

## 第四节 非晶态聚合物的玻璃化转变

1. 掌握玻璃化转变温度的概念，了解聚合物玻璃化温度的测定方法，重点掌握膨胀计法、**DSC**法和**DMA**法测定玻璃化温度的原理和方法
2. 掌握自由体积理论，并能用自由体积理论解释聚合物的玻璃化转变现象
3. 掌握影响聚合物玻璃化温度的各种因素

# 一. 玻璃化转变现象和玻璃化转变温度

## 1. 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，如在转变区几度的范围内，模量会改变3-4个数量级，材料从坚硬的固体变成柔性弹性体

## 2. 研究玻璃化转变的意义

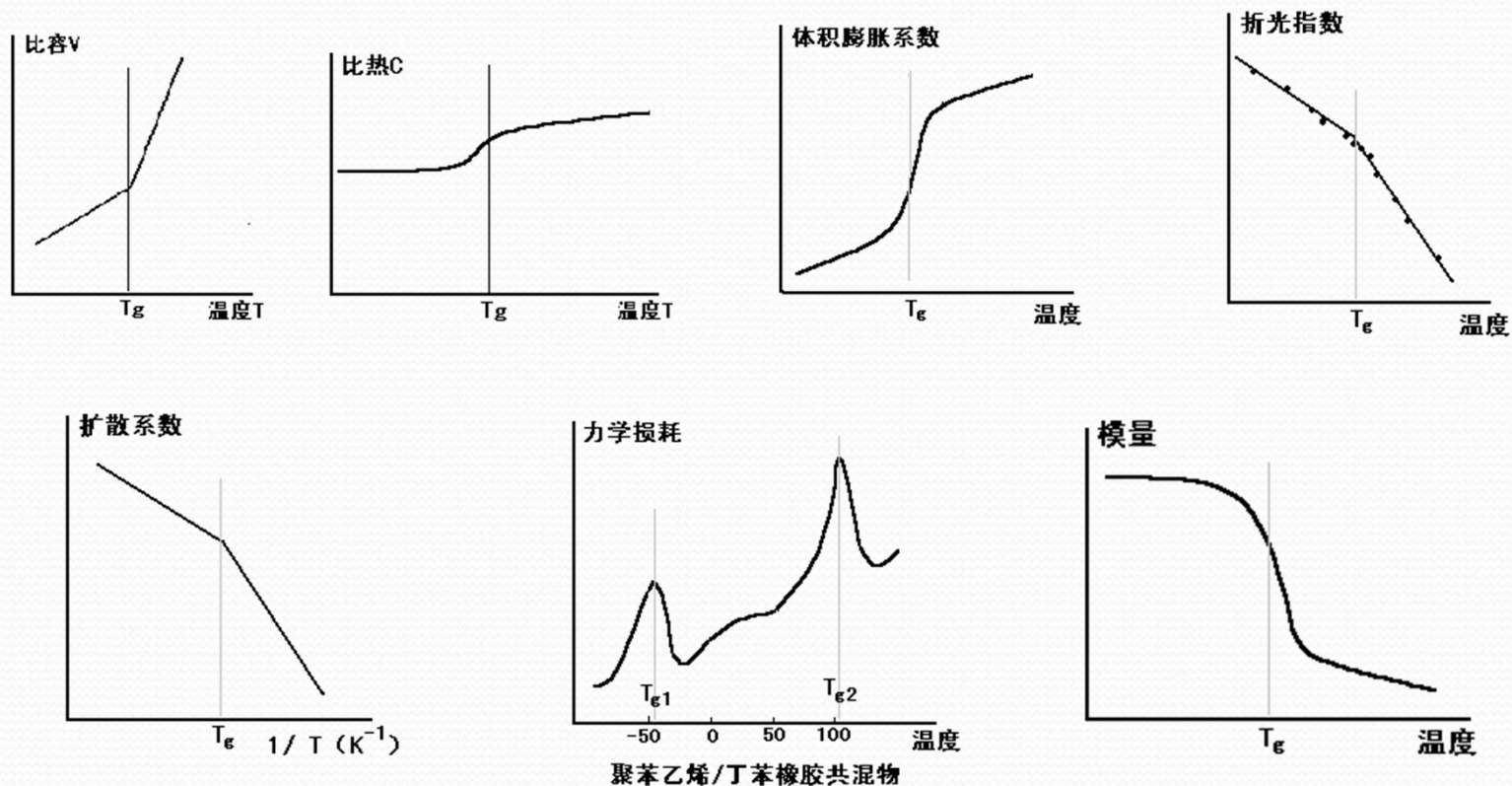
**塑料：**如果是非晶聚合物或轻度结晶的聚合物， $T_g$ 是使用上限温度，温度大于 $T_g$ 时，失去塑料性能，变成橡胶。

**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。



### 3. $T_g$ 的测定

发生变化的物理性能有：比容**V**、密度**d**、热膨胀系数 $\alpha$ 、比热**C**、粘度 $\eta$ 、导热系数 $\lambda$ 、动态力学损耗 **tg** $\delta$ 、折光指数**n**、模量**E**、介电常数 $\epsilon$ 、介质损耗 **tg** $\delta$  等



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

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**)

与**力学性质变化**有关的测量方法：

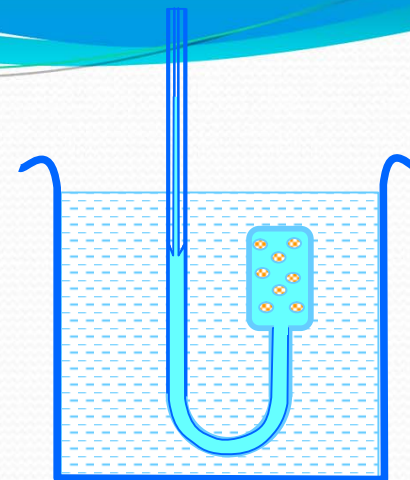
静态的热机械曲线法和应力松弛法，以及动态力学测量方法，如自由振动（扭摆法和扭辫法）、强迫振动共振法（振簧法）以及强迫振动非共振法（动态粘弹谱仪）



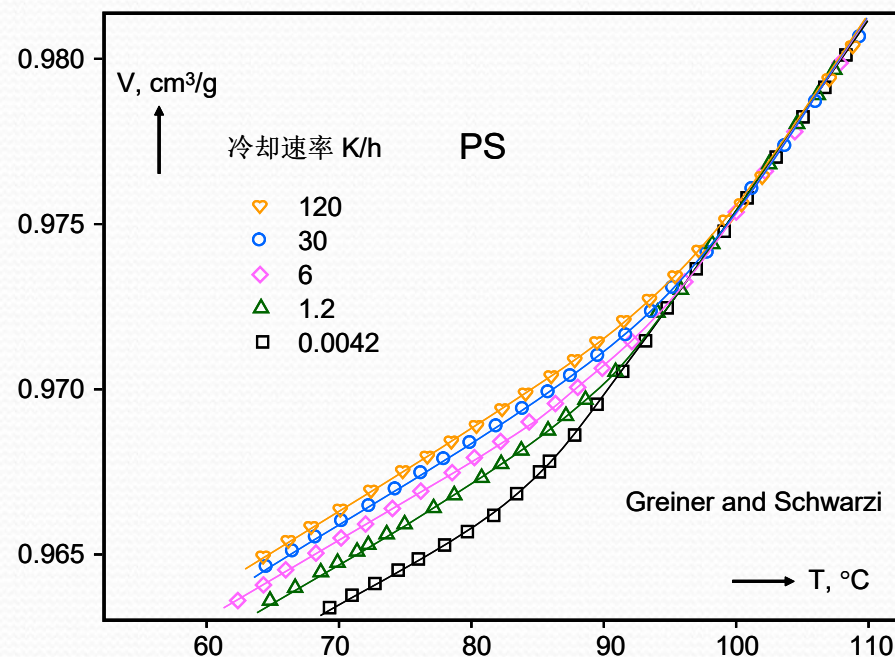
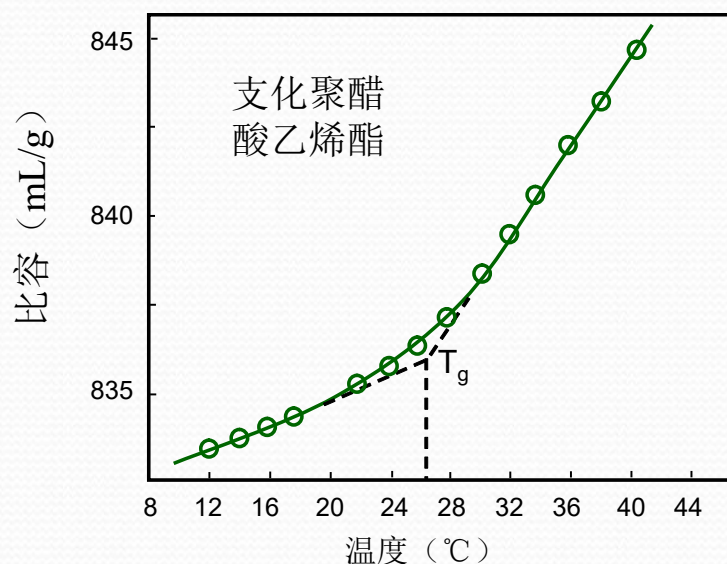
- 玻璃化转变时体系的粘度大，链段运动十分缓慢，体积松弛和构象重排在实验的时间标尺内已不可能实现，因而出現  $C_p$ 、 $\alpha$  和  $K$  的不连续变化现象。
- 体系很难达到真正热力学平衡状态。
- 转变温度强烈地依赖于温度的变化速度和测试方法(升温或降温速度快，测得的高聚物的玻璃化转变温度  $T_g$  较高，反之则较低)
- 结论：玻璃化转变过程并不是真正的二级转变，而是一个松弛过程。

## (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 $T_{g0}$ 。



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



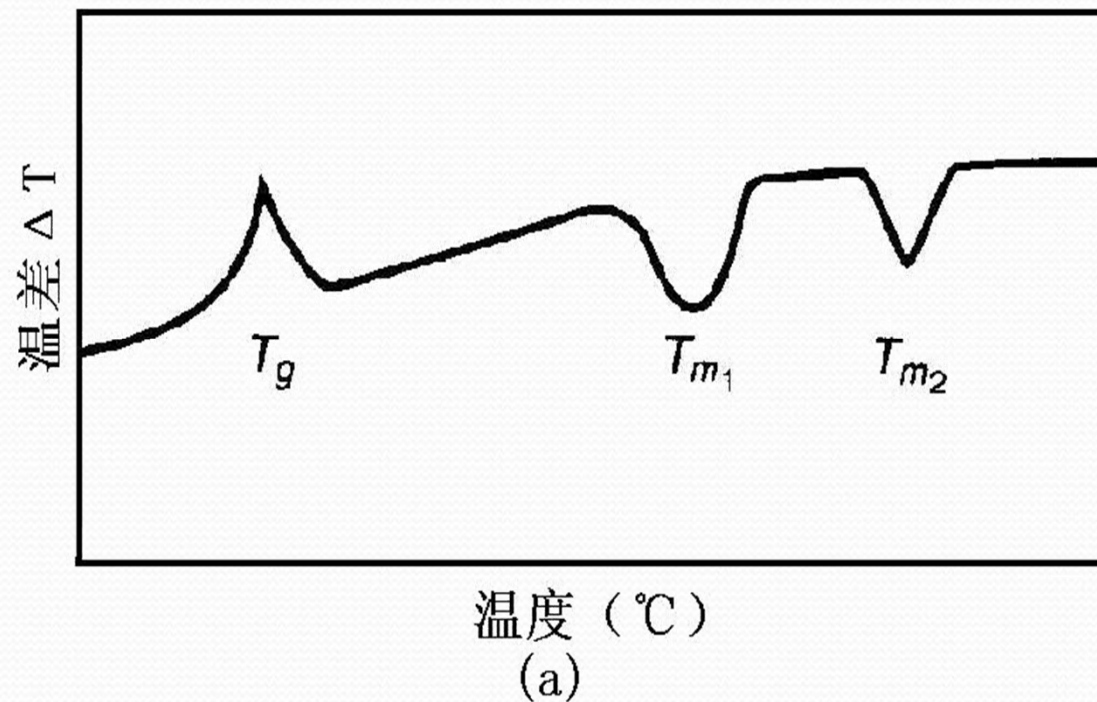
冷却速率越高， $T_g$ 越高



## **(2) 差热分析 (DTA)、示差扫描量热法 (DSC) 和调制示差扫描量热法 (MDSC)**

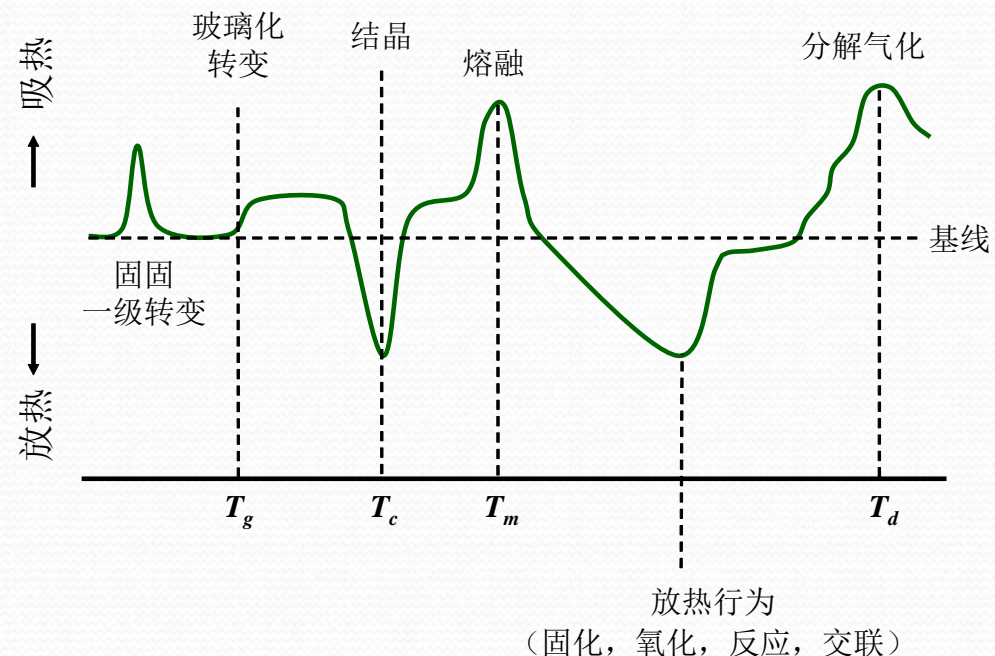
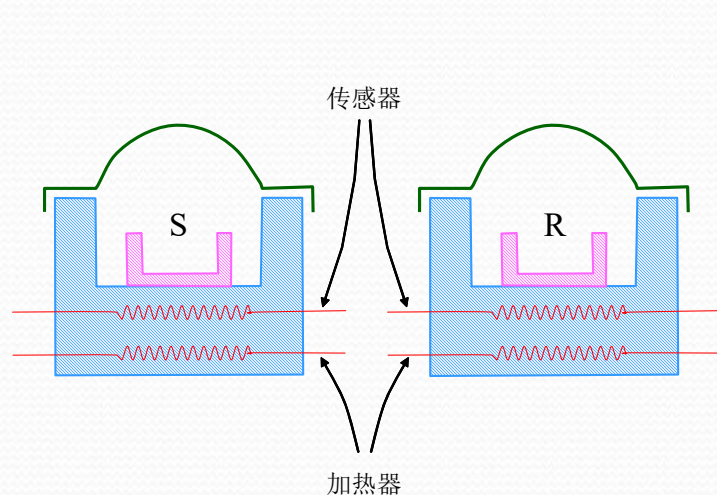
在玻璃化转变区聚合物的焓随温度的变化与体积(或比容)随温度的变化相似，而热容(或比热)则与体积膨胀相对应。这些性质成了测量玻璃化温度的一类最方便的方法—差热分析(DTA)和差扫描量热计(DSC)的基础，是目前最常用的最方便的方法。

- **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。



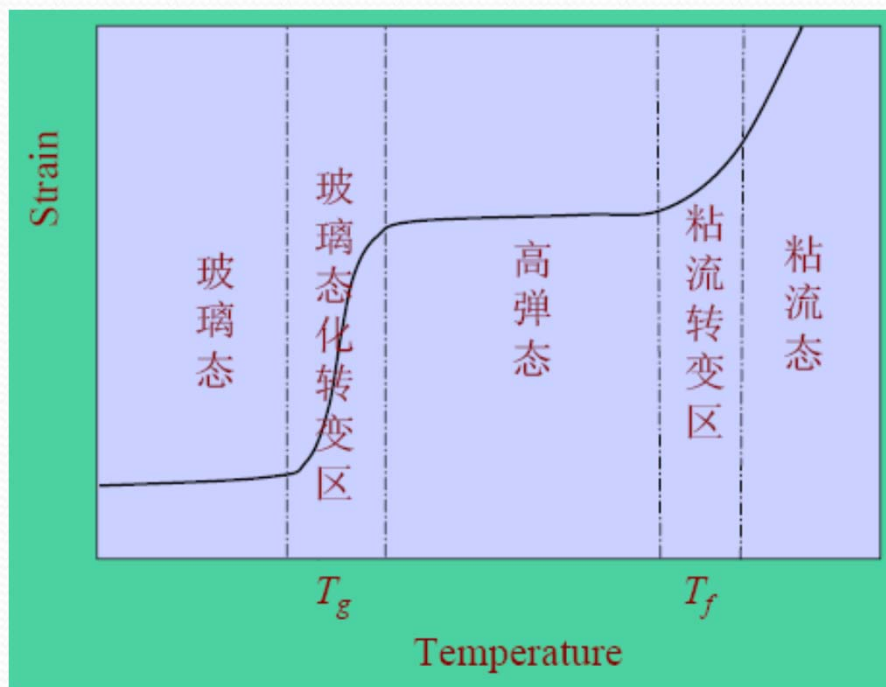
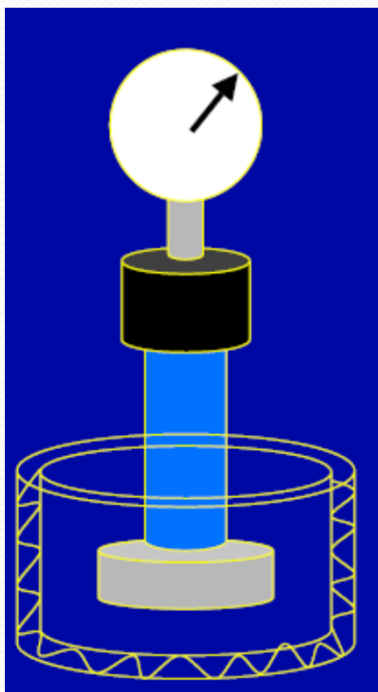


- **DSC**：但差热的定量不准，所以又发明了示差扫描量热法**(DSC)**，用于定量分析。程序控温过程中，以补偿加热器给试样或参比物提供补充热量，始终保持温差 $\Delta T=0$ ，补偿热流速率与试样及参比物等的热容有关，因而可以测定试样的吸热或放热效应以及热容随温度的变化，由对试样的补偿的热量峰 $\Delta H$ 就可以找到发生热力学突变的位置



### (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

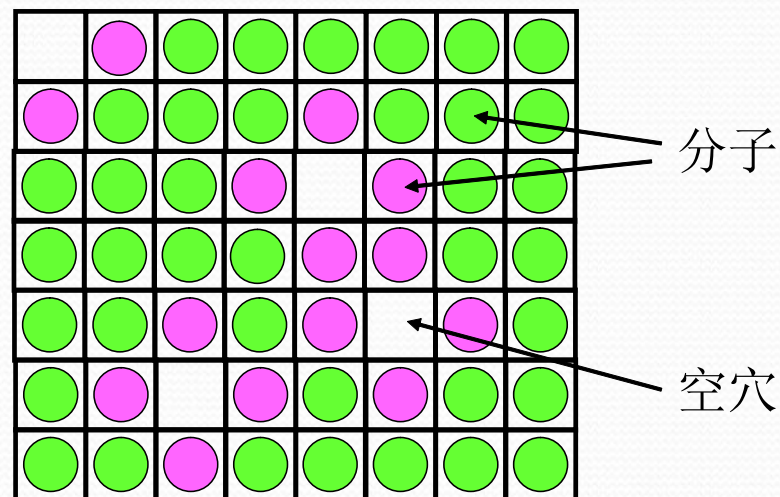
目前常有的三种理论解释：

- ◆ 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)

聚合物的体积组成:

- ◆ 高分子占有体积(occupied volume)
- ◆ 未被高分子占有的自由体积(free volume)，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



红球不动绿球不能动

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

$V_g$ : 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



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。此时，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

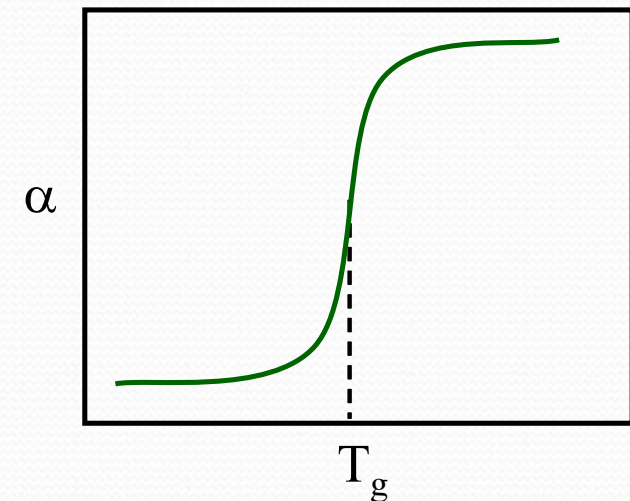
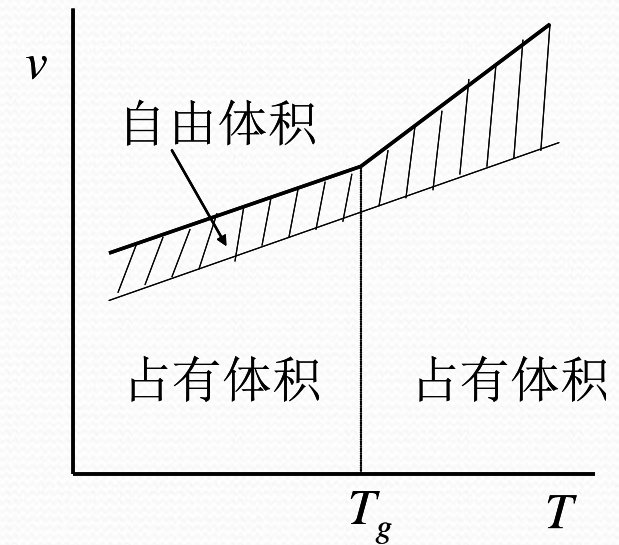
根据自由体积理论，

- ◆ 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

高聚物自由体积的上述变化，必然反映到  
高聚物的比容-温度关系上

$T < T_g$ ：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。

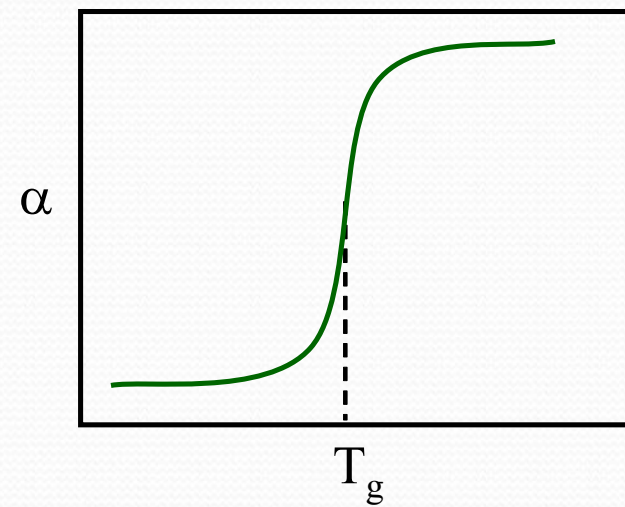
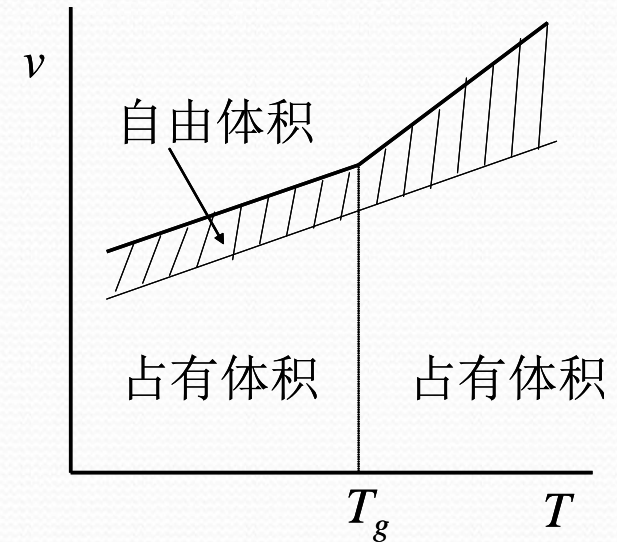
$T = T_g$ ：分子热运动已有足够能量，  
自由体积也开始增加，从而导致链段开始运动，这时高聚物的膨胀系数急剧增加(有拐点)



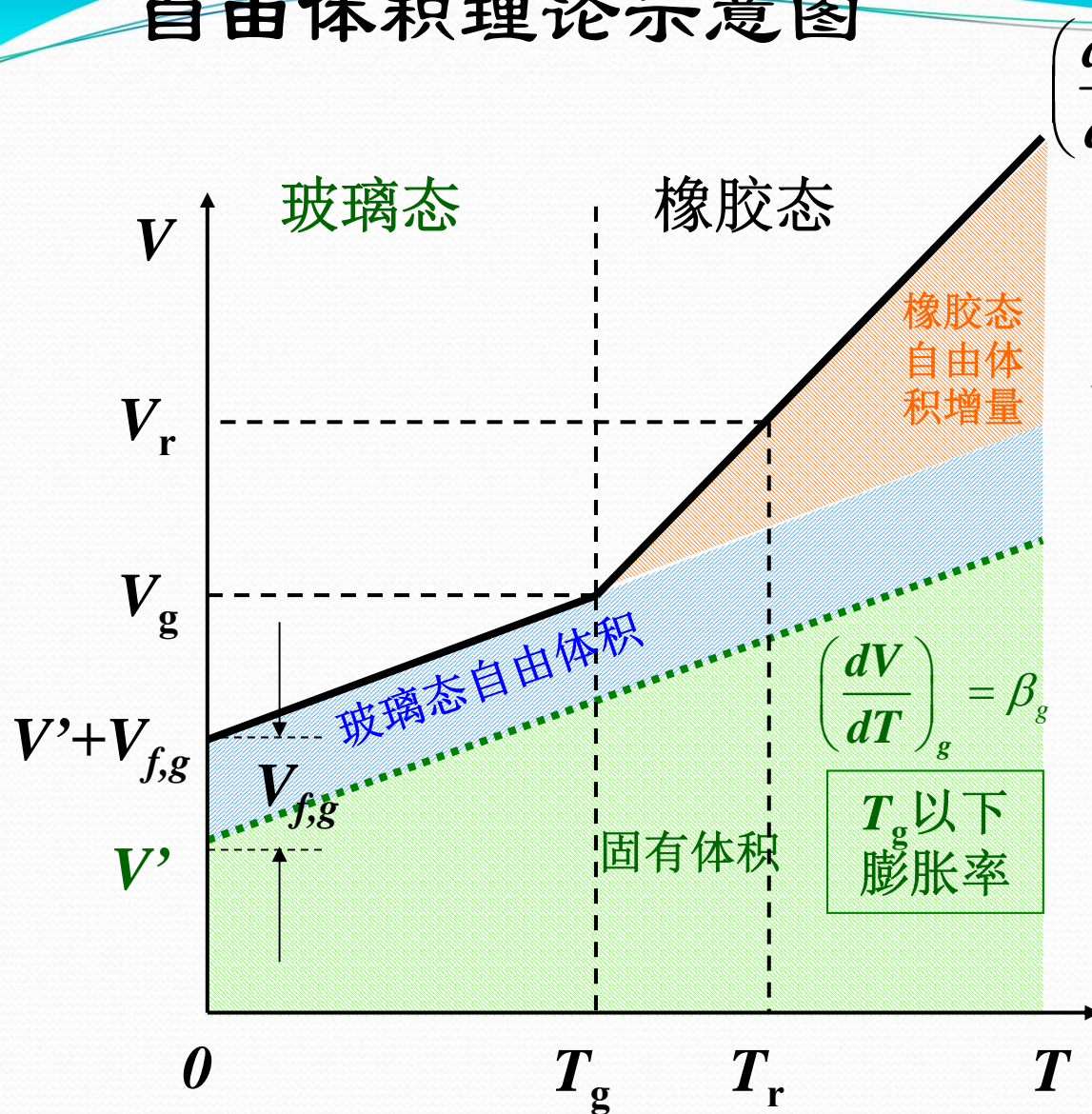


**$T > T_g$  的高弹态时：**高聚物的膨胀，除了链距振幅增大引起的膨胀以外，还有自由体积本身的膨胀，因此高弹态的膨胀系数  $\alpha_r$  远远大于玻璃态的膨胀系数  $\alpha_g$

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



# 自由体积理论示意图



$$T = T_g$$

$$V_g = V_{f,g} + V' + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T_g$$

$$= V_{f,g} + V' + \beta_g T_g$$

$$T > T_g$$

$$V_r = V_g + \left(\frac{dV}{dT}\right)_r (T - T_g)$$

$$= V_g + \beta_r (T - T_g)$$

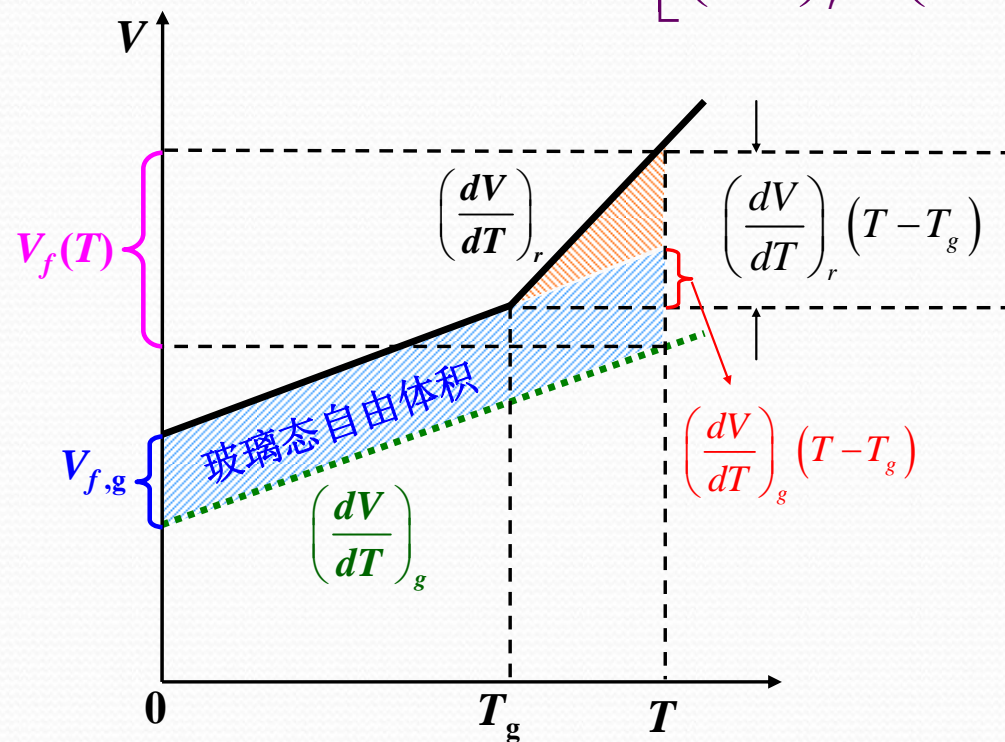


高弹态温度**T**时的自由体积**V<sub>f</sub>(T)**

= 玻璃态自由体积**V<sub>f,g</sub>** + 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<sub>g</sub>**以上体积膨胀率的变化是由于自由体积在**T<sub>g</sub>**以上温度时也发生了膨胀

$T \geq T_g$  时, 自由体积分数  $f_T$ :

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

$$\frac{V_{f,g}}{V_g} = f_g \quad \alpha_r = \frac{1}{V_g} \left( \frac{dV}{dT} \right)_r \quad \alpha_g = \frac{1}{V_g} \left( \frac{dV}{dT} \right)_g$$

$$f_T = f_g + (\alpha_r - \alpha_g)(T - T_g)$$

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g$$

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



### 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:  $T_g \sim T_g + 100$  °C**



## 推导过程

- **Doolittle**方程：（将粘度与自由体积联系起来）

$$\eta = Ae^{BV/V_f}$$


- **A**, **B**是常数；**V**总体积；**V<sub>f</sub>**为自由体积

- 当温度为**T**时：

$$\ln \eta(T) = \ln A + B \cdot \frac{V(T)}{V_f(T)}$$

- 当温度为**T<sub>g</sub>**时：

$$\ln \eta(T_g) = \ln A + B \cdot \frac{V(T_g)}{V_f(T_g)}$$


$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left[ \frac{V(T)}{V_f(T)} - \frac{V(T_g)}{V_f(T_g)} \right]$$




自由体积分数 $f_T$ :



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

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

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

取常用对数得:

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

与**WLF**方程比较得：

$$C_1 = \frac{B}{2.303 f_g} = 17.44$$

$$C_2 = f_g / \alpha_f = 51.6$$

若**B=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，高聚物的自由体积分数都等于**2.5%**，  
与高聚物的类型无关。

玻璃态可以看作是等自由体积分数状态。



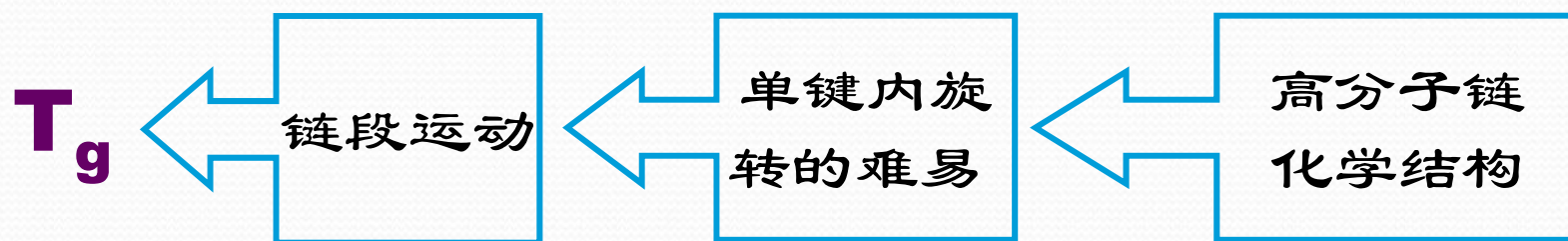
对于链段运动引起的**玻璃化转变过程**，其松弛时间的温度依赖性可以运用从自由体积概念出发建立起来的**WLF**半经验方程来描述：

$$\lg \frac{\tau}{\tau_s} = \frac{-17.44(T - T_s)}{51.6 + (T - T_s)}$$

$\tau_s$ ：在参考温度 $T_s$ 下的松弛时间

### 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。



◆  $T_g$  升高：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

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



# 1. 分子链结构的影响

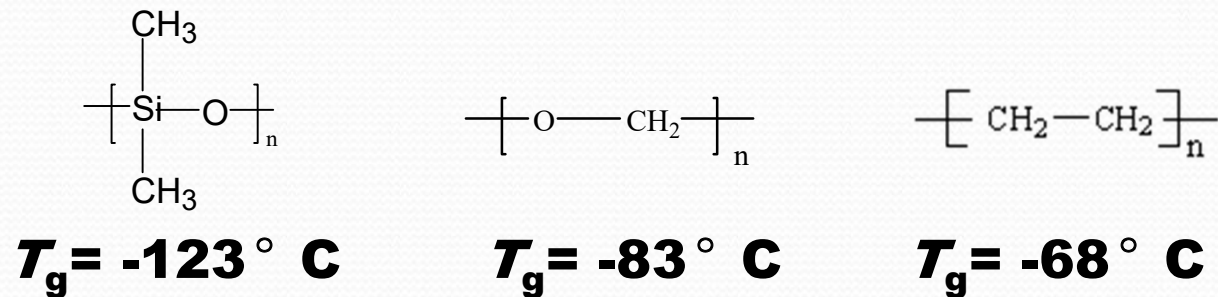
## (1) 主链柔顺性

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。

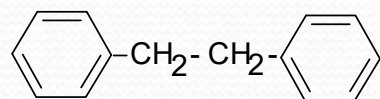
主链柔性 **-Si-O- > -C-N- > -C-O- > -C-C-**



- **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<sub>g</sub>**升高。

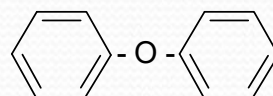
← 柔性 ————— 刚性 →

两个环间  
三个单键  
450~550℃



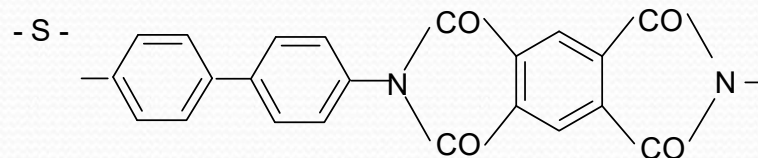
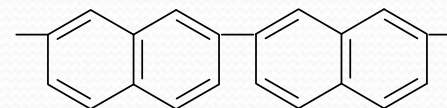
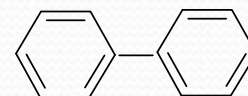
- CH<sub>2</sub> - O -  
- CH - NH -  
- NH - NH -  
- CO - O -  
- CO - NH -

两个环间  
二个单键  
550~600℃



- CH<sub>2</sub> -  
- C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -

两个环间  
一个单键  
650~800℃



梯形聚合物  
1000℃碳化

石墨纤维  
4000℃气化



- **C.** 主链含孤立双键的高分子链都比较柔顺， **$T_g$** 都较低。

- 天然橡胶的 **$T_g = -73^\circ\text{C}$**

- **D.** 在共轭二烯烃中，分子链较为刚性的反式异构体具有较高的 **$T_g$**

$$\text{反式}T_g > \text{顺式}T_g$$

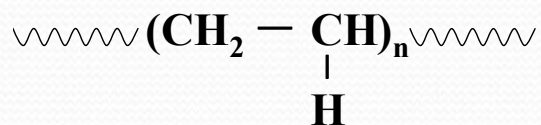
聚**1,4**-丁二烯 (**PB**) : 顺式 **$T_g = -108^\circ\text{C}$** ; 反式 **$T_g = -83^\circ\text{C}$**

聚**1,4**-异戊二烯 (**PI**) : 顺式 **$T_g = -73^\circ\text{C}$** ; 反式 **$T_g = -60^\circ\text{C}$**

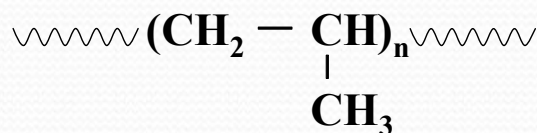
## (2) 侧基

### A. 侧基的极性：

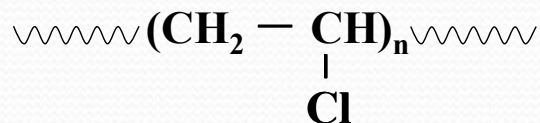
单取代的乙烯聚合物 $-(\text{CH}_2-\text{CHX})-$ ，如果侧基极性 $\uparrow$ ，内旋转受阻程度及分子间相互作用越大， $T_g \uparrow$ 。



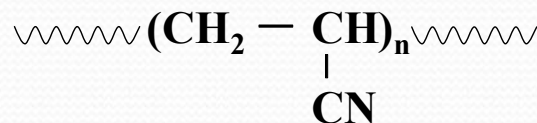
聚乙烯  $T_g = -70^\circ\text{C}$



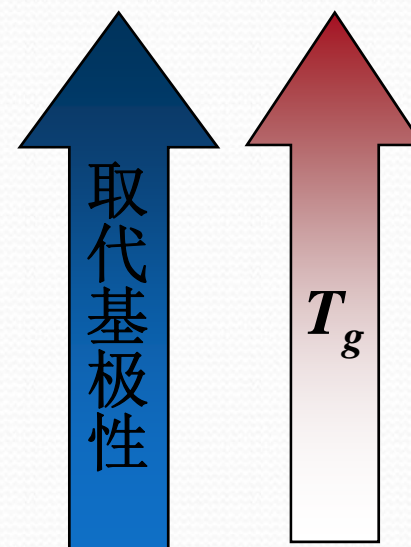
聚丙烯  $T_g = -17^\circ\text{C}$



聚氯乙烯  $T_g = 70^\circ\text{C}$



聚丙烯腈  $T_g = 104^\circ\text{C}$



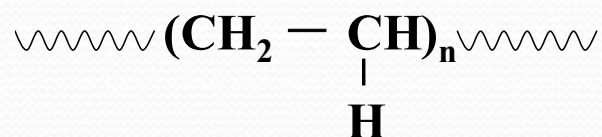
若侧基能形成氢键，也使 $T_g \uparrow$ 。



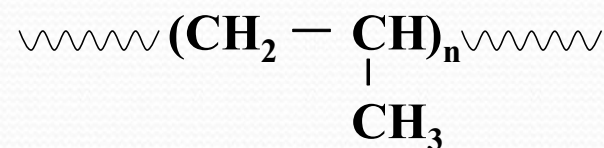
## B. 侧基的尺寸

对 $T_g$ 的影响主要表现基团空间位阻和侧链的柔性

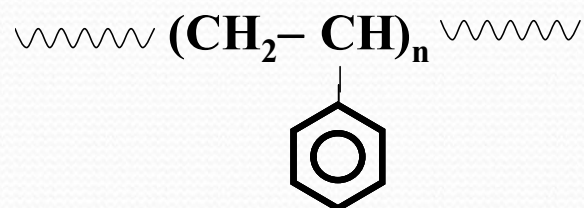
👉 单取代的乙烯聚合物 $-(CH_2-CHX)-$ ，随着侧基 $-X$ 的体积增大，分子链内旋转位阻增加， $T_g \uparrow$ 。



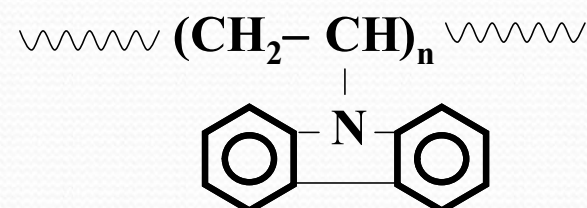
聚乙烯  $T_g = -70^\circ C$



聚丙烯  $T_g = -17^\circ C$



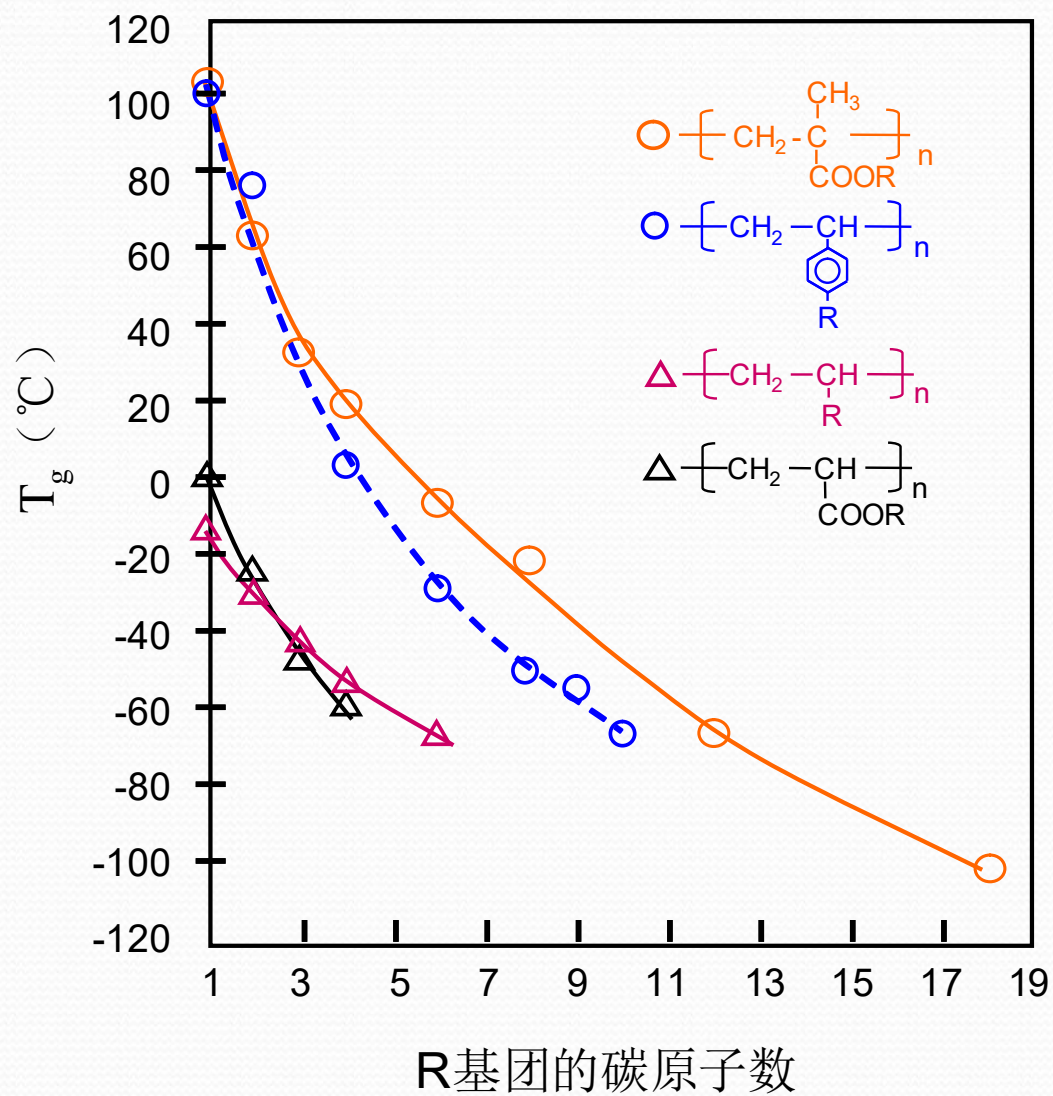
聚苯乙烯  $T_g = 100^\circ C$



聚乙烯吡啶  $T_g = 208^\circ C$

✌️ 侧链是柔性:

✌️ 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。

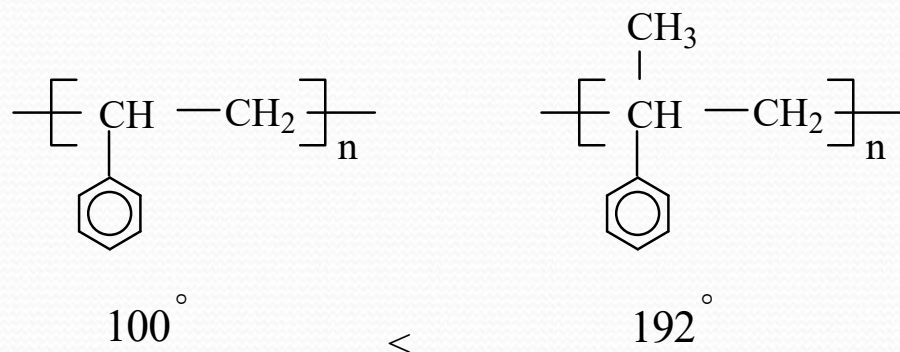
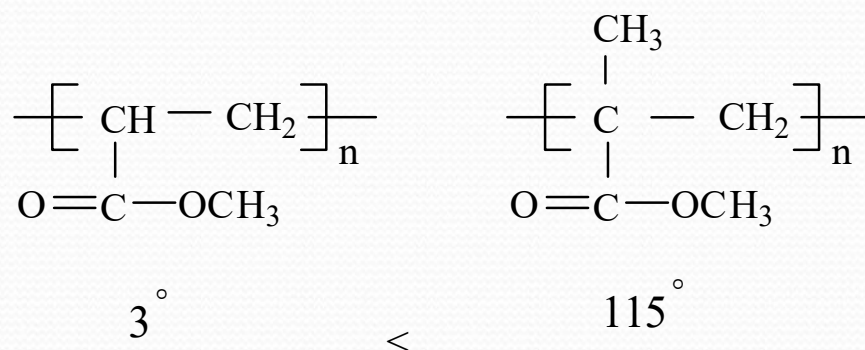




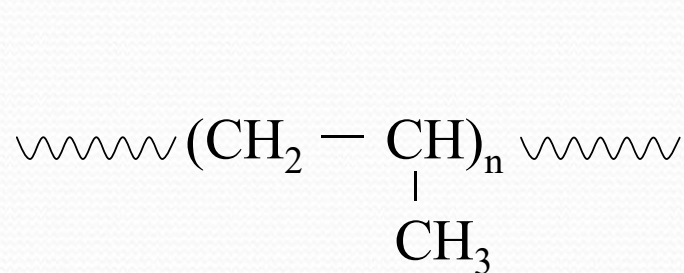
## C. 侧基的对称性

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

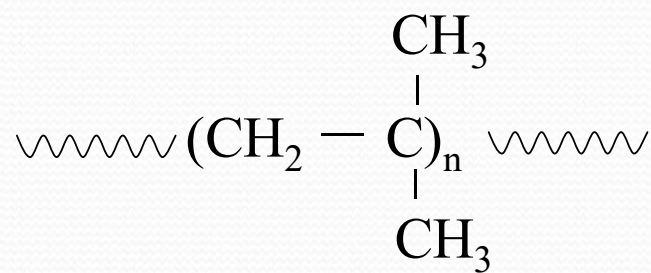
👉 如果是不对称取代 ( $X \neq Y$ )，空间位阻增加， $T_g \uparrow$ 。



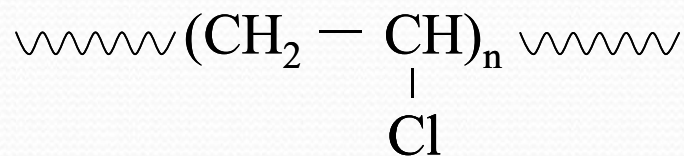
✌️ 如果在季碳原子上作对称取代，则主链内旋转位垒反而比单取代时小，链柔顺性回升， $T_g$ 下降。如：



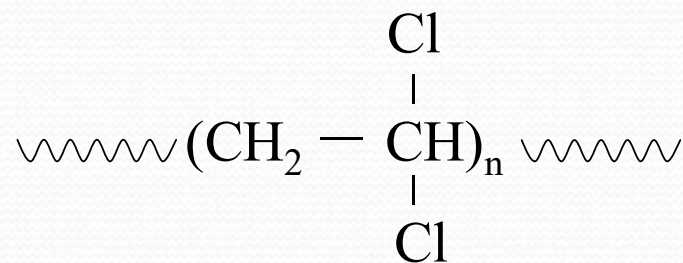
聚丙烯  $T_g = -17^\circ\text{C}$



聚异丁烯  $T_g = -70^\circ\text{C}$



聚氯乙烯  $T_g = 70^\circ\text{C}$



聚偏氯乙烯  $T_g = -19^\circ\text{C}$



## D. 旋光异构体的影响

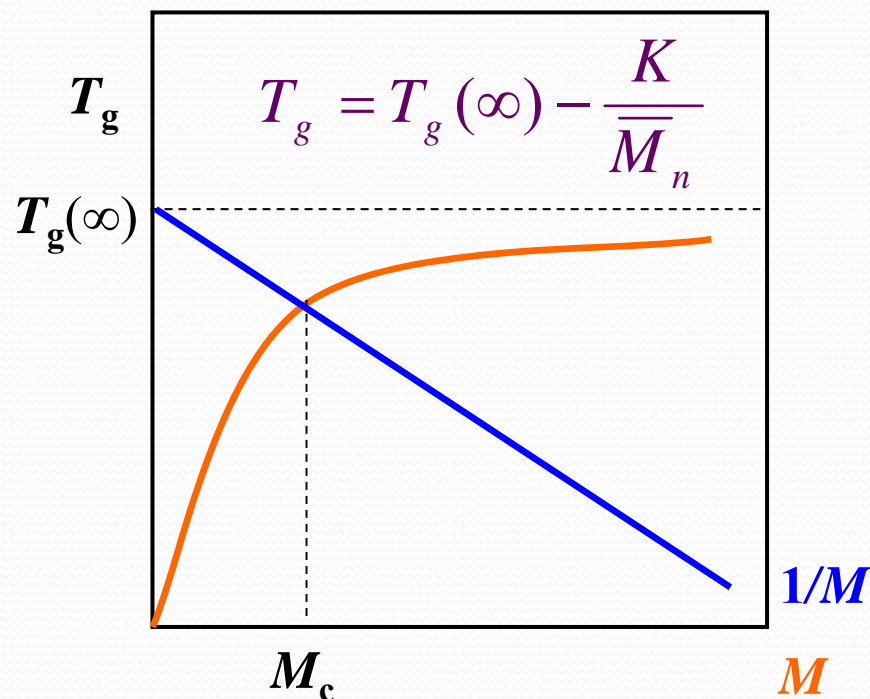
- ✎ 单取代的聚烯烃，不同旋光异构体的 $T_g$ 无差别。
- ✎ 1,1-不对称二取代烯类聚合物中，间同 $T_g >$  全同 $T_g$
- 如：**PMMA**，间同 $T_g = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，全同 $T_g = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$

### (3) 分子量

分子链两头的端链，只有一端受牵制，活动能力比中间的链段强，带有过剩自由体积。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。

当分子量增大到某一临界值  $M_c$  时，端链的比例可以忽略不计， $T_g$  不再与分子量有关。

$T_g(\infty)$  是分子量为无限大时高聚物的玻璃化转变温度， $K$  是每一个高聚物的特征常数。





## 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。

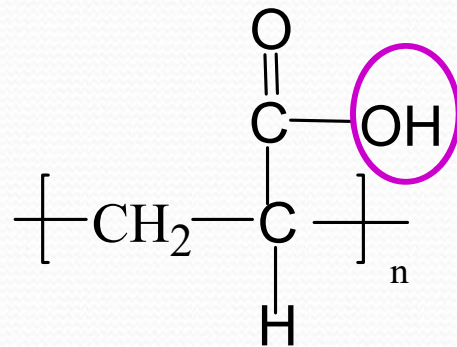
极性

**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：

**聚辛二酸丁二酯(  $T_g = -57^\circ\text{C}$  ) , 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,  $T_g > 500^\circ\text{C}$**

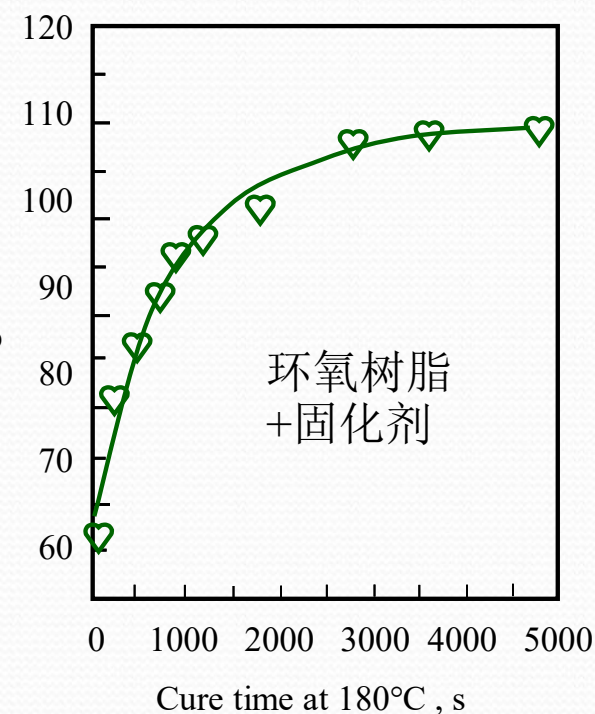
### 3. 交联

轻度交联由于交联点密度很小而不影响分子链段的运动，对玻璃化转变温度影响很小。

随着化学交联点密度的增加，分子链活动受约束的程度增加，相邻交联点之间的平均长度减小，柔顺性减小，链段活动的空间（自由体积）缩小，从而使聚合物的  $T_g$  升高。交联度越高， $T_g$  越高。

$$T_{g_x} = T_g + K_x \rho$$

交联高聚物的  $T_g$       未交联高聚物的  $T_g$       交联密度





## 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。

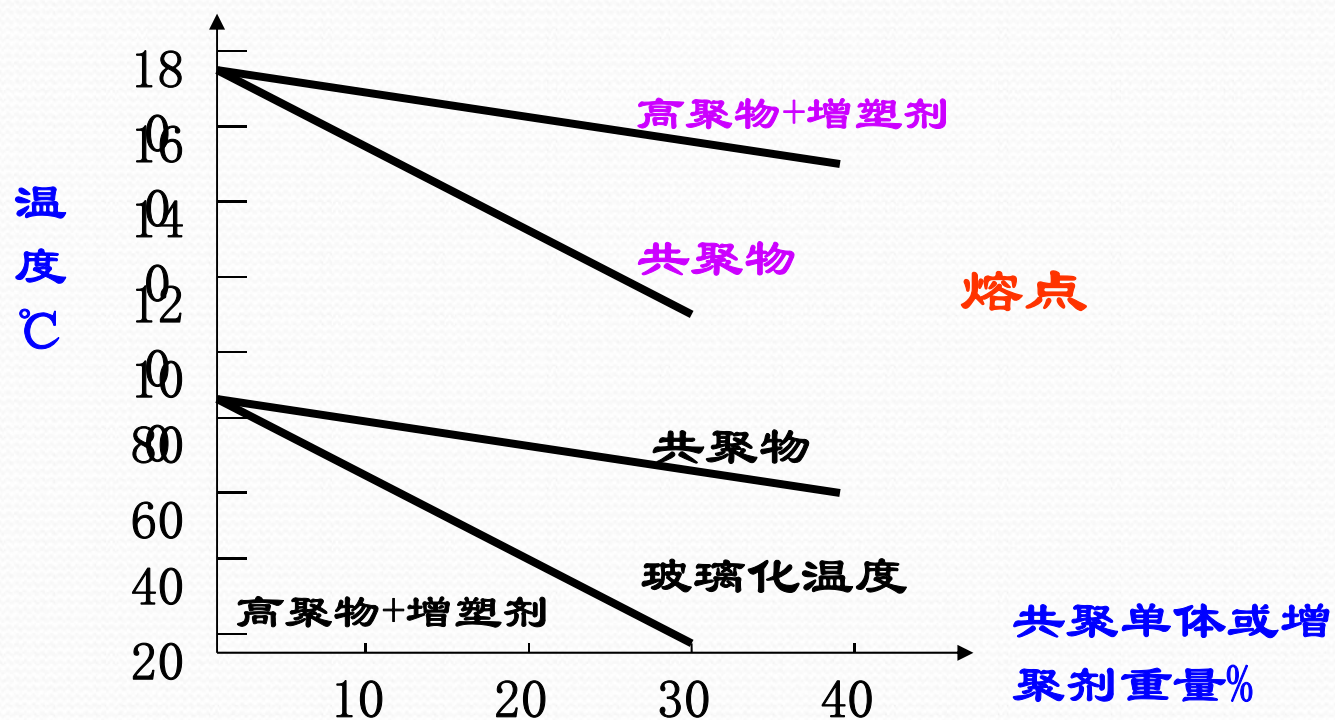
- 如PVC， $T_g=78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，室温下是硬质塑料；加入45%的增塑剂后， $T_g=-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，可做橡胶。

- 增塑体系 $T_g$ 表示为：
$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_d}{T_{g,d}} + \frac{W_p}{T_{g,p}} \quad \text{或} \quad T_g = V_p T_{g,p} + V_d T_{g,d}$$

- 下标d和p分别表示增塑剂和高聚物；
- $W$  为质量分数， $V$  为体积分数。

## 5. 共聚

共聚作用在降低熔点的效应比增塑作用更为有效  
而增塑作用在降低玻璃化温度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。





## (1) 无规共聚物

- $T_g$  受共聚单体性质及其相对含量的影响，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。
- 如果把共聚物的  $T_g$  看作是其组分均聚物  $T_{gA}$  和  $T_{gB}$  的适当的重均值，则可得到如下简单的关系式

$$K_A W_A (T_g - T_{gA}) + K_B W_B (T_g - T_{gB}) = 0$$

- $K_A$  和  $K_B$  分别为组分 **A** 和 **B** 的特征常数
- $W_A$  和  $W_B$  分别为组分 **A** 和 **B** 的重量分数

- 取  $k=K_B/K_A$ ，则上式可以改写成共聚物  $T_g$  对其组分重量
- 分数  $W_A$  或  $W_B$  的线性关系

$$T_g = \frac{W_A T_{gA} + k W_B T_{gB}}{W_A + k W_B}$$

- 因为  $W_A + W_B = 1$ ，代入，也可解得

$$T_g = \frac{T_{gA} + (k T_{gB} - T_{gA}) W_B}{1 + (k - 1) W_B}$$

- 称为 **Gordon-Taylor** 方程，广泛用于非晶无规共聚物中。



无规共聚是连续改变 $T_g$ 的好方法。对 $T_g$ 较高的组份而言，引入另一 $T_g$ 较低组份，其作用与增塑相似，因此，相对于外加增塑剂的情况把共聚引起的增塑作用称作内增塑作用。

## (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

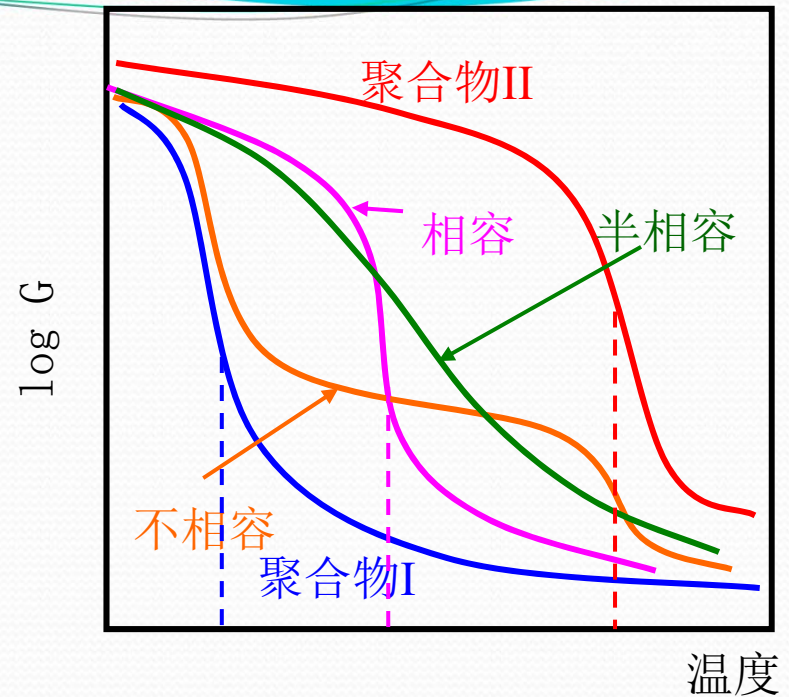
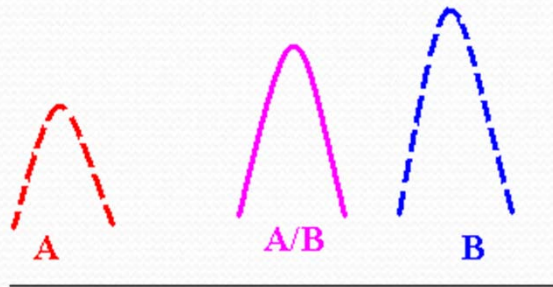
存在一个或两个 $T_g$ ，则取决于两组分的相容性。

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 $T_g$

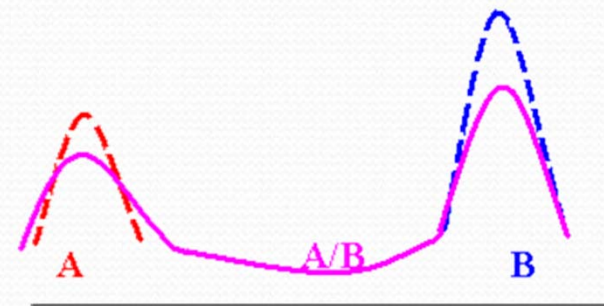
## 6. 共混

① 热力学互容，单相结构，一个 $T_g$ 介于两种高聚物的玻璃化转变温度之间。



② 不相容，两个 $T_g$ ，分别对应于各自玻璃化转变温度

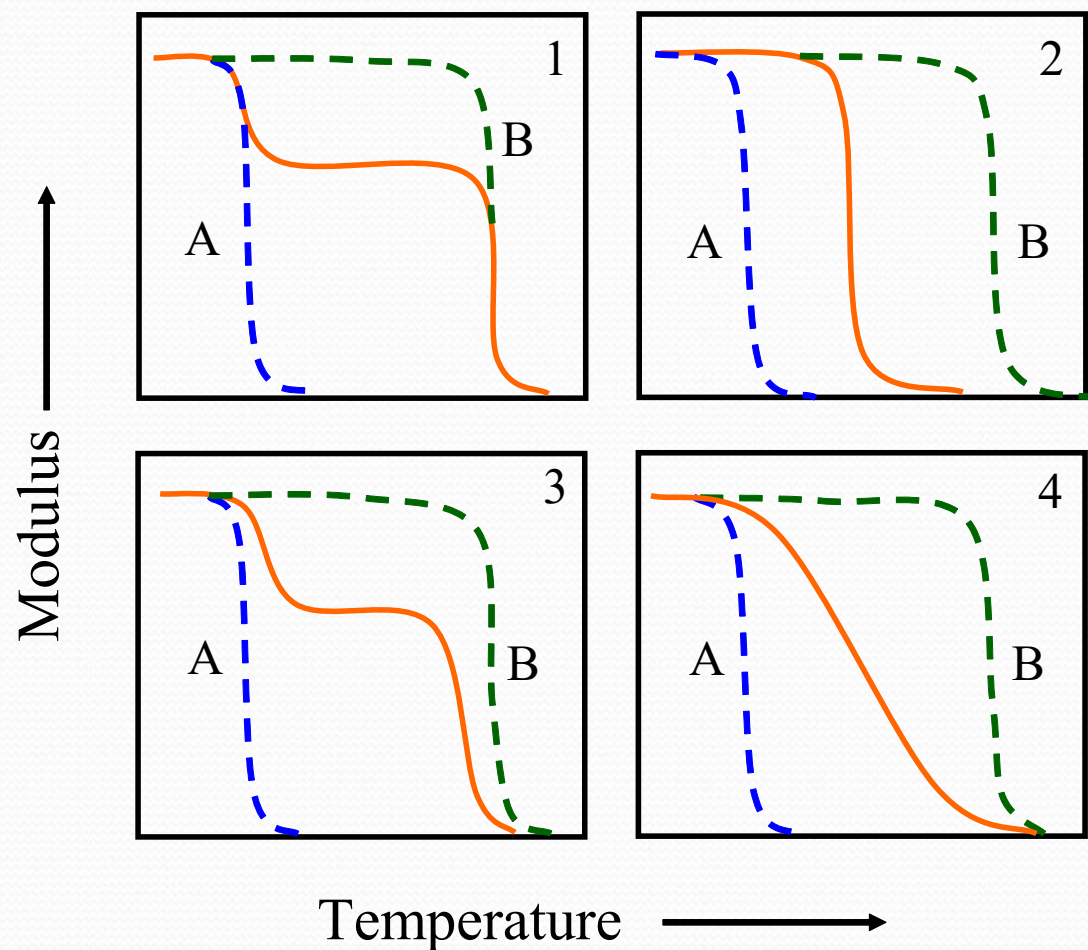
③ 部分相容，存在富A相和富B相，两个 $T_g$ ，相互靠近。





玻璃化转变温度常常被采用来表征共混高聚物的相容性

思考题：判断下图两种聚合物的相容性

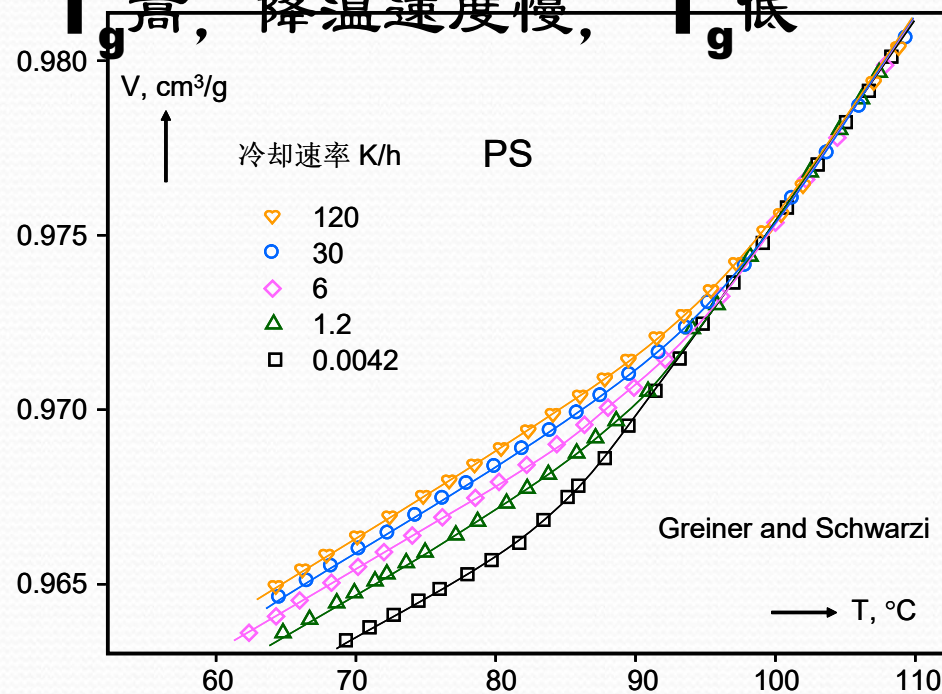


## 7. 变温速率

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



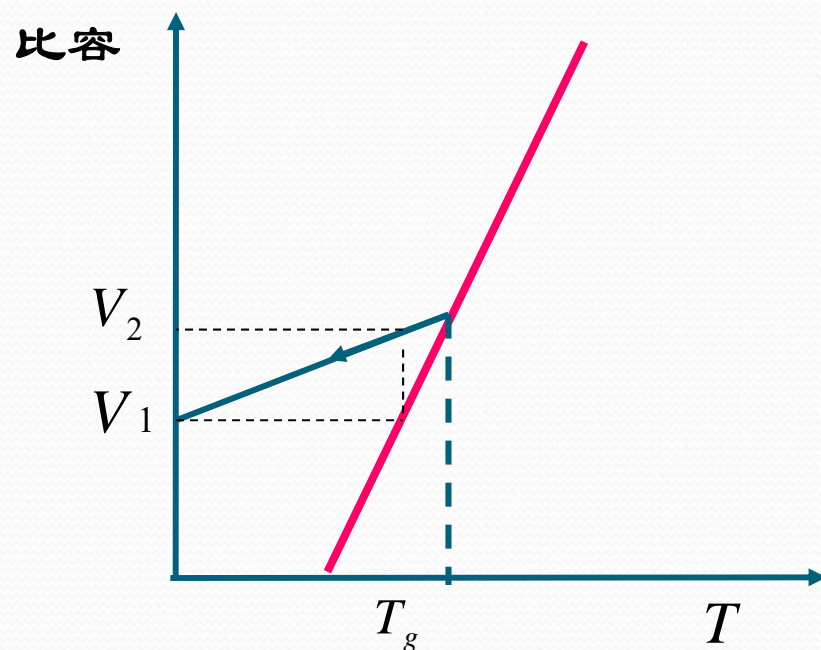
冷却速率越高， $T_g$ 越高



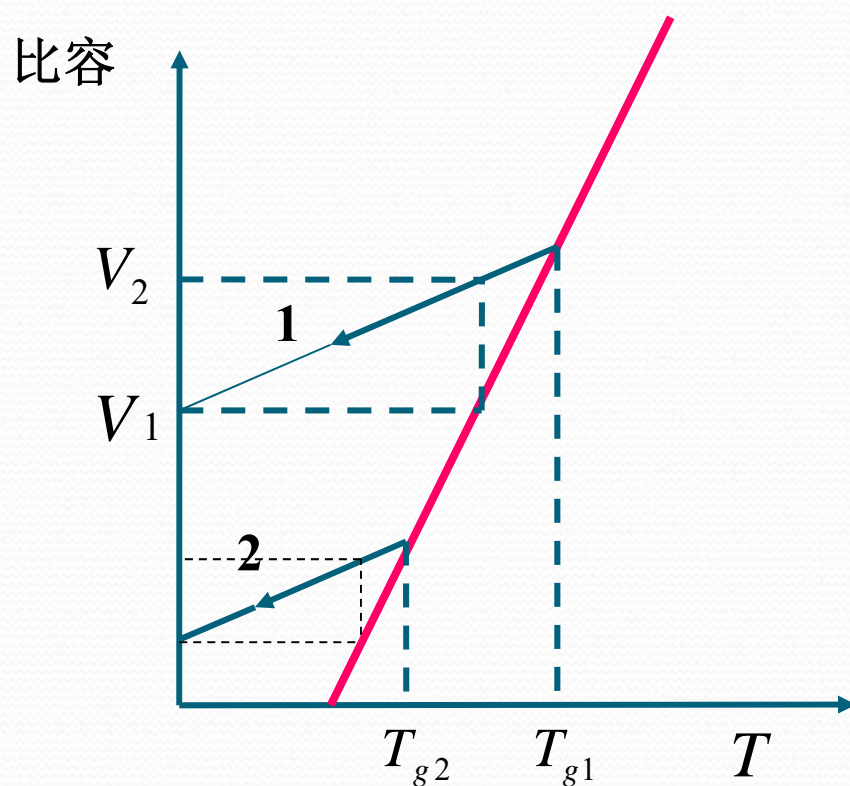
## 解释：

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。

但是由于温度降低快（即使不太慢）时，体系粘度却很快变大，这种调整不能及时地进行（多余的自由体积不能及时扩散到体系外面），致使高聚物的实际体积总比该温度下最后应具有平衡体积大。在比体积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于实际体积，曲线拐折越早，则对应的 $T_g$ 越高。



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（几乎不可能），则比容将沿平衡线下降为一直线而无拐折，因此测不出 $T_g$ 。所以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。

思考：如果升温速率快会怎样？如何解释？



## 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 $T_g$ 。

例：无定形聚对苯二甲酸乙二酯的 $T_g = 69^\circ\text{C}$ ，而结晶聚对苯二甲酸乙二酯的 $T_g = 81^\circ\text{C}$ (结晶度 $\approx 50\%$ )，随结晶度的增加 $T_g$ 也增加。

## 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。Boyer提出了 $T_g$ 与张力 $f$ 的关系：

$$T_g = A - Bf$$

PVC在2000 kg/cm<sup>2</sup> 的张力下， $T_g$ 降到50°C

### (2) 外力作用的速度或频率

聚合物链段运动是一个松弛过程，如果外力作用时间短(频率大，即作用速度快，观察时间短)，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，使测得的 $T_g$ 偏高



**$T_g$** 与测量时间的关系可用**WLF**方程来描述，如果观察时间 **$t_1$** 和 **$t_2$** 对应的玻璃化转变温度为 **$T_{g1}$** 和 **$T_{g2}$** ，则有：

$$\lg t_2 - \lg t_1 = \frac{-C_1(T_{g2} - T_{g1})}{C_2 + (T_{g2} - T_{g1})} \quad \longrightarrow \quad T_{g2} = T_{g1} + \frac{C_2 \lg(t_1/t_2)}{C_1 - \lg(t_1/t_2)}$$

若 **$t_1/t_2=10$** ，则 **$T_{g1}$** 比 **$T_{g2}$** 降低约 **$3^\circ\text{C}$** 。即变温速度降低至 **$1/10$** ， **$T_g$** 降低 **$3^\circ\text{C}$** 。

此式是**WLF**方程的另一形式，在 **$T_g$** 到 **$T_g + 100^\circ\text{C}$** 范围内适用。

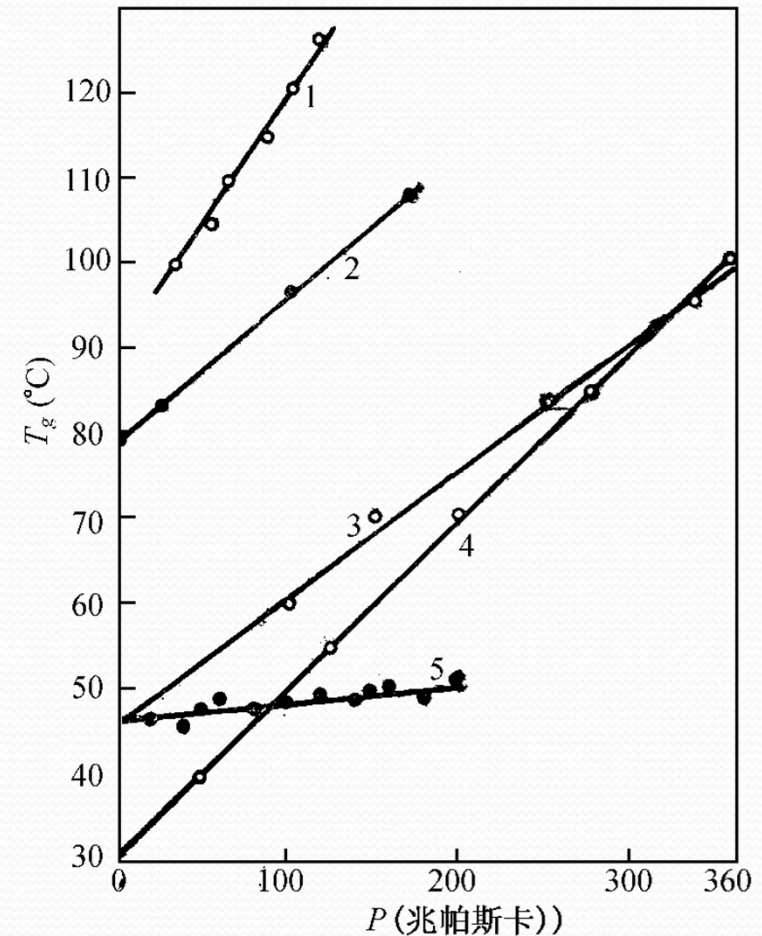
### (3) 围压力

围压力增加使自由体积减少， $T_g$  线性升高。

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{K_f}{\alpha_f} = \frac{\Delta K}{\Delta \alpha}$$

$K_f$  为自由体积的等温压缩系数

$\Delta K$  为  $T_g$  上下的压缩系数差



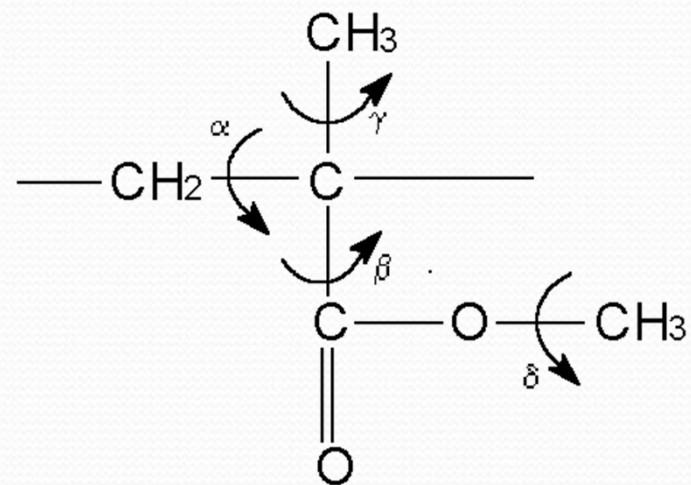
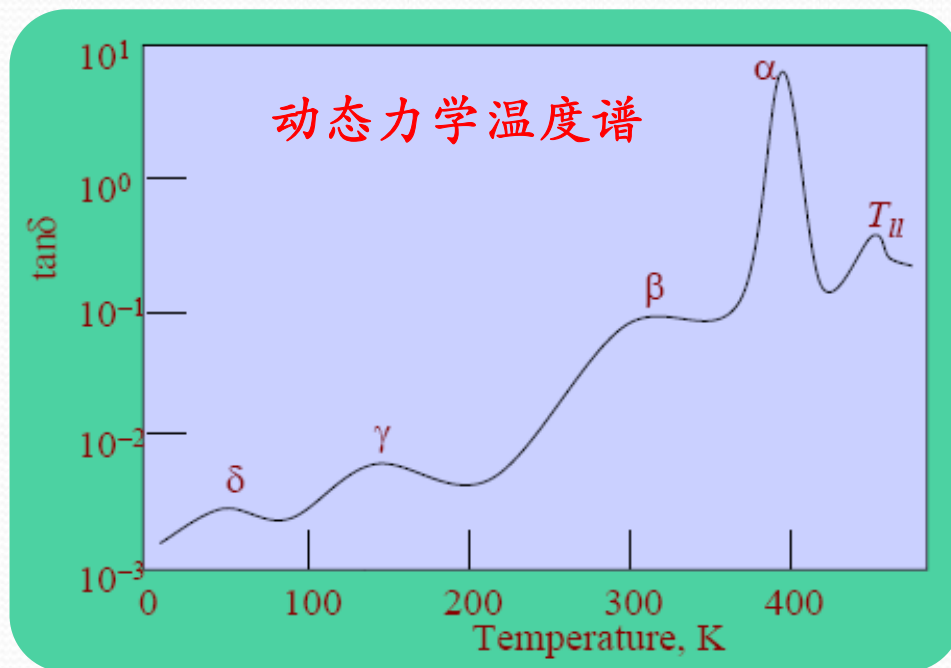
玻璃化温度对压力关系图

1, 聚苯乙烯; 2, 酚酞; 3, 酚醛树脂;  
4, 松香; 5, 水杨苷



## 四. 玻璃化温度以下的转变 (次级松弛)

- 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。



PMMA的次级松弛

**次级松弛**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。



# 思考与讨论

1. 讨论影响玻璃化温度的各种因素。
2. 试解释为什么高聚物的玻璃态比低分子玻璃态的韧性大？
3. 描述下列聚合物的比容随温度的变化；  
(1) 完全非晶态聚合物，(2) 完全结晶的聚合物，(3) 部分结晶的聚合物。