

序 言

材料科学是当今世界的带头学科之一。高分子材料是材料领域的后起之秀,它的出现带来了材料领域的重大变革,从而形成金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料多角共存的局面,并广泛应用于人类的衣食住行和各产业领域。人们已经认识到高分子材料越来越成为普遍应用且不可缺少的重要材料,它的广泛应用和不断创新是材料科学现代化的一个重要标志。

高分子材料的主要种类有纤维、塑料、橡胶、涂料和胶粘剂,它们各自形成庞大的工业体系,并在此基础上形成了具有鲜明特色的专业。在各专业领域,已出版了许多专著和教材,受到广大读者和各校师生的欢迎。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会的前身纺织工业部化学纤维专业教材编审委员会在20年前曾组织编写审定出版了一套适合纺织高等院校化学纤维专业使用的教材,包括《高分子化学》、《高分子物理学》、《合成纤维生产工艺学》和《化纤设备》等,对培养我国的化纤专业人才发挥了重要作用。但由于科学技术的飞速发展,特别是我国工科高等院校化学纤维专业已拓宽为高分子材料与工程专业,因此原有的教材急需更新和扩充内容。为此,1995年11月第三届纺织高等院校化学纤维专业教育委员会第二次会议决定,在原有教材的基础上编写一套适合纺织高等院校高分子材料与工程专业特点的教材,包括《高分子化学(第二版)》、《高分子物理学(第二版)》、《高分子材料加工原理》、《高分子材料加工工艺学》、《高分子材料

生产加工设备》和《微型高分子化学实验技术》等六本教材。

经过三年多的努力,这套有一定特色的教材将从 1999 年起以新的面貌相继问世,期望对我国纺织高等院校高分子材料与工程专业教育继续作出贡献,促进我国高分子材料工业的发展,同时供其他院校的师生参阅。

借此机会,谨向认真编写本套教材并有良好合作精神的各位作者,以及在编写、出版过程中给予过支持和帮助的有关人士表示衷心感谢。

纺织高等院校化学纤维专业教育委员会

主任委员 **顾利震**

1999 年 3 月

前 言

本书是原纺织工业部化学纤维专业委员会于 1996 年确定编写的教材之一。本书以 1982 年出版的由[赵华山]等同志编写的《高分子物理学》为基础,结合各相关高等院校多年来在分子物理教学中的实践经验,对全书的结构安排作了较大的调整,在内容方面根据近年来分子物理的发展以及专业教学的实际需要也进行了适当的增删。为了帮助学生巩固课堂上学习的内容和扩大知识面,在每章之后补充了一定的习题与思考题,全书末列出了主要参考文献。

《高分子物理学》第一版的编写人员为[赵华山]、姜胶东、吴大诚、谭敏韶。此次修订(第二版)的编写人员分工如下:

梁伯润(中国纺织大学)编写第二、三、四章及第八章第五、六节;屈凤珍(中国纺织大学)编写第一章及第八章第一、二、三、四节;潘利华(中国纺织大学)编写第五、九章;刘喜军(齐齐哈尔大学)编写第六、七章;吴承训(中国纺织大学)编写第十、十一章。

全书由中国纺织大学吴承训教授审稿,梁伯润教授最后校阅定稿。

编 者

1999 年 5 月

目 录

第一章 高分子链的结构	(1)
第一节 高分子结构的概念.....	(1)
一、高分子结构的特点	(1)
二、高分子结构的层次	(2)
第二节 高分子链的近程结构.....	(4)
一、结构单元的化学组成	(4)
二、键接结构	(5)
三、分子链的构型	(6)
四、支化与交联	(8)
五、共聚物的结构.....	(10)
第三节 高分子链的远程结构	(11)
一、高分子的大小与分布.....	(11)
二、高分子链的构象.....	(12)
三、高分子链的柔顺性.....	(15)
第四节 高分子链的构象统计	(19)
一、均方末端距的几何算法.....	(20)
二、均方末端距的库恩统计法.....	(22)
三、高分子链的均方旋转半径.....	(25)
四、高分子链柔性的定量表征.....	(25)
五、蠕虫状链.....	(26)
习题与思考题	(28)
附录	(29)
第二章 聚合物的晶态结构	(30)
第一节 聚合物的晶体结构	(30)
一、晶体结构的基本概念.....	(30)
二、分子链在晶体中的构象.....	(32)
三、几种典型的聚合物晶体结构.....	(33)
第二节 聚合物的结晶形态	(39)
一、折叠链片晶.....	(40)
二、串晶和纤维状晶.....	(45)

三、伸直链片晶	(46)
第三节 聚合物晶态与非晶态结构模型	(47)
一、聚合物的晶态结构模型	(47)
二、聚合物的非晶态结构模型	(50)
第四节 聚合物的结晶动力学	(51)
一、高分子结构与结晶的能力	(51)
二、描述等温结晶过程的 Avrami 关系	(52)
三、结晶速度与温度的关系	(55)
四、非等温结晶动力学的描述	(57)
五、影响结晶速度的其它因素	(58)
第五节 聚合物的结晶热力学	(60)
一、结晶聚合物的熔融特点	(60)
二、分子结构对熔点的影响	(61)
三、结晶条件对熔点的影响	(64)
四、影响熔点的其它因素	(66)
五、玻璃化温度与熔点的关系	(67)
第六节 结晶度的含义及其测定	(68)
一、结晶度的含义	(68)
二、结晶度的测定	(68)
三、结晶度对聚合物性能的影响	(73)
习题与思考题	(73)
第三章 聚合物的取向态结构	(75)
第一节 聚合物的取向与表征	(75)
一、聚合物的取向	(75)
二、聚合物取向度的表征	(76)
第二节 取向函数 f 的测定	(77)
一、双折射法测定取向函数 f_B	(77)
二、声速法测定取向函数 f_s	(79)
三、X 射线衍射法测定晶区取向函数 f_x	(81)
四、二色性法测定取向函数 f_d	(84)
习题与思考题	(87)
第四章 聚合物的液晶态与聚合物的织态结构	(88)
第一节 聚合物的液晶态结构	(88)
一、液晶与中介相	(88)
二、液晶的分子结构特征与分类	(89)
三、液晶的物理结构	(91)
第二节 聚合物共混物的织态结构	(93)
一、聚合物共混物的概念	(93)

二、高分子的相容性	(94)
三、不相容共混体系典型的相形态特征	(95)
习题与思考题	(96)
第五章 聚合物的分子运动	(97)
第一节 聚合物分子的热运动	(97)
一、聚合物分子运动的特点	(97)
二、聚合物的热转变与力学状态	(99)
三、聚合物的次级弛豫	(101)
第二节 聚合物的玻璃态	(102)
一、玻璃化转变现象及转变温度 T_g 的测定	(102)
二、玻璃化转变的机理	(104)
三、时温等效原理—WLF 方程的导出	(105)
四、影响玻璃化温度的因素	(107)
第三节 聚合物的高弹态	(111)
一、高弹态分子运动的特点	(111)
二、橡胶态形变的热力学分析	(111)
三、橡胶弹性的统计理论	(113)
第四节 聚合物的粘弹性	(116)
一、引言	(116)
二、聚合物的静态力学弛豫现象	(117)
三、描述聚合物粘弹性的力学模型	(119)
四、弛豫时间谱和推迟时间谱	(121)
五、聚合物的动态粘弹性	(122)
六、WLF 方程的应用——叠合曲线	(130)
七、波尔兹曼叠加原理	(132)
第五节 聚合物的粘流态	(134)
一、聚合物粘性流动的特点	(134)
二、影响粘流温度 T_f 的因素	(136)
习题与思考题	(138)
第六章 高分子溶液的性质	(139)
第一节 聚合物的溶解	(139)
一、引言	(139)
二、溶解过程的特点	(140)
三、溶解过程的热力学分析	(142)
四、内聚能密度 (CED) 及溶度参数 (δ) 的测定	(142)
五、溶剂对聚合物溶解能力的判定	(146)
第二节 高分子稀溶液的热力学理论	(151)
一、高分子溶液与理想溶液的偏差	(151)

二、Flory—Huggins 高分子溶液理论	(152)
三、Flory—Krigbaum 稀溶液理论	(157)
第三节 高分子浓溶液	(158)
一、聚合物的增塑	(158)
二、纺丝溶液	(160)
三、凝胶与冻胶	(160)
四、聚电解质溶液	(162)
第四节 共混聚合物相容性的热力学判别	(163)
习题与思考题	(164)
第七章 聚合物的分子量及分子量分布	(166)
第一节 聚合物分子量的测定	(166)
一、聚合物分子量的统计意义	(166)
二、聚合物分子量的测定原理	(169)
第二节 聚合物分子量分布的测定	(192)
一、引言	(192)
二、基于相平衡的溶度分级原理	(195)
三、分级数据的处理	(200)
第三节 凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量分布及 平均分子量	(201)
一、基本原理	(201)
二、数据处理	(205)
习题与思考题	(208)
第八章 聚合物流体的流变性质	(210)
第一节 引言	(210)
一、流变学的一般概念	(210)
二、牛顿流体及非牛顿流体	(210)
第二节 聚合物流体流变性质的表征	(213)
一、聚合物流体的流动曲线	(213)
二、聚合物流体流变性质的测定方法	(216)
第三节 聚合物熔体的弹性	(220)
一、几种典型的熔体弹性现象	(221)
二、熔体弹性的表征	(222)
第四节 拉伸粘度与动态粘度	(224)
一、拉伸流动与拉伸粘度	(224)
二、动态粘度	(225)
第五节 液晶聚合物的流变性质	(226)
一、引言	(226)
二、溶致性液晶的流变行为	(227)

三、热致性液晶聚合物的流变行为	(228)
第六节 共混聚合物的流变行为	(230)
习题与思考题	(232)
第九章 固体聚合物的力学性质	(233)
第一节 固体聚合物力学性质概述	(233)
一、固体聚合物的形变及其材料常数	(233)
二、固体聚合物的应力—应变曲线类型	(234)
第二节 固体聚合物的屈服行为	(236)
一、玻璃态和结晶聚合物的拉伸	(236)
二、聚合物的屈服	(237)
第三节 聚合物的断裂与强度	(240)
一、断裂的机理	(240)
二、理论强度的计算	(241)
三、决定聚合物实际强度的因素	(243)
四、强度与模量的关系	(246)
五、聚合物的增强	(246)
第四节 聚合物的冲击强度与增韧	(247)
一、冲击强度的概念	(247)
二、增韧机理	(249)
三、影响聚合物冲击强度的因素	(250)
习题与思考题	(253)
第十章 聚合物的电学性质	(254)
第一节 聚合物的介电性质	(254)
一、基本概念	(254)
二、聚合物的介电弛豫	(256)
三、影响聚合物介电性质的因素	(257)
四、聚合物驻极体及热释电流(TSC)	(259)
第二节 聚合物的导电性	(260)
一、基本概念	(260)
二、聚合物的电导类型	(262)
三、导电性聚合物	(263)
第三节 聚合物的电击穿	(264)
第四节 聚合物的静电现象	(265)
一、静电起电机理	(265)
二、静电的防止	(267)
习题与思考题	(268)
第十一章 聚合物的光学性质和磁学性质	(269)
第一节 聚合物的光学性质	(269)

一、聚合物的光吸收	(269)
二、折光指数和双折射	(269)
三、光的反射	(271)
第二节 聚合物的磁学性质.....	(271)
一、基本概念	(271)
二、电子顺磁共振(ESR)	(272)
三、核磁共振(NMR)	(273)
习题与思考题.....	(274)
参考文献.....	(275)

第一章 高分子链的结构

第一节 高分子结构的概念

众所周知,聚合物即高分子化合物具有许多低分子物质所没有的特殊性能,如有较高的强度、弹性、耐磨性、相对密度低等。这些性能均与聚合物的内部结构有关。因此,研究聚合物的结构与性能的关系,旨在正确地选择和使用聚合物材料,更好地掌握聚合物成形工艺条件,并通过各种途径改变聚合物的结构,以有效地改进其性能,使其更能满足实际需要,并为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。

物质的结构是指在平衡态分子中原子之间或平衡态分子间在空间的几何排列。分子中原子或基团之间的几何排列称为分子内结构,对于高分子称为高分子链的结构;分子之间的几何排列称为分子间结构或聚集态结构,对于高分子即称为高分子的聚集态结构。

一、高分子结构的特点

聚合物的特性源于其结构的特殊性,与低分子物质相比有如下几个特点:

(一) 高分子量^①

高分子链是由成千上万个相当于小分子的结构单元所组成。因此,它的分子量要比小分子高出约 $10^3 \sim 10^5$ 数量级。

(二) 链状结构

高分子链中数目庞大的结构单元以共价键相互连结而成为长链分子,这种长链分子可以是线型的、支化的或网状的。

(三) 分子量及分子尺寸的多分散性

由于聚合反应过程的统计特性,至今所有合成高分子的分子量都是不均一的,存在着不同程度的分子量多分散性。不仅如此,一般高分子主链的单键都可以发生内旋转,由于分子的热运动使大分子在空间可以有无数种的排列(构象)。因此,即使分子量相同的分子链,由于构象

^① 分子量(molecular weight 或 molecular mass)是高分子学科的一个重要物理量。在化学学科中,分子量的定义是:物质的分子或特定单元的平均质量与核素¹²C 原子质量的 1/12 之比。其量纲为 1。与分子量有联系的另一个物理量是摩尔质量(molar mass)表示每摩尔物质的质量,其数值与分子量的数值相同但量纲不同,摩尔质量的单位是克/摩尔。国际标准化组织考虑到分子量并不是重量(weight)而是量纲为 1 的量,故将其改名为 relative molecular mass,国标 GB 3102.8 等效采用国际标准 ISO 31-8,将其译为“相对分子质量”,要求“有计划地逐步采用”这个名称。但国内外高分子界普遍认为,在分子学科中分子量是一个统计概念,更多采用的是各种平均分子量的概念,在这种情况下,强调其相对性(relative)已属多余。全国自然科学名词审定委员会考虑到分子量这一术语经长期使用,未发生任何困难、误解和混乱,按照约定俗成和简明的原则,在公布的《化学名词》中将平均分子量,而不是平均相对分子质量,作为规范词列出。本书按照《化学名词》的规定仍采用分子量这一术语。——出版者注

不同,其分子尺寸也就不同。这可以理解为同一分子在不同的时刻可能具有不同的尺寸,也可理解为分子量相同的不同分子之间在同一时刻可具有不同的尺寸,所以高分子的尺寸也只能是某种意义上的统计平均值,即具有多分散性。

(四)结构的不均一性

高分子结构的不均一性又是一个显著的特点,即使是在相同条件下的反应产物,除分子量有差异以外,单体单元的键合顺序,空间构型的规整性、支化度、交联度及共聚物的组成和序列结构都存在着差异。除此之外,高分子的聚集态结构有晶态和非晶态,由于大分子移动比较困难,分子的几何不对称性又大,使聚合物的晶态比小分子的晶态有序程度差很多,并存在许多缺陷。而聚合物的非晶态却比小分子液态的有序程度高。许多聚合物的聚集态结构是两相共存的,它们是决定材料使用性能的主要因素。

对于这样复杂的聚合物结构,我们可以从两个方面由浅入深地进行研究。一是高分子链结构,指的是单个高分子的化学结构和立体化学结构,以及高分子的大小和形态;二是高分子聚集态结构,指的是聚合物材料本体的内部结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向结构、液晶态结构和织态结构。

二、高分子结构的层次

高分子的链结构又称一级结构,指的是单个分子的结构和形态,它研究的是单个分子链中原子或基团的几何排列情况。链结构又包含一次结构和二次结构两部分内容。

高分子的一次结构研究的范围为高分子的组成和构型,指的是单个高分子内一个或几个结构单元的化学结构和立体化学结构,故又称化学结构或近程结构。

高分子的二次结构研究的是整个分子的大小和在空间的形态(构象)。例如:是伸直链、无规线团还是折叠链、螺旋链等(如图 1-1 所示)。这些形态随着条件和环境的变化而变化,但分子中化学键仍保持不变,且固定单个高分子上所有结构单元之间的关系,故又称远程结构。

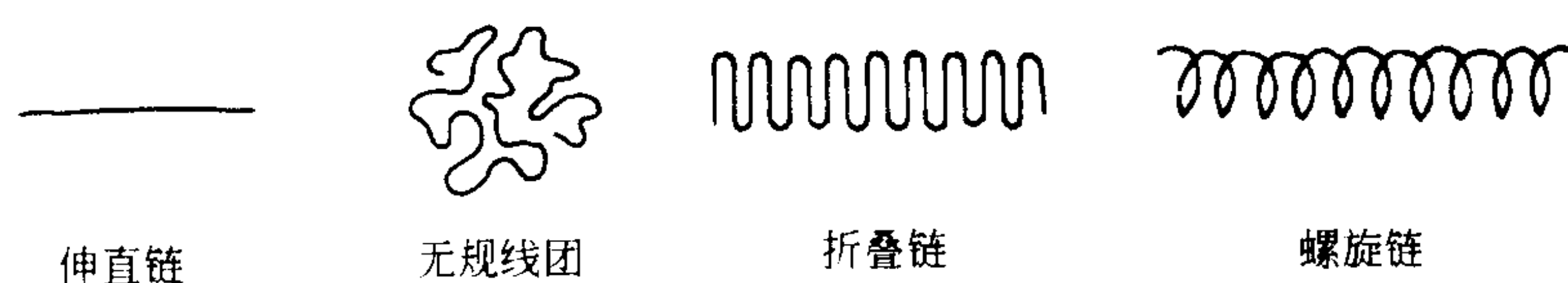


图 1-1 高分子的二次结构

高分子的聚集态结构又称二级结构,是指具有一定构象的高分子链通过范德华力或氢键的作用,聚集成一定规则排列的高分子聚集体结构。其结构形态有无规线团胶团、线团交缠结构、缨状胶束、折叠链晶体、超螺旋结构等(如图 1-2 所示)。由这些微观的结构向宏观结构过渡,成为晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。前四者是描述高分子聚集体中分子之间是如何堆砌的,又称三次结构。织态结构是指不同高分子之间或高分子与添加剂分子的排列或堆砌结构,又称高次结构。例如:高分子合金和复合材料的结构。

聚合物的结构层次总结于图 1-3 之中。

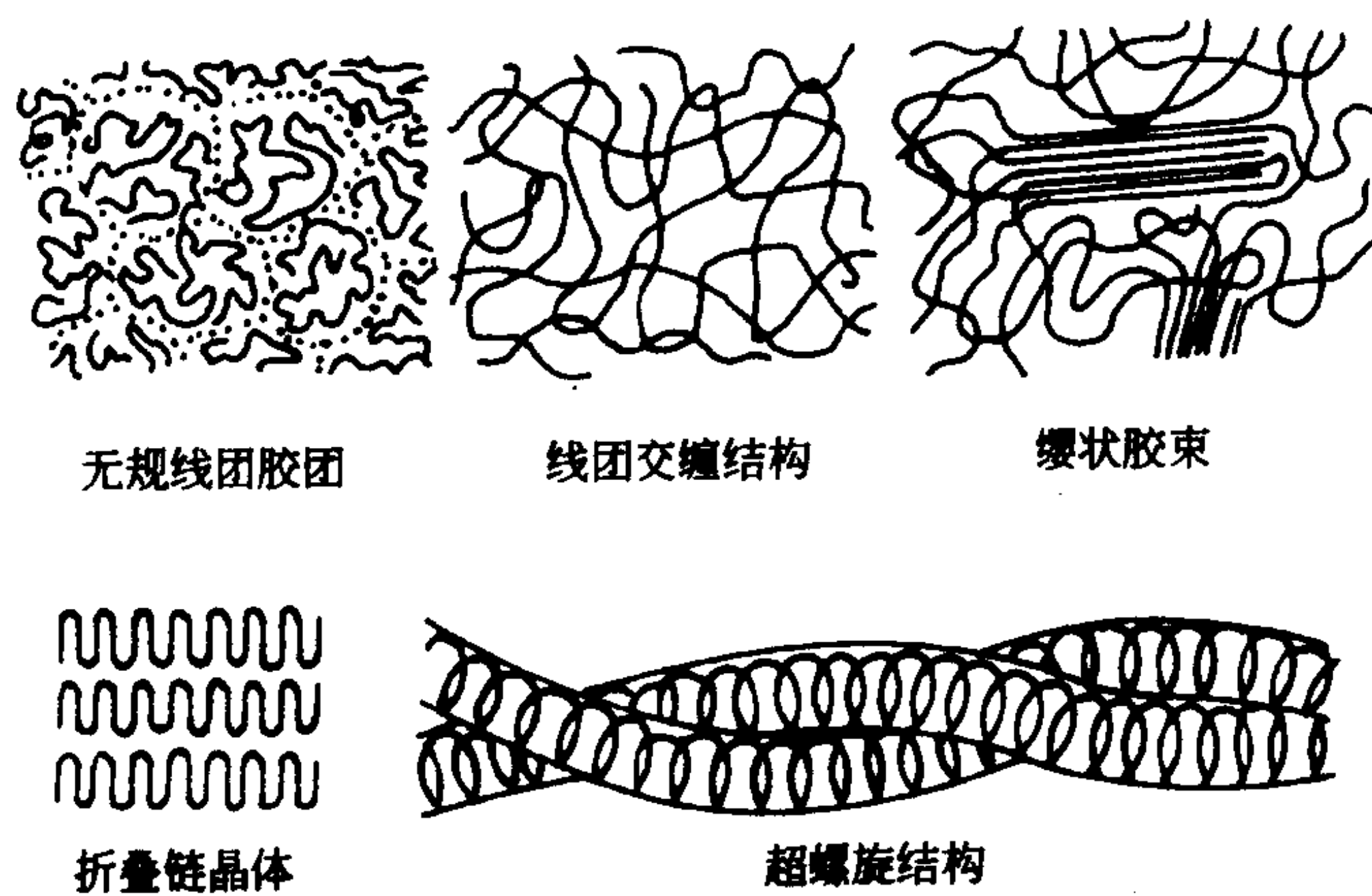


图 1-2 高分子的三次结构

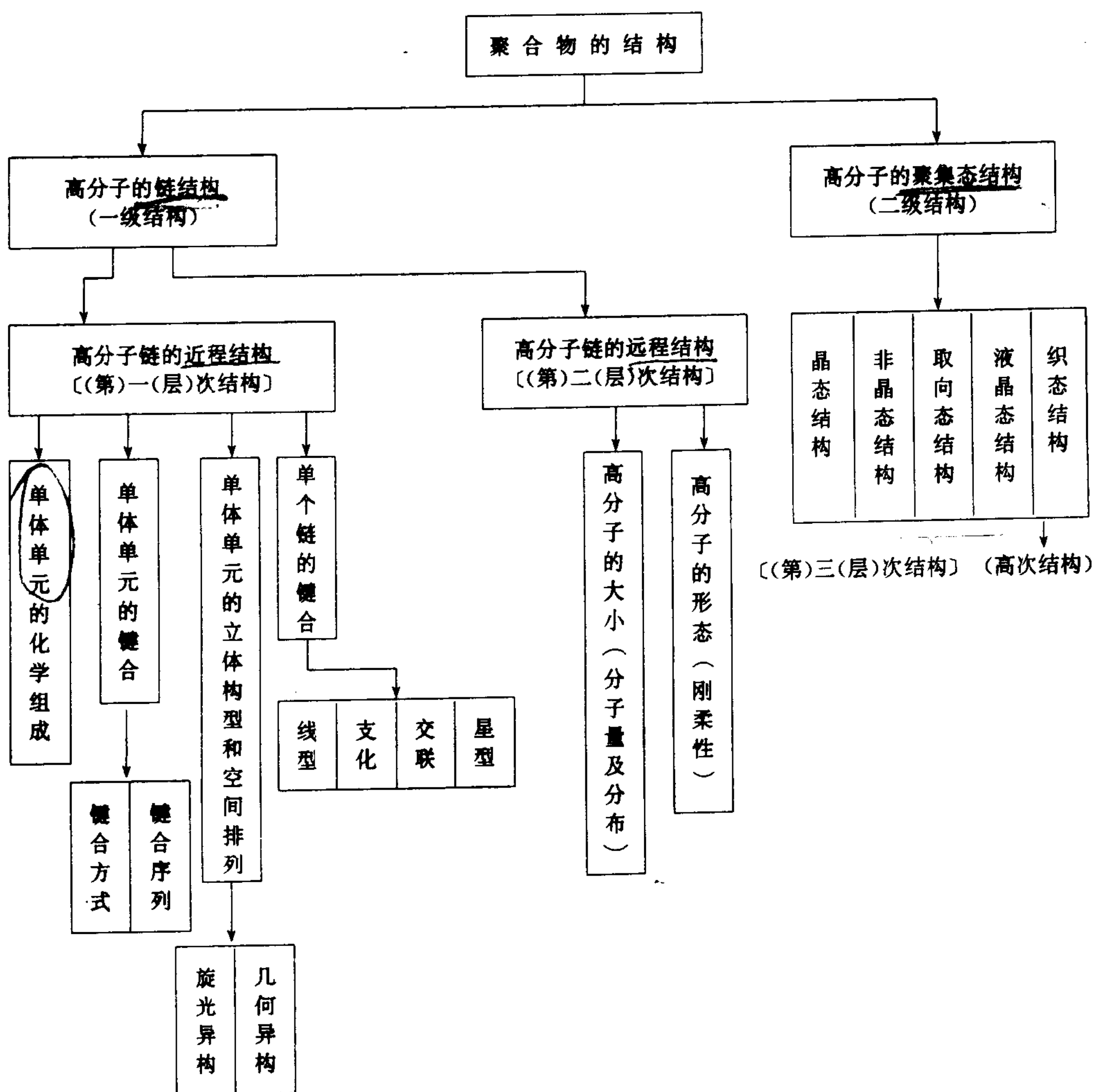


图 1-3 聚合物的结构分类

第二节 高分子链的近程结构

一、结构单元的化学组成

人们通过长期的实践和研究,证明高分子为链状结构。一般合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的,高分子链中重复的单体结构单元数目称为聚合度,重复的基本结构单元称作链节。高分子链的化学组成不同,聚合物的化学和物理性质也不同。按化学组成不同,聚合物可分成下列几类:

(一)碳链高分子

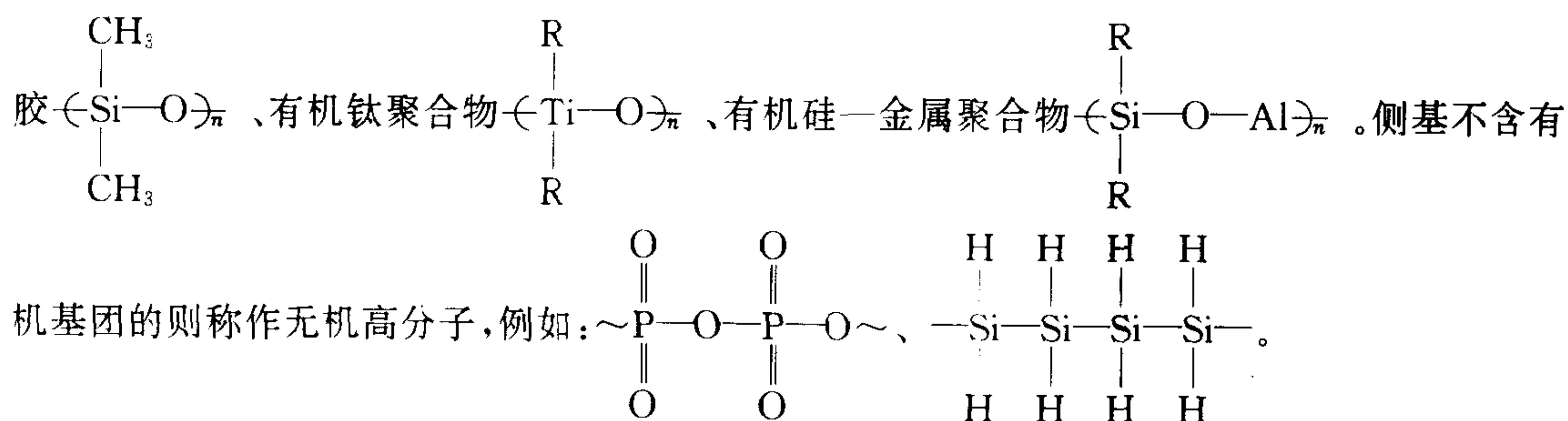
分子链全部由碳原子以共价键相连接而组成,它们大多由加聚反应制得,如常见的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈等,它们的结构差别仅在于侧基的不同,而主链完全一样。

(二)杂链高分子

分子主链上除碳原子以外,还含有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接而成。它们主要由缩聚反应和开环聚合反应制得,例如:聚酯、聚醚类聚合物主链上含有氧原子,聚酰胺类聚合物主链上含有氮原子,聚砜类聚合物主链上含有硫原子。

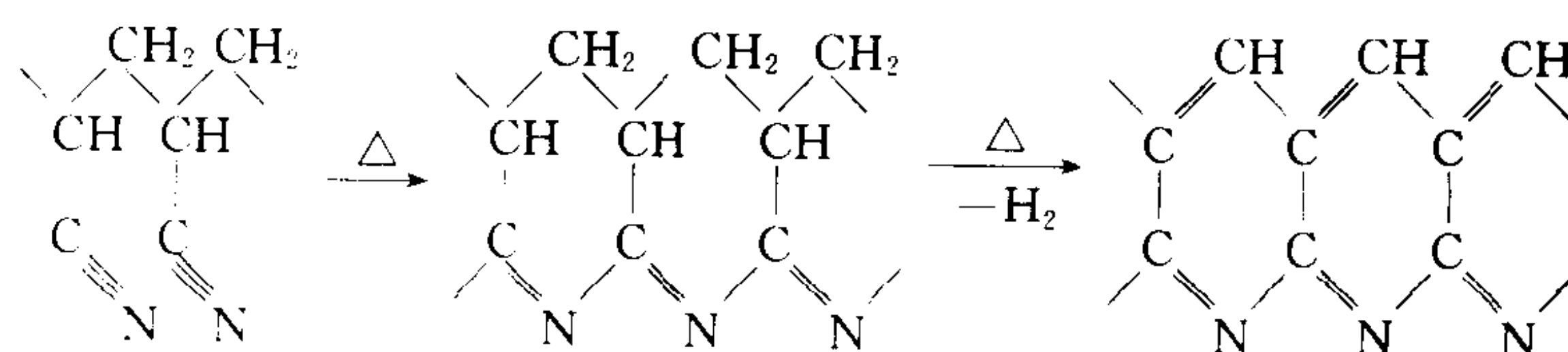
(三)元素高分子

分子主链中由硅、磷、锗、铝、钛、砷、锑等元素以共价键结合而成的高分子。主链不含碳原子,而是由上述元素和氧组成的分子链,侧基含有有机基团,称作有机元素高分子,如有机硅橡胶

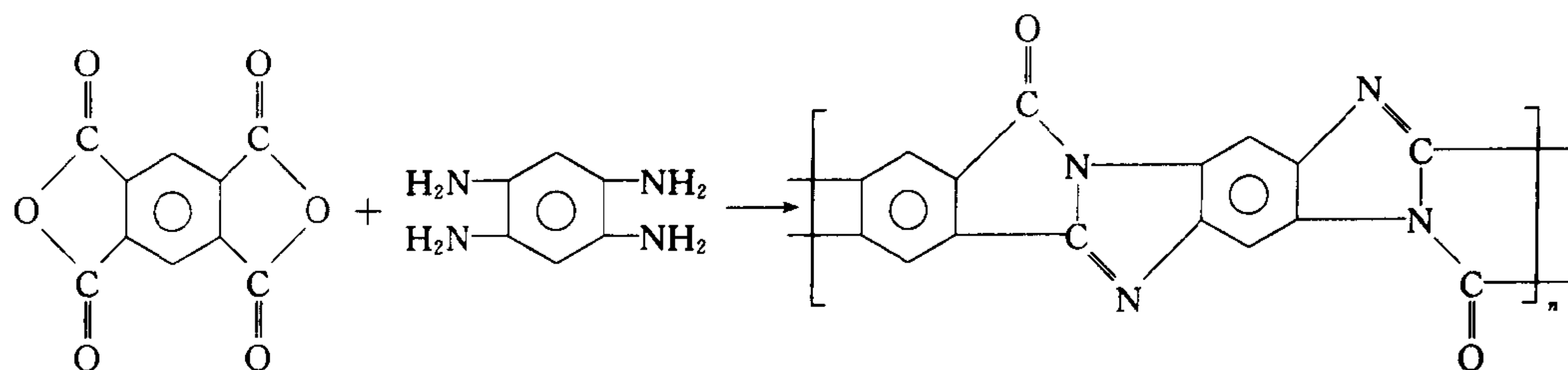


(四)梯形和双螺旋形高分子

分子的主链不是一条单链而是像“梯子”和“双股螺旋线”那样的高分子链。例如聚丙烯腈纤维受热时,在升温过程中会发生环化芳构化而形成梯形结构。继续高温处理则成为碳纤维,可作为耐高温聚合物的增强填料。



获得梯形高分子的另一条途径是选择适当的单体进行聚合,如以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯形结构。



从分子链结构特点上看,除了梯形结构的高分子外,还有把梯形链段以单键连接而成的半梯形高分子以及把高分子链连接成平面结构的片状高分子等其它一些特殊类型。这里就不再详述了。

链的不同组成将赋予高分子以不同的化学与物理性能,从而为高分子材料满足各种应用提供了保证,碳链高分子一般具有优良的可塑性,主链的非极性结构使其不易水解。杂链高分子因主链的极性而易发生水解、醇解、酸解等作用,其结构的规整性和很强的分子间作用力使其耐热性和机械强度一般比碳链高分子高,可作为工程塑料等结构材料使用。无机高分子常有易水解、稳定性不好的缺点,但耐热性一般很好;元素有机高分子一般兼具有机和无机高分子的特性。目前这类聚合物发展得还很不充分,产品数量有限,大多数尚处于研究阶段,已有的结果表明,元素高分子的发展前景是十分广阔的。梯形高分子的显著特点是其优异的热稳定性。因为一根链断裂时,分子量可靠另一根链来维持,整个高分子并不降解,只有两条主链在同一梯格或螺圈里同时断裂时才发生降解使分子量下降,而这种情况发生的概率与不同处断裂相比是极其小的。梯形高分子的不足是加工性能差,半梯形高分子在热性能方面要较全梯形高分子差些,但可使加工性能得到明显改善。

除了结构单元的组成以外,端基对聚合物性能的影响也不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理,端基可能来自单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂,其化学性质与主链很不相同。

端基对聚合物的热稳定性影响很大,链的断裂可以从端基开始,所以有些高分子需要封头,以提高耐热性。可以在聚合过程中加入单官能团的化合物,既可封头提高其耐热性,又可控制分子量。

通过对端基研究,可以得到有关合成机理的信息。同时,在适当条件下,还可用端基分析法测定分子量和支化度。

二、键接结构

尽管高分子链的化学组成相同,如果结构单元在分子链中的键接方式不同,聚合物的性能也会有很大的差异。在缩聚反应和开环聚合中,结构单元连接的方式一般都是明确的。但在加聚反应中,单体的键接方式可以有所不同。现分别对单烯类和双烯类单体加聚时的键接方式加以讨论。

(一)单烯类单体形成聚合物的键接方式

对于聚乙烯 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$,由于单体分子完全对称,单体在分子链中的键接方式只有一种。而对于不对称的单烯类单体,例如 $\text{CH}_2=\text{CHR}$,如果把有取代基的一端称作“头”,把有亚甲基的一端称作“尾”,它在聚合时就有可能有头—尾键接和头—头(或尾—尾)键接两种方式:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---CH}_2 & \text{---CH} & \text{---} \\ & | & & | & & | & \\ & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH---CH}_2\text{---} \\ | & | & & & | & | \\ \text{R} & \text{R} & & & \text{R} & \text{R} \end{array}$$

对于烯类高分子而言,虽然头—尾键接方式占压倒优势,但也不能排除头—头键接结构的存在,例如聚醋酸乙烯酯中就含有少量的头—头键接;聚偏氟乙烯中头—头键接含量为 8%~12%;聚氟乙烯中头—头键接含量可高达 16%。通常当位阻效应很小以及链生长端(自由基、阳离子、阴离子)的共振稳定性很低时,会得到较大比例的头—头(或尾—尾)结构。

(二) 双烯类单体形成聚合物的链接方式

$$\begin{array}{lcl}
 n\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 & \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right. & \\
 & \begin{array}{l} \text{1,2 加聚} \\ \text{3,4 加聚} \\ \text{1,4 加聚} \end{array} & \\
 & \begin{array}{l} \sim\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{C}}\sim \\ \sim\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_3 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \text{C}-\text{CH}_3 \\ || \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}}\sim \\ \sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \end{array} & \end{array}$$

分子链中结构单元的连接方式往往对聚合物的性能有比较明显的影响,用来作为纤维的聚合物,一般都要求分子链中单体单元排列规整,使聚合物结晶性能较好,强度高,便于抽丝和拉伸。例如用聚乙烯醇做维纶,只有头尾连接才能使之与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛。如果是头—头相接的,羟基就不易缩醛化,使产物中保留一部分羟基,这是维纶缩水性较大的根本原因。而且羟基的数量太多,会使纤维的强度下降。

构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。这种排列是稳定的,要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。与低分子的有机化合物一样,高分子的构型也有旋光异构和几何异构两种。

(一) 旋光异构(空间立构)

饱和碳氢化合物分子中的碳,以 4 个共价键与 4 个原子或基团相连,形成一个正四面体,当 4 个基团都不相同时,该碳原子称作不对称碳原子,以 C^* 表示,这种有机物能构成互为镜影的两种异构体(如图 1-4 所示),表现出不同的旋光性,称为旋光异构体。例如:结构单元为 $\text{-(CH}_2\text{—CH)-}$ 的高分子,在每一个结构单元中都有

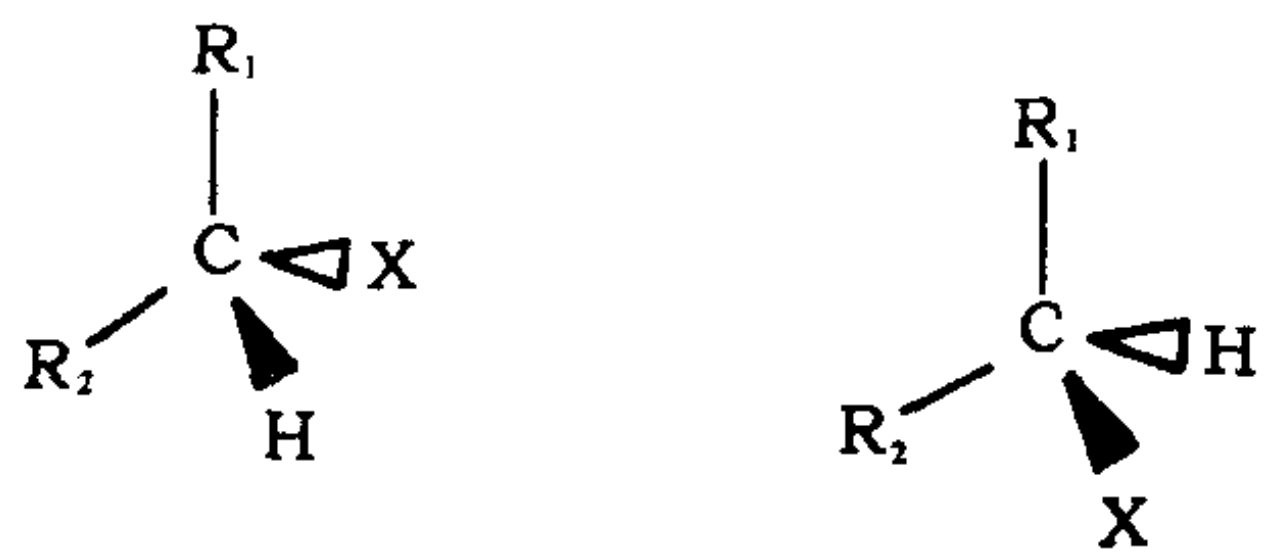


图 1-4 旋光异构示意图

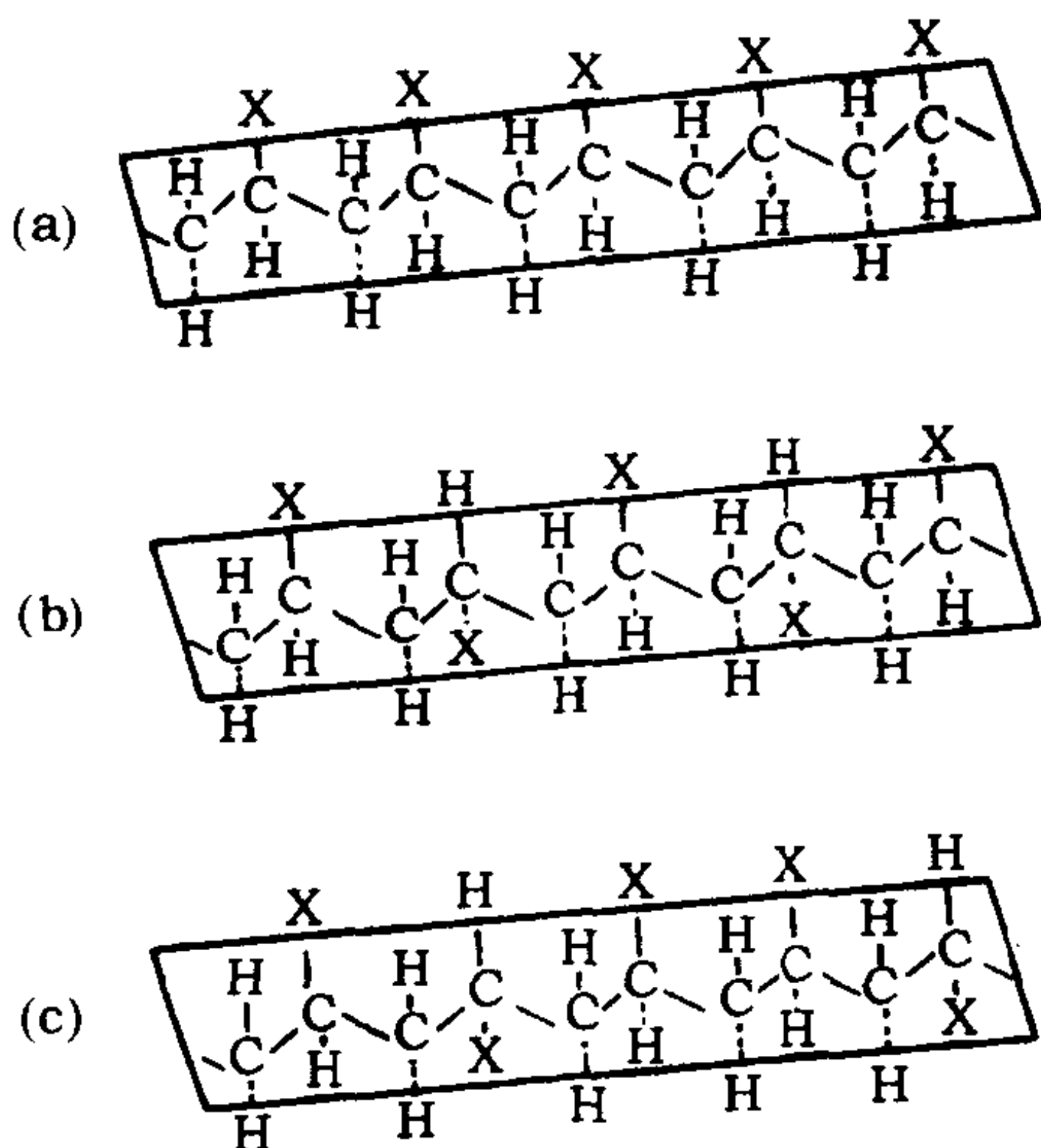


图 1-5 乙烯类聚合物分子的三种立体异构
(a)全同立构 (b)间同立构 (c)无规立构

一个不对称碳原子 C^* , 这样每一个链节就有两种旋光异构体, 它们在分子中有三种键接方式, 即将 $C-C$ 链成锯齿状放在一个平面上, H 和 R 分别处于平面的上下两侧。当取代基全部处于主链平面的一侧或者说高分子全部由一种旋光异构单元键接而成, 则称全同立构(或等规立构); 取代基相间地分布于主链平面的两侧或者说两种旋光异构单元交替键接, 称为间同立构(或间规立构); 当取代基在平面两侧作不规则分布或者说两种旋光异构体单元完全无规键接时, 称为无规立构。图 1-5 表示这种取代的乙烯类聚合物分子的三种立体构型。

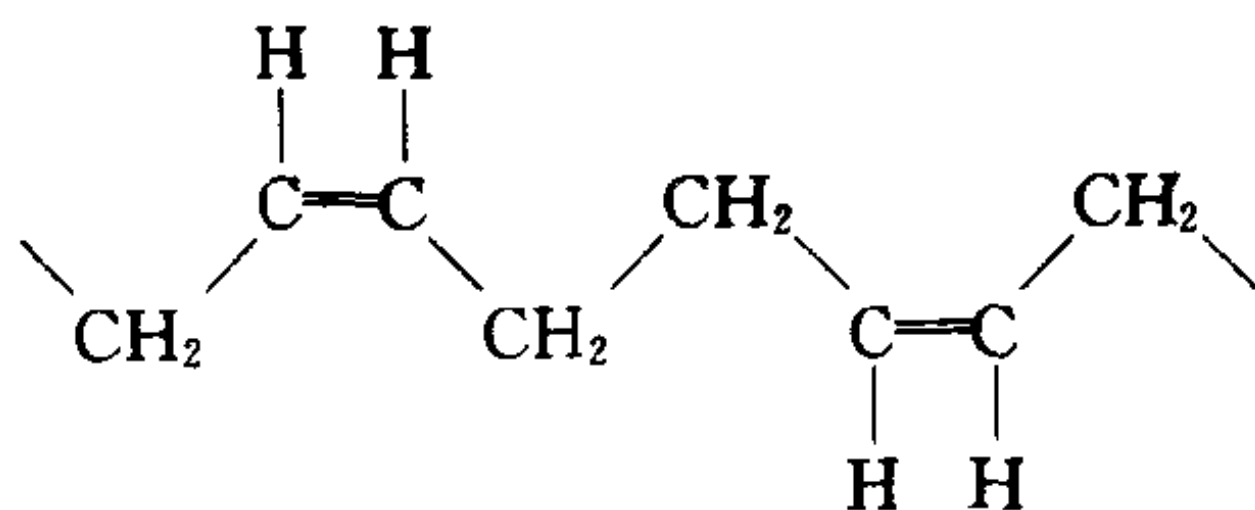
分子的立体构型不同时, 材料的性能也不同, 例如全同立构的聚苯乙烯结构比较规整, 能结晶, 熔点为 240°C , 而无规立构的聚苯乙烯不规整, 不能结晶, 软化温度为 80°C 。全同或间同的聚丙烯结构比较规整, 容易结晶, 可以纺丝做成纤维, 而无规聚丙烯却是一种类橡胶的弹性体。通常自由基聚合的聚合物大多是无规的, 定向聚合所得的为有规立构的聚合物。

全同立构和间同立构的聚合物有时统称为“等规聚合物”, 等规度是指聚合物中含有全同立构和间同立构的总的百分数。

对小分子物质来说, 不同的空间构型常有不同的旋光性, 高分子链虽然含有许多不对称碳原子, 但由于内消旋和外消旋作用, 即使空间规整性很好的聚合物, 也可以没有旋光性。

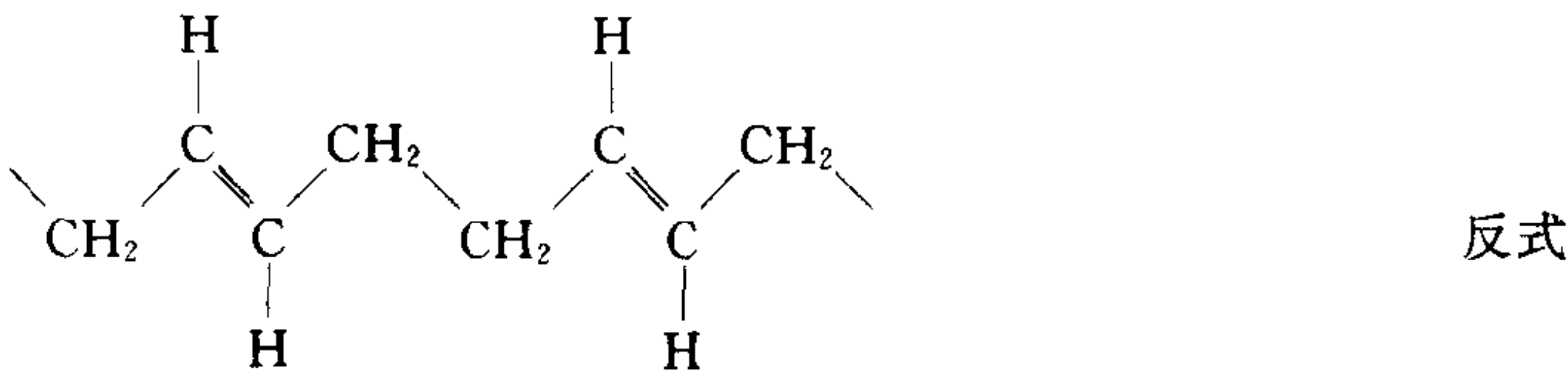
(二) 几何异构(顺反异构)

在 1,4 加聚的双烯类聚合物中, 由于主链双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转, 当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时, 即可形成顺反两种构型, 它们称作几何异构体。例如丁二烯用钴、镍和钛催化系统可制得顺式构型含量大于 94% 的聚丁二烯, 称作顺丁橡胶, 其结构式如下:



顺式

而用钒或醇烯催化剂所制得的聚丁二烯橡胶,主要为反式构型,其结构式如下:



顺、反构型的聚合物性能上可有很大的差别。顺式的 1,4-聚丁二烯,分子链与分子链之间的距离较大,不易结晶,在室温下是一种弹性很好的橡胶;反式的 1,4-聚丁二烯分子链的结构比较规整,容易结晶,在室温下是弹性很差的塑料。几何构型对 1,4-聚异戊二烯性能的影响也是如此,见表 1-1。

表 1-1 某些聚合物的构型与性能

构 型 类 型	熔 点 ℃	玻璃化温度 ℃	密 度 g · cm ⁻³	应 用 特 性
全同聚苯乙烯	240	100	1.27	塑料
无规聚苯乙烯	—	100(105)	1.052	塑料
全同聚丙烯	176	-10(-18)	0.92	塑料
无规聚丙烯	—	-14~35	0.85	本身无工业价值,现用作改性剂
无规有机玻璃	—	105	1.188	塑料
全同有机玻璃	160	45(55)	1.22	塑料
间同有机玻璃	>200	115(105)	1.190	塑料
顺 1,4-聚丁二烯	2~4	-108(-95)	1.01	弹性体
反 1,4-聚丁二烯	148	-83(-18)	0.93~1.02	塑料
1,2-全同聚丁二烯	120	-4	0.96	塑料
1,2-间同聚丁二烯	154	-85	0.96	塑料
顺 1,4-聚异戊二烯	28	-73	0.91~0.93	弹性体
反 1,4-聚异戊二烯	74	-60	1.04	皮革性能

天然橡胶含有 98%以上的顺 1,4-聚异戊二烯及 2%左右的 3,4-聚异戊二烯, $T_m=28^{\circ}\text{C}$, $T_g=-73^{\circ}\text{C}$,柔软而具有弹性。古塔波胶为反式聚异戊二烯,有两种结晶状态, T_m 分别为 65°C 及 56°C , $T_g=-53^{\circ}\text{C}$,在室温为硬韧状物。

四、支化与交联

一般高分子都是线型的,如无支化的聚乙烯、等规聚丙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯等。线型的长链分子由于本身的柔顺性和外部条件的不同可以呈各种不同形态,因分子之间没有化学键结合,可以溶解和熔融,易于加工成形,是制备纤维和薄膜的良好材料。

在缩聚过程中,有含三个或三个以上官能度的单体存在;或在双官能团缩聚中有产生新的反应活性点的条件;或在加聚过程中,有自由基的链转移反应发生;或双烯类单体中第二双键的活化等等,都能生成支化或交联结构的高分子,支化和交联高分子可存在两个以上的端基。图 1-6 所示为几种高分子链的构造。

支化高分子的化学性质与线型分子相似,但支化对物理机械性能的影响有时相当显著,例

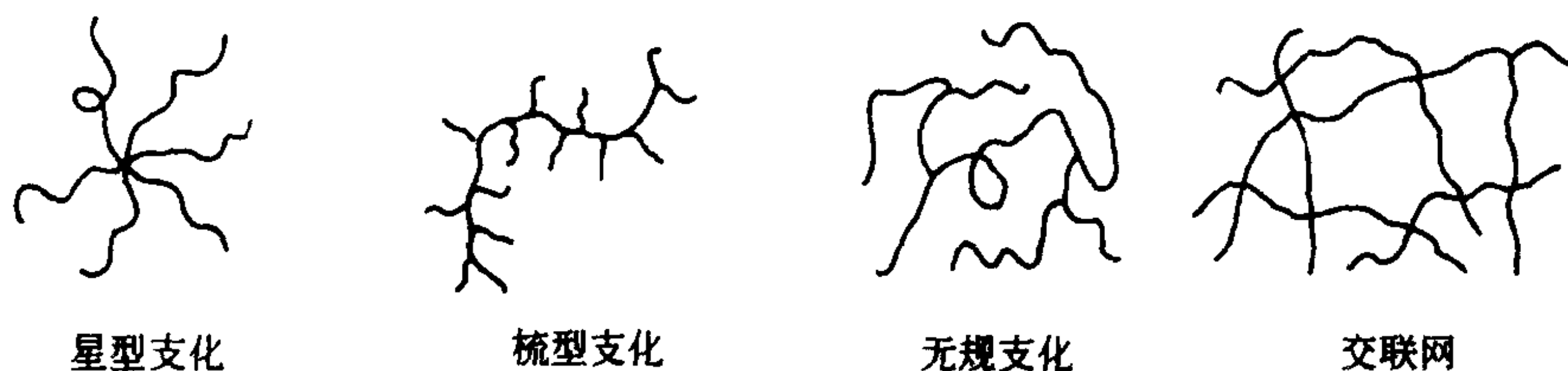


图 1-6 高分子的支化与交联

如高压聚乙烯是短支链的支化分子,链的支化破坏了分子的规整性,使其密度、结晶度、熔点、硬度等都比低压聚乙烯低(如表 1-2 所示)。而长支链的存在则对聚合物的物理机械性能影响不大,但对其溶液的性质和熔体的流动性影响较大。例如其流动性要比同类线型高分子熔体的流动性差。

表 1-2 低压、高压和交联聚乙烯的性能比较

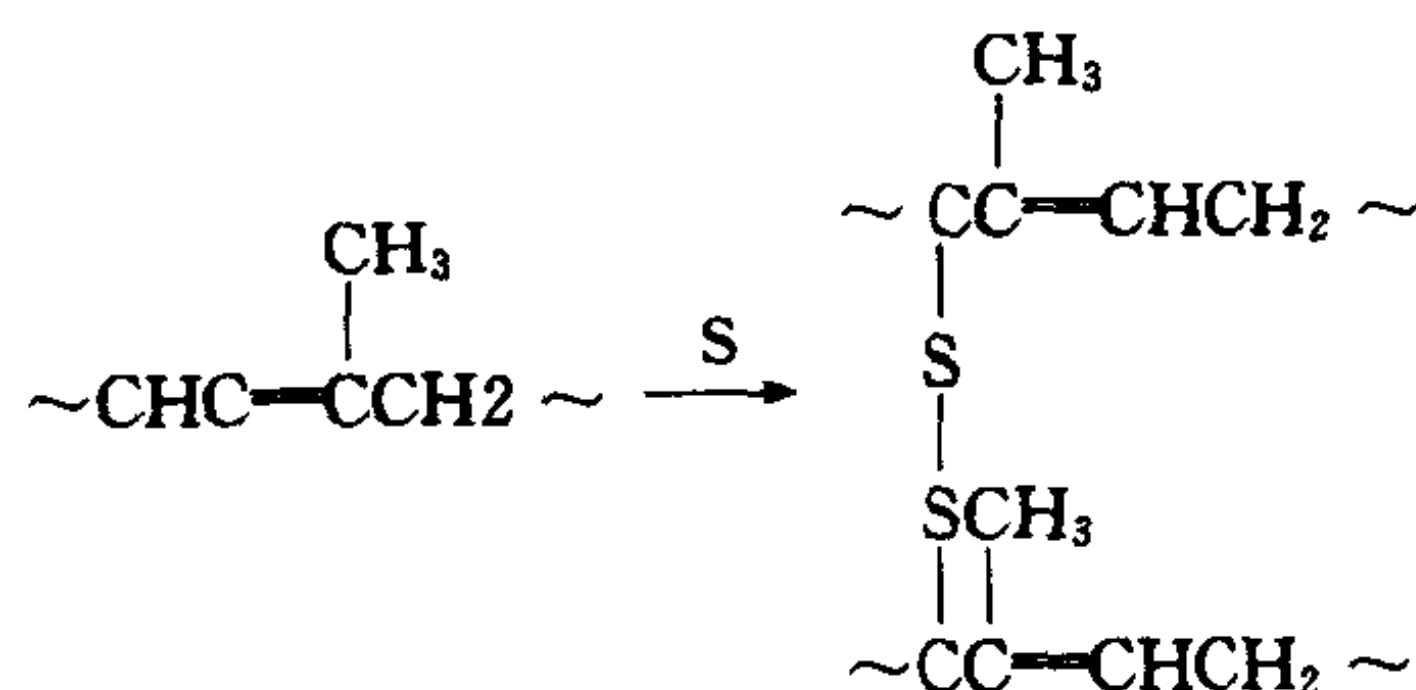
性 能	高压聚乙烯(低密度)	低压聚乙烯(高密度)	交联聚乙烯
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.91~0.94	0.95~0.97	0.95~1.40
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	105	135~137	不熔
结晶度/%(X 射线衍射法测定)	60~70	95	
抗拉强度/MPa	7~15	20~37	10~21
最高使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	80~100	120	135
分子链形状	支链型	线型	网状型
用途	薄膜等软塑料制品	硬塑料制品、管材、棒材、海底电缆、电工器材单丝、工程塑料制件	

支化度可由单位体积内的支化点数或两个相邻支化点间的平均分子量来表征。这类参数的测定一般比较困难,因此也可用相同分子量的支化高分子同线型高分子平均尺寸之比或特性粘数之比来评价支化程度的大小。支化分子较线型分子的链段排布得紧凑,因此支化程度越高则上述比值越小。

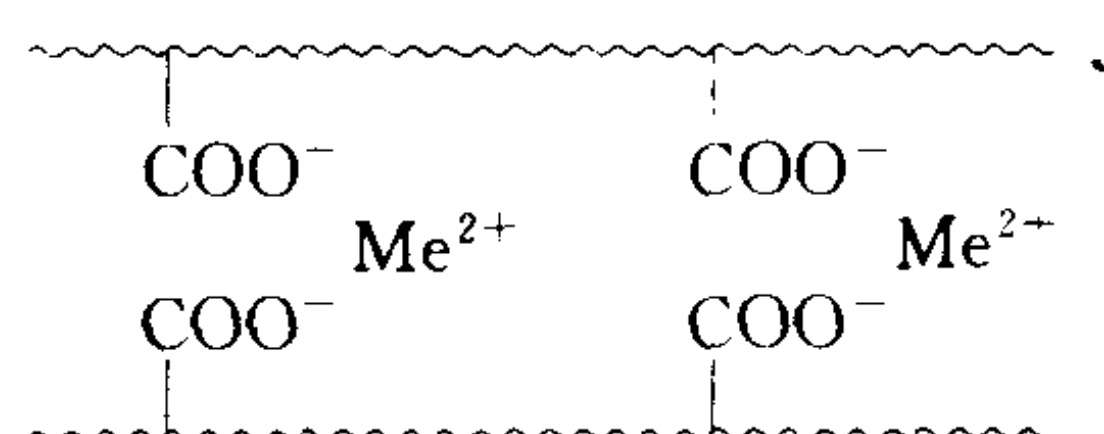
高分子链通过化学键相互连接而形成的三维空间网形大分子称为交联高分子。支化与交联不同,支化高分子能溶解在某些溶剂中,而交联高分子除交联度不太大时能在溶剂中发生一定的溶胀外,在任何溶剂中都不能溶解,受热时也不熔融。

高分子链交联度大小可用单位体积内交联点的数目或两个相邻交联点之间平均分子量 M_c 来表示。由溶胀度的测定和力学性质的测定可以估计交联度。

热固性塑料(酚醛、环氧、不饱和聚酯等)和硫化橡胶都是交联的聚合物。橡胶的硫化是使聚异戊二烯的分子间产生硫桥:



硫化后的橡胶,分子间不能相对滑移,因此有很大的弹性形变。但随着硫化交联度的不同,其性质大不一样,通常含硫量在 5% 以下时,弹性较好,含硫量达 20%~30% 时,弹性差。若含硫量进一步增加,橡胶呈脆性。



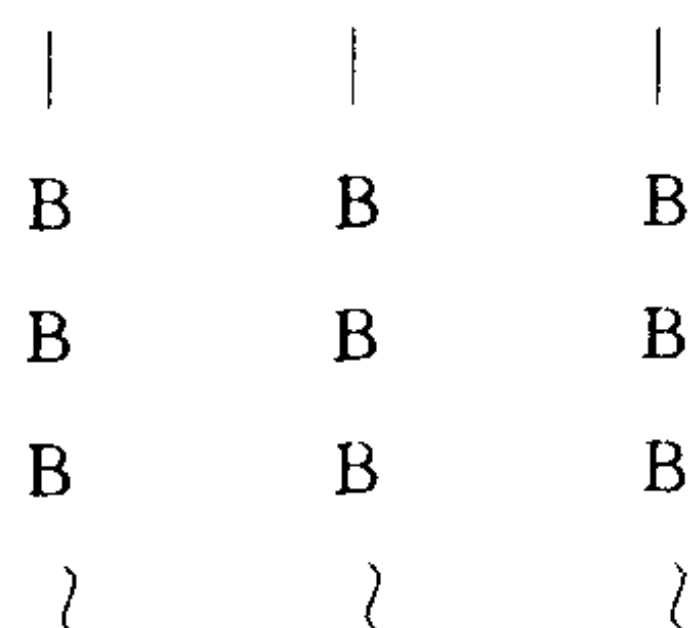
这种离子键具有常温下起作用而高温下不起作用的特点。在高温时为线型结构,像热塑性塑料一样,加工成形方便,经冷却,离子键发挥作用,具有交联性能,如强度、硬度大等。

共聚物是由两种或两种以上结构单元组成的高分子,各结构单元之间的连接除前面所述的各种键接方式均可存在外,还有受聚合条件和聚合机理的限制产生多种排列方式,从而造成复杂的序列结构。以 A, B 表示两种链节,它们的共聚物序列有:

交替共聚物: ~~~ABABABABABAB~~~

嵌段共聚物: ~~~AAAAAABBBBBB~~~

接枝共聚物: ~~~AAAAAAAAAAAA~::~



共聚物的结构表征除确定各类链节的相对含量外,还应确定它们的排列序列。对于二元共聚物,忽略端基因素,则可以把聚合物分成以下两类链段:

l 和 m 是两类链节的个数。当 l, m 都较大时为嵌段共聚物；当 $l=m=1$ 时则为交替共聚物；而无规共聚物则用 l 和 m 取不同数值时所对应的链段的相对含量即序列分布来表征。序列分布可通过核磁共振、红外光谱、色谱等技术来测定。在已知聚合机理的前提下，还可由概率分析或动力学分析从理论上预测。

丁二烯和丙烯进行交替共聚,可以得到丁丙胶,其综合性能与顺式 1,4-聚异戊二烯相近,但原料来源相对较丰富。

有三种组分的特性,成为质硬、耐腐蚀、坚韧、抗冲击性能优异的热塑性塑料。

热塑性弹性体的问世,被公认是橡胶界有史以来最大的革命。用阴离子聚合法制得的苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物称为 SBS 树脂,它是一种可用注射方法进行加工而不需要硫化的橡胶,又称热塑性弹性体。其分子链的中段是聚丁二烯,顺式占 40%,分子量约为 7 万;两端为聚苯乙烯,分子量约为 1.5 万。由于聚丁烯在常温下是一种橡胶,而聚苯乙烯是硬质塑料,二者是不相容的,因此具有两相结构。聚丁二烯段形成连续的橡胶相,聚苯乙烯段形成微区分散在橡胶相中,它对聚丁二烯起着交联的作用。如图 1-7 所示。

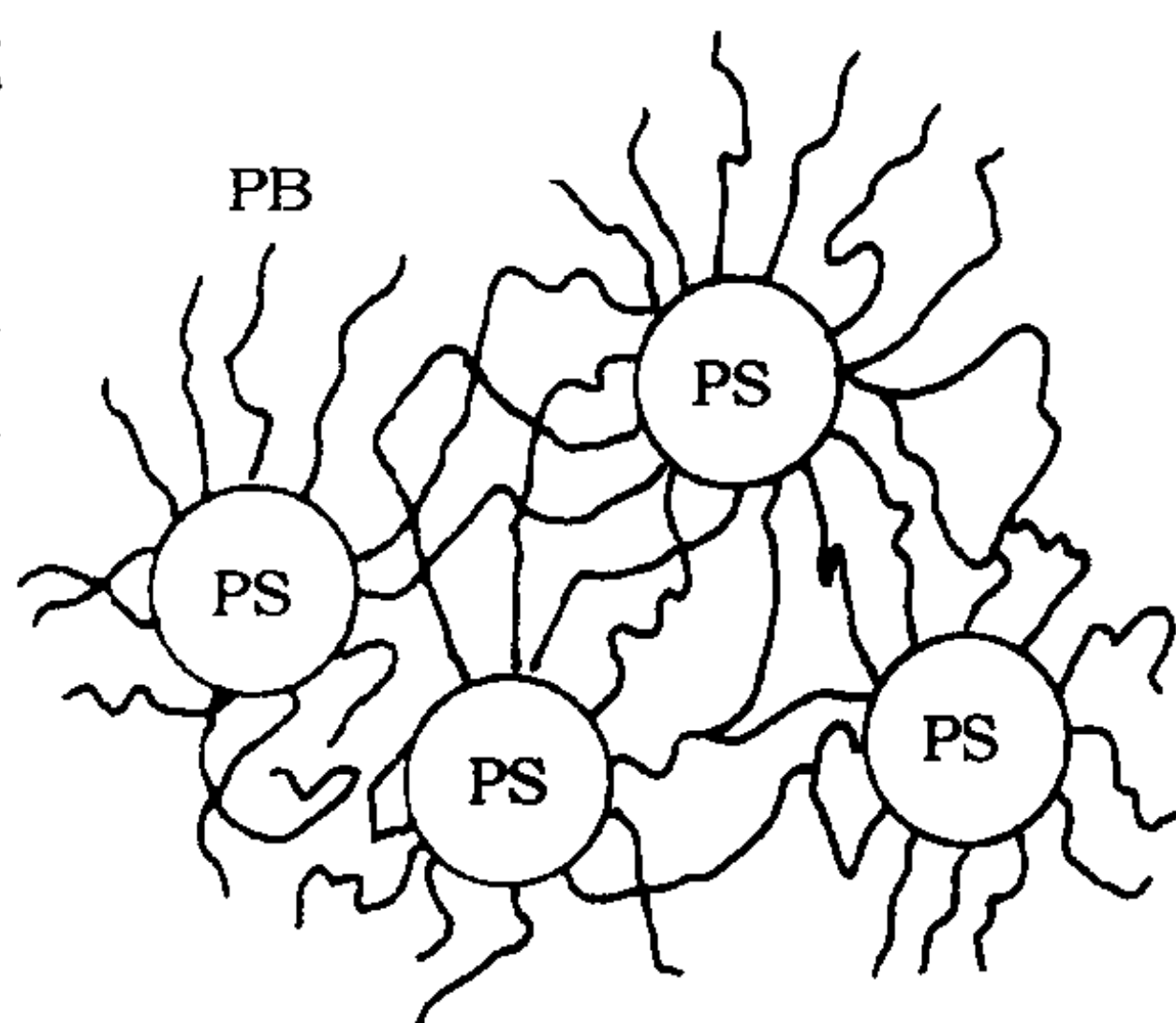


图 1-7 苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物的结构示意图

第三节 高分子链的远程结构

一、高分子的大小与分布

对于化合物分子大小的量度,最常用的是分子量。高分子是一种分子量非常大的长链结构分子,由于聚合过程复杂,导致分子量不均一而形成一定分布,即具有“多分散性”,因而,高分子的分子量只有统计的意义,只能用统计平均值来表示,例如数均分子量 \bar{M}_n 和重均分子量 \bar{M}_w 等。同样,它的聚合度也只具有统计平均的意义。

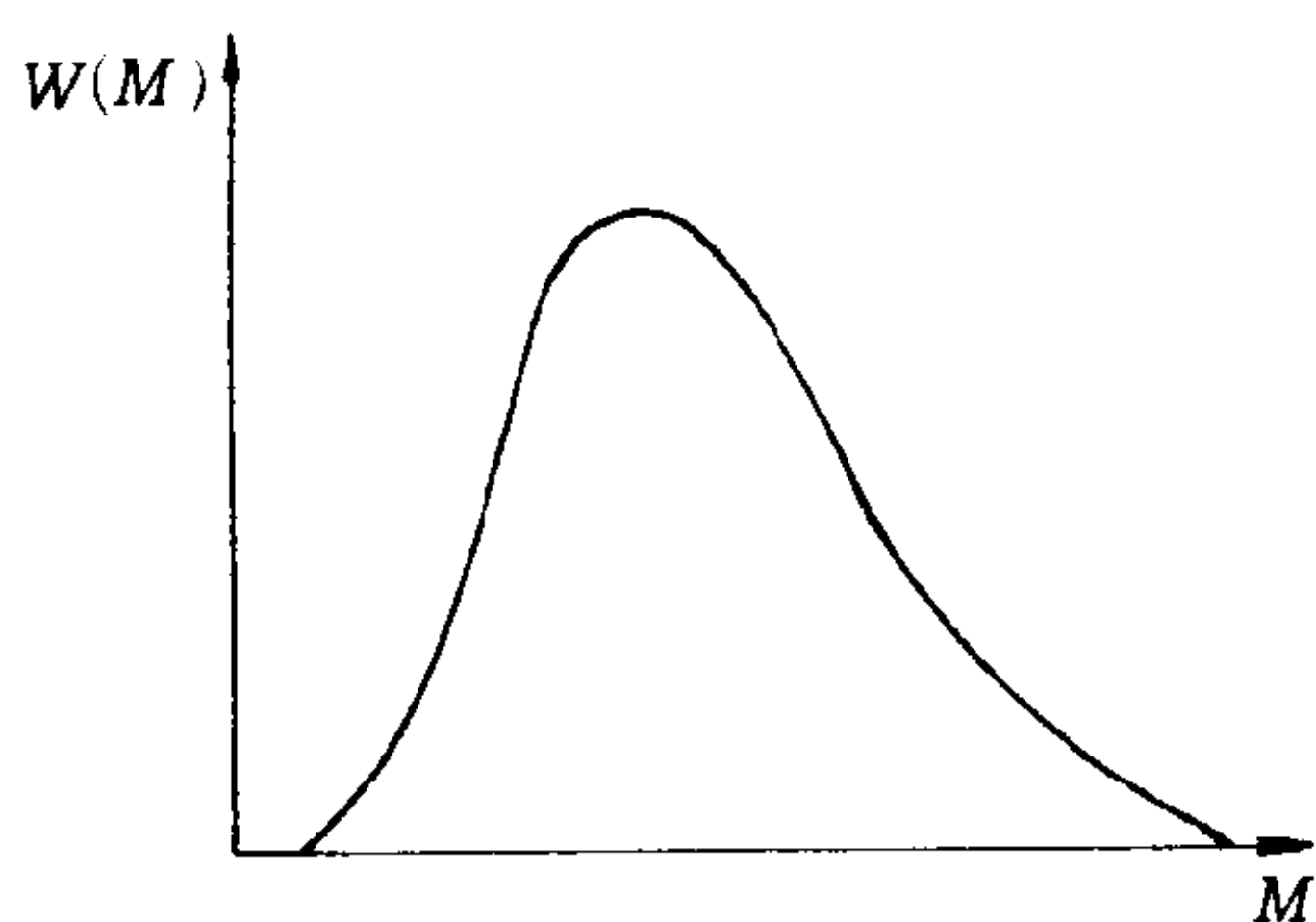


图 1-8 分子量微分分布曲线

平均分子量只能粗略地估计聚合物分子的大小。要清晰而细微地表明分子的大小,必须用分子量分布。分子量分布能够揭示聚合物同系物中各个组分的相对含量与分子量的关系。图 1-8 是分子量分布的微分分布曲线,横坐标是分子量,纵坐标是分子量为 M 的组分的相对含量。根据这种图不仅能知道高分子的平均大小,还可以知道分子量的分散程度,即所谓分子量分布的宽度,分布宽时表明分子量很不均一,分布窄时则表明分子量比较均一。有关分子量和分子量分布的测定和表示的方法,详见第七章。

聚合物的分子量及分子量分布对其使用性能和加工性能都有很大的影响。实验证明,聚合物的分子量或聚合度一定要达到某一数值后,才能显示出适用的机械强度,这一数值称为临界分子量或临界聚合度。例如:常见的聚苯乙烯塑料制品,其分子量通常为十几万,如果其分子量低至几千,就不能成形;相反,当分子量大到几百甚至几千万,使聚合物的高温流动粘度增加,导致加工成形困难。所以,聚合物的分子量必须控制在一定范围内,应兼顾使用和加工两方面的要求。

同样,聚合物的分子量分布对其使用和加工性能也有很大影响。对于合成纤维来说,如果

分子量分布较宽,可纺性就差,纺丝温度范围较窄,工艺难以控制,且纤维的机械强度也不好。对于塑料也同样如此,希望分子量分布窄一些,有利于加工条件的控制和产品性能的提高。对于橡胶而言,情况正好相反,因橡胶的平均分子量很大,加工困难,因此加工时常需经过塑练,使分子量降低,分子量分布加宽。这样,其中低分子量部分不仅本身粘度小,而且起增塑剂的作用,便于加工成形。

二、高分子链的构象

高分子链的远程结构除了以分子量及分子量的分布表征以外,高分子的形态也是远程结构的主要表征内容。由于高分子链的长链结构,其长径比高达几万,实践经验可知,当长径比如此大的一根钢丝,在无外力的作用下,它必呈自然弯曲的形态。同样,高分子链在无外力作用时,也将呈现弯曲的形态。不同种类的高分子链,由于结构单元的不同,当它们卷曲成无规线团后,线团的长宽比例将有所不同,但比钢丝模型更为卷曲。这是因为高分子链中许多原子或基团可以围绕共价键进行内旋转导致在空间的不同形态所致。

(一)自由内旋转及构象

高分子链上的单键是由 σ 电子组成的 σ 键,电子云的分布是轴性对称的。因此,以 σ 键相连的两个原子可以相对旋转而不影响电子云的分布,这种旋转称作内旋转。以碳—碳键为例,如图1-9所示。

把三个相连的C—C键置于直角坐标系中,键角为 $109^{\circ}28'$,在保持键角不变的情况下,若 σ_1 键位于 z 方向并以自身为轴旋转,则 σ_2 键绕 σ_1 键公转, σ_2 键的轨迹将形成一个圆锥面,以致 C_3 可以出现在圆锥体底面圆周的任何位置上。同样,若 σ_2 键也以自身为轴旋转,则 σ_3 键在 C_3 的圆锥面上转动,若 σ_2 键、 σ_3 键同时内旋转时, C_4 活动的余地就更大了。一个高分子链中有无数个单键,每个单键都可以内旋转,因此不难想象,高分子在空间的形态可以有无穷多个。这种由于围绕单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称作构象。

当碳原子上不带有H原子及取代基时,碳—碳键的内旋转由于没有位阻效应的影响,应该是完全自由的,其内旋转角 ϕ 无论发生怎样的变化,也不消耗能量而使位能始终保持不变,如图1-10所示。这样的内旋转称为自由内旋转。

由于热运动,分子的构象在时刻改变着,如乙烷分子在 27°C 时,构象的变化可达每秒 $10^{11}\sim 10^{12}$ 次。因此构象是不稳定的,并且这种内旋转异构体是不能分离的,所以高分子的构象也具有统计性。由统计热力学得知,体系的构象熵值(S)与构象数(W)之间的关系服从玻尔兹曼定律:

$$S = k \ln W \quad (1-1)$$

式中: k ——玻尔兹曼常数。

当分子链为伸直形态时,构象数为1,因而构象熵为零。而当分子链取卷曲形态时,构象数很多,相应的构象熵就很大。自然界中一切过程都自发地朝着熵值增大的方向进行,按此规律:高分子呈直线构象的几率极小,而呈卷曲构象的几率极大,因而高分子在无外力作用下总是自发地取卷曲的形态,内旋转越是自由,卷曲的趋势就越大。称这种不规则卷曲的高分子链构象为无规线团。

(二)受阻内旋转

实际上,碳原子上总带有其它的原子或基团,当这些原子或基团相互接近时,将会产生排

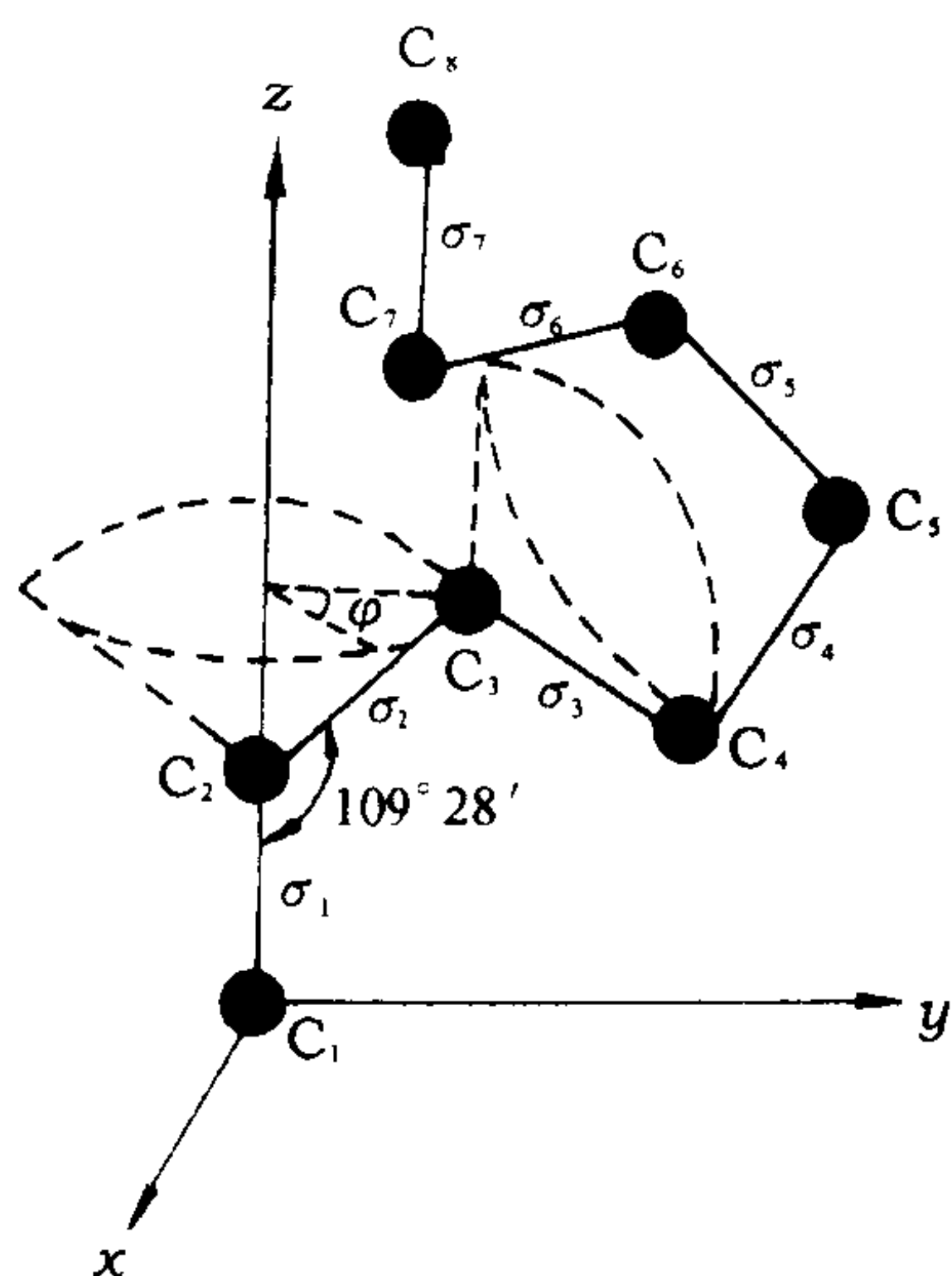


图 1-9 高分子链的内旋转构象

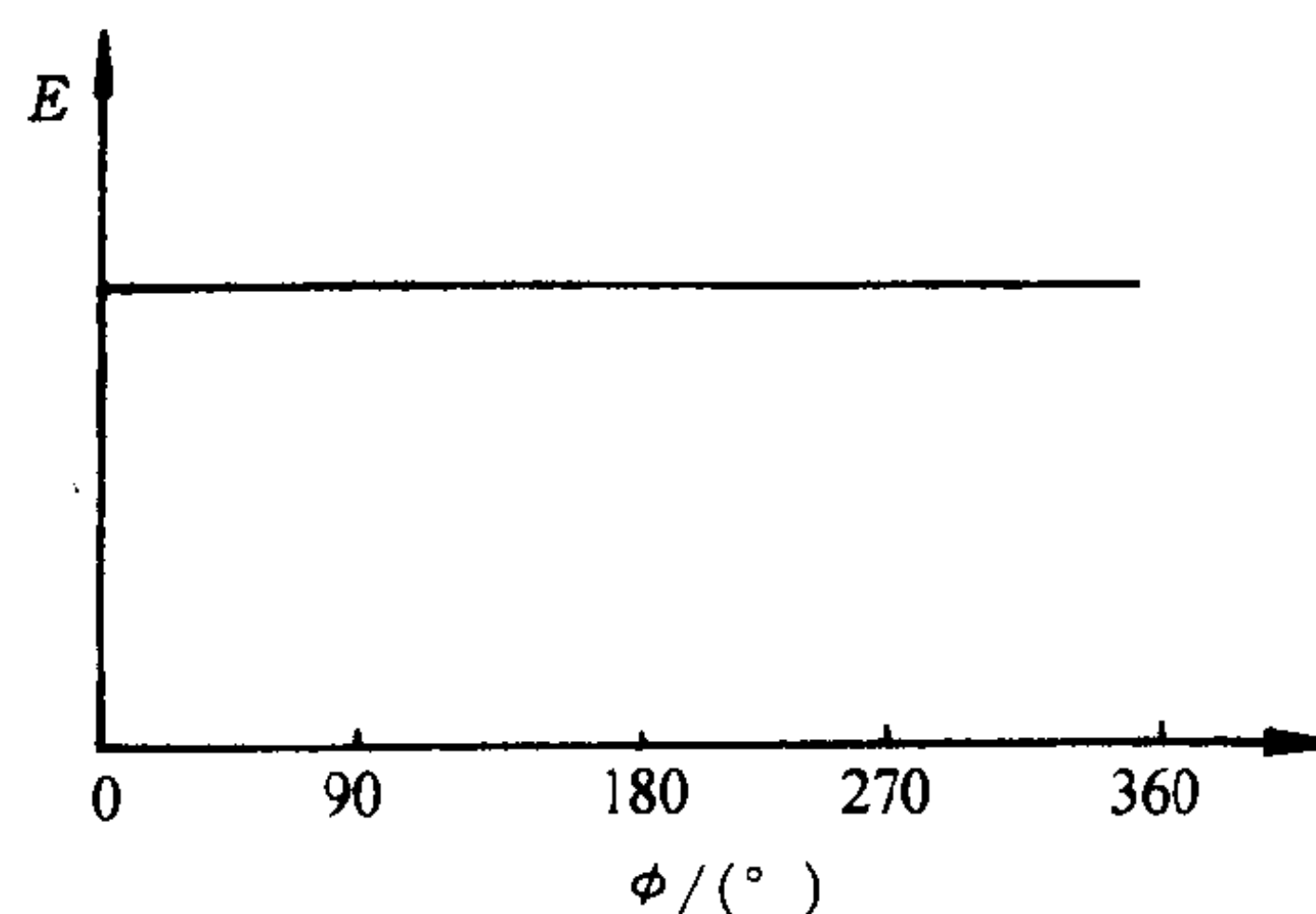


图 1-10 自由内旋位能图
 ϕ —内旋转角 E —内旋转位能

斥力,致使内旋转不能完全自由,即单键的内旋转受阻,旋转时要消耗一定的能量,以克服内旋转所受到的阻力。

首先以最简单的乙烷分子为例,分析受阻内旋转过程中能量的变化。见图 1-11。

由图可见,乙烷分子中碳—碳键的构象取决于每个碳原子上三个等同氢原子的相对位置,所以有三个相等的能量极大值和三个相等的能量极小值,但仅有两种可能的构象,顺式(重叠)构象和反式构象。顺式构象位能高,不稳定,反式构象位能低,因此稳定。顺式构象和反式构象之间的位能差,称之为位垒 ΔE ,由于氢原子体积小,所以,碳—碳键旋转过程中克服氢原子间的排斥力所需的旋转活化能较低, ΔE 为 12.3kJ/mol,位能曲线可用如下方程式表示:

$$E = \frac{1}{2} \Delta E (1 - \cos 3\phi) \quad (1-2)$$

一般热运动的能量仅 2.5kJ/mol,所以乙烷分子处于反式构象的几率远较顺式构象为大。

又如正丁烷分子($^1\text{CH}_3$ — $^2\text{CH}_2$ — $^3\text{CH}_2$ — $^4\text{CH}_3$)最中间的那个 ^2C — ^3C 键,每个碳原子上连接着两个氢和一个甲基,内旋转位能曲线如图 1-12 所示。

当旋转角 $\phi=0^\circ$ 及 360° 时, ^2C 与 ^3C 上的 CH_3 处于相反位置,距离最远,相互斥力最小,位能最低,是最稳定的构象,称反式构象。 $\phi=120^\circ, 240^\circ$ 时, ^2C 和 ^3C 所键接的 H 和 CH_3 相互交叉,位能较低,称左(右)旁式(交错)构象,位垒为 3.4kJ/mol。这三个最低位能点是能量上有利的三个不连续的旋转态,而所有其它旋转位置都是能量上不稳定的。当 $\phi=60^\circ, 300^\circ$ 时, ^2C 和 ^3C 所键接的 H 和 CH_3 相互重叠,分子位能较高,为左(右)偏式(重叠)构象。 $\phi=180^\circ$ 时,两个 CH_3 完全重叠,分子位能最高,两个 CH_3 之间的距离最近,排斥作用最大,是最不稳定的构象,称为顺式(重叠)构象,位垒为 16.7kJ/mol。

分子结构不同,内旋转位垒也不同。表 1-3 列出不同分子绕指定键旋转 360° 的位垒值和键长。

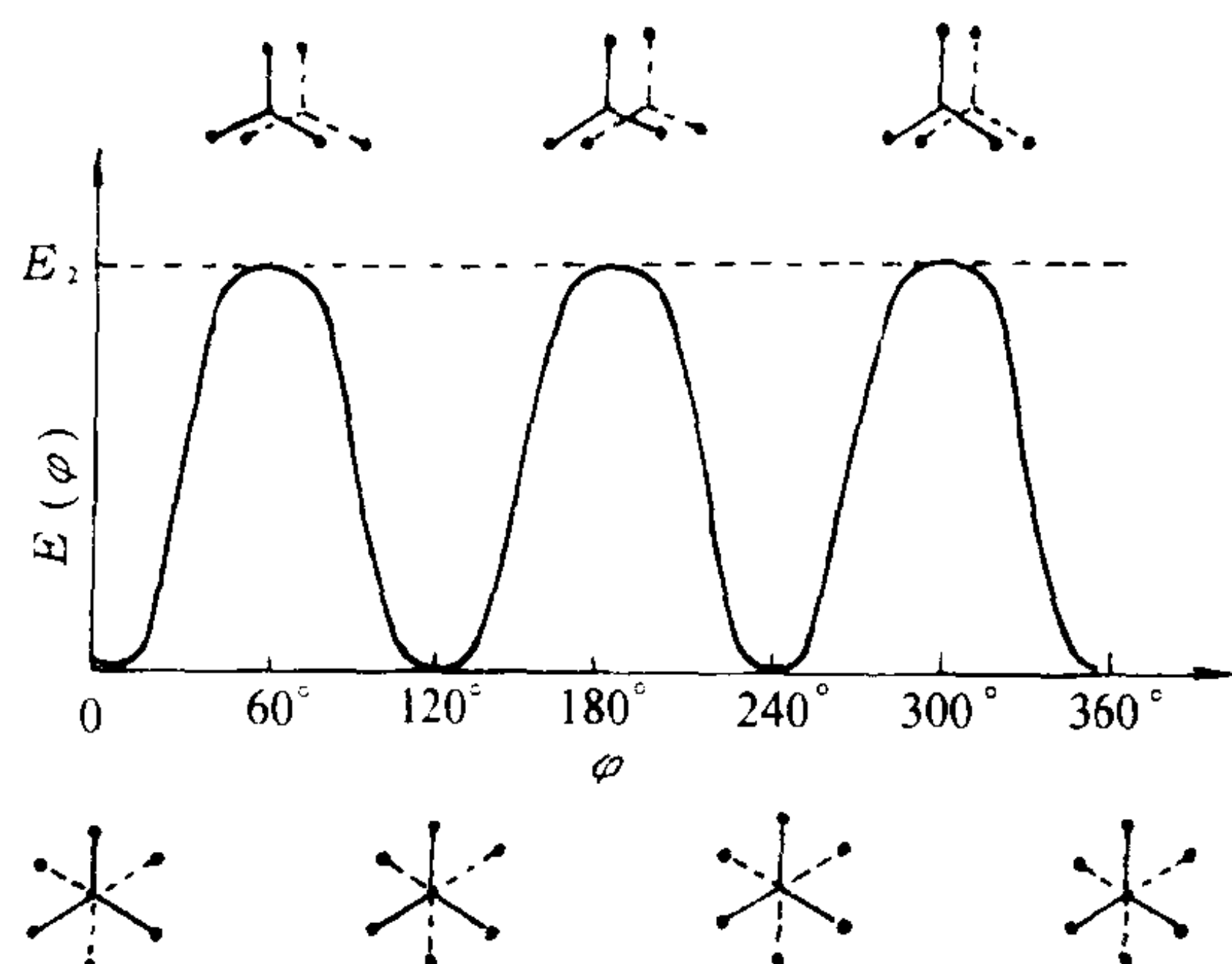


图 1-11 乙烷分子的内旋转位能图

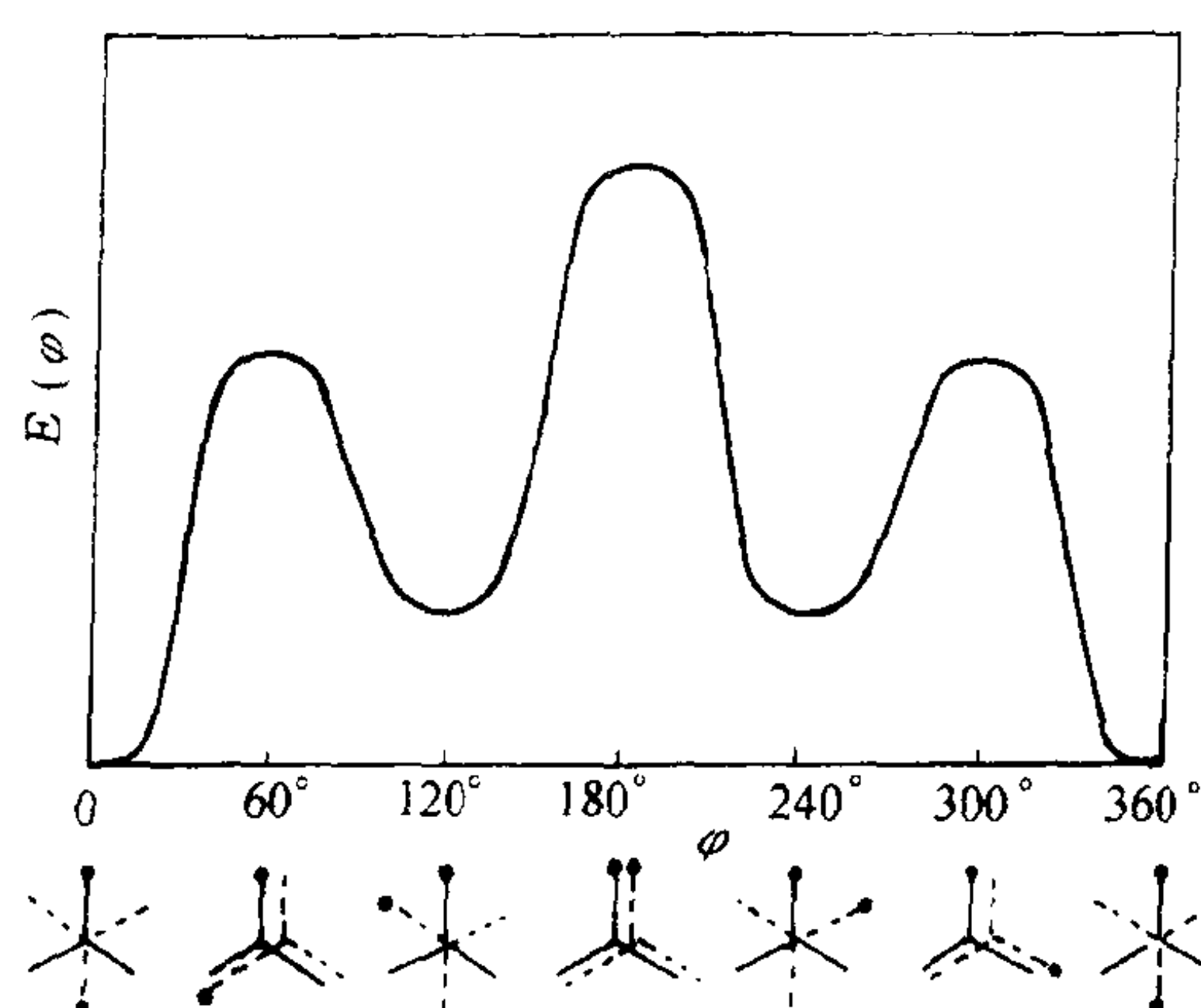


图 1-12 正丁烷的内旋转位能曲线

表 1-3 各种分子绕指定单键转动 360° 的位垒和键长

化 合 物	$\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	L/nm	化 合 物	$\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	L/nm
$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$	4.2	0.234	CH_3-CHO	4.9	0.154
CH_3-SiH_3	7.1	0.193	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	8.4	0.154
CH_3-CH_3	12.3	0.154	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	10.0	0.154
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_3$	14.9	0.154	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$	9.6	0.154
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	16.3	0.154	$-\text{CH}_2-\text{COCH}_2\text{CH}_2-$	3.4	0.154
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	20.1	0.154	$-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2-$	2.1	0.154
$\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$	42	0.154	$-\text{CH}_2-\text{OOCCH}_2-$	5.0	0.143
CH_3-NH_2	8.3	0.147	CH_3-OCH_3	11.3	0.143
CH_3-SH	5.4	0.181	$-\text{CH}_2-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$	13.8	0.147
CH_3-OH	4.5	0.144	$-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	8.8	0.181
CH_3-OCH_3	11.3	0.143			

由表可见,随着分子中甲基数目的增多或有卤素存在时,内旋转的位垒增加,若分子中含有双键,则邻接双键的单键内旋转位垒下降。这是因为非键合原子间的距离增大,数量减少,这种对旋转阻力的减少足以抵消由于双键本身不能内旋转而带来的影响。此外,碳—杂原子(O、N、S、Si)单键的旋转活化能较小,这是因为这些杂原子有吸引氢原子上电子的能力,使电子云密度下降,从而减弱了氢原子间的相互排斥;也因C—O、C—N、C—S键上非键合原子的数量减少及C—Si键的键长比C—C键为长,使非键合原子之间的距离加大,远程排斥力减小的缘故。

表中低分子化合物的旋转活化能数据对高分子有重要的参考价值。

(三) 高分子链的内旋转

由于低分子单键的内旋转,可以产生许多不同的构象。同样,高分子链中的单键也能旋转,

但因受到键角及取代基团的限制,还有分子链中临近原子的阻碍,高分子中单键的内旋转也是受阻的。如聚乙烯分子链,相邻两个碳原子上的氢原子,当它们相互靠近时会产生斥力。当它们处于反式构象时,位能最低,因为此时氢原子间距离最远,斥力最小,结构最稳定,所以在聚乙烯晶格中分子链是呈平面锯齿形的,如图 1-13 所示。聚乙烯分子内旋转势垒曲线见图 1-14。

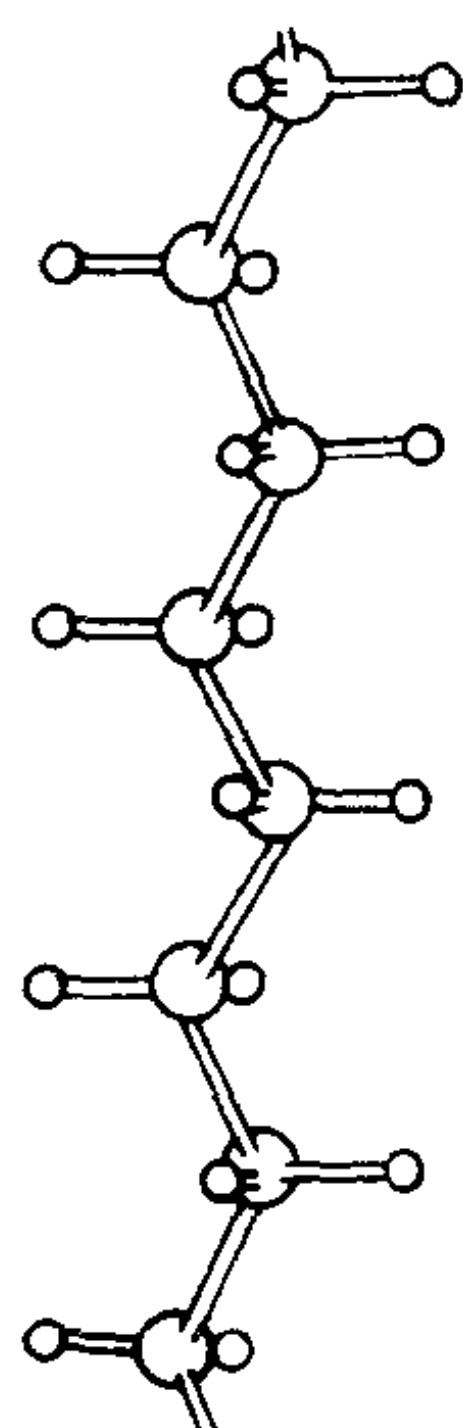


图 1-13 聚乙烯分子链平面锯齿形构象

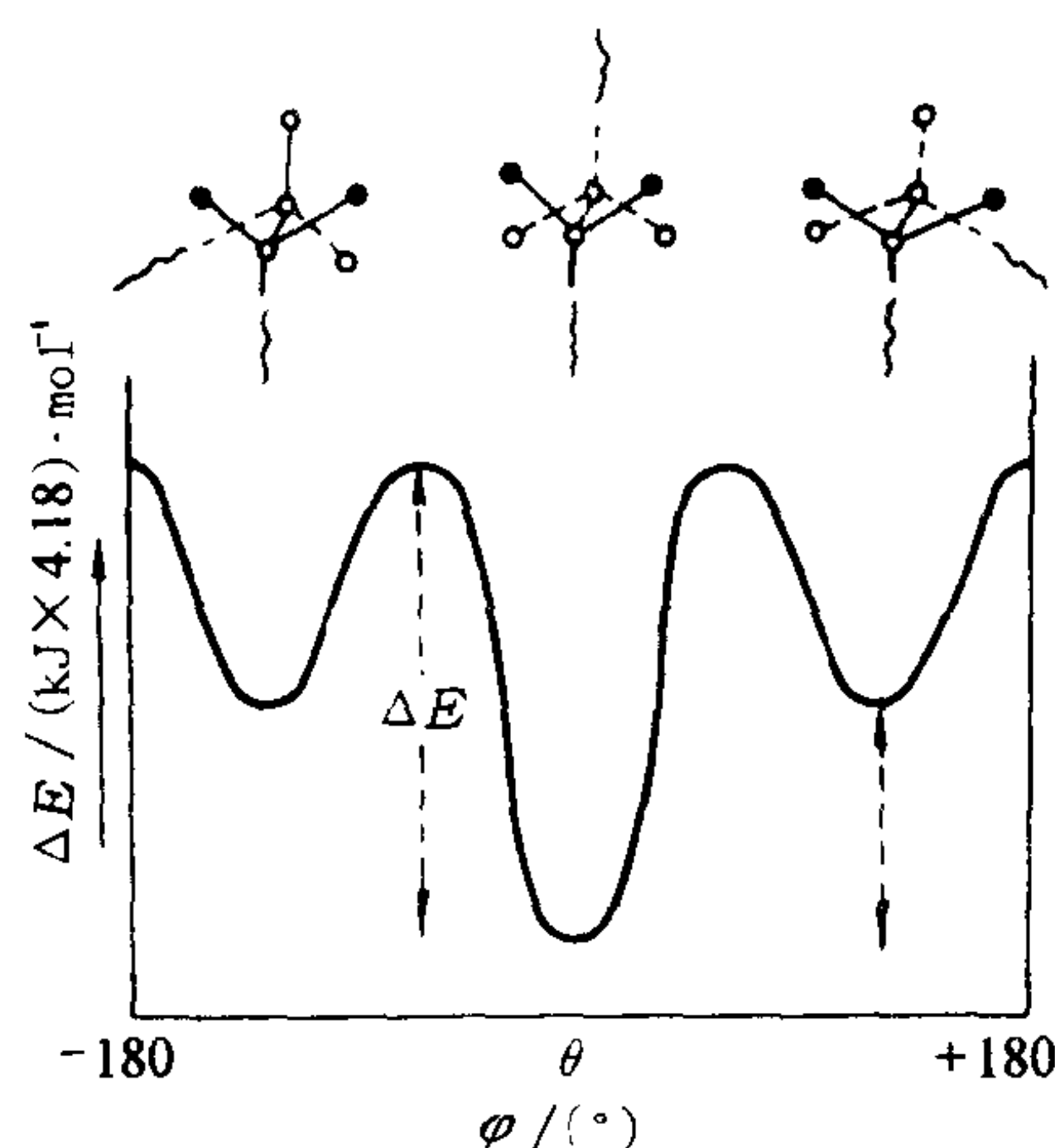


图 1-14 聚乙烯分子内旋转势垒曲线

若结构单元中含有不对称碳原子时,则相邻取代基之间将产生斥力,导致反式和旁式构象交替出现,晶体中将排列成螺旋形。

三、高分子链的柔顺性

在分子链中每个单键均可围绕其相邻的单键作不同程度的内旋转,分子链越长,可内旋转的单键数目就越多,则可达到的构象也就越多,高分子链卷曲成各种形状的可能性也就越大。

高分子链的各种可卷曲的性能或者说高分子链能改变其构象的性质称作柔顺性,简称柔性。也就是说柔性是从一种构象过渡到另一种构象的可能性,它是聚合物的许多性能不同于低分子物质的主要原因。

链的柔顺性来源于链的构象变化,它可以从静态和动态两个方面来理解。

(一) 静态柔顺性

静态柔顺性又称平衡态柔性,指的是高分子链处于较稳定状态时的卷曲程度。在一个高分子长链中,每一个单键都可以取反式、左旁式和右旁式三种较稳定的状态。静态柔性决定于热力学平衡条件下三种状态的相对含量和序列。这三种旋转状态分配得越均匀,序列分布越混乱,即链中反式、旁式构象越接近于无规排列,则链越趋于卷曲,静态柔性越大。

单键内旋转时由于非近邻原子之间的相互作用使反式和旁式之间的位能不等,两者之差为 $\Delta\epsilon$,如果分子链有相邻的不对称碳原子,则左旁式和右旁式的位能还可能出现一定的差别。键的旋转异构态或旋转角是按能量进行分配的,如果 $\Delta\epsilon$ 很小,小于热能 kT ,即 $\Delta\epsilon/kT < 1$ 时,反式和旁式构象在链中分配均匀,即呈无规排列,使链呈无规线团,这里每一个单键为一个连接单元,链的静态柔性好,当 $\Delta\epsilon = 0$ 时,链柔性最好。反之,若 $\Delta\epsilon/kT$ 稍微增大,单键的反式构象将占优势,使链的局部变刚性,而从链的整体来说还是柔性的。我们可以把这条分子链看作

由许多刚性的“链段”组成的柔性链,只是把每一个链段看作一个可以独立运动的连接单元,链段的长度 b 比单键长度 l 要长,取决于 $\Delta\epsilon/kT$ 的值:

$$b = le^{\Delta\epsilon/kT} \quad (1-3)$$

b 又称为持久长度(persistence length)。当 $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ 时, $b \rightarrow l$, 链柔性最好。反之,如果 $\Delta\epsilon$ 很大,大到足够使所有的键都只能以反式构象存在,则分子链只有一种锯齿形构象,为刚性的棒状分子,已无任何柔性可言了。

(二) 动态柔顺性

动态柔顺性又称动力学柔性,指的是分子链从一种平衡态构象转变成另一种平衡态构象的容易程度。构象转变越容易,转变速率越快,则分子链的动态柔性越好。相间两个单键可以处于反式构象或旁式构象,这两种构象之间的相互转变要克服一定的位垒 ΔE , 它所需要的时间为 τ_p , 时间 τ_p 取决于位垒 ΔE , 假定 $\Delta E \ll kT$, 则反式和旁式之间的转变可以约在 $10^{-11}s$ 的时间内完成,这个链的动态柔性很好。如果 ΔE 很大,则:

$$\tau_p = \tau_0 e^{\Delta E/kT} \quad (1-4)$$

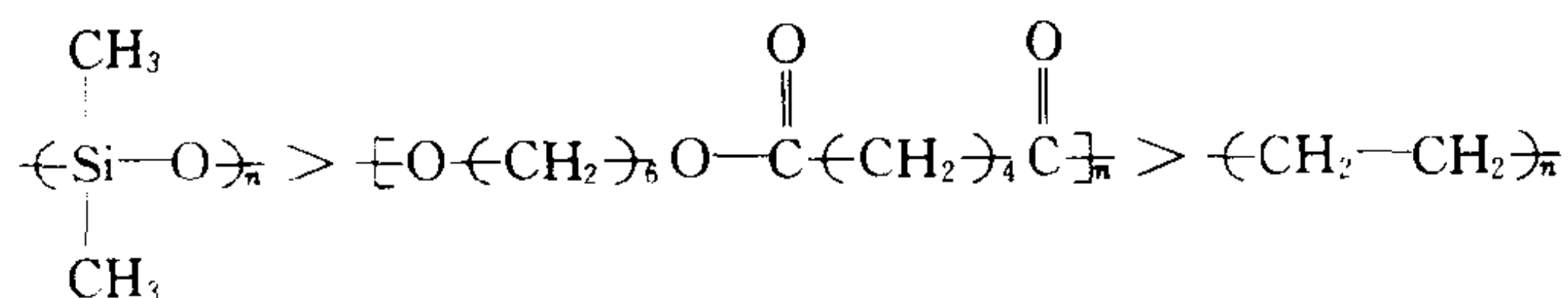
τ_p 称为持久时间(persistence time)。 τ_p 越短,分子链的动态柔性越好。

分子的柔性是静态柔性和动态柔性的综合效应。对于具体的聚合物链,两者有时一致,有时不一致,例如带有庞大的侧基的高分子链,因 $\Delta\epsilon$ 较小可具有一定的静态柔性,分子呈卷曲的无规线团状。但是,因侧基的强烈相互作用使其内旋转位垒 ΔE 很高,很难发生构象转变,它的各种可能构象无法实现,则动态柔性很差。

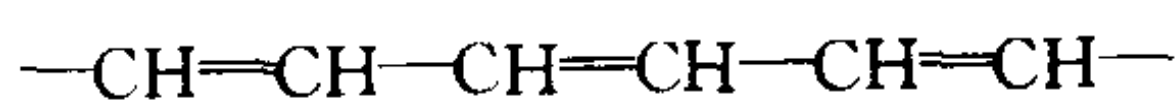
(三) 影响柔性的结构因素

高分子链的柔性是因为它可以有无数的构象。高分子的分子结构决定了实现其可能构象的难易,因而直接影响高分子链柔性。

1. 主链结构 主链的结构是影响柔性的主要因素。若主链全是单键相连,则单键都可以内旋转,一般链的柔性较好。但不同的主链柔性大小不同,一般键长较长,键角较大的键,因近程的排斥力较小,内旋转容易,所以柔性更大些。其顺序如下: $-\text{Si}-\text{O}- > -\text{C}-\text{N}- > -\text{C}-\text{O}- > -\text{C}-\text{C}-$ 。如表 1-4 所示。例如聚二甲基硅氧烷、聚己二酸己二酯和聚乙烯分子的柔性从大到小的排列次序为:



若主链含孤立双键,如天然橡胶 $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{)}_n$ 和氯丁橡胶 $\text{-(CH}_2\text{-C(Cl)=CH-CH}_2\text{)}_n$ 等,双键本身不能内旋转,但组成双键的碳原子上都减少了一个基团,使非近邻原子间的距离增大,相互间的排斥力减弱,使双键临近的单键内旋转容易,链的柔顺性好。如果主链为共轭双键,由于共轭双键的 π 电子云没有轴对称性,分子链不能内旋转,因此具有高度的刚性,如聚乙炔和聚苯等聚合物:



如主链含有芳杂环结构时,由于芳杂环不能内旋转,所以这类高分子链的柔性较差,如聚

碳酸酯和芳香尼龙等：

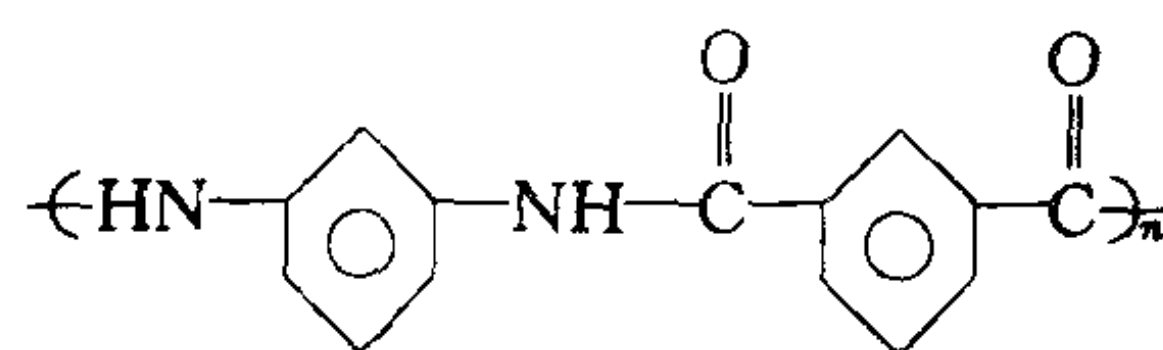
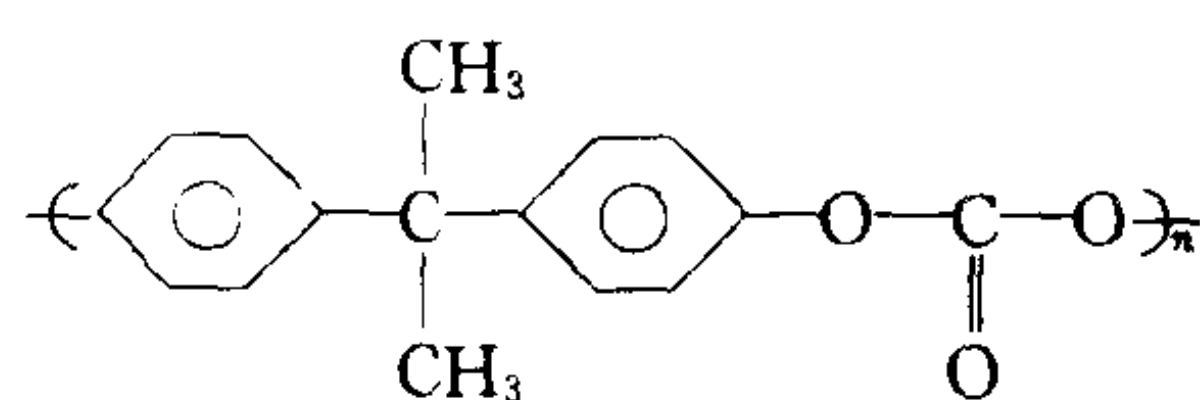


表 1-4 几种共价键的键长、键能和键角

键	键长/nm	键 能		键 角
		kJ/mol	kcal/mol	
C—C	0.154	347.27	83	
C=C	0.134	615.05	147	
C≡C	0.120	811.70	194	
C—H	0.109	414.22	99	
C—O	0.143	351.46	84	
C=O	0.123	715.46	171	
C—N	0.147	293.88	70	
C=N	0.127	615.05	147	
C≡N	0.116	891.19	213	
C—Si	0.187	288.70	69	
Si—O	0.164	368.19	88	
C—S	0.181	259.41	62	
C=S	0.171	476.98	114	
C—Cl	0.177	330.54	79	
S—S	0.204	213.38	51	
N—H	0.101	389.11	93	

再如纤维素，由于分子中能生成内氢键，所以链刚硬；而蛋白质分子采取螺旋构象，螺圈之间以氢键相连，所以刚性更强。

2. 取代基 主链上取代基性质、体积、数量和位置的不同对高分子链柔性均有很大影响。

(1) 取代基是极性的，不仅增加分子间作用力，而且增加极性基团近程的排斥力，因而显著地减少高分子链的柔性。如由于 C—CN 偶极矩为 $1.134 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$ (3.4D)，C—Cl 的偶极矩为 $6.005 \sim 6.338 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (1.8~1.9D)，C—CH₃ 偶极矩为 0，因此相应聚合物的柔性 PAN < PVC < PP。

(2) 非极性取代基的体积对高分子链柔性有两方面的作用，一是使主链间距离增大，减弱了分子间作用力，因而有增加柔性的趋势，二是使空间位阻增加，阻碍内旋转，又有减少柔性的趋势，最终结果是取决于哪个因素占优势。如聚异丁烯的每个链节上，有两个对称的侧甲基，其柔性比聚乙烯还好，而聚丙烯因侧基(—CH₃)的影响，柔性小于聚乙烯。

(3) 取代基的数量及位置。一般来说，高分子链上极性基团少，相距远，它们之间的作用力

以及空间位阻的影响都低,内旋转受阻小些,因此高分子链柔性较好。如 PCB(聚氯丁二烯)与 PVC 相比,前者每四个碳原子含有一个氯原子,后者每两个碳原子含有一个氯原子,除了前者含有孤立双键外,就因为主链上氯原子数量低于后者,因此 PCB 柔性大于 PVC。

聚偏二氯乙烯与聚 1,2-二氯乙烯相比较,含氯量相同,只是氯原子的位置有差别,前者柔性强于后者。因后者两个氯原子分布在两个碳原子上,直接相对,所以排斥力很大,不易内旋转。前者两个氯原子分布在同一个碳原子上,极性下降,两个碳原子是 $H\cdots Cl$ 相对,无论是作用力还是内旋转位阻都比较小,因此柔性增加。

PVC 与聚偏二氯乙烯相比较,尽管前者的含氯量少于后者,但还是前者的柔性小于后者。这是因为后者具有对称结构,极性不如前者所致,因此 PVC 的刚性大于聚偏二氯乙烯。

3. 支链和交联 支链对高分子链柔性的影响要具体分析,通常主链有除甲基以外的短支链时,能阻碍分子链间的接近,有助于各个分子链的内旋转,使柔性增加。但支链过长,阻碍链

的内旋转起主导作用,使柔性下降。如聚甲基丙烯酸酯类的柔性,随 $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{COOR}}{|}}{\text{C}}}\text{—}$ 中正烷基

R 的含碳数的增加而增大,但当 R 为 19 个碳原子以上的烷基时,柔性下降,刚性增加。

对于交联结构,当交联程度不大时,如含硫 2%~3% 的橡胶,对链的柔性影响不大,当交联程度达到一定时,如含硫 30% 以上,则大大影响链的柔性。

4. 分子链的长短 假如分子链很短,可内旋转的单键数目就少,分子的构象数也少,必然呈现出刚性。小分子物质都没有柔性,就是此缘故。若分子链较长,单键数目多,内旋转即使受到某种程度的限制,整个分子仍可出现很多构象,因此分子还会呈现柔性。不过,当分子量增大到一定数值(例如 10^4),也就是说,当分子的构象函数服从统计规律时,分子量对柔性的影响就不存在了。

5. 分子间作用力 分子间作用力愈小,链的柔性愈大,因此非极性链比极性链柔性大。如果分子间和分子内存在氢键,则分子的柔性大大减弱,这是因为氢键的影响要大大超过任何极性基团。如聚己二酸己二酯要比聚己二酸己二胺柔顺得多,就是由于后者存在着氢键的缘故。同理,因氢键的存在使纤维素分子链变得刚硬。如果在聚合物中加入低分子增塑剂,则由于降低了分子间作用力,会使分子间的柔性增大。

6. 分子链的规整性 分子结构越规整,结晶能力越强,高分子一旦结晶,链的柔性就表现不出来,聚合物呈现刚性。例如,聚乙烯的分子链是柔性的,但由于结构规整,很容易结晶,所以聚合物具有塑料的性质。

由以上讨论可知,高分子链的柔性与实际材料的刚柔性不能混为一谈,两者有时是一致的,有时却不一致,判断材料的刚柔性,必须同时考虑分子内的相互作用以及分子间的相互作用和聚集状态,才不至于得出错误的结论。

(四)影响柔性的外界因素

除分子链的结构可影响链的柔性之外,外界因素对链的柔性影响也很大。

1. 温度 温度是影响高分子链柔性最重要的外因之一。温度升高,分子热运动能量增加,内旋转容易,构象数增加,柔性增加。例如,顺式 1,4-聚丁二烯,室温下柔性好,可作橡胶,但冷

却至 $-70\sim-120^{\circ}\text{C}$,则变得硬而脆了。

2. 外力 上面讨论的均属于静态柔性,它可由稀溶液中高分子链的形态反映出来。当在外力作用下分子链表现的构象转变为动态柔性,其测定方法多基于对固体聚合物的动态力学和介电松弛性能的考察,它反映出分子内和分子间的两种相互作用。

当外力作用速度缓慢时,柔性容易显示;外力作用速度快,高分子链来不及通过内旋转而改变构象,柔性无法体现出来,分子链显得僵硬。

3. 溶剂 溶剂分子和高分子链之间的相互作用对高分子的形态也有着十分重要的影响。

第四节 高分子链的构象统计

前节讨论了高分子链柔性的根源以及影响柔性的因素。本节将讨论如何用构象统计平均的方法来表征高分子链的柔性。

在讨论构象统计前,我们先来看一下丁烷分子链所应有的平面构象数。它的稳定的构象数为2,其中一个构象是g式(船式),另一个是t式(椅式),见图1-15。戊烷分子链的平面构象数为4,见图1-16。含有六个碳原子的直链状分子链,其构象数为8,见图1-17。

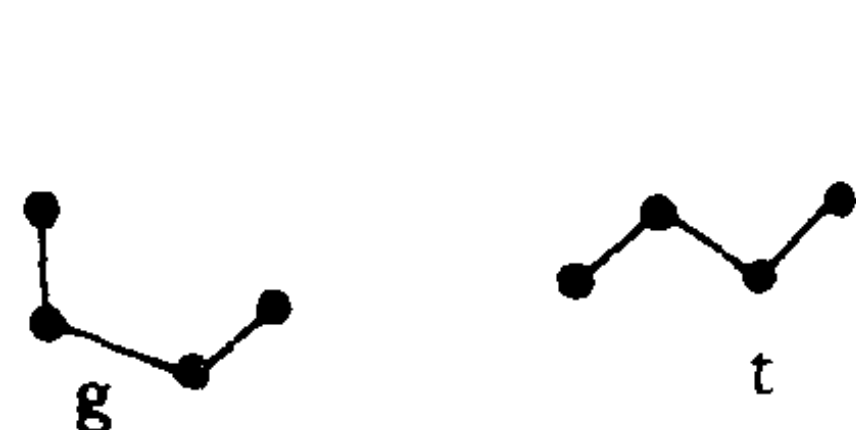


图 1-15 丁烷分子的构象数

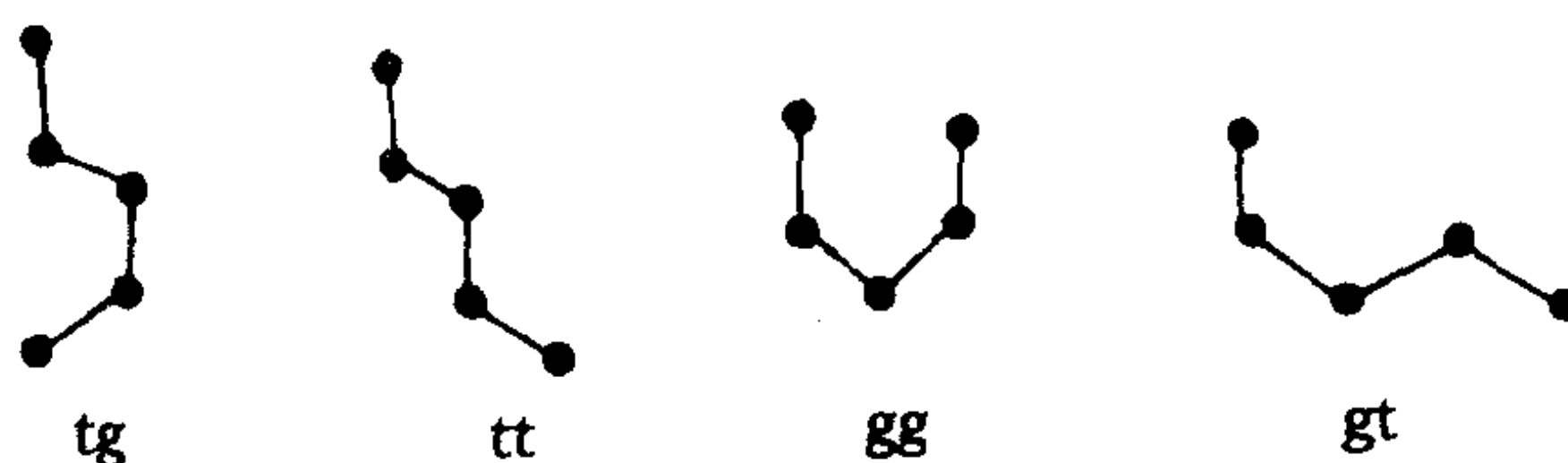


图 1-16 戊烷分子的构象数

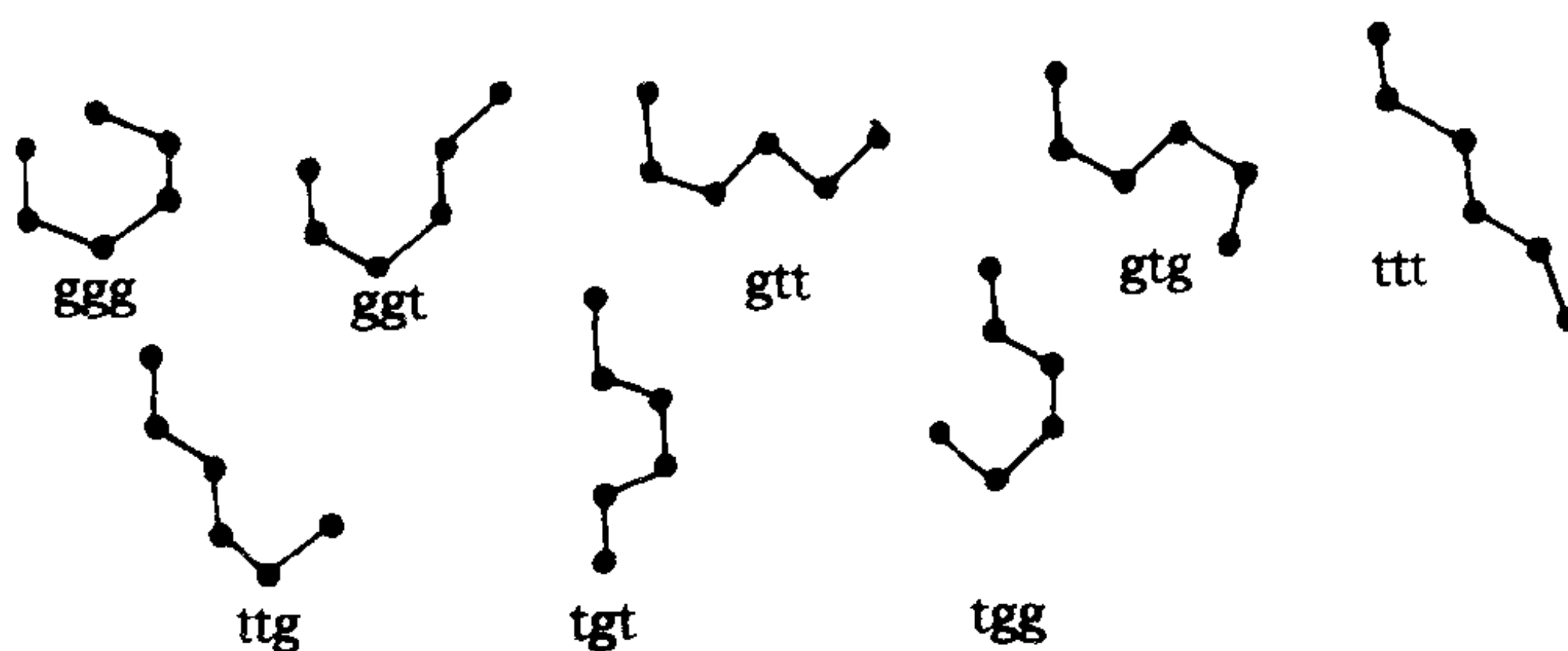


图 1-17 己烷分子的构象数

由图可见,分子链的构象数与碳原子数(n)的关系为:分子链的构象数 $=2^{n-3}$ 。应用此式,可算出含有不同碳原子数的链状分子链的构象数。例如聚合度为100的聚乙烯链,它含有200个碳原子,其构象数应为 $2^{200-3}=10^{60}$ 个。从以上讨论可以看出,分子链越长,其构象数越多,高分子链越易卷曲。其中两个极端构象为完全伸直链(ttt式)和完全卷曲链(ggg式),其余均介于这两种情况之间,即既不完全伸直也不完全卷曲,因此分子链总是自然倾向于卷曲状,仅仅是卷曲程度不同而已,由此大分子链两端的距离也不相同,完全伸直链的两端距离最大,完全卷曲链的两端距离最小,其它介于两者之间。将大分子链的两端距离称作末端距 h ,见图1-18所示。 h 愈大,分子链愈趋于伸直,则可出现的构象数愈少,分子链呈硬性; h 愈小,分子链愈卷

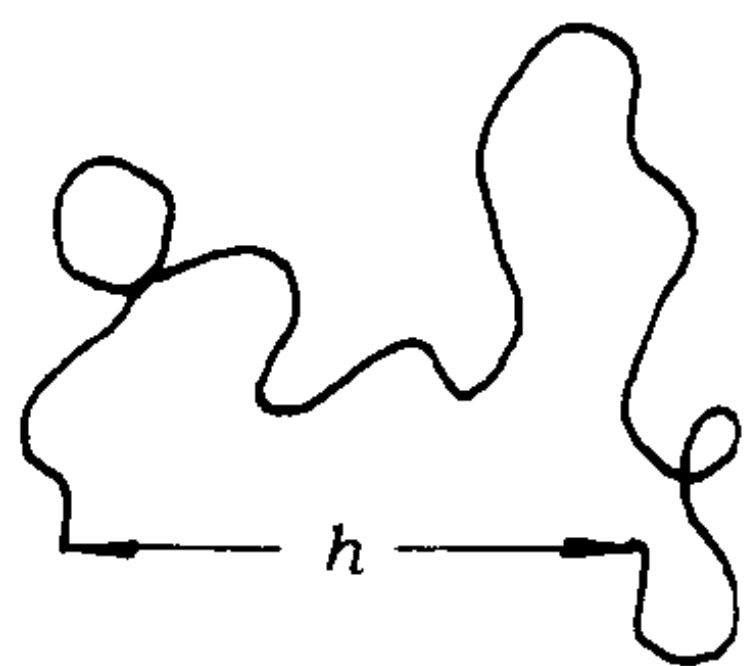


图 1-18 高分子链的末端距

曲,则出现的构象数愈多,分子链呈柔性,因此可用末端距 h 的大小来衡量高分子链柔性的大小。这样判断或量度高分子链柔性的问题便由计算可能出现的总构象数转化为量度分子链的末端距长度问题。由于末端距随不同的分子和不同的时间在改变,没有确定的数值,必须求其平均值。在数学处理中,常采用向量运算,求平均末端距或末端距的平方的平均值(均方末端距)以及均方末端距的平方根(根均方末端距)。下面介绍几种表征尺寸的方法。

一、均方末端距的几何算法

(一)自由结合链

一个孤立的高分子链在内旋转时,不考虑键角的限制和位垒的障碍,每个分子是由足够多的不占有体积的化学键自由结合而成,每个键在任何方向取向的几率都相等,称这种链为自由结合链。

假设自由结合链由 n 个键组成, n 是一个很大的数目,每个键的长度为 l ,若 n 个键的方向都一致,当它呈完全伸直构象时,其末端距 $h_{\text{rod}} = nl$,末端距的平方 $h_{\text{rod}}^2 = (nl)^2$ 。下标 rod 表示棒状连接。但是柔性高分子长链采取这种完全伸直的构象几率极小,讨论这种构象的尺寸没有多大意义,我们感兴趣的是无规线团状柔性链的均方末端距,以及它的最可几末端距。

自由连接的无规线团柔性链的末端距应是各个键长的矢量矩和,如图 1-19 所示。用数学式表示:

$$\vec{h}_f = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \cdots + \vec{l}_n = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad (1-5)$$

式中: \vec{h}_f ——表示自由结合链的末端距。

则: $(\vec{h}_f)^2 = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \cdots + \vec{l}_n) \cdot (\vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \cdots + \vec{l}_n) =$

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j) \quad (1-6)$$

$$\text{均方末端距: } \overline{h_f^2} = \overline{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j)} \quad (1-7)$$

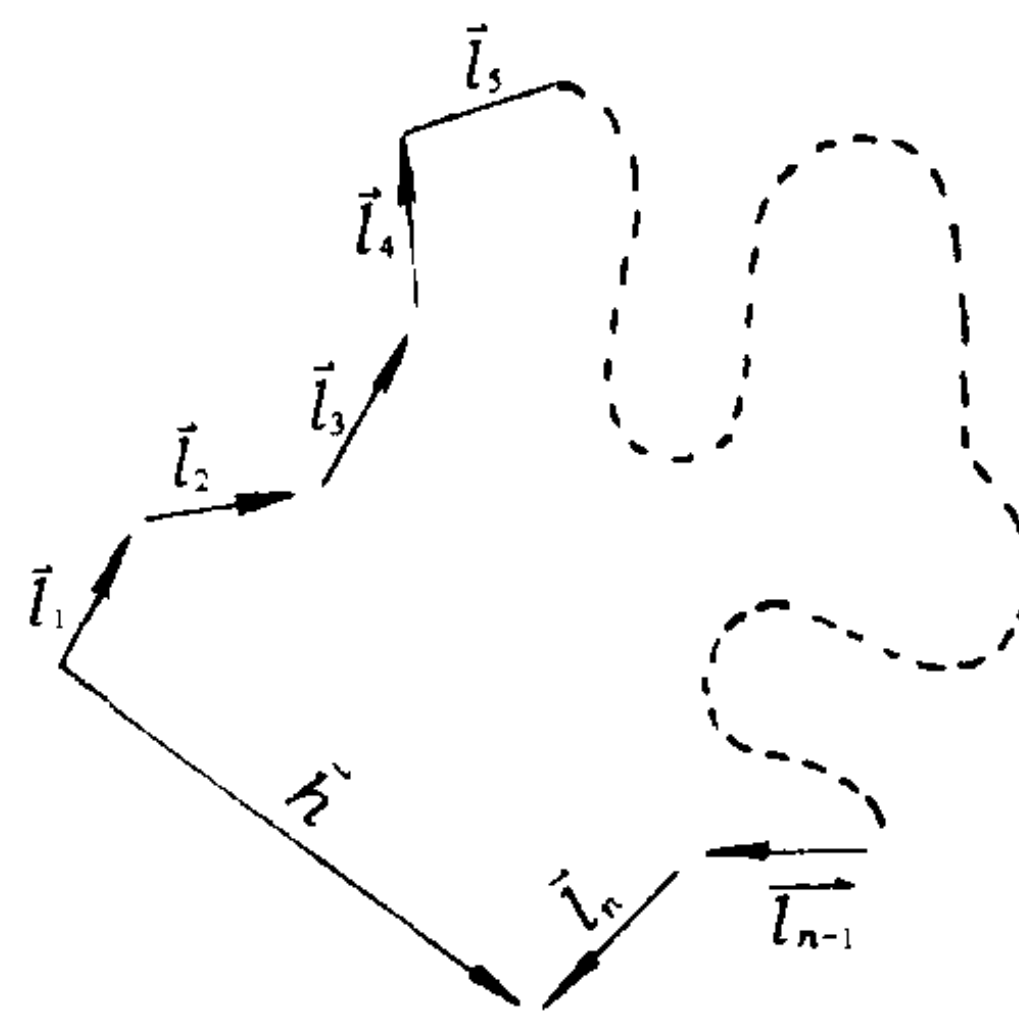


图 1-19 无规线团柔性链的末端距几何计算

在数学上, $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j$ 表示 \vec{l}_j 在 \vec{l}_i 上的投影与 \vec{l}_i 的模的乘积。对 $i=j$ 的项, $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = l^2$, 共 n 项。对 $i \neq j$ 的项, $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j = 0$, 这是因为对于自由连接链来说,键在各个方向取向的几率相等。由此得:

$$\overline{h_f^2} = nl^2 \quad (1-8)$$

由以上结果可知,自由结合链的尺寸比完全伸直链的尺寸 nl 要小 \sqrt{n} 倍。

(二)自由旋转链

假定分子链中每一个键都可以在键角($\theta = 109^\circ 28'$)所允许的方向自由转动,不考虑空间位阻对转动的影响,我们称这种链为自由旋转链,它的 $\overline{h_f^2}$ 计算如下。

$$\overline{h_{i,r}^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j) = \begin{vmatrix} \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_1 & + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_2 & + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_3 & + \dots & + \vec{l}_1 \cdot \vec{l}_n \\ + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_1 & + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_2 & + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_3 & + \dots & + \vec{l}_2 \cdot \vec{l}_n \\ + \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ + \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_1 & + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_2 & + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_3 & + \dots & + \vec{l}_n \cdot \vec{l}_n \end{vmatrix} \quad (1-9)$$

对角线各项:

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j} = l^2 \quad \text{共 } n \text{ 项}$$

邻近对角线各项:

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i\pm 1}} = l(-\cos\theta)l = l^2(-\cos\theta) \quad \text{共 } 2(n-1) \text{ 项}$$

对角线起第三项:

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i\pm 2}} = l^2(-\cos\theta)^2 = l^2(\cos\theta)^2 \quad \text{共 } 2(n-2) \text{ 项}$$

依次类推:

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i\pm m}} = l^2(-\cos\theta)^m \quad \text{共 } (n-m) \text{ 项}$$

将这些结果代入式(1-9)(详见本章附录),得:

$$\begin{aligned} \overline{h_{i,r}^2} &= l^2[n + 2(n-1)(-\cos\theta) + 2(n-2)(-\cos\theta)^2 + \dots + 2(-\cos\theta)^{n-1}] = \\ &= nl^2 \left[\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} + \frac{2\cos\theta}{n} \cdot \frac{1-(-\cos\theta)^n}{(1+\cos\theta)^2} \right] \end{aligned} \quad (1-10)$$

因为 n 是一个很大的数值,所以:

$$\overline{h_{i,r}^2} = nl^2 \cdot \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \quad (1-11)$$

对聚乙烯而言,若不考虑其位阻效应,由于 $\theta = 109^\circ 28'$, $\cos\theta = 1/3$,则:

$$\overline{h_{i,r}^2} = 2nl^2 \quad (1-12)$$

这就是说,假定聚乙烯的链可以自由旋转,其均方末端距比“自由结合链”要大一倍。

若将碳链完全伸直成平面锯齿形,这种锯齿形长链在主链方向上的投影为 L_{\max} ,可以证明:

$$\overline{L_{\max}^2} = n^2 l^2 \cdot \frac{1+\cos\theta}{2} \approx \frac{2}{3} n^2 l^2 \quad (1-13)$$

所以:

$$\frac{\overline{L_{\max}^2}}{\overline{h_{i,r}^2}} = n \cdot \frac{1+\cos\theta}{2} \approx \frac{n}{3} \quad (1-14)$$

$n/3$ 是一个很大的数目,由此,完全伸直的高分子链的末端距比卷曲链的末端距要大得多。

实际高分子链中,单键的内旋转是受阻的,内旋转位能函数 $E(\varphi)$ 不等于常数,其值与内旋转的角度 φ (见图 1-11) 有关。考虑阻碍内旋问题,并假设内旋转位能函数为偶函数 [$E(+\varphi) = E(-\varphi)$], 即不带有手性碳原子的碳—碳单键组成的碳链高分子,例如聚乙烯,其均方末端距为:

$$\overline{h^2} = nl^2 \cdot \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \cdot \frac{1+\overline{\cos\varphi}}{1-\overline{\cos\varphi}} \quad (1-15)$$

以上讨论的 θ 和 φ 角对高分子链均方末端距的影响,都属于分子的近程相互作用。实际上

高分子链结构单元间的远程相互作用对内旋转也有很大的影响, $U(\varphi)$ 是一个很复杂的函数, 很难得知。因此, 式(1-15)的应用受到限制。

二、均方末端距的库恩统计法

库恩首先提出用统计的方法计算高分子链的构象。为了理论处理方便, 他对高分子无规线团作了如下几点假设:

- (1) 高分子可以划分为 z 个统计单元。
- (2) 每个统计单元可看作长度为 b 的刚性棒。
- (3) 统计单元之间为自由连接, 即每一统计单元在空间可不依赖于前一单元而自由取向。
- (4) 高分子链不占有体积。

库恩的这个模型是典型的柔性链模型, 如图 1-20 所示, 末端距的大小随时间而变化, 且有分布, 均方末端距 $\overline{h^2}$ 可用下式表示:

$$\overline{h^2} = \int_0^\infty W(h) h^2 dh \quad (1-16)$$

式中: $W(h)$ —— 末端距的几率密度函数。

为了求解均方末端距 $\overline{h^2}$, 就必须寻求末端距的几率密度函数 $W(h)$, 这可套用古老的数学课题——“三维空间无规行走”的结果。即一个盲人若能在三维空间任意行走, 他由坐标原点出发, 每跨一步的距离是 b , 问走了 z 步后 ($z \geq 1$), 他出现在离原点距离为 h 处的小体积元 $dx dy dz$ 内的几率是多少(见图 1-21)?

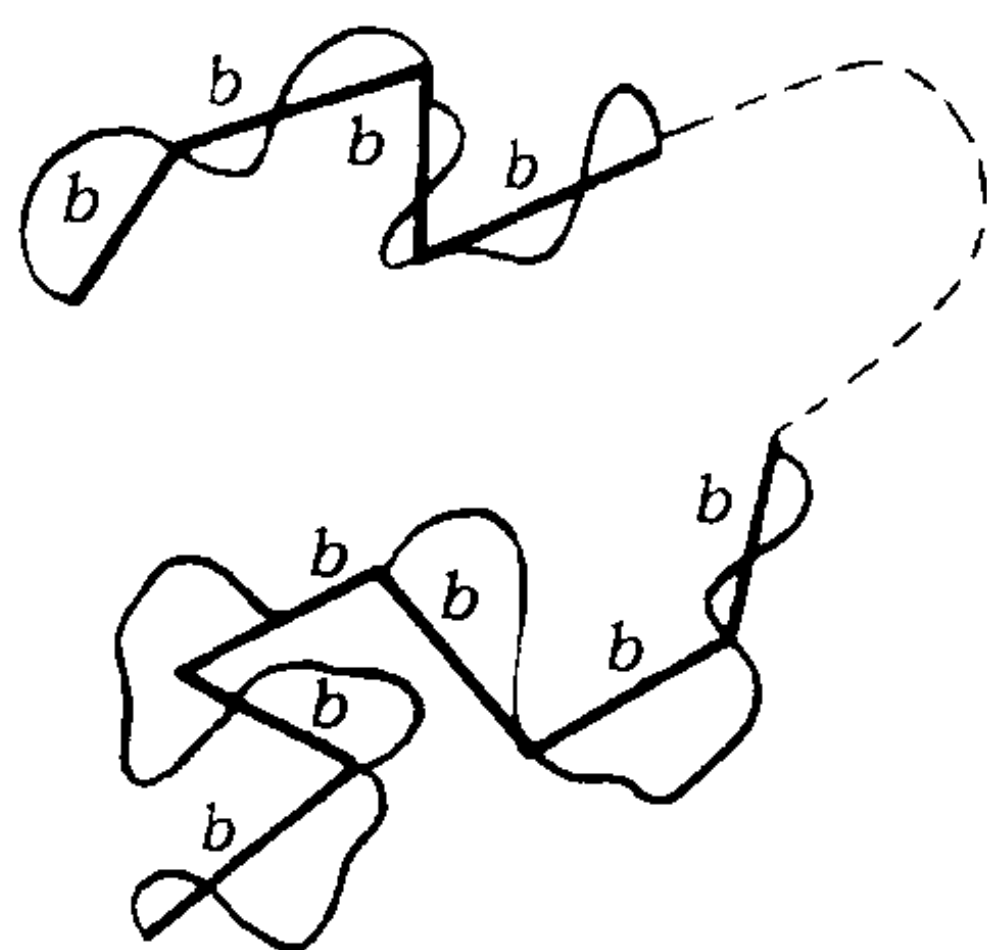


图 1-20 库恩的柔性链模型

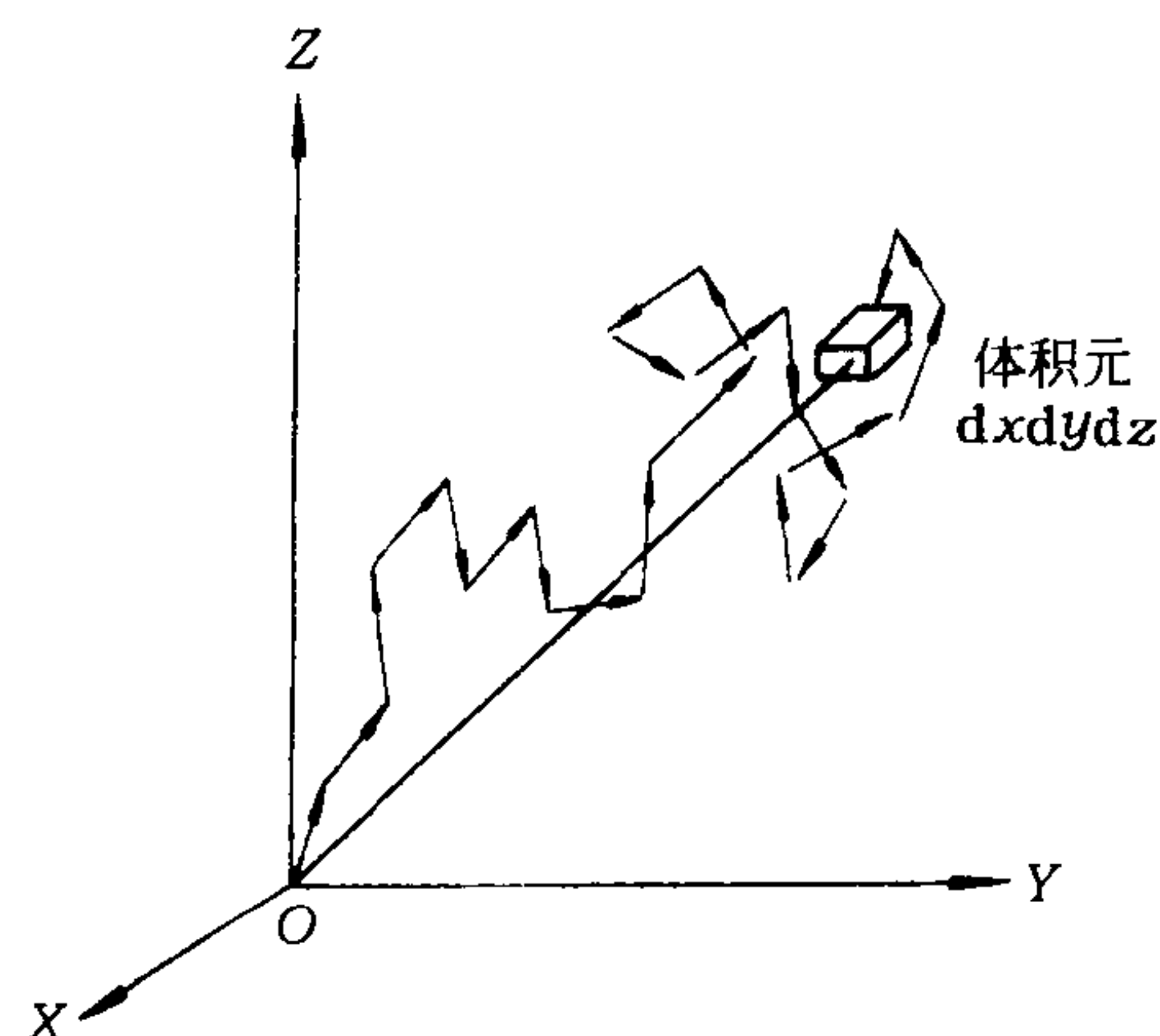


图 1-21 三维空间的无规链

对于一维空间的无规行走:

$$W(x)dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 x^2} dx \quad (1-17)$$

式中 $\beta^2 = \frac{3}{2zb^2}$ 。

$$W(y)dy = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 y^2} dy$$

$$W(z)dz = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 z^2} dz$$

式中: $W(x), W(y), W(z)$ —— 分别为 h 在 X 轴、 Y 轴、 Z 轴上的投影 x, y, z 的几率密度函数。

对于三维空间的无规行走:

$$W(x, y, z) dx dy dz = W(x) dx W(y) dy W(z) dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz \quad (1-18)$$

对于无规行走,可以证明向量 h 在三个坐标轴上的投影的平均值 x, y, z 应相等,投影平方的平均值等于该向量模的平方的三分之一,即 $x^2 = y^2 = z^2 = h^2/3$ 。这样上式可写为:

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} dx dy dz \quad (1-19)$$

式中: $W(x, y, z) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2}$ 称为高斯密度分布函数,它与 h 的关系如图 1-22 所示。

如果我们只考虑终点离原点的距离,而不管它飞到什么方向,则可采用球面坐标。那么,它的终点出现在离原点距离为 h 到 $h+dh$ 的球壳 $4\pi h^2 dh$ 中的几率 $W(h)dh$ 如图 1-23 所示。

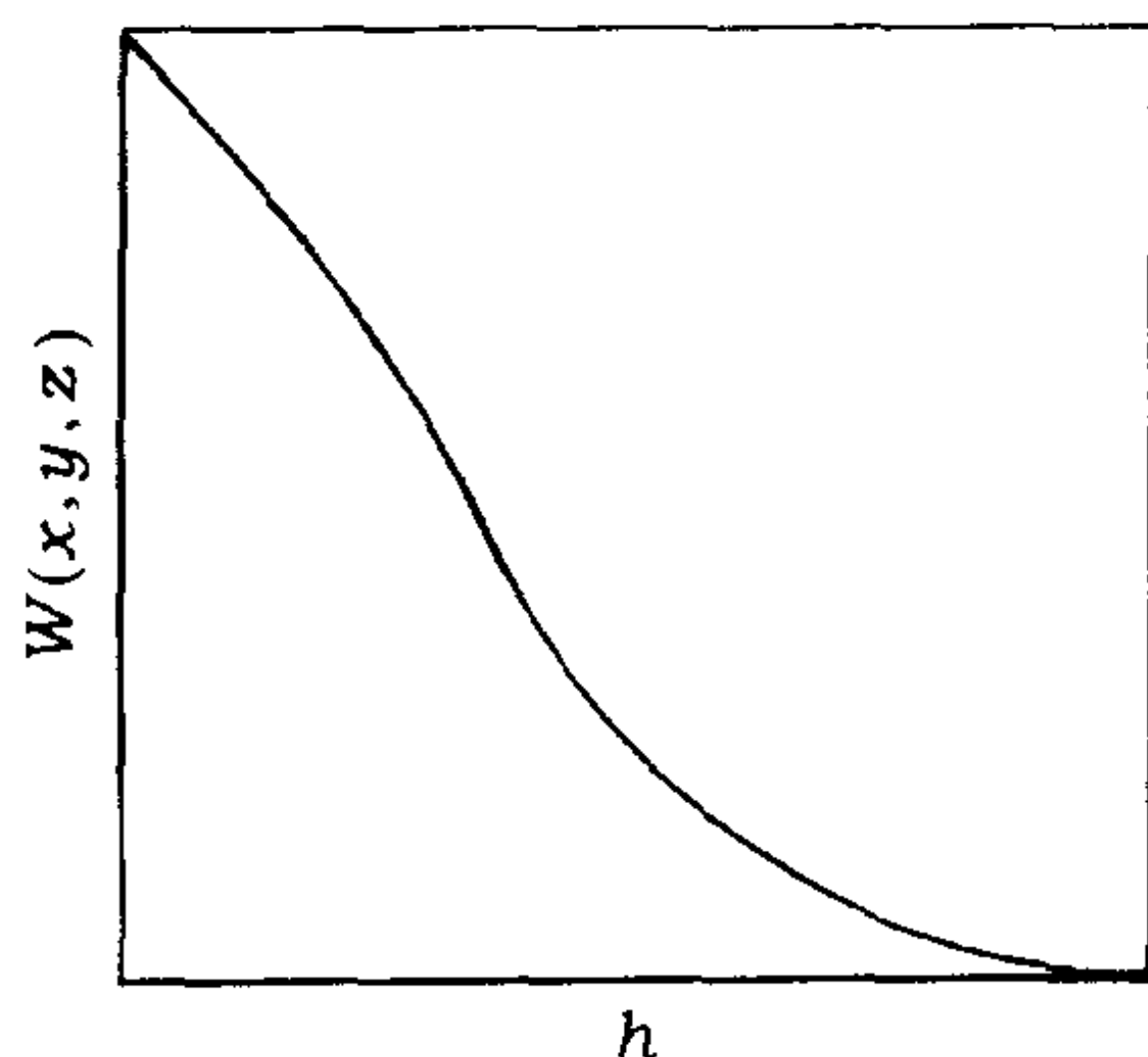


图 1-22 高斯密度分布函数 $W(x, y, z)$ 与 h 的关系

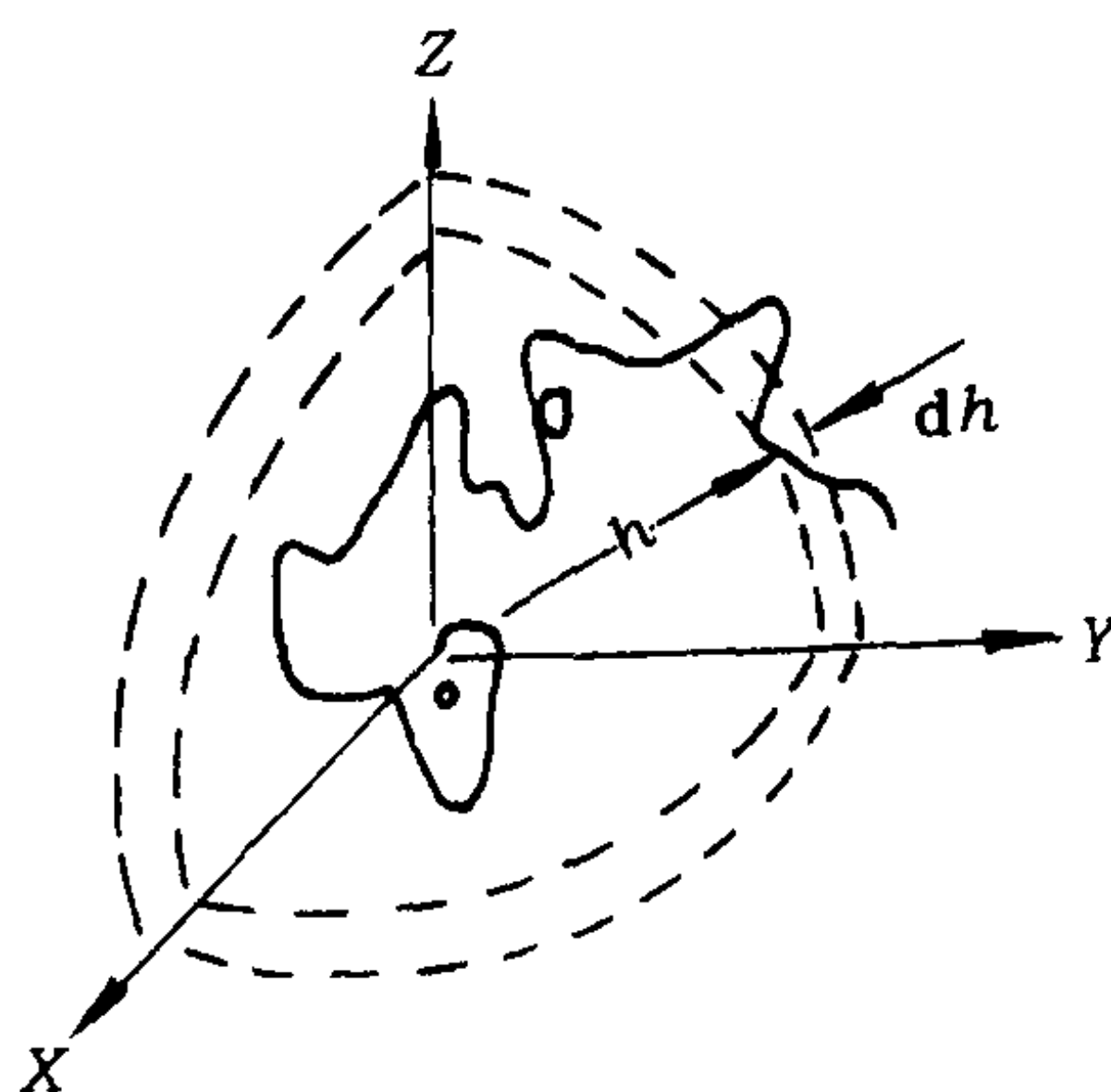


图 1-23 三维空间无规行走

将直角坐标换算成球坐标,即:

$$dx dy dz = 4\pi h^2 dh \quad (1-20)$$

则:

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh = W(h) dh \quad (1-21)$$

式中: $W(h) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2$ 称为末端距的几率密度函数(又称径向分布函数),它与 h 的关系如图 1-24 所示。

由于上述径向分布函数的形式为高斯函数,所以,凡末端距的分布符合高斯函数的高分子链称为“高斯链”。

将以上数学计算结果应用于高斯链,由 $dW/dh = 0$,可得极值点的 h^* 如下:

$$h^* = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2z}{3}} \cdot b \quad (1-22)$$

这就是说,末端距为 h^* 时,出现的几率最大,称为最可几末端距。

求得末端距的几率密度函数 $W(h)$ 后,即可由下式求均方末端距 $\overline{h_0^2}$ 。

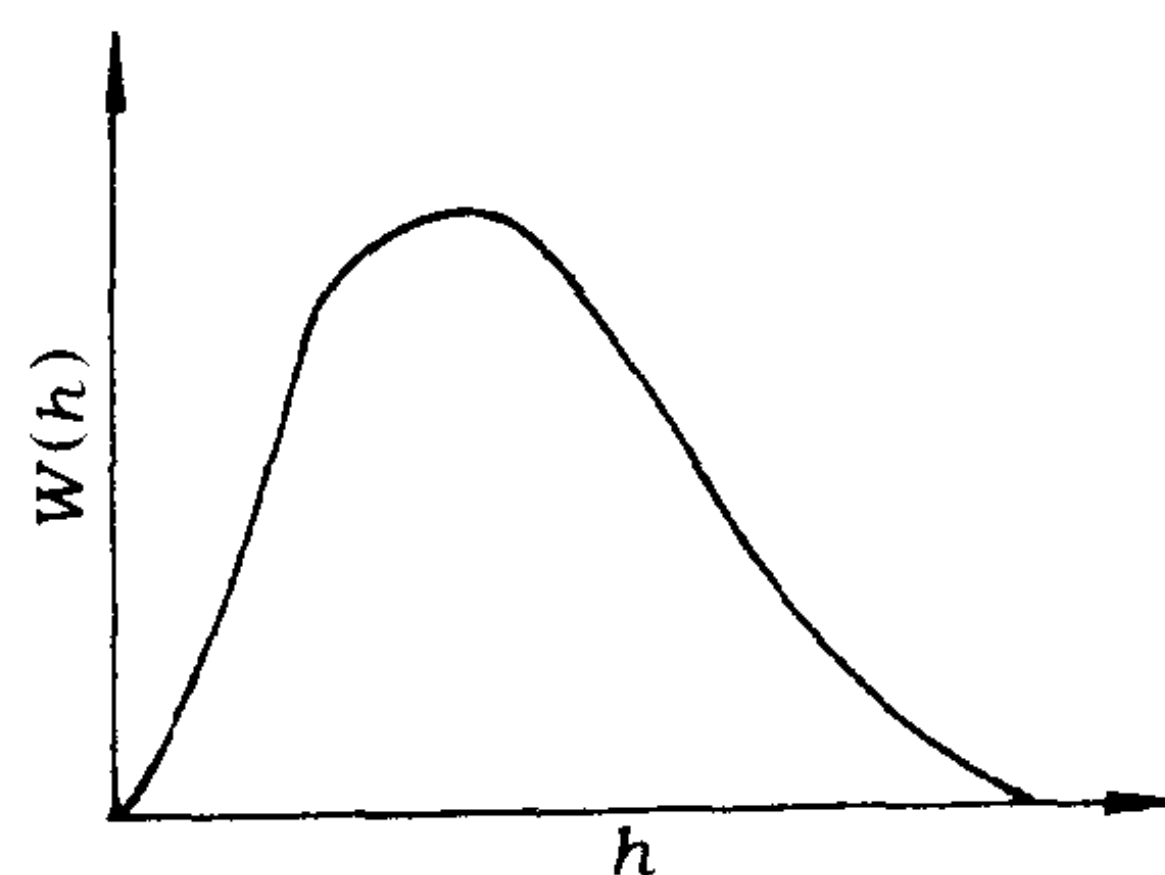


图 1-24 径向分布函数 $W(h)$ 与 h 的关系

$$\overline{h_0^2} = \int_0^\infty h^2 W(h) dh = \int_0^\infty h^2 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh = \frac{3}{2\beta^2} = zb^2 \quad (1-23)$$

此结果与式(1-8)完全一致。这说明,对于自由结合链,不论是几何法,还是统计法,所求得的均方末端距都具有相同的形式。

比较式(1-23)与式(1-22),显然 $\sqrt{\overline{h_0^2}} > h^*$,即自由结合链的均方末端距比最可几末端距的平方来得大。

应该指出,库恩的柔性链模型实际是由 z 个长度为 b 的链段自由结合的大分子链,更确切地说是一种“等效自由结合链”。库恩采用的是统计的方法,因此链段数必须很大。即 $z \gg 1$ 时才能运用高斯函数。对于等效自由结合链的伸直长度 L_{\max} 可表示如下:

$$L_{\max} = zb \quad (1-24)$$

这里要注意,由于链段长 b 要比键长 l 大若干倍,而链段数 z 就比键数 n 小若干倍,当 L_{\max} 相同时,等效自由结合链的均方末端距必然大于自由结合链的均方末端距。

z 和 b 的求法是:通过实验测定出试样的无扰均方末端距 $\overline{h_0^2}$ 和分子量 M ,根据分子结构求出主链中的总键数 n 和链的伸直长度 L_{\max} (假定维持各个键的键长和键角不变,把主链拉到最大限度,形成锯齿形长链,这种锯齿形长链在主链方向上的投影即是 L_{\max} 值)。然后把 $\overline{h_0^2}$ 和 L_{\max} 值代入式(1-23)和式(1-24),解联立方程,即得:

$$z = \frac{L_{\max}^2}{\overline{h_0^2}} \quad (1-25)$$

$$b = \frac{\overline{h_0^2}}{L_{\max}} \quad (1-26)$$

以锯齿形的聚乙烯链为例,每个键在主链方向的投影为 $l \cos(\theta/2)$ (见图 1-25),所以:

$$L_{\max} = nl \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

由 $\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1+\cos\theta}{2}$ 和 $\cos\theta \approx \frac{1}{3}$ 得 $\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2}$,故:

$$L_{\max} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} nl$$

实验测得 $\overline{h_0^2} = 6.76nl^2$,将这两项代入式(1-25)和式(1-26),即得 $z \approx \frac{n}{10}$,即每个链段包含 10 个键;假定 $l = 0.154\text{nm}$,则 $b = 1.28\text{nm}$ 。这一事实证明,聚乙烯链的内旋转的确不是完全自由的,而是受阻的。

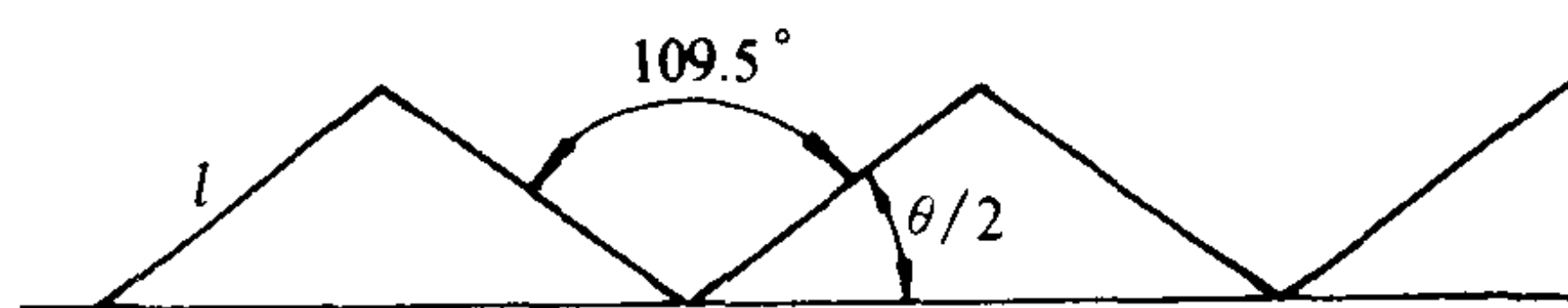


图 1-25 PE 锯齿形链

因为等效自由结合链的末端距分布符合高斯分布函数,故称为“高斯链”。虽然高斯链的链段分布函数与自由结合链的分布函数相同,但二者之间却有很大差别。自由结合链的统计单元是一个化学键,而高斯链的统计单元是一个链段;任何化学键都不可能自由旋转与任意取向,而大分子中的链段却可以做到这一点,所以说自由结合链是不存在的,而高斯链是确实存在

在的,它体现了大量柔性高分子的共性。当高斯链中的链段长度相当于一个键长时,此链将极端柔顺,为真正的自由结合链,所以说它是高斯链中的一个特例。高分子中,高斯链将具有更普遍的代表性。下面,当讨论高分子的尺寸时,均以高斯链为出发点。

三、高分子链的均方旋转半径

均方末端距是表征线型聚合物分子尺寸的常用参数。然而对于支化聚合物来说,随着支化类型和支化度的不同,一个分子将有数目不等的端点,这样均方末端距的含意就不明确了。现在,引进另一个可以用实验测量的表征分子尺寸的参数,称作均方旋转半径,用 $\overline{s^2}$ 表示。其定义是,假设柔性高分子是由 z 个链段所组成,每个链段的质量中心称质点,由黑点 \bullet 表示,而“ \circ ”点表示整个高分子链的质量中心(质心), r_i 为质心至第 i 个质点的矢量。见图 1-26。则均方旋转半径:

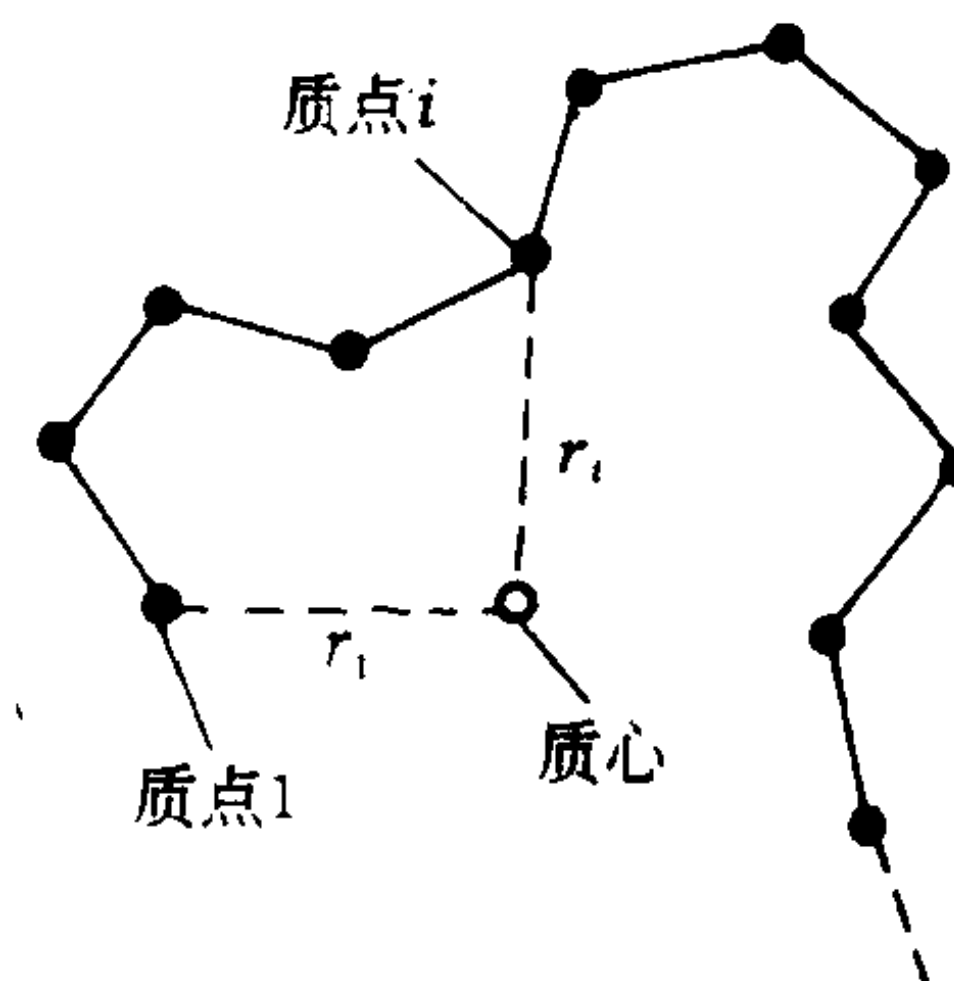


图 1-26 柔性高分子链的均方旋转半径

$$\overline{s^2} = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \overline{r_i^2} \quad (1-27)$$

均方旋转半径 $\overline{s^2}$ 愈大,即高分子“线团”愈疏松,柔顺性愈小。

我们将在 θ 条件下测得的无扰均方旋转半径用 $\overline{s_0^2}$ 表示,则数学分析证明,对于自由结合链、自由旋转链和等效自由结合链,当分子量为无限大时,其均方末端距与均方旋转半径间存在着同样的关系:

$$\overline{h_0^2} = 6 \overline{s_0^2} \quad (1-28)$$

四、高分子链柔性的定量表征

前面我们定性地讨论了高分子链的柔顺性与其分子结构之间的关系,现在要寻找一些可以用实验测定的参数,对高分子链的柔性进行定量表征。

以聚乙烯为例,可见均方末端距不仅与单键内旋转受阻程度有关,与链长也有关。

例如:假定自由结合链 $\overline{h_f^2} = nl^2$

$$b = l$$

假定自由旋转链 $\overline{h_{f,r}^2} = 2nl^2$

$$b = 2.45l$$

在 θ 条件下测定结果 $\overline{h_0^2} = 6.76nl^2$

$$b = 8.28l$$

伸直成锯齿形 $\overline{L_{\max}^2} = \frac{2}{3}n^2l^2$

$$b = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} nl$$

将上述结果略加比较,可得到如下几个可定量表征链柔性的参数。

(一)以空间位阻参数 $\sigma = \left(\frac{\overline{h_0^2}}{\overline{h_{f,r}^2}} \right)^{1/2}$ 来度量由于链的内旋转受阻而导致的分子尺寸增大程度的量度

$\overline{h_0^2}$ 为实测的无扰均方末端距(θ 溶液中测定),其值等于高斯链均方末端距的计算值; $\overline{h_{f,r}^2}$ 为自由旋转链的均方末端距。 σ 值愈小,分子愈柔顺。

(二)定义 $A = \left(\frac{\overline{h_0^2}}{M} \right)^{1/2}$ 为分子无扰的尺寸

因为均方末端距与键数 n 成正比,而 n 又与分子量 M 成比例,所以可用单位分子量的均

方末端距作为衡量分子柔性的参数, A 值愈小, 分子链愈柔顺。

(三) 以链段长度描述分子链的柔性

由等效的自由结合链可知, 分子愈柔顺, 则链段愈短。

(四) 定义 $C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\overline{h_0^2}}{nl^2}$ 为极限特征比

令 $C_n = \overline{h_0^2}/nl^2$ 。随 n 的增加, C 趋向一固定值 C_∞ 。即链均方末端距与自由结合链的均方末端距的比值, 当 $n \rightarrow \infty$ 时的极限值。显然, 链的刚性愈大, 则 C_∞ 值愈大; 反之, 柔性愈大, 则 C_∞ 值愈小。

五、蠕虫状链

前面我们讨论的自由结合链和自由旋转链, 主要模拟了柔性高分子无规线团的统计性能。对于刚性链, 随着键角的固定和旋转的受阻, 它的无扰尺寸 A 和特征比 C_∞ 将不再趋于某个极限值, 而是随着分子量的增加而一直增加。

对于刚性稍大的高分子链, 可以用刚性线团来描述, 它首先由 Porod 和 Kratky 提出蠕虫状链模型, 这种刚性线团称作蠕虫状链(wormlike chain)。习惯上又叫做 Porod—Kratky 链。这是一种连续空间曲线模型, 是自由旋转链的一种极限情况。见图 1-27。

假定高分子链为自由旋转链, 包含 n 个长度为 l 的键, 键角为 $\pi - \theta$, 补角为 θ , 将键角不变的链在全反式构象时的链长称为最大链长 L_{\max} , 其值为 $nl \cos(\theta/2)$ 。当键角为 180° 时, 其伸直链的长度称为伸直长度(或称轮廓长度), $L_c = nl$ 。假定把第一个键固定在 Z 轴方向, 求此链在 Z 轴上的投影的平均值, 以 $\langle Z \rangle$ 表示, 见图 1-28。则:

$$\langle Z \rangle = l + l \cos \theta + l \cos^2 \theta + \cdots + l \cos^{n-1} \theta$$

因 $\cos \theta < 1$, 故:

$$\langle Z \rangle = \frac{1 - \cos^n \theta}{1 - \cos \theta} \cdot l \quad (1-29)$$

当 $n \rightarrow \infty, \cos^n \theta \rightarrow 0$, 则:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \langle Z \rangle = \frac{l}{1 - \cos \theta}$$

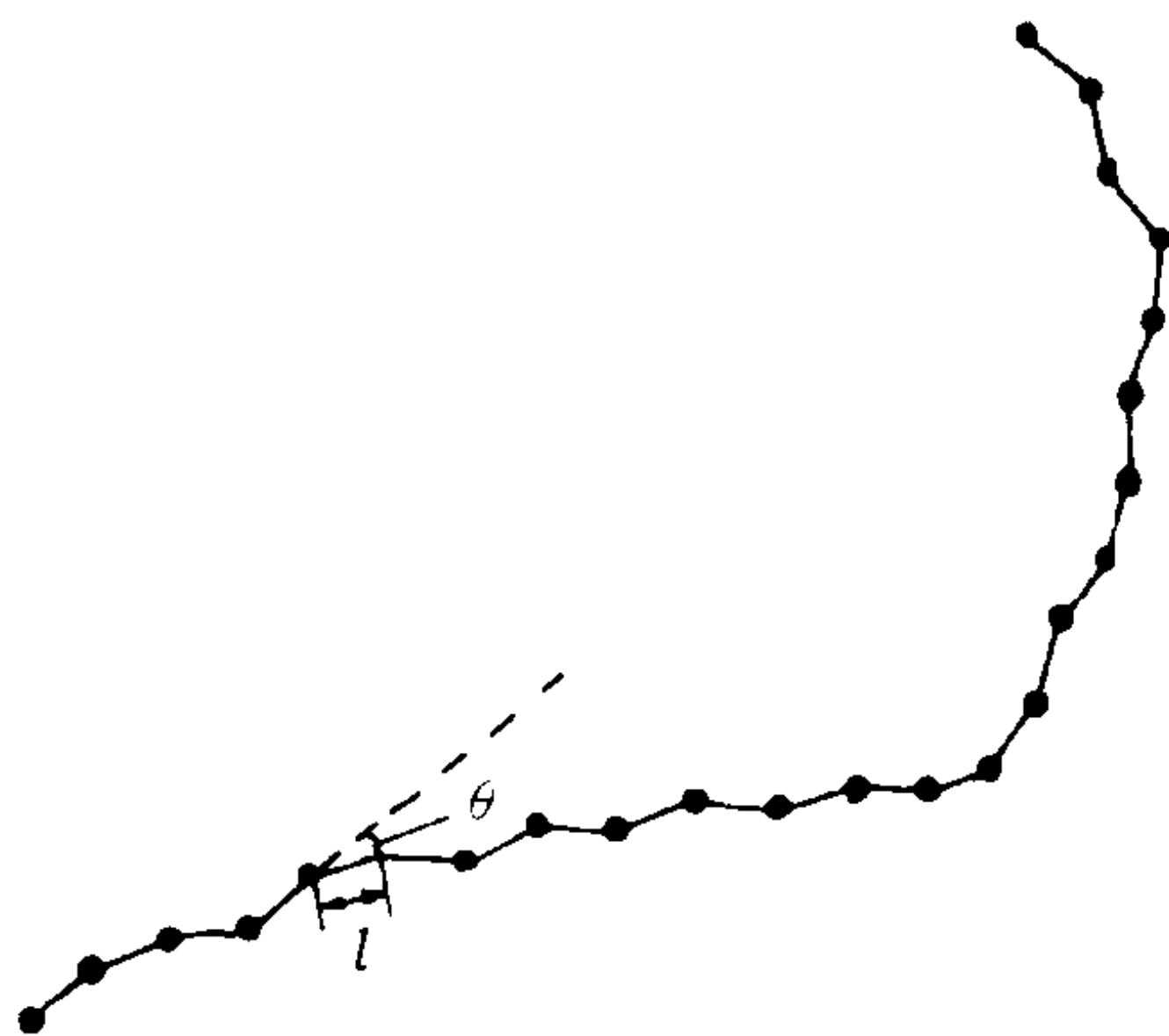


图 1-27 蠕虫状链

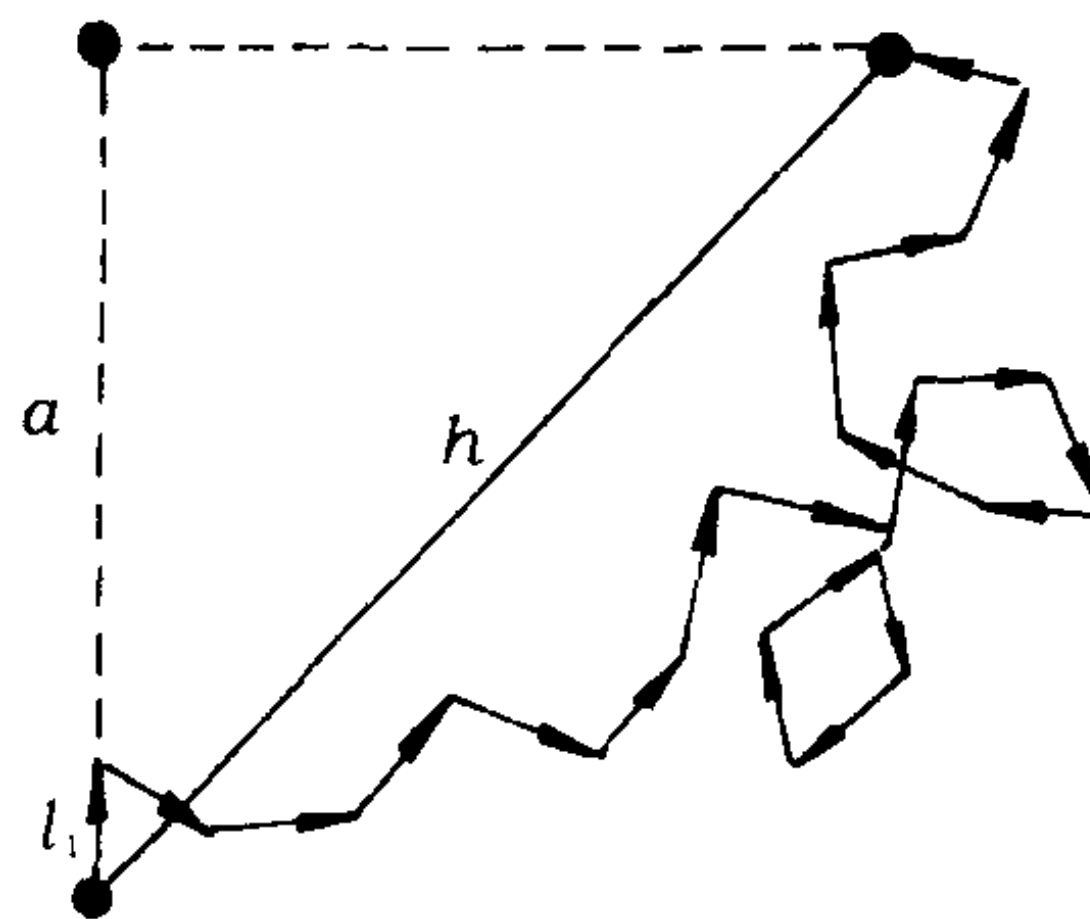


图 1-28 持久长度 a 的意义

此值称为持续长度, 用 a 表示:

$$a = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^{\infty} \langle l_1 \cdot l_i \rangle = l \sum_{i=1}^{\infty} \cos^{i-1} \theta = \frac{l}{1 - \cos \theta} \quad (1-30)$$

持续长度 a 的物理意义是无限长的自由旋转链的末端距在第一个键的方向上的平均投影。它可以看作是链保持初始键矢方向的倾向,也是高分子链的刚性尺度。由上式可见, a 值随键长和键角的增大而增大。

现假定高分子链的轮廓长度 L_c 和持续长度 a 保持不变,将键长 l 无限分割,而且 θ 也无限缩小,直至 $\theta \rightarrow 0$,使高分子链的形状从棱角清晰的无规折线变成方向逐渐改变的蠕虫状线条。分割后,使得链任何一点上的取向对相邻点呈连续变化,任一点上链轮廓线的曲率方向假定是无规的,随着 l 的减小 n 增大。 $L = nl$ 与式(1-30)的关系仍不变。这样,可利用下列近似关系:

$$\theta \rightarrow 0, \cos \theta \rightarrow 1 \quad 1 - \cos \theta \ll 1$$

利用级数展开式:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots \quad (1-31)$$

忽略高次项,可得:

$$e^{-(1-\cos \theta)} \approx \cos \theta$$

$$\cos^n \theta = e^{-n(1-\cos \theta)} = e^{-\frac{L_c}{a}} \quad (1-32)$$

以式(1-30)与式(1-32)代入式(1-29),得:

$$\langle Z \rangle = a(1 - e^{-\frac{L_c}{a}}) \quad (1-33)$$

上式表达了高分子链在第一个键方向上的平均投影与轮廓长度 L_c 及持续长度 a 之间的关系。如果是一条无限长的链, $L_c \rightarrow \infty$, $\langle Z \rangle \rightarrow a$,这与式(1-30)所表达的 a 的物理意义相一致。

根据式(1-33),我们可以求链的均方末端距($\overline{h^2}$)与 L 及 a 的关系,假想由链端沿第一键的方向延伸一无穷小段 $|dh| = dL_c$,如图 1-29 所示:则有:

$h_{f,0} dh = \langle Z \rangle dL_c$ 和 $2h_{f,0} dh = 2\langle Z \rangle dL_c$ 。

将式(1-33)代入上式,得:

$$d\overline{h^2} = 2a(1 - e^{-\frac{L_c}{a}})dL_c \quad (1-34)$$

积分上式得:

$$\overline{h^2} = 2a \int_0^{L_c} (1 - e^{-\frac{L_c}{a}}) dL_c = 2aL_c \left[1 - \frac{a}{L_c} \left(1 - e^{-\frac{L_c}{a}} \right) \right] \quad (1-35)$$

当 L_c 很大时, $e^{-\frac{L_c}{a}} \rightarrow 0$, 则:

$$\overline{h^2} = 2aL_c \left(1 - \frac{a}{L_c} \right) \quad (1-36)$$

若 $L_c \gg a$, 则:

$$\overline{h^2} = 2aL_c \quad (1-37)$$

与库恩模型的高斯链相比,此处 L_c 相当于高斯链的 L_{\max} ,而 a 相当于链段长度 b 的 $1/2$ 。即对应为柔性高分子链。

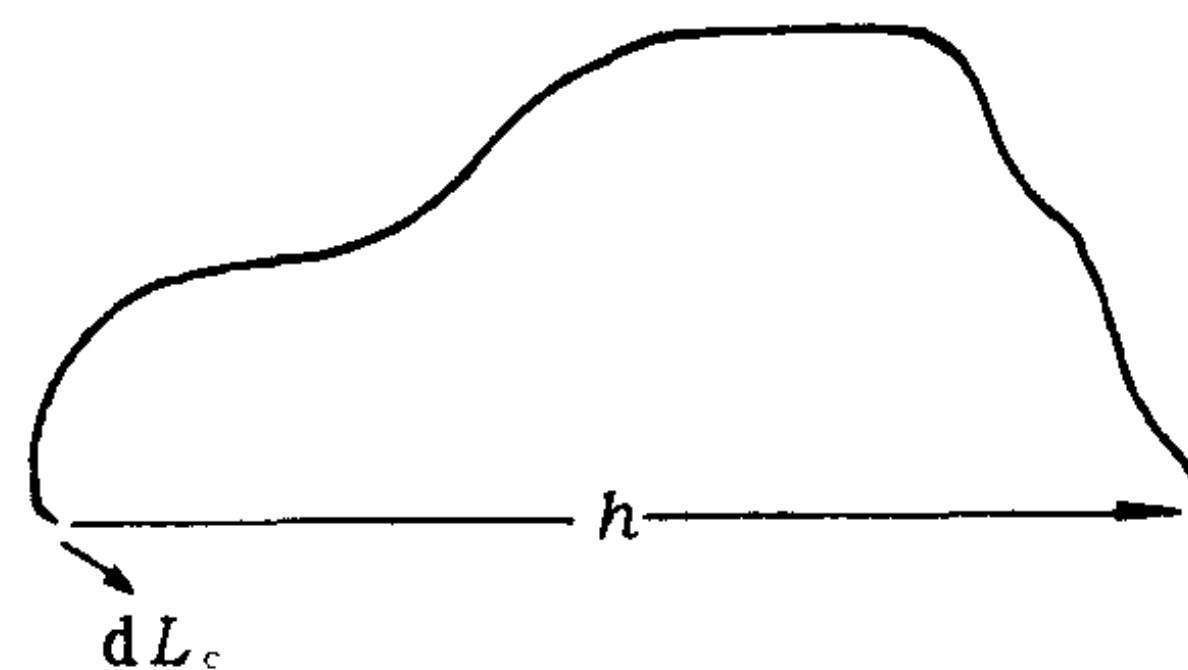


图 1-29 蠕虫状链的围线长度 L_c 与末端距 h 的关系

当 L_c 值很小时,可采用 $L_c/a < 1$ 按级数展开:

$$\overline{h^2} = L_c^2 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{L_c}{a} \right) + \frac{1}{12} \left(\frac{L_c}{a} \right)^2 - \dots \right] \quad (1-38)$$

若 $L_c \ll a, L_c/a \rightarrow 0$, 上式简化为:

$$\overline{h^2} \approx L_c^2 \quad \text{或} \quad \frac{\overline{h^2}}{L_c^2} \approx 1$$

即链的平均末端距与其轮廓长度相等,恰好对应于刚性棒状分子链。这就说明,当大分子链很短时,形成的刚性线团具有棒的特点,随着分子链长的增加,由于弯曲作用,使链的末端距总是小于其轮廓的长度,即 $\overline{h^2} < L_c^2$, 见式(1-35)。当 L_c 值很高时,按式(1-37),可有 $\frac{\overline{h^2}}{L_c^2} = \frac{a}{L_c}$, 即均方末端距与轮廓长度平方之比决定于持久长度与轮廓长度之比。

蠕虫状链的均方旋转半径可表示为:

$$\overline{s^2} = a^2 \left[\frac{2a^2}{L_c^2} \left(\frac{L_c}{a} - 1 + e^{-\frac{L_c}{a}} \right) - 1 + \frac{L_c}{3a} \right]$$

可简化成:

$$\overline{s^2} = \frac{aL_c}{3} \left(1 - \frac{3a}{L_c} + \frac{6a^2}{L_c^2} - \frac{6a^3}{L_c^3} \right)$$

略去高次项,得:

$$\overline{s^2} = \frac{aL_c}{3} = \frac{1}{6} \overline{h^2}$$

对于刚性链, $\frac{L_c}{a} \rightarrow 0, \overline{s^2} = \frac{1}{12} \overline{h^2}$ 。

由上可见,蠕虫状链的模型可以描述从完全伸直的棒状分子到非常柔性的无规线团之间的所有情况,但更适宜描述刚性分子链。

习题与思考题

1. 解释下列名词:

(1)构型;(2)构象;(3)链段;(4)热力学柔性;(5)动力学柔性;(6)均方末端距;(7)高斯链;(8)全同立构

2. 试讨论线型聚戊二烯可能有哪些不同的构型。

3. 聚丙烯中碳—碳单键是可以转动的,通过单键的转动能否把全同立构的聚丙烯变为“间同立构”的聚丙烯?

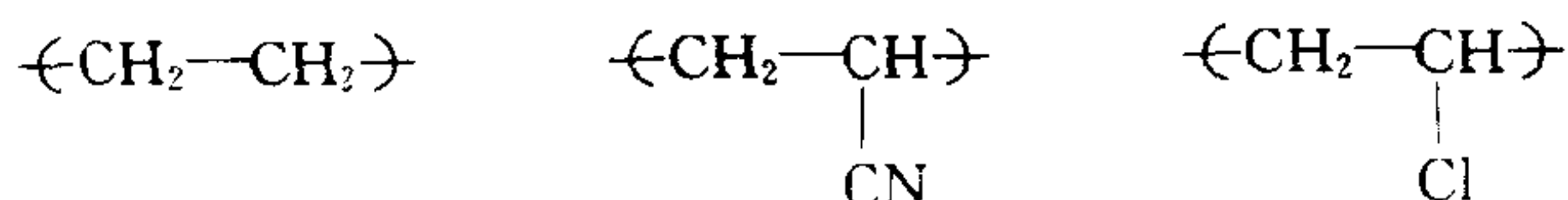
4. 假定自由结合链中含有几个长度为 l 的键,试求它的均方末端距和最可几末端距与键长及键数的关系。

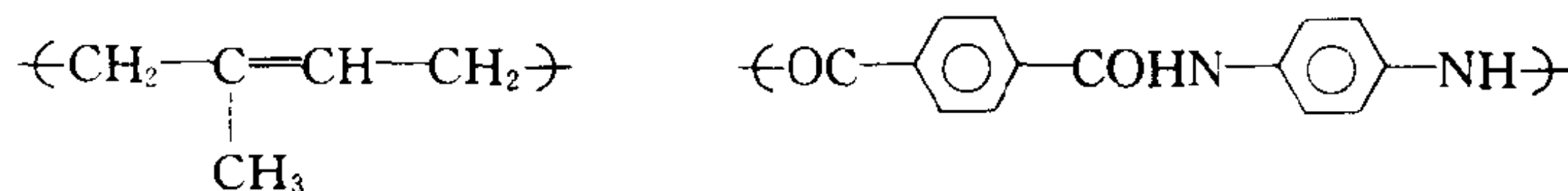
5. 假定聚丙烯主链长为 0.154nm ,键角为 109.5° ,聚丙烯的空间位阻参数 $\sigma = 1.76$,试求其等效自由结合链的链段长度 l_e 之值。

6. 假定聚乙烯的聚合度为 2000,键角为 109.5° ,求伸直链的长度 L_{\max} 与自由旋转链的根均方末端距之比值,并由分子运动观点解释某些聚合物材料在外力作用下可以产生很大形变的原因。

7. 用键为单位统计大分子链的末端距与用链段为单位统计末端距有何异同? 哪种方法更符合实际情况?

8. 试比较下列聚合物的柔性,并讲出理由。

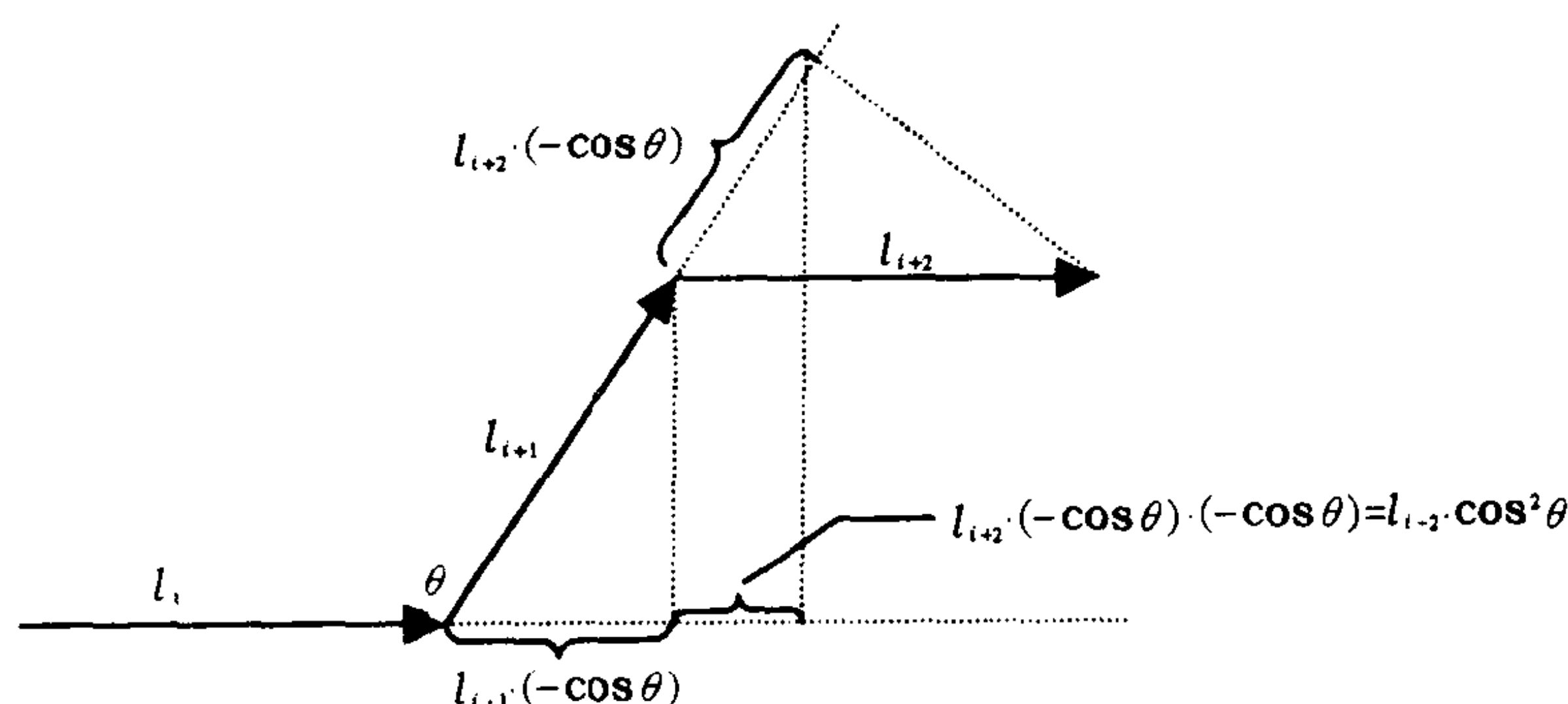




附 录

1. $\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2}}$ 的计算:

$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2}} = l_i \cdot l_{i+2} \cdot (-\cos\theta) \cdot (-\cos\theta) = l^2 \cdot \cos^2\theta$ 见图所示。



两个矢量的数量积等于其中一个矢量模和另一个矢量模在此矢量方向上的投影的乘积。

2. $\overline{h_{i,\theta}^2} = nl^2 \left\{ \left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \right) + \left(\frac{2\cos\theta}{n} \right) \left[\frac{1-(-\cos\theta)^n}{(1+\cos\theta)^2} \right] \right\}$ 的推导

$$\begin{aligned} \overline{h_{i,\theta}^2} &= l^2 [n + 2(n-1)(-\cos\theta) + 2(n-2)(-\cos\theta)^2 + 2(n-3)(-\cos\theta)^3 + \dots + 2(-\cos\theta)^{n-1}] = \\ &= nl^2 + 2(n-1)l^2(-\cos\theta) + 2(n-2)l^2(-\cos\theta)^2 + 2(n-3)l^2(-\cos\theta)^3 + \dots + 2l^2(-\cos\theta)^{n-1} = \\ &= nl^2 + 2nl^2(-\cos\theta) + 2nl^2(-\cos\theta)^2 + 2nl^2(-\cos\theta)^3 + \dots - 2l^2(-\cos\theta) - \\ &= 2 \cdot 2l^2(-\cos\theta)^2 - 2 \cdot 3l^2(-\cos\theta)^3 - \dots \end{aligned}$$

令

$$(-\cos\theta) = x$$

则:

$$\begin{aligned} \overline{h_{i,\theta}^2} &= nl^2 + 2nl^2x + 2nl^2x^2 + 2nl^2x^3 + \dots - 2l^2x - 2 \cdot 2l^2x^2 - 2 \cdot 3l^2x^3 - \dots = \\ &= nl^2 + 2nl^2 \cdot x(1+x+x^2+x^3+\dots) - 2l^2x(1+2x+3x^2+4x^3+\dots) \end{aligned}$$

当很大时,利用无穷级数:

$$1+x+x^2+x^3+\dots = \frac{1}{1-x} \quad (1 > |x| > 0)$$

$$1+2x+3x^2+4x^3+\dots = \frac{1-x^n}{1-x} \cdot \frac{x}{1-x} \quad (1 > |x| > 0)$$

则上式可改写为:

$$\overline{h_{i,\theta}^2} = nl^2 + 2nl^2 \cdot x \cdot \frac{1}{1-x} - 2l^2 \cdot x \cdot \frac{1-x^n}{(1-x)^2} = nl^2 \left[1 + \frac{2x}{1-x} - \frac{2x(1-x^n)}{n(1-x)^2} \right] =$$

$$nl^2 \left[\frac{1+x}{1-x} - \frac{2x(1-x^n)}{n(1-x)^2} \right] = nl^2 \left[\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} + \frac{2\cos\theta}{n} \cdot \frac{1-(-\cos\theta)^n}{(1+\cos\theta)^2} \right]$$

第二章 聚合物的晶态结构

聚合物的晶态结构具有三维远程有序的特征,它是聚集态结构中最规整的部分。因此,小分子晶体结构的一些概念,同样可以用以表征聚合物的晶体结构。但是,与小分子晶体不同的是,结晶聚合物通常由结晶部分和非结晶部分组成,它的微细结构要较小分子晶体复杂得多。早期对聚合物晶态结构的研究,主要应用 X 射线衍射的方法,随着近代测试技术,尤其是高分辨电子显微镜的应用,人们对于聚合物晶态结构的认识获得了很大的进展,但尚有一些问题有待进一步阐明。本章主要讨论聚合物的晶体结构、结晶形态、结晶与熔融过程以及结晶度表征等问题。

第一节 聚合物的晶体结构

一、晶体结构的基本概念

(一)空间点阵、晶胞和晶系

自然界任何一种晶体都具有一定的规整几何形状,它是组成晶体的质点——原子、分子、离子在空间呈三维长程有序的周期性排列的反映。图 2-1 为氯化钠的晶体结构。图中可见,每个钠离子的周围有六个最邻近的氯离子,每个氯离子的四周也有六个最邻近的钠离子,由此堆砌成立方形的氯化钠晶体。

为了更一般地描述晶体的结构特征,在结晶学中,把组成晶体的质点抽象成为几何点,由这些等同点集合而成的点阵,称为空间点阵,或将这些集合所形成的格子叫做空间格子。

在空间格子中,可找出一个具有周期性排列的、大小与形状相等的、体积最小的平行六面体,这个最小单位格子用以表示晶体结构的基本单元,称为晶胞。

为了完整地描述晶胞的结构,采用六个晶胞参数来表示格子的大小和形状。这六个参数是平行六面体的三边的长度(亦称三晶轴的长度) a 、 b 、 c 以及它们之间的夹角 α 、 β 、 γ 。一般说来,晶轴(a, b, c)的方向即是晶胞中各棱的方向。 a 从后向前, b 从左到右, c 从下向上。 a 和 b 的夹角为 γ , b 和 c 的夹角为 α , c 和 a 的夹角为 β 。如图 2-2 所示。

几何结晶学已经证明,组成晶体的平行六面体总共有七种类型,即立方,四方,斜方(正交),单斜,三斜,六方,三方(菱形)。它们构成七个晶系,不同晶系的晶胞及其参数如表 2-1 所示。在分子晶系中,由于长链造成的各向异性,不存在立方晶系。

(二)晶面和晶面指数

结晶格子内所有的格子点全部集中在相互平行的等间距的平面群上,这些平面叫做晶面。晶面的间距为 d 。

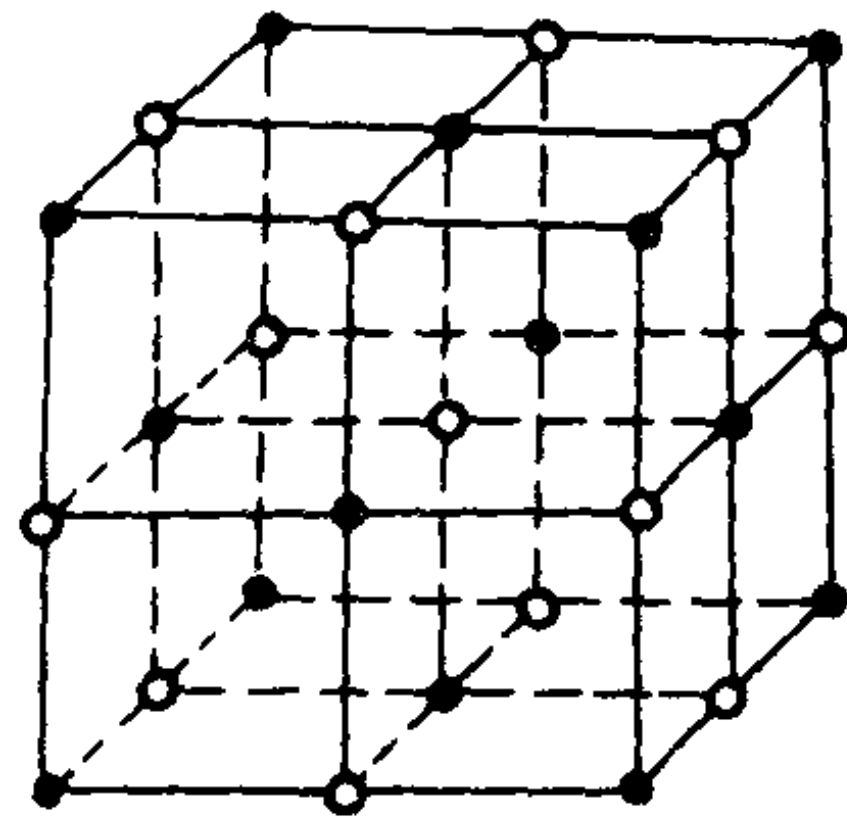


图 2-1 氯化钠晶体

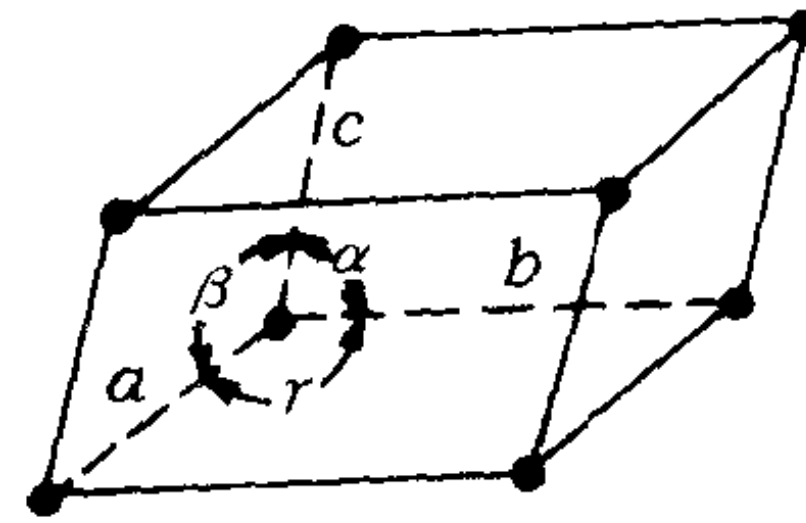


图 2-2 晶胞

表 2-1 七个晶系及其晶胞参数

图 形	晶系名称	晶 胞 参 数
	立方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	六方	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
	四方	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	三方(菱形)	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
	斜方(正交)	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$
	三斜	$c \neq b \neq a, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

从不同的角度去观察一晶体,会见到不同的晶面。所以不同的晶面需要有不同的标记。一般用密勒(Miller)指数来表示晶面指数。其意义可从图 2-3 说明之。图中一晶面与晶轴 a, b, c

分别相交于 M_1 、 M_2 、 M_3 三点,相应的截距为 $OM_1=3a$ 、 $OM_2=2b$ 、 $OM_3=1c$,全为单位向量的整数倍。如取三个截距的倒数 $1/3$ 、 $1/2$ 、 $1/1$,通分后则得 $2/6$ 、 $3/6$ 、 $6/6$,弃去公分母,取 2、3、6 作为 M_1 、 M_2 、 M_3 晶面的指标,则(2,3,6)即为该晶面的密勒指数。截距为 $3a$ 、 $2b$ 、 ∞ 的晶面,其晶面指数可表示为(2,3,0)。其它晶面的表示可见图 2-4。

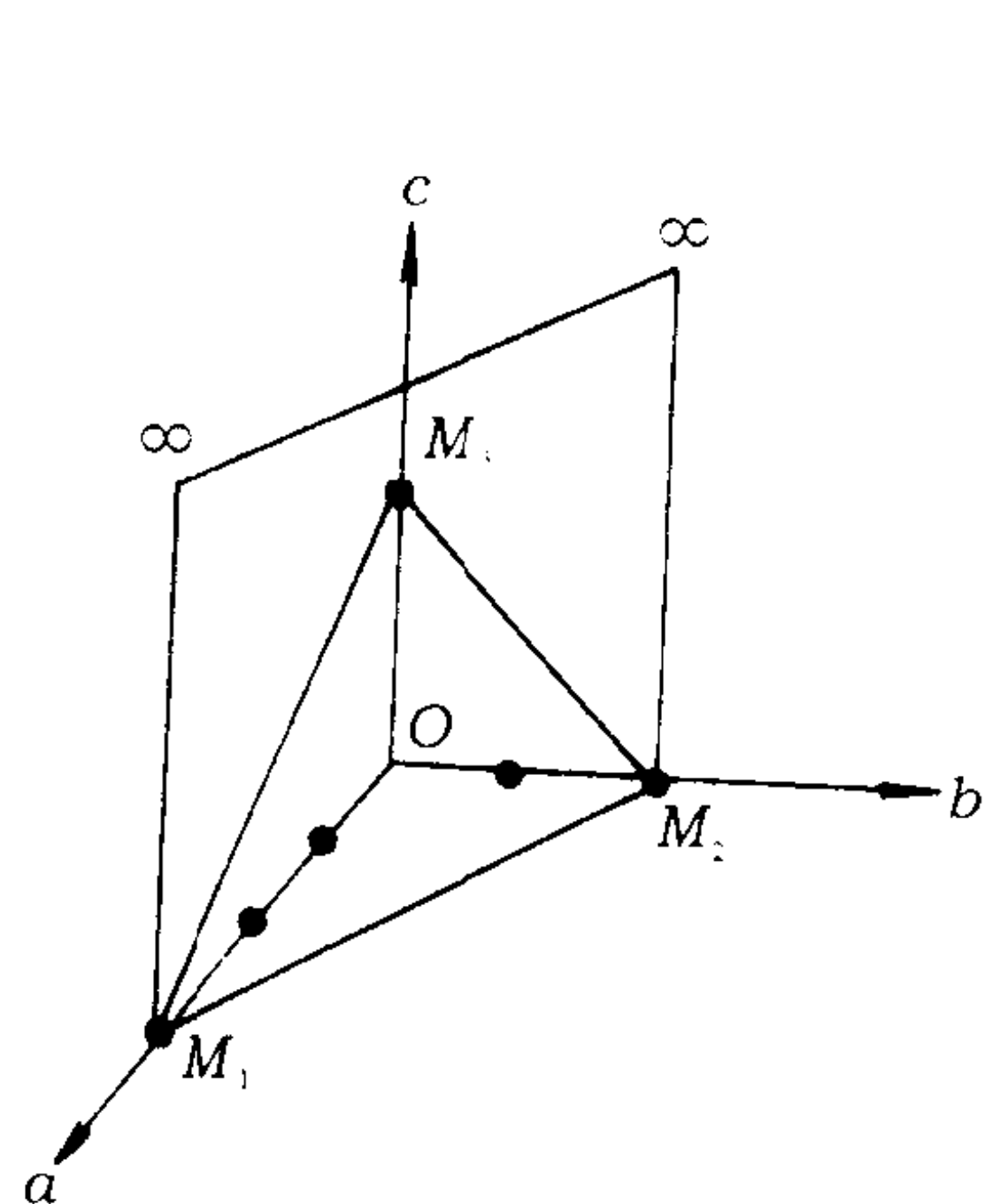


图 2-3 晶面指标

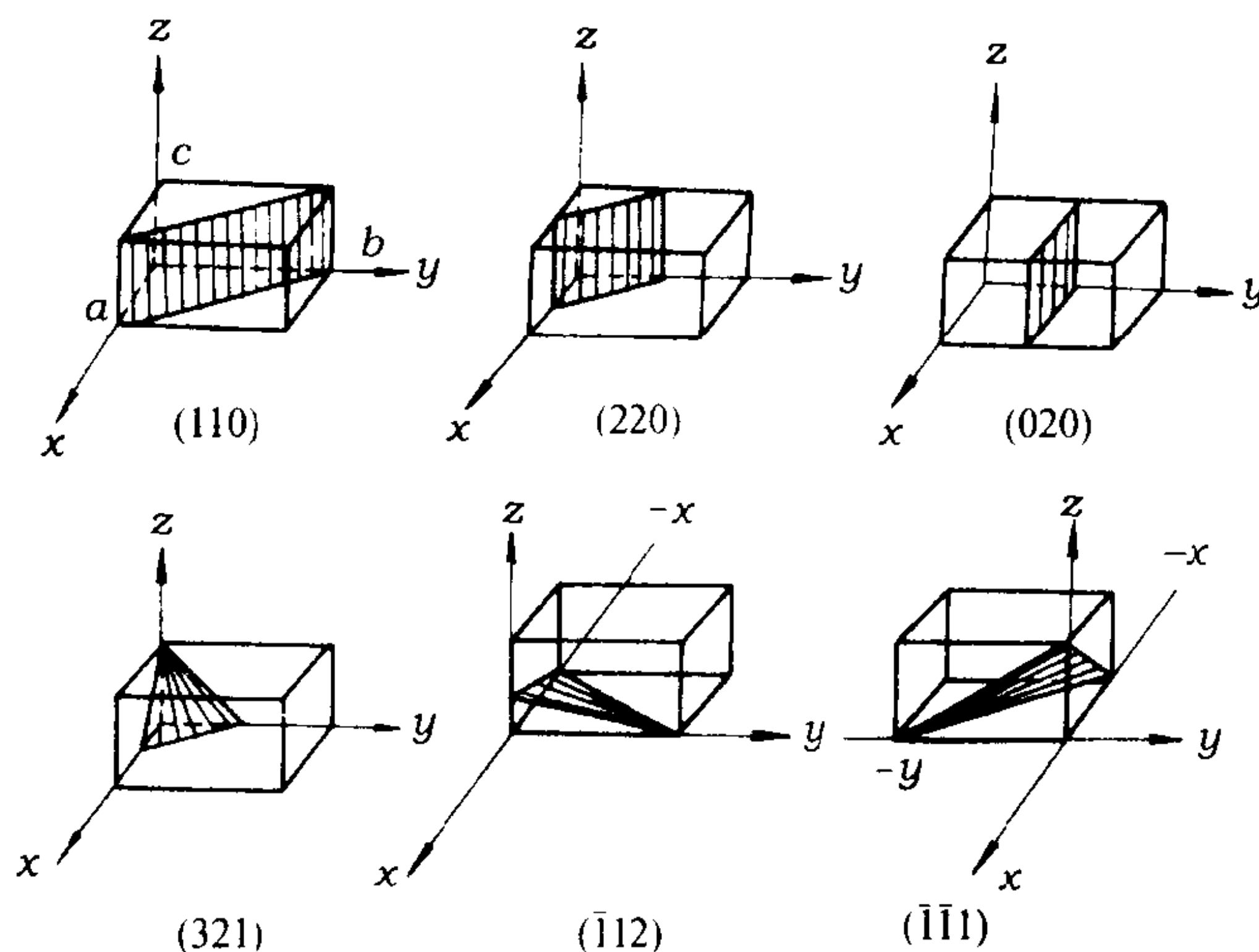


图 2-4 不同晶面的密勒指数

二、分子链在晶体中的构象

构成小分子晶体的基本质点是原子、分子和离子,它们在晶胞中的排列是互相分离的。而在高分子晶体中,在 c 轴方向上分子链构象重复周期的“分子链链段”为其基本结构单元。换句话说,其晶胞尺寸与其在 c 轴方向上化学结构上重复单元的构象有密切关系,这是聚合物晶体结构的一大特点。因此,在讨论聚合物晶体结构之前,应对晶体中分子链构象的特点有所了解。

晶体中高分子的构象决定于分子链本身和分子链间相互作用两种因素。分子间力会影响链的相互堆砌,表现出固体的密度发生变化。但是,一般说来,分子链在晶体中的构象主要取决于分子内的相互作用能。在晶态高分子中,分子链多采用分子内能量最低的构象,即孤立分子链在能量上最优选的构象。

对聚乙烯或乙烯基聚合物来说,由 C—C 单键内旋转而形成的各种各样构象,可归纳成如图 2-5 所示的八种类型。在每个模型旁的数字是等同周期,是以 C—C 键的长度为 0.154nm、键角为 $109^\circ 28'$ 时计算的值。由图可见,分子链的构象不同, c 轴方向上的等同周期(或称纤维周期)的长度不同,所包含的键的数目以及形状均不同。

分子内位能取最小值要满足以下几个条件。首先,包括有侧基的单键在内的所有单键都存在内旋转位垒,其内旋转角必须使位能处于极小值的角度。因此,反式(T 型)内旋转的角度位能最低,旁式(G 型和 \bar{G} 型)次之。其次,当侧基或侧链体积较大时,由于彼此间的空间阻碍,使位能显著增高,所以必须避免选择这种空间阻碍的结构,常选螺旋型的结构。另外,在包含有碳

碳双键和酰胺键时, $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{N} \end{array}$ 中各键均在同一平面上,即各键轴形成平面结构时,其位能最低。再有,对于极性强的分子链,还必须选择使分子内偶极矩的相互作用能为极小

的构象。

在实际的聚合物晶体中,分子链的构象综合地取决于上面列举的各种因素。因此,可以看到内旋转角与 T、G、 \bar{G} 的标准值多少有一些偏差,或 C—C—C 的键角可能比甲烷之类的四面体的键角($109^{\circ}28'$)要大些。

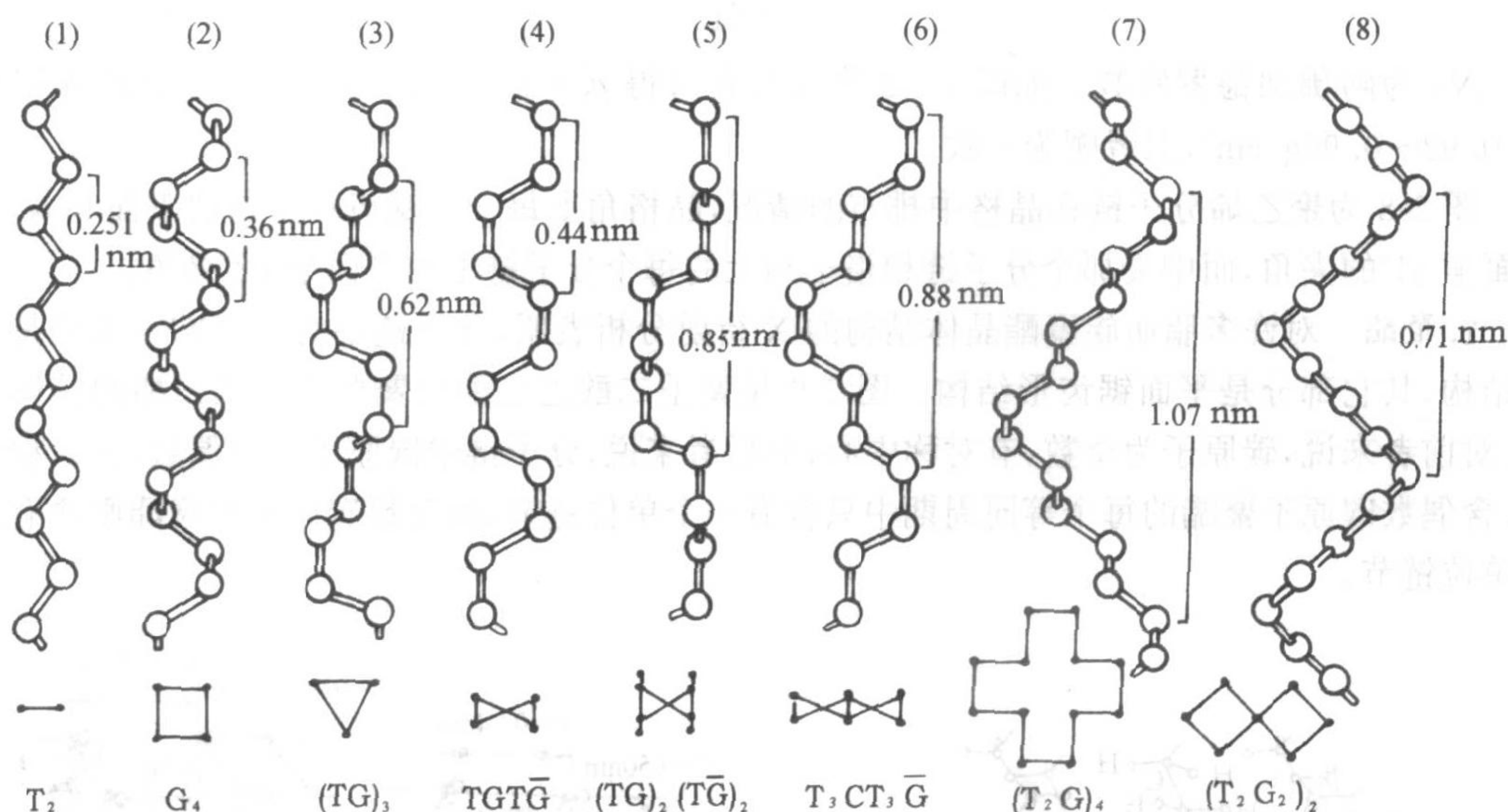


图 2-5 碳链的各种构象

三、几种典型的聚合物晶体结构

(一)平面锯齿形结构

1. 聚乙烯 图 2-6 为聚乙烯中原子的电子云分布图。由此可知聚乙烯分子链具有锯齿形的反式构象。其晶体结构可从 X 衍射分析获知。

图 2-7 为聚乙烯拉伸试样在垂直于拉伸方向摄制的 X 射线衍射图。从图上层线间的间距可以求得聚乙烯在分子链方向的等同周期 $C=0.2534\text{nm}$ 。而反式构象聚乙烯链上最邻近的非



图 2-6 聚乙烯原子的电子云分布图

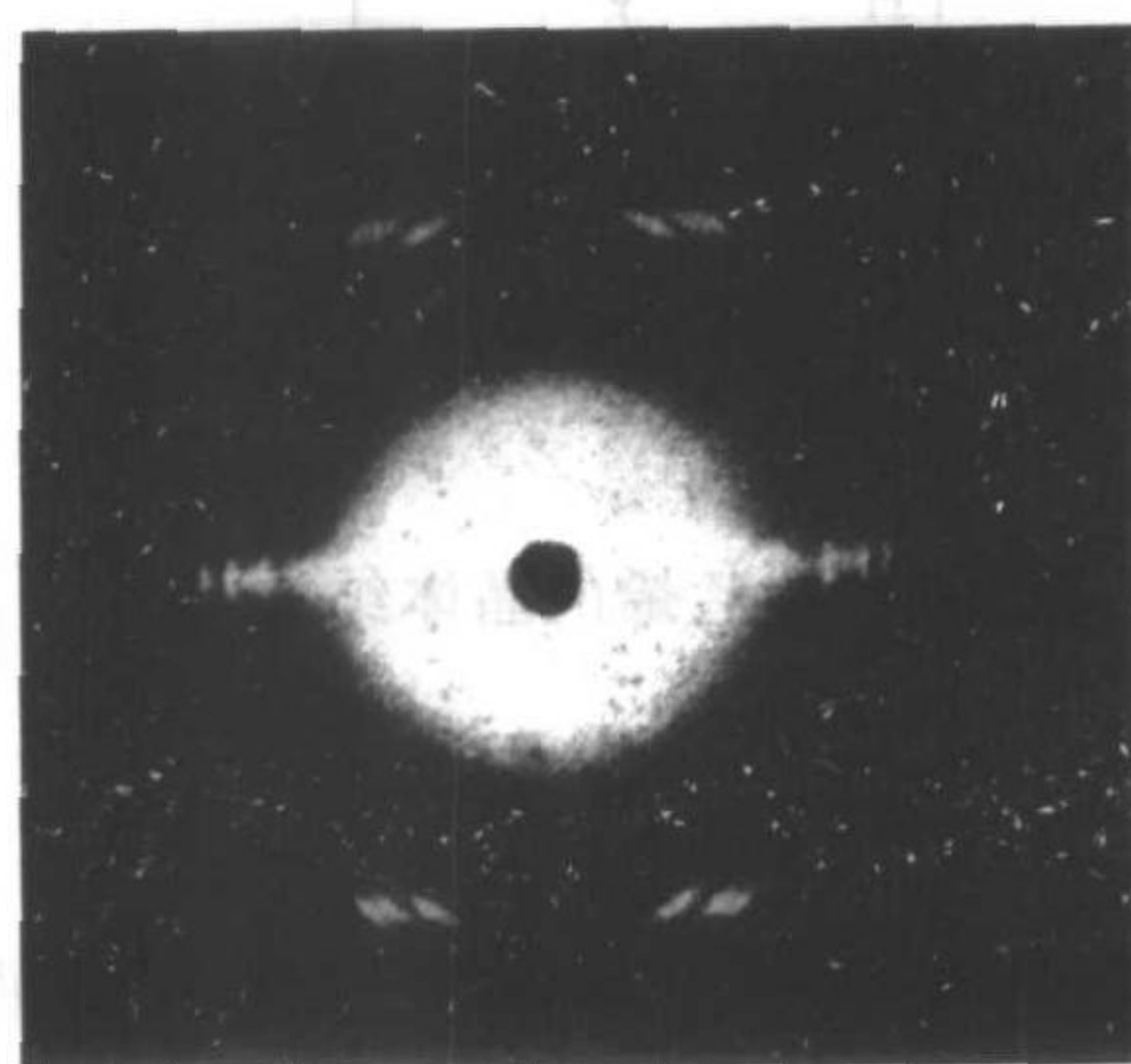


图 2-7 聚乙烯拉伸试样的 X 射线衍射图

键合氢原子的最近距离 $D=0.25\text{nm}$ 。这表明,聚乙烯分子链在晶体中仍保持能量较低的反式构象。从赤道线的反射位置计算得到 $a=0.74\text{nm}$, $b=0.493\text{nm}$,又从第一层线反射位置可以说明 c 垂直于 a 、 b 。单位晶胞属斜方晶系,晶胞的体积为 $a \cdot b \cdot c=V=0.9244\text{nm}^3$ 。如单位晶胞中装入 z 个单体(单体分子量 $M=2 \times \text{CH}_2=14 \times 2$),则晶胞密度应为 ρ_x 。

$$\rho_x=\frac{zM}{N_A V}$$

N_A 为阿佛加德罗常数。如以 $z=2$ 代入上式可得 $\rho_x=1.00\text{g/mL}$,而实测的聚乙烯密度 $\rho=0.92\sim0.96\text{g/cm}^3$,二者颇为一致。

图 2-8 为聚乙烯分子链在晶格中排布的情况,晶格角上每一个锯齿形主链的平面和 bc 轴平面呈 41° 的夹角,而中央那个分子链和格子角上的每个分子链主轴平面呈 82° 夹角。

2. 聚酯 对许多脂肪族聚酯晶体结构的 X 衍射分析表明,分子链中的一 COO 一部分是 T 型结构,其它部分是平面锯齿形结构。图 2-9 是聚壬二酸乙二酯和聚癸二酸乙二酯的晶体结构。对前者来说,碳原子为奇数,有对称中心;对后者来说,分子链中碳原子数为偶数,无对称中心。含偶数碳原子聚酯的每个等同周期中只含有一个单位链节,而奇数碳原子的聚酯则含有两个单位链节。

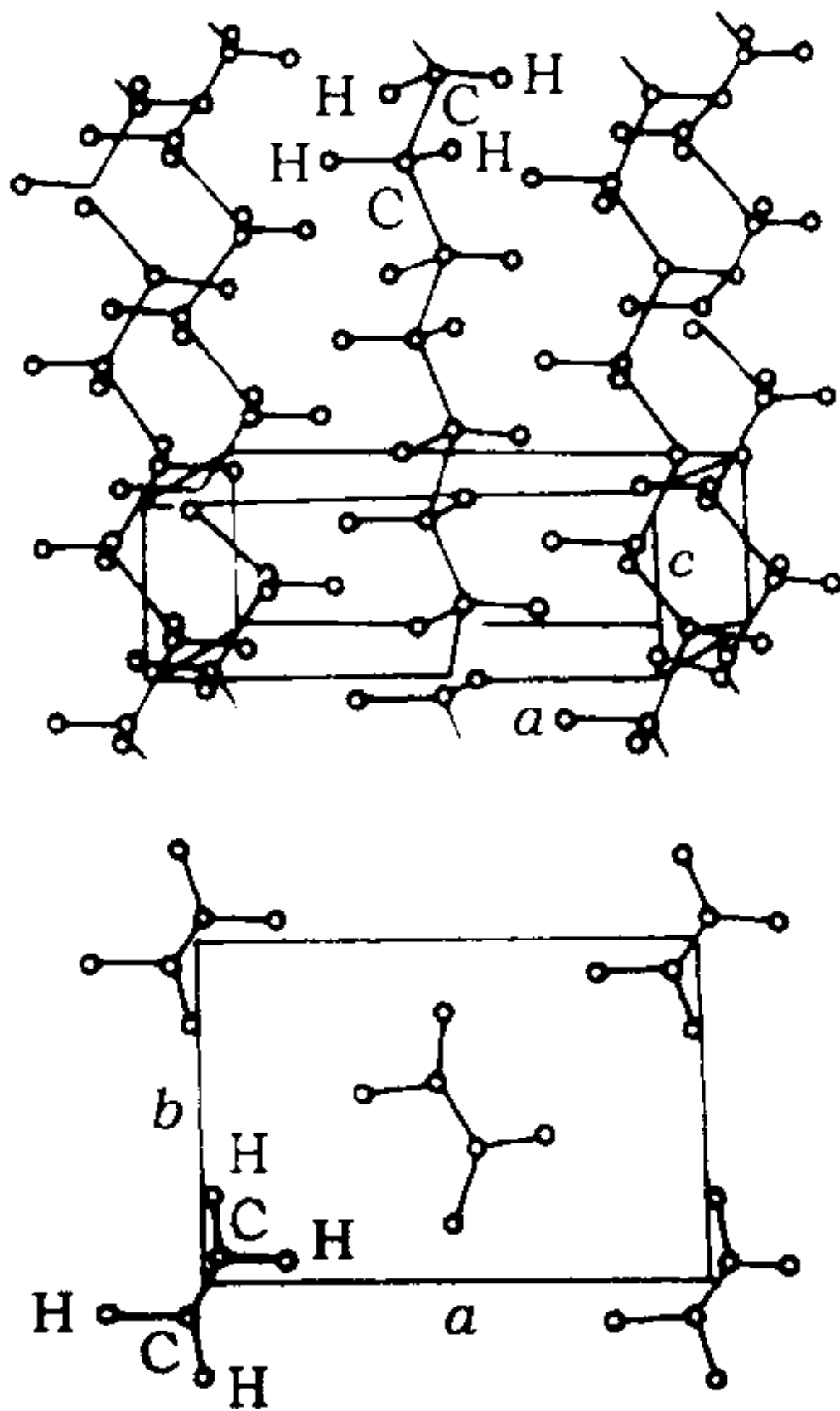


图 2-8 聚乙烯的晶体结构

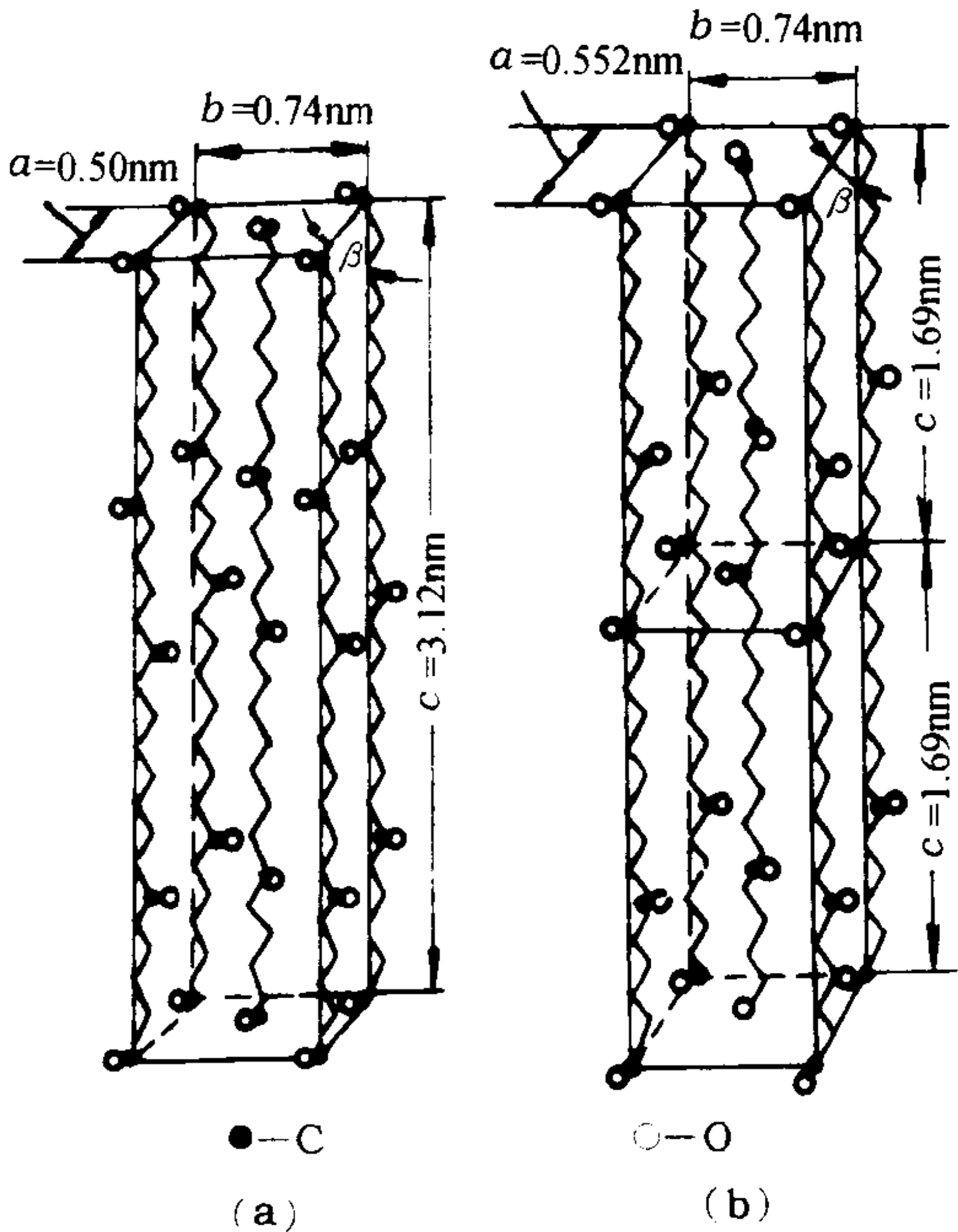


图 2-9 脂肪族聚酯的晶体结构

(a)聚壬二酸乙二酯 (b)聚癸二酯乙二酯
($\beta=90^\circ$)奇数 ($\beta=65^\circ$)偶数

含芳环的聚对苯二甲酸乙二酯纤维的周期为 1.075nm ,与假定完全处于拉伸状态下的计算值 1.090nm 很一致。苯环和锯齿平面在同一平面内,分子链相互间以范德华距离相互平行排列。分子链轴和纤维轴偏离 5° ,其结构如图 2-10 所示。

3. 聚酰胺 聚酰胺分子的主链中含有酰胺键,其中碳氮键的距离约为 0.132nm ,呈 T 型

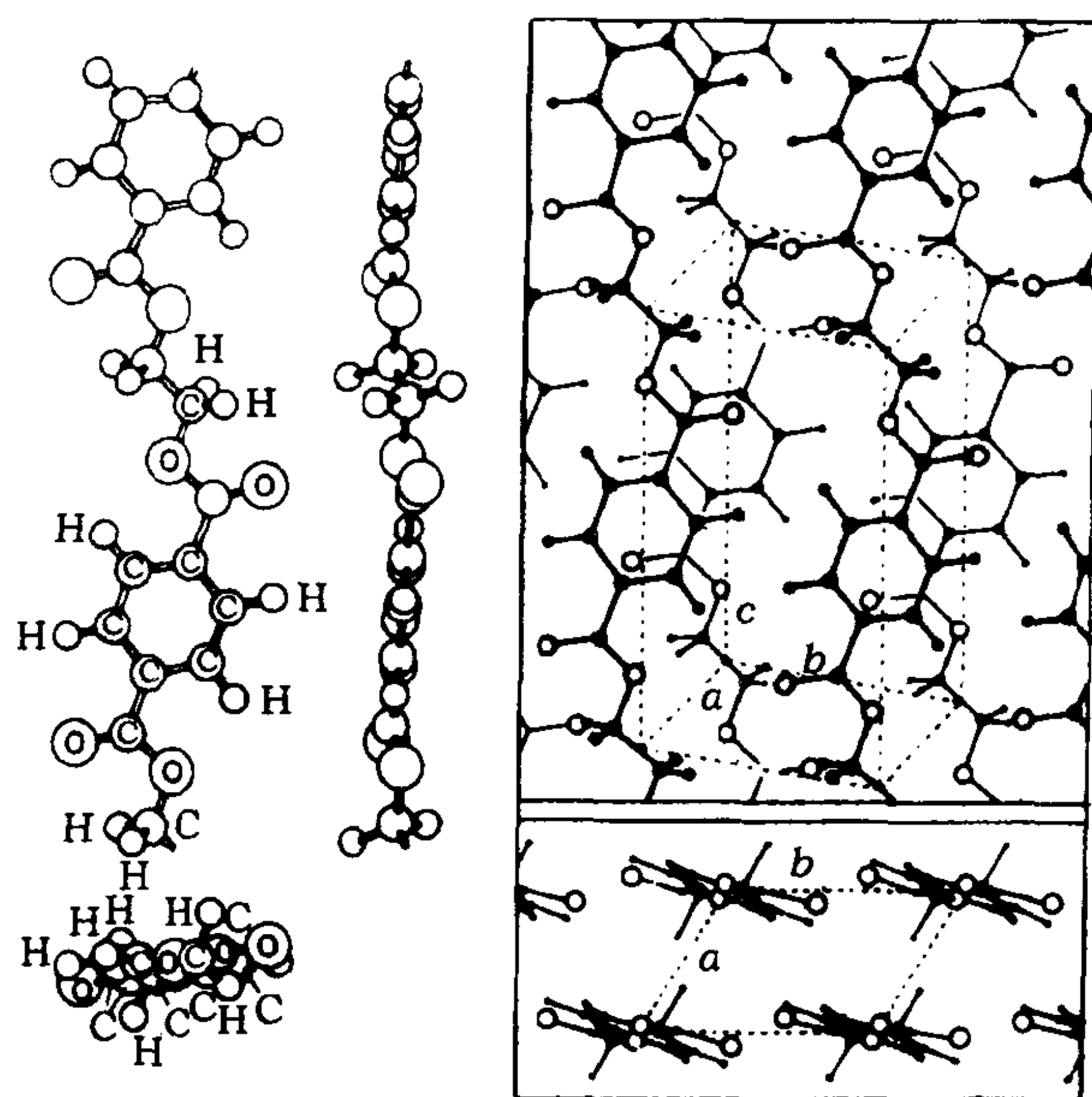


图 2-10 聚对苯二甲酸乙二酯的分子结构和晶体结构

排列。在脂肪族聚酰胺中,分子链多呈平面锯齿型结构。图 2-11 是尼龙 66 的晶体结构。分子链间以氢键(键长 0.28nm)相连,在 ac 轴平面内呈层状,形成氢键层,而层与层之间是以范德华力相连,所以从 b 轴方向上看去呈帘子状。根据氢键排列位置不同,还可形成 α 、 β 两种不同的晶型。在 α 型中氢键位置的高度相等,呈三斜晶体; β 型中氢键高度不等,上下交错排列,其

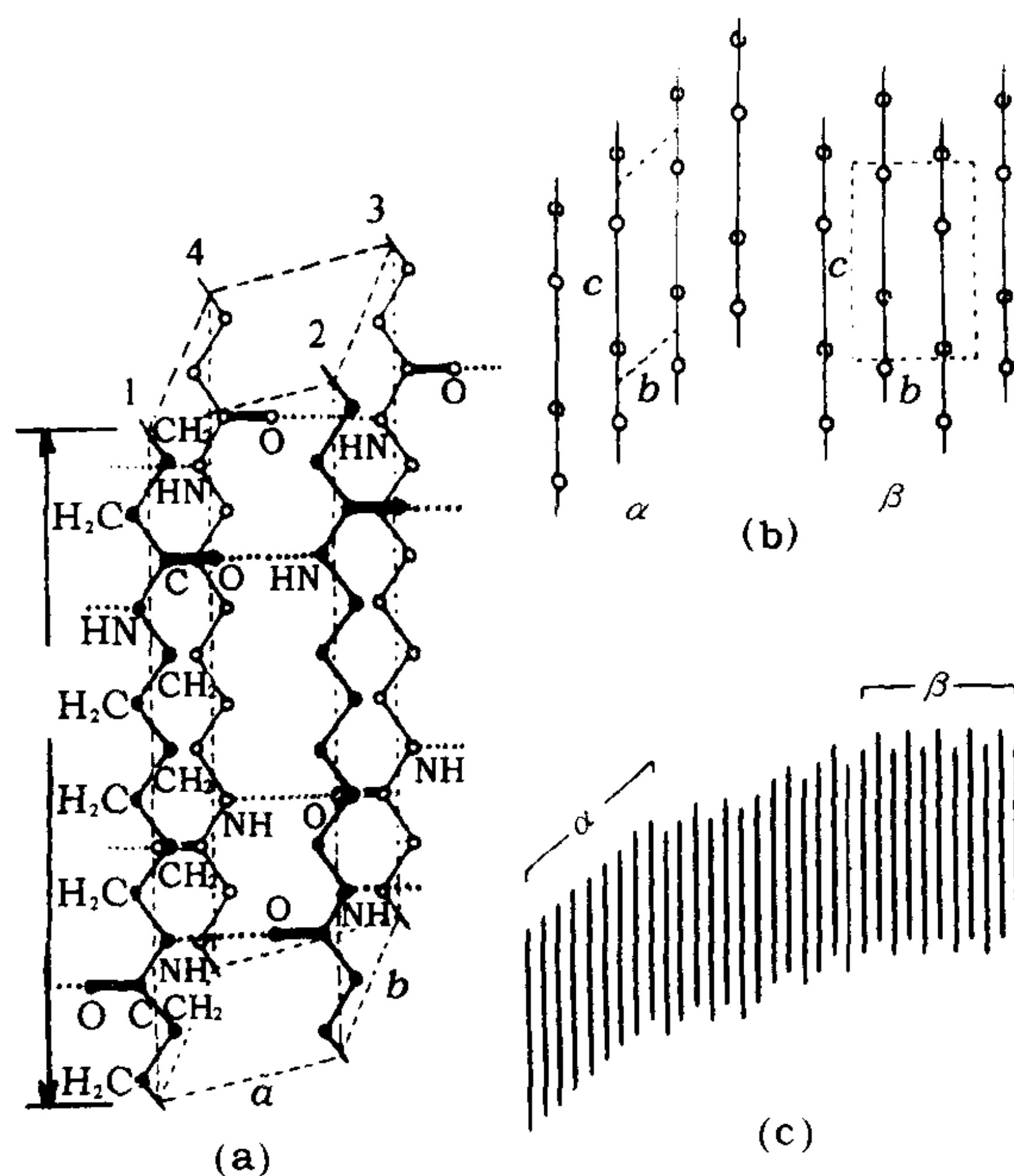


图 2-11 尼龙 66 的晶体结构

晶型属单斜晶系。

尼龙 6 和尼龙 66 一样,为平面锯齿形结构,可是氢键层的形式不同,尼龙 66 分子链具有对称中心,所以分子上下顺反排列是不可识别的,而尼龙 6 分子无对称中心,分子链向上和向下排列是不同的。如果上下交替排列,所有氢键全部有效;如果完全向上或完全向下,则氢键不能全部形成。一般前者称为 α 型,后者称为 γ 型,如图 2-12 所示。

由于氢键不能在任何情况下全部有效,因此在作用力、热、水分的影响下会形成不同的晶体结构,这种不同的晶体称为结晶变体。

全芳族聚对苯二甲酰对苯二胺是一种刚性链结构,经液晶纺丝可制得超高强度高模的纤维(Kevlar 纤维)。其分子链上引入苯环后,苯环和酰胺键形成共轭体系,故力求处于同一平面内,但另一方面苯环上氢原子和酰胺中的氢、氧原子的相互作用使之不能完全共处于同一平面内,其结果两者相互旋转 30° 时势能最低。图 2-13 所示为聚对苯二甲酰胺对苯二胺的晶体结构。

由图可见,晶体中分子链构象仍具有 TTTT 型式,其中 $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$ 均可作为一个键来考虑,但苯环和酰胺键相互旋转 30° 。晶格内所有反式构象分子链与 c 轴平行,相互间形成氢键,在 bc 轴平面内并列呈帘子状,这些帘子在 a 方向形成重叠结构,苯环在纤维轴方向处于相同的高度,可使之砌入晶格。

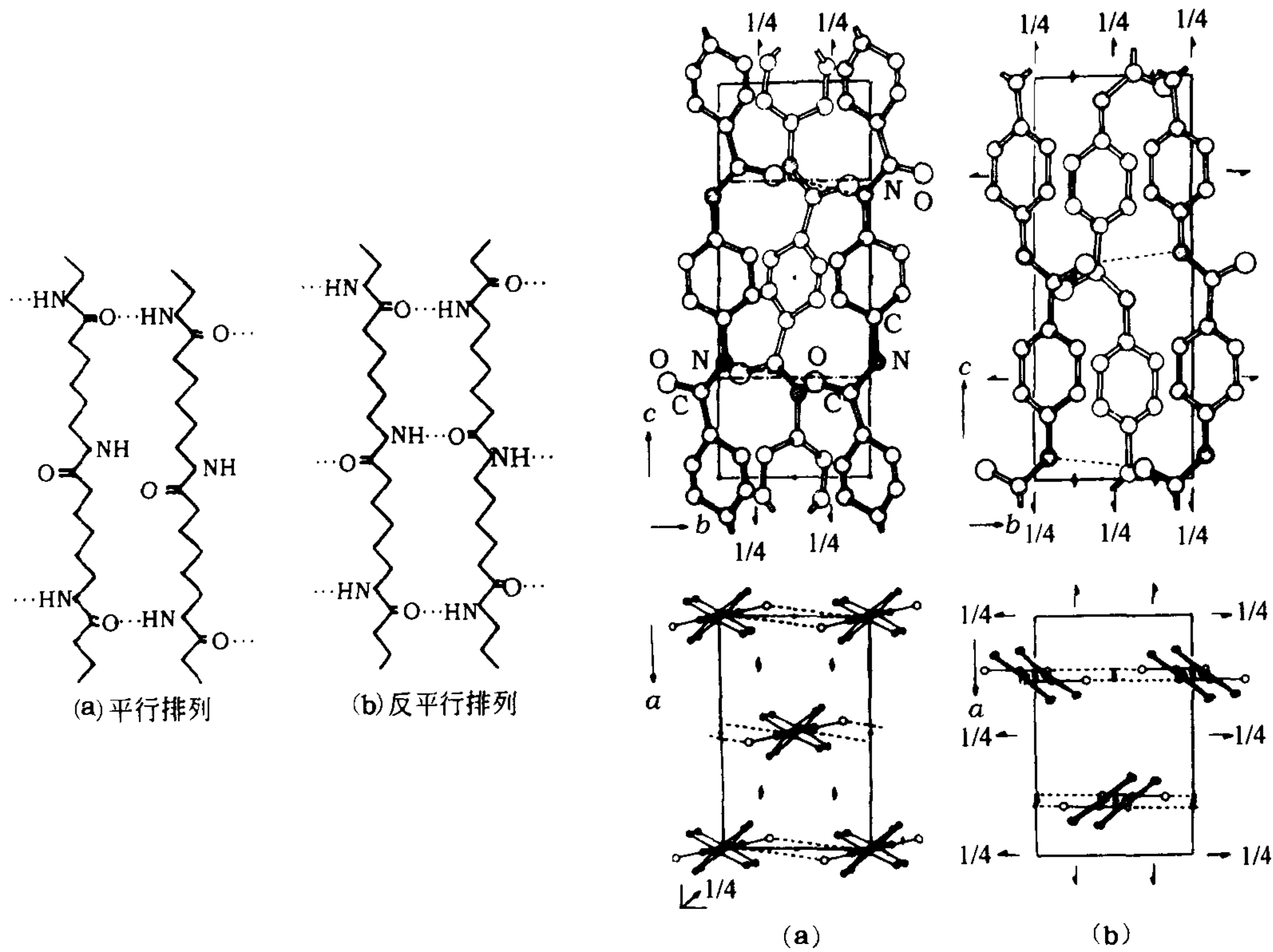


图 2-12 尼龙 6 中氢键形成的模型

图 2-13 Kevlar(a)和 PRD—49(b)的晶体结构

表 2-2 列出了一些典型的具有平面锯齿状的聚合物及它们的结构参数。

表 2-2 平面锯齿状结构聚合物的结构常数

聚 合 物	晶系	晶 格 常 数			$\frac{\alpha}{(^{\circ})}$	$\frac{\beta}{(^{\circ})}$	$\frac{\gamma}{(^{\circ})}$	熔点 $\frac{T_m}{^{\circ}\text{C}}$	密度 $\frac{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	z
		a/nm	b/nm	c/nm						
聚乙烯	斜方	0.740	0.493	0.253	—	—	—	110	1.00	2
聚乙烯醇	单斜	0.781	0.252	0.551	—	91°42'	—	—	1.35	2
聚氯乙烯	斜方	1.06	0.540	0.51	—	—	—	212	1.44	4
聚丙烯腈	斜方	1.020	0.610	0.510	—	—	—	317	1.11	4
聚己二酸乙二酯	单斜	0.547	0.723	1.172	—	113.5	—	—	1.274	2
聚辛二酸乙二酯	单斜	0.551	0.725	1.428	—	114.5	—	—	—	2
聚壬二酸乙二酯	斜方	0.745	0.495	3.15	—	—	—	76	1.220	4
聚癸二酸乙二酯	单斜	0.50	0.74	1.683	—	—	—	—	1.187	2
聚对苯二甲酸乙二酯	三斜	0.456	0.594	1.075	98.5	118	112	265	—	1
聚碳酸酯	斜方	1.19	1.01	2.15	—	—	—	267	1.30	8
尼龙 66(α)	三斜	0.49	0.54	1.72	48.5	77	63.5	265	1.24	1
尼龙 66(β)	三斜	0.49	0.80	1.72	90	77	67	—	1.248	2
尼龙 610(α)	三斜	0.495	0.54	2.24	49	76.5	63.5	228	1.157	1
尼龙 610(β)	三斜	0.49	0.80	2.24	90	77	67	—	1.196	2
尼龙 6	单斜	0.956	1.72	0.801	—	67.5	—	215	1.23	8
尼龙 7	三斜	0.49	0.54	0.985	49	77	68	225	1.211	1
纤维素-1(天然)	单斜	0.820	1.03	0.79	—	83.3	—	—	1.625	2
三醋酸纤维素	单斜	2.45	1.16	1.043	—	—	—	306	1.30	4
顺 1,4-聚丁二烯	单斜	0.460	0.95	0.86	—	109	—	—	1.01	4
顺 1,4-聚异戊二烯	单斜	1.246	0.889	0.810	—	92	—	36	1.00	8
聚对苯二甲酰对苯二胺	单斜	0.78	0.52	1.29	—	—	90	—	1.50	
聚对苯酰胺	斜方	0.771	0.514	1.28	—	—	—	—	1.54	
聚间苯二甲酰间苯二胺	三斜	0.527	0.525	1.13	111.5	111.4	88	—	1.45	

(二)螺旋结构

1. 等规聚丙烯 用 X 射线衍射方法研究等规聚丙烯,得出它的等同周期为 0.65nm,而且每个等同周期内含有三个单体单元。显然它不是锯齿型构象的等同周期 0.25nm 的简单整数倍,由此可推测分子链不呈锯齿状结构。由于聚丙烯分子链上甲基间的范德华距离为 0.4~0.43nm,为了避免侧基的空间障碍,宜采取和平面锯齿形不同的稳定的螺旋构象(TG)₃。这种构象的等同周期与实测的结果能很好地一致。图 2-14 为等规聚丙烯的分子链构象和晶体结构。

图中 R₁、R₂、R₃ 为甲基;R₁C₁C₂ 为第一个单体链节,R₂C₃C₄ 为第二个单体链节;R₃C₅C₆ 为

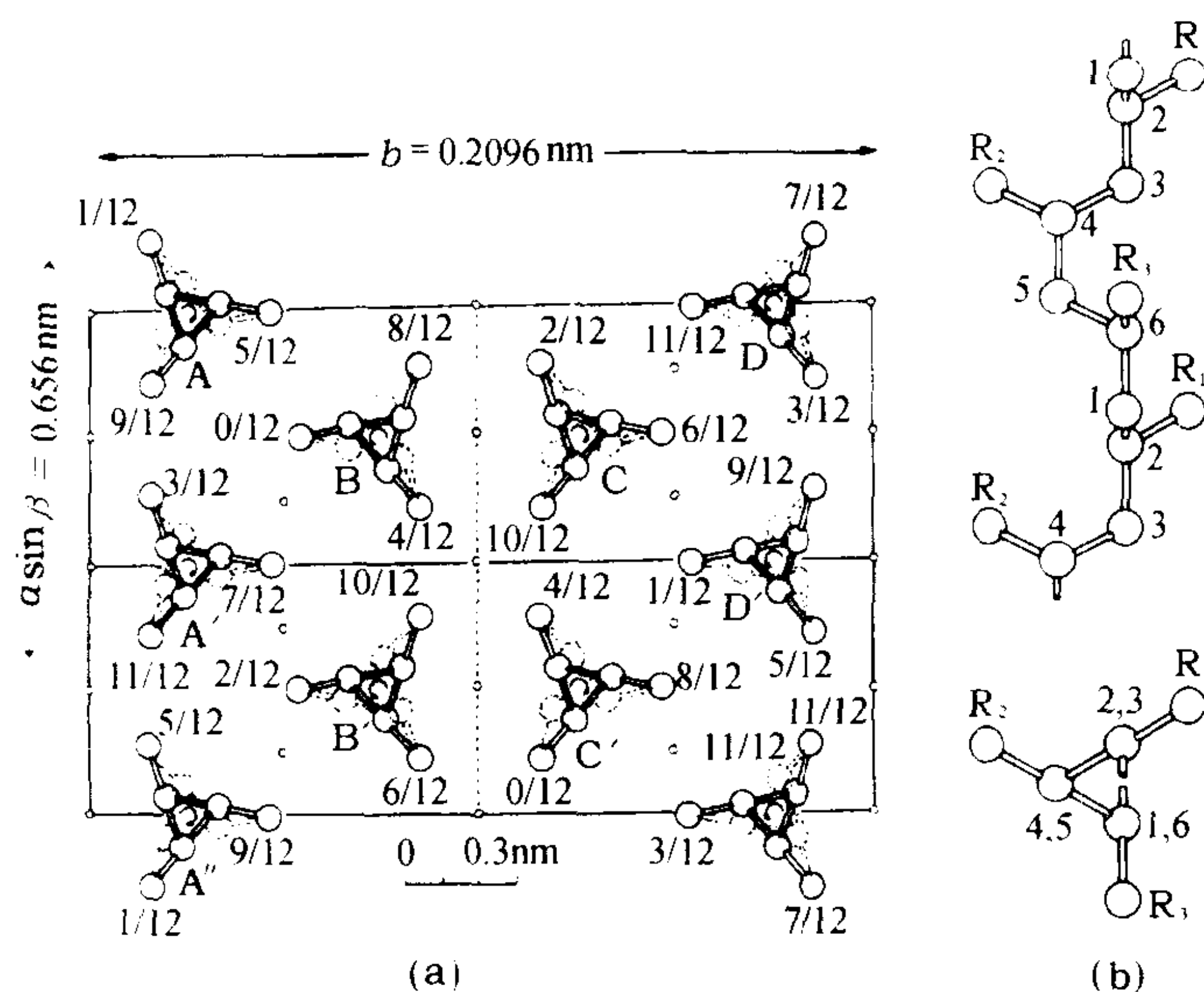


图 2-14 等规聚丙烯的分子链构象晶体结构

第三个单体链节；到第四个单体链节时又与第一个单体链节完全重复，每个单体旋转 120° ，三个单体共旋转 360° 。另外，由于等规聚丙烯分子链中有不对称碳原子，所以单体链节的排列有 d, l 之分，因而还可能有四种不同的螺旋结构，如图 2-15 所示。图中，1、4 互为镜影，2、3 亦互为镜影，向上、向下的机会各为 $1/2$ 。因此，随着结晶条件的不同，等规聚丙烯尚可形成 α, β, γ 和 δ 四种不同的结晶变体；其中最常见的是 α 和 β 变体，前者属单斜晶系，后者属六方晶系， γ 和 δ 变体均系拟六方晶系。

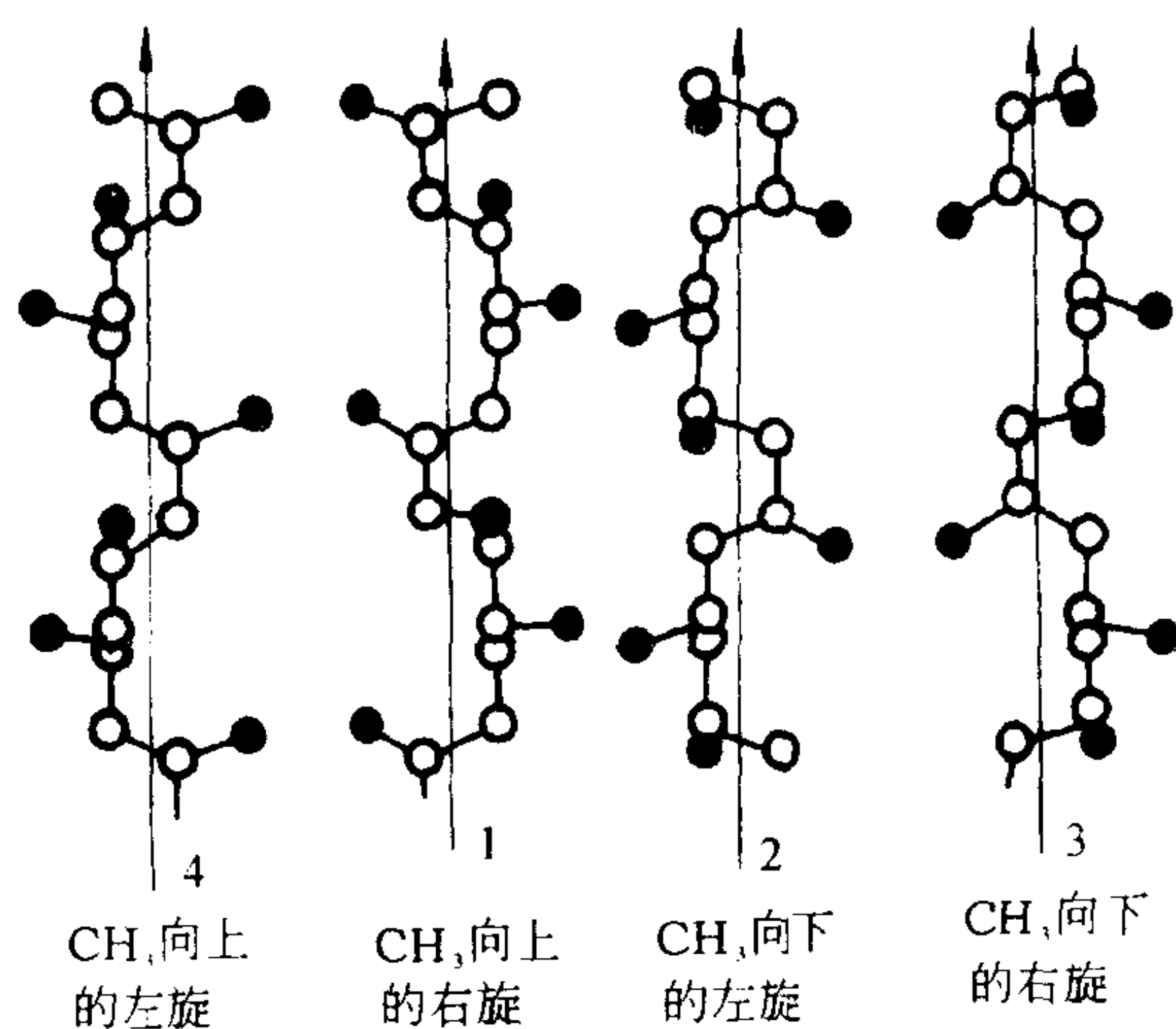


图 2-15 等规聚丙烯的 d, l 结构

2. 螺旋结构的分类表示 Natta 等人对一系列的等规聚合物进行了 X 射线衍射的研究，并对各种螺旋结构作了分类表示，其结果汇集于表 2-3。表中 U_i 为螺旋结构的符号。 U 为每个

等同周期中单体的数目, t 为每个等同周期中有几个螺旋。例如等规聚丙烯的螺旋结构可表示为 3_1 , 表示一个等同周期中有 3 个单体旋转 1 圈。由于取代基的形状和大小的不同, 以及取代基的极性不同, 有时在一个等同周期中可形成多个螺旋。如聚四氟乙烯晶体, 在 19°C 下测得的等同周期为 16.8nm , 它由 13 个单体, 旋转 6 圈形成一个等同周期, 其分类符号可表示为 13_6 。

综上所述, 聚合物晶体结构中分子链堆砌的状态主要取决于大分子链的构象和构型。对于比较对称的分子链结构较易形成平面锯齿形结构; 在分子链上引入大的取代基, 但具有等规立构的构型时, 往往采取螺旋形的结构, 以使分子链的位能最低, 形成较稳定的晶体结构。同时, 分子间的相互作用以及外部条件的影响也会影响晶体的结构而形成不同的结晶变体。

表 2-3 螺旋结构聚合物的结构常数

聚 合 物	晶 系	晶 格 常 数				螺旋 结构 U_i	熔点 $\frac{T_m}{^\circ\text{C}}$	密度 $\frac{\text{g}}{\text{mL}^{-1}}$	z
		a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(^\circ)$				
聚四氟乙烯	六方	0.554	0.554	1.68	119.5	13_6	300	2.4	—
聚四氟乙烯(高于 20°C)	六方	0.561	0.561	1.95	—	15_7	—	2.36	—
聚三氟氯乙烯	六方	0.65	0.65	3.5	—	—	220	2.10	14
聚异丁烯	斜方	0.694	1.196	1.863	—	8_5	128	0.937	16
聚丙烯酸甲酯(it)	斜方	2.108	1.217	1.055	—	5_2	160	1.23	20
聚苯乙烯(it)	三方	2.190	2.190	0.663	—	3_1	240	1.12	18
聚丙烯(it)	单斜	0.665	2.096	0.650	99.3	3_1	176	0.936	12
聚丁烯-1	三方	1.77	1.77	0.650	—	3_1	126	0.95	18
聚乙烯基异丁基醚	斜方	1.68	0.970	0.650	—	3_1	115	0.940	6
聚乙二醇	单斜	0.95	1.20	1.95	101	7_2	—	—	—
聚邻甲基苯乙烯	正方	1.901	1.901	0.810	—	4_1	360	1.071	16
聚乙醛	正方	1.463	1.463	0.479	—	4_1	—	1.141	16
聚乙烯基环己烷	正方	2.176	2.176	0.650	—	4_1	305	0.95	16
等规聚丙烯- α	单斜	0.665	2.096	0.650	—	3^1	170	0.936	—
等规聚丙烯- β	拟六方	0.647	1.071		—	3_1	145~150	0.922	—
等规聚丙烯- γ	三斜	0.638	0.638	0.633	—	3_1	160	0.939	—

第二节 聚合物的结晶形态

结晶形态学研究的对象是单个晶粒的大小、形状以及它们的聚集方式。由广角 X 射线衍射所研究的聚合物晶体结构的尺寸范围, 通常在十分之几纳米(nm)至几十个纳米的范围内, 由这些微小的晶体进一步堆砌而成的晶体外形, 即结晶形态, 其尺寸可达几到几十个微米(μm), 因此可由偏光显微镜观察到, 而进一步的微细结构则需借助于高分辨的电子显微镜进

行观察。迄今所观察到的最基本的结晶形态有折叠链片晶(及由此生成的单晶、树枝晶和球晶等多晶体)、串晶、伸直链片晶和纤维晶等。下面从各种结晶形态的形成条件、特征以及影响形态尺寸的因素等分别加以介绍。

一、折叠链片晶

在常压下聚合物从不同浓度的溶液或熔体中结晶时,可形成具有折叠链片晶结构的单晶,以及树枝晶、球晶等多晶体。

(一)单晶

单晶是指整块晶体具有短程和长程有序的单一晶体结构,这种内部结构的有序性,使之呈现多面体规整的几何外形,而且宏观性质具有明显的各向异性特征。聚合物的单晶体通常只能在特殊的条件下得到,一般是在极稀的溶液中(质量分数约 0.01%~0.1%)缓慢结晶形成的。1957 年凯勒(Keller)首先用支化的聚乙烯(Marlex50)溶于三氯甲烷或二甲苯中,配制成 0.01% 的溶液,煮沸,然后在 80℃ 左右的温度下,以极缓慢的速度冷却,溶液呈混浊状。此小滴溶液于电镜下可观察到每边长为数微米而厚度为 10 纳米左右的菱形薄片状的晶体,见图 2-16。它们的电子衍射图呈现出单晶所特有的衍射花样和晶片中分子链的排列,如图 2-17 所示。

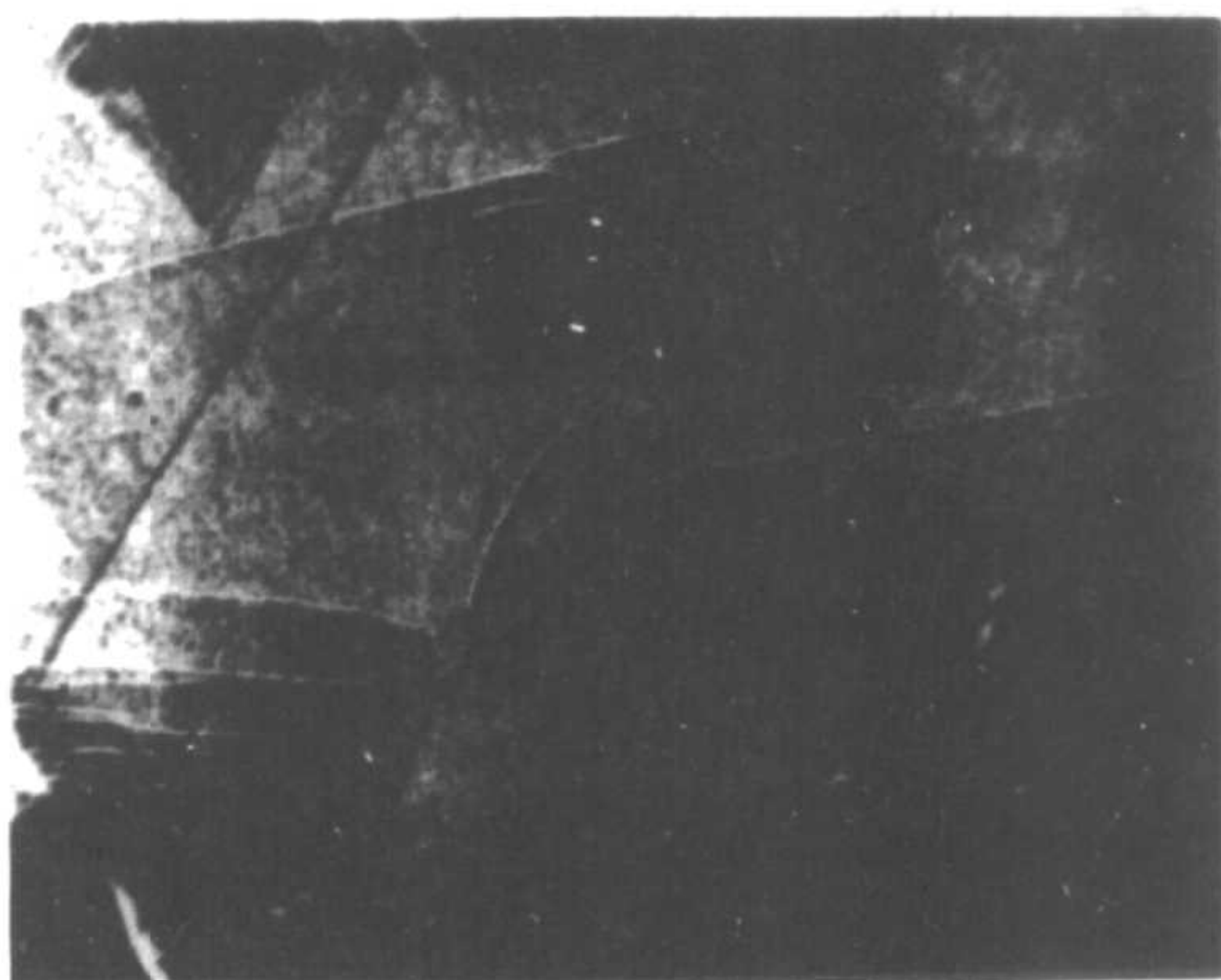


图 2-16 聚乙烯单晶

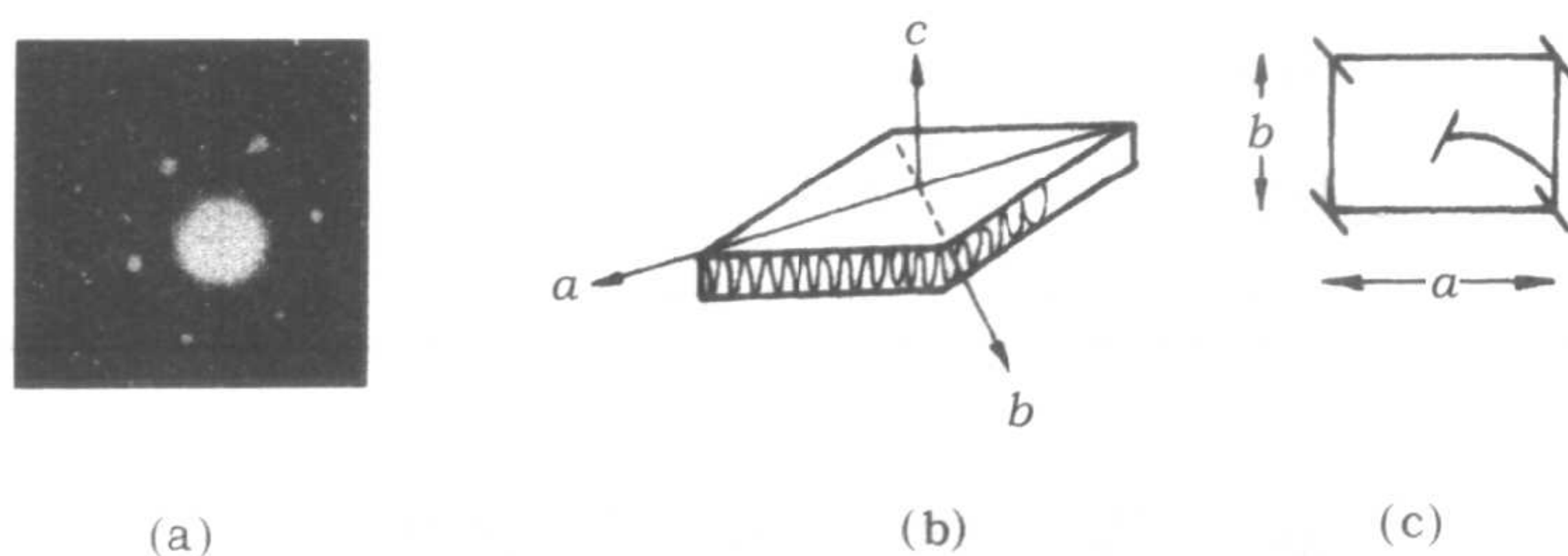


图 2-17 聚乙烯单晶的电子衍射和晶片中分子链的排列

(a) 聚乙烯单晶 c 轴方向的电子衍射图 (b) 单晶片分子链的折叠示意
(c) 晶胞中分子链的排列位置(//示主链锯齿平面的倾斜;^示晶片板面上的折叠)

大量的研究工作表明,凡能结晶的聚合物在适宜条件下均能形成单晶体,其结晶生长的基本规律与小分子结晶相同,也是沿螺旋位错中心盘旋生长而变厚。由图 2-18 的聚甲醛单晶体

和图 2-19 的线性聚酯单晶的电子显微镜照片可清晰地看到这种盘旋生长的过程。不同聚合物的单晶体虽然几何外形不完全相同,但其片晶的厚度均在 10nm 左右。电子衍射数据证明,晶片中的分子链是垂直于晶面的。因此,长达几百纳米的聚合物分子链在晶片上只能以折叠方式规整地排列。对于聚乙烯单晶来说,晶体中分子链呈锯齿状反式构象,而在折叠部分具有几个旁式构象,以使分子链转过 180° 方向。进一步的研究表明,链的折叠长度(或片晶的厚度)与结晶条件(结晶温度、溶剂体系)密切相关。在稀溶液结晶情况下,随结晶温度的升高,折叠的长度明显升高,可在 10~20nm 范围内变化,压力的影响不显著。溶剂对单晶生长也有一定的影响,通常在不良溶剂中,有利于生长成较大的、更为完善的晶体。

最近研究表明,在适当条件下,聚合物单晶体还可以在熔体中形成。图 2-20 是由 1:1 的对苯二甲酰氯和乙二醇用薄膜熔体聚合,于 200℃ 经 10h 聚合得到的聚对苯二甲酸乙二酯单晶。

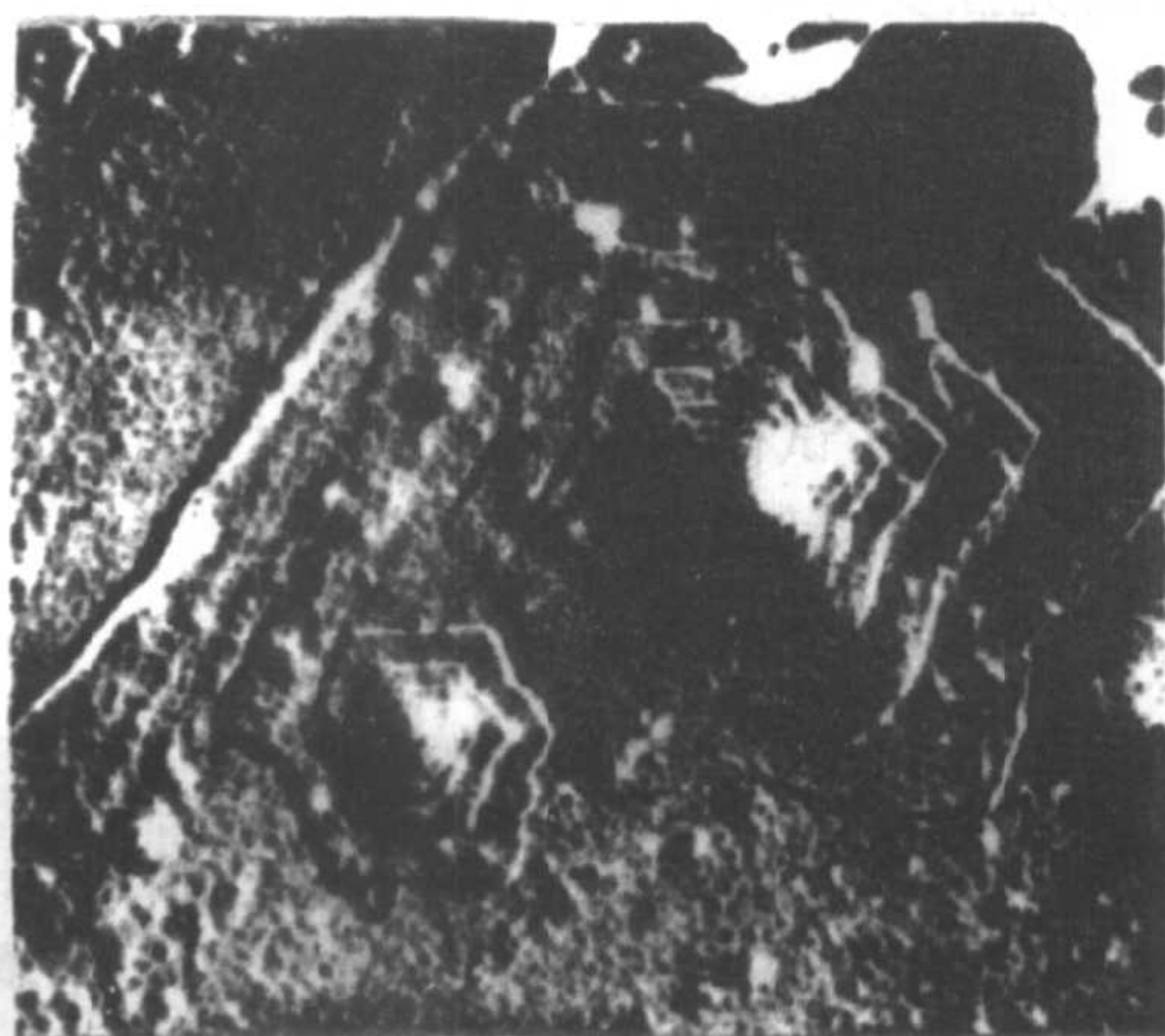


图 2-18 聚甲醛的单晶体

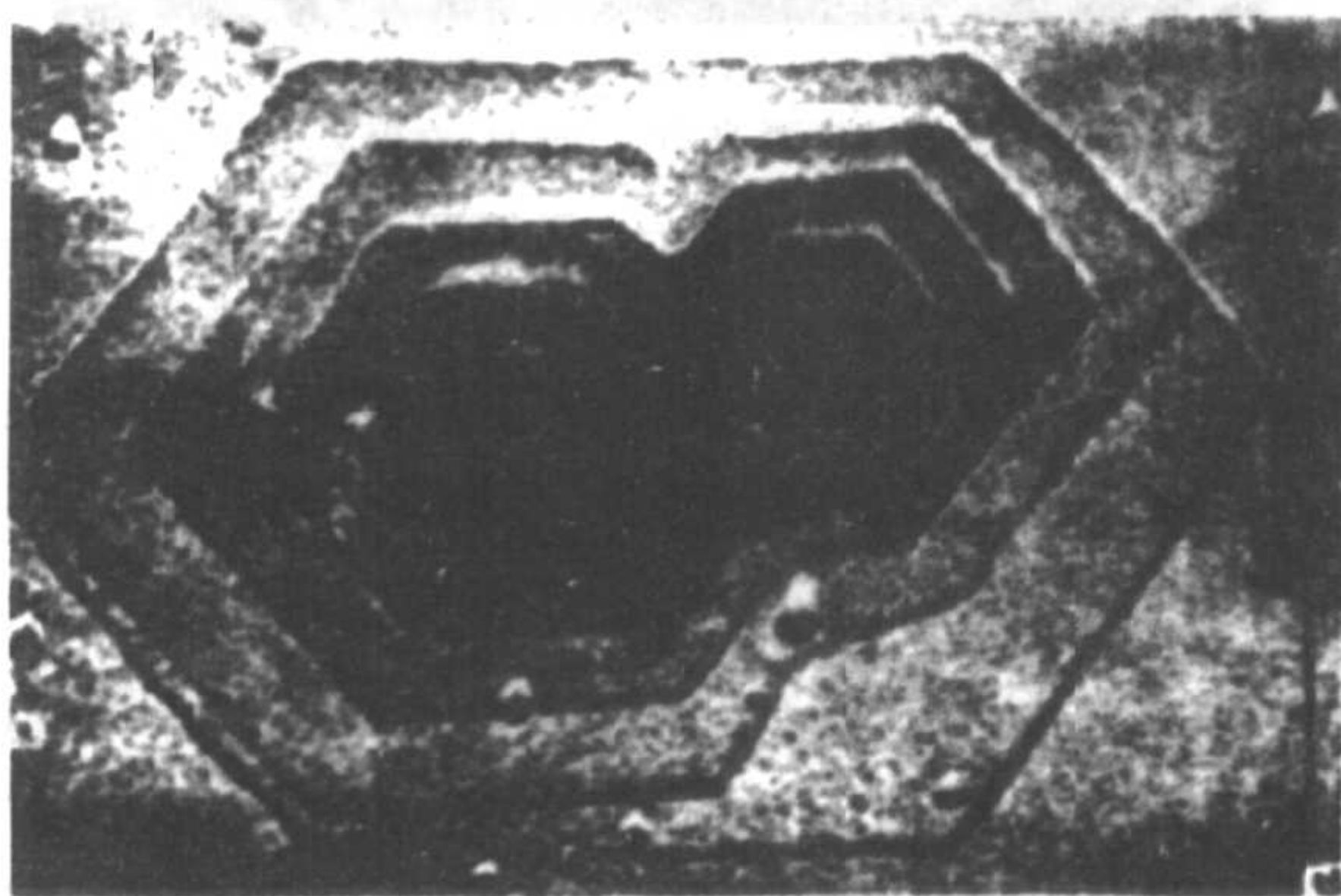


图 2-19 线型聚酯的单晶体

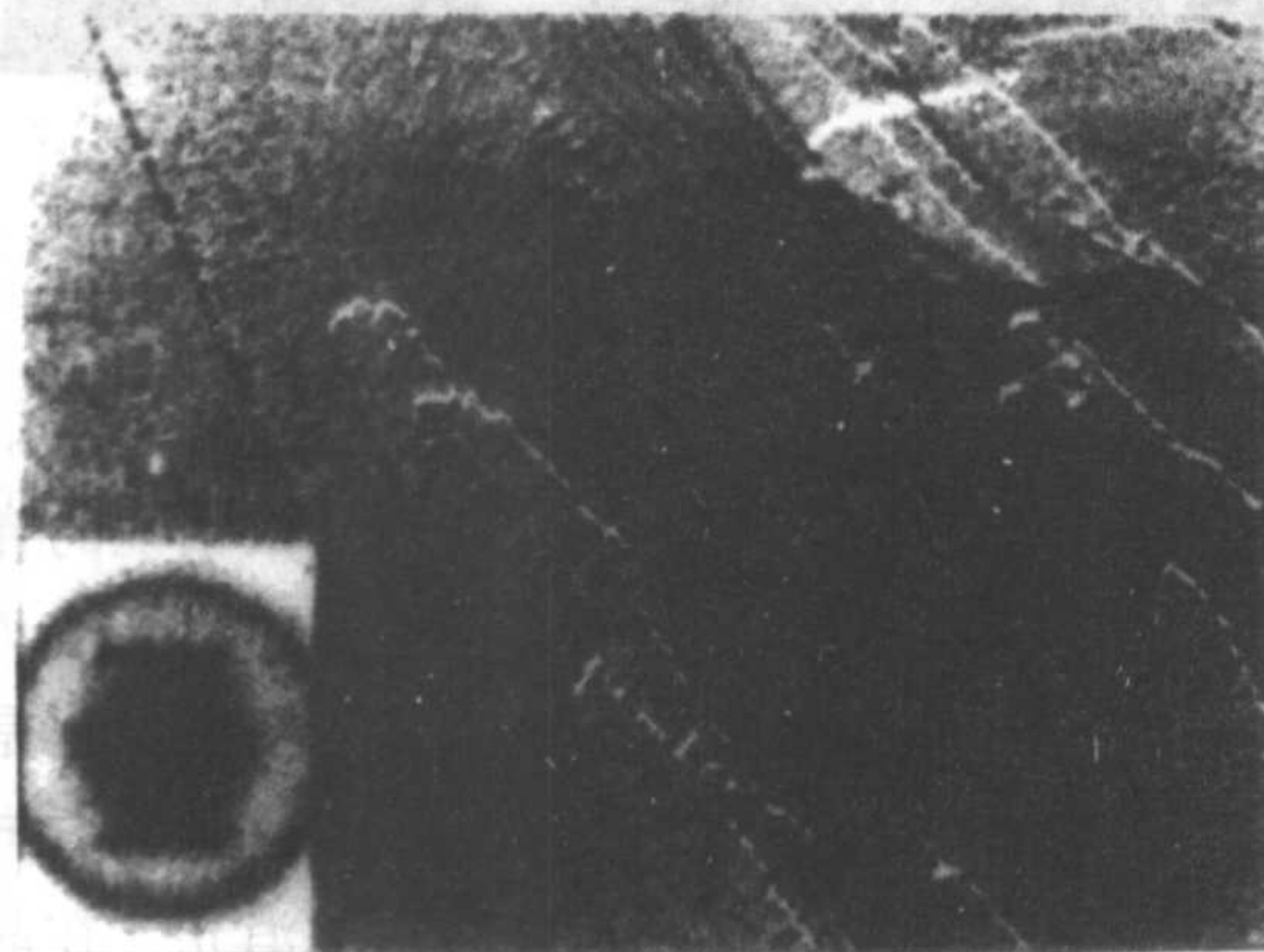


图 2-20 熔体聚合制得的 PET 单晶体

聚合物折叠链单晶体的发现,是高分子结晶形态学研究中的一个重大突破,其后发现球晶的基本结构单元也是折叠链片晶,从而使人们对聚合物的晶体结构模型提出了新的见解。

(二) 球晶

球晶是聚合物中最常见的一种结晶形态。它是从熔体冷却结晶或从浓溶液中析出形成的、较为复杂的多晶体,由于外形呈球状,故称之为球晶。其直径通常在 0.5~100μm 之间,大的可达几毫米。

由于球晶具有径向对称晶体的性质,可以在正交偏光显微镜下呈现如图 2-21 所示的典型的马耳他(Maltase)黑十字图像和图 2-22 所示的消光环图像。这种图像的成因,可从双折射分析得知。把具有球晶特征的薄片置于如图 2-23 所示的正交偏光场下观察时,通过试样和检偏

镜的光强度可用下式表示：

$$I=A^2\sin^22\theta\sin^2\left(\pi d\frac{\Delta}{\lambda}\right)$$

式中： A —— 振幅；
 θ —— 起偏镜与试样光轴间的夹角；
 d —— 试样的厚度；
 Δ —— 试样的双折射；
 λ —— 光的波长。

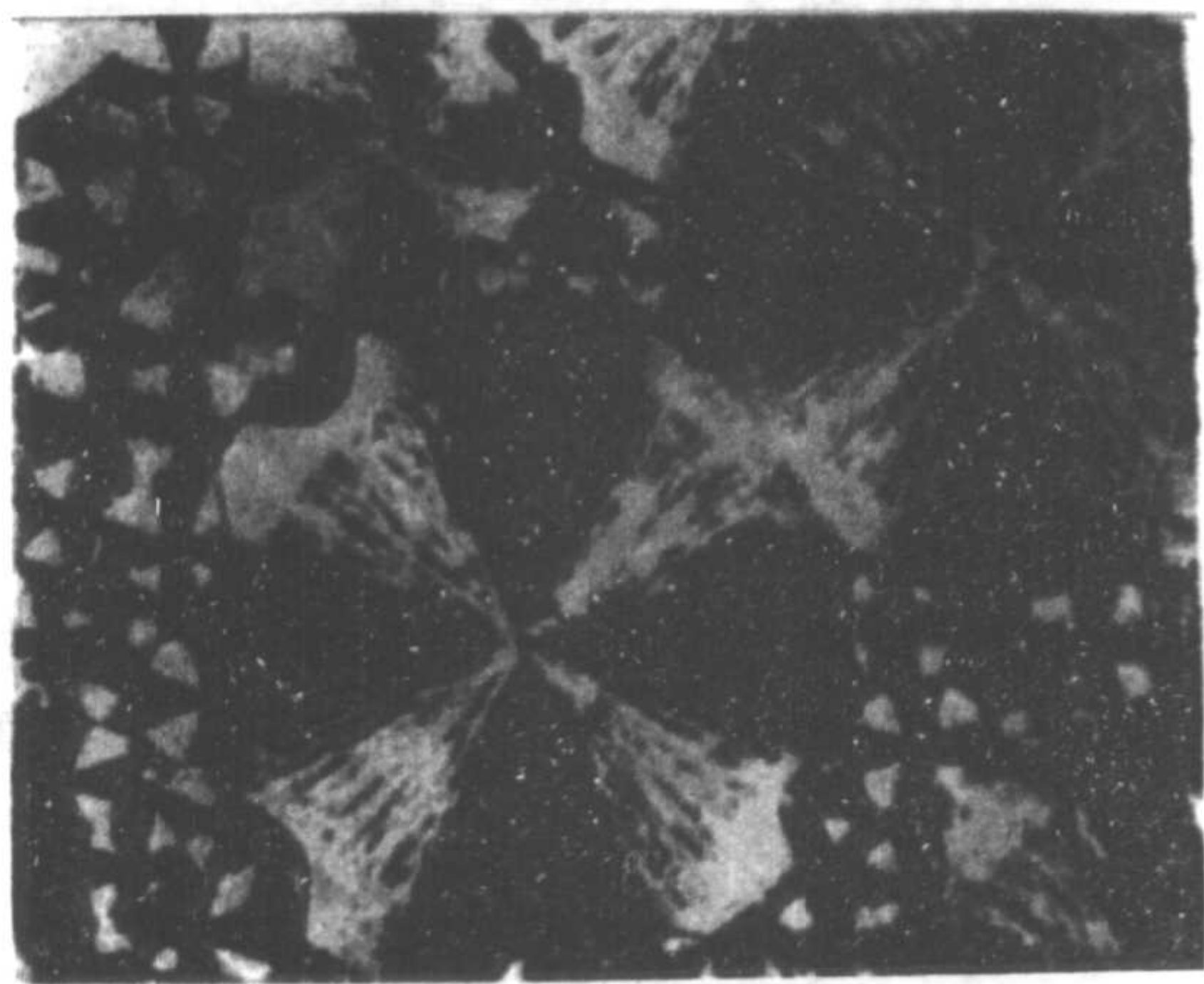


图 2-21 球晶的偏光显微镜照片

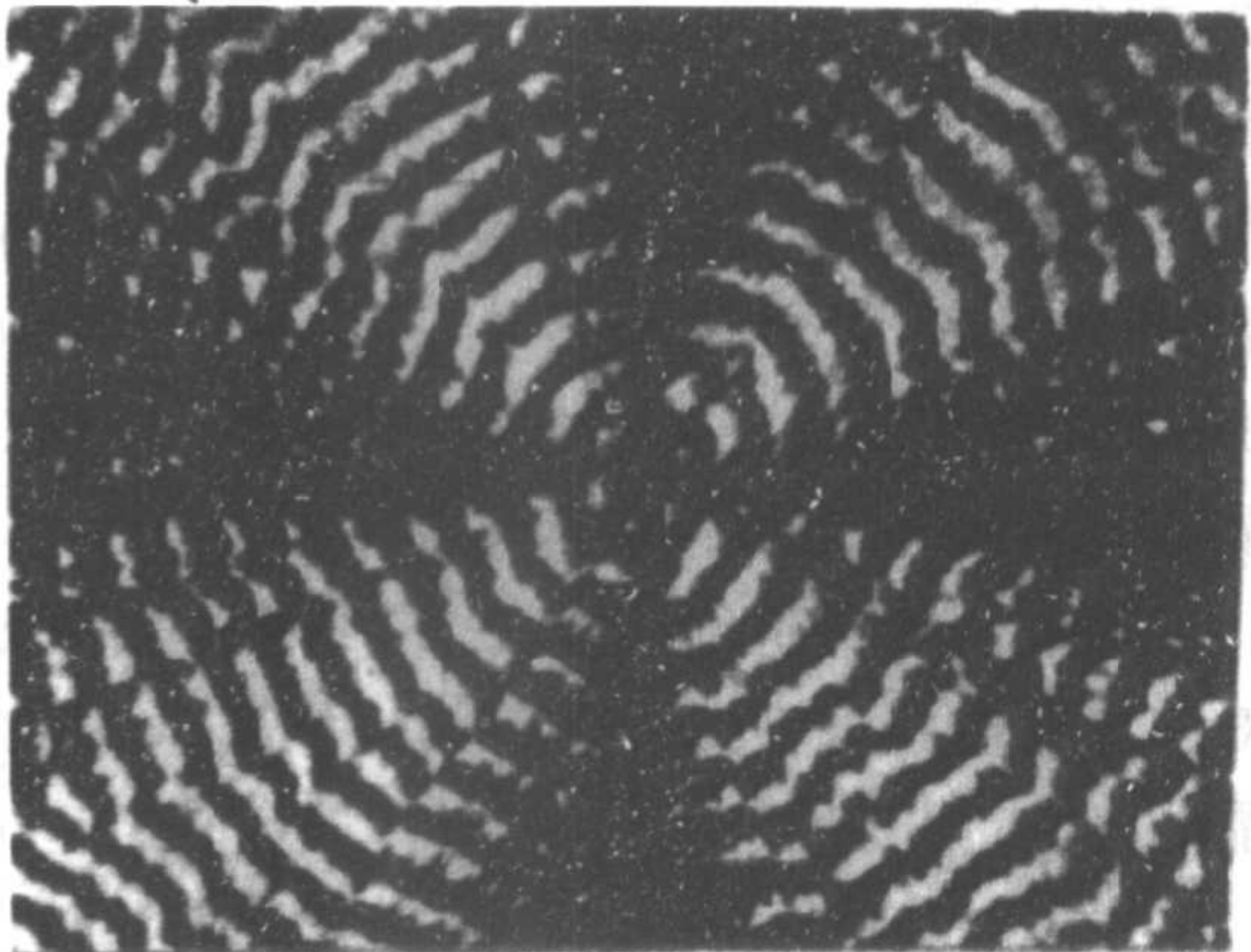


图 2-22 带消光同心圆环的聚乙烯球晶偏光显微镜照片

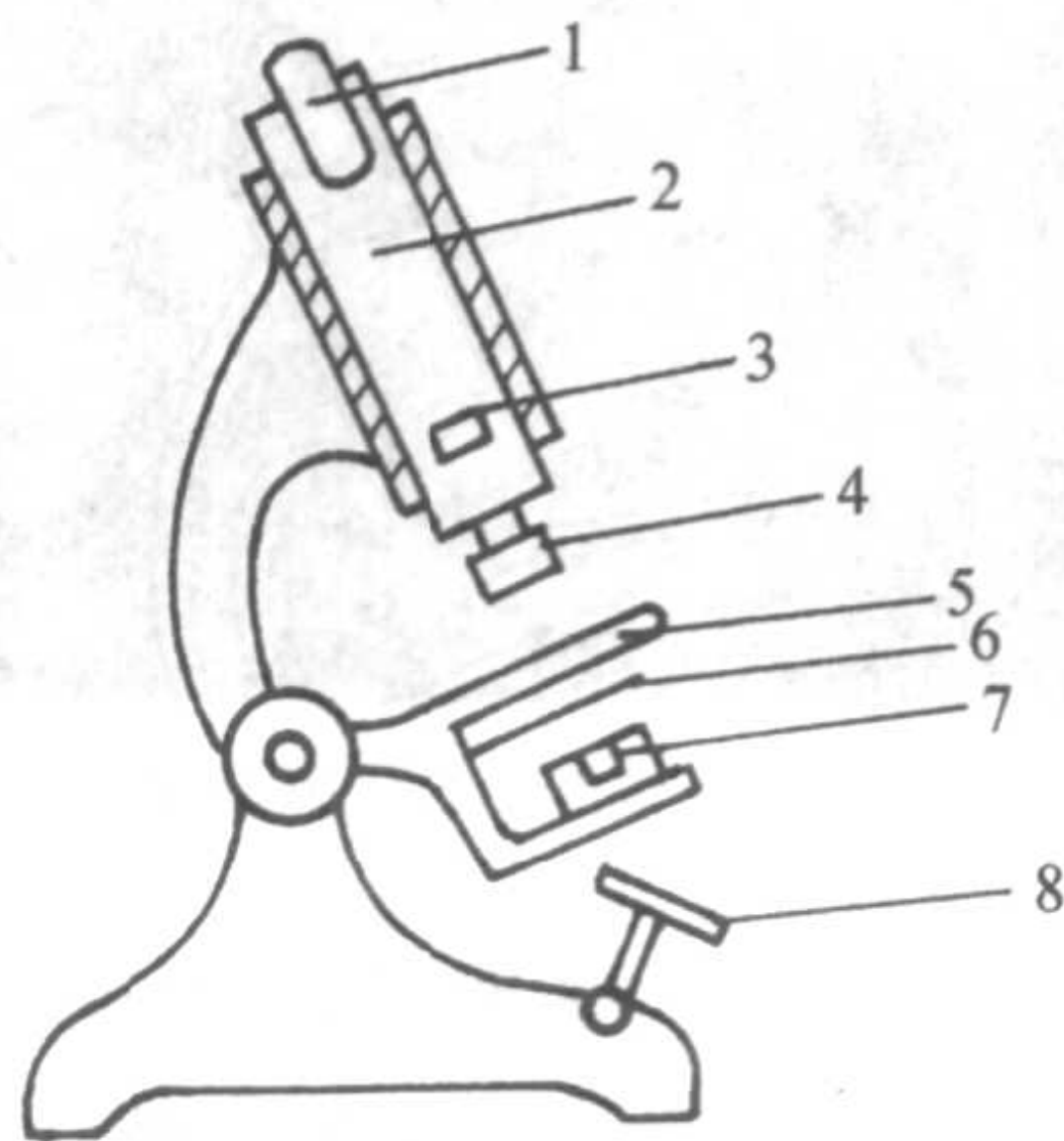


图 2-23 偏光显微镜示意图

1—目镜 2—透镜 3—检偏镜
4—物镜 5—载物台 6—聚光镜
7—起偏镜 8—反光镜

$\theta=0,\pi/2,\pi,3\pi/2\cdots$ 也就是当试样的光轴与起偏镜及检偏镜的光轴一致时, $I=0$,视野变暗,这称为零振幅消光;而当 $\theta=\pi/4,3\pi/4,5\pi/4,7\pi/4\cdots$ 时, I 为极大。马耳他黑十字图像正是这种消光的结果。另外,当 $\Delta=0$,即光沿着结晶的光轴方向入射时,也会使 $I=0$,视野变暗,此为零双折射消光。在晶片从晶核出发一面扭曲,一面生长的组织中,周期性地发生零双折射消光,此时就可观察到上述图 2-22 一类的消光环。

表征球晶特征的另一个常用的方法是使用小角激光光散射仪(SALS)进行观察。图 2-24 是未取向等规聚丙烯薄膜的典型 SALS 图。

摄制上述照片的装置如图 2-25 所示。激光光源是由 He—Ne 气体激光发生器发出的偏振的单色光源,其波长 $\lambda=632.8\text{nm}$,垂直入射的偏振光强为 E_0 。光射入后被样品

中的球晶所散射。当检偏镜的偏振平面和入射光的偏振平面互相垂直时,则得到如图 2-24(a)所示的四叶瓣状的 H_v 图像;当入射偏振光和检偏镜的偏振面平行时,则得到如图 24(b)所示的 V_v 图像。由 H_v 图像还可以定量地测出大小在 $0.1\sim50\mu\text{m}$ 范围内的球晶的平均半径。

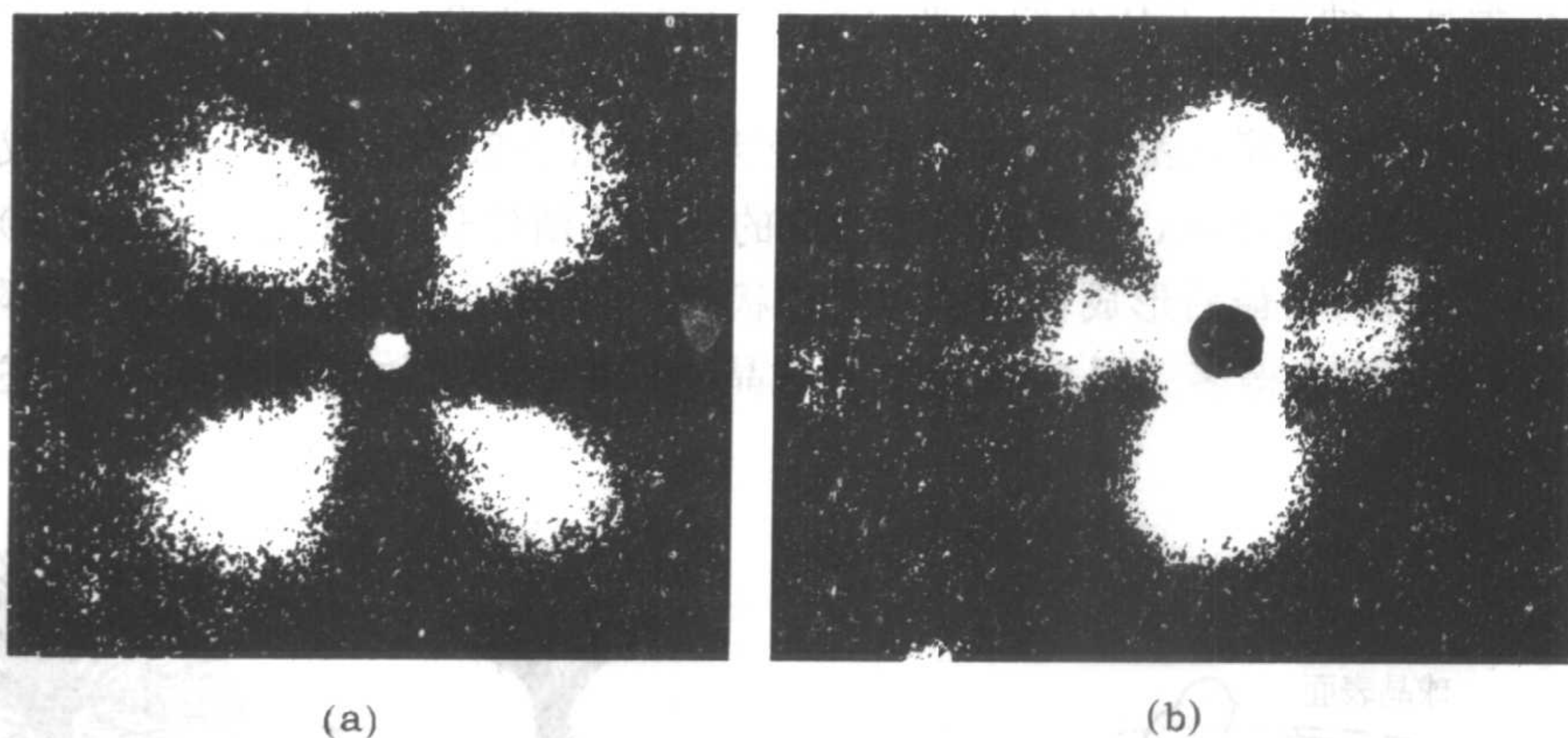


图 2-24 未取向等规聚丙烯球晶的 SALS 图
(a)H_v 图像 (b)V_v 图像

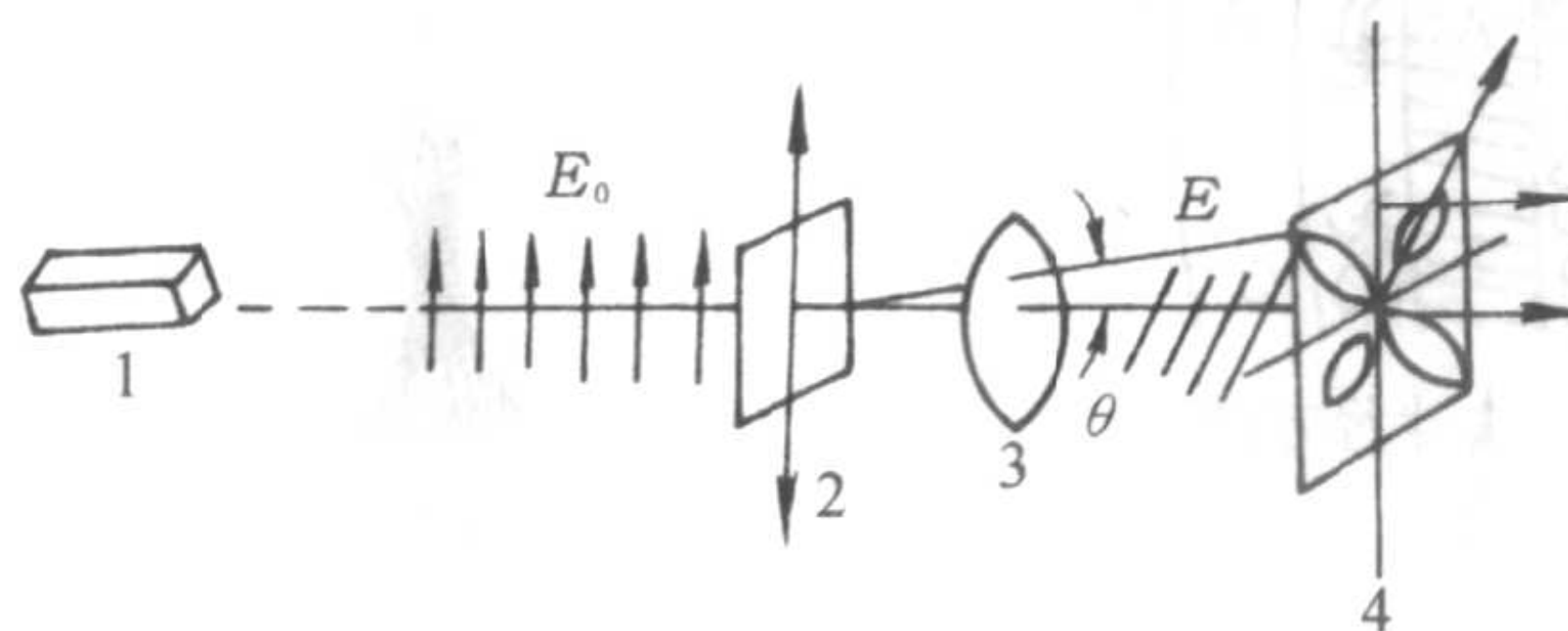


图 2-25 照相法 SALS 的示意图
1—激光光源发生器 2—样品 3—检偏镜 4—成像底片

用电子显微镜可以更清晰地观察到球晶的微细结构。图 2-26 为聚乙烯球晶内部晶片协同周期性扭曲结构的电镜照片。因此,球晶实际上是由许多径向发射的长条扭曲晶片组成的多晶聚集体。在晶片之间和晶片内部尚存在部分由连接链组成的非晶部分。图 2-27 为扭曲晶片及晶片中分子链排列的示意图。扭曲晶片的厚度约为 10nm,晶片中分子链的方向(即微晶中的 c

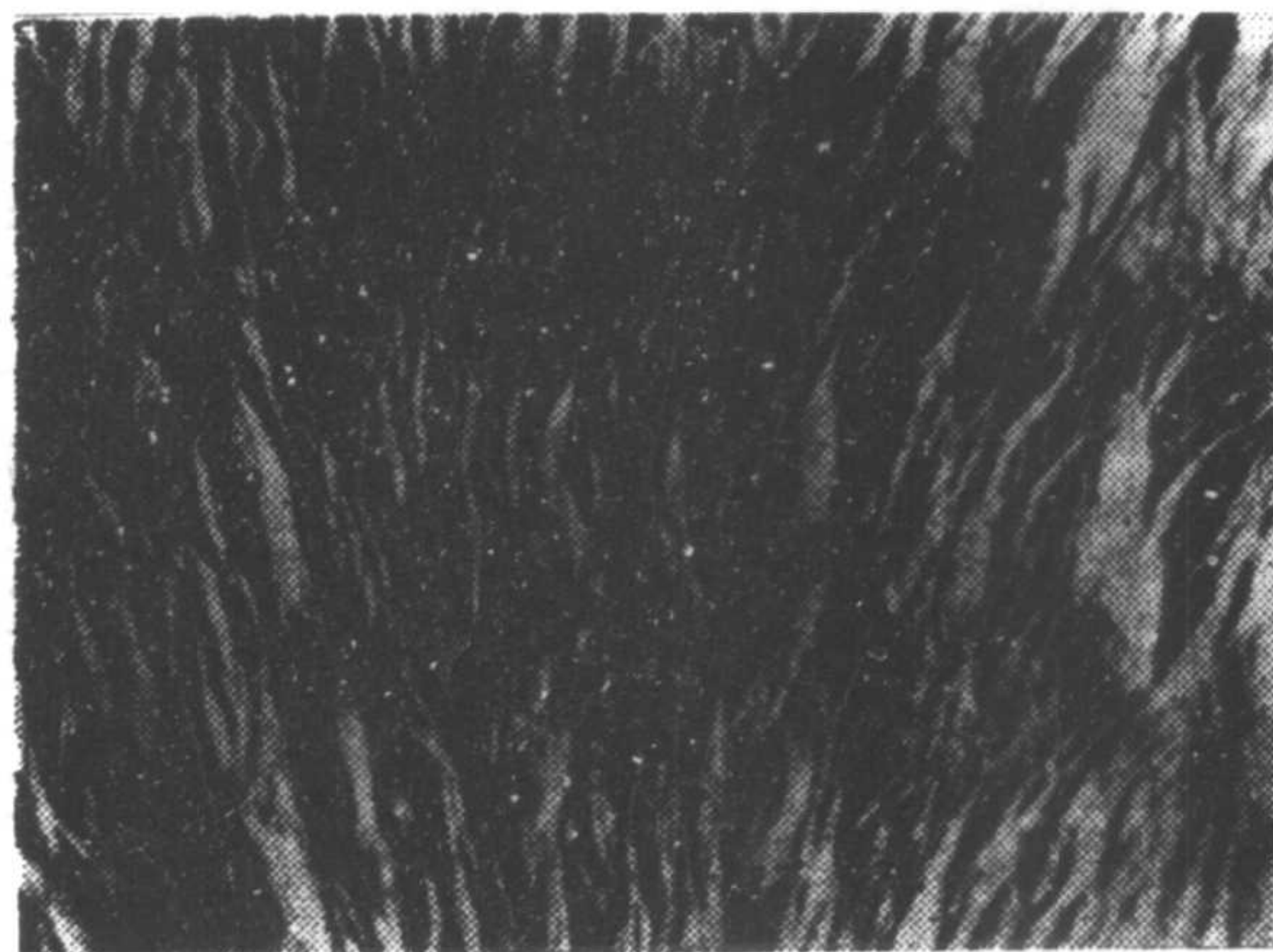


图 2-26 聚乙烯球晶内部扭曲晶片的电镜照片

轴方向)总是垂直于球晶的半径方向。晶片之间有许多纤维状的分子链相联结,称为联结链(tie chain)。

对球晶生长过程的研究表明,球晶的生长经历了如图 2-28 所示的各个阶段。成核初始形成一个多层片晶〔见图 2-28(a)〕,然后以小角度的分叉不断生长〔见图 2-28(b)和(c)〕,经捆束状形式〔见图 2-28(d)〕,最后形成填满空间的球状外形〔见图 2-28(e)〕,这还属早期阶段,最后形成的球晶通常还要大得多。图 2-29 是尼龙球晶初期束状形式的电镜照片,为上述发展过程提供了有力的证据。

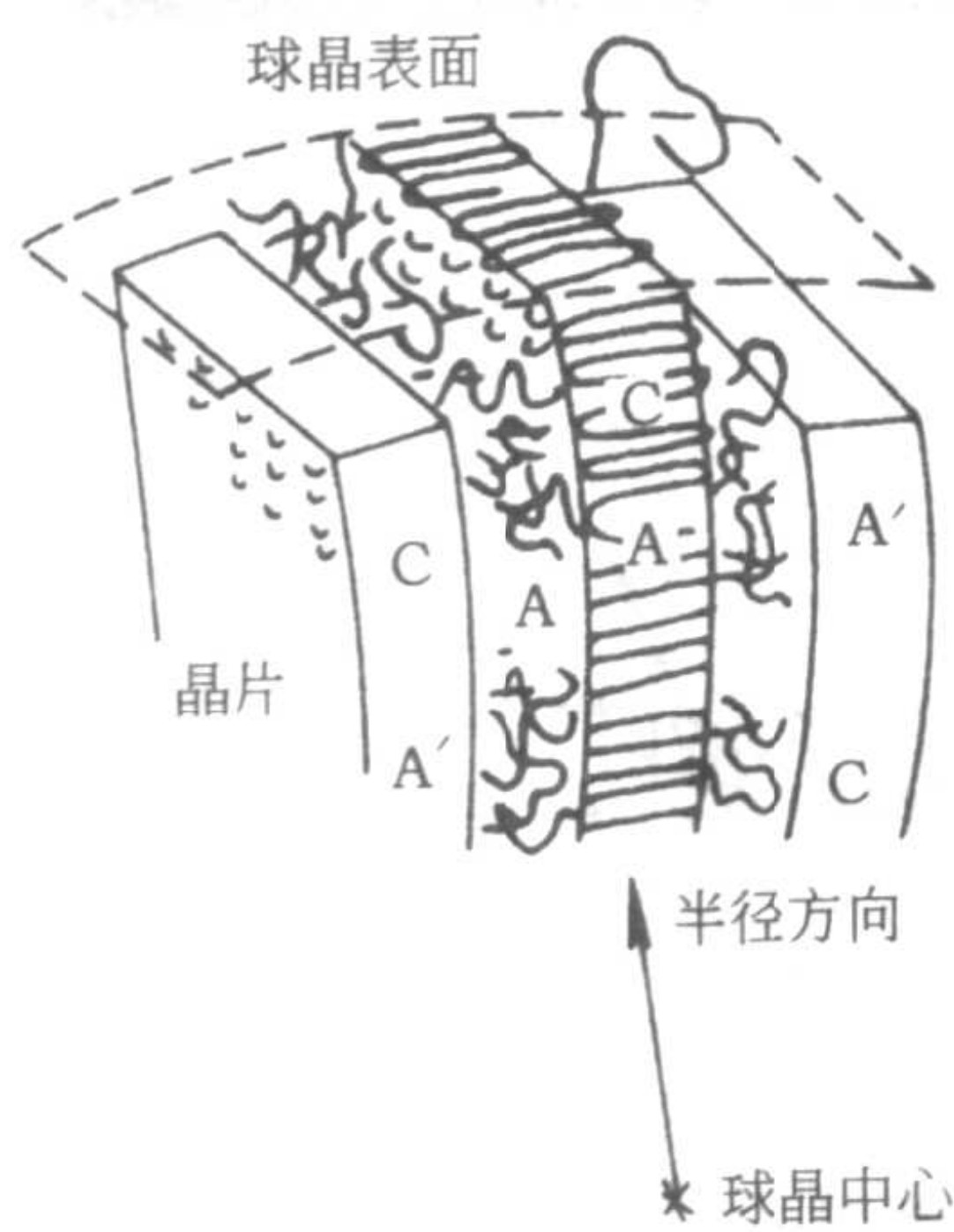


图 2-27 球晶内部扭曲晶片示意图

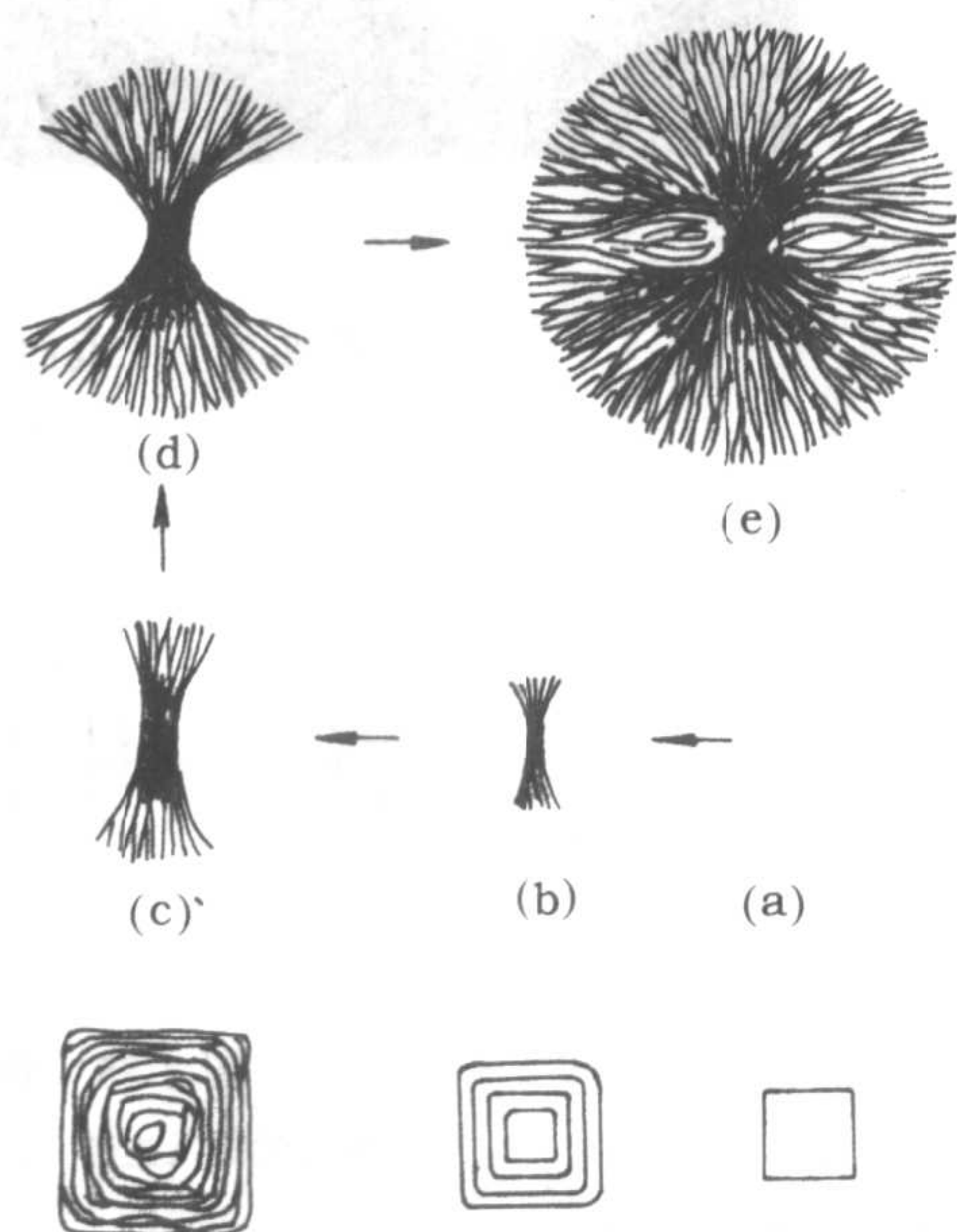


图 2-28 球晶生长过程示意图

需要提及的是,在晶核密度较大时,生长到一定程度时的个球晶互相碰撞,阻碍了球晶的进一步发展,而形成如图 2-30 所示的不规则形状的多面体。

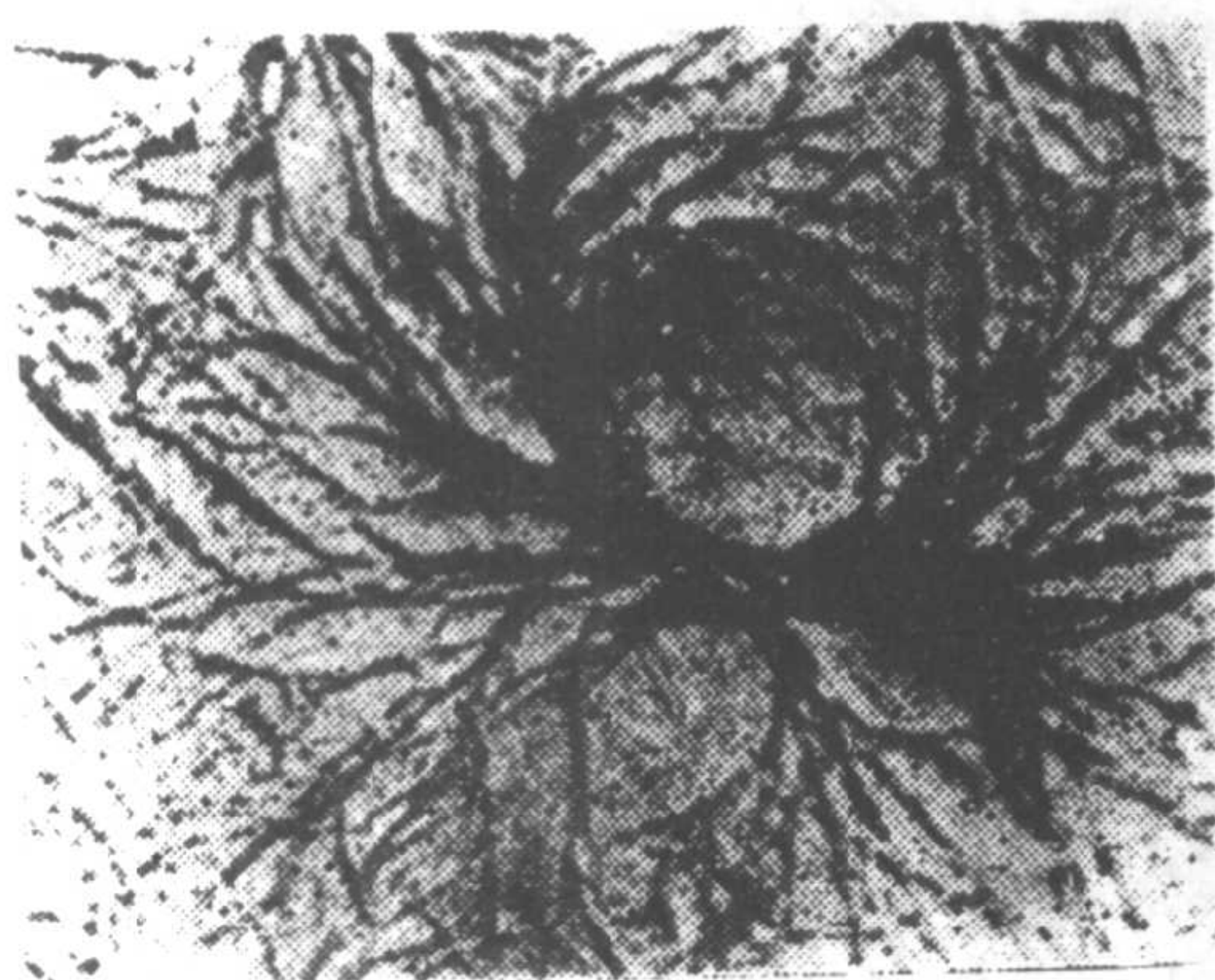


图 2-29 尼龙球晶初期生长的电镜照片

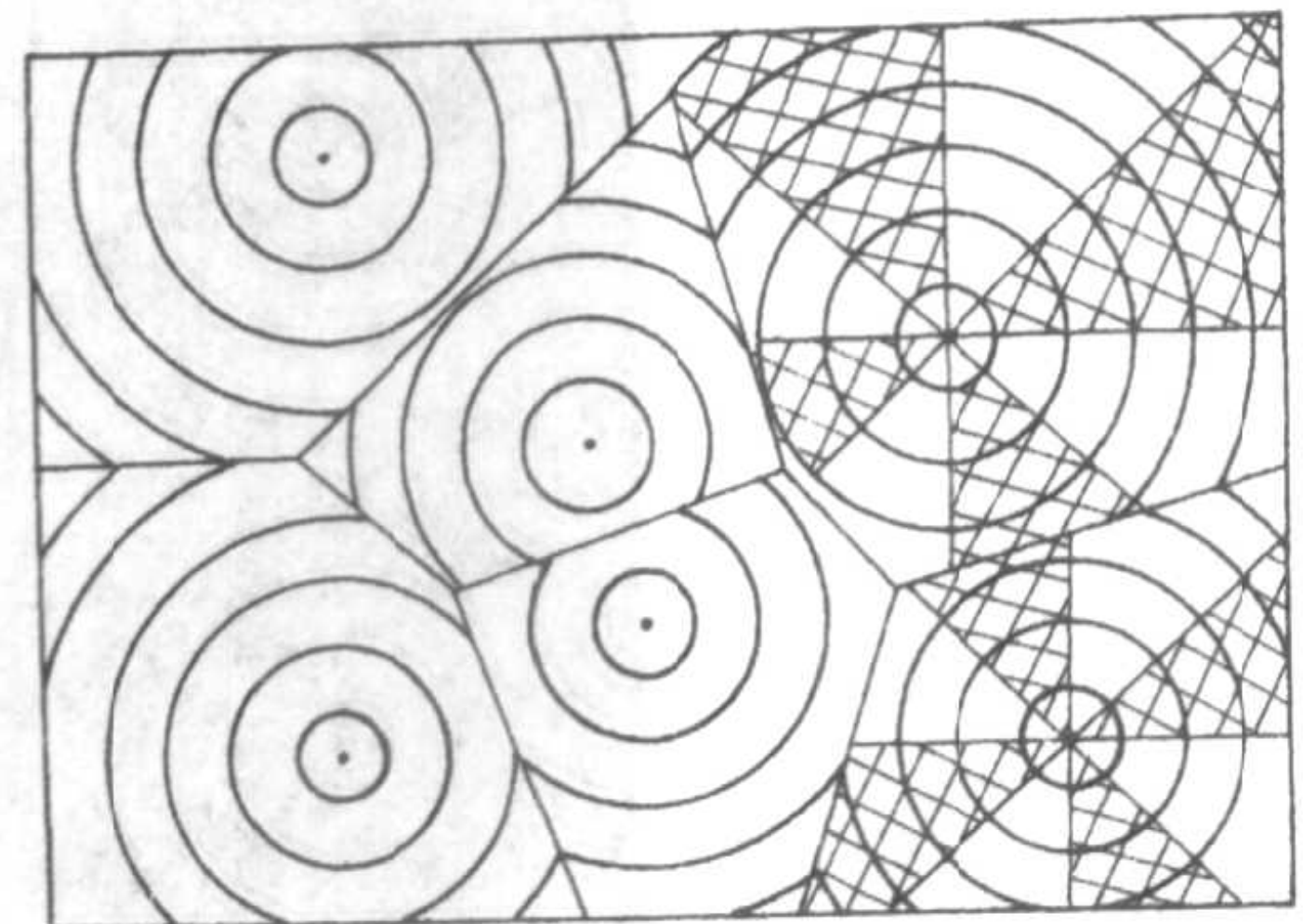


图 2-30 球晶生长相碰后形成的不规则多面体

由于制备条件和加工条件不同,同一种聚合物还可以形成光学性质不同的球晶。图 2-31 为球晶内双折射椭圆体的取向和球晶正负性的关系示意图。通常以半径方向上的折光指数(n_r)和垂直于半径方向上(即切线方向上)的折光指数(n_t)之差值来表征球晶的正负性。如果 $n_r > n_t$, 则此球晶为正球晶;反之如 $n_r < n_t$, 则称为负球晶。如聚乙烯球晶中, b 轴处于半径方向, c 轴处于切线方向, 它的 $n_a = n_b = 1.510$, $n_c = 1.560$, $n_b < n_c$, 故它是一种负球晶。等规聚丙烯和尼龙 6 等均可能因熔体冷却时的条件不同而形成不同的球晶。

(三) 树枝晶

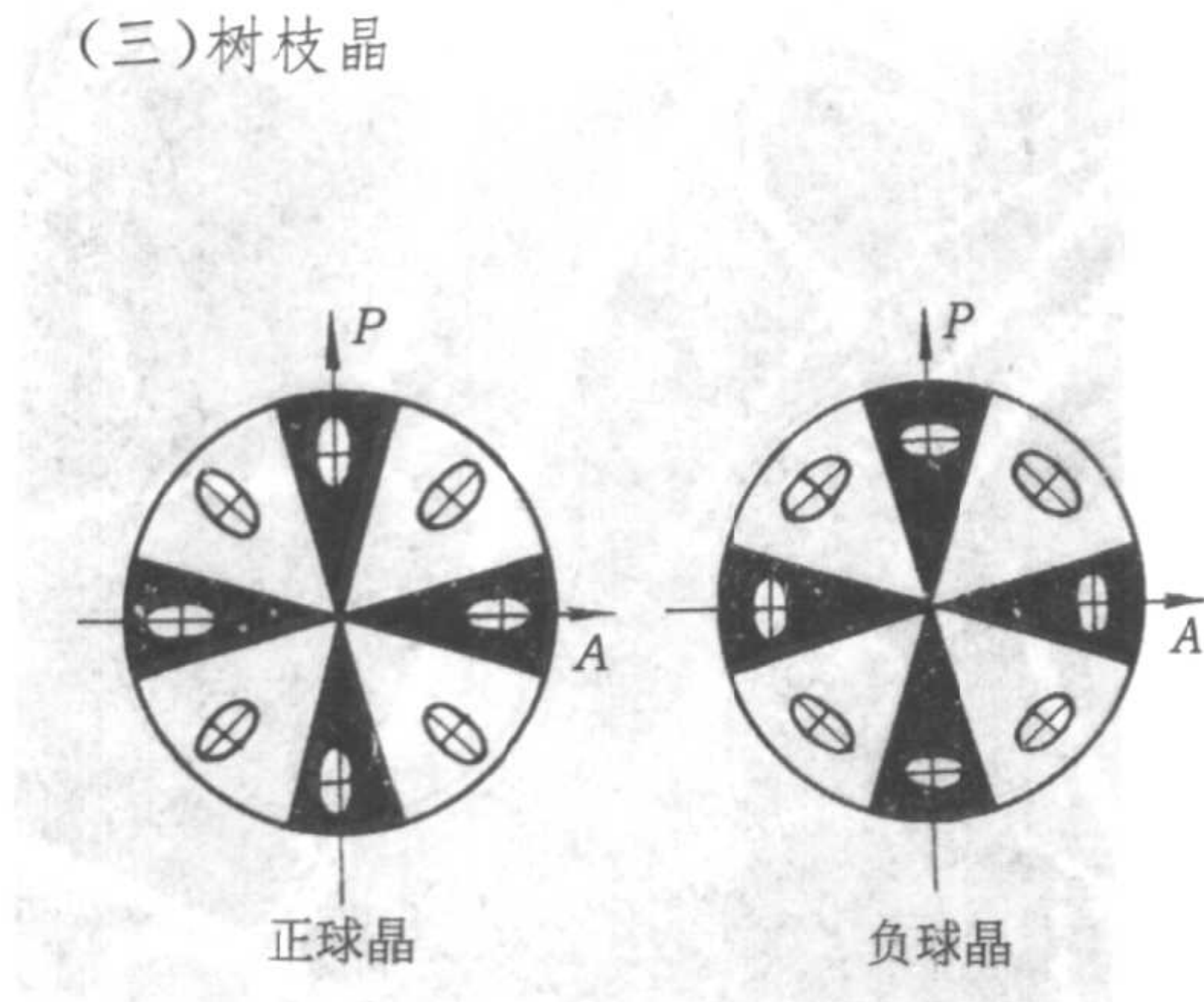


图 2-31 球晶内双折射椭圆体的取向和球晶的正负性

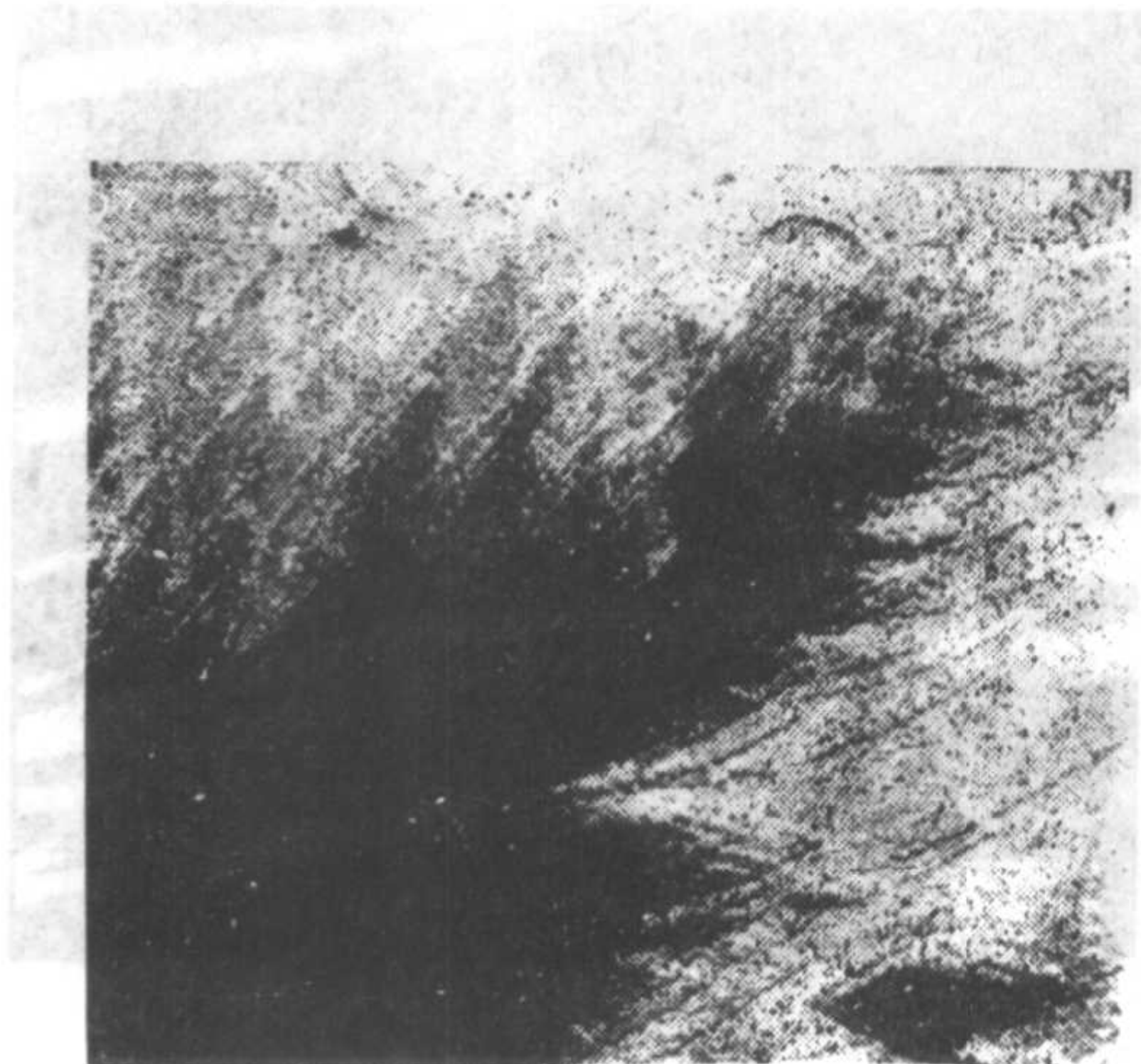


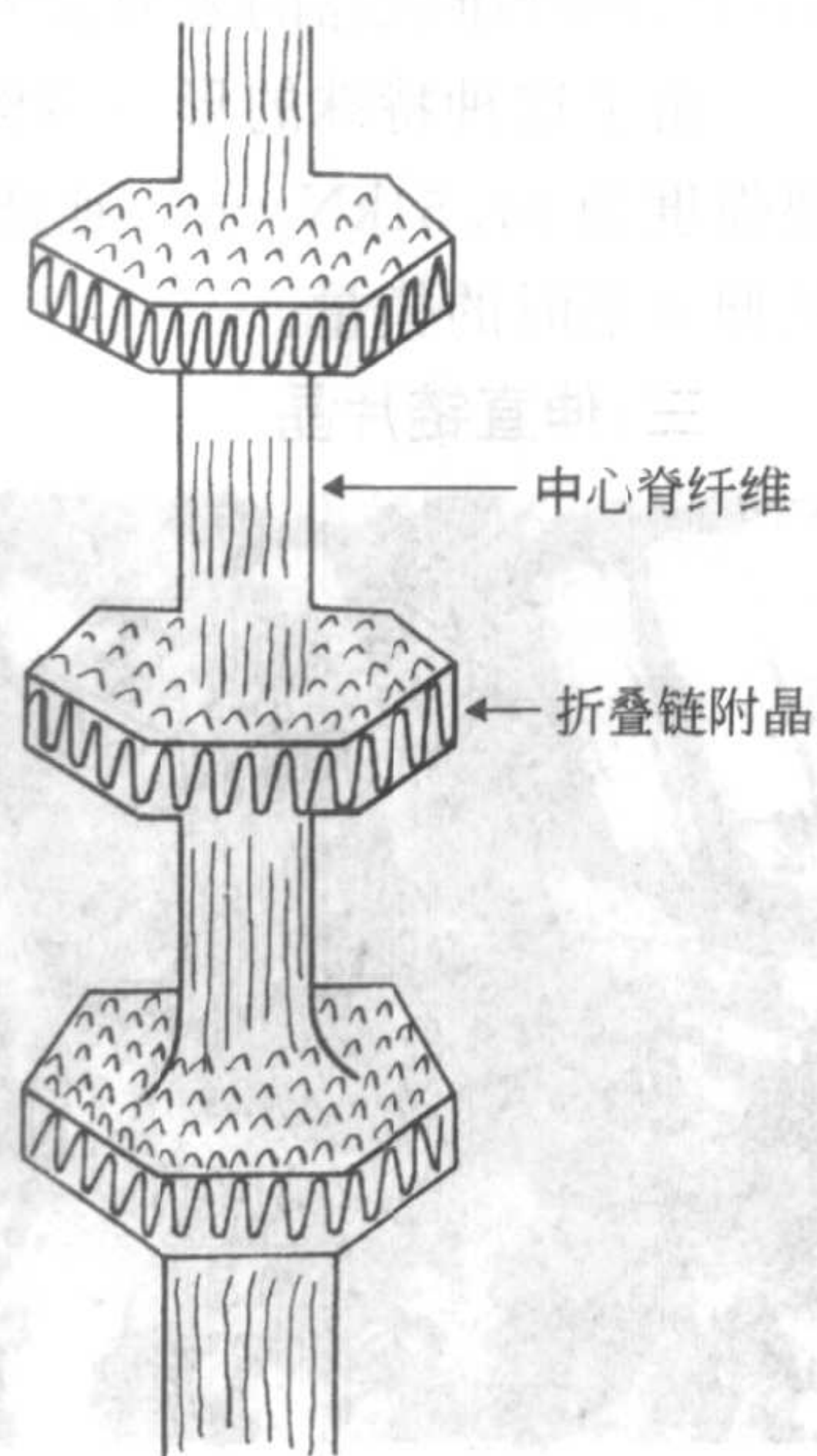
图 2-32 聚乙烯树枝晶的电子显微镜照片

组成树枝晶的基本结构单元也是折叠链片晶,与球晶不同的是,它是在特定方向上择优生长的结果。当溶液浓度较大(质量分数一般为 0.01%~0.1%),温度较低的条件结晶时,高分子的扩散成为结晶生长的控制因素,此时在突出的棱角上要比其它邻近处的生长速度更快,从而倾向于树枝状生长,最后形成树枝状晶体。图 2-32 是聚乙烯在 0.1%(质量分数)二甲苯溶液中生成的树枝晶照片。

二、串晶和纤维状晶

聚合物溶液和熔体在无扰动状态下结晶,通常形成折叠链片晶结构。但在强烈的流动场中,分子链在应力的作用下发生沿流动方向的伸展和平行排列,这种平行排列的分子构象可在较高的温度形成晶核并且生长。例如,聚乙烯二甲苯稀溶液在无扰动时结晶的上限温度为 92℃,而在激烈搅拌的条件下,溶液中生长纤维状晶可在 105℃发生;在特殊流动场中,甚至可高至 130℃下发生成核作用。

研究表明,具有足够分子链长度的聚合物溶液,在较高的应变速率和温度条件下,可以形成如图 2-33 所示的串晶和图 2-34 所示的纤维状晶结构;前者在相对较后者低的温度下形成。



从图 2-33 可见,串晶是由伸直链纤维状晶为脊纤维(直径

图 2-33 聚合物串晶结构示意图

约 30nm)和附生的间隔的折叠链片晶组成的状似羊肉串的形态,故称之为串晶。但折叠链片晶是在纤维状晶表面附生发展形成(其尺寸不大于 $1\mu\text{m}$),两者具有分子间的结合。随着切应力的增加,中心纤维状晶的组分含量有所增加。图 2-35 是 5%(质量分数)聚乙烯二甲苯溶液在搅拌下于 100°C 结晶得到的串晶电镜照片。此外,在高速挤出淬火的聚合物薄膜中也曾发现有串晶结构。

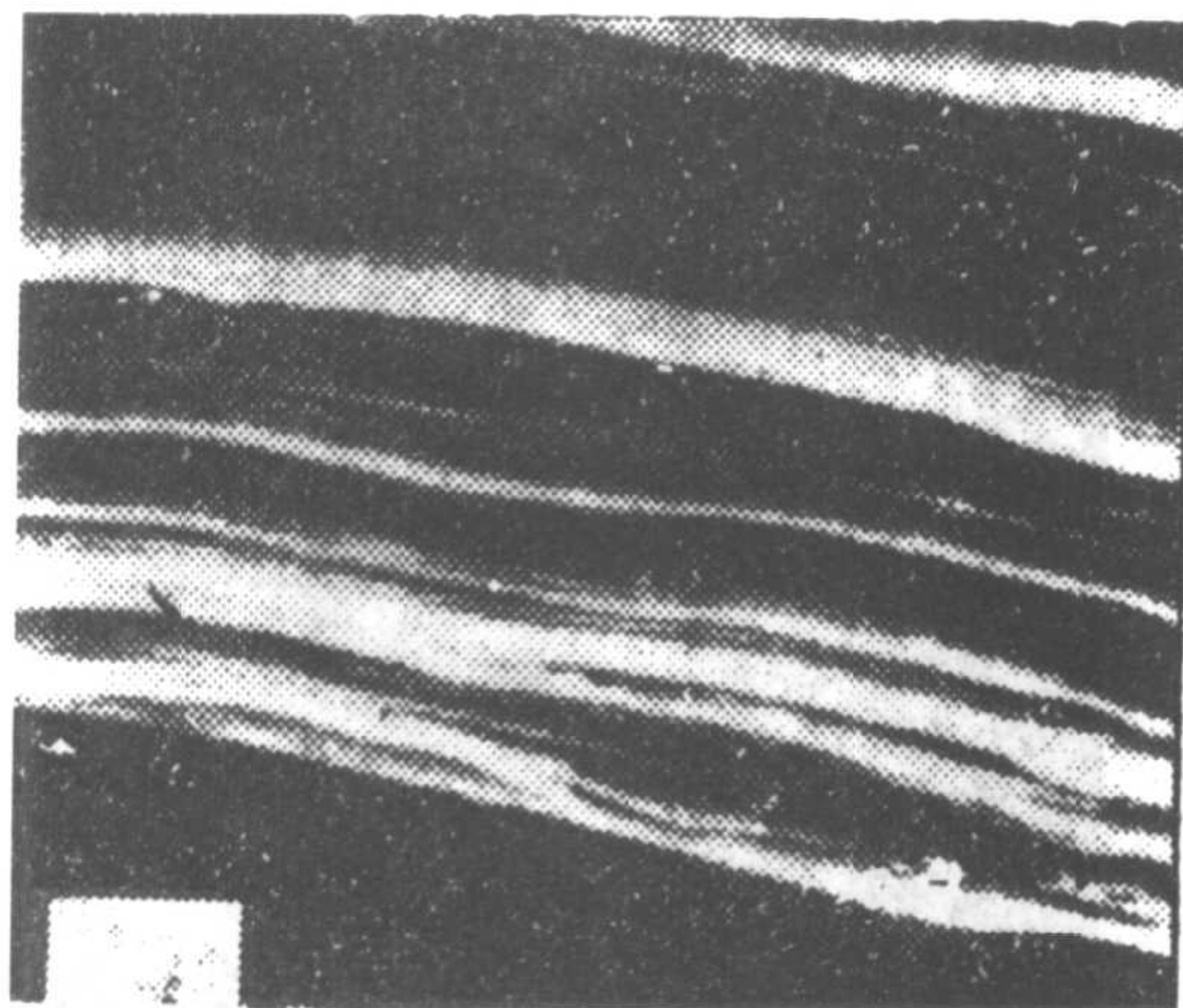


图 2-34 聚乙烯的纤维状晶电镜照片

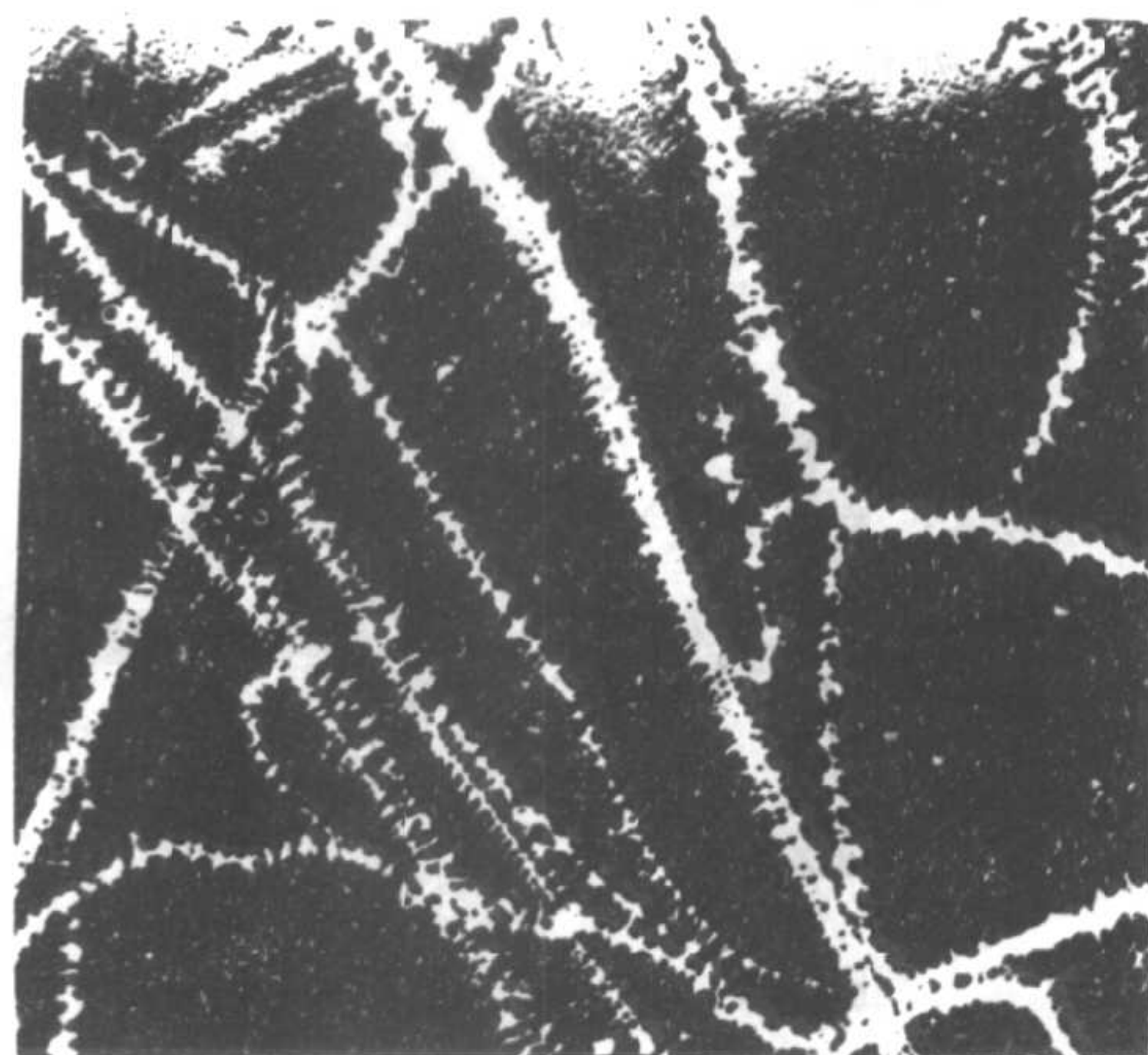


图 2-35 聚乙烯串晶的电镜照片

纤维状晶同样是在流动场中,但在较串晶更高的结晶温度下得到。A. J. Pennings 曾将 0.5%(质量分数)的聚乙烯二甲苯溶液置于两同轴圆筒中间,内筒附以晶种并以 60r/min 速度旋转,在 114°C 下,可连续地以 1m/min 的速度得到连续生长的纤维状晶(见图 2-34),如在 107°C ,则纤维状晶的表面会外延生长许多折叠链片晶而形成串晶结构。

由于这种特殊的形态结构,其力学性能要优于普通的折叠链结构。例如,聚乙烯串晶的断裂强度为 $37.51\text{kN}/\text{cm}^2$,延伸率为 22%,杨氏模量达 $200.32\text{kN}/\text{cm}^2$,相当于普通聚乙烯纤维拉伸 6 倍时的模量。

三、伸直链片晶

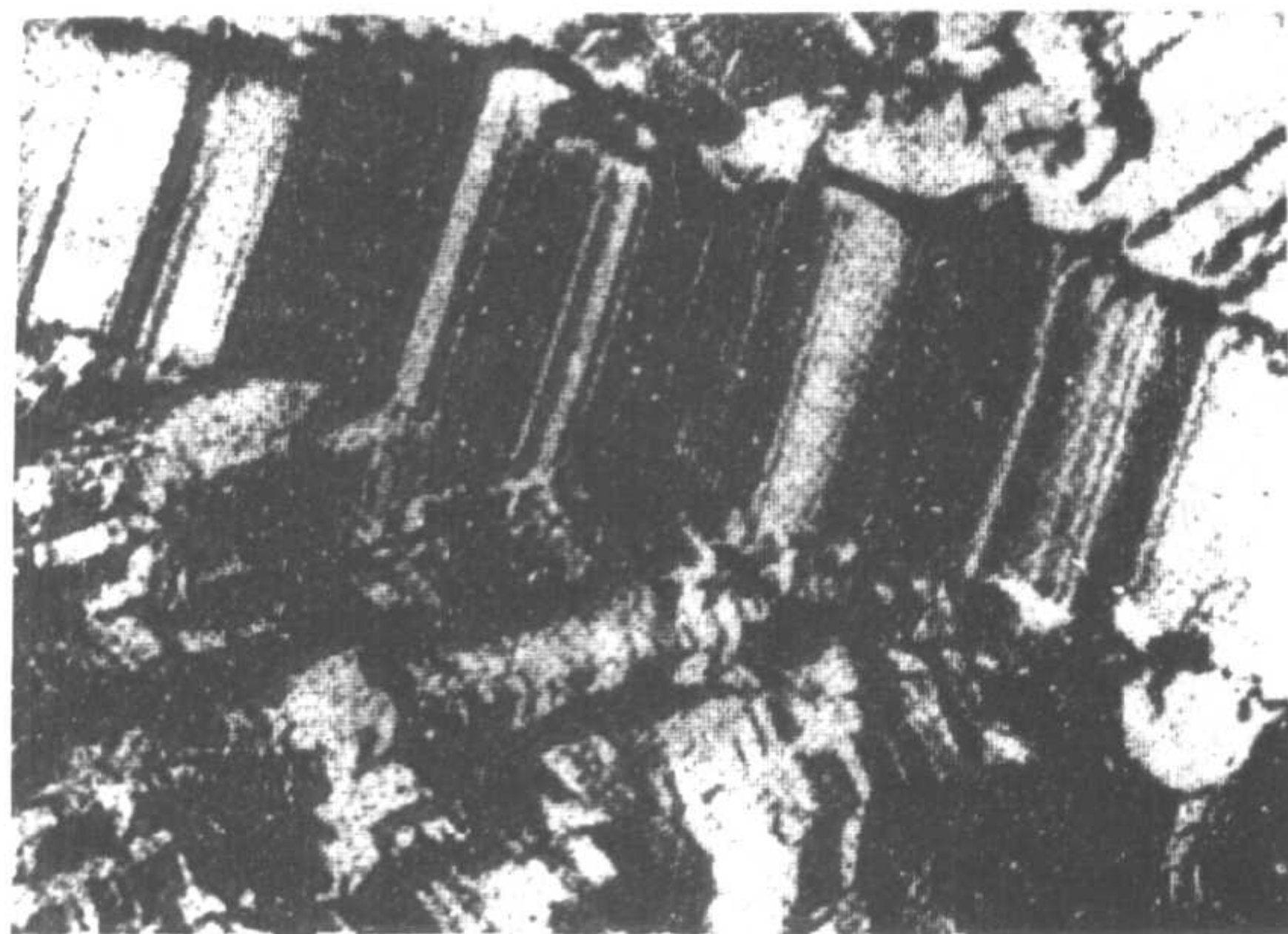


图 2-36 聚乙烯伸直链晶片的电镜照片

聚合物在高压和高温下结晶时,可以得到厚度与其分子链长度相当的晶片,称为伸直链片晶。在这种晶片中,分子链平行于晶面方向排列,晶片厚度基本上等于伸直的分子链长度,并与聚合物的分子量有关,一般可达几百至几千纳米。晶体中晶片的厚度并不是均一的,其厚度与聚合物的分子量分布相对应。同时晶片的厚度不随热处理的条件而变化,所以它是聚合物中热力学上最稳定的聚集态结构,其熔化温度就是该聚合物的热力学平衡熔点 T_m^0 。

图 2-36 是聚乙烯在 226°C 于 486.36MPa 下结晶 8h 得到的伸直链晶片的电镜照片。此晶体的熔点为 140.1°C, 结晶度达 97%, 密度为 0.9938g/cm³, 伸直链长度达 3×10^3 nm。如聚乙烯分子量超过 10^6 , 晶体的厚度可达 10^4 nm 以上。

此外, 聚合物球晶在低于熔点的温度下加压热处理也可得到伸直链晶体。在压力下, 由于折叠链的表面能增加, 促使链伸展而形成伸直链晶体。

据已有的报导, 除聚乙烯之外, 聚四氟乙烯、尼龙 6 和聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚合物也均能在高压下结晶得到伸直链晶体。

第三节 聚合物晶态与非晶态结构模型

在高分子的聚集态中, 晶态与非晶态是两种最重要的结构状态。诚然, 对于某些刚性、半刚性高分子链, 还可以形成介于两者之间的液晶态。由于对结构形态的研究是离不开研究手段的, 因此早期研究得较多的是晶态的结构, 直至 20 世纪 70 年代初才对非晶态结构有了新的认识, 近年来则又提出了结晶—非晶的中间相概念。这说明对于聚集态结构的认识尚在不断深化之中, 本节仅就有代表性的结构模型作一简要的介绍。

一、聚合物的晶态结构模型

(一) 缨状胶束模型 (fringed micelle model)

早在 1930 年人们就认识到, 聚合物的分子链长度要比晶区的尺寸大。因此在晶态聚合物中分子链应该如何排列呢? 于是提出了如图 2-37 所示的缨状胶束模型。这个模型的基本点是, 一个分子链可以同时穿越若干个晶区和非晶区, 在晶区中分子链互相平行排列, 在非晶区中分子链互相缠结呈卷曲无规排列。这是一个两相结构模型, 即具有规则堆砌的微晶(或胶束)分布在无序的非晶区基体内。这一模型解释了聚合物性能中的许多特点, 如晶区部分具有较高的强度, 而非晶部分降低了聚合物的密度, 提供了形变的自由度等。因此, 这一模型受到高分子科学工作者近 30 年(1930~1957 年)的偏爱。

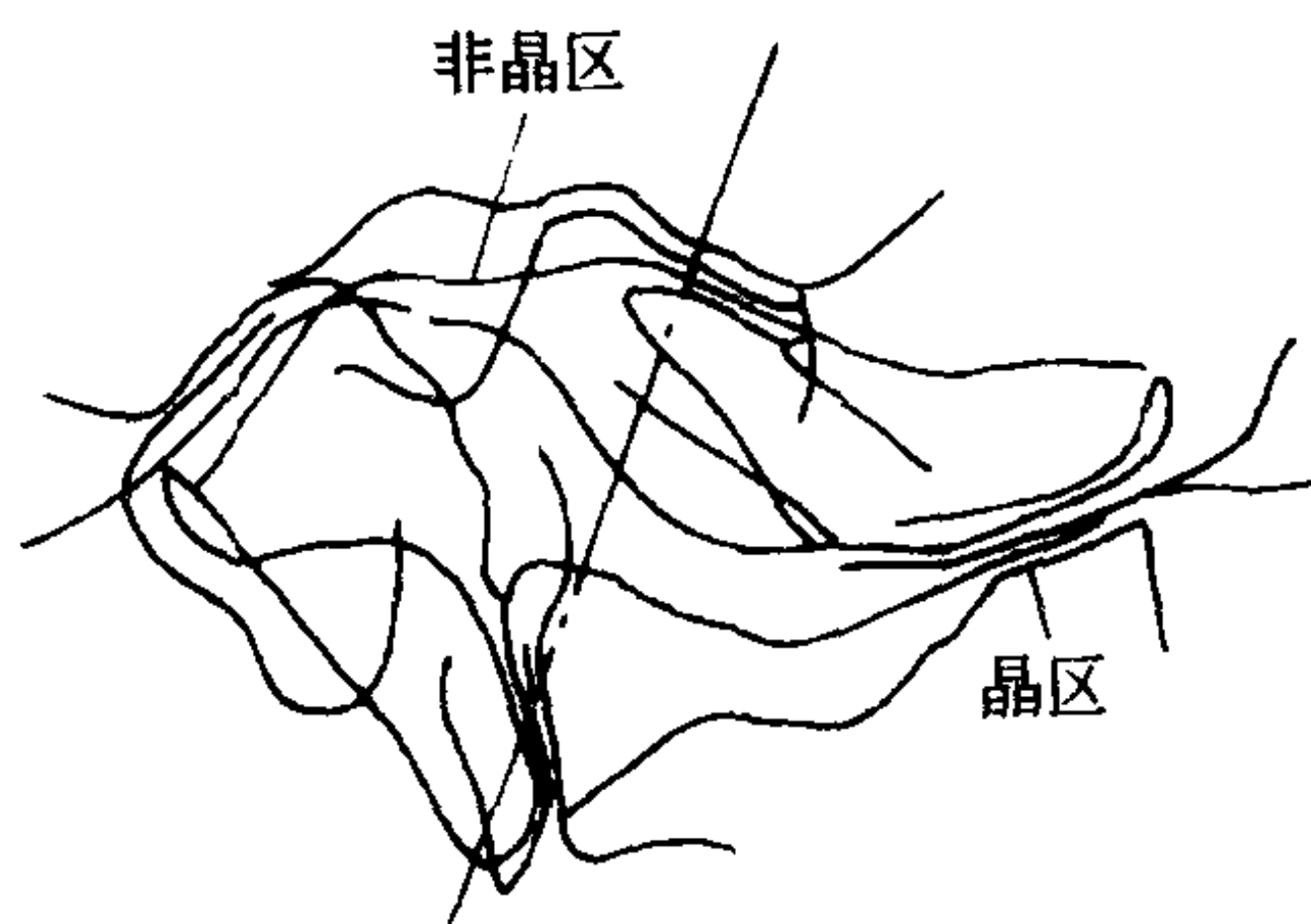


图 2-37 晶态聚合物的缨状胶束模型

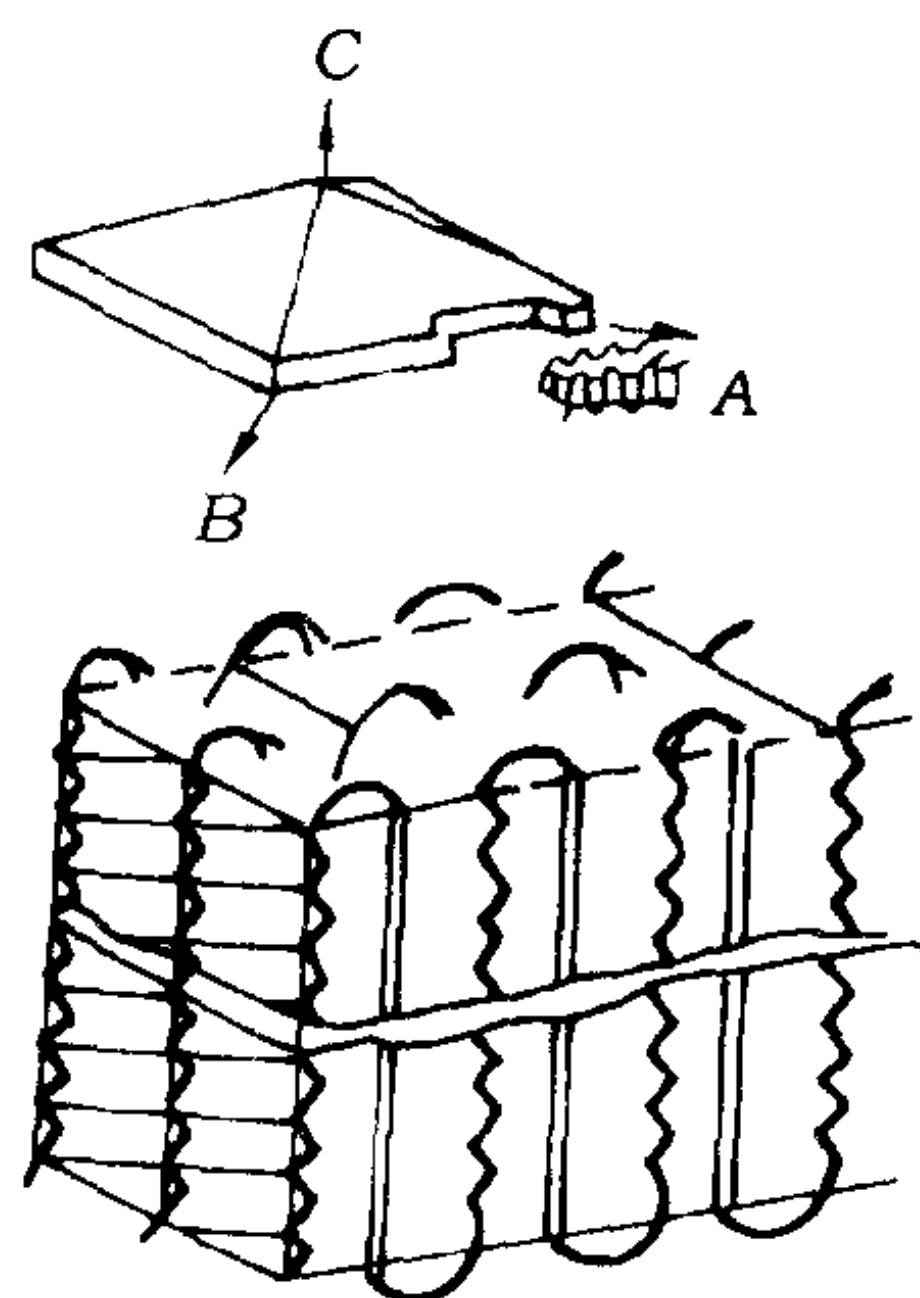


图 2-38 聚乙烯单晶规整折叠结构示意图

(二) 折叠链结构模型

这一模型是 Keller 等在电镜研究聚乙烯单晶基础上提出来的。由于晶片厚度为 10nm, 而高分子链的长度达几百到几千纳米, 因而 Keller 认为在晶体中高分子可以很规则地进行折叠, 如图 2-38 所示。晶体聚合物中的这种折叠链结构目前已被广泛接受, 因为它不仅存在于单晶体中, 就是在通常情况下从聚合物溶液或熔体冷却结晶的球晶结构中, 其基本结构单元也为折叠链的片晶, 分子链以垂直晶片的平面而折叠。但是对于不同条件下所形成的折叠情况提出了如下三种方式, 即规整折叠、无规折叠和松散环邻近折叠, 如图 2-39 所示。

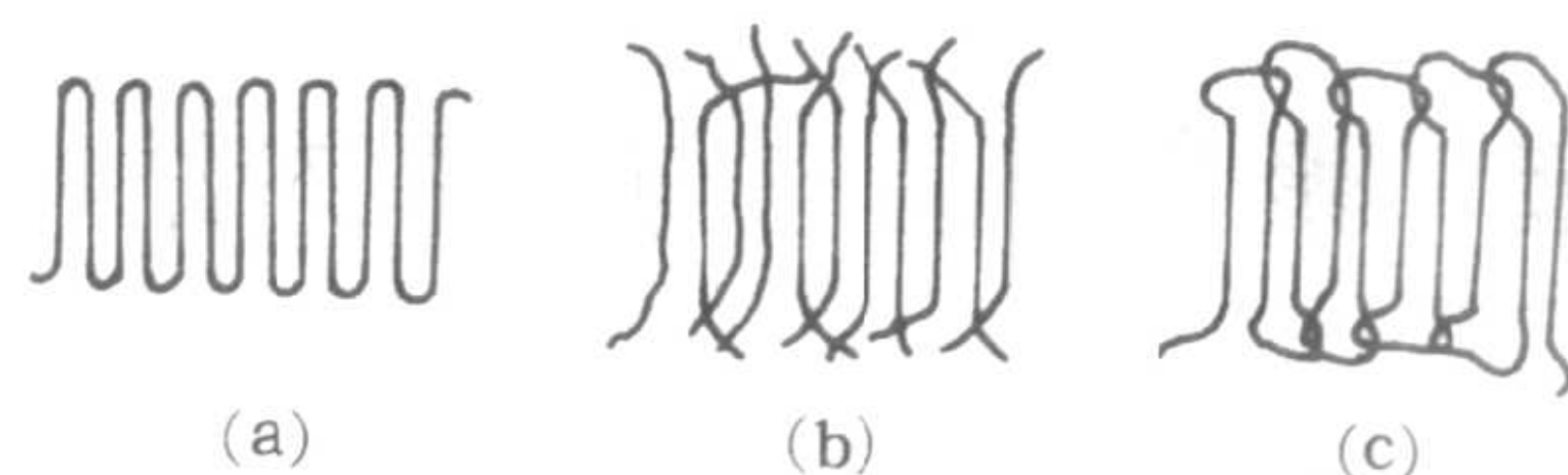


图 2-39 高分子链三种可能的折叠情况

(a) 规整折叠 (b) 无规折叠 (c) 松散环邻近折叠

另外, 有人认为在多层片晶中, 分子链可跨层折叠, 层片之间存在连接链, 如图 2-40 所示。这一观点得到了实验的证实。图 2-41 是聚乙烯与石蜡分子一起结晶, 用溶剂提去石蜡后拍摄的电镜照片。从照片中可清晰地观察到存在于片晶之间的连接链。同样可以推想在球晶之间必然存在大量的连接链。

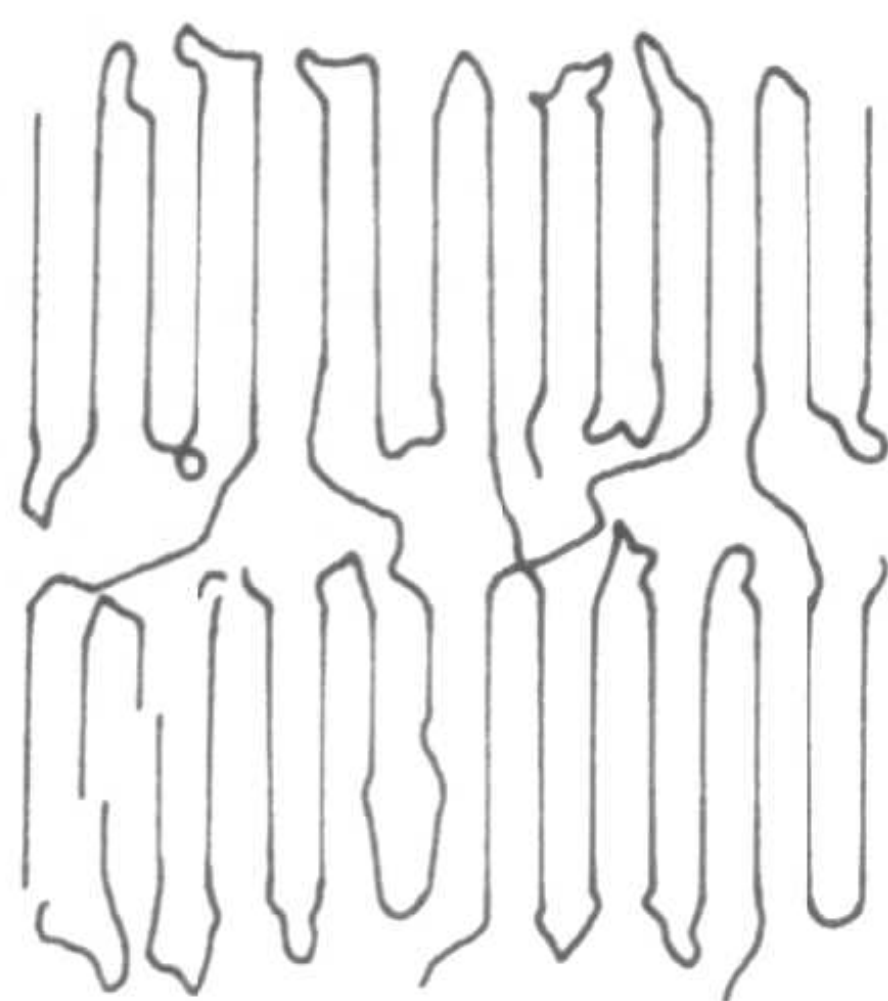


图 2-40 多层晶片的折叠链模型

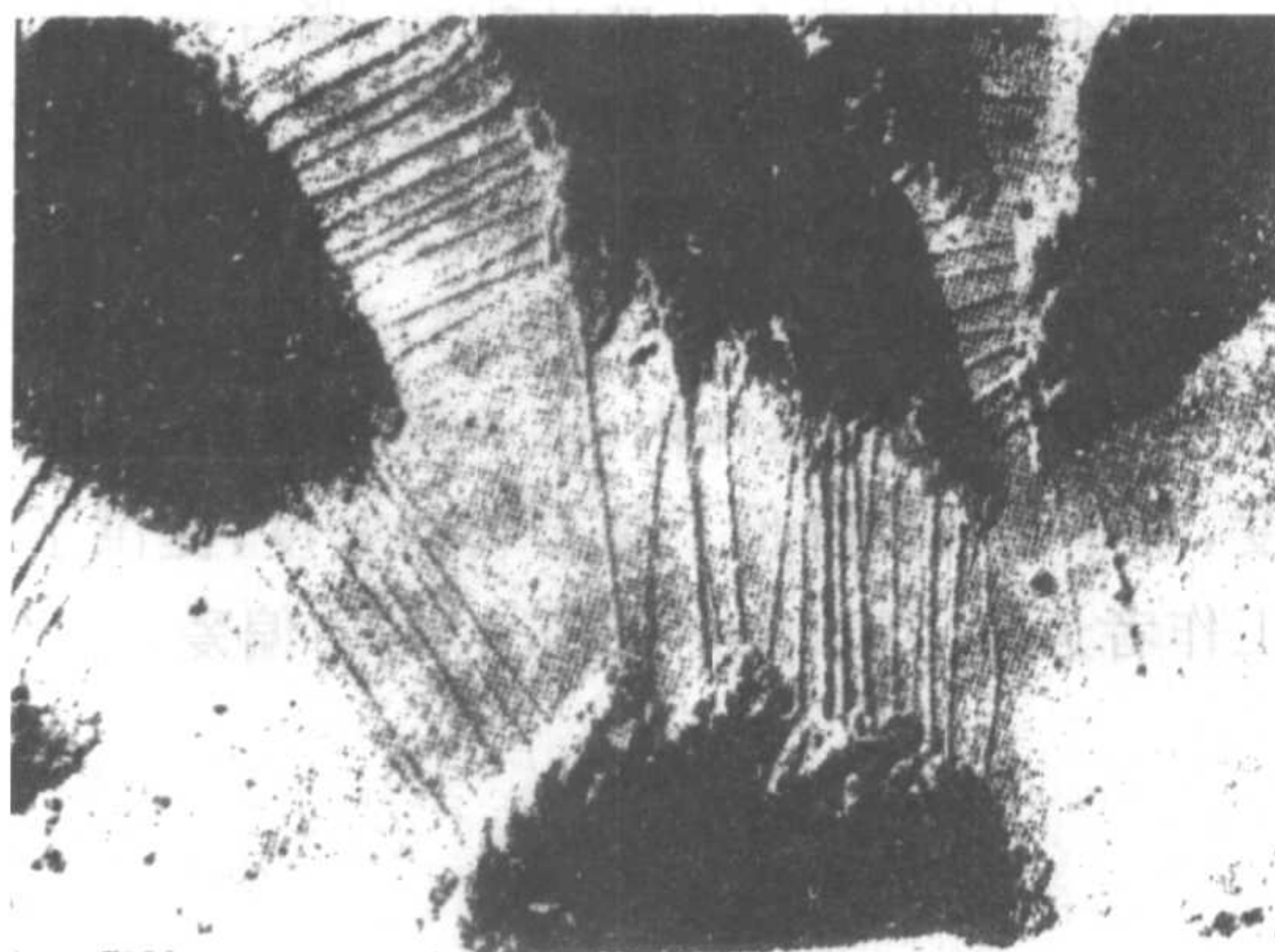


图 2-41 石蜡被萃取后的聚乙烯电镜照片

(三) 插线板模型 (switchboard model)

这一模型是由 Flory 等于 20 世纪 60 年代初提出的。他认为组成片晶的杆 (stems) 是无规连接的, 即从一个片晶出来的分子链并不在其邻位处回折到同一片晶, 而是在进入非晶区后在非邻位以无规方式再回到同一片晶或者进入另一个晶片。因此在晶片, 相邻排列的两段分子链并非同一分子相连接的链段, 而是非邻接的链段或是属于不同分子的链段。在形成多层片晶时, 一个分子链可以从一个晶片通过非晶区进入到另一晶片中去。因此这是一种非邻位无规折叠模型, 从一层晶片表面的分子排列看, 就与老式电话交换台的插线板相似, 如图 2-42(a) 和 (b) 所示。

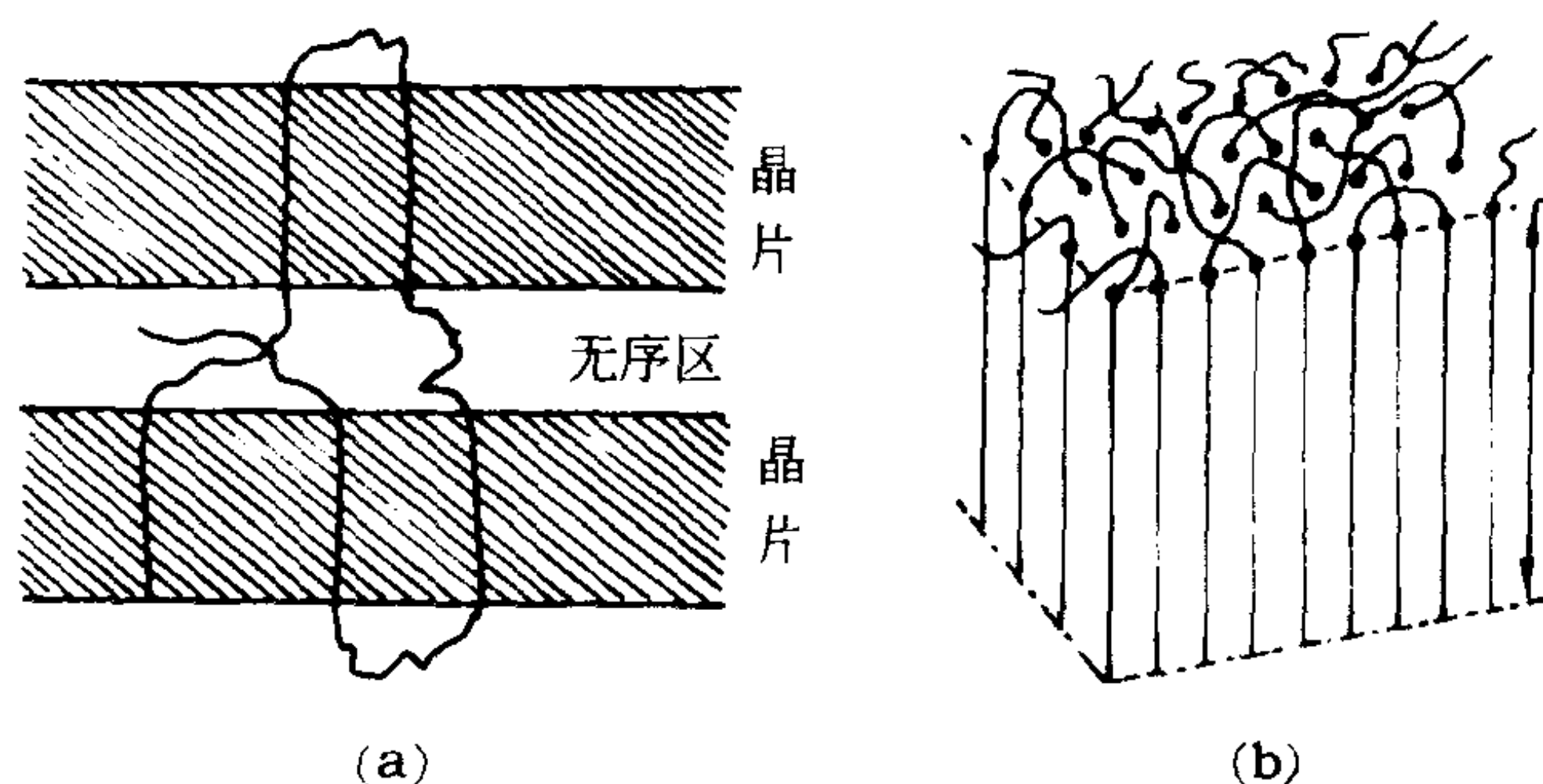


图 2-42 分子链在晶片间不规则非邻近排列示意图
(a)和插线板模型示意图(b)

Flory 的插线板模型从近年来中子散射的实验结果获得了最有力的支持。表 2-4 是由中子散射测得的晶态聚合物熔体及本体回转半径的结果比较。由表可见,晶态聚合物熔体与本体具有几乎相同的分子链形态,如果晶体中为邻位规则折叠,则两种不同物理状态下的回转半径应有很大差别。这说明对高分子从熔体冷却结晶用“插线板”模型更合理。

表 2-4 晶态聚合物熔体及本体(晶体)回转半径的比较

聚 合 物	结 晶 方 式	$(R_g/M_w^{1/2})/[0.1\text{nm}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})^{1/2}]$	
		熔 体	晶 体
PE	由熔体快速淬火	0.46	0.46
it-PP	由熔体快速淬火	0.35	0.34
	在 139℃ 等温结晶	0.35	0.38
	由熔体快速淬火后 随即在 137℃ 退火	0.35	0.36
PEO	缓慢冷却	0.42	0.52
it-PS	140℃ 结晶 5h	0.26~0.28	0.24~0.27
	140℃ 结晶 5h 后 180℃ 再结晶 50min		0.26
	200℃ 结晶 1h	0.22	0.24~0.29

应该说迄今尚难得到一个统一的关于晶态聚合物的结构模型,它与结晶过程本身的不同条件密切相关。上述三种代表性的模型在阐明不同条件下所形成的聚合物的晶态结构特征仍有其合理性。如一些高结晶性聚合物从稀溶液缓慢结晶时,分子链运动较自由,有较充分时间规则排列,邻位折叠可能占优势。而从熔体结晶,非邻位无规折叠的可能性就更大。另外,对于一些低结晶性聚合物(如拉伸才结晶的橡胶、聚氨酯、粘胶丝等)可能用缨状胶束模型来说明更适宜。但无论是经典的缨状胶束模型还是折叠链模型,均把晶态聚合物看成是由晶相和非晶相

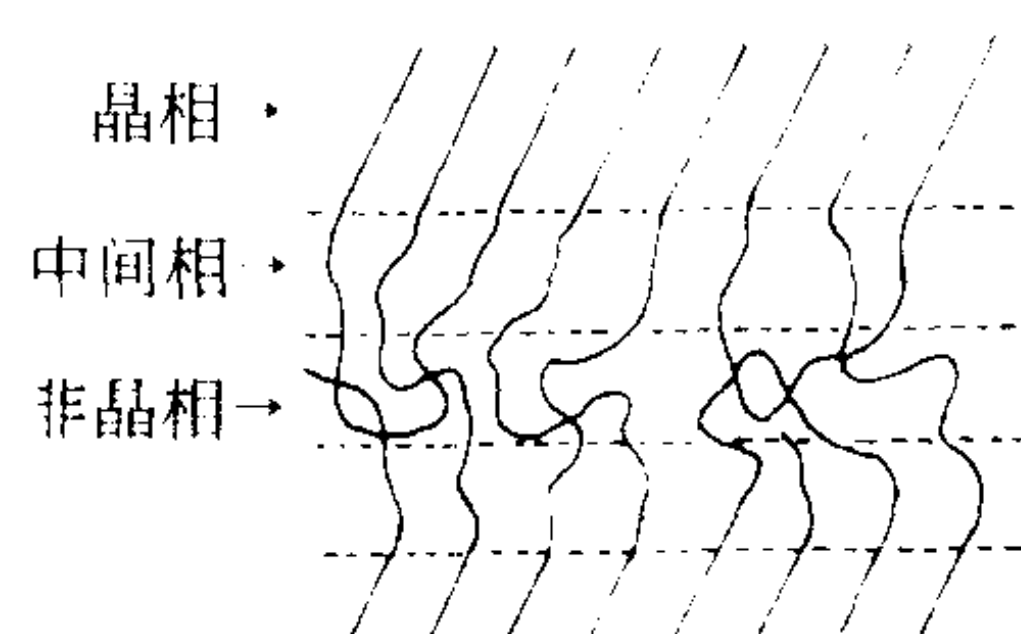


图 2-43 晶态聚合物结晶—非结晶—中间相的示意图

“两相”组成。近年来,随着人们对晶态结构研究的深入,人们还用不同实验技术证明了在聚乙烯的晶区与非晶区中存在一个过渡区(transition zone),或称中间相(interphase)。据此有人提出了聚合物晶态结构由三个区域组成:即层片状三维有序区,非晶区及中间相(过渡区),如图 2-43 所示。

因此,可以说人们对于晶态聚合物结构的认识,随着实验技术的进步尚在不断发展和深化。迄今尚难有一个统一的模型。

二、聚合物的非晶态结构模型

聚合物的非晶态包括玻璃态,橡胶态,粘流态以及晶态聚合物中的非晶部分。研究非晶态的结构形态对于深入理解晶态结构形态形成的过程有着十分密切的关系,因为前者是后者产生的基础。尽管对于非晶态结构的研究已有很长时期,但真正取得较有力的实验证据还是近 20 年的事情。许多学者提出过不少模型,但具有代表性的是观点互相对立的两派:其一是 Flory 学派的无规线团模型,如图 2-44(a)所示。另一学派则是 Yeh 为代表的认为在非晶聚合物具有局部有序性,提出了“折叠链缨状粒子胶束模型”(folded-chain fringed micellar grain model),简称两相球粒模型,如图 2-44(b)所示。以下仅就这两派的观点与实验根据作一简要介绍。

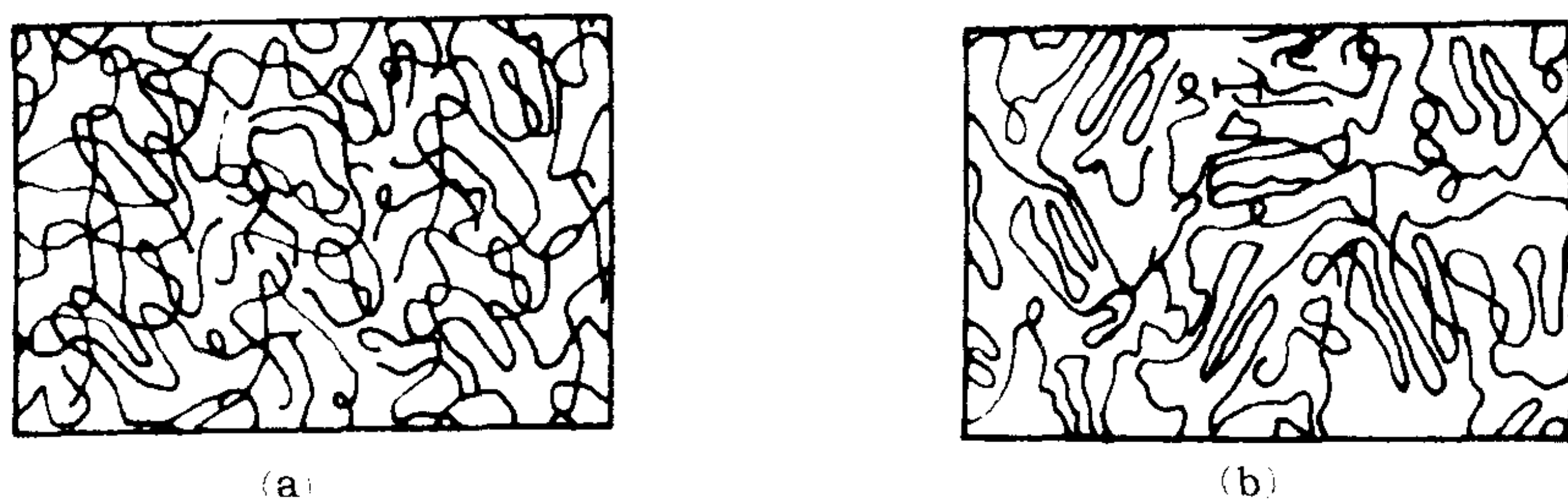


图 2-44 两种典型的非晶态聚合物结构模型
(a) 无规线团模型 (b) 折叠链缨状胶束模型

(一) 无规线团模型

早在 20 世纪 50 年代初 Flory 就用统计力学方法得出了非晶态聚合物的分子链无论在 θ 溶剂中或在本体中均具有相同的高分子尺寸的推论,即两者均为具有相同回转半径的无规线团。从这一观点出发,可形象地把非晶态聚合物看成是分子链无规地缠结在一起的一块毛毯,聚合物在结构上应是均相的。但这一根据直到 20 世纪 70 年代初才得到实验上有力的支持。

1972 年 Kirste 等人利用氢和氘对 neutron 束散射振幅差别显著的原理(见表 2-5),将不同分子量的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)溶于氘化甲基丙烯酸甲酯单体中进行聚合以形成聚合物固溶体(分子量为 25×10^4),然后对聚合物试样进行中子小角散射试验(简称 SANS),求得聚甲基丙烯酸甲酯分子链的回转半径 $(R_g^2)^{1/2}$ 为 12.6nm,而 PMMA 在 θ 溶剂中测得的 $(R_g^2)^{1/2}$ 为 11.0nm。其后 Ballard 又以聚苯乙烯和氘化聚苯乙烯为试样进行测定,得到在本体情况下 $(R_g^2)^{1/2}$ 为 8.0~8.7nm,而在 θ 溶剂中 $(R_g^2)^{1/2}$ 为 8.4~8.8nm,两者亦很一致。以上结果说明,无

论在固体中或在溶液中分子链均呈无规线团存在,这是支持无规线团模型的有力证据。

表 2-5 在 高 分 子 中 不 同 原 子 对 中 子 和 X 射 线 的 散 射 振 幅 (单位:10⁻¹²cm)

原 子	H	D	C	N	O	P	S
中 子	-0.38	0.65	0.66	0.94	0.58	0.53	0.35
X 射 线	0.28	0.28	1.70	1.98	2.26	4.24	4.52

(二) 折 叠 链 缨 状 胶 束 粒 子 模 型

这一模型也简称为两相球粒模型,由 Yeh 于 1972 年提出。他认为,非晶态聚合物存在着具有一定程度局部有序的球粒结构。球粒(nodule)由两个主要单元组成,即粒子相(grain 相,简称 G 相)和粒间相(intergrain region,简称 IG 相)所组成,而 G 相又包含有序区(ordered domain,简称 OD 区)和粒界区(grain boundary,简称 GB 区)。在电镜下观察到许多球粒结构的尺寸约在 3~10nm。这种有序性与链的化学结构、热历史、范德华相互作用力有关。粒子相中的 OD 区的大小为 2~4nm,区域内分子链相互平行排列,具有比近晶型还要好的有序性。GB 区围绕着 OD 区为核心形成明显的粒界,其大小为 1~2nm;这个区域由折叠链弯曲部分、链端、缠结点以及由一个 OD 区伸展到另一个 IG 部分链节所组成。IG 相的尺寸约在 1~5nm,主要由无规线团、低分子量物质、缠结点、分子链末端、连接链以及由一个“粒子”的部分链节所组成。

用这个模型可以较好地解释一些实验事实。如聚合物从熔体冷却快速结晶时,可形成较规则由折叠片晶组成球晶的事实。又如能较好地解释非晶态聚合物的密度要比分子链按无规线团计算的密度高这一事实。

总之,上述两种非晶态聚合物结构模型均有一定的实验依据,但由于对非晶态聚合物测试的手段尚不多,要得出肯定的结论还有待进一步的研究。

第 四 节 聚 合 物 的 结 晶 动 力 学

前文主要讨论聚合物晶体的结构和形态的问题,本节将讨论结晶的过程和速度问题,即结晶的动力学问题。研究这个问题的目的在于了解聚合物的结构和外界条件对结晶速度、结晶形态的影响,进而通过结晶过程去控制结晶度和结晶形态,以达到控制最终产品性能的目的。

一、高 分 子 结 构 与 结 晶 的 能 力

聚合物结晶过程能否进行,必须具备两个条件:首先聚合物的分子链具有结晶能力,一般地说,分子链需具有化学和几何结构的规整性,这是结晶的必要条件。其次还需充分条件——适宜的温度和充分的时间。前者是一个热力学条件,后者则是一个动力学问题。

(一) 链 的 对 称 性

大分子链的化学结构对称性越好,就越易结晶。例如聚乙烯主链上全部是碳原子,结构对称,故其结晶能高达 95%。同样,聚四氟乙烯分子结构的对称性好,也具有有良好的结晶能力。聚氯乙烯由于氯原子破坏了结构的对称性,而使它失去了结晶能力,但聚偏二氯乙烯则具有结晶能力。

主链含有杂原子的聚合物,如聚甲醛、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚砜等,虽然对称性有所降低,

但仍属对称结构,都具有不同程度的结晶能力。

(二)链的规整性

主链含不对称碳原子的分子链,如具有空间构型的规整性,则仍可结晶,否则就不能结晶。如自由基聚合制得的聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等为非晶聚合物,但由定向聚合得到的等规或间规立构聚合物则可结晶。

在二烯类聚合物中,由于存在顺反异构,如几何构型不规则,则不能结晶。反之,全顺式或全反式结构的聚合物则具有结晶能力;顺式构型聚合物的结晶能力一般小于反式构型的聚合物,其中反式对称性好的丁二烯最易结晶。

(三)共聚物的结晶能力

无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性,从而使结晶能力降低,甚至完全丧失。但若两种共聚单体的均聚物有相同类型的晶体结构,则也能结晶,而晶胞参数随共聚物的组成发生变化。若两种共聚单元的均聚物有不同的晶体结构,但其中一种组分比例高很多时,仍可结晶;而两者比例相当时,则失去结晶能力,如乙丙共聚物。

嵌段共聚物的各嵌段基本上保持着相对独立性,能结晶的嵌段可形成自己的晶区。例如,聚酯—聚丁二烯—聚酯嵌段共聚物中,聚酯段仍可结晶,起物理交联作用,而使共聚物成为良好的热塑性弹性体。

此外,分子链的柔性、支化、交联以及分子间力等因素也都对聚合物的结晶能力有影响。例如,主链上引入苯环的聚对苯二甲酸乙二酯的结晶能力要比脂肪族聚酯低。高压聚乙烯由于支化,其结晶能力要低于低压法制得的线性聚乙烯。轻度交联聚合物尚能结晶,但结晶能力下降,高度交联则完全失去结晶能力。分子间的作用力大,会使分子链柔性下降,从而影响结晶能力;但分子间形成氢键时,则有利于晶体结构的稳定。

二、描述等温结晶过程的 Avrami 关系

聚合物的结晶过程与小分子的结晶过程一样也包含成核和增长两个阶段,因此结晶速度应包含成核速度、晶粒的生长速度和由它们两者所决定的全程结晶速度。测定成核速度主要用偏光显微镜直接观察单位时间内形成晶核的数目。晶粒的生长速度可用偏光显微镜法直接测定球晶的线增长速度。全程结晶速度(或结晶总速度)则可用膨胀计法、光学解偏振法以及目前最常用的差示扫描量热法(DSC 法)来测定。

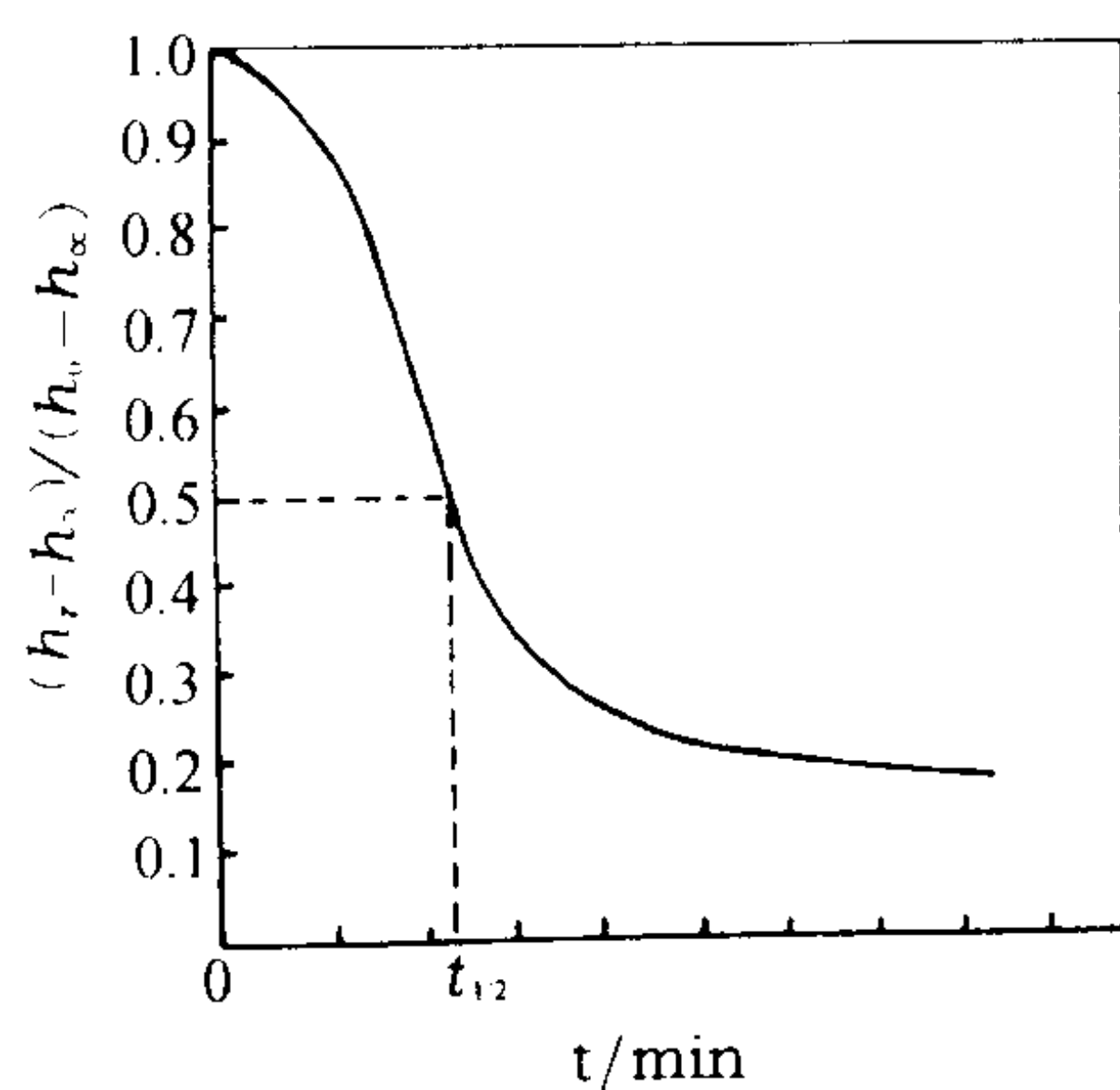


图 2-45 聚合物的等温结晶曲线

(一)等温结晶曲线

体膨胀计法是研究等温结晶过程较经典的方法。该法是将聚合物与惰性的跟踪液体装入一体膨胀计中,加热到聚合物的熔点以上,使之全部成为非晶态熔体,而后置入恒温槽中,由于结晶过程中聚合物的体积发生收缩,因此可以从毛细管内液柱随时间的变化来考察结晶进行的情况。若以 h_0 、 h_∞ 和 h_t 分别表示体膨胀计起始、最终和 t 时的读数,则以 $\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$ 对 t 的作图可得到如图 2-45 所示的反 S 形曲线。由图可见,结晶过程一般经历三个阶段:即诱导期、快速结晶和趋于平衡三个阶段。由于到达平衡时较难精确测量,

故常以体积收缩达到整个过程的一半所需的时间($t_{1/2}$)的倒数作为实验温度下的结晶速度的度量。 $t_{1/2}$ 称为半结晶期。

聚合物的等温结晶过程可用 Avrami 方程来描述:

$$\frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = \exp(-Kt^n) \quad (2-1)$$

式中: V ——聚合物的比体积, 下标 0、 ∞ 和 t 的含义同前;

K ——全程结晶速率常数;

n ——Avrami 指数, 它与成核的机理和晶粒生长的方式有关, 其值为晶粒的生长维数和成核过程的时间维数之和。

均相成核是由熔体中高分子链依靠热运动而形成有序排列的链束为晶核, 因而有时间的依赖性, 时间维数为 1; 异相成核则由外界引入的杂质或自身残留的晶种形成, 它与时间无关, 故其时间维数为零。在不同条件下, 晶粒的生长可以一维、二维和三维方式进行, 故 Avrami 指数 n 的数值可有如表 2-6 所示的各种情况。

表 2-6 不同成核和生长类型的 Avrami 指数值

生长方式 \ 成核方式	均 相 成 核	异 相 成 核
三维生长(球状晶体)	$n=3+1=4$	$n=3+0=3$
二维生长(片状晶体)	$n=2+1=3$	$n=2+0=2$
一维生长(针状晶体)	$n=1+1=2$	$n=1+0=1$

用体膨胀计法测得的结果, 以 $\lg \left[-\lg \left(\frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} \right) \right]$ 对 $\lg t$ 作图便可得到斜率为 n 、截距为 $\lg k$ 的直线, 如图 2-46 所示。从所得的等温结晶的动力学参数 n 和 K 的数值, 我们可以获得关于结晶过程成核的机理以及生长速度的重要信息。

显然, 当 $\frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = \frac{1}{2}$ 时, 可得到半结晶期 $t_{1/2}$ 与结晶速率常数的关系如下:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n}$$

或

$$K = \frac{\ln 2}{(t_{1/2})^n} \quad (2-2)$$

上式清楚地表明了全程结晶速率常数 K 的物理意义和采用 $1/t_{1/2}$ 来衡量结晶速度的依据。

(二) Avrami 关系式的理论推导

上述 Avrami 公式最早是从研究金属和低分子物质

结晶时得到, Morgan 和 Mandelkern 等人发现也可将它用于聚合物体系。这一式子不难从理论上加以推导。

对于聚合物从熔体结晶时, 一般形成球晶。这些球晶在各个方向以等速生长, 随着时间的进展, 最终邻近球晶相互间会发生冲突, 在两球晶冲突处晶体的生长遂即停止(相碰以后的结晶过程称为二次结晶)。若仅考虑冲突前的主结晶期的情况, 同时假设体系中核的形成是不受

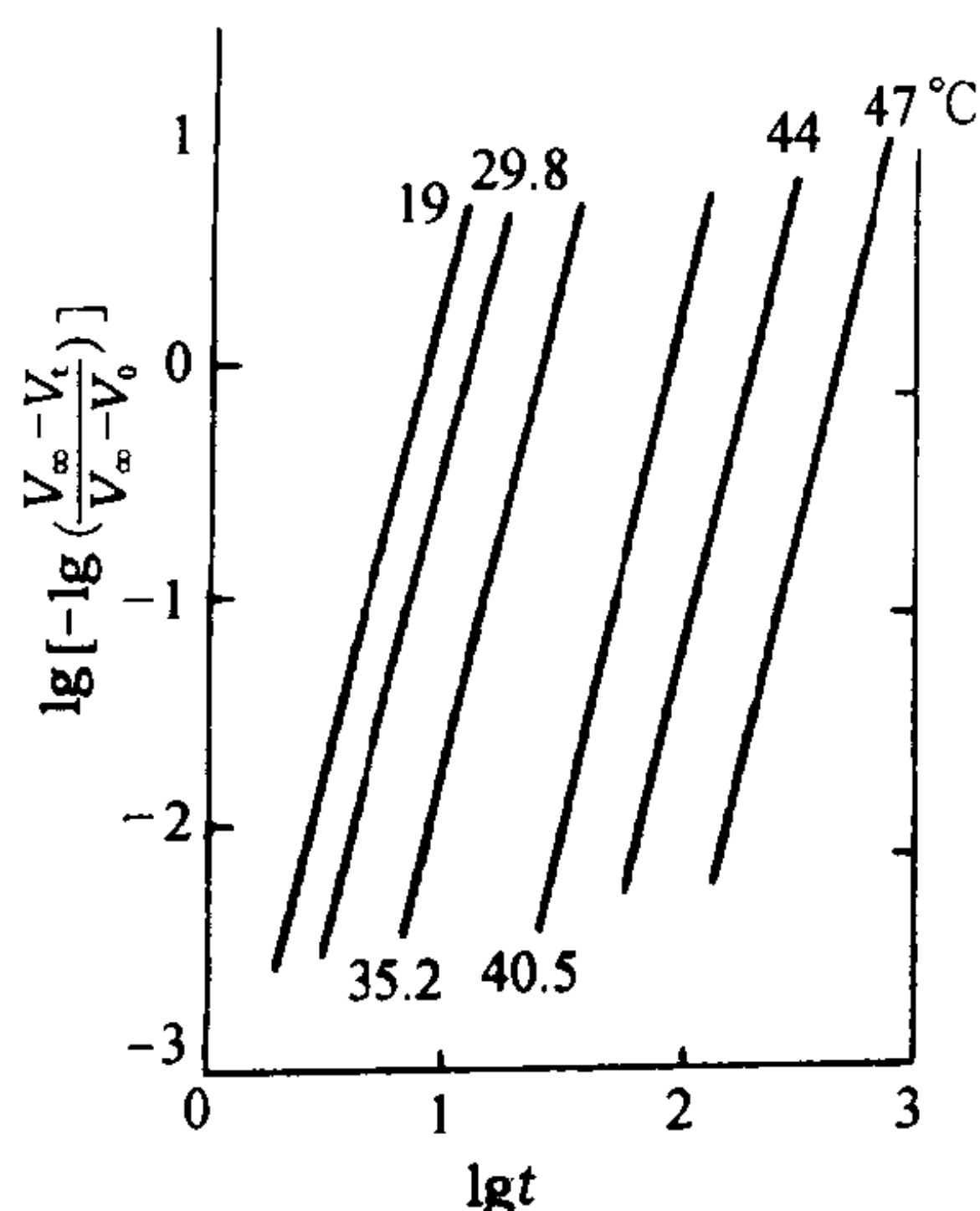


图 2-46 分级的聚己二酸己二酯的

$\lg \left[-\lg \left(\frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0} \right) \right]$ 对 $\lg t$ 作图

限制的,对于球晶来说,这些核在三度空间半径方向上以等速 G 向外生长,在 dx 时间内结晶的重量为 dW_s' ,在经时间 x 秒后球晶的半径应为 Gx ,此时一个球晶的重量即为:

$$\frac{4}{3}\pi(Gx)^3\rho_s \quad (2-3)$$

式中: ρ_s ——球晶的相对密度。

对于均相成核体系来说,假设从聚合物熔体中形成晶核的速度为 N 个/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$,熔体的相对密度为 ρ_l ,起始熔体的总重为 W_0 ,则在 dx 时间内,在熔体内产生核的总数目为:

$$N\left(\frac{W_0}{\rho_l}\right)dx \quad (2-4)$$

从熔体中结晶的重量应为:

$$dW_s' = N\left(\frac{W_0}{\rho_l}\right)dx \cdot \frac{4}{3}\pi(Gx)^3\rho_s \quad (2-5)$$

由于晶核生长过程中存在球晶间的冲突使生长受阻,因而实际在核上结晶的重量为 dW_s ,在开始引起冲突时的结晶重量应比 dW_s' 小,假定 dW_s 和 dW_s' 有如下关系:

$$\frac{dW_s}{dW_s'} = 1 - \frac{W_s}{W_0} \quad (2-6)$$

这里 W_s 是到达时间 x 时实际结晶的总量,因此 $\left(1 - \frac{W_s}{W_0}\right)$ 即是残存的聚合物熔体的百分数,很显然,在结晶的初期冲突对此式影响很小,但到结晶充分进行时,冲突显著,以至最后 $\frac{dW_s}{dW_s'}$ 趋近于零。将式(2-5)代入式(2-6),则得:

$$\frac{dW_s}{W_0\left(1 - \frac{W_s}{W_0}\right)} = \frac{4\pi NG^3 x^3 \rho_s dx}{3\rho_l} \quad (2-7)$$

对上式在 $x=0$ 和 $x=t$ 间积分得:

$$\ln\left(1 - \frac{W_s}{W_0}\right) = -\left(\frac{\pi NG^3 \rho_s}{3\rho_l}\right)t^4 = -k_s \cdot t^4 \quad (2-8)$$

以上所讨论的是核在均匀的熔体内以一定的速度产生并不断增加的情况,即为均相成核机理。若假设在熔体内一开始就有一定数量的核存在(它们可能是残存的晶体结构或是未除净的催化剂杂质),即异相成核的情况。若体系中存在核的密度为 \bar{N} 个/ mL ,球晶从 $x=0$ 起开始以 G 速度等速生长,则达 $x=t$ 时:

$$W_s' = \bar{N}\left(\frac{W_0}{\rho_l}\right) \cdot \frac{4}{3}\pi(Gt^3)^3\rho_s \quad (2-9)$$

从式(2-5)和式(2-9)两式可得:

$$\ln\left(1 - \frac{W_s}{W_0}\right) = -\frac{4\pi}{3\rho_l}\bar{N}G^3 t^3 \rho_s = -k_s t^3 \quad (2-10)$$

由上可见,对于均相成核以三维球晶生长时,Avrami 指数 $n=4$,而在非均相成核时,则 $n=3$,这一结果与表 2-6 所列的结果完全一致。

用类似的方法也可对二维生长的圆板状晶体和一维生长的纤维状晶体进行计算,所得结果除 Avrami 指数 n 值和 k_s 的内涵不同外,仍具有相同的形式。一般地可以下式表示:

$$\ln\left(1 - \frac{W_s}{W_0}\right) = -k_s t^n \quad (2-11a)$$

或以下式表示:

$$\frac{W_t}{W_0} = 1 - \exp(-k_s t^n) \quad (2-11b)$$

这就是 Avrami 关系式, 式中 k_s 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数。

对不同结晶生长形式经计算得到的有关常数如表 2-7 所示。

表 2-7 不同的结晶生长形式和 Avrami 指数

生长的形式	均 相 成 核		非 均 相 成 核	
	n	$k \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right)$	n	$k \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right)$
三维生长(球 状)	4	$\frac{1}{3} \pi N G^3$	3	$\frac{4}{3} \pi \bar{N} G^3$
二维生长(圆板状)	3	$\frac{1}{3} \pi l N G^2$	2	$\pi l \bar{N} G^2$
一维生长(纤维状)	2	$\frac{1}{4} \pi d^2 N G$	1	$\frac{1}{2} \pi d^2 \bar{N} G$

需要指出的是, 由实际测得的 n 值常常不是整数值, 有的甚至高于 4 (见表 2-8); 对同一种聚合物其 n 值也在较宽的范围内变化。这说明实际聚合物的结晶过程, 比起 Avrami 方程的理论模型要复杂得多。这可能与初期成核具有时间依赖性以及均相成核与异相成核可能同时存在等原因有关。因此, 要给一个实际测得的 n 值赋予真正的物理意义有时是困难的。

表 2-8 一些聚合物的 Avrami 指数

聚 合 物	n	聚 合 物	n	聚 合 物	n
聚乙烯	1~4 和小数	聚丁二酸乙二酯	3	尼龙 6	2~4~6
等规聚丙烯	3~4	聚对苯二甲酸乙二酯	2~4	尼龙 8	5~6

三、结晶速度与温度的关系

用上述等温结晶曲线测定的方法, 我们可以进一步来讨论温度对结晶速率影响的规律。图 2-47 是体膨胀计法测得的一些常见聚合物的结晶速率与温度的关系曲线。由图可见, 聚合物本体结晶速度—温度曲线都呈单峰形, 结晶温度范围介于玻璃化温度 T_g 与熔点 T_m 之间, 在某一适宜温度 T_{max} , 结晶速率出现极大值。同样, 以偏光显微镜法测定的尼龙 6 的球晶线生长速度与温度的关系曲线也呈现出单峰特征 (见图 2-48)。

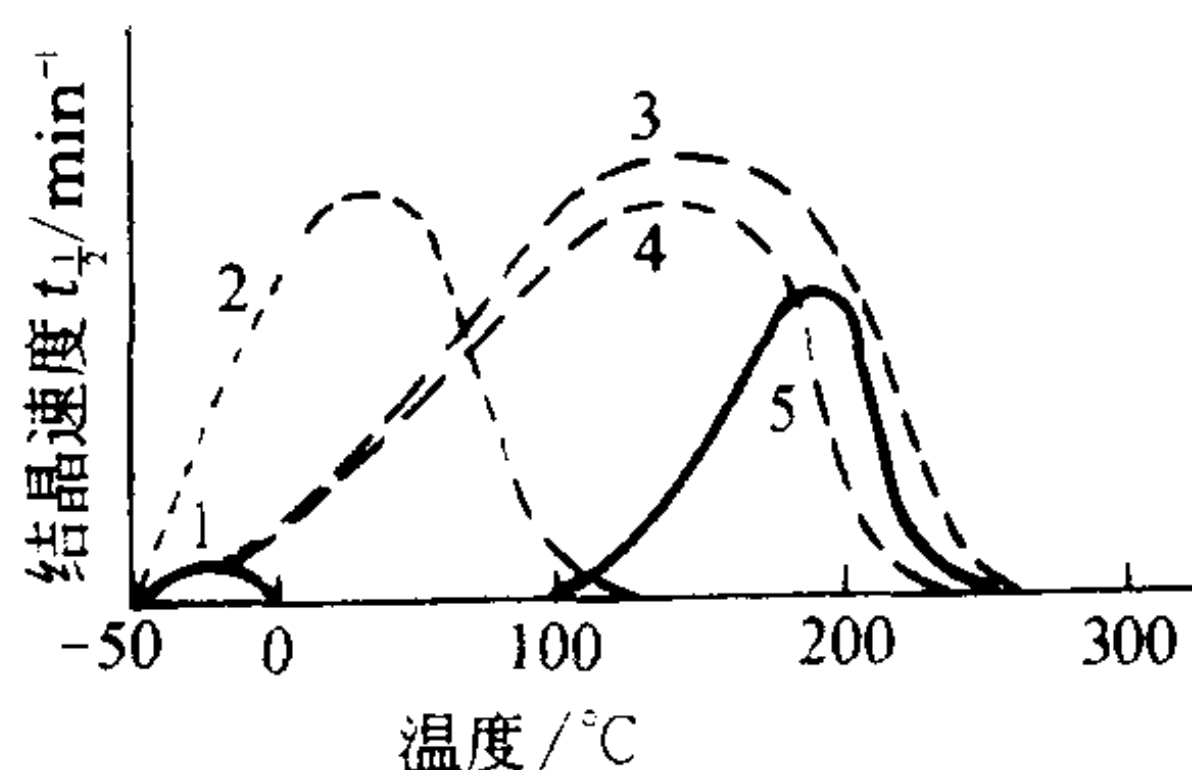


图 2-47 一些聚合物的结晶速度与温度的关系

1—橡胶 2—聚乙烯 3—尼龙 66
4—尼龙的共聚体 5—聚对苯二甲酸乙二酯

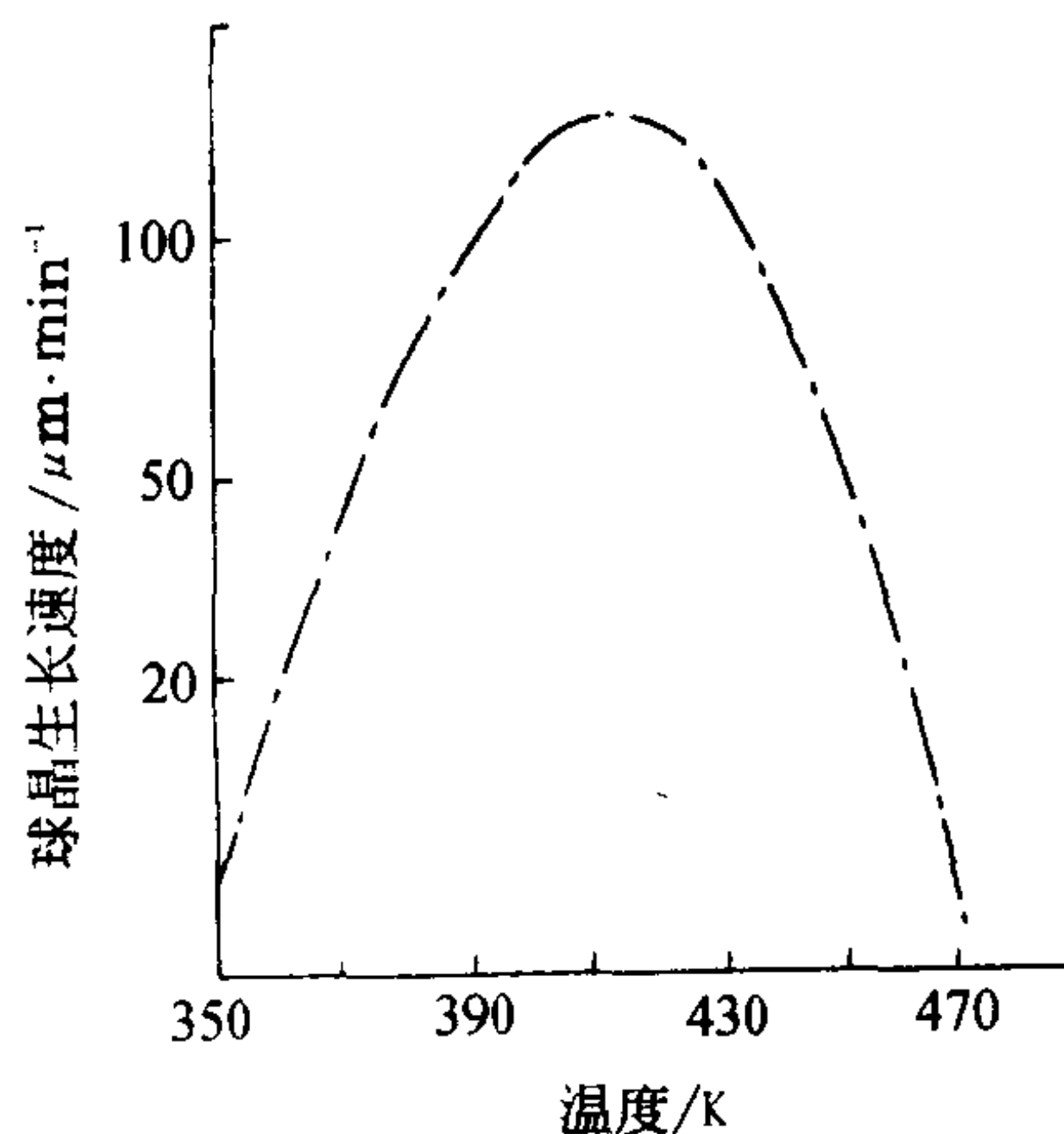


图 2-48 尼龙 6 球晶生长速度和温度的关系

聚合物的结晶速率与温度的这种关系,是其晶核生长速度和晶粒生长速度存在不同温度依赖性的共同作用结果。成核过程的温度依赖性与成核方式有关,异相成核可以在较高温下发生,而均相成核宜于在稍低的温度下发生。因为温度过高,分子的热运动过于剧烈,晶核不易形成,已形成的晶核也不稳定,易被分子热运动所破坏。因而随着温度的降低,均相成核的速度趋于增大。与之相反,晶粒的生长过程主要取决于链段向晶核的扩散和规整堆砌的速度,随着温度的降低,熔体的粘度增大,不利于链段的扩散运动,因而温度升高有利于晶粒的生长速度。

因此,整个结晶过程速度对温度的依赖性可以图 2-49 来示意。当聚合物从熔点逐渐降温时,在 T_m 以下 $10\sim 30^\circ\text{C}$ 范围内(I 区)存在一个过冷亚稳区,此时成核速度极慢,结晶速度实际为零;温度继续下降至 II 区,此时结晶成核速度增加,而晶体生长速度稍有下降,但整个过程受成核过程控制,总的结晶速度仍趋于增加;当温度达到 III 区时,结晶成核和晶粒生长均处于较有利的条件,此时达到了结晶速率最大的区域,并存在一个极大值;温度下降到 IV 区时,晶粒生长速度由于大分子链段扩散过程减慢而迅速下降,整个过程的结晶速率主要由晶粒生长过程所控制,而呈现下降趋势,直至 T_g 时,结晶完全停止。

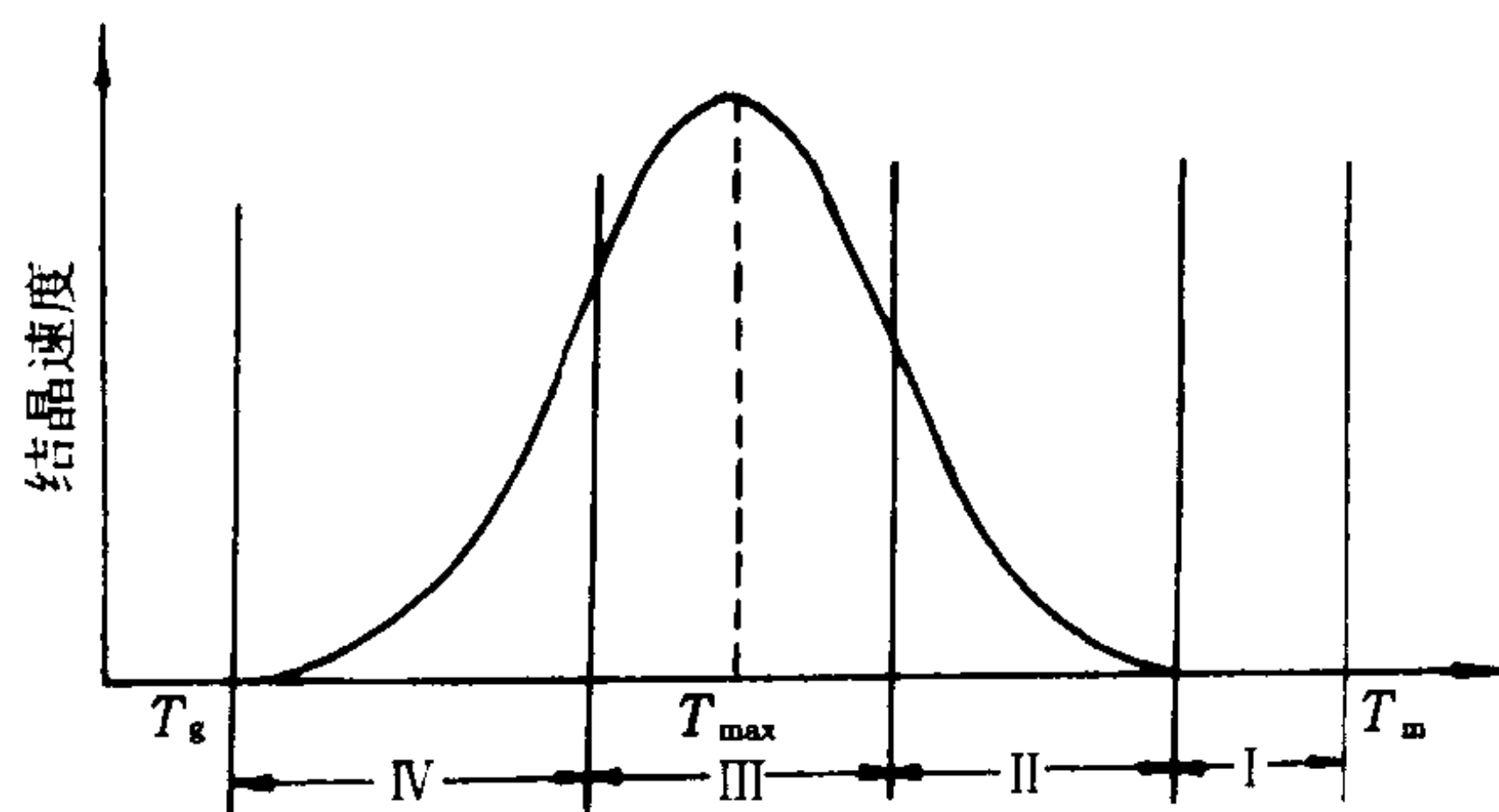


图 2-49 结晶速度与温度的关系示意图

结晶速度与温度的这种关系可用下式描述:

$$G(T) = G_0 \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta F^*}{RT}\right) \quad (2-12)$$

式中: G_0 —— 一个几乎与温度无关的常数;

E_d —— 球晶在生长过程中链段越过固-液界面向球晶表面输送时的扩散活化能,故该指数项也称为迁移项;

ΔF^* —— 形成稳定的晶核所需的自由能,故该指数项称为成核项。

如果所生成的核为二元核,则有:

$$\Delta F^* = \frac{KT_m}{\Delta H_u(T_m - T_c)} = \frac{KT_m}{\Delta H_u \cdot \Delta T} \quad (2-13)$$

式中: K —— 常数;

ΔH_u —— 链重复结构单元的熔融热;

T_c —— 结晶温度, $\Delta T = T_m - T_c$ 表示过冷度。

从上式可见,球晶的生长速度在温度较低的情况下,主要决定于链段的扩散过程,即迁移项,此时结晶速率随温度的升高而增大。而在高温下,特别是在接近熔点附近时,成核项起决定作用,温度上升,因成核速度降低而使结晶总速率下降,至熔点时则降为零。

四、非等温结晶动力学的描述

实际聚合物加工过程的结晶问题是一个非等温结晶过程,目前尚难完全从理论上加以描述。Ziabicki 以大量聚合物结晶实验资料为基础,提出了用一级动力学方程来描述非等温结晶过程:

$$d\theta/dt = K(t)[\theta_{\infty}(t) - \theta] \quad (2-14)$$

式中: $d\theta/dt$ —— 结晶度随时间的变化率;

$K(t)$ —— 依赖于时间的结晶速率函数;

$\theta_{\infty}(t)$ —— 达到平衡时的结晶度。

若假定平衡值 θ_{∞} 是常数,且 Avrami 指数 $n=1$,以半结晶期 $t_{1/2}$ 来表示速率函数 $K(t)$,则可以得到以下的相对结晶度表示式:

$$\ln(1 - \theta/\theta_{\infty}) = -\ln 2 \int_0^t \frac{ds}{t_{1/2}(s)} \quad (2-15)$$

式中: $t_{1/2}(s)$ —— 时间的函数,可在不同的温度下测定得到。

由大量实验观察表明,半结晶期 $t_{1/2}$ 或它的倒数 K 可由以下高斯函数的经验式表示:

$$K(T) = K_{\max} \exp[-4\ln 2 (T - T_{\max})^2 / D^2] \quad (2-16)$$

式中: $K(T)$ —— 结晶速率的温度函数;

K_{\max} —— 最大结晶速率;

T_{\max} —— 对应于最大结晶速率的温度;

D —— $K(T)$ 曲线的半高宽值。

图 2-50 表示了天然橡胶实验得到的结晶速率—温度函数以及式(2-16)计算得到的结果。表 2-9 汇总了各种聚合物的参数 T_{\max} 、 K_{\max} 和 D 。一般说来非零结晶速率限于熔点 T_m 以下、玻璃化温度 T_g 以上的温度范围内。但是,正如表 2-9 所见, D 值不论与 $(T_m - T_{\max})$ 或与 $(T_{\max} - T_g)$ 相比较,都非常小,甚至对于 $T = T_g$ 或 $T = T_m$ 所预测的相对结晶速率 K/K_{\max} 都不超过 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-2}$ 。

对于包含整个结晶温度 ($T_g < T < T_m$) 范围内的非等温结晶过程所产生的结晶度,可用式(2-17)的积分来表示,从图 2-51 可见,它的面积可近似地以 K_{\max} 与 D 的乘积表示。

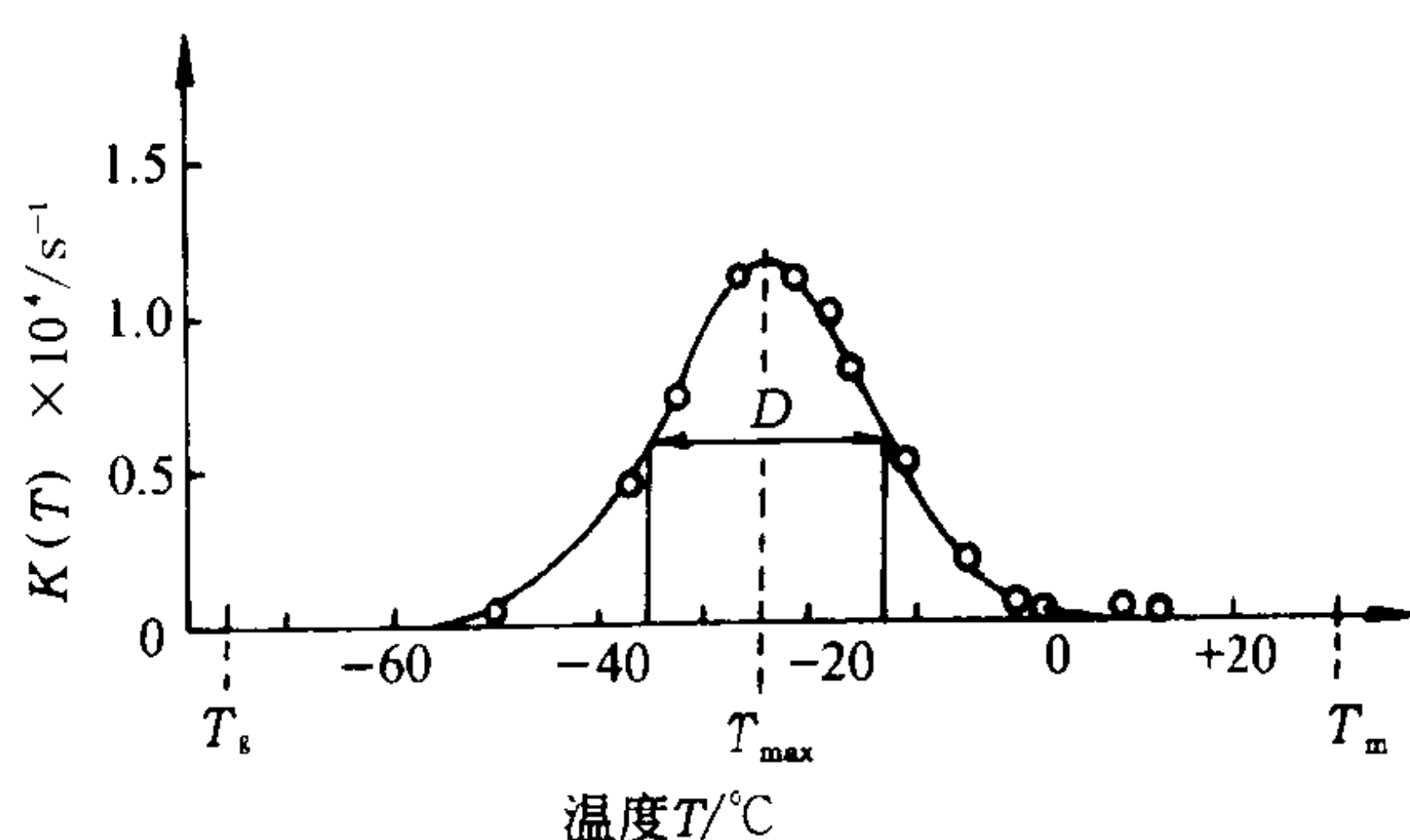


图 2-50 各向同性的天然橡胶的结晶速率与温度的关系
〔图中“.”为实验点,实线是根据式(2-16)的计算值〕

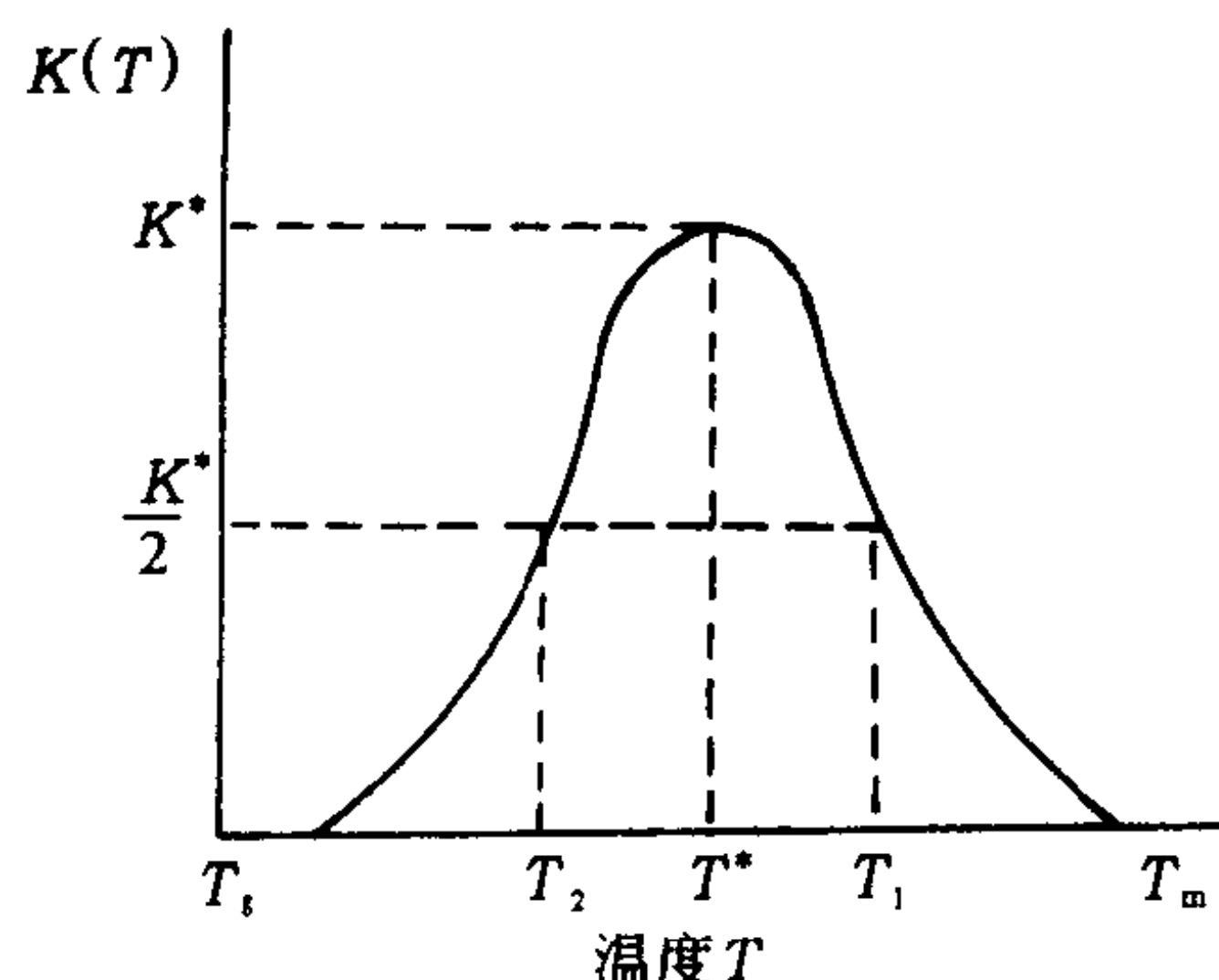


图 2-51 结晶速率常数 $K(T)$ 的温度依赖性

$$\int_{T_g}^{T_m} K(T) dT = K_{\max} (4 \ln 2)^{-1/2} D \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-u^2) du \approx 1.064 K_{\max} \cdot D = y$$

$$u = (T - T_{\max}) / D \quad (2-17)$$

参数 y 定义为动力学结晶能力,表示聚合物以单位冷却速率从熔点冷却到玻璃化温度时所获得的结晶度。表 2-9 中也汇集了各种聚合物的动力学结晶能力。在较低的相变程度时,即 $\theta \ll \theta_\infty$ 下,在同一恒定的冷却速率下,聚己二酰己二胺的结晶度比聚对苯二甲酸乙二酯高 125 倍(y 值分别为 139 和 1.1),而比聚己内酰胺($y=6.8$)约高 20 倍。

表 2-9 几种高聚物的结晶动力学特性

高 聚 物	$\frac{T_m}{K}$	$\frac{T_m}{C}$	$\frac{T_{\max}}{C}$	$\frac{T_1}{C}$	$\frac{T_2}{C}$	$\frac{D}{C}$	$\frac{K_{\max}}{s^{-1}}$	$\frac{G}{C \cdot s^{-1}}$	$\frac{T_g}{C}$
天然橡胶	303	30	-24	-12.2	-34.6	22.4	1.4×10^{-3}	3.14×10^{-3}	-75
等规聚丙烯	453	180	(65) ^①	(95)		(60)	0.55	3.3	-20
聚对苯二甲酸乙二酯			190	220	158	62	0.016	1.0	67
	540	267	180	207	147	60	0.0088	0.53	67
聚酰胺-6	500	228	145.6	169.4		(47.6)	0.14	6.66	45
聚酰胺-66	537	264	(150)	(190)		(80)	1.66	133	45
等规聚苯乙烯	513	240	170	190	150	40	3.7×10^{-3}	0.148	100

注 ①括号内数值是从较窄温度范围实验数据用外推法得出。

五、影响结晶速度的其它因素

(一)分子链结构

高分子的链结构不仅对聚合物的结晶能力起着决定性作用,同时也对结晶过程的速度有显著的影响。链的结构越简单,对称性越高,分子链的柔性越大,则结晶速度就越快。表 2-10 列出了一些聚合物的最大球晶生长速率。从表中数据可明显看出,其中聚乙烯结晶速度最快,随着取代基的引入,分子链的柔性变差,结晶速度趋于降低。

表 2-10 一些聚合物的最大球晶生长速率

聚 合 物	球晶生长速率 $\mu m/s$	聚 合 物	球晶生长速率 $\mu m/s$
聚乙烯	8.3×10^4	等规聚丙烯	3.3×10^2
尼龙 66	2.0×10^4	聚对苯二甲酸乙二酯	1.7×10^2
聚甲醛	6.7×10^3	等规聚苯乙烯	3.3
尼龙 6	2.5×10^3	聚四氟乙烯	5×10^2
聚四甲基对苯撑硅氧烷	3.5×10^2	聚 4,4'-异丙叉二苯撑碳酸酯	0.2

(二)分子量

同一种聚合物随分子量的增大,由于熔体的粘度增大,使链段向晶核表面扩散变得困难,因而使结晶速率降低。图 2-52 为聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、反式-聚二甲基丁二烯和聚四甲基对苯撑硅氧烷四种不同聚合物的分子量对结晶速度的影响。Magill 将它们表达成以下关

系式：

$$\lg G = KM_w^{-1/2} \quad (2-18)$$

(三) 添加剂

在聚合物中加入某种添加剂常常可以使结晶速度乃至结晶形态发生很大的变化,这种添加剂常称为结晶成核剂。例如对聚烯烃而言,常用脂肪酸碱金属来促进成核,由于体系中的晶核密度增加,提高了结晶速率,同时使球晶的半径大大减小。又如结晶速率较慢的聚对苯二甲酸乙二醇酯,作为工程塑料应用时,也常加入滑石粉、苯甲酸钠等一些无机及有机类的成核剂来加快它的结晶速率。表 2-11 是 PET 的一些常用成核剂对结晶速率的影响结果。另外,近年来在研究纤维增强复合材料的结晶行为时,还发现一些纤维增强剂对聚合物的结晶成核有显著的影响。例如由聚醚醚酮(PEEK)与碳纤维组成的复合材料,其结晶速度要大于纯的 PEEK,这是由于碳纤维表面具有诱导和促进 PEEK 基体结晶的作用。需要指出的是,成核剂的效率和它所在熔体中的溶解性关系极大。可溶性的添加剂可看作是一种稀释剂,反而会迟缓结晶的进程;而不溶性的添加剂,有的对结晶速度无影响,有的会增加结晶速度,这要看添加剂是否完全惰性的或是能否为聚合体所润湿。此外,无意引入的各种杂质,例如聚合物中残留的催化剂等,也常常成为一种结晶成核剂,因而有时不同商品牌号的同种聚合物会呈现很不同的结晶速率。

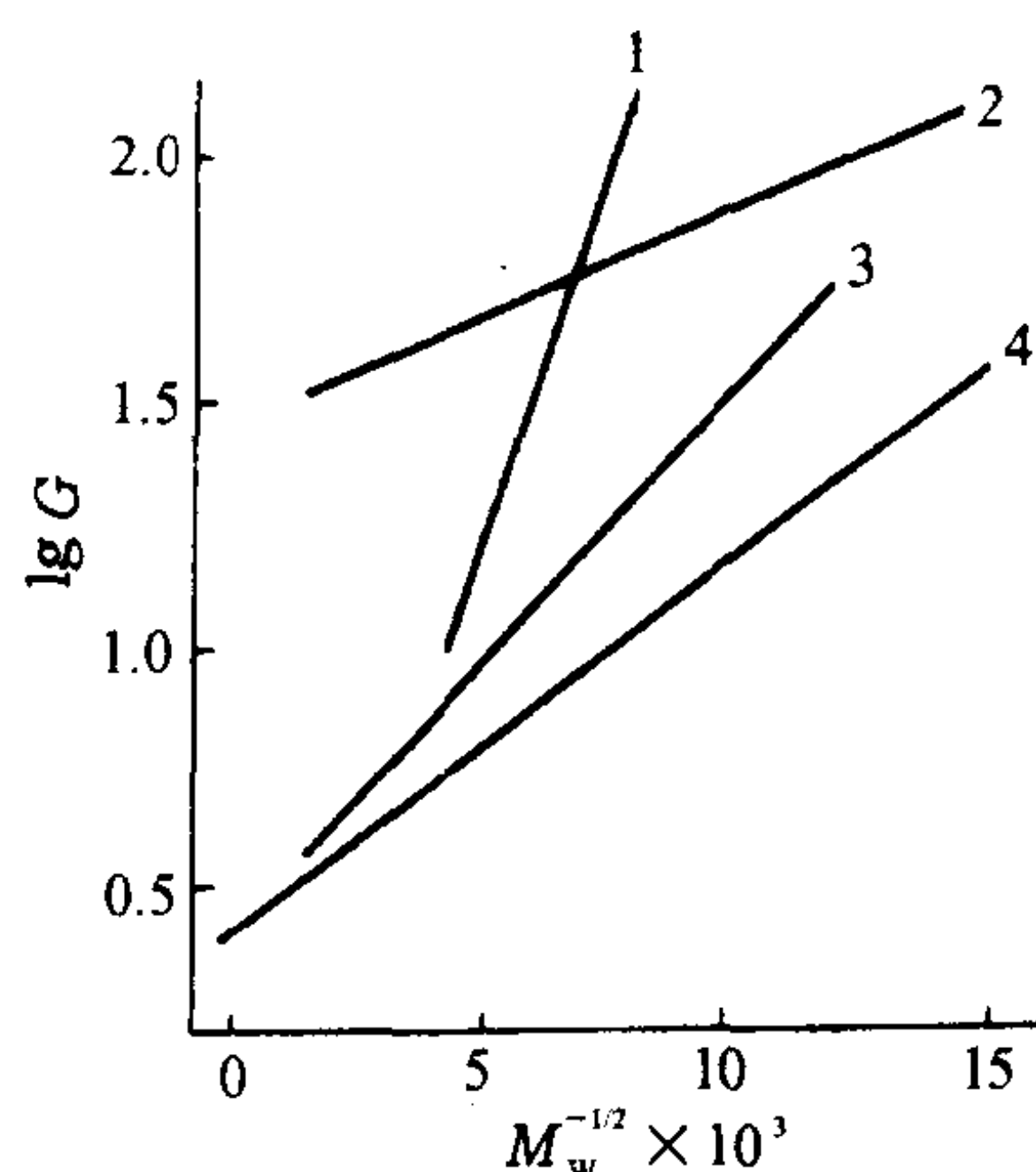


图 2-52 分子量对结晶速度的影响

1—聚对苯二甲酸乙二醇酯 2—聚乙烯
3—反式-聚二甲基丁二烯 4—聚四
甲基对苯撑硅氧烷

表 2-11 PET 常用的结晶成核剂

种 类	成 核 剂
无机单体类	炭黑、石墨、锌粉、铝粉
金属氧化物	氧化锌、氧化镁、三氧化二铝、四氧化三铁
粘土类	滑石粉、粘土、叶蜡石
无机盐	非碱金属氢氧化物、碳酸盐、硅酸盐、磷酸盐、硫酸盐(以碱金属和碱土金属为主)
有机酸盐	一元酸的 Na、K、Ba、Mg、Ca 盐,如苯甲酸的钠、钾、钙盐,芳香族羟基磺酸金属盐,有机磷化合物的镁盐等
高分子类	聚酯齐聚物的碱金属盐,全芳香族聚酯粉末,PTFE 粉末,低分子量等规 PP,高熔点 PET,离子聚合物

(四) 小分子液体

一些可能结晶而结晶速度很慢的聚合物,如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯,只要冷却速度稍大,即易形成无定形态。但如将此种透明的薄膜浸入适当的有机液体中,由于结晶,薄膜会变得浑浊而不透明。又如在甲苯—四氯化碳体系的密度梯度管中测定 PET 卷绕丝的密度时,可发现密度值随时间而增大,其原因就是小分子液体渗入无定形分子结构内部,起了“润滑剂”的作用,从而促进了高分子链的扩散运动,发生了诱导结晶之故。一般与聚合物具有适当的

相容性的液体才具有较好的诱导结晶作用。表 2-12 列出了不同液体对 PET 的诱导结晶的程度。

表 2-12 不同液体对 PET 诱导结晶的程度

液 体	内聚能密度 δ		$\frac{\text{密度}}{\text{g/mL}}$	溶胀度	结晶度
	$(\text{J/mL})^{\frac{1}{2}}$	$(\text{cal/mL})^{\frac{1}{2}}$			
己烷	14.93	7.3	1.340	0	4.2
四氯化碳	17.59	8.6	1.340	0	4.2
甲苯	18.20	8.9	1.387	14.7	38.1
苯	18.71	9.15	1.390	18.8	45.8
丙酮	19.22	9.40	1.390	20.0	45.8
苯甲醇	23.11	11.3	1.396	22.3	50.8
正丁醇	23.31	11.4	1.340	0	4.2
间甲酚	24.33	11.9	1.413	12.5	63
醋酸	26.38	12.9	1.390	13.1	45.8
乙醇	26.99	13.2	1.340	0	4.2

(五)压力

一般结晶性聚合物的熔体在熔点附近是很难发生结晶的,但是如将熔体置于高压下,就会引起结晶。例如聚乙烯的熔点为 135℃,在 227℃ 加压到 480MPa 条件下结晶 8h,则可发生结晶,其结晶度为 97%,密度为 0.994g/mL。而一般高压聚乙烯和低压聚乙烯的密度分别为 0.925~0.935g/mL 和 0.94~0.965g/mL。这表明,这种聚乙烯晶体中的分子链是处于充分伸展的状态。其它如尼龙的熔体在 8000Pa 的压力下,PET 熔体在 2000Pa 的压力下亦可得到伸直链的晶体。

(六)应力

对于一些通常条件下难于结晶的聚合物,在应力的作用下却可发生结晶。例如,天然橡胶常温下结晶需几十年,但在拉伸条件下只要几秒钟就能结晶,除去外力,结晶则又熔融。常规纺的 PET 的卷绕丝的结晶度约在 2%左右,但在 80~100℃时拉伸后其结晶度可迅速增至 50%左右,其结晶速度比不拉伸时可提高 1 千倍左右。这是因为在应力作用下,分子链发生取向排列,从而大大促进了结晶作用。

第五节 聚合物的结晶热力学

一、结晶聚合物的熔融特点

结晶聚合物的熔融过程与小分子晶体一样,都是一个相转变的过程,但又有其不同的特点。小分子晶体在熔融过程,体系的热力学函数随温度的变化在熔点处有突变,如图 2-53 所示。这个突变的温度范围很窄,一般只有 0.2℃左右,可名符其实地称之为熔点。

结晶聚合物的熔融过程如图 2-54 所示,一般呈现一个较宽的熔融温度范围,即存在一个

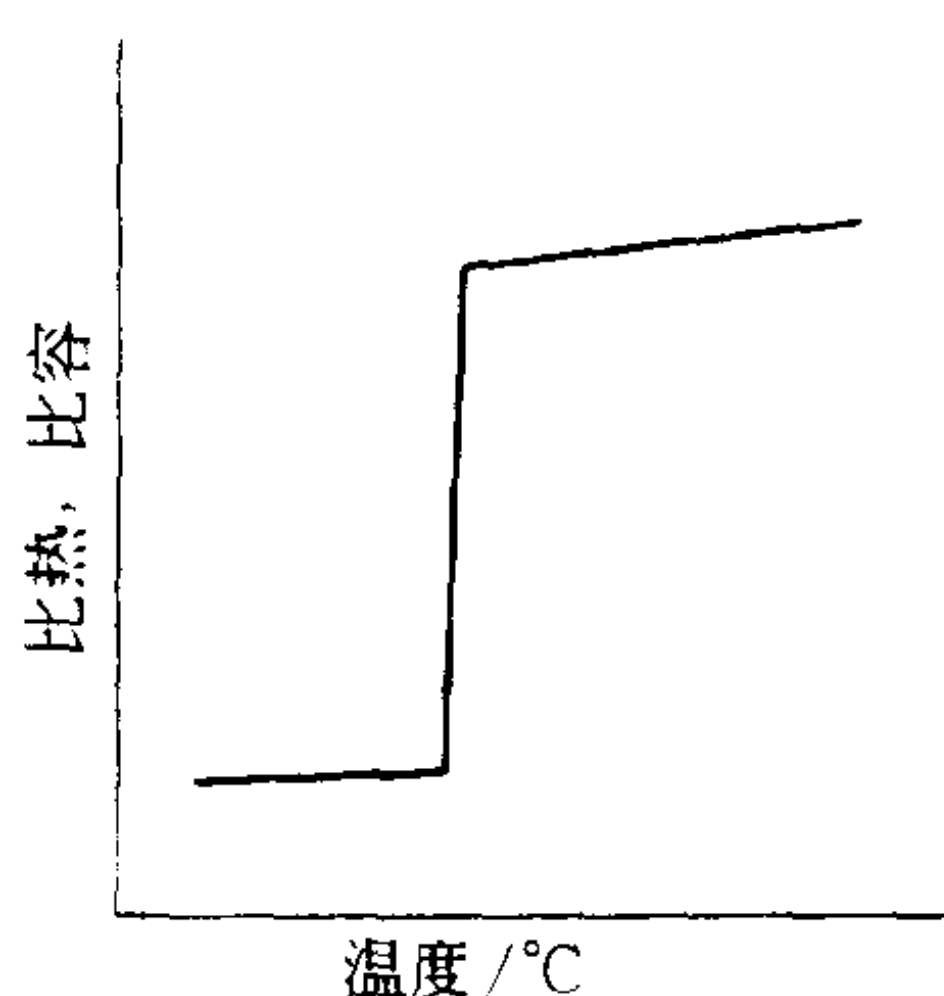


图 2-53 小分子晶体熔融过程中热力学函数的变化

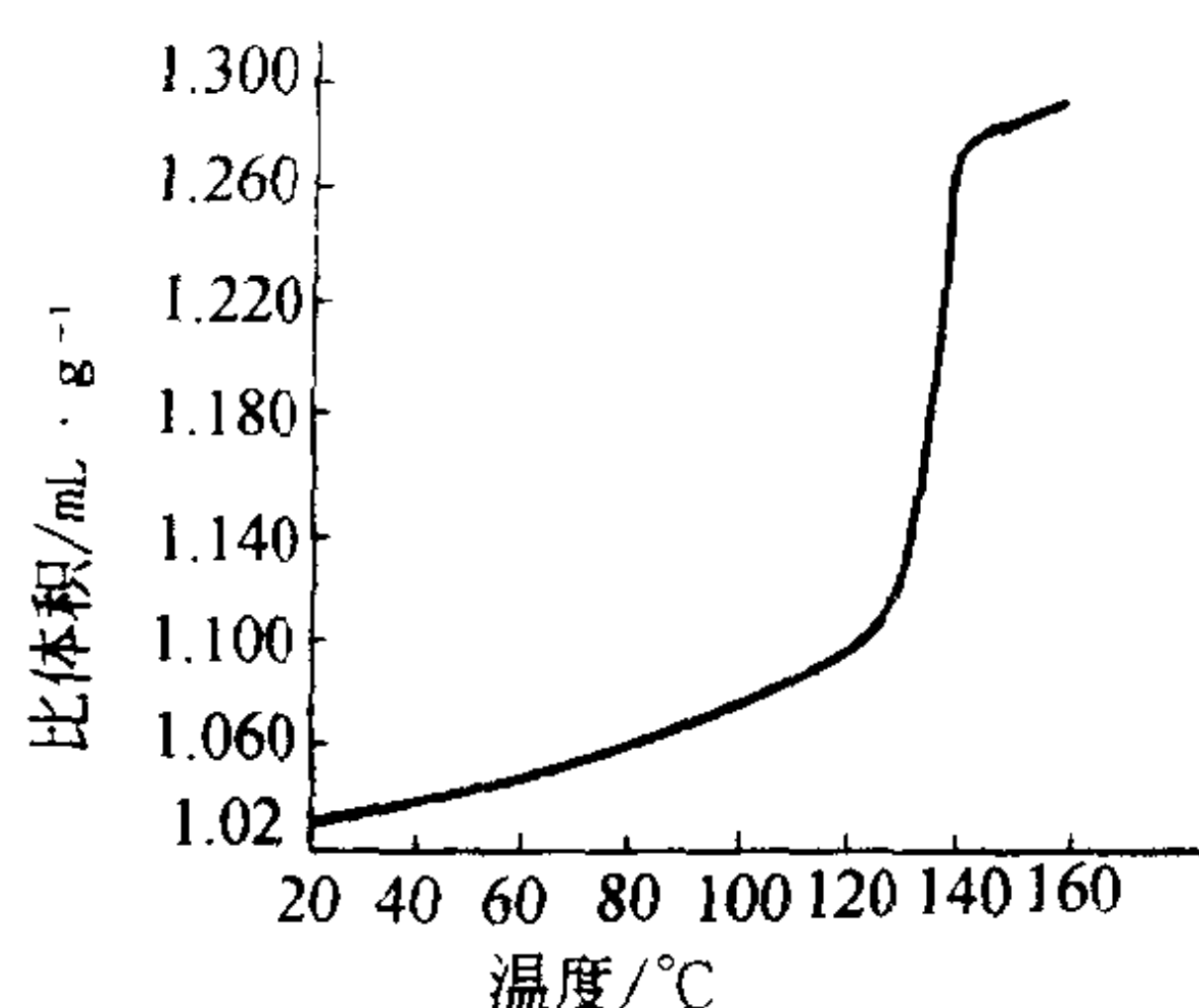


图 2-54 结晶聚合物的比体积—温度图

“熔限”；一般将其最后完全熔融时的温度称为熔点 T_m 。结晶聚合物熔融时所出现的边熔融边升温的现象是由于结晶聚合物中含有完善程度不同的晶体之故。这与聚合物的结晶过程有关。聚合物的结晶过程中，随着温度降低，熔体粘度迅速增加，分子链的活动性减小，在砌入晶格时来不及作充分的位置调整，而使形成的晶体停留在不同的阶段上。在熔融过程中，则比较不完善的晶体将在较低的温度下熔融，较完善的晶体需在较高的温度下才能熔融，从而在通常的升温速度下，呈现一个较宽的熔融温度范围。如果允许这些不完善的晶体部分在较低的温度下破坏，再重结晶，实验表明也可以使“熔限”变窄。

二、分子结构对熔点的影响

聚合物的熔融过程，从热力学上来说它是一个平衡过程，因而可用以下的热力学函数关系来描述：

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (2-19)$$

在平衡时， $\Delta F = 0$ ，则有：

$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (2-20)$$

式中： ΔF 、 ΔH 、 ΔS —— 分别为体系在熔融过程发生的自由能、热焓和熵的变化；

T_m —— 熔点，即为晶相与非晶相达到平衡时的温度。

因此，从式(2-20)不难推论：凡是分子结构有利于增加分子间或链段间的相互作用力的，则在熔融过程中 ΔH 增加，而使熔点升高；增加高分子链内旋转的阻力，使高分子链比较僵硬，则在熔融过程中构象变化较小，即 ΔS 较小，也使熔点升高。根据这一热力学原理，下面具体来讨论各种因素对 T_m 的影响。

(一) 分子间作用力

通过在主链或在侧链上引入极性基团或形成氢键，则可使 ΔH 增大，熔点提高。例如，主链基团可以是酰胺($-\text{CONH}-$)、酰亚胺($-\text{CONCO}-$)、氨基甲酸酯($-\text{NHCOO}-$)、脲($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$)，这些基团都易在分子间形成氢键，从而使分子间的作用力大幅度增加，熔点明显提高。这类聚合物中，熔点的高低与形成氢键的强度与密度有关，见图 2-55。

图 2-55 中，以聚乙烯为参照标准可见，由于聚脲、聚酰胺和聚氨酯三类聚合物的主链上分别引入了 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 和 $-\text{NHCOO}-$ 基团，它们均能形成分子间的氢键，故三

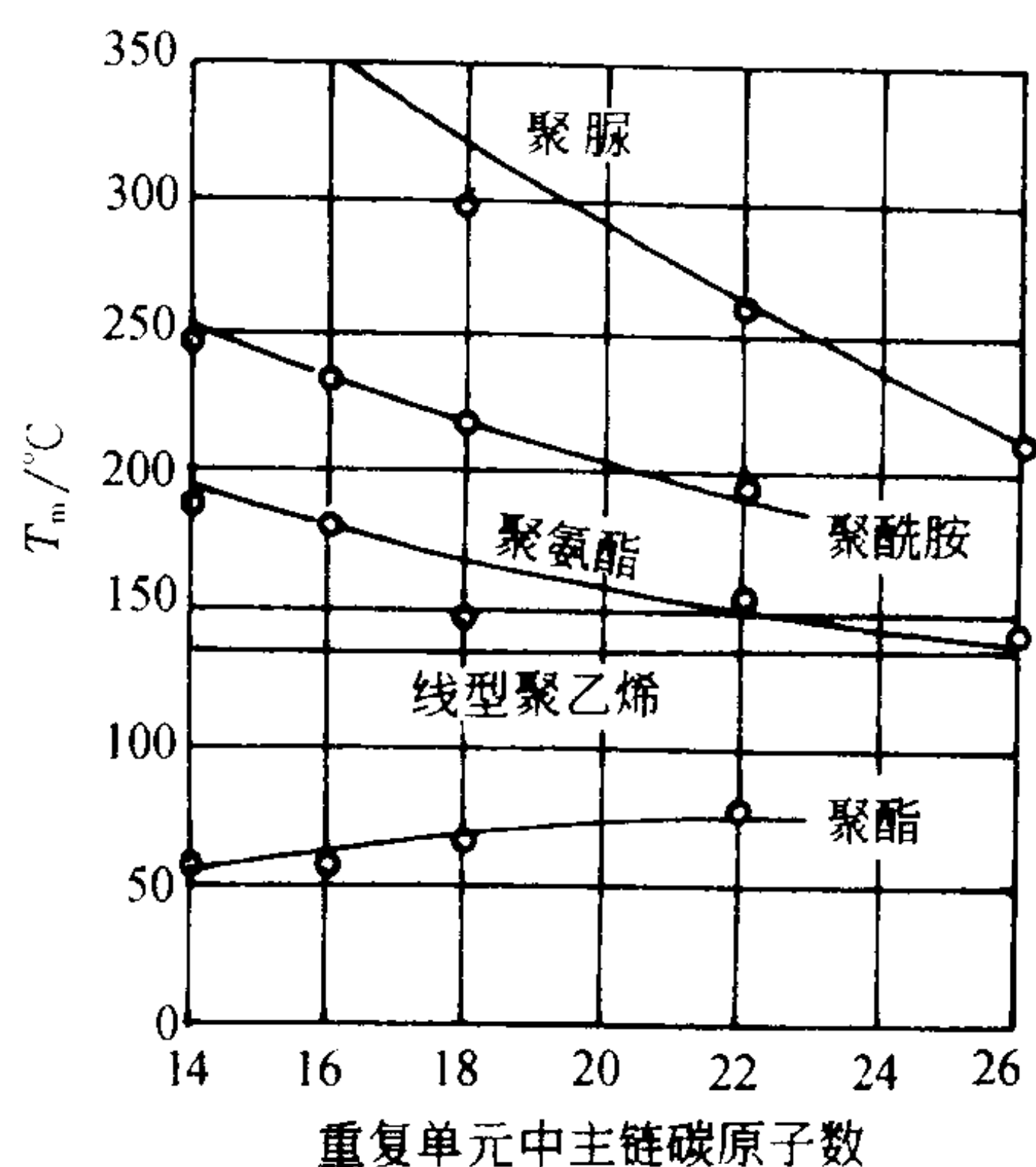


图 2-55 脂肪族同系聚合物熔点的变化趋势

类聚合物的熔点都比聚乙烯高。而以它们三类聚合物作比较,在含有相同主链碳原子数的情况下,以聚脲的熔点最高,聚酰胺居中,聚氨酯最低;这可以从 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 基比 $-\text{NHCO}-$ 多了一个 $-\text{NH}-$,可形成氢键的密度更高得以解释;而聚氨酯中 $-\text{NHCOO}-$ 基中由于比 $-\text{NHCO}-$ 多了一个 $-\text{O}-$,使链的柔性增加,从而使 ΔS 增加,部分抵消了由于氢键形成使 ΔH 升高的效果。脂肪族聚酯的熔点曲线甚至在聚乙烯以下,这是因为 $-\text{COO}-$ 基对分子链柔性的影响超过了其极性对增加分子间作用力的影响,从而总的效果是使熔点下降。另外还可看出,在三类形成氢键的聚合物中,熔点均随主链重复单元原子数的增加而逐渐降低,直至最后均趋近于聚乙烯的熔点,这同样是由于氢键的密度减小之故。

聚酰胺的熔

点随着主链中相邻两酰胺基间碳原子数目的增加呈锯齿形曲线下降(见图 2-56),也可从形成氢键的密度得到解释。由图可见, ω -氨基酸中,偶数碳原子的熔点比奇数的低,这是因为在后一情况下可形成全部的氢键。同样,对于二元酸和二元胺合成的聚酰胺,如两者的碳原子数均为偶数,则能形成全部氢键,故熔点高;而均为奇数者,只能形成部分氢键,故熔点低。因此,一般尼龙 9、尼龙 11 或尼龙 66、尼龙 610、尼龙 1010 等聚酰胺的耐温性要好一些。

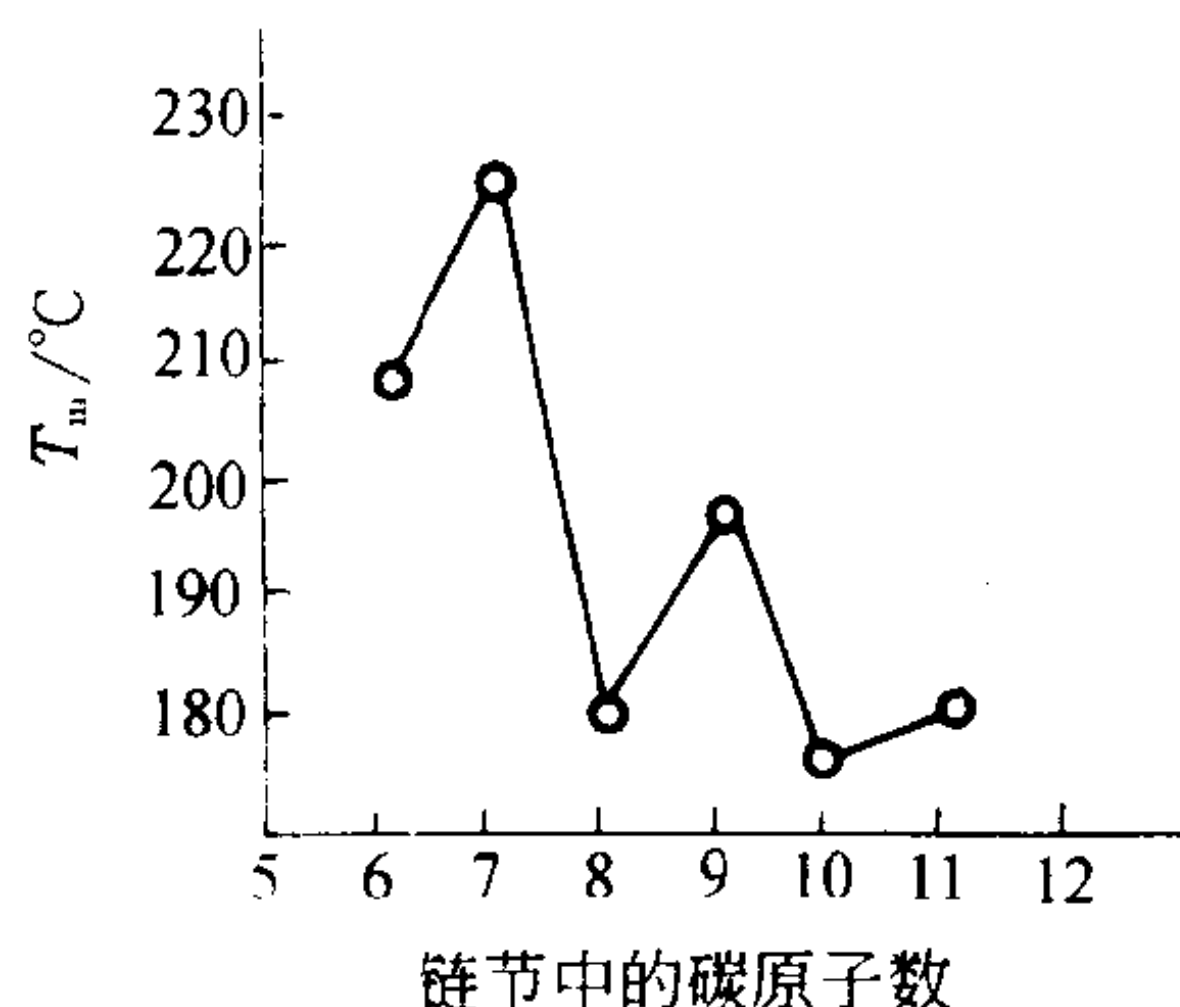
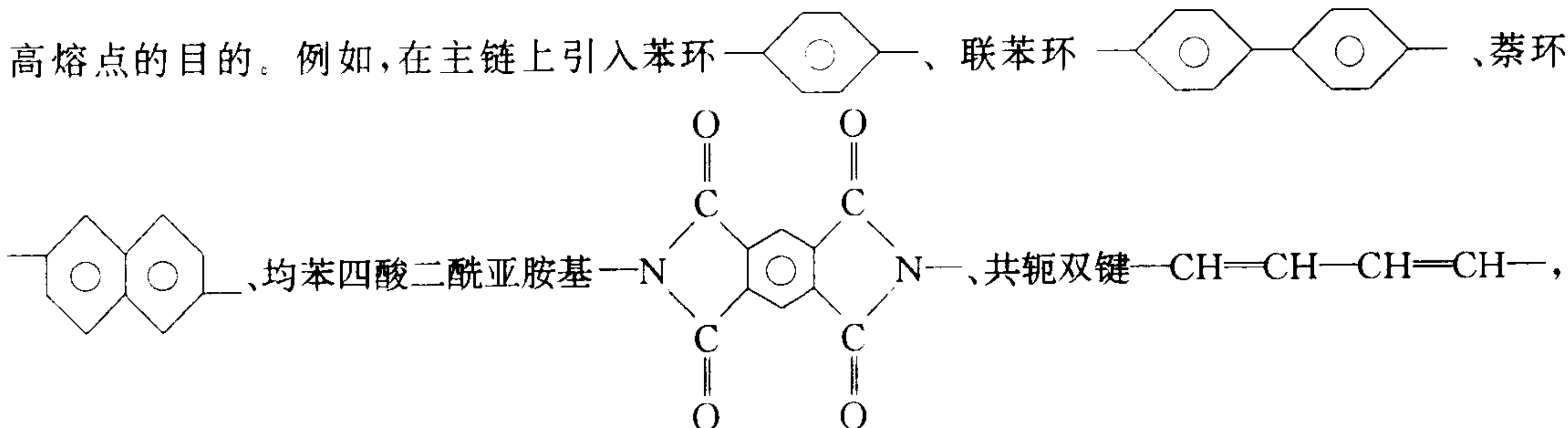


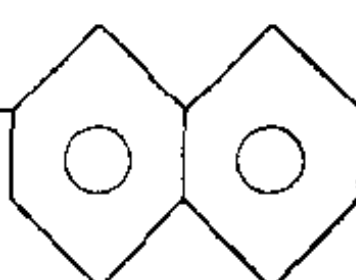

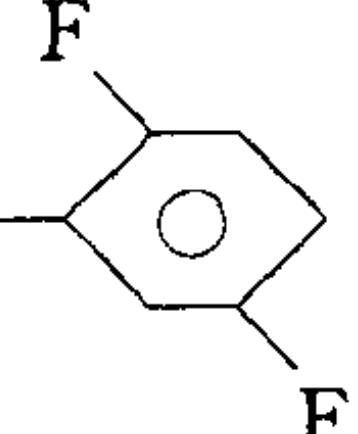
图 2-56 ω -氨基酸中碳原子数和熔点的关系

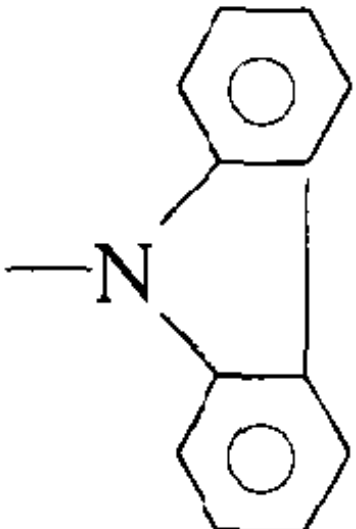
另外,分子链取代基的极性也对分子间的作用力有显著影响。例如,在聚乙烯($T_m = 138.7^\circ\text{C}$)分子链上取代了 $-\text{CH}_3$ (等规聚丙烯, $T_m = 176^\circ\text{C}$)、 $-\text{Cl}$ (聚氯乙烯, $T_m = 212^\circ\text{C}$)和 $-\text{CN}$ (聚丙烯腈, $T_m = 317^\circ\text{C}$),随取代基的极性增加,熔点呈递升的趋势。

(二)分子链的刚性

增加分子链的刚性,可以使分子链的构象在熔融前后变化较小,即 ΔS 变化较小,故使熔点提高。一般在主链上引入环状结构、共轭双键或在侧链上引入庞大的刚性取代基均能达到提高熔点的目的。例如,在主链上引入苯环



或在侧链上引入萘基 、氯苯基 -Cl、二氟代苯基 、咪唑基

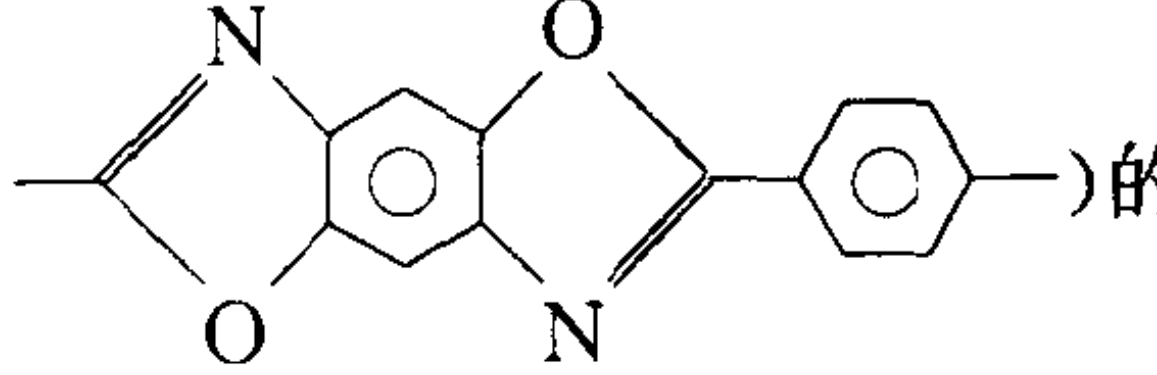
, 叔丁基 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 等。表 2-13 列出的三组聚合物的结构与熔点的表表明, 苯环的

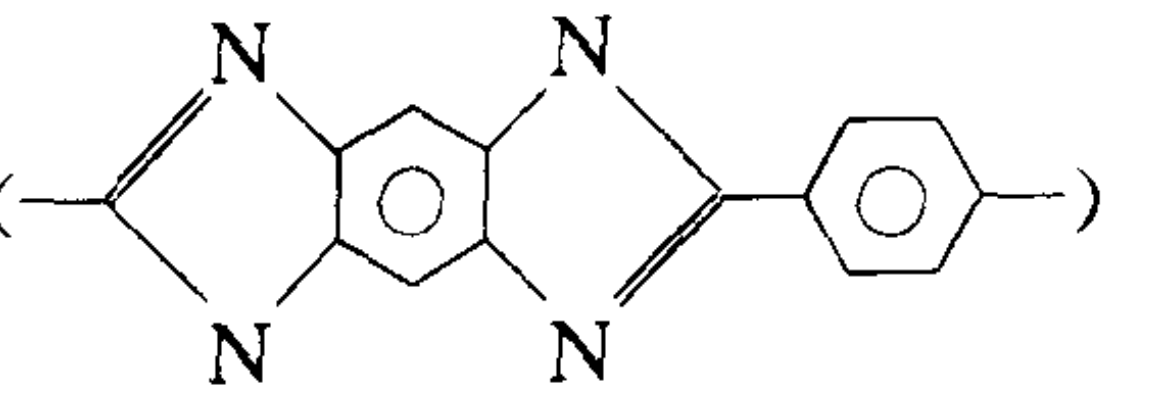
引入能有效地使主链变得刚性而使熔点升高。

表 2-13 分子链的刚性对高聚物 T_m 的影响

聚合物	结构单元	$T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	137
聚对二甲苯	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	530
聚辛酸乙二酯	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_6-\text{C}(=\text{O})-$	45
聚对苯二甲酸乙二酯	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	265
尼龙 66	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	265
芳香尼龙	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	430

叔丁基是一个相当大且刚性的基团, 它的引入使分子链内旋的位阻增大而呈刚性, 故其熔点 $> 350^\circ\text{C}$ 。同样, 主链上引入共轭双键, 因不能内旋转, 使分子链变刚, 熔点升高。例如聚苯的熔点为

530°C 。最近新发展的含共轭双键聚合物如聚对苯撑苯并二咪唑 () 的

$T_m > 450^\circ\text{C}$, 聚对苯撑苯并二咪唑 () 的 $T_m > 500^\circ\text{C}$ 。

(三) 分子链的对称性和规整性

具有分子链对称性和规整性的聚合物, 在熔融过程所发生的 ΔS 变化相对较小, 故具有较高的熔点。例如, 聚对苯二甲酸乙二酯的 T_m 为 267°C , 而聚间苯二甲酸乙二酯的 T_m 仅为 240°C ; 聚对苯二甲酰对苯二胺 (Kevlar) 的熔点为 500°C , 而聚间苯二甲酰间苯二胺的 T_m 仅为 430°C 。这是因为对位基团围绕其主链旋转 180° 后构象几乎不变, 即 ΔS 改变较小, 故熔点较高; 而间位基团在旋转 180° 后构象就不一样, 所以在熔融过程中的 ΔS 变化相对较对位的大, 故熔点较低。

通常反式聚合物比相应的顺式聚合物的熔点高一些, 如反式聚异戊二烯 (杜仲胶) T_m 为 74°C , 而顺式聚异戊二烯的 T_m 为 28°C 。

等规聚丙烯的分子链在晶格中呈螺旋状构象,在熔融状态时仍能保持这种构象,因而熔融熵较小,故熔点较高。表 2-14 列出了一些常见聚合物的熔点。

表 2-14 一些常见聚合物的熔点

聚 合 物	$T_m/^{\circ}\text{C}$	聚 合 物	$T_m/^{\circ}\text{C}$	聚 合 物	$T_m/^{\circ}\text{C}$
聚乙烯	137	聚邻甲基苯乙烯	>360	聚己内酰胺(尼龙 6)	225
聚丙烯	176	聚对二甲苯	375	聚己二酰己二胺(尼龙 66)	265
聚丁烯	126	聚氧亚甲基	181	尼龙 99	175
聚 4-甲基-1-戊烯	250	聚氧化乙烯	66	尼龙 1010	210
聚异戊二烯(顺)	28	聚甲基丙烯酸甲酯(全同)	160	三醋酸纤维素	306
聚异戊二烯(反)	74	聚甲基丙烯酸甲酯(间同)	>200	三硝酸纤维素	>725
1,2-聚丁二烯(间同)	154	聚对苯二甲酸乙二酯	267	聚氯乙烯	212
1,2-聚丁二烯(全同)	120	聚对苯二甲酸丁二酯	232	聚偏二氯乙烯	198
1,4-聚丁二烯(反)	148	聚间苯二甲酸丁二酯	152	聚氯丁二烯	80
聚异丁烯	128	聚癸二酸乙二酯	76	聚四氟乙烯	327
聚苯乙烯	240	聚癸二酸癸二酯	80	聚三氟氯乙烯	220

三、结晶条件对熔点的影响

(一)晶片厚度与熔点的关系

结晶聚合物在成形过程中,往往要做淬火或退火等热处理,以控制成品的结晶度。与此同时,随着结晶条件的不同,将形成晶片厚度与完善程度不同的晶体,它们将具有不同的熔点。

一般认为,晶片厚度对熔点的这种影响与结晶的表面能有关。高分子晶体表面普遍存在堆砌较不规整的区域,因而在结晶表面上的链将不对熔融热作完全的贡献。Lauritzen 和 Hoffmon 从单晶出发,导出了熔点 T_m 与晶片厚度 N_u 的关系。若在晶片厚度方向上有 N_u 个单体单元,每个单体单元对熔融热焓的贡献为 $(\Delta H_m)_u$,而测得的熔融热焓为 ΔH_m ,晶片上下底部的热焓为 ΔH_f ,则晶片的热焓为:

$$\Delta H_m = N_u (\Delta H_m)_u - 2\Delta H_f \tag{2-21}$$

此晶片的熔融熵为:

$$\Delta S_m = N_u (\Delta S_m)_u \tag{2-22}$$

则熔点为:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \tag{2-23}$$

厚度为无穷大的晶片的熔点 T_m^0 为:

$$T_m^0 = \frac{(\Delta H_m)_u \cdot N_u}{(\Delta S_m)_u \cdot N_u} = \frac{(\Delta H_m)_u}{(\Delta S_m)_u} \tag{2-24}$$

由式(2-21)和式(2-24)可得:

$$T_m^0 = T_m + \frac{2\Delta H_f}{\Delta S_m} \tag{2-25}$$

以式(2-22)和式(2-24)代入式(2-25),则得:

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2\Delta H_f}{(\Delta H_m)_u} \cdot \frac{1}{N_u} \right] \tag{2-26}$$

由上式可知,熔点与晶片的厚度有关。如果以 $1/N_u$ 对 T_m 作图应得直线,外推至 $1/N_u = 0$,则可得到晶片厚度为无限大时的熔点 T_m^0 ,如图 2-57 所示。

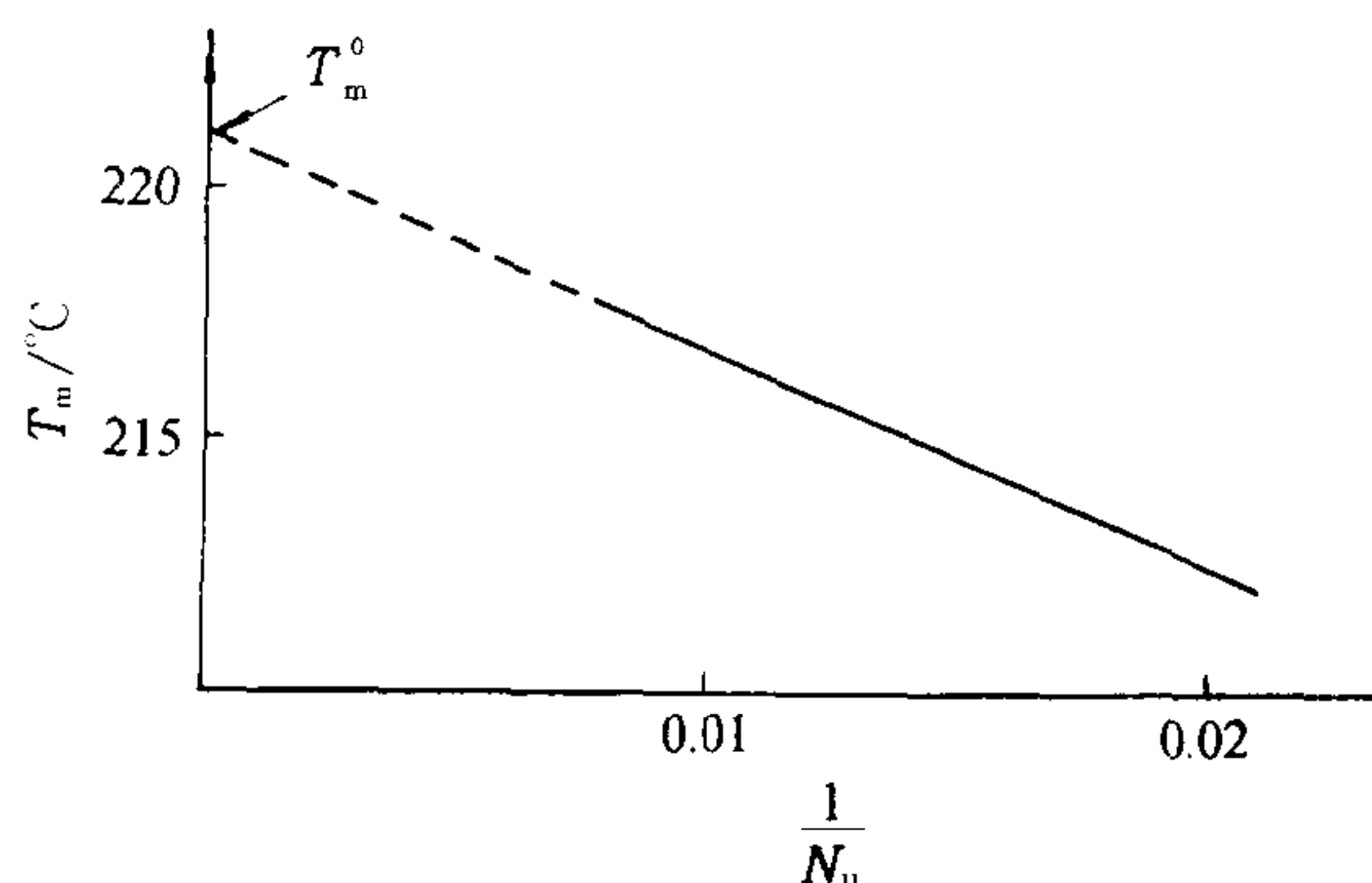


图 2-57 聚三氟氯乙烯的熔点与晶片厚度的关系

(二) 结晶温度与熔点的关系

实验表明,结晶温度越高,晶片厚度越厚,熔点越高。从理论上可作以下简单的推导。
若晶片的观察厚度为:

$$L_{lm} = N_u \times L_u \quad (2-27)$$

式中: N_u —— 厚度方向上的单体单元数;

L_u —— 晶体中每个单体单元的长度。

由于测得的晶片厚度常常大于由晶体生长理论计算得到的厚度 L_{lt} , 因此需乘以因子 ν , 则有:

$$L_{lm} = \nu \cdot L_{lt} \quad (2-28)$$

而从折叠链晶片生长的理论可得出:

$$L_{lt} = \frac{2\sigma_f \cdot T_m^0}{(\Delta H_m)_u (T_m^0 - T_c)} \quad (2-29)$$

式中: σ_f —— 折叠表面能;

$(T_m^0 - T_c)$ —— 熔体过冷的温度。

若折叠表面能与一个单分子层厚度内折叠表面的熔融热相当, 即:

$$\sigma_f = L_u \cdot \Delta H_f \quad (2-30)$$

则将式(2-27)、式(2-29)、式(2-30)和式(2-24)等代入式(2-28)后得:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{\nu} \right) + \frac{T_c}{\nu} \quad (2-31)$$

由式(2-31)可知, 结晶温度 T_c 越高, 熔点 T_m 越高。若以 T_c 对 T_m 作图, 直线的斜率为 $1/\nu$; 如若 $\nu=1$, 则 $T_m = T_c$, 亦为一直线, 此两直线的交点即为 T_m^0 , 如图 2-58 所示。

对很多聚合物测定的结果表明, 一般 $\nu=2$ 。图 2-59 是三种聚合物 $T_m - T_c$ 的测定结果。图中直线 1, 2, 3 是依据式(2-31)作出的。直线 4 是依 $T_m = T_c$ 作出的。如以直线 1 (等规聚丙烯) 为例, 可以看出直线 1 和 4 围成一三角形。三角形的 AO 线表示起始熔化温度, BO 线为熔化完毕的温度。在低温下结晶的聚合物其熔化范围较宽; 在较高温度下结晶的聚合物熔化范围较窄; 两直线交点处, 熔化范围消失。这个熔化范围一般称之为熔限。这是因为结晶温度较低时, 链的活动能力差, 不允许链段进行充分的排列, 因而形成了规整度不同的晶体。规整性差的晶体在较低温度下即会瓦解, 而规整性好的晶体要待更高温度才能熔融, 因而形成较宽的熔限。

如果结晶温度升高,则链段活动能力增强,生成的晶体较完整,则熔点高,熔限也窄。所以,熔限随结晶温度的变化,实质是晶体结构完整性分布的反映。

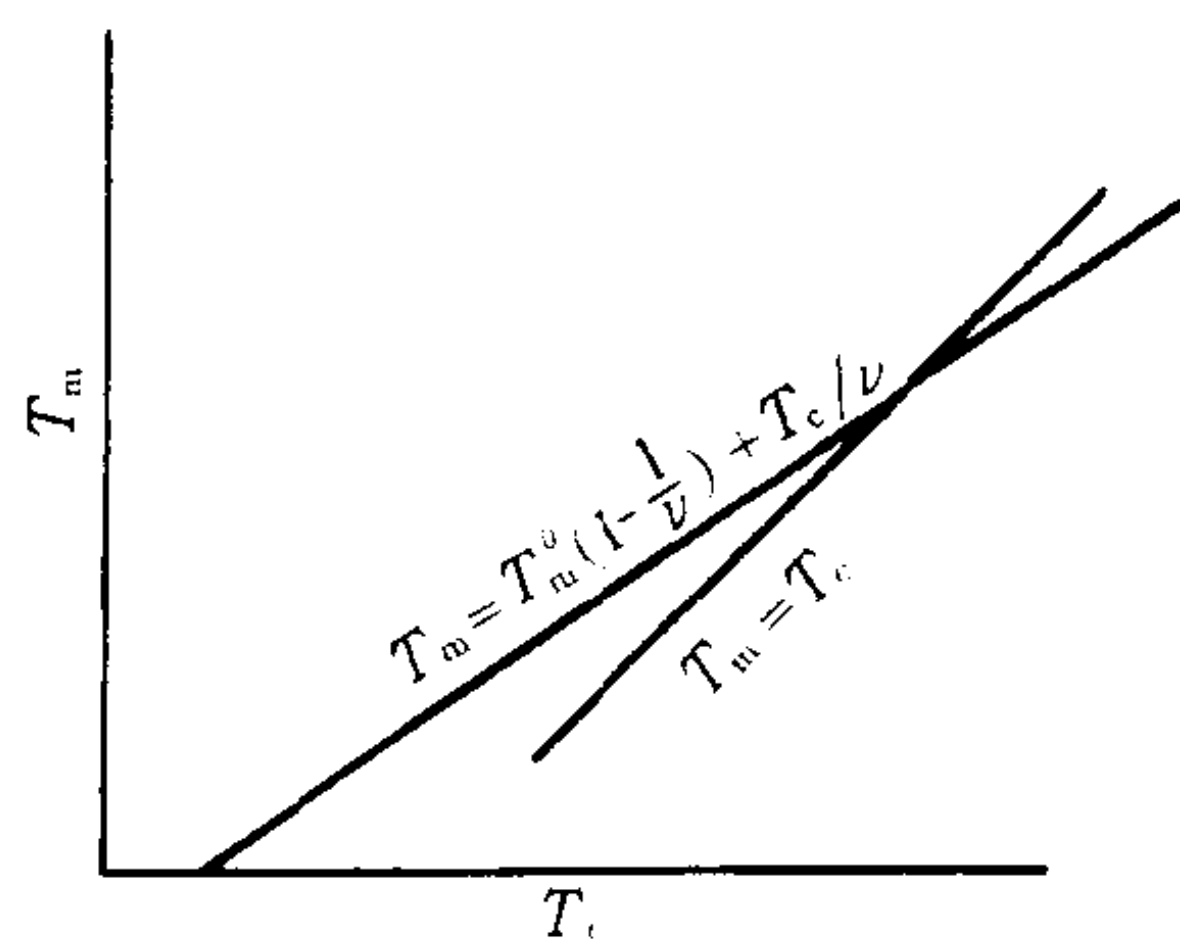


图 2-58 $T_m - T_c$ 关系图

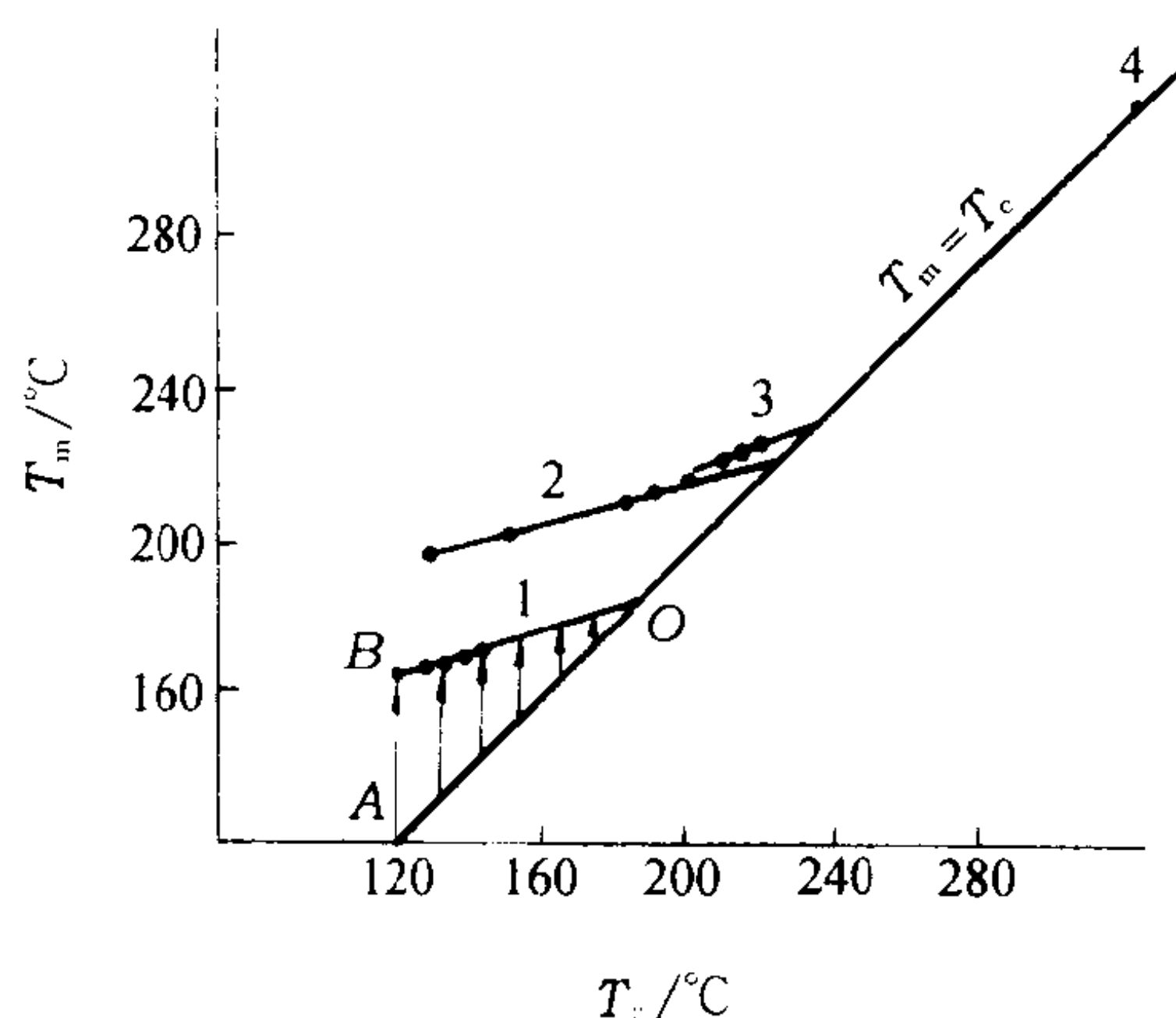


图 2-59 三种聚合物的 $T_c - T_m$

1—等规聚丙烯 2—聚三氟氯乙烯 3—尼龙 6

四、影响熔点的其它因素

(一)分子量的影响

在一种聚合物的同系物中,熔点随分子量而增加,直到临界分子量时,即可忽略分子链“末端”的影响时,此后则与分子量无关,如图 2-60 所示。两者的关系可表示成下式:

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{2}{P} \quad (2-32)$$

式中: R —— 气体常数;

P —— 聚合度;

ΔH_u —— 每摩尔重复单元的熔融热焓。

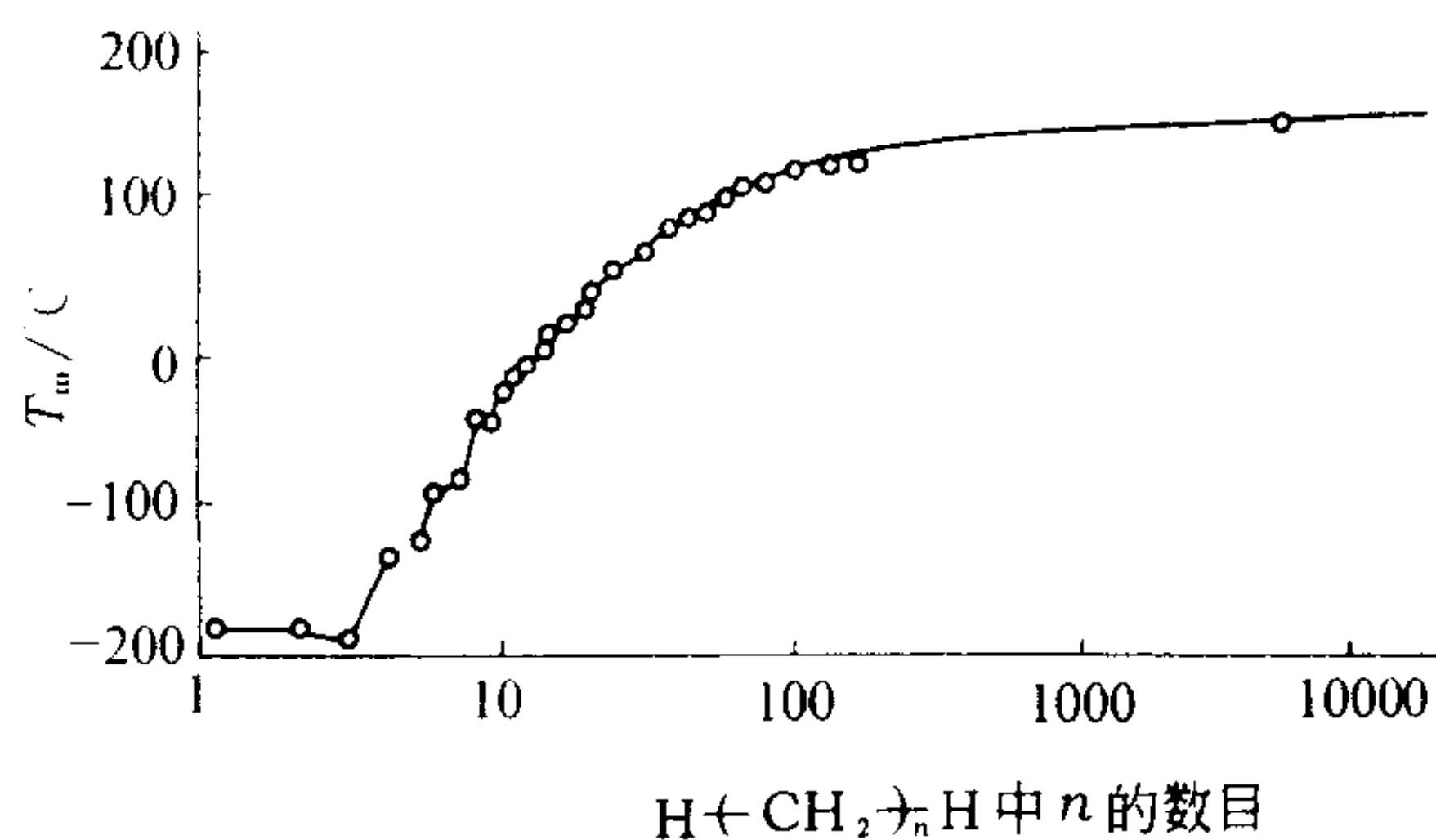


图 2-60 $H-(CH_2)_n-H$ 的熔点和分子量的关系

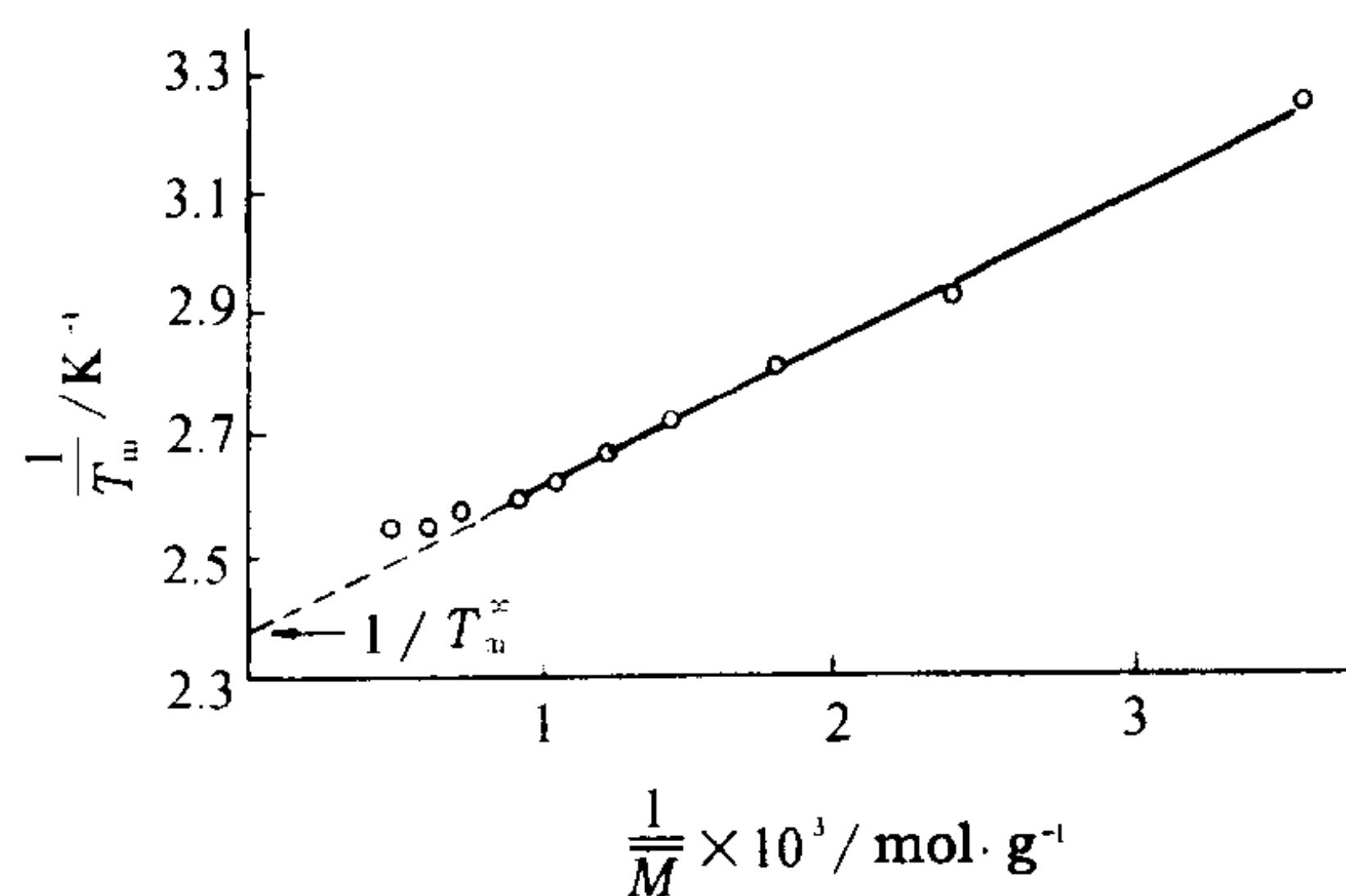


图 2-61 提纯的 $H-(CH_2)_n-H$ 的分子量和熔点的关系

若以分子量倒数 $1/M$ (或 $1/P$) 对 $1/T_m$ 作图,应呈线性关系,并由直线的截距可求得无限长链形成的理想晶体的热力学平衡熔点 T_m^0 ,如图 2-61 所示。应该指出,文献报导的 T_m 是有限

分子量。

(二) 共聚的影响

结晶性共聚单体 A 与少量单体 B 无规共聚时,若 B 不能结晶或不与 A 形成共晶,则生成共聚物的熔点具有下列关系:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X_A \quad (2-33)$$

式中: X_A ——单体 A 的摩尔分数。

但实际情况要比理论关系更为复杂,如图 2-62 所示,癸二酰己二胺与对苯二甲酰己二胺的共聚物的熔点与组成的关系的实验结果与式(2-33)的理论曲线基本相符,而已二酰己二胺与对苯二甲酰己二胺的共聚物的实验结果与式(2-33)的结果完全不符。这表明,熔点不仅与组成有关,而且受到共聚物分子链上共聚单体的序列结构的显著影响。

实验表明,对于交替共聚物,熔点将发生急剧地降低;对于嵌段和接枝共聚物,如各自均聚物的链段足够长时,则可能存在两个代表各自链段所生成的晶体的熔点,但比相应的纯均聚物晶体的熔点稍有下降。

(三) 稀释剂的影响

在结晶性聚合物中加入稀释剂,如增塑剂或溶剂,也能使熔点降低,其降低的程度与稀释剂的性质与用量有关:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_1} (\phi - \chi \phi^2) \quad (2-34)$$

式中: T_m^0, T_m ——分别为不含和含有稀释剂的聚合物熔点;

V_u, V_1 ——分别为聚合物和稀释剂的摩尔体积;

ϕ ——稀释剂的体积分数;

ΔH_u ——聚合物重复单元的熔融热;

χ ——哈金斯作用参数;

R ——气体常数。

应该指出,共聚和添加稀释剂(增塑剂)都能改变 T_m ,也能降低 T_g ,但它们的影响程度不同。共聚作用降低熔点的效果比添加增塑剂的大,而增塑作用降低 T_g 的效果比共聚大(见图 2-63)。

五、玻璃化温度与熔点的关系

一般熔点总是高于玻璃化温度,因为在晶体中,分子链呈长程有序排列,分子间作用力发挥得最充分,要使处于晶格位置上的链段开始运动,必须要达到熔点以

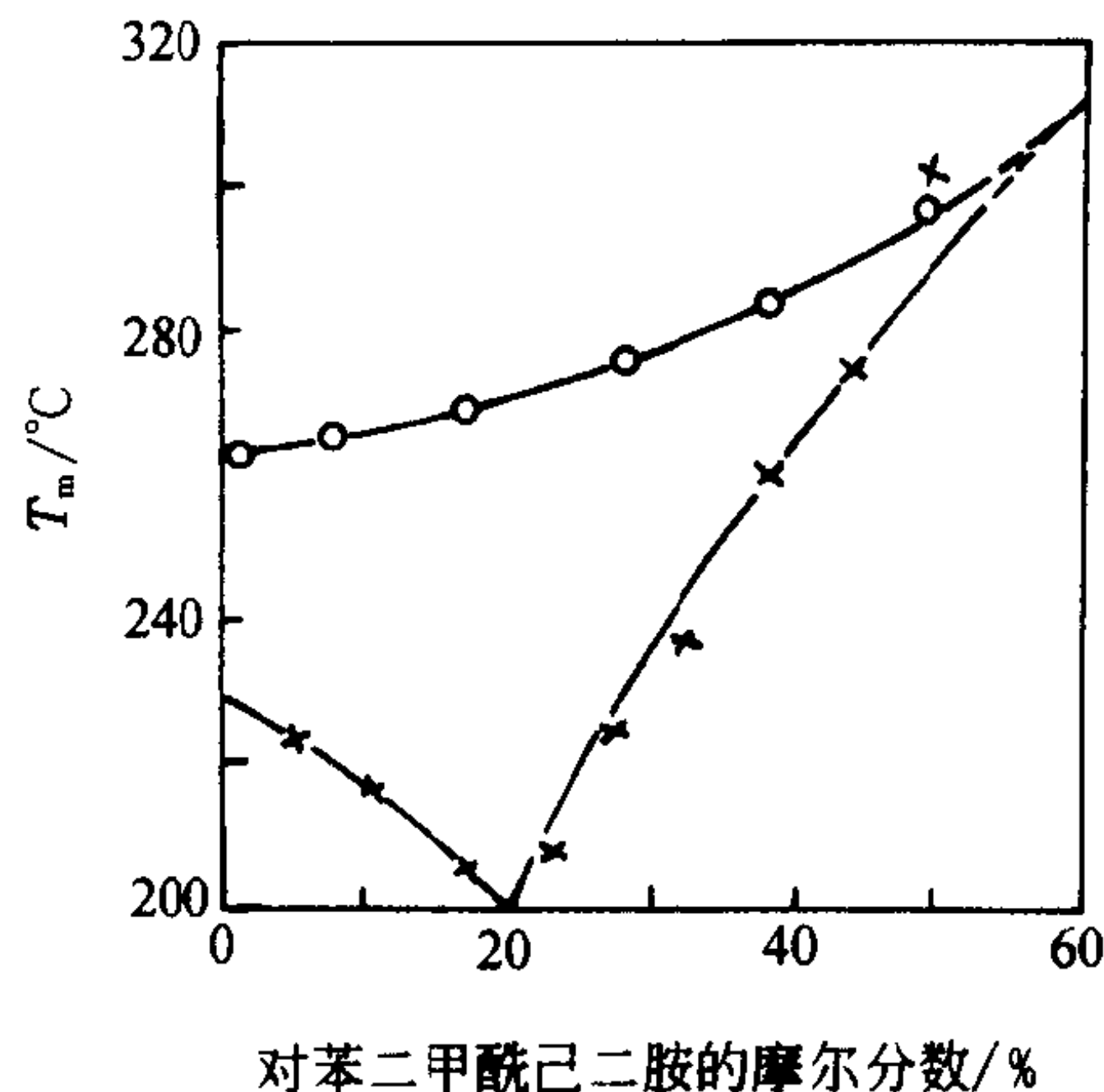


图 2-62 无规共聚物的组成与熔点的关系
“○”己二酰己二胺与对苯二甲酰己二胺的共聚物
“×”癸二酰己二胺与对苯二甲酰己二胺的共聚物

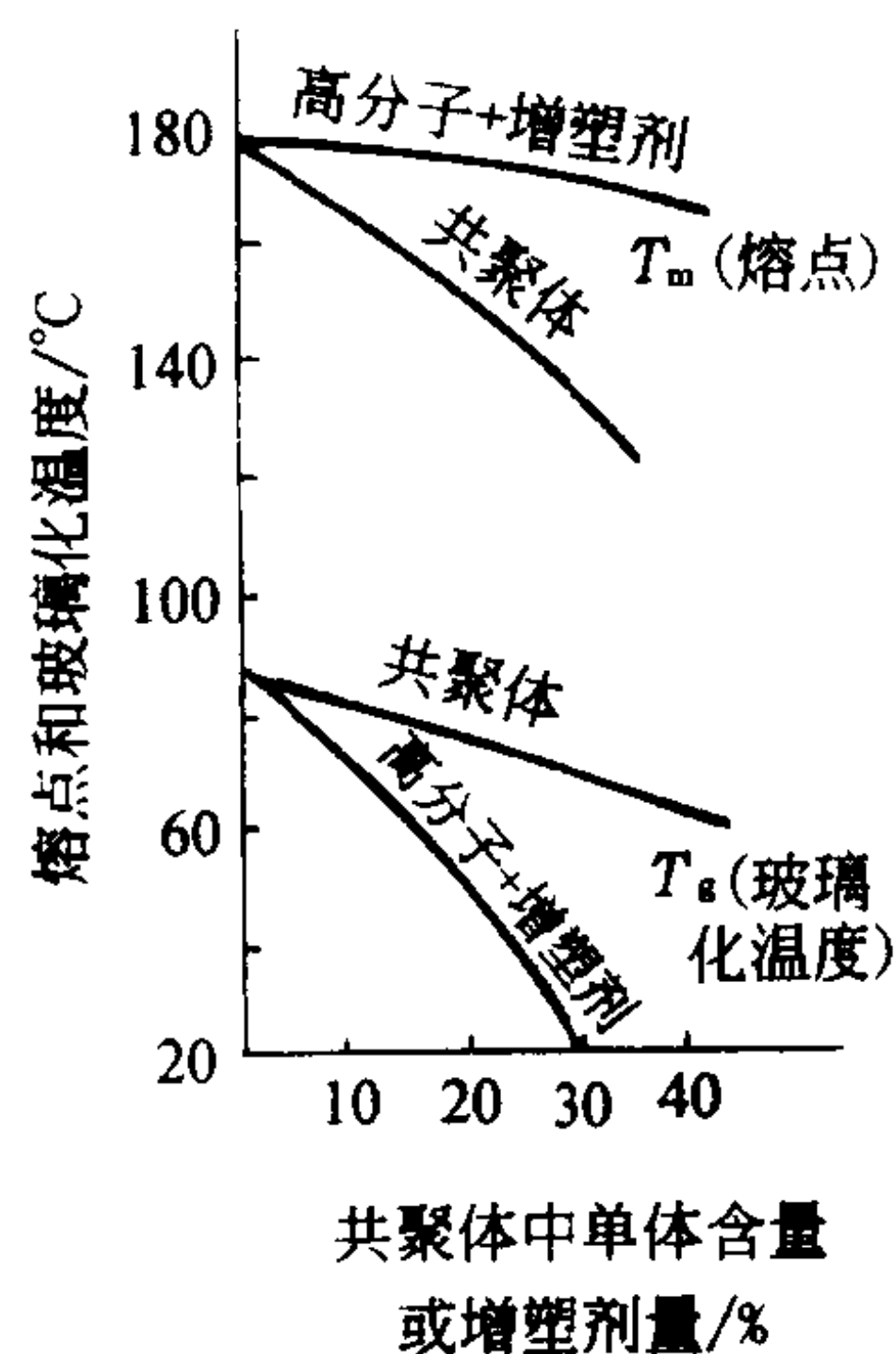


图 2-63 共聚体中单体含量或增塑剂量对熔点和玻璃化温度的影响

下的某个温度才行。而玻璃态是分子链段被冻结的液相结构,只要体系温度提高到 T_g 以上,即会引起链段运动。

T_g 与 T_m 目前仅有一些经验规则。对于不对称的聚合物,其 $T_g/T_m=2/3$,对于对称的聚合物,其 $T_g/T_m=1/2$ 。例如,聚对苯二甲酸乙二酯的 $T_m=267^\circ\text{C}$,按上述规则估计, $T_g=87^\circ\text{C}$,而实测值为 80°C 左右;又如对称的聚偏二氯乙烯 $T_g=-17^\circ\text{C}$,预计 T_m 应为 237°C ,但测定值为 198°C ,两者差别较大。因此,上述的经验规则仅能作一粗略估计,精确的数值尚需由实验来确定。

第六节 结晶度的含义及其测定

一、结晶度的含义

一种结晶聚合物的物理和机械性能、电性能、光性能在相当的程度上受结晶程度的影响。为了研究这些性能和结晶程度的关系,首先碰到的是如何恰当地表征结晶程度,这一直是个难题,它完全是由于聚合物的结构特点所造成的。

小分子氯化钠在其熔点以上是完全的非晶体,而在其熔点以下则是完全的晶体,它的 X 射线衍射图是一些明显的衍射点,不存在完全无定形和完全结晶体之间的中间状态。而结晶聚合物如聚乙烯则不同,它的 X 射线衍射图除反映结晶部分的衍射点外,还有非结晶部分所产生的弥散的圆环,这说明有两部分共存。另外,一般测得的结晶聚合物的密度总是低于从 X 射线衍射数据计算所得的结果,如聚乙烯的密度实测为 $0.93\sim 0.96\text{g}/\text{cm}^3$,而从晶胞参数算出的 $\rho_c=1.01\text{g}/\text{cm}^3$,这些都说明在结晶聚合物中,同时存在着结晶和非结晶部分,而结晶部分分散在非结晶的区域之中,两者不能互相分离。因此就有人提出二相模型说。尽管二相如何共存尚不甚清楚,但共存则是毋庸置疑的事实,因此人们仍常采用上述简化的概念作为处理结晶度数据的出发点。所谓结晶度就是结晶的程度,就是结晶部分的重量或体积对全体重量或体积的百分数。

长期以来,人们用不同的手段如 X 射线衍射、密度、红外光谱、核磁共振等研究了结晶聚合物中结晶和无定形部分的特征并已在某些物理量和结晶程度之间建立了定量和半定量关系,但是这些方法各自所涉及的是不同的序度,因此所求得结晶度往往不能一致,而且也不是每一种方法均能毫无疑问地表示晶体的绝对含量,只有相对意义,因此就有人分别称之为 X 射线结晶度、红外结晶度等。

目前书籍、资料所使用的是用结晶部分所占的质量分数或体积分数来表示的相对结晶度,虽然只有相对意义,但无论在学术上和实用上都有重要价值。

二、结晶度的测定

(一)X 射线衍射法测定结晶度

此法测得的是总散射强度,它是整个空间物质散射强度之和,只与初级射线的强度、化学结构、参加衍射的总电子数即质量多少有关,而与样品的序态无关。因此如果能够从衍射图上将结晶散射和非结晶散射分开的话,则结晶度即是结晶部分散射对散射总强度之比。

图 2-64 是未取向的聚乙烯 X 射线衍射强度分布图。如将结晶部分和非结晶部分分开,然

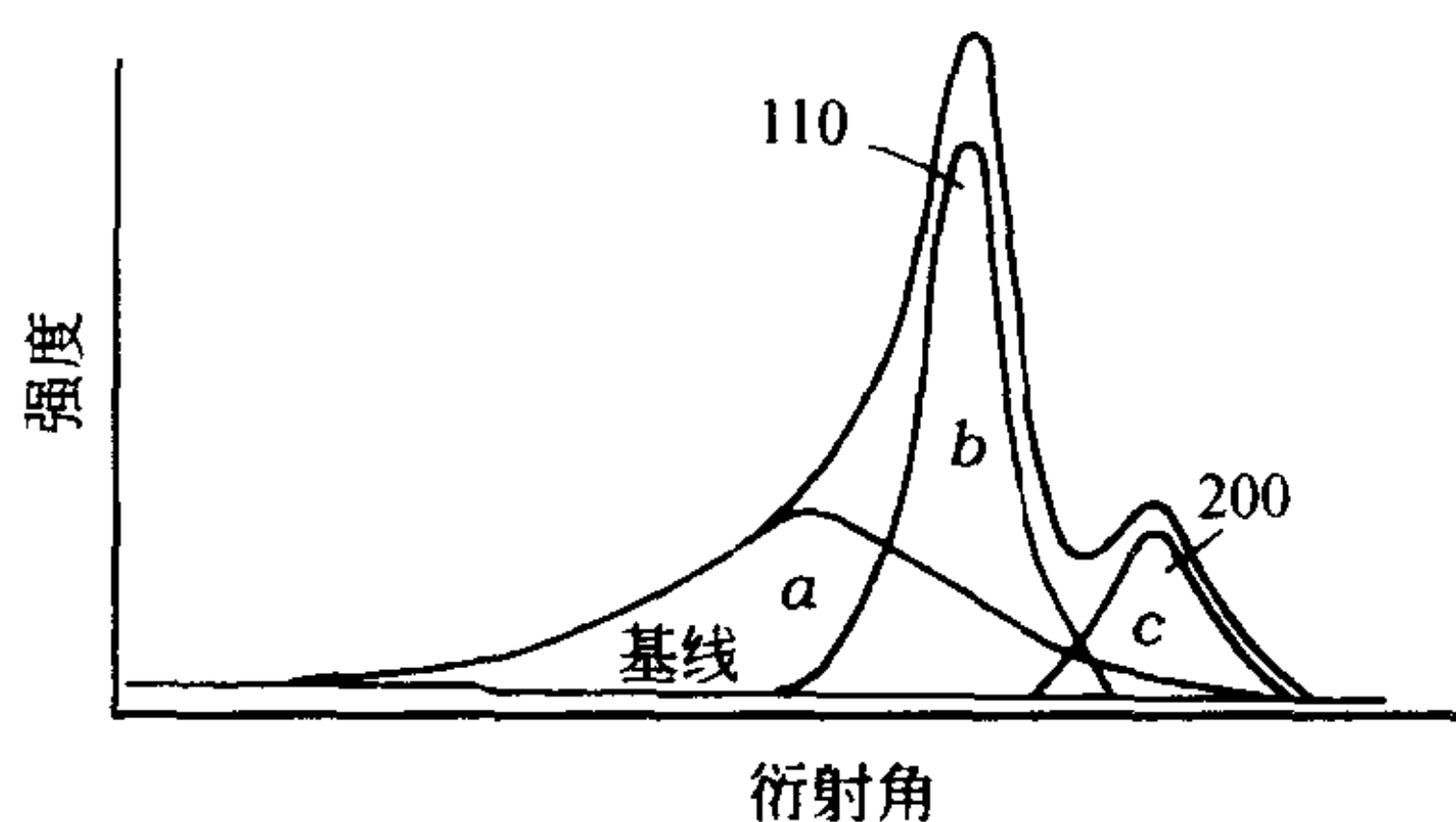


图 2-64 未取向的聚乙烯 X 射线衍射强度分布

后分别求得积分强度,并且进行种种修正,即可计算结晶度。Mathew 等人将上图的(110)、(200)反射面和非结晶部分以 b 、 c 和 a 表示,则结晶部分的含量可用下式求得:

$$X_c = \frac{I_{110} + I_{200}}{KI_A + I_{110} + I_{200}} = \frac{b + 1.43c}{0.74a + b + 1.43c} \quad (2-35)$$

式中: X_c ——结晶度。

I_{110} 、 I_{200} 和 I_A 是进行了原子散射因子、吸收因子、温度因子、散射角校正以后结晶峰和无定形峰的相对强度值。0.74, 1, 1.43 即为各自的比例常数。

回归线作图法也是常用于测得结晶度的一种方法,对于无法得到完全无定形的聚合物是合用的,但有两点要求:①聚合物试样的结晶度的范围相当宽;②结晶散射和无定形散射间的界限可以划分出来。

假定结晶部分散射强度 I_c 与结晶部分的百分率 X_c 成比例,于是有:

$$X_c = pI_c \quad (2-36)$$

式中: p ——比例常数。

同样,非结晶部分的散射强度 I_a 与非结晶部分的百分率 X_a 成正比例,则有:

$$X_a = qI_a \quad (2-37)$$

式中: q ——比例常数。

$$X_c + X_a = 1 \quad (2-38)$$

将式(2-36)和式(2-37)代入式(2-38)得:

$$\frac{1}{p} - \frac{q}{p} \cdot I_a = I_c \quad (2-39)$$

如以 I_a 对 I_c 作图,则得图 2-65。

如令 $I_a = 0$, 则 $I_c = 1/p$ 。

令 $I_c = 0$, 则 $I_a = 1/q$ 。

因此可以求出 p 、 q 的值。

再以式(2-39)除式(2-38)得:

$$\begin{aligned} \frac{X_c}{X_a} &= \frac{pI_c}{qI_a}, \frac{X_c}{1-X_c} = \frac{p}{q} \cdot \frac{I_c}{I_a} \\ X_c &= \left(1 + \frac{q}{p} \cdot \frac{I_a}{I_c} \right)^{-1} \end{aligned} \quad (2-40)$$

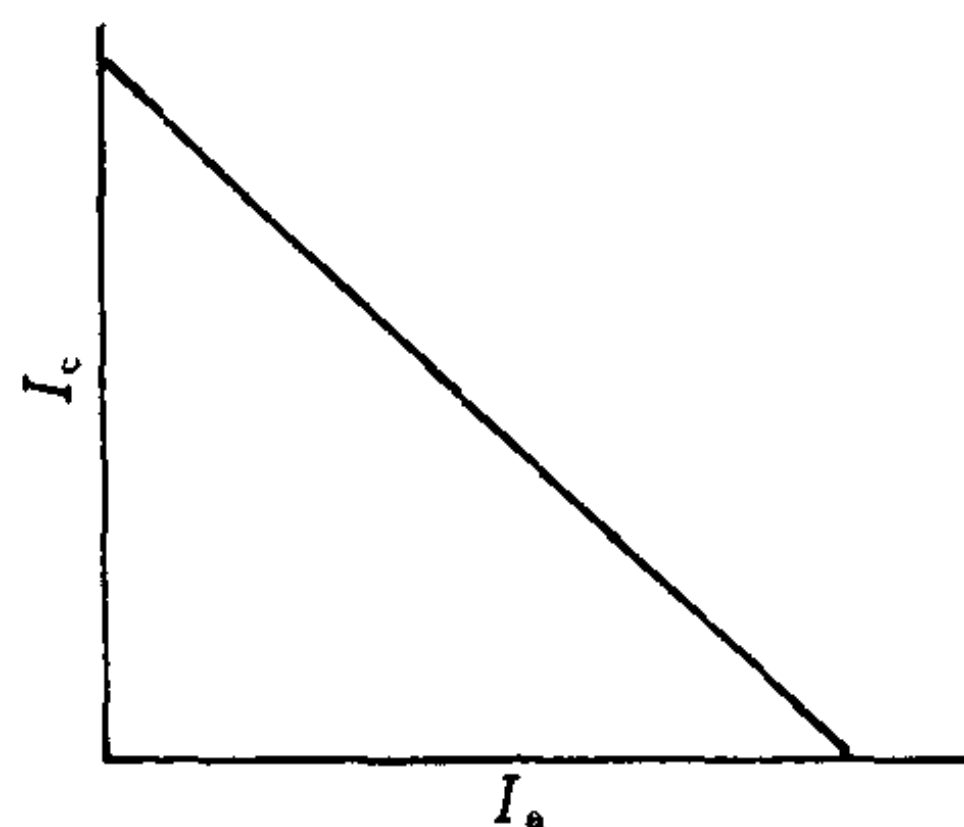


图 2-65 I_a — I_c 图

p 和 q 已由回归线求出,如能求得未知样的 I_a 和 I_c ,即可得 X_c 。

(二)密度法测定结晶度

假定在结晶聚合物中,结晶部分和非结晶部分并存。如果能够测得完全结晶聚合物的密度(ρ_c)和完全非结晶聚合物的密度(ρ_a),则试样的结晶度可按两部分共存的模型来求得。

如果根据体积加和性求得试样的比体积 $V(\text{mL/g})$:

$$V = X_M V_c + (1 - X_M) V_a \quad (2-41)$$

式中: X_M —— 结晶度(质量结晶度);

V_c —— 完全结晶聚合物的比体积(mL/g);

V_a —— 完全无定形聚合物的比体积(mL/g)。

则质量结晶度为:

$$X_M = \frac{V_a - V}{V_a - V_c} \quad (2-42)$$

如果考虑质量的加和性,则有:

$$\rho = \rho_c X_v + (1 - X_v) \rho_a \quad (2-43)$$

式中: ρ —— 试样的密度(g/mL);

ρ_a —— 完全无定形聚合物的密度(g/mL);

ρ_c —— 完全结晶聚合物的密度(g/mL);

X_v —— 体积结晶度。

则:

$$X_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (2-44)$$

质量结晶度(X_M)和体积结晶度(X_v)之间有如下关系:

$$X_M = \frac{V}{V_c} X_v = \frac{\rho_c}{\rho} X_v \quad (2-45)$$

式中 ρ_c 是由 X 射线衍射结果求得的,只要弄清单位格子中所存在的化学结构单元的数目 Z ,则完全结晶聚合物的密度(ρ)可由式 $\rho_x = \frac{ZM}{N_A V}$ 求得。

如果完全无定形的试样可以制得,那么 ρ_a 即可测出;如果无法制得,则要从熔融后的密度和温度的变化来求得。

一旦求得了某一体系的 ρ_c 和 ρ_a ,根据未知样的密度,即可求得试样的结晶度。密度的测定,通常用密度梯度管或用密度滴定的方法进行,但是应该注意的是结晶性聚合物中的非结晶部分的密度和完全无定形聚合物的密度不一定相同,特别是对于取向的试样更是如此。

表 2-15 列出了一些聚合物的完全结晶和完全非结晶部分的密度。

表 2-15 一些聚合物的完全结晶和完全非结晶部分的密度(室温)

聚 合 物	密 度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		结晶度/%
	完全结晶	无 定 形	
等规聚丙烯	0.936	0.85	—
聚乙烯	1.00	0.78~0.86	30~90
聚四氟乙烯	2.47	<2.23	<87
天然橡胶	1.00	0.91	<50

续表

聚 合 物	密 度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		结晶度/%
	完全结晶	无 定 形	
聚对苯二甲酸乙二酯	1.455	1.355	<80
聚偏二氯乙烯	1.95	1.66	<75
纤维素	1.583~1.592	—	8~70
尼龙 66(α 型)	1.24	1.09	30~70
尼龙 6(α 型)	1.23	1.11	17~67
聚乙烯醇	1.345	1.269	15~54
聚三氟氯乙烯	2.19	2.08	—
聚氯乙烯	1.44	1.41	—
等规聚丙烯酸甲酯	1.23	1.22	—
等规聚苯乙烯	1.12	1.04~1.07	—

(三) 红外光谱法测定结晶度

人们发现在结晶聚合物的红外光谱图上具有特定的结晶敏感吸收带,简称晶带,而且它的强度还与结晶度有关,即结晶度增大晶带强度增大,反之如果非结晶部分增加,则无定形吸收带增强,利用这个晶带可以测定结晶聚合物的结晶度。表 2-16 列出一些聚合物的主要结晶和无定形吸收带。

表 2-16 红外线方法测定结晶度时所使用的吸收带

聚 合 物	峰 位 置/ cm^{-1}	
	结 晶 性 峰	无 定 形 峰
尼龙 6	1201,1030,964,936,835	1170,1118,1076,980
尼龙 66	936	1139
聚三氟氯乙烯	1290,490,440	754
聚四氟乙烯	—	770
聚乙烯	1894,1176,1050,730	1368,1352,1303
聚对苯二甲酸乙二酯	1340,972,875,847	1020,898,790
等规聚丙烯	1304,1167,997,894,842	1158,790
间规聚丙烯	977,866	1230,1199,1131
聚乙烯醇	1146	—
聚氯乙烯	1428,1373,1254,1226,955,638	690,615
等规聚苯乙烯	1084,1052,983,920,898	—

聚乙烯链节 $-\text{CH}_2-$ 的横向振动,在非结晶状态或熔融状态下,在 720cm^{-1} 附近的吸收峰是一个幅度较宽的单一的吸收带;而在结晶状态下,两个相邻的吸收带 730cm^{-1} 和 720cm^{-1} 分

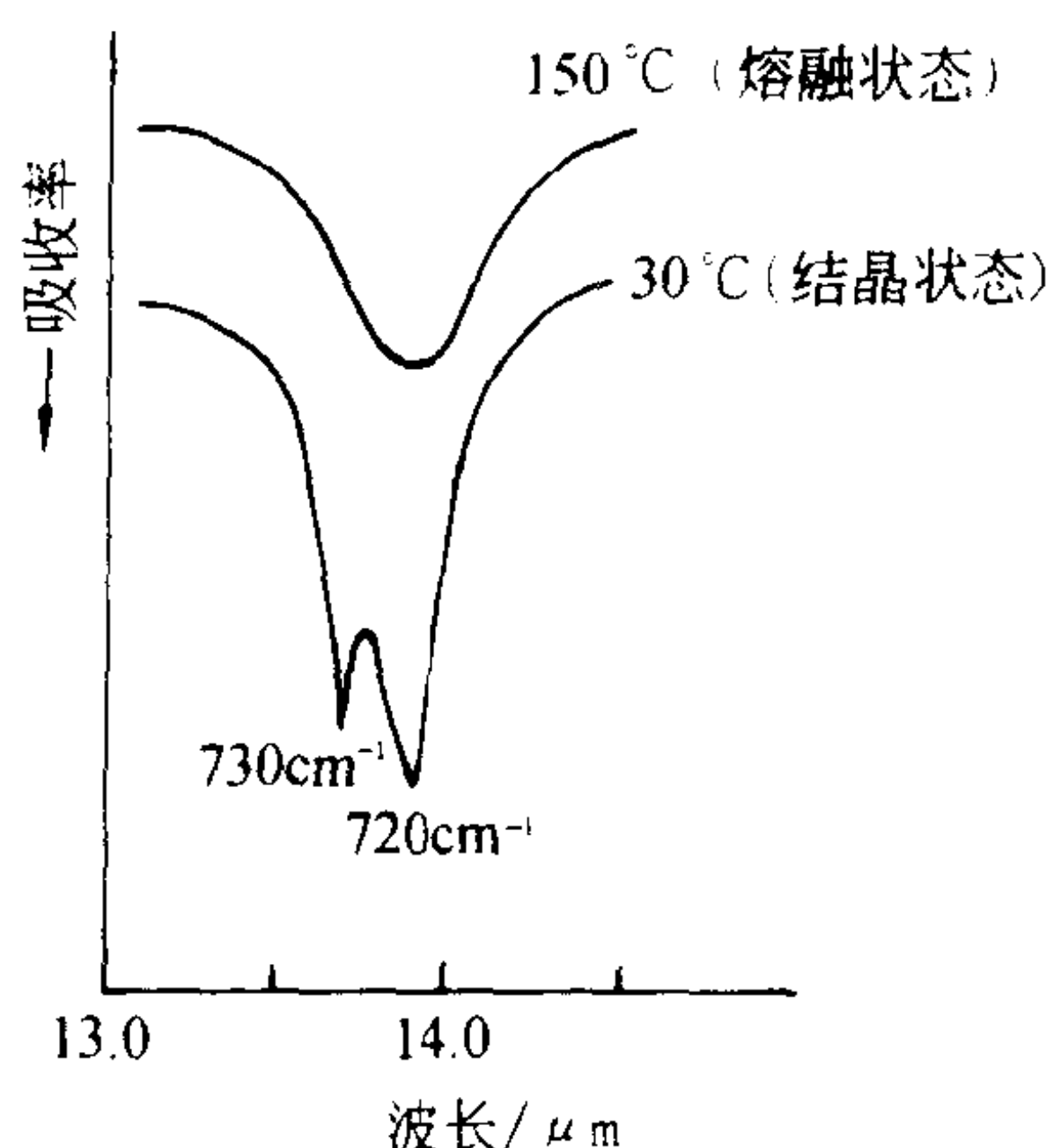


图 2-66 聚乙烯的结晶吸收带

裂成两个尖锐的峰,见图 2-66。

对聚乙烯而言,由红外线法求得的结晶度和从 X 射线衍射法、密度法求得的结晶度有某种比例关系。红外光谱方法观察到的是小范围内的规整性。

(四) 差示扫描量热法(DSC 法)测定结晶度

这是根据结晶聚合物在熔融过程中的热效应而求得结晶度的方法。

设每克聚合物的熔融热焓为 H , 其中结晶部分的热焓为 H_c , 无定形部分的热焓为 H_a , 同时假定试样中完全结晶部分和非结晶部分的热焓有加和性, 因此具有下述关系:

$$H = H_c \cdot X_c + (1 - X_c)H_a \quad (2-46)$$

则:

$$X_c = \frac{H_a - H}{H_a - H_c} = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$$

式中: X_c —— 结晶度;

ΔH —— 聚合物试样的熔融热;

ΔH_0 —— 完全结晶试样的熔融热。

可见用这种方法求结晶度, 必须知道完全结晶聚合物的熔融热 ΔH_0 , 而完全结晶的聚合物是得之不易的, 一般总是用不同结晶度的聚合物分别测定其熔融热, 然后外推到 100%, 可以此 ΔH 作为 ΔH_0 ; 此外还可从聚合物—稀释剂体系的熔点降低去求得 ΔH_0 。

(五) 核磁共振(NMR)吸收方法测定结晶度

如果不仅使结晶部分而且使无定形部分的链段运动也处于停滞状态, 在此低温下聚乙烯的 NMR 吸收曲线是单一的幅度较宽的峰, 如果温度增高接近熔点, 吸收曲线变成单一的幅度较窄的峰。在一般温度范围内则是相当于结晶区宽幅部分和非结晶区尖锐部分(这和液体的情况相同)相重叠的曲线。

图 2-67 是在 20°C 和 -170°C 时聚乙烯(Marlex50)的结晶的 NMR 吸收谱线(微分曲线)。如果将这种宽的曲线和窄的曲线的复合曲线适当地分为两部分, 可以由各自的面积之比测定结晶度。

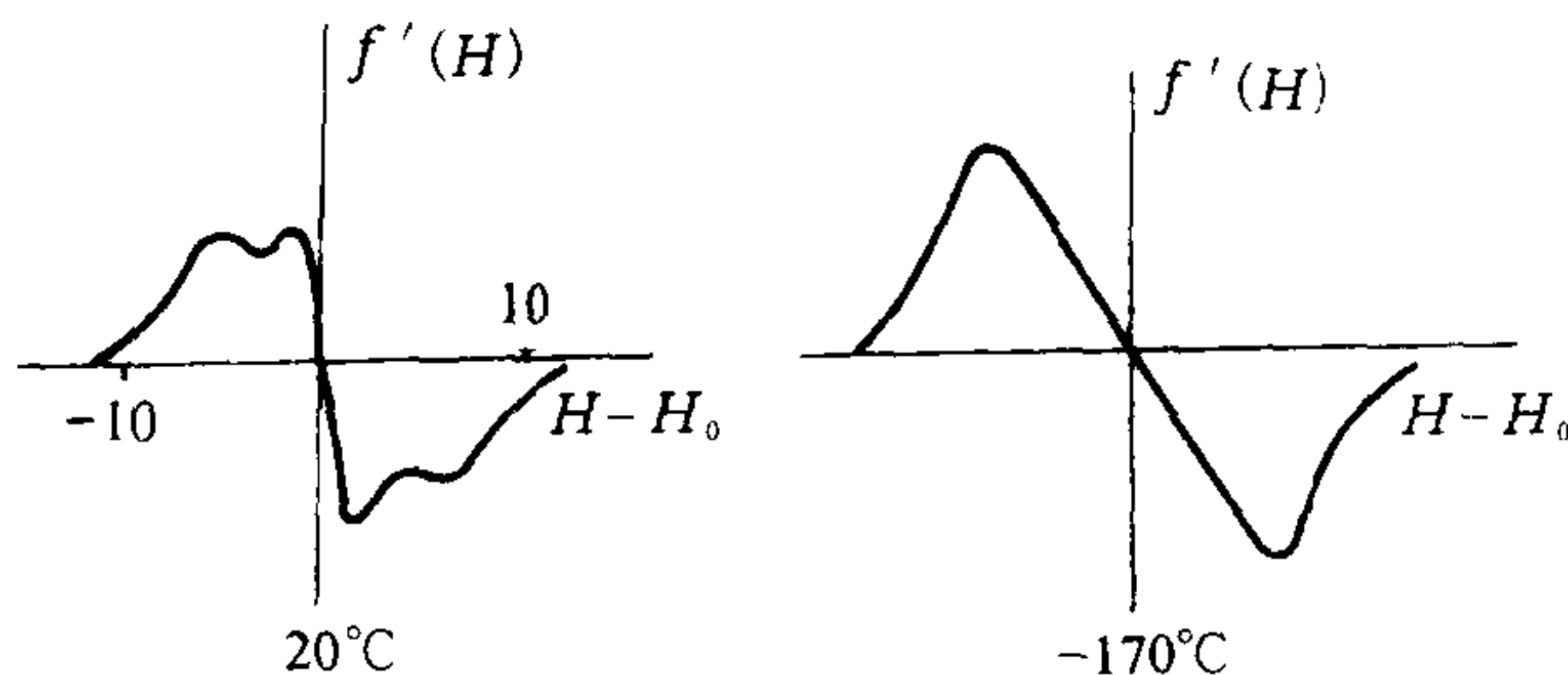


图 2-67 聚乙烯的 NMR 吸收谱线(微分曲线)

由于 NMR 是从分子运动激烈的程度着眼的, 和其它方法的物理意义不同, 因此 NMR 的

结果与其它方法所得的结果不一致是不足为奇的。

三、结晶度对聚合物性能的影响

聚合物的结晶度是一个重要的超分子结构参数。它对聚合物的力学性能、密度、光学性质、热性质、耐溶剂性、染色性以及气透性等均有明显的影响。表 2-17 列出了不同结晶度的聚乙烯的许多性能。从表中可见,随着结晶度的提高,拉伸强度增加,而伸长率及冲击强度趋于降低;相对密度、熔点、硬度等物理性能也有提高。一般地说弹性模量也随结晶度的提高而增加。但冲击强度不仅与结晶度有关,还与球晶的尺寸大小有关,球晶尺寸小,材料的冲击强度高一些。

表 2-17 不同结晶度聚乙烯的性能

结晶度/%	65	75	85	95
相对密度	0.91	0.93	0.94	0.96
熔点/℃	105	120	125	130
拉伸强度/MPa	1.4	18	25	40
伸长率/%	500	300	100	20
冲击强度/kJ·m ⁻²	54	27	21	16
硬 度	130	230	380	700

结晶聚合物通常呈乳白色,不透明。例如非消光聚对苯二甲酸乙二酯切片,在高温真空干燥过程中会逐渐由透明变为“失透”就是由于结晶的缘故。因为聚合物中晶区具有不同的折光率,光线在晶区界面发生折射与反射,不能直接透过。但是如果一种聚合物,其晶相密度与非晶相密度非常接近,光线在晶区界面上几乎不发生折射和反射,或是晶区的尺寸小到比可见光的波长还小,这时光也不发生反射和折射。在这种情况下,即使有结晶,也仍然具有透明性。例如,聚 4-甲基-1-戊烯的晶相与非晶相密度很接近,是一种透明的结晶聚合物。

聚合物的结晶度高达 40%以上时,由于晶区相互连接,贯穿整个材料,因此它在 T_g 以上仍不软化,其最高使用温度可提高到接近材料的熔点,这对提高塑料的热形变温度是有重要意义的。

另外,晶体中分子链的紧密堆砌,能更好地阻挡各种试剂的渗入,提高材料的耐溶剂性;但是,对于纤维材料来说,结晶度过高不利于其染色性。因此,结晶度的高低,要根据材料使用的要求来适当控制。

习题与思考题

1. 如果 C—C 键长为 0.154nm, C—C—C 键角为 109.5°, 试问 U_1 为 3₁ 的全同立构聚丙烯的等同周期为多少?
2. 尼龙 66、等规聚丙烯及聚丙烯腈在砌入晶格时,分子链的构象有什么不同? 为什么?
3. 试根据聚乙烯的晶体结构和晶胞尺寸 ($a=736\text{pm}$, $b=492\text{pm}$, $c=253\text{pm}$) 计算其晶体密度 ρ_c ($1\text{cm}=10^{10}\text{pm}$)。
4. 若已知聚甲基丙烯酸甲酯晶胞的 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=2.108\text{nm}$, $b=1.217\text{nm}$, $c=1.055\text{nm}$, 测得的 $\rho=1.23\text{g/cm}^3$, $M_0=100.1$, 试求每个晶胞单元中的重复结构单元数。
5. 已知聚异丁烯晶胞中所有的角度为 90° , $M_0=56.1$, $\rho=0.937$, 晶胞尺寸 $a=0.694\text{nm}$, $b=1.196\text{nm}$, 试

求晶胞参数 c 的尺寸。

6. 有全同立构聚丙烯试样一块, 体积为 $1.42 \times 2.96 \times 0.51 \text{cm}^3$, 重量为 1.94g , 试计算其比体积和结晶度。

7. 简要说明下列各种结晶形态的特征及形成的条件:

(1) 折叠链片晶; (2) 球晶; (3) 串晶; (4) 伸直链晶体。

8. 用差示扫描量热法研究聚对苯二甲酸乙二醇酯在 232.4°C 的等温结晶过程, 由结晶放热峰的原始曲线获得如下数据:

结晶时间 t/min	7.6	11.4	17.4	21.6	25.6	27.6	31.6	35.6	36.6	38.1
$f_c(t)/f_c(\infty)/\%$	3.41	11.5	34.7	54.9	72.7	80.0	91.0	97.3	98.2	99.3

其中 $f_c(t)$ 和 $f_c(\infty)$ 分别表示 t 时间的结晶度和平衡结晶度。试以 Avrami 方程作图, 求出 Avrami 指数 n , 结晶速率常数 K , 半结晶期 $t_{1/2}$ 和结晶总速度。

9. 下表为 PET 在 110°C 等温结晶在不同时间测得的密度值。试根据密度 ρ 确定的结晶度 θ 与时间 t 的函数关系, 按 Avrami 方程求得 Avrami 指数 (在作图时, 忽略 $\theta < 0.15$ 时的数据, 以减少误差), 并计算出结晶速率常数 K 。

t/min	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	t/min	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
0	1.3395	35	1.3578
5	1.3400	40	1.3608
10	1.3428	45	1.3625
15	1.3438	50	1.3655
20	1.3443	60	1.3675
25	1.3489	70	1.3685
30	1.3548	80	1.3693

10. 试比较下列几对聚合物熔点的高低, 并说明原因。

(1) 聚对苯二甲酸乙二醇酯与聚间苯二甲酸乙二醇酯; (2) 聚对苯二甲酰对苯二胺与聚间苯二甲酰间苯二胺; (3) 聚己二酸己二胺与聚己二酸己二酯。

11. 若线性聚乙烯晶体的熔点可用如下的 Thompson—Gibbs 关系描述,

$$T_m = T_m^0 \left[1 - \frac{2\sigma}{\Delta h^0 \rho_c L_c} \right]$$

式中, σ 是比折叠表面自由能, Δh^0 是熔融热, ρ_c 是晶体部分的密度, L_c 为晶片厚度。试计算晶片厚度为 100nm 和 10nm 时的熔点。假定已知实验数据 $\Delta h^0 = 293 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, $\rho_c = 1000 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $T_m = 415 \text{K}$, $\sigma = 90 \text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

12. 有大量聚合物的 ρ_s 和 ρ_c 数据回归得到 $\rho_c/\rho_s = 1.13$, 如果晶区与非晶区的密度存在加和性, 试证明可用来粗略估计聚合物结晶度的关系式 $\rho/\rho_s = 1 - 0.13 f_c$ (f_c 为体积结晶度)。

13. 已知聚环氧乙烷的结晶密度为 1.33g/cm^3 , 熔点为 80°C , 重复单元熔融热为 8.29kJ/mol , 它与水的相互作用参数为 0.45 , 试问含水体积分数分别为 0.01 、 0.02 和 0.05 时, 其 T_m 分别为多少度?

14. PET 的平衡熔点 $T_m^0 = 146^\circ\text{C}$, 重复单元 $\Delta H_u = 26.9 \text{kJ/mol}$, 试预测分子量从 $10\,000$ 增至 $20\,000$ 时, T_m 升至多少?

第三章 聚合物的取向态结构

第一节 聚合物的取向与表征

一、聚合物的取向

大分子链、链段或微晶在某些外力(如拉伸应力或剪切应力)作用下,可以沿着外场方向有序排列,这种有序的平行排列称为取向,所形成的聚集态结构,称为取向态结构。这种结构的主要特征是各向异性,它使材料在不同方向上的力学、热学、光学性能发生显著的差异。因此,取向效应对制品的设计、加工和应用都是十分重要的。

非晶态聚合物可以有两种不同的运动结构单元,即整个分子链和链段。因此在不同取向条件(温度、拉伸速度)下,它可以具有不同结构单元的取向态。例如在高弹态下拉伸,可以使链段取向,即链段沿外力作用方向平行排列,但整个分子链的排列仍然是杂乱无章的,如图 3-1(a)所示;在粘流态下,外力可使整个分子链取向,即分子链均沿外场方向平行排列,但就链段来说可能没有取向,如图 3-1(b)所示。

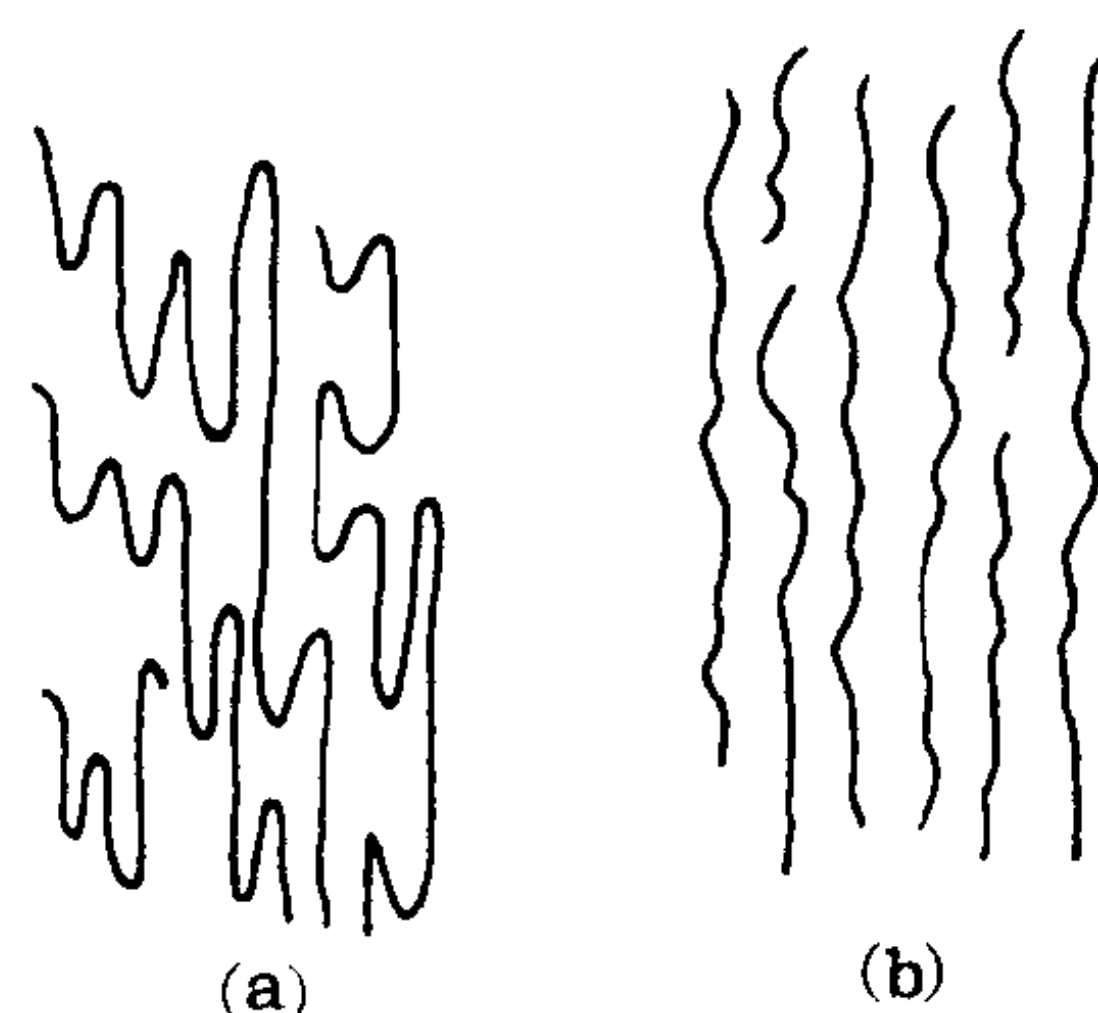


图 3-1 大分子取向示意图
(a)链段取向 (b)分子链取向

对于结晶聚合物来说,在外力作用下,还发生微晶的取向,即伴随着晶片的倾斜、滑移过程,原有的折叠链晶片被拉伸破坏,重排为新的取向折叠链晶片、伸直链微晶或由球晶转变为微纤结构等(见图 3-2 及图 3-3),取向中聚集态发生的变化取决于结晶聚合物的类型及取向条件。

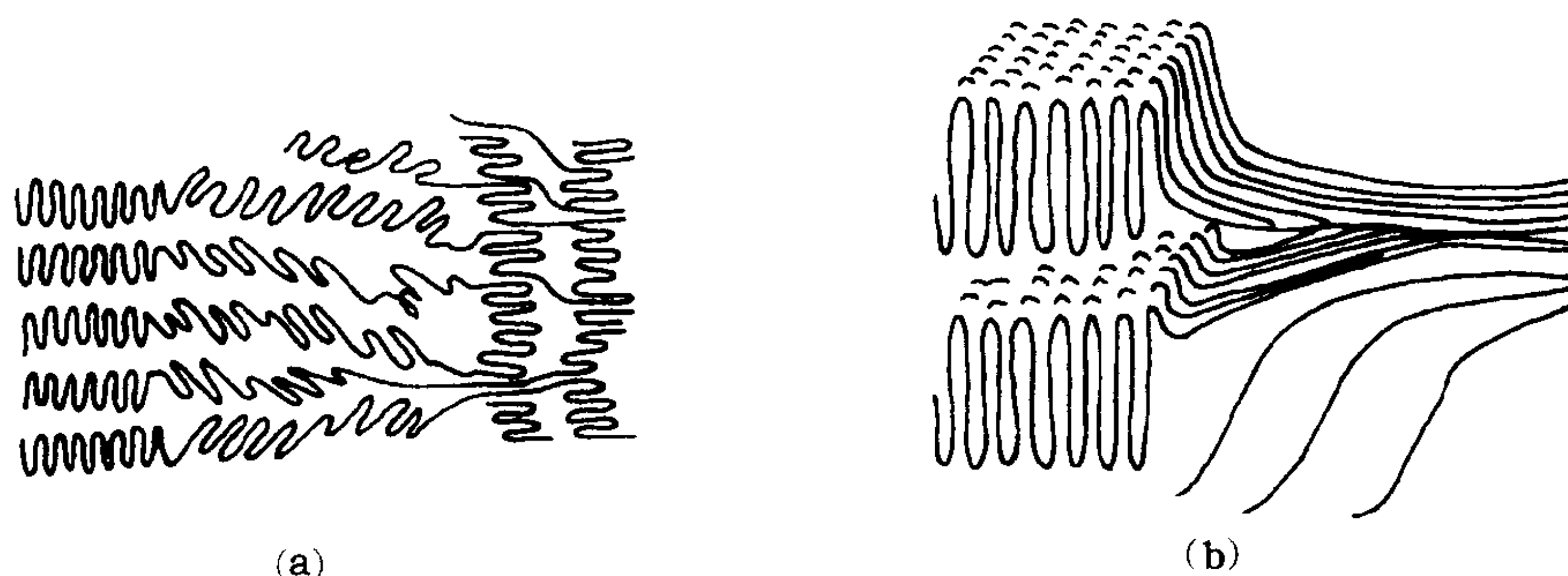


图 3-2 晶态聚合物在拉伸取向时结构变化示意图
(a)形成新的取向的折叠链结晶 (b)形成完全伸直链结晶

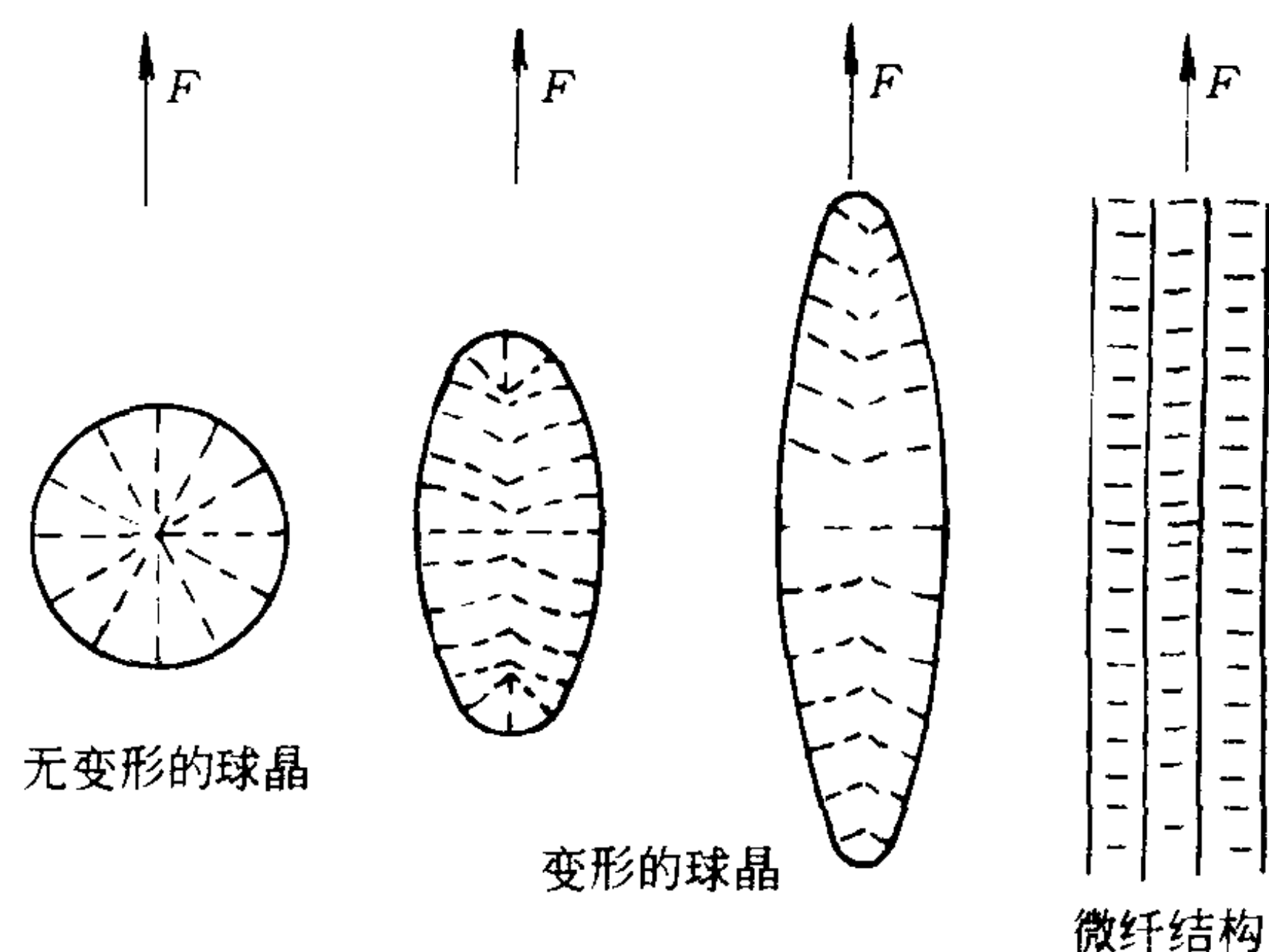


图 3-3 球晶拉伸形变时内部晶片变化示意图

由于聚合物的取向状态在热力学上是一种非平衡态,一旦外场除去,分子的热运动将使有序结构自发地趋向无序化,这种过程称为解取向。为了维持取向状态,必须在取向后把温度迅速降至玻璃化温度以下,使分子和链段的运动“冻结”起来,以获得具有取向的材料。

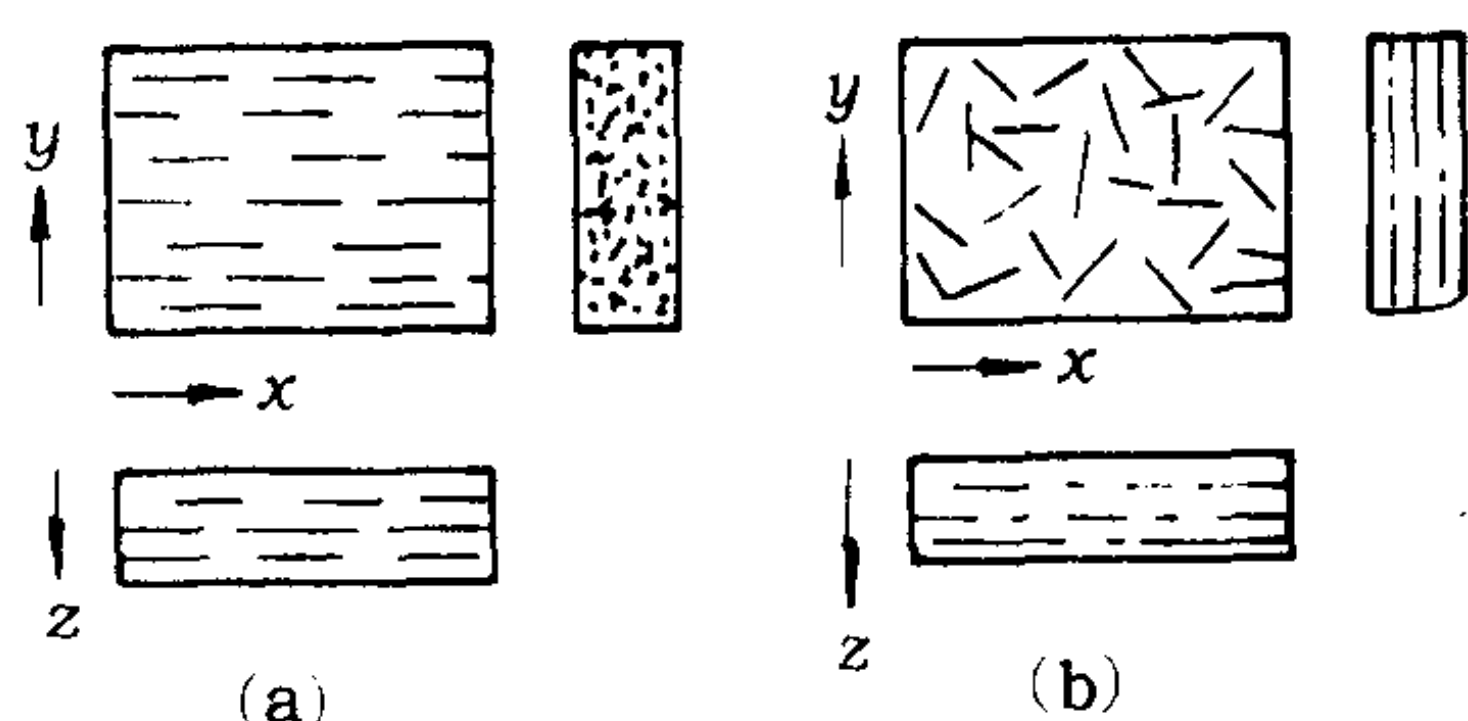


图 3-4 取向薄膜中分子排列示意图

(a)单轴取向 (b)双轴取向

按照外力作用的方式,大分子材料的取向可分为单轴取向和双轴取向两大类。单轴取向——材料只沿一个方向拉伸,长度增加,厚度和宽度减少,大分子链或链段沿拉伸方向择优取向,见图 3-4(a)。双轴取向——材料沿两个垂直的方向(x 、 y 方向)拉伸,面积增加,厚度减少,大分子链或链段倾向于与拉伸平面(x 、 y 平面)平行排列,但在 x 、 y 平面内分子的排列是无序的,见图 3-4(b)。

由上可见,未取向时,大分子链和链段的排列是随机的,因而呈现各向同性;取向后,由于在取向方向上原子之间的作用力以化学键为主,而在与之垂直的方向上,原子之间的作用力以范德华力为主,因而呈现各向异性。由此使材料在力学、光学和热学性能上取向前后产生显著差别。

二、聚合物取向度的表征

为了比较材料的取向程度,引入了取向度的概念,它是取向材料结构特点的重要指标,也是研究取向程度与物理性质的重要参数。

以取向函数来表征材料的取向程度最早由赫尔曼(Hermann)在用光学方法研究纤维素纤维的取向度时所提出,其物理意义可以从图 3-5 所示的单位矢量中得出。

在图 3-5 所示的矢量球中,定 z 为参考方向,它通常与拉伸方向一致,聚合物中的取向单元可为微晶体或分子链。如使晶面法线矢量 v 相对于 z 轴成 φ 角,则此法线矢量在 z 轴上和 y 轴上的投影分别为 $v_{//} = \cos\varphi$, $v_{\perp} = \sin\varphi \cos\theta$, 对多

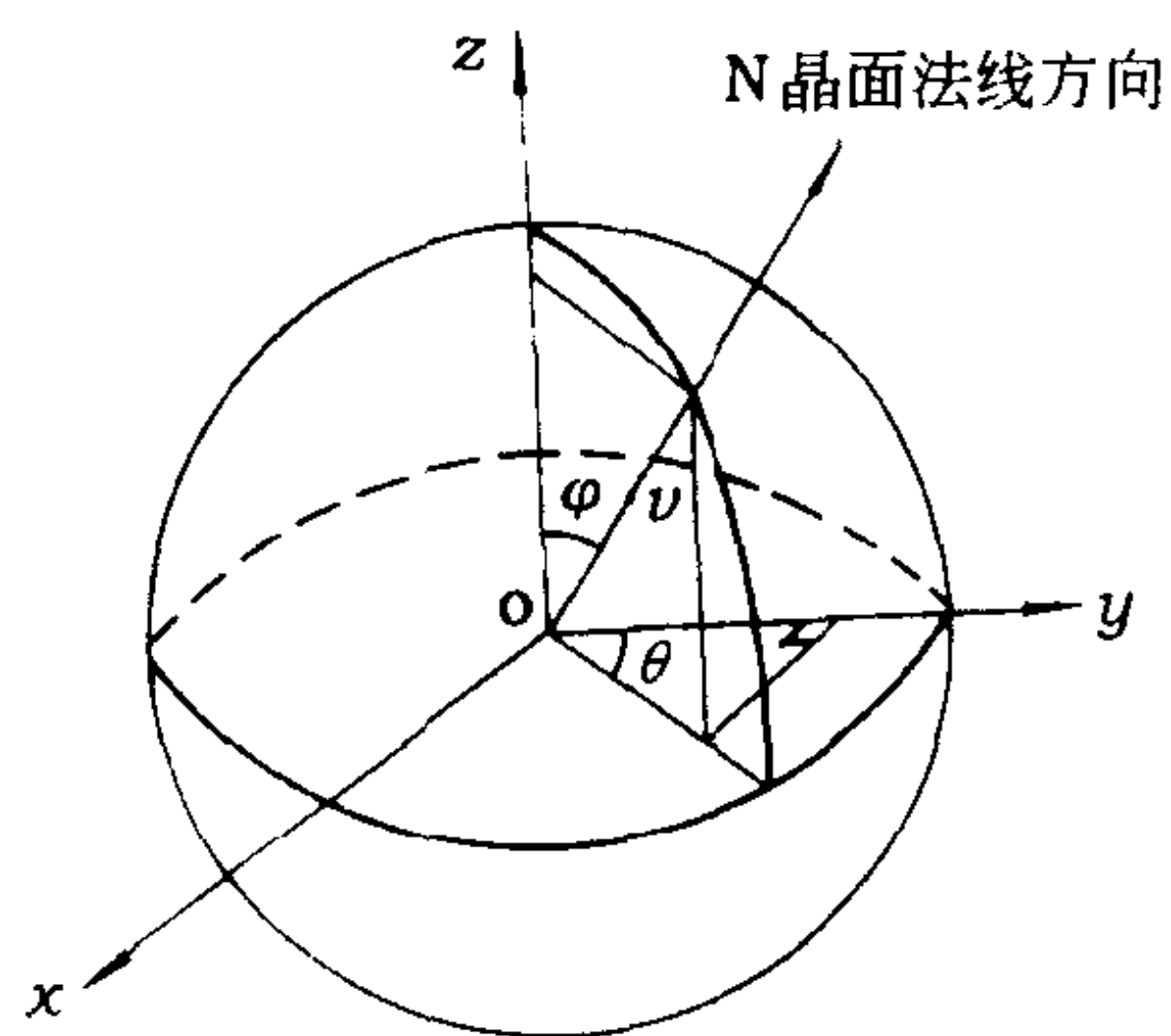


图 3-5 取向单位球的示意图

个结构单元在纤维轴方向测得的值,取其平方值加以平均,则为:

$$v_{\parallel}^2 = \overline{\cos^2 \varphi} \quad (3-1)$$

而在垂直于纤维轴方向测得的值应为:

$$v_{\perp}^2 = \overline{\sin^2 \varphi} \cdot \overline{\cos^2 \theta} \quad (3-2)$$

如用纤维轴方向上的值与垂直于纤维轴方向上的值之差(f)表示取向,则:

$$f = \overline{\cos^2 \varphi} - \overline{\sin^2 \varphi} \cdot \overline{\cos^2 \theta} \quad (3-3)$$

在单轴取向(纤维)的情况下, $\overline{\cos^2 \theta}$ 在 $0 \sim 2\pi$ 范围内的平均值,应为 $\frac{1}{2}$,所以:

$$f = \overline{\cos^2 \varphi} - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \varphi} = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \varphi} - 1) \quad (3-4)$$

式中: f —— 赫尔曼取向函数;

$\overline{\cos^2 \varphi}$ —— 微晶体或分子链轴方向相对于参考方向的取向角余弦均方值。

f 和 $\overline{\cos^2 \varphi}$ 均可用来表示取向的情况。如果取向单元完全平行于参考方向,则 $\varphi=0^\circ, f=1$; 如果取向单元完全垂直于参考方向,则 $\varphi=90^\circ, f=-\frac{1}{2}$; 如果取向单元的取向是任意的,即在所有方向上的几率相等,则各方向上的 $\overline{\cos^2 \varphi}$ 值完全相等,应为 $\frac{1}{3}$, 则 $f=0$ 。由此可见,赫尔曼取向函数 f 很好地描述了取向单元的取向程度。

第二节 取向函数 f 的测定

取向函数的数值大小反映了取向单元对参考方向平行排列的程度。这里需考虑两点:一是选什么作为取向单元,二是选什么作为参考方向;取向单元可以选择某个晶面或一个分子链轴,而参考方向也可选择一个晶面或一个轴。在合成纤维单轴取向的情况下,它的取向单元是分子链轴或某个晶面的法线,而参考方向是取外力作用的方向,一般为纤维轴方向。同时对于合成纤维,其中含有相同数量级的晶区和非晶区,在晶区和非晶区分子链的排列是不同的,所以分子链的取向又可分为整个分子链的取向,晶区分子链的取向以及非晶区分子链的取向。由于取向单元不同,因而测定方法也不同。测定取向函数常用的方法有:①双折射法;②声速法;③X射线衍射法;④二色性法;⑤偏振荧光法等,这里着重讨论前四种。

一、双折射法测定取向函数 f

一般纺织纤维的折光指数常随偏振光的振动方向的不同而不同。如果振动平行于纤维轴和垂直于纤维轴时的折光指数分别为 n_{\parallel} 和 n_{\perp} , 则 $n_{\parallel} - n_{\perp}$ 就叫做纤维的双折射。通常它是正值,但有时也可以是较小的负值,如聚丙烯腈纤维的双折射为 -0.0025 。如果纤维中大分子是完全取向的,则振动平行于纤维轴时的折光指数以 n_{\parallel}^0 表示,完全垂直时的折光指数以 n_{\perp}^0 表示。

纤维双折射的起源是大分子或微晶体的各向异性。如果纤维中大分子完全没有取向,则纤维就没有双折射。因此双折射实际上表征纤维中大分子的取向情况,所以测定纤维这一物理常数,就可以计算纤维的取向度。

(一) 纤维双折射率与光学取向因子 f_B 的关系

众所周知,光是一种电磁波,光波的振动方向就是电向量的振动方向。大分子中的化学键在电场的影响下,会发生极化,极化的结果会影响光速。折光指数与介质中光的传播速度有关,因而它与分子中的化学键的性质密切相关。

从光的电磁理论可以推出,一种取向纤维的折光指数与大分子极化率有如下关系(Lorentz—Lorentz 公式):

$$\left[\frac{n^2-1}{n^2+2} \right] \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (3-5)$$

式中: n —— 折光指数;

M —— 分子量;

d —— 密度;

N —— 摩尔数;

α —— 极化率。

由此对平行于轴向的纤维极化率 $\alpha_{//}$ 和垂直于纤维轴向的极化率 α_{\perp} 可分别表示成:

$$\frac{n_{//}^2-1}{n_{//}^2+2} = K \alpha_{//} \quad (3-6)$$

$$\frac{n_{\perp}^2-1}{n_{\perp}^2+2} = K \alpha_{\perp} \quad (3-7)$$

其中:

$$K = \frac{4}{3} \frac{\pi N d}{M} \quad (3-8)$$

式(3-6)与式(3-7)两式相减得:

$$K(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) = \left[\frac{n_{//}^2-1}{n_{//}^2+2} - \frac{n_{\perp}^2-1}{n_{\perp}^2+2} \right] = \frac{3(n_{//}+n_{\perp})(n_{//}-n_{\perp})}{(n_{//}^2+2)(n_{\perp}^2+2)} \quad (3-9)$$

在折光指数相差 0.1 以下时,令:

$$\frac{n_{\perp}+n_{//}}{2} = \bar{n} \text{ 和 } (\bar{n}^2+2)^2 \approx (n_{//}^2+2)(n_{\perp}^2+2)$$

并代入上式,得:

$$K(\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) = \frac{6\bar{n}(n_{//}-n_{\perp})}{(\bar{n}^2+2)^2} \quad (3-10)$$

或

$$\Delta n = (n_{//} - n_{\perp}) = \frac{K(\bar{n}^2+2)^2}{6\bar{n}} (\alpha_{//} - \alpha_{\perp}) \quad (3-11)$$

即平行方向和垂直方向上折光指数的差和极化率的差成正比。如果分子链呈完全理想的单轴取向,则此时双折射最大,以 Δn_{\max} 表示之:

$$\Delta n_{\max} = n_{//}^0 - n_{\perp}^0 = \frac{K(\bar{n}'^2+2)^2}{6\bar{n}'} (\alpha_{//}^0 - \alpha_{\perp}^0) \quad (3-12)$$

则双折射的取向函数 f_B 定义为:

$$f_B = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} = \frac{n_{//} - n_{\perp}}{n_{//}^0 - n_{\perp}^0} = \frac{\alpha_{//} - \alpha_{\perp}}{\alpha_{//}^0 - \alpha_{\perp}^0} \quad (3-13)$$

$n' \approx \bar{n}$ (对于两种同类型但取向度不同的纤维而言, n' 和 \bar{n} 相差极小)。式中, $\alpha_{//}^0$ 和 α_{\perp}^0 分别是完全取向情况下,平行方向上和垂直方向上的极化率。 Δn 是单位体积物质对折光率差之总贡献。所以由 f_B 的定义可知,它是一种真实纤维与完全取向纤维的双折射率之比,称为光学取向因子(或取向函数)。

从极化性的概念出发,不难推出光学取向函数 f_B 与取向角的余弦均方值具有赫尔曼取向函数的形式:

$$f_B = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \varphi} - 1) \quad (3-14)$$

式中: φ ——分子链轴向与纤维轴向的夹角。

(二) 结晶性聚合物的双折射

结晶性聚合物由结晶部分和非结晶部分组成,所以对双折射的贡献可认为是两部分贡献的加和:

$$\Delta n = X_c \cdot \Delta n_c + (1 - X_c) \Delta n_a \quad (3-15)$$

式中: Δn —— 总的双折射;

X_c —— 结晶度;

Δn_c —— 结晶部分的双折射;

Δn_a —— 非结晶部分的双折射。

根据 $\Delta n_c = \Delta n_c^0 f_c$ 和 $\Delta n_a = \Delta n_a^0 f_a$, 式(3-15)又可写成:

$$\Delta n = X_c \cdot \Delta n_c^0 f_c + (1 - X_c) \Delta n_a^0 \cdot f_a \quad (3-16)$$

式中: Δn_c^0 —— 结晶部分在完全取向状态下的特征双折射;

Δn_a^0 —— 非晶部分在拉伸方向上完全取向状态下的特征双折射;

f_c —— 结晶部分的取向函数;

f_a —— 非晶部分的取向函数。

上式也可改写成:

$$\frac{\Delta n}{X_c f_c} = \Delta n_c^0 + \Delta n_a^0 \left(\frac{1 - X_c}{X_c} \right) \left(\frac{f_a}{f_c} \right) \quad (3-17)$$

由此式可见,若已知一系列取向样品的结晶分数以及晶区、非晶区的取向函数,则以 $\frac{\Delta n}{X_c f_c}$ 对 $\left(\frac{1 - X_c}{X_c} \right) \left(\frac{f_a}{f_c} \right)$ 作图,由直线的截距和斜率可分别求得 Δn_c^0 和 Δn_a^0 实验值。若已知 Δn_c^0 和 Δn_a^0 值和 X_c 、 f_c 值,则由上式可求得非晶部分的取向函数 f_a 。

二、声速法测定取向函数 f

声速是物质的弹性波,是靠原子和分子的振动而传播的。Moosely 认为,如果声波是在分子链方向通过分子内键接原子的振动而传播,它的传播速度要较垂直方向上靠范德华力结合的分子间的传播速度来得快,可以图 3-6 描述。

对于部分取向的聚合物,由于声波传播而引起的分子运动可分解为沿分子链轴的组分和垂直于分子轴的组分,两者的大小是分子链轴和声波传递方向夹角的函数。声波在纤维或薄膜中传递时发生的任何形变,可认为是分子间的形变和分子内的形变的加和;一系列分子间、分子内作用常数的加和可以用平均取向参数来衡量。

若假设声波在一均匀的纤维介质轴向传递而引起的作

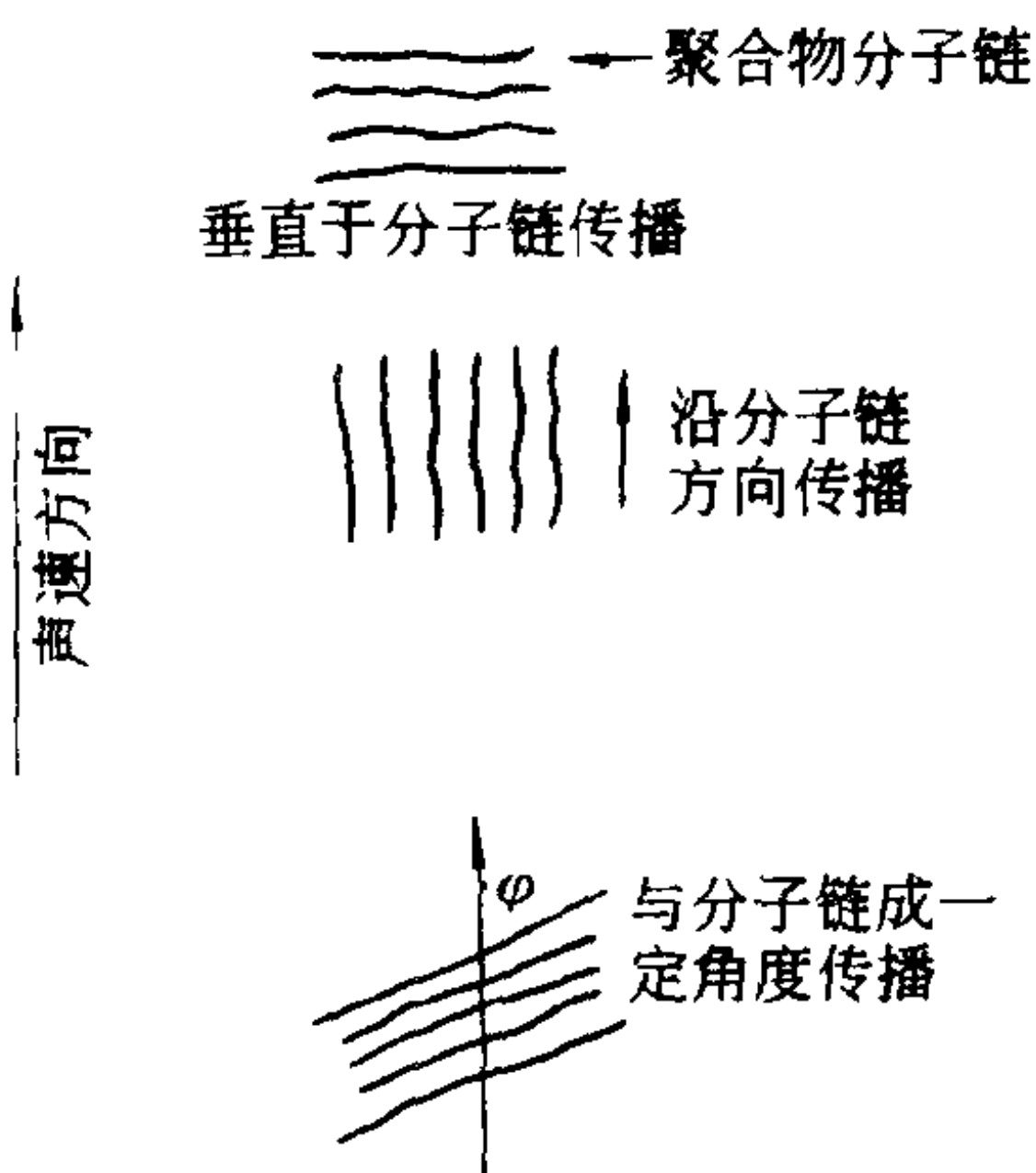


图 3-6 声波在聚合物中传播的模型

用力为 F , 它在分子链方向上的分力为 $F\cos\varphi$, 在垂直于分子链方向上的分力为 $F\sin\varphi$, 则在纤维轴向的形变应为:

$$\frac{F}{E} = D = \frac{F\cos^2\varphi}{E_{//}^0} + \frac{F\sin^2\varphi}{E_{\perp}^0} \quad (3-18)$$

式中: D —— 形变;

φ —— 分子链和参考方向(纤维轴)间的夹角;

F —— 因声波作用而引起的作用力;

E —— 杨氏模量, $E_{//}^0$ 和 E_{\perp}^0 分别为完全取向纤维的平行于分子链方向和垂直于分子链方向的特征模量。

若考虑到所有的分子, 取其平均值, 则有:

$$\frac{1}{E} = \frac{\overline{\cos^2\varphi}}{E_{//}^0} + \frac{1 - \overline{\cos^2\varphi}}{E_{\perp}^0} \quad (3-19)$$

对于细长的杆状样品, 声模量由下式给出:

$$E = \rho C^2 \quad (3-20)$$

式中: ρ —— 密度 (g/cm^3);

C —— 声速 (km/s)。

由此可得:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{\overline{\cos^2\varphi}}{(C_{//}^0)^2} + \frac{1 - \overline{\cos^2\varphi}}{(C_{\perp}^0)^2} \quad (3-21)$$

式中: $C_{//}^0, C_{\perp}^0$ —— 分别为完全取向纤维的平行于分子链方向和垂直分子链方向上的特征声速。

一般 $C_{//}^0$ 要比 C_{\perp}^0 大得多, 故上式右端第一项可忽略不计, 则简化为:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{1 - \overline{\cos^2\varphi}}{(C_{\perp}^0)^2} \quad (3-22)$$

或

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \overline{\cos^2\varphi}}{E_{\perp}^0} \quad (3-23)$$

已知赫尔曼取向函数 $f = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\varphi} - 1)$, 当无取向时, $f = 0, \overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{3}$, 则由式(3-22)可得:

$$\frac{(C_{\perp}^0)^2}{C_u^2} = 1 - \overline{\cos^2\varphi} = \frac{2}{3} \quad (3-24)$$

由式(3-24)和式(3-22)可导出:

$$\overline{\cos^2\varphi} = 1 - \frac{2}{3} \frac{C_u^2}{C^2} \quad (3-25)$$

式中: C_u —— 未取向试样的声速;

C —— 部分取向试样在纤维方向上的声速。

如以模量表示, 则有:

$$\overline{\cos^2\varphi} = 1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{E_u}{E} \quad (3-26)$$

式中: E_u —— 未取向试样的声模量。

由以上两式可见, 只要测得未取向试样中的声速(或声模量)和部分取向试样中的声速或声模量, 即可求出试样中分子链的平均取向角, 从而求出它的取向函数。

在上式推导中, 认为声模量与材料的结晶度无关, 但实际测定中发现声模量随结晶度不同

而变化,故对部分结晶聚合物应分别考虑结晶部分和非结晶部分对声模量的贡献。根据式(3-23)可得下式:

$$\frac{1}{E} = \frac{X_c(1-\overline{\cos^2\varphi_c})}{(E_{\perp}^0)_c} + \frac{(1-X_c)(1-\overline{\cos^2\varphi_a})}{(E_{\perp}^0)_a} \quad (3-27)$$

式中下标 c 和 a 分别表示结晶部分和非结晶部分,其它符号意义与前相同。对未取向试样, $\overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{3}$, 代入上式得:

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{E_u} = \frac{X_c}{(E_{\perp}^0)_c} + \frac{1-X_c}{(E_{\perp}^0)_a} \quad (3-28)$$

式中: E_u — 未取向试样的声模量。

如根据上式研究 $E_u \sim X_c$ 的关系,代入前式后,则可以得到聚合物中结晶部分和非结晶部分的特征横向模量 $E_{\perp c}^0$ 和 $E_{\perp a}^0$ 。

若以取向函数 $f_s = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\varphi} - 1)$ 关系表达,相应地以 f_c 和 f_a 表示结晶部分和非结晶部分的取向函数,代入式(3-27)后,得:

$$\frac{1}{E} = \frac{X_c}{(E_{\perp}^0)_c} - \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{3}f_c \right) + \frac{(1-X_c)}{(E_{\perp}^0)_a} \left(\frac{2}{3} - \frac{2}{3}f_a \right) \quad (3-29)$$

$$\text{或} \quad \frac{3}{2} \frac{1}{E} = \frac{X_c}{(E_{\perp}^0)_c} (1-f_c) + \frac{(1-X_c)}{(E_{\perp}^0)_a} (1-f_a) \quad (3-30)$$

以式(3-28)减式(3-30),得:

$$\frac{3}{2} (E_u^{-1} - E^{-1}) = \frac{X_c f_c}{(E_{\perp}^0)_c} + \frac{(1-X_c) f_a}{(E_{\perp}^0)_a} \quad (3-31)$$

上式若已知未取向试样的晶区和非晶区的特征横向模量 $(E_{\perp}^0)_c$ 和 $(E_{\perp}^0)_a$, 以及取向试样的声模量 E 、结晶度 X_c 和晶区取向函数 f_c , 则可由上式求得非晶区的取向函数 f_a 。

由上可知,声速法测得的是样品的总取向,它是晶区与非晶区两者取向的函数。它与双折射法测得的总取向函数也有所不同,声速法测得的取向能更好地反映整个分子链的取向特征,而双折射法测得取向值能更好地反映链段取向的状态,故两者测定的数值不相同,但结合起来可对材料分子链及其链段取向的全貌有更深入的理解。

三、X 射线衍射法测定晶区取向函数 f_c

聚合物晶区的取向程度常用广角 X 射线射法测定。在表示晶区分子链的取向时,通常取晶轴 c 的方向与分子链的方向一致,因此分子链在晶轴 c 的择优取向也就是分子链的择优取向。但是,用 X 射线法测得的是某个晶区的取向,有时在(001)晶面的法线方向即晶轴 c 轴方向上的衍射强度可能很弱,此时就需借助于其它晶面上的衍射强度测定,再根据晶体在空间的几何关系来计算得出在 c 轴方向上的取向函数 $f_{c,z}$ 。最简单的情况是正交晶系,三个轴相互是正交的,互为 90° 夹角。下面以聚乙烯为例说明之。设一个微晶处于直角坐标中心, a 、 b 、 c 为三个晶轴,因聚乙烯晶体为斜方晶系,三个轴是正交的,如图 3-7 所示。三个晶轴与 z 轴的夹角分别为 $\varphi_{a,z}$, $\varphi_{b,z}$, $\varphi_{c,z}$ 。

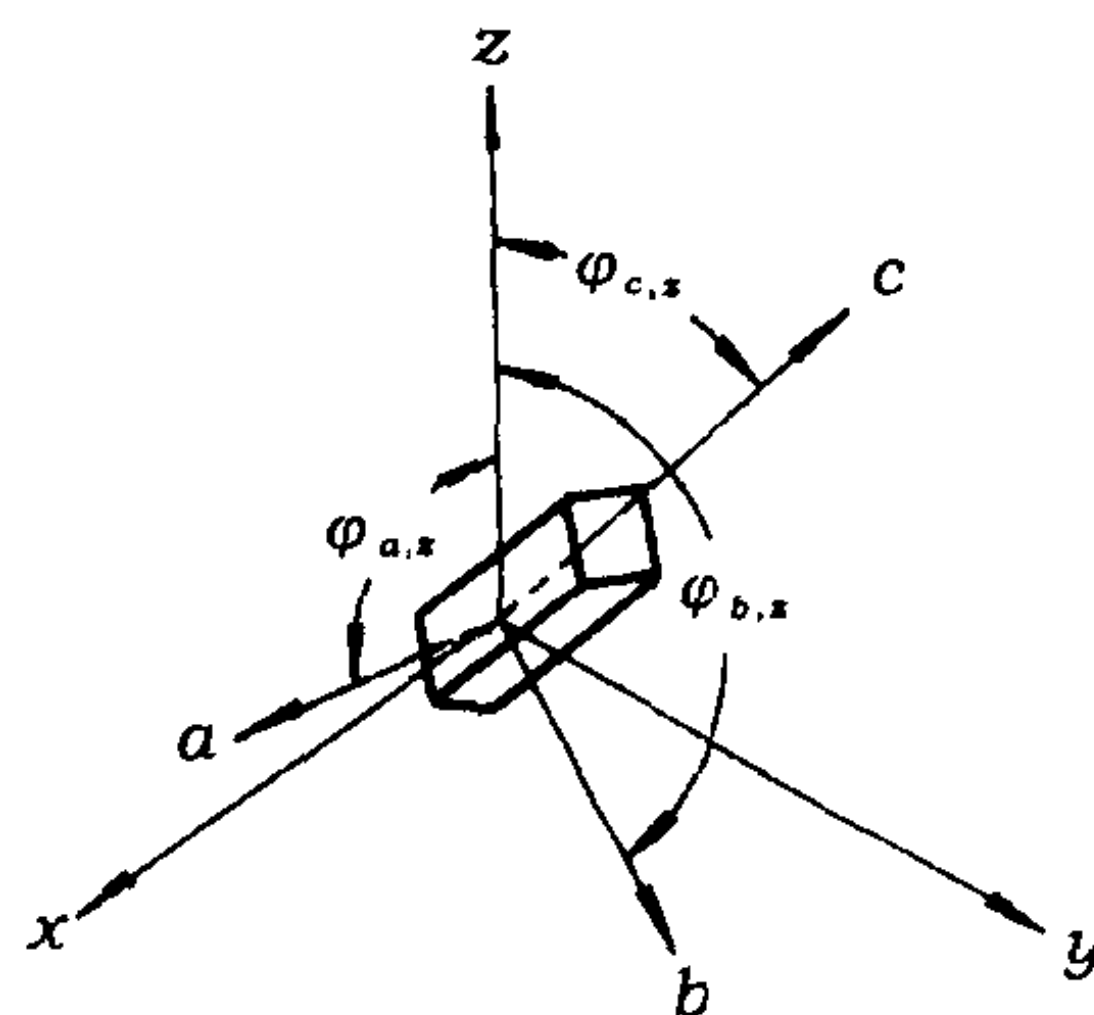


图 3-7 表示聚乙烯结晶单元的结晶和坐标系

Stein 将式(3-4)推广,提出以下的表达式:

$$f_{a,z} = \frac{1}{2} [3(\overline{\cos^2 \varphi_{a,z}}) - 1] \quad (3-32)$$

$$f_{b,z} = \frac{1}{2} [3(\overline{\cos^2 \varphi_{b,z}}) - 1] \quad (3-33)$$

$$f_{c,z} = \frac{1}{2} [3(\overline{\cos^2 \varphi_{c,z}}) - 1] \quad (3-34)$$

式中: $f_{a,z}, f_{b,z}, f_{c,z}$ 分别为 a, b, c 晶轴相对于参考方向(z 轴)的取向函数;

$[\overline{\cos^2 \varphi_{(a,b,c),z}}]$ 分别为 a, b, c 晶轴相对于参考方向取向角余弦的均方值。

对于聚乙烯微晶体,三轴正交,则应有下列关系:

$$\overline{\cos^2 \varphi_{a,z}} + \overline{\cos^2 \varphi_{b,z}} + \overline{\cos^2 \varphi_{c,z}} = 1 \quad (3-35)$$

$$f_{a,z} + f_{b,z} + f_{c,z} = 0 \quad (3-36)$$

由于微晶的 c 轴方向与分子链在晶格中的排列方向一致,因此我们往往希望 $f_{c,z}$ 表示微晶的取向程度,但是一般垂直于纤维轴晶面的衍射点不大出现,或者强度很弱,因此直接测定 $f_{c,z}$ 有困难,常常根据上列关系式先求得 $\overline{\cos^2 \varphi_{a,z}}, \overline{\cos^2 \varphi_{b,z}}$ 或 $f_{a,z}, f_{b,z}$ 后再去求得 $f_{c,z}$ 。现在问题是如何求得 $\overline{\cos^2 \varphi}$ 。我们可以利用图 3-8 所示的矢量球来找出 $\overline{\cos^2 \varphi}$ 的关系式。

设在矢量球中有若干不同的晶面,晶面的法线矢量相对于 z 轴在空间取向分布着,它们的一端位于中心,另一端指向矢量球的半径方向,如沿这些法线矢量方向向外延伸,它们将相交于矢量球的表面。若设 $N(\varphi, \theta)$ 为球表面上法线矢量的密度,则在球面上某一小面积 dA 上的法线矢量数可由下式求得:

$$dN = R d\varphi \cdot r d\theta \cdot N(\varphi, \theta) \quad (3-37)$$

因

$$r = R \sin \varphi$$

故:

$$dN = R d\varphi \cdot R d\theta \cdot \sin \varphi \cdot N(\varphi, \theta)$$

则整个球面上的总法线矢量数为:

$$N = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R^2 \sin \varphi \cdot N(\varphi, \theta) d\varphi d\theta \quad (3-38)$$

在单轴取向情况下:

$$N = 2\pi R^2 \int_0^\pi N(\varphi) \sin \varphi d\varphi \quad (3-39)$$

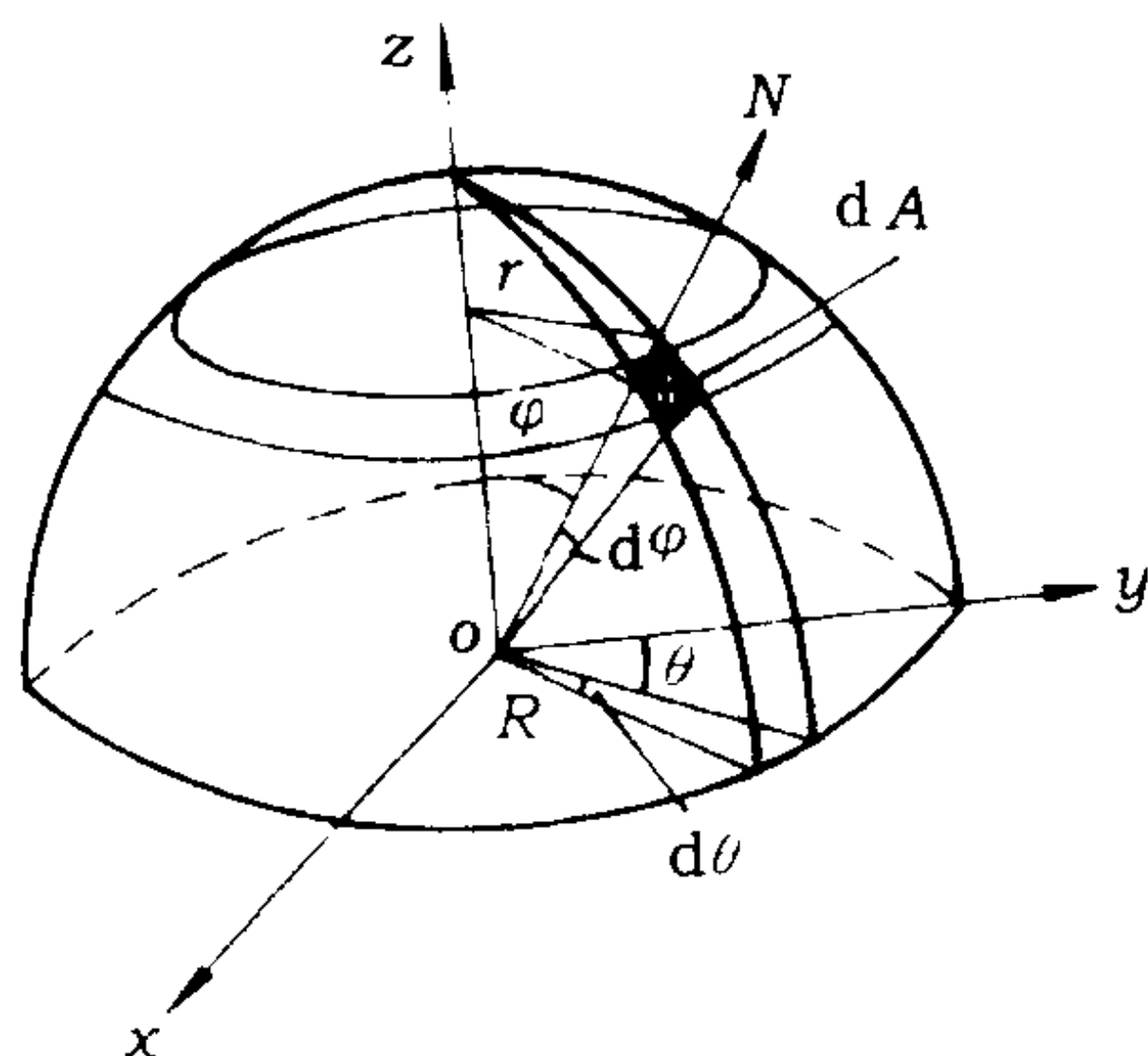


图 3-8 晶面法线分布矢量球

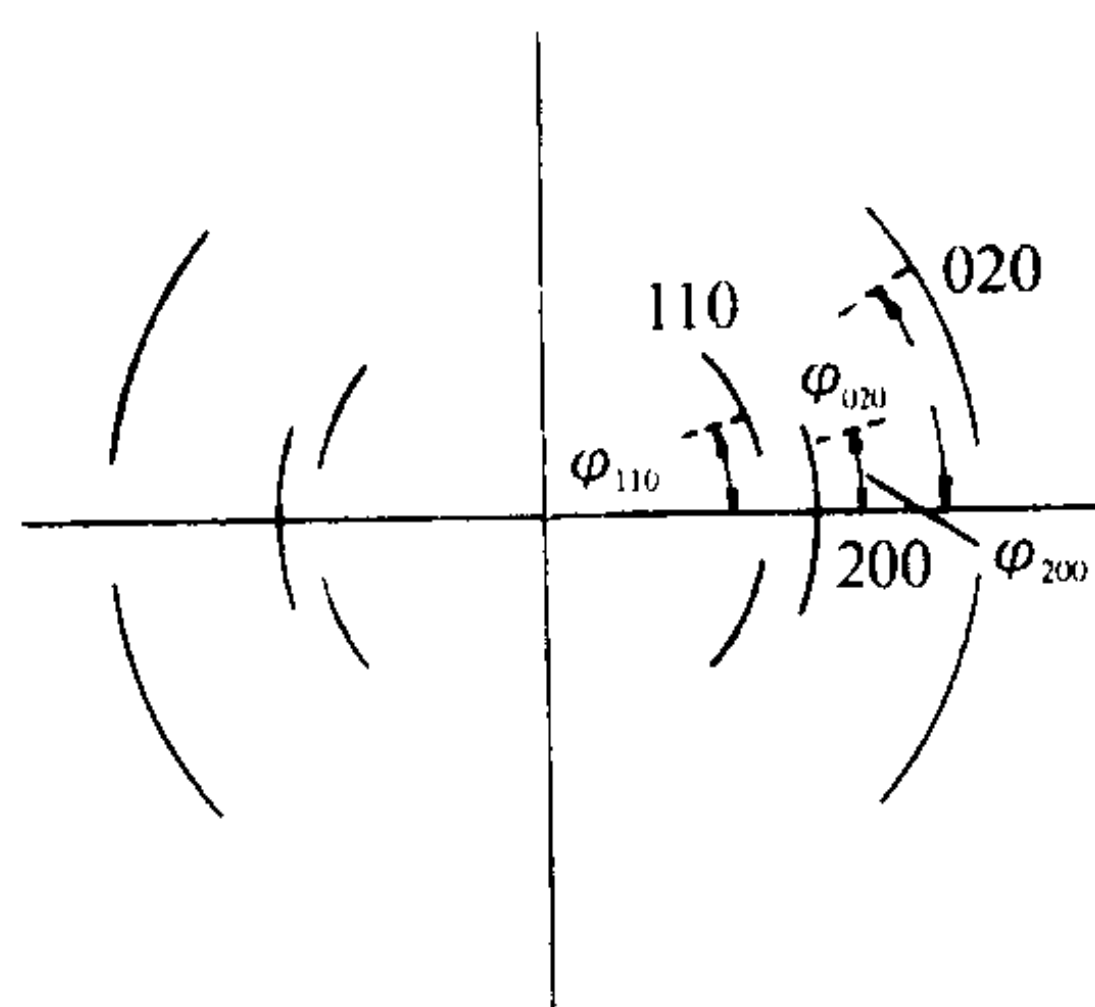


图 3-9 取向聚乙烯的 X 射线衍射图

则所有法线矢量对 z 轴取向角余弦平方的平均值 $\overline{\cos^2 \varphi_{(h,k,l)}}$ 可由下式求得:

$$\overline{\cos^2 \varphi_{(h,k,l)}} = \frac{\int_0^\pi N(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi d\varphi}{\int_0^\pi N(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (3-40)$$

由于对称性,在实验中只需测定 $0 \sim \pi/2$ 角内的衍射强度的变化即可。图 3-9 为取向聚乙烯的 X 射线衍射图。从图可见,在 (200)、(020) 存在较强的衍射弧,故可据此在 $0 \sim \pi/2$ 的范围内每隔 10° 测定一次强度或测定底片的黑度,进而近似计算,分别求出以上两晶面法线矢量相对于 z 轴的取向角余弦的均方值:

$$\overline{\cos^2 \varphi_{200,z}} = \frac{\sum_0^{90^\circ} I_{200}(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi}{\sum_0^{90^\circ} I(\varphi) \sin \varphi}$$

及

$$\overline{\cos^2 \varphi_{020,z}} = \frac{\sum_0^{90^\circ} I_{020}(\varphi) \sin \varphi \cos^2 \varphi}{\sum_0^{90^\circ} I(\varphi) \sin \varphi}$$

有了 $\overline{\cos^2 \varphi_{h,k,l,z}}$ 以后,可以直接用之来表示某晶面的取向,也可以进一步换算成取向函数 f_x 的表达式。例如,由以上两式可根据:

$$\overline{\cos^2 \varphi_{a,z}} + \overline{\cos^2 \varphi_{b,z}} + \overline{\cos^2 \varphi_{c,z}} = 1$$

$$f_{a,z} + f_{b,z} + f_{c,z} = 0$$

求得 $\overline{\cos^2 \varphi_{002,z}}$ 和 $f_{002,z}$ 。

以上测定取向函数的过程,首先必须测出几组晶面反射再进行处理,比较烦琐。有时为了作相对比较,而不考虑取向单元对参考方向的实际取向时,可采用取向指数的方法来表示取向度。因为某一晶面的取向只与这一晶面的衍射弧的位向强度分布有关,因此可以取位向强度分布曲线中最大值一半所对应的位向角宽度(度)来描述取向度的大小,如图 3-10 中的 CD 或 C'D'。

从理论上讲,当晶面的排列完全一致时,晶面衍射应该成为一点,最大值的位向角宽度应为零。当晶面排列完全无取向时,晶面衍射应是一个均匀的圆环,位向强度分布曲线应该是一条平行于横坐标的直线,这时的位向角宽度为 180° 。因此可用下式表示取向指数(R):

$$R = \left(\frac{90^\circ - H^\circ/2}{90^\circ} \right) \times 100\% \quad (3-41)$$

式中: H° —— 强度最大值一半对应的位向角宽度。

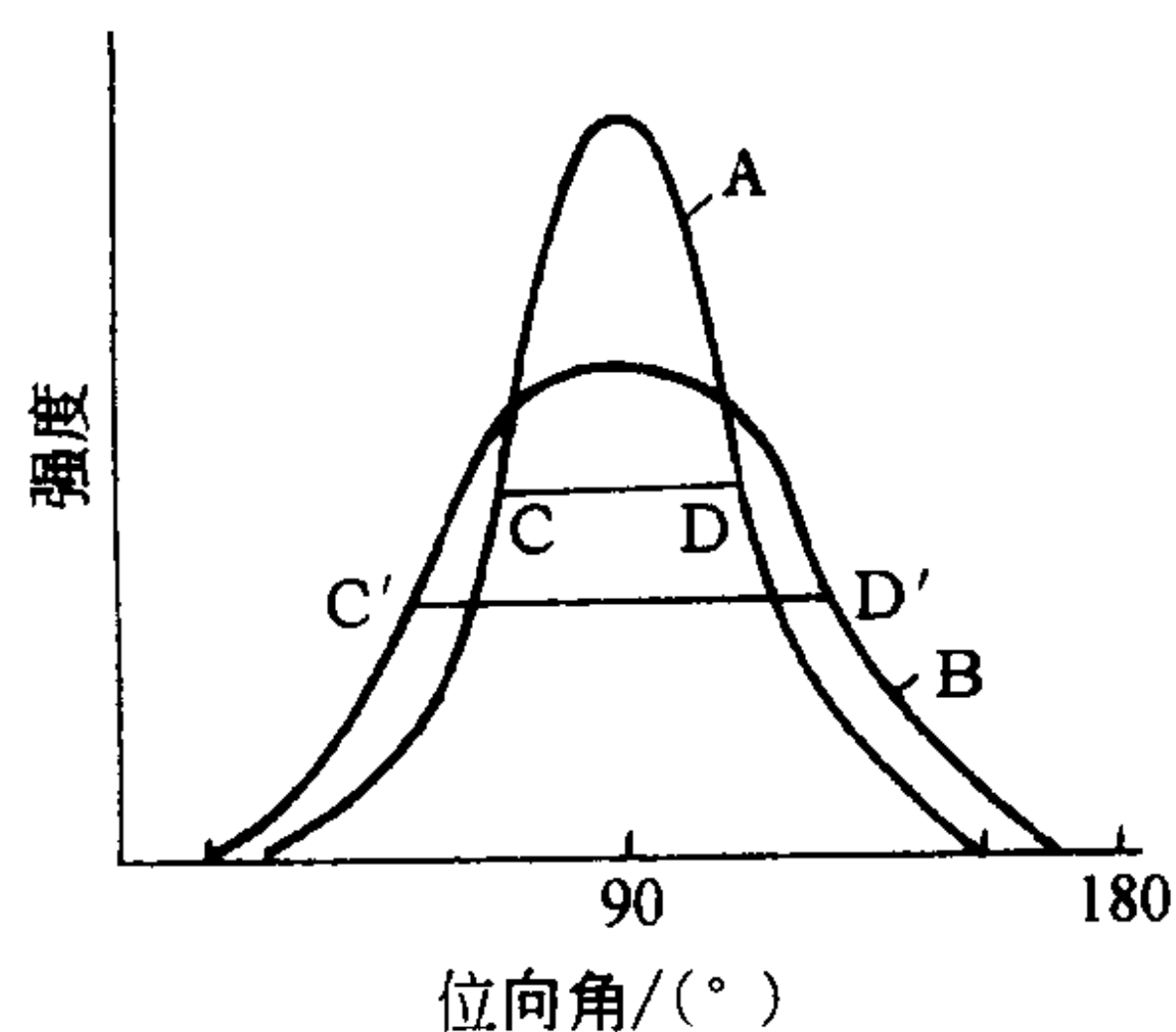


图 3-10 位向角和强度的关系

当完全取向时, $H^\circ=0^\circ$, 则 $R=1$; 完全无取向时, $H^\circ=180^\circ$, 则 $R=0$ 。图 3-11 和图 3-12 分别为用不同方法测定的结果。

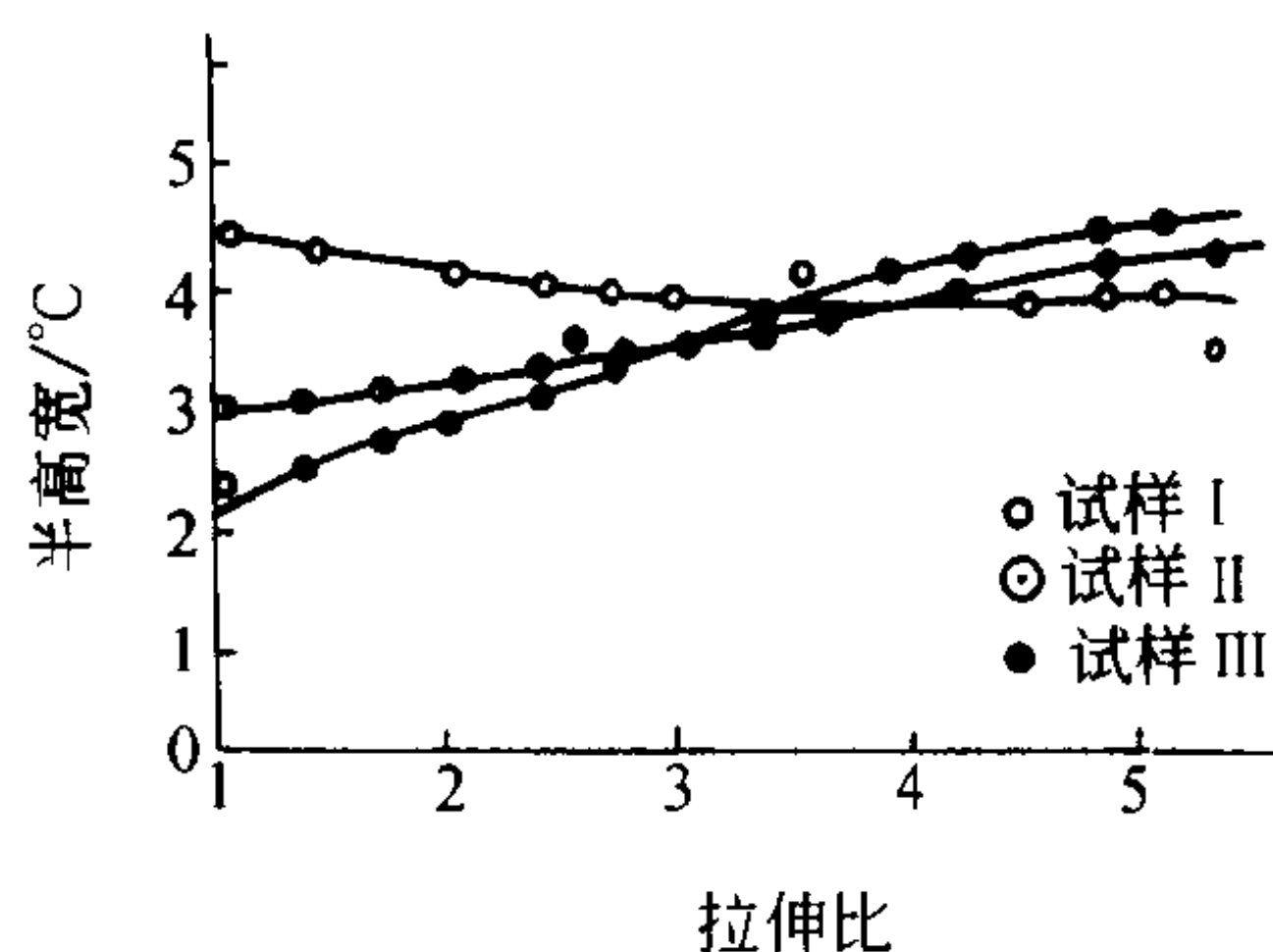


图 3-11 尼龙 6 纤维的拉伸比对取向指数的影响

试样 I — 纺丝后直接拉伸 ($\alpha+\beta$ 型, β 比例大)

试样 II — 放置后拉伸 ($\alpha+\beta$ 型)

试样 III — 热处理后拉伸 (只有 α 型)

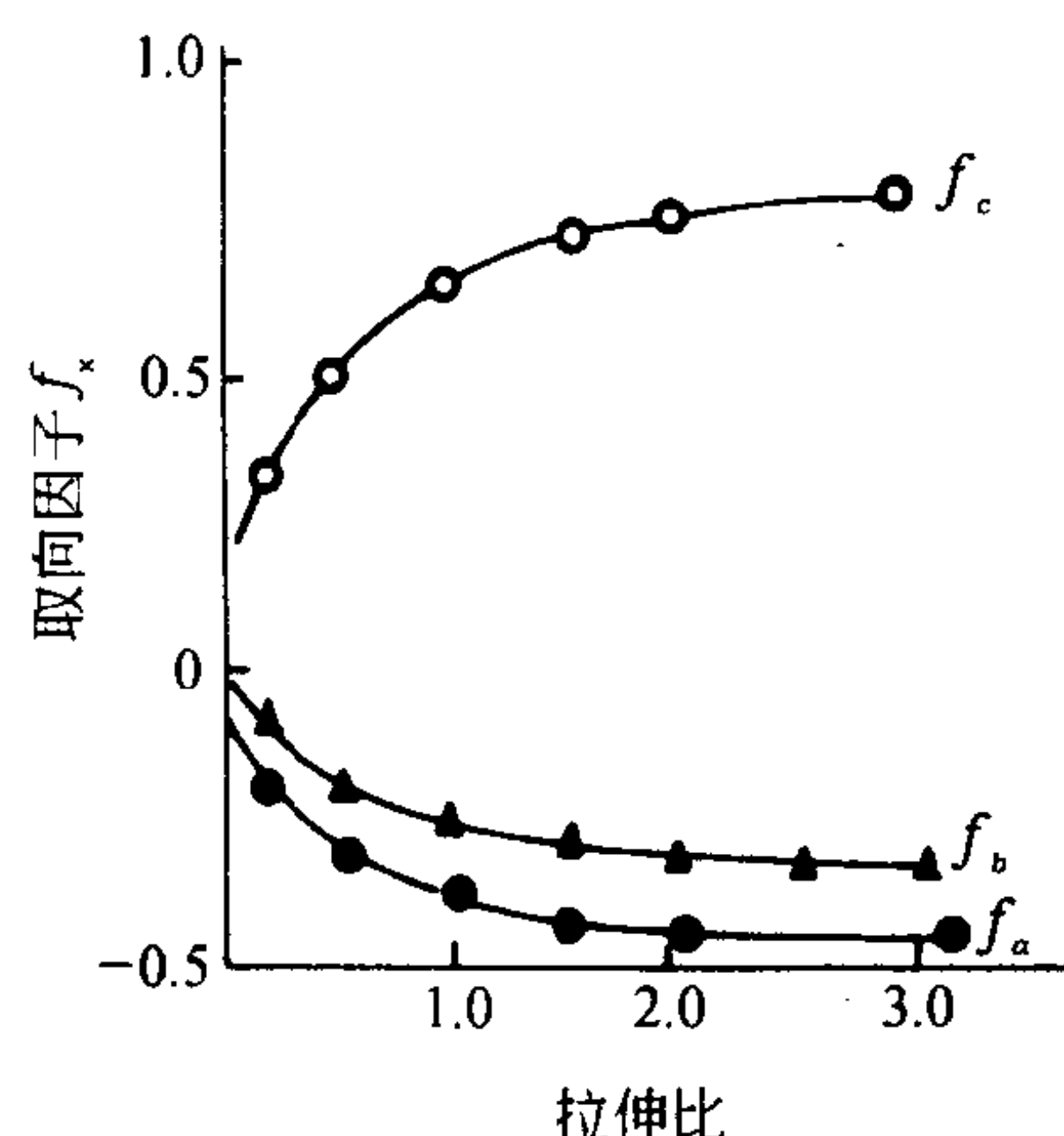


图 3-12 低密度聚乙烯的 f_x 和拉伸比的关系

四、二色性法测定取向函数 f_a

(一) 二色性的本质和二色比

如果以不同方向的可见偏振光射入某些晶体, 如有机染料等, 就会发现晶体对振动方向平行于晶轴和垂直于晶轴的偏振光有不同的吸收率, 因此在不同方向上呈现不同的颜色, 这种现象叫做二色性。

一般聚合物对可见光并无特征吸收, 所以在可见光下不显示二色性。但如果将取向的纤维样品用某些染料进行染色, 由于染料分子可渗入纤维内部取向的无定形区, 并以一定方向取向吸附, 因此染色后的纤维在可见偏振光下也会呈现二色性。当然此种二色性反映的是无定形区或晶区边界处大分子的取向状态。

另外, 大分子链上的某些官能团有一定的方向性, 它对振动方向不同的红外光有不同的吸收率, 也会显示出二色性, 这种二色性称为红外二色性。红外二色性所反映的是纤维中大分子的取向情况。通常将对振动方向平行于分子链轴向的偏振光吸收较强的称为 π 二色性; 而对振动方向垂直于分子链轴向的偏振光吸收较强的称做 σ 二色性。

从以上所述可见, 不论哪种二色性, 其本质均是光的各向异性吸收, 只不过波长范围不同而已。根据 Beer 定律, 偏振光的透过率可以下式表示:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon cd} \quad (3-42)$$

式中: I —— 透过的偏振光强度;

I_0 —— 入射偏振光强度;

ϵ —— 消光系数;

c —— 某基团的浓度;

d —— 样品的厚度。

若令 $D = \epsilon cd$, 则上式变为:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-D} \quad (3-43)$$

对于平行晶轴方向的偏振光相应地可表示成：

$$\left(\frac{I}{I_0} \right)_{//} = e^{-D_{//}} = T_{//} \quad (3-44)$$

对于垂直于晶轴方向的偏振光有：

$$\left(\frac{I}{I_0} \right)_{\perp} = e^{-D_{\perp}} = T_{\perp} \quad (3-45)$$

式中 $\left(\frac{I}{I_0} \right)_{//}$, $\left(\frac{I}{I_0} \right)_{\perp}$ (或 $T_{//}$ 及 T_{\perp}) 分别表示平行方向和垂直方向上的透过率, $D_{//}$ 和 D_{\perp} 分别为平行和垂直方向上的光密度。

由于取向材料具有二色性, 通常 $T_{//} \neq T_{\perp}$, $D_{//} \neq D_{\perp}$, 由此定义：

$$R = \frac{D_{//}}{D_{\perp}} \quad (3-46)$$

式中 R 称为二色比。

如 $D_{//} > D_{\perp}$, 即是 π 二色比; 如 $D_{//} < D_{\perp}$, 则是 σ 二色比。在这两种情况下, 大分子均有一定程度的取向, 只不过取向的方向不同而已。如果大分子无取向, 则 $D_{//} = D_{\perp}$, 此时 $R = 1$; 如果大分子完全取向, 则 $R = \infty$ 。下面进一步从光的吸收本质来分析 R 。

染料分子在可见光的激发下, 大分子的某些基团在红外光的激发下, 均会形成偶极, 它们吸收偏振光的强度：

$$D \propto (M \cdot E)^2 \quad (3-47)$$

式中 M 为偶极矩矢量；

E 为电场矢量。

如将此偶极置于直角坐标系中, 如图 3-13 所示, 图中 x 方向为光波的电矢量方向, 而 z 方向为偏振光传播的方向, 分子偶极矩与 z 轴成 φ 角。若将偶极矩 M 分解为 $M_{//}$ 和 M_{\perp} 两个矢量, 则 $M_{//} = M \cos \varphi$, $M_{\perp} = M \sin \varphi \cos \alpha$ 。一个偶极吸收偏振光的强度分别为 $d_{//}$ 和 d_{\perp} , $d_{//} \propto (M_{//})^2$, $d_{\perp} \propto (M_{\perp})^2$, 故：

$$d_{//} = K (M \cos \varphi)^2 = d_0 \cos^2 \varphi \quad (3-48)$$

$$d_{\perp} = K (M \sin \varphi \cos \alpha)^2 = d_0 \sin^2 \varphi \cos^2 \alpha \quad (3-49)$$

$$d_0 = K M^2 \quad (3-50)$$

对纤维中所有偶极矩, 则应对 φ 和 α 求平均：

$$D_{//} = D_0 \overline{\cos^2 \varphi} \quad (3-51)$$

$$D_{\perp} = D_0 \overline{\sin^2 \varphi} \cdot \overline{\cos^2 \alpha} = \frac{1}{2} D_0 \overline{\sin^2 \varphi} \quad (3-52)$$

若 $D_{//} = D_{\perp}$, 则 $R = 1$, 因此 $D_0 \overline{\cos^2 \varphi} = \frac{1}{2} D_0 \overline{\sin^2 \varphi}$, 由此可求出 $\varphi = 54^\circ 40'$, 即在此角度下, 不呈现二色性。因此, 若染料或大分子基团的偶极与纤维轴的夹角为 $54^\circ 40'$ 时, 则不显示二色性, 其它方向均能呈现二色性。

(二) 二色性和取向函数 f_d 的关系

在定义赫尔曼取向函数时, 我们讨论的是分子链或微晶体的晶面对于 z 轴的取向。在以上

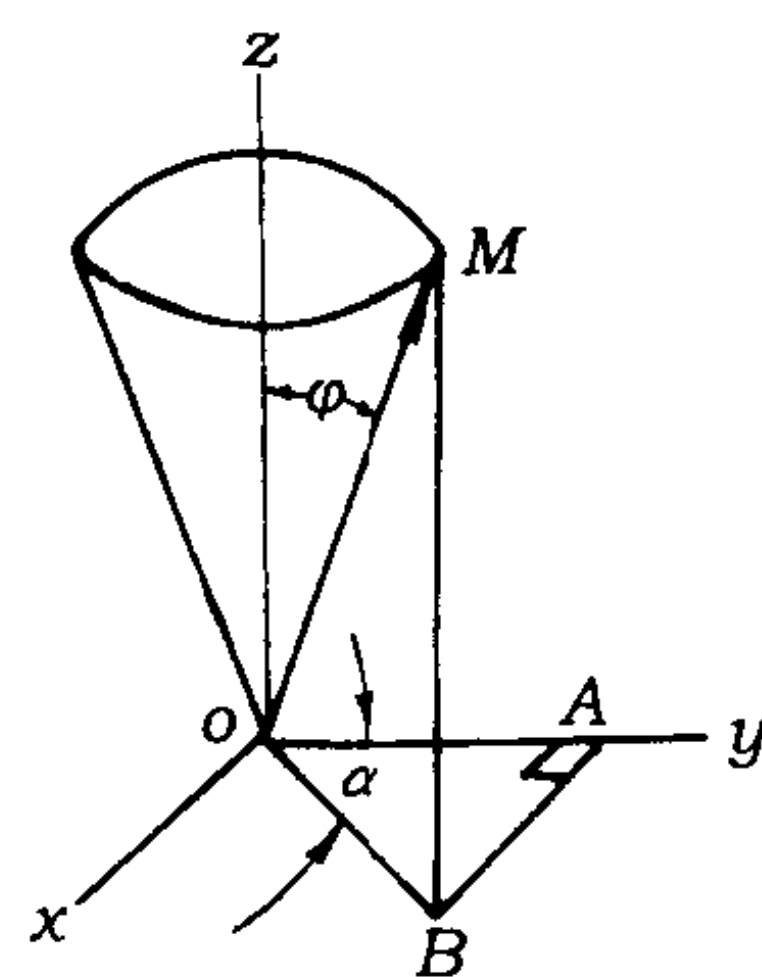


图 3-13 偶极取向示意图

二色性的讨论中,我们考虑的是偶极对 z 轴的取向。若假定分子链与偶极矩的方向一致,则较为简单,否则应考虑偶极矩与分子链的几何关系。以下仅讨论染色二色性的情况。

已知赫尔曼取向函数的表达式为:

$$f=\frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\varphi}-1)$$

或写成:

$$f=\frac{\overline{\cos^2\varphi}-\frac{1}{2}\overline{\sin^2\varphi}}{\overline{\cos^2\varphi}+\overline{\sin^2\varphi}}$$

因为

$$D_{//}/D_0=\overline{\cos^2\varphi},2D_{\perp}/D_0=\overline{\sin^2\varphi}$$

所以:

$$f_d=\frac{D_{//}-D_{\perp}}{D_{//}+2D_{\perp}} \tag{3-53}$$

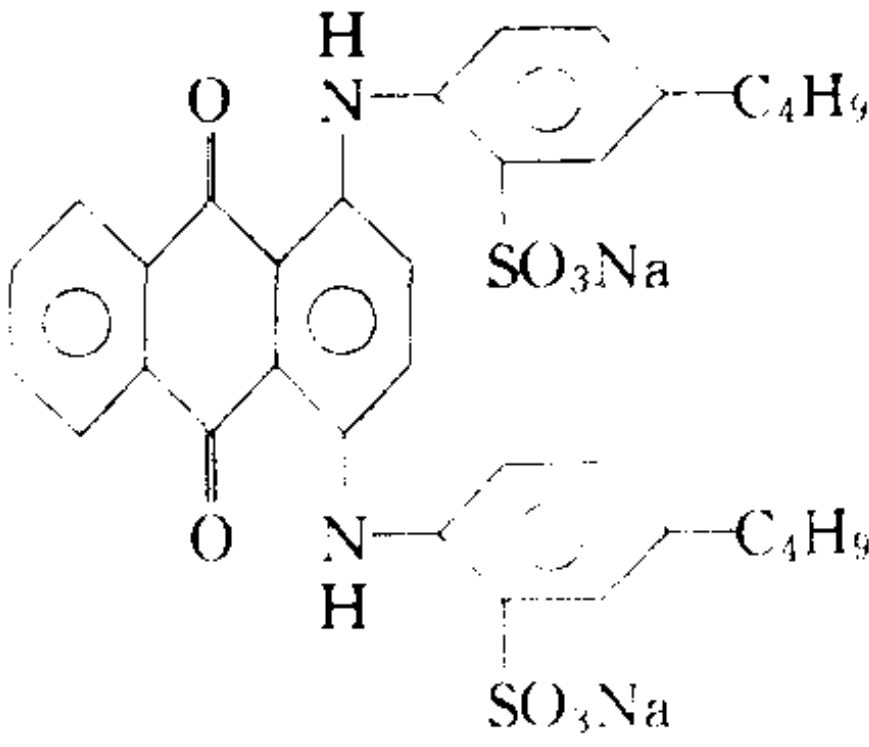
或

$$f_d=\frac{(D_{//}/D_{\perp})-1}{(D_{//}/D_{\perp})+2} \tag{3-54}$$

从以上两式可见,要求得 f_d ,必须测出试样的 $D_{//}$ 和 D_{\perp} 两个数据。若是染色二色性,通常是在试样染色后,用偏光显微光度计测定 $D_{//}$ 和 D_{\perp} 数据。对于纤维试样也可用反射法测定一束纤维的 $D_{//}$ 和 D_{\perp} 数据,从而求得 f_d 值。

用作染色二色性测定用的染料,其本身必须具备固有二色性。从结构来看,这类染料具有细长的分子结构,这样它的固有二色性较高,如刚果红的固有二色性 $f_d=0.94\sim1$ 。其它一些常用于二色性试样的染料见下表。

常用于染料二色性试验的染料

纤维	染料
纤维素纤维	刚果红、直接红 Y、直接天蓝 FF
聚乙烯醇纤维	刚果红
聚丙烯腈纤维	刚果红、直接灰 RG
聚酯纤维	酸性蒽醌染料
	
聚丙烯纤维	分散坚牢黄 4R

测定红外二色性时,需用红外分光光度计进行,常用厚度为 2mm 的氯化银板作起偏镜,可获得 $4000\sim650\text{cm}^{-1}$ 波段的偏振红外光。测试时试样放置的位置与光束成 45° 夹角为最好。

习题与思考题

1. 赫尔曼取向函数 f 的物理意义是什么? 是否可以用取向角余弦 $\overline{\cos^2\varphi}$ 均方值来表征大分子链的取向程度?
2. 试从纤维中分子极化的概念出发导出光学取向函数 $f_b = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\varphi} - 1)$ 。
3. 在不同条件下制得聚酯纤维, 其中一种纤维的 $f_b > f_s$, 而另一种则 $f_s > f_b$, 试问是否存在这种可能性? 为什么?
4. 某纤维样品在 $(0, 0, l)$ 晶面的衍射强度很弱, 但在 $(h, 0, 0)$ 面和 $(0, k, 0)$ 面有较强的衍射峰, 试问能否据此来求得 $f_{c,z}$? 如果该纤维样品为聚丙烯, 是否可应用 Stein 关系式 $f_{a,x} + f_{b,x} + f_{c,x} = 0$?
5. 用取向指数 R 来描述某纤维的取向程度, 是否一定反映分子链对于纤维轴的取向? 为什么?
6. 试列举两种表征纤维无定形区取向程度的方法, 并简要说明原理。
7. 对腈纶来说, 用红外二色性测定 $-\text{CN}$ 得到的 f_d 与染色二色性测得的 f_d 有什么不同? 为什么?

第四章 聚合物的液晶态与聚合物的织态结构

第一节 聚合物的液晶态结构

液晶是某些物质在熔融态或在溶液状态下所形成的有序流体的总称。小分子液晶现象最早在 1885 年由奥地利植物学家 Reinitzer 所发现。他在研究胆甾醇苯甲酯时,发现当固体物质在 145℃ 熔融后,变成浑浊的各向异性液体,直到温度高于 179℃ 后,才成为各向同性的透明液体。因此,当时人们用“液晶”这一术语来描述这类兼具晶体的光学性质和液晶流动性质的一类物质。并用“中介相”(mesophase)这一术语来描述这类物质。

第一个合成高分子液晶是由 Elliott 和 Ambrose 在 1950 年获得的。他们在用聚-L-谷氨酸- γ -苄酯(PBLG)氯仿溶液制膜的过程中,发现其溶液具有双折射现象。以后实验证明这是一种胆甾型液晶。但是,聚合物液晶真正引起人们极大兴趣是从 20 世纪 70 年代初,由杜邦公司的 Kwolek 首先从聚对苯二甲酰对苯二胺的硫酸溶液经液晶态纺丝制得了超高强度和模量的“Kevlar”纤维后开始的。现在,聚合物液晶材料不仅在高性能纤维材料方面获得了重要的应用,并在性能优异的光学记录、贮存和显示材料方面,倍受人们的青睐。因此,近年来关于聚合物液晶的基础研究已成为高分子科学中的一个热点。

一、液晶与中介相

高分子液晶与小分子液晶一样,是介于液态与晶态之间的一种中间态,因而常用“中介相”、“介晶相”作为它的同义语。但近年来通过深入研究各种中间态发现,液晶仅仅是中介相的一种,此外尚存在“塑晶”和“构象无序晶体”两种中介态。为了说明这一点,我们可从完全有序的晶体出发来加以讨论。在理想的分子晶体中,组成晶体的分子规则地排列在三维空间点阵上,分子运动包括整个分子的平动、转动和分子间某些单键内旋转引起的构象变化这三类基本的运动形式。若分子热运动能量足以克服这些运动的势垒,则相应的分子序发生了破坏。因此,要正确表征从理想晶体到液态之间的分子有序特征,尚可区分平动有序、转动有序和构象有序三种情况。前两类有序又可相应称为位置有序和取向有序。很显然,平动有序的实现与分子形状无关,转动有序对非球状分子(通常是棒状或碟状两种不对称分子)才有意义,而构象有序对于能表现旋转异构的多原子分子则十分重要。从完全三维有序的晶体点阵出发,假如分子的取向无序,但仍保留其位置有序的点阵特征,即成为“取向无序晶体”中间相,这就是塑晶。假如位置有序的点阵特征消失了,呈现出流体的结构特点,但仍保留其取向有序,即成为“取向有序流体”中间相,这就是液晶。假如保留完全有序晶体的大部分位置有序和取向有序,但失去了构象


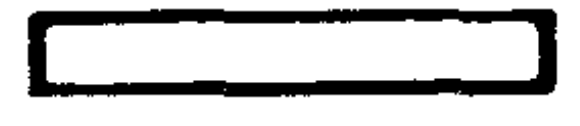
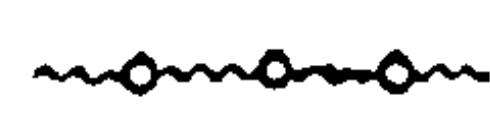





有序,则出现了第三类中间相,即“构象无序晶体”(conformationally disordered crystals,或简称为 condis crystals)。

综上所述可见,液晶是介于完全有序晶体与各向同性液体之间的一种中间状态,确切地说,它是一种取向有序的流体,它既有液体的易流动性,又有晶体双折射各向异性的特性。当然,如果这种液体冷却变成固体,则成为一种“液晶玻璃态”,同样,其它两种中介相也可存在相应的玻璃态。因此,目前所知的中介相存在上述六种状态。

二、液晶的分子结构特征与分类

形成液晶聚合物的单体结构,可分成两亲的(amphiphilic)和非两亲的(nonamphiphilic)两类分子。两亲分子是指兼具疏水和亲水作用的单体;非两亲分子则是一些几何形状不对称的刚性或半刚性的棒状或碟状单体分子。由这两大类单体经过聚合,又可形成多种类型的聚合体,其相应的液晶相性能也各不相同,如表 4-1 所归纳。

表 4-1 液晶高分子的分类

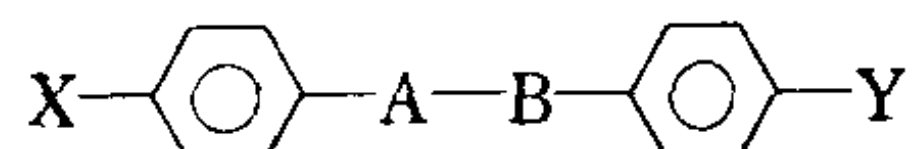
单 体	两 亲 分 子		非 两 亲 分 子			
	棒 状		碟 状			
						
聚 合 体						
液晶相的性能		溶致性	热致性或溶致性	热致性	热致性	热致性

迄今,由两亲分子聚合得到的液晶聚合物只有极少的实例,绝大多数为非两亲的分子;其中有关碟状分子形成的液晶聚合物也仅有少量的实例。下面我们主要介绍棒状分子的结构特征。

从表 4-1 可见,棒状介晶基团可分布于主链上,也可以分布于侧链上,据此,常将液晶高分子分为主链型液晶高分子和侧链型液晶高分子两大类。

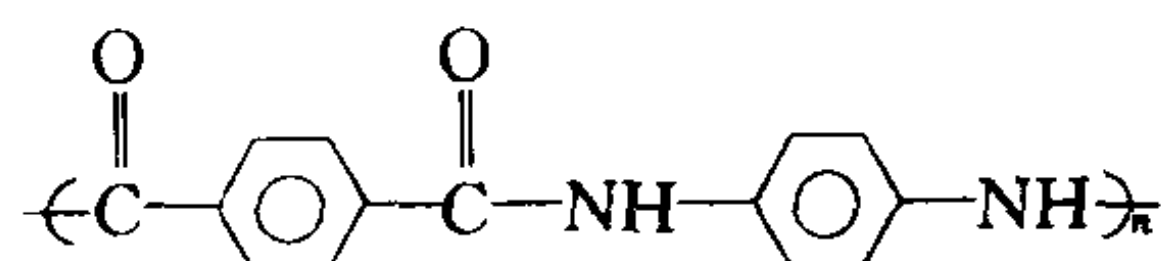
另外,按照液晶形成的方式和性能,又可将液晶分为溶致性(lyotropic)液晶和热致性(thermotropic)液晶两大类。前者在溶液中当达到某一临界浓度以上时呈现液晶性能;后者在聚合物加热至熔点以上某一个温度范围呈现液晶性能。前面提到的聚对苯二甲酰对苯二胺是一种典型的溶致性液晶聚合物,因为它可以溶解在浓硫酸中,当浓度达到临界浓度以上时呈现液晶态。近年来,发现许多芳族共聚酯在熔点以上某个温度区具有热致性液晶的特性。

具有棒状几何特征的分子其化学结构可概括写为:



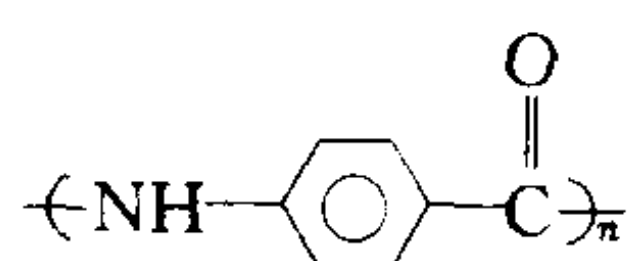
这类分子由三部分组成:①由两个或更多芳香族环组成“核心”,最常见的是苯环,也可以是杂环或脂环;②有一两个桥键 A—B,将环连接起来;③在分子长轴两端含有极性基团 X 和 Y。

例如,典型的溶致性液晶高分子有:



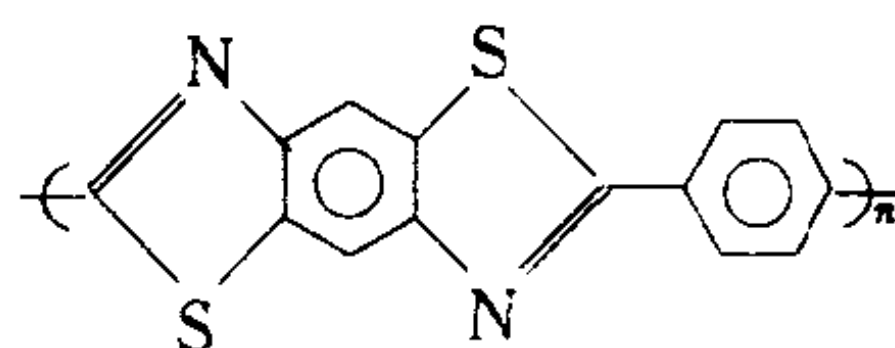
聚对苯二甲酰对苯二胺

(poly-p-phenylene Terephthalamide, 即 PPTA)



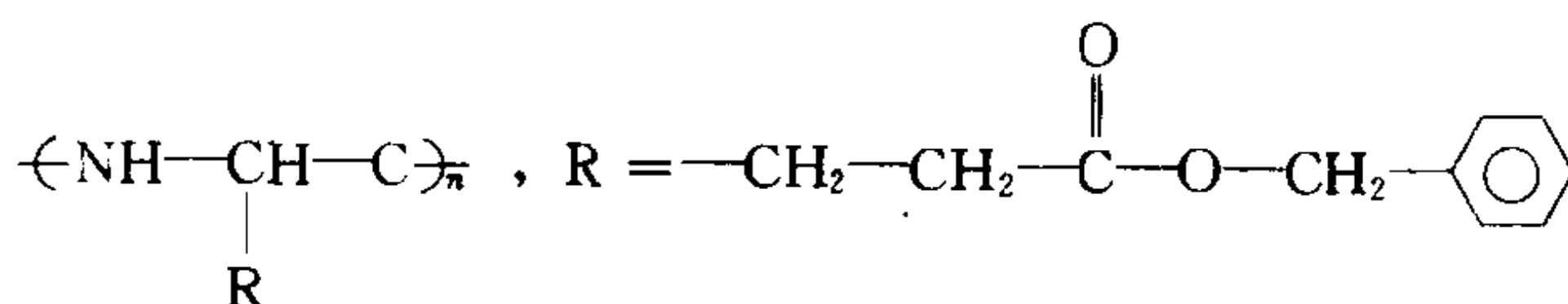
聚对苯酰胺

(poly-p-benzamide, 即 PBA)



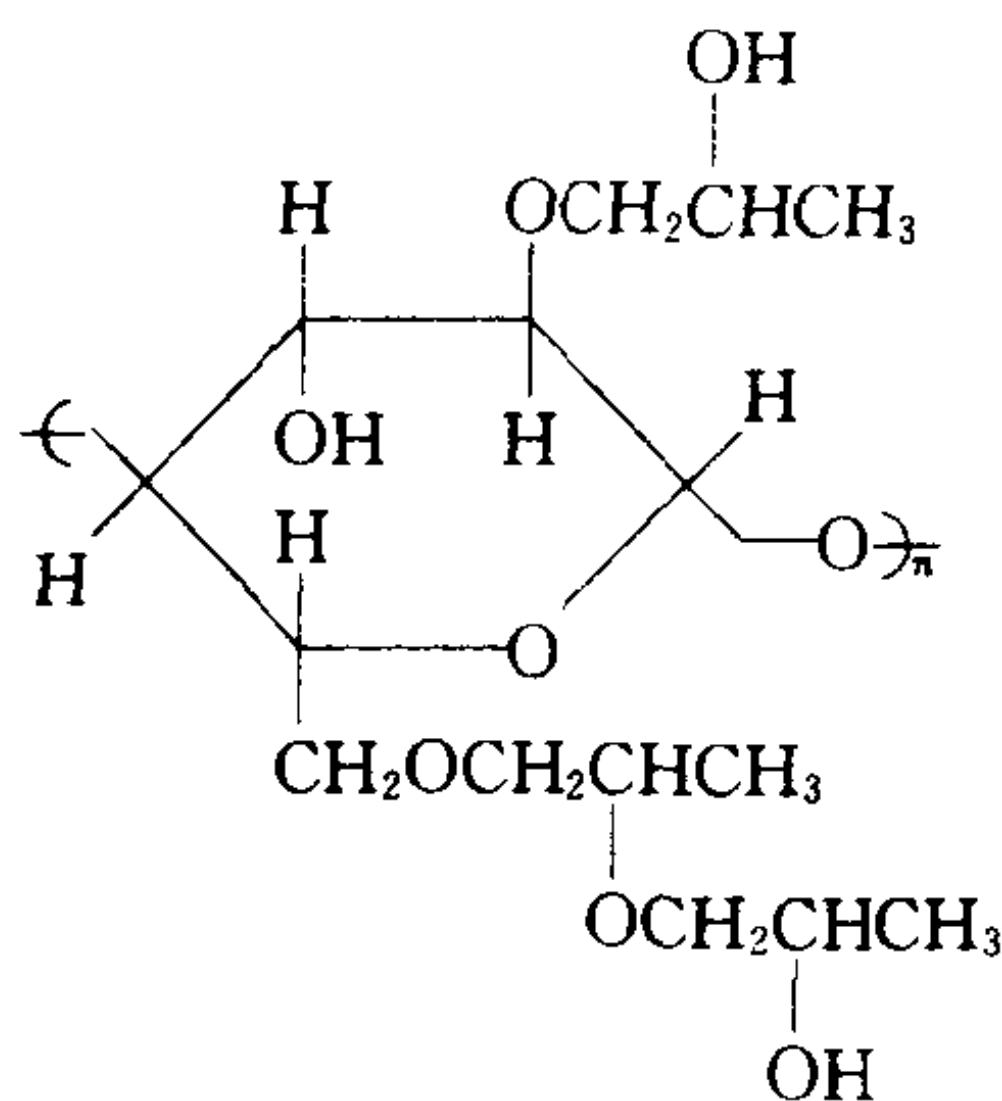
聚对苯撑苯并噻唑

(poly-p-phenylene benzobisthiazole, 即 PBZT 或 PBT)



聚-γ-苄基-L-谷氨酸酯

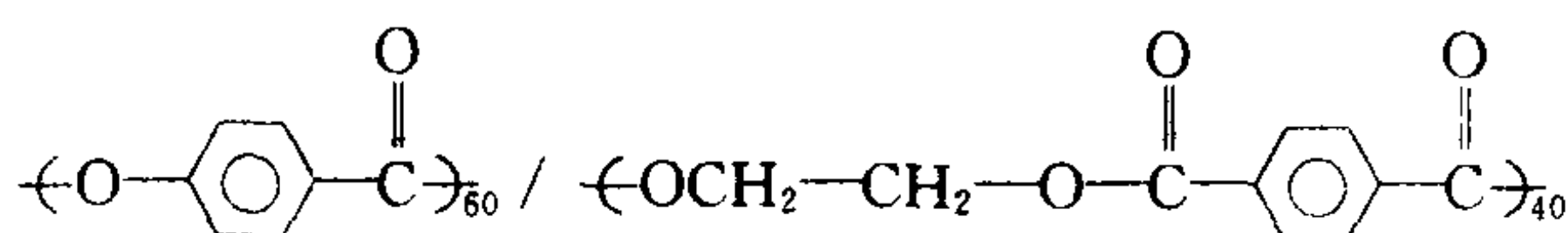
(poly-γ-benzyl-L-glutamate, 即 PBLG)



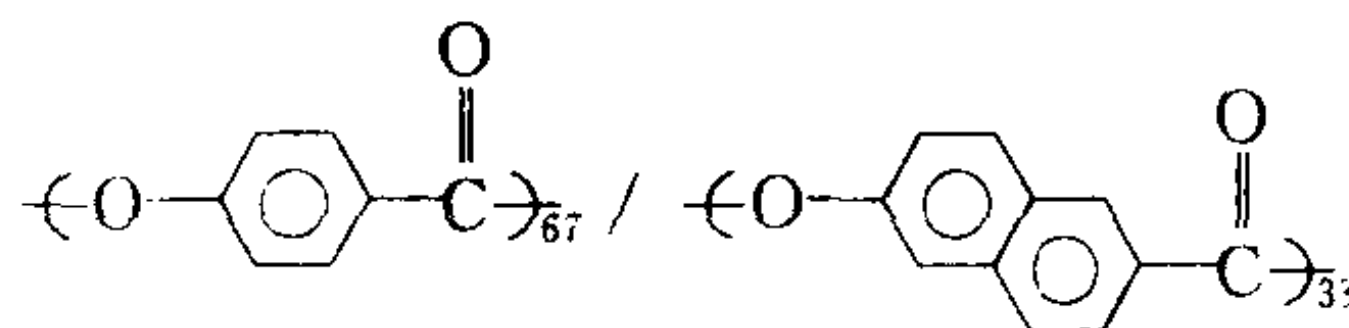
羟丙基纤维素

(hydroxy propyl cellulose, 即 HPC)

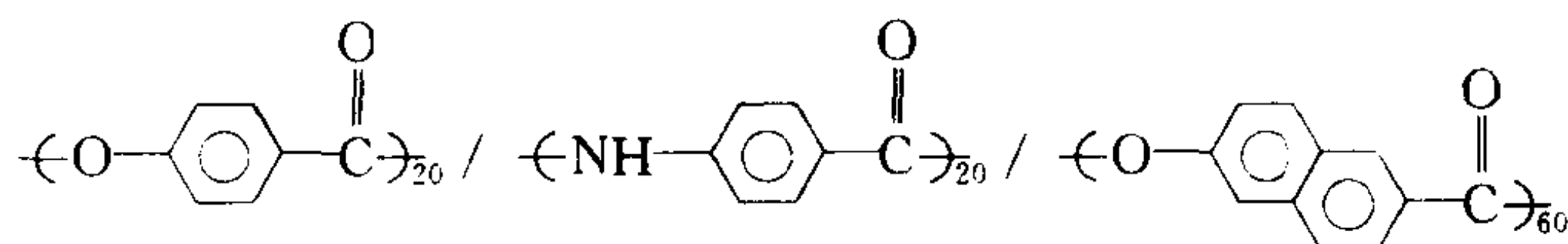
典型的热致性液晶聚合物有:



40% (摩尔分数) PET 与 60% (摩尔分数) 对羟基苯甲酸的共聚酯 (60PHB/PET)



对羟基苯甲酸 (PHB) 与对羟基萘甲酸 (PNA) 的共聚酯 (商品名为 Vectra A900)



对羟基苯甲酸、对氨基苯甲酸、对羟基萘甲酸三元共聚得到的聚酰胺聚酯 (商品名为 Vectra B)

从以上所列举的分子链结构可知,能够形成溶致性和热致性液晶的分子链一般是刚性或半刚性的分子链,同时由桥键相连接,分子链中包含着极性化学基团,因而可以形成永久偶极,使分子间具有较强的作用。另外,如羟丙基纤维素和聚-γ-苄基-L-谷氨酸酯分子结构中具有手

性特征,可以形成具有旋光性的胆甾型液晶。

三、液晶的物理结构

液晶的物理结构主要是指分子在空间的排列状态。高分子液晶与小分子液晶一样,也可以呈现三种不同的聚集状态,即向列型、近晶型和胆甾型液晶态。

(一)向列型液晶

向列型液晶的棒状分子链在长轴方向上倾向于平行于一个共同的主轴,呈现一维有序性。但棒状分子链的重心位置是无序的,相邻分子链重心之间的关系和小分子液晶相似。其空间排列的情况如图 4-1 所示。

实际上,在向列型中介相中分子链并不完全平行于长轴方向,由于外界因素的影响,分子链轴往往会偏离主轴,亦即有不同程度的取向,其取向程度用序参数 S 定量表征,定义为:

$$S = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \varphi} - 1) \quad (4-1)$$

式中: φ ——分子轴向与 z 轴之间的夹角。

上式与第三章中的赫尔曼取向因子 f 具有完全一致的形式。

PPTA 和 PBA 的浓硫酸溶液在常温下即表现为向列型液晶的特性。向列型液晶在正交偏光显微镜下,可以观察到如图 4-2(a)和(b)所示的细丝状和纹影状的织态结构。

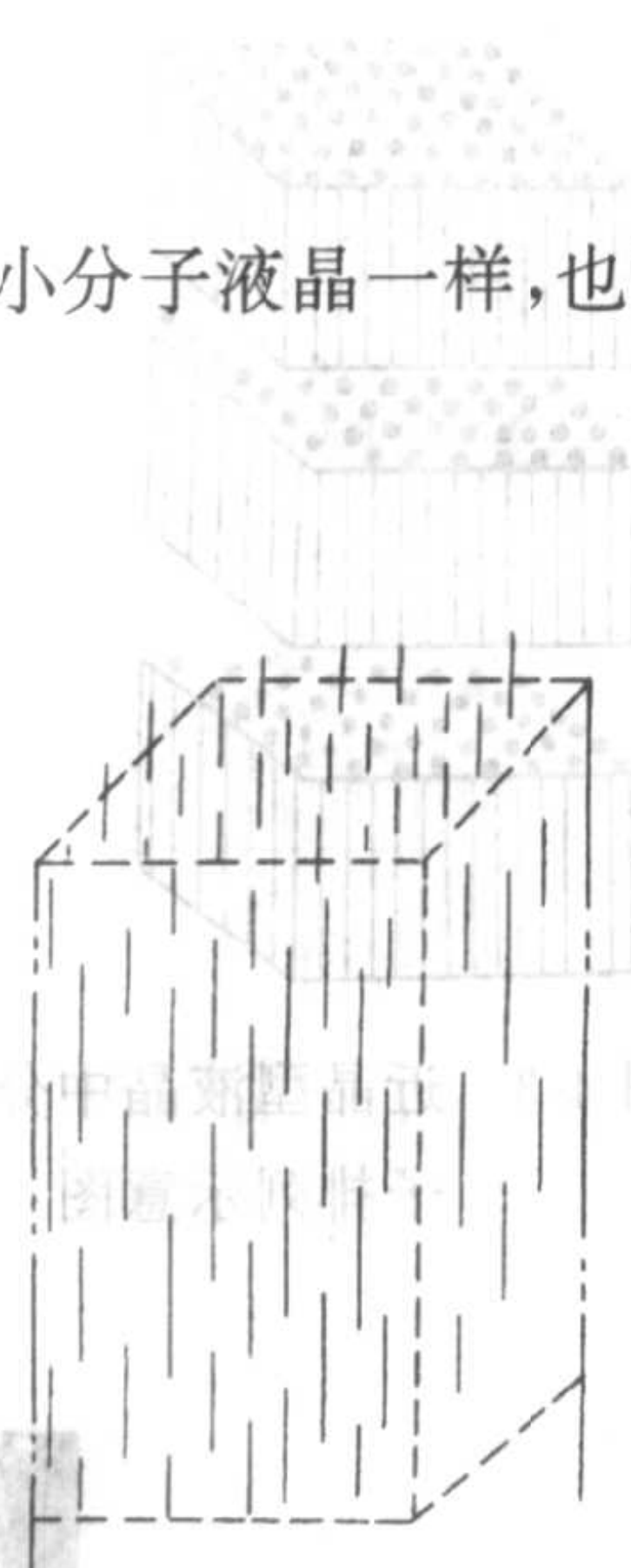
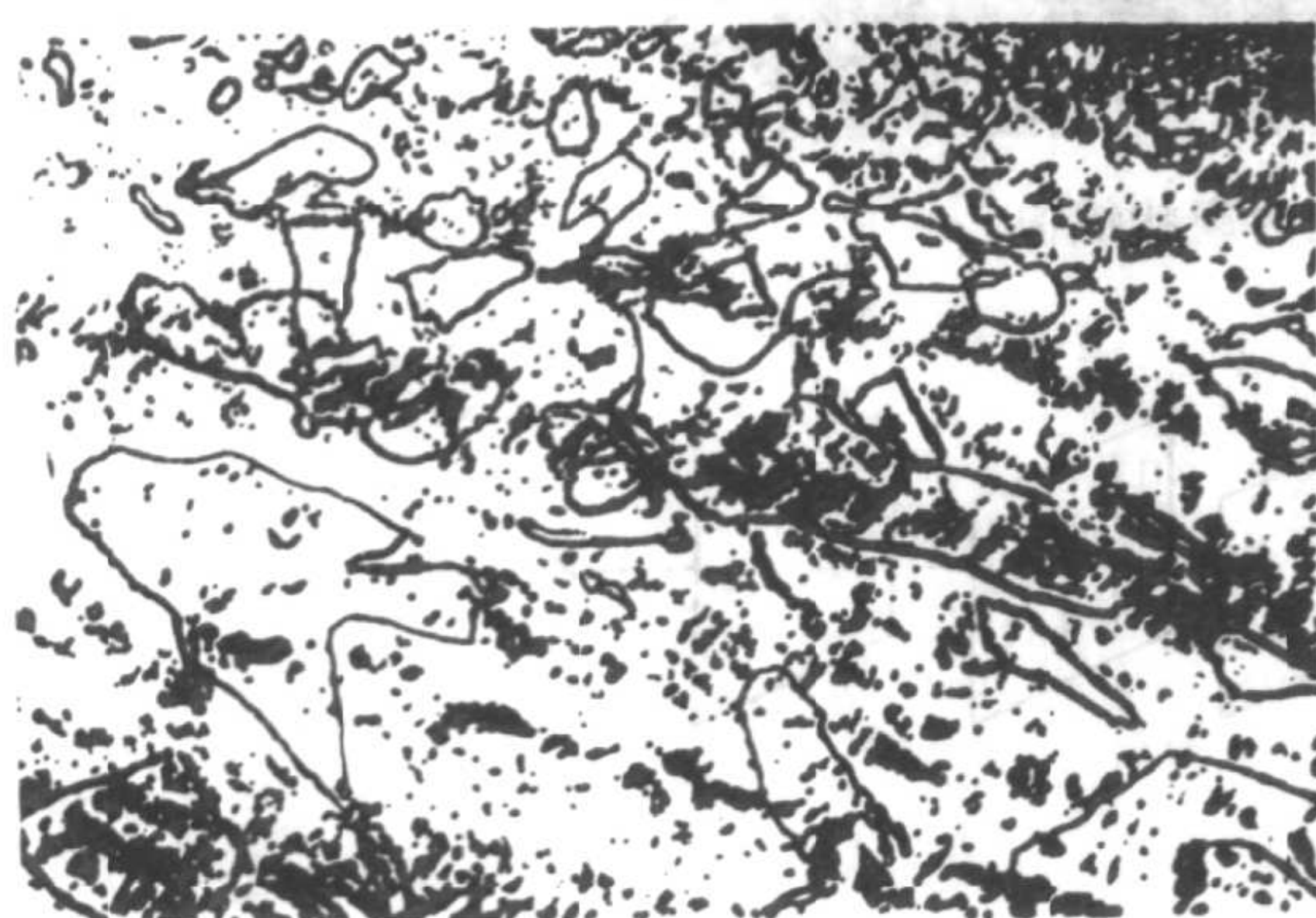


图 4-1 向列型液晶中分子排列示意图



(a)



(b)

图 4-2 向列型液晶丝状织构(a)和纹影状织构(b)

(二)近晶型液晶

近晶型液晶具有比向列型液晶更高的有序程度,更接近于晶体,故有近晶型之称。它的棒状分子链之间以层片状排列着,这些层片不是严格刚性的,而是形成柔性的分子二维有序的薄片,各层中的分子只能在本层的平面上活动而不能来往于相邻两层之间,如图 4-3 所示。

近晶型液晶在正交偏光显微镜下可以观察到典型的扇状织态结构特征,如图 4-4 所示。另外,由于近晶型液晶具有较高的有序态,用 DSC 方法可测得它的热焓值约在 6.27~

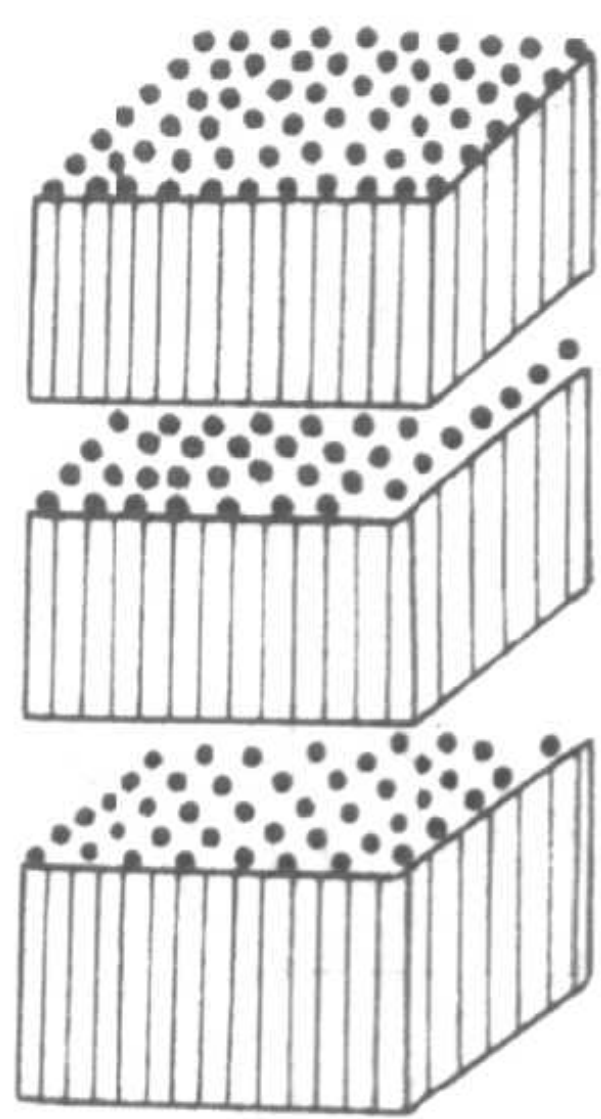


图 4-3 近晶型液晶中分子排列示意图

20.9kJ/mol,较向列型液晶高。后者仅为 1.25~3.55kJ/mol。

(三)胆甾型液晶

胆甾型液晶的得名,是因为最初研究的一些具有这种中介相特征的化合物都是胆甾醇的衍生物,但是现在知道,如 PBLG 和 HPC 等聚合物由于分子链具有手性特征,均能呈现胆甾型液晶的典型光学性质。这种中介相是由许多分子链排列的方向依次规则地扭转一定角度,因此多层分子链排列后,形成了螺旋结构,故胆甾型液晶在某些书中又被称为扭转的向列型液晶。表征这种液晶性质的一个重要物理量是螺距(P),它是当分子链排列方向旋转 360° 复原后两重复层之间的距离。其分子排列如图 4-5 所示。

从图 4-5 可见,实际上棒状分子的头尾是无法区分的,所以每一个棒状分子旋转 180° 就实现了分子排列方向完全相同的变化,

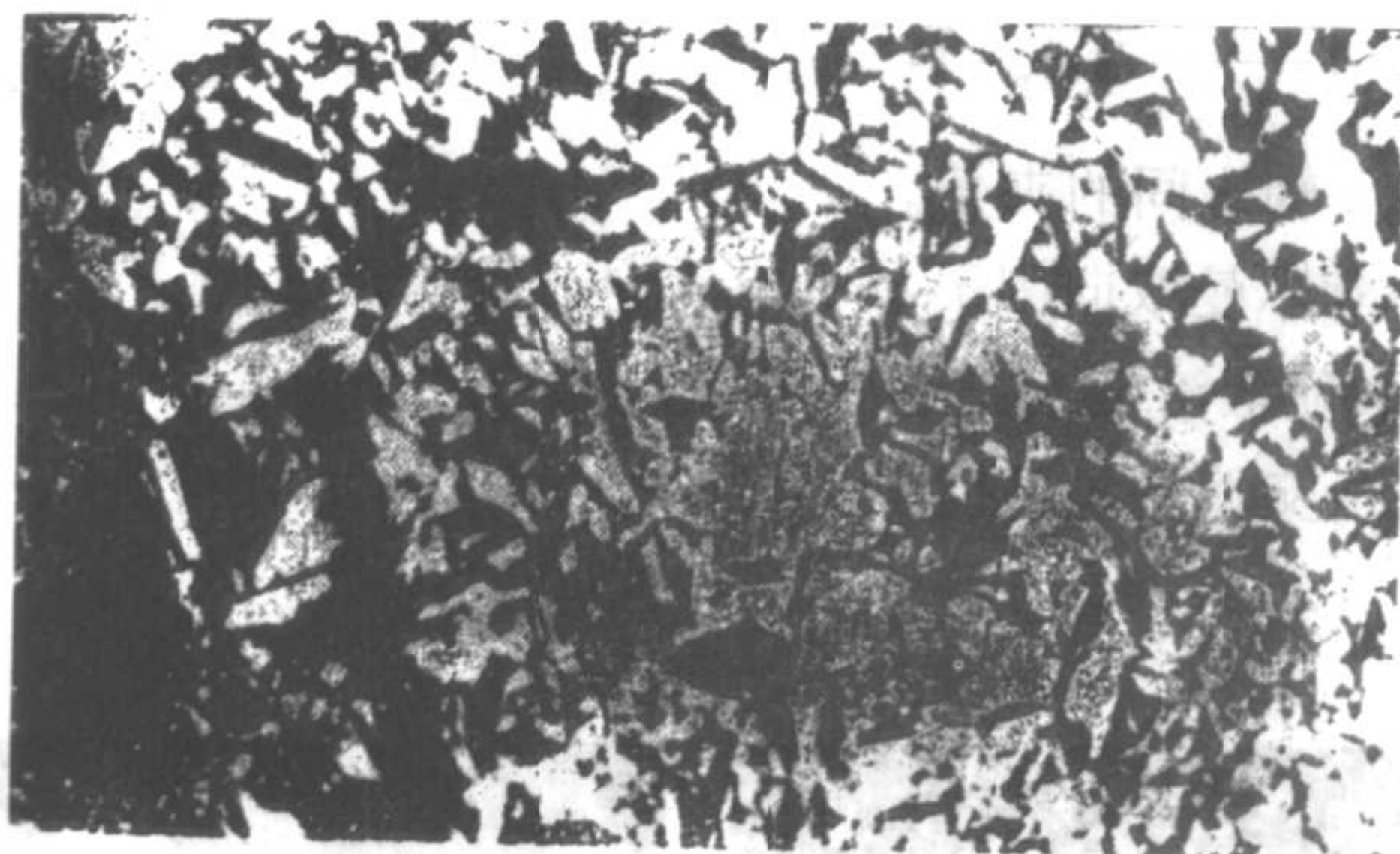


图 4-4 近晶型的扇状织构

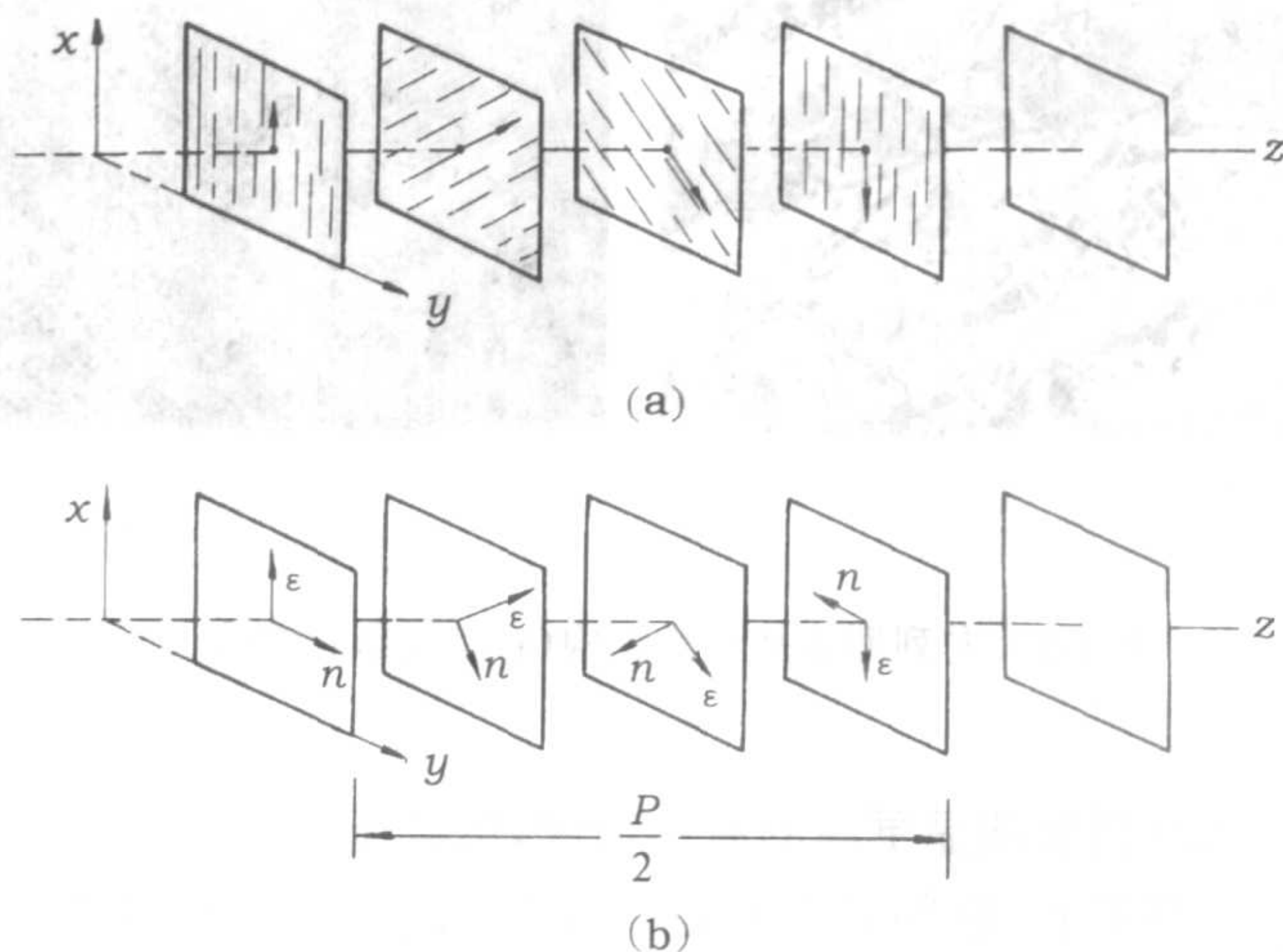


图 4-5 胆甾型液晶中分子排列的示意图
(a)各层中分子的排列情况 (b)各层中分子排列方向的周期性变化

但习惯上仍把上述旋转 360° 后的层间距称为螺距, 而把真正起作用的、取向完全相同的、间距最小的两层间距称为半螺距 S , 因此有如下关系:

$$S = \frac{1}{2}P \quad (4-2)$$

当入射光与光轴成 θ 角度照射时, 由布拉格方程得:

$$n\lambda = 2S \cdot \sin\theta \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (4-3)$$

其中, λ 为入射光波长。由此可用以测定螺距 P 。研究表明, 螺距 P 为温度的函数, 微小的温度差就会引起它的变化。而随 S 的变化, 反射光的波长也会改变, 因此胆甾型液晶物质可用来制作灵敏的温度计。

胆甾型液晶在偏光镜下可观察到特殊的油状纹理结构, 如图 4-6 所示。另外, 当白色光射到这些扭转的分子层上时, 会呈现彩虹般的颜色, 同时还可以使透射光发生极高的偏振旋转, 这些均可用以表征胆甾型液晶独特的光学性质。

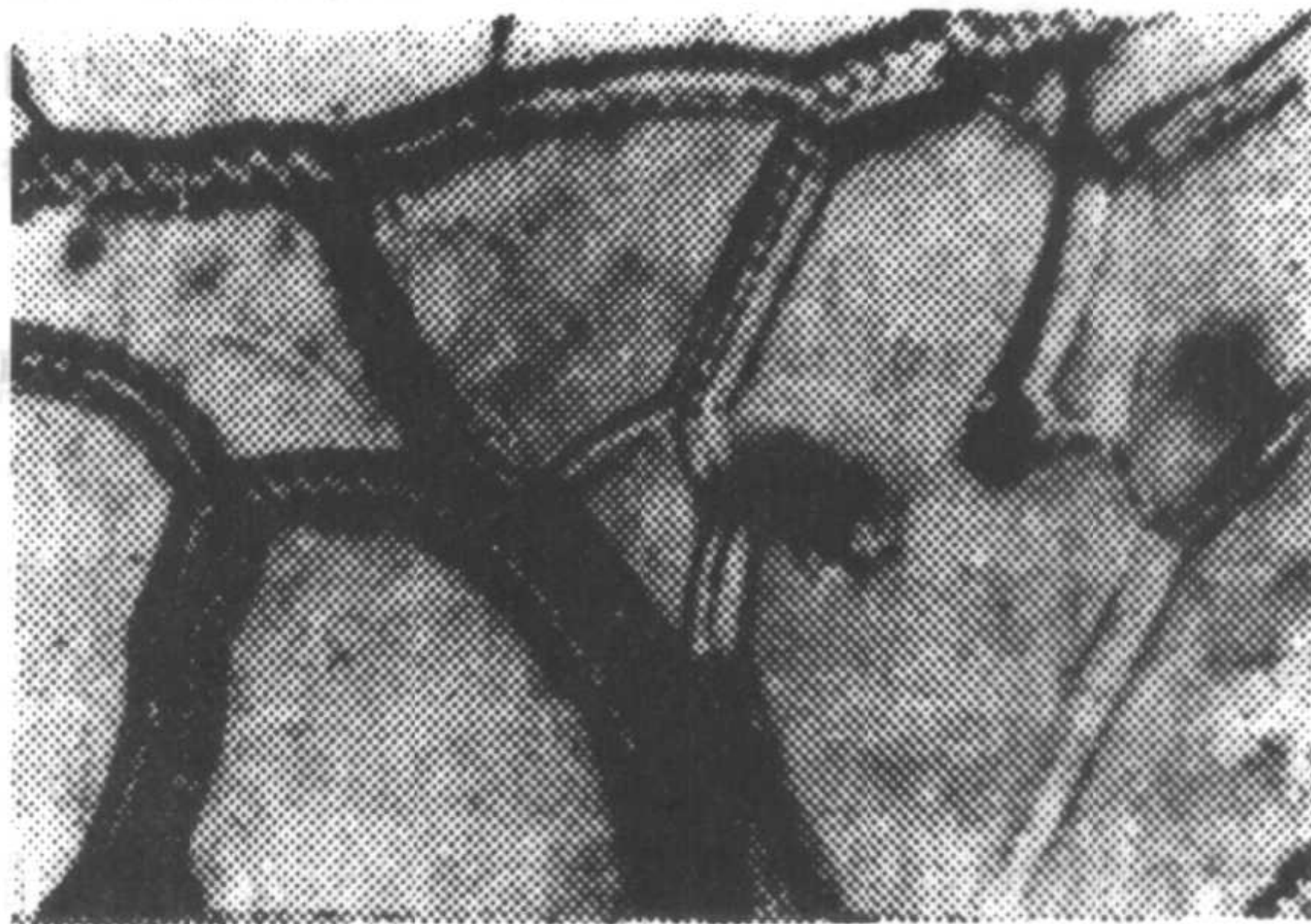


图 4-6 胆甾型液晶的油状纹理结构

第二节 聚合物共混物的织态结构

一、聚合物共混物的概念

聚合物共混物是两种或多种聚合物组分形成的混合物, 有时也称为多组分聚合物 (multicomponent polymer)。这类混合物的制备有物理共混和化学共混两类方法。物理共混是将两种聚合物在熔体或在溶液状态下机械共混后, 经冷却固化或用沉淀剂共沉淀的方法。化学共混则是通过接枝或嵌段的方法将两种聚合物以化学键结合在一起。因此, 从广义上理解, 聚合物共混物还包含接枝和嵌段两种类型的共聚物, 但不包括无规共聚物。

自 20 世纪 60 年代以来, 人们通过共混和共聚的方法, 开发了许多聚合物共混物的新品种, 它们具有原先混合组分所没有的综合性能, 正如由不同金属制得性能更佳的合金一样。因此, 对这类混合物有人也形象地称之为“高分子合金”。

从热力学角度出发聚合物共混物中有两种类型: 一类是两个组分能在分子水平上互相混合而形成均相体系; 另一类则不能达到分子水平的混合, 两个组分分别自成一相, 共混物为非

均相体系。这两种共混物的聚集态结构具有不同的相形态特征,而赋予它们不同的物理机械特性。

二、高分子的相容性

高分子的相容性在聚合物混合物的研究中,包含两层意思:其一是指热力学上的互溶性,即指链段水平或分子水平上的相容;其二是指动力学意义上的混溶性,即混合程度的问题。因此,高分子相容性概念与低分子的互溶性概念既有相似之处,又不完全相同。

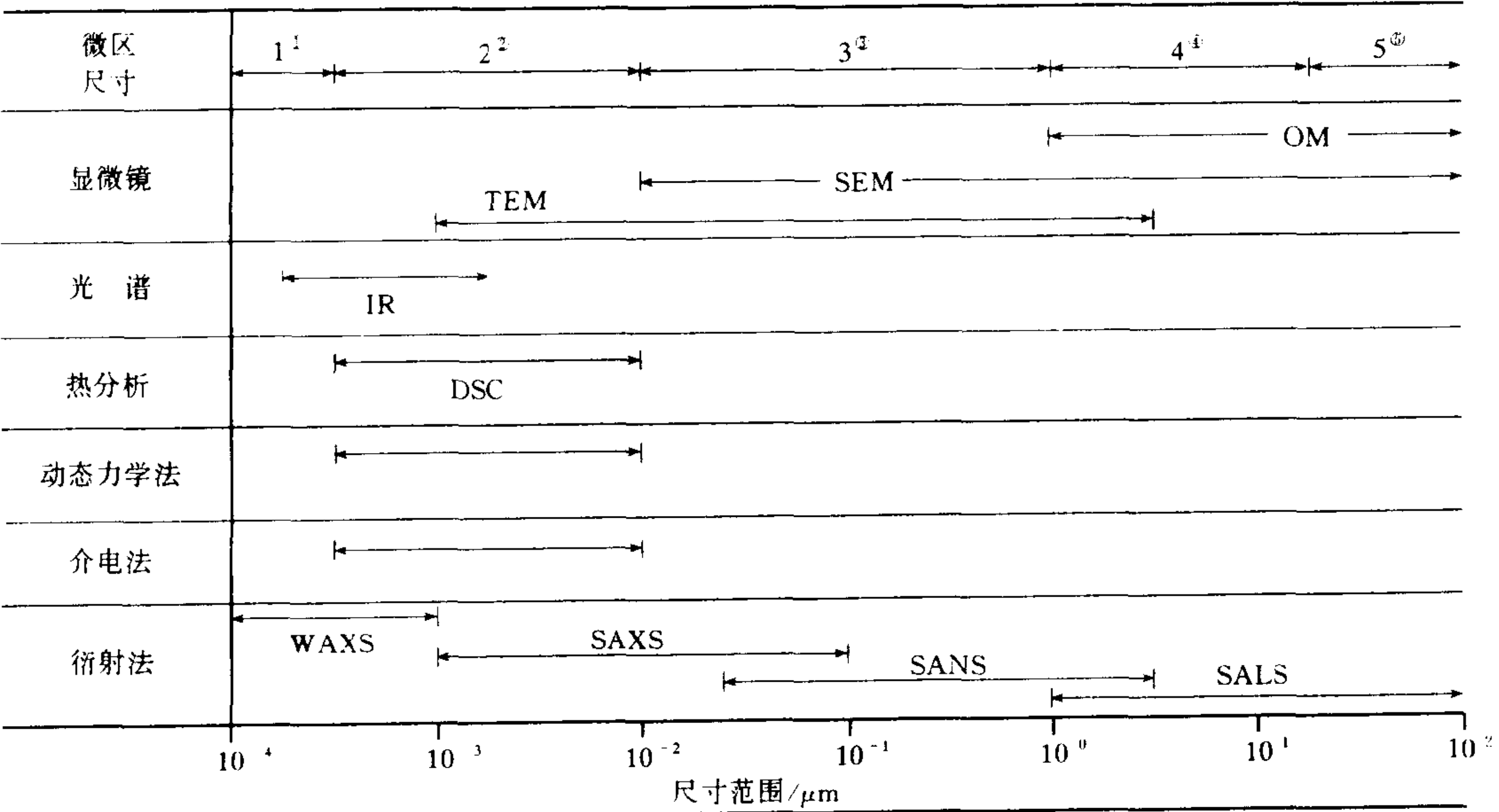
对于低分子来说,判别两种物质互溶的条件是混合过程的自由能 ΔF 小于零,即

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S < 0 \tag{4-4}$$

这一判据对共混聚合物体系也仍然适用,但由于高分子的分子量很大,混合时的熵变 ΔS 值很小,而大多数高分子—高分子间的混合是吸热过程,即热焓的变化 ΔH 为正值,要满足 ΔF 小于零的条件较困难,也就是说,绝大多数共混聚合物不能达到分子水平的混合,而形成非均相的“两相结构”。但是,近年来的研究表明,也有一些共混聚合物体系,由于分子间存在较强的特殊作用,而使 ΔH 为负值,并且 ΔF 值小于零,达到热力学上的相容性。

判别热力学上是否相容,较严格的是采用相平衡方法测定,而目前用得较多的则是以共混聚合物具有一个或是两个玻璃化温度 T_g 来判别,若共混体系仅呈现一个 T_g ,则认为是相容的;若两种组分呈现各自的 T_g ,则认为是不相容的。研究表明,当共混聚合物呈现一个 T_g 时,它的分散相尺寸 d 大致在 $2\text{nm} \leq d \leq 15\text{nm}$ 范围内,这相当于链段或分子水平相容性的范围。诚然,这一方法是一种简捷的判别法,不具有严格的热力学意义。作为测定 T_g 最常用的方法是动态力学方法和差示扫描量热法(DSC)。此外,作为研究共混物相形态的方法尚有显微镜法,如透射电镜(TEM),扫描电镜(SEM)和光学显微镜(LM)等;衍射方法,如广角 X 射线衍射(WAXS),小角 X 射线衍射(SAXS),小角中子散射(SANS)及小角光散射(SALS)等;红外光谱法(IR)和介电方法等。它们所测定的尺寸范围如表 4-2 所示。

表 4-2 研究共混物形态的常用实验技术



注 ①原子间尺寸;②分子、球粒尺寸;③填料聚集体、相容共混聚合物;④增强剂、不相容共混聚合物;⑤空洞。

大多数的共混聚合物体系在热力学上是不相容的,它不是一种稳定的状态,会进一步发生相分离。但是,由于高分子混合物体系的粘度很大,分子或链段的运动实际上处于一种冻结状态,即仍可处在一种动力学上的准稳定态。

因此,对于不相容共混聚合物还存在一个分散程度好坏的问题。这种分散程度的好坏,首先决定于两种组分间的相容性。如果共混聚合物两种组分的结构差异较大,例如一种极性较大的尼龙6与一种非极性的聚丙烯共混,两者的溶解度参数相差很大,体系的相容性差,两者呈现一种宏观的相分离,其分散相尺寸可达几个甚至十几个微米(μm),此种材料力学性质很差,无实际使用价值。若两种组分间具有部分的相容性,此时共混聚合物呈现微观或亚微观的相分离(分散相尺寸是 $0.1\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 以下),材料在外观上是均匀的,观察不到明显的分层现象。当分散程度非常高时,甚至光学显微镜已观察不到两相的存在,需要借助电子显微镜才能观察到两相的存在。

相容性适中的共混聚合物往往能保持各自组分的特性,而使材料具有更佳的综合性能。例如以 $10\%\sim 15\%$ 乙烯-丙烯-丁二烯三元共聚物(EPDM)弹性体与聚丙烯(PP)共混,当分散相尺寸在 $0.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 范围内时,可使PP在 -20°C 和 -40°C 的无缺口抗冲强度分别提高13倍和17倍。

由苯乙烯(S)和丁二烯(B)制得的三嵌段共聚物也可发生相分离,这种球状微区的尺寸大致在几个和几十个纳米(nm)范围内,故称之为微相分离。聚合物中苯乙烯嵌段均匀地分布于丁二烯嵌段中,起到物理交联点的作用,它是一种优良的“热塑性弹性体”。而且由于嵌段之间以化学链联结,又是一种热力学上稳定的体系。

三、不相容共混体系典型的相形态特征

在大量电子显微镜实验观察的基础上,按照密堆积原理,非均相共混体系典型的相形态特征可以图4-7描述。一般说来,含量少的组分(A)形成分散相,而含量多的组分(B)形成连续相,随着分散相含量的增加,其形状由球状变成棒状;当两种组分含量相近时,则变成层状结构,并互为连续相;当A组分含量超过B组分时,则会发生相逆转,由B组分形成分散相,其形状则随A组分的增加由棒状变为球状。

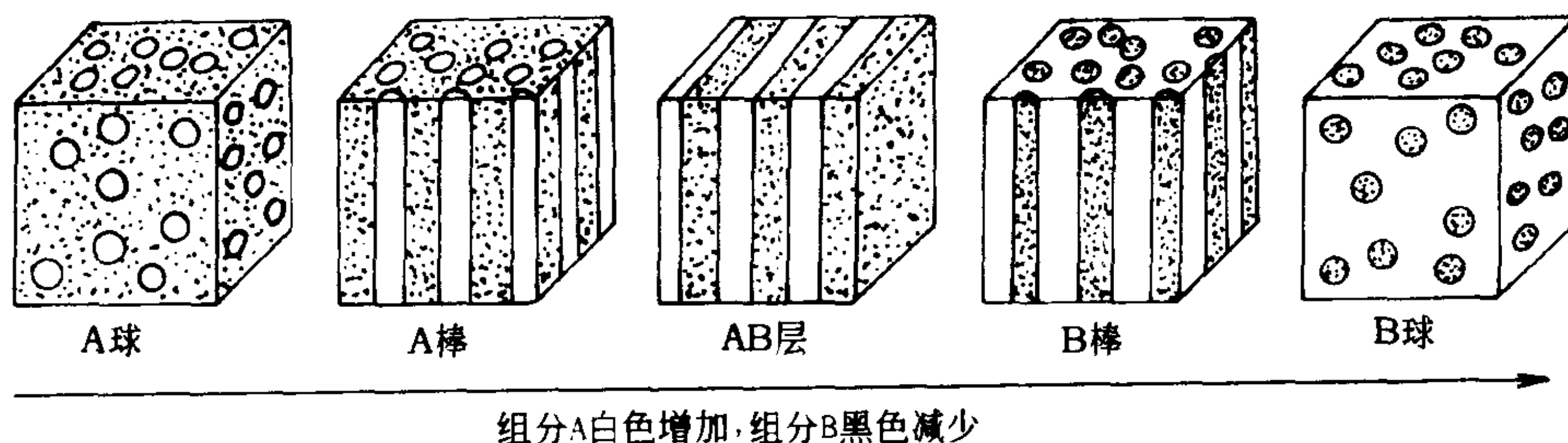


图4-7 非均相多组分聚合物的织态结构模型

图4-8是聚苯乙烯与苯乙烯-丁二烯的二嵌段(SB)及三嵌段(SBS或BSB)共聚物体系的相形态结构与组成变化的关系。随着组成的变化,其形态变化的特征与图4-7十分相似。

但是应该指出,更多不相容共混体系其形态结构远较上述典型图像复杂,有时几种形态同

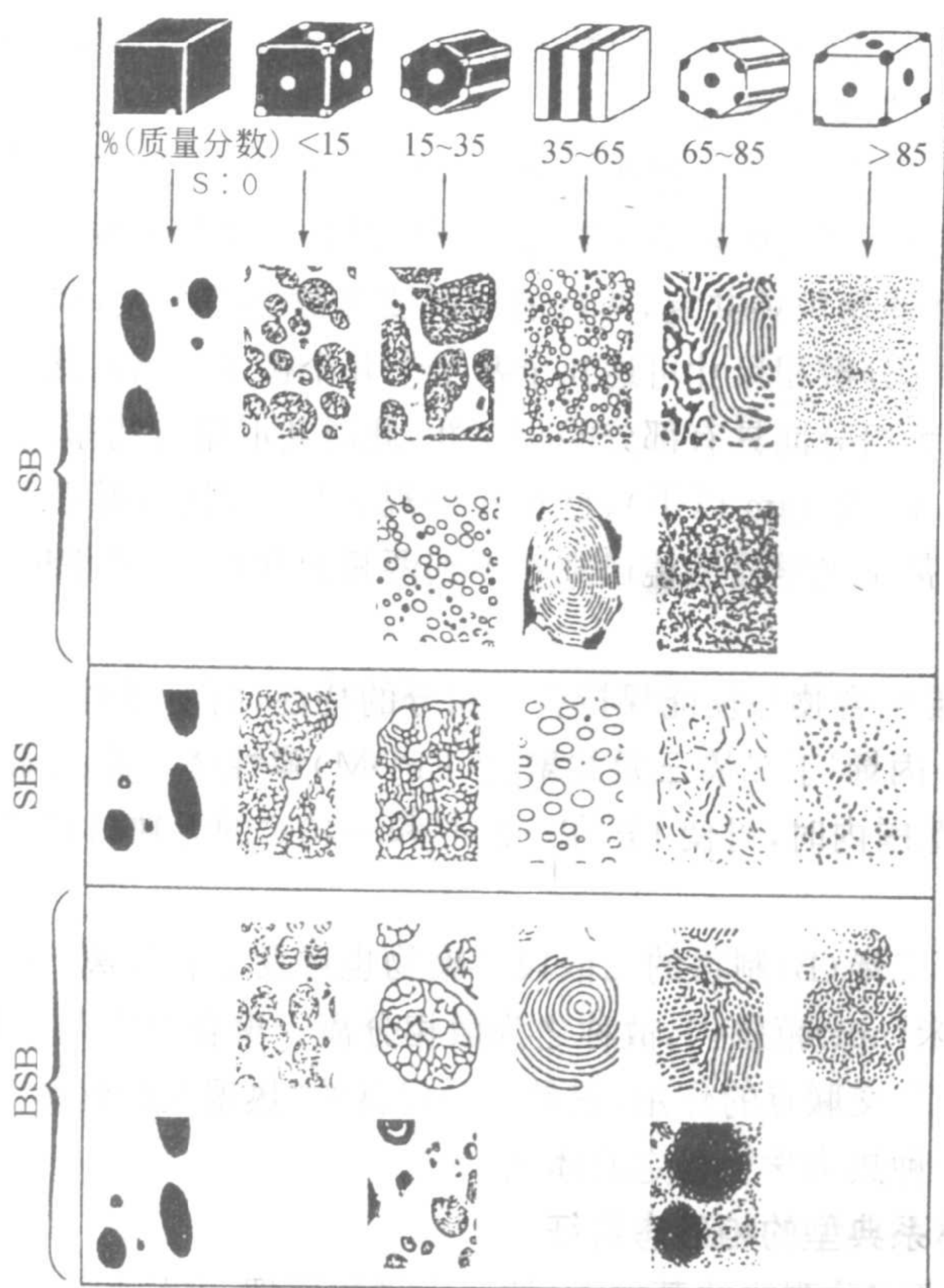


图 4-8 PS 与 SB、SBS 及 BSB 嵌段共聚物共混体系的相形态变化特征

时出现,有时分散相中还会包容着另一种组分。对于由一种可结晶组分与另一种不结晶组分的共混体系或是两种均为可结晶组分,则结晶的因素也对相形态结构有显著的影响。例如,以少量弹性体增韧聚丙烯时,聚丙烯仍可形成球晶,而作为分散相的弹性体则被斥在球晶的界面处;弹性体量增加时,则球晶形态被破坏。

此外,两种组分熔体的相对粘度、加工设备及条件等因素也均对共混聚合物的相形态有显著的影响,这里就不再赘述。

习题与思考题

1. 液晶与中介相是否具有同样的含义? 为什么?
2. 写出可能存在的各种中介态(包括液态和固态)。
3. 液晶高分子的化学结构有哪些基本特征? 试写出溶致液晶和热致液晶高分子各三种。
4. 高分子液晶有哪几种物理结构? 如何用简单的实验区分它们?
5. 高分子的“相容性”概念与小分子的相溶性概念有什么不同?
6. 如何从实验上判别一个共混聚合物体系“完全相容”、“部分相容”和“不相容”等状态?
7. 从聚合物改性的角度来看,你认为具有怎样的相形态结构更有利? 为什么? 试举例说明之。

第五章 聚合物的分子运动

聚合物的结构是决定分子运动的内在条件,而其性能是分子运动的宏观表现,因此可以通过测定各种性质,间接地研究分子运动,从本质上揭示出不同分子复杂的结构与各种性能之间的关系,了解分子运动的规律,达到通过控制结构来改善性能的目的。

一种聚合物,结构不变,只是由于分子运动的情况不同,可以表现出完全不同的宏观性质。例如,常温下的橡胶柔软而富有弹性,可以用作轮胎、减震胶板等,但是,一旦冷冻到零下一百多度,便失去了弹性,变得像玻璃一样又硬又脆;又如聚甲基丙烯酸甲酯在室温下是坚硬的固体,一旦加热到摄氏 100°附近,便变得像橡皮一样柔软而富有弹性。这两个例子说明,聚合物在结构不变的情况下,分子运动的状况可因所处的温度不同而不同,从而材料表现出截然不同的宏观物理性质。可见,只有通过对分子运动的理解,才可能正确地建立起聚合物结构与性能之间的内在联系。

第一节 聚合物分子的热运动

一、聚合物分子运动的特点

(一)运动单元的多重性

高分子运动的多重性包括运动单元的多重性和运动方式的多样性。首先,高分子运动单元具有多重性,它可以是侧基、支链、链节、链段和整个分子;其次,运动单元的运动方式亦是多样性的,即除了整个分子作振动、转动和移动外,各运动单元也可以作转动、移动和摇摆运动,可以是链段绕主链单键的旋转运动,而链段的运动可以只引起分子形态的改变(例如链分子的伸长或卷曲),即链的构象的改变,也可以由于链段沿某方向协同运动而引起整个分子链相互位移,即链分子重心发生位移(见图 5-1)。

在高分子的各种运动单元中,链段的运动(也称微布朗运动)最为重要。链段是高分子所特有的独立运动单元,高分子材料的许多特性都与链段的运动有直接关系。

(二)分子运动的时间依赖性——弛豫(过去称松弛)特性

凡有时间依赖性的性质均可称为弛豫特性,聚合物的分子运动也具有弛豫特性。这是因为聚合物分子间次价键作用力(范德华力和氢键力,又称内摩擦力)较强,高分子各运动单元的运动,特别是链段从一种状态到另一种状态的运动需要克服这种内摩擦力,因而需要时间,称为弛豫时间,记作 τ 。

在研究聚合物的分子运动时,总是从外界对聚合物施以某种“刺激”,并测定聚合物对“刺激”的“响应”。例如当“刺激”是应力时,“响应”是应变,从施加“刺激”到观察“响应”的时间称为

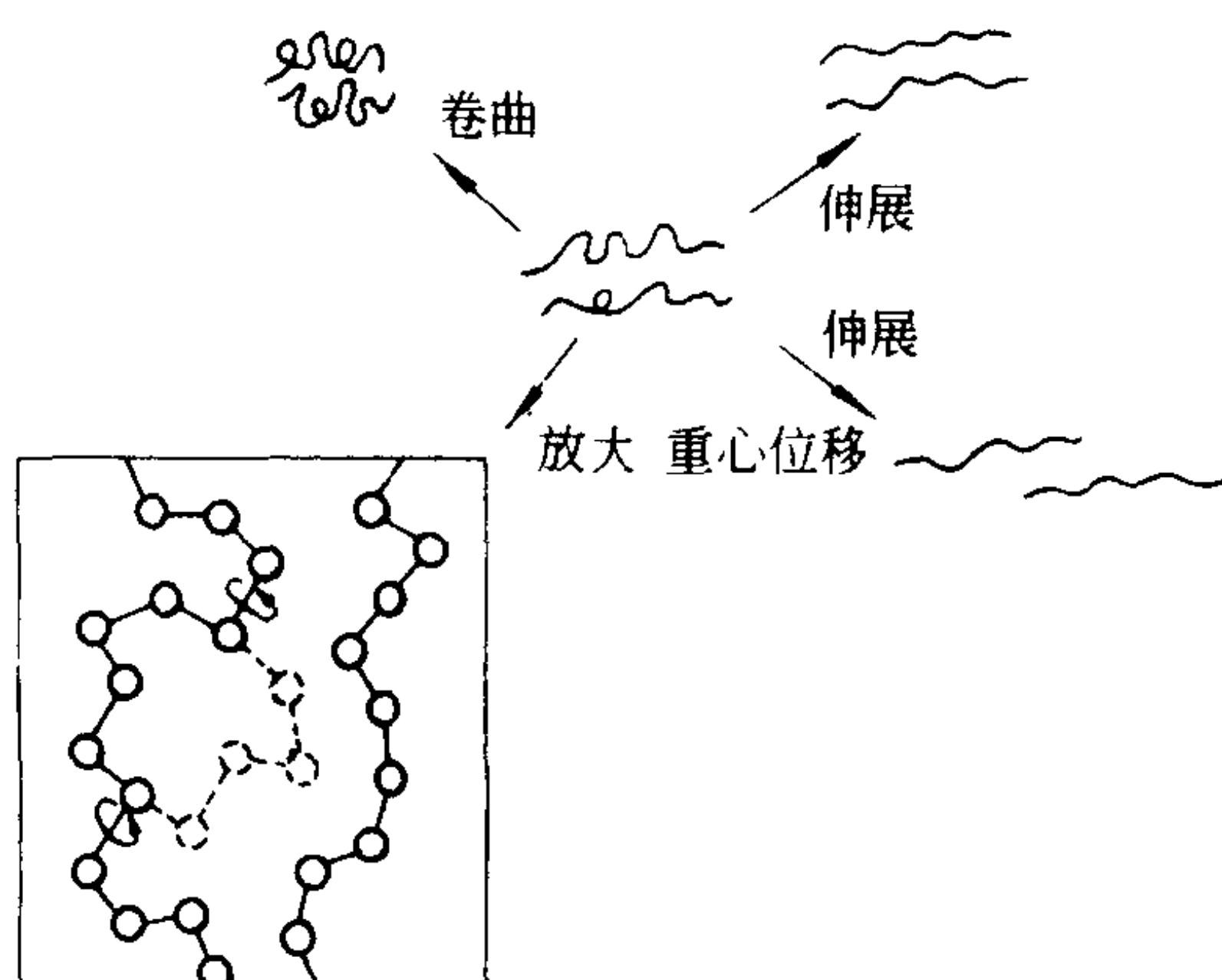


图 5-1 高分子链段的运动

“刺激时间”，记为 t 。因此，只有当“刺激”的时间尺度与运动单元的弛豫时间相近时，才能观察到与该运动单元有关的“响应”。

例如，将橡胶绳的一端固定，在另一端吊一重锤时，在力的刺激下，随着时间的延长，链段围绕主链的旋转运动使链分子从卷曲状态逐渐变为伸展状态，橡胶绳逐渐伸长。当在某时刻除去重锤时，大分子又通过链段的热运动从伸展状态逐渐恢复到卷曲状态，于是橡胶绳又逐渐回缩。而橡胶绳的伸长和回缩都不是瞬时完成的，具有弛豫特性，其本质是分子运动本身具有弛豫特性。

设 x_∞ 为达到平衡态（即 $t \rightarrow \infty$ ）时的“响应值”， x_t 为刺激时间等于 t 时的“响应值”。弛豫特性可用下式表示：

$$x_\infty - x_t = \Delta x_t = x_\infty e^{-t/\tau} \quad (5-1)$$

式中： τ ——弛豫时间，是具有时间量纲的参数；

t ——从加“刺激”到观察“响应”所经的时间，即“刺激时间”。

从式(5-1)知：

(1) 当 $t \ll \tau$, $(t/\tau) \rightarrow 0$, 则 $x_t \rightarrow 0$ 。即当刺激的时间尺度远小于弛豫时间时，由于运动单元还来不及对刺激作出响应，即分子还来不及运动，因此响应值几乎等于零。

(2) 当 $t \gg \tau$, $(t/\tau) \rightarrow \infty$, 则 $x_t \rightarrow x_\infty$ 。即当刺激时间比弛豫时间大得多时，各运动单元有充分的时间可以从一种状态转变为与刺激相适应的新的平衡状态，因而响应值趋近于平衡值。

(3) 当 $t = \tau$, $(t/\tau) = 1$, 则 $\Delta x_t = x_\infty/e$ 。此式即弛豫时间的定义， τ 为 Δx_t 等于平衡响应值的 $1/e$ 时所需的时间。因此 τ 的大小可以反映分子运动弛豫过程的快慢。对于低分子液体 $\tau = 10^{-8} \sim 10^{-10} \text{s}$ ，远小于一般物性测试中所用的时间尺度。因此可以认为响应是瞬间完成的，无弛豫现象。而高分子则不然，各种运动单元的弛豫时间极不相同，长的可达 $10^{-1} \sim 10^4 \text{s}$ （甚至更长）。由于与一般物性测试的时间尺度同数量级，因此有明显的弛豫特性。实际上，由于大分子含有各种不同大小的运动单元，因此聚合物的弛豫时间并不是单一的值，而是一个较宽的弛豫时间分布，可称为“弛豫时间谱”。要观察聚合物各运动单元的运动，就必须采用各种不同的时间尺度。

(三) 聚合物分子运动的温度依赖性

温度升高时,一方面可以提高各运动单元的热运动能;另一方面由于热膨胀,分子间距离增加,即聚合物内的空隙体积(称为自由体积)增加,这就提供了各运动单元活动的空间,因而有利于分子运动,弛豫时间下降。弛豫时间与温度有如下关系:

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT} \quad (5-2)$$

式中: ΔE —— 运动单元进行某种方式运动所需的活化能;

T —— 温度;

R —— 气体常数;

τ_0 —— 常数。

温度增加, τ 下降, 弛豫过程加快, 即可以在较短的时间内观察到分子的运动; 反之, 温度下降, τ 增加, 则需较长的时间才能观察到分子运动。换句话说, 对于观察弛豫现象, 升高温度和延长刺激时间是等效的, 如图 5-2 所示。从刺激前的某一平衡状态到刺激后的平衡状态, 可以在较高温以较短的时间达到, 也可以在较低温度经较长时间达到。

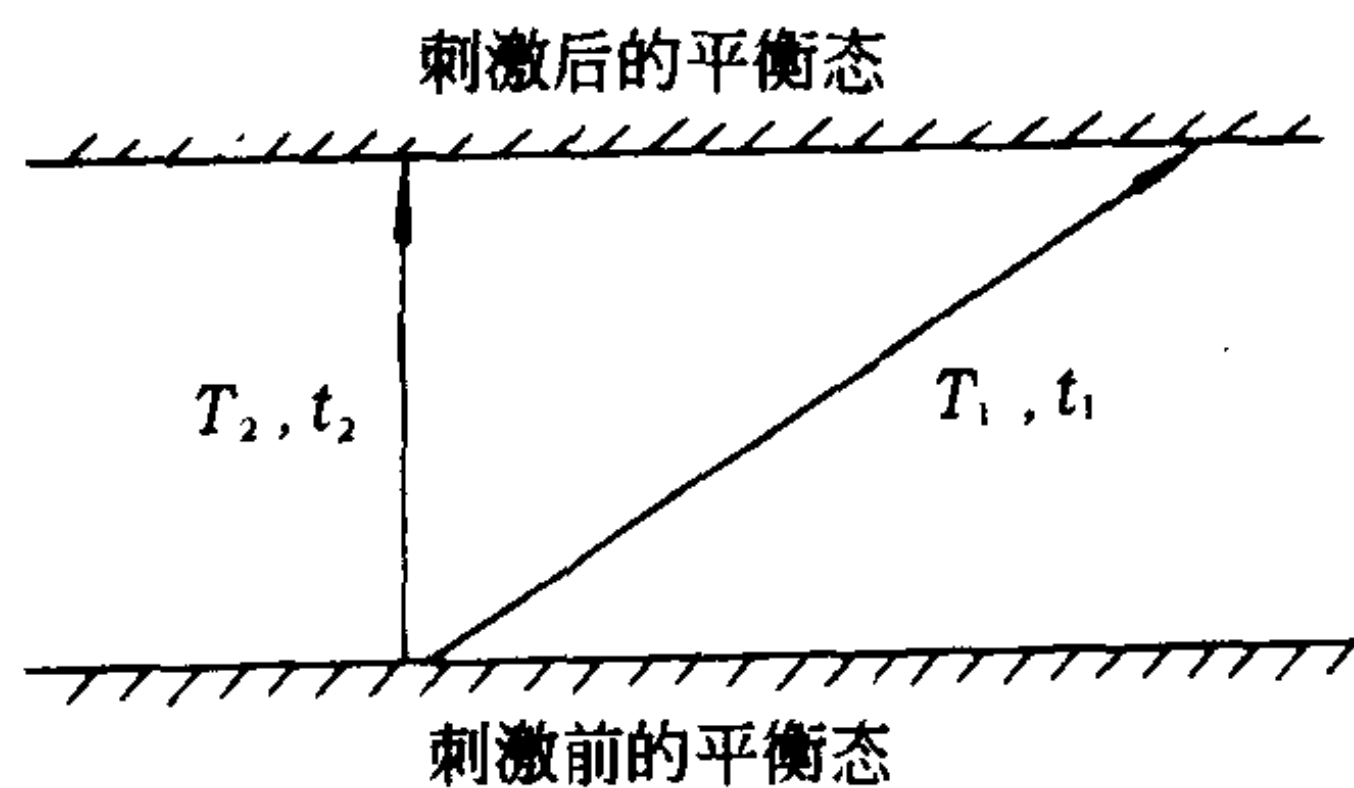


图 5-2 达到平衡响应值的两种途径
($T_2 > T_1, t_1 > t_2$)

二、聚合物的热转变与力学状态

将一定尺寸的非晶态聚合物在一定应力作用下, 以一定速度升高温度, 同时测定样品形变随温度的变化, 可以得到图 5-3(a) 所示曲线, 称为温度—形变曲线(也称为热—机械曲线)。如果用模量对温度作图(若应力是拉伸力, 则为杨氏模量 E), 则为图 5-3(b)。

曲线上有两个斜率突变区, 分别称为玻璃化转变区和粘弹转变区。在这两个转变区之间和两侧, 聚合物分别呈现三种不同的力学状态, 依温度自低到高的顺序分别为: 玻璃态, 高弹态, 粘流态。两个转变区及三种力学状态的特征及分子运动机理如下。

(一) 玻璃态

由于温度较低, 分子热运动能低, 链段的热运动能不足以克服主链内旋转的势垒, 因此, 链段处于被“冻结”状态。此时只有侧基、链节、短支链等小运动单元的局部振动及键长、键角的变化, 因此弹性模量很高($1 \sim 10 \text{ GPa}$), 形变很小($0.1\% \sim 1\%$), 具有虎克弹性行为, 质硬而脆, 类似玻璃, 因而称为玻璃态。

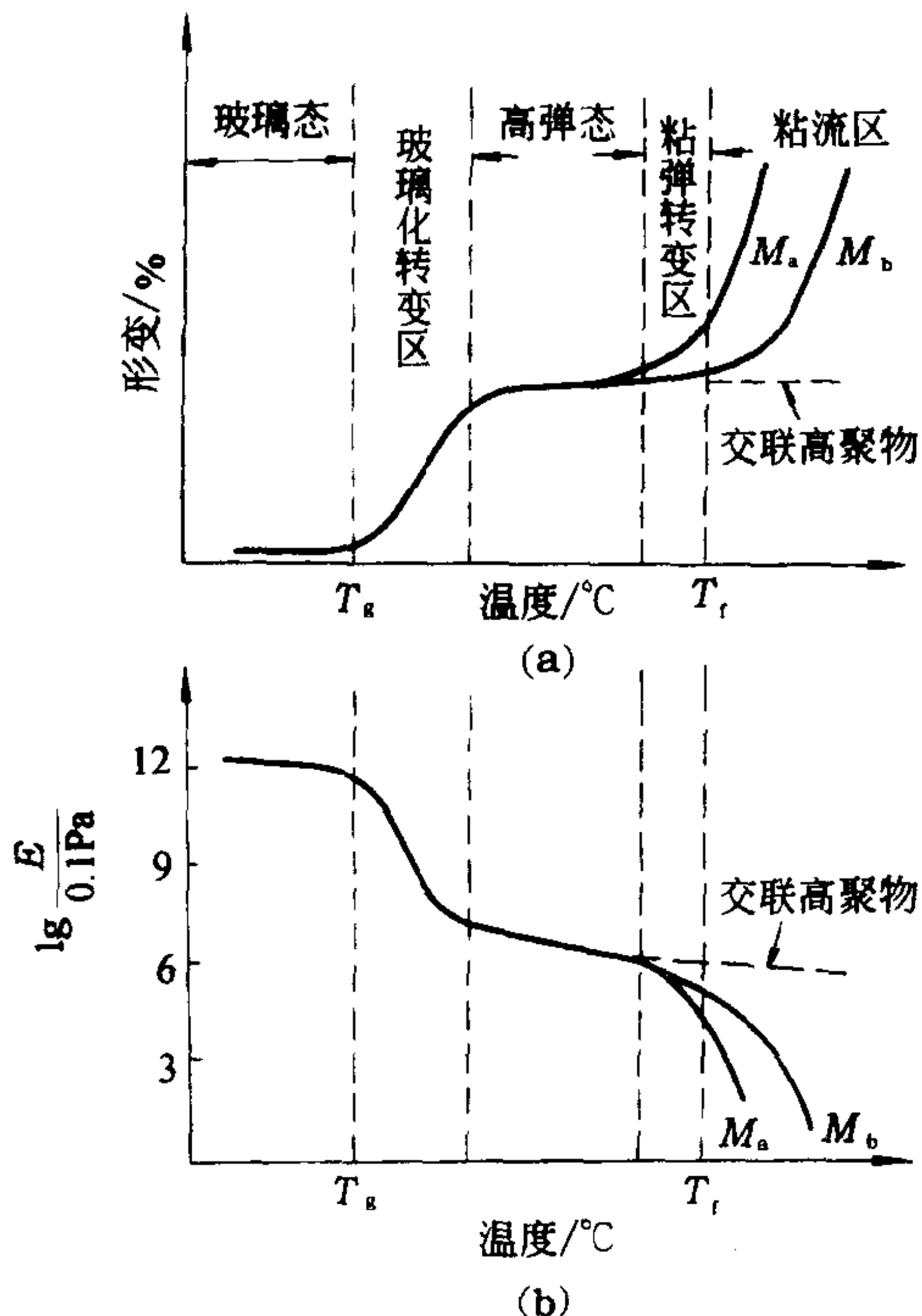


图 5-3 非晶态聚合物的温度—形变曲线
(a)及模量—温度曲线(b)
(分子量 $M_b > M_a$)

(二)玻璃化转变区

这是一个对温度十分敏感的区域,在 $3\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内几乎所有性质都发生突变(例如热膨胀系数、模量、介电常数、折光指数等)。从分子运动机理看,在此温度下链段已开始“解冻”,即链段的运动被激发。由于链段绕主链轴的旋转使分子的形态不断变化,即由于构象的改变,长链分子可以在外力作用下伸展(或卷曲),因此弹性模量迅速下降 $3\sim 4$ 个数量级,形变迅速增加。此转变温度称为玻璃化温度,记作 T_g 。严格地说, T_g 是指一个温度范围,并随测定方法的不同而略有差异。

(三)高弹态

我们之所以称它为高弹态,是因为这种状态的聚合物受较小的力就可以发生很大的形变($100\%\sim 1000\%$),而且当除去外力后,形变可以恢复。高弹态是聚合物特有的力学状态。高弹形变是链段运动使链分子发生伸展 \rightleftharpoons 卷曲运动的宏观表现,因此高弹性是一种熵弹性,高弹态的弹性模量只有 $0.1\sim 1\text{MPa}$ 。在温度—形变曲线上出现平台区,这是由于随着温度升高弹性恢复力的增加(抵抗变形)与流动性的增加(增加变形)相抵消的结果。

(四)粘弹转变区

这也是一个对温度敏感的转变区,由于温度的进一步升高,链段的热运动逐渐剧烈,链段沿作用力方向的协同运动,不仅使分子链的形态改变,而且导致大分子的重心发生相对位移,聚合物开始呈现流动性,弹性模量从 1MPa 下降到 10kPa 左右,形变迅速增加,因而称为粘弹转变区,此转变温度称为流动温度,记作 T_f 。

(五)粘流态

温度高于 T_f 以后,由于链段的剧烈运动,整个链分子重心发生相对位移,即产生不可逆形变,聚合物呈现粘弹性液体状,因而称为粘流态。弹性模量下降到 $10\sim 0.1\text{kPa}$ 。聚合物的分子量越高,分子间作用力越大,分子的相对位移也越困难,因此 T_f 随分子量增加而增高[如图 5-3(a)、(b)]。分子间有化学键交连的聚合物,由于不能发生相对位移,因此无粘弹转变区和粘流态(见图 5-3 虚线所示)。

值得注意的是,从相态角度来看,玻璃态、高弹态、粘流态均属液相,即分子间的相互排列均是无序的。它们之间的差别主要是变形能力不同,即模量不同。因此称为力学状态。从分子运动来看,三种状态只不过是分子(链段)运动能力不同而已(见表 5-1)。因此,玻璃态、高弹态、粘流态的转变均不是热力学的相变,当然, T_g 、 T_f 亦不是相转变温度。

表 5-1 非晶态高聚物力学三态的特征

力学状态	弹性模量 Pa	形变 %	分子运动能力	力学特征
玻璃态	$10^9\sim 10^{10}$	<1	侧基及键长、键角围绕平衡位置的振动和转动	硬、脆
玻璃化转变区(皮革态)	$10^8\sim 10^6$	—	链段小范围运动	韧
高弹态	$10^7\sim 10^5$	$100\sim 1000$	链段迅速的短范围和推迟的长范围运动	橡胶状弹性
粘弹转变区	$10^5\sim 10^4$	—	链段长范围运动	—
粘流态	$<10^4$	—	链分子大区域相对位移	粘性液体

结晶性聚合物由于含有非结晶部分,因此其温度—形变曲线上也会出现玻璃化转变,但是由于结晶部分的存在,链段的运动受到限制,模量下降很少,仅从 1GPa 下降到 0.1GPa,在 $T_g \sim T_m$ 之间并不出现高弹态,只有到熔点 T_m ,结晶瓦解,链段热运动程度迅速增加,模量才迅速下降。若聚合物分子量较高, $T_m < T_f$,则在 $T_m \sim T_f$ 间可出现高弹态;若聚合物分子量较低,则 $T_m > T_f$,熔融后直接变为粘流态(见图 5-4)。

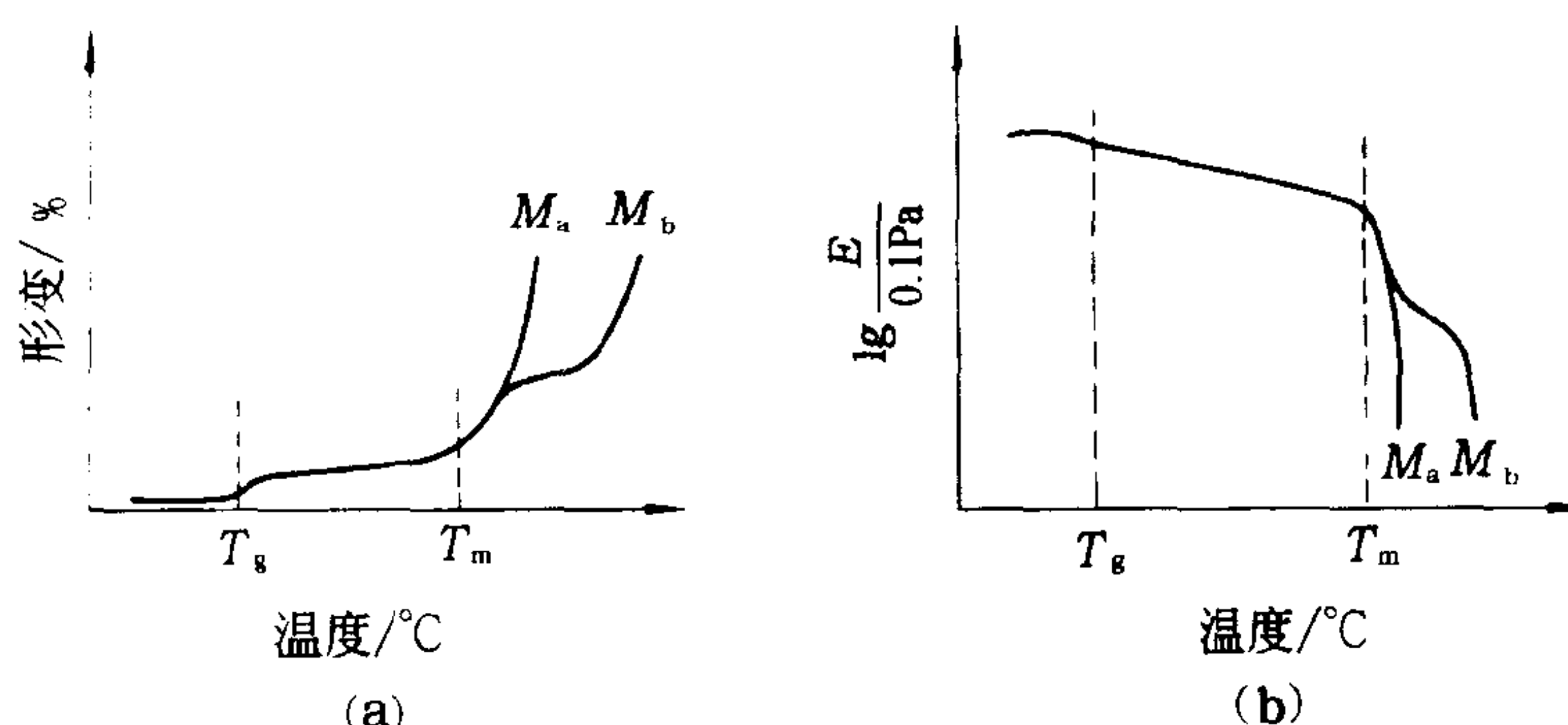


图 5-4 结晶聚合物的温度—形变曲线(a)及模量—温度曲线(b)
(分子量 $M_b > M_a$)

三、聚合物的次级弛豫

在玻璃化温度以下,聚合物的整链和链段运动被冻结了,但是多种小尺寸的运动单元仍能运动,因为它们运动所需的活化能较低,可以在较低的温度下被激发。自然,随着温度的升降,这些小尺寸运动单元同样也要发生从被冻结到运动或从运动到被冻结的变化过程,这些过程当然也是弛豫过程,通常称为聚合物的次级弛豫过程,以区别于发生在玻璃化转变区的主要弛豫过程。

聚合物的小尺寸单元包括侧基、支链、主链或支链上的各种官能团,以致个别链节和链段的某一局部。依照它们的大小和运动方式的不同,运动所需要的活化能也不同,因此与之对应的弛豫过程将在不同的范围内发生。伴随着这些过程,聚合物的某些物理性质也将发生相应的变化。

图 5-5 是聚苯乙烯的力学损耗 $\lg \delta$ 与温度的关系。研究表明,图中在 373K 出现的损耗峰为玻璃化转变(α 转变),它是由聚苯乙烯链段的运动引起的;在 325K 的 β 转变是由苯基转动引起的;在 130K 出现的 γ 转变是若干个链节的曲柄运动的结果;而在 38K 出现的 δ 转变是由于苯基的振动和摇摆。

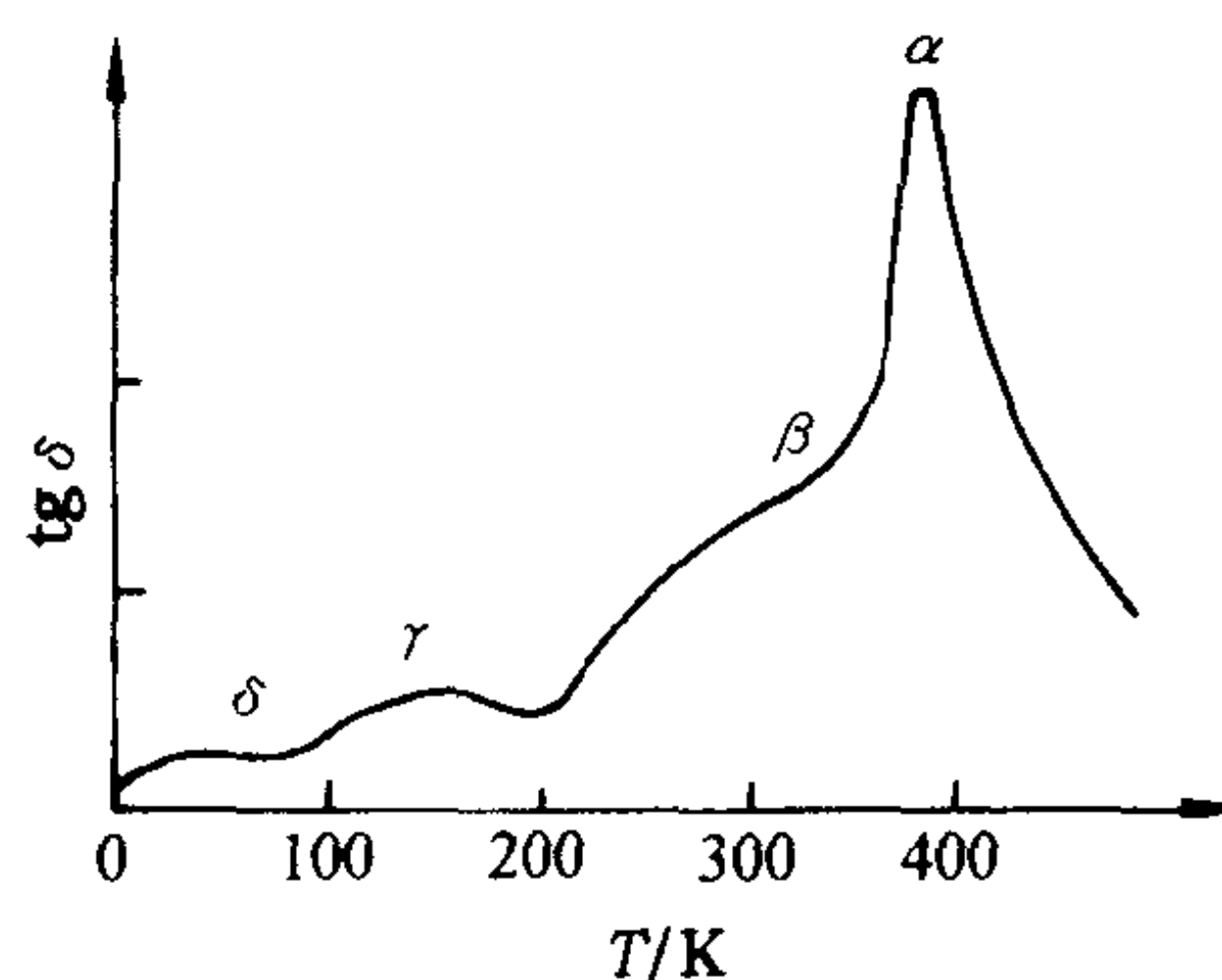


图 5-5 聚苯乙烯的力学损耗与温度的关系

检测研究次级弛豫及其分子运动单元的归属可以了解聚合物的分子运动规律,而且人们发现,次级转变影响着聚合物材料的长期行为,韧性聚合物常有较强的次级弛豫。因此,次级弛豫的研究在理论和实际上都是很有意义的,是很受重视的一个领域。

第二节 聚合物的玻璃态

一、玻璃化转变现象及转变温度 T_g 的测定

玻璃化转变是聚合物的一种普遍现象。即使是结晶聚合物,也难以形成 100% 的结晶,总有非晶区存在。在聚合物发生玻璃化转变时,许多物理性能发生了急剧的变化,特别是力学性能。在只有几度范围的转变温度区前后,模量将改变三到四个数量级(见图 5-6),使材料从坚硬的固体,突然变成柔软的弹性体,完全改变了材料的使用性能。作为塑料使用的聚合物,当温度升高到发生玻璃化转变时,便失去了塑料的性能,变成了橡胶;而作为橡胶使用的材料,当温度降低到发生玻璃化转变时,便丧失橡胶的高弹性,变成硬而脆的材料。所以 T_g 是塑料的最高使用温度,又是橡胶的

最低使用温度。由此可见,玻璃化转变是聚合物的一个非常重要的性质。研究玻璃化转变现象有着重要的理论和实际意义。

玻璃化温度也许是在决定应用一个非晶聚合物之前需要知道的一个最重要的参数,因此如何准确测量这一参数是十分重要的。另一方面对玻璃化转变现象的研究,也必须解决实际测量的问题。测量玻璃化温度的方法很多,原则上所有在玻璃化转变过程中发生显著变化或突变的物理性质,都可以利用来测量玻璃化温度。这些方法大致可以分为以下四类。

(一) 利用体积变化的方法

一般直接测量聚合物的体积或比体积随温度的变化,从体积或比体积对温度曲线(见图

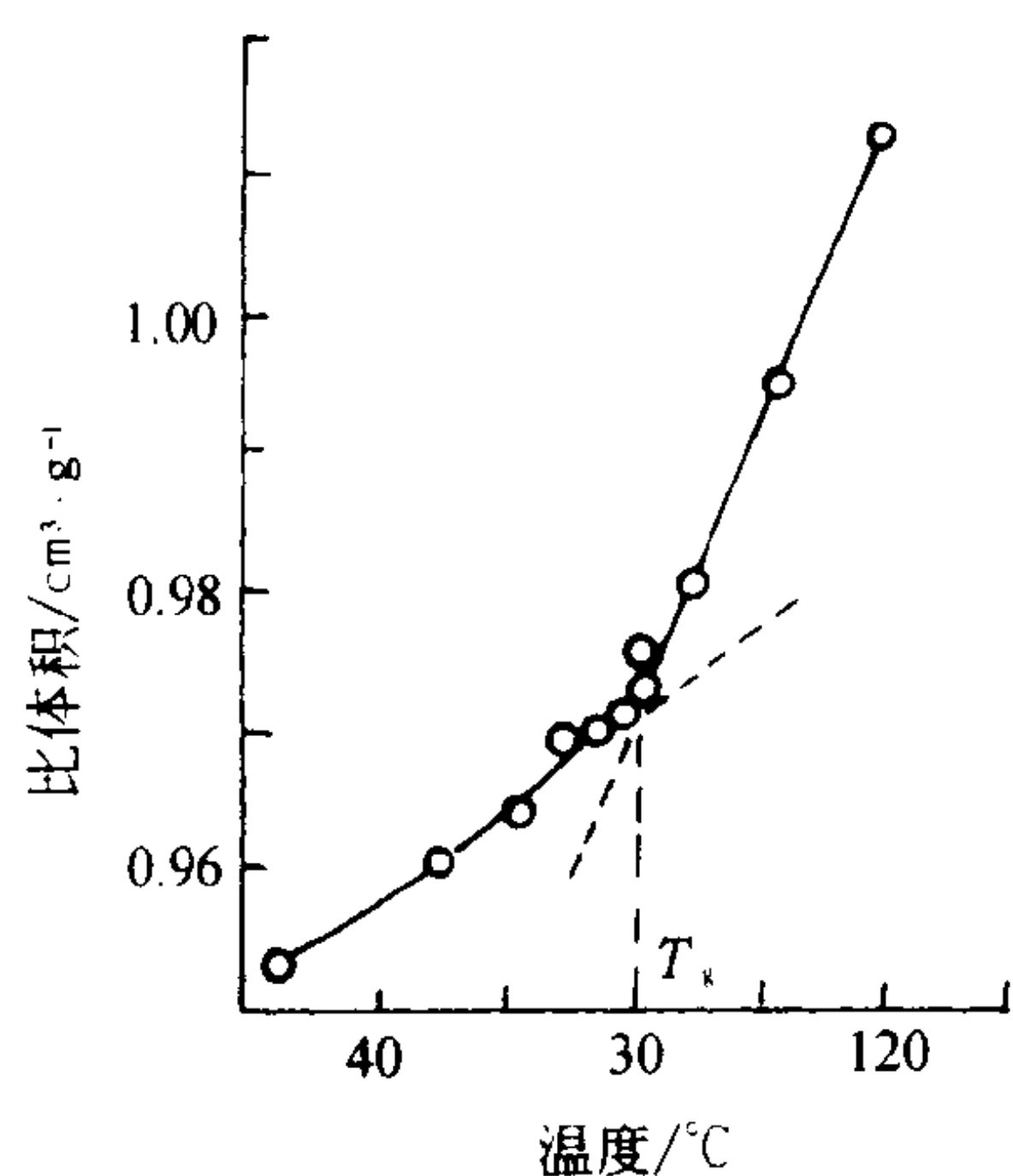


图 5-7 聚苯乙烯的比体积—温度曲线

5-7)两端的直线部分外推,其交点对应的温度作为 T_g 。实验常用如图 5-8 所示的膨胀计来测量,因而称膨胀计法,这是广泛采用的一种测量玻璃化温度的经典方法。测量时将试样装入安瓿瓶,抽真空,然后将水银或与所测聚合物不相溶的高沸点液体装满安瓿瓶,并使液面升高到毛细管的一定高度,用热浴以每分钟 1~2°C 的升温速度加热安瓿瓶,同时记录温度和毛细管内液面的高度。因为液面高度的变化反映了聚合物试样的体积变化,直接作液面高度对温度的关系图,也可换算成试样的体积或比体积对温度作图,曲线转折处的温度就是 T_g 值。

如果取体积的变化率(即图 5-7 曲线的斜率),换算成

体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p$ 对温度作图(见图 5-9),在图上

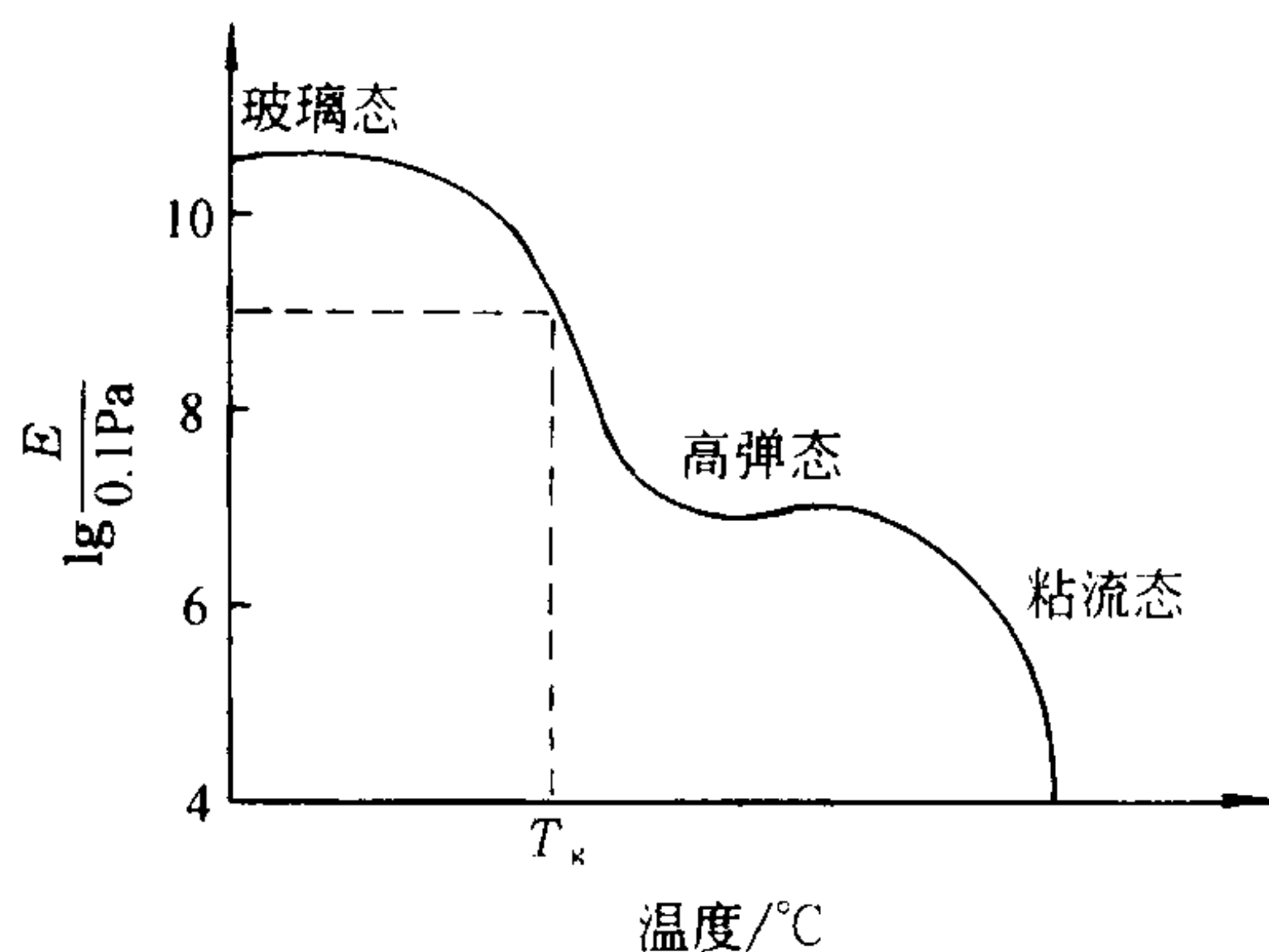


图 5-6 非晶聚合物的模量—温度曲线

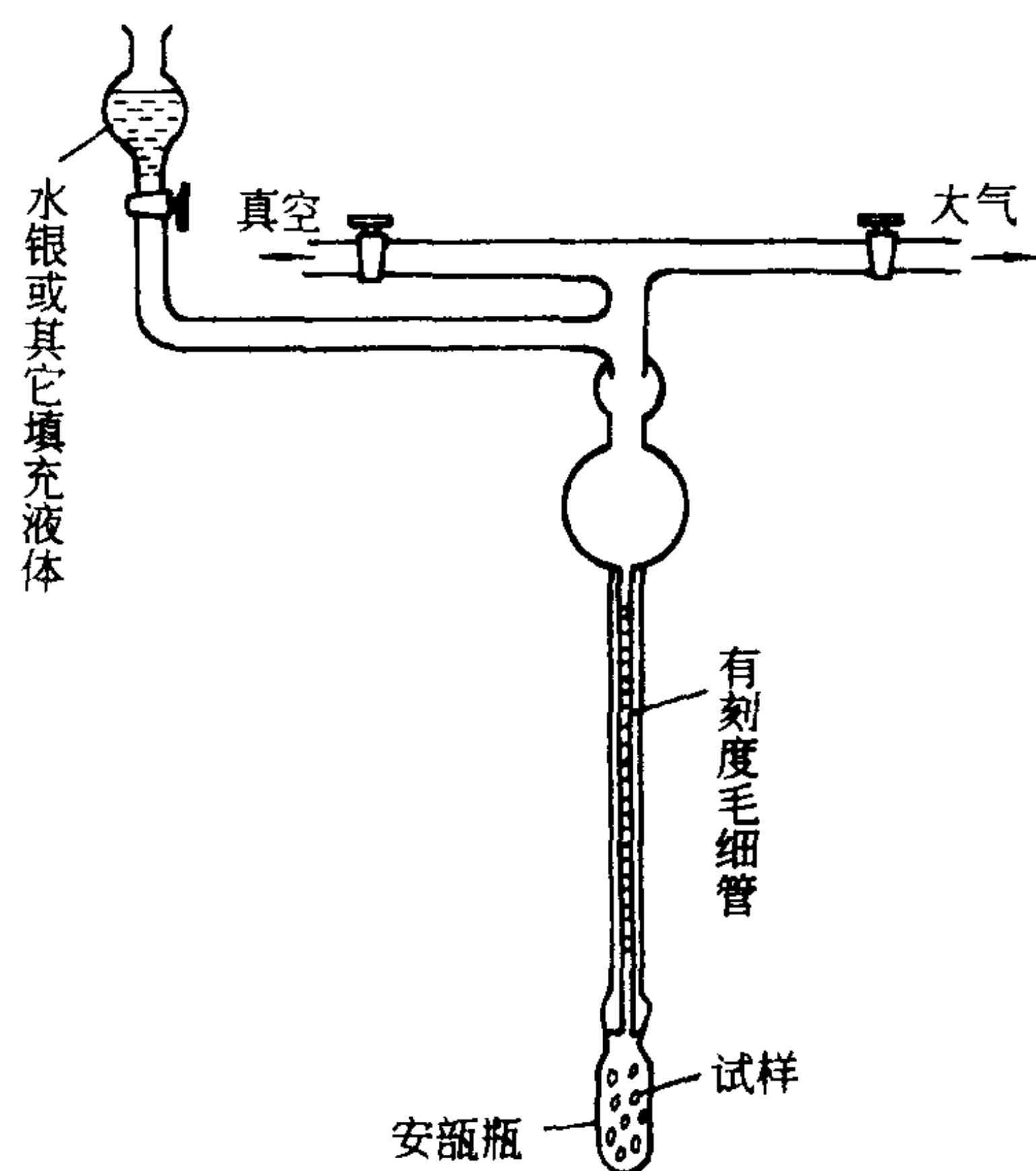


图 5-8 膨胀计法测 T_g 的装置图

发生玻璃化转变处出现了一个突变,也可确定 T_g 值。

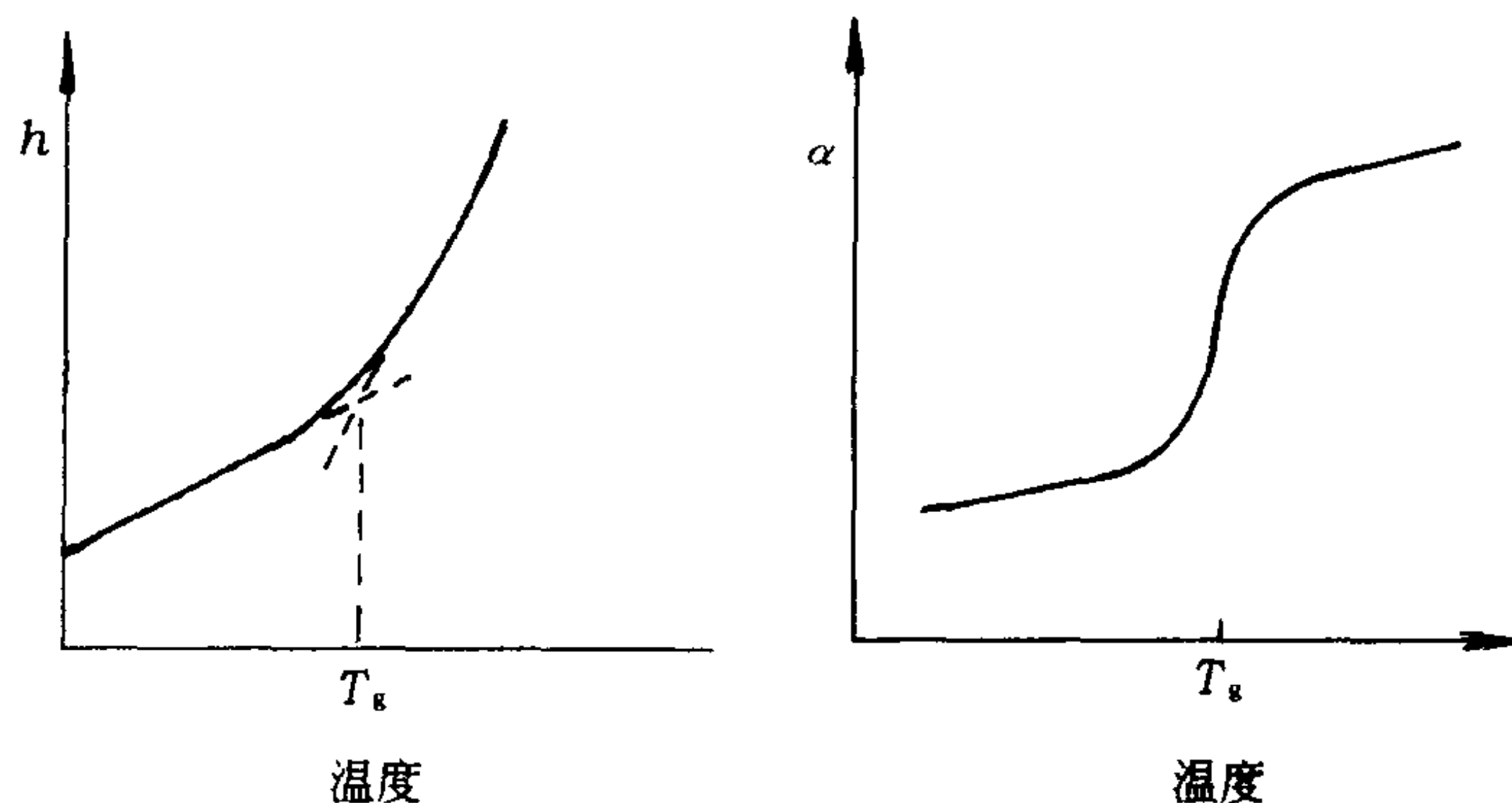


图 5-9 非晶聚合物的体膨胀系数和温度的关系

(二)利用热力学性质变化的方法

在玻璃化转变区聚合物的焓随温度的变化与体积(或比体积)随温度的变化相似,而热容(或比热容)则与体积膨胀相对应(见图 5-10)。这些性质成了测量玻璃化温度的一类最方便的方法——差热分析(DTA)和示差扫描量热计(DSC)的基础。

差热分析的基本原理是在等速升温的条件下,连续测定被测试样与某种热惰性物质(如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)的温度差 ΔT ,并以 ΔT 对试样温度 T 作图,即得到通常所谓的“热谱图”,或称差热曲线。DSC 是 DTA 的改进方法,补偿加热器给试样或参比物补充热量,以保证它们在升温测量过程中始终保持相同的温度,因而可以测出试样的吸热或放热效应以及热容(或比热容)的变化。试样由玻璃态转变为高弹态虽然没有热效应,但比热容有突变,在热谱图上表现为基线的突然变动或出现突变,据此可确定 T_g 值。DTA 和 DSC 的自动测量仪器已经普及,因而是非

常方便的方法。

(三) 利用力学性质变化的方法

前已述及,静态测量形变曲线和模量—温度曲线可以得到聚合物的玻璃化温度,而动态力学测量方法如自由振动(扭摆法和扭辫法)、强迫振动共振法(振簧法)以及强迫振动非共振法(Rheovibron 动态粘弹谱仪)等方法均可测量聚合物的动态模量和力学内耗随温度的变化。动态模量—温度曲线与相应的静态曲线(见图 5-6)相似,力学内耗—温度曲线(见图 5-11)出现若干损耗峰,通常从最高损耗峰的峰位置可确定 T_g 值。

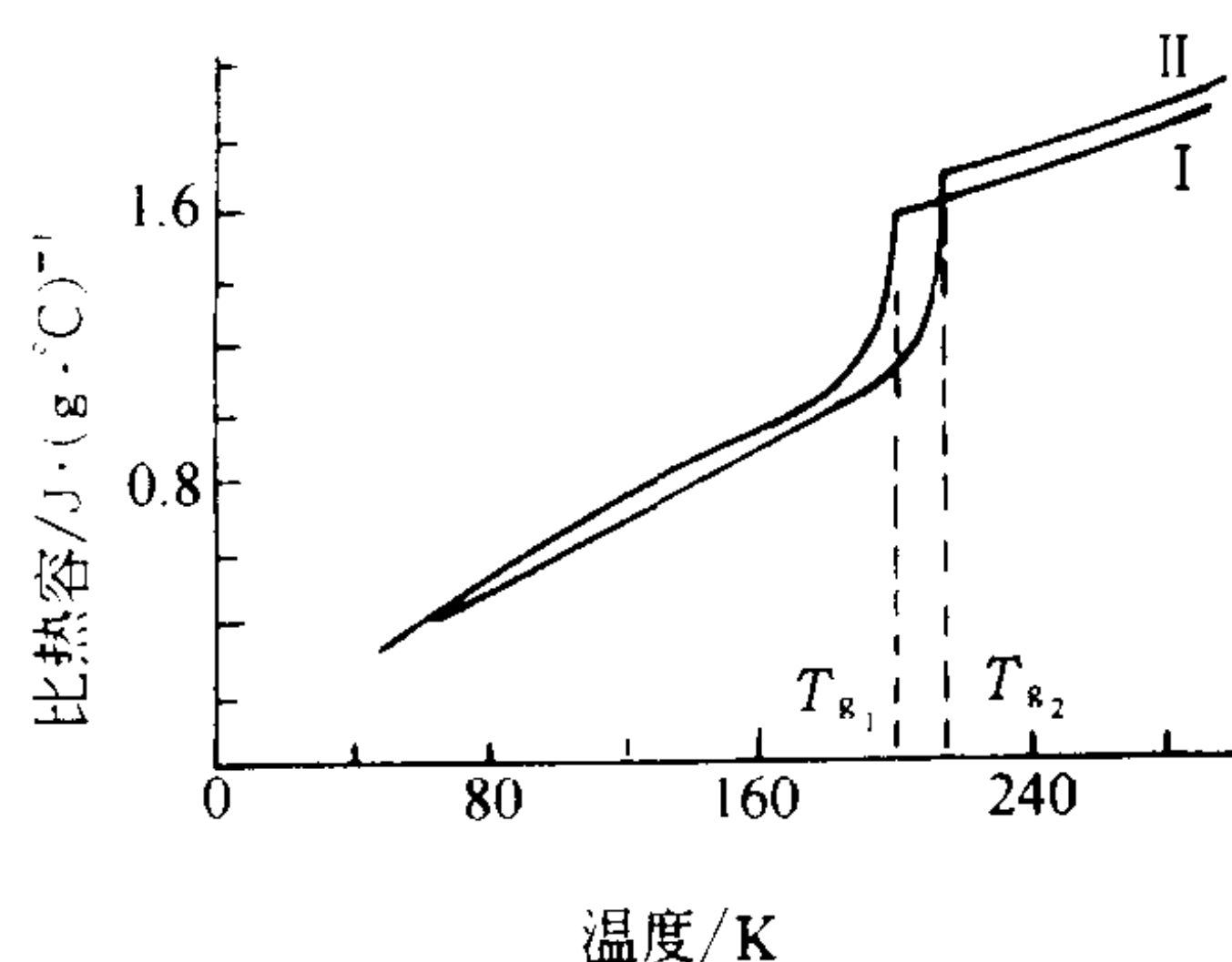


图 5-10 天然橡胶和丁苯橡胶的
比热容—温度曲线
I 天然橡胶($T_g=200\text{K}$)
II 丁苯橡胶($T_g=213\text{K}$)

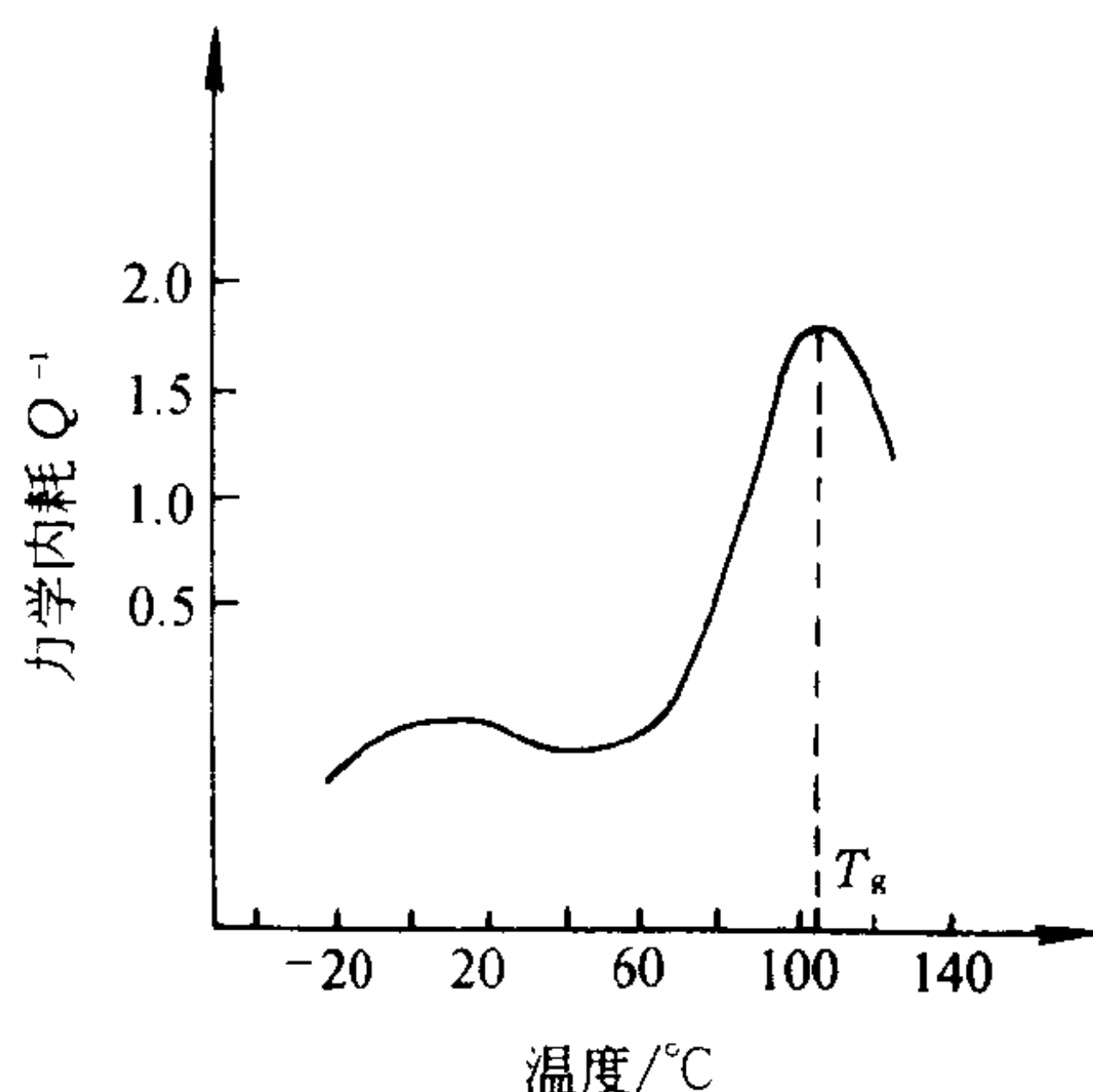


图 5-11 聚甲基丙烯酸甲酯动态力学
内耗—温度曲线($T_g=105^\circ\text{C}$)

(四) 利用电磁性质变化的方法

利用聚合物的导电和介电性质在玻璃化转变区发生明显的变化可以测量 T_g 。其中介电常数和介电损耗对温度(或频率)的关系曲线称为介电弛豫谱,它与动态力学谱很相似,其曲线分别与动态模量和力学损耗对温度曲线相对应。

核磁共振(NMR)也是研究固态聚合物分子运动的一种重要方法。在较低的温度下,分子运动被冻结,分子中的各种质子处于各种不同的状态,因此反映质子状态的 NMR 谱线很宽,而在较高的温度时,分子运动速度加快,质子的环境起平均化的作用,谱线变窄,在发生玻璃化转变时,谱线的宽度有很大的改变,图 5-12 中的 ΔH 即样品的 NMR 谱线宽,对应 ΔH 急剧降低的温度即 T_g 值。

二、玻璃化转变的机理

根据热力学定义,凡吉布斯自由能的一阶导数(热焓 H , 熵 S , 体积 V)有不连续的转变称

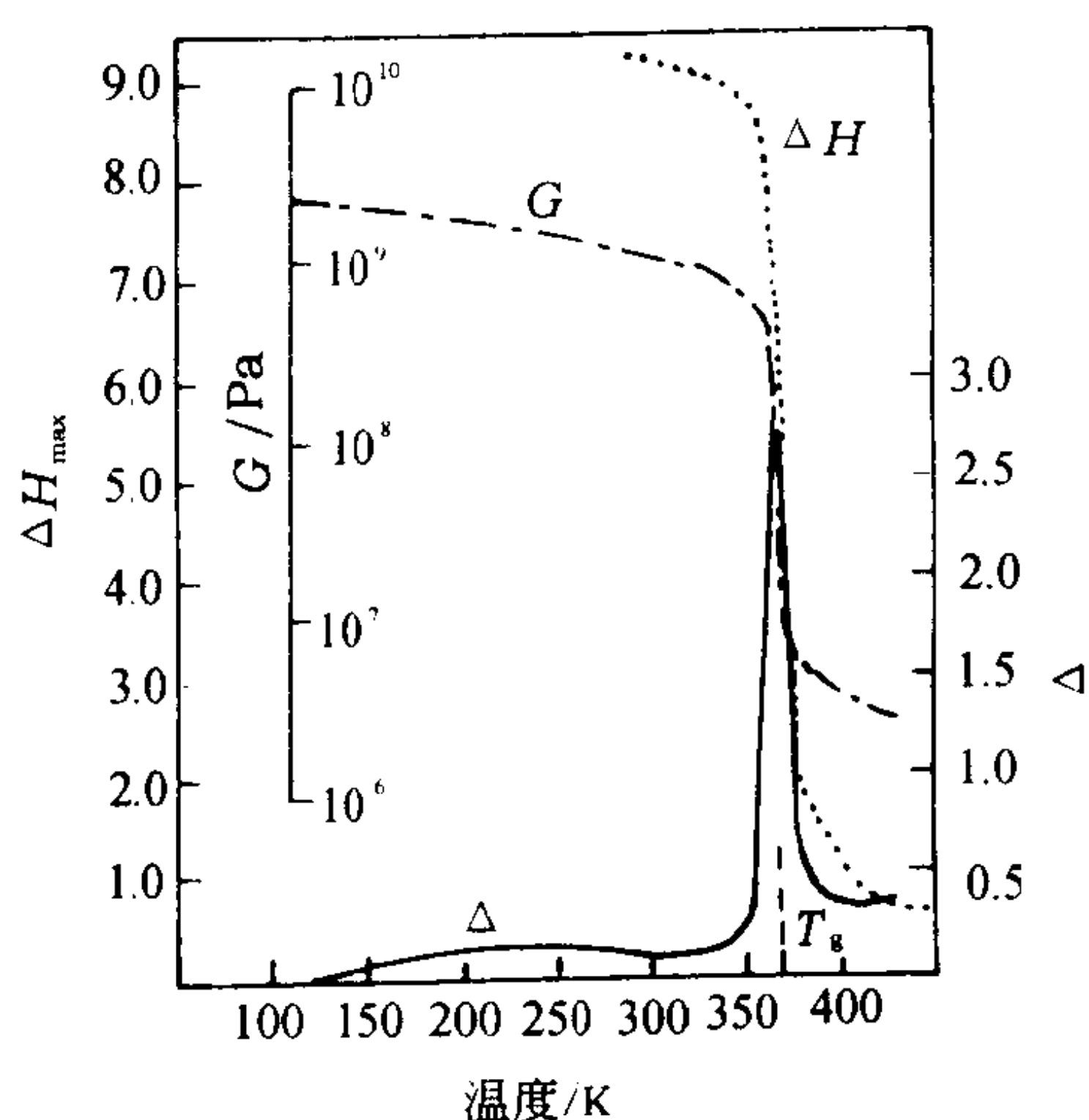


图 5-12 聚氯乙烯的 ΔH 、 G 、 Δ 和温度的关系

为一级转变。例如晶体的熔融即为典型的一级转变。在转变温度 T_m , 体系的 H 、 S 、 V 均发生不连续突变[见图 5-13(a)]。若吉布斯自由能的一阶导数无不连续突变, 但二阶导数(比热容 c_p , 导热系数 κ , 膨胀系数 α)有不连续突变, 则称为二级转变。例如某些晶体的旋光转变及铁磁物质在居里点的转变[见图 5-13(b)]。由于在玻璃化转变时 H 、 S 、 V 无突变, 但 c_p , κ , α 均有突变, 因此也常误认为它是二级转变。但是, 玻璃化转变并不是真正热力学二级转变, 而是高分子链段运动的弛豫过程。最有力的证明是聚合物的体积—温度曲线偏折点的位置与冷却速度(或升温速度)有关, 如图 5-14 所示。随着冷却速度极慢时, 则可以完全不发生偏折直至自由体积被完全冻结的状态。但是真正热力学转变温度是不依赖于冷却速度的。

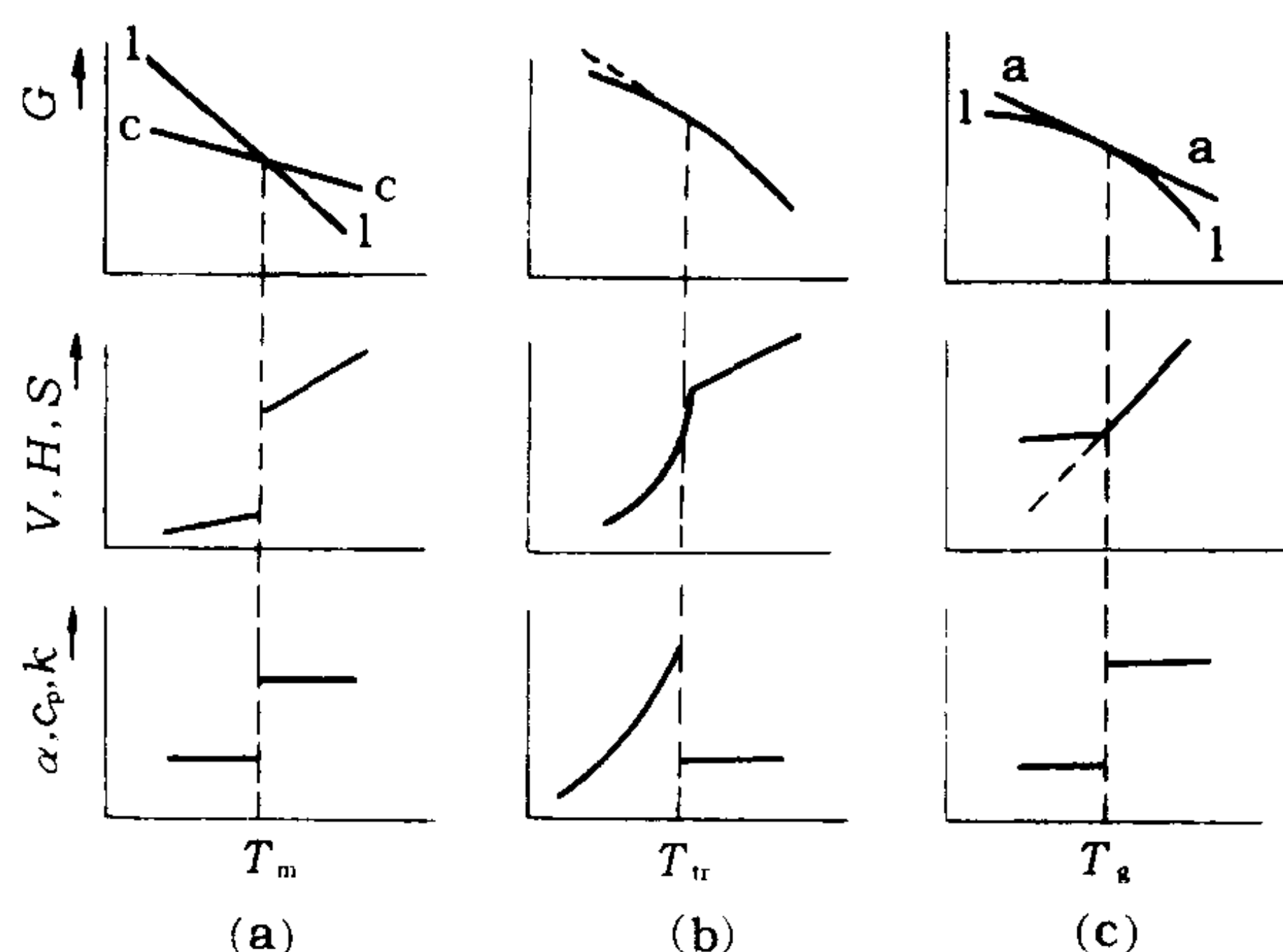


图 5-13 各种热转变过程
l—液体 c—晶体 a—无定形态

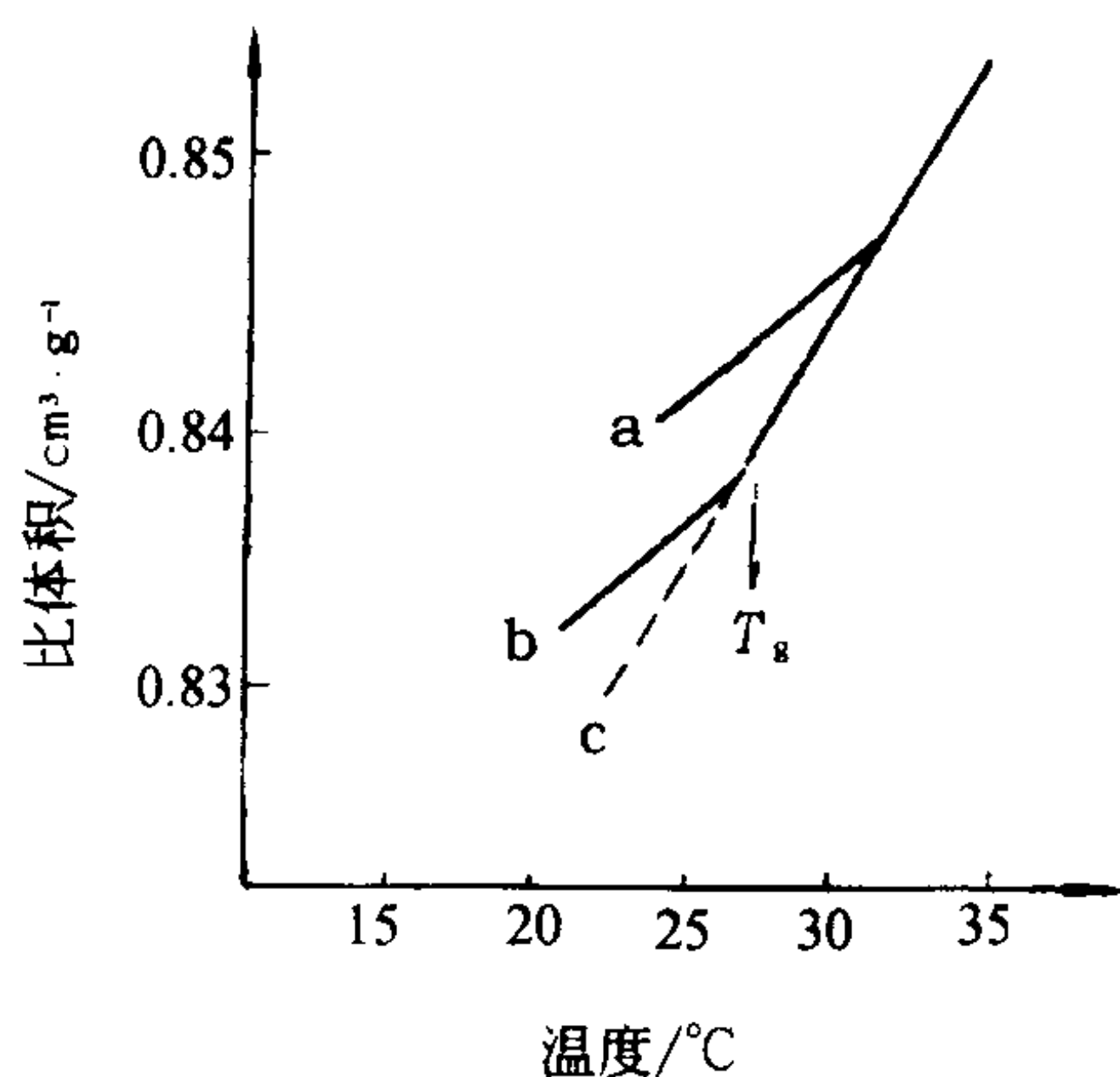


图 5-14 聚醋酸乙烯酯的比体积—温度曲线
冷却速度: a—100°C/h b—0.02°C/h c—极慢

为什么 T_g 与冷却速度有关呢? 由于无定形聚合物中分子排列不紧密, 分子间有较大空隙(即自由体积较大), 当从较高温度冷却时, 若冷却速度极慢, 即在每一温度下停留的时间远大于该温度下链段运动的弛豫时间, 则聚合物内的自由体积可通过链段的不断运动, 逐渐转移到表面而释出(见图 5-1 放大部分), 从而达到与该温度相平衡的体积。因此, 在这种条件下比体积将随温度线性下降(见图 5-14), 不发生偏折直至自由体积被完全冻结状态。但是, 在实际测定中, 冷却速度不可能极慢, 而链段运动的弛豫时间与温度成指数关系($\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}$), 因此, 随温度下降, 体系粘度迅速增加(在 T_g 时可高达 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$), τ 亦迅速增加。当达到某一温度时, τ 必然变得大于观测的时间尺度(等于冷却速度的倒数), 换句话说, 在观测的时间内, 链段来不及充分变换位置, 于是, 实际体积将大于该温度的平衡体积, 因此比体积—温度曲线将在此温度发生偏折。冷却速度愈快, 在某一温度下停留的时间就愈短, 曲线发生偏折的温度就愈高, 测得的 T_g 也愈高。用膨胀计法测定 T_g 时, 不同冷却速度所得 T_g 值约相差 3~5°C。所以, 实际上是在测定的时间尺度内链段运动被“冻结”的温度。实验发现各种聚合物在 T_g 时, 自由体积分数均接近于 0.025, 因此亦有称 T_g 是自由体积分数达到 0.025 时的温度, 这就是所谓“等自由体积”之说。虽然关于这种理论仍存在争议, 但 T_g 确实与链段的“冻结”有关是毋庸置疑的。

三、时温等效原理—WLF 方程的导出

以上讨论说明缩短“刺激”时间(即加快冷却速度), 其效果等于提高链段“冻结”温度(即提

高 T_g)。再一次表明“温度”与“时间”对于分子运动的弛豫过程具有同样效果。那么,两者之间是否存在内在联系呢?

根据自由体积理论,某温度下聚合物的实际体积 V_T ,等于高分子本身固有的体积 V_T^0 及自由体积(即空穴) V_T^f 之和。即:

$$f_T = \frac{V_T - V_T^0}{V_T} = \frac{V_T^f}{V_T} \quad (5-3)$$

式中: f_T —— 自由体积分数。

由于聚合物分子运动具有弛豫特性,所以自由体积分数 f_T 不仅与温度有关,还与在该温度下停留的时间 t_T 有关。温度愈高或停留时间愈短,自由体积分数 f_T 就愈大。因此,时间与温度对于自由体积的影响是等效的(实际上这种等效作用不仅表现在自由体积方面,对于聚合物的各种力学弛豫特性,如蠕变柔量 J ,应力弛豫模量 E 等的影响也是等效的)。

Williams, Landel, Ferry 三人提出了一个半经验公式,可以定量描述时间—温度对于聚合物弛豫特性的等效影响。其形式如下:

$$\lg \frac{t_2}{t_1} = \lg a_T = \frac{-C_1(T_2 - T_1)}{C_2 + T_2 - T_1} \quad (5-4)$$

式中: C_1, C_2 —— 两个参数;

a_T —— 移动因子。

WLF 方程可根据 Doolittle 半经验方程作理论推导。Doolittle 方程是:

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{V - V_T^f}{V_T^f} \right) \quad (5-5)$$

这是一个体系的粘度表示式,并假定粘度 η 是剪切粘度。式中 A, B 是两个常数, V 是体系的总体积。该式的物理意义是:粘度和分子运动密切有关,而分子运动又和自由体积有关。当自由体积增加时,粘度迅速降低。

将式(5-5)改写为:

$$\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{1}{f} - 1 \right) \quad (5-6)$$

式中: f —— 自由体积分数 V_T^f/V 。

假定在 T_g 以上自由体积分数线性增加,即:

$$f = f_g + \beta_f(T - T_g) \quad (5-7)$$

式中: f —— T_g 以上的温度 T 时的自由体积分数;

f_g —— T_g 时的自由体积分数;

β_f —— 自由体积在 T_g 以上的热膨胀系数。

根据式(5-7), Doolittle 方程可变成:

(1) 在 $T > T_g$ 时

$$\ln \eta(T) = \ln A + B \left(\frac{1}{f_g + \beta_f(T - T_g)} - 1 \right) \quad (5-8)$$

(2) 在 T_g 时

$$\ln \eta(T_g) = \ln A + B \left(\frac{1}{f_g} - 1 \right) \quad (5-9)$$

以上两式相减得:

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left(\frac{1}{f_g + \beta_f(T - T_g)} - \frac{1}{f_g} \right) \quad (5-10)$$

化简得：

$$\lg a_T = \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = - \frac{B}{2.303 f_g} \cdot \frac{T - T_g}{(f_g / \beta_f) + T - T_g} \quad (5-11)$$

若令 $C_1 = B / 2.303 f_g$, $C_2 = f_g / \beta_f$, 则：

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (5-12)$$

该式经严格推导,形式与 WLF 半经验方程极为相似。其中移动因子 a_T 与聚合物的本体粘度有关,即 $\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{t(T)}{t(T_g)} = a_T$ 。WLF 方程适用的温度范围为 $T_g \sim T_g + 100\text{K}$ 。

利用 WLF 方程可以估算出不同升温速度下所得的玻璃化温度。

例题 用膨胀计法以 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度测得聚苯乙烯的 $T_g = 100^\circ\text{C}$, 试计算升温速度改为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 T_g 是多少?

解 两种升温速度相差 100 倍,即:

$$\lg \frac{t_T}{t_{T_g}} = \lg a_T = -2$$

已知

$$T_g = 100 + 273 = 373\text{K}$$

代入 WLF 方程解得:

$$T = 106.7^\circ\text{C}$$

即当升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,所测 T_g 为 106.7°C 。

方程适用于非晶态聚合物的各种弛豫特性,例如蠕变、应力弛豫等,利用 WLF 方程可以将某温度下测定的力学性质与时间的关系曲线,沿时间轴平移一定距离 $\lg a_T$,即可以得到在另一温度下的关系曲线。

四、影响玻璃化温度的因素

T_g 是表征聚合物性能的一个重要指标,从分子运动的角度看,它是链段开始“冻结”的温度,因此凡是使链的柔性增加,使分子间作用力降低的结构因素均导致 T_g 下降;反之,凡是导致链段的活动能力下降的因素均使 T_g 升高。所以, T_g 是塑料的最高使用温度,又是橡胶的最低使用温度。一般塑料的 T_g 远高于室温,例如聚氯乙烯为 78°C ,聚苯乙烯为 100°C ,聚甲基丙烯酸甲酯为 105°C 。因而在室温下均可制成塑料制品,而橡胶的 T_g 通常均在零度以下。例如天然橡胶为 -73°C ,聚异丁烯橡胶为 -70°C ,聚丁二烯合成橡胶为 -85°C ,由于 T_g 很低,所以即使在严寒的冬天也不会失去弹性。

(一)分子量对 T_g 的影响

分子量对 T_g 的影响可用下式表示:

$$T_g = T_{g(\infty)} \left(1 - \frac{\epsilon}{\overline{M}_n} \right) \quad (5-13)$$

式中: $T_{g(\infty)}$ —— 分子量为无穷大时的 T_g ;

\overline{M}_n —— 数均分子量;

ϵ —— 由聚合物种类决定的常数。

此关系可用图 5-15 来描述:当分子量较低时, T_g 随分子量增加而增加;当分子量达到某

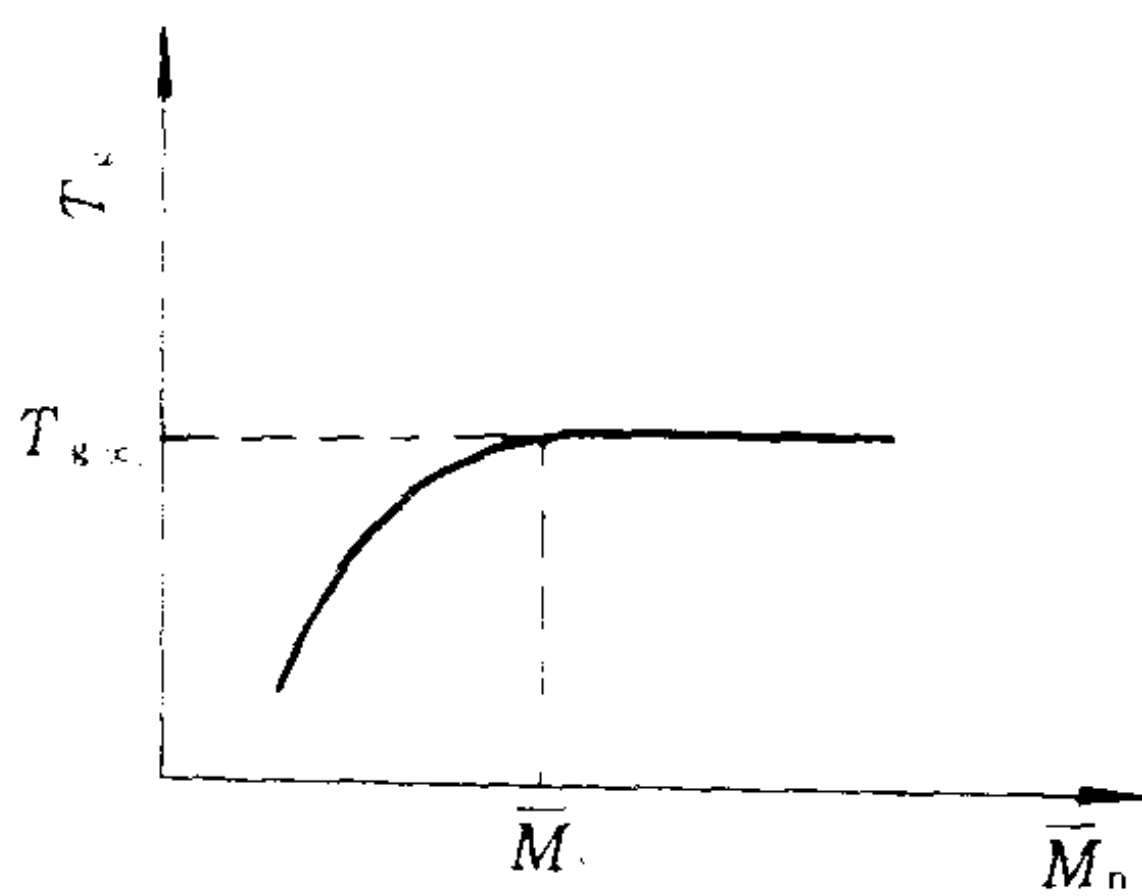


图 5-15 T_g 与 \overline{M}_n 的关系

\overline{M}_n —临界值时, $T_g \rightarrow T_{g(\infty)}$, 不再随分子量改变。产生这种现象的原因, 是由于在每个链分子的两端各有一个“链端链段”, 这种链端链段的活动能力比链中间的其它链段强, 分子量愈小, 链端链段占的比例愈大, 所以 T_g 也愈低。随着分子量增加, 链端链段占的比例减少, 所以 T_g 升高。当分子量增大到一定程度后 (\overline{M}_n), 这种链端链段占的比例很小, 因此 T_g 不再随分子量变化。各种聚合物的 \overline{M}_n 约在数千至数万之间。

(二) 主链结构的影响

主链结构为 $-\text{C}-\text{C}-$ 、 $-\text{C}-\text{N}-$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-$ 、 $-\text{C}-\text{O}-$ 等单键的非晶态聚合物, 由于分子链可以绕单键内旋转, 链的柔性大, 所以 T_g 较低, 特别当主链中含有 $-\text{C}-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-$ 及 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}-$ 链节时, 由于这种单键(箭头所指)的内旋转活化能比 $-\text{C}-\text{C}-$ 单键的内

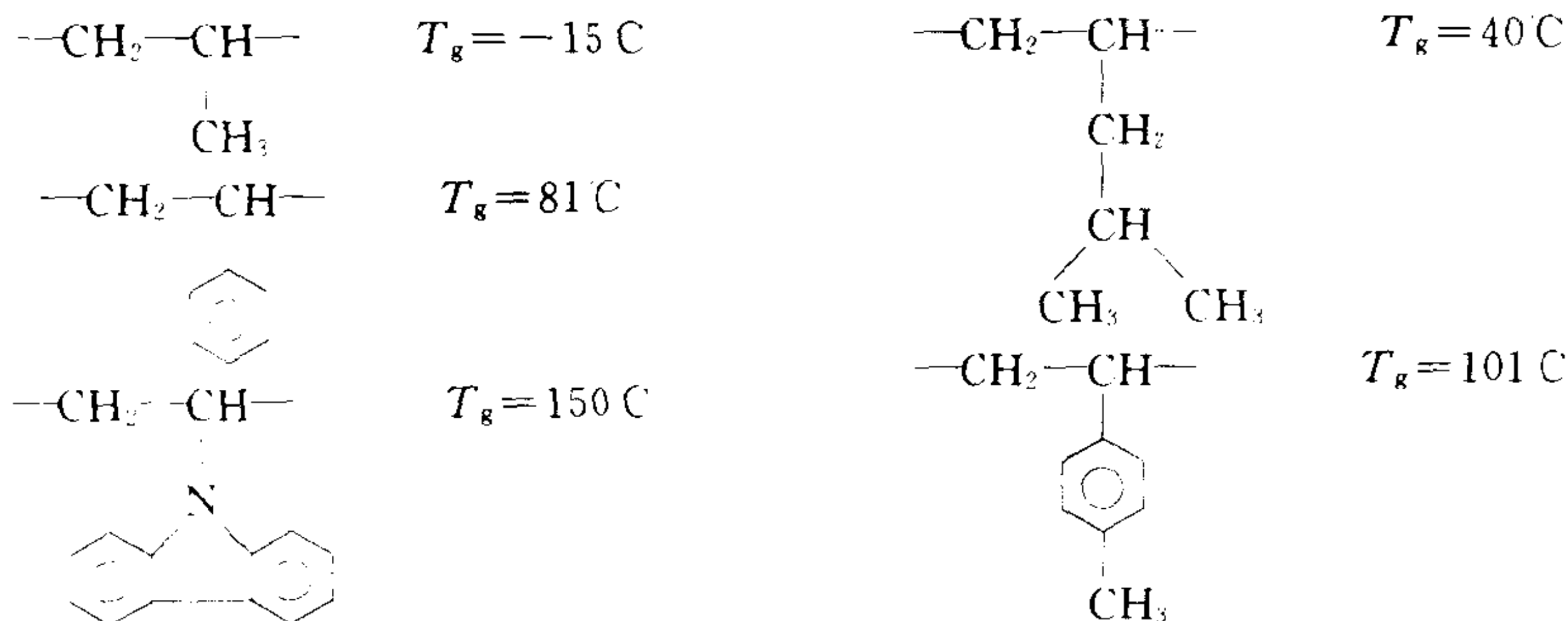
旋转活化能低, 所以 T_g 也低。例如聚二甲基硅氧烷(硅橡胶) $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 的 $T_g = -123^\circ\text{C}$, 是耐低温性能最好的合成橡胶; 1,4-聚丁二烯 $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$ 的 $T_g = -70^\circ\text{C}$ 。

当主链中含有苯环、萘环等芳杂环时, 使链中可内旋转的单键数目减少, 链的柔顺性下降, 因而 T_g 升高。例如聚对苯二甲酸乙二酯的 $T_g = 69^\circ\text{C}$, 聚碳酸酯的 $T_g = 150^\circ\text{C}$ 。

(三) 侧基的影响

以乙烯基 $-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ 类聚合物为例, 当侧基 X 为极性基团时, 由于使内旋转活化能及分子间作用力增加, 因此 T_g 升高。例如聚丙烯 ($X = \text{CH}_3$) 的 $T_g = -15^\circ\text{C}$, 而聚氯乙烯 ($X = \text{Cl}$) 的 $T_g = 82^\circ\text{C}$; 聚乙烯醇 ($X = \text{OH}$) 的 $T_g = 85^\circ\text{C}$; 聚丙烯腈 ($X = \text{CN}$) 的 $T_g = 104^\circ\text{C}$ 。

若 X 是非极性侧基, 其影响主要是空间阻碍效应。侧基体积愈大, 对单键内旋转阻碍愈大, 链的柔性下降, 所以 T_g 升高。例如:



但是如果侧基本身内旋转势垒较小, 则侧基不但不使主链柔性下降, 反而随侧基体积增加

使分子间堆积松散, 而导致 T_g 下降。例如: 由于 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$ 单键可自由内旋转, 所以随 R 增

加反而下降。

(四)共聚的影响

共聚物的 T_g 介于两种(或几种)均聚物的 T_g 之间,并随其中某一组分的含量增加而呈线性或非线性变化(图 5-16)。如果由于与第二组分共聚而使 T_g 下降,称之为“内增塑作用”。例如苯乙烯(聚苯乙烯的 $T_g=100^{\circ}\text{C}$)与丁二烯共聚后,由于在主链中引入了柔性较大的丁二烯链,所以 T_g 下降。共聚物的 T_g 可用如下 Fox 方程计算:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{(T_g)_A} + \frac{W_B}{(T_g)_B} \quad (5-14)$$

式中: T_g ——共聚物的玻璃化温度(K);
 $(T_g)_A$ 、 $(T_g)_B$ ——分别为组分 A 及 B 的均聚物的玻璃化温度(K);
 W_A 、 W_B ——分别为组分 A 及 B 在共聚物中占的质量分数。

因此,利用共聚的方法可以改变聚合物的 T_g 。

(五)增塑剂的影响

添加某些低分子使 T_g 下降的现象称为外增塑作用,所以低分子物称为增塑剂。一般增塑剂分子与高分子具有较强的亲和力,会使链分子间作用减弱,因此 T_g 下降,同时流动温度 T_f 也会降低,因而加入增塑剂后可以降低成形温度,并可改善制品的耐寒性。例如纯聚氯乙烯的 $T_g=78^{\circ}\text{C}$,室温下为硬塑性,可制成板材,但加入 20%~40%邻苯二甲酸二辛酯之后, T_g 可降至 -30°C ,室温下呈高弹态。

但是增塑剂用量过大时,会使产品力学性能变劣。一般随聚合物类型及使用目的不同,用量为 10%~40%。增塑剂应具有相容性好,挥发性低,无毒等性质。

(六)交联作用的影响

当分子间存在化学交联时,链段活动能力下降, T_g 升高。交联点密度愈高, T_g 增加愈甚。例如苯乙烯与乙烯基苯共聚物的 T_g 随后者用量的增加而增加(见表 5-2)。

表 5-2 苯乙烯—二乙烯基苯共聚物的玻璃化温度

二乙烯基苯质量分数/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$	交联点间平均链节数
0	87	线型聚苯乙烯分子
0.6	89.5	172
0.8	92	101
1.0	94.5	92
1.5	97	58

(七)结晶作用的影响

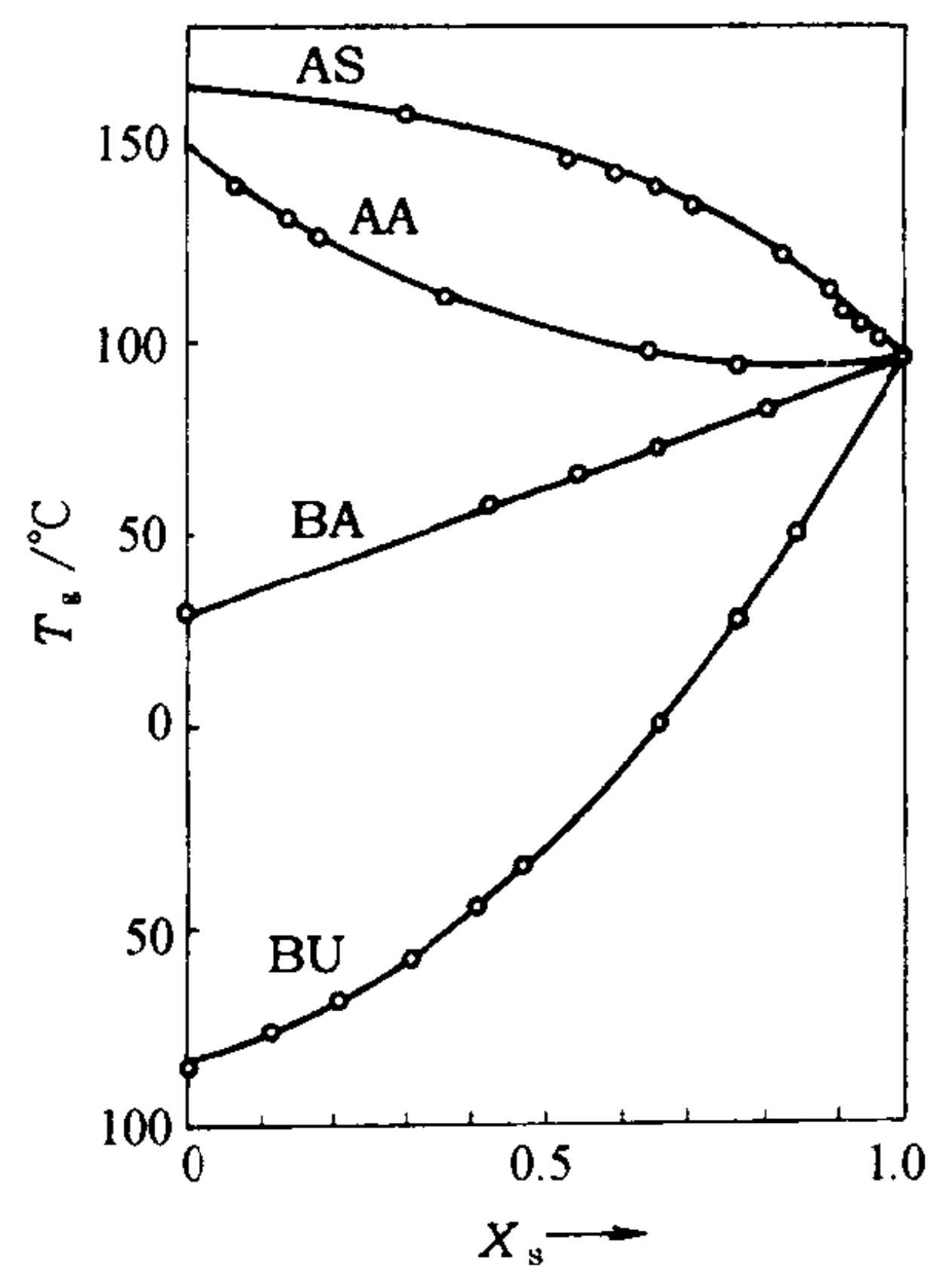


图 5-16 苯乙烯与若干单体共聚所得共聚物的 T_g 与苯乙烯摩尔分数(X_s)的关系
AS—丙烯酸 AA—丙烯酰胺
BA—丙烯酸叔丁酯 BU—丁二烯

因为结晶聚合物中含有非结晶部分,因此仍有玻璃化温度,但是由于微晶的存在,使非晶部分链段的活动能力受到牵制,一般结晶聚合物的 T_g 要高于非晶态同种聚合物的 T_g ,例如聚对苯二甲酸乙二酯,对于无定形聚对苯二甲酸乙二酯的 $T_g=69\text{C}$,而结晶聚对苯二甲酸乙二酯的 $T_g=81\text{C}$ (结晶度 $\approx 50\%$),随结晶度的增加 T_g 也增加(见图 5-17)。

以上讨论了若干结构因素对 T_g 的影响,但是目前还不能完全做到从结构预测 T_g ,而且有时会与预测相反的情况。此外如前所述,由于链段运动具有弛豫特性,不同的测定方法所得的结果往往不同,因此,在比较各种聚合物的 T_g 时,必须注意其测定条件。表 5-3 列出若干常见聚合物的 T_g 值。

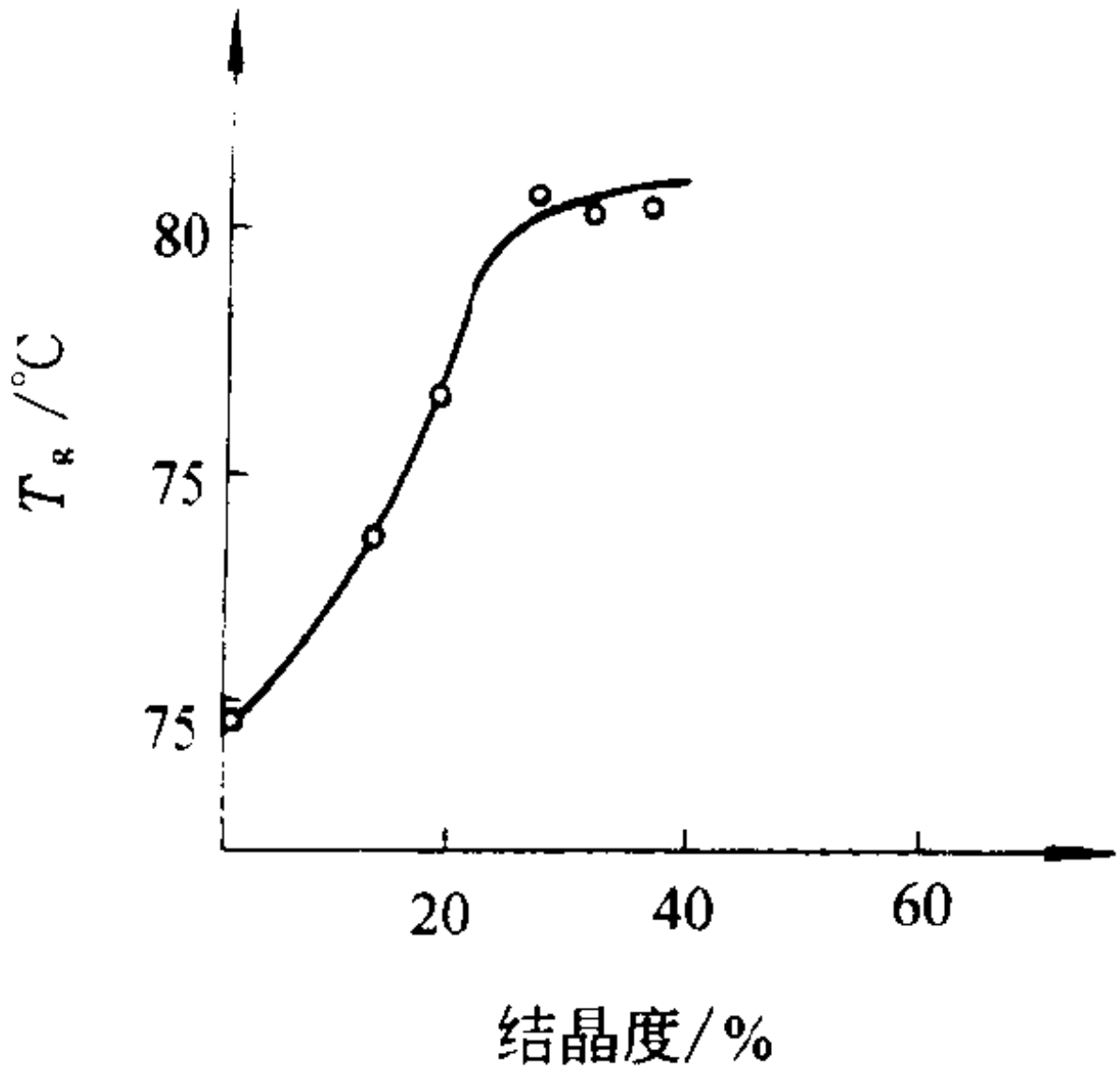


图 5-17 聚对苯二甲酸乙二酯的 T_g 随结晶度的变化

表 5-3 若干聚合物的 T_g

聚 合 物	链 节	$T_g / ^\circ\text{C}$
硅橡胶	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(Si-O)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-123
1,4-聚丁二烯	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_n$	-85
聚乙烯	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_n$	-70
聚异戊二烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-73
聚异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-70
聚丙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-15
聚醋酸乙烯酯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	29
聚乙烯醇	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$	85
聚氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	82
聚丙烯腈	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$	104
聚甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{-C)}_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	103

续表

聚 合 物	链 节	$T_g/^\circ\text{C}$
聚 苯 乙 烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	100
聚对苯二甲酸乙二酯	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-)}_n$	69
聚酰胺 6	$\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-C(=O)-NH-}_n$	49
聚碳酸酯	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCO)-}_n$	150

第三节 聚合物的高弹态

一、高弹态分子运动的特点

高弹态是聚合物特有的力学状态。在 T_g 以上的非晶态聚合物处于高弹态,典型的代表是各种橡胶,因为其 $T_g \approx -60 \sim -120^\circ\text{C}$,所以在一般使用温度下均呈高弹态。

高弹形变的本质是链段在小范围内绕某链轴的旋转运动,是构象的改变,即分子的伸长、卷曲所产生的形变。链分子愈卷曲,说明可采取的构象数目愈多,体系的熵愈大;反之链愈伸直,说明可采取的构象数目愈少,体系的熵亦小。因此,高弹性是一种熵弹性。

高弹形变有如下特征:

1. 高弹态聚合物的弹性模量较低($10 \sim 10^2 \text{N/cm}^2$),比金属低 $10^4 \sim 10^5$ 倍,可以发生很大的弹性形变,在拉力作用下可伸长 $100\% \sim 1000\%$,而当除去外力时可以恢复。但通常固体材料的弹性形变一般不超过 1% 。

2. 聚合物发生高弹形变时,弹性模量与温度成正比,即温度升高,弹性回复力增高,从这个意义上说,与等容条件下气体的压力随温度升高而增加是相似的。而金属的普通固体材料弹性模量随着温度升高而下降。

3. 快速拉伸时,橡胶自身温度上升(放热);反之,压缩时,橡胶自身温度降低(吸热)。这种现象称为热弹效应。但普通材料与之相反,而且热效应极小。

4. 高弹形变有弛豫特性,即高弹形变与外力作用时间有关,特别对于线性聚合物。在高弹形变中常常伴随不可逆流动变形,作用力持续时间愈长,不可逆形变愈显著。

二、橡胶态形变的热力学分析

橡胶态分子间有轻微的化学交联,形变时不发生分子间滑移,是理想的高弹形变。对于这种可逆形变过程进行热力学分析,可定量地说明高弹形变的特征。

橡胶拉伸时发生的高弹形变,除去外力后可回复原状,即变形是可逆的,因此可利用热力学第一定律和第二定律进行分析。

假定长度为 l 的橡皮试样,等温时受外力 f 拉伸,伸长为 dl ,由热力学第一定律可知,体系的内能变化等于体系吸收的能量与体系对外做功的差:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (5-15)$$

橡皮被拉长时,体系对外做的功应包括两部:一部分是拉伸过程中体积变化(膨胀)所做的功 $p dV$;另一部分是拉伸过程中形状变化所做的功 $-f dl$,负号表示外界对体系所做的功,即:

$$\delta W = p dV - f dl \quad (5-16)$$

根据热力学第二定律,对于等温可逆过程:

$$\delta Q = T dS \quad (5-17)$$

将式(5-16)和式(5-17)代入式(5-15)得:

$$dU = T dS - p dV + f dl \quad (5-18)$$

实验证明,橡胶在拉伸过程中体积几乎不变, $dV \approx 0$,故:

$$dU = T dS + f dl \quad (5-19)$$

或可写

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} \quad (5-20)$$

上式的物理意义是:外力作用在橡胶上,一方面使橡胶的内能随着伸长而变化,另一方面使橡胶的熵随着伸长而变化。或者说,橡胶的张力是由变形时内能发生变化和熵发生变化引起的。

为了验证式(5-20),先要把不能被直接测量的 $(\partial S / \partial l)_{T,V}$ 加以变换。根据吉布斯自由能的定义:

$$F = H - TS = U + pV - TS \quad (5-21)$$

对于微小的变化

$$dF = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (5-22)$$

将式(5-18)代入上式,则:

$$dF = f dl + V dp - S dT \quad (5-23)$$

从上式可得:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,p} = f \quad (5-24)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{l,p} = -S \quad (5-25)$$

有了上面两个关系式,则式(5-20)中的 $(\partial S / \partial l)_{T,V}$ 可变换成:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V} = \left[\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{l,p} \right]_{T,V} = - \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_{T,p} \right]_{l,V} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V} \quad (5-26)$$

所以式(5-20)可改写成:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{l,V} \quad (5-27)$$

这就是橡胶的热力学方程式,这里 $(\partial f / \partial T)_{l,V}$ 的物理意义是:在试样的长度 l 和体积 V 维持不变的情况下,试样张力 f 随温度 T 的变化而变化。它可直接从实验中测量。

在对气体的研究中,人们根据气体在等温下发生体积变化时内能近似不变的事实,引出了

有用的理想气体的概念。类似地,可以把橡胶形变过程中 $(\partial U/\partial l)_{T,v}=0$ 作为一种理想的情况,称等温形变过程中内能保持不变的弹性体为理想高弹体。从式(5-20)可知,当 $(\partial U/\partial l)_{T,v}=0$ 时:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,v} \quad (5-28)$$

即理想高弹体拉伸时,只引起熵变,或者说,只有熵的变化对理想高弹体的弹性有贡献,因此也称这种弹性为熵弹性。

三、橡胶弹性的统计理论

从前面热力学分析的结果知道,对于理想高弹体来说,其弹性是熵弹性,形变时回缩力仅仅由体系内部熵的变化引起,因此有可能用统计方法计算体系熵的变化,进而推导出宏观的应力—应变关系。

熵弹性的分子机理使得有可能把橡胶的宏观形变引起的回缩力,与高分子链的相应的构象变化联系起来,因此,对橡胶交联网的应力—应变特征作定量计算,就是计算分子集合体中所有分子在应变状态下的构象熵。并且,通常可以认为本体聚合物试样的回缩力是试样中所有分子回缩力的加和,即各个链对宏观试样弹性的贡献是彼此独立的,因而计算构象熵的工作可以从单个分子链入手,然后再处理交联网。

(一)孤立柔性链的熵

对于一个孤立的柔性高分子链,可以按等效自由结合链来处理,看作是含有 n_c 个长度为 l_c 链段的自由结合链,如果把它的一端固定在直角坐标的原点,另一端落在点 (x, y, z) 处的小体积元 $dx dy dz$ 内的几率可用高斯分布函数来描述:

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2(x^2+y^2+z^2)} dx dy dz \quad (5-29)$$

其中:

$$\beta^2 = \frac{3}{2n_c l_c^2} \quad (5-30)$$

如果 $dx dy dz$ 取成单位小体积元,则构象数同几率密度 $W(x, y, z)$ 成比例。再根据 Boltzmann 定律,体系的熵 S 与体系的微观状态数(构象数) Ω 的关系为:

$$S = k \ln \Omega$$

式中: k —— Boltzmann 常数。

因此,一个孤立高分子链的构象熵应为:

$$S = C - k\beta^2(x^2 + y^2 + z^2) \quad (5-31)$$

式中: C ——常数。

(二)橡胶交联网变形时的熵变

真实的橡胶交联网是复杂的,为了理论处理的方便,要采用一个理想的分子交联网代替实际的橡胶交联网。这个理想交联网模型必符合如下条件:

1. 每个交联点由四个链组成,交联点是无规分布的(见图 5-18);
2. 两交联点之间的链——网链是高斯链,其末端距符合高斯分布;
3. 由这些高斯链组成的各向同性的交联网的构象总数是各个单独网链的构象数的乘积;
4. 交联网中的交联点在形变前和形变后都是固定在其平均位置上的,形变时,这些交联点

按与橡胶试样的宏观变形相同的比例移动,即符合所谓“仿射”变形的假定。

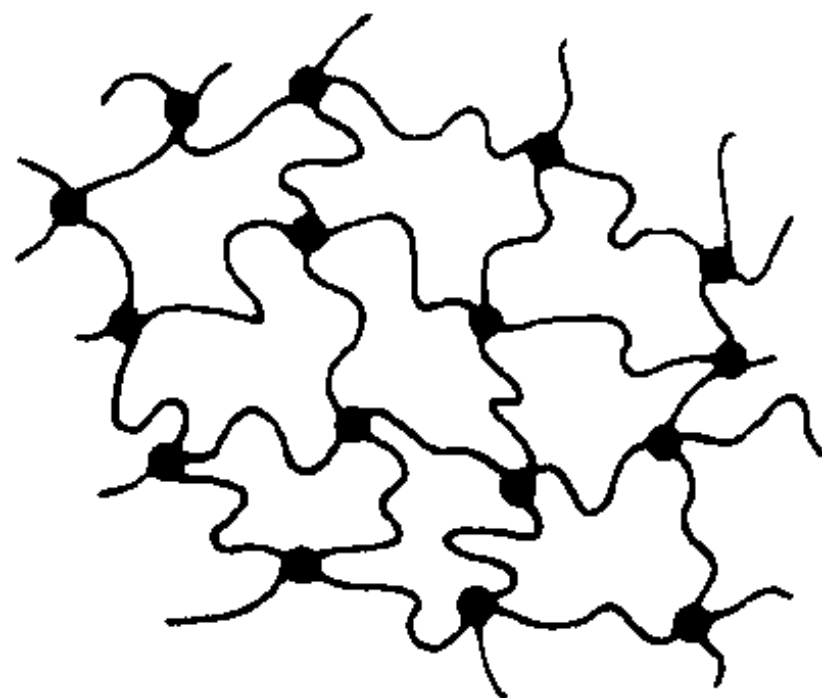


图 5-18 交联网模型

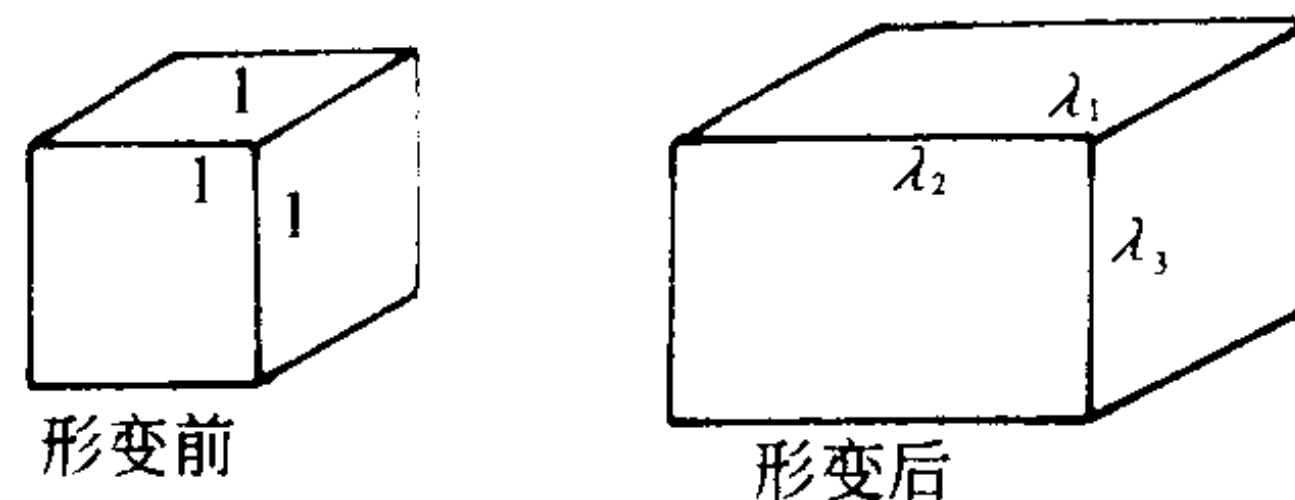


图 5-19 橡胶试样的尺寸

根据条件 4 规定,如果橡胶试样形变前在 x, y, z 方向上每边长为 1、1、1,形变后的长度为 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ (见图 5-19),则高分子链的末端距也应发生相应的变化,如果交联网中第 i 个网链的一端固定在坐标原点,另一端形变前在点 (x_i, y_i, z_i) 处,形变后应在点 $(\lambda_1 x_i, \lambda_2 y_i, \lambda_3 z_i)$ 处(见图 5-20),根据条件 2,网链的构象熵可以引用式(5-31)的结果,即第 i 个网链形变前构象熵为:

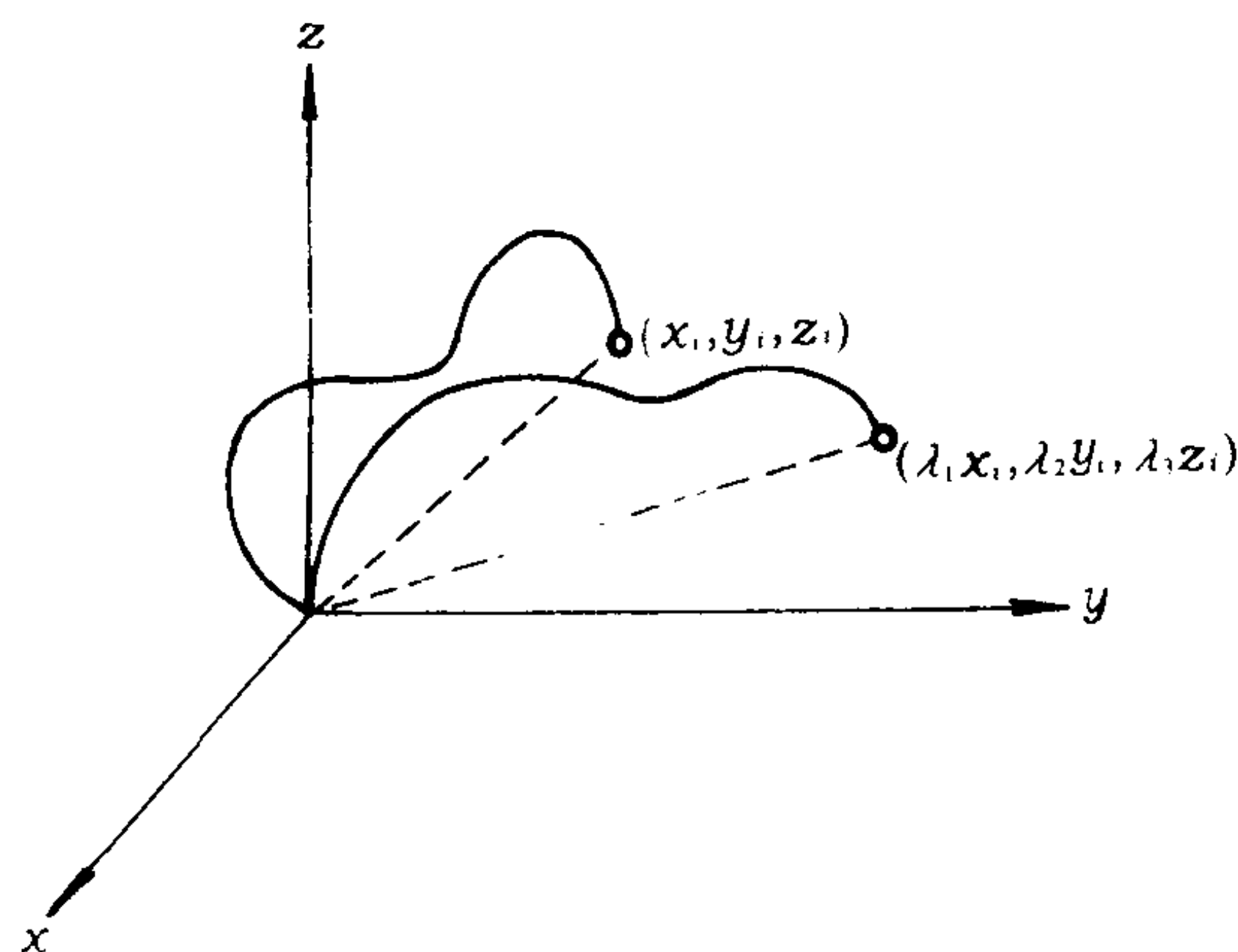


图 5-20 网链仿射形变前后的坐标

$$S_{i0} = C - k\beta^2(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)$$

形变后构象熵为:

$$S_{id} = C - k\beta^2(\lambda_1^2 x_i^2 + \lambda_2^2 y_i^2 + \lambda_3^2 z_i^2)$$

形变时网链的构象熵的变化为:

$$\Delta S_i = S_{id} - S_{i0} = -k\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2]$$

根据条件 3,整个交联网形变时的总构象熵变化,应为交联网中全部网链熵变的加和,如果试样的网链总数为 N ,交联网总熵变为:

$$\Delta S = -k\beta^2 \sum_{i=1}^N [(\lambda_1^2 - 1)x_i^2 + (\lambda_2^2 - 1)y_i^2 + (\lambda_3^2 - 1)z_i^2] \quad (5-32)$$

由于每个网链末端距都不相等,取平均值,则:

$$\Delta S = -kN\beta^2[(\lambda_1^2 - 1)\overline{x^2} + (\lambda_2^2 - 1)\overline{y^2} + (\lambda_3^2 - 1)\overline{z^2}] \quad (5-33)$$

因为交联网是各向同性的,所以:

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3} \overline{h^2} \quad (5-34)$$

式中： $\overline{h^2}$ ——网链的均方末端距。

将上式代入式(5-33)得：

$$\Delta S = -\frac{1}{3} \overline{h^2} N k \beta^2 [(\lambda_1^2 - 1) + (\lambda_2^2 - 1) + (\lambda_3^2 - 1)] \quad (5-35)$$

由 $n_e l_e^2 = \overline{h_0^2}$ 得知：

$$\beta^2 = \frac{3}{2 n_e l_e^2} = \frac{3}{2 \overline{h_0^2}}$$

其中 $\overline{h_0^2}$ 是高斯链的均方末端距。按条件 2 网链的均方末端距 $\overline{h^2}$ 等于高斯链的均方末端距 $\overline{h_0^2}$ ，所以 $\beta^2 = 3/2 \overline{h_0^2}$ ，代入式(5-35)得：

$$\Delta S = -\frac{1}{2} N k [\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3] \quad (5-36)$$

(三) 交联网的状态方程

形变过程中，交联网的内能不变， $\Delta U = 0$ ，所以 Helmholtz 自由能的变化为：

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = \frac{1}{2} N k T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (5-37)$$

对于单轴拉伸情况，假定在 x 方向拉伸， $\lambda_1 = \lambda$ ， $\lambda_2 = \lambda_3$ ，且拉伸时体积不变， $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ ，因而 $\lambda_2 = \lambda_3 = (1/\lambda)^{1/2}$ (见图 5-21)，则式(5-37)可写成：

$$\Delta A = \frac{1}{2} N k T \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (5-38)$$

根据 Helmholtz 自由能的定义，恒温过程，体系的 Helmholtz 自由能的减少等于对外做的功。 $-A = \Delta W$ ，故称 Helmholtz 自由能为功函数；反过来，外力对体系所做的功等于体系功函数的增加， $-\Delta W = \Delta A$ ，外力所做的功作为体系的能量储存起来，因此也称 ΔA 为储能函数。交联网变形时体积不变，则 $dA = f dl$ ，因而

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial \lambda} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial l} \right)_{T,V} = \frac{N k T}{l_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

如果试样的起始截面积为 A_0 ，体积 $V_0 = A_0 l_0$ ，并用 N_0 表示单位体积内的网链数，即网链密度 $N_0 = N/V_0$ ，则拉伸应力：

$$\sigma = N_0 k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (5-39)$$

此式又称为交联橡胶的状态方程，描述了交联橡胶的应力—应变关系。

对于一般固体物质，受到拉伸时，按胡克定律：

$$\sigma = E \epsilon = E \frac{l - l_0}{l_0} = E(\lambda - 1) \quad (5-40)$$

显然，式(5-39)与式(5-40)是不相同的，这就是说交联橡胶的状态方程所描述的应力—应变关系，并不符合胡克定律。然而根据 $\lambda = 1 + \epsilon$ ， $\lambda^{-2} = (1 + \epsilon)^{-2} = 1 - 2\epsilon + 3\epsilon^2 - 4\epsilon^3 + \dots$ ，当形变 ϵ 很小时，略去高次方项， $\lambda^{-2} = 1 - 2\epsilon$ ，则式(5-39)可以改写为：

$$\sigma = 3 N_0 k T \epsilon = 3 N_0 k T (\lambda - 1) \quad (5-41)$$

这就是说，当形变很小时，交联橡胶的应力—应变关系符合胡克定律。高弹态聚合物在形变时，

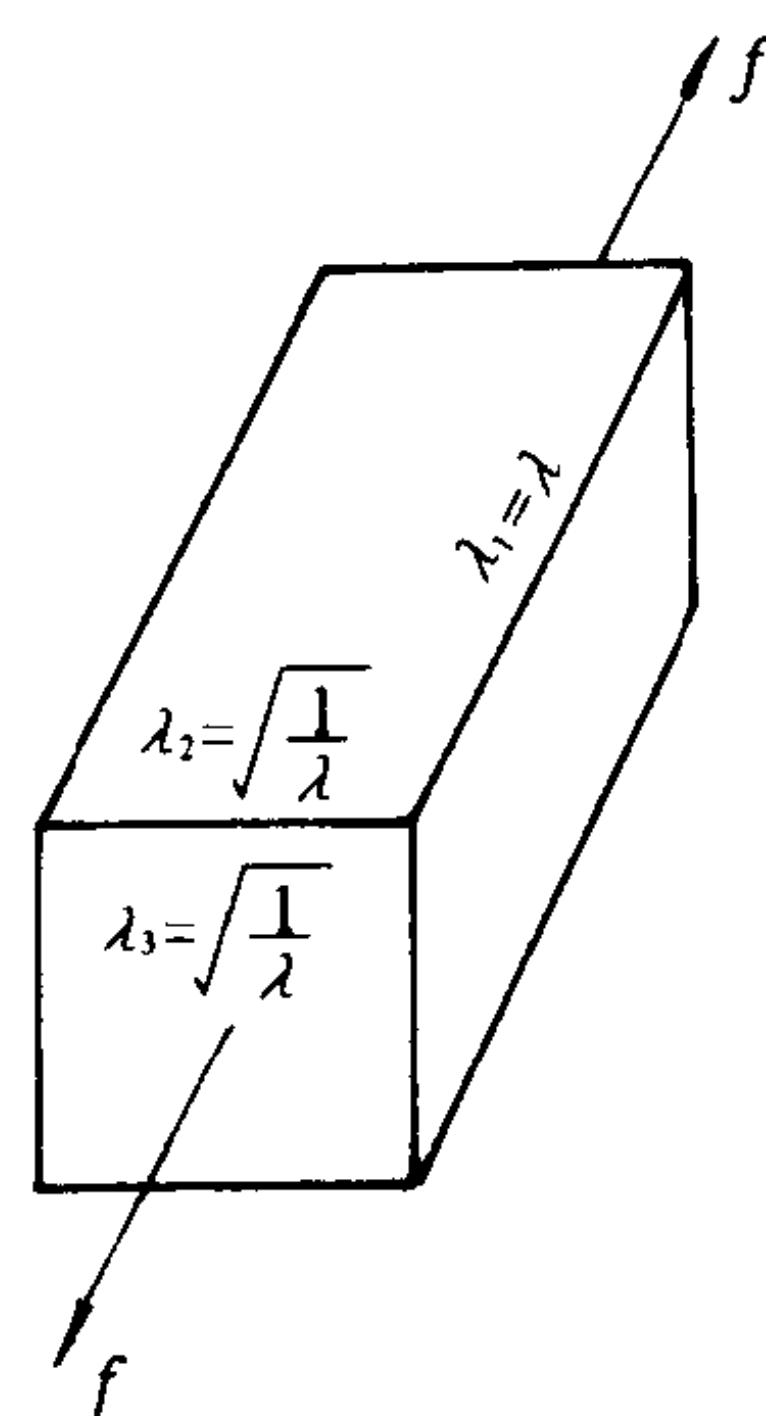


图 5-21 试样单轴拉伸后的尺寸

体积几乎不变,泊松比 $\nu=0.5$,拉伸模量与剪切模量的关系恰是:

$$E=2G(1-\nu)=3G \quad (5-42)$$

比较式(5-40)、式(5-41)和式(5-42)可得交联橡胶的剪切模量为:

$$G=N_0kT \quad (5-43)$$

这一关系式说明橡胶的弹性模量随温度的升高和网链密度的增加而增大的实验事实。将式(5-43)代入,交联橡胶状态方程式(5-39)可写为:

$$\sigma=G\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)=\frac{E}{3}\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (5-44)$$

因此,在橡胶理论的研究中,有时也将 $(\lambda-1/\lambda^2)/3$ 定义作拉伸应变。根据式(5-44),以 σ 对 $(\lambda-1/\lambda^2)/3$ 作图可以得到直线。

当交联网被溶剂溶胀时,如果溶胀体中聚合物的体积分数为 Φ_2 ,则这时单位体积中的网链数减少为 $N\Phi_2/V_0$,而溶胀状态下的网链被迫伸展,均方末端距变为 $\bar{h}^2/\Phi_2^{2/3}$,因此,溶胀交联网的剪切模量应为:

$$G=\frac{\sigma\Phi_2^{1/3}}{\left(\lambda-\frac{1}{\lambda^2}\right)}=N_0kT \quad (5-45)$$

上式常被用于理论研究,因为溶胀可加快弹性平衡的到达,阻止结晶和改变网链间的相互作用。

第四节 聚合物的粘弹性

一、引言

对于理想粘性液体(牛顿流体),其应力—应变行为服从牛顿定律,如图 5-22 所示。

面积为 A ,距离为 dy 的两液层,以一定的速度差 dV 平行流动时,所施剪切力 F 与速度梯度 $D=dV/dy$,有如下关系:

$$\tau=\frac{F}{A}=\eta D=\eta \frac{dV}{dy} \quad (5-46)$$

因为

$$\frac{dV}{dy}=\frac{d\gamma}{dt}=\dot{\gamma}$$

所以:

$$\tau=\eta \frac{d\gamma}{dt}=\eta \dot{\gamma} \quad (5-47)$$

式中: $\dot{\gamma}$ ——切变速度;

η ——粘度。

积分式(5-47)并令: $t=0, \gamma=0$,得:

$$\gamma=\left(\frac{\tau}{\eta}\right) t \quad (5-48)$$

式(5-47)和式(5-48)的关系可用图 5-23(a)和(b)分别描述。即对于理想粘性液, $\tau \propto \dot{\gamma}$, η 为常数,与 $\dot{\gamma}$ 无关,形变 γ 随时间线性变化,当除去外力时形变不可回复。

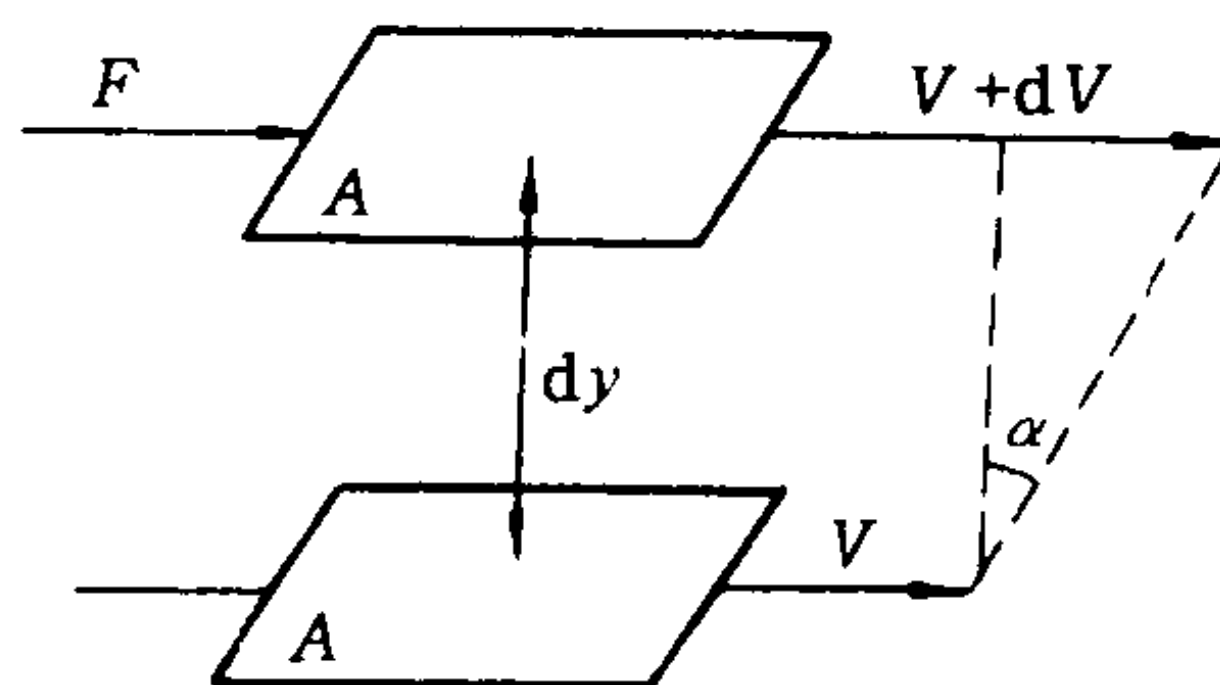


图 5-22 液体的流动

但是高分子液体,除了粘度特别大以外,其流动行为往往不服从牛顿定律,即 η 随 $\dot{\gamma}$ 而变化(见图 5-24)。这是由于流动过程中伴随着构象的改变, η 不再是常数;而当外力除去时,链分子重新卷曲(解取向)。因此,高分子液体在流动过程中仍包含有熵弹性形变,即含有可回复的弹性形变。纺丝熔体的喷丝头膨胀现象即是这种原因。

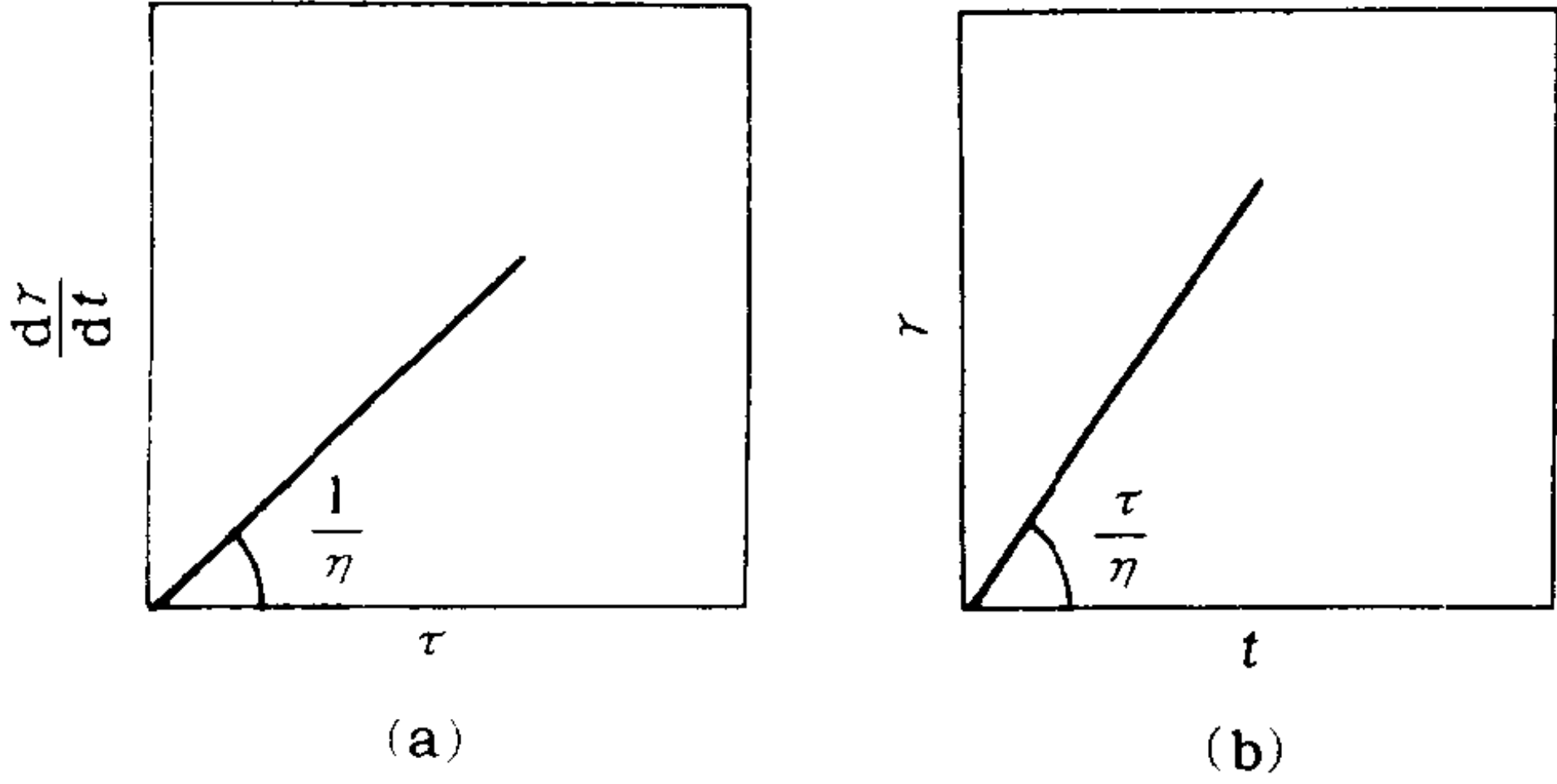


图 5-23 牛顿流体流动曲线

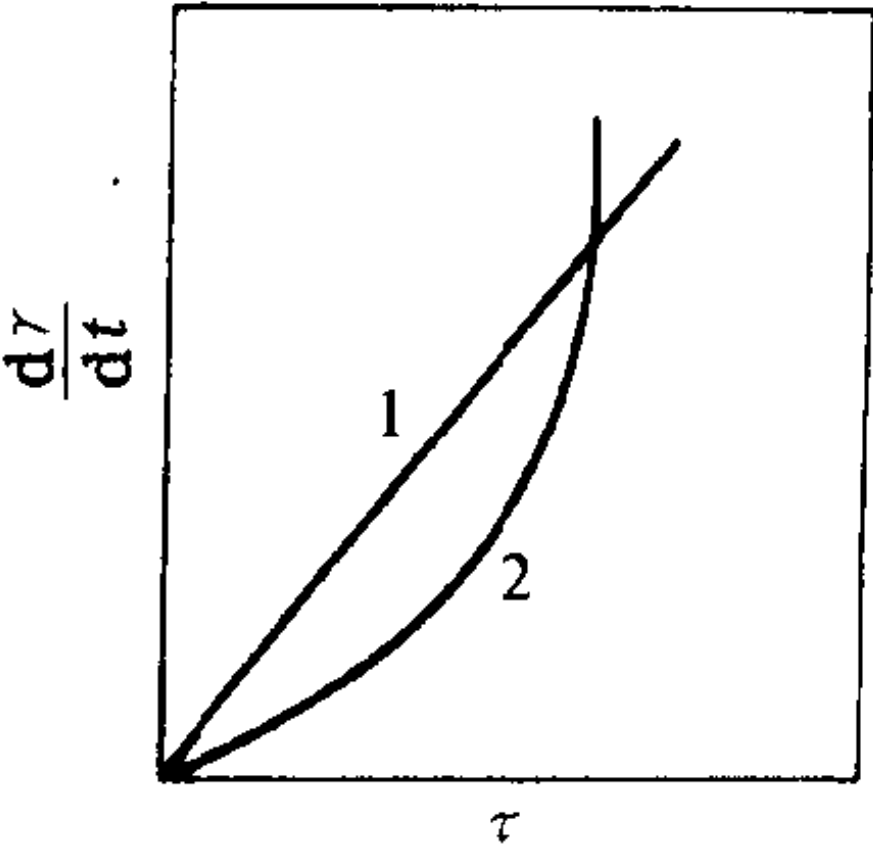


图 5-24 非牛顿流体流动曲线
1—牛顿流体 2—非牛顿流体

对于理想弹性体,其应力—应变关系服从胡克定律,即 $\sigma = G\gamma$ 。

应力与应变成正比,弹性模量 G 只与材料本质有关,不随时间改变。应变在加力的瞬时达到平衡值,除去应力时,应变瞬时回复(见图 5-25)。

但是高分子固体的力学行为不服从胡克定律。当受力时,形变会随时间逐渐发展,因此弹性模量有时间依赖性,而除去外力后,形变是逐渐回复,而且往往残留永久变形(γ_∞)(见图 5-26),说明在弹性变形中有粘流形变发生。

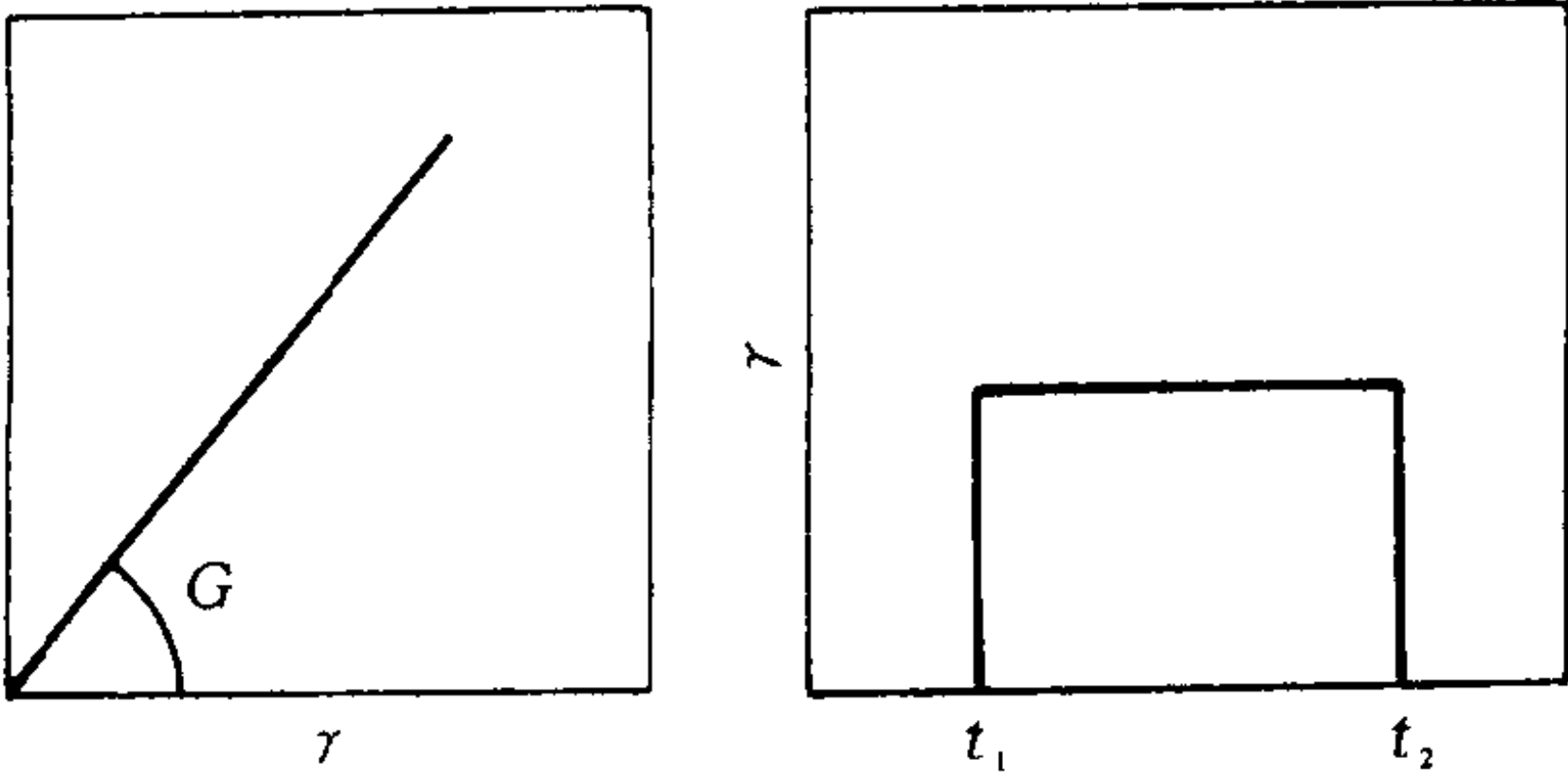


图 5-25 理想弹性体

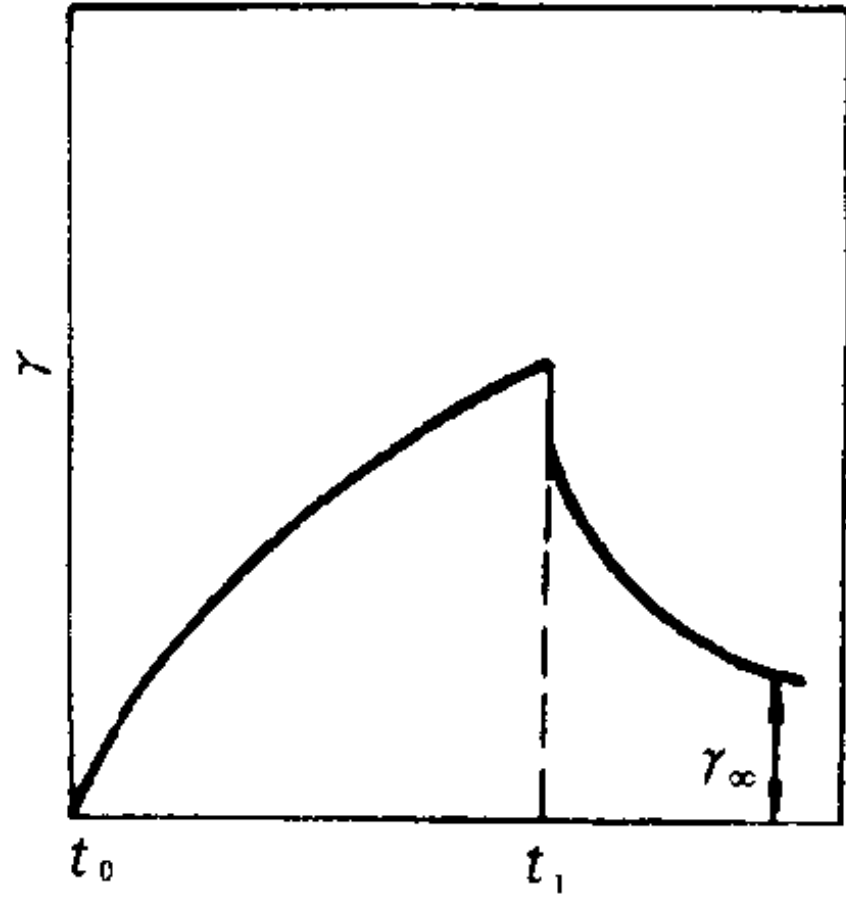


图 5-26 聚合物的应变(γ)随时间的变化

综上所述,高分子材料(包括高分子固体、熔体及浓溶液)的力学行为在通常情况下总是或多或少表现为弹性与粘性相结合的特性,而且弹性与粘性的贡献随外力作用的时间而异,这种特性称之为粘弹性。粘弹性的本质是由于聚合物分子运动具有弛豫特性。

二、聚合物的静态力学弛豫现象

聚合物的力学性质随时间的变化统称为力学弛豫。高分子材料在固定应力或应变作用下观察到的力学弛豫现象称为静态力学弛豫,最基本的有蠕变和应力弛豫。

(一)蠕变

在一定温度、一定应力的作用下,聚合物的形变随时间的变化称为蠕变。此应力可以是拉伸力,也可以是剪切力或压缩力,如图 5-27 所示。

将截面积为 A 的长方形试样一端固定,在另一端加以恒定拉力 F ,则拉伸应力 $\sigma = F/A$,其应变($\gamma = \Delta L/L_0$)随时间的变化如图 5-28 所示。

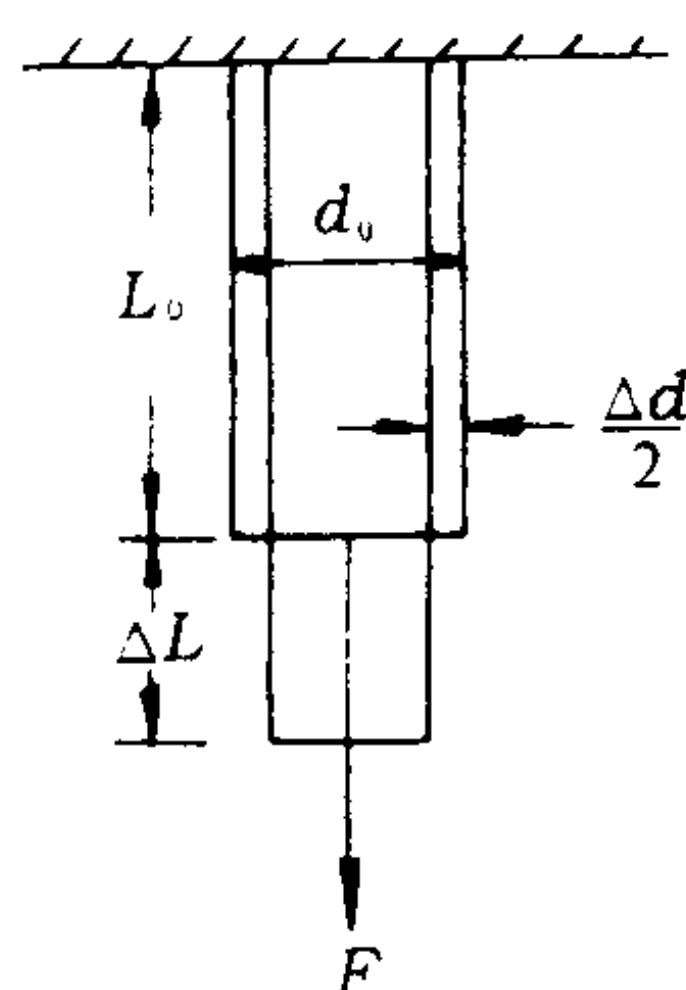


图 5-27 单轴拉伸

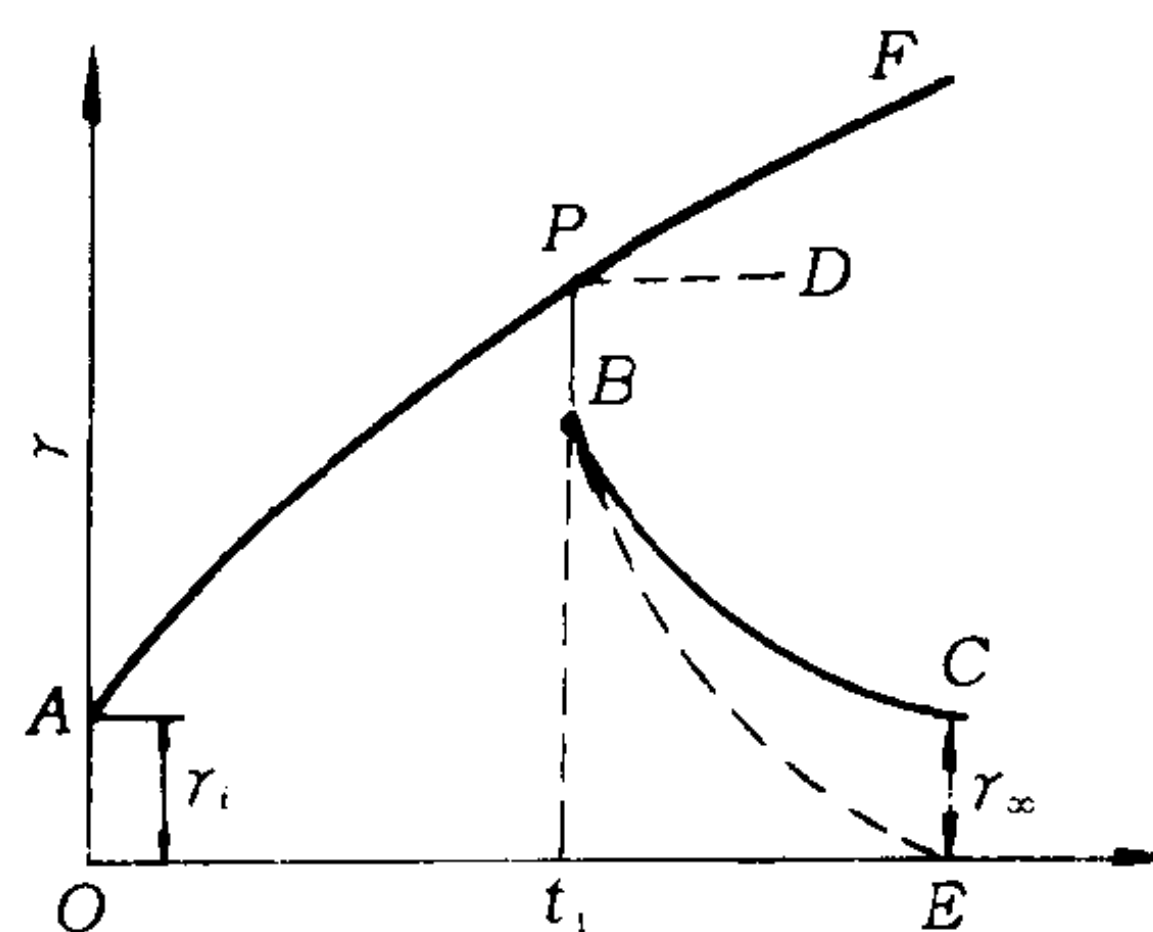


图 5-28 聚合物的蠕变曲线

在加应力的瞬时产生形变 $\gamma_i(OA)$,相当于键长键角的变化,是理想弹性形变。但当应力继续作用时,形变沿曲线 APF 发展(称为蠕变曲线),相当于链段的运动,即构象变化,链分子从卷曲趋向伸展,由于这种运动要克服分子间作用力(内摩擦力),因此不能瞬时完成。若在 P 点(t_1)除去外力,则理想弹性形变瞬时回复($PB=OA=\gamma_i$),而推迟弹性形变沿 BC 曲线逐渐回复(蠕变回复曲线),最后留下永久变形 γ_∞ 。如果是交联聚合物,由于分子间不能滑移,因此形变随时间延长逐渐接近定值(APD),而当除去外力后形变可以逐渐回复至零(BE)。

蠕变现象说明:拉伸模量 E 或拉伸柔量 J ($J = \frac{1}{E}$) 是时间的函数,即 $\gamma = J_t \cdot \sigma$ 。由于 σ 是恒定的,所以 J_t 的图形与蠕变曲线相似,如图 5-29 所示。

J_t 可分解为三部分:

$$J_t = J_1 + J_2 + J_3 \quad (5-49)$$

J_1 是不随时间变化的部分,相当于理想弹性柔量($J_1 = 1/E_1$); J_3 是与时间成线性关系的部分,相当于粘流形变的贡献,因此 $J_3 = t/\eta$; J_2 是与时间呈指数关系的部分,可用蠕变实验测定,一般可写成 $J_2 = \frac{1}{E_2}(1 - e^{-t/\tau})$ 形式,它反映了推迟弹性形变的贡献,式中 E_2 为推迟拉伸模量, τ 为推迟时间。

因此 $J_1 + J_2 = J_e$ 代表可回复的弹性形变,而 J_3 代表不可回复的粘性形变。

从图 5-29 可见,当受力时间很短时, J_2 、 J_3 可忽略,因此几乎是理想弹性行为;而当受力时间很长时, $J_3 > J_1 + J_2$,试样呈现粘性行为。

研究蠕变现象具有重要的实际意义,因为它与材料的尺寸稳定性直接有关。聚四氟乙烯虽然具有耐高温、耐腐蚀等优点,但由于蠕变现象严重,因此不能直接作为机械零件材料。

(二) 应力弛豫

在一定温度、恒定应变的条件下,试样内的应力随时间的延长而逐渐减小的现象称为应力弛豫。例如用手将橡胶绳迅速拉至一定长度并保持不变,一定时间以后,我们会感到维持此变形所需的力逐渐下降。应力随时间的变化如图 5-30 所示,即应力呈指数函数变化,可写成:

$$\sigma_t = \sigma_0 e^{-t/\tau}$$

式中： σ_0 —— 起始应力；

τ —— 弛豫时间；

t —— 从施加应变到观测应力所经历的时间。

应力弛豫的原因是由于试样所承受的应力逐渐消耗于克服链段运动的内摩擦力。一般分子间有化学键交联的聚合物，由于不发生粘流形变，应力可以不弛豫至零，如图 5-30 的虚线所示。

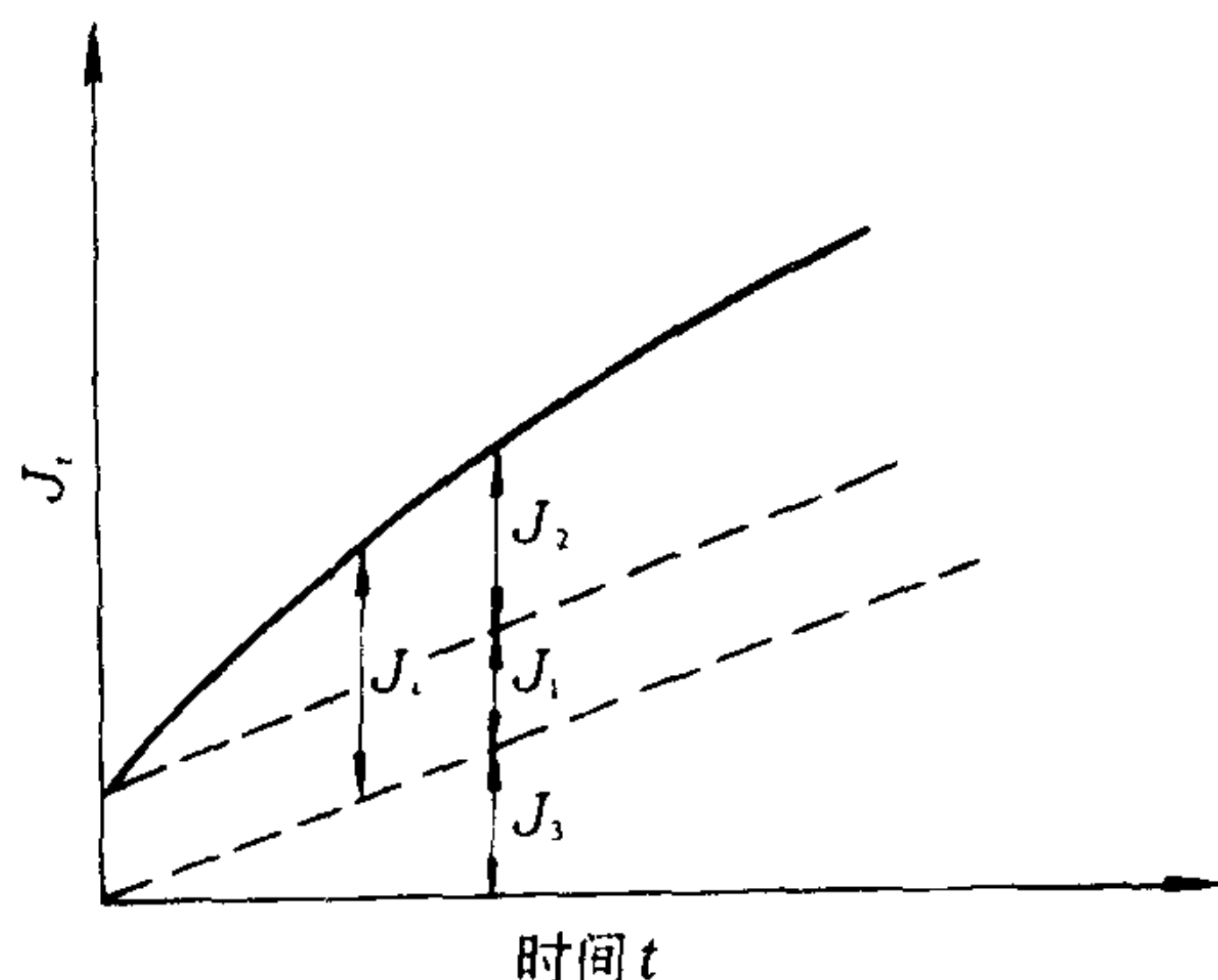


图 5-29 聚合物的蠕变柔量曲线

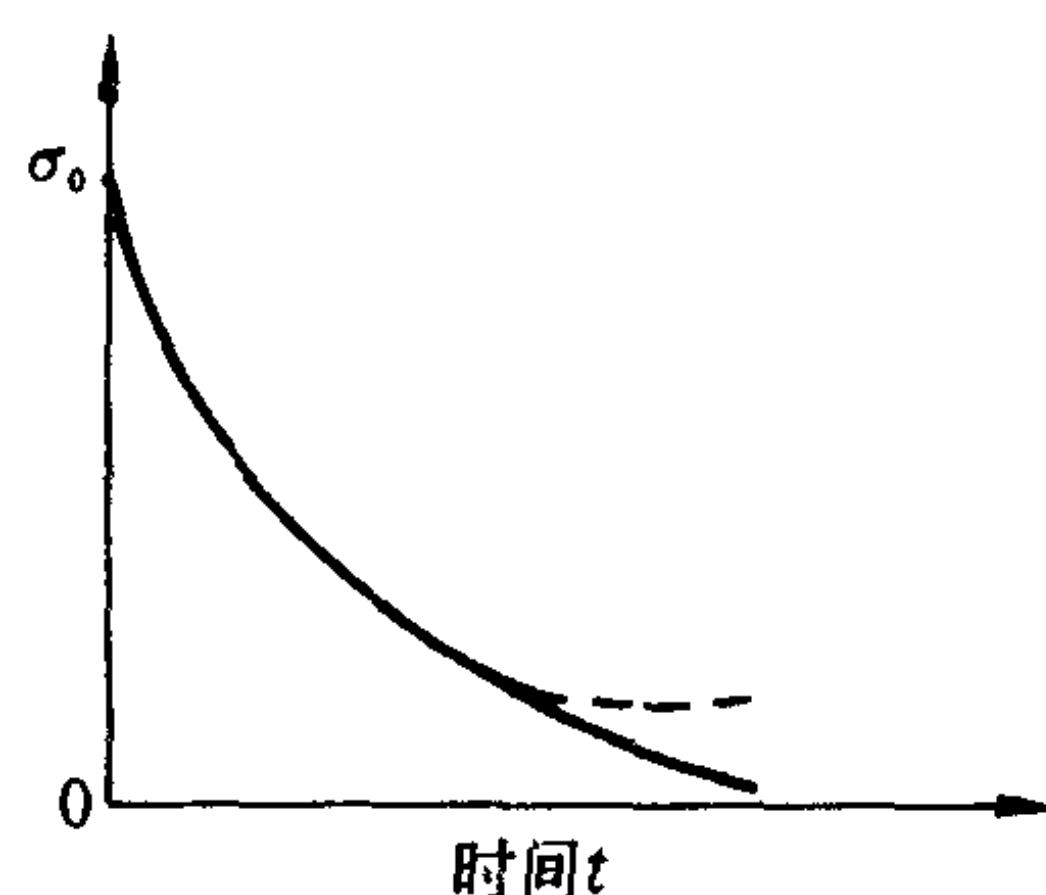


图 5-30 应力弛豫曲线

蠕变及应力弛豫过程有强的温度依赖性，当温度低于 T_g 时，由于 τ 很大，蠕变及应力弛豫过程很慢，往往很长时间才能察觉；而当温度远大于 T_g 时， τ 很小，蠕变及应力弛豫过程极快，也不易察觉；而温度在 T_g 附近时， τ 与测定时间尺度同数量级，因此蠕变及应力弛豫现象最为明显。

三、描述聚合物粘弹性的力学模型

聚合物的粘弹性，如应力弛豫、蠕变可以用弹簧（模拟纯弹性形变）与粘壶（模拟纯粘性形变）组合的模型进行近似的定量描述。

（一）Maxwell 模型

将弹性模量为 G 的弹簧与粘度为 η 的粘壶串联，即为麦克斯韦尔模型[见图 5-31(a)]。

当施加应力 σ 时，形变等于弹簧与粘壶形变之和：

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v$$

所以：

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

当形变恒定时， $d\gamma/dt = 0$

所以：

$$\frac{d\sigma}{dt} \cdot \frac{1}{G} = -\frac{\sigma}{\eta}$$

积分，并令 $t=0, \sigma=\sigma_0$ ，得：

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{G}{\eta}t}$$

定义 $\frac{\eta}{G}$ 为弛豫时间，则：

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad (5-50)$$

当 $t=\tau$ 时，从式(5-50)知 $\sigma=\sigma_0/e$ ，因此弛豫时间 τ 等于应力弛豫至起始应力的 $1/e$ 时所经历的时间。弛豫时间越长，该模型越接近理想弹性体。

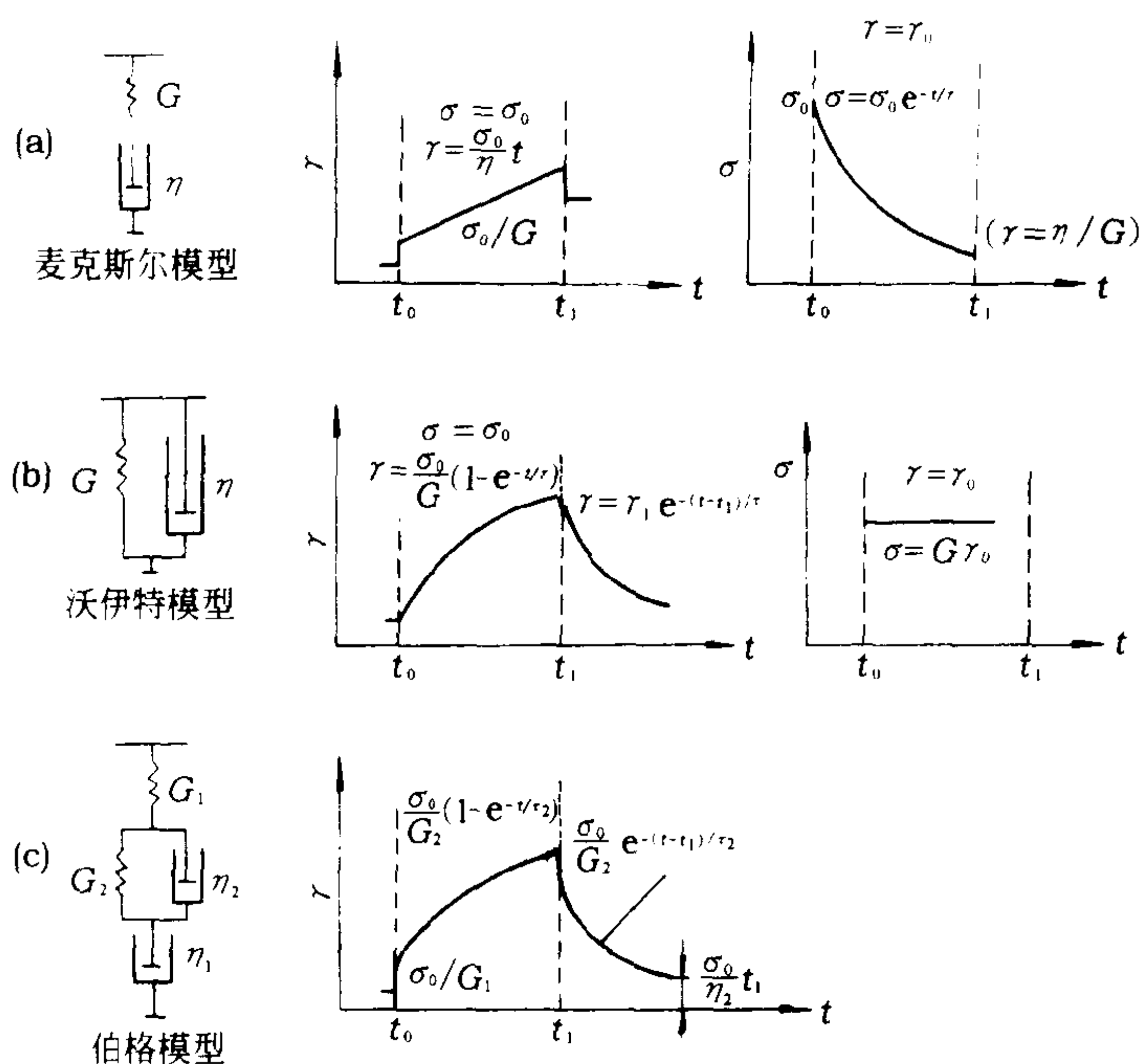


图 5-31 力学模型

麦克斯韦尔模型可以描述应力弛豫过程,但不能描述蠕变过程。

(二) Voigt(或 Kelvin)模型

将弹性模量为 G 的弹簧与粘度为 η 的粘壶并联,即为沃伊特模型[见图 5-31(b)]。因为是并联,所以应力 σ 等于弹簧及粘壶所承受的应力之和,即:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_\eta = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

当应力恒定时, $\sigma = \sigma_0$, 则:

$$\eta \frac{d\gamma}{dt} = \sigma_0 - G\gamma \quad (5-51)$$

积分,并令 $t=0, \gamma=0$, 得:

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{G} (1 - e^{-\frac{G}{\eta}t})$$

定义 $\tau' = \frac{\eta}{G}$ 为推迟时间, $\gamma(\infty)$ 为 $t \rightarrow \infty$ 时的平衡形变, 则上式变为:

$$\gamma = \gamma(\infty) (1 - e^{-\frac{t}{\tau'}}) \quad (5-52)$$

由式(5-52)可见, τ' 的物理意义是指形变达到平衡形变的 $(1 - 1/e)$ 倍时所需要的时间。与弛豫时间相反, 推迟时间越短, 试样越类似于理想弹性体。

根据式(5-51), 在 t_1 时 ($\gamma = \gamma_1$) 除去应力, 即 $\sigma_0 = 0$, 则得:

$$\eta \frac{d\gamma}{dt} = -G\gamma$$

积分, 并令 $t=t_1, \gamma=\gamma_1$, 得:

$$\gamma = \gamma_1 e^{-\frac{G}{\eta}(t-t_1)} = \gamma_1 e^{-\frac{(t-t_1)}{\tau}} \quad (5-53)$$

式(5-52)为蠕变曲线,式(5-53)为蠕变回复曲线理论表达式。沃伊特模型可以描述蠕变过程,但不能描述应力弛豫过程。

(三)Burger 模型

伯格模型为四元件模型[见图 5-31(c)],可以较完整地描述图 5-28 所示的聚合物的蠕变曲线。当施加恒定应力 $\sigma = \sigma_0$ 时,总形变等于三项之和:

$$\gamma = \frac{\sigma_0}{G_1} + \frac{\sigma_0}{G_2} (1 - e^{-t/\tau_2}) + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3$$

γ_1 为瞬时弹性形变,代表键长键角的变化; γ_3 为粘性流动形变,代表分子间滑移产生的不可逆形变; γ_2 为可回复的推迟弹性形变,代表链的伸长、卷曲变形。若在 t_1 时除去应力,则 γ_1 立即回复, γ_2 逐渐回复而 γ_3 不能回复。

四、弛豫时间谱和推迟时间谱

实际固体聚合物的粘弹性只用上述一个 Maxwell 模型或 Voigt 模型是不能描述的,因为高分子含有多种不同尺寸的运动单元,而且分子量有多分散性,因此,真实聚合物的弛豫时间及推迟时间都不是单一值,而是一个很宽的分布,称为弛豫时间谱线或推迟时间谱。为此可用多个 Maxwell 模型并联或多个 Voigt 模型串联来描述,如图 5-32 所示,称为广义的 Maxwell 模型。

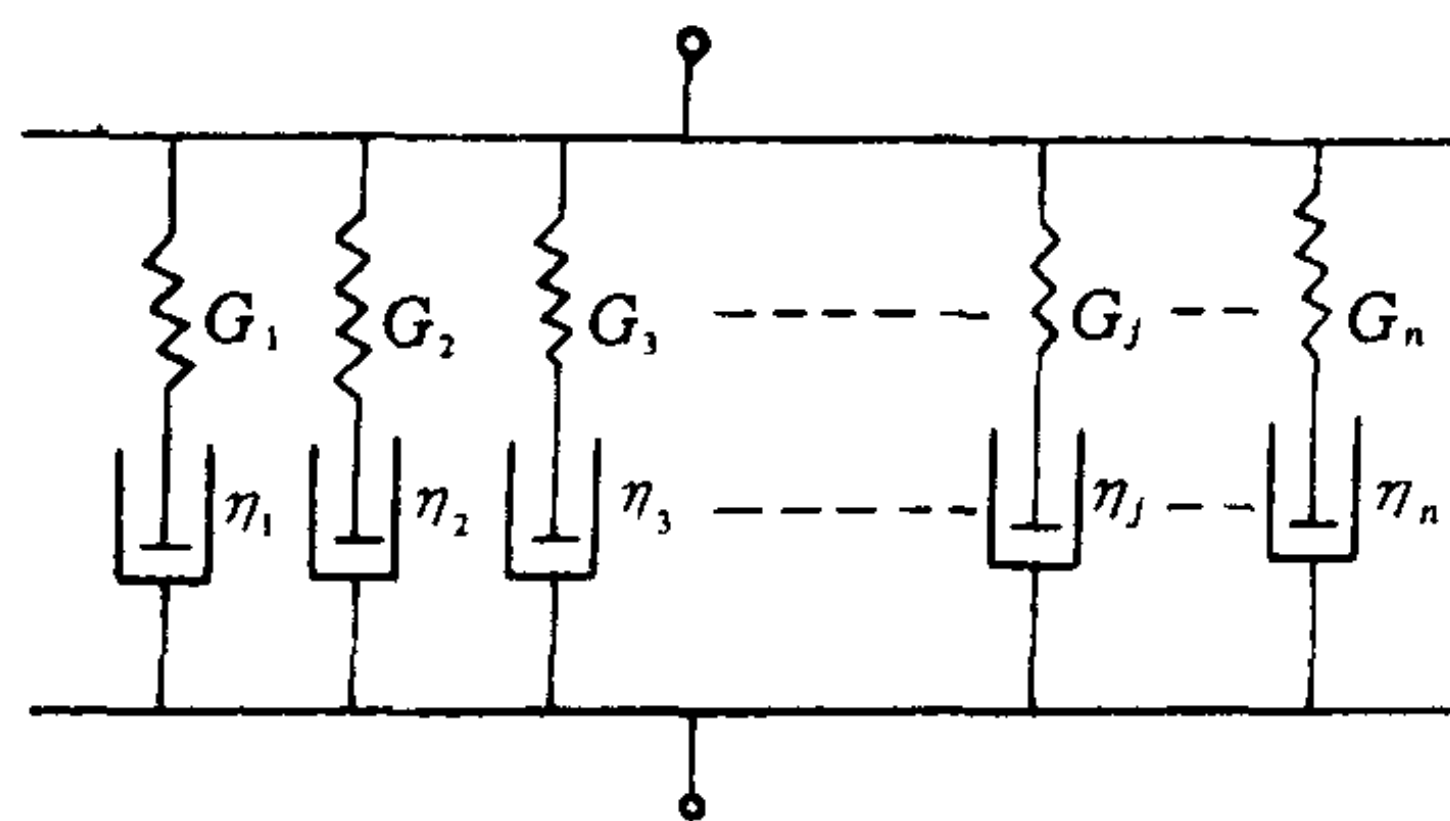


图 5-32 广义的 Maxwell 模型

设应变恒定为 γ_0 ,则第 j 个 Maxwell 要素在 t 时间所荷应力为 σ_j :

$$\sigma_j = \gamma_0 - G_j e^{-t/\tau_j}$$

所以总应力为:

$$\sigma_t = \gamma_0 \sum_{j=1}^n G_j e^{-t/\tau_j} \quad (5-54)$$

当 n 无限增加时,则可以用来描述实际应力弛豫曲线,这时式(5-54)可写成积分形式:

$$\sigma_t = \gamma_0 \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

或

$$G_t = \frac{\sigma_t}{\gamma_0} = \int_0^{\infty} g(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

式中: $g(\tau)$ ——弛豫时间谱。

由于弛豫时间包括的数量级范围很宽,实际上采用对数时间坐标更为方便,于是通常另外定义一个新的弛豫时间谱:

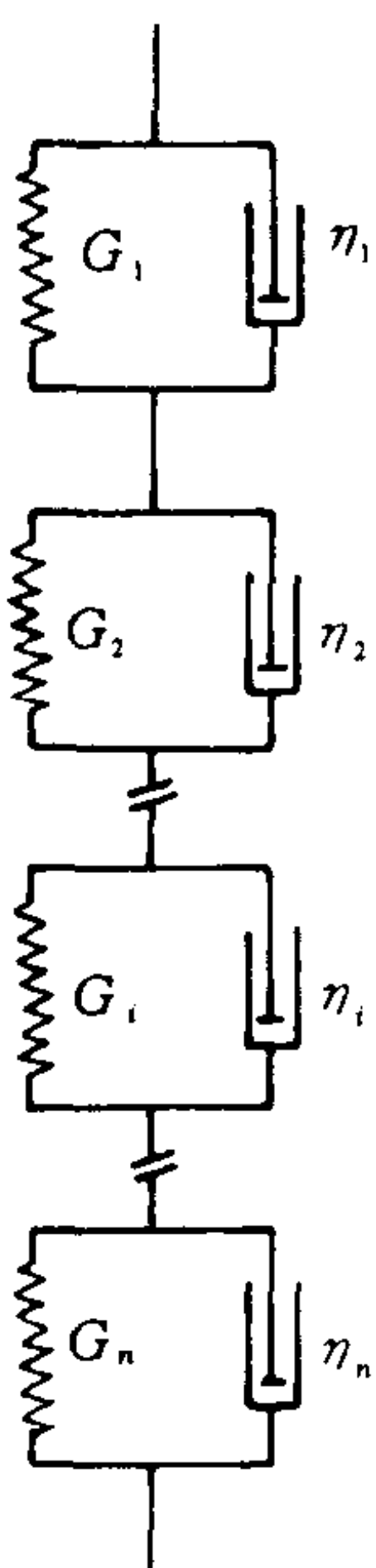
$$H(\tau) = \tau g(\tau)$$

则:

$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau$$

图 5-33 为广义 Voigt 模型,即取多个 Voigt 单元串联而成。则第

图 5-33 广义 Voigt 模型 i 个单元的弹簧模量为 G_i ,弛豫时间为 τ_i ,则在拉伸蠕变时,其总形变



应为全部 Voigt 单元形变的加和,总应变为:

$$\gamma_t = \sigma_0 \sum_{i=1}^n J_i(\infty)(1 - e^{-t/\tau_i}) \quad (5-55)$$

当 n 无限增加时,则可以描述蠕变曲线,此时式(5-55)可写成积分式:

$$\gamma_t = \sigma_0 \int_0^{\infty} f(\tau)(1 - e^{-t/\tau})d\tau$$

或

$$J_t = \frac{\gamma_t}{\sigma_0} = \int_0^{\infty} f(\tau)(1 - e^{-t/\tau})d\tau$$

式中, $f(\tau)$ 为推迟时间谱。换成对数坐标时定义新的推迟时间谱:

$$L(\tau) = \tau f(\tau)$$

则:

$$J(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(t)(1 - e^{-t/\tau})d\ln\tau$$

五、聚合物的动态粘弹性

所谓动态粘弹性是指聚合物在周期性变化的应力(或应变)作用下的力学行为,也称为动态力学性质。由于聚合物往往在交变力作用下使用(例如轮胎、传动皮带、齿轮、消振器等)并且由测定动态力学性质可以得到更多的关于分子运动的资料,因此研究聚合物动态粘弹性在聚合物的应用及理论研究中都具有重要意义。

在周期变化的量中,最简单是正弦变量,在动态粘弹性实验中,一般将正弦变量用复数形式表示为:

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t} = \sigma_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t) \quad (5-56)$$

式中: σ^* —— 用复数形式表示的应力;

σ_0 —— σ^* 的绝对值(振幅);

ω —— 角频率(rad/s);

ωt —— 位相, $i = \sqrt{-1}$ 。

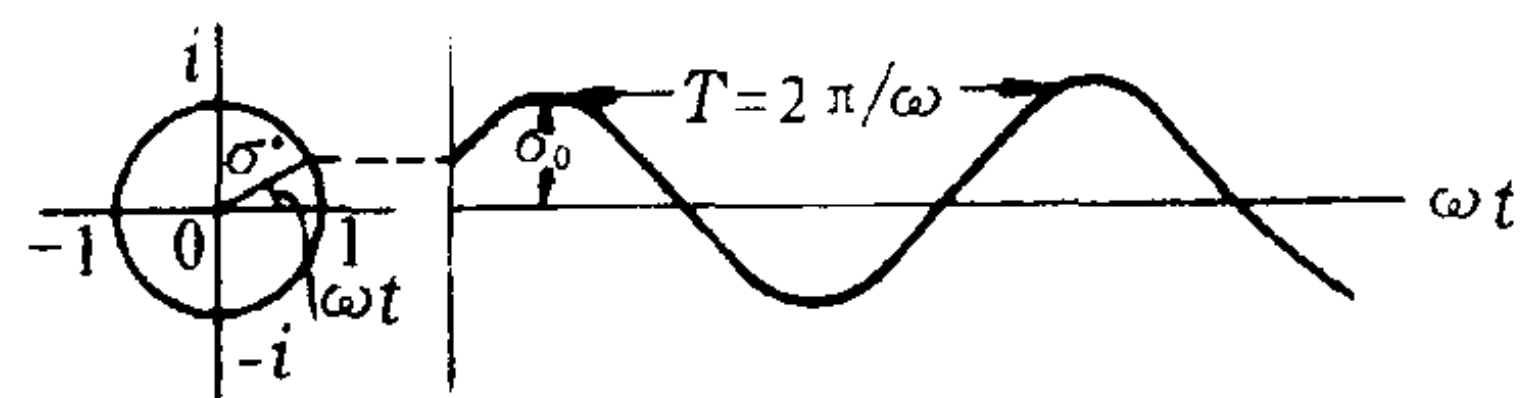


图 5-34 正弦变化量

其图形如图 5-34 所示。

(一) 动态粘弹性基本原理

1. 对于具有弹性模量 G 的理想弹性体,服从胡克定律,应力 σ 与应变 γ 成正比,即 $\sigma = G\gamma$,当应力为正弦变化时,即 $\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t}$,则应变及应变速度分别为:

$$\gamma^* = \frac{\sigma^*}{G} = \frac{1}{G} \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (5-57)$$

$$\dot{\gamma}^* = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{i\omega}{G} \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (5-58)$$

即应变与应力角频率相同,位相也相同。而应变速度比应力超前 $\pi/2$ 位相(见图 5-35)。

2. 对于粘度为 η 的理想粘性液体,服从牛顿定律,即:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

同样,将正弦应力用复数表示, $\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t}$ 代入得:

$$\gamma^* = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{\eta} \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (5-59)$$

$$\gamma^* = \int \dot{\gamma} dt = -\frac{i}{\eta\omega} \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (5-60)$$

即应变速度与应力同位相,而应变 γ^* 落后于应力 $\pi/2$ 位相(见图 5-36)。此时, $\int_0^{2\pi/\omega} \dot{\gamma} \sigma dt = H$ 为每一周期内用于克服粘性内摩擦力(转变为热)而被消耗的能量。

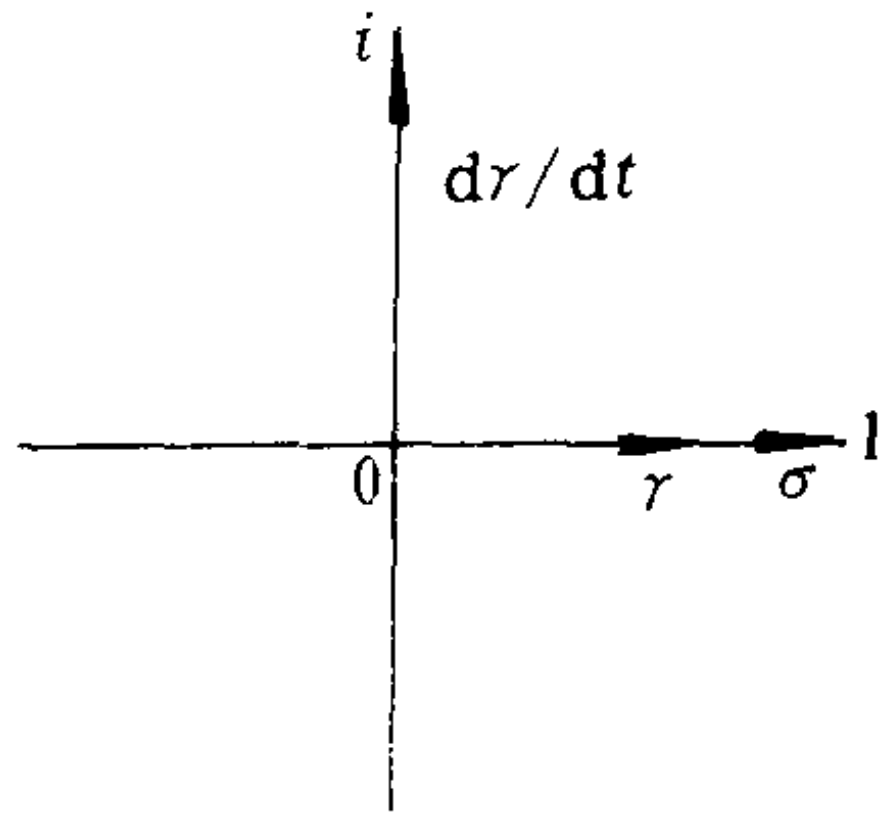


图 5-35 理想弹性体

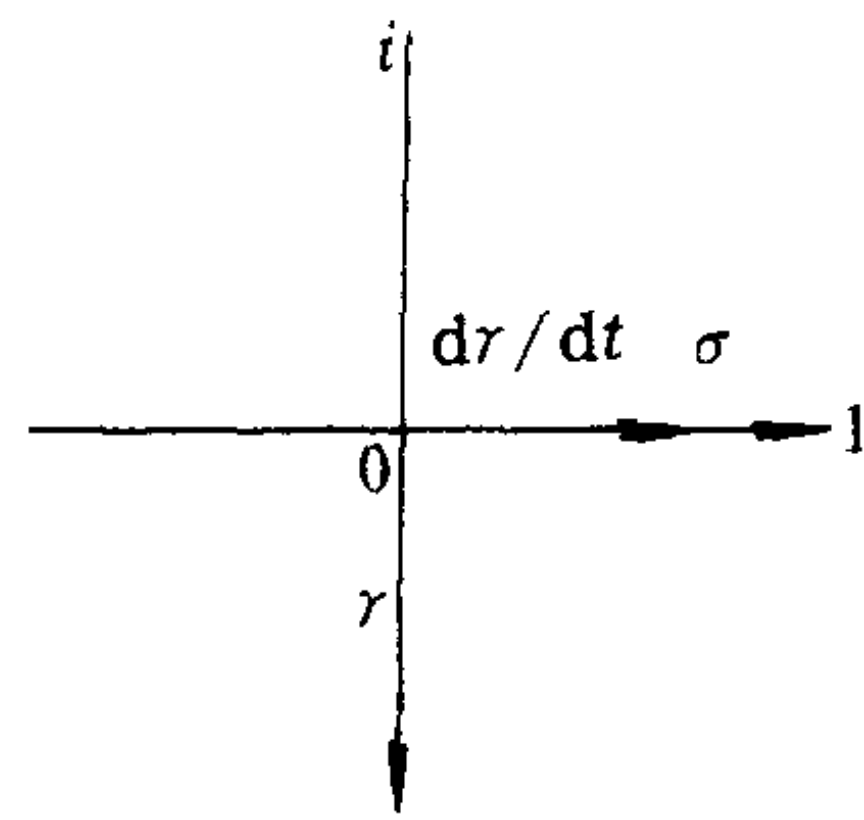


图 5-36 理想粘性体

3. 对于粘弹体施以正弦应力时的情况将如何呢? 先以麦克斯韦体为例; 即

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{1}{\eta} + \frac{1}{G} \cdot \frac{d}{dt} \right) \sigma$$

将应力用 $\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t}$ 代入得:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \left(\frac{1}{\eta} + \frac{1}{G} \cdot \frac{d}{dt} \right) \sigma_0 e^{i\omega t} = \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{G} \right) \sigma_0 e^{i\omega t}$$

积分此式, 令 $\tau = \eta/G$, $\tan \delta = 1/\omega\tau$, $\gamma_0 = \left(\frac{\sigma_0}{G} \right) \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}}$, 得:

$$\gamma^* = \frac{\sigma_0}{i\omega} \left(\frac{1}{\eta} + \frac{i\omega}{G} \right) e^{i\omega t} = \frac{\sigma_0}{G} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) e^{i\omega t} = \frac{\sigma_0}{G} \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}} e^{-i\delta} e^{i\omega t} = \gamma_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (5-61)$$

比较式(5-56)和式(5-61)可知, 当对粘弹体施以正弦变化应力时, 所给出的应变也是按正弦变化的, 而且频率与应力变化频率相同, 但是应变比应力落后 δ 位相(见图 5-37 和图 5-38)。前面已证明, 对于理想粘弹体 $\delta = 0$, 即应变与应力位相差等于零; 对于理想粘性体 $\delta = \pi/2$, 即应变落后应力 $\pi/2$ 位相; 而对于粘弹体 $0 < \delta < \pi/2$ 。

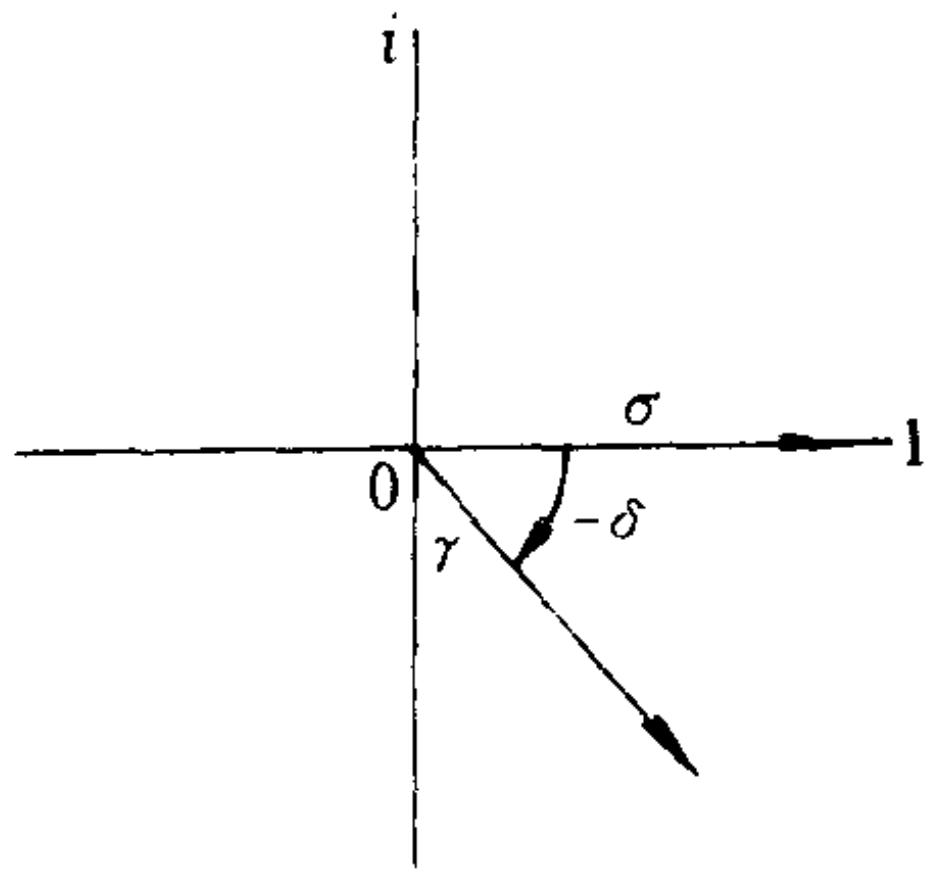


图 5-37 粘弹体

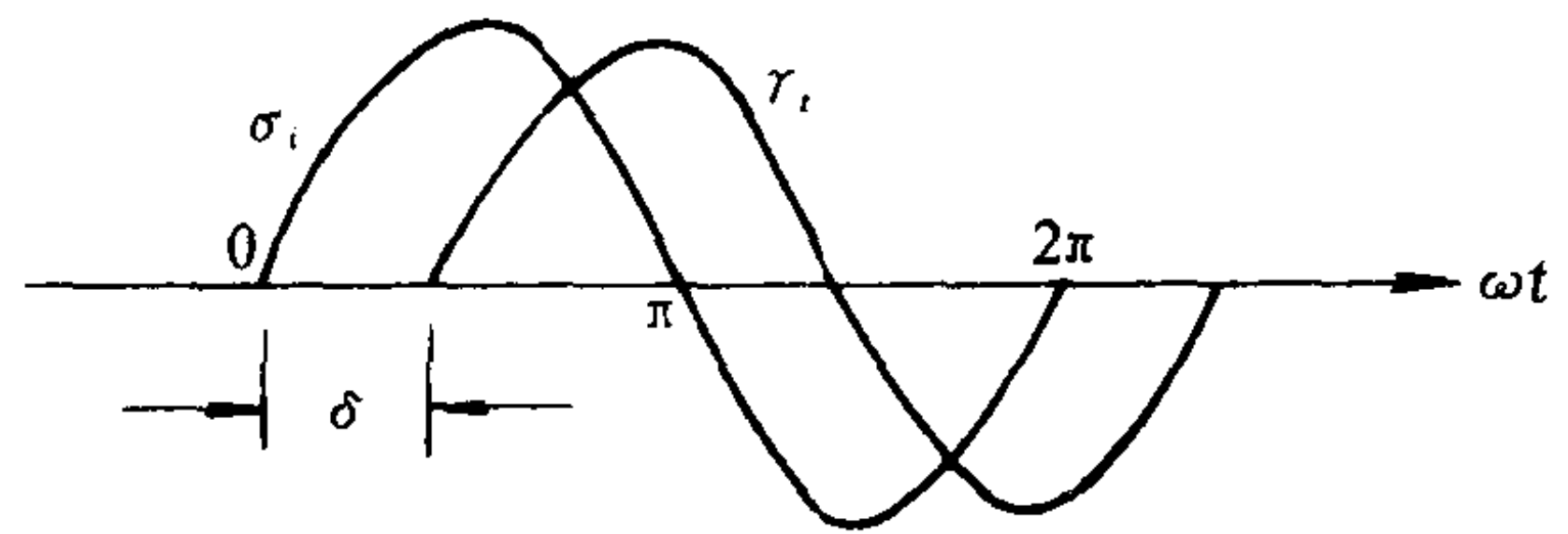


图 5-38 应力与应变的位相差

根据 $G = \sigma/\gamma$ 关系, 同样可以得到在交变应力作用下的模量 G^* :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{\left(\frac{\sigma_0}{G} \right) \left(1 - \frac{i}{\omega\tau} \right) e^{i\omega t}} = G \cdot \frac{1}{\left(1 - i \frac{1}{\omega\tau} \right)} \quad (5-62)$$

$$G \cdot \frac{\omega^2 \tau^2 + i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = G' + iG''$$

式中: G^* 复数模量;

G' 动态模量, 又称为贮能模量;

G'' 损耗模量。

且有:

$$G' = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad G'' = G \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\frac{G''}{G'} = \frac{1}{\omega\tau} = \tan \delta \quad (5-63)$$

式中: $\tan \delta$ 损耗角正切。

从式(5-63)知 G' 、 G'' 均是 $\omega\tau$ 的函数, 如图 5-39 所示。

当 $\omega\tau = 0$ 时, $G' = G'' = 0$; 当 $\omega\tau = 1$ 时, G'' 有极大值 ($G'' = G/2$), 而 G' 发生突变; 当 $\omega\tau \rightarrow \infty$ 时 $G' = G$, 而 $G'' \rightarrow 0$ 。

对于沃伊特体, $\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$, 同样, 将应变 γ 以正弦变化量 $\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$ 代入时得:

$$\sigma^* = G\gamma^* + \eta \frac{d\gamma^*}{dt} = G(1 + i\omega\tau)\gamma_0 e^{i\omega t}$$

令 $\tan \delta = \omega\tau$ 得:

$$\sigma^* = G \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2} \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (5-64)$$

可见与麦克斯韦尔体相同, 应变 γ^* 比应力 σ^* 落后 δ 位相。

此时, 复数模量:

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G(1 + i\omega\tau) = G' + iG'' \quad (5-65)$$

式中 $G' = G$, $G'' = \omega\eta$ 。

而复数柔量 J^* 为:

$$J^* = \frac{1}{G^*} = \frac{1}{G} \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} = \frac{1}{G} \cdot \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = J' - iJ'' \quad (5-66)$$

$$J' = \frac{1}{G} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad J'' = \frac{1}{G} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$J''/J' = \omega\tau = \tan \delta \quad (5-67)$$

式中: J' 储能柔量;

J'' 损耗柔量。

从式(5-67)可见 J' 、 J'' 同样是 $\omega\tau$ 的函数, 如图 5-40 所示。当 $\omega\tau = 0$ 时, $J' = \frac{1}{G}$, $J'' = 0$; 当 $\omega\tau = 1$ 时, J'' 有极大值, 而 J' 发生突变; 当 $\omega\tau \rightarrow \infty$ 时, J' 、 J'' 均为零。

4. 现在来看 G'' 及 $\tan \delta$ 的物理意义。当粘弹体受到正弦变化应力作用时, 每经一周期, 外力对体系做的功中有一部分将消耗于克服分子间内摩擦力 $\left(\eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \right)$ 。换句话说, 一周期内, 体系要从外界吸收一定的能量 (Q) 并转变为热能, 这正是聚合物在交变力作用下发热的原因。即

$$Q = \int_0^{2\pi} \sigma \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) dt = \int_0^{2\pi} \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right)^2 dt$$

将 $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$, $\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta)$ 代入得:

$$Q = \pi \gamma_0^2 G'' = \pi \gamma_0^2 G' \tan \delta \quad (5-68)$$

即 Q 与 G'' 或 $\tan \delta$ 成正比。因此, G'' 或 $\tan \delta$ 可以作为能量损耗的尺度, 故分别称为损耗模量及损耗角正切。

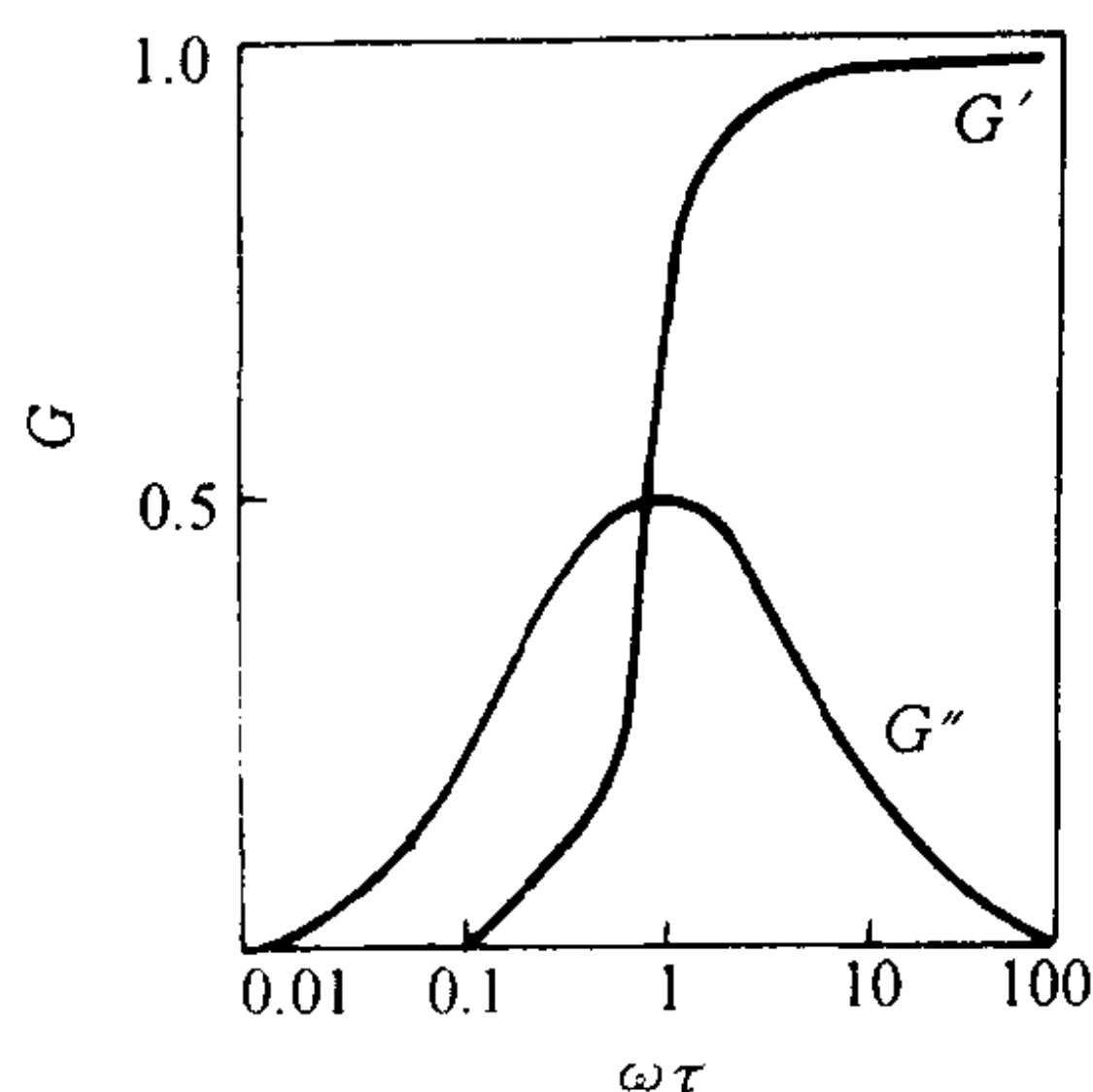


图 5-39 麦克斯韦体的 G' 、 G'' 的角频率依赖性

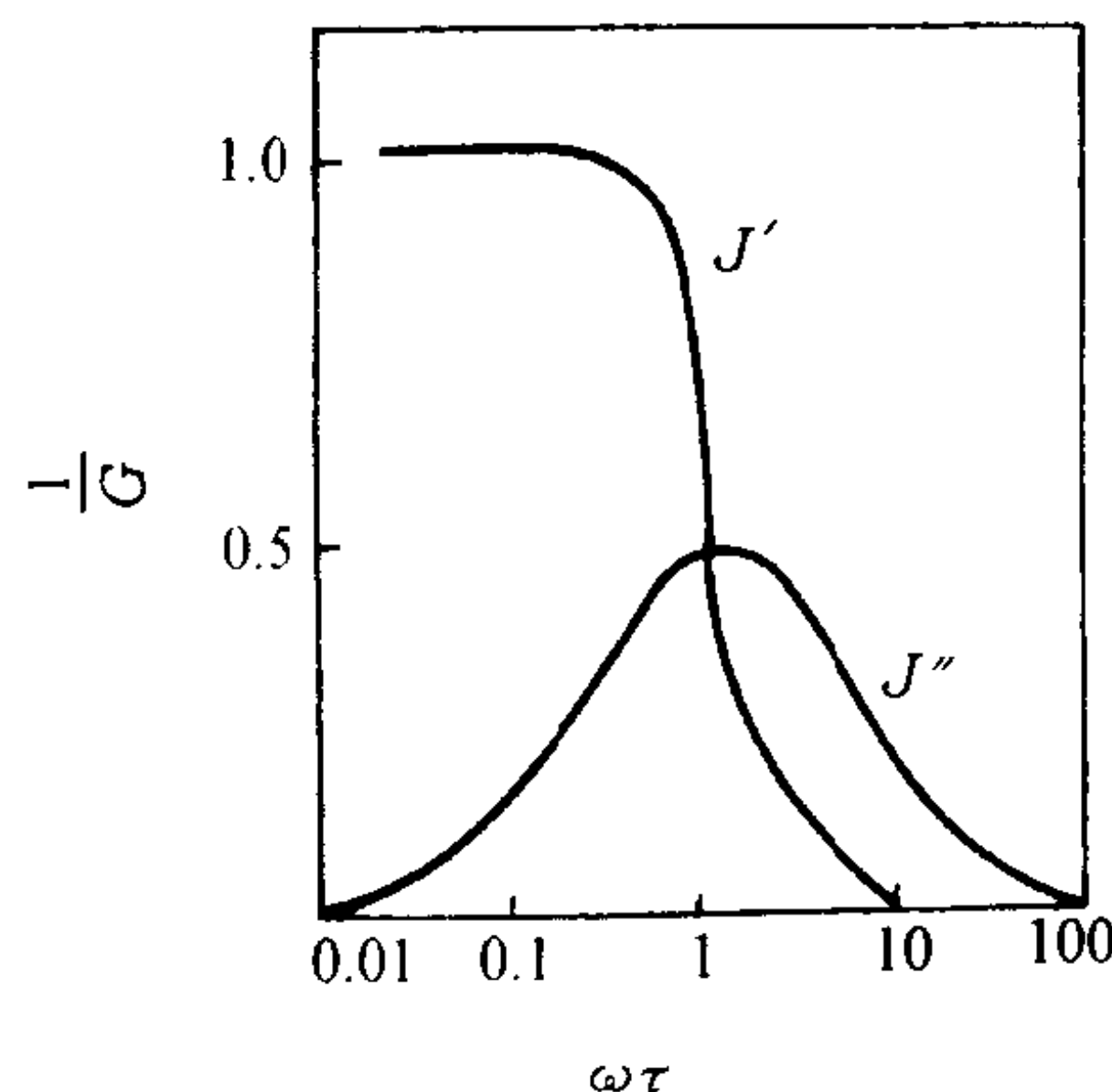


图 5-40 沃伊特体的 J' 、 J'' 的角频率依赖性

从以上分析可知, 当 $\omega\tau = 1$ 时, G'' 及 $\tan \delta$ 有极大值, 这是因为 $1/\omega$ 相当于外力刺激时间。当外力刺激时间等于弛豫时间时 (即 $\omega\tau = 1$), 则激发起某种运动单元的运动, 因此产生能量的吸收。对于同种聚合物, 弛豫时间只与温度有关, 所以, 可以通过在一定温度下改变振动频率或在一定振动频率下连续改变温度来测定 G' 和 G'' 的变化, 从而研究聚合物各种单元的运动。

(二) 动态粘弹性测定方法

如上所述, 动态粘弹性测定是通过对试样施加周期性振动的刺激, 同时测定试样的响应。按照振动的方式可分为三种: ①扭转振动法; ②摆动振动法; ③伸缩振动法。

按照施加振动的方法也可分为三种: (A) 自由衰减振动; (B) 共振振动; (C) 强制振动。

根据试样的形状及测定仪器的种类, 可以使①、②、③与(A)、(B)、(C)进行各种组合。例如①、(A)组合即为“自由衰减扭转振动法”, 这是历史最久的测定方法; ②、(B)组合即为“摆动共振法”。这两种方法由于设备简单, 故经常使用; 而最新的粘弹谱仪多采用③、(C)组合, 即“强制伸缩振动法”。现分别简述如下。

1. 自由衰减扭转振动法 无论何种方法, 首先必须写出振动方程, 现以扭转振动为例。图 5-41 为两种简单的扭转振动示意图, 若使金属棒稍稍转动, 然后放开, 即会发生自由衰减振动; 若使金属棒以正弦变化扭转, 则为强制扭转振动。这种振动方式的运动方程为:

$$I \cdot \frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{\eta'}{A} \cdot \frac{d\theta}{dt} + \frac{G'}{A} \cdot \theta + K\theta = F \sin \omega t \quad (5-69)$$

式中: I —— 金属棒的惯性力矩;

G' —— 动态剪切模量;

η' —— 动态粘度;

K —— 吊线的扭转常数;

θ —— 角变化 (等于试样的振幅);

t —— 时间;
 F —— 外力的振幅;
 ω —— 角频率;
 A —— 与试样形状有关的常数。

对于图 5-41(a)或(b)中金属线的质量与金属棒的惯性力矩相比十分小时,式(5-69)中的 $K\theta \approx 0$,可以忽略。为了简化,令:

$$2\epsilon = \frac{\eta'}{AI} \quad n^2 = \frac{G'}{AI} + \frac{K}{I} \quad L = \frac{F}{I} \quad (5-70)$$

则式(5-69)变为:

$$\theta'' + 2\epsilon\theta' + n^2\theta = L\sin\omega t \quad (5-71)$$

对于自由衰减扭转振动, $t=0$ 时, $L=0$, $\theta=\theta_0$, 即开始时使金属棒扭转一定角度立即放开。以此为初始条件,解式(5-71)得:

$$\theta = \theta_0 \cos\varphi \sin(\sqrt{n^2 - \epsilon^2}t + \varphi) e^{-\epsilon t} \quad (5-72)$$

式中 $\varphi = \arctg \sqrt{n^2 - \epsilon^2} / \epsilon$ 。

振幅 θ 如图 5-42 所示,以一定周期 T_d 呈指数形式下降,定义每隔一周期的振幅之比的对数为对数衰减率,记作 Δ 。

$$\ln \frac{\theta_1}{\theta_3} = \ln \frac{\theta_2}{\theta_4} = \dots = \Delta \quad (5-73)$$

则有:

$$\left. \begin{aligned} n^2 &= 4\pi^2 + \Delta^2 / T_d^2 \\ \epsilon &= \Delta / T_d \\ \theta^{-1} &= \lg \delta = \Delta / \pi \end{aligned} \right\} \quad (5-74)$$

因此,用实验测定 Δ 、 T_d ,求得 n^2 、 ϵ ,然后利用式(5-70)即可求得 G' 、 η' 及 $\lg \delta$ 。

2. 扭转共振法 图 5-43 为一扭转振动装置,在瞬间使线圈内通以直流电时,试样因线圈

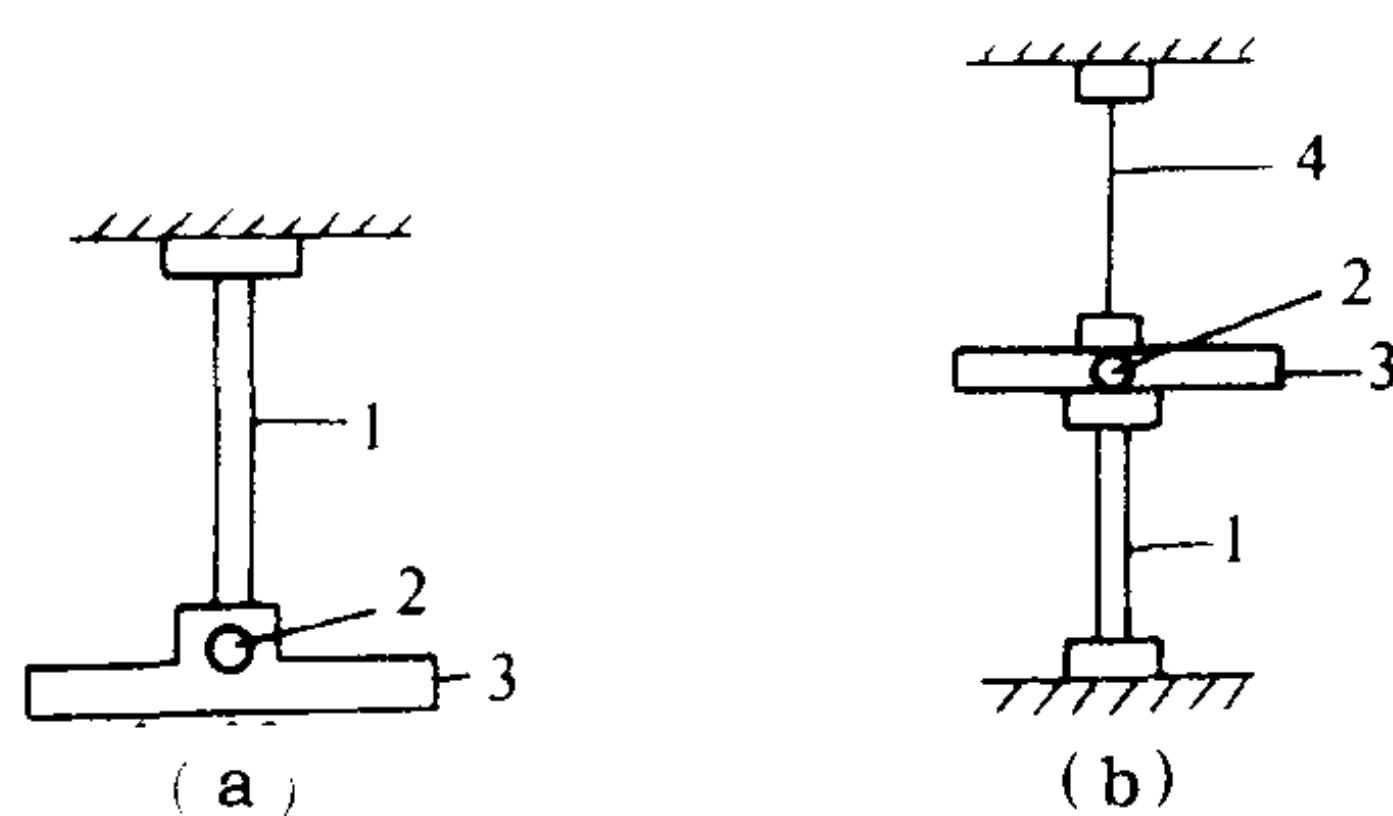


图 5-41 扭转振动示意图

1—试样 2—镜子 3—金属棒 4—金属线

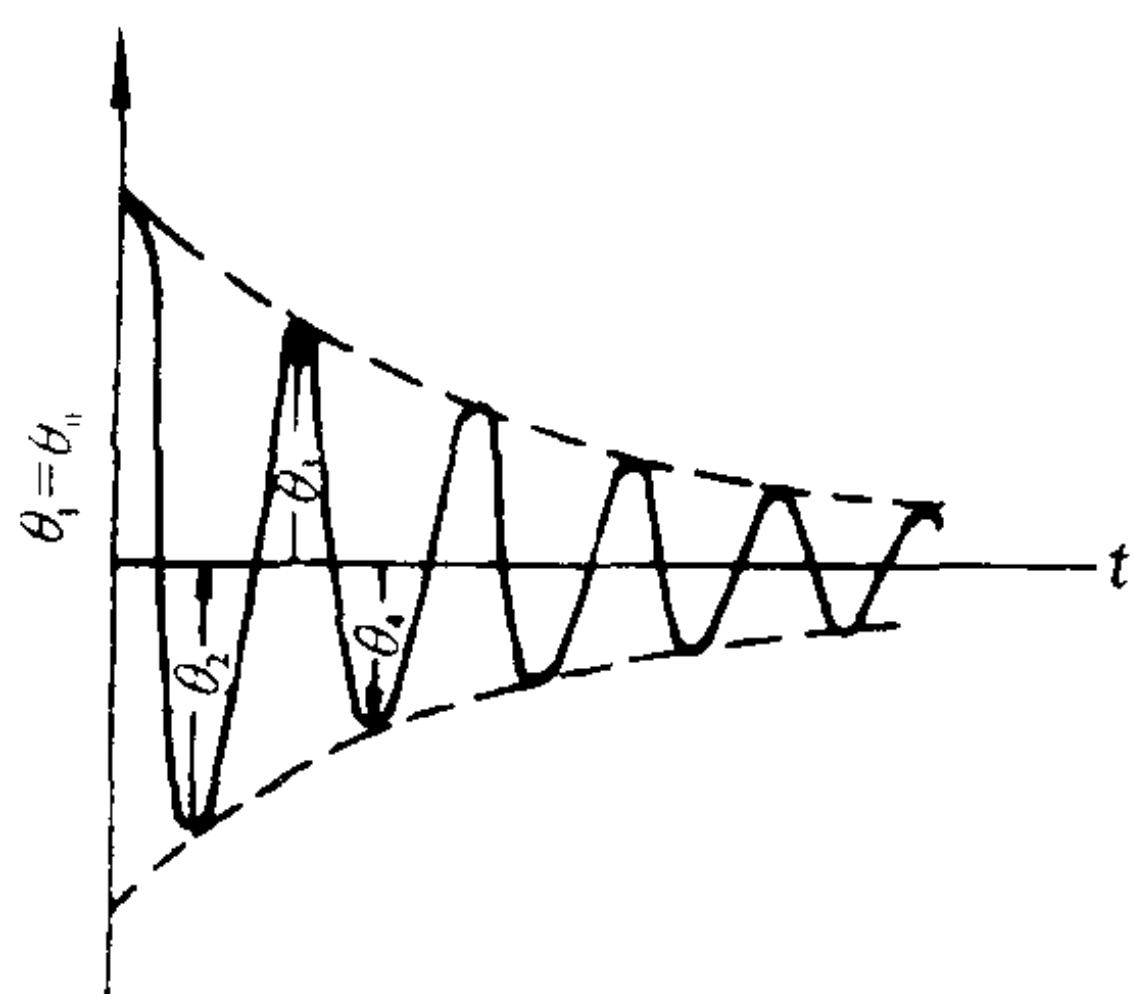


图 5-42 自由衰减振动

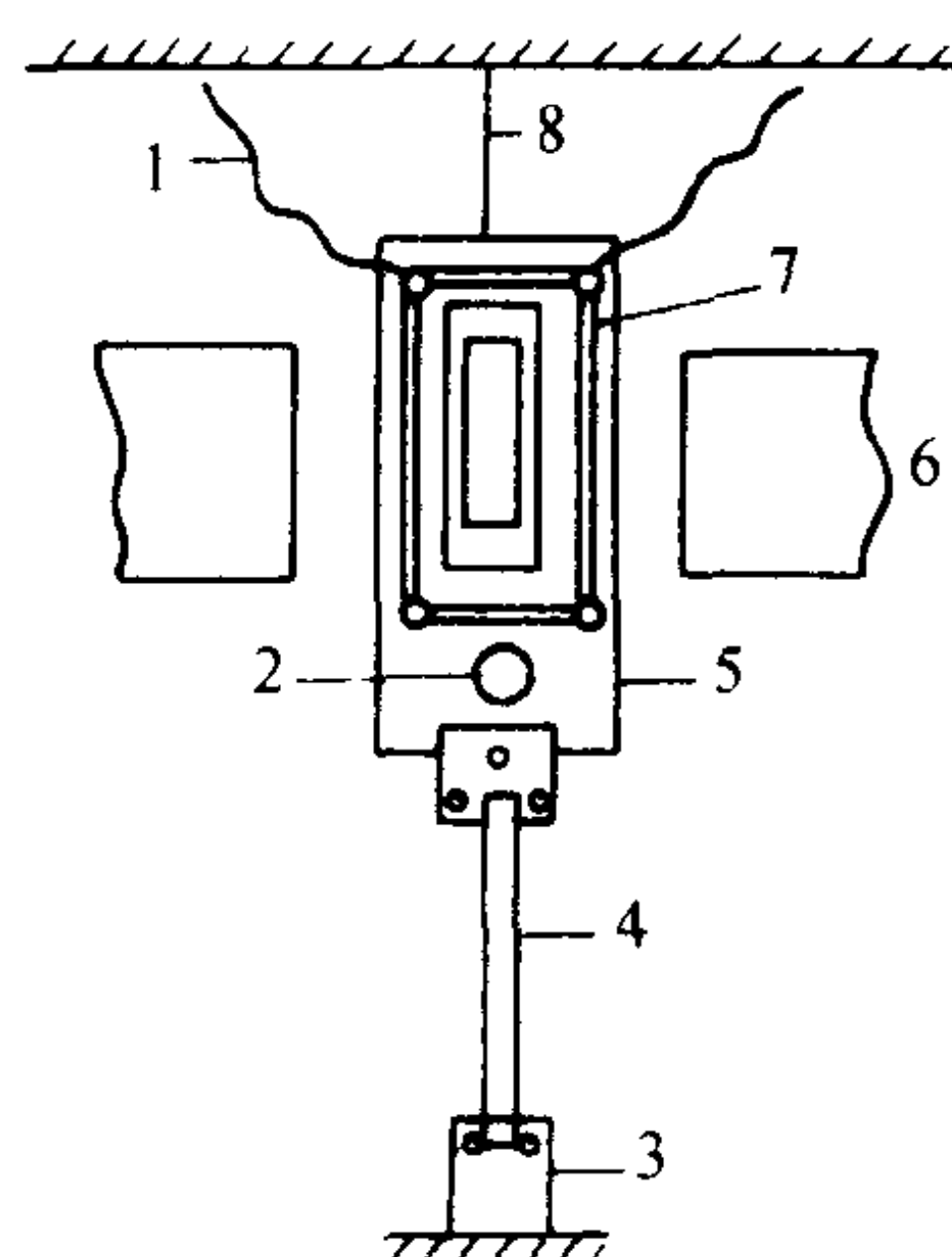


图 5-43 扭转振动装置

1—导线 2—镜子 3—夹子 4—试样
5—框架 6—磁铁 7—线圈 8—吊线

框架在磁场中扭转而发生自由衰减扭转振动。若在线圈上串联一检流计,由低频发生器向线圈

内通电,试样发生强制扭转振动,从镜子的反射可以记录试样扭转振动的正弦波,从检流计可以记录应力的正弦波形。测定频率范围为 $10^{-3} \sim 10\text{Hz}$ 。

测定时改变电流频率 ω ,记录试样扭转振动的振幅 θ_m 与 ω 的关系。当 ω 与运动单元振动频率匹配时,试样的扭转振幅出现极大值即发生共振,如图 5-44 所示。 ω_{res} 为发生共振时的电流频率; θ_{res} 为试样共振振幅。则根据式(5-71)可得如下关系:

$$\theta^{-1} = \text{tg} \delta = \frac{\Delta \omega}{\omega_{\text{res}}} \quad (5-75)$$

式中 $\Delta \omega$ 为共振曲线中的振幅,等于 $\theta_{\text{res}}/\sqrt{2}$ 的两个频率之差。

3. 振簧法—摆动共振法 如图 5-45 所示,将试样的一端固定在振动器上,并使其以低频振动,改变振动频率,观察试样另一端的振幅,同样得到如图 5-44 所示的共振曲线,并按下式计算 E' 、 E'' 、 $\text{tg} \delta$ 。

$$\left. \begin{aligned} E' &= \frac{\rho l^4}{\alpha^4 K^2} \left[\omega_{\text{res}}^2 + \frac{1}{2} (\Delta \omega)^2 \right] \\ E'' &= \frac{\rho l^4}{\alpha^4 K^2} \cdot \omega_{\text{res}} \cdot \Delta \omega \\ \theta^{-1} &= \text{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \approx \frac{\Delta \omega}{\omega_{\text{res}}} \end{aligned} \right\} \quad (5-76)$$

式中: ρ —— 试样密度;

l —— 试样长度;

α —— 常数;

K^2 —— 对于厚度为 C 的试样, $K^2 = C^2/12$; 对于半径为 R 的圆柱试样, 则 $K^2 = R^4/4$ 。

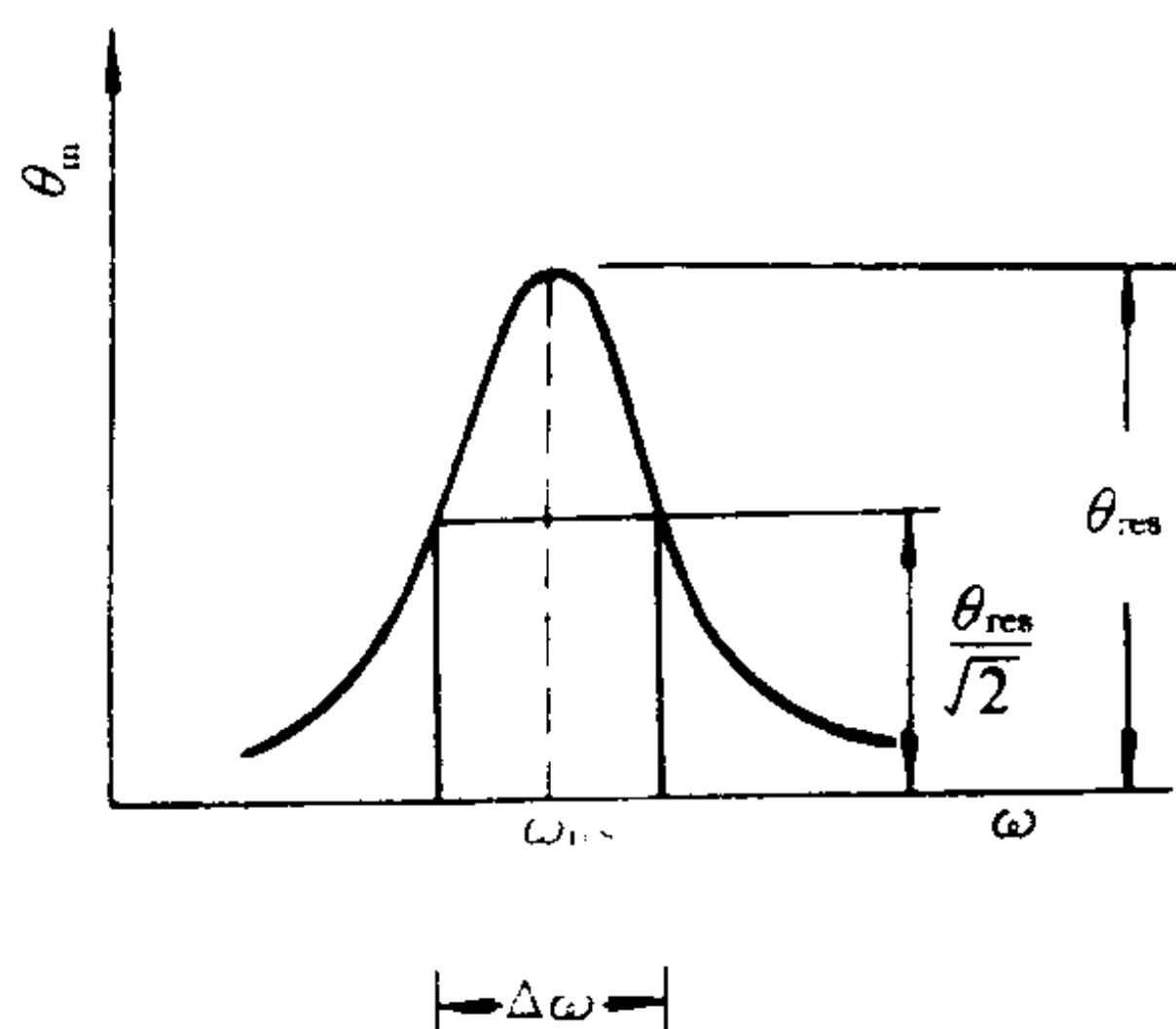


图 5-44 共振曲线

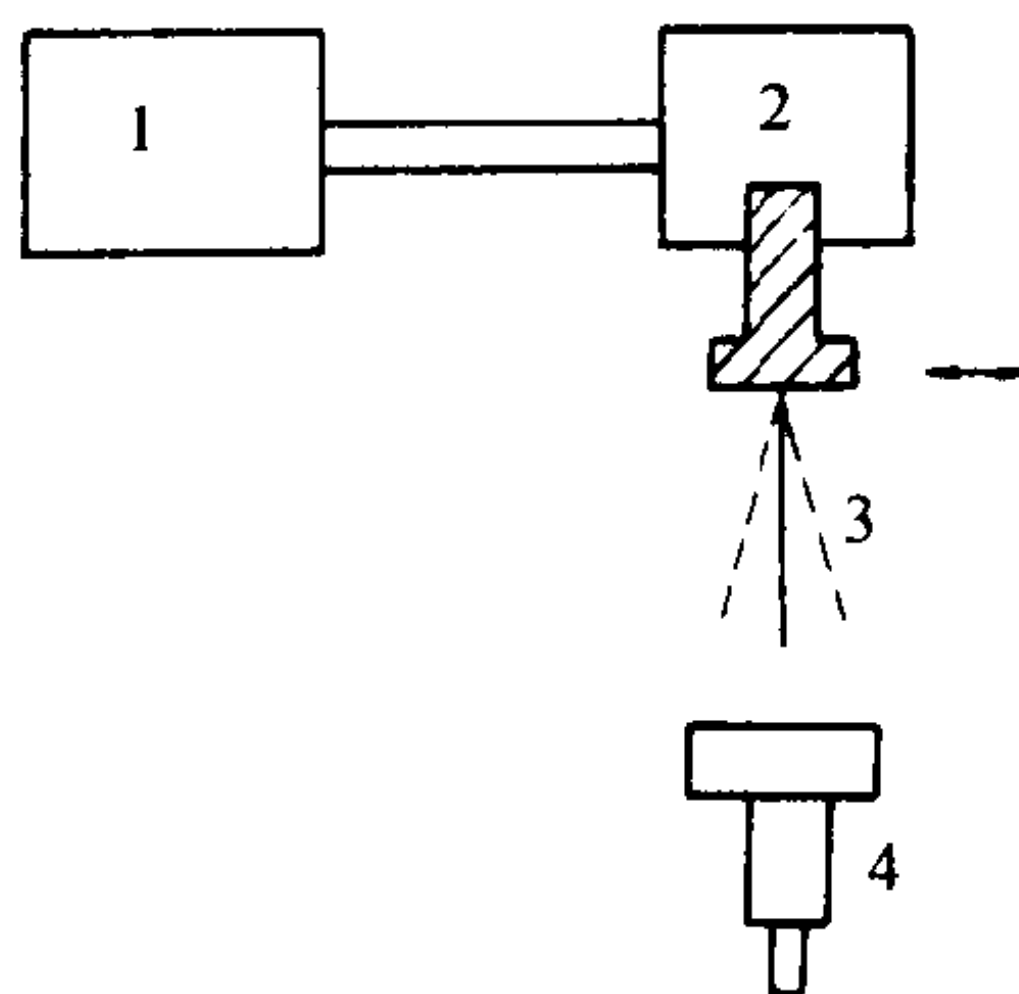


图 5-45 振簧法示意图

1—发振器 2—振动器

3—试样 4—观测器

4. 强制伸缩振动法 近代动态粘弹性测定多采用此种方法,它可以在 $-180 \sim 250^\circ\text{C}$ 、 $10^{-2} \sim 10^2\text{Hz}$ 的范围内进行测定,并可以直接读出 $\text{tg} \delta$ 值,因此称为直读式动态粘弹谱仪(DDV),其简单结构图见图 5-46。利用应变计 T_2 测定试样的变形 Δl ,而应变计 T_1 的机械阻抗比试样大得多,所以可用 T_1 测定试样的应力 F^* 。则:

$$E^* = \frac{F^*}{\Delta l^*} \cdot \frac{l}{S} \quad (5-77)$$

式中： E^* —— 复数拉伸模量；
 l —— 试样长度；
 S —— 试样截面积。

通过一定的电器装置测定应变与应力的位相差并转换成 $\text{tg}\delta$ 直接读出,并可以通过记录仪记录 E' 、 E'' 曲线(见图 5-47), $E'=E^*\cos\delta$, $E''=E^*\sin\delta$ 。

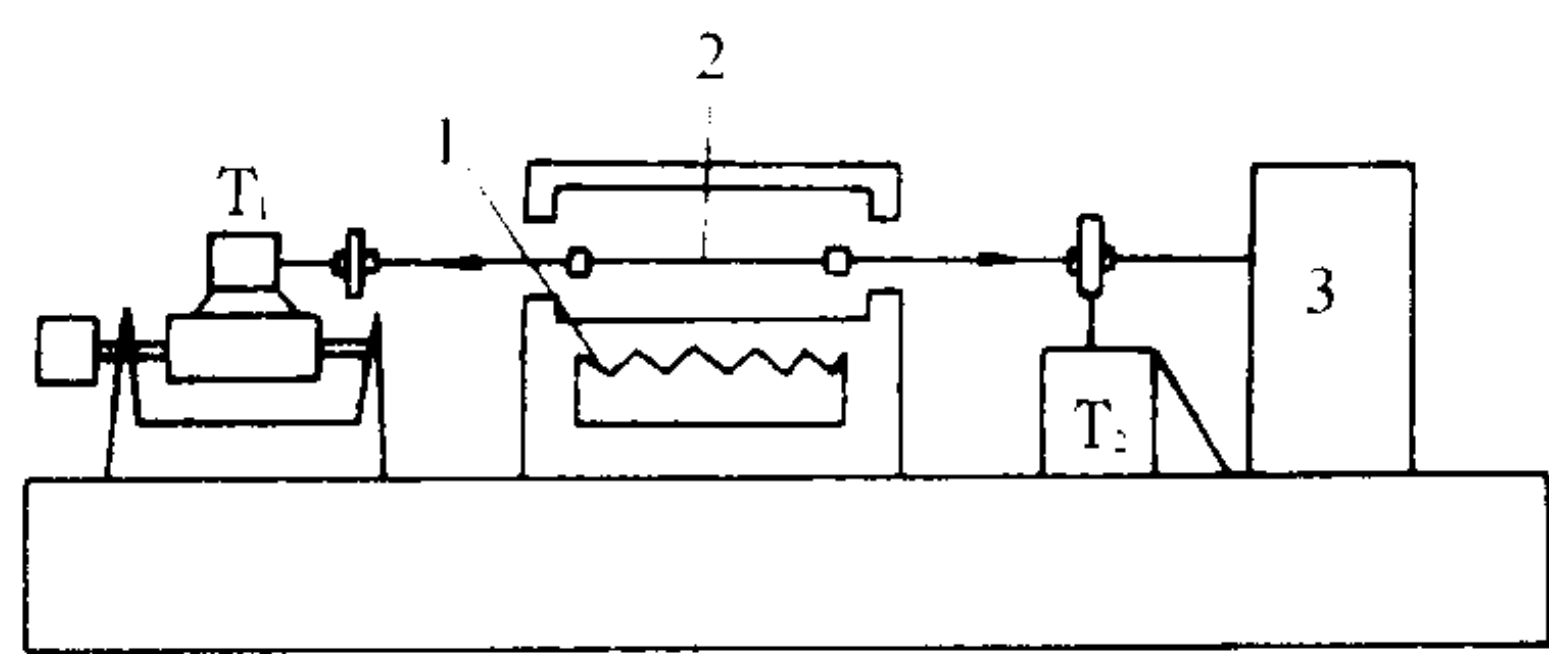


图 5-46 直读式粘弹仪
1 加热器 2 试样 3 发振器

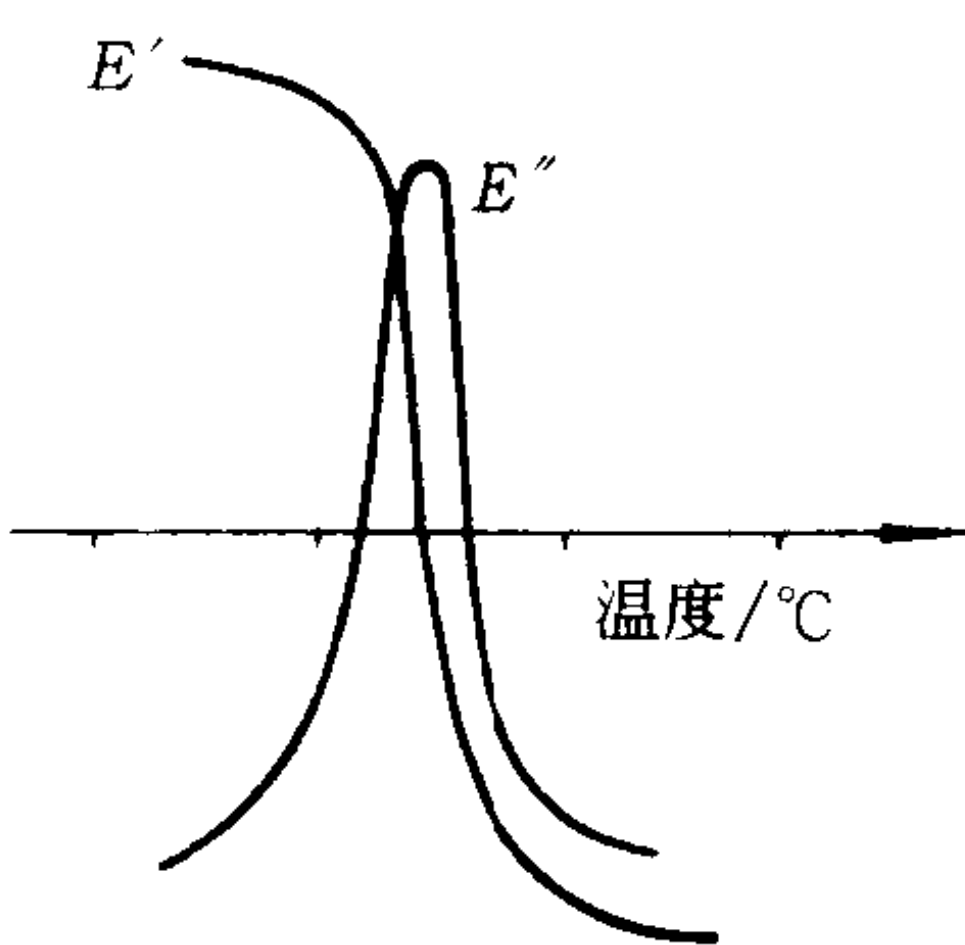


图 5-47 E' 及 E'' 曲线

(三)应用示例

1. 聚合物的“多重转变” 一般称非晶态及晶态聚合物的玻璃化转变为主转变,并分别用 α_g 、 α_c 、 α 表示;而将低于 T_g 的转变称为副转变,并按转变温度自高到低的顺序分别计作 β 、 γ 、 δ ……转变。因此,提出了所谓“多重转变”的概念。各种转变对应于不同的分子运动单元, α 转变是链段的运动,而 α_g 、 α_c 、 α 等复转变是支链、侧基、链节等小运动单元的运动。

由于每种转变发生时都或多或少伴随着能量的吸收,因此,可以用动态粘弹性实验测定聚合物的多重转变。图 5-48 为非晶态聚合物(a)及晶态聚合物(b)的动态温度谱(固定频率,改变温度),从每个吸收峰的温度可以判断转变温度。表 5-4 为非晶态聚苯乙烯的多重转变温度及分子运动情况。

表 5-4 非晶态聚苯乙烯的多重转变

转变类型	转变温度/℃	对应的分子运动	活化能/ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
α	100	链段绕主链轴的转动	83.6~418
β	50	链侧苯基的运动	20.9~83.6
γ	-143	链节 $-(\text{CH}_2)_n$ 的曲柄运动	
δ	-235~-245	苯基的摇摆运动	8.36~29.26

一般 α 转变对应的是含 50~100 个碳原子的链段的运动,有强的能量吸收,模量下降至 10^6Pa 。 β 转变是侧基如聚苯乙烯中的苯基、聚甲基丙烯酸甲酯中的 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COOCH}_3$ 基的内旋转

以及主链上含杂原子基团的运动,如聚酰胺中 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$ 的运动,能量吸收较少。 γ 转变是相当于 4 个亚甲基的曲柄运动(见图 5-49)。如果包括支点碳原子在内,共有 8 个碳原子,所以

也称为 C_8 运动。 δ 转变一般认为与主链无关,是主链上的侧基如甲基、苯基等的扭转及摇摆运动。

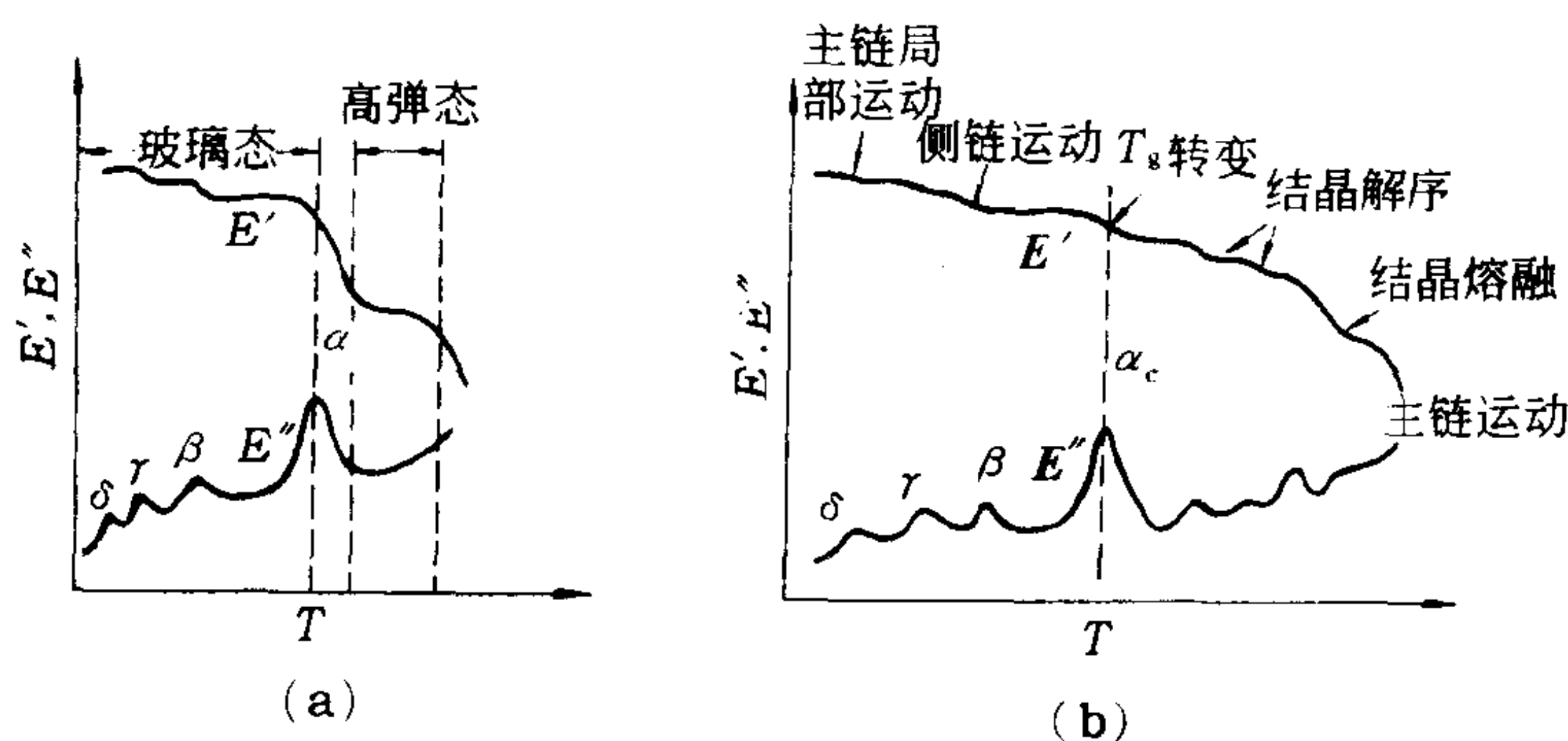


图 5-48 非晶态(a)及晶态(b)聚合物的动态粘弹谱图

结晶聚合物含有结晶部分及非结晶部分。所以除了具有非晶态聚合物所具有的 α 、 β 、 γ 、 δ 转变外,还有晶区部分的转变,如图 5-48(b)所示,包括晶区的解序(预熔)、晶区熔融(T_m)等转变。此外,由于晶体缺陷的存在,例如链的折叠部分,链尾端等运动也会产生内耗峰。另外结晶聚合物还可能发生晶态转变,即从一种结晶结构转变为另一种结晶结构。例如聚四氟乙烯在 $19\sim 30^\circ\text{C}$ 间会发生三斜 \rightleftharpoons 六方晶系的转变。

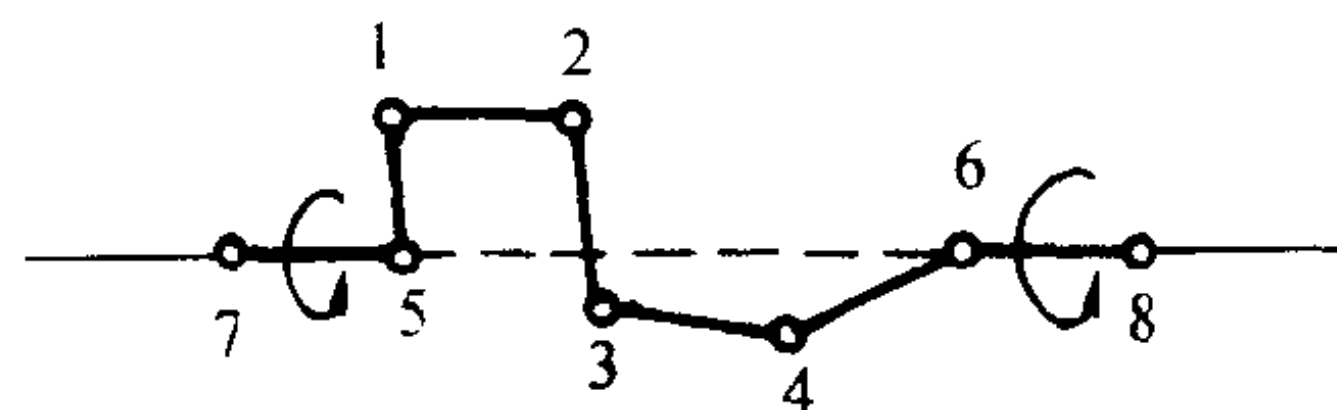


图 5-49 $-(\text{CH}_2)_4-$ 的曲柄运动

因此,结晶聚合物的多重转变要比非晶态聚合物复杂,并随结晶度、热处理和结晶条件而异,有些转变的详细机理至今还不十分清楚。

2. 合成纤维的动态粘弹性 由于动态粘弹性实验可以在很宽的温度范围及频率范围内测定聚合物各种尺寸运动单元的运动,因此,是研究结构和性能间内在联系的重要手段之一。图 5-50 为用直读式粘弹仪测定的聚酰胺 6、聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯腈及聚丙烯在 $-160\sim 200^\circ\text{C}$ 的粘弹谱。振动频率为 110Hz 、升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。可以看出聚酰胺 6 的主转变在 80°C 附近,在 -40°C 附近的吸收峰是由于样品中吸收的水分所致,而 -130°C 时为 γ 转变。聚对苯二甲酸乙二酯在 -50°C 的吸收峰是由于主链中苯基的局部旋转运动所致,在 110°C 的吸收是 α_a 转变。聚丙烯腈在 100°C 附近的转变是 T_g 转变。聚丙烯在 -60°C 时是 $-\text{CH}_3$ 基的振动, 10°C 附近是 α_a 转变,而 110°C 是结晶的预熔。

除特殊用途外,合成纤维的使用温度一般均在 50°C 以下,除聚丙烯外,纤维的主转变(T_g)均为 $70\sim 120^\circ\text{C}$,即比使用温度高。但是,当刺激时间长时,仍会发生尺寸变化、蠕变及应力弛豫现象。而聚丙烯虽然在 10°C 、 110Hz 下会出现 α_a 转变,但是由于聚丙烯结晶度高,所以仍具有使用价值。

副转变对应的是小运动单元,即弛豫时间比主转变要短得多,因此,可以对短时间的力学刺激(如冲击)作出响应(即吸收能量)。所以, β 吸收强的材料在 T_g 以下的抗冲击性、可塑性较好。有明显 β 吸收的纤维延伸性增加。

合成纤维大多都是结晶性聚合物,由于结晶部分的影响,使 α_c 转变温度高于 α_a ,即在一般的使用温度下,弛豫时间比非结晶者要长得多。因此,使纤维具有良好的强度及高的模量。

此外,由于纤维经常在湿热条件下加工和使用,因此,还必须知道在湿热条件下的性能。对于分子间有氢键结合的聚酰胺、聚丙烯腈等,湿、热的影响更为重要。图 5-51 为聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺 6、聚丙烯腈、聚丙烯纤维在水中的动态粘弹谱。振动频率为 10Hz。由于温度(T)、湿度(H)会影响分子运动的弛豫时间,所以当实验条件满足 $\omega\tau_{(H,T)}=1$ 时,在粘弹谱上将出现吸收峰,与图 5-50 比较可以发现,聚酰胺 6 的主转变(T_g)下降到低于室温,而聚丙烯腈在 70℃ 出现强吸收峰,这是由于聚丙烯腈的结晶结构不完整(称为准晶结构),水分会使弹性模量显著下降,因此耐湿热性差。而聚酰胺 6 的 T_g 虽然降至室温以下,但是由于结晶部分的存在,所以仍保持足够的模量($>10^9\text{Pa}$)。此外,从图 5-51 还可看出疏水性强的聚对苯二甲酸乙二酯纤维在 80℃ 以下模量很少下降,聚丙烯纤维也与干热情况基本相同。因此湿热条件对聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯影响不大。

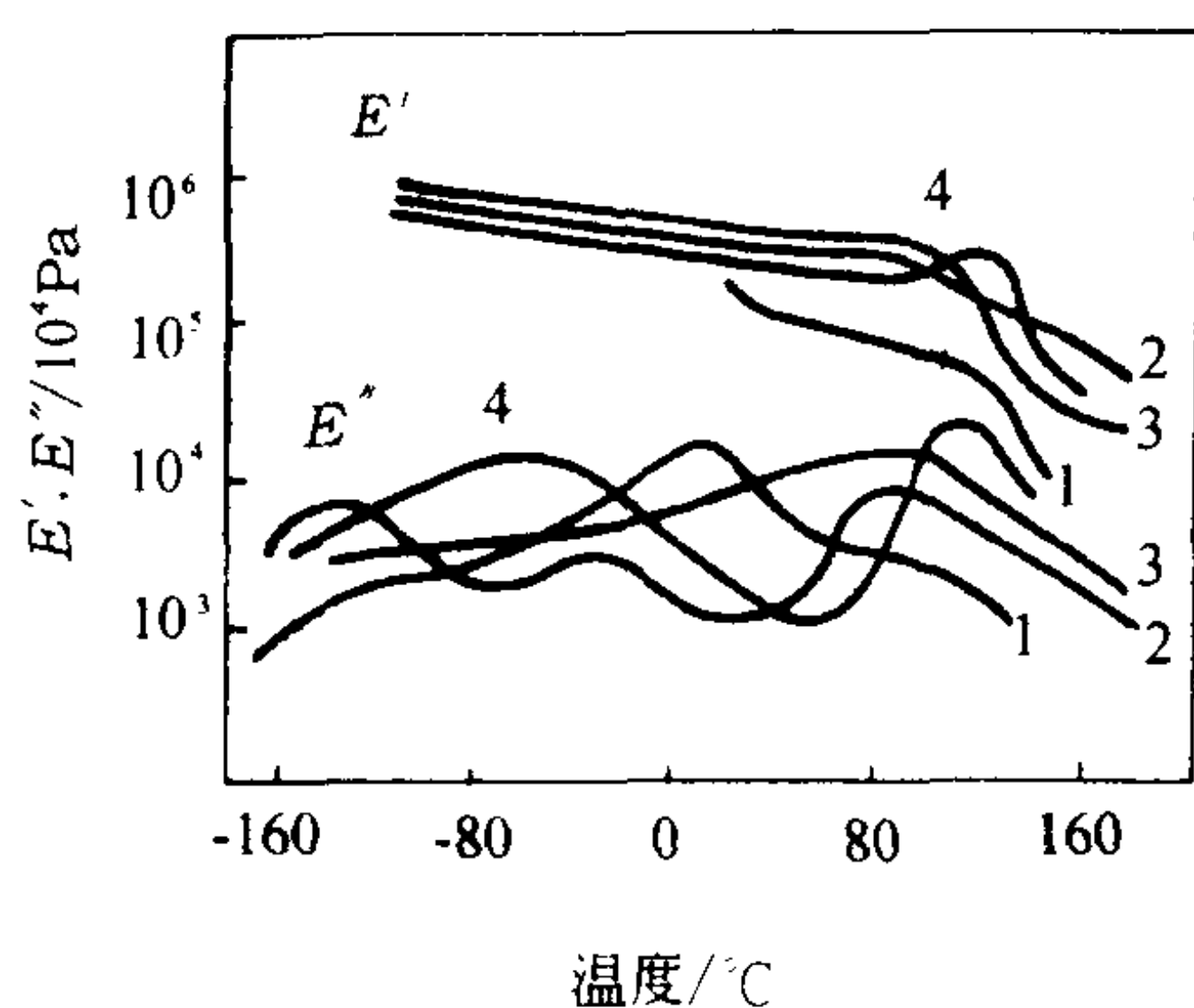


图 5-50 合成纤维的动态粘弹谱
1—聚丙烯 2—聚酰胺 6 3—聚丙烯腈 4—聚对苯二甲酸乙二酯

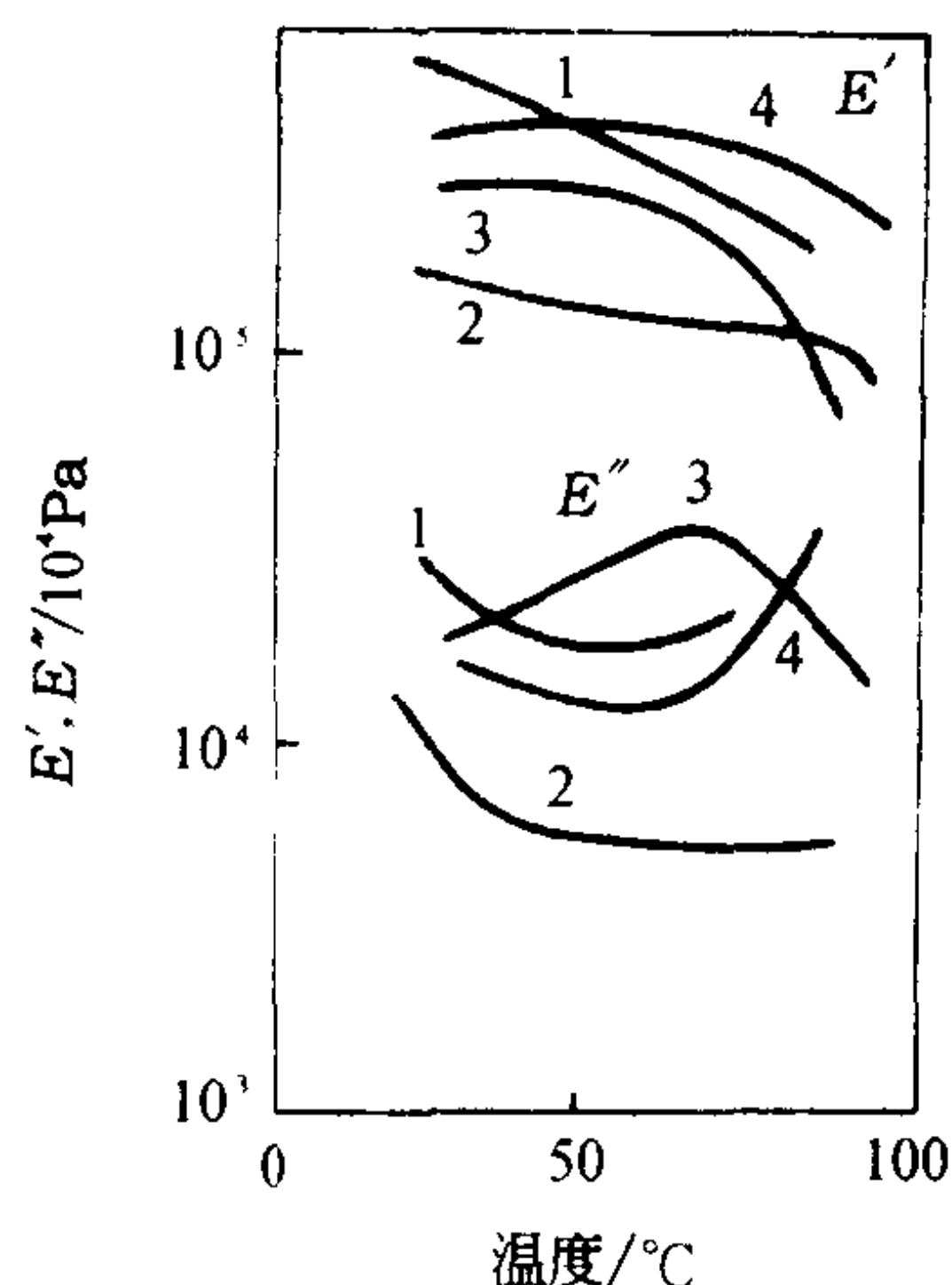


图 5-51 合成纤维在水中的动态粘弹谱
1—聚丙烯 2—聚酰胺 6 3—聚丙烯腈 4—聚对苯二甲酸乙二酯

此外,溶剂及低分子杂质对纤维力学性能亦有影响。图 5-52 为两种含单体量不同的聚酰胺 6 动态粘弹温度谱。谱图中 α 转变为 T_g ; β 转变为主链中 $-\text{C}-\text{NH}-$ 的运动; γ 转变为主链中 $(-\text{CH}_2-)_3$ 的运动。可以看出,随单体含量增加, α, β, γ 转变温度下降,这显然是由于单体起了“增塑”作用的缘故。

六、WLF 方程的应用——叠合曲线

由于聚合物具有很宽的弛豫时间分布,为了得到某温度下完整的应力弛豫曲线(或蠕变曲线),必须在很宽的时间尺度内($0 < t < \infty$)连续测定(应力弛豫)模量 E_t 。但是在实际测试中, $t < 1\text{s}$ 的测定是困难的,当然,也不可能测定到 $t = \infty$,而总是在有限的温度范围和有限的时间内进行。例如,图 5-53(a)的一组曲线是在 $-80.8 \sim 50^\circ\text{C}$ 、 $10^{-2} \sim 10^2\text{h}$ 范围内测定的聚异丁烯

的应力弛豫曲线。

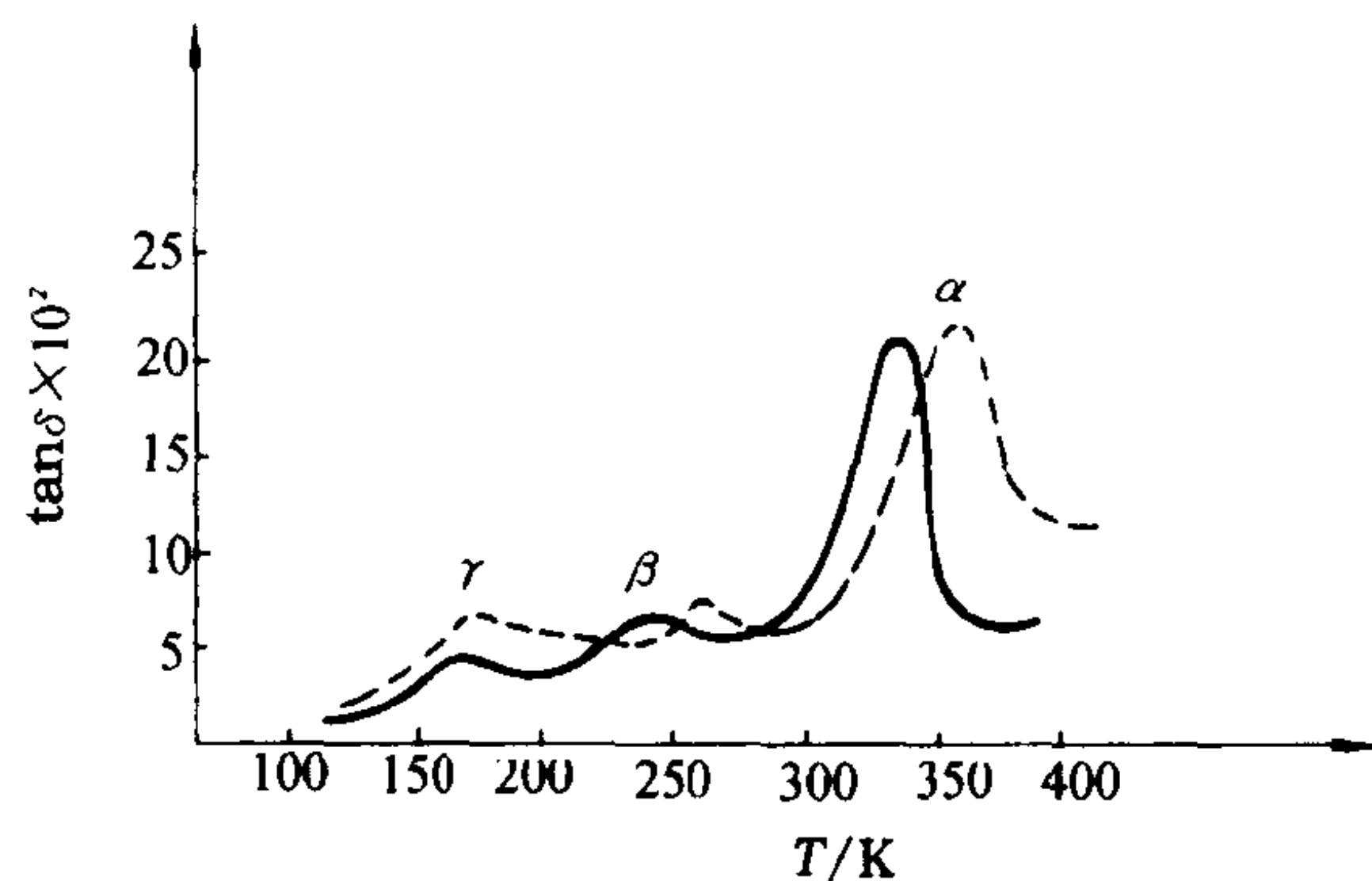


图 5-52 聚酰胺 6 的 α, β, γ 转变
——含单体 10%；----含单体 1%

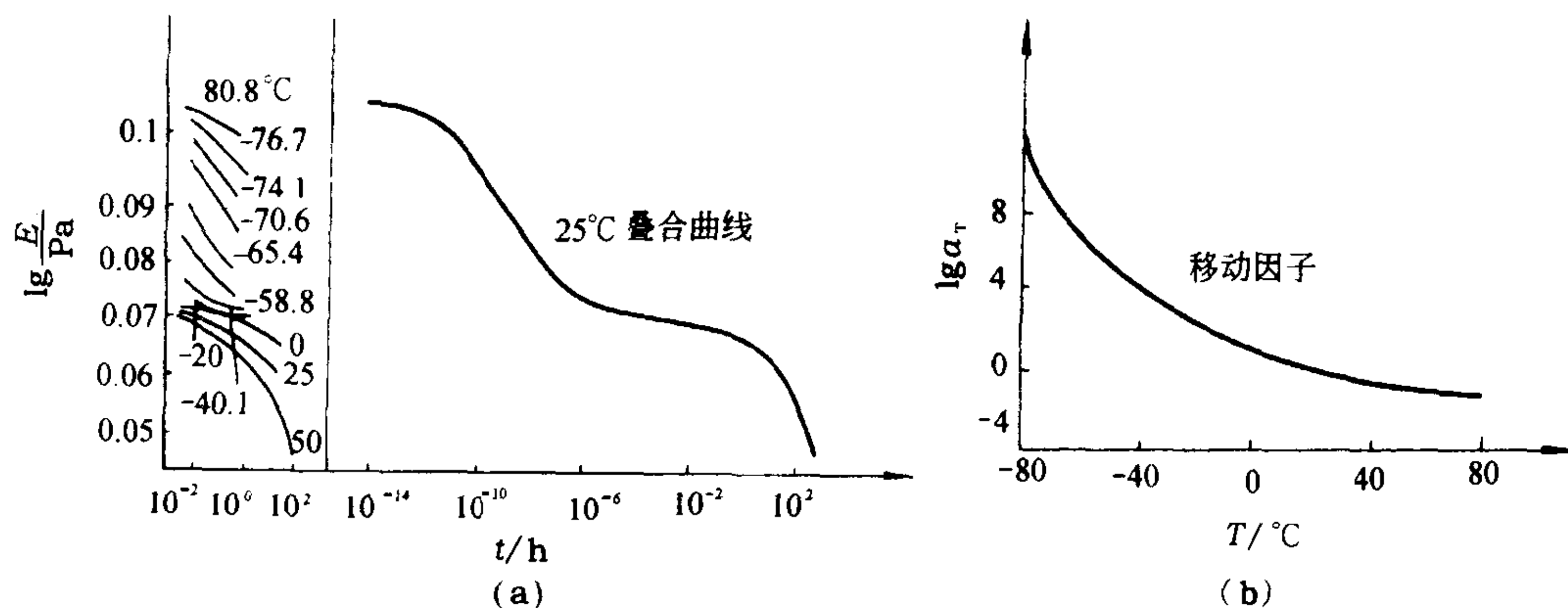


图 5-53 聚异丁烯各温度的应力弛豫曲线及 25°C 的叠合曲线

根据时间—温度等效原则,对于任何弛豫过程,升高温度与延长时间是等效的;同样,降低温度与缩短时间也是等效的,两者间的关系即为 WLF 方程:

$$\lg a_T = \lg \frac{t_T}{t_{T_g}} = \frac{-17.4(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

即在 T_g 和时间尺度 t_{T_g} 测定的数据,只要沿时间轴 ($\lg t$) 平移 $\lg a_T$,即等于在温度 T 、时间尺度为 t_T 的数据,如图 5-54 所示。在温度 T_1 测得的应力弛豫曲线,沿 $\lg t$ 平移 $\lg a_T$,即等于 T_2 时的应力弛豫曲线。

根据这个原则,如为了得到 25°C 聚异丁烯的完整的应力弛豫曲线,只要以 25°C 所测曲线为基准,利用 WLF 方程分别计算出其它所测曲线的移动因子 a_T [见图 5-53 (b)],然后各自沿 $\lg t$ 轴平移,即可以彼此连接起来成为一条平滑的曲线,如图 5-53(a) 右边的一条曲线,它包含了很

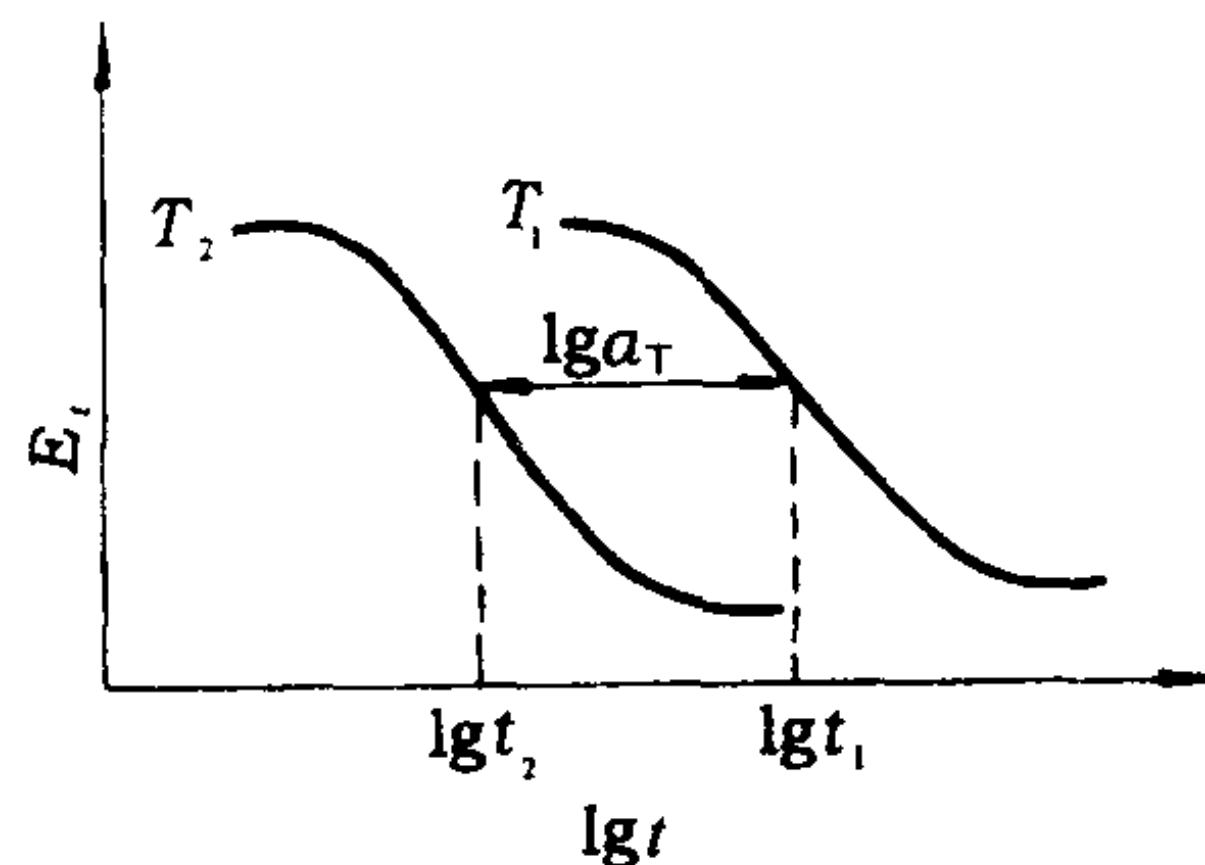


图 5-54 移动因子

宽的时间尺度(十几个数量级),相当于 25℃ 时,在很宽时间范围内测定的应力弛豫曲线,此曲线称之为叠合曲线。

七、波尔兹曼叠加原理

Boltzmann 叠加原理是高分子物理中最简单而最有用的原理之一。这个原理可简明地表达如下:

- (1) 应变是全部受力历史的函数;
- (2) 各个应力对应的贡献是独立的,总的应变是各个应力贡献的线性加和。

利用该原理,可以根据有限的实验数据来预测非晶聚合物在一个很宽的负荷范围内的力学响应。

对于一个理想的弹性体来说,若在时间 $t=0, t_1, t_2 \cdots t_{n-1}, t_n$, 受到的应力分别是 $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2 \cdots \sigma_{n-1}, \sigma_n$, 最终的应变为:

$$\gamma = J\sigma_0 + J(\sigma_1 - \sigma_0) + J(\sigma_2 - \sigma_1) + \cdots + J(\sigma_n - \sigma_{n-1}) = J\sigma_n$$

即最终的应变只与最终的应力有关。可是对于一个粘弹体来说,在蠕变实验中,应力和应变与蠕变柔量的关系是:

$$\gamma(t) = \sigma_0 J(t)$$

σ_0 表示时间为零时作用在物体上的恒定应力。假定实验不是在 $t=0$ 时进行,而是在任意一个时间 u_1 时,作用于物体上一个应力 σ_1 , 则上式变为:

$$\gamma(t) = \sigma_1 J(t - u_1) \quad (5-78)$$

式中: t —— 观察时间;

u_1 —— 作用应力的时间。

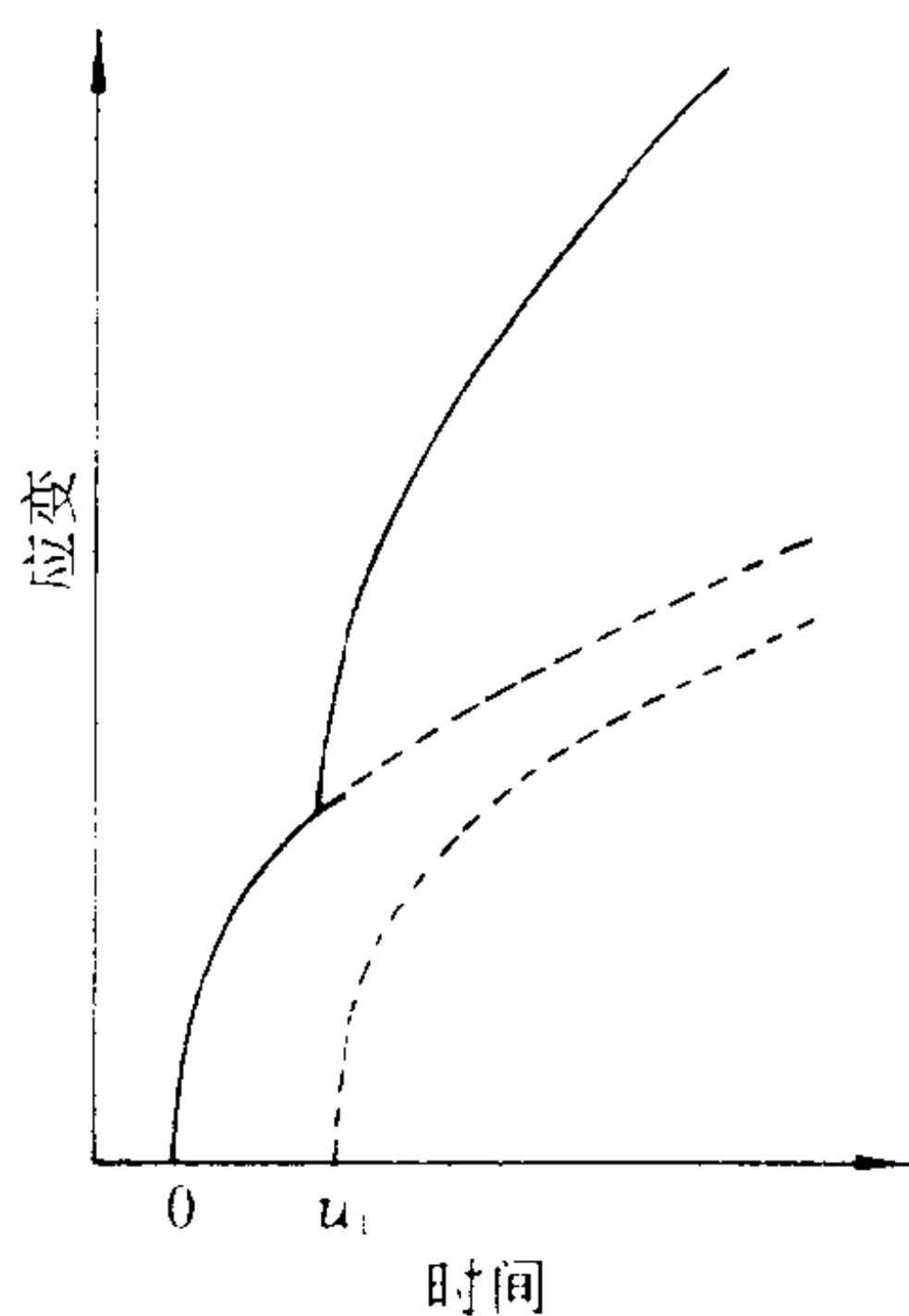


图 5-55 两个应力相继作用在试样上产生的一般的线性加和示意图

现在考虑在 $t=0$ 和 $t=u_1$ 分别有两个应力 σ_0 和 σ_1 作用在物体上,根据 Boltzmann 叠加原理,这两个应力的作用是相互独立的,产生的应变是两者的线性加和,这种情形如图 5-55 所示。

$$\gamma(t) = \sigma_0 J(t) + \sigma_1 J(t - u_1)$$

对于更一般的情况,在时间 $t=u_1, u_2, u_3 \cdots u_n$, 作用在试样上的各个应力增量分别为 $\Delta\sigma_1, \Delta\sigma_2, \Delta\sigma_3, \cdots \Delta\sigma_n$, 则:

$$\gamma(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i J(t - u_i) \quad (5-79)$$

上式就是 Boltzmann 叠加原理的数学表达式。如果应力是连续变化的,则可用积分形式代替加和式:

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial \sigma(u)}{\partial u} J(t - u) du \quad (5-80)$$

这里的积分下限取 $-\infty$ 是考虑到全部受应力的历史,而在 t 之后受到的应力不在观测的时间之内,所以不予考虑。

根据分部积分法:

$$\int w dv = - \int v dw + \int d(wv)$$

这里的 $dv = \frac{\partial \sigma(u)}{\partial u} du$, $w = J(t-u)$, 所以:

$$\gamma(t) = J(t-u)\sigma(u) \Big|_{-\infty}^t - \int_{-\infty}^t \sigma(u) \frac{\partial J(t-u)}{\partial u} du$$

假定 $\sigma(-\infty)=0$, 并且引进一个新的变量 $a=(t-u)$, 则积分的上下限也要引起变化, 经变换后得:

$$\gamma(t) = J(0)\sigma(T) + \int_0^\infty \sigma(t-a) \frac{\partial J(a)}{\partial a} da \quad (5-81)$$

同样, 对于应力弛豫的实验来说, 如果受到的是连续变化的应变, 则应力 $\sigma(t)$ 为:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{\partial \gamma(u)}{\partial u} G(t-u) du \quad (5-82)$$

通过分部积分法也能得:

$$\sigma(t) = G(0)\gamma(T) + \int_0^\infty \gamma(t-a) \frac{\partial G(a)}{\partial a} da \quad (5-83)$$

下面举一个 Boltzmann 叠加原理的应用例子。有一个物体, 它的蠕变柔量为:

$$J_1(t) = J_r + t/\eta \quad (a)$$

式中: J_r ——可回复的形变;

η ——粘度。

当物体受到一种如图 5-56 所示的应力 $\sigma(t)$ 时, (i) 在应力增加过程中, 计算在时间 t_1 时的应变 $\gamma(t_1)$; (ii) 应力停止增加后, 计算在时间 t_2 时的应变 $\gamma(t_2)$ 。

(1) 对于前面一种情况, 物体受到的应力历史可写成:

$$\begin{aligned} -\infty \leq t \leq 0 & \quad \sigma(t) = 0 \\ 0 \leq t \leq t_1 & \quad \sigma(t) = kt \end{aligned}$$

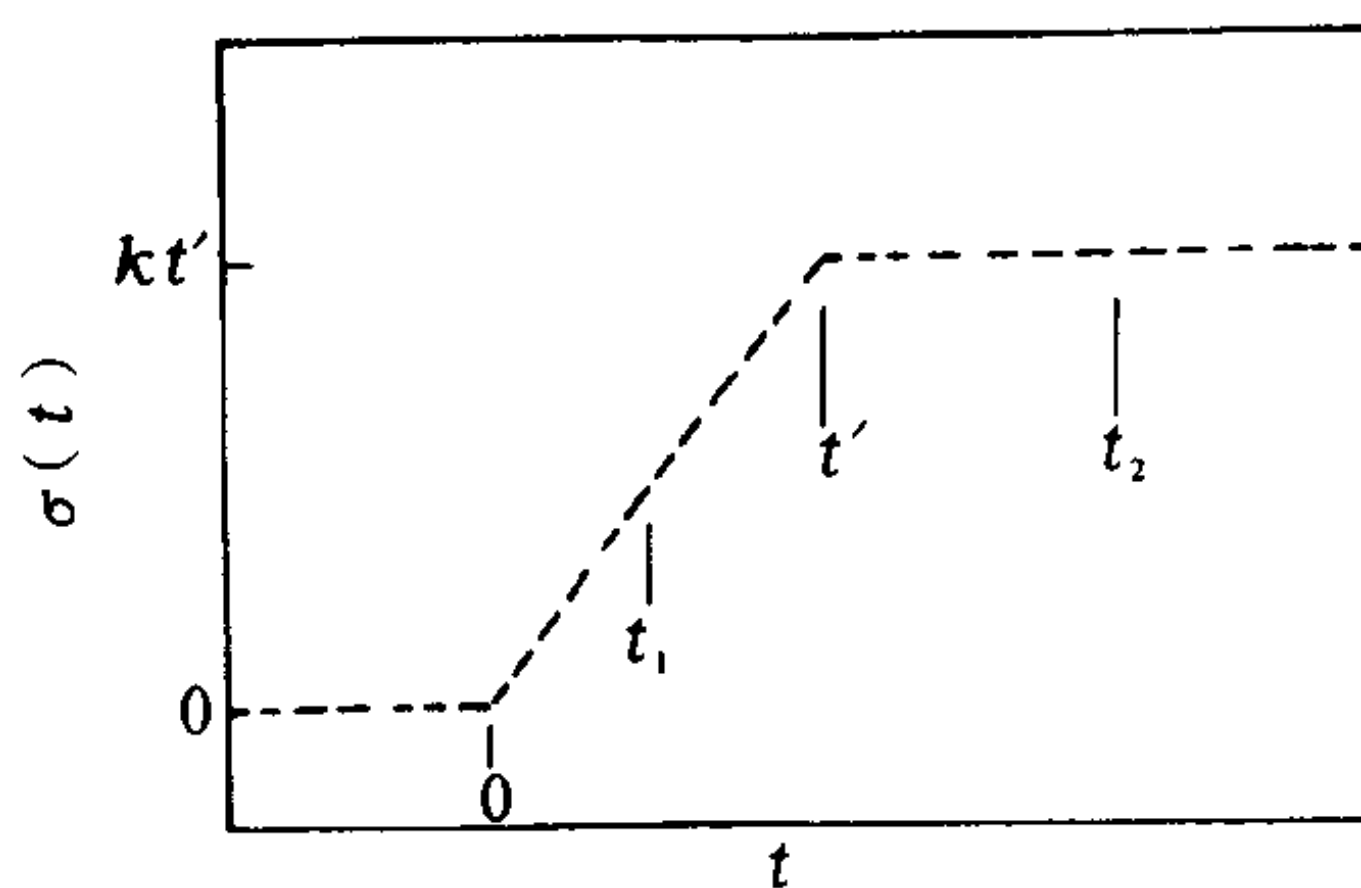


图 5-56 应力与时间的关系

利用式(5-79)可得:

$$\begin{aligned} \gamma(t_1) &= \int_0^{t_1} \frac{\partial \sigma(u)}{\partial u} J(t_1-u) du = \\ &= \int_0^{t_1} k \left[J_r + \frac{t_1-u}{\eta} \right] du = kt_1 J_r + \frac{kt_1^2}{2\eta} \end{aligned} \quad (b)$$

这里的 kt_1 恰巧是在时间 t_1 时作用在物体上的总的应力, 所以上式又可写成:

$$\gamma(t_1) = \sigma(t_1) \left[J_r + \frac{t_1}{2\eta} \right] \quad (c)$$

式(c)表示: 蠕变柔量为式(a)的物体, 在时间 $t=0$ 时, 开始受到一线性增加的应力, 到时间 t_1 时物体的应变。必须注意: t_1 是指正在受到应力时的某一个时间。

(2) 现在要计算应力不再增加时的应变, 可以把受应力的历史归结为:

$$\begin{aligned} -\infty \leq t \leq 0 & \quad \sigma(t) = 0 \\ 0 \leq t \leq t' & \quad \sigma(t) = kt \\ t' \leq t \leq t'' & \quad \sigma(t) = kt' \end{aligned}$$

现在将式(5-80)变成:

$$\gamma(t_2) = \int_0^{t_2} k \left[J_r + \frac{t_2-u}{\eta} \right] du$$

$$= \sigma(t') \left[J_r + \frac{t_2}{\eta} - \frac{t'}{2\eta} \right] \quad (d)$$

如果不用式(5-80),而用式(5-81),也能得到同样的结果,计算如下:

$$\gamma(t_2) = J(0)\sigma(t_2) + \int_0^\infty \sigma(t_2 - a) \frac{\partial J(a)}{\partial a} da \quad (e)$$

已知:

$$\begin{array}{lll} -\infty \leq t \leq 0 & \sigma(t) = 0 & \infty \geq a \geq t_2 \\ 0 \leq t \leq t' & \sigma(t) = kt & t_2 \geq a \geq t_2 - t' \\ t' \leq t \leq t_2 & \sigma(t) = kt' & t_2 - t' \geq a \geq 0 \end{array}$$

因为 $a = t_2 - t$, 当 $t \geq -\infty$ 时, $a \leq \infty$

$$\begin{array}{ll} t \leq 0 \text{ 时} & a \geq t_2 \\ t \leq t' \text{ 时} & a \geq t_2 - t' \\ t \leq t_2 \text{ 时} & a \geq 0 \end{array}$$

又从式(a)可知:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J(a)}{\partial a} &= \frac{1}{\eta} \\ J(0) &= J_r \end{aligned} \quad (f)$$

将式(f)和应力历史代入式(e)得:

$$\begin{aligned} \gamma(t_2) &= J_r \sigma(t') + \int_0^{t_2-t'} \frac{k(t')}{\eta} da + \int_{t_2-t'}^{t_2} \frac{k}{\eta} (t_2 - a) da \\ &= \sigma(t') \left[J_r + \frac{t_2}{\eta} - \frac{t'}{2\eta} \right] \end{aligned} \quad (g)$$

式(g)与式(d)完全一致。总之,式(5-79)~式(5-82)中,任何一个式子都表示 Boltzmann 叠加原理。在应用时,可根据实际情况选择其中计算较容易的式子。

第五节 聚合物的粘流态

一、聚合物粘性流动的特点

(一) 高分子流动是通过链段的位移运动来完成的

一般液体的流动,可以用简单的模型来说明:低分子液体中存在着许多与分子尺寸相当的孔穴。当没有外力存在时,靠分子的热运动,孔穴周围的分子向孔穴跃迁的几率是相等的,这时孔穴与分子不断交换位置的结果只是分子扩散运动;外力存在时,使分子沿作用力方向跃迁的几率比其它方向大。分子向前跃迁后,分子原来占有的位置成了新的孔穴,又让后面的分子向前跃迁。分子在外力方向上的择优跃迁,使分子通过分子间的孔穴相继向某一方向移动,形成液体的宏观的流动现象。

当温度升高时,分子热运动能量增加,液体中的孔穴也随着增加和膨胀,使流动的阻力减少,如果以粘度 η 表示流动阻力的大小,则液体的粘度与温度 T 之间有如下关系:

$$\eta = A e^{\frac{\Delta E_\eta}{RT}} \quad (5-84)$$

式中 A 是一常数, ΔE_η 称流动活化能,是分子孔穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量,其值可以由测定不同温度下液体的粘度,然后以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图,从所得到直线的斜率计算出

来。分子间孔穴跃迁的过程与分子从液面向空间飞出的过程相似,因此流动活化能与蒸发热 ΔH_v 之间存在如下关系:

$$\Delta E_f = \beta \Delta H_v \quad (5-85)$$

式中 β 是比例常数,一般低分子 $\beta \approx 1/3 \sim 1/4$ 。对于烃类化合物, ΔH_v 随分子量而增加,大约每增加一个 $-\text{CH}_2-$, ΔH_v 增加 8.4kJ/mol (2kcal/mol),因而当分子量每增加一个 $-\text{CH}_2-$ 时, ΔE_f 大约要增加 2.1kJ/mol (500cal/mol)。

如果原封不动地将低分子流动的孔穴理论搬到高分子中,便会遇到困难。首先,在分子熔体中要形成许多能容纳下整个大分子的孔穴是困难的;其次,按照大分子流动活化能变化规律推算,一个含有1000个 $-\text{CH}_2-$ 的长链分子, ΔE_f 约需 2.1MJ/mol (500kcal/mol),而 $\text{C}-\text{C}$ 键能却只有 3.4kJ/mol (80kcal/mol),就等于说,高分子在流动发生之前早已破坏了。测定一系列烃类同系物的流动活化能的结果表明,当碳原子数增加到20~30个以上时,流动活化能达到一极限值(见图5-57);测定不同分子量的聚合物的流动活化能也发现与分子量无关。

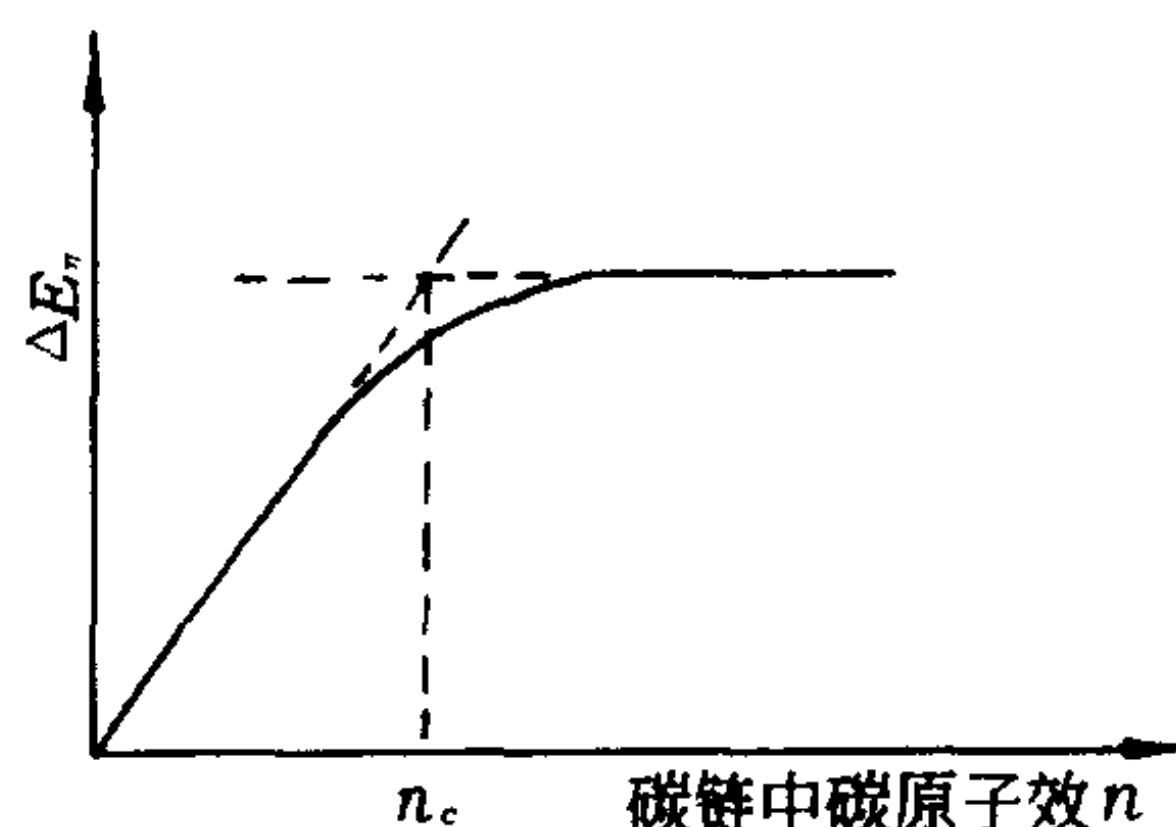


图 5-57 流动活化能与碳链中碳原子数的关系

$$n_c = 20 \sim 30$$

这些实验事实说明,高分子的流动不是简单的整个分子的迁移,而是通过链段的相继跃迁来实现的。形象地说,这种链段类似于蚯蚓的蠕动。这种链段模型并不需要在聚合物熔体中产生整个分子链那样大小的孔穴,而只要如链段大小的孔穴就可以了。这里的链段也称流动单元,尺寸大小约含几十个主链原子。

(二) 高分子流动不符合牛顿流体的流动规律

低分子液体流动时,流速越大,受到的阻力也越大,剪切应力 σ 与剪切速率 $d\gamma/dt$ ($=\dot{\gamma}$)成正比:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (5-86)$$

式(5-85)称为牛顿流体公式,比例常数 η 称为粘度,是液体流动速率梯度(剪切速率)为 1s^{-1} 时,单位面积上所受到的阻力(剪切力),国际单位制是牛顿·秒/米²($\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$),即帕斯卡·秒($\text{Pa} \cdot \text{s}$),CGS制单位是达因·秒/厘米²($\text{dyn} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$),或称为泊(P),1泊=0.1帕斯卡·秒(1P=0.1Pa·s)。粘度不随剪切应力和剪切速率的大小而改变、始终保持常数的流体,通称为牛顿流体,低分子液体和高分子的稀溶液属于这一类。

凡是不符合牛顿流体公式的流体,统称为非牛顿流体,其中流变行为与时间无关的有假塑性流体、胀流型流体和Bingham流体。

还有一些非牛顿流体的粘度与时间有关,其中在恒定剪切速率下粘度随时间增加而降低的液体称为触变(摇溶)液体,而粘度随时间增加而增加的液体称为摇凝液体(或反触变液体)。摇溶或摇凝现象均有可逆和不可逆两种情况,视具体体系而定。一般而言,粘度的报告总与液体内部的某种结构的形成关联。冻胶是最常见的典型触变物质,未受外力时,由于分子间物理交联点的存在(由静电吸引或分子链缠结等引起)不易流动,外力使物理交联点逐渐破坏,流动

性逐渐增加,但静置后物理交联又可逐渐形成,粘度又随时间逐渐增大。对许多聚合物熔体也观察到不同程度的触变性,而且随着分子量的增加,粘度下降到某一平衡值所需要的时间延长(见表 5-5)。这显然与分子链解缠有关。在含炭黑的塑炼橡胶中也观察到明显的触变现象,而且炭黑含量愈高,活性愈大,此种现象愈显著。

表 5-5 聚乙烯的分子量与达到平衡粘度所需时间的关系

分子量 $\times 10^{-4}$	1.2	1.8	2.0	2.6	2.8	3.6
时间/s	120	150	350	400	700	1000

(三) 高分子流动时伴有高弹形变

低分子液体流动,产生的形变是完全不可逆的,而聚合物在流动过程中所发生的形变中一部分是可逆的。因为聚合物的流动并不是高分子链之间简单的相对滑动的结果,而是各个链段分段运动的总结果。在外力作用下,高分子链不可避免地要顺外力的方向有所伸展,这就是说,在聚合物进行粘性流动的同时,必然会伴随一定量的高弹形变;这部分高弹形变显然是可逆的,外力消失以后,高分子链又要卷曲起来,因而整个形变要回复一部分。

高弹形变的回复过程也是一个弛豫过程,回复的快慢一方面与高分子链本身的柔顺性有关,柔顺性好,回复得快,柔顺性差,回复就慢;另一方面与聚合物所处的温度有关,温度高,回复得快,温度低回复就慢。

在聚合物的挤出成形时,型材的截面实际尺寸与口模的尺寸往往有差别。一般型材的截面尺寸比口模来得大,这种截面膨胀的现象就是由于外力消失后,聚合物在流动过程中发生的高弹形变回复引起的。如聚苯乙烯于 175~200℃ 下较快挤出时,棒材直径膨胀甚至可达 2.8 倍。膨胀的程度与聚合物的性质和流动条件有关,一般分子量愈大,流速愈快,挤出机机头愈短,温度愈低,则膨胀程度愈大。

聚合物流动的这个特点,在成形加工过程中必须予以充分的重视,否则就不可能得到合格的产品。例如要设计一个制品,应尽量使各部分的厚薄相差不要过分悬殊,因为薄的部分冷却得快,其中链段运动很快就被冻结了,使高弹形变回复得较少,各个高分子链之间的相对位置来不及作充分的调整。而制品中厚的部分冷却得较慢,其中链段运动冻结得较慢,高弹形变回复得就多,高分子链之间的相对位置也调整得比较充分。所以制件厚薄两部分的内部结构很不一致,在它们的交界处存在着很大的内应力。其结果不是制件变形,就是引起开裂。

虽然制件各部分厚薄过于悬殊的现象在产品设计时可以避免,但是制件各部分厚薄有所不同乃是正常现象,而且加工工艺条件的波动,制件各部分受热的不均等现象也实属难免,所以制品内部总会存在或多或少的内应力。为了消除这些内应力,可以对制件进行热处理。

二、影响粘流温度 T_f 的因素

(一) 分子结构的影响

分子链柔顺性好,链内旋转的位垒低,流动单元链段就短,按照高分子流动的分段运动机理,柔性分子链流动所需要的孔穴就小,流动活化能也较低,因而在较低的温度下即可发生粘性流动;反之,分子链柔顺性较差,则需要较高温度下才能流动,因为只有在较高的温度下,聚合物中的孔穴才增大到足以克服刚性分子的较大的内旋转位垒。所以分子链越柔顺,粘流温度越低;而分子链越刚性,粘流温度越高。例如聚苯醚、聚碳酸酯、聚砜等都是比较刚性的高分子,它们的粘流温度都较高;柔性的聚合物如聚乙烯、聚丙烯等,尽管因为结晶, T_f 被 T_m 所掩盖,

但是从它们不高的熔点可以想象,如果它们不结晶,将可在更低的温度下流动。

粘性流动是分子与分子间的相对位置发生显著改变的过程,如果分子之间的相互作用力很大,则必须在较高的温度下才能克服分子间的相互作用而发生相对位移,如果分子之间的相互作用力小,则在较低的温度下就能产生分子之间的相对位移,因此,高分子的极性大,则粘流温度高,例如聚氯乙烯的粘流温度很高,甚至高于分解温度,只有一方面通过加入增塑剂降低它的粘流温度;另一方面通过加入稳定剂提高它的分解温度,才能进行加工成形。而聚苯乙烯,则由于分子间的作用力较小,粘流温度较低,易于加工成形。

(二)分子量的影响

按照高分子链两种运动单元的概念,玻璃化温度是高分子链段开始运动的温度,因此 T_g 只与分子结构有关,而与分子量(分子量足够大后)关系不大。而粘流温度是整个高分子链开始运动的温度,因此两种运动单元都运动了。这种运动不仅与聚合物的结构有关,而且与分子量的大小有关。分子量愈大则粘流温度愈高,因为分子量愈大,分子愈大,内摩擦阻力愈大;而且分子链愈长,分子链本身的热运动愈阻碍整个分子向某一方向运动。所以分子量愈大,位移运动愈不易进行,粘流温度就要提高。从加工成形角度来看,成形温度愈高愈不利。因此在不影响制品基本性能要求的前提下,适当降低分子量是很必要的。但应着重提出,由于聚合物分子量分布的多分散性,所以实际上非晶聚合物没有明晰的粘流温度,而往往是一个较宽的软化区域,在此温度区域内,均易于流动,可进行成形加工。

(三)粘流温度与外力大小和外力作用的时间有关

外力增大实质上是更多地抵消着分子链沿与外力相反方向的热运动,提高链段沿外力方向向前跃迁的几率,使分子链的重心有效地发生位移,因此有外力对粘流温度的影响,对于选择成形压力是很有意义的。聚砜、聚碳酸酯等比较刚性的分子,它们的粘流温度较高,一般也都要采用较大的注射压力来降低粘流温度,以便于成形。但不能过分增大压力,如果超过临界压力,将导致材料的表面不光洁或表面破裂。

延长外力作用的时间也有助于高分子链产生粘性流动,因此增加外力作用的时间就相当于降低粘流温度。了解这些情况对于选择合适成形工艺是有指导意义的。

聚合物的粘流温度是成形加工的下限温度,实际上为了提高聚合物的流动性和减少弹性形变,通常成形加工温度选得比粘流温度高。但温度过高,流动性太大,会造成工艺上的麻烦及制品收缩率的加大。尤其严重的是温度过高,可能引起树脂的分解,它将直接影响成形工艺和制品的质量,所以聚合物的分解温度是成形加工的上限温度。成形加工温度必须选在粘流温度和分解温度之间,适宜的成形温度要根据经验反复实践来确定。粘流温度和分解温度相距越远,越有利于成形加工。表 5-6 是聚合物的粘流温度、分解温度和通常的加工温度的对照表。

表 5-6 几种高聚物的粘流温度、分解温度和注射温度

聚 合 物	粘流温度(或熔点)/℃	注射温度/℃	分解温度/℃
低压聚乙烯	100~130	170~200	>300
聚丙烯	170~175	200~220	
聚苯乙烯	112~146	170~190	
聚氯乙烯	105~190	170~190	140

续表

聚 合 物	粘流温度(或熔点)/℃	注射温度/℃	分解温度/℃
有机玻璃		210~240	
ABS		180~200	
聚甲醛	165	170~190	200~240
氯化聚醚	180	185~200	
尼龙 66	264	250~270	270
聚碳酸酯	220~230	240~285	300~310
聚苯醚	300	260~300	>350
聚砒		310~330	
聚三氟氯乙烯	208~210	275~280	300
可熔聚酰亚胺		280~315	

习题与思考题

- 试画出非晶、结晶、交联和增塑聚合物的形变—温度曲线和模量—温度曲线。
- 如何通过测定一系列不同分子量的同一聚合物的热机械曲线,估算该聚合物的链段长度?
- 试从时间—温度等效出发,定义玻璃化温度,进而说明玻璃化转变是力学转变而非相转变。
- 橡胶受外力拉伸等温可逆形变时,试从热力学第一定律出发推导:外力一部分用于内能的改变,一部分用于熵的改变。
- 怎样解释:
 - (1)聚合物的 T_g 开始时随分子量增大而升高,当分子量达到一定值后, T_g 变为与分子量无关的常数;
 - (2)聚合物中加入单体、溶剂、增塑剂等低分子物时导致 T_g 下降。
- WLF 方程 $\log a_T = [-C_1(T-T_g)]/[C_2+(T-T_g)]$, 当取 T_g 为参考温度时, $C_1=17.44$, $C_2=51.6$, 求以 $T_g+50^\circ\text{C}$ 为参考温度时的常数 C_1 和 C_2 。
- 某聚苯乙烯试样在 160°C 时粘度为 $8.0\times 10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$, 预计它在玻璃化温度 100°C 和 120°C 的粘度分别为多大?
- 某聚合物试样在 0°C 时粘度为 $1.0\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$, 如果粘度—温度关系服从 WLF 方程, 并假定 T_g 时的粘度为 $1.0\times 10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$, 问 25°C 时粘度是多少?
- 已知聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的流动活化能 ΔE_f 分别为 41.8kJ/mol 和 267.5kJ/mol , 聚乙烯在 200°C 时粘度为 $9.1\times 10^3\text{Pa}\cdot\text{s}$, 聚甲基丙烯酸甲酯在 240°C 时粘度为 $2.0\times 10^7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。
 - (1)分别计算聚乙烯在 210°C 和 190°C 时以及聚甲基丙烯酸甲酯在 250°C 和 230°C 时的粘度;
 - (2)讨论链的结构对粘度的影响;
 - (3)讨论温度对不同聚合物粘度的影响。
- 某高分子材料在加工时发生链降解, 其重均分子量由 1.0×10^6 降至 8.0×10^5 , 问此材料在加工前后熔融粘度之比为多少?

第六章 高分子溶液的性质

第一节 聚合物的溶解

一、引言

(一)研究高分子溶液性质的意义

高分子溶液是人们在生产实践和科学研究中经常遇到的对象。例如：化学纤维工业中溶液纺丝所用的纺丝液浓度一般在15%以上，其粘度往往很大，稳定性也比较差；胶粘剂、油漆、涂料则是更浓的溶液，浓度可达60%以上，粘度更大，但仍保持着液体的流动性；当溶液浓度进一步增大时，由于高分子链相互更接近，有时高分子链上的基团会相互作用而产生交联或高分子链相互缠结，这些都可能使体系产生冻胶或凝胶，这时的溶液呈半固体状态；橡胶工业中的充油胶，塑料工业中的增塑塑料则是更浓的溶液，呈固体状，而且有一定的机械强度。以上这些都属高分子浓溶液的范畴。对这方面的研究着重于应用，如高分子溶液的流变性能与成形工艺的关系等。而高分子溶液热力学性质（如高分子—溶剂体系的混合热、混合熵、混合自由能）、动力学性质（如高分子溶液的沉降、扩散、粘度）以及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、高分子的相互作用（包括高分子链段间和链段与溶剂分子间的相互作用）等的研究，所用溶液的浓度一般在1%以下，属于稀溶液范畴，对这方面的研究可以大大加强我们对高分子链结构以及结构与性能基本关系的认识。因此，研究高分子溶液性质对于指导生产和发展高分子的基本理论都有重要意义，到目前为止，研究较多而且较深入的是稀溶液，其性质已能够用定量或半定量的关系来描述。由于高分子浓溶液的复杂性，至今还没有很成熟的理论来定量描述它们的性质。

高分子浓溶液和高分子稀溶液之间并没有一个绝对的界线，判定一种高分子溶液属于稀溶液或浓溶液，应该根据其溶液性质，而不是浓度的高低。

(二)高分子溶液性质的特点

高分子溶液在行为上与小分子溶液有相当大的区别，原因在于高分子的分子量比一般小分子大千百倍。如此巨大的量变带来了一定程度的质变，使高分子溶液具有自己的特点。

(1)聚合物的溶解过程比小分子的溶解过程要缓慢得多。所谓溶解是指溶质分子通过扩散，与溶剂分子均匀混合成分子分散的均相体系。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数量级的差别，因此溶剂分子能很快渗入聚合物，而高分子向溶剂的扩散却非常缓慢。因此聚合物的溶解过程要经历两个阶段，首先是溶剂分子渗入聚合物内部，使聚合物体积膨胀，称为溶胀，然后才是高分子均匀分散到溶剂中，达到完全溶解。即先溶胀，后溶解。

(2) 柔性链高分子溶液的粘度比小分子纯溶剂要大得多。浓度为 1%~2% 的高分子溶液的粘度就与一般纯溶剂的粘度有数量级的差别,例如 5% 的天然橡胶—苯溶液已成为冻胶状态。高分子链虽然在溶液中被大量溶剂分子包围,但运动起来仍然有相当大的内部摩擦,并且溶液中的高分子链经过分散形成一种随机运动的“网络”,在分子链之间的相互作用力影响下,这种“网络”具有一定程度的稳定性,它既能牵制高分子链的运动,又能给溶剂分子在溶液中的运动增加阻力,这两种作用使得高分子溶液的粘度明显大于小分子溶液。

(3) 高分子溶液是处于热力学平衡状态的真溶液,是处于热力学平衡状态的单相均匀的分
子分散体系,是能用热力学函数来描述的稳定体系。由于高分子溶液中高分子的尺寸与胶体粒子同数量级($10^{-7} \sim 10^{-5} \text{cm}$),在分子科学发展的早期,曾有人认为高分子溶液属于胶体溶液,并称之为“亲液胶体”,以表示与憎液胶体的区别。但实际上,高分子溶液与胶体溶液有着本质的区别,主要表现在:①高分子的溶解过程是自发进行的,溶质与溶剂之间有亲合力,不需要稳定剂的存在;而胶体溶液的形成需要一定的外部条件,分散相和分散介质间通常没有亲和力,需要稳定剂的存在。②聚合物的溶解、沉淀是热力学可逆过程,高分子溶液是单相的热力学稳定体系,可以用热力学函数描述它的状态;胶体溶液则是变相非平衡体系,只能用动力学方法进行研究。

(4) 高分子溶液的行为与理想溶液的行为相比有很大偏离。偏离的原因是高分子溶液的混合熵比小分子理想溶液的混合熵大很多。

(5) 高分子溶液的性质存在着分子量依赖性,而聚合物又具有分子量多分散性的特点,因此增加了高分子溶液性质研究的复杂性。

二、溶解过程的特点

由于聚合物结构的复杂性:①分子量大并具有多分散性;②高分子链的形状有线型的、支化的和交联的;③高分子的聚集态存在有非晶态或晶态结构。致使聚合物的溶解过程比起小分子物质的溶解要复杂得多。

(一) 非晶态聚合物的溶胀和溶解

从结构上分析,非晶态聚合物属于液相结构范畴,所以在讨论非晶态聚合物和溶剂分子混合时,可以用两种低分子液体的混合作为基础。酒精和水,两者能很快混合。但是,取几粒聚苯乙烯置于苯中,开始只能看到聚苯乙烯颗粒体积变大而且变软,并不能立即溶解。经过相当长的时间,胀大的聚苯乙烯才逐渐变小,最后消失在溶剂中,形成均一的溶液。低分子化合物和聚合物溶解过程的不同,原因在于两种低分子化合物相互混合时,彼此都是小分子,扩散速度相仿而且比较快,所以混合过程非常迅速,很快达到平衡。当高分子与低分子相混合的时候,存在着三种主要的运动单元:小分子、高分子链段(部分高分子链)和整个高分子链。小分子的运动速度很快,很容易钻进聚合物,同时,非晶态聚合物的分子堆砌比较松散,分子间相互作用较弱,为小分子的快速渗入提供了条件。对柔性高分子来说,链段运动速率虽然与小分子的运动速率差别不会很大,但由于受到链段间的相互作用,因而不可能迅速地扩散或独自钻到小分子中去。所以在聚合物与小分子溶剂接触时,首先是小分子扩散到聚合物中去。把链段彼此撑开,小分子的渗入可能首先发生在聚合物表面分子链堆积较松散的区域,小分子的渗入使这一区域的链段溶剂化,溶剂化的结果削弱了这一区域链段间及相邻区域链段间的相互作用,为小分子向相邻区域的再渗入提供了条件。随着小分子的扩散逐渐从外表到里层,聚合物的体积就逐

渐胀大,这种现象即为溶胀。

由于聚合物分子量高,分子尺寸大,一个大分子链是由许多链段构成的。所以个别链段的溶剂化并不能使整个大分子摆脱链间相互作用。加之分子的扩散速度极慢,即便有些大分子链上所有的链段都已溶剂化,也不会马上扩散到溶剂中去。这恰恰给我们提供了客观地观察聚合物溶胀体的机会。聚合物的溶胀有两种类型,即无限溶胀和有限溶胀。无限溶胀是指聚合物无限制地吸收溶剂分子直至形成均相的溶液为止,如天然橡胶在汽油中的溶胀。有限溶胀是指聚合物吸收溶剂到一定程度后,不管与溶剂接触多久,溶剂的吸入量不再增加,体系保持两相状态,如室温下硝酸纤维素在水中的溶胀。就一个大分子而言,从它第一个链段开始溶剂化,即表明溶胀的开始,一旦所有的链段都摆脱了与其它链段的相互作用,则该分子链就能通过扩散进入溶剂中去,即发生溶解。所以,溶解也可以看成是无限溶胀的结果。

综上所述,聚合物溶解过程分两步进行:首先溶胀,然后溶解。

聚合物溶解过程的另一个特点是,溶解度与分子量有关。通常分子量大的,溶解度小;分子量小的,溶解度大。提高温度一般可以增加其溶解度;降低温度则减小其溶解度。

(二)交联聚合物的溶胀平衡

交联聚合物在溶剂中可以发生溶胀,但是,由于交联链的存在,溶胀到一定程度后,就不再继续胀大(达到溶胀平衡),更不能发生溶解。虽然链段可以运动,小分子能进入聚合物中产生渗透压,但由于化学交联键的存在,又产生高分子的反抗网链张开的张力,当渗透压与张力相等时,就达到溶胀平衡,此时,溶剂分子进出聚合物的数量相等,因而体积不会发生变化。交联聚合物的这种溶胀应为有限溶胀。利用溶胀平衡来测定交联度即基于此原理。

(三)结晶聚合物的溶解

某些聚合物是可以结晶的。与小分子晶体类似,聚合物结晶部分其内部结构是三维有序的。但聚合物的结晶往往不完全,总掺杂着一些非晶组分。结晶聚合物可分为两类:一类是极性结晶聚合物,如聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶),它们通常由缩聚反应制备,分子间相互作用力强;另一类是非极性结晶聚合物,如高密度聚乙烯、全同立构与间同立构聚丙烯等。它们是纯的碳氢化合物,分子间并没有极性基团的相互作用力,只是由于它们分子链结构相当规整,所以也能结晶。

结晶聚合物处于热力学稳定的相态,分子链排列紧密规整,分子链之间相互作用力大,溶剂分子几乎不能进入结晶区,所以结晶聚合物的溶解比非晶聚合物困难。实际上,要使结晶聚合物溶解就必须先吸收足够的能量,使分子链运动足以破坏晶格,打破分子链的规整排列,使溶剂分子能渗入结晶聚合物内部,然后才能发生溶胀、溶解过程。

极性结晶聚合物在适宜的强极性溶剂中往往在室温下即可溶解。结晶聚合物总是含有部分非晶成分,当它们与极性溶剂相接触时会发生强烈的相互作用,放出大量能量使聚合物结晶区的部分晶格破坏,成为非结晶区。该非结晶区又可以与溶剂发生作用,这一作用不断传递的结果使极性结晶聚合物在常温下就发生了溶解。例如,聚酰胺在室温下就可溶于苯酚、甲酚、质量分数为40%的硫酸与60%的甲酸等多种极性溶剂。涤纶在室温可溶于间甲酚。

非极性结晶聚合物在室温下,许多溶剂对它们只能起微小的溶胀而不能溶解。非极性结晶聚合物也含有部分非晶成分,但它们与溶剂相接触时不会发生强烈的相互作用,更没有能量使聚合物结晶区的部分晶格破坏,溶胀只能停留在一个很小的阶段,即表层非晶区的溶胀。非极

性结晶聚合物的溶解往往需要将体系加热到熔点附近时才能发生,外界供给能量使体系温度升高,分子热运动能力增强,这时强烈的分子热运动使结晶区的晶格发生了破坏,转变成为非结晶区,进而像非晶态聚合物那样发生溶胀、溶解过程。例如,高密度聚乙烯的熔点是 135℃,在四氢萘中的溶解温度为 120℃左右;间同立构聚丙烯的熔点为 134℃,在十氢萘中它要在 130℃左右才能很好地溶解。

结晶聚合物的溶解也要经历溶胀、溶解两个阶段,无论是极性结晶聚合物,还是非极性结晶聚合物,溶胀首先发生在非晶区,并且随着结晶区向非结晶区的转化,溶胀区域逐渐扩大,直至全部。前者的转化是由溶剂化热造成的;后者的转化是由外界提供热量造成的。溶胀后的聚合物通过扩散分散到溶剂中去,即发生溶解。所以与非晶态聚合物不同,晶态聚合物的溶解不仅依赖于分子量,更重要的是依赖于结晶度,结晶度越高,溶解越困难,溶解度也越小。

三、溶解过程的热力学分析

溶解过程是溶质分子和溶剂分子互相混合的过程,聚合物溶解过程的自由能变化可写为:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (6-1)$$

式中: ΔG_M 、 ΔH_M 和 ΔS_M ——分别为高分子与溶剂分子混合时的混合自由能、混合热和混合熵;

T ——溶解温度。

在聚合物和溶剂混合时,只有当 $\Delta G_M < 0$ 时,聚合物才可能溶解。聚合物在溶剂中溶解生成高分子溶液,分子的排列较混合前趋于混乱,因此混合熵总是增加的,即 $\Delta S_M > 0$,因此 ΔG_M 的正负取决于 ΔH_M 的正负及大小。

对于极性聚合物—极性溶剂体系,由于高分子与溶剂分子的强烈相互作用,溶解时是放热的($\Delta H_M < 0$),此时体系的混合自由能为负,即 $\Delta G < 0$,因此该体系的溶解从热力学角度来看是可以自发进行的。

对于非极性聚合物,若不存在氢键,其溶解过程一般是吸热的,即 $\Delta H_M > 0$,所以,要使聚合物溶解,即必须满足 $|\Delta H_M| < T|\Delta S_M|$ 。对于非极性聚合物与溶剂互相混合时的混合热 ΔH_M 可以借用小分子的溶度公式来计算。假定两种液体在混合时没有体积的变化($\Delta V_M = 0$),则混合热为:

$$\Delta H_M = V_M \phi_1 \phi_2 (\epsilon_1^{1/2} - \epsilon_2^{1/2})^2 \quad (6-2)$$

这就是经典的 Hildebrand 溶度公式,式中 ϵ_1 、 ϵ_2 分别为溶剂、聚合物的内聚能密度, ϕ_1 、 ϕ_2 分别为溶剂、聚合物的体积分数, V_M 为混合后的总体积。

通常把内聚能密度的平方根定义为溶度参数 δ :

$$\delta = \epsilon^{1/2} \quad (6-3)$$

因此式(6-2)可写成:

$$\Delta H_M = V_M \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (6-4)$$

由上式可见 ΔH_M 总是正值,要保证 $\Delta G_M < 0$,必然是 ΔH_M 越小越好,也就是说 ϵ_1 与 ϵ_2 或 δ_1 与 δ_2 必须接近或相等。

四、内聚能密度(CED)及溶度参数(δ)的测定

分子间作用力对物质的许多性质有重要影响。聚合物由于分子量很大,分子链很长,分子间的作用力是很大的。高分子的聚集态只有固态(晶态和非晶态)和液态,没有气态,说明高分

子的分子间力超过了组成它的化学键的键能。

聚合物分子间作用力的大小通常采用内聚能或内聚能密度来表示。内聚能定义为克服分子间的作用力,把一摩尔液体或固体分子移到其分子间的引力范围之外所需要的能量:

$$\Delta E = \Delta H_v - RT \tag{6-5}$$

式中: ΔE —— 内聚能;

ΔH_v —— 摩尔蒸发热(或摩尔升华热 ΔH_s);

RT —— 转化为气体时所做的膨胀功。

内聚能密度(Cohesive Energy Density 简写 CED 或以符号 ϵ 表示)是单位体积的内聚能:

$$\epsilon = \Delta E / \bar{V} \tag{6-6}$$

式中: \bar{V} —— 摩尔体积。

对于小分子来说,内聚能就是气化能,因此,内聚能密度可定义为单位体系的气化能,溶度参数可定义为单位体积的气化能的开方。表 6-1 和表 6-2 是常用溶剂和聚合物的溶度参数。溶剂的溶度参数可以从溶剂的蒸气压与温度的关系[式(6-7),即 Clapeyron 方程]求得摩尔蒸发热 ΔH_v ,再根据热力学第一定律即式(6-8)换算成摩尔气化能 ΔE ,将 ΔE 代入式(6-6)、式(6-3)求得 ϵ_1 和 δ_1 。

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H_v}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \tag{6-7}$$

$$\Delta E = \Delta H_v - P(\bar{V}_g - \bar{V}_l) \tag{6-8}$$

式中: \bar{V}_l 、 \bar{V}_g —— 分别为溶剂气化前后的摩尔体积。

表 6-1 常用溶剂的沸点、摩尔体积和溶度参数

溶 剂	沸点/℃	$\bar{V}/\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$
三异丙醚	68.5	141	14.32
正戊烷	36.1	116	14.42
异戊烷	27.9	117	14.42
正己烷	69.0	132	14.81
正庚烷	98.4	147	15.14
二乙醚	34.5	105	15.59
正辛烷	125.7	164	15.45
环己烷	80.7	109	16.74
甲基丙烯酸丁酯	160	106	16.78
氯乙烷	12.3	73	17.39
1,1,1-三氯乙烷	74.1	100	17.53
乙酸戊酯	149.3	148	17.02
乙酸丁酯	126.5	132	17.31
四氯化碳	76.5	97	17.70
正丙苯	157.5	140	17.70
苯乙烯	143.8	115	19.03
甲基丙烯酸甲酯	102.0	106	17.80
乙酸乙烯酯	72.9	92	17.80
对二甲苯	138.4	124	17.90
二乙基酮	101.7	105	18.00
苯甲醛	—	—	21.28
间二甲苯	139.1	123	18.00
乙苯	136.2	123	18.00
异丙苯	152.4	140	18.13
甲苯	110.6	107	18.23
丙烯酸甲酯	80.3	90	18.21

续表

溶 剂	沸点/℃	$\bar{V}/\text{mL} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\delta/(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$
邻二甲苯	144.4	121	18.62
乙酸乙酯	77.1	99	18.62
1,1-二氯乙烷	57.3	85	18.62
甲基丙烯酸	90.3	83.5	18.62
苯	80.1	89	18.72
三氯甲烷	61.7	81	18.84
丁酮	79.6	89.5	18.97
四氯乙烯	121.1	101	19.23
甲酸乙酯	54.5	80	19.23
氯苯	125.9	107	19.58
苯甲酸乙酯	212.7	143	19.85
二氯甲烷	39.7	65	19.91
顺-二氯乙烯	60.3	75.5	19.85
1,2-二氯乙烷	83.5	79	19.27
乙醛	20.8	57	20.05
萘	218	123	20.26
环己酮	155.8	109	20.21
甲基异丁基酮	—	—	17.53
呋喃	—	—	18.60
四氢呋喃	64~65	81	19.48
二硫化碳	46.2	61.5	20.40
二氧六环	101.3	86	20.46
溴苯	156	105	20.46
丙酮	56.1	74	19.99
硝基苯	210.8	103	21.73
四氯乙烯	93	101	21.28
丙烯酸	77.4	66.5	21.38
丙腈	97.4	71	21.89
吡啶	115.3	81	21.71
苯胺	184.1	91	22.59
二甲基乙酰胺	165	92.5	22.71
硝基乙烷	16.5	76	22.71
环己醇	161.1	104	22.40
正丁醇	117.3	91	23.12
异丁醇	107.8	91	23.94
正丙醇	97.4	76	24.49
正戊醇	—	—	21.71
乙腈	81.1	53	24.35
二甲基甲酰胺	153.0	77	24.84
乙酸	117.9	57	21.48
硝基甲烷	-12	54	25.78
乙醇	78.3	57.6	26.43
四氢萘	—	—	19.44
间甲苯酚	—	—	22.73
二甲基亚砷	189	71	27.42
甲酸	100.7	37.9	24.86
苯酚	188.8	87.5	29.67
甲醇	65	41	29.22
碳酸乙烯酯	248	66	29.16
二甲基砷	238	75	29.87
丙二腈	218~9	63	30.89
乙二醇	198	56	32.12
丙三醇	290.1	73	33.76
甲酰胺	111.20	40	36.42
水	100	18	48.08

表 6-2 聚合物的溶度参数

聚 合 物	δ		聚 合 物	δ	
	$(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$	$(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$		$(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$	$(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}$
聚甲基丙烯酸甲酯	23.05	11.27	聚三氟氯乙烯	14.72	7.2
聚丙烯酸甲酯	19.84	9.7	聚氯乙烯	22.45	10.98
聚醋酸乙烯酯	23.05	11.27	聚偏氯乙烯	24.95	12.2
聚乙烯	16.16~16.56	7.9~8.1	聚氯丁二烯	16.77~19.22	8.2~9.4
聚苯乙烯	20.06	9.81	聚丙烯腈	25.97~31.49	12.7~15.4
聚异戊二烯	17.57	8.59	聚甲基丙烯腈	21.88	10.7
聚对苯二甲酸乙二酯	16.16~16.97	7.9~8.3	硝酸纤维素	17.38~23.52	8.5~11.5
聚己二酸乙二酯	21.88	10.7	聚丁二烯/丙烯腈 82/18	17.79	8.7
聚己二酸己二胺	27.81	13.6	75/25~70/30	18.92~20.25	9.25~9.9
聚氨酯	20.45	10.0	61/39	21.06	10.3
环氧树脂	19.84~22.29	9.7~10.9	聚乙烯/丙烯橡胶	16.16	7.9
聚硫橡胶	18.41~19.22	9.0~9.4	聚丁二烯/苯乙烯 85/15 ~87/13	16.56~17.38	8.1~8.5
聚二甲基硅氧烷	14.93~15.54	7.3~7.6	75/25~72/28	16.56~17.59	8.1~8.6
聚苯基甲基硅氧烷	18.41	9.0	60/40	17.79	8.7
聚丁二烯	18.75	9.17	聚(2-甲基丁二烯-1,3)	17.96	8.78
聚四氟乙烯	12.68	6.2	聚甲基丙烯酸乙酯	22.05	10.78

聚合物不能气化,它的溶度参数不能直接测定,聚合物的溶度参数通常是用粘度法或交联后的溶胀度法测定的,根据式(6-4),当聚合物的溶度参数与溶剂的溶度参数越接近时, ΔH_M 值越小,也就是自发溶解的倾向越大,这时不仅高分子一个个地被分散在溶剂中,而且每个高分子链都能充分伸展,使得每个高分子的流体力学体积增大,因此粘度就特别大。如果我们用若干种溶度参数不同的液体作为溶剂,分别测定聚合物在这些溶剂中的特性粘度,从特性粘度与溶剂的溶度参数的关系中找到特性粘度极大值所对应的溶度参数,这个溶度参数值便可当作聚合物的溶度参数;或者在一定温度下将交联度相同的聚合物分别放在一系列溶度参数不同的溶剂中进行溶胀,从平衡溶胀度与溶剂的溶度参数的关系中找到平衡溶胀度最大值所对应的溶度参数,这个溶度数值便可当作聚合物的溶度参数。以上两种测定聚合物溶度参数的方法,所用溶剂的溶度参数必须已知,所以是相对法。

聚合物的溶度参数(δ_2)还可由重复单元中各基团的摩尔引力常数 F 直接计算得到。Small 把组合量 $(\Delta E_i \cdot \bar{V})^{1/2} = F_i$ 称为摩尔引力常数(其中 ΔE_i 为结构单元的内聚能, \bar{V}_i 为结构单元的摩尔体积),并认为结构单元的摩尔引力常数具有加和性,即 $F = \Sigma F_i$ 。溶度参数和摩尔引力常数的关系为:

$$\delta_2 = (\Delta E / \bar{V})^{1/2} = F / \bar{V} = \Sigma F_i / \bar{V} = \rho \Sigma F_i / M_0 \quad (6-9)$$

式中高分子的重复单元中不同结构单元的摩尔引力常数列于表 6-3; ρ 为聚合物的密度; M_0 为重复单元的分子量。以聚甲基丙烯酸甲酯为例,每个重复单元中有一个 $-\text{CH}_2-$, 两个 $-\text{CH}_3$, 一个 $-\text{C}-$ 和一个 $-\text{COO}-$, 从表中查每种结构单元的 F_i 值进行加和得:

$$\Sigma F_i = 131.5 + 2 \times 148.3 + 32.0 + 326.6 = 786.7 / (\text{cal} \cdot \text{cm}^3)^{0.5} \cdot \text{mol}^{-1}$$

重复单元的分子量为 100.1,聚合物的密度为 $1.19\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,则:

$$\delta_2 = \rho \Sigma F_i / M_0 = 786.7 \times 1.19 / 100.1 = 9.35 \text{cal}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5} = 19.12 \text{J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$$

而实验值是 $19.02 \text{J}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1.5}$,两者很接近。

表 6-3 摩尔引力常数 F

基 团	F		基 团	F	
	$(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}/\text{mol}$	$(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}/\text{mol}$		$(\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}/\text{mol}$	$(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-3})^{0.5}/\text{mol}$
$-\text{CH}_3$	303.27	148.3	$-\text{NH}_2$	463.40	226.6
$-\text{CH}_2-$	268.92	131.5	$-\text{NH}-$	368.1	180.0
$\diagup \text{CH}-$ \diagdown	175.87	86.0	$-\text{N}-$	124.95	61.1
$\diagup \text{C}$ \diagdown	65.44	32.0	$-\text{C}\equiv\text{N}$	725.16	354.6
$\text{CH}_2=$	258.69	126.5	$-\text{NCO}$	733.54	358.7
$-\text{CH}=$	248.47	121.5	$-\text{S}-$	428.22	209.4
$\diagup \text{C}=$ \diagdown	172.80	84.5	Cl_2	700.82	342.7
$-\text{CH}=\text{芳香族}$	239.47	117.1	$-\text{Cl}$ 第一	419.43	205.1
$\diagup \text{C}=\text{芳香族}$ \diagdown	200.61	98.1	$-\text{Cl}$ 第二	425.97	208.3
$-\text{O}-\text{醚,乙缩醛}$	235.18	115.0	$-\text{Cl}$ 芳香族	329.25	161.0
$-\text{O}-\text{环氧化物}$	360.33	176.2	$-\text{F}$	84.46	41.3
$-\text{COO}-$	667.90	326.6	共轭	47.65	23.3
$\diagup \text{C}=\text{O}$ \diagdown	537.84	263.0	顺	-14.52	-7.1
$-\text{CHO}$	598.37	292.6	反	-27.61	-13.5
$(\text{CO})_2\text{O}$	116.01	56.73	六元环	-47.85	-23.4
$-\text{OH}\rightarrow$	461.76	225.8	邻位取代	19.84	9.7
$-\text{OH}$ 芳香族	349.70	171.0	间位取代	13.50	6.6
$-\text{H}$ 聚酸	-103.27	-50.5	对位取代	82.41	40.3

五、溶剂对聚合物溶解能力的判定

(一)“极性相近”原则

“极性相近”原则是人们在长期研究小分子物质的溶解过程中总结出来的经验规律,这个规律在一定程度上也适用于聚合物—溶剂体系。所谓“极性相近”原则,就是极性大的溶质溶于极性大的溶剂,极性小的溶质溶于极性小的溶剂,溶质和溶剂的极性越相近,两者越易溶。例如未硫化的天然橡胶是非极性的,可溶于汽油、苯、甲苯等非极性溶剂中;聚乙烯醇是极性的,可溶于水和乙醇中。

(二)“内聚能密度(或溶度参数)相近”原则

由聚合物溶解过程的热力学分析可知,只有当聚合物与溶剂的内聚能密度(或溶度参数)接近或相等时,溶解过程才能进行,实验求得的 $\delta_1 - \delta_2$ 的最大允许值,因溶剂的极性不同,可在 $\pm 1.636 \sim \pm 6.953 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 之间。实践证明,对于非极性的非晶态聚合物与非极性溶剂混合时,聚合物与溶剂的 ϵ 或 δ 相近,确能相互溶解,而判断非极性的结晶聚合物在非极性溶剂

中的互溶性时,必须在接近 T_m 温度,才能使用溶度参数相近原则。例如聚苯乙烯($\delta_2=9.81$),可溶于甲苯($\delta_1=8.91$)、苯($\delta_1=9.15$),但不溶于乙醇($\delta_1=12.92$)和甲醇($\delta_1=10.61$)中。有时在选择聚合物的溶剂时,除了使用单一溶剂外,还经常使用混合溶剂。混合溶剂的溶度参数 $\delta_{\text{混}}$ 大致可用下式进行计算:

$$\delta_{\text{混}} = \delta_1 \phi_1 + \delta_2 \phi_2 \quad (6-10)$$

式中: δ_1, δ_2 ——两种纯溶剂的溶度参数;

ϕ_1, ϕ_2 ——两种纯溶剂的体积分数。

例如欲溶解丁苯橡胶($\delta=8.10$),若戊烷($\delta_1=7.08$)和乙酸乙酯($\delta_2=9.10$)单独使用时,则均为非溶剂,若用 49.5% 的戊烷与 50.5% 的乙酸乙酯(体积比)组成混合溶剂, $\delta_{\text{混}}=8.10$,则可作为丁苯橡胶的良溶剂,见表 6-4。

表 6-4 可溶解聚合物的非溶剂混合物

聚 合 物	δ		聚 合 物	δ	
	$(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$	$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$		$(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$	$(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$
聚氯乙烯	19.51	9.54	甲苯	18.22	8.91
聚氯丁二烯	16.77	8.2	甲苯	18.22	8.91
聚氯丁二烯	16.77	8.2	乙醇	26.42	12.92
丁苯橡胶	16.56	8.10	碳酸二丁酯	24.54	12.0
丁腈橡胶	19.22	9.40	硝基甲烷	25.97	12.7
丁腈橡胶	19.22	9.40	二硫化碳	20.39	9.97
硝化纤维	21.68	10.6	丙酮	19.98	9.77
无规聚丙烯腈	31.49	15.4	乙酸乙酯	18.61	9.10
无规聚丙烯腈	31.49	15.4	氰化乙酸乙酯	23.31	11.4
丙酮	19.84	9.7	丙二酸二甲酯	21.06	10.3
己烷	14.81	7.24	乙醚	15.58	7.62
乙醚	15.58	7.62	丁二烯亚胺	33.33	16.3
戊烷	14.48	7.08	水	47.85	23.4

由于 Hildebrand 溶度公式仅适用于非极性溶质和溶剂的相互混合,因此以上讨论仅适用于非极性或弱极性聚合物,而对于极性聚合物的溶解,其溶度参数相近原则需作进一步修改。Hansen 认为分子间的相互作用力主要是色散力、极性力和氢键,因此溶度参数也可相应地分为三个组分:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (6-11)$$

式中下标 d 表示色散力组分;p 表示极性力组分;h 表示氢键组分。能构成聚合物—溶剂的溶液体系不仅要求两者的溶度参数 δ 值相近,而且要求三个溶度参数分值 $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ 也分别相近。聚合物和溶剂的溶度参数及溶度参数三组分值列于表 6-5 和表 6-6。 $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ 可以通过下列式子作近似的估算:

$$\delta_d = \Sigma F_{di} / \bar{V} \quad (6-12)$$

$$\delta_p = \sqrt{\Sigma F_{pi}^2} / \bar{V} \quad (6-13)$$

$$\delta_h = \sqrt{\Sigma E_{hi}} / \bar{V} \quad (6-14)$$

一些结构基团的 F_d 、 F_p 和 E_h 值列于表 6-7。例如：聚苯乙烯是弱极性的， $\delta=9.81$ ，因此极性不大、溶度参数 δ_1 在 8.91~9.21 的甲苯、苯、氯仿都是它的溶剂，而丙酮 $\delta_1=9.77$ 却不能溶解聚苯乙烯，这是由于丙酮的极性太强所致。极性很强的聚丙烯腈($\delta=12.7$)不能溶解在溶度参数与它接近的苯酚、乙醇、甲醇等溶剂中(δ_1 在 12.7~14.5)，这是因为这些溶剂的极性太弱了，而极性较大的二甲基甲酰胺、乙腈($\delta_1=12.14$ 、11.9)才能溶解。

表 6-5 聚合物溶度参数的三组分值

聚 合 物	δ		δ_d		δ_p		δ_h	
	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}
聚异丁烯	17.57	8.59	15.95	7.80	2.0	0.98	7.16	3.5
聚苯乙烯	20.06	9.81	17.57	8.59	6.14	3.0	4.09	2.0
聚氯乙烯	22.45	10.98	19.16	9.37	9.20	4.5	7.16	3.5
聚乙酸乙烯	23.05	11.27	18.96	9.27	10.23	5.0	8.18	4.0
聚甲基丙烯酸甲酯	23.05	11.27	16.71	8.17	10.23	5.0	8.59	4.2
聚甲基丙烯酸乙酯	22.05	10.78	18.75	9.17	10.84	5.3	4.29	2.1
聚丁二酯	18.75	9.17	17.96	8.78	5.11	2.5	2.45	1.2
聚(2-甲基丁二烯)- 1,3	17.96	8.78	17.36	8.49	3.07	1.5	3.07	1.5

表 6-6 溶剂溶度参数的三组分值

溶 剂	δ		δ_d		δ_p		δ_h	
	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}	(J/cm ³) ^{0.5}	(cal/cm ³) ^{0.5}
苯	18.71	9.15	18.30	8.95	1.02	0.5	2.045	1.0
甲苯	18.22	8.91	18.04	8.82	1.43	0.7	2.045	1.0
乙苯	18.0	8.80	17.79	8.70	0.61	0.3	1.43	0.7
苯胺	22.58	11.04	19.49	9.53	5.11	2.5	10.23	5.0
苯甲醛	21.27	10.40	18.71	9.15	8.59	4.2	5.32	2.6
氯苯	19.57	9.57	18.98	9.28	4.30	2.1	2.045	1.0
硝基苯	21.72	10.62	17.59	8.60	12.27	6.0	4.09	2.0
苯乙烯	19.02	9.30	18.55	9.07	10.23	0.5	4.09	2.0
间甲苯酚	22.72	11.11	18.04	8.82	5.11	2.5	12.88	6.3
四氢萘	19.43	9.50	19.12	9.35	2.045	1.0	2.86	1.4
环烷	16.73	8.18	16.73	8.18	0	0	0	0
环己醇	22.39	10.95	17.38	8.50	4.09	2.0	13.50	6.6
环己酮			17.69	8.65	8.38	4.1	4.09	2.0
呋喃	20.20	9.88	17.79	8.70	1.84	0.9	5.32	2.6
四氢呋喃	18.59	9.09	16.81	8.22	5.73	2.8	7.98	3.9
二氧六环	19.47	9.52	19.02	9.30	1.84	0.9	7.36	3.6
吡啶	20.45	10.0	18.92	9.25	8.79	4.3	5.93	2.9



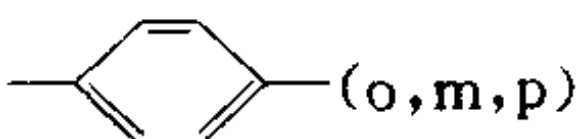
续表

溶 剂	δ		δ_d		δ_p		δ_h	
	$(J/cm^3)^{0.5}$	$(cal/cm^3)^{0.5}$	$(J/cm^3)^{0.5}$	$(cal/cm^3)^{0.5}$	$(J/cm^3)^{0.5}$	$(cal/cm^3)^{0.5}$	$(J/cm^3)^{0.5}$	$(cal/cm^3)^{0.5}$
甲醇	21.70	10.61	15.17	7.42	12.27	6.0	22.29	10.9
乙醇	29.20	14.28	15.81	7.73	8.79	4.3	19.43	9.5
正丙醇	26.42	12.92	15.85	7.75	6.75	3.3	17.38	8.5
正丁醇	24.48	11.97	15.97	7.81	5.73	2.8	15.75	7.7
正戊醇	23.11	11.30	15.97	7.81	4.50	2.2	13.91	6.8
丙酮	21.70	10.61	15.50	7.58	10.43	5.1	6.95	3.4
甲乙酮	19.98	9.77	15.89	7.77	9.0	4.4	5.11	2.5
甲基异丁基酮	18.96	9.27	15.32	7.49	6.14	3.0	4.09	2.0
乙酸乙酯	17.53	8.57	15.21	7.44	5.32	2.6	9.20	4.5
乙酸正丁酯	18.61	9.10	15.69	7.67	3.68	1.8	6.34	3.1
乙酸异戊酯	17.30	8.46	15.24	7.45	3.07	1.5	6.95	3.4
二乙醚	17.01	8.32	14.42	7.05	2.86	1.4	5.11	2.5
二氯甲烷	15.58	7.62	17.83	8.72	6.34	3.1	6.14	3.0
三氯甲烷	19.90	9.73	17.69	8.65	3.07	1.5	5.73	2.8
四氯化碳	18.83	9.21	17.69	8.65	0	0	0	0
1,2-二氯乙烷	17.69	8.65	18.10	8.85	5.32	2.6	4.09	2.0
1,1,1-三氯乙烷	19.26	9.42	16.87	8.25	4.29	2.1	2.045	1.0
二硫化碳	17.53	8.57	20.39	9.97	0	0	0	0
乙腈	20.39	9.97	15.34	7.50	18.0	8.8	6.14	3.0
甲酸	24.33	11.9	14.32	7.0	11.86	5.8	16.56	8.1
乙酸	24.85	12.15	14.52	7.10	7.98	3.9	13.50	6.6
己烷	21.47	10.5	14.81	7.24	0	0	0	0
庚烷	14.81	7.24	15.13	7.4	0	0	0	0
二甲基甲酰胺	15.13	7.4	17.42	8.52	13.70	6.7	11.25	5.5
水	24.83	12.14	12.27	6.0	31.29	15.3	34.15	16.7
	48.06	23.5						

表 6-7 结构基团对溶度参数各组分的贡献

结 构 基 团	F_{di}		F_{pi}		E_{hi}	
	$(J \cdot cm^3)^{1/2} \cdot mol^{-1}$	$(cal \cdot cm^3)^{1/2} \cdot mol^{-1}$	$(J \cdot cm^3)^{1/2} \cdot mol^{-1}$	$(cal \cdot cm^3)^{1/2} \cdot mol^{-1}$	$J \cdot mol^{-1}$	$cal \cdot mol^{-1}$
—CH ₃	419.23	205	0	0	0	0
—CH ₂ —	269.94	132	0	0	0	0
—C—H	79.76	39	0	0	0	0
—C—	-69.53	-34	0	0	0	0

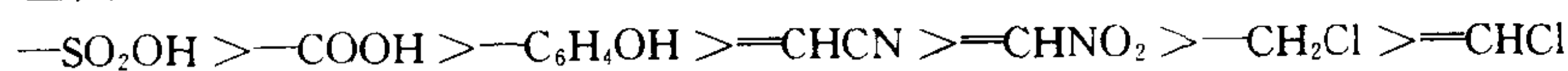
续表

结 构 基 团	F_{di}		F_{pi}		E_{hi}	
	$(\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$(\text{cal} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$(\text{J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$(\text{cal} \cdot \text{cm}^3)^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$=\text{CH}_2$	400.82	196	0	0	0	0
$=\text{CH}-$	200.41	98	0	0	0	0
$=\text{C}<$	69.53	34	0	0	0	0
	1619.64	792	0	0	0	0
	1429.46	699	110.43	54	0	0
 (o,m,p)	1269.95	621	110.43	54	0	0
$-\text{F}$	220.86	108	—	—	—	—
$-\text{Cl}$	499.9	220	550.11	269	399.99	95.6
$-\text{Br}$	550.11	269	—	—	—	—
$-\text{CN}$	429.45	210	1100.21	538	2502.03	598
$-\text{OH}$	210.64	103	501.03	245	19999.52	4780
$-\text{O}-$	100.21	49	400.82	196	2999.93	717
$-\text{COH}$	470.35	230	799.60	391	4501.98	1076
$-\text{CO}$	290.39	142	770.97	377	1999.95	478
$-\text{COOH}$	529.66	259	419.23	205	9999.76	2390
$-\text{COO}-$	390.60	191	490.80	240	6999.83	1673
$-\text{HCOO}-$	529.66	259	—	—	—	—
$-\text{NH}_2$	280.17	137	—	—	8401.47	2008
$-\text{NH}-$	159.51	78	210.64	103	3100.34	741
$-\text{N}<$	20.04	9.8	799.60	391	4999.88	1195
$-\text{NO}_2$	501.03	245	1069.53	523	1502.06	359
$-\text{S}-$	439.68	215	—	—	—	—
$-\text{PO}_4$	740.29	362	1889.58	924	12999.69	3107
环	190.19	93	—	—	—	—
1 个对称面	—	—	1.022	0.50	—	—
2 个对称面	—	—	0.511	0.25	—	—
多个对称面	—	—	0	0	0	0

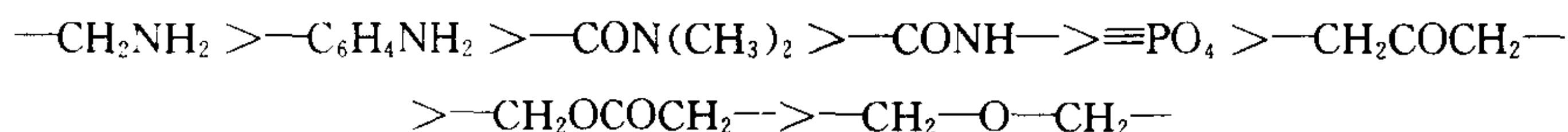
(三) 溶剂化原则

聚合物的溶胀和溶解与溶剂化作用有关。这里所谓的溶剂化作用总指广义的酸碱相互作用或亲电子体(电子接受体)—亲核体(电子给予体)的相互作用,在聚合物—溶剂体系中常见的亲电、亲核基团,其强弱次序如下。

亲电子基团:



亲核基团:



如聚合物分子中含有大量亲电子基团,则能溶于含有给电子基团的溶剂中,反之亦然。如硝酸纤维素含有亲电子基团($-\text{ONO}_2$),可溶于含给电子基团的溶剂如丙酮、丁酮、樟脑中;醋酸纤维素含有给电子基团($-\text{OCOCH}_3$),故可溶于含有亲电子基团的二氯甲烷和三氯甲烷中。

如聚合物分子中含有上述序列中后几个基团时,由于这些基团的亲电子性较弱,可溶于环己酮、四氢呋喃与硝基苯中,反之如聚合物中含有上述序列的前几个基团时,由于这些基团的亲电子性或给电子性比较强,要溶解这类聚合物,应该选择含有相反系列中最前几个基团的溶剂。如:含有酰胺基的聚酰胺 66(尼龙 66),就要选择含有羧基的甲酸,也可选浓硫酸或间甲酚;含有氰基的聚丙烯腈,则要选用二甲基甲酰胺为溶剂。

总之,聚合物溶剂的选择,目前还没有统一的规律可循,所以在工作中碰到这类问题时,要具体分析聚合物是结晶的还是非晶的;是极性的还是非极性的;分子量大小还是分子量小等,然后使用上述几个经验规律解决问题。

第二节 高分子稀溶液的热力学理论

一、高分子溶液与理想溶液的偏差

高分子溶液是达到分子分散的处于热力学平衡状态的真溶液,因此是能用热力学函数来描述的稳定体系,但由于高分子本身的结构特点是巨大的长链分子,使其溶液与小分子溶液比较有很大特点。为便于研究,首先引入理想溶液的概念,所谓理想溶液是指溶液中溶质—溶质、溶剂—溶剂和溶质—溶剂分子的相互作用都相等,因此溶解过程没有热量变化($\Delta H_M^i = 0$);也没有体积变化($\Delta V_M^i = 0$);溶液的混合熵为:

$$\Delta S_M^i = -K(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (6-15)$$

式中: N_1 、 N_2 —— 分别为溶剂和溶质的分子数;

n_1 、 n_2 —— 分别为溶剂和溶质的摩尔数;

x_1 、 x_2 —— 分别为溶剂和溶质的摩尔分数;

K —— 波尔兹曼常数;

R —— 气体常数;上标“i”指理想溶液。

因此,理想溶液的混合自由能为:

$$\Delta G_M^i = \Delta H_M^i - T \Delta S_M^i = KT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (6-16)$$

理想溶液中的任一组分在全部组成范围内都符合拉乌尔定律,溶液的蒸气压可用下式表示:

$$p_1 = P_1^0 n_1 \quad (6-17)$$

这里 p_1 和 P_1^0 分别为在相同温度下溶液中溶剂的蒸气压和纯溶剂的蒸气压。溶剂的偏摩尔混合自由能为:

$$\Delta\mu_1 = \left(\frac{\partial(\Delta G_M^i)}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} = RT \ln x_1 \quad (6-18)$$

溶液的渗透压为：

$$\pi = \frac{-\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} \quad (6-19)$$

式中： π ——溶液的渗透压；

\bar{V}_1 ——溶剂的偏摩尔体积。

将式(6-18)代入得：

$$\pi = \frac{-\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln x_1 = \frac{RT}{\bar{V}_1} x_2 \quad (6-20)$$

由以上讨论可知，理想溶液的 p 、 π 等值均只与溶液中溶质的摩尔分数有关。

理想溶液实际上并不存在，但可作为研究实际溶液的参比，正像理想气体概念一样，理想溶液的概念有其重要的理论意义。从形成理想溶液的条件可以看到，高分子溶液显然与理想溶液有很大偏离，这种偏离表现在：

(1) 高分子溶液中的溶剂分子之间、高分子链段间、溶剂与高分子链段间的相互作用一般不相等，混合焓 $\Delta H_M \neq 0$ 。

(2) 高分子是由许多链段组成的长链分子，具有一定的柔顺性，每个分子链本身可以取多种构象。因此，高分子在溶液中比同样数目的小分子可采取的排列方式多，即混合熵 $\Delta S_M > \Delta S_M^i$ 。实验证明，绝大多数低分子溶液，在浓度较小时，均可按理想溶液处理，并可利用上列公式描述其热力学性质。但是，绝大多数高分子溶液，即使在浓度较小时（例如浓度小于 1%），其性质也不服从理想溶液规律。例如：早在 1940 年人们就发现，高分子溶液的混合熵比式(6-15)计算值大十几倍到几十倍。此外，有许多高分子—溶剂体系的混合热 $\Delta H_M \neq 0$ 。再有，高分子溶液依数性也与理想溶液依数性关系有很大偏差。例如，图 6-1 为高分子溶液蒸气压与浓度的关系。

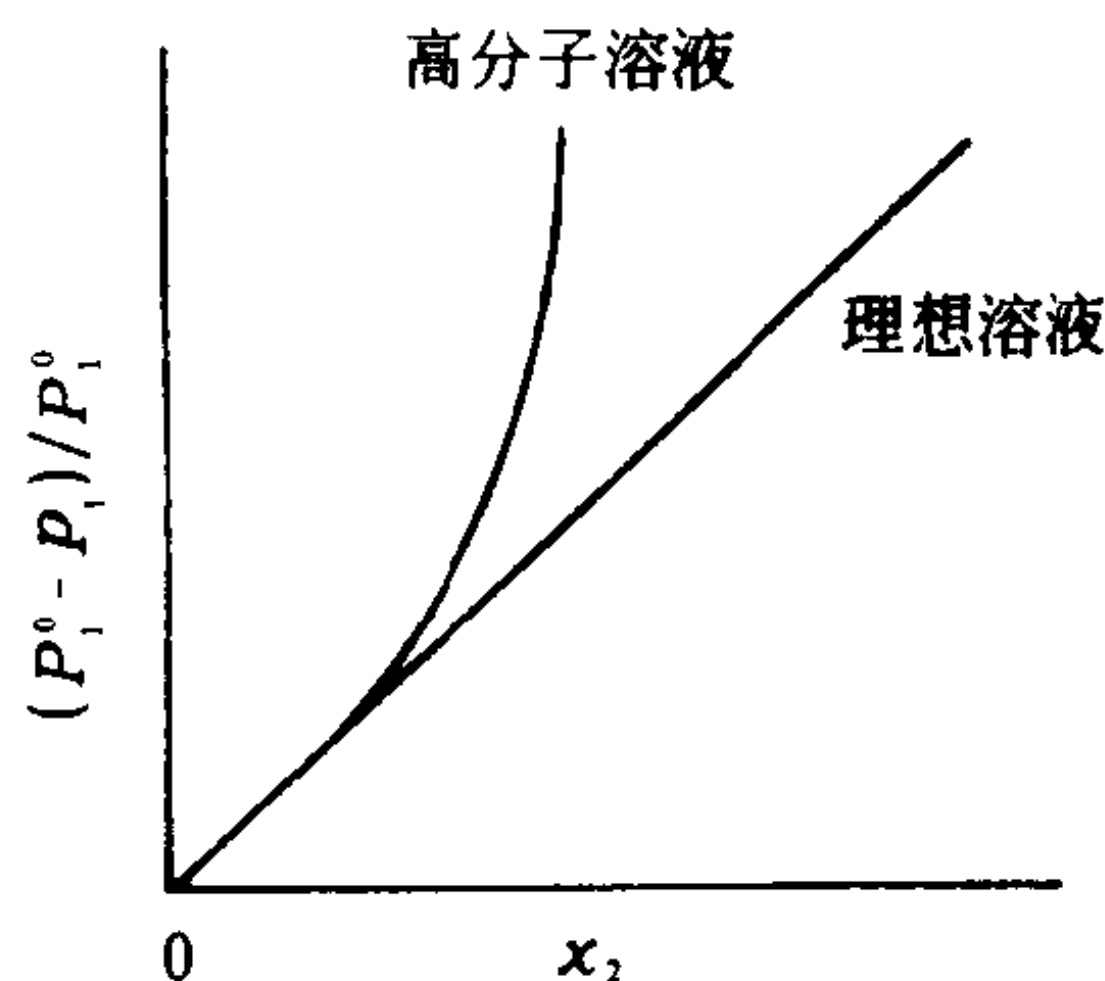


图 6-1 高分子溶液的蒸气压与拉乌尔定律的偏差

实验证明，只有在某些特殊条件下，例如溶液浓度趋于 0 时或者处于 θ 条件时，高分子溶液才表现出理想溶液的性质。有关 θ 溶液的问题将在下一部分讨论。

二、Flory—Huggins 高分子溶液理论

1942 年，Flory—Huggins 分别运用统计热力学方法得到了高分子溶液的 ΔS_M 、 ΔH_M 表达式。这就是所谓的晶格模型理论，现分别介绍如下。

(一) 高分子溶液的混合熵

按照晶格模型理论，聚合物溶液中分子的排列类似于晶体的晶格排列（见图 6-2），每一个晶格中能放置一个溶剂分子或高分子的一个链段，在这里，高分子的链段具有与溶剂分子相同的体积，因此，每个高分子的链段数 x 等于高分子的摩尔体积 \bar{V}_2 和溶剂的摩尔体积 \bar{V}_1 之比，即 $x = \bar{V}_2 / \bar{V}_1$ 。这样，每个高分子占有 x 个相连的格子。在这个基础上，他们来计算由 N_1 个溶剂分子和 N_2 个高分子在 $N = N_1 + xN_2$ 个晶格中可排列方式的总数，进而计算混合过程的混

合熵。在计算过程中需作如下假定：

(1) 高分子可以自由弯曲, 所有构象具有相同的能量。

(2) 任一链段与溶剂分子可以在晶格上交换位置, 并且没有焓的变化。

(3) 每个链段均匀地分布在晶格中, 即占有任一晶格的几率相等。

(4) 晶格的配位数不依赖于组分, 晶格配位数即一个格子被一个链段占领后, 其周围可被第二个链段或溶剂分子占领的格子数。

(5) 所有高分子具有相同的聚合度。

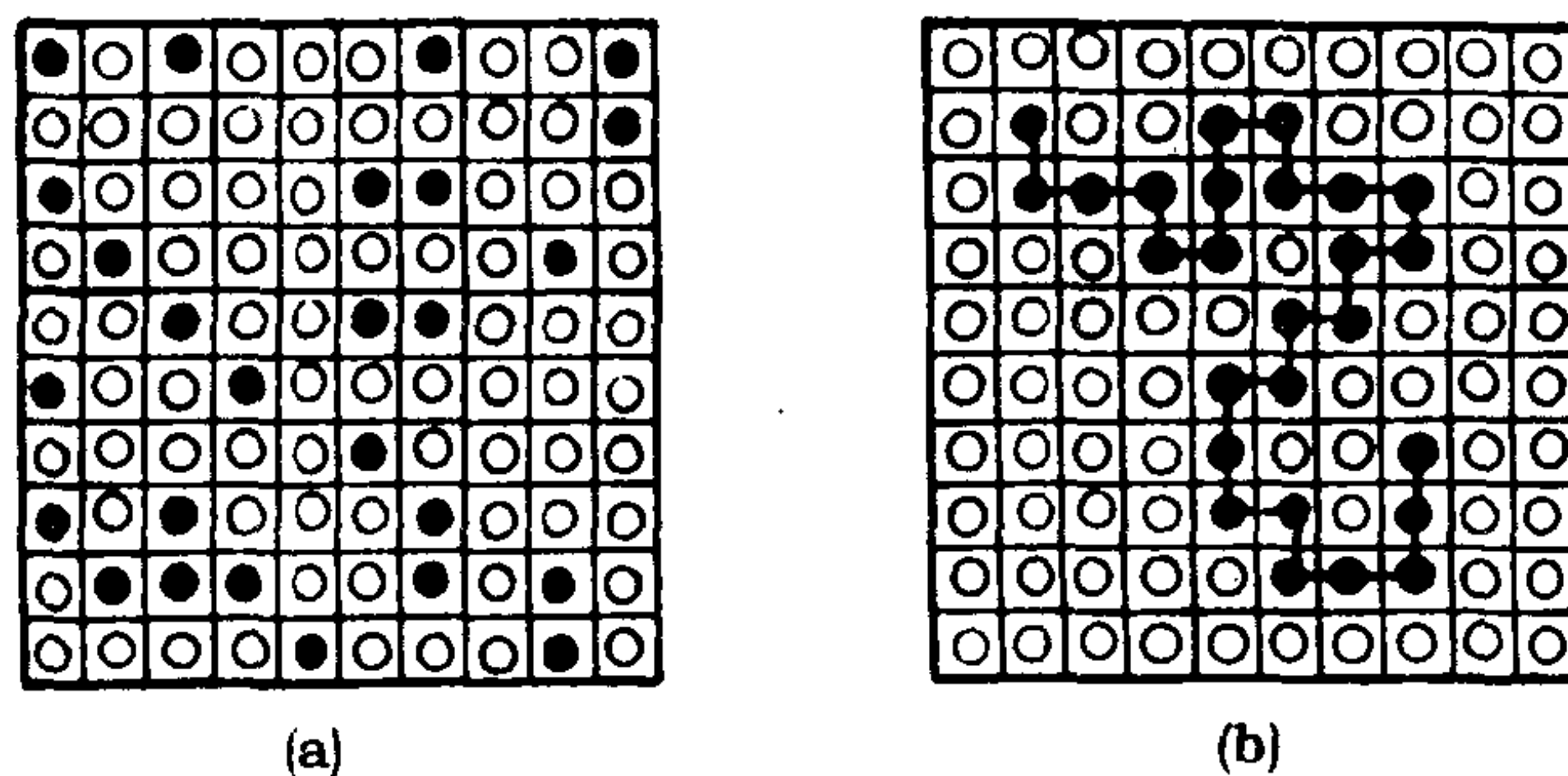


图 6-2 溶液的晶格模型

(a) 理想溶液: ○溶剂分子 ●溶质分子;

(b) 高分子溶液: ○溶剂分子 ●高分子结构单元

假定已经有 j 个高分子无规地放入了格子中, 即 jx 个格子已被填满, 剩下 $N - jx$ 个格子是空的, 现在放入第 $(j+1)$ 个高分子, 该有多少种放法呢? 当放入第一个链段时, 它可位于任何一个空格子, 因此有 $(N - jx)$ 种放法; 但与第一个链段键合的, 第二个链段只能进入与第一个链段相毗邻的空格中, 假定晶格的配位数为 Z , 但第二个链段并非有 Z 种放法, 而是 $Z \cdot a$ 种放法, a 为空格几率。 $Z \cdot a = Z(N - jx - 1)/N$; 第三个链段要放在与第二个链段相毗邻的 Z 个格子中, 在这 Z 个格子中, 有一个已被第一个链段占有, 故第三个链段有 $(Z - 1)(N - jx - 2)/N$ 种放法。同理, 第四个、第五个链段分别有 $(Z - 1)(N - jx - 3)/N$ 、 $(Z - 1)(N - jx - 4)/N$ 种放法。因此, 第 $(j+1)$ 个高分子放进格子中时, 排列方式总数 Ω_{j+1} 为:

$$\Omega_{j+1} = \frac{Z(Z-1)^{x-1}}{N^{x-1}} (N - jx)(N - jx - 1)(N - jx - 2) \cdots [N - jx - (x-1)] \quad (6-21)$$

假定 Z 近似等于 $(Z - 1)$, 将分子、分母同乘 $(N - jx - x)(N - jx - x - 1) \cdots 1$, 则上式可写成:

$$\Omega_{j+1} = \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{x-1} \frac{(N - jx)!}{(N - jx - x)!} \quad (6-22)$$

设溶液中共有 N_2 个相同的高分子, 当它们互相对换位置时, 并不引起排列方式的改变, 故总的排列方式为:

$$\Omega_p = \frac{1}{N_2!} \Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 \Omega_4 \cdots \Omega_{N_2} = \frac{1}{N_2!} \prod_{j=0}^{N_2-1} \Omega_{j+1} = \frac{1}{N_2!} \cdot \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \prod_{j=0}^{N_2-1} \frac{(N - jx)!}{(N - jx - x)!} \quad (6-23)$$

$$\text{而} \quad \prod_{j=1}^{N_2-1} \frac{(N-jx)!}{(N-jx-x)!} = \frac{N!}{(N-x)!} \times \frac{(N-x)!}{(N-2x)!} \times \frac{(N-2x)!}{(N-3x)!} \cdots \times \frac{[N-x(N_2-1)]!}{[N-x(N_2-1)-x]!} = \frac{N!}{(N-xN_2)!} \quad (6-24)$$

$$\Omega_p = \frac{1}{N_2!} \cdot \left(\frac{Z-1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \cdot \frac{N!}{(N-xN_2)!} \quad (6-25)$$

在 N 个格子中已经放置了 N_2 个高分子,余下的 N_1 个空格再放入溶剂分子,因为溶剂分子都是等同的,彼此不可区分,故只有一种放置方法,即 $\Omega_s=1$,故溶液的排列方式总数 Ω 就是聚合物的排列方式总数,即 $\Omega_c=\Omega_p$ 。根据统计热力学可知,体系的熵与体系的微观状态数有如下关系:

$$S = k \ln \Omega \quad (6-26)$$

式中 k 是波耳兹曼常数,将 Ω_c 表达式代入,溶液的熵值为:

$$S_c = k \ln \Omega_c = k [N_2(x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{N} \right) + \ln N! - \ln N_2! - \ln (N-xN_2)!] \quad (6-27)$$

利用 Stirling 公式 ($\ln \alpha! = \alpha \ln \alpha - \alpha$) 化简得:

$$S_c = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+xN_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1+xN_2} - N_2(x-1) \ln \left(\frac{Z-1}{e} \right) \right] \quad (6-28)$$

高分子溶液的混合熵 ΔS_M 是指体系混合前后的熵的变化,式(6-28)表示的是混合后溶液的熵,混合前的熵由纯溶剂和聚合物两部分组成,即:

$$S_{(\text{始})} = S_s + S_p \quad (6-29)$$

式中 S_s 为溶剂的熵值; S_p 为聚合物的熵值,纯溶剂只有一个微观状态,其相应的熵为零;至于聚合物的熵,要看聚合物处于什么状态,因为聚合物的晶态、取向态及解取向态的熵值都不同。现在我们把聚合物的解取向态即无定形态作为混合前聚合物的微观状态,则相应的熵不为零,可以由式(6-28)令 $N_1=0$ 求得:

$$S_p = k N_2 \left[\ln x + (x-1) \ln \frac{Z-1}{e} \right] \quad (6-30)$$

$$\text{所以:} \quad \Delta S_M = S_c - (S_s + S_p) = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1+xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1+xN_2} \right] = -k [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2] = -R [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2] \quad (6-31)$$

式中: ϕ_1 ——溶剂的体积分数, $\phi_1 = N_1/(N_1+xN_2)$;

ϕ_2 ——高分子的体积分数, $\phi_2 = xN_2/(N_1+xN_2)$;

R ——气体常数。

与理想溶液混合熵比较可以发现,理想溶液 ΔS_M^i 表达式中的分子分数在分子溶液 ΔS_M 表达式中被体积分数所代替,此外,由上式计算的高分子溶液的混合熵要比按理想溶液混合熵计算的结果大得多,但又小于把高分子当作 x 个小分子与溶剂混合时的混合熵。即:

$$\Delta S_M^i \ll \Delta S_M^{\text{高分子}} < \Delta S_M^{\text{切成}x\text{个链段}}$$

这是由于高分子链的柔顺性所致。一个高分子在溶液中不止起一个分子的作用,但各个链段间又有联系,故又起不到 x 链段所能起到的作用。

由推导时的假设可知,上式仅表示构成溶液时高分子链结构单元排布变化引起的构象熵变,不包含在溶解过程中由于高分子与溶剂分子相互作用变化所引起的熵变。另外,聚合物具有多分散性,分子量并不是均一的,式(6-31)应改写为:

$$\Delta S_M = -k[N_1 \ln \phi_1 + \sum_i N_i \ln \phi_i] \quad (6-32)$$

等式右边第二项是对多分散聚合物的各聚合度组分进行加和, N_i 和 ϕ_i 分别为各聚合度的高分子的分子数和体积分数, 上式也可改写成:

$$\Delta S_M = -R[n_1 \ln \phi_1 + \sum_i n_i \ln \phi_i] \quad (6-33)$$

晶格模型理论的不足之处在于:

(1) 高分子链段和溶剂分子具有相同的晶格形式的假设, 但高分子链并不能自由弯曲, 因此, 有些构象不能实现, 高分子在晶格中的排列方式数计算偏高。

(2) 模型没有考虑高分子链段之间以及链段与溶剂分子间有着不同的相互作用, 也没有考虑高分子在溶解前后由于所处环境不同而引起的高分子构象熵的改变。

(3) 高分子链段均匀分布的假定只是在浓溶液中才比较合理, 在稀溶液中高分子结构单元的分布是不均匀的, 而是以松懈的链球形式散布在溶剂中, 链球占有一定的体积, 不能相互贯穿(见图 6-3), 即使在高分子链球内, 链段的分布也不能认为是均匀的。

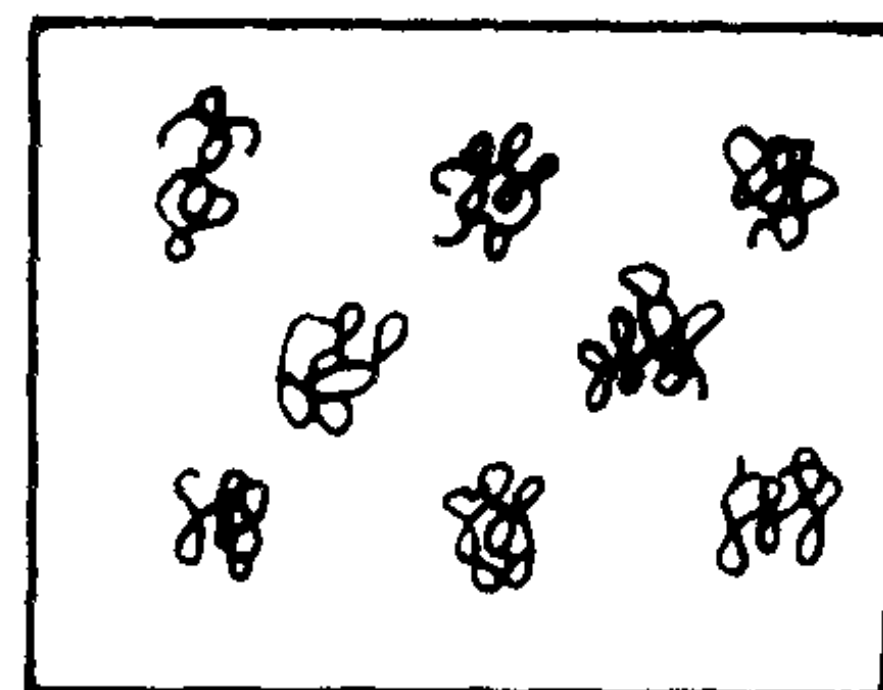


图 6-3 在稀溶液中的高分子链球

(二) 高分子溶液的混合热

从晶格模型出发推导高分子溶液的混合热 ΔH_M 时, 只考虑最邻近一对分子的相互作用, 用符号 $[1-1]$ 、 $[2-2]$ 和 $[1-2]$ 分别表示相邻一对纯溶剂分子之间、一对链段之间和溶剂分子与链段之间的相互作用, 混合过程可用下式表示:

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

即每拆散半对 $[1-1]$ 和 $[2-2]$, 便形成一对 $[1-2]$, 用 ϵ_{11} 、 ϵ_{22} 和 ϵ_{12} 分别表示 $[1-1]$ 、 $[2-2]$ 和 $[1-2]$ 的相互作用能, 则生成一对 $[1-2]$ 能量的变化为:

$$\Delta\epsilon_{12} = \epsilon_{12} - 1/2(\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \quad (6-34)$$

假如溶液中生成了 P_{12} 对 $[1-2]$, 那么, 混合热应为:

$$\Delta H_M = P_{12} \Delta\epsilon_{12} \quad (6-35)$$

由晶格模型理论可知, 一个高分子是由 x 个与溶剂分子体积相当的链段构成的, 每个链段的配位数为 Z , 高分子两端的链段, 它周围的空格数为 $Z-1$, 因为有一个空格被它相邻的链段占据了。高分子内部的各链段, 它们周围的空格数为 $Z-2$, 因为这些链段的前、后空格被它们相邻的链段占据了, 因此, 一个高分子周围应有 $(Z-2)x+2$ 个空格, 当 x 很大时可近似为 $(Z-2)x$, 这些空格可能被溶剂占据, 也可能被链段占据, 只有被溶剂占据, 才能形成 $[1-2]$, 这些空格被溶剂占据的几率为 ϕ_1 , 也就是说一个高分子可以形成 $(Z-2)x\phi_1$ 对 $[1-2]$, 因为溶液中共有 N_2 个高分子, 则:

$$P_{12} = (Z-2)x\phi_1 N_2 = (Z-2)N_1\phi_2 \quad (6-36)$$

$$\Delta H_M = P_{12} \Delta\epsilon_{12} = (Z-2)N_1\phi_2 \Delta\epsilon_{12} \quad (6-37)$$

令

$$x_1 = (Z-2)\Delta\epsilon_{12}/kT$$

式中 x_1 称 Huggins 参数, 它反映了高分子与溶剂混合过程中相互作用能的变化或溶剂化程度, 是一个无因次量, 对于一定的高分子-溶剂体系, 有一定的 x_1 值, 由此可得:

$$\Delta H_M = x_1 k T N_1 \phi_2 = x_1 R T n_1 \phi_2 \quad (6-38)$$

(三) 高分子溶液的混合自由能和化学位

有了 ΔS_M 和 ΔH_M 表达式后, 就很容易推导出混合自由能 ΔG_M , 即:

$$\begin{aligned} \Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M &= x_1 R T n_1 \phi_2 - T [-R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)] = \\ &= R T [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + x_1 n_1 \phi_2] \end{aligned} \quad (6-39)$$

将高分子溶液的 ΔG_M 与理想溶液的 ΔG_M^i 作比较, 可以发现它们之间的主要差别为:

(1) 以体积分数代替了摩尔分数。

(2) 增加了含有 x_1 的第三项。

前者反映了分子量高对 ΔG_M 的影响; 后者反映了 $\Delta H_M \neq 0$ 对 ΔG_M 的影响。

溶液中溶剂的化学位 $\Delta \mu_1$ 和溶质的化学位 $\Delta \mu_2$ 分别为:

$$\Delta \mu_1 = \left[\frac{\partial (\Delta G_M)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} = R T [\ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/x) \phi_2 + x_1 \phi_2^2] \quad (6-40)$$

$$\Delta \mu_2 = \left[\frac{\partial (\Delta G_M)}{\partial n_2} \right]_{T, P, n_1} = R T [\ln \phi_2 - (x - 1) \phi_1 + x_1 x \phi_1^2] \quad (6-41)$$

当溶液浓度很稀时, $\phi_2 \ll 1$, 则:

$$\begin{aligned} \ln(1 - \phi_2) &= -\phi_2 - 1/2 \phi_2^2 \\ \Delta \mu_1 &= R T [-1/x \phi_2 + (x_1 - 1/2) \phi_2^2] \end{aligned} \quad (6-42)$$

而在极稀的溶液中, 则:

$$\begin{aligned} \phi_2/x &= \frac{x N_2}{N_1 + x N_2}, \quad \frac{1}{x} = \frac{N_2}{N_1 + x N_2} \approx \\ &= N_2/(N_1 + N_2) = x_2 \text{ (高分子摩尔分数)} \\ \Delta \mu_1 &= R T [-x_2 + (x_1 - 1/2) \phi_2^2] \end{aligned} \quad (6-43)$$

理想溶液中溶剂化学位 $\Delta \mu_1^i = R T \ln x_1$, 当溶液很稀时, $\ln x_1 = \ln(1 - x_2) = -x - 1/2 x_2^2$, 略去高次项, 则:

$$\Delta \mu_1^i = -R T x_2 \quad (6-44)$$

将高分子溶液中溶剂化学位与理想溶液中溶剂的化学位对比不难发现, 前者的第一项刚好相当于理想溶液的化学位, 而前者的第二项相当于非理想部分, 用符号 $\Delta \mu_1^E$ 表示, 称为溶剂的超额化学位:

$$\Delta \mu_1^E = \Delta \mu_1 - \Delta \mu_1^i$$

显然

$$\Delta \mu_1^E = R T (x_1 - 1/2) \phi_2^2 \quad (6-45)$$

对于气体来说, 当压力很小时可以看作理想气体, 对于小分子溶液来说, 当浓度很稀时可以看作理想溶液。从上面推导可知, 对于高分子溶液, 即使浓度很稀也不能看作是理想溶液, 必须是 $x_1 = 1/2$ 的稀溶液才符合理想溶液的条件。

但是应该注意的是, 即使 $x_1 = 1/2$, ΔH_M 也不等于零。理想溶液混合自由能只来源于混合熵, 而符合理想溶液条件的高分子稀溶液的混合自由能则来源于混合熵和混合热。因此, 对于 $x_1 = 1/2$ 的高分子稀溶液, 虽然宏观热力学性质遵从理想溶液规律, 溶液性质与理想溶液性质一致, 但其微观状态与小分子理想溶液有着本质的区别。上述 Flory-Huggins 理论与实验结果比较, 发现有许多不足之处, 例如: 理论上 $x_1 = (Z - 2) \Delta \epsilon_{12} / k T$ 应该与 ϕ_2 无关, 但实际上, 除了天然橡胶-苯体系之外, 许多高分子溶液的 x_1 与理论值均有偏差, 如图 6-4 所示, 这是因为

推导过程中的一些假定与实际不符所致。

三、Flory—Krigbaum 稀溶液理论

Flory—Huggins 晶格模型理论没有考虑到高分子链段间、溶剂分子间以及链段与溶剂分子间相互作用不同会引起溶液熵值的减小,也没有考虑到稀溶液中高分子链段分布的不均匀性,为此,20 世纪 50 年代 Flory—Krigbaum 又提出了稀溶液理论。该理论认为高分子稀溶液性质的非理想部分应该由两部分构成,一部分是由高分子链段间、溶剂分子间以及链段与溶剂分子间相互作用不同引起的,主要体现在混合热上;另一部分是由于高分子溶解在良溶剂中,高分子链段与溶剂分子的相互作用远远大于链段之间的相互作用,使高分子在溶液中扩张,这样,高分子的许多构象不能实现,主要体现在混合熵上。由此引入两个参数 K_1 和 Ψ_1 , K_1 称为热参数, Ψ_1 称为熵参数。由于相互作用不等而引起的过量偏摩尔混合热、过量偏摩尔混合熵和过量化学位分别为:

$$\Delta \bar{H}_1^E = RTK_1\phi_2^2 \quad (6-46)$$

$$\Delta \bar{S}_1^E = R\Psi_1\phi_2^2 \quad (6-47)$$

$$\Delta \bar{\mu}_1^E = \Delta \bar{H}_1^E - T\Delta \bar{S}_1^E = RT(K_1 - \Psi_1)\phi_2^2 \quad (6-48)$$

式(6-45)与式(6-48)相比,可知:

$$x_1 - 1/2 = K_1 - \Psi_1$$

令

$$\frac{K_1}{\Psi_1} \cdot T = \theta \quad (6-49)$$

参数 θ 的单位是温度,故又称 θ 为 Flory 温度,这样:

$$K_1 - \Psi_1 = \Psi_1(\theta/T - 1) \quad (6-50)$$

溶剂的过量化学位又可写成:

$$\Delta \bar{\mu}_1^E = RT\Psi_1(\theta/T - 1)\phi_2^2 \quad (6-51)$$

当 $T = \theta$, 溶剂的过量化学位 $\Delta \bar{\mu}_1^E = 0$, 即高分子溶液的温度到达 θ 温度时,其热力学性质与理想溶液没有偏差,这样,我们就可以利用有关理想溶液的定律来处理高分子溶液了。

当 $T = \theta$ 时, $K_1 = \Psi_1$, 但这并不意味着 $K_1 = 0$ 或 $\Psi_1 = 0$ 。这是因为 $T = \theta$ 时, $\Delta \bar{\mu}_1^E = 0$, 根据式(6-45)则有 $x_1 = 1/2$, 再从式(6-38)可知 $x_1 \neq 0$ 时, $\Delta H_M \neq 0$, 而且 $\Delta \bar{H}^E \neq 0$, 又因为 $\Delta \bar{H}_1^E = RTK_1\phi_2^2$, 这就意味着 $K_1 \neq 0$, 由于 $K_1 = \Psi_1$, 所以 $\Psi_1 \neq 0$ 。因此当 $T = \theta$ 时, 偏摩尔混合热和偏摩尔混合熵都不是理想的, 只是两者的效应恰巧相互抵消而已。

由式(6-45)和式(6-48)可知, 当 $x_1 = 1/2$ 或 $K_1 = \Psi_1$ 时, $\Delta \bar{\mu}_1^E = 0$, 这一条件称为 θ 条件, 又因为相互作用参数 $x_1 = (Z-2)\Delta\epsilon_{12}/KT$, 式中 $\Delta\epsilon_{12}$ 取决于高分子与溶剂的性质, 所以对于一定的高分子而言, 只要选择适当的溶剂和温度, 就能满足 θ 条件, θ 状态下所用的溶剂称为 θ 溶剂, θ 状态下所处的温度称为 θ 温度, 它们两者是密切相关互相依存的。对某种聚合物, 当溶剂

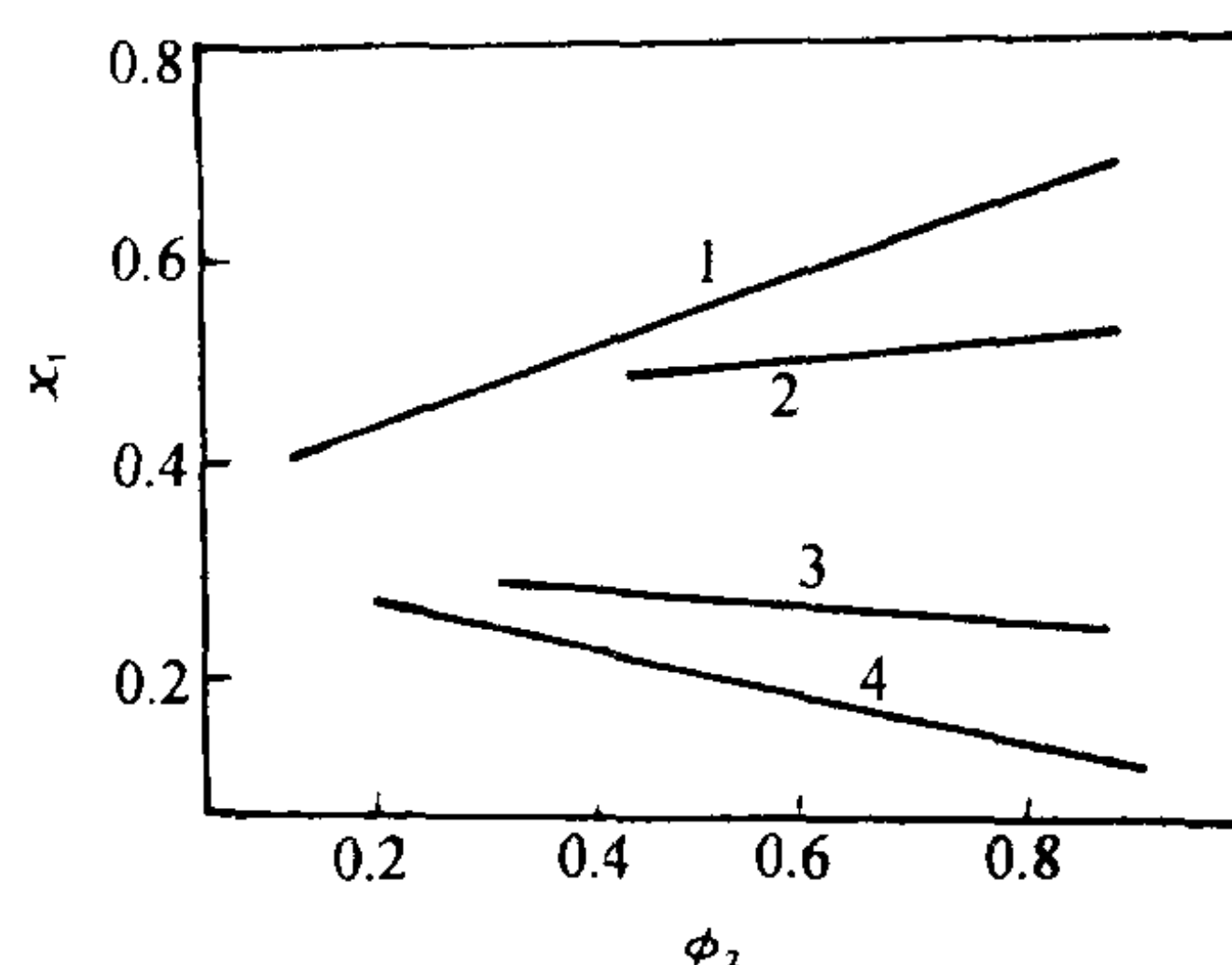


图 6-4 实验测定的 x_1 与浓度的关系

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

选定以后,可以改变温度以满足 θ 条件;或选定某一温度后改变溶剂的品种,也可以利用混合溶剂,调节溶剂的成分以达到 θ 条件。

什么是 θ 溶液的微观状态? 在 高分子溶液中,每一个高分子均被溶剂分子包围和渗透,好比是一朵朵的云,简称高分子链段云。在稀溶液中,一个高分子很难进入另一个高分子所占的区域,也就是说每个高分子链段都有一个排斥体积。排斥体积的大小与高分子相互接近时的自由能变化有关,如果高分子链段与溶剂分子的相互作用力大于链段间的相互作用力,则高分子被溶剂化而扩张,排斥体积很大,彼此不能接近,更不能相互贯穿,而且一个高分子中相隔较远的不同链段也不能彼此接近,这种排斥体积效应有时也称为远程相互作用。如果链段间的相互作用力等于链段与溶剂的相互作用力,那么链段如同溶剂分子一样可以彼此接近相互贯穿,高分子相互接近时不会引起自由能的变化,所以,排斥体积几乎为零,相当于高分子处于无扰的状态,这一状态即为 θ 溶液的微观状态;如果链段间的相互作用力大于链段与溶剂分子间的相互作用力时,高分子将紧缩,以致从溶液中沉淀出来。

以上介绍的 Flory—Huggins 理论和 Flory—Krigbaum 理论中都没有考虑到聚合物与溶剂混合时会有体积的变化,因为混合时体积的变化会直接影响混合熵和混合热数值大小。后来 Flory 利用液体的状态方程处理了溶剂、聚合物和溶液,推导出混合时体积的变化 ΔV_M 、混合热 ΔH_M 以及新的相互作用参数 χ (不是 χ_1)与浓度的关系,使理论向前推进了一步,但表达式比较繁琐,使用不便,我们就不在此作进一步介绍了。

第三节 高分子浓溶液

一、聚合物的增塑

为了改善聚合物材料的成形加工性能和使用性能,通常在聚合物树脂中加入一些高沸点、低挥发性的小分子液体或低熔点的固体,这类物质被称为增塑剂。在聚合物中加入的增塑剂与聚合物应该是相容的,因此,聚合物—增塑剂体系可以被认为是一种聚合物的浓溶液。

增塑剂加入聚合物中,以降低聚合物的玻璃化温度 T_g 和粘流温度 T_f ,改善成形加工时树脂的流动性(即降低粘度),并使制品具有较好的柔韧性和耐寒性。例如:聚氯乙烯的热分解温度 T_d 与粘流温度 T_f 非常接近,如不加增塑剂,成形时必须在较高温度下才能使树脂获得应有的流动性,而这时树脂的热降解已相当严重,所以给成形加工带来很大困难。加入 30%~50% 的增塑剂(如邻苯二甲酸二丁酯)后粘流温度 T_f 明显下降。成形温度降低,有效地避免了成形加工过程中的热降解。另外,增塑剂的加入,使分子链比未增塑前较易活动,其玻璃化温度 T_g 自 80℃ 降至室温以下,弹性大大增加,从而改善了制件的耐寒、抗冲击等性能,使聚氯乙烯能制成柔软的薄膜、胶管、电线包皮和人造革制品。

增塑剂之所以能起上述作用,关键在于它能有效地降低聚合物分子间的相互作用。非极性增塑剂—非极性聚合物体系和极性增塑剂—极性聚合物体系的作用机理有所不同。非极性增塑剂—非极性聚合物体系中,增塑剂主要通过介入到大分子链间,增加大分子间距来降低大分子间的相互作用。增塑剂分子体积越大,增塑效果越好。长链的增塑剂分子比环状的增塑剂分子与大分子链的接触机会更多,增塑效果更好。通常用 T_g 在加入增塑剂后降低的程度 ΔT_g 来

衡量增塑剂的增塑效果。在非极性增塑剂—非极性聚合物体系中,增塑效果与增塑剂的体积分数成正比,即:

$$\Delta T_g = \alpha \phi \quad (6-52)$$

式中: α ——比例系数;

ϕ ——增塑剂的体积分数。

从上述对增塑过程的解释出发是容易理解这一规律的。

对于极性增塑剂—极性聚合物体系来说,增塑剂主要利用其极性基团与聚合物分子中的极性基团的相互作用来取代原来的聚合物—聚合物间的相互作用。增塑后,聚合物玻璃化温度的降低 ΔT_g ,应与增塑剂加入的摩尔数(而不是体积分数)成正比,实验证实了这一点,即:

$$\Delta T_g = \beta n \quad (6-53)$$

式中: β ——比例系数;

n ——加入增塑剂的摩尔数。

显然,如果某种增塑剂分子中有两个或更多的可取代聚合物间相互作用的极性基团的话,其增塑效果将比单极性基团的好。

以上讨论的是两种极端的情况,实际上大多数聚合物—增塑剂体系处于两者之间。

一个理想的聚合物增塑剂应能与聚合物良好相容、有很好的增塑效果、挥发性小、化学稳定性好、无毒、透明、价廉。而实际上的增塑剂不可能具有如此全面的性能,必须综合考虑各方面的要求来进行选择,必要时可以采用多种增塑剂复合使用的方法。一般选择增塑剂主要应考虑以下几个方面:

(1)互溶性。增塑剂必须与聚合物充分互溶,从热力学角度考虑,即要满足 $x_1 < 1/2$ 的条件,以分子状态分散到聚合物分子间才能充分发挥其作用。否则,即使用机械方法强行混合,表面上看来已经混溶,实质上不是分子分散,不是热力学稳定体系,迟早总会分相,致使小分子物质成微滴状态凝聚在制件表面,从而影响制件性能。为聚合物选择互溶性好的增塑剂与为其选择良溶剂的原则是一样的。聚合物与增塑剂的互溶性与温度有关,一般高温互溶性好,低温互溶性差,有些增塑的聚合物,当温度降至某一值时,会产生相分离。产生相分离时的最高温度称为最高临界共溶温度,或称为雾点 T_c 。 T_c 越低,制品的耐低温性能越好。也有一些聚合物溶剂体系,在低温下能互溶,在高温下则产生相分离,产生相分离的最低温度称为最低临界共溶温度。

(2)增塑效率。增塑剂的加入,一方面提高了制品的柔韧性、耐寒性,改善了成形加工性能,另一方面会降低材料的硬度、耐热性和抗张强度。因此,要选择增塑效率高的增塑剂,使之能以较少的增塑剂获得必需的增塑效果而把其副作用抑制在最小。

(3)耐久性。增塑剂是否耐久,关系到聚合物制品在长期使用情况下的性能稳定性,关系到增塑剂会不会被其它介质萃取出来而造成不良的影响,这就要求作为增塑剂的物质有高沸点和低挥发性、化学稳定、迁移性小等特点,正是出于这方面的考虑,近些年一些分子量很大的低聚物增塑剂被广泛应用于一些耐久性要求较高的特殊场合。

当然,除了上述三个方面,选择增塑剂时还应考虑所涉及制品在使用或成形加工方面的特殊要求。

利用外加增塑剂来改进聚合物成形加工及使用性能的方法通常称为外增塑,对有些聚合

物如一些结晶性聚合物和极性较强的聚合物,外增塑效果不好,这时可采用化学的方法进行增塑,即在高分子链上引入其它取代基或支链,使结构破坏,链间相互作用降低,分子链变柔,易于活动,这种方法称为内增塑。如纤维素的酯化,破坏了纤维素分子与分子之间的氢键作用,即属于这种类型。

二、纺丝溶液

合成纤维工业中采用纺丝法,或是将聚合物熔融成流体,或是将聚合物溶解在适宜的溶剂中配成纺丝溶液,然后由喷丝头喷成细流,再经冷凝或凝固成为纤维。前者称为熔体纺丝,后者称为溶液纺丝。锦纶、涤纶等合成纤维均采用熔体纺丝法,但像聚丙烯腈一类聚合物,由于其熔融温度高于分解温度,因此通常不能采用熔体纺丝法,而采用溶液纺丝法。聚氯乙烯纤维(氯纶)、聚乙烯醇纤维(缩甲醛后即通常为所称的维尼纶)也都采用溶液纺丝法。

溶液纺丝又分为湿法和干法,但无论是湿法纺丝或是干法纺丝,首先要将聚合物溶解于溶剂中,配制成溶液(纺丝溶液),或者用均相溶液聚合直接制成液料,再进行纺丝。在配制纺丝溶液时,干法纺丝溶液的浓度比湿法纺丝溶液的浓度高,如聚丙烯腈湿法纺丝溶液浓度一般是15%~20%,干法纺丝溶液浓度为26%~30%。

在制备纺丝溶液时,对其所用溶剂有以下几点要求:

(1)溶剂必须是聚合物的良溶剂,以便配成任意浓度的溶液。

(2)溶剂有适宜的沸点。这对于干法纺丝尤为重要,采用沸点较低的溶剂,不仅容易消耗,同时在成形时,由于溶剂挥发快,致使纤维成形不良。采用沸点过高的溶剂也不适宜,因为在此情况下必将提高干法纺丝机套筒的温度,从而使设备结构复杂,劳动条件不良,热量消耗大,有时还必须降低纺丝速度,同时,碳链聚合物纤维干法纺丝温度过高,纤维还容易发生热变形而影响产品质量。

(3)尽量避免采用易燃、易爆和毒性大的溶剂。

(4)溶剂来源丰富,价格低廉,回收简单,在回收过程中不分解变质。

当然聚合物的溶液纺丝远非只是溶剂、浓度的问题,还有分子量、分子量分布、溶液的粘度和流变性等等,其中特别重要的是在纺丝过程中还包括有物质的交换,但这不属于此书讨论的范畴。

三、凝胶与冻胶

聚合物溶液失去流动性时,即成为所谓凝胶和冻胶。例如溶胀后的聚合物,食物中的琼脂,许多蛋白质,动植物的组织等。

冻胶是由范德华力交联形成的,加热可以折散范德华力交联,使冻胶溶解。冻胶可分两种,一种是分子内的范德华力交联;另一种是分子间的范德华力交联。这两种冻胶的性质不同,分子内交联形成的冻胶,分子链为球状结构,粘度小,若将此溶液真空浓缩成为浓溶液,其中每一个高分子本身就是一个冻胶,不能再形成分子间的交联,虽然可以得到粘度小而浓度高达30%~40%的浓溶液,但由于分子链自身的卷曲,不易取向,以这种溶液纺丝得不到高强度的纤维。如果形成分子间的范德华力交联则得到伸展链结构的分子间交联的冻胶,这种溶液粘度较大,用加热的方法可以使分子内交联的冻胶转变成为分子间交联的冻胶。因此,用同一种聚合物溶液配成相同浓度的溶液,其粘度可以相差很大。用不同的处理方法可以得到不同性质的两种冻胶,也可以得到两种冻胶的混合体。

凝胶是交联聚合物的溶胀体,不能溶解也不熔融,具有高弹性,小分子物质能在其中扩散或进行交换,自然界中的生物体都是凝胶,一方面有强度可以保持形状而柔软,另一方面允许新陈代谢,废物得以排泄以及吸取所需要的养料。

交联结构的聚合物不能为溶剂所溶解,却能吸收一定量的溶剂而溶胀形成凝胶,在溶胀过程中,一方面溶剂力图渗入聚合物内使其体积膨胀;另一方面,由于交联聚合物体积膨胀导致网状分子链的三度空间伸展,使分子网受到应力而产生弹性收缩能,力图使分子网收缩。当这两种相反的倾向相互抵消时,达到了溶胀平衡,交联聚合物在溶胀平衡时的体积与溶胀前体积之比称为溶胀比 Q 。溶胀比与温度、压力、聚合物的交联度及溶质、溶剂的性质有关,它们之间的定量关系可以从似晶格模型溶液理论和高弹性统计理论导出。

在溶胀过程中,自由能的变化由两部分组成。一部分是聚合物与溶剂的混合自由能 ΔG_M ;另一部分是分子网的弹性自由能 ΔG_{el} :

$$\Delta G = \Delta G_M + \Delta G_{el} \quad (6-54)$$

根据 Flory—Huggins 理论可知:

$$\Delta G_M = RT[n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + x_1 n_1 \phi_2]$$

从高弹性统计理论得到:

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} NKT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (6-55)$$

式中 N 为单位体积内交联聚合物的有效网链数目(相邻两交联点之间的链称为一个有效链), λ 为溶胀平衡前后聚合物各边长度之比,对于一般聚合物来说,是各向同性的,所以溶胀后 $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda$ (见图 6-5)。

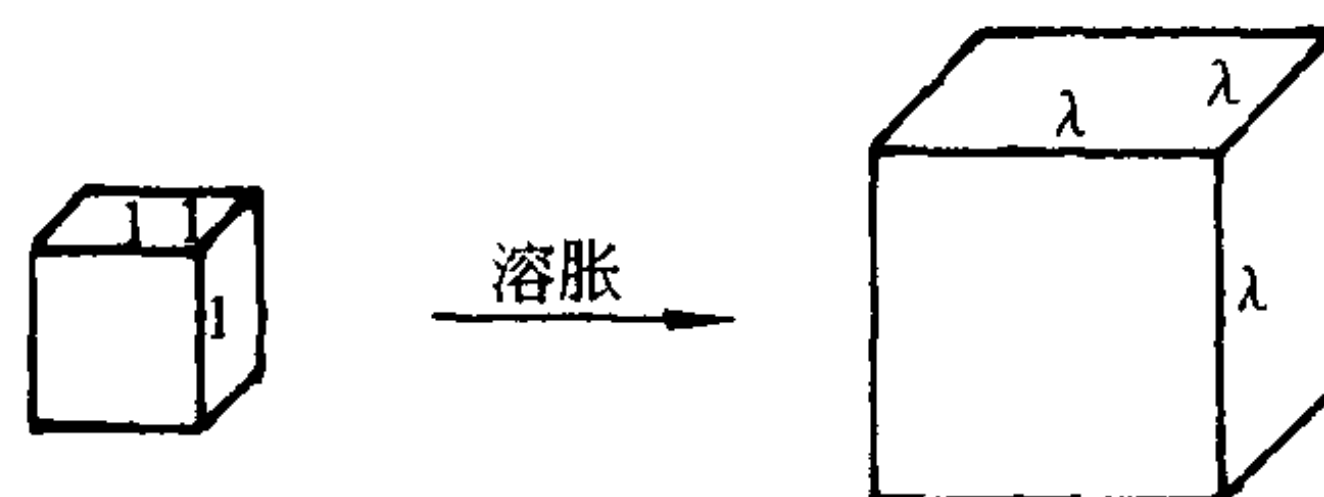


图 6-5 各向同性交联聚合物的溶胀示意图

根据溶胀比定义:

$$Q = V/V_0 = 1/\phi_2 \quad (6-56)$$

式中 V_0 、 V 分别为交联聚合物溶胀前和溶胀平衡时的体积。设交联聚合物溶胀前各边长分别为 a 、 b 、 c , 溶胀平衡时各边长分别为 $a\lambda$ 、 $b\lambda$ 、 $c\lambda$, 根据式(6-56)得:

$$\begin{aligned} V/V_0 &= \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 = \lambda^3 = 1/\phi_2 \\ \lambda &= (1/\phi_2)^{1/3} \end{aligned} \quad (6-57)$$

将式(6-57)代入式(6-55)得:

$$\Delta G_{el} = \frac{1}{2} NKT(3\lambda^2 - 3) = \frac{1}{2} NKT(3\phi_2^{-2/3} - 3) = \frac{3\rho_2 RT}{2 \bar{M}_c} (\phi_2^{-2/3} - 1) \quad (6-58)$$

式中: ρ_2 ——交联聚合物的密度;

\bar{M}_c ——有效链的平均分子量。

在交联聚合物达到溶胀平衡时,聚合物内部溶剂的化学位与聚合物外部溶剂的化学位相等。即:

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1 &= 0 \\ \Delta \mu_1 &= \frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} = \frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} + \frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial \phi_2} \cdot \frac{\partial \phi_2}{\partial n_1} = 0 \end{aligned} \quad (6-59)$$

对于交联网,整块试样就是一个大分子,其链段数 x 可当作无穷大,则:

$$\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_1} = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + x_1 \phi_2^2 \quad (6-60)$$

单位体积的交联聚合物,当溶胀达平衡时,体积分数 ϕ_2 可由下式表示:

$$\phi_2 = \frac{1}{1 + n_1 \bar{V}_1} \quad (6-61)$$

式中: n_1 ——溶胀体内溶剂的摩尔数;

\bar{V}_1 ——溶剂的摩尔体积。

则:

$$\frac{\partial \Delta G_{el}}{\partial \phi_2} \cdot \frac{\partial \phi_2}{\partial n_1} = \frac{\rho_2 RT}{M_c} \cdot \bar{V}_1 \phi_2^{1/3} \quad (6-62)$$

对于交联度不太高的聚合物, \bar{M}_c 较大,在良溶剂中 Q 可以超过 10, ϕ_2 很小,将 $\ln(1-\phi_2)$ 展开,略去高次项,由式(6-60)和式(6-62)可得:

$$\left(\frac{1}{2} - x_1 \right) \phi_2^2 = \frac{\rho_2 \bar{V}_1}{M_c} \phi_2^{1/3}$$

由于

$$\phi_2 = Q^{-1}$$

所以:

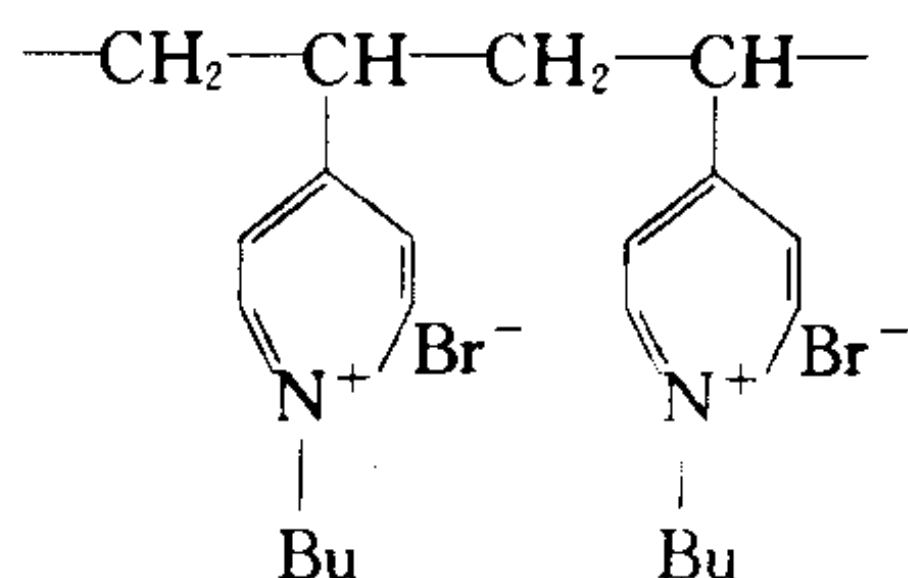
$$\frac{\bar{M}_c}{\rho_2 \bar{V}_1} \left(\frac{1}{2} - x_1 \right) = Q^{5/3} \quad (6-63)$$

这就是著名的溶胀平衡方程,如果 x_1 值已知,则从交联聚合物的平衡溶胀比可求得交联点之间的平均分子量。反之,如果 \bar{M}_c 已知,则可从平衡溶胀比求得参数 x_1 。

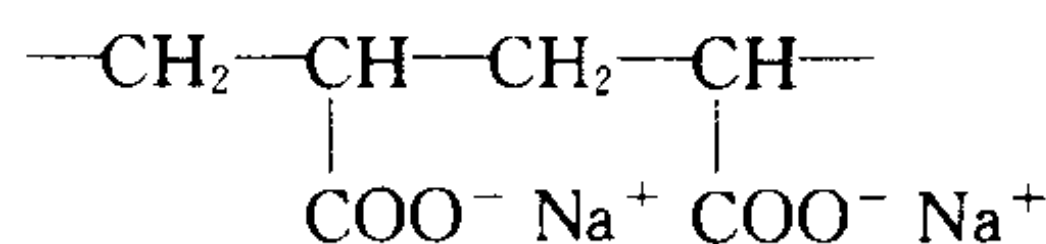
四、聚电解质溶液

在分子链上带有可离子化基团的聚合物称为聚电解质,聚电解质具有大的分子量和高的电荷密度,它表现出一些独特的物理化学性质,既和简单的电解质不同,也不带电离基团的聚合物不同。

带正电荷的为阳离子型聚电解质,例如聚 4-乙基吡啶正丁基溴季铵盐。



带负电荷的为阴离子型聚电解质,例如聚丙烯酸钠。



许多天然存在的生物高分子,如各种蛋白质、核酸等都是聚电解质。一些常见的聚电解质列入表 6-8。

强聚电解质可溶于水,弱聚电解质如聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸既可溶于水,也可溶于二氧六环、二甲基酰胺等有机溶剂,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,其溶液具有通常溶液的性质,但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,聚电解质将离解成聚离子和反离子,聚离子是一个多价的、带电的大离子,在它的周围束缚着大量的反离子。由于高分子链上带电荷基团之间的静电斥力,以及反离子之间的相互作用,使电解质溶液处于平衡状态而成为稳定溶液,当把小分子电解质加入到聚电解质溶液

中,会强烈地改变聚电解质的分子形态和溶解性质,表现出许多与非离子聚合物溶液显著不同的性质。关于电解质溶液的粘度性质将在下一章作扼要介绍。

表 6-8 一些常见的聚电解质

聚电解质名称	结 构	聚电解质名称	结 构
聚丙烯酸	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	丙烯酸与顺丁烯二酸共聚物	$\text{-(CH}_2\text{—CH—CH—CH)-}_n$ $\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ \text{COOH COOH COOH} \end{array}$
聚甲基丙烯酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-(CH}_2\text{—C)-}_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	聚磷酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-(O—P)-}_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$
聚乙烯磺酸	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	聚氨基乙烯	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
聚乙烯苯磺酸	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	聚乙烯亚胺	$\text{-(CH}_2\text{—CH}_2\text{—N)-}_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{H} \end{array}$
苯乙烯—顺丁烯二酸共聚物	$\text{-(CH}_2\text{—CH—CH—CH)-}_n$ $\begin{array}{c} \qquad \\ \text{HOOC COOH} \end{array}$	聚乙烯吡啶	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$
甲基乙烯醚—顺丁烯二酸共聚物	$\text{-(CH}_2\text{—CH—CH—CH)-}_n$ $\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ \text{O COOH COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚 4-乙烯-N-十二烷基吡啶	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{—CH)-}_n \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N—C}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$

第四节 共混聚合物相容性的热力学判别

将 Flory—Huggins 晶格模型理论应用于聚合物共混体系,假定 n_A 个摩尔的聚合物 A 和 n_B 个摩尔的聚合物 B 相混合,其混合自由能应为:

$$\Delta G = RT[n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + x_1 n_A x_A \phi_B] \tag{6-64}$$

式中: ϕ_A 和 ϕ_B ——分别为聚合物 A 和 B 的体积分数;

x_1 ——两种聚合物的相互作用参数;

x_A ——聚合物 A 分子的链段数。

$$n_A = V \phi_A / \tilde{V}_R x_A \qquad n_B = V \phi_B / \tilde{V}_R x_B \tag{6-65}$$

式中: \tilde{V}_R ——聚合物 A 和 B 链段的摩尔体积;

V ——体系的总体积。

将式(6-65)代入式(6-64),可得:

$$\Delta G = RT \frac{V}{\tilde{V}_R} \left[\frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A - \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B + x_1 \phi_A \phi_B \right] \quad (6-66)$$

式中括号内前两项是熵对自由能的贡献,末项是热的贡献。聚合物 A、B 共混体系能否在所有组成范围内相容得到均相共混物,主要取决于 x_1 、 x_A 和 x_B 的数值,假定聚合物是单分散的,所有分子的 x_A 和 x_B 都相等,这时 x_1 的大小,决定着聚合物共混体系能否互容,也就是说聚合物间分子链的相互作用程度是影响聚合物共混体系相容性好坏的决定因素。

设 x_c 为聚合物共混在临界条件下的相互作用参数,当 $x_1 > x_c$ 时,体系便不能在整个浓度范围内保持均相,会发生相分离;反之则体系能在整个浓度范围内保持均相,不会发生相分离。

在实际工作中,不能把两种完全不相容的($x_1 > x_c$)聚合物组成混合物,因为这种混合物很不稳定,而且强度很低,毫无实用价值,而应将两种部分相容的($x_1 \rightarrow x_c$)聚合物组成混合物。对于聚合物来说,所谓部分相容并不是一部分以分子水平混合,另一部分则互不相混,而是形成一种非均相的混合物,这种多相体系的分散程度与高分子间的相容性有关,即与 x_1 值有关。 x_1 越趋近于 x_c ,分散程度越好; x_1 越远离于 x_c ,分散程度越差;当 $x_1 < x_c$,共混聚合物达到分子水平的混合,成为均相体系,但这样反倒显示不出所希望获得的两种高分子特性。正是相容性适中的共混聚合物,才具有较大的实用价值,它兼有两种高分子的物性,甚至还会超过两组分的优异性能。

习题与思考题

1. 高分子溶液与小分子溶液及胶体溶液相比较具有哪些特点? 如何证明它是一种真溶液。
2. 试比较结晶性聚合物和非结晶性聚合物的溶解过程。
3. 为一种聚合物材料选择合适的溶剂应遵循哪些原则?
4. 溶度参数如何测定? 根据热力学原理解释非极性聚合物为什么能够溶解在与其溶度参数相近的溶剂中。
5. 聚合物溶液与理想溶液的行为有较大偏差,试说明理由。
6. 由查表得溶度参数的数据如下:乙酸 $\delta_1 = 10.5$; 环己酮 $\delta_1 = 9.88$; PVC 的 $\delta_2 = 10.98$ 。很明显,乙酸的 δ_1 比环己酮的 δ_1 更接近于 PVC 的 δ_2 ,但实际上前者对 PVC 的溶解性能并不好,而后者则是 PVC 的良溶剂,为什么?
7. 什么是聚合物的溶度参数,请解释为什么苯乙烯-丁二烯共聚物 [$\delta_2 = 16.56(\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$] 难溶于正戊烷或醋酸乙酯中,而能溶于上述两溶剂的 1:1 混合物中。
8. 硝化纤维素不溶于乙醇或乙醚,而能溶于两者的混合溶剂,为什么? 请求出能很好溶解硝化纤维素的醇醚混合溶剂中醇醚的配比。
9. 高分子溶质在溶剂中的溶解度除与溶质和溶剂的性质有关外,还与温度和溶质分子量有关,试解释。
10. 用聚乙酸乙烯酯醇解制取聚乙烯醇时,为何仅具有适当醇解度的聚乙烯醇的水溶性最好? 为何聚丙烯酸钠水溶液经高速搅拌或在其中加入氯化钠,溶液的粘度将下降。
11. 一种聚合物的溶液由分子量 $M_2 = 1 \times 10^6$ 的溶质(聚合度 $X_n = 10^4$)和分子量 $M_1 = 1 \times 10^2$ 的溶剂组成,构成溶液的浓度为 1%(质量分数),试计算:
 - (1) 此聚合物溶液的混合熵 ΔS_m ;
 - (2) 依照理想溶液计算的混合熵 ΔS_m^i ;
 - (3) 若把聚合物切成 10^4 个单体小分子,并假定此小分子与溶剂构成理想溶液的混合熵 ΔS_m^i ;
 - (4) 由上述三种混合熵的计算结果可得出什么结论? 为什么?

12. 在 20°C 将 $1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的聚甲基丙烯酸甲酯 ($\overline{M}_n = 1 \times 10^5$, $\rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$) 溶于 150 g 氯仿 ($\rho = 1.49 \text{ g/cm}^3$) 中, 试计算混合熵、混合焓和混合自由能。已知: $x_1 = 0.377$ 。

13. 根据溶剂选择的几个原则, 试判断下列聚合物—溶剂体系在常温下哪些溶解? 哪些难溶或不溶? 它们的溶度参数如下:

- | | | |
|--------------------|---|--------------|
| (1) 有机玻璃 (11.27) | — | 苯 (9.15) |
| (2) 涤纶树脂 (10.70) | — | 二氧六环 (10.00) |
| (3) 聚氯乙烯 (10.98) | — | 氯仿 (9.21) |
| (4) 聚四氟乙烯 (6.2) | — | 正癸烷 (6.45) |
| (5) 聚碳酸酯 (9.55) | — | 环己酮 (9.88) |
| (6) 聚乙酸乙烯酯 (11.27) | — | 丙酮 (9.77) |

14. 高分子浓溶液具有哪些重要特性?

15. 分极性和非极性两种情况讨论增塑剂的增塑机理。

16. 什么是凝胶? 什么是冻胶? 它们在结构上有什么不同?

17. 用平衡溶胀法测定硫化天然橡胶的交联度得到如下实验数据, 橡胶试样重为 $W_p = 2.034 \times 10^{-3} \text{ kg}$; 在 298 K 恒温水浴中于苯中浸泡 $7 \sim 10 \text{ d}$ 达到溶胀平衡后, $W_p + W_s = 10.023 \times 10^{-3} \text{ kg}$, 从手册查得 298 K 苯的密度 $\rho_s = 0.868 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 摩尔体积 $\tilde{V}_s = 39.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, 天然橡胶密度 $\rho_p = 0.9971 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 天然橡胶与苯的相互作用参数 $x_1 = 0.437$, 由以上数据求交联聚合物网链平均分子量 (\overline{M}_c)。

第七章 聚合物的分子量及分子量分布

第一节 聚合物分子量的测定

一、聚合物分子量的统计意义

(一) 引言

聚合物的分子量及其分布是高分子材料最基本的参数之一,它与高分子材料的使用性能和加工性能密切相关。分子量太低,材料的机械强度和韧性都很差,没有应用价值,分子量太高,熔体粘度增加,给加工成形造成困难,因此聚合物的分子量一般控制在 $10^3 \sim 10^7$ 之间。

当然,不同材料、不同用途和不同的加工方法对分子量的要求是不同的。聚合物分子量的测定比低分子要困难得多,这不仅是由于其分子量比低分子大几个数量级,而且还由于其分子量的多分散性所致。除了有限的几种蛋白质高分子外,无论是天然的还是合成的聚合物,分子量都是不均一的。对于这种多分散性的描述,最为直观的方法是利用某种形式的分子量分布函数或分布曲线,但多数情况还是直接测定其平均分子量。由于各实验方法基于的统计方法不同,因而平均分子量具有各种不同的数值。

从(二)节的推导可以看出,各种平均分子量(average molecular weight)实际上都是平均摩尔质量(average molar mass)。由于两者数值上相等,习惯上一直称为平均分子量,故在本书中按全国自然科学名词审定委员会公布的《化学名词》的规定,仍称为平均分子量。

(二) 常用的统计平均分子量

假定 n 摩尔聚合物试样,质量为 W 。其中摩尔质量为 M_1 的有 n_1 ,所占摩尔分数为 x_1 个,质量为 $W_1 = n_1 M_1$,所占质量分数为 w_1 ;摩尔质量为 M_2 的有 n_2 ,所占摩尔分数为 x_2 ,质量为 $W_2 = n_2 M_2$,所占质量分数为 w_2 ;摩尔质量为 M_i 的有 n_i ,所占摩尔分数为 x_i ,质量为 $W_i = n_i M_i$,所占质量分数为 w_i ,则:

$$\begin{aligned} \sum_i n_i &= n & \sum_i W_i &= W \\ n_i/n &= x_i & W_i/W &= w_i \\ \sum_i x_i &= 1 & \sum_i w_i &= 1 \end{aligned}$$

常用统计平均分子量有下列几种:

1. 数均分子量 按分子数统计平均的分子量称为数均分子量,定义为:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i \quad (7-1)$$

\bar{M}_n 的表示式也可写成:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i W_i / M_i} = \frac{1}{\sum_i w_i / M_i} \quad (7-2)$$

2. 重均分子量 按质量统计平均的分子量称为重均分子量, 定义为:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} = \sum_i w_i M_i \quad (7-3)$$

3. Z 均分子量 按 Z 值统计平均的分子量称为 Z 均分子量, 定义为:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i Z_i} = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} \quad (7-4)$$

其中: $Z_i = M_i W_i$

4. (Z+1) 均分子量 按 (Z+1) 值统计平均的分子量称为 (Z+1) 均分子量, 定义为:

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\sum_i (Z+1)_i M_i}{\sum_i (Z+1)_i} = \frac{\sum_i W_i M_i^3}{\sum_i W_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^3}{\sum_i w_i M_i^2} \quad (7-5)$$

其中: $(Z+1)_i = M_i^2 W_i$

总之

$$\bar{M} = \sum_i n_i M_i^{n+1} / \sum_i n_i M_i^n \quad (7-6)$$

当

$$\begin{aligned} n=0 & \quad \bar{M} = \bar{M}_n \\ n=1 & \quad \bar{M} = \bar{M}_w \\ n=2 & \quad \bar{M} = \bar{M}_z \\ n=3 & \quad \bar{M} = \bar{M}_{z+1} \end{aligned}$$

5. 粘均分子量 用稀溶液粘度法测得的平均分子量称为粘均分子量, 定义为:

$$\bar{M}_\eta = \left(\sum_i w_i M_i^\alpha \right)^{1/\alpha} \quad (7-7)$$

这里 α 为 Mark-Houwink 方程中的参数, 当 $\alpha = -1$ 时, $\bar{M}_\eta = \bar{M}_w$; 当 $\alpha = 1$ 时, $\bar{M}_\eta = \bar{M}_n$ 。通常 α 的数值在 0.5~1.0 之间, 因此 $\bar{M}_n < \bar{M}_\eta < \bar{M}_w$, 即 \bar{M}_η 介于 \bar{M}_w 和 \bar{M}_n 之间, 更接近于 \bar{M}_w 。

对于一般的合成聚合物, 可以看成是若干同系物的混合物, 各同系物分子量的最小差值为一个重复单元的摩尔量, 这种差值与聚合物的分子量相比要小 n 个数量级, 所以可当作无穷小量处理。并且同系物的种类数是一个很大的数目, 因此其分子量可看作是连续分布的。对于一定的体系, 组分的摩尔分数和质量分数与组分的分子量有关, 可把它们写成分子量的函数 $x(M)$ 和 $w(M)$, 这样, 以上各式也可以写成积分形式:

$$\bar{M}_n = \int_0^\infty x(M) M dM = \frac{1}{\int_0^\infty w(M) / M dM} \quad (7-8)$$

$$\bar{M}_w = \int_0^\infty w(M) M dM \quad (7-9)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\int_0^\infty w(M) M^2 dM}{\int_0^\infty w(M) M dM} \quad (7-10)$$

$$\bar{M}_{z+1} = \frac{\int_0^\infty w(M) M^3 dM}{\int_0^\infty w(M) M^2 dM} \quad (7-11)$$

$$\bar{M}_v = \left(\int_0^\infty w(M) M^4 dM \right)^{1/4} \quad (7-12)$$

式中 $x(M)$ 为分子量的数量微分分布函数; $w(M)$ 为分子量的质量微分分布函数, 如果这些函数已知, 就可通过上面的关系式求出试样的各种平均分子量。

有些实验不能直接测定质量微分分布函数, 直接得到的是其质量积分分布函数, 用 $I(M)$ 表示。两者的关系为:

$$dI(M)/dM = w(M) \quad (7-13)$$

$$I(M) = \int_0^M w(M) M dM \quad (7-14)$$

$$I(\infty) = \int_0^\infty w(M) M dM = 1 \quad (7-15)$$

(三) 分子量分布宽度

如前所述, 仅用分子量的平均值不足以描述一个分子量多分散试样, 还需要知道分子量分布函数, 有时为了简单起见常用分布宽度指数 σ 来表示。所谓分布宽度指数是指试样中各个分子量与平均分子量之间的差值平方的平均值。

$$\sigma_n^2 \equiv \overline{(M - \bar{M}_n)^2} = \int_0^\infty (M - \bar{M}_n)^2 N(M) dM = \overline{(M^2)}_n - \bar{M}_n^2 \quad (7-16)$$

即分布宽度指数的平方等于各分子量平方的平均值与平均分子量平方的差值。因为:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum W_i M_i / \sum n_i}{\sum W_i / \sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i^2 / \sum n_i}{\sum n_i M_i / \sum n_i} = \frac{\overline{(M^2)}_n}{\bar{M}_n} \quad (7-17)$$

即:

$$\overline{(M^2)}_n = \bar{M}_n \bar{M}_w$$

代入前式得:

$$\sigma_n^2 = \bar{M}_n \bar{M}_w - \bar{M}_n^2 = \bar{M}_n^2 (\bar{M}_w / \bar{M}_n - 1) \quad (7-18)$$

由于分子量的多分散性, $\sigma_n^2 \geq 0$, 所以一定有 $\bar{M}_w / \bar{M}_n \geq 1$, 即 $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$ 。如果试样是均一的, 则 $\sigma_n^2 = 0$, $\bar{M}_w = \bar{M}_n$; 如果试样是不均一的, 则 $\sigma_n^2 > 0$; 并且不均一程度越大, σ_n^2 数值越大。同样有:

$$\sigma_w^2 = \overline{(M - \bar{M}_w)^2} = \bar{M}_w^2 - \bar{M}_w^2 = \bar{M}_w^2 (\bar{M}_z / \bar{M}_w - 1) \quad (7-19)$$

由于分子量的多分散性, $\sigma_w^2 \geq 0$, 所以一定有 $\bar{M}_z \geq \bar{M}_w$, 如果分子量均一, 则 $\bar{M}_z = \bar{M}_w$ 。所以分布宽度指数 σ_n 或 σ_w 可由测定试样的两种平均分子量通过式(7-18)或式(7-19)求得。综上所述, 对于分子量均一的试样, $\bar{M}_z = \bar{M}_w = \bar{M}_v = \bar{M}_n$; 分子不均一的试样则 $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ (见图 7-1)。

分布宽度指数 σ_n (σ_w) 定量描述了聚合物试样分子量的多分散性, 但它是一个绝对量, σ_n (或 σ_w) 值与 \bar{M}_w / \bar{M}_n (或 \bar{M}_z / \bar{M}_w) 有关, 又与 \bar{M}_n (或 \bar{M}_w) 有关, 它适合于分子量相同

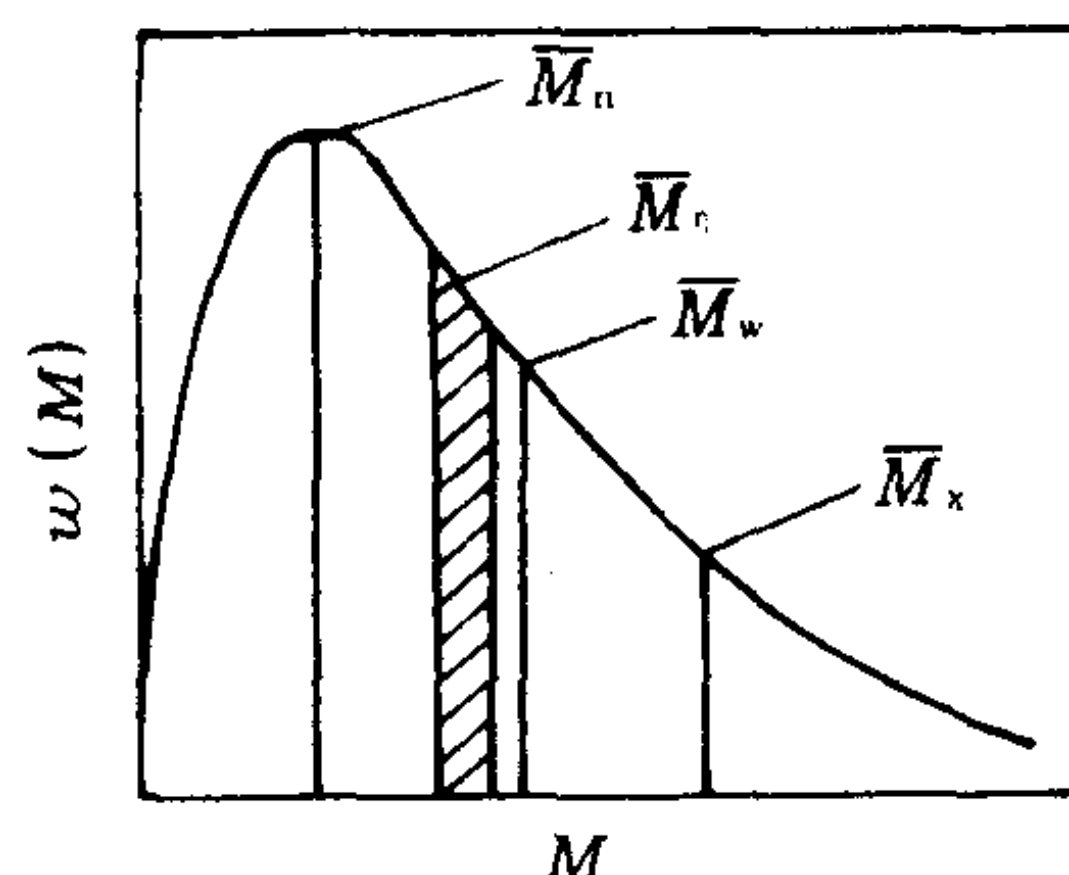


图 7-1 分子量分布曲线和各种统计平均分子量

的聚合物试样之间多分散性的相互比较,但对平均分子量不相同的聚合物之间,用 σ_n (或 σ_w) 值大小来衡量多分散程度就不恰当了,因此有必要对式(7-18)和式(7-19)进行修正。引入多分散性指数来描述聚合物试样分子量多分散程度,定义为 d :

$$d_n = \sigma_n^2 / \overline{M_n}^2 + 1 = \overline{M_w} / \overline{M_n} \tag{7-20}$$

$$d_w = \sigma_w^2 / \overline{M_w}^2 + 1 = \overline{M_z} / \overline{M_w} \tag{7-21}$$

它是一个相对量,适合于平均分子量相同或不相同聚合物试样之间多分散程度的比较。

二、聚合物分子量的测定原理

(一)概述

目前测定聚合物分子量的方法不下三十几种,常用的有端基分析、沸点升高、冰点降低、气相渗透压、膜渗透压、光散射、X 光小角散射、超速离心沉降、稀溶液粘度和凝胶渗透色谱等。在一些特殊情况下,红外光谱、电子显微镜、脉冲核磁共振谱等方法也可用来测定聚合物分子量。以上各种方法虽然在生产实践和科学研究中得到了广泛应用,但都有其各自的优缺点和适用的局限性,这也正是聚合物分子量测定方法众多的原因,另外,由不同方法测得的分子量,其统计平均意义也不一样(见表 7-1)。

表 7-1 分子量测定方法及其适用范围

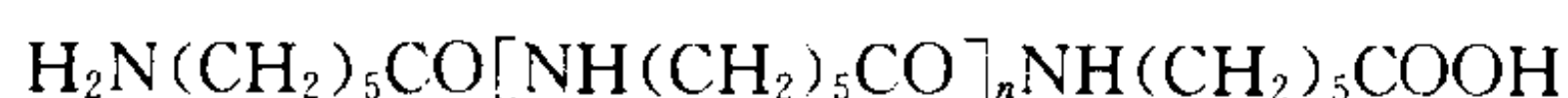
测定方法	适用范围	平均分子量类型	方 法
端基分析	3×10^4 以下	\overline{M}_n	A
沸点升高	3×10^4 以下	\overline{M}_n	A
冰点降低	3×10^4 以下	\overline{M}_n	A
气相渗透压	3×10^4 以下	\overline{M}_n	A
等温蒸馏	3×10^4 以下	\overline{M}_n	A
膜渗透压	$5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$	\overline{M}_n	A
电子渗透法	5×10^5 以上	\overline{M}_n	A
电子显微镜	5×10^5 以上	\overline{M}_n	A
光散射	1×10^2 以上	\overline{M}_w	A
X 光小角散射	1×10^2 以上	\overline{M}_w	A
超速离心沉降平衡	$1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$	$\overline{M}_w, \overline{M}_z$	A
超速离心沉降速度	1×10^2 以上	$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_\eta, \overline{M}_z$	R
稀溶液粘度	1×10^2 以上	\overline{M}_η	R
凝胶渗透色谱	1×10^2 以上	$\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_\eta, \overline{M}_z$	R

注 A—绝对方法;R—相对方法。

上述有些实验方法在实际工作中并不局限于分子量的测定,也用于测定分子量分布、分子结构或运动参数。为了使读者对此有所了解,也一并归入本章介绍。

(二)端基分析法

如果线型聚合物的化学结构明确,而且分子链端带有可供定量化学分析的基团,则测定链端基团的数目就可确定已知重量样品中的大分子链数目,所以用端基分析法测得的是数均分子量。例如:聚己内酰胺(尼龙 6)的化学结构为:



这个线型分子链的一端为氨基,另一端为羧基,而在链节间没有氨基或羧基,所以用酸碱滴定法来确定氨基或羧基,就可以知道试样中高分子链的数目,从而可以计算出聚合物的分子量 \overline{M}_n :

$$\overline{M}_n = W/N \quad (7-22)$$

$$N = \frac{\text{试样所含被测的端基摩尔数}}{\text{每个分子链所含被测定的基团数}} = \frac{N_t}{x}$$

式中: W —— 试样的质量;

N —— 聚合物的摩尔数。

显然,试样的分子量越大,单位质量聚合物所含的端基数就越小,测定的准确度就越差。用经典的质量分析和容量分析法,当聚合物分子量为 $2 \sim 3$ 万时,实验误差可达 20% 左右,所以,此法只适用于分析分子量较小的聚合物,可分析的聚合物分子量上限为 3×10^4 左右。目前人们试图改进这一传统方法,以提高分析的灵敏度,扩大该法的适用范围。

利用端基分析法测定分子量,聚合物分子结构必须清楚,即每个分子中所含的可分析基团的数目 x 值必须事先知道,否则应用此法得不到分子量的数值。

对于多分散聚合物试样,用端基分析法测得的平均分子量是聚合物试样的数均分子量:

$$M = W/N = \Sigma W_i / \Sigma N_i = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i = \overline{M}_n$$

利用端基分析法可测定聚合物的支链数目,但必须事先知道聚合物试样的数均分子量 \overline{M}_n ,然后用端基分析法测出一定重量的试样中所含端基的摩尔总数 N_t ,通过下式计算 x 值:

$$x = \overline{M}_n \cdot N_t / W \quad (7-23)$$

不过各种支化情况在端基分析中是无法区别的。

(三) 沸点升高和冰点下降法

利用稀溶液的依数性测定溶质分子量的方法是经典的物理化学方法。在溶剂中加入不挥发性溶质后,溶液的蒸气压下降,导致溶液的沸点高于纯溶剂,冰点低于纯溶剂(见图 7-2)。这些性质的改变值都正比于溶液中溶质分子的数目,所以有:

$$\Delta T_b = K_b \cdot c/M \quad (7-24)$$

$$\Delta T_f = K_f \cdot c/M \quad (7-25)$$

式中: ΔT_b —— 沸点的升高值;

ΔT_f —— 冰点的降低值;

c —— 溶液的浓度(常以每千克溶剂中含溶质的克数来表示);

M —— 溶质的分子量;

K_b, K_f —— 分别为溶剂的沸点升高常数和冰点

降低常数,是溶剂的特性常数(见表 7-2,表 7-3)。

K_b 和 K_f 可用已知分子量的化合物来确定,也可用热力学方法进行计算。

$$K_b = RT_b^2 / 1000 \Delta H_v \quad (7-26)$$

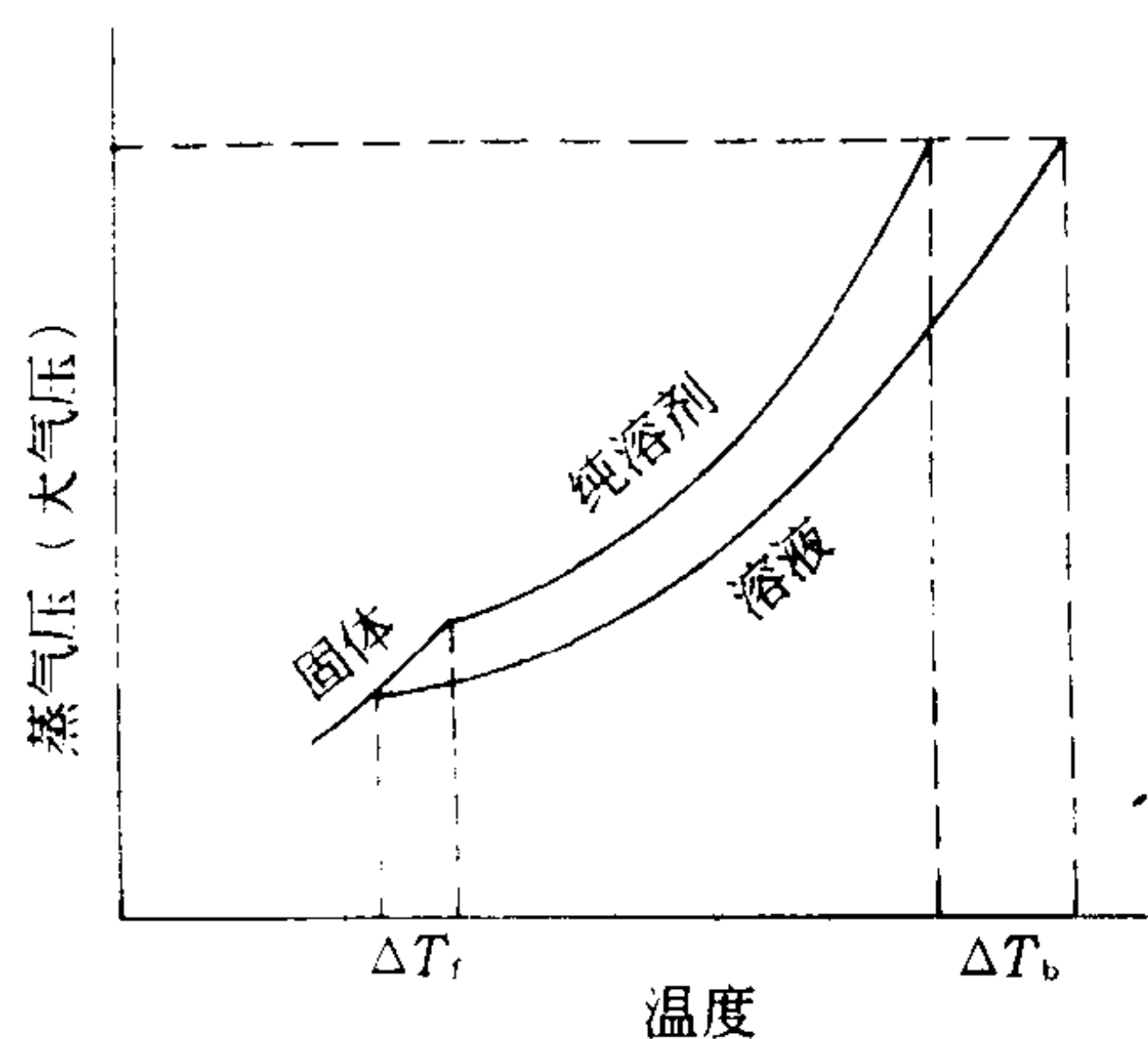


图 7-2 纯溶剂和溶液的蒸气压与温度的关系

$$K_f = RT_b^2 / 1000 \Delta H_f \quad (7-27)$$

式中： T_b, T_f ——分别为纯溶剂的沸点和冰点；
 $\Delta H_v, \Delta H_f$ ——分别为每克溶剂的蒸发热和熔融热；
 R ——气体常数。

表 7-2 溶剂的沸点升高常数 K_b

溶 剂	沸点/°C	K_b	溶 剂	沸点/°C	K_b
水	100	0.51	二氯乙烷	83	1.90
乙酸	118	3.07	苯	80	2.53
乙醇	78	1.19	甲苯	110	3.33
甲乙酮	8	2.56	环己烷	81	2.79
四氢呋喃	63	2.50			

表 7-3 溶剂的冰点降低常数 K_f

溶 剂	冰点/°C	K_f	溶 剂	冰点/°C	K_f
水	0	1.85	二甲苯	53.2	7.7
乙酸	16.5	3.7	苯	5.5	5.06
二氧六环	11.8	4.6	樟脑(苄酮)	176	39.7
硝基苯	5.6	6.8			

对于小分子的稀溶液,可用式(7-24)和式(7-25)直接计算溶质的分子量。但高分子溶液的热力学性质和理想溶液偏差很大,即使是稀溶液也是这样,所以需要在各种浓度(c)下测定 ΔT_b 和 ΔT_f ,然后以 $\Delta T/c$ 对 c 作图,并外推至 $c=0$,从无限稀释的情况下的 $\Delta T/c$ 值计算聚合物的分子量,即:

$$(\Delta T/c)_{c=0} = K/M \quad (7-28)$$

因为 $(\Delta T)_{c=0} = K \sum c_i / M_i = K \cdot c \sum c_i / M_i / \sum c_i = K \cdot c \sum n_i / \sum n_i M_i = Kc \cdot 1/\bar{M}_n \quad (7-29)$

所以,用沸点升高法或冰点降低法测定的是聚合物的数均分子量。

从表 7-2 和表 7-3 可看到, K_b 和 K_f 的值一般在 0.1~10 的数量级,而聚合物的分子量较大,测定的浓度又很稀,所以溶液的 ΔT_b 和 ΔT_f 很小。如被测定聚合物分子量在 10^4 左右,则温差测量必须精确到 $10^{-4} \sim 10^{-5}^\circ\text{C}$,一般需要采用热电堆或热敏电阻,把温差变成电讯号,才能达到这样的精度要求。

限于温度测量的精度,沸点升高法和冰点降低法所能测量的聚合物分子量一般在 3×10^4 以下。但随着测温技术的发展,用沸点升高和冰点降低法测定的聚合物试样的分子量范围已可达 1×10^5 左右。在采用沸点升高或冰点降低法测定分子量时需注意:

(1)溶剂的选择。采用沸点升高法时,所用溶剂的沸点不能太高,以防止聚合物的降解;在采用冰点降低法时,聚合物不能在溶剂的凝固温度以下先行析出。

(2)必须等待足够长时间,以达到热力学平衡。

(3)应用沸点升高法时,整个测定过程对大气压的稳定要求很高。

(4)分子量测定范围一般在 3×10^4 以下。但随测温技术的发展,可测定分子量的上限可有所扩展。

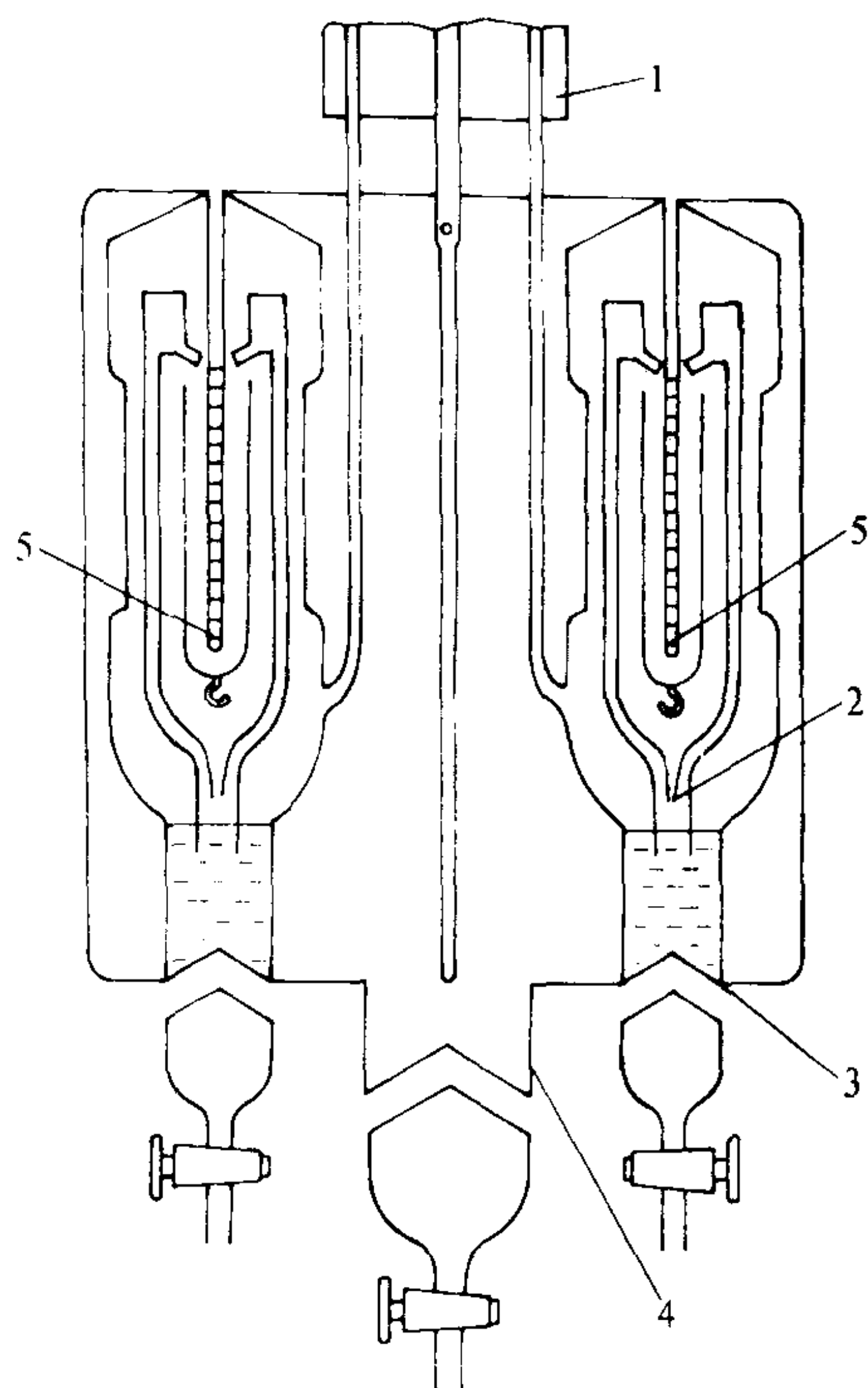


图 7-3 双子型沸腾计示意图

1—冷凝管 2—液体喷射泵 3—加热器
4—蒸气夹套 5—参比点与测量点

(5)对样品和溶剂纯度要求很高,微量的小分子杂质就足以使分子量的测定值降低很多。

图 7-3 和图 7-4 是测量沸点升高用的双子型沸腾计和测定原理图。它是由两只单独的沸腾计组成,一只放待测样品的溶液,另一只放纯溶剂,外面为一蒸气夹套,用同一溶剂沸腾产生的蒸气保温,这样就可直接测定溶液与溶剂的沸点之差 ΔT_b 。由于采用了蒸气夹套保温,大大提高了沸点升高法的稳定性,缩短了测量的平衡时间。

(四)气相渗透压法(VPO)

利用直接测量高分子溶液蒸气压下降数据来测定聚合物分子量的方法是不易实现的。目前一般采用等温蒸馏和热效应法,热效应法又叫气相渗透法或 VPO 法,这是一种通过间接测定溶液的蒸气压降低来测定溶质分子量的方法。从原理上看,它和前面讨论的冰点下降法和沸点升高法一样,都是利用稀溶液的依数性质。这种方法,虽然在 20 世纪 30 年代初就有人研究,但直到 60 年代以后,才随着测温技术的进步而成为一种被广泛采用的测定分子量的方法,并出现了不少使用方便、适用范围广、测定精度高的商品化仪器。

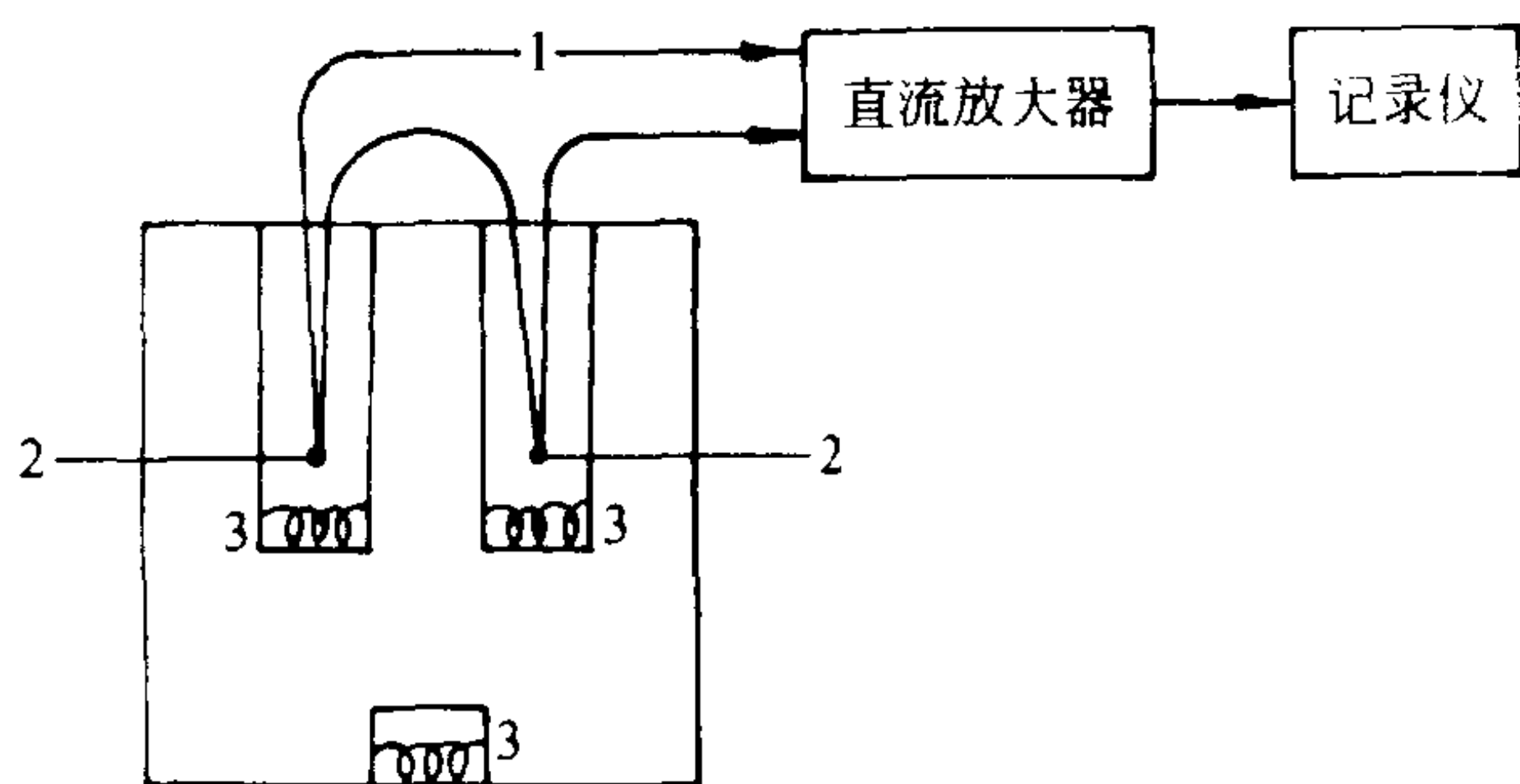


图 7-4 双子型沸腾计测量原理图

1—热电偶 2—参比点与测量点 3—加热器

由于气相渗透压法具有速度快、试样用量少(几微克)和对溶剂纯度要求不高的特点,所以受到人们的极大重视。下面简单介绍该方法的原理。

在一恒温密闭的容器中,充有溶剂的饱和蒸气压。若在此蒸气中置一滴含不挥发溶质的溶液和一滴纯溶剂(见图 7-5),由于溶剂在溶液中的饱和蒸气压低于纯溶剂的饱和蒸气压,于是就会有溶剂分子自饱和蒸气相凝聚到溶液滴的表面,并放出凝聚热,使溶液滴的温度升高。当

达到平衡时,溶液滴和溶剂滴之间的温差 ΔT 和溶液中溶质的摩尔分数 x_2 成正比:

$$\Delta T = Ax_2 \quad (7-30)$$

式中 A 为常数,由于 $x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$, n_1 、 n_2 分别为溶剂、溶质的摩尔数,对于稀溶液,因为 $n_1 \gg n_2$,所以:

$$x_2 = n_2/n_1 = W_2M_1/W_1M_2 = c \cdot M_1/M_2$$

式中: M_1 、 M_2 ——分别为溶剂、溶质的分子量;

W_1 、 W_2 ——分别为溶剂、溶质的质量;

c ——溶质与溶剂的质量比。

因而:

$$\Delta T = A \cdot M_1/M_2 \cdot c \quad (7-31)$$

VPO 的装置如图 7-6 所示。包括恒温室、热敏元件和电测量系统。恒温室的恒温要求一般在 0.001°C 以内。热敏元件,目前多半采用热敏电阻,溶剂滴和溶液滴的两个热敏电阻要求很好地匹配。电讯号的测量采用直流电桥(见图 7-7)。即两只热敏电阻 R_1 和 R_2 组成惠斯顿电桥的两个桥臂,由于温差而引起热敏电阻值变化,导致电桥失去平衡,输出的信号表示检测器(检流计)的偏转格数 ΔG ,利用 ΔG 和 c 呈线性关系,可得:

$$\Delta G = Kc/M_2 \quad (7-32)$$

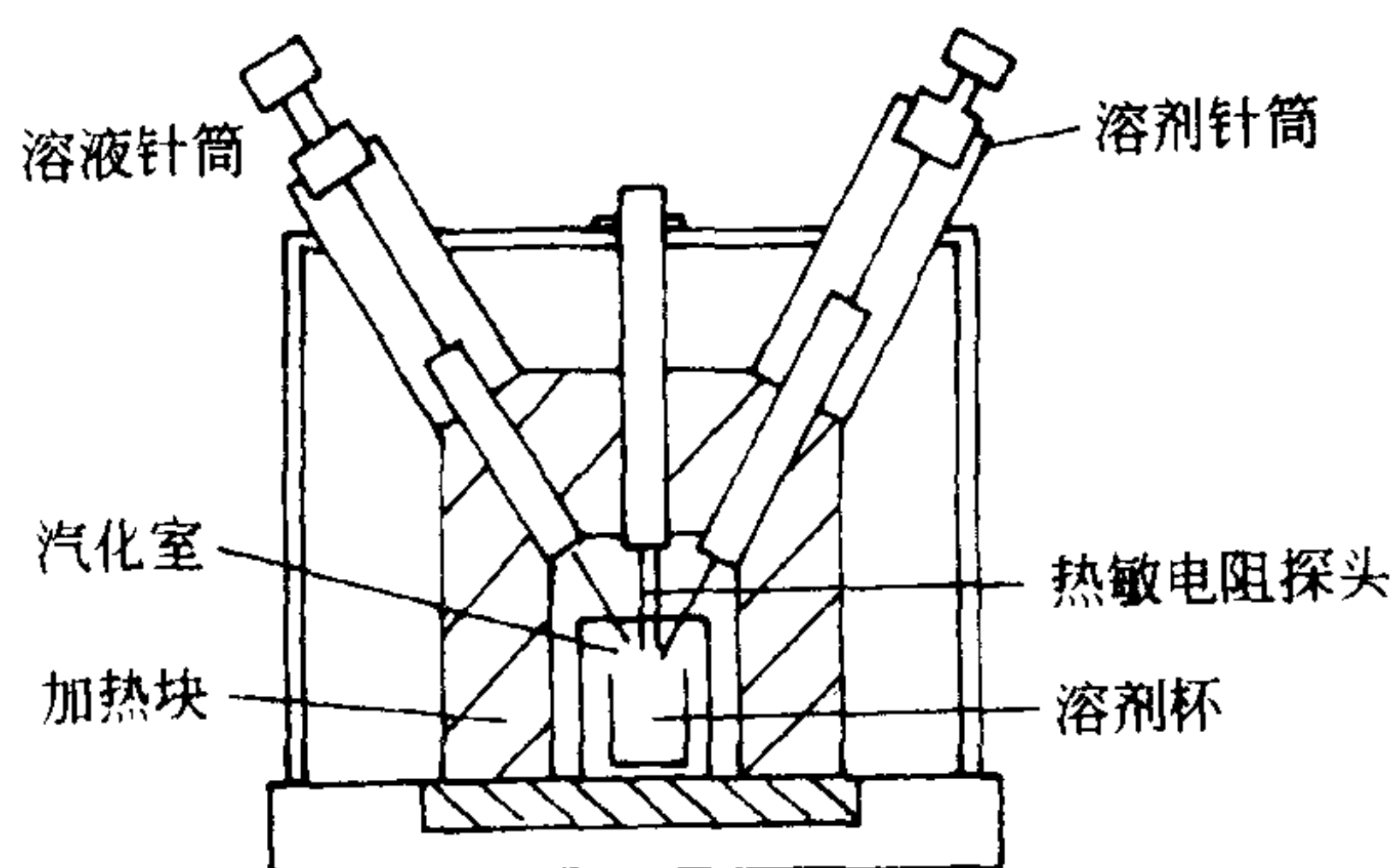


图 7-6 VPO 仪器的结构示意图

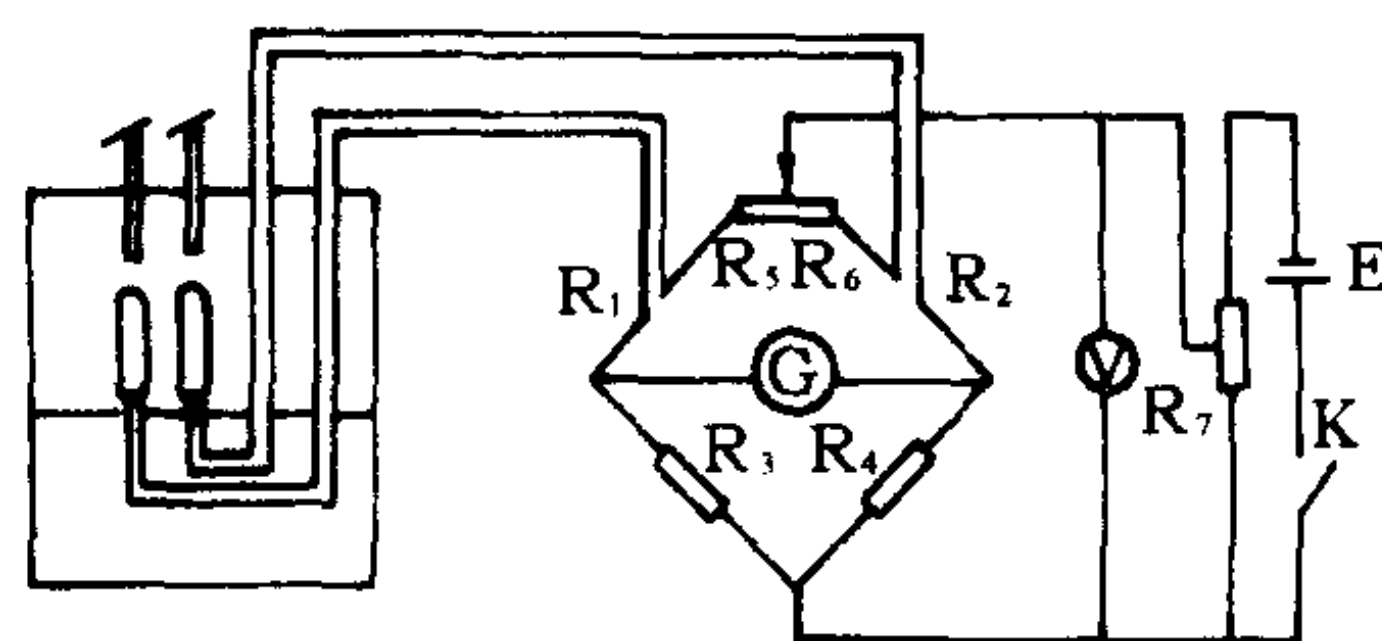


图 7-7 VPO 仪器装置原理图

式中 K 为仪器常数,其值与桥电压、溶剂、温度等有关,由于 K 不能从理论上导出,因此需由已知分子量的物质,如联苯甲酰($M=210.2$)、八乙酰蔗糖($M=678$)进行标定。由以上讨论可知,如果已知 K 和 c ,则可通过实测 ΔG 而求得 M_2 。与冰点下降法及沸点升高法一样,为了校正高分子溶液和溶剂之间的相互作用,气相渗透法的数据也需要在不同浓度下测定,然后外推到 $c=0$,以克服高分子溶液和理想溶液的偏差。用下式计算聚合物的数均分子量。

$$\bar{M}_n = K/(\Delta G/c)_{c=0} \quad (7-33)$$

气相渗透法测定分子量的范围依赖于温差 ΔT 的测量精度,一般商品化仪器测定上限可达 3×10^4 ,测定下限则由试样的挥发性决定。

(五) 渗透压法

据溶液热力学可知,纯溶剂和溶液中溶剂的化学位分别为:

$$\mu_1^0 = \mu_1^0(T) + RT \ln P_1^0 \quad (7-34)$$

$$\mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln P_1 \quad (7-35)$$

式中: $\mu_1^0(T)$ —— 纯溶剂在标准状态下的化学位, 它是温度 T 的函数;

R —— 气体常数;

P_1^0 —— 纯溶剂的蒸气压, 即 $P_1 < P_1^0$, 所以 $\mu_1 < \mu_1^0(T)$ 。

如果用一层只能透过溶剂分子而不能透过溶质分子 (这里的溶质是聚合物) 的半透膜把溶液和纯溶剂隔开, 如图 7-8 所示, 纯溶剂一方的溶剂分子就会向溶液一方渗透, 同时, 也存在着反方向的渗透, 但由于化学位的差别, 前者的速度大于后者, 这种渗透过程将进行到由于溶液的外压增高以致其中溶剂的化学位增大到与纯溶剂的化学位相等时为止。此时到达渗透平衡, 溶液与溶剂池的液柱高度差所产生的压力即为渗透压 π 。

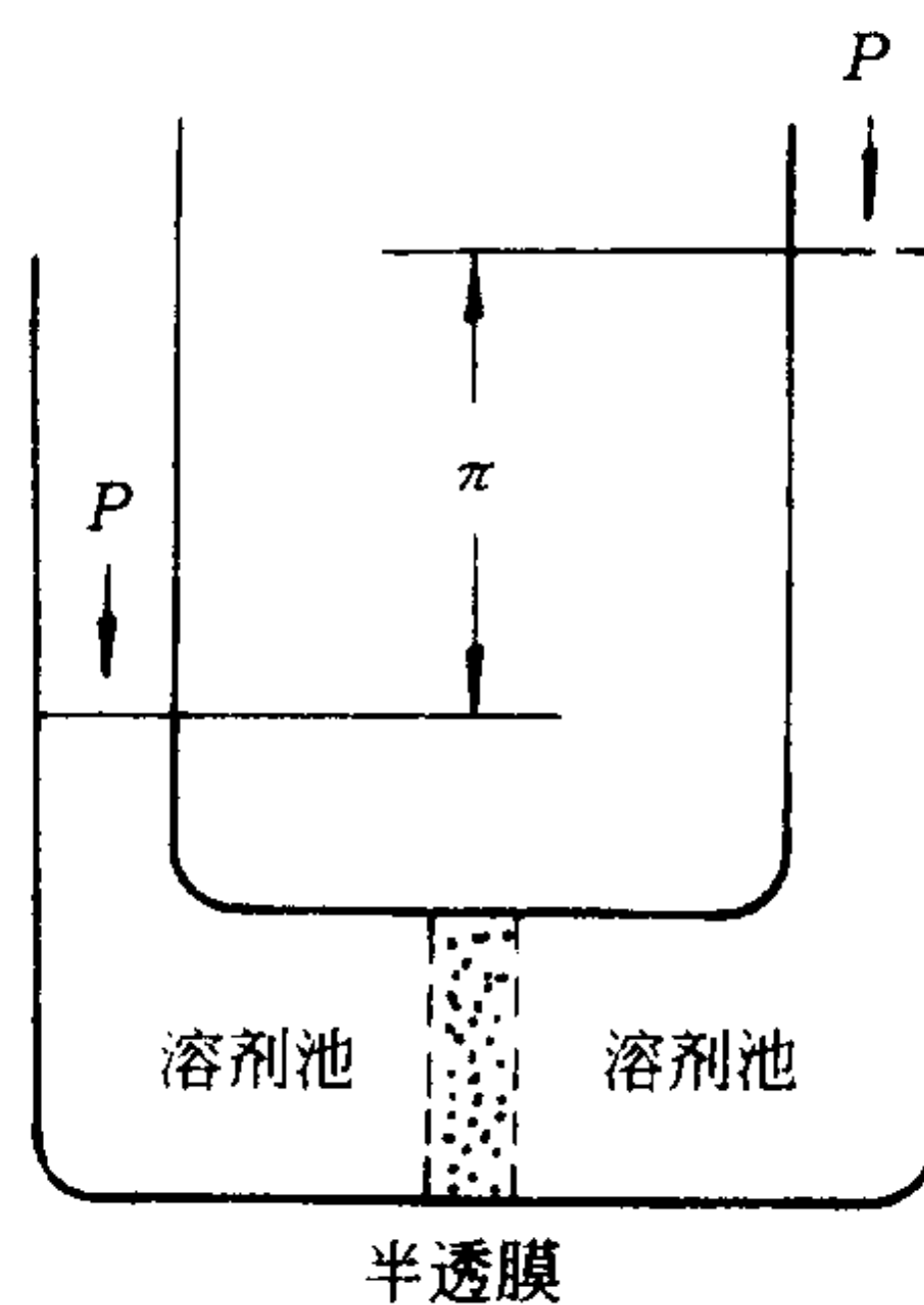


图 7-8 渗透压原理示意图 (P 为外压)

$$\mu_1^0(T, P) = \mu_1(T, P + \pi) = \mu_1(T, P) + \int_P^{P+\pi} [d\mu_1(T)/dP]_T dP \quad (7-36)$$

$$\left(\frac{d\mu_1}{dP} \right)_T = \frac{d \left(\frac{dG}{dn_1} \right)_T}{dP} = \frac{d \left(\frac{dG}{dP} \right)_T}{dn_1} = \left(\frac{dV}{dn_1} \right)_T = -\tilde{V}_1$$

则:

$$\begin{aligned} \mu_1^0(T, P) &= \mu_1(T, P) + \tilde{V}_1 \pi \\ -\Delta\mu_1 &= V_1 \pi \end{aligned} \quad (7-37)$$

式中: \tilde{V}_1 —— 溶剂的偏摩尔体积;

P —— 溶液的外压;

T —— 温度。

由于小分子稀溶液服从 Raoult 定律, $P_1 = P_1^0 x_1$, 所以:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_1 \pi &= \mu_1^0 - \mu_1 = RT \ln \frac{P_1^0}{P_1} = -RT \ln x_1 = \\ &= -RT \ln(1 - x_2) \approx RT x_2 = RT n_2 / (n_1 + n_2) \end{aligned} \quad (7-38)$$

式中 n_1 、 n_2 分别为溶液中溶剂和溶质的摩尔数, 对于稀溶液 n_2 很小, 可近似写成:

$$\pi = RT n_2 / \tilde{V}_1 n_1 = RT c / M \quad (7-39)$$

上式称为 Vant'Hoff 方程, 式中 c 是溶液浓度 (g/cm^3), M 是溶质的分子量。上式表明, 在一定温度下测定已知浓度溶液的渗透压 π , 可以求出溶质的分子量 M 。由于高分子溶液不服从 Raoult 定律, 不能直接应用上式。由 Flory—Huggins 理论所推得的高分子溶液的溶剂偏摩尔自由能为:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= RT [\ln(1 - \phi_2) + (1 - 1/x) \phi_2 + x_1 \phi_2^2] = \\ &= RT [-\phi_2 - \phi_2^2/2 - \phi_2^3/3 \cdots + \phi_2 - \phi_2/x + x_1 \phi_2^2] = \\ &= RT [-\phi_2/x + (x_1 - 1/2) \phi_2^2 - \phi_2^3/3] \end{aligned} \quad (7-40)$$

如果再将高分子的体积分数 ϕ_2 用每毫升溶液中含有高分子的克数 c 来表示, 则:

$$\phi_2 = c/\rho_2 \quad (7-41)$$

而 $\rho_2 = M/\tilde{V}_2 = M/\tilde{V}_1 x \quad (7-42)$

式中: \tilde{V}_1 、 \tilde{V}_2 —— 分别为溶剂、高分子的偏摩尔体积;

ρ_2 —— 聚合物的密度;

M —— 聚合物分子量;

x —— 聚合物分子链所含链段数。

则:
$$\Delta\mu_1 = RT[-1/x \cdot c/M/\tilde{V}_1 x + (x_1 - 1/2)(c/\rho_2)^2 - (c/\rho_2)^3/3 \cdots] =$$

$$RT[-c \tilde{V}_1/M + (x_1 - 1/2)c^2/\rho_2^2 - 1/3 \cdot c^3/\rho_2^3 \cdots] \quad (7-43)$$

代入式(7-37)可得:

$$\pi = -\Delta\mu_1/V_1 = RT[\tilde{V}_1 c/V_1 M + (1/2 - x_1)c^2/V_1 \rho_2^2 + c^3/3V_1 \rho_2^3] \quad (7-44)$$

对于稀溶液 $V_1 \approx \tilde{V}_1$, 则:

$$\pi = RT[c/M + (1/2 - x_1)c^2/\tilde{V}_1 \rho_2^2 + c^3/3\tilde{V}_1 \rho_2^3] \quad (7-45)$$

$$\pi/c = RT[1/M + A_2 c + A_3 c^2 + \cdots] \quad (7-46)$$

式中 A_2 、 A_3 为第二、第三位力系数(过去译为维利系数), 即:

$$A_2 = (1/2 - x_1)/\tilde{V}_1 \rho_2^2$$

$$A_3 = 1/3 \tilde{V}_1 \rho_2^3$$

由上式可知, 高分子溶液与理想溶液不同, π/c 与 c 有关, A_2 、 A_3 表示它与理想溶液的偏差。当浓度很低时, 可将式(7-46)简化为:

$$\pi/c = RT(1/M + A_2 c) \quad (7-47)$$

第二位力系数与 x_1 一样, 表征了高分子链段与溶剂分子之间的相互作用。它与高分子在溶液中的形态有密切关系, 取决于不同体系和实验温度。在良溶剂中, 由于溶剂化作用, 链段间的相互作用以斥力为主, 高分子线团松懈, A_2 为正值, $x_1 < 1/2$; 若加入不良溶剂, 链段间的吸力增加, 高分子线团紧缩, A_2 数值逐渐减小, 当 $A_2 = 0$ 时, $x_1 = 1/2$, 表示链段间由于溶剂化以及排斥体积效应所表现出的相斥力恰恰与链段间相互吸引力相抵消, 无远程相互作用, 高分子溶液的行为符合理想溶液的行为; 如再继续加入不良溶剂, 高分子即会沉淀出来, 此时, A_2 为负值, $x_1 > 1/2$ 。

同样, 降温过程, x_1 也会经历小于 $1/2$ 、等于 $1/2$ 及大于 $1/2$ 的转变; 因此 A_2 值也随降温过程而变化, 当 A_2 等于零的温度, 亦即某种高分子—溶剂体系的 θ 温度, 这时的溶剂称为 θ 溶剂。通过渗透压测定, 可以求出高分子溶液的 θ 温度。即在一系列不同温度下测定某聚合物—溶剂体系的渗透压, 求出第二位力系数 A_2 , 以 A_2 对温度作图, 得一曲线, 此曲线与 $A_2 = 0$ 的线之交点所对应的温度即为 θ 温度。表 7-4 列出某些聚合物的 θ 溶剂和 θ 温度。

从 A_2 的实验数据, 通过 $A_2 - x_1$ 关系式, 即可求得高分子—溶剂相互作用参数 x_1 , 这个数值可作为判定溶剂优劣的一个半定量标准。表 7-5 列出了某些高分子—溶剂体系的相互作用参数。以聚氯乙烯为例, 表中前几个溶剂的 x_1 都很小, 甚至为负值, 是聚氯乙烯的良溶剂。

表 7-4 某些聚合物的 θ 溶剂和 θ 温度

聚合物	溶 剂	θ 温度 / $^{\circ}\text{C}$	聚合物	溶 剂	θ 温度 / $^{\circ}\text{C}$
聚乙烯	二甲苯	161.4	聚碳酸酯	氯仿	20
聚丙烯(等规)	二苯醚	145	聚丙烯腈(无规)	二甲基甲酰胺	29.2
聚苯乙烯(无规)	丁酮-甲醇	25	聚二甲基硅氧烷	甲苯/环己醇	25
	89-11			60/30	
	环己烷	35		氯苯	68
聚氯乙烯(无规)	苯甲醇	155.4	丁苯橡胶 70/30	正辛烷	21

表 7-5 某些高分子—溶剂体系的 x_1 值

高分子	溶 剂	温度 / $^{\circ}\text{C}$	x_1	高分子	溶 剂	温度 / $^{\circ}\text{C}$	x_1
聚异丁烯	环己烷	27	0.44	聚氯乙烯	硝基苯	53	0.29
	苯	27	0.50		二氧六环	27	0.52
聚苯乙烯	甲苯	27	0.44		丙酮	27	0.63
	月桂酸乙酯	25	0.47	天然橡胶	四氯化碳	15~20	0.28
聚氯乙烯	磷酸三丁酯	53	-0.65		氯仿	15~20	0.37
	四氢呋喃	27	0.14		苯	25	0.44

由于渗透压法测得的实验数据均涉及到分子的数目,故测得的分子量为数均分子量,对此可证明如下:

$$\pi_{c \rightarrow 0} = RT \frac{c_i}{M_i} = RTc \frac{\sum c_i/M_i}{\sum c_i} = RTc \frac{\sum n_i}{\sum n_i M_i} = RTc \frac{1}{M_n} \tag{7-48}$$

该法测定聚合物分子量的数据处理如下:

因为 $(\pi/c)_{c \rightarrow 0} = RT \cdot 1/\overline{M}_n$
所以: $\overline{M}_n = RT/(\pi/c)_{c \rightarrow 0} \tag{7-49}$

由于渗透压计直接得到的是液柱高 h ,实际计算时,可作如下变换:

$$\overline{M}_n = RT/(\pi/c)_{c \rightarrow 0} = RT/(h\rho/c' \cdot c_0)_{c \rightarrow 0} = RT/(h/c')_{c \rightarrow 0} \cdot \rho/c_0 \tag{7-50}$$

式中: c ----- 相对浓度(如 0.2,0.4,0.6,0.8,1.0) $c=c' \cdot c_0, c'$;

c_0 ----- 原始溶液的浓度;

h ----- 渗透高差;

ρ ----- 溶液密度(对稀溶液来说,近似为溶剂密度)。

以 h/c' 对 c' 作图,外推可得 $(h/c')_{c \rightarrow 0}$ 之值,代入公式,即可求得 \overline{M}_n 。如果 π 的单位是克/厘米², c 的单位是克/厘米³,则计算 \overline{M}_n 时所用的 R 值应取 $8.478 \times 10^4 \text{g} \cdot \text{cm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

对于高分子—不良溶剂体系,例如聚苯乙烯—环己烷体系, π/c 与 c 成线性关系, A_3 很小,几乎为零,在实验的浓度范围内,用二项的位力展开式已经足够。但是,对于大多数高分子—良溶剂体系,例如聚异丁烯—环己烷体系, π/c 对 c 作图不是一条很好的直线,有明显的弯曲,这样外推就有困难,为此有人提出了另一种展开,即:

$$\pi/c = RT/[M(1 + \Gamma_2 c + \Gamma_3 c^2)] \tag{7-51}$$

其中: $\Gamma_2 = A_2 M \quad \Gamma_3 = A_3 M$

在良溶剂中, $\Gamma_3 = 1/4\Gamma_2^2$, 所以:

$$\pi/c = RT/M(1 + \Gamma_2 c + 1/4 + \Gamma_2^2 c^2) = RT/M(1 + \Gamma_2 c)^2$$

$$(\pi/c)^{1/2} = (RT/M)^{1/2}(1 + 1/2\Gamma_2 c) \quad (7-52)$$

以 $(\pi/c)^{1/2}$ 对 c 作图, 即可得到一条直线, 截距为 $(RT/M)^{1/2}$, 由此可计算出聚合物的分子量。

在设计渗透计时, 必须注意以下几点:

(1) 达到渗透平衡的速率要快。这就要求膜的有效面积尽可能大; 同时毛细管的截面积尽可能小, 使达到渗透平衡所需的时间缩短。但毛细管的直径也不能太小, 否则不易洗涤, 毛细管直径一般控制在 0.4mm 以上。

(2) 对温度的敏感性要小。这就要求渗透池的体积不要太大; 毛细管直径不要太小。否则恒温槽微小的温度升落会造成毛细管液柱高的明显变化, 不易读出正确读数。对渗透计的此项要求刚好与第一项矛盾, 通常的做法是在渗透池中装入一块小玻璃块, 这样即保证了膜的有效面积, 又降低了渗透池中溶液的量。

(3) 半透膜要很好地固定在渗透计上, 测定时不可变形。

(4) 结构简单, 操作便利, 渗透计中可能存留的气泡易于排出。

渗透计的种类很多, 使用较多的是改良型 Zimm—Megrson 渗透计(见图 7-9), 渗透池 1 由一段 2cm 内径的厚玻璃管制成, 池的上部熔接毛细管 2, 内径约 0.5mm、长约 10cm, 池的下端接内径约 1~2mm 的 U 形毛细管 4, 作注入溶液之用, 此毛细管需预先配好一根直径适当的镍铬丝 7 (顶端磨圆), 从上口 5 伸入, 以伸入毛细管的多少来调节溶液液面高度。镍铬丝直径与毛细管内径必须紧密配合, 尽量减少其间的空隙体积。池的两侧面用细金刚砂磨平, 然后在两边加半透膜, 再用两片黄铜板 6 夹紧, 板上钻有许多直径 1~2mm 的小孔。为减少渗透池的体积, 在池中填充一固定体积的玻璃块 8。参比毛细管 3 用以指示溶剂液面的高度, 毛细管 2 和 3 的内径必须相同。溶液由 5 处注入后插镍铬丝, 用水银封住毛细管, 将渗透计放在内径约 5cm 的大试管中, 试管中放入溶剂, 以毛细管 3 的下端浸入溶剂为度, 管 2 和管 3 的液面高差 Δh 乘以溶液的密度 ρ , 就是溶液的渗透压。

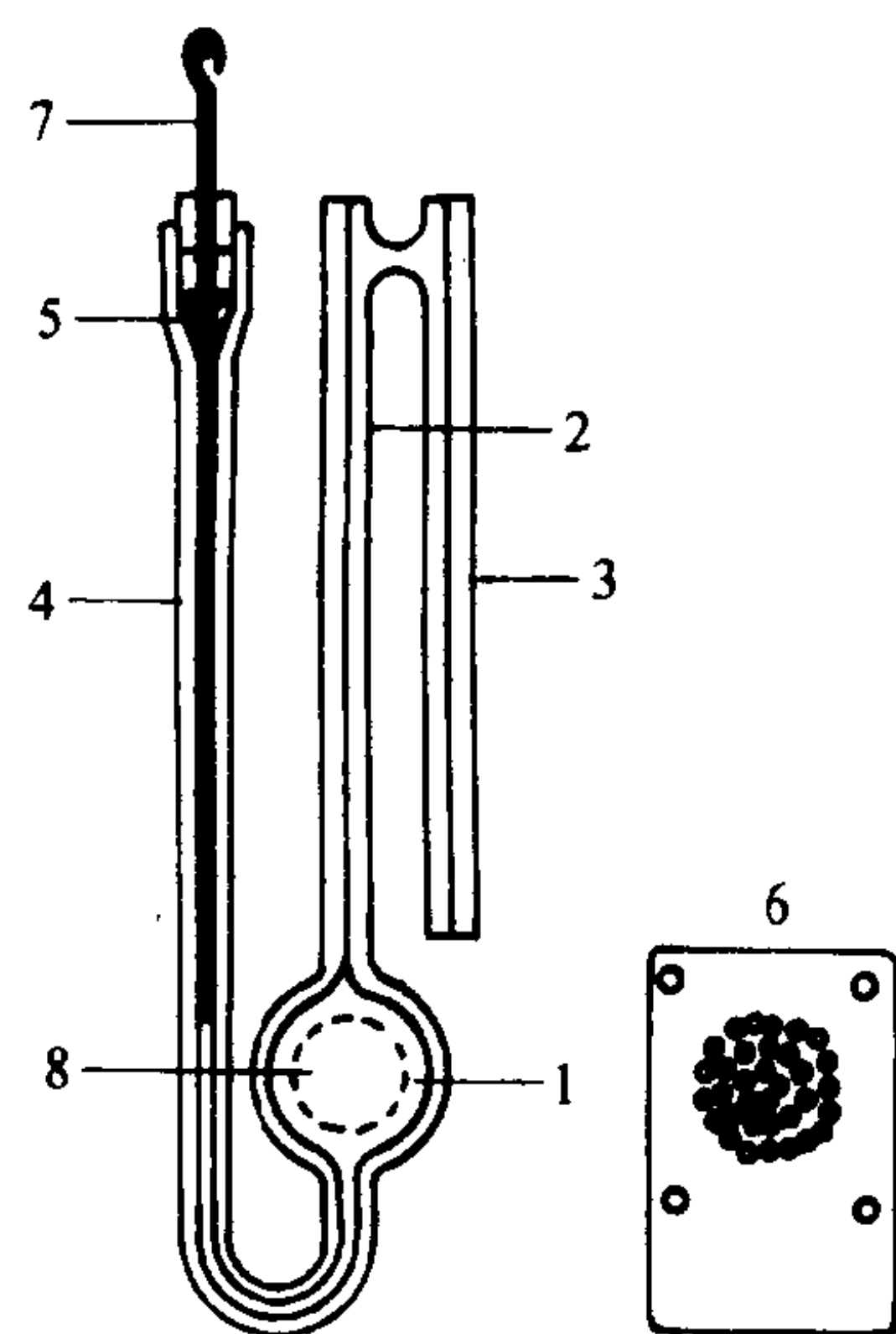


图 7-9 改良型 Zimm—Megrson 渗透计

渗透计装好后, 在恒温下静置一定时间, 使之达到渗透平衡。待管 2 和管 3 的液面高差达到一恒定不变的数值(一般约需几天), 液面高差 Δh 可用精度为 0.1~0.01mm 的测高仪测量。

使用改良型 Zimm—Megrson 渗透计的一个较大的缺点是溶剂和溶液在半透膜两边自然平衡的时间很长, 测定一个试样往往需要好几周。20 世纪 60 年代以来, 人们研制了一种快速自动平衡渗透计。见图 7-10。它利用一个非常灵敏的流动检示器, 一旦在半透膜的溶液一侧检出有溶剂渗入后, 立刻通过伺服机构带动一个马达, 升降溶剂的液面, 使溶剂不再向溶液的方

向渗透,而迅速达到平衡。由于流动检示器比较灵敏,只要有 $1 \times 10^{-6} \text{ mL}$ 的溶剂流动就可马上指示出来,因此平衡较快,只要 5~10min 就可确定溶剂贮槽的位置,从而大大缩短测试时间,这样的商品仪器有 Hewlett—Packard、Shell—Stabin、Wescan 和 Knauer 等。

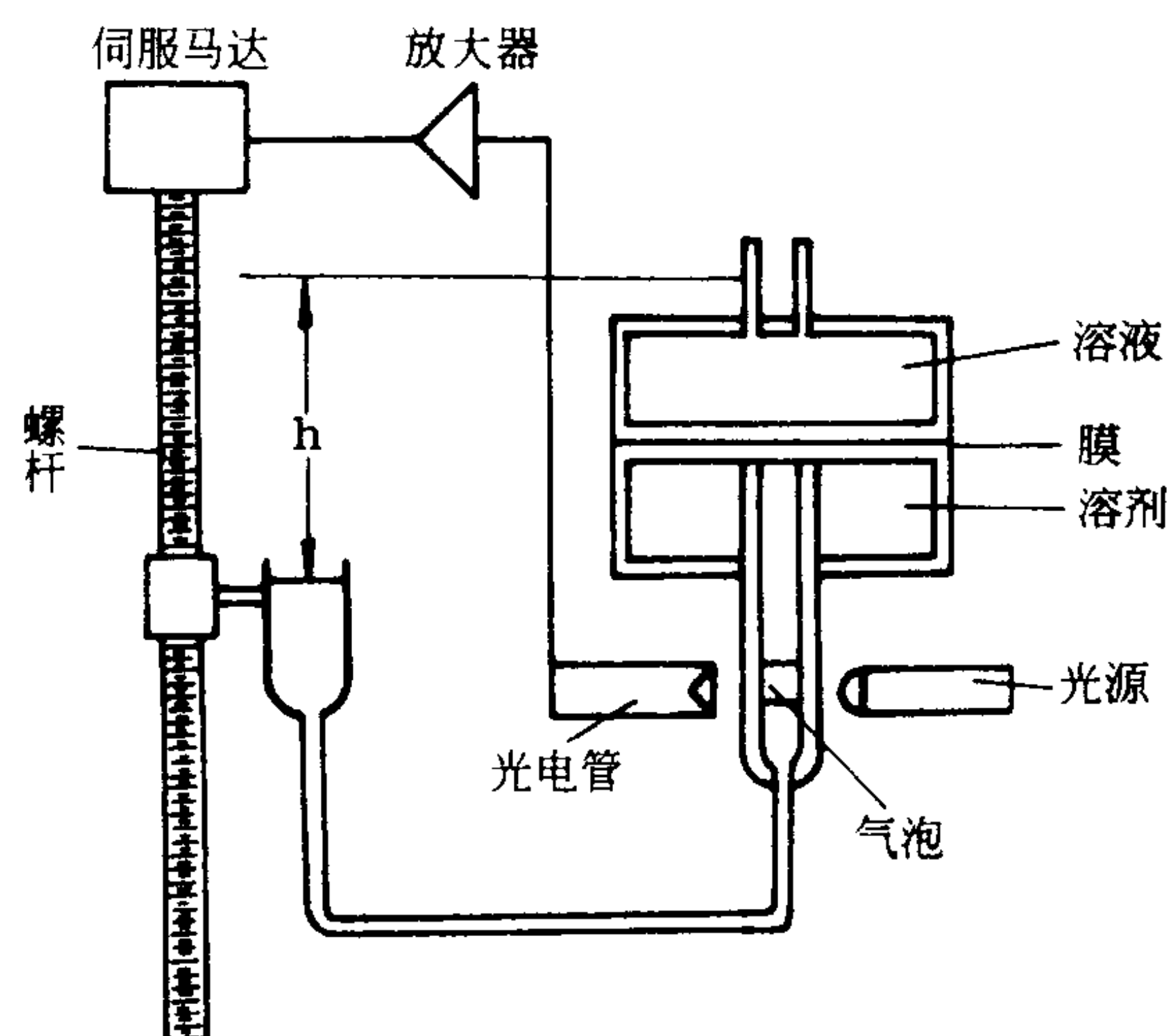


图 7-10 快速自动平衡渗透计

用渗透压法测定分子量的关键还在于半透膜的选择,半透膜应该使待测聚合物分子不能透过,且与该聚合物和溶剂不起反应,不被溶解。另外,半透膜对溶剂的透过速率要足够大,以便能在一个尽量短的时间内达到渗透平衡。常用的半透膜有火棉胶(硝化纤维素)、玻璃纸膜(再生纤维素)、醋酸纤维素膜、聚乙烯醇膜、聚亚胺酯膜、聚三氟氯乙烯膜等。

渗透压法测量聚合物分子量的上限由 π 值读数的精确度决定,而下限则由半透膜对聚合物中低分子量级分的渗透能力决定(低分子量级分不得透过半透膜,否则得到的结果明显偏高)。该方法的一般测定范围为 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$,如要用渗透压法测定含有大量低分子量级分的聚合物的分子量,则最好先将试样进行分级,以便能快速、准确地得到实验结果。

(六) 光散射法

重均分子量可以用多种方法测定,其中主要有光散射法、超速离心沉降速度法、超速离心沉降平衡法、凝胶渗透色谱法等。这里主要讨论光散射法,凝胶渗透色谱法将在本章第三节详细介绍,超速离心沉降速度法及超速离心沉降平衡法,由于仪器昂贵,测定方法复杂、耗时,应用面较窄,则不在本书介绍。

1. 光散射的基本原理 一束光通过介质时,在入射光方向以外的各个方向也能观察到光强的现象称为光散射现象,其本质是光波的电磁场与介质分子相互作用的结果。因为介质分子是由带电的电子和原子核所组成,当光波射入介质时,光波的电场振动迫使电子产生强迫振动,光波的电场振动频率很高,约为每秒 10^{15} 数量级,而原子核的质量大,无法跟着电场振动,这样被迫振动的电子就成为二次波源,向各个方向发射电磁波,也就是散射光。因此,散射光是一种二次发射光波。

若介质中散射质点的尺寸比光波波长小得多时($< 120\lambda'$, λ' 为光波在介质里的波长),散射质点之间的距离又比较大,各个散射质点所产生的散射光波是不相干的,介质的散射光强是各

个散射质点的散射光强的加和；但是当散射质点的浓度增大、分子间的距离缩小而表现出强烈的相互作用时，则各散射质点散射光强就发生相干作用，此时介质的散射光强正比于各个散射质点的散射光叠加波幅的平方，这种现象称之为散射光的外干涉。光散射法研究聚合物的溶液性质时，溶液浓度比较稀，分子间距离较大，一般情况下不产生外干涉，可不必考虑外干涉对散射光强度的影响。假如散射质点的尺寸与入射光在介质里的波长处于同一数量级时，那么质点中各部分所产生的散射光波就有相角差，使总的散射光强减弱，这称为分子散射的内干涉。由于在光散射实验中光源通常采用高压汞灯（波长取 435.8nm 或 546.1nm）、氦氖激光器（波长取 632.8nm）和氩离子激光器（波长取 488.0nm），在溶液中散射质点的尺寸小于 $\lambda'/20$ 的高分子一般是蛋白质、糖和分子量小于 10^5 的合成聚合物，这些分子的散射光无内干涉。而分子量为 $10^5 \sim 10^7$ 的聚合物分子末端距 $[\overline{(h)^2}]^{1/2}$ 约为 200~300nm，大于 $\lambda'/20$ ，必须考虑内干涉效应，在计算散射光强时必须考虑内干涉对它的影响。另外，由于散射光波的内干涉现象与高分子链的形状和大小密切相关，故可用以研究溶液中高分子链的尺寸和形态。

我们知道，完全透明、均匀的介质是完全不散射的，透明液体的光散射现象可以看作是分子热运动导致的体系光学不均一性，即折光指数或介电常数的局部涨落所引起的。对于纯溶剂来说，光散射是由密度的局部涨落引起的，而对于高分子溶液来说，光散射的原因除了密度的局部涨落外，还有浓度的局部涨落。散射光强取决于涨落的大小。由于溶剂密度和溶液浓度的局部涨落互不相关，并且两者相比，溶剂密度的涨落可忽略，因此，高分子溶液的散射光强取决于溶液浓度局部涨落的大小。假定入射光是垂直偏振光，由光的电磁波理论和涨落理论，可导出在散射角为 θ 、离散射中心为 r （厘米）处每毫米溶液中溶质的散射光强 I_θ 为：

$$I_\theta = 4\pi^2 / N_A \lambda^4 r^2 \cdot n^2 (dn/dc)^2 RTc I_0 / d\pi/dc \quad (7-53)$$

式中： I_0 ——入射光强；

λ ——入射光在真空中的波长；

n ——溶液的折光指数（因溶液很稀，常可用溶剂的折光指数来代替）；

dn/dc ——溶液的折光指数对浓度的变化率。

定义 R_θ 为散射介质的瑞利比，即单位体积所产生的散射光强度 I_A 与入射光强 I_0 之比乘以观察距离（ r ）的平方：

$$R_\theta = r^2 I_\theta / I_0 \quad (7-54)$$

将式(7-53)代入式(7-54)得：

$$R_\theta = 4\pi^2 / N_A \lambda^4 \cdot n^2 (dn/dc)^2 \cdot RTc / d\pi/dc \quad (7-55)$$

因为：

$$\pi = cRT(1/M + A_2c + \dots)$$

$$d\pi/dc \approx RT(1/M + 2A_2c) \quad (7-56)$$

将式(7-56)代入式(7-55)，就得到溶液中溶质分子的瑞利比如下：

$$R_\theta = 4\pi^2 / N_A \lambda^4 \cdot n^2 (dn/dc)^2 c / (1/M + 2A_2c) \quad (7-57)$$

当高分子—溶剂体系、温度、入射光的波长 λ 都固定不变时，把 $4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda^4)$ 记作 K ，则：

$$R_\theta = Kc / (1/M + 2A_2c) \quad (7-58)$$

上式表明，若入射光的偏振方向垂直于测量平面，则小粒子所产生的散射光强与散射角无关（见图 7-11 中 I 所示）。

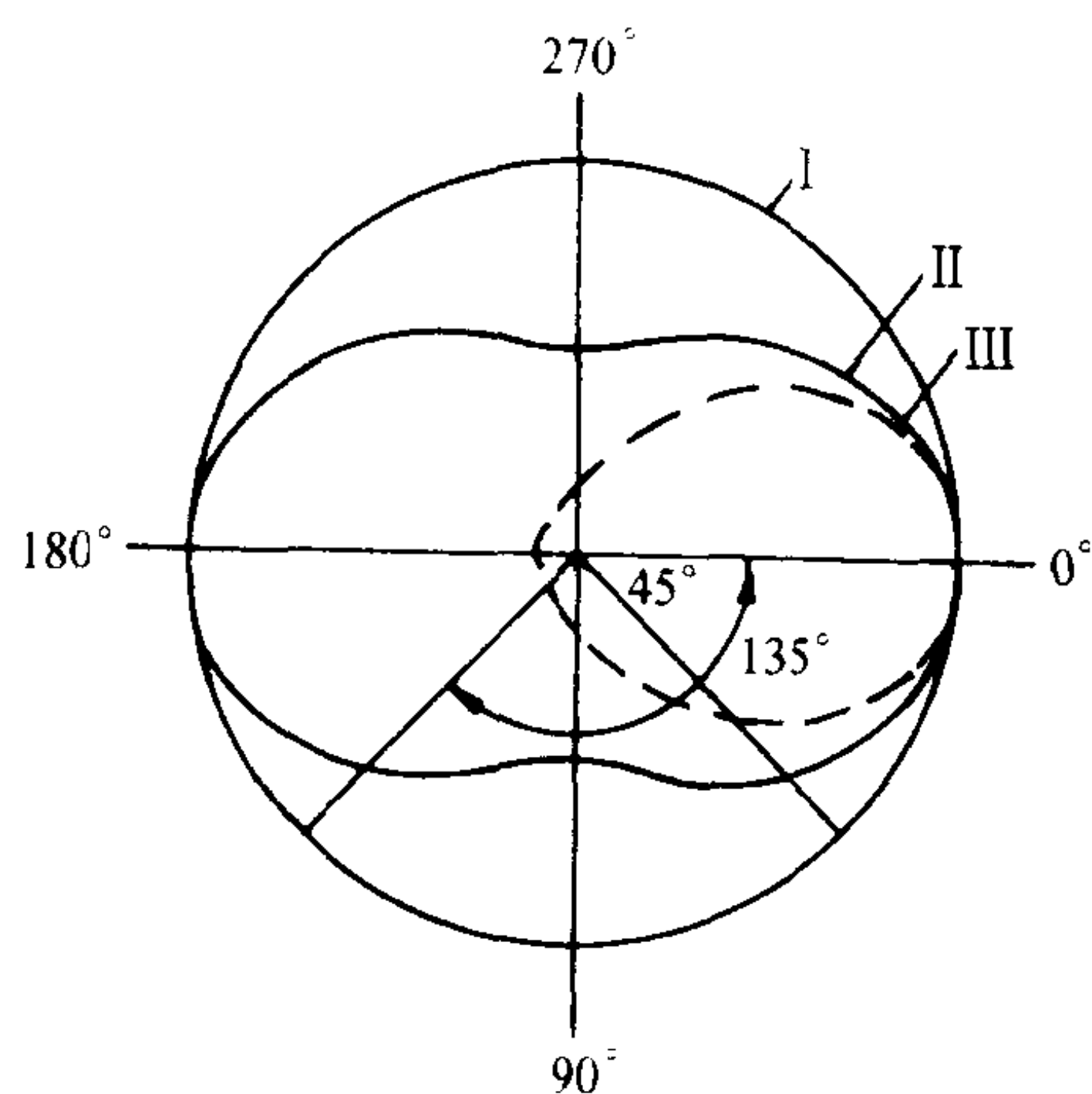


图 7-11 稀溶液的散射光强与散射角的关系示意图

I — 垂直偏振入射光, 小粒子 II — 非偏振入射光, 小粒子 III — 非偏振入射光, 大粒子

假如入射光是非偏振光(自然光), 则溶液中溶质分子的瑞利比将随散射角的变化而变化, 由下式表示:

$$R_\theta = Kc \frac{(1 + \cos^2 \theta)/2}{1/M + 2A_2c} \quad (7-59)$$

散射光强的角分布如图 7-11 中 II 所示, 由图可见散射光在前后方向是对称的。

当散射角 $\theta = 90^\circ$ 时, 受杂散光的干扰最小, 因此常常通过测定 90° 下的瑞利比 R_{90} 来计算小粒子的分子量, 这时:

$$Kc/2R_{90} = 1/M + 2A_2c \quad (7-60)$$

以 $Kc/2R_{90}$ 对 c 作图, 即可求得分子量和第二 virial 系数。

以上讨论的是散射质点小于 $\lambda'/20$ 时的情况, 当散射质点的尺寸大于 $\lambda'/20$ 时, 一个高分子链上各个链段的散射光波就存在相角差, 因此, 各链段所发射的散射光波有干涉作用, 如图 7-12 所示。

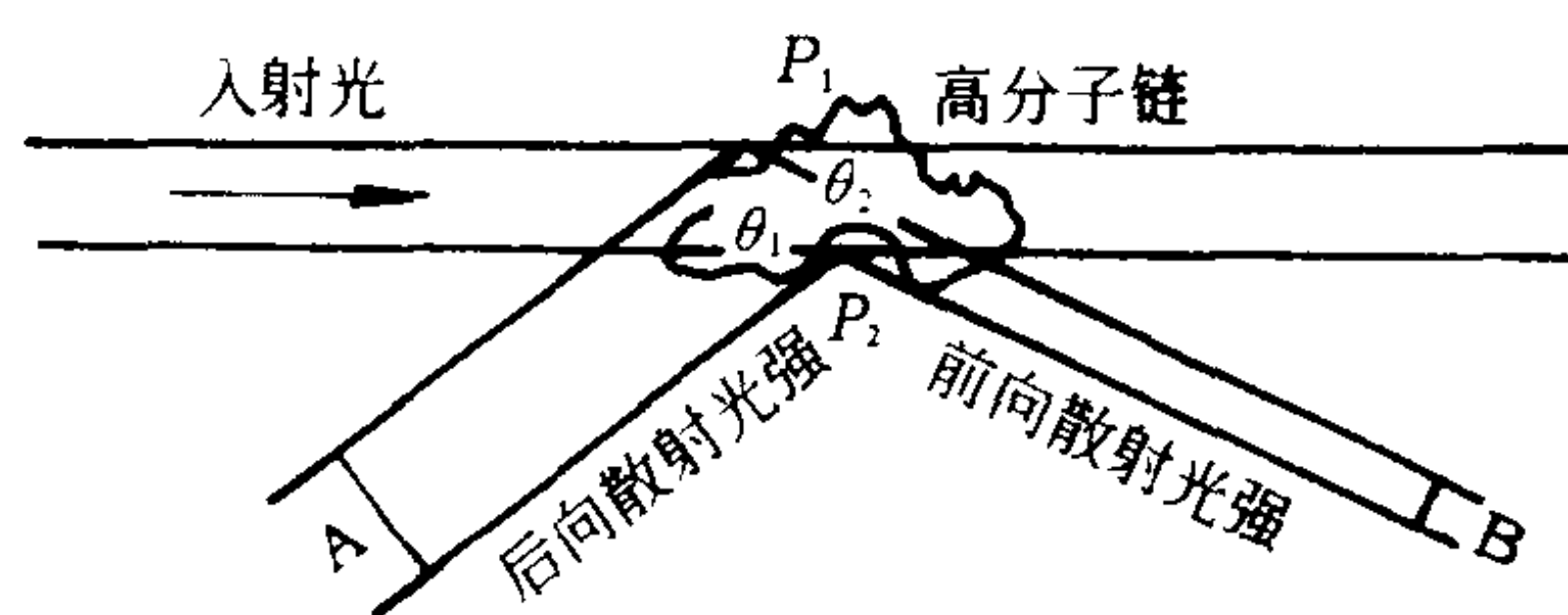


图 7-12 高分子溶液散射光强内干涉现象示意图

如果分子链上有两个单元 P_2 和 P_1 , 在与入射光成 θ_2 和 θ_1 角度处 ($\theta_1 = 180^\circ - \theta_2$) 分别有 A 和 B 两个观察点。前向散射时, 入射光波到达 P_2 的光程比 P_1 远, 落后一个相位角, 但在 P_1 和 P_2 处散射后, 由 P_2 到达 B 点的光程比 P_1 近, 超前一个相位角, 两者抵消一部分, 因而产生的内干涉少, 散射光强大。后向散射时, 由 P_2 到达 A 点的光程又比 P_1 远, 两者叠加在一起, 总的相位角差比前向大, 内干涉加强, 散射光强减弱。因此, 前向散射光强大于后向散射光强, 前后向不对称。显然, 当 $\theta = 0$ 时, 就不存在内干涉现象。

在 高分子溶液的光散射测定中, 由于内干涉使实际观察到的瑞利比 R_θ 比式 (7-57) 所反映的要小。通常在散射强度公式中引入不对称散射函数 $P(\theta)$ 来进行校正, $P(\theta) \leq 1$, 式 (7-59) 可改写为:

$$R_\theta = Kc \frac{(1 + \cos^2 \theta)/2}{1/MP(\theta) + 2A_2c} \quad (7-61)$$

散射函数 $P(\theta)$ 与介质中散射质点的形状密切相关, 以无规线团为例:

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2}{3(\lambda')^2} \bar{S}^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \quad (7-62)$$

式中: $\overline{S^2}$ ——均方回转半径, $\overline{S^2} = \overline{h^2}/6$ ($\overline{h^2}$ 为均方末端距);

λ' ——入射光在溶液中的波长, $\lambda' = \lambda/n_1$ (λ 为入射光在真空中的波长, n_1 为溶剂的折光指数)。

由此可得无规线团的光散射公式如下:

$$\frac{1+\cos^2\theta}{2} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2(\theta/2) + \dots \right] + 2A_2c \quad (7-63)$$

在散射光的测定中, 由于散射角的改变将引起散射体积的改变, 而散射体积与 $\sin\theta$ 成反比, 因此实验测得的 R_θ 值应乘以 $\sin\theta$ 来改正, 即上式应修正为:

$$\frac{1+\cos^2\theta}{2\sin\theta} \cdot \frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} \left[1 + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\overline{h^2}}{(\lambda')^2} \sin^2(\theta/2) + \dots \right] + 2A_2c \quad (7-64)$$

实验测定一系列不同浓度的溶液在各个不同散射角时的瑞利比 R_θ 后, 根据上式即可求得聚合物的分子量、分子尺寸和第二位力系数。对于多分散聚合物试样, 利用光散射法所测得的统计平均分子量为重均分子量:

$$(R_{90})_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{2} \sum c_i M_i = \frac{K}{2} c \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{K}{2} c \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{K}{2} c \sum W_i M_i = \frac{K}{2} c \cdot \overline{M}_w \quad (7-65)$$

2. 光散射实验及数据处理 光散射仪(或称散射光度计)主要包括以下四个部分。如图7-13所示。

(1)光源。要求灯泡的体积小、功率高, 所发出的光波长比较单纯, 光强稳定性好。可用毛细管高压汞灯, 波长取 435.8nm 或 546.1nm; 也可用氦氖激光器($\lambda=632.8\text{nm}$)或氩离子激光器($\lambda=488.0\text{nm}$)。

(2)光路系统。把汞灯所发出的光经汇聚、切割、滤色等步骤, 使之成为一束细而强的单色平行光。

(3)散射池。用光学玻璃制成, 盛放待测溶液用。

(4)散射光测量系统。用一只可沿着散射池中心转动的光电倍增管接收散射光, 并将光强度变成电讯号, 经电流放大器放大后记录。

在光散射实验中, 主要需测定 dn/dc 和 R_θ 。实验步骤如下。

(1)散射光强 $I(\theta, c)$ 。配制成 3~5 个不同浓度(c)的溶液, 浓度范围是在 1~10mg/mL 之间。然后测定各溶液在不同角度(θ)下散射光的光电流值 $S(\theta, c)$ 。在此 $c, 1+\cos\theta, \sin^2(\theta/2)$, 均可得知。

(2) K 值。如前所述, $K = 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda^4)$, K 值与 (dn/dc) 和 n 的平方成正比, dn/dc 的准确测定十分重要, 一般采用示差折光仪测定, 而 n 值一般采用阿贝折光仪测定。

(3) R_θ 值。 R_θ 的测定, 需要测定单位体积介质的散射光强 $I(\theta, c)$ 与入射光强 I_0 之比, 而散射光是很弱的, 一般比入射光要弱五个数量级, 若准确测定两者的比值需要特殊的仪器, 而且, 准确测定观测距离也不是一件容易事, 因此, 作绝对测定非常困难, 只有极少数溶剂(如苯、甲

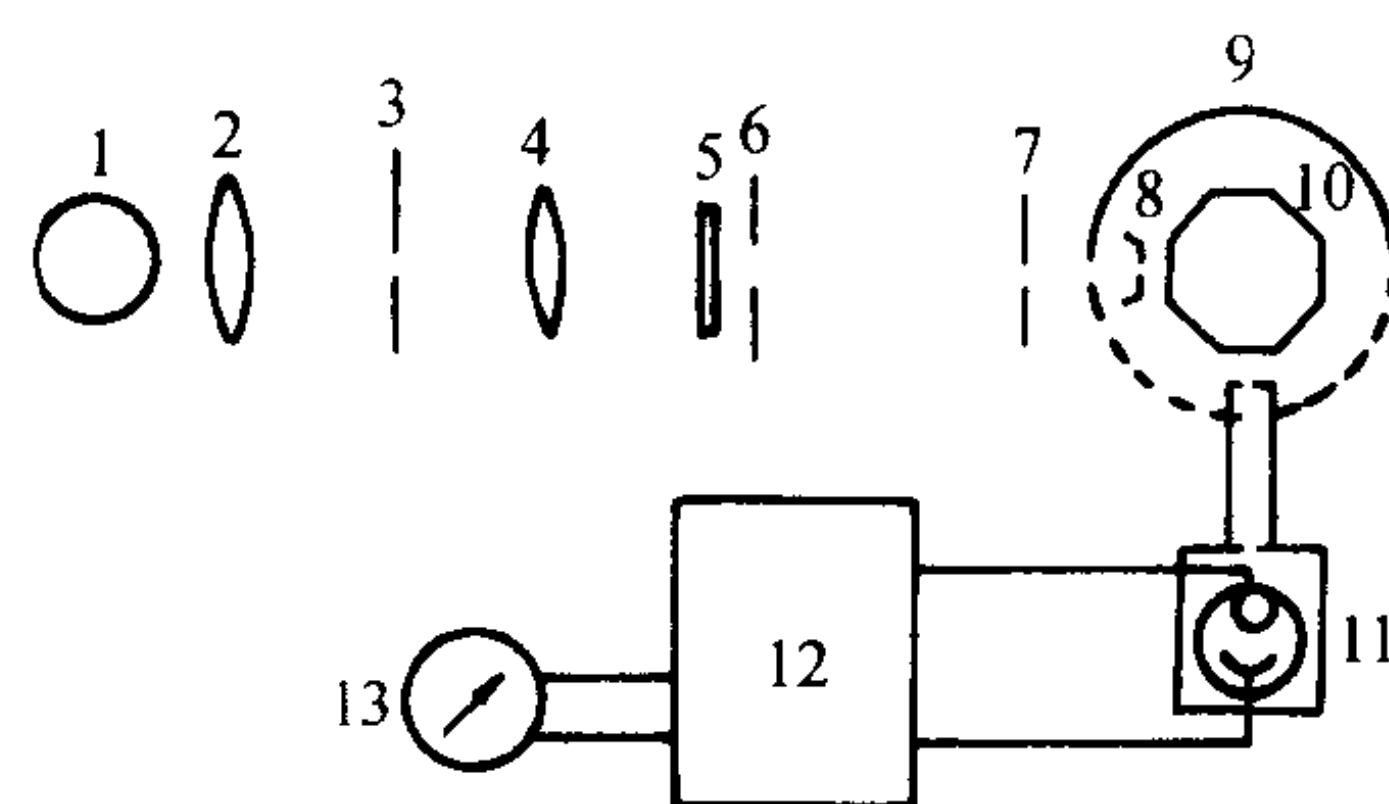


图 7-13 光散射仪的构造简图

- 1—汞弧灯 2—聚光镜 3—隙缝 4—准直镜
5—干涉滤色片 6, 7, 8—光栅 9—恒温浴
10—散射池 11—可绕散射池转的光电倍增管
12—直流放大器 13—微安表

苯)已经精密测定,例如苯:对于波长为 435.8nm 的非偏振光, $R_{90}(\text{苯}) = 4.84 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$; 对于波长为 546.1nm 的非偏振光, $R_{90}(\text{苯}) = 1.63 \times 10^{-5} \text{cm}^{-1}$ 。这些 R_{90} 值已获大家公认,因此,光散射实验中通常都是作相对测定,把测定溶剂的 R_{90} 值转化为绝对标准苯的 $R_{90}(\text{苯})$ 值,以简化实验操作。由式(7-53)知,当 r 和 I_0 确定后, R_θ 与 I_θ 成正比:

$$\frac{r^2}{I_0} = \frac{R_\theta}{I_\theta} = \frac{R_{90}(\text{苯})}{I_{90}(\text{苯})}$$

因此:

$$R_\theta = R_{90}(\text{苯}) I_\theta / I_{90}(\text{苯}) \quad (7-66)$$

这样,只要在相同的条件下测得溶液的散射光强 I_θ 和 90° 时苯的散射光强 $I_{90}(\text{苯})$ 即可根据上式计算出溶液的 R_θ 值,并不需要测定 r 和 I_0 。

在测定过程中,散射光束经过散射池与空气的界面时有折射现象,因此要进行折光指数改正,如 n 表示待测溶液的折光指数,改正结果如下:

$$R_\theta = \frac{I_\theta}{I_{90}(\text{苯})} \cdot R_{90}(\text{苯}) \cdot \left[\frac{n}{n(\text{苯})} \right]^2 \quad (7-67)$$

参考标准可分工作标准和绝对标准两类。通常以纯苯作绝对标准,以玻璃块作为工作标准,分别测定苯、玻璃块、所用溶剂和待测溶液的散射光光电流值,经过换算即可求得瑞利比 R_θ 。

(4) q 值。为简化式(7-63),令

$$Y = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2 \sin \theta} \cdot \frac{Kc}{R_\theta}$$

则:

$$Y = \frac{1}{M} + \frac{8\pi^2}{9} \cdot \frac{\bar{h}^2}{(\lambda')^2} \sin^2(\theta/2) + 2A_2c \quad (7-68)$$

$$(Y)_{\theta \rightarrow 0} = 1/M + 2A_2c \quad (7-69)$$

$$(Y)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} + \frac{8\pi^2}{9M} \cdot \frac{\bar{h}^2}{(\lambda')^2} \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (7-70)$$

若以 Y 对 $\sin^2(\theta/2) + qc$ 作图,此即 Zimm 作图法,其中 q 值是一个可以任意取值的参数,只要所取的数值使实验点在 Zimm 双重外推图中有适当的分布即可,通常 q 值取 100 或 1000,视具体情况而定。当外推至 $c \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0$,可以得到两条直线,这两条直线的共同截距为 $1/\bar{M}_w$,

由此可求出重均分子量 \bar{M}_w 。此外,从 $\theta \rightarrow 0$ 外推线的斜率可求出第二位力系数(过去译为维利系数) A_2 ,从 $c \rightarrow 0$ 外推线的斜率可以计算聚合物均方末端距 \bar{h}^2 。图 7-14 为 Zimm 双重外推法的实验结果。

光散射法可测定的分子量范围为 $10^4 \sim 10^7$ 。不过,当分子量比较低时,由于灰尘和杂质的干扰,测量的可靠程度较差;当分子量比较高时,作图的误差增大,测定的精确度也会降低。一次测定可以同时得到重均分子量 \bar{M}_w 、均方半径 \bar{S}^2 和第二位力系数

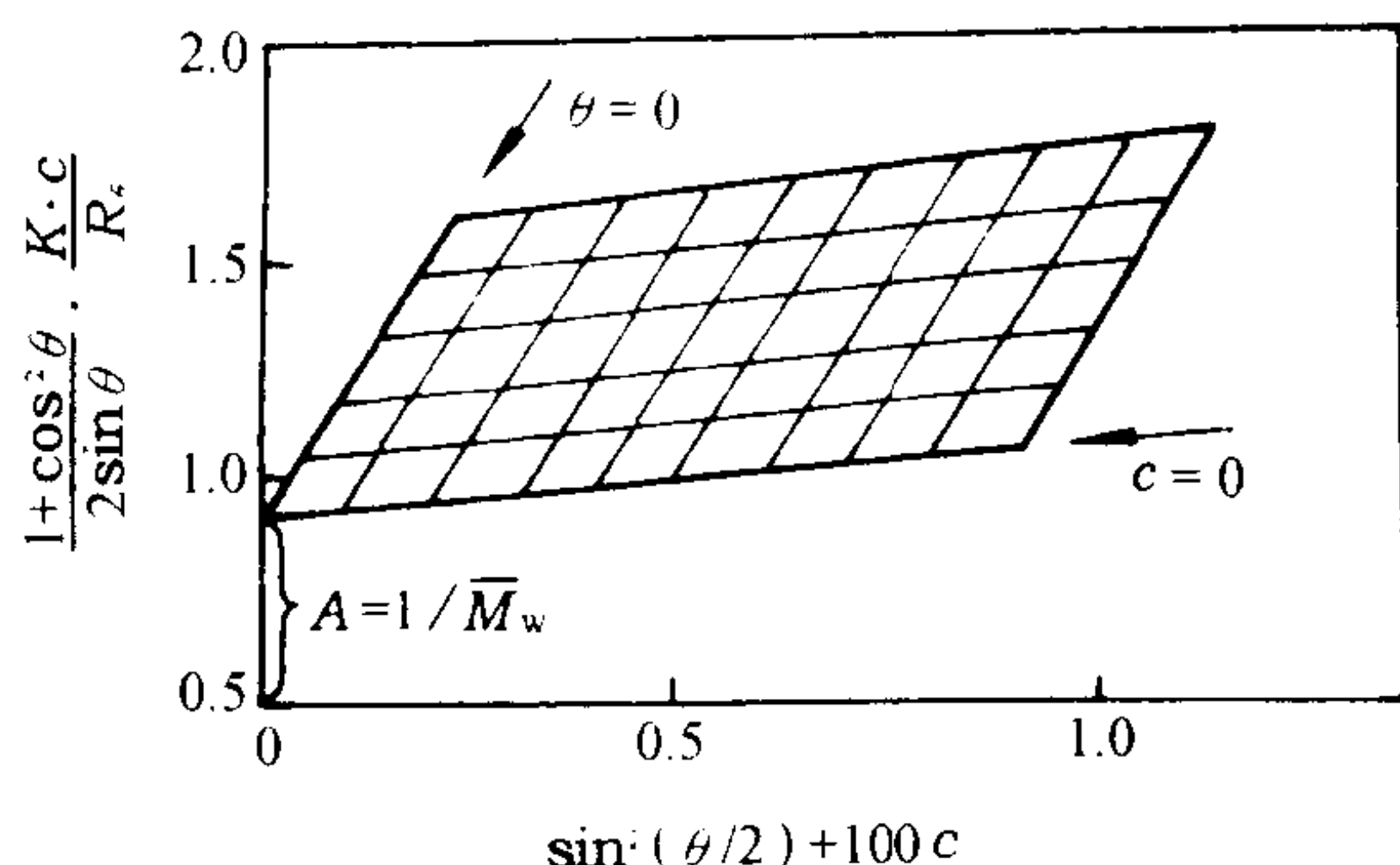


图 7-14 聚合物溶液光散射数据典型的 Zimm 双重外推图

A_2 。因此,这一方法在分子溶液性质的研究中占有重要地位,尤其是近年来发展了一种激光小角光散射仪,采用激光光源大大改进了光源的性能。在光强、准直性和单色性等方面都远远优于汞灯,测定可在 $2^\circ \sim 7^\circ$ 之间进行。测定分子量不需要对角度外推,而且精确度高,测量简便,尤其对分子量较大的试样,可以避免角度外推引起的误差。这种小角激光散射法测定分子量的下限较一般光散射法为低,表 7-1 中光散射法(测定的分子量的范围大于 10^2)实际上包括上述两种光散射技术。另外,如果在激光光散射仪的检测系统中附有相关器,还可用于测定高分子在溶液中的扩散系数和流体力学半径等。

(七)超速离心沉降法

在分散体系中,由于布朗运动,分散质点总是力求从浓度高的地方向浓度低的地方移动,这就是扩散现象。质点越大,扩散速度越慢,扩散是使体系浓度差减小的过程。在力场(重力场或离心力场)的作用下,分散体系中的分散质点会逐渐沉降,质点越大,沉降速度越快,沉降是使体系浓度差增加的过程。因而,沉降和扩散是两种相反的过程。当扩散速度与沉降速度相等时,便达到沉降平衡,体系形成某种恒定的浓度梯度。由于沉降和扩散都与质点的大小和重量有关,故可用来测定聚合物的分子量。

在分子溶液中,由于作为分散质点的大分子质量很小,所以需要使用超速离心机在很大的离心力场里才能观察到它们的沉降。离心机的转速可达每秒一千转以上,得到几十万倍于重力的离心力。

利用超速离心沉降法测定聚合物的分子量有两种方法:一种是沉降平衡法,一种是沉降速度法。

1. 沉降平衡法 当使用较低的转速时(300r/s 左右,所产生的离心力场一万倍于地球引力),溶液中的高分子会逐渐沉降下来。随着沉降过程的进行,溶液产生了浓度梯度,因此扩散作用(减小浓度梯度)也随之产生。当扩散速度与沉降速度相等时,体系达到了热力学平衡状态,距转轴不同位置的浓度分布达到恒稳值(见图 7-15)。

高分子溶液在离心力场内,一个分子溶质所受到的实际离心力为:

$$f_{\text{离心}} = M(1 - V_p \rho) \omega^2 x \quad (7-71)$$

式中: M —— 分子量;

V_p —— 高分子偏微比体积;

ρ —— 溶液的密度;

ω —— 旋转角速度;

x —— 离转轴的距离。

高分子质点在运动时所受到的摩擦阻力为:

$$f_{\text{摩擦}} = \xi dx/dt \quad (7-72)$$

式中: ξ —— 摩擦系数, $\xi = RT/D$, D 为扩散系数;

dx/dt —— 单位时间内质点移动的线速度。

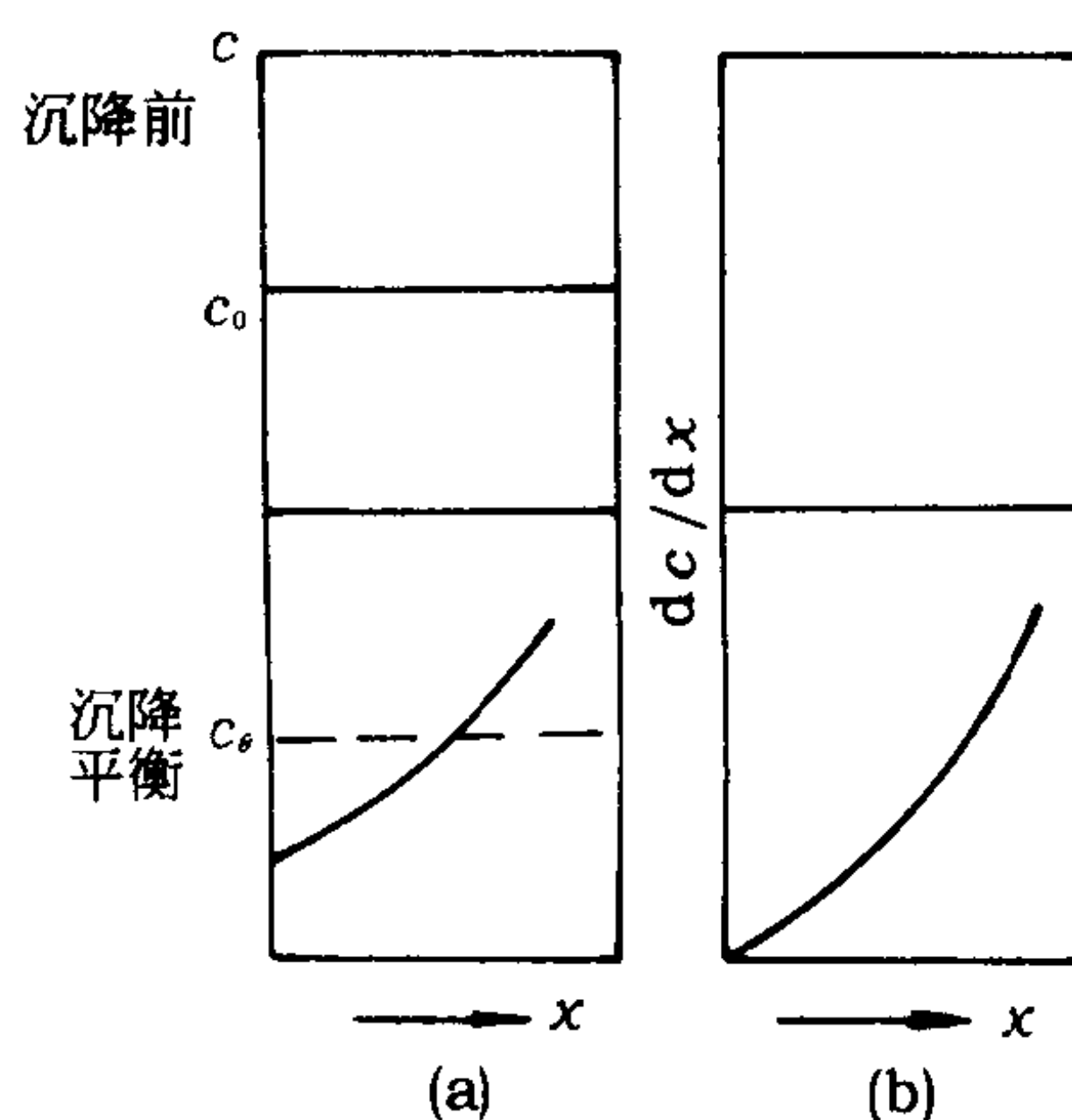


图 7-15 沉降平衡示意图

(a) c 对 x 作图 (b) dc/dx 对 x 作图

当 $f_{\text{离心}} = f_{\text{摩擦}}$ 时, 沉降速度恒定, 则:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{M(1-V_p\rho)\omega^2 x}{RT/D} \quad (7-73)$$

因此, 由于离心力的作用, 使高分子在单位时间内通过单位面积的沉降量应该为:

$$\frac{dx}{dt} c_x = \frac{M(1-V_p\rho)\omega^2 x}{RT/D} c_x \quad (7-74)$$

式中: c_x ——离转轴 x 处溶液的浓度。

又由于分子热运动使溶质扩散, 单位时间通过单位面积向浓度稀的方向扩散的物质的量为:

$$D \frac{dc_x}{dx}$$

当沉降和扩散达平衡时, 溶液浓度分布满足下列关系:

$$\frac{dx}{dt} c_x = D \frac{dc_x}{dx} \quad (7-75)$$

即:

$$\frac{M(1-V_p\rho)\omega^2 x}{RT/D} c_x = D \frac{dc_x}{dx} \quad (7-76)$$

将上式积分:

$$\int_{c_1}^{c_2} \frac{dc_x}{c_x} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{M(1-V_p\rho)\omega^2 x}{RT} dx$$

得:

$$M = \frac{2RT \ln(c_2/c_1)}{(1-V_p\rho)\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad (7-77)$$

通过实验, 测定离转轴 x_1 、 x_2 处的浓度 c_1 和 c_2 , 即可求得聚合物的分子量。

下面证明所得分子量为重均分子量。

因为

$$\frac{dc_x}{dx} = \frac{M(1-V_p\rho)\omega^2 x}{RT} c_x = K M c_x x \quad (7-78)$$

对于多分散体系, 有:

$$\sum \frac{dc_i}{dx} = K x \sum M_i c_i = K x \sum c_i \frac{\sum M_i c_i}{\sum c_i} = K x c \bar{M}_w \quad (7-79)$$

如果实验测定的是 x_1 和 x_2 处的浓度梯度 $(dc/dx)_{x_1}$ 和 $(dc/dx)_{x_2}$, 则可得到聚合物的 Z 均分子量。由式(7-76)可得:

$$\frac{(dc/dx)_{x_2}}{(dc/dx)_{x_1}} = \frac{x_2 c_2}{x_1 c_1} \quad (7-80)$$

令

$$Z \equiv dc/dx$$

则:

$$\frac{x_2 c_2}{x_1 c_1} = \frac{Z_2}{Z_1} \quad (7-81)$$

$$M = \frac{2RT \ln(x_1 Z_2 / x_2 Z_1)}{(1-V_p\rho)\omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad (7-82)$$

由于该法所得的数据均涉及到高分子的悬浮体积, 所以可以证明, 得到的分子量为 Z 均分子量。

沉降平衡一般需要很长时间, 约几天到几周。所以, 分子量低于 10^6 的聚合物很少采用这

种方法,此时采用沉降速度的方法更为有利。

2. 沉降速度法 当离心力很大,转速达 1000r/s 时,沉降速度极大。此时,可以只考虑沉降因素,不考虑扩散效应。高分子在离心沉降时,受到离心力及移动时溶剂对高分子的摩擦阻力。当这两种力平衡时,高分子以等速 dx/dt 下沉。

$$M(1-V_p\rho)\omega^2x=\xi\frac{dx}{dt}=\frac{RT}{D}\cdot\frac{dx}{dt} \quad (7-83)$$

$$M=\frac{RT}{D}\cdot\frac{1}{(1-V_p\rho)\omega^2x}\cdot\frac{dx}{dt}=\frac{RT}{D(1-V_p\rho)}S \quad (7-84)$$

式中: S ——沉降常数, $S=\frac{1}{\omega^2x}\cdot\frac{dx}{dt}$ 或 $S=\frac{1}{\omega^2}\cdot\frac{\ln(x_2/x_1)}{t_2-t_1}$ 。

单位离心力场中溶质分子层(溶质与溶剂的分界面)的沉降速度 S 可用摄影法从沉降中溶液与溶剂界面的移动来测定,即从 $dc/dx\sim x$ 图上的高峰位移速度来计算,如图 7-16 所示。

扩散系数 D 可以从高分子溶液的扩散实验测定。 S 和 D 值都有强烈的浓度依赖性,都必须使用无限稀释的外推值。因此, ρ 也应该取溶剂的密度。由该法得到的分子量是一种更为复杂的平均分子量。

$$M_{ij}=\frac{RT}{(1-V_p\rho)}\cdot\frac{S_i}{D_k} \quad (7-85)$$

式中的 S 和 D 均为未知函数。根据测定方法的不同,又有 S_n 、 S_w 、 S_z 、 D_n 、 D_w 和 D_z 等不同的平均值,故 M_{ij} 随所用 S 和 D 的不同而不同。另外,高分子的形态不同,也会有不同的摩擦因数。

超速离心法是一个全面测定聚合物分子量的方法,因为该法在测定分子量大小的同时,又能测得分子量的多分散程度,并能获得高分子形态的概念。方法的可靠性取决于 S 和 D 在 $c\rightarrow 0$ 时外推值的准确程度。由于实验所需的设备较为复杂和昂贵,维护较困难,所以至今尚未普遍推广使用。

(八)粘度法

对高分子溶液粘度的研究有着非常重要的理论和实际意义。它不仅可用于测量聚合物的分子量,而且还可用于研究高分子在溶液中的形态、高分子链的无扰尺寸、高分子链的柔性程度以及支化高分子的支化程度等。

1. 粘度的表示方法 在 高分子溶液中,我们所感兴趣的不是液体的绝对粘度,而是当高分子进入溶液后所引起的液体粘度的变化。

(1) 相对粘度(η_r):

$$\eta_r=\eta/\eta_0 \quad (7-86)$$

式中: η ——溶液粘度;

η_0 ——纯溶剂粘度;

η_r ——相对粘度,溶液粘度相当于纯溶剂粘度的倍数,是一个无因次量。

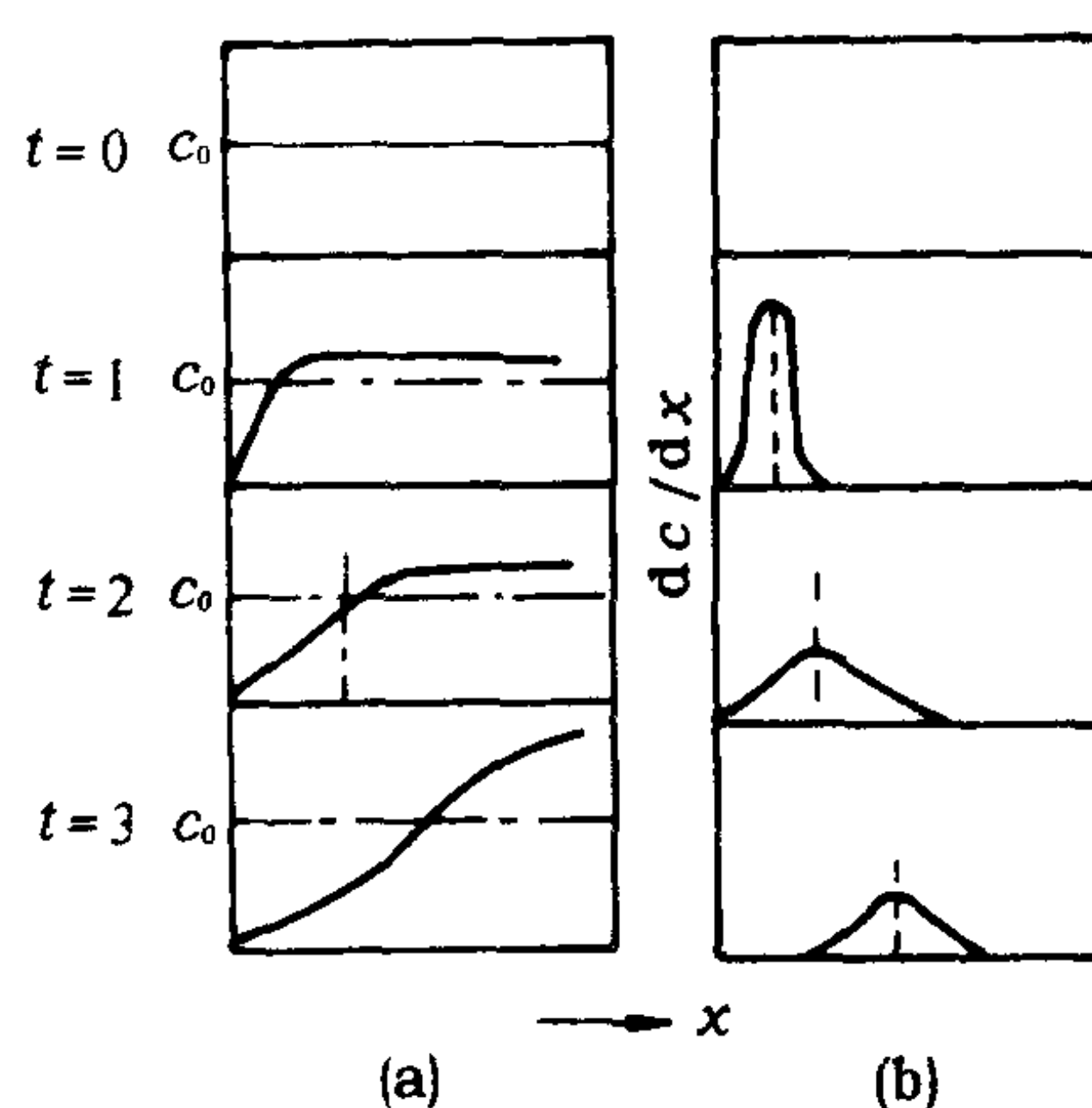


图 7-16 沉降速度示意图

(a) c 对 x 作图 (b) dc/dx 对 x 作图

(2) 增比粘度(η_{sp}):

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_r - 1 \quad (7-87)$$

表示溶液的粘度比纯溶剂的粘度增加的分数,也是一个无因次量。

(3) 比浓粘度(η_{sp}/c): 浓度为 c 的情况下,单位浓度的增加对溶液增比粘度的贡献。其数值随溶液浓度 c 的表示方法而异,也随浓度大小而变更,其单位为浓度单位的倒数。

(4) 比浓对数粘度($\ln \eta_r/c$): 浓度为 c 的情况下,单位浓度的增加对溶液相对粘度自然对数的贡献。其值也是浓度的函数,单位与比浓粘度相同。

(5) 特性粘数($[\eta]$): 特性粘数也称特性粘度,表示高分子单位浓度的增加对溶液增比粘度或相对粘度对数的贡献,其数值不随溶液浓度 c 的大小而变化。 $[\eta]$ 的单位是浓度单位的倒数,即 dL/g 或 mL/g 。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (7-88)$$

2. 高分子溶液粘度的浓度依赖性 由式(7-88)可知,聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 为 η_{sp}/c 或 $\ln \eta_r/c$ 在 $c \rightarrow 0$ 时的外推值,所以要得到 $[\eta]$,必须了解溶液粘度与浓度的依赖关系,才能合理外推。这样的方程式很多,但都是从经验得出的,用得最多也是最原始的公式是:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{[\eta]}{1 - K[\eta]c} \quad (7-89)$$

式中: K ——一个与浓度无关的常数。

此式可改写成:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]\eta_{sp} \quad (7-90)$$

上式称为 Schulz—Blaschke 方程式。当 $K[\eta]c \ll 1$ 时,可以利用一个级数展开式:

$$(1 - K[\eta]c)^{-1} = 1 + K[\eta]c + \dots$$

略去高次项,代入式(7-89),即得 Huggins 方程式:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c \quad (7-91)$$

上式是一个线性方程,大多数聚合物在较稀的浓度范围内的溶液粘度与浓度的关系都符合上式。因为分子量测定所用溶液的浓度范围一般在 $\eta_r = 1.05 \sim 2.0$ 之间,当 $\eta_{sp} < 1$, $\ln \eta_r$ 可按 Taylor 级数展开,即:

$$\ln \eta_r = \ln(1 + \eta_{sp}) = \eta_{sp} - \eta_{sp}^2/2 + \eta_{sp}^3/3 \dots$$

将式(7-91)代入上式,略去高次项得:

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + (K - 1/2)[\eta]^2 c + (1/3 - K)[\eta]^3 c^2 + \dots$$

若 $K = 1/3$, 且令 $\beta = 1/2 - K$, 则上式可改写成:

$$\ln \eta_r/c = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \quad (7-92)$$

此式称为 Kraemer 方程式,它也是一个线性方程, $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图斜率为负值; $K + \beta = 1/2$ 。用 $\ln \eta_r/c$ 对 c 的图外推和用 η_{sp}/c 对 c 的图外推可得到共同的截距 $[\eta]$ 。当 $K > 1/3$ 或 $K < 1/3$ 时, $\ln \eta_r/c$ 对 c 的图不呈线性,当浓度较高时,曲线将分别向下弯或向上弯, η_{sp}/c 对 c 的图外推值与 $\ln \eta_r/c$ 对 c 的图外推值不相等,当出现后两种情况时,根据哪一个求 $[\eta]$ 呢? 因为在推导 $\ln \eta_r/c \sim c$ 的关系式时应用了两次近似处理,而推导 $\eta_{sp}/c \sim c$ 关系式时只用了一次近似处理,所以当溶液的浓度不太稀时宁可取式(7-91)的截距作为特性粘数。

另外,有些聚合物—溶剂体系,当溶液浓度比较高时, $\eta_{sp}/c \sim c$ 线向上弯,此时可用式(7-90)进行数据处理, η_{sp}/c 对 η_{sp} 作图,可得直线,直线的斜率是 $K[\eta]$,其截距即是 $[\eta]$ 。

上述作图求 $[\eta]$ 的方法称为稀释法或外推法,结果较为可靠。但在实际工作中,往往由于试样量少,或要测量大量同品种的试样,为了简化操作,可在一个浓度测定 η_{sp} ,直接计算出 $[\eta]$ 值,此法俗称“一点法”。一点法常用的计算公式有两个,各自都有一定的假设前提。

假定 $K=1/3$ 和 $K+\beta=1/2$,由式(7-91)和式(7-92)可得:

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}}{c} \quad (7-93)$$

若令 $K/\beta=r$, r 值与分子量无关,则由式(7-91)和式(7-92)可得:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + r \ln \eta_r}{(1+r)c} \quad (7-94)$$

以上两式子是一点法求 $[\eta]$ 的计算公式,在使用之前,必须用外推法测出所用体系的 K 和 β 值,考察一下是否满足上两式所要求的条件,不可盲目从事。

关于溶液浓度的选择,由前所述,浓度太高是不合适的,因为高浓度时图的线性不好,外推结果不可靠。而且,粘度的理论处理也发生困难。反之,若浓度太稀,溶液的流出时间 t 与溶剂的流出时间 t_0 很接近, η_{sp} 的相对误差比较大,实验精确度很差,因此,恰当的浓度是使 η_r 在 1.05~2.0 之间。应该注意,当试样的分子量较小时,要满足这一条件必须增高浓度,从而使溶液和溶剂的密度差增大,此时,应做密度校正[见式(7-109)]。

3. 特性粘数和分子量的关系 高分子溶液理论表明,在溶液中的高分子线团若卷曲紧密,流动时线团内的溶剂分子随高分子一起流动, $[\eta] \propto M^{1/2}$;若高分子线团松懈,流动时线团内的溶剂分子是完全自由的,即高分子线团可为溶剂分子自由穿透,那么 $[\eta] \propto M$,实验结果也表明,当聚合物、溶剂和温度确定后, $[\eta]$ 的数值仅由试样的分子量 M 决定,即:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (7-95)$$

这是一个分子量实际测定中习用的、含有两个参数的经验公式,称之为 Mark—Houwink 方程。这样,只要知道参数 K 和 α ,即可根据所测得的 $[\eta]$ 值计算试样的粘均分子量 M_η 。

式中 K 值与体系的性质有关,但关系不大,仅随聚合物分子量的增大而有所减小(在一定的分子量范围内可视为常数),随温度增加而略有下降;而 α 值却反映高分子在溶液中的形态,它取决于温度、高分子和溶剂的性质。当线型柔性链大分子在良溶剂中时,线团松懈, α 接近于 0.8~1.0。如溶剂溶解能力较弱, α 值逐渐减小。在 θ 溶剂中,高分子线团紧缩, α 为 0.5。所以, α 值一般为 0.5~1.0。而对于硬棒状的刚性高分子链, $1 < \alpha \leq 2$ 。其次,温度升高有利于高分子线团的松懈。在良溶剂中,线团本身已很松懈,因此温度上升对 α 值的影响不大。在不良溶剂中,线团卷曲,温度升高使聚合物的内聚力减小,高分子线团松懈, α 值增大。最后,对同一高分子—溶剂体系,高分子链越长,它在溶液中弯曲、缠结趋向越大,所以分子量范围不同时, α 值不同,只有在一定的分子量范围内, α 值可视为常数。总之,对于一定的高分子—溶剂体系,在一定的温度下,一定的分子量范围内, K 和 α 值为常数。

确定表示聚合物特性粘数与分子量间关系的 M—H 方程的两个参数,通常需要使用窄分布的聚合物试样,测定一组具有不同分子量的窄分布试样的特性粘数和分子量。以 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M$ 作图(见图 7-17),其斜率即为 α ,截距为 $\lg K$ 。表 7-6 列出了某些聚合物—溶剂体系 K 和 α 值。

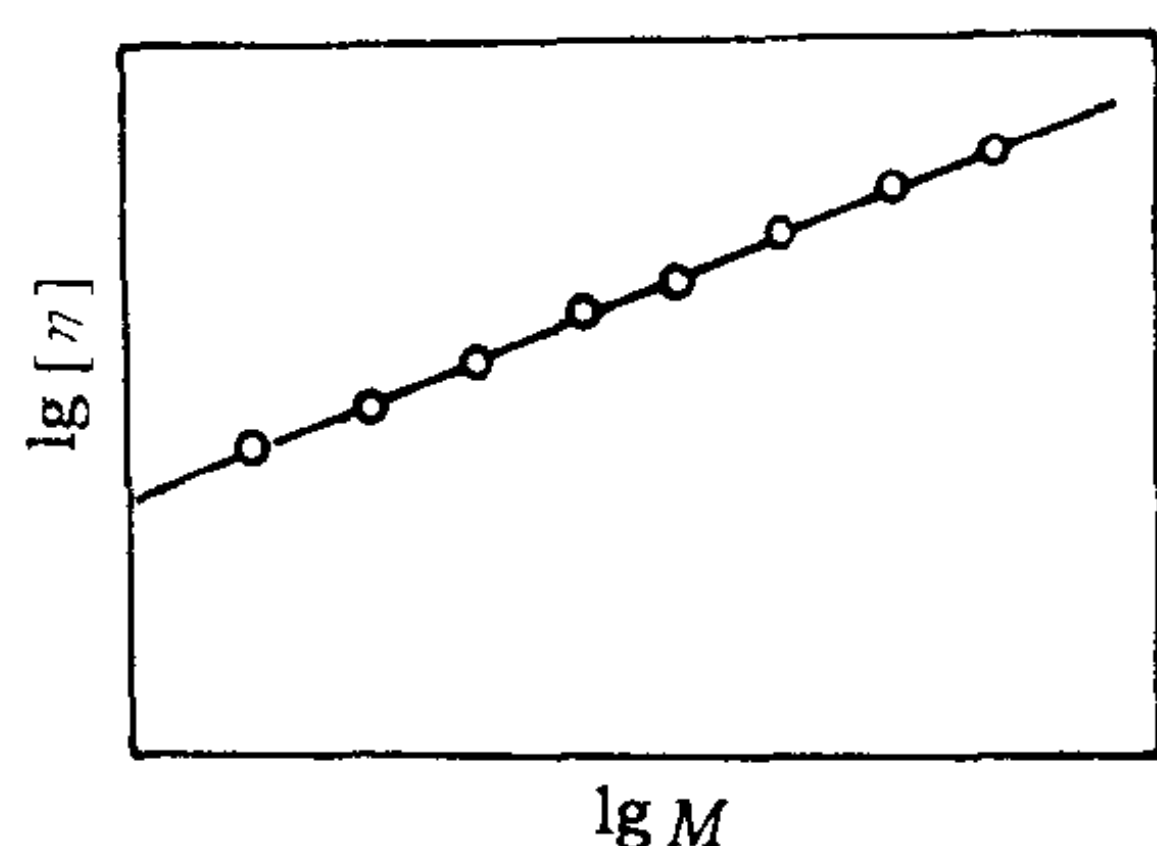


图 7-17 $[\eta] \sim M$ 方程的参数 K, α 的测定

对于多分散的试样,粘度法所测得的分子量也是一种统计平均值。称为粘均分子量,用 M_η 表示。现证明如下。由式(7-88)和式(7-95)可知:

$$(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = [\eta] = KM^\alpha$$

$$(\eta_{sp})_{c \rightarrow 0} = KcM^\alpha = K \sum c_i M_i^\alpha = Kc \sum c_i M_i^\alpha / \sum c_i = Kc \sum w_i M_i^\alpha$$

所以: $(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = K \sum w_i M_i^\alpha = K [(\sum w_i M_i^\alpha)^{1/\alpha}]^\alpha$

与 M—H 方程对比,可得:

$$M = (\sum w_i M_i^\alpha)^{1/\alpha} = M_\eta$$

由此可见,粘度法测得的分子量为粘均分子量, M_η 值不仅与试样的分子量分布有关,而且还与 α 值有关。

表 7-6 某些聚合物 $[\eta] \sim M$ 关系式中 K 和 α 参数表

高聚物	溶剂	温度 °C	$K \times 10^2$	α	分子量范围 $M \times 10^{-3}$	测定方法	是否 分级
聚乙烯(高压)	十氢萘	70	6.8	0.675	200 以内	O	分
	二甲苯	105	1.76	0.83	11.0~180	O	分
聚乙烯(低压)	α -氯萘	125	4.3	0.67	48~950	L	分
聚丙烯	十氢萘	135	1.00	0.8	100~1100	L	分
	四氢萘	135	0.8	0.8	40~650	O	分
聚异丁烯	环己烷	30	2.76	0.69	37.8~700	O	分
聚丁二烯	甲苯	30	3.05	0.725	53~490	O	分
	苯	25	5.02	0.67	0.4~1500	O	分
聚乙烯	苯	20	1.23	0.72	1.2~540	L,S,D	分
聚乙烯(等规立构)	甲苯	25	1.7	0.69	3.3~1700	L	分
聚氯乙烯	环己酮	25	0.204	0.56	19~150	O	分
乳液聚合聚氯乙烯 50%转化	环己酮	20	0.137	1	70~125	O	分
	环己酮	20	0.143	1	30~125	O	分
	环己酮	20	11.25	0.63	90~150	O	分
聚甲基丙烯酸甲酯	丙酮	20	0.55	0.73	40~8000	S,D	—
聚醋酸乙烯酯	丁酮	25	4.2	0.62	17~1200	O,S,D	分
聚乙烯醇	水	30	6.62	0.64	30~120	O	分
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺	25	3.92	0.75	28~1000	O	未
尼龙 6	甲酸(85%)	20	7.5	0.70	4.5~16	E	未
尼龙 66	甲酸(90%)	25	11	0.72	6.5~26	E	分
醋酸纤维素	丙酮	25	1.49	0.82	21~390	O	分
硝基纤维素	丙酮	25	2.53	0.795	68~224	O	分
乙基纤维素	乙酸乙酯	25	1.07	0.89	40~140	O	分

续表

高聚物	溶剂	温度 C	$K \times 10^2$	α	分子量范围 $M \times 10^{-3}$	测定方法	是否 分级
聚二甲基硅氧烷	苯	20	2.00	0.78	33.9~114	L	分
聚甲醛	二甲基甲酰胺	150	4.4	0.66	89~285	L	未
聚碳酸酯	氯甲烷	20	1.11	0.82	8~270	S,D	
	四氢呋喃	20	3.99	0.70	8~270	S,D	
天然橡胶	甲苯	25	5.02	2/3			
丁苯橡胶(50C下聚合)	甲苯	30	1.65	0.78	26~1740	O	
丁苯橡胶(5C下聚合)	甲苯	30	2.95	0.75	55~1000	O	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	甲酚:四氯乙烷,重量比1:1	25	2.10	0.82	5~25	E	
聚砒酚	氯仿	25	2.4	0.72	20~100	L	分

注 ①浓度单位: g/mL;

②测定方法: E—端基分析, O—渗透压, L—光散射, S, D—超速离心沉降和扩散。

4. 特性粘数与分子结构的关系 高分子溶液的特性粘数 $[\eta]$ 比例于单位重量高分子在溶液中的流体力学体积(V_e/M)。在 高分子溶液中, 假如溶剂和高分子的相互作用使高分子扩张, $[\eta]$ 就大; 若高分子线团紧缩, $[\eta]$ 就小, 具体表达式为:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (7-96)$$

一般认为, 这里 Φ 为与高分子、溶剂和温度无关的普适常数($\Phi = 2.0 \times 10^{23} \sim 2.8 \times 10^{23}$)。 \bar{h}^2 为高分子的均方末端距。若以 $\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 \alpha^2$ 代入, 式(7-96)可写为:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \cdot \alpha^3 \quad (7-97)$$

α 称为一维溶胀因子。在 θ 温度时, $\alpha = 1$, 故:

$$[\eta]_\theta = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} \quad (7-98)$$

因为

$$\bar{h}_0^2 \propto M$$

所以:

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2} \quad (7-99)$$

由式(7-98)和式(7-99)可得:

$$K_\theta = \Phi \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{3/2} \quad (7-100)$$

因此通过 K_θ 的测定, 即可测定高分子的无扰尺寸 \bar{h}_0^2 和 \bar{h}_0^2/M , 也可计算出表征高分子链柔性程度的极限特征比 C_∞ :

$$C_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{h}_0^2 / nl^2 \quad (7-101)$$

C_∞ 数值越小, 表明分子链柔顺; C_∞ 值越大, 表明高分子链柔顺越差。

通过测定高分子在良溶剂中的特性粘度, 由 Stockmayer—Fixman 关系可求出 K_θ :

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51BM^{1/2} \quad (7-102)$$

若以 $[\eta]/M^{1/2}$ 对 $M^{1/2}$ 作图, 截距即为 K_θ 。

高分子在良溶剂中, $\alpha > 1$, 根据 Flory 一维均匀溶胀理论, 可推得:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2\xi_M\psi_1(1 - \theta/T)M^{1/2} \quad (7-103)$$

式中: ψ_1 —— 熵参数;

ξ_M —— 常数。

对于指定的高分子-溶剂体系,在一定温度时, $2\xi_M\psi_1(1 - \theta/T)$ 为定值,即:

$$\alpha^5 - \alpha^3 \propto M^{1/2}$$

当 $\alpha \gg 1$ 时, $\alpha^5 \propto M^{1/2}$, $\alpha \propto M^{0.1}$ 。所以:

$$[\eta] = K' M^{1/2} = KM^{0.8} \quad (7-104)$$

高分子在溶液中的一维溶胀因子 α , 可通过在该溶剂和 θ 溶剂中特性粘数的测定, 以下式计算:

$$\alpha^3 = [\eta]/[\eta]_\theta \quad (7-105)$$

5. 特性粘数的测定 在测定高分子的特性粘数时, 以毛细管粘度计最为方便。常用的毛细管粘度计有两种, 见图 7-18 所示, 其中一种由两个支管组成, 称为 Ostwald 型, 简称奥氏粘度计; 另一种由三个支管组成, 称为 Ubbelohde 型, 简称乌氏粘度计。该粘度计具有一根内径为 R 、长度为 l 的毛细管, 毛细管上端有一个体积为 V 的小球, 小球上下有线 a 和 b 。待测液体自 A 管加入, 经 B 管将液体吸至 a 线以上, 使 B 管通大气, 任其自然流下, 记录液面流经 a 及 b 线的时间 t 。这样, 外加的力就是高度为 h 的液体自身的重力 P 。

假定液体流动时没有湍流发生, 即外加力 P 全部用以克服液体对流动的粘滞阻力, 则可将牛顿粘性流动定律应用于液体在毛细管中的流动, 得到 Poiseuille 定律。

$$\eta = \frac{\pi P R^4 t}{8 l V} \quad (7-106)$$

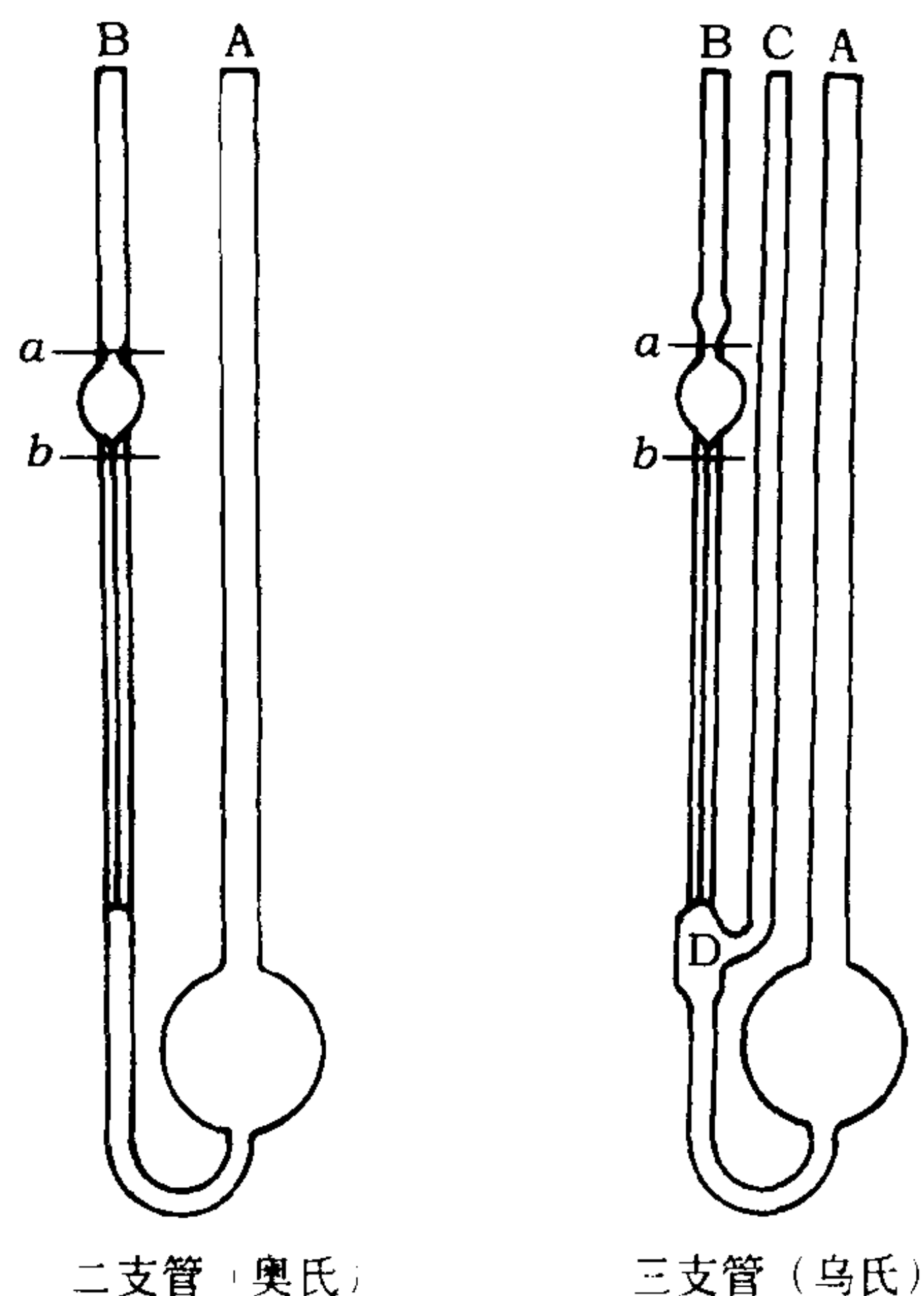


图 7-18 毛细管粘度计

在粘度计的设计中如果考虑不周, 外加力除了用以驱动液体流动以外, 同时也可使液体得到动能, 这部分能量的消耗须给予改正。尤其当流速比较大时, 动能改正往往是毛细管粘度计使用中的主要改正。式(7-106)经改正后得:

$$\eta = \frac{\pi g h R^4 \rho t}{8 l V} - m \frac{\rho V}{8 \pi l t} \quad (7-107)$$

式中: ρ —— 液体的密度;

h —— 毛细管液柱高;

m —— 一个与仪器的几何形状有关的常数, 其值接近于 1。

显然 $P = gh\rho$, g 为重力加速度。不过在流动过程中, 液柱高度是不断变化的, 所以 h 是一个平均值, 叫作等效平均液柱高。为简化上式, 令:

$$A = \frac{\pi g h R^4}{8 l V} \quad B = \frac{m V}{8 \pi l}$$

因此：
$$\eta/\rho = At - B/t \quad (7-108)$$

式中： A 、 B ——仪器常数，其值与流体的浓度和粘度无关；

η/ρ ——运动粘度(或比密粘度)， m^2/s ；

η ——动力粘度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

实验方法是在恒温条件下，用同一只粘度计测定几种不同浓度的溶液和纯溶剂的流出时间。假定 t 和 t_0 分别为溶液和溶剂的流出时间， ρ 和 ρ_0 分别为两者的密度。由式(7-108)可知溶液的相对粘度为：

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = \rho(At - B/t)/\rho_0(At_0 - B/t_0) \quad (7-109)$$

计算 η_r ，必须已知仪器常数 A 和 B 。 A 和 B 固然可以求，但毕竟较为麻烦，所以为了简化计算，在设计粘度计时，通过调节仪器的几何形状，使动能改正项 B/t 尽可能地小一些，以求与第一项 At 相比可以忽略不计。则：

$$\eta_r = \rho t / \rho_0 t_0 \quad (7-110)$$

又因为溶液浓度很稀，溶液与溶剂的密度差很小，即 $\rho \approx \rho_0$ ，这样式(7-110)可简化成：

$$\eta_r = t/t_0 \quad (7-111)$$

自然

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0)/t_0 \quad (7-112)$$

这样，由纯溶剂的流出时间 t_0 和各种浓度的溶液的流出时间 t ，求出各种浓度的 η_r 、 η_{sp} 、 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 之值，以 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 分别为纵坐标， c 为横坐标作图，得两条直线。分别外推至 $c=0$ 处，其截距就是特性粘数 $[\eta]$ ，图 7-19 是示意图。

在粘度测定中所用的不同浓度的溶液一般是采用稀释法配制的，即第一次测定用少量的浓度较大的溶液，然后依次将一定量的溶剂加入粘度计中，以配制不同浓度的溶液。这样可以减少洗粘度计的次数。但是，这就要求粘度计的仪器常数 A 和 B 不能因溶液总量的变化而变化。在这一方面，图 7-18 所示的两种粘度计的性能是不相同的。在奥氏粘度计中，液柱高 h

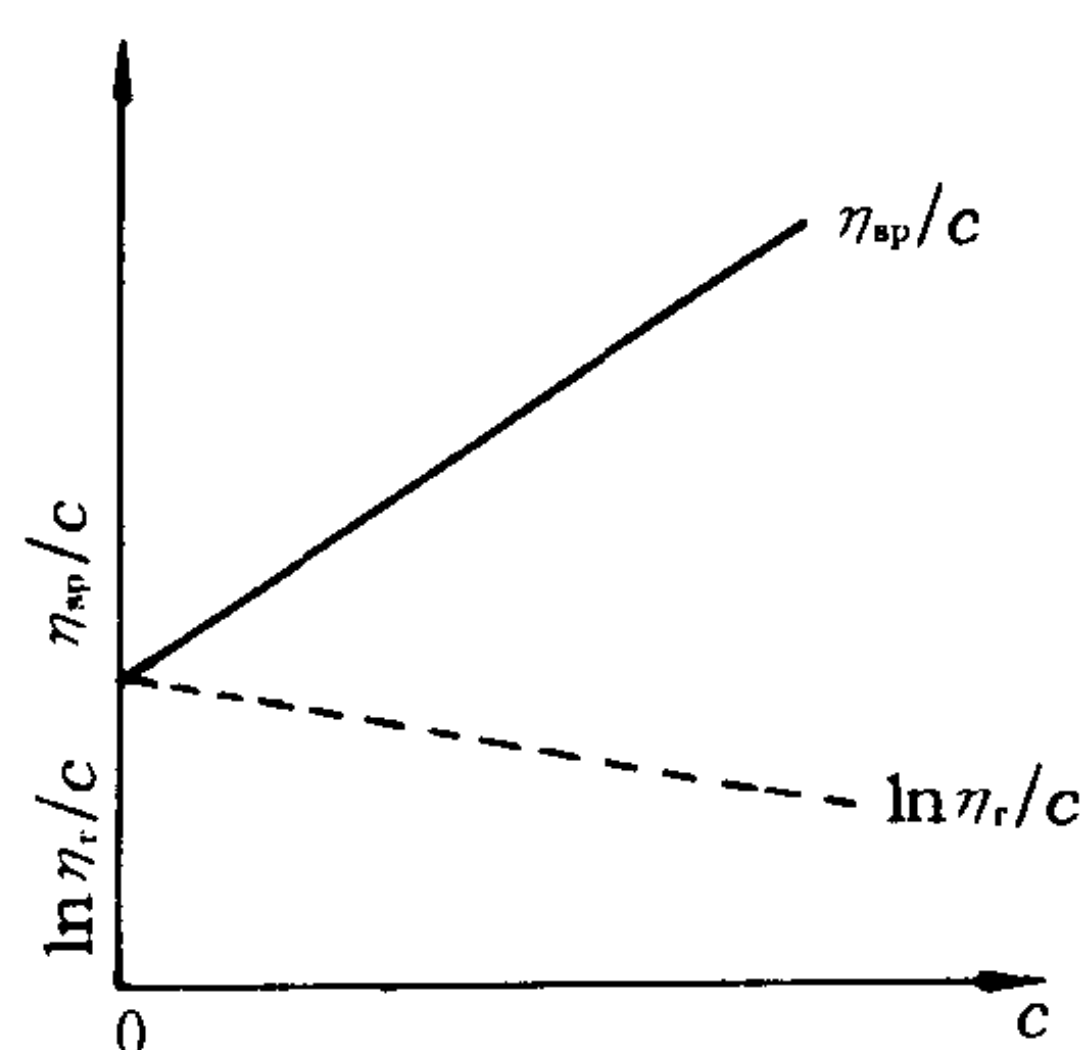


图 7-19 η_{sp}/c 和 $\ln \eta_r/c$ 对 c 作图

与大气球中的液面高度有关，如溶液量改变， h 和仪器常数 A 必定随之改变，因此，每次测定所用溶液的体积必须固定。而对于乌氏粘度计，则不受这个限制。当液体自 A 管的大球吸至 B 管时， C 管是关闭的， D 球与大气相通，毛细管的液面下降。在毛细管内流下的液体，形成一个气承悬液柱，出毛细管下端时，将沿管壁流下。这样可以避免出口处产生湍流的可能，而且 h 同 A 管内液面的高低无关，因此在测定中仪器常数 A 值不变。在稀释法测定特性粘度的实验中，这种粘度计特别方便。

此外，高分子在溶液中的形态和尺寸要受到切变速率 $\dot{\epsilon}$ 的影响，使分子沿流动方向取向及变形，因而导致其粘度发生变化，分子量越大、分子链越柔顺，其粘度受切变速率的影响越大。而且，这种切变速率的依赖性不会由于将浓度外推至零而消失。为了消除切变速率的影响，必须不同的 $\dot{\epsilon}$ 值下测定特性粘数，求出 $\dot{\epsilon}=0$ 时的外推值，称为零切特性粘数。只有这种零切特性粘数，才是式(7-95)中计算分子量所需要的 $[\eta]$ 。

粘度法测定分子量的下限取决于相对粘度 η_r ，分子量太低， η_r 太小，实验精确度不高；分子量太高，其粘度受切变速度的影响太大，因此粘度法测定聚合物分子量的范围为 $10^3 \sim 10^7$ 。

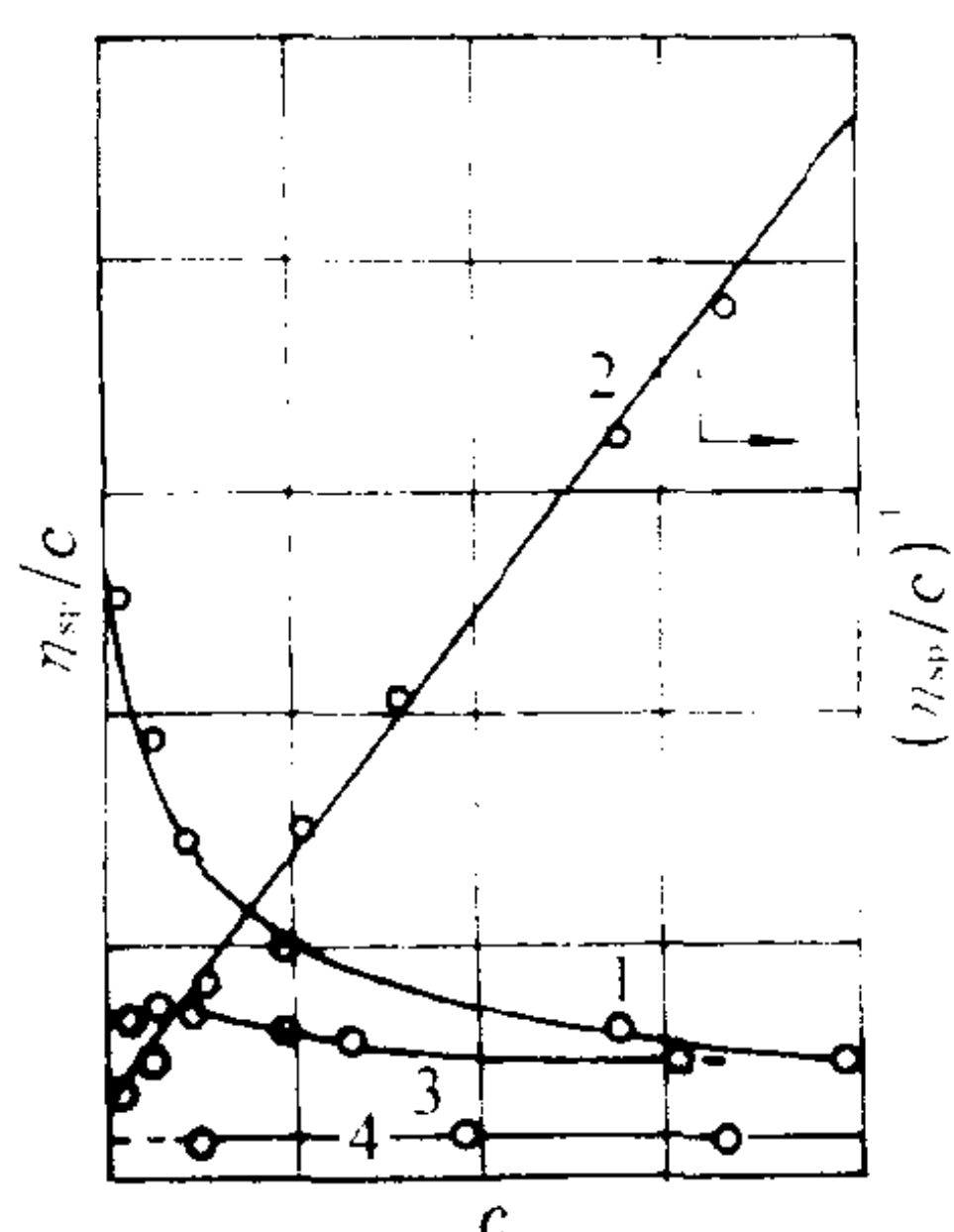


图 7-20 聚 4-乙烯吡啶正丁基溴季铵盐的溶液粘度

1 - 纯水溶液 2 - 利用曲线数据, 按式(7-113)作图 3 - 0.001mol/L KBr 水溶液 4 - 0.0335mol/L KBr 水溶液

6. 聚电解质溶液的粘度 聚电解质溶液的粘度行为不同于通常高分子溶液的粘度行为, 显示出特有的浓度依赖性(见图 7-20 曲线 1), 聚电解质溶液的粘度与聚电解质在溶液中的形态有密切关系。聚电解质溶液的浓度大于 1%, 离子化结果并不引起高分子链构象的变化, 溶液的 η_{sp}/c 接近于正常情况; 当溶液稀释时, 离子化产生的迁移性使反离子脱离高分子链区向纯溶剂区扩散, 使高分子链上带有静电荷, 静电斥力使高分子链扩张; 浓度越稀, 高分子链上带有静电荷数量越多, 高分子链越扩张。计算结果表明, 若高分子链上每十个结构单元带有一个静电荷, 就足以使分子链充分扩张, 比浓粘度值大大增加, 但当高分子链已经充分扩张时, 若再继续稀释, 比浓粘度值便随着降低。聚电解质溶液的比浓粘度可用以下经验式表示:

$$\eta_{sp}/c = A/(1 - Bc^{1/2}) \quad (7-113)$$

式中 A 、 B 为常数, 利用图 7-20 曲线 1 的数据, 以 $(\eta_{sp}/c)^{-1}$ 对 $c^{1/2}$ 作图得一直线(见图 7-20 曲线 2), 结果与式(7-113)相符合。根据特性粘数的定义 $[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$, 由曲线 2 外推到 $c \rightarrow 0$ 所求得的 A 值即为聚电解质分子的特性粘数。 A 的数值近似地与分子量的平方成正比, 说明此时的聚电解质呈充分伸展的分子链构象, 为刚性棒状大分子。

图 7-20 曲线 3、4 是聚 4-乙烯吡啶正丁基溴季铵盐在不同浓度外加盐溶液的粘度。从图可见其粘度的大小与外加盐溶液的浓度有关, 这也是聚电解质溶液特性之一。当外加盐溶液浓度足够大时, 聚离子上的电荷基本中和, 静电斥力作用不明显, 线团收缩, 流体力学体积减小, 粘度降低, 此时聚电解质的粘度行为就与非聚电解质聚合物一样, 符合 η_{sp}/c 对 c 直线关系, 可应用通常的粘度公式计算 $[\eta]$ 值。

第二节 聚合物分子量分布的测定

一、引言

(一) 聚合物分子量的多分散性

低分子化合物的分子量概念十分简单而明确, 每一个分子的分子量都是完全相同的。与低分子化合物不同, 聚合物分子一般没有单一的分子量, 实验测得的分子量是若干大小分子的统计平均值。前面一节介绍了常用的各种定义的平均分子量及其测定方法, 但仅依靠这些平均分子量的数值来描述聚合物的分子量特征是不够的。例如某一聚合物试样的平均分子量为 1×10^5 , 那么它可能是由分子量在 8×10^4 和 1.2×10^5 之间平均得来的(分子量分布较窄), 也可能是由分子量在 5×10^4 到 1×10^5 之间平均得来的(分子量分布较宽)。平均分子量完全相同的聚合物可以有大相径庭的分子量分布, 所以要深入而确切地了解聚合物的多分散情况, 就需要对分子量分布作较详细的评价。

聚合物的某项性能是组成它的不同分子量的分子对该性能贡献的总和。所以,分子量分布对聚合物各方面性能都会产生很大影响。例如,图 7-21 所示的 a、b、c 三种聚丙烯腈试样的纺丝性能就有很大的区别,样品 a 的可纺性很差,样品 b 有所改善,而样品 c 由于分子量为 15~20 万的大分子所占的比例较大,可纺性很好。聚合物的分子量分布与材料的抗张强度、抗冲强度、耐褶度和成形加工性能都有密切的关系。因而,从控制和改进聚合物分子量分布入手,来控制和改进聚合物材料的性能是一条重要的途径。

除了少数几种生物大分子(如蛋白质)具有近似均一的分子量外,绝大多数的聚合物的分子量都存在多分散性。聚合物材料在成形前后的分子量分布取决于聚合过程和使用中聚合物分子的降解和重组,所以,通过对聚合物分子量和分子量分布变化的研究,还可以得到有关聚合反应机理和聚合物材料降解机理方面的信息。另外,聚合物溶液的性质,不仅与聚合物分子量有关,还与分子量分布有很大关系。所以分子量分布的研究对于聚合物溶液性质的进一步认识也具有很大意义。

(二)分子量分布的表示方法

1. 列表法 采用适当方法将聚合物试样进行分级(分级方法将在后面详细讨论),得到一系列不同分子量的级分。对每一级分进行称量并测定其分子量,将每一级分的质量分数和分子量数据列表,即可表示出该试样的分子量分布情况。表 7-7 列出了某聚苯乙烯试样的分子量分布数据,从表中的数据可以按下面的公式计算出各种平均分子量和多分散性指数。

表 7-7 聚苯乙烯分级数据及 Schulz—Dinlinger 法处理结果

级分编号 i	各级分质量分数 W_i	各级分累积质量分数 $\sum_{i=1}^i W_i$	以下各级分质量分数 $I_i = \frac{1}{2} W_i + \sum_{i=1}^{i-1} W_i$	各级分平均聚合度 P_i
1	1	1	0.5	1000
2	4	5	3.0	2000
3	9	14	9.5	3000
4	15	29	21.5	4000
5	20	49	39.0	5000
6	17.5	66.5	57.75	6000
7	13.5	80	73.25	7000
8	9	89	84.5	8000
9	5.5	94.5	91.75	9000
10	3	97.5	96.0	10000
11	2	99.5	98.5	11000
12	0.5	100	99.75	12000

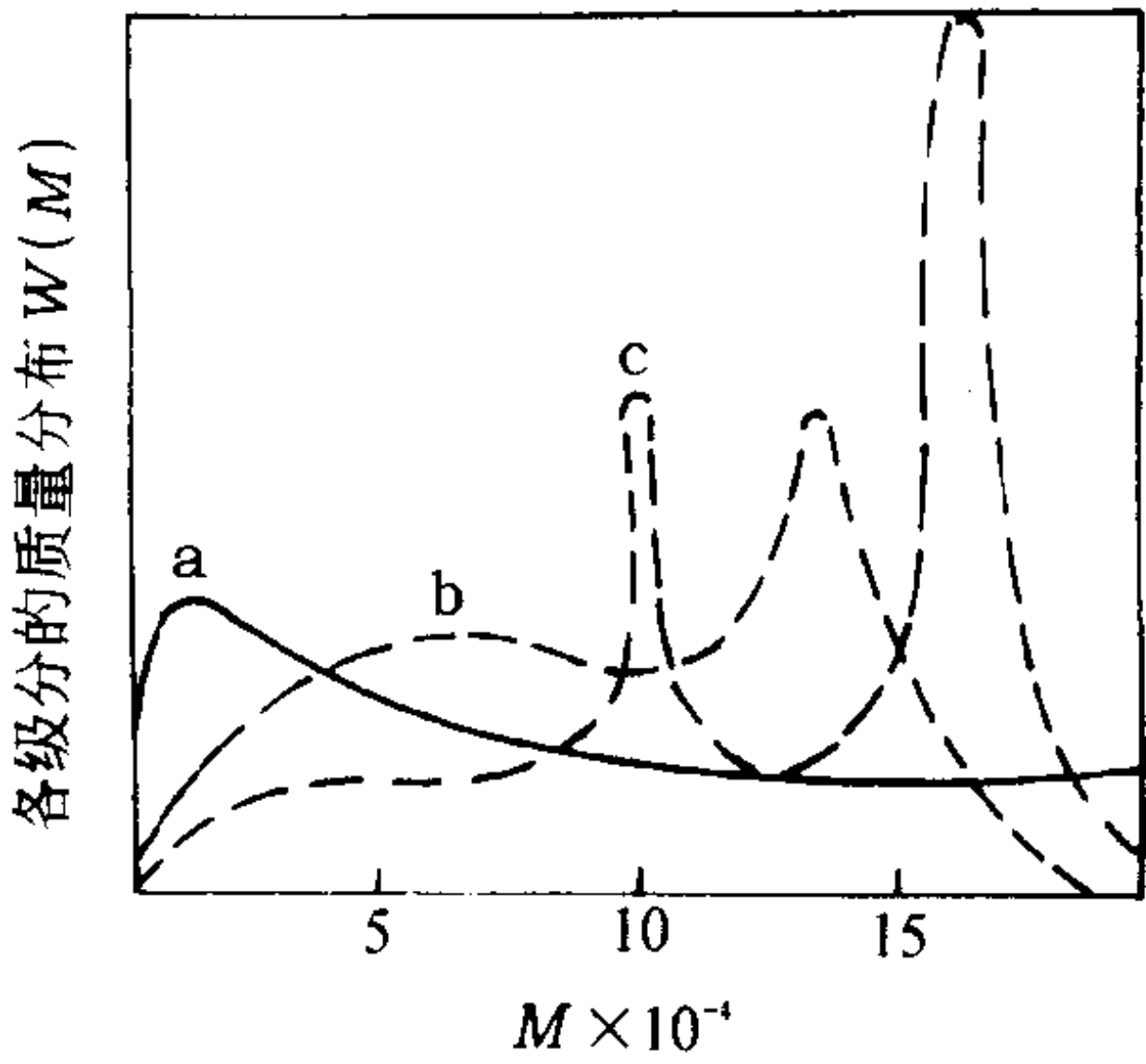


图 7-21 重均分子量相同的三种聚丙烯腈样品的分子量分布曲线

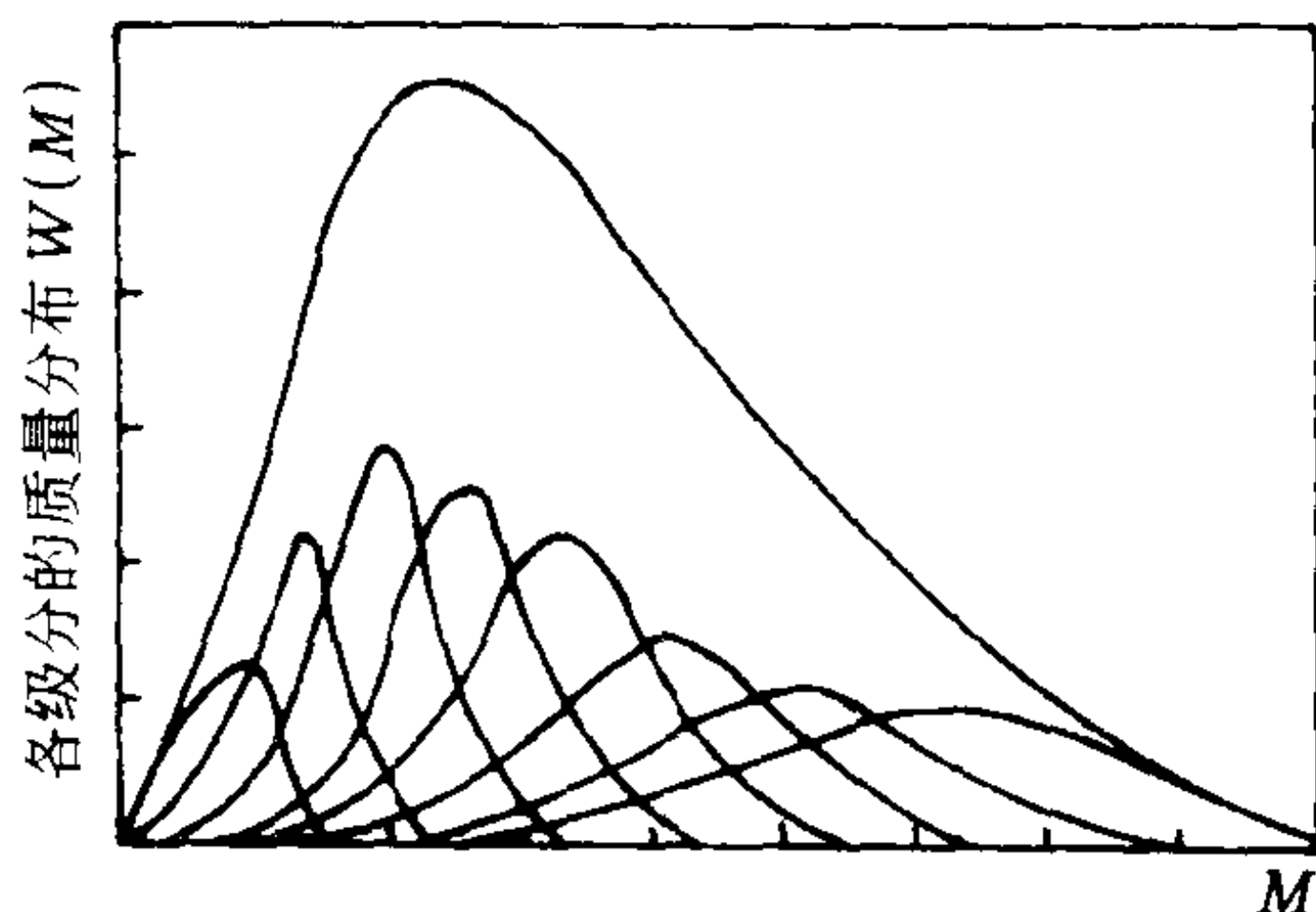


图 7-22 聚合物及其级分的分子量分布曲线

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = \frac{1}{\sum w_i / M_i}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

$$\bar{M}_2 = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i / M_i}$$

$$d = \bar{M}_w / \bar{M}_n$$

2. Schulz—Dinlinger 习惯法 用表格数据来表示分子量分布,虽然也可以一目了然,但不够直观、形象,聚合物的分子量实际上几乎是连续分布的。因而,用连续的曲线来表示分子量的分布显得直观、明确,易于为人们所采用。但由于分级实验得

到的每个级分实际也有一个分子量分布,级分与级分之间分子量是相互重叠的,如图 7-22 所示。因此,用分级实验得到的各级分的质量分数 W_i 直接对各级分的平均分子量 M 作图是没有意义的。对这一问题,人们常采用 Schulz—Dinlinger 法(又称习惯法)进行处理。

Schulz—Dinlinger 法有两条假定:

(1)每一级分内仍存在分子量分布,分布情况是以测得的该级分平均分子量为中心向两侧呈对称分布,即每个级分中有一半重量的样品分子量小于该级分的平均分子量,另一半则大于该级分的平均分子量。

(2)每一级分的分子量分布范围,不超出相邻两级分的平均分子量,这样到第 i 个级分的累积质量分数为:

$$I_i = \frac{1}{2} w_i + \sum_{j=1}^{i-1} w_j \quad (7-114)$$

式中: I_i ——分子量小于、等于 M_i 的聚合物分子在聚合物中的质量分数。

将 I_i 对 M_i 或聚合度 P_i 作图,即可得到累积质量分布的阶梯曲线,如图 7-23 所示。

将各阶梯垂线中点连接成光滑的曲线,就是分子量的质量分布曲线。从该曲线用图解微分法求出斜率,并以此为纵坐标,分子量 M 或聚合度 P 为横坐标作图,便可求得分子量的微分质量分布曲线(见图 7-24)。

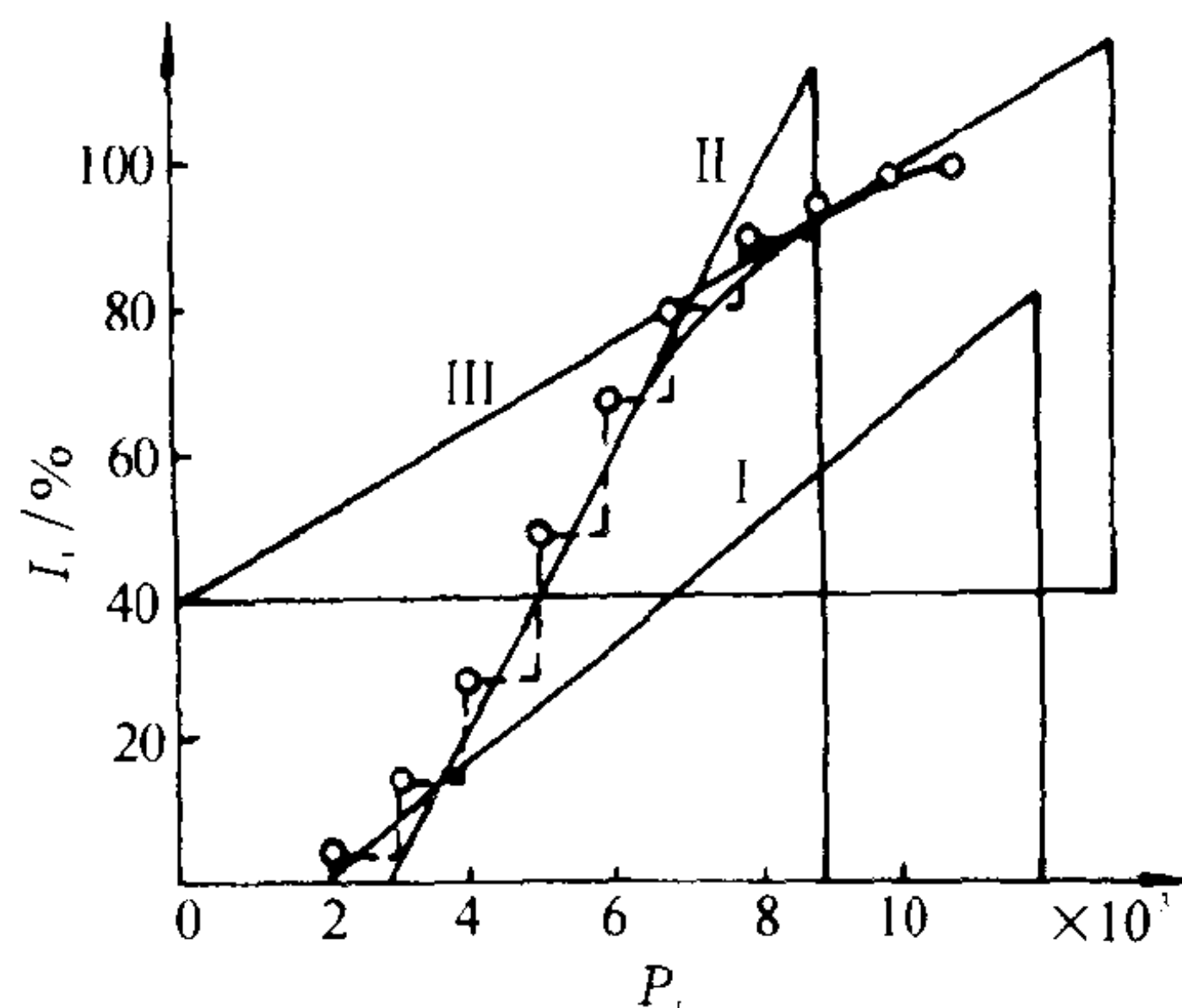


图 7-23 累积质量分布曲线

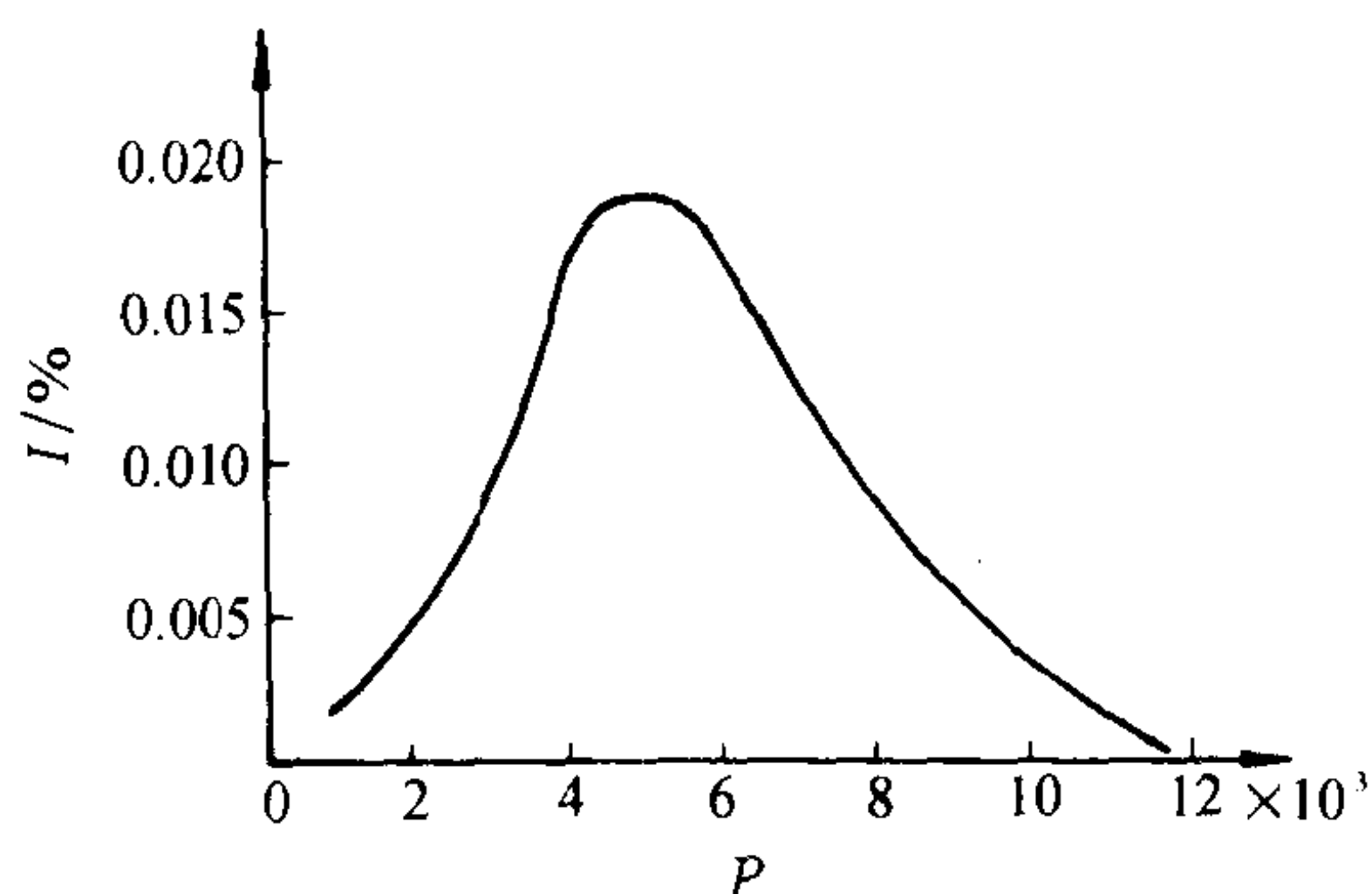


图 7-24 微分质量分布曲线

从 Schulz—dinlinger 分子量积分质量分布曲线上,读取 $I=0.05、0.15\cdots\cdots 0.95$ (图 7-23)共十点的分子量(其物理意义是将试样分成假想的十个等质量级分),按下式可以计算数均和重均分子量:

$$\overline{M}_n = 10 \bigg/ \sum_{i=1}^{10} \frac{1}{M_i} \qquad \overline{M}_w = 0.1 \sum_{i=1}^{10} M_i \qquad (7-115)$$

该方法通常称为“十点法”。

3. 分布函数法 更一般的分子量分布的表示法是分布函数法。用分布函数法表示聚合物分子量分布的最大优点在于数学处理简便,常用一些双参数或多参数的数学函数来模拟分子量分布情况。但一般来说,这类模型函数与实际的分子量分布总有一些差别,因而,使该方法的应用受到较大限制。可用于模拟分子量分布的数学函数很多,如高斯分布函数、指数分布函数、Lansing—Kraemer 分布函数、董履和分布函数等。读者可参考有关专著,这里不拟详细讨论。

(三) 聚合物分子量分布的测定方法

长期以来,人们在生产及科研实践中创造了多种多样的反映聚合物多分散性的测试方法,这些方法大体上可归纳为以下三类。

(1) 利用聚合物溶解度的分子量依赖性,将试样分成分子量不同的级分,从而得到分子量分布。例如:沉淀分级、柱上溶解分级和梯度淋洗分级等。

(2) 利用高分子在溶液中的分子运动性质得到分子量分布。例如超速离心沉降速度法。

(3) 利用高分子颗粒大小的不同得到分子量分布。例如凝胶渗透色谱法。此外,尚有扩散速度法、热扩散法、区域熔融法、透析法以及电子显微镜法等。由于这些方法的局限性较大,通常很少采用。表 7-8 为测定聚合物分子量分布的各种方法的简要对比。

表 7-8 聚合物的分级方法

方 法		需要时间	类 别
利用溶解度的分级法	沉淀分级法	一个月	直接法
	溶解分级法	一个星期	直接法
	薄膜萃取法	一个星期	直接法
	浊度滴定法	2~4h	直接法
	梯度淋洗法	一个星期	直接法
利用分子运动的方法	沉降平衡法	—	直接法
	沉降速度法	—	直接法
利用大分子尺寸不同的方法	凝胶渗透色谱法	2~4h	间接法

超速离心沉降法已在本章第一节讨论过,本节只介绍溶解度的分级法。凝胶渗透色谱法的重要性使得有必要专用一节来讨论。

二、基于相平衡的溶度分级原理

(一) 分级原理

从结构观点看,非晶态聚合物是一种过冷的液体,因此,高分子溶液像低分子液体的二元体系一样,当温度降低至临界共溶温度 T_c 以下时,分离成为两相,一相是凝液相,含有少量溶剂,另一相为很稀的溶液。只有在 T_c 以上,大分子才能克服内聚力而分散在溶剂中成为均匀的

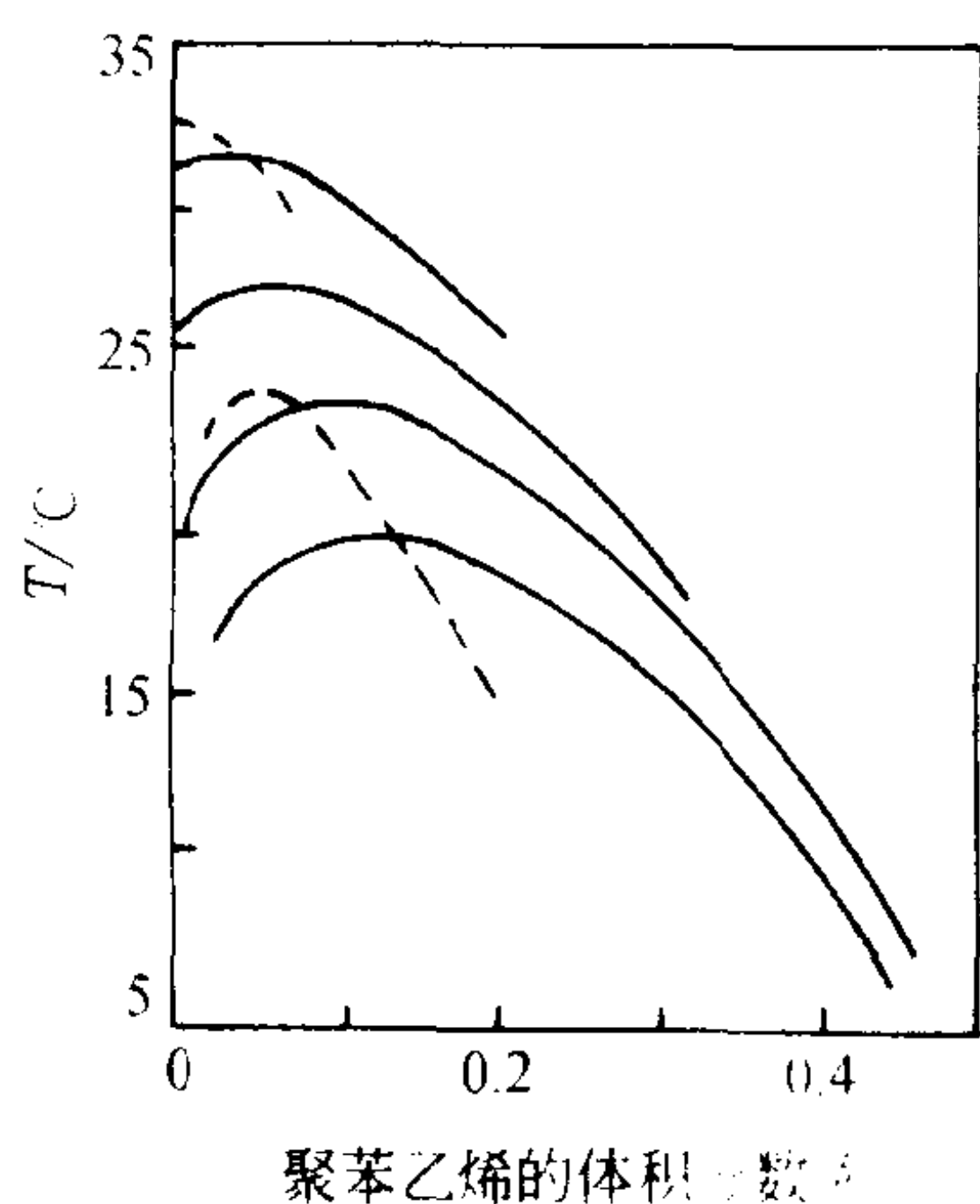


图 7-25 聚苯乙烯-二异丁基酮体系
浓度-相分离温度图
实线为实验线,虚线为理论线

一相。如图 7-25 所示。

然而,高分子的内聚力又随分子量增大而增大。因此,对于同一种高分子-溶剂体系,分子量大的要在较高的热运动能量下才能克服内聚力而分散在溶剂中。显然,分子量大的, T_c 高;分子量小的, T_c 低。因此,选择一种合适的高分子-溶剂体系逐渐冷却,分子量大的部分首先析出,从溶液中取出凝液相后,再冷却稀液相,可以逐个得到分子量不同的级分,这种分级方法称为“降温分级法”。

另一种分级方法是在恒温下往溶液中加入沉淀剂,以改变高分子的溶解度,当加入一定量沉淀剂后,开始出现分离,形成凝液相(浓相)和稀溶液相(稀相)。刚刚开始产生相分离时,沉淀剂在混合溶剂中所占的体积分数称为沉淀点 γ^* , γ^* 值与溶液浓度有关,也与聚合物分子量有关,即:

$$\gamma^* = A - B \lg c - D/M \quad (7-116)$$

式中: A 、 B 、 D 常数;

c 溶液浓度;

M 聚合物的分子量。

如果溶液浓度固定,则分子量越大, γ^* 越小。因此,在出现相分离后,如将浓相移出,再加沉淀剂,又会出现相分离,如此重复多次,就能得到分子量不同的、由大到小的各个级分。这种方法称为“加入沉淀剂的分级方法”。

上述相分离过程,可以用热力学方法定量地加以讨论。

当高分子溶液因降低温度而分成两相时,溶剂和高分子各自在浓相和稀相中的化学位相等。即:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1' & \text{或} & & \Delta\mu_1' &= \Delta\mu_1'' \\ \mu_2 &= \mu_2' & \text{或} & & \Delta\mu_2' &= \Delta\mu_2'' \end{aligned}$$

角标“1”、“2”分别表示溶剂和高分子,而晶格模型理论给出了 $\Delta\mu_1$ 表示式:

$$\Delta\mu_1 = RT [\ln \phi_1 + (1 - 1/x) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2] \quad (7-117)$$

在一定温度和一定的溶质-溶剂体系中, χ_1 一定,当 $x=100$ 时, $\Delta\mu_1$ 随 ϕ_2 的变化如图 7-26 所示。

当 $\chi_1 < 0.605$ 时, $\Delta\mu_1 < 0$,且随 ϕ_2 单调下降,体系稳定,不会分相;当 $\chi_1 > 0.605$ 时, $\Delta\mu_1$ 呈S形变化,即出现极小、极大值。在曲线上升的一段, $d\Delta\mu_1/d\phi_2 > 0$,意味着溶液中溶剂的化学位将大于纯溶剂的化学位,这种溶液是不稳定的,因而必然分成两相,又由于在两相建立平衡时,各组分在两相中的化学位应当相等,故溶液将分成如图中水平线所示的两相,其中一相的浓度 ϕ_2 较小,另一相的浓度 ϕ_2 较大。前者称为稀液相,后者称为凝液相。

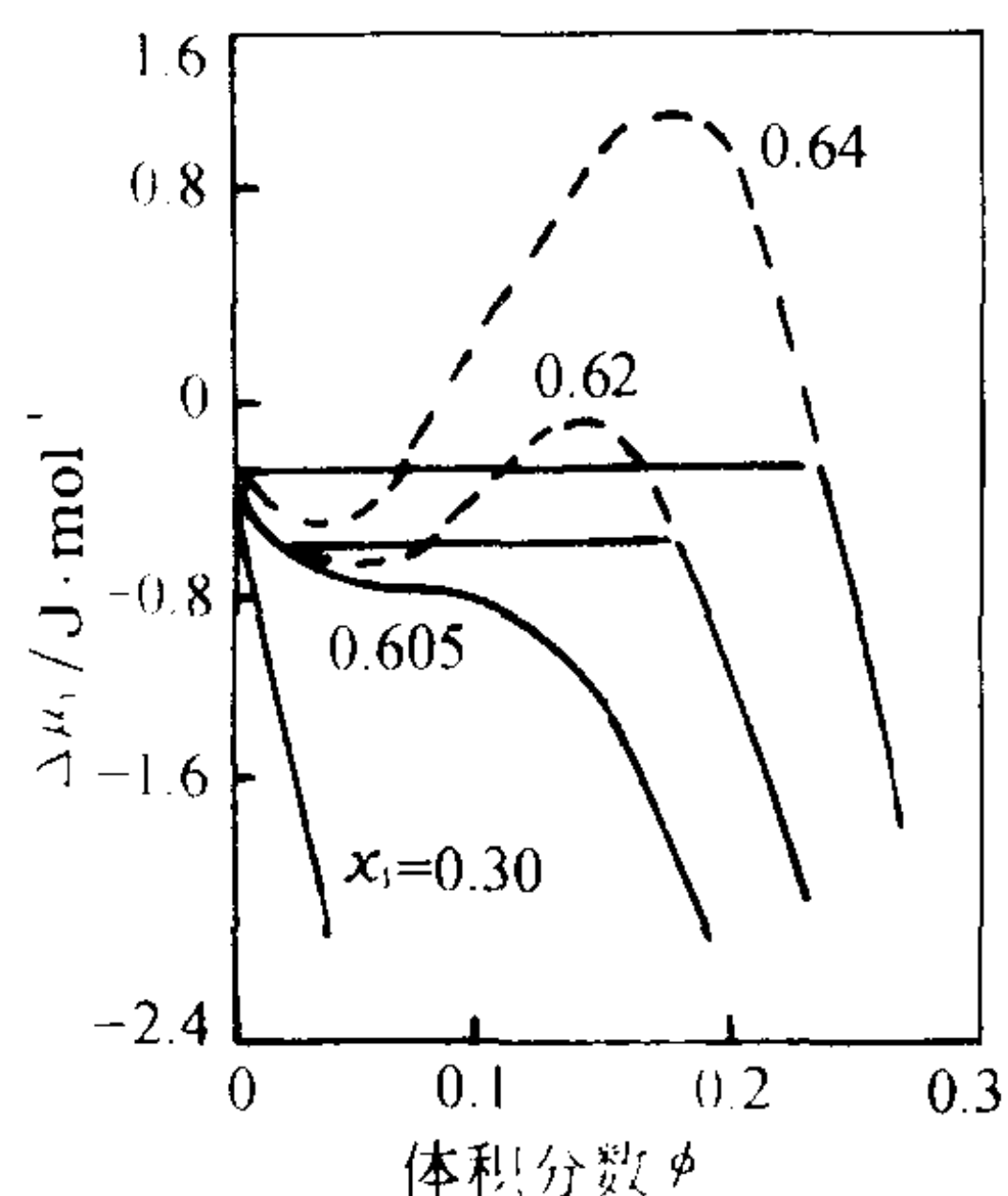


图 7-26 高分子溶液中溶剂的化学位与聚合物浓度的关系

设 χ_1^* 、 ϕ_2^* 为产生相分离时的临界值,则相分离的临界条件为:

$$\left(\frac{d\Delta\mu_1}{d\phi_2} \right)_{T,P} = 0 \quad (7-118)$$

$$\left(\frac{d^2\Delta\mu_1}{d\phi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (7-119)$$

将 $\Delta\mu_1$ 代入上式,得:

$$\frac{1}{1-\phi_2} - 1 + 1/x - 2\chi_1\phi_2 = 0 \quad (7-120)$$

$$\frac{1}{(1-\phi_2)^2} - 2\chi_1 = 0 \quad (7-121)$$

解上面的联立方程,得:

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1+x^{1/2}} \quad (7-122)$$

当 $x \gg 1$

$$\phi_{2c} = \frac{1}{x^{1/2}} \quad (7-123)$$

ϕ_{2c} 称为临界浓度,即出现相分离的起始浓度。上式表明 x 越大, ϕ_{2c} 越小。即分子量高的大分子其内聚力较大,这种大分子在浓度不大时就易从溶液中沉淀出来。所以,加入沉淀剂后,高分子量的部分将首先沉淀出来。例如:假定 $M=1 \times 10^6$, $x \approx 1 \times 10^4$, 则 $\phi_{2c} = 0.01$ 。

将式(7-123)代入式(7-121),得:

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2(1-x^{-1/2})^2} = \frac{(1+x^{-1/2})^2}{2(1-x^{-1})^2} = \frac{x^2(1-x^{-1/2})^2}{2(x-1)^2} \quad (7-124)$$

当 $x \gg 1$ 时, $x-1 \approx x$, 则:

$$\chi_{1c} = 1/2 + x^{-1/2} + 1/2x \quad (7-125)$$

也可近似写成:

$$\chi_{1c} = 1/2 + x^{-1/2} \quad (7-126)$$

又由于 $\chi_{1c} = \Delta W_{12}/KT_c$, 所以 x 减小, 相分离的临界温度 T_c 降低。故可采用降温方法进行分级。

从第六章中可知:

$$\chi_1 - 1/2 = K_1 - \Psi_1 = \Psi_1(\theta/T - 1)$$

在临界点时,用式(7-125)代入上式,经整理可得:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\Psi_1} \left(x^{-1/2} + \frac{1}{2x} \right) \right] \quad (7-127)$$

若以 $1/T_c$ 对 $(x^{-1/2} + 1/2x)$ 作图,应是一直线。直线的截距表示分子量趋于无穷大时的 $1/T_c$ 值,它应该等于 $1/\theta$, 所以 θ 温度也是分子量趋于无穷大时聚合物的临界共溶温度,这是求 θ 温度的另一种方法。

当高分子溶液处于两相平衡时:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1'$$

$$\Delta\mu_2 = \Delta\mu_2'$$

根据 Flory-Huggins 溶液理论,可得:

$$\ln\phi_1 + (1-1/x)(1-\phi_1) + \chi_1(1-\phi_1)^2 = \ln\phi_1' + (1-1/x)(1-\phi_1') + \chi_1(1-\phi_1')^2$$

或写成:
$$\ln(\phi_1/\phi_1') = (1-1/x)(\phi_1 - \phi_1') + x_1[(1-\phi_1')^2 - (1-\phi_1)^2] \quad (7-128)$$

$$\ln\phi_2 + (1-x)\phi_1 + x\chi_1\phi_1^2 = \ln\phi_2' + (1-x)\phi_1' + x\chi_1\phi_1'^2$$

或写成:
$$\ln(\phi_2/\phi_2') = (1-x)(\phi_1 - \phi_1') + x\chi_1(\phi_1^2 - \phi_1'^2) \quad (7-129)$$

解式(7-128)和式(7-129)得:

$$\ln(\phi_2/\phi_2') = x[2\chi_1(\phi_1 - \phi_1') - \ln(\phi_1/\phi_1')] \quad (7-130)$$

假定 χ_1 近似地与分子量和浓度无关,则方括号内几乎是一常数,定义为两相分配系数 σ 。

$$\sigma = 2\chi_1(\phi_1 - \phi_1') - \ln(\phi_1/\phi_1')$$

则:
$$\phi_2/\phi_2' = e^{x\sigma} \quad (7-131)$$

假定浓相和稀相的体积分别为 V' 和 V ; 高分子在浓相和稀相的质量分别为 W_2' 和 W_2 ; 高分子的密度为 ρ_2 , 则可以求出高分子在稀相和浓相中所分配的质量分数 f 和 f' 。

$$f = \frac{W_2}{W_2' + W_2} = \frac{\phi_2 V \rho_2}{\phi_2 V \rho_2 + \phi_2' V' \rho_2} = \frac{1}{1 + \phi_2' V' / \phi_2 V} = \frac{1}{1 + (V'/V) e^{x\sigma}} \quad (7-132)$$

令 $V'/V = R$, 则:

$$f = \frac{1}{1 + R \cdot e^{x\sigma}} \quad (7-133)$$

$$f' = \frac{W_2'}{W_2' + W_2} = 1 - f = \frac{R \cdot e^{x\sigma}}{1 + R \cdot e^{x\sigma}}$$

$$\frac{f'}{f} = R \cdot e^{x\sigma} \quad (7-134)$$

式(7-134)指出,样品中某种分子量组分在两相中的分配决定于 R 值和 χ_1 值(因为 σ 中包含有 χ_1),而 χ_1 又与温度和溶剂的性质有关,因此在分级时降低温度或在溶液中加入不良溶剂,都是为了改变 χ_1 值,使得一定分子量的高分子在浓相中的质量分数 f' 超过稀相中的质量分数 f ,以达到分级目的。当然,也可以使分级体系的浓度降低,使分相时 R 值减小,因为根据 $f'(x)$ 知, R 值越小则浓相中分子量小的相应减少,但是不可避免地,在每个级分中分子量还是有一定的分布。如果把每个级分再进行一次分级,虽然分布会窄些,但也不可能得到分子量均一的级分。

(二) 分级方法

1. 沉淀分级 沉淀分级有两种方法。

(1)逐步加入沉淀剂的方法:在聚合物稀溶液中(浓度为1%左右),逐步滴加沉淀剂,使其分相,在恒温下等待平衡,分出浓相,取得第一级分。再在稀相中逐次滴加沉淀剂,使其再分相,恒温平衡,依次得到分子量不同的级分。

(2)降温分级法:将聚合物溶于不良溶剂中,用逐步降温的方法使之分相,在恒温下等待平衡,依次取得不同分子量的级分。

在沉淀分级中首要的问题是分级体系的选择,因为对指定的聚合物,采用不同的分级体系可以得到不同的分级效率。例如在硝基苯—甲醇体系中进行聚氯乙烯分级,结果所得的分子量分布偏窄;而在四氢呋喃—水体系中分级,所得分布较宽。又如,在苯酚—甲醇体系中进行尼龙6的分级,测得的分布较窄;而在苯酚—石油醚体系中分级,测得的分布较宽。一般认为对于宽分布的试样,由于分级体系选择不当,分级效率不高,会使测定结果偏窄;对于窄分布的试样,除非分级过程发生降解,否则不可能得到偏宽的结果。因此,在分析实验结果时,一般认为宽分布的结果比较合理,当然具体情况也还需要具体分析。

目前全凭经验选择分级体系,一般可从以下几点来考虑:①分级体系以弱溶剂、弱沉淀剂为宜。②体系的沉淀点 r 对分子量比较敏感,即具有较大的分子量依赖性。③溶剂、沉淀剂的沸点不宜太高或太低。④分级的起始浓度约在1%左右。⑤对结晶性聚合物,需在其熔点以上进行分级,或者选择合适的分级体系,使其浓相成为凝固相,以避免结晶的影响。

2. 溶解分级 溶解分级是沉淀分级的逆过程,包括以下三种方式。

(1)逐步提高溶剂溶解能力的方法:将聚合物试样沉积在玻璃砂或其它载体的表面,然后置入图 7-27 所示的分级柱,在恒温下逐步加不同比例的混合溶剂,使其溶解性能从劣到良,每隔一段时间等待平衡,从活塞放萃取液,得到级分。

(2)逐步升高温度的方法:该法与第一种方法相比,在聚合物试样的沉积、置入及分级装置方面没有什么差别,所不同的是,该法利用逐步提高温度的方法进行抽提,得到级分。

(3)梯度淋洗分级法:梯度淋洗分级法是高效率的分级法。它也是将待测试样涂布在玻璃粉上,柱内充满白玻璃粉,将涂有试样的玻璃粉装在

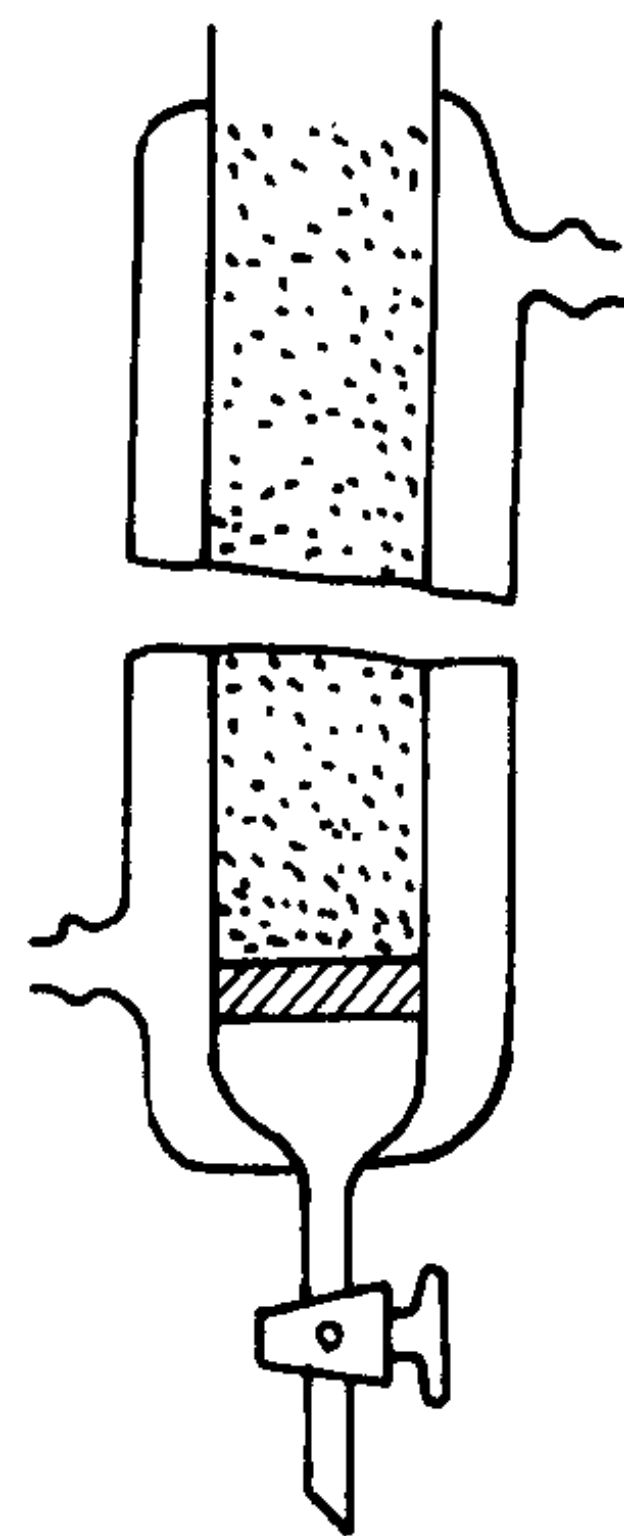


图 7-27 溶解分级柱

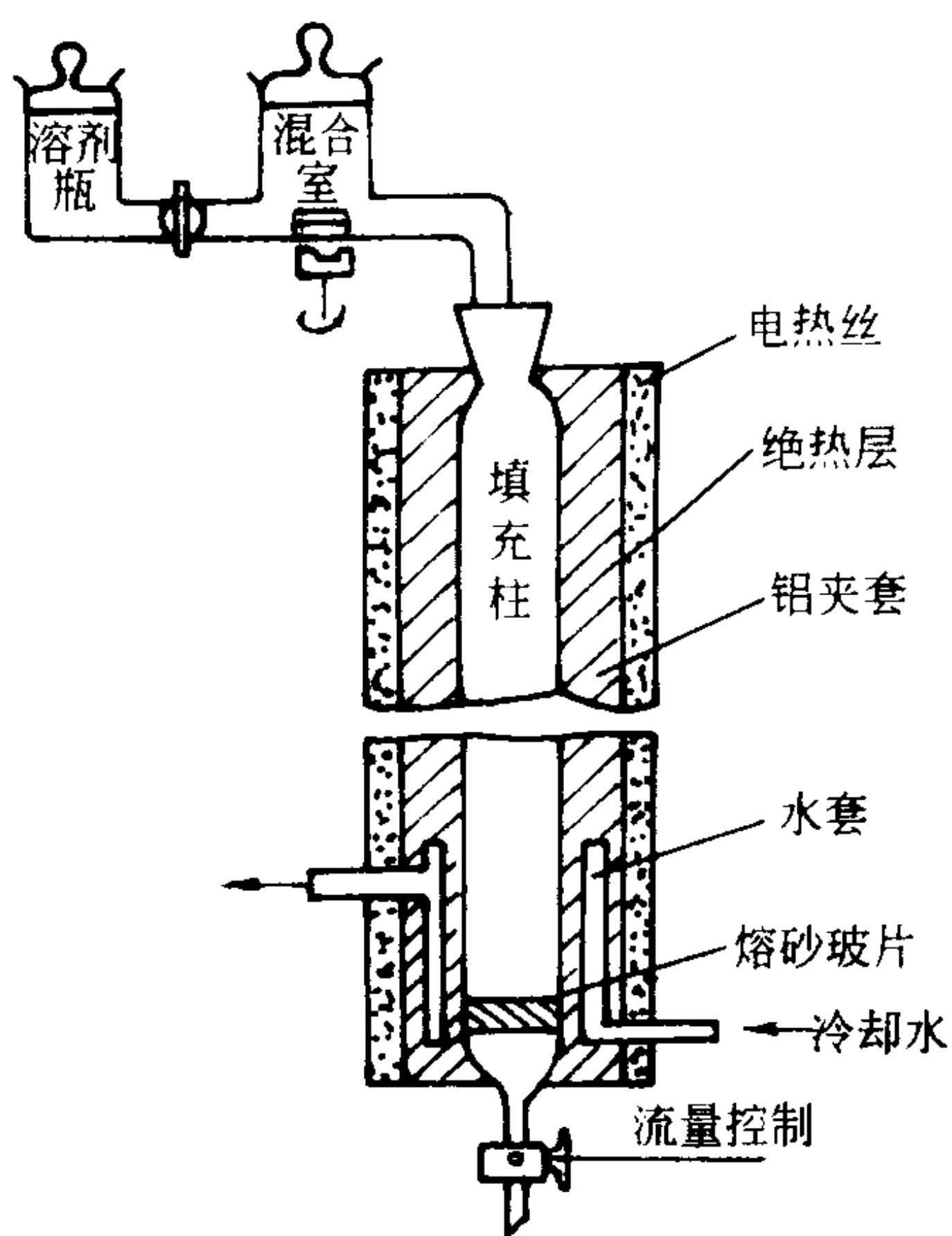


图 7-28 梯度淋洗分级柱

柱的顶端,见图 7-28 所示,沿柱的方向保持一恒定的温度梯度,上部高温,下部低温。用混合溶剂自柱顶向下淋洗,淋洗剂中溶剂的含量从无到有逐渐增多。开始时,混合室中只有沉淀剂,用计量泵把流体输送到柱顶,同时把等量的溶剂吸入混合室,这样使混合室中溶剂的成分连续改变,在淋洗柱中存在两个梯度,一个是温度梯度,一个是溶剂梯度,两者共同作用的结果使柱中溶剂的溶解能力自上而下由强变弱,这样,当柱顶试样中的低分子部分被溶解以后,它可能又被下部的溶剂沉淀出来,随后再被较良的溶剂溶解,再被沉淀……反复多次,分子量较大的部分后被溶解,在柱中也同样经过多次沉淀和溶解过程,这样提高了分级效率,缩短了分级时间,显然,此法所得级分的分子量也是依次递增的。

以上介绍的分级方法是利用相分离原理,把聚合物试样按分子量的大小分成一系列级分。而要知道试样的分子量分布还需测定各个级分的分子量和质量。分子量的

测定可参照本章第一节,至于级分重量的测定可把级分烘干、称重。或者用示差折光仪或紫外分光光度计等测定溶液的浓度和重量。

通过相分离将多分散聚合物进行分级,并不能得到理想的效果。因为从式(7-134)可见, R 和 x 值只能影响溶质在两相中分配的比例,某种分子量的溶质,不可能全部集中在一相,只是分子量越大,在浓相中的含量越高罢了。所得的各个级分的分子量,仍旧有一个分布,而且各级分的分子量之间有很大程度的交叠,见图 7-22。图中最高的一条曲线是原始试样的分子量分布曲线。它所包围的一组线是各个级分的分子量分布曲线。

对于分子量较大的级分来说,溶液较浓时分子间可能产生缠结,因此,为了提高分级效率,必须采取较稀的溶液浓度。这样除了可使浓相中分子量小的相应减少外,还可避免或减弱这种携带效应,一般分级作用的溶液浓度在 0.01g/mL 左右。

三、分级数据的处理

通过分级实验可以把多分散性的聚合物分成一系列分子量不等的级分,并可测定各个级分的分子量和质量,这些是原始数据。能否用级分质量分数(W_i)与级分平均分子量(M_i)直接作图所得的阶梯曲线来表示分子量分布呢?不能,因为这种描画分子量分布的方法,只有在每个级分的分子量分布在平均分子量周围是均匀的时候,才有可能得到,如图 7-29 所示,而且级分越多越能得到接近连续的分子量分布曲线,但实际上分级所得每个级分的分子量是不均一的。而且各级分之间的分子量相互交叠,每个级分所包含的分子量范围又不完全相同,以致级分的质量大小不等,没有规律。这样,直接用实验所得的各级分质量分数对级分的平均分子量作图没有意义。下面介绍一种在董履和函数法基础上改进的级分分布的直线渐进法。

这一方法也有两个基本假定:

(1)每一级分的分子量分布都能用董履和函数来表示:

$$W(M)=abM^{b-1}e^{-aMb} \tag{7-135}$$

$$I(M)=1-e^{-aMb} \tag{7-136}$$

(2)在各级分累积质量分数 $I(M)=0.5$ 的分子量为级分的重均或粘均分子量。

由于从董履和函数计算的每一级分的累积分布曲线接近对应于平均分子量的一条直线,因此,近似地把 $(1/2)M_i$ 与级分的累积质量分数 $I(M)=0.5$ 处的连线,作为级分的分子量累积质量分布曲线,然后加和求得原聚合物试样的分子量分布曲线(见图 7-30)。

此法的优点是试样不必分成太多的级分(5~6 个已足够),但是能得到比习惯法更好的结果,因此具有实用价值。

对于共聚物的组成分布曲线可近似地沿用以上方法,由阶梯形组成分布曲线得到。

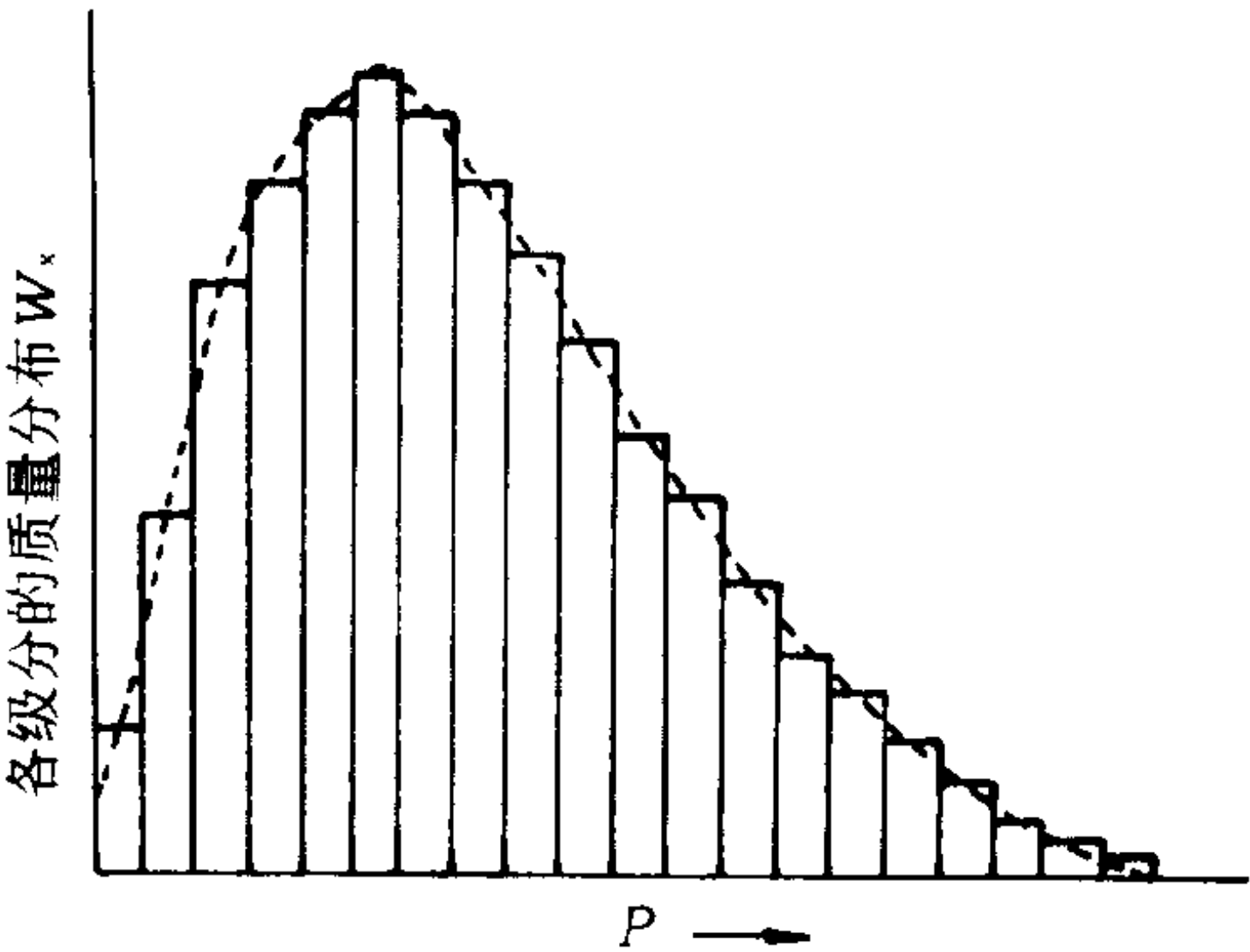


图 7-29 微分重量分布的阶梯曲线示意图
(直接由级分含量及聚合度数据画出)

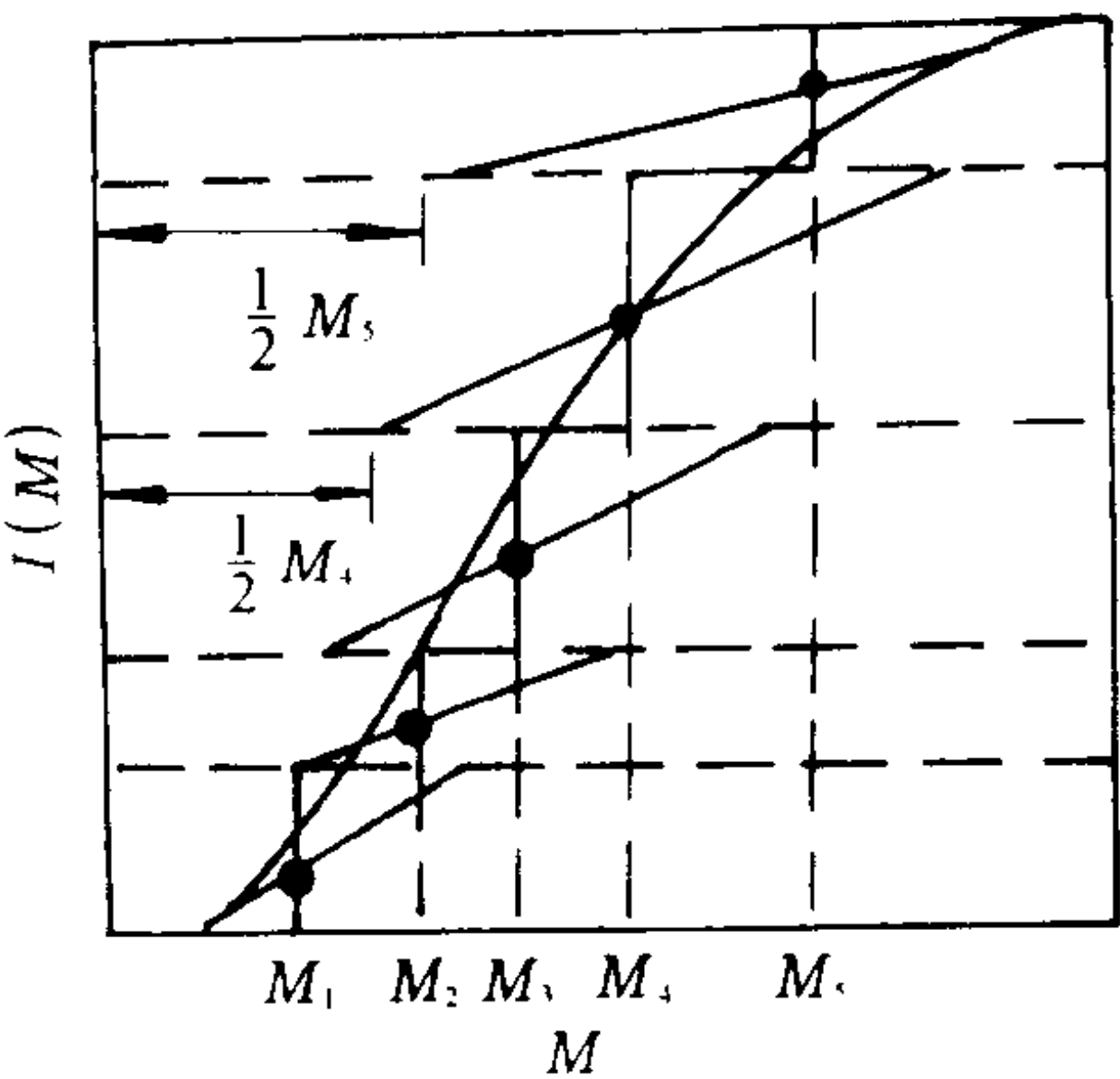


图 7-30 用级分分布的直线近似法所得到的分子量累积质量分布曲线

第三节 凝胶渗透色谱法(GPC)测定 分子量分布及平均分子量

凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)是继吸附液体色谱、分配液体色谱和离子交换液体色谱之后出现的第四种液体色谱,是利用试样溶液通过填充有特种多孔性填料的柱子时,按照溶液中分子流体力学体积的大小进行分级的方法。它可快速、自动测定聚合物的分子量分布和各种平均分子量,并可用作制备窄分布聚合物试样的工具;在分离、纯化和分析低分子混合物方面也有着重要作用,如采用多种检测器联用的方法还可有效地研究共聚物的组成分布和长支链聚合物的支化分布,因此,该技术自从 20 世纪 60 年代出现后,获得了飞速发展和广泛应用。

一、基本原理

(一) 分级原理

凝胶渗透色谱的分离机理比较复杂,目前有体积排除理论、扩散理论和构象熵理论等几种理论解释。下面着重介绍体积排除理论。

可以认为, GPC 的分离作用首先是由于大小不同的分子在多孔填料中所占据的空间体积不同而造成的。在色谱柱中,所装填的多孔性填料的表面和内部有着各种各样大小不同孔洞和通道。当被分析的聚合物试样随着溶剂引入柱子后,由于浓度的差别,所有溶质分子都向填料内部孔洞渗透。较小的分子除了能进入较大的孔外,还能进入较小的孔;较大的分子就只能进入较大的孔;而比最大孔还要大的分子就只能停留在填料之间的空隙中。随着溶剂洗提过程的进行,最大的聚合物分子从载体的粒间首先流出,依次流出的是尺寸较小的分子。最小的分子最后被洗提出来,这样就达到了大小不同的聚合物分子分离的目的,见图 7-31。

以上为 GPC 分离机理的一般解释。根据这一观点,色谱柱的总体积应由三部分体积所组成,即 V_0 、 V_i 和 V_s 。 V_0 为柱中填料的空隙体积或称粒间体积; V_i 为柱中填料小球内部的孔洞体积,即柱内填料的总孔容; V_s 为填料的骨架体积。 V_0+V_i 相当于柱中溶剂的总体积。柱子的总体积 V_t 即为此三项之和:

$$V_t = V_0 + V_i + V_s \quad (7-137)$$

按照一般的色谱理论,试样分子的保留体积 V_R (或淋出体积 V_e) 可用下式表示:

$$V_e = V_0 + K_d V_i \quad (7-138)$$

式中 $K_d = c_p / c_o$ 。 c_p 、 c_o 分别为表示平衡状态下凝胶孔内、外的试样浓度。

因此, K_d 相当于在填料分离范围内某种大小的分子在填料孔洞中占据的体积分数,即可进入填料内部孔洞体积 V_{ic} 与填料总的内部孔洞体积 V_i 之比,称为分配系数。

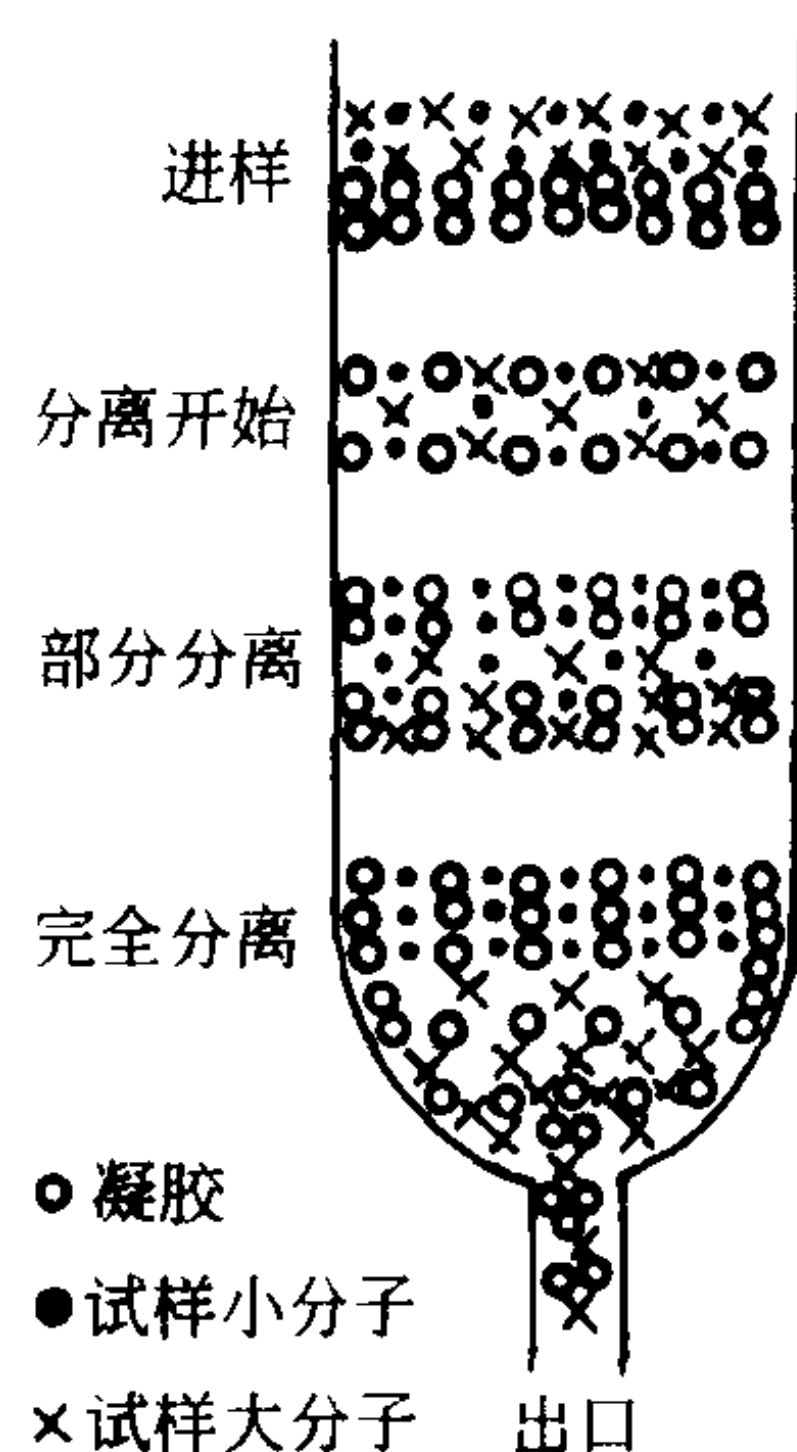


图 7-31 GPC 分离机理示意图

$$K_d = \frac{V_s}{V_0} \quad (7-139)$$

大小不同的分子,有不同的 K_d 。当高分子体积比孔洞尺寸大,任何孔洞它都不能进入时, $K_d=0, V_e=V_0$, 相当于柱的上限。当试样分子比渗透上限分子还要大时,没有分辨能力;当高分子体积很小,小于所有孔洞尺寸,它在柱中活动的空间与溶剂分子相同,则 $K_d=1, V_e=V_0+V_i$ 相当于柱的下限。对于小于下限的分子,同样没有分辨能力;只有 $0 < K_d < 1$ 的分子,在此 GPC 柱中,才能进行分离。

溶质分子体积越小,其淋出体积越大,这就圆满地解释了大量的实验结果。这种解释,不考虑溶质和载体之间的吸附效应,也不考虑溶质在流动相和固定相之间的分配效应,其淋出体积仅仅由溶质分子尺寸和载体的孔洞尺寸决定,分离过程的产生完全是由于体积排出效应所致,故称为体积排除机理。所以,凝胶渗透色谱又被称为体积排除色谱(size exclusion chromatography, SEC)。

(二) GPC 谱图与校正曲线

聚合物分子被凝胶色谱柱按分子量大小分级后,需要对各级分的含量和分子量进行测定和标定才能得到分子量分布情况。在凝胶色谱技术中,淋出液的浓度直接反映级分的含量,只需采用适当的方法检测淋出液浓度,就可确定各级分的含量。测定淋出液浓度常用示差折光仪,用示差折光仪可测得溶液折光指数 n 和纯溶剂折光指数 n_0 之差 Δn ,由于在稀溶液范围内, Δn 正比于溶液浓度 c ,所以 Δn 值直接反映了淋出液的浓度,即反映了各级分的含量。图 7-32 是典型的 GPC 谱图,图中纵坐标是淋出液和纯溶剂的折光指数之差,它反映了淋出液的浓度,横坐标是淋出液体积 V_e ,它反映了溶质分子淋出的次序,表征着溶质分子尺寸的大小。淋出体积小,分子尺寸大;淋出体积大,分子尺寸小。所以 GPC 谱图本身就反映了试样的分子量分布概貌。

将横坐标 V_e 转换成聚合物的分子量 M 可以有直接和间接两种方法。直接法是将淋出体积不同的各级分样品用各种测定平均分子量的方法直接进行分子量测定,从而得出分子量分布,这种方法目前有所发展,如用 GPC 与小角激光光散射联机测定,可直接得到分子量分布曲线。但总的来说,由于直接法要求的仪器较为复杂,不如间接法应用广泛。

间接法,又称曲线校正法。它采用一组分子量已被确定、分子量分布很窄的聚合物为标准样品,在与未知试样相同的条件下进行测定,得到一系列标准的 GPC 谱图(见图 7-32),以这些谱图峰值位置的淋出体积 V_e 对其分子量对数作图(如图 7-33),得到的曲线称为分子量—淋出体积校准曲线($M-V_e$ 关系)。从这一校准曲线,很容易将未知样品测定得到的谱图上的横坐标 V_e 换算成聚合物的分子量 M 。分子量—淋出体积校准曲线方程可用下式表示:

$$\lg M = A - BV_e \quad (7-140)$$

式中 A, B 为常数,与溶质、溶剂的性质、测试温度、载体及仪器结构有关,可从校准曲线的截距和斜率分别求得。

从图 7-33 可看到,当 $M > M_0$ 时,校准曲线与纵轴平行,表明此时淋出体积与分子量无关。实际上,根据体积排斥理论,当 $M > M_0$ 时,高分子无法进入凝胶中的任何孔洞,此时的淋出体积为凝胶的柱间体积 V_0 ,色谱柱对溶质高分子无分离作用,故 M_0 被称为该载体的排斥极限(即大于 M_0 的分子全部被排斥)。求出待测样的淋出体积—分子量关系。当 $M < M_0$ 时,曲线向

下弯曲,此时,淋出体积对溶质分子量改变已不敏感,原因是当 $M < M_b$ 时,溶质分子几乎可进入凝胶的所有孔洞,故 M_b 被称为渗透极限(即小于 M_b 的分子全部渗透),这时,淋出体积接近 $V_0 + V_i$ 。所以, M_a 和 M_b 分别称为该凝胶载体可分离的聚合物分子量的上限和下限,也就是 GPC 方法在该体系的工作范围,常称为选择性渗透,这一范围取决于凝胶载体的结构。

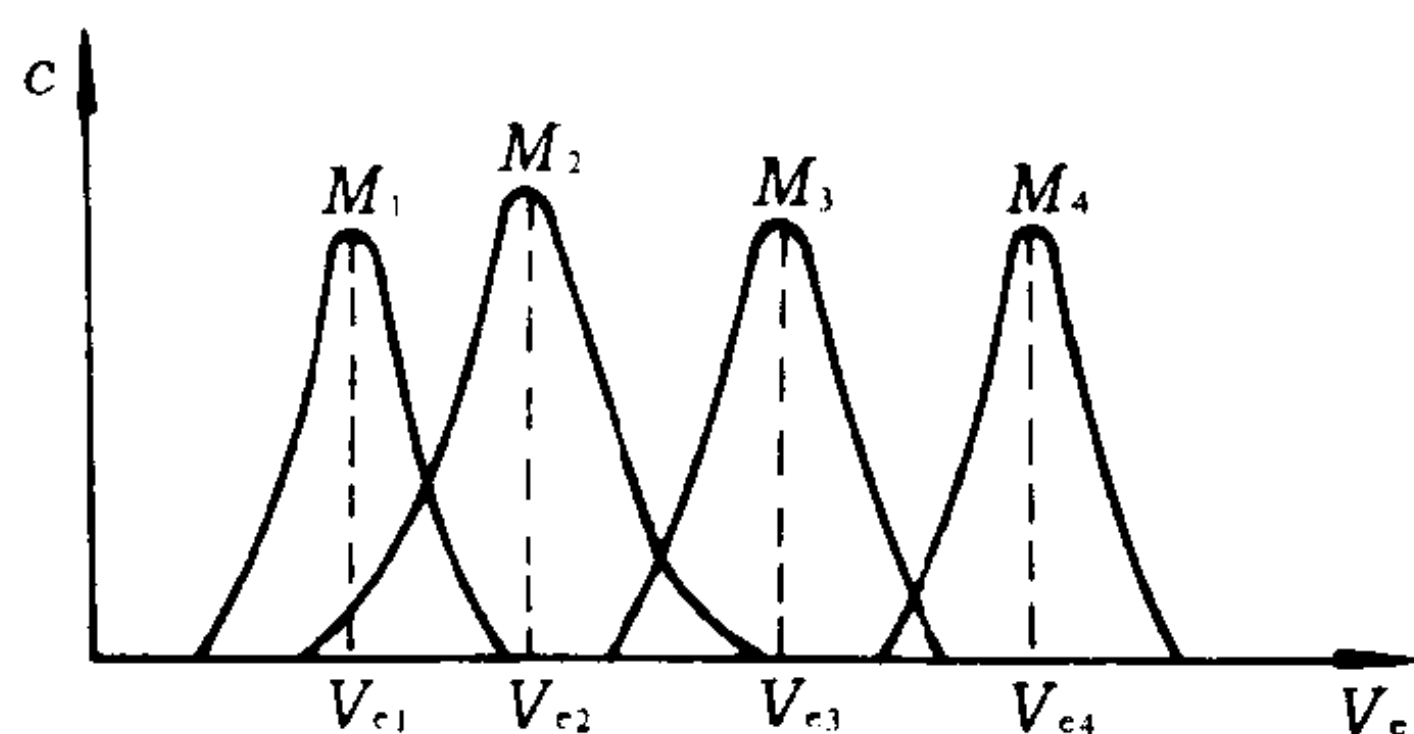


图 7-32 标样的 GPC 谱图

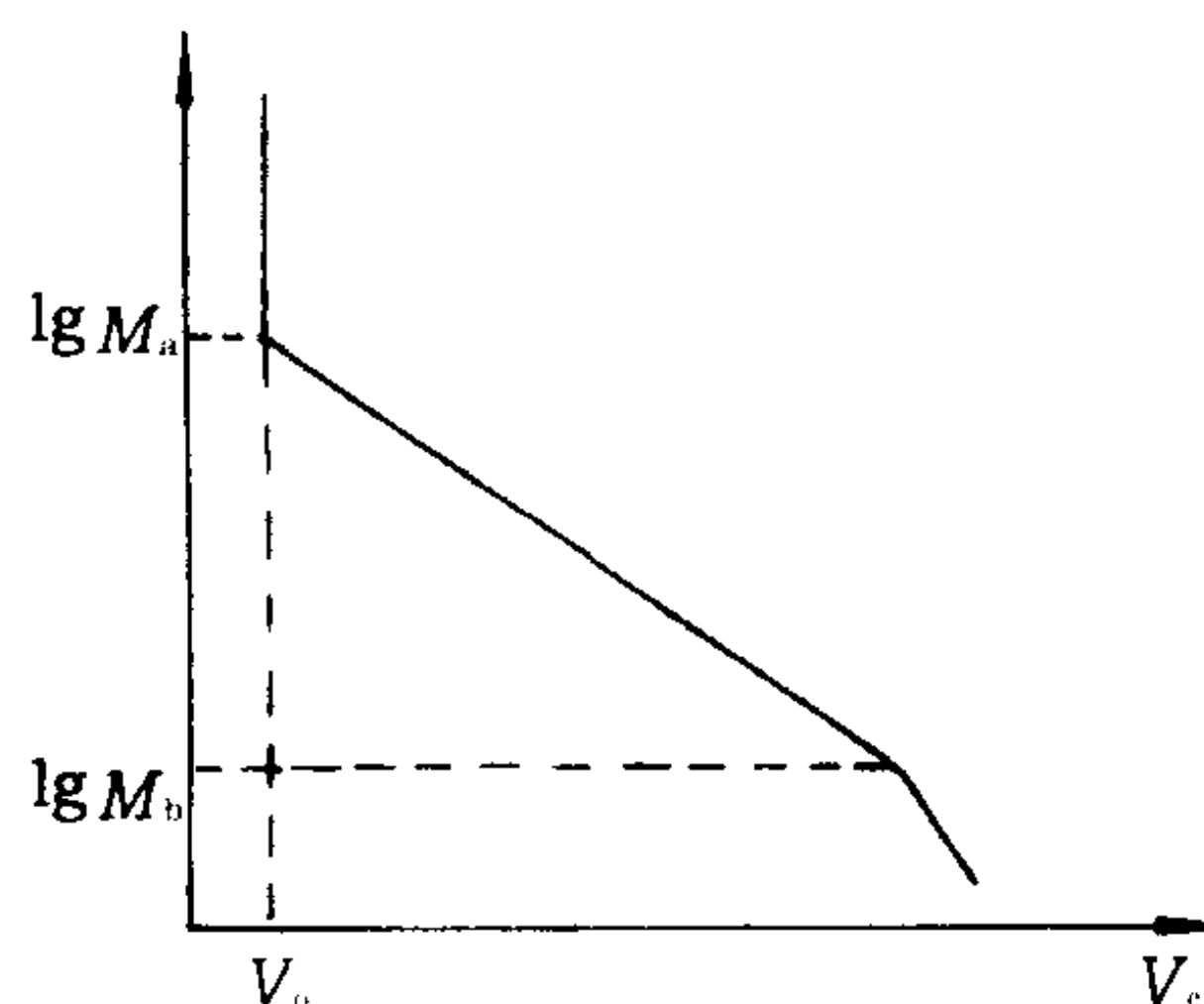


图 7-33 分子量—淋出体积校准曲线

GPC 的分离机理是体积排斥,它是根据溶质分子的体积大小进行分离的。而高分子的体积与分子量只存在间接关系,对于不同种类的聚合物,分子量相同并不表示分子体积也相同。这就是说,在测定条件相同时,不同种类的聚合物将会有不同的 $M-V_c$ 标准曲线(见图 7-34),这给实际工作带来了困难,因为这样在研究某种聚合物的分子量分布时,必须先制备该种聚合物的标样来确定其淋出体积—分子量标准曲线。实际上,某些种类的聚合物的窄分布标样制备十分困难,所以,人们希望校准曲线对各种聚合物具有普适性。即只要制备一种聚合物的标样,用它测出的校准曲线可普遍适用于各种聚合物的淋出体积—分子量换算。由凝胶色谱的分离原理可知,流体力学体积相同的高分子具有相同的淋出体积。Einstein 粘度公式指出:

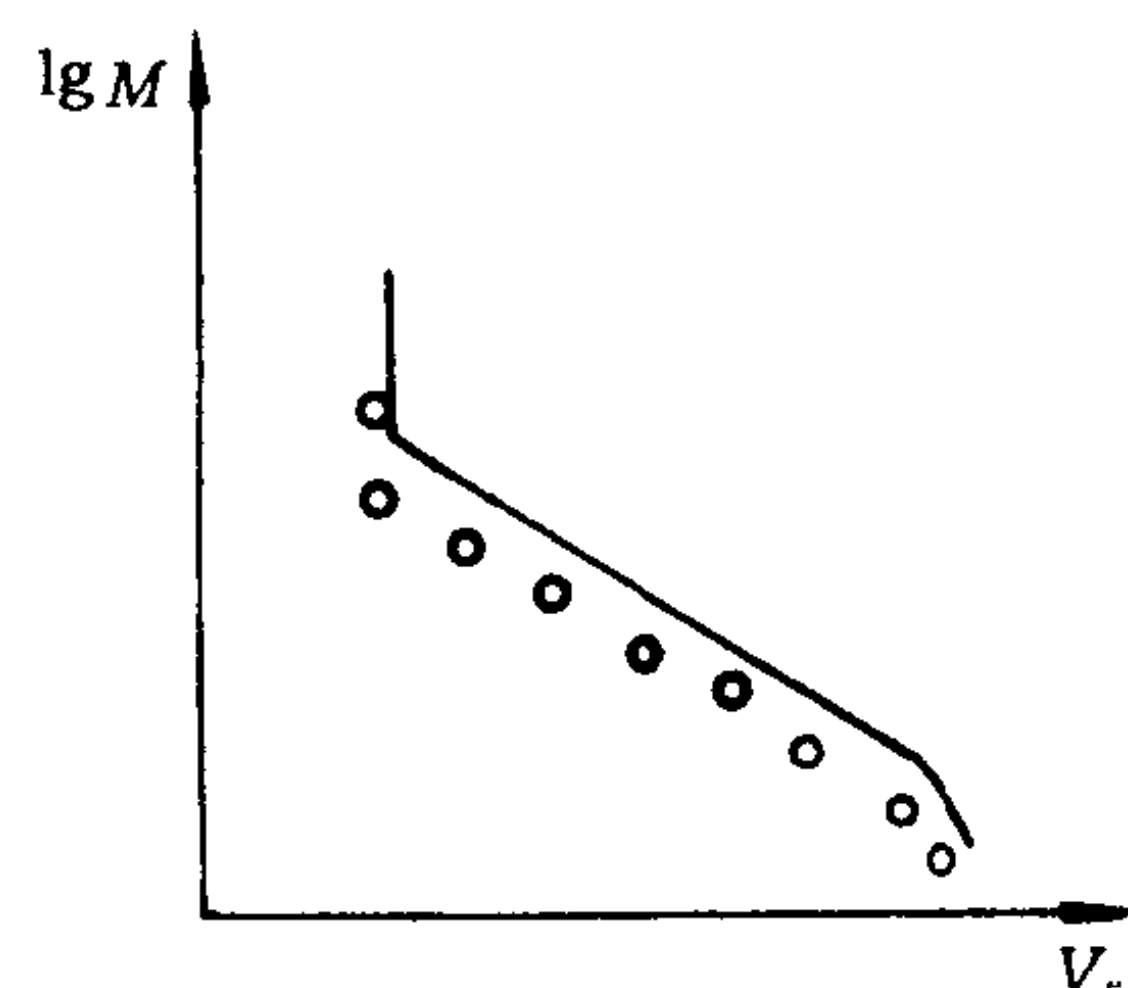


图 7-34 不同聚合物的 $\lg M-V_c$ 关系
——聚合物 A ○聚合物 B

$$[\eta] = 2.5 \frac{N_A V_h}{M} \quad (7-141)$$

式中 V_h 就是溶质分子的流体力学体积,改写式(7-141)可得:

$$V_h = [\eta]M / 2.5 N_A \quad (7-142)$$

可见, $[\eta]M$ 表征了高分子的流体力学体积,如用 $\lg [\eta]M$ 对 V_c 作图,得到的校准曲线将与聚合物的品种无关,即不同种类的聚合物的 $\lg [\eta]M-V_c$ 校准曲线相互重合,校准曲线对各种聚合物具有普适性。实验证实了这一想法,图 7-35 就是由实验数据总结出来的普适校准曲线。

有了这种普适校准曲线后,只需得到测试条件下标准试样溶液和待测试样溶液的特性粘度方程 $[\eta] = KM^\alpha$ 的系数 K_1, α_1 及 K_2, α_2 , 根据淋出体积相同时有:

$$[\eta]_1 M_1 = [\eta]_2 M_2 \quad (7-143)$$

即可从标准样的分子量 M_1 值计算出待测样的分子量 M_2 。具体作法如下:

因为

$$[\eta]_1 = K_1 M_1^{\alpha_1}, [\eta]_2 = K_2 M_2^{\alpha_2}$$

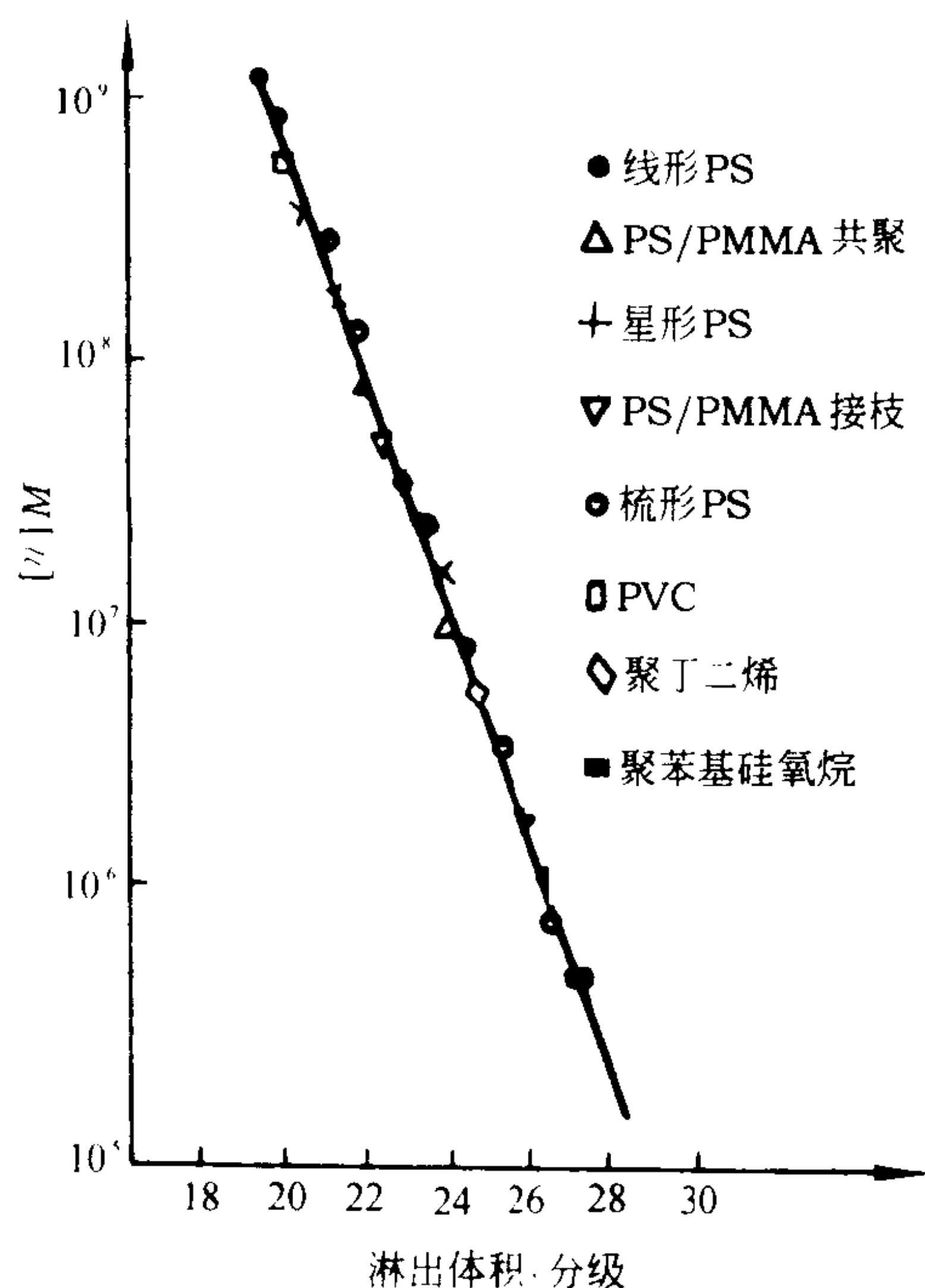


图 7-35 普适校准曲线

V_e 相同时, 式(7-143)成立, 即:

$$\lg[\eta]_1 M_1 = \lg[\eta]_2 M_2$$

所以:

$$\lg M_2 = \frac{1+\alpha_1}{1+\alpha_2} \lg M_1 - \frac{1}{1+\alpha_2} \lg \frac{K_1}{K_2} \quad (7-144)$$

用式(7-144)可以从标准样的淋出体积—分子量关系, 求出待测样的淋出体积—分子量关系。

(三) 填料及仪器装置

GPC 柱子所选用的填料(又称载体), 要求分辨率高, 有良好的化学稳定性和热稳定性, 有一定的机械强度, 不易变形, 流动阻力小和对试样没有化学吸附作用。按填料的材质可分为有机填料和无机填料, 按用途可分为适用于水的以及适用于有机溶剂的。

在有机填料中, 适用于有机溶剂的有聚苯乙烯凝胶、聚乙酸乙烯酯凝胶、聚甲基丙烯酸酯凝胶等; 适用于水溶液、电解质溶液体系的有网状结构的交联葡聚糖凝胶、琼酸酯糖凝胶及交联聚丙烯

酰胺等。无机填料有多孔硅胶、多孔玻璃珠等, 它们对水溶液体系和有机体系都适用。一般来说, 有机填料分离效率高, 具有一定的柔软性, 装填比较紧密, 吸附效应较小, 但适用性有一定限制, 对于其不能被浸润或溶胀的溶剂都不适用。由于不同溶剂对凝胶的溶胀性能不一, 因此凝胶的孔径也就随之改变, 在更换溶剂后必须重新校正柱子。有机填料柱子使用温度不能过高, 通常在 150℃ 以下。有机填料中应用比较普遍的是一些有机聚合物凝胶, 例如交联的聚苯乙烯凝胶, 它们的多孔性是通过在交联过程中加入适当的惰性溶剂—稀释剂而形成的。

无机填料由于其刚性, 使装填不能十分紧密, 分离效率低, 同时吸附现象也比较严重, 但适用性广, 机械强度好, 孔的尺寸稳定, 可使用温度也较高。常用的无机填料——多孔硅胶的孔径分布是通过在不同温度下焙烧扩孔而获得的。使用时为了克服吸附作用, 需对填料进行表面处理和加入少量抑制剂以脱吸附。由于碱对玻璃有缓慢的溶解作用, 故多孔玻璃填料不能用于碱性溶剂体系。

世界上各国曾经或正在生产各种型号的 GPC 仪, 在工作条件(温度、流速、压力等)方面有些差异, 但仪器结构大体相仿, 都由四个部分组成(见图 7-36)。

1. 试样和溶剂的注入系统 溶剂贮槽、脱气器、精密微量泵、过滤器和进样装置等。

2. 色谱柱 不锈钢柱、铜柱或玻璃柱(0.5~3cm)。

3. 检测器和自动记录系统 一般说来, GPC 装置的检测器要求能连续自动地检测流出液浓度, 即对试样浓度给出定量的响应, 响应与浓度成线性关系的范围要宽。具体选用时需根据研究对象的性质来选择。用得较普遍的是示差折光仪, 其灵敏度 $\Delta n = 1 \times 10^{-7}$ (折光指数), 其它还有红外、紫外、自动粘度计等。也可同时用几种检测器, 以便对研究对象的性质有更多的了

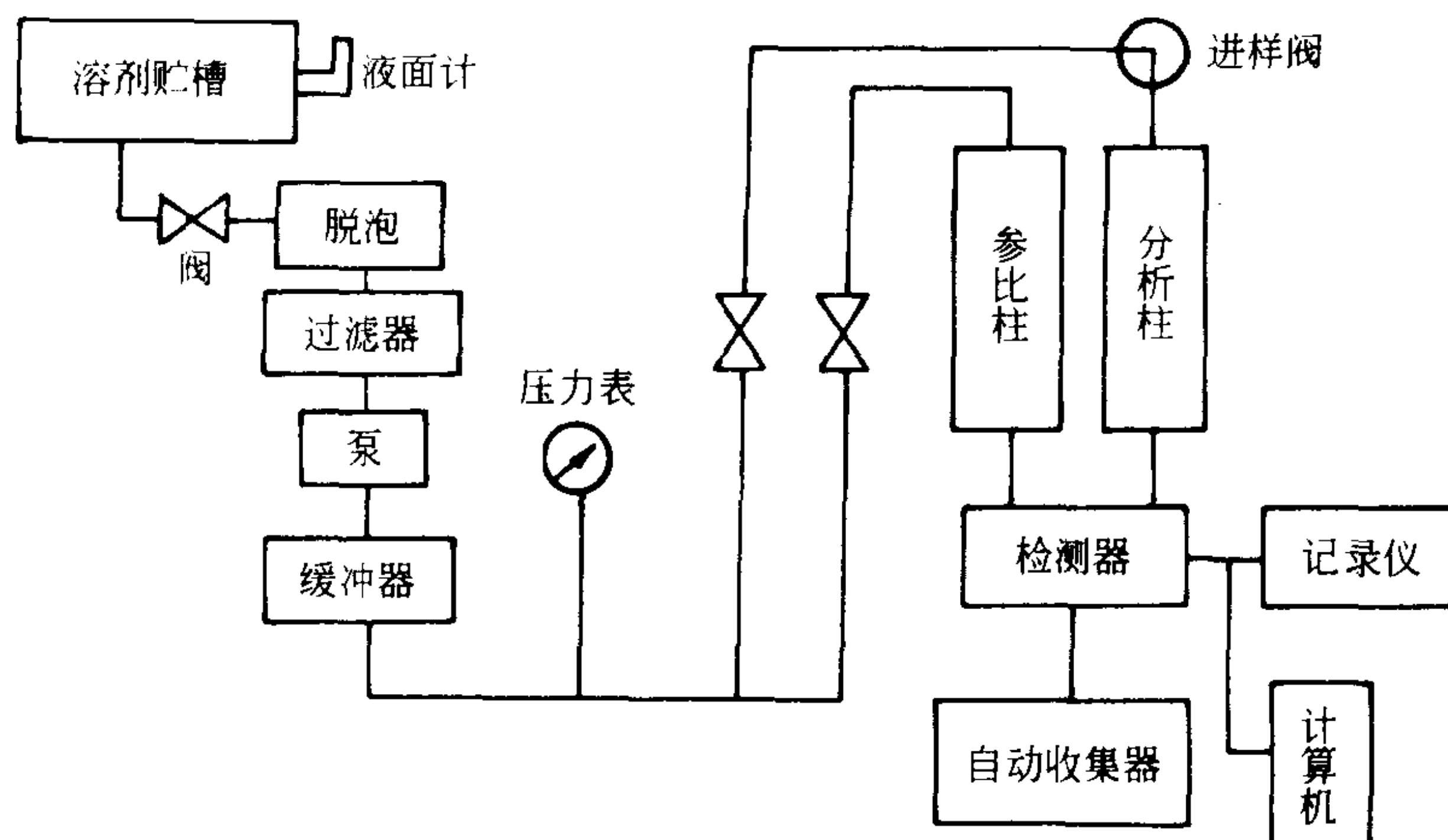


图 7-36 凝胶渗透色谱仪的方框示意图

解。自动记录系统包括自动馏分收集器、放大器和记录仪等。

4. 加热恒温系统 色谱柱的分离效率通常用单位柱长的理论塔板数 N 来表示。若某单分散试样(例如:苯、乙腈、苯甲醇等)流经长度为 L 的色谱柱,其淋出体积为 V_e ,峰宽为 W ,则:

$$N = \frac{16}{L} \left(\frac{V_e}{W} \right)^2 \quad (7-145)$$

有时利用理论塔板数倒数来表示色谱柱的效率,称为理论塔板当量高度(HETP):

$$\text{HETP} = \frac{1}{N} = \frac{L}{16} \left(\frac{W}{V_e} \right)^2 \quad (7-146)$$

对于同一根柱子,用不同的纯物质测得的理论塔板数并不相同,因此比较不同柱子的效率,应采用同种标准。

对于一个柱子,不但要看其分离效率,还要看它的分辨能力。若将分子量不同的两个单分散试样流经色谱柱,得到谱图如图 7-37 所示,两试样的峰值体积分别为 V_{e1} 和 V_{e2} ,峰宽分别为 W_1 和 W_2 ,则柱子的分辨率为:

$$R = \frac{2(V_{e1} - V_{e2})}{W_1 + W_2} \lg \frac{M_1}{M_2} \quad (7-147)$$

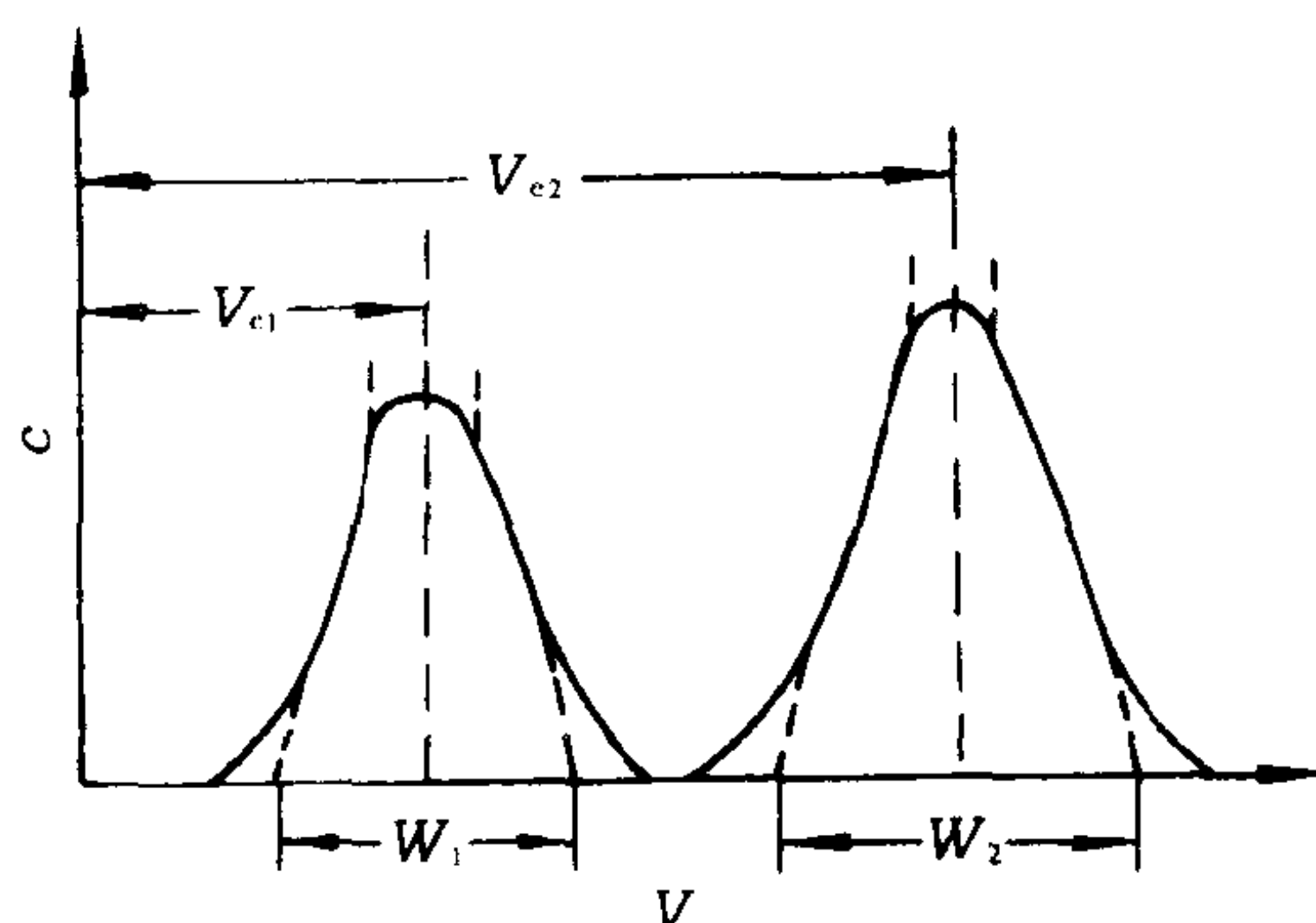


图 7-37 GPC 柱分辨率测定

$R \geq 1$, 两个峰完全分离; $R < 1$ 不完全分离。

二、数据处理

对于单分散试样,因其分子量是均一的,不存在分布和平均值的问题,所以,只要测定 GPC 谱图,求出 V_e 值,代入校正曲线计算分子量。

对于多分散试样,数据处理较单分散试样复杂。常用的数据处理方法有两种:一种方法是根据所得到的若干表征试样的质量分数与分子量关系的实验点,以计算试样的各种平均分子量;另一种方法是根据实验所得的 GPC 谱图,选择能表示这种曲线的函数,作为分子量分布函

数,再根据此函数求试样的各种平均分子量。

(一) 定义法

从 GPC 谱图上,在相等的淋洗体积间隔处读出谱线对基线的高度 H_i ,该高度是与聚合物的浓度成正比的。因此在此区间内淋出的聚合物的质量分数为:

$$w_i = H_i / \sum_i H_i$$

再从校正曲线上读出对应淋洗体积间隔的分子量值。最后根据各种平均分子量的定义式计算各种平均分子量:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i H_i}{\sum_i H_i / M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i M_i H_i}{\sum_i H_i}$$

$$\bar{M}_z = \left(\sum_i M_i^2 H_i / \sum_i H_i \right)^{1/2}$$

$$[\eta] = K \sum_i M_i^a H_i / \sum_i H_i$$

该方法有广泛的适用性,特别是处理不对称的 GPC 谱图的多峰谱图有很大优势。

(二) 函数法

函数法是将 GPC 谱图看成某种分布函数曲线,由实验数据求出分布参数后,通过计算求出结果。最常用的函数是高斯函数,它所推得的结果简单而准确性也相当好。GPC 谱图,特别是级分的图,一般来说接近于高斯分布,以淋洗体积 V_e 表示的质量分布函数的高斯函数形式为:

$$w(V_e) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [(V_e - V_p) / \sigma]^2 \right\} \quad (7-148)$$

式中: V_e —— 级分的淋洗体积;

$w(V_e)$ —— 级分的质量分数;

V_p —— 峰值位置的淋洗体积;

σ —— 标准偏差,它与峰底宽 ω 的关系为 $\sigma = \omega/4$ 。

图 7-38 中的 d 与 d' 为拐点, bb' 即为峰底宽。

为了求平均分子量,必须把分布函数的变数 V_e 换成 M 。GPC 校正曲线方程通常以下式表示:

$$\ln M = A - BV_e$$

即

$$V_e = (A - \ln M) / B$$

将它代入上式可得分子量质量微分分布函数:

$$w(M) = \frac{1}{M\sigma \sqrt{2\pi B}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [(\ln M - \ln M_p) / \sigma B]^2 \right\} \quad (7-149)$$

式中: M_p —— 峰值位置对应的分子量。

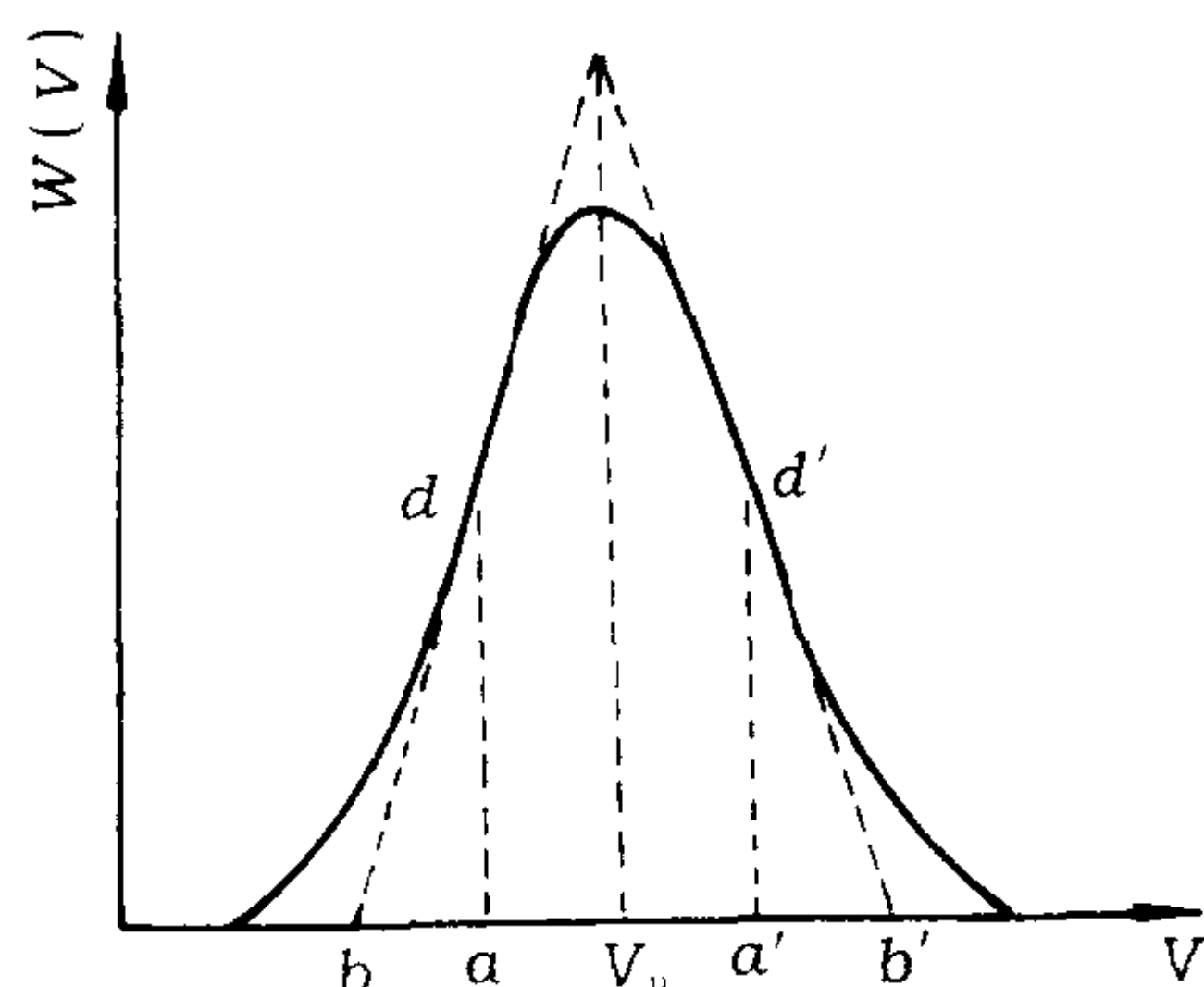


图 7-38 正态分布函数

上式应满足 $I(M_w)=1; I(M_p)=0.5$ 。将上式代入平均分子量的定义式,经计算可得:

$$\overline{M}_n = M_p \exp(-B^2 \sigma^2/2) \quad (7-150)$$

$$\overline{M}_w = M_p \exp(B^2 \sigma^2/2) \quad (7-151)$$

$$d = \overline{M}_w / \overline{M}_n = \exp(B^2 \sigma^2) \quad (7-152)$$

$$M_p = \sqrt{\overline{M}_w \cdot \overline{M}_n} \quad (7-153)$$

$$\overline{M}_z = M_p \exp(3B^2 \sigma^2/2) \quad (7-154)$$

总之,只要知道峰值位置的平均分子量 M_p 、峰底宽 ω 以及校准曲线斜率 B ,就可以简单地计算出平均分子量及多分散系数,而与谱线的高度无关,因此, $w(V_e)$ 函数是否归一化不影响计算结果,也不必把浓度检测器的响应换算成绝对浓度,可直接由原始谱图进行计算,这给数据处理带来很大方便。

(三) 色谱柱加宽效应校正

凝胶渗透色谱测定聚合物的分子量分布是以实验得到的色谱峰为基础的,作为一种色谱不可避免存在着峰形扩散,又称加宽,这种加宽效应是由于区域分散作用所形成的,不能代表聚合物实际的多分散性,必须加以改正,称为色谱峰的加宽校正。GPC 谱图的表观宽度是分子量分布宽度和仪器的加宽效应两种因素的综合表现,假定用 σ^{*2} 代表谱线的表观方差;用 σ^2 代表由于分子量分布所导致的方差;用 σ_0^2 代表由于加宽效应所导致的方差,则三者有如下关系:

$$\sigma^2 = \sigma^{*2} - \sigma_0^2 \quad (7-155)$$

将式(7-155)代入式(7-151)、式(7-150)和式(7-152)得:

$$\overline{M}_w = M_p \exp(B^2 \sigma^{*2}/2) \exp(-B^2 \sigma_0^2/2) \quad (7-156)$$

$$\overline{M}_n = M_p \exp(-B^2 \sigma^{*2}/2) \exp(B^2 \sigma_0^2/2) \quad (7-157)$$

$$d = \exp(B^2 \sigma^{*2}) \exp(-B^2 \sigma_0^2) \quad (7-158)$$

$$\text{令改正因子 } G = \exp(B^2 \sigma_0^2/2) \quad (7-159)$$

假如我们用 M_w^* 和 d^* 分别表示未进行加宽改正的表观的重均、数均分子量和分散指数,即:

$$\overline{M}_w^* = M_p \exp(B^2 \sigma^{*2}/2) \quad (7-160)$$

$$\overline{M}_n^* = M_p \exp(-B^2 \sigma^{*2}/2) \quad (7-161)$$

$$d^* = \exp(B^2 \sigma^{*2}) \quad (7-162)$$

$$\overline{M}_w = \overline{M}_w^* / G \quad (7-163)$$

$$\overline{M}_n = \overline{M}_n^* / G \quad (7-164)$$

$$d = d^* / G^2 \quad (7-165)$$

这样,只要预先求出改正因子 G ,即可由表观值计算 $\overline{M}_w, \overline{M}_n$ 和 d 的真实值。

为了求 σ_0^2 或者求 G 值,最理想的方法是利用已知分子量分布的试样(即 d 已知),测定其 GPC 谱图,求出 d^* ,即可求得 G 值。然而, d 的准确测定很不容易。有一个较为简便的方法,即利用单分散的低分子化合物测定其方差,因这种试样的分子量是均一的, σ^2 为零,故其表观方差 σ^{*2} 即是加宽方差 σ_0^2 。不过, G 值与分子量有一定关系,用低分子化合物求得的 G 值对高分子化合物不一定适合,只能作半定量的计算。

一旦有了 σ_0^2 值或 G 值,即可进行数据处理,具体步骤是:根据色谱柱的 $\lg M = A - BV_e$ 校准曲线,求出直线部分的斜率 B' , $B = 2.303B'$,再由 GPC 谱图求得峰值保留体积 V_p 和表观峰

宽 W , 由图 7-33 求出 V_p 所对应的分子量 M_p ; 根据 $\sigma^* = W/4$ 计算表观方差 σ^{*2} ; 再将这些数据代入式(7-156)、式(7-157)、式(7-158), 即得试样的各种平均分子量和多分散指数。

习题与思考题

1. 试比较测定聚合物分子量各种方法的特点和局限性。
2. 溶液的粘度随着温度的升高而下降, 高分子溶液的特性粘数在不良溶剂中随温度的升高而升高, 怎样理解?

3. 渗透压法测定的分子量为什么是数均分子量, 其理论依据是什么?

4. 用实例说明数均分子量对试样的低分子量部分敏感; 而重均分子量却对高分子量部分敏感。

(1) 质量为 100g、分子量为 1×10^5 的试样, 加入质量为 1g、分子量为 1×10^3 的组分;

(2) 质量为 100g、分子量为 1×10^5 的试样, 加入质量为 1g、分子量为 1×10^7 的组分。分别计算 \overline{M}_n 和 \overline{M}_w , 然后解释其结果。

5. 试证明:

$$(1) \overline{M}_n = \frac{1}{\sum W_i / M_i};$$

(2) 由光散射法测定出的分子量为 \overline{M}_w 。

6. 采用 GPC 技术能否将分子量相同的线型 PE 和支化 PE 分开? 为什么?

7. 用醇酸缩聚法制得的聚酯, 每个分子中有一个可分析的羧基, 滴定 1.5g 的聚酯用去浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液 0.75mL, 试求聚酯的数均分子量。

8. 利用下面数据计算: (1) 线型聚乙烯的 \overline{M}_n ; (2) 第二位力系数 A_2 值; 由膜渗透计在 105°C 时的聚乙烯的二甲苯溶液得:

$c/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	1.81	2.53	3.00	4.42	5.64	6.26	7.00
π/cm	2.00	2.88	3.49	5.54	7.60	8.33	10.15
π/c	1.10	1.14	1.16	1.25	1.34	1.33	1.45

注: R 必须用适当的单位(可由手册查得), $1\text{atm} = 1033\text{cmHg} = 10123.4\text{Pa}$ 。在 105°C 二甲苯的密度为 0.785g/cm^3 。

9. 某沸点升高仪采用热敏电阻测定温差 ΔT , 检流计读数 ΔG 与 ΔT 成正比。用苯作溶剂, 三硬脂酸甘油酯 ($M = 892\text{g/mol}$) 作标准样品, 若浓度为 $1.20 \times 10^{-3}\text{g/mL}$, 测得 $\Delta G = 786$, 今用此仪器和溶剂测聚二甲基硅氧烷的分子量。浓度与 ΔG 的关系如下:

浓度 $/10^{-3}\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	5.10	7.28	8.83	10.20	11.81
ΔG	311	527	715	873	1109

试计算此样的分子量。

10. 有聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液, 浓度 $c = 0.1190\text{g}/100\text{mL}$, 在 25°C 测出溶剂的平均流出时间 $t_0 = 271.7\text{s}$, 溶液的流出时间如下:

c'	$2/3c'$	$1/2c'$	$1/3c'$	$1/4c'$
453.2	385.5	354.1	325.1	311.0
453.1	385.8	354.2	325.3	311.3
353.1	385.7	354.2	325.3	311.1

分别采用稀释法和一点法求出特性粘数 $[\eta]$ 和粘均分子量(已知 $K = 4.68 \times 10^{-5}\text{dL/g}$, $\alpha = 0.77$)。

11. 一聚甲基丙烯酸甲酯样品在丁酮溶剂中, 在不同浓度和不同散射角度下测定的光散射数据如下表所示, 试计算聚合物的 \overline{M}_w 、 A_2 和 h^2 。已知: $\lambda = 546\text{nm}$; $dn/dc = 0.112\text{mL/g}$; $n = 1.3856$ 。

浓度 c g/mL	$R(\theta)/1+\cos^2\theta \times 10^4$			
	30°	60°	90°	120°
0.00060	0.890	0.695	0.537	0.443
0.00108	1.295	1.040	0.845	0.710
0.00147	1.555	1.300	1.065	0.911
0.00180	1.665	1.427	1.177	1.029
0.00208	1.770	1.525	1.295	1.138

12. 有一个二聚的蛋白质,它是一个有 20%解离成单体的平衡体系,当体系的数均分子量为 80000 时,求它的单体分子量(M_0)和平衡体系的重均分子量(\bar{M}_w)各为多少?

13. 今有下列四种聚合物试样:

(1)分子量为 2×10^3 的环氧树脂;

(2)分子量为 2×10^4 的聚丙烯腈;

(3)分子量为 2×10^5 的聚苯乙烯;

(4)分子量为 2×10^6 的天然橡胶。

欲测其平均分子量,试分别指出每种试样可采用的最适当的方法(至少两种)和所得平均分子量的统计意义。

14. 下表为一聚苯乙烯试样在氯仿溶剂中、在 35℃测定的 GPC 淋洗体积和分子量关系的数据,已知 35℃聚苯乙烯在氯仿溶剂中的 Mark—Houwink 方程参数 $K=4.9 \times 10^{-5} \text{ dL/g}$ 、 $\alpha=0.79$,假定聚二甲基硅氧烷符合普适校正,而且在氯仿和 35℃时的 M—H 方程参数 $K=5.4 \times 10^{-5} \text{ dL/g}$ 、 $\alpha=0.77$ 。试做出聚二甲基硅氧烷的分子量和淋洗体积关系曲线。

$M \times 10^{-3}$	$V_e/(\text{mL} \times 1/5)$	$M \times 10^{-3}$	$V_e/(\text{mL} \times 1/5)$
1900	23.75	98.2	28.20
867	24.55	51	29.40
670	25.20	19.8	31.30
411	25.80	10.3	32.50
160	27.30	3.7	34.00

若聚二甲基硅氧烷的 GPC 谱图已经测出,试述用“曲线分割法”和“函数法”(GPC 谱图符合正态分布)计算 \bar{M}_n 、 \bar{M}_w 和 d^* 的具体步骤。

第八章 聚合物流体的流变性质

第一节 引言

一、流变学的一般概念

所谓流变学就是研究材料流动和变形规律的一门科学,而流动是自然界中最常见的现象之一,聚合物材料的加工成形都是通过流体(熔体或浓溶液)的流动进行的,例如合成纤维和人造纤维的纺丝成形,塑料制品的注塑成形、塑料薄膜的吹塑和压延成形等等,但聚物流体在外力作用下,不仅仅产生粘性的流动,同时还会产生弹性的变形。流动和变形分别属于液体材料和固体(晶体)材料的属性。液体流动时,所表现的粘性形变是不可恢复的,并消耗能量;固体变形所表现出的弹性行为,其形变可以恢复且能量贮存,当形变恢复则能量还原。

流动和变形又是两个紧密相关的概念。在时间长河中,人们早就有“万物皆流、万物皆变”的思想,因此,流动可视为广义的变形,而变形也可视为广义的流动,两者的差别仅在外力作用时间的长短及观察时间的不同。若按地质年代计算,坚硬的地壳也在流动,即产生粘性形变,而若以极快速度打击某种液体时,甚至连水也能表现出反弹性,即产生弹性形变。聚合物的加工成形主要涉及到流动,故本章主要讨论聚物流体的流变行为。聚合物液体流动时,以粘性形变为主,兼有弹性形变,故称之为弹粘体,它的流变行为强烈地依赖于聚合物本身的结构、分子量和分子量分布、温度、压力、时间、作用力的性质和大小等外界条件的影响,因此,聚物流体的流变规律已成为其加工成形工艺条件的制定和工艺设备选择的依据,所以流变规律的研究已成为加工成形的重要理论之一。

因聚物流体流变性质的复杂性,仅用牛顿流动定律已无法全面描述它的流动规律,它属非牛顿流体行为,下面详细讲述。

二、牛顿流体及非牛顿流体

(一) 牛顿流体

描述液体层流行为最简单的定律是牛顿流动定律。设流动液体中一对平行的液层(见图 8-1)之间的距离为 dy , 面积为 A , 由于液层上受到剪切力 F 的作用, 上液层比下液层的速度大 dv , 上下液层速度不同, 速度梯度的方向平行于 y 轴方向, 为 dv/dy 。

由图 8-1 可见, 在 y 处液层以速度 $v(\text{m/s}) = dx/dt$ 沿 x 方向流动, x 为流动距离, 单位为米(m); t 为时间, 单位为秒(s); 而在 $y+dy$ 处的液层以 $v+dv$ 的速度流

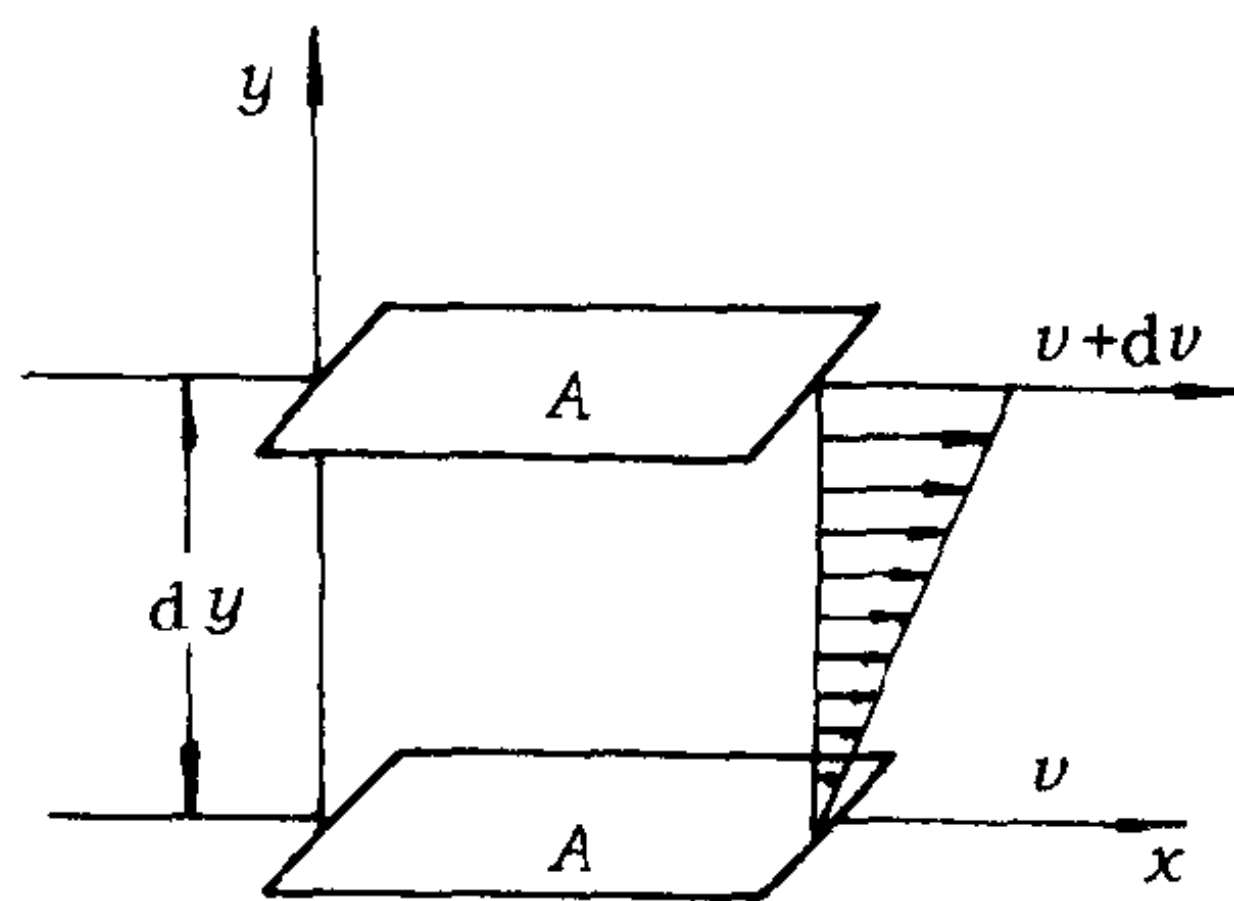


图 8-1 剪切流动示意图

动。

流动中在垂直于流动方向上的速度梯度为：

$$\frac{dv}{dy} = \frac{d}{dy} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dy} \right) = \frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} \quad (8-1)$$

式中： γ ——剪切应变；

$\dot{\gamma}$ ——剪切应变速率，简称剪切速率， s^{-1} 。

式(8-1)表明，在剪切流动中，速度梯度等于剪切速率。流动中垂直于 y 轴的单位面积液层上所受的力，称作剪切应力 σ_r ； $\sigma_r = F/A$ 。

流体流动时，受到剪切应力越大，产生的剪切速率越大。绝大多数的低分子液体和高分子稀溶液进行剪切流动时，施加的剪切应力 σ_r 与产生的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 成正比：

$$\sigma_r = \eta \dot{\gamma} \quad (8-2)$$

式中： η ——剪切粘度，简称粘度，也称动力粘度。

式(8-2)称为牛顿流动定律，其中 η 值不随剪切速率变化而变化。它表示液体流动速度梯度(剪切速率)为 $s^{-1}(s^{-1})$ 时，单位面积上所受到的阻力(剪切力)，国际单位制为牛顿·秒/米²($N \cdot s/m^2$)，即帕斯卡·秒(Pa·s)。剪切粘度实际表示流体流动时内摩擦阻力的大小或流动性的好坏，粘度大表示内摩擦阻力大，流动性差，反之亦然，所以粘度的倒数 $1/\eta$ 也称流动度。

凡流动行为符合牛顿流动定律的流体，称为牛顿流体。牛顿流体的粘度仅与流体分子的结构和温度有关，与切应力和切变速率无关。其切应力 σ_r 和切变速率 $\dot{\gamma}$ 的关系曲线称作流动曲线，如图 8-2 所示，直线的斜率即为牛顿流体粘度。

(二)非牛顿流体

许多液体包括聚合物的熔体和浓溶液、聚合物分散体系(如胶乳)以及填充体系等并不符合牛顿流动定律，这类液体统称为非牛顿流体。在恒温流动时，其 $\sigma_r/\dot{\gamma}$ 比值随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 或剪切应力 σ_r 的变化而变化，根据它们变化规律的不同，非牛顿流体又分宾厄姆流体、假塑性流体和膨胀性流体。另外还包括了两类流变特性与时间有关的流体：触变体及流凝体。图 8-3 表示出宾厄姆流体、假塑性流体、膨胀流体以及牛顿流体的流动曲线。

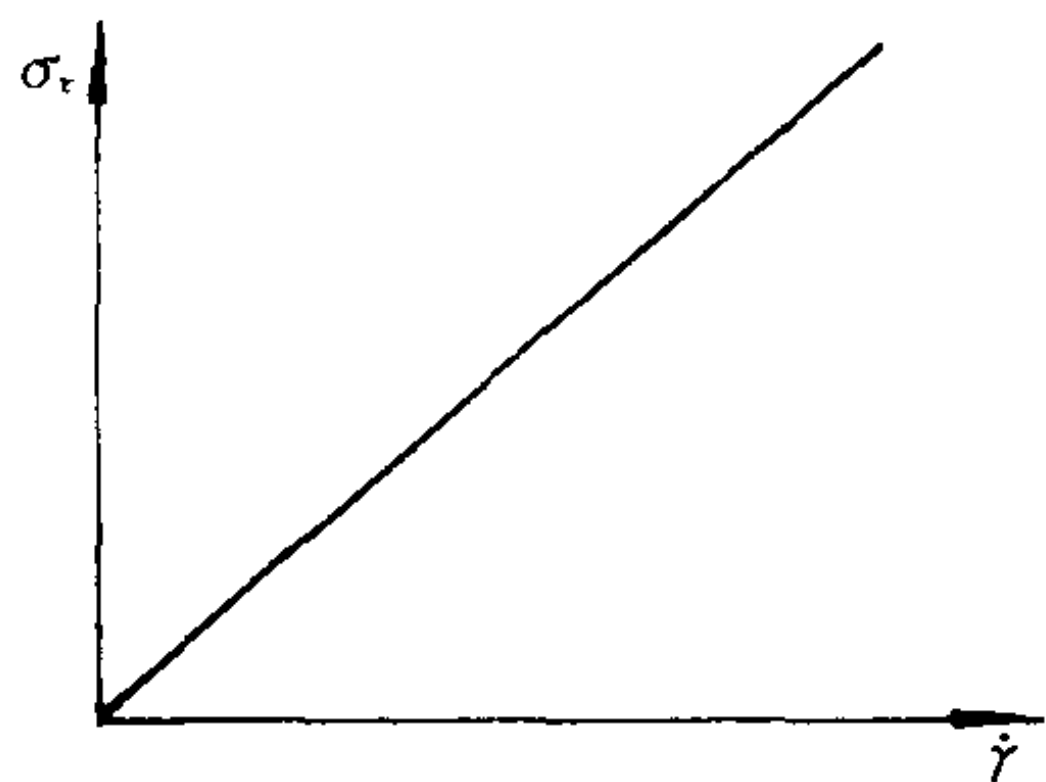


图 8-2 牛顿流体的流动曲线

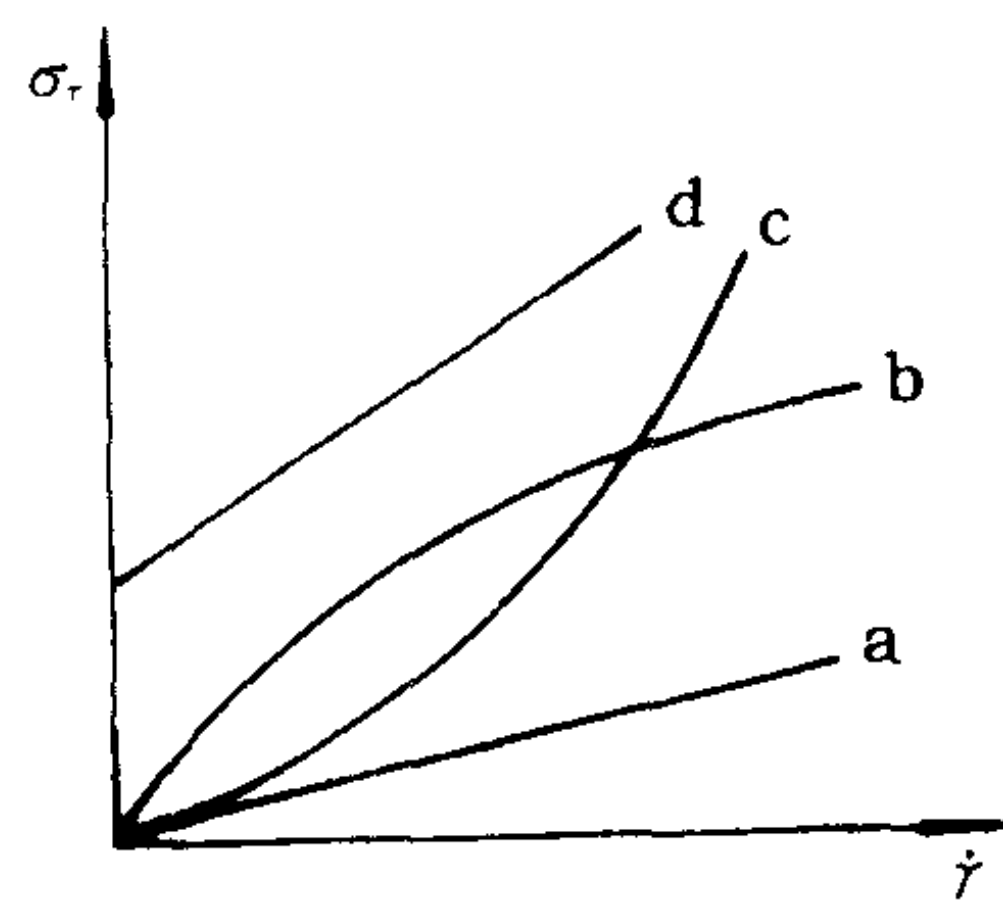


图 8-3 各种流体的流动曲线

1. 宾厄姆(Bingham, 也译成宾汉)流体 或称塑性流体。其流动曲线为图 8-3 中 d。它的特点是当切应力 σ_r 小于某临界值 σ_y 时，根本不流动，即 $\dot{\gamma} = 0$ ，当 $\sigma_r > \sigma_y$ 时，才产生牛顿流动，其流动方程如下：

$$\sigma_r - \sigma_y = \eta \dot{\gamma} \quad (8-3)$$

式中： σ_y ——屈服应力。

凡符合这种规律的流动称作宾厄姆流动或塑性流动。油漆、沥青等均属于宾厄姆流体。大多数聚合物在良溶剂中的浓溶液也属这一类。

2. 假塑性流体 符合图中曲线 b 的流动体系称作假塑性流体，其流动曲线通过原点，即在很小的剪切应力下就开始流动，但曲线的切点不通过原点，而交于纵轴的某一 σ_r 值，所以似乎又有一屈服点，故称作假塑性流体。

曲线 b 的斜率 $d\sigma_r/d\dot{\gamma}$ 随 $\dot{\gamma}$ 或 σ_r 的增加而减小，即其粘度不为常数，为了表征非牛顿流体的流动性质，定义 $\sigma_r/\dot{\gamma}$ 为其表观粘度：

$$\eta_a = \sigma_r / \dot{\gamma} \quad (8-4)$$

η_a 的单位与 η 相同。加上表观两字，是因为聚合物在流动过程中除了产生分子链之间的不可逆粘性形变外，还产生高弹形变，而粘度应只对其不可逆形变部分而言。这也就是说表观粘度不完全反映流体不可逆形变的难易程度，仅对其流动性的好坏作一个大致性相对的比较。表观粘度大，则流动性差。

假塑性流体的剪切应力和剪切速率之间不成直线关系，通常采用称为“幂律定律”的经验方程来描述其流变性。

$$\text{幂律定律形式为：} \quad \sigma_r = K \dot{\gamma}^n \quad (8-5)$$

式中： K ——稠度系数，是一种材料常数；

n ——流动指数或非牛顿指数。

将幂律定律改写成牛顿定律的形式，则：

$$\sigma_r = K \dot{\gamma}^n = (K \dot{\gamma}^{n-1}) \dot{\gamma} \quad (8-6)$$

将式(8-6)代入式(8-4)：

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (8-7)$$

由式(8-7)可见，当 $n=1$ 时，流动属于牛顿型， K 即为粘度；当 n 不等于 1 时， n 表示该流体与牛顿流体的偏离程度，故 n 称为非牛顿指数。对于假塑性流体， n 值小于 1。

在流动曲线上表观粘度 η_a 即为某一切变速率 $\dot{\gamma}$ 下与原点相连直线的斜率(见图 8-4)，在流动曲线上任意点的斜率，称为该切变速率下的稠度或微分粘度。

$$\eta_c = d\sigma_r / d\dot{\gamma} \quad (8-8)$$

由式(8-7)或图 8-4 可见，假塑性流体的表观粘度随剪切速率的增加而减小，故又称切力变稀流体。几乎所有的聚合物熔体和浓溶液都属切力变稀流体。

3. 膨胀性流体 图 8-3 曲线 c 的流体称作膨胀性流体。曲线向上弯曲， $\sigma_r/\dot{\gamma}$ 比值亦非常数，因而同样定义为表观粘度。无屈服应力，一个无限小的剪切应力就能使其开始运动。其表观粘度随切变速率的增大而增大，故称作切力增稠体。膨胀性流体的 σ_r 与 $\dot{\gamma}$ 的关系也可用幂律定律描述，但其非牛顿指数 $n > 1$ 。一般悬浮体和聚合物—填料等属于此类。

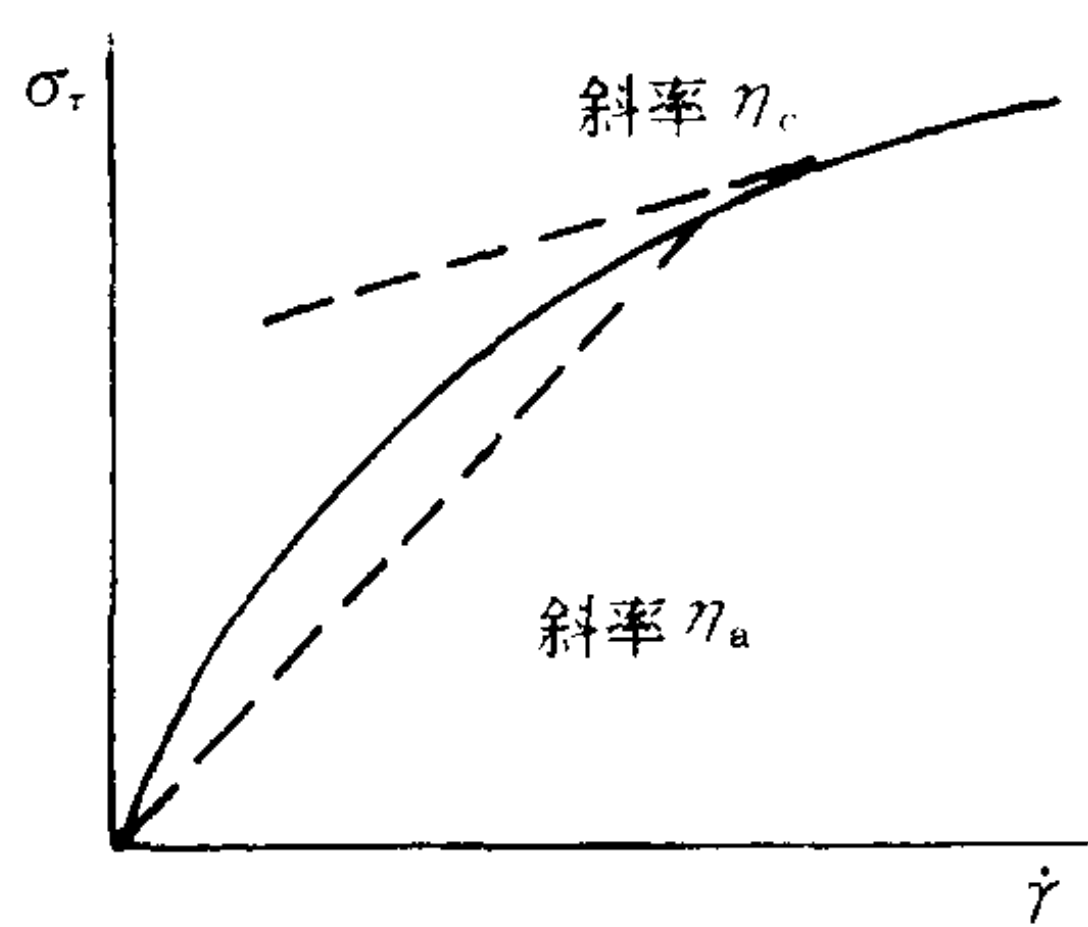


图 8-4 表观粘度和微分粘度定义图

4. 依时性非牛顿流体 是指恒温、恒 $\dot{\gamma}$ 情况下, 粘度随受剪切时间而变化的流体。这类流体又分触变体和流凝体两种, 见图 8-5 和图 8-6。



图 8-5 密集悬浮体在剪切作用下的膨胀
(a) 静止时的悬浮体 (b) 快速剪切下的悬浮体

触变(摇溶)体是指恒温、恒 $\dot{\gamma}$ 下, 粘度随受剪时间的增加而下降的流体。冻胶是最常见的典型触变体, 未受外力时, 由于分子间物理交联点的存在

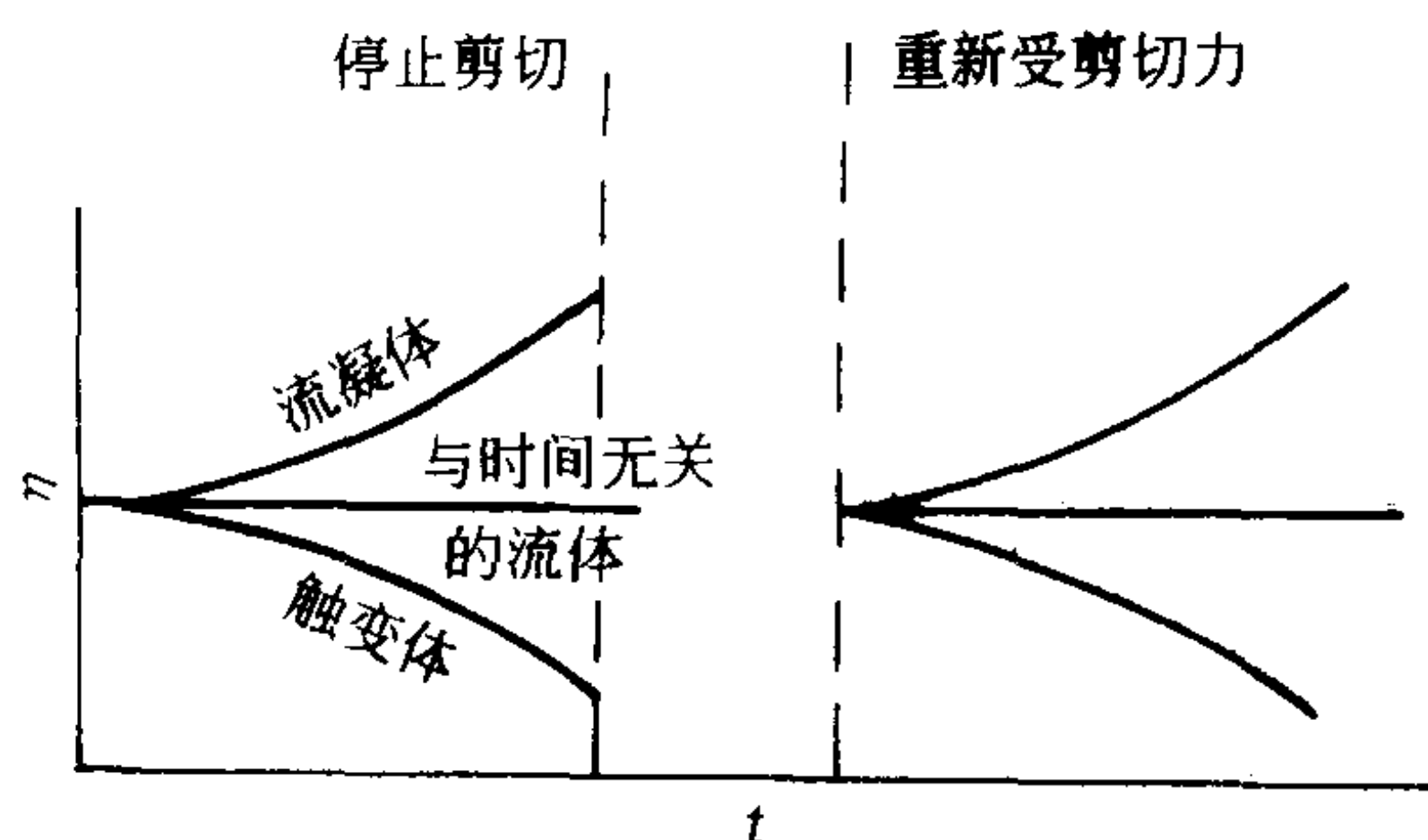


图 8-6 与时间有关的流体

(由静电吸引或分子链缠结等引起)不易流动, 外力使物理交联点逐渐破坏, 流动性逐渐增加, 但静置使物理交联点又可逐渐形成, 粘度又随时间逐渐增大。对许多聚合物熔体也观察到不同程度的触变性, 而且随分子量的增加, 粘度下降到某一平衡值所需时间延长(见表 8-1), 这显然与分子链解缠结有关。在含炭黑的塑炼橡胶中也观察到明显的触变现象, 而且炭黑含量愈高, 活性愈大, 此种现象愈显著。

表 8-1 不同分子量的聚乙烯达到平衡粘度时所需的受剪时间

$M \times 10^{-4}$	1.2	1.8	2.0	2.6	2.8	3.6
所需受剪时间/s	120	150	350	400	700	1000

震凝(流凝、摇凝)体是指恒温、恒 $\dot{\gamma}$ 下, 粘度随受剪时间的增加而增大, 一般受剪切 10~100min 后可达到一平衡值, 当停止剪切后, 可以回复到受剪切前的粘度, 这种流体比触变体流体少, 如实验上看到, 饱和聚酯在一定剪切速率下能表现出震凝性。

第二节 聚合物流体流变性质的表征

一、聚合物流体的流动曲线

绝大部分的聚合物流体为非牛顿流体中的假塑性流体, 在加工成形过程中所受的切力和切变速率变化范围很大, 因此研究其流变行为、尤其是表观粘度随切变速率而变化的规律, 对成形加工极为重要。下面重点分析聚合物假塑性流体的流动曲线。由于切变速率变化范围很大, 主要采用双对数坐标表示。见图 8-7 和图 8-8。

由图 8-7 和图 8-8 可见, 聚合物的流动曲线可分为三个主要区域。在低切变速率下, 流动曲线的斜率 $n=1$, 符合牛顿流动定律, 称为第一牛顿(流动)区, 该区的粘度通常称为零切粘度

η_0 , 即 $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ 的粘度。随着切变速率的增大, 流动曲线的斜率 $n < 1$, 称为假塑性(流动)区, 该区的粘度为表观粘度 η_a , 随着切变速率的增加, η_a 值变小。通常聚物流体加工成形时所经受的切变速率正在这一范围内。当切变速率继续增大, 在高切变速率区, 流动曲线的斜率 $n = 1$, 该区的流动也符合牛顿流动定律, 称为第二牛顿(流动)区, 该区的粘度称为无穷切粘度或极限粘度 η_∞ 。一般情况下, 达不到第二牛顿区, 因为远远未达到这一区域的 $\dot{\gamma}$ 值以前已开始出现不稳定流动。

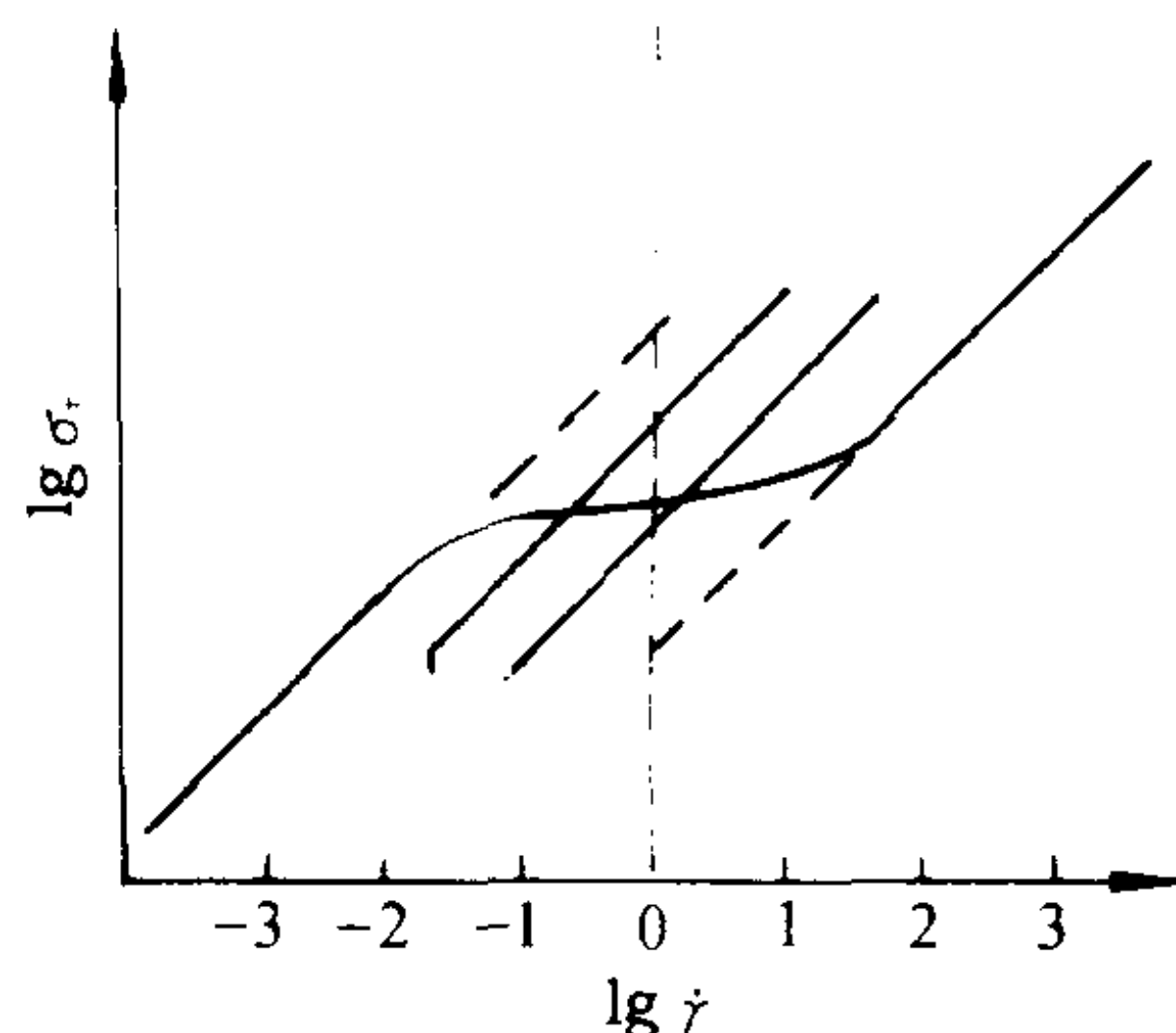


图 8-7 聚物流体的 $\lg \sigma \sim \lg \dot{\gamma}$ 曲线

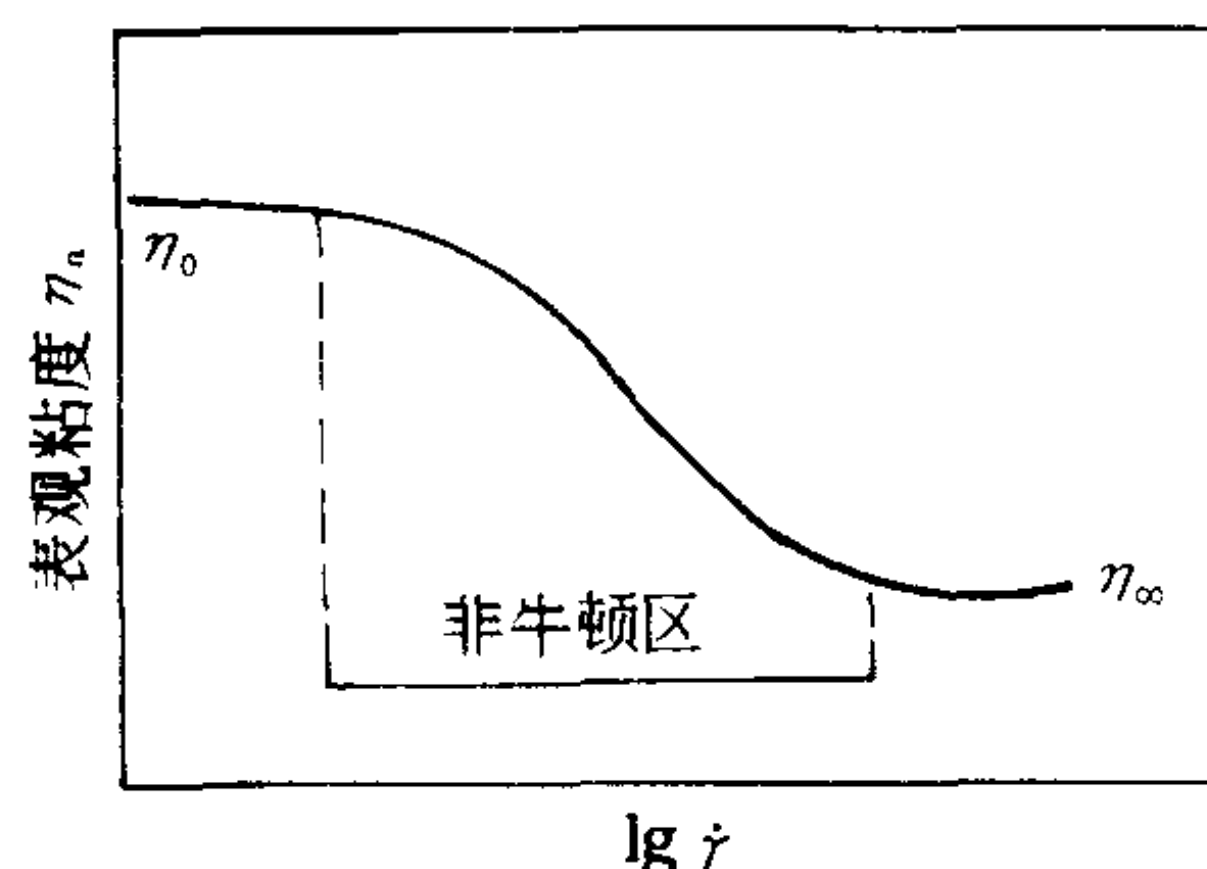


图 8-8 聚物流体的 $\eta_a \sim \lg \dot{\gamma}$ 曲线

通过对聚合物流动曲线的分析, 可以得到许多有用的流变学参数, 现分析如下: 由图 8-7 可见, 第一、二牛顿区是斜率为 1 的直线, 即 $n = 1$ 。再分别将直线向 $\lg \dot{\gamma} = 0$ 方向外推, 两直线交点的纵坐标即分别为 $\lg \eta_0$ 和 $\lg \eta_\infty$, 从而可求得 η_0 和 η_∞ 。

在非牛顿区, 直线的斜率 $n = d \lg \sigma_r / d \lg \dot{\gamma}$, 当 $\lg \dot{\gamma} = 0$ 时, $\lg \sigma_r = \lg \eta_a$, 由此, 从非牛顿区曲线上任一点引一条斜率为 1 的直线与 $\lg \dot{\gamma} = 0$ 直线相交, 其交点的纵坐标即为 $\lg \eta_a$, 从而可求得 η_a 。

聚物流体假塑性行为通常可作下列解释。

一种解释认为在速度梯度的流动场中, 大分子构象发生变化。在第一牛顿区, 切变速率较低, 构象基本不变, 流动对结构没有影响, 故服从牛顿定律。随着切变速率的增大, 大分子构象发生变化, 长链分子偏离平衡构象而沿流动方向取向, 使大分子之间的相对运动容易, η_a 随着 $\dot{\gamma}$ 的增大而减小, 即为非牛顿区。当 $\dot{\gamma}$ 增大到某一个值, 使大分子的取向达到极限状态, 取向程度不再随 $\dot{\gamma}$ 的增大而变化, 流体又服从牛顿定律, 即进入第二牛顿区。

另一种解释认为, 由于柔性长链分子之间相互扭曲成结(几何缠结)或大分子间形成的范德华交联点(见图 8-9), 形成了分子链间的缠结。这种缠结点通过分子的无规热运动, 可以在一处解开而在另一处又迅速形成, 始终处于与外界条件(温度、外力等)相适应的动态平衡。

在低切变速率下, 流体被切力破坏的缠结来得及重建, 缠结点的密度保持不变, 所以粘度不变, 属牛顿流动。随切变速率增大, 缠结点的解开速率大于重建的速率, 导致缠结点随切变速率的增大而下降, 表观粘度也随之减小, 呈现非牛顿运动, 当切变速率大到某一值, 缠结点的解散来不及再重建, 则粘度降至最小值 η_∞ , 并不再改变, 进入第二牛顿区。

对于聚合物浓溶液来说, 切力变稀还有另一个原因, 即当切力增大时, 大分子链发生脱溶剂化, 使大分子链的有效尺寸变小, 导致粘度随切力的增大而下降。

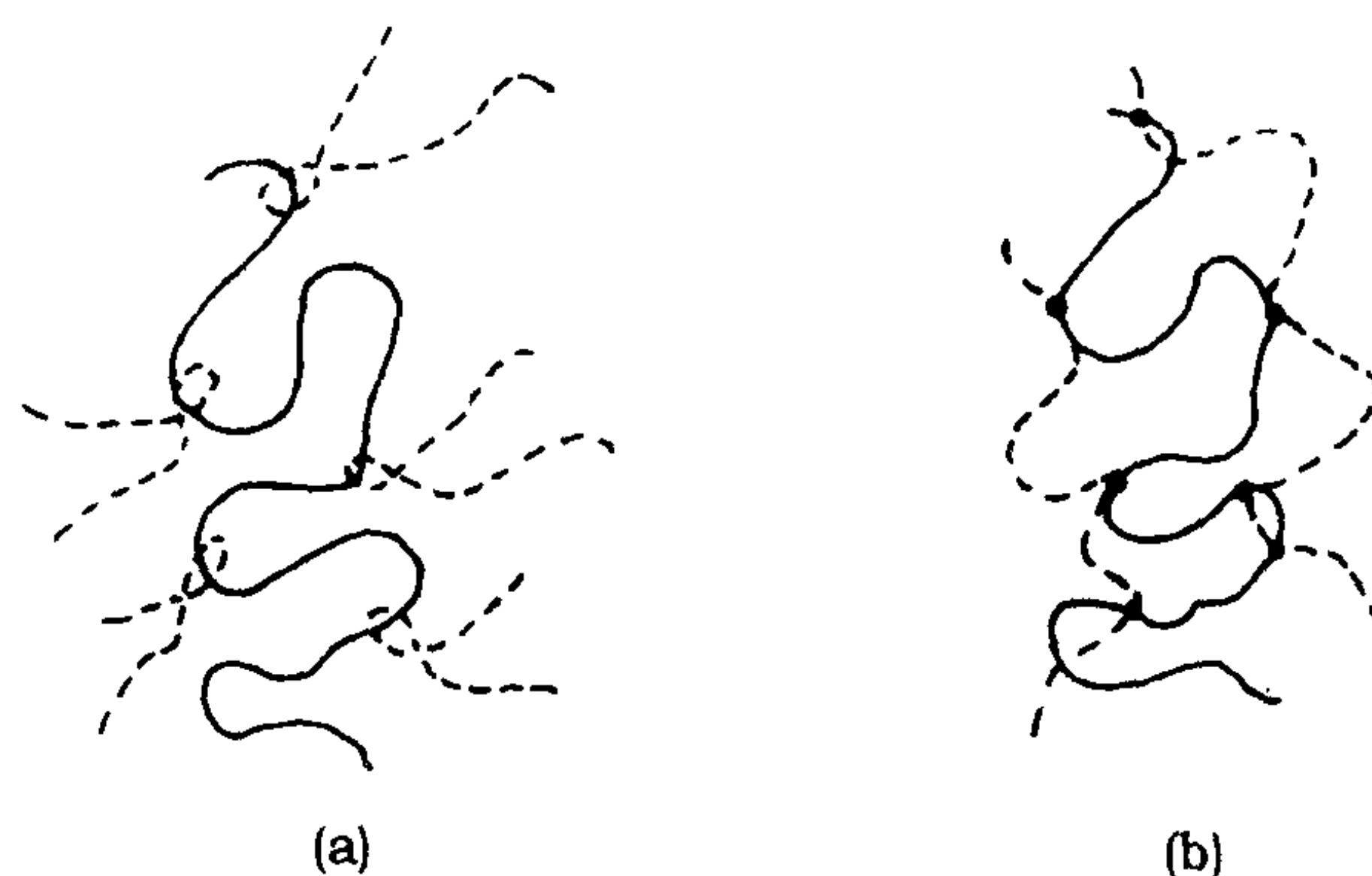


图 8-9 两种的大分子链间缠结形式
(a)位相几何学的缠结 (b)分子间力的键合

除用流动曲线和表观粘度来评价聚合物的流动性以外,在工业上还常用另外一些更简单的物理量对聚合物的流动性进行相对比较,例如:在塑料工业中常用熔融指数,在橡胶工业中常用门尼粘度。

熔融指数是在标准熔融指数仪中测定的。先将聚合物加热到一定温度,使其完全熔融,然后在一定负荷下将其从固定直径、固定长度的毛细管中挤出,以 10min 内挤出的聚合物的重量克数为该聚合物的熔融指数。熔融指数愈大,流动性愈好。对于各种具体的聚合物,统一规定了若干个适当的温度和负荷条件(见表 8-2),便于在相同条件下进行测定结果的相对比较。

表 8-2 熔融指数测定的标准条件

温 度/℃	荷 重/g	压 力/Pa	适用 聚 合 物
125	325	0.045	聚乙烯
125	2160	0.298	纤维素酯
190	325	0.045	纤维素酯
190	2160	0.298	纤维素酯
190	21600	2.981	纤维素酯
190	10000	1.085	纤维素酯
150	2160	0.298	聚醋酸乙烯酯
200	5000	0.689	聚醋酸乙烯酯
230	1200	0.166	ABS
230	3800	0.524	聚丙烯酸树脂
190	5000	0.689	聚丙烯酸树脂
265	12000	1.724	聚三氟乙烯
230	2160	0.298	聚丙烯
190	2160	0.298	聚甲醛
190	1050	0.145	聚甲醛
300	1200	0.166	聚碳酸酯
275	325	0.045	尼龙
235	1000	0.138	尼龙
235	2000	0.295	尼龙
235	5000	0.689	尼龙

同一聚合物在不同的条件下测得的熔融指数,可以通过经验公式进行换算。但是不同聚合物,由于测试时控制的条件不同,不能用熔融指数的大小来比较它们流动性的好坏。

对于同一类聚合物,熔融指数除反映其流动性外,实际与分子量有密切关系,因而在工业上已被普遍作为聚合物树脂产品的一种质量指标,根据不同的要求,选用不同牌号的树脂,或根据不同的熔融指数,选择加工条件。不同的加工方法要求不同的流动性,一般地说,纺丝成形要求流动性要好,依次为注射成形、吹塑成形和挤出成形。见表 8-3。

表 8-3 不同熔融指数的高密度聚乙烯(HDPE)的应用范围

成形方法	熔体指数/g · (10min) ⁻¹	成形方法	熔体指数/g · (10min) ⁻¹
电缆绝缘层	0.3~1.0	吹塑薄膜	2.5~9.0
挤出制管	<0.2	注射成形	0.2~8.0
吹塑制瓶	0.2~2.0	涂 层	4~7

熔融指数实际反映的是在切应力下的流度(粘度的倒数 $1/\eta$)。仪器常用的载荷为2.16kg,从毛细管直径计算,剪切应力为 200kPa,切变速率 $\dot{\gamma}$ 值约为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{s}^{-1}$ 范围内,因此熔融指数反映的是低切变速率区的流度。

门尼粘度是在一定温度(通常为 100℃)和一定转子转速下,测定未硫化胶(生胶料)对转子转动的阻力。通常表示为 MI_{3+4}^{100} ,即 100℃下预热 3min 转动 4min 的测定值。门尼粘度值越小,流动性越好。

二、聚合物流体流变性质的测定方法

粘度是表征聚合物流体流动性的指标,因此聚合物流体流变性质的测定即测定其切粘度的大小。测定的仪器主要有以下几种:落球粘度计、毛细管粘度计、同轴圆筒转动粘度计和锥板转动粘度计,现分别介绍如下。

(一) 落球粘度计

落球粘度计可以测定极低剪切速率($\dot{\gamma}$)下的切粘度。它既可测定高粘度牛顿流体的切粘度,也可测定聚合物流体的零切粘度。其原理为(见图 8-10):当一半径为 r ,密度为 ρ_s 的圆球,在粘度为 η ,密度为 ρ 的无限延伸的液体(即液体盛于无限大的容器中)中运动时,按斯托克斯定律,小球所受的阻力为:

阻力 = $6\pi\eta rv$

式中: v ——圆球下落的速度。

圆球在液体中下落的动力为重力与浮力之差,即:

动力 = $\frac{4}{3} \times \pi r^3 (\rho_s - \rho) g$

式中: g ——重力加速度。

根据牛顿第二定律,圆球的运动方程为:

$\frac{4}{3} \times \pi r^3 (\rho_s - \rho) g - 6\pi\eta rv = \frac{4}{3} \times \pi r^3 \rho_s \times \frac{dv}{dt}$ (8-9)

当达到稳定态,即圆球等速下降, $dv/dt=0$, 从式(8-9)可得:

$\eta = 2r^2 (\rho_s - \rho) g / 9v$ (8-10)

实际落球粘度计的尺寸是有限的,如图 8-10 所示,不符合“无限延伸”的假定,因粘度计的

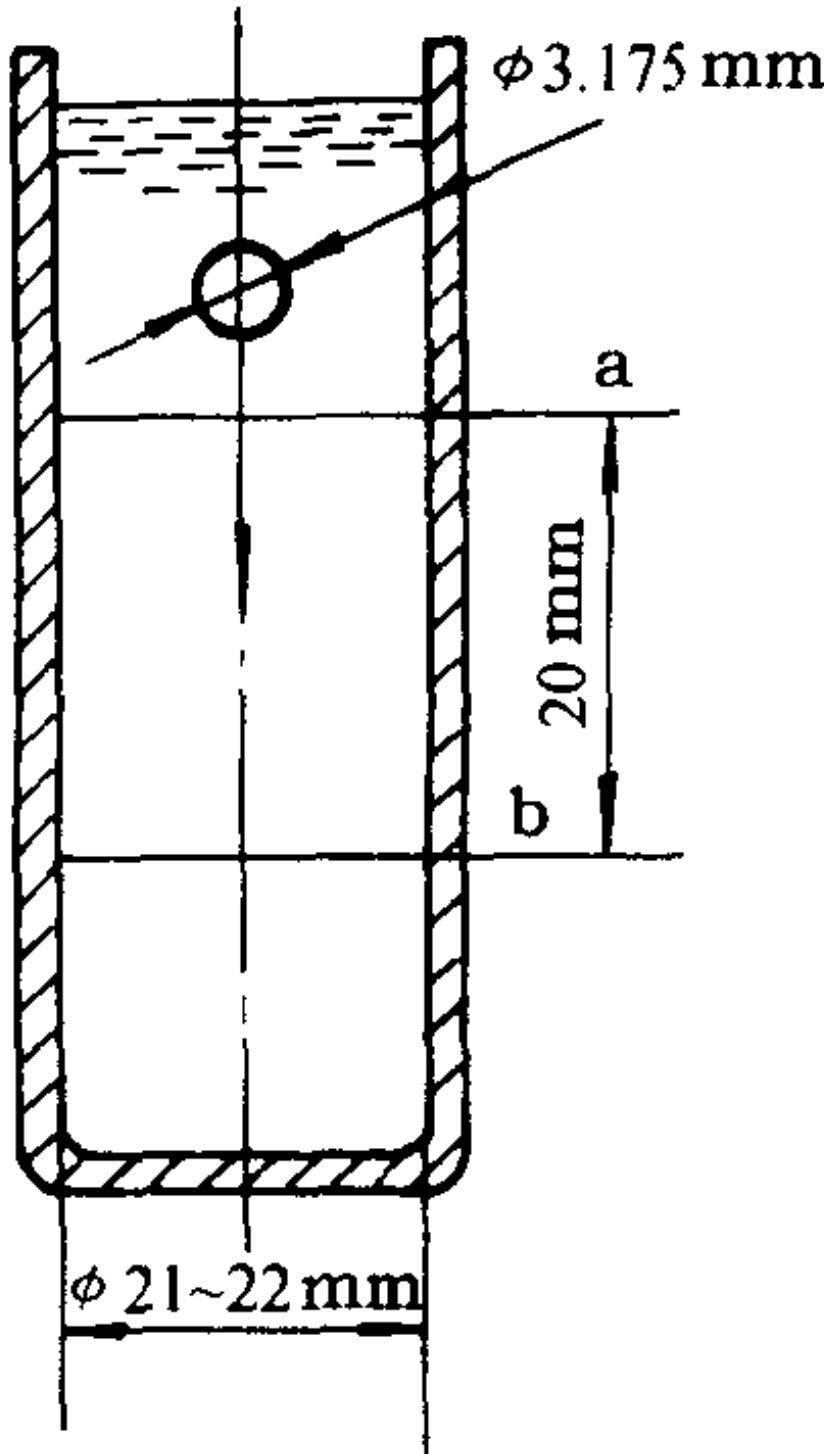


图 8-10 落球粘度计原理图

直径是有限的,故必须对管壁进行校正。在低雷诺数范围(<5)内,可采用 Faxen 公式:

$$\eta = \frac{2}{9} \times \frac{r^2(\rho_s - \rho)g}{v} \left[1 - 2.104 \times \frac{r}{R} + 2.09 \left(\frac{r}{R} \right)^3 - 0.95 \left(\frac{r}{R} \right)^5 \right] \quad (8-11)$$

在分析实验数据时,由于严格校正困难,所以有时将式(8-11)改写成下列经验方程:

$$\eta = K(\rho_s - \rho)t \quad (8-12)$$

式中: t —— 圆球通过上下固定刻度所需时间;

K —— 仪器常数。

用已知粘度的试样标定 K 值后,即可计算未知试样的粘度。

由于从落球法的实验数据无法得到切应力、切变速率等基本流变学参数,因此对非牛顿流体难以作全面的分析。但是对于牛顿流体可以估计圆球附近的最大切变速率为 $3v/4r$, 实验中不难控制它在 10^{-2}s^{-1} 以下。在这样低的切变速率下,聚合物流体一般都可以认为是牛顿流体,因此得出的粘度为零切粘度。落球粘度计法虽不能用来研究粘度的切变速率依赖性,但可作为毛细管粘度计及转动粘度计等在测量流动曲线时在低切变速率区的补充。

(二) 毛细管粘度计

毛细管粘度计是测定聚物流体粘度使用得最为广泛的一种。它可以在较宽的范围调节剪切速率和温度,得到十分接近加工条件的流变学物理量。常用的剪切速率范围为 $10^1 \sim 10^6\text{s}^{-1}$, 切应力为 $10^4 \sim 10^6\text{Pa}$ 。除了测定粘度外,还可以观察挤出物的直径和外形或改变毛细管的长径比来研究聚物流体的弹性和不稳定流动(包括熔体破裂)现象。

令聚物流体在压力差 ΔP 作用下,在一半径为 R , 长度为 L (L 很长) 的毛细管中以层流方式流动。在稳定流动时,推动力与内摩擦力相等。在管壁处,推动力为 $\pi R^2 \Delta P$; 内摩擦力为 $(\sigma_r)_w \times 2\pi RL$, $(\sigma_r)_w$ 为管壁处切应力,则:

$$\begin{aligned} \pi R^2 \Delta P &= 2\pi RL \times (\sigma_r)_w \\ (\sigma_r)_w &= R \times \Delta P / 2L \end{aligned} \quad (8-13)$$

压力差可由所加负荷求出,即:

$$\Delta P = 4F / \pi d^2$$

式中 F 为压料杆上的力, d 为压料杆的直径。则:

$$(\sigma_r)_w = (2R / \pi d^2 L) \times F \quad (8-14)$$

对于牛顿流体,因 $\sigma_r = \eta \dot{\gamma}$, 则管壁处剪切速率:

$$\dot{\gamma}_w = \Delta P R / 2\eta L \quad (8-15)$$

根据流体在管中层流的 Hagen—Poiseuille 方程,可得出流体在毛细管中单位时间内流出的体积 Q :

$$Q = (\pi R^4 \Delta P) / (8\eta L) \quad (8-16)$$

$$\eta = (\pi R^4 \Delta P) / (8QL) \quad (8-17)$$

将式(8-17)代入式(8-15)得:

$$\dot{\gamma}_w = (4Q) / (\pi R^3) \quad (8-18)$$

由于体积流率 Q 与压料杆的下降速度 V 的关系为:

$$Q = (\pi/4) \times d^2 \times V \quad (8-19)$$

所以:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{d^2}{R^3} V \quad (8-20)$$

在推导式(8-13)和式(8-18)时,假定流体在毛细管中的流动服从牛顿定律。但实际聚合物流体均为非牛顿流体,因此在应用上述这些式子时,需进行非牛顿性校正,即对毛细管处的剪切速率进行校正,校正值为 $\dot{\gamma}_R$:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{4Q}{\pi R^3} \times \frac{3n+1}{4n} = \frac{3n+1}{4n} \times \dot{\gamma}_w \quad (8-21)$$

式中: n ——非牛顿指数。

应用校正后的剪切速率来定义的表现粘度 η_a 为:

$$\eta_a = \sigma_r / \dot{\gamma}_R$$

在实验测量中毛细管都不是无限长,故需对式(8-13)进行校正,称作入口校正。这是因为考虑在活塞筒和毛细管的连接处,由于流体流速和流线变化引起粘性摩擦损耗和弹性拉伸变形,导致部分能量损失,使作用在毛细管壁上的实际剪切应力减小,相当于毛细管的长度增长,称之为虚构长度。

$$(\sigma_r)_R = \frac{R \times \Delta P_{\text{测}}}{2L} = \frac{R \times (\Delta P_1 + \Delta P_{\text{理}} + \Delta P_3)}{2 \times (L_1 + L_{\text{实际}} + L_3)}$$

式中,Coutt 校正, $L_1 = \xi R$, ξ 为粘性摩擦损耗系数;Phyllipoffs 校正, $L_3 = \frac{\gamma}{2} R$, γ 为弹性形变量; B' 称 Baglay 改正因子或称末端校正因子, $B' = \xi + \gamma/2$ 。于是:

$$(\sigma_r)_R = \frac{\Delta P_{\text{测}}}{2(B' + L/R)} \quad (8-22)$$

B' 的求得,是在不同给定的剪切速率下,测定一组不同长径比毛细管的压力降 ΔP , ΔP 对 L/R 作图(见图 8-11)。按式(8-22)关系得一组直线,它在 L/R 轴上的截距即为 B' 。

由图可见, $|B'|$ 值开始随 $\dot{\gamma}$ 的增大而增大,但当 $\dot{\gamma}$ 达到一定值后, B' 为一个极限值。在不同温度下, B' 值也随之不同。根据聚合物浓溶液结构粘性的概念,在切变速率相当大时,大分子的变形与取向可以认为已达到饱和,缠结点的破坏也达到了极限,导致 B' 值趋于一个极限值。这也可说明在高的剪切速率下聚物流体的粘度会趋于一个定值,其流变行为由非牛顿性转变为牛顿流动的原因。

(三) 同轴圆筒粘度计

这种粘度计有两种形式,一种是外筒转动内筒不动;另一种则相反,是内筒转动,外筒固定,被测液体装入两个圆筒间。下面介绍内筒转动的粘度计(见图 8-12)。

设内筒浸入被测聚物流体的深度为 L ,内筒以角速度 ω 转动,流体的流动服从牛顿定律时,可以推导出在被测流体内与转轴中心线的距离等于 r 处的剪切应力为:

$$(\sigma_r)_R = \frac{M}{2\pi r^2 L} \quad (8-23)$$

式中: M ——转矩。

该处的剪切速率等于:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{2\omega}{r^2} \frac{R_1^2 R_2^2}{(R_1^2 - R_2^2)} = A\omega/r^2 \quad (8-24)$$

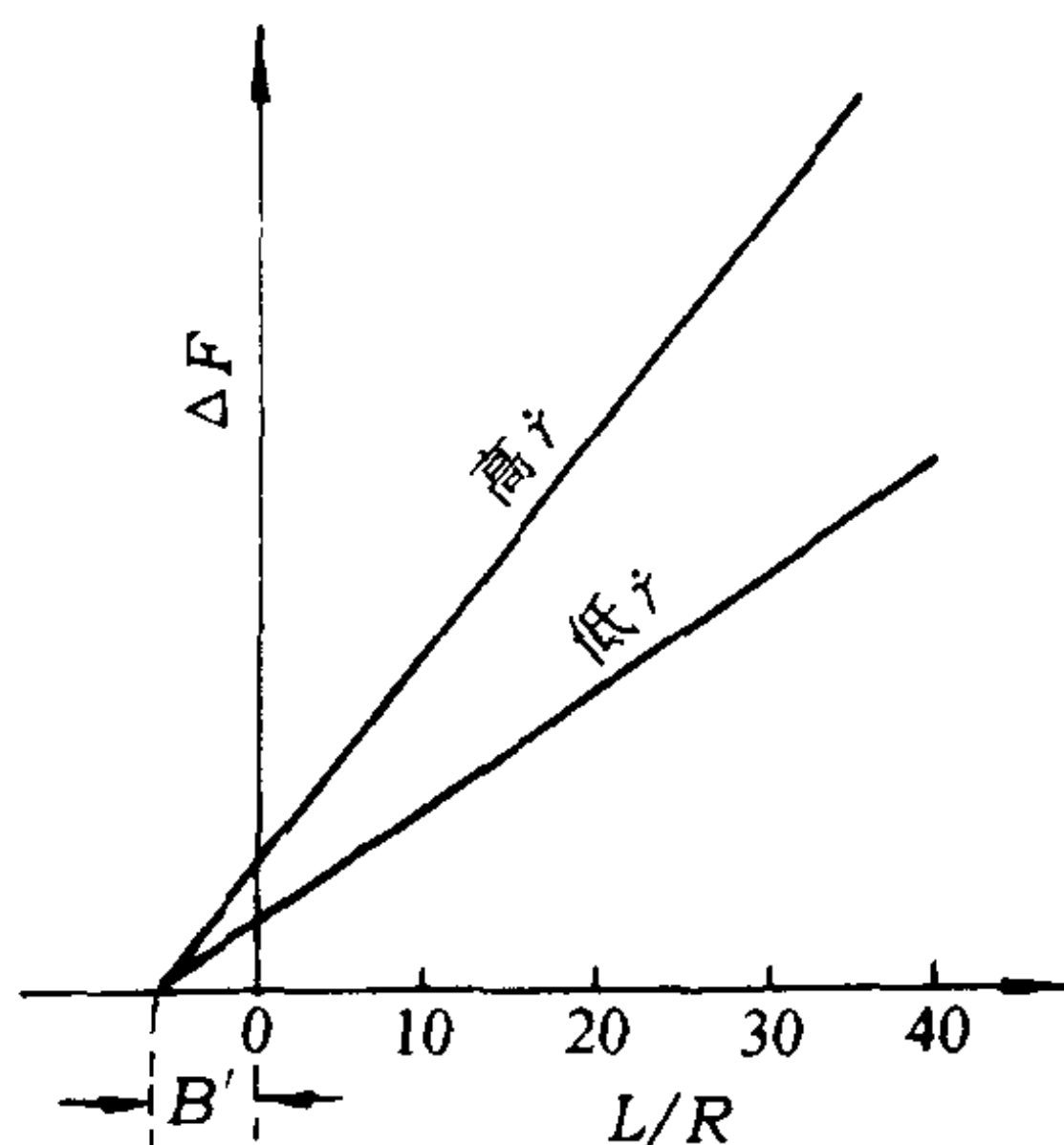


图 8-11 毛细管粘度计的入口改正

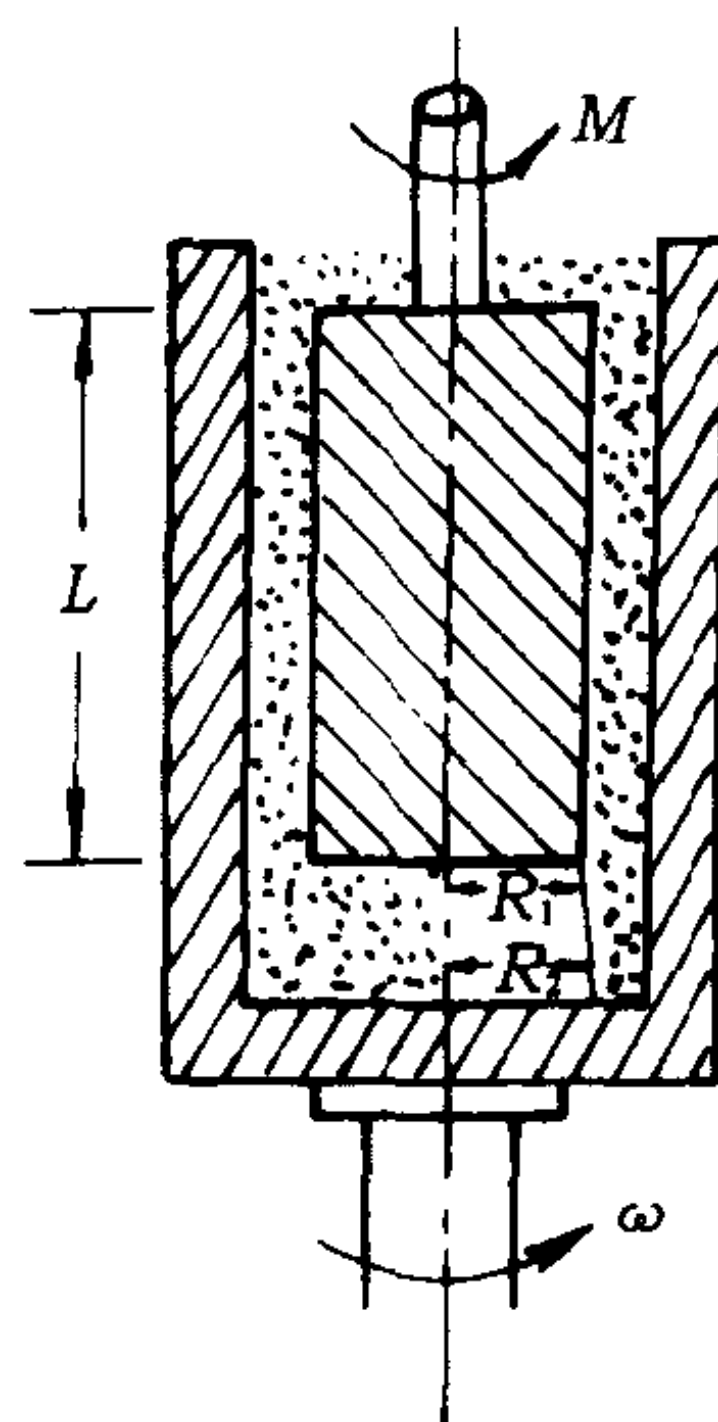


图 8-12 同轴圆筒粘度计原理示意图

式中: A —— 仪器常数, $A = \frac{2R_1^2 R_2^2}{(R_1^2 - R_2^2)}$;

R_1 —— 内筒外壁半径;

R_2 —— 外筒内壁半径。

由式(8-23)和式(8-24)可得到牛顿流体的粘度表达式为:

$$\eta = \frac{(\sigma_r)_r}{\dot{\gamma}_r} = \frac{M}{2\pi L \omega A} = \frac{M}{4\pi L \omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (8-25)$$

用 $(\sigma_r)_r$ 对 $\dot{\gamma}_r$ 作图即可得到流动曲线,对牛顿流体则呈直线,其斜率为 η 。

在上述推导中没有考虑内筒末端的流体对圆筒旋转的附加阻力。为了得到正确的粘度,必须进行末端改正。因此,除了环形间隙内流体产生的转矩外,内筒末端的流体还产生一个附加的转矩,所以实际测得的转矩相当于内筒比原来长度更长的某表现长度时所测得的结果。

式(8-25)可改写成:

$$\eta = \frac{M}{4\pi(L+L_0)\omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \quad (8-26)$$

式中: L_0 —— 虚构的长度,可由改变内筒浸没长度的测量结果外推至浸没长度为零的方法估算。

更为简便的方法是用一个已知粘度的流体来标定粘度计的仪器常数 B ,然后由下式计算粘度:

$$\eta = BM/\omega \quad (8-27)$$

只要测量的液体体积不变, B 就包括了上述改正。

对于非牛顿流体,需考虑非牛顿性改正。对服从幂律公式的流体,从 $\sigma_r = K\dot{\gamma}^n$ 出发,可以得到:

$$\omega = \frac{n}{2} \cdot \sqrt[n]{\frac{M}{2\pi K L} \left(\frac{1}{R_1^{2/n}} - \frac{1}{R_2^{2/n}} \right)} \quad (8-28)$$

当 $n=1$, $K=\eta$, 此式还原成式(8-25)。将内筒外壁上的剪切应力 $(\sigma_r)_1 = M/2\pi R_1^2 L$ 代入式(8-28),并整理得到:

$$\ln \omega = \frac{1}{\omega} \cdot \ln(\sigma_r)_1 + \ln \frac{n}{2} \cdot \sqrt{\frac{1}{K}} \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^{2/n} \right] \quad (8-29)$$

由实验数据 M 和 ω 可计算出 $(\sigma_r)_1$, $\ln \omega$ 对 $\ln(\sigma_r)_1$ 作图, 可得一直线, 从斜率可以求出非牛顿指数 n , 然后计算 K 值。

同轴圆筒粘度计因内筒间隙较小, 主要适用于聚合物浓溶液、溶胶或胶乳的粘度测定。

(四) 锥板粘度计

锥板粘度计是用于测定聚合物熔体粘度的常用仪器。其基本结构(见图 8-13)是由圆形锥板和圆板组成, 将被测液体放入锥板和圆板之间的空隙内, 平板以角速度 ω 匀速旋转, 检测锥体所受到的转矩 M 在距离轴心 r 处流体的线速度为 $r\omega$, 而剪切面间的距离(即试样的厚度) $h = r \cdot \tan \theta$, 当锥板夹角很小时(通常 $\theta < 4^\circ$), $h \cong r\theta$, 剪切速率为:

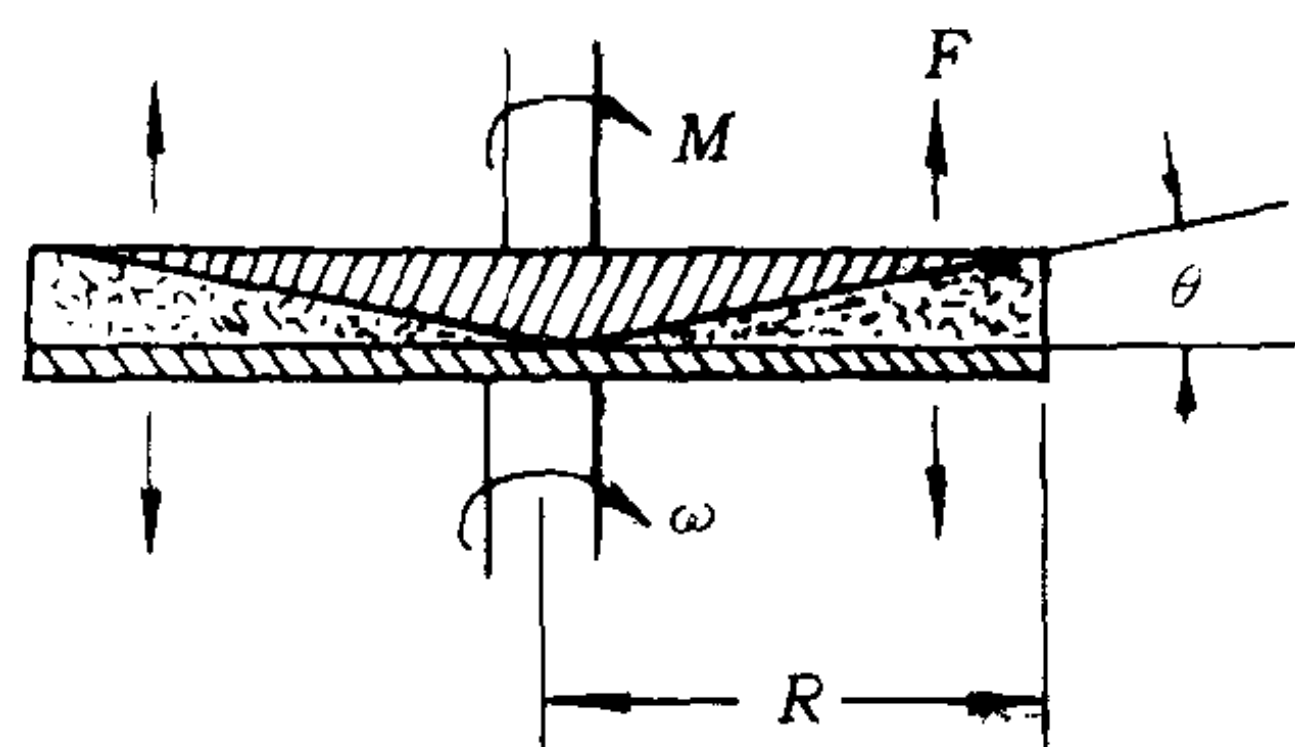


图 8-13 锥板粘度计原理图

$$\dot{\gamma} = \frac{r\omega}{r\theta} = \frac{\omega}{\theta} \quad (8-30)$$

则 $\dot{\gamma}$ 近似与 r 无关, 即锥板间剪切速率属近似均一。剪切应力可从转矩求得:

$$\sigma_r = \frac{3M}{2\pi R^2} \quad (8-31)$$

由式(8-30)和式(8-31)可求得聚物流体的粘度为:

$$\eta = \frac{\sigma_r}{\dot{\gamma}} = \frac{3QM}{2\pi\omega R^2} = \frac{1}{b} \cdot \frac{M}{\omega} \quad (8-32)$$

式中 b 是由 θ 和 R 决定的仪器常数, $b=2$ 。式(8-32)对牛顿流体和非牛顿流体均适用。

表 8-4 给出了常用粘度计的适用范围。

表 8-4 常用粘度计的适用范围

粘度计种类	测量粘度		适用剪切速率/ s^{-1}
	$Pa \cdot s$	P	
落球粘度计	$10^{-5} \sim 10^4$	$10^{-4} \sim 10^5$	$< 10^{-2}$
毛细管粘度计	$10^{-1} \sim 10^7$	$10^0 \sim 10^8$	$10^{-1} \sim 10^6$
平行板粘度计	$10^3 \sim 10^8$	$10^4 \sim 10^9$	
同轴圆筒粘度计	$10^{-3} \sim 10^{11}$	$10^{-2} \sim 10^{12}$	
锥板粘度计	$10^2 \sim 10^{11}$	$10^3 \sim 10^{12}$	$10^{-3} \sim 10^1$
蠕变法	$10^4 \sim < 10^{24}$	$10^5 \sim 10^{25}$	

第三节 聚合物熔体的弹性

聚合物熔体在流动过程中, 不仅产生不可逆的塑性形变, 同时伴有可逆的高弹形变, 并同样具有弛豫(松弛)特性, 这是聚合物熔体区别于小分子流体的重要特点之一。当聚合物的分子量很大、外力对其作用的时间很短或速度很快、温度稍高于熔点或粘流温度时, 产生的弹性形

变特别显著。

在聚合物加工成形中,熔体的弹性效应对制品的外观、尺寸稳定性及“内应力”等均有很大的影响,因此在聚合物的加工成形中必须充分重视这一现象,其具体表现如下。

一、几种典型的熔体弹性现象

(一) 爬杆效应

当聚合物熔体或浓溶液在各种旋转粘度计或容器中进行搅拌时,因受到旋转剪切的作用,流体会沿内筒壁或轴上升,发生包轴或爬杆现象;低分子液体则刚好相反,因受离心力的作用,中间部位液面下降,器壁处液面上升(见图 8-14)。

爬杆现象的产生是由于转轴附近的聚物流体发生剪切流动,使流体中卷曲状的大分子链在流线方向上被拉升,而大分子链的热运动能量又使其自发回复到原来的卷曲状态,产生了与拉伸相平衡的法向应力差所致。包轴现象则因这种回复卷曲的倾向受到转轴的限制,使这部分弹性能表现为一种包轴的内裹力,把熔体分子沿轴向上挤(向下挤看不到)所致。

爬杆效应是因法向应力差所致,故又称法向应力效应,又因是韦森堡(Weissenberg)首先发现,又称韦森堡效应。

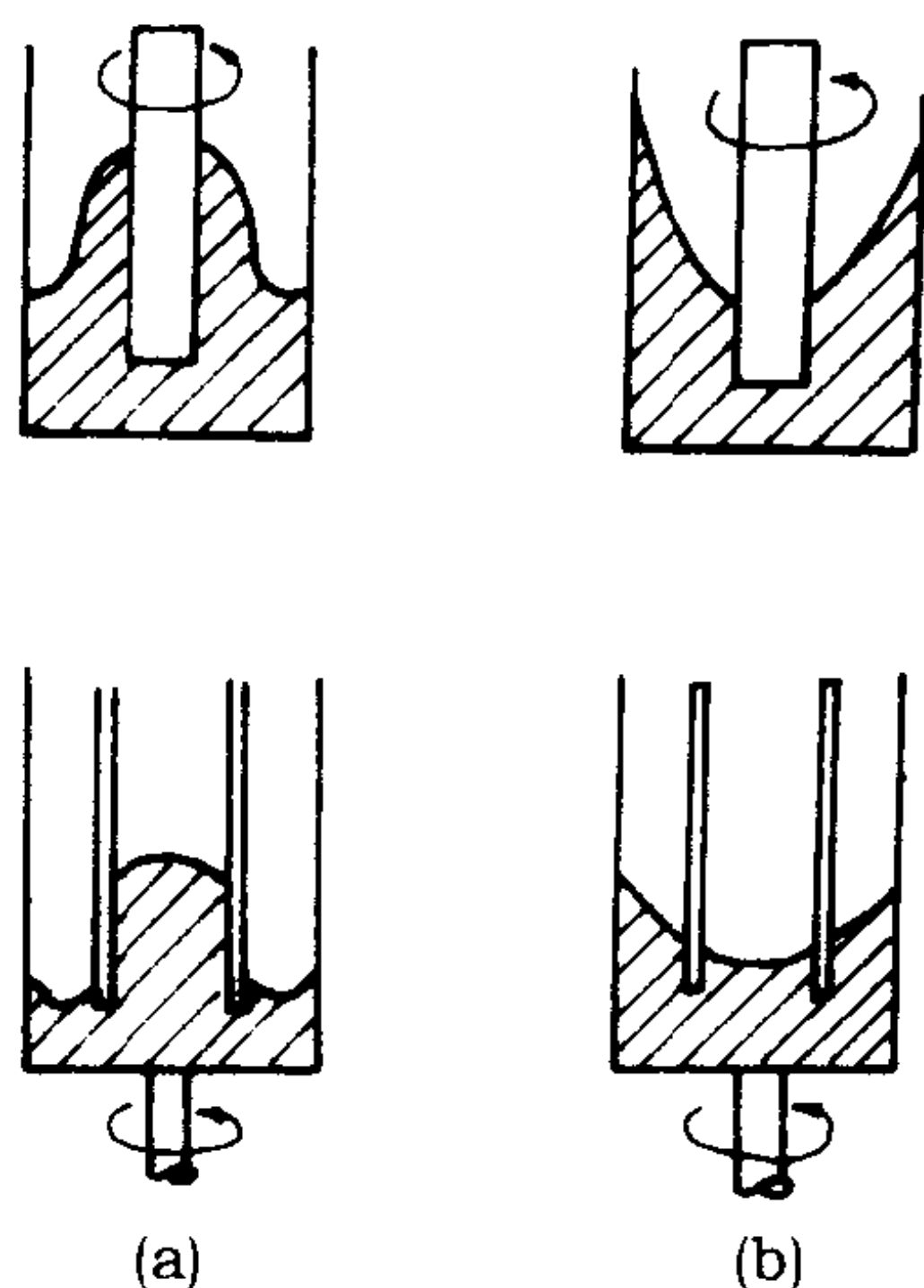


图 8-14 聚合物熔体或浓溶液的爬杆效应

(a) 聚合物熔体 (b) 低分子液体

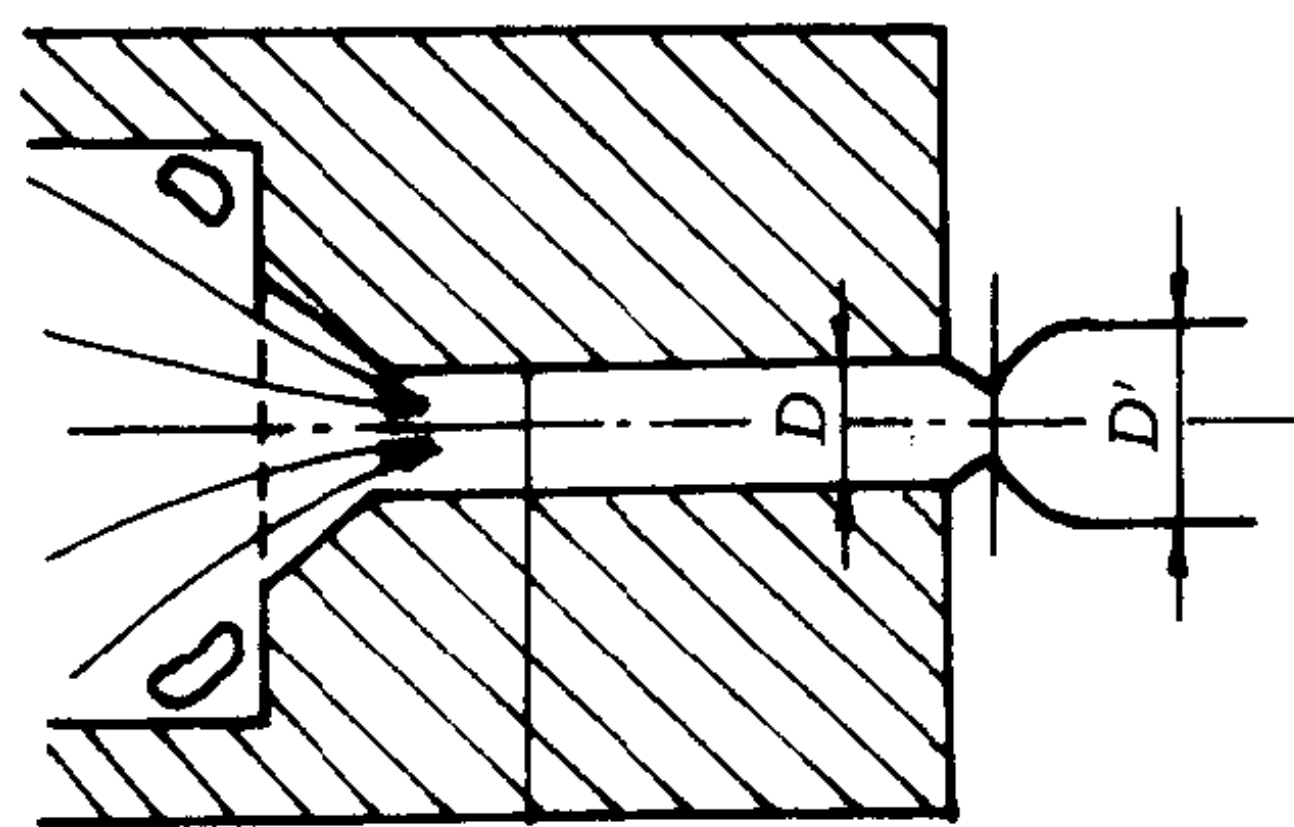


图 8-15 聚合物挤出胀大现象

(二) 挤出胀大现象

当聚合物熔体从喷丝板小孔、毛细管或狭缝中挤出时,挤出物的直径或厚度会明显地大于模口尺寸,有时会胀大两倍以上,这种现象称作挤出胀大现象(见图 8-15),或称离模膨胀,亦称巴拉斯(Barus)效应。而低分子流体由口模流出时其流出直径往往减小,有时也可能胀大 10%。

(三) 不稳定流动——熔体破裂现象

聚合物熔体在挤出时,当剪切速率不大时,表面光滑;若剪切速率过大而超过某临界值时,随剪切速率的继续增大,挤出物的外观将依次出现表面粗糙、不光滑、粗细不均,周期性起伏,直至破裂成碎块状(见图 8-16)。这些现象统称为不稳定流动或弹性湍流,其中最严重的为熔

体破裂现象。

二、熔体弹性的表征

(一) 法向应力差

当流体处于稳态剪切流动时,如果从中切出一个立方小体积元,并规定空间方向 1 为流体流动的方向,方向 2 与层流平面垂直,方向 3 垂直于方向 1 和方向 2,某时刻作用在它上面的各应力分量如图 8-17 所示。

对于小分子液体(纯粘性液体),由于在剪切流动时没有弹性形变,因此作用于体积单元上的 3 个法向应力(正应力)分量相等,即:

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33} = -P$$

表明小分子液体剪切流动时除受剪切应力外,还受液压力,它们的第一法向应力差 $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = 0$,第二法向应力差 $N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} = 0$ 。

聚合物熔体在作剪切流动时则同时伴有弹性形变,因此 $\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$,则:

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \Psi_1(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2 > 0 \quad (8-33)$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} = \Psi_2(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}^2 \text{ 很小,并为负值} \quad (8-34)$$

式中, Ψ_1 和 Ψ_2 分别为第一和第二法向应力系数,聚合物熔体的 N_1 为正值,说明大分子链的取向引起的拉伸力与流线平行。 N_1 和 $|N_2|$ 都随剪切速率的增加而增加,在低 $\dot{\gamma}$ 值下,聚合物熔体的弹性表现可忽略不计,故 N_1 、 N_2 接近于零;在较高 $\dot{\gamma}$ 值下, $|N_1| > |N_2|$,通常 $|N_2| \approx \frac{1}{10} |N_1|$;当 $\dot{\gamma}$ 值很高时,聚合物熔体的 N_1 值可以比剪切应力 σ_s 大(见图 8-18)。

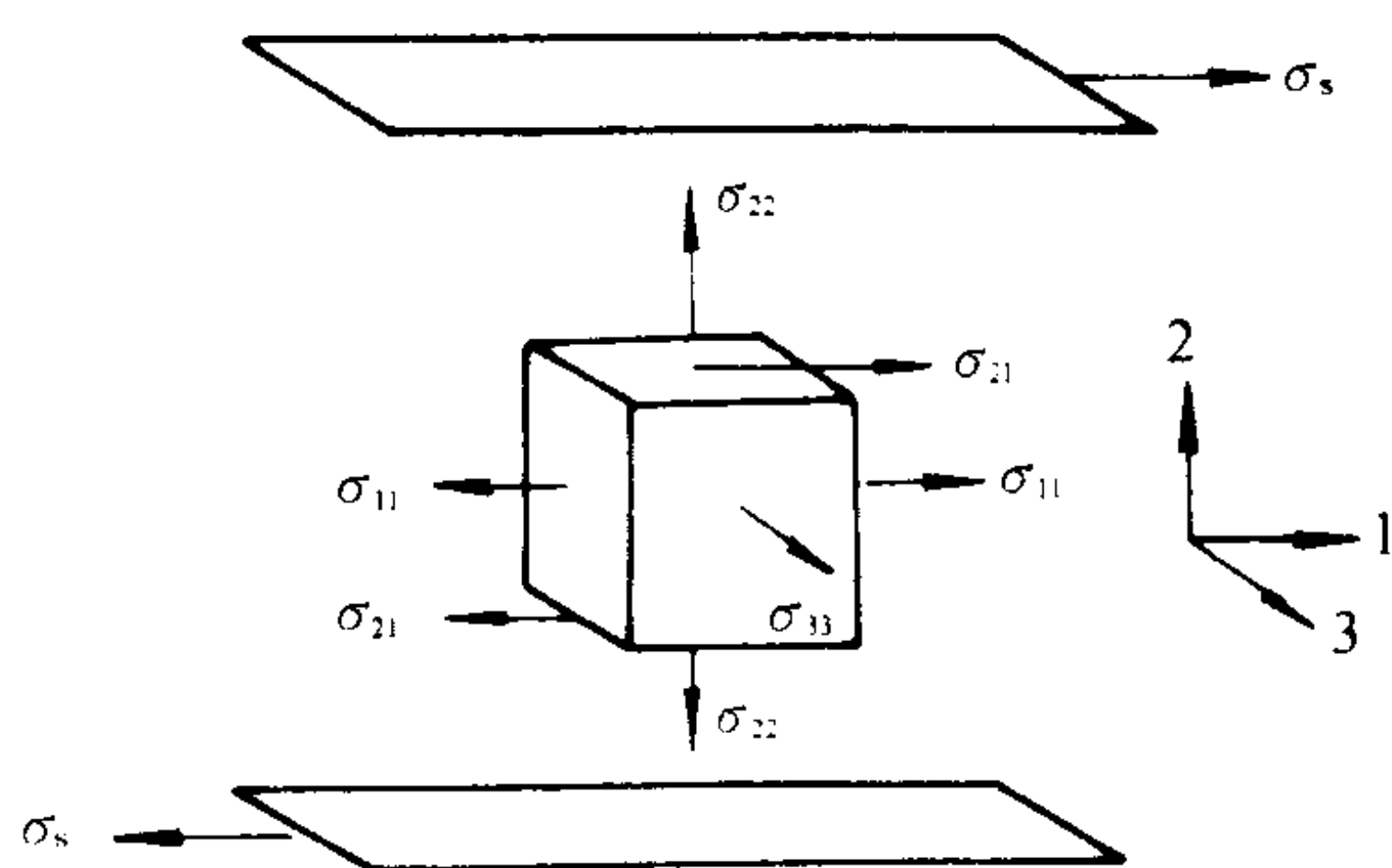


图 8-17 稳态剪切流动时的诸应力分量

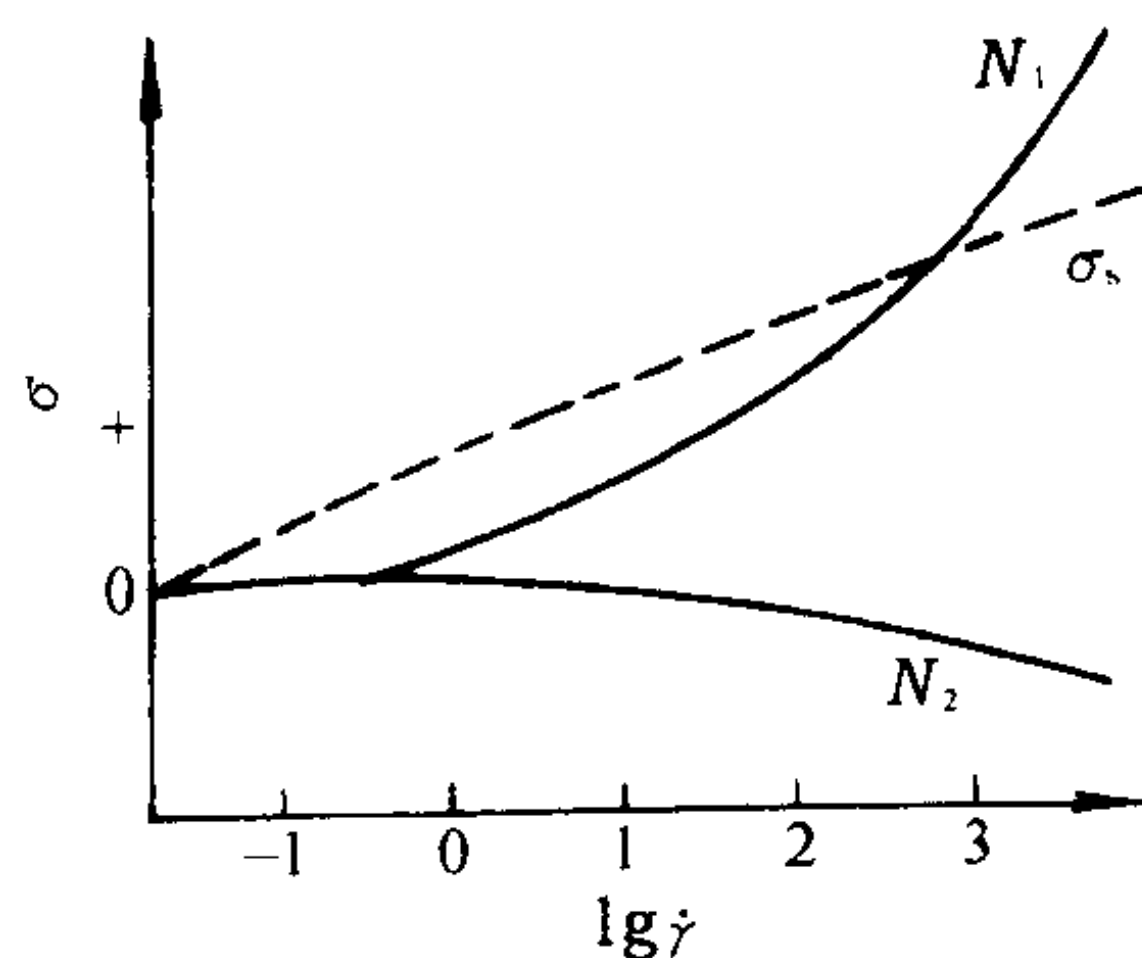


图 8-18 聚合物熔体剪切流动时的第一、第二法向应力差与 $\dot{\gamma}$ 的关系

(二) 胀大比 B

挤出物胀大是聚合物熔体的弹性表现之一,通常采用胀大比 B 表征其胀大现象, B 定义为挤出物直径的最大值 D_{\max} 与口模直径 D_0 之比。 $B = D_{\max} / D_0$ 。

熔体挤出口模产生胀大,一方面是由于熔体在外力作用下进入窄口模,在入口处流线收敛,在流动方向产生纵向速度梯度,熔体发生拉伸弹性形变,在口模中停留时间较短,来不及松弛,到了出口之处,外力对分子链的作用解除,伸展的大分子链又回复到原来蜷缩状态,导致出

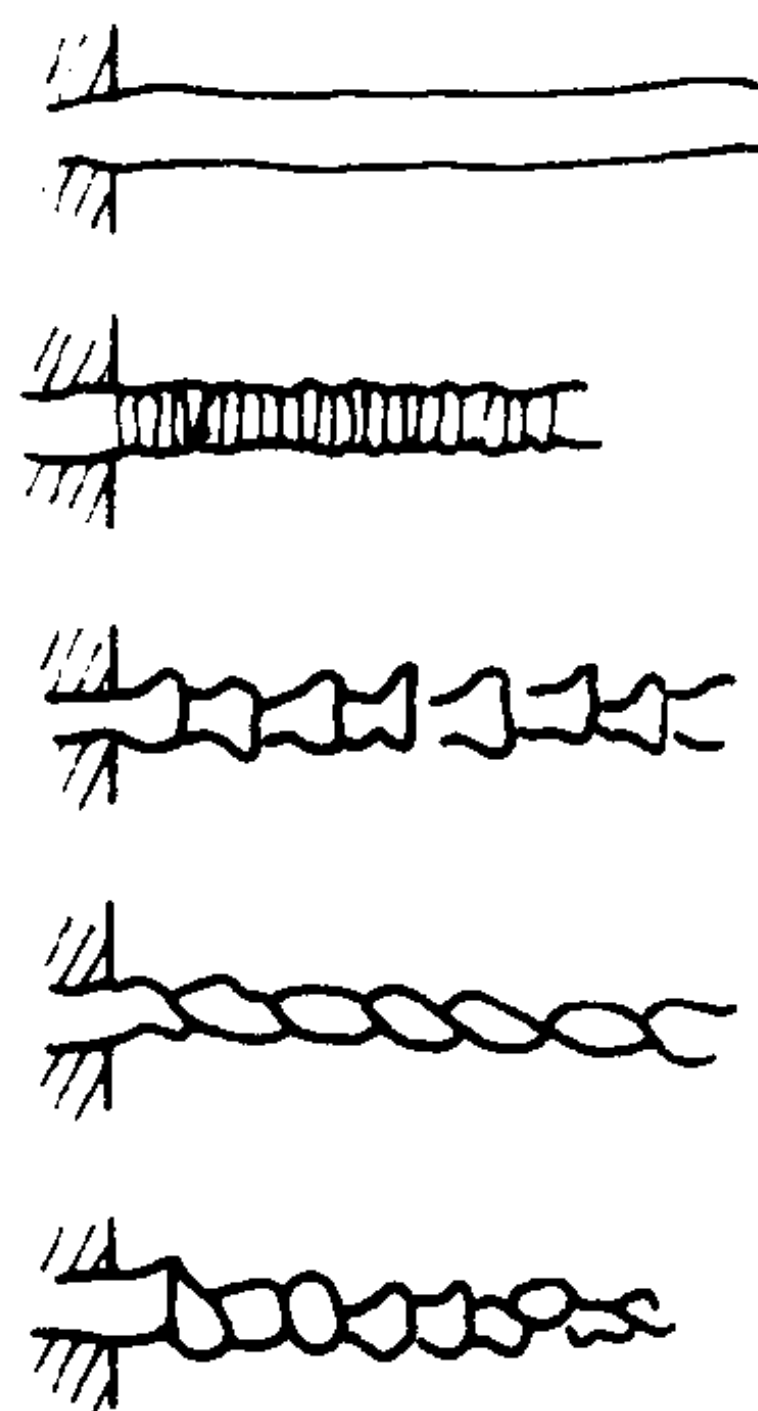


图 8-16 不稳定流动的挤出物外观示意图

口膨胀。另一方面是聚合物在模口内流动时,由于切应力的作用,表现出法向应力效应,法向应力差所产生的弹性形变在出口模后也同样回复而导致膨胀。当模孔长径比 L/R 较小时,前一原因为主,当 $L/R > 16$ 时,因拉伸流动所引起的弹性变形在模孔内已得到弛豫回复,出口的胀大现象主要因剪切流动所致。

因此,当采用 L/R 较大的毛细管时,因拉伸流动引起的弹性形变可以忽略不计,则挤出胀大比 B 将强烈地依赖于剪切速率。对牛顿流体和很低剪切速率下的聚合物熔体, B 趋于 1.1; 随着剪切速率的增大, B 增大, B 值开始明显增加时的剪切速率与流体表观粘度开始呈现出非牛顿性时的剪切速率相对应,见图 8-19。当 L/R 足够大时,挤出物胀大则可认为完全因剪切流动所引起,因而 B 和 N_1 之间将存在某种关系,已提出的理论关系式很多,其中与实验数据较符合的是 Tanner 方

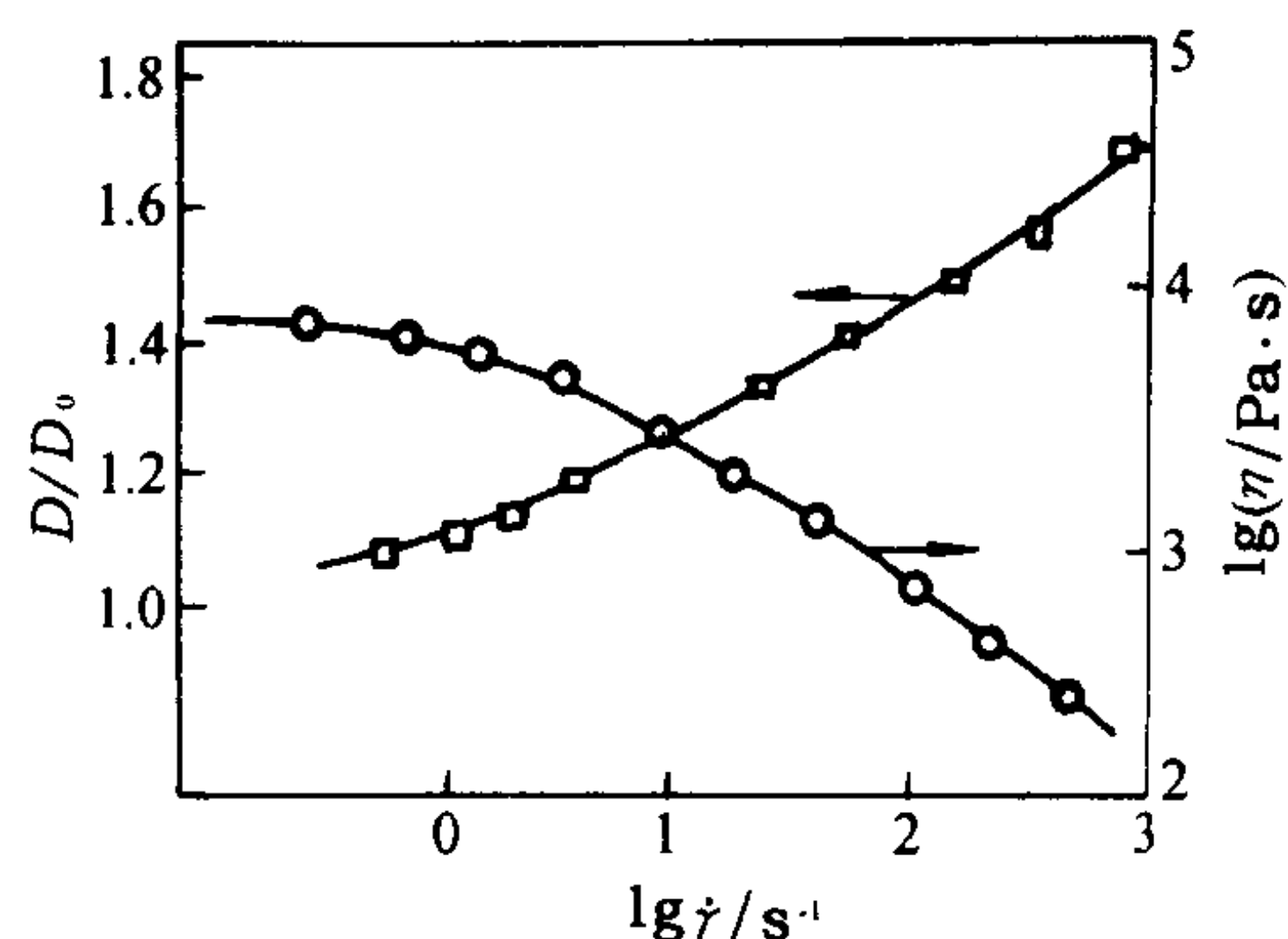


图 8-19 粘度和胀大比对剪切速率的依赖关系

式:

$$(N_1/2\sigma_r)^2 = 2[(B-0.1)^6 - 1] \quad (8-35)$$

(三) 高弹湍流的临界条件

造成熔体不稳定流动的重要原因为熔体的弹性,对于小分子液体,在较高的雷诺数下,液体运动的动能达到或超过克服粘滞阻力的流动能量时,则发生湍流;对于高分子熔体,粘度高、粘滞阻力大,在较高的剪切速率下,弹性形变增大,当弹性变形的储能达到或超过克服粘滞阻力的流动能量时,导致不稳定流动的发生。将聚合物这种因弹性形变储能引起的湍流称为高弹湍流。

不同聚合物熔体呈现出不同类型的不稳定流动和挤出物畸变。研究结果表明,可以找到某些类似于雷诺数的准数来确定高弹湍流的临界条件。

1. 临界剪切应力 $(\sigma_r)_c$ 。熔体挤出时,当剪切应力接近 10^5 N/m^2 时,往往使挤出物出现熔体破裂现象。以不同聚合物熔体出现不稳定流动时的剪切应力取其平均值可得到 $(\sigma_r)_c = 1.25 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

2. “弹性雷诺数”——韦森堡值 “弹性雷诺数” N_w 又称韦森堡值,该准数将熔体破裂的条件与分子本身的弛豫(松弛)时间 τ 和外界剪切速率 $\dot{\gamma}$ 关联起来,即

$$N_w = \tau \cdot \dot{\gamma} (\text{无量纲})$$

式中 $\tau = \eta/G$ (η 为聚合物熔体的粘度, G 为聚合物熔体的弹性剪切模量)。

当 $N_w < 1$ 时,液体为粘性流动,弹性形变很小; $N_w = 1 \sim 7$ 时,液体为稳态粘弹性流体; $N_w > 7$ 时,液体为不稳定流动或弹性湍流。

3. 临界粘度降 $(\eta_m)_c$ 。随着剪切速率的增大,当熔体粘度降至零切粘度的 0.025 倍时,即 $(\eta_m)_c = 0.025\eta_0$ 时,则发生熔体破裂。

聚合物的熔体弹性引起的挤出胀大及不稳定流动,均将影响制品的尺寸及性能,加工成形时必须加以注意。

第四节 拉伸粘度与动态粘度

一、拉伸流动与拉伸粘度

聚合物在加工成形的流动过程中,除剪切流动外,均有拉伸流动存在。所谓拉伸流动即是液体流动的速度梯度方向与流动方向平行,产生的是纵向速度梯度,见图 8-20。拉伸流动又可按拉伸是沿一个方向或相互垂直的两个方向同时进行,分为单轴拉伸流动和双轴拉伸流动,见图 8-21。

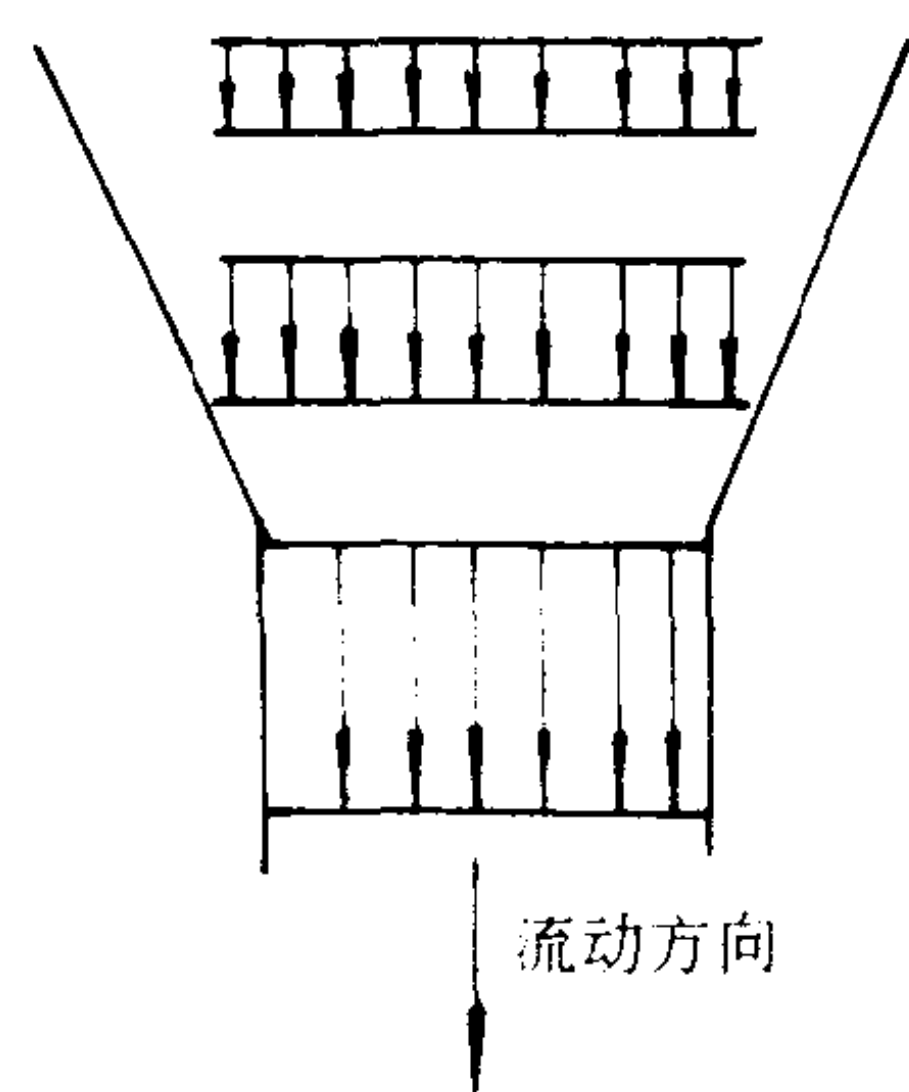


图 8-20 拉伸流动示意图

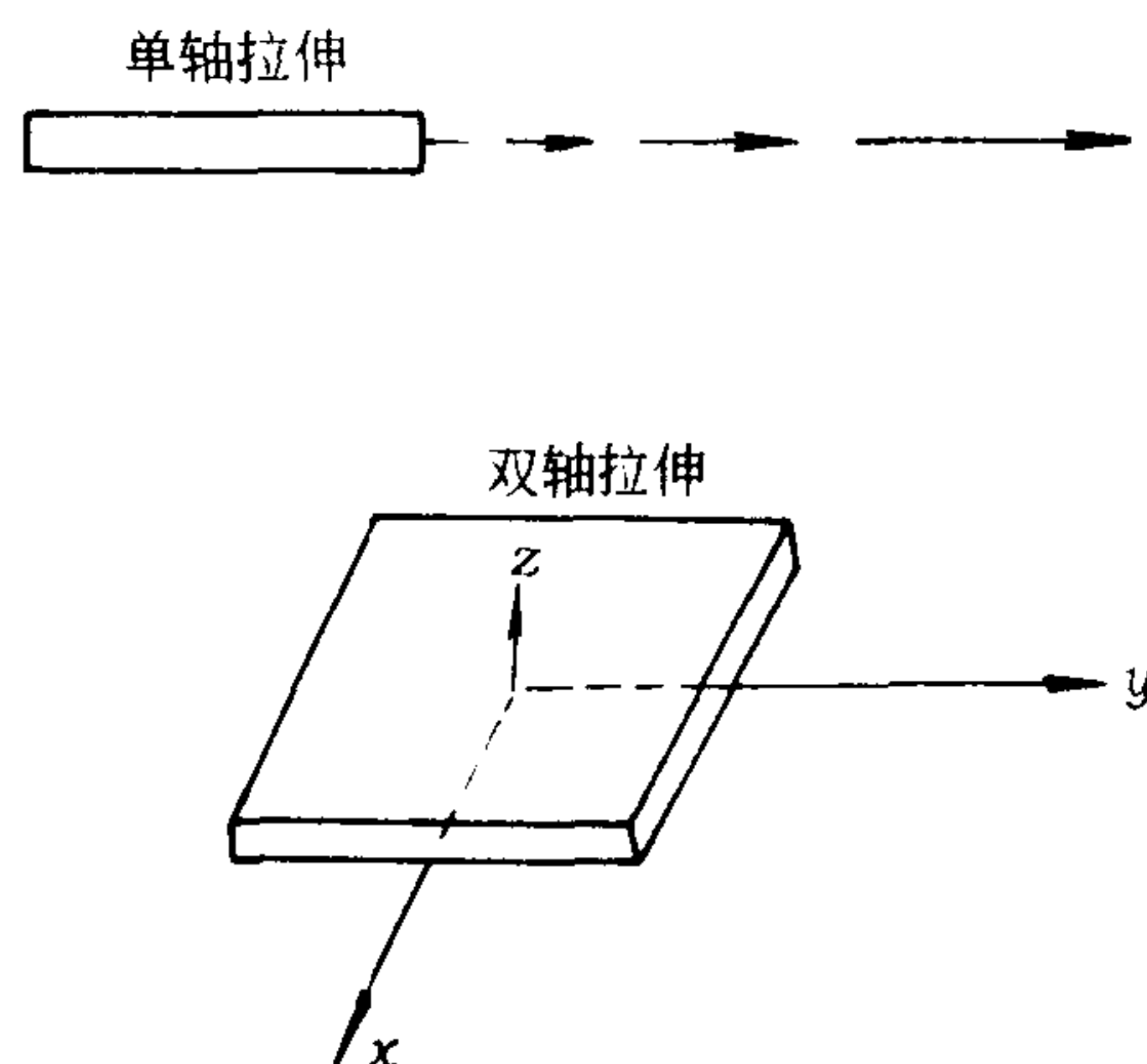


图 8-21 单轴拉伸和双轴拉伸

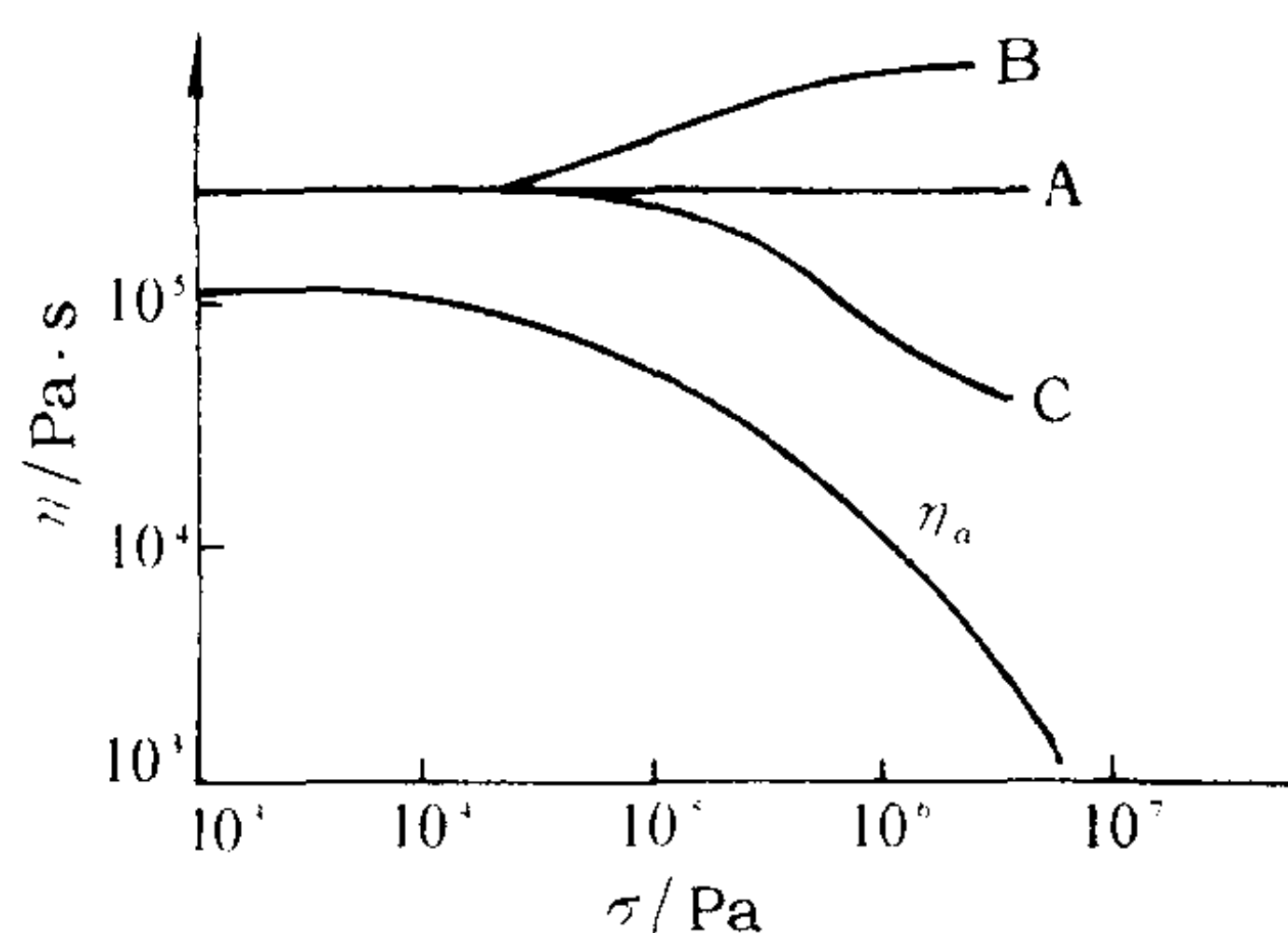


图 8-22 聚合物拉伸粘度与拉伸应力的关系与剪切粘度对剪切应力关系对比

聚物流体在加工过程中,凡是发生流线收敛或发散的流动均包含有拉伸流动。有拉伸流动即有拉伸粘度,例如:在图 8-20x 方向上单轴拉伸流动,拉伸应力为 τ ,而对应于此方向的拉伸应变速率为 ϵ ,则拉伸粘度 $\eta_e = \tau/\epsilon$, η_e 称为单轴拉伸粘度,又称特鲁顿粘度。研究表明,单轴拉伸粘度 η_e 为其剪切粘度的三倍,即 $\eta_e = 3\eta$,此式称特鲁顿关系式。

在低拉伸应变速率下,聚合物熔体服从特鲁顿关系式,随着拉伸速率的增大,聚合物熔体显示出非牛顿性,其拉伸粘度不为常数,随拉伸应变速率或拉伸应力而变化,对于不同聚合物,它们的变化趋势也不同,见图 8-22。

图中 A 曲线所示 η_e 与拉伸应力无关,主要是聚合度较低的线型聚合物,如尼龙 66、聚甲醛、聚甲基丙烯酸甲酯等。图中 B 曲线所示,当拉伸应力增至剪切粘度(η_a)开始下降的应力时, η_e 开始随拉伸应力的增加而增大,主要是支化聚合物,如支化的聚乙烯等。曲线 C 则表示当拉伸应力增加至剪切粘度开始下降时, η_e 也随之下落,主要是高聚合度的线型聚合物,如聚丙烯等。

多数情况下,剪切粘度随剪切应力的增加而大幅度下降,但 η_e 却随拉伸应力的增加而增加(即使有下降,其下降幅度也很小),因此在大应力的情况下 η_e 不再等于剪切粘度 η 的三倍,而可能要比 η 大一到二个数量级。

在图 8-20 的 $x-y$ 平面的双轴均匀拉伸中:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon$$

则 $\tau_{zx} = \tau_{zy} = \bar{\eta}\epsilon$, $\bar{\eta}$ 称为双轴拉伸粘度。研究证明,对牛顿流体:

$$\bar{\eta} = 2\eta_e = 6\eta$$

聚合物熔体的双轴拉伸粘度除了在应变速率很小时为常数外,也具有应变速度的依赖性。

在高拉伸应力下,聚合物拉伸粘度表现出的不同行为直接影响加工成形时的稳定性。如拉伸粘度随拉伸应力的增大而增大时,当聚合物熔体在某些部分出现一个弱点时,由于拉伸粘度的增大,将阻止对薄弱部分的进一步拉伸,使弱点消失,形变即能均匀发展,反之,若拉伸应力增大时,拉伸粘度下降,将导致局部弱点在拉伸过程中熔体破裂,不利于稳定成形。

二、动态粘度

聚合物流体是非牛顿性的粘弹性液体,在流动过程中既表现出随时间而持续发展的不可逆的粘性形变,又具有可以恢复的弹性形变。通常,对于这种非牛顿性的粘弹性流体在剪切中可用粘度来衡量其粘性的大小,而用法向应力差或挤出胀大等来衡量其弹性,当用动态力学实验的方法,即在正弦交变的应变(或应力)的作用下,可同时测得材料的粘度和弹性模量。

一般动态力学实验都在小振幅下进行,研究的是材料的线性粘弹行为。下面假设在小振幅振荡剪切流动下进行数学分析。

假设在小振幅下,材料为线性体,对材料施加正弦变化的应变:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$$

式中: γ_0 —— 小振幅;

ω —— 圆周频率,即角频率。

当用复数表示周期性变化的应变则为复数应变 γ^* :

$$\gamma^* = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t}$$

复数的应变速率:

$$\dot{\gamma}^* = d\gamma^* / dt = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t}$$

对于理想的弹性体,其应力响应为:

$$\sigma^* = E\gamma_0 e^{i\omega t} \quad (8-36)$$

应力与应变同相位。

对于理想的粘性体,其应力响应为:

$$\sigma^* = \eta i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} = \eta\omega\gamma_0 e^{i(\omega t + 90^\circ)} \quad (8-37)$$

即应力相位超前应变 90° 。

对于弹粘性体,其应力响应为:

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (8-38)$$

即应力相位比应变超前 δ 。

已知 σ^* 和 γ^* 即可定义复数模量 G^*

$$G^* = \sigma^* / \gamma^* = \sigma_0 / \gamma_0 \cdot e^{i\delta} = G' + iG''$$

式中 $G' = \sigma_0 / \gamma_0 \cdot \cos\delta$ 称为动态模量或储能模量,表示弹性部分; $G'' = \sigma_0 / \gamma_0 \cdot \sin\delta$ 称为动态损耗或损耗模量,表示粘性部分。

根据复数应力和复数应变速率可得复数粘度 η^* ,即:

$$\begin{aligned} \eta^* = \sigma^* / \dot{\gamma}^* &= (\sigma_0 / i\omega\gamma_0) \cdot e^{i\delta} = \sigma_0 / i\omega\gamma_0 \cdot (\cos\delta + i\sin\delta) = \\ &= \sigma_0 / \omega\gamma_0 \cdot \sin\delta - i \cdot (\sigma_0 / \omega\gamma_0) \cdot \cos\delta = \eta' - i\eta'' \end{aligned}$$

式中 $\eta' = \sigma_0 / i\omega\gamma_0 \cdot \sin\delta = G'' / \omega$,称为动态粘度,它与损耗模量有关,表示粘性的贡献,是复数粘度中的能量耗散部分; $\eta'' = \sigma_0 / i\omega\gamma_0 \cdot \cos\delta = G' / \omega$ 称为虚数粘度,它与动态模量相关,表示弹性的贡献,是弹性和储能的量度。采用复数粘度可以表征聚物流体的粘弹性质。

动态粘度有明显的频率依赖性,正如稳态流动中的粘度具有剪切速率依赖性一样。稳态流动中的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 与动态正弦振动的角频率 ω 有相同的量纲, $\dot{\gamma}$ 与 ω 成正比。图 8-23 画出了典型的动态力学性质与角频率的关系曲线,同时也画出了稳态流动的表现粘度对剪切速率的关系曲线。

由图可见,在低频区动态粘度与频率无关,随着 ω 的增加 η' 下降,表现出切力变稀的特征,与稳态表现粘度 η_a 随 $\dot{\gamma}$ 升高而下降的趋势相同。而且频率 ω 趋于零时的动态粘度完全等于稳态流动的零切粘度。即:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \sigma / \dot{\gamma} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta' = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'' / \omega$$

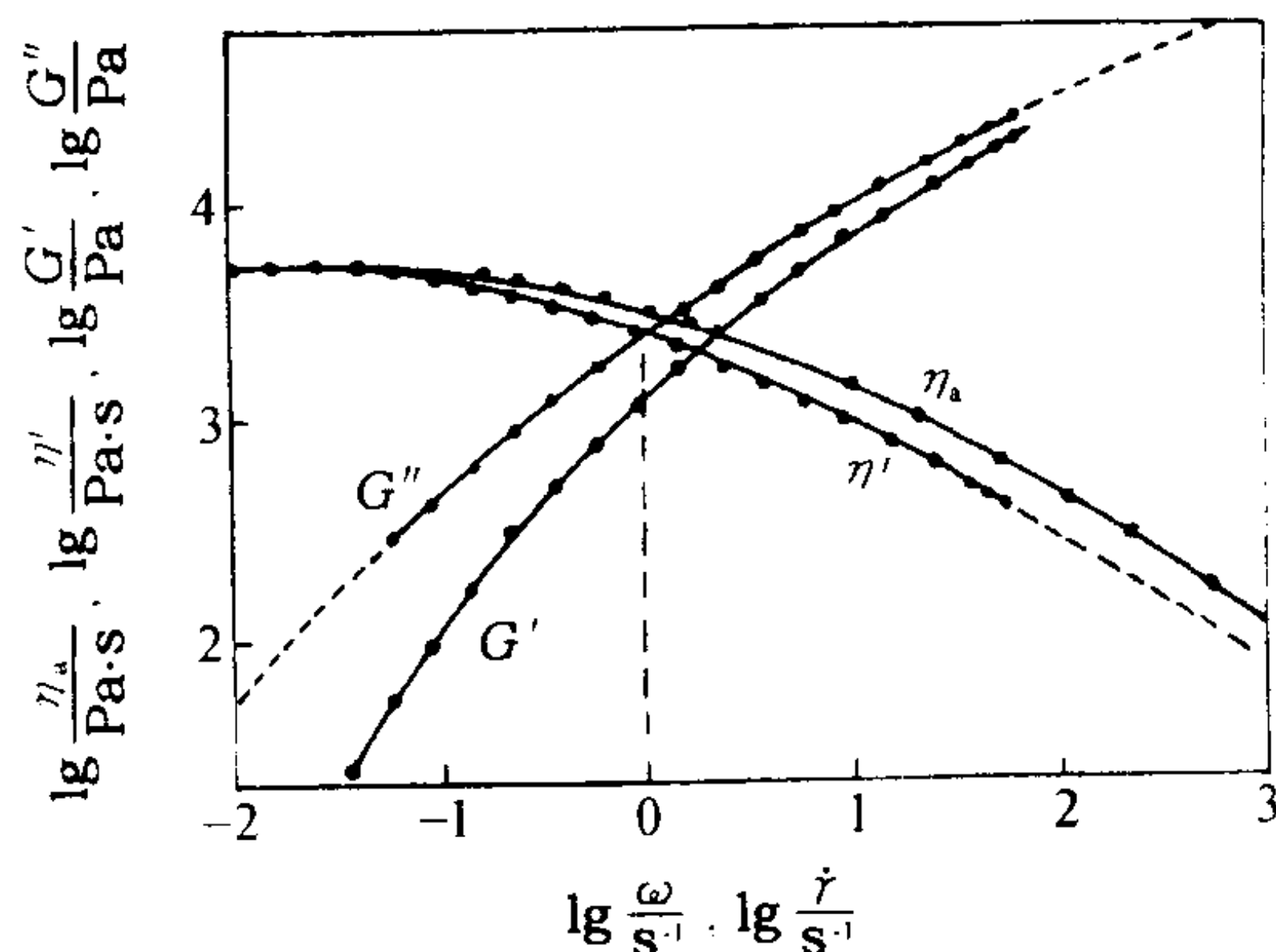


图 8-23 表现粘度 η_a 、动态粘度 η' 、动态模量 G' 和损耗模量 G'' 对角频率 ω 和剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的依赖关系

第五节 液晶聚合物的流变性质

一、引言

如第四章中所述,液晶是一种“取向有序的流体”。一般认为无论是溶致性液晶或是热致性液晶,处于液晶态时,棒状的刚性分子以有序的微区存在。在静态条件下,液晶以一种无规分布

的多微区的织态结构存在,而在外界力场作用下,这种多微区织态逐渐转变为单微区(monodomain)的结构,如图 8-24 所示。因此,液晶聚物流体在外界力场作用下所发生的流动过程中,伴随着织态结构的变化和分子的取向,这使它与各向同性的柔性高分子的流变行为有着许多不同的特点。迄今研究得较多的是向列型的溶致性和热致性液晶聚合物的流变特性。典型的液晶聚物流体的流动曲线可分为三个区域,如图 8-25 所示。在低剪切速率的 I 区内,表观粘度 η_a 与 $\dot{\gamma}^{-1}$ 相关,表明存在屈服应力;在中等剪切速率的 II 区, η_a 几乎与 $\dot{\gamma}$ 无关,为一平台区;最后,在高剪切速率的 III 区,呈现切力变稀的特征,类似于某些各向同性的柔性高分子,其 $\lg \eta_a$ 与 $\lg \dot{\gamma}$ 在 $-1 \sim 0$ 间变化(相当于非牛顿指数 n 在 $0 \sim 1$ 范围内)。但不同液晶聚合物体系,在不同外界条件下,常常呈现其某 1~2 个区域的特征。图 8-26 是液晶聚合物的粘度—切应力—织态结构三者关系的示意图。

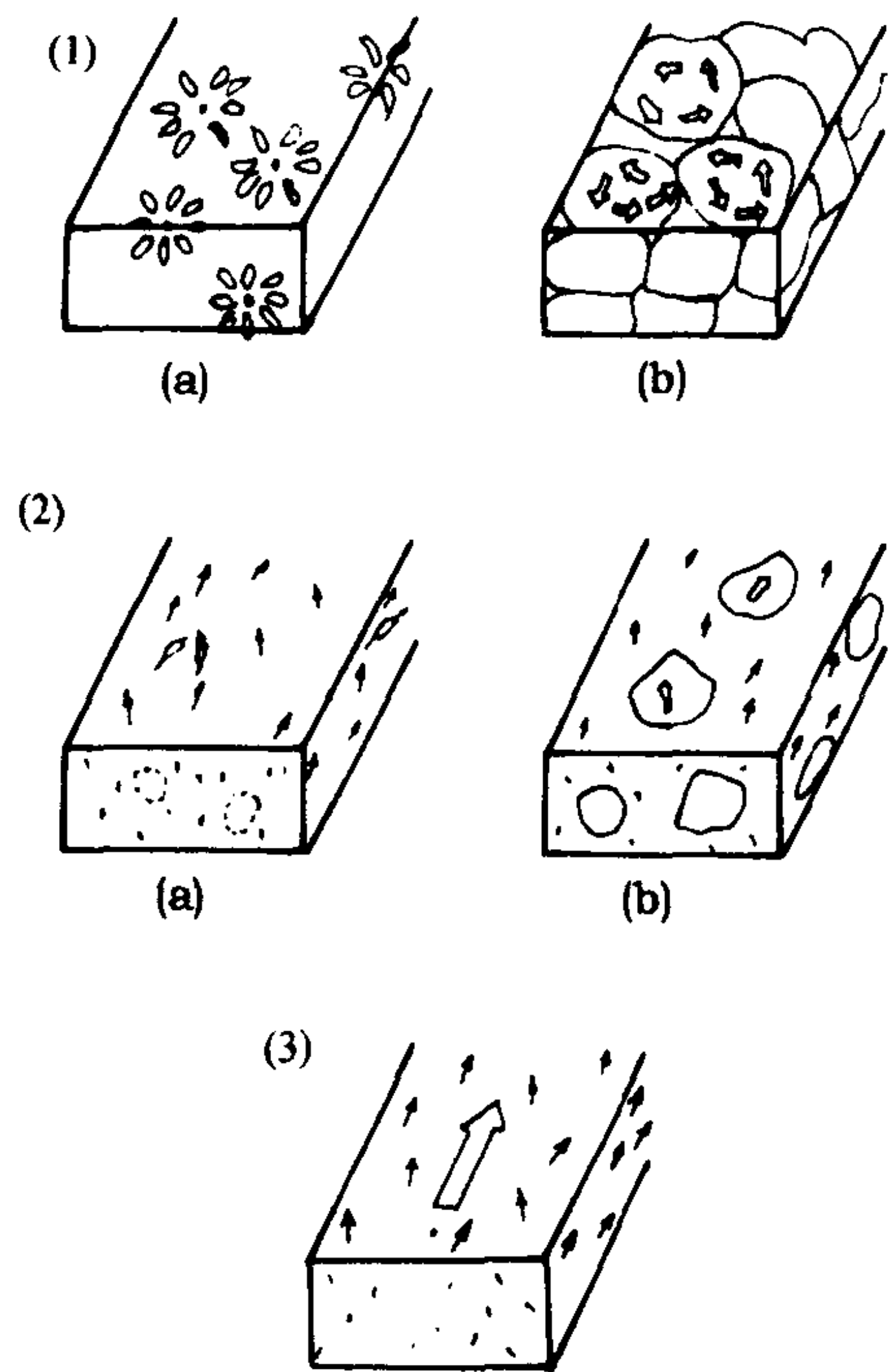


图 8-24 液晶聚合物的织态结构图示
(1)多微区结构 (2)退化的多微区结构
(3)单微区结构

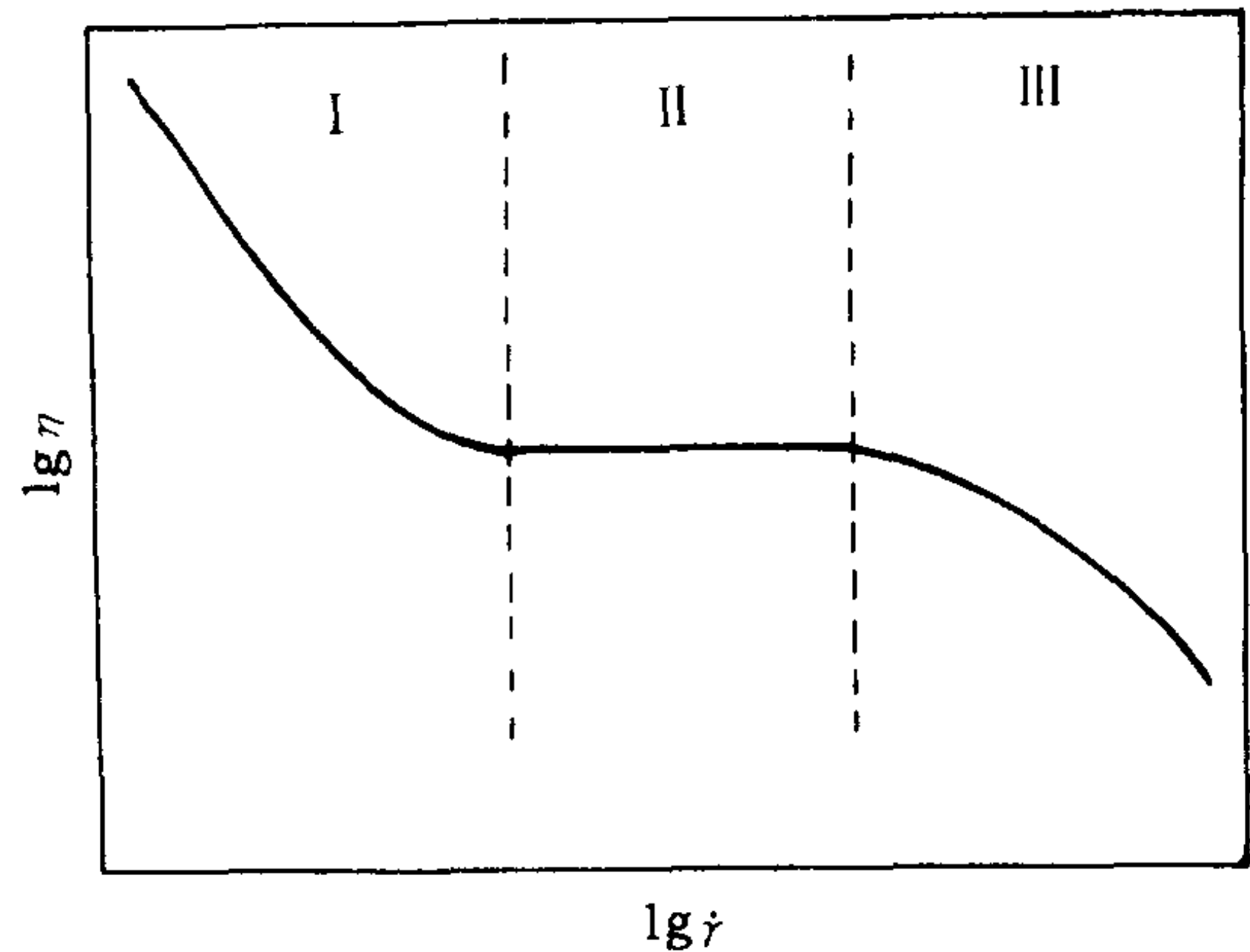


图 8-25 液晶聚物流动行为的三个区域

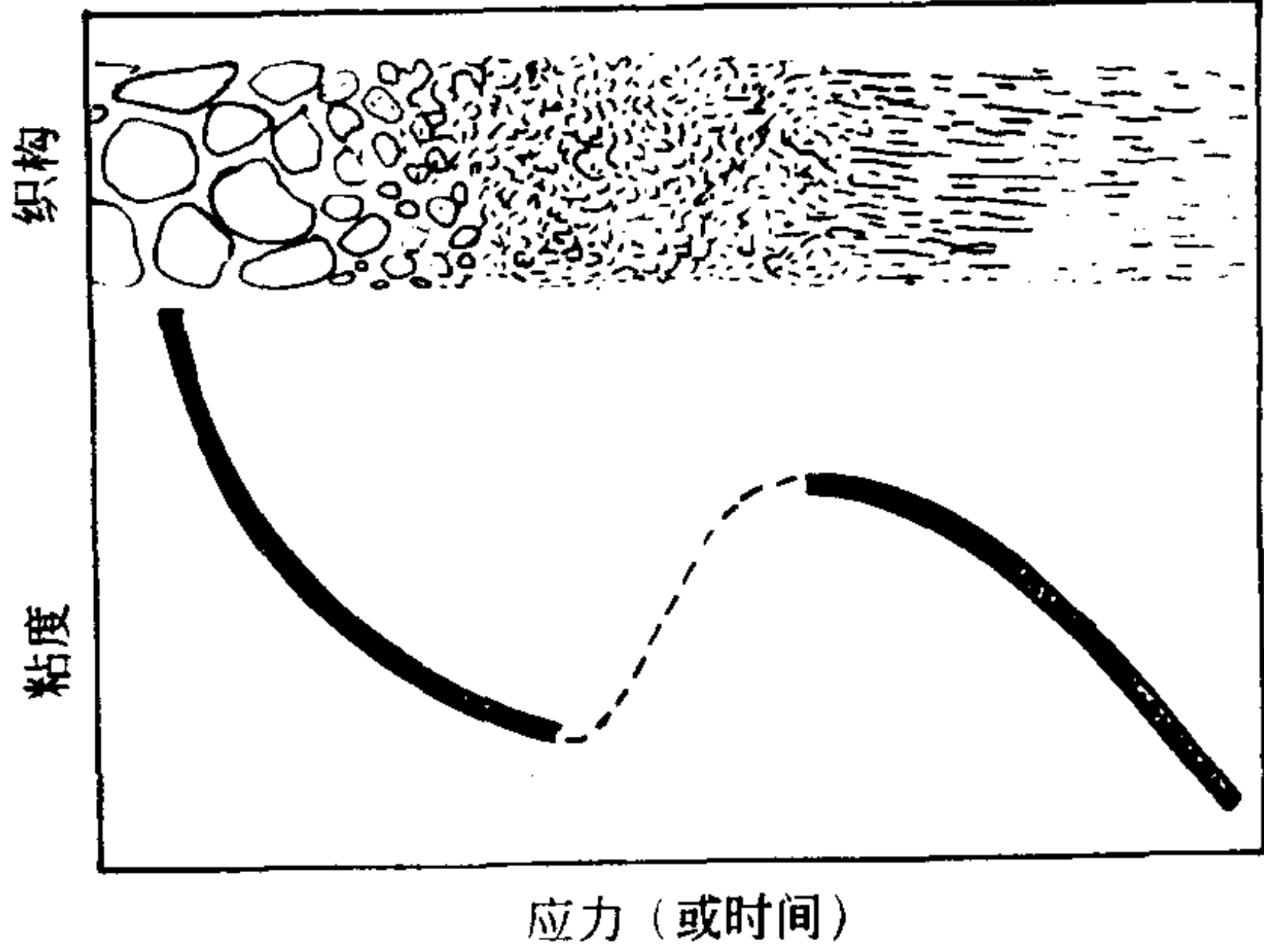


图 8-26 高分子液晶的流变性与织态的关系

二、溶致性液晶的流变行为

溶致性液晶是在溶液浓度达到某一临界值时形成的。这种相变过程反映在流变行为上也与一般的浓溶液不同。对于一般的聚合物溶液来说,它的粘度是随聚合物浓度的增加而单调地增大,而对溶致性液晶聚合物来说,其典型的流变特性如图 8-27 所示。

开始体系的粘度随浓度而增加,当达到某一临界浓度时,粘度会出现极大值,以后随着浓

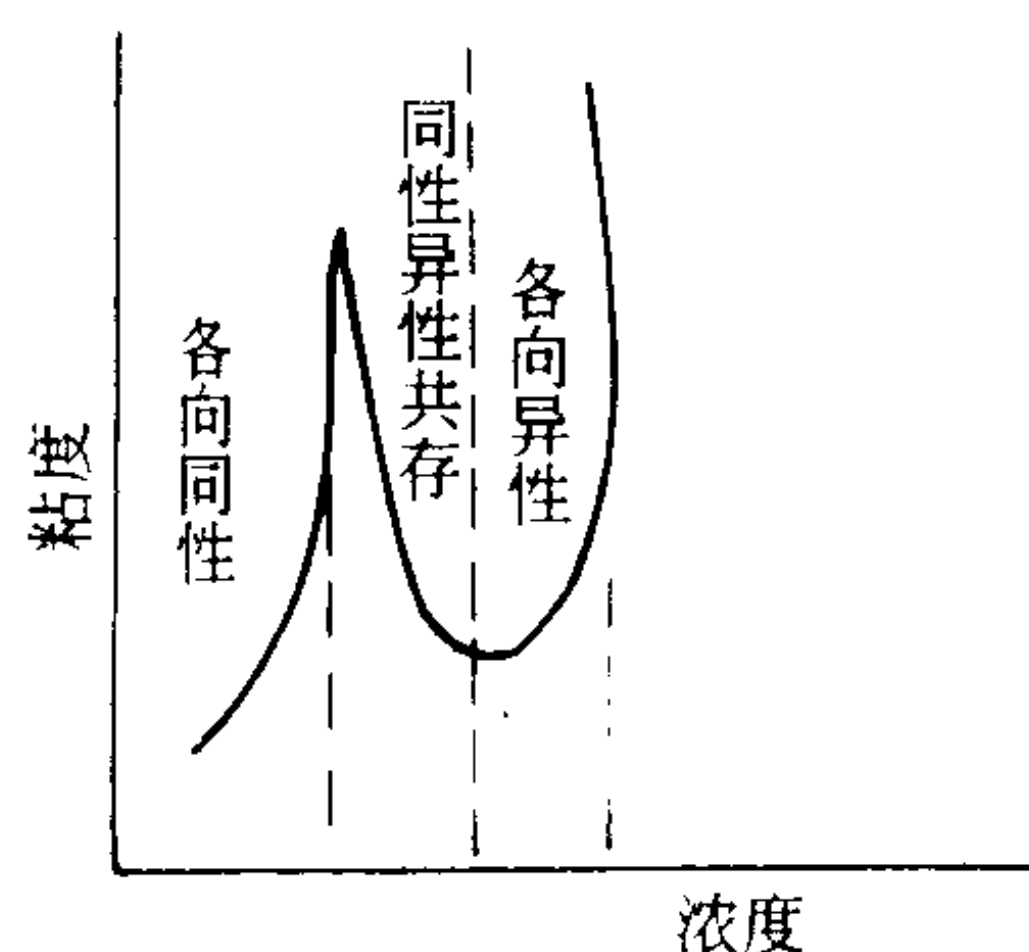


图 8-27 溶致性液晶的粘度行为

度的增加,粘度反而迅速下降,出现一极小值,最后又随浓度的增加而迅速增加。测定转变前后体系的光学性质后,发现体系由各向同性向各向异性转变。人们进一步研究聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)液晶体系的粘流活化能(ΔE_η),发现在各向同性阶段, $\Delta E_\eta = 71.06 \text{ kJ/mol}$,这与普通脂肪族聚酰胺的粘流活化能相近,说明此时体系流动单元是分子链段。而在各向异性阶段, ΔE_η 只有 $16.72 \sim 41.8 \text{ kJ/mol}$,这说明在各向异性的液晶态中,形成了如上所述的多微区结构,此时流动过程伴随着织态结构和分子取向的变化,而使体系的表观粘度大大降低。

同样,溶致性液晶聚合物体系粘度随温度的变化,会出现一极小值。这种现象也与相态变化密切相关。当液晶体系的温度逐渐升高时,其粘度会因分子迁移性的提高而减小;另一方面,当温度升高至体系转变为各向同性液体时,其粘度因相态转变而升高。例如,图 8-28 是 PBLG (分子量为 310000)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液,于剪切速率 $\dot{\gamma} = 19.4 \text{ s}^{-1}$ 下测定的粘度与温度倒数的关系图。

溶致性液晶聚合物的弹性行为也与一般柔性聚合物溶液呈现不同的特点。对于一般的柔性高分子溶液来说,表征流体弹性的第一法向应力差 N_1 是随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的增加而增大。但对溶致性液晶聚合物体系来说,则在某个剪切速率范围下出现负的第一法向应力差的现象。例如图 8-29 是 PBLG 的间甲酚溶液(质量分数 16.4%)测定的 $N_1(\tau_{11} - \tau_{22})$ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系图。从图中可见,在中间区域的剪切速率范围内,呈现出负的法向应力。这种现象已在许多向列型和胆甾型的溶致性液晶体系中观察到,其分子理论解释较为复杂,这里不再介绍。

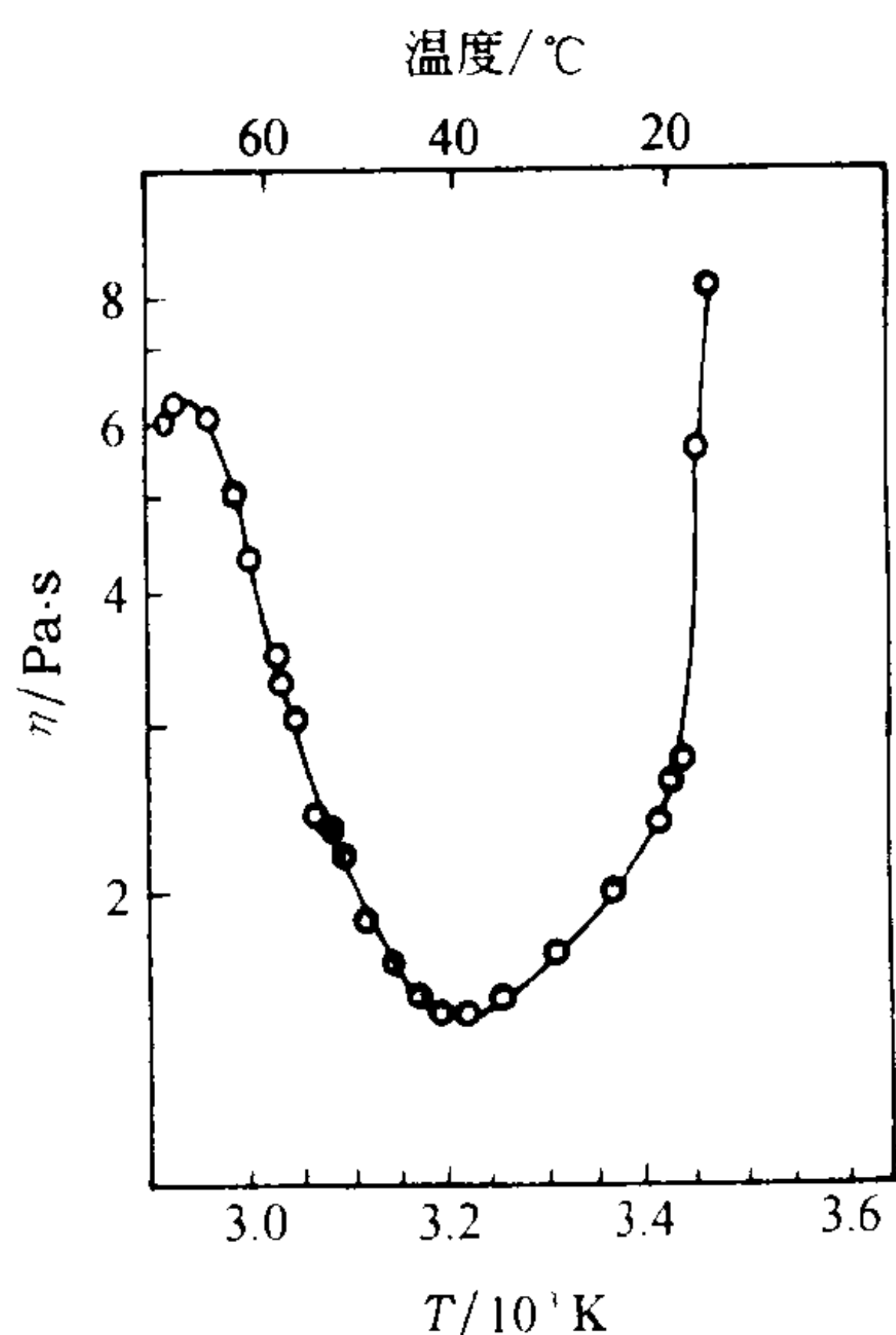


图 8-28 PBLG—DMF 溶液粘度的温度依赖性

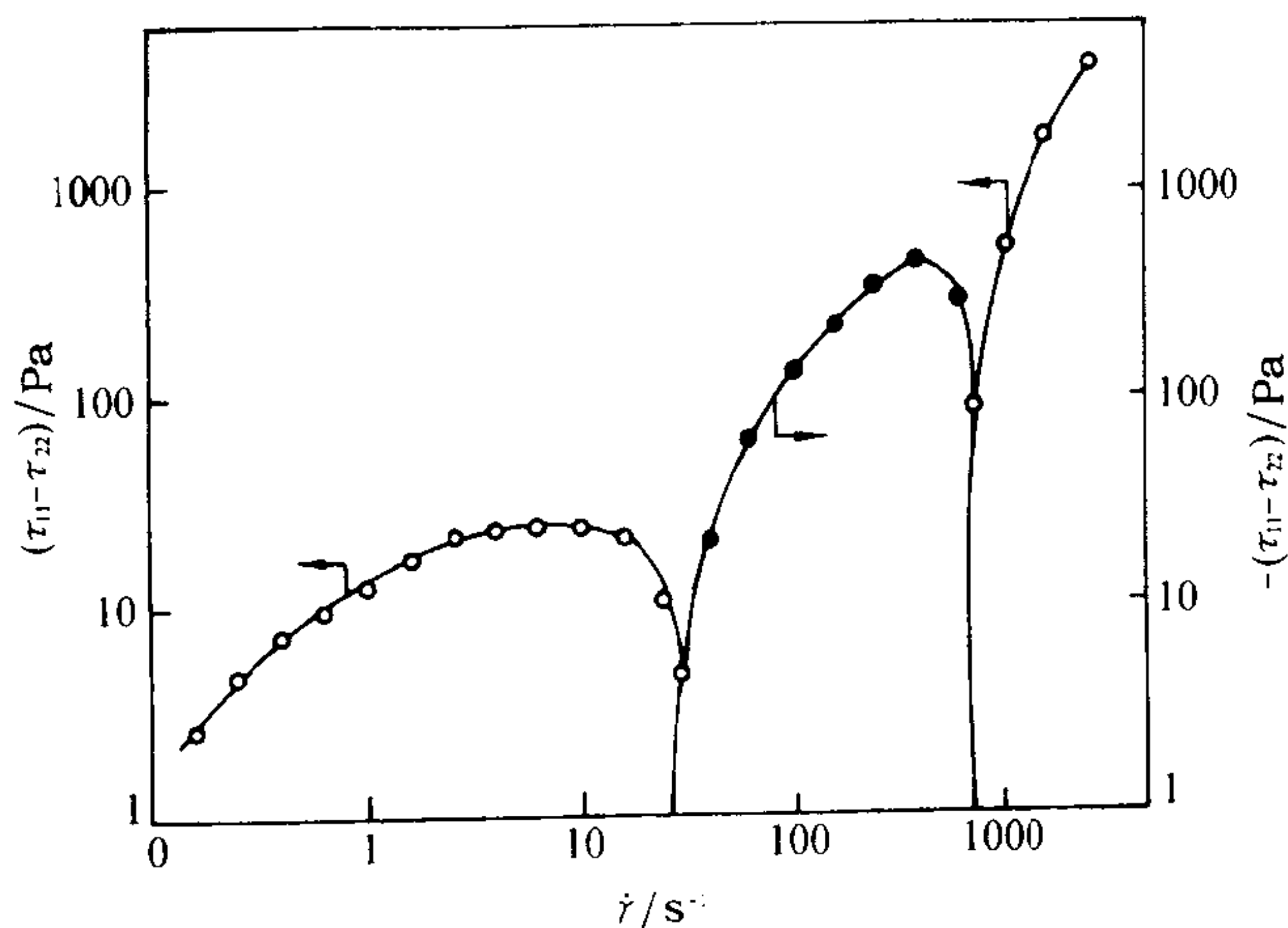


图 8-29 PBLG 间甲酚溶液(质量分数 16.4%)的 N_1 与 $\dot{\gamma}$ 的关系

三、热致性液晶聚合物的流变行为

热致性液晶聚合物的流变行为与溶致性液晶聚合物具有许多相似性。例如其粘度行为与液晶相的转变有着密切关系。图 8-30 是 PHB/PET 共聚酯中 PHB 含量的变化与表观粘度的关系。从图中可看到,在开始时由于 PHB 取代部分的柔性的乙二醇基团,使熔体粘度略有增加,而当 PHB 高于 30%(摩尔分数)时,由于分子链结构的刚性逐渐增加,体系逐渐由各向同性变为各向异性,粘度逐渐下降,而在液晶特征最为显著的 60%~70%(摩尔分数)的组成范围内,粘度呈现最低值。

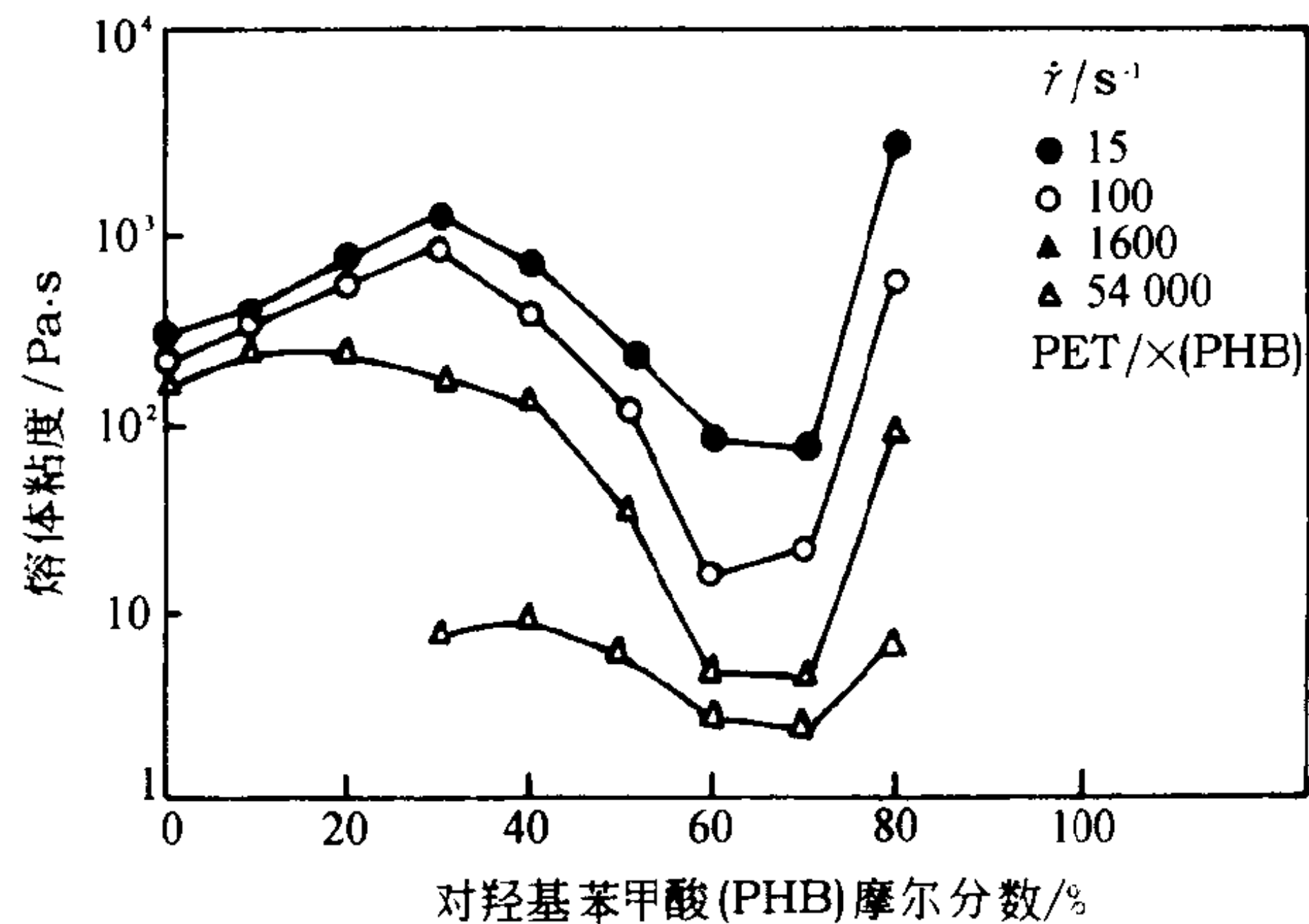


图 8-30 PHB/PET 共聚酯的介晶单元 PHB 含量与粘度的关系

与一般柔性聚合物(如聚酯、聚酰胺等)熔体不同的一个明显特点是,热致性液晶具有更强的切力变稀特征。一般热致性液晶聚合物在很低的剪切速率下,就呈现切力变稀特征,与 PET 相比,如分子量相近,其粘度大约要低 2~3 个数量级,在高剪切速率下其粘度下降更为明显。图 8-31 是 PHB/PET(摩尔比为 6:4)共聚酯在 275℃ 下测定的 η 与 $\dot{\gamma}$ 关系图。图中数据在低剪切部分由锥板型流变仪测定,高剪切部分由毛细管流变仪测得。从图中可见,当 $\dot{\gamma}$ 低于处于低剪切速率范围时,曲线仍未像一般柔性聚合物达到零切粘度,而呈现一定的屈服现象;而随

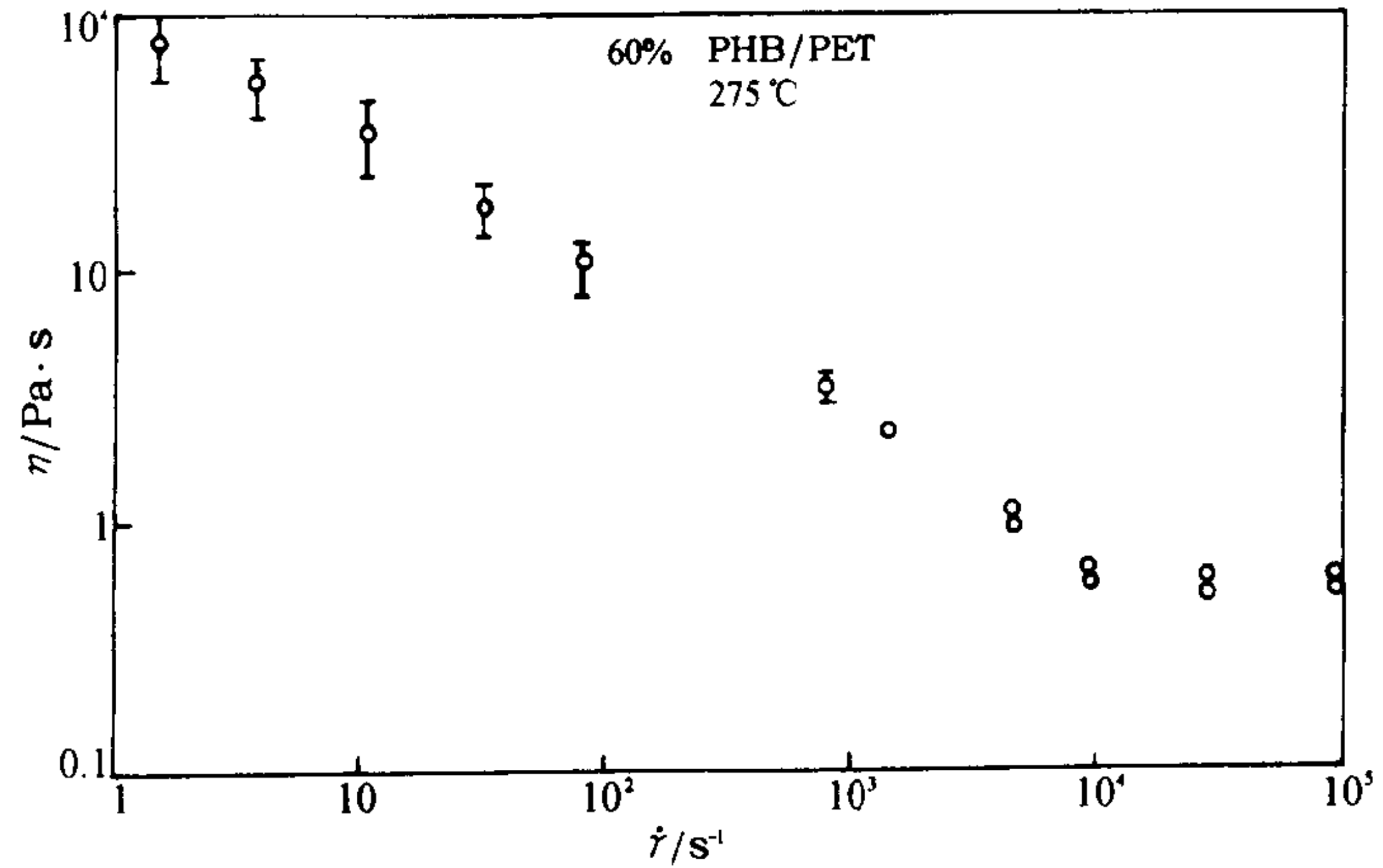


图 8-31 热致性液晶共聚酯 PHB/PET(摩尔比为 6:4)的流动曲线

$\dot{\gamma}$ 的升高,其粘度下降非常显著,至 $\dot{\gamma}=10^5\text{s}^{-1}$ 时,其表观粘度约为 $0.6\text{Pa}\cdot\text{s}$,呈现出强烈的切力变稀特征。

对于热致性液晶聚合物熔体的第一法向应力差值,有的资料报导为正值,有的则得到负值,尚无一致结论。但是,关于熔体胀大比 D_j/D_0 的测定结果表明,对于热致性液晶聚合物几乎不呈现熔体胀大现象,在某些场合还呈现收缩特征。

从以上所述,可以清楚看到液晶高分子与一般柔性高分子在流变性能方面的差异,而这种差异是与液晶态下存在的有序微区结构有关,这种织构使液晶聚合物在外界力场(尤其是拉伸流场)作用下极易取向,并且由于分子结构的刚性特征,使之所获得的取向需较长时间才能松弛掉,因而对于液晶聚合物来说,在纺丝过程中就能达到高度取向,而使纤维达到超高强高模的性能指标(强度为 1.76N/tex ,模量为 44N/tex 以上)。

第六节 共混聚合物的流变行为

共混聚物流体的流变行为与体系的相形态有着密切的关系,而其相形态又受热力学、动力学以及外界条件等诸多因素的影响,因此,迄今仅能对一些实验结果作一些唯象学的解释,而无统一的理论阐述。

一般而言,共混聚物流体仍是一种切力变稀流体,其流动曲线可用幂率函数表征。但共混物体系的粘度与混合比的关系较为复杂,通常出现如下几种情况。

(一) 共混物的粘度介于两种聚合物的组分之间

共混物的粘度可用粘度的倒数或对数加和法则来估算:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{w_1}{\eta_1} + \frac{w_2}{\eta_2}$$

或

$$\lg \eta = V_1 \lg \eta_1 + V_2 \lg \eta_2$$

式中: η ——共混物的粘度;

η_1, η_2 ——分别为两种聚合物组分的粘度;

w_1, w_2 ——分别表示组分 1 和组分 2 的质量分数;

V_1, V_2 ——表示组分 1 和 2 的体积分数。

属于这种类型的一般体系具有较好的相容性,但也存在正偏差和负偏差两种情况。例如聚-2,6-二甲基苯撑醚/聚苯乙烯以及聚丙烯/聚丁烯相对于加和率呈正偏差,而聚乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯呈现负偏差。

(二) 小比例共混就使粘度大大下降,且共混物的粘度比两种组分本身的粘度都小

例如 EPDM(乙烯、丙烯及少量二烯烃的三元共聚物)与聚氟弹性体 Viton(偏氯乙烯与六氟丙烯共聚物)共混物体系粘度与组成的关系就属这种情况,如图 8-32 所示。另外,少量液晶聚合物加入到常规聚合物中去,引起粘度大幅度下降,也有较多的实例。对此,通常认为聚合物熔体中含有少量不相容的聚合物组分时,大大改变了熔体的超分子结构而导致粘度大幅度下降。

(三) 共混物熔体的粘度随混合比的变化呈极大值或极小值

例如图 8-33 为 PP/PS 的粘度—组成关系, 曲线上出现一个极小值。而 HDPE/EVA 共混物的粘度—组成曲线上呈现一个极大值, 见图 8-34。对于 HDPE/PS 共混物则又有另一种情况, 它在某一组成下粘度呈极小值, 而在另一组成下粘度呈极大值, 如图 8-35 所示。

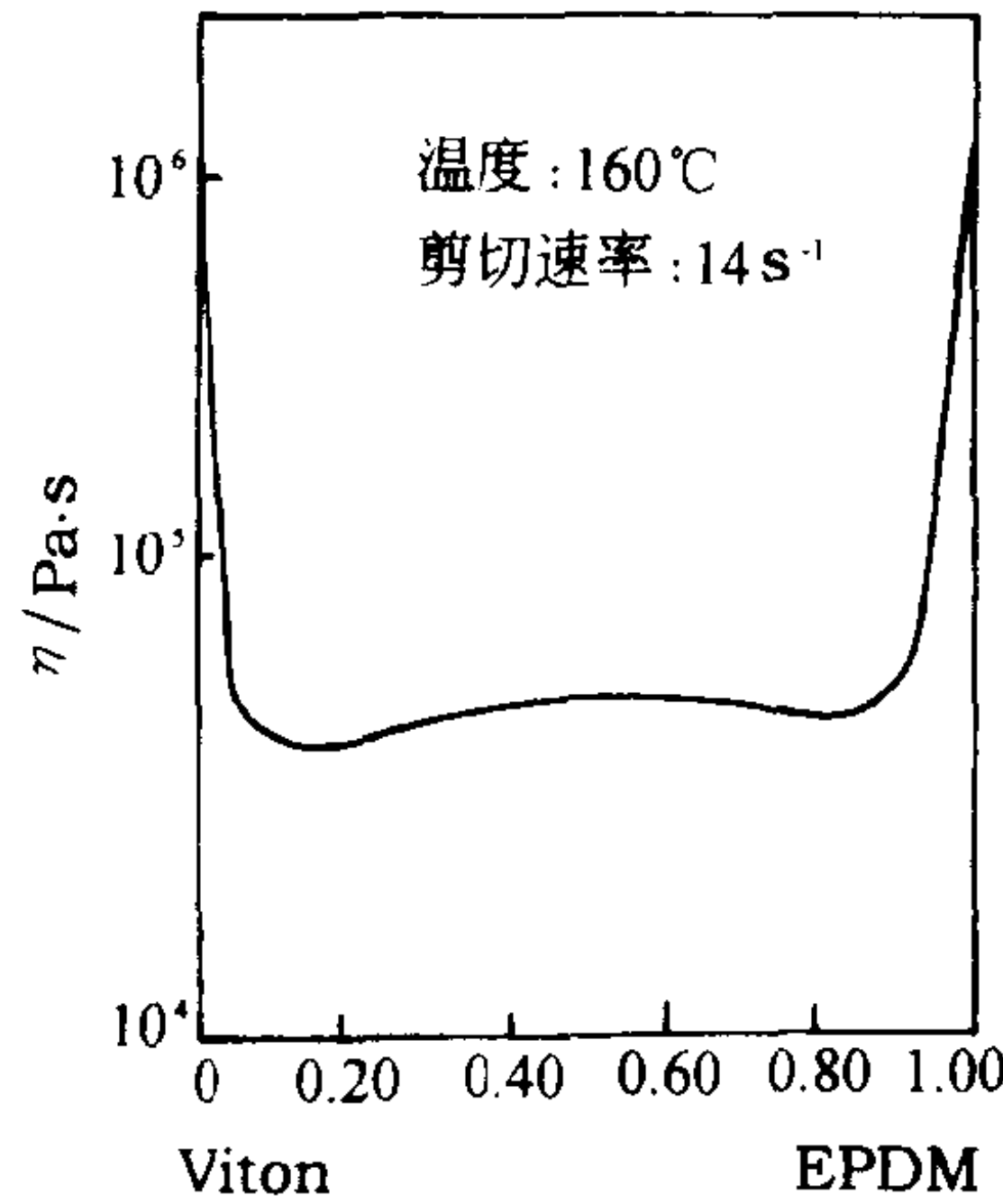


图 8-32 Viton/EPDM 熔体粘度与组分的关系

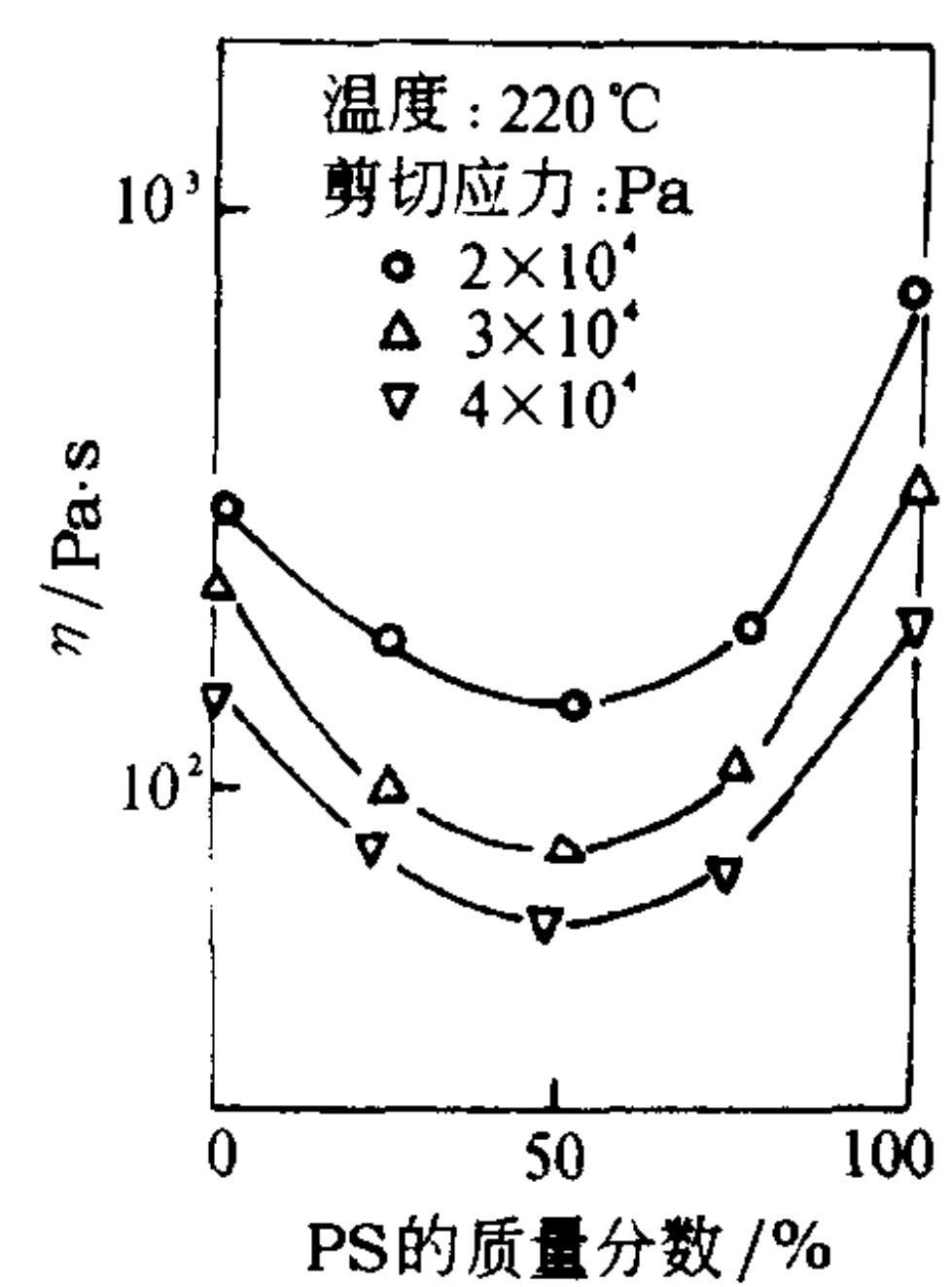


图 8-33 PP/PS 共混物的粘度—组成关系

对于上述这种复杂关系, 一般认为与不相容的两相的相互影响及相转变有关。当共混物的组成达到某一比例时, 有时连续相与分散相发生相转变时, 粘度会发生突变; 而更多的情况是与熔体形成的某种流动形态有关, 如这种形态增加两相界面的相互作用力时, 粘度出现极大值; 反之粘度出现极小值。

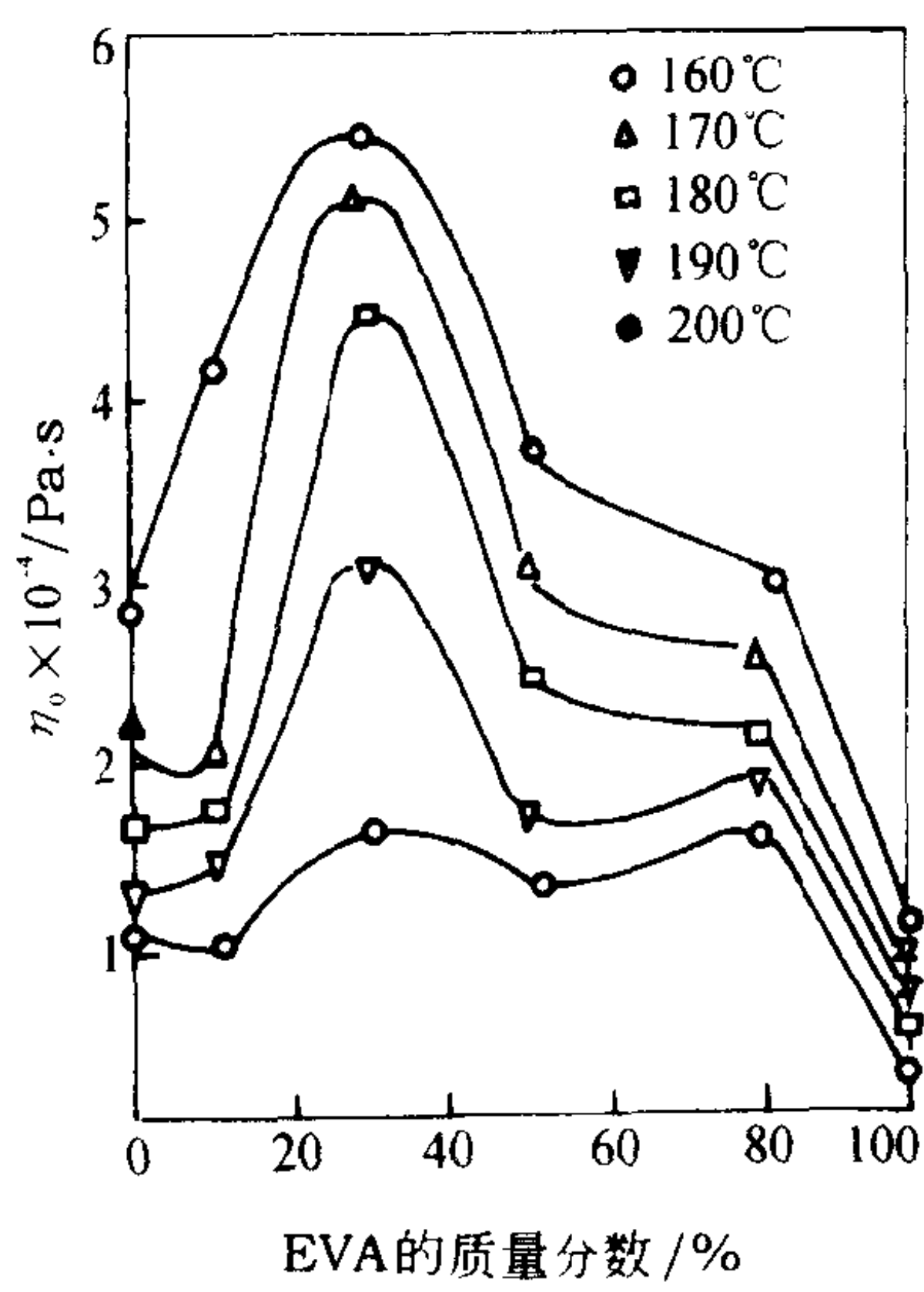


图 8-34 HDPE/EVA 的零切粘度—组成关系

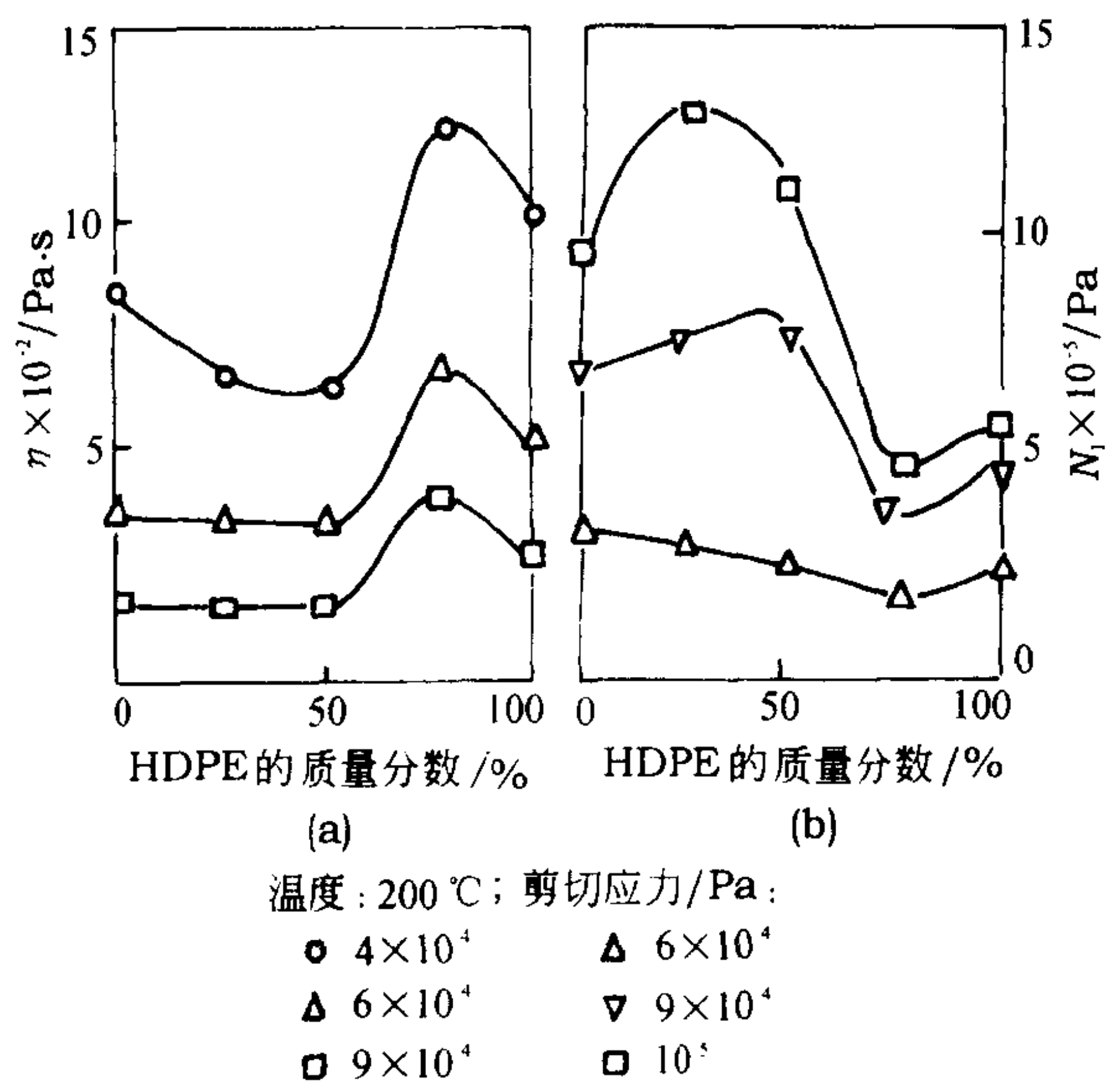


图 8-35 HDPE/PS 共混物粘度和第一法向应力差与共混物组成的关系

在图 8-35 中还可看到另一个有趣的结果是, 当共混体系粘度为极大值时, 其弹性呈极小

值。对此有人曾根据相形态研究作了唯象学的分析,认为在该组成下,HDPE 为连续相,而 PS 为分散相。由于两相均是粘弹性流体,当它们进入毛细管时都发生形变而储存一部分可回复的弹性能。连续相因接触、润湿管壁,消耗能量较多,分散相则消耗能量相对较少,因而储存着更多的可回复的弹性能,所以包含着“可形变液滴”的两相体系比“单相体系”的出口压力大,即总的可回复的弹性能较多。另外,PS 作为分散相,由于表面张力较大,易成大球,流动阻力反而小,故粘度反而小。但是,对于大多数的不相容的两相体系而言,上述对应关系并不总是存在,因此,对于不相容两相体系的流变行为,通常还需结合流体相形态分析才能作出较确切的解释。

习题与思考题

1. 解释下列名词:

(1) 表观粘度; (2) 流动指数; (3) 熔融指数; (4) 末端校正因子 B' ; (5) Weissenberg 效应; (6) 特鲁顿粘度; (7) 假塑性流体; (8) 法向应力差。

2. 试图示牛顿流体、假塑性流体及宾厄姆流体的流动曲线,并写出相应的函数表达式。

3. 简述聚物流体产生挤出物胀大效应的原因,以及温度、剪切速率和流道长径比对胀大的影响。

4. 试述导致熔体不稳定流动的原因。

5. 试述聚合物拉伸粘度与拉伸应力的关系。

6. 试述动态粘度与动态振动中角频率的关系。

7. 溶致性液晶聚合物的流变性能与一般柔性聚合物浓溶液的流变性能有什么不同?

8. 聚合物共混物的相形态对其熔体的流变性能有哪些影响?

第九章 固体聚合物的力学性质

第一节 固体聚合物力学性质概述

高分子材料的用途极广,因而对其性质的要求也是多种多样的,但最主要的还是力学性质。研究材料在经受拉伸、压缩、弯曲、剪切和扭转时的应力和应变行为是极为重要的。实验中施加的应力或应变可能是静态的,也可能是动态的,由于聚合物分子运动的粘弹性质,材料的响应也是颇为复杂的。这里主要讨论固体聚合物在小形变下的行为,以及在更大应力作用下的屈服行为和材料的破裂行为,还有材料的冲击强度与增韧的问题。

一、固体聚合物的形变及其材料常数

假若一各向同性材料,在拉伸应力 σ_{xx} 作用下,于 x 方向上将产生拉伸变形 e_{xx} :

$$e_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E} \quad (9-1)$$

式中: E ——拉伸弹性模量或杨氏模量。

在 y 和 z 两方向上,则有一相应的收缩:

$$e_{yy} = e_{zz} = \frac{\nu \sigma_{xx}}{E} \quad (9-2)$$

其中 ν 称为泊松比,其意义为:

$$\nu = \frac{-e_{yy}}{e_{xx}} = \frac{-e_{zz}}{e_{xx}} \quad (9-3)$$

即拉伸应力所产生的横向压缩应变与纵向拉伸应变之比值。

在剪切应力 σ_{xy} 下,则只有剪切应变 e_{xy} 产生,即:

$$e_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{G} \quad (9-4)$$

式中: G ——剪切弹性模量,或称刚性模量。

由于各向同性材料在 x 、 y 、 z 三个方向是完全等同的,因此,在应力张量 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 、 σ_{zx} 、 σ_{zy} 和 σ_{xy} 等六个分量的复合作用下,根据上述假定,可用下列方程完全描述出材料的应变响应:

$$\left. \begin{aligned} e_{xx} &= \frac{1}{E} \sigma_{xx} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \\ e_{yy} &= \frac{1}{E} \sigma_{yy} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{zz}) \\ e_{zz} &= \frac{1}{E} \sigma_{zz} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ e_{yz} &= \frac{1}{G} \sigma_{yz} \quad e_{zx} = \frac{1}{G} \sigma_{zx} \\ e_{xy} &= \frac{1}{G} \sigma_{xy} \end{aligned} \right\} \quad (9-5)$$

另一个重要的基本材料常数是体积模量 K , 它决定于由流体静压 P 所产生的体积变化 (膨胀或压缩) Δ :

$$\Delta = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} \tag{9-6}$$

K 与 P 和 Δ 的关系为:

$$K = \frac{P}{\Delta} \tag{9-7}$$

由此可知: 表征各向同性体的力学性质, 可使用 E 、 ν 、 G 和 K 等四个材料常数, 而且可以证明, 这四个常数间存在一定的关系, 其中只有两个量是独立的。在经典弹性力学中, 通常将 G 和 K 视为基本常数, 而 E 和 ν 视为导出常数:

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \tag{9-8}$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} \tag{9-9}$$

假若材料是不可压缩的, 即无论施加多大的流体静压 P , 体积应变 Δ 始终为零。即相当于 $K = \infty$, 此时显然有:

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} = \frac{1}{2} \tag{9-10}$$

而

$$E = \frac{9KG}{3K + G} = 3G \tag{9-11}$$

大多数材料的泊松比值在 0.20~0.50 之间, 此值越小, 材料越硬。表现为不可压缩性的泊松比 ν 为 0.5。许多液体和橡胶的泊松比近于此值; 而普通钢铁 $\nu = 1/3$; 大多数玻璃 $\nu \approx 0.25$; 许多玻璃态和晶态聚合物的 ν 值在 0.3~0.4 之间。

在不同的泊松比值下, E 、 G 和 K 的关系如下式:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3K(1 - 2\nu) \tag{9-12}$$

上列参数的某些典型数值列于表 9-1。

表 9-1 不同泊松比 (ν) 下几种模量的相互关系

ν	$\frac{E}{G}$	$\frac{K}{E}$	ν	$\frac{E}{G}$	$\frac{K}{E}$
0	2.00	0.333	0.35	2.70	1.111
0.10	2.20	0.417	0.40	2.80	1.667
0.20	2.40	0.556	0.45	2.90	3.333
0.25	2.50	0.667	0.50	3.00	∞
0.30	2.60	0.833			

与理想弹性材料不同, 各类纤维的 E/G 大多在 3~10 之间, 个别的如某些涤纶和亚麻甚至高达 20 以上, 这主要是纤维材料力学各向异性的表现。

在纤维物理中, 通常将产生 1% 的应变所需的应力乘以 100, 称为劲度, 它具有初始模量的意义。

二、固体聚合物的应力—应变曲线类型

在应力—应变试验中, 以某一给定的应变速率对试样施加负荷, 直到试样断裂为止。这类

试验大多采用拉伸方式。所以实际是拉伸应力—应变试验。由该试验所得的应力—应变曲线可以得出材料的杨氏模量、极限伸长度和抗张强度。又可根据断裂前是否发生屈服来判断材料是延性还是脆性,由曲线下的面积还可求出断裂功。所以,这种试验是十分重要的,尤其对纤维材料,拉伸是加工和使用过程中的基本力学作用形式。

大多数聚合物的应力—应变行为可概括如图 9-1 所示的几种。

根据拉伸应力—应变曲线,可以为材料的选择提供科学依据。拉伸应力—应变行为可用模量、屈服应力、断裂应力和伸长等几个指标表示。通常用于描述力学性质的术语与对应的这些指标间的关系如表 9-2 所示。其中的术语,“软”和“硬”用于区分模量的低或高,“弱”和“强”是指强度的大小,“脆”是指无屈服现象而且断裂伸长很小,而“韧”是指其断裂伸长和断裂应力都较高的情况,因此有时可将断裂功(即至断裂点应力—应变曲线下的面积)作为“韧性”的标志。

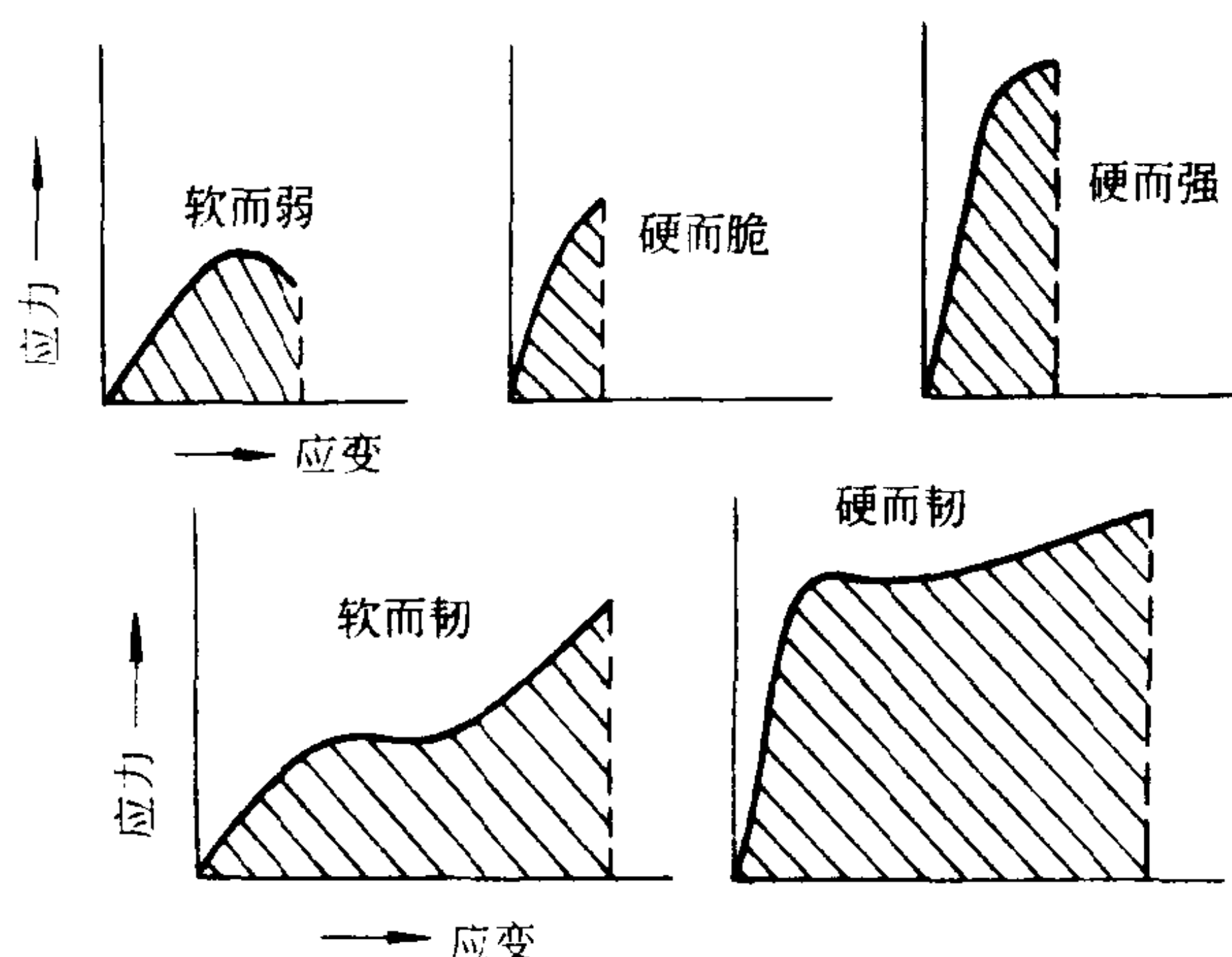


图 9-1 聚合物应力—应变曲线的类型

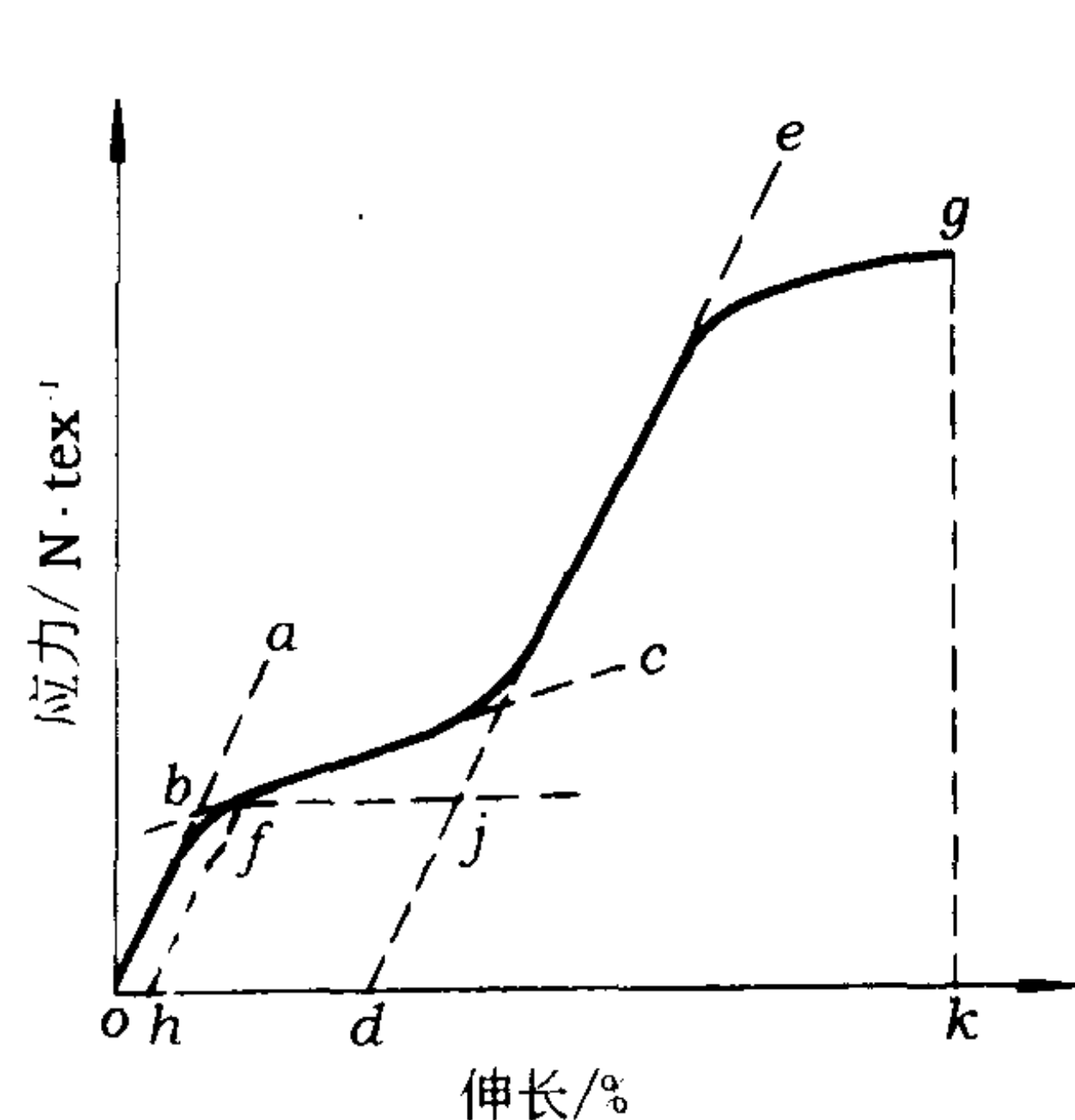


图 9-2 成品纤维的典型应力—应变曲线

涤纶、锦纶等的应力—应变曲线的基本特征如图 9-2 所示,现以此为例进一步说明这些术语的意义。应力—应变曲线初始阶段的斜率(oa 线)即为初始模量 E 。随着应变的增大,应力出现明显的极大值或拐点 f ,常称之为屈服点;越过屈服点后, bc 段的斜率称为屈服后的模量。继续增大应变,出现明显的应变硬化现象, de 段的斜率称为增强模量。屈服点到出现增强现象之间的应变(即 fj 线段长度)称为增强模量位移。最后在 g 点发生断裂,称 gk 为断裂强度, ok 为断裂伸长。 ogk 线所包围的面积等于断裂功。

表 9-2 高聚物材料应力—应变行为的几种典型特征

描述的术语	拉伸应力—应变的特征			
	模量	屈服应力	断裂应力	断裂伸长
软而弱	低	低	低	中
软而韧	低	低	等于屈服应力	高
硬而脆	高	无	中	低
硬而强	高	高	高	中
硬而韧	高	高	高	高

第二节 固体聚合物的屈服行为

一、玻璃态和结晶聚合物的拉伸

在单轴拉伸应力作用下,玻璃态聚合物的应力—应变曲线如图 9-3 所示。在很低的温度下($T \ll T_g$),应力与应变呈正比的关系,但应变在小于 10% 就发生断裂(曲线①所示);当温度略为升高以后,应力—应变曲线出现转折点 B ,该点称为屈服点,此时应力达到极大值,称为屈服应力。试样应变继续增大,过了 B 点应力反而下降。继续拉伸,试样便发生断裂,断裂应变小于 20%(曲线②所示);若温度继续升高到 T_g 以下几十度范围时,应力—应变曲线则如图中曲线③所示,此时试样在越过屈服点之后发生很大的应变(可达百分之几百),但其应力则不增加或增加不大,在断裂前曲线又呈较明显的上升,直到断裂(曲线③所示)。试样在断裂处对应的应力称为断裂应力,对应的应变称为断裂伸长率。当温度升高到 T_g 以上,试样进入高弹态,在较小的应力下即发生形变量很大的高弹形变,应力—应变曲线不再出现屈服点,却出现一较长的平台,直到试样断裂前夕,曲线才出现明显的上升(曲线④所示)。

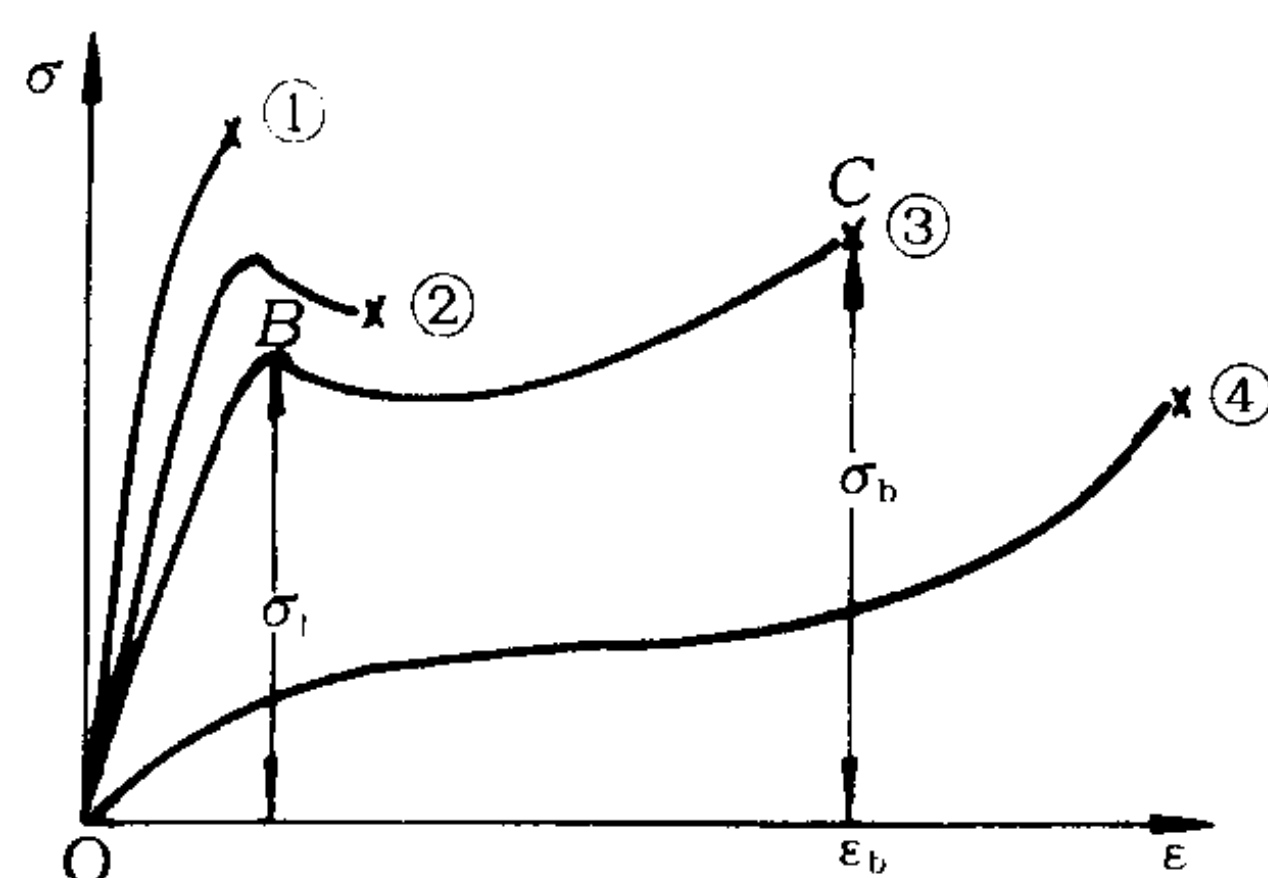


图 9-3 玻璃态聚合物于不同温度下的应力—应变曲线

由玻璃态聚合物拉伸时的曲线可以知道,在起始阶段,应力—应变成正比,基本表现为胡克弹性体行为,此时若在某一点停止拉伸,移去外力,试样将立刻完全回复原状。由该线性关系的斜率可计算试样的杨氏模量。这段线性范围区域对应的应变一般为百分之几。从分子运动的观点分析,该线性区的胡克弹性行为是由大分子链的化学键长键角变化引起的。材料在产生屈服后出现较大的应变。若在试样断裂前停止拉伸,除去外力,则试样已发生的大形变无法完全回复;只有让试样的温度升到 T_g 附近,形变方可回复,因此,这种大形变在本质上是一种高弹形变,而不是粘流形变,其分子机理主要是高分子的链段运动,它只是在大外力的作用下的一种链段运动。为区别于普通的高弹形变,可称之为强迫高弹性。在 T_g 以下,由于聚合物处于玻璃态,即使外力除去,已发生的大形变也不能自发回复。在材料出现屈服之前发生的断裂称为脆性断裂(如曲线①),一般材料在发生脆性断裂之前只发生很小的形变。而在材料屈服之后的断裂,则称为韧性断裂(如曲线②,③)。

强迫高弹性产生的原因是由于外力的作用减小了在作用力方向上高分子链段运动的弛豫时间(松弛时间),使得在玻璃态被冻结的链段能越过位垒而运动,实验表明,弛豫时间(松弛时间) τ 与外界应力 σ 之间有如下关系:

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta E - \alpha \sigma}{RT} \right) \quad (9-13)$$

这里 ΔE 是活化能, α 是材料常数。由此可见,作用在聚合物材料上的力降低了活化能,因而使弛豫时间缩短。当应力增加使弛豫时间减小到与外力作用时间(拉伸速率)同一数量级时,聚合物就产生强迫高弹形变。外力作用对弛豫过程的影响与升高温度相似。

结晶聚合物在单轴拉伸过程中,应力—应变曲线的基本特征示于图 9-4。整个曲线可分为三个阶段。第一阶段应力随应变线性地增加,试样被均匀拉长,伸长率可达百分之几到十几,到 Y 点后,试样截面开始变得不均匀,出现一个或几个“细颈”,即进入第二阶段。在该阶段,细颈与非细颈部分的横截面积分别维持不变,而细颈部不断扩展,非细颈部分逐渐缩短,直到整个试样完全变细为止。在第二阶段的应变过程中应力几乎不变。最后,进入第三阶段,即成颈的试样又被均匀拉伸,此时应力又随应变的增加而增大直到断裂为止。

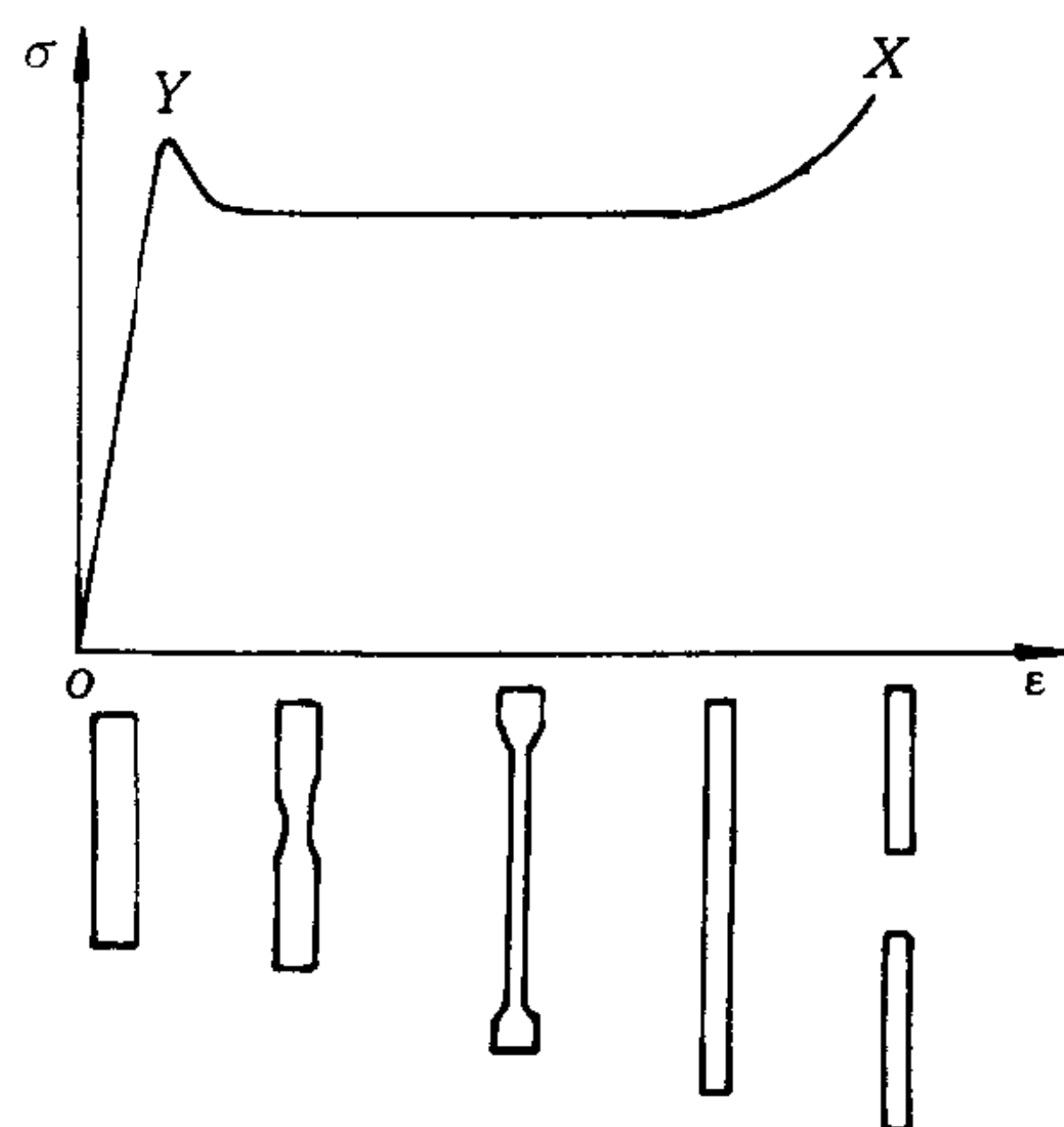


图 9-4 结晶聚合物拉伸过程应力—应变曲线及试样外形变化的示意图

结晶聚合物在单向拉伸过程中分子排列产生很大的变化,尤其是接近屈服点附近,分子链及其微晶在平行于拉伸方向上开始取向和重排,甚至有些晶体可能破裂成较小的单位,然后在取向的情况下再结晶。拉伸后的材料在熔点以下难以回复到原先未取向的状态,只有加热到熔点附近,才能回复到未拉伸状态。因此这种结晶聚合物的大形变,就本质上说也是高弹性的。

由此我们发现,玻璃态聚合物的拉伸与结晶聚合物的拉伸有相似之处,即两种拉伸过程均经历弹性变形、屈服、发展大形变以及应变硬化等阶段,其中大形变在室温时都不能自发回复,而加热后则产生回复,故本质上两种拉伸过程造成的大形变都是高弹形变。该现象通常称为“冷拉”。同时,两种拉伸过程又有区别,即产生冷拉的温度范围不同,玻璃态聚合物的冷拉温度区间是 T_b 到 T_g ,而结晶聚合物则为 T_g 至 T_m ;另一差别在于玻璃态聚合物在冷拉过程中聚集态结构的变化比晶态聚合物简单得多,它只发生分子链的取向,并不发生相变,而后者尚包含有结晶的破坏、取向和再结晶等过程。

二、聚合物的屈服

(一) 固体聚合物屈服的特点

高弹形变与普弹形变有很大的差异,在产生形变的外力除去之后,普弹形变是瞬时回复的,而高弹形变回复具有时间依赖性,对于强迫高弹形变则需要升高温度以使相应结构单元产生运动,从而使形变回复。另一方面,高弹形变又与塑性形变不同,后者主要指在应力连续作用下,发生塑性流动,形变可随时间无限增大。而强迫高弹形变只有在应力超过某一确定的屈服应力之后产生。

固体聚合物的屈服行为,与其它材料的屈服一样,有许多共同的规律,但是,固体聚合物的屈服行为还有下述特点。

(1) 聚合物在屈服点的应变值比金属大得多。多数金属材料的屈服应变约为 0.01 甚至更小,但聚合物的屈服应变可达 0.2 左右。

(2) 许多聚合物过了屈服点之后,均发生应变软化。这时应变增加,应力反而下降。

(3) 屈服应力对于施加应力的速度变化十分敏感。屈服应力的这种应变速率依赖性与聚合物材料稳定细颈的形成有关。

(4) 聚合物的屈服应力随温度增加而降低,在超过玻璃化温度以后,屈服应力很快趋向

于零。

(5) 屈服后的应变软化伴随着细颈发生, 而且由于细颈的继续, 会发生应变硬化, 因此, 出现能形成稳定细颈的冷拉过程。

(6) 屈服后, 结构和性能均发生突然变化, 在适当条件下, 屈服总是伴随着取向的发生, 产生强烈的各向异性。对于非晶态聚合物的屈服, 可能发生结晶化; 而对于晶态聚合物的屈服, 则可能发生晶型、结晶度的变化等再结晶作用。总之, 屈服时伴随着原有结构的破坏, 以及新结构的形成。

(7) 聚合物的拉伸屈服应力不等于压缩屈服应力, 后者大于前者。这是由于压缩时分子间范德华排斥力比拉伸时为大。此外, 聚合物取向薄膜在不同方向上的屈服应力差别很大, 平行于取向方向的应力远大于垂直于取向方向的应力。

(二) 固体聚合物的拉伸屈服行为和细颈现象

屈服行为与其它力学行为一样, 在拉伸、压缩、剪切等作用时均可发生。由于在后加工和使用的过程中, 半成品和成品纤维受力的主要方式是拉伸, 因此对这类屈服讨论较多。

1. 拉伸条件下的屈服行为 在拉伸应变试验中, 用负荷 F 对伸长率(应变)作图, 得负荷—伸长曲线。若样品在拉伸前的截面积为 A_0 , 则负荷可按折合的拉伸应力表示:

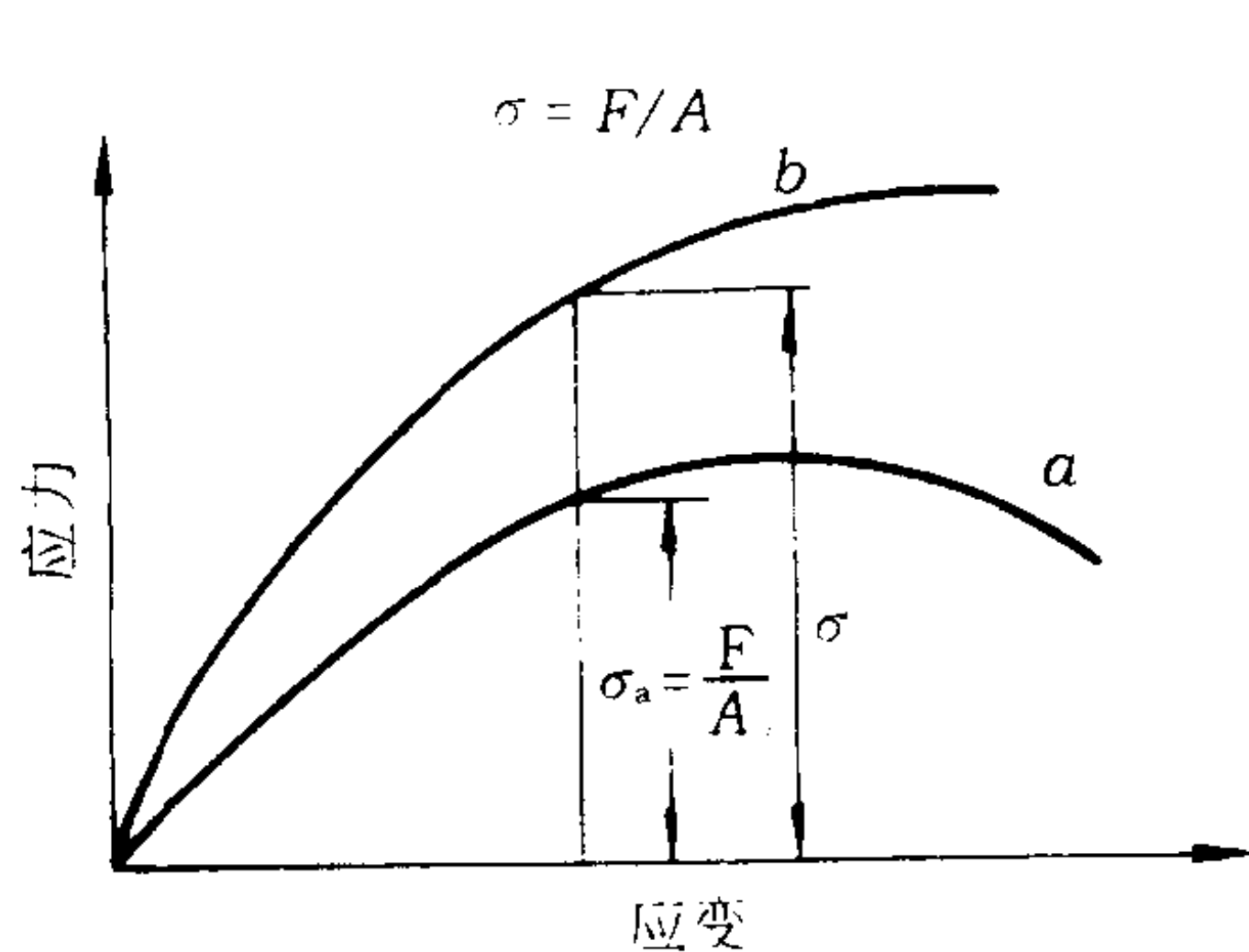


图 9-5 习用应力—应变曲线(a)与真应力—应变曲线(b)之比较

$$\sigma_a = \frac{F}{A_0} \quad (9-14)$$

式中 σ_a 是习用应力, 有时称为工程应力, 即按原始截面积计算的单位面积上的拉伸作用力。结果可绘出图 9-5 中的屈服线(a), 称为习用应力—应变曲线。考虑到材料拉伸时截面会逐渐减小, 而在体积不变(假定不可压缩, 则泊松比 $\nu = 0.5$)的条件下有:

$$L_0 A_0 = L_1 A_1 \quad (9-15)$$

$$A_1 = \frac{L_0 A_0}{L_1} = \left(\frac{1}{1+e} \right) A_0 \quad (9-16)$$

上式中 e 定义为: $e = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_1 - L_0}{L_0}$

式中: L_0 ——样品的起始长度;

L_1 ——形变后样品的长度。

若用 A_1 去代替 A_0 , 以定义每一瞬时的应力 σ , 则所得的值可称为真应力。

$$\sigma = \frac{F}{A_1} = \frac{F}{\frac{A_0}{1+e}} = (1+e) \sigma_a = \frac{1+e}{A_0} F \quad (9-17)$$

所画出的曲线称为真应力—应变曲线, 见图 9-5(b)线。

习用应力—应变曲线上出现的极大值, 所对应的现象可称为屈服。习用应力为极大值时的条件为:

$$\frac{d\sigma_a}{de} = \frac{1}{A_0} \cdot \frac{dF}{de} = 0 \quad (9-18)$$

因为:

$$\sigma_a = \frac{\sigma}{1+e}$$

所以:

$$\frac{d\sigma_a}{de} = \frac{1}{(1+e)^2} \left[(1+e) \cdot \frac{d\sigma}{de} - \sigma \right] = 0$$

即:
$$(1+e)\frac{d\sigma}{de} - \sigma = 0 \quad (9-19)$$

或
$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{\sigma}{1+e} = \frac{\sigma}{R} \quad (9-20)$$

式中的 R 是拉伸比, 即 $R = L_1/L_0$, 显然还有:

$$\frac{d\sigma}{dR} = \frac{d\sigma}{de} = \frac{\sigma}{R} \quad (9-21)$$

某函数之一阶导数的几何意义, 是它所代表的曲线之斜率, 因此上述屈服条件, 其解析式可用等价几何作图表示(见图 9-6), 这称之为 Considere 作图法。

2. 细颈的发生 观察聚合物材料的形变过程, 有时会发现材料的某些部位截面突然缩小的现象, 人们常称之为颈缩或细颈。这说明在不同部位出现了不均匀应力和不均匀应变的情况。

细颈的形态可用细颈角 θ 表征。由图 9-7 可见, 细颈角越大, 细颈越尖锐; 反之, 细颈角越小, 细颈越平坦。

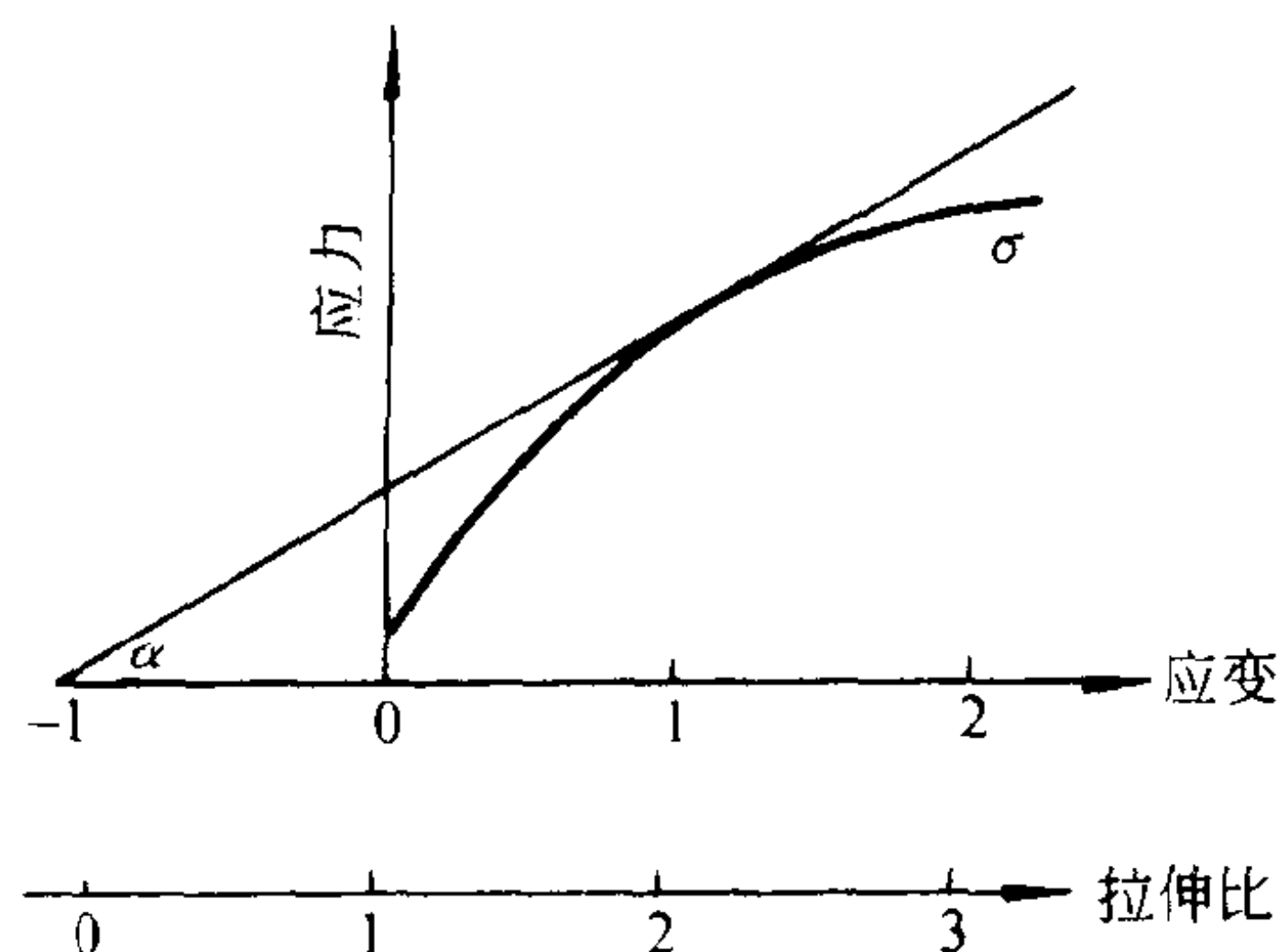


图 9-6 Considere 作图法

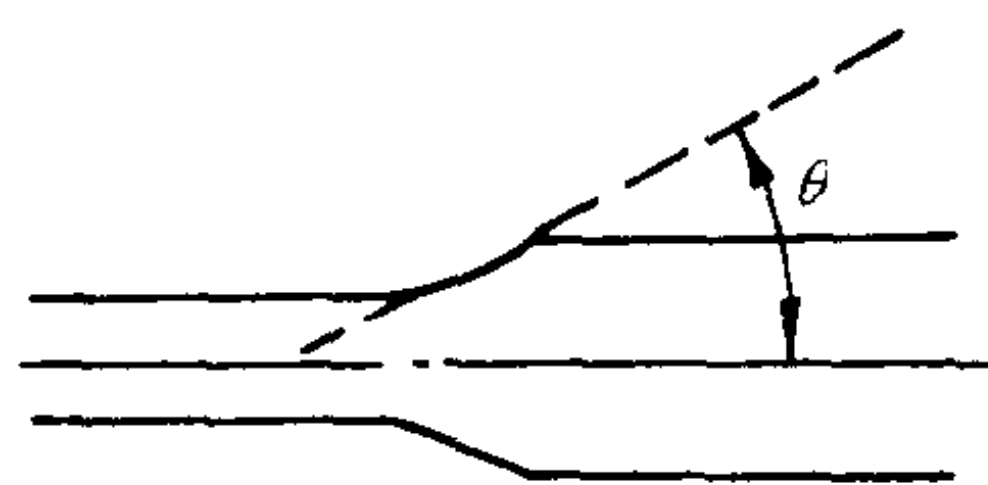


图 9-7 熔纺纤维拉伸细颈的形态

细颈角的大小, 像其它许多屈服过程一样, 决定于拉伸的温度和应变速率。实验表明, 随着温度降低和应变速率的增加, 细颈角有所增大。在不同温度下, 细颈角随细颈点运动速度 v_x 变化的情况如图 9-8 曲线组所示。

由图 9-8 可见, 在试验范围内, 当温度在 T_g (67°C) 附近时, 细颈角的速率依赖性最大。十分有趣的是用 WLF 方程可将这些数据处理为“主曲线”。拉伸时屈服应力随温度和拉伸速率的变化, 也可用 WLF 方程处理。

已经证明, 原来针对非晶态聚合物较小变形而提出的时间—温度换算原理, 对于非晶态或晶态聚合物的大形变过程处理, 在许多实例中也同样是有有效的。

表征细颈形态的另一个重要参数是自然拉伸比 R_N , 定义为出现细颈前后纤维截面积之比:

$$R_N = \frac{A_0}{A_1} = \frac{L_1 \rho_1}{L_0 \rho_0} \quad (9-22)$$

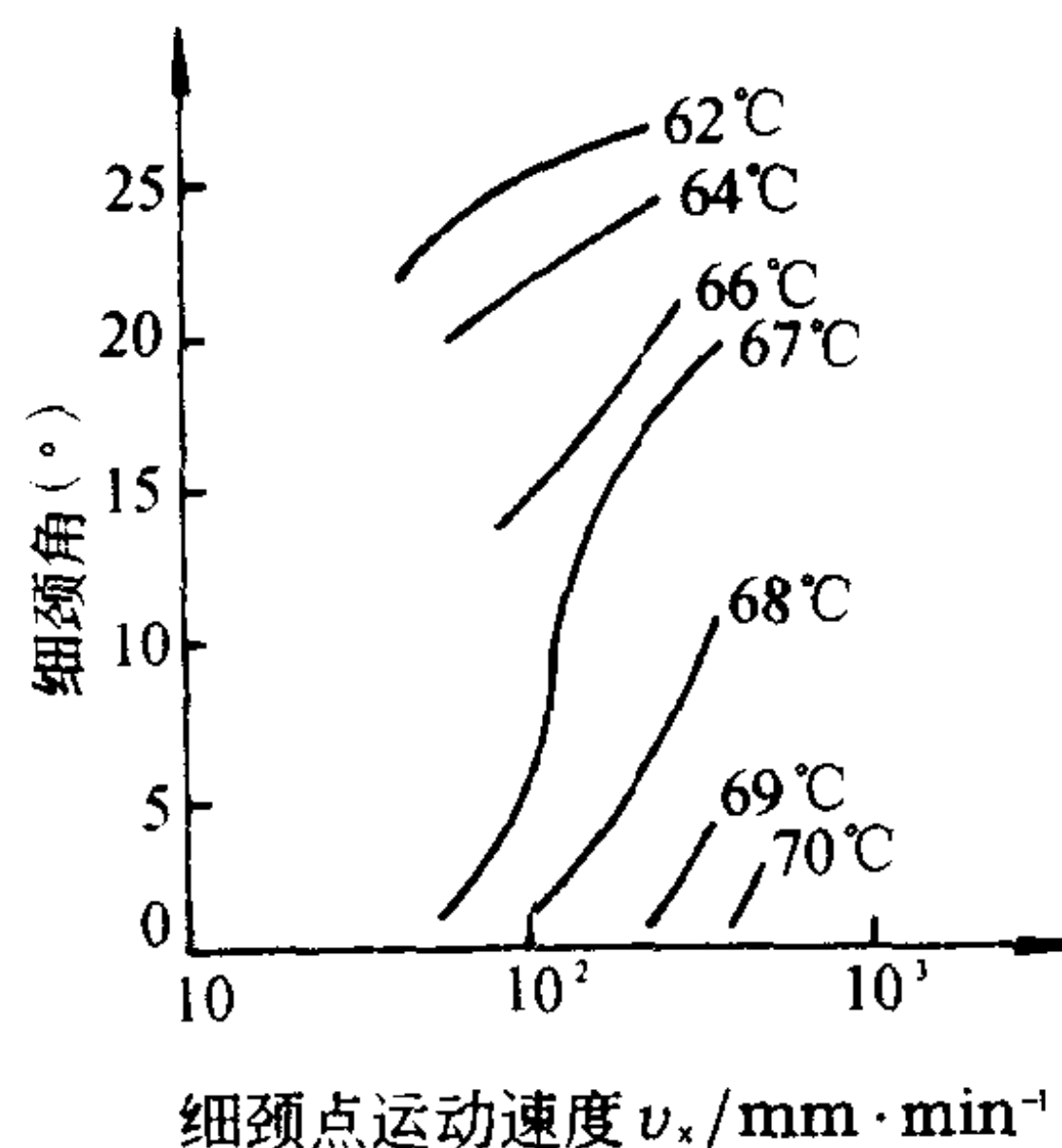


图 9-8 不同温度下细颈角 θ 与拉伸应变速率的关系

式中： A_0 ——样品的起始截面积；

A_1 ——细颈的截面积；

L_1 ——样品完全变为细颈时的长度；

L_0 ——样品的原始长度；

ρ_1 ——拉伸后样品的密度；

ρ_0 ——拉伸前样品的密度。

当 $\rho_1 = \rho_0$ 时，则用长度表示的拉伸比 L_1/L_0 才与用截面积表示的拉伸比 A_0/A_1 相等。

冷拉过程的先导是屈服，而屈服后的应变硬化则是细颈稳定的决定条件。屈服时真应力下降，或者更一般地说是其增长速率下降（ $\sigma-e$ 曲线斜率减小）。因而拉伸总负荷发生变化的原因可归结为几何软化和受热软化两个因素。当然很多情况下，两种因素会同时存在。若屈服一旦产生细颈，几何软化的现象将十分突出，此时若没有某种硬化对此加以补偿，则在细颈处将发生更大形变直至破裂。对于聚合物，出现细颈后的应变硬化十分明显，从而保证了细颈的稳定。应变硬化的主要原因是纤维细颈结构发生了很大变化，尤其是结晶和取向过程。

冷拉时的应力诱导结晶现象，是应变硬化的重要起因，这种情况最先引起注意的是橡胶拉伸结晶所致的硬化。应力促进结晶，可能是因它能使分子迁移性加大的缘故，也可能是由应变产生的绝热局部升温，加快了结晶作用。另外由于拉伸作用，分子链发生取向，即沿拉伸方向择优排列，使样品出现各向异性。此时，沿拉伸方向的模量可大大增加，即发生了硬化。

当然，实际样品硬化的机理各有不同，聚合物能出现如此之大的细颈应变，许多人都认为与链的伸直有关。

第三节 聚合物的断裂与强度

一、断裂的机理

从微观结构看来，聚合物材料的破裂，包括三类键合的破坏：范德华力；氢键；化学键。聚合物的分子链在应力下发生断裂，最初只是一种推测，后来由于分子谱技术的进展，这一概念得到了证实。由顺磁共振、质谱和红外光谱的研究均可以直接或间接推断，在材料断裂时有主价键发生破裂的可能性。

对半结晶聚合物，当应力超过断裂应力的 60% 以上时，才能检出自由基，浓度一般为 10^{16} 个/cm³；对于玻璃态聚合物，自由基浓度小于 10^{14} 个/cm³，一般不能检出；而对交联的弹性体，低于 T_g 之下（如 -120℃ 时）也可能观察到自由基的出现，然而一旦加热到 T_g 之上，由于分子的活动性加大，自由基很快消失。

分子破裂的热涨落理论或动力学理论，是根据化学反应过渡状态理论引伸而来的。化学键的破裂是一个活化过程，要克服一定的能垒。在无外力存在时，能垒随反应坐标的变化基本是对称的，但有外力存在时，能垒（活化能）将发生歪曲，可表示为：

$$U = U_0 - F(\sigma) \quad (9-23)$$

式中 U 和 U' 分别代表有、无外力存在时的能垒，而 $F(\sigma)$ 是应力 σ 的某一函数，最简单的函数形式是与应力成正比，即：

$$F(\sigma) = \beta\sigma \quad (9-24)$$

而化学键断裂的频率与能垒成指数关系,即:

$$\nu = \nu_0 \exp \left[\frac{-(U_0 - \beta\sigma)}{kT} \right] \quad (9-25)$$

式中: ν_0 ——热振动频率,其值约为 $10^{12} \sim 10^{13} \text{s}^{-1}$ 。

现在假定,当有一定数量的键发生了破坏,余下的键不能再支承负荷,即发生了宏观上的断裂过程,这就是断裂条件。所以在一定应力之下,样品从加负荷至断裂的时间 t_f 可写为:

$$t_f = \frac{N}{\nu} = \frac{N}{\nu_0} \exp \left(\frac{U_0 - \beta\sigma}{kT} \right) \quad (9-26)$$

$$\text{或} \quad \ln t_f = C + \frac{U_0 - \beta\sigma}{RT} \quad (9-27)$$

因此用 $\ln t_f$ 对 σ 作图,必然得到一条直线,实验结果完全证实了这个结论,见图 9-9。

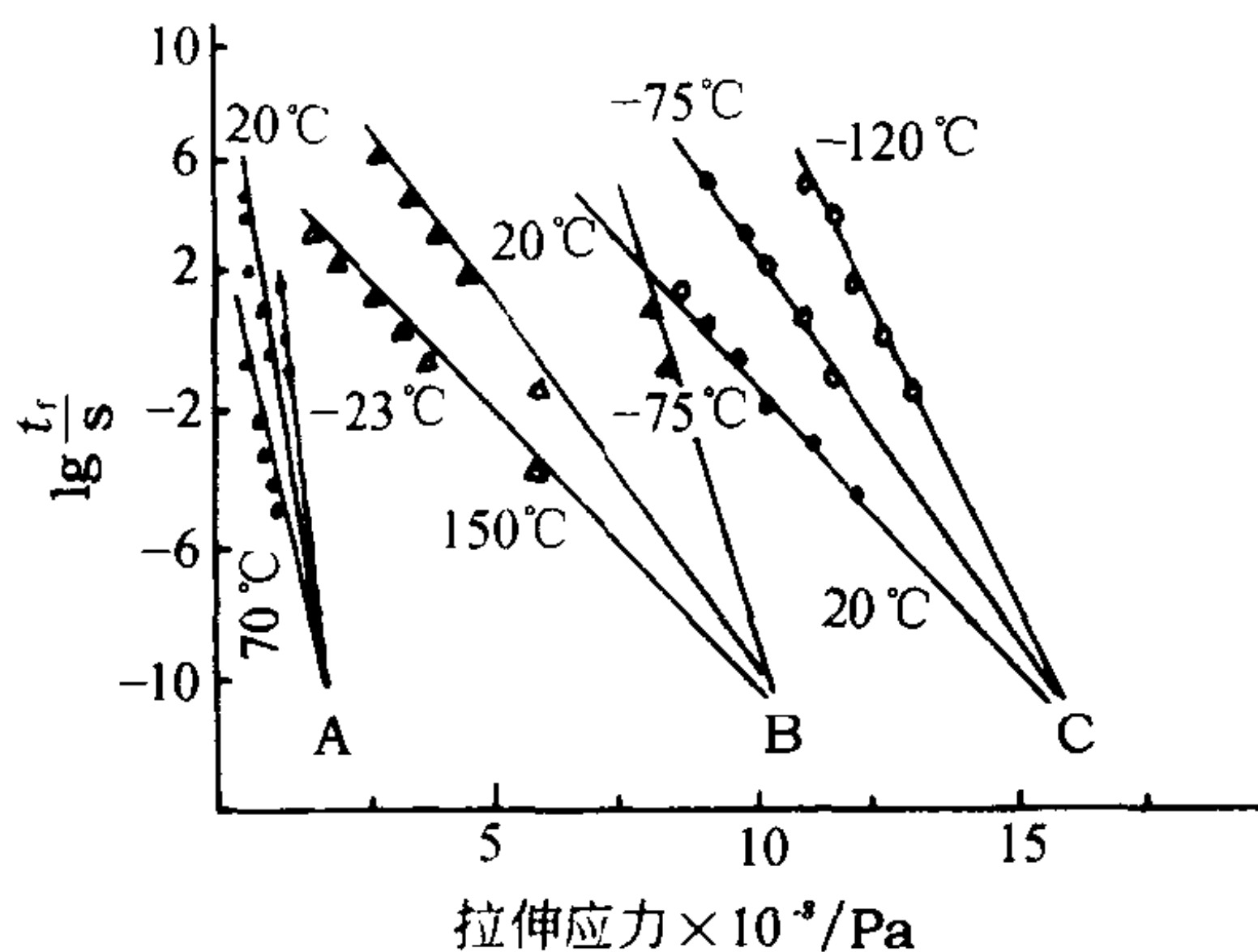


图 9-9 不同温度下几种聚合物断裂时间 t_f 与应力的关系

A—未取向的 PMMA B—粘胶纤维 C—聚己内酰胺

根据以上关系,由应力导致断裂的实验所算

出的活化能 U_0 与热裂解时活化能 U_t 的比较见表 9-3。两列数据相当一致,这是断裂过程热涨落理论的强有力的证明。

表 9-3 某些高聚物两种断裂活化能的比较

高 聚 物	$U_0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$U_t / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
聚氯乙烯	146.30	133.76
聚苯乙烯	225.72	229.90
聚甲基丙烯酸甲酯	225.72	217.36~221.54
聚丙烯	234.08	229.9~242.44
聚四氟乙烯	313.50	292.6~334.40
尼龙 6	188.10	179.74

二、理论强度的计算

固体的强度或称为极限强度,是材料抵抗破坏所能承受的最大外力,这是和前述的弹性变形、塑性变形和粘性流动均不相同的一类问题。从宏观上看,它是不可逆的,也是不可回复的,样品在破坏时分裂为数个部分。从微观角度看,弹性是由于某类键的可回复应变而造成的,当某一类或几类键发生大规模的破坏时,样品完全分裂。

根据上述原因,强度(若用单位面积上的断裂应力计算)必然与单位面积上的键数目和键本身的强度(所能承受的“应力”)有关。而键的强度必然与键的本质相关,它决定于键的类型。对于有机聚合物的固体,最重要的键型包括:分子间作用力即范德华力、氢键和共价键,三者键能的数值分别为 $4.18 \sim 20.9 \text{kJ/mol}$ 、 $8.36 \sim 41.8 \text{kJ/mol}$ 和 $292.6 \sim 418 \text{kJ/mol}$ 。

化学键是否能真正被拉断? 关于这个问题电子自旋共振(顺磁共振)的实验结果已作了肯定的回答,它是分子断裂理论的实验基础。下面从键的能量曲线出发,计算一个聚乙烯分子链需要多大的力才能被拉断。C—C 键的能量 U 随两原子间距的变化如图 9-10 中曲线 a 所示。

原子间距被拉长和压短时,体系能量都要升高。在拉长时逐渐上升到“高坪”,在压短时上

升很快而形成“峭壁”。体系能量最低为 U_0 ，即等于键能。根据定义，两原子之间的相互作用力 σ 为：

$$\sigma = \frac{dU}{dr} \quad (9-28)$$

它随距离 r 而变化的情况示于图中曲线 b。显然， $r > r_0$ 时， $\sigma > 0$ ，此时为引力； $r < r_0$ 时， $\sigma < 0$ ，此时为斥力；在 $r = r_0$ 时，引力和斥力相等， $\sigma = 0$ 。如果使键破坏则需做功，此功实际上就是键能：

$$U_0 = \int_{r_0}^{\infty} \sigma dr \quad (9-29)$$

若以 r_0 为原点，原子间距拉长的形变 x 为横坐标，力 σ 为纵坐标，可重新作出图 9-11 所示的曲线。

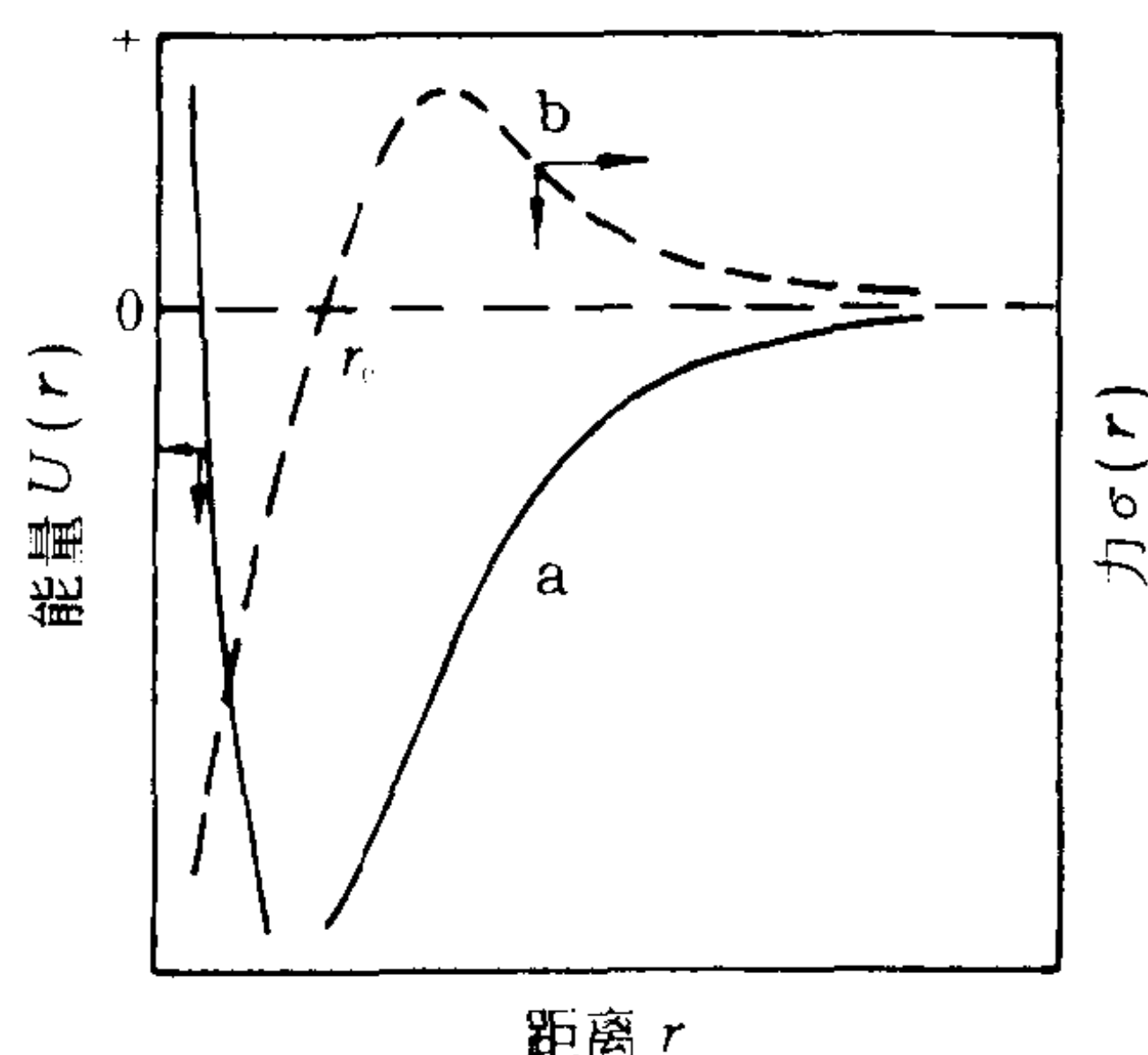


图 9-10 形成化学键的原子间相互作用的能量(a)和作用力(b)与距离的关系

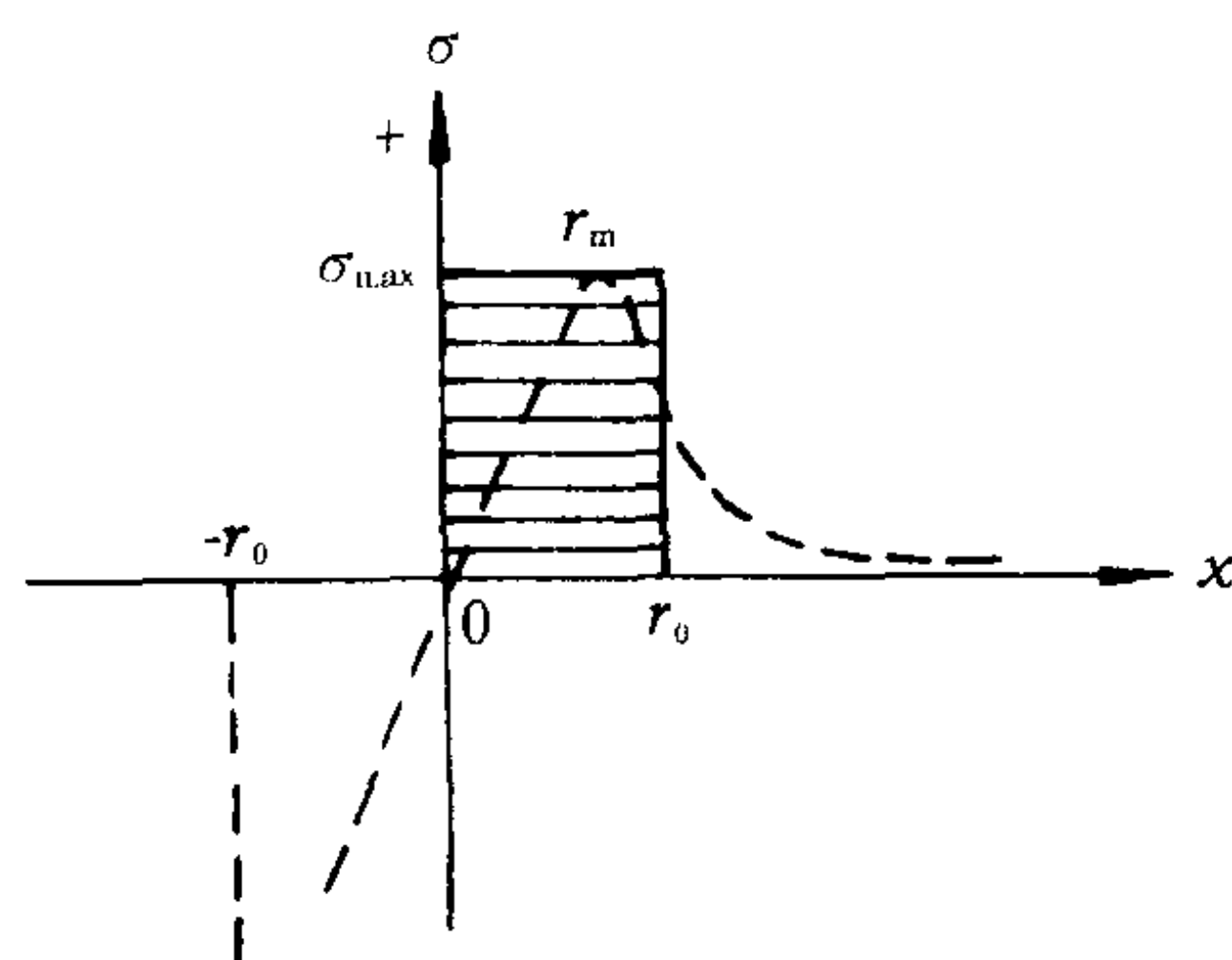


图 9-11 成键原子间作用力随原子间距的变化

显然，此曲线的极大值 σ_{\max} 即是单个键的强度。如果近似地假定图中矩形的面积与曲线下的面积相等，则有：

$$\sigma_{\max} \cdot r_0 \approx \int_0^{\infty} \sigma dx = U_0 \quad (9-30)$$

若选 U_0 的数值为 $334.4 \sim 376.2 \text{ kJ/mol} \approx (5 \sim 6) \times 10^{-19} \text{ J/键}$ ， $r_0 \approx 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ，则有：

$$\sigma_{\max} = (3 \sim 4) \times 10^{-9} \text{ N/键}$$

这就是单个键的强度。

更严格的处理应从键的势能函数 U 去考虑。对于化学键，通常可采用 Morse 势能函数：

$$U = U_0 \{ \exp[-2b(r-r_0)] - 2\exp[-b(r-r_0)] \} \quad (9-31)$$

式中 U_0 表示键的离解能， r_0 表示两原子间平衡距离即键长， b 为常数，可写为：

$$b = 2\pi\nu \left(\frac{\mu}{2U_0} \right)^{1/2} \quad (9-32)$$

式中： ν 分子中原子的振动频率；

μ 折合质量。

从结构化学可知引力函数是势能函数的微分，即：

$$\sigma = -\frac{dU}{dr} = 2bU_0 \exp[-2b(r-r_0)] - 2bU_0 \exp[-b(r-r_0)] \quad (9-33)$$

根据 $\frac{d^2U}{dr^2}=0$ 的条件,可求得:

$$r_{\max} = \frac{br_0 - \ln 2}{b} \quad (9-34)$$

与 r_{\max} 对应的引力极大值 σ_{\max} 为:

$$\sigma_{\max} = 2bU_0(e^{-\ln 2} - e^{-2\ln 2}) = \frac{bU_0}{2} \quad (9-35)$$

所以,只需知道 b 、 U_0 的数值,即可求得键的强度。对 $C-C$, $C=C$, $C\equiv C$ 键, b 值可由下列经验公式求出:

$$b \approx \frac{3.22}{r_0} \quad (9-36)$$

代入式(9-35),则有:

$$\sigma_{\max} \approx 1.61 \frac{U_0}{r_0} \quad (9-37)$$

将此式和式(9-30)进行比较,结果是相当令人满意的。

在求得单个键断裂强度后,再估算出单位面积上的断裂键数目,即可求得材料的理论极限强度。从 X 射线衍射数据可以计算出聚乙烯链的横向面积约为 0.2nm^2 , 因此 1cm^2 面积内完全平行排列的分子链数目(N)为 5×10^{14} 个,所以 N 个键同时断裂的最大理论强度(σ_T)应为:

$$\begin{aligned} \sigma_T &= \text{每个键的强度}(\sigma_{\max}) \times \text{单位面积上的键数目}(N) = \\ &= (5 \times 10^{-9}) \times (5 \times 10^{14}) \text{N/cm}^2 = \\ &= 25 \times 10^5 \text{N/cm}^2 \end{aligned}$$

这个理论值是目前最好的样品实际能达到的强度的 15~20 倍。两者的差异为何如此巨大? 这说明除材料不均匀引起键的非同时断裂外,还有次价键的断裂。虽然氢键和范德华力较共价键的能量小得多,但在仔细的计算中,还应考虑到这些可能的断裂方式。

三、决定聚合物实际强度的因素

决定材料的强度的主要因素有两类:其一是材料的结构;其二是测试或使用的条件。

(一) 聚合物材料的强度与结构的关系

聚合物材料的强度与结构的关系,可从以下几方面进行阐述。

1. 化学本性 从结构角度考虑,使聚合物具有结晶性,引入交联键和增加分子链的刚性均有利于提高材料的强度。绝大多数纤维材料均是部分结晶的固体,从破坏行为看来,主要特点是有较高的延性和韧性。所谓延性材料,正如前面指出,是在破裂之前发生屈服或破裂应力 σ_B 大于屈服应力 σ_y 。

材料的延性可用 σ_B 与 σ_y 的相互关系表示,有三种不同的情况:①脆性材料, $\sigma_B < \sigma_y$, 呈脆性断裂;②部分延性材料, $\sigma_y < \sigma_B < 3\sigma_y$, 在无缺口试验中,呈延性断裂;但在有缺口试验中,仍呈脆性断裂;③完全延性材料, $\sigma_B > 3\sigma_y$, 呈延性断裂。

根据实验结果,大多数成纤聚合物,属于上述第二类。图 9-12 示出了一些聚合物的 $\sigma_B - \sigma_y$ 关系。

应力的形式对于延性—脆性行为也有很大的影响。一般说来,随着施加应力的方式由压缩转变为简单剪切、拉伸和冲击时,材料的延性依次减小,脆性依次增大。

2. 分子量 分子链化学成分决定以后,分子量及其分布对强度有较大的影响。一般来说,

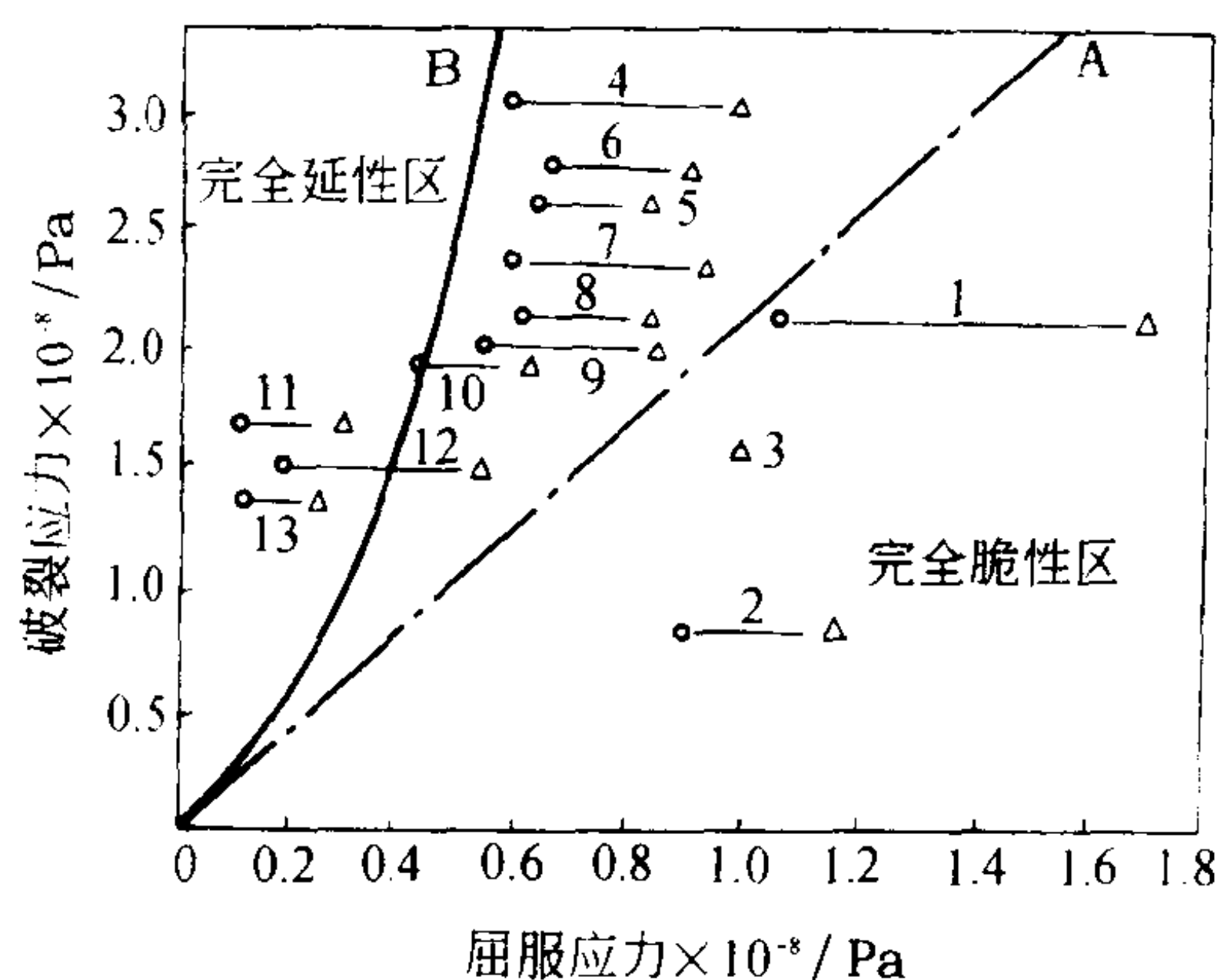


图 9-12 聚合物屈服应力(σ_y)和破裂应力(σ_B)之间的关系

1—PMMA	聚甲基丙烯酸甲酯	8—PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯
2—PS	聚苯乙烯	9—CA	醋酸纤维素
3—S-A	苯乙烯—丙烯腈共聚体	10—IPP	聚丙烯
4—Nylon66	尼龙 66	11—LDPE	低密度聚乙烯
5—PC	聚碳酸酯	12—PB	聚丁烯-1
6—POM	聚甲醛	13—PTFE	聚四氟乙烯
7—PVC	聚氯乙烯		

[σ_B 在 -180°C 下测定, σ_y 在 -20°C (Δ) 和 20°C (O) 下测定]

分子量越大,强度也越高。

在一定范围内,可用下式表示:

$$\sigma_B = A - \frac{B}{M^n} \quad (9-38)$$

因此在制造帘子线、绳索或其它高强度纤维时,必须选择较高的分子量。然而分子量过高,反而会使强度下降,这主要是由于纺丝熔体或溶液的粘度过高,弹性显著增大,使得加工困难,结果用普通方法加工的纤维不匀率显著增大,使强度下降。

3. 结晶和取向 结晶和取向状况是聚合物极重要的结构参数。结晶状况包括晶型、晶区尺寸和结晶度几个方面,而取向状况又可分为晶区取向和非晶区取向。

球晶的大小对结晶聚合物力学性能有明显的影响,如表 9-4 所示。

至于结晶度,近年来大量实验证明,它虽对模量和屈服应力有较大影响,但对断裂强度的影响并没有明显的规律。如果使用不同结构参数的纤维,并用其强度对相应的结晶度作图,将会发现实验点十分散乱,这充分说明结晶度不是决定强度的主要因素。但是,使用取向的参数,则呈现出明显的规律。

表 9-4 聚丙烯球晶尺寸与力学性能的关系

球晶尺寸 μm	拉伸强度/ 10^4Pa	断裂伸长率/%
10	2946	500
100	2209	25
200	1964	25

对聚酯和等规聚丙烯这两类重要的纤维试验表明,决定纤维强度最主要的基本结构因素是纤维中非晶区的取向因子(f_{am})。若用强度 σ_F 的对数对 f_{am} 作图,不同加工处理方法的几十种纤维样品的数据,完全落在一条直线上(见图9-13)。如果将图上的两条直线直接外推至 $f_{am} \rightarrow 1$ 时,则能得到完全取向纤维的强度,涤纶为88.2cN/tex,丙纶为132.3cN/tex。

(二) 纤维的强度与测试或使用条件的关系

大量实验证明,破裂并不是在某一瞬时发生的现象,而是经历时间的动力学过程或松弛过程。静态蠕变破裂实验最清楚的说明了这一点。因此,许多测试和使用条件都影响纤维的实际强度,正如整个聚合物的应力—应变行为一样,其中温度和时间是最重要的基本影响因素。

1. 温度对强度的影响 正如上面指出的,纤维强度受其内部结构和局部缺陷两种因素的影响。在高温下,前者是主导因素;而在低温下,后者是决定因素。一般认为,对聚合物破裂行为而言,高温是指-100℃至室温以上的范围,而低温是指-200℃以下的温度范围。

根据温度对应力—应变曲线的影响(见图9-14)可知,随着温度降低,材料的拉伸强度有所升高。

实验表明,用 $\ln \sigma_F$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,线性关系通常较好,因此可以用下列经验公式表示 σ_F 和 T 的关系:

$$\sigma_F = \sigma_0 \exp \frac{U}{RT} \tag{9-39}$$

式中: U ——破裂过程的活化能。

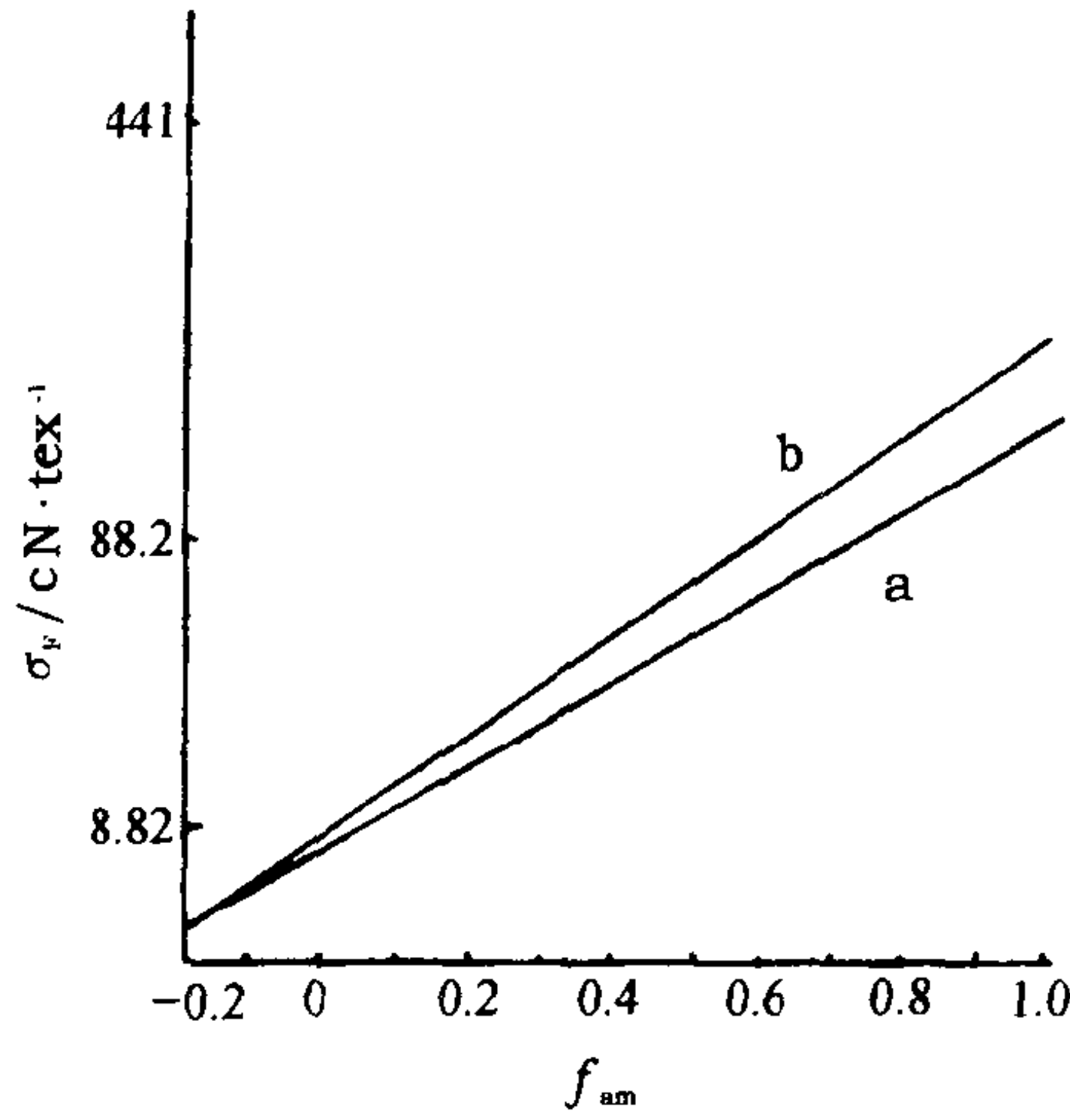


图9-13 聚酯(a)及聚丙烯(b)纤维的强度(σ_F)与非晶区取向因子(f_{am})的关系

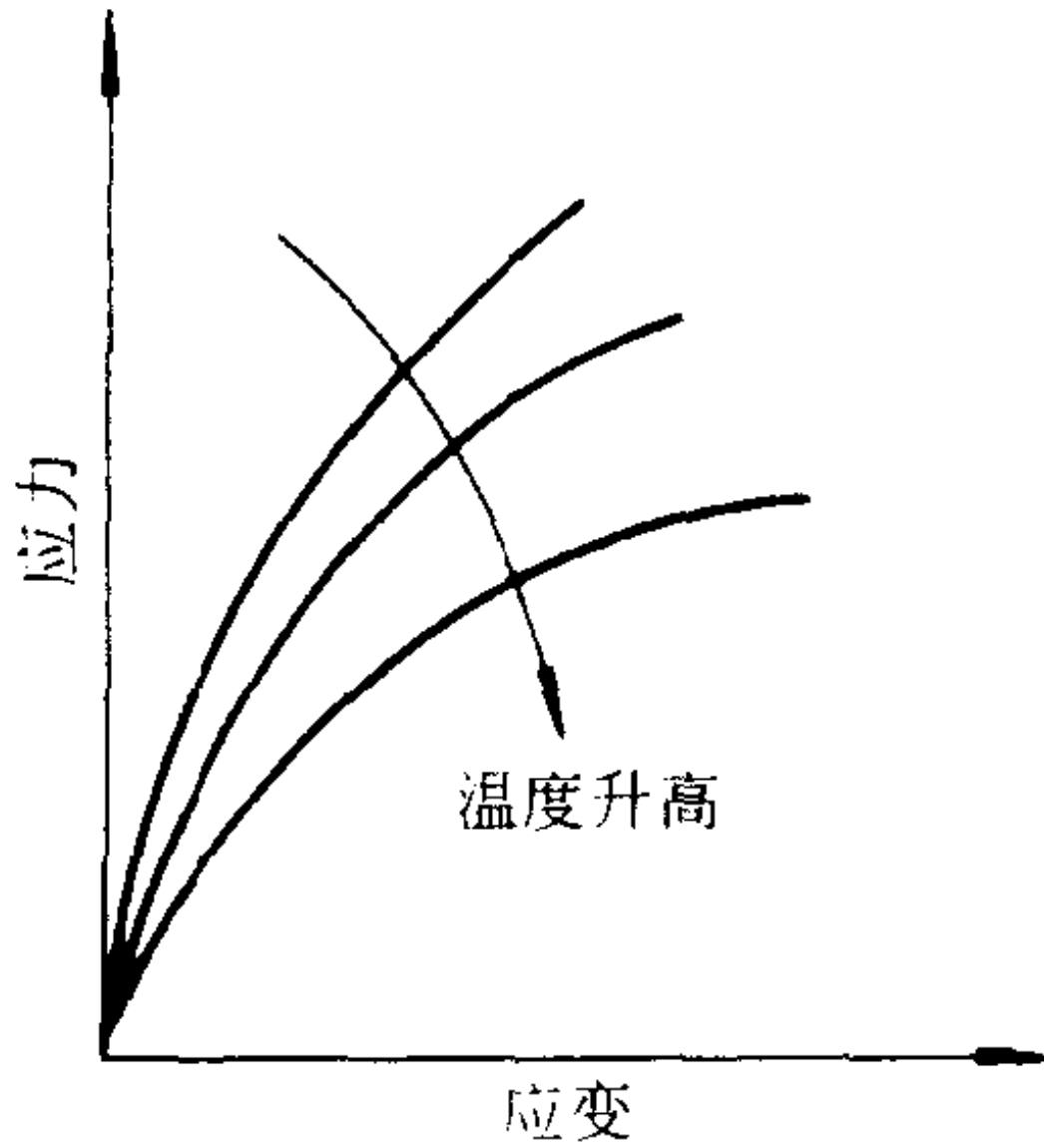


图9-14 温度对应力—应变曲线的影响

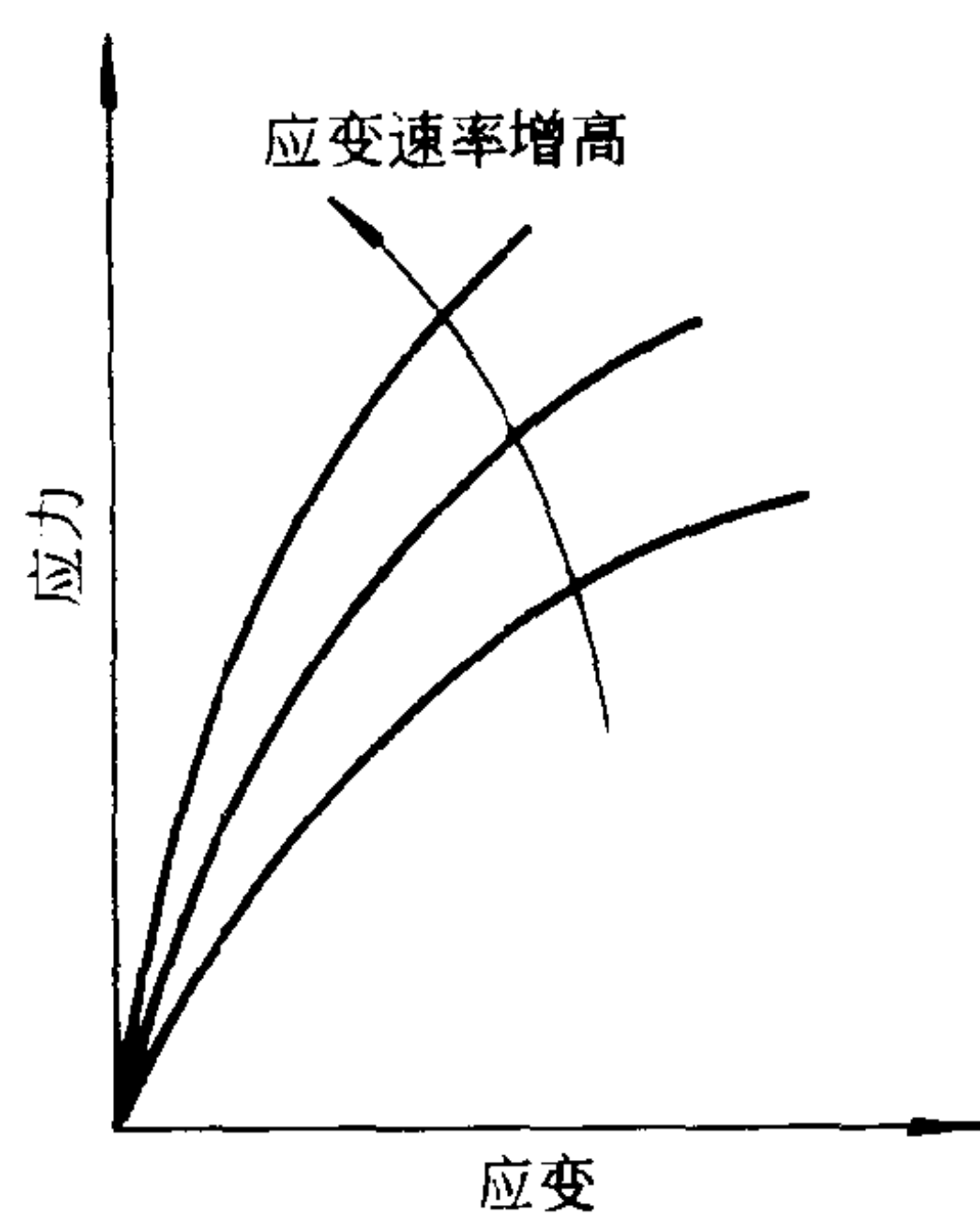


图9-15 应变速率对应力—应变曲线的影响

一般说来,在高温下试样夹持长度对拉伸强度基本上无影响,但在低温下,尺寸的效应十分明显。试样尺寸越小,则强度越大。这主要是由于在大尺寸试样中,严重缺陷存在的几率急剧增加,更容易导致破裂发生。

降低温度,除断裂应力增大而外,通常断裂伸长有所减小,即材料变硬、变脆。

2. 应变速率对强度的影响 应力—应变曲线对拉伸速率的一般关系,示于图 9-15。

现在已经了解,材料的强度具有明显的时间依赖性,这是所有材料共同的规律。但是,温度越低,时间因素的表现越不显著。对于大多数金属,室温可视为低温,因而时间依赖性不明显;相反,对于聚合物,−200℃左右才可视为低温,室温附近测定时,速率依赖性十分显著,这就是聚合物材料和金属等材料的差异所在。拉伸速率增加的效果大致相同于温度降低。

四、强度与模量的关系

模量是一个易求得量,因而探索它与强度的关系,很早就引起了人们的注意。下面仅介绍线性力函数计算公式。若将图 9-11 中的引力函数形式化为线性(参看图 9-16),即令原子间的拉伸为胡克弹簧,则有:

$$\sigma = E\epsilon = E \frac{x}{r_0} \quad (9-40)$$

式中: r_0 ——平衡态时原子间距。

若强度为 σ_T ,则:

$$\sigma_T = E \frac{x_T}{r_0} \quad (9-41)$$

若假定

$$x_T \approx \frac{1}{2} r_0 \quad (9-42)$$

则有:

$$\sigma_T = \frac{E}{2} \quad (9-43)$$

至断裂点时其弹性能 U_e 为下列积分:

$$U_e = \int_0^{x_T} \sigma dx = \int_0^{x_T} \frac{E}{r_0} x dx \quad (9-44)$$

若考虑单位立方体断裂,形成两个新的表面,其表面能为 $U_s = 2r$ (r 为比表面能,数值等于表面张力),则断裂条件近似地可表示为:

$$U_e = U_s \quad (9-45)$$

或

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_T^2 \cdot r_0}{E} = 2r \quad (9-46)$$

因此立即得出:

$$\sigma_T = 2 \sqrt{\frac{r}{r_0}} E \quad (9-47)$$

对所考虑的体系,通常 $r = 10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ J/cm}^2$, $r_0 = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}$,故有:

$$\sigma_T \approx 2 \times 10^5 \sqrt{E} \quad (9-48)$$

式中 σ_T 和 E 的单位均为 N/cm^2 。

五、聚合物的增强

就力学强度和刚度而言,聚合物比起金属来要低得多,这就使其应用受到了限制。若在聚

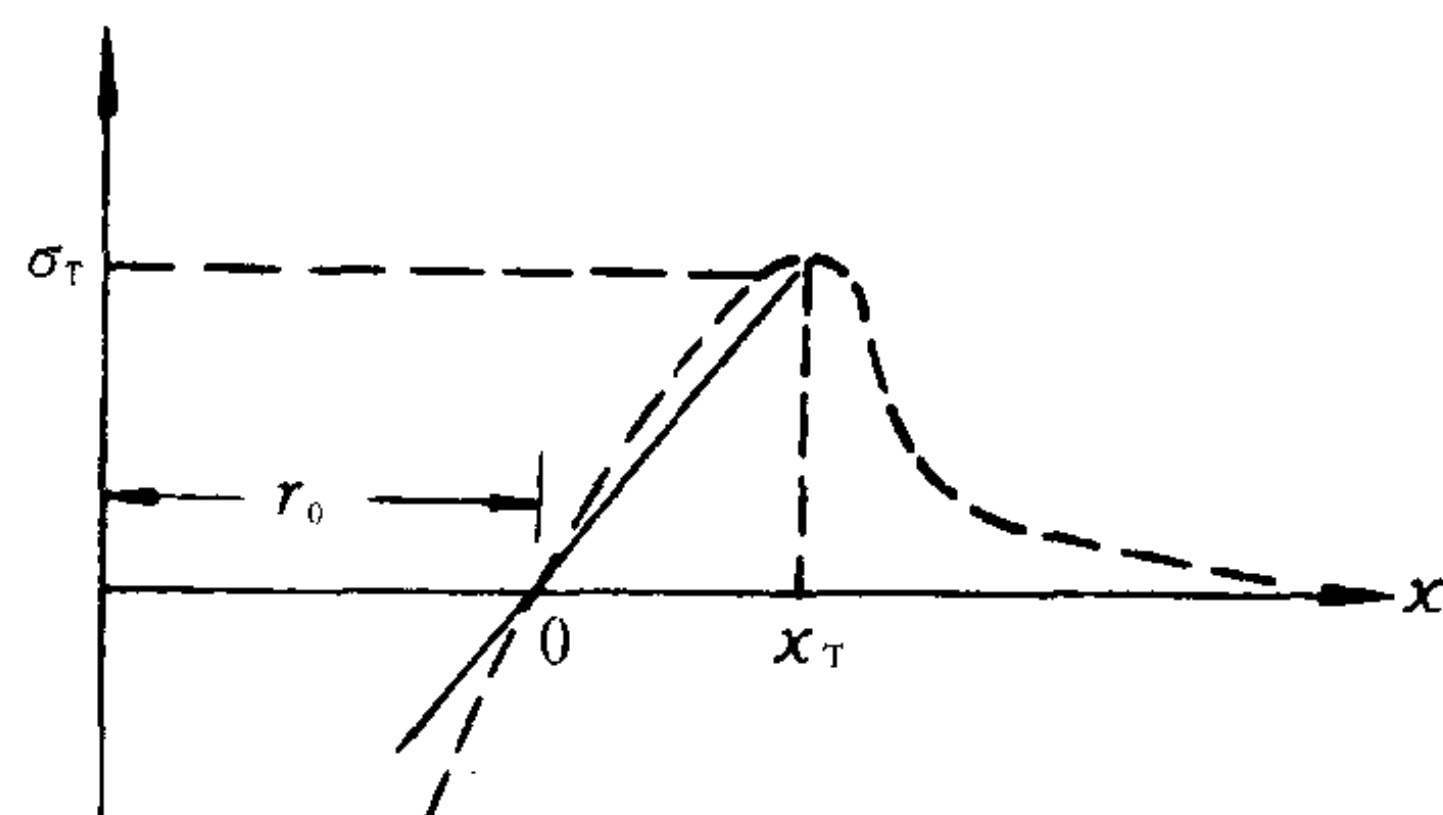


图 9-16 力函数的线性简化

合物基体中加入第二相物质,即可通过复合来显著提高材料力学强度,该作用称为“增强”。能够提高聚合物基体力学强度的物质称为增强剂。

(一) 纤维增强

使用最早的是各种天然纤维,如棉、麻、丝及其织物等。后来,开发了玻璃纤维。近年来,随着尖端科学技术的发展,又开发出许多特种纤维填料,如碳纤维、石墨纤维、硼纤维和单晶纤维——晶须。

纤维填料在橡胶轮胎和橡胶制品中主要作为骨架,以帮助承担负荷。通常采用纤维的网状织物,俗称为帘子布。在热固性塑料中,常以玻璃布为填料,得到所谓玻璃纤维层压塑料,强度可与钢铁比美。其中,环氧玻璃钢的比强度甚至超过了高级合金钢。用玻璃短纤维增强的热塑性塑料,其拉伸、抗压、抗弯强度和硬度一般可提高 100%~300%,但冲击强度一般提高不多,甚至可能降低。

纤维填充塑料增强的原因是依靠其复合作用,即利用纤维的高强度以承受应力,利用基体树脂的塑性流动及其与纤维的粘结性以传递应力。

(二) 粉状填料的增强

粉状活性填料增强聚合物的突出例子是橡胶的补强。例如,硅橡胶用胶体二氧化硅增强后,拉伸强度可提高 40 倍。丁苯橡胶用炭黑增强后,拉伸强度可提高 10 倍。增强效果较差的结晶性天然橡胶,添加 20%(体积分数)的胶体炭黑后,其拉伸强度仍可提高 1.6 倍。

活性填料的作用,如对橡胶的补强,可用填料的表面效应来解释。即活性填料粒子的活性表面较强烈地吸附橡胶的分子链,通常一个粒子表面上连结有几条分子链,形成链间的物理交联。吸附了分子链的这种粒子能起均匀分布载荷的作用,降低了发生断裂的可能性,从而起到增强作用。

填料增强的效果受到粒子和分子链间结合的牢固程度的制约。两者在界面上的亲和性越好,结合力越大,增强作用就越明显。在许多情况下,这种结合力可采用一定的化学处理方法或加入偶联剂加以强化,甚至使惰性填料变为活性填料。如在 30%~60%玻璃微珠填充的高密度聚乙烯中加入 TTS(三异十八烷基异丁基钛酸酯)高效活化剂,可使填充聚乙烯的力学性能和加工性能接近或优于未填充的纯聚乙烯的水平。

第四节 聚合物的冲击强度与增韧

一、冲击强度的概念

材料的冲击强度是材料在高速冲击状态下的韧性或对断裂抵抗能力的度量。与材料的其它极限性能不同,它是指某一标准试样在断裂时单位面积上所需要的能量,而不是通常所指的“断裂应力”。冲击强度 σ_i 通常定义为试样在冲击载荷的作用下折断或折裂时单位截面积所吸收的能量,即:

$$\sigma_i = \frac{W}{b \cdot d}$$

式中:W——冲断试样所消耗的功。

冲击强度的测试方法很多,应用较广的有摆锤式冲击试验、落重式冲击试验和高速拉伸等三类。各种冲击试验所得结果很不一致,不同试验方法给出不同的聚合物冲击强度顺序。而且,用给定的方法测得的值也可能是材料常数,它与试样的几何形状和尺寸有很大关系,薄的试样一般比厚的试样给出较高的冲击强度。

采用无缺口试样的冲击试验,冲击强度的单位为 J/m^2 ;对于带缺口试样的冲击强度,以往也曾沿用上述单位,近年来采用单位缺口长度吸收的能量为单位(试样缺口处的剩余厚度被固定),即 J/m ;而高速拉伸试验的冲击强度定义为应力—应变曲线下的面积。

摆锤式冲击试验是让重锤摆动冲击标准试样,测量摆锤冲断试样消耗的功。试样的安放方式有简支梁式和悬臂梁式,前者(Charpy 试验)试样的两端被支承,摆锤冲击试样的中部,见图 9-17;后者(Izod 试验)试样的一端被固定,摆锤冲击自由端,见图 9-18。两者的试样皆可用带缺口的或无缺口的。采用带缺口试样的目的是使缺口处的截面积大为减小,受冲击时试样断裂一定发生在这一薄弱处,所有的冲击能量都能在这局部的地方被吸收,从而提高试验的准确性。在这种情况下计算冲击强度时,试样的厚度 d 指的是缺口处试样的剩余厚度。

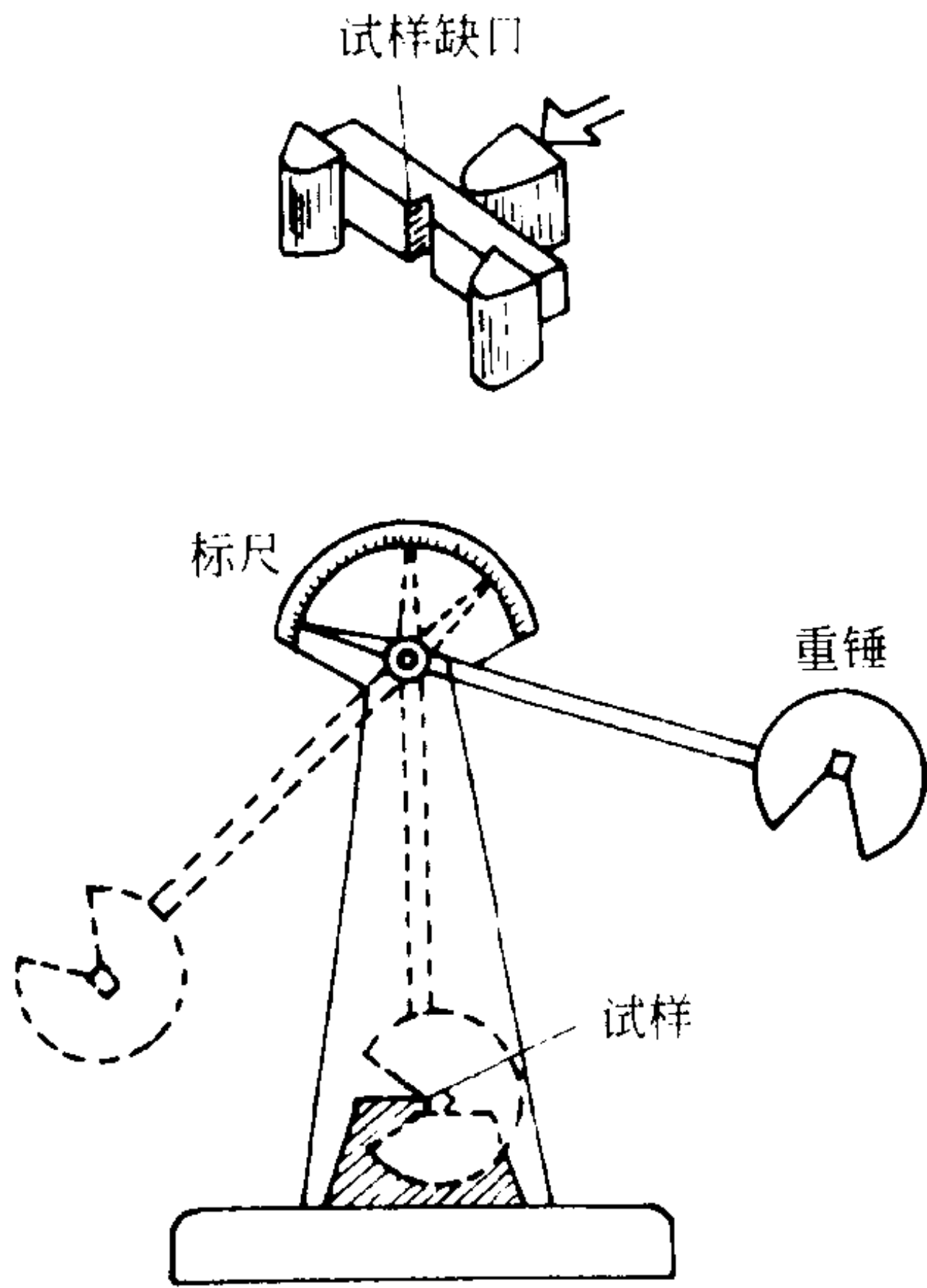


图 9-17 Charpy 冲击试验示意图

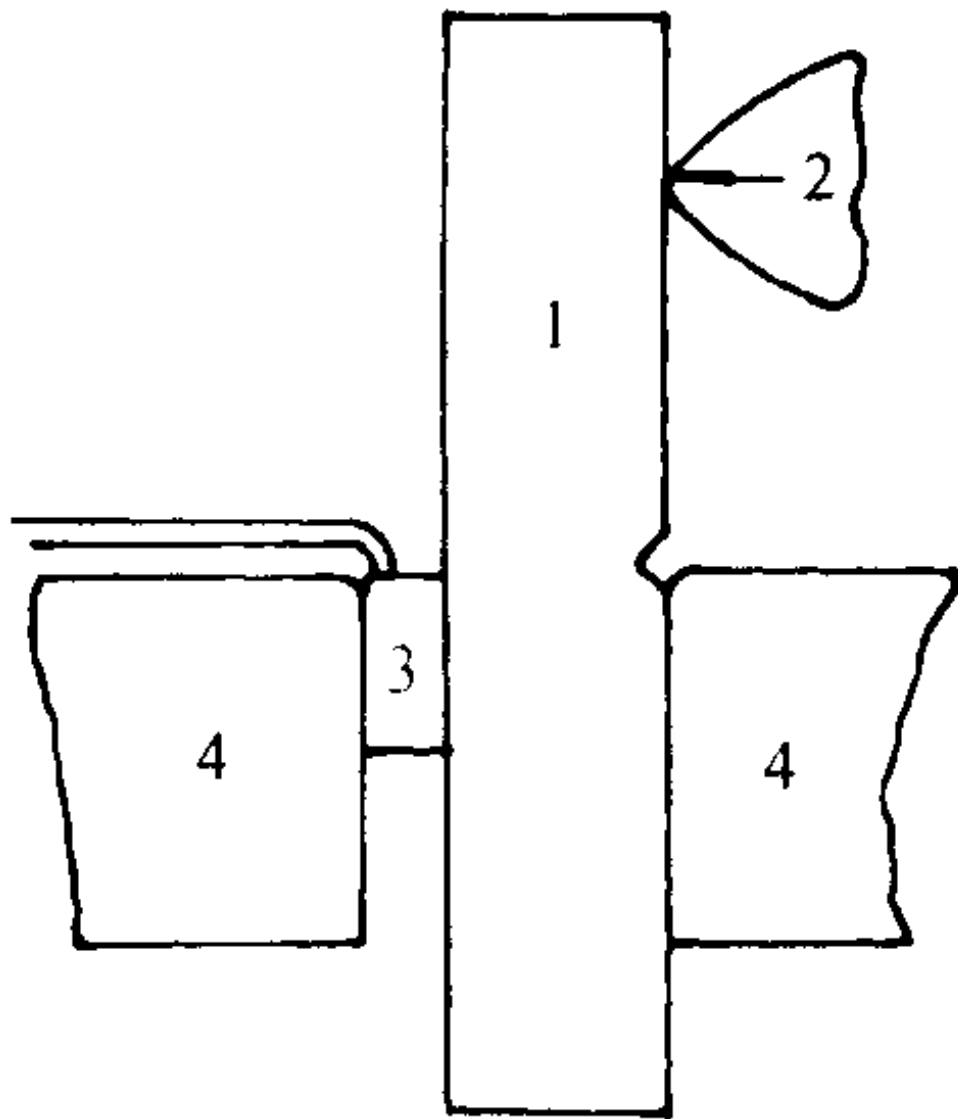


图 9-18 Izod 冲击试验示意图

1- 带缺口的 Izod 试样 2- 冲头
3- 压力传感器 4- 夹紧钳口

一些常见塑料的缺口 Izod 冲击强度列于表 9-5。

表 9-5 一些聚合物悬臂梁式试样的缺口冲击强度

聚 合 物	$\sigma_i/\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	聚 合 物	$\sigma_i/\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
聚苯乙烯	13.4~21.4	聚乙烯(低密度)	>854.4
高抗冲聚苯乙烯	26.7~427	聚乙烯(高密度)	26.7~106.8
ABS	53.4~534	聚丙烯	26.7~106.8
聚氯乙烯(硬度)	21.4~160.2	聚碳酸酯(双酚 A 型)	640.8~961.2
聚甲基丙烯酸甲酯	21.4~26.7	聚四氟乙烯	106.8~213.6
醋酸纤维素	53.4~299	聚 砒	69.4~267
尼龙 66	53.4~160.2	玻纤增强树脂	106.8~1068
尼龙 6	53.4~160.2	环氧树脂	10.7~267
聚甲醛	106.8~160.2	聚酰亚胺	48.1

二、增韧机理

聚合物材料有韧性和脆性之分,韧性材料具有高的断裂能,而脆性材料具有低的断裂能,提高材料的断裂能的具体途径有两条:提高断裂强度和增加断裂形变。

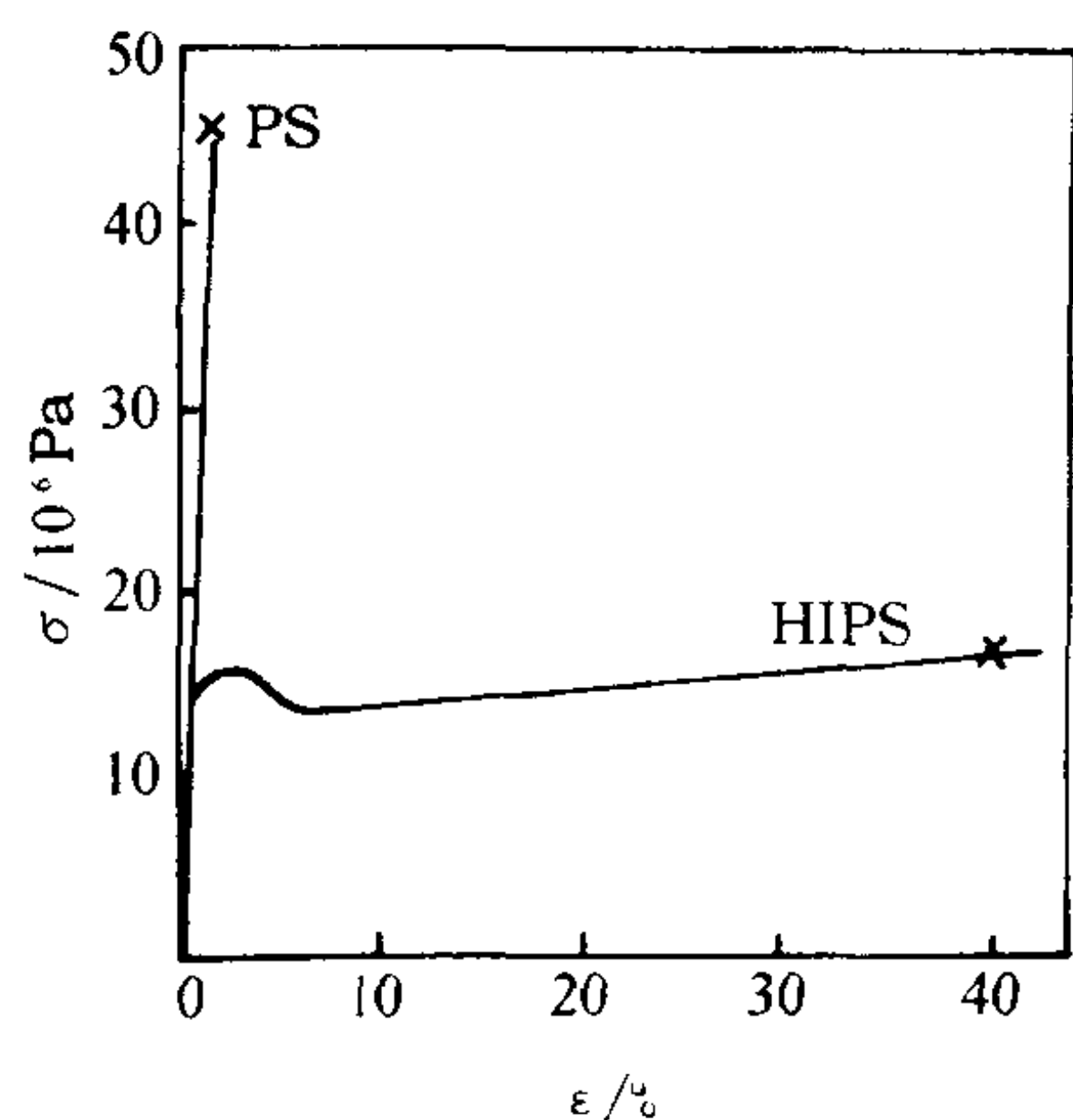


图 9-19 20℃时 PS 和 HIPS 的应力—应变曲线

用少量橡胶或其它弹性体与塑料共混或者采用接枝共聚的方法均可提高塑料的韧性,即提高塑料的断裂形变和断裂能。例如聚苯乙烯的冲击强度为 13.4~21.4 J/m,高抗冲聚苯乙烯(HIPS)的冲击强度可提高到 26.7~427 J/m。图 9-19 为 PS 和 HIPS 的应力—应变曲线;硬聚氯乙烯冲击强度为 21.4~160.2 J/m,而聚氯乙烯共混物 PVC/NBR、PVC/PB/NBR、PVC/CPE 等的冲击强度可提高到 160.2~1067.6 J/m;采用三元乙丙橡胶(EPDM)共混改性的聚丙烯,其冲击强度可以大幅度提高。又如,端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)可以有效地改善热固性环氧树脂固化后的脆性。

上述弹性体增韧塑料虽然在工业上已取得了很大成功,但是仍然存在一些难以克服的问题,如刚度、强度、使用温度上限、加工性能等都有一定程度的降低。近年来,出现了用刚性塑料填料“rigid plastic filler”(简称 RPF)增韧塑料的新思想。例如,PS/PC、AS/Nylon 等改性体系的研究工作均有文献报导。甚至,经适当分散处理的 CaCO_3 /PP 复合体系,其断裂韧性也可达到一个极大值。

有关橡胶类弹性体使塑料增韧以及用韧性塑料增韧另一塑料的机理有许多理论。例如:多重“裂纹”化(“银纹”化)理论,剪切屈服理论以及有剪切屈服的裂纹化。

(一) 多重“裂纹”化理论

对于橡胶增韧的塑料来说,橡胶一般以微粒状分散于连续的塑料相之中。由于塑料连续相的存在,材料的弹性模量和硬度不致过分下降。分散的橡胶微粒作为大量的应力集中物,即材料受到冲击时,橡胶粒子引发“银纹”并在其周围支化(在受冲击的破坏面上产生“应力发白”现象),从而吸收大量的冲击能量。同时,由于大量“银纹”之间应力场的相互干扰,降低了“银纹”端的应力,阻碍了“银纹”的进一步发展,因而大大提高了材料的韧性。

这类橡胶增韧塑料的冲击强度与两相的化学组成和结构、两相的分子量、橡胶相的含量、粒径、交联度和接枝率等因素有关。当然,还与两相之间的相容性好坏有关。如果两相达到热力学上的相容,形成均相体系,反而不能保持基体塑料的模量、硬度和耐热性。相容性太差,则两相之间的结合力太差,受到冲击时界面易于发生分离,不但起不到增韧的作用,反而加剧了脆性破坏。

(二) 剪切屈服理论(屈服的膨胀理论)

上述多重裂纹理论是在充分的实验基础上建立的,它成功地解释了 HIPS 的抗冲和抗拉性质,包括应力发白、密度下降和没有侧面收缩的伸长等。不过,也有一些现象用该理论还不能解释。例如,用 CPE(含氯量为 25%~48%的氯化聚乙烯弹性体)增韧 PVC 时,在拉伸屈服试验中表现出明显的细颈现象,没有可觉察的应力发白。研究表明,对于 PVC 这类自身韧性相对

较好的母体来说,不同于高度脆性的 PS 情况,橡胶的增韧作用主要由母体的剪切屈服所引起。这一设想,最初由纽曼等人提出。他们认为橡胶粒子在其周围的塑料相中建立了静水张应力,使塑料相的自由体积增大,从而降低了它的玻璃化温度,使它较易产生剪切变形,也称表观塑性流动。这就是说,在静水张应力作用下,作为三轴拉伸的结果,使母体的 T_g 局部下降。至于形成静水张应力的原因,有两种可能:其一为热收缩差。由于橡胶热膨胀的温度系数较塑料大,故当材料成形后从高温冷却至室温时,橡胶的收缩大于塑料,故橡胶粒子对周围的塑料相形成静水张应力。其二为力学效应。当施加拉伸应力时,橡胶的泊松比较大(接近 0.5),故横向收缩大,塑料的泊松比较小(接近 0.35),故横向收缩较小,结果产生了静水张应力。当然,这两种情况都需要有一个前提,即两相之间的粘结十分良好。

(三) 有剪切屈服的裂纹化

对于大多数橡胶增韧塑料来说,一般认为,这些材料在形变过程中同时发生裂纹化和剪切屈服,但不同材料有不同的情况。例如,对 HIPS 裂纹化是主要的,剪切屈服的贡献较小,对增韧 PVC 剪切屈服是主要的,裂纹化的贡献较少。而对 ABS 裂纹化和剪切屈服同时发生,其试样既有应力发白又有细颈化。在较高的温度下,HIPS 在张应力作用下也能形成细颈。

综上所述,橡胶增韧塑料的机理不在于橡胶本身吸收能量,而是橡胶在塑料基体中作为应力体诱发基体银纹化和剪切屈服,使基体发生脆—韧转变,从而提高其韧性。

RPF 增韧机理的研究表明,RPF 分散于较 RPF 韧的塑料基体中,由于分散微粒与基体在杨氏模量和泊松比上的差别,产生内应力可以使 RPF 屈服,因而起到增韧作用。最近的研究还表明,除 RPF 本身可屈服外,RPF 还可促使基体屈服。因此,如何促使 RPF 及基体同时屈服以达最佳增韧效果将是今后理论和实验研究的方向。

三、影响聚合物冲击强度的因素

(一) 聚合物

1. 高分子的结构 从分子链的结构可知,增加高分子的极性或产生氢键,可以提高聚合物的拉伸强度。但是,如果极性基团过密或取代基体积过大,阻碍着链段的运动,以致不能实现强迫高弹性,则冲击强度减小,材料表现为脆性。

分子链支化程度增加,分子间距离增加,作用力减小,拉伸强度降低但冲击强度可能较高。例如,低密度聚乙烯的冲击强度比高密度聚乙烯高。

适度交联后,拉伸和冲击强度均可提高。例如,聚乙烯交联后,冲击强度可提高 3~4 倍。在 -40℃ 时,甚至提高 18 倍之多。

聚合物的结晶度增高,冲击强度和断裂伸长率都将下降,甚至表现为脆性。

球晶的大小对冲击强度影响很大。若在缓慢冷却和退火过程中生成了大的球晶,那么,聚合物的冲击强度就要显著地下降。

聚合物经过适当的双轴取向,冲击强度提高。

适量地加入增塑剂,使聚合物链段运动增强,冲击强度提高,但材料变软,模量明显下降。

2. 温度和外力作用速度 在冲击试验中,温度对材料的冲击强度影响很大。随着温度的升高,冲击强度逐渐增加,到了接近 T_g 时,冲击强度将迅速增加。并且,不同品种之间的差别缩小。例如,普通聚苯乙烯室温时很脆,到 T_g 附近也变成一种韧性材料。对于结晶聚合物,如果其 T_g 在室温下,则必然有较高的冲击强度,因为非晶部分在室温下处于高弹态,起了增韧作

用。热固性聚合物的冲击强度受温度的影响则很小。

至于外力作用速度,前已指出,作用时间长,相当于温度升高。

(二) 增韧塑料

1. 温度 对于塑料,温度对它们的冲击特性都有很大的影响,橡胶增韧塑料也是如此。在很低的温度时,橡胶相进入玻璃态,橡胶增韧聚合物呈现脆性。在较高的温度下,某些增韧聚合物如 HIPS,多重裂纹化机理变得活跃起来,冲击强度显著上升。另一些增韧聚合物如增韧 PVC,则发生了剪切屈服。

图 9-20 和图 9-21 表明在典型的橡胶增韧聚合物中冲击行为和温度之间的关系。所讨论的聚合物是 MBS,它是以苯乙烯—甲基丙烯酸甲酯共聚物为母体的透明材料,且母体的折光指数在室温下与丁二烯橡胶的折光指数相匹配。在这类透明聚合物中,

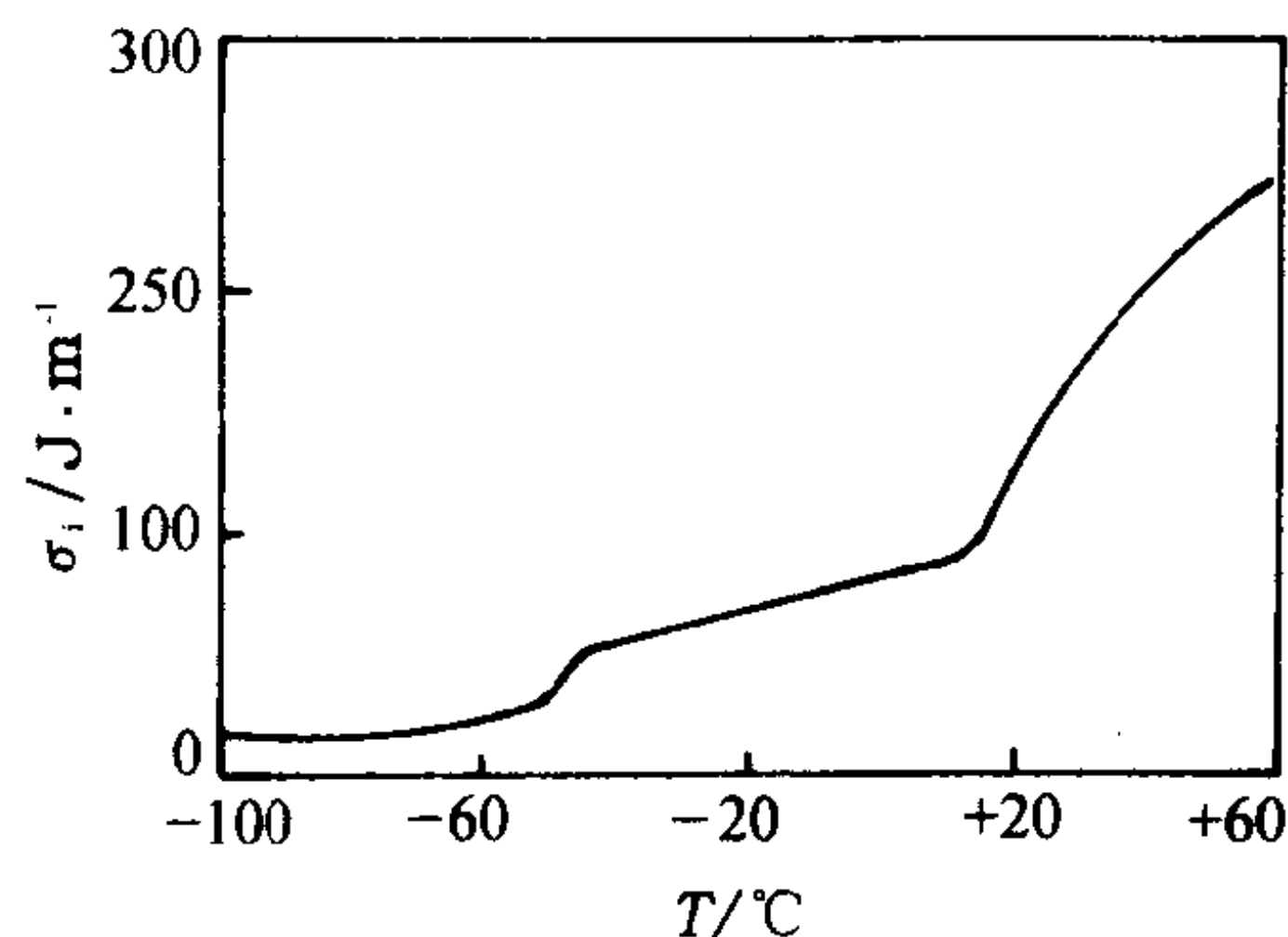


图 9-20 在宽广温度范围内 MBS 的切口 Izod 冲击强度—断裂行为的三个区域

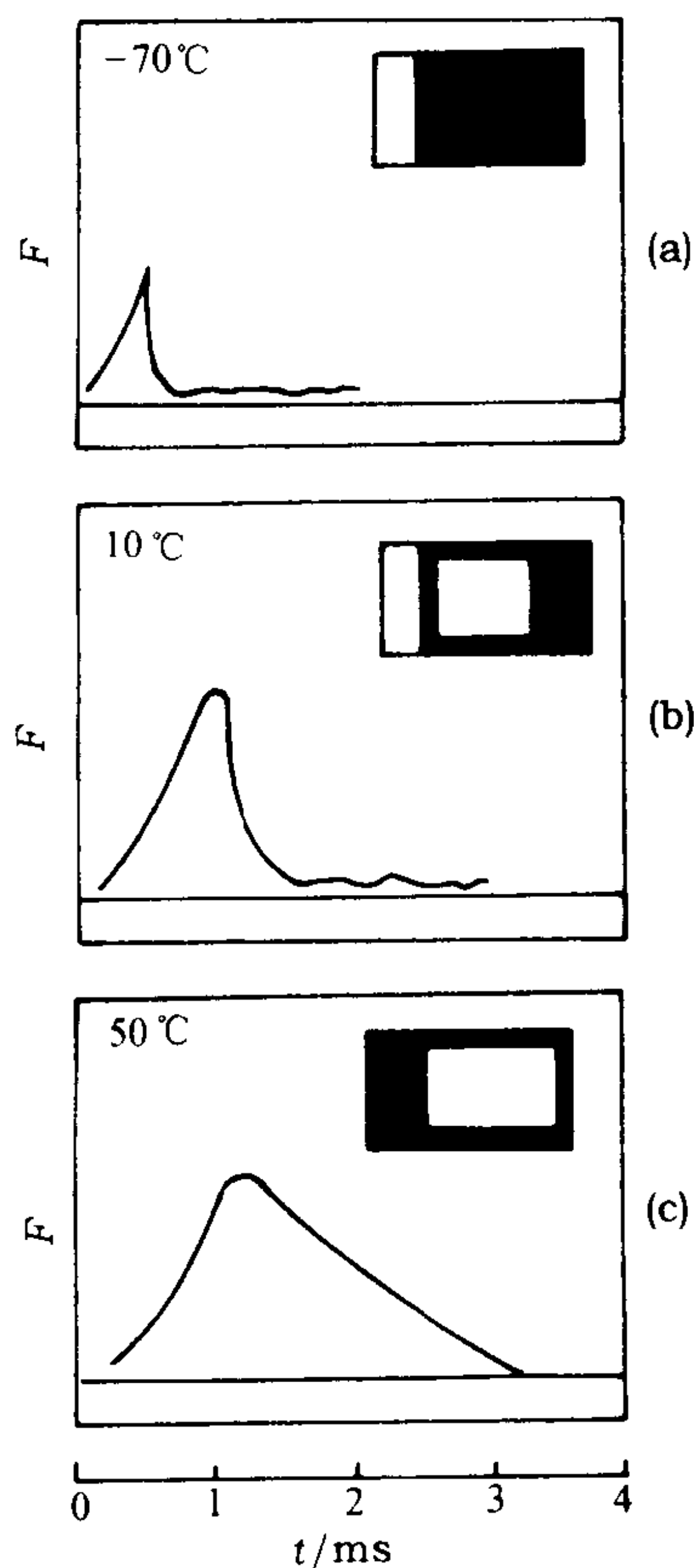


图 9-21 MBS 在 Izod 切口冲击试验中的断裂行为
(a)脆性 (b)韧性 (c)高韧性

与普通的 HIPS 和 ABS 聚合物相比,更加清楚地观察到应力发白现象。图 9-21 又表明了断裂表面上应力发白的程度如何随温度的上升而增大,它也比较了在三个相隔较远的温度下由 Izod 仪器测试所得的负荷—偏移曲线。加在试样上的力在示波器上显示为时间的函数,图中右上角为断裂表面的图像,其左侧为切口部分。在这温度范围内观察到三种可以对照的断裂类型。

(1)橡胶的玻璃化转变:对于含有不同丁二烯—苯乙烯共聚物的各种 ABS 树脂,冲击强度在丁苯橡胶的玻璃化温度附近陡然上升。在 PVC 与丁二烯—丙烯腈共聚物的共混物中也观察到类似的关系。

(2)增韧剂的 β -弛豫:作为增韧剂,除了广泛应用的橡胶以外,有时还可以使用某些具有低温 β -弛豫的刚性链聚合物,如聚碳酸酯。聚碳酸酯的内耗曲线表明,它在 -100°C 左右有一个相当明显的 β -弛豫峰。这个 β -弛豫所反映的局部分子运动主要是侧基运动和短链段运动。发生 β -弛豫的温度称为 T_{β} ,它与材料的冲击性能密切相关。聚碳酸酯的 T_{β} 特别低,因而在玻璃态时表现为高度韧性。由于聚碳酸酯与聚苯乙烯有一定的相容性,故可用它来增韧聚苯乙烯。而且,在 -100°C 以上时,增韧效果基本上不受温度的影响。

2. 增韧聚合物内部两相分散情况

(1)橡胶粒子的大小和分布:在增韧玻璃态聚合物时,过小的胶粒往往没有预期的效果。这是因为较小的胶粒在

引发裂纹上没有明显效果以及小胶粒在终止裂纹方面不起作用。这就是所谓的临界粒子尺寸。

不同种类的改性聚合物要求不同的最适宜的胶粒尺寸。例如, HIPS 要求胶粒直径 $1\sim 10\mu\text{m}$, ABS 树脂要求胶粒直径 $0.1\sim 1\mu\text{m}$, 这可能和裂纹终止机理有关, 因为 HIPS 中基本上不能形成剪切带, 裂纹的终止主要依靠较大的胶粒, 而 ABS 中能产生剪切带, 橡胶粒子就可以小些。

关于粒径分布总的说来不宜过宽。但 ABS 等被证明有些例外。

(2) 橡胶粒子的密度: 粒子大小适合要求的橡胶粒子越多, 增韧的效果越强。这首先是由于粒子数目增多以后, 粒子间的距离变短, 裂纹与胶粒相遇的机会增多, 裂纹就容易被终止, 或者只形成短的裂纹。其次, 粒子间相隔越近, 越容易发生应力场的相互作用, 更有利于裂纹的引发。然而, 胶粒也不宜过多, 一则相邻粒子靠得太近, 产生的裂纹数量超过了临界点, 反而使材料遭受破坏。二则橡胶含量高时, 材料的模量和拉伸强度均会明显下降。所以, 橡胶含量必须适当控制。

(3) 胶粒本身的交联度: 胶粒内橡胶的交联度也影响冲击强度。交联度太高, 胶粒不易变形, 引发裂纹和剪切带的效率就低, 结果使材料的冲击强度和断裂伸长率下降。但交联度太低, 橡胶粒子的形态不稳定, 在应力作用下胶粒容易变形甚至破裂, 使裂纹容易发展成为裂缝, 这对提高冲击强度和断裂伸长率也都不利。

(4) 橡胶含量的影响: 图 9-22 为在一定温度范围内橡胶含量对冲击强度的影响, 该图以含有 6%、10%、14% 和 20% 聚丁二烯的 ABS 聚合物同 SAN 聚合物比较。由图可知, 在 -75°C 以下, 所有材料都是脆的。此时, 橡胶像一种硬质填料, 对材料的冲击强度很少有影响。当温度一旦超过聚丁二烯的玻璃化温度 T_g 时, ABS 的冲击强度开始上升, 靠近切口处, 断裂表面出现应力发白。如同预期的那样, 冲击强度提高的幅度随橡胶含量的增大而增大。在这中间温度范围内, 冲击能决定于切口根部周围发生屈服的量。钝切口试样的表观断裂表面能随橡胶含量和温度的增高而增大, 这是因为该两因素都影响断裂伸长的缘故。

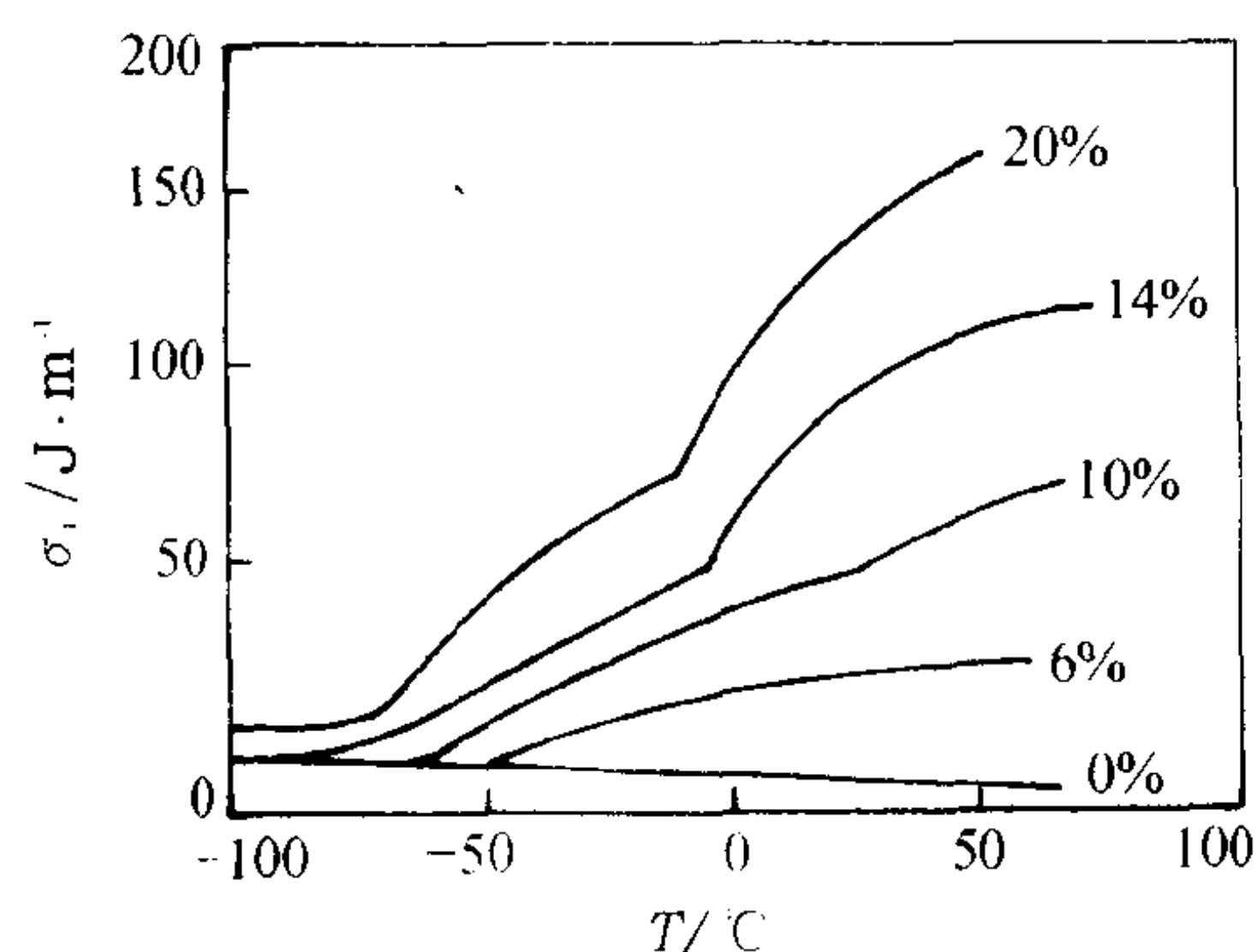


图 9-22 SAN 共聚物(橡胶含量 0%)和含有 6%~20% 聚丁二烯的一系列 ABS 聚合物的切口 Izod 冲击强度

在约 -10°C , 含有 20% 橡胶的 ABS, 其冲击强度的增高更为显著。同时, 在整个断裂表面上出现应力发白。在含有 14% 橡胶的 ABS 中, 类似的变化发生在 -5°C , 而含有 10% 橡胶的 ABS 则在 20°C 才有类似的变化。这表明, 橡胶含量不仅影响冲击试验中吸收的能量, 而且也影响到能量被吸收的方式。当橡胶含量较高时, 室温下裂缝发展所吸收的能量要比裂缝引发时试样内部的弹性储能为高, 以致在裂纹发展阶段中额外的能量需通过摆锤取得。当橡胶含量较低时, 裂缝发展所吸收的能量较少, 可用的弹性能就足以完成试样的断裂。

3. 塑料相及其和橡胶的界面情况 橡胶粒子和母体塑料之间的界面情况, 即两者之间的粘结能力, 对增韧效果影响很大。当两者间粘结很差时, 裂纹终止机理就完全无效。因为粘结薄弱的橡胶粒子非但不能稳定裂纹, 反而从母体脱落下来, 留下一个空穴, 使裂纹从空穴进一

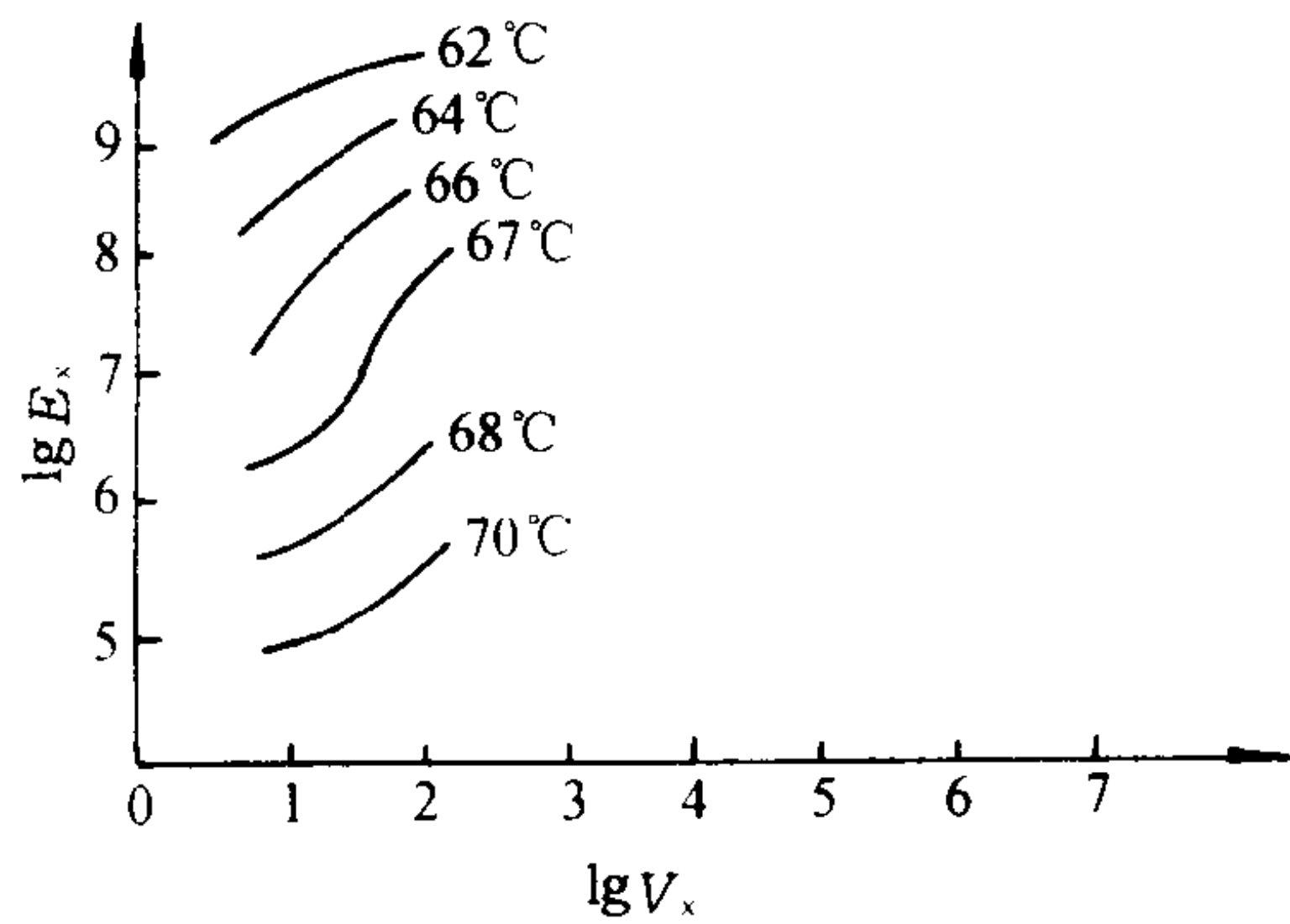
步增长,由此可能迅速形成一条裂缝导致断裂。当橡胶和周围母体之间粘结良好时,断裂表面有可能剖开橡胶粒子,后者大致沿着赤道平面断开成两半。因此,在这类增韧聚合物中,胶粒是一承担负荷的组分,强大的应力被传递到粒子中心。虽然橡胶承受负荷的能力似乎不大,由于它的剪切模量和杨氏模量比其母体的小得多。但是,胶粒的本体模量与其周围的母体相等。因此,胶粒能够支承巨大的静水张应力,除非它与母体的粘结很差。

习题与思考题

- 请解释下列名词:
(1)杨氏模量;(2)屈服应力;(3)自然拉伸比;(4)断裂强度;(5)泊松比;(6)脆化温度;(7)冷拉;(8)蠕变;(9)应力弛豫;(10)内应力。
- 25℃时PS的杨氏模量为71.05Pa,泊松比为0.35,问其切变模量和体积模量是多少(以Pa表示)?
- 指出改善高分子材料的下列力学性能的主要途径:
(1)提高结构材料的抗蠕变性能;(2)减少橡胶的滞后损失;(3)提高材料的抗张强度;(4)提高材料的抗冲击强度。
- 试比较非晶态聚合物的强迫高弹性、结晶高聚物的冷拉、硬弹性聚合物的拉伸行为和某些嵌段共聚物的应变诱发塑料—橡胶转变,从结构观点加以分析,并指出其异同点。
- 试述橡胶弹性热力学分析的根据和所得结果的物理意义。
- 一拉伸应力—应变曲线,已知下表所列各点数据,试绘制该曲线,并计算杨氏模量 E_0 、屈服应力 σ_y 、屈服伸长 ϵ_y 和总的材料破坏能。

应变 ϵ	应力/Pa	应变 ϵ	应力/Pa
0.005	36.25×10^{-3}	0.07	240.70×10^{-3}
0.01	72.50×10^{-3}	0.08	217.50×10^{-3}
0.02	137.75×10^{-3}	0.09	203.00×10^{-3}
0.03	181.25×10^{-3}	0.10	200.83×10^{-3}
0.04	213.15×10^{-3}	0.12	200.10×10^{-3}
0.05	226.93×10^{-3}	0.15	200.10×10^{-3} (破坏)
0.06	245.78×10^{-3}		

- 根据下列曲线,由移动因子 $\lg a_T$ 的计算绘出在80℃下的叠合曲线,该聚合物 $T_g=342\text{K}$, V_x 为拉伸速率。



第十章 聚合物的电学性质

在电气和电子工程等应用领域,聚合物被广泛用作电绝缘材料。随着具有各种电性能的新型聚合物的不断开发研究,近年来对聚合物半导体、导电聚合物、压电聚合物、光导电聚合物、甚至超导聚合物进行了广泛的探索,并取得了不同程度的进展。在理论方面,聚合物的导电机理及其电学性质显然与其化学和物理结构有密切依赖关系,聚合物电学性质的测定和分析也是研究聚合物分子结构的重要方法之一。

所谓聚合物的电学性质主要指聚合物在电场作用下所作出的各种响应。由于各种聚合物的化学组成及物理结构可以有很大不同,所施加的电场强弱以及频率也可有很大差异,因而聚合物在电场作用下可以表现不同的分子现象及宏观响应,从而显现各种不同的典型性质。总体来说,作为材料应用的聚合物,其电学性质主要反映在一些基本电学参数上:介电常数及介电损耗(表征材料在电场作用下的极化及介电性质);电导率或电阻率(表征较弱电场下的导电性质);耐电强度(反映材料在强电场下的耐电击穿的性质)等等。

在实际应用中,聚合物材料还可能同时处在机械力、摩擦、热、光以及化学环境等作用下,因此,聚合物的静电、压电、热电、光电等现象也是聚合物电学性质所涉及的研究内容。

第一节 聚合物的介电性质

一、基本概念

聚合物材料在外电场作用下会发生极化。极化是指材料中的带电粒子(包括束缚电荷及自由电荷)在电场作用下作微小的相对位移,例如基团的极化、偶极子发生取向、自由电子迁移至材料的表面或界面等。

表征介电材料介电性能的主要参数是它的介电常数(ϵ),它是指含有该介电材料后的平行板电容器的电容 C_p 与不含该材料(在真空条件下)同一电容器电容 C_0 之间的比值,即 $\epsilon = C_p / C_0$ 。电容的增加($\epsilon > 1$)是由于介电材料的极化,而聚合物的极化效应来之于下述几个方面:

(1)电子极化(α_e):它是由于外电场作用下引起每一个原子中的电子(或电子云)相对于原子核发生位移。

(2)原子极化(α_a):它是由于外电场作用下,分子或基团中的各原子核彼此间发生相对位移。

(3)取向极化(α_o):它是具有固有电偶极矩的极性分子或基团沿外电场方向发生取向而引起的极化。

(4)界面极化:在不连续的两相物质界面上,由于电子或离子的聚集所引起的极化。

在均匀材质的内部,总极化率 α_T 可表示为:

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (10-1)$$

在静态电场下,上述三种极化都可达到其平衡值,此时,有下列德拜(Debye)关系:

$$\frac{\epsilon_o - 1}{\epsilon_o + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d \cdot N_A}{M} (\alpha_e + \alpha_a + \alpha_o) \quad (10-2)$$

式中: ϵ_o ——该材料在静电场中的介电常数;

d ——密度;

M ——分子量;

N_A ——Avogadro 常数。

由于极化是依赖时间的过程,因此介电常数有明显的电场频率依赖性。原子极化的响应频率相当于原子振动的自然频率($\sim 10^{13} \text{s}^{-1}$),电子极化的响应频率则更高($\sim 10^{15} \text{s}^{-1}$),而在高频电场中,取向极化响应已跟不上电场频率,记这时的介电常数为 ϵ_∞ ,则有下列克劳修斯-莫索第(Clausius-Mosotti)关系式:

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d \cdot N_A}{M} (\alpha_e + \alpha_a) \quad (10-3)$$

德拜关系只适用于非极性或极性分子的稀释体系。对于极性分子体系,材料内部任一点的电场强度是外电场和材料自身极化后引起的内部电场的矢量和,而该处的极化强度又依赖于该处的电场强度,因此情况要复杂得多,但一般说来,分子的极性越大,其介电常数也越大。

由于取向极化 α_o 有明显的温度依赖性,因此,介电常数 ϵ 也有一定的温度依赖性。

介电损耗是交变电场与物质相互作用电功率损耗而变热的表现。聚合物材料作为介电质使用时,在交变电压作用下,除了由于纯电容作用引起的位相与电压正好差 90° 的电流 I_C 外,总有一部分与交变电压同位相的漏电电流 I_R ,前者不消耗任何电功率,而后者则产生电功率损耗。总电流 $I = I_C + I_R$ 。定义损耗因子(或介电损耗角正切)为:

$$\text{tg} \delta = I_R / I_C \quad (10-4)$$

式中 δ 称为损耗角,它是流过介质的总电流 I 与 I_C 之间的位相角。

类似交变电压和电流以及电场的复数表示,我们可以定义所谓复数介电常数:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (10-5)$$

式中 $i = \sqrt{-1}$, ϵ' 为复数介电常数的实部,即通常由电容增加法所测得的介电常数, ϵ'' 为其虚部,它表征极化响应的滞后。由于电功率损耗正比于 $\text{tg} \delta (= \epsilon'' / \epsilon')$,因而它也表征了介电质的介电损耗。

在可见光频率范围内,非极性或弱极性聚合物的介电常数 ϵ' 与折光指数 n 之间存在简单的关系:

$$\epsilon' = n^2。$$

损耗因子有明显的频率依赖性,在电场和介质相互作用强烈的频率范围内,会出现损耗因子峰(又称特征“色散”峰或吸收峰)。在紫外光和可见光范围的吸收峰,一般是由于电子共振引起的;在红外区域的吸收峰,一般由基团共振引起的;在交变电场各种频率范围内,由于聚合物长链分子的复杂结构及运动单元的多重性、结晶和取向的变化、链段和侧基的运动、极性基团

的取向弛豫等都会产生影响,损耗因子可以出现多重峰或成为吸收谱带。表 10-1 给出了某些聚合物的介电性质。

表 10-1 某些聚合物的介电性质*

聚 合 物	ϵ'	ϵ''	n_D^2
聚乙烯	2.28	0.0002	2.19
聚苯乙烯	2.5	0.0001	2.53
聚四氟乙烯	2.1	0.0002	2.6
聚甲基丙烯酸甲酯	3.5	0.04	2.22
聚氯乙烯	3.0	0.01	2.37
尼龙 6	6.1	0.4	2.34

注 * 给出聚合物的介电性质指 24℃、60Hz 下典型样品(样品的分子量、结晶度、取向都会有影响)的数值。 n_D 指钠光 D 线下测得的折射率, ϵ' 和 n_D^2 之间的差异一是由于两者的测量频率不同,二是某些聚合物含有永久偶极矩的极性基团。

二、聚合物的介电弛豫

与动力学弛豫方法研究聚合物分子运动很相似,介电弛豫也是研究聚合物分子运动的重要手段之一,尤其是当涉及到电荷受限位移或偶极基团取向弛豫时更为有效,但对于非极性及弱极性聚合物介质,其介电损耗峰则有可能较弱甚至不出现。

对于极性聚合物电介质,在固定频率下,偶极基团在各个很窄的温度范围内可以发生不同的极化弛豫过程(对应不同的损耗吸收峰)。无定形区域中聚合物链本身及链段的微布朗运动产生的弛豫称为 α 弛豫,发生的温度一般略高于玻璃化温度 T_g (依赖于电场频率),对应的色散称为主色散;极性基团和侧链或主链中个别部分的运动或转动产生的弛豫称为 β 弛豫,对应的色散称为副色散,发生的温度则在 T_g 以下;有时为了强调 β 弛豫的多重性,把对应更低温度下仅需很小能量就能发生的弛豫过程称为 γ 弛豫(参见图 10-1)。另一方面,在固定温度下,聚合物的介电损耗 $\text{tg}\delta$ 与电场频率的曲线中 α 弛豫对应于低频处的吸收峰, β 弛豫对应于高频处的吸收峰, γ 弛豫对应于更高频处的吸收峰。

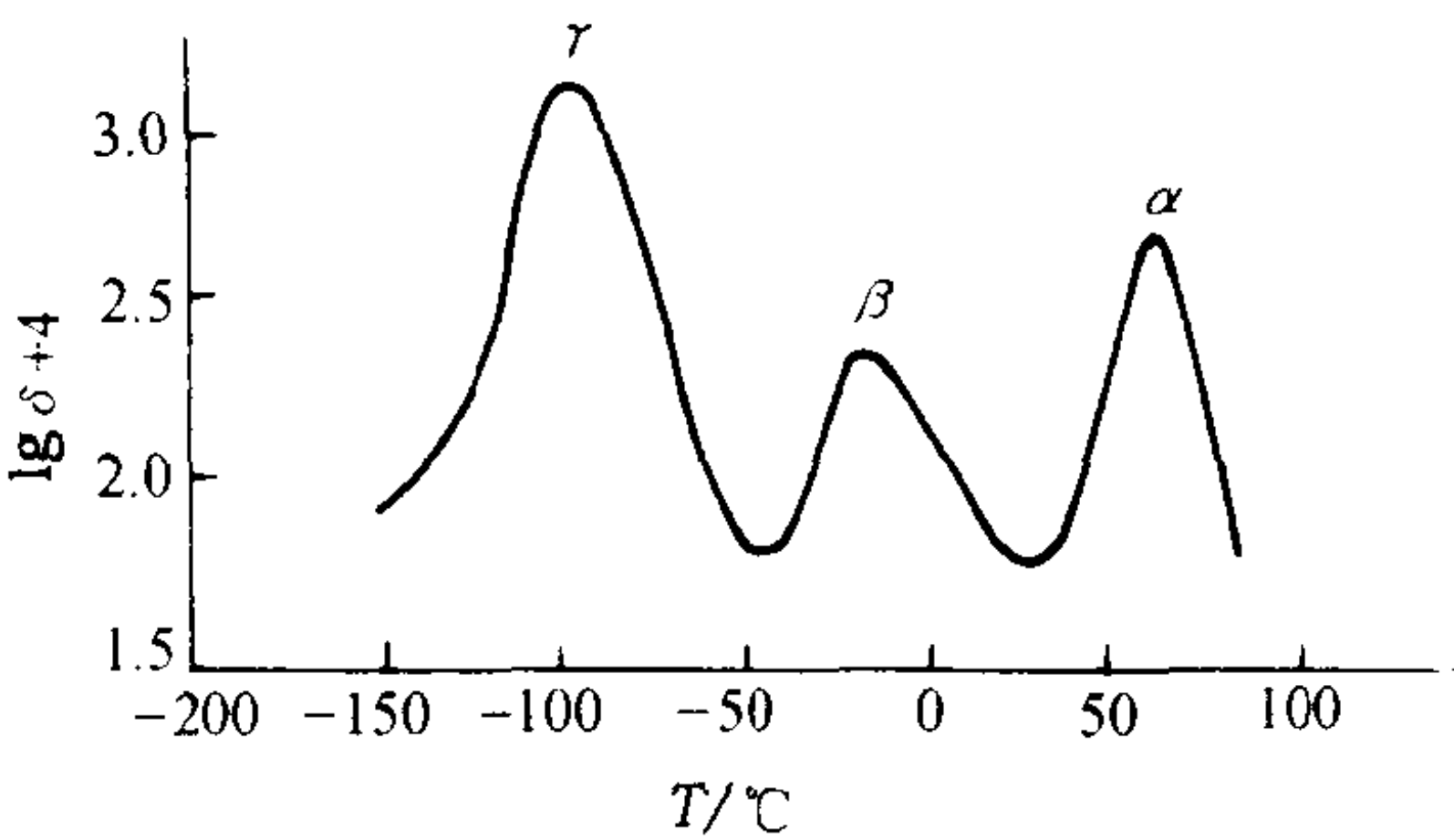


图 10-1 聚乙烯的 $\text{tg}\delta \sim T$ 曲线($f=10^4\text{Hz}$)

由于聚合物的运动单元多样性,弛豫时间 τ 表现为某种分布的弛豫时间谱,而特征的弛豫时间和温度之间的依赖关系在一定的温度范围内符合阿累尼乌斯(Arrhenius)公式:

$$\tau = A \exp(\Delta E / RT) \tag{10-6}$$

其中 ΔE 为对应的每摩尔弛豫活化能。由于温度提高时,链段更易参加大范围内协同运动,因

此聚合物弛豫活化能在 $T > T_g$ 时并非常数而随 T 增加一般会有所下降。

利用式(10-6)以及 $2\pi f_{\max} = 1/\tau$ (f_{\max} 为损耗峰对应的频率), 并考虑到指数前因子 $A = A'/T$, 可得:

$$\Delta E = -2.303R \frac{d(\lg f_{\max})}{d(1/T)} - RT \quad (10-7)$$

因而由 $\lg f_{\max}$ 对 $1/T$ 作图, 由各点处的切线斜率可求出 ΔE 。某些聚合物介电弛豫的研究结果列于表 10-2。由表中可见, α 弛豫的弛豫活化能较高, β 弛豫次之, γ 弛豫更低, 这些数值与动态力学方法测得的数值也较一致。在 $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)$ 中随着极性取代基 R 体积的增大, 取向极化的位垒增大, 因而主链弛豫的活化能增加, 且对应的弛豫频率降低。

表 10-2 一些聚合物的介电弛豫的活化能

聚 合 物	活化能 $\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
	α	β	γ
聚碳酸酯	481	205	84
聚甲基丙烯酸甲酯	460	79	—
聚甲基丙烯酸乙酯	180	79	—
聚乙基丙烯酸甲酯	—	100	42
聚丁基丙烯酸甲酯	—	125	—
聚乙基丙烯酸乙酯	188	30	—
聚氯基丙烯酸甲酯	543	109	—
聚氯乙烯	502	63	—

Cole—Cole 曾提出引入参数 β 来描述电介质对理想德拜弛豫的偏离程度, 即电介质的复介电常数有:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (10-8)$$

当 $\beta=1$ 时, 即为理想德拜弛豫(对应单一偶极弛豫); 一般地, $0 < \beta < 1$, 表征了聚合物中由于运动单元的多重性而偏离理想德拜弛豫。由上式可以得到复介电常数的虚部和实部间的关系式:

$$[\epsilon' - (\epsilon_0 + \epsilon_\infty)/2]^2 + (\epsilon'')^2 = [(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2]^2 \quad (10-9)$$

上式在 $\epsilon' - \epsilon''$ 平面上的图形称为 Cole—Cole 图形; 图 10-2 给出了尼龙 610 (50% 结晶样品) 的 Cole—Cole 图形, 利用或比较各不同样品的 Cole—Cole 图形可以在一定程度推断聚合物结构的差异及分子运动特征。

三、影响聚合物介电性质的因素

考虑聚合物介电性质时, 首要的因素是聚合物的电极性。聚合物按重复单元偶极矩 ($|\mu|$) 大小可划分为极性和非极性两类: $0 \leq |\mu| < 0.5\text{D}$ (德拜) 的是非极性聚合物, $|\mu| \geq 0.5\text{D}$ 的是极性聚合物。分子的偶极矩是组成分子各单元偶极矩的矢量和, 对于柔性高分子链, 考虑链分子的热运动所

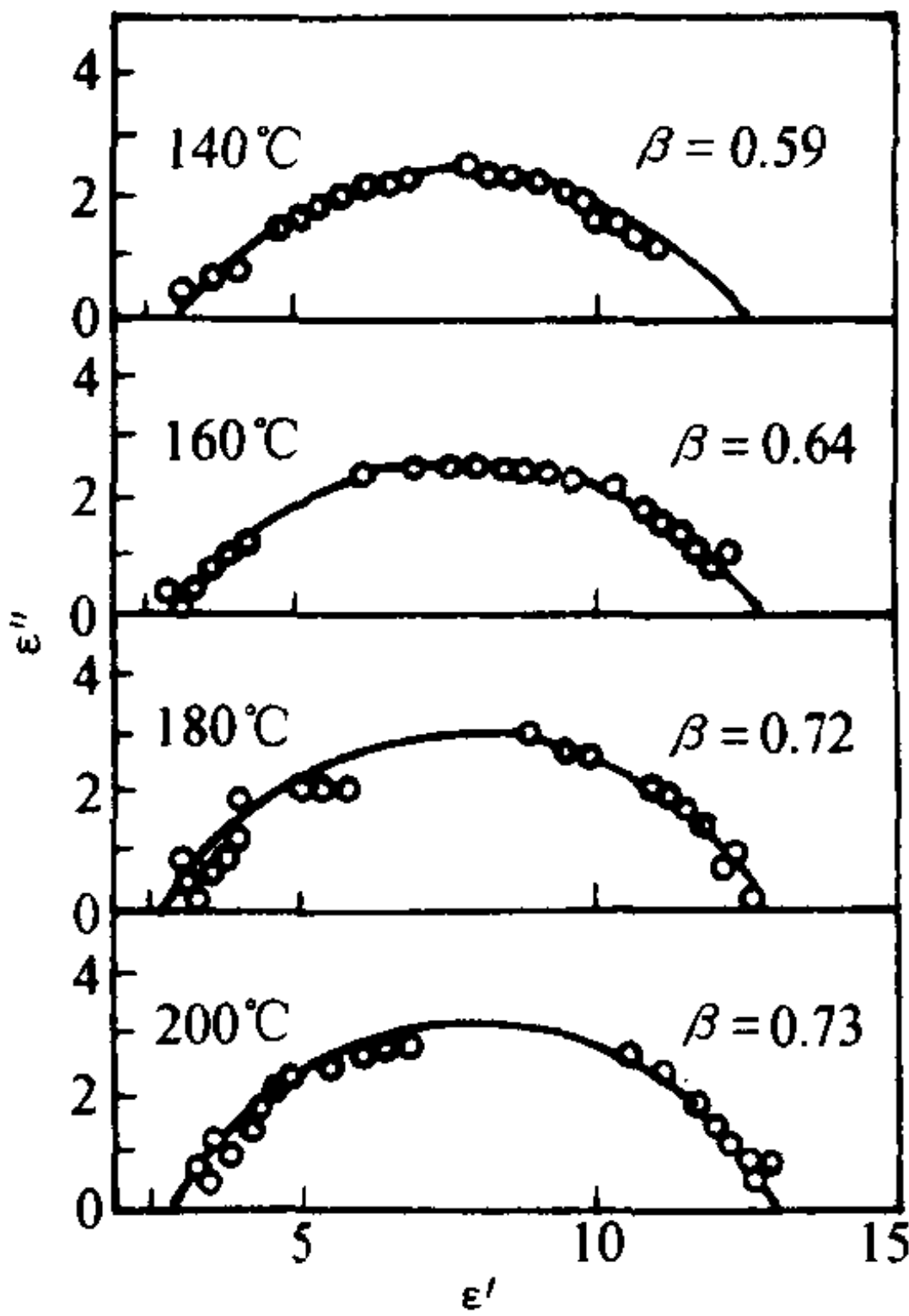


图 10-2 尼龙 610 (50 % 结晶样品) 的 Cole—Cole 图形

引起的构象变化,整个分子链的偶极矩必须以统计平均来表示,即:

$$\overline{\mu^2} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \overline{\mu_i \mu_j}$$

一般定性地估价有 $\overline{\mu^2} = g_r N \mu_o^2$,这里 N 是一个分子链所包含的重复单元数, μ_o 是重复单元的有效偶极矩, g_r 是一个表征邻近重复单元之间相关性的因子。表 10-3 给出某些聚合物的结构和介电性能的对照关系,应该指出, μ_o 的大小主要取决于重复单元中电荷分布的对称性。聚苯乙烯的链节虽然在几何上有明显的不对称性,但它的电荷分布并非很不对称, C—F 基团的偶极矩为 $4.70 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ (1.41D), 但聚四氟乙烯中, 由于几何上的对称重复单元的有效偶极矩 $\mu_o \approx 0$, 因而聚四氟乙烯是介电损耗极低的材料。

表 10-3 某些聚合物的结构和介电性能的对照关系

聚 合 物	ϵ'	ϵ''	特征基团的偶极矩	
			C · m	D
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	2.28	0.0002	$\mu_{\text{C-H}} = 1.33 \times 10^{-30}$	$\mu_{\text{C-H}} = 0.4$
$-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$	2.10	0.0002	$\mu_{\text{C-F}} = 4.70 \times 10^{-30}$	$\mu_{\text{C-F}} = 1.41$
$-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-$	2.71	0.032	$\mu_{\text{C-Cl}} = 4.87 \times 10^{-30}$	$\mu_{\text{C-Cl}} = 1.46$
$-(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_n-$	2.5	0.0001	$\mu_{\text{phenyl}} = 0$	$\mu_{\text{phenyl}} = 0$
尼龙 66	3.9-7.6	0.01-0.09	$\mu_{\text{-CONH-}} = 3.336 \times 10^{-30}$	$\mu_{\text{-CONH-}} = 1.00$
聚酰亚胺	0.4	~ 0.005	—	—

如前所述,聚合物的介电常数和介电损耗明显地依赖于温度和频率,因此,在实际应用时必须考虑到使用温度和特定频率。

作为电容器中介质应用时,一般需要选用介电系数大的材料,且适合于能加工成厚度薄、面积大的薄膜。聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚酰亚胺等已广泛用于超薄膜电容器中,聚对二甲苯可用于耐高温超小型薄膜电容器。

在介质加热应用中,则要求聚合物具有高介质损耗。例如酚醛树脂可以采用高频介质加热在很短时间内完成模塑,具有高 $\text{tg}\delta$ 值的聚合物薄膜还可采用高频焊接工艺。

在宇航等某些特殊情况下使用的聚合物(如雷达天线罩的透波材料)有时需要兼备极低的介电常数($\epsilon < 2$)和极低的介电损耗($\text{tg}\delta < 10^{-4}$)。这时可选用非极性聚合物并制成蜂窝或泡沫状结构。

聚合物中如果含有杂质或缺陷,以及由于晶区和非晶区两相结构所形成的界面,或者是共混聚合物中相分离形成的界面等,由此会产生界面极化现象。界面极化一般在较低的频率下发生($10^{-3} \sim 10^3 \text{Hz}$)。

极性杂质(特别是小分子)对聚合物的介电性质影响很大。如聚乙酸乙烯酯在潮湿空气中由于吸附水而会引起介质损耗大大增加以致不能在电气元件中使用。但也有一些塑料受潮湿环境影响甚小,如聚碳酸酯可用于优质薄膜电容等。

对于低介电损耗的聚合物(如在微波导管中用作填充料),可选用精心制备(超净化、只含极少的短支链、减少含羰基的浓度)的聚乙烯以及聚四氟乙烯等。

聚合物的 $\text{tg}\delta$ 一般随分子量的增加而下降,峰位移向低频。

一般,在非极性聚合物中,加入极性增塑剂(如在聚苯乙烯中加入二氯联苯), $\text{tg}\delta$ 峰位的

温度增加;而在极性聚合物中加入弱或非极性增塑剂时,介电损耗峰的温度下降;在极性聚合物中加入极性增塑剂时,介电损耗峰的温度在增塑剂某含量时出现极小值,但在以上各种情况中, $\text{tg}\delta$ 峰的位置随增塑剂量的增加都移向高频(或低温),而提高结晶度、交联等则使 $\text{tg}\delta$ 峰移向低频(或高温)。

拉伸取向效应使聚合物的介电性质也会出现各向异性,对极性聚合物来说,介电性能的这种各向异性更为显著。

四、聚合物驻极体及热释电流(TSC)

在一定温度下将聚合物电介质置于强电场下极化,随后降低温度,这时极化电荷发生所谓冻结现象,即此时即使撤离强电场,聚合物电介质仍能保持原来的静电极化状态,这种具有被冻结的相对长寿命的非平衡电矩的电介质统称为驻极体。聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚碳酸酯等薄膜驻极体已广泛用作电容器传声隔膜,并在计算机储存器、爆炸起爆器以及血液凝固加速等方面得到了广泛应用。

当聚合物驻极体再升温时,由于链段运动的加剧以及偶极基团的解取向,极化电荷将被释放出来,用微电流计可以记录退极化电流,这就是驻极体的热释电流(TSC)。图 10-3 给出了形成驻极体及随后测定其热释电流温度谱的实验装置示意图。出现热释电流极大值处所对应的温度与聚合物的分子运动、偶极取向的解取向以及介电损耗密切相关。因而热释电流(TSC)法可以广泛用于研究聚合物的分子运动和聚集态结构。TSC 法的另一个优点是可以运用分步退极化法使相互叠合的多重弛豫峰得到分离。图 10-4 中曲线 1 是驻极体在线性升温过程中的退极化电流温度谱,同一样品在热释电流刚过某一个峰值时[曲线 II(a)]迅速冷却至低温,然后再升温,则得曲线 II(b)、曲线 II(a) 和曲线 II(b),将各自对应的弛豫过程更清晰地表现出来了,从而有可能对个别的弛豫过程进行更精确的定量研究。

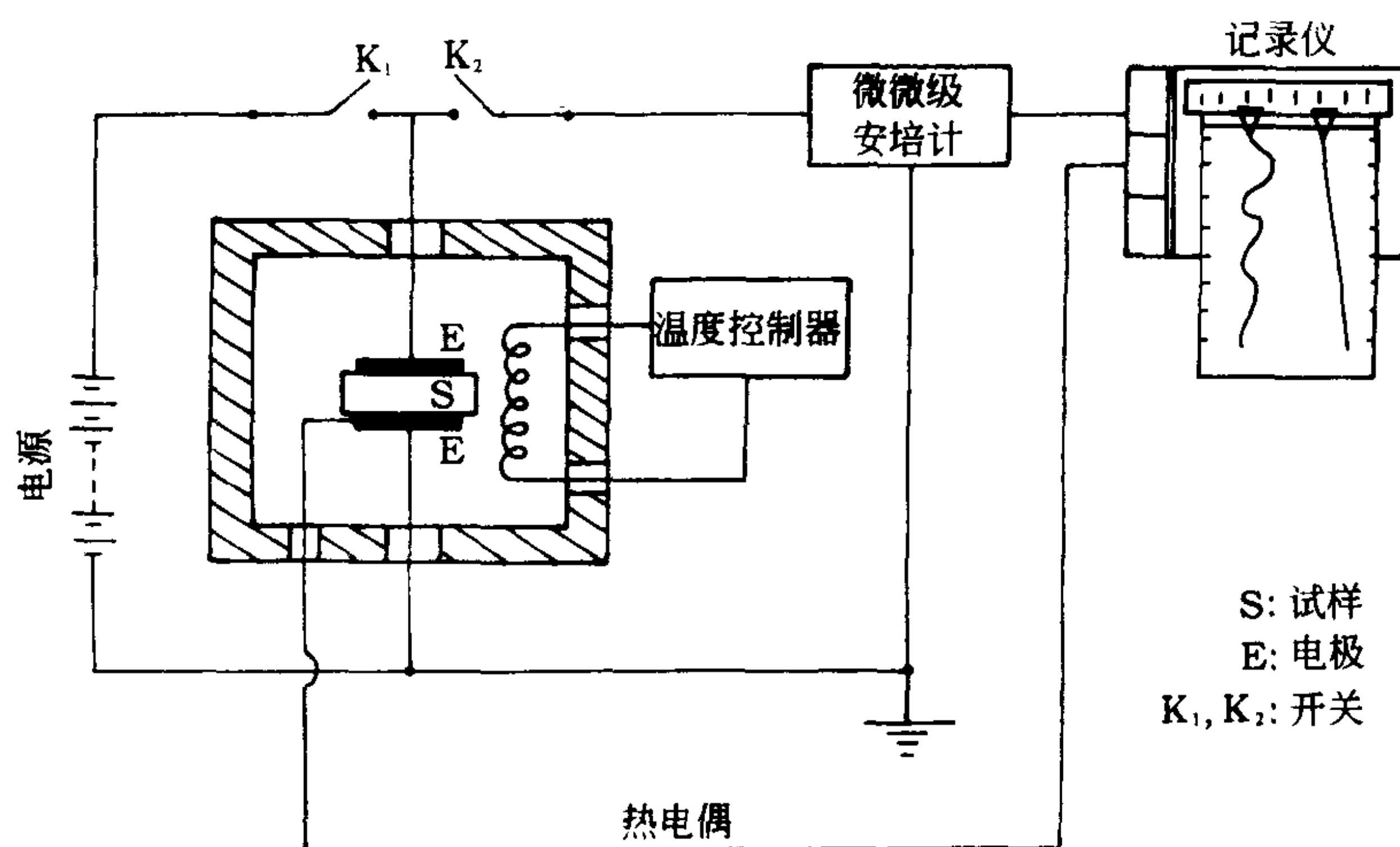


图 10-3 形成驻极体及随后测定其热释电流温度谱的实验装置

在等温下,聚合物极化强度的弛豫过程可表示为:

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (10-10)$$

其中 P_0 是驻极体在 $t=0$ 时的初始极化强度值, τ 是与温度有关的介电弛豫时间,由此可推导

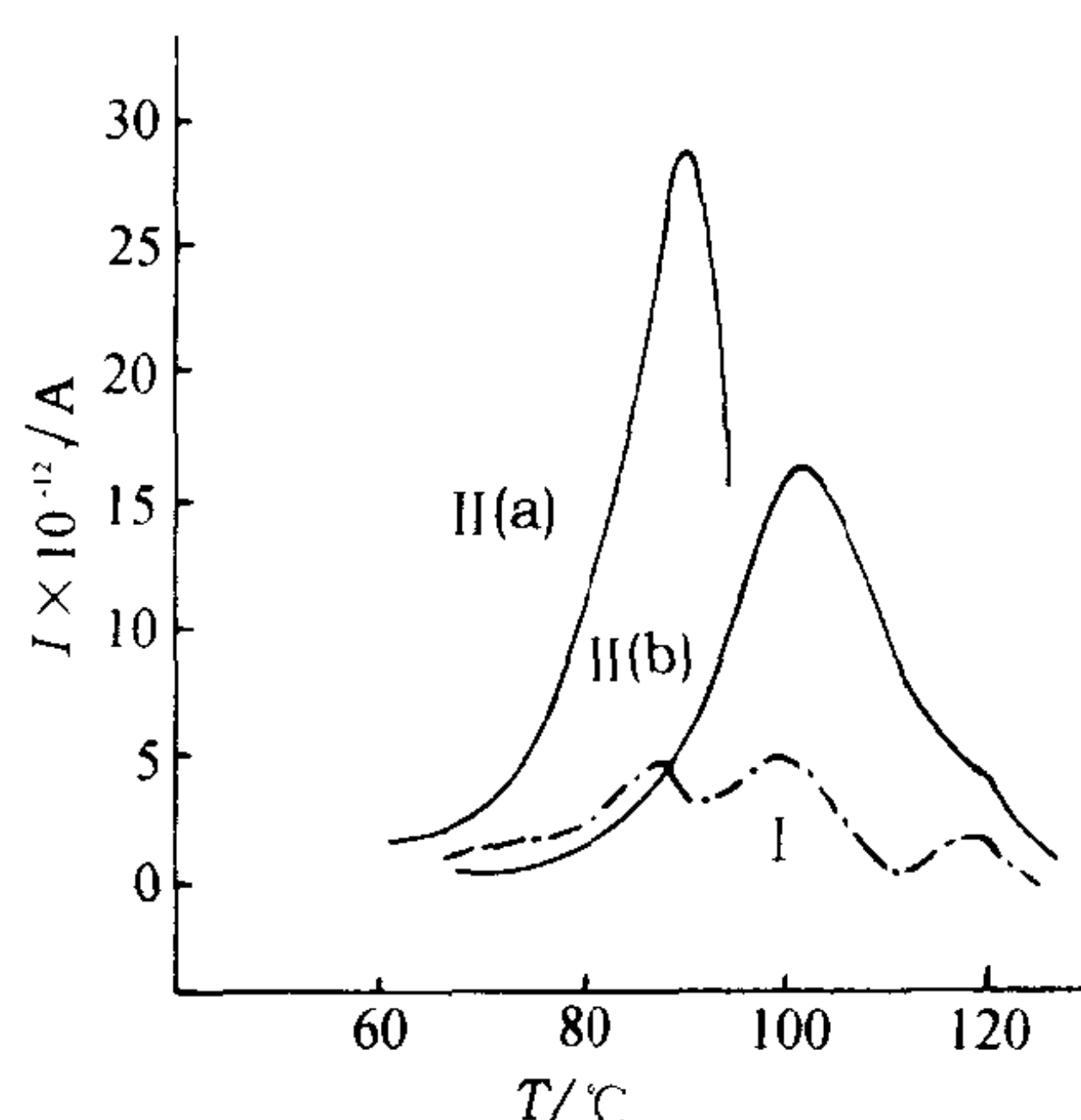


图 10-4 驻极体的退极化电流温度谱

在等速升温过程中,作为温度函数的聚合物极化强度值 $P(T)$ 以及热释电流 $i(T)$ 可表示为:

$$P(T) = P_0 \exp[-\varphi(T)] \quad (10-11)$$

$$i(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp[-\varphi(T)] \quad (10-12)$$

这里 $\varphi(T) = \int_{T_0}^T \frac{dT}{q\tau(T)}$, T_0 为 TSC 谱图中的起始温度, $q = dT/dt$ 为等速升温速率。

第二节 聚合物的导电性

一、基本概念

材料按其在弱电场作用下的导电性,即电导率 σ (或电阻率 $\rho = 1/\sigma$) 的大小可以分为绝缘体、半导体、导体和超导体(见图 10-5)。大多数聚合物材料都属绝缘体,微弱的导电性往往是由于杂质或表面吸附所引起,例如纯净的聚对苯二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯等都是优良的绝缘体,但是某些具有特殊结构的聚合物也能达到半导体或导体的导电率范围,甚至有人提出了聚合物超导体的分子结构模型;另一方面,材料的导电性也可按导电机理及能带论的观点进行分类。然而,聚合物本体的导电机理、分子能级、结构形态以及其它各种因素对其导电性能的影响至今仍有不少不甚了解的地方。

由于聚合物样品表面的电性质通常和其内部本体的电性质有较大差异,因此在实际测量中,应分别考虑体积电阻率和表面电阻率,在图 10-6(a) 中,使样品表面处于等电位,从而使表面漏导电流为零,这样测得的电阻即为体积电阻 R_v ,并可算出体积电阻率 $\rho_v = AR_v/l$ (A 为内圆盘的面积, l 为样品厚度);而采用图 10-6(b) 的电路,使体积漏导电流为零,这时测得的电压和电流比值为其表面电阻值 R_s ,而表面电阻率 $\rho_s = \frac{2\pi R_s}{\ln(D/d)}$, (D 和 d 分别为外圆环的内径和内圆盘的外径)。

大多数聚合物绝缘体的体积电导率(σ)随温度升高而升高:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(E/RT) \quad (10-13)$$

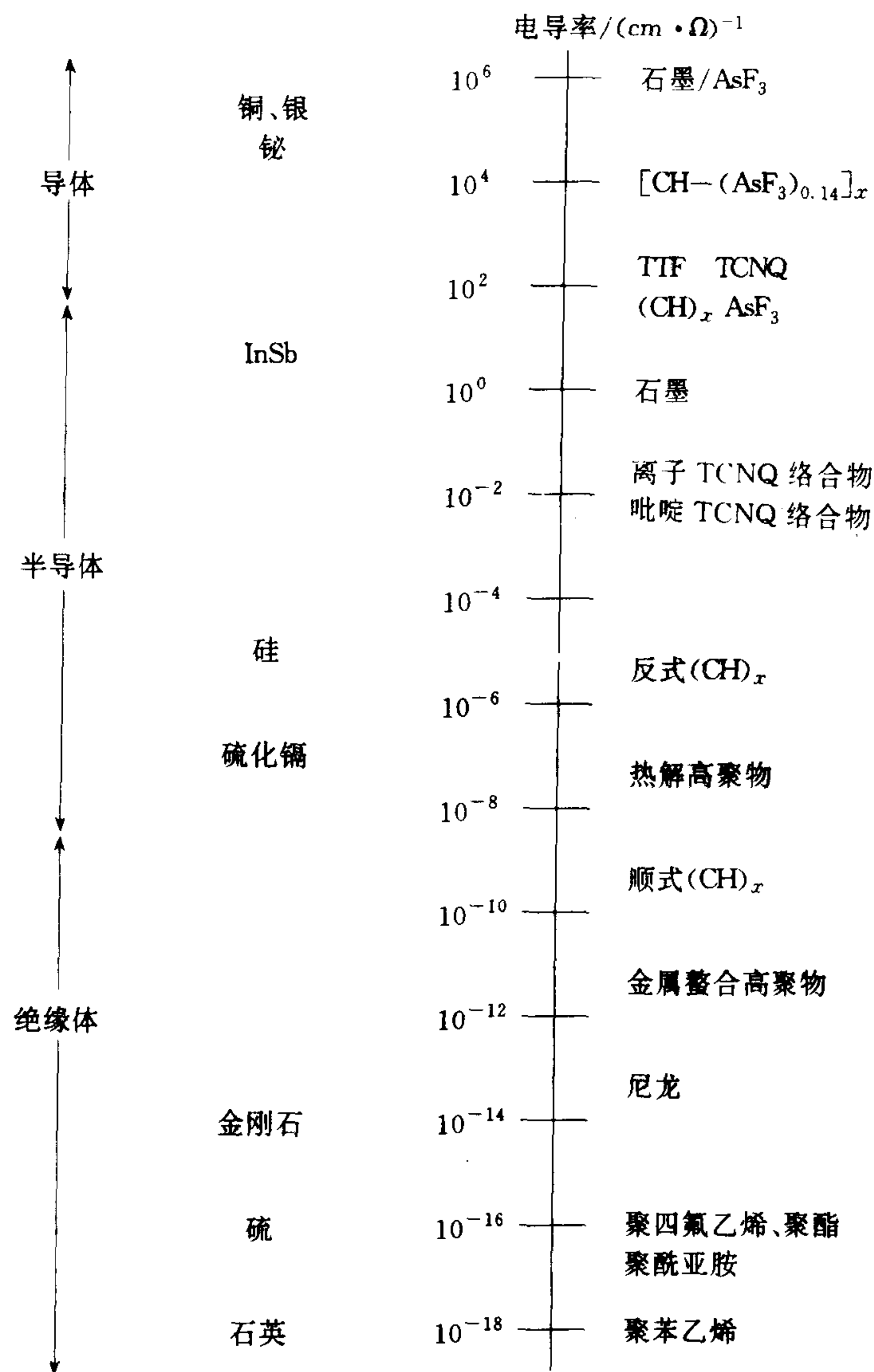


图10-5 材料的电导率

其中 E 为电导活化能。这说明聚合物绝缘体在导电机理上有一定程度相似于半导体,而与金属材料的导电机理有本质上的区别。

从微观角度来看,决定电导的最主要参数是载流子的种类(i)、浓度 (n_i)和迁移率(μ_i):

$$\sigma = \sum_i q_i n_i \mu_i \quad (10-14)$$

其中 q_i 为每一个第 i 种载流子所带的电荷数。在聚合物中,载流子可能是电子、空穴、正负离子等。它们可能是材料本身产生的,也可能是由于杂质而引起的。在聚合物绝缘体的分子结构中,原子的最外层电子是以共价键形式与其它原子键接,它们只能在其平衡位置附近移动而不发生远程的迁移。在外电场作用下,理论计算聚合物绝缘体的电导率数量级为 10^{-25} S/cm , 远低

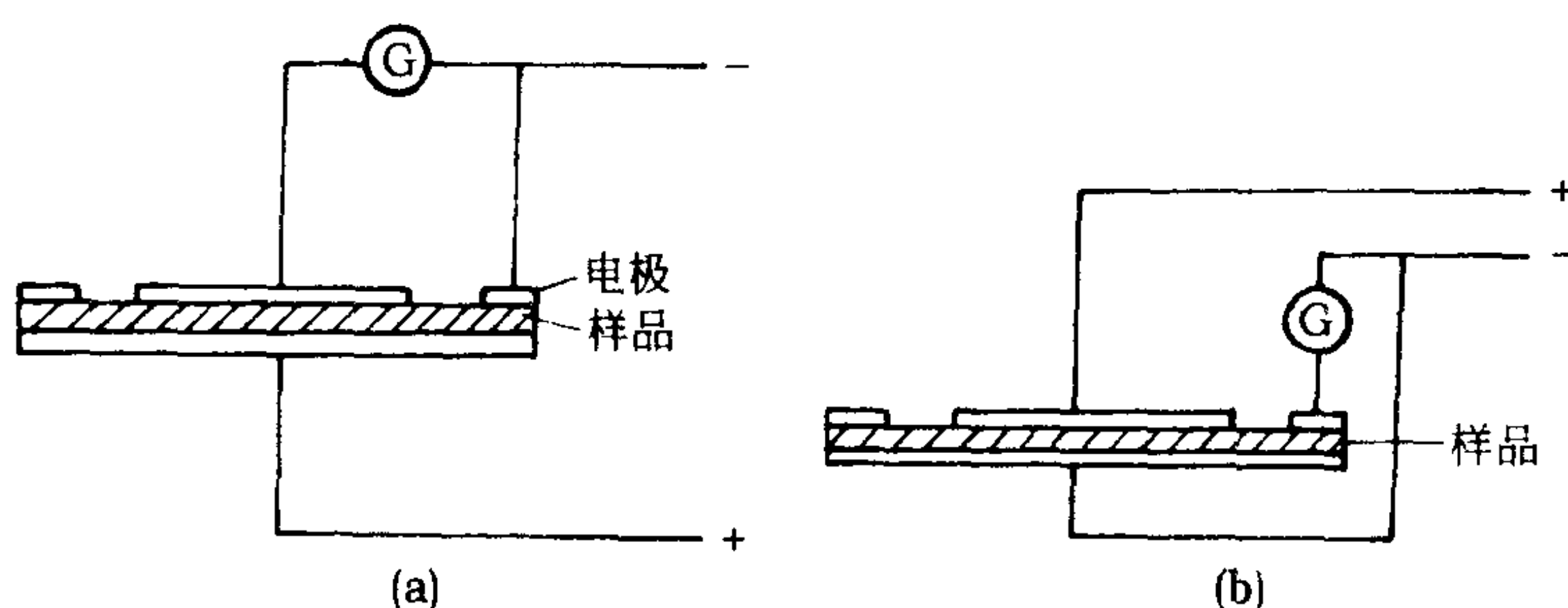


图 10-6 体积电阻率和表面电阻率的测定

于其实测值,因此有理由认为聚合物绝缘体中载流子主要为杂质引起,少量没有反应的单体、残留的引发剂或其它添加剂、吸附的水分等,是聚合物的杂质型载流子的主要来源。

二、聚合物的电导类型

聚合物的电导类型包括:

(1) 电子电导:电子或空穴的定向迁移;

(2) 离子电导:正、负离子的定向迁移。这两种电导的特征不同,电子电导时,无特征质量迁移;而离子电导时,有质量迁移,且常伴随电化学反应。在这两种电导类型中,温度及压力等对电导的影响也不尽相同。

(一) 电子电导

电子电导一部分来源于本征电子(或空穴),此电导又称为本征电导。电子(或空穴)的导电理论是由固体的经典能带理论发展起来的。能量较低的电子能带称为价带,能量较高的能带称为导带。价带的最高填充能级和导带的最低能级之间为禁带,禁带中不存在电子许可的能态或轨道,任何处于导带能态或轨道的那些电子,才会对电子本征导电有贡献。在一定温度下,按照电子的量子费米分布,聚合物中总有一些电子被热激发而处在导带能级中,并使价带中出现空穴,由此产生的本征载流子(电子 n 或空穴 p)的浓度正比于 $\exp(-E_g/2kT)$,这里 E_g 为禁带的宽度,在室温下 $kT=0.025\text{eV}$ ^①,因而可估算当 $E_g \geq 4\text{eV}$ 时,材料本体即属绝缘体,而对大多数聚合物绝缘体 $E_g > 8\text{eV}$,因此按上述电子导电理论估算的电导率远比实测值小得多。实际上,聚合物中总含有一些杂质和缺陷,聚合物的禁带内存在大量的杂质能级(参见图 10-7)。 $E_g < 4\text{eV}$ 时,材料归属半导体,此时由于禁带能级较小,以至于在室温下不少电子因热激发而处于导带能级,从而允许有一定的导电率。当价带和导带有部分覆盖重叠时,即为金属情况,总有不少电子处在导带能级而成为自由电子。

实际上,聚合物的电子(或空穴)电导机理很复杂,这是由于聚合物内部电子(或空穴)的产生、复合以及它们的输送过程均较复杂,而且,电子电导受光、电、热的作用以及自身微观结构变化的影响显著。

电子电导另一来源于聚合物的电子注入过程,它可以通过该聚合物和金属或其它聚合物接触以及摩擦等而发生。

当聚合物与金属接触时,如记电子离开金属及聚合物表面所需克服的功函数分别为 ϕ_m 和

① $1\text{eV}=1.602189 \times 10^{-19}\text{J}$ 。

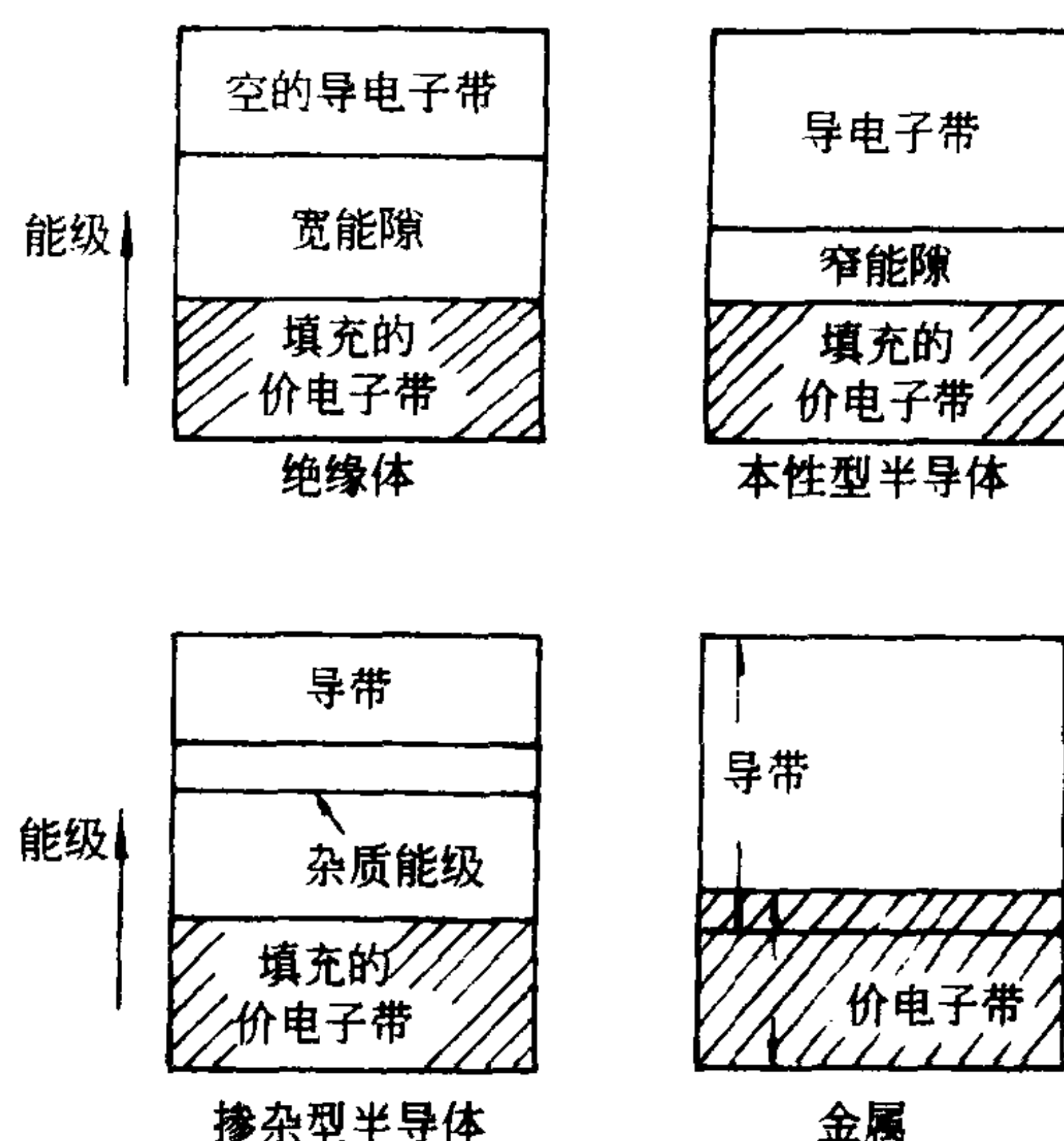


图 10-7 绝缘体、半导体和金属的能带结构示意图

ϕ_1 , 如 $\phi_m < \phi_1$, 则金属就会向聚合物注入电子 (直至两者的费米能级相等时才达到平衡状态)。聚合物与聚合物的接触带电机理基本同此。电荷转移的方向与电子的费米能级有关, 即电子总是从费米能级高的聚合物向费米能级低的聚合物处转移, 直至使两者的费米能级相等而达到平衡状态。

还有一点, 聚合物电介质并非是理想的绝缘体, 它不仅在热平衡时体内会有少量的本征载流子 (热激发引起的), 而且还可通过其它各种因素 (如电场、光或 X 射线、 γ 辐照等) 引起载流子的体激发, 从而使聚合物的电导率显著增加。

(二) 离子电导

虽然有时较难完全确定某一聚合物中究竟是哪几种离子参与电导, 但离子的来源可归结为: 杂质分子离解、本征离子 (带电的分子或基团) 以及自身分子的离解。

一类含有氢键的聚合物 (如聚乙烯醇, 聚酰胺等) 的离子电导就是由分子的离解造成的, 例如在聚酰胺的两个形成氢键的酰胺基团之间会发生质子和电子的转移, 此电离过程的离解能约 0.7 eV。聚烯烃氧化物的电导也可用此机理来解释。显然, 当温度升高时, 离解度增加会使离子电导增加, 而且温度在 T_g 处自由体积开始增大, 因而离子电导所贡献的电导率在 T_g 处有一转折。此外, 聚合物的超分子结构 (如结晶形态和结晶度)、增塑剂、分子量以及吸收水分等都会影响聚合物的离子电导。

三、导电性聚合物

要使聚合物自身具有较良好的导电性, 结构上应使分子间的电子云有一定程度的交叠, 具有共轭 π 键骨架的聚合物如聚乙炔、聚乙烯基吡啶、聚酞菁酮、热解聚丙烯腈及热解聚酰亚胺等均有较好的电导性。1975 年 W. D. Gill 发现 $-(SN)_x-$ 聚合物单晶在分子链方向具有极高的电导率 (室温下为 $\sigma = 2 \times 10^3 \text{ S/cm}$), 并测得它的超导临界温度 $T_c \approx 0.3 \text{ K}$ 。虽然由于 T_c 很低而无实用价值以及超导有关的许多问题仍有待解决, 但作为第一个人工合成的非金属聚合物超导体, 它的意义无疑是重大的。

在聚合物电荷转移复合物中,目前广为研究的是聚合物给体和小分子受体形成的 $[D^{\delta+}A^{\delta-}]$ 型的复合物,如以7,7',8,8'-四氰代对二次甲基苯醌(TCNQ)为受体的系列[如N-甲基吩嗪(NMP),四硫代富瓦烯(TTF)与TCNQ的复合物等]。TCNQ的聚合物盐类聚乙烯吡啶体系 $\sigma=1.2\times 10^3\text{S/cm}$,且可以加工成形。

聚酞菁酮是一类含有金属的螯合物,金属原子(Cu、Mg、Be等)位于平面型大分子的中心, $\sigma\approx 10^{-5}\text{S/cm}$,这类材料是较难加工处理的热稳定性很高的多晶材料。

在四氟硼酸四乙基铵的电解质溶液中借助于电化学合成制得聚吡咯薄膜,其电导率可达 $\sigma\approx 10\text{S/cm}$ 。

在本体导电聚合物的合成制备技术方面,为了采用简单可行的方法、得到易于加工成形(如可溶性或可熔性)的产品、且成形后具有良好力学性能以及优良导电性等尚有待进一步研究和开发。在超导聚合物方面,也有人提出了一些新的结构模型。

在聚合物中添加一定量的金属粉、导电炭黑等导电性物质,当导电性微粒形成连续贯穿相时,导电率急剧上升。这一类型的材料基本上保持聚合物的其它特性,加工方便,工业上已广泛用于生产导电塑料、导电橡胶、导电涂料、导电粘接剂等。

第三节 聚合物的电击穿

任何电介质在达到一定强度的电场作用下都将不能再以稳定的形式承受电场,此时该电介质将失去原有的电绝缘性能而有很大的电流通过,甚至伴随不可回复的物理或化学破坏,称之为电击穿。

影响电击穿的因素很多,其实际测定也较困难。电击穿破坏现象往往经历结构破坏的发生、发展和终结几个阶段,而整个破坏过程是一极为快速的过程,即使在相同条件下的破坏试验中,几乎不能完全重复或控制电击穿过程出现和发生的历程。试样电击穿破坏的形态非常复杂而各异,聚合物中存在的微量杂质或微小的缺陷对电击穿试验的影响很大,击穿场强测定的偏差或统计分散性相当大。

聚合物电介质的电击穿大约可分为以下几类:特征击穿、热击穿、机械击穿和放电击穿。

特征击穿是表征材料电击穿的一种本性。它是材料在纯净无缺陷情况下所能承受不至于发生电击穿的最高电场强度。经良好纯净处理的样品,低温下承受短时间的直流电压作用下可近似测得材料特征击穿的近似值(见表10-4)。特征击穿时的临界电场强度有明显的温度依赖性,样品的厚度对其也有很大的影响。

在电场作用下,电介质由于电功率消耗而发热。聚合物的物理性能和电性能因升温而明显变化,这种在电场和热共同作用下导致的击穿现象称为热击穿。显然,热击穿既与特征击穿的温度依赖性有关,又与电介质的热稳定性有关。影响热击穿的因素包括样品的几何尺寸、导热性、比热容、介电性能、环境的温度和湿度、电压(或场强)增大的速率等。

在电机械击穿过程中,样品表面上外电极间的电吸引力会表现为介质材料的压缩力(麦克斯韦应力),尤其是在聚合物软化温度区时,介质的弹性模量很小,压缩变形就可能很大,使介质厚度明显变薄,从而介质内部的实际电场强度增加;同时,挤压作用也会变得更强,介质最后

同时失去机械强度和耐压强度而击穿。

表 10-4 某些聚合物的特征击穿近似值 (单位: MV/cm)

聚 合 物	室温特征 击穿电场强度	低温特征 击穿电场强度	低温温度/℃
聚乙烯	6.5	7	-200
氯化聚乙烯	6.5	11	-200
聚苯乙烯	6	7.2	-200
聚异丁烯	1	6	-90
虫胶	3.5	7.5	-180
聚乙烯醇	3	15	-200
增塑聚氯乙烯	6.5	12	-200
聚甲基丙烯酸甲酯	10	14	-200

放电击穿指介质表面、内部微孔或缝隙处,或者杂质附近由局部放电而引起的电击穿破坏。不难证明,在这类局部区域中电场强度将高于平均电场强度,同时,这类局部区域(如杂质及微隙中的气体)的本身电击穿强度低于介质本征击穿强度,因而,总是首先在这些区域发生局部放电。而介质材料的结构和性质又会因局部放电而变化,从而由局部放电不断发展(树枝化)而贯通整体介质,直至破坏。

由此可见,电击穿过程通常伴随着物理和化学效应,局部放电的脉冲电流可以使材料变脆、机械强度变差、表面变粗糙、出现凹坑并形成电树枝,大分子可能发生断键(C—H 键断键放出氢气,主链发生切断等)。在含氧气氛下放电会产生臭氧,臭氧又会进一步攻击链分子,离子和电子在强电场下被加速并轰击介质分子,引起介质的发热和电老化。在聚合物受机械应力时,电击穿的发生和发展将更为容易。

室温下,纯聚合物的耐击穿场强平均值近似为 1MV/cm。一般击穿强度的最大值在低温区。极性聚合物的击穿强度比非极性聚合物的数值高。高内聚能密度的聚合物具有高耐电强度。分子量、结晶度和交联密度的增加有利于提高耐电强度(尤其是相对于电机械击穿)。使材料具有平滑的绝缘表面,减少内部微细空隙的浓度以及使用各种抗树枝化的阻抑剂也是提高材料耐电强度的方法。

第四节 聚合物的静电现象

一、静电起电机理

两个物体经摩擦、接触等机械作用,电荷有可能穿过接触界面而转移,在某一瞬间某一物体上可能造成正电荷过剩,而在另一个物体上则负电荷过剩,并在界面上形成双电荷层;当该两个物体分离时,则在每个物体上分别产生静电,并在周围形成静电电场。聚合物在加工和使用过程中发生静电现象是十分常见的。

这里应该区分两种情况,一是接触带电,两种材料在接触时,由于电子逸出各自表面的功函数有差异(见表 10-5),因而电子会从功函数小的流向功函数大的材料;另一是摩擦起电,这时的情况较为复杂,轻微摩擦时的起电特征与接触带电相同,剧烈摩擦时,聚合物还会发热甚

至软化,接触面间还有质量的交换,摩擦起电的电位或带电量与动摩擦因数、接触面积甚至摩擦方向都有一定关系。静电的正负性一般为介电常数大的、极性基团较强或数目较多的聚合物易带正电。基本上摩擦起电的顺序与功函数次序一致(见表 10-6),静电带电量与该次序中的差距有关,即两者差距越大,摩擦产生的电量越多;摩擦越剧烈,带电量也越多。降低材料加工表面的粗糙程度有利于减少静电现象。

表 10-5 聚合物的表面电子逸出功函数 ϕ

聚 合 物	ϕ/eV
聚四氟乙烯	5.75
聚三氟氯乙烯	5.30
氯化聚乙烯	5.14
聚氯乙烯	5.13
聚砒	4.95
聚苯乙烯	4.90
聚乙烯	4.90
聚碳酸酯	4.80
聚甲基丙烯酸甲酯	4.68
聚醋酸乙烯	4.38
聚己二酸己二胺	4.30
聚氯化乙烯	3.95

表 10-6 摩擦起电顺序表*

聚四氟乙烯	<div>(电子受体)</div> <div>↑</div> <div>↓</div> <div>(电子给体)</div>
聚丙烯	
聚乙烯	
聚苯乙烯	
聚苯醚	
聚偏二氯乙烯	
聚氯醚	
聚碳酸酯	
聚氯乙烯	
聚丙烯腈	
聚对苯二甲酸乙二醇酯	
聚乙烯醇缩甲醛	
聚甲基丙烯酸甲酯	
乙酸纤维素	
纤维素(棉)	
粘胶纤维	
蚕丝	
羊毛	
尼龙 66	
聚氨酯	
玻璃	
铝	
黄铜	
橡胶	

注 * 不同实验者给出的顺序不尽完全相同。

静电一旦累积后,可以由于表面导电、体积导电以及局部放电等形式而耗散,因而,聚合物的极性、电导性、吸水性以及环境的湿度等都对静电现象有影响。

二、静电的防止

一般说来,静电起电现象在聚合物加工和使用过程中是个不利因素。在纤维和薄膜的加工中,静电能妨碍正常工序的顺利进行并严重影响产品的质量。例如,静电的相互排斥作用使丝条难以成条;静电引起纤维或薄膜很易吸附灰尘而污染;对于一些电阻值高、吸湿性差的非极性聚合物,其静电产生的静电压可达几千伏以上甚至由此引起火花放电和电晕放电,给生产过程带来灾难性的威胁;合成纤维的纺织品在使用中由于静电起电而易受污染难于擦洗,并常给人身带来不快的触电感受;在一些特殊的场合(如易燃、易爆的车间中),聚合物的静电作用是十分危险的不安全因素。

静电的防止可以采用专门的静电消除装置,较简单的如静电消除刷,它利用接地的细而尖的导电性良好的刷毛把聚合物表面积累的静电荷快速地漏泄出去;高压电晕式静电消除器则是利用尖端放电原理通过空气电离来中和绝缘体的表面静电,在不允许出现电火花的场合,也可采用高能辐照使空气电离来消静电。另一种防止静电的方法是通过添加剂或改性使聚合物材料具有抗静电性能,工业上广泛采用抗静电剂来提高聚合物的表面导电性。抗静电剂的作用机理主要为导电作用、电中和作用和平滑降低摩擦的作用。按使用方法可以分为外用及内用型抗静电法。外用型抗静电法是将有抗静电作用的表面活性剂采用喷雾、上油、浸渍或涂敷等方法涂敷在纤维、织物或塑料的表面,并通过抗静电剂在表面的导电性和吸湿性而起到抗静电的作用,虽然该方法的耐久性和耐洗性一般较差,但方法简便、不需特殊设备,不易影响材料的内部结构和性质,特别是为了暂时防止某加工工序中的静电起电现象很有效,因此仍在实际中得到应用。化纤纺丝工序中采取的上油措施,即是给运行丝条表面涂上一层具有吸湿性油剂,例如含有三乙醇胺或少量乙二醇的乳液,增加了导电性又减小摩擦,从而达到静电防止效果。另一方法是内用型抗静电法,即把内用抗静电剂在聚合物加工成形之前或之中添加进去,内用型抗静电剂一般要求具有与聚合物母体适度的相容性和相应的向表面迁移的扩散速率,使之既不会在材料表面被完全析出,又能形成良好抗静电性的表面层。内用型抗静电法具有耐久性、耐用性,即使材料表面受到一定磨损,仍能保持良好抗静电性等优点。

抗静电剂按结构分类可分为:阳离子型(季铵盐、铵盐等)、阴离子型(烷基磺酸钠)、两性离子型、非离子型(聚氯乙烯)、高分子型(聚氧化乙烯)等。

工业上还采用由分散的金属粉末、导电性炭黑、石墨、碳纤维等作为导电性填充料制得抗静电高分子塑料,如用于一些特殊要求的输送管道、储存容器、抗静电三角胶带等。此外还有塑料或纤维电镀金属、化学镀金属层法、涂敷导电性成膜漆以及辐照或等离子表面处理法等。聚合物的抗静电方法在不断发展和完善之中。

虽然聚合物的静电现象一般是有害的,但也可转害为益,利用静电来造福人类。静电吸尘消除烟雾就是利用先使微尘或烟灰带电,然后用静电作用使之被吸附而除去;聚合物很强的静电现象已被成功地用在静电复印和静电记录上,聚N-乙烯基吡啶(PNVC)和三硝基苄酮(TNF)的电荷转移络合物等已被应用为静电复印技术中的光电板的光感受剂;静电粉末涂敷、静电纺丝、静电植绒和静电非织造布等都是静电现象的一些实际应用。

习题与思考题

1. 设某固体聚合物的禁带宽 $E_g = 2\text{eV}$, 在 300K 下其电子迁移率为 $10^{-11}\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 试估算由本体电子导电所贡献的电导率。迁移率的定义是: 载流子在电位梯度为 1V/cm 下的运动速度。
2. 试讨论如何从实验上来判别或区分聚合物的电子导电和离子导电。
3. 比较聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的动态力学弛豫和介电弛豫的 $\text{tg}\delta - T$ 谱图, 可以发现(a)两者 α 弛豫峰的峰温位置都随测量频率的增高而移向高温; (b)介电弛豫的 β 吸收峰明显很强。试由此讨论两种弛豫现象的异同。
4. 从工艺加工以及应用方面考虑, 在选择聚丙烯塑料的内用型抗静电剂时应有哪些基本要求?
5. 试讨论可以采取哪些途径来提高用于高压电缆绝缘层的聚乙烯的耐电强度。

第十一章 聚合物的光学性质和磁学性质

第一节 聚合物的光学性质

光波是指波长在特定范围内的电磁辐射,因此,光和物质的相互作用取决于该物质电磁性质的基本参数,即电导率、介电常数和磁导率。聚合物的光学性质如光的吸收、折射、反射、透射、散射、双折射都与这些量有关。

一、聚合物的光吸收

由 Lambert 定律,光透过物质时,透射光强 I 与入射光强 I_0 之间有下列关系:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (11-1)$$

式中: l ——样品的厚度;

α ——吸收系数,它由材料的本性所决定,通常也是光波波长的函数。

不少聚合物在可见光范围内没有特征的选择吸收, α 值很小,表现出良好的透明性,例如纯净无杂质、结构均匀的聚甲基丙烯酸甲酯,在波长 λ 为 300~1000 nm 范围内均有相当好的透明性,因而可作为优良的光透过材料。聚合物的颜色主要决定于所含其它物质和表面的光学特征,一般是由加入的染料、颜料或含有的杂质所造成的。无定形的聚合物通常呈无色透明状,半结晶的聚合物由于微晶粒引起光散射而呈乳白色,共混聚合物由于发生微相分离也会使透明性变差。

聚合物在红外光谱范围内具有特征选择吸收。红外吸收来自聚合物中基团的振动,由于特征吸收带受到分子链构象的影响,因而红外吸收光谱提供了表征聚合物以及测定其近程及远程结构的方法。取向分子链中的基团取向,或者吸附在其上的染色分子,会使吸收谱线的强度明显依赖入射红外光偏振方向与吸收基团跃迁矩方向之间的夹角,此即红外二向色性现象。二向色性方法可用于取向度的测定,高取向聚乙烯醇与碘形成的复合物具有极高的二向色性,对于 $\lambda=500$ nm 的光波,垂直和平行于该薄膜拉伸方向上的偏振光强度比可达到 10^5 左右,因而是极好的偏振片材料。

二、折光指数和双折射

折光指数(折射率) n 是真空中光速和该物质中的光速之比。

介质的折光指数主要由其密度 d 和光波频率下的极化率 α 所决定,Lorentz-Lorentz 公式给出:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d \cdot N_A}{M} \alpha \quad (11-2)$$

式中： M —— 分子量；
 N_A —— 阿伏加德罗常数。

由于极化率依赖于电磁波的波长，因而 n 也有波长依赖性，此即色散现象。上式同时表明分子间堆砌越紧密，则 n 也越大。表 11-1 给出了若干聚合物的折光指数和重复单元的平均极化度。从分子链化学组成出发，一些作者还曾给出基团对分子折光的贡献，一般有：

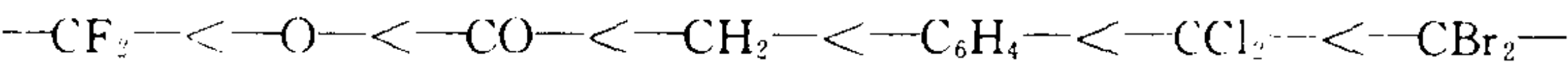


表 11-1 聚合物的折光指数和平均极化度

聚 合 物	折光指数 (25 C, $\lambda=589.3\text{nm}$)	重复单元的平均极化度 $\bar{\alpha}/\text{nm}^3$
聚四氟乙烯	1.3~1.4	$(1.8\sim2.1)\times10^{-3}$
聚二甲基硅氧烷	1.404	7.4×10^{-3}
聚四甲基戊烯-1	1.46	11.0×10^{-3}
聚醋酸乙烯酯	1.467	8.0×10^{-3}
聚甲醛	1.48	2.4×10^{-3}
聚甲基丙烯酸甲酯	1.488	9.7×10^{-3}
聚异丁烯	1.509	7.3×10^{-3}
聚乙烯	1.51~1.54	1.8×10^{-3}
聚丙烯	1.495~1.510	5.2×10^{-3}
聚丁二烯	1.515	7.3×10^{-3}
聚 1,4-顺异戊二烯	1.519	9.1×10^{-3}
聚丙烯腈	1.518	5.4×10^{-3}
聚己二酸己二胺	1.53	24.8×10^{-3}
聚氯乙烯	1.544	5.9×10^{-3}
聚碳酸酯	1.585	28.1×10^{-3}
聚苯乙烯	1.59	13.2×10^{-3}
聚对苯二甲酸乙二醇酯	1.64	19.9×10^{-3}
聚二甲对苯撑	1.661	13.6×10^{-3}
聚偏二氯乙烯	1.63	7.3×10^{-3}

具有取向结构的聚合物会呈现各向异性光学性质，即对于两个不同方向的极化率不相同，因而相应的折光指数也具有方向性。定义双折射为平行和垂直于取向方向上的折光指数之差，即：

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

双折射的测定是研究聚合物取向程度的重要方法之一。拉伸取向后的固体聚合物(如纤维或薄膜)、拉伸流动或剪切流动下的聚合物熔体或溶液、聚合物液晶态等都可以观测到双折射现象。

橡胶弹性材料在拉伸应力 σ 作用下有如下简单的关系式：

$$\Delta n = C\sigma \tag{11-3}$$

这里 C 称为应力光学系数。

对于单轴取向的结晶聚合物,采用二相模型,双折射可以表示为:

$$\Delta n = X_c \Delta n_c^0 f_c + (1 - X_c) \Delta n_{am}^0 f_{am} + \Delta n_{form} \quad (11-4)$$

其中修正项 Δn_{form} 称为形状双折射,它依赖于晶粒及空隙的形状; X_c 为结晶度; f_c 和 f_{am} 分别为晶区和无定形区的取向因子; Δn_c^0 和 Δn_{am}^0 分别是完全取向晶区和非晶区的特征双折射。

三、光的反射

平整表面的反射光的光强 I_R 和入射光强 I_0 之比为:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} - \frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)} \right] \quad (11-5)$$

其中 i 和 r 分别是入射角和折射角。

当表面不平时,则出现漫反射特征。

材料的光泽除了与第一表面的光反射性质有关外,还与进入材料内部后发出的散射以及第二表面上的内反射有关。

光线由光密物质进入光疏物质(折射指数分别是 n_2 和 n_1)时,当入射角大于临界值 $i_{cr}(= \arcsin \frac{n_1}{n_2})$ 时则发生全反射,光导纤维就是利用芯层和皮层材料的折射率不同而引起全反射来传输光的,塑料有机光导纤维(POF)即是据此而制成的。例如,折光率突变型的 POF,芯层可采用聚甲基丙烯酸甲酯($n=1.49$),皮层可采用聚苯乙烯($n=1.60$),芯层材料如进一步采用氘代的单体合成,则可一定程度降低光的传输损耗;采用甲基丙烯酸甲酯和苯甲酸乙烯酯光致共聚并由此预制细棒,在一定条件下拉伸可得到折光率渐变型的 POY。光在这种渐变型的 POY 中传输时,由于自聚焦作用而使模色散得到改善,目前虽然 POY 由于光传输损耗(约 10^2dB/km)仍远不及石英光导纤维(损耗 $\leq 0.2 \text{dB/km}$)而不适合用于光远程传输,但由于它有柔软、抗任意弯曲、价格较低等优点,很适用于短程光传输的一些特殊场合。

第二节 聚合物的磁学性质

随着许多新兴工业和高新技术的发展,对磁性材料不断提出了新的更高要求,同时在聚合物磁性的研究、磁性聚合物的合成及其应用领域的开发(如用作轻质的磁性材料、电磁波吸收或屏蔽材料等)亦取得了不少可喜的进展。电子顺磁共振以及核磁共振也已成为表征及研究聚合物体系中自由基及结构分析的重要方法。但从总体上说,关于聚合物磁学性质的研究及其在磁领域的应用开发相对还是十分欠缺的。

一、基本概念

材料的磁学性质首先是它的磁化率,磁化率 χ 是磁化强度 J 和磁场强度 H 之比,即: $\chi = J/H$

在 SI 单位制中,材料的磁感应强度 $B = \mu_0(H + J)$, μ_0 是真空磁导率,因而材料的磁导率 μ 为: $\mu = B/(\mu_0 H) = 1 + \lambda$ 。

在 CGS 单位制中, $B = H + 4\pi J$, 这时材料的磁导率 $\mu = 1 + 4\pi\chi$ 。

当材料的 $\chi < 0$ 时为逆磁性, $\chi > 0$ 时为顺磁性, $\chi \gg 0$ 时则称为铁磁性。

聚合物本身是非铁磁性的。大多数体系为逆磁性材料,因为无论分子是否具有永久磁矩,在磁场中都要产生一个与磁场方向相反的诱导磁矩,从而表现为逆磁性,其对磁化率的贡献为绝对值很小的负值。顺磁性仅存在于两类有机物中:一类是含有过渡族金属的;另一类是含有属于定域态或较少离域的未成对电子(不饱和键、自由基等),电子本身(自旋)是一个磁偶极,从而使磁化率 χ 为正,原子核自旋磁矩和分子转动磁矩的数值都很小(仅为电子自旋磁矩的几千分之一),因而,材料的顺磁性主要来自于电子自旋磁矩。当未成对电子由于相互作用而形成小磁畴时,则使 $\chi \gg 0$, 从而形成铁磁性。

表 11-2 给出了某些逆磁性聚合物的 χ 实验值。

表 11-2 聚合物(逆磁体)磁化率实验值和计算值

聚 合 物	$ \chi $ 实验值 (CGS 单位)	$ \chi $ 计算值 *
聚乙烯	0.82×10^{-6}	0.81
聚丙烯	0.8×10^{-6}	0.83
聚苯乙烯	0.705×10^{-6}	0.705
聚四氟乙烯	0.38×10^{-6}	0.40
聚甲基丙烯酸甲酯	0.59×10^{-6}	0.61
聚甲醛	0.52×10^{-6}	0.545
聚环氧乙烷	0.63×10^{-6}	0.63
聚对苯二甲酸乙二醇酯	0.505×10^{-6}	0.525
尼龙 66	0.76×10^{-6}	0.63
聚二甲基硅氧烷	0.62×10^{-6}	0.61

注 * 计算值之列是按磁化率基团可加性方法计算得到的,即 $\chi = M/X$ 。

M 为重复单元的分子量, $X = \sum (X_A)_i + \sum \lambda_i$ 其中 $(X_A)_i$ 即重复单元中各原子(或基团)的贡献, λ_i 为结构校正因子(依据基团结构的类别略有修正)。

由顺磁性离子和有机金属乳化物合成的顺磁性聚合物已有不少报导,如金属酞菁系、席夫碱系等多种顺磁体。电荷转移络合物一般也是顺磁性的。

自 1986 年起已有有关二炔烃类衍生物的铁磁聚合物的报导[如聚 1,4-双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基-1-氧自由基哌啶)丁二炔,简称聚 BIPO 等],在 900~1100℃ 热解聚丙烯腈(py20 PAN)也具有中等饱和磁化强度的铁磁性。

二、电子顺磁共振(ESR)

顺磁物质,特别是含有奇数电子的体系(如有机自由基)可观察到电子顺磁共振现象。未配对电子在磁场 H 中依赖于其磁矩的方向(平行或反平行)而引起能量差:

$$\Delta E = g\beta_B H$$

其中 g 是光谱分裂因子(简称 g 因子); β_B 是 Bohr 磁子,当磁场的频率 ν 满足下列条件时,即发生电磁能净吸收(电子自旋共振现象):

$$\nu = \frac{g\beta_B H}{h} \quad (11-6)$$

通过保持频率不变而改变磁场 H 值,得到具有一定宽度的吸收共振谱带,它的半高线宽 $\Delta H_{1/2}$ 表征了所谓自旋-自旋相互作用,而 g 因子值以及吸收峰的强度、形状、对称性等,给我

们推断聚合物体系中自由基的属性、化学结构、自由基的浓度及寿命提供了有力的分析手段。

三、核磁共振(NMR)

自旋量子数 I 不为零的原子核(如 H^1 、 C^{13} 、 N^{15} 、 F^{19} 等)在均匀外磁场 H_0 中会产生 $(2I+1)$ 取向,每个取向都对应一个特殊能级(用不同的磁量子数 $m = -I, -I+1, \dots, I-2, I-1, I-2$ 等表示),而符合选择规定 $\Delta m = \pm 1$ 的两个邻近能级之间能量差为 $\Delta E = \mu H_0 / I$, 这里 μ 为原子核的磁矩。当另一个垂直于恒定磁场 H_0 、频率为 ν_0 的可变磁场满足下列条件时,则观察到核磁共振(吸收)现象。

$$h\nu_0 = \Delta E = \mu H_0 / I \quad (11-7)$$

根据所采用的化合物中核(作为观察中心或探测核)的种类,来命名所得到的核磁共振谱,如 C^{13} -NMR 谱, H^1 -NMR 谱等。

采用高分辨的核磁共振仪,即使核在化合物中的化学环境略有微小的变化(如近邻的基团不同等),也能精确地检测到它的 NMR 不同的影响,从而从其 NMR 谱图中可得到该材料有关化学和物理结构的全部所需信息。在 NMR 谱中通常用化学位移 δ 来表征同一探测核在体系中的化学环境不同。为了统一起见,通常都要采用一个标准试样,当采用改变外加磁场强度时:

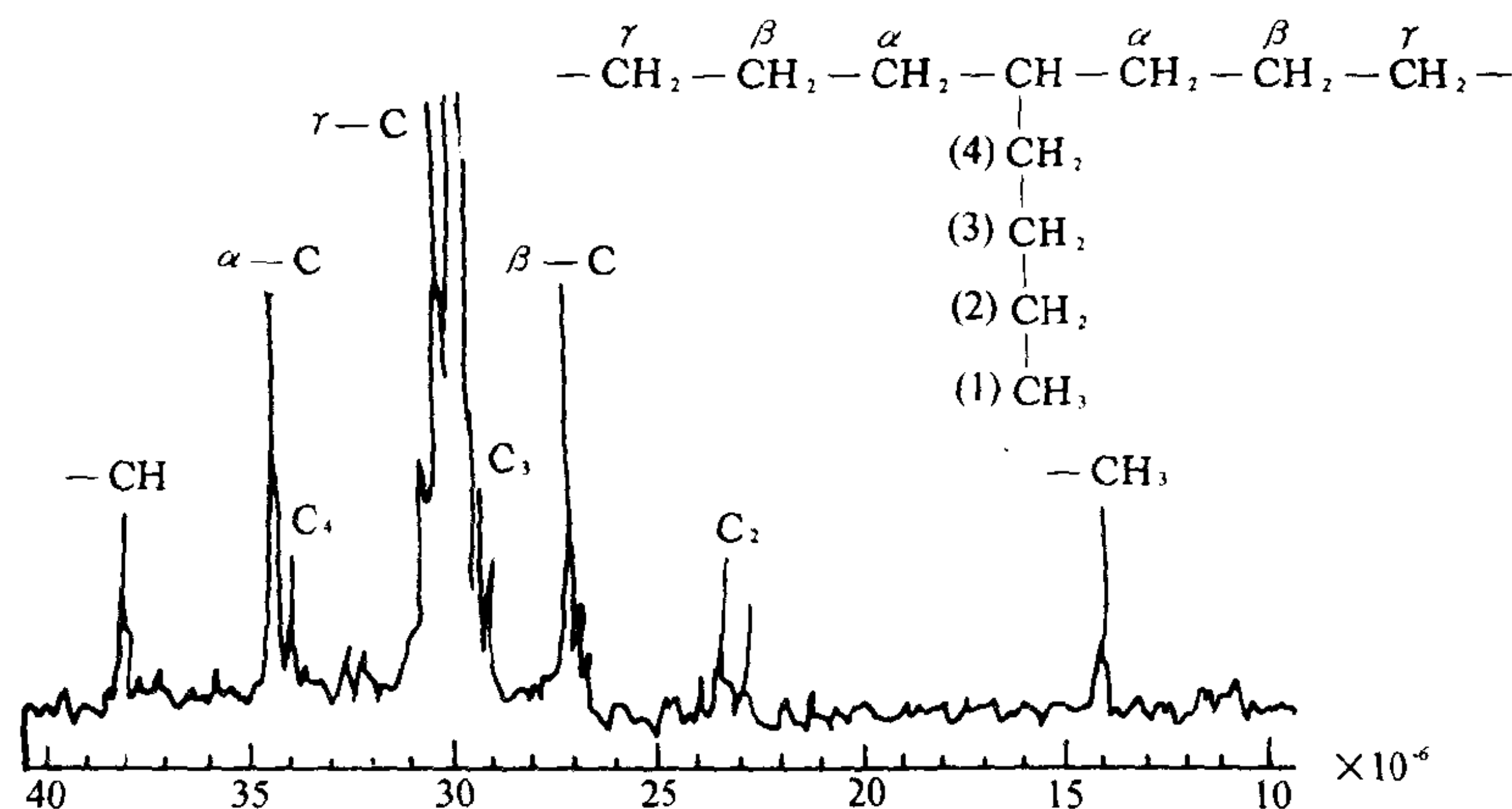
$$\delta = \frac{H_s - H_r}{H_r} \times 10^6 \quad (10^{-6}) \quad (11-8)$$

这里 H_s 和 H_r 分别为所测试样及标样中同一核所对应的共振磁场强度;当采用改变射频磁场频率时:

$$\delta = \frac{\nu_s - \nu_r}{\nu_r} \times 10^6 \quad (10^{-6}) \quad (11-9)$$

这里 ν_s 和 ν_r 分别为试样及标样中同一核所对应的共振射频磁场的频率,对于氢或碳谱,标样常采用四甲基硅烷(TMS)。

同一核产生不同化学位移的原因是:由于所处的化学环境不同,核外电子云密度不同,而引起电磁屏蔽作用也不同。下面给出了 NMR 谱图。



低密度聚乙烯的 ^{13}C 谱图[内标为TMS(四甲基硅烷)]

NMR 已被广泛用于表征聚合物、测定大分子链的立构规整度、异构体,分析聚合物的

共聚组成、共聚物的序列结构等等。另外宽线核磁共振在测定聚合物中的分子运动、转变和弛豫等均有广泛的应用。原则上,NMR 谱图在鉴定材料及其表征结构上是一种很有价值的“指纹”。

习题与思考题

1. 在合成瓶用聚酯(PET)切片时,加入少量的间苯二甲酸组分有助于最终制品的透明性,试说明其理由。
2. 为什么塑料有机光导纤维的传输损耗难以与石英光导纤维相匹敌。试讨论一些可能的改进措施。
3. 试由橡胶弹性理论讨论聚合物的应力—双折射关系式[式(11-3)]。
4. 试讨论如何由图 11-1 的低密度聚乙烯的 NMR 谱图来分析样品的支化结构及支化程度。
5. 试分析等规和间规聚甲基丙烯酸甲酯的 NMR 氢谱的主要差异。

参 考 文 献

1. 赵华山等. 高分子物理学. 北京:中国纺织出版社,1982. 第一、二、四~九章
2. 何曼君等. 高分子物理. 修订版. 上海:复旦大学出版社,1990. 第一、二、六、七章
3. H. G. Elias. *Macromolecules*. New York:Plenum Press, 1977. Chapt. 2~3
4. 钱人元等. 高聚物的结构与性能. 北京:科学出版社,1983. 第一、二章
5. P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, Ithaca, 1953. Chapt. 10
6. C. Tanford. *Physical Properties of Macromolecules*. New York: John Wiley & Sons, 1961. Chapt. 3
7. 吴大诚. 高分子构象统计理论导引. 成都:四川教育出版社,1985. 第三章
8. P. H. Geil. *Polymer Single Crystals*. New York: Weley, 1963. Chapt. 1, 9
9. B. Wunderlich. *Macromolecular Physics*, Vol. 1, Crystal Structure, Morphology, Defects, New York: Academic Press, 1973. Chapt. 1~3
10. D. C. Bassett. *Principles of Polymer Morphology*. London: Cambridge University Press, 1981. Chapt. 1~4, 7
11. L. Mandelkern. *Crystallization of Polymers*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1964. Chapt. 1~2, 8~9
12. 金日光等. 高分子物理. 北京:化学工业出版社,1990年. 第二、三章
13. 小野木重治. 高分子材料科学. 林福海译. 北京:纺织工业出版社,1983年. 第三、八、九章
14. U. W. Gedde. *Polymer Physics*. London: Chapman & Hall, 1995. Chapt. 7~8
15. G. Strobl. *The Physics of Polymers*, Berlin: Springer, 1997. Chapt. 4
16. 莫志深. 聚合物晶态及非晶态结构研究进展. 施良和等编. 高分子科学的今天与明天. 北京:化学工业出版社,1994年
17. A. Ziabicki. *Fundamentals of Fibre Formation*. New York: John Wiley & Sons, 1976. Chapt. 2
18. P. Meares. *Polymers: Structure and Bulk Properties*. New York: Von Nostrand, 1965. Chapt. 4, 5
19. P. H. Geil. Abstract of 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules, Seoul, 1996, pp. 795
20. R. J. Samuel. *Structured Polymer Properties*. New York: Wiley-Interscience, 1974. Chapt. 2
21. 钱宝钧. 各种方法测定化学纤维取向度的根据及其相互关系. 合纤通讯, 1973
22. L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Methods in Polymer Science*. New York: Wiley-Interscience, 1969. Chapt. 4
23. P. H. Hermans. *Physics and Chemistry of Cellulose Fibers*. New York: Elsevier Publishing Co., 1949. Chapt. IV, VI
24. 吴大诚等. 高分子液晶. 成都:四川教育出版社,1988. 第一、三、六章
25. 梁伯润等. 高分子液晶的表征. 高分子材料科学与工程, 1990. 第3期, 1~6页
26. B. Wunderlich et al.. *Advances in Polymer Science, Liquid Crystal Polymers II/III*, Berlin: Springer-Verlag, 1984. 66/6
27. L. A. Utracki. *Polymer Alloys and Blends*. New York: Hanser Publishers, 1990. Part 2
28. I. M. 固体高聚物的力学性能. 沃德. 徐懋、漆宗能等译. 北京:科学出版社,1980. 第十一章

29. L. E. 尼尔森. 高聚物的力学性能. 上海: 上海科学技术出版社, 1965. 第一、五、六、九章
30. J. J. Aklonis et al.. Introduction to Polymer Viscoelasticity, 2nd Ed.. New York: John Wiley & Sons, 1983. Chapt. 6
31. J. D. Ferry. Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd Ed.. New York: John Wiley & Sons, 1970. Chapt. 1
32. H. G. Elias, Macromolecules. Structure and Properties. New York: Plenum Press, 1984. Part II
33. C. Tanford. Physical Chemistry of Macromolecules. New York: John Wiley & Sons, 1961. Chapt. 4~6
34. H. Yamakawa. Modern Theory in Polymer Solutions. New York: Harper & Row Publishers, 1971. Chapt. 7
35. 江明. 高分子合金的物理化学. 成都: 四川出版社, 1988. 第二章
36. 钱人元. 高聚物的分子量测定. 北京: 科学出版社, 1958. 第六章
37. 应琦琮、钱人元. 高分子通讯, 1963. 5(2), 77
38. L. H. Tung. Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practices, New York: Marcel Dekker, 1977. Chapt. 6
39. 施良和等. 凝胶色谱法. 北京: 科学出版社, 1980
40. W. W. Yau, et al.. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography. New York: Wiley-Interscience, 1979
41. P. E. Slade, JR.. Polymer Molecular Weight. New York: Marcel Dekker, 1975. Part 2. Chapt. 6
42. 郑昌仁. 高聚物分子量及其分布. 北京: 化学工业出版社, 1986
43. 成跃祖. 凝胶渗透色谱法的进展及其应用. 北京: 中国石化出版社, 1993. 第一、二、六章
44. C. D. Han. Rheology in Polymer Processing. New York: Academic, 1976. Chapt. 1, 7
45. 金日光等. 高聚物流变学及其在加工中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1986. 第五~七章
46. 臧昆等. 纺丝流变学基础. 北京: 纺织工业出版社, 1993. 第九章
47. K. F. Wissbrun. Rheology of Rod-like Polymers in the Liquid Crystalline State, J. Rheol, 1981. 25 (6) 619-662
48. D. G. Baird. Concepts in Rheological Studies of Polymeric Liquid Crystals, in "Polymeric Liquid Crystals" Ed. A. Blumstein. New York: Plenum Press, 1985
49. 于同隐等. 高聚物的粘弹性. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 第九章
50. 何平笙. 高聚物的力学性能. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996. 第八、九章
51. 雷清泉. 聚合物的结构与电性能. 武汉: 华中理工大学出版社, 1990
52. Ku C. C., Liepens R. (edi). Electrical Properties of Polymers. New York: Hanser pub., 1987
53. 顾振军、王寿泰. 聚合物的电性和磁性. 上海: 上海交通大学出版社, 1990
54. Mort J., Pfister G. (edi). Electronic Properties of Polymers. New York: John Wiley & Sons, 1982
55. Seanor D. A., (edi). Electrical Properties of Polymers. New York: Academic Press, 1982
56. Van Krevelen D. W.. Properties of Polymer (3rd edition). Amsterdam: Elsevier Press, 1990

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 高分子物理学 梁伯润主编

作者 = 梁伯润主编 屈凤珍 潘利华 刘喜军等编

页数 = 2 7 6

S S 号 = 1 1 2 3 1 1 0 2

出版日期 = 2 0 0 0 年 0 1 月第 2 版