

## 第四节 非晶态聚合物的玻璃化转变

### 一. 玻璃化转变现象和玻璃化转变温度

#### 1. 研究玻璃化转变的意义

对于塑料，如果是非晶聚合物或轻度结晶的聚合物， $T_g$ 是使用上限温度，温度大于 $T_g$ 时，失去塑料性能，变成橡胶。

对于橡胶， $T_g$ 是最低使用温度，温度小于 $T_g$ ，丧失橡胶高弹性，变成硬而脆的材料。

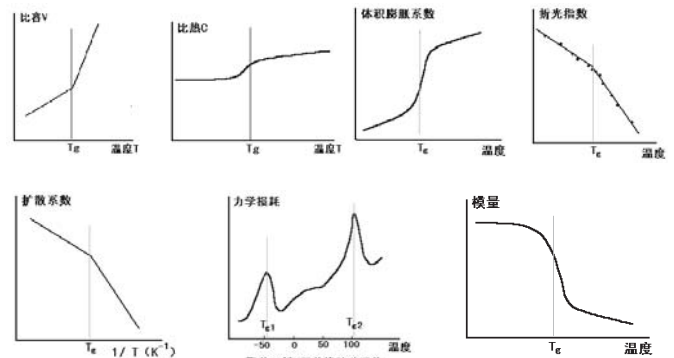
2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

1

#### 2. 玻璃化转变现象

在高聚物发生玻璃化转变时，许多物理性能特别是力学性能会发生急剧变化



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

2

玻璃化转变时体系的粘度大，链段运动十分缓慢，体积松弛和构象重排在实验的时间标尺内已不可能实现，因而出现在物理性质的不连续变化现象。

体系很难达到真正热力学平衡状态。

转变温度强烈地依赖于温度的变化速度和测试方法(升温或降温速度快，测得的高聚物的玻璃化转变温度 $T_g$ 较高，反之则较低)

结论：玻璃化转变过程不是真正的二级转变，而是一个松弛过程。

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

3

#### 3. $T_g$ 的测定

原则上讲，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均可用来测 $T_g$

与体积性质有关的测量方法：膨胀计法、折光指数、扩散系数、导热系数测量法等。

与热力学性质有关的测量方法：差热分析（DTA）和示差扫描量热法（DSC）等。

与力学性质变化有关的测量方法：静态的热机械曲线法和应力松弛法，以及动态力学测量方法，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（动态粘弹谱仪）等。

2017/10/8

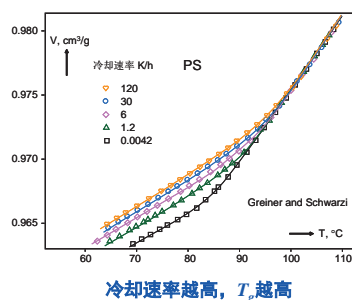
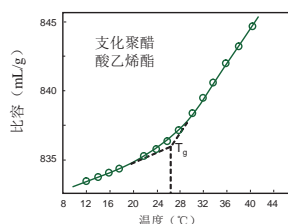
高分子课程教学 授课:陈涛

4

#### (1) 膨胀计法

测量 $T_g$ 的经典方法之一，现在很少用。通过测量聚合物的体积（比容）随温度的变化，在 $T_g$ 处有一转折，来确定 $T_g$ 。

$$\text{体积膨胀系数: } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p$$



冷却速率越高， $T_g$ 越高

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

5

#### (2) 差热分析（DTA）、示差扫描量热法（DSC）

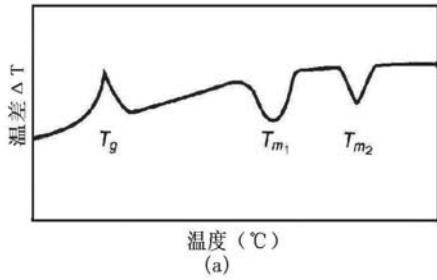
在玻璃化转变区聚合物的焓随温度的变化与体积(或比容)随温度的变化相似，而热容(或比热)则与体积膨胀相对应。这些性质成了测量玻璃化温度的一类最方便的方法—差热分析(DTA)和差扫描量热计(DSC)的基础，是目前最常用的最方便的方法。

2017/10/8

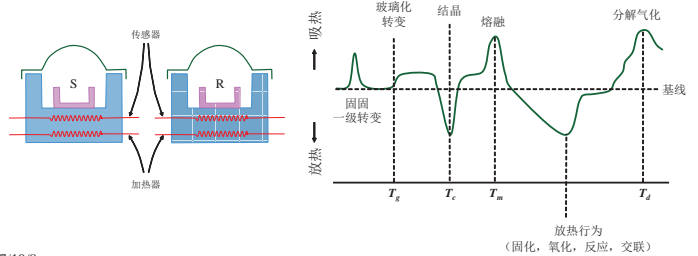
高分子课程教学 授课:陈涛

6

**DTA**：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 $\Delta T$** ，并以 $\Delta T$ 对试样温度 $T$ 作图，得到通常所谓的“热谱图”，或称差热曲线。但差热的定量不准

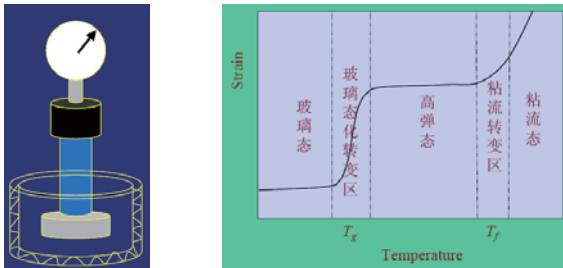


**DSC**：在DSC基础上，以补偿加热器给试样或参比物提供补充热量，始终保持温差 $\Delta T=0$ ，补偿热流速率与试样及参比物等的热容有关，因而可以测定试样的吸热或放热效应以及热容随温度的变化，由对试样的补偿的**热量峰 $\Delta H$** 就可以找到发生热力学突变的位置



### (3)温度—形变法（热机械法）

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，可以得到温度—形变曲线(也称为热—机械曲线)。



## 二. 玻璃化转变的自由体积理论

对于玻璃化转变，目前常有的三种理论解释：

热力学理论（定性）、动力学理论（定性）、**自由体积（半定量）**

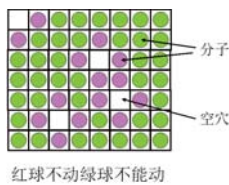
### 1. 自由体积理论（Fox和Flory提出）

聚合物的体积由高分子**占有体积(occupied volume)**和未被高分子占有的**自由体积(free volume)**组成，后者以“空穴”的形式分散于整个物质中，为分子运动提供了活动空间，使分子链可能通过转动或位移而调整构象。

$$V_{f,g} = V_g - V_0$$

$V_g$ ：玻璃态聚合物总体积

$V_0$ ：玻璃态聚合物分子实际占有的体积

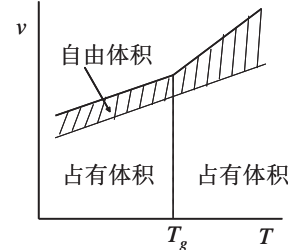


红球不动绿球不能动

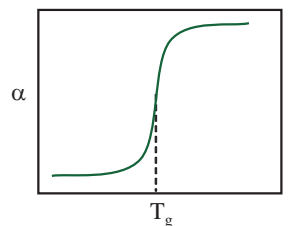
当温度降低时，自由体积逐步减少，到某一温度时，自由体积将达到某一最低值，无法提供足够空间供链段运动，进行分子链构象的调整，链段运动被冻结，这时高聚物进入玻璃态，**自由体积被冻结并保持一恒定值**，只有聚合物分子的**已占体积随温度下降而减小**。

根据自由体积理论，聚合物的**玻璃化温度是自由体积达到某一临界值时的温度**，聚合物玻璃态是等自由体积状态。

A.  $T < T_g$ 时，链段运动被冻结，高聚物随温度变化的收缩或膨胀基本上由分子链间距的振幅变化引起，比较小。

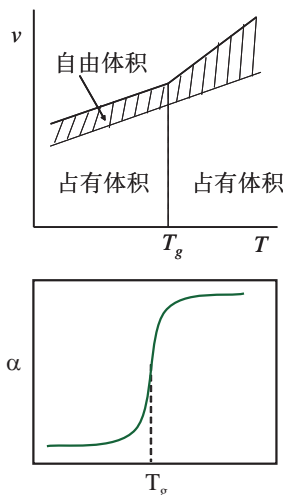


B.  $T = T_g$ 时，分子热运动已有足够能量，**自由体积也开始增加**，从而导致链段开始运动，这时聚合物的膨胀系数急剧增加(有拐点)。



C.  $T > T_g$ 的高弹态时，高聚物的膨胀，除了链距振幅增大引起的膨胀以外，还有自由体积本身的膨胀，因此高弹态的膨胀系数  $\alpha_r$  远远大于玻璃态的膨胀系数  $\alpha_g$

$$\alpha_g = \left(\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}\right) \alpha_r$$

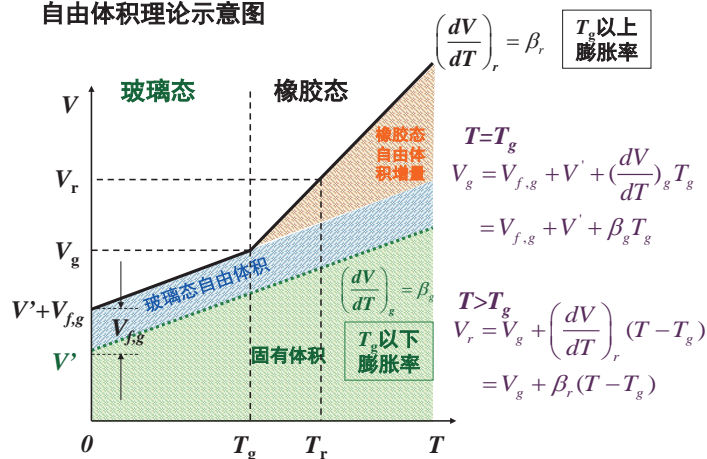


2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

13

自由体积理论示意图



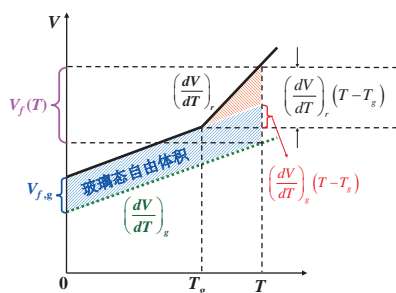
2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

14

假定固有体积膨胀率不变，则高弹态温度  $T$  时的自由体积  $V_f(T)$  = 玻璃态自由体积  $V_{f,g}$  + 橡胶态自由体积增量  
即

$$V_f(T) = V_{f,g} + (T - T_g) \left[ \left( \frac{dV}{dT} \right)_r - \left( \frac{dV}{dT} \right)_g \right] = V_{f,g} + (T - T_g) (\beta_r - \beta_g)$$



自由体积膨胀率

$T_g$  以上体积膨胀率的变化是由于自由体积在  $T_g$  以上温度时也发生了膨胀

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

15

膨胀系数-单位体积的膨胀率

$$\alpha_g = \frac{1}{V_g} \left( \frac{dV}{dT} \right)_g = \frac{\beta_g}{V_g} \quad \alpha_r = \frac{1}{V_g} \left( \frac{dV}{dT} \right)_r = \frac{\beta_r}{V_g}$$

$T_g$  附近自由体积膨胀系数

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g \approx 4.8 \times 10^{-4} / K$$

$$\text{自由体积分数: } f_T = \frac{V_f(T)}{V_r(T)} \approx \frac{V_f(T)}{V_g} = \frac{V_{f,g} + (T - T_g) \cdot V_g \cdot \alpha_f}{V_g} = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

16

### 3. WLF方程定义的自由体积

(M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry)

关于自由体积的概念，存在着若干不同的定义。其中较常遇到的是由WLF方程定义的自由体积。

WLF方程是一个半经验的方程：

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

注意:  $T: T_g \sim T_g + 100^\circ C$

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

17



Doolittle方程: (将粘度与自由体积联系起来)

$$\eta = A e^{B V' / V_f}$$

$A, B$  是常数;  $V'$  为绝对零度时的已占体积;  $V_f$  为自由体积

$$\text{当温度为 } T \text{ 时: } \ln \eta(T) = \ln A + B \cdot \frac{V'(T)}{V_f(T)}$$

$$\text{当温度为 } T_g \text{ 时: } \ln \eta(T_g) = \ln A + B \cdot \frac{V'(T_g)}{V_f(T_g)}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left[ \frac{V'(T)}{V_f(T)} - \frac{V'(T_g)}{V_f(T_g)} \right]$$

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

18

自由体积分数 $f_T$ : 
$$f_T = \frac{V_f(T)}{V_r(T)} = \frac{V_f(T)}{V'(T) + V_f(T)} \approx \frac{V_f(T)}{V'(T)}$$

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

$T \geq T_g$ 时,  $f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g)$

$\Rightarrow \ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{B}{f_g} \cdot \frac{(T - T_g)\alpha_f}{f_g + \alpha_f (T - T_g)} = -\frac{B}{f_g} \cdot \frac{T - T_g}{f_g / \alpha_f + (T - T_g)}$

取常用对数得:

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{B}{2.303 f_g} \cdot \frac{T - T_g}{f_g / \alpha_f + (T - T_g)} = \frac{C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

19

与WLF方程比较得:

$$C_1 = \frac{B}{2.303 f_g} = 17.44 \quad C_2 = f_g / \alpha_f = 51.6$$

实验表明,  $B \approx 1$ , 则  $f_g = 0.025 = 2.5\%$

WLF自由体积定义认为

发生玻璃化转变时, 聚合物的自由体积分数都等于2.5%, 与聚合物的类型无关。

玻璃态可以看作是等自由体积分数状态。

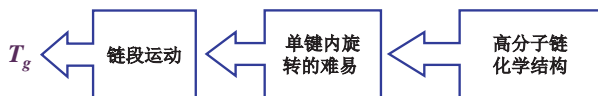
2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

20

### 三. 影响玻璃化温度的因素

玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度, 而链段的运动是通过主链的单键内旋转来实现的。因此, 凡是能影响高分子链柔性的因素, 都对 $T_g$ 有影响。



减小高分子链柔性或增加分子间作用力的因素, 如引入刚性或极性基团、交联和结晶都使 $T_g$ 升高,

而增加高分子链柔性的因素, 如加入增塑剂、引入柔性基团等都使 $T_g$ 降低。

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

22

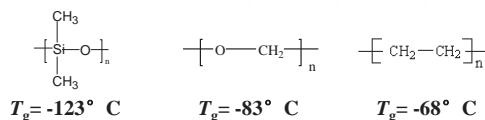
### 1. 分子链结构的影响

(1) 主链柔顺性 孤立双键 > 单键 > 共轭双键

A. 主链由饱和单键构成的高聚物

如-C-C-, -C-O-和-Si-O-等, 因为分子链可以绕单键内旋转, 如果分子链上没有极性或具有位阻大的取代基团存在, 则这些高聚物都是柔顺的, 一般 $T_g$ 都较低。

主链柔性↓  $T_g$ ↑ -Si-O- > -C-N- > -C-O- > -C-C-

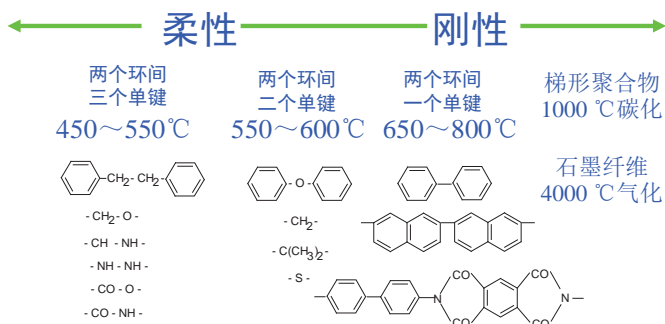


2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

23

B. 当主链引入芳杂环以后, 链上可以内旋转的单键比例相对减少, 分子链刚性增大,  $T_g$ 升高。



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

24

C. 主链含孤立双键的高分子链都比较柔顺,  $T_g$ 都较低; 分子链较为刚性的反式异构体具有较高的 $T_g$ 。

反式 $T_g$  > 顺式 $T_g$

	顺式 $T_g$ , °C	反式 $T_g$ , °C
聚1,4-丁二烯 (PB)	-108	-83
聚1,4-异戊二烯 (PI)	-73	-60

2017/10/8

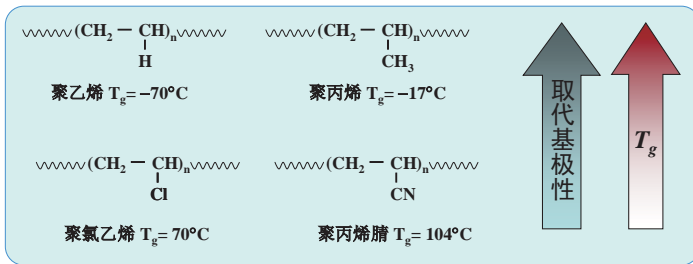
高分子课程教学 授课:陈涛

25

## (2) 侧基

### A. 侧基的极性:

单取代的乙烯聚合物-(CH<sub>2</sub>-CHX)-, 如果侧基极性↑, 内旋转受阻程度及分子间相互作用越大,  $T_g \uparrow$ 。若侧基能形成氢键, 也使 $T_g \uparrow$ 。



2017/10/8

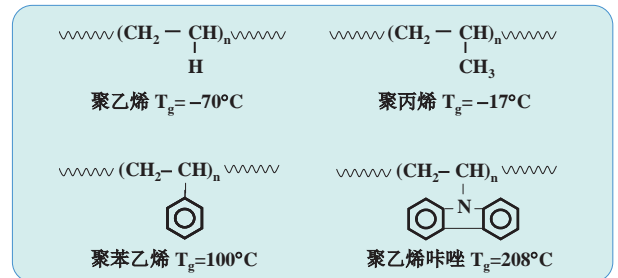
高分子课程教学 授课:陈涛

26

### B. 侧基的尺寸

对 $T_g$ 的影响主要表现为基团空间位阻和侧链的柔性

单取代的乙烯聚合物-(CH<sub>2</sub>-CHX)-, 随着侧基体积增大, 分子链内旋转位阻增加,  $T_g \uparrow$ 。

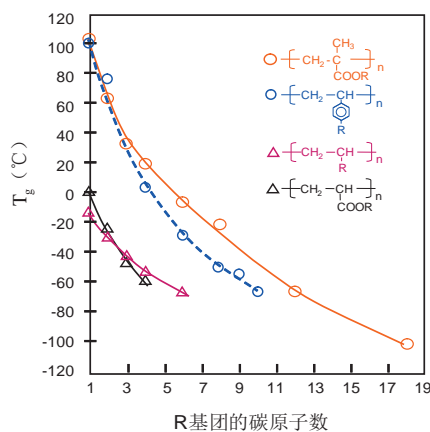


2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

27

如果侧链是柔性的, 侧链越大, 柔性也越大, 柔性的增加足以补偿体积效应, 并且起了增塑作用, 使大分子相互之间隔离, 减小了分子间力,  $T_g$  越低。



2017/10/8

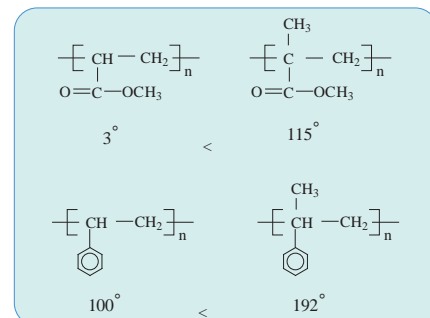
高分子课程教学 授课:陈涛

28

### C. 侧基的对称性

#### 1,1-二取代的烯类聚合物-(CH<sub>2</sub>-CX<sub>2</sub>Y)-

不对称取代 (X≠Y), 空间位阻增加,  $T_g \uparrow$ 。

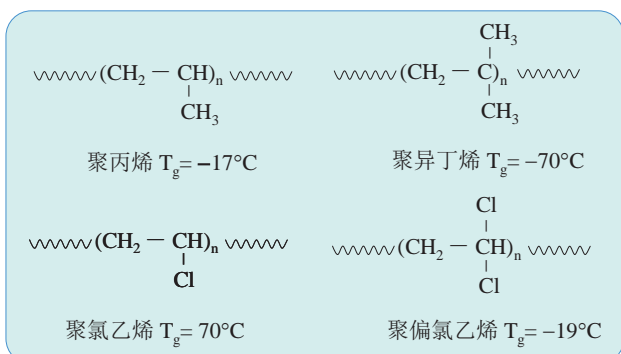


2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

29

对称取代, 则主链内旋转位垒反而比单取代时小, 链柔性回升,  $T_g$ 下降。如:



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

30

### D. 旋光异构体的影响

单取代的聚烯烃, 不同旋光异构体的 $T_g$ 无差别。

1,1-不对称二取代烯类聚合物中, 间同 $T_g >$  全同 $T_g$

如: PMMA, 间同 $T_g = 115^\circ\text{C}$ , 全同 $T_g = 45^\circ\text{C}$

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

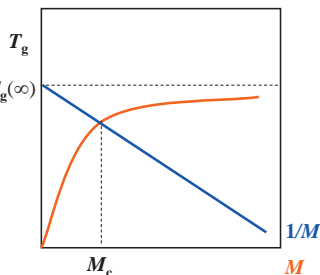
31

### (3) 分子量

分子量越低，端链的比例越高，过剩自由体积分数越多， $T_g$  越低。随着分子量的增加，端链的比例逐渐减少，过剩自由体积分数减少， $T_g$  逐渐提高。

当分子量增大到  $M_c$  时，端链的比例可以忽略不计， $T_g$  不再与  $T_g(\infty)$  分子量有关。

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{M_n}$$



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

32

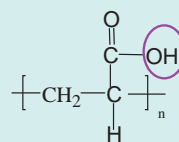
## 2. 分子间力的影响

极性取代基、离子键、分子间氢键都会增加分子间的相互作用，使分子链柔性降低， $T_g$  升高。

**极性:** PP ( $T_g = -18^\circ\text{C}$ ), PVC ( $T_g = 87^\circ\text{C}$ ), PAN ( $T_g = 103^\circ\text{C}$ )

**分子间氢键:** 聚辛酸二酯 ( $T_g = -57^\circ\text{C}$ ), 尼龙66 ( $T_g = 50^\circ\text{C}$ )

**离子键:**



聚丙烯酸,  $T_g = 106^\circ\text{C}$

聚丙烯酸钠,  $T_g > 280^\circ\text{C}$

聚丙烯酸铜,  $T_g > 500^\circ\text{C}$

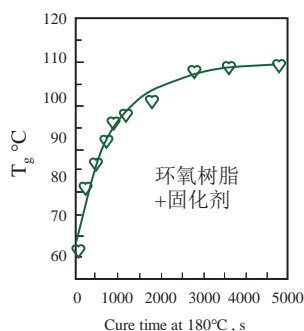
2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

33

## 3. 交联

**轻度交联** 由于交联点密度很小而不影响分子链段的运动，对  $T_g$  影响很小。交联度越高， $T_g$  越高。



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

34

## 4. 增塑剂

增塑剂是一种挥发性、低分子量的有机化合物，加入体系后，可以有效降低分子链间的相互作用，增加链段的活动能力，改进某些力学性能和物理机械性能，显著地降低聚合物的  $T_g$ ，便于成型加工。

PVC,  $T_g = 78^\circ\text{C}$ , 室温下是硬质塑料;

加入45%的增塑剂后,  $T_g = -30^\circ\text{C}$ , 可做橡胶。

①屏蔽作用, ②提供运动空间

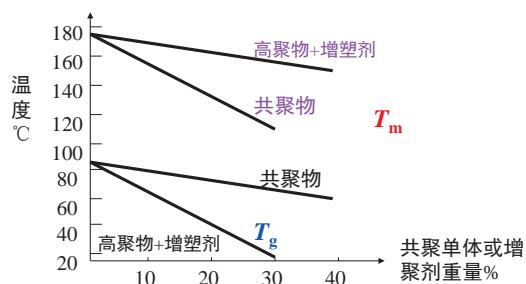
2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

35

## 5. 共聚

通常，共聚作用在降低  $T_m$  的效应比增塑作用更为有效，而增塑作用在降低  $T_g$  的效应比共聚效应更为有效。这一概念在塑料应用中很重要。



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

36

### (1) 无规共聚物

由于各组分的序列长度都很短，因此只有一个  $T_g$ ，介于共聚物两组分均聚物的  $T_g$  之间，随着共聚物组成的变化，其值在两均聚物  $T_g$  间作线性的或非线性的变化。

无规共聚是连续改变  $T_g$  的好方法。  $T_g$  较低组份的作用与增塑相似，把共聚引起的增塑作用称作 **内增塑作用**。

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

37



## (2) 交替共聚物

可以看作是A、B两种单体组成为一个单体单元AB的均聚物，因此**只有一个自身特征的 $T_g$** 。

## (3) 嵌段和接枝共聚物

存在**一个或两个 $T_g$** ，则**取决于两组分的相容性**。

若两组分**不相容**，有**两个 $T_g$** ，分别接近两均聚物的 $T_g$ 。

若两组分均聚物**完全相容**，形成均相体系，则**只有一个 $T_g$** 。

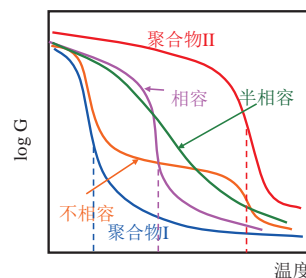
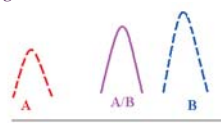
2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

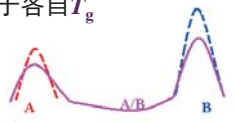
38

## 6. 共混

① **热力学互容，单相结构，一个 $T_g$ 介于两种高聚物的 $T_g$ 之间。**



② **不相容，两个 $T_g$** ，分别对应于各自 $T_g$ 。



③ **部分相容，存在富A相和富B相，两个 $T_g$ ，相互靠近。**

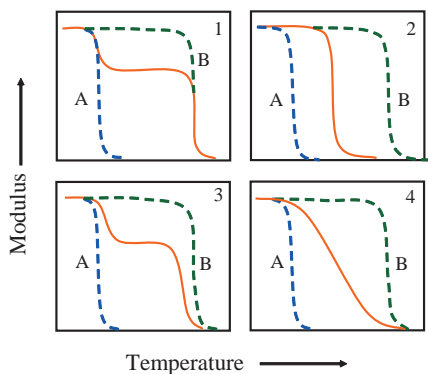
2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

39

玻璃化转变温度常常被采用来表征共混高聚物的相容性

讨论：判断下图两种聚合物的相容性



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

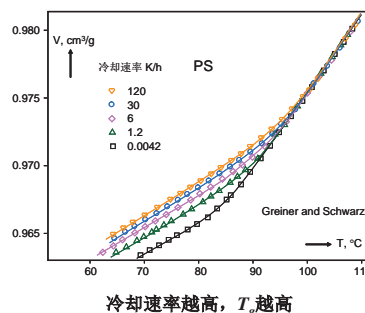
40

## 7. 变温速率

玻璃化转变不是热力学平衡过程，所以 $T_g$ 与外界条件有关：

升温速度快， $T_g$ 高，升温速度慢， $T_g$ 低

降温速度快， $T_g$ 高，降温速度慢， $T_g$ 低



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

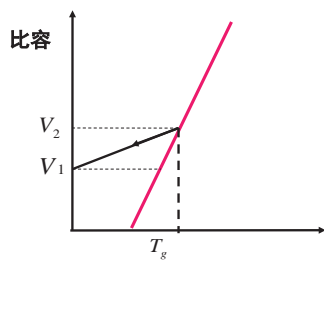
41

### 解释：

当对聚合物熔体进行冷却时，分子通过**链段运动**进行构象调整，**腾出多余的自由体积**，并使它们逐渐扩散出去。

若冷却速度足够慢到与体系大分子链段调节速率为同一数量级，则比容将沿平衡线下降为一直线而无拐折，因此测不出 $T_g$ 。

玻璃化转变可以看作一种**体积松弛过程**，**不是热力学平衡过程**。

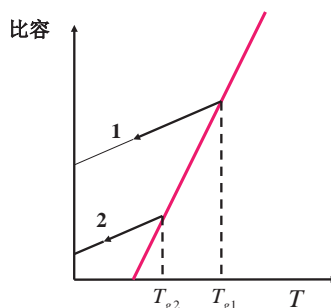


2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

42

由于**温度降低快**(即使不太慢)时，体系**粘度**却很快**变大**，构象调整不能及时地进行(**多余的自由体积不能及时排出体系**)，致使高聚物的**实际体积**总比该温度下最后应具有**的平衡体积大**。在比容温度曲线上则偏离平衡线发生拐折。



**冷却速度越快**，体系粘度变大越快，自由体积越难以排出体系之外，聚合物实际体积越大，**曲线拐折越早**，对应的 $T_g$ **越高**。

**思考：如果升温速率快会怎样？如何解释？**

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

43

## 8. 结晶

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 $T_g$ 。

无定形PET的 $T_g=69^\circ\text{C}$ ，而50%结晶度PET的 $T_g=81^\circ\text{C}$ ，随结晶度的增加 $T_g$ 也增加。

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

44

## 9. 外力

### (1) 大小:

单向外力促使链段沿外力方向运动，因而使 $T_g$ 降低。外力(冷拉伸)越大， $T_g$ 降低越多。

PVC在2000 kg/cm<sup>2</sup>的张力下， $T_g$ 降到50 $^\circ\text{C}$ 。

### (2) 外力作用的速度或频率

外力作用时间短(频率大)，聚合物形变跟不上环境条件的变化，聚合物就显得比较刚硬， $T_g$ 偏高。

### (3) 围压力

围压力增加使自由体积减少， $T_g$ 线性升高。

2017/10/8

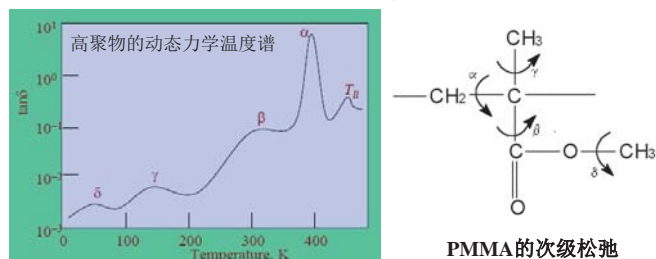
高分子课程教学 授课:陈涛

45

## 四. 玻璃化温度以下的转变——次级松弛(自学)

高分子的玻璃化转变和结晶熔融转变称为主转变，玻璃化转变的内耗峰记作 $\alpha$ 松弛；

低于主转变温度 $T_g$ 以下的其他分子运动统称为次级松弛，并依据出现的内耗峰的温度高低依次标记为 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 松弛。



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

46

反映玻璃化温度以下，侧基、支链、主链或支链的各种官能团等多种小尺寸的运动单元的运动。

运动所需的活化能较低；较低的温度下被激发，对应不同的松弛时间。

$\alpha$ 松弛对应的分子运动机理是链段运动，而次级松弛转变只考虑松弛峰的温度次序，与分子运动机理无严格对应关系。

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

47

## 课堂讨论



2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

48

1. 用自由体积理论解释玻璃化转变。
2. 简述一种测量玻璃化温度的原理和方法。
3. 某高度结晶聚合物，其玻璃化转变温度为50 $^\circ\text{C}$ ，熔点为200 $^\circ\text{C}$ ，粘流温度为150 $^\circ\text{C}$ ，试画出其热机械曲线，并标明各温度点的位置。
4. 玻璃态下WLF方程定义的自由体积分数是多少？
5. 简述分子链结构对聚合物玻璃化温度的影响。
6. 简述分子间力对聚合物玻璃化温度的影响。
7. 简述增塑剂对聚合物玻璃化温度的影响，并说明理由。
8. 简述共聚对聚合物玻璃化温度的影响。
9. 如何理解共聚和增塑在降低熔点和玻璃化温度方面的差异？

2017/10/8

高分子课程教学 授课:陈涛

49