1987. 28, 340
- 6 R.B. 西摩, C.E. 卡拉赫合著. 宋家琪译. 聚合物化学导论. 北京: 新时代出版社, 1988. 128
- 7 肖超勃, 胡运华编. 高分子化学. 武汉: 武汉大学出版社, 1998. 36, 341
- 8 潘祖仁, 孙经武主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1980. 192
- 9 张兴英主编. 高分子化学. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 18, 173, 245~258
- 10 李绍雄, 朱吕民编. 聚氨酯树脂. 南京: 江苏科学技术出版社, 1993. 6, 192, 354, 560
- 11 韩哲文主编. 高分子科学教程. 上海: 华东理工大学出版社, 2001. 16, 123~131
- 12 朱树新主编. 开环聚合. 北京: 化学工业出版社, 1987. 1~231
- 13 顾雪蓉, 朱育平, 杨昌正编译. 高分子科学学习题集. 南京: 南京大学出版社, 1990. 1~81

第七章 高分子的化学反应

前两章讨论了由小分子的单体通过各种聚合反应生成高分子的聚合反应机理和方法等。本章将阐述如何通过高分子与小分子、高分子相互间的各种化学反应，改变原来高分子的化学组成与结构，以便达到对原有高分子进行改性、合成新的和具有特殊功能的高分子材料的目的。同时，研究高分子的化学反应还是了解和验证聚合物结构及其破坏原因和规律的重要方法，具有重要的基础理论和实际应用意义。

第一节 高分子化学反应的分类与特性

一、高分子化学反应类型

高分子的化学反应种类繁多，一般不以反应机理来分类，而是以反应前后高分子的聚合度变化情况分成三类。

(1) 等聚合度反应 使高分子侧基或端基发生变化而聚合度不变的反应, 也称为高分子官能团变换反应或聚合物的相似转变。这类反应的特点是高分子与小分子试剂进行反应, 由此可以获得许多无法通过单体聚合得到的新的聚合物和功能高分子。

(2) 聚合度增大反应 高分子链相互间或者聚合物与单体间的反应, 反应后聚合物的聚合度显著增加。交联、接枝、嵌段和扩链反应等属于此类。

(3) 聚合度降低反应 高分子链发生断裂而使聚合度显著下降、力学性能降低的反应。如解聚、降解等反应。

二、高分子化学反应的特征

高分子与相应小分子化合物在化学组成上有所类似，一般说，小分子可进行的化学反应，相应的高分子也能进行。例如，小分子乙苯的苯环上能发生的各种取代反应，如磺化、硝化、氯甲基化、酰基化、卤代等以及其乙基上可发生的氧化、溴化等反应，对聚苯乙烯而言也同样能发生（如图 7-1 和图 7-2 所示）。

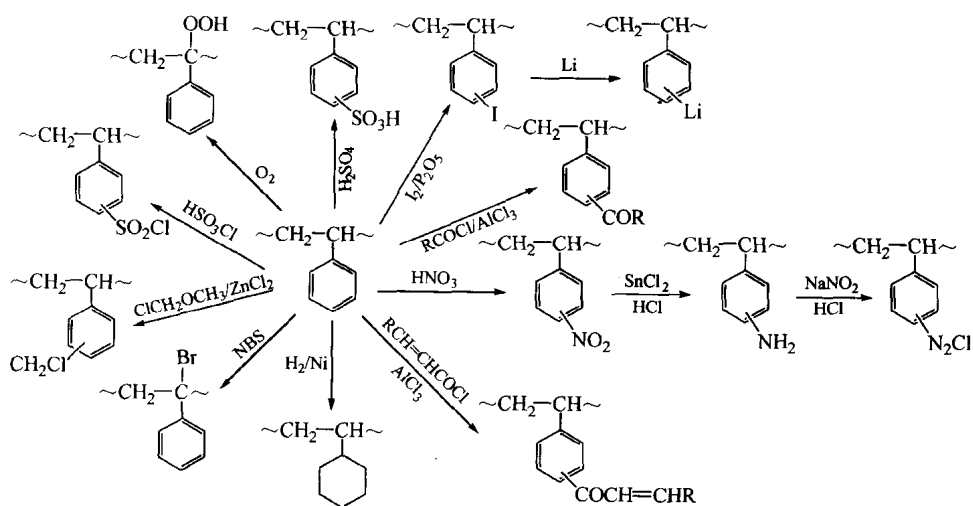


图 7-1 聚苯乙烯的反应

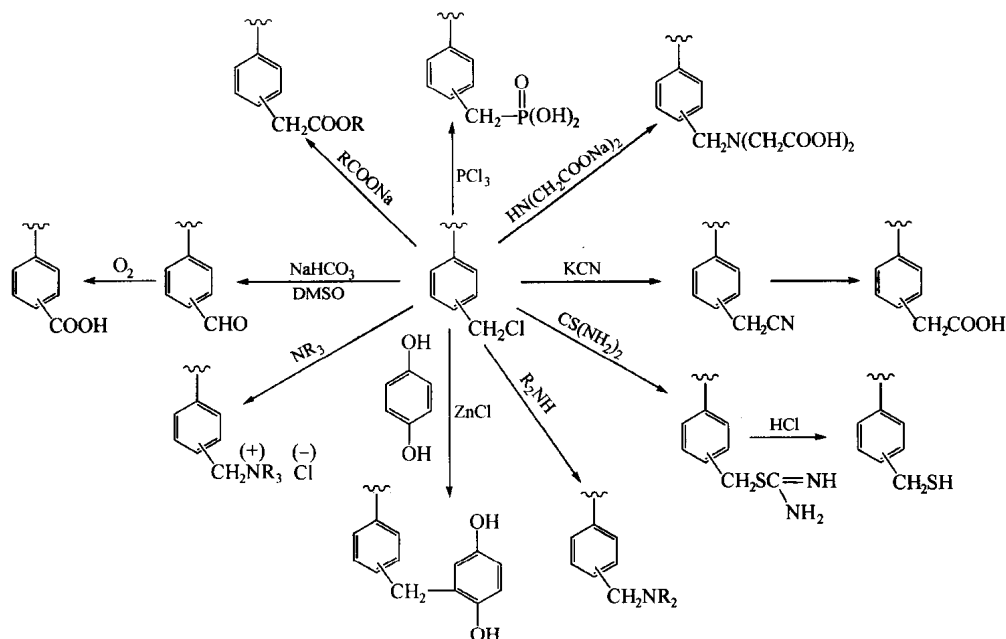


图 7-2 氯甲基化聚苯乙烯的化学反应

但是，由于高分子巨大的分子量和聚集形态与小分子很不一样，这不但使高分子会进行相应小分子不能发生的某些化学反应，如解聚、接枝、交联等反应，而且，对如图 7-1 和图 7-2 中列举的那些官能团变换反应，虽然高分子与相应小分子一样能发生，但在反应速度和转化率方面，两者相差甚远。

造成高分子化合物的反应活性不同于小分子化合物的主要原因是高分子的巨大分子量、一根分子上带有很多反应性基团、存在位阻和相邻官能团的作用、高分子的特定空间构型等高分子自身的结构因素，被称作“高分子效应”。由于高分子效应，使得高分子反应比小分子要复杂得多，反应产物不均匀。另外，高分子的官能团变换反应与高分子的交联反应及降解反应有时会伴同发生，有时前者是后者的前期反应，不能绝对分开，特别是降解和交联反应常常同时发生，这也是高分子化学反应的特征之一。

第二节 高分子官能团变换反应

一、影响高分子官能团反应能力的因素

影响高分子官能团转换反应能力的因素主要是高分子本身结构因素，即高分子效应。此外，扩散因素也有影响，然而扩散在很大程度上取决于高分子效应中的结晶效应、溶解度效应和位阻效应，因此下面仅讨论高分子效应对高分子官能团反应能力的影响。

1. 结晶效应

高分子官能团转换反应与其他化学反应一样，只有当相互反应的基团彼此接近并发生碰撞时才有可能发生。因此，对完全结晶的聚合物而言，由于试剂小分子无法扩散到结晶内部，不能接触到高分子链上的官能团，也就无法进行反应。一般只有非晶聚合物或结晶聚合物的非晶区才能进行高分子官能团反应。结晶愈完善、结晶度愈高的聚合物，其官能团变换反应能力愈低。

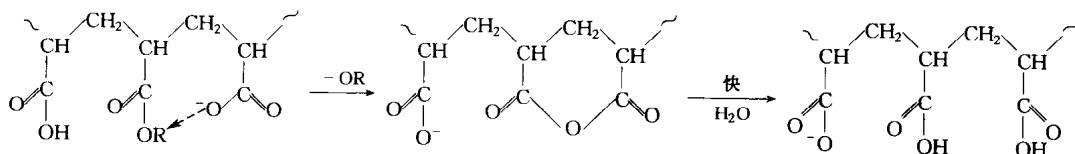
2. 溶解度效应

由于试剂小分子在玻璃态聚合物中扩散很慢，为提高反应速度和转化率，通常都是先用溶剂将聚合物溶胀或溶解，然后再与试剂反应。溶剂性质决定了溶解程度，并影响高分子的形态，也就影响了高分子反应的速度与转化率。例如，在不良溶剂中高分子链呈紧密线团状，而在良溶剂中呈疏松线团或伸展链状，前者利于进行分子内的反应，而后者则利于进行分子间的反应。对于与小分子试剂进行的官能团变换反应，前者因分子链紧密卷曲而影响与试剂分子的接触，从而降低反应转化率。同时，随反应的进行，许多聚合物的溶解度会发生变化，若所选用溶剂可溶起始物而不溶产物，则随反应的进行，聚合物的溶解度下降，产生沉淀，会影响反应的进行，但如果沉淀能吸附试剂小分子，则反应仍可进行。总之，溶解度的变化影响聚合物的化学反应能力。

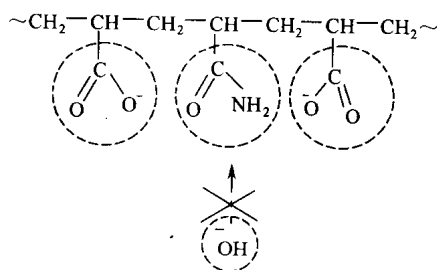
3. 邻基效应

邻近基团的静电、位阻、成环或者官能团孤立化作用，既可阻碍高分子官能团变换反应的进行，亦能加速反应的进行。下面举几个典型例子，以证实此结论并解释原委。

(1) 聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺在碱性介质中进行水解反应，水解速度随反应的进行而增大。这是因为一旦有酯基或酰胺基水解成羧基，这些羧基负离子会进攻相邻的酯基或酰胺基，易形成酸酐环，而酸酐环能非常迅速地水解之故。



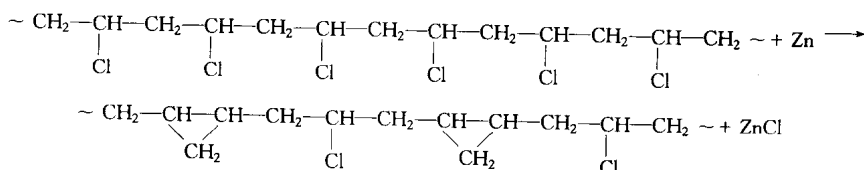
(2) 聚甲基丙烯酰胺在碱性介质中水解，水解程度最高不超过 70%。这是由于当酰胺基两侧水解成羧基后，产生的负电场阻碍负电性的羟基进攻酰胺基而无法再水解。



(3) 等规聚甲基丙烯酸甲酯水解比间规或无规的快，这是由于等规立构邻近基团的位置更利于形成环状酸酐中间体，从而加速水解。

4. 几率效应

当高分子链上相邻基团成对反应时，一般不可能 100% 转化，只能反应到一定程度，这是由于反应是无规的，按几率会产生孤立的官能团而无法进行成对反应，这种受几率限制的现象称为几率效应。例如，聚氯乙烯用锌粉共热脱氢，最高环化率只能达 86% 左右，符合几率计算 (86.5%) 结果。

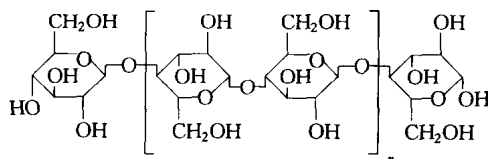


另外，聚乙烯醇的缩醛化反应、聚丙烯酸的成酐化反应等涉及两个相邻官能团参与的反应都出现同样情况。

二、高分子官能团变换反应的应用

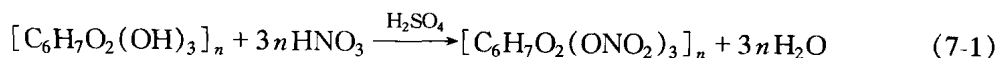
1. 纤维素的改性

纤维素是自然界中大量存在的天然高分子化合物，其结构式为：



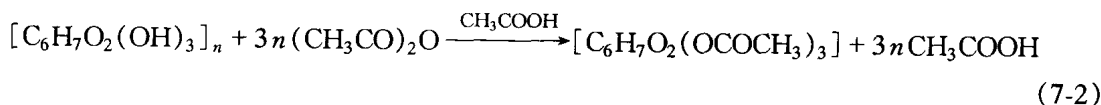
很明显，分子链的每个结构单元（葡萄糖残基）含有三个羟基，其中一个为伯羟基，另两个为仲羟基，它们的活性有一定差别，仲羟基活性稍大。一般用分子式 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ 表示，它相当于脂环族多元醇，通过羟基官能团反应，可达到改性目的。

(1) 纤维素的酯化反应



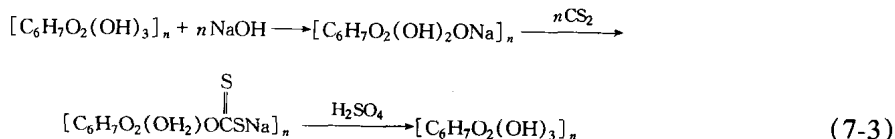
① 在浓硫酸存在下，纤维素与硝酸反应得硝化纤维素，硝化程度高低取决于混合酸浓度、反应时间及温度。高氮硝酸纤维素（氮含量为 12.5% ~ 13.6%）又叫三硝基纤维素，是无烟炸药的原料。硝化程度稍低的（氮含量为 10% ~ 12.5%）叫二硝基纤维素，可制赛璐珞、喷漆和黏合剂等。

② 用浓硫酸或氧化锌为催化剂，纤维素与醋酐和醋酸反应，生成醋酸纤维素。



醋酸纤维素稳定性好，不易燃，可制成人造丝、塑料制品和薄膜等。

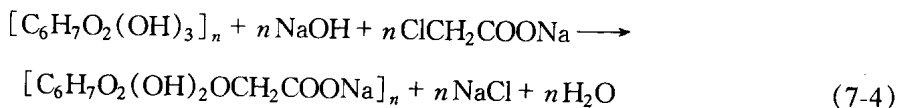
(2) 纤维素的黄原酸酯化反应



将成浆粕形式的天然纤维素浸渍于浓碱溶液中 [如式 (7-3) 所示]，纤维素结构单元中一个仲羟基变成 $-ONa$ ，成为碱纤维素，再与 CS_2 反应，则得纤维素黄原酸钠，是呈黏胶状的黏胶纤维的中间产物。若将其从喷丝头中喷出，通过硫酸及硫酸盐水溶液组成的酸浴，二硫化碳酸钠分解，纤维素得以再生，就可获得黏胶纤维。若黏液从窄缝压出通过酸浴，则得玻璃纸。

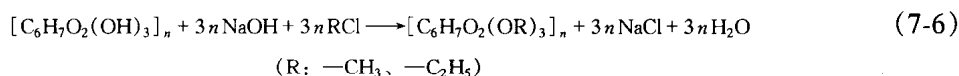
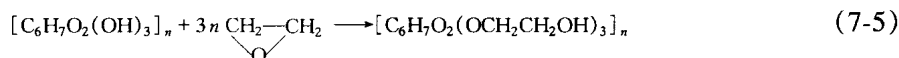
(3) 纤维素醚化反应：

① 纤维素在氢氧化钠水溶液中与一氯醋酸钠反应得羧甲基纤维素。反应式如下：



羧甲基纤维素为白色粉末，无嗅、无味、无害，溶于水成黏性溶液，可代替淀粉用于纺织业中做上浆剂，在造纸、医药、石油、化工及陶瓷等工业中亦被广泛应用。

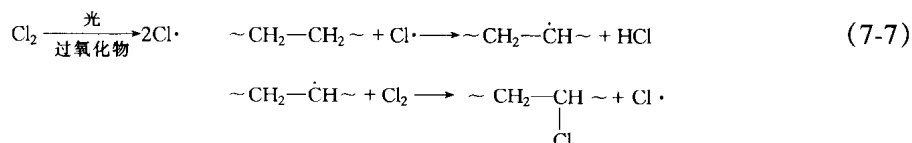
② 在碱液中，纤维素与环氧乙烷反应，生成羟乙基纤维素；而先用 NaOH 处理，再与一氯甲烷或者一氯乙烷反应，可得甲基或乙基纤维素：



羟乙基纤维素与甲基或乙基纤维素等纤维素醚化物都能溶于水，可用作悬浮稳定剂（即分散剂）、上浆剂、增稠剂等。

2. 聚烯烃的氯化 and 氯磺化反应

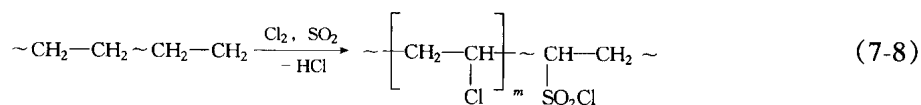
聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚氯乙烯等能以均相或非均相形态与氯反应。例如，聚乙烯粉末分散悬浮于含有过氧化物等引发剂的硫酸水介质中，加热使其溶胀，然后通氯可制得氯化聚乙烯。也可将聚乙烯粉末溶于四氯化碳等极性溶剂中，然后在无氧和自由基引发剂存在下通氯进行氯化反应，制备氯化聚乙烯。反应是通过自由基连锁反应机理进行的：



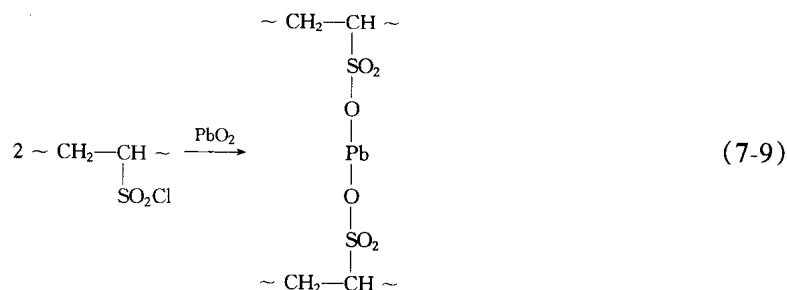
由于氯原子的无规导入，使原来聚乙烯的结晶度下降，软化温度变低，耐热性增加，一般含氯量达 25%~40% 时，成橡胶状，大于 40% 时，性质接近聚氯乙烯。氯化聚乙烯的耐候性、耐冲击性、耐化学药品性和耐燃性均优于聚乙烯。

同样，聚氯乙烯进行氯化，产物的 T_g 比聚氯乙烯的高，适合作热水硬导管等，含氯量达 65% 的产物可抽丝成纤维，这种纤维耐酸碱性好，价廉。此外，不饱和聚烯烃，如天然橡胶氯化，氯可加成在双键上，亦可在烯丙基位置上取代。氯化橡胶耐试剂性好，不透水，可用作防腐涂料和黏合剂。

聚乙烯在二氧化硫存在下进行氯化反应时，得氯磺化聚乙烯，是一种弹性体：



在工业产品中，约每 3~4 个重复单元中含一个氯；每 40~45 个重复单元中含一个磺酰氯基。磺酰氯基与氧化铅、氧化镁等金属氧化物反应，形成金属磺酸盐键而硫化：

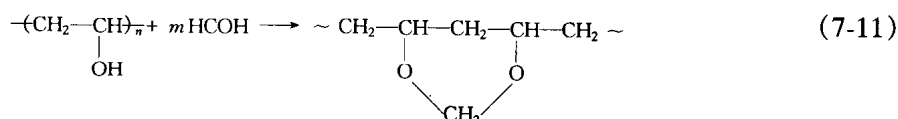
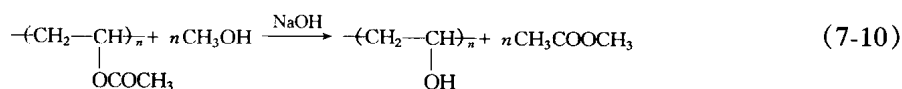


氯磺化聚乙烯弹性体无色，在高温下仍具有良好的力学性能，抗臭氧，抗风蚀性好，耐化学

药品、耐磨、耐燃，可用作衬垫、软管等。但价格较高，通常用于特殊用途。

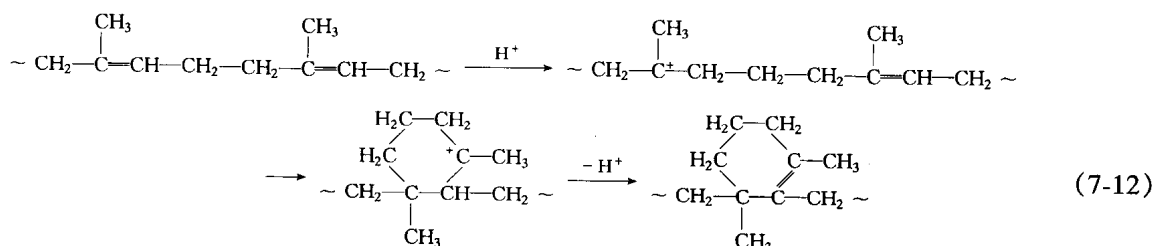
3. 聚醋酸乙烯酯的醇解和聚乙烯醇的缩醛化

乙烯醇因易异构化成乙醛，所以聚乙烯醇不可能由单体直接合成，而是由聚醋酸乙烯酯在氢氧化钠催化下，在甲醇中醇解而得。聚乙烯醇易溶于水，可用作分散剂、黏合剂、上胶剂等。醇解度达 99.95% 的聚乙烯醇经缩甲醛化反应，可制维尼龙纤维；若缩丁醛化则得到很好的黏合剂，夹于两层玻璃之间，可防玻璃爆裂。

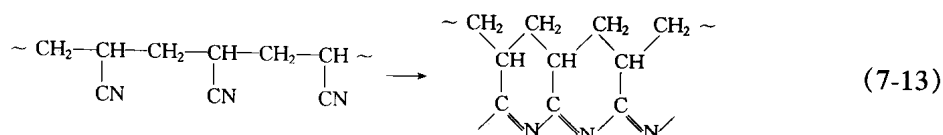


4. 分子内环化

天然橡胶和其他 1,4 键接的聚 1,3-二烯烃在硫酸或对甲苯磺酸的作用下发生如下式所示的分子内反应。产物称作环化橡胶，可用作黏合剂。



聚丙烯腈在 250℃ 下加热，也发生分子内环化，生成梯形结构：



如果继续加热至 1500~3000℃，聚合物将脱去碳以外的所有元素，成为碳纤维。碳纤维具有很高的模量与抗张强度，能与金属、陶瓷、树脂等复合，所成复合材料耐高温、高强度且质轻，已广泛用于宇航及高技术等领域。

此外，利用高分子官能团变换反应合成各种功能高分子是高分子材料学的发展方向，这部分可参阅第八章。

第三节 接枝、嵌段和交联反应

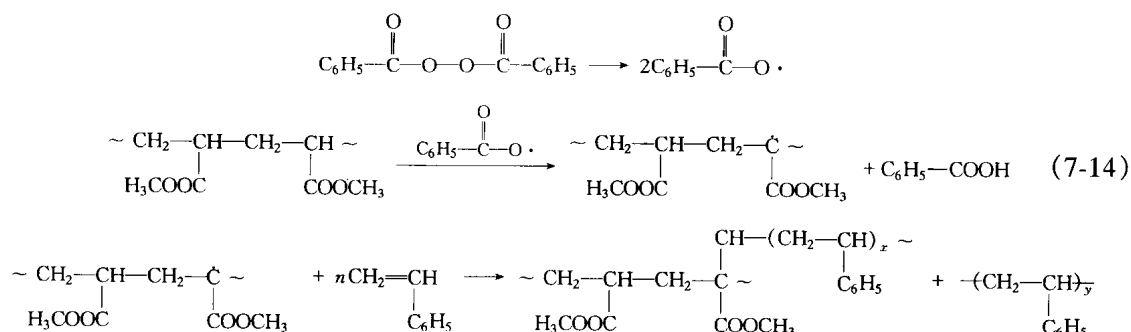
一、接枝聚合反应

合成接枝共聚物大致有两类方法，一类是在主干聚合物分子链上制造聚合引发点，再让它种单体从这些引发点上进行聚合，形成高分子支链的聚合法；另一类是将已合成好的作为支链的高分子连接到主链高分子链上的偶合法。

1. 聚合法

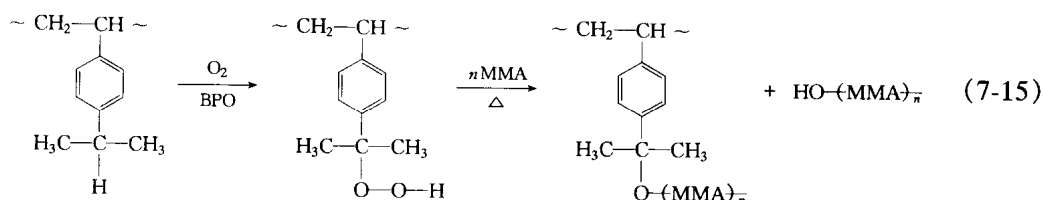
此法最重要的问题是如何在主干高分子链上制造聚合引发点，有以下几种方法：

(1) 链转移接枝 利用反应体系中引发剂自由基向聚合物分子转移, 提取聚合物主干上的氢而造成接枝点(自由基), 引发它种单体聚合, 产生接枝共聚物。例如聚丙烯酸甲酯溶于苯乙烯(St)单体中, 加 BPO 引发剂, 产生主干为 PMA, 支链为 $(-\text{St}-)_x$ 的接枝共聚物。即:

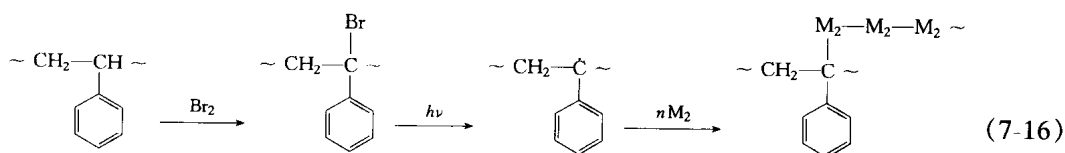


在接枝聚合过程中, 通常除获得接枝共聚物外, 还会生成单体的均聚物, 而且不是所有主干聚合物分子都能接上枝链的, 因而最终产物将是这三种聚合物的混合物。为表示接枝效率, 定义了接枝率% = 接枝共聚物质量/聚合物总质量 × 100。在链转移接枝中, 影响接枝率的因素很多, 如原聚合物的结构、引发剂和单体的类型、聚合配方及条件等。实验发现, BPO 的效率高于 AIBN, 这是因为前者裂解产生的自由基比后者的活泼, 更易提取主干上的氢。

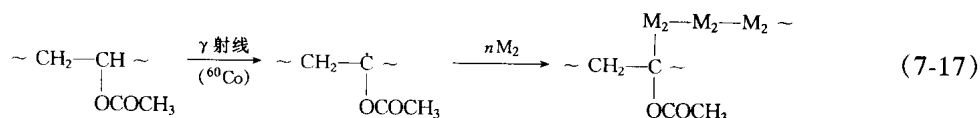
(2) 聚合物引发法 首先, 在聚合物链上导入容易产生自由基的基团, 例如 $-\text{OOH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OOR}$ 、 $-\text{N}_2\text{X}$ 、 $-\text{X}$ 等基团, 然后在光、热作用下这些基团裂解, 使聚合物变成链自由基, 引发它种单体在其链上接枝共聚。例如, 聚对异丙基苯乙烯接枝甲基丙烯酸甲酯, 就是先使主干聚合物的异丙基中的叔碳上的氢氧化, 生成氢过氧化基团, 进而分解成自由基, 引发甲基丙烯酸甲酯接枝共聚:

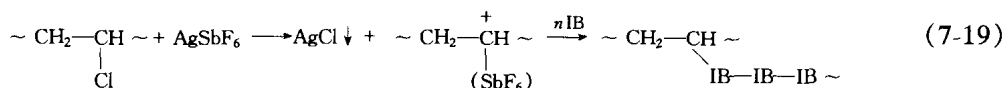
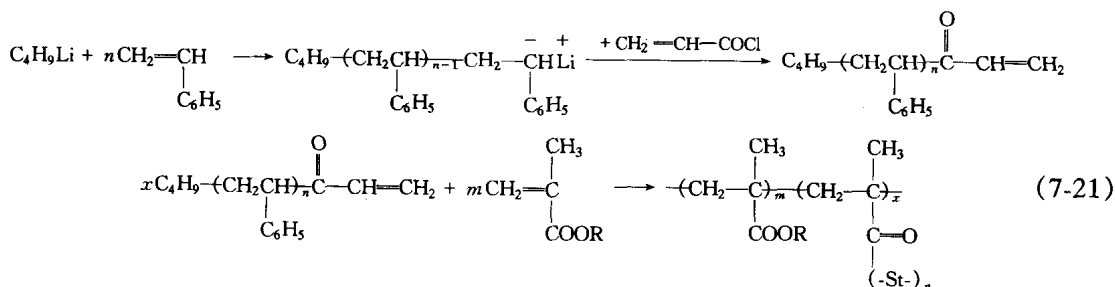


又如聚苯乙烯的 α -碳上的氢易被溴取代, 在光作用下, $\text{C}-\text{Br}$ 键均裂成自由基, 可引发其他单体聚合:



有些聚合物可直接受辐照, 在其特定部位产生自由基, 引发它种单体聚合而获得接枝共聚物。例如, 聚醋酸乙烯酯用 γ 射线辐照, 发生如下接枝反应:



$$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \sim \xrightarrow{\text{Na}} \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{NNa}}{\text{CH}} \sim \xrightarrow{n\text{M}_2} \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{C}=\text{N}-(\text{M}_2)_n}{\text{CH}} \sim \quad (7-18)$$

$$n \text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{COOR}}{|}}{\text{C}}} + m \text{CH}_2=\overset{\overset{\text{CH}}{|}}{\underset{\underset{\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H} \end{array}}{|}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{引发剂}} \text{---}(\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{COOR}}{|}}{\text{C}}})_n(\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{CH}}{|}}{\underset{\underset{\begin{array}{c} \text{C=O} \\ | \\ \text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{H} \end{array}}{|}}{\text{C}}})_m \quad (7-20)$$


2. 偶联法

$$x \text{C}_4\text{H}_9\text{-(CH}_2\text{CH)}_{n-1}\text{CH}_2\text{-}\overset{+}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}}\text{Li}^- + \sim \text{CH}_2\text{-}\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}}\text{-} \sim \longrightarrow \sim \text{CH}_2\text{-}\overset{(-\text{St})_n}{\underset{(-\text{St})_n}{\text{CH}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{(-\text{St})_n}{\underset{(-\text{St})_n}{\text{CH}}}\text{-} \sim + x \text{LiCl} \quad (7-22)$$
$$\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{C}=\text{O} \\ \text{OCH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{C}=\text{O} \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \sim + n \text{HO} - (\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_x \sim \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \sim \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{C}=\text{O} \\ \text{OCH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\substack{\text{C}=\text{O} \\ \text{O} - (\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_x \sim}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \sim \end{array}$$

(7-23)

偶联法不但接枝效率高，而且能获得支链长度和数量可控的接枝共聚物，但是合成操作复杂。

采用哪种方法合成接枝共聚物，取决于接枝共聚物的使用目的。若为了进行基础理论研究，则应采用偶联法；若只是需应用接枝共聚物而不苛求具有明确的化学结构，则用操作比较简单的聚合法。特别是其中的链转移法和自由基型的聚合物引发法是工业化生产接枝共聚物的主要方法，例如 ABS、高抗冲聚苯乙烯等都是使用这类方法制备的。

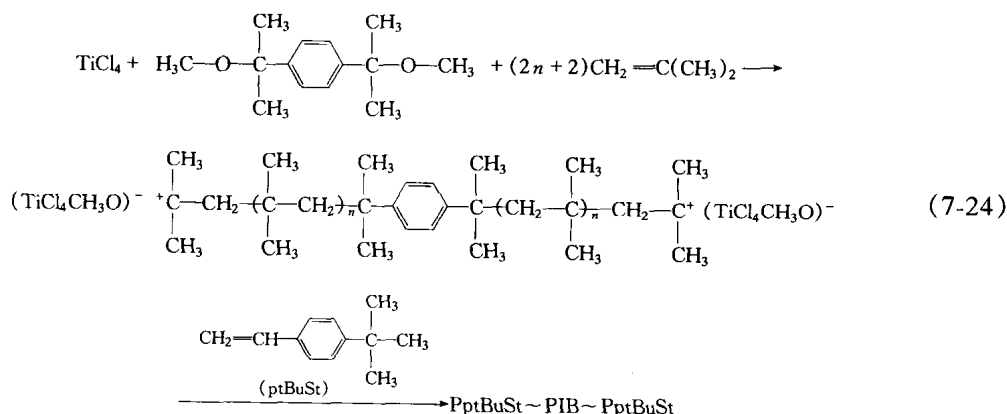
二、嵌段共聚反应

合成嵌段共聚物的基本原理与接枝共聚物的相似，所不同的只是接枝点在聚合物主干的两端，合成方法归纳起来有以下几类。

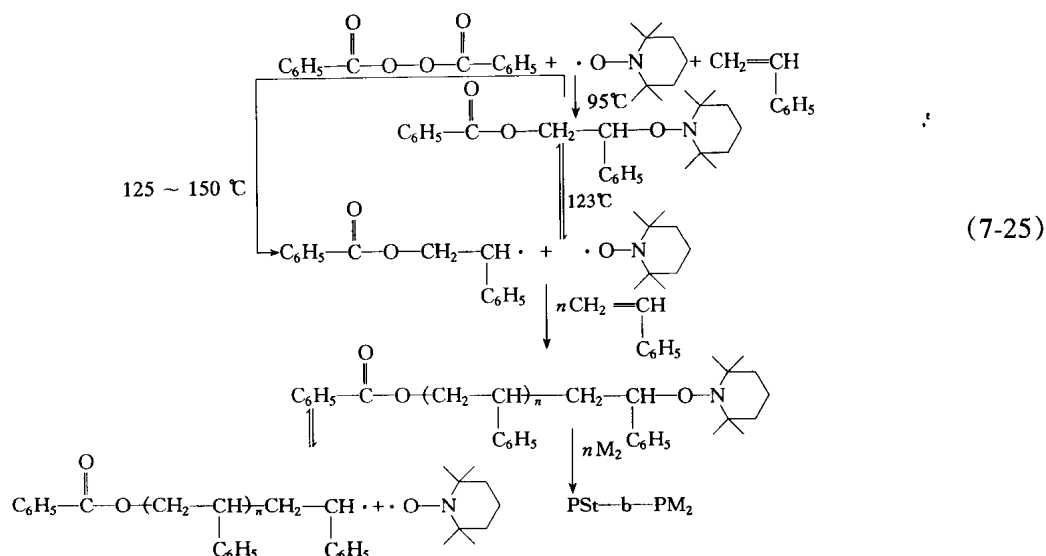
1. 活性聚合法

(1) 阴离子活性聚合法 采用阴离子活性聚合的不同单体顺序加料法，可合成各种依设计要求的嵌段共聚物。这已在第五章第三节的阴离子聚合中讨论过了，这里不再重复。

(2) 阳离子活性聚合法 采用阳离子活性聚合法，同样可获得嵌段共聚物。例如，1991年，J.P.Kennedy 等发表了在氯甲烷-甲基环己烷混合溶剂中，用2,6-二特丁基吡啶作为质子阱，用1,4-二(2-甲氧基丙基-2)苯/ TiCl_4 引发体系， -80°C 下引发异丁烯聚合，然后加对叔丁基苯乙烯 (ptBuSt) 继续反应，最后用终止剂终止，制得聚 (*p*-叔丁基苯乙烯-*b*-异丁烯-*b*-*p*-叔丁基苯乙烯)，即 (PptBuSt~PIB~PptBuSt) 三嵌段共聚物。



(3) 自由基活性聚合法 20 世纪 80 年代，人们发现在有较稳定的自由基共存下的自由基聚合，由于稳定自由基的固定浓度较高，它很快与增长链自由基（或单体自由基）反应，从而抑制了双基终止。但由于稳定自由基与增长链自由基反应形成的键较弱，在热与光作用下分裂，再生成稳定自由基和增长链自由基，后者继续与单体进行聚合，成为活性聚合反应，因而聚合度随聚合程度增加而增大，通过逐次投入不同单体可获嵌段共聚物。例如，Georges 等用 BPO 引发苯乙烯聚合，在过量 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧稳定自由基 (TEMPO) 存在下，当先以较低温度 (95°C) 聚合时，TEMPO 与单体自由基结合终止聚合。然后提高温度至 120°C 以上时，该终止链裂解，形成单体自由基和 TEMPO 自由基，前者引发单体聚合，生成分子量分布很窄 ($d=1.26$) 的聚苯乙烯。上述聚合反应也可以一开始就在 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 下进行，结果与两步升温情况一样。由于是活性聚合，若再加第二种单体，则生成窄分子量分布和设定链段长度的嵌段共聚物。这种自由基活性聚合可以用本体、溶液和悬浮聚合法实施。



另外，原子转移聚合也是一种自由基活性聚合，同样是合成嵌段共聚物的方法之一。

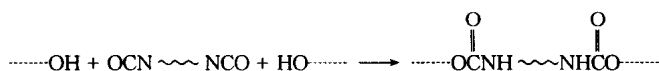
2. 端基聚合物反应法

此法需先制备具有异氰酸酯、环氧、巯基、羧基和羟基等端基的聚合物，然后通过这些端基之间的反应而获嵌段共聚物。带上述端基的聚合物可以由各种聚合法获得，例如通过过量二异氰酸酯与二元醇的聚加成反应能获得两端为—NCO基团的聚合物；用二氧化碳与酸、环氧乙烷与酸终止阴离子活性链时，可获—COOH、—OH为端基的聚合物；过量二元胺与二元酸缩聚可得两端为氨基的聚酰胺；环氧氯丙烷与双酚A反复开环与闭环反应生成两端为环氧基的聚合物等。这些端基聚合物通过端基间的下列反应而获嵌段共聚物。

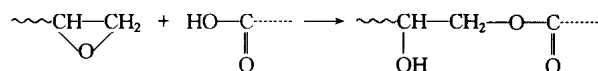
(1) 异氰酸的加成反应 因异氰酸(—NCO)易与带活泼氢的化合物反应，所以异氰酸酯类端基聚合物与巯基、羟基或羧基端基类聚合物反应，可生成双嵌段、三嵌段或多嵌段共聚物。例如：



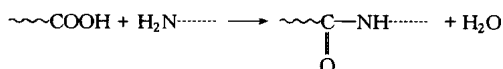
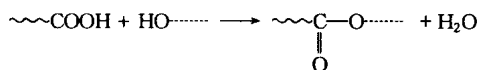
或者



(2) 环氧基的开环反应 环氧基易与氨基、酰胺基、巯基、羧基或羟基反应，因而环氧类端基聚合物与具上述基团为端基的聚合物反应生成嵌段聚合物。例如：

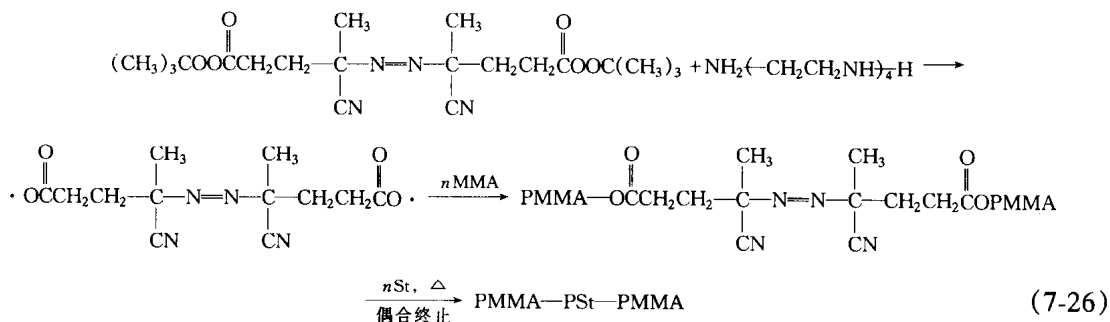


(3) 酯化、酰胺化反应 羧基类端基聚合物与羟基类端基聚合物进行酯化反应而连接成嵌段共聚物；氨基类端基聚合物与羧基类端基聚合物发生酰胺化反应生成嵌段共聚物。



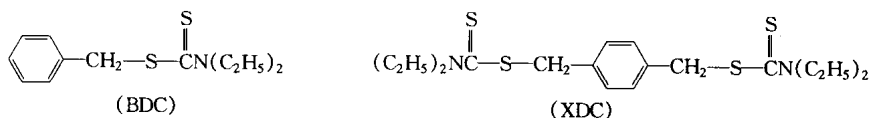
3. 双功能自由基引发剂法

利用在不同条件下独立发挥引发作用的双功能基引发剂，可合成嵌段共聚物。例如，采用偶氮和过氧酰基引发剂，在室温下，用有机胺（四乙烯基五胺）使过氧酰基先裂解成自由基，先引发甲基丙烯酸甲酯聚合，然后升温至 60℃，氮碳键均裂引发苯乙烯聚合，偶合终止产生 A—B—A 型三嵌段共聚物。

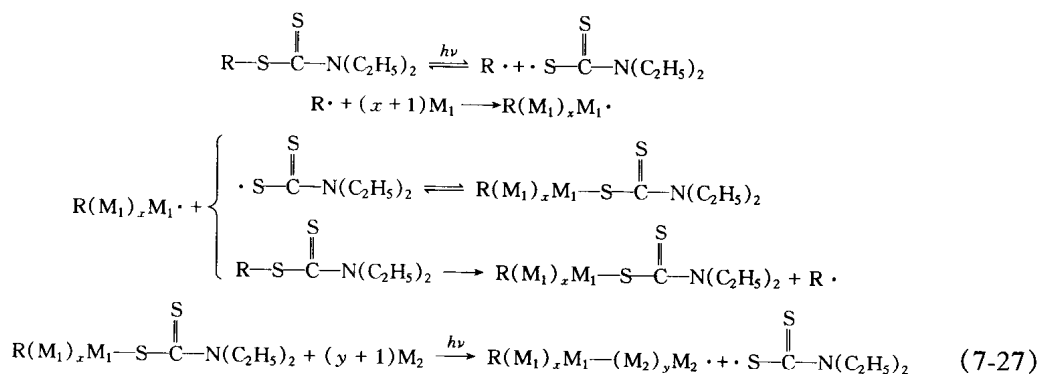


4. 引发转移终止剂法

引发转移终止剂（initiator transfer agent terminator，简称 iniferter）是一些分子结构中含有二硫代二乙氨基甲酸基的有机化合物，例如：



iniferter 可以用通式 $\text{R}-\text{SC}(=\text{S})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 表示，在光照下可分解成 $\text{R}\cdot$ 和 $\cdot\text{SC}(=\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 两种自由基，其中 $\text{R}\cdot$ 活性高，可引发单体聚合，而 $\cdot\text{SC}(=\text{S})\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 活性低，易与链自由基结合终止聚合。此外，生长链自由基也易与 iniferter 发生链转移而终止。这两种链终止方式代替了普通自由基聚合的双基终止。这样终止的聚合链在光照下又发生分解，再引发单体聚合，因此具有“活性聚合”特性，采用逐次加不同种类单体，可制得各种嵌段共聚物。其过程表示如下：



5. 链交换反应法

两种缩聚物混合熔融时会发生链交换反应，而生成部分嵌段共聚物。例如，聚酰胺与聚酯共热可得聚酰胺与聚酯的嵌段共聚物。

6. 机械共混炼法

聚合物在混炼过程中，主链受剪切力作用而发生化学键断裂，形成链自由基，如果是两种均聚物或者是一种聚合物与某种单体共混炼，都能得到嵌段共聚物 [见式 (7-28)]。只

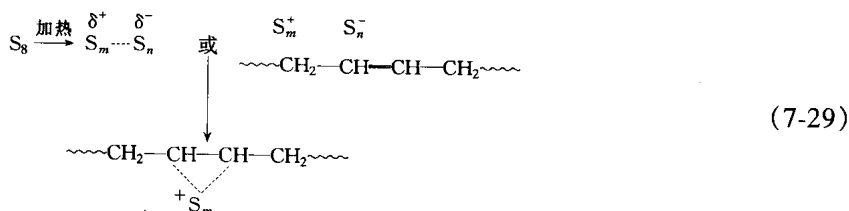
$$\begin{array}{c}
 \sim M_1 M_1 \sim \\
 \sim M_2 M_2 \sim
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{c} \sim M_1 M_1 \sim \\ \sim M_2 M_2 \sim \end{array}} \right\} \xrightarrow{\text{碾轧}} \begin{array}{c} \sim M_1 \cdot \\ \sim M_2 \cdot \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \sim M_1 \cdot \\ \sim M_2 \cdot \end{array}} \right\} \longrightarrow \begin{array}{c} \sim M_1 M_1 \sim \\ \sim M_1 M_2 \sim \\ \sim M_2 M_2 \sim \end{array} \quad (7-28)$$

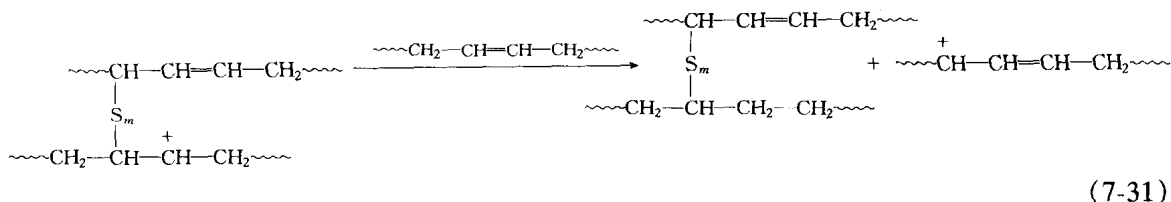
$$\sim M_1 M_1 \sim \xrightarrow{\text{碾轧}} \sim M_1 \cdot \xrightarrow{n M_2} \sim M_1 M_2 \sim + \sim M_1 M_1 \sim$$

带两个以上官能团（包括双键）的单体参与的聚合反应最终都生成网状结构，称作体型高分子。线型或支化型高分子在光、热或辐射等作用下，相互以共价键连接起来，也成为网状高分子，这些形成体型高分子的反应都称作交联反应或固化反应。经适度交联，可提高聚合物的强度、弹性、尺寸稳定性、耐化学试剂性和耐热性等性能，因此，交联反应是聚合物改性的重要手段之一。在前面章节中已讨论过醇酸树脂、不饱和聚酯的固化反应，这里主要讨论橡胶的交联反应和辐射交联反应。

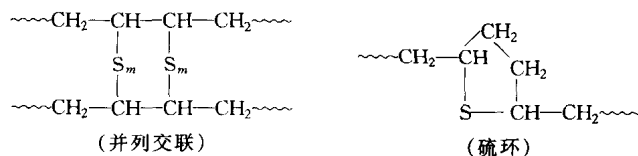
天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、顺丁橡胶等是橡胶的主要品种，它们是1,3-二烯烃类的1,4-加成聚合物及与苯乙烯、丙烯腈等的共聚物。未交联前为线型聚合物，俗称“生胶”，它们无回弹性、强度低、永久形变大，不能作为制品使用，必须经补强和交联后，才能成为适合使用的橡胶制品。

(1) 单独用硫磺硫化 早在 19 世纪中期, 人们就开始对橡胶用硫磺硫化的机理进行研究, 但迄今仍未完全搞清楚。鉴于自由基引发剂和抑制剂不影响硫磺的硫化作用, 交联体系中也检测不到自由基; 而有机酸和有机碱以及强极性溶剂可以加速硫磺的硫化反应的实验事实, 因此, 目前普遍认为橡胶硫化是按离子机理进行, 生胶首先与极化的硫或硫离子对反应, 形成硫正离子:

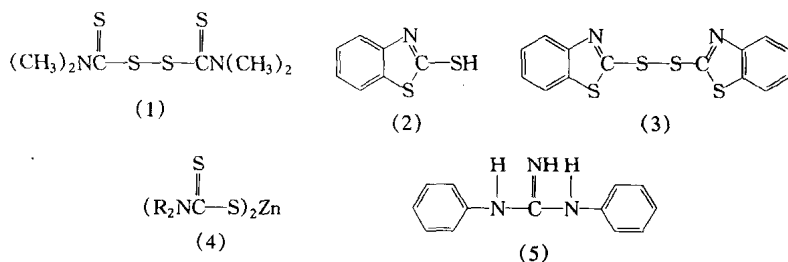

$$\begin{array}{ccc} \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\sim & \xrightarrow{\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim} & \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ | \\ \text{S}_m \end{array} \\ \quad \quad \quad + \text{S}_m & & + \\ & & + \sim\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \end{array} \quad (7-30)$$
$$\begin{array}{c} + \\ \sim\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \end{array} \xrightarrow{S_m} \begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ + \\ S_m \end{array} \xrightarrow{\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim} \rightarrow$$



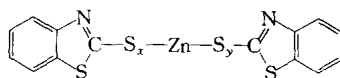
(2) 加硫化促进剂硫化 双烯烃聚合物单独用硫磺硫化，其效率很低，约由 40~50 个硫原子才形成一个起交联作用的硫桥，同时还形成如下所示的并行交联结构和分子内的硫环，因此，很大一部分硫未起交联作用而被浪费掉了。为提高硫化效率和硫化速度，工业上常采用促进剂。



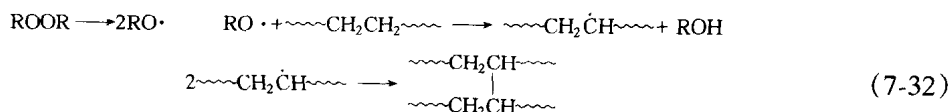
硫化促进剂主要是各种有机硫化物，如二硫化四甲基秋兰姆 (1)、2-巯基苯并噻唑 (2)、2,2-二硫代双苯并噻唑 (3)、二烷基二硫代氨基甲酸锌盐 (4) 等，还有些不含硫的化合物，如二苯胍 (5) 等。



只用硫化促进剂，硫化效率提高不多，通常还需加金属氧化物和脂肪酸作为活化剂。常用的活化剂为氧化锌和硬脂酸，硬脂酸与氧化锌反应生成盐而能溶解。单独用硫磺进行硫化反应需几小时，而加了促进剂与活化剂后，则需几分钟即可，大大缩短了硫化时间。同时，减少了硫的无效反应，降低了硫桥的硫原子数，只需一到二个硫便可形成交联键，这样就大大提高了硫化效率。然而，促进硫化的机理尚不完全清楚。有认为促进剂首先与硫反应形成多硫化物，这种多硫化物促进剂与生胶分子链上的烯丙基反应，生成生胶多硫化物，再与生胶分子反应而产生交联。锌与促进剂形成某种螯合物，或形成下式那样的锌硫化物，可提高硫化效率。



(3) 过氧化物为硫化剂的硫化 乙丙橡胶、硅橡胶等主链不含双键的饱和生胶分子，相互间无法通过硫磺硫化交联，但可用过氧化物，如过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物等交联。过氧化物受热分解产生自由基，夺取生胶分子链上的氢而生成高分子自由基，这些高分子自由基相互偶合而交联成网状巨分子：

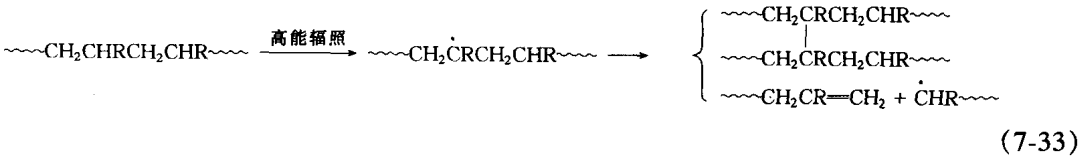


由于高分子自由基会发生去氢、夺氢、链断裂及与引发剂自由基结合等副反应，因而每分解一个过氧化物分子不可能达到形成一个交联键的结果，交联效率远低于1。

2. 高能辐射交联反应

高能辐射能使聚合物发生断链、侧基脱落和交联等反应，这些反应几乎同时发生，但哪一个为主与聚合物结构有关。一般说，双取代的碳链高分子例如聚异丁烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚 α -甲基苯乙烯等往往以断链为主，而其他无论是饱和或不饱和的聚合物都是以交联为主，例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯类、聚酯类、聚酰胺类、天然橡胶及丁苯、丁腈等合成橡胶、聚硅氧烷等均可辐射交联。高能辐射交联在集成电路工艺中获重要应用。

高能辐射交联法与过氧化物交联一样，属自由基型。交联过程示意如下：



第四节 高分子的降解反应

高分子降解反应是高分子材料在热、光、高能辐射、机械力、超声波、化学药品和微生物等作用下，分子链发生断裂，分子量变小的反应。因降解反应，高分子材料性能变坏，因而高分子降解有时又称为老化、劣化或脆化。

研究高分子降解，了解降解规律与机理，一方面，利于提出防范降解措施和合成稳定结构的聚合物，另一方面，可利用降解反应达到科研和生产中的某些目的，例如由淀粉制取葡萄糖、由废弃塑料回收单体及燃料都是利用降解反应的例子。裂解色谱就是利用降解反应解析聚合物结构的工具。同时，降解反应与环保密切相关，微生物降解是消灭白色污染的重要手段。

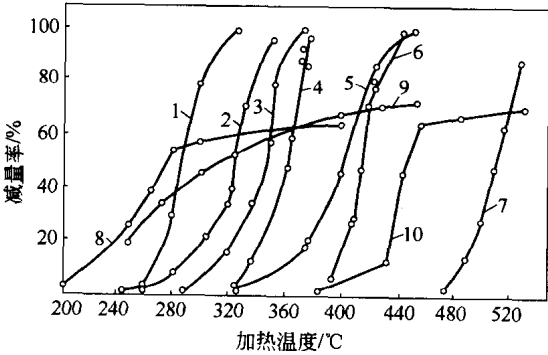


图 7-3 热塑性聚合物的热失重-温度曲线

1—聚 α -甲基苯乙烯；2—PMMA；3—PIB；
4—PSt；5—PB；6—聚亚甲基；
7—PTFE；8—PVC；9—PAN；10—PVDC

依据引起降解反应的因素，高分子降解可分为热降解、光降解、光（或热）氧化降解、生物降解、机械降解等等。下面择主要的作简单论述。

一、热降解

研究热降解的常用方法有热重分析法、差热分析法和恒温加热法等。热重分析是让聚合物试样在真空中，以一定速率升温，记录试样质量随温度的变化，得热失重-温度曲线（如图 7-3 和图 7-4）；差热分析用于研究升温过程中聚合物的物理状态变化（玻璃化转变，结晶和结晶熔融等）和化学变化（如氧化、热分解）时的热效应；恒温加热法是将聚合物试样在真空中，恒温加热 40~45 min，用质量失去 50% 时的温度作为半寿命温度（ T_h ）来评价聚合物的热稳定性， T_h 愈高的聚合物，热稳定性愈好。表 7-1 中列出了一些聚合物的热降解特性。

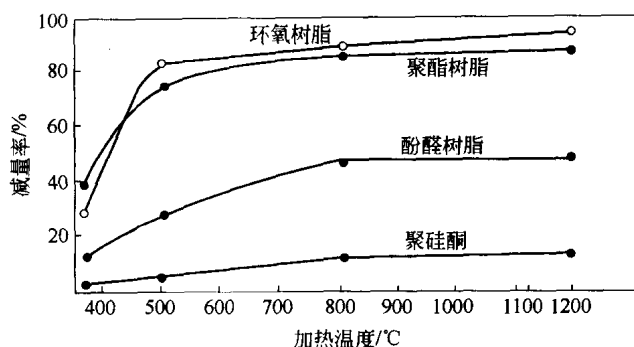


图 7-4 热固性聚合物的热失量-温度曲线

表 7-1 一些聚合物的热降解特性

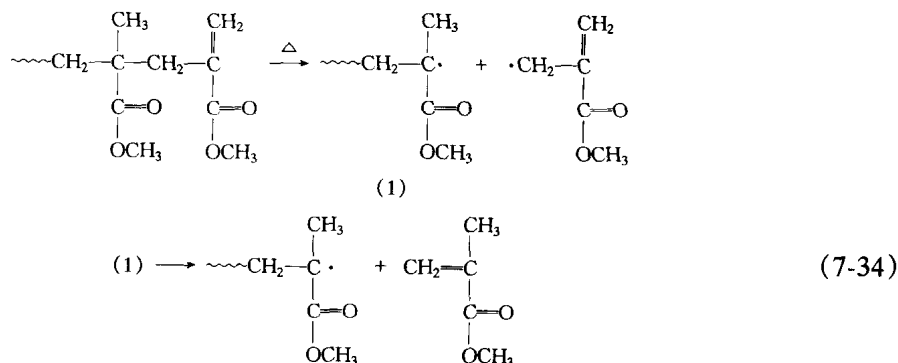
聚合物	T_h /°C	单体产率 /%	活化能 /(kJ/mol)	聚合物	T_h /°C	单体产率 /%	活化能 /(kJ/mol)
聚甲基丙烯酸甲酯	238	91.4	125.2	聚三氟氯乙烯	380	25.8	238
聚 α -甲基苯乙烯	287	100	230	聚丙烯	387	0.17	243
聚异戊二烯	323	—	—	低密度聚乙烯	404	0.03	263
聚氧化乙烯	345	3.9	192	聚丁二烯	407	2	259
聚异丁烯	348	18.1	202.2	聚乙烯	414	<0.1	300
聚苯乙烯	364	40.6	230	聚四氟乙烯	509	96.6	333

从图 7-3 可见，热塑性聚合物的热失重-温度曲线形状呈两种类型。曲线 1~7 为一类，都很陡，即随温度上升，聚合物迅速降解，失重率可达 100%。这类聚合物在热作用下，主链发生断裂，即发生热降解反应，在一较窄的温度范围内聚合物都变成小分子产物。曲线 8~10 为又一类型，曲线随温度上升，开始以较缓速率升高，达某温度后，上升极其缓慢，出现平台。这是因该类聚合物在热作用下，首先发生取代基消除反应，主链上形成双键、成环或者发生交联，往往转变成另一种耐热性聚合物。图 7-4 表明，热固性聚合物耐热性高于热塑性聚合物，它们都在较高温度下才开始失重，而且曲线很快出现平台，温度再高也不再分解。

因而，讨论热降解主要讨论第一类聚合物的主链断裂情况。通常分两种断裂类型，一是分解出单体，即解聚反应；二是无规断裂，分解出各种大小不一的聚合物碎片。

1. 解聚反应

聚甲基丙烯酸甲酯或聚 α -甲基苯乙烯之类末端含双键的聚合物在热作用下，首先从末端开始裂解生成相当于增长链自由基的自由基 (1)，然后 (1) 按链式机理迅速逐个脱落下单体，称这样的聚合反应的逆反应为解聚反应。解聚反应在聚合上限温度 (T_c) 以上更易进行。



2. 无规断裂反应

$$\begin{array}{c}
 \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \\ \text{H} \end{array} \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \\
 \swarrow \qquad \qquad \searrow \\
 \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 \qquad \sim\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\
 \sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\sim \xrightarrow{\text{歧化终止}} \sim\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}\sim
 \end{array} \quad (7-35)$$

3. 取代基脱除反应

$$\sim \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} \sim \longrightarrow \sim \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \sim + \text{HCl} \uparrow \quad (7-36)$$
$$\begin{array}{l} \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} = \text{CH} \xrightarrow{\text{慢}} \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} = \text{CH} + \text{Cl} \cdot \quad (7-37) \\ \xrightarrow{\text{快}} \sim \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} = \text{CH} + \text{HCl} \end{array}$$

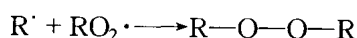
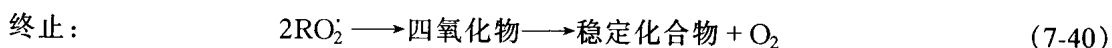
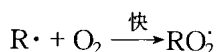
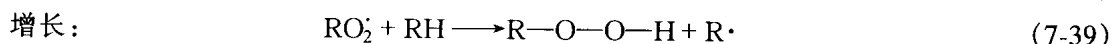
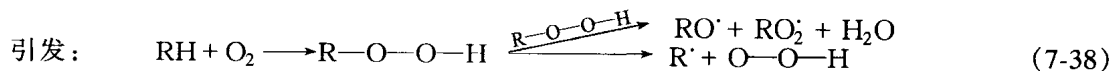
220

剂,如硬脂酸金属盐和有机锡等,可抑制聚氯乙烯在热加工成型过程中的热降解反应,提高其热稳定性,故这种酸吸收剂称作稳定剂。

二、氧化降解

1. 氧化降解机理

聚合物放置于空气中易发生氧化降解,使聚合物材料的物理机械性能发生显著变化。高分子的自动氧化反应是自由基连锁反应,首先是空气中的氧进攻高分子主链上的薄弱环节,如双键、羟基、叔碳原子上的氢等基团或原子,生成过氧化物或氧化物,它们促使主链断裂,导致高分子降解与交联。光、热、臭氧或过渡元素等会促进这种氧化降解反应的进行。通过对氧消耗速率的测定,可了解高分子氧化降解反应的过程。反应机理大致为:



由于体系中 $[\text{RO}_2\cdot] \gg [\text{R}\cdot]$, 所以过氧自由基双基结合反应是主要终止方式。

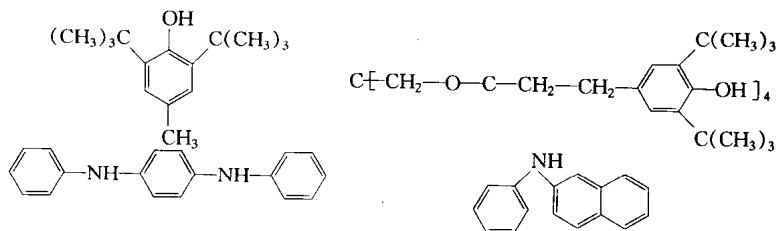
氧化降解反应受高分子的结晶度、立构规整度、支化程度、不饱和基团以及杂质等影响。例如,支化度高、结晶度低的低密度聚乙烯(LDPE)比线型高密度聚乙烯(HDPE)容易氧化降解;含叔氢原子的聚丙烯比聚乙烯易氧化降解;不饱和橡胶比饱和橡胶易发生氧化降解。

2. 抗氧剂及抗氧机理

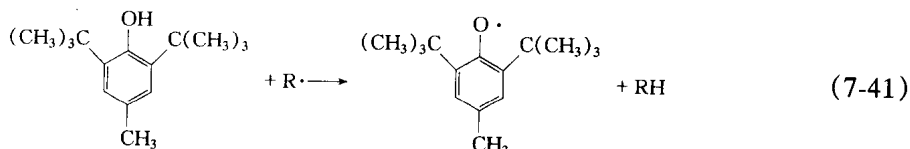
防止聚合物氧化降解,可加抗氧剂。依抗氧剂作用机理可分成以下两大类。

(1) 连锁阻断型抗氧剂 加自由基捕捉剂捕获自由基,可阻止自由基增长反应,这样就可延缓或阻止聚合物氧化降解。这类自由基捕捉剂被称作连锁阻断型抗氧剂。

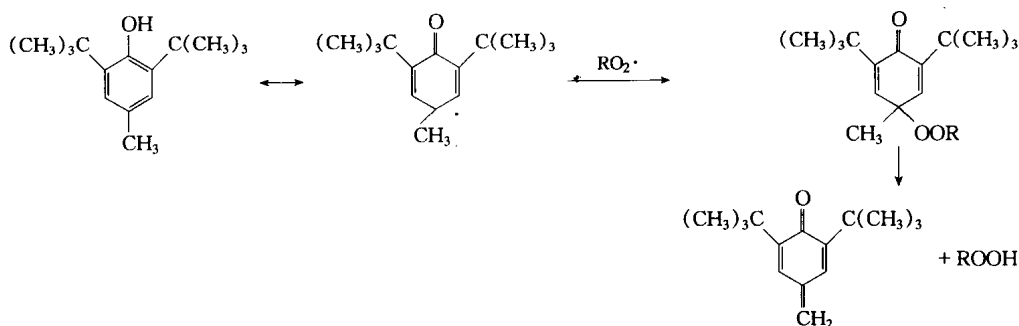
工业上常用的连锁阻断型抗氧剂为位阻较大的酚类、芳香族仲胺类。如:



胺类可能具有致癌作用,且反应产物颜色较深,所以不如酚类使用得普遍。

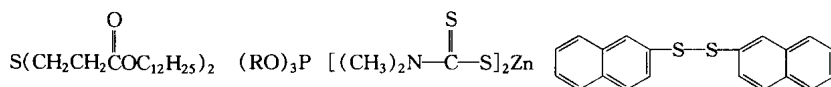


这类抗氧剂是氢原子给予体,能如式(7-41)那样提供活泼氢,使 $\text{R}\cdot$ 或 $\text{ROO}\cdot$ 终止,生成的抗氧剂自由基因共轭及空间位阻大而稳定,不起引发作用。同时,也可像式(7-42)那样,酚成醌自由基,与过氧自由基结合,再变成醌与氢过氧化物。

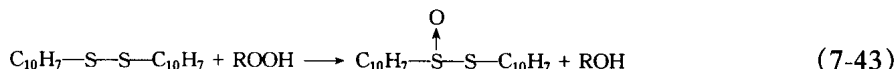


(7-42)

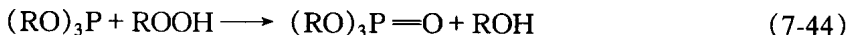
(2) 防护型抗氧化剂 这类抗氧化剂是在氧化降解的引发步骤中发挥作用，使氢过氧化物发生异裂反应，变成非自由基物质。防护型抗氧化剂通常是一些硫和磷的化合物，例如：



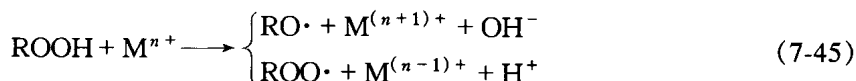
这类抗氧化剂诱导氢过氧化物按非自由基的历程分解，不产生新的氧化降解链。二苯二硫化物对烃类聚合物是有效的保护型抗氧化剂，对氢过氧化物的诱导分解如下：



生成的含氧硫化物还可继续与氢过氧化物反应，形成各种形式的含硫的酸，甚至形成二氧化硫。含磷化合物同样也与氢过氧化物按非自由基机理反应。亚磷酸酯的反应如下：



聚合物在加工和使用过程中常会引进金属离子，它对聚合物热氧化降解具有催化作用，它与氢过氧化物进行氧化还原反应，从而加速了氢过氧化物的均裂：



为避免这种催化作用可加草酰胺及其衍生物类抗氧化剂，这类抗氧化剂可与金属离子形成络合物，抑制金属离子催化氢过氧化物的均裂，保护聚合物，防止其氧化降解。因而，这类抗氧化剂属保护型抗氧化剂，又叫金属钝化剂。

三、光降解和光氧化

高分子材料在使用过程中，往往受日光照射，发生光降解和光氧化反应，使材料老化。人们研究高分子光降解机理，为合成阻止或减缓高分子材料光降解的光稳定剂提供思路。同时，反过来利用某些光降解反应，将易引起此反应的基团引到聚合物上，或者在加工成型时加进某些添加剂，以控制高分子材料的降解速度，获取能在自然界迅速降解的材料，达到消除环境污染的目的。

1. 光解和光氧化机理

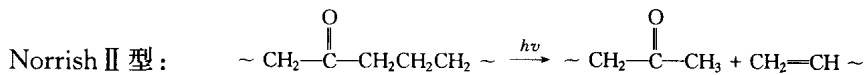
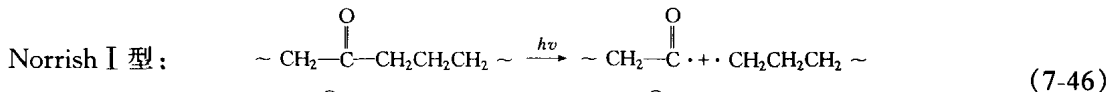
高分子材料受日光中紫外线作用，而发生光降解和光氧化反应。自然界达到地球表面的紫外光波长为 300~400 nm，聚合物中的羰基和双键等基团能强烈吸收这一波长范围的光而引起化学反应，导致聚合物光降解。而 C—C，C—H 键不吸收这种波长的紫外光，只吸收 ≤ 200 nm 的光，因此，从理论上说，纯净的聚烯烃应该不易发生光降解，但工业生产出的聚烯烃往往含有羰基基团，故也发生光降解。表 7-2 列出了一些常见聚合物的紫外吸收波长，即最易引起聚合物光降解反应的紫外光的波长，又称为最大活化波长。光的能量与其波

长成反比，聚合物光降解吸收光的波长愈短，说明所需能量愈高，对光愈稳定。

表 7-2 常见聚合物的紫外吸收波长

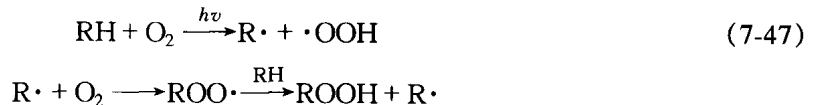
聚 合 物	最大活化波长/nm	聚 合 物	最大活化波长/nm
聚酯	325	聚甲醛	300~320
聚氯乙烯	320	聚碳酸酯	295
聚苯乙烯	318	聚甲基丙烯酸甲酯	290~315
聚丙烯	310	聚醋酸乙烯酯	280
聚乙烯	300		

聚烯烃因含少量的羰基，光照发生 Norrish I 型和 Norrish II 型链断裂反应 [式 (7-46)]，使聚合物分子量下降。



含大量羰基或双键的聚合物对光照敏感，例如，涤纶树脂因含许多苯环和羰基，在紫外光作用下会降解成 CO、H₂ 和 CH₄；又如天然橡胶和聚二烯烃类橡胶受日光照射，会发生降解和交联，性能很快下降。

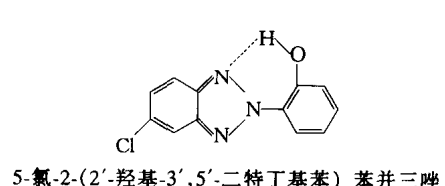
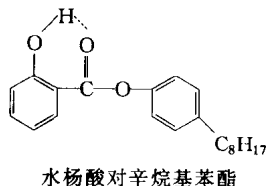
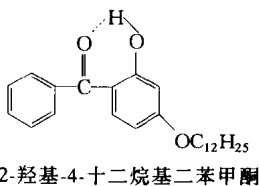
在氧气存在下，聚合物还会发生光氧化降解。被 300~400 nm 的紫外光照射，大部分聚合物呈激发态，激发态与氧气作用，生成氢过氧化物，按氧化降解机理进行降解：



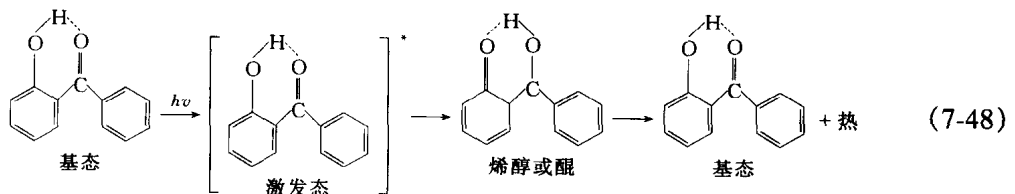
2. 光稳定剂

为防止或减缓聚合物的光降解和光氧化，通常在聚合物加工成型时加入光稳定剂。依据作用机理，光稳定剂分为以下三类。

(1) 紫外光吸收剂 紫外光吸收剂是吸收紫外光而被激发，然后经自身能量转换，将吸收的能量转变成热能，或转移给其他分子，或以强度较低的荧光、磷光等形式释放掉，自身又恢复基态的有机化合物。常用的有：



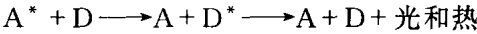
这些化合物的吸光转变历程以 2-羟基苯基苄酮为例表示如下：



(2) 光屏蔽剂 这类光稳定剂能反射紫外光，阻止它透进聚合物内部，降低光激发作用，从而使光降解变弱。炭黑、氧化锌、二氧化锰、三氧化二铁、硫酸钡、碳酸钙等细粉都

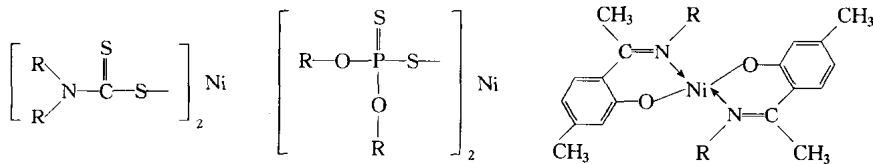
是有效的光屏蔽剂。

(3) 淬灭剂 通过淬灭剂分子与激发态高分子间的相互作用，转移掉激发态高分子上的能量，从而使聚合物避免光降解。淬灭反应式如下：



式中，A 代表高分子，D 代表淬灭剂分子，上标 * 表示处于激发态。

淬灭剂是如下面所示的含不同杂原子的有机金属络合物，金属主要是二价镍。



上述这些光稳定剂由于是低分子化合物，普遍存在加工成型或使用过程中发生挥发、渗出、被过滤掉或被溶剂萃取等问题。为此，人们研制出许多高分子紫外线吸收剂、高分子光氧化稳定剂，不仅能解决上述问题，而且具有无毒、无致癌性、无过敏性等优点。关于如何制备高分子紫外光吸收剂和高分子光氧化稳定剂可参见本书第八章。

四、机械降解

固体聚合物在粉碎、研磨、塑炼过程中，熔融态高分子或者高分子溶液在受搅拌、挤出、抽丝等加工处理过程中，受机械力作用，分子链被扯断，导致高分子降解。

机械降解过程中，高分子的分子量随时间延伸而下降。图 7-5 为聚苯乙烯在氮气保护的球磨机中，用不同温度进行研磨时，其特性黏度随时间变化的曲线。图 7-6 为三种聚合物在素炼机中素炼分解情况。两张图中曲线都表明，开始机械降解速度较快，但磨到一定时间后，不再起作用，即聚合物降解到某一分子量范围以后，尽管延长机械力作用时间，聚合物分子量不再降低。实验表明，这一最低分子量范围因聚合物种类而异，如 PSt 为 7000，PVC 为 4000，PMMA 为 9000，PVAc 为 11000。另外，图 7-5 还表明，在其实验温度范围内（20~60℃），降解速度几乎与温度无关，说明机械降解活化能为零，这点与上面介绍的热、光、氧化降解不同。

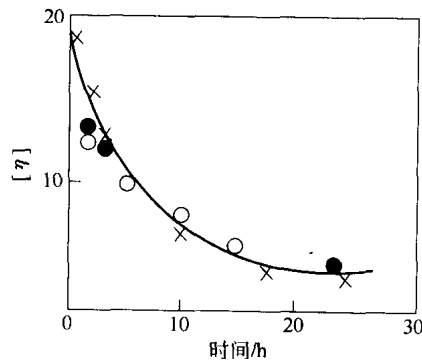


图 7-5 不同温度下，PSt 的特性黏度随研磨时间的变化
(×: 20℃; ○: 40℃; ●: 60℃)

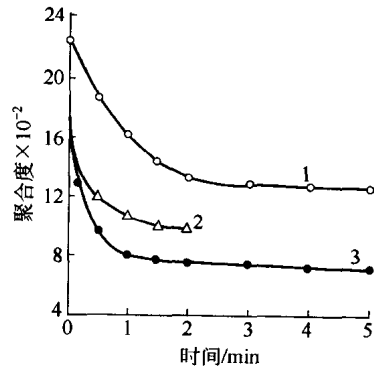


图 7-6 乙烯类聚合物的素炼降解
(辊尺寸为 15 cm×30 cm，转速比为 17:19r·m⁻¹，
间隙 0.5 mm，试样 100 g，温度 150℃。1—PVC；
2—PSt；3—PMMA)

除上述降解外，高分子材料还受到化学试剂作用而发生化学降解，受微生物作用发生生

物降解, 这些降解机理不再一一讨论。实际上, 高分子材料加工和应用中发生降解, 由单一因素引起的情况不多, 通常是多种因素造成的。了解是哪些因素以及这些因素相互间的关系, 对于采取防范措施至关重要。

五、绿色高分子概念

应该说, 人类文明发展到今天, 高分子材料和高分子科学功不可没。然而, 高分子材料的大量生产和使用, 也带来不少负面效应。一方面, 由于作为高分子材料的主要原料源泉的石油的消耗巨大, 人们已面临石油资源枯竭的威胁; 另一方面, 高分子材料的废弃物与日俱增, 这种“白色污染”已经对人类赖以生存的自然环境造成严重损害。因此, 20 世纪 90 年代, 人类先觉者们提出“绿色高分子”的概念, 此词来源于绿色化学与技术, 是在高分子材料制造、应用、废弃物处理中, 对环境无害与环境友好的意思。如何不污染环境地处理掉不能被环境自然降解的废弃高分子材料, 如何开发利用可环境降解的高分子材料, 是高分子绿色化工工程中的两大关键课题。

1. 环境惰性高分子废弃物的处理

环境惰性高分子即环境中不能自然降解的高分子。目前, 处理环境惰性高分子的废弃物有三种方法。

(1) 土埋法 此法由于高分子不易降解, 往往埋上几十乃至几百年依然存在, 占用大量土地, 对于像我国这样地少人多的国家, 此法很不适合。

(2) 焚烧法 普通焚烧会产生大量有害有毒气体和残渣, 严重污染环境, 是环保不能容许的, 即便用各种先进的焚烧炉, 高温高压下 ($>1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高于 $10^5 \sim 10^6\text{ Pa}$) 焚烧, 虽然能将废弃物全部转化为可利用的能量, 但投资大, 且焚烧中仍有废气污染环境的隐患, 因而此法也不完美。

(3) 废弃物的再生与循环利用法 此法既变废为宝, 节约石油资源, 又减少了对环境的污染。因此, 是最符合绿色高分子概念的方法。现在已有不少成功的例子, 例如, 废弃的有机玻璃经绝氧热裂成单体 MMA 再使用; 废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 经甲醇醇解变成单体, 再经缩聚反应, 又获 PET; 废尼龙 66 地毯经氨解回收单体, 再缩聚成的尼龙 66 为工程塑料用于制汽车车身; 用废弃聚乙烯 (PE) 制得的再生 PE 大量用于制备邮件包装袋; 废 PSt 包装材料, 特别是一次性饭盒, 用 BaO 处理高温分解成单体再利用等。当然, 推广高分子废弃物的循环利用法时, 必须强调对高分子材料使用方法的宣传及高分子材料的分类管理, 这在国外已有成功的经验。

2. 可环境降解高分子材料的开发利用

环境降解主要是生物降解, 又分生物崩解型和完全生物降解型两类。前者是在高分子树脂中加部分可被生物降解的物质后加工成制品, 用弃后由于这部分可环境降解而使整体形态崩溃, 属不完全降解型。例如, 将淀粉、天然矿物质以及脂肪族聚酯等加到聚烯烃树脂中, 加工成的塑料即为崩解型可环境降解材料。完全生物降解型高分子材料为生物合成的天然高分子材料或改性天然高分子材料, 或某些结构的合成高分子材料。从规模、成本等因素考虑, 通过化学合成法制备可降解高分子材料最具现实意义。现在研究开发得最多的生物降解高分子材料有脂肪族聚酯类、聚乙烯醇、聚酰胺、聚酰胺酯及氨基酸等。其中产量最大、用途最广的是脂肪族聚酯类, 如聚乳酸 (聚羟基丙酸)、聚羟基丁酸、聚羟基戊酸等。这类聚酯由于酯键易水解, 而主链又柔, 易被自然界中的微生物或动植物体内的酶分解或代谢, 最后变成 CO_2 和水。

利用生物技术制备可生物降解高分子材料, 虽然目前成本较高, 但最符合绿色高分子概念。例如天然纤维素或糖经细菌发酵, 能制得羟基丁酸和羟基戊酸, 用它们聚合出的高分子性能类似聚丙烯, 但能完全环境降解; 又如用玉米和甜菜为原料, 经发酵得乳酸, 本体聚合成聚乳酸。用它制成医用外科缝合线, 可自降解掉, 不用拆线; 用它代替 PE 作为包装材料和农用薄膜, 解决了这一领域最令人头疼的大量废弃物的处理问题。由这些例子可见, 利用生物技术, 从原料到产品、从生产到应用、直至废弃后的处理, 能完全不产生任何对环境的污染, 并且以可再生的农副产品为原料代替日趋短缺的不可再生的石油资源, 这才是真正体现了绿色的内涵。

我们相信, 随着人类社会的不断前进, 高分子材料绿色化的概念会成为人类的共识, 21 世纪将是绿色高分子的世纪。



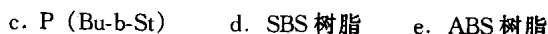
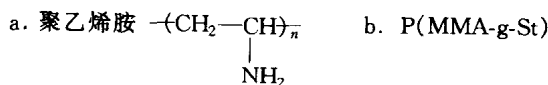
习题与思考题

1. 比较高分子化学反应与低分子有机化合物化学反应的异同点。

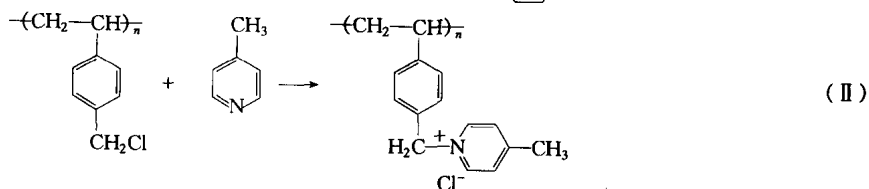
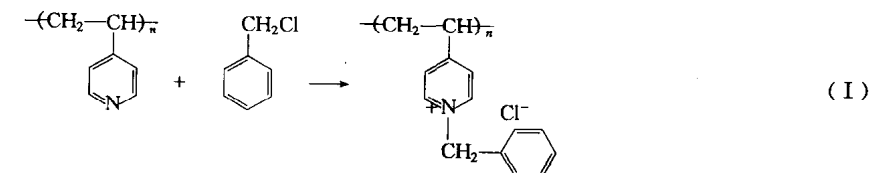
2. 解释下列名词:

高分子效应, 端基聚合物, 遥爪聚合物, 硫化反应, 聚合物老化, 绿色高分子。

3. 利用大分子反应合成下列产物:



4. 聚 4-乙烯吡啶和苄氯的反应 (I) 和聚对氯甲基苯乙烯和甲基吡啶的反应 (II) 都在二甲基甲酰胺中进行, 都生成侧基带吡啶盐的聚合物, 问为何反应 (I) 的反应速度逐渐下降, 而反应 (II) 恰恰相反, 反应速度越来越快?



5. 请用化学反应式表示由醋酸乙烯酯出发合成聚乙烯醇缩丁醛的全过程, 要求注明各步反应的条件和主要产物的名称及用途。

6. 何谓交联? 例举三个用交联剂交联的例子, 并以化学反应式表示。

7. 写出下列聚合物的结构式, 说明热分解时 (无氧存在下) 的主要生成物, 并指出属于 a. 任意裂解; b. 解聚; c. 侧链脱落; d. 侧链环化四种类型中的哪一种热降解形式。

(1) 聚乙烯; (2) 聚氯乙烯; (3) 聚丙烯腈; (4) 聚甲基丙烯酸甲酯

8. 数均分子量为 10 万的聚醋酸乙烯酯水解成为聚乙烯醇, 然后用过碘酸氧化, 使 1,2-二醇的 C—C 键断裂, 生成了数均分子量为 200 的聚乙烯醇, 试计算在聚醋酸乙烯酯中头-头键接和头-尾键接的百分比。

9. 为什么橡胶制品常填充炭黑?

10. 何谓抗氧化剂? 何谓光稳定剂? 从作用机理上两者各分为哪些类型?

参 考 文 献

- 1 岡村誠三等. 高分子化学序论. 第2版. 日本京都: 化学同人, 1991. 287
- 2 张兴英主编. 高分子化学. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 260
- 3 R. B. 西摩, C. E. 卡拉赫合著. 宋家琪译. 聚合物化学导论. 北京: 新时代出版社, 1988. 268
- 4 夏炎主编. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2001. 215
- 5 余学海, 陆云编. 高分子化学. 南京: 南京大学出版社, 1994. 286
- 6 邓云祥, 刘振兴, 冯开才. 高分子化学、物理和应用基础. 北京: 高等教育出版社, 1997. 191
- 7 J. P. Kennedy, J. Kurian. *Polymer Bulletin*. 1990, 23: 259
- 8 J. P. Kennedy, N. Meguriya and B. Keszler. *Macromolecules*. 1991, 24: 6572
- 9 J. P. Kennedy, S. Midha and Y. Tsunogae. *Macromolecules*. 1993, 26: 429
- 10 M. K. Georges. et al. *Macromolecules*. 1993, 26: 5316
- 11 山田文一郎. 高分子 (日). 1996, 45: 676
- 12 J. S. Wang, K. Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117: 5614
- 13 韩哲文主编. 高分子科学教程. 上海: 华东理工大学出版社, 2001. 167
- 14 李孝红等. 高分子通报. 1999, (1): 24

第八章 功能高分子

随着近年来计算机、信息和宇航工业技术的发展,特种高分子材料得到蓬勃发展。所谓“特种”是指具特殊性能,例如,耐 300℃ 以上甚至上千度的高温、可与金属匹敌的强度、特优的绝缘性、导电性、光导性等,这类高分子材料制备困难、目前产量低(仅通用高分子材料的千分之几)、价格高(比通用高分子材料高 100 倍以上),因而有时又称作精细高分子。其中,功能高分子(function polymer)是这一范畴中的一个重要部分。所谓“功能”是指这类高分子除机械性能外,还具特定性能,例如,具高度选择能力的化学反应活性、对特定金属离子的螯合性、透过特定气体或液体性、催化性、光导性、导电性、光敏和光致变色性、磁性、生物活性等。这些都与高分子上具有特殊功能团有关。因此,功能高分子是一类高分子主链或侧链上带有特殊反应活性功能团,具有特殊物理功能和化学活性的一类新型高分子。

由于功能高分子具有各种特殊功能,因而在各个领域都得到应用。虽然功能高分子材料造价高,然而,它常常能创造更大附加值,例如隐形眼镜,与其作为功能高分子的原料相比,其价值提高了上百倍。

功能高分子的合成方法分两类,一类是具有功能基团的单体进行聚合反应,另一类是通过高分子反应将功能团接到高分子上。两者各有利弊,以下讨论中还会涉及。

功能高分子涉及的学科广,品种繁多,目前还没有一个统一的分类方法,通常依功能或用途进行分类。我们依功能分类如下:

- (1) 离子交换树脂、离子交换膜及高分子螯合剂;
- (2) 高分子试剂和高分子催化剂;
- (3) 光敏性高分子和导电性高分子;
- (4) 生物医用高分子。

此外,还有高分子染料、高分子稳定剂等。因篇幅限制,这些本章不予讨论。

第一节 离子交换树脂、离子交换膜及高分子螯合剂

一、离子交换树脂

1. 概述

离子交换树脂是一类含正离子或负离子的高分子树脂,其所含离子能与溶液中的离子进行交换,并可再生。

离子交换树脂自 1935 年英国人 B. A. Adamas 和 E. L. Holmes 发明以来,经 60 多年的发展,其应用已经扩展到各个领域。主要是利用它的离子交换功能进行离子分离、溶液浓缩和净化,例如硬水软化、高纯净水的制备、食品的精制、铀的提取、裂变产物的分离、抗菌素的提取等。此外,还可用作某些化学反应的催化剂以及酶和药物的载体等。

2. 分类

依据所含离子类型,可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类,又可分为强酸、弱酸和强碱、弱碱等几种型号。依据高分子骨架的不同,分苯乙烯型、酚醛型、环氧型等,但使用最多的是苯乙烯型。按功能又分通用离子交换树脂,螯合树脂,氧化还原树脂和吸附

树脂等。

3. 制备

以苯乙烯型为例，如图 8-1 所示，将苯乙烯与约 10% 左右的二乙烯基苯进行悬浮共聚合，制得体型聚苯乙烯珠状体。珠状体在少量膨胀剂（如二氯乙烷）存在下，加发烟硫酸或者氯磺酸进行磺化反应，功能团磺酸基被接到作为骨架的交联聚苯乙烯的苯环上，即得强酸性阳离子交换树脂。珠状体在三氯化铝存在下与氯甲基甲醚反应而氯甲基化，再用三甲胺胺化得季铵盐，然后通过氢氧化钠处理，得强碱性阴离子交换树脂。

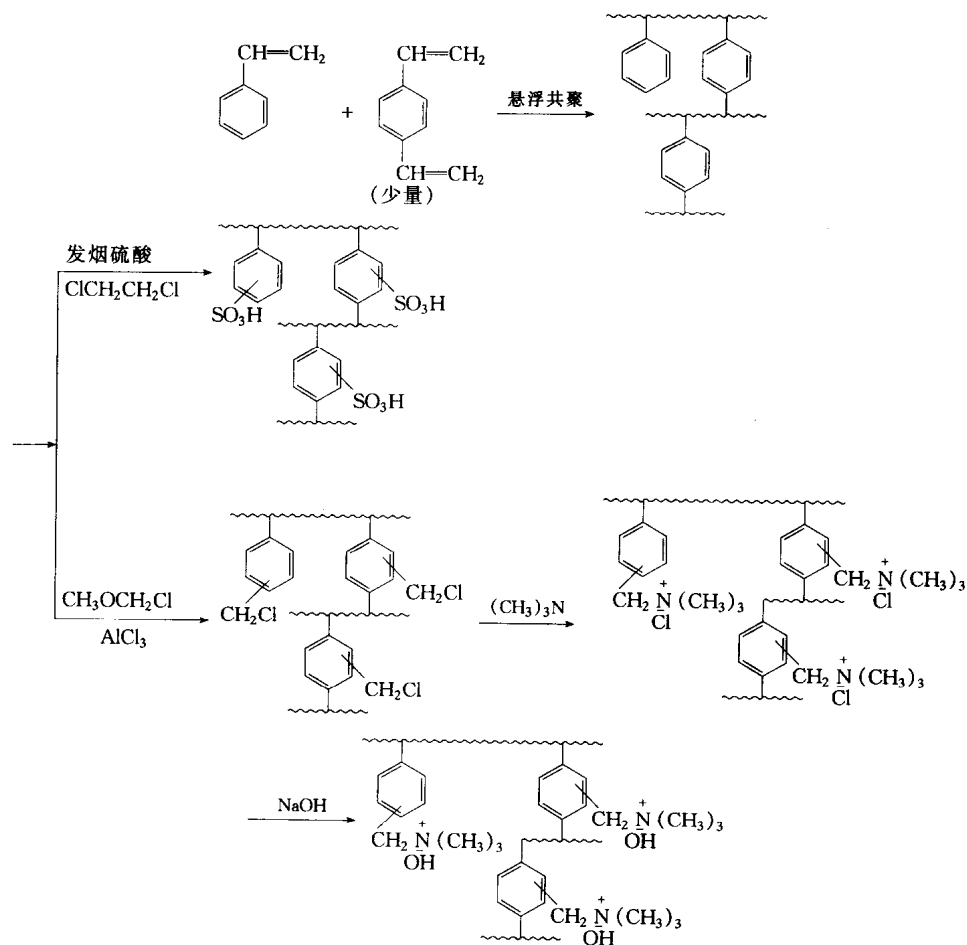


图 8-1 强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂合成路线

若在制珠状体时，加丙烯酸进行共聚合，则得含羧基的弱酸性阳离子交换树脂。在图 8-1 的后一反应中，若用二甲胺代替三甲胺，其他步骤一样，则得带—CH₂⁺NH(CH₃)₂OH⁻的弱碱性阴离子交换树脂。

为使功能化反应更完全，常在聚合时加致孔剂，可得大孔型离子交换树脂，它具有强度大、交换快、耐氧化、不易受有机物污染等优点。不加致孔剂的称为凝胶型，珠粒中几乎不含孔隙，不利于功能化反应和应用时的离子交换反应。

二、离子交换膜

1. 概述

离子交换膜与离子交换树脂就化学组成而言，两者几乎一样，只是形状不同。但它们的

作用机理存在很大差别,前者是在电场作用下对溶液中的离子进行选择透过,而后者如上所述是树脂上的离子与溶液中的离子进行交换。两者使用上亦不同,离子交换树脂只能间隙操作,需再生,而离子交换膜可连续操作,不需再生。

2. 分类

离子交换膜种类繁多,有异相膜、半均相膜、均相膜、复合膜等。制膜聚合物基体大多数是苯乙烯-二乙烯基苯共聚物,还有聚乙烯、含氟聚合物、聚乙烯吡啶等。从功能基分类则有磺酸基阳离子交换膜、季铵基阴离子交换膜等。

3. 制备

离子交换膜制备工艺复杂,其中制备工艺最简单的是异相膜,这是将磺酸型阳离子交换树脂或季铵型阴离子交换树脂研磨成 200 目的细粉与作为黏合剂的聚乙烯、聚异丁烯一起混炼后,热压成膜,再压合上锦纶等增强网布而成。由于存在黏合剂,异相膜的电阻比均相膜的大。

均相膜和半均相膜是用含浸法、流延法、刮浆法、浸胶法、切削法等方法制备。例如我国的 F-101、F-102 和 F-103 膜是以聚偏氟乙烯为基膜含浸了苯乙烯和二乙烯基苯单体,进行聚合后再分别引入磺酸基、季铵基、膦酸基制成的。刮浆法是生产离子交换膜最主要的方法,是将未带离子交换功能基团的线型聚合物溶解或分散在可引入离子交换基的烯类单体及交联剂等混合液中,调成糊状,涂刮到增强网布上,聚合得基膜,再通过高分子化学反应引入离子交换功能基,制成各种交换类型的离子交换膜。浸胶法是将增强用网布经含离子交换功能基的聚合物胶浆浸渍后,挥发掉溶剂制成膜的,此法利于大型自动化连续生产。流延法消耗大量溶剂,切削法操作难度大,这里就不作细述了。

4. 性能与应用

优质离子交换膜从应用角度要求具备下列性能:①离子迁移数高,而离子选择透过性好;②膜电阻低;③机械强度大;④化学稳定性、抗药品性、抗膜面污染性均好;⑤因自由扩散引起的盐类及水的迁移小;⑥使用中尺寸稳定性好,使用寿命长;⑦容易使用与保养;⑧膜成本低。

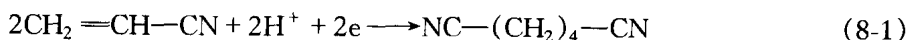
离子交换膜主要用于电渗析、作电极反应的隔膜以及用于扩散渗析、离子选择性电极等方面。下面对这些方面的应用效果作简单介绍。

(1) 电渗析的应用 通过离子交换膜进行电渗析,可进行海水浓缩制盐,海水、苦咸水淡化和纯化,对解决饮水困难起了极大作用。用于污水净化为环保做出重大贡献,例如,受放射线污染了的含盐水经用阳离子和阴离子交换膜构成的二级渗析器净化后,水中盐分不超过 25 mg/L,β 射线可降至原来的 1%~2%。又如电镀废水中含 CN^- ,合成氰化物时也排出含 CN^- 的废水,经试验含 CN^- 10~17 mg/L 的废水,用阳离子交换膜和阴离子交换膜的膜对进行电渗析处理,脱氰率达 95%~97%,排放的废水含 CN^- 浓度低于 0.5 mg/L,而经浓缩的含 CN^- (120~140 mg/L) 溶液又可再用于生产,既保护了环境又节省了资源。应用于含各种金属离子、特别是含有毒重金属离子的电镀废水处理,亦获同样效果。

电渗析在合成及天然产品纯化方面也很有用。例如从已提取了碘的海带浸泡液中提取甘露醇,由于提碘时加入过量酸、碱,使溶液中含盐量高达 30 g/L,并还含糖胶、色素等有机杂质,使用电渗析法,能使甘露醇与无机离子很好分离,得纯净甘露醇。又如用电渗析从橘子汁、葡萄汁等果汁中脱除柠檬酸,提高果汁质量,又获工业上有用的柠檬酸。牛奶中有

较高含量的无机盐,不利婴儿食用,用电渗析法可适当除去 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等离子,制成适合婴儿的牛奶。

(2) 电极反应隔膜 用离子交换膜作电极隔膜,将阳极液与阴极液隔开,由于离子交换膜具离子选择透过性,比一般隔膜优越得多。例如,食盐电解制氢氧化钠,用普通隔离膜电解所得氢氧化钠纯度低,浓度低,需精制和浓缩,成本高。而改用离子交换膜电解法后,氢氧化钠中食盐含量降低,纯度提高且成本低。但用于此作用的膜都是含氟的磺酸型或羧酸型阳离子交换膜,耐碱性、耐热性、耐氧化性好,且选择性透过 Na^+ ,而不透过 OH^- 。用阳离子交换膜为隔膜,电解丙烯腈水溶液,可在阴极一步获己二腈,得率和反应电流效率接近 100%。



用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 H_2SO_4 溶液为电解液,经阳离子交换膜为隔膜的电解槽电解和水解、精馏可制得质量好、稳定性高的 30% 的过氧化氢。

(3) 扩散渗析法回收酸 用阴离子交换膜对钢厂或矽钢片厂的清洗废酸液进行浓差扩散渗析,能有效地回收硫酸,使废液中硫酸含量降至原来的 1/10 以下。

(4) 用于离子选择性电极 例如用阳离子交换膜于电位滴定中,能将常规电位滴定扩展到微量范围。如测玻璃中微量 Ce^{4+} 时,能在离子浓度低至 10^{-6} mol/L 下进行滴定,测定下限达 0.1 mg,设备简单,操作方便、快速。

三、高分子螯合剂

1. 概述

高分子螯合剂又叫螯合树脂,是一类具有螯合功能团并能从含有金属离子的溶液中有选择地捕集、分离特定的金属离子的功能高分子。从工业废水中回收金属离子、特别是重金属离子不仅有利环境保护,而且可充分利用资源,提高经济效益。化学工业和环保领域对螯合树脂的需求量逐年增加。同时,螯合了金属离子的树脂,改变了原来树脂的力学、热、电、磁等性能。这种高分子络合物具有特殊功能,有的可作耐高温材料、半导体材料,有的可作催化剂,有的可作输氧载体、光敏树脂、抗静电剂、黏合剂和表面活性剂等,用途极为广泛。

高分子螯合剂从结构上可分为两类,一类为螯合基团作为高分子侧基,一类是螯合基为主链组分。实际中以前一类为主。按来源分天然和合成两类,以合成为主。天然螯合剂如甲壳素、纤维素、海藻酸、肝素及羊毛和蚕丝中的蛋白质都具有对金属离子的螯合作用。天然螯合剂在生物医学和农业科学中非常重要。

合成高分子螯合剂也是通过含螯合基团的单体聚合,或者通过高分子反应将螯合基团连接到高分子上制得的。前者如单体乙烯基吡啶经加聚反应而得含螯合基 ($\equiv\text{N}$) 的聚乙烯基吡啶。这类方法优点是螯合基在高分子链上分布均匀、螯合容量大,但合成一般比较困难。后者如图 8-1 的交联聚苯乙烯基体(骨架)经硝化、还原、重氮化、偶联等一系列高分子反应而带上具有螯合功能的 8-羟基喹啉侧基。此法所得树脂虽螯合容量不及前者,但因基体易得,多数螯合剂是通过此方法制取的。如图 8-2 所列的基团都具有螯合金属离子的功能,均可通过高分子反应接到聚苯乙烯或其他高分子基体上,而成螯合树脂。

螯合树脂中作为配位原子的是第 V 至 VII 族元素,以 O、N、S、P、As、Se 为主,尤以 O、N、S 重要。每种配位原子组成许多种配位基,如氧能以羟基、羧基、羰基、酯基、磺基、硝基、亚磷酸基等配位基连接于高分子基体上而成为高分子螯合剂,因此,高分子螯合剂品种极其繁多。

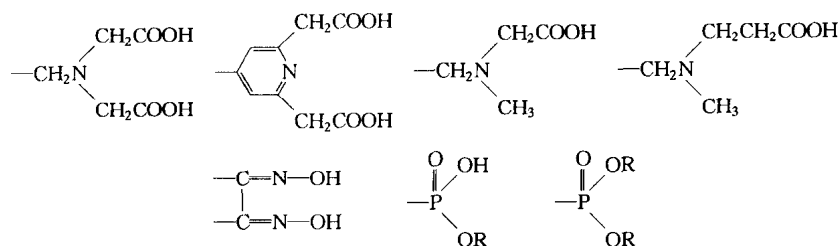
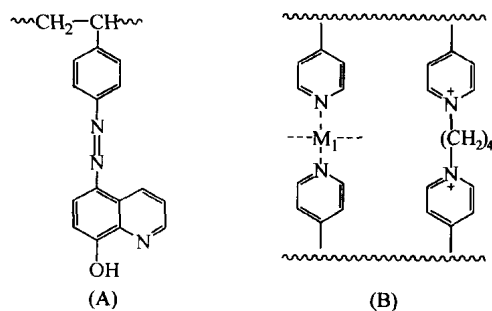


图 8-2 具整合功能的一些基团

2. 与金属离子结合方式及提高吸附选择性的方法

在与金属离子结合方式上，整合树脂不同于离子交换树脂，它是以整合键（或称配位键）与金属离子结合的，且整合的选择性也较强，而后者则以离子键与金属离子结合。例如聚 4-乙烯基吡啶（PVP）与 Cu^{2+} 的络合物共有四种配位数，在 $\text{pH}=5.4$ 时，平均配位数达最高值 4。与 Cu^{2+} 的配位数为 4 时，络合物的总稳定常数（ K_4 ）值是吡啶与 Cu^{2+} 配位体的 4 倍。可见聚 4-乙烯基吡啶非常容易形成络合物，且非常稳定。这是因为吡啶基密集于高分子链上，比分散的低分子吡啶更易与 Cu^{2+} 形成配位数为 4 的整合物。又如下式（A）所示的含 8-羟基喹啉整合基的树脂对于 Cu^{2+} 有高吸附容量，其吸附量和吸附选择性受 pH 值控制，在 $\text{pH}=5$ 时为 $2.74 \text{ mmol Cu}^{2+}/\text{g}$ ，在 pH 值在 3 左右时可吸附 UO_2^{2+} ，而在 $\text{pH}=4$ 时可吸附 Hg^{2+} ，但在 $\text{pH}=1$ 时则不能吸附任何离子。当整合达饱和时，可用酸（ HCl ， Na_2CO_3 ）溶液解吸，既回收了金属，整合树脂亦获再生。

使整合树脂交联可提高对金属离子吸附选择性，以聚乙烯基吡啶（PVP）为例，可用 1,4-二溴丁烷进行季铵化，使 PVP 交联。交联 PVP（结构式 B）对 Cu^{2+} 的络合物稳定常数（ K_4 ）比未交联时的提高一个数量级，且交联程度不同，对金属离子的吸附率也不同。



采用模板（templet）聚合法可进一步提高整合树脂对金属离子的选择性。像 PVP 之类线型高分子整合剂先与作为模板用的金属离子 M_1^+ 整合，再在此体系中加入交联剂使交联，然后再分别用甲醇、盐酸洗去未交联的线型高分子整合剂及解吸 M_1^+ 离子，由此制得的高分子整合剂保留了对于优先吸附 M_1^+ 的最佳的空间结构。当含有 M_1^+ 、 M_2^+ 离子的溶液通过此树脂时， M_1^+ 被优先吸附（见图 8-3）。如以 Cu^+ 为模板制得的交联 PVP，对在络合物中平面四配位的 Cu^{2+} 和四面体四配位的 Zn^{2+} 的吸附率分别为 52% 和 11%，前者比后者高得多，而未用模板的交联 PVP 则分别为 15% 和 10%，两者相差不很大。

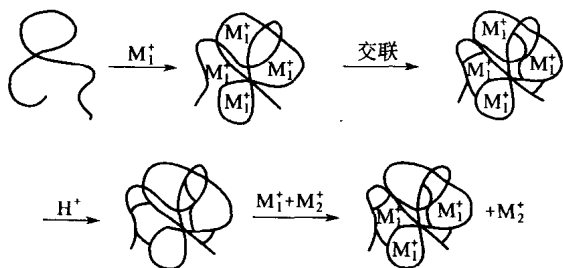


图 8-3 模板合成高分子整合剂的示意图

第二节 高分子试剂和高分子催化剂

把低分子的试剂（如氧化剂、还原剂、酰化剂、卤化剂等）或催化剂连接到分子量高于 10^4 的高分子载体（骨架）上，可形成具有反应活性的高分子。前者称作高分子试剂，后者则为高分子催化剂。

一、高分子试剂

1. 高分子试剂相对于低分子试剂的优越性

（1）易于与低分子化合物分离 高分子试剂由于以高分子（很多是交联高分子）为骨架，在溶剂和低分子化合物中只溶胀而不溶解，因而使用高分子试剂的有机反应是异相反应，反应后，过量高分子试剂和高分子副产物只需通过简单过滤就可除去，使产物的分离、纯化大为方便。

（2）固定化作用增加试剂利用效率 连接在高分子骨架上的功能团，由于相互间有一定间隔，若高分子载体为刚性链，则键内旋转困难，更使功能团之间难以接触。与它种低分子反应时，不会像两种低分子反应那样容易伴随发生自身反应，即高分子试剂不易发生功能团之间的自身反应，从而提高了试剂利用效率。同时，高分子试剂由于功能基被高分子骨架固定而增强了其机械强度，抑制了其原来的挥发性，使利用效率更高。

（3）微环境效应提高反应速度和选择性 反应性低分子试剂连接到高分子骨架上后，高分子骨架的极性比溶剂的极性对功能团活性的影响更大。如丙烯酸和丙烯酰胺共聚物的水解初速度比均聚物聚丙烯酰胺的快数千倍，这是邻位的羧基起“自催化”作用造成的，称为微环境效应，即第七章中所述的邻位效应。同时，在制备高分子试剂及应用过程中，试剂必须通过交联高分子骨架的特定空间结构的通道才能反应。这种微环境效应提高了反应的选择性。

（4）功能团相互难接近性的利用 连有不同功能团的两种不溶性聚合物相互间难以接近，这种性质有很好的用途。其一是用于检测反应中寿命短、活性高的中间体的存在与否，以证实反应机理。即让活性中间体从一种不溶性聚合物中释放出来，通过液相被另一种不溶性聚合物捕捉到，从而证实活性中间体的存在。其二是不能共存于同一溶剂的两种低分子试剂制成相应高分子试剂后，由于相互难接近而能同时悬浮于同一溶剂中。这样，高分子试剂P-A与溶液中低分子C先反应生成较活泼的低分子 C^* ， C^* 又立即与共存的P-B反应而生成产物A-B，从而可减少操作步骤。

此外，高分子试剂反应条件比较温和，有的可以在反应柱中进行，利于连续化生产，产品得率高；由于大分子化，使有些易爆、有毒、挥发性高等小分子试剂的缺点得以抑制，提高了使用安全性；大多能通过简单的化学反应使之再生，可重复使用。

高分子试剂的缺点是制备过程比较复杂，试剂容量较低，价格稍贵。但随制备技术的改进和方法的多样化，这些缺点不断得以克服，其应用日益广泛。

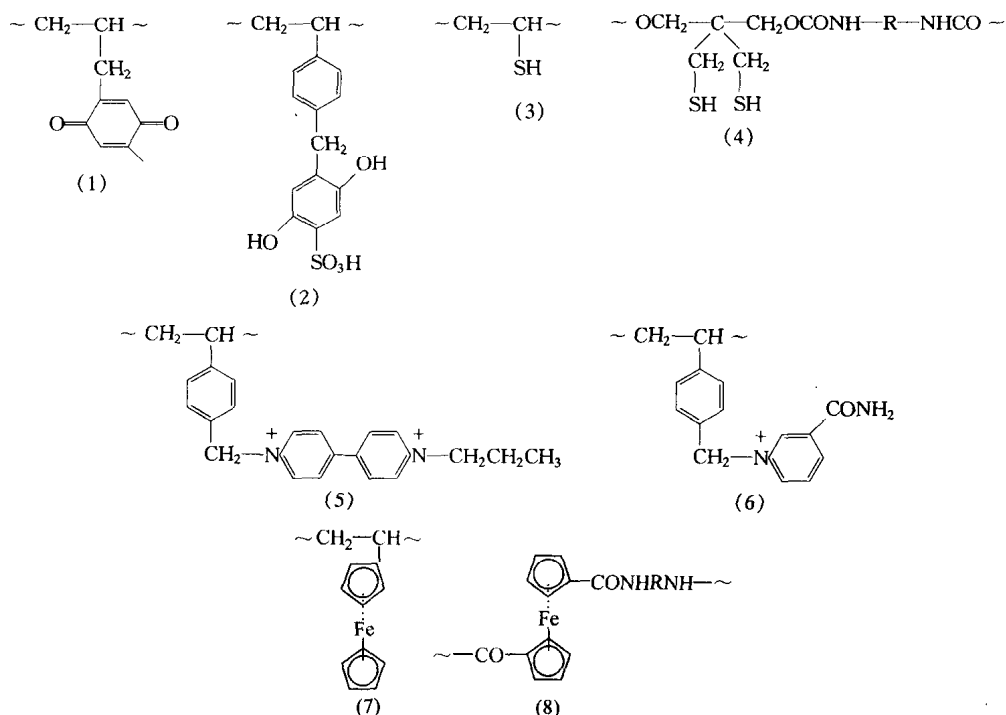
2. 制备方法

高分子试剂通常有三种合成方法，一是由具反应功能基团的单体经聚合反应生成；二是将反应功能团通过大分子反应接到高分子上；三是将具有反应性的低分子化合物或离子吸附到离子交换树脂上。第三种方法最简单，原料来源容易，实际应用性强。

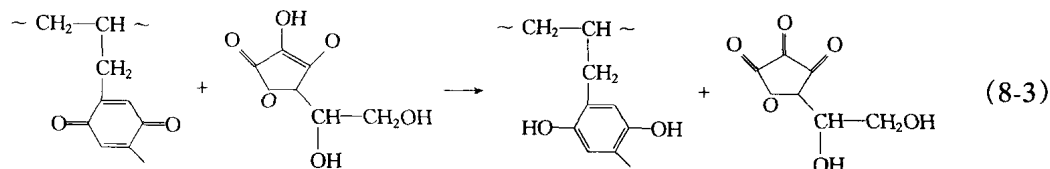
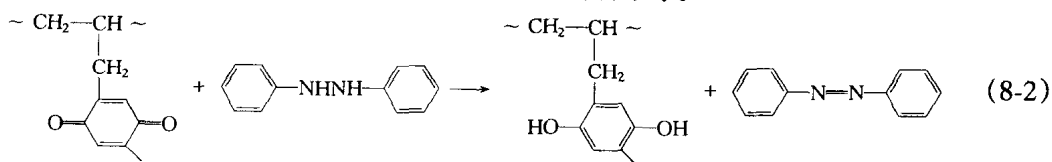
3. 分类

高分子试剂种类很多，分类方法有多种，以它们目前可进行的反应类型分为以下几类：

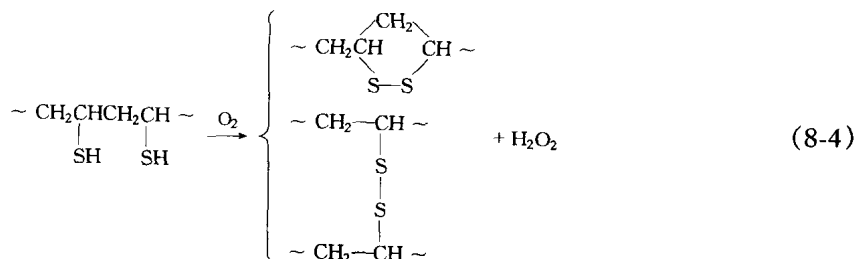
(1) 氧化还原树脂 常见氧化还原树脂有醌型树脂 [树脂 (1)、(2)]、硫醇类树脂 [树脂 (3)、(4)]、吡啶类树脂 [树脂 (5)、(6)] 和二茂铁类树脂 [树脂 (7)、(8)]。



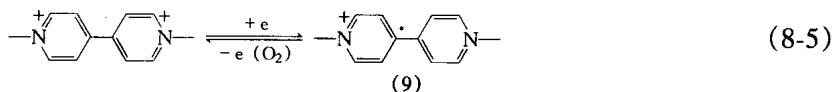
醌型树脂可使不同有机化合物脱氢 (氧化)。例如, 树脂 (1) 可使均二苯胼氧化成偶氮苯 [见式 (8-2)], 又能使抗坏血酸脱氢成为脱氢抗坏血酸 [见式 (8-3)], 树脂可定量地再生重复使用。此外, 醌型树脂还可作为吸氧剂, 吸收溶于水中的氧; 作细菌培养时的吸氧剂, 消除微量过氧化物; 作高分子半导体及氧化还原试纸等等。



高分子硫醇比相应的低分子硫醇容易氧化。例如树脂 (3) 比乙硫醇易氧化 50 倍以上, 比 2,4-二巯基戊烷易氧化 10 倍, 可能是聚乙烯硫醇中巯基密集, 且相邻二巯基的结构更有利于氧化的缘故。聚乙烯硫醇的氧化有分子内和分子间两种形式:

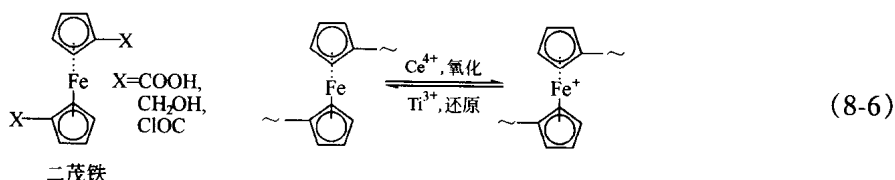


具联吡啶盐结构的聚合物〔如树脂(5)之类〕在电流或光的作用下,发生式(8-5)反应,形成结构(9)所示的阳离子自由基,其发出很深颜色,此色在空气中能保持一定时间,而在水中则立即褪色,回复原来的联吡啶盐结构。因此,这类高分子氧化还原剂具有氧化还原变色性能和感湿性能。树脂(6)可由氯甲基苯乙烯与烟酰胺反应得单体再经聚合而得。烟酰胺基团分布均匀,且含量高,所以氧化还原容量大。

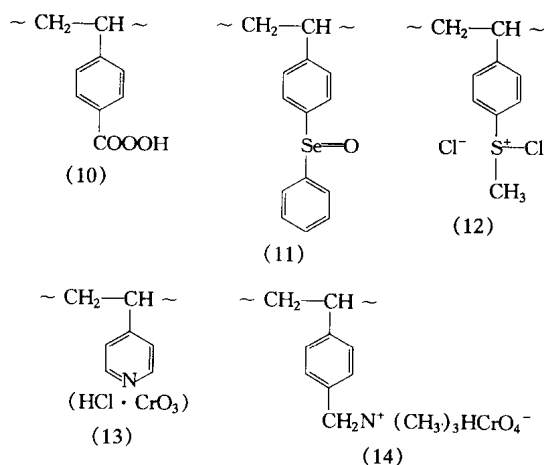


树脂(7)由乙烯基二茂铁聚合而得,树脂(8)则由二茂铁单体与二异氰酸酯反应制得。若二茂铁与二元醇或二元胺反应还可制得含二茂铁结构的聚酯或聚酰胺。这些聚合物树脂中的二茂铁结构能可逆地氧化,成为三价铁的二茂铁离子〔见式(8-6)〕。例如树脂(8)可用 Ce^{4+} 、对苯醌或稀硝酸氧化,氧化后又可被 Ti^{3+} 、抗坏血酸还原。伴随氧化还原的进行,树脂颜色也发生着变化。

另外,含吩噻嗪、异咯嗪、苯并三唑、靛蓝等多核环结构的聚合物也是一类氧化还原树脂,常应用于生化反应。



(2) 高分子氧化剂 高分子氧化剂也有数种类型,如高分子过氧酸〔树脂(10)〕、高分子硒氧化物〔树脂(11)〕、高分子氯化硫代苯甲醚〔树脂(12)〕。此外,还有络合型(13)、离子交换型(14)和吸附型等。

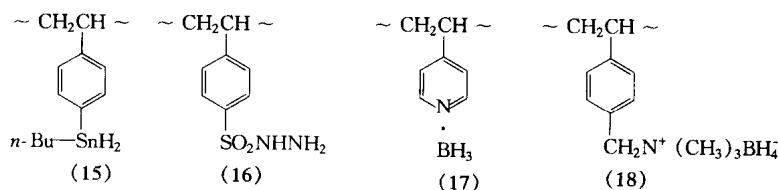


高分子过氧酸比低分子过氧酸稳定,不易爆炸。如树脂(10)在 -20°C 下放置数月,活性不变;在 20°C 下放置 70 天,氧化容量下降一半,能使环己烯氧化成环己酮。高分子硒氧化物〔树脂(11)〕无低分子有机硒化物的毒性与恶臭,具有良好的选择氧化性。树脂(12)能使伯醇氧化成醛,仲醇氧化成酮,并且选择性地只氧化二元醇中的一个羟基成为羟醛。例如氧化正辛醇,获正辛醛,得率达 95%;氧化庚二醇-1,7,得 50.2% 的 7-羟基庚醛,2.2% 的庚二醛,可见选择性非常好。树脂(13)是聚乙烯基吡啶与低分子氧化剂 $\text{HCl} \cdot \text{CrO}_3$

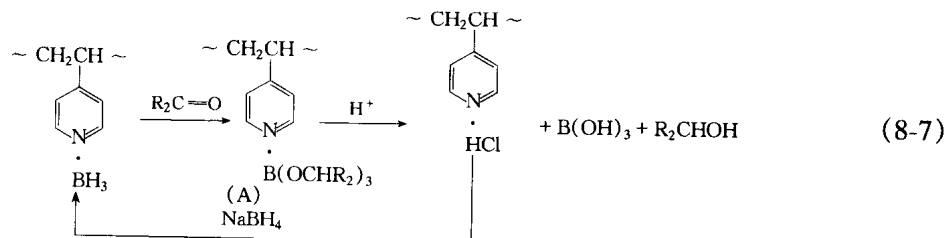
的络合物，在二氯甲烷溶剂中室温下，或环己烷溶剂中 80℃ 下，能使诸如肉桂醇、环戊醇、苯甲醇或丁醇-1 等伯醇或仲醇氧化成醛或酮，收率大于 90%。树脂 (14) 是强碱型阴离子交换树脂，在 CrO_3 的水溶液中，室温下搅拌半小时而定量地获得。在室温下空气中放置数周，或者在苯中回流 5 h，活性不变，氧化效率高，制备、再生都很容易。

将低分子氧化剂吸附在不溶性的如硅胶、氧化铝、蒙脱石、分子筛等无机载体上，成为吸附型氧化剂，能在温和条件下进行氧化反应，反应产物单一、反应速度快、收率高。这是由于载体提供了良好的反应场所，提高了有效的反应面积，载体中的微孔隙束缚了底物和试剂分子，从而降低反应活化能，并具协同作用的结果。

(3) 还原剂



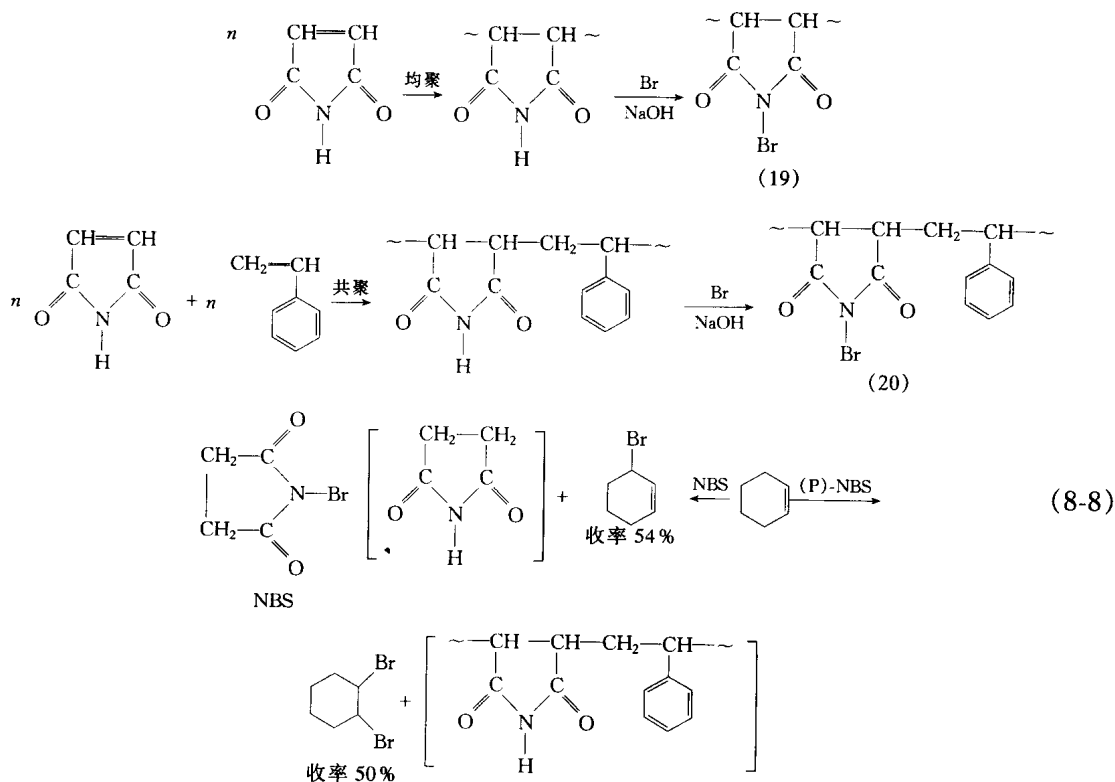
含有 Sn-H 结构的高分子还原剂 [如树脂 (15)] 比相应低分子的锡氢化物稳定，低毒性、无气味，可将醛、酮还原成醇，收率高于 90%。对二元醛的还原有良好的选择性，如还原对苯二甲醛，产物 86% 是对羟甲基苯甲醛，14% 是对二羟甲基苯。另外还可还原卤代烃成烃。树脂 (16) 具磺酰肼功能基，对烯烃加氢收率很高。并且加氢时保留烯烃上原有的羰基不被还原，具很好的选择还原性。树脂 (17) 为聚 4-乙烯基吡啶与 BH_3 的络合物，可使醛、酮还原成相应的醇，虽收率不高 (40%~74%)，但可放入柱中进行还原反应，如式 (8-7) 所示，还原成醇的产物以 (A) 形式保留在柱子内，未反应的流出，淋洗完后加酸使之分离，得纯净的醇，树脂再生也可在柱上进行。聚 2-乙烯基吡啶与 BH_3 络合成的高分子还原剂可使酮、醛化合物还原成相应醇，收率达 93%~100%，比用树脂 (17) 的收率高得多。交联聚苯乙烯基体的强碱型阴离子交换树脂与过量 NaBH_4 水溶液一起搅拌，制得树脂 (18)。由于树脂基体的多孔性提高了还原的选择性，例如 4-叔丁基环己酮选择还原成顺式的 4-叔丁基环己醇。此外，阴离子交换树脂上还可交换入 H_3PO_4^- 、 SO_3^- 、 S_2O_4^- 、 S_2O_3^- 等阴离子成为高分子还原剂。 Al_2O_3 、硅胶、石墨等无机载体吸附 NaBH_4 、异丙醇、K 等制成吸附型高分子还原剂也具选择性还原能力。



(4) 高分子转递试剂 高分子转递试剂是一类能将一化学基团转递给一可溶性试剂的高分子试剂。按功能又分为卤化试剂、酰化试剂、烷化剂、Wittig 试剂、偶氮转递试剂、亲核试剂等。制备方法主要通过高分子反应，前述另两种方法也有使用的。现介绍几种代表性的树脂的合成与用途。

① N-溴代琥珀酰亚胺型高分子 [(P)-NBS] 气体状态的卤素有极强的刺激性和腐蚀

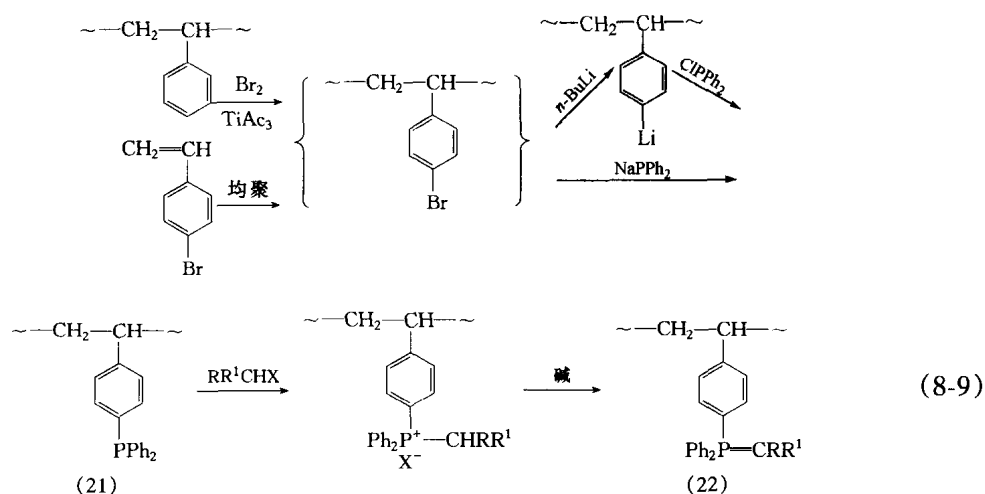
性，高分子化后可解决此问题。(P)-NBS 为典型高分子卤化试剂，可用顺丁二烯亚胺均聚或与苯乙烯、乙烯等共聚制备。式 (8-8) 表示了制备树脂 (19) 和树脂 (20) 的过程。线型或者体型的酰亚胺树脂溶解或悬浮在氢氧化钠水溶液中，在冷却下滴入溴而制得 (P)-NBS 树脂。由于交联的酰亚胺树脂的不溶性，溴化反应在非均相中进行；线型树脂虽能溶于碱液，但随反应进行，聚合物中 NBS 链节增加，树脂溶解性下降，溴代到一定程度树脂沉淀出来，反应也变成在非均相中进行，所以功能基转化率低于相应低分子化合物。即树脂中仍含琥珀烯亚胺链节。



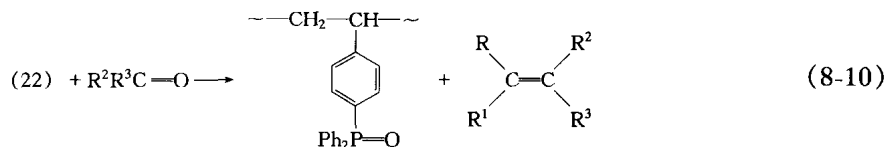
低分子的 NBS 是对烯丙基、苄基的 α -H 进行溴代的特效试剂，是依自由基机理进行的。与环己烯反应主要生成 3-溴环己烯。但是 (P)-NBS 与环己烯反应却以离子型机理进行加成，得 1,2-二溴环己烷，而不产生 3-溴环己烯，这是高分子试剂的微环境效应导致的。用低分子 NBS 时，反应生成的琥珀烯亚胺在四氯化碳溶剂中是不溶解的，它漂浮在溶液的上层，这样环己烯-NBS 反应体系始终按自由基历程进行。但用高分子试剂 (P)-NBS 时，如树脂 (19) 或树脂 (20) 中除有 $>\text{N}-\text{Br}$ 外，还存在未溴化的 $>\text{N}-\text{H}$ 基团，随着与环己烯反应的进行，树脂中溴的含量下降， $>\text{N}-\text{H}$ 基团的比例增加，由于 $>\text{N}-\text{H}$ 基团是极性的，所以随反应进行， $>\text{N}-\text{Br}$ 周围的极性加强，有利于反应按离子型机理进行，即利于烯烃的离子型的 1,2-加成反应。

经过自由基历程，NBS 使异丙苯的 α -H 溴代，收率达 80%。经过离子型历程，(P)-NBS 与异丙苯反应时发生脱 HBr、溴加成等途径得到不饱和溴化物和多溴化合物，总收率 76%。

② 高分子 Wittig 试剂 此试剂是先由单体或聚合物制备三苯基磷型树脂 (21)，再让树脂 (21) 与伯或仲卤代烃反应生成磷盐，在碱存在下，此磷盐脱去卤化氢而制得高分子 Wittig 试剂 (22)。



Wittig 试剂与醛、酮等羰基化合物作用生成烯烃，是合成烯烃的重要方法。



高分子 Wittig 试剂 (22) 和低分子 Wittig 试剂 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}^1$ 与各种羰基化合物反应的结果比较列于表 8-1 中。由表中数据可见，高分子 Wittig 试剂与相应低分子 Wittig 试剂相比，使羰基化合物变成烯烃的能力等同或增大。但是高分子 Wittig 试剂通过过滤、洗涤的方法就能彻底除去锂盐。有 Li^+ 存在时，Wittig 反应生成反式烯烃；无 Li^+ 存在时，树脂 (22) 可立体选择地与醛生成顺式烯烃。树脂反应后变成氧化膦型，可被氯硅烷 (HSiCl_3) 还原成树脂 (21)，再经处理又得树脂 (22)，从而能反复使用。

表 8-1 树脂 (22) 和低分子 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}^1$ 与羰基化合物进行 Wittig 反应的比较

RR ¹ CHX	羰基化合物 R ² R ³ CO	烯烃收率/%		RR ¹ CHX	羰基化合物 R ² R ³ CO	烯烃收率/%	
		由树脂 (22)	由 Ph ₃ P =CRR ¹			由树脂 (22)	由 Ph ₃ P =CRR ¹
		48	49			86	65
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$		66	7	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$		100	100

③ 酰基化试剂 包括高分子活性酯和酸酐型树脂两类。下面每类择一种树脂为例介绍制法与用途。

高分子活性酯主要用于肽的合成。以高分子硝酸酯 (23) 为例，其合成肽的过程如图 8-4 所示。

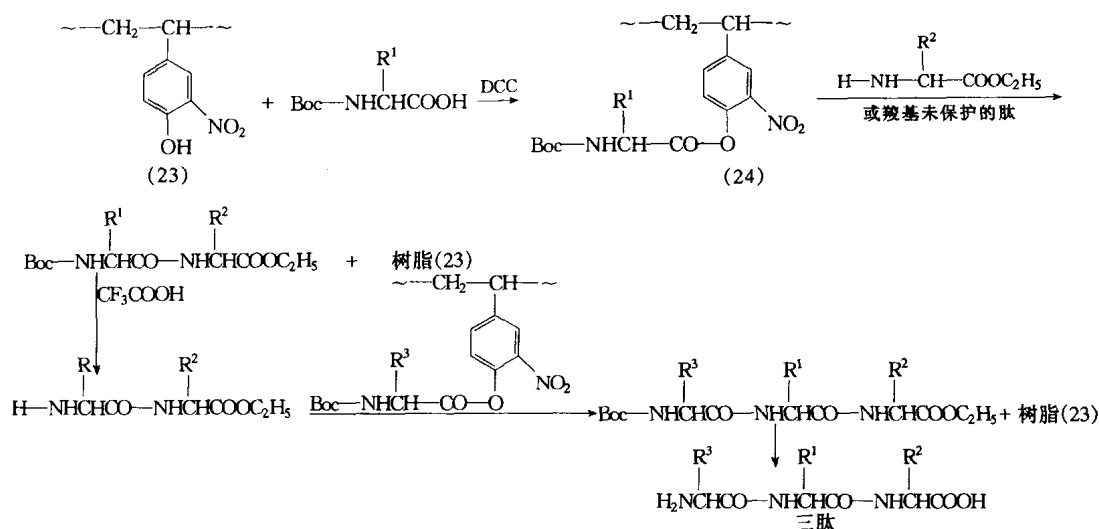
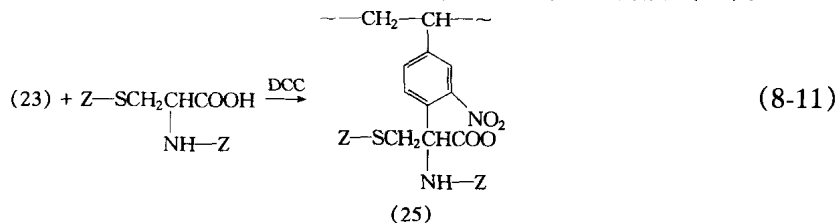


图 8-4 用高分子硝基酚酯合成肽的例子

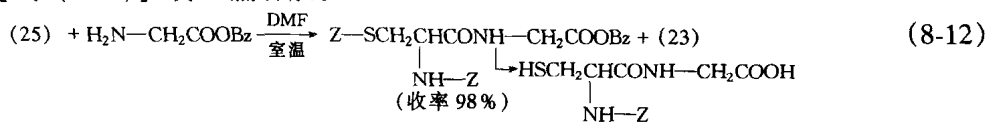
图中 DCC 是双环己基碳化双亚胺 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{---N=C=N---C}_6\text{H}_{11}$)，它是一种脱水缩合剂，反应后生成二环己基脲 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{---NH---CO---NH---C}_6\text{H}_{11}$)；Boc 表示叔丁氧羰基 ($t\text{-BuO---CO---}$)，它是氨基的保护基；式中羧基的保护基为乙基 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{---}$)。重复上述合成循环可以逐步地延长肽链中氨基酸单元的个数，增长肽链。此法比较适宜合成含 15~20 个氨基酸单元的中等大小的肽。

作为高分子活性酯的基体，都是含弱酸性羟基的树脂，除上述树脂 (23) 外，还有其他含羟基的各种树脂。但是，树脂 (23) 用得最多。它是由 4-甲氧基苯乙烯或 4-乙酰氧基苯乙烯聚合后，再经大分子反应而制得的。

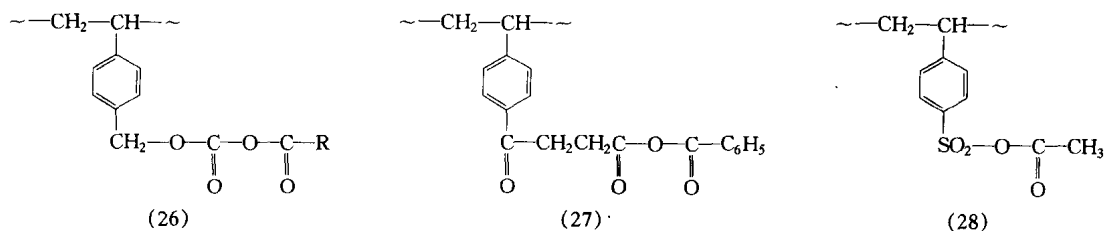
树脂 (23) 在脱水剂 DCC 存在下，还能与巯基、氨基被苄氧羰基 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{---O---CO---}$ ，下式中用 Z 表示) 保护的半胱氨酸反应 [式 (8-11)]，生成活性树脂 (25)。



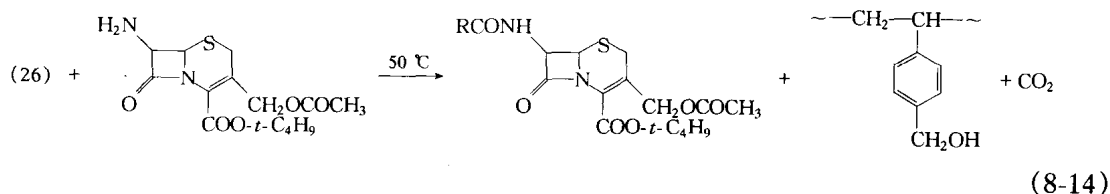
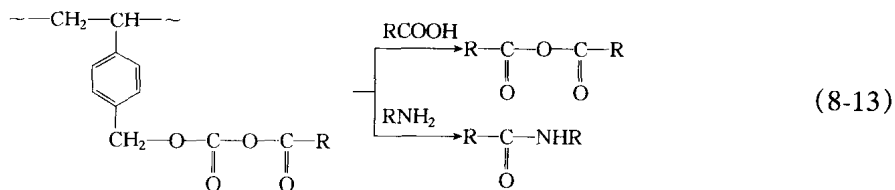
活性树脂 (25) 与羧基被苄基 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{---}$ ，下面结构式中用 Bz 表示) 保护的甘氨酸或者脯氨酸进行酰基转递反应，产物得率分别为 98% 和 90%。去掉保护基 Bz 和 Z 后，即得半胱-甘肽 [式 (8-12)] 或 L-脯甘肽。



酸酐型树脂分羧酸酐型、混合酸酐型，主要有下列一些品种：



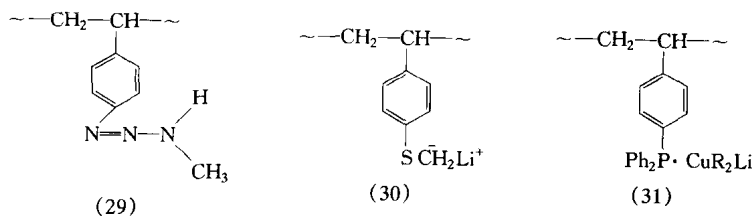
上述树脂都是用聚苯乙烯为基体，经各种高分子功能团反应而制得。树脂(26)与羧酸反应是制备相应低分子酸酐的好方法。例如与苯甲酸、肉桂酸反应得到相应的酸酐，得率分别为80%和95%。与低分子正丙胺或正丁胺反应得相应酰胺，得率为95%。与苄胺或苯胺反应得80%、75%收率的相应苯甲酰胺[式(8-13)]。树脂(26)还能使含S、N杂环化合物的氨基酰化，用于合成药物[见式(8-14)]。



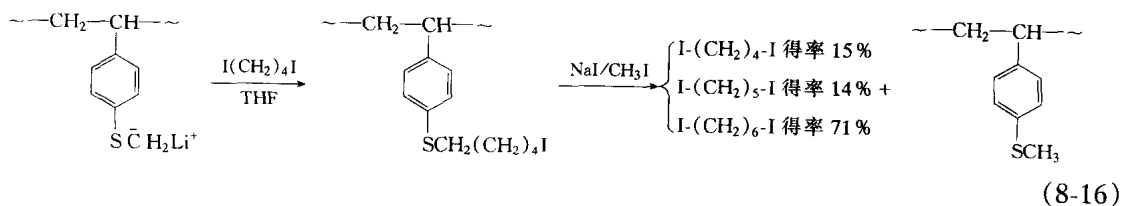
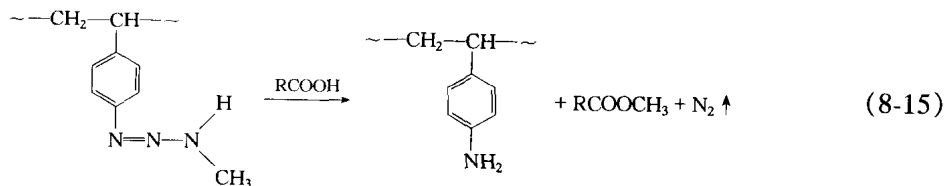
树脂(27)与苯胺、乙醇反应均得苯甲酸，树脂上酸酐功能团的反应率皆为85%。

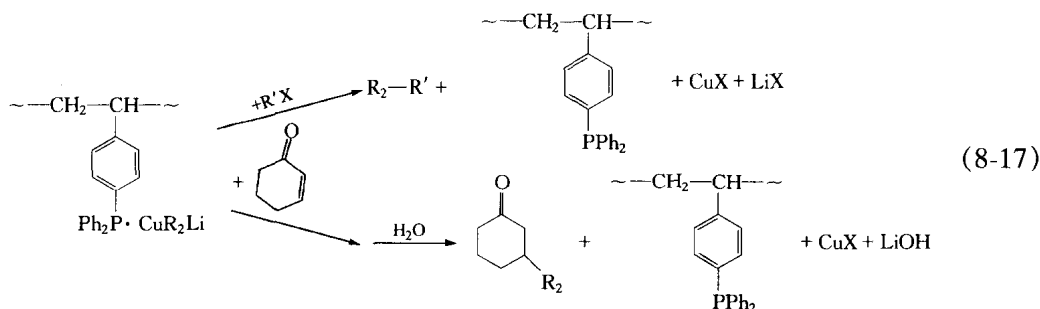
树脂(28)是有机和无机的混合酸酐型酰化树脂。它能与醇、醚、胺反应生成相应的醋酸酯和乙酰胺，与醇在室温下反应可得到定量得率的酯。

④ 烷化剂 例举以下三例进行介绍。



树脂(29)含 --N=N--NHCH_3 基，能使羧酸烷基化成酯[式(8-15)]；树脂(30)能使碘代烷、二碘代烷同系列化反应，以增长碘化物的碳链[如式(8-16)所示]，由1,4-二碘丁烷制得同系列二碘代烷，主要产物是1,6-二碘代烷，得率71%；树脂(31)是三苯基磷与有机铜化合物的络合物，能使卤代烷、甲苯磺酸酯进行烷基化反应，也能使 α, β -不饱和酮进行1,4-加成， β 位发生烷基化[式(8-17)]。





⑤ 亲核试剂与偶氮转递试剂 强碱性离子交换树脂经各种试剂处理可转变成带 CN^- 、 OCN^- 、 SCN^- 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2^-$ 等的亲核试剂。用这些亲核试剂与卤代烃反应,可制备脎化物、脲的衍生物、硫代氰酸酯或硫代异氰酸酯、砒等化合物。不但反应后分离纯化容易,树脂可再生反复使用,而且反应条件温和,产物得率一般都较高。例如 OCN^- 型树脂(32)的制法、再生和与卤代烃的反应如图 8-5 所示。

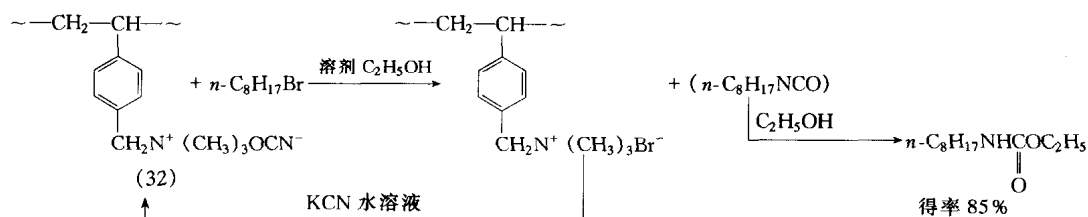
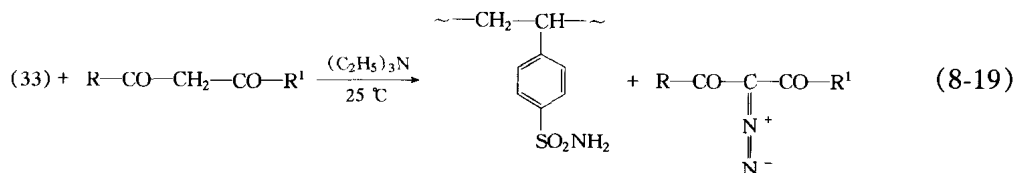
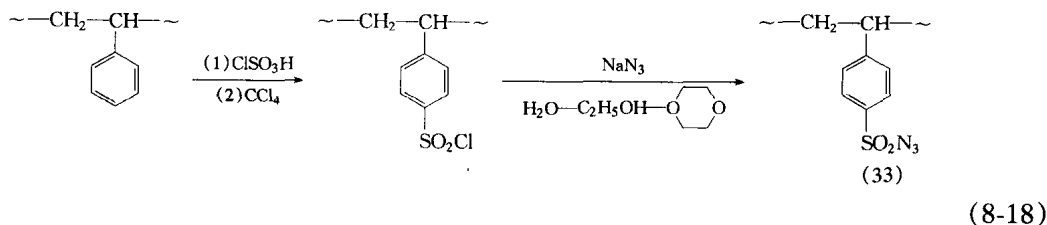


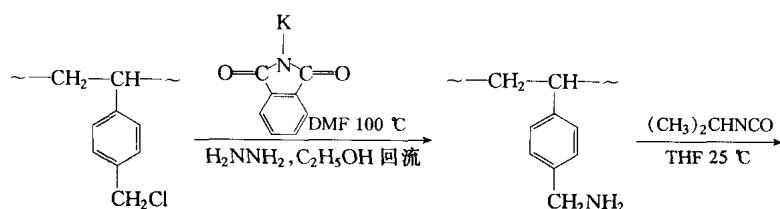
图 8-5 OCN^- 型树脂(32)的制备、再生及与卤代烃的反应

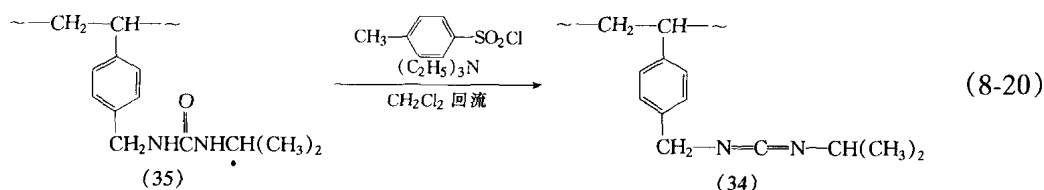
偶氮转递试剂即偶氮化试剂。式(8-18)表示了一种偶氮转递试剂——树脂(33)的制法;式(8-19)为树脂(33)与二酮的反应式。低分子偶氮化试剂如 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{N}_3$ 受到撞击立即爆炸。而树脂(33)受撞击不发生爆炸,加热至 200°C 很快热分解,比较安全,反应后处理方便。树脂(33)还可以使 β -二酮、 β -酮酸酯、丙二酸酯等转变成偶氮衍生物,得率很高(90%~97%)。



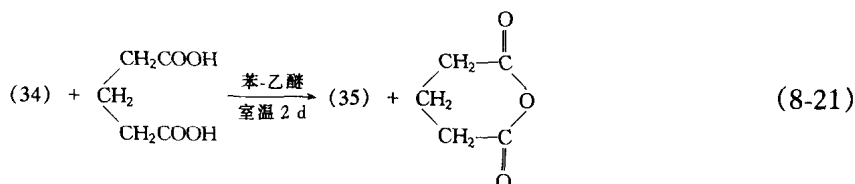
(5) 高分子缩合剂 高分子缩合剂类型很多,这里仅介绍两种重要的类型。

① 碳化双亚胺 低分子的二环己基碳化双亚胺(DCC)用于合成肽,生成脲的衍生物很难分离,高分子化后即可解决此困难。例如广泛使用的 DCC 型树脂(34)通过下法制得:

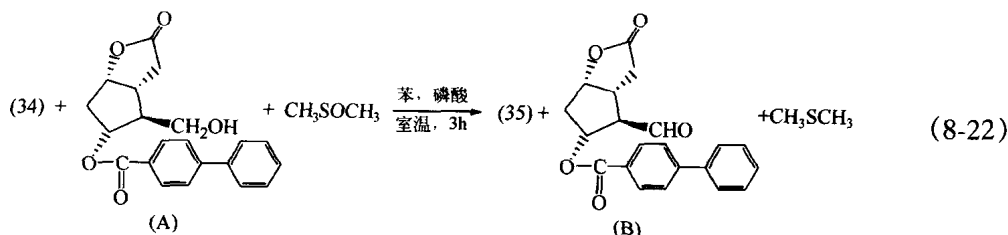




树脂(34)能使戊二酸在室温下定量地缩合成戊二酸酐[式(8-21)]；硬脂酸转化成硬脂酸酐，得率 65%；醋酸转化成醋酸酐。生成的树脂(35)可回收再生成(34)，但反复使用中活性有所下降，这是因部分脬基上的 N 酰化而失活之故。

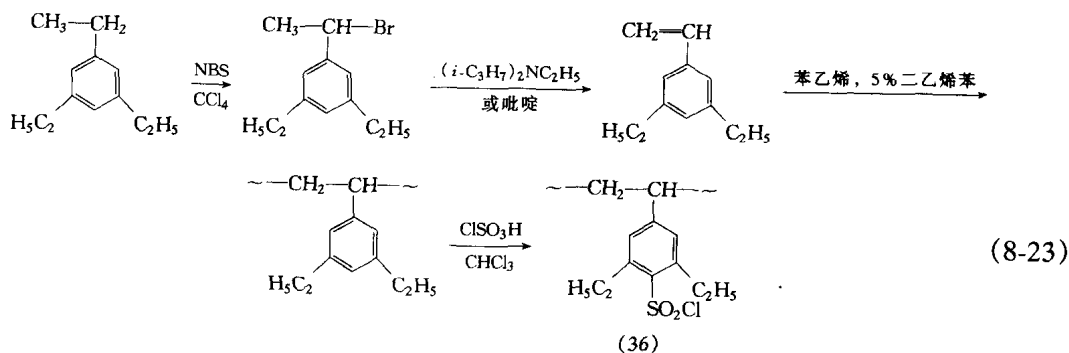


树脂(34)还可促进氧化反应，特别适用于高度敏感易变的化合物的氧化。例如式(8-22)所示，它能使不稳定的前列腺素(PG)的中间体(A)很容易地转化成醛(B)，(B)得率达 91%。用这种方法获得的产物很纯，解决了在一般合成方法中脬混合一起难以纯化的问题。



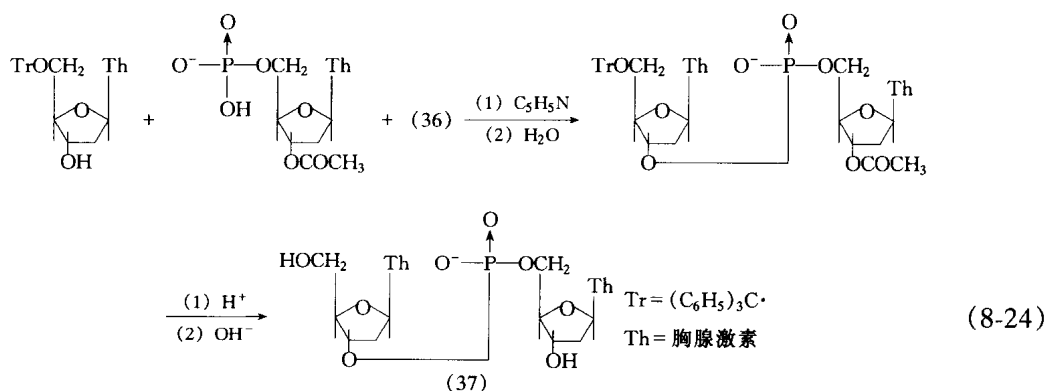
除用交联聚苯乙烯作为碳化双亚胺等缩合功能团的基体外，其他结构与物理性能的基体也能应用。

② 氯磺酸 空间位阻大的低分子芳香氯磺酸缩合剂能使磷酸单酯与醇缩合酯化成磷酸双酯，但不可避免地生成一些不希望有的磺酸酯，而且反应后产生的磺酸很难与产品磷酸双酯彻底分离。而使用空间位阻大的含芳环的氯磺酸树脂(36)可免除这方面的缺点，因为磺酸酯、磺酸基都连在树脂上，通过简单过滤就能彻底分离。(36)树脂制法如式(8-23)所示。



树脂(36)是磷酸酯键(P—O)形成时的缩合剂，用于低聚核苷酸的合成。例如式(8-24)表示的二聚核苷酸 TpT(37)的合成，得率为 90%。式中 Tr 表示三苯甲基自由基，

是用来保护伯羟基的, Th 表示胸腺激素。

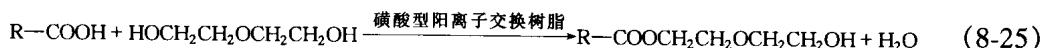


二、高分子催化剂

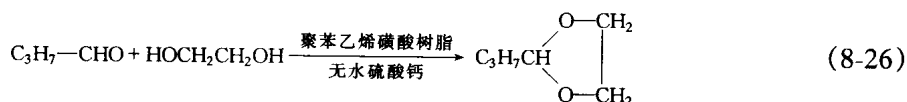
将低分子催化剂连接到高分子载体上可构成高分子催化剂。大多数高分子催化剂是不溶性的, 以固相形式参与反应, 反应体系为非均相, 这有利于反应后产品的分离和纯化, 也利于催化剂的回收、再生及重复使用。同时由于高分子效应, 造成高分子催化剂与其同类低分子催化剂之间存在许多不同特性。例如, 由于高分子载体的分隔、保护作用, 高分子催化剂对湿气稳定、毒性低、腐蚀性小; 由于连在高分子链上的催化功能基之间的协同效应、静电效应等往往使得高分子催化剂具高催化活性和选择性等。

(1) 阳离子交换树脂的催化作用

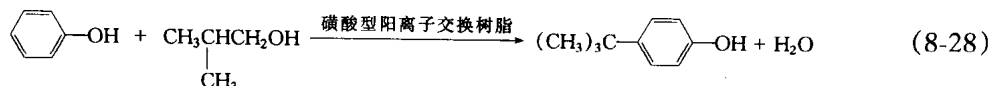
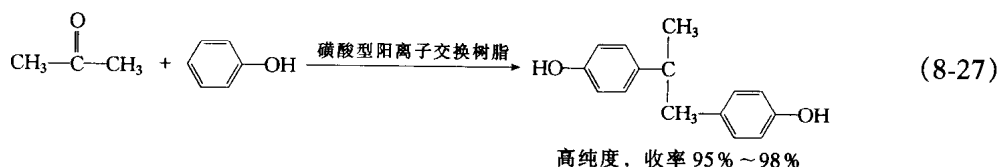
① 强酸性阳离子交换树脂 磺酸型树脂可催化酯化、缩醛化反应。例如高级脂肪酸或苯甲酸与一缩乙二醇在强酸性阳离子交换树脂催化下, 在 130~180 °C 下反应 10~18 h, 用

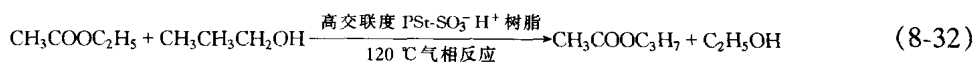
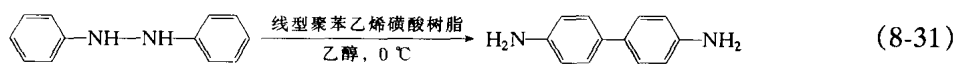
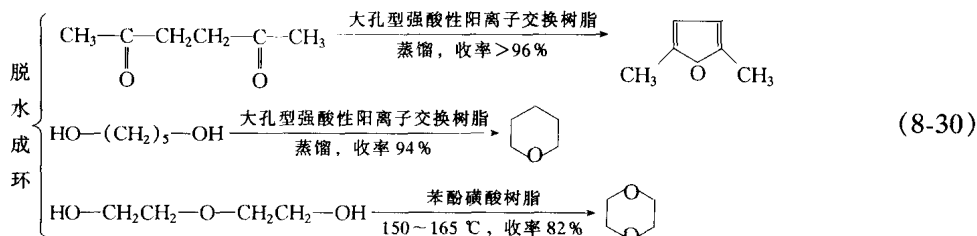
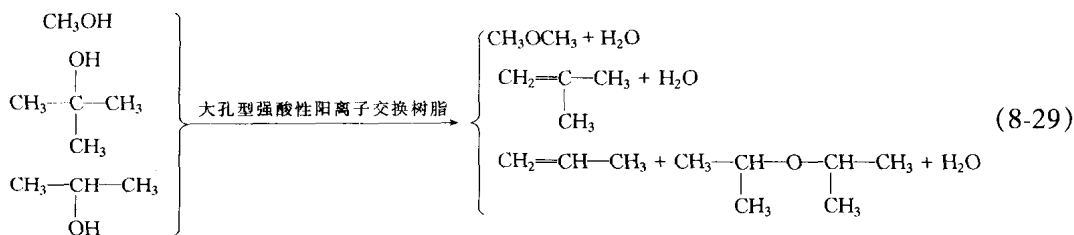


甲苯带走反应生成的水, 选择性地生成单酯。产品无色, 得率高。而用硫酸催化不仅难以只获单酯, 而且产品颜色深。用普通交联聚苯乙烯为骨架的磺酸型离子交换树脂催化丁醛与乙二醇的缩醛化反应, 用无水硫酸钙为吸水剂, 室温下, 反应半小时, 即得相应环状缩醛 [见式 (8-26)], 收率达 99%。



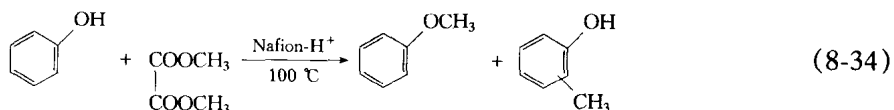
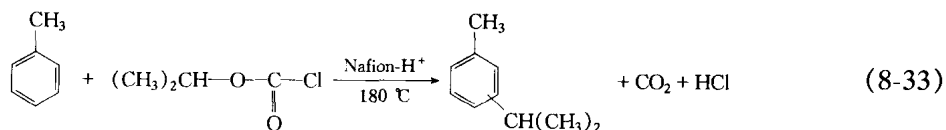
磺酸型强酸性阳离子交换树脂还能催化酮醇缩合、酚类的烷基化、醇的脱水反应、酮及醇的脱水成环反应、分子重排反应、酯交换反应。现各举一例, 以反应式表示如下:



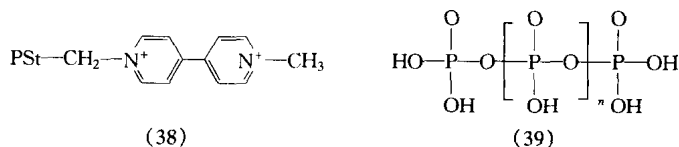


此外，磺酸型阳离子交换树脂还能引发高分子聚合反应。例如引发叔丁基乙烯基醚进行阳离子聚合，生成等规聚（叔丁基乙烯基醚）。

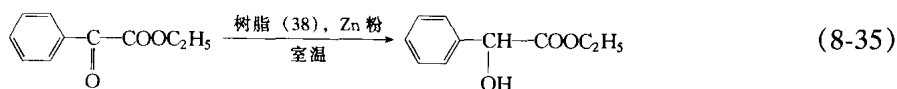
② 其他阳离子交换树脂 全氟磺酸树脂（Nafion-H⁺）可催化氯代甲酸酯或草酸酯与苯酚或甲苯的烷基化反应。



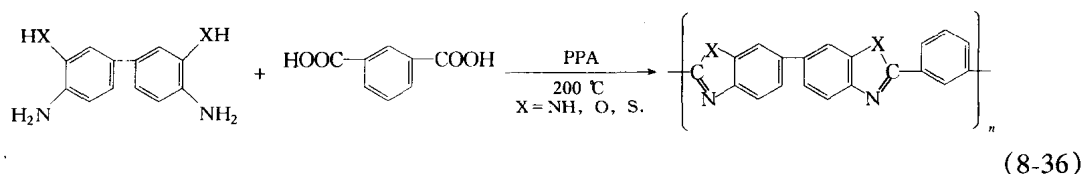
式（8-33）的反应产物异丙基甲苯的得率高达 95%，其中邻位异构体占 50%；式（8-34）的反应中，草酸二甲酯的转化率较低（8.1%），产物中苯甲醚占 85.1%，甲苯 14.9%。



树脂（38）是一种优越的电子转移催化剂，它催化苯甲酰甲酸乙酯还原成扁桃酸乙酯。若无树脂（38），苯甲酰甲酸乙酯与锌反应一个月，也产生不了扁桃酸乙酯，但用树脂（38），二天内反应定量完成。

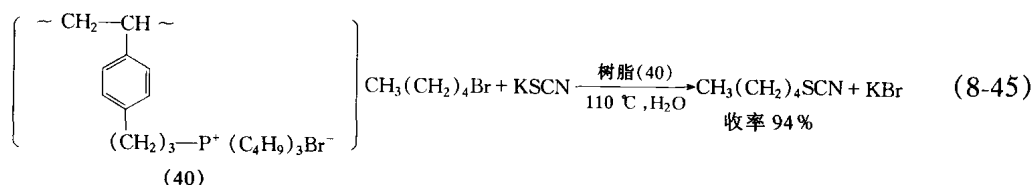
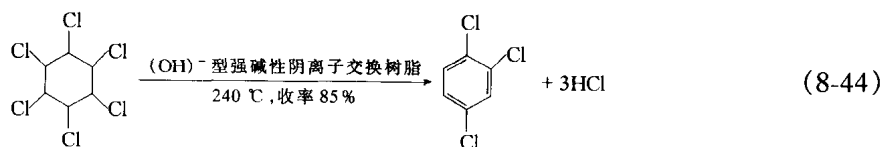
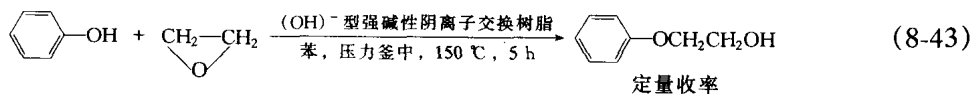
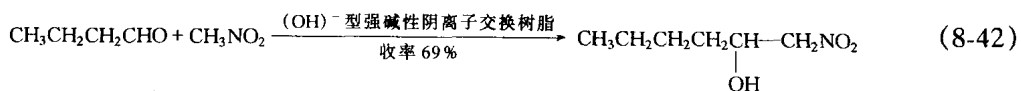
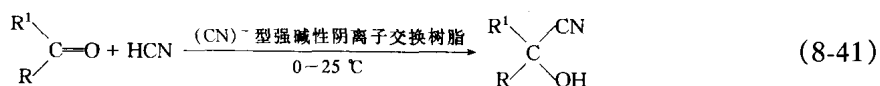
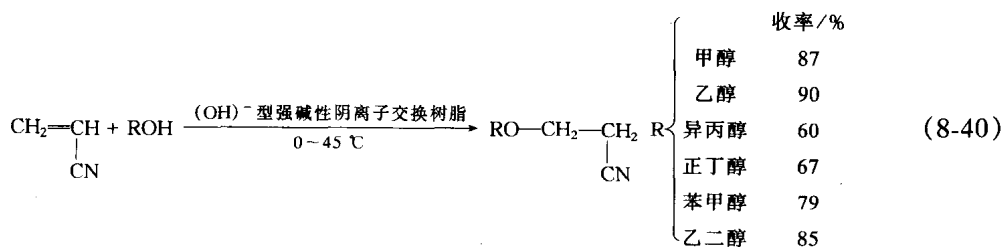
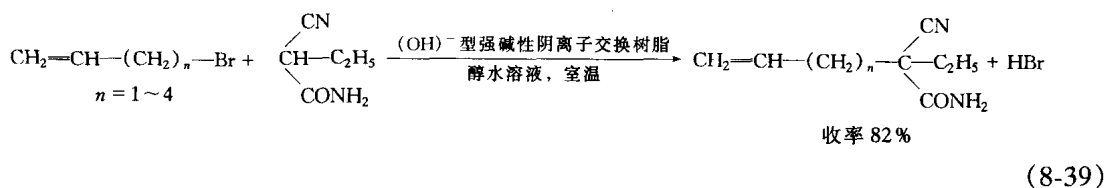
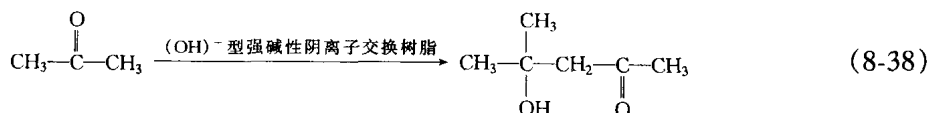
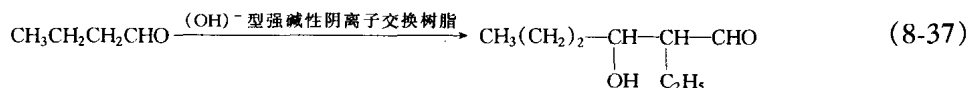


多磷酸（PPA）（39）可催化许多有机合成反应和生物高分子的合成。例如合成聚苯并咪唑、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑 [式（8-36）]。



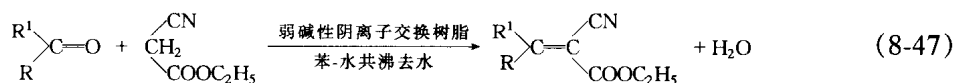
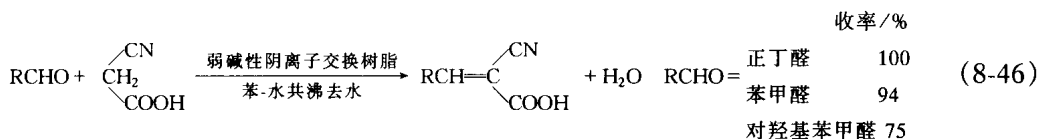
(2) 阴离子交换树脂的催化作用

① 强碱性阴离子交换树脂 强碱性阴离子交换树脂能催化醛进行醇醛缩合、酮醛缩合，催化烃基化反应、各种醇与丙烯腈的加成反应、氰醇加成反应、硝基醇的合成、环氧化合物的加成反应及消去反应，以及作为相转移催化剂。现分别举例表示如下：



② 弱碱性阴离子交换树脂 弱碱性阴离子交换树脂是醛与氰乙酸缩合时的最佳催化剂，

对于缩合反应，弱碱性离子交换树脂的有机酸盐的催化效果比低分子游离胺催化剂要优越得多。在催化酮与氰乙酸酯的缩合时，酮的空间位阻越小，缩合产物得率越高。如环己酮、环戊酮为 100%，而丙酮、甲乙酮为 96%~97%。



上面式 (8-37) 若改用弱碱性阴离子交换树脂催化丁醛，则生成 α -乙基- β -丙基丙烯醛。

现市场上离子交换树脂催化剂品种、牌号很多，使用时应根据反应类型、反应条件进行选择。

第三节 光敏高分子和导电性高分子

一、光敏高分子

光敏高分子又称之为光活性高分子，是在光照下分子结构发生变化而导致物理和（或）化学性能变化的一类高分子。光敏高分子类型很多，包括感光树脂（photosensitive polymer）、光致变色高分子、高分子光稳定剂、光降解高分子、光导高分子等等。

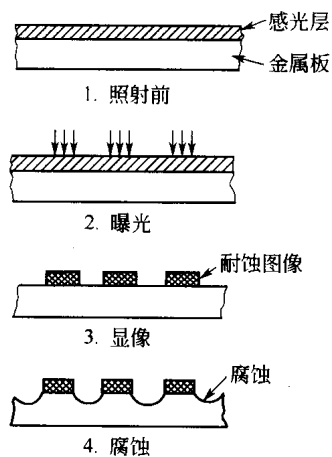


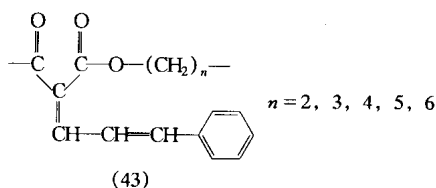
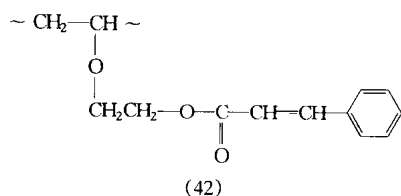
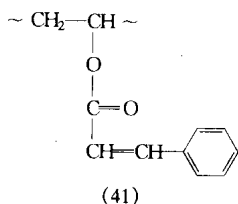
图 8-6 PS 凸版的制板工艺示意图

1. 感光树脂

感光树脂主要用于印刷、集成电路、晶体管元件的制作等方面。树脂涂布在亲水性基底上制成预涂感光板（简称 PS 板），依据光照 PS 板引起树脂反应类型的不同而分为两种：一种是曝光部分发生交联反应，成为不溶部分，溶剂显像时，这部分呈现图像，称为负片型树脂；另一种是若曝光部分发生光分解反应，显像时，这部分溶解掉而称为正片型树脂。负片型感光树脂应用范围比正片型树脂广泛，故品种也较多。PS 板由于感光树脂涂层仅几微米厚，所以显像后的版面并无凹凸。制作集成电路、晶体管元件、金属加工和光致抗蚀模时，常用负片型树脂的 PS 板，通过光刻法在基底上形成凸图像，此制板工艺示意于图 8-6。

(1) 负片型感光树脂 这类树脂依据其结构和交联反应历程又分为以下三种类型。

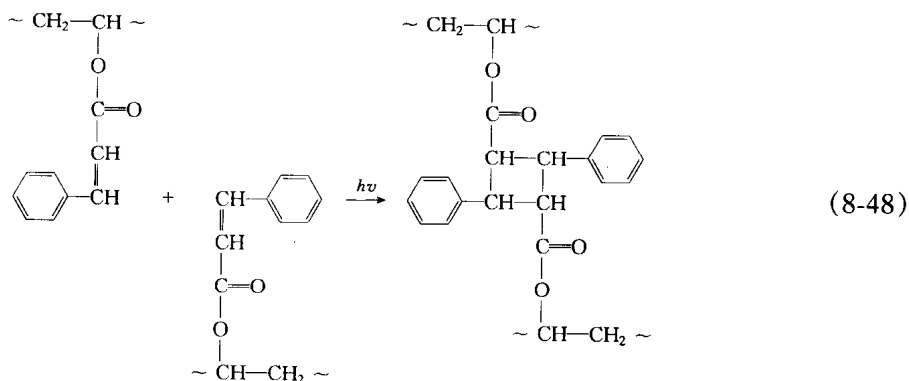
① 聚合物侧链具有光二聚或光聚合感光基团的感光树脂。例如：



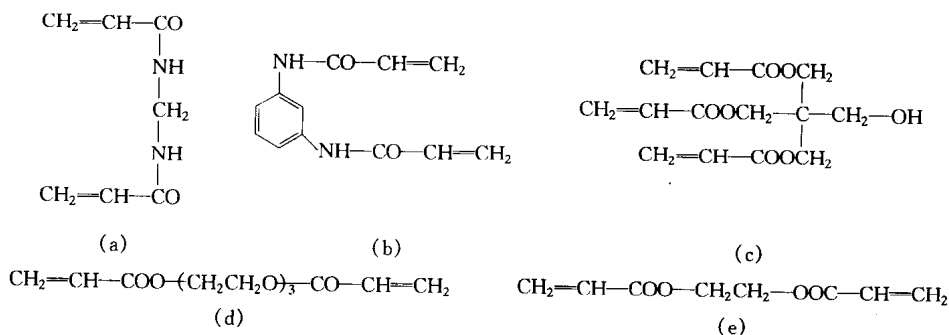
聚乙烯醇肉桂酸酯 (41)、聚乙烯氧肉桂酸乙酯 (42) 等是侧链含有光二聚感光基的感光树脂，是一类最早工业应用、如今仍被广泛使用的树脂。树脂 (41) 是由肉桂酰氯与聚乙

烯醇反应，脱氯化氢而制得的。它是 1952 年美国制出的第一个感光树脂，目前仍是制作标
牌、印刷电路、化学刻蚀、腐蚀凸版等的主要原料。树脂 (42) 则由肉桂酸乙烯氧基乙酯进
行阳离子聚合获得，它是感光度、耐热性、金属黏结性、抗氢氟酸性均佳的光刻胶。树脂
(43) 为我国黄建兴等人合成出来的具亚肉桂侧基的聚酯型光致抗蚀剂，当 $n=3$ 时，这种
感光树脂被 350~355 nm 紫外光照 1 s 左右，即可刻出分辨率为 0.75 μm 的线条，并能耐
16 min 以上的氢氟酸腐蚀。

这类树脂光照时发生侧基的光二聚或光聚合反应，以树脂 (41) 为例，反应如式 (8-48) 所示。结果都生成不溶性的交联高聚物，皆属负片型树脂。



② 具有两个以上能光聚合的感光基团的单体与聚合物配制成的感光树脂 常用的具有
两个以上能光聚合的感光基团的单体有 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (a)、 N,N' -二丙烯酰-间-
苯二胺 (b)、季戊四醇三丙烯酸酯 (c)、三甘醇二丙烯酸酯 (d)、双丙烯酸乙二醇酯 (e)
等。将这些多功能团的单体单独或者与丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙
烯等易发生光聚合的单体混合，再与线型的聚合物配合成感光胶。它经光照形成体型网状结
构，线型聚合物或半互穿或缠结在网络之中，成为显像溶液不能溶解的固态聚合物。



常用的线型聚合物有醇溶性尼龙、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸 (90/10 摩尔比) 的
共聚物、聚乙烯醇、醋酸纤维素琥珀酸酯等。其中醇溶性尼龙 (共缩聚尼龙) 性能最佳，
应用最多。例如美国制的一种性能优良的感光树脂凸版，商品名曰 Tilon 版，就是用己二
酸、己二胺、癸二酸和己内酰胺共缩聚的尼龙与 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺及少量光聚合
引发剂二苯甲酮和热阻聚剂氢醌一起溶于乙醇中，成浓溶液，倒在金属板上，挥发掉溶剂
压制成的。

此外，甲二醇双甲基丙烯酸酯也是能光聚合的多功能基单体。由顺丁烯二酸和乙二醇、
二甘醇或三甘醇共缩聚生成的不饱和聚酯与苯乙烯、丙烯酸酯或上述双功能基单体以及增感

剂安息香及其衍生物配制成液体状感光树脂，可制成印刷凸版，用于印刷工业。

③ 光分解产物引起光交联的感光树脂 这类感光树脂主要有叠氮类树脂和双重氮盐-聚乙烯醇树脂。叠氮类感光树脂是由含叠氮基的低分子化合物或者高分子化合物与线型聚合物配制而成。叠氮化合物中的叠氮基在吸光后，首先生成氮宾结构，它易与叔碳结合成胺；与碳-碳双键加成形成环胺；互相偶合成偶氮化合物（见图 8-7）。

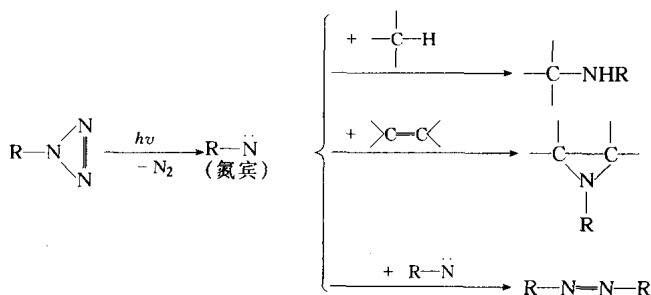
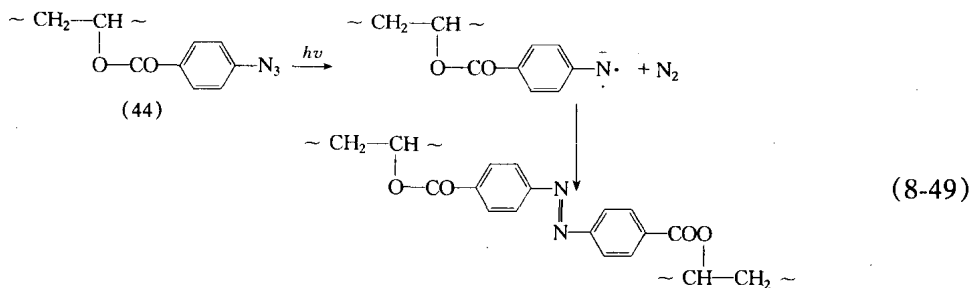
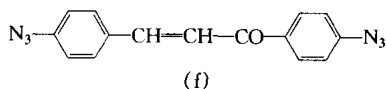


图 8-7 叠氮化合物的光分解和氮宾的加成反应

叠氮树脂正是利用叠氮基吸光分解成氮宾结构，再发生上述反应而引起线型聚合物分子发生交联，成为不溶性聚合物而显示图像的。例如聚（叠氮安息香酸）乙酯（44）加光敏剂成为高感光度的致抗蚀膜，（44）光分解后产生氮宾结构，再靠其自身的偶合反应而生成偶氮键，从而形成交联，即通过下式（8-49）形成不溶性聚合物。



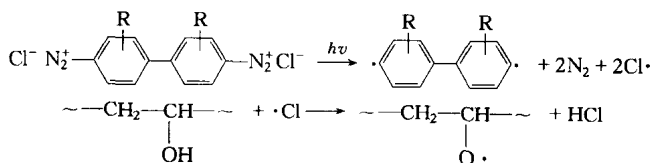
又如4,4'-二叠氮肉桂酰苯（f）与环化橡胶可配制成叠氮树脂感光液。



受光照，（f）光分解生成氮宾结构，插入到环化橡胶分子的双键中进行交联，成为不溶于有机溶剂、又耐酸碱的抗蚀膜。仅 0.5~0.7 μm 的薄膜，就能耐氢氟酸和氟化铵的腐蚀，制得析像清晰度很高的图像，用于印刷电路、集成电路和标牌的制作等。

用做叠氮树脂中的线型聚合物有聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸、醇溶性尼龙、聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇、橡胶、苯乙烯-马来酸酐共聚物、线型酚醛树脂等。

双重氮盐-聚乙烯醇感光树脂也是依靠光照使重氮盐分解成自由基，自由基与聚乙烯醇的羟基反应形成醚键，成为在溶剂中不溶的图像（见图 8-8）。



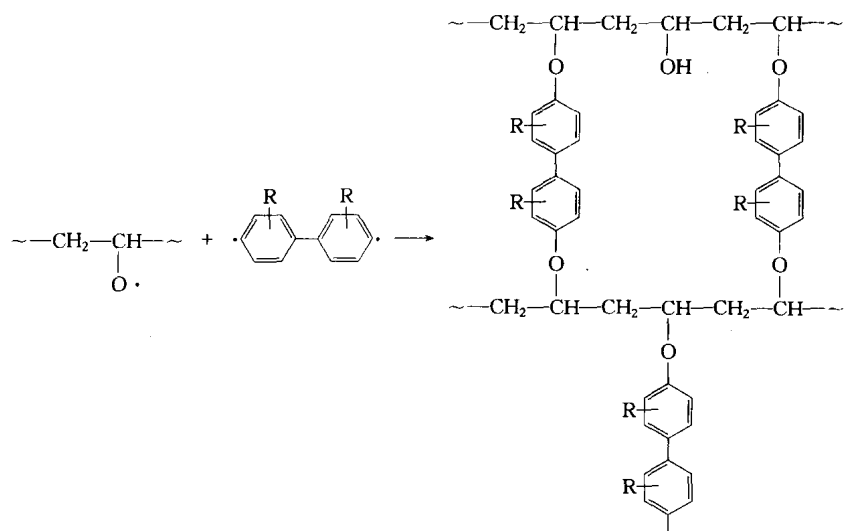
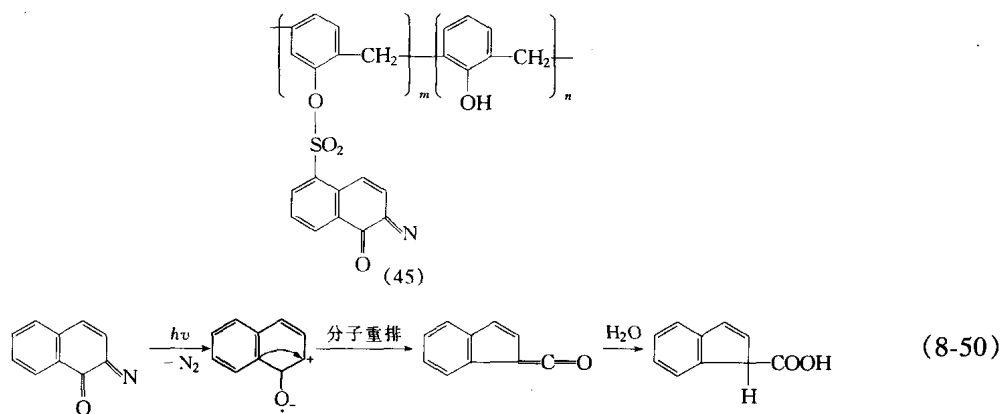
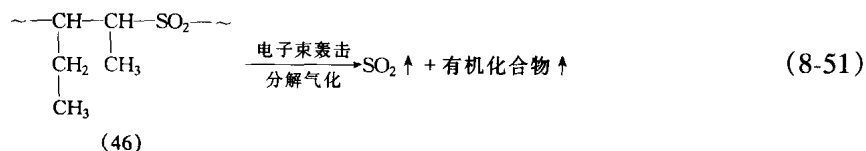


图 8-8 双重氮盐的光分解及与聚乙烯醇的交联反应

(2) 正片型感光树脂 正片型感光树脂是一类在光照下发生分解反应，生成的产物可溶于溶剂中或者直接气化的树脂。其中最典型的是重氮萘醌系树脂，例如连有邻重氮萘醌的线型酚醛树脂 (45) 曝光后，邻重氮萘醌发生光分解并重排成烯酮，若用碱水溶液显影，则烯酮立即转变成五元环羧酸而溶于碱溶液中 [见式 (8-50)]，即曝光部分溶解掉，显现未曝光部分图像。重氮类感光树脂在感光材料中占有重要位置，在印刷工业上制板用的重氮树脂就是重氮甲醛缩合物。



烯炔砜是一类新型的正片型抗蚀剂和记录材料。例如聚(戊烯-2-砜) (46) 是一种白色的电子束实时显示声频记录材料，将其溶于甲基异丁基甲酮中成 6% 浓度的溶液，加少量敏化剂后，涂布于具有导电层 (CuI) 的玻璃片上，制成实时显示声频记录片。当受声频讯号调制的电子束轰击时，电子束轰击有声频信号处的涂层表面，使此处的聚(戊烯-2-砜) 分解成二氧化硫和低分子有机化合物而气化 [见式 (8-51)]，电子束不能轰击无声频信号处的涂层，这些地方的涂层完好地保存下来，这样记录片表面形成了机械浮雕图像，显示并记录了声频信息，这在海洋声学中用处极大。



2. 光致变色高分子

光致变色高分子在紫外线照射或者电子束轰击下，化学结构发生变化，因而对可见光吸收的波长范围也随之变化，从而相应地发生颜色变化。这种变化常常是可逆的。用光致变色高分子材料可制造各种护目镜、能自动调节室内光线的窗玻璃、军事上伪装隐蔽色、密写信息记录材料等，因而很受重视。光致变色高分子主要有以下几种类型：

(1) 硫卡巴腙汞 (thiocarbazon Hg) 类 如式 (8-52) 所示, 树脂 (47) 等含硫卡巴腙汞类聚合物是由丙烯酰氯 (或甲基丙烯酰氯) 与乙酸苯胺汞盐化合, 经均聚或与苯乙烯、丙烯酸甲酯共聚后, 再与二苯基 (或二萘基) 硫卡巴腙结合而成。硫卡巴腙汞功能基在光照下结构变化 [见式 (8-53)], 从而颜色发生变化, 表 8-2 中列出了它们光照前后的最大吸收峰。

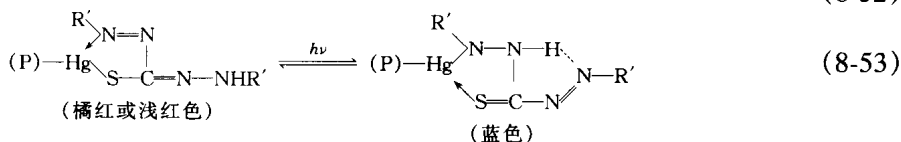
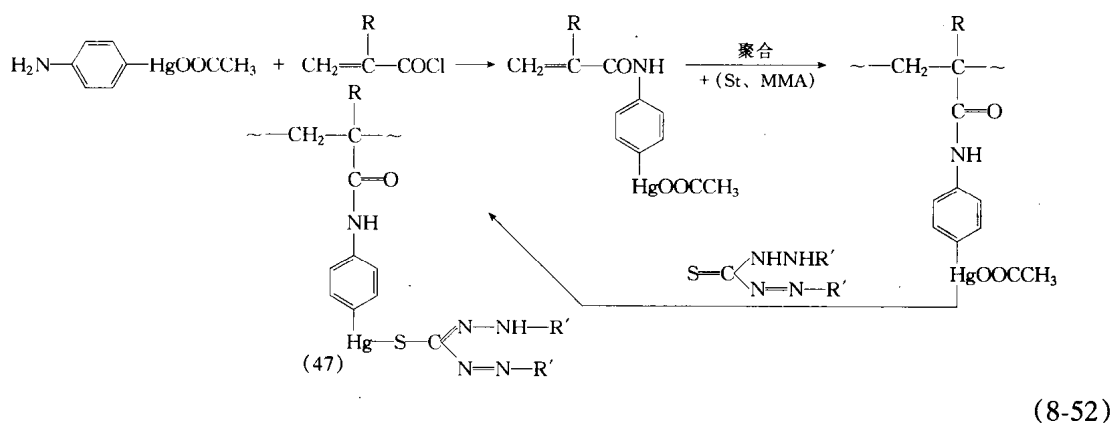
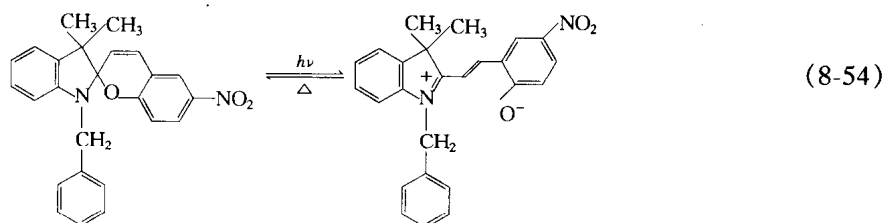


表 8-2 硫卡巴腈汞聚合物的光致变色性

共 聚 物			最大吸收峰/nm		共 聚 物			最大吸收峰/nm	
R	R'		光 照 前	光 照 后	R	R'		光 照 前	光 照 后
H	C ₆ H ₅	St	490	580	H	β -C ₁₀ H ₇	MA	500	800
H	C ₆ H ₅	MA	480	580	CH ₃	C ₆ H ₅	St	480	580

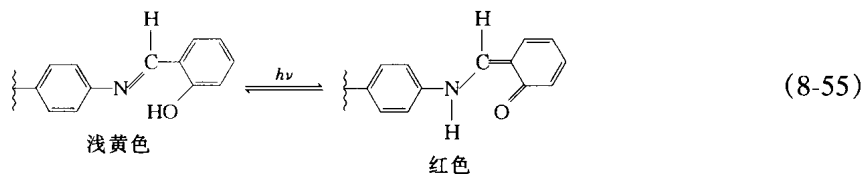
(2) 螺苯并吡喃 (spirobenzopyran) 类 例如 *N*-(苯甲基)-6-硝基-3,3-二甲基螺-(2H-1-苯并吡喃-2,2'-吡啶) 和其高分子化树脂是无色的, 但经光照, C—O 键断裂, 开环成部花青化合物, 因其有顺反异构而呈紫色, 加热又闭环恢复原结构, 又成为无色。



含螺苯并吡喃功能基的甲基丙烯酸酯单体与丙烯酸乙酯的共聚物制成的薄膜，在光照时不仅发生颜色变化，而且薄膜变长，停止光照又回缩到原来的长度。重复多次光照-黑暗过程，此薄膜能可逆地伸长-收缩，同时颜色也随之反复变换。其原因可能是由于光照使螺苯并吡喃开环成链柔顺性较好的部花青化合物结构，导致在生色的同时链变长了，因而使光能直接

转变为机械能。

(3) *N*-亚水杨基苯胺类 含 *N*-亚水杨基苯胺基团的树脂, 在光照下因发生质子转移互变异构而导致颜色变化:

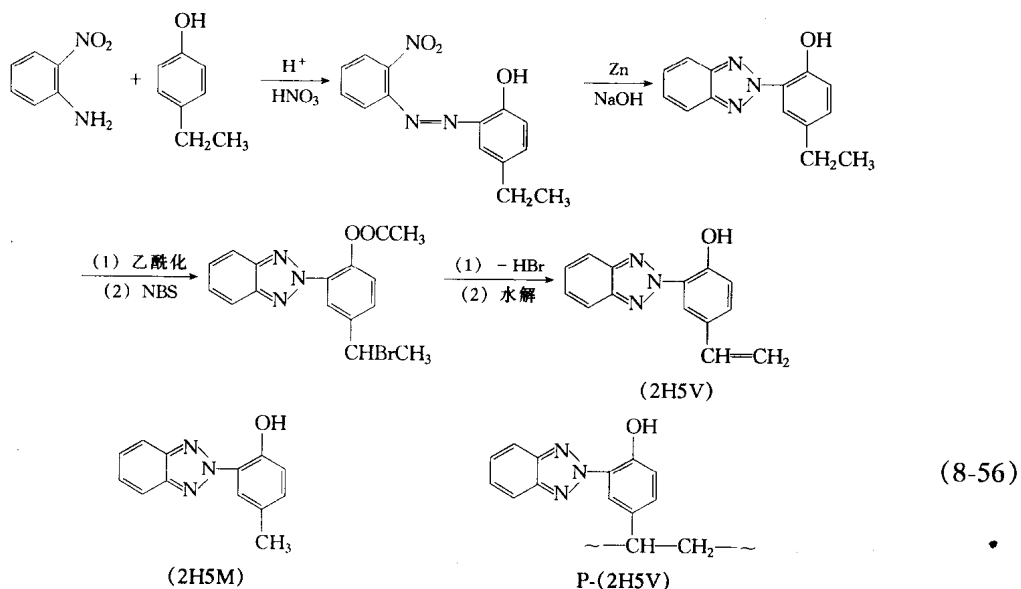


此外, 含偶氮苯结构的聚合物在光照下发生顺反异构互变而出现颜色的变化。具有联吡啶盐结构的氧化还原树脂, 在光照下发生氧化还原反应, 伴随电子交换发生鲜明的颜色变化, 是一类光致氧化还原变色高分子。可用于超显微照相、复制画像、光致变色纤维等方面。

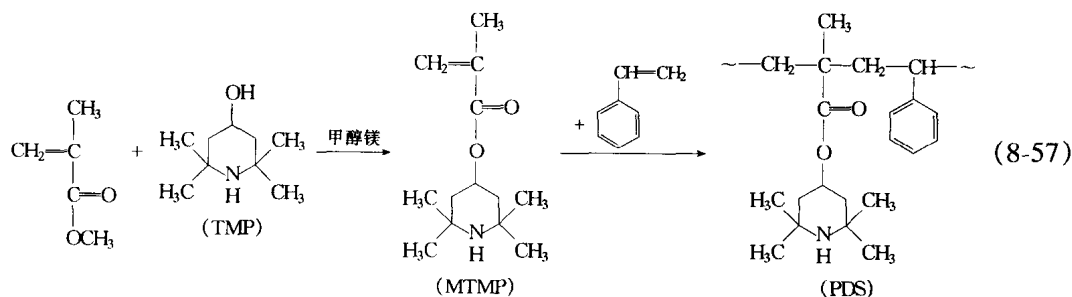
3. 高分子光稳定剂

在第七章第四节中我们已经讨论过防止聚合物光降解和光氧化降解而加入各种光稳定剂。其中各种低分子的紫外光吸收剂和光氧化稳定剂虽然能起防止聚合物材料光和光氧化降解作用, 但普遍存在下列问题: 在加工成型和使用过程中易挥发、渗出、被过滤掉或被溶剂萃取, 降低甚至丧失防光老化性。而用高分子紫外光吸收剂、高分子光稳定剂则可解决这些问题, 而且还具无毒、无致癌性、无过敏性等优点。这里列举几个重要的高分子紫外光吸收剂和光氧化稳定剂的制法。

(1) 高分子紫外光吸收剂 为克服低分子紫外光吸收剂的上述缺点而制备相应高分子紫外光吸收剂。通常是设法在这些低分子紫外光吸收剂分子中引入可供聚合的乙烯基、丙烯基、乙烯氧基、丙烯酰胺基等基团。例如 (2-羟基-5-甲苯基) 苯并三氮唑 (2H5M) 对紫外线具有很强的吸收能力, 吸收的波带很宽。使用乙苯衍生物, 以 *N*-溴代丁二酰亚胺 (NBS) 使乙基 α -溴代, 进一步脱去溴化氢而使成烯基, 则可合成出与 2H5M 相应的可聚合的单体 (2H5V) [如式 (8-56)]。此法是将乙烯基引入芳香环上的典型方法之一。2H5V 可以均聚, 也可共聚或接枝到聚(甲基)丙烯酸甲酯、乙丙共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、顺丁橡胶、1,2-聚丁二烯等聚合物上。2H5V 与其他烯烃单体的共聚物具有与 2H5M 相同的优良的紫外光稳定性, 尤其是与丙烯酸类的共聚物, 在室外及常温下可保护聚合物 20 年不被光降解。



(2) 高分子光氧化稳定剂 2,2,6,6-四甲基哌啶醇 (TMP)、1,2,2,6,6-五甲基哌啶醇 (PMP) 等受阻胺是性能优良的光氧化稳定剂。同样由于具上述低分子助剂的缺点而设法制备相应可聚合成高分子的单体。式 (8-57) 显示了制取具有 TMP 结构侧基的单体 4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯 (MTMP) 和其与苯乙烯共聚的方法。MTMP-苯乙烯共聚物 (PDS) 是 20 世纪 70 年代开发的一种高效光稳定剂, 能与聚丙烯树脂共混, 有很好的流动性, 它降低了聚丙烯的熔融纺丝温度, 所得白色消光纤维具很好的抗大气老化性、光稳定性, 并可用偶氮型分散染料染色, 改进了聚丙烯纤维的综合性能。

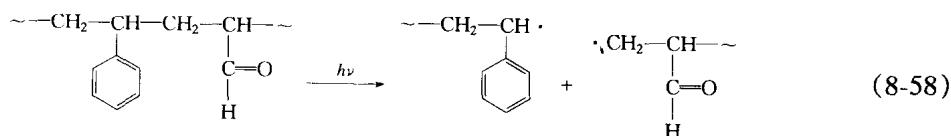


TMP 之类受阻胺光稳定剂具有捕获活性自由基, 分解氢过氧化物以及猝灭单线态氧和激发态分子三种作用, 因而能阻止或减缓高分子材料的光氧化降解反应, 提高聚合物的使用寿命。

4. 光降解高分子

随高分子工业的发展, 大量废弃高分子材料所造成的公害已为人们共识。我们已在第七章第四节中谈到制备生物降解型高分子是解决这一问题的重要方法。而研制用时稳定、废弃时能在阳光照射下分解掉的光降解高分子, 同样是解决此公害的方法之一。

使高分子光降解的方法有二: 一是直接合成能光氧化降解的高分子; 另一种是往高分子材料中添加能促进光降解的试剂。前一方法为含极易吸收紫外光的醛、酮的羰基、双键等基团的聚合物, 例如乙烯-一氧化碳共聚物、苯乙烯-丙烯醛共聚物、聚对乙烯基对苯基甲酮、不饱和橡胶等在室外紫外光照一段时间后会裂解成粉。其分解机理以苯乙烯-丙烯醛为例表示如下:



后一方法为在聚乙烯、聚丙烯等聚合物树脂中加 0.05% 的光降解剂, 经 5~6 天即可降解掉。光降解剂有乙醛基水杨酸的铁、锰、钴等过渡金属盐。

但是, 从实用价值角度出发, 这些可光降解聚合物必须是使用时稳定而废弃时能迅速分解的材料。为此, 对于前一方法常采取将某些抗氧剂加到这些聚合物的主链中, 由其形成稳定的自由基而抑制氧化反应。例如, 将含位阻酚结构的单体与甲基丙烯酸甲酯和乙烯基甲基酮三元共聚, 此三元共聚物光降解速度随位阻酚含量增加而降低。后一方法则可通过调节加入的光降解剂量来实现要求, 或者将废弃聚合物浸泡在 5%~10% 的三氯丙酮或六氯丙酮的丙酮溶液中, 浸几十秒后再在室外曝晒几天, 即破碎成粉。不过这种药液有毒, 仍存在污染环境的问题。

5. 光致导电高分子

这些高分子无光照时为绝缘体, 而受紫外光照射后, 其导电性增加, 称为光致导电高分

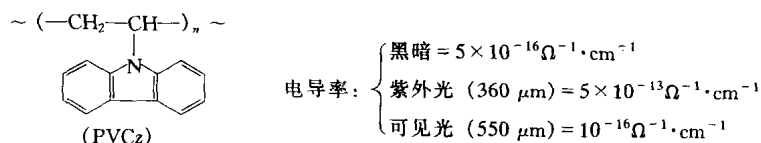
子。具有以下结构特性的聚合物都具光致导电性：

- (1) 具线型 π 共轭主链的聚合物（如聚乙炔、聚共轭二炔、聚硫脒），或具有大 π 电子系侧链的乙烯基聚合物（如聚 *N*-乙烯基吡唑，聚乙烯基茈、聚乙烯基萘）；
- (2) 面型 π 共轭聚合物（如聚丙烯腈热处理产物，菲醌聚合物）；
- (3) 稠合多环芳族化合物。

其中对聚 *N*-乙烯基吡唑 (PVCz) 研究最为深入，其光致导电机理如式 (8-59) 所示：



PVCz 吸收紫外光后处于激发态，在电场中离子化，产生自由基正离子 $\text{PVCz}^+ \cdot$ 和电子 e^- ， $\text{PVCz}^+ \cdot$ 起电荷载流子作用，电子 e^- 跳入空穴中。光照后其电导率变化如下：



由此可见，聚 *N*-乙烯基吡唑的光电性主要在紫外区域显示，为了使其光电性扩展到可见光区域，需掺杂有机染料和电子受体，以形成电荷转移复合物 (CTC)。掺杂常用的电子受体有 I_2 、 SbCl_5 、三硝基苄酮 (TNF)、四氯苯醌、四氰基乙烯等。例如 PVCz 与 2,4,7-三硝基-9-苄酮的电荷转移复合物在可见光下为优良的有机光导体，已应用于静电复印和全息照相技术。

静电复印是将此光导性聚合物涂覆于金属导电支持层上，由电晕在暗处放电使带负电 [图 8-9 (1)]，然后将要复印或要成像的物体放在光导性聚合物涂层上面，经曝光，使光照部分放电而得到静电潜像 [图 8-9 (2)]，然后喷洒带正电荷的炭粉 [图 8-9 (3)]，最后转移到负电荷的纸上，光通过的部分电阻下降而不吸附炭粉，从而得以复制或成像 [图 8-9 (4)]。此外如果将它与热塑性塑料薄膜复合，还可制得光导热塑全息记录材料。即在充电曝光后再经一次充电，然后加热显影，因热塑性塑料薄膜受热软化，受带电区放电的压力产生凹陷而成型。若用激光曝光，即为光导热塑全息记录材料。

其他聚乙烯吡唑衍生物同样具有很好的光致导电性。例如 3,6-二溴代聚乙烯吡唑

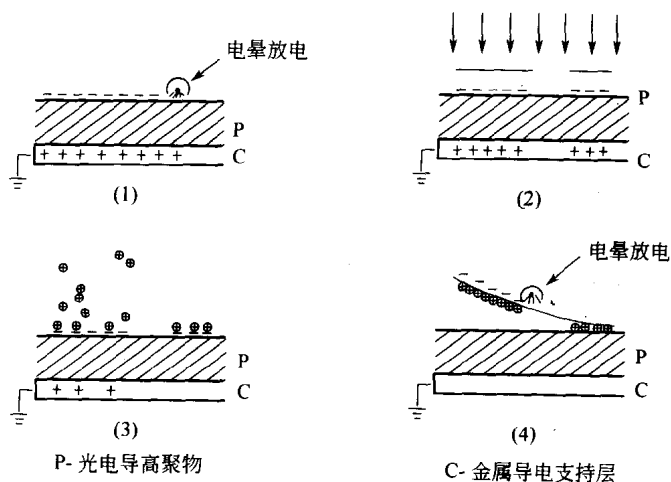


图 8-9 静电复印示意图

(48)、聚 2-乙烯-*N*-乙基吡啶 (49)。

(48)

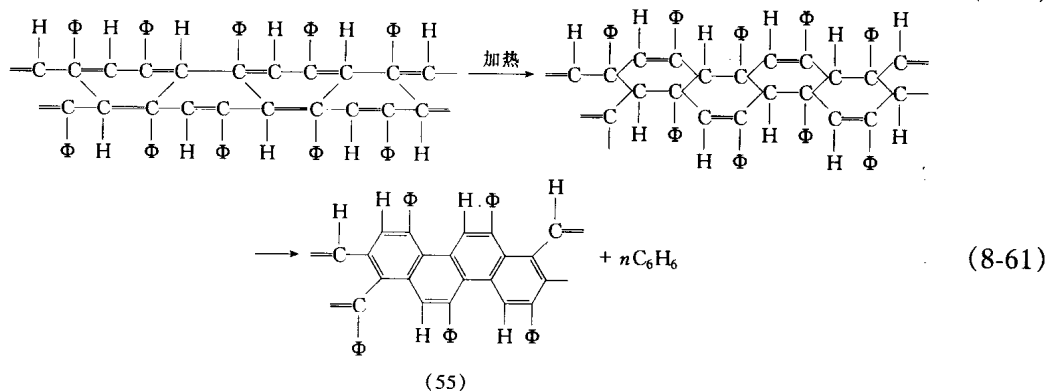
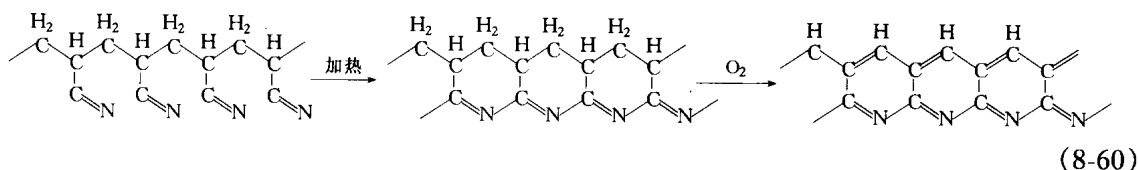
(49)

① 线型 π 共轭结构聚合物 聚乙炔 (50) 有顺式和反式异构体, 它们的电导率分别为 10^{-9} 和 $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 反式导电性优于顺式, 都为半导体, 可以作半导体器件。但高温热处理会成为焦性聚合物, 溶解性和加工性都差, 所以必须在热处理前加工成型。近年来, 采用电化学法在电场作用下电解含有如吡咯、噻吩、呋喃等芳杂环单体的溶液, 在电极表面可获得具较高电导率和机械强度的共轭高分子薄膜, 从而避免像聚乙炔那样的难加工成型性, 并且这类聚芳杂环共轭高分子在空气中比聚乙炔稳定, 更易进行化学修饰。如掺杂态的聚吡咯 (51) 膜加热到 300°C 仍具很好的稳定性, 电导率达 $15 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

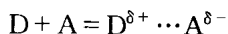
硫原子与氮原子交替排列的、金黄色的聚氮化硫 (SN) (54) 是线型共轭结构聚合物, 在室温下显示出可与水银相匹敌的电导率, 在 0.26 K 低温时电阻为零, 为超导体。

共轭体系的聚合物添加少量掺杂剂后, 其电导率猛增。常用掺杂剂为碘、溴、五氟化砷、高氯酸银等电子受体或碱金属等电子供体。聚乙炔掺杂效果最为显著, 若掺入少量 AsF_5 (掺杂剂 / $-\text{CH}=\text{CH}-$ 的摩尔比为 0.28), 可使其电导率升至 $5.6 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 猛升了 7 个数量级而成为导体。又如纯净的聚对亚苯基 PPP (52) 的电导率 $\sigma < 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是绝缘体, 但若每摩尔亚苯基链节掺杂 0.3 mol AsF_5 , 电导率可提高至 $1.45 \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 而为导体。纯净聚亚苯基硫 PPS (53) $\sigma = 10^{-16} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是优良的绝缘体, 虽然掺杂 AsF_5 后电导率仅为 $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 为半导体, 但 PPS 是第一个可溶解、可模塑又可掺杂的高分子材料, 可制成纤维和薄膜。

② 多环共轭结构 聚丙烯腈 (PSN) 纤维经热裂解、环化脱氢, 形成热塑多环共轭体系 [见式 (8-60)], 属面形 π 共轭结构。其电导率可达 $10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 而成导体。聚苯乙炔 (55) 是黑色可溶性聚合物, 其 π 电子无活性, 为绝缘体, 但经热处理, 其电阻下降; 温度愈高, 电阻值愈低, 经 700°C 热处理后, 电阻降至 $1.8 \times 10 \Omega \cdot \text{cm}$, 即电导率为 $5.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 而成半导体。这是由于热处理时发生了裂解和交联反应 [式 (8-61)] 而成为 π 共轭结构的多取代芳香环; 并析出低分子化合物。



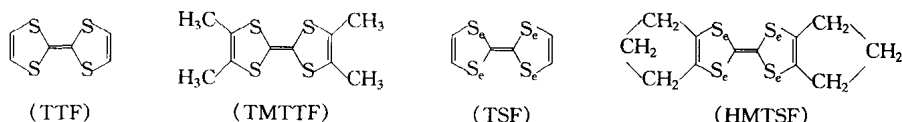
(2) 电荷转移络合物 (CTC) 这是一类通过电子部分地或全部地从供体 (D) 的最高占有轨道向受体 (A) 的最低空轨道转移而形成的分子复合物:



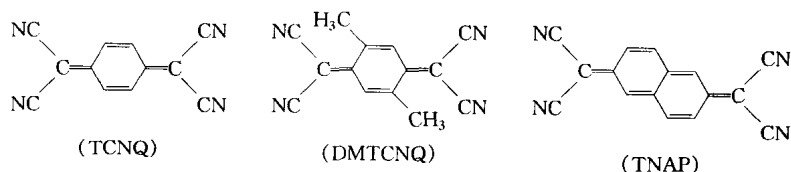
CTC 的电导率远远高于电子供体 D 或电子受体 A 分子的电导率, 这是由于电子的非定域化

使电子更容易沿着结晶中 D-A 分子叠层移动, $A^{\delta-}$ 的孤对电子在 A 分子间跃迁传导, 加之 CTC 中的 D-A 键长的动态变化促进电子跃迁, 从而导致 CTC 的电导率非常高之故。这种现象在低分子 CTC 中普遍存在。下面着重讨论的高分子供体-低分子受体的 CTC。

能形成电荷转移络合物 (CTC) 的电子供体很多, 最具代表性的有四硫富瓦烯 (TTF) 及其衍生物四甲基四硫富瓦烯 (TMTTF)、六亚甲基四硫富瓦烯 (HMTTF)、四硒富瓦烯 (TSF) 及其衍生物 TMTSF、HMTSF 等低分子化合物; 聚乙炔 (PA)、聚乙烯基吡啶 (PVP)、聚 N-乙烯基咔唑 (PVCz)、聚苯乙烯 (PSt)、聚乙烯基萘 (PVN)、聚乙烯基蒽 (PVA_n) 等聚合物。

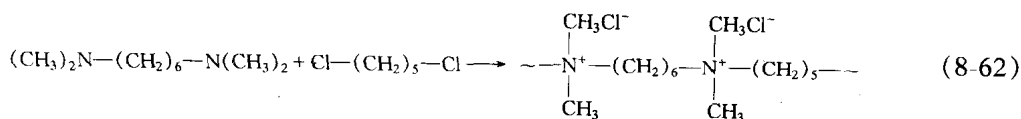


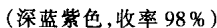
作为电子受体的最具代表性、应用最广泛的低分子化合物是 7,7,8,8-四氰醌二甲烷 (TCNQ), 还有 DMTCNQ、TNAP、硝基化合物和卤素等:



低分子的 CTC 都具有很高电导率, 例如室温下, TTF-TCNQ 的电导率达 $(4 \pm 1) \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而 HMTSF-TCNQ 则达 $(18 \pm 2) \times 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 都是导体, 故称为“有机金属”。各种高分子电子供体与上述各低分子电子受体形成的 CTC 的电导率却不能像低分子 CTC 那样全都远远高于构成它的电子供体和受体的电导率, 有的 CTC 电导率较高, 例如上述聚乙炔掺杂 AsF_5 或碘时, 实际也是形成电荷转移络合物, 其电导率猛增 7 个数量级; 而有的 CTC 电导率提高很少, 例如 PVCz 的电导率为 $1.2 \times 10^{-17} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, TCNQ 的为 $8.0 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, PVCz-TCNQ 的 CTC 如前述是很好的光致导体, 但其电导率随 PVCz 重复结构单元与 TCNQ 摩尔比变化, 当 6:1 时达最高, 为 $6.8 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 仅稍高于 TCNQ。各高分子电子供体的情况不同, 对电子迁移的影响亦不同, 对高分子 CTC 的导电机理尚需深入研究。但是, 高分子 CTC 都具有很好的成膜性、可挠性、溶解性、黏着性, 并且容易加工成型。因而具有很好应用性, 例如聚 2-乙烯基吡啶-碘 (PVC-I_2) 的 CTC 已被用做高效固体 Li-I_2 电池中的固体电解质; 当含 75%~90% 的碘时, 电导率达 $10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可用做心脏起搏器的电源。

(3) 高分子离子型盐类配合物和螯合物 将高分子聚阳离子与 TCNQ 的阴离子自由基 ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$) 构成的盐型配合物称为简单盐, 而由高分子聚阳离子与中性的 TCNQ 及 ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$) 组成的配合物称为复合盐。作为高分子聚阳离子的种类很多, 制法略有雷同。例如由 1,5 二氯戊烷与 N,N,N',N' -四甲基-1,6-己二胺反应制得的氯化 6,5-离子胺 [见式 (8-62)], 由于含离子性胺, 故这类高分子阳离子称作离子胺。





复合盐的电导率比相应简单盐要大得多,通常大 $10^4 \sim 10^7$ 数量级。例如式 (8-62) 中生成的氯化 6,5-离子胺与 $(\text{TCNQ}^{\cdot-})$ 所构成的简单盐的电导率为 $6.7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 而与其与 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ 及 TCNQ 构成的复合盐的电子率高达 $1.3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这与它们的电子传导形式有关,两者的传导分别以下面两式表示:



这类高分子盐类配合物无论是简单盐还是复合盐都是半导体，而复合盐是目前所知电阻最低的高分子半导体。但是由于其电导率除受温度、压力、聚合物类型影响外，还对聚合物的聚合度、结晶度、结构规整性、水分、空气、残存单体或催化剂等非常敏感，因而使其实际应用受到一定限制，若能完全解决其稳定性问题，则这类高分子半导体具广阔发展前景。

将金属原子引入具有螯合作用的聚合物主链中，可形成一种螯合型共轭高分子。如由均苯四腈与 CuCl_2 反应生成的聚酞菁就是这种螯合型共轭高分子 [见式 (8-66)]，室温下，其电导率在 $2.5 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。除 Cu 外，它还可以与 Be 和 Mg 螯合。



2. 高分子压电体、热电体

某些物质受外力作用产生电荷，反之，若加电压则发生形变，这种性质称作压电性 (piezoelectricity)，这些物质则称为压电体。有些物质当温度改变时产生电荷，这种性质称作热电性 (pyroelectricity)，具热电性的物质则称作热电体。压电性和热电性都是变

换能量形式的性质，因而压电体和热电体能制成能量变换元件，具有重要应用价值。压电性、热电性的强弱分别以压电率（即平均电场的形变率）和热电率（即平均温度变化的电位移）表示。

人们早已知道石英是压电体，用它制作标准时钟和超声波元件；酒石酸钾钠、钛酸钡等强介电性晶体既具压电性，又具热电性；纤维素、骨胶原等天然生物高分子也具压电性。而自 1969 年和合平司发现聚偏氟乙烯（PVDF）具有强压电性以来，由于高分子材料的廉价、柔韧、轻便、易加工成薄膜或超薄膜的优点，人们对具压电性和热电性的合成聚合物的开发及应用进行了大量的研究工作，特别是对 PVDF 及其共聚物的研究最多。目前 PVDF 仍是压电性和热电性最强的合成高分子材料，下面以其为例，简述聚合物结构与压电性的关系及其应用。

聚合物的压电性与其分子链上序列结构的规整性有关，即与头-尾、头-头或尾-尾结构的比例有关。在图 8-10 中，A 代表正常的头-尾结构单元，B、C 代表头-头或尾-尾结构，是不规整链节，B、C 造成反方向的偶极子，从而降低压电性。因而 PVDF 链规整性越高，压电率越大。可通过改变聚合条件来提高 PVDF 链的规整性，如用改性的 Ziegler-Natta 催化剂，或降低聚合温度等方法使 PVDF 中头-头结构降至 3% 以下，以获高规整度的 PVDF。

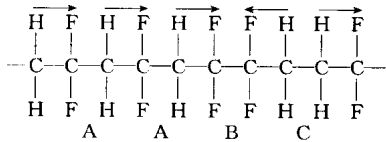


图 8-10 聚偏氟乙烯链的序列结构

对于压电性的机制，虽然还存在争议，但大多数人认为 PVDF 的压电性是晶区的固有特性，是体积化度引起的。因为实验表明 PVDF 的压电性随晶区中 β 晶型的含量增加而增强。因为 β 型晶体中，分子构象为平面锯齿形结构，平行排列近似压缩六方形晶体，从而偶极子全部向着同一方向，故压电性极强， β 晶胞具有极性。所以人们通过控制结晶条件和单向拉伸 PVDF 薄膜等方法来提高 PVDF 中 β 晶型的含量，以获压电性极强的 PVDF 薄膜。

PVDF 既是优良的压电体又是热电体，作为压电体已被应用于板、弦的振动测量和激振器、扩音器、扬声器、耳机、盒式存储器、显示器、心音计、血流计、超声波诊断装置、压力传感器等方面。作为热电体，其薄膜温度变化 1°C 能产生约 10 V 的电势，因而可以测量出百万分之一度的微弱温度变化。被用于红外线传感器的夜间报警器、火灾报警器、非触点温度计、热光导摄像管等方面。

第四节 生物医用高分子

生物医用高分子（biomedical polymer）包括医用高分子材料和高分子药物两部分。而医用高分子材料又分为机体外和机体内两种材料。凡不与机体直接接触的材料称为医疗用材料，如富氧口罩等各种医疗器械、输血用具等。凡与机体直接接触的材料称为医用材料，如人工脏器、人工血管、人工关节、假牙等。两者很难严格区分，一般统称为医用材料。

一、医用高分子材料

作为医用高分子材料必须具备纯度高、化学惰性、稳定性好、耐生物老化等性能，此外，还需有一定耐热性、易消毒性、适当强度、易加工成型等特性。对于植入体内的人工脏器还必须具有生物相容性，即无凝血现象、无排异反应、无毒、无致癌性、不会引起炎症

等。对非永久植入体内的材料，要求在一定时间内能被生物降解，降解产物对身体无害、容易排出；而对永久植入体内的材料，则要求耐生物老化性特强，各项性能衰退极缓慢。

1. 人工脏器与血液相容性

近年来，人工脏器的研究十分活跃，也获得了很大进展。当今用于人工脏器的高分子材料很多，表 8-4 列出了用于人工脏器的高分子材料。

表 8-4 用于人工脏器的高分子材料

人工脏器	高 分 子 材 料	人工脏器	高 分 子 材 料
心脏	嵌段聚醚氨酯弹性体、硅橡胶	肺	硅橡胶、聚丙烯空心纤维、聚烷砜
肝脏	赛璐玢(cellophane), PHEMA, 包覆的活性炭等	胰脏	丙烯酸酯共聚物的中空纤维 (Amicon XM-50)
肾脏	铜氨法等再生纤维素、醋酸纤维素聚丙烯腈、聚氨酯、聚砜、PHEMA 聚丙烯(血液导出口)	关节、骨	超高分子量(300 万)聚乙烯、高密度聚乙烯、PMMA、尼龙、硅橡胶
血管	聚酯纤维、聚四氟乙烯、SPEU	胆管	硅橡胶
气管	聚乙烯、聚四氟乙烯、聚硅氧烷、聚酯纤维	喉头	聚硅氧烷、聚四氟乙烯、聚乙烯
食道	聚硅氧烷	尿道	硅橡胶、聚四氟乙烯
腹膜	硅橡胶	鼓膜	硅橡胶
皮肤	骨胶原、涂有聚硅氧烷的尼龙织物聚酯纤维数层	瓣	硅橡胶、聚四氟乙烯、聚氨酯橡胶聚酯纤维
乳房	聚硅氧烷	玻璃体	硅油、MMA、聚乙烯醇水凝胶
人工血浆	羟乙基淀粉、聚乙烯吡咯酮	人工红血球	全氟烃

在生物相容性中血液相容性是最重要的，人工心脏及瓣膜、肝脏、肾脏、血管等直接与血液长时间接触，要求材质必须具有优良的抗凝血性。提高材质抗凝血性有下述几个途径：

- (1) 使人工脏器或血管等的表面光滑，可以减缓血小板、细胞在其表面黏附和凝集，从而阻滞血凝；
- (2) 调节人工脏器表面层分子的亲水基团与疏水基团的比例以提高抗凝血性；
- (3) 使表面带负电荷，因血小板带负电荷，所以它不能凝集在负电性的表面；
- (4) 在合成材料中加足量的抗凝血的肝素，并使肝素能缓慢地释放出来，从而提高抗凝血性；
- (5) 具微相分离结构的聚合物有优良的血液相容性，如线型多嵌段的聚醚聚氨酯(SPEU)有很好的生物相容性和力学性能，它是具微相分离结构的热塑性弹性体，被用于制备血管。

2. 选择透过性膜材料与人工肾和人工肺

(1) 血液净化系统的膜材料与人工肾 肾脏的功能是将血液中的代谢废物、多余的电解质和水排入尿中，排出体外。若肾脏病变，则导致尿毒症。只有使用人工肾进行血液净化，方能保住患者生命。血液净化法可分为血液透析、血液过滤、血液透析过滤、血浆交换以及血液或血浆灌流等方法。

血液透析法是让血液流过透析膜的一侧，膜的另一侧流过灭菌了的透析液，血液中的代谢废物、过剩的电解质和水透过膜进入透析液，从而血液得以净化。铜氨法再生纤维素、丙烯腈-间烯丙基苯磺酸钠共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 立体复合物中空纤维、醋酸纤维素中空纤维、乙烯-乙醇醇共聚物 (EVA) 中空纤维等均可制作成血液透析膜。要求膜

必须具有优良的血液相容性、透水性,对分子量在 500~5000 之间的尿毒性物质的透过性大,而且可使任何分子量的溶质分子透过,膜遇水时仍保持大的机械强度,安全性高。

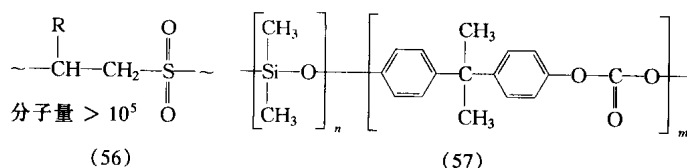
血液过滤法用超滤膜,不用透析液,只在过滤掉血液中毒性物质后适当补充体液置换液,以调节血液浓度。常用聚砜膜或中空纤维、三醋酸纤维素膜、聚酰胺中空纤维、EVA 中空纤维等作为超滤膜。

三醋酸纤维素、聚砜、聚碳酸酯、EVA 等为基材的多孔膜(孔径 0.2~0.4 μm)可用作血浆交换用的分离膜。

血液灌流法常用于肝昏迷、严重肝障碍病患者,使用包裹了包覆剂的吸附剂与血液直接接触,从血液中吸附掉有毒物质。所用吸附剂为活性炭或球形碳化树脂,包覆剂为火棉胶(即骨胶原)、再生纤维素、三醋酸纤维素、亲水性聚丙烯酸型树脂等。

(2) 氧富化膜与人工肺 医疗中常有暂停心脏活动、进行心脏手术的事,此时需用体外人工心肺装置代行其功能。呼吸功能不良者需辅助性人工肺供氧。人工肺有两类,一类是氧气直接与血液接触的气泡型人工肺,其价廉,但是易溶血、损伤血液,仅能使用数小时;另一类是体外膜型人工肺(ECMO),气体通过薄膜与血液交换氧和二氧化碳,可连续使用数日。膜型人工肺的优点是容易小型化、可控制混合气体中特定成分的浓度、运转时省能源。它又可分为膜型层积式、螺旋管型和中空系型。

人工肺用的膜要求气体透过系数 P_M 大;氧透过系数 P_{O_2} 与氮透过系数 P_{N_2} 的比值 P_{O_2}/P_{N_2} 也要大,两者综合性能要好,则有利于人工肺的小型化;此外要求有优良的血液相容性、机械强度、耐灭菌性好等。目前已商品化的富氧膜有硅橡胶(SR)、聚烷基砜[PAS(56)]、聚(硅氧烷-碳酸酯)(57)等。SR 与血液相容性好,但抗张强度差;在硅橡胶中加 SiO_2 后再硫化制成的增强硅橡胶 SSR 抗张强度大,但血液相容性差;将 SSR 与 SR 复合成膜,SR 侧与血液接触,SSR 侧与空气接触,这样既保持优良的血液相容性又具很好的膜强度。也可用聚酯、尼龙织物或无纺布来增强 SR 膜。PAS(56)膜的氧气和二氧化碳的透过系数都较大,血液相容性也好。聚(硅氧烷-碳酸酯)(57)膜能将空气富化成含氧量为 40% 的空气。另外微孔性聚丙烯膜、聚四氟乙烯膜,利用微孔可使空气富氧化。如以微孔聚丙烯膜为支撑膜,在与血液接触一侧涂上极薄的 PAS 层,则成血液相容性与透气性皆优良的富氧膜。用富氧膜材料做成口罩,可使哮喘病、心脏病患者呼吸到富氧的空气而减轻病状。



目前上述这些人工脏器有的尚不能置于体内,如人工肾。有的虽然可以置于体内,但真正完全替代生物体的脏器还有很长的路要走。混合型(hybrid type)人工脏器的开发现已获得很大进展,这是把酶和生物细胞固定在高分子材料上,制备有生物活性的人工脏器的方法。如在空心纤维的外侧培养胰岛细胞,内侧进行血液循环,胰岛细胞隔着膜壁感知纤维管内的血糖浓度后,分泌胰岛素的人工胰脏。又如在人工肾上固定上脲酶、谷氨酸脱氢酶、葡萄糖脱氢酶等,使血液中的代谢产物尿素在酶催化下转变成氨,并在酶促下与 α -酮戊二酸反应成谷氨酸,这种混合型人工肾的功能比一般解毒用的人工肾要高一级。

3. 眼科材料

(1) 隐形眼镜、人工角膜材料 校正视力的隐形眼镜(又叫接触眼镜)分软、硬两种。

由于是装配在角膜上，因而对隐形眼镜材料要求严格。因角膜上无血管组织，角膜是通过泪液层直接从大气中吸入氧气进行新陈代谢作用，因而要求隐形眼镜具有良好透气性，否则因缺氧引起代谢减慢而导致眼浮肿。适当减小镜片直径，减少对角膜的覆盖面积，使边缘部分角膜加强吸氧、辅助代谢。此外还要求材料中尽可能不残留单体、引发剂、增塑剂等中、低分子化合物，以免刺激眼睛，材料耐老化性、耐候性、耐试剂性要好，具一定亲水性，便于清洗等。对人工角膜的要求基本上与隐形眼镜相同。

作为硬片材料主要是 PMMA，其次还有聚甲基丙烯酸硅烷酯 (PSIMA + α)、醋酸丁酸纤维素 (CAB)。软片材料主要为聚甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)，含水聚乙烯基吡啶 (PVP) 和聚丙甲基硅氧烷等也少量应用。

(2) 玻璃体和晶体 目前用聚乙烯醇水凝胶、硅油等作为眼球内玻璃体的代用品。用甲基丙烯酸甲酯作为眼球内晶体的代用品。

4. 人工关节、人工骨和医用黏合剂、缝合线

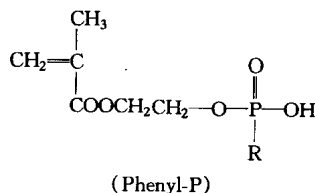
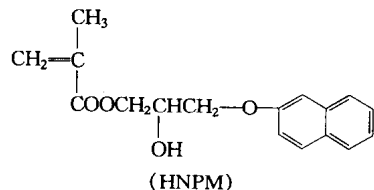
过去用完全金属制的人工关节，患者使用有痛苦之处，后改为金属骨和聚四氟乙烯等为宽骨臼组成的人工关节，仍存在金属耐磨性和耐腐蚀性问题。现在金属部分改用耐磨耐腐蚀性优良、对生物体无活性的陶瓷，塑料部分采用耐磨性优异的超高分子量的聚乙烯 (UHMWPE，分子量约 300 万)，其砂磨耗指数仅为 HDPE 或尼龙的 1/5 ~ 1/10。这种陶瓷骨-UHMWPE 人工臼组成的人工关节能够长时间地使用。

医用黏合剂在医疗中用途广泛，例如骨折的黏合、人工关节与生物骨之间的固定、牙齿的修补、组织界面间的黏合、制止术后缝合处微血管渗血等。可作为医用黏合剂的材料有：

(1) α -氰基丙烯酸酯 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$) 是一种瞬时黏合剂。医用黏合剂一般用 α -氰基丙烯酸丁酯，它对不同材质都有优良的黏合力，而且黏合速度快，不仅作为组织黏合剂，而且可作家庭用瞬时黏合剂。

(2) 由 PMMA 和其单体 MMA 调成糊状，加 BPO 和对-N,N-二甲基甲苯胺 (DMT) 构成的氧化还原引发剂后，填入骨与人工关节连接处，十分钟即可固化，固定住骨和人工关节。

(3) 单体 HNPM 和 Phenyl-P 分子中同时含亲水基和疏水基；对齿质有黏合性又有生物相容性，使用时让单体充分地渗入牙组织，而后聚合，起黏合、粘接作用。这两种单体都已在牙科手术中实际应用，HNPM 用于牙矫正时黏合，Phenyl-P 用于粘接。



聚乳酸和聚羟乙酸制成的外科缝合线，在体内保持一定时间后，能降解为可被机体吸收的乳酸和对身体无害的羟乙酸而排出体外。

二、高分子药物

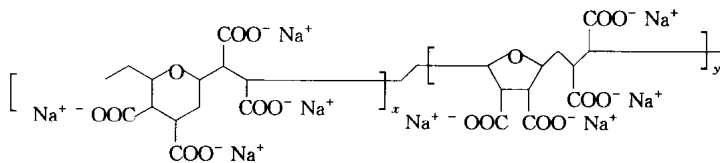
高分子药物大体上可分为两大类，一类是只有整个高分子链才呈现医药活性，称药理活性的高分子药物；另一类是以高分子为载体，将具药理活性的低分子化合物通过共价键或离子键与高分子结合，或者通过包埋、吸附等方法载于高分子中。目前后者用得较多。与低分子药物相比，高分子药物具有长效、缓释、靶向给药、降低毒性与副作用、提高药理活性等

优点。下面将以实例介绍这两类高分子药物和其优点及原理。

1. 药理活性的高分子药物

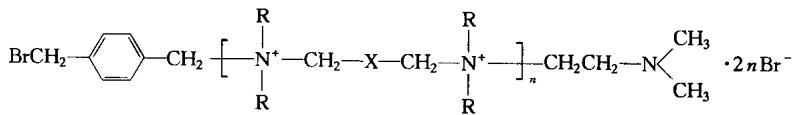
这类药物品种不太多，多系离子型聚合物。阳离子聚合物和阴离子聚合物具有各种药理活性。阳离子聚合物具有杀菌性、抗病毒性、对癌细胞有抑制作用，季铵盐结构的阳离子聚合物具很强的镇痉挛作用。阴离子聚合物能产生广谱的免疫活性，诱导产生干扰素，改进网状内皮系统的功能，具有免疫佐剂、抗病毒、抗肿瘤的活性。

合成阴离子聚合物中，二乙烯醚与顺丁烯二酸酐交替共聚物(58)是抗癌药。它毒性低、有广泛的生物活性，能抑制多瘤病毒，有持续抗肿瘤活性，这与它能活化巨噬细胞密切相关。



(58)

合成阳离子聚合物中有如下面的季铵结构的阳离子聚合物 (59) 是很强的镇痉挛药。这类药的药理活性的持续时间比相应低分子的长 11~18 倍, 但是其活性结构和聚合度对药理活性和毒性影响很大。例如, 式中 R 为甲基、X 为亚苯基、 $n = 30$ 时, 其作用强度比相应低分子的高 100 倍, 但毒性也提高 33~19 倍。而将 X 改为 $-(CH_2)_8-$ 、 $n = 37$ 时, 则其作用强度比相应低分子的低 4 倍、毒性降低一倍。

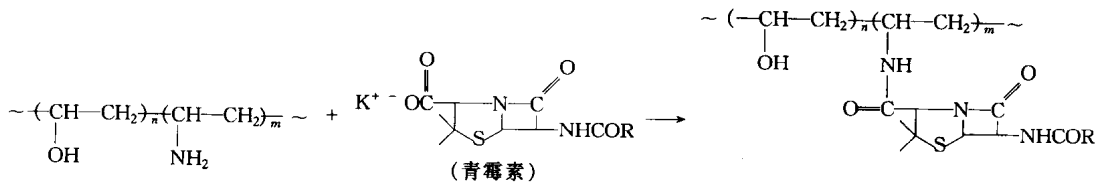


(59)

2. 高分子载体药物

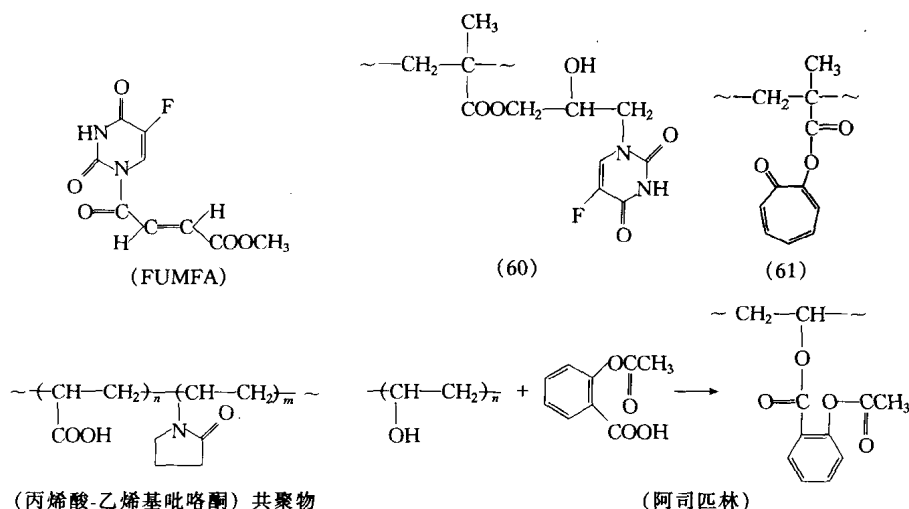
高分子载体药物种类很多，现列举一些重要实例于下。

(1) 抗生素类低分子药物的高分子化 低分子抗生素类药物, 在血液中停留时间短, 易排出体外, 而且一次注入机体内剂量有限, 否则产生极危险的副作用, 因而给患者带来不便。通过将它们载到高分子上则可解决此问题。如利用青霉素分子中所含的羧基、氨基与乙烯醇-乙烯胺共聚物反应而键接到聚合物链上 [见式 (8-67)], 进入体内。在体内, 结合的键逐渐断裂, 青霉素分子进入血液, 使药效延长 30~40 倍。最后载体聚合物被排出体外。用丙烯酸和乙烯基吡咯酮的共聚物与青霉素成盐, 使稳定性和药物长效性更好, 而且水溶性的聚乙烯基吡咯酮本身无毒, 有良好的生物相容性。



(8-67)

又如式(8-68)所示,阿司匹林(aspirin)与聚乙烯醇进行熔融酯化使高分子化。与聚乙烯醇结合了的阿司匹林的抗炎和镇痛活性比低分子的阿司匹林更长效。



(8-68)

(2) 抗癌药物高分子化 例如 5-氟嘧啶是具有较高抗癌活性，但副作用大。通过其与甲基富马酰氯反应制得可聚合的单体 (FUMFA)。FUMFA 的均聚物或共聚物都可缓慢释放出 5-FU 而具抗癌活性，并因高分子化而抑制住副作用、降低毒性和提高药理活性，同时增长药效。通过大分子反应能将 5-FU 载于 α -甲基丙烯酸环氧丙酯 (60) 上，亦达到与 FUMFA 均聚物同样的效果。芳庚酚酮载于聚甲基丙烯酸上的聚 2-甲基丙烯酸芳庚酚酮酯 (61) 具有抗病毒和抗癌作用，也因高分子化而大大提高了药理活性。

(3) 为实现靶向给药而高分子化 口服或注射低分子药物难以达到只对某些脏器或部位的病变起作用而不影响其他组织，而通过药物微胶囊化能制备出适用于不同部位的药物。例如将治肠炎的低分子药物置于苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物制备的微胶囊里，这种微胶囊在胃内酸性条件下不溶，药物不会释放出来，而进入肠中的碱性环境中，随微胶囊慢慢溶解，药物缓缓释放，实现靶向给药，提高了药效、降低了副作用。又如用硅橡胶胶囊包裹天然女性激素孕甾酮，可以直接植入子宫，激素持续均匀释放，阻止卵子黏附在子宫内，避孕有效期可长达一年。

又如聚乳酸本身无毒、无炎症和过敏反应，在体内可降解成无毒的乳酸，降解速度随环境的条件变化。在 0.1 mol/L NaOH 中的降解速度是在同浓度盐酸中的 2 倍，在含脂酶的人工肠液中比不含脂酶的人工胃液中降解速度快 7 倍。用它为载体包埋抗癌药，使药物定位释放、缓释、大大降低给药次数和毒性，提高了疗效。

许多农药高分子化后，实现了缓释，减少了施药次数和药物流失，可降低毒性减少公害，提高植物病虫害的防治效果。

参 考 文 献

- 1 夏炎主编. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2001. 248
- 2 张兴英主编. 高分子化学. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 292
- 3 日本高分子学会高分子实验学编委会. 李福绵译. 功能高分子. 北京: 科学出版社, 1983. 28, 106, 420
- 4 陈义镛. 功能高分子. 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 124, 284, 401, 480
- 5 余学海, 陆云编. 高分子化学. 南京: 南京大学出版社, 1994. 395
- 6 李绍雄等. 海水淡化. 1980, (2): 68
- 7 Kanede K. et. al. J. Org. Chem. 1981, 46: 2356

- 8 Wegner G. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1982, 20: 361
- 9 钱人元. 高分子通报. 1982, (4): 295
- 10 周其凤, 胡汉杰主编. 高分子化学. 薛奇, 万晓波编. 芳杂环导电高分子的电化学聚合. 北京: 化学工业出版社, 2001. 96
- 11 土田英俊. 高分子. 1982, 31 (4): 295
- 12 三尾武志. 高分子. 1982, 31 (4): 298

第九章 高分子的成型加工

高分子的成型加工, 广义上应该包含用化学方法使高分子改性的内容。但因篇幅限制, 本章主要对高分子结构材料——塑料、橡胶、纤维的赋型过程加以解说, 其余则稍加简介或省略。为适应使用目的, 高分子材料必须赋予各种形状, 这就需借助加热、加溶剂、加增塑剂等手段, 使物料具有流动性、可塑性, 而后进行成型加工。纤维、薄膜等由于高分子链可一维或二维取向而成为各向异性材料, 对于需要利用各向异性性质的用途, 通常采用固态下冷拉伸操作来实现要求。无论采取何种成型方法, 都需要充分考虑赋型工艺条件与高分子材料相转变温度之间的相互关系, 同时需充分了解通过成型加工后达到所要求的宏观性能与材料的微观结构之间的关系, 这两者都是赋型时所需考虑的重要问题。

第一节 塑料的成型加工

塑料是指玻璃化温度高于室温的高分子树脂, 或以高分子为基体, 加上各种助剂配制而成的可用于塑制各种制品的材料 (或称母料), 它可以呈粒状、粉状或者溶液等状态。

一、塑料的分类

塑料按用途可分为通用塑料和工程塑料两大类, 前者主要用于日常生活用品、包覆、包装和装饰材料以及某些仪器仪表的零部件等, 是一类用途广泛、价低而量大的塑料, 因而称作通用塑料, 如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、酚醛塑料和氨基塑料等归为此类; 后者则具有优良力学性能和尺寸稳定性, 可代替金属作为结构材料, 能用以制备机械零部件, 故称工程塑料, 如 ABS 树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、聚甲醛、聚四氟乙烯、聚砜、聚苯醚等。但两类并无严格区分界线, 如 ABS 虽划入后者, 亦常作为前者使用。

塑料若按加工条件下的流变性质可分成热塑性塑料 (thermoplastic plastics) 和热固性塑料 (thermosetting plastics) 两大类。前者加热可流动, 冷却后变硬, 即固化, 并且这一过程是可逆的。一般说, 热塑性塑料柔韧性较大, 刚性和尺寸稳定性较差。聚乙烯、ABS 等线型或支化型聚烯烃、聚酰胺等线型缩聚物皆属此类型。热固性塑料的原料为分子量较低的线型或支化型预聚体 (或单体), 通过加热或因分子量低本来就具流动性而被挤入模具, 在成型中, 通过预聚物本身或与固化剂发生交联反应而固化。由于固化成体型聚合物后再无法反复成型, 所以这类塑料刚性较高、耐热和不易变形。酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂、不饱和聚酯等皆属该类型。这两类塑料在成型过程中的物理和化学行为不同, 所以成型方法和工艺亦有所不同。

二、塑料的组成

塑料的主要成分为高分子材料, 大多为合成树脂。次要成分各种添加剂, 如填充剂、增强剂、增塑剂、固化剂、润滑剂、发泡剂、着色剂、稳定剂、抗静电剂、结晶调节剂等。加添加剂是为了改善塑料成型加工性、提高制品使用性、降低成本及利于环保等目的。加什么添加剂, 加多少量完全取决于对塑料制品的性能要求和所选用的高分子性能。

1. 高分子材料

作为塑料基体的高分子材料主要为合成树脂, 在塑料中约占总质量的 40% ~ 100%。虽

然添加剂有时也能大幅度地改变塑料的某些性能,但是合成树脂仍是塑料基本性能的决定性因素。例如聚苯乙烯塑料耐热性远低于人造象牙,就是因聚苯乙烯的 T_g 大大低于体型的脍胺树脂的 T_g 之故。关于高分子性能以及其与结构的关系在第四章中已讨论。

2. 填充剂和增强剂

填充剂又称作填料,其主要起增量作用,以降低塑料成本,但对塑料也有一定的改性效果,如提高硬度、改进耐热性和尺寸稳定性、降低成型收缩率和热膨胀率以及改进耐燃、耐腐蚀性、电绝缘性和成型性。有些填料还可赋予塑料导电性、导热性和装饰性。

填料种类繁多,常用的无机填料有碳酸钙、高岭土、滑石粉、石英粉、炭黑、氧化锌、石棉粉、石墨粉、云母和铜、铝、锌等金属粉末等;有机填料有木粉、谷粉、纸片、塑料粉末、中空塑球、橡胶粉末、再生淀粉等。填料大都是粉状和粒状物质,与高分子基体之间的界面相互作用力较小。

增强剂或称增强材料是一类与高分子基体之间的界面相互作用力大、可大大提高塑料力学性能的纤维状物质。增强材料主要有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、陶瓷纤维和有机纤维等。其中应用最广的是玻璃纤维。玻璃纤维的直径越细则强度越高、扭曲性越好。因为直径越细,玻纤表面裂纹少而且细,所以其拉伸强度增高。增强塑料常选用的玻纤直径为 $6 \sim 15 \mu\text{m}$,其拉伸强度达 $980 \sim 2940 \text{ MPa}$,密度较轻约 $2.5 \sim 2.7 \text{ g/mL}$,是弹性体,且耐热性高、不吸湿。由玻纤或其织物制得的玻璃纤维增强塑料,由于力学强度接近甚至超过钢材,故而俗称“玻璃钢”。用作玻璃钢的合成树脂主要为不饱和聚酯、环氧树脂、酚醛树脂及聚硅氧烷树脂。

碳纤维、硼纤维、陶瓷纤维则是具特殊性质的高级增强材料。

由于聚合物基体是非极性的有机物,而大多数无机填料或增强材料是极性物质,两者相互作用力弱,通常用表面处理剂(偶联剂)处理填料和增强材料,可使它们能与聚合物树脂均匀而紧密地结合在一起。

3. 增塑剂和固化剂

增塑剂是一些高沸点、难挥发的液体或者低熔点固体物质。增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子链间次价键的相互作用力,降低聚合物分子链的结晶倾向和熔融温度,从而增加聚合物的流动性,使塑料容易成型加工,并使塑料的硬度、模量、软化温度和脆化温度下降,而伸长率、曲挠强度、柔韧性和弹性提高。

使用增塑剂不但解决了一些聚合物难以成型加工的问题,而且扩大了聚合物的使用范围。例如,聚氯乙烯由于分子链间的极性作用,使其熔融温度高,熔体黏度大,并且高温下易发生侧基(氯)脱落、聚合物变质问题。而采用加增塑剂方法,不但使聚氯乙烯可以成型,而且实现了聚氯乙烯改性。不但可加工出板、棒、管等硬质聚氯乙烯制品,还可生产出薄膜、软管等软质聚氯乙烯制品。可以说,聚氯乙烯工业的发展和增塑剂的发展密切相关。聚烯烃中聚氯乙烯成型加工中所用增塑剂量最大。

增塑剂必须能与聚合物很好混溶,并要求无色、无毒、无嗅、挥发性小、耐久性好、耐老化、耐霉菌、有一定阻燃性等。增塑剂类型很多,低分子量的液体型增塑剂有邻苯二甲酸酯类、二元脂肪酸酯类、磷酸酯类、环氧酯类等,其中以邻苯二甲酸酯类为主,用量最大,但有一定毒性,已开发了无毒的丁三羧酸三丁基酯、丁三羧酸酯等部分取代邻苯二甲酸二辛酯。高分子增塑剂发展也很快,如低分子量的脂肪族聚酯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚己内酰胺等。它们的共同特点是无挥发性、无毒性。增塑剂用量根据所需制品性能而定,如制软

质聚氯乙烯塑料，加入的增塑剂量占聚氯乙烯树脂的 30%~70%。

热固性塑料中往往加固化剂（或称交联剂），它能使线型或轻度支化的预聚物转变成体型结构。固化剂可直接参加交联反应，或者起催化交联反应的作用。固化剂类型也很多，必须依据固化反应类型、条件以及制品性能要求进行选择。例如不饱和树脂选择适当的 α -烯烃和自由基引发剂为固化剂；环氧树脂则用多元胺类或酸酐为固化剂。

4. 其他助剂

润滑剂是提高塑料成型加工性能、改进制品表面特性的一类添加剂，它包括脱模剂、爽滑剂、防黏剂、平滑剂、光泽剂等。脂肪酸皂、脂肪酸、石蜡、甘油、硅油等可在模具内表面形成一层薄膜，防止塑料黏附于模具，亦具防黏、爽滑作用，可称作脱模剂或称为润滑剂；高级脂肪醇、亚乙基双脂肪酰胺等可降低聚合物分子间界面摩擦，是起平滑作用的润滑剂；低分子量聚乙烯、无规聚丙烯、卤代烃、白色矿物油等也可作塑料润滑剂。

塑料绝大多数为电的绝缘体，因摩擦等会产生静电，需加抗静电剂予以消除。常用的抗静电剂有炭黑、有机酸、过氯酸、季铵盐、甘油、山梨糖醇、聚氧化乙烯加成物、丙胺酸盐、磺酸盐、聚丙烯酸衍生物等，加入量通常低于 5%。

为使塑料多色彩、鲜艳，在塑料中加着色剂。着色剂为颜料、染料、珠光剂、荧光剂等。

制作泡沫塑料需加发泡剂。使用较多的化学发泡剂是偶氮二异丁腈、偶氮二甲酰胺，碳酸铵等，它们受热分解释放出气体。低沸点溶剂及压缩空气和氮气常作为物理发泡剂。

此外，有些塑料中还加阻燃剂、增白剂、防霉剂、结晶调节剂等。总之，可按制品要求选择添加剂的品种。

三、塑料的成型方法

热塑性塑料和热固性塑料在成型加工过程中的物理、化学行为不同，因而它们的成型方法也有所不同。塑料的成型方法主要有注塑成型、挤出成型、压延成型、吹塑成型、模压成型、层压成型、浇铸成型和传递成型。有的适合热塑性塑料，有的适合热固性塑料，有的则对两者皆适用。

1. 挤出成型

挤出成型又称挤压模塑或挤塑，是借助螺杆或柱塞的挤压作用，使受热熔化的塑料在压力推动下，强行通过口模而成为具有恒定截面的连续型材的一种成型方法。能生产管、棒、丝、板、薄膜、电线电缆的包覆物等，还可用于塑料的塑化造粒、着色、共混等方面。挤出成型在塑料成型中占的比例最大，几乎可用于所有热塑性塑料的成型，个别热固性塑料也能用它成型。其最大特点是可连续化、自动化生产，效率高，操作简便，适用面广。

挤出机分螺杆式和无螺杆的柱塞式、流体动力式和辊筒式。柱塞式挤出机比较古老、不能连续挤出，已被淘汰。现主要用螺杆挤出机，它又分立式和卧式，卧式中又有单螺杆和多螺杆之分。这里仅介绍单螺杆挤出机。单螺杆挤出机的结构示意图于图 9-1。可以分为挤出、传动、加热冷却三个部分。其中挤出部分由螺杆和料筒组成，是挤出机工作的“心脏”部分。而后两部分则分别保证螺杆工作中所需的扭矩、转速和塑料能在所设温度下均匀地挤出。

粒状或粉状塑料原料经料斗连续进入料筒，通过螺杆的旋转被送往前端，物料由于料筒外加热套的加热和挤送过程中自身摩擦生热而熔融。熔融物料到达挤出机前端通过滤板和滤网进一步加压，使充分熔融、均匀塑化后平稳地进入口模而成型。

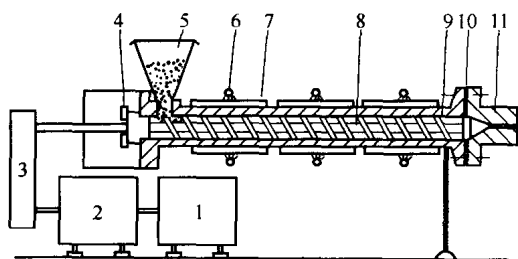


图 9-1 单螺杆挤出机结构示意图

- 1—电动机；2—变速箱；3—传动机构；
4—止推轴承；5—料斗；6—冷却系统；
7—加热器；8—螺杆；9—料筒；
10—粗滤板及滤网；11—机头口模

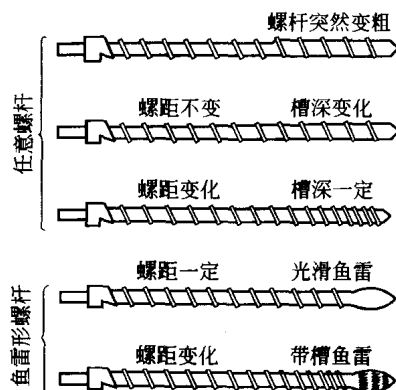


图 9-2 单螺杆挤出机的螺杆类型

螺杆是挤出机的关键部件，有各种类型（图 9-2），根据加工的塑料特性选择其类型。



图 9-3 螺杆的基本结构

用于聚乙烯成型的螺杆的基本结构如图 9-3 所示，根据功能分为三段：后部为进料段、中间为压缩段、前部为计量段。进料段的作用是让料斗中的塑料不断进来，并使受热前移，在此段的物料仅部分熔化，仍为固态。压缩段起压实塑料作用，在该段塑料成为夹带空气的熔融体，此段螺槽逐渐缩小，以利于塑料升温熔化。计量段的作用是进一步均匀塑化熔体，并定压定量地将熔体由机头挤入口模。挤出机内沿螺杆压力上升状况如图 9-4 所示，压力分布随口模内阻力大小而变化。表 9-1 汇集了一些合成树脂挤出成型的条件。表中的压缩比是指最靠近料斗的那节螺槽的容积与螺杆前端一节螺槽的容积之比值。

2. 注塑成型

注塑成型又称注射模塑或注射，是将热塑性树脂加热熔融后注射到预先闭合了的模具内成型的方法。注塑成型的优点是能一次成型外观复杂、尺寸精确、带有嵌件或空芯结构心塑料制品；生产效率高，易于自动化，主要适用于热塑性塑料成型。

图 9-5 表示了塞柱式注塑机的主要部件和成型操作概况。首先将可动模合到固定模上，模具紧密合拢后，物料从料斗进入，被塞柱往前推送，同时物料受包在加热筒外围的带形加热器加热而开始熔融，当物料通过分流梭时，由于被突然扩展而更易接受热量，

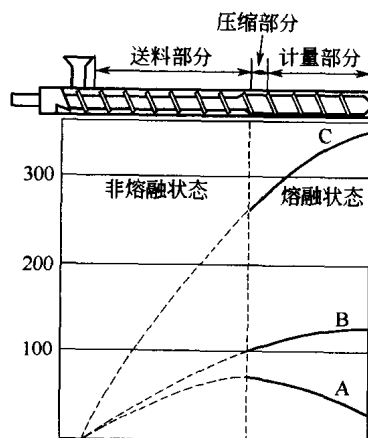


图 9-4 挤出机内沿螺杆的压力分布状况示意图

- A—口模内阻力小；B—口模内阻力中；
C—口模内阻力大

表 9-1 一些合成树脂的挤出成型条件

螺 杆 形 状	树 脂	压 缩 比	口模中的树脂温度/℃
棒锤形,螺杆突然变粗	醋酸纤维素	4:1	199~221
螺距恒定,槽深渐减	聚乙烯	4:1	150~260
棒锤形,螺杆突然变粗	氟树脂	2:1	304~310
螺距恒定或螺杆突然变粗	聚酰胺	3.5:1	238~252
螺距恒定或螺杆突然变粗	聚氯乙烯	2:1	149~204

续表

螺 杆 形 状	树 脂	压 缩 比	口 模 中 的 树 脂 温 度 /℃
螺杆突然变粗	聚甲醛	3:1	199~210
螺距恒定或螺杆突然变粗	聚苯乙烯及其共聚物	3:1	193~204
棒锤形,螺距恒定	甲基丙烯酸树脂	2:1	182~216
螺距恒定,槽深变化	聚碳酸酯	2:1~4:1	254~354

熔融加速,到达喷嘴附近时,已成为可充分流动的状态,易被注射进模具的模腔中形成制品形状,经冷却,卸开模具而获制品。

注塑机有多种类型。图 9-6 示出了三种类型的注塑机,(a)分流梭式圆筒型注塑机,这种类型使用最为普遍,以塞柱推送物料;(b)螺杆式圆筒型注塑机,螺杆在圆筒中不仅起压送物料作用,还起搅拌混炼作用,使树脂均匀地熔融;(c)具有预塑化装置型式注塑机,物料熔融与注射分别在两个圆筒内进行,适合大容量注射,工作效率高。

注塑成型中成型温度、压力和成型周期被称作控制工艺条件的三个原则,是决定制品好坏的关键。温度是指料筒温度、喷嘴温度和模具温度,料筒一般分为三至四段分别加热,温度逐级升高以防止熔体发生“流延”。由于物料快速通过喷嘴会因摩擦发热,为防喷嘴处物料“流延”,喷嘴温度应稍低于料筒温度。模具温度根据塑料品种和制品厚度控制,以防制品出现凹痕、内应力裂纹和控制结晶。

注塑压力取决于塑料品种和模具结构及浇口尺寸和注塑温度。图 9-7 表示从塞柱开始向前推动起至模具冷却后打开为止的时间内,模具内压力随时间的变化情况。图中 A 段表示塞柱开始运动,但物料尚未进入模具这段时间,模具内压力为零。B 段表示物料充入模具至满的几秒时间内压力上升情况。C 段表示模具内充满物料后加压的时间。D 段为强制向模具内注射物料至塞

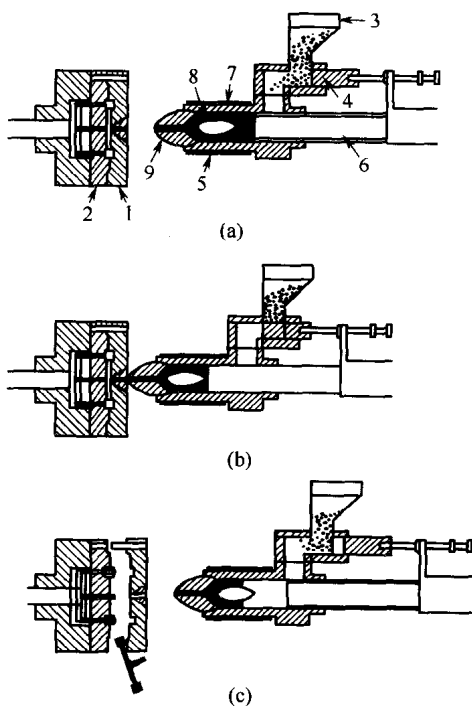


图 9-5 塞柱式注塑机及生产操作过程

- 1—固定模; 2—可动模; 3—料斗;
4—推料塞柱; 5、7—加热器;
6—塞柱; 8—分流梭; 9—喷嘴

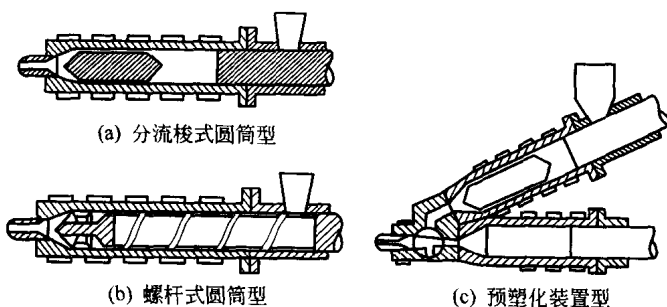


图 9-6 三种类型的注塑机

柱开始后退时间,即保压时间(十几秒至几十秒)内压力变化情况。E和F则表示随塞柱后退和模具内制品冷却使体积收缩的这段时间内,模具内压力下降情况。打开模具的瞬间,模具内残留的压力称为残留压力。保持正常模内压力-时间关系,对保证制品质量至关重要。同时,成型周期中,充模时间、保压时间和冷却时间的长短,对制品质量起着决定性作用。

为提高聚合物的流动性和减少弹性形变,通常成型加工温度都比聚合物的黏流温度 T_f

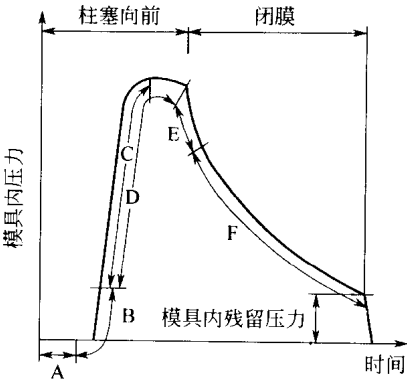


图 9-7 注射成型时模具内压力-时间关系

要高。但太高,流动性太大不利成型,并有引起聚合物分解的危险。所以,成型加工温度必须选在黏流温度和分解温度之间,两者相差越大越利于成型加工。表 9-2 汇集了十几种合成树脂注塑成型及压缩成型的条件和成型时的收缩率以及一些热塑性树脂的黏流温度。特别要提一下聚氯乙烯塑料注塑成型问题。聚氯乙烯由于容易受热发生侧基脱落,放出氯化氢,不仅本身变质,同时腐蚀成型设备。因而要求聚氯乙烯塑料注塑时,必须遵从下列条件:①作为原料的聚氯乙烯的分子量只能为 5 万左右,并且为直链型,为易流动的塑料;②注塑压力尽可能地大;③使用附带挤出机的注塑机,预先将聚氯乙烯塑料在挤出机中均匀地加热混炼后,再将这种熔融

物输至注射圆筒,由塞柱压入模具内。

表 9-2 一些合成树脂注塑成型及压缩成型的条件

树 脂	熔融温度/℃	注塑成型		压缩成型		收缩率 /(cm/cm)
		温度/℃	压力/MPa	温度/℃	压力/MPa	
酚醛树脂	—	—	—	132~160	13.8~34.5	0.010~0.012
脲醛树脂(含 α 纤维素)	—	—	—	135~177	13.8~55.1	0.006~0.014
蜜胺树脂(含 α 纤维素)	—	—	—	138~188	10.3~55.1	0.006~0.015
硅树脂(含玻璃纤维)	—	—	34.5~689.4	149~177	6.8~34.5	0~0.005
偏氯乙烯树脂	—	149~204	68.9~206.7	104~177	1.8~34.5	0.005~0.025
聚甲基丙烯酸甲酯	—	193~254	68.9~137.9	149~191	13.8~27.6	0.002~0.006
聚苯乙烯	112~146	163~315	68.9~206.7	129~204	6.9~68.9	0.001~0.005
高压聚乙烯	80~110	149~260	55.1~103.5	135~149	1.37	0.020~0.050
聚三氟氯乙烯	208~210	227~288	137.9~275.8	230~260	3.4~34.5	0.005~0.010
聚氯乙烯	165~190	154~204	137.9~275.8	177~204	10.3~13.8	0.002~0.004
尼龙	220~264	243~382	68.9~172.4	—	—	0.015

3. 压缩成型

压缩成型又称模压成型或压塑成型,是将粉状、粒状、碎屑状或纤维状塑料物料放入预热了的阴模模槽内,合上阳模后,通过加热使物料熔融,再加压使物料充满模腔,形成模腔相应模制品形状。对于热固性塑料,需进一步升温 and 加压以使完成交联反应而固化;对于热塑性塑料,则冷却使固化,脱模而获制品。也有先将原料在室温或低于 90℃ 条件下预压成具有一定质量和形状的锭料或片料,再放入阴模的。这样可减少塑料成型时的体积,利于加料操作,提高传热速度和缩短模压时间。压塑成型法历史最悠久,是热固性塑料的主要成型方法,也可用于热塑性塑料的成型。由表 9-2 可见,对于热塑性塑料,压缩成型的温度和压力比注塑成型要低些。

按加热方式，压缩成型又分间接加热和直接加热两种类型。如图 9-8 所示，间接加热式设备简单，压机上带上、下两个热盘，由它们将热量传递给模具，但热效率低；而直接式热效率高，但设备较前者复杂。

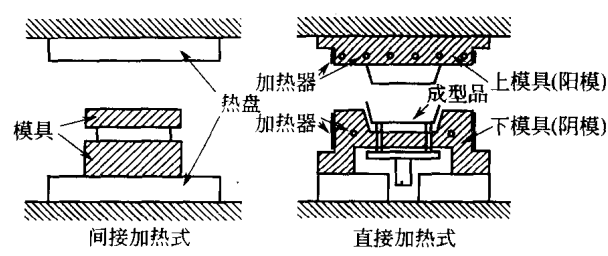


图 9-8 压缩成型法

4. 压延成型

压延成型是将热塑化的塑料通过一系列可加热的相向转动的辊筒间隙，使物料受挤压和延展作用而成为具有一定厚度和宽度的表面光洁的片状材料的一种成型方法，是生产塑料片材、薄膜、人造革等的主要方法。由于压延成型是开放式操作，辊筒的温度难以升得太高，因此，这种成型法适宜软化温度较低的热塑性非晶态聚合物，如聚氯乙烯 (PVC)、ABS、改性聚苯乙烯等聚烯烃，尤以 PVC 及其共聚物应用最多。

压延生产的关键设备是压延机。压延机的辊筒数目至少为三个，普遍为四辊和三辊，五辊用于硬质片材的生产。辊筒的排列形式有图 9-9 所示的几种，压延 PVC 多采用倒 L 型和 Z 型。压延加工过程如图 9-10 所示，分 6 个工序：①配料和混合，即称取聚合物和各种添加剂后，置于捏和机里混合；②送料，即将混合料送至压延机；③压延，在压延机中压延成薄片；④引离，即从压延机上拉出薄片；⑤冷却，通过冷却辊筒使薄片冷却；⑥卷取薄片。

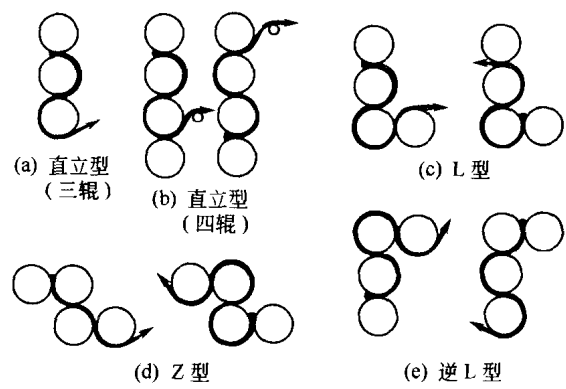


图 9-9 压延机辊筒的排列形式

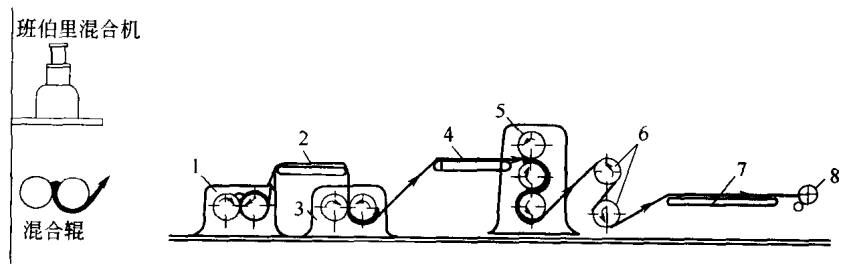


图 9-10 压延成型的流程

1、3—辊压机；2、4—运输带；5—三辊压延机；6—冷却辊筒；7—导辊；8—卷取装置

5. 传递成型

传递成型又叫压铸成型。它是压缩成型和注塑成型相结合的一种热固性塑料的成型方法。将热固性塑料原料放入加料室加热熔化后，借助塞柱压力使塑料熔体通过铸口进入模腔

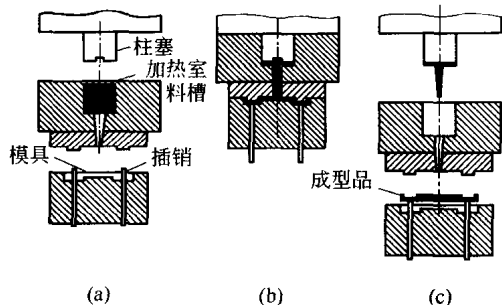


图 9-11 料槽式传递成型机的成型操作示意

料成型外，也可用于硬质 PVC、聚三氟乙烯、聚四氟乙烯等热塑性塑料的成型。

6. 吹塑成型

吹塑成型主要用于制备瓶、桶、圆球等中空容器和薄膜，是用压缩空气吹胀熔融状态的塑料管坯，利用模具或导辊卷取等法获得制品的方法。根据成型操作前管坯的制造及处理方法，又分为挤出吹塑、注射吹塑、拉伸吹塑三种。挤出吹塑，如图 9-12 所示的塑料瓶的吹塑成型，是将挤出机挤出的一段管状熔体置于模具内，再吹入压缩空气，使型坯膨胀紧贴于模壁，冷却硬化，脱模而得制品；注射吹塑是用注塑机将熔融塑料吹入型坯模具，再将型坯连同模芯转到空芯模具中吹压缩空气成型，此法优点是制品壁厚均匀，精密度高、边角废料少；挤拉吹塑

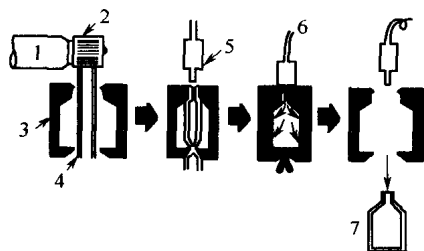


图 9-12 塑料瓶的挤出吹塑成型示意
1—挤出机；2—机头；3—吹塑模具；4—塑料型坯；5—吹塑喷嘴；6—压缩空气；7—产品

是将挤出的管坯装底后放入模具，加热纵向拉伸后再吹塑成型，该法因双向拉伸而使制品的透明性、抗冲强度、刚性和表面硬度都得以很大提高。制备薄膜如图 9-13 所示，在机头将压缩空气引入从挤出机连续挤出的管状坯料中，使其胀成极薄的圆筒，经一系列导辊卷取制品，以后可加工成塑料袋，若剖开则为塑料薄膜。

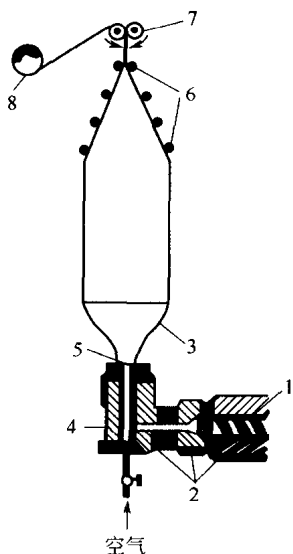


图 9-13 吹塑薄膜

1—挤出机料筒；2—加热器；
3—吹塑管状薄膜；4—模具；
5—芯轴；6—导向辊；7—
夹紧辊；8—卷取装置

吹塑成型只适用于热塑性塑料，如 PE、PP、PVC、PS、PC、PETP、及尼龙和醋酸纤维素等。由于吹胀过程使聚合物分子发生双向取向，从而使制品具有较好的韧性和抗挤压性。

7. 浇铸成型

浇铸成型又称作铸塑，类似于金属的浇铸，是将液状聚合物或预聚物或单体与添加剂注入模具，通过加热使发生聚合、交联等反应而固化，或通过除去溶剂或冷却而硬化成型的方法。此法适用于流动性大而收缩率较小的塑料品种，既可用于热固性塑料，也适用于热塑性塑料。铸塑包括静态铸塑、嵌塑、离心铸塑、流延成型、蘸浸成型、搪塑和滚塑等成型方法。使用最多的是静态铸塑。

静态铸塑是将树脂直接注入静置的模具内，在模具中进行固化

反应而成型。PMMA（有机玻璃）是典型静态铸塑成型的例子，将单体 MMA 及各种添加剂混合均匀，过滤除泡后注入模具，通过逐级升温使聚合反应平稳进行至完全，脱模经后处理或加工获制品。环氧树脂、尼龙等也常用该法成型。所谓 MC 尼龙，就是将熔融的己内酰胺单体与引发剂、防老剂、填料等配好，经预聚，再注入模具在 160℃ 左右聚合固化成型的。

嵌铸是将嵌件，如生物或医用标本、工艺美术品、电气元件等置于模具内再注入透明塑料，如环氧树脂、丙烯酸酯、不饱和聚酯等，以与静态铸型一样的成型工艺成型的方法，又称封入成型，起密封、绝缘、防腐、防震作用，很好地保护了嵌件。流延成型是将聚合物树脂配成一定浓度液体，以一定速度流布于转动的钢带上，加热固化后，从带上剥下而得片材或薄膜的方法。搪塑是将塑料糊倒入预热的阴模中，浸满模腔，与模壁接触的塑料糊受热胶凝，倒去未胶凝的塑料糊，进一步加热模具使塑料全都胶凝后，经热处理再冷却脱模而得中空制品的方法。此法主要用于制造玩具等空心软制品。蘸浸成型与搪塑原理相同，只是用阳模蘸浸塑料糊，使表面蘸上一层糊，经热处理，冷却脱模而得制品，主要用于制备工业手套、隔膜、玩具等。滚塑是将适量液状或糊状塑料加入模具，密封后通过加热及三维方向的滚动使物料均匀布满模具腔表面并固化，冷却后脱模得中空制品。该法设备简单，适合生产小批量大型中空制品，如车、船、飞机壳体及大型容器等。

8. 层压成型

层压成型是用于制备层压塑料的一种方法。将片状的纸、棉布、玻璃纤维布、木板等增强材料通过浸渍或者涂敷上热固性聚合物的预聚物溶液，经干燥再裁成一定尺寸后，层叠在一起成板材或卷成棒状、管状等形状，最后通过加热加压使聚合物固化成型。通常所用热固性聚合物多为酚醛树脂、环氧树脂和具有特殊电性能的邻苯二甲酸二烯丙酯等。另外热塑性树脂板材如 PVC 层压板也是用层压成型法制备的。

第二节 橡胶的加工

橡胶按来源分为天然橡胶和合成橡胶两大类；按加工分为干胶制品的加工生产和胶乳制品的加工生产。这里着重讨论干胶制品的成型加工方法。

一、干胶制品的成型加工

干胶制品的原料是固态的弹性体。干胶制品种类繁多，从轮胎、橡胶板、胶带、软管、工业用品直至鞋类。虽然各种制品的制法有所不同，但有共同之处。干胶制品的成型加工包括下列步骤：塑炼，即生胶通过剪切力和高温作用而塑化；混炼，即将塑化了的橡胶与各种配剂混合均匀；复合，即混合胶料与金属、纤维类等其他材料复合；成型，即将复合材料做成接近制品的形状；硫化，即成型物放入模具，通过加热加压，成型的同时发生交联反应，最后给出高弹性制品。

干胶加工技术的特点是不仅将橡胶作为弹性体，还要作为黏弹性体来处理。因此，与塑料相比，干胶的加工技术更复杂。它必须通过上述塑炼、混合、硫化等复杂的“伴随化学变化的操作”。干胶成型加工的特点是硫化，它是使线型橡胶分子转变成三维网状结构，从而获得橡胶弹性而使制品具备应用价值的关键步骤。在第七章中已指出，硫化方法是典型的经验先行例子，自 1839 年 Good Year 发明以来一直沿用至今，人们运用流变学对硫化过程的各种现象进行了大量探讨，虽获不少成果，但仍不能说完全弄清了硫化机制。

1. 配方设计

为制备所需制品，根据对制品的性能要求，首先设计原料配方，即确定用何种原料生

胶、加哪些配合剂和用量。例如制备在严寒地带使用的卡车轮胎，就必须要求制品具有优良的力学强度、耐寒、耐磨耗、内耗小等性能，根据这些性能要求及原料价格和制备工艺条件而确定原料配方。配方设计前必须充分了解各种原料的性能。

(1) 生胶

① 天然橡胶 (NR) 目前全世界 98% 的天然橡胶是从三叶橡胶树采集而得，其基本成分为顺 1,4-聚异戊二烯，分子量约 3×10^5 左右。从橡胶树采集到的胶乳含胶量约 30% ~ 40%，浓缩至 60% 左右固含量的胶乳，可用作胶乳制品原料；而经凝固、干燥所得的弹性体称做胶片或生胶，可作干胶制品原料。天然橡胶是最重要的通用橡胶，适合制作轮胎、鞋类、橡胶管、带等。它具有很好的弹性、机械强度、电绝缘性和加工性，即综合性能好，价格便宜，但耐油和溶剂性差，不耐臭氧和高温。

② 合成橡胶 即人工合成的弹性体，按用途分通用橡胶和特种橡胶两类。所谓通用橡胶就是性能与天然橡胶相近，主要用于制备轮胎、传输带、胶管、垫片、密封圈、电线电缆包皮等工业用品，鞋类、水袋、塞子等日常生活用品和医疗卫生用品。通用合成橡胶主要品种有丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶等。所谓特种橡胶是具有比天然橡胶更优良或者天然橡胶所不具备的诸如耐寒、耐热、耐油、耐腐蚀、耐老化等特性的橡胶，用于制造特定条件下使用的橡胶制品。典型的特种合成橡胶有丁腈橡胶、硅橡胶、氟橡胶、聚氨酯橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯橡胶和氯醇橡胶等。通用橡胶和特种橡胶其实并无严格界线，例如产量较大的氯丁橡胶、乙丙橡胶、丁基橡胶兼具这两类橡胶的特点，归哪类皆可。下面简介各种橡胶。

(a) 丁苯橡胶 (SBR) 其产量最大，约占合成橡胶总量的 60%，含杂质少，耐磨、耐热、耐老化性胜于天然橡胶，并能与天然橡胶以任何比例混合，这样可克服其硫化速度慢、成型困难和弹性差的缺点。

(b) 顺丁橡胶 (BR) 即丁二烯用络合催化剂催化聚合生成的高度顺式 1,4 结构 (>90%) 的聚丁二烯。顺丁橡胶的产量仅次于丁苯橡胶，突出优点是弹性高、耐磨性好，比 NR 耐用两倍，耐寒性好、内耗小、价廉，但不耐油、水蒸气及辐射。

(c) 异戊橡胶 (IR) 其结构和物理力学性能与天然橡胶非常相似，故称作“合成天然橡胶”，可作天然橡胶代用品。但它的强度不如天然橡胶，与帘子线和钢丝的黏结性较差，加之单体价格较高，从而使其产量不高。

(d) 氯丁橡胶 (CR) 它是由 2-氯丁二烯乳液聚合而得，耐油、耐溶剂、耐老化、耐酸、耐燃，对氧和氮的透过率低，既可作通用橡胶，也可作耐油的特种橡胶。缺点是耐寒性和生胶稳定性差，密度较大。

(e) 乙丙橡胶 (EPM) 乙丙橡胶由乙烯与丙烯通过齐格勒-纳塔型催化剂，例如 $\text{VCl}_4/\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$ ，催化共聚而得。由于分子主链不含双键，故耐候性特别优越，电气绝缘性优良，由于原料乙烯、丙烯价廉，因而其价格也较低。但是，乙丙橡胶的抗撕裂性差，与帘子线黏接性差，且不能用硫磺硫化而只能用过氧化物硫化。加少量环戊二烯为第三组分制得的三元乙丙橡胶 (EPDM) 基本保持了乙丙橡胶的优点，但改善了其硫化性能。乙丙橡胶主要用于制造耐臭氧和室外使用的橡胶电绝缘器件等，目前尚不能用于制造轮胎。

(f) 丁基橡胶 (IIR) IIR 由异丁烯与少量异戊二烯通过阳离子型聚合而得，其耐老化性、耐腐蚀性和耐热性优良，但弹性较差。用作汽车内胎、防辐射和防腐蚀用品等。

(g) 丁腈橡胶 (NBR) 由丁二烯与丙烯腈乳液共聚制得，耐油性和耐化学药品性特别优良，但弹性欠佳，耐寒、耐臭氧性和电性能不好。主要用作耐油制品，是产量较大的特种

橡胶。

(h) 硅橡胶 (SiR) 具有极好的耐高低温性和生理适应性, 主要用作医疗卫生用品。

(i) 聚氨酯橡胶 (PU) 在第六章中已讨论过 PU 具特强耐磨耗性, 机械强度高, 热稳定性、耐油性、耐老化性和低温弹性均优良。

(j) 氟橡胶 (FR) 具优越的耐热性、耐药品性、耐油性。

(k) 聚硫橡胶 (SR) 耐油性卓越, 适合制作耐油耐溶剂软管、垫圈、衬垫和印刷滚筒等。

(l) 丙烯酸酯橡胶 (AR) 耐热、耐臭氧性优越, 紫外线下不变色, 耐润滑油和燃料油。

(m) 氯醇橡胶 (CHR) 耐热、耐低温、耐臭氧、耐油与耐溶剂性均优越, 反弹性好, 透气性是橡胶中最低的, 常作为化工设备衬里等材料用。

(2) 配合剂

① 硫化剂和硫化促进剂 使橡胶交联的试剂称为硫化剂, 如硫磺、过氧化物、多元胺、对苯醌二肟等。为提高硫化效率和制品性能而加硫化促进剂, 如硫脲类、噻唑类、胍类、醛胺类、次磺酰胺类、秋兰姆类等与硫化剂并用。依据橡胶类型及要求的硫化速度选择硫化剂与硫化促进剂, 例如, NR、IR、BR、SBR、IIR、EPDM 等可使用硫磺硫化; 饱和性合成橡胶如 EPM、氯化聚乙烯 (CM) 等硫化通常用过氧化物作为硫化剂。又如 EPDM、IIR 等仅含少量双键, 虽能用硫磺硫化但速度太低, 必须用硫磺加超速硫化促进剂如四甲基二硫代秋兰姆 (TMTD) 来获取有工业价值的硫化速度。丙烯酸酯橡胶活性低, 通常采用活性大的烷基多元胺, 如四乙基五胺作硫化剂, 一般配用硫或载体加速硫化。

② 补强剂与填充剂 补强剂是在橡胶中改进定伸应力及抗破坏性能 (抗张强度、撕裂强度、耐磨性等) 的填料, 如炭黑、白炭黑等; 加入橡胶中以增容、节约成本、改进加工性能为主要效能的填料称填充剂或增容剂, 如陶土、碳酸钙、滑石粉等。

③ 防老剂和软化剂 为抑制制品随时间推延而产生龟裂、硬化、发黏等老化现象, 可加入防老剂。防老剂分为物理防老剂和化学防老剂两类, 物理防老剂有石蜡、微晶蜡等, 它们会从橡胶内部逐渐迁移到表面, 形成一层薄膜, 起隔离作用, 使氧气、臭氧等不能与橡胶接触; 而化学防老剂如酚类、胺类化合物则起终止橡胶中自由基的作用。软化剂又称增塑剂, 是为增加生胶的可塑性和易加工性而加入的助剂, 软化剂多为低分子量有机化合物, 如石蜡油、环烷烃油、芳烃油、脂肪酸酯等, 也可以是低聚物, 如聚醚、聚酯等。所选用的软化剂一定要与生胶相容并与制品使用环境及相应的硫化条件相匹配。

此外, 因各种使用的特殊要求还可使用一些特殊的配合剂和颜料等。配合剂类型和用量对橡胶制品性能影响很大。配方几乎决定了制品的性能, 以最低造价, 制备出最适合应用要求的制品就是配方技术。

2. 加工技术

加工技术决定了最终制品性能与外观的优劣。虽然不同橡胶制品的制备设备与工艺有所不同, 但存在共同的基本操作。橡胶加工基本操作工艺顺序如图 9-14 所示。

下面简单阐述各道工序所用的机械设备和操作。

(1) 准备工序 通常橡胶加工厂购进的原料橡胶 (生胶) 都是大块形式的, 需要在切割机上切割成 3~10 kg 的块供素炼用, 称作切割操作。按设计配方称出各种配合剂为配料操作。制造纤维复合材料制品时, 为使橡胶能与纤维很好粘合, 需对纤维进行浸渍处理, 例如制造轮胎时, 需将帘子线浸渍到间苯二酚-甲醛-胶乳混合液中, 使其表面带有黏接剂, 若为尼龙帘子线, 则浸渍处理的同时还要进行热拉伸处理。制备橡胶金属复合制品时, 金属材料

需预先进行除锈、表面加工等处理以便能与橡胶很好复合。这些操作都在准备工序中完成。

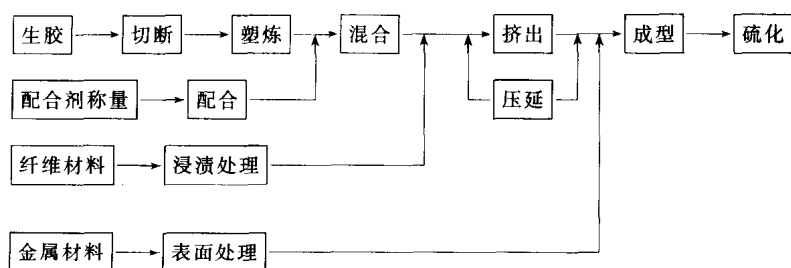


图 9-14 橡胶加工基本操作工艺顺序

(2) 素炼 素炼又称为塑炼，是将生胶置于辊筒炼胶机（或称辊轧机）上滚轧以降低生

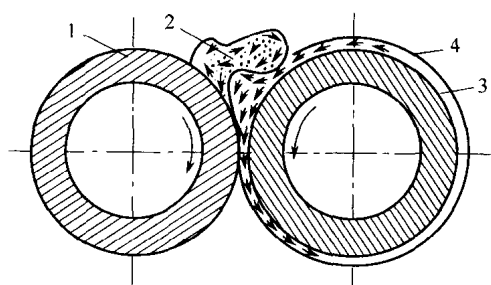


图 9-15 辊筒炼胶机工作原理图

1—后辊筒；2—生胶；3—前辊筒；
4—包在前辊筒上的胶料层

胶硬度，使产生可塑性的操作。天然橡胶和部分合成橡胶聚合度过高，必须施加机械剪切力和提高温度使聚合度下降，使胶变软具有可塑性后才能与配合剂很好混合。辊筒炼胶机由两个辊筒组成，其工作原理如图 9-15 所示。靠操作者一侧的辊筒叫前辊，另一个叫后辊。后辊转速高于前辊，夹在两辊之间的胶料被加热加压，黏附于辊筒表面而随辊筒运动。由于两辊筒表面速度不同而使生胶受到强烈剪切力作用。轧成片的生胶被割开从辊筒下方被拉出，卷折起来再插入两辊之间，这样反复操作，橡胶分子

链被扯断，分子链间的缠绕被解开。同时，由于加热和剪切力作用，使橡胶内部升温，高温促进了橡胶分子发生氧化热裂解。为了提高素炼效率，常加些能引起橡胶分子发生断裂的助剂，以加快分子断裂。素炼效果因橡胶种类而异，通常天然橡胶素炼效果大于合成橡胶。合成橡胶中有些品种在合成时，可通过调节聚合条件与配方来控制分子量，从而可以省去素炼工序。

(3) 混合 混合是将称量好的各种配合剂均匀分散到素炼后的橡胶里，又叫混炼。配合剂若不能均匀分散在橡胶中，常造成制品上带有斑点、凹凸等缺陷，降低制品质量。混炼可在开放式辊筒炼胶机上或者封闭式密炼机里进行。早年混炼大多在开放式辊筒炼胶机上进行，这不仅使操作工人要在粉尘和噪声很大的条件下进行艰苦的手工操作，而且混合质量得不到保证，完全由操作工的经验和技术熟练程度决定。此外，配合剂散失严重。现在大多数工厂都采用密闭式的自动混合机，班伯里密炼机就是常用的一种，它不但混合效率高，无配合剂散失，而且可自动称量、自动投料，自动化程度高。从混炼机出来的料称作混合胶料。通常在混炼机的混合胶料排出口下方连接一台辊轧机或者造粒机，将混合胶料滚轧成板状或制成粒状，便于下步加工或者贮存。

(4) 挤出和压延 挤出是将在辊轧机上被再次加热、挤压而进一步塑化了的混合胶料送至挤出机，制成橡胶坯材的操作。压延是用压延机将混合胶料（或板状或粒状）压延成可供成型工序使用的橡胶制品的坯材的操作。压延操作常包括以下步骤：

① 将混合胶料压延成一定宽度和厚度的胶片的操作；

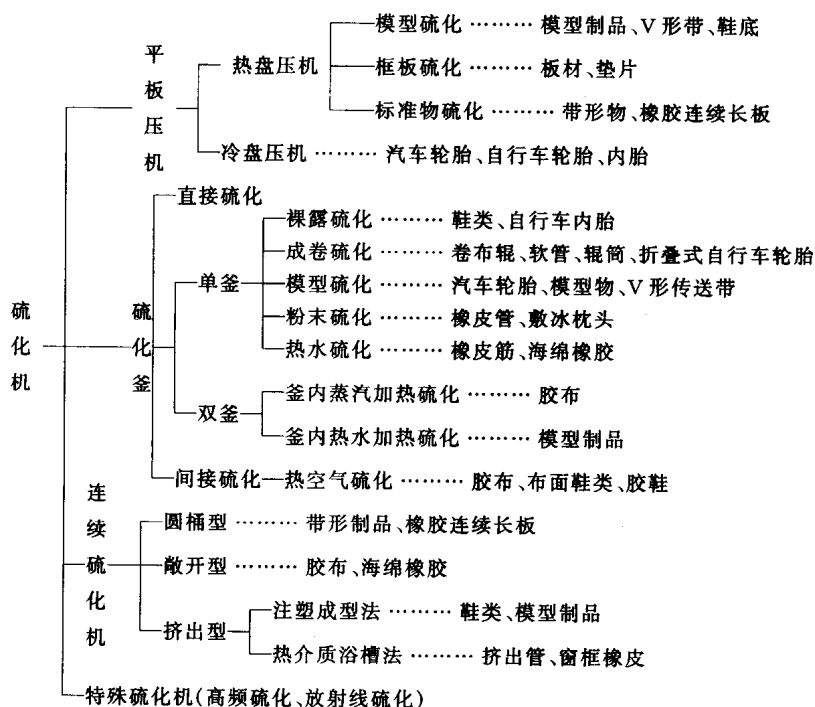
- ② 将可塑性大且黏着力好的混合胶料通过三辊压延机擦到布基上的布料擦胶操作；
- ③ 将薄橡胶片压贴到织物或金属片上的贴胶操作；
- ④ 将橡胶片与橡胶片贴合的贴合操作；
- ⑤ 在橡胶表面压上花纹的压花操作等。

经压延操作得到的胶片或者与纤维、金属等的复合材料作为橡胶制品的坯料，供成型工序使用。压延机通常由三个或四个辊筒排列而成，工作原理与辊压机一样，只是外形较大。

(5) 成型 成型是将挤出或压延出的各种坯料进行裁剪、贴合等加工，制成接近制品形状的半成品的一道工序。在这道工序中，橡胶仍保持着可塑性。成型操作就是利用未硫化橡胶的可塑性和黏附性而进行的。

(6) 硫化 硫化是橡胶加工的最大特点，也是最重要的一道工序。经前道成型工序制出的接近制品外形的未硫化橡胶经过硫化工序后，变成具有规定形状并在常温下显示橡胶弹性的制品（成品）。一般采用加热、加压硫化法。温度通常在 $110\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，压力随制品形状要求而异。热源为蒸汽、热空气、电加热器、热水、高频等。加压是为排除硫化时橡胶内部产生的气体，使物料均匀固化，制品质地均匀。硫化在硫化机中进行，硫化机形式和硫化方法因制品类型而异，如表 9-3 所示，此表也反映出橡胶制品的用途。硫化机正向着高温、短时间硫化方向发展，同时向着高度自动化、高效率方向发展。

表 9-3 硫化机的分类



随着汽车制造业的高速发展，对橡胶的需求量日益增加，对性能要求也越来越严。因而，橡胶加工方法和橡胶加工机械设备也随之不断发展进步，加工机械设备愈来愈大型化、高效化。并且各道工序的机械设备有机地连接起来，成为所谓的“加工体系”。

二、胶乳制品的制备

胶乳制品是以天然胶乳和合成胶乳为原料，胶乳先经浓缩至一定浓度，加入各种配合剂经半硫化成硫化胶乳，然后通过浸渍、压出、注模等法获得成型的半成品，经硫化而获制

品。制发泡橡胶制品时不需半硫化，混合胶乳经打泡、注模后硫化。各种胶乳制品的制备过程如图 9-16。

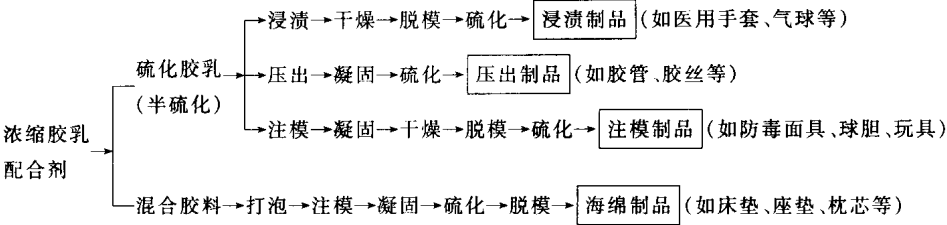


图 9-16 各种胶乳制品的制备工艺流程

三、其他类型的橡胶及成型加工法

由上述干胶制品和胶乳制品的制备过程可见，橡胶的成型加工存在过程复杂、工序繁多、能耗大、必须硫化、制品不能反复成型等问题。为此，人们进行了长期的努力，如今已开发出粉末橡胶、液体橡胶和热塑性弹性体等，不同程度地解决了上述问题。

1. 粉末橡胶

利用淀粉和胶乳共沉淀或其他方法将橡胶制成细粉状，称为粉末橡胶。粉末橡胶不需要切割、素炼工序，可直接混炼，从而节省能源并利于实现整个加工过程的自动化。

2. 液体橡胶

常温下为黏稠状流体，分子量 $<10^4$ 的橡胶称为液体橡胶。其中最重要的是一类分子两端带反应性功能团的遥爪型液体橡胶，如羧基遥爪聚丁二烯加入固化剂后，注入模具，通过加热或加固化促进剂完成硫化，操作十分方便，特别适合灌封等用途。但目前价格高与强度低的问题尚未解决，因而这类橡胶的发展受到了一定限制。

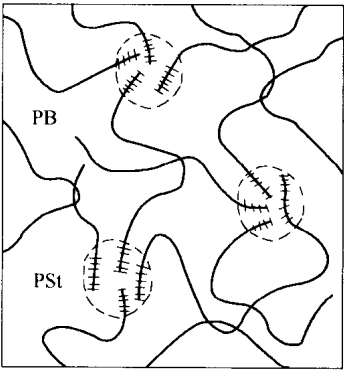


图 9-17 SBS 两相分离结构示意图

3. 热塑性弹性体

热塑性弹性体是 20 世纪 60 年代发展起来的新型橡胶材料，为橡胶与塑料的嵌段共聚物。因每个分子含橡胶与塑料两种不同的链段结构，使聚合物材料内部发生微相分离。室温下塑料相处于玻璃态，橡胶相为高弹态。由于橡胶嵌段长度远远大于塑料嵌段，因而塑料相成为分散在橡胶相中的“交联”畴，如图 9-17 所示的 SBS 共聚物的结构那样，PSt 硬段聚集相将软段 PB 的两端固定住，从而使聚合物呈现硫化橡胶特性，但高温下，它又具有热塑性塑料的熔融流动性，因而称为热塑性弹性体。热塑性弹性体无需硫化即具高强度和高弹性，可以通过热塑性塑料的加工工艺和设备成型，如注塑、挤出、模压、压延等，十分方便，并且可以反复成型。

热塑性弹性体已工业化生产，主要应用于制鞋、胶管、电线电缆绝缘、机电、工业机械、汽车、建筑、黏合剂及医用等领域。但是，目前由于许多热塑性弹性体在耐热性、耐溶剂性等方面尚比不上硫化橡胶，因而应用受到一定限制。

第三节 纤维的纺丝与加工

具有极细又极长形态的材料称作纤维。由纤维纺织成的布、编结成的绳索及织物统称为纤维制品，实际是纤维的聚集体。由于纤维的细而长的特性，使纤维制品均具有易弯曲、柔

软的特性；又由于纤维制品是纤维的聚集体而必定包含大量空隙，因而具有保温性。另外，在制备细而长的纤维过程中，高分子必定沿长度方向取向，从而提高了长度方向的弹性模量和强度，具有各向异性。柔软性、保温性、各向异性是纤维制品的共性，所以它们广泛用于衣着、保温、塑料增强材料等用途。

纤维分天然纤维和化学纤维两大类。可用于纺织的天然纤维主要为棉、麻、羊毛和蚕丝。棉花与麻的主要成分为纤维素，羊毛和蚕丝主要成分是蛋白质。棉纤维具有很好的保温性、吸湿性和染色性；羊毛具良好的蓬松性和弹性；蚕丝柔滑并具美丽的光泽。这些优良特性与它们的形态有关，研究它们的形态特征，对于制备具有优良性能的化学纤维很有借鉴作用。

化学纤维又分合成纤维和对天然纤维进行化学改性得到的人造纤维两类。下面对高分子如何被加工成织物的过程与设备进行简单介绍。

一、形成纤维的方法——纺丝

使高分子溶解或者熔融成为有一定黏度的液体，从喷丝头的细孔里挤出而形成纤维的操作称作纺丝（spinning）。从喷丝头挤出的黏液在固化前不能断，大多数高分子具有这种能力，即大多数高分子可以进行纺丝变成纤维。目前纺丝法主要有熔融纺丝和溶液纺丝两类，溶液纺丝法依溶剂除去形式又分干式溶液纺丝法和湿式溶液纺丝法两种。

1. 熔融纺丝法（melt spinning）

图 9-18 是熔融纺丝示意图，高分子树脂经加热熔融后，熔融体被挤出机螺杆推至纺丝部位，经纺丝泵定量地送入喷丝头。经过喷丝头后，从喷丝板的细孔中压出而形成细流。这种熔体细流在纺丝甬道中被空气或者惰性气体冷却而固化成型，特殊情况下也有浸入惰性液体中进行冷却的。冷却成型的纤维再经导丝器被卷到卷丝筒上。

如果高分子的分子量太高，熔融态下黏度过大，难以纺丝；分子量太低，熔体黏度低，也不易成纤。因此，只有分子量适中且在熔融态下不发生分解的高分子材料才能用熔融法纺丝。熔融纺丝法原理简单，工艺与设备都比较简单，整个过程中没有什么物料损耗，故成本低，且纺丝速度可以很快。因此，凡能进行熔融纺丝的高分子材料都尽可能采用此法，而不用溶液纺丝法。表 9-4 列出了通过熔融纺丝成纤的几种代表性纤维。

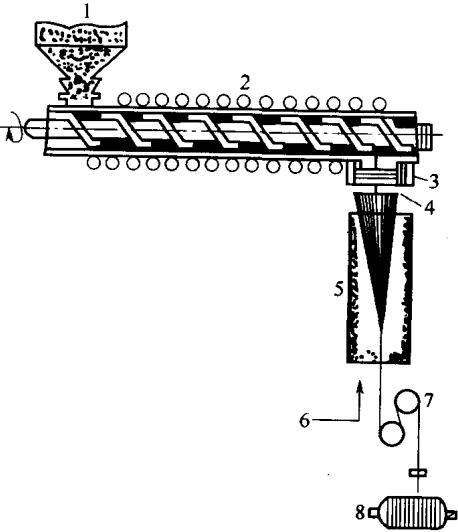


图 9-18 熔融纺丝示意图

- 1—料斗；2—螺杆挤出机；3—泵；
4—喷丝头；5—纺丝甬道；
6—空气入口；7—导丝器；8—卷丝筒

表 9-4 熔融纺丝用纤维

尼龙纤维 聚酯纤维(涤纶) 聚丙烯纤维(丙纶) 聚乙烯纤维	在空气或惰性气体中固化
聚氯乙烯纤维 ^① 聚偏二氯乙烯纤维	需要加增塑剂、稳定剂后，加热熔融，在水中冷却

① 也用于干式溶液纺丝。

熔融纺丝所得纤维的截面取决于喷丝细孔的截面形状，若截面为圆形，所得纤维截面也是圆形，若为异形截面喷丝孔，则所得纤维截面也是异形。例如聚酯熔体用细孔截面为三角形的喷丝板喷丝，所得聚酯纤维的截面为三角形，与蚕丝的截面相似，因而这种聚酯纤维也具有蚕丝样的光泽。

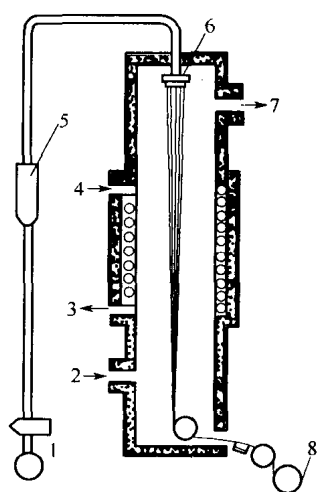


图 9-19 干式（溶液）
纺丝示意图

1—纺丝泵；2—空气入口；3—蒸汽出口；4—蒸汽入口；5—过滤器；6—喷丝头；7—空气及溶剂出口；8—卷丝筒

熔融纺丝法虽然操作简单，但是得到的是含很多折叠链结晶的未取向纤维，难以获得分子顺纤维轴高度取向的纤维。因而常采取在纺丝后加一道拉伸工序来提高分子的取向度，然后再进行卷曲处理，加工成具有伸缩性和膨胀性的丝。现在大多将拉伸与卷曲两道工序合二为一，连续进行，经这道工序制出的丝称作 DTY (draw texturing yarn)。但是，适宜这种加工方式的纤维需要具有能耐工序所需的温度和强度的能力，为此，可通过极大地提高纺丝速度以获得分子适度取向的纤维，即由纺丝工序就获得预先取向了的丝 POY (pre-oriented yarn)。所谓 POY-DTY 体系是使纺丝速度达 3000~4000 m/min 而省去拉伸工序的成丝方法。

2. 干式（溶液）纺丝法 (dry spinning)

将高分子溶解在挥发性的溶剂中制成纺丝液，如图 9-19 所示，纺丝液通过纺丝泵计量压送，通过过滤器和连接管道到喷丝头，从喷丝头细孔中压出的纺丝液细流进入成型甬道，向甬道中吹热空气，使纺丝液细流中的溶剂迅速挥发并被热空气带走，同时纺丝液细流固化成纤维，再送入卷绕装置。

干式纺丝中，溶剂的选择极为重要，需考虑溶剂的溶解能力、沸点、稳定性、易回收性、操作安全性等因素。另外，干式纺丝即使喷丝细孔截面是圆形的，也得不到完全圆形截面的纤维，而变形成图 9-20 所示的椭圆形或者蚕茧状。聚丙烯腈纺丝例如奥纶 (Orlon) 丝就采用此法，用 N,N -二甲基甲酰胺作为溶剂。一直用湿式纺丝的维尼龙（聚乙烯醇缩甲醛）也有改用干式纺丝的，但由于水为溶剂，在改为干式纺丝时，在干燥方法上花了很大功夫。

3. 湿式（溶液）纺丝法 (wet spinning)

与干式纺丝法一样，也是先将原料高分子先溶于适当溶剂制成纺丝液，如图 9-21 所示，纺丝液通过泵计量压送，经烛形过滤器、连接管（俗称鹅颈管），直至在凝固浴中的喷丝头。凝固浴中装有可使高分子发生凝固的溶剂（沉淀剂），从喷丝头细孔出来的细流在凝固浴中凝固成纤维。维尼龙、腈纶（聚丙烯腈纤维）、黏胶纤维常采用此法纺丝。黏胶纤维是湿式纺丝的典型例子，首先让二硫化碳与碱纤维素反应生成的纤维素黄原酸钠溶于碱溶液中成黏胶液，通过喷丝孔的黏胶液细流在盛了溶有硫酸钠和硫酸锌

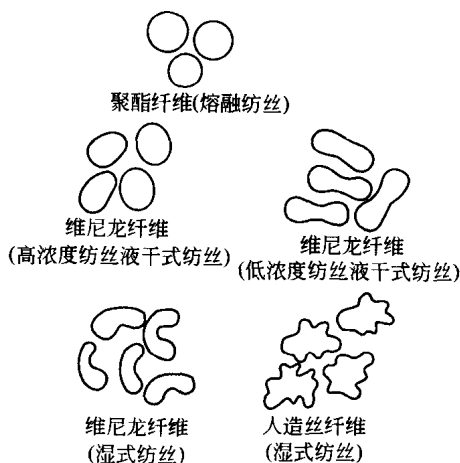


图 9-20 各种纤维的截面形状
(直径均为 10 μm)

混合物的酸性溶液的凝固浴中进行凝固，同时发生再生反应而得再生纤维素，即黏胶纤维，属人造纤维。过程中发生的化学反应如下：

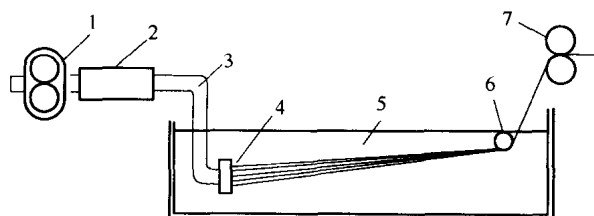
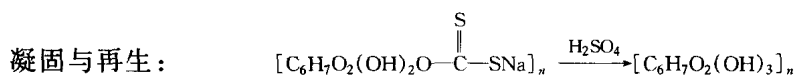
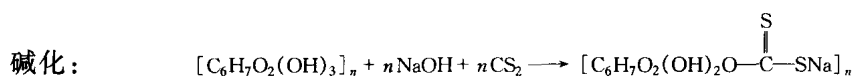


图 9-21 湿式（溶液）纺丝示意

1—纺丝泵；2—烛形过滤器；3—鹅颈管；4—喷丝头；

5—凝固浴；6—导杆；7—导丝辊

为使纺丝容易进行，通常采用提高温度来降低高分子溶液黏度的办法，例如黏胶纤维在 50℃、腈纶在 110~180℃ 下纺丝。又由于高分子在凝固（和再生）过程中容易发生结晶，因而常同时进行拉伸以便获得强度高而致密的纤维。纺丝溶液细流在凝固浴中是先从外表开始凝固，然后纺丝液细流内的溶剂向外扩散，同时凝固浴中的沉淀剂向细流内渗透，而使内部聚合物也凝固。随凝固作用的进行，溶剂排出，纤维体积发生收缩，纤维表面皮层产生皱褶，纤维截面如图 9-20 所示成为不规则的形状。

除上述三种纺丝方法之外，还有乳液纺丝法，即将乳化了的纺丝液进行纺丝，通过加热等方法使其固化。例如聚氟代烃系纤维等，上述三种纺丝法均无法使用，但可用乳液纺丝法。另外，还推出了弹性纤维产品，即纺丝后再让其进行交联反应，使成为硫化橡胶状的纤维。在第三章中已提到的高分子液晶纺丝法，能得到高弹性模量、高强度的纤维。将聚丙烯腈纤维在真空中或惰性气体中，边拉伸边使碳化，获得具石墨结构的碳纤维也具有高弹性模量和高强度，可用于制备航天工业中使用的复合材料。

4. 纤维形态的加工

我们能观察到羊毛或者棉花等天然纤维中存在极多的微细的弯曲，即卷曲。而合成纤维中却没有这种卷曲，为此，已广泛实施人工地加以卷曲，使合成纤维具有类似天然纤维的手感。即在纺纱阶段，设法给予纤维不均匀性而使其卷曲，粘胶纤维就是用此法进行卷曲的。此外，纺丝后利用纤维的塑性，在强扭力下热变形或者将纤维塞进填塞箱，让大量的纤维暂时卷曲。这两种卷曲方法的原理示于图 9-22。

二、纺织丝的制备

纺丝工序中，除特别粗的特种纤维外，通常都使用有几十个细孔的喷丝头，从这种喷丝头中纺出来的几十根纤维集束作为复合丝使用。也有用有几千甚至上万个细孔的喷丝头的，由这种喷丝头出来的纤维形成的粗束称作丝束（tow），将它切成短段，用于制备短纤维（staple）。表示丝或纤维粗度的单位为旦（den），它表示每 9000 m 的克重数。若 30 根 5 den 的纤维集成一束，则成 150 den 的丝。普通复合丝大多为 100 den 左右，而丝束（tow）则达数万旦。

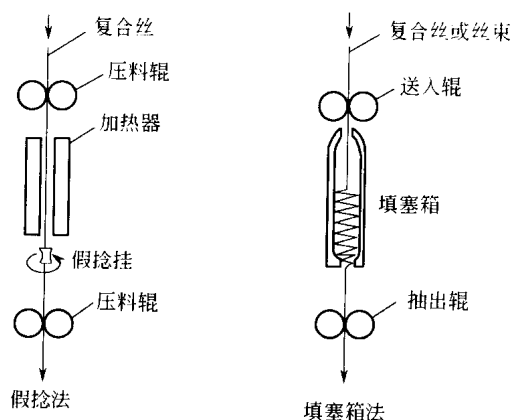


图 9-22 纤维卷曲法

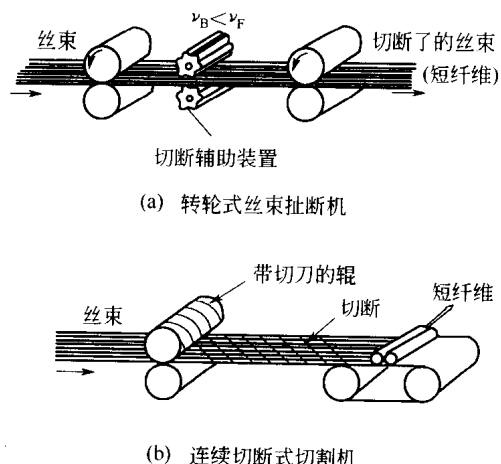


图 9-23 短纤维的制备

复合丝（亦称为长丝）经加捻就可直接用来织布。但是羊毛或棉花等天然纤维的长度很短，羊毛 8 cm，棉花仅 5 cm 左右，要让这么短的纤维成为纺织丝需经纺纱工程。纺纱工程包括将互相缠结的原料纤维团拆散成一根根分离开的纤维的所谓“开棉”工序；再将这些分离开的纤维平行梳理成粗纤维束（称做纱条），这道工序称作“梳理”工序；然后将纱条经“牵伸”工序，降低束中纤维根数而成细束；最后经“加捻”工序而成为不易断的丝，即纺织丝（或称纺织纱）。纺织纱具有长丝所没有的柔软性和蓬松性，由它织成的布手感特别好。因此，也常将连续的合成纤维切短，再通过纺纱工程而制成纺织纱。而利用前述的丝束（tow）制纺织纱，有利提高生产效率。合成纤维的纺纱已被广泛应用。如今合成纤维与天然纤维的混合纺纱（混纺）更被广泛使用。

由丝束连续制备一定长度的纤维（staple），称短纤维，常采用如下两种方式：

（1）扯断式 这是将丝束夹在转轮式丝束扯断机的两对辊筒中间 [见图 9-23 (a)]，利用辊筒表面速度差连续扯断纤维的方式。

（2）切断式 如图 9-23 (b) 所示，这是用切割机辊筒上带的切刀连续切断丝束的方法。

用扯断式扯断后的纤维经蒸汽或者热水处理，会发生强烈收缩。若将收缩了的纤维与未作处理的纤维混纺成纺织纱，再进行热处理，就得到膨松纱（或称膨体纱）。

三、加工成布法

形成布的方法大致分为两类，一类是由纤维直接成布，与造纸方式相同，是让纤维相互黏合或用机械方法使相互缠绕后压成薄片，称为无纺布。这种布手感不好，不适宜作衣料，因而用途有限。所谓手感是通过手触摸作出的一种性能评价，与材料力学性能有关。另一类是织布，一般有“织”与“编”之分，如图 9-24 所示。若从布的两个轴向进行均匀拉伸，不同方法制出的布的伸长比与拉伸力的关系示于图 9-25，可见织的布和编结的布的伸长比随拉伸力的变化趋势两者相似，均为开始伸长大，而后伸长小，纵向伸长大于横向伸长，但开始阶段织的布的伸长率远小于编的布的伸长率。无纺布呈现各向同性，纵向与横向拉伸的纵向伸长率与横向伸长率相同，开始其伸长率随拉伸力增加的幅度小于编或结的布，后来却相反，致断伸长率稍高于平织布，而低于编织布。

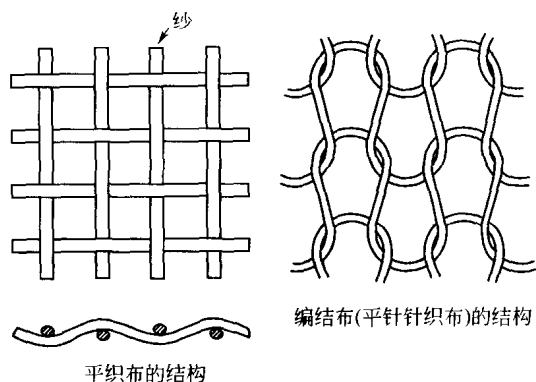


图 9-24 布的结构

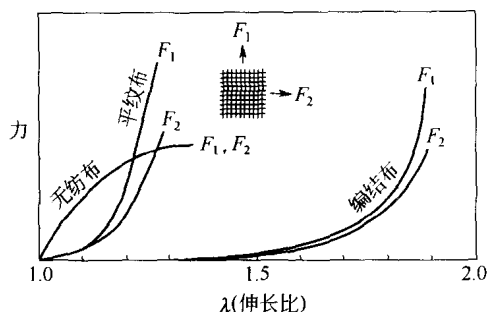


图 9-25 不同方法制得的布的力学性能比较



习题与思考题

1. 塑料、橡胶和合成纤维在成型加工原理上有何异同点？
2. 填料和增塑剂对塑料和橡胶成型加工和制品性能有何影响？
3. 热塑性和热固性塑料各有哪些主要的成型方法？其主要过程怎样？
4. 吹塑成型和压缩成型对聚合物结构各有何要求？你认为制备聚氯乙烯薄膜采取何种成型加工方法最适宜？为什么？
5. 橡胶成型的特点是什么？干胶制品和乳胶制品生产过程有何区别？
6. 何谓热塑性弹性体？其成型加工特点是什么？
7. 试设计一个轮胎成型加工的配方和简述成型工序。
8. 哪些合成聚合物适合制成纤维？有哪几种纺丝方法？比较它们的优缺点？氯纶应采用何种纺丝法？
9. 何谓纺织丝？何谓复合丝（长丝）？比较两者的特点，指出各适合作什么用途。锦纶和氯纶哪个适合衣着用？
10. 纺丝过程中的拉伸操作和纺织丝制备中的牵伸工序各自的目的是什么？加捻和卷曲热定型的目的又是什么？

参 考 文 献

- 1 岡村誠三等著. 高分子化学序论. 第2版. 日本京都市: 化学同人, 1991. 299
- 2 夏炎主编. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 2001. 360
- 3 邓云祥, 刘振兴, 冯开才. 高分子化学、物理和应用基础. 北京: 高等教育出版社, 1997. 282
- 4 Z. 塔德莫尔, C. G. 戈戈斯著. 耿孝正等译. 聚合物加工原理. 北京: 化学工业出版社, 1990. 373, 527, 665, 752
- 5 韩哲文主编. 高分子科学教程. 上海: 华东理工大学出版社, 2001. 336
- 6 龚洲澄等编著. 塑料成型加工实用手册. 北京: 北京科学技术出版社, 1990. 161
- 7 日本ゴム协会编. 特殊合成ゴム10讲. 日本东京: 日本ゴム协会, 1970. 1, 118, 156~248, 304
- 8 缪桂韶编著. 橡胶配方设计. 广州: 华南理工大学出版社, 2000. 28
- 9 V. 乌申科著. 毛伟民等译. 化学纤维的加工. 北京: 纺织工业出版社, 1985. 387