

# 高分子物理

## 第八章 高聚物的热、电、光学性质

王 勇

西南交通大学高分子研究所

## 学习目的:

- 1、了解高聚物的热性能及其影响因素，热性能改善方法等；
- 2、了解高聚物的极性与介电性能、介电松弛谱、导电性、静电现象等；
- 3、了解高聚物的光学性能。

# Part I: 聚合物的热性能


聚合物的热性能指在不同温度条件下所表现出的物理及化学性能的稳定或改变程度，包括耐热性、热稳定性、导热性和热膨胀性等。

## 一、聚合物的耐热性

聚合物的耐热性主要指其形状、尺寸及其力学性能在热作用下的稳定性

关键因素：大分子链化学组成和结构的热稳定性

如：PET和PP的区别

 非晶聚合物：  $T_g$   
结晶聚合物：  $T_m$

## 提高聚合物耐热性的途径:

### ➤ 提高聚合物分子链的刚性

减少主链单键、引入共轭双键或三键、主链引入环状结构

### ➤ 结晶并提高结晶度

无规PS与全同PS的耐热性的区别

### ➤ 交联

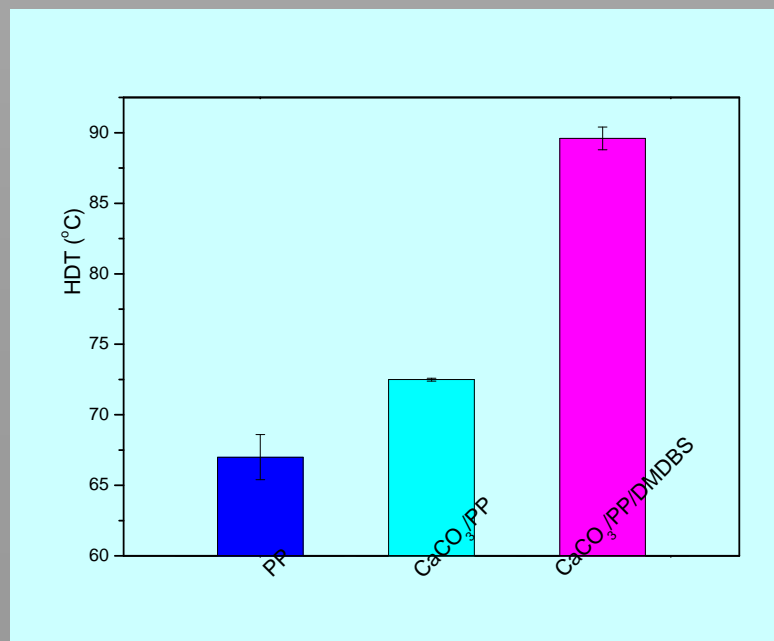
### ➤ 引入第二组分，特别是耐热性好的填料如CNTs, $\text{CaCO}_3$ 等

## 聚合物耐热性的测定:



热变形温度、维卡软化点、  
马丁耐热温度等的测定

在恒定外力作用下，样品  
形变达到一定程度所需要的温度



## 二、聚合物的热稳定性

主要指聚合物的化学稳定性，例如：降解、交联、分解等

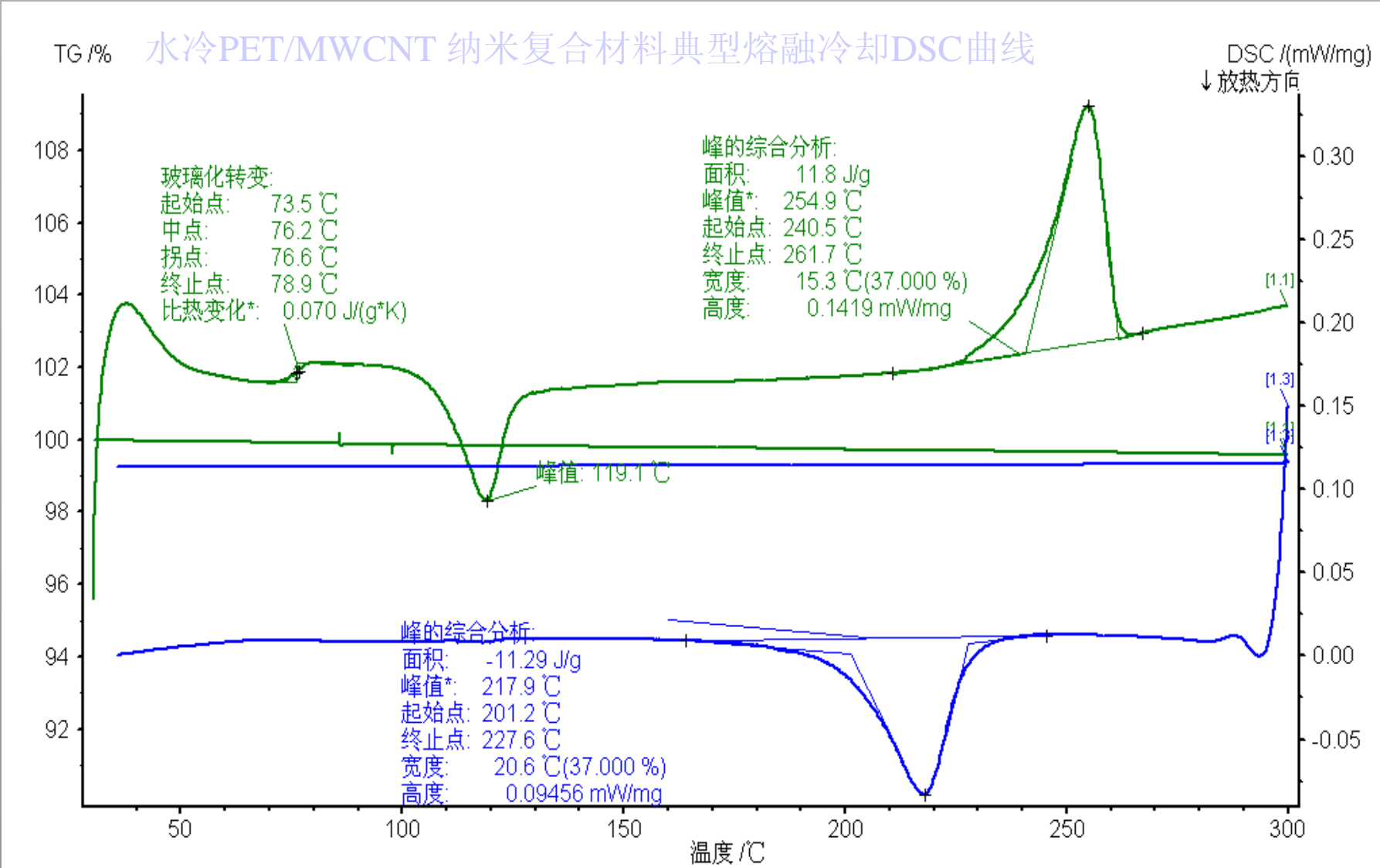
组成聚合物分子链的化学键键能的高低反映了材料热稳定性的优劣。

### 提高聚合物热稳定性的途径

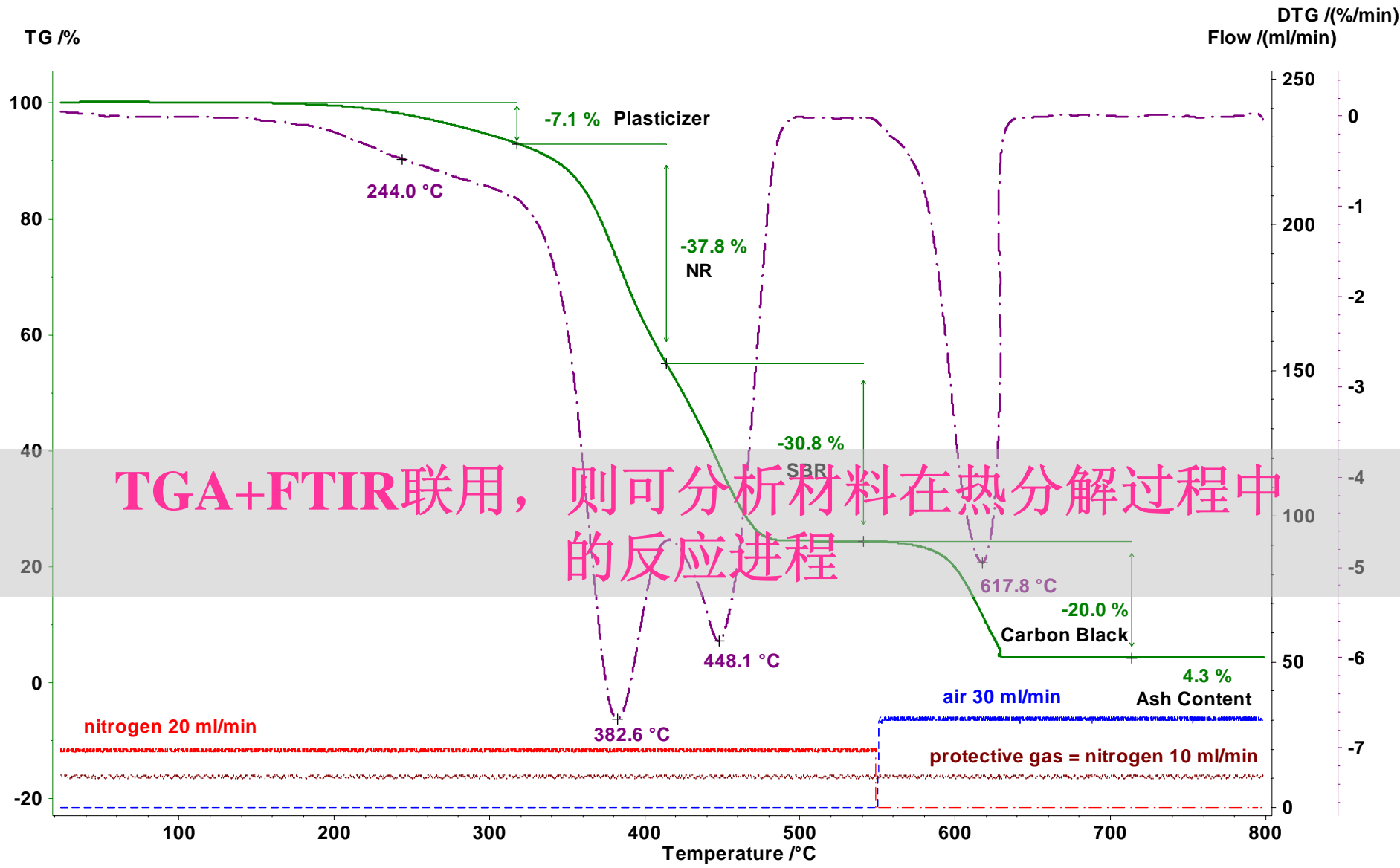
- 主链上避免弱化学键
- 分子主链上引入苯环、杂环或梯形结构
- 合成主链上不含碳原子的元素高分子

# 聚合物热稳定性的研究方法:

差示扫描量热仪：精确测定聚合物受热过程中的热效应对聚合物受热状态下的变化过程进行研究的方法。



热重分析：采用灵敏度很高的所谓“热天平”跟踪聚合物受热过程中的质量变化，从而了解聚合物在受热状态下的化学稳定性。





### 三、聚合物的导热性

高分子材料的导热性能远远低于普通金属材料，因此可作为绝热材料使用



洲际导弹耐烧蚀材料保护弹头

### 四、聚合物的热膨胀

聚合物的热膨胀系数很大，其制品或零部件在热场中尺寸稳定性较差。

# Part II: 聚合物的电性能

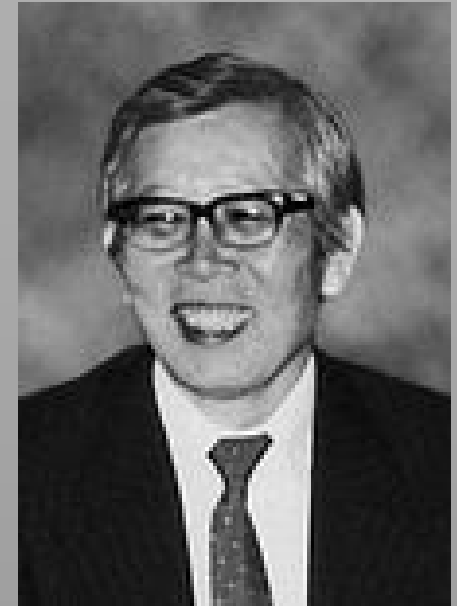
## The Nobel Prize in Chemistry 2000



**Alan J. Heeger**  
1936~



**Alan G. MacDiarmid**  
1927~



**Hideki Shirakawa**  
1936~

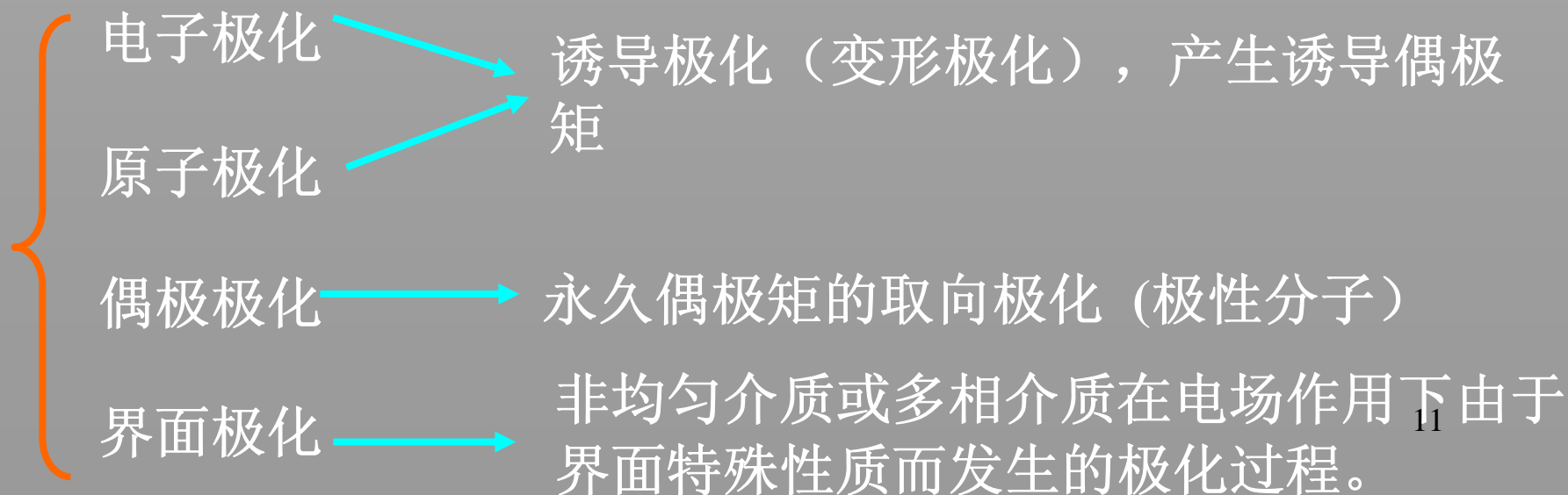
For the discovery and development of conductive polymers

# 一、聚合物的介电性能

**介电性**：高聚物在电场作用下，表现出对静电能的储存和损耗的性质，通常用介电常数和介电损耗来表示。

## 1、介电极化

高聚物在外电场作用下，或多或少会引起价电子或原子核的相对位移，造成电荷的重新分布，称为**极化**。



## 从分子机理解释各种极化现象：

电子极化：

——分子中各原子的**价电子云**在外电场作用下，向正极方向偏移，发生了电子相对于分子骨架的移动，使分子的正负电荷中心的位置发生变化引起。

电子极化所需时间极短： $10^{-15} \sim 10^{-13}$ 秒

原子极化：

——**分子骨架**在外电场作用下发生变形造成的。

涉及分子中原子的偏移，由于原子的质量大，运动速度慢，因而原子极化所需的时间较电子极化长，约 $10^{-13}$ 秒以上

电子极化和原子极化都是在外电场作用下，分子中正负电荷中心发生位移或分子变形引起的，统称为位移极化或变形极化，由此产生的偶极矩为诱导偶极矩。

取向极化：

——具有永久偶极矩的极性分子，在外电场作用下，极性分子沿电场的方向排列，产生分子的取向，称为取向极化（偶极极化）

极性分子沿外电场方向的运动需克服较多的阻力，因而取向极化所需的时间较长，约为 $10^{-9}$ 秒，并且依赖于极性分子中分子间相互作用。

## 相关的计算:

极化偶极矩 ( $\mu$ ) 与外电场 ( $E$ ) 的关系:

$$\mu = \alpha E$$

$\alpha$  : 分子极化率

电子极化率:  $\alpha_e$

原子极化率:  $\alpha_a$

变形极化率:

$$\alpha_d = \alpha_e + \alpha_a$$

取向极化率:  $\alpha_\mu$

$$\alpha_\mu = \frac{\mu_0^2}{3KT}$$

$\mu_0$  为永久偶极矩

极性分子：

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_\mu$$

非极性分子：

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a$$

根据高聚物中各种基团的有效偶极矩，可以把高聚物按极性大小如下四类：

非极性：PP、PE、PTFE等

弱极性：PS、NR等

极性：PVC、PA、PMMA等

强极性：PET、PAN、酚醛树脂、氨基树脂等

结构的高度对称，  
产生的偶极矩相互抵消，材料表现为非极性特征。

介电常数  $\varepsilon$  :

——表示高聚物极化程度的宏观物理量，定义为介质电容器的电容 $C$ 比真空电容器的电容 $C_0$ 增加的倍数，即：

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q/U}{Q_0/U} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{Q_0 + Q'}{Q_0}$$

$Q_0$ 极板上原有电荷； $Q'$ 为感应电荷。

介电常数的大小取决于感应电荷的大小，反映了介质储存电能的能力



## 2、介电松弛

当外加电场作用于聚合物材料时，虽然源于电子和原子在电场中的取向运动所产生的诱导极化过程可以瞬时完成，但源于侧基、链段或分子受外电场作用而发生的取向过程（偶极极化过程）却需要一定时间才能完成，这就是介电松弛过程。

**本质原因：聚合物分子运动的缓慢和滞后特性**

### 3、介电损耗：

聚合物在交变电场中取向极化时，伴随着能量的消耗，使介质本身发热，这种现象称为聚合物的介电损耗。

常用复数介电常数来同时表示介电常数和介电损耗两方面的性质，即：

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$$

$\varepsilon'$  为实部，即通常实验测得的  $\varepsilon$

$\varepsilon''$  为虚部，称介电损耗因素。

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \tau = \tau^* \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_{\infty} + 2}$$

$\varepsilon_0$  静电介电系数；  $\varepsilon_{\infty}$  为光频介电系数；  $\tau^*$  为偶极松弛时间

介电损耗正切为：

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

表征材料介电损耗  
大小的参数

一般高聚物的介电损耗很少， $\tan \delta = 10^{-2} \sim 10^{-4}$

固体高聚物在不同温度下或不同频率下观察介电损耗的情况，得到的温度谱或频率谱称为高聚物的介电松弛谱，它与力学松弛谱一样用于研究高聚物的转变，特别是多重转变。

## 4、聚合物的介电性能及其影响因素

影响因素：

大分子链结构

极性聚合物的介电常数和介电损耗大于非极性聚合物；

极性基团的位置：位于主链上，对其介电性能影响较小（基团的活动能力）；

支化和交联：限制或降低极性基团的活动能力，从而降低聚合物的极化作用。

杂质： 极性杂质（种类、含量等）使聚合物的介电损耗显著增加

电场频率（外因）： 不同频率区域，表现出不同的介电性能

## 二、聚合物的导电性

### 1、高聚物的导电机理：

❖ 一般高聚物主要是离子导电。有强极性原子或基团的高聚物在电场作用下产生本征解离，可产生导电离子。非极性高聚物本应不导电，但实际上由于杂质（未反应的单体、残留催化剂、助剂以及水分等）的离解而导致导电。

❖ 聚合物导体、半导体主要是电子导电。

## 2、影响导电性的因素：

- 极性聚合物的导电性远大于非极性聚合物
- 共轭体系越完整，导电性越好
- 结晶度增大使电子电导增加，但离子电导减小
- “杂质”含量越多，导电性越好
- 温度升高，电阻率急剧下降，导电性增加

### 3、导电性高分子的分类：

- ❖ 结构型：聚合物自身具有长的共轭大  $\pi$  键，如聚乙炔、聚苯乙炔等，通过“掺杂”可以提高导电率6~7个数量级
- ❖ 电荷转移复合物：由电子给体分子和电子受体分子组成的复合物，目前研究较多的是高分子给体与小分子受体的复合物  
如：聚2-乙烯基吡啶为高分子电子给体，  
碘为电子受体，可做成高效率的固体电池
- ❖ 添加型：在树脂中添加导电的金属（粉或纤维）或碳粒等组成，其导电机理是导电性粒子相互接触形成连续相而导电。（导电网络的形成）

# Part III: 聚合物的光学性能

## 聚合物的双折射现象:

光线通过各向异性介质时会折射成为传播方向不同的两束折射光，即双折射现象。

利用双折射现象测定双折射值，研究聚合物的取向行为

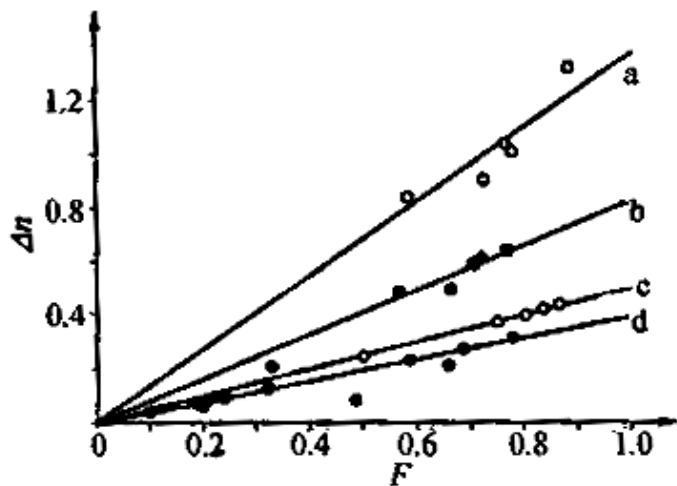


图 2-97 几种聚合物的光学双折射  $\Delta n$  和声速法测得的  $F$  的关系

(a) 聚对苯二甲酸乙二醇酯; (b) 尼龙 66;  
(c) 纤维素; (d) 全同聚丙烯

以两个相互垂直方向上的折光率之差:

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$$

无规取向:  $\Delta n = 0$ ;

完全取向:  $\Delta n$  可达最大值。

链段的取向

$\Delta n$  与取向度  $F$  呈线性关系



## 晶态聚合物的透明性：

由于晶区与非晶区存在相对密度差异和取向度的差异，导致聚合物对光线产生散射，因而聚合物透明性下降。

如果晶体尺寸小于可见光波长，材料透明

**透明剂的开发与应用**

补充:

## 常见聚合物结构表征方法

表征聚合物化学结构：**NMR、FTIR**

表征聚合物分子量大小及分布：**GPC**

表征聚合物凝聚态结构：**SEM、TEM、POM、WAXD、SAXS、SALS、AFM**

表征聚合物不同组分间相互作用：**FTIR、DMA、Raman**

表征聚合物流变行为：**Rheometer**

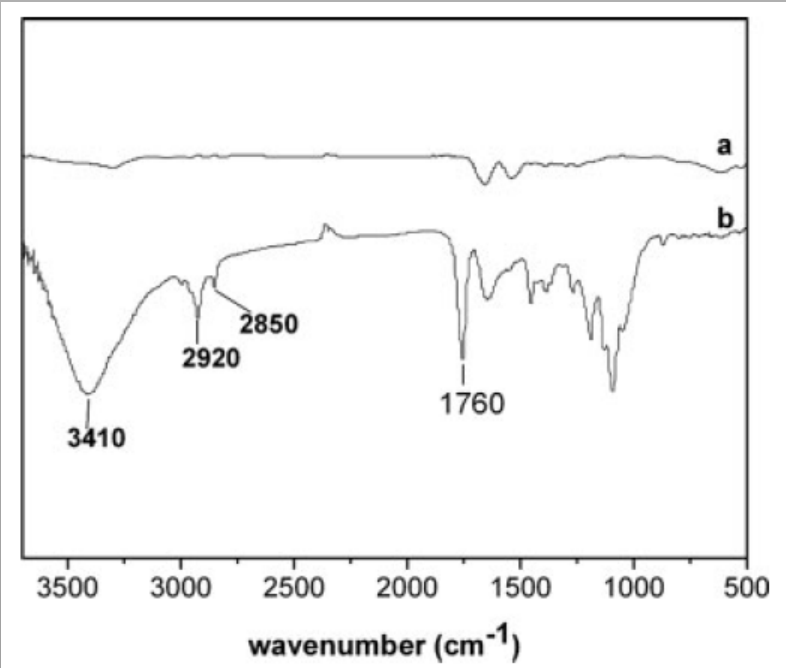
表征聚合物热行为（结晶、熔融、玻璃化转变等）：**DSC、POM**

表征聚合物结晶动力学、固化动力学等：**DSC**

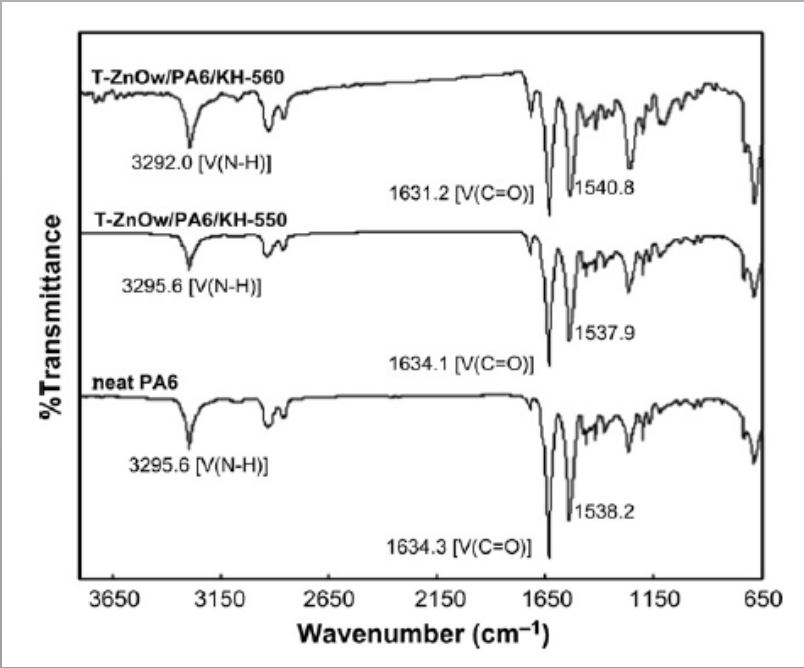
表征聚合物热稳定性：**TGA**

表征聚合物动态力学性能：**DMA**

FTIR可以分析填料的改性效果，聚合物的微观结构，聚合物与填料之间的相互作用，聚合物之间相互作用等



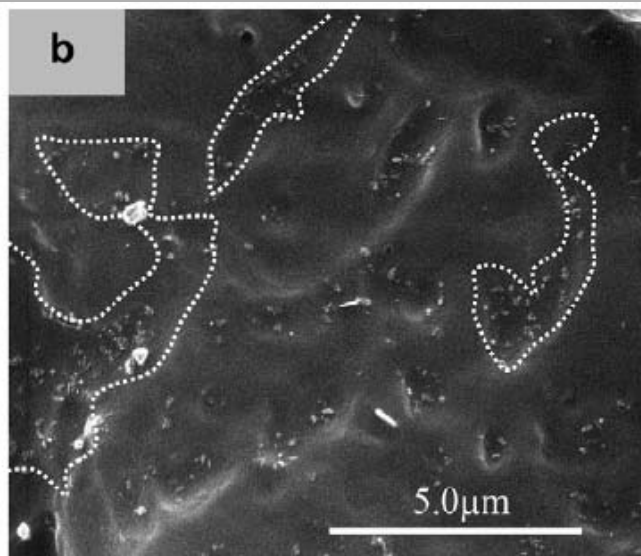
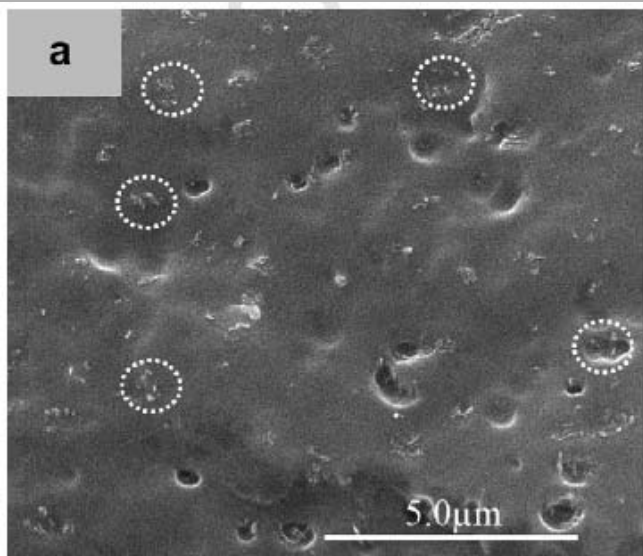
**Figure 1.** The FTIR spectrums of nanotubes. (a) Pristine MWCNTs and (b) f-MWCNTs.



**Fig. 7.** FTIR spectrums of pure PA6 and PA6 composites (15 wt% T-ZnOw). The content of coupling agent is 6 wt% of T-ZnOw.

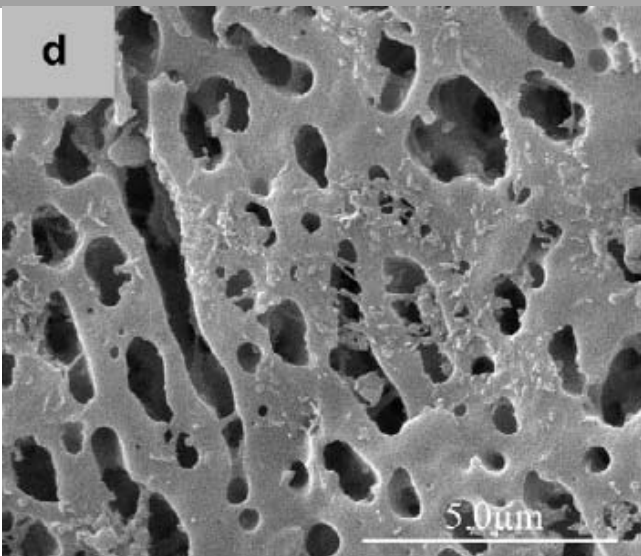
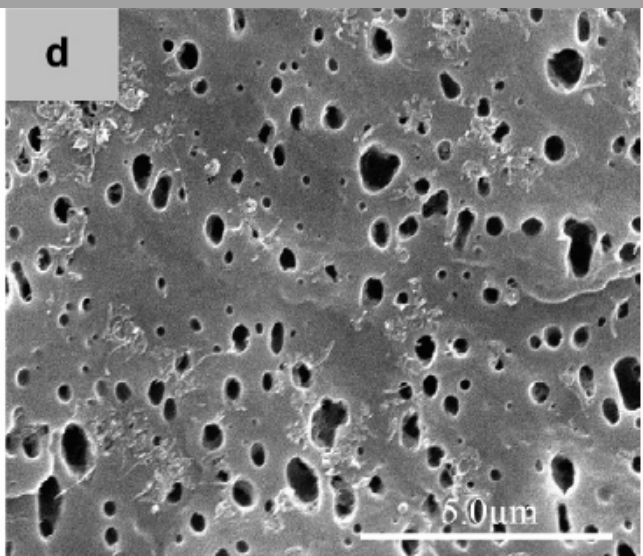
凡是涉及两种物质之间相互作用的描述，如果这种相互作用是化学上的，而非物理上的，均可以通过FTIR进行分析

采用电镜观察聚合物类材料时，最关键的是样品的制备。而样品的制备方法取决于你希望获得怎样的信息。

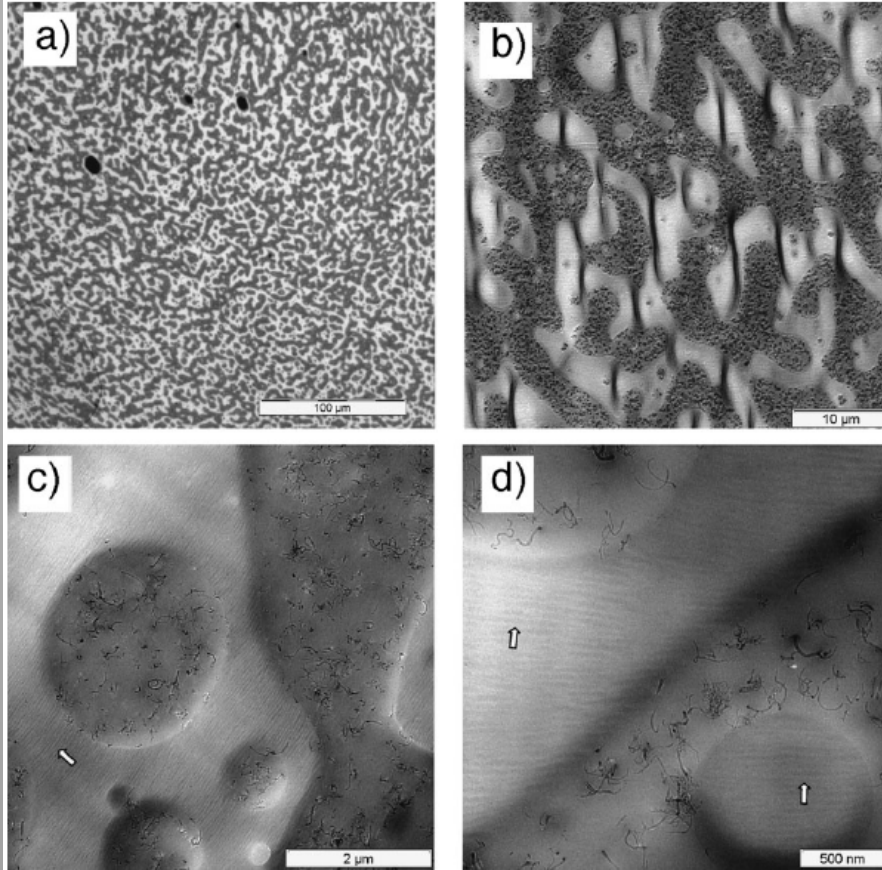


**PP/EVA/CNTs**

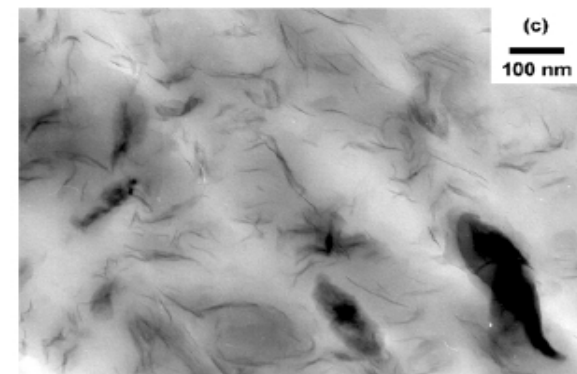
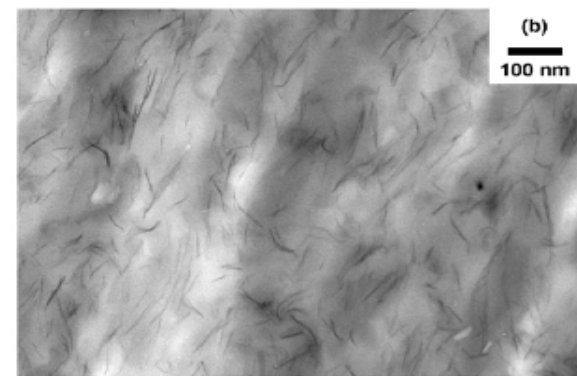
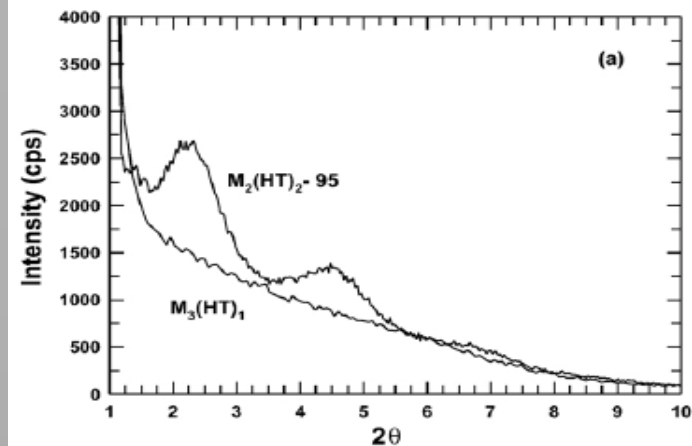
上面两张图，说明  
CNTs在材料中的  
分散;下面两图说明  
EVA的相形态





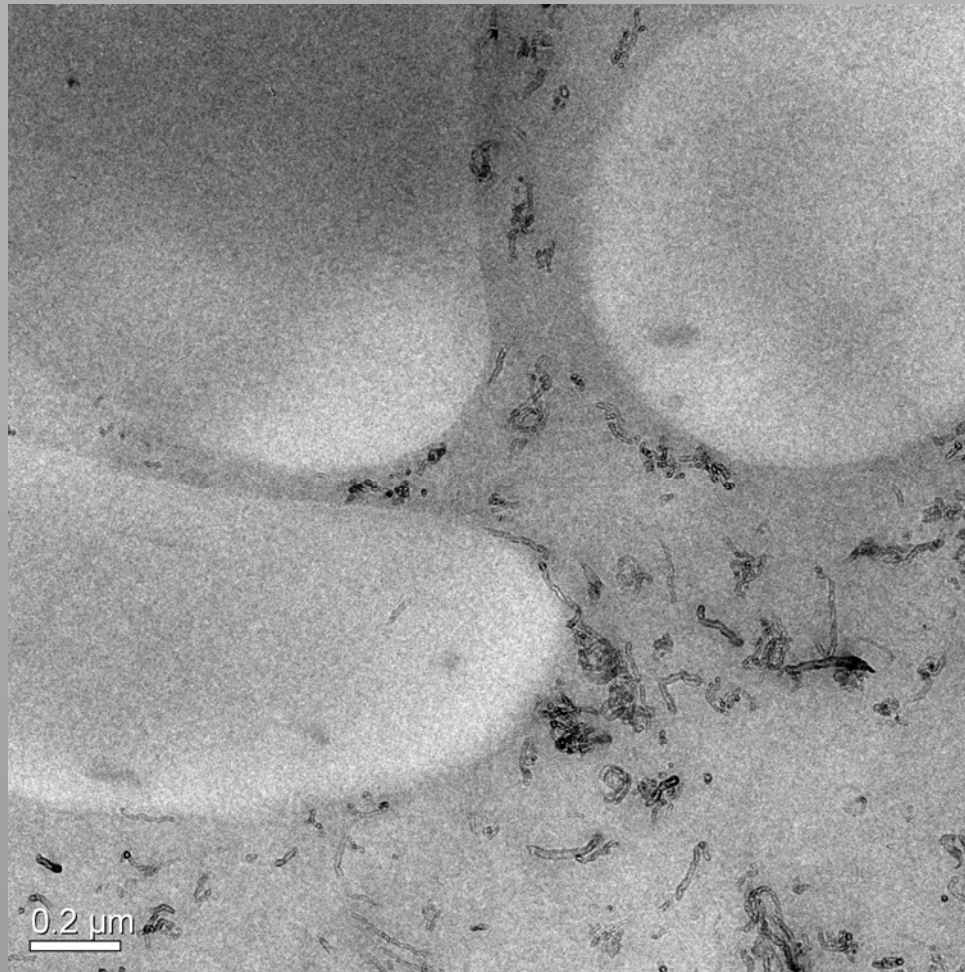


**Figure 2.** Morphology of the blend prepared using MWNTs predispersed in polycarbonate (2 wt.-% in PC, which corresponds to 1.2 wt.-% in the blend) at different length scales, which corresponds to Figure 1a,b. Transmission light micrograph (a) and TEM images (b–d). Because of the compression of the thin slide during cutting, some crinkles are visible in image (b), which appear as black lines. These artifacts are not connected to the original morphology of the sample. Furthermore, image (b) was taken out of focus to enhance the phase contrast, therefore, the nanotubes within the PC phase misdirect the reader's eye to assume spherical agglomerates, but in fact the dispersion of nanotubes is very good. This is demonstrated in the characteristic figures (c) and (d), which were taken close to the focus. Arrows show positions in the sample where the nanostructured pattern (see text) within the not filled phase is clearly visible.



**Fig. 7.** Morphological analysis of nanocomposites based on HMW nylon 6 and the organoclays  $M_3(HT)_1$  and  $M_2(HT)_2-95$ . (a) WAXS scans and TEM photomicrographs of (b)  $M_3(HT)_1$  and (c)  $M_2(HT)_2-95$  based composites. The concentrations of MMT in the  $M_3(HT)_1$  and  $M_2(HT)_2-95$  nanocomposites are 2.9 and 3.0 wt%, respectively.

**TEM是观察两相聚合物，特别是纳米材料中纳米填料分散最有效的办法。**



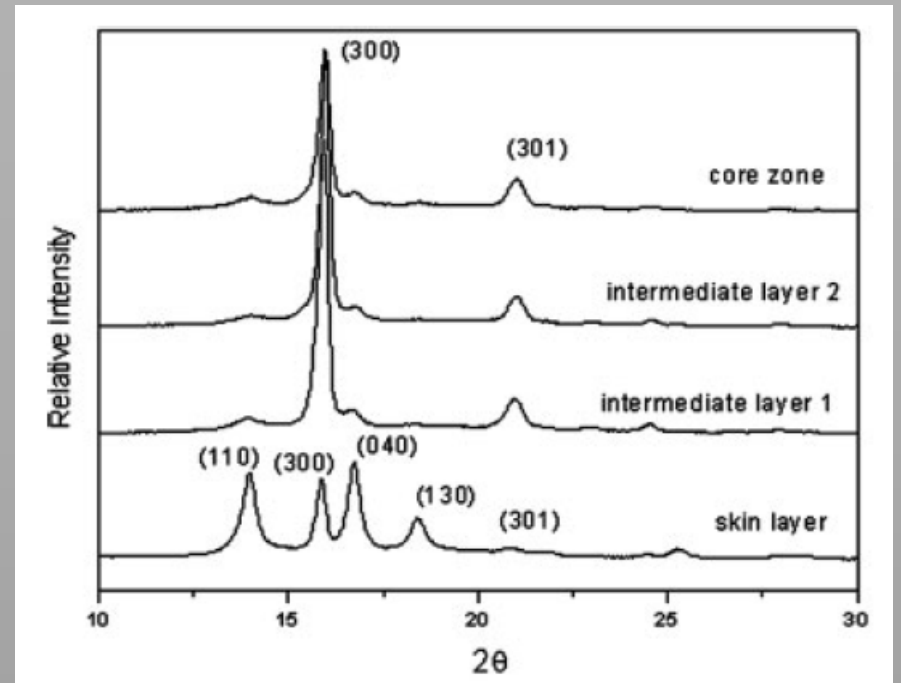
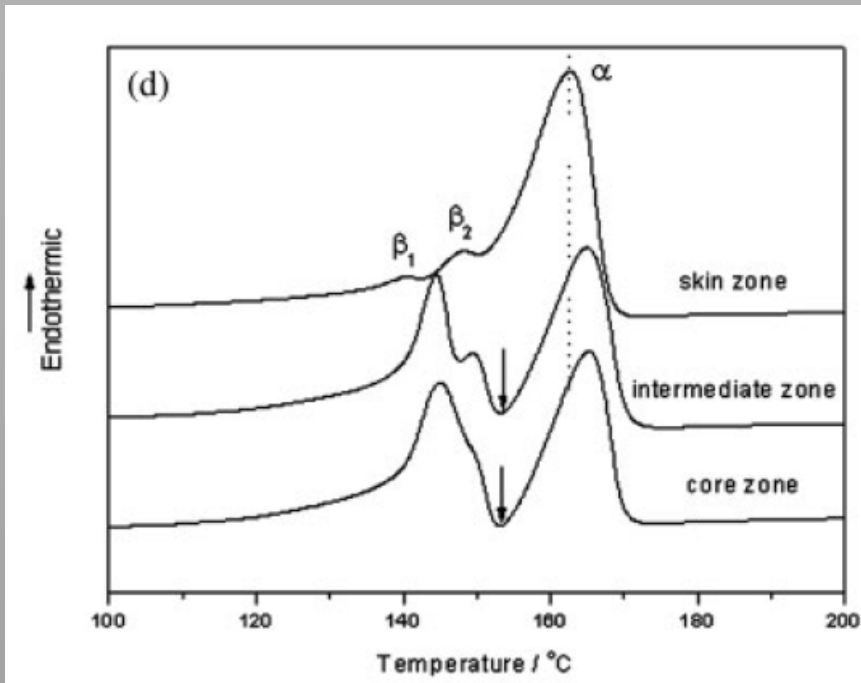
TEM验证MWCNTs在不相容共混物PP/EVA中的选择性分散

注意：

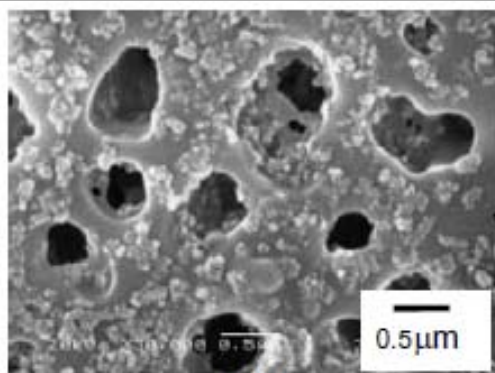
聚合物结构分析过程中，通常是几种不同方法的联用，以深刻揭示材料内部微观结构特征

不同的实验数据之间一定不是孤立的，必然存在某种联系，相互解释，或者相互支撑

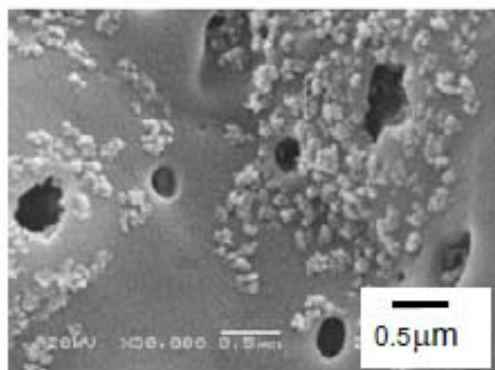




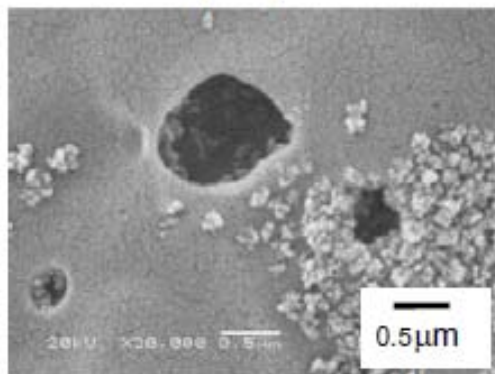
DSC和WAXD均证明PP芯层有  $\beta$  晶体生成



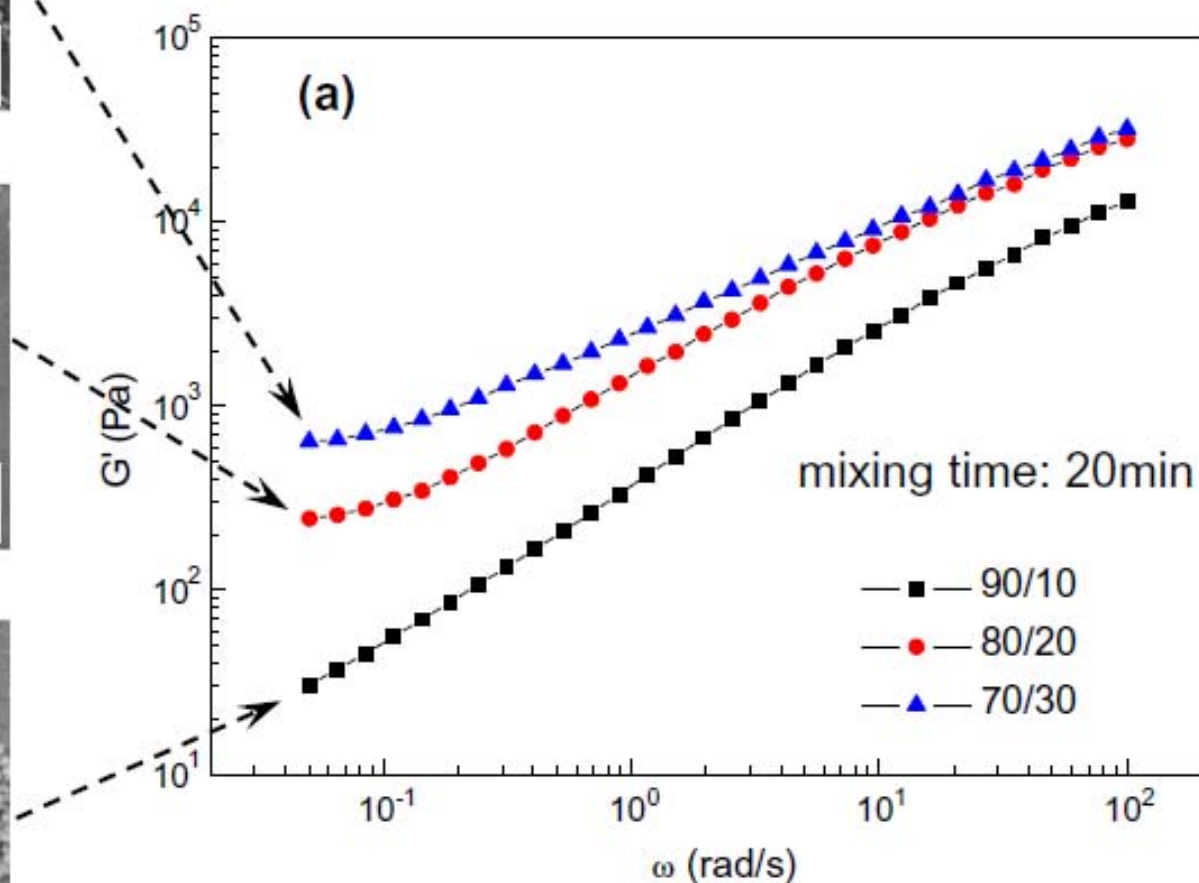
(b3)



(b2)



(b1)



在线研究聚合物加工过程中结构的变化更具有挑战性，信息获取更困难，但结果更能如实反应材料在加工条件下的变化。



总之、高分子材料的发展日新月异，与人们的生活联系越来越紧密。新兴高分子材料的设计和开发、制备及服役过程中存在的大量高分子科学问题急需解决。因此，迫切需要广大有志之士积极投身其中，推动高分子材料及高分子学科的发展！