



南京大學

NANJING UNIVERSITY

第一节 高分子间的作用力

第二节 高分子的结晶结构

第三节 高分子的非晶态结构

第四节 高分子的取向态结构

第五节 高分子液晶态结构

第六节 高分子合金和浓溶液 1





高分子共混的目的:

- 1) 综合各高分子组分的性能，取长补短，消除单一高分子组分性能的不足，获得综合性能优良的高分子新材料。
- 2) 通过共混改善和提高高分子的物理性能，例如机械强度、耐热性、加工性。
- 3) 制备具有特殊性能的新型高分子材料。
- 4) 降低高分子材料成本。对于一些性能优异但价格昂贵的工程塑料，可以通过与一些廉价高分子的共混，在不影响材料使用性能的前提下，适当地降低材料成本。



一、共混相容性

从热力学的角度，高分子共混相容性指的是高分子之间的相互溶解性，或者说是指两种高分子形成分子尺度混合的均相体系的能力。

对绝大多数高分子共混体系， $\Delta G > 0$ ，共混过程不可以自发进行。因此绝大多数的高分子共混体系都是不相容共混体系。只有极少量的高分子共混体系属于热力学相容体系。

将两种高分子充分混合后可以达到分子（链段）尺度的混合，形成均相体系。其聚集态结构与单组分高分子的聚集态结构相似。

均相共混体系的性能取决于共混组分高分子的性能以及它们在共混物中的相对组成，一般为两种组分高分子性能的简单加和，即均相共混体系的性能介于共混组分高分子的性能之间，而且随共混比例表现出连续、均匀的变化。在较少情况下有可能出现所谓“协同效应”，即共混物的某些性能比共混组分高分子的性能都好。



共混体系不能达到分子尺度的分散，只能形成具有两相结构的非均相共混体系。共混体系的形态取决于共混物中两相高分子的力学混容性。

- 1) 力学混容性太差——共混物中两组分高分子的分散性很差，材料表现出宏观相分离。这种形态下材料的物理机械性能甚至差于纯组分高分子，几乎没有任何使用价值。
- 2) 力学混容性较好——两组分可以形成良好、均匀的分散，形成微观相分离结构。这种分散均匀、具有微相分离结构的共混形态会表现出一些突出的性能，在某些性能上要远远超过共混组分，所以具有较大的应用价值。



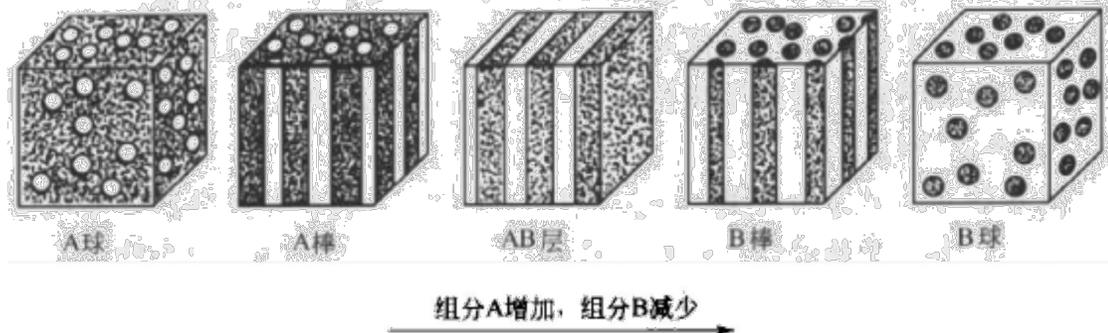
相容剂——具有与A、B两种高分子共混组分相同或相似化学组成的接枝或嵌段共聚物。

不相容共混体系是热力学亚稳定体系

在加热条件下对两种高分子施加强烈剪切可以将两种高分子强制分散成比较均匀的多相分散体系。但是：（1）从热力学角度，由于体系中共混组分总是趋向于分相——不稳定体系；（2）由于高分子材料的粘度很大，分子链和链段的运动处于被冻结的状态，这种重新凝聚分相的过程进行的相当缓慢，以至于在高分子材料的有限使用寿命内几乎观察不到。从动力学角度，体系是稳定的——**热力学亚稳定体系**

高分子非均相共混体系——织态结构

(一) 单相连续形态



——高分子共混体系中只有一个相是连续相，该连续相称为基体，其它的相分散在连续相中，称为分散相。

1. 分散相形状不规则

分散相由分布在连续相中的形状很不规则的颗粒组成，而且分散相颗粒的尺寸分布也较大，存在许多大尺寸颗粒。由机械共混法制得的共混物一般具有这种形态结构，而且具有这种共混形态的共混物力学性能较差。

2. 分散相颗粒规则

分散相颗粒一般为规则的球形，颗粒内部不包含或只包含极少量的连续相成份。



3. 分散相为胞状结构

这种分散形态较前两种复杂，其特点是在分散相颗粒中还包含有连续相成分的更细小颗粒。即在分散相内部也存在连续相和分散相——连续相成分的细小颗粒构成了分散相内部的分散相，而原本构成颗粒的分散相成分则成了连续相。

具有这种形态的典型代表是**ABS树脂**，**ABS树脂**是由橡胶相和**AS树脂**相共混而成，橡胶相作为分散相分散在**AS树脂**的基体中，其粒径约为**0.1—0.5 μm** ，但是在橡胶颗粒内还包裹着更细小的**AS颗粒**，构成了这种胞状结构的共混形态。

胞状形态对于橡胶增韧塑料比较有利，因为它使橡胶相的表观体积分数增大，增韧效果更加明显。

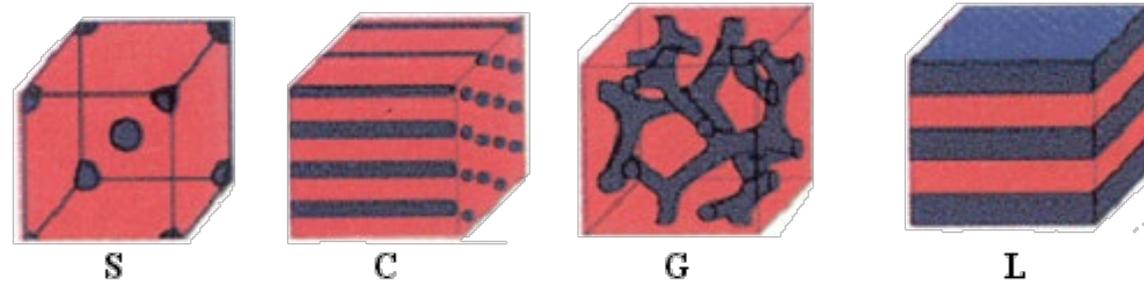
——分散相呈层片状分散在连续相基体中，当分散相浓度较高时，这些片层可以互相交叠。这种共混形态在两种情况下较为有利：

- 1) 通过共混提高高分子的阻隔性能，将阻隔性能优异的高分子（聚酰胺、EVOH等）以层片状形态分散在聚乙烯中；
- 2) 制备高抗静电高分子，将亲水性高分子与聚烯烃或者聚酰胺共混，让其以微层片状均匀分散并富集于连续相的表层中。

形成这类共混形态的必要条件——分散相的熔体粘度适当大于连续相高分子的粘度，而且共混时需要有适当剪切作用。

——也称共连续形态，包括层状结构和互锁结构。一般当嵌段共聚物发生旋节线分离时或者两嵌段组分含量相近时，通常形成这种形态。

嵌段共聚物的形态结构与其组成比密切相关，一般含量多的组分形成连续相，含量少的组分形成分散相。开始时分散相是以球粒形态分散在连续相基体中；随着分散相含量的增加，分散相从球粒分散转变为棒状分散，然后发展到形成层状结构，这时两个组分都已成为连续相。如果组分含量继续增加，就会发生相反转——原来的连续相成为分散相，而原来的分散相则成为连续相。



A组分增加，B组分减少



嵌段共聚物形态结构模型

相反转时的组成与两高分子组分的粘度有关，存在以下经验关系：

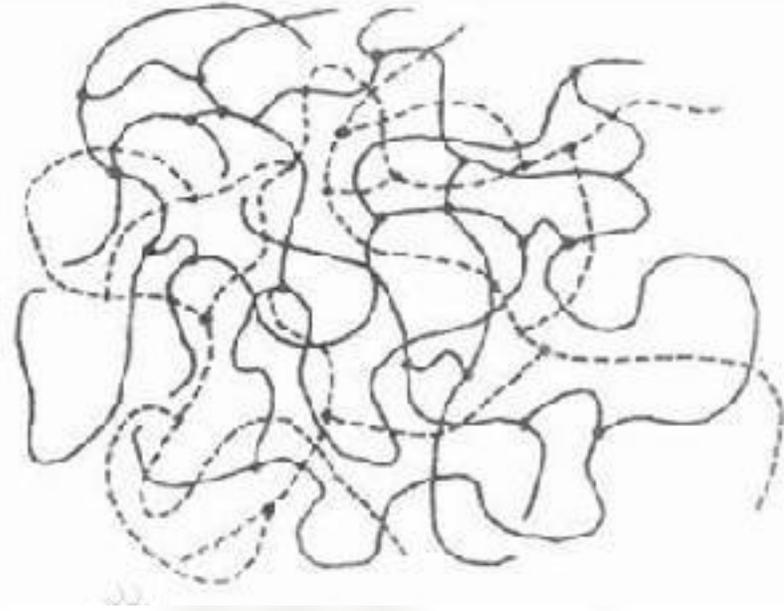
$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

即：发生相反转时的组成比等于粘度比。



(三) 相互贯穿两相连续形态

相互贯穿两相连续形态是指两相均为连续相，而且两相互穿。其典型例子就是互穿网络高分子（IPN）——两种高分子网络相互贯穿，使得整个共混物成为一个交织网络，两个相都是连续的。



IPN中两个相的连续程度一般不同，高分子1构成的相连续性大一些，高分子2构成的相连续性小一些。而且即使增加高分子2的量对连续程度也不会有太大影响。另一方面，连续性较大的相对性能的影响较大。



六、共混形态对性能的影响

对不同的共混改性目的，希望得到的共混形态不同：要提高塑料的抗冲击性能，一般是将塑料与柔软的橡胶进行共混，而且以塑料作为硬的连续相，橡胶作为软的分散相。要改善刚性高分子的加工流动性，一般是将其与流动性较好的高分子进行共混。所以共混物的聚集态结构实际上是千变万化的，只能根据具体的情况加以讨论。

1.改进力学性能——聚苯乙烯增韧

PS具有良好的机械强度、透明性、加工流动性、电绝缘性。突出缺点是脆性大，韧性太差。上世纪50年代美国DOW化学公司使用在苯乙烯的聚合过程中添加少量橡胶的方法制得了具有优良抗冲性能的聚苯乙烯——HIPS。

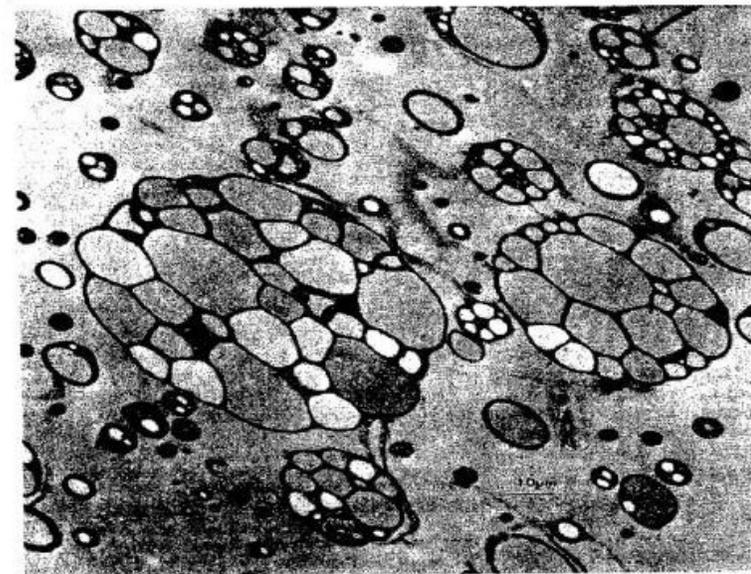


图3-5 含6%聚丁二烯接枝共聚HIPS薄膜的结构

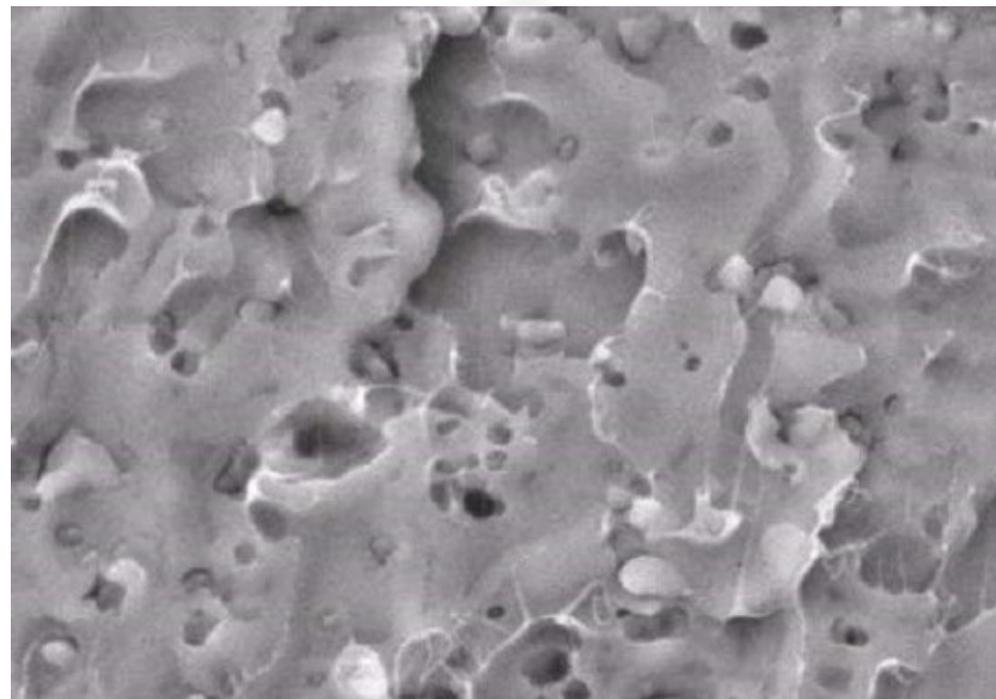


- 1) 将重量组成为5—10%的橡胶（丁苯或顺丁橡胶）溶解在苯乙烯单体中；
- 2) 在充分搅拌下进行单体的预聚合——最初溶解有顺丁橡胶的苯乙烯单体为均相体系，随着单体中PS浓度不断增加，顺丁橡胶逐渐发生相分离。当PS转化率达到9—12%时，溶有PS的单体成为连续相，而顺丁橡胶成为分散相，其中包含有大量的苯乙烯单体。在连续相内的苯乙烯单体继续聚合的同时，分散相内的苯乙烯单体也继续聚合，使体系的粘度增高。当转化率达到50%左右时，体系的粘度变的非常高。
- 3) 后聚合——升高温度，在搅拌或者不搅拌的条件下完成聚合。

1. 苯乙烯单体均聚形成聚苯乙烯；
2. 苯乙烯单体在顺丁橡胶分子链上进行接枝，生成接枝物，该接枝物集中分布在橡胶分散粒子的外层；

聚合产物的结构形态

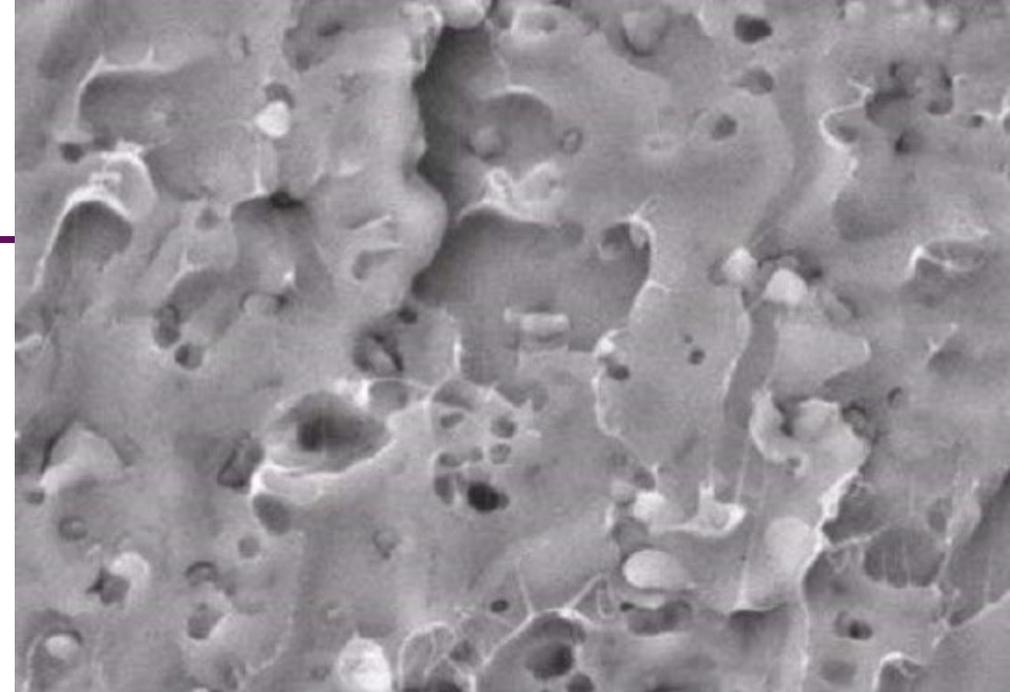
1. 以聚苯乙烯为连续相、聚丁二烯为分散相的海岛共混形态；
2. 在相界面间富集有苯乙烯与丁二烯的接枝物；
3. 橡胶分散相内含有大量的聚苯乙烯均聚物；



具有这种形态的聚苯乙烯在受到冲击作用时：

1. 分散的橡胶相可以帮助分散吸收大量的冲击能量，使材料的抗冲击性能大大提高；
2. 刚硬的PS连续相继续保持材料原有的刚性（模量、强度），使之不至于因为橡胶的混入而明显下降；
3. PS连续相的 T_g 也保证了共混材料的耐热性不受到橡胶分散相的影响。

所以这种橡胶增韧的PS既大幅度提高了材料的韧性，又不降低材料的刚性和耐热性。



要使两种透明的高分子共混后仍保持透明，必须满足以下两个条件之一：

- 1) 两种高分子具有相同的折光指数；
- 2) 分散相的尺寸小于可见光的波长；

只要满足任一个条件，光线在相界面上就不会发生折射和漫反射，共混材料就可以保持透明。否则材料的透明性变差。

实例（1）——ABS塑料

ABS是由**AS**树脂作为连续相、丁苯橡胶作为分散相共混而成的工程塑料，**AS**树脂是透明的，丁苯橡胶也是透明的，二者共混后是否透明？

SBS是苯乙烯与丁二烯的嵌段共聚物。受热后材料可以流动，容易加工成型。冷却到室温后，聚苯乙烯链段聚集成玻璃态微区，对聚丁二烯链段起到了物理交联点的作用，从而使材料表现出橡胶的特性。因此称之为“热塑性弹性体”。

SBS具有两相结构：聚丁二烯相——连续相，聚苯乙烯相——分散相。聚苯乙烯是透明的，聚丁二烯也是透明的，**SBS**热塑性弹性体是否透明？



南京大學

NANJING UNIVERSITY

第四章 高分子材料的性能



王晓亮

wangxiaoliang@nju.edu.cn

<https://chem.nju.edu.cn/wxl/list.htm>



南京大學

NANJING UNIVERSITY

第一节 高分子的分子热运动和热性能

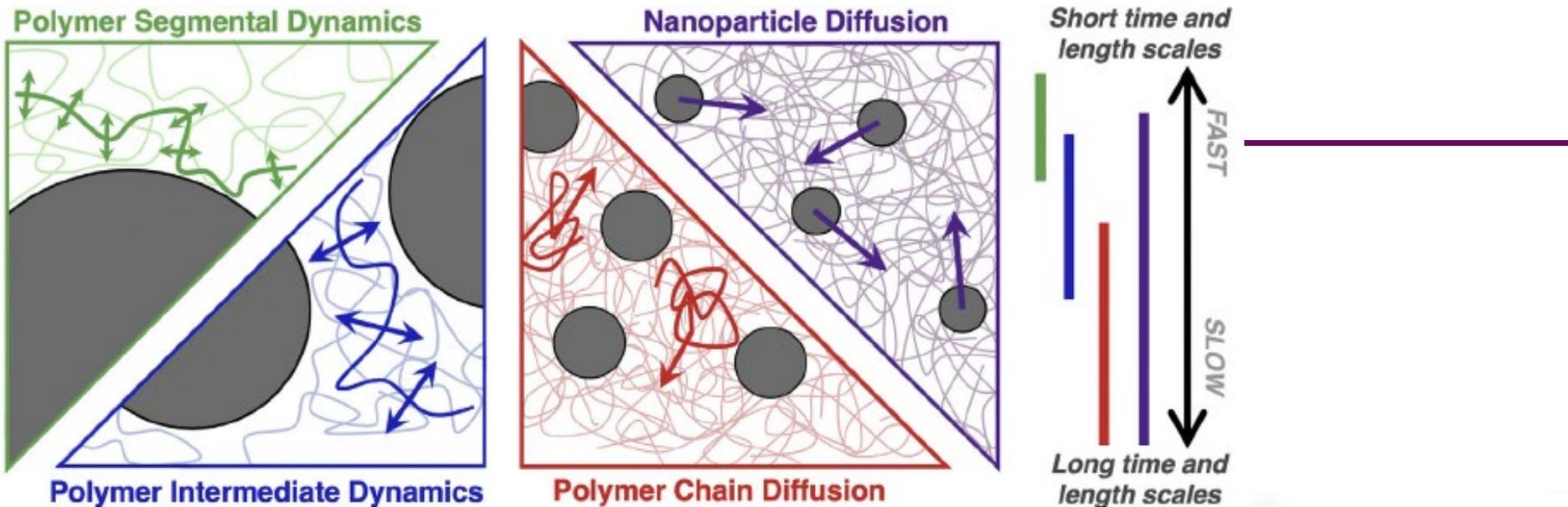
第二节 高分子的力学性能

第三节 高分子的电学性能



结构对高分子性能的影响通过分子运动表现出来——分子运动是连接高分子微观结构与宏观性能之间关系的桥梁。

要建立高分子结构与性能之间关系，一方面要了解高分子的微观结构，另一方面还要了解高分子分子运动的规律，了解高分子结构以及外界条件对分子运动的影响。了解分子运动与高分子性能的关系。



Bailey, E. J.; Winey, K. I., *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *105*, 26.

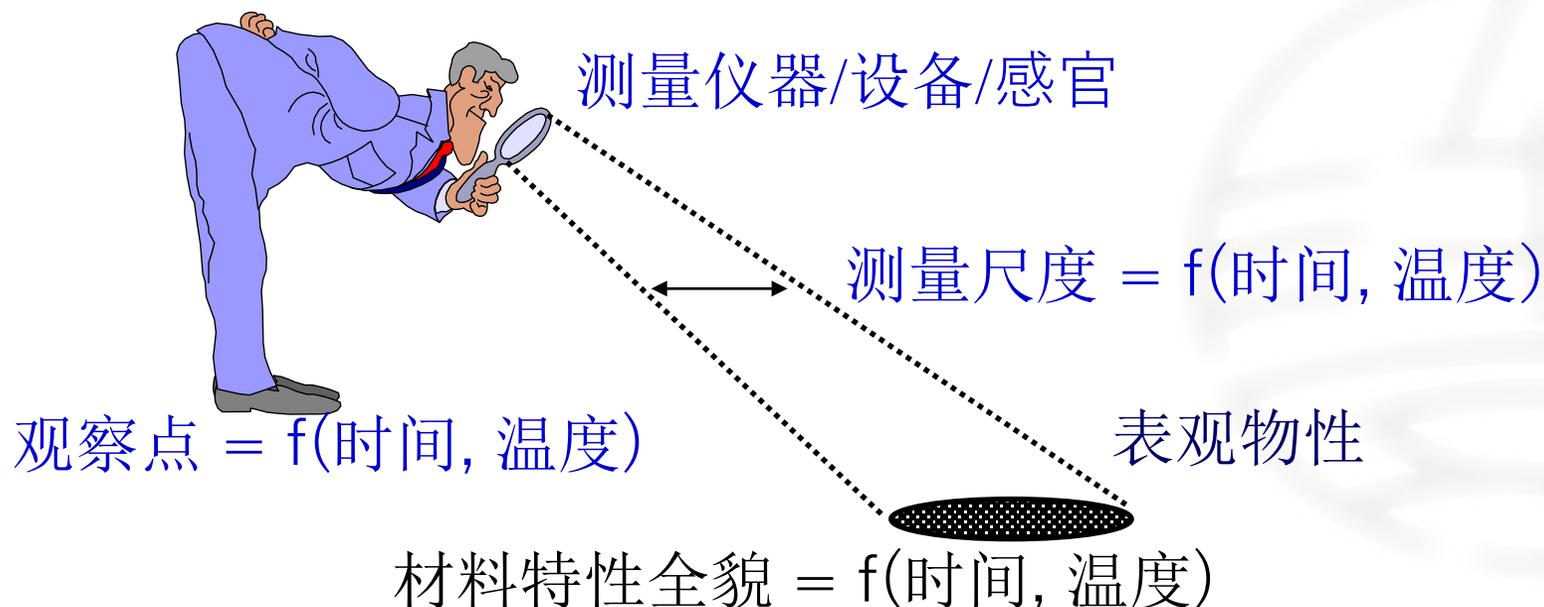
高分子结构
和动力学

结构和动力学
与性能之间的关系

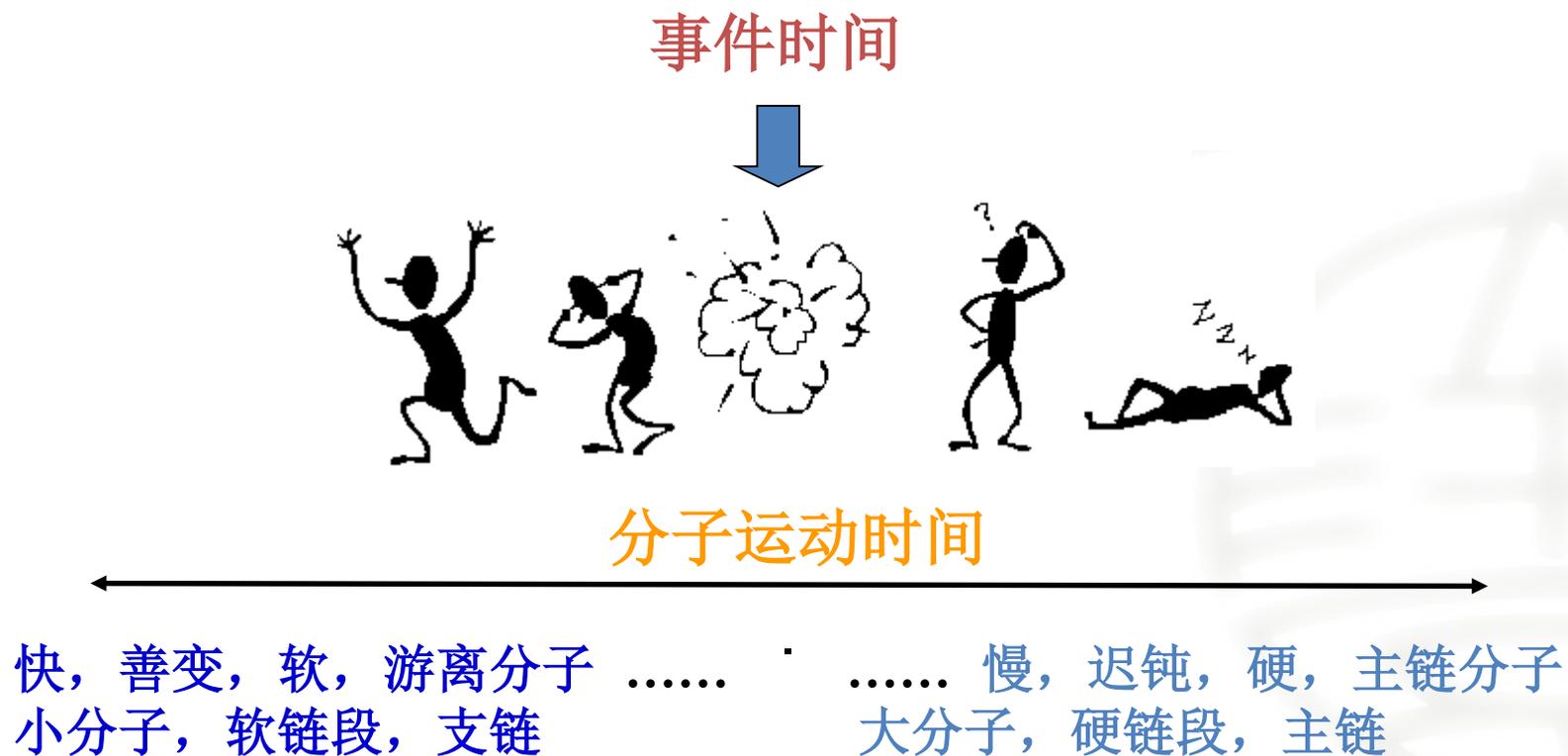
高分子
的性能

以宏观世界条件窥视微观世界反应

- **使用感官：无法定量时间尺度，无法量化**
- **生产加工：时间尺度过短或过长，无法逐步窥探微观世界**
- **仪器检测：适当的时间尺度，可逐步窥探微观世界**



表征：以微观世界结构反推宏观世界物性



快, 善变, 软, 游离分子
小分子, 软链段, 支链

..... 慢, 迟钝, 硬, 主链分子
大分子, 硬链段, 主链

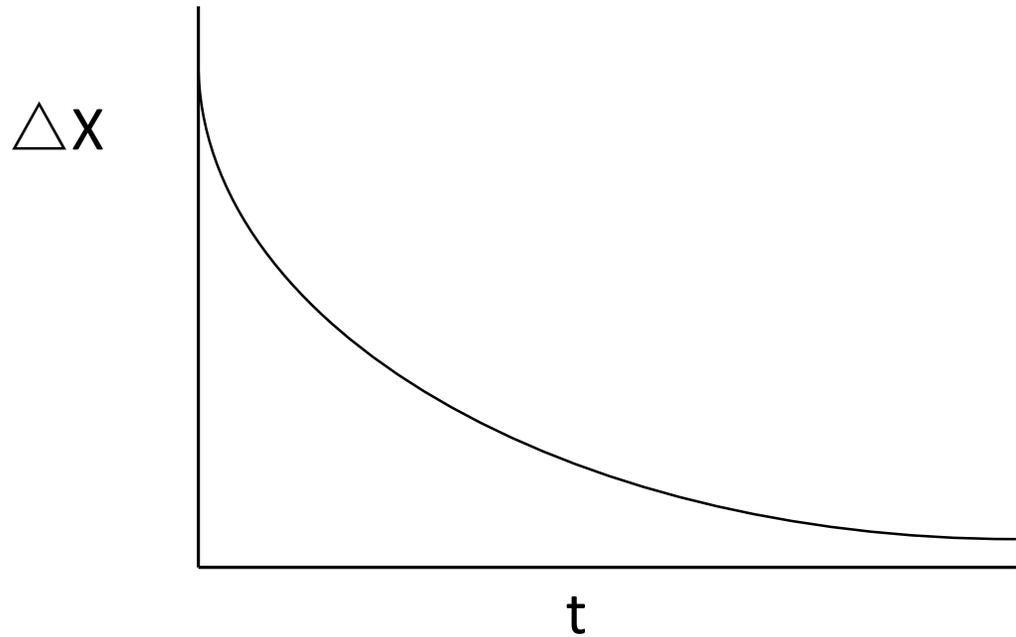


一、运动单元的多重性

- 1) **分子链运动**——分子链的平移、转动等
- 2) **链段的运动**——分子链中的部分链段通过单键内旋转作相对于另一部分链段的运动。这种运动方式是高分子所特有的。
- 3) **链节、侧基和支链的运动**——小尺寸运动单元的运动。
- 4) **原子的振动和转动**——化学键长和键角的改变。



二、分子运动的时间依赖性——松弛过程



拉伸橡胶的恢复曲线

施加外力将一块橡胶试样拉长 Δx ，然后将外力去除。形变 Δx 不能立即恢复到零，开始时形变恢复较快，然后越来越慢，形变恢复曲线如图所示。



橡胶形变恢复与时间的关系:

$$\Delta X(t) = \Delta X_0 \exp(-t/\tau)$$

ΔX_0 —最初形变量; $\Delta X(t)$ —形变恢复量;

τ ——松弛时间, 表征松弛过程快慢的物理量;

1) $\tau \rightarrow 0$, 过程进行的非常迅速——瞬时过程;

2) τ 与观察时间相近——松弛过程;

2) $\tau \rightarrow \infty$, 在有限时间内过程没有进行;



过程能否看作是松弛过程与观察时间有关

- 1) 松弛时间 $\tau \ll$ 观察时间——瞬时过程;
- 2) 松弛时间 $\tau \approx$ 观察时间——松弛过程;
- 3) 松弛时间 $\tau \gg$ 观察时间——没有发生;



三、高分子分子运动的温度依赖性

运动单元发生运动必须具备两个条件：

- 1) 运动的能量；
- 2) 运动空间；

温度为运动单元运动提供了这两项条件——温度升高，分子运动能量增加，活动空间变大。

运动活化能——运动单元在开始运动时所需要克服的位垒。

小运动单元运动所需的活化能和运动空间比较小；大运动单元运动所需的活化能和运动空间比较大。



温度升高高分子分子运动方式也随之改变

- 1) 在极低温度下只有原子的振动；
- 2) 温度升高，发生支链、侧基和链节的运动；
- 3) 温度进一步升高链段可以克服位垒开始运动；
- 4) 当温度升高到整个大分子链都可以运动的程度时，各种分子运动都可以发生。

随着温度由低到高，运动单元开始运动的顺序是由小到大。



随着温度上升，分子热运动能力增大，高分子对外界作用的响应加快，导致松弛过程加速，松弛时间 τ 下降。但是松弛时间与温度的定量关系有两种：

1) 一般情况下松弛时间与温度的关系符合速度过程理论

$$\tau = \tau_0 \exp (\Delta E / RT)$$

τ_0 ——常数；

ΔE ——松弛过程活化能；



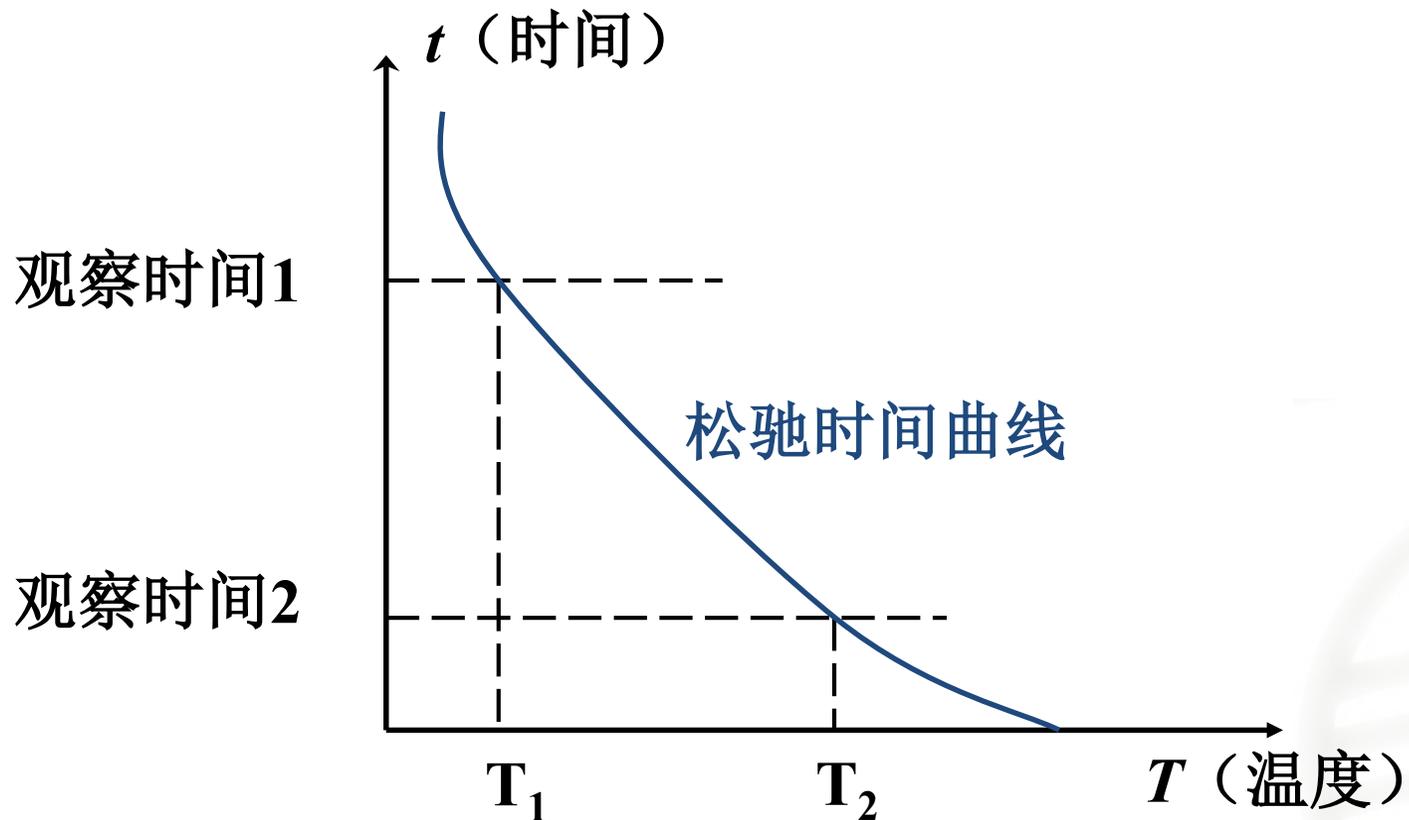
2) 由链段运动引起的松弛过程符合WLF方程

$$\lg \frac{\tau}{\tau_0} = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

τ_0 ——某一参考温度 (T_0) 下的松弛时间;

C_1 、 C_2 ——经验常数;

该式被用来描述与链段运动有关的各种物理量与温度的关系。



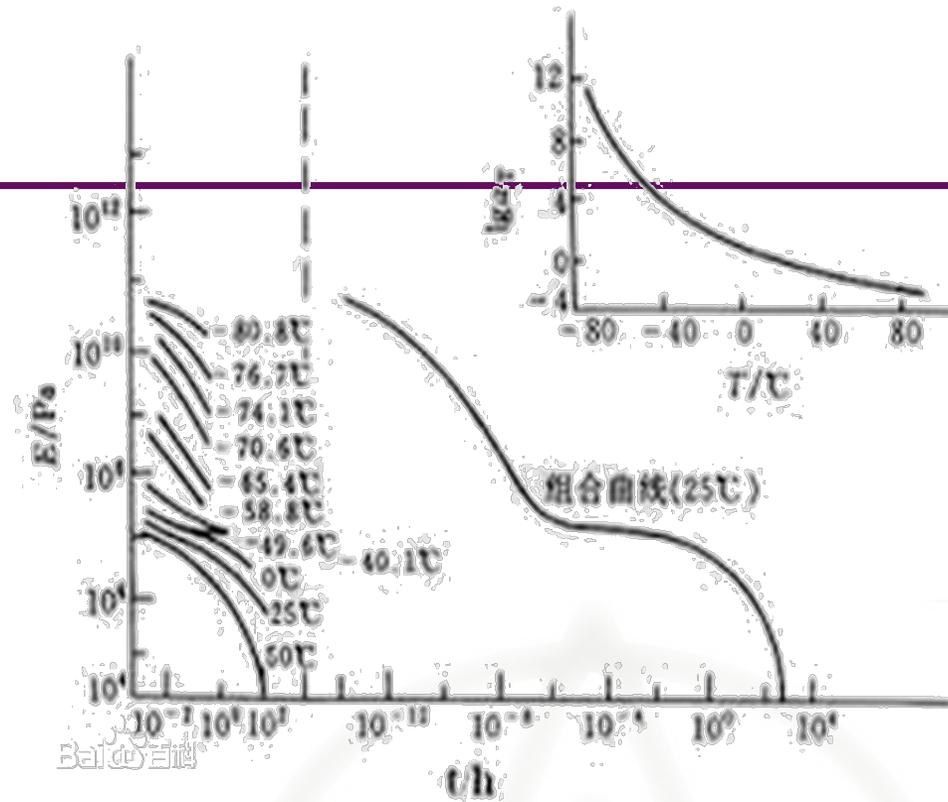
要观察到松弛过程（或者让松弛过程表现出来），观察时间（外界作用时间）应该与与松弛时间同一个数量级，至少要相近。

对于同一个松弛过程，既可以在低温下较长观察时间（外力作用时间）观察到，也可以在高温下较短观察时间（外力作用时间）观察出来。

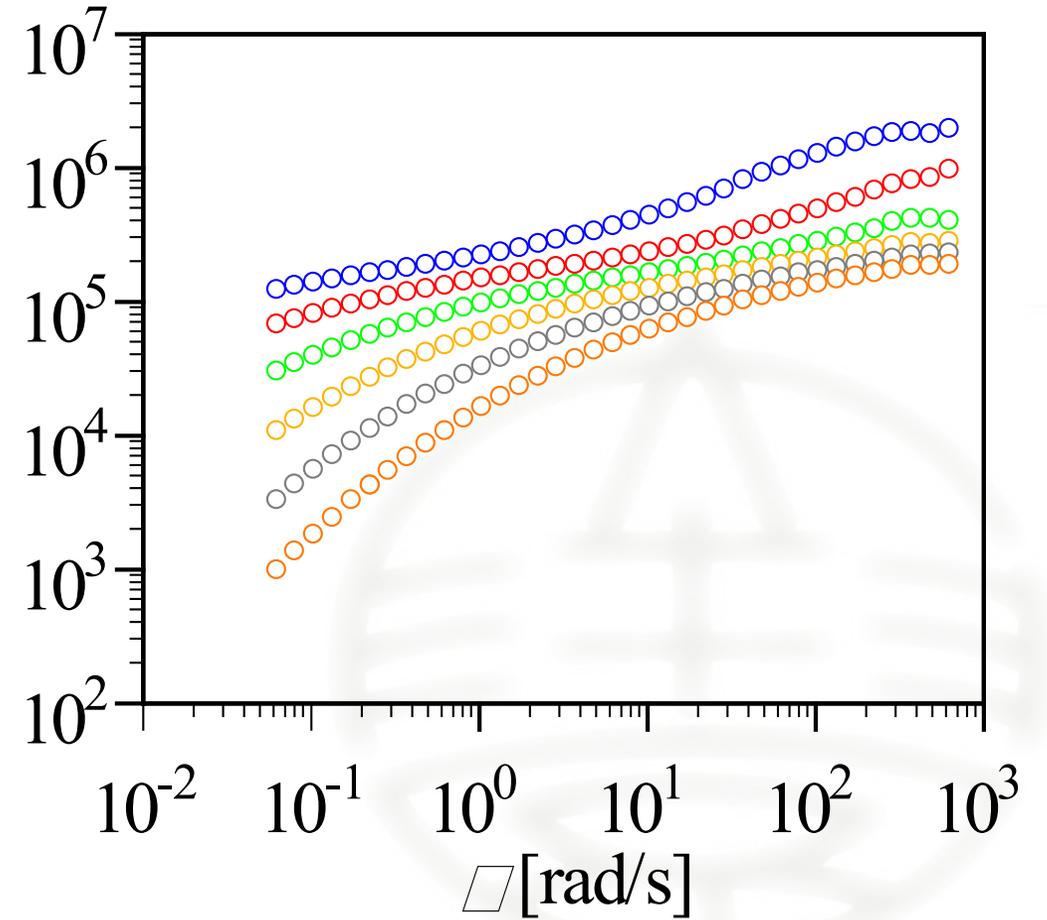
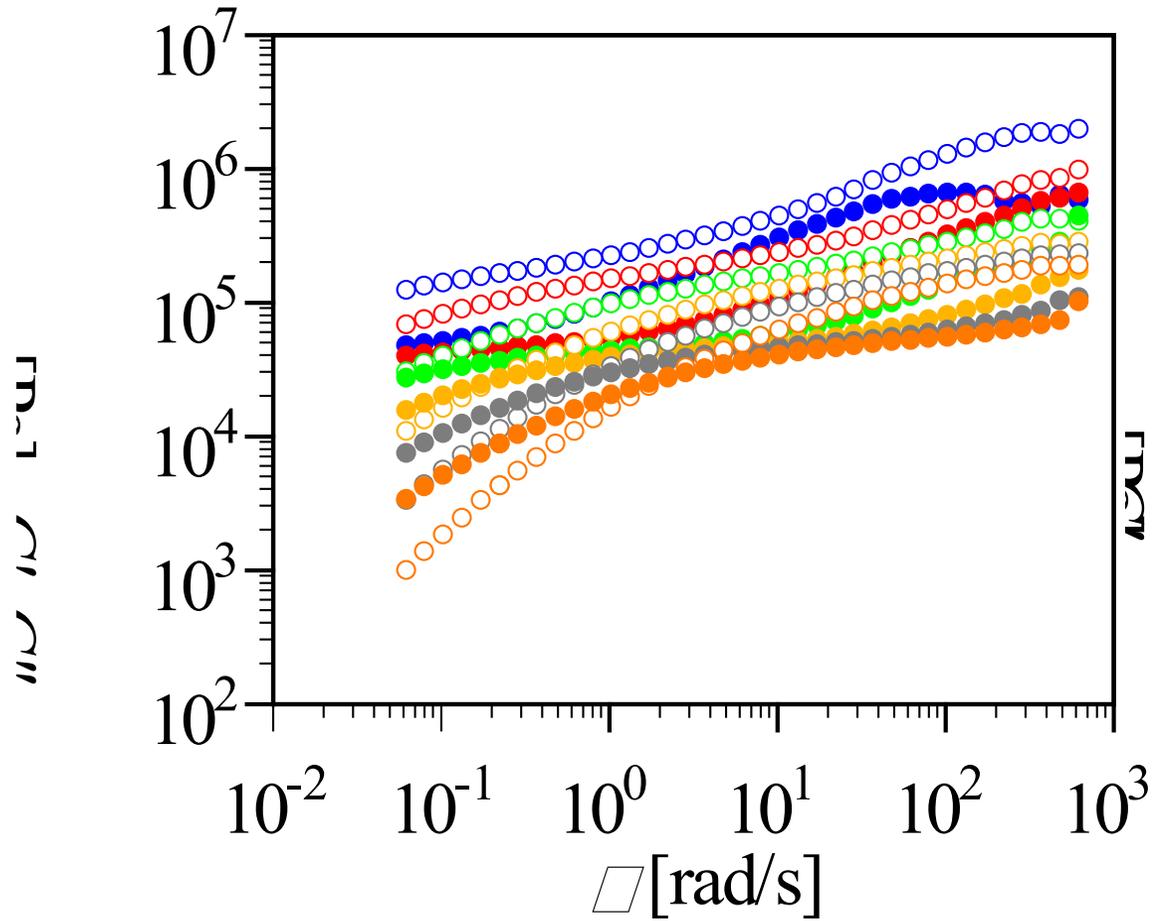
升高温度或者延长观察时间（外力作用时间）对于高分子的分子运动是等效的，对于观察同一个松弛过程也是等效的。

时温等效原理

时温等效原理具有重要的实用意义。
利用该原理，可以得到一些实际上无法
从直接实验测量得到的结果。

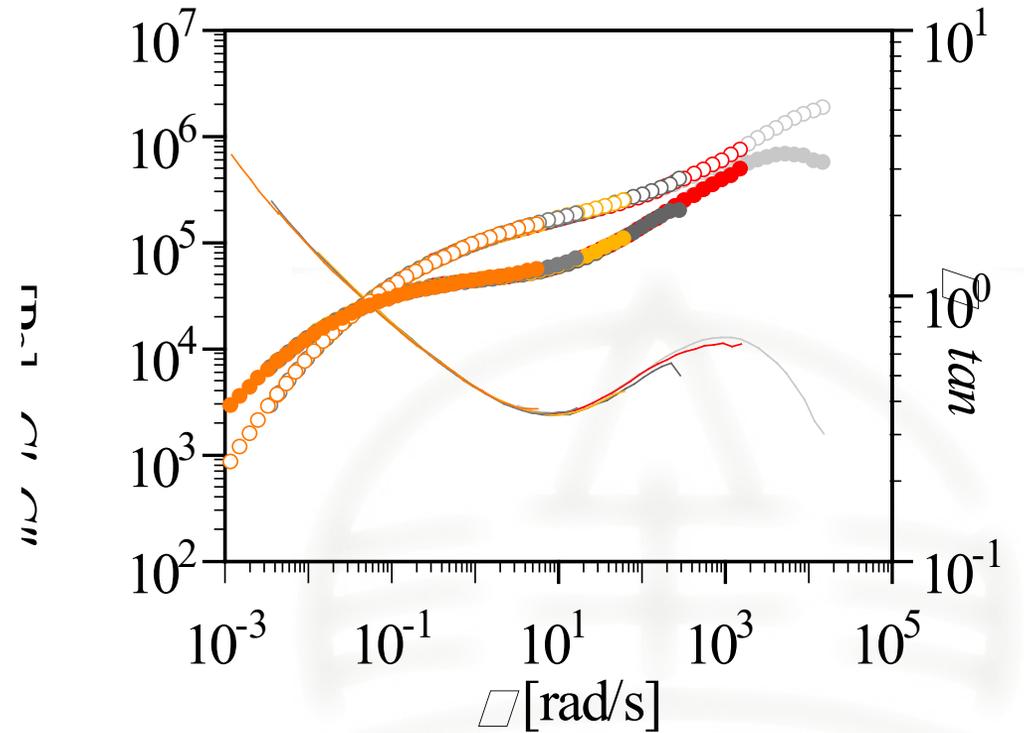
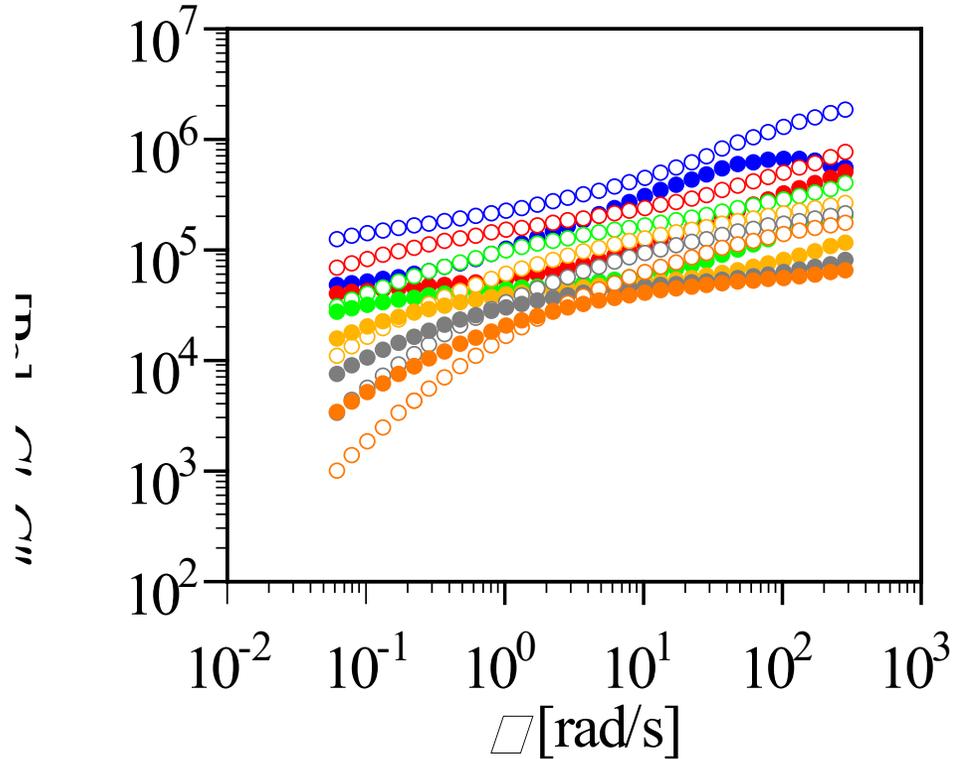


例如，要得到低温某一指定温度时天然橡胶的应力松弛行为，由于温度过低，应力松弛进行得很慢，要得到完事的数据可能需要等待几个世纪甚至更长时间，这实际上是不可能的，利用该原理，在较高温下测得应力松弛数据，然后换算成所需要的低温下的数据。



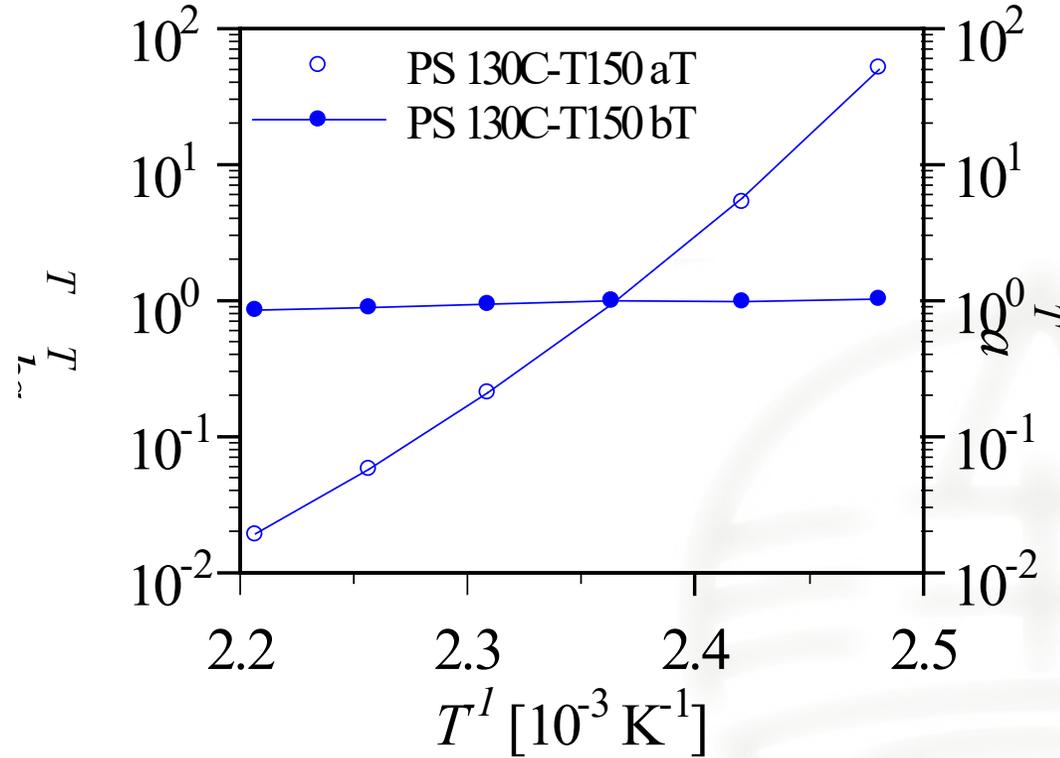
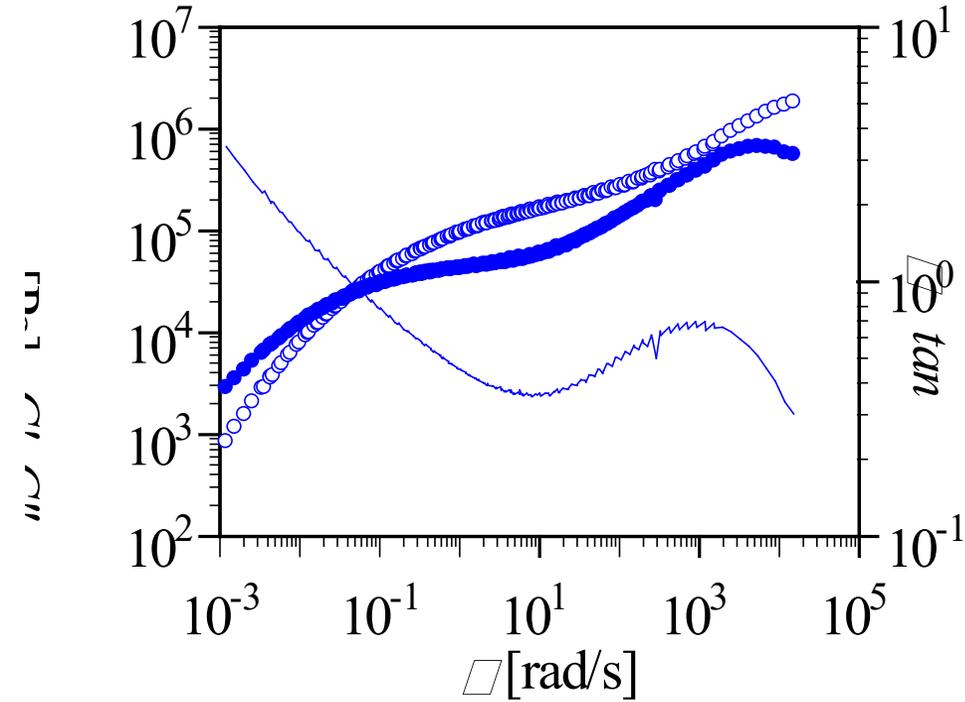


Rheology of Polystyrene: From TTS to inner structure



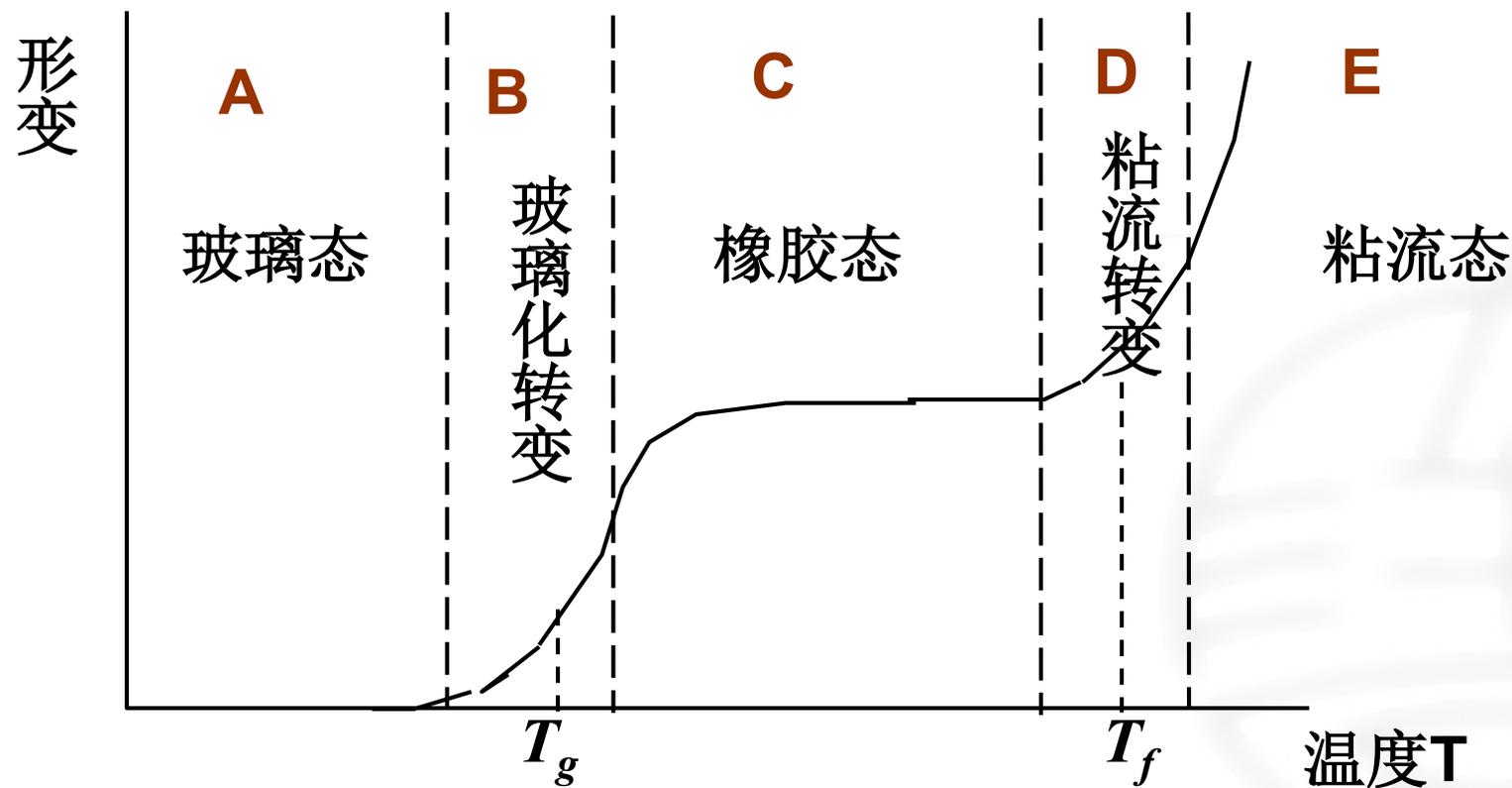


Rheology of Polystyrene: From TTS to inner structure



aT WLF	
C1	8.15
C2	113.87
T0	422.82
aT Vogel-Fulcher	
E/R	2136.72
TV	308.95
T0	422.82
aT Arrhenius	
E/R	28598.4
T0	424.57

一. 非晶态高分子的形变-温度曲线



线型非晶态高分子典型的形变-温度曲线

链段运动处于被冻结的状态，只有键长键角、侧基、小链节等小尺寸运动单元能够运动。

当高分子材料受到外力作用时，只能通过改变主链上的键长、键角去适应外力，因此高分子表现出的形变能力很小。形变量与外力大小成正比，外力一旦去除，形变立即恢复。

由于该状态下高分子表现出的力学性质与小分子玻璃很相似，所以将高分子的这种力学状态称为**玻璃态**。

力学特征——普弹形变，形变量小，模量很大。

链段可以运动，大分子链的构象可以改变，但大分子链的整体运动仍处于冻结状态。

当高分子受到外力作用时，高分子可以通过链段的运动改变构象去适应外力，产生大形变。外力去除后，分子链又会通过链段的运动恢复到原来的卷曲状态。由于该状态下高分子表现出很大的变形能力和良好的弹性，所以称之为**橡胶态**。

由于链段运动的松弛特性，无论是产生形变过程还是形变恢复过程都不能瞬时完成，而需要一定的时间。

力学特征——高弹形变，形变量大，模量小。



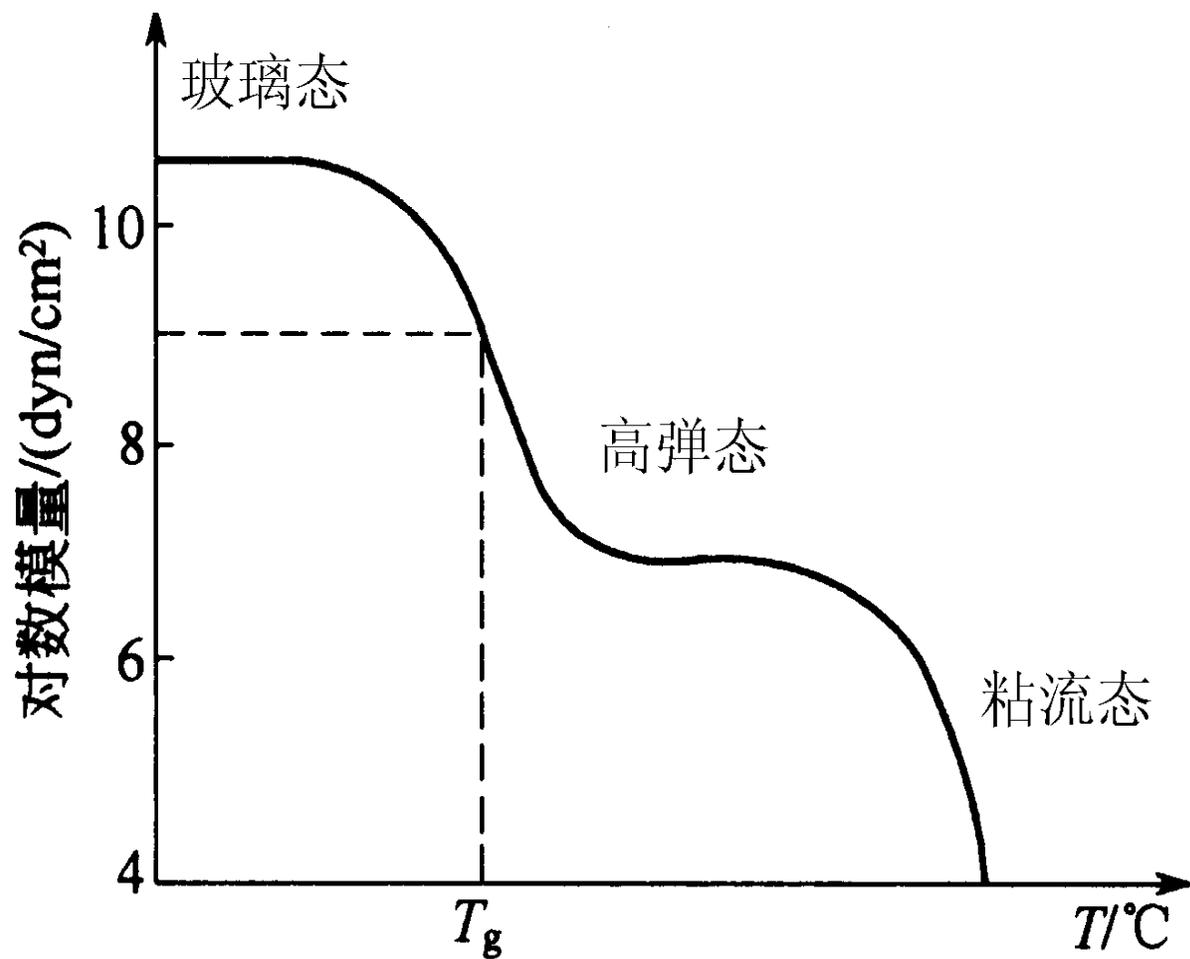
大分子链和链段的运动均可发生。

受到外力作用后，大分子链可以通过链段的定向协同运动产生位移，从而产生形变。这种形变随时间的发展而发展，而且是不可回复的，就象小分子液体的粘性流动一样，所以称之为粘流态。

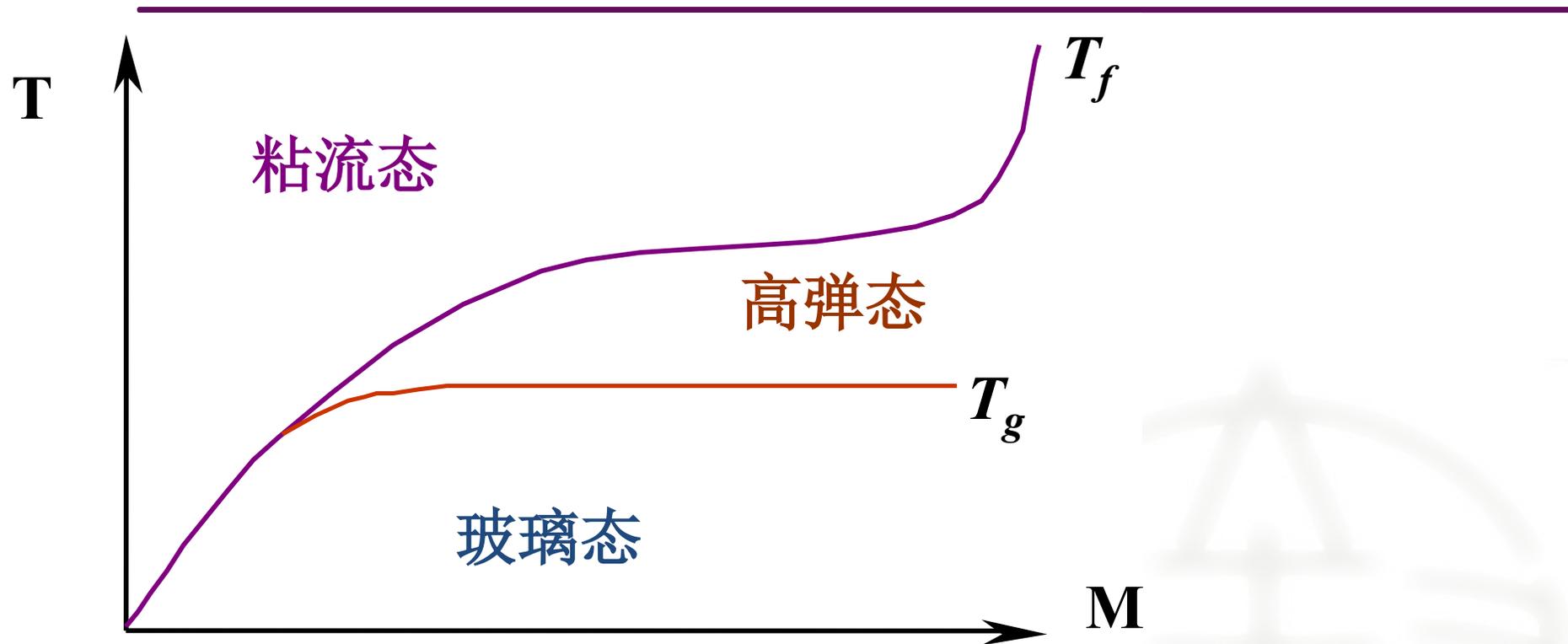
特征：

- (1) 不可逆粘性形变；
- (2) 模量极小且随温度升高急剧下降；
- (3) 粘流转变温度与分子量有关——

$$\bar{M} \uparrow \rightarrow T_f \uparrow$$



非晶态高分子的模量-温度曲线



高分子的力学状态及其转变除了与温度有关，还与其本身的结构和分子量有关。

特别说明：

从热力学角度，高分子的玻璃态、橡胶态、粘流态仍属于液态，因为在这些状态下大分子之间的排列都是无序的。它们之间的差别主要在于运动单元的不同以及力学响应的不同。

三种力学状态之间的转变不是热力学相转变， T_g 、 T_f 也不是热力学相转变温度，而是力学状态转变温度。

1. 轻度结晶 ($f_c < 40\%$)

—— 高分子材料内部非晶区占了主体，晶区以分散相形态分散在非晶区内，主要由非晶区承受外力。

温度-形变曲线与非晶态高分子形变-温度曲线的形状类似。表现出三分区域和两个转变。

由于分散在非晶区内的晶粒起到了类似物理交联点的作用，使得高弹形变量减小，平台区变低。



2. 重度结晶 ($f_c > 40\%$)

——晶区成为连续相，而且承担主要应力。当温度到达 T_g 后，尽管非晶区的链段可以运动，但晶区内的链段运动仍被晶格所限制。所以材料的形变量很小，玻璃化转变无法表现出来。只有当温度到达结晶熔点 T_m 后，链段的运动才可以发生。

- 1) 分子量不高—— $T_f < T_m$ ，结晶熔融后链段和分子链的运动均可以发生，试样直接进入粘流态。
- 2) 分子量较高—— $T_f > T_m$ ，结晶熔融后链段运动可以进行，但分子链的整体运动仍不能发生。试样先进入橡胶态，然后随温度升高再进入粘流态。

根据高分子力学状态所处的温度区间可以判断高分子的用途和使用温度范围

- 1) 非晶态高分子在室温范围内处于玻璃态，一般可以作为塑料使用，其使用温度上限为 T_g ;
- 2) 非晶态高分子在室温范围内处于橡胶态，一般可以作为橡胶使用，其使用温度下限为 T_g 。
- 3) 结晶高分子不能作为橡胶使用，但是可以作为塑料或纤维使用，其使用温度上限为 T_m 。

一. 玻璃化转变现象和玻璃化转变温度

1) 对小分子物质的定义——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，称为玻璃化转变，发生玻璃化转变的温度叫做玻璃化温度。

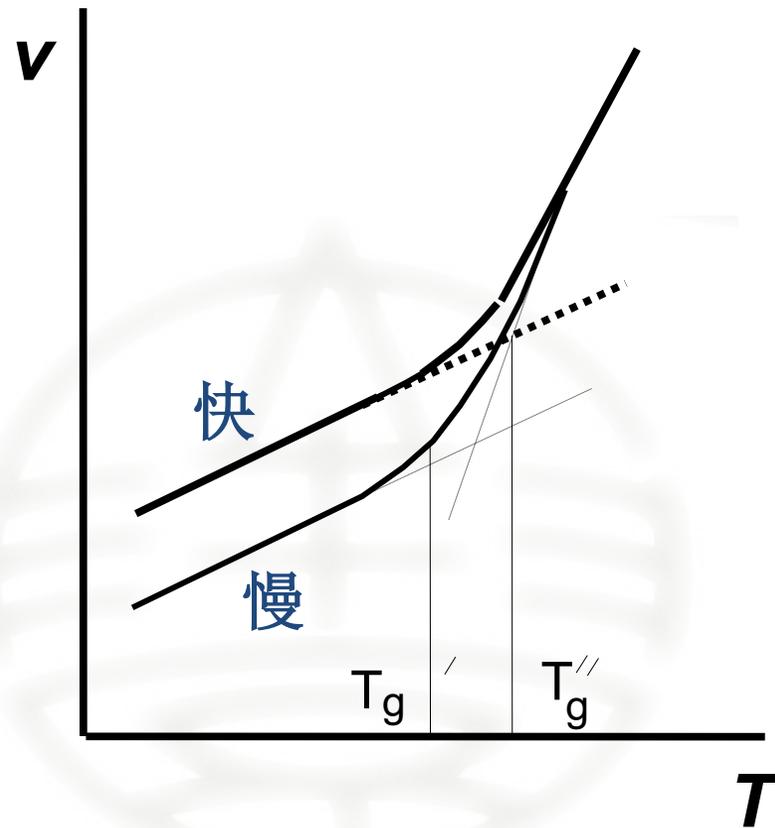
2) 对高分子的定义——高分子通过降温从高弹态转变为玻璃态，或者通过升温从玻璃态转变为高弹态的过程称为玻璃化转变，发生玻璃化转变的温度叫玻璃化温度。

从分子运动的角度，高分子的玻璃化转变对应于链段的“运动”和“冻结”的临界状态。

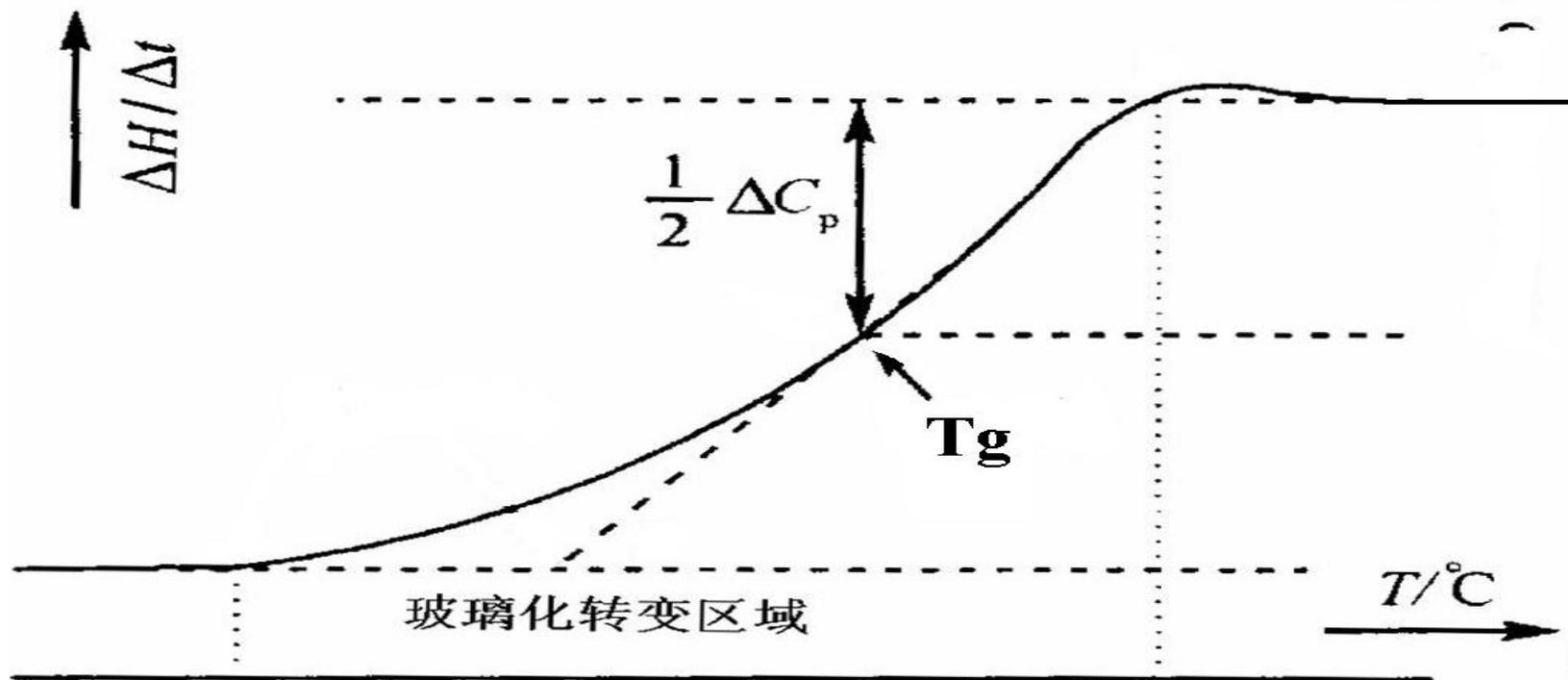
1) 膨胀计方法——比容变化

高分子发生玻璃化转变时比容发生突变。使用膨胀计测定高分子的体积或比容随温度的变化，曲线转折点所对应的温度即为玻璃化转变温度。

冷却速度会影响玻璃化转变的数值，快速冷却时测定的 T_g 较高，慢速冷却时测得的 T_g 较低。

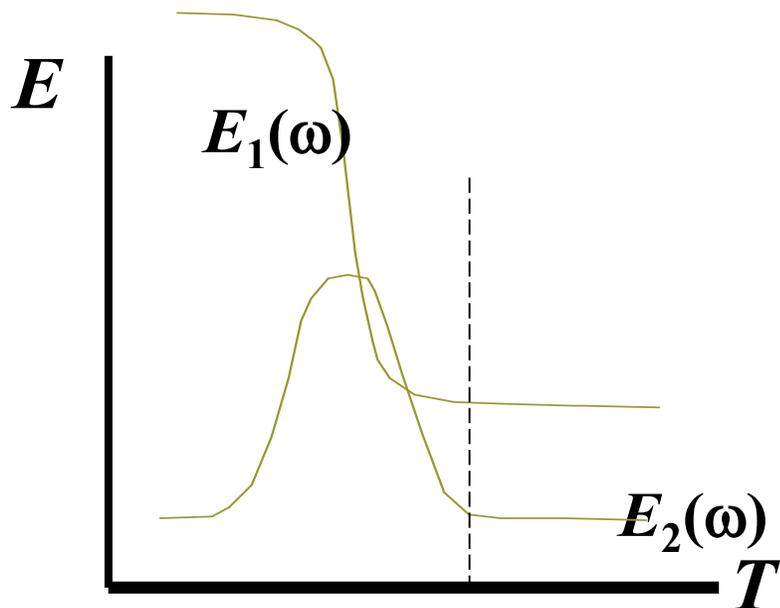


2) 示差扫描量热法 (DSC) —— 比热变化

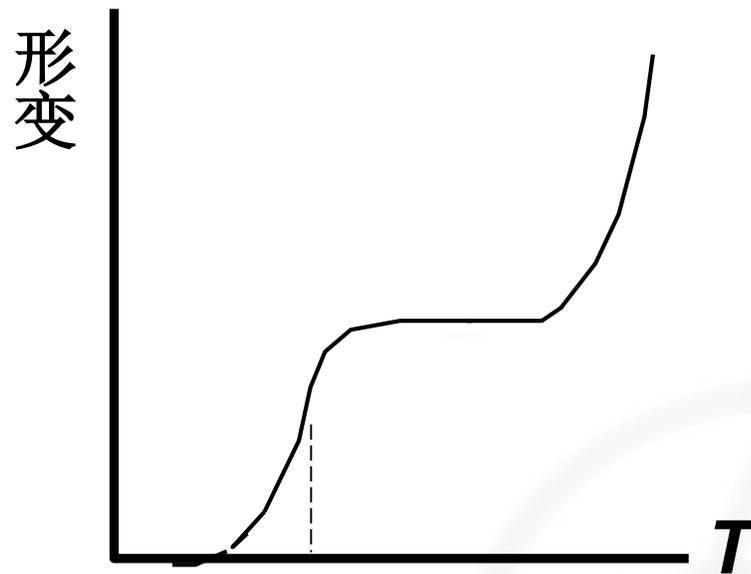


高分子在发生玻璃化转变时没有热效应，但是一些热力学性质包括比热、导热系数等会发生变化。利用玻璃化转变时这些性质的变化，可以测定高分子的玻璃化转变温度。

3) 热机械或动态力学分析法 (DMA) —— 模量变化



模量—温度曲线

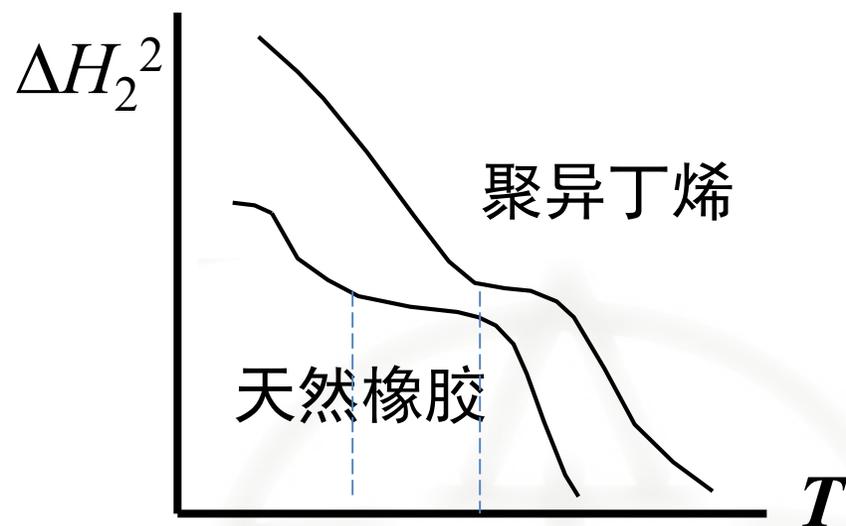


形变—温度曲线

玻璃化转变时模量发生突变，材料的形变量发生大的改变。可以使用热机械分析方法和动态力学分析方法测定高分子的玻璃化转变温度。

4.核磁共振法（NMR）——电磁性质的变化

高分子分子运动被冻结时，分子中的各种质子处于不同的状态，反映质子状态的核磁共振谱线较宽；玻璃化转变后，分子运动加快，质子环境被平均化，NMR谱线将变窄。所以可以使用核磁共振方法（NMR）测定高分子的玻璃化转变温度。



聚异丁烯、天然橡胶的NMR



二、玻璃化转变理论

研究玻璃化转变理论的意义：

玻璃化转变是决定高分子性能和应用的重要转变，玻璃化转变温度是表征高分子分子链柔性、表征高分子结构的特征指标，同时也是涉及非晶热塑性塑料和橡胶使用温度范围的特征温度。

已有的玻璃化转变理论：

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

自由体积的概念

高分子的总体积由两部分组成：

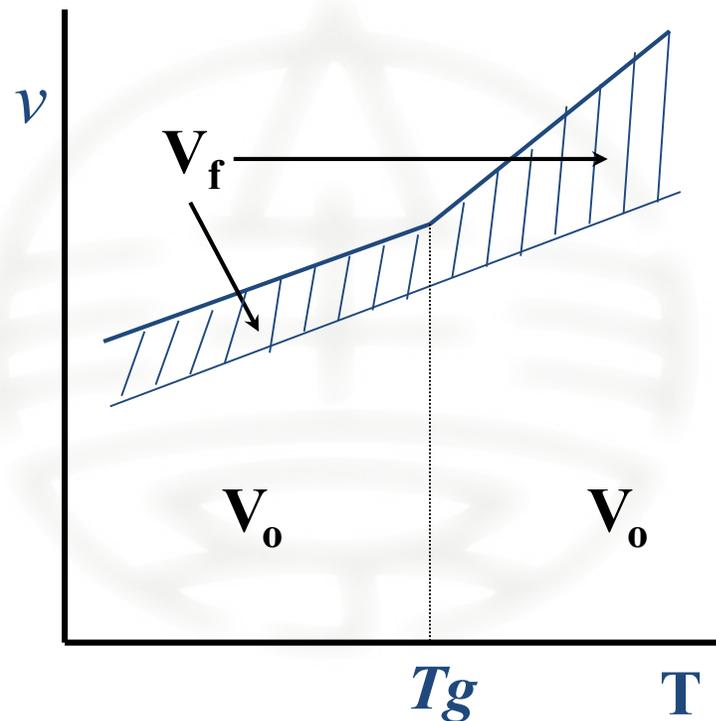
- 1) 分子链本身占有体积—— V_0 ；
- 2) 由大分子堆砌的缺陷和空隙构成的体积—— V_f ；

自由体积理论概要：

当自由体积减少到一定程度时，它不能够再容纳链段的运动，链段运动的冻结导致玻璃化转变发生。所以——玻璃化转变温度是自由体积达到某一临界值的温度。在该温度下自由体积已不能提供足够的空间容纳链段的运动。

对处于橡胶态的高分子进行冷却。随温度降低，一方面分子链占有体积减少，另一方面链段要调整构象把多余的空间排出去，导致自由体积减少。因此高分子的体积随温度降低而下降。

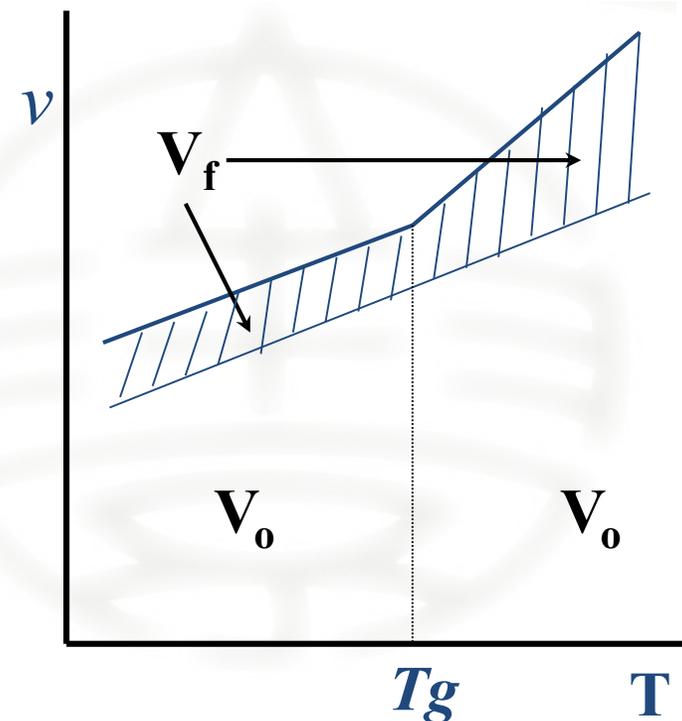
当自由体积减少到一定程度后，它就不能够再容纳链段的运动，因此链段的运动将被冻结。链段运动的冻结意味着自由体积的冻结，因为自由体积无法通过链段的运动而排出。



自由体积在温度降低到链段运动被冻结的温度时就达到了最低值，不再发生变化。而链占有体积随着温度的降低继续减少。导致高分子的比容进一步下降，但是下降的幅度明显减少。

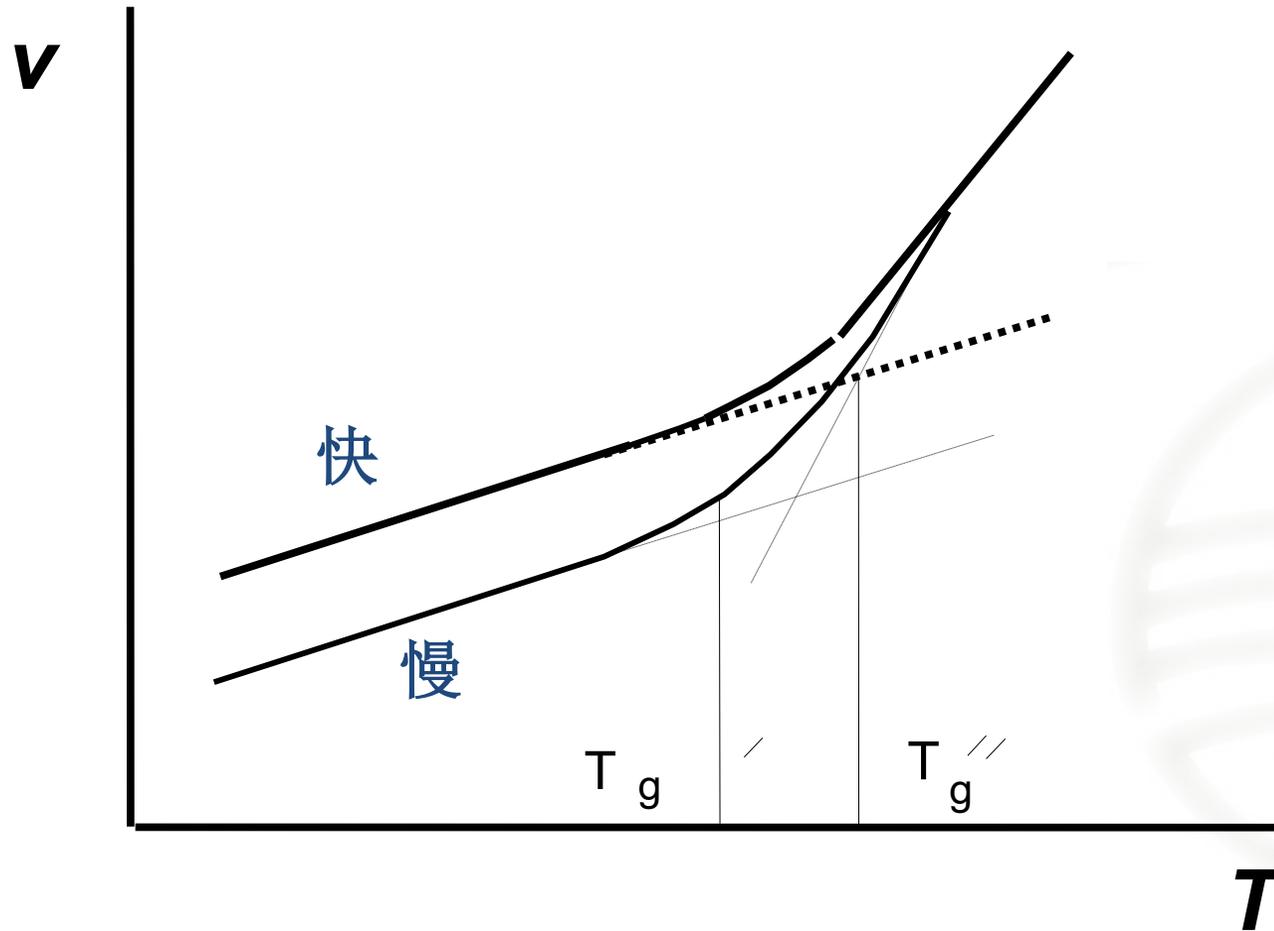
由此在分子比容-温度曲线上形成了明显的转折点，该转折点所对应的温度就是玻璃化转变温度。

高分子的玻璃态可以看作是等自由体积状态。实验和理论推导都发现：发生玻璃化转变时自由体积在分子中所占的体积分数为2.5%。





自由体积理论对比容—温度曲线的解释





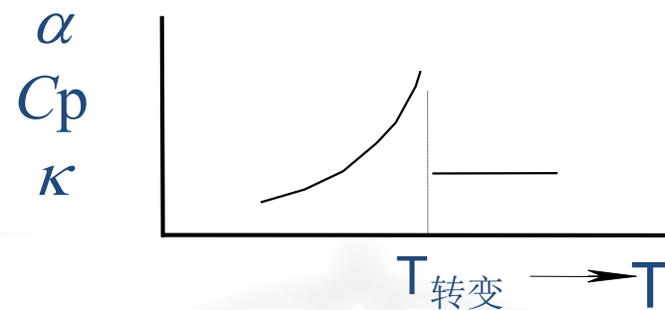
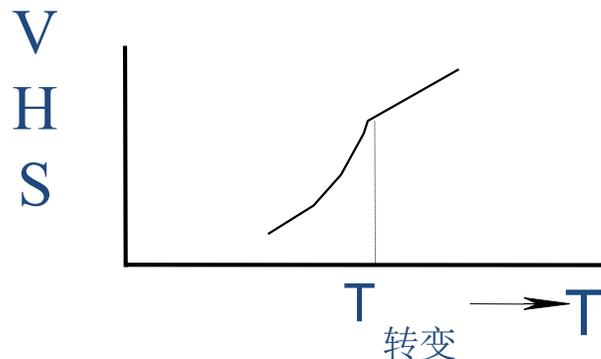
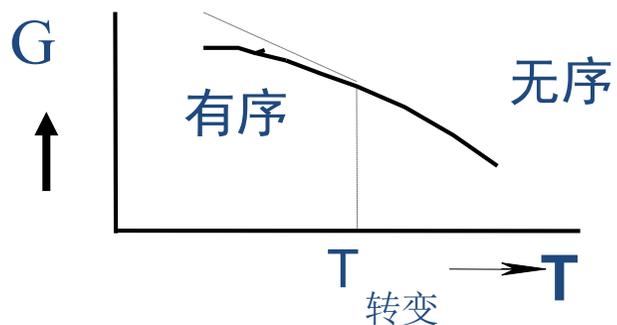
依据——热力学二级相转变与玻璃化转变的相似性

热力学一级相转变——吉布斯自由能对温度或者压力的一阶偏导数（熵和体积）发生不连续变化；

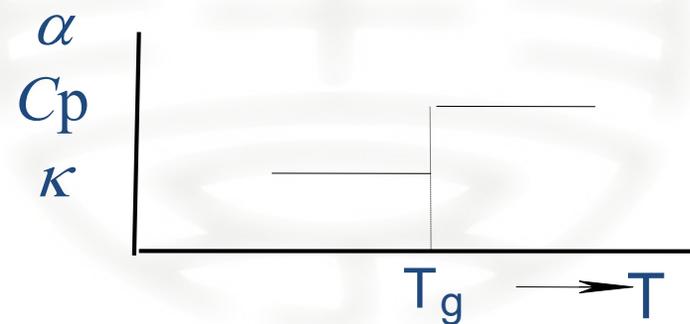
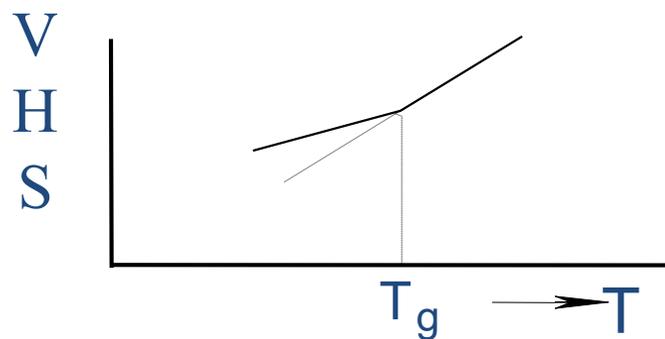
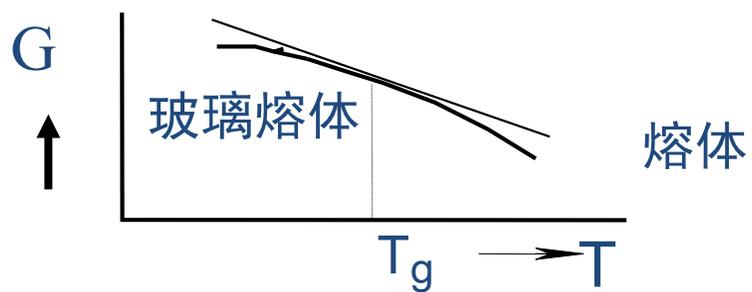
热力学二级相转变——吉布斯自由能对温度或者压力的二阶偏导数（比热、压缩系数、体积膨胀系数）发生不连续变化；

当高分子发生玻璃化转变时，其热力学参数的变化与热力学二级相转变很相似。

二级相转变



玻璃化转变



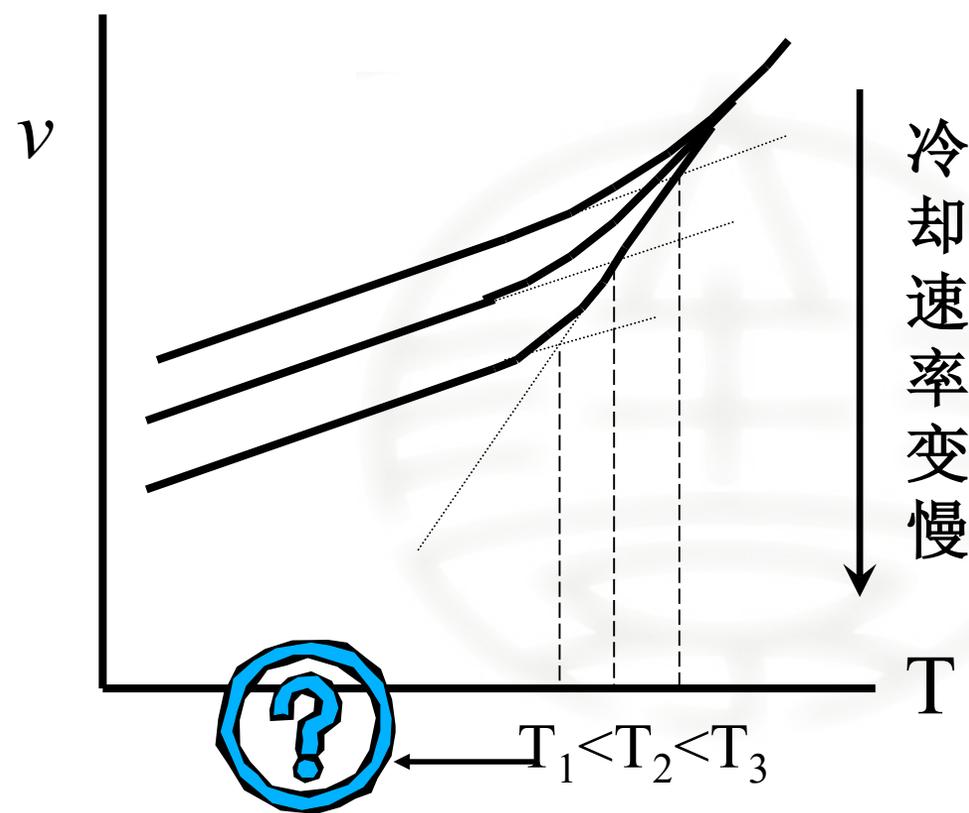
由于高分子发生玻璃化转变时热力学参数的变化与热力学二级相转变过程相同（熵、热焓、体积发生连续变化，但比热、比容、体积膨胀系数等发生不连续变化），所以玻璃化转变应该被看作是热力学二级相转变，玻璃化转变温度是一个热力学二级相转变温度。



如果玻璃化转变是热力学二级相转变，其转变温度 T_g 应该仅取决于热力学平衡条件，与加热（冷却）速率和测量方法无关。但目前所观察到的玻璃化转变不符合这种情况：**当高分子从橡胶态向玻璃态冷却时，冷却速率快，比容—温度曲线的转折出现的早， T_g 就高；冷却速率慢，转折出现的晚，得到的 T_g 就低。**由于 T_g 强烈地取决于加热（冷却）速率和测量条件。**目前玻璃化转变不符合热力学二级相转变，而是符合动力学过程——松弛过程。**

热力学理论支持者的回应——无限慢冷却速率下的比容~温度曲线

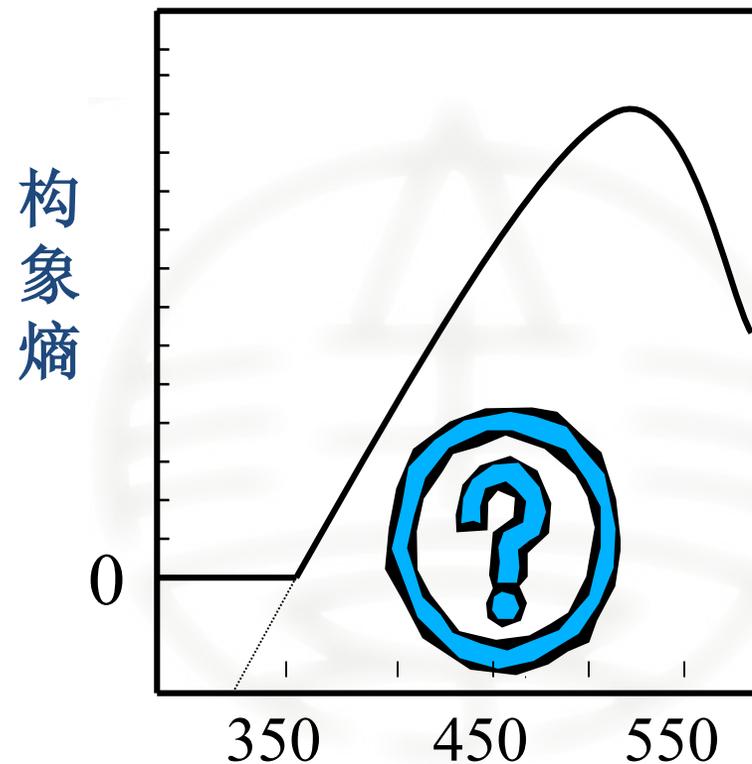
——如果以无限慢的冷却速率进行实验，使体积的收缩总能跟上冷却速率，就有可能观察到真正热力学二级转变温度 T_2 。





——实验发现在远离绝对零度的温度 T_2 下平衡构象熵变为零。表明在此确实存在着一个转变温度。

当温度通过 T_2 时，自由能、熵和内能都发生连续变化，但是 C_p 、 α 发生不连续的变化。由此证明了平衡构象熵为零时的温度 T_2 就是热力学二级相转变温度。在 T_2 与绝对零度之间，构象熵不再改变。



分子链构象随温度降低发生重排，向能量最低状态构象靠拢。但是分子链构象的重排需要一定的时间，随温度降低，分子运动速度放慢，构象转变所需时间延长。为了保证所有的分子链都转变为最低能态的构象，实验必须进行得无限慢，这实际上是不可能的。

在通常的动力学条件下，观察到的只是具有松弛特征的玻璃化转变。如果能够以无限慢的速率进行实验，使构象的重排总能跟上温度的变化，就有可能观察到真正热力学二级转变温度 T_2 。

WLF 方程:

$$\lg \tau / \tau_g = -17.44(T_2 - T_g) / (51.6 + T_2 - T_g)$$

τ ——温度为 T_2 时的松弛时间;

当 $T = T_2$ 时, 构象重排需要无限长时间, 即

$$\tau \rightarrow \infty$$

为满足上述条件, 当WLF方程中右边的分子项维持有限值时, 其分母项必须为零, 即:

$$51.6 + T_2 - T_g = 0 \longrightarrow T_2 = T_g - 51.6$$

3.玻璃化转变的等粘态理论

理论概要——玻璃化转变是由粘度增大所引起的。随着温度降低，高分子的粘度增大，特别是在接近玻璃化转变区域粘度的增加幅度很大。当粘度增加到使链段的运动不能进行的程度时，玻璃化转变发生。所以玻璃化转变温度是这样一个温度——在该温度下高分子熔体的粘度是如此之大，以至于链段运动已变得不可能发生。

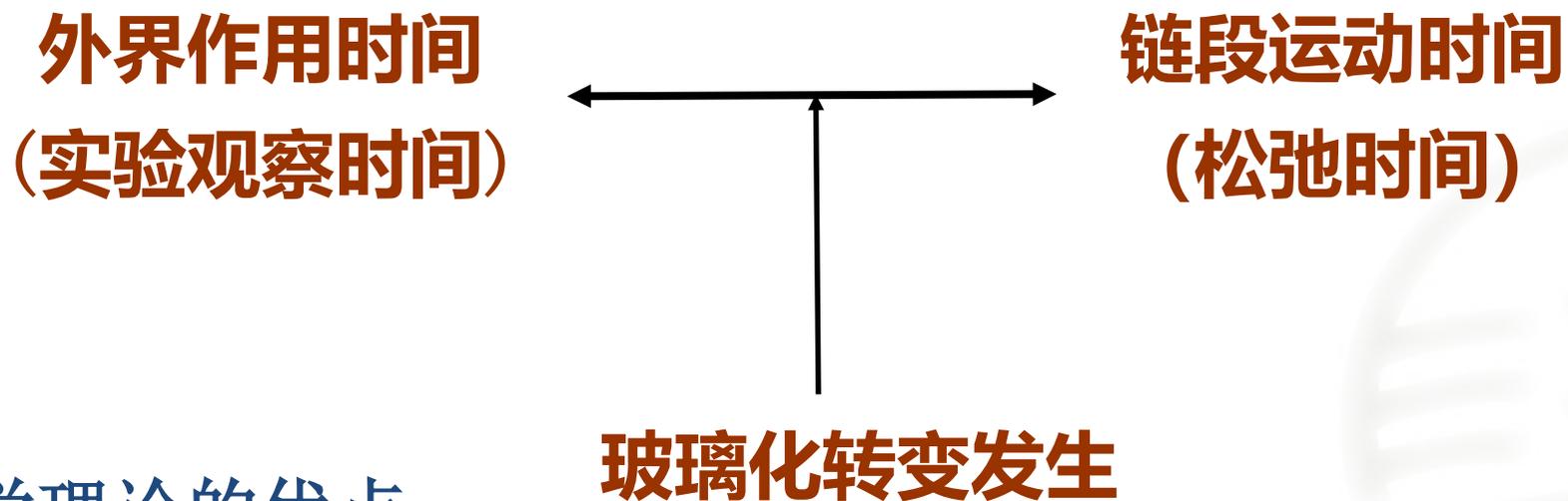
依据：

——许多高分子在发生玻璃化转变时的粘度值约为 10^{13} 泊。

4. 玻璃化转变的动力学理论

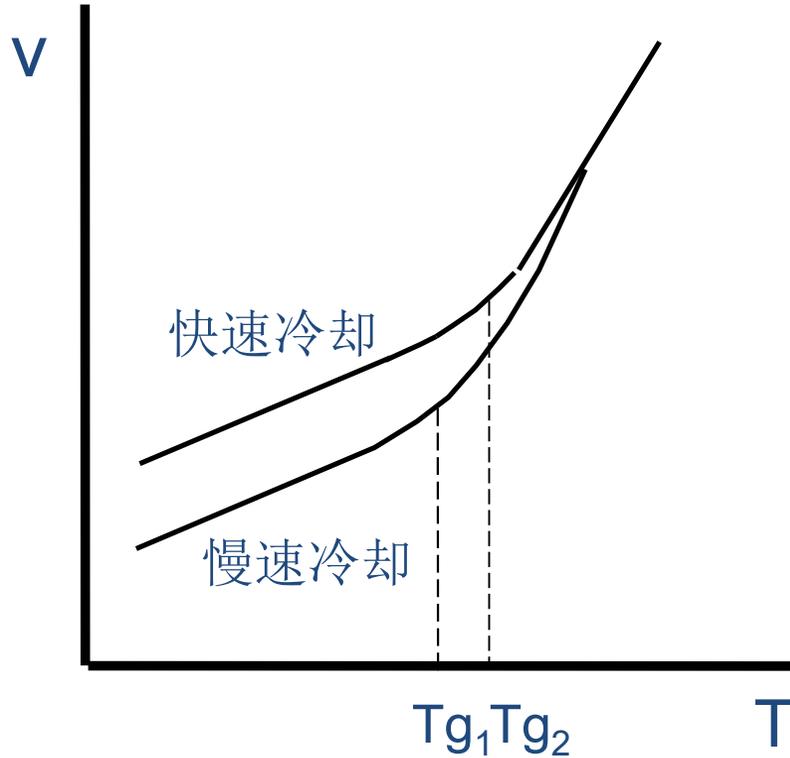
理论要点:

玻璃化转变是一个松弛过程。当高分子链段运动的松弛时间与外界作用时间相当时，就会发生与链段运动相对应的玻璃化转变。

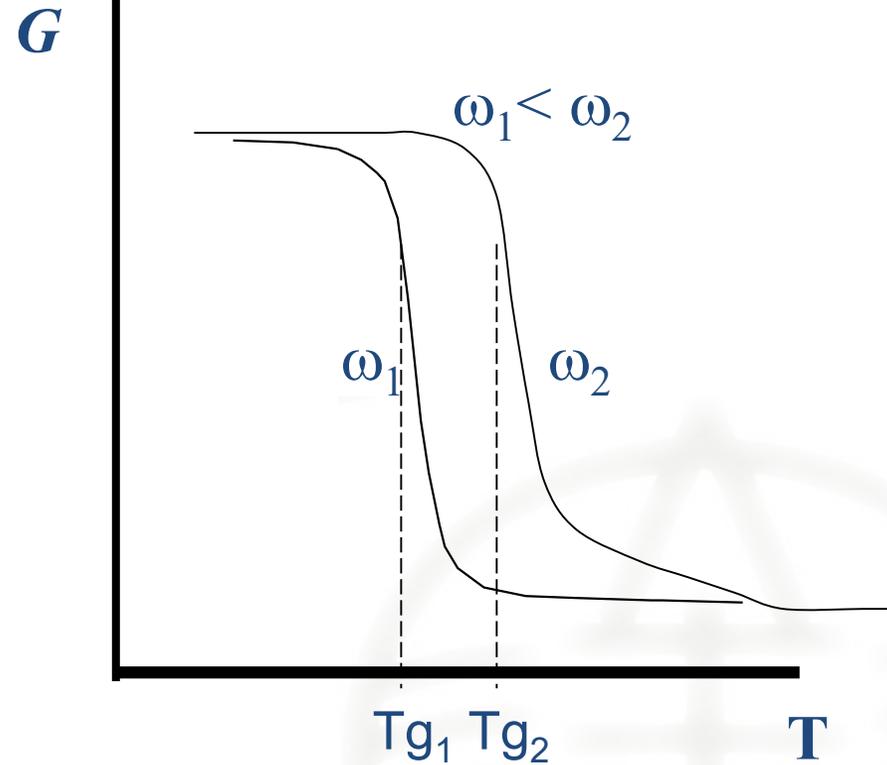


动力学理论的优点:

能够很好地解释温度变化速率和外力作用频率与玻璃化转变温度的关系。



当冷却速度与体积收缩速度相当时可以观察到玻璃化转变。因而较慢的冷却速度给出较低的 T_g ，较快的冷却速度给出较高的 T_g 。



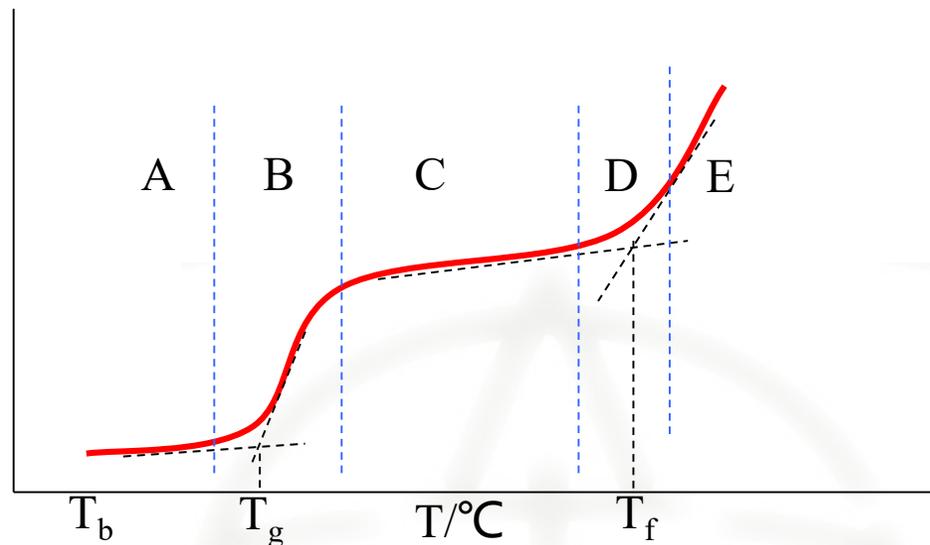
当外力作用频率与链段运动时间相当时可以观察到玻璃化转变。因而较慢的作用频率给出较低的 T_g ，较快的作用频率给出较高的 T_g 。

高聚物的物理状态主要随温度而变化，是某一温度下的客观表现。

一、线型非晶态高聚物的物理状态

●线型非晶态高聚物的形变-温度曲线

形变%



A-玻璃态；B-过渡区；C-高弹态；D-过渡区；E-黏流态； T_b -脆化温度； T_g -玻璃化温度； T_f -黏流温度

●线型非晶态高聚物的三种物理状态

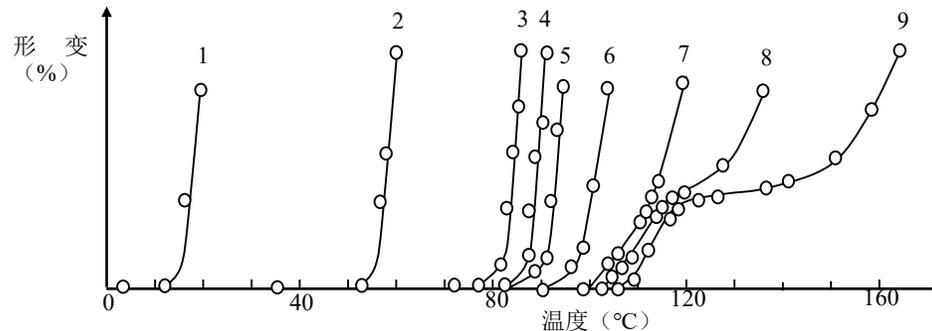
玻璃态
高弹态
黏流态



●线型非晶态高聚物的三种物理状态的对比

三种物理状态	运动单元	力学行为特征	应用
玻璃态 $T_b \sim T_g$	键长、键角 基团	形变小，并且形变可逆，属于普弹性能。结构类似玻璃，弹性模量大。	塑料、纤维
高弹态 $T_g \sim T_f$	链段	形变大，形变可逆，弹性模量较小。	橡胶
黏流态 $T_f \sim T_d$	链段、大分子链	形变为不可逆，属于永久形变，无强度。流动取决于相对分子质量大小。	成型加工、油漆、黏合剂

●线型非晶态高聚物物理状态与相对分子质量的关系



不同相对分子质量聚苯乙烯的形变-温度曲线

图中标注数据（相对分子质量）

1-360； 2-440； 3-500； 4-1140；

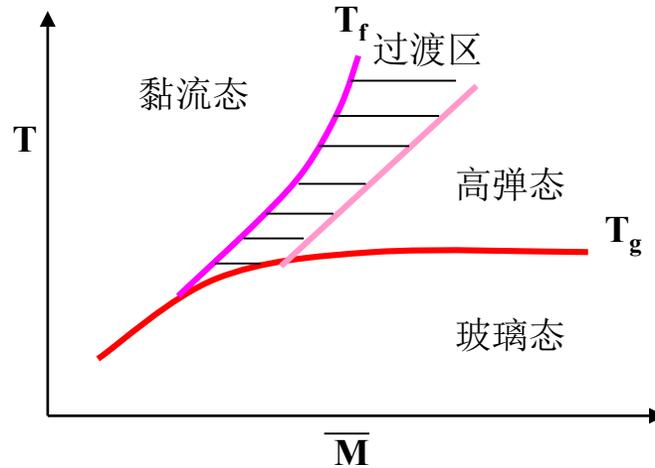
5-3000； 6-40000； 7-120000；

8-550000； 9-638000



高聚物的物理状态

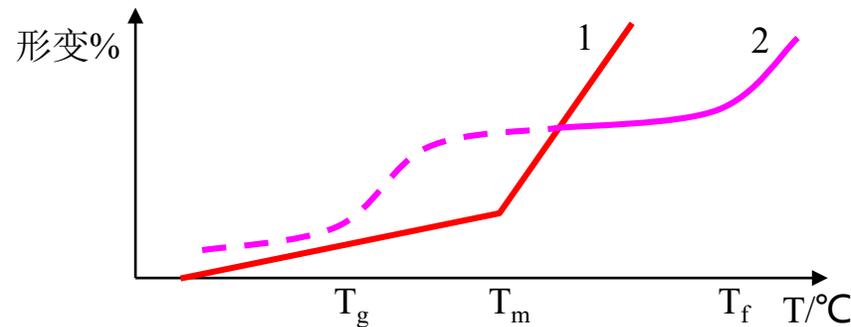
●线型非晶态高聚物的物理状态与平均相对分子量、温度的关系



高弹态、黏流态及两者之间的过渡区均随相对分子质量和温度的增加而变宽。

二、结晶态高聚物的物理状态

●结晶态高聚物的形变-温度曲线

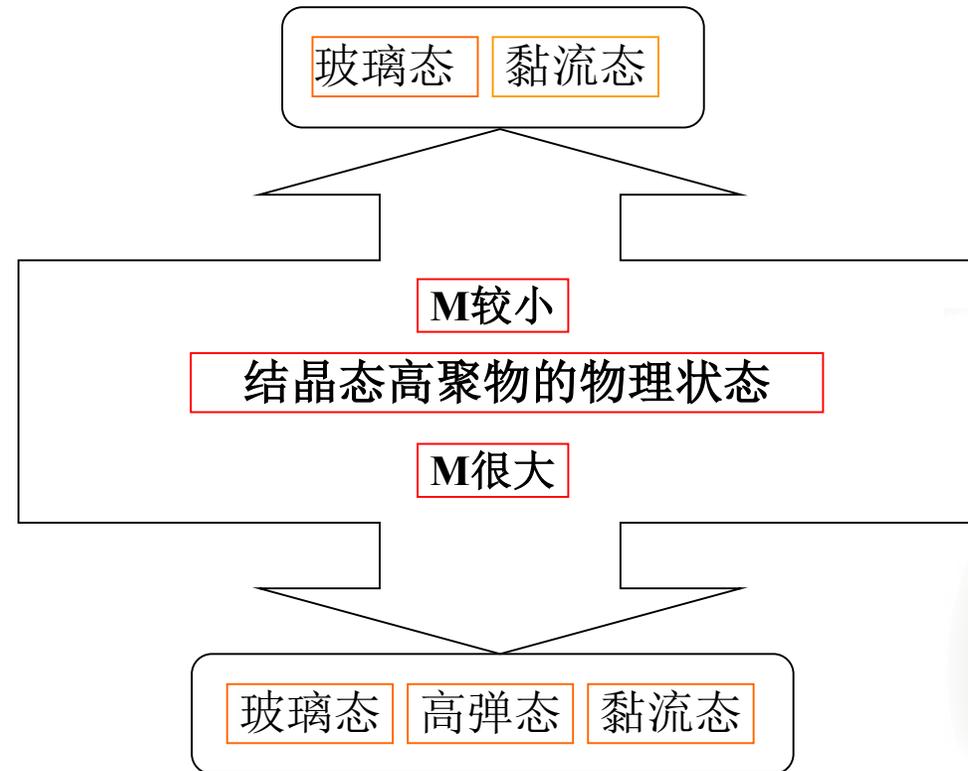


1-相对分子质量较小
2-相对分子质量很大



高聚物的物理状态

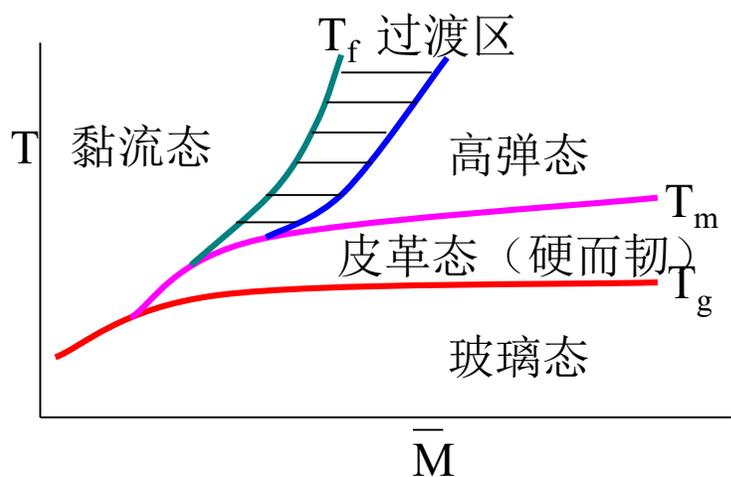
● 结晶态高聚物的物理状态



注意：由于高弹态对成型加工不利，因此，一般情况下，对结晶态高聚物而言要严格控制相对分子质量，防止很大造成的不良影响。



● 结晶态高聚物的物理状态与平均相对分子质量、温度的关系



玻璃化温度与熔点在平均相对分子质量较小时随平均相对分子质量的增加而增高；但很大时，变化较小；过渡区也随平均相对分子质量的增加而加宽。

高聚物特征温度

T_g -玻璃化温度 (glass-transition temperature)

T_m -熔点 (melting point)

T_f -黏流温度 (viscous flow temperature)

T_b -脆化温度 (brittleness temperature)

T_s -软化温度 (softening temperature)

T_d -热分解温度 (thermal destruction temperature)