

## 第二章 非晶态聚合物

### 概述

分子的**凝聚态**结构是指平衡态时分子与分子之间的几何排列。

物质内部质点(分子、原子、离子)在空间的排列情况可分为:

**近程有序**——围绕某一质点的最近邻质点的配置有一定的秩序[邻近质点的数目(配位数)一定;邻近质点的距离一定;邻近质点在空间排列的方式一定]

**远程有序**——质点在一定方向上,每隔一定的距离周期性重复出现的规律。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

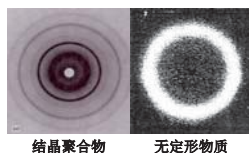
1

高聚物凝聚态结构:

起初认为是缠结的乱线团,无规整结构;不均一的长而柔的链分子形成规整晶体结构难以想象。

X射线衍射研究发现:

虽然宏观不规整,但包含具有三维远程有序结构的微小**晶粒**。



**高聚物**的凝聚态结构是指高分子链段之间的几何排列和堆砌结构。除了**没有气态(为什么?)**,几乎小分子所有的物态它都存在,只不过要复杂得多。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

4

经验证明:即使有同样链结构的同一种高聚物,由于加工成型条件不同,制品性能也有很大差别。

缓慢冷却的PET(涤纶片)是脆性的;

迅速冷却,双轴拉伸的PET(涤纶薄膜)是韧性很好的材料。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

7

凝聚态与相态

**凝聚态**:物质的**物理状态**,是根据物质的分子运动在宏观力学性能上的表现来区分的,通常包括**固、液、气**(态),称为物质三态

**相态**:物质的**热力学状态**,是根据物质的结构特征和热力学性质来区分的,包括**晶相、液相和气相**(或态)

一般而言,气体为气相,液体为液相,但固体并不都是晶相。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

2



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

5

## 第一节 分子间的相互作用

### 一. 高分子间的相互作用力

#### 1. 范德华力

##### (1) 静电力

**极性**分子之间的**永久偶极**之间的相互吸引力。

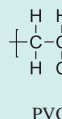
静电力的作用能一般在13-20 kJ/mol (3-5 kcal/mol)之间。

静电力与**温度**有关,温度上升,作用力减小。

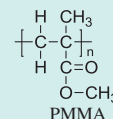
$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{R^6 kT}$$

偶极矩  
分子间距离

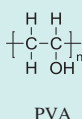
极性高聚物分子间的  
作用力主要是静电力。



PVC



PMMA



PVA

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

8

小分子的三个基本物理状态对应三个热力学状态:

固体——晶态,内部的质点既近程有序,又远程有序(三维)。

液体——液态,物质质点只是近程有序,而远程无序。

气体——气态,分子间的几何排列既近程无序,又远程无序。

小分子的两个过渡态:

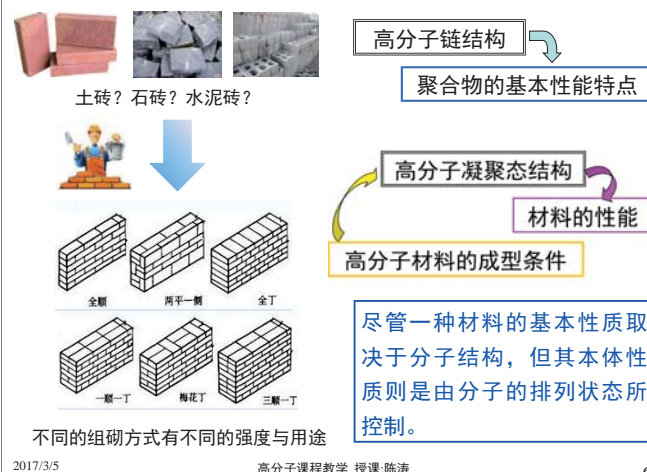
**玻璃态**——**非晶态**,有一定形状和体积的过冷液体,分子运动被冻结。**固态**,**液相**,短期觉察不到分子运动。

**液晶态**——**排列相当有序的液态**。是从各向异性的晶态过渡到各向同性的液体之间的过渡态,一般由较长的刚性分子形成。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

3



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

6

### (2) 诱导力

是极性分子的**永久偶极**与其它分子上引起的**诱导偶极**之间的相互作用力。不仅存在**极性分子与非极性分子**之间,也存在于**极性分子与极性分子**之间。

诱导力的作用能一般在6-13 kJ/mol (1.5~3 kcal/mol)。

诱导力与**温度**无关。

$$E_D = -\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{R^6}$$

极化率

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

9

### (3) 色散力

分子**瞬时偶极**之间的相互作用力，存在于一切**极性**和**非极性**分子之间。

色散力的作用能一般在0.8-8 kJ/mol (0.2-2 kcal/mol)。

色散力色散力**不受温度影响**

$$E_L = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad \text{电离能}$$

以上三种力统称为范德华力，是永久存在于一切分子之间的一种吸引力。这种力**没有方向性和饱和性**。三者中**静电力的作用能最大**。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

10

## 1. 内聚能

克服分子间的作用力，把一摩尔液体或固体移到其分子间的引力范围之外所需要的能量。

$$\Delta E = \Delta H_v - RT \quad (\text{liquid}) \quad \text{或} \quad \Delta E = \Delta H_s - RT \quad (\text{solid})$$

摩尔蒸发热      摩尔升华热      转化为气体时所做的膨胀功

$$\Delta W = P \cdot \Delta V \approx PV = nRT = RT$$

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

13

线型高聚物的内聚能密度

Polymer	Name	CED (J/m <sup>3</sup> )	
PE	Polyethylene	259	Rubber
PIB	Polyisobutylene	272	
NR	Natural rubber	280	
BR	Butadiene rubber	276	
SBR	Styrene-butadiene rubber	276	
PS	Polystyrene	305	Plastics
PMMA	Poly(methyl methacrylate)	347	
PVAc	Poly(vinyl acetate)	368	
PVC	Poly(vinyl chloride)	381	
PET	Poly(ethylene terephthalate)	477	Fiber
Nylon66	Polyamide 66	774	
PAN	Polyacrylonitrile	992	

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

16

## 2. 氢键 (hydrogen bond)

是极性很强的**X-H**键上的氢原子，与另外一个键上电负性很大的原子**Y**上的孤对电子相互吸引而形成的一种键**(X-H...Y)**。作用能21~42 kJ/mol，**大于静电作用能**。

氢键具有**方向性**和**饱和性**。既可在分子间形成，也可在分子内形成。

在极性的高聚物，如聚酰胺、纤维素、蛋白质等中，都有**分子间氢键**。在蛋白质、纤维素中还存在**分子内氢键**。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

11

## 2. 内聚能密度

单位体积内的内聚能。

$$CED = \frac{\Delta E}{v}$$

(v为摩尔体积)

由于高聚物之间的分子间力超过了组成它的化学键的键能，因此，高聚物不能气化，不能直接测定它的内聚能和内聚能密度，根据聚合物在不同溶剂中的溶解能力来间接估计。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

14

## 第二节 聚合物的非晶态结构模型

非晶态结构是一个比晶态更为普遍存在的聚集形态，通常把高聚物分子链不具备三维有序排列的聚集状态称为非晶态，涉及到**玻璃态**、**高弹态**、**粘流态**以及**结晶中的非晶部分**

(1)**无定形高聚物**从熔体冷却时，**只能形成无定型态**(玻璃态)。

如**无规立构聚合物**，**无规PS**、**无规PMMA**。

(2)有些高聚物**结晶速度非常缓慢**，以致于通常冷却速度下结晶度非常低，通常以**非晶态（玻璃态）**存在。如**PC**。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

17

## 二. 内聚能密度 (cohesive energy density, CED)

聚合物分子间作用力的大小，是各种吸引力和排斥力所作贡献的综合反映。这种分子链间的作用力使得高分子链不易分开，赋予聚合物机械强度。

高分子分子量又很大，且存在多分散性，因此，不能简单的用某一种作用力来表示，只能用宏观的量来表征高分子链间作用力的大小。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

12

## 3. 高聚物的内聚能密度与其物理性能之间的关系

(A) **CED < 290 兆焦/米<sup>3</sup>** (70卡/厘米<sup>3</sup>)

**非极性**高聚物，分子间力主要是**色散力**，相互作用弱，加上分子链的柔顺性较好，这些高聚物易于变形，富有弹性，可用做**橡胶**。

(B) **CED > 420 兆焦/米<sup>3</sup>** (100卡/厘米<sup>3</sup>)

分子链上有**强极性基团**，或者能形成**氢键**，分子间作用力大，因而有较好的机械强度和耐热性，再加上分子链结构比较规整，易于结晶、取向，成为优良的**纤维**材料。

(C) **290 < CED < 420 兆焦/米<sup>3</sup>** (70-100卡/厘米<sup>3</sup>)

这类分子间力居中，适合于做**塑料**使用。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

15

(3)低温下结晶较好，但**常温下难结晶**的高聚物，如**天然橡胶**和**顺丁橡胶**等玻璃化温度较低的高聚物，在常温下呈高弹态无定形结构。

(4)**熔体**(粘流态或熔融态)及过冷的熔体中仍为非晶状态。

(5)结晶高聚物除了晶区外，不可避免地含有**非晶区**部分。

对非晶态结构的研究比对晶态结构的研究困难得多，对非晶态结构的认识还较粗浅。

目前主要有**两种理论模型**，**两相球粒**(局部有序)模型和**无规线团**模型，两者尚存争议，无定论。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

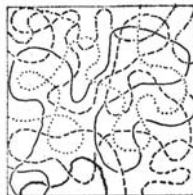
18

## 一. 无规线团模型 (Flory, 1949)

从统计热力学理论出发推导

### 1. 主要观点——完全无序

非晶态中, 分子链构象与溶液中一样, 呈无规线团状, 线团分子之间相互贯穿、相互缠结, 不存在局部有序结构, 聚集态结构上是均相的。



模型中, 分子链间存在着额外的空隙, 即所谓**自由体积**。自由体积越大, 分子排列的越疏松, 密度越小。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

19

(3) 用**小角X-射线散射**方法测定含银盐标记的聚苯乙烯在聚苯乙烯**本体**中的均方末端距, 其结果同 **$\theta$  溶液**中聚苯乙烯的**均方末端距相近**, 表明聚苯乙烯在本体和溶液中有相同的构象。

(4) **中子小角散射**实验结果, 非晶态高聚物在**本体**和**溶液**中的**均方旋转半径相近**, 旋转半径与分子量的关系相同。

### 3. 不能解释的实验现象

X-射线衍射和电子显微镜发现非晶聚合物中存在局部有序性。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

22

## 2. 可解释的实验事实

(1) 橡胶弹性的回缩力—无序的粒间相为橡胶弹性变形的回缩力提供必要的构象熵。

(2) 实验测得非晶区与晶区密度比:

$$\rho_a(\text{amorphous})/\rho_c(\text{crystalline})=0.85-0.96,$$

比无规线团模型推算的密度比高(完全无规则为 $\rho_a/\rho_c < 0.65$ )

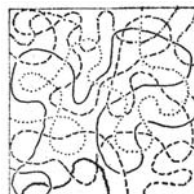
说明存在一些有序区, 使材料的真实密度较高。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

25

**本体**中, 每一条高分子链都处在许多相同的高分子链的包围之中, **分子内及分子间的相互作用是相同的**, 这样的高分子链应该是**无干扰**的, 分子链应取无规构象, 并符合高斯分布, **本体中的均方末端距与 $\theta$ 溶剂中一样**。



2017/3/5

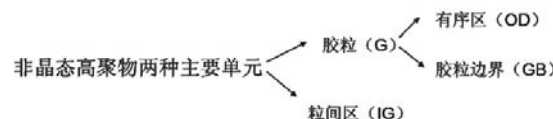
高分子课程教学 授课:陈涛

20

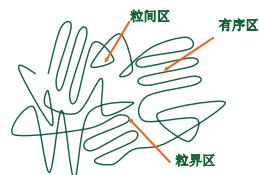
## 二. 两相球粒模型 (Yeh, 1972)

(局部有序模型, 折叠链缨状胶束粒子模型)

### 1. 主要观点——局部有序



**有序区 (OD)** 约 2~4 nm。分子链大致平行排列, 链段间有一定距离



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

23

(3) 由于在熔体中已经有部分有序性, 这就容易解释高聚物从**熔体冷却快速结晶**时, 可形成较规则由折叠片晶组成球晶的事实。即: 粒子相中链段的有序堆砌, 为**结晶的迅速发展**准备了条件。

(4) 非晶高聚物缓慢冷却或**退火后密度增加**—粒子相有序程度的增加和粒子相的扩大。

### 总之

**聚合物的晶体的有序性小于低分子晶体;**  
**聚合物非晶态的结构有序性大于低分子非晶态。**

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

26

## 2. 实验依据

橡胶的弹性理论和溶液的流体力学性能

(1) 橡胶弹性理论完全建立在无规线团模型的基础上, **弹性模量和应力-温度系数关系不随稀释剂的加入而有反常的改变**。说明在非晶态下, 分子链是完全无规的, **不存在可被进一步溶解或拆散的有序结构**。

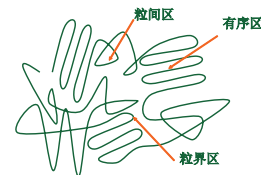
(2) 用**辐射交联**技术分别使非晶高聚物的**本体**和相应的**溶液**交联, 发现两者的**分子内交联倾向没有区别**, 辐射交联的几率相当。说明非晶分子链结构在本体中和在溶液中一样, 不存在紧缩线团或折叠链等有序结构。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

21

**胶粒边界 (粒界区GB)** 是围绕胶粒有序区 (OD) 形成的粒界, 其尺寸为1~2 nm, 是由折叠弯曲部分、链端和由一个有序区 (OD) 伸展到一个粒间区 (IG) 的分子链部分链节所组成 (缠结点、连接链)



**粒间相 (IG)** 由分子链无规线团、低分子量物质和链末端等组成, 它们无规地缠绕在一起, 该区的尺寸约1~5 nm。  
**一条高分子链可通过几个胶粒和粒间区。**

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

24

## 第三节 非晶态聚合物的分子运动和热转变

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。

同一种高聚物, 结构不变, 只是由于不同温度或外力, 分子运动的情况不同, 可以表现出非常不同的物理性质。



Rubber 在低温下变硬



PMMA, T>100°C, 变软

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

27



## 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

长链结构，多分散性，不同的侧基，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。

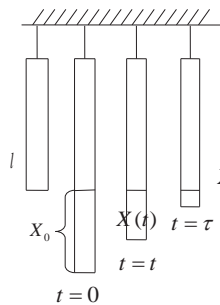
高分子的运动单元可以是**侧基、支链、链节、链段和整个高分子**。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

28

#### (2) 松弛时间



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

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

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

$X_0$  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

$\tau$  松弛时间，用来描述松弛过程快慢的物理量。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

31

#### (2) 运动方式的多样性

**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**，还包括**晶区内的运动**——**晶型转变**，晶区缺陷的运动，晶区中的**局部松弛模式**等

**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）**

**运动的多重性取决于结构，也与外界条件(温度)有关**

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

29

$$\text{通式: } X(t) = X_0 e^{-t/\tau}$$

$X_0$ 、 $X(t)$  分别为初始平衡态和  $t$  时刻某物理量的值， $\tau$  为松弛时间。

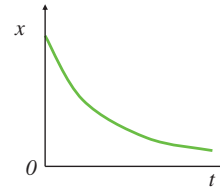
**物理意义**：在外力作用下，物体某物理量的测量值随外力作用的时间的增加而按指数规律逐渐减小。

**$\tau$  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,  $\tau: 10^{-8} \sim 10^{-10} \text{s}$ , 可以看作是无松弛的瞬时过程。

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



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

32

升温迫使  $\tau$  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**外因上观察变化**

$\tau$  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**):

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E / RT} \quad \Delta E - \text{松弛所需的活化能}$$

$$\begin{array}{ccc} T \uparrow & \longleftrightarrow & \tau \downarrow \\ T \downarrow & \longleftrightarrow & \tau \uparrow \end{array} \quad \text{时温等效}$$

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

35

## 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**。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

30

### (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  $\tau$  大，运动单元越小，则  $\tau$  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。

当观察时间的标度与聚合物中某种运动单元（例如链段）的  $\tau$  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。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

33

## 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**，提供运动单元可以活动的自由空间

升高温度使松弛过程加快进行可使松弛时间变短，在较短的时间可以观察到松弛现象；

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**）。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

34

## 二. 非晶态聚合物的热转变和力学状态

### 1. 非晶态聚合物的温度—形变曲线

#### (1) 物理意义

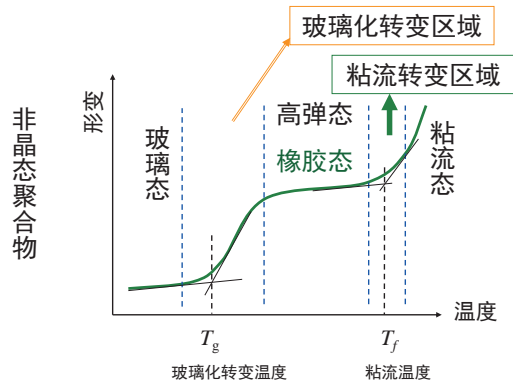
在**恒定外力**下，聚合物的**形变随温度的变化**曲线称为**温度-形变曲线**，又称为**热机械曲线**。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

36

## (2) 曲线的特点



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

37

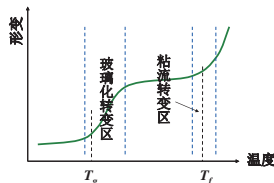
## (4) 两个转变温度

(A)玻璃化转变和玻璃化转变温度  
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)粘流转变和粘流温度

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。



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

40

## 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

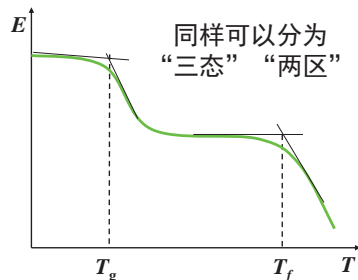
玻璃化温度也不象低分子物质的熔点那样是一个固定值，而是随外力作用的大小，加热的速度和测量的方法而改变的，因此它只能是一个范围

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

43

## 模量-温度曲线



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

38

## (5) 用分子运动的观点解释温度形变曲线

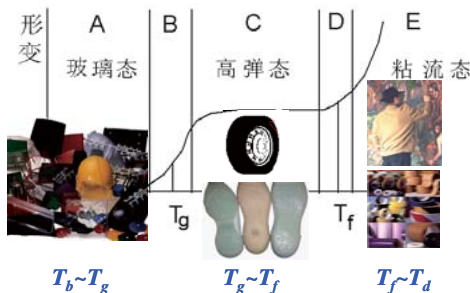
	温度	运动单元和 $\tau$ 值	力学性质
玻璃态	$<T_g$	小单元(侧基,支链,链节)运动;链段运动冻结( $\tau$ 无穷大,无法观察,不能实现构象转变)	形变很小、可逆,虎克弹性(普弹性) 模量: $10^{10} \sim 10^{11}$ Pa
高弹态	$T_g \sim T_f$	链段运动(链的 $\tau$ 还很大,不能看到;链段运动的 $\tau$ 减小到与实验测定时间同一数量级时可以看到)	形变大、可逆,熵弹性(高弹性) 模量: $10^5 \sim 10^7$ Pa
粘流态	$>T_f$	链之间相对位移(链的 $\tau$ 值缩短到与实验观察时间相同的数量级)	形变不可逆,不能恢复

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

41

$T_g$ 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( $T < T_g$ )和橡胶的最低使用温度( $T > T_g$ )。



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

44

## (3) 三种力学状态

### ①玻璃态

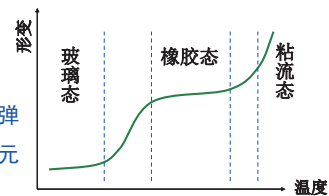
刚性固体状,呈虎克弹性(普弹性,能弹性),小形变;小单元运动(侧基,支链,链节)

### 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

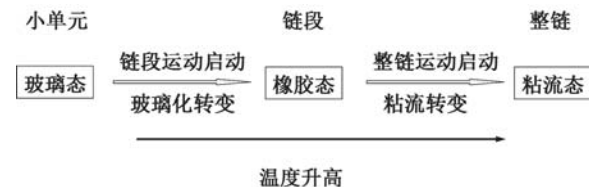


2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

39

三个层次的运动单元:



结构单元运动的启动称作转变,不同观察角度转变的定义不同

2017/3/5

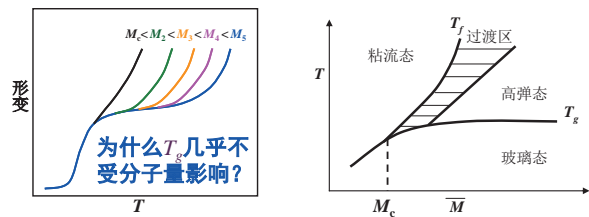
高分子课程教学 授课:陈涛

42

## (5) 分子量对温度形变曲线的影响

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, $T_f$ 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



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

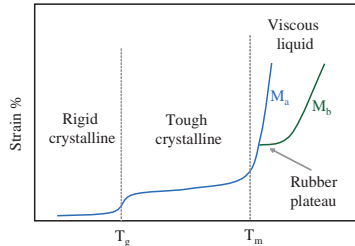
45

## 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。

### (1) 低结晶度聚合物（结晶度<40%）

晶区为分散相，宏观力学状态同非晶高聚物，存在三种力学状态和二种转变温度，形变比完全非晶聚合物小。



2017/3/5

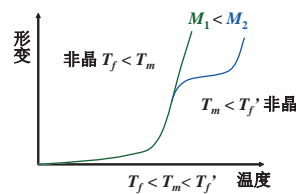
高分子课程教学 授课:陈涛

46

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 $T_f < T_m$ ，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

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

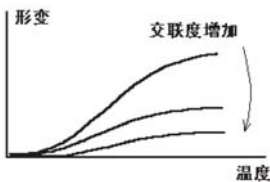
49

### 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-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。

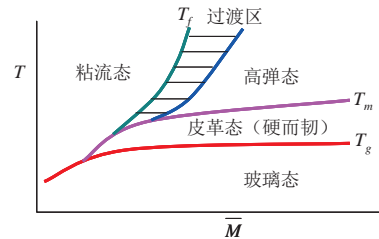
2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

52

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 $T_m$ 。



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

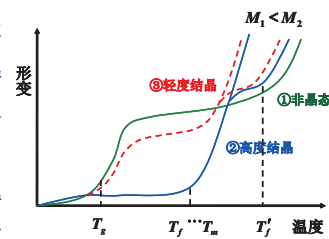
47

### 非晶态与晶态聚合物的温度-形变曲线总结如下

轻度结晶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。

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 $T_b \sim T_g$ ；结晶高聚物使用温度 $T_b \sim T_m$



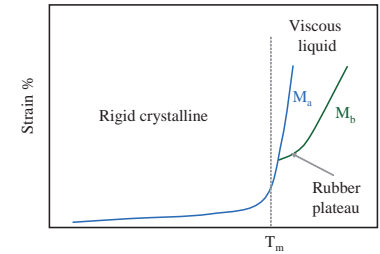
2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

50

### (2) 高度结晶的聚合物（结晶度>40%）

结晶区贯穿整个材料形成连续相，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。



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

48

### 特例

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。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

51

## 课堂讨论



2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

53

- 1、PP分子间的相互作用有哪些？PMMA呢？
- 2、什么是内聚能？什么叫内聚能密度？
- 3、简述高分子材料内聚能与其性能和用途间的关系。
- 4、聚合物运动的主要特点是什么？
- 5、如何理解松弛过程？
- 6、什么是聚合物的温度-形变曲线？
- 7、用分子运动的观点解释非晶聚合物的三种力学状态和两种热转变。

2017/3/5

高分子课程教学 授课:陈涛

54