

高分子物理

第四章 聚合物的分子运动与转变

王 勇

西南交通大学高分子研究所

学习目的:

- 1、熟悉聚合物分子热运动的主要特点
- 2、熟悉模量（或形变）—温度曲线上各种力学状态和转变及其所对应的分子运动情况
- 3、熟悉玻璃化转变的现象、自由体积理论，了解热力学和动力学理论
- 4、熟悉玻璃化温度的测定方法和影响因素及调节
- 5、熟悉温度、剪切力（或剪切速率）或分子量对聚合物熔体粘度的影响
- 6、熟悉聚合物流动的非牛顿性（假塑性），掌握聚合物的流动曲线

第一节 高聚物的分子热运动

一、高分子热运动的主要特点：

研究意义？

➤ 运动单元的多重性

除了整个分子链的运动（布朗运动）外还有链段、链节、侧基、支链等的运动（微布朗运动）

➤ 运动的时间依赖性

——高分子热运动是一个松弛过程

高分子从一种状态到另一种状态的运动需要克服分子间很强的次价键作用力（即内摩擦力），需要时间，称为松弛时间

τ

$$\Delta x = \Delta x_0 e^{-t/\tau}$$

当 $t = \tau$ 时:

$$\Delta x = e^{-1} \cdot \Delta x_0$$

松弛时间的定义: 外力解除后试样形变回复到初始最大形变的1/e (约为36%) 所需要的时间。

反映某运动单元松弛过程的快慢。

注意: 高分子的运动单元大小不均, τ 不是单一值而是一个分布, 称“松弛时间谱”

➤ 运动的温度依赖性

升高温度加快分子运动，缩短松弛时间，即有：

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E / RT}$$

ΔE ——活化能，即相应运动单元活化所需要的能量

τ_0 ——为常数，与完全松弛时间对应的参数有关

注意：上述方程对玻璃化转变过程不适用，松弛温度与时间的关系可由WLF半经验方程获得：

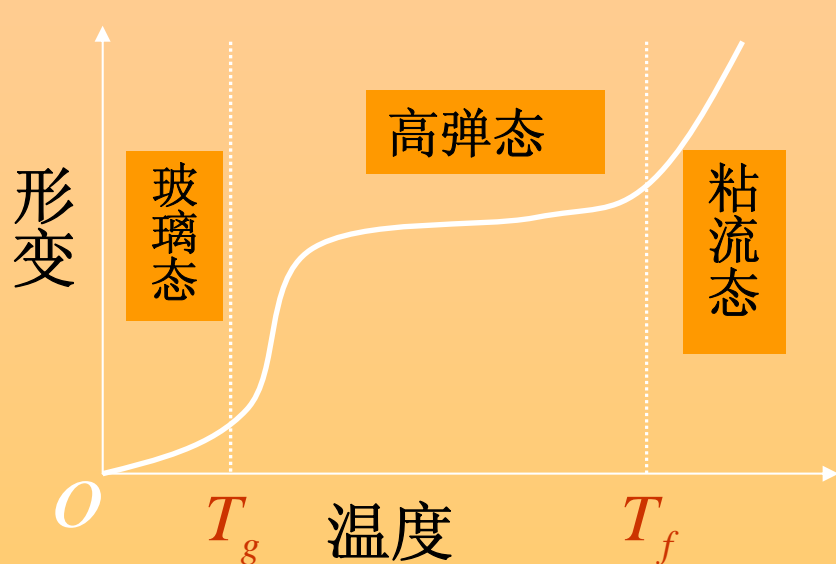
$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_s}\right) = -\frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$$

τ_s ：某一参考温度下的松弛时间， C_1 和 C_2 为经验常数

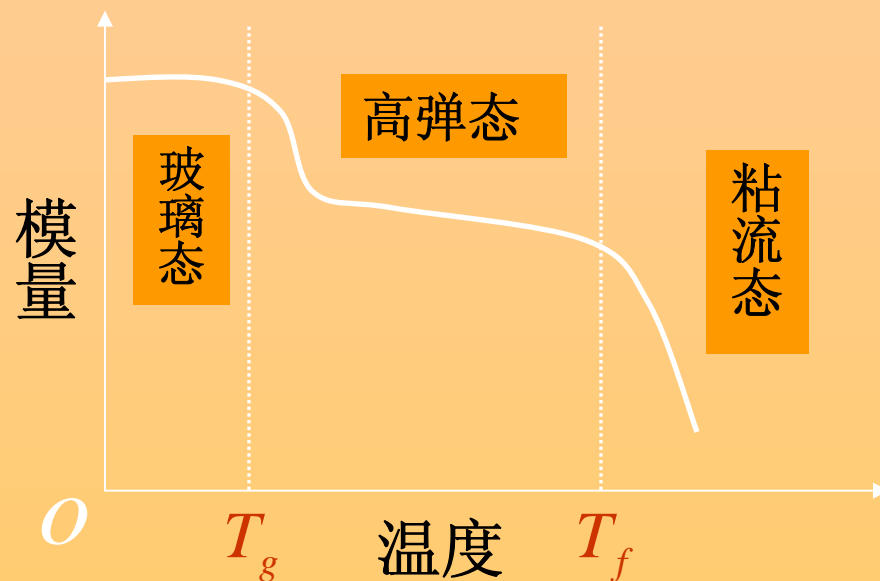
时温等效原理

二、高聚物的力学状态和热转变

在一定的力学负荷下，高分子材料的形变量与温度的关系称为高聚物的温度—形变曲线（或热机械曲线）



线形非晶聚合物
形变—温度曲线



线形非晶聚合物
模量—温度曲线

三态两转变

1、玻璃态 (glass state)

定义：非晶态的高聚物处于具有普弹性的状态称为**玻璃态**

运动特征：链段运动被冻结，只有较小的运动单元如链节、侧基等的运动，以及键长、键角的变化。

力学特征：此时的力学性质与小分子玻璃类似：受力后形变很小（0.01%~0.1%），遵循胡克弹性定律，外力除去后形变回复

玻璃化转变 (glass transition) 温度

在3~5℃范围内几乎所有物理性质发生突变，链段开始运动，对应的转变温度称为玻璃化转变温度 T_g

2、高弹态 (rubbery state)

运动特征：链段运动但整个分子链不产生移动。

力学特征：受较小的力即可发生很大的形变（100%~1000%）
外力除去后形变可完全恢复，称为**高弹形变**。

注意：高弹态是高分子所特有的力学状态

粘流温度（流动温度，flow temperature）

链段沿作用力方向的协同运动导致大分子重心发生相对位移，聚合物呈现流动性，对应的转变温度为粘流温度 T_f

3、粘流态（viscous flow state）：

运动特征： 整个分子链互相滑移的宏观表现

力学特征： 与小分子液体的流动相似，聚合物呈现粘性液体状，流动产生了不可逆变形

需要注意的是：

- 非晶态聚合物“力学3态”的本质区别在于，不同温度条件下分子运动的主体（运动单元）不同，其运动方式不同，因此在外界作用（含外力和温度等）条件下所表现的宏观力学行为也不相同；
- 玻璃化转变和粘流转变均非热力学相转变过程，所对应的温度也非相转变温度。

其它几种聚合物的温度-形变曲线:

❖ 交联聚合物的温度-形变曲线特征:

- 交联度较小时, 存在 T_g , 但 T_f 随交联度增加而逐渐消失
- 交联度较高时, T_g 和 T_f 都不存在

❖ 晶态聚合物的温度-形变曲线

一般分子量的晶态聚合物只有一个转变，即结晶的熔融，转变温度为熔点 T_m

当结晶度不高时（ $X_c < 40\%$ ），存在非晶态部分的玻璃转变，即有 T_g 和 T_m 两个转变

当分子量很大的晶态聚合物达到 T_m 后，先进入高弹态，再升温到 T_f 后才会进入粘流态，有两个转变

❖ 增塑聚合物的温度-形变曲线

柔性链： T_g 降低不多而 T_f 降低很多，高弹区缩小；

刚性链： T_g 和 T_f 都显著降低，在增塑剂达一定浓度时，由于增塑剂分子与高分子基团间的相互作用，刚性链变为柔性链，此时 T_g 显著降低而 T_f 降低不多，即扩大了高弹区，称为“增弹作用”，生产上有用。

PVC增塑后可作为弹性体使用

第二节 高聚物的玻璃化转变

一、玻璃化转变现象和 T_g 的测定

1、玻璃化转变现象

T_g 是链段（对应于50~100个主链碳原子）运动开始发生（或冻结）的温度。

{ 塑料： T_g 是其耐热指标，即使用的最高温度
橡胶： T_g 为耐寒指标，即使用的最低温度

T_g 转变时，聚合物的一系列物理性质发生突变

玻璃化转变不是高聚物的特有现象

2、 T_g 的测定

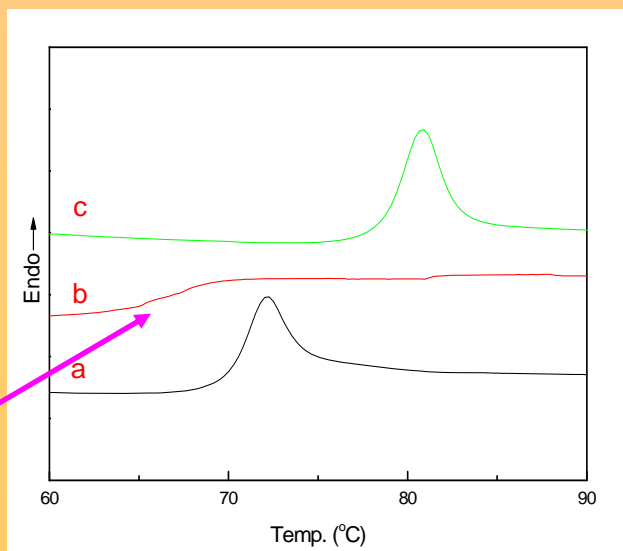
❖ 利用体积变化的方法

膨胀计法

❖ 利用热力学性质变化的方法

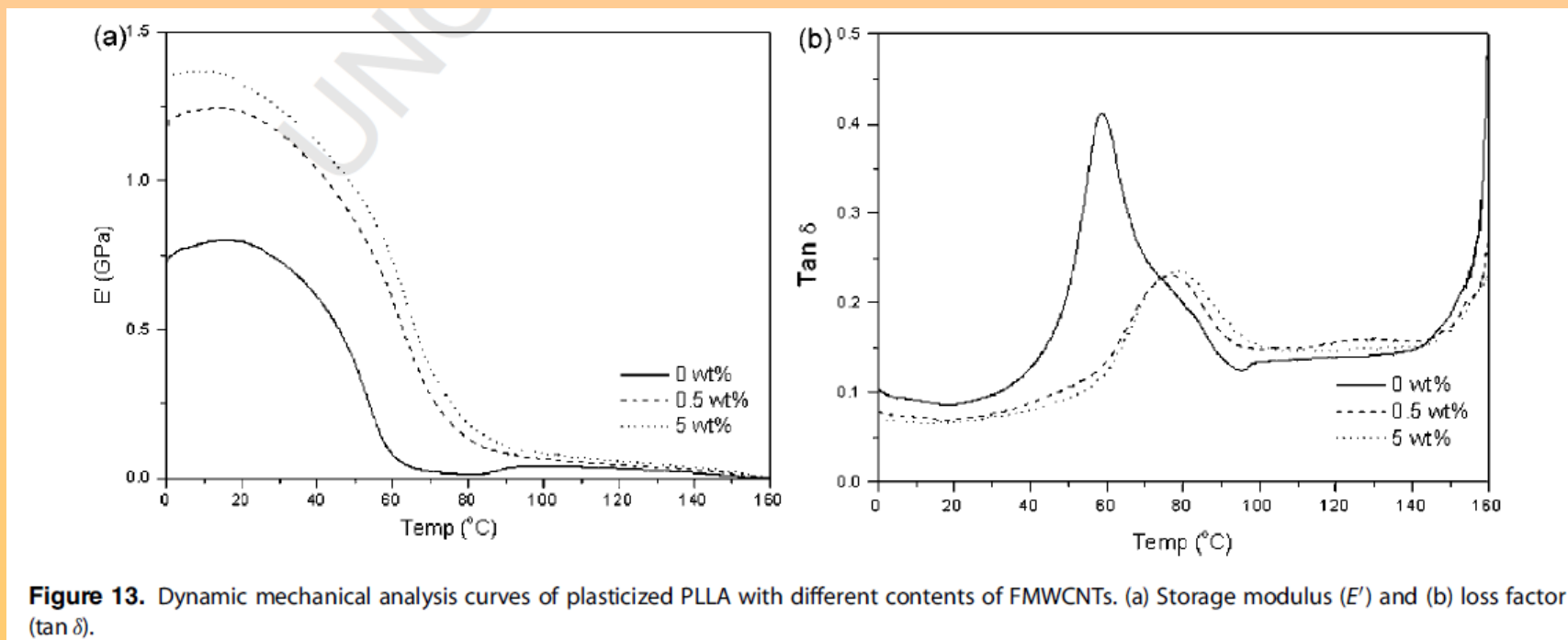
DTA/DSC法

T_g



❖ 利用力学性质变化的方法

如：**DMA** 测量高聚物的动态模量和力学损耗随温度的变化



❖ 利用电磁性质变化的方法

介电损耗/介电常数等与温度的关系

注意：

T_g 由于玻璃化转变是一个松弛过程，因此不同的方法测得的
会有所不同，有时相差还很大。

生产中几种耐热指标的测定：

{ 马丁耐热温度
热变形温度
维卡软化点

二、玻璃化转变理论

1、自由体积理论

聚合物链堆砌是松散的，存在一部分空隙，称为自由体积（free volume）。 T_g 以上时自由体积较大，链段能够通过向自由体积转动或位移而改变构象。当温度降低至临界温度 T_g 时，自由体积达到最低值并被冻结，继续降温也保持恒定，即处于等自由体积状态。

聚合物的自由体积分数 f 的表达式为：

$$f = f_g + (T - T_g)(\alpha_1 - \alpha_g)$$

α_1 和 α_g 分别是玻璃化转变后（橡胶态）和前（玻璃态）聚合物的自由体积膨胀系数。 f_g 为温度接近 T_g 时玻璃态聚合物的自由体积分数。

对大多数聚合物而言：

$$\alpha_1 - \alpha_g = \alpha_f = 4.8 \times 10^{-4} \text{ deg}^{-1}$$

注：自由体积理论更多是用于解释现象

WLF 方程描述自由体积：

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

液体粘度与自由体积关系：

$$\eta = A \exp(BV_0 / V_f)$$

A、B为常数

$$\ln \eta(T) = \ln A + BV_0(T)/V_f(T)$$

当 $T = T_g$ 时:

$$\ln \eta(T_g) = \ln A + BV_0(T_g)/V_f(T_g)$$

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left[\frac{V_0(T)}{V_f(T)} - \frac{V_0(T_g)}{V_f(T_g)} \right]$$

由自由体积分数概念可得:

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left(\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_g} \right)$$

利用公式: $f = f_g + (T - T_g)(\alpha_1 - \alpha_g)$

得:

$$\left\{ \begin{array}{l} \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = - \frac{B}{2.303 f_g} \frac{T - T_g}{f_g / \alpha_f + (T - T_g)} \\ \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \end{array} \right.$$

$$\frac{B}{2.303 f_g} = 17.44 \quad f_g / \alpha_f = 51.6$$

通常 $B \approx 1$:

$$f_g = 2.5\%$$

WLF自由体积: 高聚物玻璃化转变时, 自由体积分数为**2.5%**

2、动力学理论

玻璃化转变具有明确的动力学性质， T_g 与实验的时间尺度（如升温速度、测定频率等）有关。动力学理论提出了有序参数并据此建立了体积与松弛时间的关系。

玻璃化转变过程的动力学特点

- ✓ 非晶态聚合物的玻璃化温度 T_g 的实验测定值与测定条件（如冷却和加热速率等）密切相关。
- ✓ 分别采用冷却和加热两种方法测定的聚合物的比体积—温度曲线时，即使温度变化速率相同，在玻璃化转变区域内聚合物的比体积随温度的变化也遵循不同的路径。

- ✓ 在 T_g 转变区域内，非晶态聚合物实际体积与该温度条件下的平衡体积之间存在一定的偏差，差值大小与聚合物的“热历史”有关，即聚合物的热历史“记忆效应”。
- ✓ 将非平衡态聚合物试样的体积偏离率定义为

$$\delta = (V - V_{\infty}) / V_{\infty}$$

V 和 V_{∞} 该温度条件下的实测体积和平衡体积

快速冷却，体积收缩， $\delta > 0$ ，降温过程中体积收缩滞后

快速加热，体积膨胀， $\delta < 0$ ，升温过程中体积膨胀滞后

3、热力学理论（Gibbs-DiMarzio，即G-D理论）

通常理解玻璃化转变不是热力学二级相转变？

T_g 是一个松弛过程

结论：玻璃化转变温度不是热力学二级相转变温度，但的确存在一个二级转变温度 T_2 在这个温度下聚合物的构象熵等于零，可以预计 T_2 比 T_g 低 50°C 左右。由于 T_g 是力学状态的转变点，不是热力学相变温度，因而不同测定方法或同一种方法不同条件下得到的 T_g 数值有很大的差别。

三、影响玻璃化温度的因素

玻璃化转变的本质

柔顺性

1、化学结构的影响

- ❖ 主链结构
- ❖ 取代基的空间位阻和侧链的柔性
- ❖ 分子间力的影响

侧基极性、氢键、离子键

2、其它结构因素的影响

❖ 共聚 $\leftarrow T_g = \frac{T_{g,A} + (KT_{g,B} - T_{g,A})W_B}{1 + (K - 1)W_B}$ 共聚组分相容性 ?
共聚物系列结构

❖ 交联 \leftarrow 交联度

❖ 分子量 $\leftarrow M_c$

❖ 结晶 \leftarrow 结晶度大小

❖ 增塑剂或稀释剂

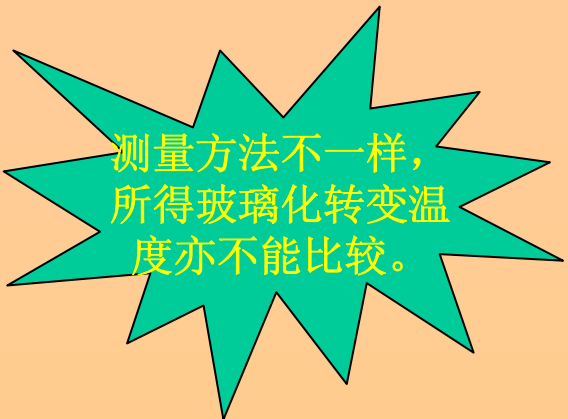
$$\left\{ \begin{array}{l} T_g \approx T_{gp} \varphi_p + T_{gd} \varphi_d \\ T_g = \frac{T_{gp} + (KT_{gd} - T_{gp}) \varphi_d}{1 + (K - 1) \varphi_d} \end{array} \right.$$

$$K = \Delta\alpha_d / \Delta\alpha_p$$

3、外界条件的影响

❖ 升温速度

升温速度越快，测得的 T_g 越大。



测量方法不一样，
所得玻璃化转变温
度亦不能比较。

❖ 外力

拉伸应力增加自由体积，有利于链段运动，从而减小 T_g 。

❖ 围压力

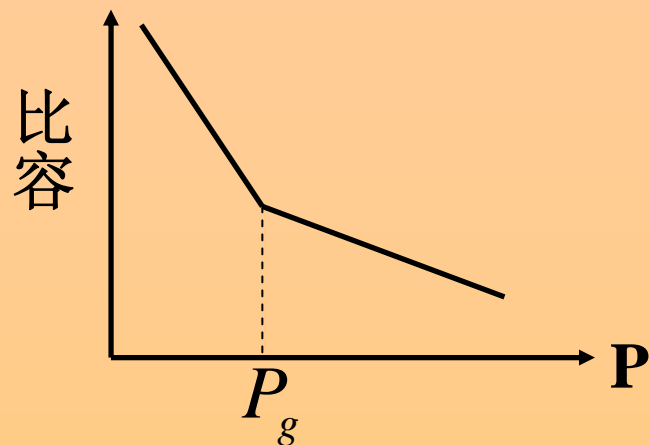
围压力或压缩应力，减小自由体积，抑制链段运动，增加 T_g 。

❖ 测量的频率

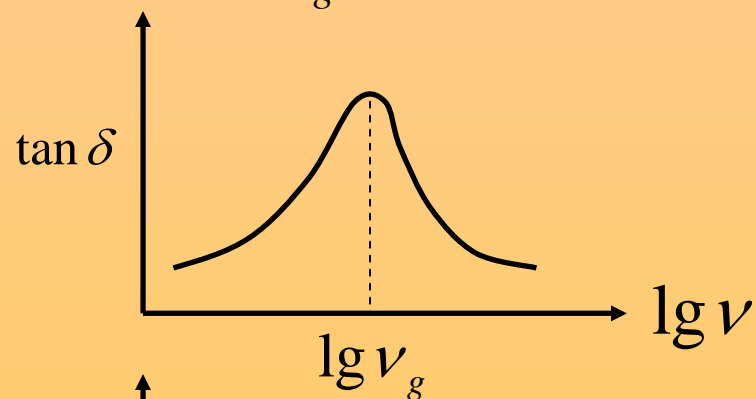
玻璃化转变是一个松弛过程，外力作用的速度不同将引起转变点的移动。外力作用速度越快， T_g 升高越多。

四、玻璃化转变的多维性

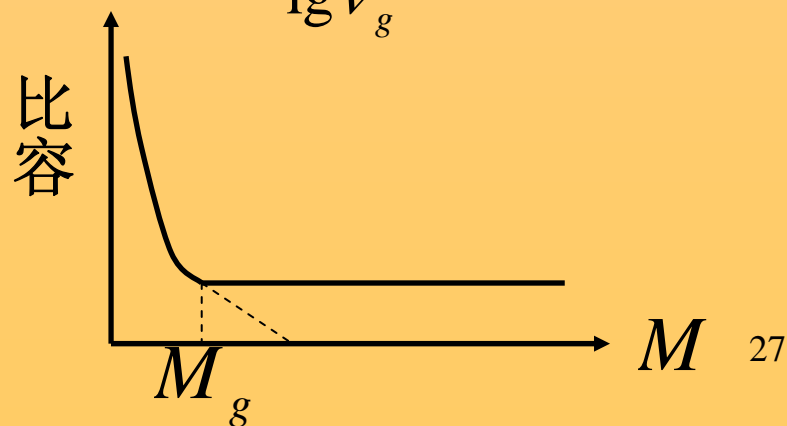
❖ 玻璃化转变压力



❖ 玻璃化转变频率



❖ 玻璃化转变分子量



五、应用

提高高分子材料耐热性的途径：

- (1) 增加链刚性引入环状结构、苯大侧基或大共轭 π 键
- (2) 增加分子间作用力引入强极性基团，能形成氢键的基团或交联等
- (3) 结晶（或加入填充剂、增强剂等，起到类似结晶的物理交联作用）

六、高聚物的次级松弛

定义：在 T_g 以下，链段不能运动，但较小的运动单元仍可运动，这些小运动单元从冻结到运动的变化过程也是松弛过程，称为**次级松弛**

主松弛—— α 松弛

非晶聚合物的 α 松弛在 T_g

结晶聚合物的 α 松弛在 T_m

次级松弛—— β 松弛、 γ 松弛、 δ 松弛.....

β 松弛与聚合物韧性相关

$T_\beta < \text{室温}$ ，且 β 松弛的运动单元在主链上，材料在室温时是韧性的。反之，材料为脆性。

几个名词解释

物理老化:

指一般聚合物制品的许多性能随时间推移而发生变化的现象，其本质原因则是非链段的分子内运动的持续缓慢进行，从非平衡态逐渐向平衡态过渡的结果。

退火:

将晶态聚合物升温到接近熔点并维持一定时间的过程，其目的是在相对温和的条件下使材料内部的分子运动尽量完成而达到平衡态，消除内应力和局部结构缺陷，从而使制品具有良好的性能稳定性。

淬火:

将温度升高到接近熔点的材料急速冷却到室温的过程。在聚合物成型加工中其目的是为了控制某些结晶能力太好的聚合物的结晶过程，实现对材料性能的调控。

思考题：

1、解释为什么高速行驶中的汽车内胎易爆破？

2、解释下列现象：

(1) 一种半结晶均聚物的精细测定发现有两个相差不远的 T_g ；

(2) **PE**单晶的精细测定发现有3个很接近的 T_m

3、如果你听到棒球运动员抱怨说：湿天棒球变得又软又重，真不好打。你觉得有没有科学道理？

（提示：棒球主要成分为含酰胺基团的蛋白质纤维）

第三节 高聚物的粘性流动

一、聚合物粘性流动的特点

- ❖ 粘流是通过链段的相继跃迁实现的，粘流活化能与相对分子质量无关

$$\eta = A e^{\Delta E_{\eta} / RT}$$

其中： A 为常数， ΔE_{η} 为流动活化能，即分子向孔穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量

小分子液体：流动单元为整个分子，运动容易，因而该方程能很好的描述低分子液体的流动行为

高分子流体：流动单元为链段，整个分子的运动较困难，该方程中， ΔE_{η} 反映的是链段的流动活化能

❖ 高分子流动一般不符合牛顿流体定律，即不是牛顿流体，而是非牛顿流体

牛顿流体: $\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma}$

流动过程中其切应力与流速梯度成正比的流体称为牛顿流体

粘度 η : 液体流动速度梯度（剪切速率）为 1秒^{-1} 时，单位面积上所受到的阻力（剪切力）

牛顿流体的定义

非牛顿流体: $\sigma = K \dot{\gamma}^n = \eta_a \dot{\gamma}$

n 为非牛顿指数; η_a 为表观粘度, 注意: $\eta_a < \eta_0$

非牛顿流体的分类:

假塑性流体: 粘度随剪切速率的增加而减小, 即剪切变稀

大多数高分子属于假塑性流体

$$n < 1$$

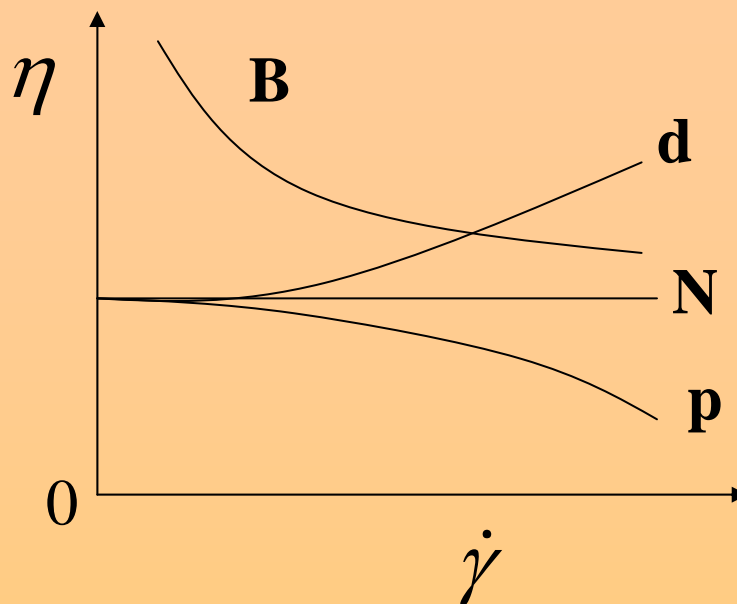
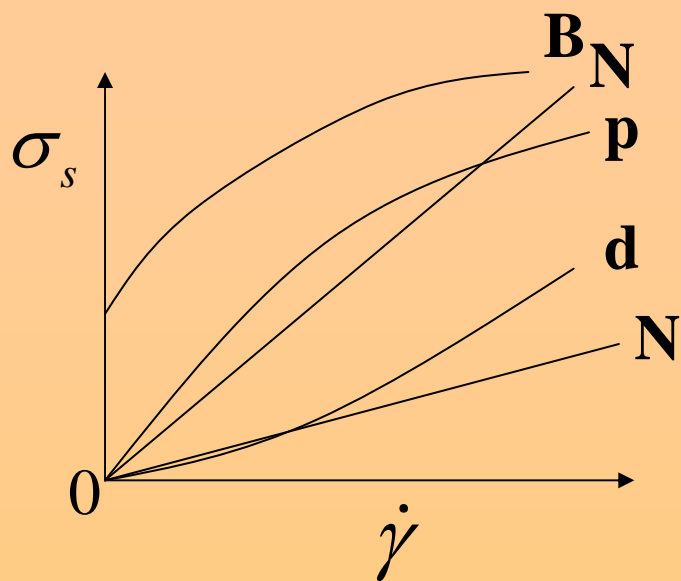
胀塑性流体: 粘度随剪切速率的增加而升高, 即剪切变稠

高聚物悬浮液、胶乳、高聚物—填料体系等属于胀塑性流体

$$n > 1$$

宾汉流体 (塑性流体): 当剪切应力超过某临界值时发生流动, 并且符合牛顿流体特征

泥浆、牙膏、油脂等属于宾汉流体



N-牛顿流体；**p**-假塑性流体；
d-胀塑性流体；**B**-宾汉流体

注意：假塑性流体、胀塑性流体及宾汉流体，其流变行为与时间无关

流动行为与时间有关的非牛顿流体:

触变（摇溶）液体:

在恒定剪切速率下粘度随时间增加而降低

反触变（摇凝）液体:

在恒定剪切速率下粘度随时间增加而增加

❖ 非晶态聚合物在粘流温度 (T_f) 以上才能流动

粘流温度的高低与大分子的结构及其相对分子质量有关。

$$\eta = A \exp(\Delta E_\eta / RT)$$

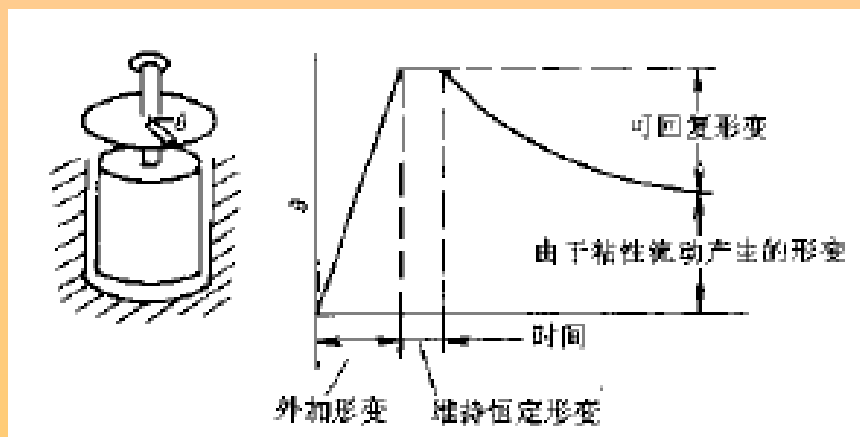
ΔE_η : 粘流活化能, 为流体流动过程中为克服邻近分子间作用力所需要的能量。

临界流动温度:

$$T_{cf} = T_g + 50^\circ C$$

❖ 高分子流动时伴随高弹形变

高分子流动是**链段协同运动**的结果，流动过程中，剪切应力的存在导致链段沿外力方向**取向伸展**，因而伴随一定量的高弹形变，并且**可逆**。

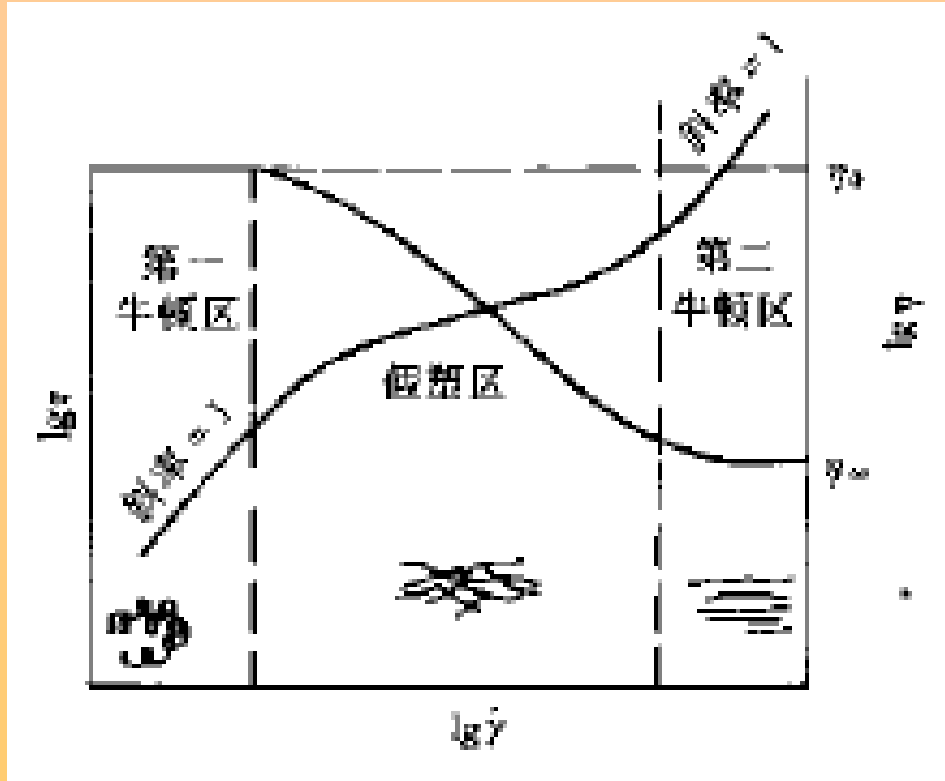


同轴圆筒粘度计中，聚合物熔体的可回复形变与流动示意图

表现为：

- 模口膨胀（巴拉斯效应）
- 包轴现象（韦森堡效应）
- 熔体破裂（不稳定流动）

二、高聚物熔体的流动曲线



聚合物的普适流动曲线

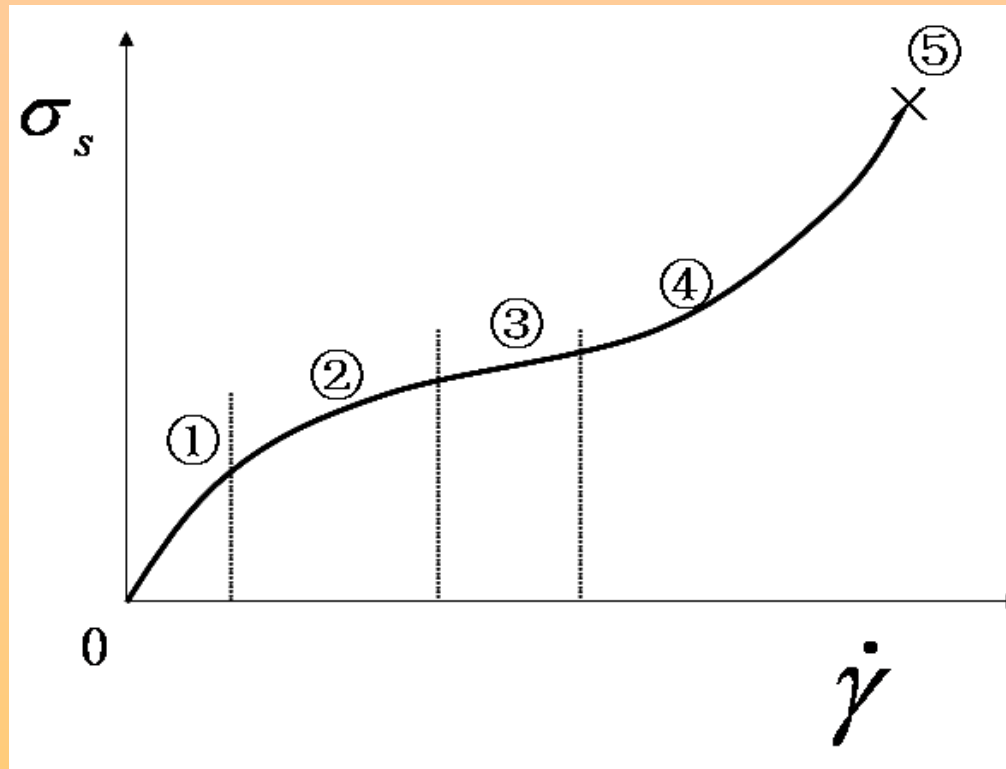
第一牛顿区: η_0

假塑性区: η_a

第二牛顿区: η_∞

$$\eta_0 > \eta_a > \eta_\infty$$

高聚物的完整流动曲线:



- ①: 第一牛顿区, 低 $\dot{\gamma}$, 高分子链为无规线团, 有缠结存在
- ②: 假塑性区, 线团解缠结, 链段沿流动方向取向
- ③: 第二牛顿区, 分子链完全取向, 粘度达恒定值
- ④: 胀流区, 发生拉伸流动, 粘度急剧上升, 为胀塑性流体
- ⑤: 湍流区, 熔体破裂

三、影响粘流温度 T_f 的因素

❖ 分子结构的影响

柔顺性的角度考虑 \longrightarrow 分子链越柔顺, T_f 越低;
分子链越刚性, T_f 越高。

极性的角度考虑 \longrightarrow 高分子极性越大, T_f 越高。

❖ 分子量的影响

分子量越大, 位移运动越不易进行, 因而 T_f 越高。

注意: T_f 与 T_g 对分子量的不同依赖性

❖ T_f 与外力大小和外力作用时间有关

外力促进高分子链段的协同运动，因而高聚物在较低温度下即可流动

延长外力作用时间相当于降低 T_f

注意：

高聚物成型加工的上限温度为 T_d ，下限温度为 T_f

四、高聚物的流动性表征

❖ 剪切粘度

零切粘度 η_0 :

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta$$

低剪切速率时，聚合物的流动呈现牛顿流体特征

表观粘度 η_a :

$$\eta_a = \eta(\dot{\gamma}) = \sigma_s(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$$

通常可用 η_a 来反映聚合物的流动性大小

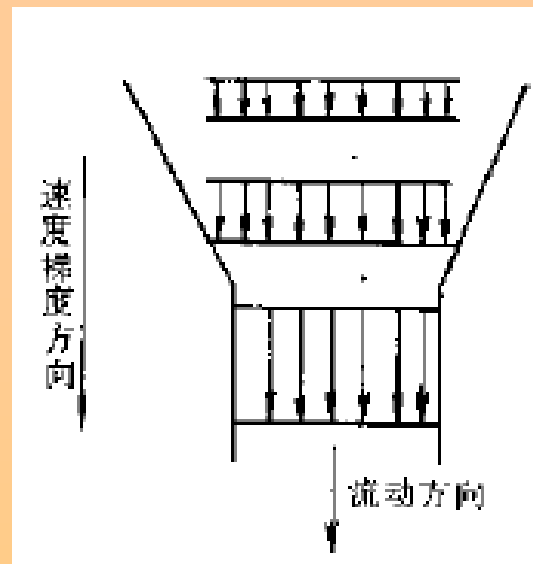
稠度 η_c :

$$\eta_c = d\sigma_s / d\dot{\gamma}$$

假塑性流体: $\eta_a > \eta_c$

❖ 拉伸粘度

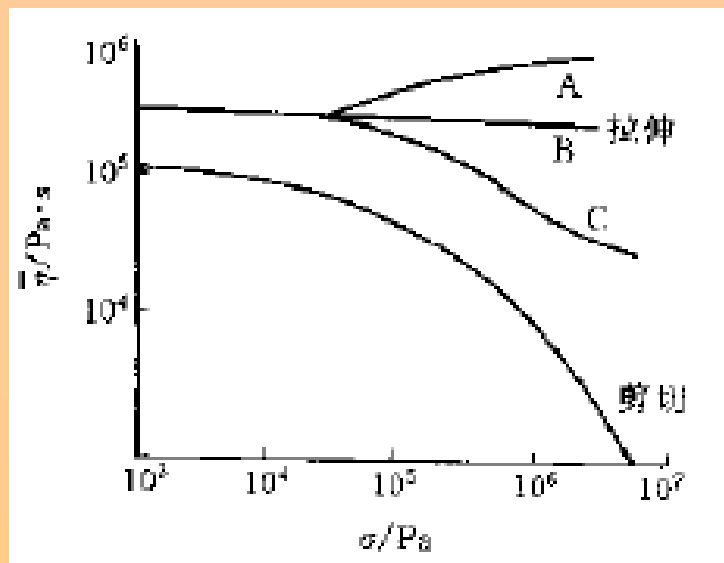
拉伸流动的特点：液体流动的速度梯度方向与流动方向平行，即产生了纵向的速度梯度场。



$$\eta_t = \sigma / \dot{\epsilon}$$

$$\text{牛顿流体:} \begin{cases} \text{单轴拉伸} & \eta_t = 3\eta_0 \\ \text{双轴拉伸} & \eta_t = 6\eta_0 \end{cases}$$

非牛顿流体：只有在拉伸应变速率 $\dot{\epsilon}$ 很小时， η_t 为常数，上式成立



- A:** 拉伸粘度随拉伸应力增大而增大，如**LDPE**等支化聚合物
- B:** 拉伸粘度与拉伸应力无关，如**PA66**等**低聚合度的线性聚合物**
- C:** 拉伸粘度随拉伸应力增大而减小，如**PP**等**高聚合度的线性聚合物**

❖ 熔融指数 (熔体流动速率)

在一定温度下，熔融状态的高聚物在一定负荷下，十分钟内从规定直径和长度的标准毛细管中流出的重量（克数）。

工业上用于表征聚合物流动性的参数

五、粘度的测定方法：

1、剪切粘度的测定

❖ 毛细管挤出粘度计

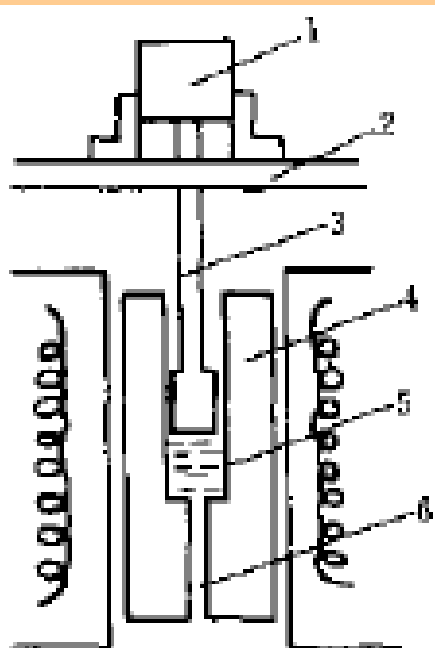


图 9-10 毛细管粘度计

1—测力头；2—十字头；

3—活塞杆；4—活塞筒；

5—熔体；6—毛细管

稳态流动时： $2\sigma_s \pi r L = \Delta P \pi r^2$

其中： $\sigma_s = \Delta P r / 2L$

哈根-泊肃叶方程：

$$\eta = \pi \Delta P R^4 / 8 Q L$$

两个校正： $\left\{ \begin{array}{l} \text{非牛顿性校正——对 } \dot{\gamma} \text{ 进行校正} \\ \dot{\gamma}'_w = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right) = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_w \\ \text{入口校正——对 } \sigma_s \text{ 进行校正} \end{array} \right.$

$$\sigma'_{sw} = \frac{1}{1 + B' R / L} \sigma_{sw} = \Delta P / 2 [(L / R) + B'] \quad 46$$

❖ 旋转粘度计

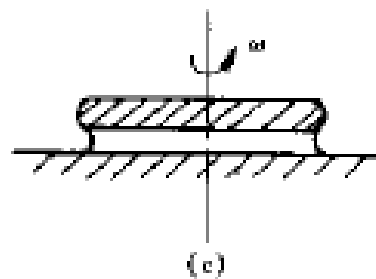
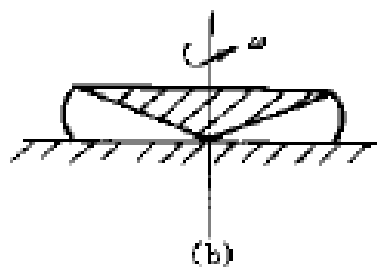
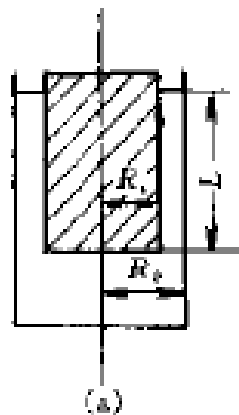


图 9-12 旋转粘度计示意图

(a) 同轴圆筒式；(b) 锥板式；(c) 平行板式

◆ 同轴圆筒粘度计: $\eta = \frac{M}{4\pi L \omega} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)$

$$\sigma_s = \frac{M}{2\pi r^2 L} \quad \dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{2\omega}{r^2} \frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

末端校正: $\eta = \frac{M}{4\pi \omega (L + L_0)} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right)$

非牛顿校正:

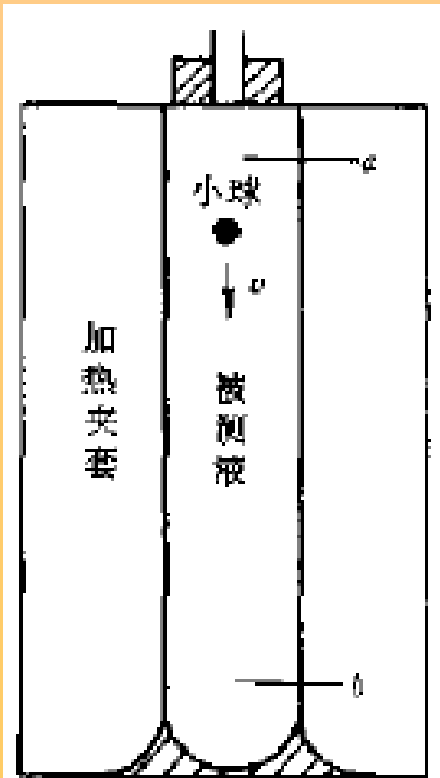
$$\left\{ \begin{array}{l} \omega = \frac{n}{2} \sqrt[n]{\frac{M}{2\pi K L} \left(\frac{1}{R_1^{2/n}} - \frac{1}{R_2^{2/n}} \right)} \\ \ln \omega = \frac{1}{n} \ln \sigma_{s1} + \ln \frac{n}{2} \sqrt[n]{\frac{1}{K} \left[1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^{2/n} \right]} \end{array} \right.$$

◆ 锥板粘度计:

$$\eta = \frac{\sigma_s}{\dot{\gamma}} = \frac{3\alpha M}{2\pi\omega R^3} = \frac{M}{b\omega}$$

$$\sigma_s = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad \dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{r\omega}{r\alpha} = \frac{\omega}{\alpha}$$

❖ 落球粘度计:



$$\eta = \frac{2(\rho_s - \rho)gr^2}{9v}$$

非牛顿流体的: $\dot{\gamma}_{\max}$

$$\dot{\gamma}_{\max} = 3v / 4r$$

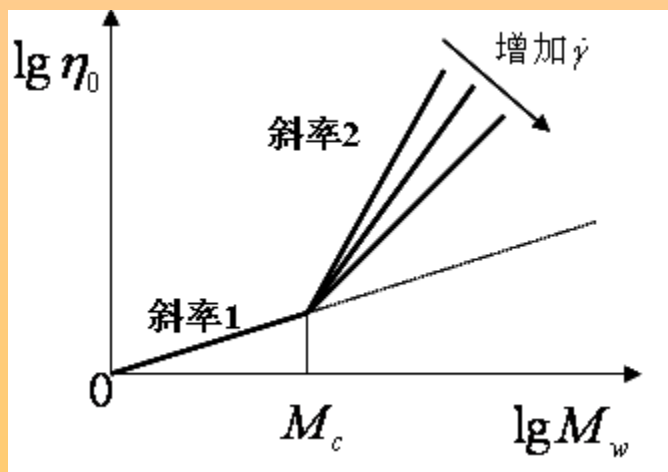
聚合物熔体剪切粘度测定方法的比较：

仪器	切变速率范围/s ⁻¹	粘度范围/(Pa*s)
毛细管粘度计	$10^{-1} \sim 10^6$	$10^{-1} \sim 10^7$
旋转粘度计	$10^{-3} \sim 10^1$ $10^{-3} \sim 10^1$ $10^{-3} \sim 10^1$	平板式 $10^3 \sim 10^8$ 同轴圆筒式 $10^{-1} \sim 10^{11}$ 锥板式 $10^2 \sim 10^{11}$
落球粘度计	$< 10^{-2}$	$10^{-3} \sim 10^3$

六、影响聚合物熔体剪切粘度的因素

❖ 高分子结构因素

➤ 分子量的影响: M_c

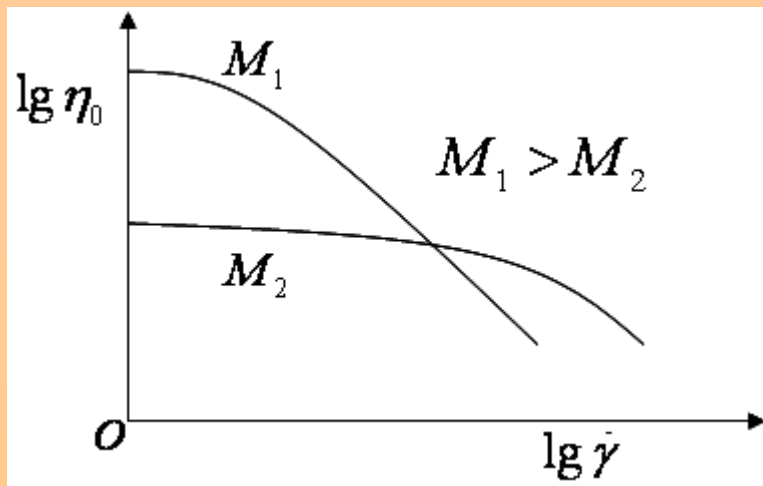


$$\begin{cases} \eta_0 = K_1 \bar{M}_w & (\bar{M}_w < M_c) \\ \eta_0 = K_2 \bar{M}_w^{3.4} & (\bar{M}_w > M_c) \end{cases}$$

工业上用MI作为衡量高聚物的分子量大小:

$$\lg(MI) = A - B \lg M$$

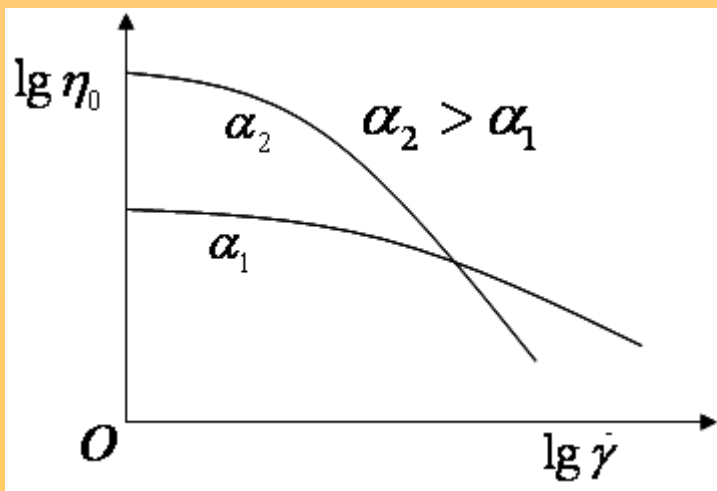
链缠结
理论



M 越大，分子缠结越多，流动越困难，受切变速率的影响也越大，流动的非newton性的 $\dot{\gamma}$ 区域也越宽

所谓“临界相对分子质量”乃是聚合物熔体从牛顿流体转变为非牛顿流体的最低相对分子质量

➤ 分子量分布的影响



在 M 相同的情况下，相对分子质量分布宽的，出现牛顿性流动的切变速率值比分布窄的要低得多，而分布窄的，在达到一定切变速率之后，粘度受切变速率的影响变慢。

不同高分子材料对相对分子质量及其分布的要求

从加工的难易程度和制品的外观考虑：分子量较低，熔体粘度小，
加工容易，制品表面光滑。

从制品性能考虑：分子量较大，力学性能较好。

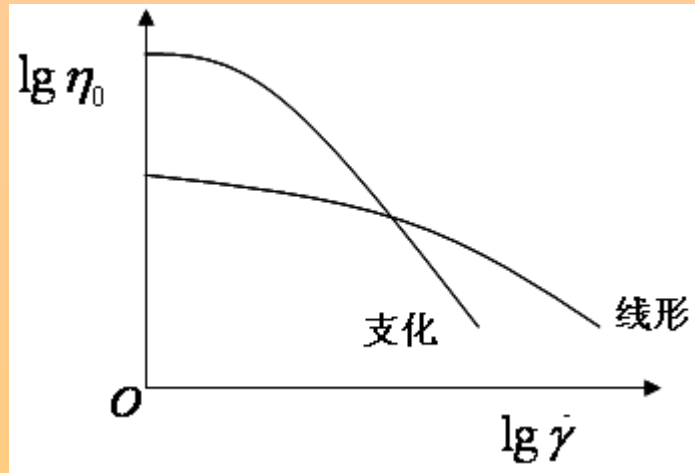
如何找到平衡点？

橡胶：一般要求分子量达数十万，其分布较宽；
考虑弹性

纤维：分子量数万或稍低，其分布较窄；
考虑纤维的纺丝性能

塑料：分子量介于前两者之间，分布较窄

➤ 链支化的影响



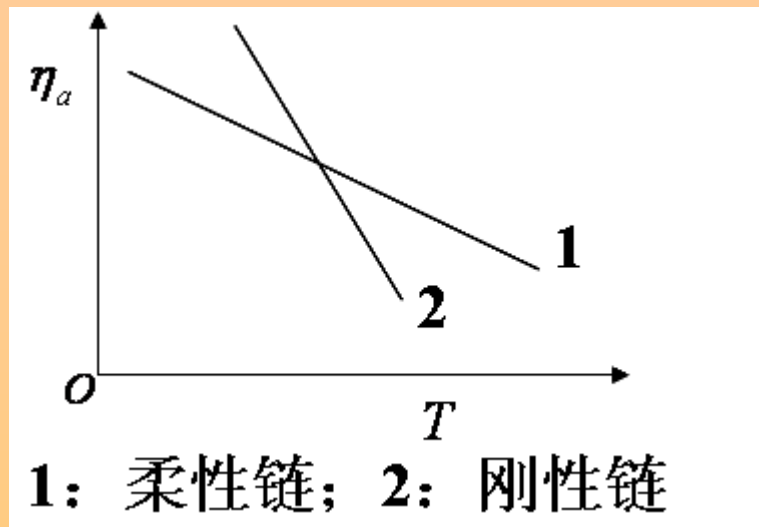
➤ 其他因素的影响

凡是能使 T_g 升高的因素，通常使 η 升高

❖ 加工条件的影响

➤ 温度

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E_{\eta}}{RT}$$



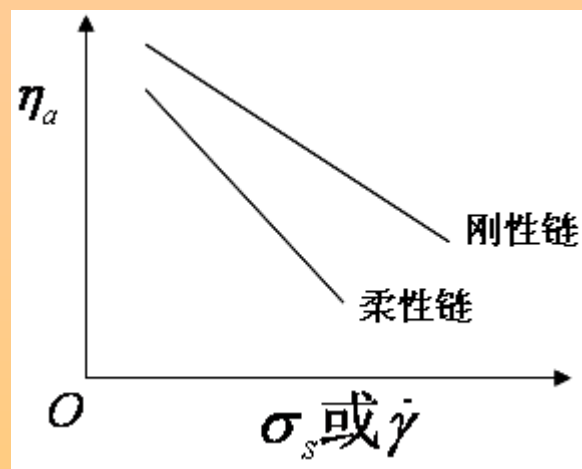
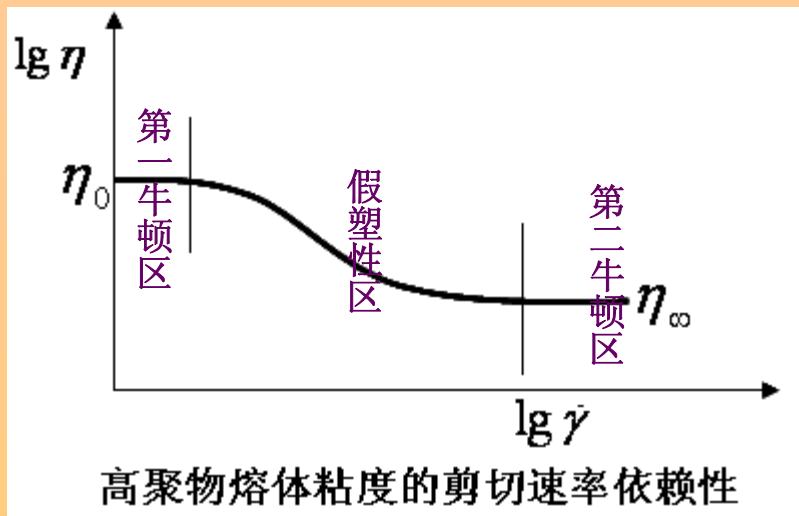
①、直线斜率不同，表明 η_a 对温度的敏感性不同。

②、对**刚性链**而言，通过改变温度以调节 η_a ，从而改善加工流动性比较有效。

通过WLF方程估算 $T_g < T < T_g + 100^{\circ}\text{C}$ 范围内的粘度：

$$\lg \left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \right] = - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

➤ 剪切速率/剪切应力



- ①、直线斜率不同，聚合物 η_a 对 σ_s 或 $\dot{\gamma}$ 的敏感性不同
- ②、对**柔性链**而言，通过改变 σ_s 或 $\dot{\gamma}$ 从而改善加工流动性比较有效

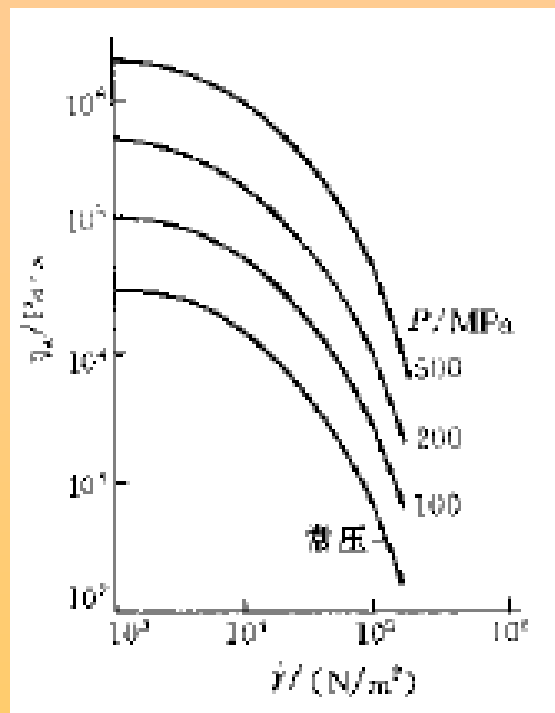
总之，剪切应力或剪切速率增加，使分子取向程度增加，从而粘度降低。升温 and 加大剪切应力（剪切速率）均能使粘度降低而改善加工性能，但对于柔性链和刚性链的影响不一样：对于刚性链宜采用提高温度的方法，而对柔性链宜采用加大剪切应力(或剪切速率)的方法。

➤ 加工助剂的影响

填充剂、润滑剂、增塑剂、稳定剂等等。

➤ 压力

压力增大，聚合物剪切粘度增大

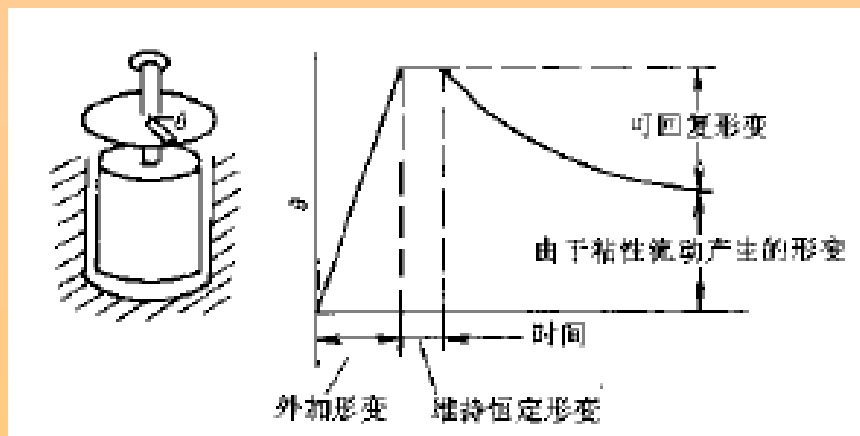


LDPE粘度与压力的关系

如何理解？

七、聚合物熔体的弹性表现

❖ 可回复的切形变



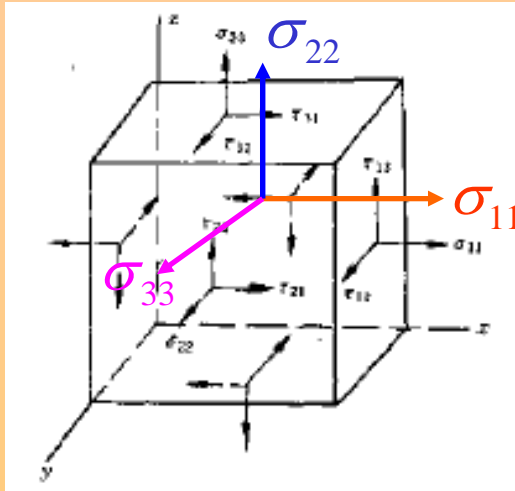
同轴圆筒粘度计中，聚合物熔体的可回复形变与流动示意图

分子量_大，分布_宽时，聚合物熔体的弹性表现显著

定义两个参数：形变的时间尺度 t 和熔体的松弛时间 τ

$$\left\{ \begin{array}{ll} t \gg \tau & \text{形变主要反映粘性流动} \\ t \ll \tau & \text{形变主要反映弹性} \end{array} \right.$$

❖ 法向应力效应



第一法向应力差 N_1 :

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$$

第二法向应力差 N_2 :

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} = \psi_2(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2$$

牛顿流体：各向同性，在受剪切作用力面流动时满足：

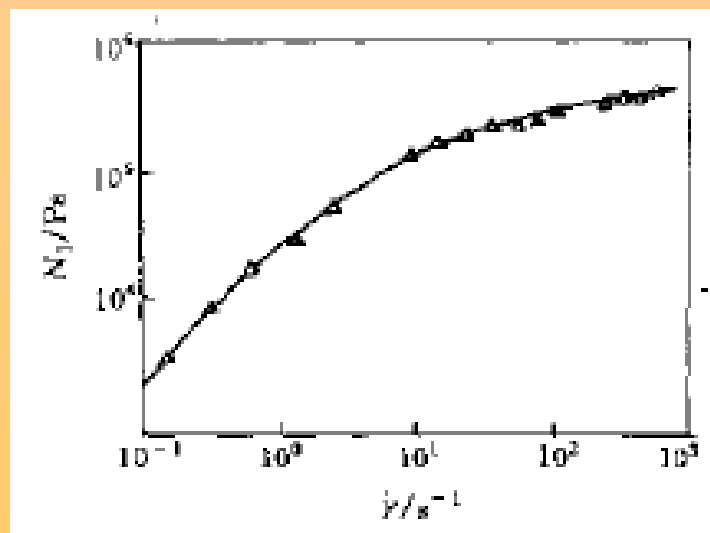
$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = 0 \quad \sigma_{22} - \sigma_{33} = 0$$

非牛顿流体：熔体弹性的存在，受剪切应力作用流动时产生法向应力差

$$\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$$

通常:

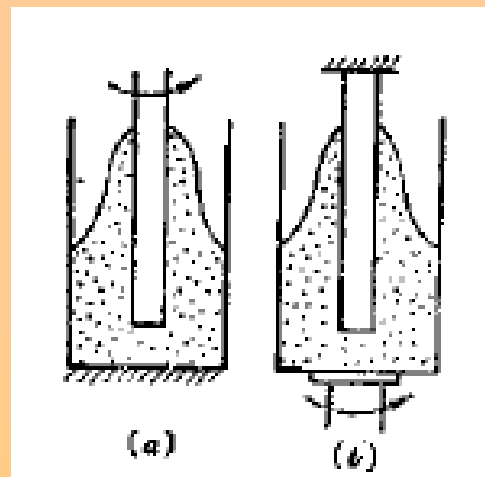
$\left\{ \begin{array}{l} N_1 > 0 \quad \text{并且随 } \dot{\gamma} \text{ 的增大而增加} \\ N_2 < 0 \quad \text{在低 } \dot{\gamma} \text{ 区接近于零, } \dot{\gamma} \text{ 增高时, } |N_1| \text{ 有所增加} \end{array} \right.$



非牛顿流体第一法向应力差与剪切速率的关系

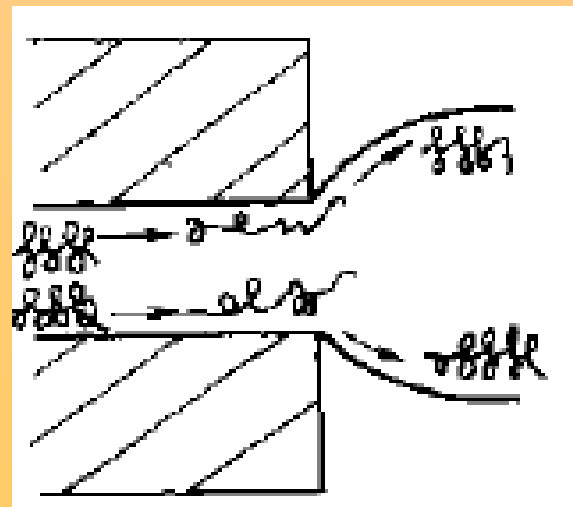
❖ Weissenberg (韦森堡) 效应

当高聚物熔体或浓溶液在搅拌时，受到旋转剪切作用，流体沿内筒壁或轴上升，发生包轴或爬竿现象，称为韦森堡效应。



❖ 挤出物胀大现象

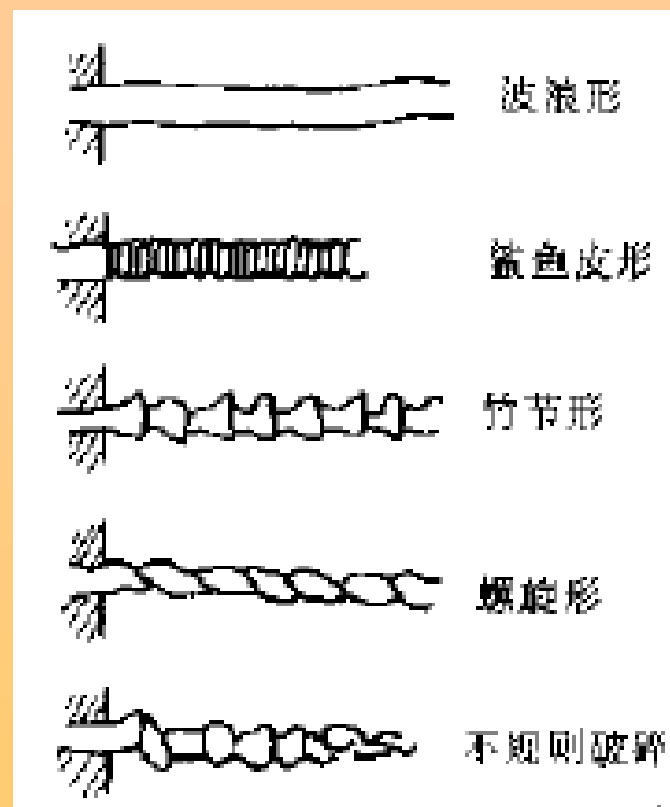
当高聚物熔体从小孔、毛细管或狭缝中挤出时，挤出物的直径或厚度明显大于模口的尺寸，这种现象称作挤出物胀大，或称离模膨胀，亦称巴拉斯效应。



挤出物胀大过程中弹性回复示意图

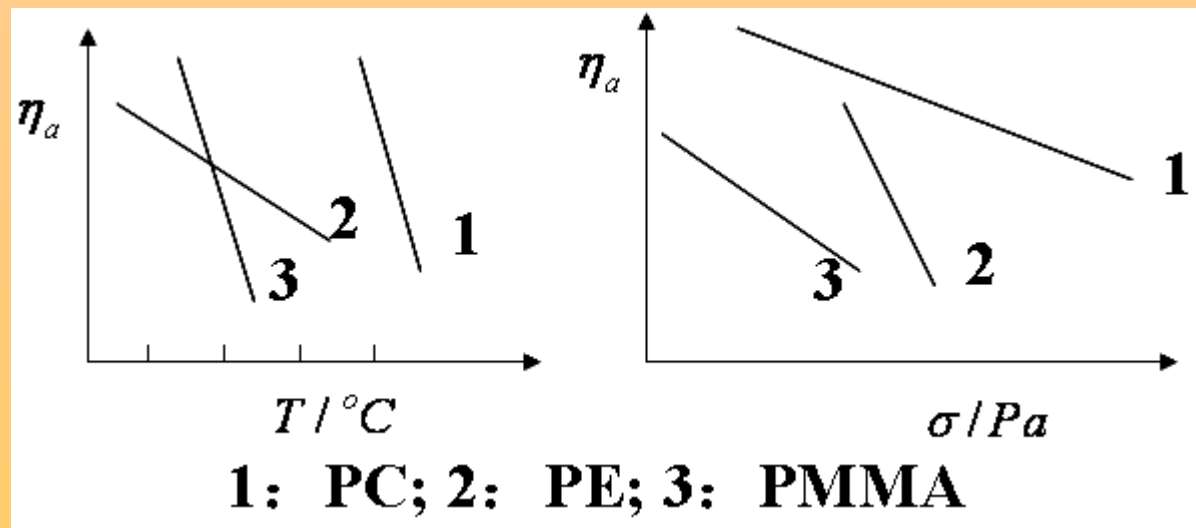
胀大比: $B = D / D_0$

❖ 不稳定流动



思考题

- 1、为什么高聚物的流动活化能与相对分子质量无关？
- 2、解释图中几种高聚物的熔融粘度与剪切力及温度的关系曲线。



- 3、指出下列高分子材料的使用温度范围：非晶态热塑性塑料，晶态热塑性塑料，热固性塑料，硫化橡胶，涂料。