# 非晶态聚合物的分子运动和热转变

- 了解聚合物分子运动的特点,理解 松弛现象和松弛过程的概念;
- 2. 掌握聚合物的三种力学状态和两个转变,并能用分子运动的观点解释聚合物的温度形变曲线或温度模量曲线。

- 微观结构特征要在材料的宏观性质上表现出来, 则必须通过材料内部分子的运动。结构是决定分 子运动的内在条件,性能是分子运动的宏观表现。
- 一种高聚物,结构不变,只是由于分子运动的情况不同,可以表现出非常不同的性质。





尽管结构无变化,但对于不同温度或外力,分子运动不同,物理性质也不同。

# •一.聚合物热运动的主要特点

- 1. 运动的多重性
- (1)运动单元的多重性
- 由于高分子的长链结构,分子量不仅高,还具有多分散性,此外,它还可以带有不同的侧基,加上支化,交联,结晶,取向,共聚等,使得高分子的运动单元具有多重性,或者说高聚物的分子运动有多重模式。
- · 高分子的运动单元可以是侧基、支链、链节、链 段和整个高分子。

#### (2)运动方式的多样性

运动,晶区中的局部松弛模式等

大尺寸运动单元(链段尺寸以上),即整个高分子链的运动,高分子链质量中心发生位移,称为布朗运动,此外还包括晶区内的运动——晶型转变,晶区缺陷的

小尺寸运动单元(链段尺寸以下,包括链节、键长、 键角、侧基和支链等)的运动称为微布朗运动。高分 子链的质量中心位置不变

运动形式可以是振动、转动、平动(平移)

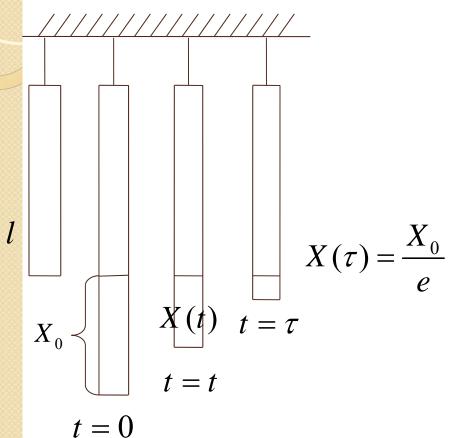
高聚物运动的多重性取决于结构,也与外界条件(温度)有关

### • 2. 高分子热运动是一个松弛过程

- 高分子的热运动具有时间依赖性
- · (1) 松弛过程(relaxation)
- · 由于运动单元之间的作用力很大,在一定的温度和外力作用下,通过分子的热运动,高分子从一种平衡态过渡到与外界相适应的新的平衡态,是慢慢完成的,需要一定的时间,因此这个过程称为松弛过程,完成这个过程所需要的时间叫松弛时间。

例如:一根塑料绳,用外力将它拉长了ΔL,外力去除后, ΔL不是立刻为零,而是开始缩短很快,然后缩短的速度愈 来愈慢,以致缩短过程可以持续几昼夜,几星期,并且只 有很精密的仪器才能测得出。

#### (2) 松弛时间



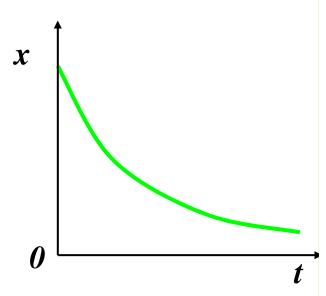
$$X(t) = X_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$t = 0 \Rightarrow X = X_0$$
;

$$t = \tau \Longrightarrow X = \frac{1}{e}X_0$$

- X<sub>0</sub> 外力未除去前橡皮的增长长度
- X(t) 外力除去后在t时刻测出的橡皮的增长长度
- α 松弛时间,用来描述松弛过程快慢的物理量。

• 通式:  $X(t) = X_0 e^{-t/\tau}$ •  $X_0$  、  $X_{(t)}$  分别为初始平衡态和t 时刻 某物理量的值, 7为松弛时间。



物理意义: 在外力作用下, 物体某物理 量的测量值随外力作用的时间的增加而 按指数规律逐渐减小。

 $\tau$ 的物理意义: 变到等于 $X_0$ 的1/e (0.368)倍时所需要的时间。

 $\tau \rightarrow 0$ 时,松弛过程进行得很快。 $\tau$ 很长,过程进行得很慢。

低分子, $\tau$ : 10-8~10-10s, 可以看作是无松弛的瞬时过程。

高分子,  $\tau:10^{-1}\sim10^{+4}$  s或更大, 可明显观察到松弛过程。

#### • (3) 松弛时间谱

- · 实际上每种高聚物的松弛时间不是一个单一的数值,由于运动单元的大小不同,松弛时间的长短也不一致,运动单元越大,运动所需时间越长,则τ大,运动单元越小,则τ 小。松弛时间的分布是很宽的,在一定范围内,可以认为是一个连续的分布,常用松弛时间谱来表示。
- · 当观察时间的尺度与聚合物中某种运动单元(例如链段)的τ值相当时,才能观察到这种运动单元的松弛过程,但仍然观察不到其它运动单元的松弛过程。
- · 除形变松弛外,还有应力松弛、体积松弛和介电松弛。

### • 3. 高分子热运动与温度有关

- · 温度对高分子运动的二个作用:
- · 1.使运动单元动能增加,令其活化(使运动单元活化所需要的能量称为活化能)
- · 2.温度升高,体积膨胀,提供了运动单元可以活动的自由空间
- · 以上二点原因就是使松弛过程加快进行。也就是 说升高温度可使松弛时间变短,可以在较短的时 间观察到松弛现象;
- · 如果不升温,则只有延长观察时间才能观察到这一松弛现象。
- 升温与延长观察时间是等效的(时温等效)。

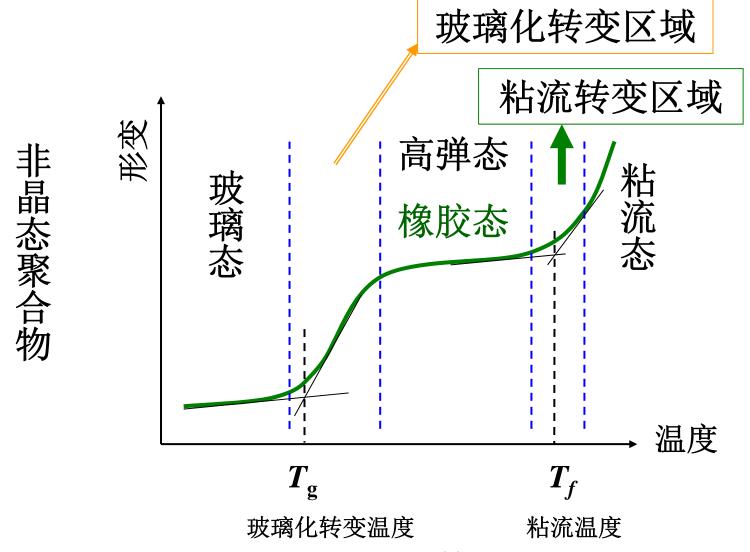
- 升温是迫使τ减小,从内因上起变化,可以在较短时间内观察到变化
- 延长观察时间是从外因上来观察变化
- τ与温度之关系符合Arrhenius Equation (不适用于链段运动引起的玻璃化转变过程):

$$au = au_0 e^{\Delta E/RT}$$
  $\Delta E$  - 松弛所需的活化能  $T \uparrow \longrightarrow au \uparrow$  时温等效  $T \downarrow \longrightarrow au \uparrow$ 

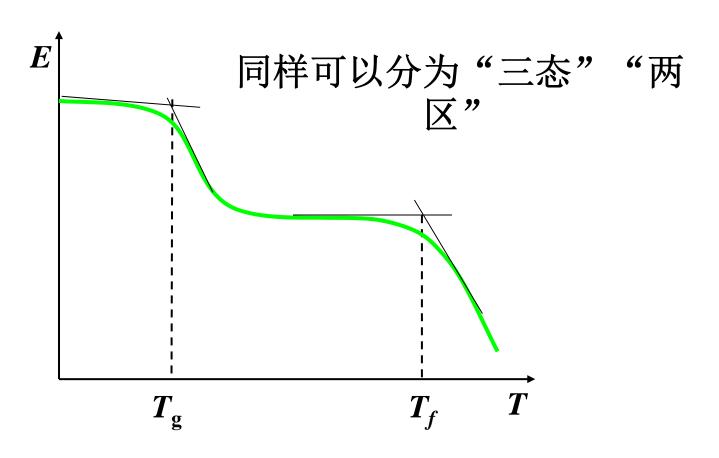
# ·二. 非晶态聚合物的热转变和力学状态

· 在恒定外力下,聚合物的形变随温度的变化 曲线称为温度-形变曲线,又称为热机械曲线。 不同结构高聚物温度-形变曲线稍有不同。

# 1. 非晶态聚合物的温度—形变曲线

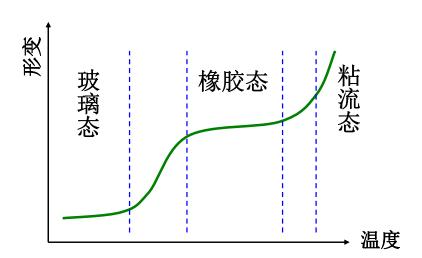


# 模量-温度曲线



#### (1) 曲线的特点

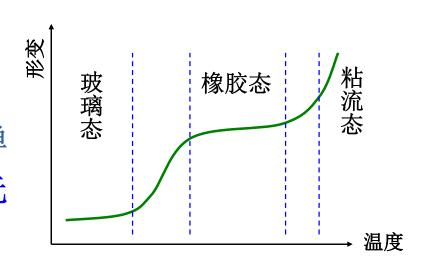
当温度较低时,试样呈刚 性固体状,在外力作用下 只发生非常小的形变;



- 温度升高到某一定范围后,试样形变明显地增加,并在随后的温度区间达到一相对稳定的形变,在这个区域中,试样变成柔软的弹性体,温度继续升高时,形变基本上保持不变;
- 温度进一步升高,则形变量又逐渐增大,试样最后完全变成粘性的流体。

- (2) 三种力学状态
- ①玻璃态

刚性固体状,呈虎克弹性(普弹性,能弹性),小形变;小单元运动(侧基,支链,链节)



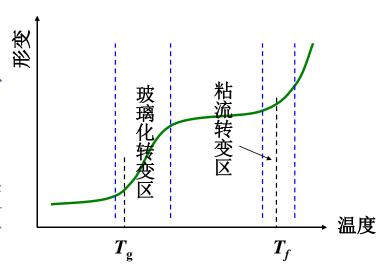
②高弹态(橡胶态,橡胶平台)

聚合物特有的力学状态,试样变成柔软的弹性体。形变相对稳定,升高温度形变基本上保持不变;链段运动;熵弹性为主

③粘流态

不可逆塑性形变,试样变成粘性流体,整链发生流动;

- (3) 两个转变温度
- (A)玻璃化转变和玻璃化转变温 度
- ullet 玻璃态与高弹态之间的转变,称为玻璃化转变,对应的温度称为玻璃化转变温度( $T_g$ ),可简称为玻璃化温度。



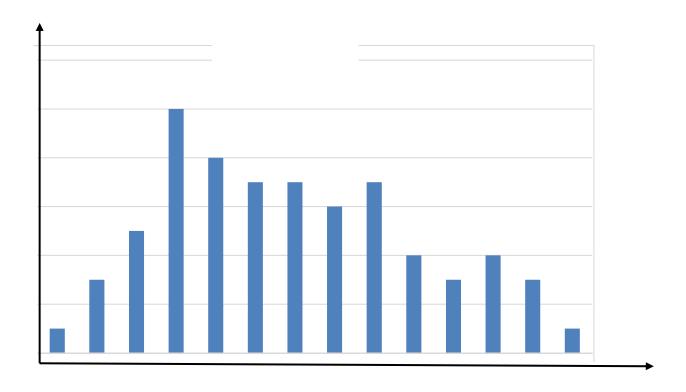
由小单元运动向链段运动转变,由普弹性向高弹性转变;

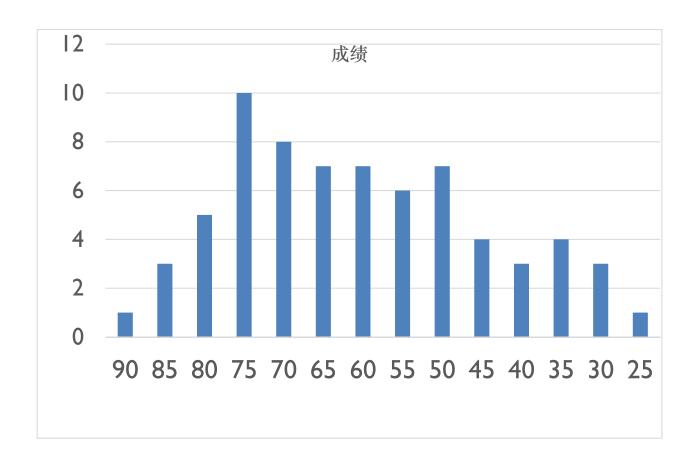
(B)流动转变和粘流温度

高弹态与粘流态之间的转变温度称为粘流温度( $T_f$ )。由链段运动向整链流动转变。

### (4) 用分子运动的观点解释温度形变曲线

	温度	运动单元和τ 值	力学性质
玻璃态	< <b>T</b> <sub>g</sub>	小单元(侧基,支链,链节)运动;链 段运动冻结(T无穷大,无法观察)	形变很小、可逆,虎 克弹性(普弹性) 模量: 10 <sup>10</sup> ~10 <sup>11</sup> Pa
高弾态	$T_g \sim T_f$	链段运动 (链的τ 还很大,不能看到;链段运动的τ 减小到与实验测定时间同一数量级时可以看到)	形变大、可逆,熵弹 性(高弹性) 模量: 10 <sup>5</sup> ~10 <sup>7</sup> Pa
粘流态	> <b>T</b> <sub>f</sub>	链之间相对位移(链的τ值缩短到与 实验观察时间相同的数量级)	形变不可逆,不能恢 复





三个层次的运动单元:

小单元

链段

整链

玻璃态

链段运动启动

玻璃化转变

橡胶态

整链运动启动

粘流转变

粘流态

温度升高

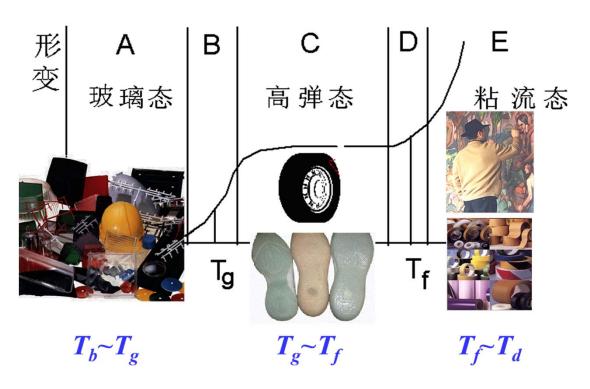
结构单元运动的启动称作转变

### 注意:

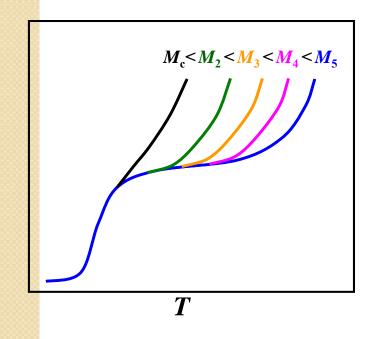
高聚物玻璃化转变不象低分子那样晶体 向液体的转变,它不是热力学相变,它 处于非平衡状态

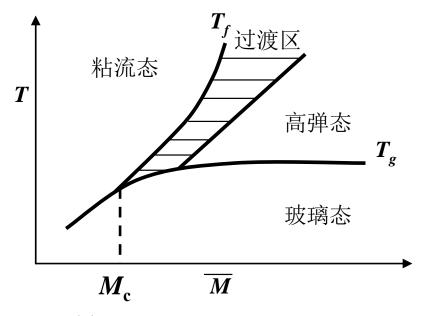
玻璃化温度也不象低分子物质的熔点那样是一个固定值,而是随外力作用的大小,加热的速度和测量的方法而改变的,因此它只能是一个范围

- T<sub>g</sub>的实用意义:是高聚物特征温度之一,作为表征高聚物的指标,可用来确定热塑性塑料的最高使用温度和橡胶的最低使用温度。
- 高于 $T_g$ 则不能作塑料用,因为已经软化;低于 $T_g$ 就不能当橡胶用,因为已成为玻璃态。



- (5) 分子量对温度形变曲线的影响
- $\bullet$  当分子量较低时,链段运动与整个分子链的运动相当, $T_g$  与 $T_f$ 重合,无高弹态。
- 当分子量增大,出现高弹态,T<sub>f</sub>随分子量增大而提高。
- 高弹态与粘流态之间的过渡区, 随分子量增大而变宽





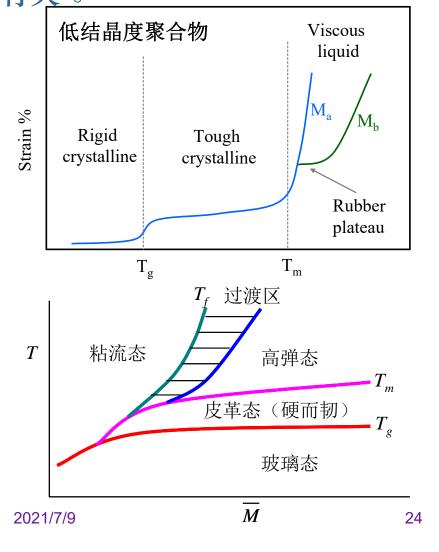
2021/7/9

23

# • 2. 晶态聚合物的温度-形变曲线

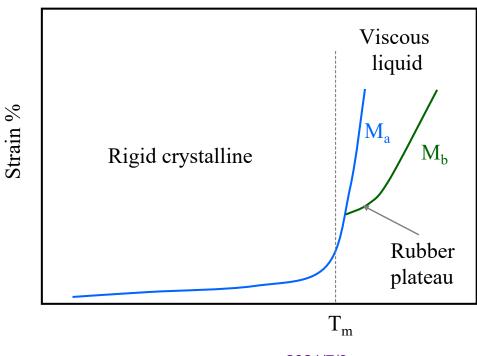
晶态高聚物中非晶部分在不同温度下也要发生上述二种转变,但宏观表现与结晶度大小有关。

结晶度<40%,晶区为分散相, 宏观的力学状态同非晶高聚物, 存在三种力学状态和二个转变 温度,但由于微晶体起着类似 交联点的作用,非晶区不会发 生很大的变形,使强度达到一 定要求,类似于皮革态。如增 塑型PVC(塑料地板),有 $T_g$ 也有  $T_m \circ$ 



#### (2) 高度结晶的聚合物(结晶区为连续相)

如果结晶度>40%,晶区形成贯穿整个材料的连续相,此时结晶相承受的应力要比非晶相大得多。使材料变得坚硬,宏观上将觉察不到明显的玻璃化转变,其温度形变曲线在熔点以前不出现明显的转折。



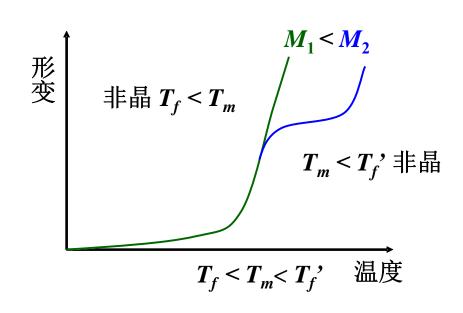
2021/7/9

25

结晶聚合物熔融后,是否进入粘流态,要视分子量而定。

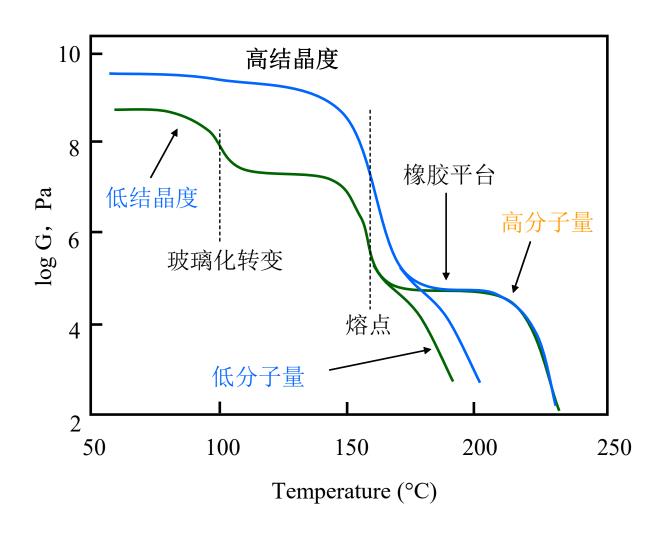
分子量不太大,非晶区 $T_f$ < $T_m$ ,则晶区熔化后,整个试样便成为粘性流体。

分子量很大, $T_f > T_m$ ,则晶区熔化后,进入高弹态,直到温度进一步升高到 $T_f$ 以上,才进入粘流态。



从加工角度看,这种情况是不希望的(在高温下出现高弹态将给加工带来麻烦),结晶高聚物的分子量通常要控制得低一些,只要能满足机械强度要求即可

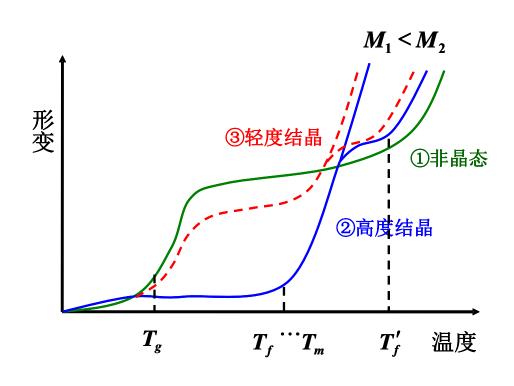
### • 晶态聚合物的温度-模量曲线如下



• 非晶态与晶态聚合物的温度-形变曲线总结如下

轻度结晶高聚物可使材料 既处于弹性状态,又不会 弹性太高,处于皮革态。 微晶起物理交联点作用, 使强度达到一定要求。

40%以上高度结晶高聚物 材料变得坚硬,耐热性也 提高,使用温度变宽。



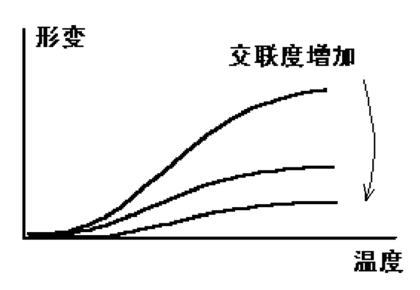
玻璃态高聚物使用温度 $T_b \sim T_g$  (温度太低变脆,温度太高则软化);结晶高聚物使用温度 $T_b \sim T_m$ 



- 有的结晶高聚物 $T_d$ 和 $T_m$ 都低于 $T_f$ ',也就是说加热到 $T_m$ 还不能流动。只有加热到 $T_f$ '才流动,但此时已超过 $T_d$ ,所以已经分解。
- PTFE不能注射成型,只能用烧结法。
- PVA和PAN不能熔融法纺丝,只能溶液纺丝。

- 3. 交联高聚物的温度-形变曲线
- 交联高聚物的温度-形变曲线依交联程度的大小而异。
- 当交联程度小时,受外力作用时"网链"可以改变构象, 其温度一形变曲线与线型非晶态高聚物的相似,有高弹 形变,有 $T_g$ 转化点。

随着交联程度增加,"网链"越来越小,运动困难,高弹形变越来越小, $T_g$ 升高,直至看不出 $T_g$ 转化。



由于分子链间的交联键限制了整链运动,只要不产生降解反应,交联高聚物不出现粘流态。

以六次甲基四胺(乌洛托品)固化酚醛树脂为例,了解交联(体型)高聚物的温度-形变曲线:

形变

