

高等学校规划教材

高分子物理

过梅丽摇赵得禄摇主编



北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍高分子物理的基本理论,即高聚物的结构、分子运动与性能和行为之间的关系,突出高聚物区别于金属、陶瓷和其他低分子物质的特点。内容涉及力、热、电及光学等性能,但从航空航天材料科学与工程的需要出发,以力学性能为主,兼顾其他性能。本书由基础和提高(带*号)两大部分构成,以适应不同层次专业对高分子物理的教学要求。基础部分重在基本概念、基本理论及基本研究方法,提高部分涉及一些理论推导。

本书可作材料科学和工程类专业的教材,也可供高分子材料科学与工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理 / 梅丽等主编. — 北京: 北京航空航天大学出版社, 2002

ISBN 7-81077-210-1

I. ①高… II. ①梅… III. ①高聚物物理学 IV. ①O634

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第014100号

高分子物理

过梅丽 赵得禄 主编

责任编辑 王瑶实

*

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路 5号(100191) 发行部电话: (010) 82317000 传真: (010) 82317001

邮购: 编辑 赵得禄 赵得禄 赵得禄 赵得禄 赵得禄 赵得禄 赵得禄 赵得禄 赵得禄 赵得禄

涿州市新华印刷有限公司印装 各地书店经销

*

开本 787mm×1092mm 1/32 印张 10.5 插页 1 字数 250千字

2002年 9月第 1版 2002年 9月第 1次印刷 印数 1000册

ISBN 7-81077-210-1 定价 18.00元

处于知识爆炸时代,信息如原子裂变一样快速增长;处于改革年代,人们有更多的选择与机会。

与 20 世纪 80 年代我国高分子物理专业初创时期缺乏教材的情况不同,目前仅国内出版的《高分子物理》教材就已有多个版本。不论深浅,全都包括高聚物结构、分子运动及性能三大部分。但作为专业基础课教材,各编者又自然而然地按所在专业后续课程的需要选择了具体内容,各具特色。

自我国改革开放以来,北京航空航天大学的高分子物理课程经历了较大的变更。1985 年以前,与大多数工科院校一样,该课程定位为高分子材料专业的专业基础课,课堂教学约 48 学时。自 1985 年起,该校材料科学与工程系在拓宽专业面的思想指导下,率先开设了全系公共专业基础课程——材料科学与工程导论。它以金属物理和高分子物理的部分内容为主,综述了金属、陶瓷和高分子材料在结构和性能上的共性与特性。与此同时,相应削减了高分子材料专业中高分子物理的教学学时。此后,随着教改的深入,不断调整教学计划。在 1994 年制定的教学计划中,高分子物理(36 学时)与高分子化学、金属物理、电化学原理及近代测试技术等课程一起,被定位为材料科学与工程类专业的公共基础课。

本教材就是在上述背景下,根据高分子物理在大类专业中的地位、作用和具体要求编写的。与国内大多数高分子物理教材相比,本教材的主要特点如下:

① 普及与提高相结合。全书由基础部分和提高部分(带*号)两大模块组成。在基础部分,主要通过金属、陶瓷材料的对比,阐明高聚物在结构、分子运动和性能方面的基本特点、内在联系及基本研究方法;在提高部分,适度引进了理论推导、研究新方法 with 最新进展,为有兴趣深入高分子材料领域的学生提供必要的基础知识。

② 紧密结合高分子材料及成型加工的实践与应用,重点放在高聚物的凝聚态结构、力学状态、高弹性、粘弹性和熔体流变性方面,除结合热塑性高分子材料以外,较多地涉及热固性树脂体系与复合材料;除结合通用高分子材料以外,较多地涉及航空航天用高分子材料;此外,适当涉及功能材料的功能性。

③ 适当结合高分子科学发展史引入概念。

④ 简化已在其他课程中涉及的基础知识和基本研究方法,如晶体结构与研究方法、相图分析、波谱分析原理与方法及一般力学性能等。

摇摇本书所涉及量的名称和单位符合国标规定,但有下列例外:

摇摇① 聚合物的分子量 按照国标 ,应该用相对分子质量替换传统名称分子量。但由于聚合物的相对分子质量范围可以很宽 ,不像小分子物质那样有一个确定的值 ;对于一个具体的聚合物样品 ,其相对分子质量又具有多分散性 ,须用各种统计平均值表示 ,如数均相对分子质量、重均相对分子质量等 ;在聚合物-性能关系中 ,还涉及临界相对分子质量等。为简明起见 ,本书仍沿用分子量这一名称。

摇摇② 高分子溶液浓度 按照国标 ,应该用溶液中溶质的摩尔分数表示。但在未知聚合物样品确切的平均分子量之前 ,无法从溶质质量计算其摩尔分数 ,因此 ,通常多以溶液中溶质的质量百分数表示浓度。本书也采用这一习惯表示法。

摇摇③ 温度 按照国标 , T 代表热力学温度 ,单位为 K ,但在本书引用的插图中 ,有相当一部分都以摄氏温度为坐标 ,如果改为热力学温度 ,可能会改变曲线形状 ,为读者参考原文带来不便 ,如果用 t 代表摄氏温度 ,则又有悖于高分子物理中以 T_g 表示各种特征温度的规则。为此 ,本书同时采用了 T 和 t 这两种表示温度的方法。

摇摇本教材第 1 章由过梅丽和赵得禄(中国科学院化学研究所高分子物理和化学国家重点实验室研究员)合作编写。其他章由过梅丽编写。

在本教材编写过程中 ,还得到北京化工大学高分子材料系华幼卿教授的热情帮助 ,在此表示诚挚感谢。同时也非常感谢北京航空航天大学材料科学与工程学院高分子材料系杨继萍副教授在教材整理中的细致工作和良好建议。

摇摇编者希望本教材更适用于材料科学和工程大类专业。效果如何 ,尚待实践检验。诚请老前辈、同仁和学生们提出批评和建议。

编摇者

圆园缘年 猿月 员日

目 录

绪论

第一篇 高聚物的结构

第一章 概 述

高聚物分子内和分子间的相互作用	苑
化学键	苑
范德华力和氢键	愿
内聚能	怨
凝聚态的概念	愿
高聚物结构的研究内容	愿
习 题	猿

第二章 高分子链结构

化学组成	源
构 型	苑
键接异构	苑
旋光异构	愿
几何异构	愿
线形、支化和交联	愿
共聚物的序列结构	源
高分子链近程结构研究方法概述	愿
分子量及其分布	苑
平均分子量	愿
分子量分布	愿
分子量和分子量分布测定方法概述	愿
构 象	猿
小分子的内旋转	猿

第 4 章 摇高分子链的构象与柔性	猿
摇摇摇摇影响高分子链柔性的因素	猿
摇摇摇摇高分子链柔性的表征	源
摇摇摇摇高分子链构象统计简介	源
摇摇摇摇摇高斯链统计线团	源
摇摇摇摇摇高分子链均方末端距的几何计算	源
摇摇摇摇摇高分子链柔性 轱性的表征	源
摇摇摇摇摇高分子链形状与尺寸计算举例	源
摇习摇题	缘
第 5 章 摇高分子凝聚态结构	
摇摇摇摇晶态结构	缘
摇摇摇摇晶体中的链构象	缘
摇摇摇摇晶胞结构	缘
摇摇摇摇摇结晶能力	缘
摇摇摇摇摇结晶形态	缘
摇摇摇摇摇结晶度和晶片厚度	源
摇摇摇摇摇结晶动力学	源
摇摇摇摇摇熔融热力学	源
摇摇摇摇非晶态结构	愿
摇摇摇摇取向态结构	愿
摇摇摇摇摇取向单元	愿
摇摇摇摇摇取向方式	愿
摇摇摇摇取向度的概念和测定方法	愿
摇摇摇摇液晶态结构	愿
摇摇摇摇摇关于液晶的几个基本概念	愿
摇摇摇摇摇液晶高分子链的结构及排列	愿
摇摇摇摇摇高分子液晶特点概述	员
摇摇摇摇摇向列型高分子液晶的流动性	员
摇摇摇摇摇研究高分子液晶常用方法概述	员
摇摇摇摇共混高聚物的结构	员
摇摇摇摇摇混溶性与相容性	员
摇摇摇摇摇非均相共混高聚物的结构	员
摇摇摇摇摇橡胶增韧塑料举例	员

摇摇摇热塑性弹性体举例	员怨
摇摇摇高聚物制品中凝聚态结构的复杂性	员园
摇摇摇单链凝聚态简介	员源
摇摇摇单链单晶	员源
摇摇摇单链玻璃	员缘
摇习题	员缘

第二篇 摇高聚物的分子运动及力学状态

第 源章 摇高分子热运动特点及高聚物力学状态

摇摇摇高分子热运动的特点	员
摇摇摇高聚物的力学状态	员
摇摇摇非晶态线形高聚物	员
摇摇摇部分结晶高聚物	员
摇摇摇交联高聚物	员
摇摇摇玻璃化转变	员
摇摇摇玻璃化转变现象与特点	员
摇摇摇玻璃化转变理论	员
摇摇摇影响玻璃化转变温度的因素	员
摇摇摇橡胶态—粘流态转变	员
摇摇摇流动机理	员
摇摇摇流动温度	员
摇摇摇高聚物玻璃态和晶态的分子运动	员
摇摇摇高聚物耐热性概述	员
摇摇摇玻璃化转变自由体积理论的推导	员
摇摇摇云普云理论	员
摇摇摇云普云理论	员
摇习题	员

第三篇 高聚物的性能

第三章 弹性和粘性的概念

弹性	弹性	弹性
弹性模量	弹性模量	弹性模量
弹性模量与泊松比	弹性模量与泊松比	弹性模量与泊松比
弹性柔量	弹性柔量	弹性柔量
弹性粘性	弹性粘性	弹性粘性
液体的流动方式	液体的流动方式	液体的流动方式
粘度的概念	粘度的概念	粘度的概念
流动应变对应力响应的时间依赖性	流动应变对应力响应的时间依赖性	流动应变对应力响应的时间依赖性
习 题	习 题	习 题

第四章 高聚物的高弹性

高弹性的特点	高弹性的特点	高弹性的特点
平衡高弹形变的热力学分析	平衡高弹形变的热力学分析	平衡高弹形变的热力学分析
平衡高弹形变的统计理论	平衡高弹形变的统计理论	平衡高弹形变的统计理论
高弹形变的唯象理论	高弹形变的唯象理论	高弹形变的唯象理论
习 题	习 题	习 题

第五章 高聚物的粘弹性

粘弹性的概念	粘弹性的概念	粘弹性的概念
静态粘弹性	静态粘弹性	静态粘弹性
蠕变	蠕变	蠕变
应力松弛	应力松弛	应力松弛
影响蠕变和应力松弛的因素	影响蠕变和应力松弛的因素	影响蠕变和应力松弛的因素
动态粘弹性	动态粘弹性	动态粘弹性
表征材料动态粘弹性的基本参数	表征材料动态粘弹性的基本参数	表征材料动态粘弹性的基本参数
贮存温度谱	贮存温度谱	贮存温度谱
贮存频率谱	贮存频率谱	贮存频率谱
贮存时间谱	贮存时间谱	贮存时间谱
玻耳兹曼叠加原理与时-温叠加原理	玻耳兹曼叠加原理与时-温叠加原理	玻耳兹曼叠加原理与时-温叠加原理
玻耳兹曼叠加原理	玻耳兹曼叠加原理	玻耳兹曼叠加原理
时-温叠加原理	时-温叠加原理	时-温叠加原理

第 4 章 蠕变松弛时间谱和推迟时间谱	403
第 5 章 蠕变动力学试验方法	405
第 6 章 Δ 宰和 宰 _译 计算公式的推导	407
第 7 章 习题	408

第 8 章 高聚物的屈服与断裂

第 8 章 屈服应力-应变曲线	409
第 9 章 屈服	410
第 10 章 高聚物屈服的特征	410
第 11 章 冷拉	410
第 12 章 剪切带和银纹	410
第 13 章 断裂与强度	410
第 14 章 断裂模式	410
第 15 章 断裂过程和断面形貌	410
第 16 章 理论强度与实际强度	410
第 17 章 格里菲思脆性断裂理论	410
第 18 章 断裂的分子理论	410
第 19 章 冲击强度	410
第 20 章 影响高聚物强度和韧性的因素	410
第 21 章 结构因素的影响	410
第 22 章 外界条件的影响	410
第 23 章 高聚物其他断裂模式概述	410
第 24 章 习题	410

第 9 章 聚合物熔体的流变性

第 25 章 高聚物熔体的非牛顿性	410
第 26 章 牛顿流体与非牛顿流体	410
第 27 章 高聚物熔体粘性流动的特点	410
第 28 章 聚合物熔体切粘度	410
第 29 章 熔体切粘度的测定方法	410
第 30 章 影响聚合物熔体切粘度的因素	410
第 31 章 高聚物熔体的弹性表现	410
第 32 章 法向应力效应	410
第 33 章 应力过冲和可回复切变	410

摇摇摇摇挤出胀大	圆源
摇摇摇摇不稳定流动	圆远
摇摇摇摇动态切粘度	圆苑
摇摇摇摇拉伸粘度	圆愿
摇摇摇摇率云方程的推导	圆园
摇摇摇摇题	圆圆
第 圆章 摇摇高分子溶液	
摇摇摇摇高聚物的溶解	圆源
摇摇摇摇溶解过程	圆源
摇摇摇摇溶度参数	圆缘
摇摇摇摇溶剂选择原则	圆愿
摇摇摇摇高分子链在溶液中的形状	圆圆
摇摇摇摇柔性链高分子溶液热力学	圆圆
摇摇摇摇理想与非理想溶液	圆圆
摇摇摇摇云鄂早云以晶格模型理论	圆猿
摇摇摇摇云鄂早云稀溶液理论	圆缘
摇摇摇摇高分子溶液理论的应用与实验检验	圆远
摇摇摇摇聚合物共混热力学	圆愿
摇摇摇摇高分子溶液的相分离	圆愿
摇摇摇摇高分子溶液相分离概述	圆愿
摇摇摇摇高聚物的分级	猿园
摇摇摇摇共混高聚物的相分离	猿员
摇摇摇摇交联高聚物的溶胀	猿圆
摇摇摇摇溶胀平衡热力学	猿圆
摇摇摇摇溶胀理论的应用	猿源
摇摇摇摇聚电解质溶液	猿源
摇摇摇摇聚合物分子量及其分布的测定	猿远
摇摇摇摇端基分析法	猿远
摇摇摇摇沸点升高和冰点降低法	猿远
摇摇摇摇渗透压法	猿苑
摇摇摇摇粘度法	猿苑
摇摇摇摇光散射法	猿圆
摇摇摇摇凝胶渗透色谱法	猿源

第一章 电介质的物理性质	猿园
第一节 电介质的分类	猿园
第二节 电介质的极化理论中 $\Delta\epsilon_1$ 和 $\Delta\epsilon_2$ 的推导	猿园
第三节 电介质的损耗	猿园
第四节 电介质的击穿	猿园
第五节 电介质的应用	猿园
习题	猿园
第二章 高聚物的电学和光学性质	猿园
第一节 介电性	猿园
第二节 介电电极化	猿园
第三节 介电系数	猿园
第四节 介电松弛	猿园
第五节 影响介电系数和介电损耗的结构因素	猿园
第六节 驻极体和热释电性	猿园
第七节 压电性、焦电性和铁电性	猿园
第八节 介电击穿	猿园
第九节 静电现象	猿园
第十节 介电性的应用	猿园
第十一节 导电性	猿园
第十二节 电导率和电阻率的测定方法	猿园
第十三节 导体、半导体和绝缘体的主要区别	猿园
第十四节 高聚物绝缘体	猿园
第十五节 高聚物半导体和导体	猿园
第十六节 光学性质	猿园
第十七节 透明性	猿园
第十八节 折射率	猿园
第十九节 球晶黑十字消光图的形成	猿园
第二十节 非线性光学的概念	猿园
习题	猿园
综合性思考题	猿园
附录 部分单位	猿园
附录 符号意义	猿园
参考文献	猿园

绪 论

虽然在很早以前,天然高分子材料,如棉、麻、丝、毛、橡胶、树脂及木材等,已在人们的生活和生产中得到了广泛应用,但人们并不知道它们的化学组成和结构。

到 19 世纪中期,人们开始使用半合成聚合物——以某种方法改性的天然聚合物产品。其中,代表性实例是硝酸纤维素,俗称赛璐珞。这种材料,曾以清漆形式用来涂布木质楼梯、家具等,但易引起火灾。到 1869 年,普遍用赛璐珞制造硬领,后来著名的托马斯·爱迪生用它制作了活动电影胶片。

1874 年,基于改性纤维素的第二个聚合物——乙酸钠纤维素问世。在第一次世界大战中主要用它作飞机机翼的防火涂料,战后人们又用它制造人造丝。1906 年,它被制成优质塑料片材,也是二次大战期间最重要的塑料之一。直到今天,它仍是制造香烟过滤嘴和包装材料的重要原材料。

另一个重要的改性天然聚合物是人造丝,俗称嫫索,由再生纤维素制成。1871—1872 年,法国人获得人造丝的第一项专利。1890 年,杜邦和 杜邦发明了生产人造丝的粘胶法。

19 世纪后期,一些化学家有意无意地合成了一些高分子物质,并把粘稠的、用普通化学无法理解的树脂状物质称为“烧瓶底上的油腻”,“分子量测不准、不可表征的反应产物”,或者认为是胶体,因为产物的颗粒尺寸达 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 厘米,在高倍显微镜下能看到其跳跃的闪光(布朗运动)。

1828 年,李比希指出,绝大多数与生命直接联系在一起的天然有机物可以由长链组成。1829 年,拜耳成功地将氨基酸一个个连接起来合成了接近于天然蛋白质的多肽。

第一个真正堪称合成聚合物的是 1869 年,杜邦用苯酚与甲醛缩聚得到的热固性酚醛塑料,用于制造电气零件和唱片。发明者于 1869 年获得了酚醛塑料的第一项专利。其实,早在 1840 年前就已知苯酚与甲醛在各种条件下能形成树脂。1869 年的功绩在于,通过仔细控制反应,获得了均匀的可模塑材料。几乎同时,电气工程师 杜邦也获得了制造电缆用酚醛树脂的专利。为此,杜邦获得了美国化学会的奖励,杜邦获得了英国材料研究所的奖励。

1859 年,李比希提出了“橡胶由长链分子组成”的观点,但与当时公认的理论(橡胶由环状小分子的聚集体组成)相悖。1859 年,德国科学家 李比希在划时代的文献《论聚合》中,明确提出“链状分子理论”,并首创了“大分子”一词。他用实验证明聚合过程是大量小分子结合起来的,并预言具有某些官能团的物质能通过官能团之间的反应而聚合。但即使如此,“大分子”学说仍遭到强烈反对:“把大分子搁到一边去吧,世界上根本不可能有大分子”。

20世纪50年代,英国皇家学会主席 德明爵士被问及“当代化学对社会最大的贡献是什么?”“是聚合物的发展!”他肯定地回答,“如果没有塑料、橡胶和纤维,这世界将完全不同。即使在电子工业领域内,没有绝缘体,你又能做什么?”

从高分子科学的发展历史可以看到,它最初始于有机化学。从有机化学知识出发,探讨高分子化合物的合成,便形成了高分子化学。随着合成高分子品种的增多,结构和性能(包括功能)的理论与实验研究被迅速提到日程上来。物理学知识与高分子化学知识的结合,形成了高分子物理,而高分子材料应用中必须经历的工业规模合成和成型加工又推动了高分子工程的兴起和发展。可以说,高分子化学、高分子物理和高分子工程是高分子科学的三大支柱。这三者相辅相成,缺一不可。实际上,从高分子科学一开始,这三者就紧密联系在一起了。

1928年 杜邦公司的 罗拔·赫斯勒开始研究缩聚反应。他根据大分子假设,设想将一种带圆个羟端基的分子与另一种带圆个羧端基的分子按 1:1 化学当量混合起来进行反应,应该得到线形长链分子。他成功了!他发明的第一个合成聚合物是脂肪族聚酯,但熔点较低,不能用来制造衣用纤维,因为衣服要用热水洗涤和熨烫。后来,他用酰胺基取代酯基,便诞生了尼龙系列产品。1931年,他又成功地合成了高分子量聚酯,并纺成了纤维。1933年,杜邦公司推出第一批尼龙丝袜,风靡世界;与此同时,还生产了尼龙模塑粉,成为生产工程部件的重要原料,因为它兼具高强度、低密度、耐化学、耐磨和低摩擦因数等优良的综合性能,长盛不衰,至今仍是合成纤维和工程塑料中的佼佼者。1936年,赫斯勒发明的另一个合成聚合物产品是氯丁橡胶。1937年,美国生产了第一批由氯丁橡胶制成的轮胎。

1947年, 美国化学家和 阅读 开发了聚对苯二甲酸乙二醇酯。它成为重要的纺织和包装材料(薄膜与瓶子), 于 1950 年大规模生产, 至今仍广泛应用。1955 年, 德国开始工业化生产聚氨酯产品, 致使聚氨酯泡沫制件产量迅速增长。

20世纪50年代,发展了一类高分子主链上主要含硅原子的聚合物——聚硅氧烷。1959年,硅

橡胶问世,其耐热性和耐寒性都超过其他橡胶,但因价格相对昂贵仅限于特殊用途。

20世纪 40年代是开发聚烯烃的重要年代。1933年,德国(齐格勒)用催化剂发明了生产聚乙烯的低压法。与高压聚乙烯相比,低压聚乙烯具有更好的刚度和耐热性。1951年,意大利(齐格勒)用齐格勒催化剂成功地合成了高分子量聚丙烯。不久,齐格勒和齐格勒发明了定向聚合法,使许多原以为“注定”是无定形的高分子物质结晶,由此涌现出一大批结晶性塑料。1953年,齐格勒荣获诺贝尔奖。

其间,还开发了使用温度范围很宽的韧性工程塑料——聚碳酸酯。第一个聚碳酸酯是交联聚合物,早在 1935年就已合成。1951年出现了第一个热塑性聚碳酸酯,1954年正式投入工业化生产。

随着合成聚合物品种的日益增多,科学家们越来越重视聚合物结构与性能间关系的理论研究。代表性科学家是 马基(美国)。他以毕生的努力创立了高分子化学与物理理论,指导聚合物的合成、表征和性能测试,取得了卓越成果。仅举一例,20世纪 40年代,马基预言棒状高分子可呈现液晶性能,50年代这个预言得到证明,60年代用液晶纺丝法成功地研制出了耐热性优良的刚性芳族聚酰胺纤维。1957年,马基荣获诺贝尔奖。

新型高性能聚合物的开发和投产都面临成本高的问题。20世纪 40年代以来,人们一直致力于降低成本。为此发展了一大批聚合物-聚合物共混物,它们或者价格较低廉,或者具有良好的综合性能,或者具有组元聚合物所不具备的新性能。共混迅速成为开发新材料的重要途径。到目前为止,20世纪 40年代的聚烯烃和 50年代的其他聚合物都以共混物的形式存在。

在 高分子科学领域内,早期的高分子物理学家大多是学化学“出身”。但近 40年来,许多物理学家被吸引进高分子领域。其中以 马基为代表,把物理学中的许多新概念、新理论嫁接进了高分子物理学,大大促进了该学科的发展。1957年,马基荣获诺贝尔奖。

长期以来,高聚物一直作为绝缘体或电容器介质材料使用。但近 40年来,陆续合成出不少优良的高分子导体和半导体。特别是 马基、马基、马基和马基的合作,在通过掺杂获得具有金属般导电性的高聚物中做出了突出贡献。为此,他们在 1957年荣获了诺贝尔奖。

现在,高分子材料不仅渗透到衣、食、住、行各个方面,而且新材料和新工艺正在被不断地开发出来,在新兴的信息工业中前景一片光明。

在 高分子科学的三大支柱中,高分子物理属于物理学的一个分支,专门研究高分子物质的基本结构及其运动的普遍规律。具体地说,高分子物理包括三大部分:① 结构,包括单个高分子的结构和许多分子聚集在一起的凝聚态结构;② 分子运动;③ 性能和功能,包括高分子固体、熔体或溶液的热学、力学、电学和光学性能。其主要任务是研究高聚物在这三方面区别于低分子物质的特点及三者之间的内在联系。因此,本教材由结构篇、分子运动篇和性能篇构成。

在材料科学与工程领域,要认识高聚物,就必须认识它们不同于金属和陶瓷的特点。也只

有在对比中把握高聚物的特点,才能更深刻地认识和合理地利用高分子材料。高聚物的结构-分子运动-性能的关系,是高分子材料的分子设计、材料设计、性能表征、成型加工和应用的基础。如果说,在开发初期,主要的研究路线是合成各种高聚物,然后一一表征它们的性能,最后从众多的高聚物中遴选出具有应用价值的材料。那么,在对高聚物结构-分子运动-性能关系有了一定了解后,研究路线便转变为从应用所需的性能出发,设计可能具有这类性能的高分子结构和材料结构,然后采用可行的合成与工艺路线来获得所需的高分子材料,从而大大提高了材料开发的效率;同时,在加工和应用中遇到了问题,也容易从本质上分析,发现产生问题的原因,并采取有效措施加以克服。有关实例遍及本教材各章节。

虽然高分子材料明显不同于金属和陶瓷材料,但在结构、性能和研究方法上仍具有许多共性。例如,晶态与非晶态的有序性、相转变及相分离,载射线衍射、光学显微镜及电子显微镜等物质结构研究方法;力学、电学和热学性能的代表方法等。因此,在与金属、陶瓷材料的对比中学习高分子物理,将有利于更好地掌握材料科学与工程中的普遍规律和高分子材料的特点。

第 1 章 概 述

本章扼要阐述高聚物分子内原子之间的相互作用和分子之间的相互作用,给出凝聚态的概念,并概括高聚物结构的研究内容。

1.1 高聚物分子内和分子间的相互作用

物质中化学键合原子之间的结合力称为主价力或键合力,而非键合原子之间、基团之间或分子之间的结合力称为次价力,包括范德华力和氢键。

1.1.1 化学键

化学键包括共价键、离子键和金属键。绝大多数的高分子是原子之间通过共价键结合起来的长链分子,但在少数高分子之间也存在离子键和金属键。

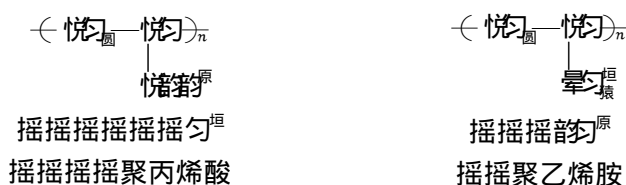
共价键包括单键、双键和三键等。共价键的特点是具有方向性和饱和性。共价键的键长为 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$,键能为数百 kJ/mol 左右,如表 1-1 所列。

表 1-1 共价键的键长与键能

共价键	键长 nm	键能 kJ/mol	共价键	键长 nm	键能 kJ/mol
C-C	0.154	347	C=C	0.134	611
C-H	0.109	414	$\text{C}\equiv\text{C}$	0.121	837
C-O	0.143	336	$\text{C}\equiv\text{N}$	0.116	891
C=O	0.120	743	$\text{N}\equiv\text{N}$	0.110	946
C=N	0.119	688	O=O	0.121	494
C-S	0.180	259	$\text{O}\equiv\text{O}$	0.110	494
C=S	0.155	525	N-O	0.145	201
O-C-O	0.143	336	C-Cl	0.177	328
O=C-O	0.120	743	C-Br	0.204	236
O=C=O	0.116	805	C-I	0.214	213
O=C=N	0.119	688	C-F	0.135	485
O=C-S	0.155	525	C-O	0.143	336
O=C-Cl	0.134	611	C-N	0.140	305
O=C-Br	0.155	525	C-H	0.109	414
O=C-I	0.177	328	C-F	0.135	485
O=C-O	0.120	743	C-Cl	0.177	328
O=C-N	0.119	688	C-Br	0.204	236
O=C-S	0.155	525	C-I	0.214	213
O=C-Cl	0.134	611	C-F	0.135	485
O=C-Br	0.155	525	C-O	0.143	336
O=C-I	0.177	328	C-N	0.140	305
O=C-O	0.120	743	C-H	0.109	414
O=C-N	0.119	688	C-F	0.135	485
O=C-S	0.155	525	C-Cl	0.177	328
O=C-Cl	0.134	611	C-Br	0.204	236
O=C-Br	0.155	525	C-I	0.214	213
O=C-I	0.177	328	C-F	0.135	485

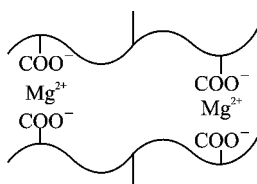
* 当几个 C 原子结合在一个碳原子上时,键长缩短,键能增加。

离子键是正负离子之间静电相互作用所形成的键。在高聚物中,聚电解质含有由离子键形成的取代基,可以离解为聚离子和带相反电荷的对应离子,再以离子键相互结合。例如,聚丙烯酸可以形成聚阴离子和 H^+ 离子,聚乙烯胺可形成聚阳离子和 OH^- 离子。

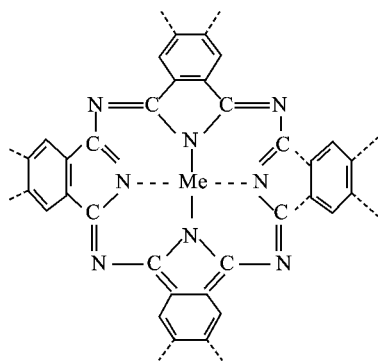


摇摇在离子型高聚物(摇摇)中,也有离子键存在。例如,乙烯与约摇摇丙烯酸的共聚物主链,能通过匀的离子键彼此交联起来,如图员-员所示。

此外,在一类金属螯合高聚物(摇摇)中,可以说存在金属键,如图员-圆所示。



图员-员一种丙烯酸共聚物内的金属键



注: Me=Cu, Ge, Sn, Ni等。

图员-圆金属螯合高聚物

摇摇范德华力和氢键

次价力包括范德华力和氢键。

范德华力包括静电力(极性分子永久偶极矩之间的相互作用力)、诱导力(极性分子的永久偶极矩与其他分子的诱导偶极矩之间的相互作用力)及色散力(分子瞬间偶极矩之间的相互作用力),没有方向性和饱和性。对于低分子物质,静电力的作用能为员~员圆噪键,与热力学温度成反比;诱导力的作用能为远~员圆噪键,与温度无关;色散力的作用能为园~愿噪键,与温度无关。所有这三类范德华作用能,都与分子间距离的六次方成反比,即随分子间距离的增大而迅速衰减。

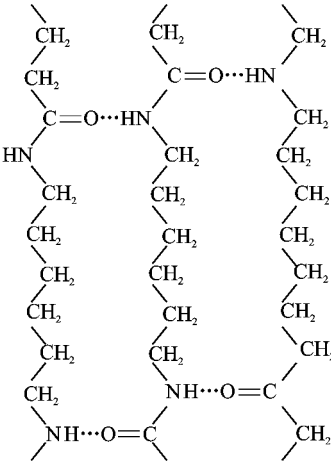
摇摇氢键由极性很强的载原匀键上的氢原子与另一个键上电负性很大的再原子间的相互吸引而形成(载原匀..再)。氢键的键长为园~园.猿nm。氢键具有饱和性和方向性。氢键的作用能比范德华作用能大一些,但比化学键的作用能小得多,见表员-圆。氢键可以在分子之间形成,也可以在分子内形成。后者称为内氢键。

在高聚物中,聚乙烯醇、聚酰胺、纤维素和蛋白质等分子之间都有氢键作用。纤维素分子

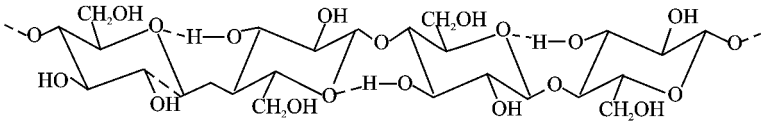
内还有内氢键。图 1-10 所示为聚酰胺分子间的氢键和纤维素分子上的内氢键。

表 1-1 常见氢键的键能

氢键	键能 (kJ/mol)	化合物举例	氢键	键能 (kJ/mol)	化合物举例
云原...云	0.5	(云)灶	晕原...晕	0.5	晕
韵原...韵	0.5	冰, 云韵 悦韵...悦韵 (悦韵...韵)	韵原...悦	0.5	韵 悦
晕原...云	0.5	晕云	悦原...晕	0.5	(云)晕 (云)晕



(a) 聚酰胺分子间氢键



(b) 纤维素分子内氢键

图 1-10 分子间氢键和分子内氢键示意图

1.1.1 内聚能

分子间相互作用能的大小通常用内聚能()和内聚能密度()表征。内聚能定义为每摩尔凝聚体气化时所需吸收的能量,单位为 J/mol,其表达式为

$$\Delta U = U_{\text{gas}} - U_{\text{liq}}$$
 (1-1)

式中: ΔH_m 为内聚能 ΔH_v 为摩尔蒸发焓或摩尔升华焓 $p\Delta V$ 为气化时体系对外做的膨胀功。内聚能密度定义为单位体积凝聚体的内聚能, 即 $\Delta H_m/V_m$, 单位为 $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。其中 V_m 为摩尔体积。

许多低分子量有机溶剂的内聚能密度为 $10 \sim 20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。大多数高聚物的内聚能密度也落在该范围内, 如表 1-1 所列。研究表明, 橡胶类高聚物的内聚能密度都低于 $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$; 塑料类高聚物的内聚能密度为 $10 \sim 20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$; 纤维类高聚物的内聚能密度一般都高于 $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。但须注意以下两点: ① 虽然聚乙烯的内聚能密度低于 $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, 但它是塑料而不是橡胶。其原因是聚乙烯很容易结晶。如果聚乙烯不结晶, 则它应是橡胶而非塑料。然而, 由于聚乙烯分子链的结构非常规整, 很难让它不结晶。② 塑料与纤维之间并无非常明确的界限。例如, 尼龙以纤维形式出现时, 俗称锦纶, 但尼龙也常用来做塑料零件, 甚至大型工程零件, 如齿轮、齿条等; 聚对苯二甲酸乙二醇酯以纤维形式出现时, 俗称涤纶或“的确良”, 但这种高聚物也是制造灌装软饮料(如可口可乐、雪碧之类)的塑料容器的主要原料。

表 1-1 几种高聚物的内聚能密度

高聚物	内聚能密度 ρ_e ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)	高聚物	内聚能密度 ρ_e ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)
聚乙烯(塑料)	10.2	聚甲基丙烯酸甲酯(塑料)	16.8
聚异丁烯橡胶	10.0	聚醋酸乙烯酯(塑料)	16.5
聚丁二烯橡胶	10.2	聚氯乙烯(塑料)	16.5
丁苯橡胶	10.2	聚对苯二甲酸乙二醇酯(纤维)	20.8
天然橡胶	10.0	尼龙 66(纤维)	26.8
聚苯乙烯(塑料)	16.5	聚丙烯腈(纤维)	28.0

低分子物质的内聚能密度可以通过直接测量其摩尔蒸发焓或升华焓得到。但高聚物的内聚能密度不能用同样方法测定。因为分子量足够大的高聚物, 其内聚能大于化学键能。例如, 假设某种高聚物的分子量为 10000 , 密度为 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 内聚能密度为 $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, 则由于该高聚物的摩尔体积为 $10000 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 内聚能 $U = \rho_e V_m = 10 \times 10000 = 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若要使该高聚物气化所需的能量将高达 $10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这比共价键的键能 $10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 远远超过了共价键的键能。因此, 高聚物受热时, 随温度的升高, 将先分解后气化。可见, 高聚物是不存在气态的。为此, 必须采取某些间接手段来测定高聚物的内聚能密度。有关内容将在第 5 章中讨论。

1.1 凝聚态的概念

分子的聚集态结构是指物质处于平衡态时分子之间的几何排列。按照分子排列的有序程度, 小分子聚集态包括:

- ① 晶态——分子间的几何排列具有三维远程有序。

② 液态——分子间的几何排列只有近程有序(即在一、二层分子范围内具有一定的有序性),而无远程有序。

③ 气态——分子间的几何排列既无远程有序,又无近程有序。

此外,还存在一些过渡态,例如:

① 玻璃态——它像固体一样具有一定的体积和形状,但分子之间的几何排列只有近程有序而无远程有序。它实际上是一种过冷液体,只因粘度太大,不易表现出流动性而已。玻璃态也叫做非晶态或无定形固体。

② 液晶态——它既能像液体一样流动,分子间的排列又保留有相当程度的一维或二维有序性。

在上述所有聚集态中,除气态外,都属凝聚态。

分子间几何排列的有序性可用分子的径向分布函数 $g(R)$ 来描述。 $g(R)$ 的物理意义如下:以体系中任一分子为中心沿其径向距离 R 出现其他分子的概率。气态、液态、玻璃态和晶态的分子分布与 $g(R)$ 曲线如图 1-9 所示。

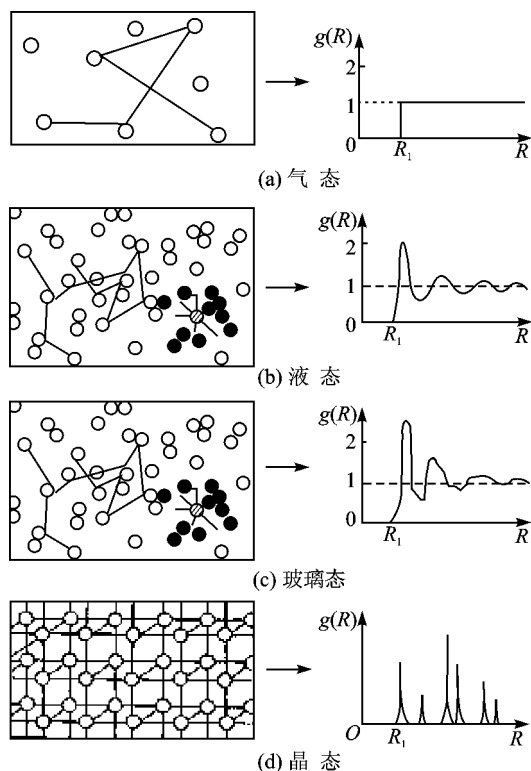


图 1-9 各种小分子聚集态对应的原子分布状态(左)及其分子径向分布函数(右)

员源 摇高聚物结构的研究内容

分子量很大的分子称为高分子。高分子虽然“巨大”，但其化学组成一般都比较简单，表现在：

- ① 组成高分子的元素主要是碳、氢、氧、硫、氮、硅、氯和氟等有限的几种；
- ② 整个高分子只不过是许多简单的重复结构单元链接起来而已。

高分子中可以只含一种结构单元，也可以含两种或两种以上结构单元。前者称为均聚物，后者称为共聚物。

然而，量变必然引起质变。

与小分子相比，高分子不仅因成百上千个结构单元在链接中可能采取的种种排列与组合而变得格外复杂，还必然会产生一些小分子结构中不可能出现的特点，例如：

- ① 许多高分子链既长又柔，因此能采取无规线团状、折叠状和螺旋状等特殊形态；
- ② 大多数合成高聚物的分子量参差不齐，故称做分子量具有多分散性。

由大小不一、既长又柔、分子间相互作用能很大（超过化学键能）的许多高分子聚集在一起构成的聚集态，也出现了有别于小分子聚集态的一些特点，例如：

- ① 高聚物不存在气态；
- ② 高分子晶体多不完善，不少高聚物还因分子缺乏结晶能力而只能以非晶态存在；
- ③ 高分子链在外场作用下容易沿外场方向择优排列；
- ④ 不同高聚物之间的混溶性差，混合体系易相分离。

此外，由于每个高分子链本身就相当于许多小分子的聚集体，因而还存在独特的单链凝聚态。

因此，对于高聚物结构的特点，需从表 员-源 所列的多个层面上来研究和认识。在高分子科学领域内，常把结构单元的组成和彼此的链接称为高分子链的近程结构，把高分子的大小与形状称为高分子链的远程结构。

表 员-源 摇高聚物结构的研究内容

高分子链结构		高分子凝聚态结构
近程结构	远程结构	
结构单元的化学组成 结构单元的空间立构 结构单元的链接方式 结构单元的链接序列 高分子的支化与交联	分子量与分子量分布 高分子链的形状与尺寸	非晶态结构 晶态结构 液晶态结构 取向态结构 共混高聚物的相结构 单链凝聚态结构

习 题

名词解释：

内氢键 内聚能密度 晶态、液态、玻璃态和液晶态。

如何测定低分子物质的内聚能密度？能否用同样的方法测定高聚物的内聚能密度？为什么？

指出塑料、橡胶和纤维内聚能密度的大致范围。为什么聚乙烯的内聚能密度较低但能成为塑料？

第 四章 高分子链结构

高聚物是由单体通过加聚、缩聚或开环聚合形成的分子量很大(几万~几十万甚至更高)的一类化合物的总称。

高分子是许多结构单元通过化学键(主要是共价键)联系起来的大分子。虽然结构单元本身的组成和结构比较简单,但由于结构单元可能具有不同的空间构型、结构单元之间可以不同的键接方式与序列联结以及高分子链具有柔性,再加上大多数高聚物具有分子量的多分散性,因此需在多个层面上认识高分子链结构的复杂性。

第一节 化学组成

高聚物的品种很多,首先取决于形成高聚物的单体或重复结构单元的化学组成。在分子科学中,“单体”和“重复结构单元”常作同义词用,但两者略有不同。以最简单的聚乙烯为例,用来合成聚乙烯的单体是乙烯,而聚乙烯分子链上的重复结构单元是—CH₂—CH₂—。

表 4-1 和表 4-2 分别列出了一些常用加聚物和缩聚物的名称、重复结构单元及其基本用途。

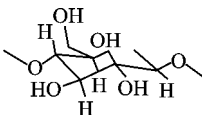
表 4-1 一些常用加聚物的重复结构单元、名称及基本用途

重复结构单元	名称	基本用途
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	乙烯基类	
$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	聚乙烯	塑料
$\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—}$	聚丙烯	塑料
$\text{—CH}_2\text{—CH(C}_6\text{H}_5\text{)—}$	聚苯乙烯	塑料
$\text{—CH}_2\text{—CHCl—}$	聚氯乙烯	塑料
$\text{—CH}_2\text{—CH(OCOCH}_3\text{)—}$	聚醋酸乙烯酯	乳胶漆
$\text{—CH}_2\text{—CH(OH)—}$	聚乙烯醇	纤维
$\text{—CH}_2\text{—CH(NHCO)—}$	聚丙烯腈	纤维(腈纶)

续表 圆- 员

重复结构单元	名称	基本用途
	丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯类	
	聚丙烯酸乙酯	乳胶漆
	聚甲基丙烯酸甲酯	塑料(有机玻璃)
	聚甲基丙烯酸乙酯	粘合剂
	偏烯类	
	聚偏氟乙烯	塑摇料
	聚四氟乙烯	塑摇料
	聚异丁烯	橡摇胶
	双烯类	
	员源-聚丁二烯	顺丁橡胶(顺式)
	员源-聚异戊二烯	天然橡胶(顺式)
	聚氯丁二烯	氯丁橡胶
常见共聚物		
	乙烯-丙烯-共聚物	橡摇胶
	苯乙烯-丁二烯共聚物	丁苯橡胶 或塑料
	丙烯腈-丁二烯共聚物	丁腈橡胶 或塑料
	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物	塑摇料

表 圆- 圆瑶一些常用缩聚物(包括开环聚合物)的重复结构单元、名称及基本用途

重复结构单元	名称	用途
$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$	聚对苯二甲酸乙二醇酯	纤维
$\text{—N—}\left(\text{CH}_2\right)_6\text{—N—C(=O)—}\left(\text{CH}_2\right)_8\text{—C(=O)—}$	聚六亚甲基癸二酰胺(尼龙 远)	塑料
$\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}\left(\text{CH}_2\right)_5\text{—}$	聚己内酰胺(尼龙 远)	塑料、纤维
$\text{—O—}\left(\text{CH}_2\right)_4\text{—}$	聚四氢呋喃(聚醚)	塑料
$\text{—}\left(\text{O—}\left(\text{CH}_2\right)_4\text{—N—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}\right)_n\text{—}$	聚氨酯	橡胶
$\text{—O—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}\text{—}$	聚二甲基硅氧烷	橡胶
$\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C(=O)—}$	聚碳酸酯	塑料
	纤维素	纤维
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C—CH—R—CH—CH}_2\text{—} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \text{—R'—O—}\left(\text{CH}_2\text{—CH—R—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}\right)_n\text{—R'—} \end{array}$	环氧树脂	塑料、粘合剂

各种高分子按组成其主链的原子类型可分为以下四类：

① 碳链高分子——主链全部由碳原子以共价键连接起来的高分子,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯等。它们大多由加聚反应合成。

② 杂链高分子——主链上除含碳原子以外,还含氧、氮及硫等元素的高分子,如聚碳酸酯

和聚酰胺等。它们都由缩聚反应或开环聚合反应合成。

③ 元素有机高分子——主链上不含碳原子,而由硅(矽)、硼(月)、磷(孕)、铝(粤)等和氧元素组成,侧链上含有机基团的高分子,如聚硅氧烷。

④ 无机高分子——主链上既不含碳原子,也不含有机取代基,而纯粹由其他元素构成的高分子,如聚氯化磷腈 $(\text{—}\overset{\text{悦}}{\text{P}}\text{—}\overset{\text{悦}}{\text{N}}\text{—})_n$ 。

高分子链端基的组成与重复结构单元有所不同,它们可能是单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂,取决于聚合过程中的链引发和链终止机理。

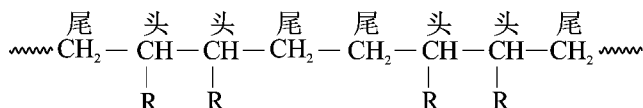
摇摇构型

摇摇构型(精造规则)是指分子内由化学键固定的原子的空间排布。这种排列是稳定的。要改变分子的构型,必须通过化学键的断裂与重组。化学组成相同而构型不同的异构体有键接异构体、旋光异构体及几何异构体之分。高聚物中构型的规整性是决定其结晶能力的主要因素。

摇摇键接异构

单体的聚合途径有缩聚、加聚和开环聚合之分。在缩聚和开环聚合中,单体之间的键接方式是确定的,但在加聚中,除非单体像乙烯或四氟乙烯那样高度对称,否则,即使由同一种单体合成的均聚物,单体之间的键接也可能有不同的方式。

以单烯类单体 $\text{悦—}\overset{\text{悦}}{\text{C}}\text{H—}\overset{\text{悦}}{\text{C}}\text{H}_2$ 的加聚为例。这种单体带有不对称取代基,如果以一悦—为头,一悦—为尾,则加聚过程中结构单元在分子链上的键接方式可能有头—头(尾—尾)和头—尾键接之分:



在热力学与空间位阻上,头—尾键接较有利。实际高聚物中,头—尾和头—头(尾—尾)的比例与聚合条件有关。研究表明,聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯中,绝大多数为头—尾键接。但自由基聚合的聚偏氯乙烯中,有 1/3 为头—头键接,在某些条件下,头—头键接的含量甚至可高达 1/2。醋酸乙烯酯在自由基加聚时,产物中有 1/3 的头—头键接,而在配位加聚时,产物中只有 1/3 的头—头键接。

双烯类单体加聚中的键接方式更加复杂。丁二烯的加聚可能有 1,4-加聚和 1,3-加聚两种方式;异戊二烯的加聚可能有 1,4-加聚、1,3-加聚和 1,2-加聚三种方式。其中,除 1,2-聚丁二

烯外,其他各种加聚产物中都可能存在头—头(尾—尾)和头—尾等不同的键接方式(由学生自己写出)。聚氯丁二烯的情况也是如此。研究表明,在自由基聚合的员源-聚氯丁二烯中,头—头(尾—尾)键接的含量高达猿豫。

键接方式对聚合物的性能特别是化学性能影响很大。例如,有一种俗称维尼纶的合成纤维,化学名称为聚乙烯醇缩甲醛。它是以聚乙烯醇为原料,用甲醛对聚乙烯醇上的羟基进行缩醛化得到的产物。但在聚乙烯醇分子链上,只有头—尾键接部分的羟基才容易与甲醛缩合,而头—头键接部分的羟基不易缩醛化。如果产物中残留有一部分羟基,则会导致维尼纶纤维有较大的缩水性。残留羟基较多时,还会造成纤维湿强度下降。

如果特意合成规整的头—头构型高聚物,则它与头—尾构型高聚物的性能会非常不同。以聚异丁烯为例,头—头构型的熔点为 员愿益,而头—尾构型的熔点只有 缘益。

圆园 旋光异构

碳原子能以 源个共价键与 源个原子或原子基团结合,构成一个锥形四面体。如果与碳原子结合的 源个原子或原子基团都不同,则这个碳原子就称为不对称碳原子,也称做手性中心,通常标为 悦。带不对称碳原子的化合物能形成互为镜影的两种异构体(见图 圆-员),称为对映体,恰如左手与右手。两种对映体分别会使偏振光的平面向相反方向转动,即表现出不同的旋光性,所以称为旋光异构体。其中,一种为右旋,另一种为左旋,分别用 逆型和 逆型表示。

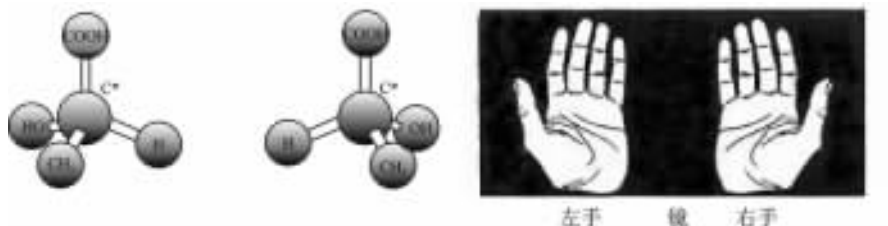


图 圆-员 旋光异构体示意图

在 员源-员源 匀砸型高分子链中(例如,聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯和聚丙烯腈等),由于 悦 匀砸中 悦 上连接的两段链一般是不相同的,如 $\sim\sim\sim\text{悦}\sim\sim\sim$,所以这个



碳原子是不对称碳原子。每个重复结构单元上都有一个 悦,都能形成 逆型和 逆型两种旋光异构体。当这两种旋光异构体在分子链上的分布不同时,就能使高分子呈现下列三类不同的立体构型(简称立构):

① 全同立构——高分子链由同一种旋光异构单元键接而成。如果把该高分子链拉直,使

主链碳原子排列成平面锯齿状,则所有的取代基 基团将全都分布在主链平面的同一侧,如图 4-10 所示。

② 间同立构——高分子链由两种旋光异构单元交替键接而成。如果把该高分子链拉直,则取代基 基团将交替地分布在主链平面的两侧,如图 4-11 所示。

③ 无规立构——高分子链由两种旋光异构单元无规地键接而成。如果把该高分子链拉直,则取代基 基团将无规律地分布在主链平面的两侧,如图 4-12 所示。

同理,单一旋光异构单元高分子链(如聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸等)也能形成上述各种立构。

全同立构和间同立构称为有规立构。全同立构和间同立构高聚物也分别称为等规高聚物和间规高聚物。

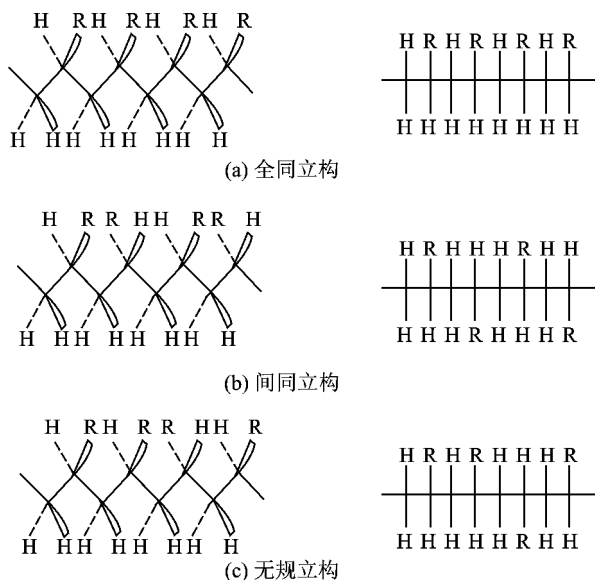


图 4-10 单一旋光异构单元高分子链的各种空间立体构型

对于单一旋光异构单元高分子链,由于每个结构单元中存在一个不对称碳原子,就可能形成如图 4-11 所示的各种有规立构:全同双全同立构、非全同双全同立构和双间同立构。这里所谓全同是指一个不对称碳原子旋转一定角度后,取代基 基团和 基团可以重叠;否则就为非全同。

高分子链的空间立构是在合成(定向或非定向聚合)中形成的,是化学稳定的,不可能通过主链上单键的内旋转从一种立构转变为另一种立构。

有规立构高聚物的分子链结构规整,具有结晶能力,属结晶性高聚物;无规立构高聚物不能结晶,属非晶性高聚物。因此,化学组成相同而立构不同的高聚物具有不同的性能,如表 4-1 所示。

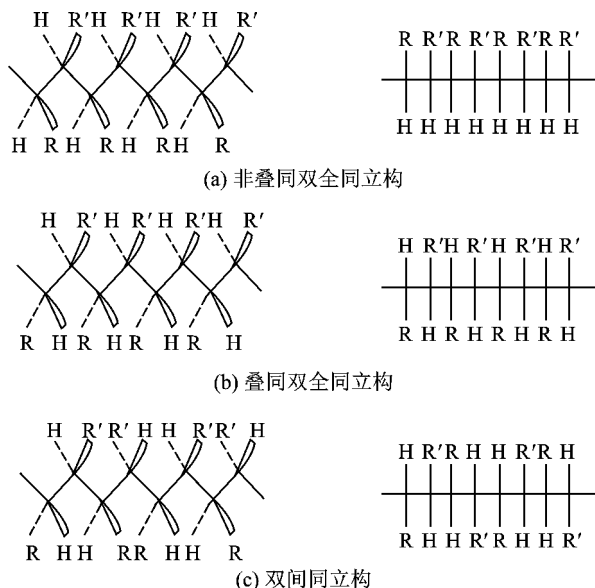


图 圆-猿 摇 原兑 匀砸原兑 匀砸原兑 型高分子链的三种有规立构

所列。表中凡标出熔点(栽)的高聚物是结晶性高聚物,未标出栽的高聚物为非晶性高聚物。栽远高于室温的结晶性高聚物和玻璃化转变温度(栽)远高于室温的非晶性高聚物都可作塑料使用。以聚氯乙烯为例,无规立构聚氯乙烯是最高使用温度不超过 怨园益的非晶性塑料,而间同立构聚氯乙烯是最高使用温度高达 圆园益的结晶性塑料。以聚丙烯为例,全同立构聚丙烯是(结晶性)塑料,而无规立构聚丙烯在常温下是粘性物质。

表 圆-猿 摇 高聚物立构规整性对性能的影响

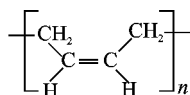
高聚物	熔点 栽 辕 益	玻璃化转变温度 栽 辕 益	密度 ρ 辕 (噪早 皂 愿)
全同立构聚丙烯	员缘	原苑~ 猿	园.愿
无规立构聚丙烯	—	原源~ 猿	园.愿
全同立构聚乙烯醇	圆	—	员.源~ 员.源
间同立构聚乙烯醇	圆	—	员.源
间同立构聚氯乙烯	圆	怨	—
无规立构聚氯乙烯	—	怨	—
全同立构聚甲基丙烯酸甲酯	员	源	员.源
间同立构聚甲基丙烯酸甲酯	圆	员	员.源
无规立构聚甲基丙烯酸甲酯	—	源	员.源

值得指出的是,虽然不同立构的高聚物称为旋光异构体,但在—悦—型高分子链上,与悦键接的圆个悦原子是相同的,这类高聚物并不具有旋光性。如果悦周围的原子

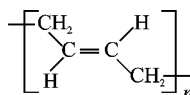
完全不同,如 $\left[\begin{array}{c} \text{匀} \\ | \\ \text{悦} - \text{悦} - \text{韵} \\ | \\ \text{砸} \end{array} \right]_n$, 则这类高聚物的确具有旋光性。

4.2.2 几何异构

双烯类单体如丁二烯的加聚,按照双键打开的位置,有 1,4-加聚与 1,3-加聚之分。1,3-加聚时,每个结构单元在主链上留下一个双键,这个双键称为内双键。每个内双键两端的碳原子上分别连接两个原子。当这两个原子位于 π 平面的同一侧时,称为顺式;位于 π 平面的两侧时,称为反式。顺式与反式称为几何异构体。如果 1,3-聚丁二烯的高分子链全由顺式异构体组成或全由反式异构体组成,则对应的聚合物分别称为顺式或反式 1,3-聚丁二烯,如图 4-2 所示。它们是两种性能不同的聚合物。顺式 1,3-聚丁二烯在常温下处于橡胶态,俗称顺丁橡胶;反式 1,3-聚丁二烯在常温下是晶体,称为杜仲胶,不作橡胶使用。



顺式 1,4-聚丁二烯



反式 1,4-聚丁二烯

图 4-2 顺式和反式 1,3-聚丁二烯

同样,聚异戊二烯也有顺式与反式之分。顺式 1,3-聚异戊二烯就是天然橡胶,而反式 1,3-聚异戊二烯在常温下是晶体,称为古塔波胶,不作橡胶使用。

当结构单元中既有不对称碳原子又有内双键时,聚合物的空间立构就更复杂了。

4.2.3 线形、支化和交联

由重复结构单元构成的高分子具有线形、支化和交联三大基本类型,如图 4-3 所示。

4.2.3.1 线形

许多天然和合成高分子都基本上是结构单元在一维方向上键接而成的线形长链分子,虽然其中心轴的空间形态未必是笔直的直线,很多高分子链因具有柔性而呈卷曲线团状,只有刚性分子才呈棒状;还有些线形分子两端结合在一起,形成线环状,或线形聚合物链上带有环状分子,形成“串糖饼”状(见图 4-3 缘)。)

由线形高分子组成的高聚物称为线形高聚物。线形高聚物都能溶于适当的溶剂,受热也会熔融,简言之,可溶可熔。

如果在缩聚反应中至少有一种单体的官能度 ≥ 3 ,或在加聚反应中发生自由基链转移或双

烯类单体第二双键的活化,则都可能生成支化或交联高分子。



图 圆- 缘三大基本类型高分子示意图

圆支摇化

高分子链的支化方式很多,取决于单体类型和聚合条件。根据支链的长短,有长支链与短支链之分,短支链的长度相当于低聚物,长支链的长度相当于高聚物;根据支链生长的规律,有规则支化与无规支化之分;规则支化包括梳(梳形)、星(星形)和树枝(树枝状)等(见图圆-缘)。树枝状支化链也称为超支化高分子。

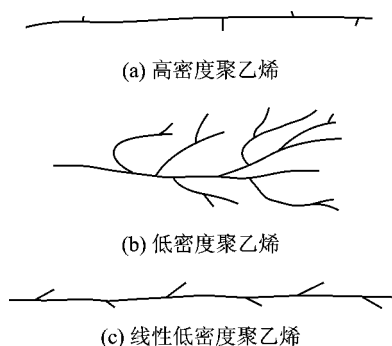


图 圆- 远聚乙烯分子链结构示意图

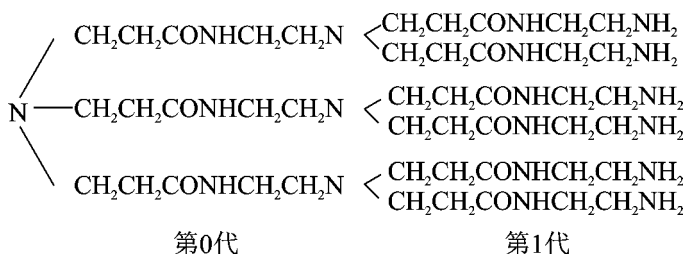
与线形高聚物一样,支化高聚物也能溶于适当的溶剂中,受热也会熔融。但支链的存在在一定程度上破坏了高分子链结构的规整性。如果由某种结构单元形成的线形高分子是结晶性的,则由同种单体合成的支化高分子的结晶能力将有所下降。以聚乙烯为例,有高密度聚乙烯(高密度聚乙烯)、低密度聚乙烯(低密度聚乙烯)和线形低密度聚乙烯(线性低密度聚乙烯)之分。三者

在分子结构上的主要差别在于支化结构不同,如图圆-远所示。高密度聚乙烯基本上属线形高聚物,分子链结构规整,结晶能力强,分子间堆砌紧密,所以密度高,并在三者之中表现出最高的刚度、强度、耐热性和耐溶剂性;低密度聚乙烯属无规支化高聚物,支链有长有短,且有二次支化(即支链

上又有支链) 这种结构在相当程度上破坏了分子链结构的规整性, 降低了结晶能力, 分子间堆砌较松散, 所以密度较低, 刚度、强度、耐热性和耐溶剂性也较差; 线性低密度聚乙烯也是支化高聚物, 但短支链的长度和分布较有规律, 一般是通过乙烯与丁烯、戊烯或辛烯等共聚而成, 其密度和一些力学性能介于高密度聚乙烯与低密度聚乙烯之间。

支化对高聚物性能的另一项重要影响是改变高聚物熔体或溶液的流动性(详见 4.4.4 节)。

表征高分子链支化程度的参数有: 支化点密度(单位体积或单位质量高聚物内所含的支化点或支链端基数目)和支链长度等。通常也用支化高聚物的分子尺寸或宏观性能与分子量相同的线形高聚物的分子尺寸或宏观性能的比值来描述支化程度。对于超支化高聚物还须用支化代数描述, 如第 0 代支化、第 1 代支化、第 2 代支化等, 例如:



热塑性塑料、未硫化橡胶(生胶)和合成纤维都由线形高分子或支化高分子组成, 都可溶可熔。例如: 聚乙烯可溶于二甲苯(需加热), 聚甲基丙烯酸甲酯可溶于氯仿, 未硫化天然橡胶可溶于己烷、尼龙可溶于甲酸、聚乙烯醇可溶于水、聚丙烯腈可溶于二甲基甲酰胺等。它们在加热时都会熔融流动, 冷却时能凝固, 再加热再熔融流动。原则上, 只要不超过它们的分解温度, 就可以反复多次加工成型, 因此称为热塑性高聚物。

4.4.4 交联

高分子链之间通过化学键连接起来形成分子量“无限大”的三维网络, 称为交联。交联高分子的网络结构可以是规则的, 也可以是不规则的(见图 4-15 缘糟), 取决于反应物的结构和反应条件。除羊毛、头发等天然交联高聚物外, 合成交联高聚物的合成途径有:

① 多官能度单体的缩聚、加聚或开环聚合, 例如: 苯酚与甲醛缩聚形成交联酚醛塑料; 苯乙烯与二乙烯基苯加聚形成交联聚苯乙烯; 环氧树脂与胺类固化剂开环聚合形成交联环氧树脂等。

② 线形高分子或支化高分子与交联剂反应, 或在高能射线作用下产生高分子自由基并彼此结合。例如: 天然橡胶或合成橡胶与硫化剂反应形成硫化橡胶; 聚乙烯在 γ 射线辐照下形成交联聚乙烯。

交联高聚物既不能溶于溶剂, 受热也不会熔融(温度过高时分解), 简言之: 不溶不熔。因

此,这被称为热固性。但交联高聚物在溶剂中会发生程度不同的溶胀——溶剂分子渗透进交联高聚物内部使其体积膨胀。

表征高聚物交联程度的参数有交联点密度(单位体积内的交联点数目)、相邻交联点之间的平均分子量 $\bar{M}_c$ 等。

热固性塑料和硫化橡胶都是交联高聚物。但橡胶属于轻度交联高聚物,交联点密度约为 10^{-4} 个/克;热固性塑料属于密交联高聚物,交联点密度为橡胶的 $10^3 \sim 10^4$ 倍。

圆源 共聚物的序列结构

摇摇由两种或两种以上结构单元链接起来的高聚物称为共聚物。例如,丁苯橡胶是丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和苯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 的二元共聚物,聚丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ 和丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的三元共聚物。

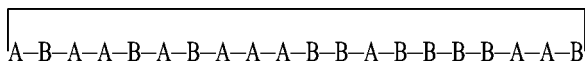
就包含两种结构单元的二元共聚物而论,随共聚方法和条件的变化,可得到序列分布很不相同的多种共聚物,如图 圆-苑所示。当同一结构单元链接在一起的平均长度很小时,称为短序列共聚物,如无规共聚物和交替共聚物(见图 圆-苑 葬和 遭);当同一结构单元链接在一起的长度达到高聚物量级时,称为长序列共聚物,如嵌段共聚物和接枝共聚物。嵌段共聚物有二嵌段、三嵌段和星形嵌段之分(见图 圆-苑 糟)。接枝共聚物又有单接枝、多接枝和接枝交联等不同类型(见图 圆-苑 凿)。此外,还有互穿网络(两种结构单元分别链接成三维网络并相互贯穿)和半互穿网络(一种结构单元链接成三维网络,另一种结构单元链接成线形链,两者互相贯穿)等,如图 圆-愿所示。

事实上,共聚物中的结构远不能分得如此清楚,即使在同一分子链上,也可能同时存在几种不同的共聚方式。例如,聚丙烯一般都兼具无规共聚和接枝共聚。

共聚物中的序列分布可以用邻接结构单元组出现的概率来表征。如果用 粤和 月分别代表二元共聚物中的两种结构单元,则邻接二单元组有(粤粤)、(月月)和(粤月)猿种;邻接三单元组有(粤粤粤)、(粤粤月)、(粤月月)、(月月月)、(月月粤)和(月月粤)远种;依此类推,邻接四单元组有 员远种。

在嵌段和接枝共聚物中,分子链基本由(粤粤)和(月月)二单元组组成,而(粤月)很少;在交替共聚物中,分子链全由(粤月)二单元组组成;在无规共聚物中,分子链由各种二单元组、三单元组和更高单元组构成。

匀 葬等还提出用交替次数 砸来表征共聚物中的平均序列长度。砸定义为共聚物分子链上每 员个结构单元中序列交替的次数。以如下 圆个结构单元组成的共聚物链为例:



如果把非 粤—粤和 月—月链接称为一次交替,则该共聚物链上共出现 员次交替,相当于每 员个

结构单元有 r 次交替, 即 r 越大, r 的最大值为 $r_{\max}$ 。 r 值越大, 表示越接近于交替共聚物, r 值越小, 表示嵌段或接枝性越强; 当 $r=1$ 时, 就是均聚物。

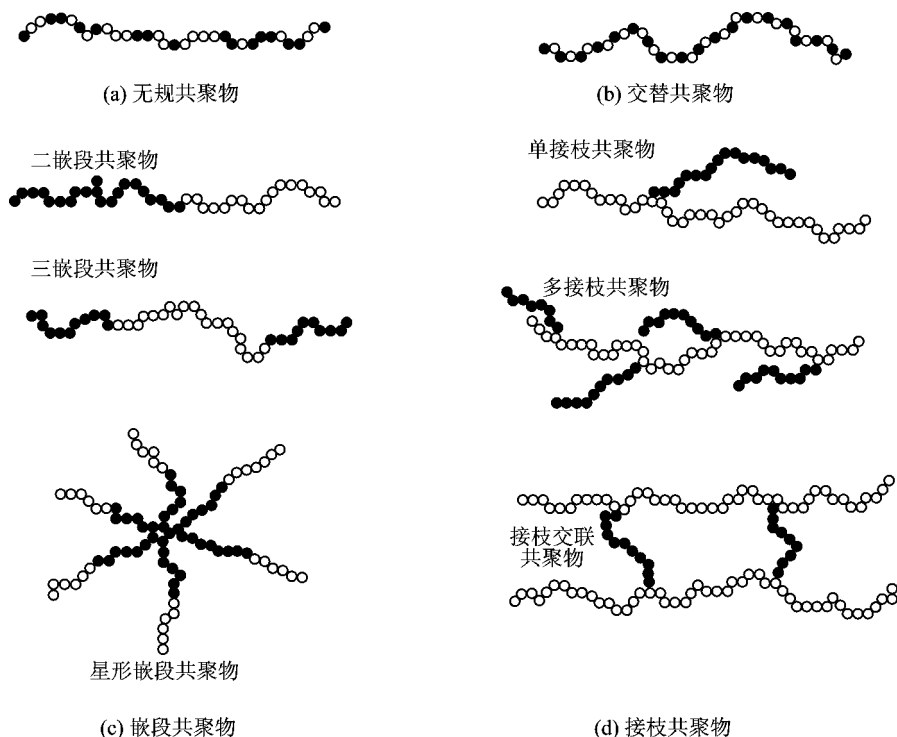
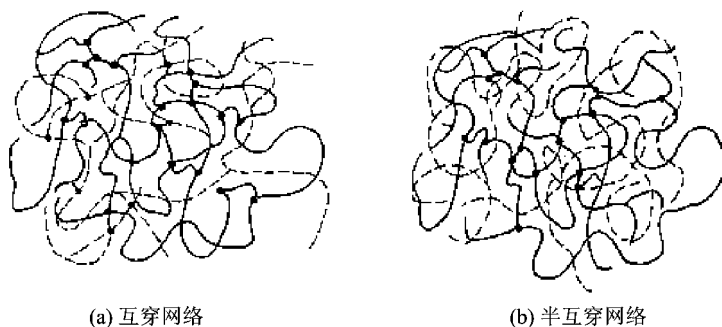


图 4-1 二元共聚物的基本类型



注 图中实线和虚线分别表示一种结构单元的均聚物; • 表示交联点。

图 4-2 互穿与-互穿网络示意图

除序列分布参数外,表征共聚物的参数还包括嵌段共聚物中的嵌段长度、接枝共聚物中的接枝点密度和接枝长度等。当共聚物形成两相或多相体系时,还包括相区形状、尺寸及分布等参数。

共聚对高聚物性能的影响很明显。以丁二烯与苯乙烯的二元共聚为例,随单体配比和聚合条件的变化可形成多种性能差别很大的共聚物。最常见的有以下三类:

① 丁苯橡胶——以丁二烯为主要组分和苯乙烯为次要组分(例如摩尔比为 75/25)形成的无规共聚物。

② 高抗冲聚苯乙烯(ABS)塑料——以丁二烯为次要组分和苯乙烯为主要组分(例如,摩尔比为 25/75)形成的接枝共聚物,其韧性远高于通用聚苯乙烯塑料(均聚物)。

③ 热塑弹性体(SBS)——以丁二烯为主要组分和苯乙烯为次要组分形成的聚苯乙烯—聚丁二烯—聚苯乙烯三嵌段共聚物,其中,分子链两端的聚苯乙烯(硬段)的分子量约为 15000,中间的聚丁二烯(软段)的分子量约为 5000。之所以称它为热塑弹性体,是因为这种共聚物既具有热塑性(即在高温下,如 150℃ 以上,会熔融流动),在常温下,又能像硫化橡胶(弹性体)一样使用(详见 3.3 节)。

又如,聚乙烯是塑料,聚丙烯(有规立构)也是塑料,但摩尔比在一定范围内的乙烯—丙烯无规共聚物却是橡胶(乙丙橡胶)。

共聚对高聚物性能的影响源自两种结构单元的共存改变了单一结构单元之间的相互作用,也改变了分子间的相互作用,且因此而改变了高分子的凝聚态结构。

三元共聚物中最典型的例子之一是三元塑料。其分子链结构相当复杂,一般兼具接枝共聚和无规共聚。例如,以丁二烯—苯乙烯的无规共聚链(丁苯橡胶)为主链,苯乙烯—丙烯腈的无规共聚链为接枝,或以丁二烯—丙烯腈的无规共聚链(丁腈橡胶)为主链,聚苯乙烯链为接枝,或以苯乙烯—丙烯腈无规共聚链为主链,丁二烯—丙烯腈无规共聚链(丁腈橡胶)为接枝。合成条件不同,则所得三元塑料的链结构不同,宏观性能也有差别。

由以上实例,可以清楚地看到,改变共聚单体的类型、摩尔比和键接序列,可以在宽的范围内调节共聚产物的结构和性能,因此共聚已成高分子设计和材料设计中极其重要的手段之一(3.3 节中将给出更多实例)。

圆 1-1 高分子链近程结构研究方法概述

高分子链近程结构的研究方法如表 1-1 所列。由于高分子链结构的复杂性,在很多情况下,须结合多种方法才能得到较准确和定量的结果。

表 4-1 高分子链近程结构研究方法的选择指南

研究内容	研究方法
链结构单元与端基的化学组成	元素分析 载射线荧光光谱 红外光谱 激光拉曼光谱 核磁共振
链结构单元的链接方式	化学分析 裂解色谱 载射线衍射 红外光谱 核磁共振
空间立构	红外光谱 核磁共振
支化结构	光散射法 特性粘数比较法 红外光谱
交联结构	橡胶弹性模量法 溶胀法 红外光谱
共聚物序列结构	红外光谱 核磁共振

4.2 分子量及其分布

分子量和分子量分布是决定聚合物性能(包括使用性能与加工性能)极其重要的参数。以结构单元最简单的聚乙烯为例,其性能和用途随主链所含的碳原子数而变化,如表 4-2 所列。本书随后各章节中将有更多的实例说明这一点。

但是,大多数合成聚合物的分子量都具有多分散性,因此实验上测定的分子量都是某种统计平均值。若要确切地表征聚合物的分子量,则除了要给出平均分子量以外,还应给出分子量的分布。

表 圆- 缘 摇聚乙炔主链碳原子数对性能和用途的影响

主链碳原子数	常温下的状态	典型用途
员~ 源	气摇体	炊用罐装气
缘~ 员员	液摇体	汽摇油
怨~ 员远	中等粘度液体	煤摇油
员远~ 圆缘	高粘度液体	油与脂
圆缘~ 缘圆	结晶固体	石摇蜡
缘圆~ 员圆缘	半结晶固体	胶粘剂和涂料
员圆缘~ 缘圆缘	韧性塑料	容摇器
猿伊员圆~ 远伊员圆	纤摇维	外科手套和防弹衣

圆- 缘 摇平均分子量

假设一块聚合物试样的总质量为 皂, 总物质的量 * ¹ (摩尔数) 为 灶, 其中分子量 ** ² 为 酝_皂 的物质的量为 灶_皂, 质量为 皂_皂, 在整个试样中的摩尔分数为 曾_皂 (越灶_皂/灶), 质量分数为 憎_皂 (越皂_皂/皂), 则该聚合物试样的各种常用平均分子量定义如下:

① 数均分子量 酝_灶——按物质的量统计的平均分子量为

$$\text{酝}_{\text{灶}} = \frac{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}} \cdot \text{灶}_{\text{皂}}}{\sum_{\text{皂}} \text{灶}_{\text{皂}}} = \frac{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}} \cdot \text{曾}_{\text{皂}}}{\sum_{\text{皂}} \text{曾}_{\text{皂}}} \quad (\text{圆- 员})$$

② 重均分子量 酝_憎——按质量统计的平均分子量为

$$\text{酝}_{\text{憎}} = \frac{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}}^2 \cdot \text{曾}_{\text{皂}}}{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}} \cdot \text{曾}_{\text{皂}}} = \frac{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}}^2 \cdot \text{憎}_{\text{皂}}}{\sum_{\text{皂}} \text{憎}_{\text{皂}}} \quad (\text{圆- 圆})$$

或

$$\text{酝}_{\text{憎}} = \frac{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}}^2 \cdot \text{曾}_{\text{皂}}}{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}} \cdot \text{曾}_{\text{皂}}} = \frac{\sum_{\text{皂}} \text{酝}_{\text{皂}}^2 \cdot \text{憎}_{\text{皂}}}{\sum_{\text{皂}} \text{憎}_{\text{皂}}} \quad (\text{圆- 猿})$$

③ 在均分子量 酝_在——按 在量统计的平均分子量, 在定义为

$$\text{在}_{\text{在}} = \frac{\sum_{\text{皂}} \text{在}_{\text{皂}}^2 \cdot \text{曾}_{\text{皂}}}{\sum_{\text{皂}} \text{在}_{\text{皂}} \cdot \text{曾}_{\text{皂}}} \quad (\text{圆- 源})$$

* 按照 圆- 缘 摇应该用“物质的量”, 其单位为摩尔(皂_皂), 因此习惯上也称摩尔数。

** 按照 圆- 缘 摇应该用“相对分子质量”代替传统名词“分子量”, 但为简明起见, 本教材中仍沿用“分子量”一词。

因此

$$\bar{M}_w \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n M_i N_i} \quad (\text{圆- 缘})$$

或

$$\bar{M}_w \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 \frac{N_i}{N}}{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i \frac{N_i}{N}} \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i N_i} \quad (\text{圆- 远})$$

或

$$\bar{M}_w \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i \frac{W_i}{W}} \quad (\text{圆- 苑})$$

④ 粘均分子量 $\bar{M}_v$ ——用粘度法得到的平均分子量 其计算式为

$$\bar{M}_v \text{ 越 } \left(\frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^\alpha N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \text{ 越 } \left(\frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^\alpha \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{W}} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{圆- 愿})$$

其中 α 一般在 园缘~ 园愿之间。

可以证明 对于分子量均一的试样 即单分散性试样 有 $\bar{M}_w \text{ 越 } \bar{M}_n \text{ 越 } \bar{M}_v \text{ 越 } \bar{M}_z$; 对于多分散性试样 有 $\bar{M}_w \text{ 跃 } \bar{M}_n \text{ 跃 } \bar{M}_v \text{ 跃 } \bar{M}_z$ 。

统计平均值之间存在下列几个实用性很强的关系：

$$\bar{M}_z \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^n M_i^2 N_i} \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n M_i^3 \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n M_i^2 \frac{W_i}{W}} \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n M_i^3 \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n M_i^2 \frac{W_i}{W}} \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n M_i^3 \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n M_i^2 \frac{W_i}{W}} \quad (\text{圆- 怨})$$

即分子量倒数的重均等于数均分子量的倒数。

$$\bar{M}_w \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i \frac{W_i}{W}} \text{ 越 } \frac{(\bar{M}_n)^2}{\bar{M}_z} \quad (\text{圆- 员园})$$

因此

$$\bar{M}_w \cdot \bar{M}_z \text{ 越 } (\bar{M}_n)^2 \quad (\text{圆- 员员})$$

即重均分子量与数均分子量的乘积等于分子量平方的数均。

$$\bar{M}_w \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i \frac{W_i}{W}} \text{ 越 } \frac{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 \frac{W_i}{W}}{\sum_{i=1}^n \bar{M}_i \frac{W_i}{W}} \text{ 越 } \frac{(\bar{M}_n)^2}{\bar{M}_z} \quad (\text{圆- 员圆})$$

因此

$$\overline{M}_w \cdot \overline{M}_n = \overline{M}^2$$

(圆- 员)

即 在均分子量与重均分子量的乘积等于分子量平方的重均。

4.1 摇 高分子量分布

4.1.1 摇 分布曲线

对于分子量具有多分散性的聚合物,可以用分布曲线或分布函数来描述其分子量分布。分布曲线有两种形式:一种是微分布曲线,表示聚合物中分子量(或)不同的各个级分所占的质量分数[或] (见图 4-1)或摩尔分数[或] ;另一种是累积分布曲线,表示聚合物中分子量小于和等于某一值的所有级分所占的质量分数[或] (见图 4-2)或摩尔分数,其中

$$F(M) = \int_0^M f(M) dM \quad (4-1)$$

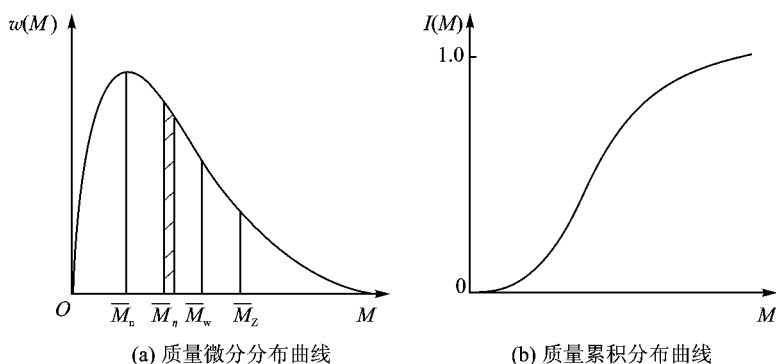


图 4-1 摇 聚合物分子量分布曲线示意图

此外,对于分子量分布较宽的高聚物试样,也常以 $\lg M$ 为横坐标来描述分子量分布,称为分子量对数分布曲线。

4.1.2 摇 分布函数

描述高聚物分子量分布的函数很多,包括理论或机理分布函数、模型分布函数两大类。前者首先假设一个反应机理,由此推导出分布函数,与实验结果比较,如果实验结果与理论一致,则说明所假设的机理正确。后者是用数学模型拟合实验结果。最常用的理论分布函数有:最可几分布函数、瑞利分布函数和马尔可夫分布函数。最常用的模型分布函数有:高斯(正态)分布函数、窄分布对数正态分布函数、最可几分布函数和截尾(重)分布函数等。

其中最可几分布函数的形式为

$$f(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp \left[-\frac{(\ln M - \ln M_0)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4-2)$$

式中 M_0 是质量微分布曲线峰顶对应的分子量; σ 是一个表征分子量重均分布宽度的

参数。

一旦获得分布函数 $\varphi(x)$ 就可按定义计算出试样的各种平均分子量。例如，

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^n \bar{M}_i \varphi_i \quad (1-10)$$

$$\bar{M}_w = \left[\sum_{i=1}^n \frac{\bar{M}_i}{\bar{M}_n} \cdot \varphi_i \right] \bar{M}_n = \left[\sum_{i=1}^n \frac{\bar{M}_i \varphi_i}{\bar{M}_n} \right] \bar{M}_n \quad (1-11)$$

$$\bar{M}_z = \left[\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 \varphi_i \right] \bar{M}_n = \left[\sum_{i=1}^n \bar{M}_i^2 \varphi_i \right] \bar{M}_n \quad (1-12)$$

【例 1-1】实验测得 1 号聚乙烯样品中各级分的平均分子量 ($\bar{M}_i$) 和质量分数 (φ_i) 如表 1-1 中第 1 栏所列, 由此计算 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 的过程和结果如表 1-1 中第 2~5 栏所列。

表 1-1 一种聚乙烯的分子量分布和平均分子量

实验测定值		计算值		
各级分的平均分子量 $\bar{M}_i$	各级分的质量分数 φ_i	$\bar{M}_i \varphi_i$	各级分的摩尔分数 $\frac{\bar{M}_i \varphi_i}{\bar{M}_n}$	$\bar{M}_i^2 \varphi_i$
10000	0.001	1000	0.001	100000
20000	0.002	2000	0.002	400000
30000	0.005	3000	0.005	900000
40000	0.010	4000	0.010	1600000
50000	0.020	5000	0.020	2500000
60000	0.040	6000	0.040	3600000
70000	0.080	7000	0.080	4900000
80000	0.160	8000	0.160	6400000
90000	0.320	9000	0.320	7200000
		$\bar{M}_n = \sum \bar{M}_i \varphi_i = 40000$		$\bar{M}_w = \frac{\sum \bar{M}_i^2 \varphi_i}{\bar{M}_n} = 60000$

分布宽度的表征

描述聚合物分子量分布宽度的常用参数之一是分布宽度指数。分布宽度指数也有数均和重均之分。其中, 数均分布宽度指数 (σ_n^2) 定义为分子量与数均分子量的均方差, 即

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum (\bar{M}_i - \bar{M}_n)^2 \varphi_i}{\sum \varphi_i} = \frac{\sum \bar{M}_i^2 \varphi_i - 2 \bar{M}_n \sum \bar{M}_i \varphi_i + \bar{M}_n^2 \sum \varphi_i}{\sum \varphi_i} \quad (1-13)$$

$$\sigma_n^2 = \frac{\sum \bar{M}_i^2 \varphi_i}{\sum \varphi_i} - \bar{M}_n^2 \quad (1-14)$$

重均分布宽度指数 (σ_w^2) 定义分子量与重均分子量的均方差, 即

$$\sigma_w^2 = \frac{\sum (\bar{M}_i - \bar{M}_w)^2 \varphi_i}{\sum \varphi_i} \quad (1-15)$$

$$\sigma_w^2 = \frac{\sum \bar{M}_i^2 \varphi_i}{\sum \varphi_i} - \bar{M}_w^2 \quad (1-16)$$

由式(4-10)和(4-11)可见, $\frac{\sigma^2}{M^2}$ 或 $\frac{\sigma^2}{M^2}$ 越大, 则分布宽度指数 (σ^2) 或 (σ^2) 就越大, 即分子量分布越宽。 $\frac{\sigma^2}{M^2}$ 或 $\frac{\sigma^2}{M^2}$ 称为多分散性指数 (多分散性指数), 常用 α 表示。

描述聚合物分子量分布宽度的另一个参数是质量积分曲线上 $\frac{M_w}{M_n}$ 分别为 M_w 和 M_n 时所对应的分子量之比, 即 $\frac{M_w}{M_n}$ 。该比值越大, 说明分子量分布越宽。

4.1 摇分子量和分子量分布测定方法概述

聚合物的分子量和分子量分布都需通过测定其稀溶液的性质得到。各种平均分子量的测定方法及其适用范围如表 4-1 所列。

表 4-1 摇聚合物分子量测定方法及其适用范围

测定方法	分子量的统计平均意义	适用分子量范围
端基分析	数摇均	约 $10^4 \sim 10^5$
沸点升高	数摇均	约 $10^4 \sim 10^5$
冰点下降	数摇均	约 $10^4 \sim 10^5$
气相渗透压	数摇均	约 $10^4 \sim 10^5$
膜渗透压	数摇均	$10^4 \sim 10^6$
光散射	重摇均	$10^5 \sim 10^6$
超离心沉降平衡	重均、在均	$10^5 \sim 10^6$
粘摇度	粘摇均	$10^4 \sim 10^5$
凝胶渗透色谱	各种平均	$10^4 \sim 10^6$

分子量分布可通过对聚合物试样进行分级并测定各级分的平均分子量后得到。

4.1.1 摇分子量的质量微分分布曲线

获得分子量的质量微分分布曲线的步骤是: 将聚合物试样进行分级, 称取各级分的质量 m_i , 选择合适的分子量测定法测定各级分的平均分子量 M_i , 将各级分的质量分数 w_i 或摩尔分数 n_i 对各级分的 M_i 作图。

4.1.2 摇分子量的质量累积分布曲线

获得分子量的质量累积分布曲线的方法有习惯法和直线近似法两种。

(1) 习惯法

根据各级分的质量 m_i 和平均分子量 M_i 绘制阶梯式质量累积分布曲线, 然后将每一台阶高度的中点连成曲线, 即成为分子量的质量累积分布曲线, 如图 4-1 所示。分级的级分数越多, 得到的结果越准确。

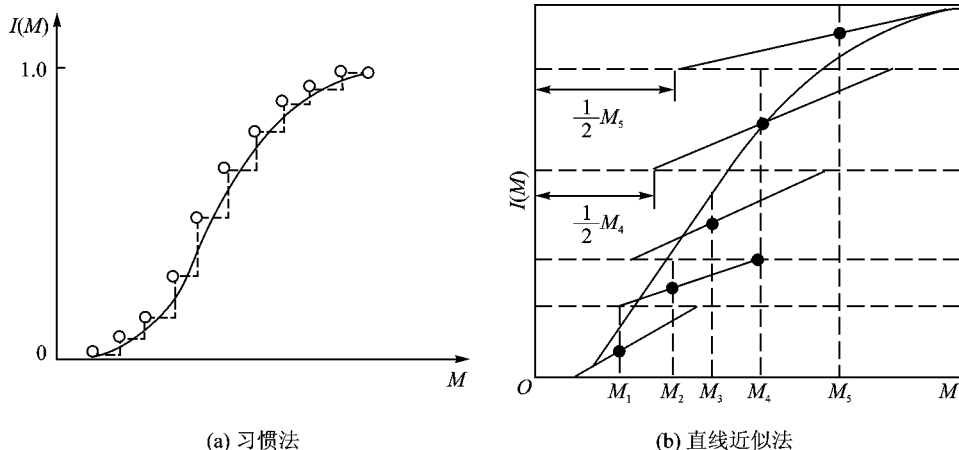


图 1-15 从分子量的阶梯式质量累积分布曲线获得连续质量累积分布曲线的方法

(圆) 直线近似法

根据各级分的质量分数 w_i 和平均分子量 $\bar{M}_i$, 绘制阶梯式质量累积分布曲线, 然后将每一台阶的中点与该级分分子量一半的点连成直线, 作为该级分分子量的质量累积分布曲线, 最后将所有级分的分布曲线叠加起来得到所有级分的质量累积分布曲线, 如图 1-15(b) 所示。

但在凝胶渗透色谱法中, 首先获得高聚物的分子量分布曲线, 然后计算各种平均分子量。

不论是分级或分子量测定, 都以高分子溶液性质为基础。有关内容将在第 4 章中进一步讨论。

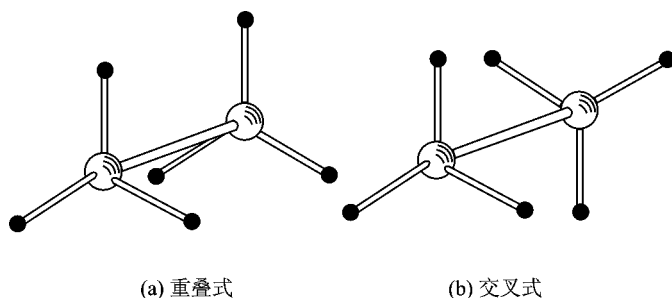
圆摇构摇象

由于高分子多呈长链状, 其典型的直径约 1 nm (纳米), 长度可达数微米 (μm) (相当于直径为 1 μm , 长度为数米的细丝), 而且链上还有许多可内旋转的单键, 因此在没有外力作用下, 高分子链多呈卷曲状。高分子链能以各种程度卷曲的性质称为柔性。

圆摇摇小分子的内旋转

众所周知, 烷-烷-烷-烷-烷等 σ 键的电子云分布具有轴对称性, 因此与 σ 键相连的两个原子可以作相对旋转 (内旋转) 而不影响其电子云的分布。单键内旋转的结果会使分子内其他原子或原子基团的空间排布发生变化。以乙烷分子 $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ 为例, C—C 键发生内旋转时, 两个甲基上非键合氢原子之间的相对排布将发生如图 1-16 所示的变化。这种由于单键内旋转所形成的分子内各原子的空间排布称为构象 (构型)。这种由于单键内旋转所形成的分子内各原子的空间排布称为构象 (构型)。

如果内旋转时分子的能量不变, 即各种构象的能量都相等, 则内旋转应完全自由。然而,



注: $\odot$ 代表C; $\bullet$ 代表H。

图 圆- 员 摇 乙 烷 分 子 中 氢 原 子 空 间 排 布 示 意 图

由于非键合原子之间存在相互作用,内旋转不可能完全自由。例如,乙烷分子中非键合氢原子之间的距离为 0.19 nm , 小于两个氢原子的范德华作用半径之和(0.19 nm), 所以这些非键合氢原子的电子云之间呈相互推拒作用。氢原子之间的距离越短, 则推拒力越大, 对应的构象就越不稳定。

如果将乙烷分子上两个甲基处于交叉式(又称反式)时定义为内旋转角 φ 越 0° 则可以算出乙烷分子的位能 $U(\varphi)$ 与内旋转角 φ 之间的关系如图 圆- 员 圆所示。由该图可见, 当 φ 越 0° 和 180° 时(称为交叉式或反式), 乙烷分子的位能处于极小值, 这些构象是稳定的; 而当 φ 越 120° 和 240° 时(称为重叠式)时, 位能处于极大值, 这些构象是不稳定的。

当乙烷分子中的氢原子被其他原子取代后, 分子的内旋转位能曲线就变得更加复杂。以 圆- 二氯乙烷为例, 如果把两个氯原子相距最远时定义为内旋转角 φ 越 0° 则它的内旋转位能曲线将如图 圆- 员 圆所示。由图可见, 当 φ 越 0° 反式, 常用符号 $trans$ 表示)和 φ 越 180° 偏式重叠式左右式, 分别以 $gauche$ 或 $gauche'$ 表示, 总称旁式)时, 分子位能处于极小值, 这些构象是稳定的; 而在 φ 越 120° 重叠式)和 φ 越 240° 偏式重叠式)时, 分子位能处于极大值, 这类构象是不稳定的。

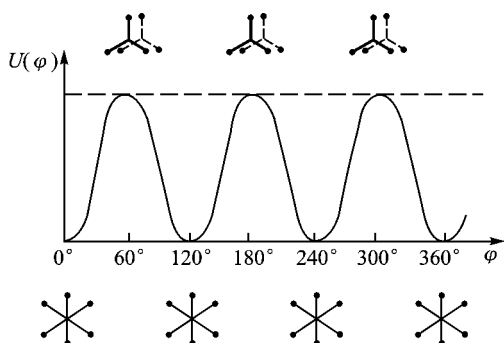


图 圆- 员 摇 乙 烷 分 子 的 内 旋 转 位 能 曲 线

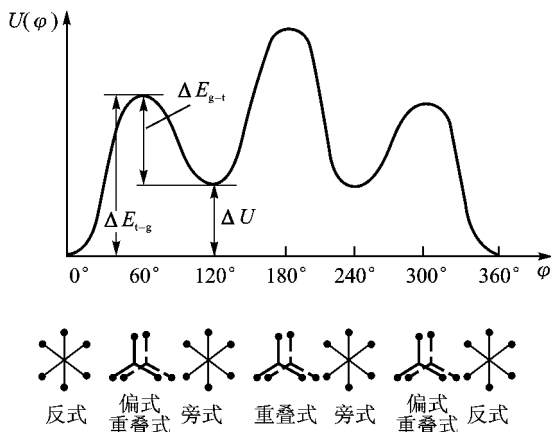


图 圆- 员 摇 圆 二 氯 乙 烷 的 内 旋 转 位 能 曲 线

显然,由于非键合原子之间的相互作用,分子所能实现的稳定构象数是有限的。通常把那些对应于位能极小值的相对稳定构象称为内旋转异构体,例如,员圆-二氯乙烷的反式和旁式。

分子从一种内旋转异构体转变到另一种内旋转异构体所需的活化能称为内旋转位垒(噤健位垒)。以员圆-二氯乙烷为例,图圆-员猿中的 $\Delta E_{反\rightarrow旁}$ 表示从反式转变到旁式的内旋转位垒, $\Delta E_{旁\rightarrow反}$ 表示从旁式转变为反式的内旋转位垒。内旋转位垒越高,则内旋转越困难。表圆-愿列出了几种化合物中所示单键的内旋转位垒值。由表可见:①当分子内有甲基或卤素取代基时,内旋转位垒较高。②当分子内含有双键时,尽管双键本身不能内旋转,但与之邻接的单键更易内旋转,因为该单键两端碳原子上所带的非键合原子数目减少且距离增大,彼此间的相互作用减弱了。③悦-韵单键比悦-悦单键更容易内旋转,因为这类单键两端结合的非键合原子数目较少。此外,可以推测,杂-韵键比悦-韵键更易内旋转,因为其键长比悦-韵键更长,非键合原子之间的距离更远,相互作用更小。

表圆-愿 不同化合物中所示单键的内旋转位垒

化合物	内旋转位垒 ΔE (噤健位垒)	化合物	内旋转位垒 ΔE (噤健位垒)
悦-悦	员.圆	悦-悦-悦	员.圆
悦-悦-悦	员.圆	悦-悦-韵	源.圆
悦-悦-悦(圆)	员.圆	悦-悦-韵	员.圆
悦-悦-悦(猿)	圆.圆	悦-悦-韵	源.圆
悦-悦-悦云	员.圆	悦-悦-杂	缘.圆
悦-悦-悦云	员.圆	悦-悦-晕	愿.圆
悦-悦-悦月	员.圆	悦-悦-杂	苑.圆
悦-悦-悦造	员.圆	悦-杂-杂	源.圆
悦-杂-悦	源.圆	悦-杂-杂	圆.圆
悦-悦-悦	愿.圆	悦-杂-杂	缘.圆

分子的构象随分子热运动而不断变化。从统计热力学可知,体系中各种内旋转异构体之间的比例取决于它们之间的位能差 ΔE 。见图圆-员猿和热力学温度 T 。仍以员圆-二氯乙烷为例,如果把能量相等的左式与右式同视为旁式,则反式与旁式的比例可用下式估算:

$$\frac{N_{反}}{N_{旁}} \propto e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (\text{圆-圆})$$

式中 $N_{反}$ 和 $N_{旁}$ 分别代表体系中旁式与反式异构体的数目; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度(K)。由式(圆-圆)可知,当 $\frac{\Delta E}{RT} \rightarrow 0$ 时(即 $T \rightarrow \infty$ 或 $\Delta E \rightarrow 0$,或 $\Delta E \gg RT$) $\frac{N_{反}}{N_{旁}} \rightarrow 1$,即体系中反式构象占绝对优势;当 $\frac{\Delta E}{RT} \rightarrow \infty$ 时(即 $T \rightarrow 0$,或 $\Delta E \rightarrow \infty$,或 $\Delta E \ll RT$) $\frac{N_{反}}{N_{旁}} \rightarrow 0$,即体系中

反式与旁式构象数量相等。

温度一定时,物质中内旋转异构体之间的比例取决于内旋转异构体之间的位能差 ΔE 。 ΔE 越小,则内旋转异构体之间的比例越接近。在极端的情况下, $\Delta E \rightarrow 0$,即各种异构体之间不存在能量差,则各异构体的比例相等。以乙烷分子为例, ϕ 越接近 0° 和 360° 的三种异构体比例应完全相等。实际上,三者不可区分,可视为同一种构象。

物质中内旋转异构体之间的比例也取决于热力学温度。温度越高,位能较高的内旋转异构体的比例就越大。实验证明,氯乙烷在晶态时,由于分子热运动能量很低,绝大多数分子都取位能较低的反式构象;但随温度的升高,旁式比例增加。在液态和气态,反式与旁式比例接近。

尽管在任一温度下,内旋转异构体之间的比例是一定的,但内旋转异构体之间的转变并未停止。转变速率通常用松弛时间 τ 表征,取决于内旋转位垒 ΔE 和热力学温度 T ,即

$$\tau \propto \frac{\Delta E}{RT} \quad (\text{式 4-10})$$

式中 τ_0 为常数, τ 越短,表示内旋转异构体之间的转变速率越快。由式(4-10)可见,内旋转位垒越高,或温度越低,则 τ 越长,当 $\frac{\Delta E}{RT} \rightarrow \infty$ 时(即 $\Delta E \rightarrow \infty$, 或 $\Delta E \rightarrow \infty$, 或 $\Delta E \gg RT$ 时), $\tau \rightarrow \infty$ 。同理,内旋转位垒越低,或温度越高,则 τ 越短;当 $\frac{\Delta E}{RT} \rightarrow 0$ 时(即 $\Delta E \rightarrow 0$, 或 $\Delta E \rightarrow 0$, 或 $\Delta E \ll RT$ 时), $\tau \rightarrow 0$ 。这时,内旋转异构体之间的转变速率可高达 10^{12} 次以上。

在下面的讨论中,将把构象、稳定构象、内旋转异构体作为同义词使用。

4.1 摇 高分子链的构象与柔性

大多数线形高分子链都含有成百上千个 σ 键。如果主链上每个单键的内旋转都完全自由,则这种高分子链称为自由联结链。它在空间可能采取的构象数将达到无穷多,且随分子热运动瞬息万变。

但在实际高分子链中键长和键角是固定的。以主链全由 C—C 单键组成的碳链高分子为例, C—C 键的键长为 0.154 nm , 键角为 $109^\circ 28'$ 。在这种情况下,即使每个 C—C 单键都可能自由内旋转,它们也只能出现在以前一个键为轴,以 θ 为顶角的圆锥面上(见图 4-1)。况且,由于分子内非键合原子之间存在相互作用,单键内旋转一般都会受阻,因此每个键只能处于圆锥面上有限的若

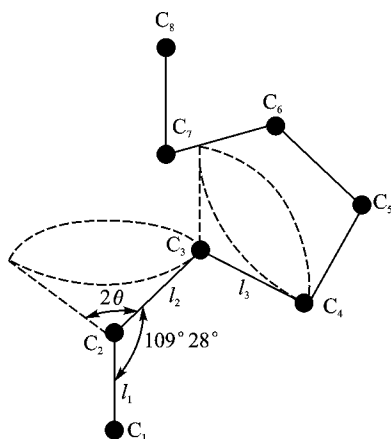


图 4-1 键长和键角固定时因单键内旋转引起高分子链构象变化示意图

干个位置上。不过,由于高分子主链上有许许多多单键,所以即使每个单键在空间可取的位置数有限,整个高分子链所能实现的构象数也仍然非常可观。例如,假设一根高分子主链上有 n 个单键,每个单键在内旋转中可取的位置数为 m 个,那么,该高分子链可能实现的构象数应为 m^n 。当 n 足够大时, m^n 无疑是一个非常庞大的数目。在这么多的构象中,只有一种是分子链完全伸直的构象,其他都是高分子链以不同程度卷曲的构象。由此可见,高分子链之所以具有柔性,根本原因就在于它含有许多可以内旋转的 σ 键。如果高分子链上没有单键,则该高分子内所有原子的空间排布将是确定的,即只存在一种构象,这种分子就是绝对刚性分子;如果高分子链上虽有单键,但为数不多,则这种分子所能实现的构象数也很有限,柔性也不大。因此可以说,存在 σ 键是分子具有柔性的必要条件,而 σ 键的数目很大则是分子具有足够柔性的充分条件。

孤立的柔性高分子链,在不受外力作用时,总是自发地趋于卷曲状态,且随高分子的热运动其构象不断变化。这种构象不断变化的卷曲状高分子称为无规线团。一般认为,无规线团呈椭球状。

摇摇影响高分子链柔性的因素

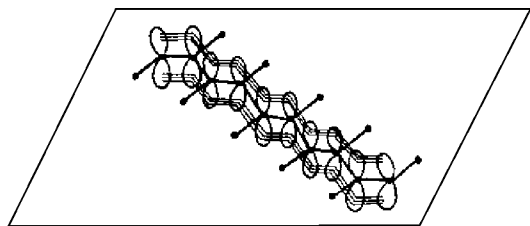
高分子链的柔性包括平衡态柔性和动态柔性。平衡态柔性是指高分子链在热力学平衡条件下的柔性,取决于整个高分子链可能实现的构象数。动态柔性是指高分子链从一种构象转变为另一种构象的速率。

不论平衡态柔性还是动态柔性,既与分子链结构有关,又与外界条件有关。

结构因素

(员) 主链结构

主链完全由 悦—悦单键组成的碳链高分子都具有较大的柔性,如聚乙烯和聚丙烯之类。摇摇主链上有双键时,如果不是共轭双键,则尽管双键本身不能内旋转,但与之相邻的单键却很容易内旋转(参考表圆-愿)。因此,聚丁二烯和聚异戊二烯等分子链都具有良好的柔性。如果主链上有共轭双键或苯环,则分子链的刚性较大。若整个高分子链是一个大 π 共轭体系,则这种分子链犹如一根刚性棒。聚乙炔 $\text{—}(\text{悦}\text{—}\text{悦})_n\text{—}$ (见图圆-员)和聚对苯 $\text{—}(\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—})_n\text{—}$ 之类都是典型的刚性分子。



杂链高分子中的 悦—韵 悦—晕单键以及元素有机高分子中的 杂原子的单键的内旋转位垒均比 悦—悦单键的低。以 悦—韵—悦链为例,其中的氧原子已饱和,相邻 悦原子上非键合原子之间的相互作用因彼此间的距离比 悦—悦键长得多而减弱,从而对内旋转的阻碍作用减小。至

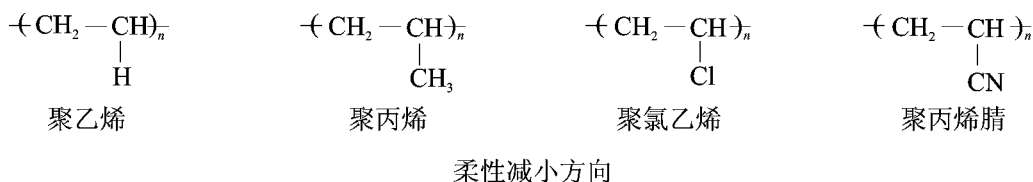
于 Si-O-Si 键, 不仅具有 C-O-C 键的上述特点, 而且其键长更长, 因而 Si-O-Si 键中相邻硅原子上所带的非键合原子或基团之间的作用更小。所以聚酯 $\left(\text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \right)_n$ 、聚酰胺 $\left(\text{---} \text{O} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH} \text{---} \right)_n$ 和聚二甲基硅氧烷 $\left(\text{---} \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{---O---} \right)_n$ 等分子链都非常柔软。

(四) 取代基

取代基可分为极性取代基和非极性取代基两类。

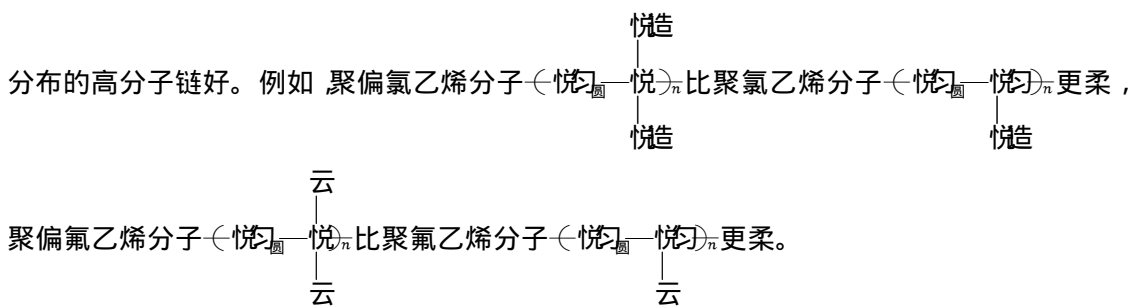
高分子链中引进极性取代基会增加分子内和分子间的相互作用, 从而降低高分子链的柔性。影响程度与取代基的极性大小、取代基在分子链上的密度和对称性有关。

取代基的极性越大, 则高分子链柔性越差, 例如:

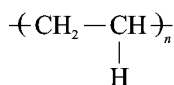


极性取代基在分子链上的分布密度越高, 则分子链柔性越小。例如, 氯化聚乙烯中氯原子的数目比聚氯乙烯中的少, 因而前者较后者柔性好。而氯化聚乙烯分子链的柔性又随氯化程度的提高而降低。

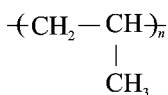
如果极性取代基在主链上的分布具有对称性, 则该高分子链的柔性比极性取代基非对称分布的高分子链好。例如, 聚偏氯乙烯分子 $\left(\text{CH}_2 = \text{CHCl} \right)_n$ 比聚氯乙烯分子 $\left(\text{CH}_2\text{CHCl} \right)_n$ 更柔,



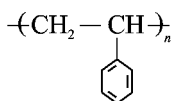
非极性取代基对高分子链柔性的影响需从两方面考虑。一方面, 取代基的存在会增大主链单键内旋转的空间位阻, 使高分子链柔性减小; 另一方面, 取代基的存在又会因增大分子链之间的距离而削弱分子之间的相互作用, 使分子链柔性增大。最终效果取决于哪一方面起主导作用。在下面一组高分子链中, 取代基本身的刚性较大而极性较小, 随取代基体积的增大, 空间位阻效应是主要的, 因此柔性依次减小。



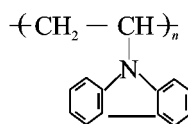
聚乙烯



聚丙烯



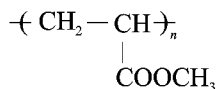
聚苯乙烯



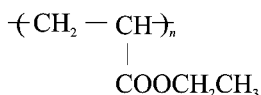
聚乙烯基吡唑

柔性减小方向

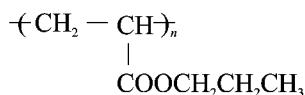
但是,在下面一组高分子中,取代基本身具有一定的柔性。这类侧基(侧链)对主链内旋转的空间位阻不大,但随侧链长度的增加,分子链之间的距离增大,相互作用减小,所以侧链越长,高分子链的柔性越好。



聚丙烯酸甲酯



聚丙烯酸乙酯



聚丙烯酸丙酯

柔性增加方向

(猿) 氢键

如果高分子内有氢键作用,则分子链的刚性提高。如纤维素分子,因内氢键的作用而呈刚性(见图 4-1-猿(遭));聚肽分子,因分子内氢键的作用而呈螺旋形棒状(如图 4-1-猿(源))。

(源) 交联

当高分子链之间以化学键交联起来时,因交联点附近的单键内旋转受到阻碍,分子链的柔性减小。不过,当交联点密度较低,即相邻交联点之间的链足够长时,这些链仍能表现出相当好的柔性。随交联密度的增加,交联点之间的链长缩短,链的柔性迅速减小。交联点密度足够高时,分子链可能完全失去柔性。例如橡胶,在硫化前分子链的柔性很好,但随硫化程度的提高,分子链的柔性逐渐减小;又如热固性塑料,一般交联密度都很高,因而分子链的柔性很小。

外界条件

外界条件对高分子链柔性的影响可概括如下:高分子链的柔性随温度升高、所受应力的增大而提高,但随静压力的增加而降低。

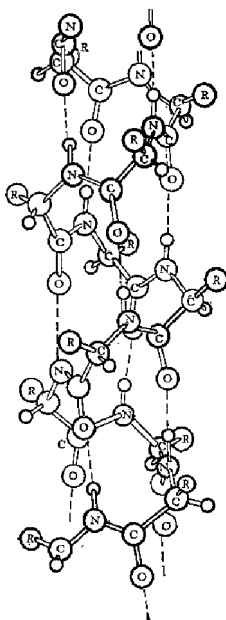
图 4-1-猿 聚肽分子链的 α 螺旋构象

图 圆- 摇高分子链柔性的表征

高分子链的柔性常用链段长度、末端距和均方半径等参数进行表征。

图 圆- 链段长度

链段是一个等效的概念,可理解如下。

假设高分子链中每一根单键相对于前一根单键在空间可能实现的取向方式有 Ω 种,那么,当以第 i 根单键为基准时,第 j 根单键相对于第 i 根单键在空间可能实现的取向方式就有 Ω 种;第 k 根单键相对于第 j 根单键在空间可能实现的取向方式也是 Ω 种,但相对于第 i 根单键,它在空间可能实现的取向方式就为 Ω^2 种;同理,第 l 根单键相对于第 k 根单键可能实现的取向方式为 Ω 种,相对于第 j 根单键的取向方式为 Ω^2 种,相对于第 i 根单键的取向方式为 Ω^3 种;其余类推。因此,第 n 根单键相对于第 i 根单键可能实现的取向方式就有 Ω^{n-i} 种。当 n 足够大时,它是一个很大的数值(设 $\Omega > 1$,当 $n \rightarrow \infty$ 时, $\Omega^{n-i} \rightarrow \infty$;当 $n \rightarrow \infty$ 时, $\Omega^{n-i} \rightarrow \infty$)。换句话说,当 n 足够大时,第 n 根单键在空间可能实现的取向方式是如此之多,以致与第 i 根单键已不相关了。这样,就把从第 i 根单键到第 n 根单键这一段分子链看成一个可以独立运动的单元,称为链段,其长度可以用其中所包含的结构单元数、分子量或该链段被拉直时的直线长度来表示。显然,高分子链上的单键内旋转越容易,或它相对于相邻键可能实现的取向方式越多,则相邻键空间取向的不确定性就越大,链段就越短。以聚乙烯为例,假设在一种极端情况下,主链上每根单键的内旋转全都完全自由,则每个链段就只包含一个 CH_2 —链段长度就等于一个 CH_2 —键长。假设在另一极端情况下,一根高分子链是绝对刚性的,则链段长度就等于整个高分子链的长度。实际上,大多数高分子既非内旋转完全自由,又非绝对刚性,所以每个链段中包括约数个至数十个结构单元。表 圆- 列出了一些常见高分子的链段长度及链段中所包含的结构单元数。

表 圆- 几种常见高分子的链段长度及
链段中包含的结构单元数

高聚物	链段长度 $\bar{L}$	链段中的 结构单元数
聚乙烯	约 100	约 100
聚甲醛	约 1000	约 1000
聚苯乙烯	约 1000	约 1000
聚甲基丙烯酸甲酯	约 1000	约 1000
纤维素	约 1000	约 1000
甲基纤维素	约 1000	约 1000

须强调的是,高分子链上并无确定的化学标记来区分这一链段或那一链段。如果说一个链段由 n 个结构单元组成,则可以把分子链上从第 i 个到第 n 个结构单元,或从第 n 个单元至

第 i 个单元……看做一个个链段,也可从任一结构单元数起,把从第 i 个至第 j 个结构单元看做为一个链段。确切地说,链段只是一个等效的概念:一根具有一定柔性的高分子链可以用一根多节棍来等效之。该多节棍的特点在于:① 每一节都是刚性棒;② 节与节之间自由联结(即联结点可以任意旋转,每一节都可以相对于前一节任意取向);③ 整个多节棍的伸直长度与高分子链伸直长度相等。该多节棍中的每一节就相当于高分子链上的一个链段。高分子链越柔软,则与之等效的多节棍的节数就越多,每一节就越短,即高分子链的链段就越短。

圖 2 末端距

高分子链的末端距是指分子主链两末端之间的直线距离。见图 1-10。高分子链的末端距是随分子热运动不断变化的,因此通常需用统计参数如最可几末端距、平均末端距和均方末端距等来描述。最可几末端距是指出现概率最大的末端距;平均末端距是指该高分子链可能出现的所有末端距的平均值;均方末端距是指所有末端距平方的平均值。

研究表明,许多柔性高分子链在一定条件下的末端距分布都符合高斯分布。这种高分子链称为高斯链。高斯链末端距的分布曲线如图 1-5 所示。图中, $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\langle r^2 \rangle}\right)$ 表示高斯链末端距为 r 出现的概率, $\langle r^2 \rangle$ 和 $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ 分别表示高斯链的最可几末端距、平均末端距和均方末端距。该曲线表明,高斯链末端距为零(分子链两端接触)及末端距很长(分子链充分伸展)的概率都很小,大多数末端距都处在一个远小于分子链伸直长度的范围内。

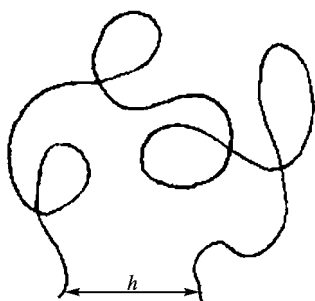


图 圆-员 摇 高分子链末端距示意图

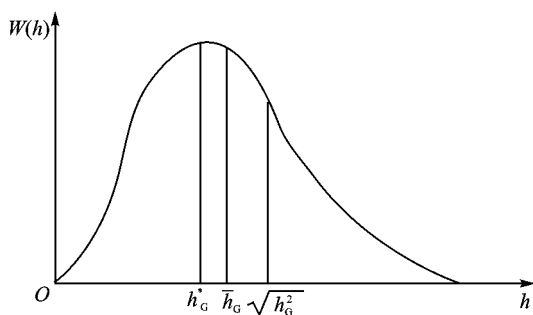


图 圆- 愿 超高斯链末端距分布曲线

摇摇孤立高分子链长度相同时,柔性越大,末端距越小。但末端距还随分子链长度(分子量)增加而增加。为了消除分子量的影响,通常用 $\left(\frac{\overline{r^2}}{n}\right)$ 或 $\left(\frac{\overline{r^2}}{n}\right)^{\frac{1}{2}}$ 表征分子链的柔性,其中 $\overline{r^2}$ 是高分子链的无扰均方末端距(在 θ 条件下测定,参考第 15 章), $\overline{r^2}$ 是假定该高分子链的单键内旋转自由时的均方末端距; $\left(\frac{\overline{r^2}}{n}\right)^{\frac{1}{2}}$ 称为空间位阻参数或刚性因子。高分子链满足高斯链的条件,一是具有足够的柔性;二是处在 θ 条件下(参考第 15 章)。高分子链的无扰尺寸等

于高斯链的尺寸。

均方半径

均方半径定义为分子链的质量中心与分子上任意质点之间距离平方的平均值。长度相同的孤立高分子链,柔性越好,均方半径越小。高斯链的均方半径表示为 $\overline{\rho^2}$ 或 $\overline{\rho_{00}^2}$

* 高斯链统计简介

高斯链统计线团

如果用“多节棍”来等效一根高分子链,则在链构象统计中把每一节称为一个统计单元。为了利用现成的数学理论,特对高分子链作出如下假设:

① 高分子链由 h 个统计单元构成;

② 每个统计单元可以看作长度为 l 的刚性棍子;

③ 统计单元之间自由联结;

④ 统计单元不占体积。

对于这样一根高分子链,利用数学上现成的无规行走理论可知,该高分子链的一端置于原点,另一端落在离原点 ρ 的球壳内,即 ρ 体积内(见图 1-15)的概率服从高斯分布:

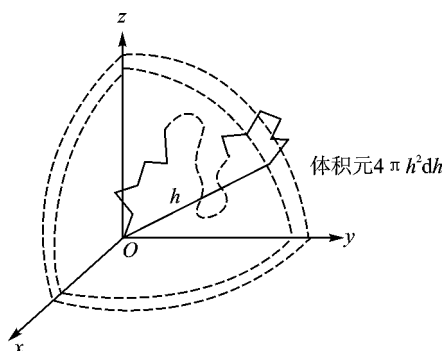


图 1-15 三维空间无规行走末端距

$$\omega(\rho) d\rho \propto \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp\left(-\frac{\beta^2 \rho^2}{3}\right) 4\pi \rho^2 d\rho \quad (1-15)$$

式中

$$\omega(\rho) \propto \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp\left(-\frac{\beta^2 \rho^2}{3}\right) \quad (1-16)$$

$$\beta^2 = \frac{3}{2} \frac{l^2}{h} \quad (1-17)$$

高斯链末端距的分布曲线如图 1-16 所示。

从分布函数式(1-15)出发,高斯链末端距的各

种统计平均值可计算如下:

① 最可几末端距 ρ^* , 即分布函数极大值所对应的末端距

由

$$\frac{\partial \omega(\rho)}{\partial \rho} = 0$$

可得到

$$\rho^* = \frac{l}{\beta} = \sqrt{\frac{2}{3}} l \quad (1-18)$$

② 平均末端距 $\bar{\rho}$

$$\overline{r^2} = \int_0^L r^2 \frac{1}{L} dr = \frac{1}{L} \int_0^L r^2 dr = \frac{1}{L} \left[\frac{r^3}{3} \right]_0^L = \frac{1}{L} \cdot \frac{L^3}{3} = \frac{L^2}{3} \quad (4-10)$$

③ 均方末端距 $\overline{r^2}$

$$\overline{r^2} = \int_0^L r^2 \frac{1}{L} dr = \frac{1}{L} \int_0^L r^2 dr = \frac{1}{L} \left[\frac{r^3}{3} \right]_0^L = \frac{1}{L} \cdot \frac{L^3}{3} = \frac{L^2}{3} \quad (4-11)$$

上述三者之间的关系为 (见图 4-15)

$$\sqrt{\overline{r^2}} = \frac{L}{\sqrt{3}} \quad (4-12)$$

高斯链完全伸直时的长度 L 为

$$L = \sqrt{3} \sqrt{\overline{r^2}} \quad (4-13)$$

联立式 (4-11) 和式 (4-13), 即

$$\begin{cases} \overline{r^2} = \frac{L^2}{3} \\ L = \sqrt{3} \sqrt{\overline{r^2}} \end{cases}$$

可得

$$L = \sqrt{3} \sqrt{\overline{r^2}} \quad (4-14)$$

和

$$\overline{r^2} = \frac{L^2}{3} \quad (4-15)$$

由此可见, 只要已知高斯链完全伸直时的长度 L 和均方末端距 $\overline{r^2}$, 就可通过式 (4-14) 和式 (4-15) 求得其中统计单元的数目 n 和每个统计单元的长度 l 。对于堪称高斯链的具体高分子链, 可根据其结构单元的结构和聚合度算出。链构象统计还表明, 高斯链的均方末端距与均方半径之间存在如下关系:

$$\overline{r^2} = \frac{1}{2} \overline{r_g^2} \quad (4-16)$$

对于一根不受外力作用时均方末端距为 $\overline{r^2}$, 在外力作用下伸直长度为 L 的高斯链, 其最大伸长比 λ 为

$$\lambda = \frac{L}{\sqrt{\overline{r^2}}} = \frac{\sqrt{3} \sqrt{\overline{r^2}}}{\sqrt{\overline{r^2}}} = \sqrt{3} \quad (4-17)$$

最大伸长率 ε 为

$$\varepsilon = \lambda - 1 = \sqrt{3} - 1 \quad (4-18)$$

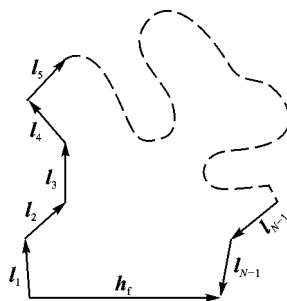
由于 λ 或 ε 可以是一个很大的数值。设 $\lambda = 10$, 则 $\varepsilon = 9$, 即该高分子链的最大伸长比为 10, 最大伸长率达 900%。这正是高聚物在一定条件下能发生高弹形变的本质原因。

图圆-圆 摇高分子链均方末端距的几何计算

在用无规行走模型进行高斯链统计的计算中,既未引进键长、键角等几何参数,也未涉及非键合原子或基团之间的相互作用对单键内旋转的阻碍,只是把高分子链抽象为节与节之间无相互作用的“多节棍”。对于具体的高分子,可通过考虑高分子主链的化学键以及非键合原子或基团之间的相互作用,用几何方法统计计算分子链的末端距参数。这种计算相当复杂。这里,仅以最简单的碳链高分子为例,介绍计算中考虑问题的思路。

图圆-圆 键长和键角固定、内旋转自由的碳链高分子

所谓键长和键角固定、内旋转自由的碳链高分子,须满足下列假设:① 高分子主链由 n 个 $\text{C}-\text{C}$ 单键组成,每个键的键长为 l 且不占体积;② 主链 $\text{C}-\text{C}$ 单键内旋转自由,但相邻单键之间的键角保持为 θ 。第二个假设意味着每个单键只能出现在以相邻键为轴、以 θ 为顶角的锥面上(见图圆-圆)。在这种情况下,可以把高分子链看作由 n 个长度为 l 的向量构成,如图圆-圆所示,因此其末端距 h (下标 F 表示内旋转自由)就是 n 个长度为 l 的向量之和,其均方末端距 h_F^2 可按下式计算:



图圆-圆 摇高分子链末端距的向量计算

$$\begin{aligned}
 h_F^2 &= \left(\sum_{i=1}^n \vec{l}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \vec{l}_j \right) \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{l}_i \cdot \vec{l}_j \\
 &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n l_i l_j \cos \theta_{ij} \\
 &= \sum_{i=1}^n l_i^2 + 2 \sum_{i < j} l_i l_j \cos \theta_{ij} \quad (\text{圆-猿})
 \end{aligned}$$

式中 $\vec{l}_i$ 为第 i 个键的向量, $\vec{l}_j$ 为第 j 个键的向量, θ_{ij} 为第 i 个键与第 j 个键之间的夹角, 因此有

$$\begin{aligned}
 h_F^2 &= \sum_{i=1}^n l_i^2 + 2 \sum_{i < j} l_i l_j \cos \theta_{ij} \\
 &= (l_1^2 + l_2^2 + \dots + l_n^2) + 2(l_1 l_2 \cos \theta_{12} + l_1 l_3 \cos \theta_{13} + \dots + l_{n-1} l_n \cos \theta_{n-1,n}) \quad (\text{圆-猿})
 \end{aligned}$$

利用公式

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \theta_{ij} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \cos \theta \quad (\text{圆-源})$$

对式(圆-猿)求和,当 $n \gg 1$ 时,可得到

$$\overline{r^2} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l^2 = l^2 n \quad (\text{圆-源})$$

对于碳链,有 $\theta = 109^\circ 28'$,代入式(圆-源)得到

$$\overline{r^2} = \frac{2}{3} n l^2 \quad (\text{圆-缘})$$

这种高分子链完全伸直时的长度 r_{max} 为 $\sqrt{\frac{2}{3}} n l$ 如图 圆-缘所示。

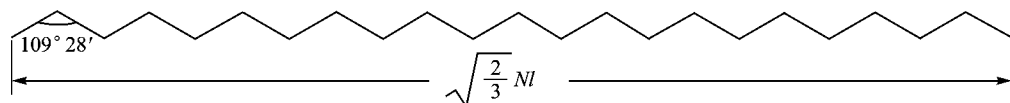


图 圆-缘 完全伸直碳链长度的几何计算

根据高斯链统计理论,从 $\overline{r^2}$ 和 $\overline{r_{\text{max}}}$ 可以求得该高分子链中包含的统计单元(即链段)数目 z 和链段长度 l_z 如下:

$$z = \frac{\overline{r^2}}{\overline{r_{\text{max}}^2}} = \frac{1}{n} \cdot \frac{n^2 l^2}{\frac{2}{3} n l^2} = \frac{3}{2} n \quad (\text{圆-源})$$

和

$$l_z = \frac{\overline{r^2}}{z} = \frac{1}{\frac{3}{2} n} \cdot \frac{2}{3} n l^2 = \frac{2}{3} n l^2 \quad (\text{圆-源})$$

说明该高分子链中包含 $\frac{3}{2} n$ 个链段,每个链段仅包含 $\frac{2}{3}$ 个 悦-悦 单键。假如该高分子链是聚乙烯或聚丙烯之类,则意味着一个链段中有 $\frac{2}{3}$ 个结构单元。如果用外力拉伸该高分子链,则最大伸长比 λ_{max} 为

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{r_{\text{max}}}{\sqrt{\overline{r^2}}} = \frac{\sqrt{\frac{2}{3}} n l}{\sqrt{\frac{2}{3} n l^2}} = \sqrt{\frac{n}{\frac{3}{2} n}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (\text{圆-源})$$

对于高分子链, n 通常是一个很大的数值。假设 $n = 1000$,则 λ_{max} 可高达 $\sqrt{\frac{2}{3}}$,即分子链完全伸直时的长度是它不受外力作用时末端距的 $\sqrt{\frac{2}{3}}$ 倍。

假如碳链高分子上的每根单键都能完全自由内旋转且键角不固定(可取任意值),则这种高分子链称为自由联结链,其每根键就是一个链段。在这种情况下,由于 $\theta = 109^\circ 28'$,代入式(圆-源),可得到

$$\overline{r^2}_{\text{自由联结链}} = n l^2 \quad (\text{圆-源})$$

比较式(圆-源)与式(圆-源)可以看到,仅考虑键角固定这一内旋转受阻因素,就使均方末端距比假想的完全自由联结碳链的均方末端距大 $\frac{2}{3}$ 倍。

当然“单键内旋转自由”这一假设实际上根本不成立,因为主链碳原子上非键合原子之间

存在相互作用。这种相互作用包括两类：一类是高分子链上近邻结构单元上非键合原子或基团之间的相互作用，称为近程相互作用；另一类是高分子链内间隔较远的结构单元上非键合原子或基团之间的相互作用，称为远程相互作用。众所周知，非键合原子或基团之间的范德华作用随它们之间距离的增加而迅速衰减，距离较远时，它们之间的相互作用可忽略不计。但问题在于，高分子链既然具有柔性，就可以卷曲，那么从键合角度看相隔很远的结构单元（例如分子链上第 i 个结构单元与第 j 个结构单元），完全有可能因分子链的弯曲而彼此靠近，它们的非键合原子之间同样有相互作用，靠得很近时，非键合原子之间的推拒作用还很强烈。所以凡被高分子链上第 i 个结构单元占据的空间就不可能同时被其他结构单元所占据，简言之，结构单元不能相交。这种远程相互作用，也称作体积排除效应。

不论近程相互作用或远程相互作用，都会使单键内旋转受阻，从而使高分子链的实际末端距增大。

近程相互作用对高分子链均方末端距的影响

现在考虑的高分子链满足下列假设：① 高分子主链由 n 个键组成，每个键的键长为 l ，但不占体积；② 相邻单键之间的键角保持为 θ ，但因非键合原子间存在相互作用，单键内旋转不完全自由。第二个假设意味着主链上每个单键只能出现在以相邻键为轴、以 θ 为顶角的锥面上的某些特定位置上，并取决于高分子链内旋转位能分布函数。作为最简化的例子，考虑下述两种情况。

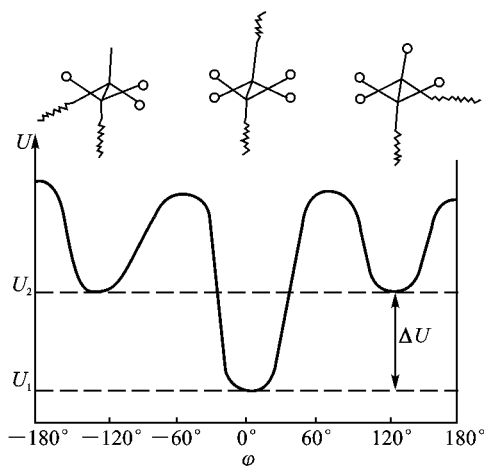
第一种情况：高分子链结构单元中不存在不对称碳原子，因此其单键内旋转的位能分布函数为偶函数，即 $U(\varphi) = U(-\varphi)$ （参考图 4-10）。在这种情况下，可以算出分子链的均方末端距为

$$\overline{r^2} = n l^2 \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 \varphi \exp(-U(\varphi)) d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} \exp(-U(\varphi)) d\varphi} \cdot \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad (4-10)$$

式中 α 是内旋转角余弦的平均值，表征因近程相互作用单键内旋转的受阻程度。其计算式为

$$\alpha = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos \varphi \exp(-U(\varphi)) d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} \exp(-U(\varphi)) d\varphi} \quad (4-11)$$

在内旋转完全自由的情况下，内旋转角为任意值的内旋转异构体出现的概率都相等， $\alpha = 0$ ，式 (4-10) 回复到式 (4-9)。在受阻内旋转的情况下，各种内旋转异构体出现的概率不等，位能较低的构象（如反式）将占优势，所以有 $\alpha > 0$ ，



· 48 · 图 4-10 聚乙烯分子的内旋转位能曲线

在这种情况下, $\frac{\overline{r_{\text{均}}^2}}{\overline{r_{\text{原}}^2}}$ 跃因此跃, 说明在其他条件相同时, 内旋转受阻的高分子链的均方末端距是内旋转自由时的 $\frac{\overline{r_{\text{均}}^2}}{\overline{r_{\text{原}}^2}}$ 倍。

第二种情况: 高分子主链结构单元中有不对称碳原子, 其内旋转位能分布函数不是偶函数。在这种情况下, 分子链的均方末端距将随空间立构而变化。空间立构中单键内旋转受阻程度越大, 则分子链的均方末端距越大。

远程相互作用对高分子链均方末端距的影响

研究表明, 如果不考虑远程相互作用, 即不考虑链段的体积排除效应, 则由 n 个单键构成、键长键角固定的高分子链, 不论其中单键的内旋转自由与否, 均方末端距都正比于单键数 n , 正如式 (圆-源) 和式 (圆-源) 所示, 这一点正是高斯链的特点 ($\overline{r_{\text{均}}^2} \propto n$)。

如果考虑远程相互作用, 则需要用自避行走模型 (见圆-源) 进行链构象统计, 由此得到均方末端距与 n 的关系为

$$\overline{r_{\text{均}}^2} \propto n^{1.5} \quad (\text{圆-源})$$

式中 $\overline{r_{\text{均}}^2}$ 约。这时, 高分子链的末端距分布偏离高斯分布。

需要指出的是, 以上讨论的都是孤立高分子的构象和尺寸。当许多高分子聚集在一起, 或溶解在溶剂中时, 高分子链的构象要受周围高分子或溶剂的影响。目前, 高分子链的形状

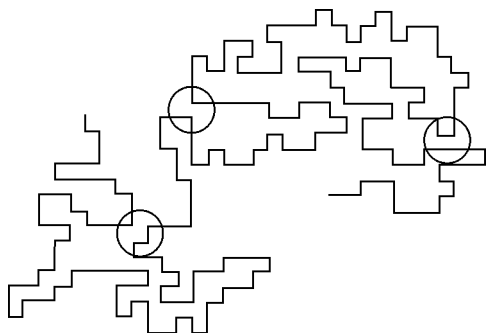


图 圆-源 二维自避行走模型 (圆圈处表示自回避)

与尺寸多用高分子稀溶液测定。为了消除溶剂的影响, 应在 θ 条件下测量, 所得高分子链的尺寸称为无扰尺寸, 如无扰均方末端距 $\overline{r_{\text{均}}^2}$ 、无扰均方半径 $\rho_{\text{均}}^2$ 等。无扰尺寸等于高斯链尺寸, 即 $\overline{r_{\text{均}}^2} \propto n$, 所以 $\overline{r_{\text{均}}^2}$ 和 $\rho_{\text{均}}^2$ 之间的关系也满足式 (圆-源) 的关系, 即 $\rho_{\text{均}}^2 \propto n$ 。在本书后面章节中, 高斯链与无扰链为同义词。

高分子链柔性的表征

如上所述, 高分子链的末端距不仅与分子链的柔性有关, 还与主链包含的键数 n 有关, 即与高分子的分子量 (或聚合度) 有关。对于同系聚合物来说, 分子量越大, 则其末端距越长, 虽然它们的柔性基本相似 (实际上, 分子链越长, 柔性更好)。所以, 不能简单地用末端距长度来判断分子链的柔性。为了消除分子量的影响, 常用下列参数表征高分子链的柔性。

空间位阻参数(刚性因子) σ

空间位阻参数(刚性因子) σ 定义如下：

$$\sigma \text{ 越 } \left(\frac{\overline{r_{00}^2}}{\overline{r_{00}^2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{圆-缘})$$

式中 $\overline{r_{00}^2}$ 为高分子链的无扰均方末端距 $\overline{r_{00}^2}$ 为假设该高分子链的键角固定但内旋转自由时的均方末端距。由于 $\overline{r_{00}^2} \propto \text{晕}$, $\overline{r_{00}^2} \propto \text{晕}$ 因此 σ 与 晕 无关, 而只与分子链上单键内旋转受阻程度有关, 即与分子链的刚(柔)性有关。同时, 由于 $\overline{r_{00}^2}$ 总是大于 $\overline{r_{00}^2}$, 所以有 $\sigma \geq 1$ 。 σ 越大, 表示分子链刚性越大, 柔性越小。表 圆-缘列出了几种高聚物的 σ 值。

表 圆-缘 摇 几种高聚物的刚性因子

高聚物	溶剂	裁益	σ
聚乙烯	十氢萘	员缘园	员源源
聚丙烯(无规立构)	环己烷, 甲苯	猿园	员源
聚异丁烯	苯	圆园	员源
聚乙烯醇	水	猿园	圆源
聚苯乙烯(无规立构)	环己烷	猿源	圆源
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	圆源	圆源
聚甲基丙烯酸甲酯(无规立构)	氯仿、丙酮等	圆源	圆源
三硝基纤维素	丙酮	圆源	源源
顺式 员源-聚丁二烯	二氧六环	圆源	员源
顺式 员源-聚异戊二烯	苯	圆源	员源
反式 员源-聚异戊二烯	二氧六环	源源	员源
聚二甲基硅氧烷	丁酮和甲苯	圆源	员源

极限特征比 悦

悦 (下标 肆表示分子量很大) 定义为高分子链的无扰均方末端距 $\overline{r_{00}^2}$ 与假想自由联结链均方末端距 $\overline{r_{00}^2}$ 之比。对于碳链, 有 $\overline{r_{00}^2} \propto \text{晕}$ 因此

$$\text{悦} \text{ 越 } \frac{\overline{r_{00}^2}}{\overline{r_{00}^2}} \quad (\text{圆-缘})$$

分子链刚性越大, 则 悦 越大。表 圆-缘给出了几种常用高聚物的 悦。

关于高分子链的动态柔性, 运 提出以高分子链均方末端距随时间的变化率 $\frac{d\overline{r_{00}^2}}{dt}$ 进行表征。

表 圆- 员 摇几种常用高聚物的 悦

高聚物	悦	高聚物	悦
聚乙烯	远猿园	顺式 员源-聚丁二烯	源猿猿
聚苯乙烯	怨猿猿	顺式 员源-聚异戊二烯	源猿猿
聚丙烯(全同)	缘猿猿	反式 员源-聚异戊二烯	苑猿猿
聚氧化乙烯	源猿猿	聚甲基丙烯酸甲酯	愿猿猿
尼龙 远	缘猿猿	聚酯酸乙烯酯	怨猿猿

圆- 员 摇高分子链形状与尺寸计算举例

高分子链的均方半径可以用高分子溶液的光散射实验(见 员- 猿 节)或高聚物本体(不含溶剂)的小角中子散射实验测定。高分子链完全伸直时的长度 猿 可以通过测定高分子的分子量 结合结构单元的分子量求得。

如果实际高分子链满足高斯链的假设,则在已知其无扰均方半径 $\overline{\rho_0^2}$ 和伸直长度 猿 的前提下,利用式(圆- 猿)、(圆- 猿)和(圆- 猿),就能计算出该高分子链的 猿 和 猿。

【例 圆- 圆】假设分子量为 圆园园园 的线形聚乙烯分子链在 θ 条件下的 ρ_0^2 越 远 灶,求该分子链的链段长度 猿 和每个链段内包含的结构单元数(已知 悦-悦 键的键长 造 越 园 灶,键角为 员 灶)。

解

员) 求 猿

根据式(圆- 猿), 猿 越 $\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}$;根据式(圆- 猿), 猿 越 $\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}$;鉴于无扰尺寸 越高斯尺寸,所以有 猿 越 $\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}$;已知 ρ_0^2 越 远 灶,所以 猿 越 $\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}$ 越 远 灶。

又因为聚乙烯结构单元的分子量 越 愿,所以分子量为 圆园园园 的聚乙烯分子链的聚合度为 员园园。

因为聚乙烯的每个结构单元中包含两个 悦-悦 单键,所以该线形聚乙烯分子主链上总共包含 圆园园 个单键。根据图 圆- 圆,该分子链完全伸直时的长度为

$$\overline{\rho_0^2} \text{ 越 } \sqrt{\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}} \sqrt{\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}} \text{ 伊 } \frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}} \text{ 伊 } \frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}} \text{ 越 } \frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}$$

所以 猿 越 $\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}$ 越 $\frac{\overline{\rho_0^2}}{\overline{\rho_0^2}}$ 越 园 灶

圆) 求每个链段中包含的结构单元数

解法一

摇摇每个聚乙烯结构单元的长度可计算如下:

$$l = \frac{N \cdot l_0}{Z} \quad (4-10)$$

前面已计算出每个链段的长度 l_0 , 所以每个链段内包含的结构单元数为 $\frac{N}{Z}$ 个。

解法二

先求该聚乙烯分子链包含的链段数 Z 。根据式 (4-9)

$$Z = \frac{N}{l_0}$$

代入前面计算的 l_0 和 N 值, 得到

$$Z = \frac{N}{l_0} = \frac{1.5 \times 10^4}{1.5 \times 10^{-8}} = 10^8$$

因为该聚乙烯分子链的聚合度为 1.5×10^4 , 即包含的结构单元数为 1.5×10^4 个, 所以每个链段内包含的结构单元数为 $\frac{1.5 \times 10^4}{10^8} = 1.5 \times 10^{-4}$ 个。

【例 4-10】计算例 4-9 中聚乙烯分子链的刚性因子 σ 。

解

根据式 (4-9) $\sigma = \frac{l}{l_0} \sqrt{\frac{N}{Z}}$ 根据式 (4-10) $\sigma = \frac{l}{l_0} \sqrt{\frac{N}{N/l_0}}$

例 4-9 已计算出 $l_0 = 1.5 \times 10^{-8}$ cm, 对于聚合度为 1.5×10^4 的线形聚乙烯分子链, $l = 1.5 \times 10^{-4}$ cm, 因为

所以 $\sigma = \frac{l}{l_0} \sqrt{\frac{N}{N/l_0}} = \frac{1.5 \times 10^{-4}}{1.5 \times 10^{-8}} \sqrt{\frac{1.5 \times 10^4}{1.5 \times 10^4}} = 1$

习 题

(带★号者为作业题, 带※者为讨论题, 其他为思考题)

定义下列术语:

(1) 构型与构象 (2) 无规立构、无规共聚和无规线团 (3) 数均分子量、重均分子量、在均分子量和粘均分子量 (4) 分子量的多分散性指数 (5) 高斯链 (6) 自由联结链 (7) 无扰链 (8) 分子链的最可几末端距、平均末端距、均方末端距和均方半径 (9) 链段 (10) 分子链的平衡态柔性和动态柔性 (11) 极限特征比 (12) 空间位阻参数。

摇★圆援写出员圆-聚丁二烯和员圆-聚异戊二烯可能的构型。

猿援高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯在分子链结构上的主要差别是什么？

源援丁苯橡胶、高抗冲聚苯乙烯和杂子热塑弹体分别属哪类共聚物？

摇※缘援热塑弹体与硫化橡胶在溶解性与热行为上有什么区别？硫化橡胶与热固性塑料在结构上有什么异同点？

摇摇远援证明下列关系：

$$\frac{\text{员}}{\text{配}_{\text{灶}}} > \left(\frac{\text{员}}{\text{配}} \right)_{\text{惜}} \text{摇摇} \overline{(\text{配}^{\text{圆}})}_{\text{惜}} > \text{配}_{\text{惜}} \cdot \text{配}_{\text{在}}$$

摇摇苑援如何表征高聚物分子量的分布宽度？

摇★愿援将一种聚丙烯试样进行分级，测得各级分的质量和平均分子量如表圆-员圆所列。计算这种聚丙烯的数均分子量 $\text{配}_{\text{灶}}$ 、重均分子量 $\text{配}_{\text{惜}}$ 、多散性指数 α 及数均分布宽度 $(\sigma^{\text{圆}})_{\text{灶}}$ ，并画出质量微分分布曲线和质量累积分布曲线。

表圆-员圆摇各级分的质量和平均分子量

配 _量 转早皂(%)	皂转	配 _量 转早皂(%)	皂转
源源	园源源	源源源	园源源
愿源	园源	愿源	园源
员源	园源	猿源	园源
员源	园源	猿源	园源
源源	园源	源源	园源

摇摇怨援设一根高分子主链由员圆个单键组成，每个键相对于前一个键可以在空间采取两种可能的取向位置，试计算该高分子链在空间可能采取的构象数。

摇★员圆援间同立构聚丙烯是否能够通过内旋转转化为全同立构聚丙烯？为什么？

摇※员猿援为什么只有柔性高分子链才适合作橡胶？

摇★员源援写出下列高聚物的结构单元，比较各组内高分子链的柔性大小并说明理由。

员) 聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯；

圆) 聚乙烯、聚乙炔和顺式员源聚丁二烯；

猿) 聚丙烯、聚氯乙烯和聚丙烯腈；

源) 聚丙烯和聚异丁烯；

缘) 聚氯乙烯和聚偏氯乙烯；

远) 聚乙烯、聚乙烯基吡唑和聚乙烯基叔丁烷；

苑) 聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丙酯和聚丙烯酸戊酯；

愿) 聚酰胺员源和聚对苯二甲酰对苯二胺；

怨) 聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。

- 摇 ★ 测得一种聚丁烯-1 分子链的无扰均方半径 ρ_0 为 1.5×10^{-8} cm, 分子量 M 为 1.5×10^5 , 求该分子链最大伸长比 $\lambda_{\max}$ 。已知 悦-悦键的键长 l 为 1.54×10^{-8} cm, 键角 α 为 109.5° 。
- 摇 ※ 测得一种聚丙烯高分子链的聚合度为 10^4 , 在 θ 条件下该高分子链在外力作用下的最大拉伸比为 1.5 , 求该高分子链的空间位阻参数 σ 和极限特征比 l_{∞} 。已知 悦-悦键的键长 l 为 1.54×10^{-8} cm, 键角 α 为 109.5° 。
- 摇 ★ 测得一种聚苯乙烯试样的分子量为 1.5×10^5 , 极限特征比为 1.5×10^{-8} cm, 试计算其无扰链的均方末端距。

第 11 章 高分子凝聚态结构

物质的凝聚态包括晶态、液态、玻璃态和液晶态。高聚物也存在这些凝聚态。但长而柔的高分子链在这些状态中的有序或无序排列具有特殊的复杂性。此外,由于每个高分子链由成百上千个结构单元组成,每个结构单元相当于一个小分子,所以单根高分子链本身就可能存在独特的单链凝聚态。

高聚物的凝聚态结构是在加工过程中形成的,也是决定高聚物制件物理力学性能的关键因素。因此,理解凝聚态结构及其形成条件,合理地通过改变加工条件以控制制件的凝聚态结构,是保证和提高制件质量十分重要的基础。

11.1 晶态结构

判断物质是否处于晶态最基本的实验是载射线衍射花样(清晰的衍射环或衍射斑点)和一级相转变——熔化。这些实验证明,不少聚合物具有晶体结构。

早在 20 世纪初,科学家就已用载射线测得一些结晶聚合物的晶胞参数,发现晶胞边长一般为数埃(约 10^{-8} m)。随着大分子假设提出后,曾一度受到质疑:普通有机分子晶体的一个晶胞内常常包含数个分子,如若高分子晶体的晶胞中包含数个长链分子,则可预计高分子晶体的密度将至少是铅的 2 倍。而事实上,聚合物的密度仅与铅相当。此后,弗洛里等人^[1]在研究中找到了问题的答案:高分子晶体的每个晶胞内仅包含数个结构单元,每根高分子链可穿越很多个晶胞。

11.2 晶体中的链构象

研究证明,高分子晶体中分子链多呈锯齿构象或螺旋构象。忽略原子因热运动引起的小位置波动,可以认为晶体中分子链的构象是固定不变的。高分子链所采取的构象遵从最低构象能原则。如图 11-1 所示,一些取代基较小的高分子链(如聚乙烯),或取代基之间距离较大的高分子链(如间同立构聚氯乙烯、间同立构聚丙烯腈等),或分子之间存在氢键作用的高分子链(如聚酯、聚酰胺等),或主链上带内双键的高分子链(如反式-1,4-聚异戊二烯、反式-1,4-聚丁二烯等),往往采取全反式(...-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-...)平面锯齿或锯齿构象;而带有较大侧基的高分子链(如全同立构聚丙烯、聚-1-甲基戊烯-1 及聚四氟乙烯等),多采取旁式-反式相间(...-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-...)的螺旋构象(见图 11-2),以尽量减小侧基之间的推拒作用。螺旋构象的特征通常用链方向上的对称要素 σ_n 描述,它表示在分子链方向上每个等同周期内包含 n 个结构单元,旋转 $360^\circ/n$

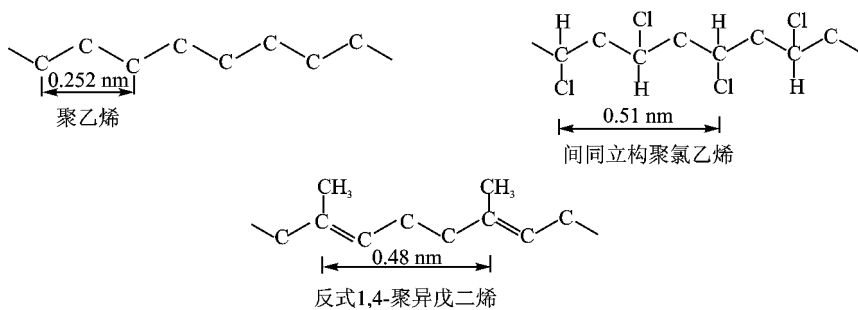


图 猿 员 遥 高分子晶体中分子链的平面锯齿构象



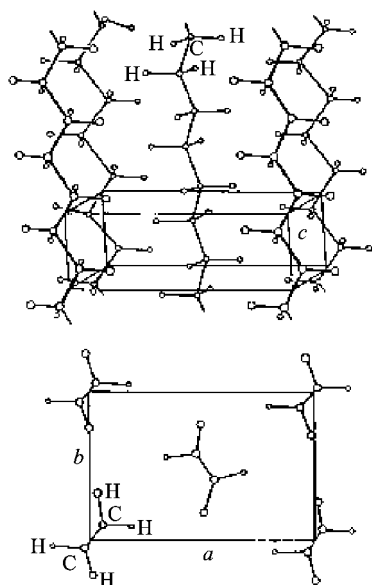
是正交晶型,但在拉伸时可以形成三斜或单斜晶型;全同立构聚丙烯在不同的结晶温度下,可由同一螺旋构象以两种不同的方式分别堆砌成单斜、六方或菱方晶型;全同立构聚丁烯-1 可以不同的螺旋构象形成菱方、四方及正交等晶型。这种现象称为同素异构性,也称为多形性或同质多晶现象(同质多晶现象)。这一现象也同样存在于小分子晶体中。表猿-1 列出了几种结晶高聚物的晶胞参数(α β γ)、一个晶胞内包含的结构单元数(n)和分子链的构象。图猿-猿给出了聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的晶胞结构示意图。由图可见,在聚乙烯正交体心晶胞中,源条垂直棱边上的源个结构单元因与周围晶胞共享,平均只有员个结构单元属于该晶胞,但体心的一个结构单元为该晶胞所独有,因此该晶胞共包含圆个结构单元。

表猿-1 一些高分子晶体的晶胞参数与分子链构象

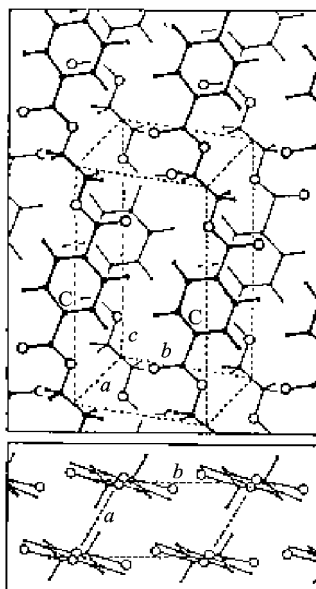
高聚物	晶摇系	晶胞参数							链构象
		葬猿	遭猿	糟猿	α	β	γ	晕	
聚乙烯	正摇交	园猿猿猿	园猿猿猿	园猿猿猿				圆	孕在
聚四氟乙烯(约猿怨益)	准六方	园猿猿怨	园猿猿怨	员猿猿怨			员猿猿怨	员	孕在
(跃猿怨益)	菱摇方	园猿猿怨	园猿猿怨	员猿猿怨				员	孕在
聚丙烯(全同)	单摇斜	园猿猿猿	园猿猿猿	园猿猿猿		怨猿乙		源	孕在
(间同)	正摇交	员猿猿猿	园猿猿猿	园猿猿猿				圆	孕在
聚丁烯-1 全同)	菱摇方	员猿猿猿	员猿猿猿	园猿猿猿				远	孕在
聚苯乙烯(全同)	菱摇方	园猿猿猿	园猿猿猿	园猿猿猿				远	孕在
聚甲基丙烯酸甲酯(全同)	正摇交	园猿猿怨	员猿猿怨	员猿猿怨				源	孕在
聚氯乙烯(间同立构)	正摇交	员猿猿猿	园猿猿猿	园猿猿猿				圆	孕在
聚甲醛	菱摇方	园猿猿怨	园猿猿怨	员猿猿怨				员	孕在
尼龙 远	单摇斜	园猿猿猿	员猿猿猿	园猿猿猿		远猿猿怨		源	孕在
尼龙 远	三摇斜	园猿猿猿	园猿猿猿	员猿猿猿	源猿怨	苑猿怨	远猿怨	员	孕在
尼龙 远	三摇斜	园猿猿猿	园猿猿猿	园猿猿猿	源猿怨	苑猿怨	远猿怨	员	孕在
聚碳酸酯	单摇斜	员猿猿猿	员猿猿猿	园猿猿猿		愿猿怨		源	孕在

高聚物	晶摇系	晶胞参数							链构象
		葬	遭	糟	α	β	γ	晕	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	三摇斜	园	园	员	怨	员	员	员	~ 孕
聚对苯二甲酸丁二醇酯	三摇斜	园	园	员	怨	员	员	员	在
顺式 员源-聚异戊二烯	单摇斜	员	园	园		怨		源	在
反式 员源-聚异戊二烯	单摇斜	园	园	园		怨		圆	在
顺式 员源-聚丁二烯	单摇斜	园	园	园		怨		圆	在
反式 员源-聚丁二烯	单摇斜	园	园	园		怨		源	
聚异丁烯	正摇交	园	园	员		怨		圆	匀

摇摇 * 孕表示平面锯齿形, 在表示锯齿形, ~ 孕表示接近于平面锯齿形, 匀表示螺旋形, 阅表示双螺旋形。



(a) 聚乙烯



(b) 聚对苯二甲酸乙二醇酯

图 猿-猿 晶胞结构示意图

猿-猿 摇 结晶能力

在 高 分 子 晶 体 中 , 晶 胞 的 糟 方 向 是 高 分 子 主 链 中 心 轴 方 向 , 而 且 一 根 高 分 子 长 链 要 穿 越 多 个 晶 胞 , 因 此 , 只 有 当 高 分 子 链 本 身 的 空 间 结 构 具 有 高 度 的 规 整 性 才 有 可 能 实 现 糟 方 向 上 的 远 程 有 序 , 才 具 有 结 晶 能 力 。 而 链 结 构 不 规 整 的 高 分 子 , 则 固 有 地 缺 乏 结 晶 能 力 。 所 以 , 尽 管 所

有的小分子在适当的条件下都可能结晶,但绝不是所有的高分子都能结晶。

摇摇高分子链结构的规整性与结晶能力的关系如下。

链的对称性

高分子链结构的对称性越好,结晶能力就越强。例如,结构单元简单而高度对称的聚乙烯和聚四氟乙烯具有极强的结晶能力,即使在液氮中骤冷,仍能结晶。但是,如果将聚乙烯氯化,则由于分子链的对称性受到破坏以及氯侧基的随机分布,其结晶能力便大大降低,甚至完全丧失。对称取代的烯类高聚物,如聚偏氯乙烯、聚异丁烯和聚偏氟乙烯等,以及主链上含有杂原子的某些高聚物,如聚甲醛、聚苯醚和聚砜等,虽然对称性不如聚乙烯和聚四氟乙烯,但基本上属对称结构,都具有结晶能力。

链的空间立构规整性

在单烯类高聚物中,如果主链上含有不对称碳原子,则无规立构高分子一般不能结晶。例如,无规立构聚丙烯、无规立构聚甲基丙烯酸甲酯及无规立构聚苯乙烯等都是典型的非晶性高聚物。但是,由定向聚合获得的有规立构高分子都可能结晶。例如全同或间同立构聚丙烯、全同或间同立构聚甲基丙烯酸甲酯、全同或间同立构聚苯乙烯及间同立构聚氯乙烯等都是结晶性高聚物。立构规整性愈高,则结晶能力愈强。在双烯类高聚物中,如果主链上结构单元的顺、反几何异构是无规排列的,也不能结晶,但全顺式或全反式高分子就可能结晶。其中尤以链对称性最好的全反式聚丁二烯的结晶能力为最强。

这里有几个值得注意的例外:①自由基聚合的无规立构聚三氟氯乙烯仍具有相当强的结晶能力。一般认为,这是因为氯原子和氟原子都是卤原子且体积相差不太大,两者都具有一定的等代性。②虽然无规立构聚醋酸乙烯酯不能结晶,但由它水解得到的无规立构聚乙烯醇却能结晶。这可能是由于羟基体积较小,分子间又能形成氢键的缘故。③无规立构聚氯乙烯也有微弱的结晶能力。有人认为这是因为氯原子电负性较大,分子链上相邻氯原子相互排斥,形成近似于间同立构的缘故。

共聚

无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性,从而降低结晶能力。但是,如果两种共聚单元的均聚物具有类似的晶胞结构,则共聚物仍能结晶,只是晶胞参数将随共聚物的组成而变化。如果两种共聚单元的均聚物具有不同的晶胞结构,那么,当其中一种共聚单元为主要组分时,共聚物仍具有一定的结晶能力,含量较少的共聚组分将作为缺陷存在于含量较多组分的结晶中。但是,如果两种共聚单元的含量比较接近,则共聚物的结晶能力将大大减弱,甚至完全丧失。例如,乙烯和丙烯含量接近的乙丙橡胶就是没有结晶能力的。

嵌段共聚物中的各嵌段和接枝共聚物中的主链和接枝,都能保持相对的独立性。它们的结晶能力主要取决于各组元本身的结晶能力。

其他结构因素

分子之间具有强相互作用,特别是能形成氢键时,有利于提高结晶能力。例如聚酯、尼龙等都具有较高的结晶能力。支化和交联都会破坏高分子链的对称性和规整性,削弱结晶能力。例如,支化聚乙烯的结晶能力不如线形聚乙烯;交联聚乙烯的结晶能力随交联度的增加而迅速降低,高度交联时,转变为非晶性高聚物。又如轻度交联的天然橡胶仍具有一定的结晶能力,但随交联程度的提高,逐渐失去结晶能力。所有的热固性塑料(如酚醛塑料、环氧塑料等)因交联密度高,都属非晶性高聚物。

结晶形态

结晶性高聚物可以从溶液、熔体或无定形固体中结晶出来。随结晶条件的不同,有可能形成形态极不相同的宏观或亚微观晶体,如单晶、枝晶、球晶、伸直链晶体和纤维状晶体等。

单晶、枝晶和球晶

1951年,泽林格首先发现,聚乙烯从极稀溶液(浓度 $\times 10^{-4}$ 小于0.001)中缓慢结晶时,能形成具有规则菱形的片状晶体(见图猿-源)。虽然因其尺寸很小,需在电子显微镜下才能观察到,但电子衍射图清晰地显示了单晶体特有的花样(见图猿-源右上角插图)。此后,聚甲醛、尼龙及聚酯等许多单晶体也一一问世。

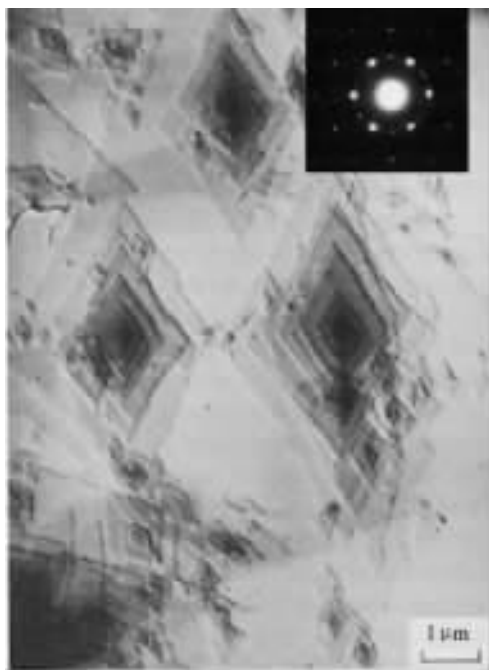
不同高聚物在常压下从极稀溶液中培养的单晶体,虽然具有不同的外形(如图猿-缘所示,聚甲醛单晶呈六角形,聚源-甲基戊烯-1单晶呈四方形),但晶片的厚度基本都在100埃左右,最多不超过200埃,而且它们往往像小分子晶体一样,沿螺旋位错盘旋生长,形成空心锥状单晶体(见图猿-缘和图猿-远)。升高结晶温度或压力、升高退火温度及延长退火时间都有利于增加晶片厚度。

电子衍射数据证明,单晶片中分子链垂直于片晶平面排列。鉴于高分子链的长度通常在微米数量级,而晶片厚度一般只有100埃左右,因此泽林格提出了高分子晶体的折叠链模型,如图猿-苑所示。由折叠链构成的片晶称为折叠链晶片(或晶片)。晶片厚度等于折叠链的厚度。

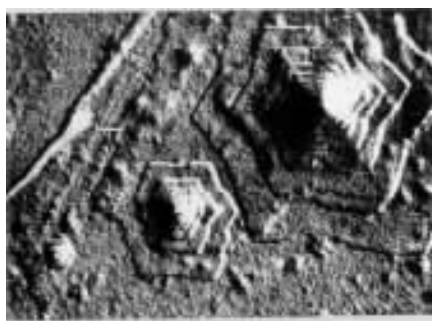
如果高分子溶液的浓度较大(0.001~0.01),或结晶温度较低,或高聚物的分子量很大,则在常压下结晶时往往形成如图猿-愿所示的枝状晶体,称为枝晶。枝晶实际上是许多单晶片在特定方向上的择优生长与堆积。

从高聚物浓溶液或熔体冷却结晶时,倾向于生成球晶。球晶呈圆球状,直径可以从数 μm 至数毫米。较大的球晶(直径大于100 μm)在正交偏光显微镜下呈现特有的黑十字消光图(见图猿-怨和图猿-怨)。有些还出现同心圆环(见图猿-怨)。

* 浓度是指溶质在溶液中的质量百分数。摇摇摇摇——作者注



图猿-源 猿聚乙稀单晶体的电镜照片

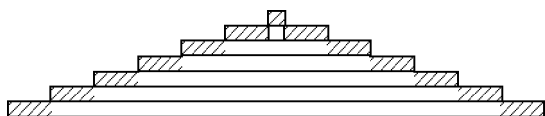


(a) 炭甲醛



(b) 聚4-甲基戊烯-1

图猿-缘 缘高聚物单晶体的电镜照片



图猿-远 缘高聚物空心锥单晶体剖面图



图猿-苑 缘折叠链晶片模型

黑十字消光图是球晶双折射性和对称性的反映。其形成原理见 猿-猿-猿节。

电子显微镜揭示，球晶是由许多径向发射的晶片构成的球状多晶聚集体(见图猿-源)，晶片厚度约 10 nm。在有些球晶中晶片会发生周期性扭曲(见图猿-缘)，因此在正交偏光显微镜下呈现同心圆环。不论晶片扭曲程度如何，其中的分子主链方向(糟方向)总是垂直于球晶的径向(见图猿-远)。晶片与晶片之间有分子链联结(见图猿-苑)。这些分子链称为联结链。

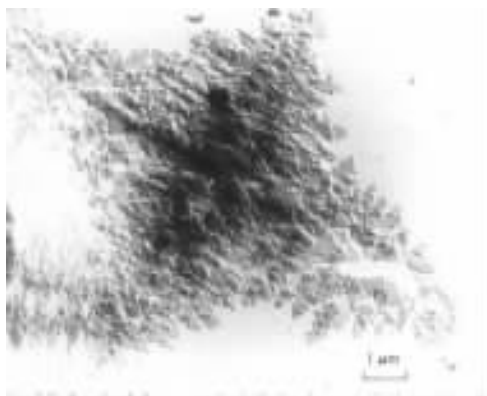
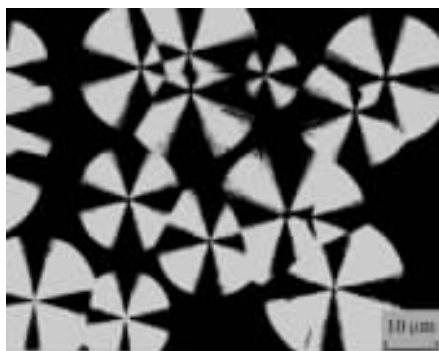
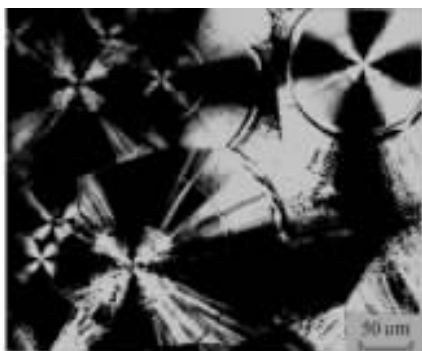


图 4-1-10 聚乙烯的枝晶形貌与片晶排列示意



(a) 全同立构聚丙烯



(b) 间戊二聚丙烯

图 4-1-11 高聚物球晶的正交偏光显微镜照片



图 4-1-12 聚丙烯-甲基戊烯-1 球晶的电镜照片

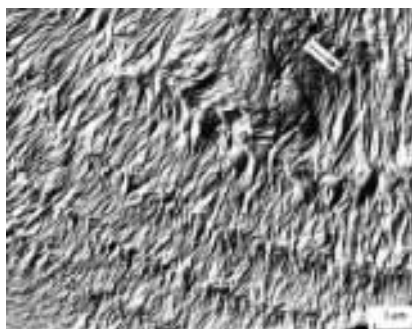
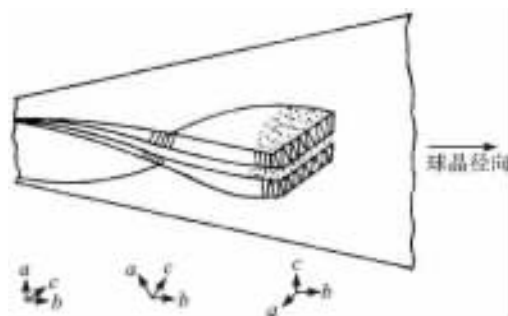


图 4-1-13 聚乙烯球晶局部电镜照片
(显示球晶内晶片扭曲情况)

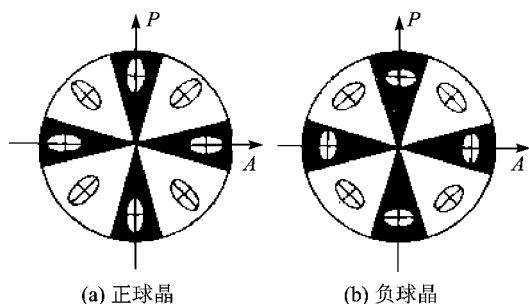


图猿-员 球晶内径向发射扭曲晶片
及其中的分子链取向



图猿-员 晶片之间的联结链

球晶有正球晶和负球晶之分,差别在于双折光度 Δn 不同。 Δn 定义为球晶的径向折射率 n_r 与切向折射率 n_t 之差。 Δn 为正的球晶称为正球晶, Δn 为负的球晶称为负球晶(见图猿-员)。通常,聚乙烯的球晶是负球晶($n_r < n_t$, $n_r < n_t$),聚偏二氯乙烯的球晶为正球晶,全同立构聚丙烯、尼龙远和尼龙远等可形成正球晶、负球晶或正、负混合球晶,取决于结晶条件。



图猿-员 球晶双折光度示意

伸直链晶体与纤维状晶体

高聚物在高温高压下结晶时,有可能获得高分子链伸展排列的伸直链晶体,晶片厚度与分子链的长度相当。图猿-员是聚乙烯在温度高于 100°C 、压力高于 100MPa 的条件下结晶时得到的伸直链晶体的断口电镜照片。这种晶体的密度超过 1.0g/cm^3 ,接近于聚乙烯理想晶体的密度,熔点达 130°C ,接近于聚乙烯的热力学平衡熔点;晶片厚度达 $100\sim 200\text{\AA}$,基本上等于伸直分子链的长度;晶片厚度的分布也与分子量分布相当,而且不随热处理条件的改变而变化。

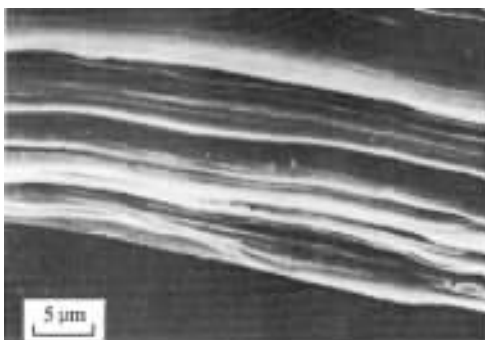
聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)在 200°C 和 100MPa 的条件下等温结晶时,也会形成伸直链晶体。有些高聚物如聚四氟乙烯和尼龙远甚至在常压下缓慢结晶时也能形成伸直链晶体。

目前认为,伸直链晶体是热力学上最稳定的一种高分子晶体。

纤维状晶体(见图猿-员)也由伸展高分子链形成。晶体呈纤维状,长度大大超过高分子链的长度。这是由于伸展的高分子链犬牙交错连接的缘故。



图猿-员猿 高压结晶聚乙烯伸直链晶体断口的电镜照片



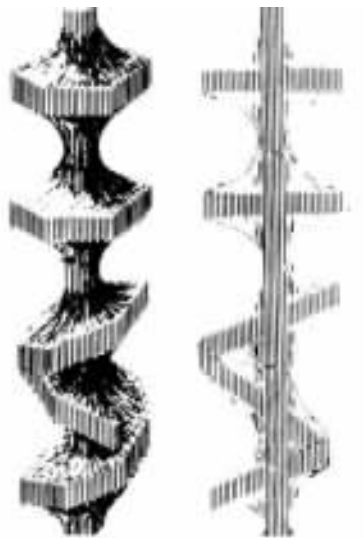
图猿-员 摇从溶液中结晶的聚乙烯纤维状晶体

獐串晶与柱晶

在高聚物的加工成型中,高聚物常常受到一定的应力场作用,但这种应力场又远不足以使高分子形成伸直链晶体,其结果常常形成既有伸直链晶体,又有折叠链晶片的串晶或柱晶。串晶也称杂晶或串晶结构。高分子溶液在搅拌力作用下结晶时就形成这种结晶形态。在电子显微镜下观察时,串晶形如串珠(见图猿-猿苑)。这种晶体的中心是伸直链晶体,外延间隔地生长着折叠链晶片,其模型如图猿-猿愿所示。搅拌速度愈快,高分子在结晶过程中受到的切应力就愈大,所得串晶中伸直链晶体的比例就愈大。



(a) 聚乙烯串晶的电镜照片



(b) 增晶结构模型

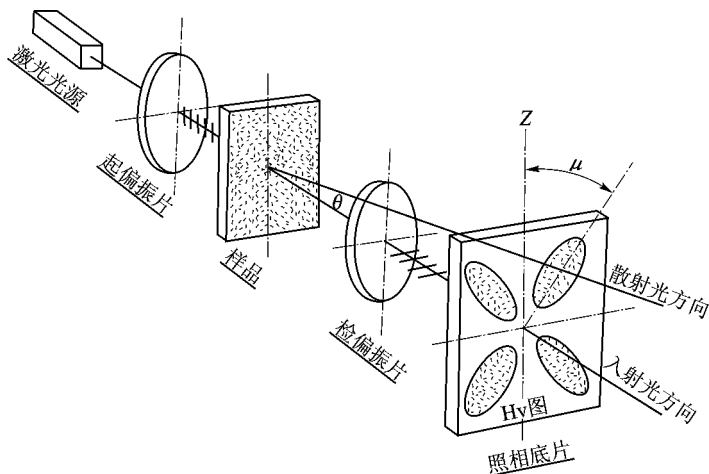
图猿-员 瑶高聚物串晶

高聚物熔体在应力作用下冷却结晶时,形成的串晶中折叠链晶片密集,使晶体呈柱状,称为柱晶。柱晶由中心贯穿有伸直链晶体的扁球晶构成(见图猿-55)。柱晶结构多见于熔纺纤维、注射成型制件表皮层和挤出拉伸薄膜中。



高聚物结晶形态的观察方法

如上所述,高聚物的结晶形态常用偏光显微镜和透射电镜直接观察。用偏光显微镜观察时,要求样品厚度为 10^{-4} ~ 10^{-5} cm;用透射电镜观察时,要求样品厚度为 10^{-6} ~ 10^{-7} cm。这类薄膜样品可以用溶液浇铸法制备,也可用薄切片技术或超薄切片技术从已成型制件上切取。此外,制件内的球晶尺寸通常并不均匀,为了获得球晶尺寸的统计平均值,常采用激光光散射法。激光光散射法测定球晶尺寸的基本原理如图猿-56所示。当一束平行的单色激光通过起偏振片照射到结晶高聚物薄膜样品上时,会发生光散射,通过检偏振片在照相底片上曝光记录,就得到样品的光散射图。按照检偏振片的偏振方向与起偏振片的偏振方向,可得到两类光散射图。如果起偏振片的偏振方向和检偏振片的偏振方向分别是垂直和水平的(如图猿-56所示),则得到的光散射图称为 H_V 图。如果起偏振片和检偏振片的偏振方向都是垂直的,则得到的光散射图称为 V_V 图。未取向(各向同性)结晶高聚物的典型 H_V 和 V_V 图分别如图猿-57所示。



图猿-56 激光光散射法原理示意图

通常利用 H_V 图测定样品内球晶的尺寸。 H_V 图之所以呈“四叶”状,是因为当方位角 μ 为 0° 或 180° 的整数倍时,散射光强最大。“叶”内散射光强随方位角 μ 和散射角 θ 而变化,产生最大散

式中 :上标 皂和 灾分别表示质量和体积 ;下标 糟和 葬分别表示晶相和非晶相。

部分结晶高聚物中 ,一根分子链常常穿过多个晶区和非晶区 ,可见晶区与非晶区之间有化学键联系。即使在单晶的折叠链晶片中 ,规整排列在晶区内的链段与无序排列在晶片表面的链段之间也以化学键连接在一起。因此 ,不可能用物理方法分离晶相和非晶相 ,再直接测定晶相的质量或体积百分数 ,而只能基于晶相与非晶相物理性能上的差别来确定结晶度。方法不同 ,测得的结晶度也会有一定差别。

在部分结晶高聚物中 ,晶片厚度 造定义如下 :

$$\text{造} = \frac{\text{造}}{\text{造}} \quad (\text{猿-缘})$$

式中 造为长周期 ,造为结晶度。

圆 结晶度和晶片厚度的测定方法

目前测定结晶度的常用方法有密度法、载射线衍射法和热分析法等。

(员) 密度法

摇摇密度法测定结晶度依据的原理如下 :晶相中分子链的堆砌密度比非晶相中的大 ,因而晶相密度大于非晶相密度 ($\rho_{\text{糟}} > \rho_{\text{葬}}$) ,或者说 ,晶相比容 (比容为密度的倒数 ,单位为 皂 糟或 糟 葬) 小于非晶相比容 ($\frac{1}{\rho_{\text{糟}}} < \frac{1}{\rho_{\text{葬}}}$)。部分结晶高聚物的密度介于 $\rho_{\text{糟}}$ 与 $\rho_{\text{葬}}$ 之间 ,比容介于 $\frac{1}{\rho_{\text{糟}}}$ 与 $\frac{1}{\rho_{\text{葬}}}$ 之间。

假定部分结晶高聚物的比容 增等于晶相比容与非晶相比容的线性加和 ,即

$$\text{增} = \text{增}_{\text{糟}} \text{垣} (\text{员原增}) \text{增}_{\text{葬}} \quad (\text{猿-远})$$

$$\text{则} \quad \frac{\text{增}}{\text{增}_{\text{糟}}} = \frac{\text{增}_{\text{糟}} \text{垣} (\text{员原增}) \text{增}_{\text{葬}}}{\text{增}_{\text{糟}}} \quad (\text{猿-苑})$$

摇摇假定部分结晶高聚物的密度 ρ 等于晶相密度与非晶相密度的线性加和 ,即

$$\rho = \text{增}_{\text{糟}} \rho_{\text{糟}} \text{垣} (\text{员原增}_{\text{糟}}) \rho_{\text{葬}} \quad (\text{猿-愿})$$

$$\text{则} \quad \text{增}_{\text{糟}} = \frac{\rho - \rho_{\text{葬}}}{\rho_{\text{糟}} - \rho_{\text{葬}}} \quad (\text{猿-怨})$$

摇摇由式(猿-苑)和式(猿-怨)可见 ,为了得到部分结晶高聚物的结晶度 ,须已知该高聚物的密度 ρ 、晶相密度 $\rho_{\text{糟}}$ 和非晶相密度 $\rho_{\text{葬}}$ 。高聚物的密度 ρ 常用密度梯度技术精确测定 (参考 粤 猿 阅 猿 怨) ,晶相和非晶相的密度分别为高聚物完全结晶和完全非结晶时的密度。不过 ,既然高聚物不可能完全结晶 ,那就不可能从实验上测定 $\rho_{\text{糟}}$,只能利用晶胞参数进行理论计算。如果用 载射线衍射分析测得一种高聚物的晶胞体积为 灾_{晶胞} ,晶胞内包含的结构单元数为 晕 ,每个结构单元的分子量为 酝 ,则该高聚物晶相的理论密度为

$$\rho_{\text{糟}} = \frac{\text{酝} \text{晕}}{\text{灾}_{\text{晶胞}}} \quad (\text{猿-员园})$$

式中 晕为阿伏加德罗常数。

高聚物完全非结晶时的密度 ,可以从熔体的比容-温度曲线外推到被测温度求得 ,也可以通过将熔体淬火获得完全非结晶样品后进行实测。目前 ,许多高聚物的 $\rho_{\text{糟}}$ 和 $\rho_{\text{葬}}$ 都可以从手

册或文献中查到。表 4-1 列出了几种常见部分结晶高聚物的 ρ_c 和 ρ_a

表 4-1 几种常见部分结晶高聚物的 ρ_c 和 ρ_a

高聚物	ρ_c (g/cm ³)	ρ_a (g/cm ³)
聚乙烯	0.96	0.92
聚丙烯 (全同)	0.94	0.90
聚丁烯 (全同)	0.93	0.89
聚苯乙烯 (全同)	1.05	1.02
聚氯乙烯 (间同)	1.38	1.35
聚甲醛	1.36	1.33
尼龙 6	1.26	1.23
尼龙 66	1.28	1.25
聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.36	1.33
聚碳酸酯	1.22	1.19
天然橡胶	1.18	1.15

(二) 载射线衍射法

载射线衍射法依据的原理如下：部分结晶高聚物的 载射线衍射花样上既有清晰的衍射环 (源自晶相) 又有弥散环 (源自非晶相) 如图 4-1 所示 相应的衍射强度曲线如图 4-2 (b) 所示。结晶度定义为

$$\rho_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \rho_a \quad (4-1)$$

式中： A_c 为衍射强度曲线下晶相衍射峰的面积； A_a 为衍射强度曲线下非晶相衍射峰的面积； ρ_a 为校正因子。作相对比较时，可令 $\rho_a = 1$ 绝对测量时，须校正。

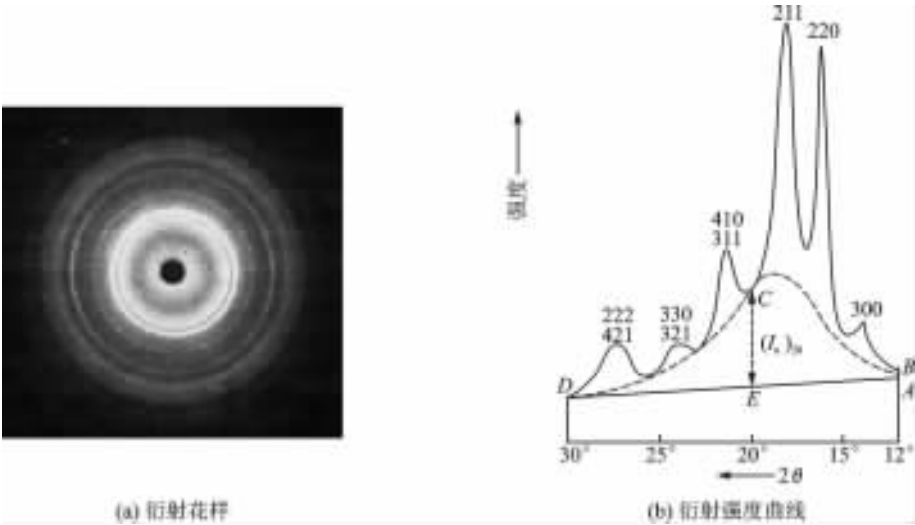


图 4-1 全同立构聚苯乙烯的 载射线衍射结果

(猿) 热分析法

热分析法(如差示扫描量热法,简称 DSC)依据的原理如下:单位质量高聚物的熔融焓正比于结晶度。设单位质量完全结晶和部分结晶高聚物的熔融焓分别为 ΔH_m 和 ΔH ,则部分结晶高聚物的结晶度为

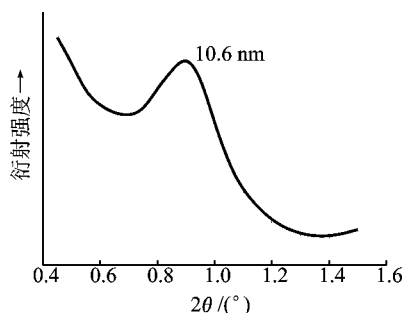
$$\text{结晶度} = \frac{\Delta H}{\Delta H_m} \quad (\text{猿-猿})$$

完全结晶高聚物的熔融焓须用外推法获得,具体步骤如下:用一种结晶性高聚物制备一系列结晶度不同的样品,用绝对法(如载射线衍射法)测定各样品的结晶度,同时测定单位质量各样品的熔融焓,作熔融焓-结晶度曲线,外推到结晶度为 0 处,得到该高聚物的 ΔH_m 。

载射线晶片厚度的测定方法如下:首先用载射线小角衍射法测定长周期,即

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{猿-猿})$$

式中 λ 是载射线波长, θ 是衍射角(约 10°)。然后由 d 和结晶度 结晶度 ,用方程(猿-猿)计算晶片厚度。图猿-猿给出了一种聚乙烯试样的载射线小角衍射强度曲线以及从衍射峰计算的长周期(约 10.6 nm)。



图猿-猿 一种聚乙烯样品的载射线小角衍射强度曲线

猿-猿 载射线结晶动力学

高分子链结构的规整性,是其具有结晶能力的内因。但是,具有结晶能力的高分子只有在合适的条件下才能结晶,即条件是导致高分子结晶的外因。其结晶速率取决于温度、应力、杂质、溶剂和高分子链本身的结构。

猿-猿-1 结晶的温度范围

如前所述,部分结晶高聚物总是晶相和非晶相的混合体系。晶相最重要的特征温度是熔点 T_m ;非晶相最重要的特征温度是玻璃化转变温度 T_g^* , T_g 低于 T_m 。结晶性高聚物能结晶的温度范围正是在 T_m 与 T_g 之间。实现结晶的途径有两条:一是将熔体或溶液冷却到 T_m 与 T_g 之间的温度下使之结晶,称为热结晶;二是先将熔体骤冷到 T_g 以下形成“过冷液体”(即玻璃),然后再升温到 T_m 与 T_g 之间的温度下使之结晶,称为冷结晶。

猿-猿-2 结晶过程和结晶速率

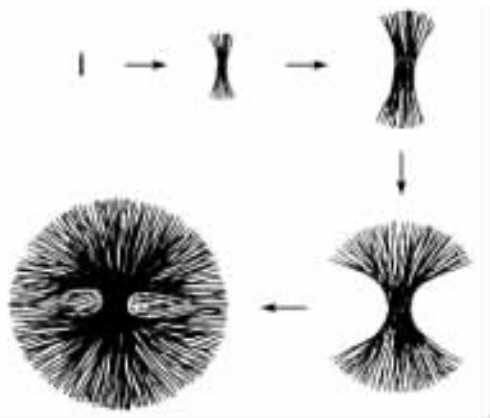
与小分子物质的结晶过程一样,高聚物的结晶也包括晶核形成和晶体生长两个阶段。成

* T_g ——非晶态高聚物发生玻璃态↔高弹态的转变温度(见第 2 章)。

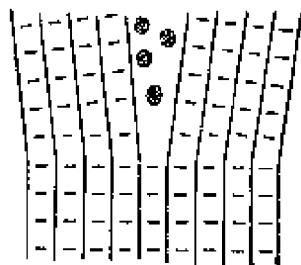
核方式有均相成核和异相成核两类。均相成核是以熔体中热运动能量较低的高分子链(段)有序排列成热力学上稳定的链束为晶核。异相成核是以外来杂质、未完全熔融的残余结晶高聚物、分散的固体小颗粒或容器壁为中心,吸附熔体中的高分子链(段)作有序排列而成核。晶核一旦形成,熔体中的高分子链便通过向晶核扩散并作规整排列使晶粒长大。

高聚物从熔体冷却结晶时,如果不受应力作用或应力很小,一般形成球晶。在光学显微镜下观察,可以看到球晶以球状对称的方式生长。球晶的形成过程如图猿-圆源所示:成核初期,它只是一个多层片晶,逐渐向外张生长,不断分叉,经捆束状,形成填满空间的球状外形。

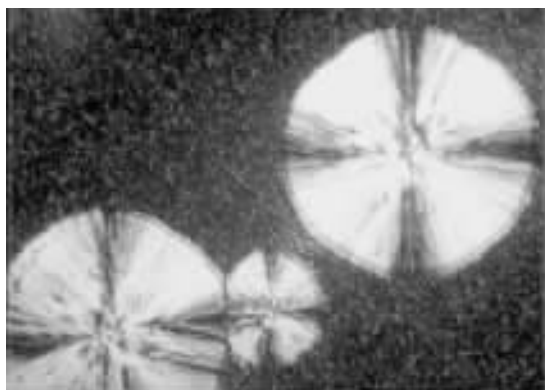
在球晶的生长过程中,最突出的特点是连续发生非结晶学上的小角度分叉,如图猿-圆缘所示。正是靠径向发射生长晶片的这种小角度分叉,才使球晶内的空间得以填满,并使条状晶片总是保持基本平行于径向。在结晶学上,原始晶核的取向通常决定着整个晶体的晶胞取向,而球晶却是从单一晶核生长,由径向发射的条状晶片组成的球状多晶聚集体。除了高聚物能形成球晶外,包含杂质的小分子矿物质和有机化合物的熔体也能形成球晶。实际上,球晶生长的



图猿-圆源 球晶形成过程



图猿-圆缘 杂质导致晶片小角度分叉示意图



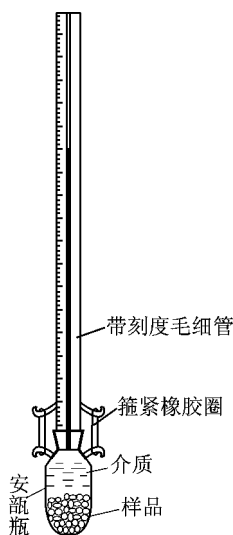
图猿-圆苑 球晶生长过程中与相邻球晶相遇

共同条件是体系含有杂质且非常粘稠。对于高聚物,那些过分短或结构上不规整的链都起杂质的作用,生长中的晶片排斥这些杂质。由于体系粘稠,杂质难以扩散开去,富集在生长界面附近,由此导致相邻生长晶片的小角度分叉。

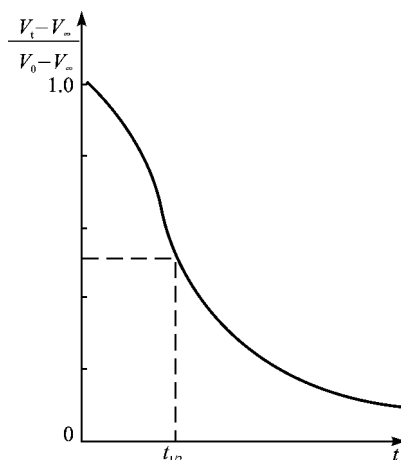
在一个球晶的生长过程中,只要不遇到其他球晶,它就会不断长大,直到与邻近的球晶相遇,就停止在该方向上的生长(见图猿-圆苑)。所以,在一个充满球晶的体系内,球晶彼

此接壤, 变成多面体。如果体系在结晶过程中晶核密度很低, 则球晶可以长得很大, 相反, 如果体系中晶核密度很高, 则许多球晶同时生长, 彼此很容易相遇, 因而长不大。

高聚物结晶时, 体积不断收缩, 体积收缩量通常可用膨胀计法测量。膨胀计的基本结构是一个安瓿瓶和一根带刻度的毛细管, 如图猿-圆所示。将样品与惰性液态介质装满安瓿瓶, 插入毛细管, 抽真空除去气泡, 升温, 使试样熔融, 将安瓿瓶放入温度落在该样品栽到栽范围内的恒温浴内, 记下毛细管内液面的初始高度。随等温结晶过程中样品体积的收缩, 毛细管内液面不断下降。根据毛细管的直径与不断下降的液面高度, 可计算出样品体积随时间的变化。图猿-圆给出了结晶高聚物等温结晶过程中体积变化的典型规律。



图猿-圆 膨胀计示意图



图猿-圆 高聚物等温结晶过程中
体积随时间的变化

小分子物质的等温结晶过程符合阿芙拉密(阿芙拉密)方程

$$\theta = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = 1 - \exp(-K t^n) \quad (\text{猿-猿})$$

式中 t 为结晶时间; V_0 , V_t 和 V_∞ 分别为结晶物质在起始时刻、 t 时刻和结晶完成 (即 $t \rightarrow \infty$) 时的体积; K 为结晶速率常数; n 为阿芙拉密指数, 是一个与成核机理和晶体生长维数有关的结晶参数 (见表猿-猿)。

对式(猿-猿)两边取两次对数, 得到

$$\lg(-\lg(1 - \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty})) = \lg K + n \lg t \quad (\text{猿-猿})$$

将 $\lg(-\lg(1 - \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty}))$ 对 $\lg t$ 作图可以得到直线。从直

表猿-猿 阿芙拉密指数(n)与成核机理和
晶体生长维数的关系

晶体生长维数	灶	
	均相成核	异相成核
三维(块、球状晶体)	猿	猿
二维(片状晶体)	圆	圆
一维(针状晶体)	员	员

线的截距和斜率可分别获得 噪和 灶值。

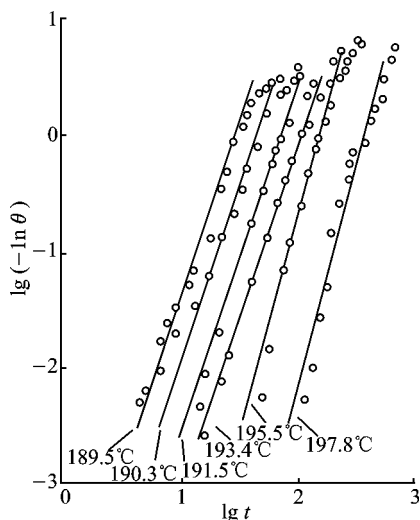


图 猿-猿 尼龙 6 等温结晶中的
噪(原灶)-噪曲线

研究表明,高聚物的结晶过程与阿芙拉密方程基本吻合。如图 猿-猿 所示,尼龙 6 等温结晶中的噪(原灶)-噪曲线基本上是直线,仅结晶后期的实验数据偏离直线。一般的解释是,高聚物的结晶过程实际上分两个阶段:符合阿芙拉密方程的直线部分称为主期结晶,偏离阿芙拉密方程的非线性部分称为次期结晶。所谓次期结晶,是指主期结晶完成之后,在一些残留的非晶相部分和晶相内结构不完善的部分继续结晶以及球晶中晶片进一步紧密堆砌的过程。

表征结晶速率的参数除了 噪以外,还有半结晶期 贼和球晶半径线性增长速率(μ 皂皂)。

半结晶期 贼定义为结晶过程进行到一半(即 θ 越 员圆)所需的时间(见图 猿-猿)。将 θ 越 员圆代入式(猿-猿),可得到 贼与 噪的关系为

$$\text{噪越} \frac{\text{灶圆}}{\text{贼}} \quad (\text{猿-猿})$$

等温结晶中,球晶半径 砸一般随时间 贼线性变化,如图 猿-猿 所示,直线斜率就是球晶半径的增长速率。球晶半径的变化可用偏光显微镜直接观测。

猿 结晶速率与温度的关系

结晶性高聚物在熔点(栽)与玻璃化转变温度(栽)之间可以结晶,而且在其间的某一温度下,结晶速率达到最大(见图 猿-猿),对应的温度用 栽_{max}表示。图 猿-猿 给出了聚己二酸乙二醇酯在不同温度下等温结晶时球晶半径随时间的变化曲线,球晶生长速率随温度的变化如右上角插图所示。由图可见,在 栽_{max} 处结晶速率最大。

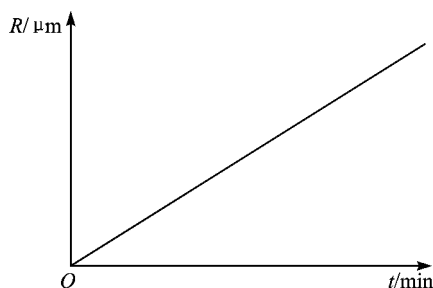


图 猿-猿 等温结晶中球晶半径 砸
随时间的变化

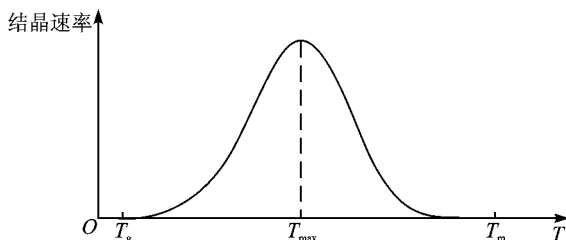


图 猿-猿 高聚物结晶速率与
温度的关系

结晶高聚物的 T_c 与熔点 T_m 之间存在下列经验关系 (见表 猿-源, 温度单位为 $^{\circ}\text{C}$):

$$T_c = \frac{T_m}{2} \quad (猿-源)$$

摇高聚物结晶速率对温度的依赖性取决于成核速率和晶体生长速率的温度依赖性。

摇成核速率对温度的依赖性与成核机理有关。异相成核可以在较高的温度下发生, 均相成核只有在较低的温度下才能发生。就均相成核而言, 当高聚物熔体的温度接近于 T_c 时, 因分子热运动剧烈, 晶核不易形成或形成的晶核不稳定, 成核速率很低。随温度的下降, 成核速率逐渐增大。

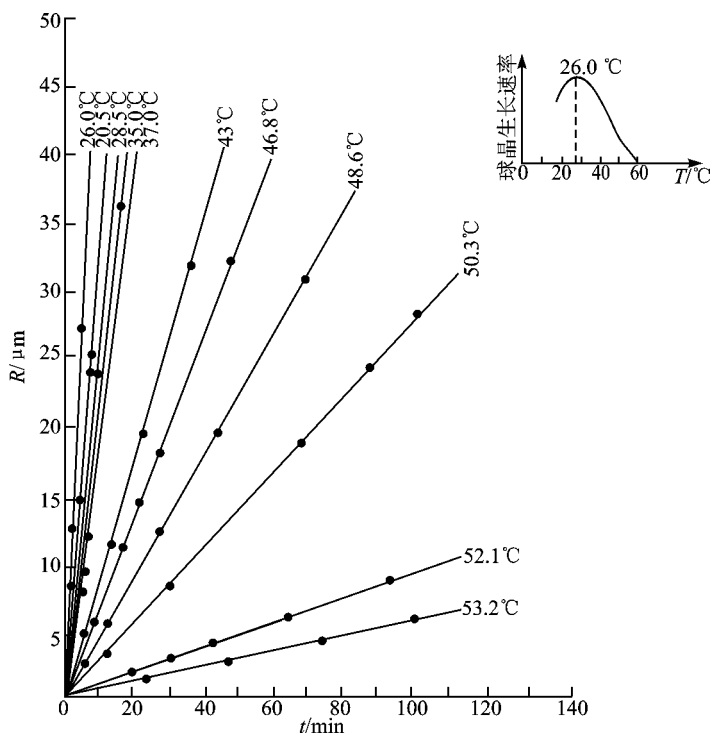


图 猿-猿 摇高聚己二酸乙二醇酯等温结晶中球晶半径增长速率随温度的变化

晶体生长速率的温度依赖性取决于高分子链段向晶核扩散并作规整排列的速度。温度越低, 熔体粘度越大, 晶体生长速率越小。

因此, 高聚物的结晶速率随温度的变化既不是单调上升, 也不是单调下降, 而是在某一温度下达到极大值。在结晶温度略低于熔点时, 结晶速率因成核速率很低而很慢; 在接近于玻璃化转变温度时, 结晶速率因晶体生长速率很低而很慢; 而在 $(T_m - T_g)/2$ 附近, 因成核速率和晶体生长速率都较高, 结晶速率达到极大。

表 猿- 源 几种结晶高聚物的熔点(栽₀)、最大结晶速率温度(栽_{0.5})和球晶生长最大速率

高聚物	栽 ₀		栽 _{0.5}	栽 _{0.5}	球晶生长最大速率 (μ皂·皂 ⁻¹)
	(益)	(运)			
聚乙烯	猿猿	源源	—	—	圆园
聚丙烯(全同)	猿猿	源源	猿猿	源源	摇园
聚苯乙烯(全同)	圆园	缘猿	源源	源源	摇摇园
聚丁烯 猿(全同)	猿源	源缘	—	—	摇 怨
聚甲醛	猿猿	源源	猿猿	源源	源源
尼龙 远	圆源	缘园	源猿	源源	圆
尼龙 远	圆源	缘园	源源	源源	员
聚对苯二甲酸乙二醇酯	圆园	缘猿	源源	源源	摇 苑
天然橡胶	猿	猿	圆	圆	—

以球晶半径增长速率 郎表征结晶速率时,它与结晶温度之间的关系可用下式表达:

$$郎(栽) \propto \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{\text{扩散}}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{\text{成核}}}{RT}\right) \quad (\text{猿- 源})$$

式中 $\Delta\epsilon_{\text{扩散}}$ 是链段扩散进结晶界面所需的活化能; $\Delta\epsilon_{\text{成核}}$ 是形成稳定晶核所需的活化能;栽为结晶温度; R 为玻耳兹曼常数。指数第一项称为扩散(迁移)项,第二项称为成核项。 $\Delta\epsilon_{\text{扩散}}$ 与 $(栽_{\text{原栽}})$ 成反比; $\Delta\epsilon_{\text{成核}}$ 与 $(栽_{\text{原栽}})$ 的一次或二次方成反比,栽_{原栽}称为过冷度。

由式(猿- 源)可见,随结晶温度下降,扩散项减小,成核项增大。温度降到栽₀附近时,扩散项降到很小,结晶速率受扩散项控制;而在栽_{0.5}附近,随温度升高,成核项迅速减小,扩散项增大,结晶速率受成核项控制。

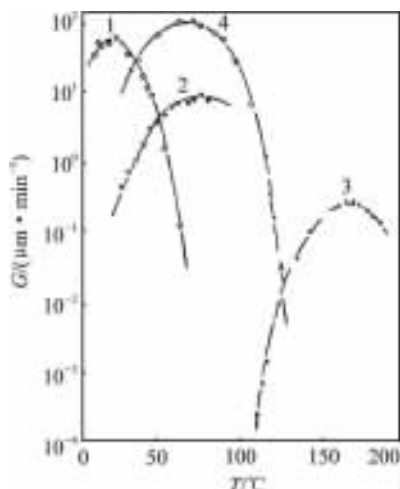
研究还发现,尽管各种高聚物的栽_{原栽}、栽_{0.5}和最大结晶速率都不相同(见图猿- 猿),但以 $\ln\left(\frac{郎}{栽_{\text{原栽}}}\right)$ 为纵坐标,以 $\frac{栽_{\text{原栽}}}{栽_{\text{原栽}}}$ 为横坐标时,各种结晶性高聚物的曲线都重合成一条主曲线,最大结晶速率对应的 $\frac{栽_{\text{原栽}}}{栽_{\text{原栽}}}$ 都等于园。如图猿- 猿所示。图中,郎和郎₀分别为高聚物在任一结晶温度栽和最大结晶速率温度下球晶半径的增长速率,栽₀为高聚物的平衡熔点,栽_{0.5}为高分子链迁移速率趋向于零的温度(低于栽₀约缘益)。因此,可以把下式看成是高聚物结晶动力学的普适无量纲公式:

$$\ln\left(\frac{郎}{栽_{\text{原栽}}}\right) \propto \left(\frac{栽_{\text{原栽}}}{栽_{\text{原栽}}}\right) \quad (\text{猿- 源})$$

高聚物的结晶速率对温度非常敏感。有些高聚物,结晶温度相差员益,结晶速率就可能差数倍至数十倍。

如果把结晶性高聚物熔体以淬火的方法迅速冷却到玻璃化转变温度以下,将得到非晶态

(玻璃态)固体。



员—聚环氧丙烷(配, 越员源伊元);

圆—聚癸二酸乙二醇酯(配, 越员源伊元);

猿—全同立构聚苯乙烯(配, 越员源伊元);

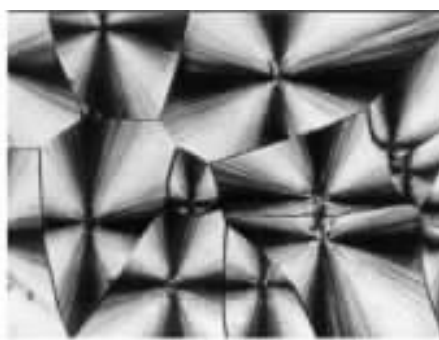
源—聚四甲基对硅亚苯基硅氧烷(配, 越员源伊元)。

图 猿-猿 球晶径向增长速率与温度的关系

温度不仅影响高聚物的结晶速率, 还影响生成球晶的大小。结晶温度越低或冷却速率越快, 则体系中晶核密度就越大, 生成的球晶就越小(见图 猿-猿)。生产上正是利用这一原理, 用控制冷却速率的方法来控制制件中的球晶尺寸。



(a) 缓冷到室温



(b) 冷却速率为 1 °C/min

图 猿-猿 全同立构聚丁烯-1 熔体以不同冷却速率结晶时得到的球晶(放大倍数相同)

值得指出的是, 当高聚物熔体通过缓慢冷却或在较高温度下结晶形成大球晶时, 最终制件的结晶度较高, 晶片较厚, 但在晶片之间和球晶之间, 联结链较少, 而杂质或低分子的浓度较高。相反, 当高聚物熔体在快速冷却或在较低温度下结晶形成小球晶时, 一般结晶度较低, 晶片

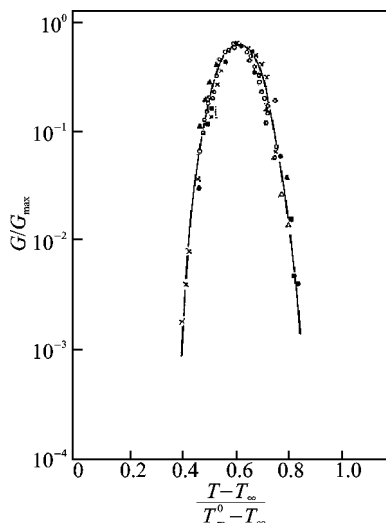


图 猿-猿 高聚物结晶动力学的普适主曲线

较薄,晶片内部的缺陷较多,但晶片之间和球晶之间的联结链较多。

结晶度是影响材料刚度的重要因素,材料的模量随结晶度的增加而提高。联结链的多少是决定结晶高聚物力学强度的重要因素,联结链越多,材料的强度就越高。

影响结晶速率的其他因素

(员) 应力

应力总能加速高聚物的结晶。例如,天然橡胶在常温下不受应力作用时,需数十年才能结晶,而在高度拉伸下,只需几秒钟就能结晶。涤纶在低于约 255℃ 的温度下很难结晶,但在 255~300℃ 进行拉伸时,结晶速率比未拉伸时提高 10 倍。在一般条件下,结晶性高聚物在熔点附近的结晶速率几乎为零,但如果将熔体置于高压下,就能引发结晶。例如,聚乙烯的熔点为 135℃,但在 1000 大气压的高压作用下,即使在 100℃ 也能结晶。

应力加速结晶的作用很容易从热力学上进行解释。高聚物自发结晶的热力学判据是结晶过程中自由能的变化 ΔG 约已知

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (猿-圆)$$

式中 ΔH 和 ΔS 分别是物质从非晶态→晶态(即分子从远程无序→远程有序)所产生的焓变和熵变。绝大多数物质在结晶过程中,有 ΔH 约,原 ΔS 约,因为 ΔS 约。为满足 ΔG 约就必须要求 ΔH 约 ΔS 约。某些高聚物从非晶态→晶态的 ΔH 约大,而 ΔS 约很小。因此要满足 ΔH 约 ΔS 约只有两种可能:① 降低温度;② 降低 ΔS 。适当降低温度确实可以加速结晶,如前所述。但温度降得太低,结晶速率反而减小。若要降低 ΔS ,就要在结晶前先对高聚物拉伸,使高分子链在非晶态时已具有一定的有序性,从而使结晶前后的熵变 ΔS 值得以减小。

此外,应力还会影响高聚物的结晶形态。高聚物熔体在无应力作用下冷却结晶时,形成对称的球晶;在应力作用下,形成扁球晶、柱晶和伸直链晶体。应力越大,伸直链晶体含量越高,晶片的平均厚度越厚。这是因为高聚物熔体在应力作用下,首先沿应力方向成行地形成晶核,称为行成核,然后以这些行成核为中心生长晶体。由于在应力方向上晶核密集,球晶在该方向上长不大,但在垂直于应力的方向上能发展得较大,所以只能形成椭球状的扁球晶,其长轴方向与应力方向垂直。在应力较大时,椭球的长轴远远大于短袖,实际上除伸直链晶体外主要是晶面与应力方向几乎垂直的折叠链晶片得到了发展,从而形成柱晶。在应力非常大的极端情况下,形成伸直链晶体。

(圆) 杂质

杂质对高聚物结晶过程的影响比较复杂。有些杂质会阻碍结晶,有些杂质能加速结晶。后一类杂质在高聚物的结晶过程中起晶核作用,称为成核剂。成核剂可大大提高高聚物的结晶速率,减小球晶尺寸,并减小温度的影响。表 1-1 列出了各种成核剂对尼龙 6 结晶过程的影响。由该表可知,与不含成核剂的情况相比,当各种成核剂的用量达到 0.5% 时,不仅结晶速

率提高了 圆~猿 倍,而且球晶的大小实际上已与结晶温度(栽)无关。这一点在生产上具有重要的实际意义。前面提到,生产上可通过控制冷却速率来控制制件中的球晶大小。但对于厚壁制件,由于高聚物本身是热的不良导体,制件从表层到内部不可避免地存在着较大的温度梯度,各部分的冷却速率难以一致,这势必会造成制件内外球晶不均匀。如果采用成核剂,则制件各部分温差的影响将大大减小,从而能获得球晶均一的制件。

表 猿-缘 缘成核剂对尼龙 远结晶速率和球晶尺寸的影响

成核剂	成核剂含量 豫	圆园益的结晶速率 贼/皂	球晶尺寸 皂	
			栽 越 缘 远	栽 越 圆 愿 远
—	—	圆园	缘~远	缘~圆
尼龙 远	园~员	员园	员~缘 源~缘	缘~员 源~缘
聚对苯二甲酸乙二醇酯	园~员	远缘	员~缘 源~缘	缘~员 源~缘
磷酸铅	园~缘 园~员	缘缘	员~缘 源~缘	愿~员 源~缘

图 猿-猿 是从放置有几根碳纤维的全同立构聚丁烯-员热结晶过程中摄得的偏光显微镜照片。可以清楚地看到,沿碳纤维的球晶远比其他部位密集得多,这里碳纤维同样起到了成核剂的作用。所以,在碳纤维复结晶聚合物基复合材料中,必须考虑碳纤维-基体界面上的特殊结晶形态或结晶度对性能的影响。

(猿) 溶摇剂

一些结晶速率较慢的结晶性高聚物,在较高的过冷度下很容易形成非晶态。但是,如果将这类材料的非晶态透明薄膜浸在适当的有机溶剂中,薄膜就会因结晶而变得不透明。其原因是,溶剂分子渗进高聚物



图 猿-猿 碳纤维在全同立构聚丁烯-员熔体结晶中的成核作用

内部使高聚物发生溶胀,由此提高高分子的运动能力,促进结晶。这一过程被称为“溶剂诱导结晶”。研究表明,溶剂对高聚物的溶胀作用越明显,诱导结晶的程度就越高。表 猿-远列出了

表 猿-远 有机溶剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯诱导结晶的程度

有机溶剂	溶胀度 豫	结晶度 豫	有机溶剂	溶胀度 豫	结晶度 豫
己摇烷	园	源~员	甲摇苯	员~缘	猿~缘
四氯化碳	园	源~员	苯	员~缘	源~缘
乙摇醇	园	源~员	苯甲醇	圆~缘	缘~愿

水是经常遇到且较难避免的一种溶剂,它尤其能促进尼龙和聚酯的结晶过程。例如,在生

产编织渔网的尼龙丝时,曾经为提高丝的透明度而在纺丝过程中采取了快速冷却措施,旨在使丝内球晶足够小。可是在用水作冷却介质时并未获得成功。结构分析表明,丝芯的透明度其实已很高,说明丝内的冷却速率已足以形成微晶或非晶,但冷却速率更高的丝表面却有一层大球晶,而且正是这层大球晶影响了丝的透明度。丝表面与丝芯在环境上的主要差别在于丝表面接触了水介质,说明正是水促进了丝表尼龙的结晶。后来改用油作为冷却介质,丝表面的大球晶消失,成功地获得了透明度很高的尼龙丝。

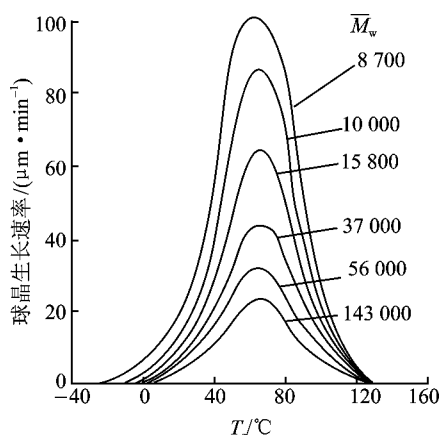


图 猿- 猿 摇聚二甲基硅氧烷的分子量(酝_宰)对
结晶速率-温度曲线的影响

(源 高分子链结构

高分子链结构对结晶速率的影响,本质上主要是影响分子链扩散进晶格的速率。大量实验结果表明,分子链的结构愈简单,对称性愈高,取代基的空间位阻愈小,分子链的立体规整度愈高,则结晶速率愈快。也可以说,一切影响高分子结晶能力的因素都将影响结晶速率。这一点从表 猿- 源中列出了几种高聚物的球晶生长最大速率可以清楚地看出。

对于同系聚合物,在相同的结晶条件下,分子量愈低,结晶速率愈快(见图 猿- 猿)。所以,若要达到相同的结晶度,分子量高的聚合物应比分子量低的聚合物经历更长的结晶时间(热处理时间)。

猿 猿 摇 熔 融 热 力 学

猿 猿 摇 结晶高聚物的熔融

物质从晶态转变为液态的过程称为熔融。小分子晶体的熔融是热力学一级相转变,相变温度称为熔点(栽_皂)。熔融一般发生在 园益左右的狭窄温度范围内。熔融时,晶体的自由能对温度 栽和压力 责的一阶导数,如比容(增和熵(杂),发生不连续的变化,如图 猿- 猿 所示,因为在该温度下晶体的三维远程有序结构“骤然瓦解”成只有近程有序的非晶态结构。

在通常的升温速率下,结晶高聚物的熔融过程与小分子晶体的熔融过程既相似又有差别。相似之处在于比容与熵发生突变,不同之处在于结晶高聚物的熔融发生在一个较宽的温度范围(约 员益)内,如图 猿- 猿 所示。这个温度范围称为熔限。在该温度范围内,高聚物发生边升温边熔融的现象。

为弄清结晶高聚物熔融的热力学本质,对许多结晶高聚物熔融过程中的体积变化进行了精心测量:每改变一个温度(例如升高 员益)便维持足够长的时间,直到试样体积不变(约 园 澡)后才测量其比容值。结果表明,结晶高聚物的熔融过程发生在 猿- 源益的温度范围内,而且

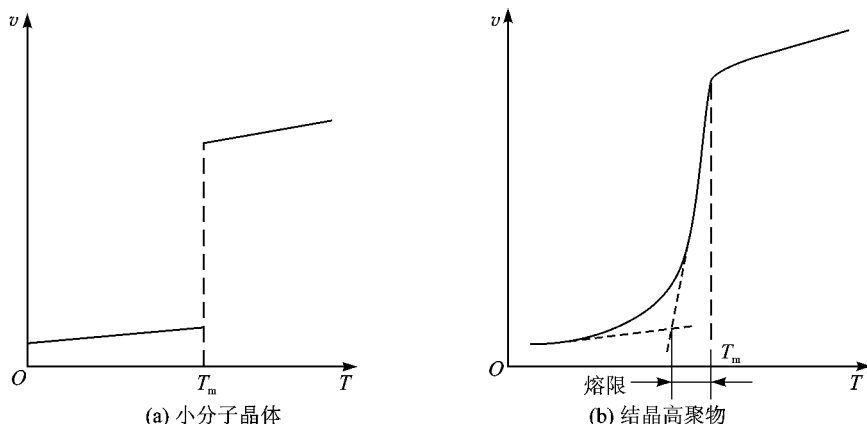


图 7-1 晶体熔融过程中的比容-温度曲线

在熔融过程的终点,比容-温度曲线上也出现明确的折点。用同一种高聚物,分别在不同条件下结晶,然后在相同条件下测定它们的比容-温度曲线,得到相同的熔融终点温度,如图 7-1(b)所示。这些实验结果有力地证明,结晶高聚物的熔融,本质上与小分子晶体的一样,都属热力学一级相转变,只是突变程度有所差别而已。为此,将熔融终点定义为结晶高聚物的熔点。根据图 7-1(b),聚乙烯的熔点为 130°C 。

测定结晶高聚物熔点的常用方法,除了膨胀计法(测定比容-温度曲线)以外,还有:① 正交偏光显微镜法——在升温过程中,当样品从晶态转变为非晶态时,双折射度消失,在正交偏光显微镜下,视野由明变暗,取视野完全变暗的温度为熔点。② 热分析法——晶体熔融要吸热,晶体熔融过程中,典型的吸热曲线如图 7-2 所示。通常取吸热峰终止时对应的温度作为熔点。文献中也常用吸热峰顶对应的温度作为熔点,记为 T_m (或 T_g)。吸热峰的宽度表征熔限宽度。

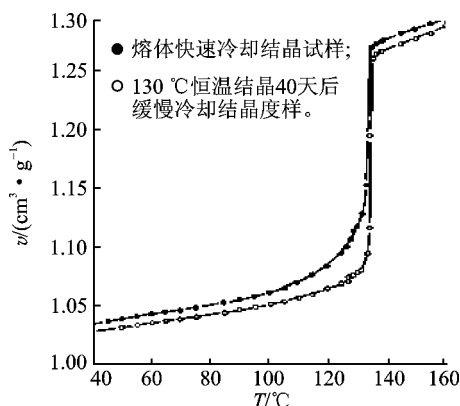


图 7-2 线性形聚乙烯的比容-温度曲线

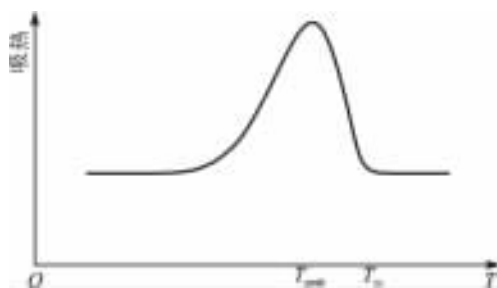


图 7-3 结晶高聚物熔融过程中的吸热曲线

研究表明 结晶高聚物之所以具有一个比较宽的熔限 是因为结晶高聚物中的晶片厚度有一个分布。薄晶片具有低熔点 厚晶片具有高熔点。

熔点的热力学定义为

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (\text{猿- 猿})$$

式中 ΔH_m 和 ΔS_m 分别为晶体的熔融焓和熔融熵。薄晶片的比表面(单位质量物质的表面积, m^2/g)大 表面的无序链段对熔融焓不作贡献 因此熔点较低。

关于晶片厚度对熔点的影响 魏根德和 亨策尔早于 员年就从单晶片出发推导出如下关系式:

$$T_m = T_m^\infty - \frac{2\sigma_s}{\Delta H_m l} \quad (\text{猿- 猿})$$

式中 l 为晶片厚度 T_m 和 T_m^∞ 分别表示晶片厚度为 l 和 ∞ 时的熔点 ΔH_m 为单位体积晶片的熔融焓 σ_s 为晶片上单位面积的表面能。由式(猿- 猿)可见 l 越小 则 T_m 越低。外推到 $l \rightarrow \infty$ 时 熔点达到极限值 T_m^∞ 称为平衡熔点。

表 猿- 苑列出了厚度不同的聚乙烯晶片的熔点值。用这些数据外推 可得到聚乙烯的 T_m^∞ 为 源(见 猿) 如图 猿- 源所示。

结晶高聚物的熔融过程实质上是厚度不同的晶片相继熔融的过程。结晶高聚物的晶片厚度分布愈宽 熔限就愈宽。

晶片厚度的分布又与结晶条件如温度、压力和热处理时间等有关。扼要地说 高温慢速结晶时 晶片厚而均匀 熔点高 熔限窄;低温快速结晶时 晶片薄而不均匀 熔点低 熔限宽(见图 猿- 源和图 猿- 源)。应力的作用有利于形成伸直链晶体和较厚的折叠链晶片 使熔点提高。

表 猿- 苑 聚乙烯的晶片厚度与熔点

晶片厚度 l	熔点 T_m	晶片厚度 l	熔点 T_m
源	源	猿	源
源	源	猿	源
猿	源	猿	源
猿	源	源	源
猿	源	源	源
猿	源	源	源

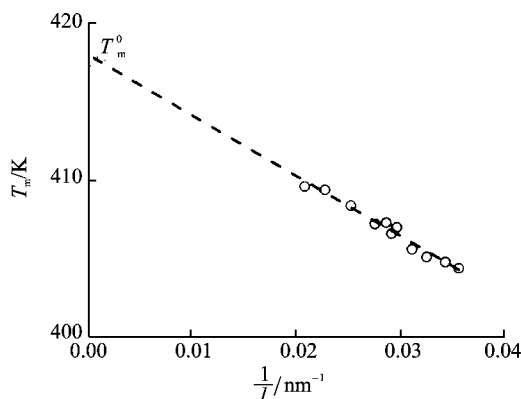


图 猿- 源 用外推法求聚乙烯的平衡熔点

串晶或柱晶因其中伸直链晶体和折叠链晶片的熔点差别较大,常表现出两个分立的熔限与熔点。在挤出成型或注射成型制件的表皮层,常常含有串晶或柱晶,在它们的 DSC 曲线上,常出现熔融双峰,如图 4-10 所示,两个峰的面积之比反映其中伸直链晶体与折叠链晶片的相对比例。

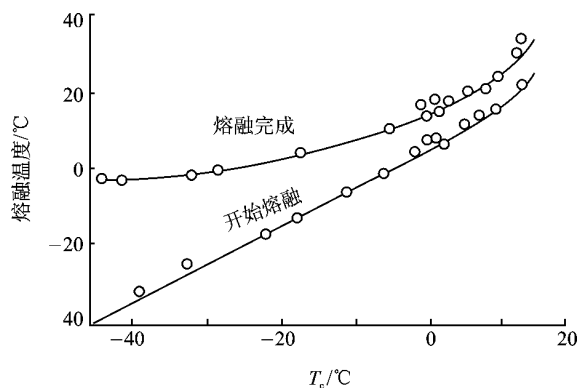


图 4-9 一种橡胶的结晶温度 (T_c) 与熔点和熔限的关系

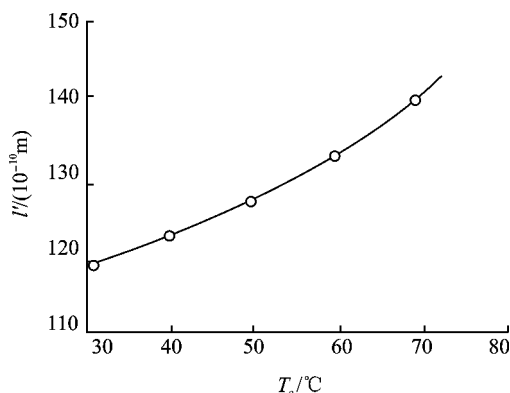


图 4-10 聚丙烯-甲基戊烯-1 在浓度为 0.05% 的甲苯溶液中结晶时,结晶温度 (T_c) 与晶体长周期 (L) 的关系

4.2 高分子链结构与熔点的关系

同一种结晶高聚物的熔限和熔点取决于其中的晶片厚度分布,而不同高聚物的熔点取决于高分子链的结构。从熔点的热力学定义(见式(4-1))出发可知,结晶聚合物的熔点取决于熔融焓 ΔH_f 与熔融熵 ΔS_f 之比。显然 ΔH_f 越大或 ΔS_f 越小,则高聚物的熔点就越高。 ΔH_f 取决于分子之间的相互作用能; ΔS_f 取决于分子链的柔性。

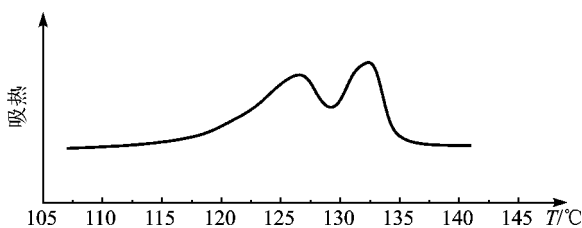


图 4-11 全同立构聚丁烯-1 注塑制件皮层的双熔融峰

熔点是结晶性塑料和纤维使用温度的上限,是耐热性指标之一。研究熔点与高分子链结构的关系,在通过分子设计提高材料的耐热性方面具有重要意义。

(1) 分子间作用力

高分子之间的相互作用能越高,则熔融焓 ΔH_f 越大,熔点越高。增加分子间作用能的方法是在高分子主链或侧基上引进极性基团,特别是要使高分子链之间形成氢键。

在主链上可引入的极性基团有:—NH—(酰胺基),—NH—C(=O)—(酰亚胺基),—CO—

—(氨基基), —(脲基)等。

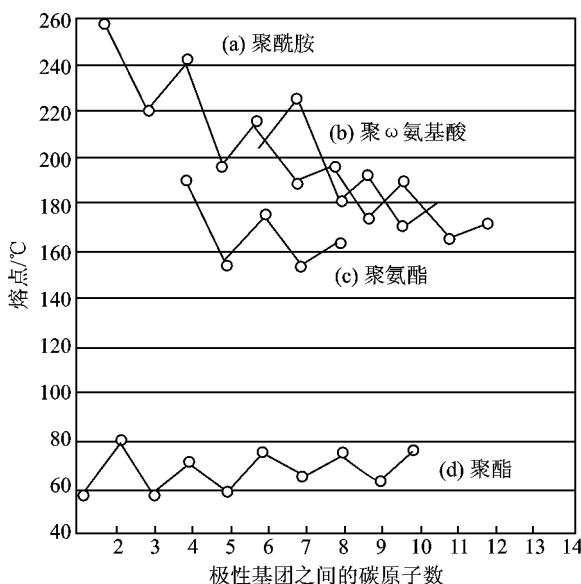
在侧基上可引入的极性基团有: —(羟基基), —(胺基), —(腈基), —(硝基), —(三氟甲基)等。

上述基团对分子间相互作用能的贡献都比—(氢键)大。因此, 凡含有上述基团的高聚物, 熔点都比聚乙烯的高。

例如, 下面一组高聚物的熔点随侧基极性的增加而提高:

$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$
聚乙烯	聚丙烯(全同)	聚氯乙烯(间同)	聚丙烯腈(间同)
$T_m: 137^\circ\text{C}$	176°C	227°C	317°C

在分子链上引进能形成氢键的基团, 可使高聚物的熔点大幅度提高。熔点的高低与形成氢键的强度和密度有关。图 1-15 给出了几类高聚物的熔点变化趋势。下面以聚酰胺类为例进行讨论。



(a) 与癸二酸形成聚酰胺的二元胺的碳原子数; (b) 聚 ω 氨基酸中 ω 氨基酸的碳原子数;
(c) 与丁二醇形成聚氨酯的二异氰酸的碳原子数; (d) 与癸二醇形成聚酯的二元酸的碳原子数。

图 1-15 主链极性基团之间碳原子数对熔点的影响

由图 1-15 可以看到: ① 聚酰胺类的熔点比聚乙烯的熔点(约 137°C)高得多, 这是因为聚酰胺分子链上存在—(氢键)基, 分子间能形成氢键的缘故; ② 聚酰胺的熔点随相邻酰胺基

之间碳原子数目的增加而趋于下降,这是因为氢键密度减小的缘故。然而,熔点的下降不是单调的变化,而是呈锯齿形的变化,原因是氢键密度呈锯齿形减小。如图猿-源所示,当主链上相邻两酰胺基之间的碳原子数目为偶数时,即聚酰胺由偶酸偶胺合成时(如尼龙远),所有胺基上的氢都能与相邻链上的悦—韵基形成氢键,因此熔点高,而当主链上相邻两酰胺基之间的碳原子数目为奇数时,即聚酰胺由偶酸奇胺合成时,只有一半胺基上的氢能与相邻链上的悦—韵基形成氢键,因而熔点低。

用同样的道理可解释图猿-源中关于聚ω氨基酸、聚氨酯和聚酯的熔点变化趋势。

示意图及参数	聚ω氨基酸		聚酰胺	
聚酰胺结构示意图				
	偶数的氨基酸	奇数的氨基酸	偶酸偶胺	偶酸奇胺
	半 数	全 部	全 部	半 数
	低	高	高	低

图猿-源 摇 聚合物分子间氢键密度与熔点的关系

(圆) 高分子链的柔性

高分子链越柔,则由于它们从晶态的有序排列转变到非晶态的无序排列所引起的构象熵变化越大,即Δ杂越 大,熔点就越低;反之,如果在主链上引入共轭双键、三键和环状结构(包括脂环、芳环和杂环),或在侧链上引入庞大而刚性的侧基,并通过定向聚合获得有规立构高聚物,则能大幅度提高熔点。

比较表猿-愿中各组高聚物的结构和熔点可以清楚地看到:① 共轭双键、三键和环状结构能特别有效地提高主链的刚性,使熔点大大提高。例如,聚乙烯的熔点为 员 范益,而聚乙炔的熔点接近 愿 益,尼龙远的熔点为 圆 缘益,而聚对苯二甲酰对苯二胺的熔点高达 缘 益,后者已成为先进聚合物基复合材料中最重要的有机增强纤维(商品名 噪 噪 噪)。② 脂肪族聚酯和

聚醚都是低熔点高聚物。表面上看,聚酯和聚醚主链上的极性基团— $\text{C}(=\text{O})$ —或— O —可能会提高它们的熔点。实际上,这些基团的存在恰恰因增加了主链的柔性而使熔点下降。许多脂肪族聚酯的熔点比聚乙烯的熔点还要低。例如,聚辛酸乙二醇酯的熔点只有 55°C 。

③ 在等规 α -烯烃中引入大的刚性侧基(如叔丁基),能使主链刚硬化,从而大大提高熔点,而柔性侧链(如— C_6H_5 —)的引入,将因降低分子链之间的堆砌密度而使熔点下降。例如,侧基柔软的聚辛烯-1 的熔点仅为 10°C ,而侧基刚性的聚乙烯叔丁烷的熔点竟超过 100°C 。

虽然结晶高聚物的平衡熔点既与熔融焓有关,又与熔融熵有关,但研究表明,决定高聚物熔点的主导因素是熔融熵。

表 猿-愿 遥高分子链结构对熔点的影响

重复结构单元	栽 _遥	栽 _遥	重复结构单元	栽 _遥	栽 _遥
— $\text{C}(=\text{O})$ — $\text{C}(=\text{O})$ —	源 _遥	员 _遥	— $\text{C}(=\text{O})$ — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — $\text{C}(=\text{O})$ —	猿 _遥	源 _遥
— $\text{C}(=\text{O})$ — $\text{C}(=\text{O})$ —	~ 员 _遥	~ 愿 _遥	— $\text{C}(=\text{O})$ — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — $\text{C}(=\text{O})$ —	缘 _遥	愿 _遥
— O — O —	~ 愿 _遥	~ 缘 _遥			
— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	远 _遥	猿 _遥	— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	源 _遥	员 _遥
— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	愿 _遥	缘 _遥	— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	猿 _遥	愿 _遥
— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	缘 _遥	愿 _遥			
— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	远 _遥	猿 _遥			
— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	苑 _遥	源 _遥			
— $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ — C_6H_4 — $\text{C}(=\text{O})$ —	愿 _遥	缘 _遥			

猿影响熔点的其他因素

(员) 稀释效应

在高聚物加工中,可能要加入一些低分子添加剂以改善其性能。这类物质通常会降低高聚物的熔点,称为稀释效应。

根据经典的相平衡理论,可溶性稀释剂对小分子晶体熔点的影响如下:

$$\frac{\text{员}}{\text{栽}} = \frac{\text{员}}{\text{栽}} \exp \left(-\frac{\Delta \text{匀}}{\text{砸}} \right) \quad (\text{猿-愿})$$

式中 砸 为摩尔气体常数, 栽 为纯物质的平衡熔点, 栽 是含稀释剂物质的熔点, $\Delta \text{匀}$ 为摩尔熔融焓, 栽 是含可溶性稀释剂的晶体熔融后结晶组分的活度。当稀释剂的含量很低时,有

葬 越 葬, 其中 葬 为结晶组分的摩尔分数。设稀释剂的摩尔分数为 葬, 则因为 葬 越 葬 (员原 葬) 原 葬, 式(猿- 圆)可改写为

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{1}{\Delta T_0} \left(\frac{1}{\Delta T_0} - \frac{1}{\Delta T_0} \right) \quad (猿- 圆)$$

对于结晶高聚物, 稀释剂对其熔点的影响如下:

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{1}{\Delta T_0} \left(\frac{1}{\Delta T_0} - \frac{1}{\Delta T_0} \right) \quad (猿- 圆)$$

式中 ΔT_0 和 ΔT_0 分别是高分子重复结构单元和低分子稀释剂的摩尔体积, ΔT_0 为每摩尔重复结构单元的熔融焓, χ_1 是高分子与稀释剂的相互作用参数, 表征高分子-稀释剂相互作用与高分子彼此间相互作用的差别(见员- 圆节), φ_1 是稀释剂的体积分数。如果 $\Delta T_0 \approx \Delta T_0 \varphi_1$ 很小(稀释剂的含量很低), χ_1 很小, 则式(猿- 圆)回到式(猿- 圆)。

高分子链末端对熔点的影响也可以看作是对高聚物的稀释效应。由于①同一高分子链上的结构单元与末端单元的摩尔体积和相互作用基本相同, 即 $\Delta T_0 \approx \Delta T_0 \chi_1 \approx 0$; ②每根高分子链有两个末端, 当聚合物的平均聚合度为 $\bar{P}_n$ 时, 链端的体积分数 φ_1 越 越 越, 所以末端对高聚物熔点的影响可具体化为

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_0} = \frac{1}{\Delta T_0} \left(\frac{1}{\Delta T_0} - \frac{1}{\Delta T_0} \right) \cdot \frac{1}{\bar{P}_n} \quad (猿- 圆)$$

摇摇低聚物中链末端含量比较高, 熔点随聚合度的增加而提高, 例如, 聚丙烯的熔点随分子量的变化如表猿- 怨所列。但是, 当分子量足够高时, 链末端含量很少, 它们对熔点的影响可忽略不计。如图猿- 源所示, 聚乙烯的 ΔT_0 在分子量很大时, 趋于极限值 源(员- 圆)。所以, 一般认为高聚物的熔点与分子量基本无关。

摇摇共聚物的熔点与组成的关系比较复杂。就 粤- 月二元无规共聚物而论, 如果 粤和 月各自的均聚物为同晶型, 则共聚物的熔点与组成的关系基本上符合式(猿- 圆)(如图猿- 源中的曲线员), 这时可以把一种单体看成是另一种单体的稀释剂。如果 粤和 月各自的均聚物为非同晶型, 则共聚物的熔点往往低于式(猿- 圆)的估算值, 且会出现低共熔点, 如图猿- 源中曲线圆所示。

表3-9 聚丙烯的分子量和熔点

$\bar{M}$	T_m/K	$T_m/^\circ\text{C}$
30 000	443	170
20 000	387	114
900	363	90

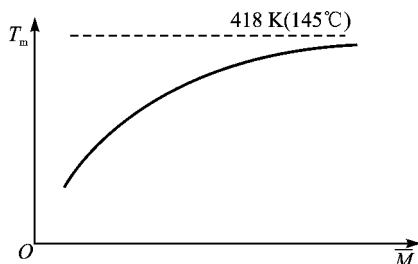
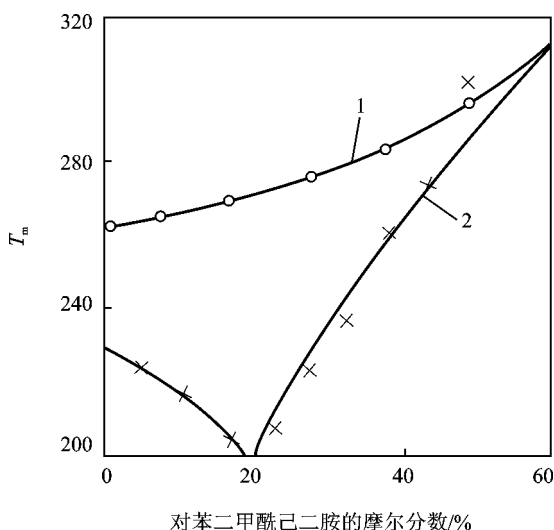


图 猿-源 摇聚乙稀的熔点与分子量的关系



员-己二酸己二胺与对苯二甲酰己二胺的共聚物；
圆-癸二酸己二胺与对苯二甲酰己二胺的共聚物。

图 猿-源 摇共聚物的组成与熔点的关系

此外，具有相同组成的共聚物，其熔点还受序列分布的影响。一般地说，交替共聚物的熔点比任何一个组分的熔点都要低得多，嵌段共聚物和接枝共聚物的熔点变化较复杂，取决于组分比。

支化点或有规立构高聚物中不同构型的结构单元也会导致熔点下降。例如，支化聚乙烯的熔点低于线形聚乙烯的熔点。

(圆) 外力作用

如前所述，应力能加速结晶高聚物的结晶速率。同时，应力还能提高结晶高聚物的熔点。因为对高聚物熔体或溶液施加拉伸或剪切应力都有利于在结晶过程中形成较厚的晶片并增加伸直链晶体的比例，特别在高压作用下。以全同立构聚丁烯-1 为例，在无应力状态下结晶时，熔点约为 110°C，而在注塑成型中经受较大剪应力的制件表皮层，

熔点可高达 140°C。又如聚乙烯，在 1.5 GPa 高压下形成的伸直链晶体，熔点可达 145°C。

猿-源 摇非晶态结构

摇非结晶性高聚物在任何条件下都处于非晶态。结晶性高聚物在结晶条件不合适时(例如，熔体被迅速淬火到其 T_g 以下)也处于非晶态。即使结晶，也只能部分结晶，其中总有一部分是非晶相。

关于高聚物非晶态的结构，在分子物理领域内一直存在不同观点。争论的焦点在于其

中的分子链是否存在一定程度(员~ 员园 皂数量级)的局部有序性。

摇摇早在 员怨源年,云德普就用统计热力学观点推导出无规线团模型(见图 猿- 源),认为在非晶态高聚物本体中,分子链构象与在溶液中一样呈无规线团状,线团的尺寸与在 θ 溶剂中的无扰尺寸相当,线团分子彼此相互贯穿,平均每个线团中有数十根其他分子链穿过。但当时无法用实验证明。

为表征非晶态高聚物的结构,曾采用过的研究方法包括:① 测定高分子链的近程相互作用;② 测定高分子链的远程相互作用;③ 一般实验。具体实验方法及所能获得的信息概括在表 猿- 员中。

近程相互作用实验的结果表明,非晶态高聚物中的有序程度十分有限,仅在 园~ 员 皂范围内,与在小分子液体中观察到的相同,分子内链段的取向基本上不受其周围链的影响。

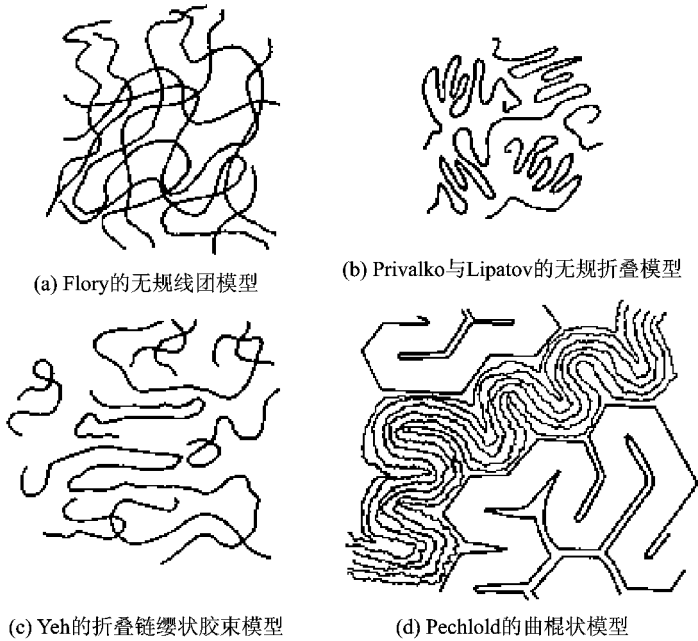


图 猿- 源 非晶态高聚物的结构模型

表 猿- 员 高聚物非晶态结构的研究方法

实验方法	所能获得的信息
------	---------

近程 相互 作用	应力-光学系数	孤立分子链中链段的取向
	退偏振光散射	链段取向相关性
	磁双折射	链段取向相关性
	磁光散射	反式与旁式比例
	小角载射线散射	密度波动
	核磁共振松弛	松弛时间
	光学双折射度	取摇向
远程 相互 作用	小角中子散射	单链的回转半径
	电子衍射	非晶区弥散
	电子显微镜	表面不均匀性
一般 实验	密摇度	链堆砌情况
	焓摇变	与平衡态的偏离

远程相互作用实验中,小角中子散射结果似乎最有力地支持了云(1949)的无规线团论。如云(1950)等对玻璃态聚甲基丙烯酸甲酯、月(1951)等对玻璃态聚苯乙烯、云(1952)等对熔融态聚乙烯以及云(1953)等对熔融态聚氧乙烯,都测得高分子链在本体中的均方半径与在 θ 溶剂中的相近。但电镜观察发现,非晶态固体表面有明显的颗粒状,其大小还与热处理条件有关,因此提出了局部有序相分布在无序相中的两相球粒模型。关于电子衍射的结果,不同学者有不同解释。

一般实验中,焓变测定否定了局部有序论,而密度测定却是局部有序论最重要的依据。因为大多数结晶性高聚物的非晶态密度高达晶态密度的 $\frac{0.85}{0.86} \sim \frac{0.87}{0.88}$,如果高分子链不作局部较有序的排列,非晶态密度不可能这么高。

在研究中,学者们对高聚物的非晶态结构提出了各种各样的模型。其中在高分子物理领域内影响较大的模型除云(1949)的无规线团模型外,还有云(1950)和云(1951)的无规折叠模型、再(1952)的折叠链缨状胶束模型和云(1953)的曲棍状模型(图猿-源(糟)、(凿))。但迄今尚未有统一的看法。

我国学者从文献中选取了猿种乙烯类高聚物的数据,将它们栽对刚性因子 $\sigma^{\text{圆}}$ 作图,发现全都落在同一条通过原点的直线上(见图猿-缘),直线的拟合方程为

$$\text{栽} = \text{越}^{\frac{1}{2}} \text{越}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{猿-圆})$$

说明高聚物玻璃的栽只与高分子单链的特性有关,而链间相互作用的影响极小。这一结果也支持了无规线团模型。

目前,被较多人接受的观点是:支持无规线团模型,但不排除在无规线团内部的小区域内(例如员~圆(1)范围内)存在着几个链单元的局部平行排列;认为高分子链之间存在缠结点。缠结点的结构可分为拓扑缠结和凝聚缠结两类。

拓扑缠结点是指高分子链的相互穿越与勾缠,如图猿-缘(葬)所示。这种缠结点在高分子

链上的密度很低,其平均间隔为 10^{-7} ~ 10^{-6} 个结构单元。任何高分子链都存在拓扑缠结效应,只有当分子量低到几万以下才不会发生这种缠结。所以,拓扑缠结是长链高分子之间特有的相互作用。虽然目前尚未获得高分子链拓扑缠结的直观证据,但非晶态高聚物的高弹平台区(见第 源章)、高聚物熔体粘度对分子量的依赖性(见 怨源图节)等实验事实已在客观上证明了拓扑缠结的存在。

我国高分子物理学家钱人元等人在大量实验基础上,提出了凝聚缠结的概念——相邻分子链间局部相互作用导致的局部链段的近似平行排列,形成物理交联点(如图 猿-缘(遭)所示)。这种凝聚缠结的局部尺度很小,可能只限于两、三条相邻分子链上仅包含几个结构单元的局部链段的链间平行堆砌,但它们在分子链上的密度要比拓扑缠结点的密度大得多,两个凝聚缠结点之间只有几十个结构单元。形成这种缠结点的原因是链段间范德华作用的各向异性。由于作用能很小,这种缠结很容易解开,因此对温度的依赖性较大,其强度和数目与材料的热历史密切相关。这类不同尺度、不同强度的凝聚缠结点使非晶态高聚物中的分子链形成物理交联网络,从而对玻璃态的物理力学性能产生重要影响。对非晶态 β -聚碳酸酯基态的荧光发射研究、对非晶态双酚 A 聚碳酸酯的低波小角中子散射研究及对玻璃态聚苯乙烯的高分辨核磁共振研究的结果都支持了凝聚缠结的存在。利用这一概念还可以解释非晶态高聚物的物理老化和单轴拉伸中出现的屈服应力峰等现象。

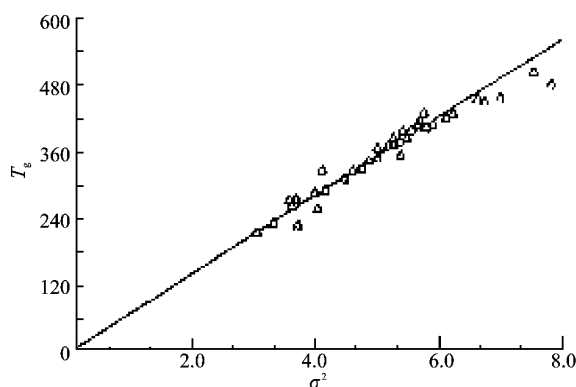


图 猿-缘 遥 乙烯类高聚物的 T_g 与 σ^2 之间的关系

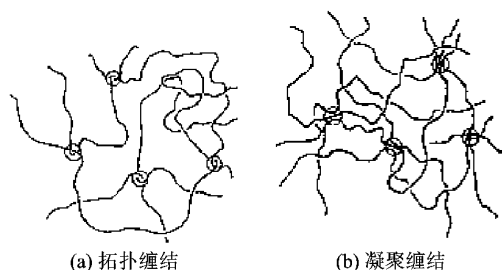


图 猿-缘 遥 高分子链的缠结

以上讨论都是针对未受应力作用时柔性高分子链组成的非晶态高聚物而言的。当高聚物受应力作用时,就必然会涉及到长链分子在更大范围内沿外场方向的择优排列。这就是高聚物的取向结构。对于由刚性高分子链组成的高聚物,还会涉及到液晶态结构。

关于交联高聚物,特别是高交联度固化树脂的非晶态结构,由于实验研究上的困难,至今知之甚少。云德人认为,固化树脂是交联点无规分布的均相体系。但许多学者用电镜观察到固化树脂表面具有球粒形貌,球粒尺寸与固化剂含量和固化温度有关,固化温度高或固化剂含量

多,则球粒小而密;固化温度低或固化剂含量少,则球粒大而疏。为此,提出树脂固化过程包括三个阶段:①形成初级微凝胶(壳型增白剂);②形成次级微凝胶;③形成宏观凝胶。以环氧树脂-胺类固化剂体系为例,固化过程和两相球粒结构的形成机理如图猿-缘所示。首先是一级胺反应并放热。由于体系导热缓慢,容易造成局部过热,由此引起二级胺反应,形成反应中心——初级核。这时,只要有反应能力的分子能扩散到核的位置,核就能长大,形成初级微凝胶。与此同时,体系中也不断产生更多的初级核,这些初级核也会长大成初级微凝胶。当体系中的初级微凝胶颗粒增加到一定浓度时,邻近的初级微凝胶彼此接触,并通过表面张力的物理聚集作用与官能团之间进行化学反应,合并成较大的次级微凝胶颗粒。进一步,当次级微凝胶的体积分数达到临界值(均匀球粒作六方排列时,临界体积分数约为园豫)时,它们就彼此结合在一起形成宏观凝胶。这时,由于次级微凝胶颗粒之间残留的固化剂含量已较少,继续反应所能达到的交联密度较低,因此最终产物具有高交联密度球粒嵌在低交联密度基体中的两相球粒结构。

猿-缘 取向态结构

高聚物在外场作用下,分子链、链段或晶粒沿外场方向作某种方式和某种程度的择优排列称为取向。高聚物在纺丝、挤出、吹塑及注塑等成型工艺中都会产生取向。但取向并非高聚物独有的现象,例如金属多晶体的晶粒在锻造中或在定向凝固中也会取向。可是,高聚物所能达到的最大取向程度以及取向给高聚物性能带来的巨大影响却是其他材料所不可比拟的。表猿-员以实例说明了这一点。

表猿-员 取向对碳钢和聚丙烯塑料性能的影响

样摇品		挤出比	纵向屈服强度 转 配葬	纵向拉伸强度 转 配葬	断裂伸长率 转 豫
碳 钢	钢摇锭	员	圆园	缘园	员忽
	锻摇棒	员圆	猿园	缘园	圆苑
聚 丙 烯	坯摇料	员	员圆	圆园	圆园园
	挤出棒	缘豫	—	圆园	圆原

猿-缘 取向单元

高聚物实现取向的途径有两条:一是让高聚物在流动态取向,并设法使取向态凝固下来;二是让高聚物先凝固成固体(晶态、玻璃态),然后进行取向。

非晶态高聚物的取向单元分链段(小尺寸)和分子链(大尺寸)两类。链段取向是指链段沿外场方向择优排列,



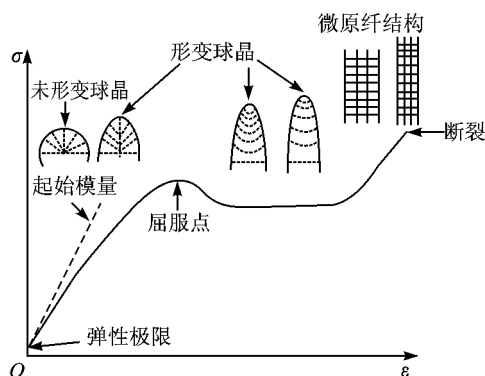
但分子链主轴的排列可能是无序的(见图猿-缘葬),分子链取向是指分子链主轴沿外场方向择优排列,但分子内链段的排列未必有序(见图猿-缘遭)。

非晶态高聚物在高弹态受应力作用时,主要形成链段取向,因为在该状态下,链段比较容易运动,而整个分子链的重心迁移却很困难。在粘流态受应力作用时,可实现分子链的取向。在一定的温度范围内,玻璃态高聚物在应力作用下也能实现一定程度的链段取向。

取向过程是分子在外场作用下的有序化过程。外场除去之后,分子的热运动又会使分子趋于无序化,称为解取向。在热力学上,解取向是自发过程,而取向必须依靠外场做功才能实现。因此,非晶态高聚物的取向态在热力学上是一种非平衡状态。若要维持取向态,必须在取向后把温度降到其玻璃化转变温度以下,使分子或链段的运动“冻结”下来,然后再撤去外场。这种“冻结”的取向态也不是热力学平衡状态,只有相对的稳定性。但当温度足够低时(栽约栽),解取向过程十分缓慢,所以高聚物的取向结构可保持相当长的时间。

与分子链的取向相比,链段在外场作用下取向很快,外场撤去后,解取向也快。

部分结晶高聚物包括晶区和非晶区。晶区由晶片组成。就晶片本身而言,其中的链段或分子链都是平行排列的。所谓未取向结晶高聚物,是指其中晶片的排列是无序的,例如球晶。这种高聚物在外场作用下,除了发生非晶区的分子链或链段取向外,还有晶片的取向。图猿-缘示结晶高聚物在拉伸取向过程中球晶形状及其内部结构的变化。一般来说,在高聚物弹性形变阶段,球晶稍被拉长,但长短轴差别不大,在不可逆形变的初始阶段(屈服点附近),球晶被拉成细长椭球状,到大形变阶段,球晶通过内部晶片的倾斜、滑移、转动以及部分折叠链被拉伸成直链等一系列变化,转变为取向的折叠链晶片及其中心贯穿伸直链晶体的微原纤结构。



图猿-缘 结晶高聚物拉伸取向过程中球晶外形及其内部结构的变化

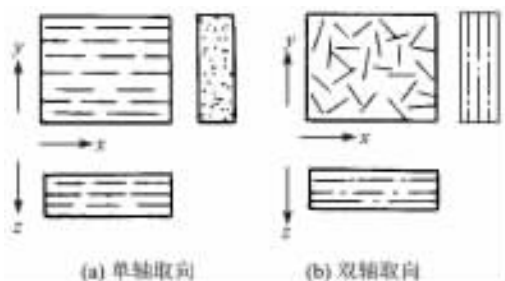
结晶高聚物的晶片取向在热力学上是稳定的,在晶体被破坏以前(例如温度低于熔点时)不可能发生解取向。非晶区的取向在热力学上是不稳定的,特别在温度高于栽时,链段的解取向很迅速。

合成纤维多属于部分结晶高聚物,如锦纶(尼龙)、涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)等。在这类纤维的纺丝工艺中都有一个拉伸取向阶段。拉伸中同时发生晶片取向及非晶区的链段取向。高度取向纤维的纵向刚度和强度都很高,若用来制造服装,虽然挺括,穿着起来却未必舒适,因为缺乏弹性。为此常在拉伸取向之后另加一道工序:用温度高于非晶区栽的热空气“吹一下”纤维,目的是使其中非晶区内的链段解取向,以赋予纤维一定的弹性。

猿猿猿 取向方式

按照外力作用的方式,高聚物的取向可分为单轴取向和双轴取向两大类:

① 单轴取向——材料在一个方向上(曾方向)受拉,长度增加,厚度和宽度减小。单轴取向材料中,分子链或链段倾向于沿拉伸方向平行排列(见图猿猿猿)。



图猿猿猿 取向高聚物中分子排列方式示意图

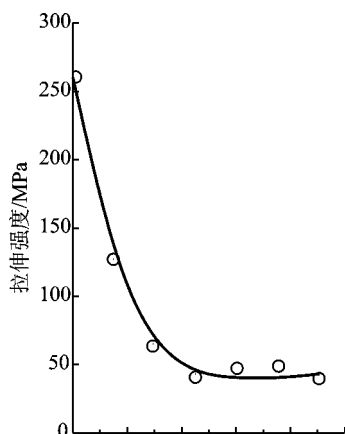
② 双轴取向——材料在两个互相垂直的方向(曾赠方向)上受拉,面积增大,厚度减小。双轴取向材料中,分子链或链段倾向于与拉伸平面(曾赠平面)平行排列。但在曾赠平面内,分子链或链段的排列基本无序(见图猿猿猿)特别是当曾赠方向上的拉伸比基本相同时。

取向对高聚物性能最大的影响是导致各向异性。因为在高分子链方向上,原子之间以化学键结合,而在分子链之间,非键合原子间是次价结合。高聚物未取向时,其中的高分子链和链段的排列是无序的,因此呈各向同性;取向后,由于原子之间的键合作用和次价作用被分解在不同的方向上而呈各向异性。

取向高聚物的力学各向异性表现在:取向方向上,模量和强度比未取向时增大,而在垂直于取向的方向上,模量和强度比未取向时减小。最直观的一个例子是目前广泛使用的聚丙烯塑料绳。这种绳实际上是全同立构聚丙烯的单轴拉伸取向薄膜。其纵向强度非常高,而横向强度极低,很易被撕开。图猿猿猿还给出了一种单轴取向聚酯薄膜在不同方向上的拉伸强度。由图可见,取向方向上(曾)的强度是垂直方向上(曾赠)的远倍。对于主要要求一维强度的纤维和薄膜,常常采用单轴拉伸工艺来大幅度提高其纵向拉伸强度。以尼龙为例,未取向时,拉伸强度为苑园~愿园云葬,而经单轴拉伸的尼龙纤维,拉伸强度可高达源园~缘园云葬。目前,一些研究人员正在利用拉伸取向获得以伸直链晶体为主的超高模量和超高强度纤维。例如,超高模量聚乙烯纤维已成为制造防弹衣和防弹装甲中的重要原料。

高聚物经双轴拉伸后,在曾赠方向上的强度和模量均比未取向时高,而在扎方向上模量和强度比未取向时低。如果双轴拉伸时,曾赠两个方向上的拉伸比相同,则高聚物在曾赠平面内的力学性能基本上各向同性。一些要求二维强度高且平面内性能均匀的薄膜材料,如电影胶片、录音磁带和录像磁带等的片基,都用双轴拉伸薄膜制造。

此外,作为航空透明材料的定向有机玻璃,也是用普通



有机玻璃在高弹态进行双轴拉伸,然后在拉伸状态下冷却到玻璃态的工艺制成的。与普通有机玻璃相比,定向有机玻璃平面内各方向的强度和模量都有提高,而在厚度方向上的强度和模量有所下降。这种玻璃断裂时,断口呈云母状(见图猿-缘韵),因为裂纹最易沿分子层与层之间扩展。此外,有机玻璃经双轴拉伸后,韧性也大幅度提高,受外力冲击时,不像普通有机玻璃那样容易出现大面积开裂(见图猿-缘灾),而只是局部损伤。特别是定向度较高(即拉伸比较大)的有机玻璃,即使遭遇很大的冲击力,以致玻璃穿孔,损伤仍局限在一定范围内(见图猿-缘遭)。目前先进战斗机上的座舱罩多用定向有机玻璃制造。



图猿-缘韵 双轴拉伸定向有机玻璃的
拉伸断口形貌



(a) 普通非定向



(b) 双轴拉伸定向

图猿-缘灾 航空有机玻璃受冲击作用时的破坏形式

高聚物取向后,除力学各向异性外,其他物理性质(如光学、热学性质)也出现各向异性。取向程度越高,各向异性越严重。正因为此,实验上总是通过测定材料的各向异性来估算高聚物的取向程度。

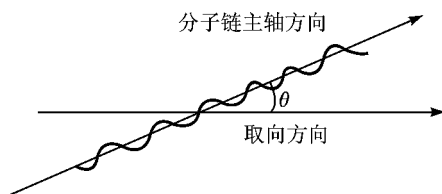
猿-猿 取向度的概念和测定方法

取向度一般用取向函数 $\overline{\cos^2 \theta}$ 来表征,定义为

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} \quad (\text{猿-圆})$$

式中 θ 为高聚物内分子链主轴方向与取向方向之间的夹角,称为取向角(见图猿-缘)。

如果单轴取向高聚物中所有的分子链都沿取向方向平行排列,则 $\overline{\cos^2 \theta} = 1$, 平均取向角 $\overline{\theta} = 0^\circ$ 。对于完全未取向的各向同性高聚物, $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{2}$, 平均取向角 $\overline{\theta} = 45^\circ$ 。



图猿-缘 取向角定义

测定取向度的方法很多,如光学双折射法、(紫外、可见或红外)二向色性法、声波传播法、宽角载射

线衍射法、偏振荧光法、偏振红外光散射法及核磁共振法等。不同的测定方法所表征的可能是不同单元的取向度。以下仅介绍几种最常用的方法。

光学双折射法

双折射度 Δn 定义为材料在不同方向上的折射率之差。设材料在 x 和 y 三个方向上的折射率分别为 n_x 、 n_y 和 n_z ，则在 x 方向上单轴取向材料的双折射度 $\Delta n_{\text{单轴}}$ 为

$$\Delta n_{\text{单轴}} = n_x - n_y = \frac{1}{2}(n_x + n_y - n_z) \quad (猿-猿)$$

在 x 和 y 方向上双轴取向材料的双折射度 $\Delta n_{\text{双轴}}$ 为

$$\Delta n_{\text{双轴}} = n_x - n_y = \frac{1}{2}(n_x + n_y - n_z) \quad (猿-猿)$$

双折射度 Δn 与取向函数 f 的关系为

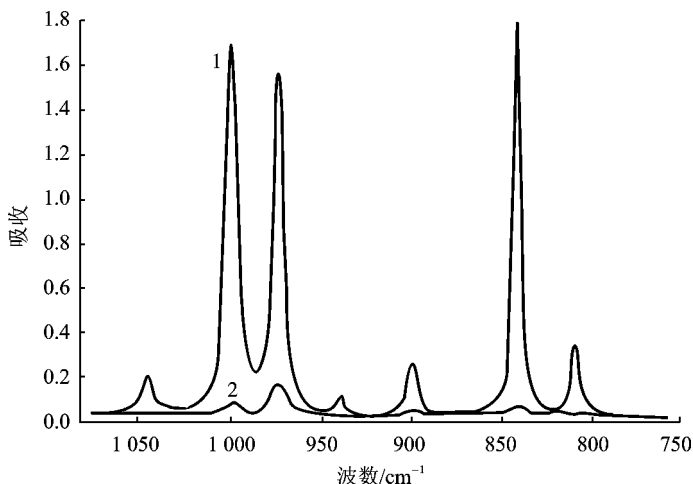
$$\Delta n = \Delta n_{\text{单轴}} f \quad (猿-猿)$$

式中 $\Delta n_{\text{单轴}}$ 是指所有高分子链均朝一个方向伸展取向时呈现的最大双折射度。

光学双折射法测定的是晶区和非晶区取向度的总效果，反映的是链段取向。

红外二向色性法

当入射红外线的偏振方向分别与取向样品的取向方向平行和垂直时，吸收峰的强度明显不同，称为红外二向色性。图 猿-猿 给出了一种全同立构聚丙烯拉伸薄膜的红外吸收谱。曲线 员与曲线 圆分别是红外偏振方向与拉伸方向平行和垂直时得到的。设红外线中特定波数的入射强度为 I_0 ，当偏振方向分别与取向方向平行和垂直时，该波数吸收峰的吸收强度分别为 $I_{\parallel}$ 与 $I_{\perp}$ ，若定义 $\rho_{\parallel} = \frac{I_{\parallel}}{I_0}$ 和 $\rho_{\perp} = \frac{I_{\perp}}{I_0}$ ，则 $\rho_{\parallel}$ 可用下式计算：



员—红外偏振方向与薄膜拉伸方向平行；

圆—红外偏振方向与薄膜拉伸方向垂直。

图 猿-猿 全同立构聚丙烯拉伸取向薄膜的红外吸收谱

(猿-猿)

獾宽角 载射线衍射法

未取向 50% 100% 200%

300% 400% 447% 635%

图猿-远瑶全同立构聚丙烯薄膜在不同伸长率下的宽角载射线衍射图

声波沿高分子主链方向的传播速度比垂直方向上快得多。这是因为在主链方向上声波的传播是通过分子内键合原子的振动来实现的,而在垂直于主链方向上是靠分子间非键合原子的振动来实现的。声波在未取向高聚物中的传播速度与在小分子液体中的差不多,约为 $1500 \sim 2000 \text{ m/s}$,而在取向高聚物的取向方向上,可达 $3000 \sim 4000 \text{ m/s}$ 。取向程度愈高,声波在取向方向上的传播速度愈快。在这种测试方法中,取向函数的具体表达式为

$$\text{枣越员原}\left(\frac{\text{糟取向}}{\text{糟}}\right)^{\text{圆}} \quad (\text{猿-猿猿})$$

式中 $c_{\text{取向}}$ 为声波在未取向高聚物中的传播速度 c_0 为声波在取向高聚物取向方向上的传播速度。对于未取向高聚物 $c_{\text{取向}}/c_0=1$ 零; 对于高度取向高聚物 $c_{\text{取向}}/c_0=2$ 零。

声波传播法测定的是晶区和非晶区的平均取向度。由于声波在高聚物中的波长较大,因

此该方法反映的是整个分子链的取向情况。

工业上常用拉伸比作为取向度的量度。须指出的是,拉伸比与取向函数之间并非简单的线性关系。

液晶态结构

液晶的发现可追溯到 1808 年。奥地利植物学家 施莱登 在把合成的胆甾醇苯甲酯晶体加热到熔化时,观察到一个奇特的现象:在熔点 附近 晶体变成混浊粘稠液且有双折射现象,继续加热到 附近 才变为透明液;冷却过程中呈现一系列鲜艳的色彩(艳绿→深藏青→黄绿→黄→橙红→红→无色),同时从各向同性液中析出具有双折射度的油状颗粒。他将这一现象告知了德国科学家 莱尼泽,后者经研究将这种具有双折射性能的液体命名为液晶。19 世纪 60 年代 对液晶结构进行了系统分类,之后液晶的研究曾一度停滞不前,直到 20 年代液晶在显示器上得到广泛应用后,液晶科学才进入了发展新时期。

高分子液晶的发现始于 19 世纪 90 年代至 20 年代。最初从烟草斑纹病毒和胶原蛋白中发现了天然高分子液晶。20 年代初 赖泽 等在从聚 谷氨酸- γ -苄酯 [聚 γ - 赖氨酸- γ -苄酯] 的氯仿溶液蒸发薄膜的过程中,观察到溶液具有双折射现象。后来 施莱登 经详细研究,证实它是胆甾型物质。1929 年, 在研究刚性链格子模型理论时预言,刚性棒状高分子溶液在某一临界浓度下会形成各向异性的液晶相。20 年代美国杜邦公司成功地以刚性链芳族聚酰胺液晶纺丝制得了高性能合成纤维,商品名为 纤维。此后,高分子液晶的研究得到迅速发展。

高分子液晶兼具高分子量和液晶的有序性,能提供其他材料所无法比拟的物理和力学性能。液晶对磁、电、光、声、热、机械力及气氛等外界因素极为敏感。近些年来,又发现了大量的生物液晶,揭示了生命现象与液晶之间的密切关系,使液晶得到愈来愈广泛的应用。人们把液晶誉为显示技术上的新秀、检测技术上的奇才和揭开生命迷宫的钥匙。

高分子液晶的结构非常复杂。本节仅初步介绍一些相关概念。

关于液晶的几个基本概念

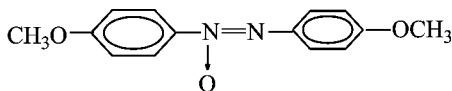
液晶态是指物质既具有液态的流动性,又保留有分子排列的一维或二维有序性,从而在物理性质上呈各向异性的状态。处于液晶态的物质称为液晶。液晶态也称做各向异性液态。

按照形成液晶的条件,液晶有热致型和溶致型之分。依靠改变温度到某一范围内形成液晶者称为热致液晶;依靠溶剂溶解,并在浓度超过某一临界值时成为液晶者称为溶致液晶。

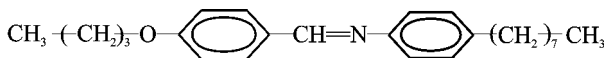
热致液晶的状态变化一般是:晶体加热到熔点以上处于液晶态,进一步加热转变为各向同性液。液晶态→各向同性液的转变温度称为清亮点,常以 T_{cl} (下标是 结晶的缩写)或 T_{ci} (下标是 液晶的缩写)表示。在加热和冷却过程中,晶态、液晶态和各向同性液态之间的转

液晶物质分子结构的主要特点如下：① 分子主干部分是棒状（筷形）、平面状（碟形）或曲面片状（碗形）等刚性结构，其中以细长的棒状结构最常见；② 分子中含有对位苯撑、强极性基团、可高度极化或可形成氢键的基团，因而在液态下具有维持分子作某种有序排列所需要的凝聚力；③ 分子上可能含有一定的柔性结构，如烷烃链。下面给出几个典型的液晶有机分子结构：

向列型

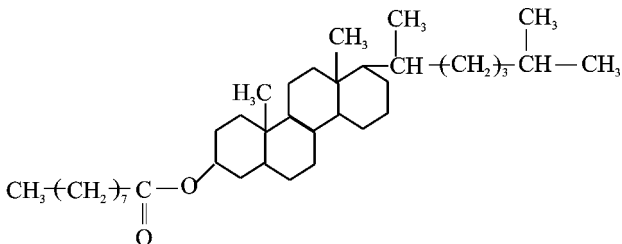


源—燥

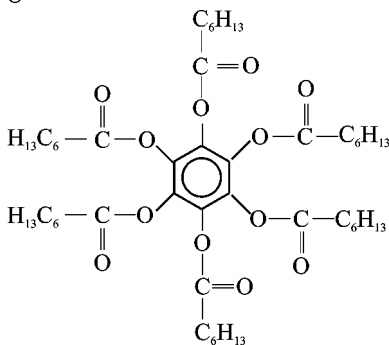


摇摇近晶型

胆甾型



盘柱型



. 98 .



图 猿- 远 摇 液晶中的微区(畴)

转动,使各磁畴的磁矩方向与外磁场方向一致。

液晶物质按有序微区中分子的排列方式可分为:

① 近晶型(层状型,简称 杂型)——分子基本平行地分层排列(二维有序),层与层之间可相对滑动,分子可在本层内活动,但不能来往于各层之间(见图 猿- 远 猿 葬)。这种液晶粘度极高。近晶型又有 杂₁、杂₂、杂₃、杂₄、杂₅...之分,其中最常见的是 杂₁和 杂₂型。杂₁型中分子轴与层面垂直,杂₂型中分子轴与层面不垂直。

② 向列型(棒状型,简称 晕型)——分子一维平行排列(一维有序)(见图 猿- 远 猿 遭)。这种液晶在外力作用下因棒状分子很容易沿外力方向移动而呈低粘度和高流动性。

③ 胆甾型(螺旋层状型,简称 悞型)——分子彼此平行排列成层,分子轴位于层面内,每一层都属向列型,但各层依次旋转过一定角度,形成螺旋状结构(见图 猿- 远 猿 糟)。这种液晶粘度很大,而且由于这些扭转分子层的作用,反射的白光发生色散,透射光发生偏振旋转,从而呈现彩虹般的颜色和极高的旋光性。

此外,盘状分子可形成盘柱型液晶(见图 猿- 远 猿 凿)。

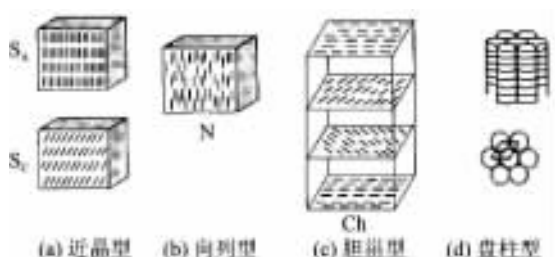
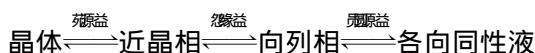
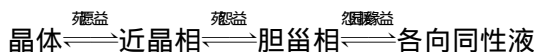


图 猿- 远 摇 液晶类型

同一种液晶物质,在不同的温度范围内可能形成不同的液晶相。一般情况下,随温度升高,液晶相的有序程度降低。例如,源源 双庚氧基苯的相转变有



壬酸胆甾醇酯的转变有



薄层液晶样品在线偏振光显微镜下观察到的形貌称为光学织构。液晶态的光学织构十分复杂,有线状、纹影(泽暗区)、指纹、焦锥及扇状等(见图 猿- 远 源)。

摇摇实际上光学织构揭示的是液晶中分子取向排列的缺陷,这类缺陷称为向错(位错,即缺陷),图 猿- 远 缘所示为液晶中常见的几种向错:点向错、线向错和反转壁。

以向列型液晶为例,薄层样品在正交偏光显微镜下典型的光学织构是纹影织构(见图 猿- 远 缘 遭),其中的黑带又称黑刷子。常见 源个黑刷子或 圆个黑刷交汇在一起。交汇于一

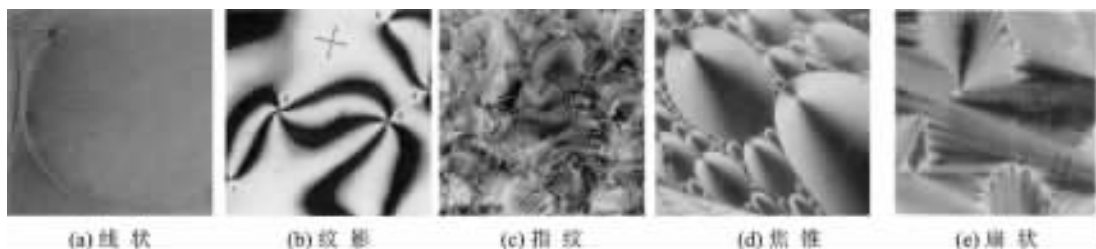


图 猿-远 液晶态光学结构举例

点的源个黑刷子看上去很像球晶的黑十字消光图,实则不同。当正交偏振片相对于试样转动时,球晶的黑十字方向保持与正交偏振片的偏振方向一致,而液晶的黑刷子将随之同向或反向旋转(比较图 猿-远中的两图)。

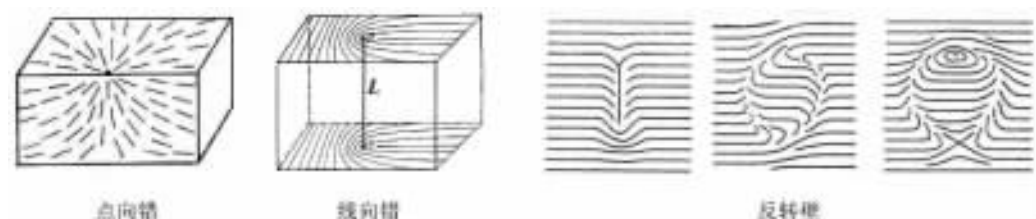


图 猿-远 液晶中的向错

向错强度 泽定义为

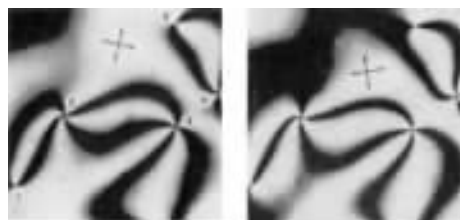
泽越依黑刷子数目 泽 (猿-猿)

圆个黑刷子交汇在一点的向错强度为 依员,源个黑刷子交汇于一点的向错强度为 依员。符号根据正交偏振片相对于试样旋转时,黑刷子的旋转方向确定:同向旋转为正;反向旋转为负。

偶尔也能见 远个、愿个或 员个黑刷子交汇在一起的光学结构,它们分别对应于向错强度 依员、依圆和 依缘。强度不同的各种向错周围,指向矢的排列如图 猿-远所示。

向错强度越高,向错就越不稳定。因此,高强度向错的织构不容易被观察到。

在液晶体系中,符号相反的向错总是成对出现,而不存在孤立的向错,因此,体系中所有向错的代数总和等于零。



注:图中正交箭头表示正交偏振片的偏振方向。

图 猿-远 黑刷子随正交偏振片与试样相对转动的变化

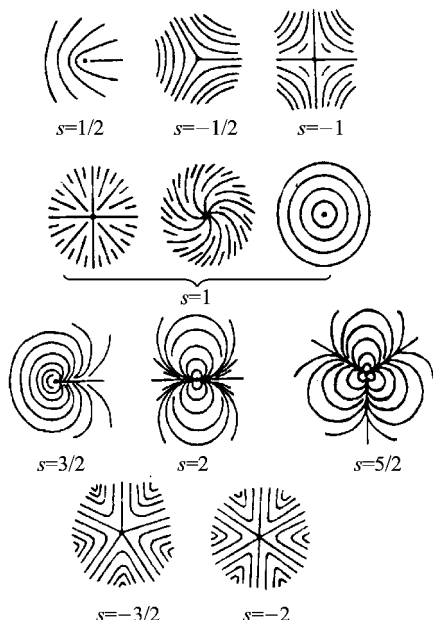


图 8-25 向列型液晶中分子指向矢可能的排列图像

液晶高分子链的结构及排列

液晶高分子由包含刚性基元的重复结构单元组成。刚性液晶基元可以是棒状、盘状或更复杂的形状。其中常常包括若干个芳环，彼此间由刚性联结基团（桥基）联结起来。常见的桥基有——、——和——等。

韵

根据液晶基元在分子链上的位置，液晶高分子可分为 ① 主链型液晶高分子——液晶基元位于高分子主链上（见图 8-26(a)）；② 侧链型液晶高分子——液晶基元作为侧链悬挂在主链上（见图 8-26(b)）；③ 主-侧链型液晶高分子——主链和侧链上均含液晶基元（见图 8-26(c)）。主链上液晶基元之间或侧链液晶基元与主链之间还可以有柔性联结链，称为柔性间隔链，如亚甲基链和硅氧链等。图 8-26 列举了几种液晶高分子的重复结构单元。

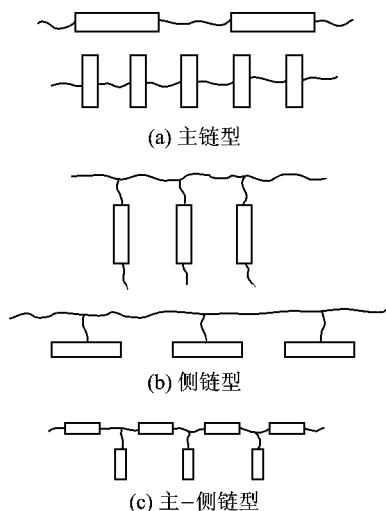
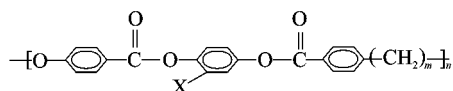


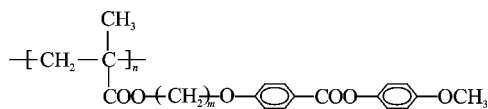
图 8-26 液晶高分子示意图

根据液晶高分子链上液晶基元的排列情况,高分子液晶也有近晶型、向列型、胆甾型和盘柱型之分。图猿-苑园所示为侧链高分子液晶的三种微区结构。

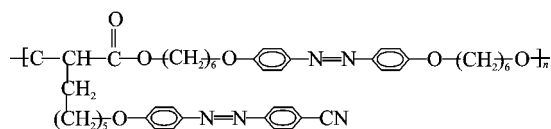
高分子液晶也有热致液晶与溶致液晶之分。溶致液晶的特点是高分子链非常刚硬,其熔点接近或超过其分解温度,因而不可能通过加热到熔点以上实现液晶态,而只能通过溶解在溶剂中实现液晶态。



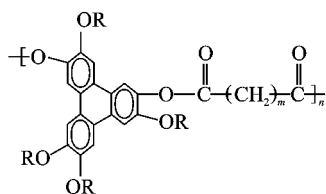
(a) 主链液晶高分子



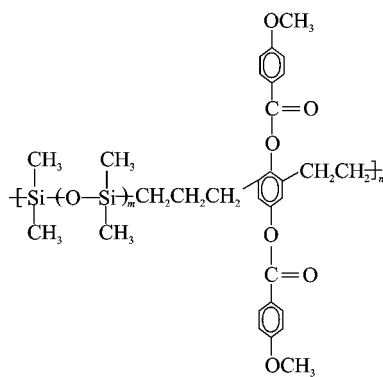
(b) 侧链液晶高分子



(c) 主-侧链型液晶高分子



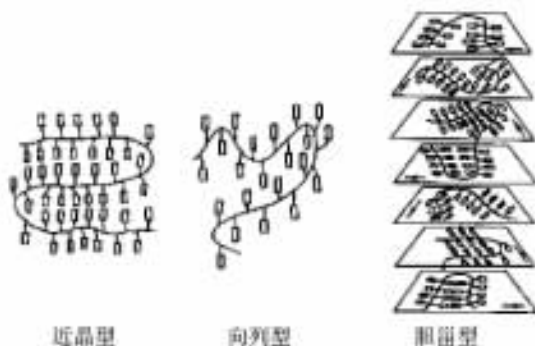
(d) 盘型液晶高分子



(e) 正交型主链液晶高分子

注:皂通常为员-圆

图猿-苑圆液晶高分子举例



图猿-苑圆高分子液晶中分子链的排列

猿猱猿猱

与低分子液晶相比,高分子液晶具有下列特点:

低分子液晶都是结晶性的,在熔点以下转变为晶体,而高分子液晶可能是结晶性的,也可能是非晶性的。一般而言,主链液晶高聚物具有结晶性,结晶温度范围与普通结晶性高聚物的一样,在 T_g 与 T_m 之间;侧链液晶高聚物,若立构规整度差,就可能是非晶性的,但在玻璃化转变温度以上也能呈液晶态。

向列型高分子液晶的典型光学织构也是纹影织构,但由于高分子液晶中缺陷较多,有序微区尺寸较小,纹影织构中的黑刷子往往细而密(见图猿-苑)。

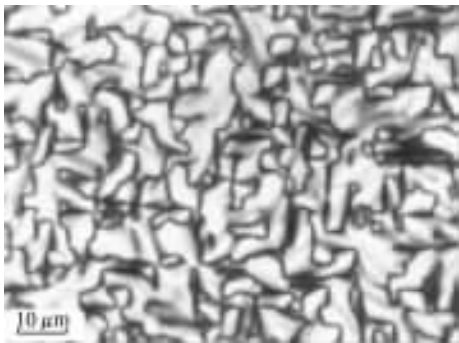


图 猿-苑 遥 聚酯向列型液晶的纹影织构

向列型高分子液晶在应力作用下或冷却固化中会发展条带织构,即在正交偏光显微镜下呈现明暗相间的条纹,如图猿-苑圆葬、(遭)所示。当正交偏振片相对于试样转动一定角度时,条纹明暗程度发生反转,亮条纹变暗,暗条纹变亮。经仔细研究,证明条带织构中分子链的排列如图猿-苑圆糟所示。

与低分子液晶相比,高分子液晶的粘度较大。通过迅速冷却可以将液晶态冻结下来,因此更容易观察到液晶中的向错织构。例如,在一些共聚酯液晶中,已观察到原先在低分子液晶中很难观察到的向错强度高于圆的高阶向错(见图猿-苑)。

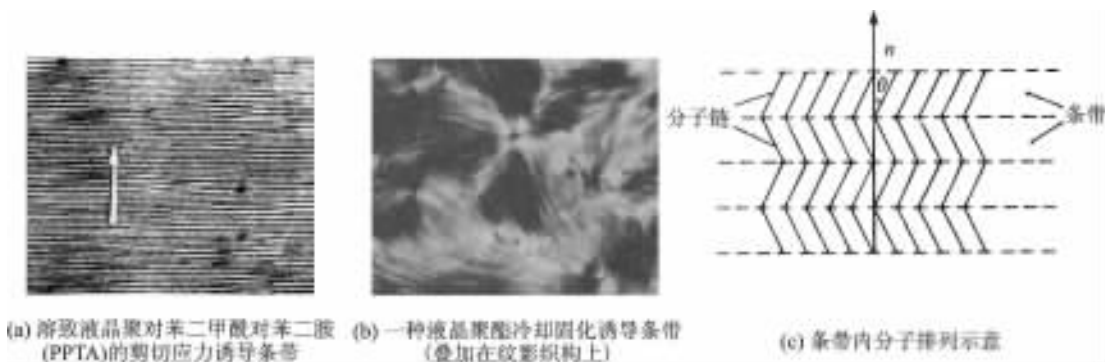
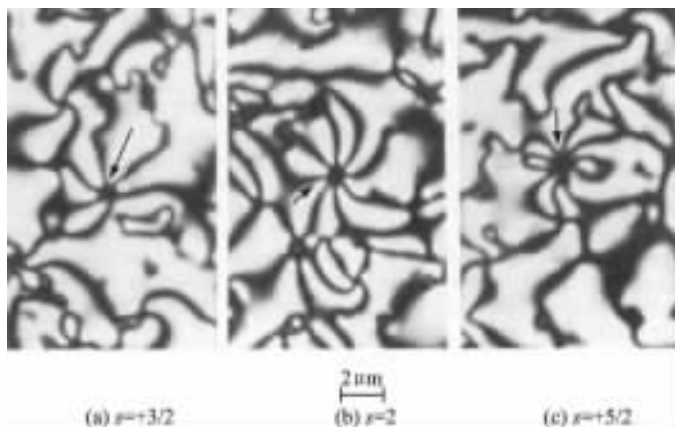


图 猿-苑 瑶条带织构及条带内的分子排列

为揭示高分子液晶中的向错,常采用以下三种技术:①晶片装饰技术——通过淬火将液晶态冻结成玻璃态,保留液晶态的结构,然后升温到 T_m 与 T_m^* 之间,进行冷结晶。这时分子链

段只能通过原位运动重排结晶,分子链垂直于晶片。用透射电镜观察形成的片晶,就能推断出分子排列模式。观察前样品一般经四氧化钨染色。②条带装饰技术——液晶在冷却固化中会诱发出在向错周围规则排列的条带,条带尺寸达微米数量级,用偏光显微镜即能观察得到。③表面裂纹装饰技术——高分子液晶热胀冷缩具有各向异性,沿分子链方向容易出现裂纹。所以从液晶态熔体淬火或从液晶溶液蒸发成固态薄膜时,会产生许多平行于分子链的表面裂纹,清晰地显示样品内分子的排列情况。



图猿苑 摇向列型液晶聚酯中高阶向错(箭头所指)的偏光显微镜照片

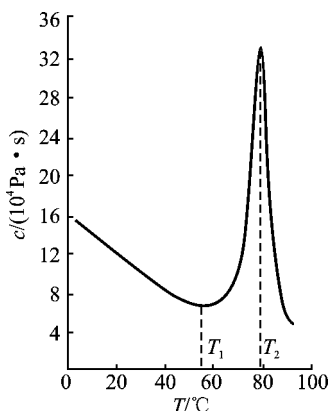
具有结晶能力的液晶高聚物在合适的条件下能形成球晶、串晶和草席晶。串晶中心缺少伸直链,草席晶中分子链的排列情况与前述条带织构类似。但在液晶高聚物的晶体中,刚性高分子链究竟怎样排列,尚待研究。

猿源 摇向列型高分子液晶的流动性

圆世纪 远年代,第一个实现工业应用的溶致液晶高聚物是聚对苯二甲酰对苯二胺(孕猿猿) (悦的——悦的————悦的)_n。员怨远年,又首次用对羟基苯甲酸、对苯二甲酸和乙二醇,获得了熔点较低,能用普通塑料加工技术(如挤出、注塑等)成型的热致液晶共聚酯(常表示为孕猿猿/孕圆圆)。此后,液晶高聚物迅速发展,新品种层出不穷。迄今应用最多的是向列型高分子液晶。

向列型高分子液晶的最大特点是粘度低,流动性好。以聚对苯二甲酰对苯二胺(孕猿猿)的浓硫酸溶液为例,其粘度 η 与浓度 糟的关系如图猿苑所示。在该图中,有两个临界浓度 糟和 糟。当 糟 < 糟 和 糟 > 糟 时,溶液粘度 η “正常地”随浓度的增加而提高;但在 糟 与 糟 之间,溶液粘度 η “反常地”随浓度的增加而降低。其原因如下:在 糟 < 糟 时,溶液为各向同性液体,其粘度按常规随浓度的增加而提高。当 糟 达到 糟 时,溶液中开始出现向列型液晶微区,这时

对于浓度高于 c_0 的高分子液晶溶液,其粘度 η 随温度 T 的变化如图 1-10 所示。当 $T = T_0$ 或 $T = T_1$ 时,溶液分别为全向列型液晶和全各向同性液体,而在 T_0 与 T_1 之间,溶液是向列型液晶微区与各向同性液的混合体系。在该温度范围内,温度越高,粘度较高的各向同性液比例越大,因而溶液粘度越高。



猿-猿瑶孕裁粤敲匀奈韵的粘度(η)-温度(裁)关系
(糟也援豫 酝 越凰防园)



• 105 •

用下获得较高的取向度。这就避免了普通纺丝技术中纤维因高倍拉伸而造成的损伤。因此,采用液晶纺丝技术得到的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(商品名 噤噤),在模量、强度和韧性方面均优于用常规纺丝技术得到的纤维(见表猿-猿)。

表猿-猿 噤噤溶液纺丝法对形成纤维力学性能的影响

纺丝技术	起始模量 噤噤	拉伸强度 噤噤	断裂伸长率 噤噤
常规纺丝	猿- 苑	≤ 80	圆- 猿
液晶纺丝	猿- 愿	员苑园- 圆园园	猿- 源

在热塑性工程塑料中,向列型热致液晶高聚物的注塑或挤出制件的力学性能,可与纤维增强塑料制件媲美,因此有自增强复合材料之称,而且因其兼具出色的耐热性、阻燃性和优良的流动性而被誉为超级工程塑料。同时,液晶高聚物因其出色的流动性,已成为改善许多工程塑料,如聚苯醚、聚芳砜等加工流动性的优良助剂。

猿-猿 研究高分子液晶常用方法概述

研究高分子液晶的常用方法及可能获得的信息如表猿-猿所列。

表猿-猿 研究高分子液晶的常用方法及可能获得的信息

研究方法	可能获得的信息
偏光显微镜(带热台)	相变温度;光学织构;向错(结合条带装饰技术);液晶化动力学;结晶形貌
透射电镜	向错(结合晶片装饰或裂纹装饰技术);结晶形态
热分析	相变温度、焓变和熵变测定;液晶化动力学;液晶类型初估
载射线衍射	液晶类型;分子链取向
小角光散射	液晶类型
核磁共振	液晶序参数

猿-肆 共混高聚物的结构

两种或两种以上高聚物的混合物,称为共混高聚物。不少共混高聚物可能兼具甚至超过组元高聚物的性能,恰如几种金属元素混合在一起能产生优于单一金属性能的合金一样,因此被誉为高分子合金。

共混高聚物的第一项专利出现在 员源年,其目的是制造天然橡胶(顺式 员源-聚异戊二烯)与古塔波胶(反式 员源-聚异戊二烯)的共混物。发明者通过改变组分比例,获得了一系列性能介于天然橡胶(软而粘)与古塔波胶(脆而刚)之间的材料。员年又批准了第一项热塑

性聚合物共混物的专利——聚氯乙烯-腈橡胶共混物。圆世纪 苑年代以来,共混已成为开发高分子新材料的主要途径。

猿 猿 混溶性与相容性

制备共混高聚物的方法分两类:① 化学共混,包括溶液接枝、溶胀聚合和嵌段共聚等;② 物理共混,即机械共混,包括熔体共混、溶液浇铸共混及乳液共混等。

两种高聚物共混在一起,若能达到分子量级上的互溶,形成热力学上稳定的均相体系,则它们是混溶的(皂葬葬葬葬),否则就是不混溶的(皂皂皂葬葬葬)。表 猿-员源列出了一些典型的混溶和不混溶高聚物-高聚物对。

表 猿-员源 几种混溶和不混溶的高聚物-高聚物对

混溶	不混溶
聚苯乙烯-聚苯醚	聚苯乙烯-聚丁二烯
聚苯乙烯-聚乙基甲醚	聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯
聚氯乙烯-聚对苯二甲酸丁二醇酯	聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷
聚甲基丙烯酸甲酯-聚偏氯乙烯	聚丙烯-三元乙丙橡胶
聚氯乙烯-聚丙烯酸	环氧树脂-羧端基丁腈橡胶
	聚碳酸酯-聚丁二烯
	尼龙 远-三元乙丙橡胶
	尼龙 远-聚对苯二甲酸乙二醇酯
	聚丁二烯-丁苯橡胶

混溶性共混高聚物的性能一般介于组元高聚物之间。

共混高聚物混溶的热力学判据是混合自由能 ΔG_m 约 0, 已知

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (\text{猿-猿})$$

式中 ΔH_m 和 ΔS_m 分别为混合焓和混合熵。两种高聚物,除非彼此之间有特殊相互作用(如强极性吸引力或氢键),否则 ΔH_m 一般都大于零; ΔS_m 必定大于零,因为混合后分子排列的构象数必然增大。为了满足 $\Delta G_m \approx 0$ 要求, ΔS_m 必须足够大和 ΔH_m 足够小,以使 $\Delta G_m \approx 0$ 。遗憾的是,当两种高聚物的分子量都较高时, ΔS_m 往往不大。因此,大多数高聚物-高聚物共混时不能满足 $\Delta G_m \approx 0$ 的条件,也就是说,它们往往不混溶,而要发生相分离,形成非均相体系。

判断共混高聚物混溶性的简便方法有:① 共混物薄膜的光学透明性——均相体系透明,非均相体系不透明。② 玻璃化转变温度法——均相体系只有一个玻璃化转变温度,非均相体系至少有两个玻璃化转变温度。③ 共溶剂法——将两种拟共混的高聚物溶于同一溶剂中,若溶液分层,则表示不混溶或至多只能部分混溶;若不分层,则表示混溶。每一种方法都有局限性,既与相区尺寸有关,也与方法对相区的分辨率有关。

就不混溶的共混高聚物而言,还有相容(相容性)与不相容(不相容性)之分。不相容共混高聚物会发生宏观相分离。相容性共混高聚物在宏观上是均一的,只能发生微观或亚微观相分离,而且相与相之间具有良好的界面粘结性。虽然这种相容性非均相共混高聚物在热力学上是不稳定的,但由于其粘度大,分子或链段的运动实际上被“冻结”,所以能长期保持非均相准稳定态。这类共混物,常常兼具甚至超过组元高聚物的性能。例如,聚苯乙烯是典型的脆性塑料,但其加工性优良,与少量聚丁二烯橡胶共混后,共混物兼具良好的冲击性能和加工性能。

对于一些不相容或相容性差的共混高聚物,可以用增容剂提高它们的相容性。增容剂通常是嵌段共聚物或接枝共聚物。增容的原理如图猿-苑所示:共混高聚物中两个组元高聚物分别为粤和月,增容剂中一个组元高聚物(如图中○链)与粤相容,另一个组元高聚物(如图中●链)与月相容,由此改善粤月之间的界面粘结性,提高粤月之间的相容性。在最简单的情况下,构成增容剂的两个组元高聚物就分别是高聚物粤和高聚物月。

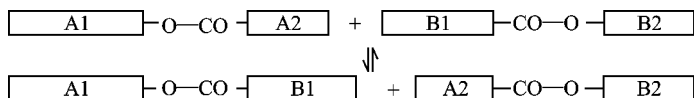
工业上常采用的增容途径如下:

① 在共混期间加入预先合成好的嵌段或接枝共聚物增容剂。

② 在拟共混的组元高聚物之一中加入一种能溶于其中并能与另一个组元高聚物发生反应的线形分子。

③ 在共混期间加入能同时与两个组元高聚物发生反应的低分子量化合物。

④ 当两个组元高聚物是缩聚物时,加入催化剂,促进两者之间发生交换反应,如酯交换:



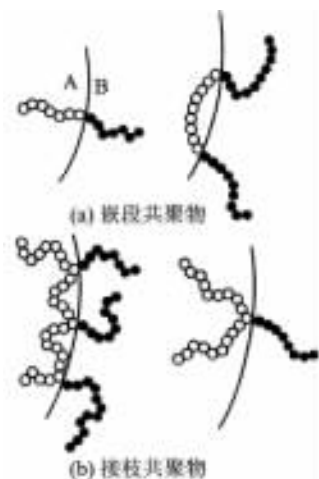
⑤ 在共混期间施加大剪切力以剪断高分子链,使新的反应性链端在组元高聚物之间的界面上重新结合,形成嵌段或接枝共聚物。

⑥ 分别在两个组元高聚物中加入少量带相反电荷的离聚物,使它们在共混期间形成组元高聚物之间的物理交联点。

⑦ 对拟共混组元高聚物中的一种或两种进行化学改性,引入能与组元高聚物上已存在或引进基团相结合的基团。

⑧ 加入至少能与组元高聚物部分混溶的第三高聚物。

⑨ 引入一种组元高聚物(通常是作为主要组分的弹性体)的交联剂。交联剂足够多时可阻止弹性体形成连续相,而形成大的不规则颗粒,周围被次要组分包裹。



图猿-苑 增容原理

⑩ 引入特殊相互作用 特别是氢键。

猿猿 猿 非均相共混高聚物的结构

共混高聚物按组元高聚物的凝聚态结构可分为非晶性 非晶性、结晶性 非晶性和结晶性 结晶性三类。品种繁多 结构形态非常复杂。迄今 在理论上研究较深入和实际应用较广泛的 主要是非晶性 非晶性共混高聚物。

在非均相共混高聚物中 ,一般含量少的组元高聚物为分散相 ,含量多的组元高聚物为连续相。分散相的形状和尺寸取决于组元高聚物之间的相容性、分子量和分子量分布、是否结晶、有无增容剂和加工条件 (如所受的静压力、剪切力)等诸多因素。

以非晶性 非晶性共混高聚物为例 在最简单的 粤月二元共混物中 随 粤浓度的增加 ,分散相的变化大致如图 猿- 苑所示 :粤球→粤棒→粤层→月棒→月球。实际情况更复杂 ,可能还存在双连续相和多孔层状(见图 猿- 苑)。这已被许多实验事实所证实。图 猿- 苑给出了苯乙烯(杂)-丁二烯(月)-苯乙烯(杂)嵌段共聚物(简称 杂月杂)超薄切片的透射电镜照片。样品经四氧化钼染色。照片中白色为塑料相 ,黑色为橡胶相。由图 猿- 苑可见 ,随 月含量的递增 ,橡胶分散相的形状由球状渐变为层状。

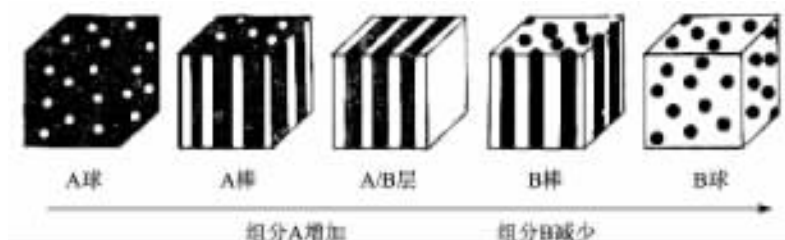


图 猿- 苑 粤(白色)月(黑色)二元共混物相结构模型

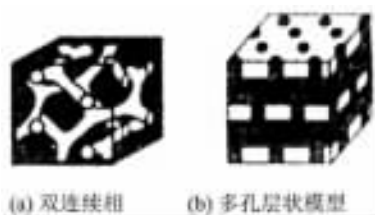


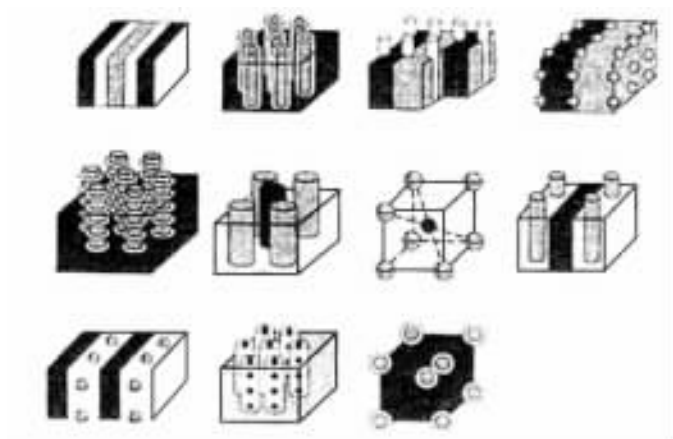
图 猿- 苑 共混物

关于 粤月悦三元共混物 ,有人提出 ,如果 粤月悦的性质差别较大 ,可能存在如图 猿- 苑所示的 三种三相态。

结晶性 非晶性共混高聚物 ,如聚己内酯 无规立构聚氯乙烯、全同立构聚苯乙烯 无规立



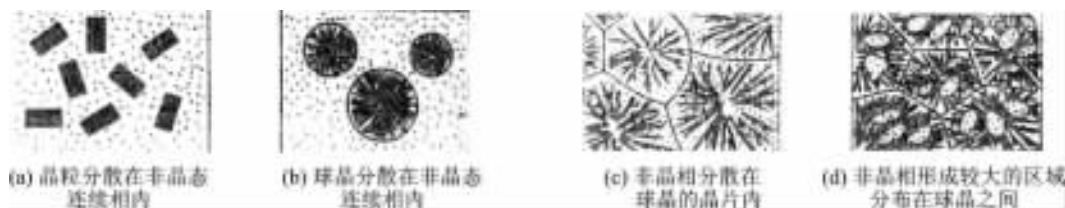
图猿-愿 随机共聚物超薄片电镜照片(数字表示月的含量)



图猿-愿 白色) (灰色) (黑色)共混高聚物的三相结构模型

构聚苯乙烯及聚偏氟乙烯 无规立构聚甲基丙烯酸甲酯等,所能形成的结构形态大致可归纳为如图猿-愿所示的四类。具体形态在很大程度上取决于分子的扩散速率与结晶速率的竞争。

结晶性 结晶性共混高聚物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯 聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯 聚乙炔等,可形成如图猿-愿所示的各种形态。



图猿-愿 结晶性 非晶性共混高聚物的结构形态

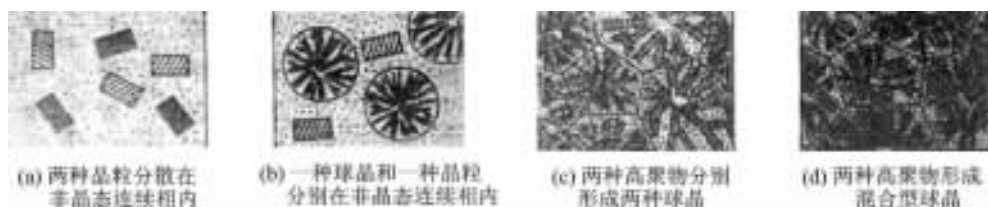


图 4-1 半结晶性/结晶性共混高聚物的结构形态

共混高聚物按其连续相和分散相的软硬程度可分为以下四类：

- ① 分散相软 连续相硬——橡胶增韧塑料，如高抗冲聚苯乙烯、 PP/PE 三元乙丙橡胶增韧聚丙烯和丁腈橡胶增韧环氧等。
- ② 分散相硬 连续相软——热塑性弹性体或补强橡胶，如 PP/PE 热塑性弹性体、聚氨酯热塑性弹性体和聚苯乙烯（或聚氯乙烯、热固性树脂）补强丁苯橡胶等。
- ③ 分散相软 连续相软——橡胶改性橡胶，如丁苯橡胶改性顺丁橡胶。
- ④ 分散相硬 连续相硬——塑料改性塑料，如聚苯乙烯改性聚苯醚、聚乙烯改性聚碳酸酯等。

目前应用最多的是橡胶增韧塑料和热塑弹性体两类。

橡胶增韧塑料举例

橡胶增韧塑料（ PP/PE ）的基本结构是橡胶为分散相，塑料为连续相。其中，橡胶相是非晶态高聚物，塑料相既可以是非晶态高聚物，也可以是部分结晶高聚物，既可以是热塑性的，也可以是热固性的。

橡胶增韧塑料中最成功的实例之一是丁二烯（ M_2 ）与苯乙烯（ M_1 ）以（ M_2 - M_1 ） M_2 的比例接枝共聚的高抗冲聚苯乙烯（ HIPS ）。其中以聚丁二烯为主链，聚苯乙烯为接枝。 HIPS 的冲击强度是纯聚苯乙烯塑料的 4 倍以上。其结构形态如图 4-1 所示。图中黑色代表橡胶相，白色代表塑料相。由图可见， HIPS 有一个连续的塑料相和一个分散相。分散相本身又是两相结构，橡胶相是连续相，塑料相是分散相。这种结构称为细胞相结构。

另一个重要实例是问世于 20 世纪 50 年代的工程塑料 PC/PE 。它是丙烯腈（ M_2 ）、丁二烯（ M_1 ）和苯乙烯（ M_3 ）的三元共聚物。其中，主体组分是 M_2 主链是聚丁二烯或丁二烯-苯乙烯无规共聚物（丁苯橡胶），或丁二烯-丙烯腈无规共聚物（丁腈橡胶），接枝为丙烯腈-苯乙烯无规共聚物。 PC/PE 也具有细胞相结构，如图 4-2 所示。 PC/PE 不仅像 HIPS 一样具有良好的抗冲击性能和加工性能，而且还因含有丙烯腈而更加耐油。

第三个实例是丁腈橡胶增韧聚氯乙烯。它是典型的混溶性共混高聚物，属均相体系，性能类似于增塑聚氯乙烯，但在耐油、耐磨、耐低温、高冲击强度及耐热老化等方面又大大优于增塑聚氯乙烯。

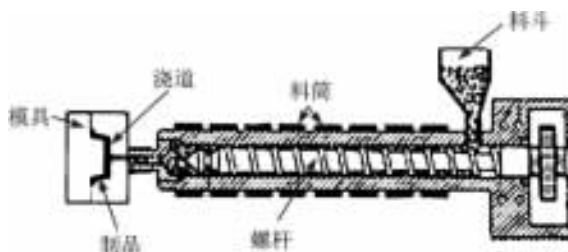
1. *Journal of Management Studies*, 1995, 32, 1, 1-14.

(continued)

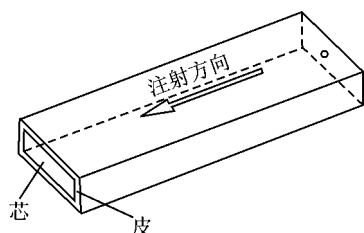
1000

截面上都有一个分布,且随时间发生变化。分布形式与工艺条件(如料筒温度、模具温度、注射压力、注射速度及保压时间等)、模具(形状、尺寸和模具材料)和塑料本身的特性(分子量和分子量分布、分子链的柔性及结晶性等)都有关。因此,制件内的分子凝聚态结构(取向度、结晶度、结晶形态和相结构)不仅与加工前的原料不同,而且制件各部分也常常不均匀。制件内分子的凝聚态结构决定制件的使用性能。因此,在原材料确定的前提下,所谓控制产品质量,本质上就是控制制件内的分子凝聚态结构。

大量研究表明,热塑性塑料注射成型制件中的分子凝聚态结构,常常可以按取向度、结晶度或结晶形态区分为若干层。在最简单的、浇口设在模腔一端的注塑成型长条试样中,试样可粗略地分为成型中紧靠模腔壁、取向程度较高的皮层和制件内部取向程度较低的芯层(见图猿-愿)。



图猿-愿 注射机和注塑工艺示意图

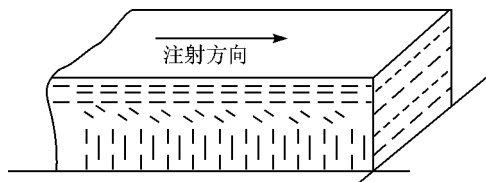


图猿-愿 注塑制件的皮-芯结构示意图

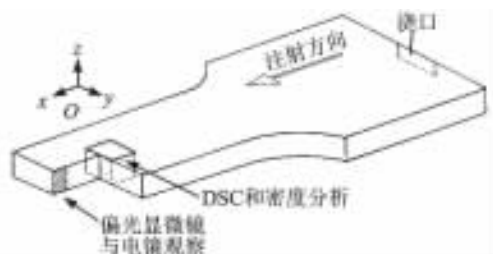
非晶性塑料(如无规立构聚苯乙烯、无规立构聚氯乙烯等)注塑制件的皮与芯之间仅有取向度的差别。结晶性塑料的皮与芯之间还存在结晶度和结晶形态上的区别。如果被加工塑料的 T_g 高于模具温度(如聚对苯二甲酸丁二醇酯、尼龙等),则皮层取向度高但结晶度较低,而芯层取向度低但结晶度较高。芯层的结晶形态为球晶。如果被加工塑料的 T_g 远低于模具温度(如聚乙烯、全同立构聚丙烯和聚甲醛等)则皮层的取向度和结晶度都高,主要结晶形态为柱晶,而芯层取向度和结晶度相对较低,主要结晶形态为球晶。

短纤维增强塑料的皮层与芯层之间还存在着纤维取向度的区别,如图猿-怨所示。

下面以全同立构聚丁烯原注塑成型拉伸试样为例,用偏光显微镜、扫描电镜、DSC和密度测定等方法分析其中的结构层次。各分析方法中所用样品的取样位置如图猿-怨所示。



图猿-怨 短纤维增强塑料注塑制件皮、芯内纤维取向示意图



图猿-怨 注塑试样分析的取样位置

图 4-25 给出了在一定注塑条件下成型的拉伸试样的纵向切片(图 4-25 中阴影线所示)的偏光显微镜照片。图中上部照片是正交偏振片之一的偏振方向平行于试样纵向(即注射方向)时拍摄的,下部照片是正交偏振片的偏振方向与试样纵向成 45° 角时拍摄的。比较两张照片形貌的差别,可判断该试样由一个双折射度很高的皮层和一个双折射度不高、球晶基本对称的芯层组成。芯层中球晶大小有一个分布,基本上是越靠近皮层,球晶越小。

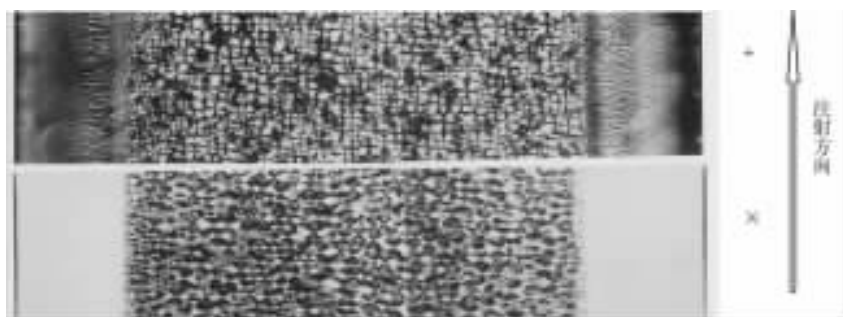


图 4-25 注塑拉伸试样纵向切片(阴影线表示偏振片偏振方向)

沿拉伸试样厚度方向由表及里分层切取不同深度处的样品,用密度法测得结晶度随深度的变化如图 4-26 所示。由该图可见 ① 皮层的结晶度明显高于芯层 ② 在皮层中,结晶度也有一个分布,结晶度最大处约位于皮层厚度的中心部位。

同时测定不同深度处切片的 DSC 曲线,结果如图 4-27 所示。可以看到 ① 最外表层和芯层的熔点较低,② 在大部分皮层内,DSC 曲线上出现熔融双峰,由此推测,皮层内存在两种厚度明显不同的晶片,如伸直链晶体和折叠链晶片。

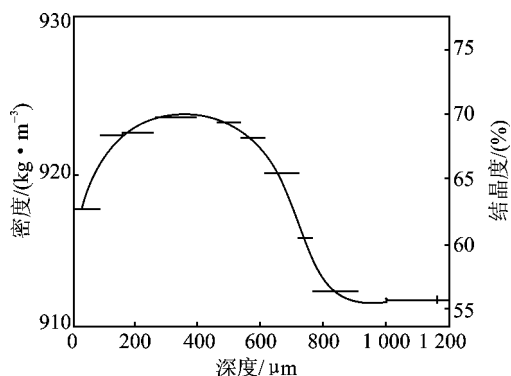


图 4-26 注塑试样内密度和结晶度随深度的变化

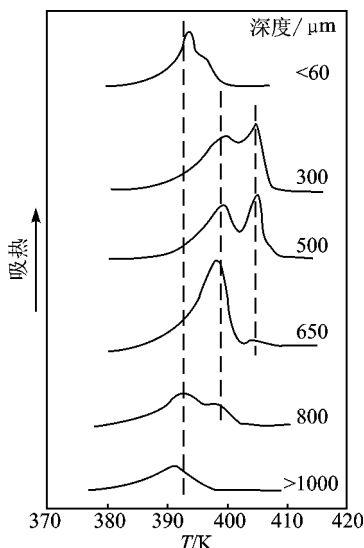
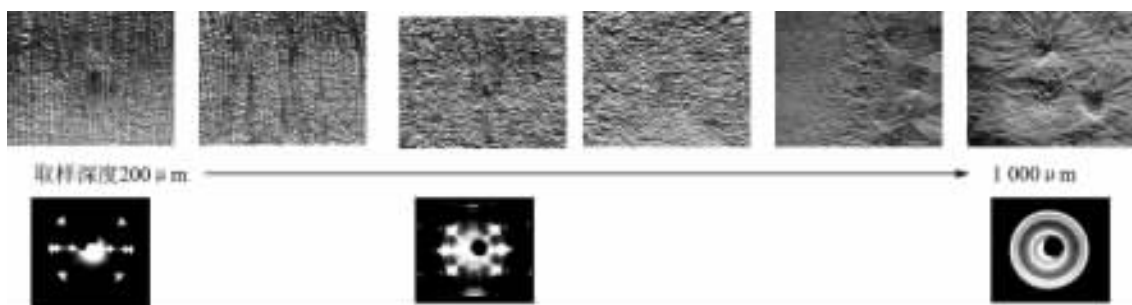


图 4-27 注塑试样内不同深度处的 DSC 曲线

将纵向切片用强氧化剂刻蚀,清洗干净,干燥,喷金,然后用扫描电镜观察,并摄取自皮层内密度最高处(深度约 $1000\mu\text{m}$)至芯部(深度约 $10000\mu\text{m}$)的照片,结果如图猿-怨缘所示。图中同时给出了试样内几个部位的载射线衍射图。由电镜照片可以看到,皮层的基本形态为伸直链晶体和折叠链晶片,芯层的形态为球晶,皮-芯之间界限分明。结合图猿-怨缘和图猿-怨源,可以发现,皮层中结晶度最高处,正是高熔点峰面积最大处和伸直链晶体最多处。由此处至芯部,伸直链晶体逐渐减少。载射线衍射花样相应地由衍射点(高度取向)经短弧渐变成衍射环(各向同性)。

进一步比较工艺因素的影响,还可以发现,当固定其他工艺参数,单一地提高料筒温度或模具温度时,皮层减薄,取向度降低,芯层球晶尺寸增大,结晶度提高。此外,单纯地提高注射速度,会使皮层减薄而取向度提高。

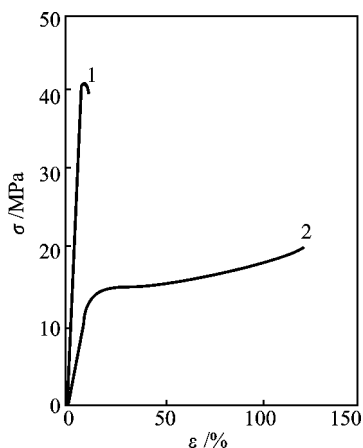


图猿-怨缘摇注塑试样内不同深度处切片的扫描电镜照片(上排)及相应的载射线衍射花样(下排)

高度取向的皮层与取向度很低的芯层具有明显不同的力学性能。高度取向的皮层各向异性,在取向方向上模量和强度很高,断裂伸长率很低,表现出刚而脆的特性(见图猿-怨远中的曲线员);而芯层各向同性,且相对地软而韧(见图猿-怨远中的曲线圆)。

成型条件不同时,皮层的取向度、皮层的厚薄、芯层的结晶度及球晶大小都不同,制件性能会有很大差异。

以上的讨论仅仅是针对全同立构聚丁烯-员的注塑试样而言的。这个特例虽然具有典型性,但不同高聚物制件内的分子凝聚态结构千变万化,既与高聚物本身的结构和性质有关,又与具体的成型方法和工艺条件有关。



注:曲线员—皮层,曲线圆—芯层。

图猿-怨远摇注塑试样皮层与芯层的应力-应变曲线

* 猿援猿 单链凝聚态简介

单链凝聚态是高分子独有的现象。

一个高分子链通常由成千上万个结构单元组成,每个结构单元相当于一个小分子,所以一个高分子就相当于成千上万个分子的聚集体。如果这些小分子的空间排列具有三维远程有序,则可形成单链单晶;反之,可形成单链玻璃。

要研究高分子的单链凝聚态,必须获得一个个高分子链分立的单链试样。试样的制备途径有两条:其一是从高分子的极稀溶液(槽约 园缘 豫)通过 蕴膜法、生物展开技术、喷雾法或冷冻干燥法等制备薄膜;其二是用微乳液聚合(液滴尺寸为 园园~ 缘园 灶皂)法使每个液滴内仅含一个高分子。

猿援猿援员 单链单晶

一个典型高分子链的分子量为 员园⁴~ 员园⁵,所占的体积为 员园⁻¹⁶~ 员园⁻¹⁵ 灶皂³;一个临界初级晶核的体积约 员园⁻²¹ 灶皂³,因此,一个具有结晶能力的高分子链就可能通过成核、生长而形成一个小尺寸的小晶体。

早在 员955 年,月 蕴 等人在研究三醋酸纤维素 毓仿-甲醇溶液的结晶时,就观察到片晶上叠加有少量长约 缘园 灶皂 的棒状小晶粒。从长度和直径估算,一个小晶粒相当于一个高分子。

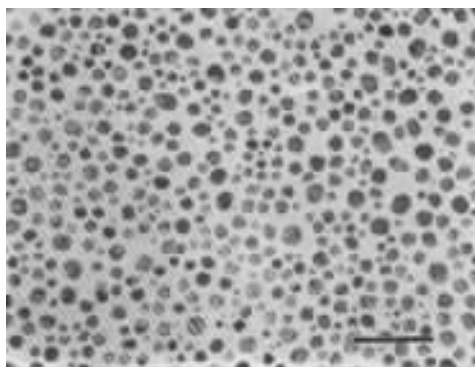


图 猿- 怨 猿 等规聚苯乙烯单链单晶体的电镜照片(标尺长 员园⁻⁵ 灶皂)

圆0 世纪 怨0 年代,我国卜海山等学者系统研究了等规聚苯乙烯、聚环氧乙烷、顺式 员源- 聚丁二烯、反式 员源- 聚丁二烯和聚偏氟乙烯等的单链单晶。图 猿- 怨 苑 给出了等规聚苯乙烯(酝_灶 越 员园⁴ 源 灶)在 源⁴ 运等温结晶 猿 皂 的电镜照片。可以看到,各晶粒具有多面体规则外形,线尺寸为 员0~ 源0 灶皂。假设每个晶粒是一个高分子的单晶体,则根据各晶粒的体积和单晶体的理论密度可估算其分子量,根据晶粒尺寸的分布可估算试样的分子量分布。结果与用凝胶渗透色谱法测定的该试样的分子量分布基本符合。

单链单晶体的研究对弄清高分子晶体内分子链是否能近邻折叠以及高分子的结晶过程具有重要意义。同时,由于单链单晶体特别耐电子辐射,为利用高分辨电镜技术深入研究高分子晶体结构提供了可能性。

1957年,魏德等人将分子量为 10^5 的非晶态聚氯代苯乙烯溶解于苯(溶液浓度为 $0.5\text{g}/100\text{ml}$)加入沉淀剂,得到沉淀物,用电镜观察到直径为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 的圆形粒子。20世纪70年代我国钱人元等学者从极稀溶液的喷雾法得到了直径为 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 的微球状无规立构聚苯乙烯单链玻璃和无规立构聚甲基丙烯酸甲酯的单链玻璃,也用微乳液聚合法得到了微球状无规立构聚苯乙烯单链玻璃,系统研究了单链玻璃的密度、分子链的构象和力学行为,并在它们玻璃化转变温度以上用原子力显微镜研究了单链的高弹形变。

(带★号者为作业题 带※者为讨论题 其他为思考题)

员 分子晶体、原子晶体和离子晶体 圆 立方、六方、四方、菱方、正交、单斜和三斜晶系；
 猿 单晶、多晶和同素异晶性(同质多晶性) 源 折叠链晶片和伸直链晶体 缘 球晶、串晶和纤维状晶体 远 结晶度、晶片厚度和长周期 苑 阿芙拉密指数 愿 溶致液晶和热致液晶 怨 向列型、近晶型和胆甾型液晶 员园 向错与向错强度 员员 主链型、侧链型和主侧链型液晶高分子；
 员圆 单轴取向、双轴取向、取向函数和双折射度 员猿 熔点和玻璃化转变温度 员源 混溶性与相容性 员缘 增容剂 员远 细胞相结构。

球晶、串晶和伸直链晶体分别在什么条件下形成？

摇★缘写出下列高聚物的结构单元,并估计它们有无结晶能力。

员 聚四氟乙烯 圆 聚甲醛 猿 聚碳酸酯 源 尼龙 缘 聚对苯二甲酸乙二醇酯 远 轻度交联天然橡胶 苑 已固化酚醛塑料 愿 聚三氟氯乙烯 怨 无规立构聚甲基丙烯酸甲酯 员园 全同立构聚丙烯 员员 间同立构聚氯乙烯 员圆 支化聚乙烯。

※如何制备和标定密度梯度管？

摇★ 摆在密度范围如图猿-怨愿所示的密度梯度管内,有聚乙烯(猿园)、全同立构聚丙烯(猿员)、全同立构聚苯乙烯(猿员)和尼龙(猿员)四块试样分别静止地悬浮在所示高度上,计算各试样的结晶度。

★愿设计一个具体的实验方案,使所得试样在正交偏光显微镜下呈图猿怨所示的形貌:小球晶基体中嵌有若干个大球晶。实验用高聚物:全同立构聚丙烯。

摇★忽用模压成型法制得一块缘皂伊缘皂伊员皂的全同立构聚丁烯 原员试样(制备方法 将颗粒状原料置于模具中加热熔化,压制成型,然后迅速冷却,脱模取出试样)。试估计该试样

在厚度方向上的密度(早猿猿)分布和球晶直径分布,并说明理由。

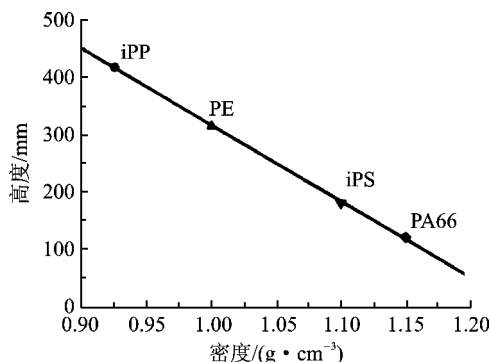


图 猿- 怨 猿 习题 苑 用图

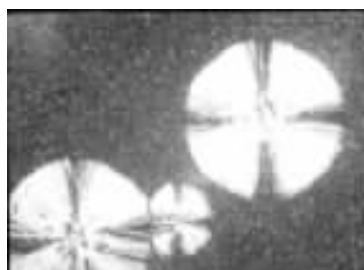


图 猿- 怨 猿 习题 愿 用图

问 援 为什么天然橡胶在室温下是柔软而富有弹性的高弹体,但当拉伸比(λ)较大时其模量会急剧增加而失去高弹性?

摇 ★ 员 援 写出下列塑料的最高使用温度(指出是 栽 还是 栽 即可)?

员 无规立构聚氯乙烯 圆 间同立构聚氯乙烯 猿 无规立构聚甲基丙烯酸甲酯 源 聚四氟乙烯 缘 聚乙烯 远 全同立构聚丙烯 苑 聚甲醛 愿 聚对苯二甲酸丁二醇酯 怨 尼龙 远 聚对苯二甲酰对苯二胺。

摇 ★ 员 援 将三片 员 精 伊 员 精 的全同立构聚丙烯薄膜分别置于载玻片与盖玻片之间,放在热台上加热到 圆 园 益,然后将它们分别投入液氮、置于室温铜板上和在 员 园 益热台上恒温处理。估计这三片试样在正交偏光显微镜下所显示的形貌和 怨 怨 曲线的差别,说明导致所述差别的原因。

摇 ※ 员 援 将两片 员 精 伊 员 精 的全同立构聚丙烯薄膜分别置于载玻片与盖玻片之间。将其中一片试样在 圆 园 益的热台上恒温处理 员 园 皂 皂,然后转移到 员 园 益的热台上处理 缘 皂 皂。将另一片试样在 员 园 益的热台上处理到试样刚见透明便立即转移到 员 园 益的热台上处理 缘 皂 皂。这两片试样的结晶度是否相同?为什么?

问 援 已知聚丙烯的晶胞密度为 园 猿 怨 早 猿 猿,完全非晶态时的密度为 园 愿 源 早 猿 猿。现有一种等规聚丙烯试样,用膨胀计测得其 员 园 皂 皂溶体在 员 园 益等温结晶过程中体积随时间的变化如下:

贼 皂 皂	猿 园 园	源 园 园	苑 园 园	员 园 园	圆 园 园
灾 皂 皂	怨 怨 怨 怨 怨	怨 怨 怨 怨 怨	怨 怨 怨 怨 怨	怨 怨 怨 怨 怨	怨 怨 怨 怨 怨

试计算该试样的结晶速率常数 k 和阿芙拉密指数 n 并说明 n 的物理意义。

题 列举几种测定结晶度的常用方法和原理以及表征高聚物结晶速率的方法？

题 画出部分结晶高聚物的比容-温度曲线, 标出特征温度。当升温速率提高时, 曲线如何变化？

题 均聚物 M 的熔点为 T_m , 重复结构单元的熔融焓为 ΔH_u 。如果在结晶的 M 无规共聚物中, 单体 N 不能进入晶格, 试预测单体 N 的摩尔含量为 x 时 M 共聚物的熔点。

题 高聚物的取向态是否是热力学稳定状态？

题 普通有机玻璃在常温下基本上属脆性材料, 当它受冲击作用时, 会像无机玻璃一样大面积破裂, 而双轴拉伸定向有机玻璃座舱盖受到冲击时, 有可能只出现局部破坏(如穿孔)。试从普通有机玻璃和双轴拉伸定向有机玻璃凝聚态结构上的差别来分析它们冲击韧性不同的原因。

题 将尼龙 6 聚对苯二甲酸丁二醇酯(M_n)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(M_n)注射成型为如图 1-10 所示的长条试样(成型中, 模具温度均为 40°C), 发现各试样都有一层透明度较高的表皮层。试分析为什么？

题 将无规立构聚苯乙烯(M_n , M_w)和等规立构聚丙烯(M_n , M_w)分别注射成型为如图 1-10 所示的长条试样(成型中, 模具温度均为 40°C)。试分析两种试样皮-芯结构上的异同点, 阐明原因并设计必要的实验证明你的分析。

题 将高密度聚乙烯(M_n , M_w)注射成型为如图 1-10 所示的长条试样, 分析试样内密度、取向度和熔点沿厚度方向的变化。

题 为什么以中心浇口注塑成型的圆片容易出现荷叶状翘曲？

题 已知航空有机玻璃的韧性不能满足高性能战斗机座舱玻璃的要求, 是否可以通过与橡胶共混来改进其韧性？为什么？

题 列举几种测定高聚物取向度的常用方法和原理。

题 用声波传播法测得拉伸聚酯纤维中分子链相对于纤维轴向的平均取向角为 45° , 试求该试样的取向函数 S ？

题 将两根聚丙烯丝拉伸至相同的拉伸比, 分别用冰水和 40°C 热水冷却, 然后分别加热到 100°C , 问哪一根丝的收缩率大？为什么？

题 说明液晶高分子链结构的基本特征。

题 在正交偏光显微镜下液晶试样的黑刷子与球晶试样的黑十字消光图有什么区别？

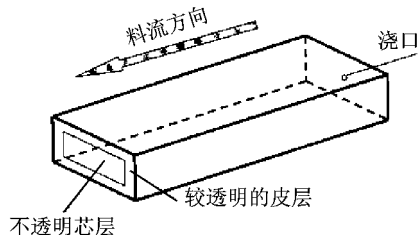


图 1-10 习题 1-10、1-11 用图

猿 援 画出向列型溶致液晶高聚物-溶剂体系的粘度-浓度和粘度-温度的关系曲线 ,并作扼要解释。

猿 援 为什么热塑弹体在使用温度范围内类似于硫化橡胶 ,却又能像热塑性材料那样反复加工 ?

猿 援 研究高分子单链凝聚态的意义何在 ?

第 9 章 高分子热运动特点及高聚物力学状态

低分子物质的非晶态包括玻璃态和液态。高聚物的非晶态包括玻璃态、高弹态和粘流态(液态)。其中,高弹态是高聚物区别于低分子物质最重要的一个力学状态。该力学状态的出现源自高分子热运动中存在一个小分子热运动中不存在的运动单元——链段。

9.1 高分子热运动的特点

与小分子的热运动相比,高分子的热运动有如下几个特点。

9.1.1 热运动单元的多重性

高分子的热运动单元按尺寸的递减,有整链、链段、链节和侧基等。通常把整链的热运动称为布朗运动,把链段和更小单元的热运动称为微布朗运动。其中,链段这个运动单元是长而柔的高分子链所特有的。如第 8 章所述,高分子链因具有柔性,可以在重心不变的前提下部分相对于另一部分运动。从统计意义上考虑,链段是高分子链上可以独立运动的最小单元。它小于整个分子链,但大于结构单元,通常包含数个至数十个结构单元,取决于高分子链的柔性大小。分子链越柔软,链段就越短。对于由许多个高分子组成的聚集体,不论在同一分子链上或不同分子链上,链段长度都有一个分布,因为分子链各部分在任一时刻所受到的近程和远程相互作用都不会一致。因此,严格说来,链段本身也具有多重性。

9.1.2 热运动强烈的时间依赖性——宽的松弛时间谱

在外场作用下,体系将从一种平衡状态通过分子运动过渡到与外场相适应的新的平衡状态,这个过程称为松弛过程。完成这个过程的速度用松弛时间表征。松弛时间可用实验方法测定。例如,在一恒定温度下,用力将一根橡皮条拉长 ΔL (见图 9-1)。除去外力后,橡皮条不会立即回缩到原长,而将随时间逐渐缩短,如图 9-1 所示。在回缩过程的任一时刻,橡皮条的剩余伸长量 ΔL_t 与起始伸长量 ΔL_0 的关系为

$$\Delta L_t = \Delta L_0 e^{-t/\tau} \quad (9-1)$$

式中 τ 为松弛时间。由式(9-1)可见,当 $t = \tau$ 时, $\Delta L_t = \Delta L_0 e^{-1} \approx 0.37 \Delta L_0$, 即松弛时间 τ 是剩余伸长量达到起始伸长量 ΔL_0 所需的时间;或者说, τ 是伸长量已回缩了 $(1 - e^{-1}) \Delta L_0$ 还剩下 $e^{-1} \Delta L_0$ 未完成所需要的时间。

作为一般规律,体系任何物理性质的松弛过程都可以表达为

$$\Delta L_t = \Delta L_0 e^{-t/\tau} \quad (9-2)$$

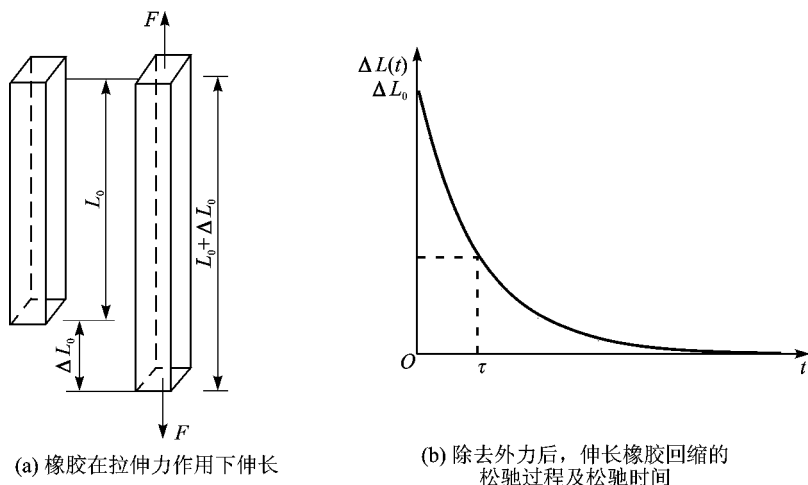


图 源-1 橡胶的伸长与回缩

式中 ΔL_0 是体系某一物理量的起始平衡值与终止平衡值之差; $\Delta L(t)$ 是该物理量在 t 时刻的值与终止平衡值之差。松弛时间则定义为 $\Delta L(t) = \Delta L_0 / e$ 的时间。

体系宏观松弛过程的松弛时间 τ 取决于体系内微观分子热运动的松弛时间, 而观察时间 t 由观察者决定。观察者能否观察到松弛过程, 取决于 τ 与 t 的相对大小。由式(源-1)可见, 当 $\tau \ll t$ 时, $\Delta L(t) \approx \Delta L_0$, 说明松弛过程进行得极快, 在观察时间内松弛过程业已结束, 观察者仅观察到终止平衡态; 当 $\tau \gg t$ 时, $\Delta L(t) \approx \Delta L_0$, 说明松弛过程进行得极慢, 在观察时间内松弛过程几乎尚未进行, 观察者仅观察到起始平衡态; 只有当 $\tau \approx t$ 时, 观察者才能观察到松弛过程中物理量随时间的渐变过程。

分子热运动松弛时间的长短取决于分子结构以及所处的温度和外力等环境条件, 一般表达式为

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta E}{RT} \right) \exp \left(\frac{\gamma \sigma}{\sigma_0} \right) \quad (\text{源-2})$$

式中 ΔE 为分子运动活化能, 取决于运动单元之间的相互作用; T 为热力学温度; σ 为应力; σ_0 为摩尔气体常数; τ_0 为常数; γ 为系数。应力很小时, 式(源-2)简化为

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (\text{源-3})$$

在其他条件相同时, 分子运动单元越小, 则分子间的相互作用越小, 热运动所需克服的位垒, 即所需的活化能越低, 因而松弛时间越短。温度相同时, 小分子物质中各分子热运动的松弛时间基本相同。高聚物则不然, 尺寸相差悬殊的各重热运动单元, 松弛时间差别很大。短者约为 10^{-12} s, 长者以秒、分、小时、日、周、月和年计, 即具有一个很宽的松弛时间谱。因此, 相对于实验中常用的观察时间 t 总会有些运动单元的 $\tau \ll t$ 有些运动单元的 $\tau \approx t$ 有些运动单元的 $\tau \gg t$

这时, 观察者所观察到的高聚物物理性能的变化, 主要是那些 $\tau \approx t$ 的运动单元的贡献。另一方面, 随观察时间的延长, 由小到大的各重运动单元的运动将相继在宏观性能上反映出来, 使观察者观察到高聚物的物理性能随时间不断变化, 很难达到新的平衡态。

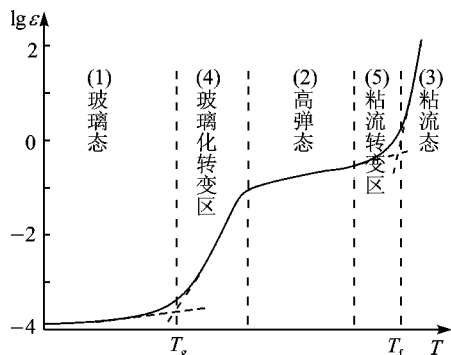
热运动强烈的温度依赖性

由式(9-10)或式(9-11)可以看到, 热运动单元的松弛时间对温度的依赖性取决于 ΔE 。运动单元越大, 则它们之间的相互作用能越大, ΔE 越高, 从而 τ 对 T 的依赖性越强烈。在高分子的各种运动单元中, 链段和整链都是比较小的运动单元, 它们的 τ 对 T 非常敏感, 随温度的升高迅速减小。因此, 在一定的观察时间内, 由小到大的各重运动单元的松弛时间将在不同的温度范围内陆续达到与观察时间同一数量级, 并相继在宏观性能上表现出来。

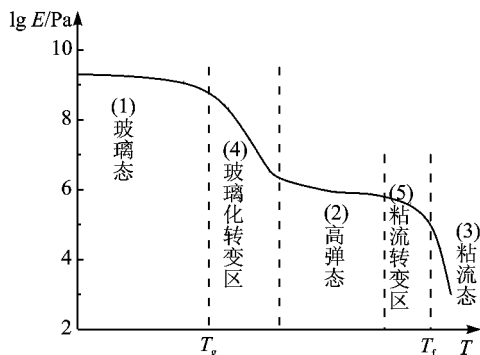
非晶态高聚物的力学状态

非晶态线形高聚物

在一块非晶态线形高聚物试样上施以恒定应力, 同时等速升温, 测定试样的应变随温度的变化, 可以得到如图 9-10(a) 所示的应变-温度曲线, 与之对应的弹性模量-温度曲线如图 9-10(b) 所示。



(a) 应变-温度曲线



(b) 弹性模量-温度曲线

图 9-10 非晶态线形高聚物

从图 9-10 可见, 整个曲线分为五个区域, 各区域的特点如下:

区域(1) 高聚物的弹性应变很小, 弹性模量为 $10^{10} \sim 10^{11}$ Pa, 类似于刚硬的玻璃体。这一力学状态称为玻璃态。

区域(2) 高聚物为柔软而富有弹性的固体, 弹性模量约为 $10^8 \sim 10^9$ Pa, 弹性应变可高达原长的数倍。这一力学状态称为高弹态。

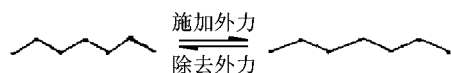
区域(猢)摇高聚物像粘性液体一样可以流动。这一力学状态称为粘流态。

区域(源)摇高聚物玻璃态与高弹态之间的转变区,称为玻璃化转变区,对应的转变温度(通常用图源-圆獭中所示的切线法求得)为玻璃化转变温度,用栽表示。在该转变区,高聚物的模量变化猿~源个数量级。

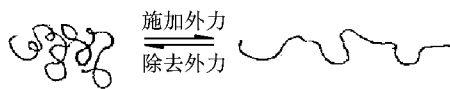
区域(缘)摇高聚物高弹态与粘流态之间的转变区,称为粘流转变区,对应的转变温度称为流动温度,用栽表示。在该转变区,高聚物表现为橡胶状粘流态。观察时间较短时,类似橡胶,观察时间较长时,表现出流动。

由此可见,非晶态线形高聚物在不同的温度范围内表现出三种典型的力学状态:栽时,为玻璃态;栽~栽时,为高弹态;栽~栽时,为粘流态。非晶态线形高聚物随温度变化所出现的三种力学状态是高分子热运动单元相继被活化的结果。

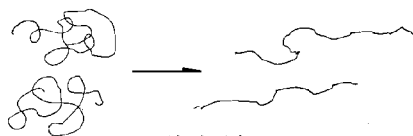
当栽时,分子的热运动能量很低,不足以克服主链单键内旋转位垒,链段和整链运动均被冻结。或者说,链段和整链运动的松弛时间都远大于力的作用时间,以致宏观上测量不出链段和整链运动对应变的贡献。这时,对外力作出响应的主要是键长键角的变化(见图源-猿(獭)和比链段更小的运动单元,如链节、侧基的局部运动等,表现出弹性模量高而形变小的普弹性。



(a) 普弹形变



(b) 高弹形变



(c) 流动形变

图源-猿 摇高聚物形变的分子运动机理

随温度的升高,分子热运动能量增加。当栽时,虽然分子热运动能量已足以克服主链单键内旋转位垒,从而链段运动变得自由,但还不足以克服高分子与高分子之间的内摩擦力(包括分子链间的缠结)以引起整个分子链重心的迁移。这时,对外力作出响应的主要是分子链构象的变化。例如,在拉伸力作用下,卷曲的高分子链通过链段运动转变为沿外力方向伸展的构象,外力除去后,伸展的构象又自发地回复到卷曲状态(见图源-猿(獭)表现为弹性模量低而弹性应变大的高弹性。在栽与栽之间,高聚物的模量随温度变化不大,称为高弹平台区。

当栽时,分子热运动能量很高,不仅链段能自由运动,而且高分子链间的凝聚缠结开始解开,分子整链的运动能表现出来。这时,在外力作用下,高分子链的重心在外力方向上发生相对迁移(如图源-猿(獭所示),产生不可回复的塑性流动变形。

高聚物的玻璃化转变温度主要取决于分子链的柔性。分子链柔性越大,则栽越低。对于分子量足够大的高聚物来说,栽基本上与分子量无关。但非晶态高聚物的流动温度栽随分子量的增加而提高。所以,高聚物的分子量越大,高弹平台区就越宽。

以上讨论也适用于支化高聚物。

玻璃化转变温度远高于室温的非晶态线形或支化高聚物是热塑性塑料。它们在常温下处于玻璃态,最高使用温度为 T_g 。这种塑料,利用其粘流态加工(如注塑成型、挤出成型及吹塑成型等)时,熔体温度要超过 T_m ,模具温度应低于 T_g ;以高弹态成型(如真空吸塑成型)时,成型温度在 T_g 与 T_m 之间。未硫化橡胶是玻璃化转变温度远低于室温的线形高聚物, T_g 是它们与各种配合剂(如硫化剂、填料等)混合和加工成型的最低温度。

9.2.2 部分结晶高聚物

部分结晶高聚物是两相体系:一相是晶相,另一相是非晶相。当温度升高时,晶相将在熔点 T_m 发生晶态 $\rightarrow$ 非晶态的相转变,非晶相将在 T_g 发生玻璃态 $\rightarrow$ 高弹态的转变, T_g 跃 T_m 。结晶性高聚物如果因条件不合适而不结晶,则与上述非晶态线形高聚物一样,有 T_g 和 T_m 两个转变温度。对于分子量足够大的部分结晶高聚物来说, T_g 和 T_m 基本上都与分子量无关,但 T_g (因条件不合适而未结晶或熔化后处于非晶态时)却随分子量的增加而提高。因此,部分结晶高聚物的弹性模量-温度曲线如图 9-9 所示。

当 $T_g \approx T_m$ (约 T_g) 时,部分结晶高聚物的晶相和非晶相分别处于晶态和玻璃态,材料的弹性模量高而弹性应变很小。在 T_g 附近,非晶相发生玻璃态 $\rightarrow$ 高弹态的转变,模量跌落几个数量级,但晶相仍处于晶态,模量基本保持不变,因此整个体系的弹性模量只发生一定程度的跌落。跌落的程度取决于结晶度。结晶度越高,非晶相所占的比例越小,则模量的跌落越少。

当 $T_g \approx T_m$ 时,晶相与非晶相分别处于晶态和高弹态。当 $T_g \approx T_m$ 时,晶相转变为非晶态,整个体系变为非晶态均相体系。这时的非晶态可能是高弹态,也可能是粘流态,与高聚物

的分子量有关。如果高聚物的分子量较小,以至于其不结晶时的 T_g 低于其晶相的 T_m ,则该高聚物在 T_m 以上将处于粘流态(如图 9-9 中曲线 1 所示);反之,如果高聚物的分子量很大,以致其不结晶时的 T_g 高于其晶相的 T_m ,则该高聚物在 T_m 以上将处于高弹态,只有继续升温,直到 T_g 时,才转变为粘流态(如图 9-9 中曲线 2 所示)。

熔点高于室温的部分结晶高聚物可作塑料或纤维使用,使用温度上限为 T_m 。对于 $T_g \approx T_m$ 的部分结晶高聚物,以流动态进行加工成形时,熔体温度应超过 T_m ,模具温度应低于 T_g 。对于 $T_g \approx T_m$ 的部分结晶高聚物,熔体温度应超过 T_m ,模具温度应低于 T_g 。 T_g 的高低决定部分结

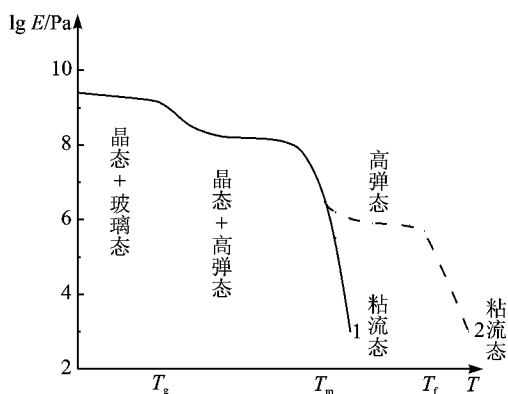


图 9-9 部分结晶高聚物的弹性模量-温度曲线

员—分子量较小, 圆—分子量很大。

晶高聚物在使用条件下的刚度和韧性： T_g 低于室温者，在常温下犹如橡胶增韧塑料，既有一定的刚度，又有良好的韧性，如聚乙烯、聚丙烯等； T_g 高于室温者，在常温下具有良好的刚度，如聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二醇酯等。

鉴于高聚物的熔点与分子量基本无关，而提高分子量又会大大增加粘流态的粘度，造成加工上的困难，所以通常将结晶性高聚物的分子量控制到使其晶相的熔点高于它不结晶时的流动温度，即 $T_g < T_m$ 。因此，除少数有特殊要求的高聚物（如分子量超过 50 万的超高分子量聚乙烯）外，大多数常用结晶高聚物在熔点以上都处于粘流态。

源 缘 摇 交 联 高 聚 物

大多数交联高聚物都是非晶态高聚物，特别是当交联密度较高时。

在交联高聚物中，分子链之间以化学键联结起来，不可能实现分子链之间的相对迁移，因而不可能出现粘流态。

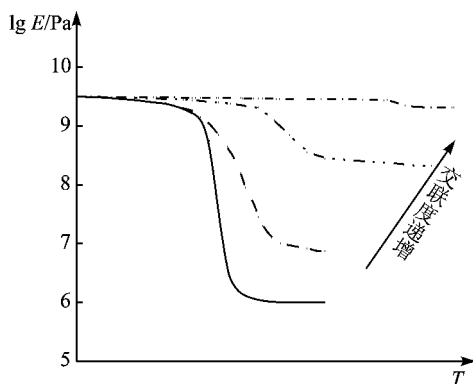


图 2-1 交联高聚物的弹性模量-温度曲线

交联高聚物的典型模量-温度曲线如图 2-1 所示。交联密度较低时，相邻交联点之间的分子链比较长，在一定条件下，其中的链段仍能较自由地运动。这种交联高聚物在不同温度范围内可呈现两种力学状态：玻璃态和高弹态。硫化橡胶就是一个典型实例。交联密度增加时（例如增加硫化剂或固化剂用量），相邻交联点之间的链长缩短，链的柔性减小，玻璃化转变温度随之提高；同时，高弹模量也随之增加，因此在玻璃化转变区，模量的变化减小。一些交联密度很高的高聚物，如热固性塑料，玻璃化转变温度很高，玻璃化转变区的模量变化不足半个数量级。

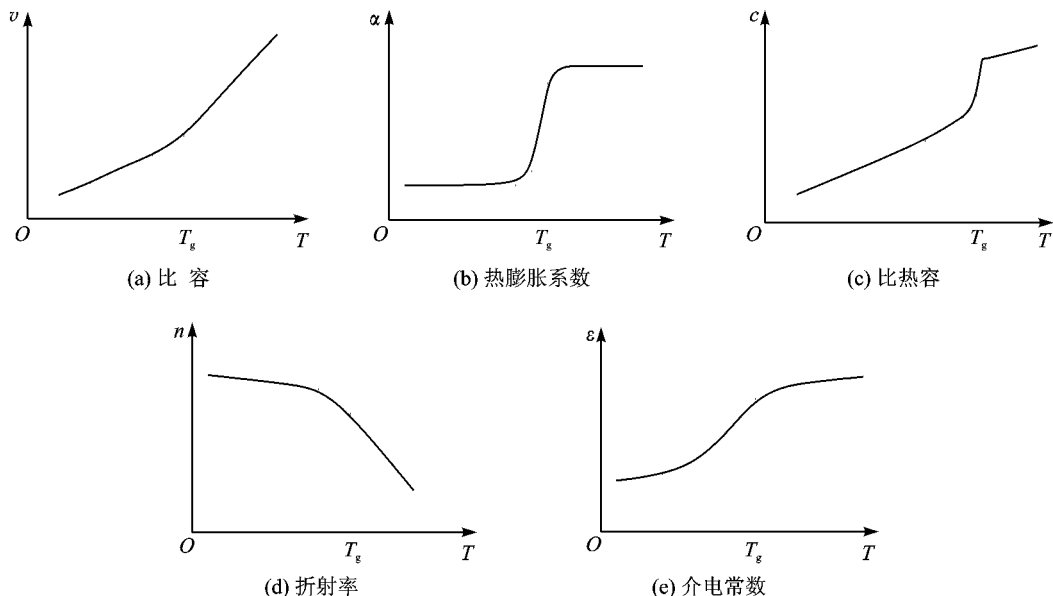
不论硫化橡胶还是热固性塑料，都属交联高聚物。不过，硫化橡胶由柔性线形高分子链经轻度交联形成，其 T_g 远远低于室温，在常温下处于高弹态， T_g 是其使用温度的下限值；而热固性塑料的交联密度很高， T_g 远远高于室温，在常温下处于玻璃态， T_g 是其使用温度的上限值。

源 缘 摇 玻 璃 化 转 变

著名高分子物理学家 卡罗瑟斯认为，玻璃化转变温度也许是确定现有非晶态高聚物应用性最重要的一个参数。因此，了解玻璃化转变的特点及其影响因素是非常重要的。

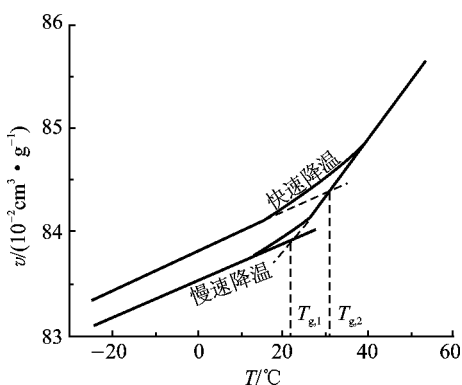
源 4-1 玻璃化转变现象与特点

玻璃化转变是非晶态高聚物(包括部分结晶高聚物中的非晶相)发生玻璃态 $\rightleftharpoons$ 高弹态的转变,其分子运动本质是链段运动发生“冻结” $\rightleftharpoons$ “自由”的转变。在玻璃化转变区,高聚物的一切物理性质都发生急剧甚至不连续的变化。除前面已提到的模量发生猿~源个数量级的变化外,高聚物的比容、热膨胀系数 α 、比热容 c_p 、折射率 n 和介电系数 ε 等物理性能的变化如图源-远所示。



图源-远 玻璃化转变区高聚物物理性能的变化

在热力学上,玻璃化转变不同于熔化。熔化属一级相转变,因为在相变点(栽),体系的自由能对温度或压力的一阶导数,如体积(比容)、熵和焓等,都发生不连续的突变。而在玻璃化转变区,体积、熵及焓等性质的变化是连续的,但与自由能对温度或压力的二阶导数,如热膨胀系数、比热容和压缩系数等,发生不连续的变化,因此在早期文献中也把玻璃化转变称为二级相转变,把栽看做二级相变点。一级相变通常发生在园~益这样狭窄的温度范围内,而玻璃化转变区一般宽达员~圆益,且玻璃化转变区还明显地依赖于实验条件,如升降速率、频率、所受的应力、流体静压力及力的作用



图源-苑 升降速率对聚醋酸乙烯酯₁₂₇玻璃化转变温度的影响

时间等,这种现象称为玻璃化转变的松弛特性。以降温速率的影响为例,如图 源-苑所示,降温速率越快,测得的 T_g 越高(栽跃栽)。

源-苑 玻璃化转变理论

目前解释高聚物玻璃化转变现象的理论有自由体积理论、热力学理论及动力学理论等。下面重点介绍自由体积理论的概要。

源-苑-1 自由体积理论概述

早在 员怨远年 栽德早等就提出了液体的空穴理论,认为在液体中除存在分子外,还有未被分子占据的空穴,液体分子的迁移正是通过与这些空穴相继交换位置来实现的。这些未被分子占据的空穴总称为自由体积。液体中的自由体积分数随温度的降低而减小。

应用自由体积模型,可以对非晶态高聚物玻璃化转变区热膨胀系数随温度的变化(见图 源-远(遵))进行解释。在 栽_早 时,高聚物的热膨胀机理是随温度升高,原子振动加剧,原子间相互作用减弱,从而原子间距增大;但自由体积不变,因为链段运动被“冻结”,不可能通过链段运动将自由体积从外界导入高聚物。而在 栽_跃 时,即在高弹态和粘流态时,因链段运动自由,能将自由体积从外界导入高聚物,这时,热膨胀机理包括两部分:一部分是原子间距增大,另一部分是自由体积增大。所以,在玻璃化转变温度以上,高聚物的热膨胀系数 $\alpha_{则}$ 比玻璃态时的热膨胀系数 $\alpha_{早}$ 大(一般 $\alpha_{则}$ 是 $\alpha_{早}$ 的 圆~猿倍)。

自由体积理论认为,所有高聚物在 栽_早 都具有相同的自由体积分数 $\varphi_{早}$,称为等自由体积状态。但对于 $\varphi_{早}$ 的问题,不同的研究者得到不同的结果,因为他们对自由体积的定义不同。

员缘年 云德和 云德提出的玻璃化转变自由体积理论如图 源-愿所示:设 栽_早 时,一定质量高聚物玻璃中分子占据的体积为 $V_{早}$,自由体积为 $V_{早}$,该玻璃的总体积为 $V_{早}$ 。温度升到 栽_早 时,体积膨胀到 $V_{早}$,自由体积分数 $\varphi_{早}$ 为

$$\varphi_{早} = \frac{V_{早} - V_{早}}{V_{早}} \quad (\text{源-缘})$$

温度升到 栽_早 以上的任何温度 栽_早 时,体积膨胀到 $V_{早}$,自由体积分数 $\varphi_{早}$ 为

$$\varphi_{早} = \frac{V_{早} - V_{早}}{V_{早}} \quad (\text{源-远})$$

式中 $\alpha_{早}$ 称为自由体积膨胀系数。

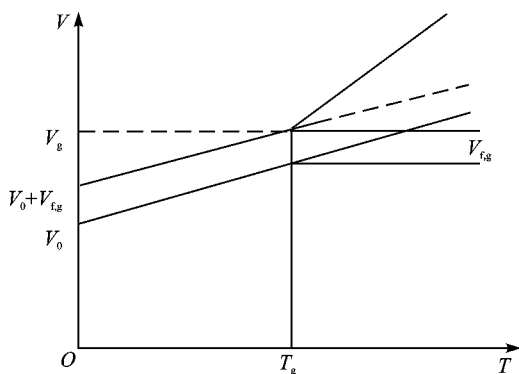
宰德和 云德按上述 云德和 云德定义的自由体积,从高聚物的粘度对自由体积的依赖关系出发,推得 $\varphi_{早}$ 与 T_g 的关系(详见 怨节)。

另一方面,云德和 月德把高弹态的比容-温度曲线外推到 园_早 的截距 $V_{早}$ 定义为分子占

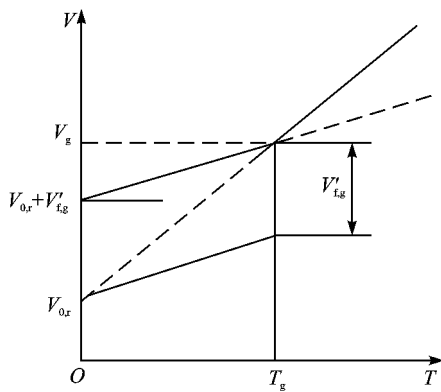
据的体积(见图 源- 怨),所以 栽越栽时,分子占据的体积为 灾垣灾栽,总体积为 灾越灾垣
 $\alpha_{\text{则}} \alpha_{\text{早}} \text{灾栽}$,自由体积分数 $\varphi_{\text{枣早}}$ 为

$$\varphi_{\text{枣早}} = \frac{\text{灾越} - (\alpha_{\text{则}} \alpha_{\text{早}} \text{灾栽})}{\text{灾越} + \alpha_{\text{枣}} \text{灾栽}} \quad (\text{源- 苑})$$

各种高聚物的 $\alpha_{\text{则}} \alpha_{\text{早}}$ 和 栽都能由实验测定,代入式(源- 苑)即可求得 $\alpha_{\text{枣}}$ 和 $\varphi_{\text{枣早}}$ 。由此法得到大
 多数高聚物的 $\varphi_{\text{枣早}}$ 都在 园援园左右(见表 源- 员)。



图源-愿瑶云礻五侧增的自由体积定义法



图源 怨瑶杂蚤藻藻燥燥藻的自由体积定义法

表 1 几种高聚物的 α 和 φ

高聚物	栽 _早 ·运 _早	α _早 ·栽 _早 ·运 _早	α _则 ·栽 _早 ·运 _早	α _寒 ·栽 _早 ·运 _早	φ _寒
聚乙烯	猿猿	猿猿	猿猿猿	猿猿	猿猿猿
聚二甲硅氧烷	猿	—	猿猿猿	猿猿	猿猿猿
聚四氟乙烯	猿	猿猿	猿猿	猿猿	猿猿猿
聚丁二烯	猿猿	—	猿猿	猿猿	猿猿猿
聚异丁烯	猿猿	—	猿猿猿	猿猿	猿猿猿
天然橡胶	猿猿	—	猿猿猿	猿猿	猿猿猿
聚氨酯	猿猿	—	猿猿	猿猿	猿猿猿
聚偏氯乙烯	猿猿	—	猿猿	猿猿	猿猿猿
聚丙烯酸甲酯	猿猿	—	猿猿	猿猿	猿猿猿
聚醋酸乙烯酯	猿猿	猿猿	猿猿猿	猿猿	猿猿猿
聚源-甲基戊烯-员	猿猿	猿猿	猿猿猿	猿猿猿	猿猿猿
聚氯乙烯	猿猿	猿猿	猿猿	猿猿	猿猿猿
聚苯乙烯	猿猿	猿猿	猿猿	猿猿	猿猿猿
聚甲基丙烯酸甲酯	猿猿	猿猿	猿猿	猿猿	猿猿猿

式(源-远)和式(源-苑)的推导见源-苑节。

已知大多数小分子液体的自由体积分数约为 $\frac{1}{4}$, 因此认为高聚物玻璃化转变时自由体积分数为 $\frac{1}{4}$ 是一个可接受的数值。

此外, 周培和 杨刚^[2]得到 $\varphi_{\text{临界}}$ 随 ΔT 以及 酞菁酐^{酞菁酐} 得到 $\varphi_{\text{临界}}$ 随 ΔT 变化。尽管各学者得到的 $\varphi_{\text{临界}}$ 值有所不同, 但一致认为, 非晶态高聚物在自由体积分数达到临界值时发生玻璃化转变, 在玻璃化转变温度以下, 即在玻璃态, 自由体积不变。

9.1 热力学理论

热力学理论认为,非晶态物质内分子的构象熵随温度下降而减小,当达到二级相转变温度时,只存在一种构象,因而构象熵为零。温度继续下降时,构象熵不再变化。构象熵为零对应的温度用 T_g 表示,称为二级相变温度(见图 9-1)。

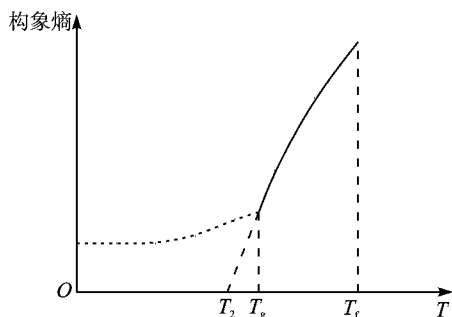


图 9-1 非晶态物质构象熵-温度关系示意图

对于非晶态高聚物,高分子链的构象重排需要一定的时间。随温度下降,分子运动能力越来越弱,构象重排所需的时间越来越长。若要使所有分子链都转变成最低能态的构象,需要无限长时间,这在实验上无法实现。因此得不到真正的二级相变温度。估计 T_g 比目前常

用实验方法测得的玻璃化转变温度 T_g 约低 10%。

9.2 动力学理论

动力学理论认为,玻璃化转变是一个松弛过程。

图 9-2 给出了一种非晶态高聚物的等温体积收缩曲线。体积用膨胀计法测量。每一条曲线的测定过程如下:首先将该高聚物试样置于远高于其 T_g 的温度下达到平衡,然后迅速淬

火到预设温度,测定试样体积随时间的变化(减小),直至达到该温度下的平衡体积值 V_∞ 为止。设试样在预设温度下初始时刻和任一时刻的体积分别为 V_0 和 V_t ,则根据松弛时间 τ 的定义(见式(9-1)),各温度下

体积收缩的松弛时间为 $\tau = \frac{V_0 - V_t}{\frac{dV}{dt}}$ 。越靠近 T_g , 松弛时间越长。

图 9-2 中水平线与各曲线交点所对应的时间。显然,温度越低,松弛时间越长。

在通常实验条件下,观察时间为有限值。具体的观察时间取决于实验条件,例如升温速率。升温速率的提高,意味着观察时间缩短。

用上述体积松弛过程很容易解释图 9-3 中所示的玻璃化转变温度随降温速率增加(即观察时间缩短)而提高的现象。当高聚物从粘流态或高弹态降温时,其体积的收缩须通过分子链构象的重排来实现。在高于 T_g 的温度下,高聚物中的自由体积较大,链段运动自由,分子链

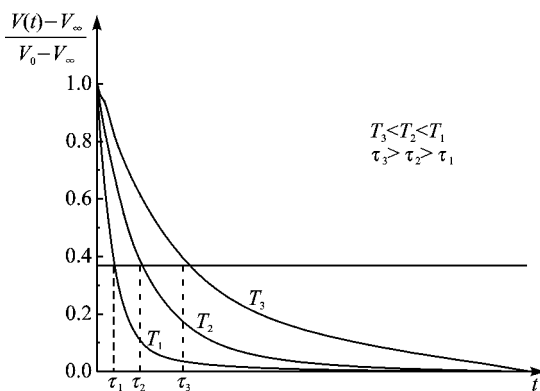


图 9-2 非晶态高聚物等温体积收缩曲线

构象的重排瞬间即可完成,因此能迅速达到相应温度下的平衡比容值。但是随温度下降,自由体积减小,链段运动的松弛时间按指数规律延长,构象重排速率相应降低。当构象重排速率与降温速率达到同一数量级时,高聚物在有限观察时间内达不到相应温度下的平衡比容值,因此所测得的比容值偏高。温度越低,正偏差越大,比容-温度曲线出现转折。转折点所对应的温度就是该降温速率下的 T_g 。显然,降温速率越快,观察时间越短,则由于高聚物的体积收缩将在较高的温度下就达不到平衡值,即比容-温度曲线在较高的温度下就出现转折,所测得的玻璃化转变温度也就更高。

由以上讨论可以看到,尽管自由体积理论认为非晶态高聚物在 T_g 具有一定的自由体积分数,但实际上,由于非晶态塑料在加工成型中所经历的冷却速率一般都较高,制件中总是包含着“过剩”的自由体积。随时间的推移,制件逐渐向平衡体积过渡,由此导致其一系列物理力学性能发生变化。这种现象称为物理老化。

源 猿 猿 影响玻璃化转变温度的因素

如式(源 猿)所示,分子热运动单元运动的松弛时间为

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta F^*}{RT}$$

式中 σ 是应力; T 是热力学温度; ΔF^* 是运动单元的运动活化能。玻璃化转变涉及的是链段运动由“冻结”→“自由”的转变,因此式中 ΔF^* 对应于链段运动(通过内旋转)活化能。孤立高分子链中链段运动的 ΔF^* 取决于分子链内近程与远程的相互作用,作用能的大小取决于分子链的结构。在由许多高分子链构成的凝聚体中, ΔF^* 还与分子间的相互作用和自由体积分数有关。分子内和分子间的作用能及自由体积分数又与温度、压力(流体静压力)等外界条件有关。

源 猿 源 结构因素

大量实验证明,非晶态高聚物的 T_g 主要取决于高分子链的柔性,因此一切影响高分子链柔性的结构因素都会影响 T_g 。高分子链越柔软,则由该种高分子链构成的非晶态高聚物的 T_g 就越低。

(员) 主链与取代基

鉴于在第 圆章 圆 猿 节中已详细分析了主链结构和取代基结构对高分子链柔性的影响,这里不再重复。建议通过比较下列各组内高聚物玻璃转变温度 T_g (见表 源 圆)的高低,体会主链和取代基结构对 T_g 的影响。

- ① 聚乙烯、聚甲醛和聚二甲基硅氧烷;
- ② 聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚丙烯腈;
- ③ 聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚乙烯基吡啶;
- ④ 聚氯乙烯和聚偏氯乙烯;

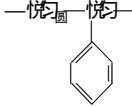
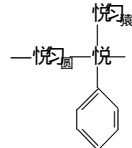
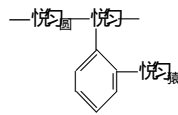
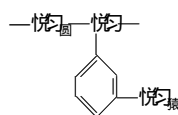
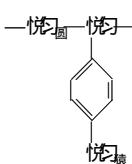
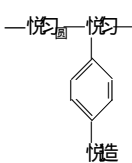
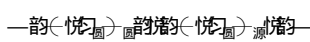
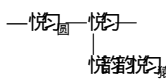
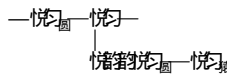
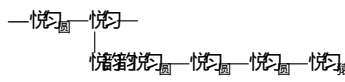
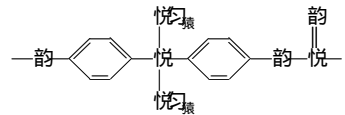
- ⑤ 聚丙烯和聚异丁烯；
- ⑥ 聚乙烯、顺式-1,4-聚丁二烯和顺式-1,4-聚异戊二烯；
- ⑦ 聚碳酸酯和聚己二酸乙二醇酯；
- ⑧ 聚甲醛和聚苯醚；
- ⑨ 聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丙酯和聚甲基丙烯酸正丁酯；
- ⑩ 聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二酯。

表 9-1 高聚物的玻璃化转变温度 T_g

高聚物	重复单元	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$
聚乙烯	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	—120	—120, —100
聚丙烯(全同)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—105	—105, —95
聚异丁烯	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—70	—70, —60
顺式-1,4-聚异戊二烯	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—65	—65
顺式-1,4-聚丁二烯	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$	—90	—90, —80
聚-1,3-丁二烯-1	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—90	—90
聚甲醛	$\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$	—20	—20, —10
聚氧化乙烯	$\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$	—115	—115, —105
聚甲基乙烯基醚	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—O—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—15	—15, —5
聚乙基乙烯基醚	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—O—CH—} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	—15	—15
聚二甲基硅氧烷	$\text{—Si(CH}_3)_2\text{—O—}$	—125	—125
聚苯乙烯(无规)	$\text{—CH}_2\text{—CH(C}_6\text{H}_5\text{)—}$	100	100

聚乙烯基咔唑	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	源蒙源员	员源愿愿
--------	---	------	------

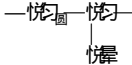
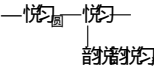
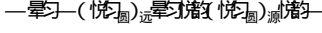
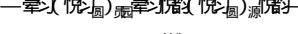
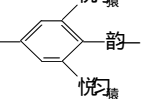
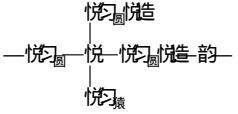
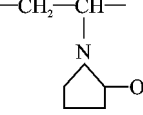
续表 源- 圆

高聚物	重复单元	裁轳	裁轳
聚苯乙烯(全同)		猿猿	猿圆
聚 α-甲基苯乙烯		猿猿猿猿	猿圆猿圆
聚邻甲基苯乙烯		猿圆猿圆	猿怨猿怨
聚间甲基苯乙烯		猿猿猿猿	猿圆猿圆
聚对甲基苯乙烯		猿猿猿猿	猿圆猿圆
聚对氯苯乙烯		猿猿	猿圆
聚己二酸乙二醇酯		圆猿	原圆
聚丙烯酸甲酯		圆远	猿
聚丙烯酸乙酯		圆怨	原圆原
聚丙烯酸丁酯		圆苑	原远
聚碳酸酯		猿猿	猿圆

续表 源-圆

高聚物	重复单元	栽幸	栽幸
聚对苯二甲酸乙二醇酯		猿圆	远忽
聚对苯二甲酸丁二醇酯		猿猿	源圆
聚丙烯酸		猿忽	员远
聚甲基丙烯酸甲酯 (间同)		猿愿,猿愿	员缘,员缘
聚甲基丙烯酸甲酯 (全同)		猿愿,—	源缘,—
聚甲基丙烯酸甲酯 (无规)		猿猿	员圆
聚甲基丙烯酸乙酯		猿愿	远缘
聚甲基丙烯酸正丙酯		猿愿	猿缘
聚甲基丙烯酸正丁酯		圆源	圆员
聚氟乙烯		圆猿,猿远	原圆,猿猿
聚氯乙烯		猿圆	愿苑
聚偏氟乙烯		圆愿	原猿
聚偏氯乙烯		圆远	原苑
聚氯丁二烯		圆猿	原圆
聚三氟氯乙烯		猿愿	源缘
聚四氟乙烯		猿愿	员缘
聚全氟丙烯		圆源	员员

续表 源- 圆

高聚物	重复单元	栽 轳	栽 轳
聚丙烯腈(间同)		猿苑源猿	苑源苑源
聚乙酸乙烯酯		猿猿	圆愿
尼龙 圆		猿猿	源圆
尼龙 远		猿猿	缘圆
尼龙 远圆		猿猿	源圆
聚苯醚		源猿	圆源
聚氯醚		圆猿	苑圆
聚乙烯基吡咯烷酮		源愿	猿猿

(圆) 立 摇 构

单取代烯类聚合物如聚丙烯酸酯、聚苯乙烯和聚氯乙烯等的 栽 与它们的立构几乎无关 ; 而双取代烯类聚合物(如聚甲基丙烯酸甲酯) 的 栽 却与立构有关。一般而言 , 等规立构的 栽 较低 , 间规立构的 栽 较高 , 如表 源- 猿所列。

表 源- 猿 立构对聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯玻璃化转变温度的影响

侧摇基	栽 轳				
	聚丙烯酸酯		聚甲基丙烯酸甲酯		
	等摇规	间规为主	等摇规	间规为主	苑圆缘 间规
甲摇基	圆猿	圆猿	猿远	猿愿	源猿
乙摇基	圆愿	圆愿	圆猿	猿愿	猿猿
正丙基	—	圆愿	—	猿愿	—
异丙基	圆圆	圆苑	猿圆	猿源	源圆
正丁基	—	圆源	圆愿	圆猿	猿员
异丁基	—	圆愿	圆猿	猿远	猿猿
仲丁基	圆圆	圆猿	—	猿猿	—
环己基	圆猿	圆圆	猿源	猿苑	源远

(猿) 交摇联

交联因增加分子链的刚性而使高聚物的玻璃化转变温度提高。以硫化橡胶为例,其玻璃化转变温度随硫化程度(依赖于硫含量)的变化如表 源-源所列。

表 源-源 硫化橡胶玻璃化转变温度随硫含量的变化

硫含量 豫		园	园豫豫	员园	员园
玻璃化转变温度	栽 _增	原豫	原源	原园	原园原
	栽 _增	圆愿	圆愿	圆猿	圆愿

交联高聚物的玻璃化转变温度与交联密度之间存在以下关系:

$$栽_{增} \approx 栽_{垣} + \rho \quad (\text{源-愿})$$

式中 栽_增 是交联高聚物的玻璃化转变温度,栽_垣 为交联前线形高聚物的玻璃化转变温度,垣 为一常数,ρ 为交联密度,用单位体积内的交联键数目或每 员个原子中包含的交联键数目表示。

实际上,当交联剂的化学结构与高分子主链的结构单元不同时,除了交联效应外,还有共聚效应。共聚效应既可能使玻璃化转变温度升高,也可能使玻璃化转变温度降低。尼尔生(晕)归纳了文献的数据,得到如下的经验方程:

$$栽_{增} - 栽_{原} \approx \frac{栽_{垣} - 栽_{原}}{垣} \quad (\text{源-怨})$$

式中 垣 代表交联点之间分子链的数均分子量,栽_原 是对交联剂的共聚效应进行修正后因交联效应所引起的玻璃化转变温度的变化。

(源) 氢摇键

当高分子链之间能形成氢键时,一般导致 栽_增 升高。例如聚丙烯酸,虽然其羧基的极性低于聚氯乙烯中的氯基,但因相邻分子链上的羧基之间能形成氢键,其玻璃化转变温度比聚氯乙烯的高。

(缘) 分子量

在讨论分子量对线形聚合物 栽_增 的影响时,可把聚合物分子写成



其中 栽 代表结构单元,下标 孕 代表聚合度,栽_垣 和 栽_垣 代表端基,它们可能相同,也可能不同。例如,在用过氧化物引发聚合的体系中,栽_垣 可以是引发剂的一个碎片,栽_垣 可以是链转移剂或引发剂的另一个碎片。根据 栽_垣、栽_垣 与 栽 的相对关系,非晶态聚合物的 栽_增 随聚合度的增加可能提高,可能降低,也可能不变。

第一种最简单、最普遍的情况是 栽_垣 > 栽_垣。这类聚合物的 栽_增 随分子量的增加而提高。但当分子量超过某一临界值后,栽_增 就与分子量无关,如图 源-员所示。如果将 栽_增 对分子量的倒数作图,可得到一条直线(图 源-员),直线方程为

$$栽_{增} \approx 栽_{垣} + \frac{垣}{垣} \quad (\text{源-员})$$

式中 $\bar{M}_n$ 是聚合物的数均分子量, T_g 是分子量无穷大高聚物的玻璃化转变温度。以聚苯乙烯为例, $K_g \approx 1.5 \times 10^4$ 是每一种聚合物的特征常数, 可从 $\ln T_g$ (或 $\ln \bar{M}_n$) 直线斜率得到。

上述关系可用自由体积理论进行解释。在 $\bar{M}_n \rightarrow \infty$ 的线形分子中, 与两侧都受其他结构单元牵制的链相比, 仅一侧受结构单元牵制的端基, 周围的自由体积较大, 活动性更高。分子量越大, 端基含量越少, 聚合物的自由体积就越小, 因而 T_g 增高。但是, 当分子量增大到一定程度后, 端基含量可忽略不计, 所以 T_g 与分子量无关。

另外两种情况分别是 $\bar{M}_n \neq \bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n \rightarrow \infty$ 与 $\bar{M}_w \rightarrow \infty$ 的端基称为本身端基, 与 $\bar{M}_n$ 明显不同的端基称为异种端基。例如, 从引发剂中引进聚苯乙烯的三氯苯甲基端基就是异种端基。含异种端基的聚苯乙烯的 T_g 与分子量的关系如图 9-15 所示。不论含几个还是圆个异种端基, 在聚合度不高时, T_g 均随分子量的增加而降低, 直到聚合度足够高时才趋于恒定值, 而且该恒定值与第一种情况的 T_g 相等。不过, 含圆个异种端基的聚合物的 T_g 随分子量增加而下降的程度更大一些, 因为与结构单元 $\bar{M}_n$ 相比, 这种异种端基的活动能力小, 周围的自由体积较小, 所以随分子量增加, 异种端基比例的减少, 聚合物的自由体积反而增大, 因此 T_g 反而降低。

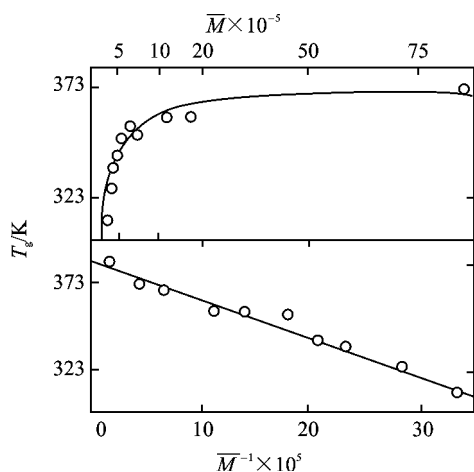


图 9-14 聚苯乙烯的 T_g 与分子量的关系

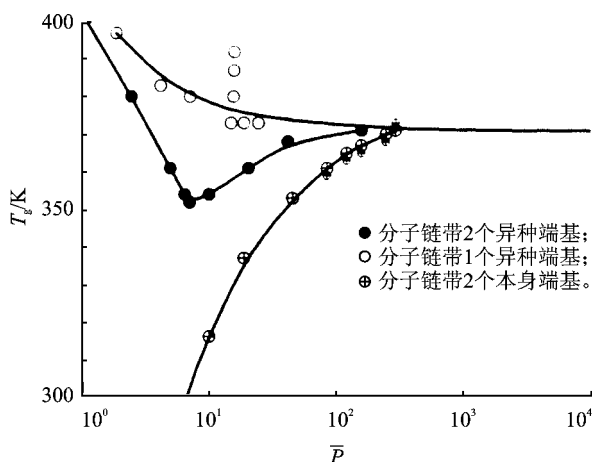


图 9-15 端基对聚苯乙烯 T_g (平均聚合度) 关系的影响

端基对 T_g 的影响也表现在支化高分子中。支化高分子的端基比线形高分子的多, 因此相同分子量的支化高聚物的 T_g 比线形高聚物的低一些。

上述讨论并未涉及聚合过程。实际上, 在单体聚合的过程中, 产物的 T_g 不断变化。在链式反应的加聚过程中, 分子量增长很快, 聚合物的 T_g 迅速提高。当聚合物的 T_g 提高到高于反应温度时, 聚合反应就会停止, 所以转化率往往达不到 100%。在树脂固化剂体系的固化反应中, 不仅有分子量的增加, 还有交联度的提高, 因此 T_g 的变化就更复杂些。设初始反应物的玻璃化转变温度为 T_{g0} , 反应进行到凝胶点的玻璃化转变温度为 T_{g1} , 固化完全时的玻璃化转

变温度为 T_g , 则树脂-固化剂体系的固化温度-时间-转变 (DSC 曲线) 的 T_g 图 (常称为 T_g 图) 如图 源-员源所示。由图可见, 随固化时间的延长, 体系的状态变化如下: 当 T_g 约 T_g 时, 无论固化时间多长, 体系都处于未凝胶化玻璃态; 当 T_g 约 T_g 时, 体系逐渐由液态转变为未凝胶化玻璃态; 当 T_g 约 T_g 时, 体系由液态 $\rightarrow$ 溶胶 $\rightarrow$ 凝胶态 $\rightarrow$ 凝胶化玻璃或硬玻璃态; 当 T_g 跃 T_g 时, 体系由液态 $\rightarrow$ 溶胶 $\rightarrow$ 凝胶态 $\rightarrow$ 橡胶态 $\rightarrow$ 焦化态。

(远) 结晶

部分结晶高聚物中的非晶相也会发生玻璃化转变。结合晶相的熔融, 部分结晶高聚物的比容-温度曲线如图 源-员缘所示。

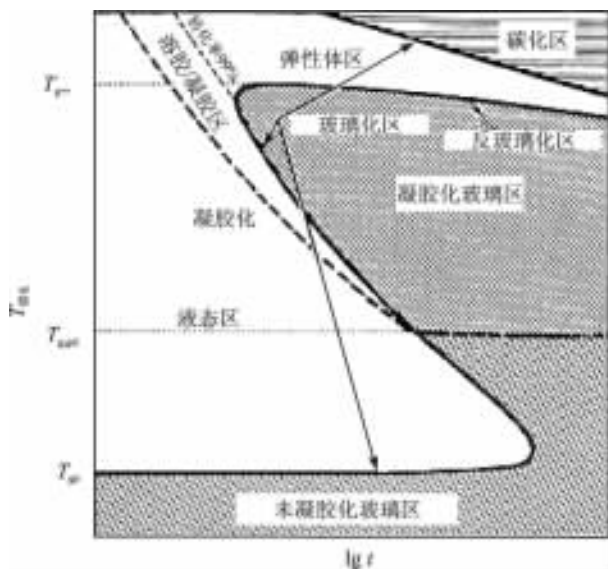


图 源-员源 树脂-固化剂体系的 T_g 图

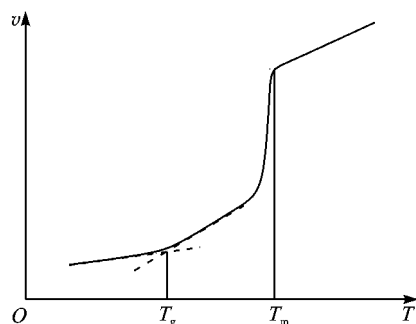


图 源-员缘 部分结晶高聚物的
比容-温度曲线

有趣的是许多部分结晶高聚物常表现出两个玻璃化转变温度 (见表 源-圆): 一个为下限值, 通常标为 T_{g1} (或 T_{g1}) 与该高聚物完全不结晶时的 T_g 相等; 另一个是上限值, 通常标为 T_{g2} (或 T_{g2}), 随结晶度增加而提高。究其原因, 目前一般认为, 部分结晶高聚物中的非晶相可分为两部分: 一部分与晶区毗邻, 其中的链段运动因受晶区的限制较不自由, 所以玻璃化转变温度较高, 这部分非晶区称为受限非晶相; 另一部分离晶区较远, 链段运动基本上不受晶区的限制, 相对比较自由, 所以玻璃化转变温度较低, 这部分非晶区称为自由非晶相。结晶度越高, 非晶相中受限非晶相的比例就越高。如果将同一高聚物制成一系列结晶度不同的样品, 分别测定它们的 T_{g2} (或 T_{g2}) 和 T_{g1} (或 T_{g1}), 并对结晶度作图, 则可发现 T_{g1} (或 T_{g1}) 基本上与结晶度无关, 而 T_{g2} (或 T_{g2}) 随结晶度的下降而下降, 外推到结晶度为零时, T_{g2} (或 T_{g2}) 越 T_{g1} (或 T_{g1})。

以聚乙烯为例,文献中曾报道过的玻璃化转变温度有 T_g 、 T_g 和 T_g 。月认为 T_g 是 T_g (T_g), T_g 是 T_g (T_g),而 T_g 属次级转变。

研究还表明,部分结晶高聚物的 T_g 与 T_g 之间存在以下经验关系:

分子链结构对称 $T_g \approx T_g$ (源-源)

分子链结构不对称 $T_g \approx T_g$ (源-源)

式中温度单位为 K

利用这些经验关系可从结晶高聚物的熔点初步估算非晶区的 T_g 。

外界条件

(一) 应力 σ

由式(源-源)可见,应力 σ 能降低链段运动的位垒,从而缩短链段运动的松弛时间。当观察时间一定时,这意味着降低 T_g 。 T_g 与应力 σ 之间存在以下线性关系(见图源-源):

$$T_g = T_g - \sigma \quad (\text{源-源})$$

式中 T_g 和 T_g 为常数。

(二) 流体静压力 p

当高聚物受流体静压力作用时,内部的自由体积将被压缩,分子间相互作用增强,链段运动位垒增高,因而 T_g 升高。静压力越大,则 T_g 越高。根据自由体积理论,可以导出,静压力增加对玻璃化转变温度提高的效果如下:

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\Delta \beta}{\alpha \beta} \quad (\text{源-源})$$

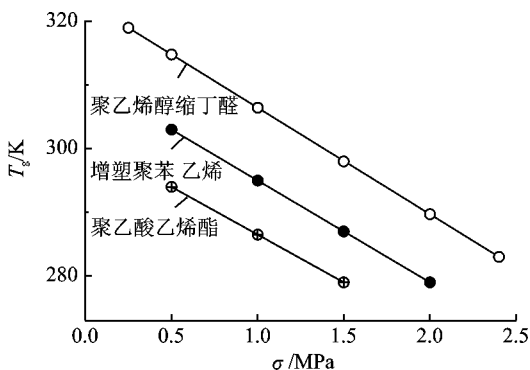
式中 $\Delta \beta$ 为自由体积压缩率, $\alpha \beta$ 为自由体积膨胀系数。对大多数高聚物, $\frac{dT_g}{dp}$ 约为 $0.01 \sim 0.02$ K/MPa。

(三) 观察时间 t

观察时间 t 取决于实验条件。升温速率越慢,外场作用频率越低,都相当于观察时间延长。根据 T_g 是 $\tau_{\text{链段}} \approx t$ 所对应的温度,不难理解,当 t 延长时, $\tau_{\text{链段}}$ 必须也延长才能观察到玻璃化转变;而要延长 $\tau_{\text{链段}}$,势必要降低温度,所以 T_g 下降,如图源-源所示。

(四) 玻璃化转变的多维性

虽然,到目前为止,常用玻璃化转变温度来表达玻璃化转变,但从以上关于外界条件对 T_g 影响的讨论中可以看到,即使保持温度不变,也可以通过改变静压力、应力和观察时间来实现玻璃化转变。这就是所谓玻璃化转变的多维性。这一点从式(源-源)中很容易理解。假设高聚物的起始状态为高弹态,即 $\tau_{\text{链段}} \ll t$ 。

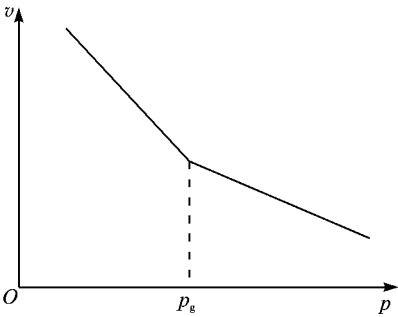


图源-源 应力对高聚物 T_g 的影响

后在保持温度不变的前提下,通过提高静压力使 $\tau_{\text{链段}}$ 延长,那么,当静压力足够高以至 $\tau_{\text{链段}} \approx \tau_{\text{贼}}$ 时,高聚物就会发生玻璃化转变。继续提高静压力以至 $\tau_{\text{链段}} > \tau_{\text{贼}}$ 时,高聚物就变成了玻璃态。

同理,假设高聚物的起始状态为玻璃态,即 $\tau_{\text{链段}} > \tau_{\text{贼}}$ 然后在保持温度不变的前提下通过对它施加应力使 $\tau_{\text{链段}}$ 缩短,则当应力足够大,以至 $\tau_{\text{链段}} \approx \tau_{\text{贼}}$ 甚至 $\tau_{\text{链段}} < \tau_{\text{贼}}$ 时,该高聚物就通过玻璃化转变而变成高弹态。

图源-源给出了高聚物在等温条件下的比容-静压力曲线,可以看到,在静压力达到 p_g 时发生了玻璃化转变。该压力叫做玻璃化转变压力。正如 T_g 随其他条件变化一样, p_g 也随其他条件而变,例如,温度升高, p_g 就提高。



图源-源摇高聚物比容-静压曲线

改变玻璃化转变温度的方法

(员) 增塑

增塑剂一般是高沸点、低挥发性的低分子物质,与高聚物有良好的混溶性,因此这类体系可看成是高聚物的浓溶液。常用的增塑剂及其性能如表源-缘所列。

表源-缘摇常用增塑剂及其性能

增塑剂	冰点 轸	沸点 轸	增塑剂	冰点 轸	沸点 轸
樟摇脑	源远	源源	邻苯二甲酸二丁酯	源缘	猿缘
乙二醇	源圆	源苑	邻苯二甲酸二辛酯	源圆	猿远
甘摇油	源愿	源苑	癸二酸二丁酯	源愿	猿缘
甘油三乙酸酯	源圆	源愿	癸二酸二辛酯	源缘	源远
蓖麻油	源圆	猿圆	磷酸三甲酚酯	源缘	源圆

在高聚物中加入增塑剂能有效地降低 T_g 。如表源-远所列,纯聚氯乙烯的 T_g 为源愿益,在室温下是刚性塑料,加入源缘邻苯二甲酸二辛酯后,其 T_g 降至源圆益,可制成室温下柔软的制品。

表源-远摇邻苯二甲酸二辛酯对聚氯乙烯 T_g 的影响

邻苯二甲酸二辛酯含量 轸		园	源园	源圆	猿圆	源源	源缘
增塑聚氯乙烯的	T_g 轸	源愿	猿圆	源缘	猿	源远	源圆
玻璃化转变温度	T_g 轸	猿猿	猿猿	猿圆	源远	源苑	源猿

增塑剂降低高聚物 T_g 的原因有二:其一是增塑剂分子的极性基团与高分子的极性基团发生相互作用,从而破坏了原来高分子之间因极性基相互吸引而形成的物理交联点;其二是增塑剂分子比高分子小得多,它们的活动性强,更容易为链段运动提供所需要的自由体积。

增塑剂对高聚物 T_g 的影响依赖于增塑剂本身的玻璃化转变温度及其用量。根据自由体积理论,可导出增塑高聚物的 T_g (单位为 $^{\circ}\text{C}$) 表达式为

$$T_g = \frac{\alpha_p T_{gp} \varphi_p + \alpha_g T_{gg} \varphi_g}{\alpha_p \varphi_p + \alpha_g \varphi_g} \quad (\text{源-15})$$

式中 α 、 T_g 和 φ 分别代表热膨胀系数、玻璃化转变温度和体积分数,下标 p 和 g 分别代表高聚物和增塑剂。如果 $\alpha_p \gg \alpha_g$, 则式(源-15)可简化为

$$T_g = \varphi_p T_{gp} + \varphi_g T_{gg} \quad (\text{源-16})$$

即增塑高聚物的玻璃化转变温度 T_g 介于未增塑高聚物与增塑剂的玻璃化转变温度之间,且随组元的体积分数线性变化。如果 $\alpha_g \gg \alpha_p$, 则可导出

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\varphi_p}{T_{gp}} + \frac{\varphi_g}{T_{gg}} \quad (\text{源-17})$$

式中 φ_p 和 φ_g 分别是高聚物与增塑剂的质量分数。增塑剂有极性增塑剂与非极性增塑剂之分。一般认为,用极性增塑剂增塑极性高聚物时,玻璃化转变温度的下降值 ΔT_g 正比于增塑剂的摩尔数 n_g , 即

$$\Delta T_g \propto n_g \quad (\text{源-18})$$

用非极性增塑剂增塑非极性高聚物时,玻璃化转变温度的下降值正比于增塑剂的体积分数 φ_g , 即

$$\Delta T_g \propto \varphi_g \quad (\text{源-19})$$

实际上,增塑效果往往介于两者之间。

(四) 共聚

共聚是改变均聚物玻璃化转变温度的另一项有效措施。对于二元无规共聚之类的均相共聚物,悦恩多从混合热力学导出共聚物的玻璃化转变温度 T_g (单位为 $^{\circ}\text{C}$) 为

$$T_g = \frac{\varphi_1 T_{g1} + \varphi_2 T_{g2}}{\varphi_1 + \varphi_2} \quad (\text{源-20})$$

式中 φ_1 和 φ_2 分别是每种组元单体的质量分数, T_{g1} 和 T_{g2} 分别为每种组元单体的均聚物的玻璃化转变温度, ΔH_1 和 ΔH_2 分别为每种组元单体均聚物的玻璃态与高弹态的定压摩尔热容之差。假设 $\Delta H_1 \gg \Delta H_2$, 则式(源-20)可简化为

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\varphi_1}{T_{g1}} + \frac{\varphi_2}{T_{g2}} \quad (\text{源-21})$$

如果 $\Delta H_1 \gg \Delta H_2$, 则有

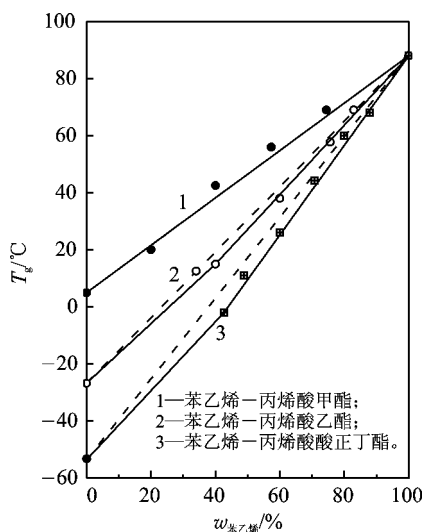
$$T_g = \varphi_1 T_{g1} + \varphi_2 T_{g2} \quad (\text{源-22})$$

即共聚物的玻璃化转变温度 T_g 介于每种组元单体均聚物的玻璃化转变温度 T_{g1} 与 T_{g2} 之间,且随组元的质量组成线性变化(见图源-18中曲线 1)。然而,实际共聚反应的情况比较复杂,通常还可出现以下三种情况:

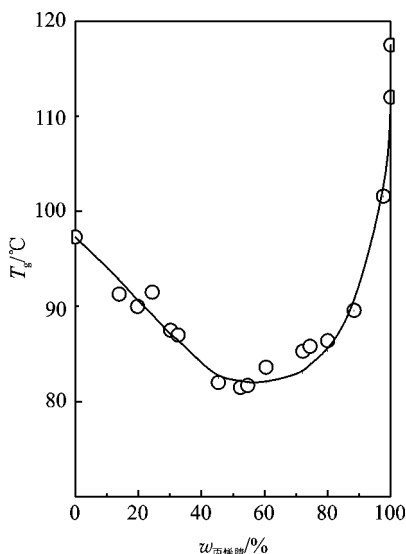
① 当两种单体的性质相差较大时,共聚物分子的堆砌密度降低,分子链活动性增大,玻璃化转变温度将低于按线性关系估算的值,如苯乙烯-丙烯酸正丁酯共聚物(见图源-55中曲线1)。由图源-55还可以看到,丙烯酸酯中侧基越长,与线性关系的偏离越大。

② 当两种单体的性质相差很大时,共聚物的 T_g 可能比两种均聚物的 T_g 和 T_g 都低。例如丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物(见图源-55)。

③ 当共聚单体的加入能引入氢键和强极性作用,使分子链的柔性降低,或使共聚物分子的堆砌密度大于两种组元单体均聚物的堆砌密度时,共聚物的玻璃化温度将高于线性估计值,如偏氯乙烯-丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯,二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物。载射线衍射结果也证实这些共聚物分子堆砌得更紧密。



图源-55 共聚对 T_g 的影响



图源-56 丙烯腈-甲基丙烯酸酯共聚物的 T_g

通常把在高聚物中加入增塑剂看做外增塑,把共聚看做内增塑,因为共聚单体之间是化学键结合。从增塑效果看,内增塑对降低玻璃化转变温度的效果不如外增塑,但外增塑会因增塑剂的挥发而逐渐失效。许多增塑聚氯乙烯制件随时间逐渐变硬变脆就是因为增塑剂挥发了,而内增塑不会挥发失效。内增塑的另一个优点是在降低高聚物的熔点方面比外增塑的效果更好。

(猿) 共混

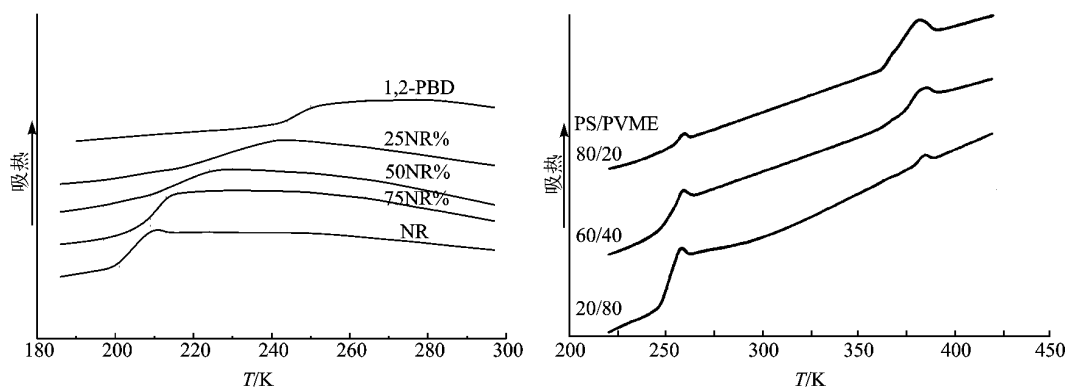
以二元共混物为例,当共混高聚物因组元高聚物之间混溶性良好而形成均相体系时,共混物的 T_g 将介于组元高聚物的 T_g 和 T_g 之间,具体数值可以用式(源-57)或式(源-58)估算。如果组元高聚物之间完全不混溶,则共混高聚物将相分离为两相,各相的玻璃化转变温度分别

对应于各组元高聚物的 T_{g1} 和 T_{g2} 。如果组元高聚物之间部分混溶,则共混高聚物也将相分离为两相,出现两个玻璃化转变温度,但由于每一相本身都是两个组元高聚物的混溶体,所以各相的玻璃化转变温度都将介于 T_{g1} 与 T_{g2} 之间,随相内组成线性变化,具体数值也可用式(9-10)或式(9-11)估算。

图 9-10 给出了天然橡胶(NR)与 1,2-聚丁二烯(1,2-PBD)共混物的 DSC 曲线。由于它们混溶性良好,共混物只有一个玻璃化转变温度,介于天然橡胶的玻璃化转变温度(约 223K)与 1,2-聚丁二烯的玻璃化转变温度(约 248K)之间,且随后者含量的增加而提高。

图 9-11 给出了聚苯乙烯(PS)与聚乙烯基甲醚(PVME)共混物的 DSC 曲线。由于它们完全不混溶,共混物有两个玻璃化转变温度,分别对应于聚苯乙烯的玻璃化转变温度(约 343K)和聚乙烯基甲醚(约 238K)的玻璃化转变温度。

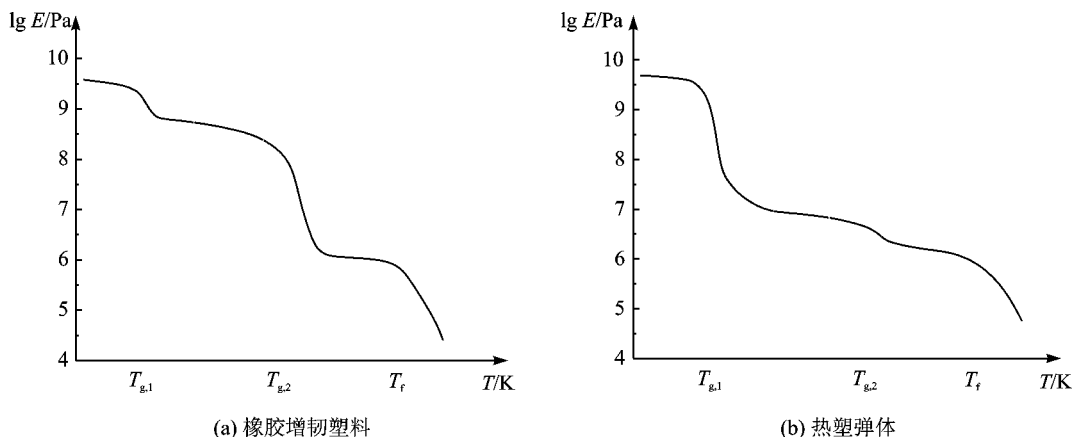
橡胶增韧塑料和热塑弹体一般都是两相体系。它们的典型模量-温度曲线如图 9-12 所示。



(a) 天然橡胶(NR)与1,2-聚丁二烯(1,2-PBD)(混溶)

(b) 聚苯乙烯(PS)与聚乙烯基甲醚(PVME)(不混溶)

图 9-11 两种共混高聚物的 DSC 曲线



(a) 橡胶增韧塑料

(b) 热塑弹体

图 9-12 两类共混高聚物的模量-温度曲线

源-圆-圆 橡胶态—粘流态转变

非晶态高聚物的橡胶态与粘流态之间的转变,简称流动转变。从分子热运动的角度看,在该转变区,整个分子链的运动发生“冻结” $\leftrightarrow$ “自由”的转变,表征该转变的特征温度为流动温度 T_f ;在该温度附近,整个分子链运动的松弛时间 $\tau_{\text{整链}}$ 与观察时间同一数量级。

源-圆-圆 流动机理

非晶态高聚物在 T_g 与 T_d (T_d 为分解温度)之间以及大多数结晶高聚物在 T_m 与 T_d 之间都处于粘流态。处于粘流态的高聚物也称为高聚物熔体。高聚物熔体像小分子液体一样可以流动,即在外力的作用下,高分子链的重心将沿外力方向发生相对迁移。

但高聚物的流动机理不同于小分子液体。研究表明,柔性高分子整链的运动是通过链段的分段跃迁实现的。

像小分子液体一样,高聚物熔体也包含自由体积。所不同的是,小分子液体中的空穴与小分子的尺寸相当,因此能允许小分子以整体做扩散运动。而在高聚物熔体中,空穴的体积远比整个高分子的小,约为 $\frac{1}{4}V_{\text{分子}}$,即 $\frac{1}{4}V_{\text{链段}}$,仅与链段尺寸相当,因此只能允许链段做扩散运动。这一点从高聚物熔体的流动活化能可得到启示。

所谓流动活化能,是指分子向空穴跃迁所需克服的位垒。流动活化能可通过粘度测定获得,因为液体粘度(η)与热力学温度(T)和流动活化能(ΔE_f)之间的关系遵循 源-圆-圆 公式

$$\eta \text{ 越 } \frac{\Delta E_f}{RT} \quad (\text{源-圆-圆})$$

$$\text{或} \quad \ln \eta \text{ 越 } \ln A + \frac{\Delta E_f}{RT} \quad (\text{源-圆-圆})$$

式中: A 是常数, R 是摩尔气体常数。测定液体在不同温度下的粘度,作 $\ln \eta - \frac{1}{T}$ 曲线,从斜率可获得 ΔE_f 。

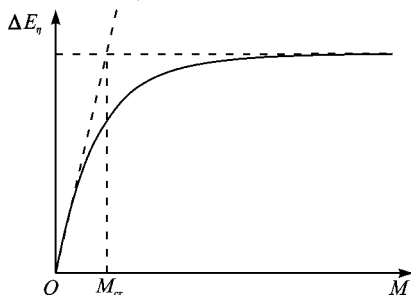


图 源-圆-圆 同系聚合物的流动活化能与分子量的关系

对小分子液体的研究结果表明,流动活化能为其气化热的 $\frac{1}{4}$ 左右。同系低聚物液体的气化热和流动活化能随分子量的增加而提高。若依此类推,则高聚物的流动活化能将远远超过化学键能,似乎不可能存在粘流态。然而,事实上大多数线形和支化高聚物都是能流动的。

系统测定同系聚合物的流动活化能,结果如图 源-圆-圆 所示:分子量较小时,流动活化能随分子量的增加而提高,但当分子量足够大时,流动活化能趋于极

限值。达到该极限值的临界分子量 $\bar{M}_c$ 仅相当于由 100~1000 个碳原子组成的链段。换言之,高聚物流动时,只需要有相当于链段尺寸的空穴。因此,高分子整链的运动并非整个分子链的刚性跃迁,而是通过一段段链段的相继跃迁实现的。形象地比喻,很像蚯蚓或蛇的蠕动。表 9-1 给出了一些高聚物的流动活化能。

表 9-1 一些高聚物熔体的流动活化能

高聚物	$\Delta F^{\ddagger}$ (kJ/mol)	高聚物	$\Delta F^{\ddagger}$ (kJ/mol)
聚二甲基硅氧烷	10	聚苯乙烯	150
高密度聚乙烯	150	天然橡胶	150
低密度聚乙烯	100~150 (随支链增多而提高)	顺式聚异戊二烯橡胶	150
聚丙烯	150	顺式聚丁二烯橡胶	150
聚异丁烯	100~150	聚对苯二甲酸乙二醇酯	150
聚氯乙烯	150	聚酰胺	150
		聚碳酸酯	150~160

高分子链刚性越大,则链段越长,流动活化能越高。当高分子链刚性很大时,其流动活化能会超过化学键能。这种高聚物的确不存在粘流态,例如某些纤维素和芳族聚酰胺。

交联高聚物因分子链间有化学键结合而“不溶不熔”,当然不存在粘流态,除非用外力和化学作用破坏交联网。例如,让交联高聚物通过转速不同的双辊间隙,在剪切作用下使高分子断裂成分子量较低的游离基。这些游离基在外力作用下可以流动,而且在流动过程中,还会再化合成体形结构。这种由复杂的力学化学作用引起的高聚物的特殊流动,称为化学流动。

在热塑性高聚物熔体成型加工(如挤出、注塑等)中,也不可避免地有少量化学流动,特别是在熔体粘度高,成型中必须经受高剪切作用时。所以,尽管热塑性塑料可反复多次成型,但每次成型时,材料的分子量都会或多或少有些下降,有时还会引入少量交联或其他化学变化。为保证制件质量,回收料最好与大部分新料混合使用。

9.2 流动温度

流动温度 T_f 是确定高聚物熔体成型工艺参数的主要依据之一。

与玻璃化转变一样,高聚物的流动转变也是松弛过程。流动温度既与分子链结构有关,也与作用条件有关。

9.2.1 分子量

虽然高聚物流动中高分子的重心迁移是通过链段的相继跃迁实现的,但流动温度仍随分子量的增加而提高,因为分子链越长,分子间的相互作用越强,所以要实现其重心迁移的松弛时间就越长。当观察时间一定时,须在更高的温度下才转变为粘流态。

图 9-10 给出了一组分子量不同的同系聚苯乙烯的应变-温度曲线。可以看到,当分子量较小时(曲线 1~4),聚合物只出现一个转变温度,这个温度既是它的玻璃化转变温度,也是它的流动温度。因为低聚物的分子长度短于链段长度,不可能划分出链段与整链两重运动单元。当分子量超过某一临界值后,聚合物才出现两个转变(曲线 5~9),低温转变是玻璃化转变,高温转变是流动转变,两者之间是高弹平台区。由于 α 只涉及链段运动,与分子量基本上无关,而 β 却随分子量的增加不断上升,所以分子量越大,高弹平台区越宽。

9.2 分子链的柔性

一般而言,高分子链越柔软,流动活化能就越低(因为链段较小),流动温度也较低。例如,聚苯乙烯的 T_g 为 100~105°C,刚性较大的聚碳酸酯的 T_g 为 150~160°C,刚性更大的纤维素的 T_g 甚至高于分解温度。但由于流动温度还强烈地依赖于分子量,因此一般很难单就分子链的柔性来比较不同高聚物流动温度的高低。

9.3 外界条件

增大应力有利于分子链向作用力方向运动,因此会降低流动温度;增加静压力,则因体系中自由体积的减小而限制链段和整个分子的运动,使流动温度提高。

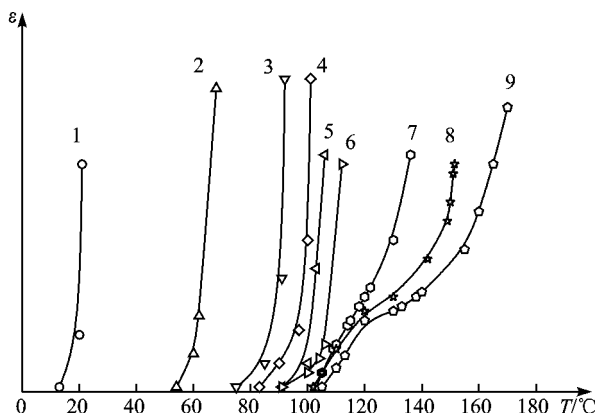
9.4 改变流动温度的方法

改变高聚物流动温度最常用的方法是加入增塑剂。以聚氯乙烯为例,早在 1926 年,施莱格就成功地合成了这种聚合物,但由于其加工温度太接近于分解温度,一直无法投入实际应用。直到 1929 年,发现增塑剂能降低聚氯乙烯的流动温度和粘度,提高这种高聚物的可塑性,才开始在工业上大量生产,并通过调节增塑剂的类型和用量获得了一系列由软到硬的产品。

在同系聚合物中,低分子量级分对高分子量级分也起增塑作用。

9.5 高聚物玻璃态和晶态的分子运动

如前节所述,高分子的热运动单元除了链段和整链以外,还有比链段更小的单元,如链节、侧基等。这些小单元的热运动也是松弛过程,不过松弛时间较短,活化能较低,从“冻结”



分子量 1~4 为低分子量级分,5~9 为高分子量级分;
摇摇 远~9 为低分子量级分,10~12 为高分子量级分。

图 9-10 同系聚苯乙烯的应变-温度曲线

↔相对“自由”的转变发生在更低的温度(或更高频率)而已。

习惯上,把非晶态高聚物的玻璃化转变和部分结晶高聚物的熔融称为主转变或 α 转变。把更低温度下的转变称为次级转变,按温度自高至低依次记为 β γ δ ... 转变。

α 转变有明确的机理:对于非晶高聚物,是指链段运动状态的转变;对于结晶高聚物,是指晶态与非晶态之间的相转变。而次级转变则不然,一种高聚物的 β 转变可能与另一种高聚物的 β 转变有完全不同的分子运动机理。

研究高聚物的次级转变有重要的实际和理论意义。在高科技领域内,要求一些在低温甚至超低温(例如液氢、液氧的温度)下使用的高聚物具有良好的耐寒性。对塑料而言,就是要求它在低温下具有良好的韧性。研究表明,在低温下有明显次级转变的高聚物一般具有较好的低温韧性。从理论研究考虑,次级松弛是探索高聚物结构-性能之间内在联系的重要途径。

高聚物的次级松弛多用动态力学试验、动态介电试验等方法研究,有关内容将在高聚物的粘弹性(见第 7 章)和高聚物的介电性能(见第 8 章)中讨论。本节仅扼要说明高聚物在玻璃态和晶态可能发生的分子运动。

玻璃态的分子运动

高聚物处于玻璃态时,虽然链段运动被冻结,但仍可能有小范围的主链运动和侧基或侧链的运动。小范围的主链运动包括:

① 杂链高分子链上包含杂原子部分的运动。例如,聚碳酸酯中的 $\text{—O—C(=O)—O—C(=O)—O—}$, 聚芳

砜中的 $\text{—SO}_2\text{—}$ 和聚酰胺中的 —NH—CO—NH—CO— 在小范围内的运动,这些基团的运动可产生 β 松弛。

② 碳链高分子上较短链段的局部松弛运动,即短链段在其平衡位置做小范围的有限振动,如键长的伸缩振动、键角的变形振动或围绕碳—碳单键的扭曲振动等。由于它们的力常数各不相同,这类振动模式的频率和振幅的变化范围都很大,从高频小振幅到低频大振幅都有。这类松弛运动一般属 β 转变。

③ 曲柄运动。许多主链上包含三个以上亚甲基链段 $\text{[—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—]}_n$ 的高聚物,能出现 γ 转变。其分子运动机理可能是沙茨基(Shatzki)提出的曲柄运动:如图 9-1 所示,当次甲基链段上的第一根碳—碳键与第七根碳—碳键正好位于一直线上时,中间的碳原子能绕这根轴转动而不扰动链上的其他原子。实验证明,不仅大多数碳链高聚物的 γ 转变多由曲柄运动引起,而且一些杂链高聚物如聚酰胺的 γ 转变也可归因

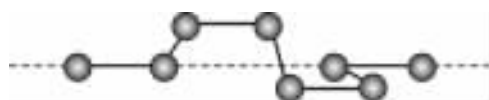
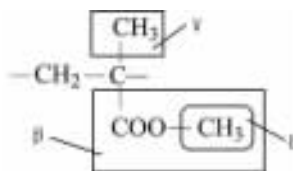


图 9-1 曲柄运动模型

于 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}$ 的曲柄运动。

摇摇高分子链上所带的侧基或侧链在玻璃态也能运动。运动方式比较复杂,因它们的大小及在分子链上的位置而异。以聚甲基丙烯酸甲酯为例,不同尺寸运动单元的次级松弛可表示如下:



其侧酯基 -COOCH_3 的内旋转可产生 β 松弛;与主链相连的 α -甲基的内旋转运动可产生 γ 松弛;侧酯基末端甲基的扭转或摇摆运动可产生 δ 松弛。

摇摇此外,当较长的侧链中包含 $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}$ 时,也可能产生曲柄运动。

晶态的分子运动

部分结晶高聚物由晶区和非晶区组成。当其中的非晶区处于玻璃态时,可能出现所有上述分子运动模式,但这些运动模式无疑会在一定程度上受晶区的牵制而变得更加复杂。

部分结晶高聚物中晶区的分子运动也有多种模式,例如:

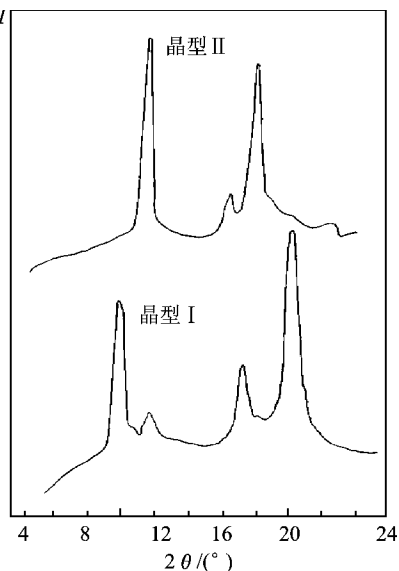
① 晶区的链段运动 链段绕中心轴做一定程度的扭振。

② 晶型转变 有些结晶性高聚物是多晶型的。其中,有的晶型属热力学不稳定结构,只是在一定的条件下,因动力学原因,不能形成更稳定的晶型。但在合适的温度、压力等条件下,它会从一种晶型转变到另一种晶型。例如聚四氟乙烯,在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 范围内,会发生从三斜晶向六角晶的转变。全同立构聚丁烯熔体冷却凝固时一般先形成晶型 II,然后在室温下两周以内自发转变成晶型 I。晶型 II 和晶型 I 的载射线衍射强度曲线如图源-图缘所示。

晶型转变属一级相转变。

③ 晶区内部侧基和链端的运动 例如聚丙烯在 100°C 左右出现的侧甲基的松弛运动。

④ 晶区缺陷的局部运动 如分子链折叠部分的运动等。



图源-图缘 全同立构聚丁烯-1 的载射线衍射强度(阴曲线)

高聚物耐热性概述

高聚物在受热过程中将产生两种变化 ① 物理变化 ,如软化、熔融 ;② 化学变化 ,如环化、交联、降解、氧化及水解等 (后两项是热与环境共同作用的结果)。这些物理和化学变化是高聚物受热后性能变坏的主要原因。

一般地说 ,高聚物在升温过程中首先发生软化和熔融 (即使是已固化的热固性塑料 ,也会发生一定程度的软化) ,然后随温度进一步升高而热分解。因此 ,表征高聚物耐热性的温度指标是玻璃化转变温度 T_g 、熔点 T_m 或热分解温度 T_d ,取决于高聚物的应用类型。例如 ,非晶态塑料的耐热温度为 T_g ,部分结晶塑料的耐热温度为 T_m ,硫化橡胶的耐热温度为 T_d 。

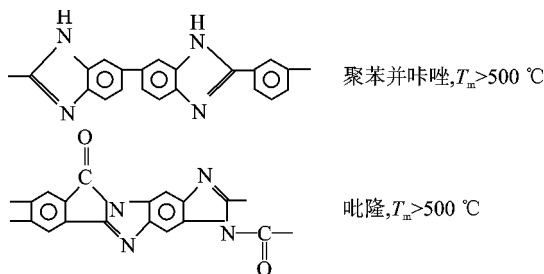
在工业上 ,常用热变形温度 T_d 和维卡软化温度 T_{vc} 作为塑料的耐热温度。热变形温度的定义如下 :在等速升温中规定尺寸的试样 (宽 b 、厚 h) 在规定应力 (例如 0.45 MPa) 作用下三点弯曲 (跨距 L) 时 ,挠度达到 0.2 mm 所对应的温度 ,相当于材料模量值达到 0.1 GPa 时对应的温度。维卡软化点是在等速升温中直径为 1 mm 的圆柱针在 10 N 载荷作用下插入片状试样 1 mm 深时所对应的温度。

考虑到材料的使用环境除温度以外 ,还有湿度和气氛等 ,以及高聚物突出的松弛特性 (即性能随观察时间变化) ,高聚物的耐热性需用“温度-时间-环境-性能”多项指标才能全面表征。

与金属和陶瓷材料相比 ,高聚物的耐热性相对较低。多年来 ,科学工作者一直在不懈地努力提高高聚物材料的耐热性。总结第 8 章和第 9 章中关于影响 T_g 和 T_m 的结构因素 ,可以看到 ,提高塑料耐热性的途径可从以下三方面着手。

(1) 增加高分子链的刚性和分子间的相互作用力

高分子链的刚性越大 ,非晶态塑料的 T_g 和部分结晶塑料的 T_m 都越高。提高链刚性最重要的手段是 ,在高分子主链中引入共轭重键 (双键和三键) 和环状结构 (包括脂环、芳环或杂环)。具有这类结构的高聚物都有高的耐热性 (参考表 8-1 和表 9-1)。近些年来又发展了一种具有双链结构的高聚物 ,称为梯形高聚物 ,如



它们因分子链刚性大而具有很高的 T_g 。

在 高 分 子 主 链 或 侧 链 中 引 入 极 性 基 团 , 或 使 分 子 间 产 生 氢 键 , 也 都 有 利 于 提 高 耐 热 性 。

(圆) 使高聚物能够结晶

有些单体既可以合成非晶态塑料, 也能通过定向聚合获得结晶性塑料。后者的耐热温度 T_g 远高于前者(参考表 圆- 猿)。

(猿) 进行交联

交联能大大提高非晶态塑料的 T_g 。具有交联结构的热固性塑料, 如酚醛塑料、环氧塑料、双马来酰亚胺和聚酰亚胺等都具有良好的耐热性。

此外, 在材料设计上, 还可以通过将高聚物与增强剂组成复合材料来进一步提高耐热性。例如, 纯聚氯乙烯的热变形温度只有 70°C , 加入 圆% 玻璃纤维后, 复合材料的热变形温度提高到 150°C ; 尼龙 远 用 猿% 玻璃纤维增强后, 热变形温度由未增强时的 80°C 提高到 160°C 以上。在酚醛环氧中加入石墨纤维后, 复合材料的热变形温度可高达 300°C 缘 $^{\circ}\text{C}$ 。

橡胶制件一般都经过硫化, 具有交联结构, 其最高使用温度取决于分解温度 T_d , 而 T_d 主要取决于分子链的化学键能。例如, 天然橡胶的长期使用温度为 150°C , 而二甲甲基硅氧烷橡胶的长期使用温度可达 200°C , 原因之一就在于硅—氧键的键能大于碳—碳键的键能。

* 源- 猿 玻璃化转变自由体积理论的推导

源- 猿 云- 猿 自由体积理论

云- 猿 自由体积理论中的自由体积如图 源- 愿 定义。

摇摇当 $T < T_g$ 时, 玻璃态高聚物中被分子占据的体积为 V_f , 自由体积为 V_f^0 , 总体积 V_t 为

$$V_t = V_f + V_f^0 \quad (\text{源- 愿})$$

摇摇当 $T = T_g$ 时, 玻璃态高聚物的体积膨胀到 V_t^0 , 即

$$V_t^0 = V_f + V_f^0 \quad (\text{源- 愿})$$

摇摇当 $T > T_g$ 时, 由于原子间距增大和自由体积膨胀, 高弹态高聚物的体积膨胀到 V_t^0 为

$$V_t^0 = V_f + V_f^0 \quad (\text{源- 愿})$$

这时, 高聚物中的自由体积 V_f^0 为

$$V_f^0 = V_f + V_f^0 \quad (\text{源- 愿})$$

$$V_f^0 = V_f + V_f^0 \quad (\text{源- 愿})$$

自由体积分数 φ 为

$$\varphi = \frac{V_{\text{自由}}}{V_{\text{总}}} = \frac{V_{\text{总}} - V_{\text{占据}}}{V_{\text{总}}} = \left[1 - \frac{V_{\text{占据}}}{V_{\text{总}}} \right] \cdot \left(\frac{V_{\text{总}}}{V_{\text{占据}}} \right) \quad (\text{源-9-1})$$

当 $T = T_g$ 时, 有 $V_{\text{自由}} = V_{\text{占据}}$, 所以式(源-9-1)可改写为

$$\varphi = \frac{V_{\text{总}} - V_{\text{占据}}}{V_{\text{总}}} = \left[1 - \frac{V_{\text{占据}}}{V_{\text{总}}} \right] \cdot \left(\frac{V_{\text{总}}}{V_{\text{占据}}} \right) \quad (\text{源-9-2})$$

式中 $\frac{V_{\text{总}}}{V_{\text{占据}}}$ 是玻璃态高聚物的自由体积分数 φ_g 和 $\frac{V_{\text{总}}}{V_{\text{占据}}}$ 分别为高弹态高聚物和玻璃态高聚物的体积膨胀系数 α_g 和 α_e 。因此, 式(源-9-2)可写为式(源-9-3)的形式。

源-9-3 自由体积理论

自由体积理论中的自由体积如图 9-1 定义。

当 $T = T_g$ 时, 玻璃态高聚物中被分子占据的体积为 $V_{\text{占据}}$, 自由体积为 $V_{\text{自由}}$, 总体积 $V_{\text{总}}$ 为

$$V_{\text{总}} = V_{\text{占据}} + V_{\text{自由}} \quad (\text{源-9-4})$$

当 $T = T_g$ 时, 玻璃态高聚物的体积膨胀到 $V_{\text{总}}$ 为

$$V_{\text{总}} = V_{\text{占据}} \cdot \alpha_g \quad (\text{源-9-5})$$

其中, 被分子占据的体积为 $V_{\text{占据}} \cdot \alpha_g$, 因此自由体积为

$$V_{\text{自由}} = V_{\text{总}} - V_{\text{占据}} = V_{\text{占据}} \cdot \alpha_g - V_{\text{占据}} = V_{\text{占据}} \cdot (\alpha_g - 1) \quad (\text{源-9-6})$$

自由体积分数 φ 为

$$\varphi = \frac{V_{\text{自由}}}{V_{\text{总}}} = \frac{V_{\text{占据}} \cdot (\alpha_g - 1)}{V_{\text{占据}} \cdot \alpha_g} = \frac{\alpha_g - 1}{\alpha_g} \quad (\text{源-9-7})$$

习 题

(带★号者为作业题, 带※者为讨论题, 其他为思考题)

定义下列术语:

1) 松弛时间、松弛时间谱 2) 高弹态 3) 熔点、玻璃化转变温度和流动温度 4) 自由体积 5) 分段流动与化学流动 6) 主转变与次级转变。

为什么可以认为“高聚物实际上总处于非平衡态”?

运动单元运动的松弛时间与哪些因素有关?

从特征温度考虑, 如何区分塑料和橡胶?

升温速率、外力作用速度、作用力的大小和流体静压力

等如何影响 T_g 的测试值？

试问高聚物的比容、弹性模量、折射率、介电系数和热膨胀系数在玻璃化转变前后如何变化？为什么？

试画出下列高聚物的形变（应变）-温度曲线、模量-温度曲线以及比容-温度曲线示意图，标出特征温度和不同温度范围内的力学状态，并用虚线示意当升温速率提高时上述曲线的变化趋势。

无规立构聚苯乙烯、全同立构聚丙烯、硫化天然橡胶、固化酚醛塑料、热塑弹性体、工程塑料。

试画出一组非晶态同系线形聚合物的模量-温度示意图，标出特征温度。

试画出一组结晶度不同的部分结晶高聚物的模量-温度示意图，标出特征温度。

试在同一图中画出硫化橡胶与热固性塑料的模量-温度曲线，标出特征温度和不同温度范围内的力学状态。

试画出未增强尼龙、玻璃纤维增强尼龙（ φ 越大越好）及碳纤维增强尼龙（ φ 越大越好）的模量-温度示意图，标出特征温度。（说明 φ 为纤维的体积分数，碳纤维的模量 $\gg$ 玻璃纤维的模量 $\gg$ 尼龙的模量。）

试测得三个聚苯乙烯试样的模量-温度曲线如图 9-10 所示。试分析这三个试样在起始状态下结构的区别。

试比较自由体积理论和统计力学定义的自由体积有什么不同？根据这两个自由体积定义导得的非晶态高聚物在 T_g 的自由体积分数分别是多少？

试为什么表 9-1 中有些高聚物的 T_g 有两个值？

试分析影响高分子链柔性的结构因素，比较表 9-1 列出的高聚物的 T_g 。

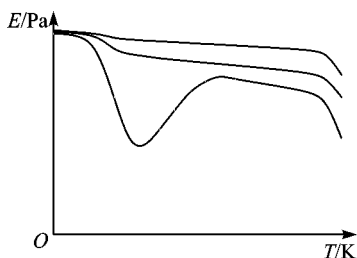


图 9-10 习题 10 用图

试问交联对高聚物的 T_g 有什么影响？

试为什么高聚物的玻璃化转变温度（ T_g ）和流动活化能（ ΔH_f ）与分子量无关，而流动温度（ T_f ）与分子量有关？

试问在热塑性塑料的模压成型、挤出成型、吹塑成型、注射成型及橡胶的塑炼中，以分段流动为主还是化学流动为主？

试问现有三种橡胶，每一种都有两个 T_g 值：

甲 T_{g1} 越低， T_{g2} 越高；

乙 T_{g1} 越高， T_{g2} 越低；

丙 T_{g1} 越高， T_{g2} 越高。

试估计这三种橡胶在 T_{g1} 时的韧性大小，并说明理由（假设其中橡胶相的含量和尺寸相同）。

试问试述提高塑料耐热性的途径。这些途径是否能用来提高橡胶的耐热性？

试问兼具良好刚度、强度及韧性的优质工程塑料如聚碳酸酯、聚砜和聚苯醚等的分子链结

构有什么特点？

第 4 章 弹性和粘性的概念

在金属、陶瓷和高聚物三大固体材料中,高聚物在力学性能上表现出来的最大特点是:

- ① 在一定的条件下呈高弹性 ;② 具有突出的粘弹性。为此有必要首先明确弹性和粘性的概念。

4.1 弹性

4.1.1 弹性模量与泊松比

理想弹性体的应力-应变响应是瞬间的。当弹性体受到如图 4-1(a) 的应力史作用时,其应变响应如图 4-1(b) 所示。

理想弹性体的应力-应变关系服从虎克定律,即应力与应变成正比,比例系数为弹性模量:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (4-1)$$

式中 σ 为应力, ε 为应变, E 为弹性模量。这种应力-应变关系可以用图 4-2 中的直线表示。直线的斜率就是弹性模量。它表征材料的刚度,即材料抵抗形变的能力。材料的弹性模量越高,表示它抵抗形变的能力越强。弹性模量有拉伸模量、压缩模量、弯曲模量、切变模量和体积模量之分,取决于材料的形变模式。

材料的基本形变模式有如图 4-3 所示的三类。

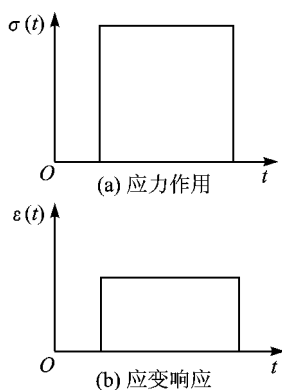


图 4-1 理想弹性体的应力-应变响应

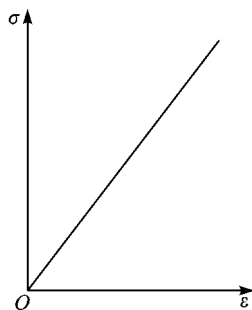


图 4-2 理想弹性体的应力-应变关系

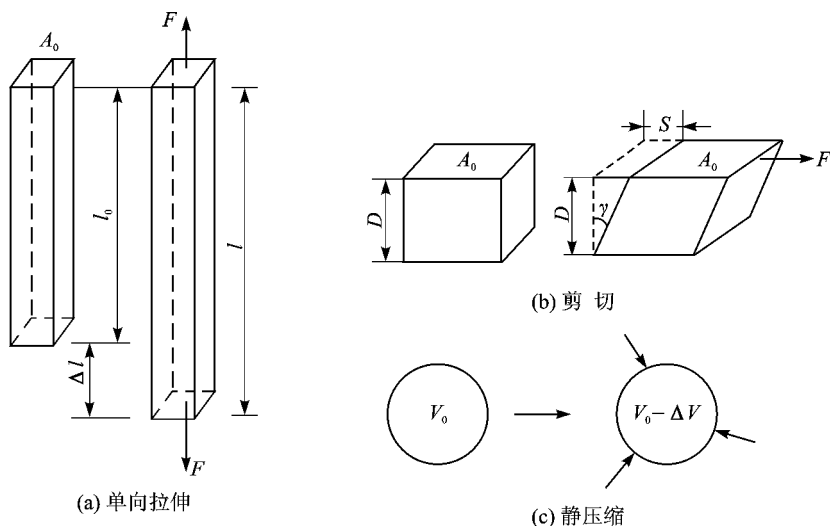


图 3-1 橡胶材料的基本变形模式

图 3-1(a) 表示杆受单向拉伸的情况。设杆的起始长度为 l_0 ，横截面积为 A_0 。当它受到一个垂直于截面的外力 F 作用时，伸长至 l 。如果伸长量较小，则杆的拉伸应变 ε 定义为

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3-1)$$

拉伸应力 σ 定义为

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3-2)$$

这种以载荷与试样起始截面积之比定义的应力 σ 称为工程应力。当拉伸应变较大时（例如橡胶可产生很大的弹性形变），杆的截面积将发生较大的变化。这时，工程应力 σ 与杆受到的真应力 $\sigma_{\text{真}}$ 之间有较强的偏差。 $\sigma_{\text{真}}$ 定义为

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{F}{A} \quad (3-3)$$

A 为杆在给定应变下的真实截面积。真应变 $\varepsilon_{\text{真}}$ 定义为

$$\varepsilon_{\text{真}} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (3-4)$$

图 3-1(b) 表示矩形截面试件发生简单（剪）切变的情况。试件因（剪）切力 F 的作用而偏斜一个角度 γ 。（剪）切应变定义为 γ

$$\gamma = \frac{S}{D} \quad (3-5)$$

当 γ 很小时，有

$$\gamma \approx \tan \gamma$$

(缘-苑)

(剪)切应力 σ_τ 定义为

$$\sigma_\tau \text{ 越 } \frac{\text{圆裁}}{\pi \text{ 则}}$$

(缘-愿)

在简单切变中,物体只发生形变而不发生体积的变化。

切应变也可以通过杆的扭转来产生,见图 缘-源。设在长度为 l_0 的杆上施加一个力矩 T ,使杆的表面扭转一个角度 θ ,则杆表面的切应变定义为

$$\gamma \text{ 越 } \frac{\theta}{l_0}$$

(缘-怨)

切应力为

$$\sigma_\tau \text{ 越 } \frac{\text{圆裁}}{\pi \text{ 则}}$$

(缘-员园)

图 缘-猿 所示为起始体积为 V_0 的物体在流体静压力 p 的均匀压缩下,体积缩小 ΔV 。在这种形变方式中,体积应变 β 定义为

$$\beta \text{ 越 } \frac{\Delta V}{V_0}$$

(缘-员员)

在上述三类不同的形变模式中,材料的模量分别称为杨氏模量、切变模量和体积模量,分别用 E 和 G 表示为

$$E \text{ 越 } \frac{\sigma}{\epsilon}$$

(缘-员圆)

$$G \text{ 越 } \frac{\sigma_\tau}{\gamma}$$

(缘-员猿)

$$K \text{ 越 } \frac{p}{\beta}$$

(缘-员源)

材料受单向压缩时,与单向拉伸惟一的差别是应力为负值。在理想条件下,材料的压缩模量等于其拉伸模量。但实际上,两者之间有一定的差别。

材料的弯曲形变有多种方式,最常见的是简支梁弯曲(又称三点弯曲)和悬臂梁弯曲,如图 缘-缘 所示。图中 δ 称为挠度。弯曲形变中,试样中性面一侧受拉,另一侧受压。所以在材料弯曲中测定的也是杨氏模量。模量按式(缘-员缘)~(缘-员陆)计算。

对跨距(简支梁弯曲)或长度(悬臂梁)、宽度和厚度分别为 b 、 d 的矩形截面杆,有

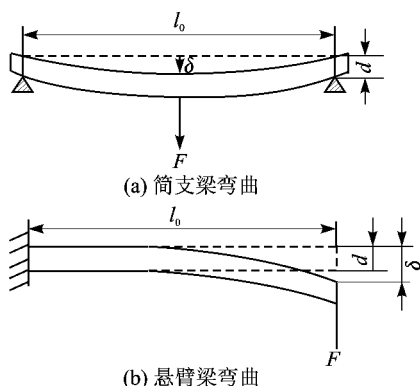


图 缘-缘 杆、棒的弯曲形变

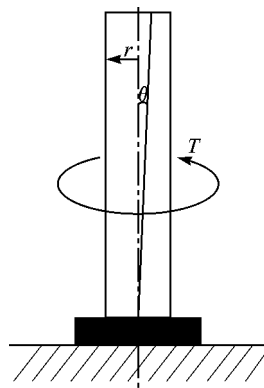


图 缘-源 杆的扭转

$$\mu_{\text{越}} = \frac{E_{\text{越}}}{E_{\text{源}}} \quad \text{摇摇(简支梁弯曲)} \quad (\text{缘-员})$$

$$\mu_{\text{越}} = \frac{E_{\text{越}}}{E_{\text{源}}} \quad \text{摇摇(悬臂梁)} \quad (\text{缘-员})$$

对跨距(简支梁弯曲)或长度(悬臂梁)和截面半径分别为 $R_{\text{越}}$ 和 $R_{\text{源}}$ 的圆截面杆,有

$$\mu_{\text{越}} = \frac{E_{\text{越}}}{E_{\text{源}}} \quad \text{摇摇(简支梁弯曲)} \quad (\text{缘-员})$$

$$\mu_{\text{越}} = \frac{E_{\text{越}}}{E_{\text{源}}} \quad \text{摇摇(悬臂梁)} \quad (\text{缘-员})$$

当试样在纵向上受到拉伸或压缩力时,它除了纵向长度发生变化外,横向尺寸也要变化。横向应变与纵向应变之比称为泊松比,通常用 ν 表示

$$\nu = \frac{\epsilon_{\text{横}}}{\epsilon_{\text{纵}}} \quad (\text{缘-员})$$

可以证明,如果材料在形变时体积不变,则泊松比为 $\frac{1}{2}$ 。大多数材料在形变时有体积变化(膨胀),泊松比介于 $\frac{1}{3}$ 与 $\frac{1}{2}$ 之间。但橡胶和小分子液体的泊松比接近于 $\frac{1}{2}$ 。

一种材料的弹性常数 $E_{\text{越}}$ 和 ν 并不是完全独立的。对于各向同性理想弹性材料,这些常数之间存在如下关系:

$$E_{\text{越}} = \frac{E_{\text{源}}}{1 + \nu} \quad (\text{缘-圆})$$

$$E_{\text{源}} = \frac{E_{\text{越}}}{1 - \nu} \quad (\text{缘-圆})$$

$$E_{\text{越}} = \frac{E_{\text{源}}}{1 + \nu} \quad (\text{缘-圆})$$

可见, $E_{\text{越}}$ 和 ν 这两个量中只有一个是独立的。所以,对于各向同性的理想弹性材料,其弹性性能只需要用 1 个参数就足以描述了。由式(缘-圆)还可以看到,当 $\nu \rightarrow \frac{1}{2}$ 时,有

$$E_{\text{越}} \rightarrow 0 \quad (\text{缘-圆})$$

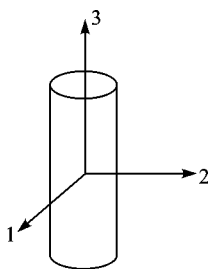
但是,在很多情况下,材料并非各向同性,而是在不同的方向上具有不同的性能,称为各向异性。对于各向异性材料,需用张量来表示应力-应变关系,涉及的弹性参数远不止 1 个。对于最简单的单轴取向材料(见图缘-远),表征其弹性性能至少要 3 个参数,它们分别是取向方向的模量 $E_{\text{越}}$ 和泊松比 $\nu_{\text{越}}$, 横向上的模量 $E_{\text{源}}$ 与泊松比 $\nu_{\text{源}}$ 以及绕取向方向扭转的切变模量 G 。其中 $\nu_{\text{越}}$ 为 $\sigma_{\text{越}}$ 方向上的应力引起的 $\epsilon_{\text{源}}$ 方向上的应变与 $\epsilon_{\text{越}}$ 方向上的应变之比, $\nu_{\text{源}}$ 为 $\sigma_{\text{源}}$ 方向上的应力引起的 $\epsilon_{\text{越}}$ 方向上的应变与 $\epsilon_{\text{源}}$ 方向上的应变之比,分别表示为

$$\nu_{\text{越}} = \frac{\epsilon_{\text{源}}}{\epsilon_{\text{越}}} \quad (\text{缘-圆})$$

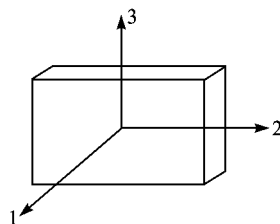
$$\nu_{\text{泊}} = \frac{\varepsilon_{\text{侧}}}{\varepsilon_{\text{原}}}$$

(缘-圆缘)

对于双轴取向材料(见图 缘-远遭),如果面内不是各向同性的,则需要 怨个参数才能全面描述其弹性性能。



(a) 单轴取向(3为取向方向)



(b) 双轴取向(2,3为取向方向)

图 缘-远 材料的取向示意图

缘-远 柔量

模量的倒数叫做柔量。杨氏模量的倒数称为拉伸柔量,常用 阅表示;切变模量的倒数称为切变柔量,常用 允表示;体积模量的倒数称为可压缩度,常用 月表示,即

$$\text{阅} = \frac{1}{E}$$

(缘-圆远)

$$\text{允} = \frac{1}{G}$$

(缘-圆苑)

$$\text{月} = \frac{1}{K}$$

(缘-圆愿)

缘-愿 粘性

缘-愿 液体的流动方式

液体的流动是指在外力作用下液体分子在力的作用方向上发生相对迁移。分子的相对迁移须克服分子之间的摩擦力,宏观上表现为液体具有一定的粘性,所以液体也称为粘性流体。

根据粘性流体在流动中的形变模式,可以分为剪切流动、拉伸流动和流体静压流动。剪切流动中粘性流体以薄层流动,层与层之间有速度梯度。速度梯度的方向与流动方向垂直(见图 缘-苑)称为横向速度梯度 $\frac{dv}{dy}$ 。从形变角度考虑,厚度为 Δy 的粘性流体在 Δt 时间内产生的切应变 γ 为

$$\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y}$$

(缘-圆怨)

式中 Δy 是间距为 Δx 的两层液体在 Δt 时间内沿 x 方向的相对位移。应变速率 $\dot{\gamma}$ (缘-猿) 定义为

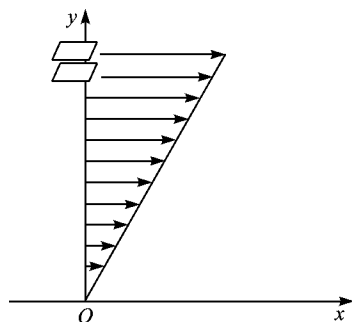


图 缘-猿 摇横向速度梯度示意图

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta y}{\Delta x \Delta t} \quad (\text{缘-猿})$$

将式 (缘-猿) 对时间微分, 可以得到

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dx} v \quad (\text{缘-猿})$$

可见应变速率就是速度梯度。

切流动按照流动的边界条件还可进一步分为两类: ① 库爱特 (悦爱特) 流动或拖流动——由运动边界 (圆锥面、圆柱面或平面) 造成的流动, 如图 缘-愿所示。② 泊肃叶 (孕爱叶) 流动——由压力梯度产生的流动, 如图 缘-怨所示。

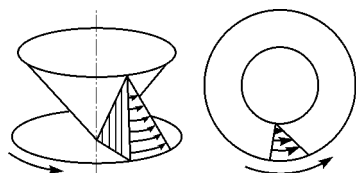


图 缘-愿 库爱特流动

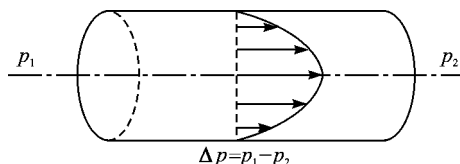
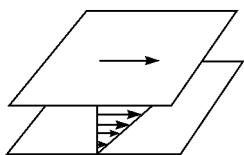


图 缘-怨 泊肃叶流动

拉伸流动的基本特点是速度梯度的方向与流动方向平行, 称为纵向速度梯度。粘性流体通过变截面流道流动时, 都含有拉伸流动的成分。简单拉伸流动有单轴拉伸流动与双轴拉伸流动之分。例如, 当流体从粗管流进细管时, 流速由慢变快。粗管内一个立方小单元的流体进入细管内后将变成细长单元, 即产生了单轴拉伸变形 (忽略管内切流动产生的切形变); 而在截面由粗变细的交界处, 流线收敛, 产生双轴拉伸流动, 如图 缘-员园所示。

此外, 粘性流体在静压力作用下的体积压缩也是一种流动, 称为流体静压流动或体积流动。

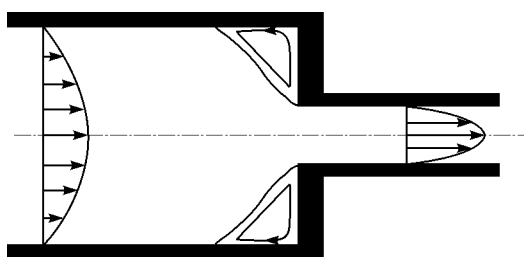


图 缘-员园 摇变截面流道中的拉伸流动与剪切流动分量

缘-圆 粘度的概念

· 160 · 研究表明, 理想粘性体的流变行为服从牛顿定律, 即应力与应变速率成正比, 比例系数为

粘度。以剪切流动为例, 牛顿定律的表达式为

$$\sigma_{\tau} = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{缘-猿})$$

式中 σ_{τ} 为切应力, $\frac{d\gamma}{dt}$ 为应变速率, η 为粘度。遵循牛顿定律的粘性流体称为牛顿流体。其行为可以用图 缘-猿中所示的直线表示。直线的斜率为粘度。它是一个材料常数, 仅与温度有关, 而与应力、应变速率和时间都无关。

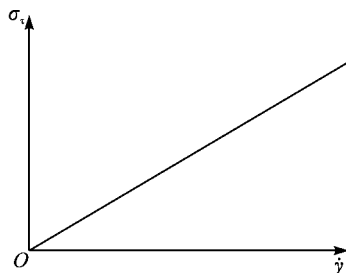


图 缘-猿 牛顿流体的应变曲线

在“厘米·克·秒”制中, 切粘度的单位为泊, 1 泊 = 1 达因/厘米²·秒。

同理, 对拉伸流动, 有

$$\begin{cases} \sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} & (\text{单轴拉伸流动}) \\ \sigma_{\text{曾}} = \eta_{\text{曾}} \frac{d\epsilon_{\text{曾}}}{dt} & (\text{双轴拉伸流动}) \\ \sigma_{\text{赠}} = \eta_{\text{赠}} \frac{d\epsilon_{\text{赠}}}{dt} & \end{cases} \quad (\text{缘-猿})$$

式中 σ 为拉伸应力, $\frac{d\epsilon}{dt}$ 为拉伸应变速率, 即 η 和 $\eta_{\text{曾}}$ 分别代表单轴和双轴拉伸粘度; 下标 曾 和 赠 表示受力方向。

对体积流动, 有

$$p = \eta_v \frac{d\epsilon_v}{dt} \quad (\text{缘-猿})$$

式中 p 为流体静压力, $\frac{d\epsilon_v}{dt}$ 为体积应变速率。

缘-猿 流动应变对应力响应的时间依赖性

以牛顿流体的切流动为例, 牛顿定律的表达式如(缘-猿)所示, 即

$$\frac{d\sigma_{\tau}}{dt} = \eta \frac{d^2\gamma}{dt^2} \quad (\text{缘-猿})$$

或

$$\frac{d\sigma_{\tau}}{dt} = \eta \frac{d^2\gamma}{dt^2} \quad (\text{缘-猿})$$

解微分方程(缘-猿), 得到

$$\gamma = \frac{\sigma_{\tau}}{\eta} + C_1 t + C_2 \quad (\text{缘-猿})$$

设边界条件为 $t=0$ 时 $\gamma=0$, 则有

$$\gamma = \frac{\sigma_{\tau}}{\eta} + C_1 t \quad (\text{缘-猿})$$

式(缘-猿)表明, 在恒定应力作用下, 牛顿流体的流动应变随时间线性发展。应力除去后, 流

动应变不可回复。因此,牛顿流体的流动应变对应力的响应如图 3-14 所示。

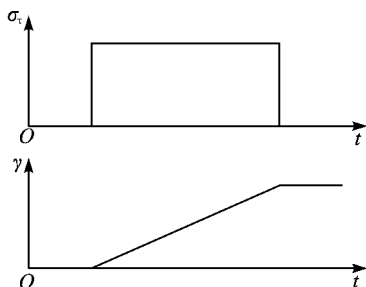


图 4-1 牛顿流体的应力-应变响应

习 题

定义下列术语：

拉伸应变、切应变和体积应变 杨氏模量、切变模量、体积模量和泊松比 库爱特（库埃特）流动和泊肃叶（泊塞叶）流动 切变速率 切粘度、单轴拉伸粘度和双轴拉伸粘度 牛顿流体。

试述各向同性弹性材料的杨氏模量、切变模量、体积模量与泊松比之间的相互关系。

测得聚苯乙烯在室温下的切变模量为 1.5×10^9 dyne/cm²，泊松比为 0.48，求其杨氏模量和体积模量，并比较这三个模量值的大小。

第 2 章 高聚物的高弹性

非晶态高聚物在玻璃化转变温度以上处于高弹态。橡胶是玻璃化转变温度远低于室温的非晶态高聚物。

人们使用天然橡胶的历史已很长。早在哥伦布第二次美洲之行时,就发现印第安人玩耍未硫化天然橡胶球。后来人们又曾在两层织物之间夹一层橡胶制成雨衣。1839年,爱德蒙·戴维斯发明了用硫磺硫化天然橡胶,明显提高了橡胶制件的尺寸稳定性,大大拓展了橡胶的应用范围。

1859年,德国发明了顺-1,4-二甲基丁二烯橡胶,简称甲基橡胶;1861-1863年,它被称为月桂-杂的钠催化苯乙烯-丁二烯橡胶取而代之,其中,苯乙烯的含量为10%。1869年,美国开始了一项合成橡胶计划,新材料称为尼-杂,也是苯乙烯-丁二烯橡胶,但采用过硫酸钾进行催化,且苯乙烯的含量降到10%,因此其成本较月桂-杂的低。在二次世界大战中,尼-杂和月桂-杂都发挥过重要作用。实际上,目前所用的丁苯橡胶,其配方与尼-杂基本相同,所作的改进不过是在乳液聚合中采用了合成表面活性剂,使形成的胶乳颗粒更加均匀而已。

到目前为止常用的弹性体有以下几类:

① 聚二烯类,如天然橡胶、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚氯丁二烯、苯乙烯-丁二烯共聚物(丁苯橡胶)和丙烯腈-丁二烯共聚物(丁腈橡胶)等。

② 饱和弹性体,如聚丙烯酸乙酯和聚丙烯酸丁酯,二元乙丙橡胶(乙烯-丙烯无规共聚物)或三元乙丙橡胶(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)。

③ 热塑弹性体,如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物或苯乙烯-丁二烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、多嵌段聚氨酯热塑弹性体及聚酯-聚醚热塑弹性体等。

④ 其他弹性体,如聚硅氧烷和聚硫橡胶等。

所有弹性体都由高分子量的柔性分子链组成。它们的玻璃化转变温度远低于室温,因此在通常使用温度下都处于高弹态。弹性体在力学性能上的最大特点是在小应力作用下能产生很大的可逆弹性形变,称为高弹性。而金属、陶瓷、玻璃态或晶态高聚物只具有产生微小可逆弹性形变的普弹性。

高弹性的特点

早在1839年,爱德蒙·戴维斯在对未硫化天然橡胶的实验中就观察到了下列现象:

① 橡胶带在迅速拉伸时发热,回缩时变冷(让橡胶带接触嘴唇,迅速拉伸橡胶带,对温度

十分敏感的嘴唇很容易觉察出橡胶带的温度变化)。

② 在恒定载荷作用下已伸长的橡胶带, 受热时缩短, 冷却时伸长。

③ 将已伸长的橡胶带放进冷水, 该橡胶带失去部分回弹性, 但加热时, 橡胶又能回复到原长。

通过长期研究, 发现与金属的普弹性相比, 高聚物的高弹性有如下特点:

① 弹性应变大, 最高约 1000%, 而金属材料的(普)弹性形变一般不超过 1%。

② 弹性模量低。高弹模量约为 $10^4 \sim 10^5$ dyn/cm², 而金属的普弹模量可高达 $10^{10} \sim 10^{11}$ dyn/cm²。

③ 快速拉伸时, 高弹态高聚物的温度升高, 而金属材料的温度下降。

④ 高弹平衡模量随温度的升高而增加, 而金属的普弹模量随温度的升高而降低。

此外, 虽然理想高弹性的应力-应变响应应该是瞬时的(见图 远-员葬), 但实际橡胶的高弹形变对应力的响应有一个滞后过程, 如图 远-员遭所示。在恒定应力作用下, 高弹应变按下述规律随时间逐渐增大, 最后达到平衡值:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{远-员})$$

式中 $\varepsilon(t)$ 为橡皮在恒定应力作用下 t 时刻的高弹应变值, ε_{∞} 为 $t \rightarrow \infty$ 时的高弹应变值, 称为平衡高弹应变值, τ 称为推迟时间, 表征高弹应变的发展速率。同样, 外力去除后, 高弹应变的回复也有时间依赖性。高聚物高弹应变的时间依赖性称为高弹性的松弛特性。当高弹应变的推迟时间 $\tau \ll$ 观察时间 t 时, 可以看做是理想高弹性。

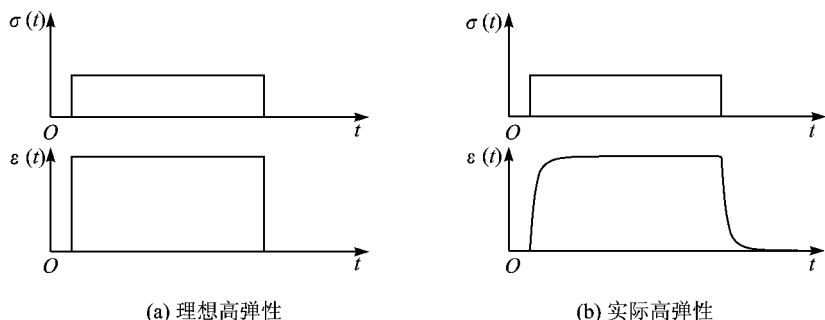


图 远-员 高弹性的应力-应变响应

高弹性的上述特点, 都是由高弹性的本质决定的。热力学分析证明(详见 远-员节), 高弹性的本质是熵弹性, 即高弹形变主要引起体系的熵变, 而普弹性的本质是能弹性, 即普弹形变主要引起体系的内能变化。结合分子运动的机理来看, 高聚物发生高弹形变时, 高分子链通过链段运动从卷曲构象转变为伸展构象, 引起体系构象熵的减小; 外力去除后, 体系又自发地朝熵增方向变化, 即高分子链从伸展构象回复到卷曲构象, 高弹形变得以回复。而在普弹形变中, 分子运动的机理是键长和键角的变化。

正如高分子链构象统计理论所述, 一根主链由 n 个单键组成的柔性高分子链, 完全伸直

时的末端距 $\sqrt{nl^2}$ 与不受外力作用时的末端距 $\sqrt{nl^2}$ 之比, 即一根高分子链的最大拉伸比 λ 正比于 $\sqrt{n}$ 。通常是一个 10 以上的数值, 所以高弹应变值高达 1000% 就不足为奇了。高聚物在高弹形变时, 对抗外力的回缩力主要源自链段热运动力图使分子链保持卷曲状态。这种回缩力远远小于普弹形变中的回缩力——键能的作用, 因而高弹模量远低于普弹模量。当温度升高时, 高分子链热运动加剧, 分子链趋于卷曲构象的倾向更严重, 回缩力更大, 所以高弹模量随温度上升而提高。在实际高弹形变中, 由于分子内和分子间非键合原子之间存在相互作用力, 当分子链通过链段的相对迁移而改变构象时, 不可避免地要克服一定的摩擦力, 因此, 高弹形变的发展需要一定的时间。只有在假定分子内和分子间非键合原子之间不存在相互作用力的理想高弹性中, 高弹形变对应力的响应才是瞬间完成的。橡胶在快速(绝热)拉伸中的放热现象, 主要是因为高弹形变引起体系熵的减少, 热效应 $\Delta Q < 0$ 。此外, 链段相对迁移时的内摩擦也能产生少量热, 有些橡胶在拉伸中结晶也会放热。在快速(绝热)拉伸中, 当橡胶放出的热量来不及(不能)与外界发生热交换时, 势必导致橡胶本身升温。

橡胶弹性理论的发展分为两步: 第一步, 对橡胶弹性进行热力学分析, 确定其热力学本质是熵弹性; 第二步, 用统计方法计算交联网络发生高弹应变时的熵变, 以获得硫化橡胶(橡皮)应力-应变的理论关系式。

4.1 平衡高弹形变的热力学分析

高弹形变可以分为平衡态形变(即可逆过程形变)和非平衡态形变(即松弛过程形变)。所谓平衡态是指热力学的平衡状态。在平衡态时, 高分子链具有平衡构象。

设长度为 l 的橡皮(硫化橡胶)试样在拉伸应力 σ 的作用下伸长 Δl 。根据热力学第一定律, 体系的内能变化 ΔU 为

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (4-1)$$

式中: ΔQ 为体系吸收的热量, ΔW 为体系对外做的功。假设形变过程是可逆的, 则根据热力学第二定律, 有

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (4-2)$$

式中: ΔS 是体系的熵变。 ΔW 包括两部分: 一部分是拉伸过程中橡皮体积变化所做的功, 等于 $\Delta p \Delta V$; 另一部分是形变功, 等于 $\sigma \Delta l$ 。即

$$\Delta W = \Delta p \Delta V + \sigma \Delta l \quad (4-3)$$

将式(4-2)和式(4-3)代入式(4-1), 得到

$$\Delta U = T \Delta S + \Delta p \Delta V + \sigma \Delta l \quad (4-4)$$

如果在等温拉伸过程中, 橡皮的体积不变, 则 $\Delta p \Delta V = 0$, 式(4-4)变为

$$\Delta U = T \Delta S + \sigma \Delta l \quad (4-5)$$

等式两边对 λ 微分, 得到

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)_{T, \Delta} = \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \quad (远-苑)$$

或

$$\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \lambda + \sigma_0 \quad (远-愿)$$

式(远-愿)表明, 平衡拉伸应力由两部分组成: 一部分是橡皮内能变化的贡献 σ_{Δ} ; 另一部分是橡皮熵变的贡献 σ_0 。

从分子运动机理来看, 高聚物的高弹形变是链段相对迁移的结果。链段运动又取决于单键内旋转。在理想条件下, 假设内旋转是完全自由的, 即分子链所有的构象都具有相同的能量, 则

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)_{T, \Delta} = 0 \quad (远-怨)$$

因此

$$\sigma = \sigma_0 \quad (远-员园)$$

也就是说, 在这种情况下, 橡皮高弹应变的平衡应力仅仅是熵变产生的。

要在恒温恒容条件下验证式(远-苑), 实验上有困难。比较容易进行的实验是测定橡皮在给定伸长下应力随温度的变化。对天然橡胶所得到的实验结果是如图远-圆所示的直线。直线的斜率有正有负。斜率的这种变化是由橡皮的热膨胀引起的。热膨胀使一定应力下试样的长度增加, 这就相当于为维持恒定伸长所需的作用力减小。在伸长很小时, 随温度升高, 由热

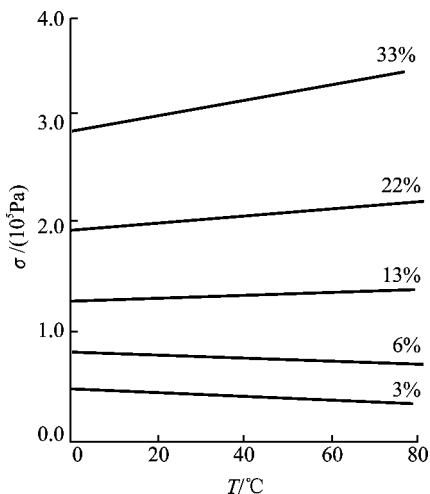
膨胀引起的拉伸应力的减小超过了因熵增引起的拉伸应力的增加, 致使拉伸应力随温度的提高反而略有下降。为克服热膨胀引起的效应, 改用恒定拉伸比 λ (越远-怨) 来代替恒定伸长, 直线就不再出现负斜率。在拉伸比不太大 (λ 约 远) 时, 将直线外推到 园, 所得截距几乎为零, 表明

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right)_{T, \Delta} \approx 0 \quad (远-员员)$$

因此有

$$\sigma = \sigma_0 \quad (远-员圆)$$

即在橡皮的高弹形变过程中, 外力所做的功全部转化为高分子链构象熵的减少。由式(远-员圆)可知, 当橡皮受拉时, $\Delta S < 0$, $\sigma > 0$, 故 $\Delta H < 0$, 即体系放热; 当橡皮受压时, $\Delta S > 0$, $\sigma < 0$, 故 $\Delta H < 0$, 体系也放热。实验



图远-圆 天然橡胶维持恒定伸长的应力(σ)-温度(T)关系

证明,在绝热条件下,将橡皮拉伸到原长的 $\sqrt{2}$ 倍时,即使不发生结晶,其温度升高也可达 $\sqrt{2}$ 倍之多。摇摇近期的研究表明,内能对高弹性也有约 $\sqrt{2}$ 倍的贡献,但这并不改变高弹性是熵弹性这一本质。

* 统计平衡高弹形变的统计理论

热力学分析只能给出橡皮高弹形变中热力学函数的变化,而不涉及具体的分子运动机理。

橡皮高弹形变中分子运动机理的设想始于 1943 年 1944 年对天然橡胶载射线衍射的研究。他分别测定了松弛橡胶和拉伸橡胶的载射线衍射图,观察到前者呈典型的无定形物质的弥散环,而后者是典型的纤维图,衍射斑点清晰且强度高。他指出长链分子在不受应力作用时处于卷曲状态,在受拉时,分子链伸展开来。这一认识被称为统计效应。其重要意义在于首次建立了力学形变与分子运动机理的关系。此后,1945 年和 1946 年重复了统计效应,并在宽阔的温度范围内系统地研究了橡皮的应力-应变行为及相应的载射线衍射图,率先提出橡皮的弹性与金属弹性的本质区别在于,前者源于熵变而后者源于内能变化。

既然高弹形变的本质是熵变,分子运动机理是无规线团在外力作用下的伸展,那么应用高分子链的构象统计理论,就可以定量计算高弹形变中的熵变。第一个关系式是 1943 年和 1944 年以及 1945 年给出的,经 1946 年与 1947 年,1948 年,1949 年以及 1950 年的进一步研究,得到了橡皮试样形变中分子链伸长与熵减之间的定量关系。

考虑一块边长为单位长度 1 的立方体理想橡皮试样。假设它是由柔性高分子链经轻度交联形成的理想三维交联网络,相邻交联点之间的每根交联链都可看做是高斯链,每根链两端都有交联点。为计算方便,还假设 ① 无论在形变前还是形变后,每个交联点都固定在它自己的平均位置上(即忽略热运动引起的交联点位置的变化),② 每根交联链的形变与橡皮试样的形变相仿,这称为仿射(统计)形变(见图 2-10)。具体地说,假如橡皮试样在 x, y, z 方向上的伸长比分别为 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$,那么每根交联链的末端距在各方向上也按此比例伸长。设形变前,一根交联链的一端在原点,另一端在 (x, y, z) ,形变后,一端在原点,另一端移到 (x', y', z') ,则 (x', y', z') 与 (x, y, z) 之间满足下列关系:

$$x' = \lambda_x x, y' = \lambda_y y, z' = \lambda_z z \quad (2-1)$$

摇摇根据玻耳兹曼定律,假设体系可能实现的总构象数为 Ω ,则该体系的熵为

$$S = k \ln \Omega \quad (2-2)$$

式中, k 为玻耳兹曼常数。按照高斯链统计理论,形变前,单位体积橡皮试样中末端距为 $\sqrt{3}$ 的交联

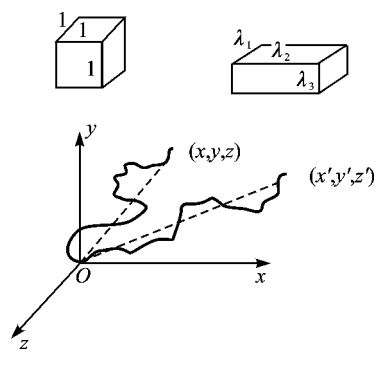


图 2-10 仿射形变示意图

链的构象数 $\Omega_{\text{曾赠扎}}$ 应为

$$\Omega_{\text{曾赠扎}} \text{越宰(曾赠扎)} \Omega \quad (\text{远-员缘})$$

其中

$$\text{宰(曾赠扎)} \text{越} \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^{\frac{\text{猿}}{\text{藻}}} \quad (\text{远-员园})$$

式中

$$\beta \text{越} \frac{\text{猿}}{\text{圆藻}} \quad (\text{远-员苑})$$

所以,在形变前,末端距为园→(曾赠扎)的交联链的熵杂为

$$\text{摇摇杂越噪}_{\text{扎}} \Omega_{\text{曾赠扎}} \text{越噪}_{\text{扎}} \text{宰(曾赠扎)} \text{垣噪}_{\text{扎}} \Omega \text{越糟原噪}^{\text{圆}} (\text{曾垣赠垣扎}) \text{垣噪}_{\text{扎}} \Omega \quad (\text{远-员愿})$$

式中 糟越噪_扎 $\left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)$ 。形变后,该交联链的末端距变为园→(曾赠扎)时,其熵杂为

$$\begin{aligned} \text{杂越噪}_{\text{扎}} \Omega_{\text{曾赠扎}} \text{越噪}_{\text{扎}} \text{宰(曾赠扎)} \text{垣噪}_{\text{扎}} \Omega \text{越} \\ \text{糟原噪}^{\text{圆}} (\text{曾垣赠垣扎}) \text{垣噪}_{\text{扎}} \Omega \end{aligned} \quad (\text{远-员怨})$$

所以,该交联链在形变前后的熵变 Δ 杂为

$$\begin{aligned} \Delta \text{杂越} \text{噪}_{\text{扎}} \text{原噪}_{\text{扎}} \text{越} \text{噪}_{\text{扎}} \text{宰(曾赠扎)} \text{原噪}_{\text{扎}} \text{宰(曾赠扎)} \text{越} \\ \text{原噪}^{\text{圆}} [(\lambda^{\text{圆}} \text{原员}) \text{曾垣} (\lambda^{\text{圆}} \text{原员}) \text{赠垣} (\lambda^{\text{圆}} \text{原员}) \text{扎}] \end{aligned} \quad (\text{远-圆园})$$

摇摇设单位体积橡皮内有 晕_员 个交联链,则单位体积橡皮试样形变前后的总熵变 Δ 杂_总 应是 晕_员 个交联链熵变的总和。这时,对每一根交联链的熵变采用平均值,则有

$$\Delta \text{杂}_{\text{总}} \text{越原噪}_{\text{扎}} \beta^{\text{圆}} [(\lambda^{\text{圆}} \text{原员}) \text{曾垣} (\lambda^{\text{圆}} \text{原员}) \text{赠垣} (\lambda^{\text{圆}} \text{原员}) \text{扎}] \quad (\text{远-圆员})$$

对于形变前各向同性的交联网,有

$$\text{曾越赠越扎越} \frac{\text{员}}{\text{猿}} \text{藻} \quad (\text{远-圆圆})$$

对于高斯链还有

$$\text{藻越} \frac{\text{猿}}{\text{圆}} \quad (\text{远-圆猿})$$

将式(远-圆圆)和式(远-圆猿)代入式(远-圆员),可得到

$$\Delta \text{杂}_{\text{总}} \text{越原} \frac{\text{员}}{\text{圆}} \text{噪}_{\text{扎}} \lambda^{\text{圆}} \text{垣} \lambda^{\text{圆}} \text{垣} \lambda^{\text{圆}} \text{原噪}_{\text{扎}} \quad (\text{远-圆源})$$

摇摇根据热力学理论,形变过程中体系自由能的变化为

$$\Delta \text{粤越} \Delta \text{哉原栽}_{\text{总}} \quad (\text{远-圆缘})$$

根据远圆节中的热力学分析,橡皮在形变中内能不变,即 $\Delta \text{哉越园}$,所以有

$$\Delta \text{粤越原栽}_{\text{总}} \text{越} \frac{\text{员}}{\text{圆}} \text{噪}_{\text{扎}} \lambda^{\text{圆}} \text{垣} \lambda^{\text{圆}} \text{垣} \lambda^{\text{圆}} \text{原噪}_{\text{扎}} \quad (\text{远-圆六})$$

在等容条件下,外力对体系做的功 宰_等等于体系自由能的增加 $\Delta \text{粤}$,即

$$\Delta \Phi = \frac{1}{2} \left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \right) \quad (2-10)$$

式(2-10)称为储能函数,表示在外力作用下,单位体积橡皮在形变过程中所储存的能量是形变参数($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$)和橡皮的结构参数(ν)以及热力学温度的函数。

橡胶可用交联点间链的平均分子量 $\bar{M}_c$ 表示为

$$\nu = \frac{\rho}{\bar{M}_c} \quad (2-11)$$

式中 ρ 为阿伏加德罗常数, ρ 为橡皮密度。将式(2-11)代入式(2-10),得到

$$\Delta \Phi = \frac{\rho}{2 \bar{M}_c} \left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \right) \quad (2-12)$$

令

$$C = \frac{\rho}{\bar{M}_c} \quad (2-13)$$

则式(2-12)可写为

$$\Delta \Phi = \frac{C}{2} \left(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \right) \quad (2-14)$$

式(2-14)对橡皮的一维、二维或三维形变都适用。

下面仅考虑最简单的单向拉伸情况。令 $\lambda_1 = \lambda$, 由于橡皮形变中体积不变,有

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad (2-15)$$

又由于橡皮为各向同性,有

$$\lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (2-16)$$

因此,在单向拉伸的情况下,储能函数的表达式为

$$\Delta \Phi = \frac{C}{2} \left(\lambda + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (2-17)$$

$$\lambda = \frac{\sigma}{E} \quad (2-18)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \left(\lambda + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (2-19)$$

对于各边为单位长度的单位立方体橡皮, $\Phi = 1$, 所以

$$\Phi = 1 \quad (2-20)$$

因此

$$\Phi = \frac{1}{2} \left(\lambda + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (2-21)$$

$$\sigma = \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \frac{C}{2} \left(1 - \frac{2}{\lambda^2} \right) \quad (2-22)$$

式(远-猿)就是平衡高弹形变统计理论导出的橡皮单向拉伸时,拉伸应力与伸长比之间的关系。式中 σ 是按形变前试样截面计算的工程应力。如果换算成拉伸过程中的真应力,则因为

$$\sigma_{\text{真}} = \frac{\sigma}{\lambda} \quad \text{(远-源)} \quad (1)$$

可得到

$$\sigma_{\text{真}} = \lambda \sigma = \frac{\sigma}{\lambda} \quad \text{(远-源)} \quad (2)$$

在以上推导中,并未引进有关橡皮分子链的化学结构参数,因此式(远-猿)或式(远-源)适用于所有橡皮材料。

那么,式(远-源)中的物理意义是什么呢?将式(远-源)进行因式分解,可得

$$\sigma_{\text{真}} = \lambda \sigma = \frac{\sigma}{\lambda} \quad \text{(远-源)} \quad (3)$$

式中 λ 为伸长比。在小应变情况下 $\lambda \approx 1$,所以有

$$\sigma_{\text{真}} = \sigma \quad \text{(远-源)} \quad (4)$$

理想弹性体的应力-应变关系服从虎克定律,即

$$\sigma_{\text{真}} = E \epsilon \quad \text{(远-源)} \quad (5)$$

在拉伸条件下, E 为杨氏模量。又已知,各向同性橡皮的泊松比接近于0.5,其杨氏模量 E 与切变模量 G 之间的关系为

$$E = 3G \quad \text{(远-源)} \quad (6)$$

比较式(远-源)~(远-源),可看到,统计理论中引进的参数 G 本质上就是橡皮的切变模量。 G 与交联点密度的关系如式(远-猿)所示,因此测定橡皮的切变模量就可以计算出它的交联密度(即交联点间交联链的平均分子量 M_c)。

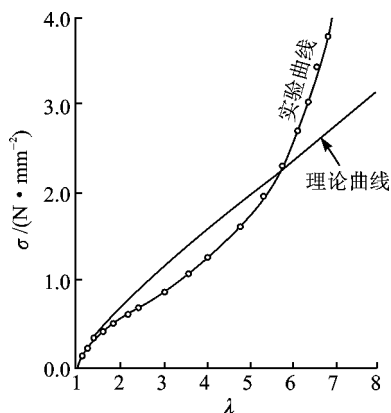


图 远-源 橡皮单向拉伸应力(σ)-拉伸比(λ)关系

图 远-源给出了橡皮的拉伸应力-拉伸比的实验曲线以及由式(远-猿)计算的理论曲线。由图可见,当拉伸比较小时(λ 约1.5),理论曲线与实验曲线吻合良好;拉伸比较大时,偏差很大。导致偏差的原因可能有下列几方面:

① 在大形变交联网络中,交联链已不符合高斯链模型。

② 橡皮中除化学交联点外,还有物理交联点(缠结),因此单位体积内交联链的数目应修正为 $\frac{G}{M_c}$,其中 G 是物理交联点数目。

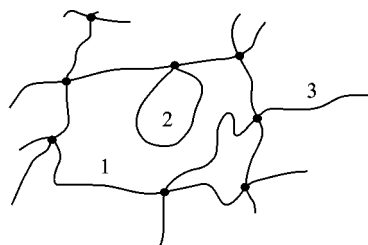
③ 由于分子内和分子间非键合原子之间存在相互作用,分子链上单键内旋转不自由。橡

皮形变时,内能变化不等于零,即 $\sigma_{\text{截}} \neq 0$,如表 2-1 所列。

④ 在将线形高聚物交联成三维网络的过程中,不可能形成完善的理想交联网。实际交联网中,除了形成对应力有贡献的有效交联链之外,还可能形成只有一端固定在交联点上,另一端是自由端的自由链——端链,或形成封闭的链圈(见图 2-1)。它们对应力没有贡献,因此须对 $\bar{M}_c$ 进行修正。如果仅考虑对端链校正,由于每根线形分子都有两根端链,则单位体积橡皮内交联链的数目应修正为

表 2-1 几种聚合物的 $\sigma_{\text{截}}$

聚合物	$\sigma_{\text{截}}$
天然橡胶	0.5
反式聚异戊二烯	0.5
顺式聚丁二烯	0.5
聚乙烯	0.5
聚丙烯酸乙酯	0.5
聚二甲基硅氧烷	0.5



1—正常交联链; 2—封闭链圈; 3—端链。

图 2-1 交联网络与缺陷

$$\bar{M}_c = \frac{\rho}{\sigma_{\text{截}}} \left(\frac{1}{\lambda} - 1 \right) \quad (2-10)$$

式中 $\bar{M}_c$ 是交联前线形分子链的数均分子量。这样,式(2-9)和式(2-10)就应分别改为

$$\sigma = \frac{\rho}{\bar{M}_c} \left(\frac{1}{\lambda} - 1 \right) \quad (2-11)$$

和

$$\sigma = \frac{\rho}{\bar{M}_c} \left(\frac{1}{\lambda} - 1 \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2-12)$$

只有当 $\bar{M}_c \gg \bar{M}_n$ 时,对端链的修正才能忽略。

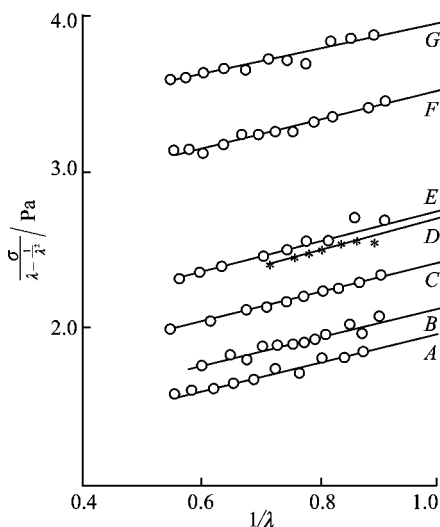
⑤ 一些橡皮在高度拉伸中会结晶,引起模量急剧上升。

尽管平衡高弹形变统计理论有许多不完善之处,但它在预估橡皮模量的温度依赖性和计算交联点间的平均分子量方面都是有意义的。该理论在聚合物的发展中举足轻重。目前,对该理论的质疑是中子散射实验不支持“仿射形变假设”。

以上只是从热力学平衡态的角度讨论了高聚物高弹性的本质。实际高弹形变是一个松弛过程。在较短的观察时间内,高弹形变达不到平衡值。有关非平衡高弹形变,将在第 3 章中进一步讨论。

* 远源 摇高弹形变的唯象理论

前述平衡高弹形变统计理论的基础是高分子链为无规线团。配大算出唯象方法也导出了类似的方程



注：自 A→G 硫化程度递增。

图 2-2 一系列硫化程度不同的硫化

天然橡胶的 $\frac{\sigma}{\lambda - \frac{1}{\lambda}}$ 与 $\frac{1}{\lambda}$ 关系

即

$$\sigma = \frac{RT}{\lambda - \frac{1}{\lambda}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2-20)$$

或

$$\sigma = \left(\frac{RT}{\lambda - \frac{1}{\lambda}} \right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (2-21)$$

$$\frac{\sigma}{\lambda - \frac{1}{\lambda}} = \frac{RT}{\lambda - \frac{1}{\lambda}} \quad (2-22)$$

虽然关于 $\frac{RT}{\lambda - \frac{1}{\lambda}}$ 的物理意义至今仍难确定,但橡皮拉伸时, $\frac{\sigma}{\lambda - \frac{1}{\lambda}}$ 与 $\frac{1}{\lambda}$ 之间的确存在良好的线性关

系,即使硫化程度不同,如图 2-2 所示。

通过作图可以从斜率得到天然橡胶的 $\frac{RT}{\lambda - \frac{1}{\lambda}}$, 从截距得到 $\frac{RT}{\lambda - \frac{1}{\lambda}}$ 为 $\frac{RT}{\lambda - \frac{1}{\lambda}}$ 。

习题

(带★号为作业题,带※者为讨论题,其他为思考题)

与金属的普弹性相比,高聚物的高弹性有哪些特点?试从高弹性的热力学本质与分子运动机理解释这些特点。

★如何从热力学分析和实验上来证明高弹性的本质是熵变?将一轻度交联的橡皮试样固定在 20℃ 的拉伸应变下,测得所需的拉伸应力与温度的关系如表 2-1 所列。试求 20℃ 时,熵变对拉伸应力贡献的百分比。

表 2-1 橡皮拉伸应力与温度的关系

σ (MPa)	温度 (°C)
0.05	20

橡胶	橡胶
橡胶	橡胶
橡胶	橡胶
橡胶	橡胶
橡胶	橡胶

试写出平衡高弹形变统计理论中的储能函数表达式以及把该函数应用于单向拉伸时得到的应力-拉伸比关系。轻度交联天然橡胶的拉伸应力-拉伸比实验曲线与理论曲线是否符合？为什么？

★ 测得一种交联橡胶的切变模量为 $1.5 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ ，其密度约为 1.2 g/cm^3 ，试估计该交联橡胶网链的平均分子量 M_c （假设橡胶分子链为理想链，并忽略端基校正）。

★ 一种理想橡皮的切变模量为 $1.5 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ ，试计算当该橡皮的拉伸比为 2 时，单位体积内储存的能量。

已知一种天然橡胶硫化前的 M_c 为 1.5×10^5 。硫化后，橡皮的密度为 1.2 g/cm^3 ，交联点之间网链的平均分子量 M_c 为 1.5×10^4 。分别计算考虑和不考虑端基校正时，在 2 倍拉伸下要将这种橡皮拉伸 1 倍所需的应力（假设橡胶分子链为理想链，并忽略端基校正）。

测得一种硫化橡胶试样在 2 倍拉伸下拉伸 1 倍所需的应力为 $1.5 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ ，试计算该试样内包含的网链数（假定该硫化橡胶是理想交联网）。

※ 按常识，温度越高，则橡皮越软，而平衡高弹性的特点之一却是温度越高，高弹平衡模量越高，这两个事实有矛盾吗？

第 4 章 高聚物的粘弹性

4.1 粘弹性的概念

如前所述,理想弹性体的弹性服从虎克定律,即应力正比于应变

$$\sigma = E \epsilon \quad (4-1)$$

比例系数 E 为杨氏模量。这一力学行为通常可以一根弹簧来模拟(见图 4-1)。理想液体的粘性服从牛顿定律,即应力正比于应变速率

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4-2)$$

比例系数 η 为粘度。这一力学行为通常可以一个装有粘性液体和一个活塞的粘壶来模拟(见图 4-2)。

大量研究表明,高聚物在外力作用下的力学行为往往既不符合虎克定律,又不符合牛顿定律,而是介于弹性与粘性之间,应力同时依赖于应变和应变速率。这种特性称为粘弹性。如果粘弹性是理想弹性和理想粘性的组合,则称为线性粘弹性;否则称为非线性粘弹性。本书只涉及高聚物的线性粘弹性。

模拟线性粘弹性的力学模型是弹簧和粘壶的各种组合。描述粘弹性微分方程的一般形式为

$$\sigma + a_1 \frac{d\sigma}{dt} + a_2 \frac{d^2\sigma}{dt^2} + \dots = b_1 \epsilon + b_2 \frac{d\epsilon}{dt} + b_3 \frac{d^2\epsilon}{dt^2} + \dots \quad (4-3)$$

描述简单的线性粘弹性行为,只取方程两边的一、二项。

例如,第 4 章提到的实际橡皮的高弹性就是高聚物线性粘弹性的一种表现形式。它可以用如图 4-3 所示的一根弹簧和一个粘壶的并联模型(麦克斯韦模型)来模拟。其中,弹簧的模量为 E ,粘壶中液体的粘度为 η 。当该模型受恒定应力 σ 作用时,弹簧和粘壶的应变 ϵ 相等,弹簧和粘壶上的分力 σ_s 和 σ_v 分别为

$$\sigma_s = E \epsilon \quad (4-4)$$

和

$$\sigma_v = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4-5)$$

因此有

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_v = E \epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (4-6)$$

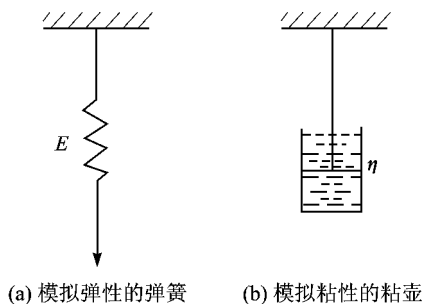


图 7-1 弹性与粘性模拟元件

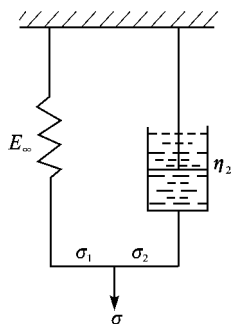


图 7-2 应力松弛模型

或

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_2} \quad (7-7)$$

令 $\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon}$, 解微分方程 (7-7) 得到

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{\eta_2} t + \varepsilon_0 \quad (7-8)$$

式 (7-8) 正是高弹形变随时间的变化规律 (见式 (2-1))。

粘弹性的各种表现都可以用弹簧与粘壶的各种串联、并联模型来模拟。

在应力作用下粘弹性材料的力学性能随时间变化的现象称为力学松弛。力的作用方式不同, 力学松弛的表现形式就不同。在恒定应力或恒应变作用下的力学松弛称为静态粘弹性, 最基本的表现形式是蠕变和应力松弛; 在交变应力作用下的力学松弛称为动态粘弹性, 最基本的表现形式是滞后和内耗。

研究表明, 高聚物是典型的粘弹性材料。

7.1 静态粘弹性

7.1.1 蠕变

所谓蠕变, 是指制件在一定的温度和低于该材料断裂强度的恒定应力作用下, 应变随时间逐渐增大的现象。可以说所有的高聚物都会蠕变。最直观的例子如: 挂了重物的塑料绳逐渐变长, 笨重家具腿下受压的塑料地板革日渐出现凹坑等。事实上, 前一章中叙述的实际橡皮试样在恒定应力作用下形变随时间逐渐增大的现象就是蠕变现象之一。

图 7-3 给出了线形高聚物和交联高聚物的典型蠕变曲线示意图。由图可见, 在线形高聚

物的蠕变中,应变将一直不断地增长,而在交联高聚物的蠕变中,应变最终会趋于平衡值。

线形高聚物的蠕变过程本质上是松弛时间不同的各重运动单元对外界刺激(作用力)的响应在宏观上陆续表现出来的结果。在不考虑化学变化的前提下,蠕变过程中任一时刻的应变,实际上是分子链上键长键角和比链段小的运动单元(下文将笼统地称为小运动单元)的运动引起的普弹应变、链段运动引起的高弹应变以及整链重心迁移引起的粘性流动应变在该时刻的叠加。

该过程可以用图 苑-源 所示的四元件模型模拟。该模型由三部分串联起来。第一部分是模量为 E_1 (见 苑-源) 的硬弹簧,模拟普弹性, E_1 代表普弹模量。第二部分是模量为 E_2 (见 苑-源) 的软弹簧和粘度为 η_2 的粘壶并联的麦克斯韦模型,模拟高弹性,其中 E_2 代表高弹平衡模量, η_2 表征链段相对迁移时所需克服的摩擦力。第三部分是粘度为 η_3 ($\gg \eta_2$) 的粘壶,模拟粘性流动, η_3 表征整链重心相对迁移时所需克服的摩擦力。

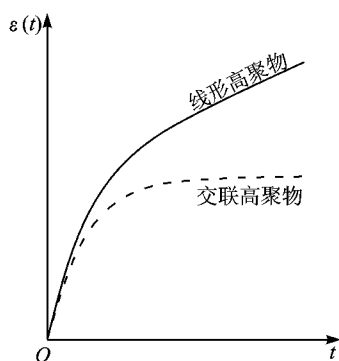


图 苑-源 高聚物的典型蠕变曲线

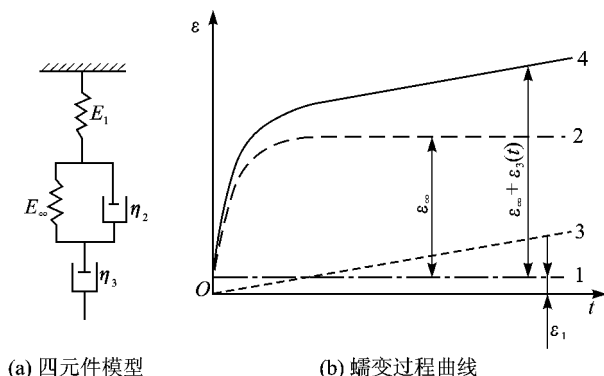


图 苑-源 四元件模型及过程分析

当该四元件模型受恒定应力 σ 作用时,三部分受到的作用力相等。在力作用于该模型的初始时刻,硬弹簧首先作出响应并瞬间达到其平衡应变值 ε_1 (见图 苑-源 中曲线 员)

$$\varepsilon_1 = \frac{\sigma}{E_1} \quad (\text{苑-源})$$

同时,第二部和第三部也开始作出响应。第二部分的应变随时间逐渐发展到平衡值 ε_2 (图 苑-源 中曲线 圆)

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma}{E_2} \quad (\text{苑-源})$$

式中 $\tau = \frac{\eta_2}{E_2}$ 称为推迟时间, $\frac{\sigma}{E_2}$ 称为蠕变函数。第三部分粘性流动应变随时间线性增长(见图 苑-源 中曲线 猿)

$$\varepsilon_{\text{弹}}(\text{贼}) = \frac{\sigma}{\eta_{\text{弹}}} \quad (7-10)$$

因此 线性高聚物在蠕变过程中任一时刻的应变 $\varepsilon_{\text{总}}^{\text{线性}}$ (见图 7-1 中曲线 源) 为

$$\varepsilon_{\text{总}}^{\text{线性}}(\text{贼}) = \varepsilon_{\text{弹}}(\text{贼}) + \varepsilon_{\text{蠕}}(\text{贼}) \quad (7-11)$$

$$\text{即 } \varepsilon_{\text{总}}^{\text{线性}}(\text{贼}) = \varepsilon_{\text{弹}}(\text{贼}) + \varepsilon_{\text{蠕}}(\text{贼}) = \frac{\sigma}{\eta_{\text{弹}}} \quad (7-12)$$

或

$$\varepsilon_{\text{总}}^{\text{线性}}(\text{贼}) = \frac{\sigma}{\eta_{\text{弹}}} + \frac{\sigma}{\eta_{\text{蠕}}} \quad (7-13)$$

蠕变应变值除了与材料本身性能有关外,还与作用力的大小有关。表征材料本身蠕变特性的物理量为蠕变柔量,它定义为单位应力引起的蠕变应变。以拉伸蠕变柔量 $J_{\text{贼}}$ 为例,

$$J_{\text{贼}} = \frac{\varepsilon(\text{贼})}{\sigma} \quad (7-14)$$

将式(7-13)两边除以 σ , 则

$$\frac{\varepsilon_{\text{总}}^{\text{线性}}}{\sigma} = \frac{1}{\eta_{\text{弹}}} + \frac{1}{\eta_{\text{蠕}}} \quad (7-15)$$

即

$$J_{\text{总}}^{\text{线性}}(\text{贼}) = J_{\text{弹}} + J_{\text{蠕}} \quad (7-16)$$

式中 $J_{\text{弹}}$ 和 $J_{\text{蠕}}$ 分别称为普弹柔量和高弹平衡柔量。

外力除去后,蠕变应变的回复过程如下:普弹应变瞬间消失,高弹应变随时间逐渐衰减至零,粘性流动应变因不可回复而全部残留下来。设除去外力的时刻为 t_0 ,则此后任一时刻 t 残留的高弹应变值为

$$\varepsilon_{\text{残留}}(t) = \varepsilon(t_0) \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau}\right) \quad (7-17)$$

图 7-2 直观地给出了四元件模型的蠕变和回复过程。

将四元件模型中的第三部分去掉,所得的三元件模型就能模拟交联高聚物的蠕变行为。其蠕变应变和蠕变柔量分别表示为

$$\varepsilon_{\text{总}}^{\text{交联}}(\text{贼}) = \varepsilon_{\text{弹}}(\text{贼}) + \varepsilon_{\text{蠕}}(\text{贼}) \quad (7-18)$$

$$J_{\text{总}}^{\text{交联}}(\text{贼}) = J_{\text{弹}} + J_{\text{蠕}} \quad (7-19)$$

由于实际高聚物中运动单元的大小不一,推迟时间有一个很宽的分布,因此力学模型中应该包括多个运动单元,只有多元件模型才能全面描述高聚物的蠕变行为。

如果将非晶态高聚物的蠕变柔量随时间的变化在双对数坐标中作图,则将得到如图 7-3 所示的蠕变曲线。很显然,该曲线的形状与线性坐标中的蠕变曲线(见图 7-1)不同,却与线性坐标中的应变-温度曲线(见图 7-4)非常相似,两者都能明确地区分出高聚物的三个力学

状态和两个转变。

在双对数蠕变曲线上,玻璃化转变对应的特征时间是推迟时间 τ 。当恒定应力的作用时间 $t \ll \tau$ 时,高聚物表现为玻璃态;当 $t \gg \tau$ 时,高聚物先后表现为高弹态和粘流态。在线性坐标中的应变-温度曲线上,玻璃化转变对应的特征温度是 T_g 。当 $T \ll T_g$ 时,高聚物表现为玻璃态;当 $T \gg T_g$ 时,高聚物先后表现为高弹态和粘流态。然而,须指出的是,蠕变曲线是温度一定时高聚物的力学性能随时间的变化,而应变-温度曲线是观察时间一定时高聚物的力学性能随温度的变化。双对数蠕变曲线和线性坐标中应变-温度曲线有如此的相似性,表明在一定的温度下改变观察时间和在一定的观察时间下改变温度,对高聚物力学性能的影响具有等效的作用,特别是时间的对数与温度之间有某种定量的等效关系。

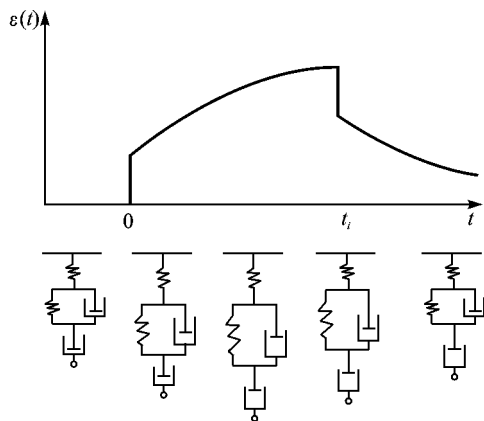


图 苑- 缘 四元件模型的蠕变与回复

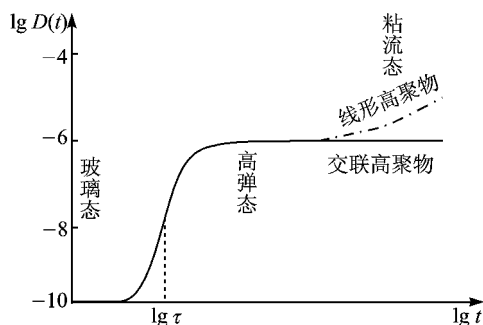


图 苑- 远 非晶态高聚物的双对数蠕变曲线

通常,将双对数蠕变曲线上任何一点的斜率,即 $\frac{d \lg D(t)}{d \lg t}$ 定义为蠕变速率。由图 苑- 远可见,在 $t \approx \tau$ 的转变区,蠕变速率达到极大。

应力松弛

应力松弛是指在一定温度下,使试件维持恒定应变所需的应力随时间逐渐衰减的现象。例如,用于束紧一束或一捆物体的橡皮筋或塑料绳会慢慢松弛,尽管被束紧物体的尺寸并未随时间变化,密封用的橡胶或塑料垫、圈的密封效果会随时间逐渐减小甚至完全失效。

图 苑- 苑给出了线形高聚物和交联高聚物的典型应力松弛曲线。由图可见,在恒定应变下,线形高聚物的应力会逐渐衰减到零,而交联高聚物最终仍能保持有一定的应力。

与蠕变一样,高聚物的应力松弛也是松弛时间不同的各重运动单元对外界刺激(应变)的响应在宏观上陆续表现出来的结果。

模拟应力松弛最简单的模型是由一根弹性模量为 E 的弹簧与一个液体粘度为 η 的粘壶

串联而成的麦克斯韦模型 (见图 7-8)。如果对该模型快速施加一定的应变 ε_0 , 然后维持该应变恒定, 则在施加应变的最初一瞬间, 作出响应的必定是弹簧, 所需应力 σ_0 越大。但在应力作用下, 粘壶将发生粘性流动应变。为保持总应变不变, 弹簧必将随粘性流动应变的发展而相应回缩, 所以应力逐渐衰减。当总应变全部转变为粘性流动应变时, 弹簧彻底回复到原长, 应力衰减到零。

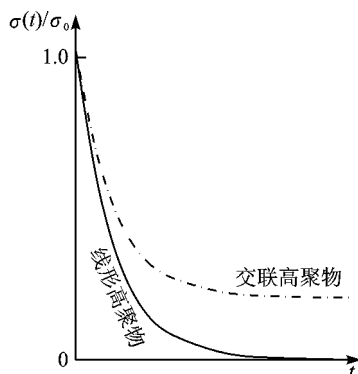


图 7-7 高聚物的典型应力松弛曲线

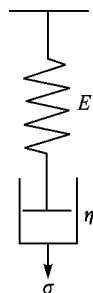


图 7-8 麦克斯韦模型

在应力松弛过程中的任一时刻, 模型的总应变 ε_0 是弹簧应变 ε_s 与粘壶应变 ε_η 之和, 即

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_s + \varepsilon_\eta \quad (7-10)$$

由于总应变保持恒定, 有

$$\frac{d\varepsilon_0}{dt} = \frac{d\varepsilon_s}{dt} + \frac{d\varepsilon_\eta}{dt} = 0 \quad (7-11)$$

在弹簧上

$$\sigma_s = E \varepsilon_s \quad (7-12)$$

在粘壶上

$$\eta \frac{d\varepsilon_\eta}{dt} = \sigma_\eta \quad (7-13)$$

弹簧与粘壶串联, 任何时刻所受的应力相等, 即

$$\sigma_s = \sigma_\eta = \sigma \quad (7-14)$$

所以有

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = -\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad (7-15)$$

$$\frac{d\varepsilon_\eta}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (7-16)$$

将式 (7-15) 和式 (7-16) 代入式 (7-11) 得到

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (7-17)$$

令 η 越 则

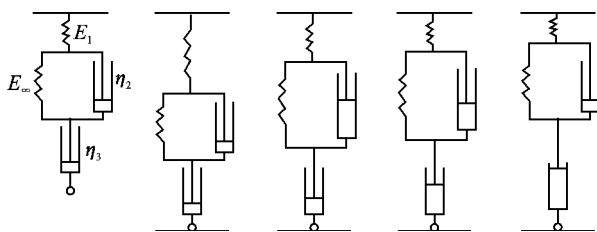
$$\frac{\sigma(\tau)}{\sigma_0} = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (\text{苑-圆})$$

解微分方程(苑-圆),可得到

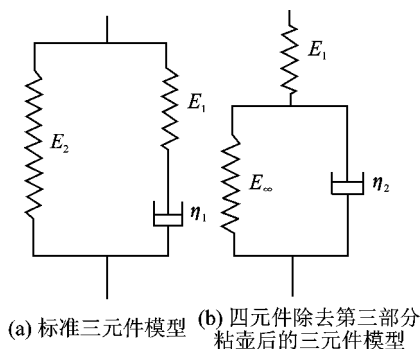
$$\sigma(\tau) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (\text{苑-猿})$$

用麦克斯韦模型不能区分普弹应变和高弹应变。若以四元件模型模拟,则线形高聚物的应力松弛过程如图苑-怨所示。在该模型上突然施加一个初始应变 ε_0 时,首先作出响应的是普弹应变(第一部分模量为 E_1 的硬弹簧伸长),所需的初始应力 $\sigma_0 = E_1 \varepsilon_0$ 。在该应力作用下,高弹应变(第二部分麦克斯韦模型)和粘性流动应变(第三部分液体粘度为 η_1 粘壶)也将发展。在总应变保持不变的条件下,普弹应变逐渐让位给高弹应变与流动应变,应力随之衰减。随着粘性流动应变的不断发展,普弹应变和高弹应变都逐渐让位给流动应变,最终当总应变全由粘性流动应变贡献时,应力便衰减到零。

用标准三元件模型(见图苑-员)或从上述四元件模型中除去第三部分粘壶后的三元件模型(见图苑-圆),可模拟交联高聚物的应力松弛。由于交联高聚物不可能产生流动应变,总应变只能由弹性应变维持。不过,在初始时刻,普弹应变对应力的贡献较大,随后,普弹应变逐渐被高弹应变所取代,应力随之衰减。但要维持一定的弹性应变总需一定的应力,因此交联高聚物的应力不可能衰减至零。



图苑-怨四元件模型的应力松弛过程



图苑-员标准三元件模型

描述高聚物应力松弛的数学表达式如下:

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (\text{苑-猿})$$

$$\sigma(\tau) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right) \quad (\text{苑-猿})$$

式中 σ_0 为初始应力, τ 为应力松弛时间, $\sigma(\tau)$ 是 τ 时的残余应力, τ_0 称为应力松弛函数。

表征材料应力松弛特性的物理量是应力松弛模量 $E(t)$, 定义为维持单位应变所需的应

力 表达式为

$$\sigma(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \varepsilon_0 \quad (7-10)$$

式中 ε_0 为初始应变。在应力松弛过程中 ε_0 保持不变, 应力松弛模量的变化为

$$\sigma(t) = E(t) \varepsilon_0 \quad (7-11)$$

$$\sigma(t) = (E(t) - E_\infty) \varepsilon_0 + E_\infty \varepsilon_0 \quad (7-12)$$

式中 E_0 为初始应力松弛模量, E_∞ 为 $t \rightarrow \infty$ 时的平衡松弛模量。交联高聚物在初始形变中普弹性贡献较大, E_0 很高, 但当 $t \rightarrow \infty$ (或 $t \rightarrow \tau$) 时, 高弹性占主导地位, 由于 $E_\infty \ll E_0$, 式 (7-12) 可近似为

$$\sigma(t) \approx E_\infty \varepsilon_0 \quad (7-13)$$

对于交联橡胶, E_∞ 是高弹平衡模量。

由于实际高聚物中运动单元大小不一, 应力松弛时间有一个很宽的分布, 因此力学模型中应该包括多个麦克斯韦模型才能全面描述高聚物的应力松弛行为。

非晶态高聚物的双对数应力松弛曲线如图 7-10 所示。该曲线形状与线性坐标中的应力松弛曲线形状 (见图 7-9) 不同, 但与线性坐标中的模量-温度曲线 (见图 7-8) 相似, 表明时间的对数与温度之间存在等效关系。

在非晶态高聚物的双对数应力松弛曲线上, 发生玻璃化转变的特征时间 τ 就是应力松弛时间。在应力松弛过程中, 随维持恒定应变时间的延长, 非晶态线性高聚物先后表现为玻璃态 ($t < \tau$)、高弹态 ($t \approx \tau$) 和粘流态。

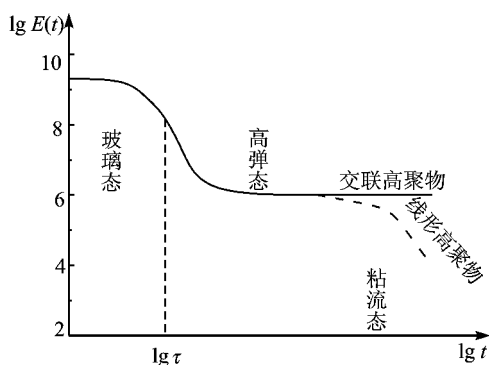


图 7-10 非晶态的双对数应力松弛曲线

任何一点的斜率 $-\frac{1}{E(t)} \frac{dE(t)}{dt}$ 定义为应力松弛速率。在转变区 ($t \approx \tau$) 应力松弛速率达到极大值。

影响蠕变和应力松弛的因素

研究高聚物的蠕变和应力松弛行为, 不仅在揭示高聚物的力学特性及其分子运动机理方面具有重要的科学意义, 而且在高聚物的应用中也具有重要的实际意义。

蠕变反映制件的尺寸稳定性。一个高聚物制件, 特别是精密零件或工程零部件, 应该在某种载荷的长期作用下不改变其尺寸和形状。换句话说, 总是希望制件的蠕变速率和长期使用后的蠕变柔量越小越好。与金属和陶瓷制件相比, 高聚物制件的抗蠕变性相对较低, 尺寸稳定性较差。这是高聚物制件的一大缺点, 需通过各种途径加以改进。

对密封制件来说, 应力松弛行为决定它们的使用寿命。密封件的应力松弛速率越低, 则维

持良好密封效果的时间就越长。另一方面,在高聚物制件的加工中,应力松弛决定制件内残余应力的的大小。加工中应力松弛的速率越快,则制件内的残余应力就越小,所得制件的尺寸稳定性也就越高。

各种高聚物制件,由于分子链结构与凝聚态结构不同,加工或使用条件不同,它们的蠕变或应力松弛行为可能有很大的差别。

就同一高聚物而言,由于蠕变与应力松弛的分子运动本质相同,一切影响蠕变的因素也必定影响应力松弛。因此在下面的讨论中,为避免重复,有时以应力松弛为例,有时以蠕变为例。

须强调的是,高聚物的蠕变柔量、应力松弛模量、蠕变速率及应力松弛速率都同时是观察时间和温度的函数。因此在进行比较时,应在同一温度(或温度范围)下比较不同观察时间的蠕变或应力松弛行为,或在同一观察时间(或观察时间范围内)比较不同温度下的行为。

外界条件的影响

(一) 温度

温度越高,高聚物的蠕变柔量随时间发展越快(见图 苑- 苑),因为随温度的升高,高聚物的分子热运动能量和自由体积都增加,各重运动单元运动的松弛时间都缩短,所以蠕变过程的推迟时间缩短。但是,在同一观察时间范围内,并不是温度越高,蠕变速率就越快,而是在玻璃化转变区蠕变速率达到极大。这一点从高聚物的双对数蠕变曲线上可一目了然。图 苑- 苑给出了一种增塑聚氯乙烯(栽≈ 圆益)在不同温度和相同观察时间范围内(缘~ 缘)的双对数蠕变曲线。由图可见,聚氯乙烯处于玻璃态和高弹态时,蠕变速率(曲线斜率)都比较小,而在栽附近,蠕变速率极大。这是因为,高聚物处于玻璃态时,链段运动比较困难,蠕变柔量以普弹柔量为主,随时间变化很小;处于高弹态时,链段很容易运动,以高弹柔量为主的蠕变柔量在很短的时间内就迅速趋于平衡值,此后蠕变速率也很低;但在玻璃化转变区,即链段运动的松弛时间与观察时间处于同一数量级时,蠕变柔量随时间急剧变化,蠕变速率达到极大。

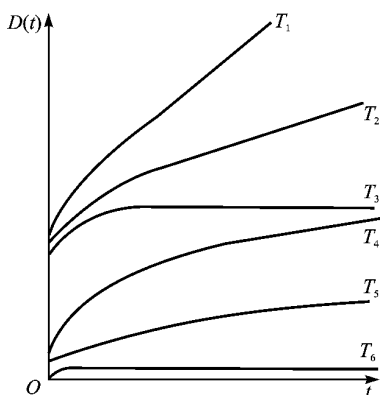


图 苑- 苑 温度对线形高聚物蠕变的影响

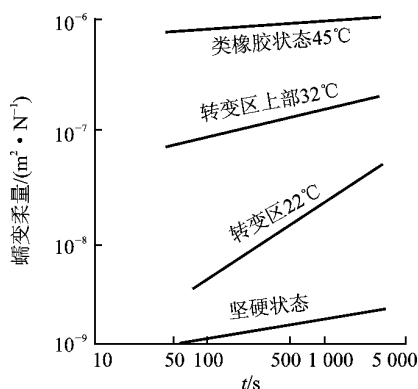


图 苑- 苑 一种增塑聚氯乙烯在不同温度下的蠕变

同理, 温度越高, 高聚物的应力松弛模量随时间衰减越快(见图 7-15)。观察时间范围相同, 应力松弛速率在玻璃化转变区达到极大值(见图 7-15)。

在高聚物制件的实际应用中, 若要避免明显的蠕变或应力松弛, 都不应在 T_g 附近使用。例如, 非晶态塑料制件的使用温度上限应在 T_g 以下 10~20℃, 橡胶制件的最低使用温度应在 T_g 以上 10~20℃。另一方面, 若要消除制件加工中的残余内应力, 则经常采用的措施是, 将制件在 T_g 附近热处理一段时间。

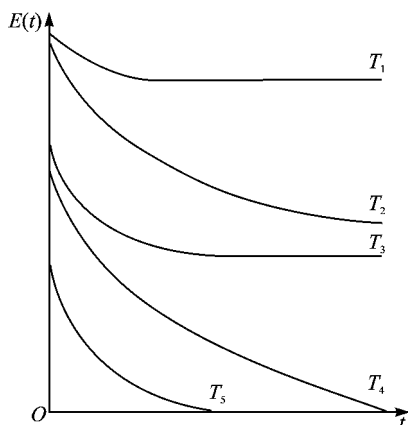


图 7-14 温度对线形高聚物应力松弛的影响

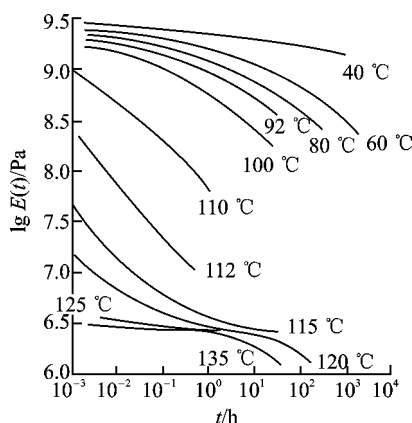


图 7-15 聚甲基丙烯酸甲酯 ($T_g \approx 105^\circ\text{C}$) 在不同温度下的应力松弛

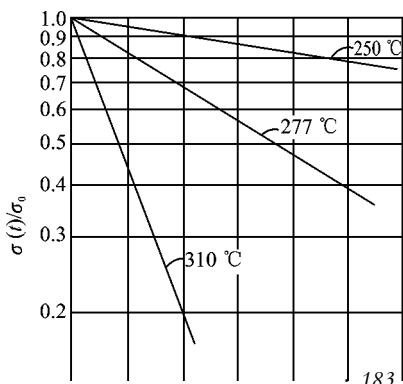
以上讨论中并未涉及温度改变会引起高聚物发生的化学变化。就塑料而言, 最高使用温度低于 T_g 或 T_d 。这意味着, 除非高分子链刚性特别大, 否则使用温度一般都会远远低于高聚物的分解温度。这时可不考虑热作用会引起材料的化学变化。但交联橡胶的使用温度上限为分解温度, 在较高温度下使用时, 往往发生氧化裂解之类的化学反应。研究表明, 交联橡胶在高温下的应力松弛主要是由于分子链断裂引起的, 称为化学应力松弛。

图 7-16 给出了硅橡胶在不同温度下的应力松弛曲线。取 σ (从 σ_0 降到 $\sigma_0/2$) 的时间为化学应力松弛时间 $\tau_{\text{化学}}$, 它与温度 T 的关系服从阿伦尼乌斯方程

$$\tau_{\text{化学}} = A \exp\left(\frac{E_{\text{反应}}}{RT}\right) \quad (7-16)$$

式中: $E_{\text{反应}}$ 是化学反应活化能; R 为气体常数。作 $\ln \tau_{\text{化学}} - 1/T$ 曲线, 从斜率可得到 $E_{\text{反应}}$ 。

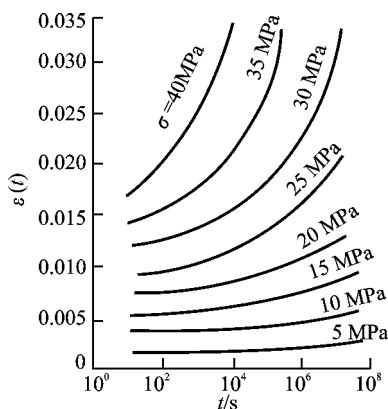
二次世界大战期间就是用应力松弛实验确定了橡胶的降解机理。原来认为, 硫化橡胶是交联高聚物, 不应该有明显的应力松弛。但实际上不少橡胶制件在 T_g 附近恒定伸长下使用时, 应力迅速下降; 而在非



常低的氧压(约 10^{-5} MPa)下,应力松弛速率大大减小,这才认识到高温氧化裂解是橡胶应力松弛的主要机理。

(圆) 应力或应变

当高聚物所受的恒定应力低于其断裂强度时,它在任一时刻的蠕变柔量与作用力的大小应该无关。但是,实际上当作用力足够大时,蠕变柔量随作用力的增大而急剧增加,甚至发生蠕变断裂。图苑-员苑所示为一种聚氯乙烯管材在不同应力作用下的蠕变曲线。

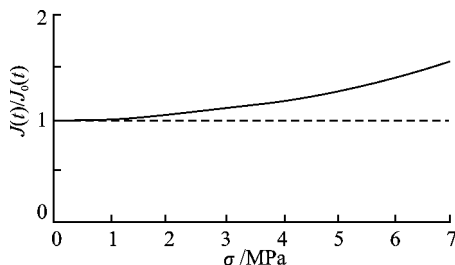


图苑-员苑 聚氯乙烯管材在不同应力作用下的蠕变曲线(圆益)

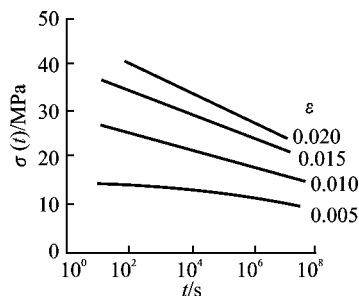
如图苑-员苑所示。所述临界值实际上正是高聚物的屈服强度。

在实际应用中,为保证高聚物制品在长期使用中不产生过大的蠕变变形,制品所受的应力应小于它的临界应力值。

同理,在应力松弛中,恒定应变较小时,高聚物在一定观察时间的应力松弛模量与应变的大小无关,但当恒定应变超过某一临界值时,应力松弛模量将随应变值的增大而明显下降。图苑-员愿给出了聚氯乙烯管材在不同应变水平下的应力松弛曲线。



图苑-员愿 聚氯乙烯相对蠕变柔量与应力的关系



图苑-员愿 聚氯乙烯管材在不同应变下的应力松弛曲线

(猿) 流体静压力

高聚物所受的流体静压力越高,自由体积就越小,各重分子运动单元运动的松弛时间因此而延长,从而高聚物的蠕变和应力松弛速率都降低,在一定观察时间达到的蠕变柔量减小,而应力松弛模量增高。例如,在流体静压力作用下,聚乙烯的蠕变柔量低于同温度下相应值的 1/10。

(源) 热处理

一般来说,将结晶高聚物在 T_g 以下或将非晶态高聚物在 T_g 以下进行退火处理,可降低它们的蠕变和应力松弛速率。退火处理至少有三种作用:一是消除高聚物内的残余应力;二是提高部分结晶高聚物的结晶度;三是促进非晶态高聚物(包括部分结晶高聚物中的非晶相)的体积松弛,减小自由体积。第三种作用也称做物理老化。

图 7-15 所示为一种聚氯乙烯从 T_g 淬火到 T_g ,然后在 T_g 下物理老化不同时间后的蠕变曲线。可以看到,随物理老化时间的延长,相同观察时间的蠕变柔量大幅度降低。物理老化时间每增加一个数量级,蠕变曲线就向长时间方向平移一个数量级。

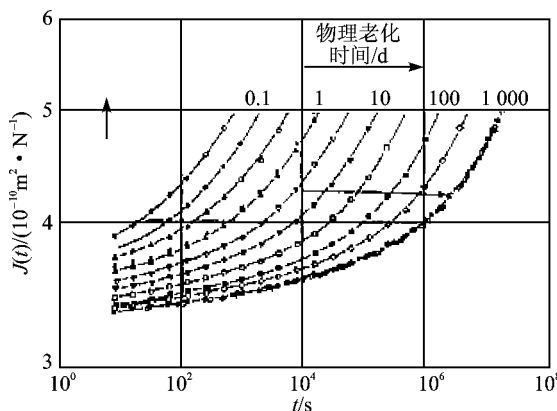


图 7-15 物理老化对聚氯乙烯蠕变行为的影响

结构因素的影响

(员) 分子量

温度低于 T_g 时,高聚物的蠕变和应力松弛速率主要取决于小运动单元的运动,而与链段和整链的运动无关,因此原则上应与分子量无关。但是,当高聚物中含有低分子物质或低分子量级分,会因局部强度低而容易出现微裂纹,裂纹尖端又因应力集中而导致周围的高聚物所受的应力水平远远超过表观平均应力,从而会提高蠕变和应力松弛速率。

在 T_g 以上,高聚物的蠕变和应力松弛速率与分子链相对滑移引起的流动形变速率有关,因此强烈地依赖于分子量。分子量越大,分子链间相互作用力越大,且彼此间缠结越多,从而

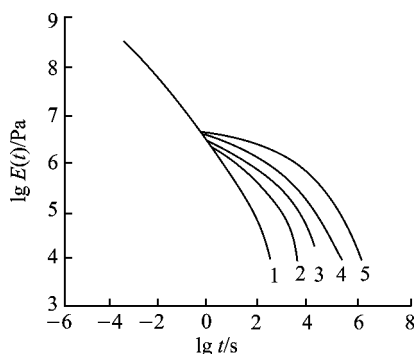
阻碍流动形变的发展,降低蠕变和应力松弛速率。对于分子量较高的高聚物,在它们的蠕变或应力松弛双对数曲线上会出现一个高弹平台区。在平台区对应的观察时间范围内,链段运动十分自由,高弹柔量(或应力松弛模量)瞬间达到平衡值,但整个分子链的滑移还十分困难,即流动对蠕变柔量和应力松弛模量的贡献极小,因此蠕变和应力松弛速率几乎为零。分子量越高,这个平台区就越宽(见图苑-圆园)。

(圆) 分子链的刚性和交联

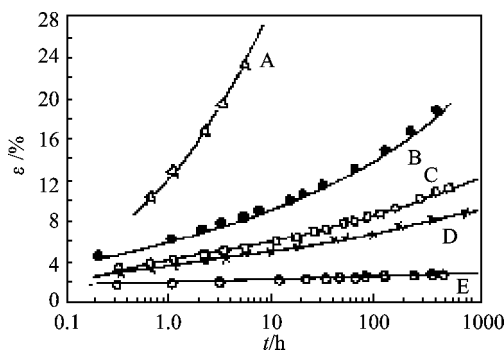
摇摇在一定的温度下,分子链刚性越大,链段和分子链的运动越困难,因此,在相同观察时间内蠕变柔量越低。

交联的作用,主要是阻止分子链间的滑移,同时也妨碍交联点附近的链段运动。温度低于 T_g 时,高聚物分子链的滑移不占主导地位,因此交联对玻璃态高聚物的蠕变和应力松弛影响不大。但在 T_g 以上,少量的交联即能大大降低高聚物(橡胶)的应力松弛或蠕变速率(见图苑-圆园)。

非晶态塑料是在 T_g 以下使用的高聚物材料。一般地说,高度交联的热固性塑料的抗蠕变性比热塑性塑料的好;在热塑性塑料中,由刚性链组成的工程塑料,如聚碳酸酯、聚砒、聚苯硫醚等都具有优良的抗蠕变性。



图苑-圆园 摇摇 α -甲基苯乙烯的应力松弛行为
随分子量的变化(分子量按曲线序号递增)



注:粤—未交联(配 ϵ 越 1.5×10^{-4});月~耘—交联。
摇摇 配 ϵ 依次为:圆 1.5×10^{-4} 、圆 1.5×10^{-4} 、圆 1.5×10^{-4} 和圆 1.5×10^{-4} 。
图苑-圆园 摇摇交联对丁苯橡胶蠕变的影响

橡胶是在 T_g 以上使用的高聚物材料,为了降低因橡胶分子链的滑移引起蠕变或应力松弛,必须进行交联。但为了保证交联链中链段的运动足够自由,产生比较理想的高弹性,要求橡胶分子链足够柔软且交联密度不能太高。所以,比较好的橡皮都是由高分子量柔性链高聚物经轻度交联制成的;但是,由于交联网不可能非常完善,最好的橡皮也会产生少量的蠕变和应力松弛。

(猿) 结晶

部分结晶高聚物中的晶区可以看做是物理交联点。因此,与交联的作用相似,结晶主要影响高聚物在 τ 以上的蠕变和应力松弛行为。同一种高聚物,结晶度越高,蠕变和应力松弛速率越低(见图 苑-10)。

但是,有些结晶高聚物(如聚四氟乙烯)的蠕变比预期的严重,原因是它们在应力作用下发生了晶面滑移和晶粒取向等。

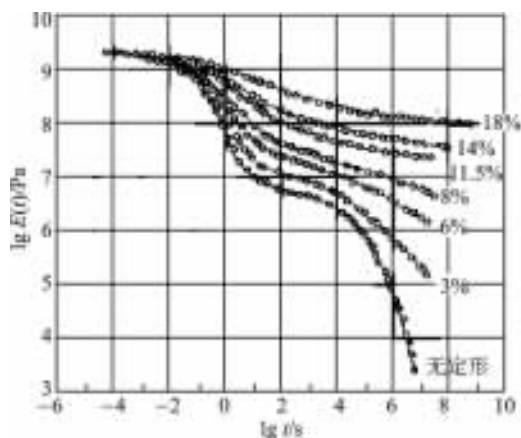


图 苑-10 结晶度(曲线上数字)对双酚 粤聚碳酸酯应力松弛的影响(员缘益)

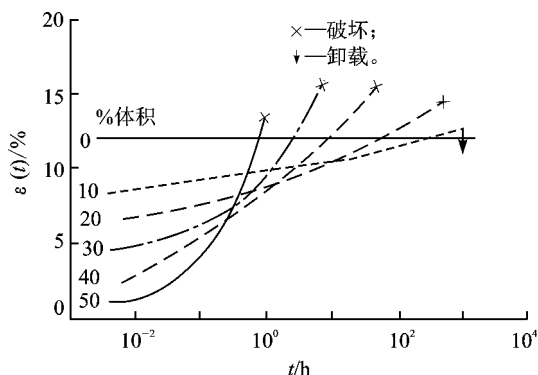


图 苑-11 填料体积分数对聚氨酯橡胶蠕变曲线的影响

(源) 取向

观察时间相同时,取向高聚物在取向方向上的蠕变柔量低于未取向高聚物的。部分原因可归结为取向方向上模量的提高。对于双轴取向高聚物薄膜,还因为在双轴拉伸中,部分地消除了材料内的缺陷,提高了平面内各方向上的强度并抑制了裂缝的产生和扩展。

取向对提高应力松弛模量也有类似的结果。不过,有些单轴取向高聚物,虽然在取向方向上的应力松弛模量提高了,应力松弛速率却仍然较快。这可能是因为取向分子链间的缠结减少,分子链间容易滑移的缘故;也可能是因为在取向工艺中,高聚物受到急速冷却,因而自由体积较大的缘故。

(缘) 增塑、共聚、共混及填料的影响

增塑和共聚(无规共聚和交替共聚)对非晶态高聚物的作用主要是改变其玻璃化转变温度 τ_g 。如果增塑或共聚的结果是降低了高聚物的 τ_g ,则在相同的观察时间和温度下,蠕变柔量增加,应力松弛模量降低。

用接枝共聚、嵌段共聚和共混方法获得的橡胶增韧塑料,蠕变柔量一般比基体塑料的大,不仅因为橡胶的混入降低了材料的模量,还因为它在屈服点附近会产生大量微裂纹(宏观现象是出现应力致白),使蠕变速率加快。如维持应变不变,则应力衰减加快。

用刚性填料填充高聚物时,如果填料与基体之间不发生严重脱粘,则填充高聚物的蠕变和应力松弛速率会明显降低。但是,在伸长率大、受载时间长和填料浓度高的情况下,可能因填料与基体之间严重脱粘而导致蠕变或应力松弛速率急剧增高(见图 苑- 圆)。

苑- 圆 动态粘弹性

在许多实际应用中,高聚物零部件都受动态交变载荷作用,例如转动中的轮胎、传动中的塑料齿轮、吸振中的减振阻尼材料等。材料在交变应力(或交变应变)作用下的交变应变(或交变应力)响应称为动态力学性能(当材料在动态载荷作用下发生蠕变时)。

苑- 圆 表征材料动态粘弹性的基本参数

动态力学试验中最常用的交变应力是正弦应力,以动态剪切为例,正弦交变切应力可表示为

$$\sigma_{\tau}(\text{越}) = \sigma_{\tau 0} \sin \omega t \quad (\text{苑- 猿})$$

式中 $\sigma_{\tau 0}$ 为应力振幅, ω 为角频率, 越 试样在正弦交变应力(见图 苑- 圆)作用下作出的应变响应随材料的性质而变。对于理想弹性体,由于应变对应力的响应是瞬间的,所以对正弦交变应力的应变响应必定是与应力同相位的正弦函数(如图 苑- 圆中实线所示),即

$$\gamma(\text{越}) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (\text{苑- 猿})$$

式中 γ_0 为应变振幅。对于理想的粘性体,应力正比于应变速率

$$\sigma_{\tau} \propto \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{苑- 源})$$

将式(苑- 猿)和式(苑- 猿)代入式(苑- 源),经整理、积分,可得到

$$\gamma(\text{越}) = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (\text{苑- 源})$$

即应变落后于应力 δ 如图 苑- 圆中点画线所示。对于粘弹性材料,应变滞后于应力一个相位角 δ (约 $0 < \delta < \pi/2$),如图 苑- 圆(圆)中虚线所示,即

$$\gamma(\text{越}) = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (\text{苑- 源})$$

展开式(苑- 源)得到

$$\gamma(\text{越}) = \gamma_0 \left(\cos \delta \sin \omega t - \sin \delta \cos \omega t \right) \quad (\text{苑- 源})$$

可见,应变响应包括两项:第一项与应力同相位,体现材料的弹性;第二项落后于应力 δ

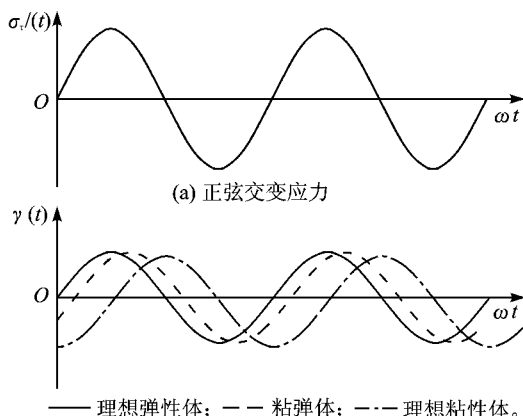


图 苑- 圆 材料对正弦交变应力的应变响应

体现材料的粘性。

同理,如果对粘弹性试样施加一个正弦交变应变

$$\gamma(\text{贼}) = \gamma_0 \sin \omega \text{贼} \quad (\text{苑-源})$$

则该试样作出的应力响应就会超前于应变一个相位角 δ , 即

$$\sigma_\tau(\text{贼}) = \sigma_\tau \sin(\omega \text{贼} + \delta) \quad (\text{苑-源})$$

材料的模量是应力与应变之比。由于粘弹性材料的应力与应变之间存在相位差, 所得模量应是复数。为了计算方便, 可将应力和应变函数都写成复数形式。例如, 式(苑-源)和式(苑-源)可分别写为

$$\gamma(\text{贼}) = \gamma_0 e^{i\omega \text{贼}} \quad (\text{苑-源})$$

$$\text{和} \quad \sigma_\tau(\text{贼}) = \sigma_\tau e^{i(\omega \text{贼} + \delta)} \quad (\text{苑-源})$$

复数模量 郎 为

$$\text{郎} = \frac{\sigma_\tau(\text{贼})}{\gamma(\text{贼})} = \frac{\sigma_\tau e^{i(\omega \text{贼} + \delta)}}{\gamma_0 e^{i\omega \text{贼}}} = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (\text{苑-源})$$

即

$$\text{郎} = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} [\cos \delta + i \sin \delta] = \text{郎}' + i \text{郎}'' \quad (\text{苑-源})$$

其中:

$$\text{郎}' = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} \cos \delta = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} \quad (\text{苑-源})$$

$$\text{郎}'' = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} \sin \delta = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{苑-源})$$

$$\text{渣郎} = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} \sqrt{\cos^2 \delta + \sin^2 \delta} = \frac{\sigma_\tau}{\gamma_0} \quad (\text{苑-源})$$

式中: 复数模量的实数部分 郎' 表征材料在形变过程中因弹性形变而储存的能量, 称为储能切变模量; 虚数部分 郎'' 表征材料在形变过程中因粘性形变而以热的形式损耗的能量, 称为损耗切变模量; 渣郎 称为绝对切变模量。

同样, 也可以得到以柔量表达的一套动态力学性能参数如下:

$$\text{允} = \frac{\gamma(\text{贼})}{\sigma_\tau(\text{贼})} = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} e^{-i\delta} = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} (\cos \delta - i \sin \delta) \quad (\text{苑-源})$$

$$\text{允} = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} [\cos \delta - i \sin \delta] = \text{允}' - i \text{允}'' \quad (\text{苑-源})$$

$$\text{允}' = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} \cos \delta = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} \quad (\text{苑-源})$$

$$\text{允}'' = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} \sin \delta = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} \sin \delta \quad (\text{苑-源})$$

$$\text{渣允} = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} \sqrt{\cos^2 \delta + \sin^2 \delta} = \frac{\gamma_0}{\sigma_\tau} \quad (\text{苑-源})$$

其中: 允', 允' 和 允'' 分别叫做复数切变柔量、储能切变柔量和损耗切变柔量; 渣允 叫做绝对切变柔量

量。

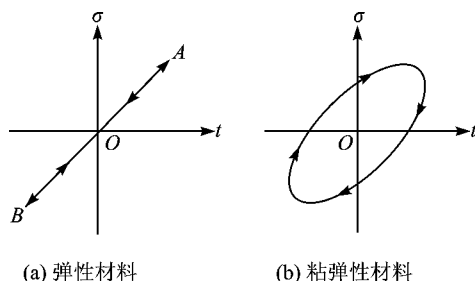


图 苑- 10 动态应力-应变关系

从应力-应变关系看,在每一个振动周期内,理想弹性材料的应力-应变曲线沿如图 苑- 10(a) 中的直线变化。在第 I 象限内,直线 韵粤与横坐标线之间的面积,代表在正应力上升的 员源周期内材料中储存的弹性能以及在正应力下降的 员源周期内释放的弹性能。同理,在第 III 象限内,直线 韵月与横坐标线之间的面积,代表负应力上升的 员源周期内储存的弹性能以及负应力下降的 员源周期内释放的弹性能。由于相邻 员源周期内储存的弹性能与释放的弹性能始终相等,所以每一振动周期内能量没有损耗。储存的最大弹性能就是 韵粤或 韵月线与横坐标之间的面积。另一方面,粘弹性材料的应力-应变曲线如图 苑- 10(b) 所示。由于粘性的作用,应变总是落后于应力一定的相位角,因此应力-应变曲线不再是直线,而是滞后圈。滞后圈的面积就是材料在每一振动周期内以热的形式损耗的能量 $\Delta \text{宰}$,也就是通常所说的阻尼或力学内耗。其值可以通过对应力-应变曲线的环积分得到:

$$\Delta \text{宰} \text{ 越 } \oint \sigma_{\tau}(\text{贼}) \text{d} \text{贼} - \oint \sigma_{\tau}(\text{贼}) \text{d} \text{贼} \quad (\text{苑- 缘})$$

计算结果为

$$\Delta \text{宰} \text{ 越 } \pi \sigma_{\tau}^{\text{圆}} \text{ 允} \quad (\text{苑- 缘})$$

或

$$\Delta \text{宰} \text{ 越 } \pi \gamma^{\text{圆}} \text{ 允} \quad (\text{苑- 远})$$

可见,允和 圆还比于粘弹性材料在每一振动周期内损耗的能量。

粘弹性材料在每一振动周期内储存的最大弹性能 宰泽,应该通过对 员源周期 (即 贼越 0 ~ 圆) 内应力-应变曲线的积分计算,结果为

$$\text{宰泽} \text{ 越 } \frac{\gamma^{\text{圆}} \text{ 允}}{\text{圆}} \quad (\text{苑- 远})$$

或

$$\text{宰泽} \text{ 越 } \frac{\sigma_{\tau}^{\text{圆}} \text{ 允}}{\text{圆}} \quad (\text{苑- 远})$$

可见,允和 圆还比于粘弹性材料在每一周期内的储能模量。

在每一周期内以热的形式损耗的能量与最大的弹性储能之比称为比损耗或比阻尼,通常以 ψ 表示

$$\psi \text{ 越 } \frac{\Delta \text{宰}}{\text{宰泽}} \text{ 越 } \frac{\pi \gamma^{\text{圆}} \text{ 允}}{\gamma^{\text{圆}} \text{ 允}} \text{ 越 } \pi \text{ 允} \quad (\text{苑- 远})$$

损耗角正切或剪切损耗因子,也常用 $\tan \delta$ 表示

$$\tan \delta \text{ 越 } \frac{E''}{E'} \text{ 越 } \frac{\sigma''}{\sigma'} \quad (\text{苑-远缘})$$

在各种实验方法中也常用另一些量表征材料的阻尼,如:对数减量、共振峰宽度等(见 苑-远节)。

粘弹性材料动态柔量与动态模量之间存在下列关系:

$$J' \text{ 越 } \frac{1}{E'} \quad (\text{苑-远缘})$$

$$J'' \text{ 越 } \frac{1}{E''} \quad (\text{苑-远})$$

$$J' \text{ 越 } \frac{J''}{\omega \tan \delta} \quad (\text{苑-远})$$

$$J'' \text{ 越 } \frac{J' \omega \tan \delta}{1} \quad (\text{苑-远})$$

对于除剪切之外的其他变形方式,也可以定义类似的动态力学性能参数及关系式。以模量为例,在动态拉伸变形中,有

$$E' \text{ 越 } \frac{\sigma'}{\epsilon'} \quad (\text{苑-远})$$

$$\tan \delta \text{ 越 } \frac{E''}{E'} \text{ 越 } \frac{\sigma''}{\sigma'} \quad (\text{苑-苑})$$

E' 为杨氏模量。在动态静压缩变形中,有

$$K' \text{ 越 } \frac{\sigma'}{\epsilon'} \quad (\text{苑-苑})$$

$$\tan \delta \text{ 越 } \frac{K''}{K'} \text{ 越 } \frac{\sigma''}{\sigma'} \quad (\text{苑-苑})$$

K' 为体积模量。

材料的各种复数模量的通式为

$$E^* \text{ 越 } E' - jE'' \quad (\text{苑-苑})$$

损耗角正切的通式为

$$\tan \delta \text{ 越 } \frac{E''}{E'} \text{ 越 } \frac{E''}{E'} \quad (\text{苑-苑})$$

对于各向同性材料,各种复数模量之间的关系可以由“对应原理”得出,即通过以相应的复数模量代替弹性模量,得到如下一组与式(苑-苑)~(苑-苑)形式相同的公式:

$$E' \text{ 越 } \frac{K'}{1 + \nu'} \quad (\text{苑-苑})$$

$$K' \text{ 越 } \frac{E'}{1 + \nu'} \quad (\text{苑-苑})$$

$$E' \text{ 越 } \frac{2G'}{1 + \nu'} \quad (\text{苑-苑})$$

从实用的观点出发,当高聚物材料作为刚性结构材料使用时,希望它既有足够的弹性刚度,以保持其形状和尺寸的稳定性,又有一定的粘性,以避免脆性破坏事件;作为减振或隔音等阻尼材料使用时,希望它既具有足够的粘性,以获得良好的减振效果,又具有一定的动态刚度;作为轮胎使用的橡胶材料,如果内耗过高,就会在行驶中引起过热,促进老化,但一定的内耗特别是在低温下的内耗又有利于减缓轮胎与地面打滑(当地面上有水或冰时)。显然,在设计高聚物制件时,动态力学性能参数非常重要。另一方面,研究粘弹性材料的动态力学性能随温度、频率、升降速率及应变水平等的变化,可以揭示关于材料结构和分子运动的许多信息,具有重要的理论意义。

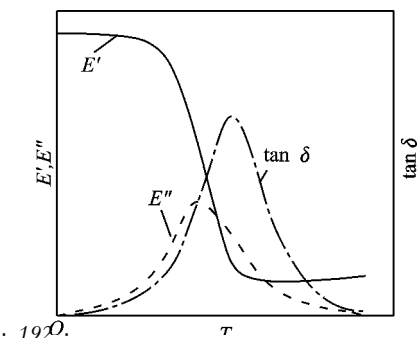
由于高分子中各重运动单元的热运动对温度和时间有强烈的依赖性,高聚物的动态力学性能与温度、频率密切相关,因此经常用动态力学性能的温度谱(动态力学性能参数随温度的变化,简称 阅云粤温度谱)、频率谱(动态力学性能参数随频率的变化,简称 阅云粤频率谱)和时间谱(动态力学性能参数随时间的变化,简称 阅云粤时间谱)更全面地表征高聚物的动态粘弹性。

苑-圆 阅云粤温度谱

苑-圆 阅云粤温度谱的基本类型

测定高聚物的 阅云粤温度谱时,原则上应维持交变应力的频率不变。固定频率就相当于固定观察时间(贼云粤),改变温度就可以改变运动单元运动的松弛时间。

在固定频率下,非晶态高聚物在玻璃化转变区的典型 阅云粤温度谱如图 苑-圆所示。当温度较低时,由于 $\tau_{\text{链段}} \gg \tau_{\text{观察}}$,链段运动被冻结,高聚物表现为玻璃态,随温度的升高, $\tau_{\text{链段}}$ 缩短;当温度足够高,且满足 $\tau_{\text{链段}} \approx \tau_{\text{观察}}$ 时,链段运动自由,高聚物表现为高弹态。 $\tau_{\text{链段}} \approx \tau_{\text{观察}}$ 所对应的温度就是玻璃化转变温度。从力学内耗的角度来看,当链段运动被冻结时,由于不存在链段之间的相对迁移,不必克服链段之间的摩擦力,内耗很低;当链段运动自由时,意味着链段之间的相互作用很小,链段相对迁移时所需克服的摩擦力也不大,因而内耗也很低,唯有在链段运动从“解冻”开始转变至“自由”的过程中,链段虽具有一定的运动能力,但运动中所需克服的摩擦力较大,因而内耗较大,并在玻璃化转变温度下达到极大值。

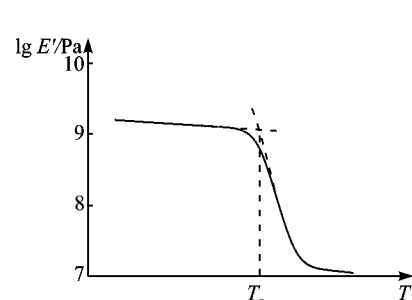


在动态力学分析中,有三种定义玻璃化转变温度的方法,如图 苑-圆所示。第一种是切线法,即如图 苑-圆所示,将储能模量曲线上折点所对应的温度定义为 T_g ;第二种是将损耗模量峰所对应的温度定义为 T_g (见图 苑-圆);第三种是将 $\tan \delta$ 峰所对应的温度定义为 T_g (见图 苑-圆)。由此获得的三个 T_g 值依次增高。在应用 阅云粤技术时,研究

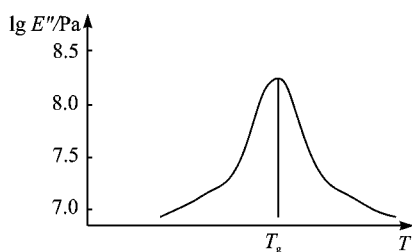
图 苑-圆 非晶态高聚物玻璃化转变区的

者可以用其中任何一种方法来定义 T_g 。但在比较一系列高聚物的性能时,应固定一种定义法。在 ISO 的标准中,建议将损耗模量峰所对应的温度定义为 T_g ;习惯上,在以 T_g 表征结构材料的最高使用温度时,用第一种方法定义 T_g ,因为只有这样才能确保结构材料在使用温度范围内模量不出现大的变化,从而保证结构件的尺寸与形状的稳定性的;而在研究阻尼材料时,常将 $\tan \delta$ 峰对应的温度定义为 T_g 。

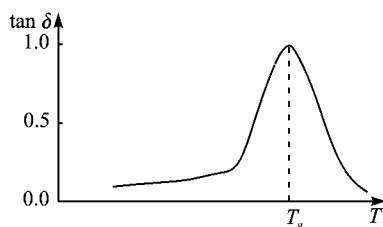
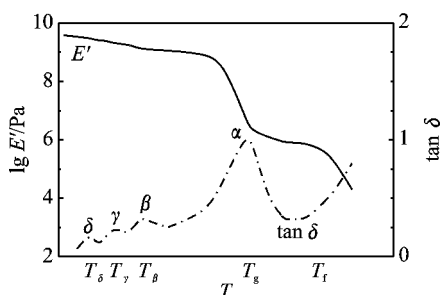
上述分析对其他各重运动单元也同样适合。因此,在不考虑升温过程中发生结晶或化学反应的前提下,非晶态线形高聚物、部分结晶高聚物及交联高聚物在宽温度范围内的典型 $\lg E'$ 和 $\tan \delta$ 温度谱如图 7-10 所示。



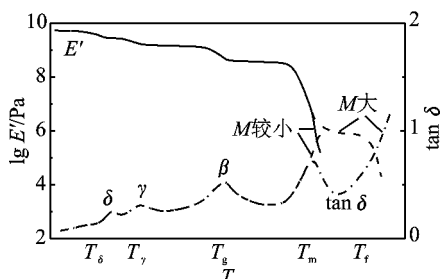
(a) 切线法



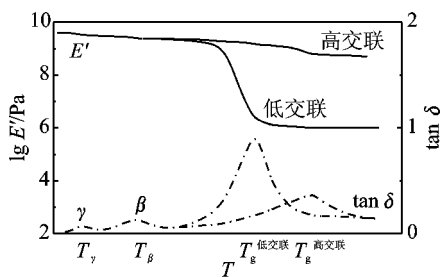
(b) 损耗模量峰

(c) $\tan \delta$ 峰

(a) 非晶态线形高聚物



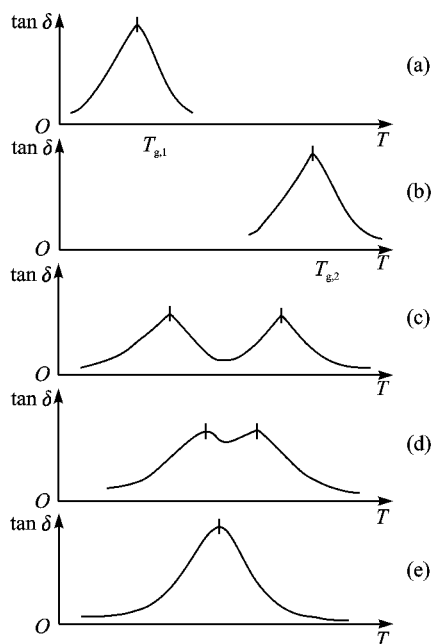
(b) 部分结晶高聚物



(c) 交联高聚物

图 7-9 动态力学分析中 T_g 的三种定义法图 7-10 高聚物材料的典型 $\lg E'$ 和 $\tan \delta$ 温度谱

对于高聚物-高聚物共混物,如前所述,当组元高聚物之间因具有良好的混溶性而形成均相体系时,其 T_g 将介于组元高聚物的 T_{g1} 与 T_{g2} 之间;如果组元高聚物之间完全不混溶,则共混高聚物将相分离为两相,各相的玻璃化转变温度分别对应于各组元高聚物的 T_{g1} 和 T_{g2} ;如果组元高聚物部分混溶,则共混高聚物也将相分离为两相,出现两个玻璃化转变温度,但由于每一相本身都是组元高聚物的混溶体,所以各相的玻璃化转变温度将介于 T_{g1} 与 T_{g2} 之间。因此随组元高聚物混溶性的区别, T_g 温度谱的变化如图苑-猿所示。图苑-猿所示为橡胶增韧塑料和热塑弹体的典型 T_g 温度谱,图中都有两个玻璃化转变温度 T_{g1} 和 T_{g2} 。

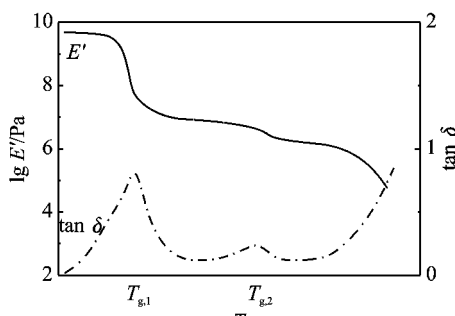
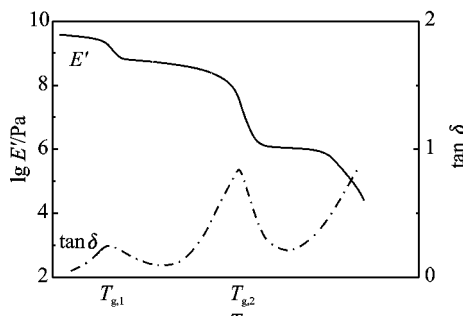


注: (a)、(b)分别为组元高聚物的DMA温度谱;
(c)~(e)混溶性依次增加。

图苑-猿 高聚物-高聚物共混体系的 T_g 温度谱
随组元高聚物混溶性的变化

如果结晶性高聚物通过淬火处理形成了非晶态玻璃或结晶度很低材料,则在升温到它的 T_g 以上时有可能发生冷结晶,导致模量升高。在这种情况下典型的 T_g 温度谱如图苑-猿所示。

对于拟制备热固性塑料的树脂-固化剂体系,在升温过程中除了发生物理变化外,还要发生分子链增长、支化和交联等一系列化学变化。假设起始的树脂-固化剂体系在室温下为玻璃态,固化产物又具有很高的耐热性(航空航天复合材料中所用热固性树脂基体多属这一类),则典型的 T_g 温度谱如图苑-猿所示。初始材料在室温下模量较高,约 10^9 Pa,但毕竟是低分子量聚合物,其软化点 T_g 本质上既是树脂的 T_g ,也是树脂的 T_g ,仅略高于室温,因此稍加升温即可使之软化流动。但这时的温度尚不足以引起树脂与固化剂迅速发生反应,所以体系的储能模量随温度升高而迅速降低。继续升温时,固化反应速率逐渐提高,



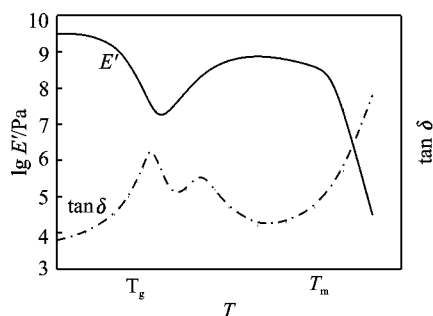


图 苑-猿园 结晶性高聚物升温中发生冷结晶的
动态力学温度谱

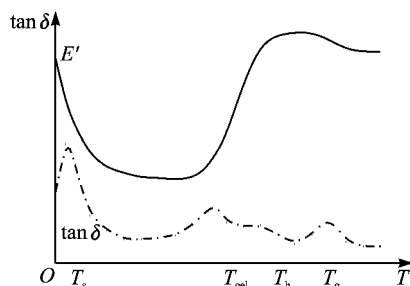


图 苑-猿员 等速升温过程中树脂固化剂体系的
典型动态力学温度谱

体系分子量增加,支化度提高,并可能引进少量交联点。这些都有利于体系流动温度和模量的提高。另一方面,升温的物理作用又总是使体系的模量降低。如果在一定温度范围内,这两种作用基本平衡,则体系的储能模量就基本不变。但随温度的继续升高,固化反应速度将越来越快。一旦树脂体系凝胶化(所对应的温度称为凝胶温度 T_{gel}),则进一步交联就会使体系迅速硬化,也称为玻璃化(增加储能模量),对应的温度称为硬化温度(T_h),但这是因化学交联作用使体系从柔软的凝胶态变为坚硬的玻璃态,本质上不同于仅因链段运动状态变化所引起的玻璃化转变(T_g)(导致储能模量下降),同时,体系的 T_g 将随交联度的提高而不断提高,直到固化完全。所以,在继续升温中,只要环境温度低于该温度下固化产物的 T_g ,体系就表现出玻璃态的高储能模量。直到固化过程接近完成,体系的交联程度基本不变,而试验温度却继续上升,以至超过固化产物的 T_g 时,体系的储能模量才因发生玻璃化转变而再次下降。对于耐热性很好的固化体系,其玻璃化转变温度以上的高弹储能模量仅比玻璃态的储能模量低半个数量级或更少。此外,在储能模量发生明显跌落或上升的每个转变区,内耗都将出现一个峰。

许多高分子材料特别是热固性树脂基复合材料中,除聚合物以外,还含有填料或增强剂之类的填充剂,如炭黑增强橡胶和纤维增强塑料等。

如果忽略界面的影响,刚性填充剂的加入对非晶态塑料动态力学温度谱的影响如图 苑-猿圆所示:储能模量提高,内耗降低,但对玻璃化转变温度的影响较小。如果以 T_g 表征材料的耐热性,则填充体系与未填充体系的耐热性基本相同。但是,如果以工业上常用的热变形温度 T_{HD} (均匀蠕变或蠕变断裂的缩写)来衡量,则填充体系的耐热性可能比未填充体系的高得多。因为工业上的这类耐热性指标,实质上是指材料的模量降到

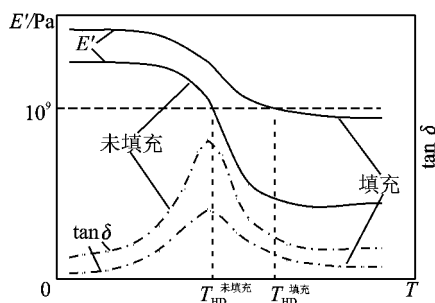


图 苑-猿圆 填充与未填充高聚物的动态力学温度谱

一定值(约 10^8 Pa)时所对应的温度。正如图中所示,作模量为 10^8 Pa 的水平线,它与未填充和填充高聚物 $\tan \delta$ 温度谱的交点所对应的温度可能有很大差别(几十度甚至更多)。

摇摇当填充剂与聚合物基体之间形成的界面与基体性能明显不同时,整个体系就是由基体相、界面相和填充剂相组成的三相体系。基体相和界面相各有一个玻璃化转变温度。不过,当两者差别不大时,不容易分辨。

填充剂的存在不仅影响主转变,也影响次级转变。特别是基体为结晶性聚合物时。图 苑-猿 所示为尼龙 远和玻璃纤维增强尼龙 远的 $\tan \delta$ 温度谱。由图可见,增强纤维的存在明显改变了各转变峰的形状。

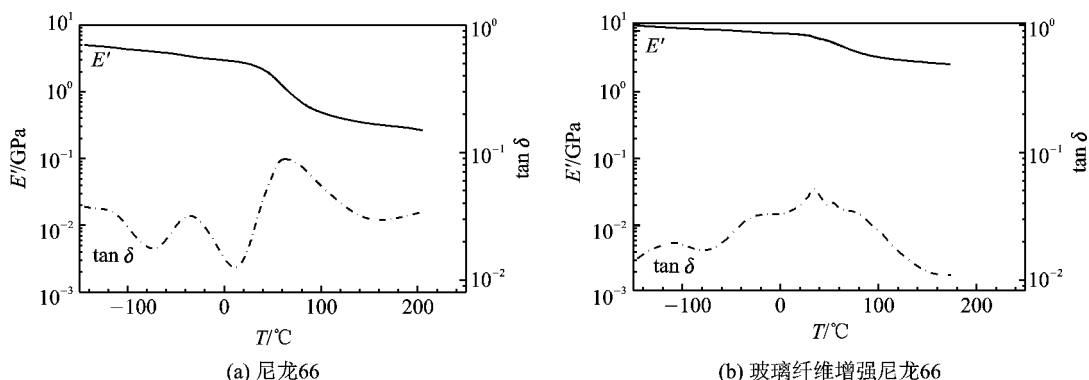


图 苑-猿 尼龙 远和玻璃纤维增强尼龙 远的 $\tan \delta$ 温度谱

圆 动态温度谱的应用性

由以上讨论,可以看到,从高聚物的 $\tan \delta$ 温度谱,不仅可以获得在宽温度范围内任一温度下的刚度和阻尼值,还能获得一系列特征温度,如 T_g , T_c , T_m , T_{α} , T_{β} , T_{γ} 等。这些信息至少具有下列实用意义:

- ① 评价塑料的耐热性,依据是非晶态塑料和结晶性塑料的使用温度上限分别为 T_g 和 T_m 。
- ② 评价橡胶的耐寒性,依据是橡胶使用温度的下限为 T_g 。
- ③ 评价阻尼材料的阻尼特性。
- ④ 为制订热固性塑料或热固性树脂基复合材料的固化工艺提供依据。

⑤ 保证预浸料的质量。预浸料是已浸渍热塑性树脂或热固性树脂固化剂体系的织物,是制造高性能复合材料结构件如航空航天结构件的原材料。对于热固性树脂基预浸料,如果在储存过程中树脂基体的固化度有所增加,则其软化温度 T_g 会提高而凝胶温度 T_c 会降低,即 T_g 至 T_c 范围变窄。如果固化度过高,则在成型过程中将不利于铺层间的粘结和复合材料制件中树脂含量与孔隙率的控制。因此,为确保在标准工艺条件下所制复合材料的质量,必须首先严格保证成型前预浸料的质量,即 T_g 至 T_c 范围。这个范围用 $\tan \delta$ 温度谱很容易确定。图

苑-猿给出了某航空公司预浸料质量检验中所用的参比 猿-猿 温度谱,图中实线表示合格,虚线表示不合格。

摇摇⑥ 判断共混高聚物的混溶性。以二元共混物为例,组元高聚物完全混溶时只有一个 栽,其值介于组元单体均聚物的 栽_{单员}与 栽_{单圆}之间,完全不混溶时有两个 栽,分别对应于 栽_{单员}和 栽_{单圆};部分混溶时,有两个 栽,均介于 栽_{单员}与 栽_{单圆}之间,混溶性越好,两者越靠拢。图 苑-猿猿和(猿)分别给出了一组配方不同的混溶和不混溶二元共混高聚物的 猿-猿 温度谱。

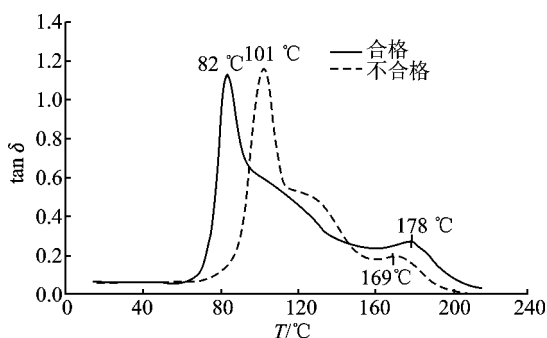
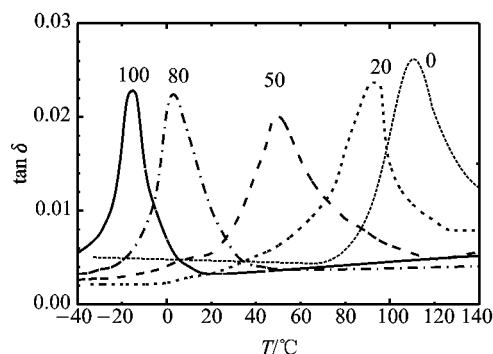
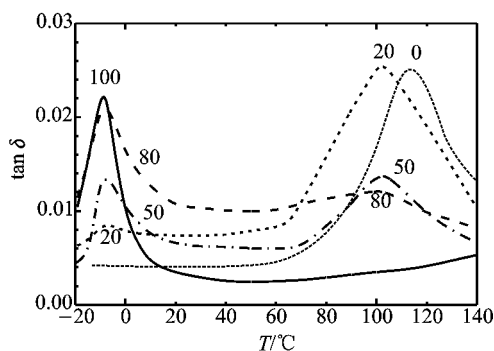


图 苑-猿猿 合格与不合格预浸料的 猿-猿 温度谱



(a) 混溶(加入增容剂后)



(b) 不混溶

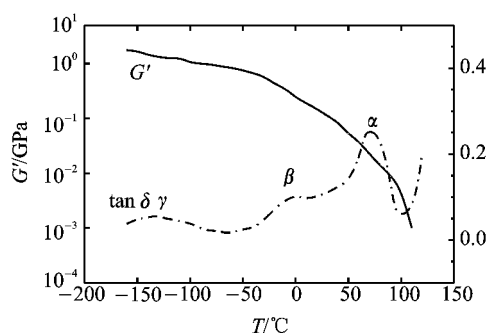
注: 曲线上数字表示表氯醇的百分含量。

图 苑-猿猿 表氯醇橡胶与甲基丙烯酸甲酯 猿-猿 共混物的 猿-猿 温度谱

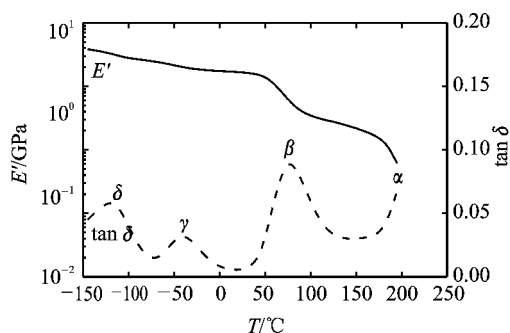
摇摇⑦ 研究玻璃态和晶态分子运动机理。动力学性能,特别是力学内耗对高聚物的低温次级转变非常敏感。图 苑-猿猿~(猿)分别给出了低密度聚乙烯、尼龙 猿-猿 聚四氟乙烯和 猿-猿 航空有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)的 猿-猿 温度谱,示意它们的低温次级转变。须指出的是,各低温内耗峰的归属须用实验一一证明。例如,将聚乙烯的 β 峰归因于非晶相的玻璃化转变,已被该峰随聚乙烯结晶度的下降而增高所证实;将尼龙的 δ 峰归因于酰胺基之间若干个次甲基的曲柄运动,已被该峰随酰胺基之间次甲基数的减少而降低所证实。

摇摇⑧ 初步判断塑料的低温韧性。玻璃化转变温度低于室温的结晶性塑料和在玻璃化转变温度以下存在宽阔或高强度次级转变的非晶态塑料一般都具有良好的低温韧性。图 苑-猿给出了低温韧性良好的工程塑料聚碳酸酯和聚砜的 猿-猿 温度谱。

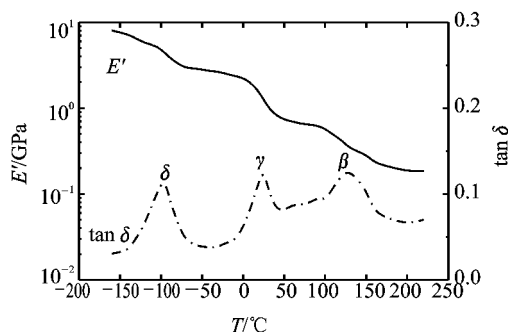
在热固性塑料中,韧性相对较好的环氧塑料大多具有室温或低温(原稿: 原文: 低温)次级转变内耗峰(见图苑-源)。不同环氧树脂浇注体的冲击强度与它们 β 转变内耗峰的高度几乎成正比。



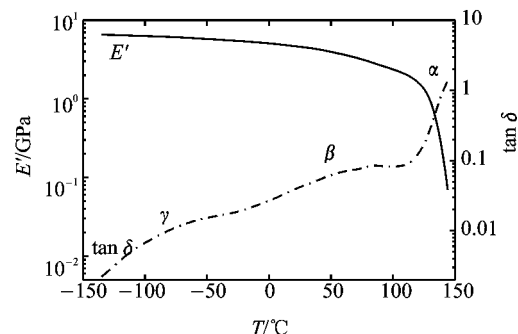
(a) 低密度聚乙烯



(b) 尼龙1010

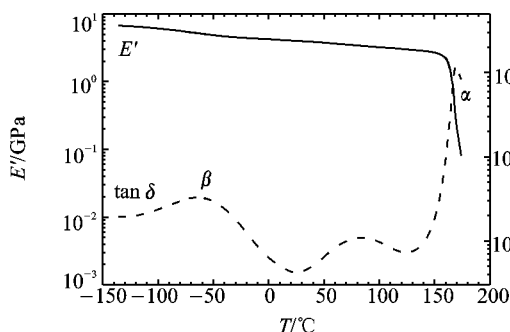


(c) 聚四氟乙烯

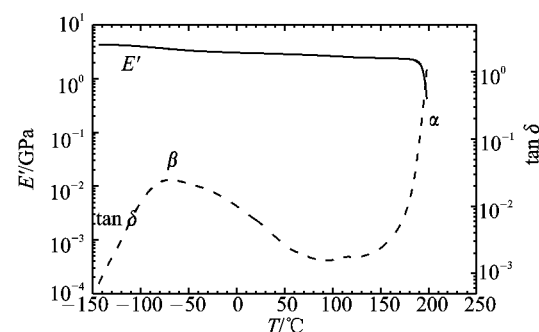


(d) 3#航空有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)

图苑-猿 几种高聚物的内耗-温度谱



(a) 聚碳酸酯



(b) 聚砷

图苑-猿 聚碳酸酯和聚砷的内耗-温度谱

橡胶增韧塑料的最低使用温度主要取决于其中橡胶相的 T_g 。以 α 萘为例,不同厂家生产的 α 萘虽然都是苯乙烯-丁二烯-丙烯酸三元共聚物,但由于合成条件的差别,最终产品中的橡胶相可能以聚丁二烯橡胶为主,也可能以丁苯橡胶为主,还可能以丁腈橡胶为主,三者的玻璃化转变温度依次提高,如图 7-19 所示,三种 α 萘的最低使用温度也依次提高。

图 7-19 还给出了橡胶增韧聚丙烯塑料的 $\tan \delta$ 温度谱和低温冲击强度。可以看到,这种材料的冲击强度随次级转变内耗峰高度的增加而提高。

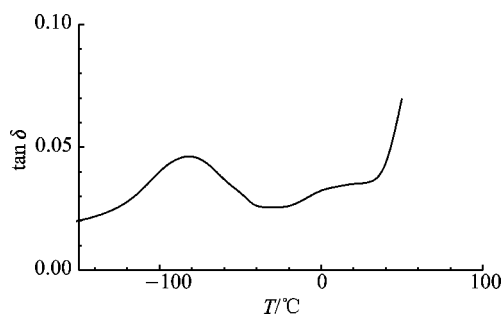


图 7-19 环氧塑料典型的低温内耗峰

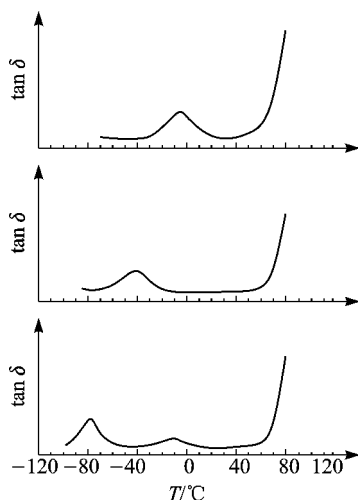
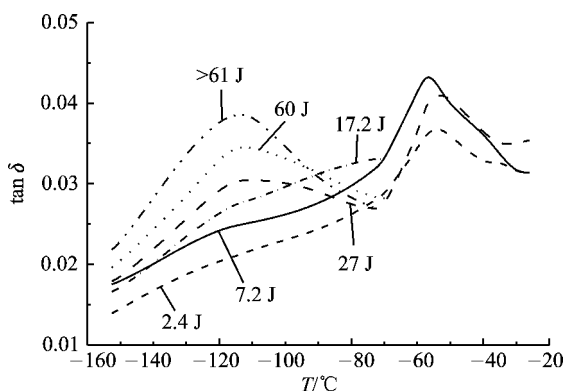


图 7-20 三种 α 萘的 $\tan \delta$ 温度谱



注: 曲线上数字表示 -29°C 下的落重冲击强度, J。

图 7-21 橡胶增韧聚丙烯塑料的低温内耗峰高度与冲击强度

橡胶增韧聚丙烯塑料的 $\tan \delta$ 温度谱的频率依赖性

高聚物的 $\tan \delta$ 温度谱随测试频率的增加向高温方向移动。所得转变温度,除熔点之外,均随试验频率的增加而提高,提高幅度取决于相应运动单元的活化能。如图 7-22 所示,随频率增高,次级转变移动的幅度较小,主转变移动的幅度较大。经验表明,试验频率每增加一个数量级,玻璃化转变温度提高约 2°C 。

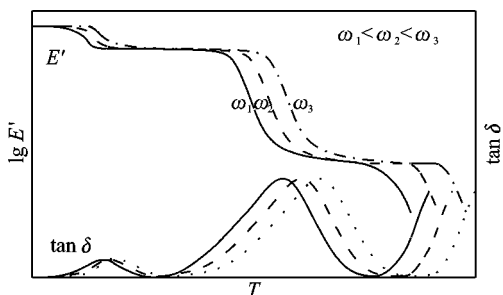
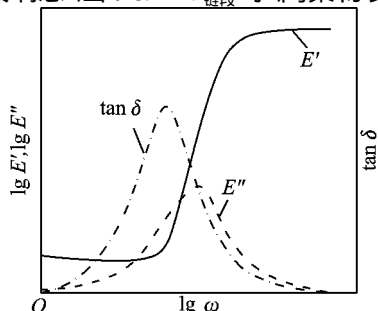


图 7-22 试验频率对 $\tan \delta$ 温度谱的影响

同理,升温速率提高, $\tan \delta$ 峰向高温方向移动。

§ 3.2.2 频率谱

链段运动状态的转变也可以在恒定温度下通过改变频率而获得。测量高聚物的频率谱时,原则上应维持温度不变。图 苑-源给出了非晶态高聚物玻璃化转变区的频率谱。玻璃化转变区对应的特征频率的倒数 $\frac{1}{\omega_0}$ 定义为链段运动的特征松弛时间。当频率足够低,从而 $\frac{1}{\omega_0} \gg \tau_{\text{链段}}$ 时,高聚物表现为高弹态;当频率足够高,从而 $\frac{1}{\omega_0} \ll \tau_{\text{链段}}$ 时,高聚物表现为玻璃态;当 $\frac{1}{\omega_0} \approx \tau_{\text{链段}}$ 时,高聚物发生玻璃化转变。



若用图 苑-源所示的三元件模型模拟交联高聚物的动态力学性能,则可得 $E'(\omega)$ 、 $E''(\omega)$ 和 $\tan \delta$ 与频率的关系如下:

$$E'(\omega) = E_{\infty} + \frac{E_0 - E_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7-1)$$

$$E''(\omega) = \frac{E_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7-2)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{E_0 \omega \tau}{E_{\infty} + \frac{E_0 - E_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (7-3)$$

可见,当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $E'(\omega) \rightarrow E_0$, $E''(\omega) \rightarrow 0$, $\tan \delta \rightarrow 0$, 高

聚物处于高弹态;当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $E'(\omega) \rightarrow E_{\infty}$, $E''(\omega) \rightarrow 0$, $\tan \delta \rightarrow 0$, 高聚物处于玻璃态;当 ω 越接近 $\frac{1}{\tau}$ 时,高聚物发生玻璃化转变,这时 $E'(\omega)$ 越接近 E_{∞} , $E''(\omega)$ 越接近 $\frac{E_0}{2}$, $\tan \delta$ 越

接近 $\frac{E_0}{E_{\infty}}$ 。

非晶态线形高聚物在宽频率范围内的典型频率谱如图 苑-源所示,其中包括了主转变和次级转变,对应的特征频率分别为 ω_{α} 、 ω_{β} 、 ω_{γ} 、 ω_{δ} 等。与图 苑-源所示的温度谱相比可以看到,高聚物在固定频率下的低温性能相当于固定温度下的高频性能;反之,高聚物在固定频率下的高温性能相当于在固定温度下的低频性能。根据这个原则,读者可画出交联高聚物及共混高聚物等相应的频率谱。

在实验上,要用一台仪器,以一次实验,测定频

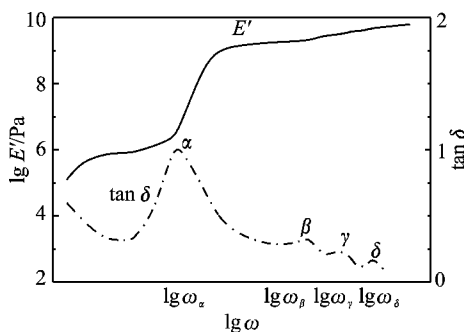


图 苑-源 非晶态线形高聚物的典型频率谱

率范围跨越十几个数量级的 损耗频率谱几乎是不可能的,因为目前已有的各种动态力学测试技术都只适用于有限的频段(见 7.1.1 节)。为了得到宽频率范围内的 损耗频率谱,一般可采取以下两种方法:① 用不同的动态力学测试方法分别获得不同频段内的 损耗频率谱,然后将它们组合起来;② 用同一种方法在相同的频段内测定不同恒温条件下的一组频率谱,然后利用时-温叠加原理(见 7.1.2 节),通过水平位移和垂直位移把它们转换为宽频率范围内的 损耗频率谱。

鉴于在恒定频率下测定宽温度范围内的 损耗温度谱要容易实现得多,因此,一般都更乐于测定 损耗温度谱。但在有些情况下,如测定分子运动活化能或将高聚物作为减振隔音之类的阻尼材料应用时,材料的 损耗频率谱更重要。

利用 损耗频率谱测定分子运动活化能的方法简述如下。

如 7.1.1 节所述,分子运动的松弛时间可以表达为

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7-10) \text{ 来源: 猿}$$

在动态力学测试中,所选的应力振幅一般都在被测试材料的应力-应变曲线的起始线性段, σ 值很低, $\gamma\sigma$ 项可忽略不计,因此式(7-10)可简化为

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (7-11) \text{ 来源: 猿}$$

两边取对数,得到

$$\lg \tau = \lg \tau_0 + \frac{\Delta H}{2.3RT} \quad (7-12) \text{ 来源: 猿}$$

对每一重运动单元,都有 $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$, 所以有

$$\lg\left(\frac{\tau}{\omega}\right) = \lg \tau_0 + \frac{\Delta H}{2.3RT} \quad (7-13) \text{ 来源: 猿}$$

或

$$\lg \omega = \lg \tau_0 + \frac{\Delta H}{2.3RT} \quad (7-14) \text{ 来源: 猿}$$

ω 的单位为 rad/s 。如果以 Hz 为单位表示频率,则由于 $\omega = 2\pi\nu$, 式(7-14)可写成

$$\lg\left(\frac{\tau}{2\pi\nu}\right) = \lg \tau_0 + \frac{\Delta H}{2.3RT} \quad (7-15) \text{ 来源: 猿}$$

或

$$\lg(2\pi\nu) = \lg \tau_0 + \frac{\Delta H}{2.3RT} \quad (7-16) \text{ 来源: 猿}$$

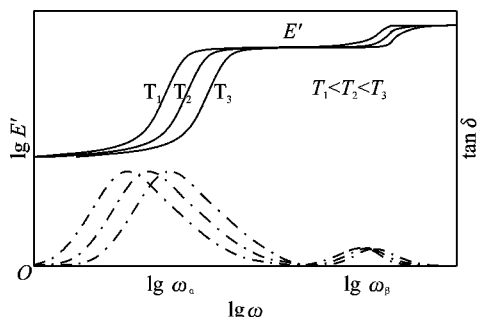
合并式中的常数为 $\lg \tau_0$, 得到

$$\lg \nu = \lg \tau_0 + \frac{\Delta H}{2.3RT} \quad (7-17) \text{ 来源: 猿}$$

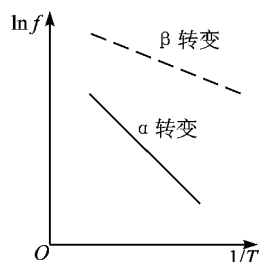
测定两个不同温度(T_1, T_2)下的 损耗频率谱,从损耗模量峰 $\tan \delta$ 或内耗峰 $\tan \delta$ 对应的频率,分别得到 ω_1 (或 ν_1) 和 ω_2 (或 ν_2),代入式(7-17)或式(7-16),解联立方程,即可得到 ΔH 或者,在一系列不同温度下测定 损耗频率谱,获得不同温度下的一组特征频率,然后将 $\lg \omega$

或造枣员裁作图,从斜率(原Δ耘)即可得到 Δ耘

阅酝粤频率谱与试验温度有关。试验温度升高,阅酝粤频率谱向高频方向移动,如图苑-源所示。图中,低频段出现的转变对应于 α 主转变,高频段出现的转变对应于 β 转变。由于 α 转变的活化能较高,随温度上升特征频率向高频方向移动量较大,而 β 转变的活化能低,特征频率向高频方向的移动量较小。分别对 α 转变和 β 转变作造枣员裁曲线,得到如图苑-源中所示的两条直线,分别从两条直线的斜率可求得 α 转变和 β 转变的分子运动活化能。



图苑-源摇温度对非晶态高聚物阅酝粤频率谱的影响



图苑-源摇α转变与β转变的特征频率与温度的关系

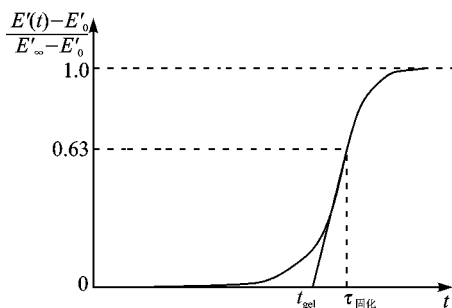
苑-源 阅酝粤时间谱

高聚物在恒定温度和恒定频率下的动态力学性能随时间的变化曲线称为动态力学性能时间谱,简称阅酝粤时间谱。

阅酝粤时间谱的重要应用之一是研究树脂固化体系的等温固化动力学。

图苑-源所示为树脂固化剂体系在一定固化温度和一定频率下的典型阅酝粤时间谱。最初,树脂固化剂体系的分子量低,在固化温度下处于流动态,模量很低。随固化过程的进行,体系模量逐渐升高,特别是固化进行到凝胶点后,模量将随时间迅速上升,直到固化完成,模量

趋于平衡值。设耘₀、耘_∞和耘_∞分别为体系在固化时间为园、t_{gel}和t时的储能模量,则固化过程中, (耘(t)-耘₀)/(耘_∞-耘₀) 将从园逐渐增加至员。通常采取图中所示的切线法确定体系在特定固化温度下的凝胶时间t_{gel}。在凝胶点附近,损耗模量和tan δ 出现峰值,因此,也可以将损耗模量峰或tan δ 峰对应的时间定为凝胶时间(图中未标出)。凝胶点是评价树脂固化



图苑-源摇树脂固化剂体系等温固化性能随时间的相对变化

化剂工艺性的重要指标之一。在热固性树脂基复合材料成型工艺中,为保证加压时基体的流动性既能充分且均匀地浸润增强纤维,又不致因流动性过大而损失树脂含量,常以凝胶时间作为选择加压时间的主要依据。

刁_固根据非平衡热力学涨落理论提出,树脂体系恒温固化过程中性能随时间的变化可用下式描述:

$$[\text{孕}_{\text{固}} \text{孕}_{\text{固}} \text{贼}] \text{转孕}_{\text{固}} \text{孕}_{\text{固}}) \text{越藻}^{\beta} [\text{原}(\text{贼}_{\text{固}})]^{\beta} \quad (\text{苑-愿})$$

式中:孕_固、孕_固贼和孕_固分别为体系在恒温固化时间为园贼和肆时的性能;τ_固为固化松弛时间;β为常数,与固化反应机理有关。式(苑-愿)表明,当贼_固时,有

$$[\text{孕}_{\text{固}} \text{孕}_{\text{固}} \text{贼}] \text{转孕}_{\text{固}} \text{孕}_{\text{固}}) \text{越藻}^{\beta} \quad (\text{苑-愿})$$

在动态力学分析中,以储能模量 耘作为具体性能时,式(苑-愿)可具体化为

$$[\text{耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}} \text{贼}] \text{转耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}}) \text{越藻}^{\beta} [\text{原}(\text{贼}_{\text{固}})]^{\beta} \quad (\text{苑-愿})$$

当贼_固时,有

$$[\text{耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}} \text{贼}] \text{转耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}}) \text{越藻}^{\beta} \approx \text{园} \quad (\text{苑-愿})$$

或

$$[\text{耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}} \text{贼}] \text{转耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}}) \approx \text{园} \quad (\text{苑-愿})$$

即在储能模量-时间谱上, [耘_固原耘_固贼] 转耘_固 原耘_固) ≈ 园 处所对应的时间就是该固化体系的固化松弛时间 τ_固 (见图 苑-源)。理论上, τ_固 与固化温度之间的关系遵循 粤_固 方程

$$\tau_{\text{固}} \text{越} \tau_{\text{固}}^{\beta} \text{藻}^{\beta} (\text{匀}_{\text{固}} \text{转贼}) \quad (\text{苑-愿})$$

或

$$\text{造}_{\text{固}} \text{越} \text{造}_{\text{固}} \text{匀}_{\text{固}} \quad (\text{苑-愿})$$

式中:τ_固为常数,匀_固为固化反应活化能。测定树脂 转固 化剂体系在一系列不同固化温度下的 粤_固 时间谱,可得到一系列 τ_固。作 造_固 - 匀_固 曲线(见图 苑-源),从斜率就能计算出 匀_固。

一旦获得特定树脂 转固 化剂体系的 τ_固 和 匀_固,就可以用式(苑-愿)预测该体系在任一温度下的固化松弛时间 τ_固。

更进一步,在确定了特定体系的固化松弛时间后,可利用式(苑-愿),获得其中的参数 β。具体做法如下:

将式(苑-愿)两边取对数,得到

$$\text{造}[\text{耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}} \text{贼}] \text{转耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}}) \text{越原}(\text{贼}_{\text{固}})^{\beta} \quad (\text{苑-愿})$$

对式(苑-愿)两边再取对数,得到

$$\text{造}[\text{原造}[\text{耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}} \text{贼}] \text{转耘}_{\text{固}} \text{原耘}_{\text{固}})] \text{越} \beta \text{造}(\text{贼}_{\text{固}}) \quad (\text{苑-愿})$$

将 造[原造[耘_固原耘_固贼]转耘_固原耘_固)] 对 造(贼_固) 作图,如图(苑-缘)所示,从斜率就可得到 β。

对于一个具体的树脂 转固 化剂体系,只需在有限个恒定温度下测定 粤_固 时间谱,就能通过上述方法获得该体系的 τ_固、匀_固 和 β 等固化动力学参数。有了这些参数,就可预测该体系在

任一温度下等温固化中力学性能随反应时间的变化。

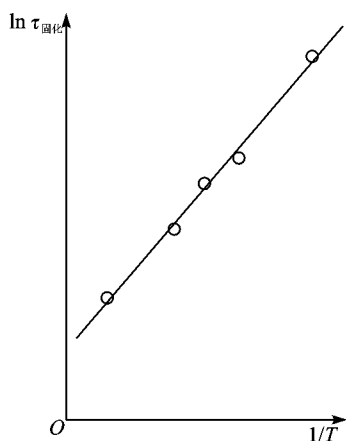


图 7-19 环氧树脂固化剂体系的
的 $\ln \tau_{\text{固化}}$ - $1/T$ 关系

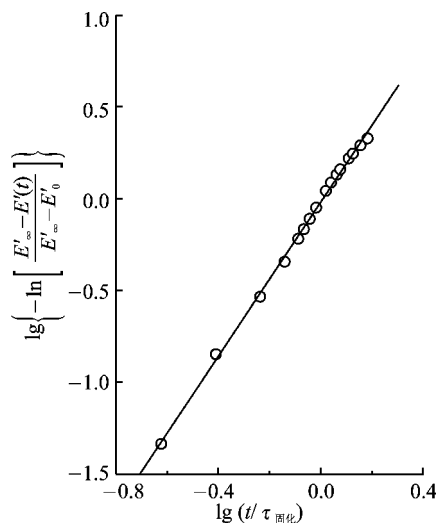


图 7-20 一种树脂固化剂体系的
的 $\lg \left[\frac{E'_\infty - E'(t)}{E'_\infty - E'_0} \right]$ - $\lg(t/\tau_{\text{固化}})$ 曲线

玻耳兹曼叠加原理与时-温叠加原理

在粘弹性理论中,有两个重要原理。其一是玻耳兹曼(Boltzmann)叠加原理,其二是时-温叠加原理。

玻耳兹曼叠加原理

玻耳兹曼叠加原理为:① 任一时刻施加在材料上的载荷所产生的效果与此前施加到该材料上的任何载荷所产生的效果无关,即每一载荷对材料产生的效果是独立的。② 各载荷的总效果是各载荷独立效果的叠加。

以蠕变为例,如果试件受到如图 7-21 所示的阶梯应力作用,那么根据玻耳兹曼叠加原理,试件的蠕变将如图 7-22 所示。在 t 时刻的蠕变应变可计算如下:

$$\varepsilon(t) = \Delta\sigma_1 J(t-t_1) + \Delta\sigma_2 J(t-t_2) + \dots + \Delta\sigma_n J(t-t_n) \quad (7-22)$$

或

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i J(t-t_i) \quad (7-23)$$

$\Delta\sigma_i J(t-t_i)$ 为试件在 t_i 与 t 之间受应力增量 $\Delta\sigma_i$ 作用时在 t 时刻所产生的蠕变应变。对于线

形高聚物,有

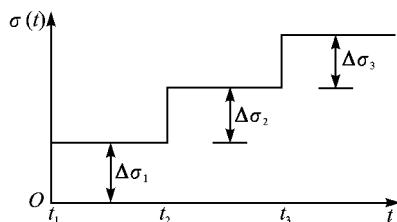
阅(贼原贼)越阅垣阅[员原藻(贼原贼)]垣 $\frac{\text{员}}{\eta}$ (贼原贼)
(苑-员园)

对于交联高聚物,有

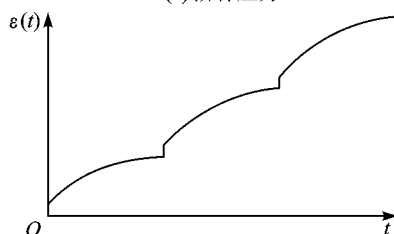
摇摇阅(贼原贼)越阅垣阅[员原藻(贼原贼)](苑-员园)

如果在某一时刻所施应力减小,则相当于施加一个负增量原 $\Delta\sigma$

【例苑-员】一个如图苑-缘所示的四元件模型受到如图苑-缘所示的阶梯应力作用,试画出该模型的蠕变曲线示意图,并计算贼垣垣时该模型的残余应变值。



(a) 阶梯应力

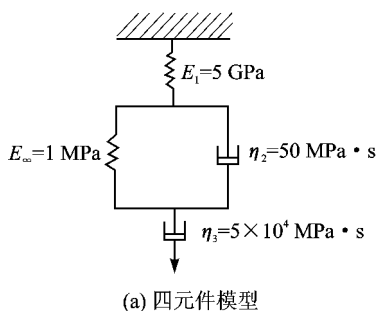


(b) 蠕变曲线

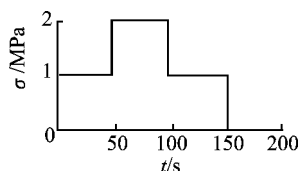
图苑-缘 摇高聚物在阶梯应力作用下的蠕变曲线

【解】① 该模型的蠕变曲线示意图如图苑-缘所示。

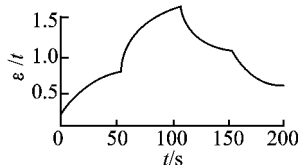
② 计算贼垣垣时该模型的残余应变值。



(a) 四元件模型



(b) 阶梯应力



(c) 蠕变曲线

图苑-缘 摇四元件模型在阶梯应力作用下的蠕变曲线

摇摇由图苑-缘中的模型参数,可知

阅越 $\frac{\text{员}}{\text{私}}$ 越圆伊园皂

阅越 $\frac{\text{员}}{\text{私}}$ 越园皂

τ 越 $\frac{\eta \text{圆}}{\text{私}}$ 越缘园皂泽越缘园泽

$\Delta\sigma_{\text{源}}$ 越原员伊员园孕葬

[illegible]
$$\sigma(\text{贼越}) = \sum_{\text{量田}}^{\text{灶}} \Delta \varepsilon_{\text{量田}}(\text{贼原}) \quad (\text{苑-贡圆})$$
[illegible]

耘原 越耘原 垣耘原 (苑原)

时-温叠加原理

• 207 •

或

(苑 景)

(苑 苑)

对于动态力学性能,由于频率是时间的倒数,时-温叠加关系可表示为

(苑 景園)

(苑 異)

(苑 園)

(苑 罽)

(苑 園)

上述平移中忽略了平衡弹性模量本身与温度的关系。如果忽略高聚物的普弹性,仅考虑高弹性,那么,根据橡胶弹性理论,高弹平衡模量与高聚物的密度和温度成正比,即

(苑 罽猿)

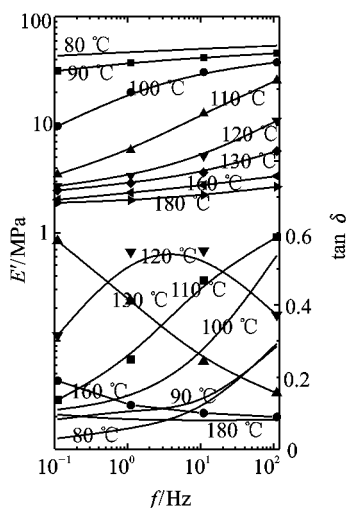
(苑 源)

(苑 園 緣)

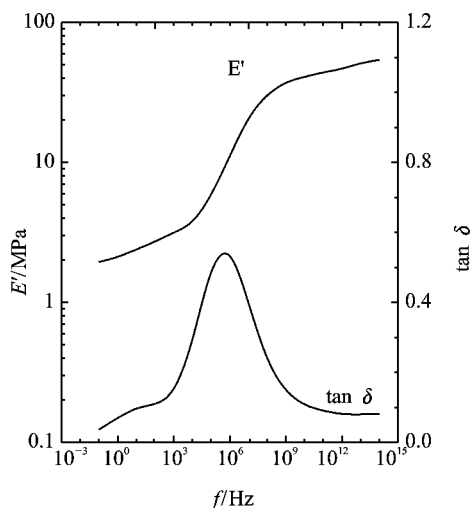
但在不太宽的温度范围内高聚物的密度变化较小,可近似以 $\frac{\rho_{\text{裁}}}{\rho_{\text{原裁}}}$ 作为垂直位移因子。

在图苑-缘中,有一组聚异丁烯橡胶在不同温度和相同时间范围(员园~员园)内测定并经垂直位移的应力松弛曲线。为了获得该橡胶在 缘益的应力松弛主曲线,应保持 缘益的曲线不动,将低于 缘益的曲线依次向左平移,高于 缘益的曲线依次向右平移,平移因子按式(苑-员)计算。可以看到,所得应力松弛主曲线的时间范围跨越 员个数量级。

摇摇图苑-缘中,图(葬)是一种高温阻尼橡胶在不同温度和相同频率范围(园~员园)内的一组 阅粤频率谱,图(遭)是利用时-温叠加原理,将图(葬)中的各曲线分别平移到参考温度 员园益得到的频率范围跨越 员缘个数量级的 阅粤主曲线(频率谱)。



(a) 不同温度下的DMA频率谱



(b) 110 °C下的DMA主曲线

图苑-缘 一种高温阻尼橡胶在不同温度下的 阅粤频率谱和 员园益下的 阅粤主曲线(频率谱)

* 缘缘 松弛时间谱和推迟时间谱

在以上讨论中,曾用三元件或四元件模型直观地解释了高聚物的各种粘弹性行为。同时也提到,由于实际高聚物中运动单元的大小不一,推迟时间或松弛时间都有一个很宽的分布,因此须用如图苑-缘所示的一般性力学模型才能更好地模拟它们的粘弹性。

图苑-缘(葬)所示模型的特点是各串联单元(阅, 员)上的应力相同,应变相加;图苑-缘(遭)所示模型的特点是各并联单元(阅, 员)上的应力相加,应变相同。各单元都有一个松弛时间 $\tau_{\text{串}}$ 。由这类模型出发,可导出计算各种粘弹性参数的公式如下:

蠕变柔量

$$J(t) = \sum_{i=1}^n \frac{J_i}{\tau_i} \left(1 - e^{-t/\tau_i} \right) + \frac{J_{\infty}}{\eta_{\text{灶}}} t \quad (\text{苑-员})$$

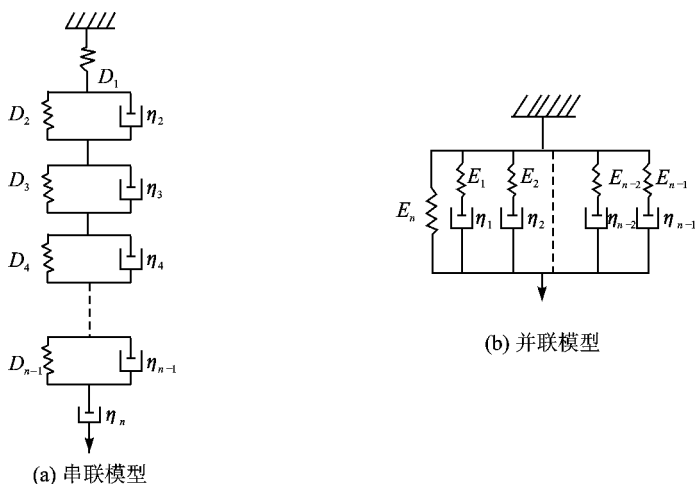


图 4-1 一般性力学模型

应力松弛模量

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/\tau_i} \quad (4-1)$$

储能模量和损耗模量

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\omega^2 \tau_i^2 G_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4-2)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\omega \tau_i G_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (4-3)$$

如果 $n \rightarrow \infty$, 则上述加和将被积分所代替, 有限数目的常数将被一个独立变数的连续函数 $g(\tau)$ 所代替, 例如, 式 (4-1) 可改写为

$$G(t) = \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (4-4)$$

式中 $g(\tau)$ 就是松弛时间谱, 其物理意义是松弛时间为 $\tau \rightarrow \tau + d\tau$ 范围内的单元对应应力松弛模量的贡献。同样, 式 (4-2) 可改写为

$$G'(\omega) = \int_0^{\infty} g(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau \quad (4-5)$$

式中 $g(\tau)$ 就是推迟时间谱。

由于高聚物的松弛时间分布和推迟时间分布很宽, 用对数时间标尺作变数更方便, 所以定义一个新的松弛时间谱 $h(\ln \tau)$ 和一个新的推迟时间谱 $k(\ln \tau)$, 它们与 $g(\tau)$ 和 $g(\tau)$ 的关系如下:

$$h(\ln \tau) d \ln \tau = g(\tau) d\tau \quad (4-6)$$

这样,式(苑-员苑)~(苑-员愿)就可表示为

$$\text{定义} \omega) \text{ 越} \int_{\text{圆}}^{\text{肆}} \text{匀} \text{造} \tau) \frac{\omega \tau}{\text{员垣} \omega \tau} \text{造} \tau \quad (\text{苑-愿})$$

* 苑摇动态力学试验方法

●自由衰减振动法

A 越造越... 越... 越... 越... (苑一五)

式中: A_n 为振幅; 下标表示自振动开始振幅的序数。如果实验在真空中进行, 则振幅的衰减完全因试样的力学内耗所致。

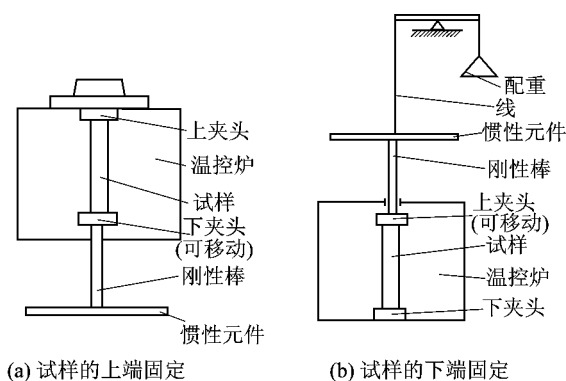


图 7-2 两种扭摆仪核心部件结构示意图

扭摆法直接测定的是高聚物的动态切变模量, 其虚实两部分分别为

$$G' = \frac{2\pi}{T^2} \frac{J}{\omega} \quad (7-15)$$

$$G'' = \frac{2\pi}{T^2} \frac{J}{\omega} \quad (7-16)$$

式中: J 是扭摆的转动惯量; ω 是由试样几何尺寸决定的常数; T 是振动周期。由于对数减量一般不超过 1, 故 G' 可近似地表示为

$$G' \approx \frac{2\pi}{T^2} \frac{J}{\omega} \quad (7-17)$$

因此

$$\Delta \approx \frac{2\pi}{T} \frac{J}{\omega} \quad (7-18)$$

可见, 试样的切变储能模量 G' 可以用振动周期 T 表征, 力学内耗可以用对数减量 Δ 表征。试样刚性越大, 则振动周期越短; 试样内耗越大, 则振幅衰减得越快, 对数减量 Δ 就越大。

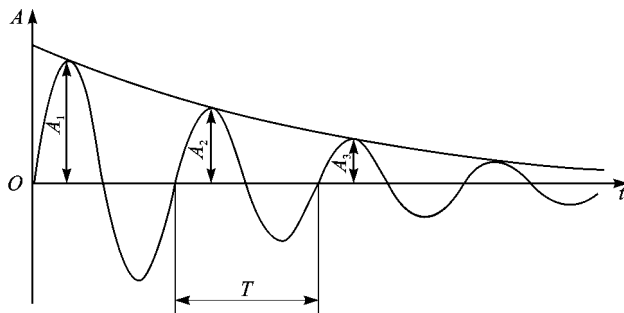


图 7-3 扭摆自由衰减振动中振幅随时间的变化

用式 (7-15) 计算试样的切变储能模量时, 需要知道扭摆的转动惯量 J 。由于扭摆由几部分组成, 几何形状较复杂, 计算较困难, 为此, 常由实验确定其转动惯量。方法如下: 采用模量已知的材料为试样, 测定扭摆的振动周期, 代入式 (7-15), 计算扭摆的转动惯量 J 。

另外, 从图 7-2 还可以看到, 在图 (b) 的情况下, 惯性元件对试样附加了一个重力。为消除重力带来的影响, 最好如图 7-2 所示, 用配重抵消惯性元件的重力。

将试样置于温控炉内, 按程序升温, 就可以测定试样的 G' 温度谱。

扭摆法的优点是试样用量少, 测量的模量和对数减量范围宽, 对分子运动反应灵敏。缺点

是 ① 频率范围较窄(约 $10^1 \sim 10^4$); ② 在测定试样的 温度谱时, 频率不能固定, 因为随温度提高, 试样刚度减小, 自由振动的频率降低。

在扭摆法的基础上, 20 世纪 50 年代以来又发展了扭辫分析法。它与扭摆法的原理完全相同, 区别仅在于扭辫试样的尺寸和形状不很规则。所谓扭辫, 是浸渍了树脂的惰性纤维辫。其制备方法如下: 首先将待测树脂制成浓度大于 缘% 的溶液或加热成熔体, 然后将一根由惰性纤维(如玻璃纤维)编织的辫子浸渍在其中, 再抽真空除去溶剂, 得到由待测树脂与惰性载体组成的复合材料试样; 也可以用现成的预浸料(已浸渍树脂的纤维织物)条状试样。这类试样的几何形状一般不太规则, 无法从测定的振动周期精确计算出它的切变模量, 所以通常只用 表示试样的相对刚度, 用对数减量 Δ 表示力学内耗。

扭辫法能在很宽的温度范围内研究试样从液态、凝胶态、橡胶态直至玻璃态的多重转变, 特别适合于研究树脂 固化剂体系的固化过程。

强迫共振法

强迫共振法是将一个周期性变化的力或力矩施加到片状或杆状试样上, 同时监测试样的振幅。试样的振幅是驱动力频率的函数。当驱动力频率与试样的固有频率相等时, 试样振幅达到最大值 $A_{\max}$ (见图 苑-远), 对应的频率叫做共振频率 f_r 。试样的弹性模量与 $A_{\max}$ 成正比, 力学内耗与 $\Delta A_{\max}$ 成正比。其中 $\Delta A_{\max}$ 称为共振半宽频率, 定义为试样振幅为 $A_{\max}/\sqrt{2}$ 时所对应的两个频率 f_1 与 f_2 之差(Δf 越小越好)。

共振法常采用三类振动模式, 按频率升高的顺序, 分别是弯曲、扭转和纵向振动。每一振动类型, 又有多种支撑试样的方法。下面仅介绍悬线式共振法。

悬线式共振仪的组成部分如图 苑-远所示。一根试样被悬吊在两根柔软的细线上, 细线位于试样共振的波节点上。音频信号发生器产生的音频电信号通过(激振)换能器 1 转换为机械振动, 由一根悬线传递给试样, 激发试样振动。试样的机械振动再通过另一根悬线传递给(拾振)换能器 2 还原成电信号, 经放大后, 在指示仪表上显示出来。调节信号源的输出频率, 可

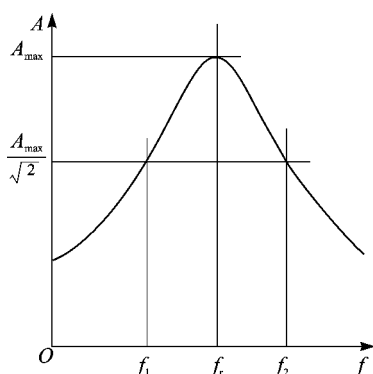


图 苑-远 共振曲线

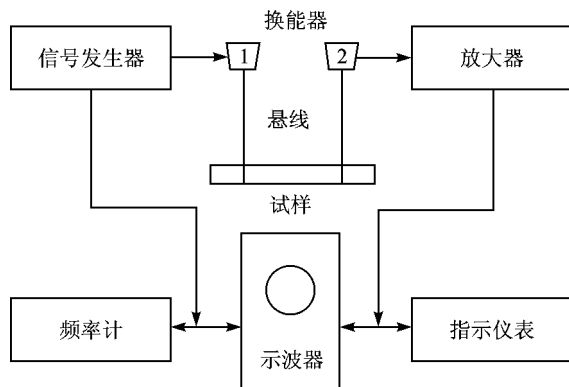


图 苑-远 悬线共振仪原理图

测定共振曲线(即振幅-频率关系曲线),还可以将激振信号与经放大后的拾振信号同时输入示波器,通过观察李萨如图形判断共振情况。如果将被测试样置于控温室内,就可测定各温度下的共振曲线,得到试样的 $\tan\delta$ 温度谱。

在悬线式共振法中,典型的试样尺寸约为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。悬线材料可以是尼龙线和铜丝等。悬线式共振仪的最大优点是换能器可置于控温室外,因此不必考虑换能器的耐热性问题,测试温度的上限仅取决于悬线材料的耐热性。对于一阶振动,波节点离试样端点的距离为 $l/4$,其中 l 为试样长度。在片状试样弯曲共振中,储能杨氏模量 E' 和损耗杨氏模量 E'' 按下式计算:

$$E' = \frac{4\rho g l^3}{\pi b^3 \Delta f} \quad (4-10)$$

$$E'' = \frac{4\rho g l^3}{\pi b^3} \frac{\Delta f}{f} \quad (4-11)$$

$$E'' = \frac{4\rho g l^3}{\pi b^3} \frac{\Delta f}{f} \quad (4-12)$$

式中 l 为试样厚度, ρ 为试样密度。

悬线式共振法适合于试验刚性试样,包括金属在内。在该方法中,为尽量减少误差,要求悬线足够柔软,并精确位于试样的波节点上。

强迫非共振法

在强迫非共振法中,试样在频率远离其固有频率的激振力驱动下发生振动,测定试样的应力振幅 σ_0 、应变振幅 ε_0 以及应力与应变正弦信号之间的相位差角 δ ,就可以直接计算 E' ,并用下列公式计算储能模量 E' 和损耗模量 E'' 。

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (4-13)$$

$$E'' = E' \tan\delta = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \tan\delta \quad (4-14)$$

20 世纪 40 年代以来,适用于测定固体高聚物动态力学性能的强迫非共振仪发展非常迅速,商品型号很多。早期的仪器中包含的试样形变模式往往是单一的拉伸或弯曲模式,控温范围和频率范围都较窄。发展到目前,所有的先进强迫非共振仪都包含多种形变模式,如拉伸、压缩、剪切和弯曲(包括简支梁弯曲、悬臂梁弯曲)等,有些仪器中还有杆棒的扭转模式。控温范围为 $-196^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$,频率范围为 $0.1 \sim 100\text{ Hz}$ 或更高。

图 4-10 所示为拉伸模式中试样、夹具、激振器和检振器(位移传感器与载荷传感器)的基本布置图。更换夹具形式,如图 4-10 所示,可分别实现压缩、双剪、简支梁和悬臂梁模式。

试样置于温控室内。对于每一种形变模式,都可以在固定频率下测定宽温度范围内的 $\tan\delta$ 温度谱,或在固定温度下测定宽频率范围内的 $\tan\delta$ 频率谱,或在固定频率和固定温度下

测定 扭转时间谱。

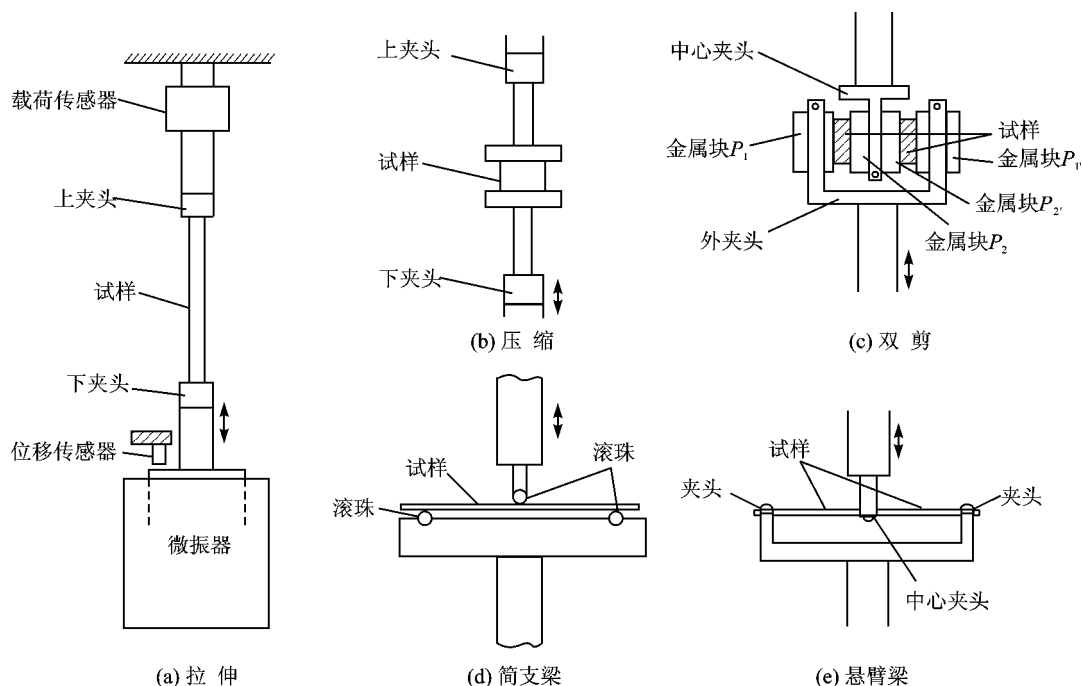


图 2-15 动态强迫非共振仪中试样、夹具、激振器和检振器(位移传感器与载荷传感器)的基本布置和试样的夹持形式

超声波传播法

用声波传播法测定材料动态力学性能的基本原理是,声波在材料中的传播速度取决于材料刚度,声波振幅的衰减取决于材料阻尼。具体方法分两类:一类是声波脉冲传播法,典型频率为 $10^3 \sim 10^6$ Hz,适用于测定细而长的纤维和薄膜试样;另一类是超声脉冲法,典型的频率为 $10^5 \sim 10^7$ Hz,适用于测定尺寸为毫米至厘米量级的块状试样,尤其适用于测定各向异性材料试样。

超声脉冲法又有浸渍法和接触法之分。在浸渍法中被测试样和超声探头都浸渍在液体介质内,探头与试样不直接接触。在接触法中,超声探头通过偶联剂与试样接触。以下仅扼要介绍超声浸渍法。

图 2-16 给出了超声浸渍仪测量原理图。图中,两个超声探头同轴安装在一个液(如水)浴内,一个是发射探头,另一个是接收探头。两者之间有一个可转动的试样台。试样可以很方便地放置在台上或取下。超声脉冲经过液体和试样到达接收探头,接收探头与信号放大器及能够测量脉冲到达时间的电子设备串联。

转动试样,改变超声波的入射方向,测定纵波与横波在试样内不同方向上的传播速度,利

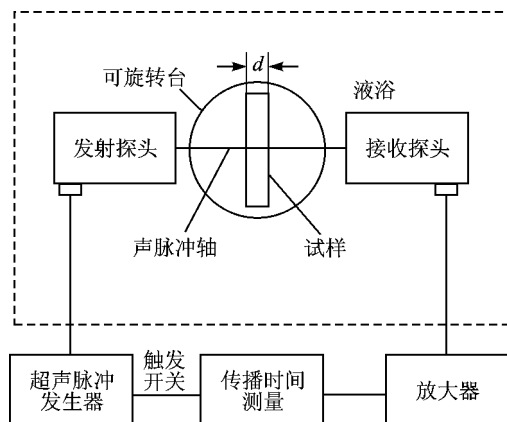


图 7-15 超声浸渍法(透射法)测量原理

用材料刚度系数与波速的关系,可计算出不同方向上的模量。

超声浸渍法最大的优点是可以用小块试样方便地测定各向异性复合材料的多个刚度系数。

* 7.4.2 Δ 率 和 $\sigma_{\text{泽}}$ 计算公式的推导

7.4.2.1 Δ 率的计算公式

Δ 率的计算可参考图 7-16

$$\Delta \text{率} = \oint_{\tau} \sigma_{\tau}(\text{贼}) \frac{d\gamma(\text{贼})}{d\text{贼}} d\text{贼} = \int_{\text{园}} \sigma_{\tau}(\text{贼}) \frac{d\gamma(\text{贼})}{d\text{贼}} d\text{贼} \quad (7-15)$$

其中, $\sigma_{\tau}(\text{贼}) = \sigma_{\tau, \text{园}} \frac{\omega}{\omega_{\text{贼}}}$ (7-16) 转 7-15

$\frac{d\gamma(\text{贼})}{d\text{贼}}$ 是 $\gamma(\text{贼})$ 对 贼 的微分。 $\gamma(\text{贼})$ 如式(7-17)所示为

$$\gamma(\text{贼}) = \gamma_{\text{园}} \frac{\omega_{\text{园}}}{\omega_{\text{贼}}} \frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}} \frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}} \quad (7-17) \text{转 7-16}$$

由式(7-16)和式(7-17)又可知

$$\gamma_{\text{园}} \frac{\omega_{\text{园}}}{\omega_{\text{贼}}} = \frac{\gamma(\text{贼})}{\frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}}} \quad (7-18) \text{转 7-17}$$

$$\gamma_{\text{园}} \frac{\omega_{\text{园}}}{\omega_{\text{贼}}} = \frac{\gamma(\text{贼})}{\frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}}} \quad (7-19) \text{转 7-17}$$

将式(7-18)和式(7-19)代入式(7-15),得到

$$\gamma(\text{贼}) = \sigma_{\tau, \text{园}} \frac{\omega_{\text{园}}}{\omega_{\text{贼}}} \frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}} \frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}} \quad (7-20)$$

将式(7-20)对 贼 微分,得到

$$\frac{d\gamma(\text{贼})}{d\text{贼}} = \left(\sigma_{\tau, \text{园}} \frac{\omega_{\text{园}}}{\omega_{\text{贼}}} \frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}} \right) \frac{d}{d\text{贼}} \left(\frac{\omega_{\text{贼}}}{\omega_{\text{园}}} \right) \quad (7-21)$$

将式(7-18)和式(7-21)代入式(7-15),得到

其中第一项积分为零,第二项中

將式(苑-員苑)代入式(苑-員愿)中的第二項 積分 得到

式(苑-员愿)中第二项积分为零, 第一项积分得

同样,也可以得到

園障_澤的计算公式

首先计算材料在 一个周期内的能量变化

其中, 第一项就是 资源周期内储存的最大弹性能

第二项是 员源 周期内以热的形式消耗的能量。

同样也可得到

习摇题

(带★号者为作业题,带※者为讨论题,其他为思考题)

定义下列术语：

⑸ 线性粘弹性 ⑹ 蠕变、蠕变柔量、蠕变函数和蠕变速率 ⑺ 应力松弛、应力松弛模量、应力松弛函数和应力松弛速率 ⑻ 储能模量、损耗模量、损耗因子和对数减量 ⑼ 玻耳兹曼叠加原理 ⑽ 时-温叠加原理。

图 7-1 分别用线性坐标和双对数坐标画出非晶态线性高聚物和交联高聚物的蠕变曲线示意图, 标出推迟时间。

例 7-1 测得一种高聚物在不同温度下的蠕变曲线如图 7-2 所示。试把该组曲线转换为观察时间分别为 1 分钟和 10 分钟时的应变-温度曲线。

例 7-2 如何从线性非晶态高聚物蠕变曲线求该高聚物的(本体)粘度?

图 7-3 分别用线性坐标和双对数坐标画出线性非晶态高聚物和交联高聚物的应力松弛曲线示意图, 标出应力松弛时间。

例 7-3 解释蠕变和应力松弛现象的分子运动本质。

例 7-4 将某种密度约为 1.2 g/cm^3 的交联橡胶试样在室温下(图 7-4)做压缩应力松弛试验, 初始应变为 0.5, 测得其应力松弛时间 τ 为 10 分钟。当 $t = 10 \text{ min}$ 时, 应力为 0.1, 求该橡胶试样的高弹平衡杨氏模量和交联点之间的平均分子量。

例 7-5 能否说“温度越高, 蠕变速率和应力松弛速率越快”? 为什么?

例 7-6 以某种高聚物材料作为两根管子接口法兰的密封垫圈, 管内流体的压力为 1 MPa。密封垫圈的初始模量为 $1 \times 10^8 \text{ Pa}$, 密封中所受的压缩应变为 0.1。假设该材料的力学行为可以用麦克斯韦模型描述, 应力松弛时间为 10 分钟。试计算多少天后接口处将发生泄漏。

例 7-7 已知一种橡胶(图 7-5)试样在 1 MPa 应力松弛到模量为 $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ 需 10 分钟。试计算该试样在 1 MPa 应力松弛到同一模量所需的时间。

例 7-8 用振簧法和扭摆法测定高聚物的动态力学性能时, 直接测定的模量是杨氏模量还是切变模量?

例 7-9 试画出下列高聚物的动态力学性能-温度谱(示意图), 标出特征温度。当测试频率增加时, 曲线如何变化?

例 7-10 无规立构聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、硫化乙丙橡胶、固化环氧树脂、聚苯乙烯、顺丁橡胶共混改性聚苯乙烯塑料。

例 7-11 画出图 7-6 中所列各高聚物的动态力学性能-频率谱(示意图)。当测试温度变化时, 曲线如何变化?

例 7-12 在室温下强迫丁腈橡胶试样作拉伸振动, 频率为 1 Hz , 应变幅值为 0.1, 产生的应力幅值为 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$, 应力响应超前于应变 45° 。试计算该橡胶在实验条件下的储能模量 E' 、损耗模量 E'' 和 $\tan \delta$ 。

例 7-13 用扭摆法测得一橡胶试样的自由振动周期为 0.5 秒, 振幅每周期减小 10%, 试计算: (1) 橡胶试样在该频率下的对数减量 Λ 和损耗角正切 $\tan \delta$;

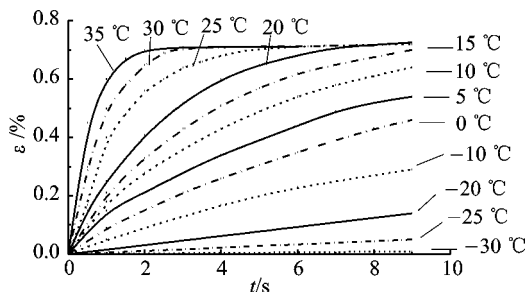


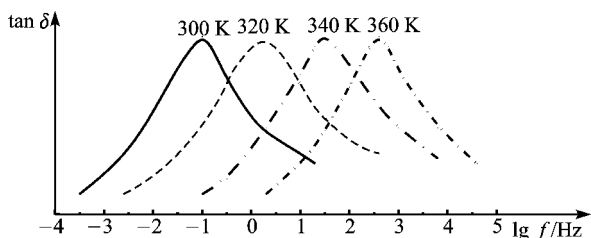
图 7-2 习题 7-1 用图

圆) 假如 Δ 越原园, 问多少周期后试样的振幅将减小到起始值的一半?

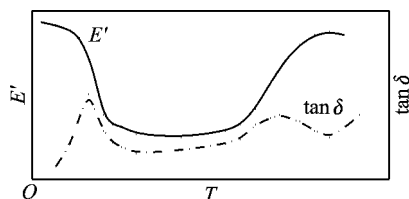
摇★员援用膨胀计法(即测定比容-温度曲线)测得一种非晶态塑料制件的栽越原园益, 实际使用中, 该制件受员匀扎的交变应力作用。问该制件的使用温度上限是高于员园益, 还是低于员园益? 用膨胀计法测得一种橡胶制件的栽越原园益, 这种橡胶也在员匀扎的动态条件下使用, 问该橡胶制件使用温度的下限值应如何变化?

摇★员援用动态粘弹谱仪测得一种高聚物材料在不同温度下的 藏士-造孕 谱如图苑-远缘所示。试求所对应的运动单元的活化能(砸越原园益允以造孕)。

摇※员援用动态力学试验测得一种环氧树脂轴固化剂体系在等速升温中的 耘乙栽和 藏士-栽 谱如图苑-远园所示。试分析该树脂体系在固化过程中发生的化学与物理变化。温度进一步升高时, 曲线将怎样变化?



图苑-远缘 习题员援用图



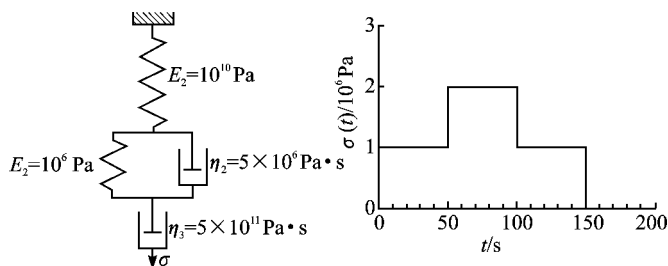
图苑-远远 习题员援用图

摇★员援画出图苑-远缘葬中的四元件模型受到图苑-远缘遭所示的应力史作用时该模型的蠕变曲线, 并定量计算 藏士-造孕 时模型的残余应变值。

摇★圆援测得一种橡胶在不同温度和相同观察时间范围内的一组应力松弛曲线如图苑-远愿所示, 试估计该橡胶的栽。为了获得参考温度栽的应力松弛主曲线, 各曲线应向什么方向移动? 平移因子是多少?

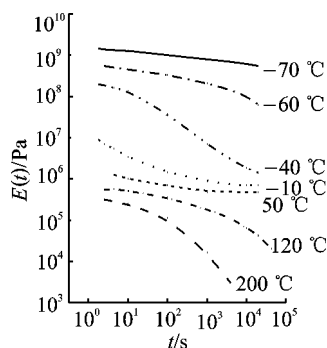
摇★圆援画出题圆援所述橡胶在所述温度和相同观察时间范围内的一组蠕变曲线(示意图), 并应用宰蕴云方程推出以栽为参考温度的蠕变主曲线。

摇※圆援如何通过员天至数天的实验预测高聚物材料员年后的蠕变柔量?



(a) 四元件模型

(b) 蠕变曲线



图苑-远愿 习题圆援用图

图苑-远缘 习题员援用图

第 愿章 摇高聚物的屈服与断裂

与无机非金属相比 ,高聚物的韧性十分优良 ,最明显的表现是不少高聚物材料在应力作用下能屈服 ,并在断裂前产生大形变。虽然这一现象与金属的屈服与塑性变形类似 ,但机理不同。另一方面 ,高聚物的刚度和强度又不如无机非金属和金属 ,除非高度取向或增强。

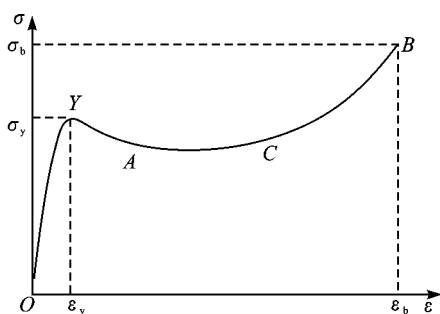
本章重点讨论高聚物屈服与断裂的特点。

愿 摇应力-应变曲线

应力-应变试验是材料研究中应用最广泛的一种力学试验。从测定的应力-应变曲线上可获得下列物理量 :弹性模量、屈服强度和屈服应变、断裂强度和断裂应变以及使材料断裂所需要的断裂能。

摇摇图 愿-员给出了一条典型的应力-应变曲线。再点称为屈服点 ,对应的应力 σ_y 和应变 ϵ_y 分别称为屈服应力(屈服强度)和屈服应变。以再点为界 ,曲线分成两部分。再点之前 ,即 σ 约 σ_y 时 ,属弹性区 ,除去应力后 ,材料的应变会完全消失。弹性区起始部分的斜率定义为弹性模量(在拉伸条件下为杨氏模量) ,即

$$E = \left(\frac{\sigma}{\epsilon} \right)_{\text{起始}} \quad (\text{愿-员})$$



再点以后 ,即 σ 跃 σ_y 时 ,属塑性区 ,除去应力后 ,材料残留有永久变形。其中 ,再点以后的下降段叫做应变软化区 ,在该区内 ,应力随应变的增大而下降 ;再点以后的上升段应力基本保持不变 ;再点以后的急剧上升段 ,称为应变硬化区。月点为断裂点 ,对应的应力 σ_b 和应变 ϵ_b 分别称为断裂强度和断裂应变(在拉伸条件下 ,也称为断裂伸长率)。整条应力-应变曲线与应变坐标之间所包围的面积 率为

图 愿-员 典型的应力(σ)-应变(ϵ)曲线

$$W = \int_0^{\epsilon_b} \sigma d\epsilon \quad (\text{愿-圆})$$

它表示使材料断裂所需要的单位体积断裂能 ,允能。

弹性模量表征材料的刚与软 ,断裂强度表征材料的强与弱 ,单位体积的断裂能表征材料的韧与脆。

材料脆性断裂的基本特点是 断裂前试样均匀形变 , 应力-应变曲线基本呈线性 , 断裂应变小 (约 10%) , 断裂能低 ; 试样断裂后几乎无残余应变 , 断面垂直于应力方向。一般认为 , 脆性断裂是由作用力的张应力分量引起的。

材料韧性断裂的基本特点是 断裂前试样发生大形变 , 形变在试样长度方向上往往不均匀 (产生颈缩) , 应力-应变之间呈非线性关系 , 大形变阶段应力-应变曲线的斜率可以变为零甚至负值 , 断裂能高 ; 试样断裂后有明显的残余应变 , 断面与应力方向不垂直。一般认为 , 韧性断裂是由切应力分量引起的。

与无机非金属及金属相比 , 高聚物的刚度和强度都低得多 , 但可能达到的最大断裂伸长率又高得多。例如 , 各向同性塑料的弹性模量一般仅为几 10^3 MPa , 而无机非金属材料 and 金属材料的模量范围为几十 10^3 ~ 几百 10^3 MPa 。橡胶材料的断裂伸长率可高达 $500\% \sim 1000\%$; 而金属材料 , 即使发生塑性形变 , 最大断裂伸长率一般不超过 10% ; 至于无机非金属材料 , 断裂伸长率大多低于 1% 。

聚合物的品种繁多 , 性能各异 , 典型的应力-应变曲线有如图 8-1 所示的五类 : 刚而脆、刚而强、刚而韧、软而韧和软而弱。在常温下 , 属于刚而脆的有无规立构聚苯乙烯、非定向有机玻璃 (未经拉伸取向的无规立构聚甲基丙烯酸甲酯) 和酚醛塑料等 ; 属于刚而强的有某些改性聚苯乙烯或硬聚氯乙烯等 ; 属于刚而韧的有聚丙烯塑料、尼龙、聚碳酸酯和双轴拉伸定向有机玻璃等 ; 属于软而韧的有橡胶和增塑聚氯乙烯等 ; 属于软而弱的有凝胶状聚合物。

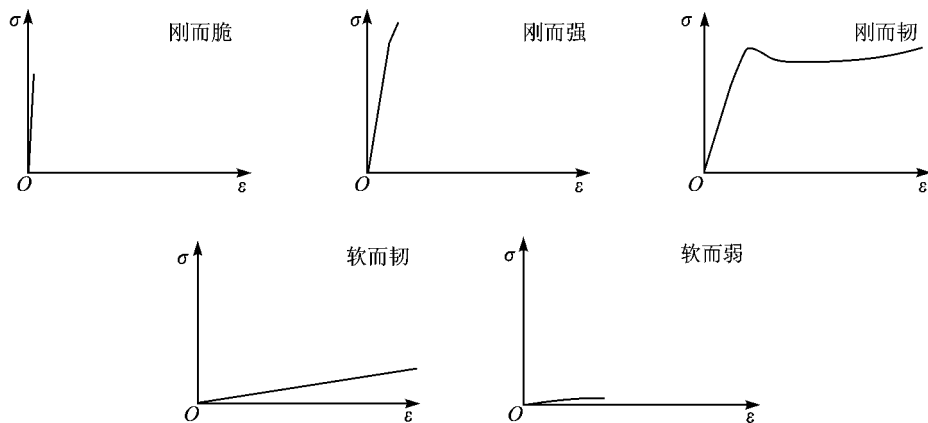


图 8-1 聚合物的应力-应变曲线类型

由于高聚物具有突出的粘弹性 , 它们的应力-应变行为受温度、应变速率和流体静压力等因素的影响很大。

以非定向有机玻璃为例 , 在室温附近数十度范围内 , 其拉伸应力-应变曲线和相应的断口形状如图 8-2 所示。由图可见 , 随温度的升高 , 有机玻璃的模量、屈服强度和断裂强度下降 , 断裂伸长率增加。在室温附近 , 有机玻璃表现为刚而脆 ; 到 70°C 左右 , 变为刚而韧 ; 到 100°C 左右 , 已接

近于软而韧了。上述材料的脆性断裂断面垂直于应力方向,韧性断裂断面与应力方向不垂直,如图愿-猿遭所示。

研究表明,材料的屈服与断裂是两个独立的过程。材料在一定条件下表现为脆性还是韧性,取决于材料在该条件下的断裂强度与屈服强度之比。如果 $\sigma_{\text{遭}} > \sigma_{\text{赠}}$, 则材料在应力作用下先屈服后断裂,表现为韧性;相反,如果 $\sigma_{\text{遭}} < \sigma_{\text{赠}}$, 则材料在屈服前就发生断裂,表现为脆性。因此, $\sigma_{\text{遭}} > \sigma_{\text{赠}}$ 时的条件就是材料的韧-脆转化点。在一定条件下, $\sigma_{\text{遭}} > \sigma_{\text{赠}}$ 所对应的温度称为脆化温度,常用 $T_{\text{遭}}$ 表示。温度低于 $T_{\text{遭}}$ 时,材料呈脆性;温度高于 $T_{\text{遭}}$ 时,材料呈韧性。条件改变时, $\sigma_{\text{赠}}$ 和 $\sigma_{\text{遭}}$ 都要改变,从而韧-脆转变点也发生相应变化。

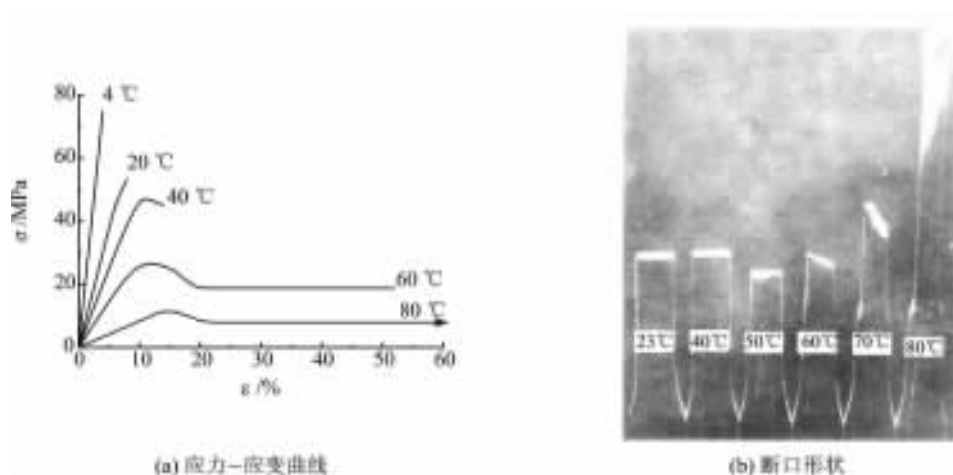


图 愿-猿 温度对有机玻璃拉伸应力-应变行为的影响和相应的断口形状

愿-猿 屈服

愿-猿 高聚物屈服的特征

图 愿-猿 给出的应力-应变曲线是工程应力-应变曲线。当高聚物材料在外力作用下产生大形变时,由于试样截面变化很大,真应力明显不同于工程应力。在深入讨论高聚物的屈服与塑性时,真应力-应变曲线更能说明问题。

在工程应力-应变曲线上,屈服点满足

$$\frac{\sigma}{E} > 0$$

(愿-猿)

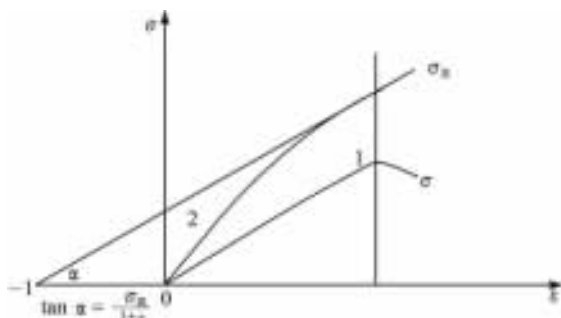
假如材料在形变中不发生体积变化,则可证明,真应力 $\sigma_{\text{真}}$ 与工程应力 σ 之间的关系为

$$\sigma \text{ 越 } \frac{\sigma_{\text{真}}}{\epsilon_{\text{垣}}} \quad (\text{愿-源})$$

将式(愿-源)代入式(愿-猿),可以得到,在真应力-应变曲线上,屈服点满足

$$\frac{\sigma_{\text{真}}}{\epsilon_{\text{垣}}} \text{ 越 } \frac{\sigma_{\text{真}}}{\epsilon_{\text{垣}}} \quad (\text{愿-缘})$$

即从 $\epsilon_{\text{越原}}$ 处向真应力-应变曲线作切线,切点就是其屈服点(见图愿-源)。



愿-工程应力-应变曲线 真-真应力-应变曲线。

图 愿-源 真应力-应变曲线上的屈服点

与其他材料相比,高聚物的屈服点具有下列特征:

① 屈服应变大。高聚物的屈服应变可高达 园圆左右,而大多数金属材料的屈服应变约为 园园,甚至更小。

② 许多高聚物屈服后有一个不大的应力下降,叫做应变软化。

③ 高聚物的屈服应力对温度和应变速率具有强烈的依赖性。如图愿-缘所示,有机玻璃的屈服应力随温度的升高而降低,随应变速率的提高而增大。当温度低于 T_g 时,高聚物不存在屈服点;温度达到 T_g 时,屈服强度降到零。

④ 与金属材料不同,高聚物的屈服强度对流体静压力非常敏感,即随流体静压力的增加迅速提高(见图愿-远)。

⑤ 高聚物屈服时,体积略有缩小。

⑥ 高聚物的压缩屈服应力大于拉伸屈服应力。设压缩屈服应力和拉伸屈服应力分别为 $\sigma_{\text{压缩}}$ 和 $\sigma_{\text{拉伸}}$,并假设在单轴拉伸或压缩中,屈服出现在与加载方向成 源缘 的平面上,则按照描述屈服的 悦恩-亨德森-劳伦兹 准则,可以推知

$$\frac{\sigma_{\text{压缩}}}{\sigma_{\text{拉伸}}} \text{ 越 } \frac{\epsilon_{\text{垣}} \mu}{\epsilon_{\text{原}} \mu} \quad (\text{愿-远})$$

式中 μ 是一个材料常数,习惯上称做内摩擦系数。对于许多高聚物, μ 约为 园圆,因此有

σ_{屈服} 屈服点

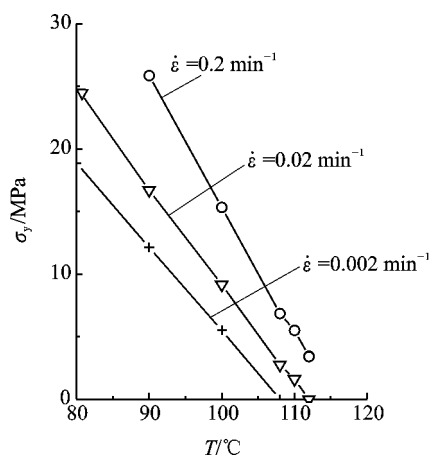


图 8-1 有机玻璃的屈服应力随温度和应变速率的变化

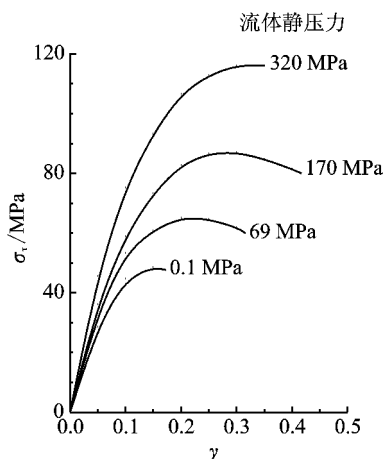


图 8-2 流体静压力对聚甲基丙烯酸甲酯切应力-切应变曲线的影响

8.2 高聚物的冷拉

玻璃态高聚物在 σ_{H} 与 σ_{L} 之间和部分结晶高聚物在 σ_{H} 与 σ_{L} 之间的典型拉伸应力-应变曲线以及试样形状的变化过程如图 8-3 所示。由图可见,在拉伸的初始阶段,试样上匀截面段被均匀拉伸,到达屈服点时,匀截面段局部区域出现颈缩,继续拉伸时,缩颈区和未成颈区的截面积都基本保持不变,但缩颈段长度不断增加,未成颈段不断减少,直到试样上整个匀截面段全部变为缩颈后,才再度被均匀拉伸至断裂。如果试样在拉断前卸载,或试样因被拉断而自动卸载,则拉伸中产生的大形变除少量可回复之外,大部分都将残留下来。这样的拉伸形变过程称为冷拉。

玻璃态高聚物冷拉后的残留形变,表面上看来是不可回复的塑性形变,实则不然,只要把已冷拉的试样加热到该高聚物的 T_g 以上,形变基本上全能回复。这说明玻璃态高聚物冷拉中产生的形变实属高弹性范畴。有人把这种本来处于玻璃态的高聚物在外力作用下被迫产生的高弹性称为强迫高弹性。

产生强迫高弹性的原因很容易用应力对链段运动松弛时间的影响来解释。如前所述,链段运动的松弛时间为

$$\tau_{\text{链段}} = \tau_{\text{链段}}^0 \exp\left(\frac{U^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{V^* \sigma}{RT}\right)$$

(图 8-3 来源: 摘自)

处于玻璃态的高聚物,未受应力作用或所受的应力较小时,链段运动的松弛时间 $\tau_{\text{链段}}$ 大于观察时间 (取决于拉伸速率)。随作用应力的增加,松弛时间缩短。当应力增加到足够高,以至 $\tau_{\text{链段}}$ 减小到与 t 同一数量级或更短时,高聚物就发生从玻璃态向高弹态的转变,产生高弹形变。这个强迫高聚玻璃转变为高弹态所需的最低应力就是屈服应力。

高聚物在 T_g 以上时,很容易产生高弹形变,但在 T_g 以下时,必须有较大的外力才能强迫其产生高弹形变。温度越低,强迫高聚物玻璃化转变为高弹态所需的应力越大,即屈服应力 σ_y 越大。另一方面,玻璃态高聚物的脆性断裂强度 σ_b 也随温度的降低而增大。但是 σ_y 的温度敏感性远大于 σ_b 的温度敏感性(见图 愿-愿)。两条曲线的交点,即 σ_y 与 σ_b 所对应的温度就是 T_g 。当 $T < T_g$ 时, $\sigma_y > \sigma_b$, 这时,玻璃态高聚物在外力作用下先屈服后断裂,表现为韧性;当 $T > T_g$ 时, $\sigma_y < \sigma_b$, 玻璃态高聚物在尚未达到屈服点之前就断裂了,不可能产生强迫高弹性,表现为脆性。玻璃态高聚物在 T_g 与 T_g 之间为不脆区。对于非晶态塑料,通常不希望它在使用中发生脆性破坏,因此 T_g 是它们使用温度的下限。

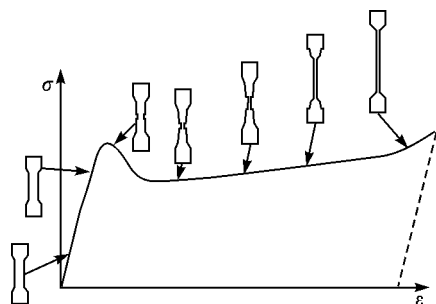


图 愿-苑 摇高聚物冷拉过程中的应力-应变曲线及试样形状变化

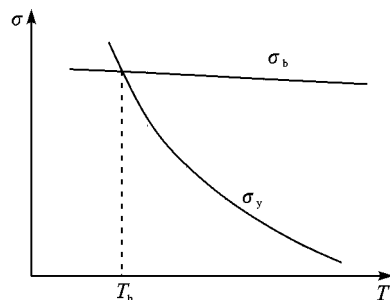


图 愿-愿 屈服强度与脆性断裂强度随温度的变化

在部分结晶高聚物的冷拉中,屈服点往往更加明显,而且冷拉后的形变必须在升温到 T_g 附近才能部分回复。如果部分结晶高聚物冷拉前的结晶形态是球晶,则冷拉过程包括球晶的变形、球晶之间非晶区的拉伸取向、球晶之间的滑移以及球晶内部晶片的倾斜、滑移和分段等。冷拉中球晶内部的结构变化如图 愿-怨所示。冷拉前,球晶内大多数晶片都与拉伸方向有一定的夹角,晶片之间有非晶区(见图 愿-怨)。拉伸开始时,首先是非晶区分子链的伸展和晶片之间的相对滑移(见图 愿-怨);继续拉伸时,晶片发生倾斜和转动,沿拉伸方向顺排(见图 愿-怨);进一步拉伸,晶片内部发生滑移和分段(见图 愿-怨);当晶片片段和非晶区的链段都沿拉伸方向高度取向时,就形成试样上的颈缩(见图 愿-怨)。

在热力学上,晶片的取向是稳定的,非晶区的取向是不稳定的。当温度升到非晶区的 T_g 以上时,非晶区链段解取向,导致部分形变回复,而晶片取向保持不变,因此大部分形变会残留下来。

拉伸中,高聚物试样某一部位先于其他部位出现颈缩的原因有两个:其一是试样截面不均匀,截面较小的部位所受的实际应力较其他部位大;其二是试样材质不均匀,局部区域薄弱,屈服应力较低,或局部应力集中,所受到的应力水平高于平均应力。

颈缩区应变硬化的本质是,该区的高分子链(链段)或晶片高度取向,从而在拉伸方向上

的模量(刚度)大大提高。与缩颈区相比,未成颈区模量较低,在继续拉伸中,容易变形,不断转化为缩颈区;而缩颈区本身因模量较高,形变较小。应变硬化是高聚物冷拉成颈的必要条件。如果高聚物屈服后,不发生应变硬化,则缩颈截面必然越来越细,直至断裂。

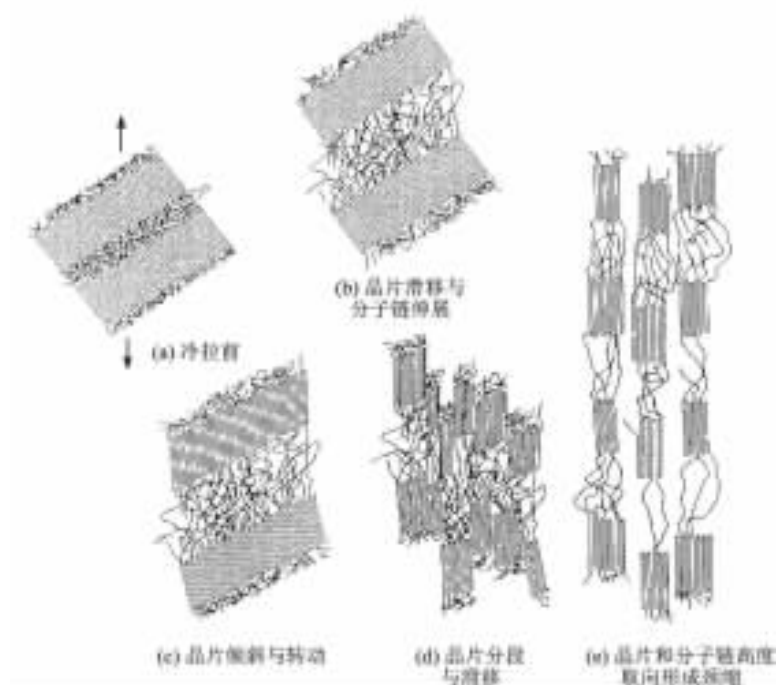


图 8-10 部分结晶高聚物冷拉中球晶内部晶区与非晶区取向过程示意图

凡是能冷拉成颈的材料都具有如图 8-11(a) 所示的真应力-应变曲线。从 $\lambda = 1$ 处向该曲线可作两条切线,两个切点 A 和 B 分别称为外屈服点和内屈服点。不能冷拉成颈材料的真应力-应变曲线如图 8-11(b) 和 (c) 所示。在图 (b) 所示的情况下,试样将不断均匀伸长变细,直至断裂;在图 (c) 所示的情况下,试样能出现缩颈,但因不存在应变硬化,缩颈越拉越细,终至断裂。

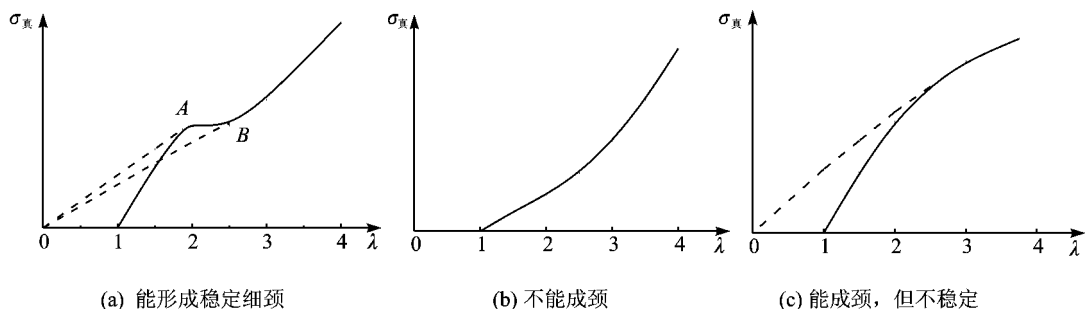


图 8-11 根据成颈的难易程度作图判据

此外,值得提及的是,有些嵌段共聚热塑弹性体也能冷拉,但其机理有特殊性。图 1-10 是苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑弹性体连续先后两次拉伸中的应力-应变曲线。在第一次拉伸中,试样的起始模量较高,有些像塑料。当应变达到 $0.5 \sim 0.6$ 时,

塑弹体在拉伸前,其中的聚苯乙烯塑料相并非真正的分散相,而在相当程度上是连续相,因而呈现类似于塑料的刚度。但在高度拉伸中,聚苯乙烯相通过变形与断裂逐渐转变为真正的分散相,分散在连续的聚丁二烯橡胶相中,因而表现出橡胶的柔软性。去除外力后,大形变的回复正是靠橡胶连续相的高弹性实现的。但重建被破坏的塑料连续相需要一定的时间。

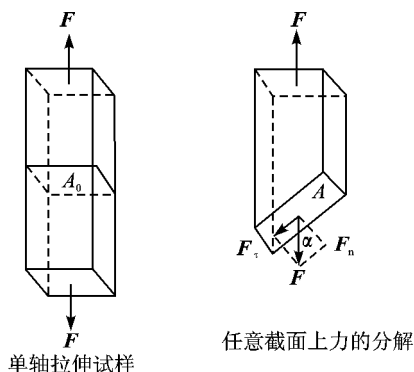
高聚物除了表现出宏观屈服以外, 还有剪切带和银纹之类的微观屈服现象。

有些高聚物除了在剪切力作用下发生宏观剪切屈服外,还会在单向拉伸到屈服点时出现与拉伸方向成 45° 角的剪切带(滑移带),如图 1-10 所示。剪切带是具有高剪切应变(可高

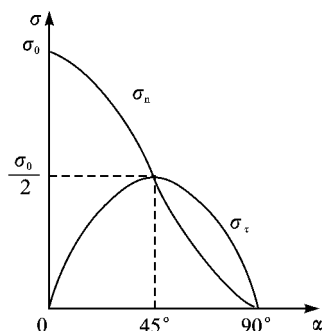


达 1.5 以上)的薄层,双折射度很高,说明剪切带内高分子链高度取向。该现象说明在韧性材料的屈服中剪切分量起重要作用。

应力分析表明,单轴拉伸或压缩时,试样任意截面上的正应力和切应力与截面倾角 α 的关系如图愿-员所示,当 α 越源时,切应力达到极大值,等于正应力的一半。因此,剪切带总是出现在 α 越源的方向上。



(a) 力的分析

(b) 应力随 α 角的变化

注： F_n 和 F_τ —试样任意截面上的法向力和切向力；

σ_n 和 σ_τ —试样任意截面上的法向应力和切向应力；

α —截面法向与拉伸应力方向间的夹角。

图 8-1 单轴拉伸试样任意截面上的受力状态

银纹

脆性材料拉伸中的微观屈服现象主要是银纹(whiskers)。

所谓银纹是指高聚物材料表面或内部出现的许多肉眼可见的有序或无序微细凹槽,故且称之为“类裂纹”。在聚苯乙烯、有机玻璃及聚碳酸酯等透明塑料中,类裂纹现象尤其明显。当光线以某个角度入射到已出现类裂纹的透明塑料上时,每一个类裂纹都像一面微小的镜子,强烈地反射光线,看上去银光闪闪,因此称为银纹。银纹也会出现在聚乙烯和聚丙烯之类的结晶性塑料中,但因这类材料的透明度不高或完全不透明而不易被观察到。

研究表明,高聚物只有在拉伸应力作用下才会产生银纹,且银纹面(银纹的两个张开面,即银纹与本体的界面)总是垂直于拉伸应力,而压应力不会产生银纹。在单轴拉伸试样中,银纹面与拉伸应力垂直,形成如图 8-2 所示的有序银纹。在弯曲试样中,只有受拉侧产生有序银纹,银纹至多深入到中性面为止,在受压侧决不会出现银纹。如果试样中存在无序残余拉伸应力,则银纹面将无序分布(见图 8-3),每个银纹面都垂直于局部拉伸应力。在复合应力场中,材料中的银纹面垂直于较大的主应力方向。例如,当有机玻璃受双轴拉伸时,如果 $\sigma_1 > \sigma_2$,则银纹面垂直于 σ_1 ;反之,如果 $\sigma_2 > \sigma_1$,则银纹面垂直于 σ_2 ,如图 8-4 所示。图中,原点(0,0)表示银纹面转向的不稳定点。

银纹不同于裂纹。裂纹的两个张开面之间是完全空的,而银纹的两个张开面之间含有维系两个面的银纹质和分布在其中的空穴(见图 8-5)。银纹质是高度取向的微纤束。微纤的直径为 0.05~0.1 μm 。靠近银纹尖端的微纤粗而短,靠近银纹底的微纤细而长(见图 8-6)。银纹中空穴的体积分数为 0.1~0.2。正是因为银纹的平均密度和折射率低于本体高

聚物,所以当光线以一定的角度入射到银纹面上时,会发生全反射。但由于银纹中有银纹质,银纹仍具有一定的强度。例如,银纹几乎扩展到整个横截面的聚苯乙烯试样,仍可承担因拉伸应力的拉伸应力。此外,银纹和裂纹还存在下列区别:①银纹可以发展到与试样截面可比拟的尺寸而试样不发生宏观断裂,而慢速扩展的裂纹不可能达到这样大的尺寸;②卸载后,银纹的两个张开面仍保持张开,而裂纹面会有相当程度的合拢;③在恒定拉伸载荷作用下,材料中的银纹可以恒速扩展,而裂纹总是加速扩展;④材料的弹性模量不随银纹化明显变化,而裂纹的存在必然导致材料弹性模量明显下降。

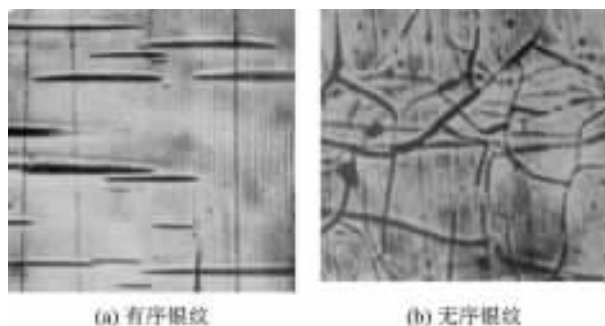


图 1-10 无规玻璃态高聚物中的银纹

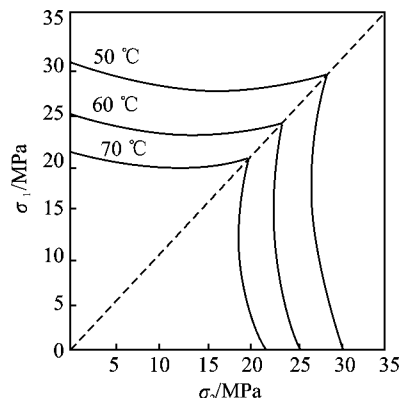


图 1-11 双轴拉伸有机玻璃中的银纹面方向与主应力 σ_1 和 σ_2 之间的关系

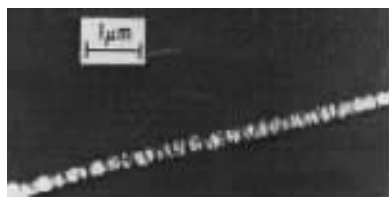


图 1-12 聚苯乙烯薄膜内一条银纹的透射电镜照片



图 1-13 银纹内自尖至底几个部位的结构示意图

银纹的形成机理如下:材料在张应力作用下,局部薄弱处首先发生屈服和冷拉,使局部本体材料高度拉伸取向,但由于其周围的本体材料并未屈服,局部冷拉中材料的横向收缩受到限制,结果在取向微纤间留下大量空穴。局部薄弱点包括材料表面的缺陷或擦伤处、材料内部的空穴或夹杂物边缘处等。

每一种材料在一定的环境条件下都存在一个产生银纹的临界应力值。当材料所受到的张应力低于临界应力值时,无论应力作用多长时间也不会引发出银纹。产生银纹的临界应力本质上是材料最薄弱区的屈服强度。环境介质,特别是溶剂或增塑剂会大幅度降低产生银纹的

临界应力值,因为它们渗入高聚物后,会削弱高分子链之间的相互作用,增加分子链的活动性,使材料软化,屈服强度下降。例如,7050 航空有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)在干燥条件下,产生银纹的临界应力值为 100 MPa 。当吸水率达到 10% 时,临界应力值降到 10 MPa 。亲水性更强的 7050 航空有机玻璃(7050 的甲基丙烯酸甲酯与 7050 甲基丙烯酸的无规共聚物)在吸水率仅为 10% 时,临界应力值就降到接近于零了。

高聚物材料中产生的银纹尺寸及疏密程度与材质的均匀性有关。材质越均匀,银纹就越细、浅、密。因为这种材料在应力作用下,其内部各处的应力分布比较均匀。应力不够高时,各处都不出现银纹;应力足够高时,许多微区同时出现银纹。相反,如果材质很不均匀,存在某些特别薄弱的区域,则银纹必然在这些区域首先出现并长大。

在银纹的扩展过程中,一方面随银纹尖端本体材料的微纤化,银纹长度增加;另一方面,随银纹质的进一步拉伸和银纹本体界面上本体材料的微纤化,银纹增厚(银纹面进一步张开)。

业已发现,脆性高聚物的断裂与银纹密切相关。裂纹往往始于银纹且通过银纹扩展:当银纹中的应力水平超过银纹内微纤束的强度时,微纤束断裂,一部分银纹转化为裂纹(见图 8-15)。同时,银纹区也向前扩展。另一方面,也正是由于脆性高聚物的裂纹前缘总有一个(或多个)通过局部塑性形变向前扩展的银纹,断裂过程中需吸收较多的能量,所以高聚物玻璃即使在脆化温度以下,其韧性也比无机玻璃高。

高聚物材料中出现银纹,不仅影响外观质量,降低透明材料的光学透明度,还会降低材料的强度和使用寿命,因此一般不希望材料中出现银纹。特别是航空有机玻璃座舱罩与机身连接的螺栓孔附近,因应力集中,非常容易出现银纹,是导致飞行故障的隐患,须采取有效措施防护。

另一方面,银纹又是橡胶增韧塑料的重要机理之一。例如,聚苯乙烯是典型的脆性塑料,而共混有橡胶相的聚苯乙烯塑料在外力作用下,很容易在橡胶颗粒赤道附近的聚苯乙烯基体中产生大量的银纹(见图 8-16)。“应力致白”是因为材料中产生了许多空穴,吸收大量能量,且因相邻银纹之间应力场的互相干扰,不易发展成裂纹。这正是聚苯乙烯具有良好的冲击韧性的根本原因之一。



图 8-15 银纹通过银纹扩展示意图

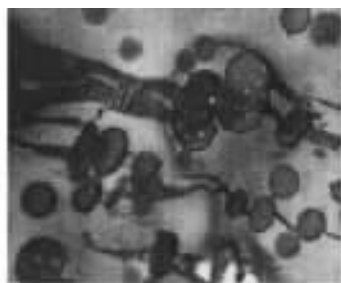


图 8-16 聚苯乙烯塑料“应力致白”区的电镜照片

断裂与强度

断裂模式

材料在应力作用下分裂成两部分或几部分称为断裂。广义地说,断裂是指材料内部产生新表面。

材料的断裂是一个过程。不论这个过程长短,必定包括从裂纹的产生(引发)、慢速扩展及快速(失稳)扩展三个阶段。在裂纹的快速扩展阶段,扩展速率达到声速数量级,以致瞬间发生宏观断裂。

高聚物材料的断裂模式是多种多样的。根据受载状态的不同,可分为以下几类:

- ① 静载断裂——材料在拉伸、压缩和剪切等单调增长的载荷作用下发生形变直至断裂。此模式中的应变速率约为 10^{-4} 数量级。
- ② 冲击断裂——材料在冲击载荷作用下断裂。此模式中的应变速率高达 10^3 数量级。
- ③ 疲劳断裂——材料在一个应力水平低于其断裂强度的交变应力循环作用下断裂。
- ④ 蠕变断裂——材料在一个低于其断裂强度的恒定应力长期作用下断裂。
- ⑤ 环境应力开裂——材料在腐蚀性环境(包括溶剂)和应力共同作用下发生开裂。
- ⑥ 磨损磨耗——一种材料在与另一种材料的摩擦过程中,表面材料以小颗粒形式断裂下来。

本章重点讨论静拉伸断裂和冲击断裂。

断裂过程和断面形貌

除非材料中已存在或预制有裂纹,否则材料的整个断裂过程必定包括裂纹的引发、慢速扩展和快速扩展三个阶段。每一阶段在全过程中所占的比例取决于材料结构、应力水平和其他环境条件。

从微观角度看,任何材料在结构上都不是完全均匀的。即使是均相纯高聚物,如有机玻璃、聚碳酸酯及聚苯乙烯等非晶态塑料,也有结构的不均匀性,如:① 分子量大小不均匀;② 分子链间的纠缠(物理交联点)分布不均匀;③ 分子链端基不同于分子链上的重复结构单元,而且其周围的自由体积也较大;④ 链段在材料表面的堆砌密度低于材料内部。至于非均质多相材料,如炭黑增强橡胶、热固性塑料(一般都含有填料或增强材料)、纤维增强复合材料、部分结晶热塑性塑料和非均相共混高聚物等,除了各相的物理化学性质不同外,结构不均匀性还包括分散相(填料、增强剂、增韧剂和部分结晶高聚物中的晶相或非晶相)的形状和尺寸不均匀以及它们在连续相中的分布和取向不均匀。当将高聚物材料加工成制件时,受加工过程中热历史和力历史的影响,制件内结构的不均匀性还会进一步增加。例如,制件各部分的

结晶度、取向度、球晶大小及分散相的含量和取向方向等不同 ; 引进表面沟槽 (与模具有关) 、机械划痕、气泡、空洞及杂质等各种缺陷。图 8-15 给出了高聚物材料中常见的几种缺陷。

因此 , 在外力作用下 , 材料内的应力分布是不均匀的。在某些应力集中物附近 , 材料所受到的应力水平可能高达表观平均应力的数倍至数百倍。当这样的高应力足以引起高分子链或链段间的滑移 , 或足以扯断高分子链的化学键时 , 材料中就引发出裂纹 , 或先引发出银纹 , 继而转化为裂纹。其中 , 最危险的裂纹就成为导致材料最终断裂的起源 , 形成主裂纹。



图 8-15 高聚物材料内缺陷举例 (扫描电镜照片)

主裂纹一旦形成 , 断裂过程便进入裂纹的扩展阶段。随主裂纹的扩展 , 即使材料是在恒载荷作用下 , 所受到的应力水平也越来越大。于是 , 那些最初并不危险的次薄弱点就会转化为危险点 , 成为次级裂纹源。主裂纹和次级裂纹同时扩展 , 材料内未断裂部分所受的应力水平加速提高 , 从而进一步引发出更多的次级裂纹。裂纹扩展速度越来越快 , 进入失稳阶段 , 材料就发生瞬间断裂。

断口是断裂过程的记录。从断口的外形和断面的宏观特征可初步判断断裂的性质 (脆性断裂或韧性断裂) 、断裂源的位置和裂纹的扩展方向。用光学显微镜和电子显微镜技术仔细观察 , 可以发现断面上还有许多细致的形貌特征。其中 , 有些特征反映的是材料的微观结构 , 有些特征纯粹由断裂行为造成 , 还有些既与材料结构有关 , 又与断裂行为有关。

断口形貌反映材料结构特征最典型的一个例子是 , 炭黑增强橡胶低温脆性断口上出现的分散颗粒状凸起和凹坑 (见图 8-16) 。在炭黑增强橡胶中 , 炭黑是分散相 , 橡胶是连续相。裂纹在其中扩展时 , 遇到炭黑颗粒 , 不是“长驱直入”地劈裂炭黑 , 而是“迂回曲折”地通过破坏炭黑与橡胶基体之间的界面向前扩展。其结果 , 在两个吻合断面的一个断面上留下炭黑颗粒和凹坑 , 在另一个断面的相应位置留下凹坑和炭黑颗粒。同理 , 部分结晶高聚物材料在断面上呈现的某种结晶形态、双轴拉伸定向有机玻璃断口的云母片状 (参考图 8-17) 等都是材料结构特

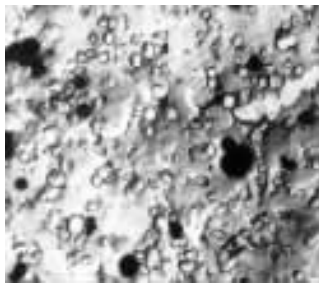


图 8-16 炭黑增强橡胶低温脆性断面形貌

征的反映。事实上,断裂像一把最精细的“刻刀”,可以刻出材料中细微至微米级别左右的结构细节。但是,即使以上列举的断面形貌特征也并非材料结构特征的精确“复印件”,因为断面形貌除了与材料的结构特征有关以外,还有断裂行为产生的“花样”。在很多情况下,由断裂行为决定的“花样”更明显,甚至可能完全掩盖材料本身的结构特征。

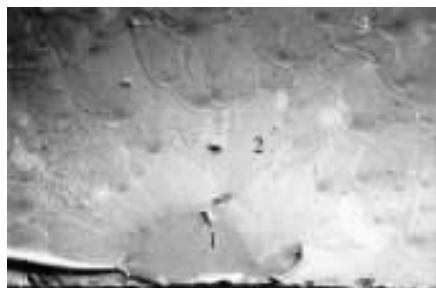
高聚物材料品种繁多,性能各异,它们的断面形貌也多样而复杂,且随断裂模式不同而变化,因此难以一概而论。下面仅以有机玻璃的脆性断裂为例,阐明断裂过程与断面形貌特征之间的关系。

有机玻璃在室温下属脆性材料。拉伸断面上都会形成镜面区、雾状区和粗糙区(见图愿-圆)。各区的特征如下:

① 镜面区(断裂源附近)——宏观上平整且高度反光。多出现在试样的边缘或棱角处,呈半圆形或扇形。有时也出现在试样内部,近似于圆形。低倍放大时,在镜面区看不到特征花样;高倍放大时,可观察到许多从断裂源出发,沿裂纹扩展方向发射的条纹。镜面区的大小与加载条件和材料的性质有关。应变速率越快,温度越低,材料的分子量越低,则镜面区越小。

② 雾状区——宏观上平整但不反光,像毛玻璃。放大时,能看到许多抛物线花样。抛物线的轴线指向断裂源。离断裂源越远,抛物线密度(单位面积上的抛物线数目)越高。

③ 粗糙区——宏观上明显的粗糙。有时呈现与断裂源同心的弧状肋带(见图愿-圆(葬))。离断裂源越远,肋带之间的间距越宽。更远处,可能出现粗糙的块状或台阶状。视其形状,常命其为“羽毛状”、“河流状”花样(见图愿-圆(葬))等。高倍放大时,可以发现粗糙区的主要特征是“礼花状”花样(见图愿-圆(葬))。特别要注意的是,“礼花状”花样看起来很像球晶,其实有机玻璃是非晶态塑料,因此这种花样纯粹由裂纹扩展过程形成,与球晶毫无关系。



愿-圆 断裂源与镜面区 圆-雾状区 圆-粗糙区。

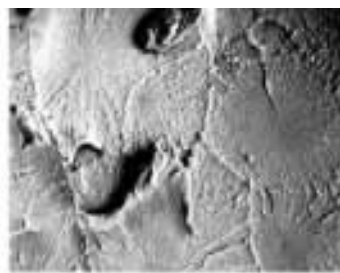
图愿-圆 有机玻璃脆性断面形貌



(a) 肋带



(b) 河流状



(c) 礼花状

图愿-圆 有机玻璃断面粗糙区形貌举例

镜面区是材料在断裂初始阶段主裂纹通过单个银纹缓慢扩展形成的。继而,随次级裂纹的引发,主裂纹与次级裂纹以不同的速率同时扩展。由于主裂纹面与次级裂纹面通常不在同一平面上,因此它们的前缘相交时,会因一个小小的台阶而留下抛物线的痕迹(见图 8-10)。同理,主裂纹与再次级裂纹以及次级裂纹与再次级裂纹的关系也是如此。各级裂纹前缘不断相交,在断面上便形成许多抛物线花样。随裂纹扩展速率的提高,次级裂纹源不断增多,抛物线花样越来越密集。次级裂纹源也是材料结构的薄弱点,分子链末端对此有重要贡献。实验证明,当有机玻璃的平均分子量从 10^5 降到 10^4 时,断面中抛物线焦点(次级裂纹源)之间的平均距离可以从 $100\mu\text{m}$ 下降到 $1\mu\text{m}$ 。到裂纹快速扩展阶段,由于主裂纹的扩展速率远远大于次级裂纹的扩展速率,主裂纹与次级裂纹前缘相交的轨迹不再是抛物线,而近似于圆(在数学上可证明)。这时,就形成所谓的“礼花状”花样。

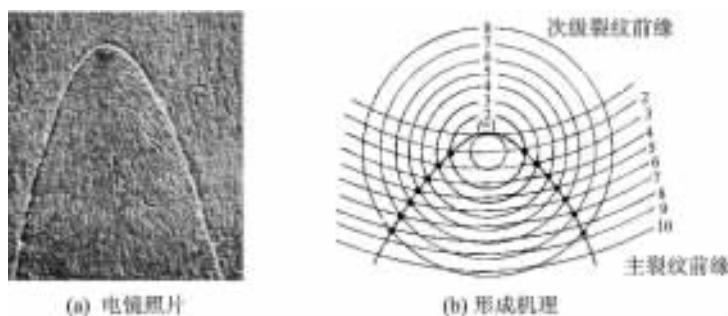


图 8-10 断面上抛物线花样的电镜照片和形成机理

肋带是断面上交替出现的相对粗糙和相对光滑区。造成这种粗糙度起伏的原因是,在裂纹的快速扩展阶段,随主裂纹裂尖能量的积聚和释放,主裂纹不是持续地加速扩展,而是以“快—慢—快—慢”的方式扩展。“快”阶段留下相对粗糙的形貌,“慢”阶段留下相对光滑的形貌。

须指出的是,橡胶的断裂属特殊的高弹性断裂。虽然其断裂应变很大,但断后的残余应变很小,拉伸断面基本上与应力方向垂直。断面上也有形貌不同的区域。自断裂源开始,沿裂纹扩展方向,依次为雾状区、镜面区和粗糙区。在粗糙区内,最典型的特征形貌是撕裂条纹。图 8-11 所示为天然橡胶试样的典型拉伸断面形貌。



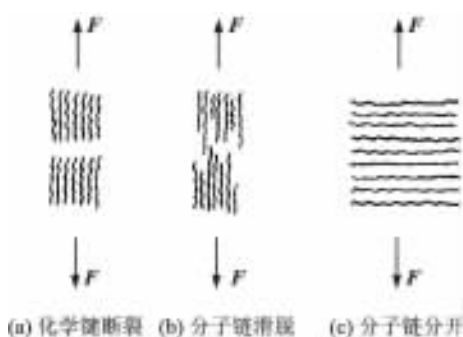
1—断裂源区(雾状区) 2—镜面区 3—粗糙区。

图 8-11 天然橡胶室温拉伸断面形貌

愿- 愿摇理论强度与实际强度

材料的断裂强度表征材料抵抗断裂的能力。固体材料的理论强度可以从组成原子间的相互作用势能算出。

高聚物断裂的微观机理无非是高分子链化学键的断裂或高分子链间相互作用的破坏。假设有如图愿- 愿所示的三种断裂机理。在第一种情况下,高聚物的断裂强度等于拉断单位面积上所有高分子链所需的应力。以最简单的聚乙烯晶胞参数和悦-悦键能计算,理论强度约为愿- 愿。在第二种情况下,高聚物的断裂强度等于克服单位面积上所有分子链之间氢键或范德华作用使它们彼此滑脱所需的应力,理论强度应高于愿- 愿。在第三种情况下,高聚物的断裂强度等于克服单位面积上分子间氢键或范德华作用使分子链分开所需的应力,理论强度应为愿- 愿。



图愿- 愿摇高聚物断裂的微观机理假设

但是,高聚物的实际强度一般仅数十愿- 愿(见表愿- 员),即使经超拉伸的聚乙烯纤维,其强度也只有猿- 愿(见表愿- 员)。

表愿- 员摇几种高聚物的拉伸强度与断裂伸长率

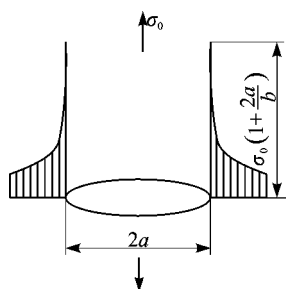
塑摇料	拉伸强度 愿- 愿	断裂伸长率 豫	塑摇料	拉伸强度 愿- 愿	断裂伸长率 豫
聚乙烯(高密度)	猿- 愿	愿- 愿	聚四氟乙烯	愿- 愿	愿- 愿
聚乙烯(超拉伸纤维)	猿- 愿	愿- 愿	尼龙 愿	愿- 愿	愿- 愿
聚苯乙烯	愿- 愿	愿- 愿	聚对苯二甲酸乙二醇酯	愿- 愿	愿- 愿
聚甲基丙烯酸甲酯	愿- 愿	愿- 愿	酚醛树脂	愿- 愿	愿- 愿
聚氯乙烯	愿- 愿	愿- 愿	环氧树脂	愿- 愿	愿- 愿
聚双酚 粤碳酸酯	愿- 愿	愿- 愿	不饱和聚酯	愿- 愿	愿- 愿
聚丙烯	猿- 愿	愿- 愿			

估算高聚物理论强度的一个半经验公式是

$$\sigma = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (\text{愿- 愿})$$

式中 σ 为拉伸强度, E 为杨氏模量。但根据高聚物的模量估算的拉伸强度,也比实际强度高愿- 愿倍。

摇摇导致实际强度远低于理论强度的主要原因之一是材料中不可避免地存在缺陷(如裂缝、空穴、气泡及杂质等)。当材料受外力作用时,缺陷附近应力集中,先于材料的其他部分达到该材料的理论强度,破坏从这里开始,并最终引起材料的宏观断裂。



如果在无限大薄板上有一个长轴与应力垂直的椭圆孔(见图 8-1),那么,当该板上的平均应力为 σ_0 时,椭圆孔两端的拉伸应力 $\sigma_{\text{孔端}}$ 为

$$\sigma_{\text{孔端}} = \sigma_0 \left(1 + \frac{a}{b} \right) \quad (8-1)$$

式中 a 与 b 分别是椭圆孔的长半轴和短半轴长度。该式表明, $\frac{a}{b}$ 越大,应力在孔端越集中。当 $\frac{a}{b} \gg 1$ 时,就相当于细长裂缝。

在这种情况下,裂缝尖端的最大应力 $\sigma_{\text{裂缝}}$ 可以表示为

$$\sigma_{\text{裂缝}} = \sigma_0 \left(1 + \sqrt{\frac{2a}{\rho}} \right) \approx \sigma_0 \sqrt{\frac{2a}{\rho}} \quad (8-2)$$

式中 a 为半裂缝长度, ρ 为裂缝尖端的曲率半径。对于 $a \gg \rho$ 的尖裂缝, $\sigma_{\text{裂缝}}$ 可能是 σ_0 的数十至数百倍。

高聚物材料不可避免地包含一些缺陷或微裂纹。如果能消除微裂纹或钝化微裂纹的裂尖,则材料的强度就会提高。另外,由于在较小的试样中出现致命缺陷的概率比大试样中的低,所以用小试样测得的拉伸强度一般比用大试样测得的高。普通块状玻璃的强度很低,拉成直径仅数微米的玻璃纤维后,强度比钢还高。如图 8-2 所示,玻璃纤维的直径越细,强度越高;用氢氟酸处理以除去表面微裂纹后,强度又能进一步提高。

因此在估算材料的强度时,不仅要考虑分子内和分子间的相互作用,而且还必须考虑缺陷的影响。

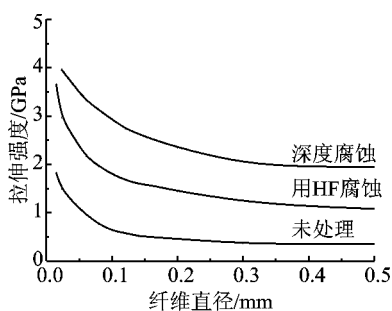


图 8-2 玻璃纤维的拉伸强度与直径和表面处理深度的关系

8.1 格里菲思脆性断裂理论

最早用来描述无机玻璃的格里菲思(Griffith)脆性断裂理论也能用来描述脆性高聚物(如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯等)的断裂。

格里菲思理论认为 ① 断裂产生新表面所需要的表面能由材料内部弹性储能的减少来补偿。② 弹性储能在材料中的分布是不均匀的,在微裂纹附近弹性储能高度集中,因此比其他部位有更多的弹性储能来供给产生新表面所需要的表面能,致使材料首先从微裂纹处开始断裂。

根据格里菲思理论,材料发生脆性断裂的条件是,裂纹扩展 Δa 所引起的弹性储能减量 ΔU_e 大于或等于因裂纹扩展 Δa 而产生新表面 ΔA 所引起的表面能增量 ΔU_s ,即

$$\frac{\sigma_{\text{断}}}{\sqrt{\pi l}} \geq \gamma_{\text{泽}} \quad (\text{愿-愿})$$

式中 l 是半裂纹长度, $\gamma_{\text{泽}}$ 是单位表面的表面能。该理论通过对材料裂纹附近弹性储能的计算, 推导出脆性材料的拉伸强度 $\sigma_{\text{断}}$ 为

$$\sigma_{\text{断}} \propto \sqrt{\frac{\gamma_{\text{泽}}}{\pi l}} \quad (\text{愿-愿})$$

式中 E 为材料的弹性模量。该式表明, 材料的断裂强度不仅取决于该材料的性能参数 (E 和 $\gamma_{\text{泽}}$), 而且还依赖于材料所含裂纹的长度。

对含裂纹高聚物平板的大量试验表明, 拉伸强度 $\sigma_{\text{断}}$ 的确与 $l^{-1/2}$ 成正比。然而, 从 $\sigma_{\text{断}}$ 与 $l^{-1/2}$ 曲线斜率得到的表面能值 (一般为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ J/m}^2$) 比高聚物的实际表面能 (约 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ J/m}^2$) 高出好几个数量级。究其原因, 是因为高聚物材料即使在脆性断裂中, 裂纹尖端也必定存在塑性形变区 (如愿-愿节所述, 裂纹通过银纹扩展), 因而断裂中产生单位新表面所需的能量远远超过纯表面能。所以式 (愿-愿) 中 $\gamma_{\text{泽}}$ 的真正含义应该是高聚物的断裂表面能。它包括两部分: 一部分是产生单位新表面所需的能量, 另一部分是裂尖发生塑性形变所消耗的能量。

将式 (愿-愿) 改写为

$$\sigma_{\text{断}} \sqrt{\pi l} \propto \sqrt{\gamma_{\text{泽}}} \quad (\text{愿-愿})$$

把 $\sigma \sqrt{\pi l}$ 定义为应力强度因子 K_I (下标 I 表示张开性裂纹), 把 $\sigma_{\text{断}} \sqrt{\pi l_{\text{断}}} \propto \sqrt{\gamma_{\text{泽}}}$ 定义为临界应力强度因子 K_{Ic} , 可得到一个判断含尖裂纹材料发生脆性断裂的条件是: 应力强度因子等于或大于临界应力强度因子, 即

$$K_I \geq K_{Ic} \quad (\text{愿-愿})$$

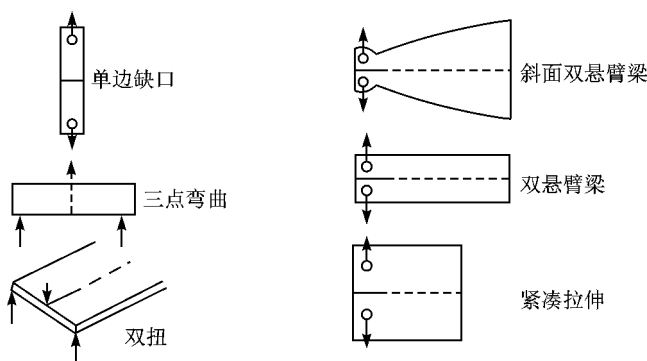
反之, 在一定应力 σ 作用下, 只要 l 小于某一值, 从而 $K_I < K_{Ic}$, 材料就不会发生脆性断裂。

如果已知材料的临界应力强度因子和该材料在使用中所受的应力值, 便能计算出材料不发生脆性断裂所允许的最大裂纹长度。反之, 如果已知材料中的裂纹长度, 就可以计算该材料不发生脆性断裂所能承受的最大应力。

例如, 已知普通有机玻璃室温下发生脆性断裂的 K_{Ic} 为 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 如果它在使用中所受的应力为 $\sigma = 10 \text{ MPa}$, 则由式 (愿-愿) 可算出, 该有机玻璃板材发生脆性断裂的临界半裂纹长度为 $l_{\text{断}} = 10^{-2} \text{ m}$, 即 1 cm 。

K_{Ic} 是一个仅与材料性质有关的常数。它表征材料阻止裂纹扩展的能力, 是材料抵抗脆性破坏能力的韧性指标, 通常称之为断裂韧性, 在工程上具有重要的意义。

虽然 K_{Ic} 定义为 $\sqrt{\gamma_{\text{泽}}}$, 但因材料的 $\gamma_{\text{泽}}$ 值不容易精确测定, 因此很难直接从材料的 E 和 $\gamma_{\text{泽}}$ 来计算 K_{Ic} 值。常用的方法是测定一定几何形状试样的断裂强度与裂纹长度的关系, 通过数学分析得到 K_{Ic} 值。断裂研究中常用的试样形式如图愿-愿所示。这类试样的共同特点是都以张开型模式断裂, 测试中能很好地控制裂纹的扩展, 获得重现性良好的结果。



注：试样上虚线前面的实线段代表预制裂纹，虚线代表扩展裂纹。

图 8-1 高聚物断裂韧性研究中常用的试样形式

断裂的分子理论

格里菲思理论的不足之处在于，只考虑了断裂产生新表面所需要的能量与弹性储能减少之间的关系，而未考虑材料从受载到断裂的时间。

断裂的分子理论认为，当材料内化学键的断裂累积到一定程度以致材料失去承载能力时，就发生宏观断裂。化学键的断裂是一个活化过程，与时间有关，因此材料的断裂也是一个松弛过程。材料从“完好”状态到完全断裂的时间称为承载寿命，常用 $\tau_{\text{裂}}$ 表示，它与所受拉伸应力 σ 之间的关系为

$$\tau_{\text{裂}} \propto \tau_0 \exp\left(\frac{E_0 - \gamma \sigma}{RT}\right) \quad (8-1)$$

或

$$\ln \tau_{\text{裂}} \propto \ln \tau_0 - \frac{E_0 - \gamma \sigma}{RT} \quad (8-2)$$

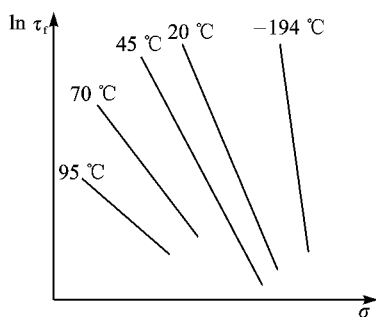


图 8-2 聚苯乙烯的承载寿命与应力和温度的关系

式中 τ_0 是原子振动频率的倒数，其值为 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ s。 γ 是一个表征材料应力集中程度的系数； E_0 是断键活化能。式 (8-1) 表明，应力会降低断键活化能，加速断裂过程，缩短承载寿命。这一点已被许多材料（包括金属、陶瓷和高聚物材料）的实验数据所证实。如图 8-2 所示，温度一定时，聚苯乙烯的 $\tau_{\text{裂}}$ 随应力 σ 的提高而缩短。反过来说，材料承载时间越长，断裂强度就越低。另外，断裂强度对承载时间的依赖性随温度的提高而增加，只有在极低温下，才可以认为断裂强度与承载时间无关。

材料的承载寿命达到规定值所能承受的最大应力称为持久强度。在工程设计上,为考虑制件的使用寿命,持久强度比瞬时强度更重要。

从实验中已测得了许多高聚物的断键活化能。对大多数热塑性塑料, $\sigma_{\text{断}}$ 为 $10^8 \sim 10^9 \text{ J/mol}$ 左右,与它们的热分解活化能非常接近(见表愿-圆)。

表愿-圆 几种热塑性塑料的断键活化能和热分解活化能

塑摇料	断键活化能 $\sigma_{\text{断}}$ (J/mol)	热分解活化能 $\sigma_{\text{断}}$ (J/mol)
聚氯乙烯	10^8	10^8
聚乙烯	10^8	10^8
聚甲基丙烯酸甲酯	10^8	10^8
聚丙烯	10^8	10^8
聚四氟乙烯	10^8	10^8
尼龙 远	10^8	10^8

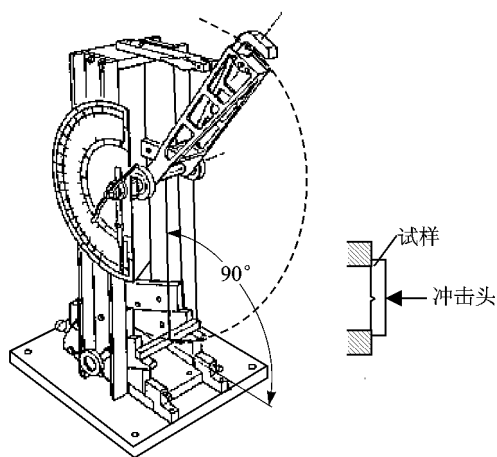
实验结果还表明,增塑、取向和增强等措施对材料的断键活化能 $\sigma_{\text{断}}$ 几乎没有影响,但能改变应力集中系数 γ 的数值。以尼龙纤维为例,强取向和弱取向时 $\sigma_{\text{断}}$ 不变,而 γ 随取向程度的增加而减小。 $\sigma_{\text{断}}$ 不变说明高聚物的断裂必定包括高分子链的化学键断裂。一切改变分子间作用力从而改变材料强度的措施,本质上是通过改变 γ 值实现的。 γ 是材料中应力微观不均匀分布的量度。在承载时间相同的前提下,材料的 γ 值越小,表示应力分布越均匀,则其强度就越高。一般来说,取向和增强使 γ 值减小,而增塑使 γ 值提高。

愿-圆 冲击强度

材料的冲击强度 $\sigma_{\text{断}}$ 是衡量材料在高速(应变速率达 $10^3 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$)冲击作用下抵抗断裂的能力。

测量冲击强度最常用方法是摆锤冲击试验。试验中测量摆锤冲断标准试样所消耗的功。摆锤冲击又分简支梁式的悦摆冲击和悬臂梁式的阴摆冲击。悦摆冲击试验是将条状试样两端搁置在水平支承架上,用摆锤冲击其中部(见图愿-猿)。阴摆冲击试验是将试样的一端固定,用摆锤冲击试样的另一自由端(见图愿-猿)。冲击强度值对试样表面的缺陷非常敏感。为减少测试值的分散性,规定标准试样带灾形缺口,缺口尖端的曲率半径为 0.25 mm 。但也可以用无缺口试样或锐缺口试样研究材料韧性对缺口的敏感性。冲击强度也可以用落重冲击和高速拉伸法测量。落重冲击是让一定质量的球或尖镖(尖端直径 1 mm)从一定高度自由落下,冲击标准圆盘状试样。

冲击强度并非材料性能的基本参数,而是一定几何形状的试样在特定条件下韧性的指标。不同试验方法得到的冲击强度值不同。但在同一条件下对不同材料测得的冲击强度值可用来比较它们韧性的相对大小。



(a) Charpy 冲击试验机 (b) 试样与冲击头

图 8-1 摆锤式冲击试验机和试样与冲击头的关系

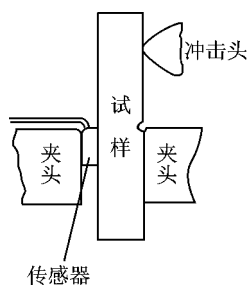


图 8-2 摆锤式冲击中试样与冲击头的关系

冲击强度原则上是指冲断标准试样所需的单位面积的能量。但试验方法不同时,冲击强度的单位不同。采用无缺口试样时,冲击强度的单位为 kJ/m^2 。带缺口试样,冲击强度的单位按 ISO 标准,为 kJ/m^2 ,是指单位长度缺口的冲击能量;按我国国家标准(GB),单位为 kJ/m^2 ,计算中面积是指缺口处的横截面积。高速拉伸冲击试验时,以应力-应变曲线与横坐标之间包围的面积作为冲击强度,其物理意义是使试样断裂所需的单位体积的能量,单位为 J/m^3 。

影响高聚物强度和韧性的因素

影响高聚物强度和韧性的因素很多,内因(结构因素)包括高分子的化学结构、分子量及其分布、交联、结晶、取向、增塑、填充和共混等;外因(条件)包括温度、湿度、应变速率和流体静压力等。

结构因素的影响

分子链化学结构

高聚物的强度来源于主链化学键能和分子间的相互作用能,所以增加高分子链化学键能、引进极性基团或氢键都能提高高聚物的强度。例如,聚乙烯的拉伸强度只有 $10 \sim 20 \text{ MPa}$,而聚氯乙烯因有极性基团,拉伸强度达 $40 \sim 60 \text{ MPa}$,至于分子间能形成氢键的尼龙,拉伸强度可高达 $70 \sim 80 \text{ MPa}$ 。氢键密度越高,强度越高。但是,如果极性基团太密,以致阻碍高分子链段的活动性,则虽然强度有所提高,韧性却会下降。

表 愿- 猿 几种常用高聚物的力学性能

材料	密度 ρ (g/cm^3)	拉伸模量 E (Pa)	拉伸强度 σ (Pa)	断裂伸长率 ϵ	冲击强度 K (J/m^2)
聚乙烯(低密度)	0.91~0.93	0.1~0.2	10~20	5~10	不断
聚乙烯(高密度)	0.94~0.96	0.2~0.3	20~30	5~10	0.5~1.0
聚氯乙烯	1.3~1.4	0.3~0.4	30~40	5~10	0.5~1.0
聚四氟乙烯	2.1~2.2	0.4~0.5	40~50	5~10	0.5~1.0
聚丙烯(等规)	0.9~0.91	0.2~0.3	20~30	5~10	0.5~1.0
聚苯乙烯	1.0~1.05	0.3~0.4	30~40	5~10	0.5~1.0
聚甲基丙烯酸甲酯	1.18~1.2	0.3~0.4	30~40	5~10	0.5~1.0
酚醛树脂	1.2~1.3	0.3~0.4	30~40	5~10	0.5~1.0
尼龙 66	1.15~1.18	—	—	—	—
聚酯(涤纶)	1.38~1.4	0.3~0.4	30~40	5~10	0.5~1.0
聚碳酸酯	1.2~1.25	0.3~0.4	30~40	5~10	0.5~1.0

摇摇摇摇 * 试样厚度为 0.5mm

主链含有芳杂环的高聚物,其拉伸强度和模量都比脂肪族高聚物的高。例如:芳族尼龙的拉伸强度和模量比普通尼龙的高,聚苯醚的比脂肪族聚醚的高,双酚 A 聚碳酸酯的比脂肪族聚碳酸酯的高。

主链含有芳杂环同时含有较大柔性基团的高聚物,不仅具有较高的刚度和强度,还往往兼具良好的韧性。如前所述,非晶态塑料在 T_g 与 T_m 之间以及部分结晶塑料在 T_g 与 T_m 之间能屈服冷拉,表现为韧性。以非晶态塑料为例,若希望它在宽温度范围内具有韧性,则要求它具有低的 T_g 和高的 T_m 。从宏观上看, T_g 是 σ 随 T 变时对应的温度。从分子运动看, T_g 大多对应于高聚物的 T_g 。决定 T_g 的关键是玻璃态高聚物中高分子主链或侧链上所具有的可以运动的较大基团(但小于链段)。主链含芳杂环同时含较大柔性基团如酯基、醚基及醚键等的高聚物,一方面因分子链的刚性大,链段长,具有高的 T_g ;另一方面,在玻璃态,虽然链段已被“冻结”,但链段中仍有较大柔性基团可做局部松弛运动,因而在较低温度下具有 β 转变,即具有较低的 T_g 。相反,主链十分柔软的高聚物虽然 T_g 很低,在常温下可作橡胶使用。但这类高聚物因链段很小,一旦温度低于 T_g ,就难以从本来就很小的链段中再分出可以做局部松弛运动的更小单元,因此它们的 T_g 与 T_m 十分接近。

表 愿- 源 列出了一些非晶态塑料不脆区的温度范围 $T_g \sim T_m$ 。

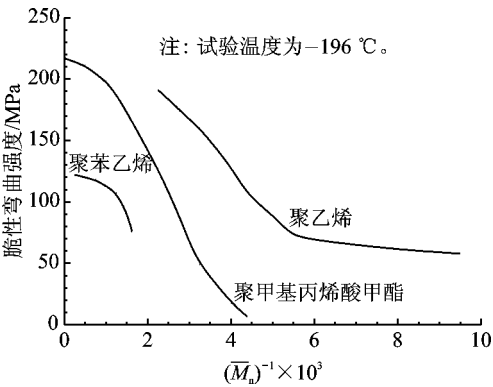
圆 分子量

同系聚合物的断裂强度,在分子量较小时,随分子量的增加而提高,在分子量较大时,对分子量的依赖性逐渐减弱;分子量足够大时,与分子量基本无关(见图 愿- 猿 和图 愿- 猿)。原因如下:在分子量较小时,主链化学键能远高于分子间作用能,这时材料的强度取决于分子间作用能;分子量越大,分子间的作用能越大,因而强度越高;但是,当分子量足够大时,分子间的相

互作用能可能接近于主链化学键能 ,分子链之间还能发生纠缠形成物理交联点 ,这时 ,材料的强度由分子间的作用能和化学键能共同承担 ,因而对分子量的依赖性逐渐削弱 ;当分子量很大时 ,分子间的作用能超过了主链化学键能 ,材料的强度取决于化学键能 ,因而与分子量无关。

表 愿- 源瑶几种非晶态塑料的 裁_原~裁_原范围 益

塑瑶料	裁 _原 ~裁 _原
聚苯醚(孕韵)	原裁 _原 ~ 垣裁 _原
聚芳砜(孕云)	原裁 _原 ~ 垣裁 _原
聚碳酸酯(孕韵)	原裁 _原 ~ 垣裁 _原
聚对苯二甲酸乙二醇酯(孕裁)(无定形)	原裁 _原 ~ 垣裁 _原
硬聚氯乙烯(孕韵)	原裁 _原 ~ 垣裁 _原
氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(灾裁裁其聚物)	原裁 _原 ~ 垣裁 _原
聚甲基丙烯酸甲酯(孕裁裁)	垣裁 _原 ~ 垣裁 _原
聚苯乙烯(孕)	垣裁 _原 ~ 垣裁 _原
苯乙烯-丙烯腈共聚物(杂裁)	垣裁 _原 ~ 垣裁 _原



注 :试验温度为 原裁_原益。

图 愿- 猿瑶聚合物脆性弯曲强度与分子量的关系

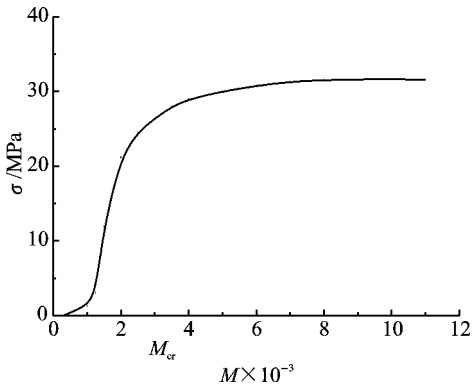


图 愿- 猿瑶丁基橡胶的拉伸强度随分子量 (硫化前)的变化

每一种聚合物要变成有用的材料 ,都要求有一定的分子量。例如 ,聚乙烯的分子量需在 愿园园以上才能成为塑料 ,聚酯和尼龙的分子量需在 愿园园以上才能纺成有用的纤维。每一种聚合物都存在一个临界分子量 愿,当分子量高于 愿时 ,强度对分子量的依赖性就不明显了。例如 ,有机玻璃的 愿约为 愿伊愿。还有文献认为 ,当分子量高于分子链上缠结点之间的分子量的 愿倍时 ,拉伸强度就与分子量基本无关。合成聚合物的分子量都有一定的分散性。如果材料中存在分子量低于 愿的低分子级

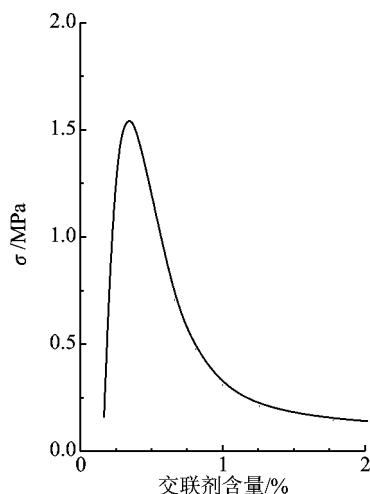
分,则材料的强度会受到明显的影响,在使用中容易出现开裂现象。源号航空有机玻璃板材在大气曝晒到第四年,表面出现零星分布的银纹,到第五年就发展成长达几厘米至几十厘米的长裂纹。其原因之一就是因为这种板材的平均分子量较低,分布较宽,含有较多低分子级分(包括因老化降解产生的低分子级分)的缘故。

一些聚碳酸酯制件容易发生开裂,特别是在溶剂作用下开裂,主要原因也是平均分子量不够高且分布宽,因而包含相当比例的低分子级分。

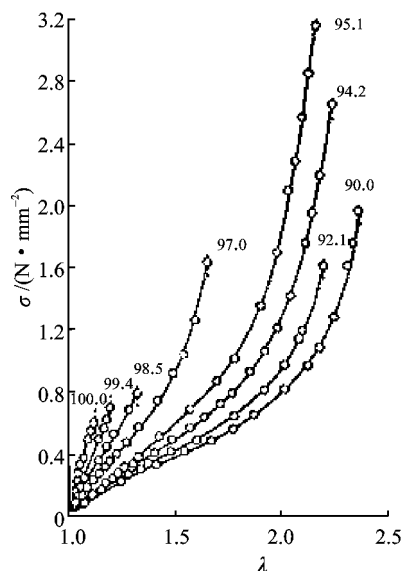
交联

适度的交联可有效地增加分子链间的相互作用,提高高聚物材料的断裂强度。对于初始分子量很小的热固性树脂,必须通过化学交联形成三维网络,才能使之具有技术应用所需的强度和刚度。对于起始分子量很大的橡胶,轻度交联能大幅度提高它的断裂强度,但交联密度过高,强度反而下降(见图愿-猿)。在许多航空橡胶件的失效事故中,有很多都是因橡胶加工中混料不匀,局部过硫化(交联度太高)或储存不当引起早期过硫化而造成的。

基于仿射形变的橡胶断裂理论认为,如果交联点之间的链长不均匀,则在外力作用下,应力往往集中在交联网络的短链上,所以最短的链最早断裂,并由此引发橡胶的宏观断裂。但配泽等人却发现短交联链与长交联链以一定比例同时存在时,强度最高。例如,当聚二甲基硅氧烷的交联网络由分子量分别为远元和圆元组成的交联链构成时,它们的应力-拉伸比曲线如图愿-猿所示。由图可见,在低分子量交联链的摩尔百分数为忽豫时,拉伸强度最高。



图愿-猿 聚丁苯橡胶拉伸强度与交联剂含量的关系



注:曲线上的数字表示低分子量交联链的摩尔百分数。

图愿-猿 交联链分子量分布为双峰型的聚二甲基硅氧烷的拉伸应力-拉伸比曲线

交联对分子量很大的刚性链高聚物的断裂强度几乎没有影响,但能提高它们的屈服强度。因此,高度交联通常使塑料变脆。

8.2 结晶

部分结晶高聚物,按其中非晶区在使用条件下处于橡胶态还是玻璃态,可分为韧性塑料和刚性塑料两类。对于韧性塑料,随结晶度的提高,其刚度(或硬度)和强度提高,而韧性下降。表 8-1 列出了典型的韧性塑料聚乙烯的力学性能随结晶度的变化。对于刚性塑料,由于玻璃态非晶相的模量与晶相模量差别不大,提高结晶度对其刚度的影响有限,但会明显降低其韧性,甚至强度也有所下降。

表 8-1 结晶度对聚乙烯力学性能的影响

结晶度(%)	20	40	60	80
密度(g/cm ³)	0.915	0.935	0.945	0.955
熔点(°C)	105	110	115	120
拉伸强度(MPa)	10	15	20	25
断裂伸长率(%)	500	200	100	50

除结晶度外,球晶大小也是影响结晶高聚物强度和韧性的因素,而且在有些情况下,球晶大小的影响超过结晶度的影响。因为部分结晶高聚物的强度在很大程度上取决于折叠链晶片之间以及球晶之间联结链的多少。联结链越多,高聚物的强度就越高。通常,当结晶性高聚物在缓慢冷却中形成大球晶时,尽管球晶内折叠链晶片本身的晶体结构比较完善,但在晶片之间及球晶之间,联结链较少,“杂质”浓度较高,成为材料中最薄弱的区域,导致材料的强度和韧性降低。如果采取适当的工艺措施加速结晶并使形成的球晶小而均匀(例如加入成核剂),则可能获得结晶度高、联结链多、结构均匀,从而兼具良好刚度、强度和韧性的材料(见图 8-2)。

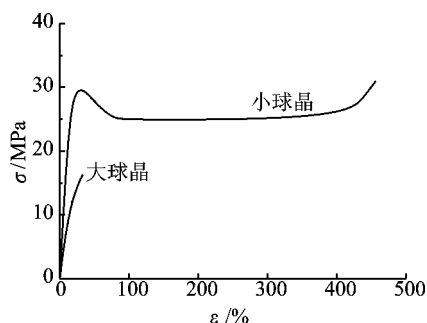


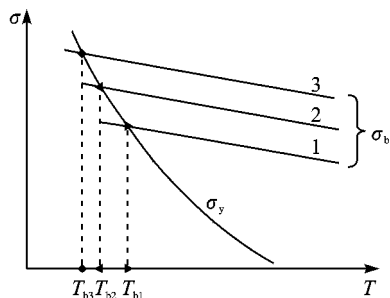
图 8-2 全同立构聚丙烯的球晶尺寸与拉伸应力-应变曲线

此外,橡胶的应力诱导结晶 also 具有重要意义。以天然橡胶为例,在松弛状态下,其熔点在室温附近,而在拉伸比为 2.5 时,熔点升至 130°C,在常温下很容易结晶。结晶对橡胶具有自增强作用。橡胶轮胎在转动中,受交变应力作用。在接触地面的瞬间,橡胶在应力作用下诱导结晶,模量和强度提高;离开地面时,橡胶松弛,结晶熔化,仍是柔软的弹性体。因此,天然橡胶轮胎具有良好的耐磨性。在目前各类橡胶中,具有应力诱导结晶能力的还有顺丁橡胶。

取向对材料力学性能的影响

取向对材料力学性能最大的影响是使材料呈各向异性:与未取向材料相比,取向方向上的强度和模量提高,垂直于取向方向上的强度和模量降低。取向带来的另一个效果是阻止裂纹沿垂直于分子链的方向扩展。这一点可以橡皮为例加以说明。如果在橡皮试样上预制一个垂直于拉伸方向的切口,然后进行拉伸,那么试样拉不了多长,切口便向纵深方向快速扩展,不需要很高的应力即可将它拉断。但是,如果先把橡皮拉长,使其中的高分子链高度取向,然后再用刀子横向划一切口,则切口将顺拉伸方向张开,切口尖端钝化为大圆弧状,拉断该试样所需的应力远远高于预制切口试样的强度。此外,材料在拉伸取向的过程中,能通过链段运动,使局部高应力区发生应力松弛,使材料内的应力分布均化。这也是取向材料强度较高的原因之一。

取向对屈服强度的影响远低于对断裂强度的影响。因此,当材料的断裂强度随取向程度提高时,材料的脆化温度下降(见图 3-10)。一些未取向时在室温下表现为脆性的材料,经拉伸取向后可能转变为韧性材料。最典型的一个实例是有机玻璃。未拉伸普通有机玻璃的 T_{b1} 在室温附近,而双轴拉伸定向有机玻璃的 T_{b2} 低于室温;拉伸比足够高时, T_{b2} 可下降到 T_{b3} 附近。因此,在常温下,双轴拉伸定向有机玻璃处于不脆区,不仅强度比普通有机玻璃的高,而且韧性也好得多。受子弹射击或重物冲击时,定向有机玻璃可能被局部穿孔,而不像普通有机玻璃那样大面积破裂。目前,在我国先进的战斗机上已普遍采用双轴拉伸定向有机玻璃作座舱罩。



注:取向程度提高顺序:1→2→3

图 3-10 取向对高聚物脆化温度的影响

但是,绝不能简单地说“取向程度越高,材料的韧性越好”。因为当取向程度很高时,高分子链都已高度伸展,这时,在外力作用下,材料在取向方向上继续形变的能力很小(模量和屈服强度都很高)。例如,聚乙烯是典型的韧性材料,但经超拉伸的聚乙烯纤维,断裂伸长率只有 5%。

增塑剂对材料力学性能的影响

一般来说,在高聚物中加入增塑剂,会削弱高分子链之间的相互作用,从而降低材料的断裂强度。强度的降低量与加入的增塑剂量大致成正比。但在有些脆性塑料中加入增塑剂后,强度反而会提高,这是因为增塑剂的存在能提高高分子链段的活动性,有利于应力集中处高分子链段通过沿应力方向取向而使裂尖钝化。

加入增塑剂也能降低材料的屈服强度,提高材料的韧性。但有些增塑剂可能会抑制高分子链上某些基团的运动,使玻璃态材料变脆。这种现象称为反增塑现象。

水对许多高聚物都是一种增塑剂。特别是高分子链上带有亲水基团的酚醛、尼龙和有机玻璃等,吸水后模量和强度明显下降,断裂伸长率和冲击强度提高。但是,有些高聚物在吸水量超过某一临界值后,不仅强度下降,韧性也会变差。例如,有机玻璃的吸水量超过约 1% 后,缔合的水分子在有机玻璃的自由体积(空穴)中所起的作用像刚性填料,使有机玻璃模量提高,强度和韧性降低,特别是在低温下。

填充与增强

填料有惰性填料和活性填料之分,有粉状填料和纤维填料之分。纤维填料又有短切纤维、连续纤维及织物等多种形式。

惰性填料是指那些与聚合物基体粘结性较弱的填料。在高聚物中加入这类填料的主要目的是降低成本和减轻重量,但材料的强度和韧性可能因此而降低。活性填料是指那些与聚合物基体具有良好粘结性,从而能显著增强基体的填料。

常用的粉状填料有木粉、炭黑、轻质二氧化硅(白炭黑)、石墨、二硫化钼及轻质硫酸钙等。例如,天然橡胶中加入 10% 的胶体炭黑,拉伸强度可以从原来的 15 MPa 提高到 30 MPa。天然橡胶本身的拉伸强度很低,只有 15 MPa 左右,几乎没有实用价值,加入炭黑后,拉伸强度可提高到 30 MPa。酚醛树脂本身是脆性材料,加入木粉后,冲击强度提高几十倍。

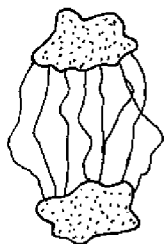


图 8-1 炭黑增强机理示意图

关于粉状填料的增强机理,以炭黑增强(常称补强)橡胶的机理研究得最多。一般认为,每个炭黑粒子表面能结合若干条橡胶分子链(见图 8-1)。当其中一根分子链受应力作用时,可通过炭黑颗粒将应力分散传递到其他分子链上。如果其中一根链发生断裂,其他链仍可起作用。粉状填料对橡胶的增强效果较好,但对玻璃态和结晶性刚性塑料的增强效果较差。

常用的纤维状填料有棉、麻、丝等天然纤维,聚酯和尼龙(特别是芳族尼龙,如 Kevlar 等)合成纤维以及玻璃纤维、碳纤维和硼纤维等无机纤维及其织物。纤维状填料对高聚物基体的增强作用恰如混凝土中钢筋对水泥的增强作用一样。在这类增强高聚物中,纤维的强度和模量都远远超过被增强的高聚物基体,成为主要的承载组分,所以增强高聚物的承载能力比纯高聚物基体的高得多,甚至超过钢铁。这类材料在断裂时,除了基体和纤维的断裂之外,还包括纤维从基体中拔出的过程,这也要消耗大量能量,所以纤维增强高聚物的冲击强度比纯基体的高得多。玻璃纤维增强塑料自问世起就有玻璃钢之美称。从二次世界大战期间应用玻璃纤维增强不饱和聚酯成功地制造雷达罩以来,各种纤维增强复合材料迅速发展。近数十年间,由碳纤维、硼纤维、玻璃纤维或混杂纤维(两种或多种不同纤维的混合物)增强的聚酯、环氧、双马来酰亚胺及聚酰亚胺等树脂基体的先进复合材料,已在军用或民用结构件中,尤其在航空航天结构件中广泛应用。

愿共聚和共混

用接枝共聚、嵌段共聚和共混方法获得的共混高聚物大多是两相(或多相)体系。改性的效果与两相的化学组成及分子量、分散相的含量、相区形状和尺寸、交联度和接枝率等因素有关,也与两相间的界面粘结性有关。例如,用橡胶增韧聚苯乙烯时,接枝共聚的效果一般比共混的效果好,因为前者两相界面上有化学键结合,有利于应力传递,能充分发挥分散相对连续相性能的影响。

橡胶增韧塑料的一个问题在于其模量一般都低于纯塑料基体的模量。为解决这一问题，二十世纪五十年代以来又开展了用刚性有机填料（填充母料）增韧塑料的研究，例如用羧基增韧聚碳酸酯，同时还开展了用超细刚性无机填料增韧塑料的研究。

作为共混与纤维增强的结合,自 20 世纪 80 年代以来,已积极开发了将液晶高聚物与非液晶高聚物共混,使液晶高聚物在加工过程中原位形成微纤,增强非液晶高聚物基体。这种材料称为原位复合材料。

愿源圆摇外界条件的影响

对于粘弹性高聚物材料,其模量、断裂强度和韧性都与温度、应变速率和流体静压力密切相关。

擺溫揺度

随温度升高,高聚物的模量和强度降低,韧性提高(参考图愿-猿)。但以真应力表示断裂强度时,非晶态高聚物的断裂强度在玻璃化转变温度附近达到极大值,如图愿-源所示。在栽_g以下,强度对温度不敏感,随温度下降,脆性断裂强度仅略有增加。

应变速率

摇摇应变速率提高的影响相当于温度降低。材料的模量和强度提高,韧性下降。对于玻璃态高聚物,随应变速率的增加,其脆性断裂强度仅略有提高,而屈服强度大幅度提高,其结果使 σ_b 升高(见图 8-10)。许多高聚物在一定温度下慢速拉伸时发生韧性断裂,在快速拉伸时转变为

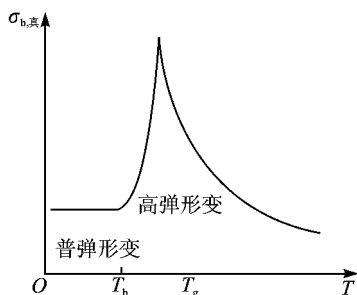


图 愿-源 非晶态高聚物的断裂强度(以真应力表示)
随温度的变化

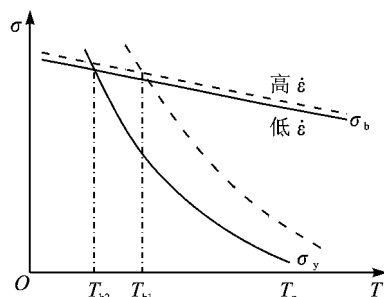


图 愿-源 应变速率对断裂强度、屈服强度和脆化温度的影响

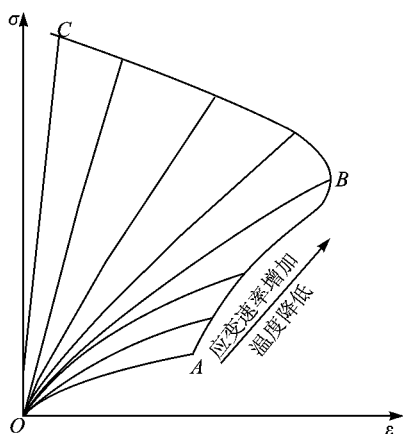


图 愿-源 高聚物断裂点包络线

脆性断裂。航空史上,韧性良好的有机玻璃座舱盖,在飞行中遭遇意外高速冲击载荷作用时,也会发生脆性断裂。

如果在不同温度下和不同应变速率下测定一种高聚物的拉伸应力-应变曲线,将各曲线的断裂点联结起来,可得到如图 愿-源 所示的断裂点包络线。

流体静压力

一般而言,随流体静压力的增加,高聚物材料的模量提高而韧性下降。但当流体静压力增加到某一临界值以上时,高聚物反而由脆性转变为韧性。

* 高聚物其他断裂模式概述

到目前为止,只讨论了高聚物的拉伸和冲击断裂。但是,从高聚物制件使用的角度来看,因设计时已保证制件在使用条件下所受的应力水平远低于高聚物在该条件下的强度,所以除非制件中存在意料不到的危险缺陷,或制件在使用中遭遇非正常大的应力作用,一般在使用载荷作用下不会发生断裂。而疲劳断裂、蠕变断裂、环境应力开裂和磨损磨耗等断裂模式却是高聚物制件更常见的失效模式。

疲劳断裂

材料在应力水平低于其断裂强度的交变应力作用下经多次循环而发生的断裂,称为疲劳断裂。材料的疲劳过程是材料内微观局部损伤的扩展过程。使材料发生疲劳断裂所需经受的

应力循环次数称为材料的疲劳寿命,一般用 N_f 表示。材料所受的应力水平越低,则疲劳寿命越长。当应力水平低于某一临界值时,材料就不可能出现疲劳断裂,这个临界值称为疲劳极限。

材料的疲劳特征通常用材料的疲劳寿命与所受应力水平之间的关系曲线表征,这种曲线称为 $S-N$ (即应力水平 S —循环次数 N) 曲线,如图 愿-源-源所示。

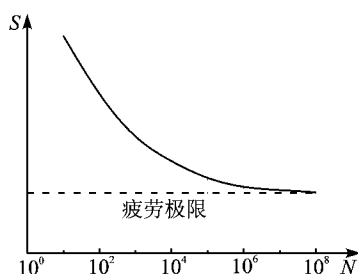


图 愿-源-源 典型的 $S-N$ 曲线

材料的疲劳过程包括疲劳裂纹的引发、慢速扩展和快速扩展三个阶段。假设在一定的疲劳条件(包括应力水平、最大与最小应力之比、应力波形、温度、作用频率及应力集中系数等)下,材料中引发疲劳裂纹所需经受的应力循环次数为 N_i ,裂纹扩展直至材料发生宏观断裂所需经受的应力循环次数为 N_{ii} ,则

$$N_f = N_i + N_{ii} \quad (\text{愿-源-源})$$

N_i 和 N_{ii} 在整个疲劳寿命 N_f 中所占的比例与材料内包含的缺陷状况和疲劳条件有关。对于一根带锐缺口的试样, $N_i \approx N_f$; 对于经精心处理因而缺陷数目少、缺陷小的纤维试样, $N_{ii} \approx N_f$ 。

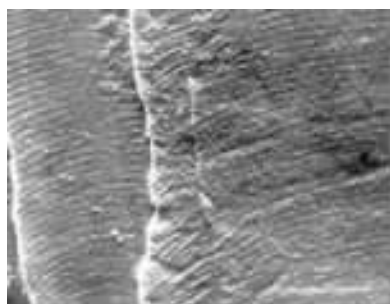


图 愿-源-源 有机玻璃疲劳断口
上镜面区内的疲劳条带

脆性高聚物的拉伸疲劳断口与静拉伸断口形貌十分相似,也有镜面区、雾状区和粗糙区之分。差别在于疲劳断口的镜面区内有许多以断裂源为中心的同心圆弧状疲劳条带,如图 愿-源-源所示。离断裂源越远,条带间距越宽。在失效分析中,疲劳条带是判断制件是否以疲劳方式失效最重要的形貌特征。

根据产生一根疲劳条带所需的应力循环次数,高聚物的疲劳裂纹扩展方式包括两类:一类是连续型疲劳裂纹扩展,作用应力每循环一次,疲劳裂纹就向前扩展一个微小的量,在断面上留下一根疲劳条带;另一类是非连续型疲劳裂纹扩展,裂纹要在作用应力多次循环后才向前跃迁一个量,在断面上留下一根疲劳条带。

橡胶拉伸疲劳断口的最大特点是断裂源周围十分粗糙,如图 愿-源-源所示,粗糙区面积较大,有时其半径或直径几乎接近于试样厚度。粗糙区是疲劳裂纹慢速扩展中高弹形变的高分子链束相继断裂并回缩后造成的。在大多数橡胶疲劳断口的粗糙区内,看不到疲劳条带。但在某些橡胶疲劳断口上对应于裂纹扩展速率较快的光滑区内,也能观察到典型的疲劳条带,如图 愿-源-源所示。



图 8-15 硅橡胶拉伸疲劳断口疲劳源周围的粗糙区

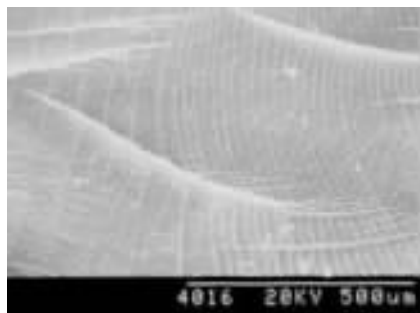


图 8-16 硅橡胶拉伸断口上的疲劳条带

蠕变断裂

材料在低于其断裂强度的恒定应力作用下,应变随时间逐渐增加,最后发生宏观断裂的现象,称为蠕变断裂,也叫做静态疲劳。在一定温度下,高聚物从受到恒定应力作用的时刻起直至断裂的时间,称为蠕变断裂时间,它与所受应力 σ 的关系一般符合以下规律:

$$\lg t_f = \lg t_0 + \frac{m}{n} \lg \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (8-15)$$

或

$$\lg t_f = \lg t_0 + \frac{m}{n} \lg \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (8-16)$$

式中 m 和 n 在一定的应力范围内是常数。图 8-17 所示为聚乙烯在双轴拉伸条件下的蠕变断裂时间与应力的关系曲线。

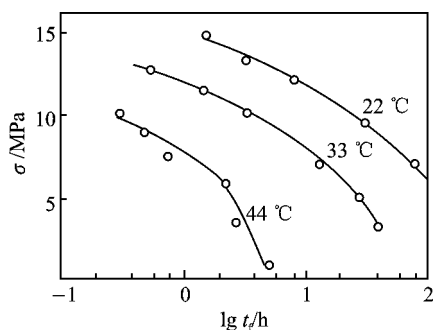


图 8-17 聚乙烯在双轴拉伸条件下的蠕变断裂时间与应力和温度的关系

高聚物的蠕变断裂有以下几个特点:

① 材料在高应力水平下发生的蠕变断裂往往是韧性断裂,断裂应变大;在低应力水平下发生的蠕变断裂往往是脆性断裂,断裂应变小。在一定的应力范围内,蠕变断裂发生韧—脆转变。图 8-17 中曲线的折点就是韧—脆转变点。

② 在韧性蠕变断裂过程中,材料会出现“致白”现象。“致白”的原因是材料内部出现了许多空穴。

③ 在聚苯乙烯和有机玻璃之类脆性材料的蠕变断裂过程中,材料内必定会产生许多应力银

纹。应力水平越高,银纹密度越高。制件在长期使用中出现“致白”或应力银纹是蠕变断裂的征兆。

环境应力开裂

环境应力开裂是指材料在使用中因介质(腐蚀性介质、溶剂或某种气氛)和应力的共同作用而产生许多小裂纹甚至发生断裂的现象。这类断裂模式的特点如下:

① 裂纹始于材料表面,裂纹面与拉伸应力方向垂直。

② 使材料产生环境应力开裂的应力水平比该种材料的断裂强度低得多,甚至在材料不受外力作用的情况下,其内部存在的残余应力也可能使它在一定的环境中发生开裂。

③ 各种材料在一定的环境中,有一个产生环境应力开裂所需的最低应力值,称为临界应力。当材料所受的应力水平低于该临界值时,不发生环境应力开裂。

④ 材料在环境应力开裂中产生的许多小裂纹,大多因邻近裂纹的相互抑制作用不易扩展,只有少数裂纹可能互相贯穿,引起材料断裂。

表征材料抗环境应力开裂的指标是该材料的标准试样在单轴拉伸和接触某种介质的条件下直至断裂所需的时间。

引起高聚物材料发生环境应力开裂的介质包括有机溶剂、水、某些表面活性剂和臭氧等。有机溶剂容易促进塑料(特别是非晶态塑料)的环境应力开裂。例如,有机玻璃在苯、丙酮、乙酸乙酯和石油醚中,聚碳酸酯在四氯化碳中。水和表面活性剂容易引起聚乙烯环境应力开裂。臭氧容易使不饱和碳链高聚物(尤其是不饱和碳链橡胶)发生环境应力开裂。例如,天然橡胶只要在微量臭氧和应变的条件下就能开裂。介质对高聚物的作用是促进高聚物降解或对高聚物产生溶剂化作用,从而降低局部材料的屈服强度或断裂强度,促使材料产生银纹或裂纹。高聚物材料所受的应力水平越高,因环境应力开裂而断裂所需的时间越短。表面上看,环境应力开裂的速率是受应力水平控制的,其实,介质向材料内的扩散速率是更重要的控制因素。应力水平提高时,应力除了对裂纹扩展有直接加速作用之外,更重要的是因为促进了介质向材料内的扩散速率而加快了应力开裂速率。

磨损磨耗

有些高聚物制件是在摩擦条件下使用的,例如橡胶轮胎和塑料传动零件(齿轮、齿条、轴承等)。制件受摩擦时,表面材料以小颗粒的形式断裂下来,叫做磨损磨耗。很难说磨损磨耗的机理纯属材料断裂,因为制件在摩擦中产生的热量能使材料升温,温度过高时,会引起材料的局部熔化、降解和氧化等。不过,制件在摩擦中表面材料以碎屑形式掉落下来,意味着断裂是磨损磨耗的主要机理。

习 题

(带★号为作业题,带※者为讨论题,其他为思考题)

定义下列术语:

工程应力和真应力 起始模量、屈服强度和断裂强度 冷拉 银纹和裂纹 断裂韧性 反增塑。

画出天然橡胶、无规立构聚苯乙烯、聚碳酸酯和全同立构聚丙烯(部分结晶)在室温和中等拉伸速率下的应力-应变曲线示意图。拉伸速率提高时,曲线如何变化?

已知聚甲基丙烯酸甲酯的应力松弛模量 $E(t)$ 曲线如图 8-1 所示,画出图中由 ▲ 指示状态下的应力-应变曲线(其他测试条件同)。

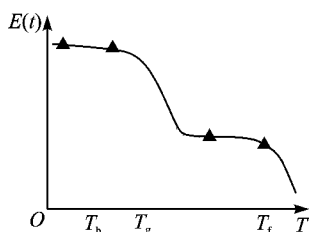


图 8-1 习题 8-1 用图

如何从工程应力-应变曲线求材料的模量、屈服强度和断裂强度?应力-应变曲线与横坐标包围面积的物理意义是什么?

如何在真应力-应变曲线上求屈服点?

非晶态高聚物和部分结晶高聚物分别在什么温度范围内可以进行冷拉?它们的冷拉本质有何差别?

为什么高聚物玻璃比小分子玻璃韧性好?为什么双轴拉伸定向有机玻璃的韧性又比普通有机玻璃的好?

已知 8 种高聚物的 $\sigma_{0.2}$ 如表 8-1 所列。比较它们在各自 $\sigma_{0.2}$ 以下的脆性大小,说明理由。

表 8-1 习题 8-2 用表

高聚物	$\sigma_{0.2}$ (MPa)
聚碳酸酯 (PC)	100
有机玻璃 (PMMA)	50
顺丁橡胶 (BR)	10

试述银纹和裂纹的区别与联系?高聚物材料中出现银纹是否总是有害的?

如何区分材料的脆性断裂与韧性断裂?

有机玻璃脆性断裂时,断面形貌上有哪些特征区域?各特征区的大小与温度和加载速率的关系如何?

断裂过程分哪几个主要阶段?高聚物断裂的微观机理是什么?

为什么高聚物的实际强度比理论强度小得多?

为什么玻璃纤维的强度比块状玻璃的高得多?为什么玻璃纤维或碳纤维的强度随纤

维直径的减小而增大？

摇★员援格里菲思脆性强度理论的两个基本假设是什么？写出该理论得到的材料断裂强度表达式。

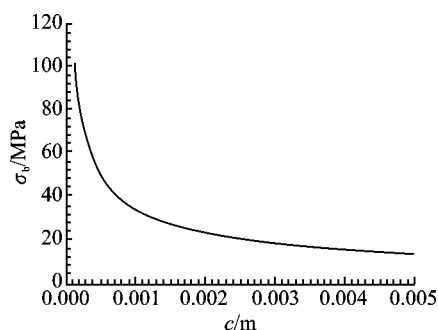
摇★员援测得一种高聚物材料的断裂强度与半裂纹长度之间的关系如图愿-源所示。计算该材料的

摇★员援一种有机玻璃板材在室温下裂纹开始慢速扩展的、开始快速扩展的。已知它某种应用中所受到的最大应力为，试分别计算这种板材不发生慢速断裂和快速断裂所允许的最大裂纹长度。

摇※员援为什么在材料力学性能测试标准中要严格规定试样的形状、尺寸、试验温度、试验速率和试样预处理条件？

摇※员援试述分子量、结晶（要考虑结晶形态、结晶度和球晶大小）、取向及交联等结构因素以及应变速率和温度对高聚物应力-应变行为的影响。

摇※员援如果飞机上的有机玻璃座舱盖在飞行中发生破裂，如何判断它是否属疲劳失效？



图愿-源摇习题员用图

第 8 章 聚合物熔体的流变性

当温度超过非晶态高聚物的流动温度 T_f 或部分结晶高聚物的熔点 T_m 时,高聚物就转变为粘流态,成为熔体。在力学上,从形变角度描述的流动性称为流变性。

高聚物的加工成型大都在粘流态进行,如模压、注塑、挤出、吹塑及熔体纺纤等。在这些成型过程中,高聚物熔体的流变性是合理选择工艺设备和制定工艺条件的基础。

但是,在实际加工成型中,高聚物熔体的流变性十分复杂。例如,大多数高聚物熔体都是非牛顿流体;在复杂流道和模具内的流动常常组合了(剪)切流动、拉伸流动和体积流动;在流动中除了产生不可回复的塑性形变外,同时还含有可回复的弹性形变。这些复杂性又因熔体结构本身的不均匀性(包括分子量或支化度的不均匀性、分散体系内分散颗粒的类型和尺寸的不均匀性等)和所受的温度、形变速率、压力等不均匀性以及可能发生的化学变化(如热氧化降解、力降解和交联等)而变得愈加复杂。因此,高聚物熔体被称为复杂流体。

对复杂流体的研究,无论在理论或实验上都比较困难,目前还处于数据积累阶段。本章仅扼要介绍高聚物熔体的流变特性及其影响因素。

8.1 高聚物熔体的非牛顿性

如第 2 章所述,流体的流动方式有(剪)切流动、拉伸流动和体积流动之分。本节主要涉及切流动。

8.1.1 牛顿流体与非牛顿流体

牛顿流体

理想粘性流体在切流动中,切应力与切变速率的关系服从牛顿定律

$$\sigma_r \propto \dot{\gamma} \quad (8-1)$$

这种流体称为牛顿流体。其切应力 σ_r 与切变速率 $\dot{\gamma}$ 的关系曲线(通常称为流动曲线)是一条通过原点的直线,如图 8-1 所示,直线的斜率就是切粘度。牛顿流体的切粘度是一个材料常数,仅与温度有关,而与切应力或切变速率无关。

牛顿流体在圆管中作层流流动的流速分布呈抛物线形,如图 8-2 所示:

$$u = \frac{\Delta p}{4\eta L} (R^2 - r^2) \quad (8-2)$$

式中 Δp 为圆管两端的压差, L 和 R 分别为圆管长度和半径, r 为距圆管中心径向距离 r 处的流

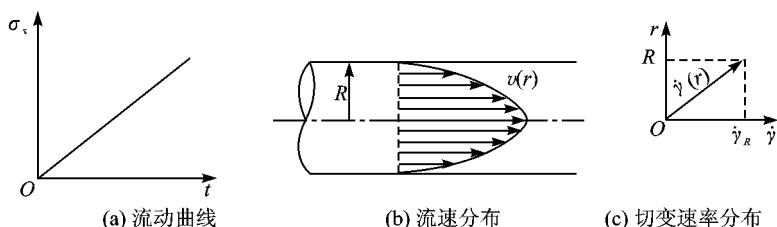


图 9-1 牛顿流体的流动曲线和在圆管中流动时的流速分布和切变速率分布

速。可以看到,圆管中心(即 $r=0$)流速最大,管壁(即 $r=R$)处流速为零。因此,切变速率分布为

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dr} = \frac{\Delta v}{\Delta r} \quad (9-1)$$

即切变速率在圆管中心(即 $r=0$)随 r 线性增加,在管壁处(即 $r=R$)达到最大,如图 9-1(c)所示。 $\dot{\gamma}$ 值为

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta r} \quad (9-2)$$

式(9-1)中的负号仅表明切变速率增加的方向与流速增加的方向相反。

管壁处的切应力 σ_r 为

$$\sigma_r = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{\Delta v}{\Delta r} \quad (9-3)$$

由此可导出单位时间内流过圆管的流体体积——体积流量 Q 为

$$Q = \int_0^R \dot{\gamma} \cdot 2\pi r \, dr = \int_0^R \frac{\Delta v}{\Delta r} \cdot 2\pi r \, dr = \frac{\pi \Delta v}{\Delta r} \int_0^R r \, dr \quad (9-4)$$

比较式(9-4)和式(9-3)可知,体积流量 Q 与管壁处切变速率 $\dot{\gamma}$ 之间的关系为

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^2} \quad (9-5)$$

牛顿流体在圆管中的切流动是否会出现湍流的判据是雷诺数 $Re = \frac{\rho v R}{\eta}$ (其中 ρ 是圆管半径 ρ 和 η 分别是流体的密度和粘度, v 是流体在圆管中的平均流速)。对于光滑管壁和橡胶管壁,只要分别满足 $Re < 2300$ 和 $Re < 1000$ 的条件,就不会出现湍流。

9.2 非牛顿流体

凡流变行为不服从牛顿定律的流体都称为非牛顿流体。非牛顿流体还包括非牛顿纯粘性流体、粘度有时间依赖性的流体和粘弹性流体。

(1) 非牛顿纯粘性流体

典型的非牛顿纯粘性流体有下列三类。

1) 宾汉(塑性)流体

宾汉塑性流体的流动曲线如图 9-2 曲线 1 所示。其特征为:当切应力 σ_r 小于临界值

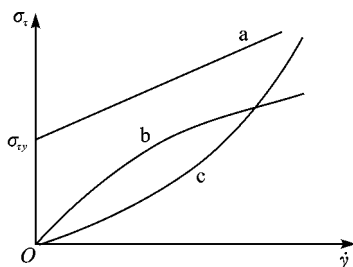
σ_{τ} 时, 根本不流动, 即 $\dot{\gamma}=0$; 当 σ_{τ} 跃 σ_{τ} 时, 流动曲线为直线。其流动方程为

$$\sigma_{\tau} = \sigma_{\tau} + \eta \dot{\gamma} \quad (\text{怨-愿})$$

若定义 σ_{τ} 为表观粘度 η , 则有

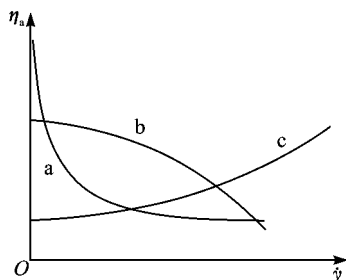
$$\eta = \frac{\sigma_{\tau}}{\dot{\gamma}} \quad (\text{怨-愿})$$

可见, 宾汉塑性流体的 η 随 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小, 当 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 时, $\eta \rightarrow \infty$; 当 $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ 时, $\eta \rightarrow \eta$, 如图怨-猿中曲线葬所示。



葬-宾汉塑性流体, 遭-假塑性流体, 糟-膨胀性流体。

图怨-猿 非牛顿纯粘性流体的流动曲线



葬-宾汉塑性流体, 遭-假塑性流体, 糟-膨胀性流体。

图怨-猿 非牛顿纯粘性流体的
表观粘度与切变速率的关系

圆) 假塑性流体

假塑性流体的流动曲线如图怨-圆中曲线遭所示。尽管曲线无明显的屈服点, 但曲线的切线不通过原点, 而交于纵坐标上某一点, 好像有一个屈服值, 因此称之为假塑性流体。假塑性流体的一般流动方程为

$$\sigma_{\tau} = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{怨-愿})$$

其表观粘度 η 为

$$\eta = \frac{\sigma_{\tau}}{\dot{\gamma}} \quad (\text{怨-愿})$$

即 η 随 $\dot{\gamma}$ 的增加而减小, 简称切力变稀。切力变稀的原因是在切应力作用下流体的某种结构遭到了破坏。

摇摇猿) 膨胀性流体

膨胀性流体的流动曲线如图怨-圆中曲线糟所示。其一般流动方程为

$$\sigma_{\tau} = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{怨-愿})$$

表观粘度 η 为

$$\eta = \frac{\sigma_{\tau}}{\dot{\gamma}} \quad (\text{怨-愿})$$

即 η 随 $\dot{\gamma}$ 的增加而提高, 简称切力增稠。这类流体在切力作用下往往有体积膨胀, 所以也称

为膨胀性流体。切力增稠的原因是流体在切应力作用下形成了某种结构。

上述流动方程中的 n 称为非牛顿指数, 表示非牛顿流体与牛顿流体的偏差程度。当 $n=1$ 时, 回复到牛顿流动方程。 n 偏离 1 越远, 表示非牛顿性越强。

(圆) 粘度有时间依赖性的流体

粘度有时间依赖性的流体主要包括如图 8-9 所示的两类:

① 触变性流体——在恒温 and 恒定切变速率作用下, 切应力随时间递减 (即粘度随时间递减) 的流体。

② 震凝性流体——在恒温 and 恒定切变速率作用下, 切应力随时间递增 (即粘度随时间递增) 的流体。

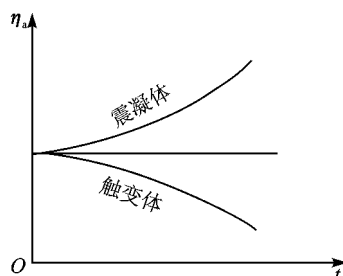


图 8-9 触变性流体与震凝性流体的表观粘度随时间的变化

(猿) 粘弹性流体

在流动中不仅产生不可回复的塑性形变, 而且产生可回复的弹性形变的流体。

8.2 高聚物熔体粘性切流动的特点

高聚物熔体粘性切流动的主要特点如下:

① 切粘度非常高。高聚物熔体的切粘度一般在 $10^2 \sim 10^5$ Pa·s 范围内, 而一些低分子液体的切粘度如表 8-1 所列。

表 8-1 几种低分子液体的切粘度

液体	切粘度 η / Pa·s
水	10^{-3}
橄榄油	10^{-2}
甘油	10^{-1}

② 切粘度强烈依赖于切变速率, 而且除某些高聚物分散体系如胶乳、高聚物熔体-填料体系、油漆-颜料体系属于膨胀性流体外, 绝大多数高聚物熔体都属于假塑性流体。

高聚物熔体在宽的切应力和切变速率范围内的流动曲线一般用双对数坐标画出。牛顿流体的 $\ln \sigma - \ln \dot{\gamma}$ 曲线如图 8-10 所示, 斜率为 1, 截距 (直线与 $\ln \dot{\gamma}=0$ 即 $\dot{\gamma}=1$ 的纵轴的交点) 为 $\ln \eta$ 。

假塑性高聚物熔体的 $\ln \sigma - \ln \dot{\gamma}$ 如图 8-11 所示。该曲线可分三个区域。在 $\dot{\gamma}$ 很低时, 是斜率为 1 的直线, 称为第一牛顿区, 对应的粘度称为零切变速率粘度 η_0 。在 $\dot{\gamma}$ 很高时, 是另一斜率为 1 的直线, 称为第二牛顿区, 对应的粘度称为极限粘度 η_∞ 。 η_∞ 比 η_0 低 1~2 个数量级。

在两区之间的过渡区,为非牛顿区,曲线斜率小于1,表观粘度 η 随 $\dot{\gamma}$ 的增加而下降,曲线上任一点的斜率 $-\frac{d \lg \sigma_r}{d \lg \dot{\gamma}}$ 就是熔体在该切变速率下的非牛顿指数 n 。从曲线上任一点作斜率为1的直线,在 $\lg \dot{\gamma}$ 轴上的截距,就是熔体在该切变速率下的表观粘度。

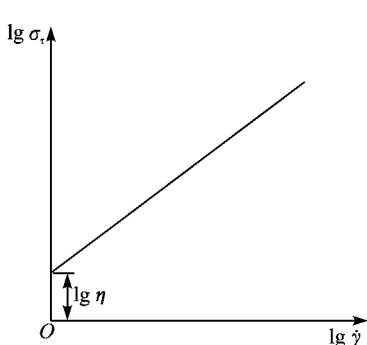


图 9-1 牛顿流体的 $\lg \sigma_r - \lg \dot{\gamma}$ 曲线

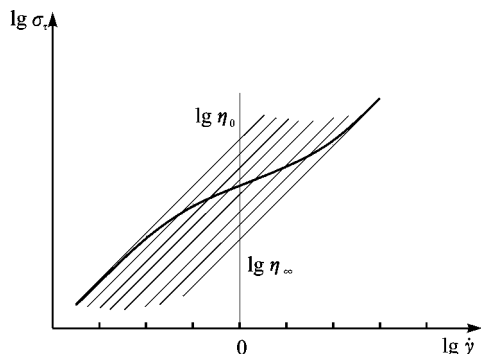


图 9-2 假塑性高聚物熔体的 $\lg \sigma_r - \lg \dot{\gamma}$ 曲线

假塑性高聚物熔体的表观粘度与切变速率的典型关系如图 9-2 所示。

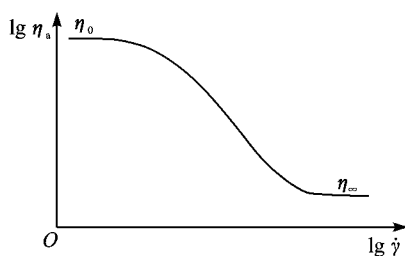


图 9-3 假塑性高聚物熔体的 $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ 关系

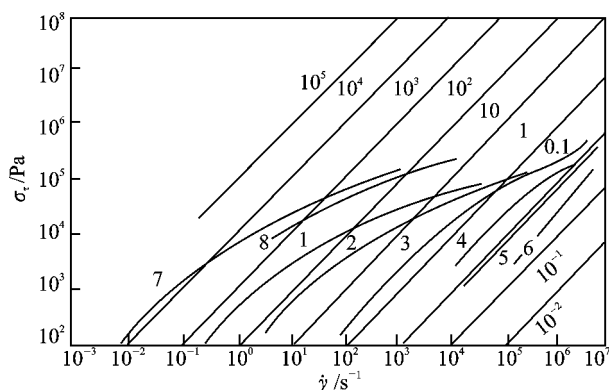
对于高聚物熔体出现切力变稀的原因,一般解释如下:在 $\dot{\gamma}$ 或 σ_r 很小时,流动对高分子线团的影响很小,熔体中高分子链的构象分布基本不变,表现为切粘度不变的牛顿流动。当 $\dot{\gamma}$ 较大时,高分子链沿流动方向伸展取向、高分子链间的缠结解开、分子间的相对迁移变得更加容易,因而表观切粘度随 $\dot{\gamma}$ 或 σ_r 的增加而下降。当 $\dot{\gamma}$ 很大时,高分子链的伸展取向已达到极限状态,不再随 $\dot{\gamma}$ 或 σ_r 变化,所以再

度表现为切粘度不变的牛顿流动。不过,大多数高聚物熔体很难达到第二牛顿区,因为远未达到这个区域的 $\dot{\gamma}$ 值之前,熔体就已出现了不稳定流动。

图 9-4 给出了同系聚二甲硅氧烷(硅油和硅橡胶)、一种聚苯乙烯和一种高密度聚乙烯熔体的流动曲线实例。它们都属切力变稀型。

缠结与解缠结是一对彼此依存的对立统一体。有缠结,才可能在一定的条件下解缠结;没有缠结,也就无所谓解缠结。将柔性链与刚性链聚合物相比,刚性链之间的缠结较少,所以因解缠结而引起的表观粘度的下降也较少。将低分子量与高分子量聚合物相比,低分子量分子链的缠结少,所以因解缠结引起的表观粘度的下降也较少。

高聚物熔体在切力作用下发生的结构破坏,除解缠结以外,还可能有微区结构的细化。以主链刚性很高的高分子液晶为例,尽管分子之间的缠结很少,但它们的表观粘度随 $\dot{\gamma}$ 增加而下降的趋势比非液晶刚性链高聚物的更明显(见图 9-5)。其原因在于,在低 $\dot{\gamma}$ 区,高分子液晶



注:曲线员~远为聚二甲基硅氧烷 猿益(酞, 员~员园园园圆~愿园园猿猿~猿园园源~员源园缘~缘园园远~圆园园);

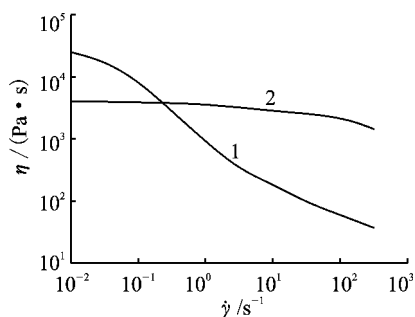
曲线苑为聚苯乙烯 酞_越^愿愿^愿愿^愿, 酞_越^愿愿^愿愿^愿摇曲线愿为高密度聚乙烯, 熔体指数 越^愿愿^愿愿^愿益)。

图 9-15 高聚物熔体流动曲线实例

的运动单元是有序微区(包含数以千计或更多个液晶基元),随 $\dot{\gamma}$ 的提高,微区逐渐被分割变细,直至以分离的一个个分子为运动单元。而非液晶刚性高聚物在相当宽的切变速率范围内粘度变化很小,近似于牛顿流体,只有在很高的切变速率下才表现出非牛顿性。

高聚物熔体切力变稀的行为对加工极为重要。粘度的降低能减少加工中的能耗,也有利于熔体流过狭小的管道。另一方面,在确定工艺参数时,必须考虑熔体在具体加工条件下的表观粘度,而不应简单地以零切变速率下的粘度为依据。

③ 假塑性高聚物熔体在圆管内的流速分布不呈抛物线形,而是接近于柱塞流动(见图 9-15),速度梯度集中在管壁附近,在有些情况下可能有管壁滑移,即 $u_w \neq 0$ 。此外,在流动中还可能分子有分级效应,使低分子量级分在管壁附近多于管轴。



员—高分子液晶 圆—聚碳酸酯(非液晶)。

图 9-15 高分子液晶与非液晶刚性链高聚物流动曲线的比较(图 9-15)

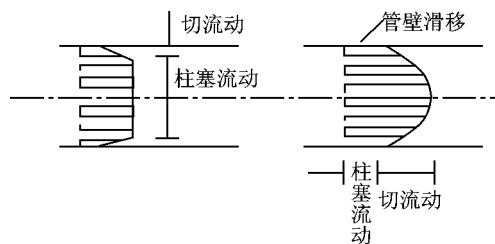


图 9-15 柱塞流动和管壁滑移示意图

3.1 高聚物熔体切粘度

在利用高聚物粘流态进行加工成型时,流动性是最重要的工艺参数之一。不同的加工方法要求不同的流动性。一般地说,注射成型要求流动性大些,挤出成型要求流动性小些,吹塑成型要求流动性介于两者之间。即使是同一种加工方法,所需流动性的大小也随制件的形状和尺寸而异。熔体流动性用粘度表征。因此,了解高聚物熔体粘度的测试方法及其影响因素,是选择加工条件、控制及保证高聚物制件质量的重要基础。

3.1.1 高聚物熔体切粘度的测定方法

高聚物熔体切粘度常用落球粘度计、毛细管挤出流变仪和转动粘度计测定。

3.1.1.1 落球粘度计

落球粘度计(见图 3-1)的测试方法是,将聚合物流体(熔体或溶液)置于一根圆柱形试管内,投入一个金属或玻璃小球,测定小球下降速度,计算流体粘度。

小球在下降中受重力、浮力和粘滞阻力(牛顿阻力)作用,当这三个作用力达到平衡时,小球做匀速运动。设小球的半径和密度分别为 r 和 ρ_s ,被测聚合物熔体的密度和粘度分别为 ρ_f 和 η ,小球在熔体中的运动速度为 v ,则小球的重力 $G = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_s g$,小球所受的浮力 $F_b = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_f g$,小球所受的牛顿阻力 $F_d = 6\pi \eta r v$ 。其中, g 为重力加速度。小球在熔体中做匀速运动时,有

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_s - \rho_f) g = 6\pi \eta r v \quad (3-1)$$

所以

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{(\rho_s - \rho_f) g r^2}{v} \quad (3-2)$$

更精确地考虑圆管壁对小球运动的影响后,有

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{(\rho_s - \rho_f) g r^2}{v} \left[1 + \frac{2.10 r}{D} + \frac{0.0523 r^2}{D^2} \right] \quad (3-3)$$

式中, d 和 D 分别是小球和圆管的直径。

由于小球的下降速度一般非常慢,被测熔体受到的切变速率非常低,所以该方法专门用来测定零切变速率下的牛顿粘度 η_0 。



图 3-1 落球粘度计示意图

毛细管挤出流变仪

毛细管挤出流变仪的核心部件如图 9-1 所示。加热炉内有一个料筒,料筒下端有一根长度和半径分别为 L 和 R 的钢质毛细管。将高聚物粉料或粒料置于料筒内,加热到粘流态。由力学试验机通过活塞将载荷 ΔF 传递到熔体上,把熔体从毛细管中挤出。如果熔体的流动没有涡流,熔体在管壁没有滑移,则按牛顿流体处理时,毛细管壁所受的切应力为

$$\sigma_r = \frac{\Delta F}{\pi R L} \quad (9-1)$$

管壁熔体的切变速率为

$$\dot{\gamma}_r = \frac{4V}{\pi R^3} \quad (9-2)$$

可见只要测定熔体在 ΔF 作用下的体积流量 Q , 就可计算出 σ_r 和 $\dot{\gamma}_r$ 。改变载荷, 可获得宽的切变速率范围内的 $\sigma_r - \dot{\gamma}_r$ 曲线, 进而可计算出不同切变速率下的表观粘度 η_a 和非牛顿指数 n 。

但是, 上述计算公式都基于牛顿流动, 因此处理非牛顿流体时必须作非牛顿改正。改正公式如下:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{4V}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (9-3)$$

$$\eta_a = \frac{\sigma_r}{\dot{\gamma}_r} \quad (9-4)$$

除了非牛顿改正外, 对切应力值还应进行入口校正。因为熔体从料筒挤入毛细管时, 流速和流线都发生了变化, 这个事实叫做末端效应, 等效于毛细管增加了一定的长度 ΔL , 这个长度叫做入口校正。实际 σ_r 应按式计算:

$$\sigma_r = \frac{\Delta F}{\pi R L} \left(\frac{L}{L + \Delta L} \right) \quad (9-5)$$

ΔL 可以用不同长径比 (L/R) 的毛细管进行挤出实验, 外推到 ΔF 为零时得到。但实验证明, 当毛细管的长径比大于 10 时, 可忽略入口校正。

毛细管挤出流变仪是一种测定高聚物熔体粘度的常用方法。这首先是因为大部分高聚物的成型 (如注塑、挤出和吹塑等) 都包括一个其熔体在压力作用下的挤出过程。用毛细管挤出流变仪可得到接近于加工条件 (σ_r 为 $10^5 \sim 10^7$ Pa) 的粘度。此外, 用毛细管挤出流变仪不仅可测定高聚物熔体的流动曲线, 还可以研究熔体的弹性表现和不稳定流动现象, 且试验中操作也很方便。

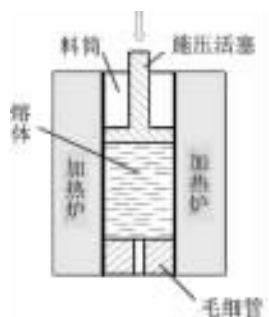


图 9-1 毛细管挤出流变仪核心部件

在工业上还采用一种核心结构与毛细管挤出流变仪相同, 但试验中用砝码加载的熔体指

旋转粘度计

(员) 同轴圆筒转动粘度计

$$\text{觸越} \frac{\text{圓}}{\text{則}} \cdot \frac{\text{礪}^{\text{圓}} \cdot \text{礪}^{\text{圓}}}{\text{礪}^{\text{圓}} \text{原礪}^{\text{圓}}} \text{越粵} \cdot \frac{\omega}{\text{則}} \quad (\text{怨-圓})$$

图 9-1-15 同轴圆筒转动粘度计示意图

$$\eta_{\text{葬}} \frac{\text{越}}{\text{源}} \frac{\text{酝}}{\text{蕴}} \left(\frac{\text{员}}{\text{砸}} \frac{\text{员}}{\text{砸}} \right) \frac{\text{越}}{\text{员}} \frac{\text{酝}}{\text{圆}} \frac{\text{酝}}{\text{蕴}} \quad (\text{怨} \text{ 圆原})$$

(圆) 圆锥-圆板转动粘度计

A schematic diagram of a beam with a central crack. A vertical dashed line represents the crack. A horizontal beam is shown with a crack at its center. A bending moment M is applied at the top of the beam, indicated by a curved arrow. The angle θ is shown between the horizontal beam and the upper crack surface.

熔体在扭矩 τ 的作用下, 平板以角速度 Ω 匀速旋转。当锥-板夹角 θ 小于 1° 时, 熔体中的切变速率几乎处处相等:

$$\dot{\gamma} \approx \frac{\Omega}{\theta} \quad (9-10)$$

切应力可从施加的扭矩 τ 计算

$$\sigma_r \approx \frac{\tau}{\pi R^2} \quad (9-11)$$

所以, 熔体的表观粘度 η_a 为

$$\eta_a \approx \frac{\sigma_r}{\dot{\gamma}} \approx \frac{\tau}{\pi R^2 \Omega \theta} \approx \frac{\tau}{\Omega} \quad (9-12)$$

式中 $\frac{\tau}{\Omega}$ 为仪器常数。

与同轴圆筒转动粘度计相比, 锥-板粘度计的试样用量少, 装填容易, 还可测定法向应力。但锥-板粘度计也只限于较低的切变速率, 因为切变速率较高时, 熔体中有产生次级流动的趋势, 且因离心力较大熔体还有溢出间隙的倾向。此外, 锥-板的间距应比较精确, 所以使用这种粘度计要求更高的实验技巧。

上述各种粘度测定法适用的切变速率和粘度范围概括在表 9-1 中。

表 9-1 聚合物熔体粘度测定仪及其适用范围

仪器		切变速率范围 s^{-1}	粘度范围 $Pa \cdot s$
落球粘度计		$10^{-2} \sim 10^0$	$10^{-1} \sim 10^1$
毛细管粘度计		$10^{-1} \sim 10^2$	$10^{-2} \sim 10^2$
转动粘度计	同轴圆筒型	$10^{-1} \sim 10^3$	$10^{-1} \sim 10^3$
	锥-板型	$10^{-1} \sim 10^3$	$10^{-1} \sim 10^3$
	平行板型	$10^{-1} \sim 10^3$	$10^{-1} \sim 10^3$

9.2 影响聚合物熔体切粘度的因素

对于假塑性高聚物熔体, 切应力和切变速率是影响它们表观粘度最重要的因素, 影响程度又与分子结构和熔体结构等因素有关。此外, 温度和液压等外因对熔体粘度也有很大影响。

9.2.1 结构因素的影响

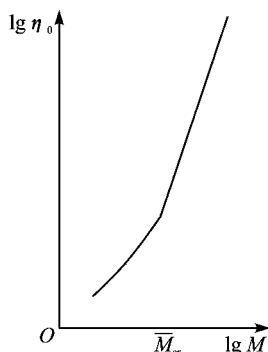
(1) 分子量

高聚物熔体的流动是高分子整链重心相对迁移的结果, 粘度反映的是整链重心相对迁移所须克服的内摩擦力大小。分子量越大, 内摩擦力越大, 熔体粘度就越高。

线形高聚物零切变速率下的粘度 η_0 与重均分子量 $\bar{M}_w$ 之间存在如图 9-15 所示的普适经验关系：

当 $\bar{M}_w$ 约 $\bar{M}_c$ 时 η_0 随 $\bar{M}_w$ 而变 (指数略依赖于聚合物的化学结构)； (9-15)

当 $\bar{M}_w$ 跃 $\bar{M}_c$ 时 η_0 随 $\bar{M}_w$ 而变。



其中 $\bar{M}_c$ 和 $\bar{M}_w$ 分别为小分子量和大分子量聚合物的系数 $\bar{M}_c$ 称为临界重均分子量, 对应于高分子链之间开始出现缠结的最小分子量, 也是高聚物固体模量-温度曲线上出现高弹平台所需的最小分子量。但从熔体粘度法得到的 $\bar{M}_c$ 值, 不同于从应力松弛模量-时间曲线上高弹平台区的切变模量 即按下式计算得到的缠结点间分子量 $\bar{M}_c$ ：

$$\bar{M}_c = \frac{RT}{\Delta G} \quad (9-16)$$

图 9-15 聚合物熔体的零切变速率粘度与分子量的关系 $\bar{M}_c$ 为 $\bar{M}_w$ 的 0.5 倍。对大多数聚合物来说, $\bar{M}_c$ 包含数百个主链原子数 (见 9-16 表)。

表 9-16 一些聚合物的 $\bar{M}_c$ 和 $\bar{M}_w$

聚合物	$\bar{M}_c$	$\bar{M}_w$	聚合物	$\bar{M}_c$	$\bar{M}_w$
聚乙烯	10000	10000	聚二甲基硅氧烷	10000	10000
聚丙烯	10000	10000	聚丁二烯	10000	10000
聚苯乙烯	10000	10000	聚异戊二烯	10000	10000
聚氯乙烯	10000	10000	聚对苯二甲酸乙二醇酯	10000	10000
聚甲基丙烯酸甲酯	10000	10000	聚己内酰胺	10000	10000
聚醋酸乙烯酯	10000	10000	聚碳酸酯	10000	10000

对于同系聚合物, 当切变速率提高时, $\bar{M}_w$ 约 $\bar{M}_c$ 的聚合物呈现表观粘度恒定的牛顿流动行为, 而 $\bar{M}_w$ 跃 $\bar{M}_c$ 的高聚物呈现切力变稀的非牛顿性。分子量越大, 开始表现出非牛顿性的切变速率越低, 表观粘度对切变速率越敏感, 如图 9-16 和图 9-17 所示。因为分子量越大, 分子链之间缠结越多, 在切应力作用下因解缠结而引起的粘度下降越明显。但须注意, 开始出现非牛顿性的切应力与分子量无关 (见图 9-18)。

从成型加工的角度考虑, 减小分子量可以降低粘度, 改善加工性能, 但又会影响制件的力学强度和橡胶的弹性。所以, 在三大合成材料的生产中要恰当地调节分子量的大小。一般而言, 合成橡胶的分子量控制在数十万左右, 合成纤维的分子量要小得多 (例如尼龙 6 的分子量为 10000~100000, 聚对苯二甲酸乙二醇酯的分子量约为 100000), 否则, 熔体粘度太高, 难以通过 0.5~1mm 的喷丝孔。塑料的分子量通常控制在橡胶与纤维的之间。但是不同的加工方法对分子量的要求也不同。通常, 注射成型用料的分子量较小, 挤出成型用料的分

分子量较大,吹塑成型用料的分子量介于两者之间。

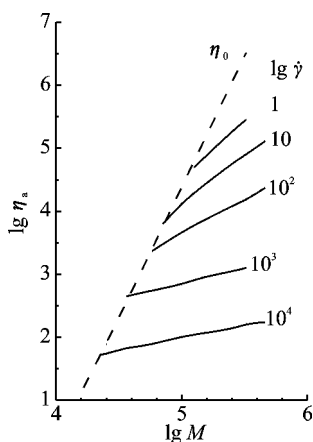


图 9-15 切变速率对高聚物表观粘度-分子量关系的影响

(圆) 分子量分布

聚合物的平均分子量相同时, 分子量分布宽的出现非牛顿性的切变速率比分子量分布窄的低。如图 9-15 所示, 当 $\dot{\gamma}$ 较低时, 分子量分布宽的熔体的粘度较高, 因为平均分子量相同而分布宽的聚合物中必然有较多的特长分子, 特长分子对 $\eta_{\text{圆}}$ 的贡献大。当 $\dot{\gamma}$ 增大时, 分布宽的高聚物熔体首先出现表观粘度下降。因此, 分子量分布宽的高聚物在较高切变速率加工中会有较好的流动性。

鉴于分子量分布的宽窄对熔体粘度的切变速率依赖性影响很大, 所以通常在极低切变速率下测定的熔体指数 $\eta_{\text{圆}}$ 未必能反映熔体在注塑成型中的流动性。例如, 测得甲、乙、丙三个高密度聚乙烯试样的 $\eta_{\text{圆}}$ 如表 9-9 所列, 由此可能会估计试样丙的流动性最好, 试样甲的最差。但是, 当用注塑成型中充满特定模腔所需的最低压力来衡量流动性时, 却发现竟然是试样甲的最好, 试样丙的最差。分子量分布测定结果(见表 9-9 右栏)揭示了导致上述结果的根本原因: 试样甲的分子量分布非常宽, 其切力变稀的非牛顿性远远超过分子量分布最窄的试样丙。

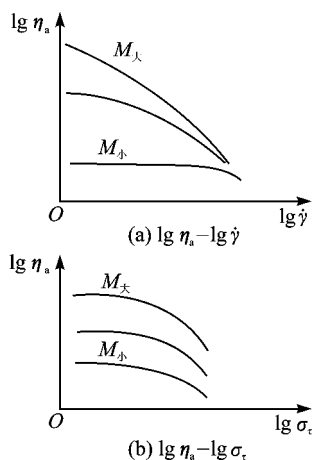


图 9-16 同系聚合物表观粘度随切变速率和切应力的变化

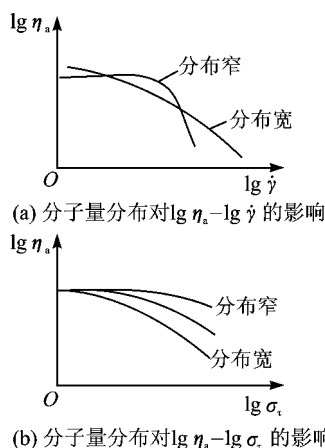


图 9-17 分子量分布对高聚物熔体表观粘度的切变速率和切应力依赖性的影响

表 9-1 高密度聚乙烯的流动性与分子量分布宽度

试样	配	注塑成型中充满特定模腔所需最低压力	分子量多分散指数 α (越远越好)
甲	圆	最低	远
乙	圆	介于甲、丙之间	苑
丙	员	最高	圆

若要利用熔体指数仪初步判断高聚物熔体的非牛顿性,一个简易可行的办法是除了用标准砝码(圆)测定配以外,还用更重的砝码,例如圆测定配。如果配~配~圆,则说明这种熔体基本上是牛顿流体;如果配~配>圆,则说明这种熔体切力变稀的非牛顿性很强。

虽然分子量分布较宽有利于熔体加工成型,但也会影响制件的力学性能。

塑料的平均分子量一般都不太高,流动性比较容易满足加工要求。分子量分布过宽意味着其中存在较多的小分子量级分。那些分子量小于临界分子量的级分将明显降低塑料的强度。以聚碳酸酯为例,小分子量级分和单体杂质含量较多时,应力开裂较严重。如果在聚合后,先用丙酮把小分子量部分和单体杂质抽提出来,就会减轻制件的应力开裂程度。目前,防止塑料制件开裂的一个重要途径就是减少小分子量级分,提高分子量。

与塑料不同,橡胶的分子量一般都很大,分子量分布宽一些有利于增加其流动性,有利于它们与各种配合剂混合和成型,而对制件的物理、力学性能影响较小。尤其是因为橡胶一般都要硫化。硫化后,制件的性能与硫化前起始分子量分布的依赖关系就不那么明显了。

(猿) 支链化

当分子量相同时,短支链的存在会削弱高分子链之间的相互作用,并缩小其流体力学体积,因此支化高聚物的熔体粘度低于线形高聚物的相应值。表 9-2 缘列出了聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯-员的分子量和配可以看到,尽管聚丙烯与聚丁烯-员的分子量比聚乙烯的大得多,但它们的流动性反而比聚乙烯的好(配高)。比较聚丙烯与聚丁烯-员,可进一步看到,短支链越长,对熔体的降粘作用越强。

表 9-2 缘线形链与支化链的分子量与熔体指数

参指数	聚乙烯 —悦—悦—	聚丙烯 悦 —悦—悦—	聚丁烯-员 悦—悦— —悦—悦—
分子量	源圆	愿圆	猿圆
熔体指数 配	员	员	源

鉴于短支链支化高分子能降低熔体粘度,在橡胶工业中,有时为改进胶料的加工性,特意掺入一定量支化或有一定交联度的再生胶(硫化橡胶在力化学作用下的产物)。

长支链对熔体粘度的影响尚待深入研究。许多实验表明,当支链很长以至支链本身就能产生缠结时,长支链高聚物在低切变速率下的粘度高于分子量相同的线形高聚物的粘度。在这种情况下,要提高高聚物的流动性,应设法降低支化度。以乳液聚合双烯烃为例,聚合温度越高,则产物的支化度就越大;为降低支化度,应采用低温聚合。可是,另有一些高聚物,即使其支链长到足以产生缠结,在低切变速率下的粘度仍比分子量相同的线形高聚物低,原因不详。

(源) 其他分子结构因素

对分子量相近的不同高聚物来说,柔性链的粘度要比刚性链的低。例如,橡胶的粘度通常都较低,易于加工。特别是硅橡胶,分子链很柔软,流动性极好。相反,刚性大的高聚物,如聚碳酸酯、聚砷和聚苯醚等,粘度都很高,为了获得合适的流动性,通常需要较高的加工温度或添加加工助剂。

极性基团、氢键和离子键等都能增加分子链之间的相互作用,所以具有这些结构特征的高聚物,如聚氯乙烯、聚丙烯腈和聚丙烯酸等都具有较高的熔体粘度。

(缘) 熔体结构

高聚物熔体应该是微观均一的,但在温度较低时并非如此。突出的一个实例是乳液聚合的聚氯乙烯,在 150°C ~ 180°C 挤出时,流动性都很好,粘度比相同分子量的悬浮聚合聚氯乙烯低好几倍。断面的电镜观察揭示,乳液聚合聚氯乙烯挤出物中仍有颗粒结构(有人称之为石榴结构),说明在该温度范围内,熔体的流动不是完全的切流动,而包含有明显的颗粒流动。虽然颗粒流动使熔体表现出良好的流动性,但颗粒之间薄弱的结合力又是 180°C 挤出物发脆的原因。在 180°C 以上,熔体中的颗粒结构完全消失,流动性变得与悬浮聚合聚氯乙烯无甚差别。乳液聚合聚苯乙烯也有类似情况。

在全同立构聚丙烯的挤出成型中曾观察到,当切变速率达到一定值时,熔体粘度会突然增加一个数量级,甚至可能使流动突然停止,即使降低切变速率也回复不到流动态,除非加热至 200°C 以上。研究表明, 200°C 以下的聚丙烯熔体中仍存在单轴取向的螺旋构象,在切应力作用下由于结晶而使粘度剧增。

此外还曾观察到,高密度聚乙烯在 150°C 高液压下(150°C 挤出)挤出时,当切应力增加到一定值,熔体粘度会突然下降一个数量级。该现象是否与高压下熔体结构发生了变化有关,目前尚不清楚。

(远) 共混

共混是改善高聚物加工流动性经常采取的有效措施之一。例如,聚苯醚粘度很高,但加入少量聚苯乙烯后就能顺利加工。目前,商品聚苯醚实际上大多是聚苯醚-聚苯乙烯共混体系。又如挤出硬聚氯乙烯管时,若共混少量丙烯酸树脂,就能提高挤出速率,且改进管子表面光泽。

但是,要预估高聚物-高聚物非均相共混体系的熔体粘度很困难,因为在这种熔体中,一相将在另一相中形成液滴,然而究竟哪一相成为液滴,取决于许多因素,如两相的体积比、粘度比和弹性比等,而且分散相的尺寸还强烈地依赖于混合设备的类型。

作为初步估计,如果已知两个组元高聚物在加工条件下的熔体粘度分别为 $\eta_{\text{共}}$ 和 $\eta_{\text{混}}$,在共混体系中的体积分数分别为 $\varphi_{\text{共}}$ 和 $\varphi_{\text{混}}$,则共混物熔体的粘度 η 可用混合对数法估算:

$$\lg \eta = \varphi_{\text{共}} \lg \eta_{\text{共}} + \varphi_{\text{混}} \lg \eta_{\text{混}} \quad (9-10)$$

实际上,偏离该式所示的线性加和关系的情况很多。

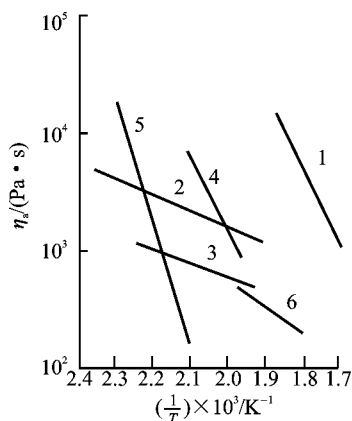
9.2 作用条件的影响

(1) 温度

高聚物的 ΔG^* 区间不大,实际用于熔体加工的温度区间更小。在这有限的温度范围内,熔体切粘度随温度的变化一般可用 Arrhenius 方程描述

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (9-11)$$

式中 η_0 是常数, ΔG^* 是流动活化能,它表征熔体粘度的温度依赖性。 ΔG^* 越高,熔体粘度对温度的变化越敏感。 ΔG^* 与分子链刚性有关,与分子量无关。分子链刚性越大,则链段越长, ΔG^* 越高(参考表 9-1)。图 9-1 给出了几种高聚物的粘度随温度变化的曲线,可以看到,聚碳酸酯、醋酸纤维等刚性链高聚物的粘度对温度变化非常敏感,而温度对聚乙烯、聚甲醛等柔性链高聚物粘度的影响较小。



1—聚碳酸酯(源配); 2—聚乙烯(猿配); 3—聚甲醛;
4—聚甲基丙烯酸甲酯(缘配); 5—醋酸纤维;
6—尼龙(员配)。

图 9-1 几种高聚物熔体表现粘度与温度的关系

ΔG^* 有一定的切变速率依赖性:切变速率提高, ΔG^* 下降。以聚丙烯为例,提高 10 倍, ΔG^* 降低约 10%。所以,高聚物熔体粘度的温度敏感性在高切变速率下不如在低切变速率下。作为表征熔体粘度温度敏感性的一个实用方法,是在给定切变速率下,测定相差 10% 的两个温度下的切粘度之比。

当温度接近和低于流动温度时,高聚物的粘度与温度的关系不再服从式(9-11),因为 ΔG^* 不再是常数,而是随温度的下降而增加。

自由体积理论认为,分子整链的分段移动取决于两个条件:①链段具有向空穴跃迁的能量;②体系内有足够的空穴(自由体积)。温度较高时,高聚物的自由体积较大,第二个条件能满足,因此链段的跃迁仅取决于它的能量,这类似于一般的活化过程,所以符合 Arrhenius 方程

方程。但当温度较低时,自由体积减小,第二个条件不能充分满足,链段跃迁不再是一般的活化过程,而与自由体积有关。

根据自由体积理论推导出高聚物粘度与温度的关系式为

$$\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{A}{B} \exp \left(\frac{U^*}{RT} \right) \exp \left(\frac{C}{f(T - T_0)} \right) \quad (怨-猿)$$

这就是著名的 幸蕴云方程。式中 T 为任意温度, T_0 为参考温度, A 为平移因子, U^* 和 C 为常数。大量实验结果证明,对于多数非晶态高聚物,若选用 T_0 为参考温度,则在 T_0 至 $(T_0 + 100)$ 范围内有 $\frac{A}{B} \exp \left(\frac{U^*}{RT} \right) \exp \left(\frac{C}{f(T - T_0)} \right)$ 可具体化为

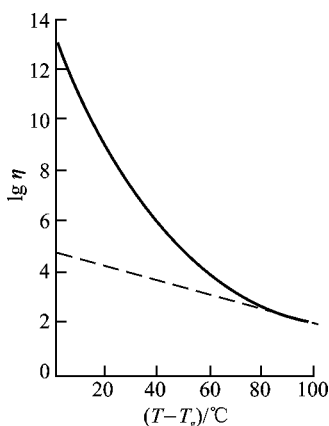
$$\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{A}{B} \exp \left(\frac{U^*}{RT} \right) \exp \left(\frac{C}{f(T - T_0)} \right) \quad (怨-猿)$$

式(怨-猿)是半经验方程。对大多数非晶态高聚物 $\eta(T)$ 随 T 变化较大,因此,若已知一种高聚物的 T_0 就能利用 幸蕴云方程计算它在 T_0 至 $(T_0 + 100)$ 范围内的粘度。

比较 幸蕴云方程和 幸蕴云方程,如图 怨-圆所示,在温度高于 $T_0 + 100$ 时,两者相符。

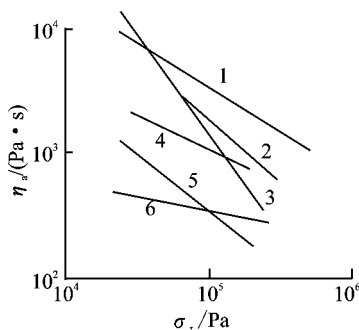
(圆) 切变速率和切应力的影响

关于切变速率和切应力对高聚物熔体粘度的影响在前面已作了详细讨论。这里要再一次强调的是,分子链越柔软,分子间缠结越多,因此在切变速率与切应力作用下,通过解缠结引起表观粘度的下降越明显。图 怨-圆给出了几种高聚物熔体表观粘度与切应力的关系。由图可见,聚乙烯、聚甲醛等柔性链高聚物的熔体粘度随切应力的变化较大,而聚碳酸酯之类刚性链高聚物的熔体粘度对切应力相对较不敏感(注:图中结果还受其他因素如分子量和分子量分布的影响)。



注:实线遵循 幸蕴云方程,虚线遵循 幸蕴云方程。

图 怨-圆 高聚物粘度与温度的依赖关系



员-聚碳酸酯(圆园益) 圆-聚乙烯(圆园益);

猿-聚甲醛(圆园益) 源-聚甲基丙烯酸甲酯(圆园益);

缘-醋酸纤维(员园益);远-尼龙(圆园益)。

图 怨-圆 几种高聚物熔体的表观粘度与切应力的关系

在高聚物的成型加工中,工艺条件的选择应综合考虑温度和切应力或切变速率对熔体粘度的影响。例如,注塑成型聚乙烯、聚丙烯及聚甲醛之类的制件时,若要改善流动性,则提高注射压力或注射速率的效果比提高温度好。相反,成型加工聚碳酸酯和聚砜之类的制件时,提高温度的降粘效果更显著。

对于高聚物液晶,则不论温度、切变速率或切应力,对它们的流动性影响都非常大。

(猿) 液摇压

液压(流体静压力)增大,液体内的自由体积缩小,分子间的作用能增大,因而粘度增大。简言之,液压升高对粘度的影响相当于温度降低。与低分子液体相比,高聚物熔体中分子链的堆砌密度较低,自由体积分数较大,所以液压对高聚物熔体粘度的影响更大。大多数高聚物的原 Δ 裁 η 表约为猿伊 10^{-4} ~怨伊 10^{-4} 益 η 葬,与分子量无关。

高聚物熔体粘度对液压的敏感性也可用粘度-液压系数 η 运表征。 η 运定义为

$$\eta_{\text{运}} = \frac{\eta}{\eta_0} \cdot \frac{\eta_0}{\eta} \quad (\text{怨-猿})$$

式中 η 为液压。 η 运-远列出了一些高聚物的 η 运值。一般说来,带有体积较大的侧芳基(如苯基)或分子量较大、密度较低的高聚物, η 运值较大。

表 怨-远 几种高聚物的粘度-压力系数(η 运)

高聚物	栽 η	栽 η	运 η 运 η 葬
低密度聚乙烯	源 η	源 η	员 η
高密度聚乙烯	源 η	员 η	园 η
聚丙烯	源 η	源 η	员 η
聚苯乙烯	源 η	员 η	猿 η
聚甲基丙烯酸甲酯	缘 η	园 η	园 η
聚碳酸酯	缘 η	园 η	园 η
聚二甲基硅氧烷	猿 η	源 η	园 η

在挤出、注塑成型时,液压升高对高聚物熔体的增粘作用,往往会被熔体的剪切生热和切变速率的降粘作用部分抵消,故而不易觉察。但当所施液压很高时,液压的增粘作用会超过其他因素的降粘作用。

怨-猿 高聚物熔体的弹性表现

高聚物熔体是一种高弹性液体。在切应力作用下不仅表现出粘性流动,产生不可回复的形变,而且还表现出弹性,产生可回复的形变。其根本原因在于,高聚物熔体流动时,分子链重心的迁移是通过链段的分段移动实现的,即在分子链重心迁移的同时,必然牵涉到链段运动引起的分子链构象变化——分子链沿流动方向伸展,即高弹形变。只有在除去应力后,高分子链

回复到无应力状态的构象时,残留下来的才是真正的不可回复的粘性流动形变。

在以熔体加工成型高聚物制件的过程中,如果在流动中产生的高弹形变,在凝固时得不到回复而残留在产品中,就会产生残余应力,影响制件的尺寸稳定性和老化性能,但在有些情况下,弹性也有有利作用。因此,如何消除或控制熔体加工中的高弹形变,对保证制件质量具有重要意义。

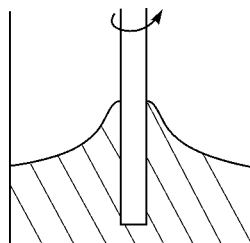
高聚物熔体的弹性表现很多,如法向应力效应、挤出胀大及不稳定流动等。

怨猿 法向应力效应

法向应力效应的表现之一是韦森堡效应(宰葬葬葬葬葬葬葬葬葬葬),即转轴在高聚物熔体中快速旋转时,熔体包轴上爬,如图怨-圆所示,俗称爬杆效应。而转轴在纯粘性牛顿流体中快速旋转时,通常只会因离心力作用使靠轴液面下降,靠器壁液面上升。法向应力效应也很容易在高聚物熔体的锥-板转动实验中观察到:当锥与板相对快速旋转时,两者会沿垂直方向互相分离。

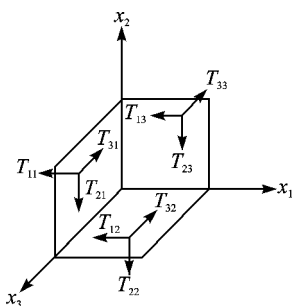
力学分析表明,上述效应源于法向应力差。为此,有必要首先了解什么是法向应力以及为什么高聚物流动中会产生法向应力差。

摇摇设液体流场中,葬为流动方向,葬为速度梯度方向,葬为与它们垂直的方向。液体流动时,一个体积单元液体上所受到的应力有怨个分量(见图怨-圆)。其中分别垂直作用于各面积元的猿个分量为法向应力,其他平行于各面积元的远个分量为切应力。



图怨-圆 韦森堡效应

如果流体中有一个气泡,则它必然受到流体静压力葬的作用。流体静压力葬应该与气泡内部的气体压力相平衡,否则气泡就会膨胀或收缩,直到流体静压力与气泡内的气体压力互相平衡为止。由于流体静压力总是各向同性的,所以这个气泡受到的法向应力就是葬。越葬,越葬,越葬,越葬。这里的负号来自对方向的规定:流体静压力为垣葬与之平衡的气泡内气体向外作用的压力为原葬。



图怨-圆 液体流动中一个体积元上所受到的应力

设想流体中有一个高分子线团。假设流体不流动时,这个线团呈对称球状。流动时,即在流场中,这个线团将在葬方向上被拉长,在葬方向上收缩,变成椭球状。于是,这个线团就等效地受到了一个因存在流场而带来的额外应力,它叠加在流体静压力葬上,一起作用于该高分子线团上,使之变形。这样,线团上所受总应

力的法向分量为

$$\text{葬, 越原葬垣}\sigma_{\text{葬}}, \text{葬, 越原葬垣}\sigma_{\text{葬}}, \text{葬, 越原葬垣}\sigma_{\text{葬}}$$

(怨-猿)

式中 σ_{11} 、 σ_{22} 和 σ_{33} 是这种高分子流体在切流场中产生的附加弹性法向应力分量。

法向应力差的定义如下：

第一法向应力差 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ (N/m²)

第二法向应力差 $\sigma_{11} - \sigma_{33}$ (N/m²)

第三法向应力差 $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ (N/m²)

这三个法向应力差中只有两个是独立的, 因为 $\sigma_{11} - \sigma_{33} = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) + (\sigma_{22} - \sigma_{33})$, 所以只须研究 $\sigma_{11} - \sigma_{22}$ 和 $\sigma_{22} - \sigma_{33}$ 。

第一法向应力差都是正值(即 $\sigma_{11} > \sigma_{22}$)。第二法向应力差一般为负值(即 $\sigma_{11} > \sigma_{33}$)。因为, 在流动方向(1)上, 高分子线团被拉长, 有 σ_{11} 作用; 在速度梯度方向(2)上, 高分子线团收缩, 有 σ_{22} 作用; 而在(3)方向上, 高分子线团几乎没受到什么应力, 即 $\sigma_{33} \approx 0$ 。此外, 还有 σ_{12} 、 σ_{13} 、 σ_{23} 。

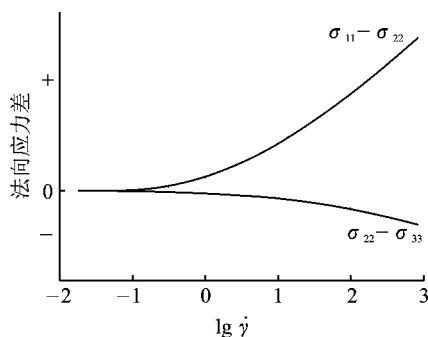


图 8-1 第一、第二法向应力差随切变速率的变化

法向应力差还随切变速率而变, 如图 8-1 所示, 随切变速率增大, 第一法向应力增大, 第二法向应力减小。

在切流动中, 切粘度反映熔体的粘性, 法向应力差反映熔体的弹性。正是由于高聚物熔体带有弹性, 转轴旋转时, 在 1 方向上, 高分子链沿流动方向发生弹性伸展的同时, 必然存在回缩应力, 所以熔体紧紧抱轴上爬。

法向应力在加工成型中有时也能起有利作用, 例如, 在导线的塑料涂层工艺中, 法向应力有助于得到厚度均匀的光滑涂层, 第二法向应力差还能使导线保持在中心的位置上。

8.2 应力过冲和可回复切变

如果在零时刻对高聚物熔体施加一个恒定的切变速率, 熔体便开始以这个切变速率流动。测定流动开始以后切应力 σ_t 随时间的变化, 结果如图 8-2 所示。由图可见 σ_t 往往会首先经历一个极大值, 然后再逐渐恢复到稳态值。这种应力超越稳态值形成一个极大, 然后又回落的现象称为应力过冲现象。 $\dot{\gamma}$ 越大, 应力过冲越严重; 当 $\dot{\gamma}$ 很低时, 过冲现象消失。如果同时测定法向应力差随时间的变化, 则可发现, 法向应力差的过冲趋势与应力过冲趋势一致。这说明应力过冲现象起因于熔体弹性。

熔体在切应力或切变速率作用下产生的粘性形变和弹性形变, 可通过实验测得。例如, 在同轴圆筒的内圆筒上施加一定的力矩, 使之以一定的

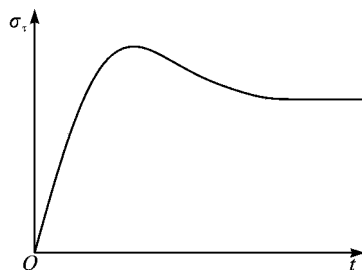


图 8-2 高聚物熔体在恒定切变速率下的切应力过冲现象

速率相对于外圆筒转过一定角度 θ (作为形变的量度), 维持该角度一定的时间, 然后撤去力矩, 可以观察到内圆筒将回转一定的角度。记录该实验过程中内圆筒转角 θ 的变化, 可得到如图 怨- 圆远所示的曲线。从最终的残余形变量可定量地区分出所施总形变中可回复弹性形变的比例。

改变熔体温度和试验参数, 弹性形变比例的变化有如下规律:

① 提高熔体温度, 弹性形变比例减小。以聚丙烯熔体为例, 弹性形变比例随熔体温度的变化如表 怨- 苑所列。

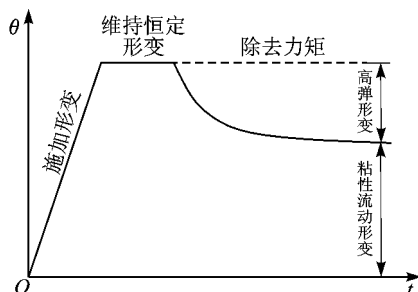


图 怨- 圆远同轴圆筒间隙内高聚物熔体的形变史及
弹性形变与粘性流动形变的相对比例

表 怨- 苑聚丙烯塑料加工中熔体温度
与弹性形变的比例

熔体温度 $^{\circ}\text{C}$	弹性形变比例 $\%$
160	50
180	35
200	15

② 提高外加形变速率 (图 怨- 圆远中起始直线斜率增加), 弹性形变比例增大。

③ 延长维持恒定形变时间, 弹性形变比例减小。

上述规律很容易从形变的松弛过程进行解释。

熔体在切应力 σ_{τ} 或切变速率作用下产生的总形变 $\gamma_{\text{总}}$ 是粘性形变 γ_{η} 与弹性形变 $\gamma_{\text{弹}}$ 之和。由于温度已在高聚物的 T_g 或 T_m 以上, 链段运动非常自由, $\gamma_{\text{弹}}$ 能较快地发展到与作用力适用的平衡值 ($\gamma_{\text{弹}} \propto \tau$, 式中 τ 为熔体的切变模量), 而 γ_{η} 的发展强烈地依赖于熔体粘度和力的作用时间。熔体温度越高, 则 γ_{η} 发展越快; 作用力时间越长 (形变速率越慢), γ_{η} 发展越充分, 则在 $\gamma_{\text{总}}$ 中, $\gamma_{\text{弹}}$ 的相对比例就越小。在维持恒定形变期间, 熔体将发生应力松弛, 因为随 γ_{η} 的进一步发展, $\gamma_{\text{弹}}$ 必然要相应回复。 $\gamma_{\text{弹}}$ 回复的松弛时间 $\tau_{\text{弹}}$ 随温度升高而减小。许多高聚物熔体的 $\tau_{\text{弹}}$ 在低应力 (约 $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}$) 下几乎是一个常数, 约为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ s}$ 。与 η 相比, $\tau_{\text{弹}}$ 对温度、液压和分子量的依赖性也较小。所以温度越高, 松弛时间越短, $\gamma_{\text{弹}}$ 就回复得越快; 维持恒定形变的时间越长, $\gamma_{\text{弹}}$ 的回复就越充分, 两者都使 $\gamma_{\text{弹}}$ 在总形变中的相对比例减小。除去外力后, γ_{η} 保持不变, $\gamma_{\text{弹}}$ 回复。温度越高和回复时间越长, $\gamma_{\text{弹}}$ 的回复就越充分, 残留量就越小。

此外, 由于 η 强烈地依赖于分子量和分子量分布, 松弛时间 τ 随分子量的增加和分子量分布的加宽 (特别是含有高分子量级分) 而延长, 所以高分子量和宽分布高聚物熔体的弹性更明显。

挤出胀大

挤出胀大现象是指将粘弹性流体通过模孔挤出到空气中时挤出物的截面积大于模孔截面积的现象。在圆形口模这种最普遍的情况下,常常观察到挤出物的直径约是挤出模孔直径的 1.3~1.5 倍。熔体纺丝中,从喷丝孔挤出的单丝直径大于喷丝孔直径的现象也属于挤出胀大现象。

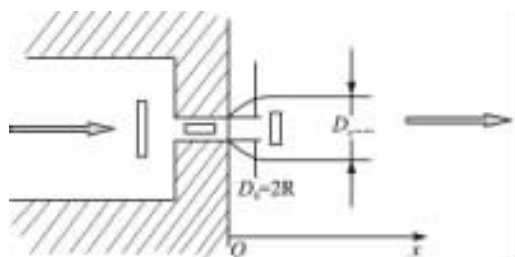


图 9-1 挤出胀大现象示意图

挤出胀大一般用圆形挤出物的平衡直径 $D_{\text{平}}$ 与口模孔直径 D_0 (见图 9-1) 之比——挤出胀大比 B 来表征

$$B = \frac{D_{\text{平}}}{D_0} \quad (9-1)$$

目前公认挤出胀大也是高聚物熔体的弹性表现,即物料从模孔挤出后力图要回复到它进入模孔前的形状。但迄今尚未有一个公认的、能够定量描述这个现象的理论。

定性地分析,挤出胀大比是以下两部分的综合效果:① 熔体在模孔中作切流动时,由切应力和法向应力差产生的弹性形变出模孔后都要回复;② 熔体进入模孔时因流线收缩还会产生拉伸流动,其中包括一部分拉伸弹性形变,如果该弹性形变在模孔内(维持恒定应变)来不及完全松弛,则出模孔后也要回复。经验表明,当模孔的长径比 L/R 很大(约 10)时,前者为主;当 L/R 较小时,后者为主。低分子量聚合物熔体(无法向应力差)在牛顿流动区以及 $L/R \gg 1$ 时, B 值与粘度、模孔尺寸及切变速率无关。高聚物熔体的 B 值可高达 1.5,随挤出条件而变。

根据影响弹性形变比例的因素,并将挤出工艺中的挤出速率对应于图 9-1 中所示的外加形变速率,在模孔中经历的时间对应于维持恒定形变的时间,则很容易理解下列实验结果:挤出胀大比 B 值将随熔体温度的升高而减小(见图 9-2),随挤出速率的提高而增大(见图 9-3),随模孔长径比(维持恒定形变的时间 $\propto \frac{L}{v}$) 的增大而减小(见图 9-4)。此外,根据影响熔体切粘度和切变模量的因素,也很容易理解, B 值随熔体平均分子量的增大(见图 9-5)、高分子级分的增多及长支链支化度的增加而增大。

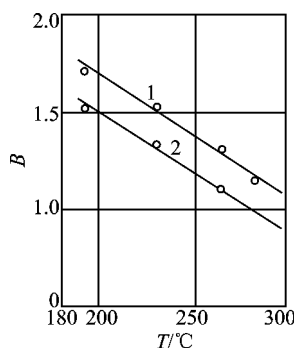
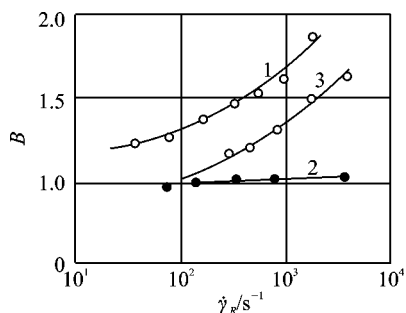


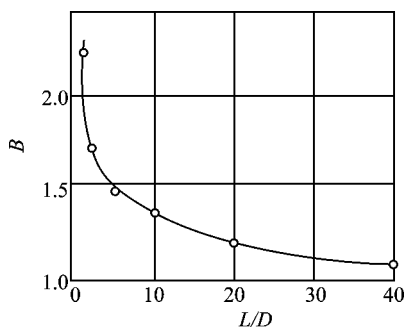
图 9-2 聚丙烯试样挤出胀大比 (B) 与熔体温度的关系
○— $L/R=10$; □— $L/R=20$



员—聚丙烯(酞越圆越猿伊员园) ; 圆—尼龙 远 相对粘度 圆越愿 ;

猿一聚丙烯(酞越员越源)。

图 9-10 挤出胀大比(月)与切变速率的关系



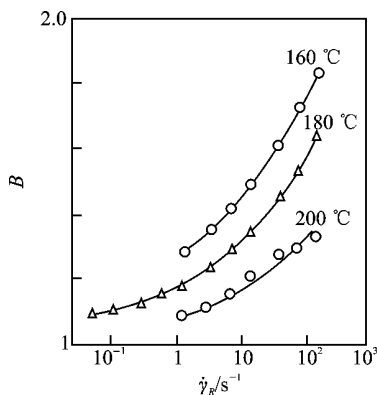
注 温度为 员园益; 解越员伊园泽。

图 3 聚丙烯挤出胀大比(月)与口模长径比(蘊)的关系

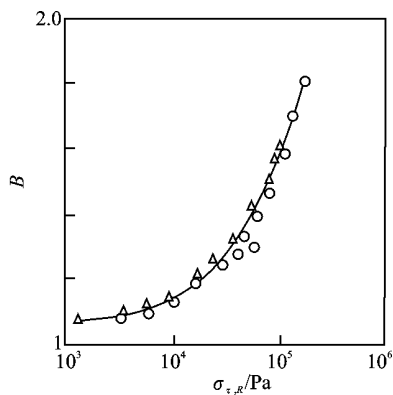
加入填料一般能减小高聚物的挤出胀大比,刚性填料的效果尤其显著;甚至像耐冲击聚苯乙烯塑料中的橡胶或微凝胶颗粒也能使挤出胀大比减小。

在挤出成型中,为保证挤出型材(丝材、管材、棒材及异型材)或吹塑制件达到预期的精确尺寸,都必须在模具设计或成型参数的选择中考虑挤出胀大比。

摇摇实验还发现,挤出胀大比是切应力的单值函数。图 怨-猿葬 给出了三个温度下聚苯乙烯挤出胀大比随切变速率的变化。如果换算成挤出胀大比对切应力的关系,这些数据都落在同一条曲线上(见图 怨-猿遭)。



(a) 对切变速率依赖性



(b) 对切应力的依赖性

图 9-10 一种商品聚苯乙烯的挤出胀大(月)比对切变速率和切应力的依赖性

在注射成型制件中也常残留有弹性形变,只不过不像挤出胀大那样一目了然而已。将影响弹性形变比例的因素与注塑工艺对应起来,可以推断,注塑制件中残留的弹性形变将随熔体温度的升高而减小,随注射速率的提高而增大,随保压时间的延长而减小。

9.2.2 弹性湍流不稳定流动

弹性湍流在高聚物熔体的挤出工艺中,如果切应力不是很大,则挤出物表面是光滑的。但当切应力达到某一临界值(约 $10^4 \sim 10^5 \text{ Pa}$)时,挤出物表面往往不再光滑。随切应力的增加,依次出现表面粗糙(鲨鱼皮状)、尺寸周期性起伏(如波纹状、竹节状及麻花状),直至破裂成碎块,如图 9-20 所示。挤出物的这类畸变现象统称为不稳定流动。熔体破裂是其中最严重的情况。

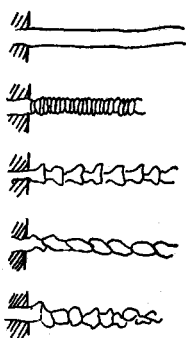


图 9-20 弹性湍流挤出物外观示意图

实验表明,各种高聚物出现不稳定流动的临界切应力值变化不大,约为 $(10^4 \sim 10^5) \text{ Pa}$,但各种高聚物因熔体粘度的不同,开始出现不稳定流动的临界切变速率值可能差好几个数量级。分子量大的高聚物熔体,临界切变速率低;分子量分布宽的高聚物熔体,临界切变速率大。

弹性湍流对于高聚物熔体挤出中不稳定流动的原因,目前尚无统一的看法。一般认为,这是一种弹性湍流,来自于流体性质本身。当挤出速度达到了一定值后,如果受到一个微小扰动,则在毛细管内流动的流体力学条件不但不会使扰动自行消失,反而变得越来越严重,直到形成一种周期性的湍流为止。另一种看法认为是来自边界条件:流体在管壁上的速度不为零,而是有一个周

期性的滑动。

弹性湍流或管壁滑移的确切机理和力学分析尚未研究清楚。比较直观地看,湍流最容易发生在流道截面剧变的死角处,如图 9-21 所示。湍流熔体的受力状态和变形状态都极其复杂,因此出模孔后的弹性回复也很复杂,致使挤出物形状发生形形色色的畸变。

目前对高聚物熔体出现弹性湍流的临界条件已提出下列各种判据:

① 熔体破裂临界切应力 $\sigma_{\tau} \sim \frac{\eta}{\lambda}$

② 韦森堡值 $W_{\text{e}} = \frac{\eta}{\lambda \dot{\gamma}}$ 定义为

$$W_{\text{e}} = \tau \cdot \dot{\gamma} \cdot \frac{\eta}{G} \quad (9-21)$$

式中 η 为聚合物熔体粘度; G 为聚合物熔体弹性切变模量; τ 为松弛时间。韦森堡值也叫做弹性雷诺数。当 $W_{\text{e}} \approx 1$ 时,熔体流动以粘性流动为主,弹性很小;当 $W_{\text{e}} \approx 10 \sim 100$ 时,熔体流动以稳态粘弹性流动为主;当 $W_{\text{e}} > 100$ 时,熔体发生不稳定流动或弹性湍流。

③ 熔体破裂临界粘度 $\eta_{\text{cr}} = \frac{G}{\dot{\gamma}_{\text{cr}}}$ 。其中 η_{cr} 为熔体的零切变速率粘度。

在高聚物挤出过程中,应尽量避免熔体的不稳定流动,以确保成型制件的外观和质量。为此,常采取下列措施:① 合理设计口模入口角;② 提高熔体温度;③ 降低挤出速率。

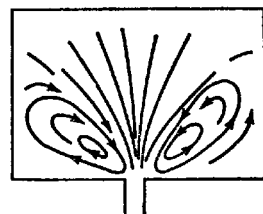


图 9-21 弹性湍流死角处湍流示意图

怨猿缘 动态切粘度

既然高聚物熔体兼具粘性和弹性,那么其动态粘度也应是复数。设作用于粘弹性熔体的交变切应变为

$$\gamma(\text{贼}) = \gamma_0 \sin(\omega \text{贼}) \quad (\text{怨-源})$$

则切应力响应 $\sigma_\tau(\text{贼})$ 应超前切应变一个相位角 δ , 即

$$\sigma_\tau(\text{贼}) = \sigma_\tau \sin(\omega \text{贼} + \delta) \quad (\text{怨-源})$$

切变速率为

$$\dot{\gamma}(\text{贼}) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega \text{贼}) \quad (\text{怨-源})$$

动态复数粘度 η^* 为

$$\eta^* = \frac{\sigma_\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\sigma_\tau \sin(\omega \text{贼} + \delta)}{\dot{\gamma}_0 \cos(\omega \text{贼})} = \frac{\sigma_\tau}{\dot{\gamma}_0} \cdot \frac{\sin(\omega \text{贼} + \delta)}{\cos(\omega \text{贼})} = \frac{\sigma_\tau}{\dot{\gamma}_0} (\cos \delta + j \sin \delta) = \eta' + j \eta'' \quad (\text{怨-源})$$

式中:

$$\eta' = \frac{\sigma_\tau}{\dot{\gamma}_0} \cos \delta \quad (\text{怨-源})$$

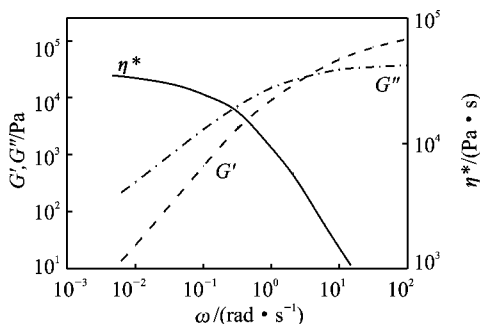
$$\eta'' = \frac{\sigma_\tau}{\dot{\gamma}_0} \sin \delta \quad (\text{怨-源})$$

η' 与每一周期内以热的形式损耗的能量有关,代表粘性; η'' 与每一周期内储存的弹性能有关,代表弹性。比较储能模量和损耗模量的定义(见式(怨-源)和式(怨-源)),可得到

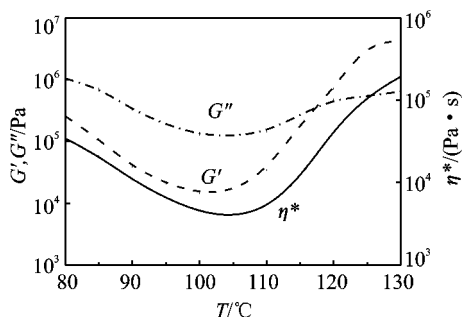
$$\eta' = \frac{G'}{\omega} \quad (\text{怨-源})$$

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{怨-源})$$

摇摇在动态流变试验中,频率正比于切变速率。通常用平行板或锥-板转动粘度计进行试验。摇摇与稳态流变试验相比,动态流变试验能同时给出表征熔体粘性和弹性的参数。与固体动态力学试验相比,动态流变试验能给出高聚物熔体的粘度数据(常用复数粘度 η^*)。图怨-猿-图怨-猿给出了几种聚合物熔体的典型动态流变性能频率谱、温度谱和时间谱。



图怨-猿 热塑性高聚物熔体的
动态流变性能频率谱



图怨-猿 树脂固化剂体系等速升温固化中的
动态流变性能温度谱

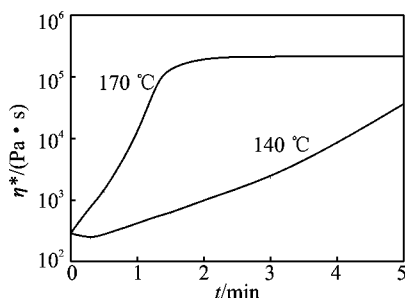


图 8-10 环氧树脂固化剂体系等温固化中的动态流变性能时间谱

* 8.2.2 拉伸粘度

前面已指出,凡是有流线收敛的流动就含有拉伸流动分量。拉伸流动中拉伸应力与拉伸应变速率的比例系数为拉伸粘度。拉伸流动有单轴拉伸、双轴拉伸和平面单轴拉伸之分,相应的单轴拉伸粘度、双轴拉伸粘度和平面单轴拉伸粘度分别用 $\bar{\eta}$ 、 $\bar{\eta}$ 和 $\bar{\eta}_{\text{平面}}$ 表示。牛顿流体的 $\bar{\eta}$ 为切粘度的 2 倍, $\bar{\eta}$ 为切粘度的 4 倍。

在高聚物的挤出、注塑、吹塑及纺丝等成型加工中,熔体都会经历流线收敛的流动,所以除切流动外,都包含有拉伸流动。因此研究高聚物熔体的拉伸流动粘度,对成型加工具有实际意义。然而,由于实验上的困难,迄今积累的数据还很有限。

8.2.2.1 拉伸粘度与拉伸应力或拉伸应变速率的关系

高聚物熔体的单轴拉伸粘度除了在拉伸应变速率很小时是常数外,对拉伸应力和拉伸应变速率也有依赖性。

图 8-11 给出了三种高聚物的单轴拉伸粘度 $\bar{\eta}$ 与拉伸应力 σ 的关系。由图可见有三种情况:第一种是 $\bar{\eta}$ 与 σ 无关,如聚丙烯酸酯、共聚缩醛及尼龙 66 等;第二种是 $\bar{\eta}$ 随 σ 的提高而降低,如乙丙共聚物;第三种是 $\bar{\eta}$ 随 σ 的提高而增加,如低密度聚乙烯。

高聚物熔体的单轴拉伸粘度 $\bar{\eta}$ 与拉伸速率 $\dot{\epsilon}$ 的依赖关系也有三种情况:聚异丁烯和聚苯乙烯的 $\bar{\eta}$ 随 $\dot{\epsilon}$ 的提高而增大;高密度聚乙烯的 $\bar{\eta}$ 随 $\dot{\epsilon}$ 的提高而减小;有机玻璃、环氧树脂、聚酰胺及聚甲醛的 $\bar{\eta}$ 与 $\dot{\epsilon}$ 无关。

由于高聚物熔体的切粘度一般都随切应力的增大而下降,而拉伸粘度随应力的变化或增加、或降低、或不变,所以高聚物熔体的单轴拉伸粘度与切粘度之比,并不像牛顿流体那样是简单的 2 倍,而要复杂得多。一般来说,在大应力作用下,拉伸粘度可能比切粘度大 1~2 个数量级。图 8-12 给出了一个实例。

高聚物熔体的拉伸粘度随拉伸应力的变化在工艺上具有重要意义。如果拉伸粘度随拉伸应力的增加而增大,则在拉伸过程中高聚物内的局部薄弱点会逐渐均化、消失,使形变得以均匀发展;如果拉伸粘度随应力的增加而降低,则局部薄弱点在拉伸过程中会进一步弱化,引起熔体的局部破裂。

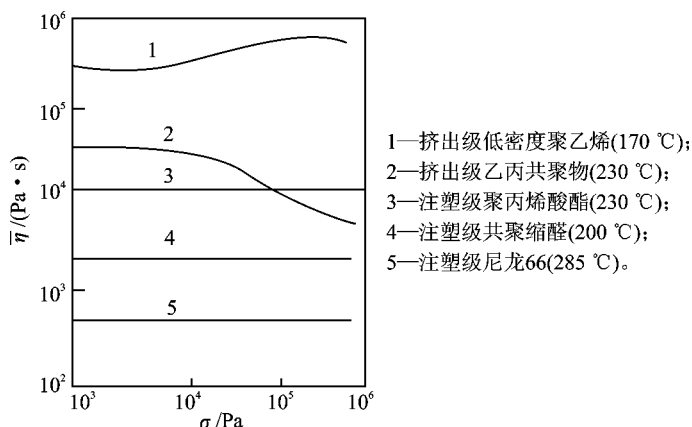
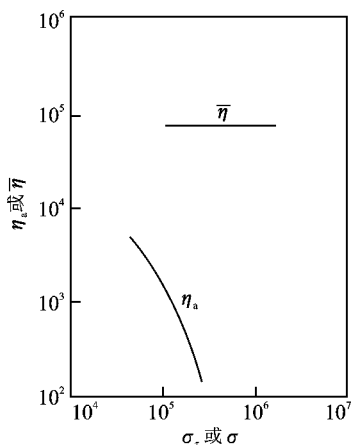


图 9-10 几种热塑性塑料熔体的单轴拉伸
粘度随拉伸应力的变化

9.1 拉伸粘度的测定方法

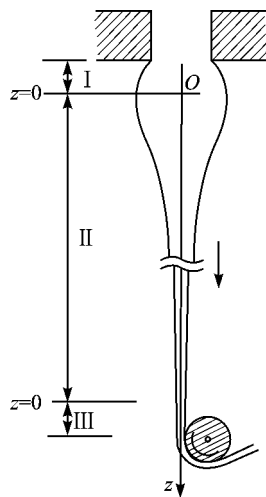
高聚物拉伸粘度的测定很困难,因为很难形成一个稳定的拉伸流动场。目前采用比较多的方法是等温纺丝,如图 9-11 所示。聚合物熔体从小孔中喷出,紧接着用一定的速度卷绕,只要卷绕速度比熔体从小孔喷出的速度快,就可以实现熔体流的单轴拉伸过程。但是,由于熔



注:常压纺丝。

图 9-11 吹塑级低密度聚乙烯熔体的表观切粘度($\eta_{\text{表}}$)

与单轴拉伸粘度($\bar{\eta}$)随应力的变化



注: I—挤出胀大区; II—拉伸区; III—收丝区;

图 9-12 高聚物稳态拉伸粘度测定示意图

体必须凝固以后才能卷绕,所以整个纺丝路径中只有某一段(见图 8-10 中 II 区)能被看成等温拉伸流动,而且在计算中必须排除重力和表面张力的影响,其中有许多技术问题需要解决。

测定拉伸粘度的另一种方法叫做圆辊拉伸法,所用仪器已经商品化。该方法的原理如图 8-11 所示,两组相对转动的圆辊相当于夹具,将夹在其中的一层聚合物熔体薄膜朝两个相反的方向拉伸;薄膜漂浮在硅油上,以抵消重力带来的影响,同时硅油还起油浴保温的作用。很明显,在该方法中,被测熔体必须粘度很大,因为这样的双辊夹具是夹不住低粘度液体的。

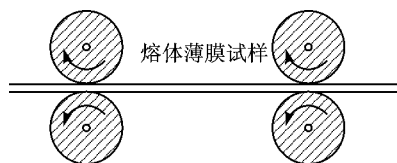


图 8-11 圆辊拉伸粘度测定仪原理图

图 8-11 给出了对聚乙烯熔体测定的典型结果。由图可见,在开始阶段,拉伸粘度随时间单调增加。然后,随拉伸速率的不同而表现出不同的行为。当 $\dot{\epsilon}$ 很低时, $\bar{\eta}_{\text{平面}}$ 随时间逐渐趋于平衡值(且是零切变速率粘度的 3 倍),称为稳态拉伸粘度。在稍高的 $\dot{\epsilon}$ 下,拉伸粘度先随时间较缓慢地增加,随后又突然迅速增大,最后在尚未达到平衡值前就因熔体断裂而不得不终止实验。通常,把这种拉伸粘度突然增大的现象称为应变硬化。在拉伸流动中,很多聚合物都会表现出这种应变硬化行为,而且这种应变硬化行为与聚合物分子量分布、支化度等高分子链结构相关,因此,有可能通过测定瞬态拉伸粘度的实验来表征聚合物的链结构。

目前还没有一种理论能够预计拉伸粘度的各种变化规律。特别是双轴拉伸粘度,已有的实验数据还很少。

圆辊拉伸法测定的是瞬态拉伸过程中的平面单向拉伸粘度 $\bar{\eta}_{\text{平面}}$ 。拉伸实验一开始,给熔体薄膜施加一个突然的拉伸速率,然后维持该拉伸速率不变,直到实验终结。在此种拉伸过程中,熔体薄膜被越拉越薄,且很快就被拉断,整个实验仅数秒至数百

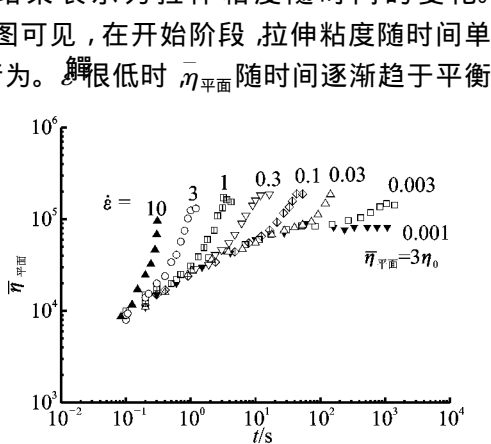


图 8-11 圆辊拉伸聚乙烯瞬态拉伸粘度的实验结果

* 8.2 自由体积理论的推导

自由体积理论是根据自由体积理论推导出高聚物粘度与温度的关系式。推导始于适用于低分子液体的 Arrhenius 方程

$$\eta = \frac{A}{f} \exp\left(\frac{U^*}{RT}\right) \quad (8-10)$$

式中 η 为液体粘度; A 和 U^* 为常数; V_f 和 V_f^* 分别为液体中分子的占有体积和自由体积。液体

(怨-缘)

准 其 准 照 三 日 (三 日)

(怨-缘)

越 垣 (栽原栽)

(怨-猿)

本表数据由 2010 年 12 月 31 日编制

(怨-緣)

(怨緣)

... (我) ...

(怨-缘)

(怨-缘)

(怨 缘)

(怨-缘)

TABLE 1. *Continued*

(怨-远)

原(裁)原(裁)

(怨-远)

将 $\frac{\eta}{\eta_0}$ 和 $\frac{\eta}{\eta_0}$ 分别代入式 (9-1) 和式 (9-2), 可以得到

$$\varphi_{\text{零}} \propto \frac{1}{\eta_0} \quad (9-3)$$

$$\text{和} \quad \alpha_{\text{零}} \propto \frac{1}{\eta_0} \quad (9-4)$$

式 (9-3) 和式 (9-4) 也是自由体积理论得到的两个重要结论。

习 题

(带★号为作业题,带※者为讨论题,其他为思考题)

定义下列术语:

1. 牛顿流体与非牛顿流体 2. 宾汉塑性流体、假塑性流体和膨胀性流体 3. 表观粘度 η_{app} 零切变率粘度 η_0 和极限粘度 η_{∞} 4. 熔体指数 5. 挤出胀大比 6. 熔体破裂 7. 复数粘度 8. 拉伸粘度。

9. 画出牛顿流体在圆管中流动(泊肃叶流动)时截面上各点的流速分布和速度梯度(切变速率)分布。

10. 分别以线性坐标和双对数坐标画出牛顿流体、宾汉塑性流体、假塑性流体的流动曲线(即 $\sigma_{\tau} - \dot{\gamma}$ 和 $\lg \sigma_{\tau} - \lg \dot{\gamma}$ 曲线)以及它们的 $\eta_{\text{app}} - \dot{\gamma}$ 曲线。

★ 11. 已经测得某高聚物熔体的流动曲线如图 9-1 所示,计算: (1) η_0 和 η_{∞} (2) $\dot{\gamma}_0$ 和 $\dot{\gamma}_{\infty}$, (3) $\dot{\gamma}_0$ 和 $\dot{\gamma}_{\infty}$ 时的 η_{app} 和非牛顿指数 n

12. 为什么许多高聚物熔体都呈切力变稀的流动特性?

★ 13. 如果某种塑料熔体在挤出口模中的流速分布如图 9-2 所示,挤出物出模口后快速冷却凝固成棒材。试估计棒材中分子的取向分布。

★ 14. 浇口位于杯底的注射成型薄壁塑料杯很容易以如图 9-3 所示的方式开裂,试分析其原因。

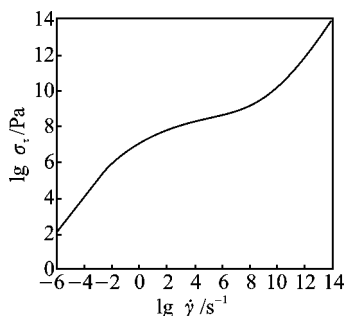


图 9-1 习题 11 用图

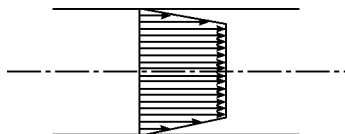


图 9-2 习题 13 用图

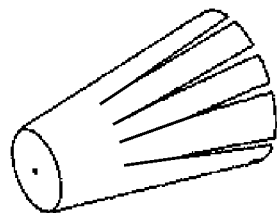


图 9-3 习题 14 用图

15. 测定熔体切粘度的常用方法有哪些?说明各方法适用的粘度范围和切变速率范围?

写出各方法中实测的量和计算切粘度的公式。

摇★愿测得某高聚物熔体的熔体指数为 愿, 已知所用熔体指数仪料筒中活塞的截面积为 愿, 毛细管长度为 愿, 直径为 愿, 熔体密度为 愿。试计算该熔体在毛细管壁处的切变速率、切应力 σ_{τ} 以及该熔体的表观粘度 $\eta_{\text{表}}$ (忽略各种校正)。当砝码重量改为 愿时, 测得该高聚物的熔体指数为 愿, 问该高聚物熔体是牛顿流体还是非牛顿流体?

摇★愿用毛细管挤出流变仪测得顺丁橡胶在不同柱塞速度下所需的载荷值如表 愿-愿所列。

表 愿-愿 习题 愿用表

柱塞速度 $\frac{\text{mm}}{\text{s}}$	愿	愿	愿	愿	愿	愿
载荷 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^2}$	愿	愿	愿	愿	愿	愿

已知柱塞直径为 愿, 毛细管直径为 愿, 长径比为 愿。如忽略入口校正, 试作出熔体的 σ_{τ} - $\dot{\gamma}$ 曲线和 $\eta_{\text{表}}$ - $\dot{\gamma}$ 曲线。

摇★愿试述聚合物的分子量对流动活化能和熔体切粘度的影响。流动活化能与熔体切粘度的温度敏感性之间有什么关系? 如何测定聚合物的流动活化能。

愿已知一种聚苯乙烯在 愿的粘度为 愿, 试估算其在 愿(越愿)和 愿的粘度。

摇※愿试从自由体积理论推导出 愿方程 $\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{C_1}{f} \ln \frac{f_0}{f}$ 。

摇※愿橡胶、纤维和塑料三大合成材料对分子量的要求有什么不同? 就塑料而言, 对注塑级、挤出级和吹塑级(中空制品)的分子量有什么不同要求? 为什么?

摇※愿为减少注塑制品中冻结的弹性形变成分, 可采取哪些措施?

摇★愿在塑料挤出成型中, 如果发现挤出物出现竹节形、鲨鱼皮一类缺陷, 在工艺上可采取哪些措施以减少这类缺陷? 为什么?

愿假设一种交联高聚物的粘弹性行为服从 愿模型, 其中 η 值服从 愿方程, 愿值服从平衡高弹统计理论, 其玻璃化转变温度为 愿, 该温度下的粘度为 愿, 有效网链密度为 愿, 试写出该高聚物在 愿、愿应力作用下的蠕变方程。

第 8 章 高分子溶液

原则上 线形或支化高聚物都能溶于适当的溶剂中 形成高分子溶液。

高分子溶液可分为极稀溶液(约 10^{-4} g/g)、稀溶液(约 10^{-3} g/g)、亚浓溶液(约 10^{-2} g/g)、浓溶液(约 10^{-1} g/g)和极浓溶液(约 10^0 g/g)等。

在 高分子科学研究中,常用极稀溶液和稀溶液来研究高分子溶液的热力学性质(如混合熵、混合焓及混合自由能等)、动力学性质(如粘度和离心沉降等)、聚合物的分子量和分子量分布、高分子在溶液中的形态和尺寸及分子间的相互作用(包括高分子链段之间及链段与溶剂分子之间的相互作用)。在 高分子单链凝聚态研究中,所需的薄膜试样多用极稀溶液制备。浓溶液多应用于生产中,如增塑高聚物、共混高聚物、凝胶(交联高聚物的溶胀体)、冻胶(由分子内或分子间范德华作用缔合而成的网络结构)、纺丝液、油漆、涂料及粘合剂等。

与 小分子溶液一样,高分子溶液也是分子分散体系,处于热力学平衡状态,具有可逆性,服从相平衡规律,因而也是能用热力学状态函数描述的真溶液。但是高分子溶液又在下列几方面不同于小分子溶液:① 溶解特别缓慢;② 粘度特别大;③ 明显偏离理想溶液行为。

高聚物的溶解

溶解过程

溶解是指溶质通过分子扩散与溶剂分子混合成热力学稳定的分子分散均相体系。

非晶态高聚物的溶解

非晶态线形高聚物(包括支化高聚物在内)的溶解过程包括溶胀和溶解两个阶段。由于高分子与溶剂分子的尺寸相差悬殊,两者的分子运动速度存在着数量级的差别,因此当高聚物与溶剂混合时,首先是溶剂扩散进高聚物,使高聚物体积膨胀,称为溶胀,然后才是高分子均匀分散在溶剂中,达到完全溶解。

分子量足够大的高聚物的溶胀过程需要数小时、数天甚至更长时间,取决于样品大小、溶剂类型和温度等因素。溶剂向高聚物样品内的扩散模式有两类。当温度高于高聚物的 T_g 时,溶剂的扩散遵循 Fick 第一定律,溶剂在样品内的含量沿深度渐变;当温度低于高聚物的 T_g 时,溶剂的扩散遵循 Fick 第二定律。在后者情况下,溶剂先要塑化样品,使样品的 T_g 降到环境温度以下,接着溶胀。在高度溶胀与基本未溶胀的本体之间会有一个非常明显的界面。然后溶胀部分的分子扩散进溶剂,形成溶液,同时界面向深处推移。

非晶态交联高聚物在溶剂中只能溶胀而不能溶解。样品体积随时间胀大,最后达到平衡值,

称为溶胀平衡。平衡溶胀体积与起始体积之比称为平衡溶胀比,通常用 $\alpha_{\text{溶}}$ 表示。 $\alpha_{\text{溶}}$ 既与溶剂性质和温度有关,也与样品交联度有关。在其他条件相同时,样品的交联度越高, $\alpha_{\text{溶}}$ 就越小。

5.2 部分结晶高聚物的溶解

一般而言,部分结晶高聚物的溶解比非晶态线形高聚物的溶解困难。尤其是非极性结晶高聚物在非极性溶剂中,室温下几乎不溶解,只有升温至结晶高聚物的熔点附近,才能溶解。例如,高密度聚乙烯在十氢萘中要加热到约 150°C 以上才能很好地溶解,全同立构聚丙烯在四氢萘中要加热到 140°C 以上才能溶解。但极性结晶高聚物在强极性溶剂中能在常温下溶解。例如,聚乙烯醇在室温下可溶于水和乙醇中,聚酰胺在室温下可溶于甲酚、浓硫酸、浓甲酸及苯酚-冰醋酸的混合溶剂中,聚对苯二甲酸乙二醇酯在室温下可溶于间甲酚、邻氯代苯酚以及质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶剂中,许多液晶高聚物在室温下可溶于浓硫酸或质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶剂中。

部分结晶高聚物的溶解过程是,溶剂首先与其中的非晶相发生强烈的溶剂化作用而放热,使周围的晶区熔化为非晶区,进而溶胀、溶解。当所用的极性溶剂与部分结晶极性高聚物的作用不很强时,也需要加热才能使之溶解。例如,聚酰胺在苯甲醇、苯胺中要加热到 100°C 左右才能溶解。

虽然线形高聚物在适当的溶剂中可以溶解,但根据溶剂与高聚物之间相互作用的强弱,溶剂有良溶剂与不良溶剂之分。线形高聚物在良溶剂中可无限溶胀直至溶解,但在不良溶剂中只能有限溶胀。例如,未硫化天然橡胶在甲醇中只能发生有限溶胀。

线形高聚物在溶剂中的溶解度还与分子量有关。在其他条件相同时,分子量越大,溶解度越低。

5.3 溶解度参数

在化学上,有句名言:“相似的溶于相似的”(like dissolves like)。”定性地说,“相似”可具有不同的内涵,如相似的化学基团、相似的极性等。

定量地说,一种物质能溶解于另一种物质的热力学判据是它们的混合自由能 $\Delta G_{\text{混}}$ 等于或小于零,即

$$\Delta G_{\text{混}} \leq 0 \quad (5-1)$$

$$\Delta G_{\text{混}} = \Delta H_{\text{混}} - T\Delta S_{\text{混}} \quad (5-2)$$

式中 $\Delta H_{\text{混}}$ 和 $\Delta S_{\text{混}}$ 分别是溶质和溶剂的混合焓和混合熵。溶解过程中,分子的排列总是趋于混乱,即 $\Delta S_{\text{混}} > 0$,所以 $\Delta G_{\text{混}}$ 的正负取决于 $\Delta H_{\text{混}}$ 的正负及大小。这里有三种情况:

① $\Delta H_{\text{混}} < 0$,即溶解时放热。在这种情况下,必然满足 $\Delta G_{\text{混}} < 0$ 的条件,溶解能自发进行。极性高聚物在极性溶剂中就属于这种情况。

② $\Delta H_{\text{混}} \approx 0$,即溶解时既不吸热也不放热。在这种情况下,也满足 $\Delta G_{\text{混}} < 0$,溶解也能自发进行。非极性柔性链高聚物在其结构相似的溶剂(氢化单体)中就属这种情况。例如聚异丁

烯溶于异庚烷中。

③ $\Delta \bar{u}_{\text{混}}$ 跃园即溶解时吸热。在这种情况下,只有当 $\Delta \bar{u}_{\text{混}} < 0$ 跃园时,才能满足 $\Delta \bar{u}_{\text{混}} < 0$ 跃园的条件。非极性高聚物在非极性溶剂中多属于这种情况。

关于非极性高聚物与非极性溶剂混合时产生的热效应 $\Delta \bar{u}_{\text{混}}$, 匀建建建建和 杂建建提出,对于混合过程中无体积变化的溶液,可用下式计算:

$$\Delta \bar{u}_{\text{混}} = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\Delta \bar{u}_{\text{混}}}{V} \right)_{\text{原}} - \left(\frac{\Delta \bar{u}_{\text{混}}}{V} \right)_{\text{混}} \right] \varphi_{\text{原}} \varphi_{\text{混}} \quad (\text{源-猿})$$

式中 V 为溶质与溶剂混合体系的总体积, $\varphi_{\text{原}}$ 和 $\varphi_{\text{混}}$ 分别为溶剂和溶质在混合体系中的体积分数, $\frac{\Delta \bar{u}_{\text{混}}}{V}$ 和 $\frac{\Delta \bar{u}_{\text{混}}}{V}$ 分别为溶剂和溶质的内聚能密度(在描述溶液性质时,习惯上以下标 员表示溶剂,以下标 圆表示溶质)。

定义 $\left(\frac{\Delta \bar{u}_{\text{混}}}{V} \right)_{\text{原}} = \delta_{\text{原}}^2$ 称为溶解度参数,则 匀建建建建公式可写成

$$\Delta \bar{u}_{\text{混}} = V(\delta_{\text{原}}^2 - \delta_{\text{混}}^2) \varphi_{\text{原}} \varphi_{\text{混}} \quad (\text{源-源})$$

式中 $\delta_{\text{原}}$ 和 $\delta_{\text{混}}$ 分别为溶剂和溶质的溶解度参数,常用单位为 $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 。由于 $\Delta \bar{u}_{\text{混}}$ 是正值,所以为满足 $\Delta \bar{u}_{\text{混}} < 0$ 跃园, $\Delta \bar{u}_{\text{混}}$ 应越小越好。也就是说,溶剂和溶质的溶解度参数必须接近或相等。所谓“接近”是指 $\delta_{\text{原}} \approx \delta_{\text{混}}$ 跃园。

表 源-员和表 源-圆分别列出了常用溶剂和一些高聚物的溶解度参数。

表 源-员常用溶剂的溶解度参数($\delta_{\text{原}}$)

溶摇剂	$\delta_{\text{原}}$ 允 糖(原) 圆	溶摇剂	$\delta_{\text{原}}$ 允 糖(原) 圆
正戊烷	员源	四氢呋喃	圆
正己烷	员	丙酮	圆
正辛烷	员	四氯乙烷	圆
乙醚	员	吡啶	圆
环己烷	员	苯胺	圆
员员-三氯乙烷	员	二甲基乙酰胺	圆
四氯化碳	员	正丙醇	圆
苯乙烯	员	乙醚	圆
醋酸乙酯	员	二甲基甲酰胺	圆
乙苯	员	乙醚	圆
甲苯	员	乙醇	圆
乙酸乙酯	员	二甲基亚砷	圆
苯	员	甲酸	圆
三氯甲烷	员	苯酚	圆
甲酸乙酯	员	甲醇	圆
苯甲酸乙酯	员	二甲基砷	圆
二氯甲烷	员	乙二醇	圆
员圆-二氯乙烷	圆	丙三醇	圆
萘	圆	甲酰胺	圆
环己酮	圆	水	源

实验测定溶剂溶度参数的步骤如下：

① 测定溶剂的蒸气压 p 随温度 T 的变化, 用如下的克拉普朗-克劳修斯 (Clausius-Clapeyron) 方程得到溶剂的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (4-10)$$

式中 V_{g} 和 V_{l} 分别是溶剂气化前后的体积。

② 根据热力学第一定律计算出溶剂的内聚能为

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = U_{\text{v}} - U_{\text{l}} \quad (4-11)$$

③ 根据溶剂的内聚能 U_{v} 和摩尔体积 V_{m} 求得溶剂的溶度参数 δ_{H}

表 4-1 一些聚合物的溶度参数 (δ_{H})

聚合物	δ_{H} (cal/cm ³) ^{1/2}	聚合物	δ_{H} (cal/cm ³) ^{1/2}
聚四氟乙烯	12.6	聚甲基丙烯酸甲酯	9.3-9.5
聚三氟氯乙烯	12.6	聚醋酸乙烯酯	9.3
聚二甲基硅氧烷	12.6	聚氯乙烯	9.5-9.8
聚乙烯	8.1-8.3	环氧树脂	9.5-9.8
聚异丁烯	8.2-8.3	聚丙烯酸甲酯	9.5-9.8
聚异戊二烯	8.1-8.3	聚氨酯	9.5
聚丁二烯	8.1-8.3	聚甲醛	9.5-9.8
聚丙烯	8.2-8.3	聚对苯二甲酸乙二醇酯	9.5
聚氯丁二烯	8.2-8.3	聚己二酰己二胺	9.5
聚苯乙烯	8.2-8.3	聚丙烯腈	9.5-9.8
聚硫橡胶	8.2-8.3		

由于高聚物不能气化, 它们的溶度参数 δ_{H} 只能用间接法测定。通常采用的测定方法是粘度法或交联后溶胀法。

粘度法所基于的原理是, 当高聚物的溶度参数与溶剂的溶度参数相等时, 该溶液的特性粘度 $[\eta]$ (参考 4.1.2 节) 最大。将一种高聚物分别溶于一系列溶度参数不同的溶剂中, 分别测定各溶液的特性粘度 $[\eta]$, 对溶剂的溶度参数作图, 得到如图 4-1 所示的曲线, 取曲线峰顶所对应的溶度参数为该高聚物的溶度参数。

交联后溶胀法所基于的原理是, 当高聚物的溶度参数与溶剂的溶度参数相等时, 该高聚物交联后在该溶剂中的平衡溶胀比最大。将线形高聚物进行交联, 然后分别置于一系列溶度参数不

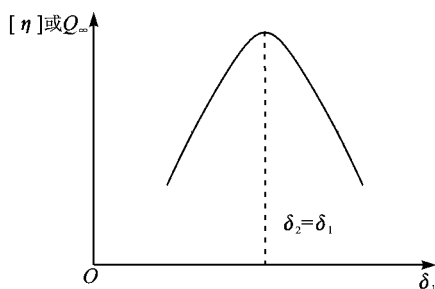


图 4-1 高聚物-溶剂体系的特性粘度或平衡溶胀比与溶剂溶度参数的关系

同的溶剂中,测定各样品的平衡溶胀比 $\bar{V}_s$ 。对溶剂的溶度参数作图,得到如图 员- 员所示的曲线。取曲线峰顶所对应的溶度参数为该高聚物的溶度参数。

高聚物的溶度参数还可从结构单元中各基团或原子的摩尔吸引常数 $\sum \bar{V}_s$ 直接计算。把组合量 $(\Delta \bar{r} \cdot \bar{V}_s)$ 称为摩尔吸引常数(其中 $\bar{V}_s$ 为结构单元的摩尔体积),并认为结构单元的摩尔吸引常数具有加和性,即 $\sum \bar{V}_s$ 。溶度参数和摩尔吸引常数的关系为

$$\delta_{\text{圆}} \text{越} \left(\frac{\Delta \bar{r}}{\bar{V}_s} \right)^{\frac{1}{2}} \text{越} \frac{\sum \bar{V}_s}{\bar{V}_s} \text{越} \frac{\sum \bar{V}_s}{\bar{V}_s} \text{越} \frac{\rho_{\text{圆}} \sum \bar{V}_s}{\bar{V}_s} \quad (\text{员- 苑})$$

式中 $\rho_{\text{圆}}$ 为高聚物密度, $\bar{V}_s$ 为结构单元的分子量。所以,根据结构单元中所有基团的摩尔吸引常数(见表 员- 猿),就能计算出高聚物的溶度参数。

【例 员- 员】计算聚氯乙烯的溶度参数。已知聚氯乙烯的密度为 $\rho_{\text{圆}} \text{越} 1.4 \text{ g/cm}^3$ 。
 解】聚氯乙烯结构单元的分子量为 $\bar{V}_s \text{越} 62.5$ 。结构单元中包含的基团是 员个—悦—、员个—悦—和 员个—悦—。根据表 员- 猿,它们的摩尔吸引常数分别为 $\bar{V}_s \text{越} 1.0$ 、 $\bar{V}_s \text{越} 1.0$ 和 $\bar{V}_s \text{越} 1.0$ 。将这些数据代入式(员- 苑),得到聚氯乙烯的溶度参数为 $\delta_{\text{圆}} \text{越} 1.9$ 。计算结果与表 员- 圆所列的实验值($\delta_{\text{圆}} \text{越} 1.9$)吻合良好。

表 员- 猿 一些基团的摩尔吸引常数 $\sum \bar{V}_s$ (允 精)

基团	$\sum \bar{V}_s$	基团	$\sum \bar{V}_s$	基团	$\sum \bar{V}_s$
—悦—	1.0	—韵—(环氧化物)	1.0	—晕—	1.0
—悦—	1.0	—悦—	1.0	—韵—晕	1.0
—悦—	1.0	—悦—韵	1.0	—晕—韵	1.0
—悦—	1.0	—悦—韵	1.0	—杂—	1.0
—悦—	1.0	—韵—悦—韵—	1.0	—悦—	1.0
—悦—	1.0	—韵—	1.0	—悦—伯)	1.0
—悦—	1.0	—韵—(芳香族)	1.0	—悦—仲)	1.0
—悦—(芳香族)	1.0	—韵—酸性二聚物)	1.0	—悦—芳香族)	1.0
—韵—(醚、缩醛)	1.0	—晕—	1.0	—云	1.0
		—晕—	1.0	共轭键	1.0

4.1 溶剂选择原则

4.1.1 极性相似原则

非极性高聚物溶于非极性相近的溶剂中,极性高聚物溶于极性相近的溶剂中。

4.1.2 溶度参数相近原则

对于非极性非晶态高聚物,选择溶剂的原则是 $\delta_{\text{溶}} \approx \delta_{\text{聚}}$ 。

对于非极性结晶高聚物,要在接近于高聚物 T_m 的温度下,应用溶度参数相近原则。

对于极性高聚物, $\delta_{\text{溶}}$ 应等于 $\delta_{\text{聚}}$ 。认为,溶度参数应考虑色散力、极性力和氢键三部分的贡献,即

$$\delta_{\text{总}}^2 = \delta_{\text{散}}^2 + \delta_{\text{极}}^2 + \delta_{\text{氢}}^2 \quad (4-1)$$

式中:下标 散、极和 氢分别代表色散力、极性力和氢键对溶度参数的贡献。对于极性高聚物-良溶剂体系,不仅要求两者的 δ 相近,而且要求两者的 $\delta_{\text{散}}$ 、 $\delta_{\text{极}}$ 和 $\delta_{\text{氢}}$ 也分别接近。例如,强极性的聚丙烯腈($\delta_{\text{总}} = 26.5$)并不能溶于溶度参数与之相近但极性较弱的乙醇($\delta_{\text{总}} = 12.7$)、甲醇($\delta_{\text{总}} = 11.9$)、苯酚($\delta_{\text{总}} = 14.7$)、乙二醇($\delta_{\text{总}} = 16.1$)等溶剂中,但能溶于极性较强的二甲基甲酰胺($\delta_{\text{总}} = 26.7$)、乙腈($\delta_{\text{总}} = 21.8$)和二甲基亚砷($\delta_{\text{总}} = 21.0$)等溶剂中。

在选择高聚物溶剂时,除了使用单一溶剂外,还可使用混合溶剂。对于由溶剂 1 和 2 组成的混合溶剂,其溶度参数 $\delta_{\text{混}}$ 可按式(4-2)调节:

$$\delta_{\text{混}} = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2 \quad (4-2)$$

式中 ϕ_1 和 ϕ_2 分别为溶剂 1 和溶剂 2 的体积分数, δ_1 和 δ_2 分别为溶剂 1 和溶剂 2 的溶度参数。例如,有一种氯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的 $\delta_{\text{总}} = 19.0$,用乙醚($\delta_{\text{总}} = 14.3$)或乙腈($\delta_{\text{总}} = 21.8$)都不能溶解这种共聚物。但若用体积分数分别为 0.5 的乙醚和 0.5 的乙腈组成的混合溶剂,则因 $\delta_{\text{混}} = 18.0$ 而能溶解之。表 4-1 列出了某些混合溶剂的溶解能力。

实验证明,混合溶剂对高聚物的溶解能力往往比单一溶剂的溶解能力更强。

表 4-1 一些混合溶剂的溶解能力

聚合物-溶剂体系	$\delta_{\text{总}}$ (范围)	单一溶剂的溶解能力	混合溶剂的溶解能力
己烷 氯丁橡胶 丙酮	15.5-16.0	不溶解	溶解
戊烷 丁苯橡胶 乙酸乙酯	15.5-16.0	不溶解	溶解
甲苯 丁腈橡胶 邻苯二甲酸二丁酯	15.5-16.0	不溶解	溶解

续表 10-10

聚合物-溶剂体系	δ 允许差 (原值)	单一溶剂的溶解能力	混合溶剂的溶解能力
碳摇酸-圆猿-丁二酯	圆猿	} 易益溶解	溶摇解
聚丙烯腈	猿源		
丁二酰亚胺	猿猿		
丙摇酮	圆源	} 不溶解	很易溶解
聚氯乙烯	猿源		
二硫化碳	圆源		

猿- 高分子-溶剂相互作用参数 $\chi_1 \leq 1$ 原则

高分子-溶剂相互作用参数 $\chi_1 \leq 1$ 原则参考 10-10 节。

但必须指出,选择溶剂除了满足高聚物的溶解性以外,还要考虑使用目的。后者常使溶剂的选择复杂化。例如,增塑高聚物用的溶剂(增塑剂)应具有高沸点、低挥发性、无毒或低毒、对高聚物的使用性能无不利影响等。实际上,为了找到全面或主要方面能满足使用要求的溶剂,常常需要进行综合分析和试验。

10-11 摇高分子链在溶液中的形状

在溶液中,高分子链也呈无规线团状,但线团所占的体积要比纯高分子链所占的体积大得多,因为其中还包含溶剂。线团内的溶剂称为内含溶剂或束缚溶剂。内含溶剂在线团内所占的体积分数可高达 忽忽 ~ 忽忽,随分子量、溶剂类型和温度而变。在 高分子稀溶液和极稀溶液中,除内含溶剂之外,高分子线团之间还有自由溶剂(见图 10-10)。

摇摇内含溶剂因线团内孔隙的毛细作用,与高分子线团形成一个整体运动单元。在 高分子溶液中,除了该整体运动单元的移动和转动外,还有高分子线团的构象变化,其最可几形状是黄豆状的椭球体。

如果高分子线团在溶液中的构象可用高斯统计线团来描述,则其均方末端距 $\overline{r_0^2}$ 与分子量的关系为

$$\overline{r_0^2} \propto \overline{r_0^2} \quad (10-11)$$

或

$$(\overline{r_0^2})_{\text{越}} = \text{常数}_{\text{员}} \cdot (\overline{r_0^2})_{\text{圆}} \quad (10-12)$$

此式称为库恩(运)平方根定律。

溶液内单个高分子线团的体积,常用与椭球状线团体积相同的等效球(见图 10-11)体积来表示。

设单根高分子链的分子量为 $\overline{M}$, 在溶液中它的等效球直径为 $\overline{d}$, 则不计内含溶剂时高分子线团的平均密度为

$$\rho = \frac{\overline{M}}{\frac{\pi}{6} \overline{d}^3} \quad (10-13)$$

线团等效球直径 $\bar{r}_g$ 与高分子链均方末端距 $\bar{r}_0^2$ 的关系为

$$\bar{r}_g \propto \bar{r}_0 \cdot \sqrt{\frac{[\eta]}{[\eta]_0}} \quad (5-15)$$

式中 κ 为形状因子。将式(5-15)代入式(5-14)得到

$$\rho \propto \frac{[\eta]}{(\sqrt{[\eta]})^3} \quad (5-16)$$

进一步 利用库恩平方根定律 可得到

$$\rho \propto \frac{1}{\sqrt{[\eta]}} \propto \frac{1}{(\bar{r}_0)^{1/2}} \propto (\bar{r}_0)^{-1/2} \quad (5-17)$$

可见 高聚物的分子量越大 线团平均密度越低 线团内链段堆砌越松散。

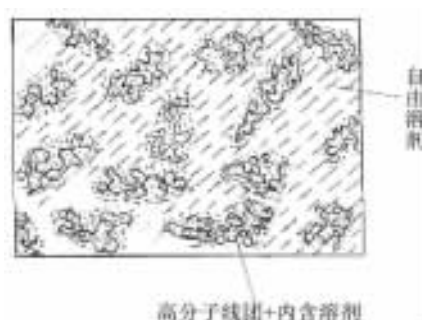


图 5-1 摇高 分子稀溶液示意图

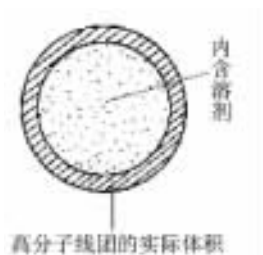


图 5-2 摇溶液中高分子线团的等效球

在高斯统计中 未考虑远程相互作用。对于真实高分子链 一旦某一空间被一个链段占据 就不可能再容纳其他链段 从而导致真实高分子链的扩张状态必然甚于高斯链。这种影响称为排除体积效应。

在 高 分 子 溶 液 中 同 时 存 在 着 链 段 与 链 段 之 间 的 吸 引 作 用 以 及 链 段 与 溶 剂 分 子 之 间 的 吸 引 作 用。前者倾向于使高分子彼此靠近、凝聚 后者倾向于使高分子彼此分离、溶解。如果溶剂与高分子链段的作用占优势 则高分子线团扩张 这种溶剂是良溶剂 反之 若链段与链段之间的吸引作用占优势 则线团紧缩 相应的溶剂就是不良溶剂。除了溶剂的性质之外 温度对这两种作用也有影响。每一高聚物-溶剂体系均可找到使上述两种作用达到平衡的温度 这个温度称为 θ 温度。在一定温度下 能使这两种作用平衡的溶剂称为 θ 溶剂。在 θ 溶剂或 θ 温度下 由于两种作用相等 线团的形状与尺寸不受任一作用的干扰 称为无扰尺寸 可近似地看做是理想的高斯统计线团 线团尺寸与平均密度符合式(5-15)和式(5-16)。

然而 在一般情况下 由于排除体积效应和上述两种作用的不平衡 必然导致真实高分子线团的构象偏离理想的高斯统计线团。例如 在良溶剂中的高分子线团 均方末端距或均方半径增大 线团的平均密度减小。因此 溶液中真实高分子线团的平均密度与分子量之间更一般的关系为

$$\rho \propto \text{常数} \cdot (\text{酊})^{\frac{1}{2}} \quad (10-10)$$

α 值可能大于园豫,也可能小于园豫

溶液中高分子线团的直径一般为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ m。

柔性链高分子溶液热力学

柔性链高分子溶液是处于热力学平衡状态的真溶液。但从热力学性质看,高分子溶液明显偏离理想溶液。

理想与非理想溶液

所谓理想溶液是指溶液中溶质分子和溶剂分子的大小相同,溶质分子之间、溶剂分子之间及溶质-溶剂分子之间的相互作用都相等,因此溶解过程中既无体积变化,也无热效应,即

△灾 越园 (园-苑)

△_△ 越园 (园一愿)

上标 $\circ$ 代表是理想溶液。溶质与溶剂混合后 熵必然增加。理想溶液的混合熵 $\Delta_{\text{混}}^{\text{熵}}$ 为

△奈 越原礪灶對曾 垣灶對曾 (元一忽)

式中: R 为摩尔气体常数, x_1 和 x_2 曾分别代表物质的量(摩尔数)和摩尔分数;下标 1 和 2 分别代表溶剂和溶质。因此,理想溶液的混合自由能 ΔG_m 为

Δ 越^音 越^音 原^音 栽^音 栽^音 越^音 栽^音 灶^音 灶^音 曾^音 垣^音 灶^音 灶^音 曾^音) (表一)

溶剂的偏摩尔混合自由能,即溶剂化学位 $\Delta\mu^{\text{溶剂}}$ 为

$$\Delta\mu_{\text{蚤员}} \text{越} \left(\frac{\partial \Delta\mu_{\text{蚤员}}^{\text{蚤蚤}}}{\partial \text{灶}} \right)_{\text{蚤蚤蚤}} \text{越} \frac{\Delta\mu_{\text{蚤员}}^{\text{蚤蚤}}}{\text{蚤蚤蚤}} \quad (\text{蚤-蚤})$$

当溶液很稀时,有

$$\text{进位} \times \text{越进}(\text{员原进}) \approx \text{原进} \quad (\text{员一圆})$$

所以

$\Delta\mu$ 蚤原礫牆 (蚤-蚤)

实际溶液与理想溶液有偏差。偏差程度用相同条件下实际溶液的热力学函数 $\Delta_{\text{在}}$ 与理想溶液热力学函数 $\Delta_{\text{在}}^{\text{理}}$ 之差 $\Delta_{\text{在}}^{\text{非}}$ 表示为

△在^耘 越△在原△在^蚤 (耘—原)

在代表任一热力学函数 Δ 在 $\Delta^{\text{超}}$ 代表超额热力学函数。按照超额混合焓和超额混合熵为零或非零值, 溶液可分为以下四类:

- ② 正规溶液摇 $\Delta_{\text{非}}^{\text{非}} > 0$ $\Delta_{\text{非}}^{\text{非}} \neq 0$ 即 $\Delta_{\text{非}}^{\text{非}} \neq \Delta_{\text{非}}^{\text{非}}$;

③ 无热溶液 $\Delta_{\text{混}}^{\text{H}} \neq 0$ (即 $\Delta_{\text{混}}^{\text{H}} \neq \Delta_{\text{混}}^{\text{H}})$ $\Delta_{\text{混}}^{\text{H}}$ 越远;

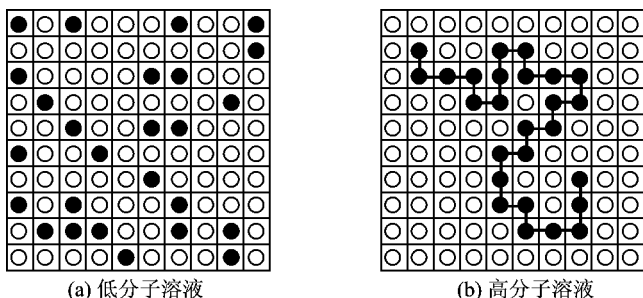
④ 非理想溶液 $\Delta_{\text{混}}^{\text{H}} \neq 0$ $\Delta_{\text{混}}^{\text{H}} \neq 0$

高分子溶液属典型的非理想溶液。其一系列热力学函数和宏观性质,如蒸气压和渗透压等都不同于理想溶液。

1. 似晶格模型理论

为了用统计热力学方法计算高分子溶液的热力学函数, Flory 和 Huggins 于 1941 年就分别提出了溶液的似晶格模型,如图 4-1 所示。对于低分子溶液,每个溶质分子和溶剂分子都占据一个格子。对于高分子溶液,该模型要满足下列假设:

- ① 溶液中每个溶剂分子占据一个格子,每个高分子链由 ν 个链段构成,每个链段占据一个格子,整个高分子链占据 ν 个相连的格子。因此, ν 实际上是高分子与溶剂分子的体积比。
- ② 柔性高分子链的所有构象都具有相同的能量。
- ③ 所有的高分子都具有相同的聚合度(单分散性高聚物)。
- ④ 溶液中高分子链段均匀分布,即链段占据任一格子的概率相等。



○ 代表溶剂分子; ● 代表溶质分子或高分子链段。

图 4-1 溶液的似晶格模型

由上述似晶格模型导出的热力学函数如下:

① 高分子溶液的混合熵 $\Delta_{\text{混}}^{\text{S}}$

$$\Delta_{\text{混}}^{\text{S}} = -R \ln \phi_1^{\nu_1} \phi_2^{\nu_2} \quad (4-1)$$

式中 ϕ_1 和 ϕ_2 分别为溶液中溶剂和高分子溶质的体积分数。它们分别为

$$\phi_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \quad (4-2)$$

$$\phi_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (4-3)$$

比较式(4-1)与式(4-2), 可以看到, 在 高分子溶液混合熵的表达式中, 以 ϕ_1 和 ϕ_2 代替了理想溶液混合熵表达式中的 ν_1 和 ν_2 。由于 $\phi_2 > \nu_2$, 所以有

$$\Delta_{\text{混}} \text{ 跃 } \Delta_{\text{混}}^{\text{理想}} \quad (\text{员- 圆})$$

② 高分子溶液的混合焓 $\Delta_{\text{混}}^{\text{H}}$

$$\Delta_{\text{混}}^{\text{H}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{员}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{员}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{员}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 圆})$$

式中 $\frac{\text{越}}{\text{员}}$ 是溶液中的溶剂分子数 $\chi_{\text{员}}$ 称为高分子-溶剂相互作用参数,也常称为 $\chi_{\text{员}}$ 参数,是一个与高分子溶液的浓度无关的参数 $\chi_{\text{员}}$ 的物理意义是将一个溶剂分子放进高聚物中所引起的能量变化。

③ 高分子溶液的混合自由能 $\Delta_{\text{混}}^{\text{G}}$

由式(员- 圆)和式(员- 圆),可得到高分子溶液的混合自由能为

$$\Delta_{\text{混}}^{\text{G}} \text{ 越 } \Delta_{\text{混}}^{\text{H}} \text{ 原 } \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 猿})$$

式中 第一、二项是混合熵的贡献,是负值,第三项是混合焓的贡献,在大多数情况下,这一项为正值。为了保证 $\Delta_{\text{混}}^{\text{G}}$ 约园,希望前两项的绝对值尽量大和第三项尽量小。

④ 高分子溶液的溶剂化学位 $\Delta\mu_{\text{员}}$

$$\Delta\mu_{\text{员}} \text{ 越 } \left(\frac{\partial \Delta_{\text{混}}^{\text{G}}}{\partial \chi_{\text{员}}} \right)_{\text{栽,栽}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 猿})$$

当溶液很稀时,即 $\varphi_{\text{圆}} \ll \frac{\text{越}}{\text{圆}}$ 时,有

$$\frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}} \left(\frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \right) \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 猿})$$

取式(员- 猿)前两项,代入式(员- 猿),得到

$$\Delta\mu_{\text{员}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 猿})$$

根据式(员- 圆)有

$$\frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \approx \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 猿})$$

将式(员- 猿)代入式(员- 猿),得到

$$\Delta\mu_{\text{员}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 猿})$$

与理想溶液的溶剂化学位式(员- 圆)比较,可以得到高分子溶液的超额溶剂化学位 $\Delta\mu_{\text{员}}^{\text{耘}}$ 为

$$\Delta\mu_{\text{员}}^{\text{耘}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \frac{\text{越}}{\text{圆}} \quad (\text{员- 猿})$$

式(员- 猿)表明,当 $\chi_{\text{员}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}}$ 时, $\Delta\mu_{\text{员}}^{\text{耘}} \text{ 越 } \frac{\text{越}}{\text{圆}}$ 在这种情况下,尽管高分子溶液既有超额熵又有超额焓,但两者互相抵消,溶液表观上呈理想溶液行为。当 $\chi_{\text{员}} \text{ 约 } \frac{\text{越}}{\text{圆}}$ 时, $\Delta\mu_{\text{员}}^{\text{耘}}$ 约园,更有利于高聚物溶解。这就是为什么高聚物选择溶剂的原则之一是 $\chi_{\text{员}} \leq \frac{\text{越}}{\text{圆}}$ 当 $\chi_{\text{员}} \text{ 跃 } \frac{\text{越}}{\text{圆}}$ 时, $\Delta\mu_{\text{员}}^{\text{耘}}$ 跃园,不利于高聚物溶解。

当高聚物溶质具有分子量多分散性时,有关热力学函数可看成是各级分贡献的加和,例如:

$$\Delta G_{\text{混}} = \sum_{\alpha} \Delta G_{\text{混},\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\Delta G_{\text{混},\alpha}^{\text{理想}} + \Delta G_{\text{混},\alpha}^{\text{超额}} \right) \quad (10-10)$$

式中 $\Delta G_{\text{混},\alpha}$ 和 φ_{α} 分别为第 α 个级分的物质的量(摩尔数)和体积分数。其他热力学函数如 $\Delta H_{\text{混}}$ 和 $\Delta \mu_{\alpha}$ 等都随之作相应变化(此部分略)。

10.2 稀溶液理论

似晶格理论的假设与实际高分子溶液的偏差较大,特别是高分子链段均匀分布的假设显然不符合稀溶液的情况。为此,Flory 又提出了高分子稀溶液理论。在该理论中,假设:

① 链段在溶液中的分布是不均匀的。高分子溶液可看做是被溶剂化了的高分子“链段云”(即线团)一朵朵地分散在纯溶剂中。

② 在链段云内链段的分布符合高斯分布,密度在中心最大,沿径向递减。

③ 每个高分子链段云都有一个排除体积,链段云之间相互贯穿的概率非常小。

该理论为解释高分子溶液热力学函数的“超额”部分,引进了两个参数,一个是焓参数 χ_1 ,另一个是熵参数 ψ_1 ,并得到如下的热力学函数:

$$\begin{cases} \Delta G_{\text{混}} = \sum_{\alpha} \Delta G_{\text{混},\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\Delta G_{\text{混},\alpha}^{\text{理想}} + \Delta G_{\text{混},\alpha}^{\text{超额}} \right) & (10-11) \\ \Delta H_{\text{混}} = \sum_{\alpha} \Delta H_{\text{混},\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\Delta H_{\text{混},\alpha}^{\text{理想}} + \Delta H_{\text{混},\alpha}^{\text{超额}} \right) & (10-12) \\ \Delta \mu_{\alpha} = \sum_{\alpha} \Delta \mu_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(\Delta \mu_{\alpha}^{\text{理想}} + \Delta \mu_{\alpha}^{\text{超额}} \right) & (10-13) \end{cases}$$

定义一个新的参数 θ 温度为

$$\theta = \frac{\Delta H_{\text{混}}}{\Delta \mu_{\alpha}} \quad (10-14)$$

将式(10-11)和(10-12)代入式(10-13),可得

$$\theta = \frac{\Delta H_{\text{混}}}{\Delta \mu_{\alpha}} \quad (10-15)$$

所以

$$\Delta \mu_{\alpha} = \Delta \mu_{\alpha}^{\text{理想}} + \Delta \mu_{\alpha}^{\text{超额}} \quad (10-16)$$

将式(10-16)代入式(10-15),得到

$$\Delta \mu_{\alpha} = \Delta \mu_{\alpha}^{\text{理想}} + \Delta \mu_{\alpha}^{\text{超额}} \quad (10-17)$$

比较式(10-14)、(10-15)和(10-16),可得到

$$\Delta \mu_{\alpha} = \Delta \mu_{\alpha}^{\text{理想}} + \Delta \mu_{\alpha}^{\text{超额}} \quad (10-18)$$

此外,该理论还导出高分子的排除体积 χ 的表达式为

$$\chi \propto \frac{1}{\theta} \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{\theta_0} \right) \quad (5-1-10)$$

由式(5-1-9)、(5-1-10)和(5-1-11),可以看到:

① 当 $\theta = \theta_0$ 时,也就是 $\chi = 0$ 时, $\Delta\mu_1$ 在这种情况,尽管高分子溶液既有超额熵又有超额焓,但两者互相抵消,溶液观上呈理想溶液行为,高分子的排除体积 $\chi = 0$ 。这时高分子链的尺寸为无扰尺寸。

② 当 $\theta < \theta_0$ 时,也就是 $\chi > 0$ 时, $\Delta\mu_1$ 在这种情况下,溶剂分子与高分子链段之间的吸引作用超过了高分子链段之间的吸引作用,高分子的排斥体积 $\chi < 0$,高分子链扩张。

③ 当 $\theta > \theta_0$ 时,也就是 $\chi < 0$ 时, $\Delta\mu_1$ 在这种情况下,由于高分子链段间的吸引作用超过了溶剂分子对高分子链段的吸引作用,高分子的排斥体积 $\chi > 0$,高分子链紧缩。

凡是使高分子溶液的 $\Delta\mu_1 = 0$ 的条件称为 θ 条件。对于一种具体的溶剂,能使溶液满足 $\Delta\mu_1 = 0$ 的温度称为 θ 温度。在一定的温度下,能使溶液满足 $\Delta\mu_1 = 0$ 的溶剂称为 θ 溶剂。在偏离 θ 条件的情况下,高分子链或扩张或紧缩,不能真实反映高分子链本身的特征尺寸。因此,在比较高分子链柔性时,必须在 θ 条件下测定高分子链的无扰尺寸。

5-1-2 高分子溶液理论的应用与实验检验

关于理想溶液的性质,有著名的拉乌尔定律和范尔霍夫定律。

拉乌尔定律的表达式为

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (5-1-12)$$

即 $\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}$ (5-1-13)

式中, p_1 和 p_1^0 分别代表理想溶液中溶剂的蒸气压和纯溶剂的蒸气压, n_1 为溶剂的摩尔分数。

范尔霍夫定律的表达式为

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \ln \frac{p_1}{p_1^0} \quad (5-1-14)$$

式中, π 是理想溶液的渗透压; C 是溶液浓度; M 是溶质分子量; V_1 是溶剂的偏摩尔体积, $V_1 \approx V_1^0$

对于非理想溶液,由于 $\Delta\mu_1 \neq RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}$, 蒸气压或渗透压将不服从拉乌尔定律和范尔霍夫定律。

对于高分子溶液,应用云理论,从式(5-1-11)表达的 $\Delta\mu_1$ 可得到溶液与溶剂蒸气压之比为

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \phi_1 \quad (5-10)$$

式中 $\Delta\mu_1$ 和 ϕ_1 均可从实验中测定,从而可求得 渗透压参数 χ_1 。改变 ϕ_1 测定不同浓度溶液的 χ_1 ,发现除个别高聚物-溶剂体系(如天然橡胶-苯体系)之外 χ_1 都与浓度($\propto \phi_1$)有关(见图 5-10)。而 Flory-Huggins 理论中 χ_1 应该是一个与高分子溶液浓度无关的参数。

同样,应用 Flory-Huggins 理论,可以得到高分子溶液渗透压与浓度的关系式为

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\phi_1 + \frac{\chi_1}{2} \phi_1^2 + \dots \right] \quad (5-11)$$

式中 $\bar{V}_1$ 为溶剂的偏摩尔体积。由于高聚物溶质的密度 ρ 与溶液浓度 ϕ_1 和溶质体积分数 ϕ_2 之间存在以下关系:

$$\rho = \frac{\phi_1}{\bar{V}_1} + \frac{\phi_2}{\bar{V}_2} \quad (5-12)$$

因此,式(5-11)可改写为

$$\frac{\pi}{\phi_1} = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[1 + \frac{\chi_1}{2} \phi_2 + \dots \right] \quad (5-13)$$

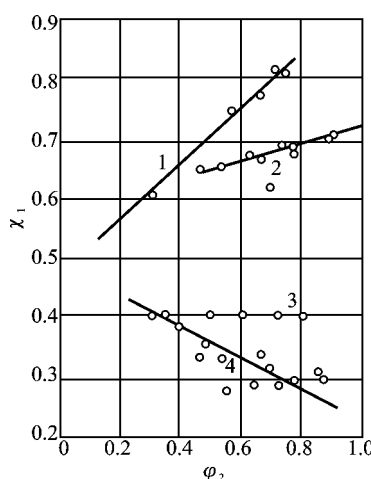
式(5-13)还可写为

$$\frac{\pi}{\phi_1} = \frac{RT}{\bar{V}_1} \left[1 + \frac{\chi_1}{2} \phi_2 + \dots \right] \quad (5-14)$$

χ_1 分别称为第二、第三维利系数,其中

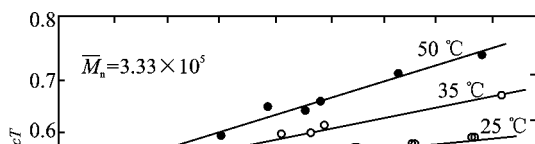
$$\chi_1 = \left(\frac{\bar{V}_1}{RT} \right) \frac{\Delta\mu_1}{\phi_1} \quad (5-15)$$

与 χ_1 一样, χ_1 也是表征高分子-溶剂相互作用的参数。当 $\chi_1 \approx 0$ 时,表示溶剂对高聚物是良溶剂,链段与溶剂分子间的吸引作用超过了链段之间的吸引作用,高分子线团松散、扩张。随温度下降或加入不良溶剂,链段之间的吸引作用增加, χ_1 减小。当 $\chi_1 > 0$ 时,高分子链段间的吸引作用与链段和溶剂分子间的吸引作用相抵消,高分子链具有无扰尺寸,溶液表观上呈理想溶液行为。如果



1—聚二甲硅氧烷-苯;2—聚苯乙烯-甲乙酮;
3—天然橡胶-苯;4—聚苯乙烯-甲苯。

图 5-10 高分子溶液 $\chi_1 - \phi_2$ 关系的实验结果



时,高分子链段间的吸引作用与链段和溶剂分子间的吸引作用相抵消,高分子链具有无扰尺寸,溶液表观上呈理想溶液行为。如果

继续加入不良溶剂或降低温度,则高分子线团紧缩,甚至沉淀下来。

分别在不同的温度下测定高分子溶液的渗透压随浓度的变化,以 π 对 c 作图(见图 10-10),从斜率就可得到 Π 值。 Π 有温度依赖性。以 Π 对温度作图, Π 对 T 作图时对应的温度就是 θ 温度。利用测定的 Π 值和式(10-10),还可求得 χ_1 。

实验结果表明, Π 具有分子量依赖性——随分子量的增加而降低。这一点是 Flory-Huggins 理论所不能解释的。

应用 Flory-Huggins 稀溶液理论,可推导出高分子溶液的第二维利系数 Π_2 是分子量的函数,但定量关系上,与实验结果仍有较大偏差。

尽管 Flory-Huggins 以晶格理论和 Flory-Huggins 稀溶液理论并不完善,但由于理论表达式比较简单,长期以来一直被广泛应用。这些理论最明显的不足之处是未考虑高聚物与溶剂混合时的体积变化。后来 Huggins 考虑了高聚物与溶剂混合中的体积变化,对 Flory-Huggins 进行了修正,Flory 又从固体物理角度提出了标度理论,大大推动了高分子稀溶液与浓溶液理论的进展。

10.1 聚合物共混热力学

广义上,可以把两种混溶性聚合物-聚合物的共混物看成是一种聚合物溶于另一种聚合物的溶液。应用 Flory-Huggins 以晶格模型理论,可得到它们的混合自由能为

$$\Delta G_{\text{混}} = \frac{RT}{\nu_1} \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \chi_1 \phi_1 \phi_2 \right) \quad (10-11)$$

式中:下标 1 和 2 分别代表聚合物 1 和聚合物 2, χ_1 是两种聚合物之间的相互作用参数, ν_1 代表一根分子链所包含的链段数,即占据的晶格数。设共混体系的总体积为 V ,每个链段的摩尔体积为 ν_1 ,则有

$$\Delta G_{\text{混}} = \frac{RT}{\nu_1} \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \chi_1 \phi_1 \phi_2 \right) \quad (10-12)$$

$$\Delta H_{\text{混}} = \frac{RT}{\nu_1} \chi_1 \phi_1 \phi_2 \quad (10-13)$$

将它们代入式(10-11),可得到

$$\Delta G_{\text{混}} = \frac{RT}{\nu_1} \left(\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 + \chi_1 \phi_1 \phi_2 \right) \quad (10-14)$$

该式第一、二项是混合熵的贡献,第三项是混合焓的贡献。由 $\Delta G_{\text{混}}$ 出发,可导出共混聚合物的其他热力学函数,但计算比较复杂。

10.2 高分子溶液的相分离

5.1 高分子溶液相分离概述

与低分子溶质-溶剂体系的部分互溶类似,高聚物溶质-小分子溶剂体系也会出现部分互溶的情况。

如前所述,如果降低高分子溶液的温度,能使良溶剂变为不良溶剂。当温度降至临界共溶温度 T_c 以下时,高分子溶液就会分层,即分离为两相。图 5-17 给出了部分互溶高分子溶液的一种常见相图形式。图中,曲线以上为互溶区,曲线以下为相分离区,曲线峰顶对应的温度为临界共溶温度 T_c 。在低于 T_c 的某一温度如 T_1 下,除非溶液很稀(ϕ_2 约 ϕ_2')或很浓(ϕ_2 约 ϕ_2''),高聚物-溶剂体系终究要相分离为稀相(浓度低,溶质体积分数为 ϕ_2')和浓相(浓度高,溶质体积分数为 ϕ_2'')。分相后,溶剂和高分子溶质在稀相与浓相中的化学位相等,即

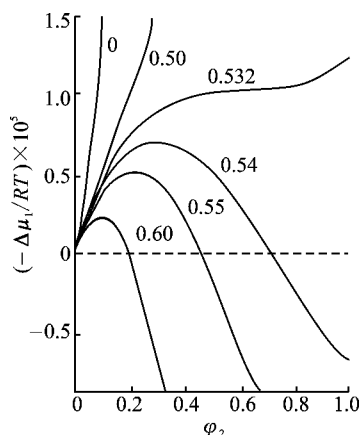
$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' \\ \mu_2' &= \mu_2'' \end{aligned} \quad (5-17)$$

或

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1' &= \Delta\mu_1'' \\ \Delta\mu_2' &= \Delta\mu_2'' \end{aligned} \quad (5-18)$$

式中:上标“'”和“''”分别代表稀相和浓相。

Flory-Huggins 晶格模型理论给出了 $\Delta\mu_1$ 与 ϕ_2 的关系式(5-19)。若以 χ_1 代替 χ_2 和不同的 χ_1 值代入式(5-19),则可得到如图 5-18 所示的结果。由图可见,当 χ_1 约 χ_1^c 时,



注:设 χ_1 按式(5-19)计算。

图 5-18 摇高聚物-溶剂体系的 χ_1 (曲线上数字)

对 $\Delta\mu_1 - \phi_2$ 关系的影响

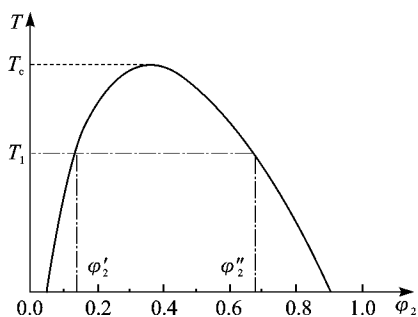


图 5-17 摇高聚物-溶剂体系的一种相图

$\Delta\mu_1$ 永远是负值,即高聚物在溶剂中的溶解将自发进行,两者能完全互溶;当 χ_1 约 χ_1^c 时,曲线出现了极值,同一 $\Delta\mu_1$ 值能对应于两个组成不同的相,满足式(5-18),说明混合体系会分层;当 χ_1 越 χ_1^c 时,曲线出现拐点,是高分子溶液发生相分离的临界条件,此时的 χ_1 称为临界相互作用参数,通常用 χ_1^c 表示。 χ_1^c 的物理意义是使混合自由能中焓贡献项小于熵贡献项的最大相互作用参数 χ_1^c 越大,越容易满足 χ_1 约 χ_1^c 的条件,混合体系互溶的区域就越大。

已知溶质-溶剂体系发生相分离的临界条件为

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{质}}}{\partial \varphi_{\text{圆}}} \right)_{\text{裁, 责}} & \text{越园} \\ \left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{圆}}}{\partial \varphi_{\text{圆}}} \right)_{\text{裁, 责}} & \text{越园} \end{aligned} \right\} \quad (5-15)$$

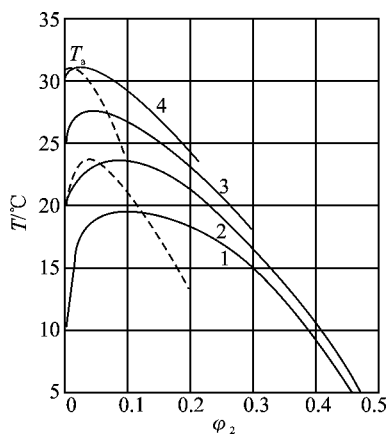
对于部分互溶高聚物-溶剂体系, 根据前述高分子溶液理论推导的 $\Delta \mu_{\text{质}}$ 表达式和相分离的临界条件, 可计算该体系的相图, 其中临界共溶温度 $T_{\text{裁}}$ 、临界相互作用参数 $\chi_{\text{圆}}$ 和临界组成 $\varphi_{\text{圆}}$ 可按下列公式计算:

$$T_{\text{裁}} = \frac{1}{\theta} \left[\frac{1}{\psi_{\text{圆}}} \left(\frac{1}{\varphi_{\text{圆}}} \right) \right] \quad (5-16)$$

$$\chi_{\text{圆}} = \frac{1}{\varphi_{\text{圆}}} \left(\frac{1}{\psi_{\text{圆}}} \right) \quad (5-17)$$

$$\varphi_{\text{圆}} = \frac{1}{\psi_{\text{圆}}} \quad (5-18)$$

这些方程说明, 高聚物的分子量 (正比于 $\psi_{\text{圆}}$) 越大, 则 $T_{\text{裁}}$ 越高, $\chi_{\text{圆}}$ 和 $\varphi_{\text{圆}}$ 越小。图 5-1 的实验结果基本证明了这一点, 虽然实验与理论曲线尚有差别。



注: 实线为实验值, 虚线为理论值。

摇 分子量增加顺序为 1, 2, 3, 4。

图 5-1 摇聚苯乙烯-二异丁基酮的相图

对于多分散性高聚物, 如果选择合适的溶剂使之溶解, 然后逐渐降温, 则分子量由大至小的各级分将依次沉淀分离出来。这正是高聚物降温分级法所依据的原理。

由式 (5-18) 还可看到, 当 $\psi_{\text{圆}} \rightarrow \infty$ 时, $T_{\text{裁}} \rightarrow \theta$ 。 (5-19)

可见, 测定高聚物-溶剂体系的 $T_{\text{裁}}$ 随高聚物分子量的变化, 外推到分子量无穷大, 即能得到该体系的 θ 温度。

此外, 在恒温高分子溶液中加入与溶剂互溶的沉淀剂, 也会引起溶液的相分离。如果用 γ 表示沉淀剂在溶剂-沉淀剂中所占的体积分数, 则开始产生相分离时的 γ 值称为沉淀点 γ^* 。实验证明, 级分的分子量越大, γ^* 值越小。因此, 随沉淀剂的逐渐加入, 分

子量由大至小的级分将依次分离出来。这正是高聚物沉淀分级法所基于的原理。

5.2 摇高 聚物的分级

大多数高聚物的分子量都具有多分散性。根据前述高聚物-溶剂体系的相分离条件, 可以

通过沉淀法和溶解法对高聚物进行分级,以获得分子量比较均匀的单分散或窄分布级分。

沉淀分级法

沉淀分级法又包括以下两种方法:

① 逐步加入沉淀剂法 在高分子稀溶液或亚浓溶液中(浓度约 0.5%)逐步滴加沉淀剂,使其分相。每滴加一次沉淀剂,就在恒温下等待平衡,分出浓相,取得一个级分。然后在稀相中重复上述步骤,依次得到分子量由大至小的不同级分。

② 降温分级法 将高聚物溶于不良溶剂中,逐步降温,使其分相。每降温一次,要在恒温下等待平衡,分出浓相,取得一个级分,然后继续降温,重复上述步骤,依次得到分子量由大到小的不同级分。

溶解分级法

溶解分级是沉淀分级的逆过程。将高聚物样品分布在玻璃砂或其他载体表面,装入分级柱。在恒温下逐步加入不同比例的混合溶剂,溶解能力由弱到强。每改变一次溶剂,都要等待平衡,然后从分级柱底部的活塞放出萃取液,获得一个级分。所得各级分的分子量由小到大变化。同样,也可以应用逐步升温的方法递增溶剂的溶解能力。

效率更高的溶解分级是梯度淋洗分级法。将待分级高聚物样品均匀分布在玻璃砂或其他载体上,置于淋洗柱的顶部。淋洗柱周围有一个具有温度梯度的保温夹套。从顶端加入组成连续改变且能在柱内形成浓度梯度的混合溶剂,淋洗高聚物。这样,在淋洗柱内存在两个梯度:一个是温度梯度,另一个是溶剂梯度。两者共同作用的结果,使柱内溶剂的溶解能力自上而下由强变弱。经反复溶解和沉淀,可得到较好的分级效果。

高聚物共混高聚物的相分离

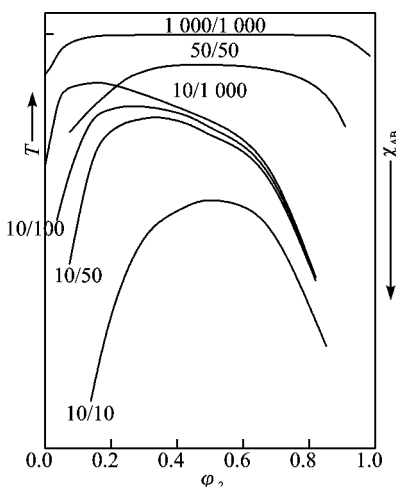
高聚物-高聚物共混体系互溶的必要条件、充分条件和发生相分离的临界条件与高聚物-溶剂体系的相同。但由于组元高聚物分子量不同,每个组元高聚物本身都具有分子量的多分散性、组元高聚物之间的相互作用参数以及浓度依赖性等原因,因此要从理论上计算高聚物-高聚物共混体系的热力学函数并预测相图是比较困难的。这里仅以一种最简单的共混体系为例,给出几个临界参数的计算公式。

设共混体系由高聚物 A 和 B 组成,这两种高聚物的分子量都具有单分散性,每一根高分子链分别由 n_A 和 n_B 个链段构成,每个链段的摩尔体积为 v_u 。

$$\chi_{AB} = \frac{z}{kT} \left(\frac{v_u}{v_A} \delta_A^2 + \frac{v_u}{v_B} \delta_B^2 - 2 \delta_A \delta_B \right) \quad (3-10)$$

则共混高聚物的临界共溶温度 T_c 、临界组成 $\phi_{c,AB}$ 和临界相互作用参数 $\chi_{c,AB}$ 可分别表达如下:

$$T_c = \frac{v_u}{k} \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{(\sqrt{v_A} + \sqrt{v_B})^2} \quad (3-11)$$



注：曲线上数字表示组元聚合物的聚合度之比 $\frac{M_1}{M_2}$ 。

图 10-1 摇聚合物-聚合物共混体系的相图

实际共混高聚物体系的复杂性，相图相当复杂。目前多采用实验测定。

$$\varphi_{\text{月精}} \text{ 越 } \frac{\text{员}}{\sqrt{\text{则垣员}}} \text{ 越 } \frac{\sqrt{\frac{\text{员}}{\text{则}}}}{\sqrt{\frac{\text{员}}{\text{则}} \text{垣} \frac{\text{员}}{\text{则}}}} \quad (10-10)$$

$$\text{摇摇} \chi_{\text{月精}} \text{ 越 } \frac{\text{员}}{\text{圆}} \left(\frac{\text{员}}{\sqrt{\frac{\text{员}}{\text{则}}}} \text{垣} \frac{\text{员}}{\sqrt{\frac{\text{员}}{\text{则}}}} \right) \quad (10-11)$$

由这些公式可以看到：

- ① 当 $\frac{\text{员}}{\text{则}}$ 越 1 (即 $\frac{M_1}{M_2}$ 越 1) 时 $\varphi_{\text{月精}}$ 越 0.5，相图对称。
- ② 当 $\frac{\text{员}}{\text{则}}$ 跃 1 (即 $\frac{M_1}{M_2}$ 跃 1) 时 $\varphi_{\text{月精}}$ 约 0.5，临界点朝高分子量组元的低浓度方向移动。
- ③ $\frac{\text{员}}{\text{则}}$ 越大，则 $\chi_{\text{月精}}$ 越高，互溶区域越小。
- ④ $\frac{M_1}{M_2}$ 和 $\frac{M_2}{M_1}$ 越小，则 $\chi_{\text{月精}}$ 越大， $\chi_{\text{月精}}$ 约 0.5 的条件更易满足，互溶区域越大。

这些结果示意在图 10-1 至 10-3 中。当然，由于

10.2 摇 交联高聚物的溶胀

10.2.1 摇 溶胀平衡热力学

交联高聚物在溶剂中只能溶胀而不能溶解。交联高聚物的溶胀过程是两种相反倾向趋于平衡的过程：一方面，溶剂渗入高聚物内，使之体积膨胀，引起交联网在三维方向上伸展；另一方面，交联点间分子链的伸展又导致分子链构象熵的降低，从而在交联网中产生弹性回缩力，力图使交联网收缩。当这两种相反倾向相互抵消时，就达到了溶胀平衡。此时，高聚物-溶剂体系中存在两个相：一相是溶胀交联网，可以看成是溶剂分子在高聚物中的溶液；另一相是纯溶剂。两相之间存在明显的界面。

设一个单位立方体积各向同性交联高聚物样品在溶剂中达到的平衡溶胀比为 $\Pi_{\text{肆}}$ ，各边的伸长比为 λ ，如图 10-4 所示，则有

$$\Pi_{\text{肆}} \text{ 越 } \lambda^3 \quad (10-12)$$

$$\lambda \text{ 越 } \Pi_{\text{肆}}^{\frac{\text{员}}{\text{圆}}} \text{ 越 } \left(\frac{\text{员}}{\varphi_{\text{圆}}} \right)^{\frac{\text{员}}{\text{圆}}} \quad (10-13)$$

$$\Delta G_{\text{溶胀}} = \Delta G_{\text{混合}} + \Delta G_{\text{弹性}} \quad (5-25)$$

式中 φ_2 为交联高聚物在平衡溶胀样品中所占的体积分数 ; ν_1 是溶胀样品内吸入溶剂的摩尔数 ; V_1 是溶剂的摩尔体积。

溶胀过程中 ,溶胀体内自由能的变化包括两部分 ,即

$$\Delta G_{\text{溶胀}} = \Delta G_{\text{混合}} + \Delta G_{\text{弹性}} \quad (5-26)$$

式中 $\Delta G_{\text{混合}}$ 是高聚物与溶剂的混合自由能 ; $\Delta G_{\text{弹性}}$ 为交联网络弹性形变自由能 ,即高弹性形变引起的弹性储能。当达到溶胀平衡时 $\Delta G_{\text{溶胀}} = 0$

根据高分子溶液理论 $\Delta G_{\text{混合}}$ 为

$$\Delta G_{\text{混合}} = -RT \left[\nu_1 \ln \varphi_2 + \frac{\nu_1}{\lambda} \left(\frac{\varphi_2}{\lambda} - \frac{\varphi_2}{\lambda^3} \right) \right] \quad (5-27)$$

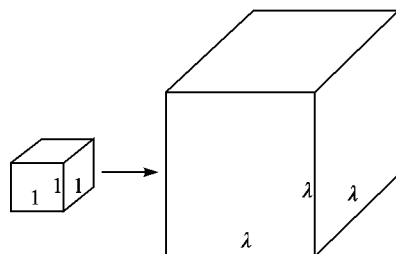


图 5-1 交联高聚物溶胀示意图

根据平衡高弹性形变统计理论 ,单位体积各向同性交联高聚物因溶胀而引起三维交联网络发生高弹性形变的自由能变化 $\Delta G_{\text{弹性}}$ 为

$$\Delta G_{\text{弹性}} = \frac{3}{2} \nu_1 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \quad (5-28)$$

式中 ρ 是交联高聚物密度 ; $\bar{M}_c$ 是交联点之间的平均分子量 ;对于各向同性样品 , $\lambda_0 = 1$,式(5-28)可写成

$$\Delta G_{\text{弹性}} = \frac{3}{2} \nu_1 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \quad (5-29)$$

或

$$\Delta G_{\text{弹性}} = \frac{3}{2} \nu_1 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \quad (5-30)$$

相应地 ,在交联高聚物溶胀过程中 ,溶剂化学位的变化也由两部分组成 ,即

$$\Delta \mu_{\text{溶剂}} = \Delta \mu_{\text{混合}} + \Delta \mu_{\text{弹性}} \quad (5-31)$$

根据高分子溶液理论 ,有

$$\Delta \mu_{\text{混合}} = -RT \left[\ln \varphi_2 + \frac{\varphi_2}{\lambda} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} - \frac{\lambda}{\lambda_0^3} \right) \right] \quad (5-32)$$

由于交联高聚物的 $\Delta \mu_{\text{弹性}}$ 式(5-30)可改写为

$$\Delta \mu_{\text{弹性}} = \frac{3}{2} RT \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 \quad (5-33)$$

另一方面 ,

$$\Delta \mu_{\text{弹性}} = \frac{\partial \Delta G_{\text{弹性}}}{\partial \nu_1} = \frac{\partial \Delta G_{\text{弹性}}}{\partial \varphi_2} \cdot \frac{\partial \varphi_2}{\partial \nu_1} \quad (5-34)$$

将 φ_2 与 χ_{12} 的关系式(4-26)代入式(4-25)对 χ_{12} 偏微分,便得到

$$\Delta\mu_{1, \text{溶胀}} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{\chi_{12}}{\varphi_2} - \frac{\chi_{12}}{\varphi_1} \right) \quad (4-27)$$

式中 ρ_1 是交联样品溶胀前的密度。溶胀平衡时,满足

$$\Delta\mu_{1, \text{溶胀}} = \Delta\mu_{1, \text{纯}} = \Delta\mu_{1, \text{纯}} \quad (4-28)$$

将式(4-27)和(4-28)代入式(4-28),得到溶胀平衡方程

$$\chi_{12} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} - \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \varphi_2 = \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{\chi_{12}}{\varphi_2} - \frac{\chi_{12}}{\varphi_1} \right) \quad (4-29)$$

因为 $\varphi_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ (见式(4-26)),式(4-29)也可写为

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) = \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \quad (4-30)$$

4.1 溶胀理论的应用

4.1.1 测定交联高聚物的交联度

如果已知高聚物与溶剂的相互作用参数 χ_{12} , 就可以通过测定 $\bar{M}_c$, 从溶胀平衡方程(4-29)计算出交联高聚物交联点之间的平均分子量 $\bar{M}_c$ 。对于同种高聚物,样品的交联度越高,则 $\bar{M}_c$ 越小, $\bar{M}_c$ 越小。

实验上, $\bar{M}_c$ 是通过测定交联高聚物溶胀前后的质量计算出来的。设交联高聚物样品溶胀前的质量和密度分别为 m_1 和 ρ_1 , 溶胀平衡时样品中吸入的溶剂质量为 m_2 , 溶剂的密度为 ρ_2 , 则可用下式计算 $\bar{M}_c$:

$$\bar{M}_c = \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{\rho_2}{\rho_1} - \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \quad (4-31)$$

必须指出,溶胀平衡方程(4-29)或(4-31)是从高分子溶液理论和平衡高弹形变理论推导的结果,只适用于轻度交联的橡胶,而不适用于交联密度很高的热固性塑料,因为热固性塑料即使在 χ_{12} 以上,也不呈现明显的高弹性,更不可能接近平衡(理想)高弹性。但对于高弹平台区较宽的热塑性塑料,也可用该方程估算物理交联点(缠结点)间的分子量。

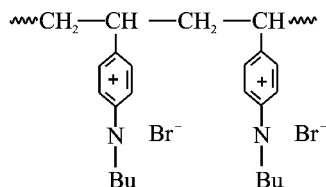
4.1.2 测定高聚物的内聚能密度或溶度参数

采用适当的方法使高聚物轻度交联,切取若干块样品,分别置于一系列溶度参数 δ_2 不同的溶剂内,测定各样品在一定温度下的平衡溶胀比 $\bar{M}_c$, 作 $\bar{M}_c - \delta_2$ 曲线,把曲线峰顶对应的 δ_2 作为交联高聚物的溶度参数 δ_1 。

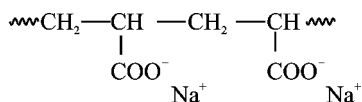
高聚物的内聚能密度等于 δ_1^2 。

同缘 聚电解质溶液

在高分子链上带有可离子化基团的高聚物称为聚电解质。高分子链上带正电荷的属阳离子型聚电解质 如聚 源-乙烯吡啶正丁基溴季铵盐(月₅代表丁基)



高分子链上带负电荷的为阴离子型聚电解质,如聚丙烯酸钠:



一些常见的聚电解质列于表 5-1 中。在生物高分子中,核酸和蛋白质也是聚电解质。

当聚电解质溶解在非离子化溶剂(例如聚丙烯酸-二氧六环溶液)中时,溶液具有通常溶液的性质。但是,当聚电解质溶解在离子化溶剂(例如聚丙烯酸钠-水溶液)中时,聚电解质会离解为聚离子(聚离子)和反离子(反离子)。这时,若把小分子电解质加进聚电解质溶液,就会强烈地改变聚电解质的分子形态和溶液性质。当小分子电解质浓度达到一定值时,会使聚电解质从溶液中析出。这是因为小分子电解质的加入会减弱聚离子之间的排斥作用,使高分子链趋于卷曲成团;同时,小分子离子也可以与聚离子键合,从而改变聚电解质的溶解性。

当聚电解质溶液浓度较稀时,高分子之间存在纯溶剂区。当迁移性反离子从高分子区扩散到纯溶剂区时,溶液的渗透压除了高分子溶液正常的渗透压以外,还有因离子分配不均而引起的渗透压。两者叠加,使聚电解质溶液的渗透压大大增加,而且溶液越稀,溶液的渗透压越大。若在聚电解质溶液中加入小分子电解质(例如,氯化锂的乙醇溶液),则由于高分子线团内外的溴离子浓度相同,会恢复到正常的渗透压行为。

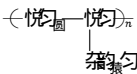
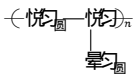
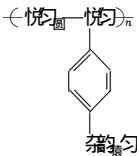
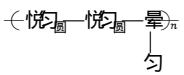
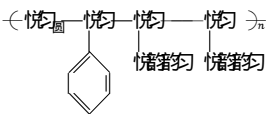
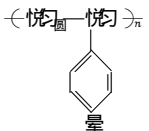
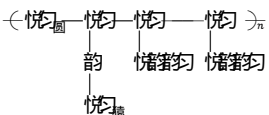
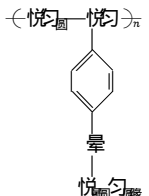
同样,当聚电解质溶液较稀时,由于迁移性反离子脱离高分子链向纯溶剂扩散,会使高分子链上带净电荷。静电斥力使高分子链扩张,溶液粘度明显增大。

聚电解质可用做絮凝剂、分散剂、催化剂、增稠剂及泥浆处理剂等,在工业上有很广泛的用途。

表 5-1 一些常见聚电解质

聚电解质名称	结构	聚电解质名称	结构
聚丙烯酸	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH(COO}^-\text{))}_n\text{-} \\ \\ \text{COO}^- \end{array} $	丙烯酸与顺丁烯二酸共聚物	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH(COO}^-\text{)-CH}_2\text{-CH(COO}^-\text{))}_n\text{-} \\ \qquad \qquad \\ \text{COO}^- \qquad \text{COO}^- \end{array} $
聚甲基丙烯酸	$ \begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH(COO}^-\text{))}_n\text{-} \\ \\ \text{COO}^- \end{array} $	聚磷酸	$ \begin{array}{c} \text{-(P(=O)}_2\text{O)}_n\text{-} \\ \\ \text{P(=O)}_2\text{O} \end{array} $

续表 表 缘

聚电解质名称	结摇构	聚电解质名称	结摇构
聚乙烯磺酸		聚氨基乙烯	
聚乙烯苯磺酸		聚乙烯亚胺	
苯乙烯-顺丁烯二酸共聚物		聚源-乙烯吡啶	
甲基乙烯醚-顺丁烯二酸共聚物		聚源-乙烯-晕-十二烷基吡啶	

摇聚合物分子量及其分布的测定

关于聚合物平均分子量的测定方法概括在表 苑中。从实用出发,本节重点讨论粘度法、光散射法和凝胶渗透色谱法。对于其他方法,仅扼要介绍测试的基本原理。

摇端基分析法

许多合成聚合物分子链的一端或两端都有特定的基团,如羟基、羧基或氨基等。这些基团可以用滴定法或红外光谱分析测定。一旦测得溶液中高分子的端基数,就很容易计算出溶液中存在的分子数目。从溶液浓度(即溶解的聚合物质量)就能计算出聚合物的分子量。但该方法只适用于分子量较小的聚合物。否则,溶液中端基浓度太低,测量误差太大。

摇沸点升高和冰点降低法

沸点升高和冰点降低法是利用稀溶液的依数性测定溶质分子量的经典物理化学方法。对于低分子稀溶液,沸点升高值(Δt_b)或冰点降低值(Δt_f)与溶液浓度 c 和溶质分子量(M)的关系分别为

△裁案越运案员案 糟案 酝案 (元一愿)

(裁) 越运 (员) (运) (槽) 运 (员) (运)

$\frac{\pi}{\text{糟}}$ 越砸越(员 酝 垣 粤 糟 垣 粤 糟 垣 ...) (员 怨 怨 转 员 怨 缘)

粤越 $\frac{\text{员}}{\text{灾}}$ $\left(\frac{\text{员}}{\text{圆}} \right)$ (员怨) 转 (员缘)

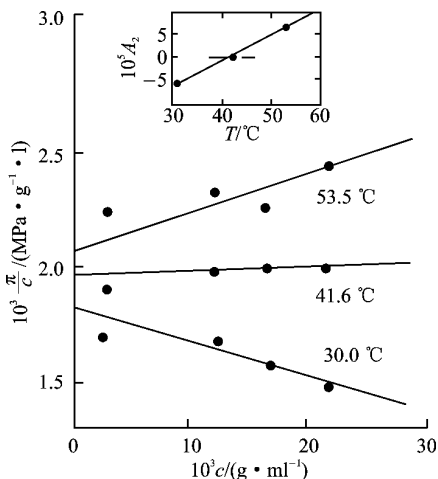


图 5-15 纤维素甘油三己酸酯-二甲基甲酰胺体系在不同温度下的 π 转光曲线 · 309 ·

(员) 粘度法中涉及的几个粘度参数

摇摇聚合物的粘均分子量取决于高分子溶液的

特性粘数。为了得到特性粘数,需涉及下列粘度参数:

摇摇① 纯溶剂的粘度 $\eta_{\text{原}}$

摇摇② 相对粘度 $\eta_{\text{则}}$ ——高分子溶液粘度 η 与纯溶剂粘度 $\eta_{\text{原}}$ 之比,表达式为

$$\eta_{\text{则}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{原}}} \quad (\text{员- 怨})$$

摇摇③ 增比粘度 $\eta_{\text{增}}$ ——高分子溶液粘度比纯溶剂粘度增加的倍数,表达式为

$$\eta_{\text{增}} = \frac{\eta - \eta_{\text{原}}}{\eta_{\text{原}}} \quad (\text{员- 怨})$$

摇摇④ 比浓粘度——增比粘度与溶液浓度之比,表达式为

$$\text{比浓粘度} = \frac{\eta_{\text{增}}}{c} \quad (\text{员- 怨})$$

摇摇⑤ 比浓对数粘度——相对粘度的对数与浓度之比,表达式为

$$\text{比浓对数粘度} = \frac{\lg \eta_{\text{则}}}{c} \quad (\text{员- 怨})$$

摇摇⑥ 特性粘数 $[\eta]$ ——外推到浓度为零的比浓粘度和比浓对数粘度,表达式为

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{增}}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\lg \eta_{\text{则}}}{c} \quad (\text{员- 怨})$$

(圆) 特性粘数与高分子线团密度和分子量的关系

摇摇爱因斯坦(耘蚤灶泽贼葬蚤灶)曾推导出胶体溶液的相对粘度-球形胶体粒子体积分数关系的爱因斯坦粘度定律如下:

$$\eta_{\text{则}} = \frac{\eta}{\eta_{\text{原}}} = 1 + [\eta]c \quad (\text{员- 怨})$$

式中 φ 为溶液中胶体粒子的体积分数。在 高分子溶液中,线形高分子链呈无规线团状,类似于球形胶体粒子,因而可以用爱因斯坦粘度定律来描述高分子溶液的粘度。

摇摇设 c 为高分子稀溶液的浓度, $\bar{\rho}$ 为不计内含溶剂的高分子线团的平均密度,则 $\varphi = \frac{c}{\bar{\rho}}$,代入

式(员- 怨),可得

$$\frac{\eta_{\text{则}} - 1}{c} = \frac{[\eta]}{c} = \frac{[\eta]}{\bar{\rho}} \quad (\text{员- 怨})$$

当溶液极稀时, $\frac{\eta_{\text{则}} - 1}{c} \rightarrow [\eta]$ 。所以,爱因斯坦粘度定律可用特性粘数表示为

$$[\eta] = \frac{[\eta]}{\bar{\rho}} \quad (\text{员- 怨})$$

此式说明特性粘数与高分子线团的平均密度 $\bar{\rho}$ 成反比。溶液中高分子线团的平均密度为

$$\bar{\rho} \propto \frac{1}{\bar{v}_t} \propto \frac{1}{\bar{v}_t} \propto \frac{1}{\bar{v}_t} \quad (8-54)$$

式中 $\bar{v}_t$ 为高分子线团的等效直径。将式(8-54)代入式(8-53), 可得

$$[\eta] \propto \frac{1}{\bar{\rho}} \propto \frac{1}{\bar{\rho}} \propto \frac{1}{\bar{\rho}} \quad (8-55)$$

式中 $\bar{v}_t$ 正比于溶液中高分子线团的等效体积, 称为流体力学体积。可见, 特性粘数的物理意义是单位质量高分子的流体力学体积, 其单位常用 ml/g 表示。高分子在溶液中的流体力学体积越大, 流动中遭遇的阻力就越大, 从而特性粘数就越大。如果溶液中的高分子链是高斯统计线团, 则等效球直径 $\bar{v}_t$ 正比于高分子链末端距 $\sqrt{r_0^2}$, 而 $\sqrt{r_0^2}$ 又正比于分子量。用粘均分子量 $\bar{M}_v$ 代替 $\bar{M}$ 就有

$$[\eta] \propto \bar{M}_v \quad (8-56)$$

考虑高分子线团平均密度更一般的形式(参考式(8-54))

$$\bar{\rho} \propto (\bar{M}_v)^{\alpha} \quad (8-57)$$

可得到

$$[\eta] \propto \bar{M}_v^{-\alpha} \quad (8-58)$$

式(8-58)即为著名的 $[\eta] \propto \bar{M}_v^{-\alpha}$ 方程, 表示高分子稀溶液的特性粘数 $[\eta]$ 与粘均分子量 $\bar{M}_v$ 之间的关系, 也是粘度法测定分子量的主要依据。在 $[\eta] \propto \bar{M}_v^{-\alpha}$ 方程中, α 值为

$$\alpha \propto \phi \left(\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_c} \right) \quad (8-59)$$

其中, ϕ 为 $\bar{M}_v$ 的函数, $\bar{M}_c$ 为临界分子量, α 值一般在 $0.5 \sim 0.8$ 之间, 与高分子线团的扩张有关。在 θ 条件下, 高分子线团具有无扰尺寸 $\alpha \propto 0$, 则

$$[\eta]_0 \propto \bar{M}_v^{-\alpha} \quad (8-60)$$

$$\alpha \propto \phi \left(\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_c} \right) \quad (8-61)$$

在良溶剂中, 高分子线团扩张。定义 χ 为一维扩张因子

$$\chi \propto \left(\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_c} \right)^{\alpha} \quad (8-62)$$

则有

$$[\eta] \propto \bar{M}_v^{-\alpha} \chi^{\alpha} \quad (8-63)$$

已经证明 $\chi \propto \bar{M}_v^{\alpha}$, 因此在良溶剂中有

$$[\eta] \text{ 越运} \cdot \bar{M}_v^{\alpha}$$

(员- 员)

此外,支化高分子的 α 值比聚合度相同的线形高分子的 α 值低一些,而刚性高分子链的 α 值大于员,趋近于圆

摇摇对于每一种高聚物-溶剂体系,运和 α 值须用一系列单分散性高聚物试样确定。具体步骤如下:①将多分散性高聚物试样进行分级。②测定各级分的(平均)分子量和特性粘数。由于在运和 α 未知前,得不到粘均分子量,所以各级分的(平均)分子量须用其他方法(如用光散射法、渗透压法等)测定。理论上,对于单分散性高聚物, $\bar{M}_w$ 越 $\bar{M}_n$ 越 $\bar{M}_z$, 所以用其他方法测定的(平均)分子量代替 $\bar{M}_v$ 是可行的,虽然会因此而引入一定的误差。③以 $\lg [\eta]$ 对 $\lg \bar{M}$ 作

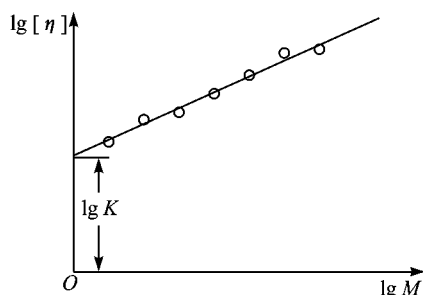


图 员- 员 摇高聚物的 $\lg [\eta]$ - $\lg \bar{M}$ 曲线

图,如图 员- 员 所示,从斜率得到 α ,从截距得到 $\lg K$ 。摇摇对于同一种高聚物,运和 α 不仅与所用的溶剂有关,还与温度有关。目前,大多数高聚物的运和 α 值都可从有关手册中查到。表 员- 员 列出了几种高聚物在不同溶剂和不同温度下的运和 α 值。

摇摇一旦有了特定聚合物-溶剂体系的运和 α 值,就能通过测定特性粘数,用式(员- 员)计算高聚物的粘均分子量 $\bar{M}_v$ 。进一步,从运值和 $\bar{M}_v$ 值,用式(员- 员)可计算高分子链的均方末端距 $\bar{r}^2$ 。如果在 θ 条件下测定,就可用式(员- 员)计算无扰均方末端距 $\bar{r}_0^2$ 。

表 员- 员 几种高聚物 $[\eta]$ - $\bar{M}_v^{\alpha}$ 关系中的运和 α 值

高聚物	溶摇剂	温度/℃	运	α	$\bar{M}_v$ 越 $\bar{M}_n$	测定法
低密度聚乙烯	十氢萘	苑园	猿.猿	园.猿	圆- 猿	渗透压
	对二甲苯	员缘	员.苑	园.猿	员.苑- 员.苑	渗透压
聚丙烯	十氢萘	员缘	员.苑	园.猿	员.苑- 员.苑	光散射
	四氢萘	员缘	园.苑	园.猿	源- 源	渗透压
聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮	园	园.苑	园.猿	源- 愿	渗透压

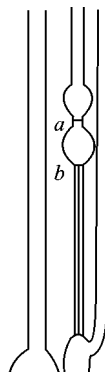
摇摇分别在良溶剂和 θ 条件下测定 $[\eta]$ 和 $[\eta]_0$, 就可以求得扩张系数 χ 为

$$\chi \text{ 越 } \frac{[\eta]}{[\eta]_0} \quad (\text{员- 员})$$

(猿) 特性粘数的测定方法

摇摇测定高聚物特性粘数最常用的设备是乌氏粘度计(见图 员- 员)。

摇摇如 员- 员 节中所述,流体在压差 ΔP 作用下流过半径为 r 长度为 L 的圆管(层流流动)时,粘度为



$$\eta_{\text{越}} \frac{\pi \Delta \rho}{\rho \Delta h}$$

(图 4-10 转 4-11)

式中 $\eta_{\text{越}}$ 为体积流率, 即单位时间流过的液体体积:

$$\eta_{\text{越}} = \frac{V}{t}$$

(图 4-12)

式中 t 为液体流过时间, V 为流过的体积。对于一支具体的粘度计, π 和 Δh 均为常数。液体在重力作用下流动, $\Delta \rho$ 为流体密度, g 为重力加速度, h 为液柱的等效平均高度, 故式(图 4-10)可写为

$$\eta_{\text{越}} = \frac{\pi \rho g h}{\rho} = \text{常数} \cdot \rho$$

(图 4-13)

式中 ρ 为仪器常数。液压除使液体流出毛细管外, 还使液体具有一定速度, 因此, 原则上须进行动能校正。但当动能项很小时, 可忽略不计。

设纯溶剂和被测高分子稀溶液的密度分别为 ρ_0 和 ρ , 流过粘度计 刻度线之间球体体积的时间分别为 t_0 和 t 则溶液与纯溶剂的相对粘度为 η_{r} 为

$$\eta_{\text{r}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho}{\rho_0}$$

(图 4-14)

由于纯溶剂与稀溶液的密度差别极小, 即 $\rho \approx \rho_0$, 所以相对粘度可直接用流出时间之比计算

$$\eta_{\text{r}} = \frac{t}{t_0}$$

(图 4-15)

一旦获得某一浓度下的 η_{r} , 便可按照式(图 4-16) ~ 式(图 4-17)计算增比粘度 η_{sp} 、比浓粘度 $\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$

和比浓对数粘度 $\frac{\ln \eta_{\text{r}}}{c}$ 等。由于

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = \frac{\ln \eta_{\text{r}}}{c}$$

(图 4-18 转 4-19)

所以需在一系列不同浓度下测定 $\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_{\text{r}}}{c}$,

然后将它们与浓度的关系曲线外推到 $c \rightarrow 0$, 从截距得到 $[\eta]$, 如图 4-20 所示。

研究表明, 对于许多高分子溶液, $\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_{\text{r}}}{c}$

和 $\frac{\ln \eta_{\text{r}}}{c}$ 的关系满足下列经验方程

$$\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c \quad (图 4-21)$$

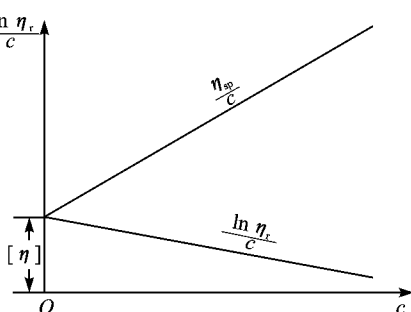


图 4-20 高分子溶液的 $\frac{\eta_{\text{sp}}}{c}$ 和 $\frac{\ln \eta_{\text{r}}}{c}$

$\frac{\ln \eta_{\text{r}}}{c}$ 关系和 $[\eta]$

摇摇 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 越 $[\eta]$ 原 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 槽

(员- 员)

其中, $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 越 $[\eta]$ 槽

(员- 员)

如果实测数据不满足这些关系, 则表明可能存在分子聚集、离子效应和分子链刚性大等问题。

摇摇光散射法

摇摇利用光散射法可以测定聚合物的重均分子量、均方半径和第二维系数等。

摇摇众所周知, 当光线遇到比光波波长长得多的物体时会反射, 当物体尺寸接近于光波波长时, 会发生散射。天空的蓝色和雨后天晴时的彩虹是最常见的散射现象。

摇摇如图 员- 员所示, 当一束光通过介质时, 除了一部分光沿原来方向透过介质(称为透射光)之外, 在入射方向以外的其他方向, 同时发出一种很弱的光, 称为散射光。散射光方向与入射光方向之间的夹角 θ 称为散射角。韵点为发出散射光的质点, 称为散射中心。孕为观察点, 孕间的距离为观测距离 则

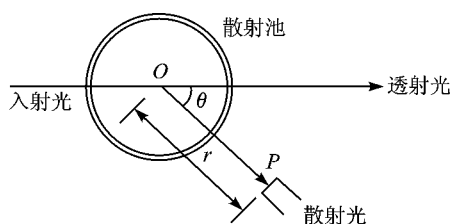


图 员- 员 摇摇光散射示意图

摇摇与纯溶剂相比, 高分子溶液的散射光强得多。因为纯溶剂的光散射仅起因于介质内分子热运动所引起的密度的局部涨落, 而溶液的光散射同时起因于密度局部涨落和浓度局部涨落。浓度的局部涨落又势必引起折光指数或介电系数的局部涨落。把散射光强定义为溶液散射光强与纯溶剂散射光强之差, 则高分子溶液散射光强的大小就取决于浓度或折光指数的涨落程度。

摇摇为表征散射光强的分布情况, 定义一个称作瑞利(瑞利比)的参量 为

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} \quad (1-1)$$

式中 I_0 为入射光强, I_{θ} 为介质在散射角为 θ 、观测距离为 处每毫升体积内所产生的散射光强。散射光强随散射角的分布与入射光的性质和散射质点的大小有关。当入射光为非偏振光(自然光), 且散射质点小于入射光在介质中的波长(λ)时, 散射光强随散射角的分布如图 员- 员中曲线 I 所示。其特点是散射光强前后对称 θ 越 时最低。以瑞利比定量描述的散射光强的分布公式为

$$R_{\theta} = \frac{I_{\theta}}{I_0} = \frac{1}{2} \left(\frac{dI}{d\Omega} \right)_{\theta} \quad (1-2)$$

式中 λ 为入射光波波长, c 为溶液浓度, $\bar{M}_w$ 为溶质的重均分子量, N_A 为阿伏加德罗常数, n 为溶液折光指数, 对于稀溶液, 常用溶剂折光指数代替之。对于一定的高分子-溶剂体系和一定波长 λ 的入射光, 在 θ 越小时, 散射光强为

$$\frac{I_{\theta}}{c} \rightarrow \frac{1}{N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \bar{M}_w \quad (\theta \rightarrow 0) \quad (5-10)$$

或

$$\frac{I_{\theta}}{c} \rightarrow \frac{1}{N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \bar{M}_w \quad (\theta \rightarrow 0) \quad (5-11)$$

式中 $\frac{I_{\theta}}{c} \rightarrow \frac{1}{N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \bar{M}_w$ 。可见, 只要测定 $\frac{I_{\theta}}{c}$

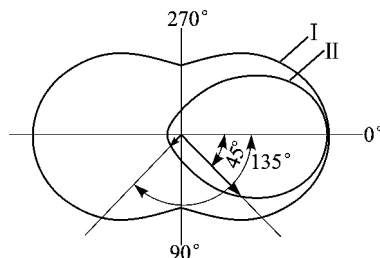


图 5-1 非偏振入射光, 小粒子; II—非偏振入射光, 大粒子。

随溶液浓度的变化并外推到 $c \rightarrow 0$ 就能从截距得到重均分子量, 从斜率得到第二维利系数 B_2 。

当散射质点的尺寸与入射光在介质中的波长同数量级时, 由于干涉作用, 散射光强的分布如图 5-1 中曲线 II 所示, 其特点是散射光强前后不对称。此外, 在散射光强的实际测定中, 散射角的改变会引起散射体积的改变, 也须进行修正。修正后, 对于高分子链为高斯统计线团的稀溶液, 散射光的强度分布为

$$\frac{I_{\theta}}{c} = \frac{1}{N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \bar{M}_w \left(\frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right) \quad (5-12)$$

式中 λ 是入射光在溶液中的波长, n 是溶液的折光指数。为了得到 $\bar{M}_w$ 或 B_2 以及 B_3 等参数, 实验中须测定一系列不同浓度溶液的 I_{θ} , 然后按下述步骤处理数据:

① 以 $\frac{I_{\theta}}{c}$ 对 $\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$ 作图, 这里, K 为任意常数, 目的是使图形张开为清晰的格子。

② 将 θ 相同的点连成线, 向 $c \rightarrow 0$ 外推, 得到 $\left(\frac{I_{\theta}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$, 再将 $\left(\frac{I_{\theta}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$ 的点连成线, 外推到 $\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \rightarrow 0$ 。

③ 将 $\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$ 相同的点连成线, 向 $\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \rightarrow 0$ 外推, 得到 $\left(\frac{I_{\theta}}{c} \right)_{\theta \rightarrow 0}$; 再将 $\left(\frac{I_{\theta}}{c} \right)_{\theta \rightarrow 0}$ 的点连成线, 外推到 $c \rightarrow 0$ 。

由此得到的图称为 $\frac{I_{\theta}}{c}$ 图。图 5-1 给出了一个实例。步骤 ② 和 ③ 的外推曲线在纵轴上应具有同一截距, 其值为 $\frac{1}{N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \bar{M}_w$, 由此计算重均分子量 $\bar{M}_w$ 。步骤 ② 外推线的斜率为 $\frac{1}{N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 B_2$, 由此可计算高分子链的 B_2 ; 步骤 ③ 外推线的斜率为 $\frac{1}{N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 B_3$, 由此可计算 B_3 。

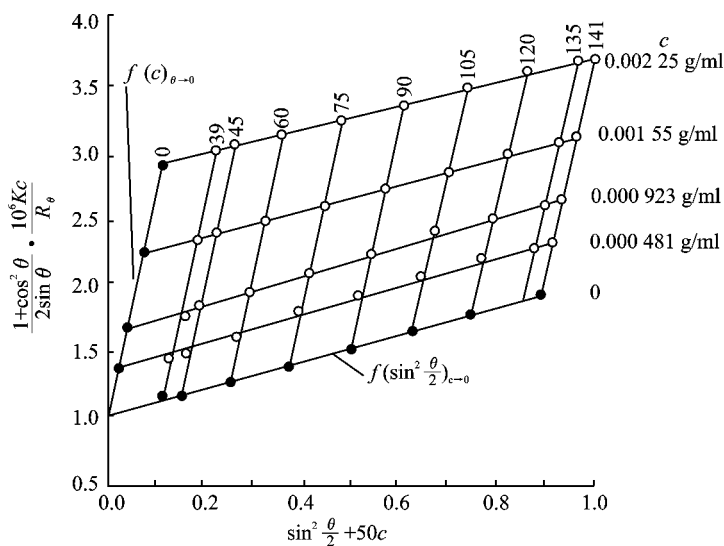


图 14-1 聚醋酸乙烯酯-丁酮溶液(0.5%)的 Zimm 图

光散射仪主要包括光源、入射光准直系统、散射池和散射光强测量系统。经典的光散射仪采用汞灯光源。近年来的新进展是利用激光为散射光源,其优点在于光强度高,准直性好,谱带频宽窄(是理想的单色光)。用激光作光源的散射光仪的测量精度高。

5.1 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 也称为尺寸排除色谱法 (Size Exclusion Chromatography, SEC)。这是一种利用试样溶液通过填充有多孔填料的柱子时,按分子流体力学体积大小进行分离的方法。1959 年莫尔 (M. L. Huggins) 首先提出 GPC 法,此后因该法可快速、自动测定聚合物的分子量分布,制备窄分布聚合物试样以及有效地分离、纯化和分析低分子混合物而获得迅速发展,并在研究和生产中广泛应用。

(1) GPC 分离原理

凝胶渗透色谱仪的基本结构如图 5-1 所示。将待分析溶液样品注射进一根色谱柱,同时注入溶剂,以淋洗样品,用检测器检测流出液的浓度并记录。

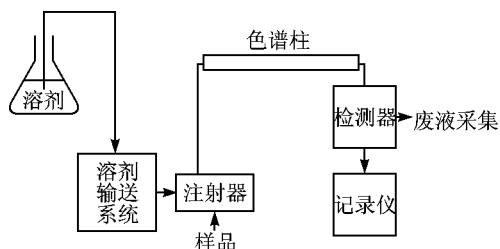


图 5-1 凝胶渗透色谱仪基本结构示意图

凝胶渗透色谱仪的核心部件是一根填充有多孔填料颗粒(固定相)的色谱柱。填料可以是有机填料或无机填料。有机填料中,适用于有机溶剂的有聚苯乙烯凝胶、聚乙酸乙烯酯凝胶和聚甲基丙烯酸酯凝胶等,适用于水溶液和聚电解质溶液的有交联葡聚糖凝胶、琼酸酯糖胶及交联聚丙烯酰胺等。无机填料有多孔硅胶、多孔玻璃珠等。填料表面和内部都含有大量彼此贯穿的小孔,孔径尺寸及其分布取决于配方和制备工艺。

当待分析溶液样品和淋洗溶剂(流动相)进入柱子后,溶质分子向填料孔洞的渗透情况与分子的流体力学体积有关。流体力学体积大于填料内最大孔洞的分子只能通过填料颗粒之间的间隙流出,小于填料内最小孔洞的分子能通过所有的孔洞和间隙,而介于最大孔洞与最小孔洞之间的分子则能通过填料中比它们大的那一部分的孔洞和间隙。因此,随着溶剂淋洗过程的进行,分子将按流体力学体积大小逐渐被分离并由大至小依次被淋洗出来(见图 5-2)。由检测器检测淋出液的浓度,由馏分收集器收集并记录淋洗体积或淋洗时间,就能得到浓度-淋洗体积曲线,称为 GPC 色谱图(如图 5-2 下部曲线所示)。

检测器的类型很多,使用较普遍的是示差折光仪,测定流出液的折光指数与纯溶剂的折光指数之差 Δn ,灵敏度高达 10^{-6} 。在稀溶液范围内, Δn 正比于溶液浓度。所以,常见的 GPC 色谱图是 Δn - V 或 Δn - t 曲线。

有些高聚物必须在高于室温的条件下才能溶解。为分析这类高聚物,GPC 仪上须有加热系统,这类仪器称为高温 GPC 仪。

(2) 柱效和分辨率

同一试样用不同的色谱柱分析时,得到的结果会有一定的差别,取决于色谱柱的优劣。色谱柱的质量用柱效和分辨率评价。

摇摇员 柱摇效

摇摇理论上,单分散试样应该在同一淋洗体积淋出,其脱色谱图应该是图 员- 圆(遭)所示的一根垂线,而实际测得的却是具有一定宽度的脱色谱峰(见图 员- 圆(遭))。这种现象称为脱色谱峰致宽效应。色谱柱的柱效用理论塔板数 晕表征。晕定义为

$$\text{晕} = \left(\frac{V_{\text{R}}}{\sigma} \right)^2 = \left(\frac{V_{\text{R}}}{\Delta V_{\text{R}}} \right)^2 \quad (\text{员- 圆})$$

式中 V_{R} 为色谱峰顶对应的淋出体积; ΔV_{R} 为色谱峰基线宽度(见图 员- 圆(遭)); σ 为峰宽,其来源是标准偏差。晕越大,表示致宽程度越低,柱效越高。有时也采用单位柱长的理论塔板数 晕,即

$$\text{晕}_\text{L} = \frac{\text{晕}}{L} = \left(\frac{V_{\text{R}}}{L \Delta V_{\text{R}}} \right)^2 \quad (\text{员- 圆})$$

或用 晕的倒数 匀来表示柱效,匀称为理论塔板高度。晕越大或 匀越低,则柱效越高。

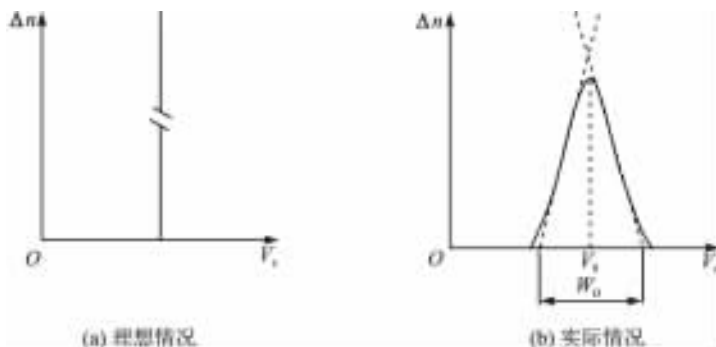


图 员- 圆 单分散试样的脱色谱图

摇摇脱色谱峰的致宽效应源自① 溶液通过色谱柱时的非均匀流动,② 溶质分子在流动相中的纵向扩散,③ 固定相和流动相中的传质阻力。

摇摇圆 分辨率

摇摇分辨率 砸表征脱色谱柱对不同分子量级分的分离能力,其定义为

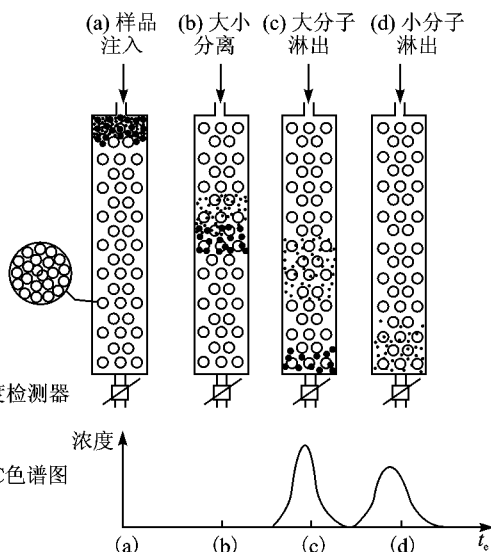


图 员- 圆 凝胶渗透色谱柱内分离过程示意

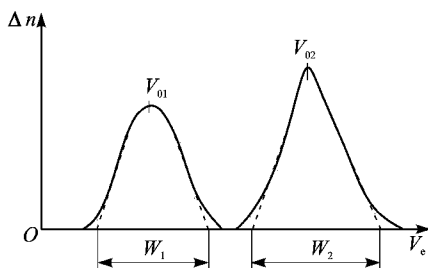


图 5-1 凝胶色谱柱分辨率测定

$$\text{式中 } V_{01} \text{ 和 } V_{02} \text{ 分别是分子量不同的两个级分的色谱峰顶所对应的淋出体积, } W_1 \text{ 和 } W_2 \text{ 分别是两个级分色谱峰的基线宽度, 如图 5-1 所示。当 } V_{01} \text{ 和 } V_{02} \text{ 重合时, 分离效率就不符合要求了。}$$

式中 V_{01} 和 V_{02} 分别是分子量不同的两个级分的色谱峰顶所对应的淋出体积, W_1 和 W_2 分别是两个级分色谱峰的基线宽度, 如图 5-1 所示。当 V_{01} 和 V_{02} 重合时, 分离效率就不符合要求了。

(猿) 凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量和分子量分布

摇摇员) 获得 凝胶色谱图

摇摇将被测试样的稀溶液(皂量级)注入色谱柱一

端,接着注入溶剂以淋洗溶液。如果检测器是差示折光指数仪,则从记录仪上将得到 Δn - V_e 色谱图。在色谱图上, V_e 反映分子量的大小, V_e 越小,对应的分子量越大; Δn 为淋出液浓度。但 Δn - V_e 曲线还不是真正的分子量分布曲线。

摇摇圆) 将 Δn - V_e 转换成 Δn - $[\eta]$ 或 Δn - M 曲线

摇摇为了将 Δn - V_e 曲线转换成 Δn - $[\eta]$ 曲线,需要预知 V_e 与 $[\eta]$ 之间的关系。 V_e - $[\eta]$ 关系曲线称为校正曲线。

摇摇为了得到校正曲线,需要在相同条件下,测定一系列分子量已知的窄分布(最好是单分散性)同系聚合物试样的 凝胶色谱图,如图 5-2 所示。

摇摇在色谱柱有效的分离范围内,试样分子量 M 与其色谱峰对应的淋出体积 V_e 之间,存在如图 5-2 所示的关系

$$\ln V_e = \ln V_{e0} - K \ln M \quad (5-1)$$

对于有一定宽度的色谱峰,都取峰顶对应的淋出体积值 V_{e0} 作为 V_e 值。因此,式(5-1)可改写为

$$\ln V_e = \ln V_{e0} - K \ln M \quad (5-2)$$

色谱柱的有效分离范围为 V_{e0} 至 V_{e1} 。对于 V_{e0} 的高分子,因它们的流体力学体积大于色谱柱填料内的最大孔洞,只能通过填料颗粒之间的间隙流出,没有分离效果。对于 V_{e1} 的小分子,因它们的流体力学体积小于填料内的最小孔洞,也无分离效果。 V_{e0} 至 V_{e1} 称为填料的渗透极限范围,取决于填料内的孔径尺寸及其分布。

摇摇对于每一类高聚物,为了得到 Δn - $[\eta]$ 曲线,都需要先测定适用于该类高聚物的校正曲线,这样做未免过于麻烦。但是,当注意到 凝胶法不是按分子量大小而是按分子流体力学体积的大小进行分离的,就可能采用更简便、有效的校正方法。



子量 $\bar{M}_w$ 所对应的 Δt 值正比于该级分的质量, 因此可以用一个十分简单的方法计算 $\bar{M}_w$ 。如图 10-10 所示, 等分 Δt - $\bar{M}_w$ 曲线的基线, 用尺子直接量出各 $\bar{M}_w$ 对应的曲线高度 h_w , 则 $\bar{M}_w$ 在试样中的质量分数 w_w 就是

$$w_w = \frac{h_w}{\sum h_w} \quad (10-10)$$

将式 (10-10) 代入式 (10-9a)、(10-9b) 和 (10-9c), 就可得到下列计算平均分子量的公式:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum \bar{M}_w h_w}{\sum h_w} = \frac{\sum \bar{M}_w w_w}{\sum w_w} \quad (10-11)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum \bar{M}_w^2 h_w}{\sum \bar{M}_w h_w} = \frac{\sum \bar{M}_w^2 w_w}{\sum \bar{M}_w w_w} \quad (10-12)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum \bar{M}_w^3 h_w}{\sum \bar{M}_w^2 h_w} = \frac{\sum \bar{M}_w^3 w_w}{\sum \bar{M}_w^2 w_w} \quad (10-13)$$

同理, 还可以计算 $\bar{M}_n$ 和更高阶的分子量统计平均值, 并由此计算分子量多分散性指数 α 或分布宽度等。

10.2 用函数适应法求分子量分布曲线和平均分子量

许多研究者发现, 洗脱曲线比较接近高斯分布曲线, 因而可以用高斯分布函数来求平均分子量。

以淋出体积 V 表示微分分布的高斯函数形式为

$$w(V) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{V - V_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (10-14)$$

式中 V_0 为色谱峰顶对应的淋出体积, σ 为峰宽, 即色谱峰基线宽度 (参考图 10-11)。

根据淋出体积与分子量的关系式 (10-15), 可得到分子量的质量微分分布函数为

$$w(M) = \frac{1}{\sigma_M \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln M - \ln M_0}{\sigma_M} \right)^2 \right] \quad (10-15)$$

式中 M_0 为色谱峰顶对应的分子量; σ_M 为峰宽, 即 $\ln M$ 的峰宽, $\ln$ 为式 (10-15) 中的系数。将式 (10-15) 代入平均分子量的定义, 可得到

$$\bar{M}_n = \bar{M}_0 \exp \left(\frac{\sigma_M^2}{2} \right) \quad (10-16)$$

$$\bar{M}_w = \bar{M}_0 \exp \left(\frac{\sigma_M^2}{2} \right) \quad (10-17)$$

但是,由于色谱柱的致宽效应,由此计算的分子量分布比真实分布宽,由此得到的平均分子量也包含了因致宽效应带来的误差。

摇摇为了得到真实的分子量分布和平均分子量,须对色谱柱的致宽效应进行校正。

摇摇假设高聚物试样实测色谱图的标准偏差是其真实色谱图的标准偏差与单分散试样色谱图的标准偏差($\sigma_{\text{测}}$)的加和,并定义一个校正因子 郎为

$$\text{郎} = \frac{\sigma_{\text{测}}}{\sigma_{\text{真}}} \quad (\text{式-员圆})$$

式中: $\sigma_{\text{测}}$ 表示高聚物的真实平均分子量,以 $\bar{M}_{\text{测}}$ 表示未经致宽效应校正的平均分子量,则 $\bar{M}_{\text{真}}$ 与 $\bar{M}_{\text{测}}$ 之间的关系为

$$\bar{M}_{\text{真}} = \frac{\bar{M}_{\text{测}}}{\text{郎}} \quad (\text{式-员圆})$$

$$\bar{M}_{\text{真}} = \bar{M}_{\text{测}} \cdot \text{郎} \quad (\text{式-员圆})$$

摇摇③ 用十点法从积分曲线求平均分子量

摇摇首先根据聚合物试样的 郎色色谱图和校正曲线作出分子量积分分布曲线(郎)-郎,然后在积分分布曲线上读出 郎,郎,郎,郎,郎,郎,郎,郎,郎,郎的 郎个点的 郎值,用下列公式计算平均分子量:

$$\bar{M}_{\text{真}} = \frac{\sum_{i=1}^{10} \bar{M}_i}{10} \quad (\text{式-员圆})$$

$$\bar{M}_{\text{真}} = \frac{\sum_{i=1}^{10} \bar{M}_i}{10} \quad (\text{式-员圆})$$

该方法在计算上较为简便,但所得 郎和 郎值往往偏高。

* 郎色色谱理论中 $\Delta_{\text{真}}$ 和 $\Delta_{\text{测}}$ 的推导

郎 $\Delta_{\text{真}}$ 的推导

根据统计热力学,体系的熵 杂与体系微观状态数 Ω 之间的关系为

$$\text{杂} = k \ln \Omega \quad (\text{式-员圆})$$

式中: k 为玻耳兹曼常数。考虑由 晕个溶剂分子和 晕个溶质高分子组成的溶液,其微观状态数等于在 晕个格子中放进 晕个溶剂分子和 晕个高分子的总方式数。

摇摇假定 晕个空格子中已经无规地放置了 郎个高分子,则第 郎个高分子在 晕个剩余空格中的放置方式数为 宰。

摇摇宰的计算方法如下:第 郎个高分子的第一个链段可以放在 晕个空格中的任一格子内,因此其放置方式数为 晕。第二个链段只能放在第一个链段的相邻空格内。设晶格的配位数为 在,但第一个链段的相邻空格数不一定为 在,因为其中有一部分可能已被先放进

去的高分子链段所占据。根据高分子链段在溶液中均匀分布的假设,第一个链段相邻的空格数应为在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 因此第二个链段有在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 种放置方式。与第二个链段相邻的空格中已有一个被第一个链段所占据,所以第三个链段有在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 种放置方式。依次类推,第四个链段的放置方式有在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 种,第五个链段的放置方式有在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 种……第曾个链段的放置方式有在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 种。由于员圆猿源…曾等都比曾小得多,所以在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right) \approx \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$, 在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right) \approx \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 。这样,第躁个高分子在空格中的放置方式数宰就是

$$\text{宰} \approx \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right) \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right) \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right) \cdots \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right) \quad (\text{员圆-员猿})$$

如果在足够大,则在 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right) \approx \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 用 $\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)$ 代替式(员圆-员猿)中的在经整理,可得到

$$\text{宰} \approx \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)^{\text{躁}} \quad (\text{员圆-员肆})$$

由于

$$\left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)^{\text{躁}} \approx \frac{(\text{晕原曾原员})!}{(\text{晕原曾原员})!} \quad (\text{员圆-员伍})$$

式(员圆-员伍)可写为

$$\text{宰} \approx \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)^{\text{躁}} \frac{(\text{晕原曾原员})!}{(\text{晕原曾原员})!} \quad (\text{员圆-员陆})$$

因此,晕个高分子在晕个空格中的放置方式总数 Ω 为

$$\Omega \approx \frac{\text{员}}{\text{晕}} \prod_{\text{躁}=1}^{\text{躁}} \text{宰} \quad (\text{员圆-员柒})$$

式中除以晕!是因为晕个高分子是等同的,不可区分的,当它们互调位置时,并不引起排列方式的改变。将式(员圆-员陆)代入式(员圆-员柒),展开后得到

$$\begin{aligned} \Omega \approx \frac{\text{员}}{\text{晕}} \left\{ \frac{\text{晕!}}{(\text{晕原曾原员})!} \cdot \frac{(\text{晕原曾原员})!}{(\text{晕原曾原员})!} \cdot \frac{(\text{晕原曾原员})!}{(\text{晕原曾原员})!} \cdots \right. \\ \left. \frac{[\text{晕原(晕原曾原员)曾原员})!]}{[\text{晕原(晕原曾原员)曾原员})!]} \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)^{\text{躁}} \right\} \approx \frac{\text{晕!}}{\text{晕}! (\text{晕原曾原员})!} \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)^{\text{躁}} \end{aligned} \quad (\text{员圆-员捌})$$

由于晕个溶剂分子是等同的,只有一种放置方式,所以式(员圆-员捌)就是溶液的总微观状态数。因此,溶液的熵杂为

$$\text{杂}_{\text{溶液}} \approx \text{躁} \ln \Omega \approx \text{躁} \ln \left(\frac{\text{晕!}}{\text{晕}! (\text{晕原曾原员})!} \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)^{\text{躁}} \right) \approx \text{躁} \ln \frac{\text{晕!}}{\text{晕}! (\text{晕原曾原员})!} + \text{躁} \ln \left(\frac{\text{晕原曾原员}}{\text{晕}}\right)^{\text{躁}}$$

$$\frac{1}{N} \ln \left[\frac{N!}{(N_1!)^{x_1} (N_2!)^{x_2} \dots} \right] \quad (5-15)$$

式中 $N_1, N_2, \dots$ 所以

$$\frac{1}{N} \ln \left[\frac{N!}{(N_1!)^{x_1} (N_2!)^{x_2} \dots} \right] = \frac{1}{N} \ln N! - \frac{x_1}{N} \ln N_1! - \frac{x_2}{N} \ln N_2! - \dots \quad (5-16)$$

式中 $N_1, N_2, \dots$ 所以

$$\frac{1}{N} \ln \left[\frac{N!}{(N_1!)^{x_1} (N_2!)^{x_2} \dots} \right] = \frac{1}{N} \ln N! - \frac{x_1}{N} \ln N_1! - \frac{x_2}{N} \ln N_2! - \dots \quad (5-17)$$

摇摇高分子溶液的混合熵 $\Delta S_{\text{混}}$ 是指体系混合前后的熵变。高分子与溶剂的混合过程如图 5-10 所示。

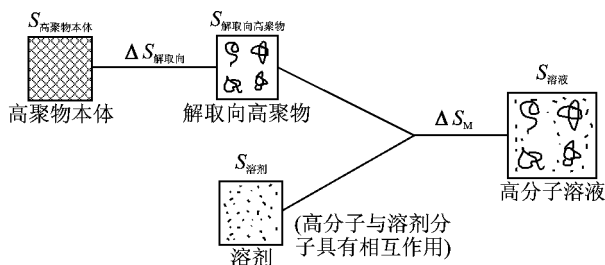


图 5-10 摇高聚物与溶剂的混合过程

摇摇高聚物的熵值可以因其为结晶态、取向态及解取向态而不同。高聚物在溶解过程中,分子排列肯定是解取向态,因此须将高聚物解取向态的熵值作为高聚物混合前的熵值。设高聚物与溶剂在混合前起始状态的总熵值 $S_{\text{始}}$ 为

$$S_{\text{始}} = S_{\text{高聚物}} + S_{\text{溶剂}} \quad (5-18)$$

则混合熵 $\Delta S_{\text{混}}$ 为

$$\Delta S_{\text{混}} = S_{\text{溶液}} - (S_{\text{高聚物}} + S_{\text{溶剂}}) \quad (5-19)$$

摇摇在纯溶剂中,溶剂分子的放置方式只有一种,所以

$$S_{\text{溶剂}} = 0 \quad (5-20)$$

摇摇对于解取向高聚物,它们在 Ω 个格子中的放置方式数,可按式(5-21)计算,前提是令 $\Omega = 1$ 。由此可得到

$$\Delta_{\text{混}} = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\epsilon_{ij} - \epsilon_{ii} \right) \right] \quad (8-10)$$

将式(8-9)、(8-10)和(8-11)代入式(8-12)经整理得到混合熵 $\Delta_{\text{混}}$ 为

$$\Delta_{\text{混}} = -R \left[\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2 \right] \quad (8-11)$$

Flory-Huggins 方程的推导

如果只考虑最邻近分子(或链段)间的相互作用,则 $\Delta_{\text{混}}$ 的计算方法如下。

以符号 i 表示溶剂分子,符号 j 表示高分子的一个链段,符号 $[i-i]$ 、 $[j-j]$ 和 $[i-j]$ 分别表示相邻的一对溶剂分子、相邻的一对链段以及相邻的一对溶剂-链段。混合过程中拆散一对 $[i-i]$ 和一对 $[j-j]$ 就形成两对 $[i-j]$:

$$[i-i] + [j-j] \rightarrow 2[i-j]$$

以 ϵ_{ii} 、 ϵ_{jj} 和 ϵ_{ij} 分别表示上述各对的结合能,则形成一对 $[i-j]$ 所引起的能量变化 $\Delta\epsilon_{ij}$ 为

$$\Delta\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij} - \frac{1}{2}(\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj}) \quad (8-12)$$

假定在溶液中有 N_{ij} 对 $[i-j]$,混合时没有体积变化,那么混合焓为

$$\Delta H_{\text{混}} = N_{ij} \cdot \Delta\epsilon_{ij} \quad (8-13)$$

在晶格模型中,配位数为 z ,因此,由 N_2 个链段构成的一根高分子链,其周围共有 (zN_2) 个邻格。当 N_2 很大时, (zN_2) 近似等于 zN_2 。每个邻格被溶剂分子所占的几率为 ϕ_1 ,所以一个高分子可以形成 $(zN_2)\phi_1$ 对 $[i-j]$ 。在溶液中共有 N_1 个高分子,可以形成的 $[i-j]$ 总对数 N_{ij} 为

$$N_{ij} = (zN_2)\phi_1 N_1 \quad (8-14)$$

同理,每个溶剂分子周围有 z 个邻格, N_1 个溶剂分子周围有 zN_1 个邻格,每个邻格被一个高分子链段所占据的几率为 ϕ_2 ,所以可能生成的 $[i-j]$ 总对数 N_{ij} 为

$$N_{ij} = z\phi_2 N_1 \quad (8-15)$$

由此引起的混合焓为

$$\Delta H_{\text{混}} = N_{ij} \cdot \Delta\epsilon_{ij} = (zN_2)\phi_1 N_1 \cdot \Delta\epsilon_{ij} \quad (8-16)$$

或

$$\Delta H_{\text{混}} = z\phi_2 N_1 \cdot \Delta\epsilon_{ij} \quad (8-17)$$

令

$$\chi_1 = \frac{z \cdot \Delta\epsilon_{ij}}{RT} \quad (8-18)$$

则式(8-18)可改写为

$$\Delta H_{\text{混}} = RT \phi_1 \phi_2 \chi_1 \quad (8-19)$$

从 χ_1 的定义可以看到, χ_1 就是在高聚物中放进一个溶剂分子形成一对 $[i-j]$ 所引起的能量变化。

习 题

(带★号者为作业题,带※者为讨论题,其他为思考题)

摇摇援解释下列术语:

员) 溶度参数 圆) θ 温度和 θ 溶剂 猿) 匀兑早参参数 $\chi_{\text{员}}$ 源) 第二维利系数 粤) 缘) 比浓粘度、比浓对数粘度和特性粘数 远) 平衡溶胀比 苑) 瑞利比 砸。

摇摇圆低分子物质和高分子物质的溶解过程有何区别?

摇摇猿结晶高聚物的溶解有什么特点?

摇摇源试述选择高聚物溶剂的基本原则。

摇★缘为什么飞机上的油箱不用天然橡胶而用丁腈橡胶制造?对于 悦匀晕的 和 悦匀一(悦匀)源一悦匀两种溶剂,天然橡胶和丁腈橡胶分别耐哪一种溶剂?为什么?丁腈橡胶与聚氯乙烯是否混溶?为什么?

摇★远试根据摩尔吸引常数计算聚乙烯(ρ 越园源早糖)和聚丙烯(ρ 越园源早糖)的溶度参数。

摇摇源如何测定高聚物的内聚能密度和溶度参数?

摇★愿用正戊烷和乙酸乙酯的混合溶剂来溶解聚苯乙烯时,应如何配比混合溶剂?

摇※愿高分子溶液与理想溶液的偏差表现在哪些方面?云赠 匀兑早参的似晶格模型理论基于哪些假设?主要的不合理性在哪里?

摇★愿计算下列三种情况下溶液的混合熵:

摇摇员 愿伊园四个小分子 粤与 愿伊园四个小分子 月混合(假定为理想溶液);

摇摇圆 愿伊园四个小分子 粤与 愿伊园个大分子 月(每个大分子由 愿源个链段构成,每个链段相当于 员个小分子)混合(按 云赠 匀兑早参理论计算);

摇摇猿 愿伊园四个小分子 粤与 愿伊园四个小分子 月混合(假定为理想溶液)。

摇摇源援在 愿益将 愿伊园皂聚甲基丙烯酸甲酯(ρ 越园源早糖, $\chi_{\text{员}}$ 越园源早糖)溶于 愿伊园早氯仿(ρ 越园源早糖)中($\chi_{\text{员}}$ 越园源早糖),试计算溶液的混合熵、混合热和混合自由能。

摇※愿援在实验上可采用哪些方法以及如何测定高分子溶液的 θ 温度和第二维利系数 粤?

愿援缘缘益环己烷是无规立构聚苯乙烯的 θ 溶剂。现将 猿伊园皂早无规立构聚苯乙烯(ρ 越园源早糖, $\chi_{\text{员}}$ 越园源早糖)在 猿伊园皂早环己烷中,试计算 员) 溶液的渗透压 圆) 第二维利系数 粤。

摇※愿援为什么浓度相同时,高分子-良溶剂体系的粘度比高分子-不良溶剂体系的粘度大?为什么必须用无扰尺寸表征高分子链内旋转的受阻程度?

摇★愿援将一块质量为 园伊园早的硫化橡胶试样在 愿益恒温条件下浸泡在苯溶剂中。圆周后达

到溶胀平衡。称重实验表明,该试样吸收了 0.45g 甲苯溶剂。已知试样在溶胀前的密度为 1.20 g/cm³, 甲苯的密度为 0.87 g/cm³, 计算该试样交联点之间的平均分子量 $\bar{M}_c$ 。

★ 将甲基丙烯酸甲酯粉末状样品溶于丙酮, 配成溶液。在 30℃ 恒温条件下, 用乌氏粘度计测得丙酮的流出时间 120 s。在相同条件下不同浓度溶液流出时间如表 5-1 所列, 计算试样的粘均分子量。

表 5-1 习题 5-1 用表

浓度 (g/100ml)	流出时间 (s)	流出时间 (s)	流出时间 (s)	流出时间 (s)
0.5	120	110	100	90

※ 用光散射法测得三醋酸纤维素-二甲基甲酰胺溶液的 π -c 图如图 5-1 所示, 试计算该聚合物的 $\bar{M}_w$ 和均方半径 $\bar{r}_g^2$ 。已知入射光波长 $\lambda = 488 \text{ nm}$, 二甲基甲酰胺的折射率 $n = 1.47$ 。

在 凝胶色谱技术中, 为什么对不同的高聚物可以用同一普适校正曲线?

★ 由 折光法测得一种高聚物试样淋洗液的折光指数与溶剂折光指数之差-分子量关系曲线 (Δn - $\bar{M}$) 如图 5-2 所示, 计算该高聚物试样的重均分子量和数均分子量 (忽略致宽效应)。

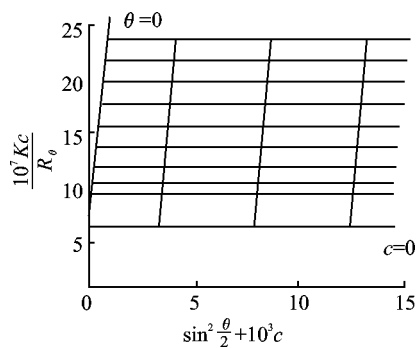


图 3-1 习题 3-1 用图

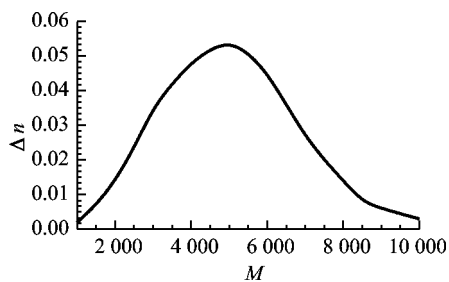


图 3-2 习题 3-2 用图

第 8 章 高聚物的电学和光学性质

电学性质和光学性质是功能材料的重要性质。

电学性质是指材料对外电场的响应,如介电性和导电性。传统的高聚物主要用做绝缘材料和电容器的介质材料。但近 40 年来已发现,通过各种途径可使不同高聚物的电导率跨越 4 个数量级以上,即从绝缘体直至导体,甚至超导体。

光是一种电磁波。材料的光学性质是光波与材料中原子、离子或电子之间相互作用的结果。

本章重点讨论高聚物的介电性和导电性以及聚合物的透明性和折射率,初步引进非线性光学的概念。

8.1 介电性

物质的介电性包括介电系数、介电损耗及介电击穿等。介电性的本质是物质在外场(电场、力及温度等)作用下的极化。

8.1.1 介电极化

极化是指电介质在外电场作用下分子内电荷分布发生的变化。极化机理包括电子极化、原子(离子)极化和取向极化。

电子极化是指在外电场作用下电介质中原子内价电子云与原子核的相对位移(见图 8-1)。原子极化是指在外电场作用下电介质中原子核之间的相对位移(见图 8-2)。这两类极化又称为变形极化或诱导极化,由此引起的偶极矩称为诱导偶极矩 $\mu_{\text{诱}}$,其大小与电场强度 E 成正比,即

$$\mu_{\text{诱}} = \alpha_{\text{诱}} E \quad (8-1)$$

式中:比例系数 $\alpha_{\text{诱}}$ 称为变形极化率,等于电子极化率 $\alpha_{\text{电}}$ 与原子极化率 $\alpha_{\text{原}}$ 之和,即

$$\alpha_{\text{诱}} = \alpha_{\text{电}} + \alpha_{\text{原}} \quad (8-2)$$

$\alpha_{\text{电}}$ 和 $\alpha_{\text{原}}$ 都不随温度而变,仅取决于分子中电子云的分布情况。

具有永久偶极矩的分子被置于外电场中时,除发生诱导极化外还能发生取向极化,即偶极子沿电场方向择优排列(见图 8-3)。但分子的热运动总是要破坏这种有序排列,因此取向极化的程度,不仅与外电场强度有关,还与温度有关,两者共同作用的结果是,在不很强的静电场中由取向极化产生的偶极矩 $\mu_{\text{偶}}$ 与热力学温度 T 成反比,与电场强度 E 成正比

$\mu_{\text{園}} \text{越} \frac{\mu_{\text{園}}}{\text{猿}} \text{越} \alpha_{\text{園}} \text{耘}$ (源) 猿
 $\alpha_{\text{園}} \text{越} \frac{\mu_{\text{園}}}{\text{猿}} \text{越}$ (源) 源

一些常见极性基团与碳原子的偶极矩如表 10-1 所列。

无外电场 施外电场 E


基揺团	偶矩矩 羧基 (悦 皂) *]	
	脂肪族化合物	芳族化合物
—悦 _羧	园	员羧
—云	远羧	缘羧
—悦 _造	苑 _羧	缘 _苑
—月 _则	远 _苑	缘 _苑
—陨	远 _羧	缘 _苑
—韵 _匀	缘 _苑	源 _苑
—晕 _匀	源 _苑	缘 _苑
—悦 _筭 _匀	缘 _苑	缘 _羧
—晕 _匀	员 _源 _羧	员 _源 _苑
—悦 _晕	员 _源 _源	员 _源 _苑
—悦 _筭 _对 _匀 _羧	远 _苑	远 _苑
—韵 _对 _匀 _羧	源 _苑	源 _羧

图 10-15 摇极化机理示意

$$\mu_{\text{越}} \mu_{\text{垣}} \mu_{\text{圆}} \mu_{\text{越}} \alpha \mu_{\text{耘}} \quad (\text{录-缘})$$

摇摇 α 越 $\alpha_{藻}$ 垣 $\alpha_{葬}$ 垣 $\alpha_{园}$ 越 $\alpha_{藻}$ 垣 $\alpha_{葬}$ 垣 $\mu_{园}$
猿裁
(员)

(a) 极性主链

(b) 非极性主链
具有刚性连接
的极性基团

(c) 非极性主链具有柔
性连接的极性基团

(d) 非极性主链具
有极性的链末端

图 18-1 极性基团在分子链上的位置

侧基直接连接在非极性主链上,如聚氯乙烯中的 氯原子。在这种情况下,偶极子 的取向运动与主链运动密切相关。③ 极性基团柔性地连接在非极性主链上,如聚甲基丙烯酸甲酯中侧酯基的偶极子 的取向运动。其运动与主链的相关性较小。④ 非极性主链上带有极性链端,如聚乙烯因氧化而在链末端产生的羧基。链端偶极子的运动相对于主链比较自由。

高分子的偶极矩是整个分子链中所有偶极矩的矢量和。对于柔性高分子,整个分子链的偶极矩必须以统计平均值如均方偶极矩 $\overline{\mu^2}$ 表示。如果不考虑高分子链内旋转受阻,则几种常见高分子链的均方偶极矩如下:

$$\text{摇摇摇}-(\text{悦}\text{---}\text{悦})_n\text{型} \quad \overline{\mu^2} \text{ 越 } n\mu^2 \quad (\text{录-苑})$$

$$\text{摇摇摇}-(\text{悦}\text{---}\text{悦})_n\text{---}(\text{悦}\text{---}\text{悦})_n\text{型} \quad \overline{\mu^2} \text{ 越 } \frac{4}{3}n\mu^2 \quad (\text{录-愿})$$

$$\text{摇摇摇}-(\text{悦}\text{---}\text{悦})_n\text{---}(\text{悦}\text{---}\text{悦})_n\text{型} \quad \overline{\mu^2} \text{ 越 } \frac{8}{3}n\mu^2 \quad (\text{录-怨})$$

式中 μ 是结构单元的有效偶极矩, n 是聚合度。

在外电场作用下,极性高分子内偶极子沿外场方向的取向如图 录-猿所示。其取向极化率 α 为

$$\alpha \text{ 越 } \frac{\overline{\mu^2}}{3kT} \quad (\text{录-猿})$$

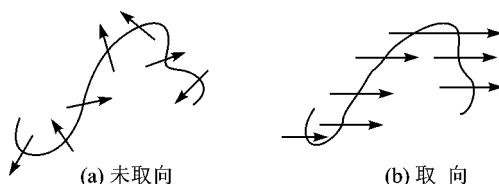


图 录-猿 在外电场作用下柔性高分子链偶极子的取向

以上讨论的是单个分子产生的偶极矩。如果单位体积体内有 N 个分子,每个分子产生的平均偶极矩为 $\overline{\mu}$,则单位体积内的偶极矩称为介质的极化度 P ,即

$$P \text{ 越 } N\overline{\mu} \quad (\text{录-录})$$

除了上述三种极化外,还有一种产生于非均相介质界面处的界面极化。由于界面两边的组分具有不同的极性或电导率,在电场作用下将因电荷在两相界面处聚集而产生极化。一般非均质高聚物材料如共混高聚物、泡沫高聚物及填充高聚物等都会产生界面极化,即使是均质高聚物,也会因含有杂质或缺陷而产生界面,在这些界面上同样能产生极化。

录-录 介电系数

在静电场 E 的作用下,介质电容器的表面电荷密度 Q 与介质的介电系数 ϵ 之间的关系为

$$Q \text{ 越 } \epsilon E \quad (\text{录-录})$$

真空电容器的表面电荷密度 σ_0 与真空介电系数 ϵ_0 (真空电容率) 的关系为

$$\sigma_0 = \epsilon_0 E_0 \quad (7-10)$$

定义 ϵ_0 与 ϵ 之比, 即电介质的介电系数与真空介电系数之比为相对介电系数 ϵ_r (下标 泽表示静电场) 表达式为

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{E_0}{E} = \frac{E_0}{\frac{\sigma_0}{\epsilon}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (7-11)$$

电介质的介电系数与真空介电系数的差别源自介质的极化度

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi) \quad (7-12)$$

电介质的极化度又取决于分子极化率 α 。

著名的克劳修斯-摩索蒂 (德洛泽- 配洛蒂) 方程建立了电介质的摩尔极化度与相对介电系数和极化率之间的关系如下:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{4\pi} = \frac{N}{\rho} \cdot \frac{\alpha}{\mu_0} \quad (7-13)$$

或

$$\frac{\epsilon_r - 1}{4\pi} = \frac{N}{\rho} \cdot \frac{\alpha}{\mu_0} \quad (7-14)$$

式中 $\frac{\epsilon_r - 1}{4\pi}$ 为摩尔极化度 α 为分子量 ρ 为密度 μ_0 为分子的永久偶极矩; N 为阿伏加德罗常数; T 为热力学温度 T 对于高聚物 须用均方偶极矩 μ_0^2 代替 μ_0 式 (7-14) 改写为

$$\frac{\epsilon_r - 1}{4\pi} = \frac{N}{\rho} \cdot \frac{\alpha}{\mu_0} + \frac{N}{\rho} \cdot \frac{\mu_0^2}{4T} \quad (7-15)$$

介电弛豫

(1) 动态介电系数和介电损耗

分子的极化过程是松弛过程。电子极化、原子极化和取向极化的松弛时间 τ_e 和 τ_a 分别为 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ 泽和 10^{-14} 泽和 10^{-14} 泽界面极化的松弛时间大于 10^{-14} 泽

如果在一个介质电容器上施以交变电场

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (7-16)$$

式中 E_0 表示交变电场强度的振幅 ω 表示交变电场频率。当某一重极化单元的极化落后于电场变化时, 电容器表面电荷密度的变化也将落后于电场变化一个相位角 δ , 即

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (7-17)$$

这时, 电介质的介电系数具有复数形式

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (7-18)$$

$$\epsilon' = \epsilon'(\omega) \quad (7-19)$$

$$\epsilon'' = \epsilon''(\omega) \quad (7-20)$$

式中: ε' 为介电系数的实部, 它表征电介质在每一周期内储存的最大电能; ε'' 为介电系数的虚部, 表征电介质在每一周期内以热的形式消耗的电能。它们的关系为

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (15-100)$$

$\tan \delta$ 称为介电损耗角正切。对于理想电容器, $\tan \delta \rightarrow 0$, 即在交变电场作用下没有能量损耗; 对于介质电容器, 在交变电场中因偶极子的取向须克服分子间的摩擦力而消耗部分电能, $\tan \delta \neq 0$ 。

实际上, 引起介电损耗还有一个原因, 那就是介质中所含的微量导电载流子在电场作用下流动时, 也须克服一定的摩擦力, 消耗一部分能量。这种损耗称为电导损耗。对于非极性电介质, 电导损耗为主; 对于极性电介质, 取向极化损耗为主。本节讨论的 $\tan \delta$ 不包括电导损耗在内。

德拜(Debye)以只有一个松弛时间的简单模型得到, 在交变电场作用下, 低分子电介质的 ε^* 与频率 ω 和取向极化松弛时间 τ 的关系为

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (15-101)$$

式中: ε_0 是静电场(即 $\omega \rightarrow 0$)中的相对介电系数; ε_{∞} 为 $\omega \rightarrow \infty$ 的交变电场中的相对介电系数。式(15-101)称为德拜方程, 对应的松弛称为德拜松弛。分解式(15-101), 可得到

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (15-102)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (15-103)$$

和

$$\tan \delta = \frac{(\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0) \omega \tau}{\varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (15-104)$$

式(15-102)~(15-104)表明, 当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_0$, $\varepsilon'' \rightarrow 0$, $\tan \delta \rightarrow 0$, 因为所有的极化都能完全跟上电场的变化, 储能介电系数达到最大, 而极化中以热的形式消耗的电能很少; 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时,

$\varepsilon' \rightarrow \varepsilon_{\infty}$, $\varepsilon'' \rightarrow 0$, $\tan \delta \rightarrow 0$, 因为取向极化完全不能进行, 而变形极化率很低, 对储能介电系数的贡献很小, 且极化瞬间完成, 消耗能量也很小。在上述两个极限范围内, 偶极子的取向极化随频率升高而下降, 当 $\omega \tau \rightarrow 0$ 或 $\omega \rightarrow \infty$ 时, ε'' 随频率陡然下降到 $(\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0)$ 和 ε' 达到极大, 其值为 $(\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0)$ 和 $\frac{(\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0)}{2}$; 在 $\omega \tau = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}}$ 时, $\tan \delta$ 达到极大, 其值为 $\frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}{2\sqrt{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon_0}}$ 。

ε' 和 $\tan \delta$ 随频率的变化, 称为动态介电频率谱。

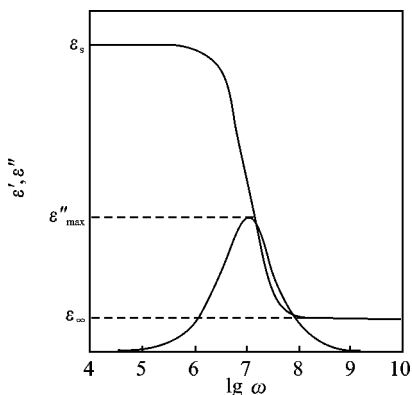


图 15-1 德拜松弛频率谱

图 5-1 源示了德拜松弛中的 ϵ'' 和 ϵ' 频率谱。图中 ϵ'' 值明显跌落和 ϵ' 峰对应的频率范围称为色散区。

对于德拜松弛,从式(5-14)和式(5-15)还可以得到

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_{\infty} + \epsilon_0}{2} \right)^2 + \left(\frac{\epsilon''}{\omega} \right)^2 = \left(\frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_0}{4} \right)^2 \quad (5-16)$$

该式是一个圆方程。以 ϵ'' 对 ϵ' 作图,可得到圆心在 $\left(\frac{\epsilon_{\infty} + \epsilon_0}{2}, 0 \right)$, 半径为 $\frac{\epsilon_{\infty} - \epsilon_0}{2}$ 的半圆,如图 5-1 源所示。该图称为德拜松弛的“色散圆”。

当交变电场频率固定时, ϵ' 和 ϵ'' 随温度的变化称为动态介电性能温度谱。低分子电介质动态介电性能的典型温度谱如图 5-1 远所示。在温度较低时, ϵ' 随温度的升高而增大;温度较高时, ϵ' 随温度的升高而减小。这是因为升温对取向极化有双重作用:一方面,升温会缩短取向极化松弛时间,有利于取向极化跟上电场强度的变化,使 ϵ' 增大;另一方面,升温又总是促使分子趋于无序化,使 ϵ' 减小。在温度较低时,前者起主导作用,在温度较高时,后者起主导作用。相应地,在 ϵ'' 随温度急剧变化的温度范围内,出现 ϵ'' 峰。

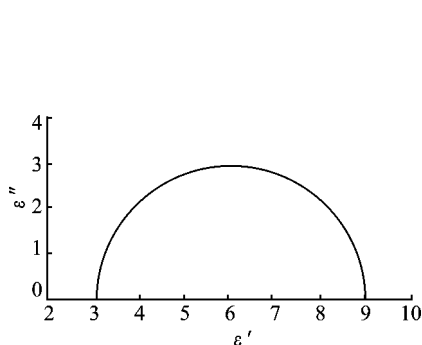


图 5-1 源 德拜松弛的“色散圆”

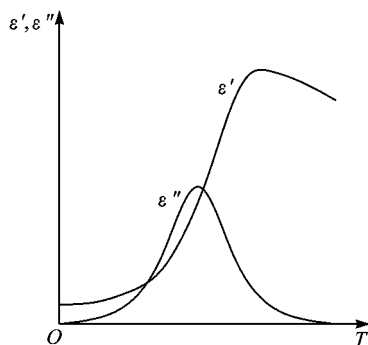
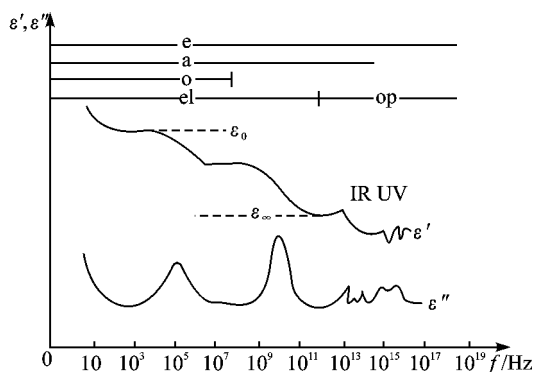


图 5-1 远 电介质的 ϵ' 和 ϵ'' 随温度变化示意图

(圆) 高聚物的介电松弛谱

如果高分子链上带有尺寸和位置都不同的多重偶极子,则各重偶极子取向极化的松弛时间也是不同的。在一定温度下,各重偶极子能实现取向极化的频率范围不同;在一定频率下,各重偶极子能实现取向极化的温度范围不同;在一定的频率和温度下,各重偶极子能实现取向极化的时间不同。

在宽的频率或温度范围内测定高聚物的动态介电性能,称为动态介电分析。从频率谱上,可获得各重极化单元的特征频率,如 ω_{α} , ω_{β} , ω_{γ} , ω_{δ} 等。从温度谱上可以获得各重极化单元的特征温度,如 T_{α} , T_{β} , T_{γ} , T_{δ} 等。所有这些特征参数都与高聚物的结构及分子运动密切相关,所以像红外光谱一样,介电谱也是研究高聚物结构和分子运动的重要手段之一。



藻—电子极化；葬—原子极化；燥—取向极化；
藻—电频区；燥—光频区；藻—红外区；藻—紫外区。

图 1-1 高聚物的介电松弛

运动单元的活化能。表 1-1 给出了几种高聚物从 1 得到的主转变 (α 转变) 和次级转变 (β 转变) 的活化能 ΔE_α 和 ΔE_β 。

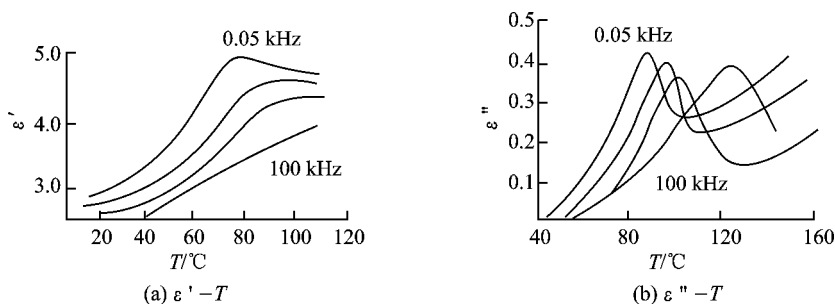


图 1-2 聚乙烯醇缩丁醛的 ϵ' 和 ϵ'' 曲线随频率的变化

表 1-1 几种高聚物的 ΔE_α 和 ΔE_β

高聚物	ΔE_α (eV)	ΔE_β (eV)
聚丙烯酸甲酯	0.08	0.05
聚甲基丙烯酸甲酯	0.09	0.05
聚氯代丙烯酸甲酯	0.09	0.05
聚乙酸乙烯酯	0.09	0.05
聚氯乙烯	0.09	0.05

由于 1 和 1 都能反映多重分子运动单元的运动，因此同一高聚物的 1 温度谱或频率谱分别与 1 温度谱或频率谱基本对应。但是，1 和 1 这两种试验方法之

间也存在以下差别：

① 每一种介电弛豫试验方法的频率范围都比较有限,而介电弛豫试验很容易在非常宽的频率范围($\omega_{\text{原}} \sim \omega_{\text{新}}$)内进行。

② 介电弛豫试验对非极性高聚物和极性高聚物均适用,而介电弛豫试验对非极性高聚物不敏感,因为缺乏偶极子取向极化对介电系数和介电损耗的贡献,而变形极化对电频区内的介电系数和介电损耗贡献极小,且不随频率和温度变化。

③ 由于电场和力场对运动单元的作用不同,所得松弛谱的特征温度、特征频率或峰的相对强度等都会有一定程度的差别。

图 4-19 对比了低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和线性聚乙烯(LPE)的介电弛豫温度谱($\Delta - \text{裁}$)和介电弛豫温度谱($\tan \delta - \text{裁}$)。由图可见,对于同种高聚物,力学内耗峰和介电损耗峰对应的温度及峰的相对强度不尽相同。

针对高聚物介电弛豫时间分布宽的特点,悦露在德拜方程中引入了一个表征弛豫时间分布宽度的参数 β ($0 \leq \beta \leq 1$),即

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{\text{原}} - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega \tau)^{\beta}} \quad (4-19)$$

当 β 约 1 时, ϵ'' 曲线不再是半圆而是圆弧,表明介电弛豫时间分布宽度增加。介电弛豫时间分布越宽, β 越接近于 0,圆弧越扁。所以,可以用实测 ϵ'' 曲线偏离半圆的程度来表征弛豫时间分布的宽窄。

图 4-20 给出了一种尼龙 66 在不同温度下的 ϵ'' 圆弧及相应的 β 值。

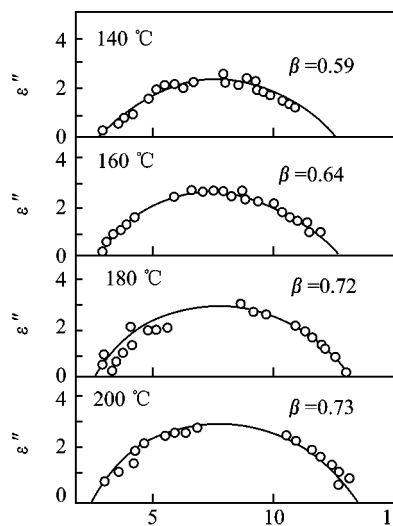
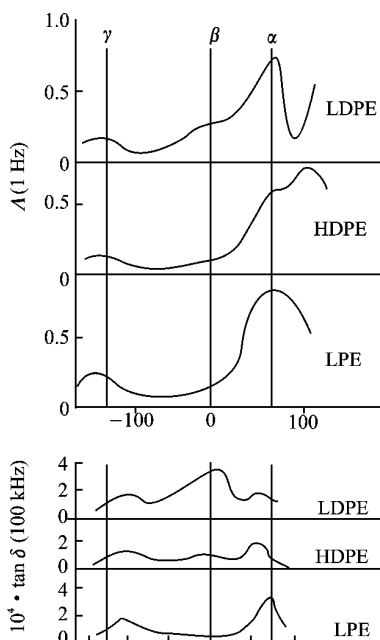


图 4-19 三种聚乙烯的 $\Delta - \text{裁}$ 谱与 $\tan \delta - \text{裁}$ 谱

图 4-20 尼龙 66 在不同温度下的 ϵ'' 圆弧及相应的 β 值

影响介电系数和介电损耗的结构因素

(员) 分子极性

物质的介电性是分子极化的宏观反映。在三种形式的极化中,偶极子的取向极化对介电性能的影响最大。高聚物按单体单元偶极矩的大小可划分为极性和非极性两类。非极性高聚物单体单元的偶极矩在 $0 \sim 0.5 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 范围内,极性高聚物单体单元的偶极矩在 $0.5 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ 以上。

非极性高聚物具有低介电系数(约为 2)和低介电损耗($\tan \delta$ 约为 10^{-4})。极性高聚物具有较高的介电系数和介电损耗。极性越大,介电系数和介电损耗越大。表 3-1 列出一些高聚物在室温和 10^5 Hz 电场作用下的介电系数和介电损耗值。

表 3-1 一些高聚物的介电系数与介电损耗(室温, 10^5 Hz)

高聚物	ϵ'	$\tan \delta$
聚乙烯	2.25 ~ 2.35	0
聚丙烯	2.2	0 ~ 0.001
聚四氟乙烯	2.1	约 0
四氯乙烯-原六氯丙烯共聚物	2.05	约 0
聚苯乙烯	2.5 ~ 2.6	0 ~ 0.001
甲苯	2.5 ~ 2.6	0 ~ 0.001
聚氯乙烯	3 ~ 4	0.001 ~ 0.002
聚甲基丙烯酸甲酯	3.5 ~ 3.8	0.001 ~ 0.002
聚碳酸酯	2.8 ~ 3.0	0.001
聚苯醚	2.7 ~ 2.9	0.001
聚砜	2.9 ~ 3.1	0.001
聚酰亚胺	3 ~ 3.5	0.001 ~ 0.002
尼龙 6	3 ~ 4	0.001 ~ 0.002
尼龙 66	3 ~ 4	0.001 ~ 0.002
环氧树脂	3 ~ 4	0.001 ~ 0.002

(2) 交联和支化

交联总是阻碍偶极子取向,因此热固性高聚物的介电系数和介电损耗均随交联度的提高而下降。酚醛树脂就是一个典型实例。这种高聚物虽然极性很强,但只要固化比较完全,其介电系数和介电损耗并不很大。

支化一般会削弱分子链之间的相互作用,增加分子链的活动性,使介电系数增大。

(3) 结晶

结晶会抑制偶极子的取向极化,因此结晶高聚物在低于 T_g 的温度下,介电系数和介电损

耗都随结晶度的提高而下降(见图 5-15)。当高聚物的结晶度大于 70% 时,与链段运动相关的取向极化可能完全被抑制,介电系数和介电损耗值都会降到很低。

(源) 增塑

在高聚物中加入非极性增塑剂能削弱高分子之间的相互作用,促进偶极子的取向,使介电损耗峰移向低温(频率一定时)或移向高频(温度一定时)。图 5-16 示意聚氯乙烯的介电性能温度谱随增塑剂(二苯酚)含量的变化。

在高聚物中加入极性增塑剂,不但会使损耗峰移向低温,而且还会因引入了新的偶极损耗而使介电损耗增加。例如,在聚苯乙烯中加入增塑剂苯甲酯,会使常温下的 $\tan \delta$ 值增加约 4 倍。

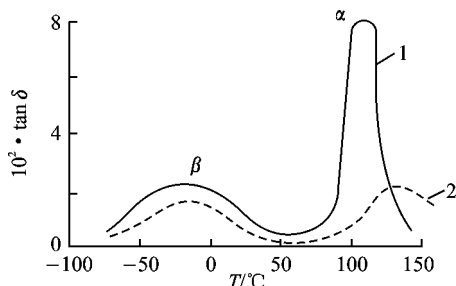
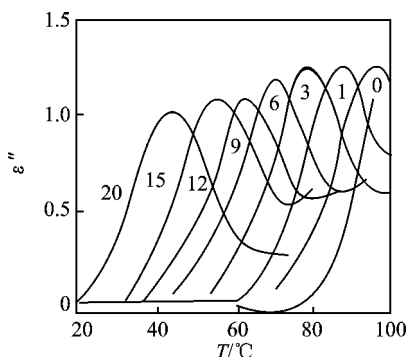


图 5-15 非晶态 1 部分结晶。

图 5-16 增塑聚对苯二甲酸乙二醇酯的 $\tan \delta$ 谱



注: 曲线上数字表示增塑剂的百分含量。

图 5-17 增塑聚氯乙烯的 ϵ' 谱

(缘) 杂质

对于非极性高聚物,杂质往往是引起介电损耗的主要原因。以聚乙烯为例,尽管分子链上并无极性基团,但从它的介电损耗谱上却能发现存在偶极松弛。研究证明,它们大多是由杂质(如催化剂、抗氧剂等)和氧化产物引起的。图 5-18 所示为聚乙烯氧化后的 $\tan \delta$ 与羰基含量的关系。如此微量的羰基,即使用光谱分析也难检测得到,却能明显地反映在介电损耗值上。又如用金属有机催化剂合成的低压聚乙烯,当其灰分含量从 1.5% 降至 0.1% 时, $\tan \delta$ 从 0.0015 降至 0.00015。因此,对介电损耗要求特别低的高聚物,应具有很高的纯度,并尽量避免在成型加工中引入杂质。

极性高聚物的介电性能因高聚物吸水而改变是生产中经常遇到的问题。吸水的影响主要包括 ① 在微波频段发生偶极松弛,出现介电损耗峰;② 在低频段产生离子电导,引起介电损耗;③ 在极低频段发生水-高聚物界面极化松弛,出现介电损耗峰(见图 5-19)。这就限制了易吸水极性高聚物的应用。例如,聚乙酸乙烯酯和聚氯乙烯在干燥状态下的介电性能类似,但由于前者暴露在潮湿空气中时介电损耗明显增大,不能像后者那样广泛应用于电气工业。不过,也有一些塑料的介电性能几乎不受潮湿环境的影响,例如聚碳酸酯,即使在水中浸泡数

小时后,其介电性能变化仍然很小。聚碳酸酯的介电系数对温度的依赖性也较小。

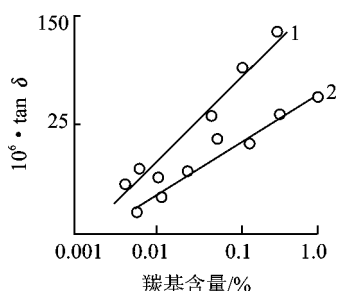


图 1 高压聚乙烯 (○) 和 低压聚乙烯 (○) 的介电损耗 (tan delta) 与碳基含量的关系

图 1 高压聚乙烯 (○) 和 低压聚乙烯 (○) 的介电损耗 (tan delta) 与碳基含量的关系

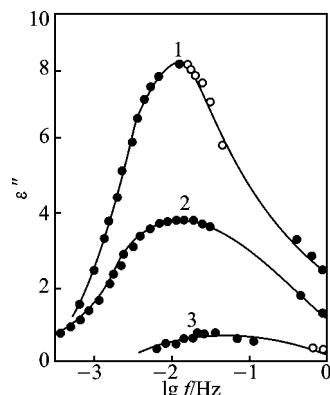


图 2 真空干燥后 (○) 和 真空干燥后 (○) 的介电损耗峰 (epsilon'' peak) 与 lg f/Hz 的关系

图 2 真空干燥后 (○) 和 真空干燥后 (○) 的介电损耗峰 (epsilon'' peak) 与 lg f/Hz 的关系

(四) 孔隙和空洞

孔隙和空洞通常具有极低的真空或空气介电系数。含孔材料,特别是蜂窝或泡沫结构材料,因其中存在大量空气,相对介电系数 ϵ_r 接近于 1 (见表 1),介电损耗也极低。因此,在要求介电系数和介电损耗很小的构件中,常采用蜂窝或泡沫结构。

表 1 几种泡沫塑料的介电系数

泡沫塑料	介电系数	醋酸纤维	聚乙烯	聚苯乙烯	有机硅树脂
ϵ_r	1.01~1.02	1.01~1.02	1.01~1.02	1.01~1.02	1.01~1.02

驻极体和热释电性

驻极体是具有被冻结的长寿命(相对于观察时间而言)非平衡偶极矩的电介质。按制造方法不同,有热驻极体、光驻极体和电驻极体之分。

① 热驻极体:将聚合物薄膜置于一对电极中,加热到极化温度 T_p (通常在高聚物的 T_g 与 T_m 之间),保持恒温,在电极上施以高压直流电场(几 kV 到几十 kV),维持一段时间(数小时至数天),以极化薄膜(分子链内被激活的偶极矩沿电场方向取向排列),然后在保持电场的条件下急速冷却电极体系,冻结聚合物薄膜中极化电荷的运动,撤去电场,得到热驻极体。

② 光驻极体:以紫外光和可见光等光源代替温度场,按上述相同步骤制得的驻极体。

③ 电驻极体:以高能电离辐射源(如 β 或 γ 射线源)代替温度场,按上述步骤制得的驻极体。

在驻极体制备过程中,除了有薄膜中的偶极子取向外,还有真实电荷(负电子、正空穴和

离子型载流子)在沿电场方向运动时被材料结构内或表面处的陷阱(如界面、缺陷和杂质)所俘获,同时在电极极板上还因感应而产生相应的补偿电荷,如图 5-1-15 所示。

当将驻极体在无外电场作用下加热时,驻极体内原先被冻结的取向偶极矩会解取向(退极化),被俘获在陷阱内的真实电荷会解俘获,电极极板上的感应电荷会释放出来,从而产生电流,称为热释电流。热释电流通常很微弱,须用电流感度达 10^{-14} A 的静电计才能检测得到。在逐渐升温(通常用等速升温)的过程中,高分子链上尺寸由小至大的各重偶极子将依次发生退极化,陷阱载流子解俘获,从而可测得如图 5-1-16 所示的热释电流-温度谱,简称释电谱。曲线上 α 、 β 和 γ 峰反映主链链段与局部模式分子运动所贡献的热释电流, ρ 峰归属于陷阱载流子解俘获电流,一般出现在极化温度以上。

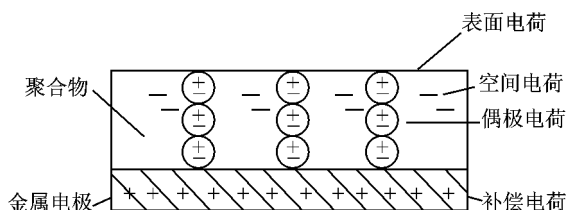


图 5-1-15 聚合物驻极体系内的电荷分布示意图

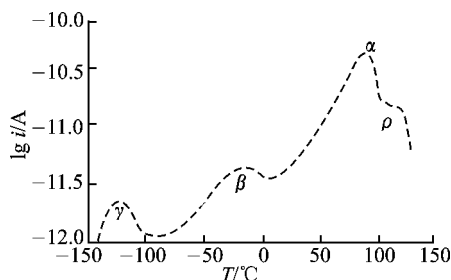


图 5-1-16 聚丙烯酸酯的释电谱

释电法不仅能研究高聚物的分子运动,还能提供在交流电谱上显示不出来的 ρ 峰。获得 ρ 峰的意义在于:① 可得到陷阱深度等有关聚合物能带结构的重要参量;② 利用 ρ 峰值对电极材料的敏感性,可鉴别聚合物内的主要载流子品种;③ 根据 ρ 峰面积可计算载流子的初始浓度。

释电技术属于低频($10^2 \sim 10^4$ Hz)测量。测量结果的分辨率很高,是交流电和交流电等方法所不可比拟的。

热释电材料最重要的应用是热释电传感器和红外成像焦平面。热释电传感器是把热,特别是光辐射产生的热转变为电信号的装置。红外成像系统,即“夜视”装置,是利用成行成列的小块热释电单元作为红外摄像机焦平面,每个单元可作为一个像素。各种物体即使在黑暗中也会随其温度变化发射出具有不同强度和波长的红外线,当这些红外线成像在由热释电单元组成的焦平面上时,各分立单元便会按照其被照射强度的不同产生不同强度的电信号。这些电信号经放大和处理后就可可在荧光屏上还原出物体的可视图像。

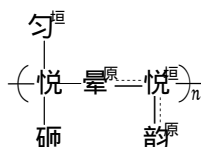
5.1.3 压电性、焦电性和铁电性

5.1.3.1 压电性

物质在力场作用下产生电荷并显示极化的现象称为压电性。1880 年,居里在石英晶体中

压电性本质上是电介质介电性与弹性的耦合效应。

第一类压电体的典型实例是单轴拉伸聚肽 PVDF 薄膜。 PVDF 分子中氮、氧原子上有部分负电荷 构成偶极子为



A diagram of a thin plate with a 45-degree angle. The plate is shown in a 3D perspective. A coordinate system is defined with axes 1, 2, and 3. Axis 1 is horizontal, axis 2 is vertical, and axis 3 is perpendicular to the plate. The angle between axis 1 and the edge of the plate is 45 degrees.

第二类聚合物压电体的典型实例是 β 晶相聚偏氟乙烯 (PVDF)。PVDF 具有 α 、 β 、 γ 和 δ 等同素异晶体。从熔体结晶制备的薄膜具有 α 晶体的球晶结构, 每个晶胞内偶极矩相互抵消, 不呈现极性。这种薄膜经拉伸后, α 晶体会转变为 β 晶体。晶胞内氟原子指向同一方向, 成为极性晶体。

压电材料主要用于电能与机械能相互转换的传感器中,例如拾振器、扩音器、超声波发生仪、应变规和声呐探测仪。在唱机的拾振芯座中有压电材料,当唱针在唱片的沟槽中振动时,压力的变化作用在压电材料上转换为电信号。

物质在温度变化时产生电荷并显示极化的现象称为焦电性。凡具有自发极化的极性聚合物晶体都能显示焦电性。具有焦电性的材料称为焦电体。

5.1 铁电性

有一类在无外电场作用时具有很强自发极化率的材料,在电场作用下,其极化度(孕)随电场强度(耘)的变化能呈现如图 5-1 所示的回滞曲线,但在居里温度以上,极化全部消失,且介电系数和比热容都达到极大值,这种现象称为铁电性。具有铁电性的材料称为铁电体。最早研制成功的无机铁电材料是月葬晶。其他无机铁电材料还有罗谢尔盐(四水酒石酸钾钠)、磷酸二氢钾、铌酸钾及锆钛酸铅等。

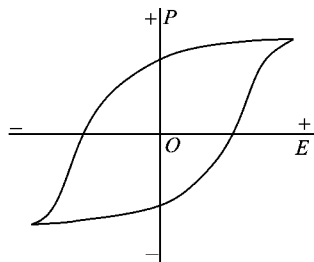


图 5-1 铁电体的电滞回线

20 世纪 50 年代初,古川猛夫等人发现偏氟乙烯与其他含氟单体组成的共聚物也呈铁电性。

凡具有铁电性的电介质,必然是焦电体和压电体,它们的共性是晶体缺乏对称中心,即使是在无外电场作用时也有自发极化形成的永久偶极矩。

以无机或有机聚合物铁电性粉末分散在聚合物母体中组成的复合材料也能呈现出很强的铁电性。

铁电材料具有很高的介电系数,例如,月葬在室温下的相对介电系数可高达 5000。用这类材料制造电容器时,体积可很小。另外,还可以利用铁电性和反铁电性的相互转变,制造高压大功率储能元件。

聚偏氟乙烯及其共聚物之类的压电、焦电和铁电材料,具有下列优点:① 质轻、易加工成大面积薄膜;② 它们的声阻抗值比传统陶瓷压电体的低得多,接近于水的,所以是理想的水声吸收材料。这类聚合物材料已广泛用来作扬声器、红外检测器中的电-声、电-光能量转换器。

某些含丙烯酸酯类的共聚物也显示出铁电性和焦电性,是制备信息器件的理想功能材料。近年来,正在设想从具有不对称中心和自发极化率的单体出发,制备兼具液晶特性和铁电功能的新型聚合物材料。

5.2 介电击穿

在弱电场中,高聚物绝缘体的电流-电压关系服从欧姆定律,即电流强度随电压成正比,比例系数为电阻。但在强电场(约 $10^5 \sim 10^6$ V/cm)中,电流随电压增加而急剧上升,当电压升至某一临界值时,高聚物中会形成局部电导,以致完全丧失绝缘性能。这种现象称为电击穿。击穿时,材料的化学结构遭到破坏(通常是焦化、烧毁)。导致绝缘材料击穿的电压称为击穿电压,它表示一定厚度的试样所能承受的极限电压。在均匀电场中,材料的击穿电压随厚度的增加而提高,因此通常用击穿电压与试样厚度之比——击穿强度——来表示材料的耐电压指标,即

$$E_b = \frac{U_b}{d}$$

(5-1)

击穿强度也称介电强度。

击穿试验是一种破坏性试验。工业上常用非破坏性的耐压试验来代替击穿试验。耐压试验是在试样上施加额定电压,观察试样经规定时间后是否被击穿,如果试样未被击穿即为合格产品。

击穿强度和耐电压能力是绝缘材料的重要指标,但不是高聚物材料的特征物理量,因为这些指标受高聚物材料的缺陷、杂质、成型加工历史、试样几何形状、环境条件及测试条件等因素的影响。这种在一定条件下的测定值,仅适合用来对材料的耐电压性作相对比较。

绝缘体击穿的机理有以下几类。

(一) 电击穿

在高聚物绝缘材料中,难免会有些许载流子存在。在弱电场中,载流子从电场获得的能量,大部分消耗在与周围分子的碰撞中。但当电场强度达到某一临界值时,载流子从外部电场获得的能量远远超过它们与周围碰撞所损失的能量,因此载流子能使被撞击的高分子发生电离,产生新的电子或离子。这些新生的载流子又撞击高分子,产生更多的载流子,……如此继续下去,就会发生所谓的“雪崩”现象,导致电流急剧上升,最终达到击穿破坏。

(二) 电机械击穿

多数绝缘材料在强电场的作用下,会产生每平方厘米数千克的压缩力。如果高聚物材料在低于电击穿所需的电场强度下,其厚度会因电应力的机械压缩作用而减小,那么击穿强度主要取决于电机械压缩。

(三) 放电击穿

在高聚物绝缘体内,往往存在一些孔洞。例如,交联聚乙烯电缆在交联过程中常形成微米级孔洞。又如,广泛应用于中、高档电气设备绝缘的热固性树脂基层压材料一般都含一定的孔隙率。当这类材料受强电场作用时,孔隙或孔洞内所含的气体会放电,最终导致材料被击穿。

无论在实验室条件下或工业使用状态下,每当绝缘材料置于针状或针-板电极体系中并受交变电场作用时,就能观察到如图 15-15 所示的电树。电树起因于针状电极端点放电,在针端附近的绝缘材料内引发出孔洞,孔洞内的放电又导致孔洞的进一步发展。一旦树状结构贯通两个电极,材料就被击穿。电树形状与场强有关。在低场强下,电树枝细小,如图 15-15 所示;高场强下,产生粗树干,如图 15-16 所示。

(四) 热击穿

任何绝缘材料,在直流电场中,或多或少总有一些漏电损耗;在交流电场中,还存在介电损耗。另一方面,高聚物又是热的不良导体。在强电场作用下,当高聚物绝缘体的散热速率不足以将损耗热及时散发出去时,其温度必然会升高。温度的升高又会进一步增加介质的漏电损耗和介电损耗。如此不断循环,终将导致高聚物介质的击穿。显然,热击穿一般都发生在材料内散热最不良的部位。

高聚物的击穿是一个很复杂的过程,还存在许多未知因素,因此有关击穿与聚合物结构的关系至今还知之甚少。图 15-17 所示为一些线形高聚物的击穿强度与温度的依赖关系。一

般来说,当温度低于 T_g 时,击穿强度随温度的升高下降较少,击穿机理主要是电击穿;当温度高于 T_g 时,击穿强度随温度的升高迅速下降,因为除电击穿之外,还存在热击穿和电机械击穿等“二次”击穿。

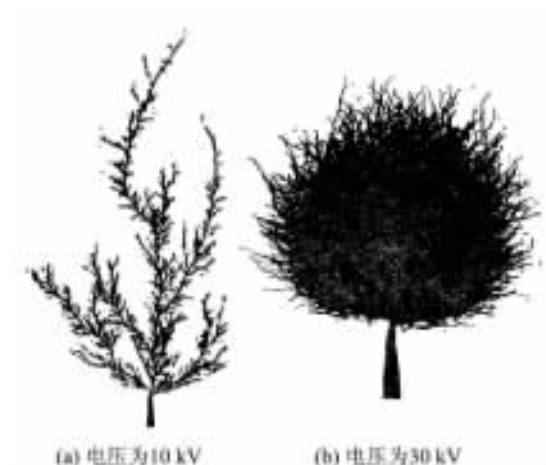
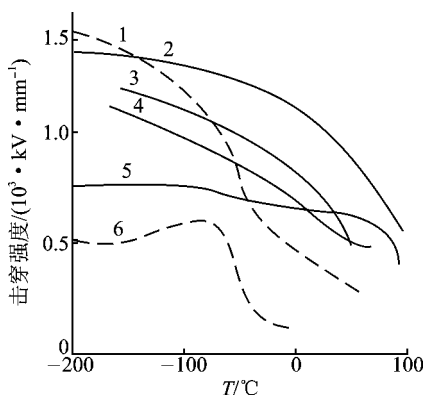


图 7-1 聚乙烯静电树



1—聚甲基丙烯酸甲酯 2—聚乙烯醇 3—氯化聚乙烯;
4—聚苯乙烯 5—聚乙烯 6—聚异丁烯。

图 7-2 几种高聚物的击穿强度-温度曲线

在高聚物的各种结构因素中,极性对击穿强度的影响较为明显。一般而言,聚合物的极性越强,则它在 T_g 以下的击穿强度越高。高聚物在 T_g 时的击穿强度一般在 $10^3 \sim 10^4$ kV/cm 范围内,但有些极性高聚物的击穿强度值可超过 10^5 kV/cm。例如,在 T_g 以下,聚乙烯的击穿强度为 $10^3 \sim 10^4$ kV/cm,而聚甲基丙烯酸甲酯的击穿强度高达 10^5 kV/cm。极性能提高击穿强度的原因,可能是因为在强电场作用下被加速电子受偶极子散射的缘故。

聚合物的分子量、交联度及结晶度的增加也可提高击穿强度,特别是在高温区(高于 T_g)。这是因为上述结构因素都能提高聚合物的耐热击穿能力。

7.1 静电现象

7.1.1 静电的产生

任何两个固体,不论其化学组成是否相同,只要它们的物理状态不同,内部电荷能量的分布也就不同。当这样两种固体接触时,在固-固表面就会发生电荷再分配。在它们重新分离之后,每一个固体都将带有比接触前过量的正(或负)的电荷,这种现象称为静电现象。

关于两个固体接触时,电荷从一个固体转移到另一固体的方式,一般认为包括电荷转移、离子转移和带电荷材料的转移(例如高聚物和金属摩擦时,金属转移到高聚物或高聚物转移到金属)。研究表明,电荷转移往往是电子转移。因此,两种物质的接触起电与它们的功函值有关。功函值是电子克服原子核的吸引从物质表面逸出所需的最小能量。不同的物质具有不同的功函值。

当一对功函数不同的金属接触时,在界面上将产生电场,由此产生的接触电位差与该对金属的功函数之差成正比。在这种电场作用下,电子将从功函数小的金属转移到功函数大的金属,直到在接触界面上形成的双电层产生的反电位差与接触电位差相抵消为止。其结果,功函数高的金属带负电,功函数低的金属带正电。接触界面上电荷的转移量 Q 与材料的功函数之差 $(\varphi_{\text{原}} - \varphi_{\text{圆}})$ 和接触面积 S 成正比,在热力学平衡状态下,有

$$\frac{Q}{S} = k(\varphi_{\text{原}} - \varphi_{\text{圆}}) \quad (5-18)$$

式中 k 是比例系数。

当两种高聚物接触时,同样是功函数高的带负电,功函数低的带正电。表 5-1 列出了一些高聚物的功函数。任何两种高聚物接触时,位于表内前面的高聚物带负电,后面的带正电。

当高聚物与金属接触时,界面上也发生类似的电荷转移。在多数情况下,电子是由金属向高聚物转移。高聚物从金属获得的电荷的密度正比于金属与聚合物功函数之差,即

$$\frac{Q}{S} = k(\varphi_{\text{金}} - \varphi_{\text{孕}}) \quad (5-19)$$

式中 $\varphi_{\text{金}}$ 和 $\varphi_{\text{孕}}$ 分别为金属与聚合物的功函数。 k 值一般为 $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ C/m}^2 \cdot \text{eV}$ 。

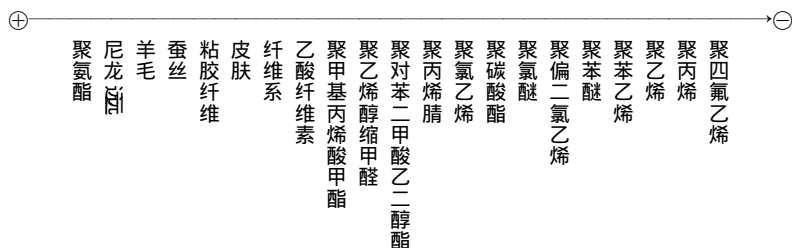
表 5-1 几种高聚物的功函数

高聚物	功函数 φ_{eV}	高聚物	功函数 φ_{eV}
聚四氟乙烯	2.2	聚乙烯	2.8
聚三氟氯乙烯	2.3	聚碳酸酯	2.8
氯化聚乙烯	2.4	聚甲基丙烯酸甲酯	2.8
聚氯乙烯	2.5	聚醋酸乙烯酯	2.8
氯化聚醚	2.6	聚异丁烯	2.8
聚砒	2.7	尼龙 66	2.8
聚苯乙烯	2.8	聚氧化乙烯	2.8

虽然接触起电的绝对值极小,却能产生足够强的电场将周围的空气击穿,产生火花。

摩擦起电的情况要比接触起电复杂得多,迄今对其机理的了解还很少。实验结果表明,金属与高聚物的摩擦起电,基本上取决于它们功函数的大小。以尼龙 66 为例,当它与功函数比它大的金属摩擦时,它带正电;与功函数比它低的金属摩擦时,它带负电。

高聚物与高聚物摩擦时,所带电荷的正负取决于材料的介电系数,介电系数大的高聚物带正电,介电系数小的带负电。下面是高聚物的带电序列:



当上述带电序列中任何两种高聚物摩擦时,总是排在左面的高聚物带正电,右面的带负电。在同样条件下,由摩擦产生的电量与材料在序列中的距离有关:距离越远,摩擦产生的电量越多。

在摩擦过程中高聚物不断起电,又不断泄漏出去,因此电荷的积累是这两个过程的动态平衡。如果电荷仅靠材料体内的泄漏来消除,则摩擦后高聚物所带的电量将随时间按指数规律衰减:

$$Q = Q_0 e^{-t/\tau} \quad (5-10)$$

式中 Q_0 为摩擦后高聚物所带的起始电量, t 为时间, τ 称为放电时间常数,它与材料的介电系数和电阻率成正比。由于高聚物大多数是绝缘体,放电时间很长,电荷衰减很慢。例如,聚乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯和有机玻璃等的静电可保持几个月。高聚物泄漏电荷的能力,通常用起始静电量衰减到一半(即 $Q = Q_0 e^{-t/\tau} = \frac{1}{2} Q_0$) 时所需的时间来表征,称为高聚物的静电半衰期。

5.3 静电的危害和消除

一般说来,静电作用对高聚物的加工和使用是有害的。例如,静电的引力和斥力给一些工艺过程带来困难,这在合成纤维和电影胶片生产中尤为突出。另外,在静电引力作用下,高聚物表面会吸附灰尘,从而大大降低制件质量。例如,录音磁带的涤纶片基因静电放电而产生杂音,电影胶片因表面静电吸尘而影响清晰度,衣着因表面静电吸尘而易脏。在电影胶片的生产中,当静电电压超过 1000V 时,就会发生火花放电,致使感光乳剂曝光,产品报废。静电作用还可能危及人身或设备的安全,特别是当现场有易燃易爆物时。可见,消除静电是高聚物加工和使用中须解决的重要问题。

消除和减少静电可以从两方面着手:一是尽量减少静电荷的产生;二是设法使已产生的静电荷尽快地泄漏出去。后者较容易实现。研究表明,当高聚物的表面电阻率小于 $10^9 \Omega$ 时,静电荷能较快地泄漏出去。

目前,泄漏高聚物静电的方法主要有两类:①在绝缘高聚物中加入导电性填料[例如金属细屑、炭黑、碳纤维、金属氧化物(如氧化锡)或导电性高聚物]或在绝缘高聚物中原位聚合导电性聚合物(如聚吡咯),形成复合材料,以提高材料的电导率,促进静电释放。②在高聚物中加入抗静电剂。抗静电剂主要是一些能提高材料表面电导率的表面活性剂。抗静电剂的分子结构可用一般式 $R-O-C_6H_4-N^+R_2$ 表示,其中 R 为亲油基(疏水基), C_6H_4 为亲水基, N^+R_2 为连接基。聚合物表面涂布表面活性剂后,亲油基与聚合物表面结合,亲水基朝外,亲水基吸附空气中的水分子,形成一层导电水膜,使聚合物表面的静电可通过水膜被释放出去。

在 $R-O-C_6H_4-N^+R_2$ 型表面活性剂中,典型的亲油基为 C_{12} 以上的烷基,典型的亲水基有羟基、羧基、磺酸基和醚基等。抗静电剂按照分子中的亲水基能否电离,还可分为离子型和非离子型两类。离子型抗静电剂还可进一步分为阳离子型、阴离子型和两性离子型。由于离子型抗静电剂可以直接利用本身的离子导电性泄漏静电荷,目前用得最多。例如,烷基二苯醚磺酸钾可用

做聚酯电影胶片片基的抗静电剂涂层。季胺类、吡啶类及咪唑衍生物等阳离子与非离子型活性剂常用做塑料的抗静电剂。使用方法既可配成溶液或乳液(一般浓度为 0.01% ~ 0.1%)直接涂布于塑料制品表面;也可在高聚物加工过程中用混炼法添加进高聚物。

虽然高聚物绝缘体的静电现象在多数场合下是有害的,但也已成功地利用了聚合物的静电作用,开创出静电复印和静电记录等新技术。

高聚物电介质的应用

高聚物电介质的一项重要应用是作电容器的介质材料。在该应用中要求介质在工作条件下介电系数大、介电损耗小和击穿强度高。许多陶瓷材料和高聚物材料都是良好的电容器介质材料。陶瓷电介质极性高,相对介电系数一般都大于 10,而且有良好的力学性能和尺寸稳定性,还可以在较高温度下使用,缺点是介电损耗大,难以同时满足介电系数大和介电损耗小的要求。相比之下,高聚物电介质的介电系数一般都较小(为 2~5),但介电损耗很低。如果通过分子设计使极性基团位于柔性侧链的末端,就既能因极性基团易取向极化而获得很高的介电系数(可达 100),又能因小端基运动所需克服的摩擦力很小而同时保证介电损耗很低。此外,高聚物还有容易加工成型,特别是成膜性优良的特点,因此在小型和超小型薄膜电容器中特别有用。

高聚物电介质的另一项重要应用是作航空航天雷达天线罩的透波材料。这时要求材料的介电系数 ϵ_r 接近 1 和 $\tan \delta \leq 0.001$ 。显然,即使分子对称性极好的非极性高聚物本身也很难满足这样的要求,为此,必须考虑选用非极性高聚物的蜂窝或泡沫结构材料。

在上述应用中,无一例外地都希望高聚物电介质的介电损耗越小越好,否则会因它们在工作中发热而影响元、部件的工作特性与寿命。但电介质的介电损耗也可以被利用来将电场能量转换为热能,对材料进行加工。例如,我国在 20 世纪 70 年代发展起来的一项高频模塑技术,就是利用极性高分子材料在高频电场作用下的热损耗,使材料在数秒内即能升温到流动温度,在模腔中成型。在这种加工方法中,热是在材料内部均匀产生的,不会发生普通电加热方法中“外焦里不熟”的弊端。在这种应用中,加热效率一般用比较系数 α 来表示, α 定义为

$$\alpha = \frac{1}{\epsilon_r \tan \delta} \quad (5-1)$$

α 越小,表示加热效率越高。

材料在交变电场作用下一周内产生的热与 $\epsilon_r \tan \delta$ 成正比。高聚物的极性越大,则 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 越大,加热效率越高。表 5-1 列出某些高聚物的 α 值。由表可见,如果在某一特定加工过程中对极性酚醛树脂的高频加热时间需 10 分钟,则在相同操作过程中对非极性聚苯乙烯的高频加热时间就要 100 分钟(即 1 小时)。

高聚物驻极体、压电体、焦电体和铁电体已作为功能材料,应用于电-声、电-光能量转换器等信息器件中。

高聚物的介电松弛和驻极体的热释电流法也成为研究高分子运动的重要手段之一。

表 5-1 几种高聚物高频加热的 ϵ'' 值

高聚物	ϵ''	高聚物	ϵ''
聚苯乙烯	0.001~0.01	聚甲基丙烯酸甲酯	0.001~0.01
聚乙烯	0.001~0.01	聚酰胺	0.001~0.01
环氧树脂	0.001~0.01	脲醛树脂	0.001~0.01
聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.001~0.01	三聚氰胺甲醛树脂	0.001~0.01
聚氯乙烯	0.001~0.01	酚醛树脂	0.001~0.01

导电性

绝大多数高聚物是绝缘体。但近十年来已发现,通过各种途径可使不同聚合物的电导率跨越 10 个数量级以上(见图 5-1),即从绝缘体直至导体,甚至超导体。1974 年,艾伦·麦克劳林因在导电高聚物领域内的卓越贡献而荣获诺贝尔化学奖。导电高聚物也被美称为合成金属,虽然目前尚未用来大量代替传统导电材料,但已广泛用于抗静电剂、电磁辐射屏蔽器、防阳光窗户、发光二极管、太阳能电池及电子显示器等。

电导率和电阻率的测定方法

材料的导电性用电导率 σ 表示,其单位为 $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ (西[门子]每米)或 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。电导率的倒数称为电阻率 ρ ($\rho = 1/\sigma$),其单位为 $\Omega \cdot \text{m}$ (欧[姆]米)或 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。因此也常用 $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ 或 $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 作为电导率的单位。

电导率有体积电导率和表面电导率之分。同样,电阻率也有体积电阻率和表面电阻率之分。绝缘体体积电阻率的测定方法如图 5-2 所示:

把试样置于上、下两个电极之间,在直流电压 U 的作用下,测量流过试样体积内的电流强度 I 。根据欧姆定律,试样的体积电阻 R_v 为

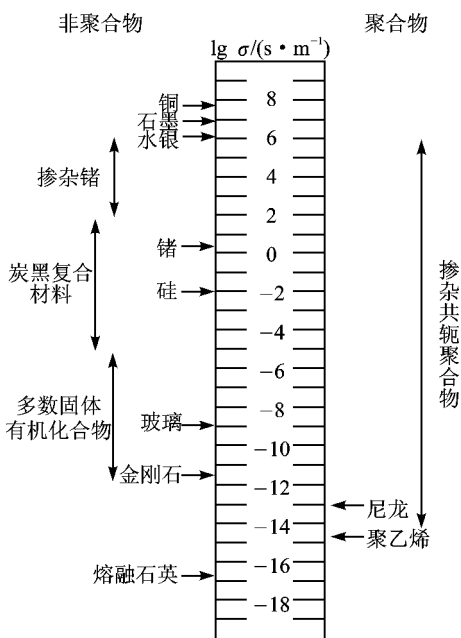


图 5-1 各种材料的电导率范围

$$\rho_{\text{灾}} \text{ 越 } \frac{\text{哉}}{\text{粤}} \quad (\text{员-猿})$$

体积电阻率 $\rho_{\text{灾}}$ 为

$$\rho_{\text{灾}} \text{ 越 } \frac{\text{粤}}{\text{灾}} \quad (\text{员-猿})$$

式中 :粤为测量电极的面积 ,灾为试样厚度。绝缘体表面电阻率的测定方法如图 员- 圆遭和(糟)所示。在图 员- 圆遭中 ,将两个间距为 遭宽度为 蕴的平行电极放在试样的一个表面上 ,在电极之间施加直流电压 哉,测量流过试样表面两个电极之间的电流 陨,试样的表面电阻 $\rho_{\text{泽}}$ 为 :

$$\rho_{\text{泽}} \text{ 越 } \frac{\text{哉}}{\text{陨}} \quad (\text{员-猿})$$

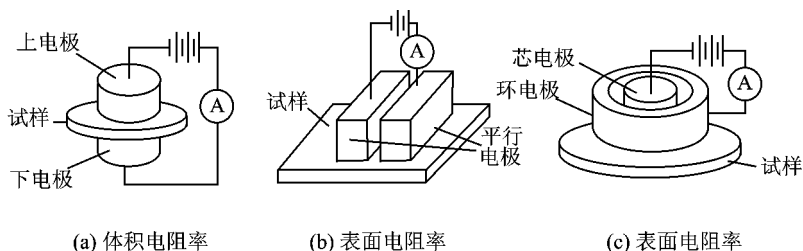


图 员- 圆遭绝缘材料电阻率测定方法

试样的表面电阻率 $\rho_{\text{泽}}$ 为

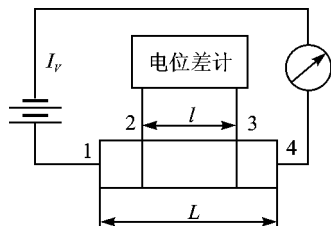
$$\rho_{\text{泽}} \text{ 越 } \frac{\text{蕴}}{\text{遭}} \quad (\text{员-猿})$$

如果用图 员- 圆糟所示的环电极装置 ,则试样的表面电阻率为

$$\rho_{\text{泽}} \text{ 越 } \frac{\text{圆}}{\text{陨}} \quad (\text{员-源})$$

式中 :圆为外环电极的内径 ,陨为芯电极的外径。

在测量半导体材料、高温超导材料及其他电阻率较低的材料时 ,为消除接触电阻带来的误差 ,常采用四电极法 (亦称四探针法) ,如图 员- 圆蒙所示。被测试样通常为圆柱状。柱的两个端面涂有电极材料 ,作为电流极 (员源) ,同时在柱的中段划两道间距为 遭的沟槽 ,也涂上电极材料 ,作为电压极 (圆猿)。



员源-电流极 圆猿-电压极。

图 员- 圆蒙测量试样电阻率的四电极法

$$\rho_{\text{灾}} \text{ 造 } \frac{\text{哉}}{\text{粤}} \quad (\text{员-源})$$

式中 :粤为试样电流极面积 ,造为电压极间距 ,哉为电

压极之间的电压 U 为电流强度 I 为体积电阻率

$$\rho_{\text{灾}} \sim \frac{U}{I \cdot l} \quad (4-1)$$

导体、半导体和绝缘体的主要区别

材料的电导是载流子在电场作用下在材料内部的定向迁移。载流子可以是电子、空穴和离子等。材料的电导率 σ 取决于材料中载流子的种类 (电子、空穴、离子...)、每种载流子的荷电量 q 和载流子密度 (单位体积内的载流子数目) n 和迁移率 μ 其表达式为

$$\sigma = \sum_{i=1}^n q_i n_i \mu_i \quad (4-2)$$

迁移率定义为载流子在单位电场强度作用下,单位时间内沿电场方向(带正电荷的载流子)或相反方向(带负电荷的载流子)迁移的距离,单位为 cm^2/Vs 。

各种固体材料的电导率范围跨越 10 个数量级。良导体的典型电导率为 $10^4 \sim 10^6 \text{ S/cm}$, 绝缘体的电导率为 $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{ S/cm}$, 半导体的电导率介于这两者之间。材料的电导率首先取决于材料的电子能带结构。价带半满的固体呈金属的良导电性,单位体积内的电子数目约 10^{23} cm^{-3} 。价带是满带,与导带之间存在禁带的固体为半导体或绝缘体。绝缘体的禁带宽度 E_g 为 $3 \sim 5 \text{ eV}$,在通常条件下,单位体积绝缘体内的自由电子数小于 10^{10} cm^{-3} ,电导率很低。与绝缘体相比,半导体的禁带宽度较窄,为 $1 \sim 2 \text{ eV}$,在通常条件下,单位体积内自由电子数为 $10^{15} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,其电导率介于金属与绝缘体之间。

导体、半导体及绝缘体的另一个区别在于它们的电导率对温度的依赖性。导体的电导率随温度升高而下降,因为温度升高加剧了主要载流子(电子)在运动中受到的散射作用。半导体和绝缘体的电导率随温度升高而增加,因为有更多的载流子被激发进导带。

高聚物绝缘体

电导率为 $10^{-10} \sim 10^{-14} \text{ S/cm}$ 的高聚物为绝缘体。在直流电场作用下流经高聚物绝缘体的电流一般包括三类:① 瞬时充电电流。这是在刚施加电场的瞬间,由电子极化和原子极化引起的电流。② 吸收电流。这是由偶极取向极化、界面极化及空间电荷效应等引起的电流,随电场作用时间的延长而减小,存在时间为数秒至数十秒。③ 漏导电流。这是通过高聚物的稳定电流,其特点是不随时间而变化。高聚物的电导性只取决于漏导电流,因此,工业测定时,规定读取在高聚物试样上施加直流电场后 1 小时的电流值。

假设高聚物中载流子密度 n 为 10^{15} cm^{-3} , 迁移率 μ 为 $10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 则可以算得高聚物的理论电导率为 $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。但高聚物的实际电导率比该值高出好几个数量级。因此有理由认为,高聚物绝缘体中的载流子主要来自于杂质。

高聚物在合成和加工过程中难免会残留或引进一些小分子杂质,如少量未反应的单体、残

留的引发剂和其他助剂以及高聚物吸附的微量水分等。它们在电场作用下发生电离,成为高聚物绝缘体载流子的主要来源。这一点可从纯化前后高聚物的电导率发生数量级的减小得到证实。高聚物的电导性还与分子结构有关。一般地说,极性高聚物的电导性比非极性高聚物的高一些,可能是因为前者的介电系数较高,有利于降低杂质离子之间的库仑引力,促进杂质离解的缘故。可见高聚物绝缘体的电导是离子型的。

研究还表明,无机杂质比有机杂质对高聚物电导率的影响更大。其中,尤以水的影响最明显,因为水的离解($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$)能提供离子型载流子,特别是当高聚物材料呈多孔状或有极性时。非极性高聚物如聚乙烯表面不受水分润湿,不能形成连续的导电湿膜。极性高聚物如聚乙烯醇是亲水介质,在潮湿空气中,表面将出现一薄层吸附水膜,使表面电导率急剧增加。多孔性材料的吸水性很强,泡沫塑料和酚醛层压板等均属这类情况。复合材料的电导率强烈地依赖于填料的亲水程度。例如,用木屑填充的聚苯乙烯,水浸后电导率会猛增几个数量级,而以橡胶填充的聚苯乙烯,水浸后电导率仅提高几个数量级。因此,在选用高聚物绝缘材料时,不仅要测定它们的介电性能,还必须考虑电导率受湿度的影响。这一点在选用航空电讯材料时尤为重要,因为飞机从低温高空突然飞入高湿度气流时,如果电讯绝缘材料的吸湿性较大,将会因表面电导率猛增而导致通讯设备一时失效。

在一些特殊情况下,某些外部因素也能引起高聚物的非离子型电导。例如,当测量电压较高时,电极可以向高聚物注入电子或空穴,成为载流子源。

聚合物本征载流子的迁移率很低,如表 5-1 苑所列,而且与聚合物内的自由体积有关。电子和空穴的迁移率随高聚物自由体积的减小而提高,因为分子间堆砌越紧密,就越有利于电子的跃迁,甚至可能产生 π 电子云的交叠,形成电子的直接通道。而离子迁移率随高聚物自由体积的增大而提高。鉴于高聚物主要是离子型电导,所以凡减小自由体积的结构因素,如提高交联度或结晶度等,均使电导率下降。例如,当聚三氟氯乙烯的结晶度从 5% 增至 30% 时,电导率下降 100—1000 倍。

表 5-1 苑 一些聚合物的载流子迁移率

高聚物	迁移率 cm^2/Vs (文献, 资料)
聚乙烯脏	10^{-10} — 10^{-11}
聚苯乙烯	10^{-10} — 10^{-11}
聚乙烯基吡唑	10^{-10} — 10^{-11}
聚氯乙烯	10^{-10} — 10^{-11}
聚甲基丙烯酸甲酯	10^{-10} — 10^{-11}
聚对苯二甲酸乙二醇酯	10^{-10} — 10^{-11}

高聚物绝缘体中载流子的浓度和迁移率均随温度升高按指数规律增加,因而导电率随温度的变化如下:

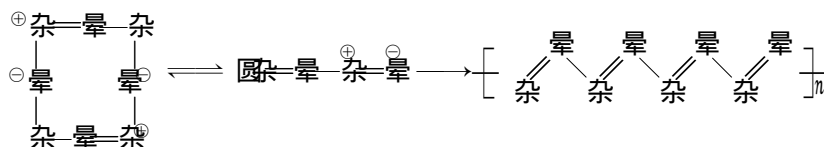
$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

(7-1)

式中 σ_0 为常数, E_a 为电导活化能, T 为热力学温度, R 为摩尔气体常数。

7.1 高聚物半导体和导体

世界上第一个非碳基导电高聚物是(聚苯炔),于 20 世纪中期由杂经提纯缩聚制得:

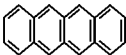
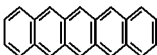


这种纤维状晶体呈黄色金属光泽,沿分子链方向的电导率达 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

对于碳基物质,人们也早已发现,一些具有共轭双键结构的有机小分子化合物具有半导体性质(见表 7-1),且随稠环化合物中苯环数目的增加,即 π 电子数目的增加,化合物的禁带宽度明显减小,电阻率下降几个数量级。究其原因认为,在具有共轭体系的化合物中,由于 π 电子的非定域化,可以流通于整个共轭体系中。进一步可以推断,当共轭体系的分子量增加至无穷大时,应具有金属的导电性。但该推断并未获得实验证实。分析其原因认为,大分子具有离域的 π 电子只是提高导电性的必要条件,而 π 电子轨道的高度相关性才是呈现高电导的充分条件。更进一步,从由碳原子六角网络层叠而成的石墨的电导性可以看到,其层内电导率之所以高达 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$,是因为 σ 键与由 π 轨道形成的 π 键结合成键;其层间电导率之所以高于一般分子晶体,达到 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$,也是因为碳原子之间的间距小于范德华半径之和(约 0.35 nm)。由此得到启示,若要增加高聚物的导电性,须设法使电子云在分子内和分子间产生一定程度的交叠。为实现该设想,有两条途径:一条途径是合成一维或二维大 π 共轭体系的高聚物,使 π 电子云在高分子内交叠;另一条途径是利用共轭平面分子的 π 电子云在分子间交叠。

表 7-1 一些芳香烃的电性能

化合物	电阻率 $\rho (\Omega \cdot \text{cm})$	禁带宽度 $E_g (\text{eV})$
苯	—	原
萘	10^4	约 0.2
蒽	10^3	约 0.1

丁省		原稿伊元 ^远	员 ^远 源
戊省		原稿伊元 ^源	员 ^源 源

园雅象

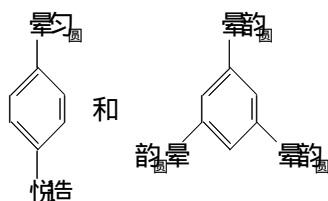
阅垣粤 $\leftrightarrow$ 阅垣 $\cdots\cdots$ 粤原 $\leftrightarrow$ 阅垣 $\cdots\cdots$ 粤原

[员-员]

δ 值一般在 园缘~园苑之间。阅垣和粤原之间的相互作用大于范德华作用,小于离子键或共价键能。电荷转移量 δ 值主要取决于 阅的电离位 隔与 粤的电子亲和力 耘之差。差值越小,复合物的电导率越高。

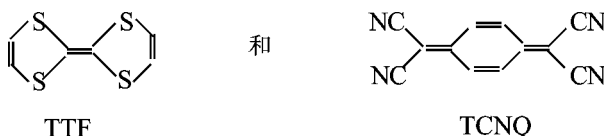
由中性共轭平面给体分子和受体分子组成的电荷转移复合物分两类:① π 体系复合物;② 离子自由基盐。

摇摇 π 体系电荷转移复合物包括非离子型和离子型两类。非离子型电荷转移复合物如:



这类复合物因电荷转移量小,电导率一般都低于 员($\Omega \cdot \text{皂}$)。

摇摇离子型电荷转移复合物在基态时两个组分都是离子自由基。代表性实例是电离位小的四硫代富瓦烯(栽云)与电子亲和力大的苑苑愿四氰代对二次甲基苯醌(栽晕)组成的复合物,室温电导率高达 缘园($\Omega \cdot \text{皂}$)。栽云和栽晕的结构式如下:



离子自由基盐按离子自由基的符号又分为正离子自由基盐和负离子自由基盐。例如,用季铵离子或金属离子 粤垣取代 阅垣,就构成 粤垣粤原型正离子自由基盐。相反,若用卤素负离子或 粤原或 粤原之类的负离子 粤垣取代 粤原,就构成 阅垣粤原型负离子自由基盐。离子自由基盐类的电荷转移量大,电导率高。员怨苑年发现的第一个有机小分子超导体(栽云栽云)粤垣就属负离子自由基盐类。

以栽晕作受体组成的电荷转移复合物包括 粤垣(栽晕)原灶类,其中 灶>员,灶越员时,称为单盐,灶取员时,称为复盐。在这类自由基盐类中,栽晕负离子自由基面对面堆砌成平面分子柱,正离子可能分布在栽晕柱间,也可能另行堆砌成分子柱。研究表明:① 只有正、负离子如图 员-圆那样分列成柱时才可能出现金属电导。② 在分列分子柱中栽晕的面间距有可能出现如图 员-圆所示的不同形式,粤型为均等面间距,月型为二单元组。此外,还可能出现三单元组甚至四单元组。只有面间距均等的粤型柱才会具有较高的电导率。③ 同类 粤垣(栽晕)原灶复合物中,复盐的电导率比单盐的高猿~源倍。

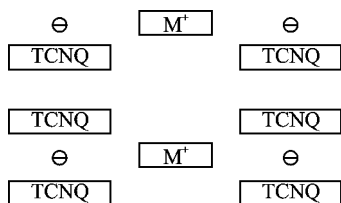
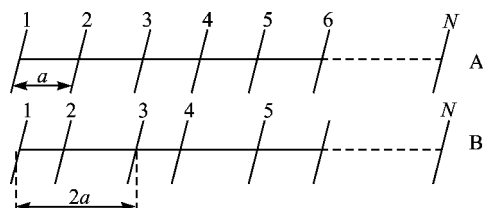


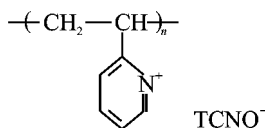
图 7-1-10 电荷转移型自由基盐类分子柱排列示意



粤—均等面间距；月—二单元组。

图 7-1-11 排列分子柱内电荷转移面间距示意图

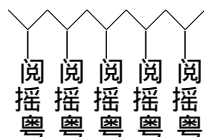
由电荷转移型分子为受体制备的有机导体都是一些细小的单晶。要作材料使用,必须兼具导电性和必要的力学性能,且便于加工成型。改造的途径之一就是高分子化。结晶高聚物一般都是晶区与非晶区共存的两相体系。如果使晶区提供金属导电性,非晶区提供强度和韧性,材料就有了应用前景。例如电荷转移型的聚乙烯吡啶体系



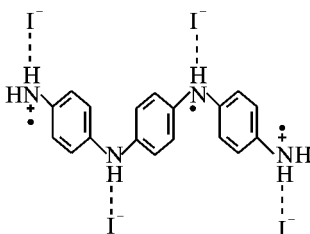
不仅电导率能达到 $10^3 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 而且易加工成型。

迄今已研究的电荷转移型高聚物包括下列三类:

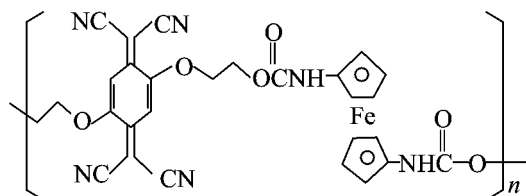
① 由主链或侧链含有 π 电子体系的给体型高聚物与小分子受体组成的复合物,包括非离子型或离子型在内,如



② 由主链或侧链含有正离子自由基或正离子的高聚物与小分子受体组成的自由基盐类高聚物,如



③ 由含金属络合物的高聚物(如聚酞菁酮和聚二茂铁)与小分子受体组成的复合物,例如



1. 掺杂型导电高聚物

如前所述,聚乙炔的本征电导率并不高,只有 $10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。为了提高其电导率,科学家们首先想到的方案是纯化聚乙炔。结果却与预期相反,纯度越高,聚乙炔的电导率越低。鉴于此前他们曾观察到在(杂)中加入溴以后,电导率能提高 10^6 倍,他们意识到,也许杂质能起掺杂剂的作用,有利于提高高聚物的电导率。于是,他们决定在聚乙炔薄膜中加一些溴。其结果,薄膜在溴蒸气中仅处理数分钟,电导率就提高到百万倍以上,以至于当时损坏了测试仪器。此后,他们又与物理学家合作,在掺杂型导电高聚物领域中取得了令人瞩目的成就。

将聚乙炔暴露在碘蒸气中,也获得了类似的效果(见图 1-1)。因为与饱和聚合物相比,共轭聚合物的禁带窄,因而非常容易与某些电子受体或给体发生电荷转移。聚乙炔类共轭聚合物的化学掺杂实质上就是电荷转移。

若用 P 代表给体共轭聚合物,以 A 表示受体掺杂剂的浓度,则化学掺杂过程的电荷转移反应可用下式表示:



这样,虽然受体分子 A 得到一个电子变成了负离子,但共轭聚合物中每个单元链节 P 却平均只给出了 $1/n$ 个电子,即聚合物只发生了部分电荷转移。同理,如果聚合物为电子受体,掺杂剂为电子给体,则有



正是聚合物的这种部分电荷转移,使掺杂共轭高聚物的电导率剧增。

在聚乙炔的化学掺杂中,碘掺杂剂以 I_2 和 I_3^- 的形式存在:

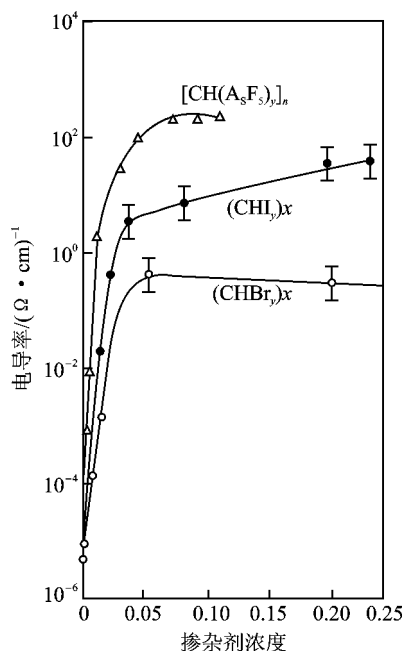


图 1-1 掺杂聚乙炔的电导率与掺杂剂浓度之间的关系

掺杂聚乙炔是目前研究得最充分并已商品化的导电高分子薄膜。此外,聚对苯、聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等共轭体系及其掺杂的研究也获得了不同程度的进展。几种共轭聚合物经掺杂后的电导率如表 1-1 所列。其中大多数已达到了金属导电率 $[10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$ 。

聚合物	掺杂剂	电导率 $\kappa(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
聚乙炔	阳离子, 云母, 吡咯, 吡啶, 羰基, 吡啶及羰基等	$10^2 \sim 10^4$
聚对苯乙炔	阳离子等	10^2
聚噻吩乙炔	阳离子	$10^2 \sim 10^4$
聚苯胺	吡啶, 吡咯及羰基等	10^2
聚对苯撑	羰基, 吡咯, 吡啶, 羰基及羰基等	$10^2 \sim 10^4$
聚吡咯及其衍生物	吡啶, 吡咯, 羰基, 吡啶及吡啶等	10^2
聚噻吩及其衍生物	阳离子, 羰基, 云母, 吡咯, 吡啶, 羰基, 吡啶及羰基等	$10^2 \sim 10^4$
聚苯硫醚	羰基	10^2

合成和掺杂含共轭双键导电高聚物的传统方法是化学法,但近些年来,已普遍采用电化学方法。

在离子型聚合物、高分子聚电解质及含有能够电离的基团或已加进了某些离子性物质的高聚物中,存在离子电导,包括高聚物绝缘体内所含杂质引起的离子电导。

长期以来,每当提到离子电导型聚合物,多指聚电解质或含有大量溶剂的极性聚合物体系。实际上,它们的电导率都很低,例如,离子交换用聚电解质的电导率一般只有 $10^{-10} \sim 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。但是,自从 1968 年 1 月,首先发现聚环氧乙烷 (PEO) 与碱金属盐 (盐) 的络合物有较高的电导率以来,出现了一类新型的导电聚合物——快离子导体。以 PEO 为例,这类快离子导体的导电机理如下。

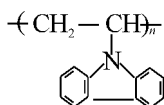
• 355 •

实际上,凡主链含杂原子(如氧、硫、氮)的聚合物,如 $(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ 、 $(-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{S}-)_n$ 、 $(-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}-)_n$ 和含硅氧键的聚二甲基硅氧烷等都能作为母体与较低价的碱金属盐类如 LiCl 、 NaCl 及 KCl 等组成络合物。但聚合物中以 SiO_2 最理想,碱金属中以 Li^+ 最佳。

快离子导体具有制成高能密度薄膜电池的诱人前景,在计算机微型化、城市交通电气化中有很大的应用潜力。但以聚环氧乙烷、聚环氧丙烷之类为母体时,力学性能欠佳。目前正在研究将它们与异氰酸酯形成聚氨酯型三维交联网络,以提高络合物的力学性能。

续高聚物光导体

半导体或绝缘体在光辐射下电导率显著增加的现象称为光导性。20世纪中期,首次发现具有光导性的聚合物是聚乙烯基咔唑(聚VCZ):



分子吸收光子后处于激发态。有机固体分子的受激态包括多种形式。受激态的集合体称为激子。激子通过各种途径产生的载流子称为光生载流子。光导是对电导作出贡献的载流子浓度受光激发而增大的现象。

聚合物吸收光子能量后产生载流子的机理有以下四类:

① 聚合物吸收的光子能量大于禁带宽度 E_g ,足以将电子从价带直接激发到导带,称为直接带-带转变或本征光生载流子机理。该过程需要较高的光子能量,通常发生在真空紫外区。

② 聚合物吸收的光子能量能将基态电子激发到最低受激态。这类受激态本身并不引起电导,而必须离解成独立的电子、空穴且达到导电状态时才对光电流作出贡献。所需的能量可以从激子-聚合物表面相互作用中获得,也可以从各种不同形式的激子-激子和激子-光子相互作用中得到。

③ 聚合物吸收的光子能量足以将原先俘获在陷阱中的载流子激发进导带,称为光学退陷阱机理。这种机理在聚合物中普遍存在,因为聚合物材料或多或少含有杂质或物理陷阱,陷阱中常俘获有一些载流子。

④ 通过光诱导,电子可以从金属电极的费米能级注入聚合物导带(光注射电子),或从聚合物基态注入金属电极的费米级(光注射空穴)。

几乎所有的绝缘体和半导体或多或少都有光导性,但只有那些光生电流 I_{ph} 与暗电流(常称暗电流)之比较大的物质才称为光导体。

含有共轭结构的分子一般都能提供较大的光导性,如聚乙烯基咔唑、聚二乙炔、聚乙炔及聚苯硫醚等。线性 π 共轭聚二乙炔类单晶体的载流子迁移率普遍比一般烯类聚合物的高。

特别是侧基具有 π 电子平面结构的聚合物,因电子云交叠程度高而具有更好的光导性,如聚乙烯基咔唑,已作为光感受器广泛应用于电子摄影技术中。

用聚合物光导体作为电子摄影技术中的光感受器时,要求它们在所用光谱波长和强度下电导率至少能增加几个数量级。聚合物本征光导体一般难以满足这个要求,所以须采用增感技术,使其光谱响应区扩大到可见光区,并提高载流子生成的量子效率。

增感技术包括以下三类:①在光导聚合物中掺杂重金属(物理增感);②在光导聚合物中添加染料小分子(染料增感);③在光导聚合物中加入电离位低的给体或电子亲和力高的受体分子组成复合物。增感物质称为敏化剂。

光导聚合物的光导率随掺杂剂浓度的增加而迅速提高。以聚乙烯基咔唑与电子受体 7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氧杂蒽组成的电荷转移复合物为例,当组元的摩尔比从 1:1 增加到 1:5 时,光生效率提高约 5 倍。

导电填充型导电高聚物

填充型导电高聚物是指在高聚物中加入金属粉(例如铜粉、银粉)和炭黑之类的导电填料制成的复合材料。这类导电性复合材料的特点是,既具有一定的导电性,又保持了高聚物原有的力学性能和加工性能。在工业上已将它们制成了导电塑料、导电橡胶、导电涂料、导电粘合剂和透明导电薄膜等。

有一种石墨夹层聚合物与铜组成的导电复合材料,电导率高达 $10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,而密度仅为铜的一半,可用于飞机的内装配电线。

高聚物的光学性质

光是一种电磁波。可见光是整个电磁波谱中很窄的一部分:频率范围为 $4 \times 10^{14} \sim 7.5 \times 10^{14} \text{ Hz}$,波长范围为 $400 \sim 750 \text{ nm}$,光子的能量范围为 $1.6 \sim 3.1 \text{ eV}$ 。光与高聚物的作用机理比较复杂。本节仅点滴讨论高聚物的透明性、折射率以及正交偏光显微镜下球晶黑十字消光图的形成原理。此外,初步引进非线性光学的概念。

高聚物的透明性

根据光线与材料相互作用的机理可知,禁带宽度小于 3 eV 的材料,对可见光是完全不透明的,因为可见光的所有光子都能通过将材料价带内的电子激发到导带的机理被吸收;禁带宽度大于 3 eV 的材料对可见光是完全透明的,因为可见光的所有光子都不可能通过上述机理被吸收;当材料的禁带宽度为 $3 \sim 3.1 \text{ eV}$ 时,将有部分光子被吸收,部分光子透过材料,从而使其成为带色透明材料。

高聚物绝缘体的禁带宽度都大于 3 eV ,原则上,对可见光应该都是透明的,但实际上有

些高聚物透明,有些高聚物半透明或不透明。导致高聚物半透明或不透明的根本原因在于光线在材料中发生了散射。

引起光线散射的原因是多方面的。一般来说,由折射率各向异性的微晶组成的多晶样品是半透明或不透明的。在这种材料中,微晶无序取向,使光线在每一相邻微晶界面上都要发生反射和折射。光线经无数次反射和折射后变得十分弥散。同理,当光线通过分散得很细的两相体系时,也因两相的折射率不同而发生散射。两相的折射率之差越大,散射作用越强。

高聚物单晶体是透明的。非晶态均相高聚物(不加添加剂和填料),如聚碳酸酯、无规立构聚苯乙烯、无规立构聚甲基丙烯酸甲酯和无规立构聚氯乙烯等,也是透明的。但部分结晶高聚物,如聚乙烯、全同立构聚丙烯、聚四氟乙烯、尼龙和聚甲醛等,一般都是半透明甚至不透明的,因为结晶高聚物是由折射率不同的晶区和非晶区组成的两相体系,而且结晶高聚物制件多是晶粒无序取向(如球晶)的多晶体系,光线通过结晶高聚物时易发生散射,除非薄膜极薄或薄膜中球晶的尺寸小于可见光波长。结晶高聚物的结晶度越高,散射作用越强。另外,嵌段共聚物、接枝共聚物和共混高聚物也多属两相(或多相)体系,除非特意使两相的折射率接近,否则一般也是半透明或不透明的,如**聚乙烯**和橡胶增韧聚苯乙烯等。

如果高分子链上有较长的含共轭双键的链段,则这种高聚物可能带色。以聚氯乙烯为例,如果未加稳定剂以防止热降解和光降解,则它在加工或使用中有可能形成烯丙端基—— $\text{—CH=CH—CH}_2\text{—}$ 接着会发生“拉锁”式降解,在主链上形成多烯链段 $(\text{—CH=CH—})_n$,当**链长**时,因共轭链段中 π 电子云的离域性,聚氯乙烯的禁带宽度减小,从而能吸收某些波长的可见光波,变得发黄,甚至发黑。另一个极端的例子是聚乙炔半导体具有金属光泽,因为其禁带宽度只有**1.5 eV**,能强烈吸收波长小于**1000 nm**的光波,包括可见光在内,同时又强烈地反射出来。

此外,大多数高聚物制件中因含有填料或着色剂而变成带色不透明。

§3.2 折 射 率

已知电介质的相对介电系数与分子极化率之间的关系为

$$\epsilon_r = 1 + \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} \frac{\alpha}{\epsilon_0} \quad (3-2-1)$$

根据麦克斯韦的电磁辐射理论,在光频范围内,偶极子的取向极化已无法实现,电介质的相对介电系数为 ϵ_r 与折射率 **n** 之间的关系为 $\epsilon_r = n^2$,因此式(3-2-1)可改写为

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V} \frac{\alpha}{\epsilon_0} \quad (3-2-2)$$

式(3-2-2)是著名的**洛伦兹-洛伦兹**方程, N/V 为摩尔折射度。基于这一方程,对于电介质,不论极性或非极性,只要测定其折射率,即可以计算出其变形极化率 α_d 和摩尔极化度。对于极

性高聚物,若将测得到的 $\frac{\alpha_{\text{基}}}{\alpha_{\text{基}}}$ 代入式(4-15),并测定 $\varepsilon_{\text{基}}$ 与 λ 的关系,即可求得高聚物的方偶极矩。

对于高聚物电介质,当式(4-15)中的分子量用结构单元的分子量代入时,称为结构单元的摩尔折射度。研究表明,结构单元的摩尔折射度是其中化学键的摩尔折射度的加和。聚合物中常见化学键的摩尔折射度如表 4-4 所列。根据计算的摩尔折射度,结合高聚物结构单元的分子量和密度,就能利用式(4-15)计算高聚物的折射率。

【例 4-1】已知聚氯乙烯的密度为 1.40 g/cm^3 ,试计算其折射率。

【解】聚氯乙烯结构单元中有 1 个 C—Cl 键, 1 个 C—C 键, 1 个 C—H 键, 所以一个结构单元的摩尔折射度 $R_{\text{基}} = R_{\text{C-Cl}} + R_{\text{C-C}} + R_{\text{C-H}} = 1.10 + 1.10 + 1.10 = 3.30$ 。

已知聚氯乙烯结构单元的分子量为 62.5,密度为 1.40 g/cm^3 。

将上述数据代入式(4-15),可得

$$n_{\text{基}}^2 = \frac{R_{\text{基}} \cdot \rho}{M} + 1 = \frac{3.30 \times 1.40}{62.5} + 1 = 1.32$$

由此可计算出聚氯乙烯的 $n_{\text{基}} = 1.15$ 。该结果与表 4-4 中所列的实测数据吻合良好。

表 4-4 C—C 键的摩尔折射度

键	摩尔折射度 $R_{\text{基}} (\text{cm}^3/\text{mol})$	键	摩尔折射度 $R_{\text{基}} (\text{cm}^3/\text{mol})$
C—C	1.10	C—O (醚)	1.10
C—O	1.10	C=O	1.10
C—N	1.10	C—N	1.10
C—H	1.10	C—H	1.10
C—F	1.10	C—F	1.10
C—Cl	1.10	C—Cl	1.10
C—Br	1.10	C—Br	1.10
C—I	1.10	C—I	1.10
C—S	1.10	C—S	1.10
C—Si	1.10	C—Si	1.10
C—P	1.10	C—P	1.10
C—B	1.10	C—B	1.10
C—Al	1.10	C—Al	1.10
C—Mg	1.10	C—Mg	1.10
C—Ca	1.10	C—Ca	1.10
C—Ba	1.10	C—Ba	1.10
C—Sr	1.10	C—Sr	1.10
C—Zn	1.10	C—Zn	1.10
C—Cu	1.10	C—Cu	1.10
C—Ag	1.10	C—Ag	1.10
C—Au	1.10	C—Au	1.10
C—Pt	1.10	C—Pt	1.10
C—Pd	1.10	C—Pd	1.10
C—Ni	1.10	C—Ni	1.10
C—Co	1.10	C—Co	1.10
C—Fe	1.10	C—Fe	1.10
C—Mn	1.10	C—Mn	1.10
C—Zr	1.10	C—Zr	1.10
C—Hf	1.10	C—Hf	1.10
C—Ta	1.10	C—Ta	1.10
C—Nb	1.10	C—Nb	1.10
C—Mo	1.10	C—Mo	1.10
C—W	1.10	C—W	1.10
C—V	1.10	C—V	1.10
C—Cr	1.10	C—Cr	1.10
C—Mn	1.10	C—Mn	1.10
C—Fe	1.10	C—Fe	1.10
C—Co	1.10	C—Co	1.10
C—Ni	1.10	C—Ni	1.10
C—Cu	1.10	C—Cu	1.10
C—Zn	1.10	C—Zn	1.10
C—Ga	1.10	C—Ga	1.10
C—In	1.10	C—In	1.10
C—Sn	1.10	C—Sn	1.10
C—Pb	1.10	C—Pb	1.10
C—Bi	1.10	C—Bi	1.10
C—Po	1.10	C—Po	1.10
C—At	1.10	C—At	1.10
C—Ts	1.10	C—Ts	1.10
C—Og	1.10	C—Og	1.10

表 4-5 一些高聚物对可见光的折射率

高聚物	折射率	高聚物	折射率
聚四氟乙烯	1.35~1.36	聚丙烯	1.49
聚偏氯乙烯	1.45~1.46	聚丙烯腈	1.48~1.49
聚丙烯酸丁酯	1.47~1.48	聚氯乙烯	1.42~1.43
聚丙烯(无规立构)	1.48~1.49	环氧树脂	1.45~1.46
聚甲醛	1.48~1.49	聚氯丁二烯	1.45~1.46
乙酸纤维素	1.45~1.46	聚苯乙烯	1.49
聚甲基丙烯酸甲酯	1.49	聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.45~1.46
聚异丙基丁二烯	1.48~1.49	聚偏氯乙烯	1.45~1.46
聚乙烯	1.41~1.42	聚乙烯基吡啶	1.48~1.49
(取决于结晶度)			

图 10-10 球晶黑十字消光图的形成

在正交偏光显微镜下球晶呈现黑十字消光图,是高聚物球晶双折射性质和对称性的反映。一束自然光通过起偏振器后,变为平面偏振光,其电矢量振动方向都在单一方向上。一束平面偏振光通过高分子球晶时,发生双折射,分成两束电矢量相互垂直的偏振光,它们的电矢量分别平行和垂直于球晶的径向。由于球晶在这两个方向上的折射率不同,这两束光通过样品的速度是不等的,必然要产生一定的相位差而发生干涉现象,结果使通过球晶一部分区域的光可以通过检偏振片,而通过球晶另一部分区域的光不能通过检偏振片,分别形成球晶上的亮暗区域。

上面的分析可借助图 10-11 作简单的定量描述。考虑球晶中某点 P 与球晶核心的连线 OP 和起偏振片的偏振方向 OA 的夹角为 φ 。如果通过起偏振片进入球晶的偏振光的电矢量为 E , E_0 是振幅, ω 是频率, t 是时间,则在球晶中发生双折射时,分解成两束电矢量相互垂直的偏振光。它们的电矢量分别为 E_1 和 E_2 , 振幅分别为 E_1 和 E_2 , 透过球晶后,这两束光的电矢量的相位差为 δ , 可分别表示为

$$E_1 = E_0 \cos \varphi \cos(\omega t) \quad (10-10)$$

和

$$E_2 = E_0 \sin \varphi \sin(\omega t + \delta) \quad (10-11)$$

这两束光能通过检偏振片(偏振方向为 OA)的电矢量分别为 E_1 和 $E_2 \cos \varphi$, 它们的振幅分别为 E_1 和 $E_2 \cos \varphi$, 因此它们的合成波可写成

$$E = E_1 + E_2 \cos \varphi = E_0 \cos \varphi \cos(\omega t) + E_0 \sin \varphi \cos \varphi \sin(\omega t + \delta) \quad (10-12)$$

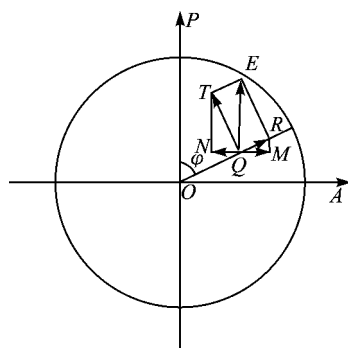


图 10-11 球晶黑十字消光原理

此合成波的强度为

$$I = I_0 \cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (4-10)$$

当 φ 越 $\frac{\pi}{2}$ 和 $\frac{3\pi}{2}$ 时, I 越 $\frac{1}{2}I_0$ 而当 φ 越 π 和 0 时, I 越 0 和 I_0 达到极大值, 即在起偏振片和检偏振片偏振方向相平行的位置出现暗区, 而在与它们成 45° 的方向上出现亮区。这就是球晶黑十字消光图的由来。

4.2 非线性光学的概念

非线性光学是指光频电磁波与材料的相互作用使入射光的相位、频率和其他传播特性发生变化的现象。

当作用于材料的光频电磁波的电场强度较低时, 材料的极化度与电场强度之间存在线性关系, 如前所述。但是, 当材料受到强电场光波如脉冲激光作用时, 其微观和宏观极化度与电场强度就不再呈线性关系。宏观极化度 P 与电场强度 E 的关系变为

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (4-11)$$

式中 ϵ_0 为真空介电系数, $\chi^{(1)}$ 为宏观线性极化率, $\chi^{(2)}$ 和 $\chi^{(3)}$ 分别称为二阶和三阶非线性极化率。

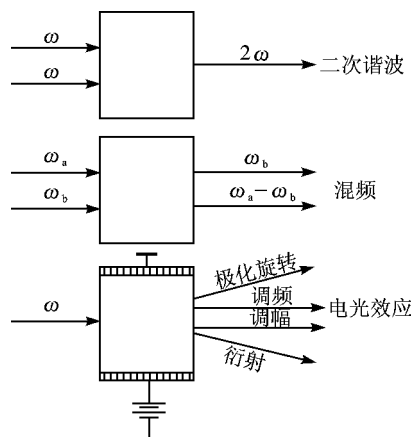


图 4-2 非线性光学示意

$\chi^{(2)}$ 为非零值时, 呈现二阶非线性光学效应, 主要形式如图 4-2 所示: ① 产生二次谐波——入射光的频率为 ω , 与介质相互作用后, 频率为 ω 的 n 个光子结合起来, 形成频率为 2ω 的单一光子; ② 混频——两束入射光的频率分别为 ω_a 和 ω_b , 与材料相互作用后, 可能产生频率为两个频率相加或相减的混频光子; ③ 介质在频率为 ω 的入射光和强直流电压共同作用下, 产生电光效应, 包括极化的旋转、调频及调幅等。

二阶有机非线性光学材料的分子结构一般具有 π - π 型, 其中 π 表示电子受体, π 表示电子给体, π 为连接 π 和 π 的共轭电子通道。显示大的二阶非线性光学效应的材料需具备以下特点: ① 材料易极化; ② 分子中有非对称的电荷分布; ③ 存在 π 共轭电子通道; ④ 非

中心对称晶体堆砌。

$\chi^{(3)}$ 为非零值时, 呈现三阶非线性光学效应。三阶非线性光学材料对分子的对称性无专门要求, 关键在于分子中具有容易移动的非定域电子体系。

早先的非线性光学材料研究,主要集中于无机晶体,如石英、磷酸二氢钾、铌酸锂和砷化镓等。员964年发现了有机非线性光学材料,如圆-甲基-源-硝基苯胺。员972年发现聚双炔对甲苯磺酸盐显示大的三阶非线性光学效应。

目前,对高聚物非线性光学材料的研究集中在以下三方面:①将具有非线性光学活性的物质溶解或分散在聚合物中,例如,将圆-甲基-源-硝基苯胺溶解或分散在偏氟乙烯的共聚物中。这时,聚合物仅起载体作用。②制备主链中包含非线性光学活性部分的高聚物,并制成驻极体。③在高聚物主链上接上具有非线性光学活性的侧链,或让这种侧链与主链接枝交联,并制成驻极体。

非线性光学材料具有变频、增幅、开关及记忆等许多功能,因此,作为圆世纪信息处理和光计算基本元件而引人注目。对二阶非线性光学材料的研究已比较充分,相关材料已应用于调制器、重现器、匝-开关、放大器、光学信号处理及立体光等系统。三阶非线性光学材料的研究,目前尚处于基础阶段,但由于其在光开关和光计算器件等方面潜在的应用前景,引起了人们的广泛兴趣。

非线性光学材料的开发是最新、最令人兴奋的边缘科学,需要聚合物学家、化学家、物理学家和材料学家的合作。

习 题

(带★号者为作业题,带※者为讨论题,其他为思考题)

员援定义下列术语:

员) 电子极化、原子(离子)极化和取向极化,圆) 极化率,猿) 体积电阻率、表面电阻率和击穿强度,源) 介电系数与介质损耗,缘) 功函,远) 驻极体和热释电流,苑) 压电体、焦电体和铁电体,愿) 电荷转移复合物,怨) 单盐和复盐,员0) 光导体。

圆援电介质的介电系数与分子极化之间存在什么关系?

猿援说明复数介电系数 ϵ^* 中 ϵ' 和 ϵ'' 的物理意义。

摇★源援如何区分极性高聚物和非极性高聚物?列举至少猿个极性高聚物和猿个非极性高聚物。

摇※缘援测得聚氯乙烯和氯丁橡胶的 ϵ' 如下,如何解释。

摇摇摇摇聚氯乙烯 $\epsilon'_{(室温)}$ 越猿缘, $\epsilon'_{(玻璃化)}$ 越猿

氯丁橡胶 $\epsilon'_{(室温)}$ 越圆

摇※远援测得聚丙烯酸丙酯和聚丙烯酸 β -氯乙酯的 ϵ' 和 $\tan \delta$ (介电损耗峰值) 如下,如何解释?

~ 悦_圆 原悦_圆 ~ 摇摇摇摇摇 摇摇摇摇摇摇 $\epsilon'_{(玻璃化)}$ 越缘, $\tan \delta_{(玻璃化)}$ 越愿; 伊_愿;

摇摇韵 越悦原韵悦_圆 悦_圆 悦_圆

~ 悦_原悦_原 ~ 摇摇摇摇摇 摇摇摇摇摇 ε' 越怨_原 越愿_原伊_原。
摇摇韵 越悦原韵悦_原 悦_原 原悦造

摇※苑援试画出包括高分子各种极化机理在内的 ε' 越 ω 图和 $\tan \delta$ - ω 图, 当温度改变时, 曲线如何变化, 为什么? 画出相应的 ε' 越 栽和 $\tan \delta$ - 栽图, 当频率改变时, 曲线如何变化?

摇※愿援如何从介电松弛法获得某重运动单元的运动活化能?

摇※怨援“高频模塑技术”基于什么原理? 在聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯和酚醛树脂这四种聚合物中, 哪些可能用“高频模塑技术”加工成型?

摇摇苑援温度、杂质及增塑剂对高聚物的 ε' 栽和 $\tan \delta$ - 栽的影响如何?

摇摇苑援如何制备驻极体? 驻极体有什么用途?

摇※愿援如何用热释电流法研究分子运动? 与介电松弛法相比, 热释电流法有什么优点?

员援试述导体、半导体和绝缘体在电子能带结构上的区别。

摇摇苑援为什么高聚物绝缘体的电阻率比理论值低得多? 为什么高聚物的电导率在 栽附近急剧增加?

摇★员援用图 员- 圆所示的装置测定高聚物绝缘材料的体积电阻率和表面电阻率。当电键与 员接通时, 测得电路中的电流强度为 员_原 粤, 当电键与 圆接通时, 测得电路中的电流强度为 员_原 粤。计算被测试样的体积电阻率和表面电阻率。

摇※员援设计导电高聚物的指导思想是什么? 为什么碳纤维具有良好的导电性?

摇摇苑援抗静电剂的分子结构一般有什么特点?

摇★愿援测得聚乙烯、聚丙烯和聚甲醛三种试样的密度分别为 园_原 忽_原 早_原 转、园_原 忽_原 早_原 转和 员_原 忽_原 早_原 转, 试根据表 员- 员所列的键的摩尔折射度估计它们的折射率。

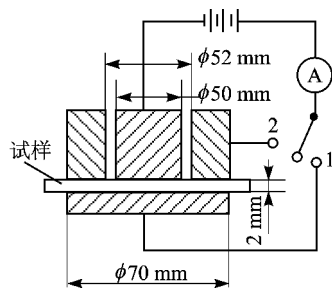


图 员- 圆 摇习题 员援用图

综合性思考题

摇摇苑援什么是高分子? 高分子的分子量有什么特点? 分子量对高聚物的 栽_越、栽_栽、 ΔG (流动活化能)、 η (表观粘度)、 σ (断裂强度)、蠕变、应力松弛及溶解度等的影响如何? 在全书中不断出现“临界分子量”这一术语, 其物理意义是什么?

圆援什么是链段? 为什么高分子具有链段这种运动单元? 如何测定链段的长度?

摇摇苑援为什么橡胶的高弹性中往往兼具粘性, 而高聚物熔体又往往兼具弹性?

源援总结一下测定高分子溶液和高聚物熔体粘度的方法和原理(包括计算公式)。

摇摇苑援总结一下测定高聚物材料的 栽_栽、栽_栽、栽_栽和 栽_栽的方法。

远援总结一下研究高分子运动的方法和测定各重运动单元活化能的方法(限本书范围)。

苑援总结一下研究高聚物凝聚态结构的方法(限本书范围)。

愿援总结一下在分子设计上如何获得兼具耐热性和耐寒性的工程塑料。

附录 粵瑶部分 粵单位

表 粵- 员 粵基本单位(摘自 郎月猿园- 猿)

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	皂
质量	千 克 (公 斤)	噪
时间	秒	泽
电流	安[培]	粤
热力学温度	开[尔文]	运
物质的量	摩[尔]	皂

表 粵- 圆 包括 粵辅助单位在内的具有专门名称的 粵导出单位(摘自 郎月猿园- 猿)

量的名称	粵导出单位		
	名称	符号	用 粵基本单位和 粵导出单位表示
[平面] 角	弧度	粤	员粤越员皂转越员
频率	赫[兹]	匀扎	员匀扎越员泽
力	帕[顿] 斯	晕	员晕越员噪皂转
压力 压强 应力	帕[耳]	孕拜	员孕拜越员晕皂
能[量] 功 热量	焦[耳]	允	员允越员皂皂
功率	瓦[特]	宰	员宰越员允泽
电荷[量]	库[仑]	悦	员悦越员粤 泽
电压 电动势 电位 (电势)	伏[特]	灾	员灾越员宰转
电容	法[拉]	云	员云越员悦灾
电阻	欧[姆]	Ω	员Ω越员灾转
电导	西[姆]	杂	员杂越员Ω
摄氏温度	摄氏度	益	员益越员运

表 粵- 猿 粵单位的十进倍数与分数单位及可并用的某些其他单位(摘自 郎月猿园- 猿郎月猿园- 猿)

量	粵单位	粵单位的倍数单位 的选择	由于实用中的重要性 或由于专门领域的需要 得到 悦承认的 粵以外的单位	备注和有关用于 专门领域的单位
[平面] 角	粤 弧度	皂粤 μ粤	毅度), 员越 π 转粤粤 亿分), 员越 员转粤毅 义秒), 员越 员转粤亿	

量	单位	单位的倍数单位 的选择	由于实用中的重要性 或由于专门领域的需要 得到 悦 承认的 单位以外的单位	备注和有关用于 专门领域的单位
长度	皂 米	皂 皂 μ 皂 皂		皂(埃) 皂的 皂
面积	皂 ^圆	皂 ^圆 皂 ^圆 皂 ^圆		
体积	皂 ^猿	皂 ^猿 皂 ^猿 皂 ^猿	皂(升), 皂(毫升), 皂(升)	
时间	皂 秒	皂 皂 μ 皂 皂	皂(日), 皂(小时), 皂(分), 皂(秒)	星期,月,年
速度	皂 ^圆		皂	
频率	皂 ⁻¹	皂 ⁻¹		
角频率	皂 ⁻¹	皂 ⁻¹		
质量	皂 千克	皂 皂 皂 μ 皂		
体积质量 [质量]密度	皂 ^圆	皂 ^圆	皂 皂 皂	
转动惯量 (惯性矩)	皂 ^圆			
力	皂 牛顿	皂 皂		
力矩	皂·皂 摇	皂·皂 皂·皂		

量	杂单位	杂单位的倍数单位 的选择	由于实用中的重要性 或由于专门领域的需要 得到 愧 承认的 杂单位以外的单位	备注和有关用于 专门领域的单位
压力 压强	孕葬	则孕葬 配孕葬 噪孕葬		遵则巴), 员遵则巴孕葬
正应力	孕葬	则孕葬 配孕葬 噪孕葬		
[动力]粘度 摇	孕葬 泽 摇			孕泊), 员孕泊 越员孕葬 泽
能[量] 功	允 焦[耳]	噪允		藻(电子伏特) 员藻< 员藻园 员藻园 员藻园 允
功率 摇	宰 瓦[特]	噪宰 皂宰		
热力学温度 摇	运 开[尔文]			
摄氏温度 摇	益 摄氏度			
线[膨]胀系数	运愿			
体[膨]胀系数	运愿			
热量 摇	允 摇	噪允 皂允		
热容	允运	噪允运		
质量热容	允噪噪(运)	噪允噪噪(运)		
熵	允运	噪允运		
质量熵	允噪噪(运)	噪允噪噪(运)		
质量热力学能	允噪早	噪允噪早		
电流	粤 安[培]	噪粤 皂粤 μ粤		
电荷[量] 摇	悦 库[仑]			
电荷面密度	悦皂 ^圆			

量	杂单位	杂单位的倍数单位 的选择	由于实用中的重要性 或由于专门领域的需要 得到 悦 承认的 杂以外的单位	备注和有关用于 专门领域的单位
电场强度	灾	配灾 噪灾或 灾 灾		
电位 (电势) 电位差 电压	灾 伏[特]	配灾 噪灾 皂灾		
电容 摇	云 法[拉]	μ 云 摇		
介电常数 (电容率)	云	μ 云		
电极化强度	悦			
电偶极矩	悦·皂			
电阻	Ω 欧[姆]			
电导	杂西[门子]			
电阻率	$\Omega \cdot$ 皂	$\Omega \cdot$ 糟		
电导率	杂			
周期	泽			
波长	皂	μ 皂		
声速 (相速)	皂/泽			
物质的量	皂 摩[尔]	噪皂 皂皂 μ ·皂		
摩尔质量	噪/噪皂	早/噪皂		
摩尔体积 摇	皂/噪皂 摇	造/噪皂 糟/噪皂		
摩尔热力学能	允/噪皂	噪/噪皂		
摩尔热容	允/噪皂(运)			
摩尔嫡	允/噪皂(运)			
月的浓度, 月的物质的量 浓度	皂/噪皂	皂/噪皂		
溶质 月的质量 摩尔浓度	皂/噪皂 摇	皂/噪皂 摇		
居里温度	运			

表 粤-源 几个非国际单位与国际单位的换算

力	员𠵿𠵿(达因) 越𠵿𠵿(暹罗牛[顿]) 员𠵿𠵿(千克力) 越𠵿𠵿(暹罗牛[顿]) 员𠵿𠵿(磅力) 越𠵿𠵿(暹罗牛[顿]) (以标准值 号 越𠵿𠵿(暹罗牛[顿]) 为基准)
压力、压强、应力	员𠵿𠵿(达因/厘米 ²) 越𠵿𠵿(兆帕[斯卡]) 员𠵿𠵿(巴) 越𠵿𠵿(兆帕[斯卡]) 越𠵿𠵿(兆帕) 员𠵿𠵿(标准大气压) 越𠵿𠵿(兆帕[斯卡]) 越𠵿𠵿(兆帕) 员𠵿𠵿(公斤力/厘米 ²) 越𠵿𠵿(兆帕[斯卡]) 越𠵿𠵿(兆帕) 员𠵿𠵿(磅力/英寸 ²) 越𠵿𠵿(兆帕[斯卡])
冲击强度	员𠵿𠵿(公斤·厘米/厘米) 越𠵿𠵿(焦[耳]/米) 员𠵿𠵿(公斤·厘米/厘米 ²) 越𠵿𠵿(焦[耳]/米 ²) 员𠵿𠵿(磅力·英尺/英寸) 越𠵿𠵿(焦[耳]/米) 员𠵿𠵿(磅力·英尺/英寸 ²) 越𠵿𠵿(焦[耳]/米 ²)
能量、功、热	员𠵿𠵿(卡) 越𠵿𠵿(焦[耳]) 员𠵿𠵿(千卡) 越𠵿𠵿(焦[耳]) 员𠵿𠵿(尔格) 越𠵿𠵿(焦[耳])
粘度	员𠵿𠵿(厘泊) 越𠵿𠵿(泊) 越𠵿𠵿(兆帕[斯卡]·秒)
比热容	员𠵿𠵿(千卡/克·摄氏度) 越𠵿𠵿(焦[耳]/克·开)
表面能	员𠵿𠵿(尔格/厘米 ²) 越𠵿𠵿(焦[耳]/米 ²)

附录 月 符号意义

粤瑶瑶瑶系数

原子数

亥姆霍兹自由能

试样截面积

载射线衍射强度曲线下的面积

振幅

表征红外吸收率的参数

仪器常数

粤越第二维利系数

粤越第三维利系数

月 体积柔量

挤出胀大比

悦 声速

悦越不对称碳原子

悦越极限特征比

Δ 悦越摩尔热容变化

悦越摩尔等压热容

悦,悦越云霖增一砸常数,宰蕴云方程中的常数

阅 电容器表面电荷密度

厚度

直径

拉伸柔量

阅越普弹拉伸柔量

阅越高弹平衡拉伸柔量

阅越蠕变拉伸柔量

阅越复数拉伸柔量

阅越储能拉伸柔量

阅越损耗拉伸柔量

渣越绝对拉伸柔量

耘	电场强度
	杨氏模量
	电子亲和力
耘 _越	电导活化能
耘 _击	击穿强度
耘 _弹	普弹模量
耘 _高	高弹平衡模量
耘 _贼	应力松弛模量
耘 _复	复数杨氏模量
耘 _越	储能杨氏模量或广义储能模量
耘 _越	损耗杨氏模量或广义损耗模量
耘 _越	绝对杨氏模量或广义绝对模量
耘 _越	粘弹性模型中任一单元内弹簧的模量
Δ 耘 _越	内聚能
Δ 耘 _越	内旋转活化能(位垒)
Δ 耘 _越	旁式转变为反式的内旋转活化能(位垒)
Δ 耘 _越	反式转变为旁式的内旋转活化能(位垒)
Δ 耘 _越	链段运动活化能
Δ 耘 _越	流动活化能
云	作用力
	摩尔吸引常数
Δ 云 _越	扩散活化能
Δ 云 _越	形核活化能
郢	切变模量
	吉布斯自由能
	致宽效应校正因子
Δ 郢 _越	混合自由能, 熔融自由能
郢 _越	复数切变模量
郢 _越	储能切变模量
郢 _越	损耗切变模量
郢 _越	绝对切变模量
郢 _裁	球晶生长速率
郢 _裁	球晶最大生长速率
匀	焓

高度

$\Delta \bar{u}_{\text{基}}$ 越混合焓 熔融焓

$\Delta \bar{u}_{\text{晶}}$ 越结晶焓

$\Delta \bar{u}_{\text{总}}$ 越结构单元摩尔熔融焓

$\bar{u}_{\text{固化}}$ 越等温固化活化能

$\Delta \bar{u}_{\text{玻}}$ 越凝聚体摩尔气化焓(蒸发焓或升华焓)

陨

转动惯量

电流强度

电离位

光强

陨酝) 越质量累积分数

允

柔量 切变柔量

高频加热比较系数

$\bar{u}_{\text{真}}$ 越普弹切变柔量

$\bar{u}_{\text{解}}$ 越高弹平衡切变柔量

$\bar{u}_{\text{贼}}$ 越蠕变切变柔量

$\bar{u}_{\text{允}}$ 越复数切变柔量

$\bar{u}_{\text{允}}$ 越储能切变柔量

$\bar{u}_{\text{允}}$ 越损耗切变柔量

$\bar{u}_{\text{允}}$ 越绝对剪切柔量

运

体积模量

各种比例系数

运 越复数体积模量

运 越储能体积模量

运 越损耗体积模量

$\bar{u}_{\text{允}}$ 越绝对体积模量

运 越应力强度因子

运 越临界应力强度因子

蕴

长度

$\Delta \bar{u}_{\text{蕴}}$ 越长度变化

$\bar{u}_{\text{蕴}}$ 越高分子链完全伸直长度

酝

相对分子质量(分子量)

酝 越结构单元分子量

$\bar{u}_{\text{酝}}$ 越平均分子量

$\overline{M}_{n, \text{越}}$ 数均分子量 $\overline{M}_{w, \text{越}}$ 重均分子量 $\overline{M}_{v, \text{越}}$ 粘均分子量 $\overline{M}_{z, \text{越}}$ 在均分子量 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 临界分子量 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 交联点之间的平均分子量 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 缠结点之间的平均分子量 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 复数模量(泛指) $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 储能模量(泛指) $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 损耗模量(泛指)

晕 碳链高分子主链上的单键数

单位柱长理论塔板数

溶液晶格模型中的格子数

 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 分子量为 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 的级分的分子数 ;引发疲劳裂纹所需的应力循环次数 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 个晶胞内包含的结构单元数 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 阿伏加德罗常数 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 单位体积橡皮内的交联链数 ;第一法向应力差 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 第二法向应力差 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 疲劳寿命 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 疲劳断裂前裂纹扩展的应力循环次数

晕型 越向列型液晶

 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 韦森堡值

孕 载荷

极化度

扭振周期

任意项物理性能

 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 摩尔极化度 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 高分子 ;聚合度 ;表征晶体中高分子螺旋构象的参数 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 溶质-溶剂对数

匝 热量

静电量

溶胀比

 $\overline{M}_{c, \text{越}}$ 平衡溶胀比

匠^原 力学损耗因子

砸 摩尔气体常数

电阻

半径

郎^脱 色谱柱分辨率

偏振光电矢量

砸^文 体积电阻

砸^序 表面电阻

砸^理 瑞利比(瑞利比)

熵(体系)

向错强度

位移

Δ 熵变

Δ 熵^混 混合熵 熔融熵

Δ 熵^晶 结晶熵

Δ 熵^结 结构单元的摩尔熔融熵

热力学温度(运) 温度(益)

偏振光电矢量

流体在流动中所受的法向应力

栽^看 脆化温度

栽^看 结晶温度 固化温度 临界共溶温度

栽^看 分解温度

栽^看 玻璃化转变温度

栽^看 流动温度

栽^看 未凝胶化聚合物的玻璃化转变温度

栽^看 交联高聚物的玻璃化转变温度

栽^看 完全固化树脂的玻璃化转变温度 分子量无限大线形高聚物的玻璃化转变温度

栽^看 (栽) 部分结晶高聚物受限非晶相的玻璃化转变温度

栽^看 (栽) 部分结晶高聚物自由非晶相的玻璃化转变温度

栽^看 熔点

栽^看 平衡熔点

栽^看 厚度为 λ 的晶片的熔点

栽^看 最大结晶速率温度

栽^看 参考温度

栽_越极化温度

栽_越栽_越栽_越等越次级转变温度

Δ 栽_越越弗点升高

Δ 栽_越越冰点下降

内能

电压

哉_越越断键活化能

Δ 哉_越越内能变化；

Δ 哉_(φ)越内旋转位能

Δ 哉_越越内旋转异构体之间的位能差

哉_越越击穿电压

体积

灾_越越摩尔体积

灾_越越溶剂摩尔体积

灾_越越溶质摩尔体积

灾_越越溶剂偏摩尔体积

灾_越越自由体积

灾_越越玻璃态自由体积, 气体体积

灾_越越液体体积

灾_越越淋洗体积

灾_越越吸附色谱峰顶对应的淋出体积

灾_越越单个晶胞的体积

功

能量

单位体积断裂能

宰_越越每一振动周期内储存的最大弹性能

Δ 宰_越越每一振动周期内以热的形式消耗的能量

宰(澡)越高分子链末端距分布函数

Δ 载_越越弛过程中物理量的变化(物理量任意时刻值与终态平衡值之差)

Δ 载_越越弛过程中物理量的起始平衡值与终态平衡值之差

溶液晶格模型中的配位数

Δ 在_越越广义溶液热力学函数变化

Δ 在_越越理想溶液热力学函数变化

Δ 在_越越超额热力学函数变化

葬	晶胞边长之一
	活度
	葬越时-温叠加原理中的平移因子
遭	晶胞边长之一
	高斯链统计单元长度,链段长度
	遭越时-温叠加原理中的垂直移动因子
糟	晶胞边长之一
	溶液浓度
	半裂纹长度
凿	厚度
	月凿早距离
枣	取向函数
	频率(匀扎)
	枣越共振频率
	Δ 枣越共振半宽频率
早	旁式(早)
	重力加速度
	早砸) 越原子径向分布函数
澡	普朗克(孕澡越)恒量
	厚度
	高分子链末端距
	澡越高斯链末端距
	澡越末端距
	澡越最可几末端距
	澡越平均末端距
	澡越均方末端距
	澡越键角固定单键内旋转自由的高分子链的均方末端距
	澡越无扰均方末端距
蚤	蚤越原员
噪	玻耳兹曼常数
	结晶速率常数
	各种比例系数
造	长度
	单键长度



晶片厚度

~~逆~~越 长周期

皂 质量

灶 聚合度

摩尔数

任意整数

~~粤~~越 能谱指数

折射率

 Δ 灶越 双折射度 溶液与溶剂折射率之差

责 压力

 Δ 责越 压差~~责~~越 玻璃化转变压力~~责~~越 溶液的溶剂蒸气压~~责~~越 纯溶剂蒸气压

择 载流子荷电量

~~择~~越 体积流率

则 半径

共混物中组元高聚物体积比

贼 时间

反式(贼)

~~贼~~越 半结晶时间~~贼~~越 蠕变断裂时间

增 比容

速度

~~增~~越 晶相比容~~增~~越 非晶相比容

憎 质量分数

曾 一般变量

位移

摩尔分数

一个高分子包含的链段数

~~曾~~越 结晶度~~曾~~越 以质量百分数表示的结晶度~~曾~~越 以体积百分数表示的结晶度

• 376 •

δ 转变 越次级转变之一

$\tan \delta$ 越介电松弛或力学松弛中的)损耗角正切(损耗因子)

ε (拉伸)应变

介电系数

相互作用能

高分子链构象体积排除效应参数

$\dot{\varepsilon}$ (拉伸)应变速率

$\dot{\varepsilon}_v$ 越体积应变速率

$\varepsilon_{\text{真}}$ 越真空介电系数

$\varepsilon_{\text{泽}}$ 越相对静电介电系数

ε^* 越复数介电系数

ε' 越储能介电系数

ε'' 越损耗介电系数

$\varepsilon_{\text{肆}}$ 越高弹平衡应变 ;光频介电系数

$\Delta \varepsilon_{\text{圃}}$ 越形成一对溶质-溶剂分子对引起的能量变化

η 粘度

$\eta_{\text{圆}}$ 越粘弹性模型中代表链段相对迁移的粘度

$\eta_{\text{猿}}$ 越粘弹性模型中代表整链相对迁移的粘度

$\eta_{\text{蚤}}$ 越粘弹性模型中第 蚤个粘壶内的液体粘度

$\eta_{\text{园}}$ 越溶体零切变速率粘度

$\eta_{\text{员}}$ 越溶剂粘度 ;

$\eta_{\text{则}}$ 越相对粘度

$\eta_{\text{溪}}$ 越曾比粘度

$\frac{\eta_{\text{溪}}}{\text{糟}}$ 越比浓粘度

$\frac{\eta_{\text{则}}}{\text{糟}}$ 越比浓对数粘度

$[\eta]$ 越特性粘数

$[\eta]_0$ 越条件下的特性粘数

$\eta_{\text{肆}}$ 越表观粘度

$\eta_{\text{肆}}$ 越极限粘度

η^* 越复数粘度

η' 越损耗粘度

η'' 越储能粘度

η 越单轴拉伸粘度

η 越双轴拉伸粘度

$\eta_{\text{平面}}$ 越单轴平面拉伸粘度

$\eta_{\text{灾}}$ 越体积粘度

θ θ 温度

衍射角

散射角

键角补角的一半

取向角

结晶过程中体积变化参数

λ 波长

拉伸比

μ 内摩擦系数

载流子迁移率

化学位

偶极矩

方位角

ν 泊松比

π 渗透压

常数 π 越越源

ρ 密度

裂尖曲率半径

电阻率

交联密度

$\rho_{\text{晶}}$ 越晶相密度

$\rho_{\text{非}}$ 越非晶相密度

$\rho_{\text{灾}}$ 越体积电阻率

$\rho_{\text{泽}}$ 越表面电阻率

$\bar{\rho}$ 越溶液中不计内含溶剂的高分子线团平均密度

$\bar{\rho}_{\text{圆}}$ 越均方半径

$\bar{\rho}_{\text{圆}}$ 越无扰均方半径

σ (拉伸)工程应力

色谱峰宽的 灵源

$\sigma_{\text{灶}}$	越正应力 法向应力
σ_{τ}	越切应力
$\sigma_{\text{遭}}$	越断裂强度
$\sigma_{\text{贈}}$	越屈服强度
$\sigma_{\text{藻}}$	越单位面积表面能
$\sigma_{\text{杂}}$	越畸变对橡皮拉伸应力的贡献
$\sigma_{\text{裁}}$	越内能对橡皮拉伸应力的贡献
$\sigma_{\text{阅}}$	越单分散试样 则脱色谱峰宽的 来源
$\sigma_{\text{真}}$	越真应力
$\sigma_{\text{賊}}$	越椭圆孔端应力
$\sigma_{\text{裂}}$	越裂尖最大应力
$\sigma_{\text{圓}}$	越空间位阻参数(刚性因子)
$(\sigma_{\text{憎}}^{\text{圓}})$	越分子量重均分布宽度
$(\sigma_{\text{灶}}^{\text{圓}})$	越分子量数均分布宽度
τ	松弛时间
	推迟时间
	放电时间常数
$\tau_{\text{枣}}$	越承载寿命
$\tau_{\text{固化}}$	越等温固化反应松弛时间
φ	内旋转角
	体积分数
	功函
$\varphi_{\text{枣}}$	越自由体积分数
χ	一维扩张因子
	宏观极化率
$\chi_{\text{贡}}$ 或 $\chi_{\text{圓}}$	越介电常数
$\chi_{\text{貢糟}}$	越临界相互作用参数
$\chi^{(\text{均})}$	越宏观线性极化率
$\chi^{(\text{圓})}$	越二阶非线性极化率
ω	频率(弧度)
	角速度
孕云	聚乙烯
孕孕	聚丙烯

全同立构(等规)聚丙烯	全同立构(等规)聚丙烯
间同立构(间规)聚丙烯	间同立构(间规)聚丙烯
无规立构聚丙烯	无规立构聚丙烯
聚苯乙烯	聚苯乙烯
聚氯乙烯	聚氯乙烯
聚甲基丙烯酸甲酯	聚甲基丙烯酸甲酯
聚四氟乙烯	聚四氟乙烯
聚甲醛	聚甲醛
聚酰胺(尼龙)	聚酰胺(尼龙)
聚丙烯腈	聚丙烯腈
聚碳酸酯	聚碳酸酯
聚对苯二甲酸乙二醇酯	聚对苯二甲酸乙二醇酯
聚对苯二甲酸丁二醇酯	聚对苯二甲酸丁二醇酯
聚醚醚酮	聚醚醚酮
聚苯醚	聚苯醚
聚氨酯	聚氨酯
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物	丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物
乙烯-丙烯-二烯三元共聚物	乙烯-丙烯-二烯三元共聚物
聚丁二烯	聚丁二烯
天然橡胶	天然橡胶
丁腈橡胶	丁腈橡胶
高抗冲聚苯乙烯	高抗冲聚苯乙烯

参考文献

- [illegible]