

# 高分子物理复习提纲

高分子科学与工程学院  
冉蓉

# 考试

时间：

**18周周日（12月26日）**

**上午 10:00~12:00**

地点：**JC —C 203 201**

答疑：**17周周1 ~ 5**

**下午 2:30 ~ 5:00**

地点：**四教 实验室311**

# 内容

- 高分子物理是研究高聚物的结构和性能之间关系的一门学科，要求掌握高聚物的结构和性能关系的规律
- 大分子运动是联系结构和性能的桥梁，而高聚物的性能则是大分子运动的表现。
- 高分子物理的基础知识和理论的复习就从高聚物的结构、大分子运动、高聚物的性能三个大的方面着手。

结 构



性 能

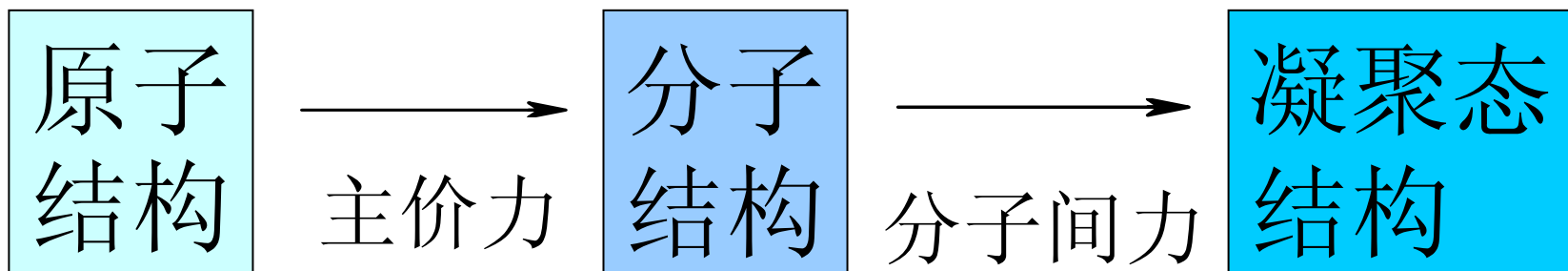
分 子 运 动

多 层 次

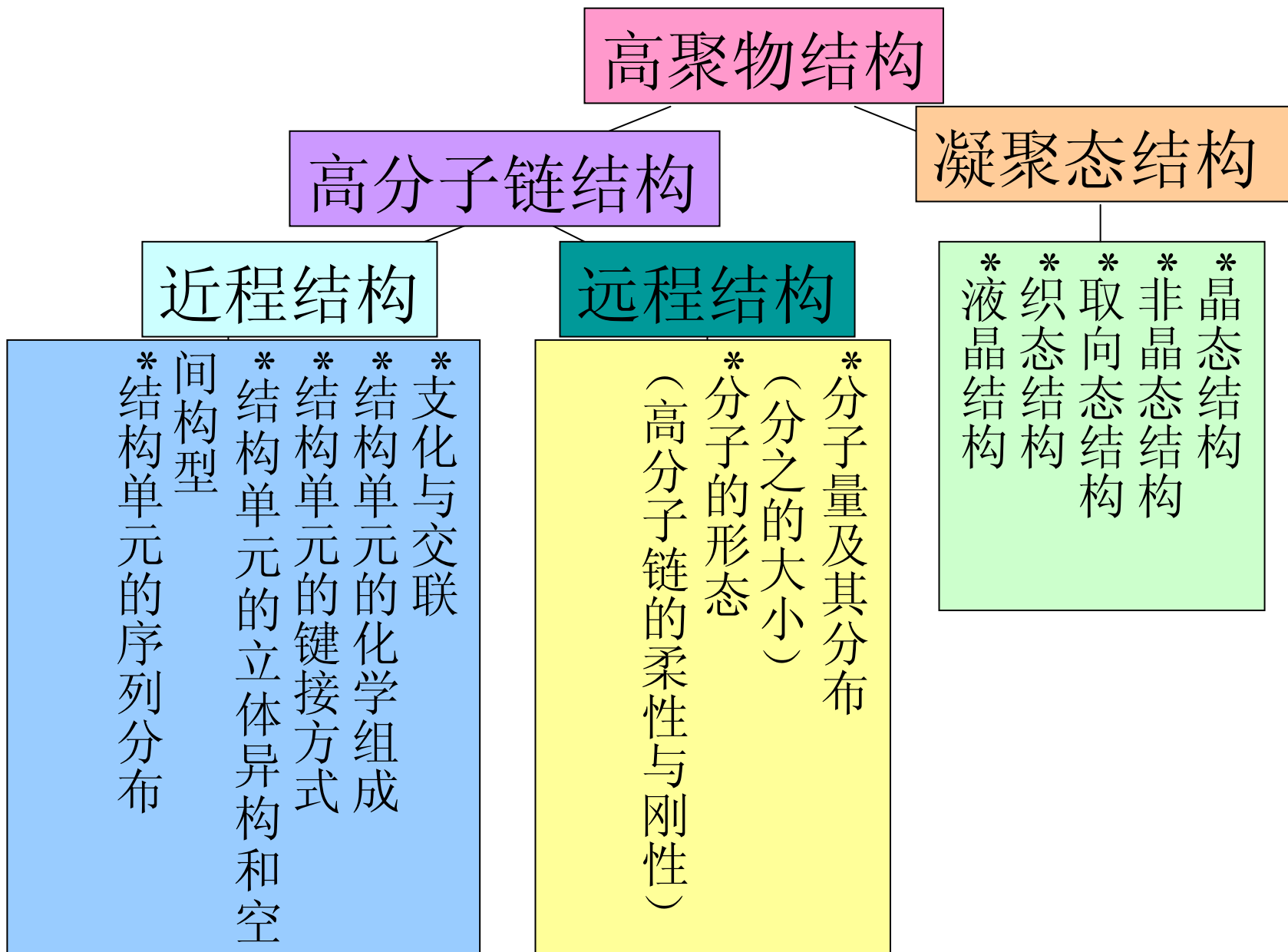
多 模 式

多 样 性

# 高聚物的结构



# 一、高聚物结构的层次



## 二、高聚物结构的主要特点

- 大分子链由许多结构单元组成。
- 共价键组成的大分子分子间力很大（远大于共价键键能），高聚物无气态。
- 大分子链具有内旋自由度，因此高分子链具有刚柔性之分。
- 凝聚态结构包括：晶态、非晶态、取向态、织态、液晶态。



### 三、大分子链的柔性、柔性的表征及其影响因素

- 1、定义：长链大分子能改变构象使其采取不同程度卷曲的特性。
- 2、量度：内旋转位垒  $\Delta U$  、构象熵  $S$  、链段的长度、均方末端距。
- 3、来源：单键的内旋转引起分子链构象变化。
- 4、实质：熵增原理。

## 5、影响因素：

（近程结构对孤立大分子链柔性的影响）

### （1）主链结构的影响：

主链上凡是有： $-\text{Si}-\text{O}-$   $-\text{C}-\text{O}-$   $-\text{C}-\text{N}-$

孤立双键的高分子链柔性增加；

芳环、共轭双键的高分子链柔性降低

### （2）取代基的影响：

取代基的极性增加高分子链的柔性降低；

取代基的对称性增加高分子链的柔性增加；

取代基的体积增加高分子链的柔性降低；

取代基沿分子链排布的密度增加高分子链的柔性降低

# 注意:

## (1) 基本概念:

构型: 分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。

构象: 由于碳碳单键的内旋转而产生的空间排布。

链段: 长链大分子中可以任意取向的最小链长。

均方末端距: 线形高分子链一端到另一端的直线距离平方的平均值。

## (2) 均方末端距的计算:

统计法计算

$$\overline{h^2} = zb^2$$

几何法计算

$$\overline{h^2} = Nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

# 四、大分子链的表征

## 1、反映大分子链形态的参数

高分子-溶剂相互作用参数、第二维利系数 $A_2$ 、形状因子 $\alpha$

## 2、反映大分子链尺寸的参数

均方末端距、均方回转半径、流体力学体积 $[\eta] \cdot M$

## 3、反映高分子链的大小

各种平均分子量：

分子量分布：

分布曲线、多分散系数、模型函数、直观参数

# 常用的各种统计平均分子量:

第*i*级分的分子量 ( $M_i$ )、摩尔数 ( $N_i$ ) 和重量 ( $W_i$ )

$$\frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{N_i}{N} = x_i, \quad \text{i级分的数量分数}$$

$$\frac{W_i}{\sum_i W_i} = \frac{W_i}{W} = w_i, \quad \text{i级分的重量分数}$$

数均分子量

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i x_i M_i$$

重均分子量

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

粘均分子量

$$\overline{M}_\eta = \left\{ \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right\}^{\frac{1}{a}} = \left( \sum_i W_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}}$$

式中：的  $\alpha$  是指Mark-Huink方程中的  $\alpha$

$$0.5 < \alpha < 1$$

Z均分子量

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i Z_i} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

$$Z = M_i W_i$$

几种分子量统计平均值之间的关系是：

一般： $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$

单分散试样： $\overline{M}_z = \overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$

当  $\alpha = 1$  时：
$$\overline{M}_\eta = \left( \sum_i W_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}} = \sum_i W_i M_i = \overline{M}_w$$

当  $\alpha = -1$  时：
$$M_\eta = \left( \sum_i W_i M_i^2 \right)^{\frac{1}{a}} = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \overline{M}_n$$

## 五、凝聚态结构的分类和特点

- 晶态结构：比低分子的有序性差
- 非晶结构：比低分子的有序性强
- 取向结构：高分子独有，是热力学非平衡态，取向后的高分子在加热情况下可以发生解取向。
- 液晶结构：
- 织态结构：



# 六、晶态高聚物

## 1、高聚物的结晶模型和结晶形态

结晶模型（了解）

结晶形态：

单晶——在极稀溶液中极缓慢冷却的情况下形成。

伸直链晶体——在高温高压条件下形成。

柱晶和串晶——在应力作用下形成。

球晶——在聚合物熔体或浓溶液中，快冷情况下形成。

## 2、高聚物的结晶过程

### (1)高聚物结晶的主要特征：

结晶不完善（半晶高聚物）

熔点是一个范围（熔限）

拉伸有助于结晶、提高结晶度

结晶过程很慢，结晶终点不明确

## (2)高聚物结晶的动力学（高聚物能否实现结晶）

1）、结晶的时间依赖性：Avrami方程：

$$\frac{v_{\infty} - v_t}{v_{\infty} - v_0} = \exp(-kt^n)$$

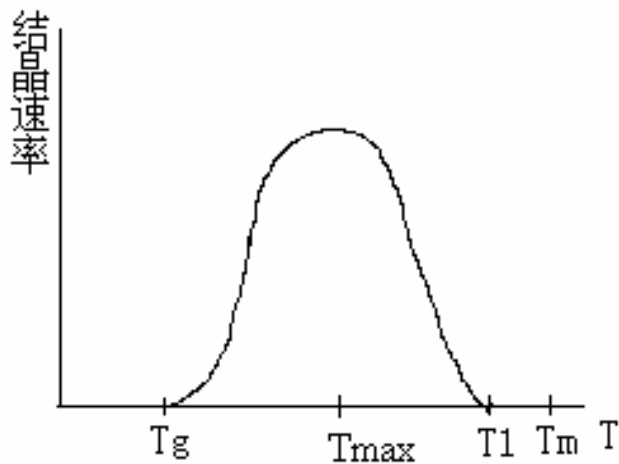
表达式中k为结晶速率常数、t为时间、n为Avrami指数。

结晶过程：主期结晶、次期结晶

2）、结晶的温度依赖性：

$1/t_{1/2}$ —T图

热处理：淬火、退火



### (3)高聚物结晶的热力学（高聚物能否结晶）

1）、高分子链越简单、对称、立构规整性越好，这样的高聚物就越容易结晶。

如：**PE**、**PP**是典型的结晶高聚物，

**PS**、**PMMA**（工业生产）、**PVC**是典型的非晶高聚物，

**PET**、**PA**是具有结晶能力的高聚物（是否结晶取决于外界条件）

共聚物一般是非晶高聚物（乙丙橡胶）

**\*判断下列高聚物能否结晶，为什么？**

**PVDC**、**PVA**、**PP**、**PE**、**PMMA**、三氟氯乙烯。

## 2) 影响 $T_m$ 的因素:

分子链越刚,  $\Delta S$ 越小,  $T_m$ 越高

如: **PTFE  $T_m = 327^\circ\text{C}$**

分子间力越强,  $\Delta H$ 越高,  $T_m$ 越高

(注意氢键的密度)

如: 尼龙-7 > 尼龙-6

尼龙-66 > 尼龙-610

结晶温度 $T_c$ :

$T_c \nearrow T_m \nearrow$

(熔化温度-结晶温度 $T_c$ 图)

$T_m$ 是耐热指标

平衡熔点 $T_m^\circ$  :

$$T_m^0 = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

无限缓慢升温时测定出的熔点

伸直链晶体（晶片厚度 $\rightarrow\infty$ 时）的熔点

热力学平衡态温度

(4)结晶度 $X_c$ 的测定:

密度法、**IR**、**NMR**、**X**-射线衍射法、热分析法。

### 3、高聚物晶体的结构

#### (1) 特点

- a、原则上是分子晶体，但晶胞的结构单元是链节而不是分子整链；
- b、有六大晶系——无立方晶系；
- c、晶体具有各向异性；
- d、结晶不完全。

#### (2) 晶体中高聚物的构象：

平面锯齿型构象（**PZ**）：如 **PE**、**PET**、**PA**、**PVA**等；

螺旋型构象（**HP<sub>q</sub>**）：如 **PTFE**、**IPP**、全同 **PS**等

## 七、取向态高聚物：

取向态是高聚物独有的，取向是指高分子链沿外场方向择优排列的过程。

取向后的高聚物具有明显的各向异性。

### 取向和结晶的区别与联系：

取向是一维、二维有序，取向可以提高材料的力学性能、透明性，取向的高分子处于热力学非平衡状态，构象熵减小，构象熵增加才是自然状态，因此取向后的高分子总会趋向于混乱排列而发生解取向。在较低温度下取向后的结构被确定（冻结），温度升高会发生解取向。

结晶是三维有序，是热力学平衡态，结晶过程是相变过程。



## 八、液晶态高聚物

各向异性的有序流体。

根据制备方法不同分为：热致液晶、溶致液晶

根据液晶内部的有序情况分为：

近晶型、

向列型、

胆甾型液晶。

## 九、织态和共混高聚物

在实际应用中很少使用高分子本体物，为了改善高分子材料的性能常常通过共聚、加入各种添加剂、改性剂和填料或将高聚物相混，从而形成了织态结构。

高分子材料常常是多分散体系：

共聚物、共混物、增强复合材料。

# 共混物的相容性：

从溶液热力学已知： $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

对共混物，如果  $\Delta G < 0$ ，则两组分是互容的；反之，则是不互容的。

严格地说，相容性系指热力学相溶性，即分子水平的单相体系。一般高分子的分子量相当大，故当两种高聚物共混时，熵的变化很小， $\Delta G$ 值的正负决定于 $\Delta H$ 的正负和大小。

$\Delta H$ 为负， $\Delta G < 0$ ； $\Delta H$ 为正，要看 $\Delta H$ 的绝对值是否小于 $T \Delta S$ 的绝对值。实际上，大多数高分子合金体系 $\Delta H$ 为正，故共混物均为不溶的非均相体系。

# 高聚物的大分子运动

# 一、大分子运动的特点

- 运动单元的多重性：整链、链段、链节、支链、侧基、端基等。
- 分子运动的温度依赖性
- 分子运动的时间依赖性——松弛特性

凡具有时间依赖性的过程（特性）叫**松弛过程**（特性）。

高分子材料在外界刺激下产生响应需一定时间，此时间的长短由松弛时间（ $\tau$ ）决定。

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{\Delta E}{RT}$$

松弛时间谱：

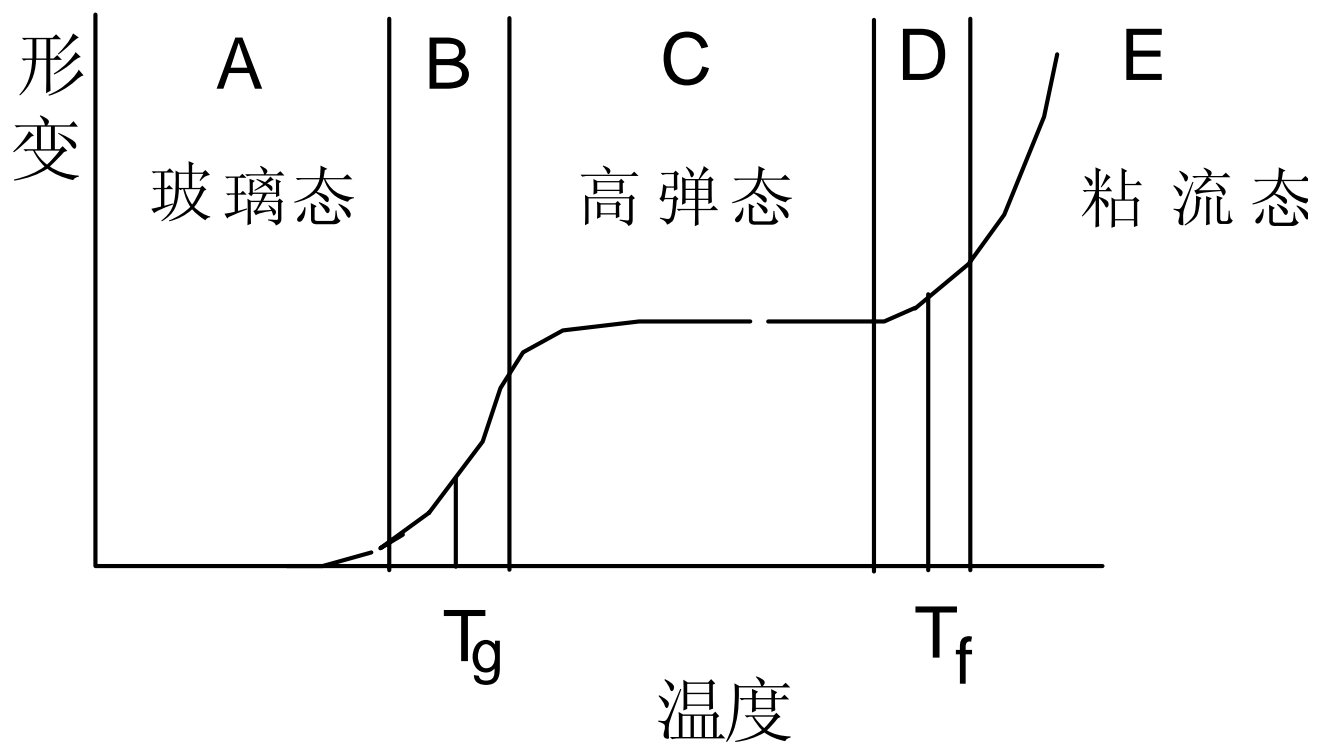
由于运动单元的多重性，不同运动单元的松弛时间不同，因此松弛时间不是单一值，为松弛时间谱。

## 二、大分子运动的不同形式决定了高聚物的力学状态

### 1、非晶高聚物三态的变化

力学三态：玻璃态、橡胶态、粘流态

两个转变：玻璃化转变、粘流转变



线形非晶态高聚物典型的形变-温度曲线



注意：

分子量、交联对曲线的影响。

非晶高聚物三态的变化不是相变，只是分子运动形式的表现不同而已，只是凝聚态的变化。而结晶高聚物的熔融过程是相变。

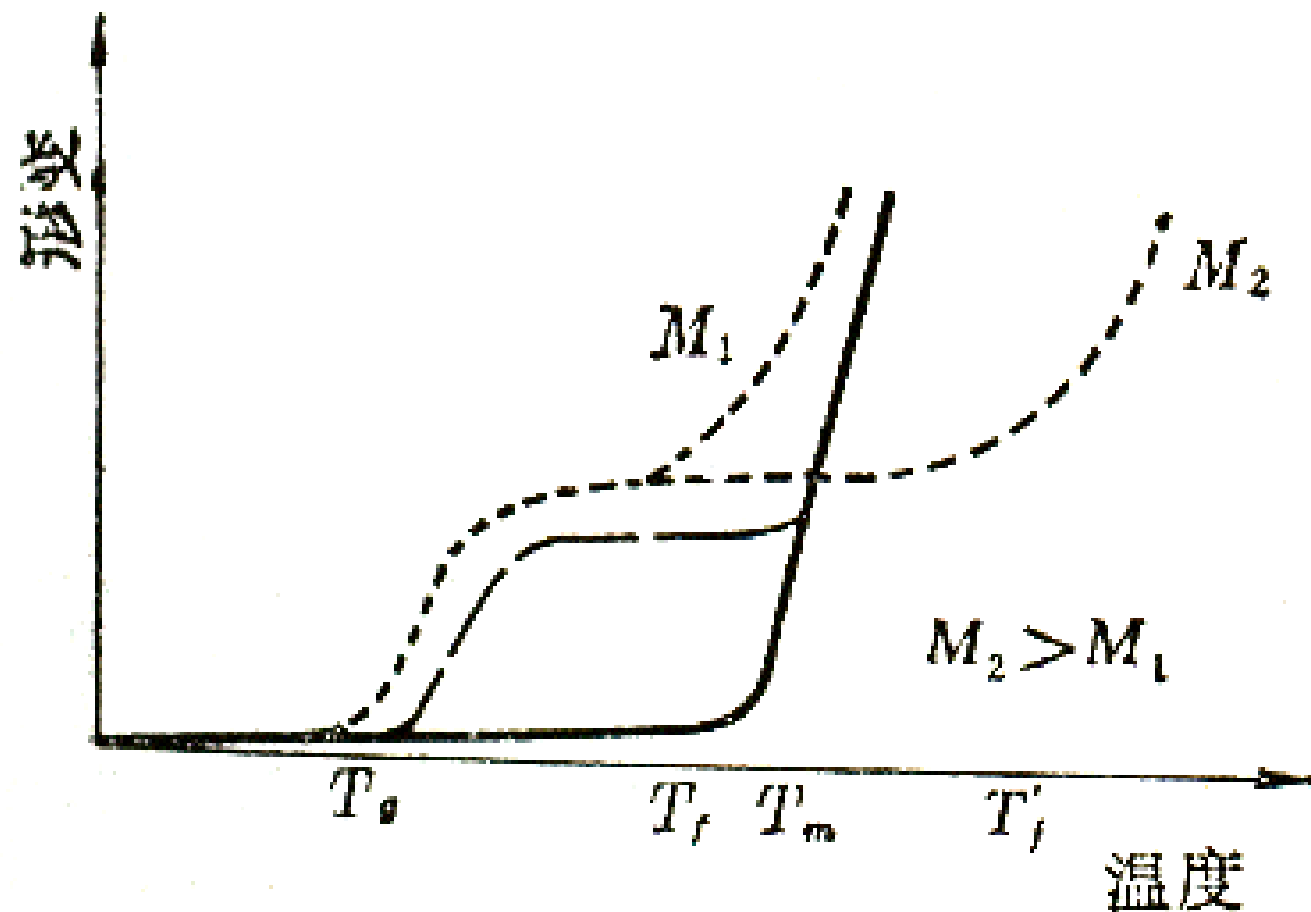
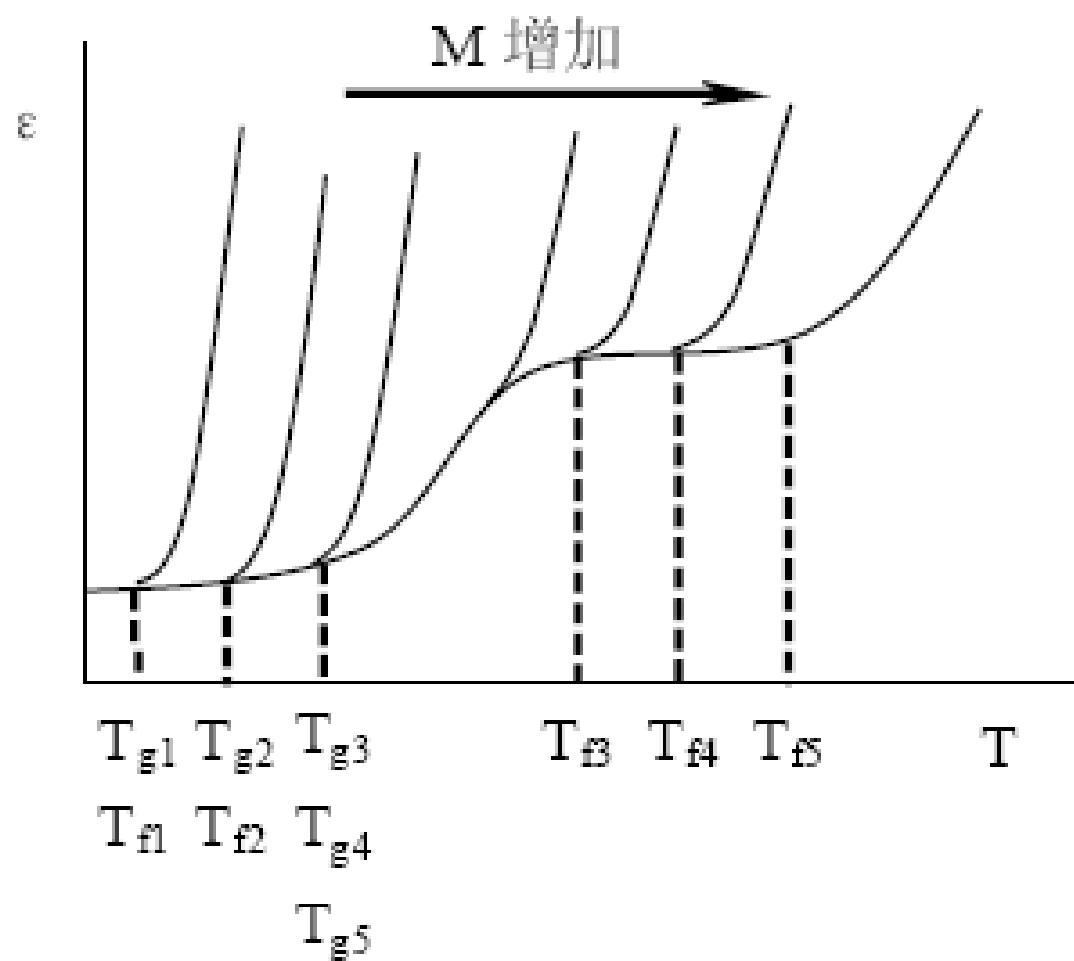


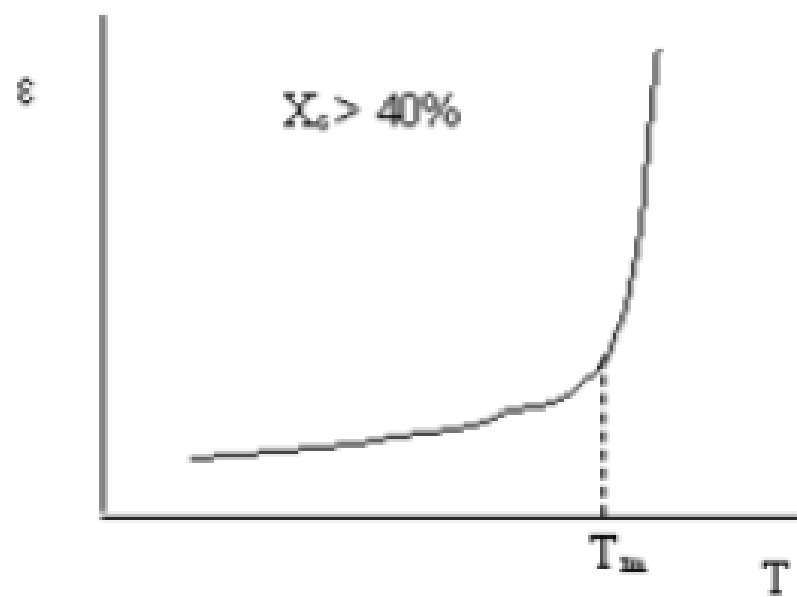
图 6-4 晶态和非晶态高聚物的  
温度形变曲线

..... 非晶高聚物；

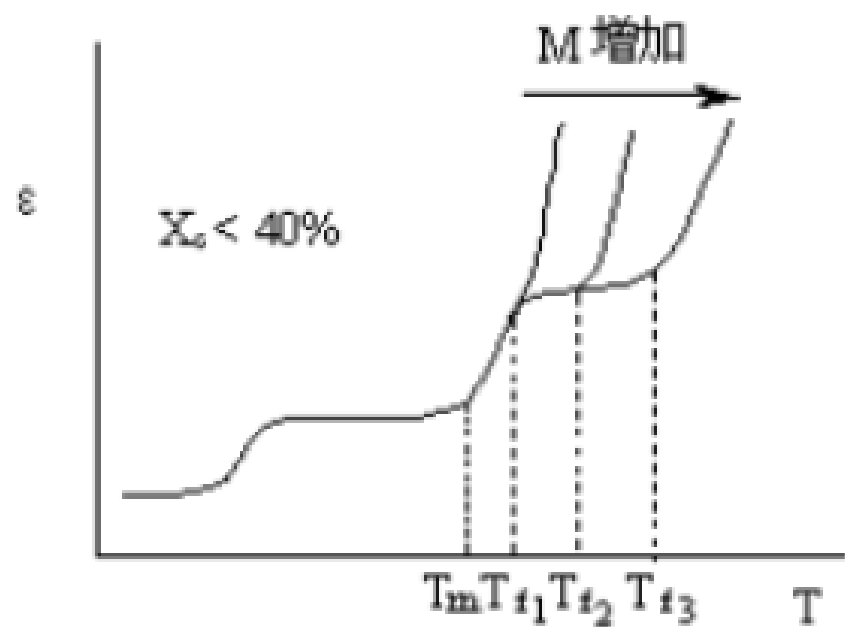
—— 轻度结晶高聚物；

—— 结晶高聚物

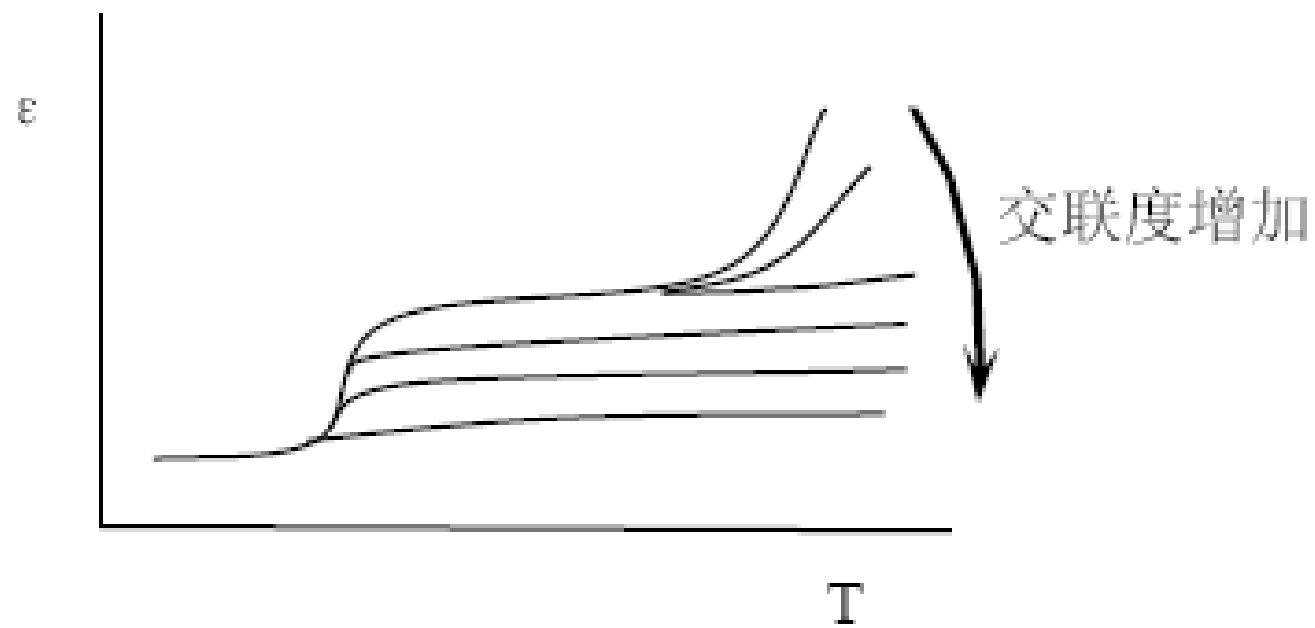


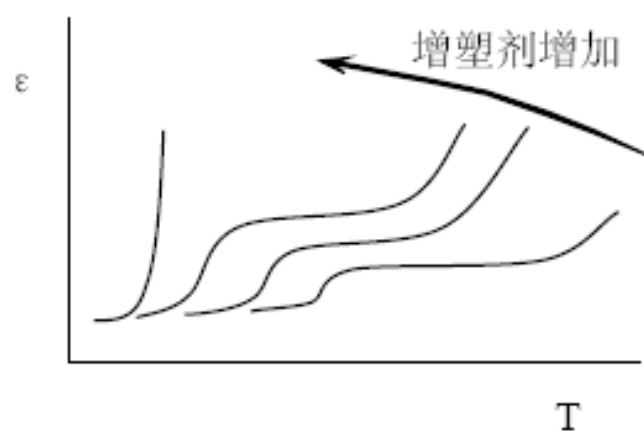


(a)



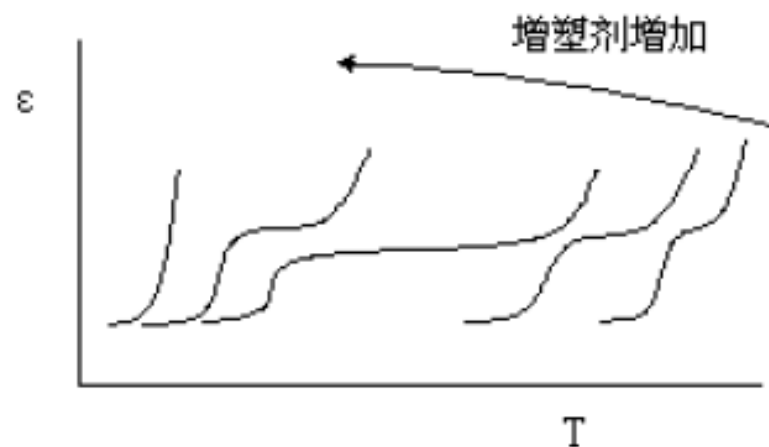
(b)





对柔性链 ( $T_g$  降低不多,  $T_f$  却降低较多)

(a)

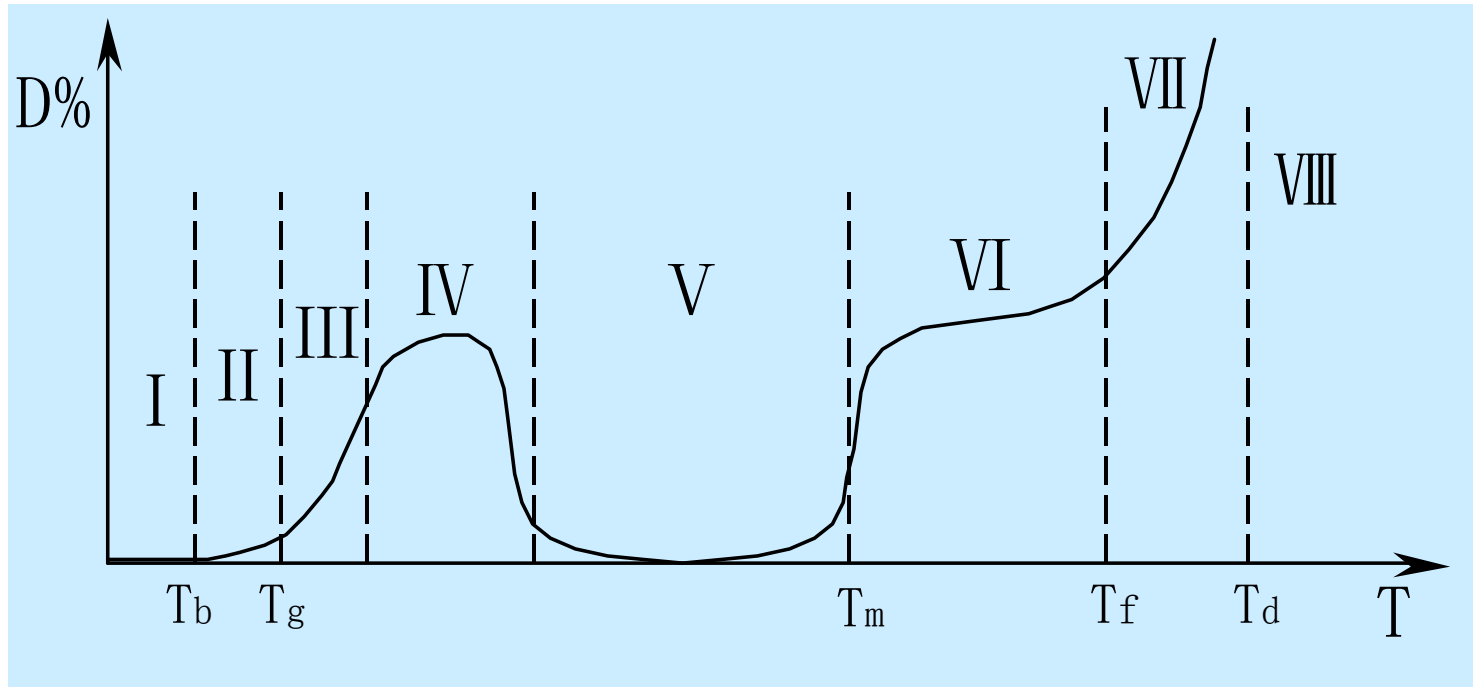


对刚性链 ( $T_g$  和  $T_f$  都显著降低)

(b)

## 2、结晶高聚物的形变——温度曲线

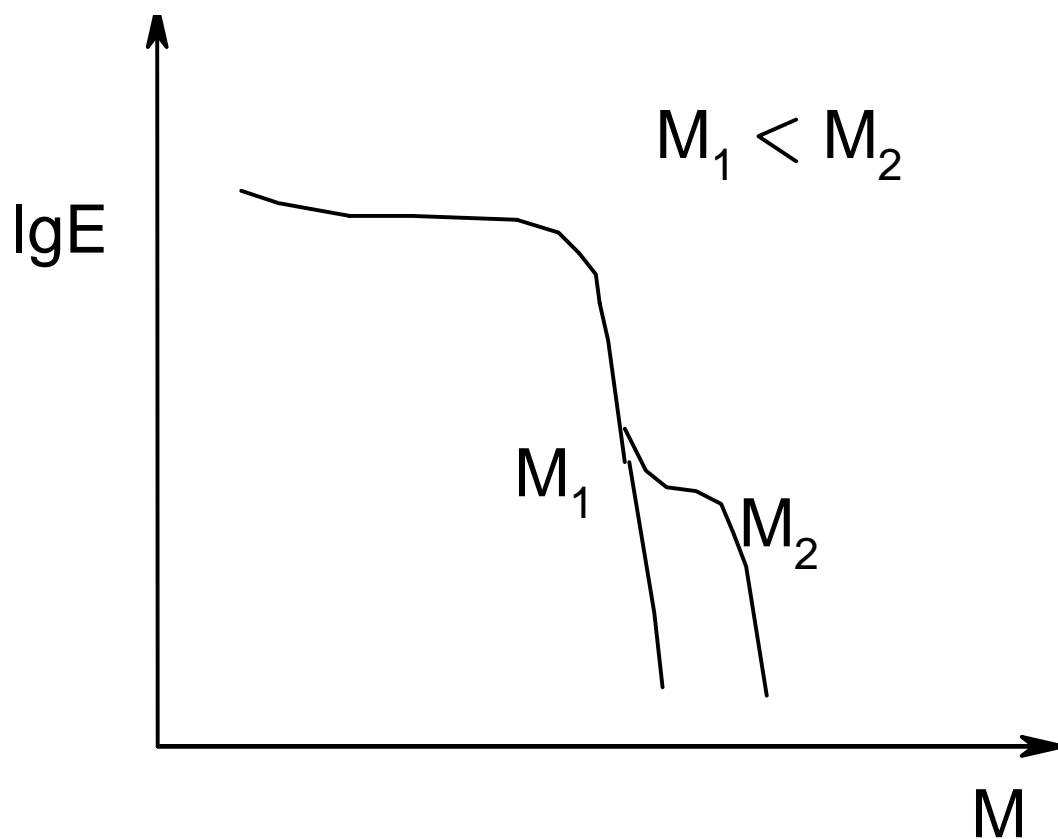
对含有一定非晶态的结晶性高分子可得（在不连续升温）



I 脆化区； II 非脆玻璃区； III 玻璃化转变区； IV 非晶态区  
V 晶态区； VI 高弹区； VII 粘流区； VIII 分解区

## 在连续升温下结晶高聚物的模量——温度曲线

( $M_1$ 分子量一般的结晶高聚物； $M_2$ 为分子量较大的结晶高聚物)



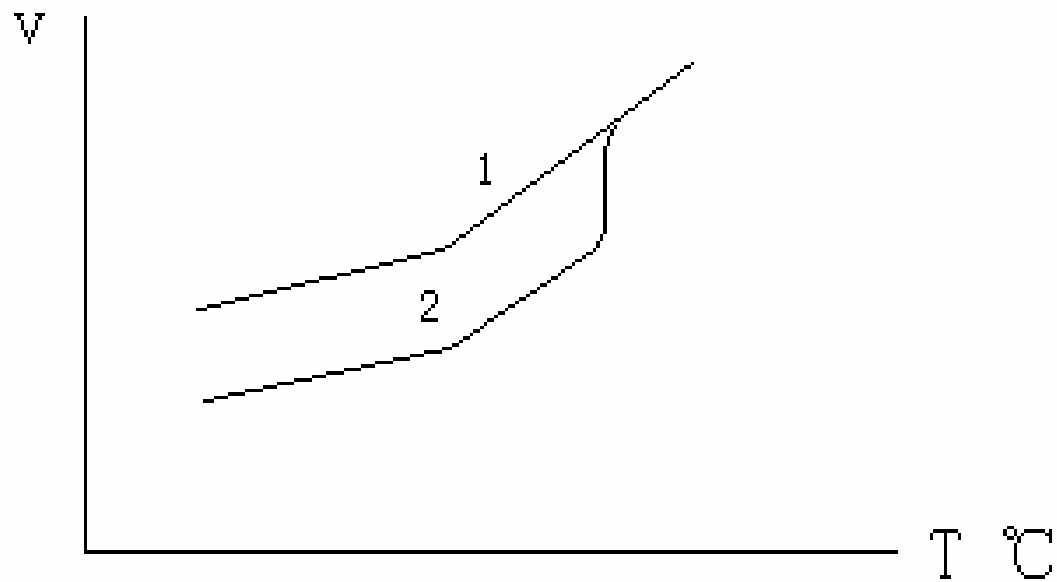


### 三、高聚物的玻璃化与结晶的本质和区别

玻璃化转变过程是体积松弛过程,玻璃化转变温度与升降温速度有关,升降温速度快玻璃化转变温度偏高,升降温速度慢玻璃化转变温度偏低。转变前后高聚物都处于液相,因此不是相变。

结晶过程是高聚物由液相转变为晶相的过程,是相变过程。

## PET的比容—温度曲线



1、快速升温

2、缓慢升温

## 四、玻璃化转变理论

- 1、等粘态理论
- 2、等自由体积理论
- 3、动力学理论
- 4、热力学理论

## 2、玻璃化转变等自由体积理论

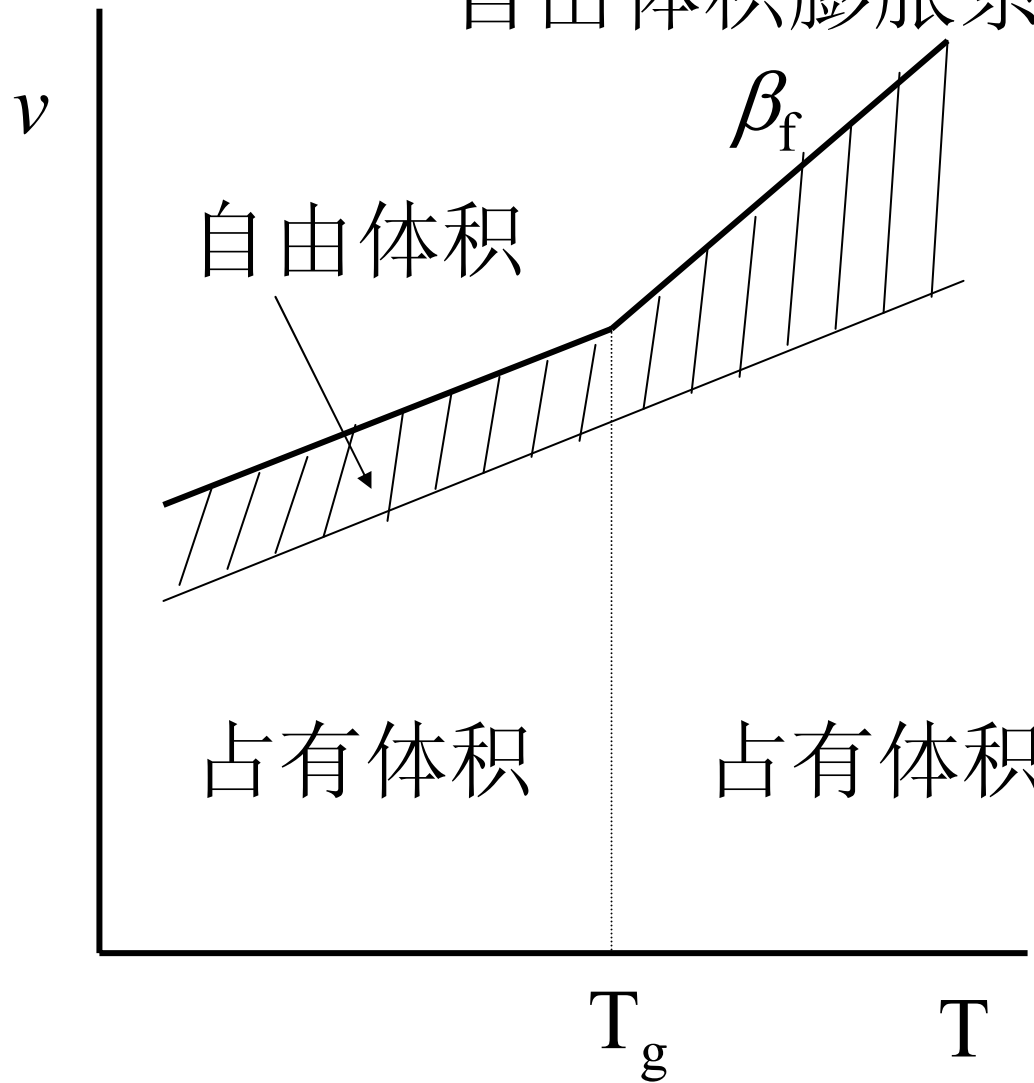
自由体积概念

$$v_f = v - v_0$$


总的宏观体积

外推至**0 K**而不  
发生相变分子实  
际占有的体积

# 自由体积膨胀系数



等自由体积（总体积的2.5%）

玻璃化温度是这样温度，在这个温度下聚合物的自由体积达到这样一个大小，以使高分子链段运动刚可以发生。

这个自由体积对所有聚合物材料来说，都是相等的。占总体积的2.5%

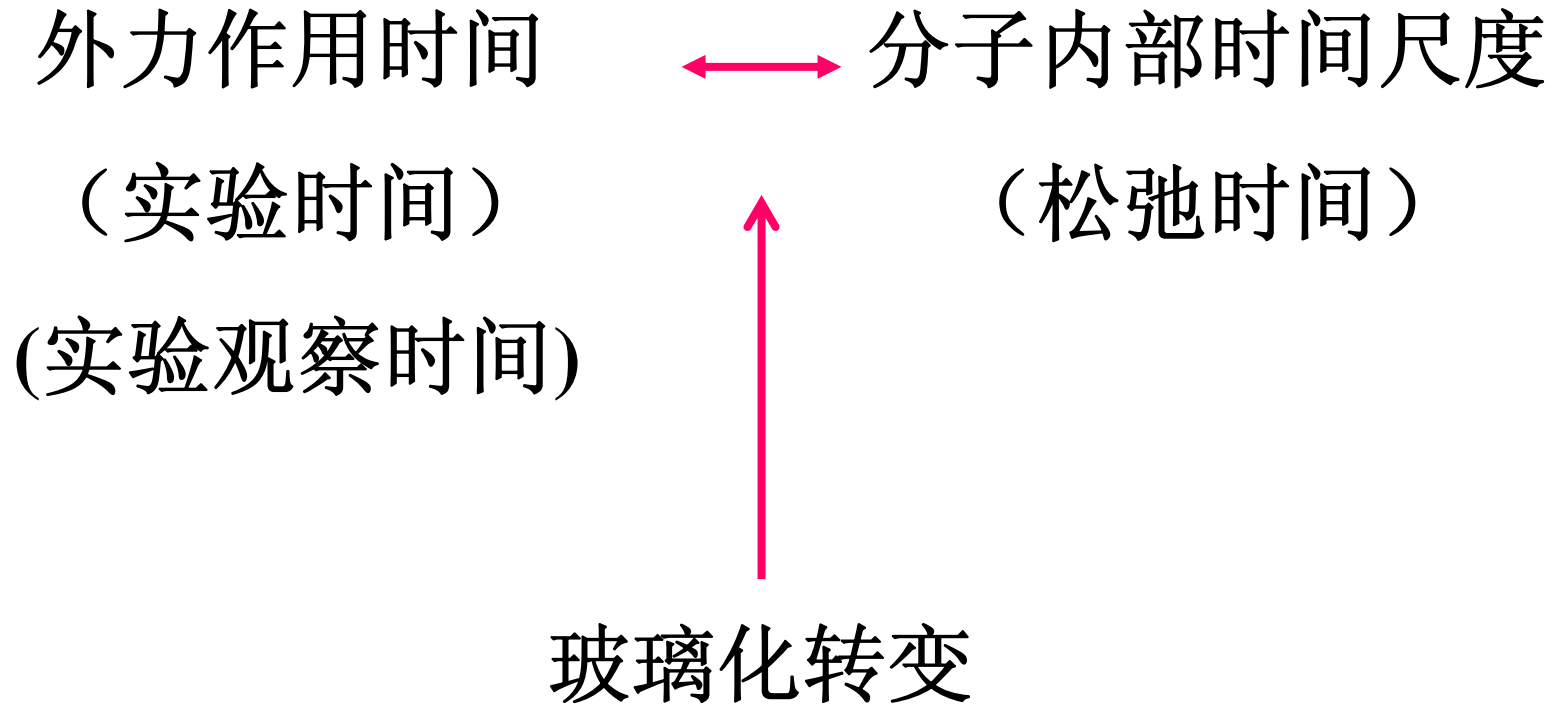
$$f_g = 0.025 \quad \text{或} \quad v_f = 2.5\%$$

由此推出了WLF方程

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \log \alpha_T = \frac{-17.4 \cdot (T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

### 3、玻璃化转变动力学理论

玻璃化转变是一个速率过程——松弛过程



# 五、玻璃化转变温度

## 1、定义

某些液体在温度迅速下降时被固化成为玻璃态而不发生结晶作用,这就叫做玻璃化转变。发生玻璃化转变的温度叫做玻璃化温度,记作 $T_g$ 。

对非晶聚合物,从高温,聚合物从橡胶态变为玻璃态;从低温,聚合物从玻璃态变为橡胶态的温度。

(对晶态聚合物,是指其中非晶部分的这种转变)



从分子运动考虑玻璃化温度是指链段开始运动（或被冻结）的温度。

是非晶热塑性塑料(如聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯和硬质聚氯乙烯等) 使用温度的上限。是非晶性橡胶(如天然橡胶, 丁苯橡胶等) 使用温度的下限。

## 2、影响T<sub>g</sub>的结构因素

- 柔性（几何结构因素）
- (高分子链间的相互作用)

主链柔性 ↗

T<sub>g</sub> ↓

链间相互作用 ↗

柔性 ↗

T<sub>g</sub> ↗

氢键（聚丙烯酸） T<sub>g</sub> ↗

主链 柔性

$T_g$

减少单键

柔性

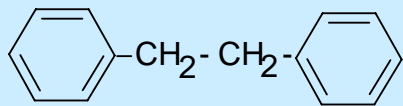
刚性

两个环间  
三个单键  
450~550°C

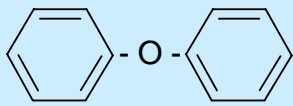
两个环间  
二个单键  
550~600°C

两个环间  
一个单键  
650~800°C

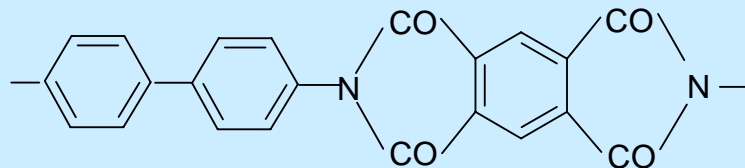
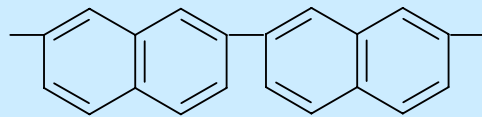
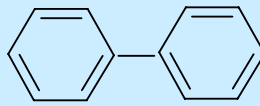
梯形聚合物  
1000 °C 碳化



- CH<sub>2</sub> - O -  
- CH - NH -  
- NH - NH -  
- CO - O -  
- CO - NH -



- CH<sub>2</sub> -  
- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -  
- S -



石墨纤维  
4000 °C 气化

主链柔性 ↗

$T_g$  ↘

双键



橡胶

~~共轭双键~~

一般取代基

$T_g$  ↗

侧基  
侧链 ]

双取代基

$T_g$  ↘

长侧基

$T_g$  ↘

等规立构

## 改变T<sub>g</sub> 的各种手段

增塑

共聚

外力作用的频率、时间、方式

交联和支化

升降温的速度

结晶

### 3、测定方法：

动态力学试验

膨胀计法

热分析法

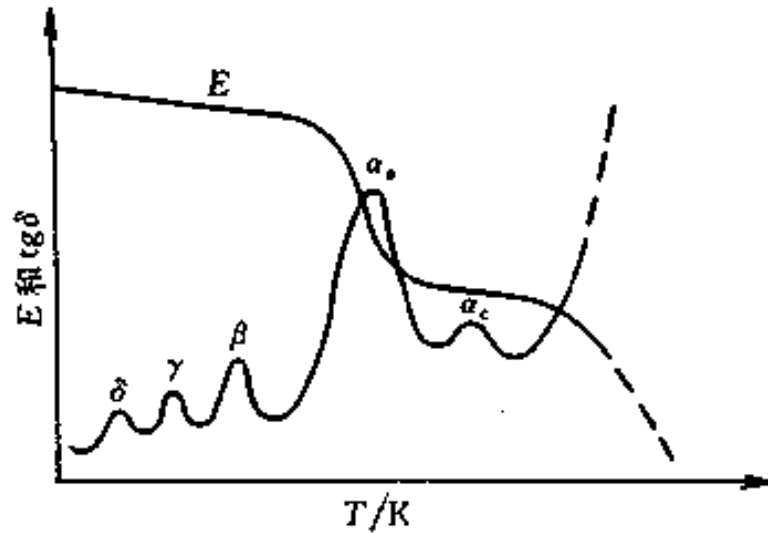
温度—形变曲线等

## 六、次级松弛和物理老化

### 1、为什么高聚物玻璃态与低分子玻璃态不同

高聚物玻璃态具有韧性（抵抗弹性位移的能力），而低分子玻璃态没有。原因在于高聚物处于玻璃态（ $T < T_g$ ）时有小尺寸分子运动——次级松弛。

# 高聚物的力学性质—温度谱图



玻璃化转变——主转变,  $\alpha$  松弛 (链段运动 引起)

次级松弛——比链段更小的运动单元的引起

$\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  松弛。

## 2、物理老化

玻璃态的高聚物处于非稳定状态（玻璃化转变是体积松弛过程，熔体冷却液相结构被固化，高分子堆砌松散），处于非平衡态的高聚物总会向平衡态过渡，其性质随时间而变化，这种变化叫物理老化。



## 七、研究分子运动的方法——动态力学试验

动态力学试验：采用随时间而周期变化的交变应力作用于高聚物，观察相应的应变随时间的变化。

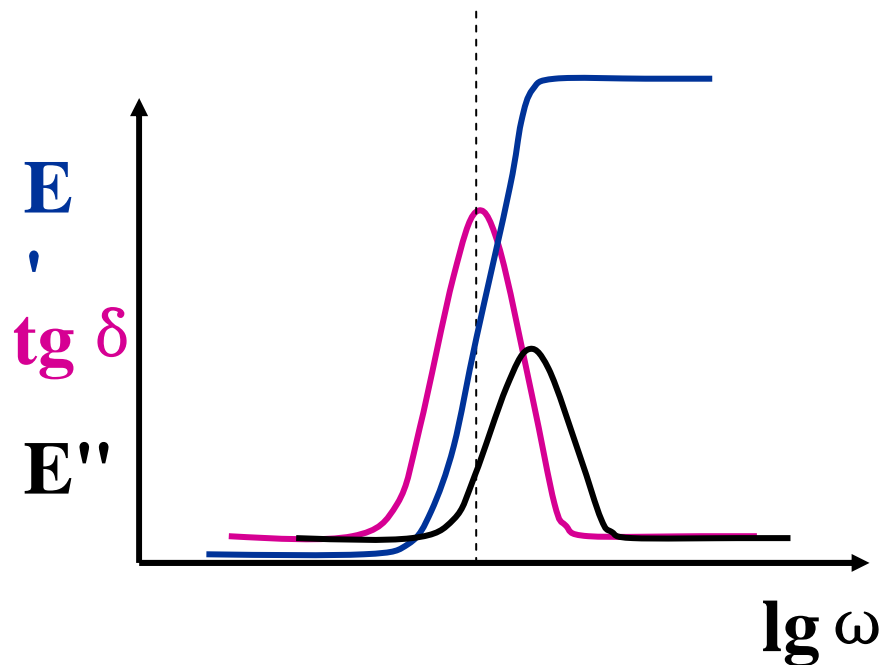
通过动态力学试验可测：

- 1、在较宽温度区间的动态剪切模量——预测材料在交变应力作用下的使用性能；
- 2、力学内耗。

滞后：在交变应力作用下，应变落后于应力的变化。

力学内耗：由于滞后有部分能量消耗于克服内摩擦而以热的形式损耗，这部分被损耗的能量叫力学内耗。

# 动态力学——频率谱



$E'$  实数模量 (贮能模量)

$E''$  虚数模量 (耗能模量)

力学损耗  $\text{tg } \delta$

### 3、动态力学试验的应用：

(1)对次级松弛敏感；

(2)通过研究力学内耗峰出现的位置、形状、大小来研究分子运动；

(3)研究共聚、共混物的微观结构，判断其低温性能具有指纹作用。

## 八、晶态高聚物的分子运动和力学状态

### 1、晶态高聚物的分子运动：

结晶高聚物的晶区和非晶区不能截然划分。

晶区：

主转变对应的温度是 $T_m$ ，当 $T < T_m$ 时，存在晶区链段运动、晶形的转变等；

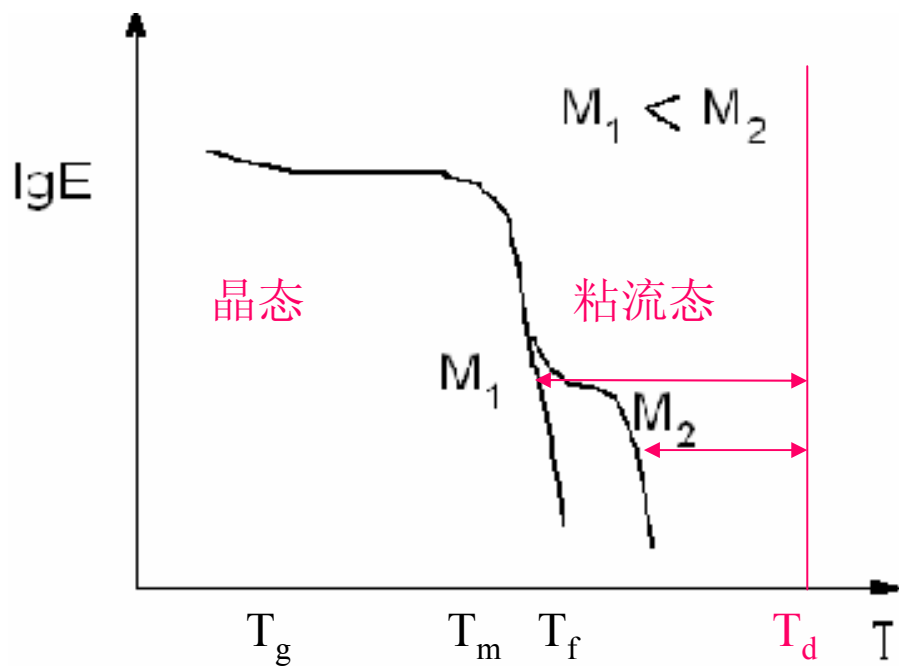
非晶区：

主转变是玻璃化转变，对应的温度是 $T_g$ ，当 $T < T_g$ 时存在次级松弛。

## 2、晶态高聚物的力学状态

晶态高聚物的模量——温度曲线

(分子量大、分子量一般)



# 高聚物的多样性能

# 高聚物的多样性能可归纳为：

- 高聚物的力学性能——高聚物在外力场作用下，大分子运动的表现；
- 高聚物的流动性能和热性能——高聚物在温度场作用下，大分子运动的表现；
- 高聚物的溶液性能——高聚物在分子力场（溶剂）作用下，大分子运动的表现；
- 高聚物的电性能——高聚物在外电场作用下，大分子运动的表现。

# 一、高聚物的力学性质

高聚物的力学性质主要从三个方面来复习

- 橡胶弹性
- 粘弹性
- 强度



# 1、橡胶弹性：

## (1) 橡胶弹性与普弹性的区别

	橡胶弹性	普弹性
本质	熵弹（是由于受外力作用时构象熵发生变化而产生的弹性）	能弹（是由于内能的变化而引起的弹性）
模量	小 $10^5 \sim 10^6 \text{Pa}$ $T \nearrow$ 模量 $\nearrow$	大 $10^{10} \sim 10^{11} \text{Pa}$ $T \nearrow$ 模量 $\searrow$
特点	形变具有松弛特性	形变具有瞬时性
形变	大而可逆（可达1000%）	小而可逆（一般为1%）
快速拉伸	放热	吸热

(2) 橡胶弹性的热力学分析

(3) 橡胶弹性的统计理论—状态方程及其应用

$$\sigma = G \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$G = NkT$$

## 2、粘弹性

任何兼具粘性和弹性，并强烈地依赖于外力作用时间的长短（或频率的高低）的行为。

### （1）静态粘弹性——蠕变和应力松弛

➤蠕变：温度一定的情况下，以恒定应力作用于高聚物，观察到应变随时间而增加的现象。

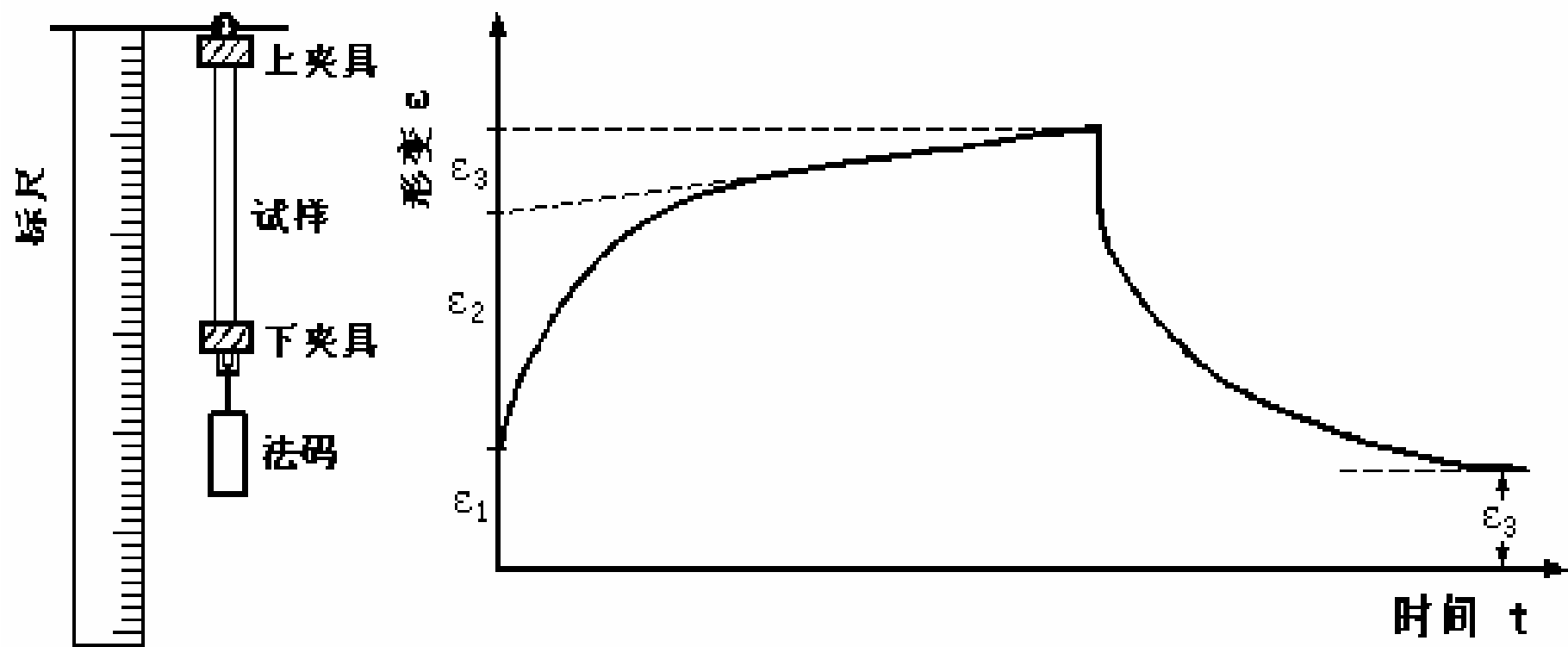
蠕变形变：普弹形变、推迟弹性形变、塑性形变

力学模型描述：

**Kelvin**模型（弹簧和粘壶并联）

定义：推迟时间（ $\tau'$ ）是当蠕变形变达到平衡时的**0.632**倍时的时间。用它表示蠕变发展的快慢。

# 蠕变曲线



## ➤应力松弛:

温度一定的情况下，让高聚物产生一瞬时形变，固定形变，观察到应力随时间而衰减的现象。

力学模型描述:

**Maxwell模型**（弹簧和粘壶串联）

定义：松弛时间（ $\tau$ ）是应力松弛到平衡值的**0.368**倍时的时间。

## (2) 动态粘弹性——弹性滞后、力学损耗

动态模量 $E^*$ ：动态条件下使用时材料抵抗形变的能力。

$$E^* = E' + E''i$$

应用：

同一高分子材料在动态和静态下使用时 $E$ 不同。

不能以静态下所得的力学性能数据估计动态下的力学性能数据。

动态下使用高分子材料的 $T_g \nearrow$ ，塑料的耐热性 $\nearrow$ ，橡胶的耐寒性 $\searrow$

高分子阻尼材料

### (3) 线性粘弹性的主要特征:

线性粘弹性: 应变和应变速率均很小的情况下, 与时间有关的应力和应变之间的关系, 可以近似地用一个常系数微分方程来描述。

可以由服从虎克定律的线性弹性行为和服从牛顿定律的线性粘性行为的组合来描述, 这种粘弹性叫线性粘弹性。

温度等效原理：

对于一个力学松弛过程（粘弹性行为），既可以在较高温度下以较短时间观察到，也可在较低温度下以较长时间观察到，升高温度和延长时间是等效的。

利用此原理可以将超长时间或超瞬的实验借助位移因子 ( $\lg a_T$ ) 改在通常时间尺度下进行。

位移因子 ( $\lg a_T$ ):

改变温度时，模拟某种性质所需的时间的相对变化。

**WLF**方程

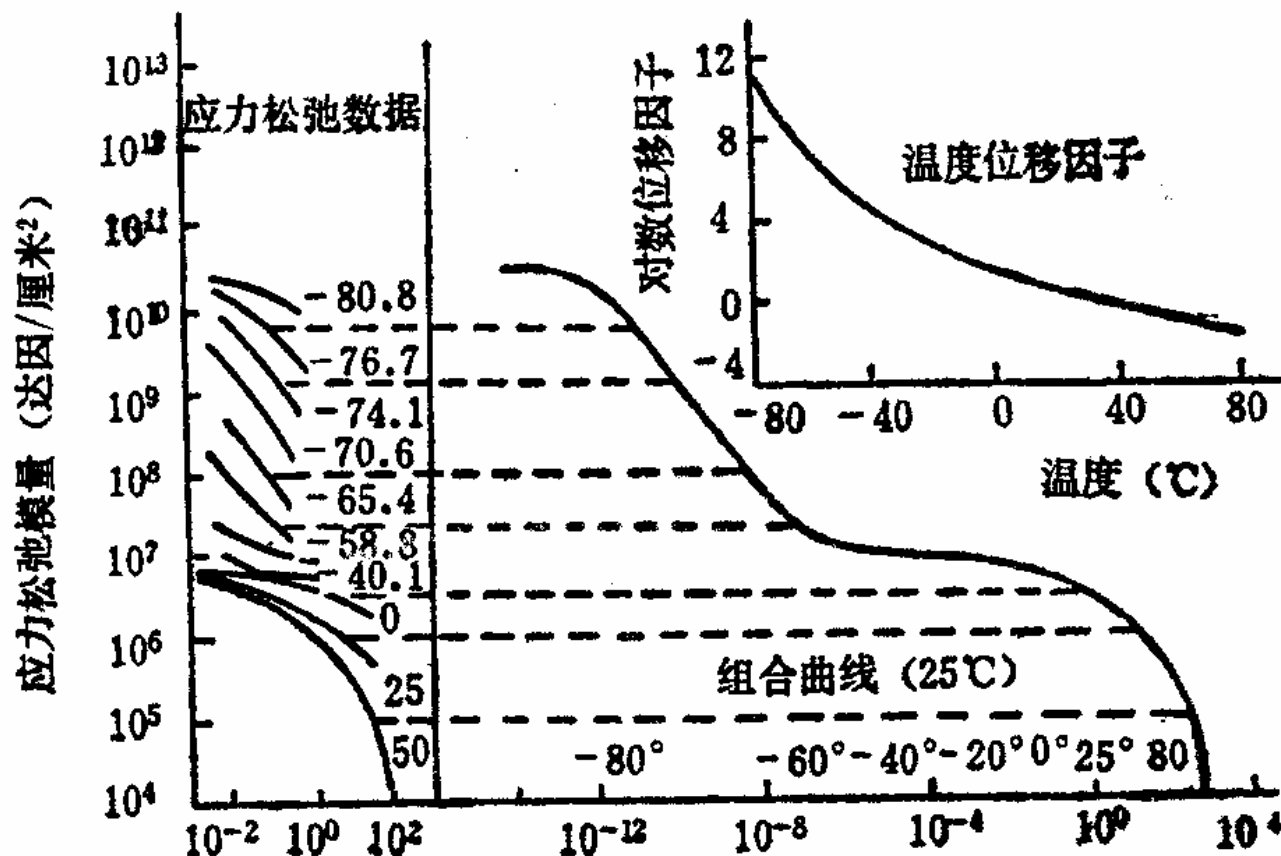


应用：

(1)把需很长时间才能完成的实验改在较高温度下以较短时间完成。

(2)利用已知的实验数据可预测在某温度的实验数据。

(2) 然后以25℃作为主线，两头扩张，得 $E(t) \sim t$ 曲线



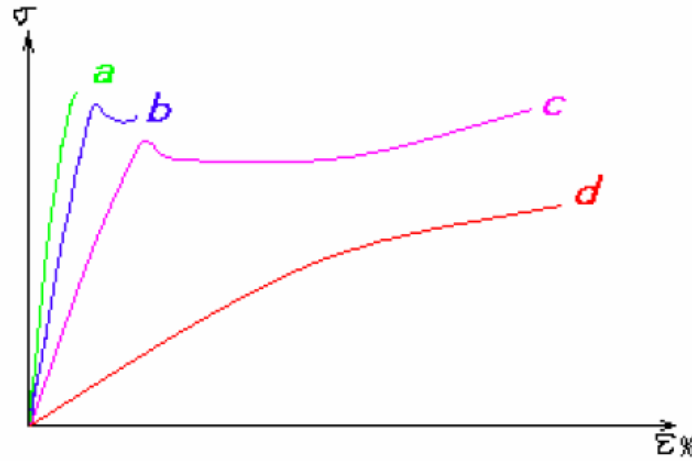
用聚异烯数据画出参考温度为25℃的 $E(t) \sim t$ 曲线

在这个曲线里反映了小于 $10^{-12}$ 小时至大于 $10^4$ 小时的 $E(t)$ 行为曲线

### 3、力学强度

#### (1) 高聚物的应力应变特征

应力-应变曲线

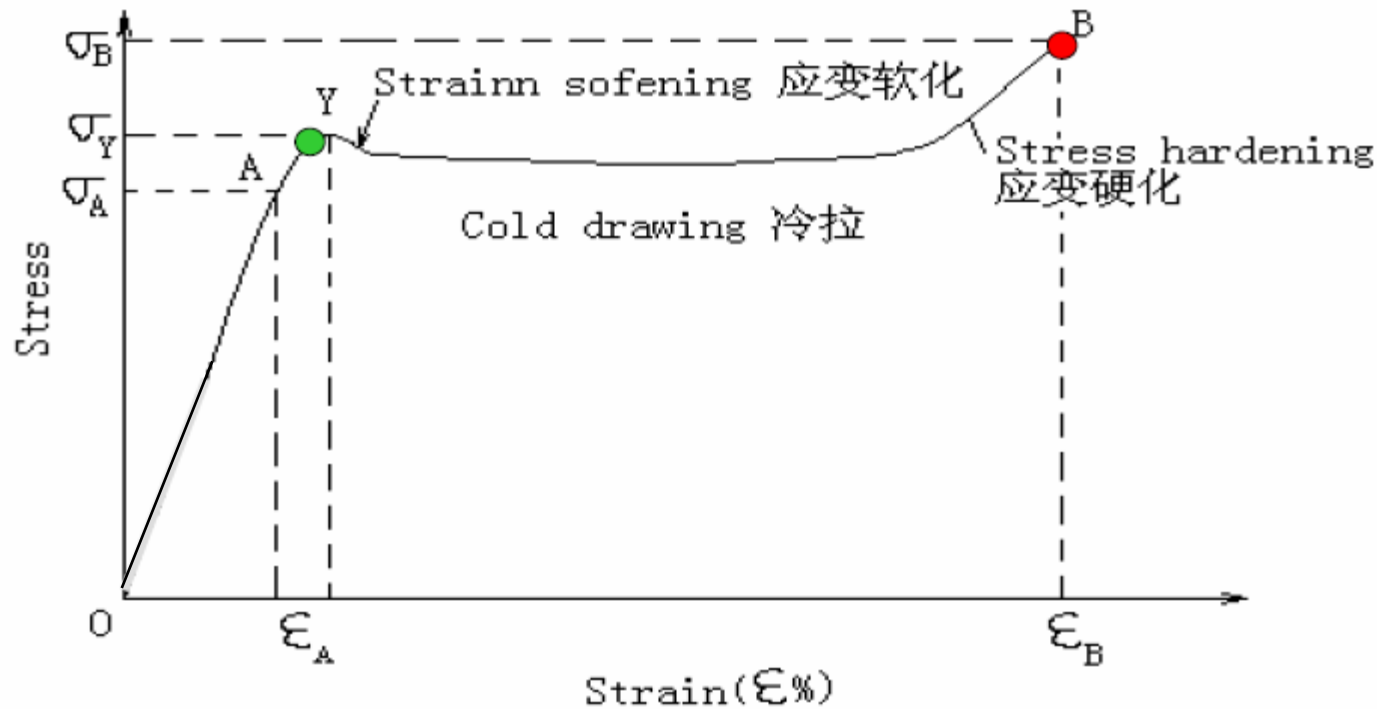


曲线a 脆性材料

曲线b 延性材料

曲线c 半晶高聚物      曲线d 橡胶

曲线c是典型的应力应变曲线



过程:

弹性形变→屈服→细颈（应变软化）→冷拉→应变硬化→断裂

物理参数：弹性模量  $E$ 、屈服强度  $\sigma_y$ 、屈服应变  $\epsilon_y$ 、断裂伸长率  $\epsilon_B$ 、断裂强度  $\sigma_B$ 、拉伸韧性（断裂能）。

## (2) 应力应变曲线的类型

温度和形变速率对应力-应变曲线影响

温度由低→高

曲线由a→d

拉伸速率由低→高

曲线由d→a

## (3) 高聚物的冷拉伸和强迫高弹性

冷拉伸是一种在 $T_g$ 以下对高聚物材料进行拉伸的工艺。

在此过程中在应力作用下高聚物中链段发生强迫运动，产生强迫高弹形变。在 $T_g$ 以下形变不能回复，在 $T_g$ 以上相变得以回复。

## 5、高聚物的断裂和强度

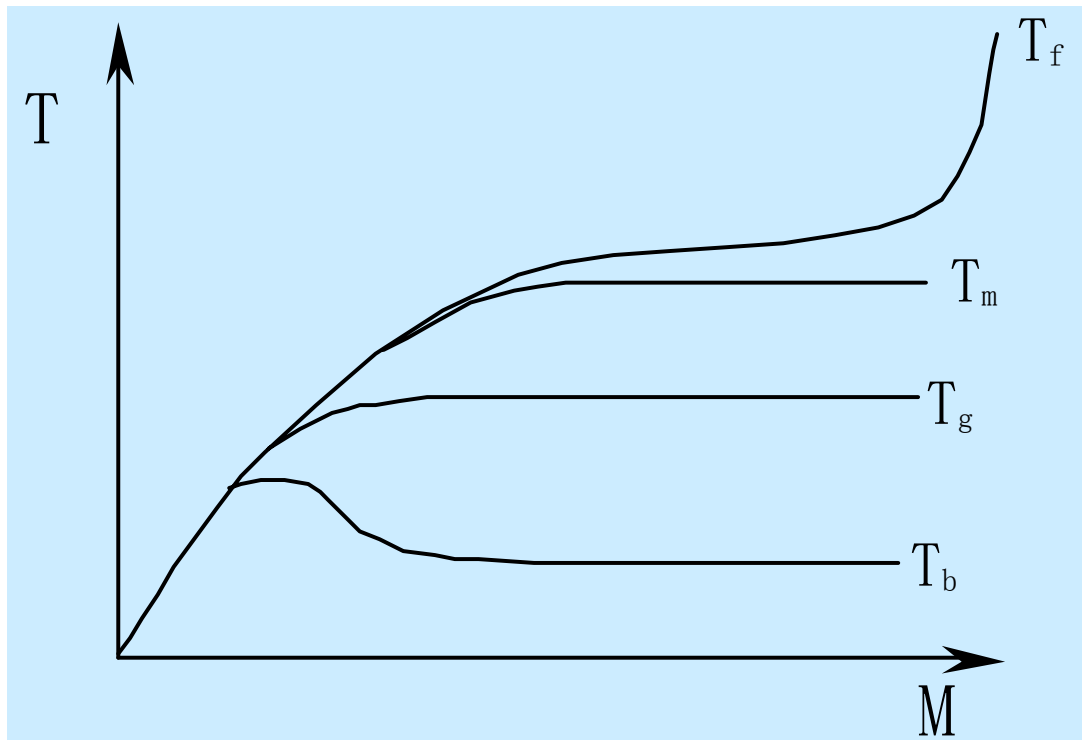
### (1) 脆性断裂和韧性断裂

脆性断裂：不出现屈服、表面光滑。

韧性断裂：先屈服后断裂、表面粗糙。

脆化温度（脆化点） $T_b$ ：

在拉伸实验中，高聚物在某一温度以不再屈服而以脆性方式断裂，此温度称为脆化温度。



塑料使用温度： $T_b$ —— $T_g$

橡胶使用温度： $T_g$ —— $T_f$

加工温度： $T_f$ —— $T_d$ （非晶高聚物）

$T_m$ —— $T_d$ （结晶高聚物）

## (2) 理论强度和实际强度

理论强度：对于均一的无缺陷的材料，分子完全取向，所有的化学键在同一平面同时断裂时计算出的材料的强度。

实际强度：约为理论强度的 $1/100 \sim 1/1000$

## (3) 高聚物的强度理论现状

裂缝的应力集中理论

脆性断裂理论

断裂的分子理论



#### (4) 影响高聚物强度的因素及提高强度的途径影响因素:

##### 1) 大分子的结构:

分子的极性（分子间力）↗ 断裂强度↗

主链含芳环 断裂强度↗

支化 断裂强度↘ 冲击韧性↗

交联 断裂强度↗

分子量↗ 断裂强度↗ 冲击韧性↗

## 2) 结晶、取向

结晶对高聚物性能的影响：

a、光学性能：

结晶高聚物是不透明的，球晶尺寸↗ 材料越不透明；

b、力学性能：

$X_c$ 的影响：

对于玻璃态， $X_c$ ↗ 脆性↗ 断裂强度和冲击韧性↘

对于橡胶态， $X_c$ ↗ 断裂强度↗ 断裂伸长↗ 硬度↗

球晶的尺寸的影响：尺寸↗ 力学性能↘，因为球晶边界会有更大的裂缝成为力学薄弱处。

取向的影响：沿取向方向 强度↗

### 3) 共聚、共混

如橡胶增韧聚苯乙烯塑料

银纹：高聚物在拉伸应力的作用下，某些薄弱环节由于应力集中产生的空化条纹状变形区。

4) 增塑剂：断裂强度↓冲击韧性↗

5) 填料：活性填料 断裂强度↗ 惰性填料 断裂强度↓

6) 应力集中物 断裂强度↓

## 二、高聚物的热性能和流动性

### 1、高聚物的热性能

(1) 高聚物的热性能包括耐热性、热稳定性、导热性能及热膨胀性能等，主要指前二者；

(2) 高聚物耐热性的表征及提高耐热性的途径；耐热性指标：

$T_g$ 、 $T_m$

分子链刚性的、结晶的、交联的高聚物耐热性较高。

(3) 高聚物的热稳定性及提高稳定热性的途径。

热分解温度 $T_d$

$T_{1/2}$ : 热失重至二分之一质量时的温度。

在分子链中避免弱键，引入环状结构合成梯形、螺旋形和片状结构聚合物。

## 2、高聚物的流动特性

### (1) 高聚物的粘性流动

高聚物的流动温度：

$$T_f \sim T_d, \quad T_m \sim T_d$$

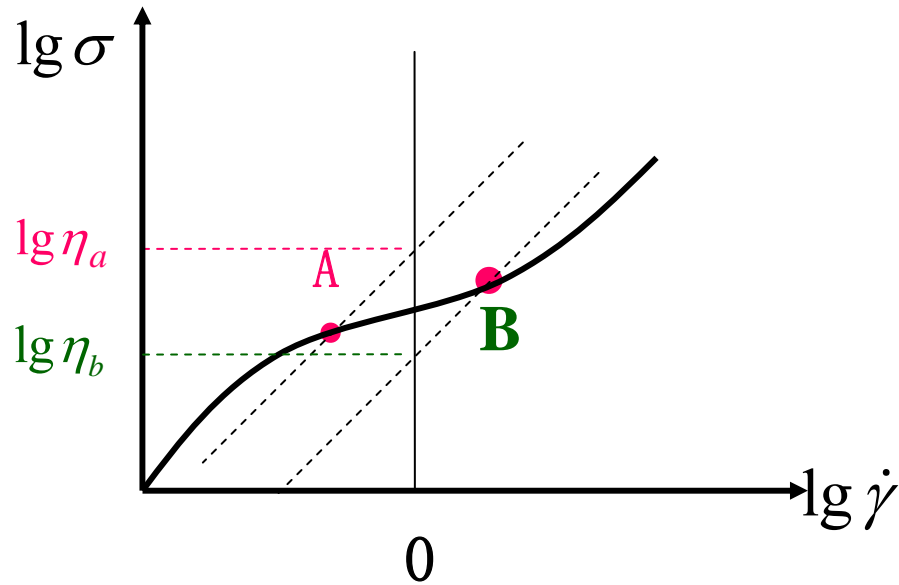
高度交联的高聚物、 $T_f > T_d$ 的高聚物无流动态。

高聚物分子流动机理：

流动单元是链段，而不是分子整链。是通过链段的协同运动实现分子质心位移。

因此流动活化能与分子量无关，而 $T_f$ 与分子量有关。

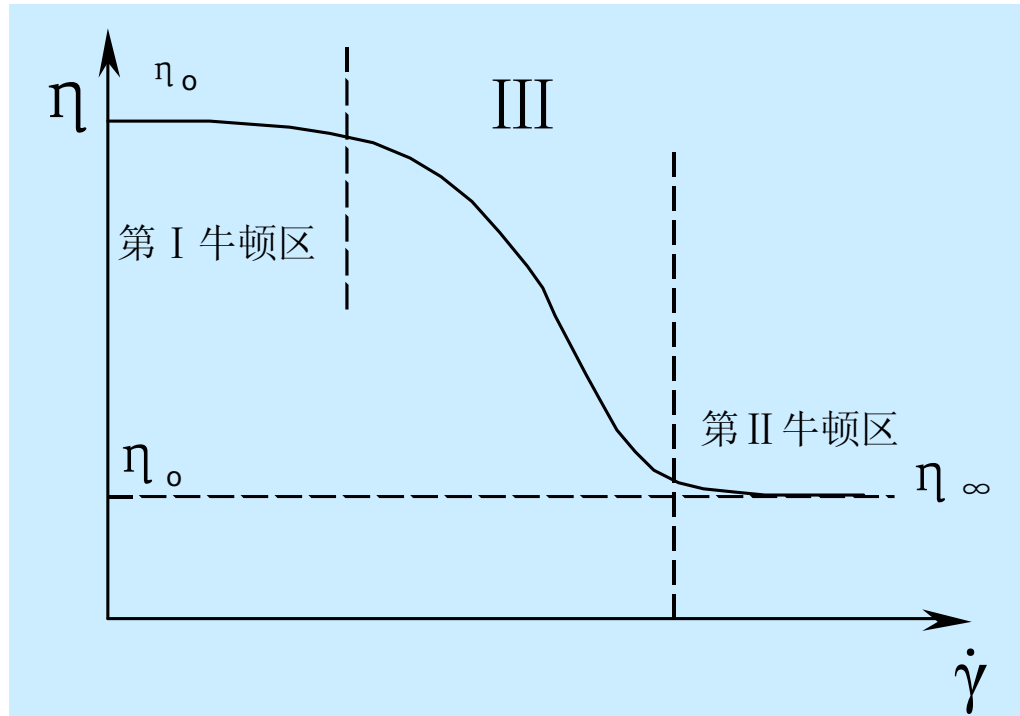
# 高聚物熔体的流动曲线及流体类型



高聚物熔体的普适流动曲线

## 高分子熔体流变学的特色——假塑性流体

在熔体状态下，熔体高分子链的缠结状况极为复杂化。这一情况使熔体粘度与剪切速率之间呈现出一系列的复杂关系，比如，在剪切速度特别慢时熔体粘度很高而平稳，出现第一牛顿区粘流，而剪切速率明显增加时大多数假塑性高分子熔体的粘度随剪切速度的增加而减少。即出现幂律流体区；随后再加大剪速速率时粘度下降到另一个平稳区，出现第二个牛顿粘流区。





第一牛顿区，服从牛顿定律，流动中无结构的改变，粘度为  $\eta_0$ 。

第二牛顿区，服从牛顿定律，流动中无结构的改变，粘度为  $\eta_\infty$ 。

切力变稀区，不服从牛顿定律，流动中有结构的改变（解缠），粘度为  $\eta_a$ 。

## （2）高聚物流动性的表征

融体指数 **MI**

表观粘度  $\eta_a$ ：在切力变稀区每点对应的切应力与该点对应的切变速率之比。  $\eta_{\text{真实}} > \eta_a$

### (3) 影响高聚物熔体表观粘度的诸因素

切应力、温度、分子量及分子量分布的影响。

柔性链高聚物对切应力敏感，刚性链对温度敏感。

### (4) 高聚物熔体流动中的弹性效应及其表现：

可回复的切形变

挤出物胀大

爬杆效应

熔体破坏

# 三、高聚物的溶液性质

## 1、高分子溶液的特点（与低分子溶液比较）

粘度大、先溶胀后溶解、是分子分散的真溶液是热力学稳定体系。

## 2、柔性链高分子溶液的热力学

混合熵

混合热和混合自由能

混合自由能和化学位

# 高分子溶液的 $\theta$ 状态

现设有一根高分子链不受任何限制下可以作出 $2^{n-3}$ 个构象，在溶液中由于溶剂分子对高分子链的亲合作用，大大限制了构象数目，这里越是好的良溶剂分子越同高分子链的所有链段及链节上作用，致使高分子链构象相当伸展的构象

链段间吸引力  $\ll$  链段-溶剂间吸引力

或链段间排斥力  $\gg$  链段-溶剂间吸引力

在极端不良溶剂中，溶剂分子根本不能深入到高分子的线团结构中，故此时显然

链段间排斥力  $\ll$  链段-溶剂间吸引力

链段间吸引力  $\gg$  链段-溶剂间吸引力

那么介于这两者之间，有可能达到下列特殊情形：

链段间吸引力  $\approx$  链段-溶剂间吸引力

（即为 **高分子溶液的  $\theta$  状态**），此时高分子处于最自然的无扰状态。

$T = \theta$	$\chi_1 = 1/2$	$A_2 = 0$	高分子溶液与理想溶液无偏差 $\Delta \mu_1 = 0$	$\theta$ 溶剂	分子链处于无扰状态
$T < \theta$	$\chi_1 > 1/2$	$A_2 < 0$	高分子溶液比理想溶液溶解性差 $\Delta \mu_1^E > 0$	劣(非)溶剂	分子链卷曲
$T > \theta$	$\chi_1 < 1/2$	$A_2 > 0$	高分子溶液比理想溶液更倾向溶解 $\Delta \mu_1^E < 0$	良溶剂	分子链舒伸

### 3、高聚物的溶解性

非晶高聚物的溶解过程及溶胀：

此过程无相变，是液液相混的过程。

线形非晶高聚物一般在室温下能溶解在适当溶剂中。

结晶高聚物的溶解特性：

晶相→液相→溶解，有相变。

极性线形结晶高聚物能溶解在极性溶剂中，非极性线形结晶高聚物室温下不溶。

# 高聚物溶剂的选择和评价：

理论原则：  $< 1/2$

经验原则：

相似相溶、溶度参数相近、溶剂化原则。

溶剂的评价

热力学 参数	良溶剂	一般溶 剂	$\theta$ 溶剂	劣(非) 溶剂
$\chi_1$	$<< 1/2$	$< 1/2$	$= 1/2$	$> 1/2$
$A_2$	$>> 0$	$> 0$	$= 0$	$< 0$
$\alpha$	$0.5 \sim 1$	$0.5 \sim 0.8$	$= 0.5$	$< 0.5$



## 高聚物临介溶解的条件

上临界共溶温度(UCST)

下临界共溶温度(LCST)

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \approx \frac{1}{\sqrt{x}}$$

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{x}}\right)^2 \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}}$$

## 4、高聚物的分级方法和原理——测定分子量分布的方法

### (1) 相平衡理论 → 溶解度分级

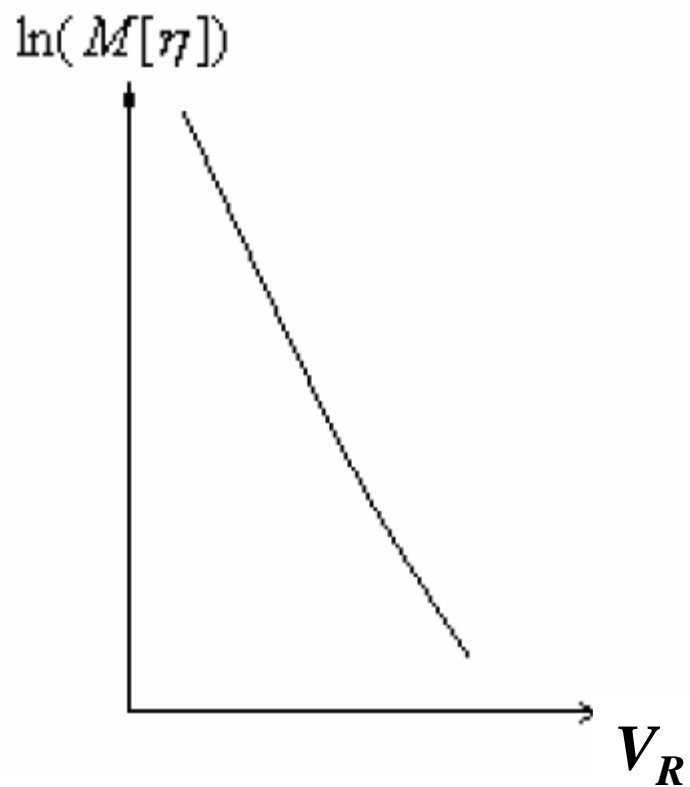
## （2）凝胶渗透色谱 GPC 分级

分级原理：

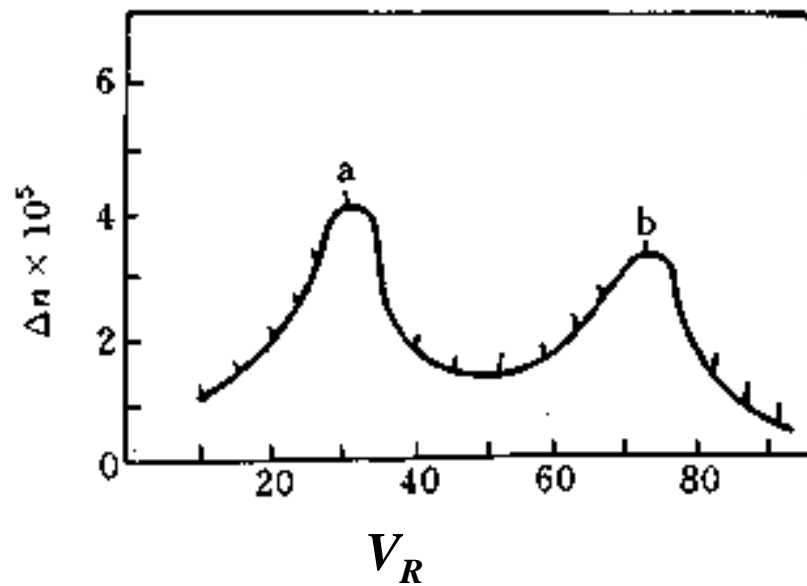
按分子流体力学体积大小分级。GPC柱中装填有多孔的凝胶（固定相），凝胶上的微孔的大小与待测高分子的流体力学体积大小相匹配。将待测的高聚物配成溶解，进样，高分子随淋洗液（流动相）流经柱子，在此过程中，**分子量大的**分子流体力学体积大能进入的凝胶微孔少，其经历的路程短，**先流出柱子**（保留体积 $V_r$ 小）；**分子量小的**流体力学体积小，能进入的凝胶微孔多，其经历的路程长，**后流出柱子**（保留体积 $V_r$ 大）。这样GPC可将多分散的高聚物按流体力学体积由大到小的顺序进行分级。

## 校正曲线

(普适校正曲线)



## 流出曲线



## 5、高聚物分子量的测定，交联高聚物的溶胀理论

测定方法	分子量范围	平均分子量	类型
膜渗透压法	$2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$	数均分子量	绝对方法
光散射法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	重均分子量	绝对方法
粘度法	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$	粘均分子量	相对方法
GPC	$1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6$	各种分子量	相对方法

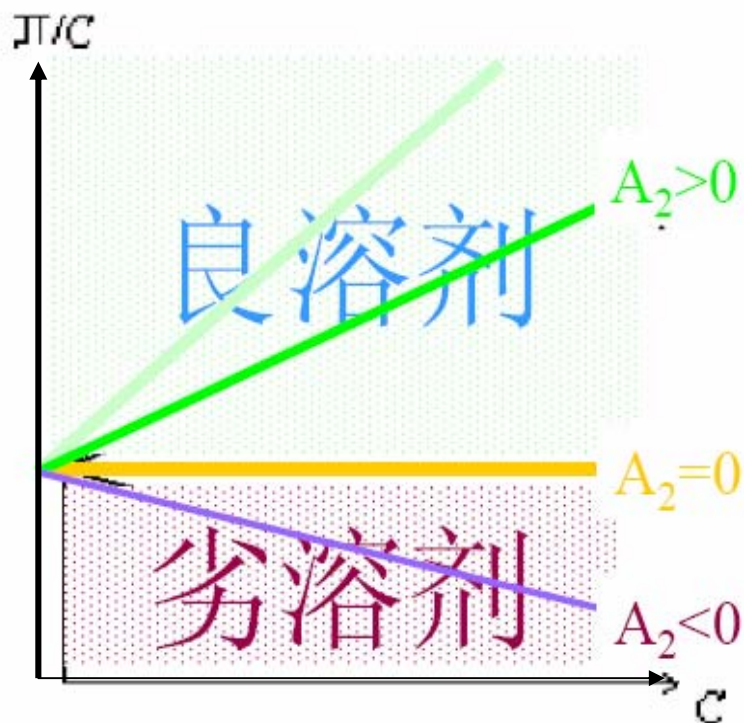
膜渗透压法:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[ \frac{1}{M} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right]$$

$\pi/C \sim C$  作图:

由直线的截距求分子量

由直线的斜率求  $A_2$



在良溶剂中逐渐加入劣溶剂



⊖ 溶剂

⊖ 温度



降低温度

粘度法：

几种粘度的定义：

相对粘度  $\eta_r$

增比粘度  $\eta_{sp}$

比浓粘度  $\eta_{sp/C}$

特性粘数 $[\eta]$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

(单位： $\frac{ml}{g}$ )

测定原理：

利用乌氏粘度计测纯溶剂和高分子溶液流经毛细管的时间（ $t$ 、 $t_0$ ）， $t/t_0$ 即为 $\eta_r$ 。改变溶液的浓度，分别测定不同浓度溶液的 $\eta_r$ ，由 $\eta_r$ 算得 $\eta_{sp}/C$ ，以 $\eta_{sp}/C$ 对 $C$ 作图，外推求出 $[\eta]$ 。再在手册上查出 $K$ 和 $\alpha$ ，代入Mark-Houwink方程即可求得高聚物的分子量（粘均分子量）。

**Huggins、Kramer公式**

**Mark-Houwink方程：**  $[\eta] = KM^\alpha$

## 6、高聚物的增塑、高分子浓溶液及聚电解质的概念

### (1) 高聚物的增塑:

为了改变某些高聚物的使用性能和加工性能，在高聚物中加入高沸点、低熔点的有机物以增加其可塑性和制品的柔韧性，扩大应用范围，这种作用叫增塑作用，所加入的物质称为增塑剂。



增塑使高聚物的 $T_g \searrow$ ， $T_f \searrow$ ， $T_b \searrow$ ；柔软性、冲击强度、断裂伸长 $\nearrow$ ；拉伸强度、介电性能 $\searrow$ 。

增塑可分为：内、外增塑  
恒、暂增塑  
正、反增塑

(2) 高分子浓溶液：

溶液中大分子链有缠结。

(一般 $C > 1\%$ )

冻胶和凝胶

## 高聚物的电学性质

- 1) 高聚物的电性质是研究分子运动的有力工具之一，比较介电松弛和力学松弛的概念
- 2) 高聚物主要的电学性质指标的物理意义及其与结构的关系
- 3) 如何合理选择符合电性能要求的高分子材料



祝新年快乐!

谢谢大家！