

构象: 具有一定组成和构型的高分子链通过单键的内旋转而形成的分子中的原子在空间的排列

柔性:

- 高分子链中单键内旋的能力;
- 高分子链改变构象的能力;
- 高分子链中链段的运动能力;
- 高分子链自由状态下的卷曲程度。

链段: 两个可旋转单键之间的一段链, 称为链段

影响柔性因素:

- 1 支链长, 柔性降低; 交联度增加, 柔顺性减低。
- 2 一般分子链越长, 构象数越多, 链的柔顺性越好。
- 3 分子间作用力越大, 聚合物分子链所表现出的柔顺性越小。分子链的规整性好, 结晶, 从而分子链表现不出柔性。

控制球晶大小的方法:

- 1 控制形成速度;
- 2 采用共聚方法, 破坏链的均一性和规整性, 生成较小的球晶;
- 3 外加成核剂, 可获得小甚至微小的球晶。

聚合物的结晶形态:

- 1 单晶: 稀溶液, 慢降温, 螺旋生长

2 球晶: 浓溶液或熔体冷却

3 树枝状晶: 溶液中析出, 低温或浓度大, 分子量大时析出;

4 纤维状晶: 存在流动场, 分子量伸展, 并沿流动方向平行排列;

5 串晶: 溶液低温, 边结晶边搅拌;

6 柱晶: 熔体在应力作用下冷却结晶;

7 伸直链晶: 高压下融融结晶, 或熔体结晶加压热处理。

结晶的必要条件:

- 1 内因: 化学结构及几何结构的规整性;
- 2 外因: 一定的温度、时间。

结晶速度的影响因素:

- 1 温度——最大结晶温度: 低温有利于晶核形成和稳定, 高温有利于晶体生长;
- 2 压力、溶剂、杂质: 压力、应力加速结晶, 小分子溶剂诱导结晶;
- 3 分子量: M 小结晶速度快, M 大结晶速度慢;

熔融热焓 ΔH_m : 与分子间作用力强弱有关。作用力强, ΔH_m 高

熔融熵 ΔS_m : 与分子间链柔顺性有关。分子链越刚, ΔS_m 小

聚合物的熔点和熔限和结晶形成的温度 T_c 有一定的关系:

结晶温度 T_c 低 ($< T_m$), 分子链活动能力低, 结晶所得晶体不完善, 从而熔限宽, 熔点低;

结晶温度 T_c 高 ($\sim T_m$), 分子链活动力强, 结晶所得晶体更加完善, 从而熔限窄, 熔点高。

取向: 在外力作用下, 分子链沿外力方向平行排列。聚合物的取向现象包括分子链、链段的取向以及结晶聚合物的晶片等沿特定方向的择优排列。

取向机理:

- 1 高弹态: 单键的内旋转。外力作用下, 链段取向; 外力解除, 链段解取向
- 2 粘流态: 高分子各链段的协同运动。外力作用下, 分子链取向; 外力解除, 分子链解取向
- 3 结晶高聚物: 非晶区取向, 可以解取向; 晶粒取向, 不易解取向

$$\text{取向度: } f_{\theta} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta$$

高分子合金 又称多组分聚合物, 在该体系中存在两种或两种以上不同的聚合物,

不论组分是否以化学键相连接

高分子合金制备方法：

1 物理共混：机械共混、溶液浇铸、乳液浇铸

2 化学共混：溶液接枝、溶胀聚合、嵌段共聚

液晶：一些物质的结晶结构受热熔融或被溶剂溶解后，表观上虽然变成了具有流动性的液体物质，但结构上仍然保持着晶体结构特有的一维或二维有序排列，形成一种兼有部分晶体和液体性质的过渡状态，这种中间状态称为液晶态。其所处状态的物质称为液晶。

液晶的特点：同时具有流动性和光学各向异性。

按液晶形成条件分类：

1 溶致液晶：在某一温度下，因加入溶剂而呈现液晶态的物质；

2 热致液晶：通过加热而形成液晶态的物质；

3 感应液晶：外场（力，电，磁，光等）作用下进入液晶态的物质；

4 流致液晶：通过施加流动场而形成液晶态的物质。

分子结构对液晶行为的影响：

1 主链型液晶高分子：链的柔顺性是影响液晶行为的主要因素。完全刚性的高分子，熔点很高，通常不出现热致型液晶，而可以在适当溶剂中形成溶致液晶。在主链液晶基元之间引入柔性链段，增加了链的柔性，使聚合物的 T_m 降低，可能呈现热致型液晶行为。

2 侧链型液晶高分子：柔性间隔段的引入，可以降低高分子主链对液晶基元排列与取向的限制，有利于液晶的形成与稳定；主链柔性影响液晶的稳定性。通常，主链柔性增加，液晶的转变温度降低。

3 液晶基元：液晶基元的长度增加，通常使液晶相温度加宽，稳定性提高。

聚合物溶解过程：

1 非晶态聚合物的溶胀和溶解：(i) 溶剂分子渗入聚合物内部，即溶剂分子和高分子的某些链段混合，使高分子体积膨胀-溶胀；(ii) 高分子被分散在溶剂中，整个高分子和溶剂混合-溶解。

2 结晶聚合物的溶解：(i) 结晶聚合物的先熔融，其过程需要吸热；(ii) 熔融聚合物的溶解。

3 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

联键的存在，溶胀到一定程度后，就不再继续胀大，此时达到溶胀平衡，不能再进行溶解

溶剂选择：

1 “相似相溶”原则；

2 “溶度参数相近”原则；

3 “高分子-溶剂相互作用参数 χ_1 小于 1/2”原则。

海德堡方程：
$$\Delta H_M = \varphi_1 \varphi_2 [\delta_1 - \delta_2]^2 V_M$$

高分子溶液三点假设：

1 假设溶液中分子的排列像晶体一样，也是一种晶格的排列，每个溶剂分子占有一个格子，每个高分子占有 x 个相连的格子。 x 为高分子与溶剂分子的体积比，也就是说，可以把高分子链作为由 x 个链段组成的，每个链段的体积与溶剂分子的体积相同。

2 高分子链是柔性的，所有构象具有相同的能量。

3 溶液中高分子链段是均匀分布的，即每一链段占有任一格子的几率相等。

Θ 状态：是高分子链段间的相互作用与高分子链段与溶剂间的相互作用抵消。

稀溶液理论：

1 溶液中“链段”分布不均匀，以“链段云”的形式分散在溶剂中，“链段云”近似成球体。

2 “链段云”内以质心为中心，“链段”分布符合高斯分布。

3 “链段云”互相接近要引起自由能变化，“链段云”有排斥体积。

亚浓溶液：溶液中高分子线团互相穿插交叠，整个溶液中的链段分布趋于均一。

临界交叠浓度 c^* (接触浓度)：溶液浓度从稀向浓逐渐增大，孤立的高分子线团逐渐靠近，靠近到开始成为线团密堆积时的浓度。

相关长度 (克赛)：亚浓溶液中高分子链间形成的网眼的平均尺寸。

串珠模型：将分子链看作是由一串尺寸为的珠子组成。

增塑剂的选择：

1 互溶性——一般要求增塑剂是高聚物的良溶剂。

2 有效性——由于增塑剂的加入，一方面提高了产品的弹性、耐寒性和抗冲击性，另一方面却降低了它的硬度、耐热性和抗张强度。

3 耐久性——为了使产品的性能在长期使用下保持不变，就要求增塑剂稳定

地保存在制品中。

内增塑：在分子链上引入其它取代基或短的链段，使结晶破坏，分子链变柔，易于活动，这种方法称为内增塑。

增容方法：原位增容；加入第三组分

分子量分布宽度：实验中各个分子量与平均分子量之间差值的平方平均值，可简明地描述聚合物试样分子量的多分散性。

聚合物分子量测定方法：

- 1 化学方法：端基分析法
- 2 热力学方法：沸点升高，冰点降低，蒸汽压下降，渗透压法；
- 3 光学方法：光散射法；
- 4 动力学方法：黏度法，超速离心沉淀，扩散法；
- 5 其他方法：凝胶渗透色谱法。

分子运动单元：侧基、支链、链节、链段、整个分子链等。

分子运动的时间依赖性：在一定的温度和外力作用下，高聚物分子从一种平衡态过渡到另一种平衡态需要一定的时间。

分子运动的温度依赖性：温度升高时：
1、运动单元活化：热运动能量增加，克服位垒，开始运动，运动速度增加；
2、聚合物体积膨胀，自由空间增大。

三态两区：

- 1 玻璃态：分子链几乎无运动，聚合物类似玻璃，通常为脆性的，模量为 $10^4 \sim 10^{11} \text{ Pa}$
- 2 玻璃化转变：整个大分子链还无法运动，但链段开始发生运动，模量下降 3~4 个数量级，聚合物行为与皮革类似。
- 3 高弹态：链段运动激化，但分子链间无滑移。受力后能产生可以回复的大形变，称之为高弹态，为聚合物特有的力学状态。模量进一步降低，聚合物表现出橡胶行为。
- 4 粘流转变：分子链重心开始出现相对位移。模量再次急速下降。聚合物既呈现橡胶弹性，又呈现流动性。对应的转变温度 T_f 称为粘流温度。
- 5 粘流态：大分子链受外力作用时发生位移，且无法回复。行为与小分子液体类似。

玻璃化转变：指高聚物的玻璃态与高弹态间的转变。某些液体在温度迅速下降

时被固化成为玻璃态而不发生结晶作用。

高聚物分子运动的研究方法：热分析法、热膨胀法、差热分析法 DTA 和差示扫描量热法 DSC；动态力学方法、扭摆法和扭辫法、振簧法、粘弹谱仪；NMR 核磁共振松弛法；介电松弛法。

自由体积理论：T_g 以下时，高聚物体积随温度升高而发生的膨胀是由于固有体积的膨胀。自由体积对所有聚合物材料来说，都是相等的，占总体积的 2.5%

自由体积影响因素：

- 1 柔性：柔性升高，玻璃化转变温度降低；
- 2 取代基：极性取代基，极性越大，内旋转受阻程度及分子间相互作用越大，T_g 也随之升高；非极性的取代基对 T_g 的影响主要表现为空间位阻效应，侧基体积越大，位阻越明显，T_g 升高；由于对称性使极性部分相互抵消，柔性增加，T_g 下降。
- 3 构型：全同 间同；顺式 反式
- 4 分子量：分子量低的聚合物有更多的链末端，链末端比链中间部分有较大的自由体积。M<M_c, T_g 随 M 增加而升高；M>M_c, T_g 与 M 无关
- 5 链间相互作用大，柔性降低，T_g 下降。
- 6 压力：从分子运动角度看，增加压力相当于降低温度使分子运动困难，或者从自由体积理论来看，增加压力就容易排除自由体积，只有继续提高温度，链段才能运动，所以 T_g 提高。
- 7 实验速度：降低温度快，测定 T_g 高。

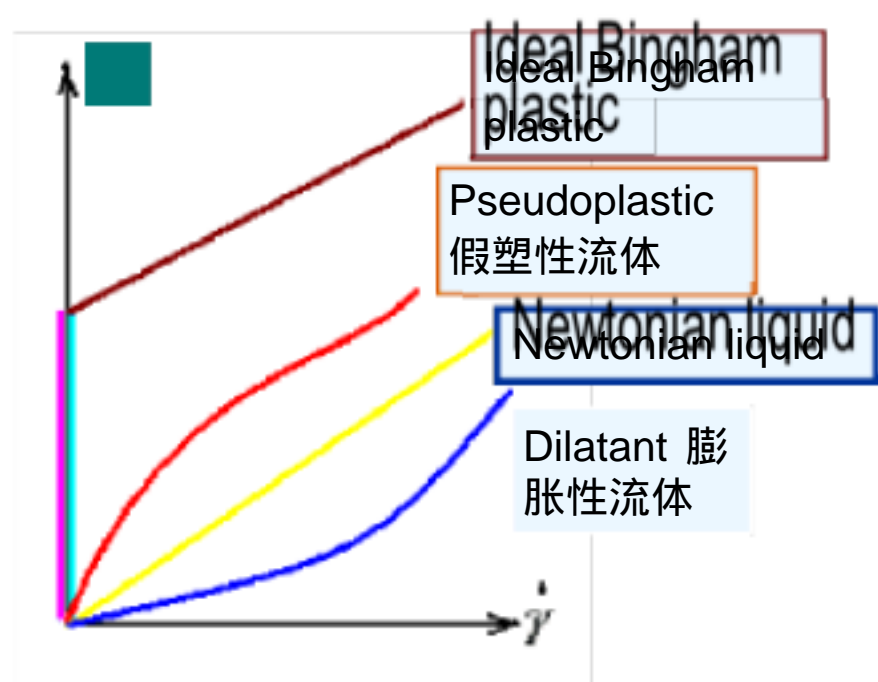
改变 T_g 的手段：增塑、共混、共聚、改变分子量、交联、结晶

高聚物流变：当高聚物熔体和溶液（简称流体）在受外力作用时，既表现粘性流动，又表现出弹性形变，因此称为高聚物流体的流变性或流变行为。

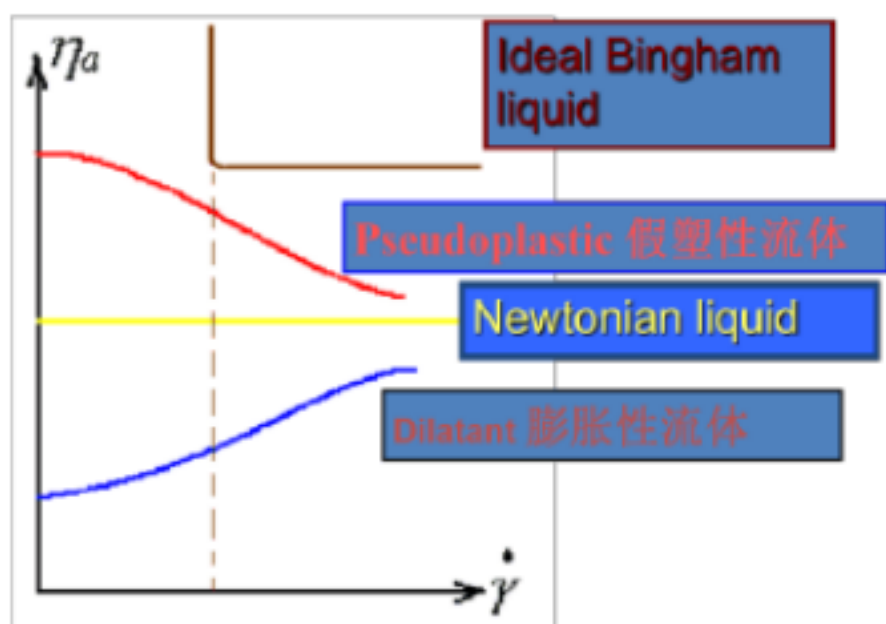
聚合物熔体流动特点：

- 1 粘度大，流动性差：链段位移；
- 2 不符合牛顿流动规律：剪切变稀；
- 3 熔体流动时伴随高弹形变：强迫高弹形变。

流动指数 n ：亦称非牛顿指数，表示该种流体与牛顿流体的偏差程度



剪切应力与剪切速率的关系



表观粘度和剪切速率的关系

假塑性流体： 粘度随剪切速率或剪切应力的增加而下降的流体。

表观粘度和剪切速率的关系：

- 1 第一牛顿区：低剪切速率时，缠结与解缠结速率处于一个动态平衡，表观粘度保持恒定，定为 η_0 ，称零切粘度，类似牛顿流体。
- 2 幂律区：剪切速率升高到一定值，解缠结速度快，再缠结速度慢，流体表观粘度随剪切速率增加而减小，即剪切稀化，呈假塑性行为。
- 3 第二牛顿区：剪切速率很高时，缠结遭破坏，再缠结困难，缠结点几乎不

存在，表观粘度再次维持恒定，定为 η_{∞} ，称牛顿极限粘度，又类似牛顿流体行为。

聚合物的熔融指数： 指在一定的温度下和规定负荷下， 10min 内从规定直径和长度的标准毛细管内流出的聚合物熔体的质量。

影响黏流温度的因素：

- 1 分子结构：柔顺性越好，链段越短，孔穴越小，活化能越低，容易流动，粘流温度越低。
- 2 分子量：分子量越大，迁移运动越困难，粘流温度越高。合成聚合物时适当降低分子量利于加工成型。
- 3 粘流温度与外力作用大小和作用时间：粘流温度越高，采用较大外力；适当延长外力作用时间。

测定聚合物剪切粘度的方法： 毛细管流变仪、旋转粘度计、落球粘度计、工业粘度计

影响聚合物熔体剪切粘度的因素：

- 1 温度升高，黏度降低；
- 2 剪切速率和剪切应力、压力：刚性链——温敏；柔性链——切敏
- 3 剪切粘度的分子量依赖性：分子量增大，黏度增加；
- 4 粘度的分子量分布的依赖性：分子量分布宽，黏度变化明显；
- 5 分子链支化的影响：短支化，黏度减小；长支化，黏度增加；

流体流动中弹性的表现： 可回复的切形变； 韦森堡效应（法向效应或爬竿效应）； 巴拉斯效应（挤出胀大）；不稳定流动。

挤出胀大： 挤出机挤出的高聚物熔体其直径比挤出模孔的直径大的现象。

减小挤出胀大方法：

- 1 模口设计成流线型，长径比 $>40:1$ ；
- 2 提高加工温度；
- 3 模口设计比制成品尺寸略小。

应变：当材料受到外力作用而所处的条件却使其不能产生惯性位移， 材料的几何形状和尺寸将发生变化，这种变化就称为应变。

应力：平衡时，附加内力和外力相等，单位面积上的附加内力（外力）称为应力。

泊松比：
$$\nu = -\frac{\Delta m / m_0}{\Delta l / l_0} = -\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon}$$

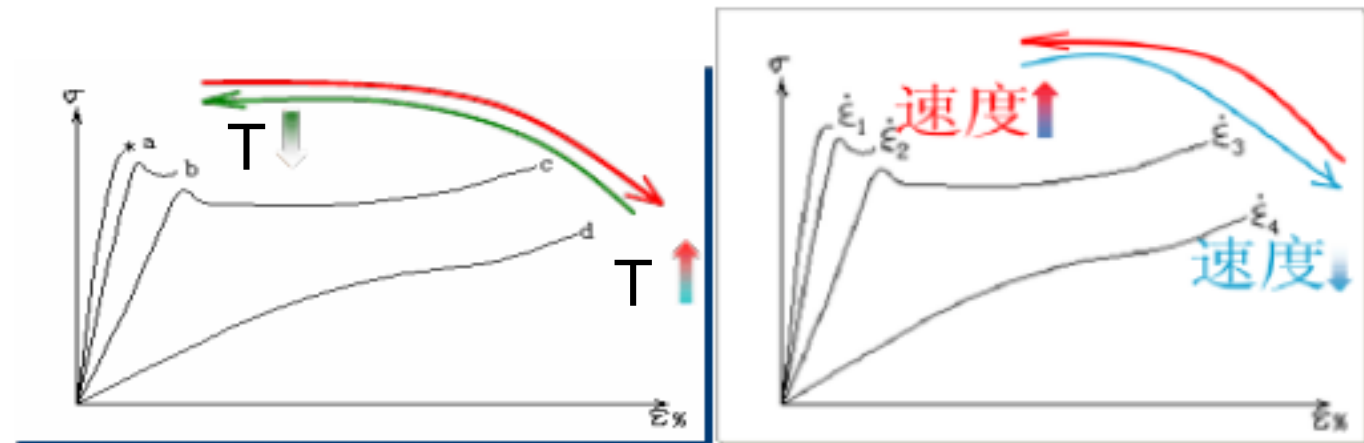
泊松比数值	解释
0.5	不可拉伸或拉伸中无体积变化
0.0	没有横向收缩
0.49~0.499	橡胶的典型数值
0.20~0.40	塑料的典型数值

常用的力学性能指标： 拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、硬度

晶态聚合物的屈服原因（成颈原因）：

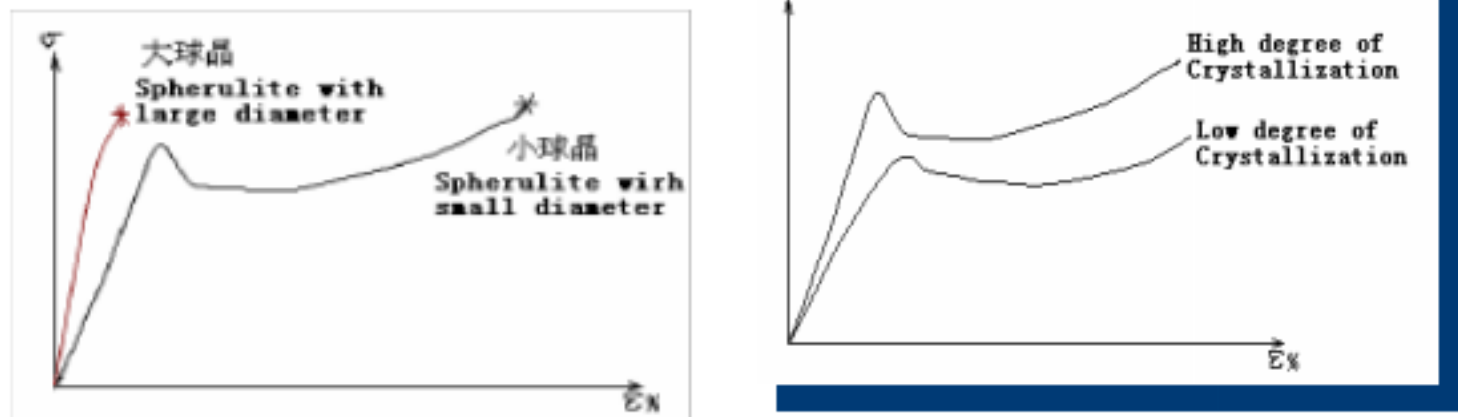
- 1 相转变；
- 2 分子链的倾斜；
- 3 片晶的破裂；
- 4 破裂的分子链和被拉直的链段组成微丝结构；

各种情况下的应力—应变曲线：温度、速度、聚合物组成、结晶、球晶大小、结晶度



a 脆性材料； b 半脆性材料； c 韧性材料； d 橡胶

结晶：应变软化更为明显



时温等效原理： 拉伸速度快 / 时间短 = 低温度

不同类型的应力—应变曲线： 软而弱、硬而脆、硬而强、软而韧、硬而韧

简单拉伸： 材料受到一对大小相等，方向相反，垂直于截面，作用在一条直线上的力的拉伸作用。

银纹现象： 聚合物在张应力作用下， 于材料某些薄弱地方出现应力集中而产生局部的塑性形变和取向， 以至于在材料表面或内部垂直于应力方向上出现长度为 100 μ m 宽度为 10 μ n 左右、厚度约为 1 μ n 的微细凹槽的现象。

银纹分类： 应力银纹、环境银纹、溶剂银纹

屈服的主要特征：

- 1 高聚物屈服点前形变是完全可以回复的， 屈服点后高聚物将在恒应力下 “ 塑性流动 ”，即链段沿外力方向开始取向。
- 2 高聚物在屈服点的应变相当大， 剪切屈服应变为 10%-20%(与金属相比)。
- 3 屈服点以后，大多数高聚物呈现应变软化，有些还非常迅速。
- 4 屈服应力对应变速率和温度都敏感。
- 5 屈服发生时，拉伸样条表面产生 “ 银纹 ” 或 “ 剪切带 ”，继而整个样条局部出现 “ 细颈 ”。

强度： 物质抵抗外力的能力。

区分脆性断裂与韧性断裂：

脆性断裂	屈服前断裂	无塑性流动	表面光滑	张应力分量
韧性断裂	屈服后断裂	有塑性流动	表面粗糙	切应力分量

聚合物断裂方式： 化学键拉断、分子间滑脱、分子间扯离

断裂强度理论与实验结果存在差异原因： 样条存在缺陷；缺陷处应力集中。

增强途径：

- 1 活性粒子（橡胶 + 炭黑）：活性粒子吸附大分子，形成链间物理交联，活性粒子起物理交联点的作用。
- 2 纤维：纤维作为骨架帮助基体承担载荷。
- 3 液晶（热致液晶 + 热塑性聚合物）：热致液晶中的液晶棒状分子在共混物中形成微纤结构而到增强作用。 由于微纤结构是加工过程中由液晶棒状分子在共混无物基体中就地形成的，故称做 “ 原位 ” 复合增强。

聚合物增韧：

1 橡胶增韧塑料：增韧效果取决于分散相相畴大小和界面粘接力，即两者相容性。

增强机理：银纹机理；银纹—剪切带机理；三轴应力空化机理。

2 刚性粒子增韧：刚性粒子增韧的条件是：基体必须具有一定韧性。

（1）刚性有机粒子增韧：拉伸时，由于基体与分散相之间的模量和泊松比差别致使基体对刚性粒子产生赤道面上的强压力而发生脆—韧转变，刚性粒子发生“冷流”而吸收能量。

（2）刚性无机粒子增韧：刚性粒子促使基体在断裂过程中产生塑性变形吸收能量。

高弹性的本质：橡胶弹性是由熵变引起的，在外力作用下，橡胶分子链由卷曲状态变为伸展状态，熵减小，当外力移去后，由于热运动，分子链自发地趋向熵增大的状态，分子链由伸展再回复卷曲状态，因而形变可逆。

具有橡胶弹性的条件：长链、足够柔性、交联。

高弹性特点：

1 形变量大，弹性模量小且随温度升高而增大（长链，柔性）

2 形变可恢复（动力：熵增；结构：交链（锁定质心））

3 形变-时间：蠕变和应力松弛

4 形变有热效应

橡胶弹性与气体弹性相似，都是熵弹性，弹性模量随温度升高而减小。

橡胶状态方程：

$$1. \sigma = N_0 k T \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

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

$$3. \sigma = G \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

热弹转变：在形变极小时，会出现应力随温度升高而减小的现象，称为热弹转变。

仿射变形：网络中的各交联点被固定在平衡位置上，当橡胶形变时，这些交联点将以相同的比率变形。

溶胀：溶剂小分子进入橡胶交联网络，不能将其溶解，只能使其溶胀。体系网链密度降低，平均末端距增加，进而模量下降。

热塑性弹性体：兼有橡胶和塑料两者的特性，在常温下显示高弹，高温下又能塑化成型。

理想弹性体：在外力作用下平衡形变瞬间达到，与时间无关。

理想粘性流体：在外力作用下形变随时间线性发展。

粘弹性：聚合物的形变与时间有关，但不成线性关系，两者的关系介乎理想弹性体和理想粘性体之间，聚合物的这种性能称为粘弹性。

力学松弛：聚合物的力学性能随时间的变化统称为力学松弛。（包括蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗等）

线性粘弹性：若粘弹性完全由符合虎克定律的理想弹性体和符合牛顿定律的理想粘性体所组合来描述，则称为线性粘弹性。

蠕变：在恒温下施加一定的恒定外力时，材料的形变随时间而逐渐增大的力学现象。

蠕变过程：

1 普弹形变（e1）：聚合物受力时，瞬时发生的高分子链的键长、键角变化引起的形变，形变量较小，服从虎克定律，当外力除去时，普弹形变立刻完全回复。

2 高弹形变（e2）：聚合物受力时，高分子链通过链段运动产生的形变，形变量比普弹形变大得多，但不是瞬间完成，形变与时间相关。当外力除去后，高弹形变逐渐回复。

3 粘性流动（e3）：受力时发生分子链的相对位移，外力除去后粘性流动不能回复，是不可逆形变。

应力松弛：在恒温下保持一定的恒定应变时，材料的应力随时间而逐渐减小的力学现象。（高分子链的构象重排和分子链滑移是导致材料蠕变和应力松弛的根本原因）

滞后：应变落后于应力的现象称为滞后。

内耗：运动每个周期中，以热的形式损耗掉的能量。

实数模量或称储能模量：反映的是材料变形过程中由于弹性形变而储存的能量，

虚数模量或称损耗模量：反映材料变形过程中以热损耗的能量。

内耗的测定方法：扭摆法、扭辫法

影响内耗的因素：

1 温度：温度很高，内耗小；温度很低，内耗小；温度适中，内耗大。

2 频率：频率很高，内耗小；频率很低，内耗小；频率适中，内耗大。

3 次级运动影响：次级运动越多说明外力所做功可以通过次级运动耗散掉。

时温等效原理：升高温度与延长时间能够达到同一个结果。

线性粘弹性：可以用 Hooke' solid 和 Newton Liquid 线性组合进行描述的粘弹性行为称为线性粘弹性。

晶区松弛转变的可能方式：

1 晶区链段运动

2 晶型转变

3 晶区分子链沿晶粒长度方向的协同运动

4 晶区内部侧基或链端运动等

波尔兹曼叠加原理：高聚物的力学松弛行为是其整个历史上各个松弛过程的线性加和的结果。

介电损耗：电介质在交变电场中，由于消耗一部分电能，使介质本身发热。

介电损耗产生原因：电导损耗，松弛损耗。

高聚物的电学性能：聚合物在外加电压或电场作用下的行为及其所表现出来的各种物理现象。

高聚物电学性能包括在交变电场中的 介电性质，在弱电场中的 导电性质，在强电场中的 击穿现象，在聚合物表面的 静电现象。

导电聚合物分类：

1 复合型：依靠混合在高分子绝缘体中的碳黑、金属或电解质离子导电；

2 结构型：依靠分子本身产生的导电载流子导电。

解决低电导率的方法：参杂

1 减少价带中的电子—— P 型参杂

2 向空能带区中注入电子—— N 型参杂

介电击穿：强电场作用下，电介质丧失电绝缘能力的现象。

介电强度：击穿电压与绝缘体厚度的比值，即材料能长期承受的最大场强。

静电现象：任何两种物质，互相接触或摩擦时，只要其内部结构中电荷载体的能量分布不同，每一种物质都将带有比其接触或摩擦前过量的正或负电荷，这种现象称为静电现象。

例 1、PE $\bar{h}_0^2 = 6.67nl^2$ ，求链段长 l_e

例 2、PP 在 θ 溶液 $C_n = 6.8$ ，求链段长度 l_e 及聚合度为 1000 时的 \bar{h}_0^2 。

