

高聚物的各种特征温度与测定

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)

- **对小分子物质的定义**——某些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,这就叫做玻璃化转变。发生玻璃化转变的温度叫做玻璃化温度,记作 T_g
- **对聚合物的定义**——聚合物通过降温从高弹态转变为玻璃态,或者通过升高温度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,聚合物的玻璃化转变对应于链段的“**运动**”和“**冻结**”的临界状态。

聚合物在玻璃化转变时，很多物理性质都会出现突变或不连续变化，如：

- 体积、比容等
- 热力学性质：比热、导热系数等
- 力学性能：模量、形变等
- 电磁性能：介电常数等





对于塑料 是非晶热塑性塑料(如PS, PMMA和硬质PVC等)
使用温度的上限

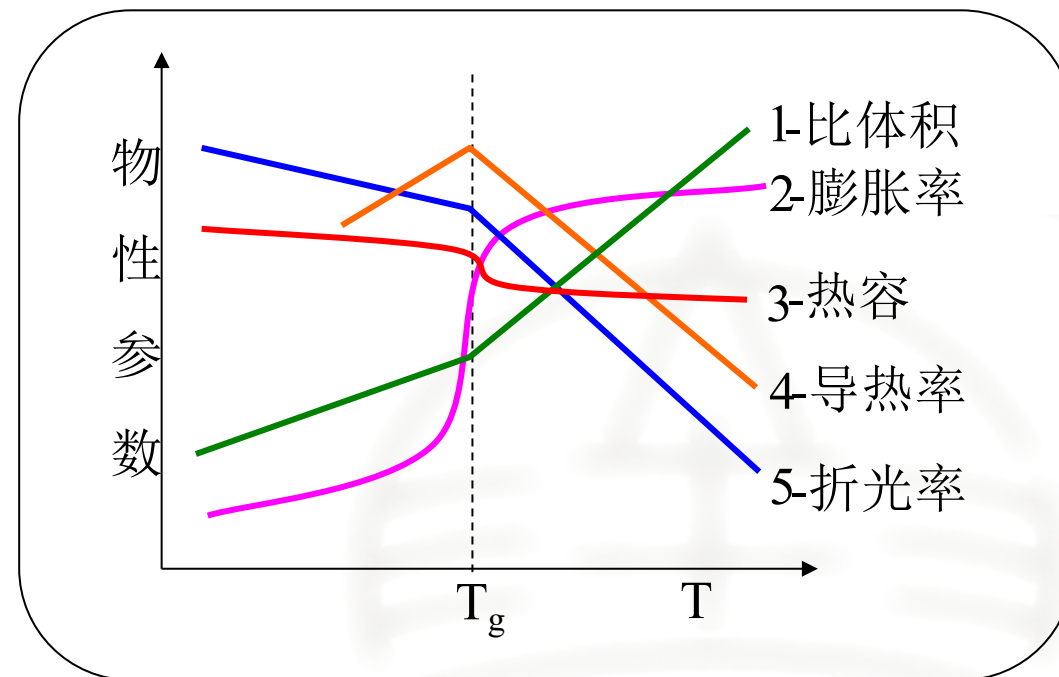
(高度结晶的聚合物, T_m 是其最高使用温度)

对于橡胶 是非晶性橡胶(如NR天然橡胶, BSR 丁苯橡胶等)
使用温度的下限

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**均可用来测定 T_g 。

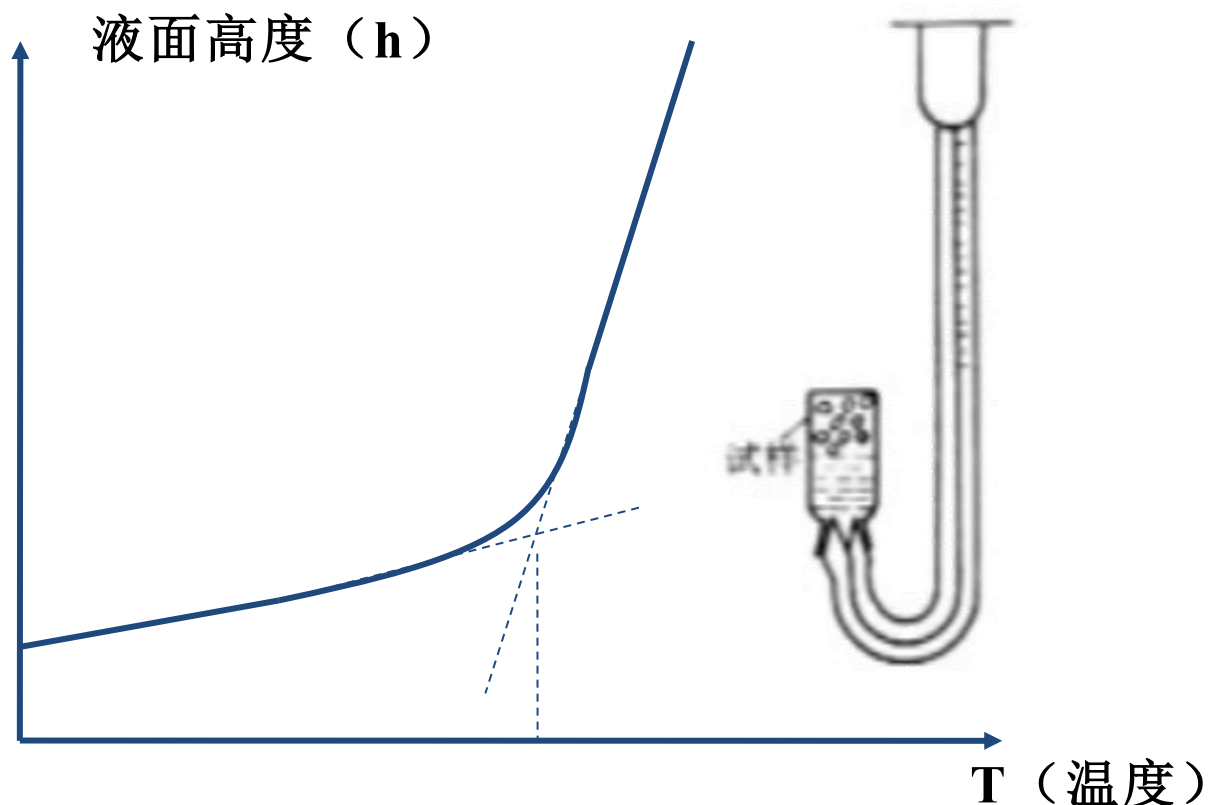
常用的玻璃化温度测定方法

- 热-机械曲线法
- 膨胀计法
- 电性能法
- DSC法





测定 T_g 的经典方法之一，现在很少用。



(1) 将试样先装入安培瓶中

(2) 然后抽真空

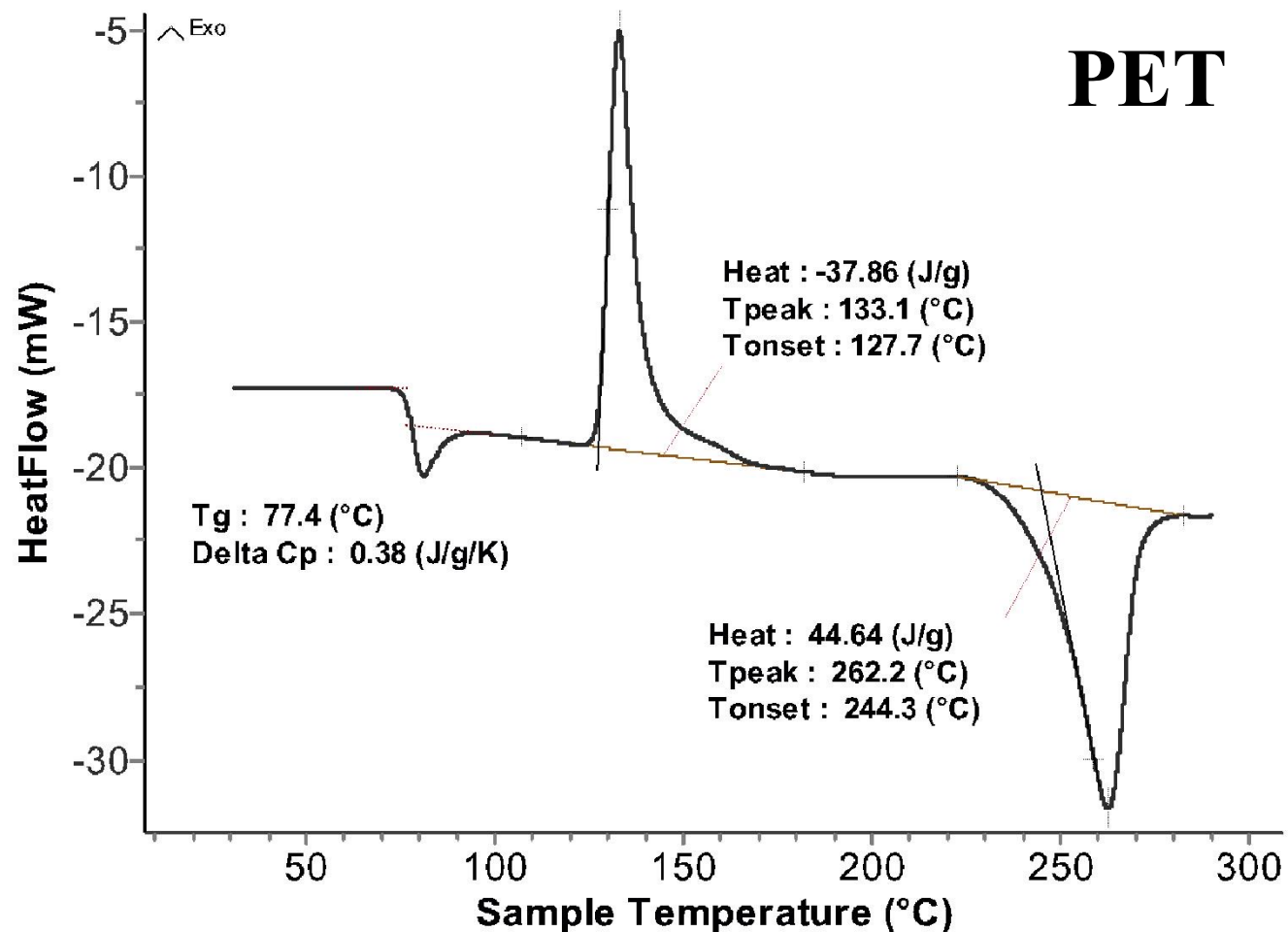
(3) 将水银或与试样不相溶的高沸点液体充入瓶中至满，液面达到细管内一定高度

(4) 用水浴（或油浴）以每分钟 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ 的升温速度加热安培瓶，同时记录温度和毛细管内液面高度，聚合物样品受热体积要改变，使毛细管内液体高度发生改变，作液面高度-温度曲线图，曲线转折处的温度即为 T_g

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，来确定聚合物玻璃化温度。

(2) 差热分析法 (DSC法 实验室法)

将试样与参比物放在同样的条件下受热，如果试样在升温过程中没有焓的突变，则试样与参比物温度一致，**温差为 0**，如果试样发生熔融，玻璃化转变、降解、氧化等则会有一定热效应产生，**温差不为 0**，可得到差热曲线。



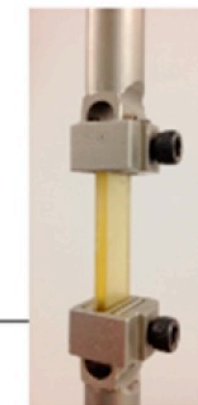
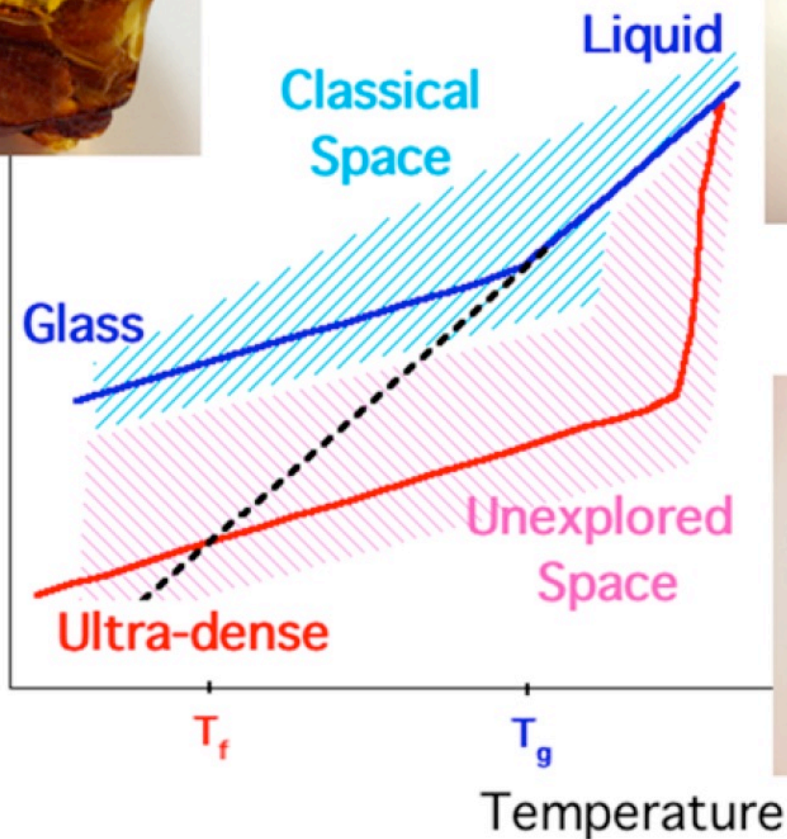
目前最常用的最方便的方法

Using 20-million-year-old amber to super-Arrhenius behaviour of glass systems

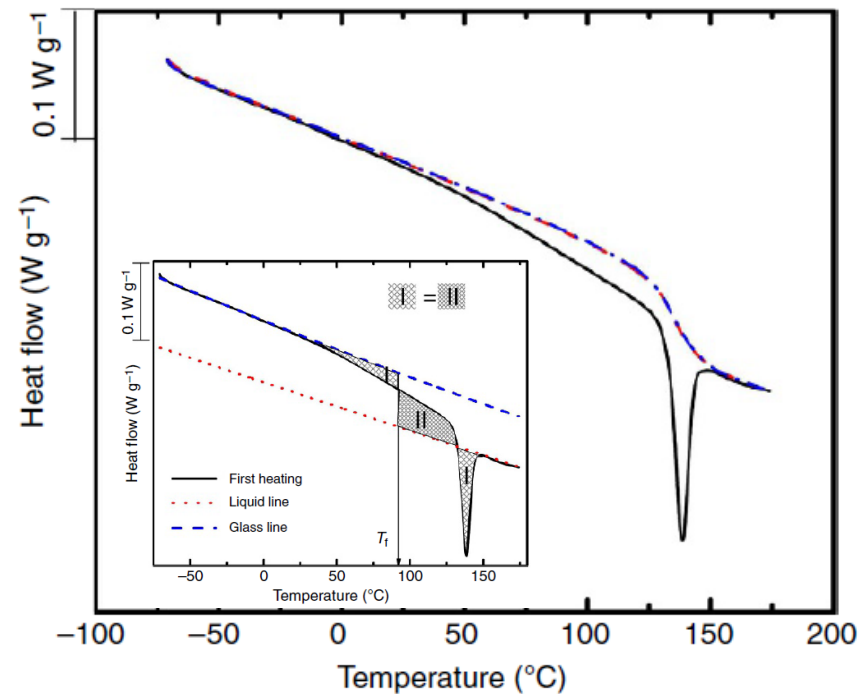
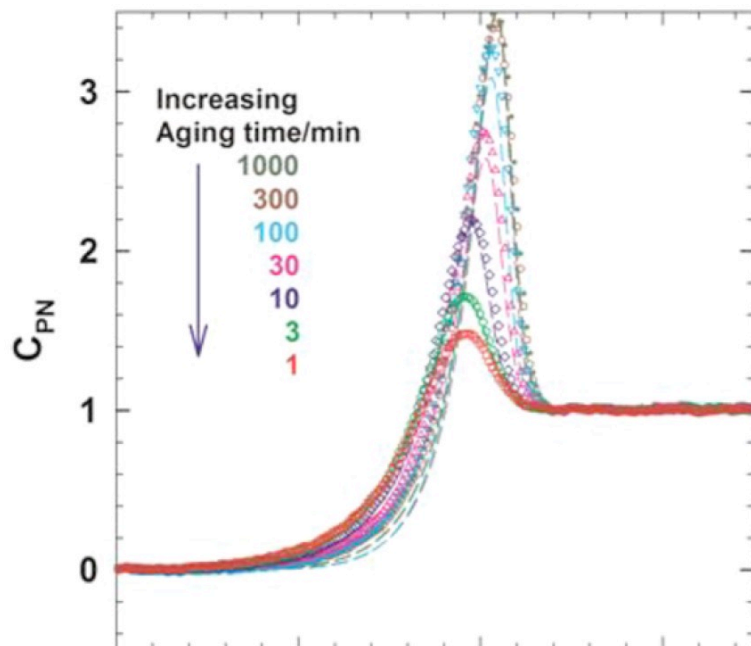
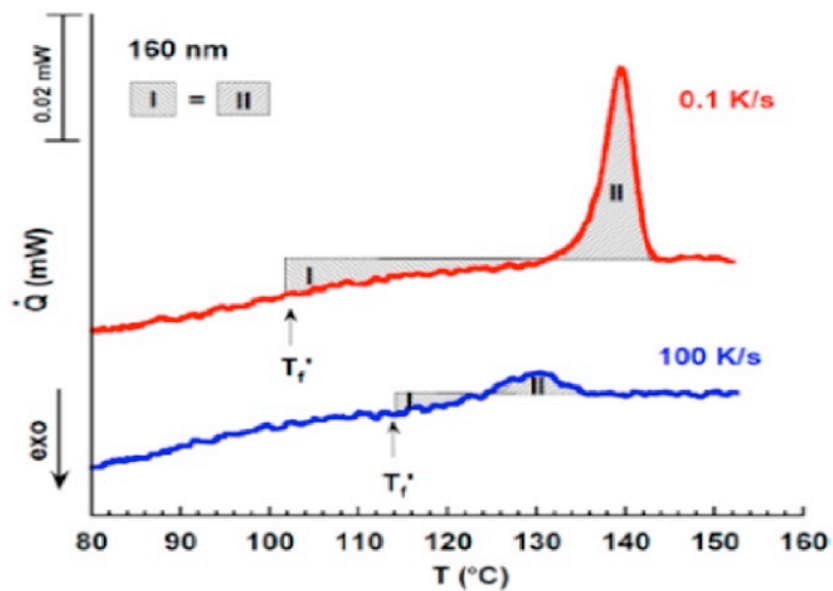
Jing Zhao¹, Sindee L. Simon¹ & Gregory B. McKenna¹

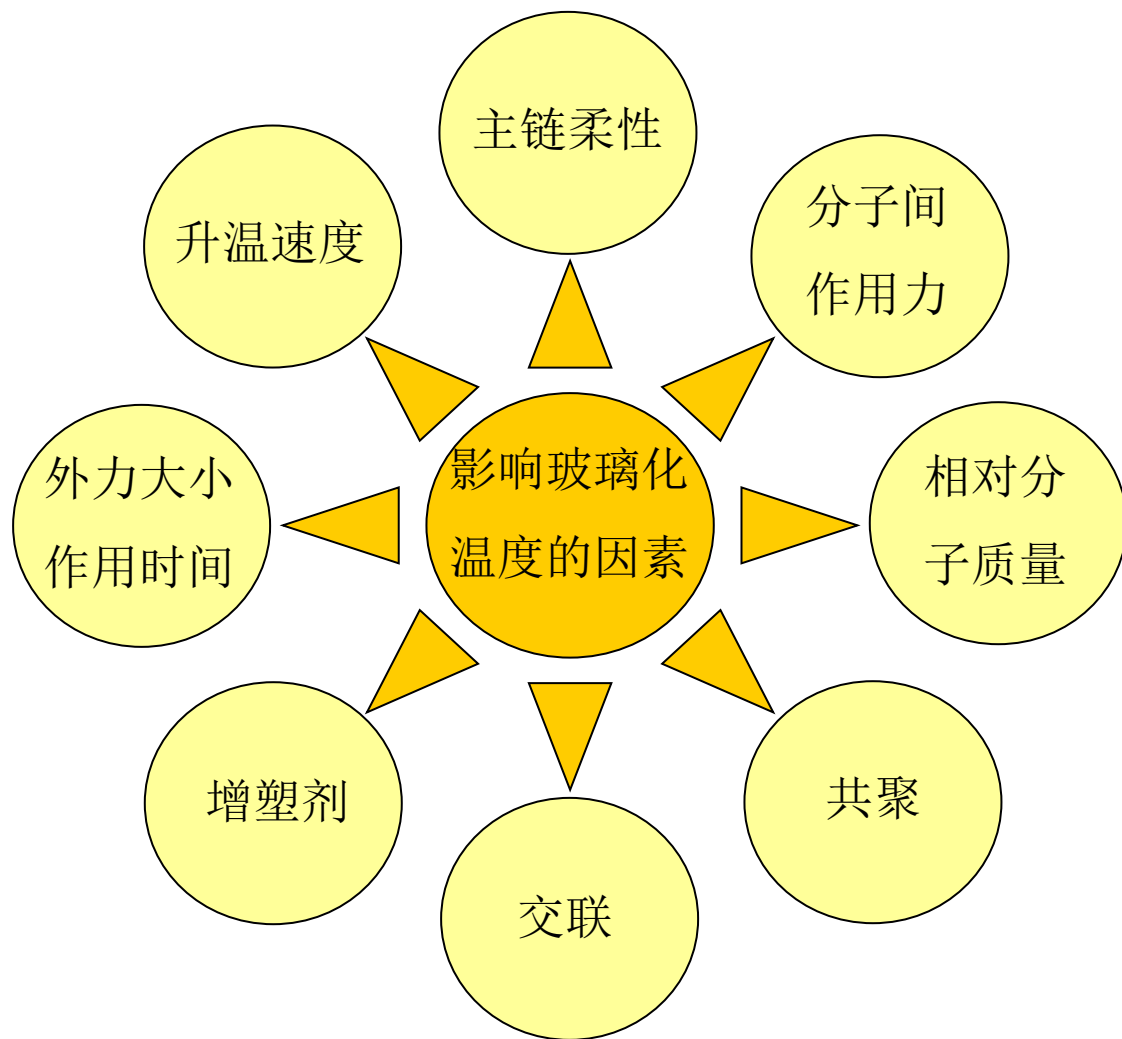


Volume
Enthalpy



一块陈化了20万年的琥珀的焓松弛行为



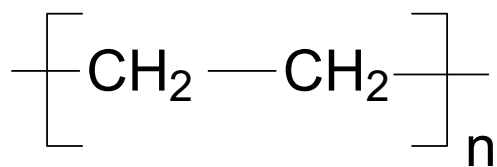


从分子运动的角度看，玻璃化转变温度是链段开始“冻结”（运动）的温度。

凡是导致链段的活动能力增加的因素均使 T_g 下降, 而导致链段活动能力下降的因素均使 T_g 上升。

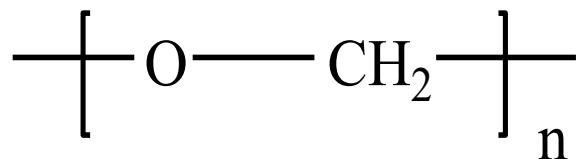
主链结构为-C-C-、-C-N-、-Si-O-、-C-O-等单键的非晶态聚合物，由于分子链可以绕单键内旋转，链的柔性大，所以 T_g 较低。

PE



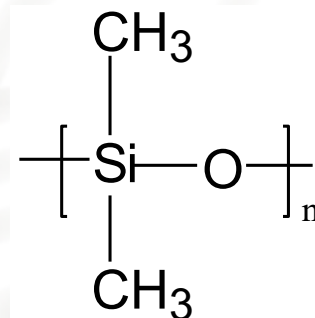
$$T_g = -68^\circ\text{C}$$

POM



$$T_g = -83^\circ\text{C}$$

PDMS

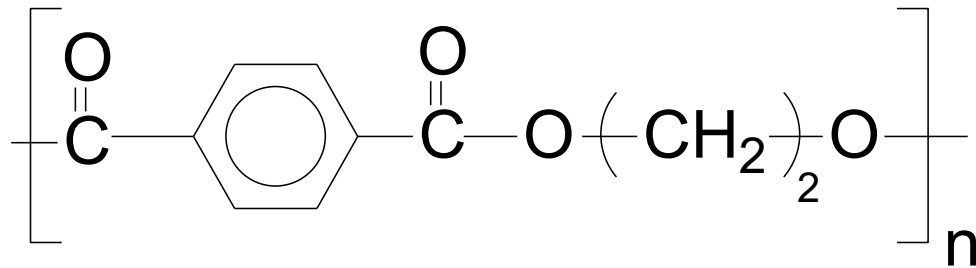


$$T_g = -123^\circ\text{C}$$



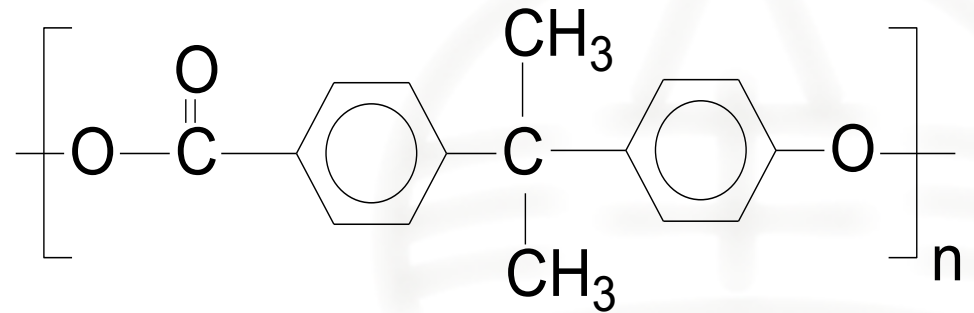
当主链中含有**苯环、萘环等芳杂环**时，使链中可内旋转的单键数目减少，链的**柔顺性下降**，因而 T_g 升高。

PET



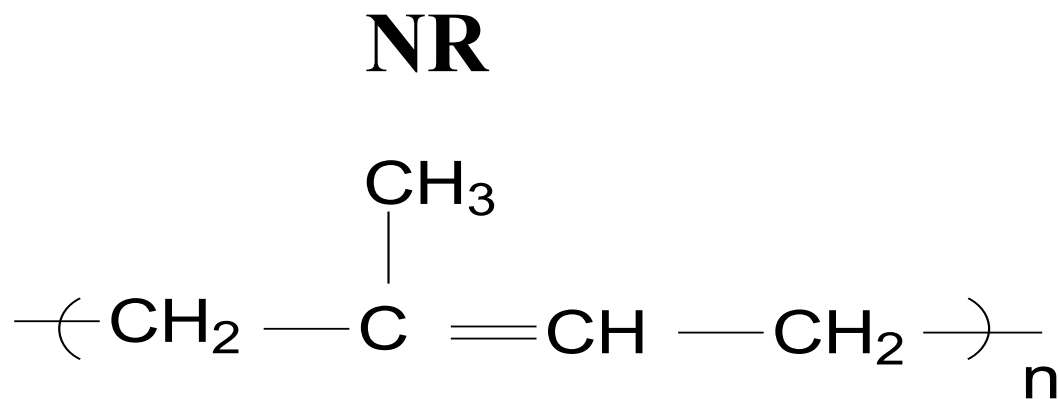
$T_g = 69^\circ\text{C}$

PC

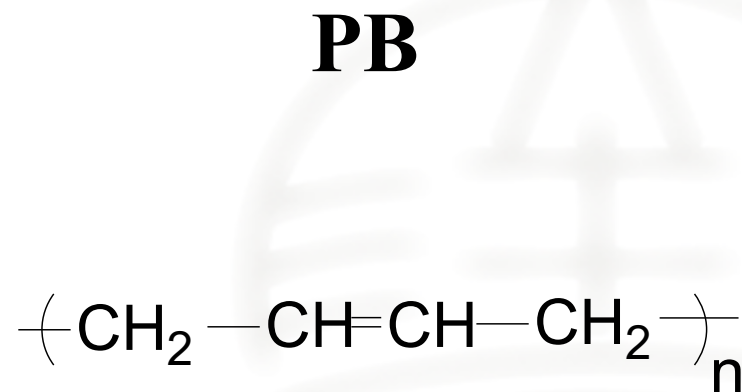


$T_g = 150^\circ\text{C}$

主链中含**孤立双键**的高分子链都比较柔顺，所以 T_g 都比较低，天然橡胶和许多合成橡胶的分子都属于这种结构。



$$T_g = -73^\circ\text{C}$$



$$T_g = -95^\circ\text{C}$$



(A) 非极性取代基团

对 T_g 的影响主要表现为**空间位阻效应**，侧基体积越大，位阻越明显， T_g 升高。

PE

-H

$T_g = -68^\circ\text{C}$

PP

-CH₃

$T_g = -10^\circ\text{C}$

PS

-C₆H₅

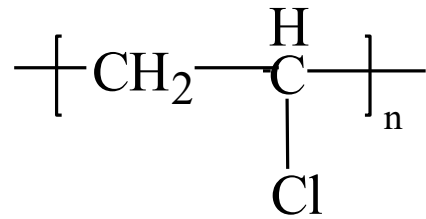
$T_g = 100^\circ\text{C}$



(B) 对称性取代基

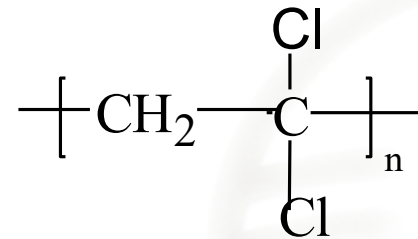
由于对称性使极性部分相互抵消，柔性增加， T_g 下降。

PVC $T_g=87^\circ\text{C}$

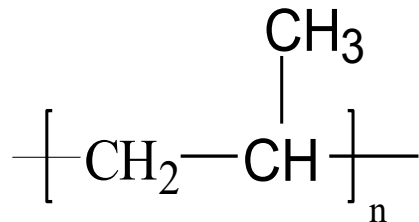


>

PVDC $T_g=-19^\circ\text{C}$

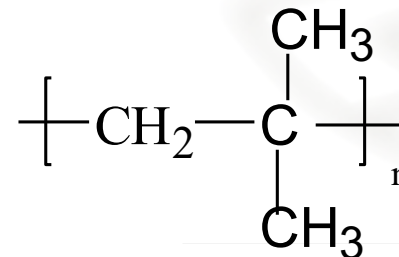


PP $T_g=-10^\circ\text{C}$



>

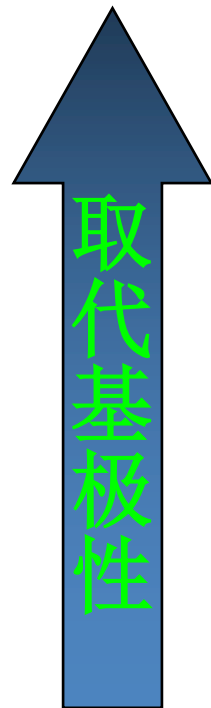
PIB $T_g=-70^\circ\text{C}$





(C) 极性取代基

极性越大，内旋转受阻程度及分子间相互作用越大， T_g 也随之升高。



PAN

-CN

$T_g=104^{\circ}\text{C}$

PVC

-Cl

$T_g=87^{\circ}\text{C}$

PVA

-OH

$T_g=85^{\circ}\text{C}$

PP

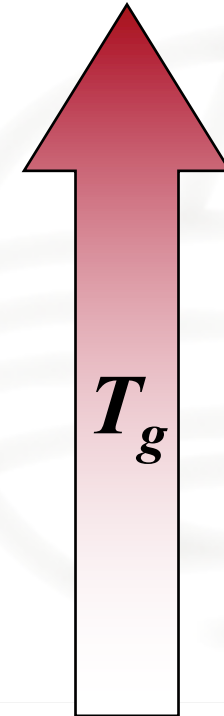
-CH₃

$T_g=-10^{\circ}\text{C}$

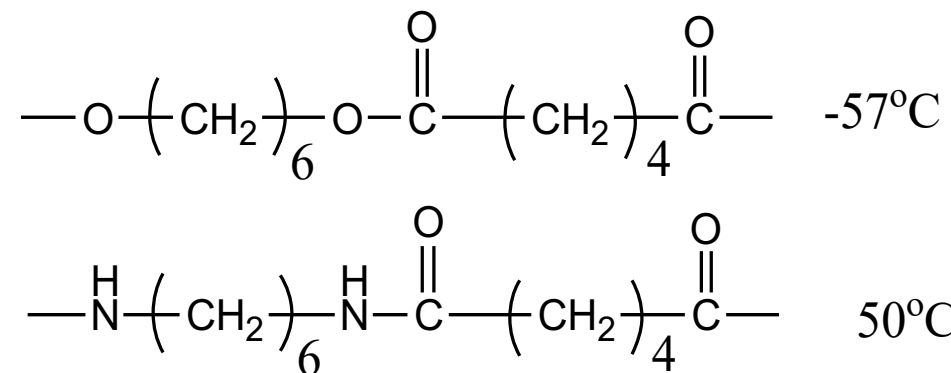
PE

-H

$T_g=-68^{\circ}\text{C}$



氢键：氢键使 T_g 增加

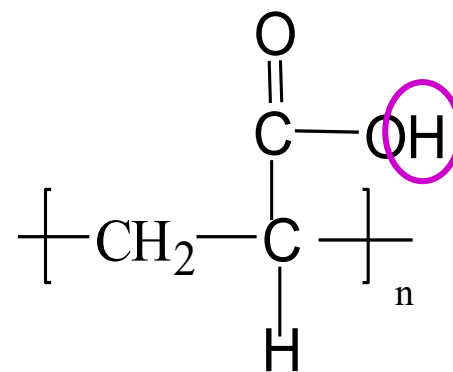


离子键：对 T_g 影响增加

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， $T_g>500^\circ\text{C}$



□ **无规共聚物**——只有一个玻璃化转变温度，处于两种均聚物的 T_g 之间。

$$T_g = V_A T_{gA} + V_B T_{gB} \quad \frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

□ **交替共聚物**——将交替共聚物分子链中的 AB 看作一个重复单元，交替共聚物即是一种特殊的均聚物，所以只有一个玻璃化转变温度。

□ **接枝和嵌段共聚物**

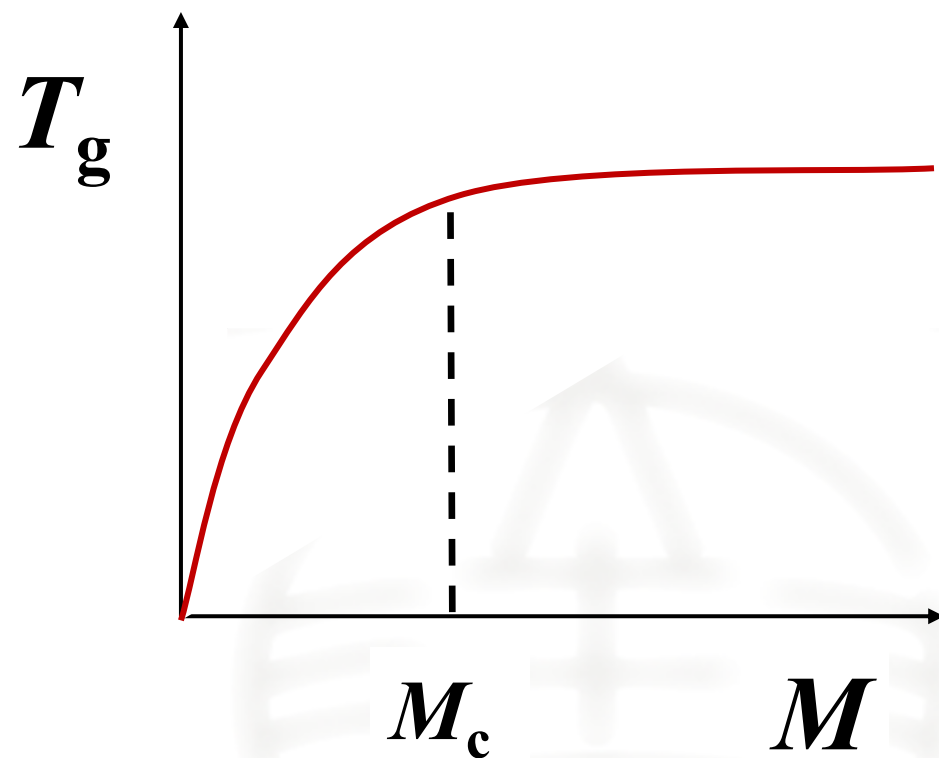
- (1) **完全相容**——一个 T_g ，介于两均聚物 T_g 之间
- (2) **完全不相容**——两个 T_g ，出现在各自均聚物 T_g 附近
- (3) **部分相容**——两个 T_g ，并且相互靠近

分子量对 T_g 的影响可用下式表示:

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

$T_g(\infty)$: 分子量为无穷大时的玻璃化温度

K : 每一种聚合物的特征常数



当分子量较低时, T_g 随分子量增加而增加; 当分子量达到某一临界值时, $T_g \rightarrow T_g(\infty)$, 不再随分子量改变。

一般增塑剂分子与高分子具有较强的亲和力，会使链分子间作用减弱 (屏蔽效应)，同时，增塑剂分子小，活动能力强，可提供链段运动的空间，因此 T_g 下降，同时流动温度 T_f 也会降低，因而加入增塑剂后可以降低成型温度，并可改善制品的耐寒性。

例如：纯聚氯乙烯的 $T_g=78^\circ\text{C}$ ，室温下为硬塑性，可制成板材，但加入20~40%DOP之后， T_g 可降至 -30°C ，室温下呈高弹态。

规律：随着增塑剂加入量的增加，玻璃化温度下降。

极性增塑剂加入到极性高聚物之中，服从如下规律：

$$\Delta T_g = Kn$$

非极性增塑剂加入到非极性高聚物之中，服从如下规律：

$$\Delta T_g = \beta V$$



当分子间存在化学交联时，链段活动能力下降， T_g 升高。交联点密度愈高， T_g 增加愈高。例如苯乙烯与二乙烯基苯共聚物的 T_g 随后者的用量增加而增加。

规律：适度交联，可以提高玻璃化温度。

实例 橡胶的交联

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

硫, %	0	0.25	10	20	—
硫化天然橡胶 T_g , K	209	208	233	240	—
二乙烯基苯, %	0	0.6	0.8	1.0	1.5
交联聚苯乙烯 T_g , K	360	362.5	365	367.5	370
交联链的平均链节数	0	172	101	92	58



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 。

例如： PET，对于无定形PET的 $T_g=69^{\circ}\text{C}$ ，而结晶PET的 $T_g=81^{\circ}\text{C}$ (结晶度 $\approx 50\%$)，随结晶度的增加 T_g 也增加。

Through the Glass Lightly

A collection of scientists at the frontier were asked what they see in the future for science.*
Here are their views....



THE DEEPEST AND MOST INTERESTING UNSOLVED problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition. This could be the next breakthrough in the coming decade. The solution of the problem of spin glass in the late 1970s had broad implications in unexpected fields like neural networks, computer algorithms, evolution, and computational complexity. The solution of the more important and puzzling glass problem may also have a substantial intellectual spin-off. Whether it will help make better glass is questionable.

*P. W. Anderson
Joseph Henry Laboratories of Physics
Princeton University*

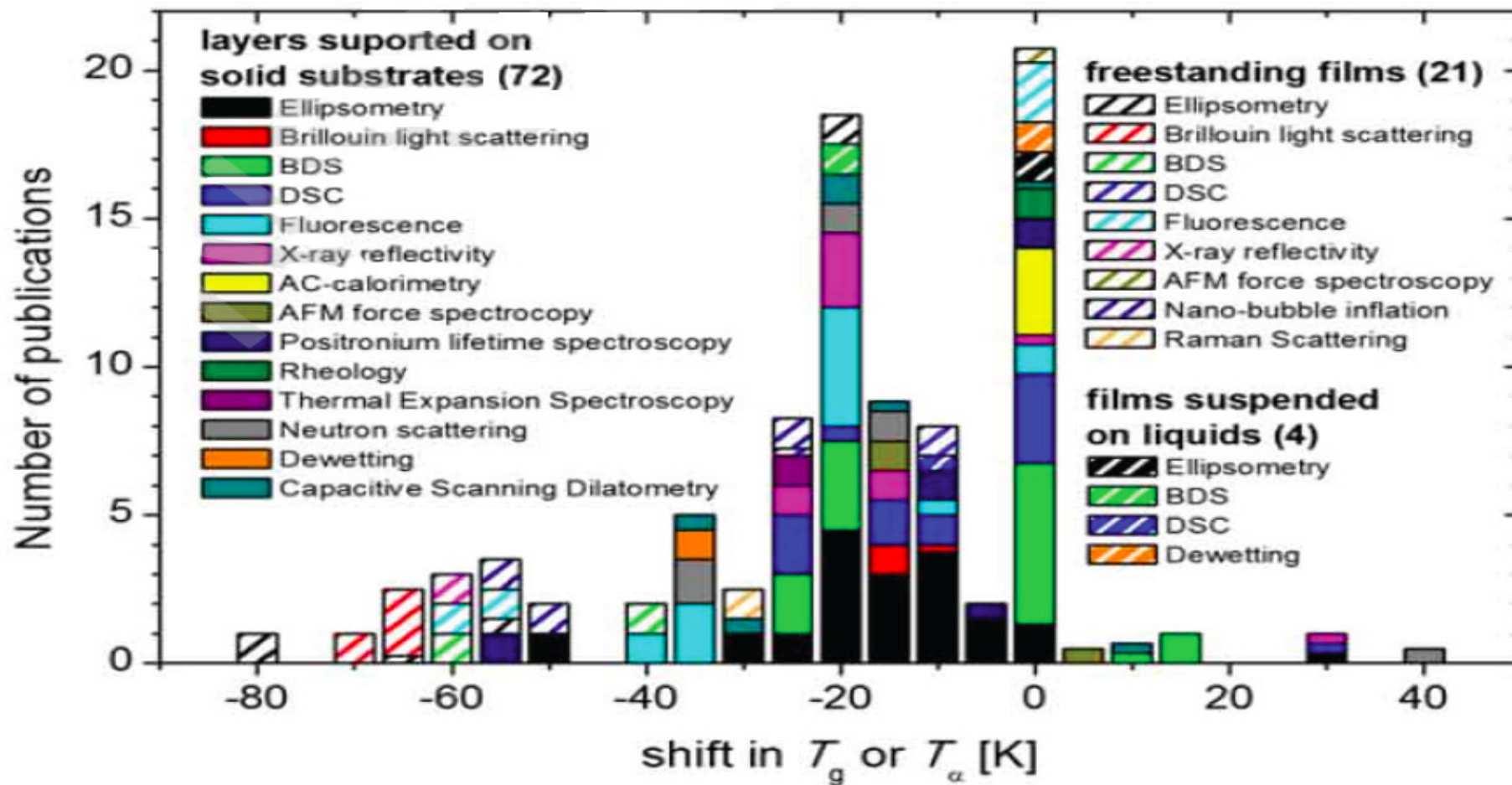


十年之后

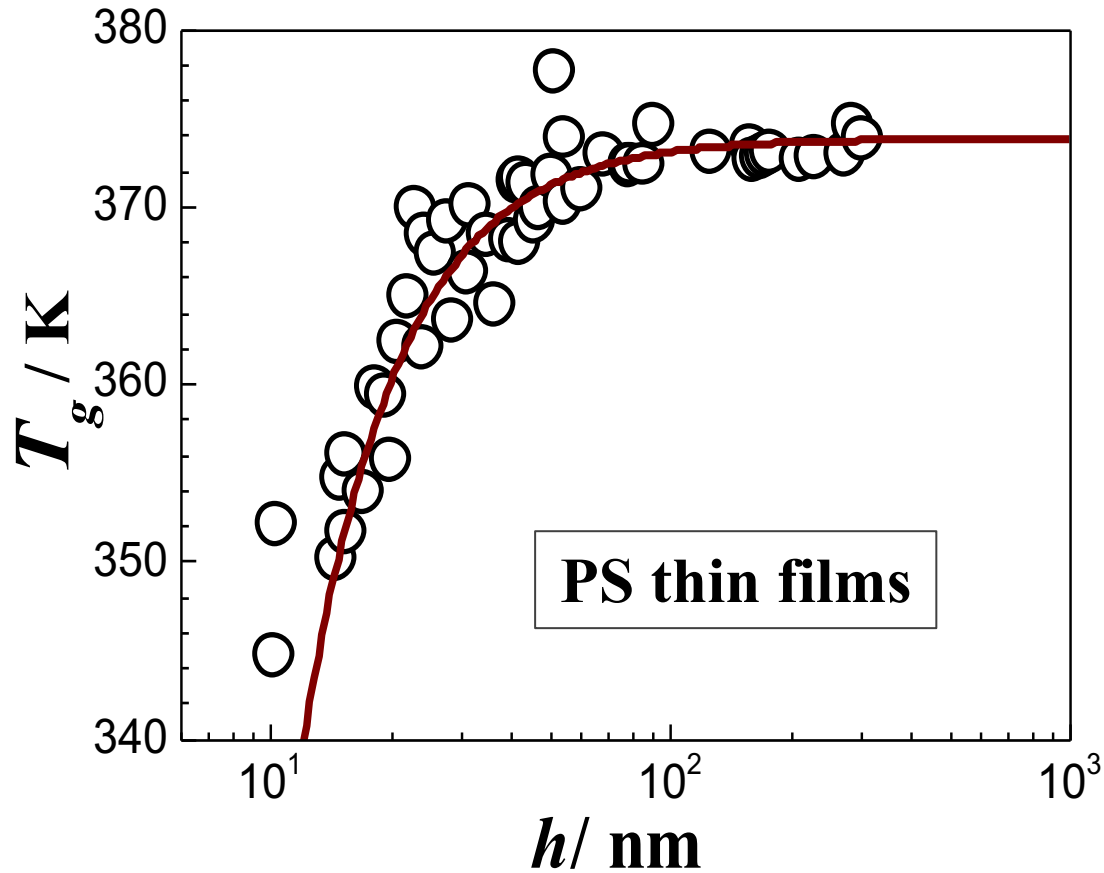
Question 22:

What is the nature of the glassy state?

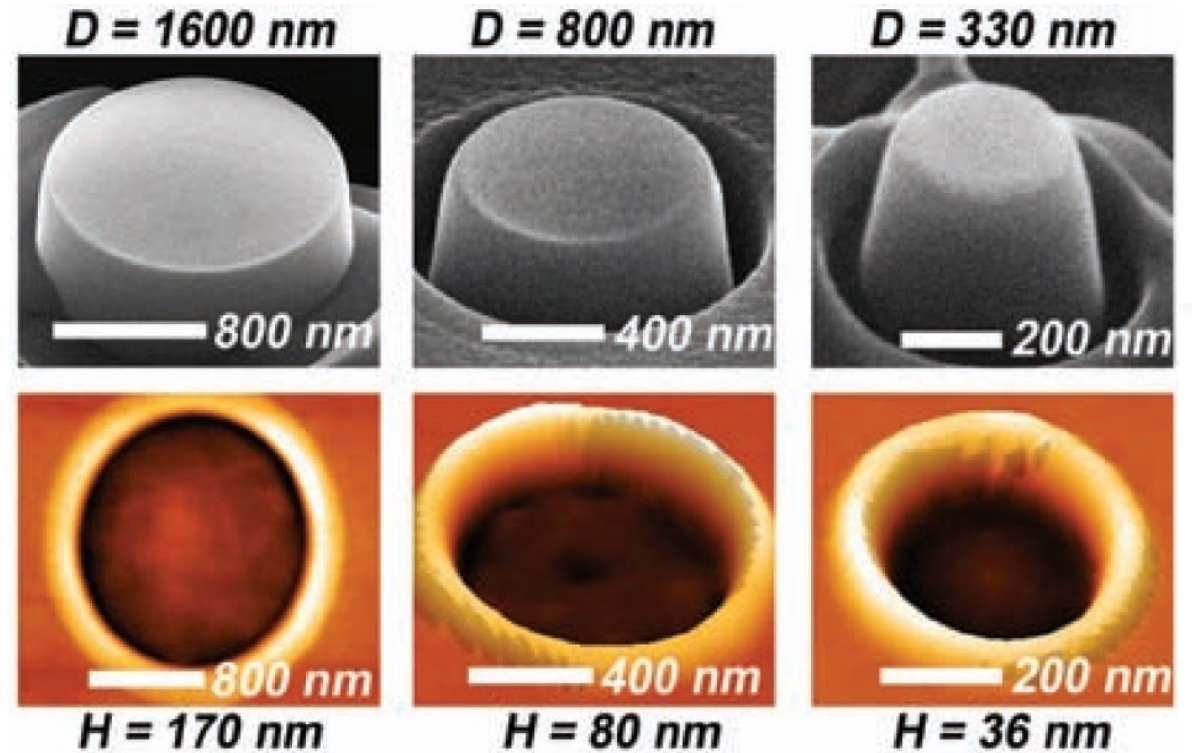
Molecules in a glass are arranged much like those in liquids but are more tightly packed. Where and why does liquid end and glass begin?



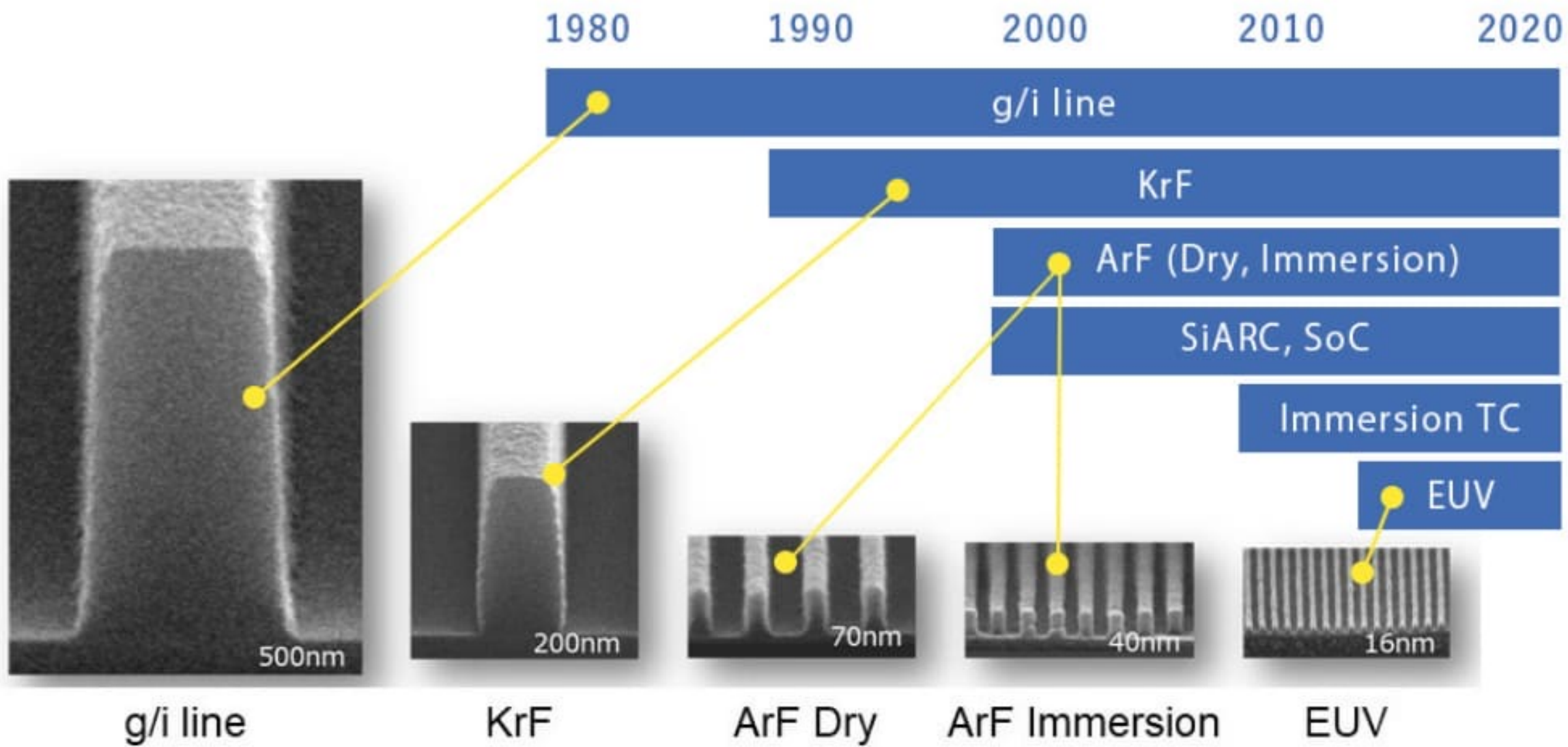
以PS 为例的高分子超薄膜的表征方法、主要结论与发表文章的总结



Keddie, J. L. *Faraday Discuss.* **1994**, 98, 219



H. D. Rowland, et al., *Science* **2008**, 322, 720



g/i line

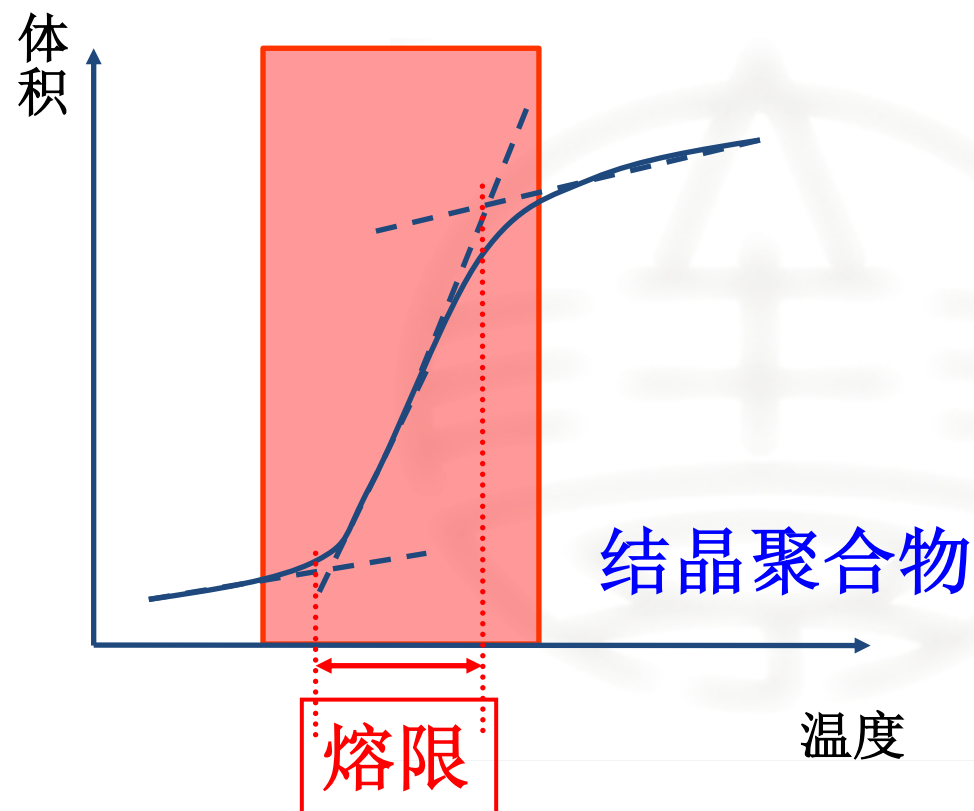
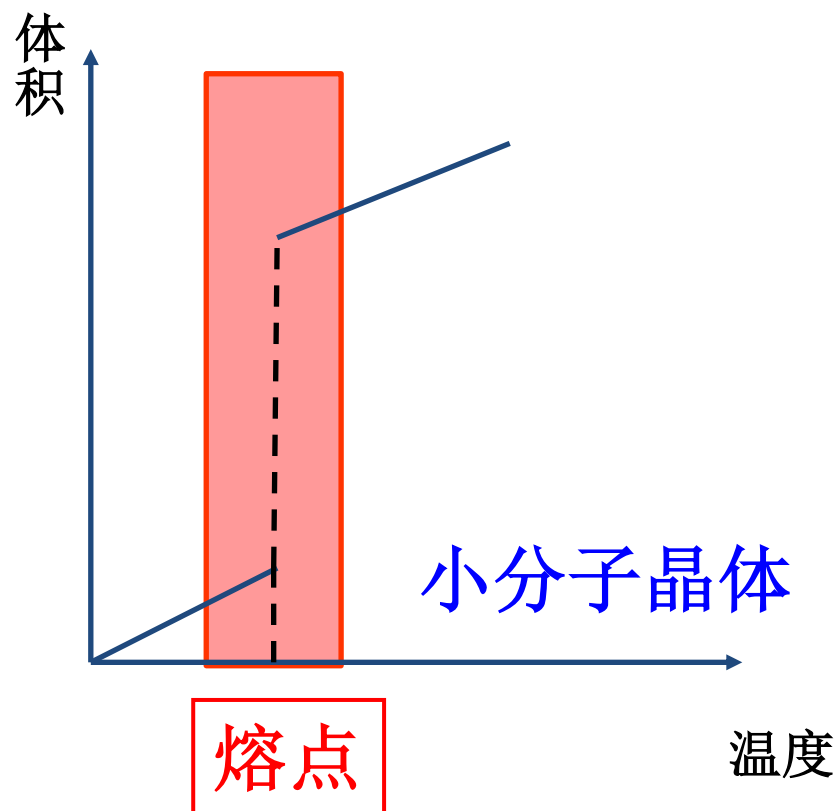
KrF

ArF Dry

ArF Immersion

EUV

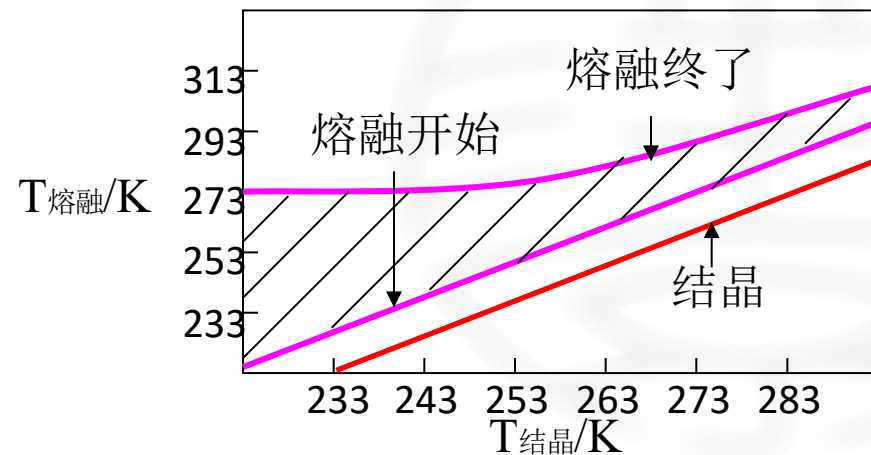
熔融：物质从结晶状态转变为液态的过程。 熔融过程中，体系自由能对温度和压力的一阶导数发生**不连续变化**，转变温度与保持平衡的两相的相对数量无关，按照热力学的定义，这种转变为**一级相转变**。





	小分子结晶	高聚物结晶
熔融过程	从晶相转变为液相（折线）	从晶相转变为液相（极慢升温为折线）
特点	热力学函数有 突变 熔化的温度范围 窄 ($T_m \pm 0.1^\circ\text{C}$) 熔点与两相含量 无关 熔点高低与结晶过程 无关	热力学函数有 突变 熔化的温度范围 宽 ($T_m \pm 2^\circ\text{C}$) 熔点与两相含量 有关 熔点高低与结晶过程 有关

实例 天然橡胶熔融温度与结晶温度的关系



高分子和低分子的熔化都是相变的过程，但是结晶高聚物中含有完善程度不同的晶体，不完善的晶体在较低的温度下熔化，完善的晶体在较高的温度下熔化，因而有一个熔融温度范围。

注意

如果升温速率足够的慢，不完善晶体可以熔融后再结晶而形成比较完善的晶体，最后所有完善的晶体都在较高的温度下和较窄的温度范围内被熔融。



- 熔点：晶态高聚物的熔点是在平衡状态下晶体完全消失的温度，一般用 T_m 表示。
- 应用：对于晶态高聚物的塑料和纤维， T_m 是最高使用温度、耐热温度,同时是成型加工的最低温度。



低分子反复熔化和结晶，熔点是固定的；

结晶高聚物的熔点和熔限都受结晶温度的影响：

结晶温度低，熔限宽，熔点低；结晶温度高，熔限窄，熔点高。





在較低的溫度下結晶時，分子鏈活動能力不強，形成的晶體較**不完善**，完善的程度也不大，這種不完善的晶體自然在**較低溫度**下被破壞，所以**熔點低，熔限也寬**；

在較高溫度下結晶，分子鏈活動性大，排列好，形成晶體**較完善**，完善程度差別也小，所以**熔點高，熔限窄**。

结晶熔融时发生不连续变化的各种物理性质，如密度、折光指数、比热、比容、折射率和透光性等，都可以用来测定熔点。测定熔融过程中这些物理性质随温度的变化，转折处的温度就是熔点。

最常用的方法是DSC。



结晶温度

结晶温度越低，熔点越低而且熔限越宽；而在高的温度下结晶，则熔点较高，熔限较窄。

原因：在较低温度下结晶，分子链的活动能力较差，形成的晶体较不完善，完善程度差别也较大，晶体将在较低的温度下被破坏，即熔点较低，同时熔融温度范围较宽。

热力学方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔG : 吉布斯自由能;

ΔH : 1mol重复单元的熔化热;

ΔS : 1mol重复单元的熔化熵。

在熔点时，高聚物的晶相与非晶相达到热力

学平衡， $\Delta G = 0$

$$T_m = \Delta H / \Delta S$$

ΔH 与分子间作用力的强弱有关，若在高分子主链中或侧基上引入极性的基团，或在大分子间形成氢键，均能提高 ΔH ;

ΔS 与分子链的柔性有关，柔性越好，晶体融化后分子链的混乱程度越大，因此熔点就越低。



▲提高 ΔH 的办法

规律：在**高分子主链或侧基上引入极性基团**等来增大分子间的作用力。

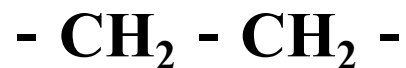
实例

高聚物	取代基	重复结构单元	熔点(T_m)/K
聚乙烯		- CH ₂ - CH ₂ -	410
聚氯乙烯	- Cl	- CH ₂ - $\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ -	483
聚丙烯腈	- CN	- CH ₂ - $\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$ -	590
尼龙-66		- NH - (CH ₂) ₆ - NHCO - (CH ₂) ₄ - CO -	538

▲降低 ΔS 的办法

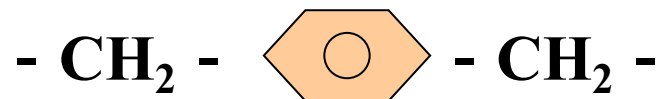
规律：在主链上引入苯环，降低柔性，增加刚性，降低体系混乱程度来降低 ΔS 。

聚乙烯



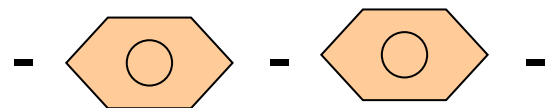
$$T_m = 410\text{K}$$

聚对二甲苯

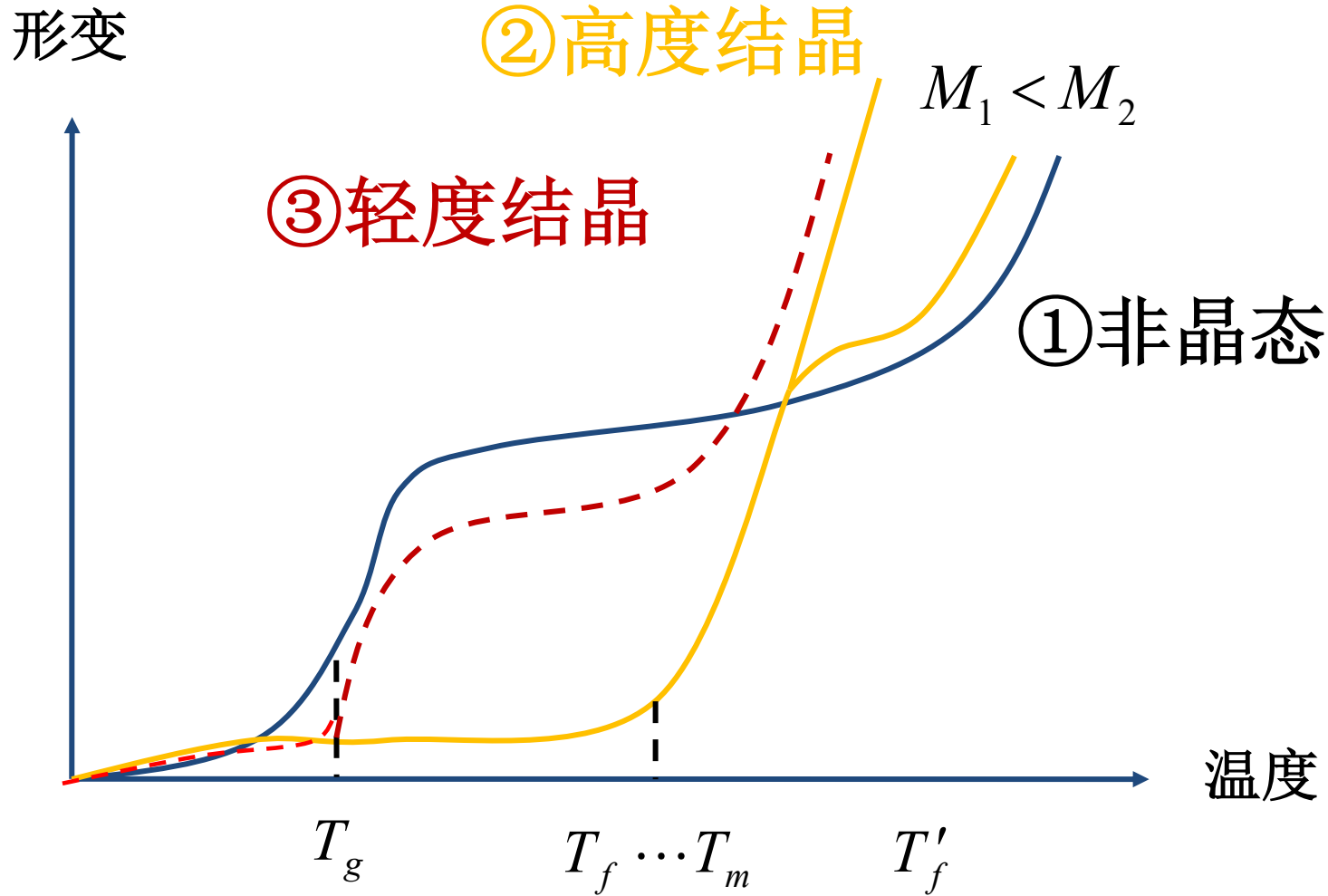


$$T_m = 640\text{K}$$

聚 苯



$$T_m = 803\text{K}$$



结晶高聚物的分子量通常要控制得低一些，分子量只要能满足机械强度要求即可。

非晶态与晶态聚合物的温度-形变曲线总结

(1) 有的结晶高聚物 T_d 和 T_m 都低于也就是说加热到 T_f 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就是如此，所以不能注射成型，只能用烧结法。

(2) **PVA**和**PAN**也是如此，所以不能熔融法纺丝（在 T_m 时还是高弹态，不会流动，如再升温则到时 T_f 才会流动，但已超过 T_d ，已分解了，所以要溶液纺丝。

溶液法纺丝（因为有些高聚物在 T_m 时还不会流动，如果再加热就要分解了）只能配成浓溶液进行纺丝或流延成膜。



(3) 轻度结晶的高聚物可使材料既处于弹性状态，又不会弹性太高，因此处于皮革态（如PVC塑料地板）。微晶又相当于交联点作用，使强度达到一定要求。

(4) 40%以上结晶的高聚物使材料变得坚硬，耐热性也提高，使用温度变宽。

玻璃态高聚物只能在脆化温度以上、玻璃化温度以下使用（温度太低便脆，温度太高则软化）

结晶高聚物可以在脆化温度以上、熔点以下使用（结晶高聚物如果分子量不太大，则无 T_g ）



粘流温度是非晶态高聚物熔化后发生黏性流动的温度，用 T_f 表示。

影响因素

分子结构的影响

- 分子链越柔顺，粘流温度越低；
- 分子链的极性越大，粘流温度越高。

分子量的影响

- 分子量越大，分子运动时受到的内摩擦阻力越大；
- 分子量越大，分子间的缠结越厉害，各个链段难以向同一方向运动，因此，粘流温度越高。



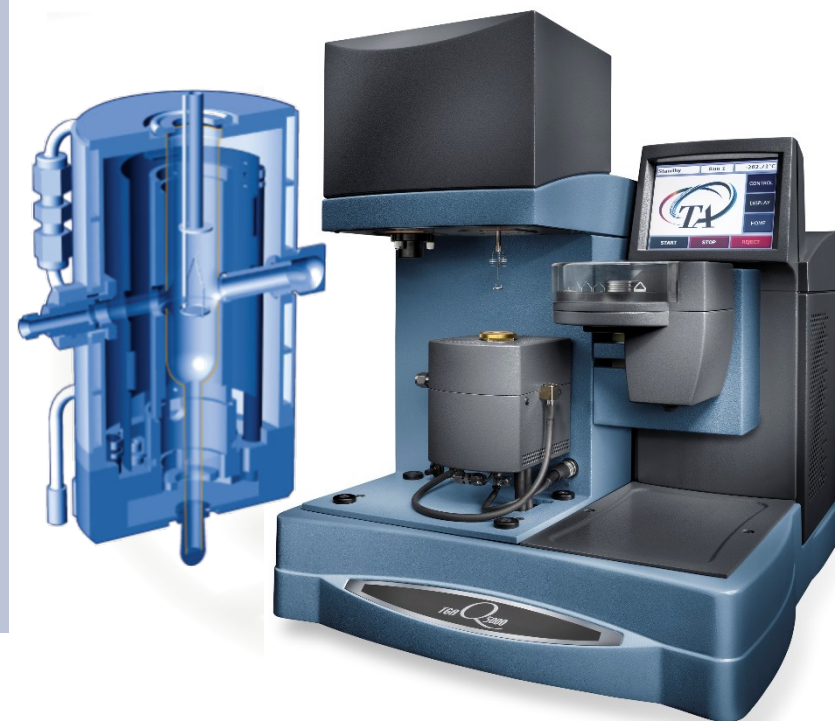
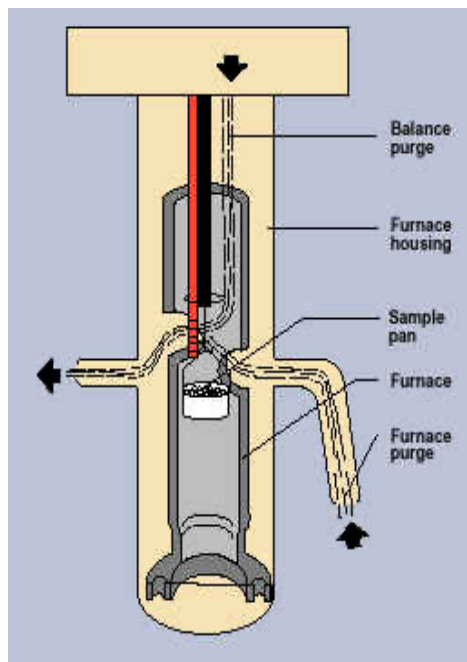
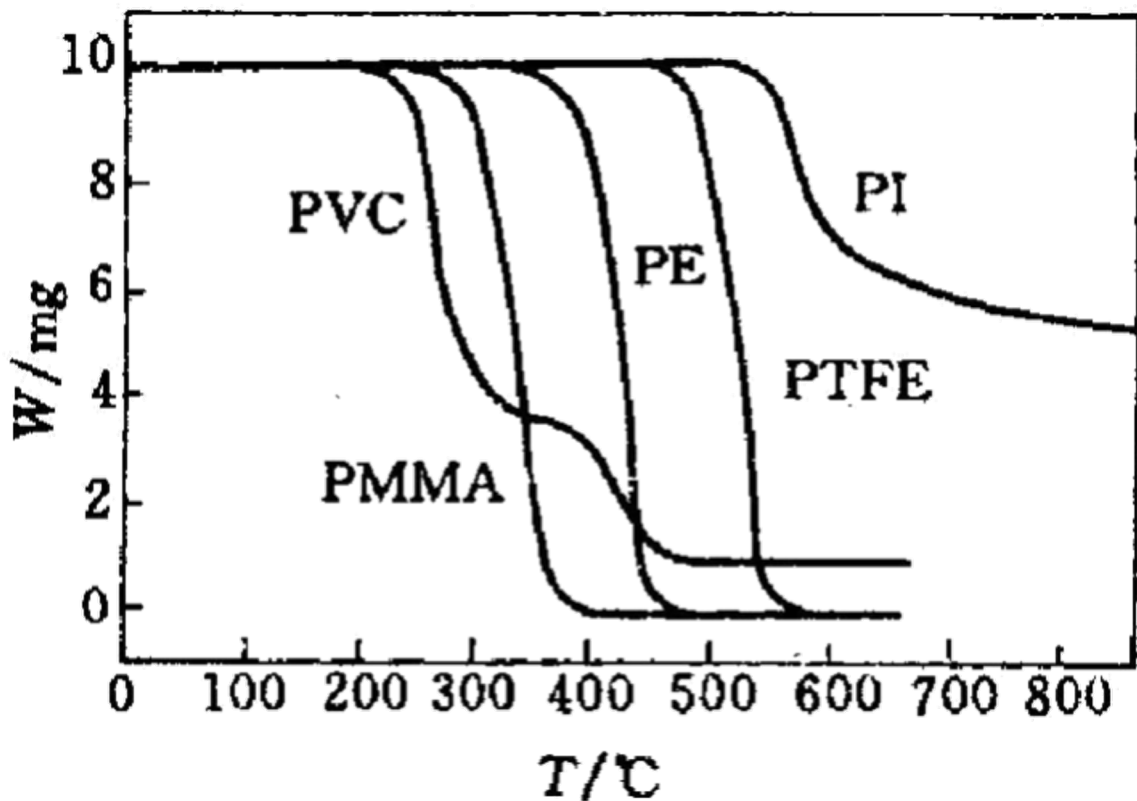
软化温度：在某一指定的应力及条件下(如试样大小、升温速度、施加外力的方式等)，高聚物试样达到一定形变数值时的温度。一般用 T_s 表示。

软化温度的**使用价值**：是产品质量控制、成型加工和应用的参数之一。

工业中常用的塑料耐热性实验方法：**马丁耐热温度、热变形温度、维卡耐热温度。**

在加热条件下，高聚物材料开始发生交联、降解等化学变化的温度。一般用 T_d 表示。

热分解温度的使用价值：是高聚物材料成型加工不能超过的温度。





脆化温度：在规定试验条件下，试样破坏概率为 **50%**时的温度，以**T_b** 表示，是高聚物材料在受强外力作用时，从韧性断裂转变为脆性断裂时的温度。

塑料脆化温度的测定：就是塑料试样在规定的受力变形的条件下，测出其显示脆化破坏时的温度。

脆性温度是塑料、纤维的最低使用温度。



●常见的材料力学术语

材料力学术语

外力 (external force)

内力 (internal force)

应力 (stress)

应变 (strain)

形变 ()

强度 (strength)

泊松比 (Poisson's ratio)

模量 (module)

柔量 (compliance)

抗张强度 (tensile strength)

抗弯强度 (flexural strength)

抗冲击强度 (impact strength)

硬度 (hardness)

回弹性 (resilience)

韧性 (tenacity)

疲劳 (fatigue life)

外力

指对材料所施加的、使材料发生形变的力，一般又称为负荷，如拉力和压力等。

内力

指材料为反抗外力、使材料保持原状所具有的力。

在外力消除后，内力使物体趋向于回复原状，并自行逐步消除，如弹簧、硫化橡胶的回缩力。

当材料的变形维持一定时，内力与外力达到平衡，数值上大小相等、方向相反。



- 应变 (Strain)

- 相对形变量
- 单位：无

- 拉伸应变

$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0$$

- 剪切应变

$$\gamma = (x - x_0) / y_0$$

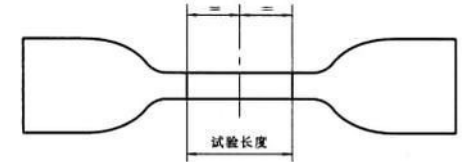
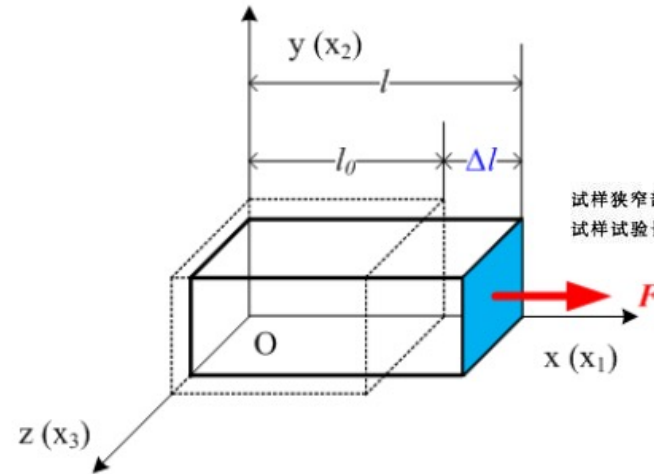
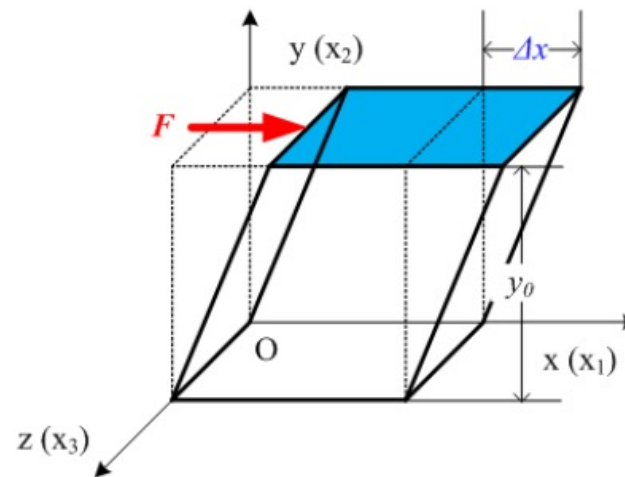


图2 哑铃状试样的形状

试样狭窄部分的标准厚度,1型、2型、3型为 $2.0 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$,4型为 $1.0 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ 。
试样试验长度应符合表1规定。哑铃状试样的其他尺寸应由相应的裁刀(见表2)踏出。

拉伸应力： $\sigma = F / A_0$ (A_0 为材料的起始截面积)





(1) 模量 (弹性模量)

是指在弹性形变范围内单位应变所需应力的大小。

$$\text{弹性模量} = \text{应力} / \text{应变}$$

模量反映高聚物材料的**硬性**或**刚性**，模量越大，则刚性越大。

模量的单位与应力的单位相同。单位为**MPa**。



由于应力应变的方式不同，所以有不同的模量名称，
如拉伸模量、压缩模量、切变模量、弯曲模量等等。

①拉伸模量（杨氏模量） E : $E = \sigma / \varepsilon$

②剪切模量（刚性模量） G : $G = \sigma_s / \gamma$

③体积模量（本体模量） B : $B = p / \gamma_v$



(2) 柔量

模量的倒数为柔量，柔量越大，越容易变形。

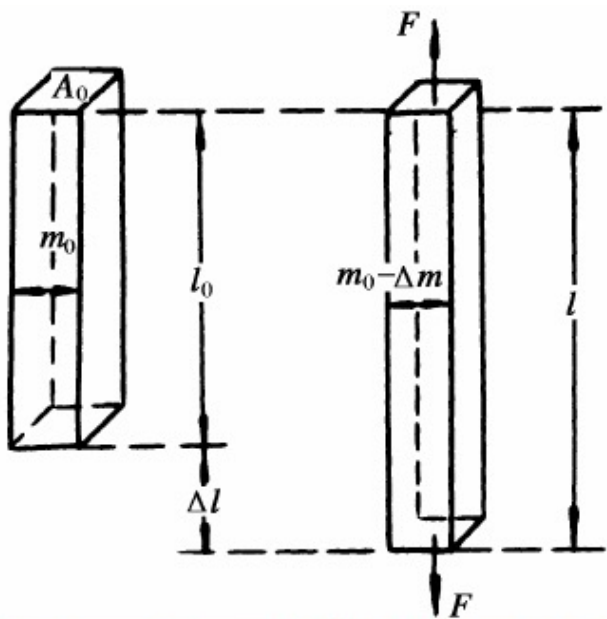
① 拉伸柔量： $D = 1/E$

② 剪切柔量： $J = 1/G$

③ 体积模量的倒数为可压缩度。



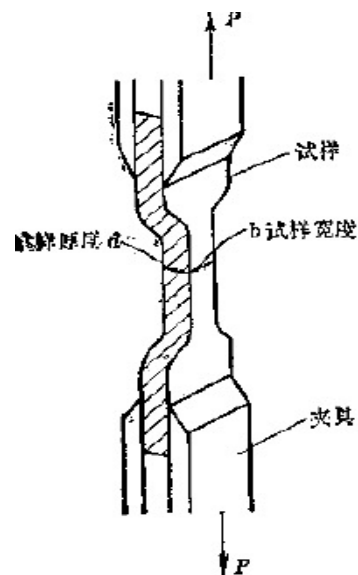
在拉伸实验中，材料横向**单位宽度**的减小与纵向**单位长度**的增加之比值，称为泊松比。一般用 ν 来表示。



$$\nu = -\frac{\frac{\Delta m}{m_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}} = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon}$$

材料	泊松比
橡胶	0.4999
金	0.42-0.44
饱和粘土	0.40-0.49
镁	0.252-0.289
钛	0.265-0.34
铜	0.33
铝合金	0.32
粘土	0.30-0.45
不锈钢	0.30-0.31
钢	0.27-0.30
铸铁	0.21-0.26
沙子	0.20-0.455
混凝土	0.1-0.2
玻璃	0.18-0.3
金属玻璃	0.276-0.409
泡沫	0.10-0.50
软木塞	

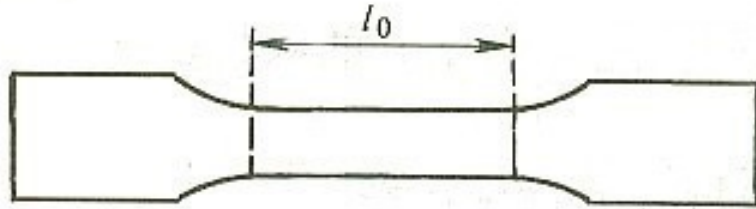
衡量材料抵抗**拉伸**破坏的能力，也称抗拉**强度**。



在规定**试验温度**、**湿度**和**实验速度**下，在标准试样上沿轴向施加拉伸负荷，直至试样被拉断。

试样断裂前所受的最大负荷 P 与试样横截面积之比为

抗张强度 σ_t :
$$\sigma_t = P / b \cdot d$$

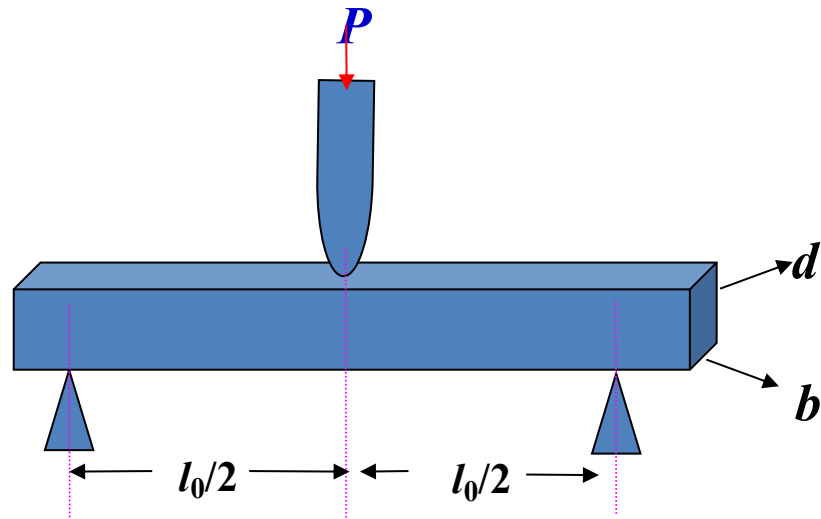


$$L_0 = 5.65A_0^{1/2} \text{ 或 } 11.3A_0^{1/2}$$





也称**挠曲强度**或**抗弯强度**。弯曲强度的测定是在规定的试验条件下，对标准试样施加一静止弯曲力矩，直至试样断裂。

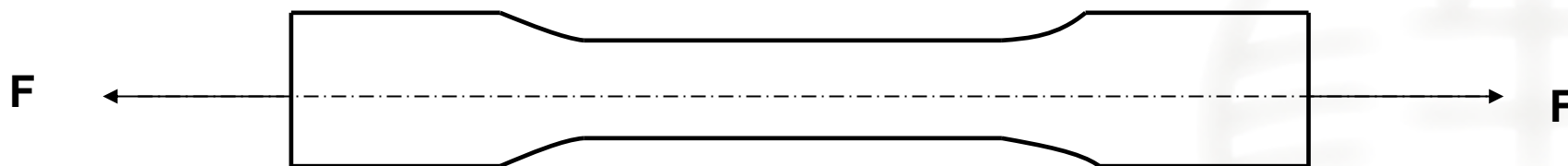


抗弯强度测定试验示意图

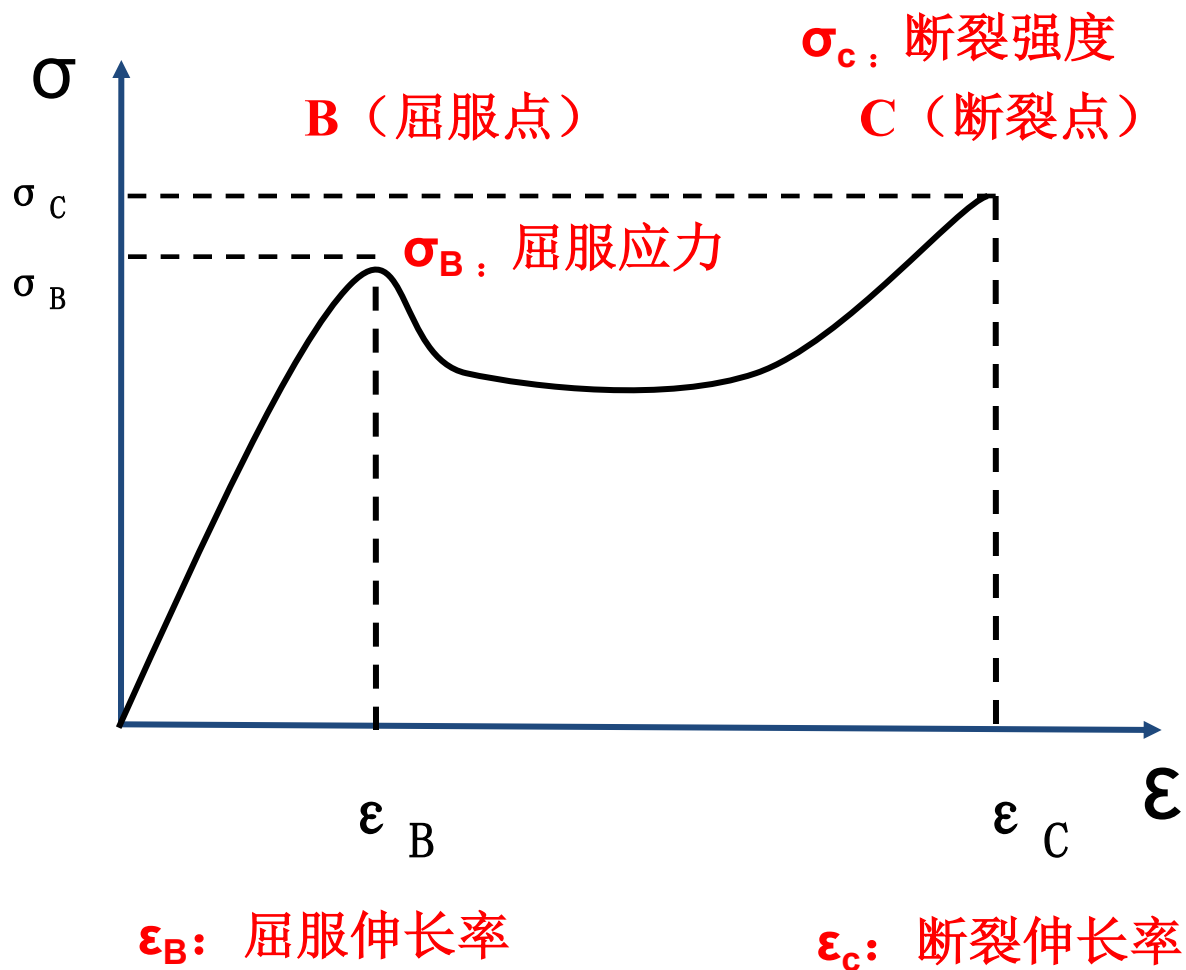
设试验过程中最大的负荷为 P ，则抗弯强度 σ_f 为：

$$\sigma_f = 1.5Pl_0 / bd^2$$

研究材料强度和破坏的重要实验手段是测量材料的拉伸应力-应变特性。将材料制成标准试样，以规定的速度均匀拉伸，测量试样上的应力、应变的变化，直到试样破坏。



非晶态高聚物的应力—应变综合曲线 (T_g 以下几十度)

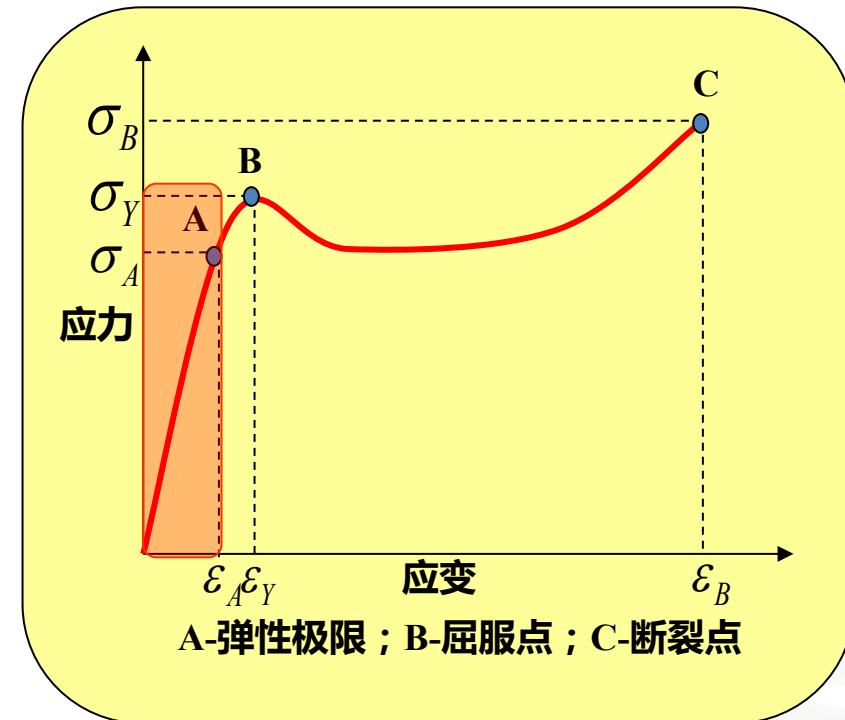




弹性形变阶段：

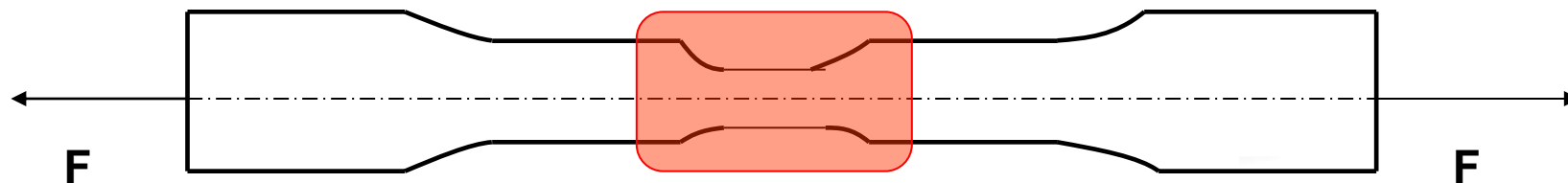
应力的增长与应变的增长成正比，曲线为一直线，符合虎克定律 $E = \sigma / \varepsilon$ 。此段应变范围很小，移去外力，试样将立刻完全回复原状。

主要由高分子主链中化学键的键长、键角的变化引起的。



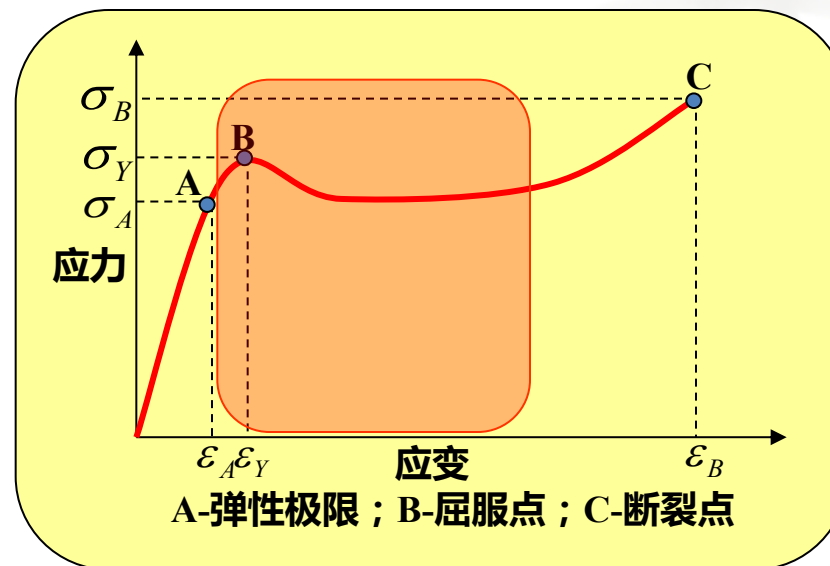
强迫高弹形变阶段：

当应力达到B点后材料发生了屈服，试样截面出现“细颈”



此后随应变增大，应力不再增加反而有所下降——**应变软化**。

随拉伸不断进行，细颈沿试样不断扩展，材料出现**较大变形**，如果此时停止拉伸去除外力，试样的大形变**不能回复**。



玻璃态高聚物在大外力的作用下发生的大形变，其本质与橡胶的高弹形变一样，但表现的形式却有差别，为了与普通的高弹形变区别开来，通常称为强迫高弹形变。

强迫高弹形变是微观结构的相邻部分产生永久性位移，而不引起材料断裂的现象，是一种不可逆变形。如将温度升到 T_g 附近，形变又回复了，这在本质上是一种高弹形变。



南京大學

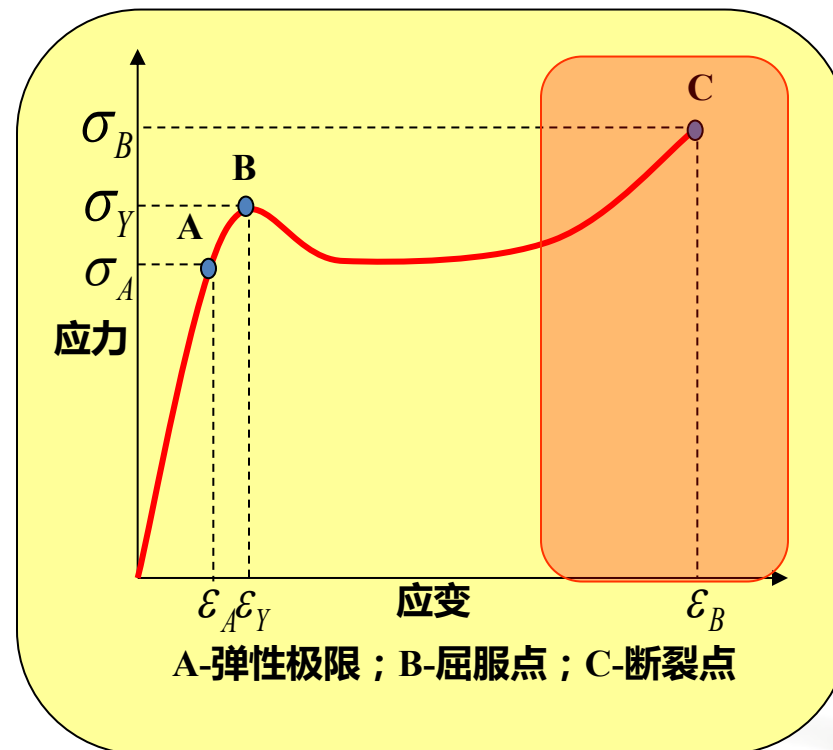
NANJING UNIVERSITY

分子机理主要是高分子的**链段运动**，即在外力帮助下，玻璃态高聚物本来被冻结的链段开始运动，分子链的伸展提供大形变。



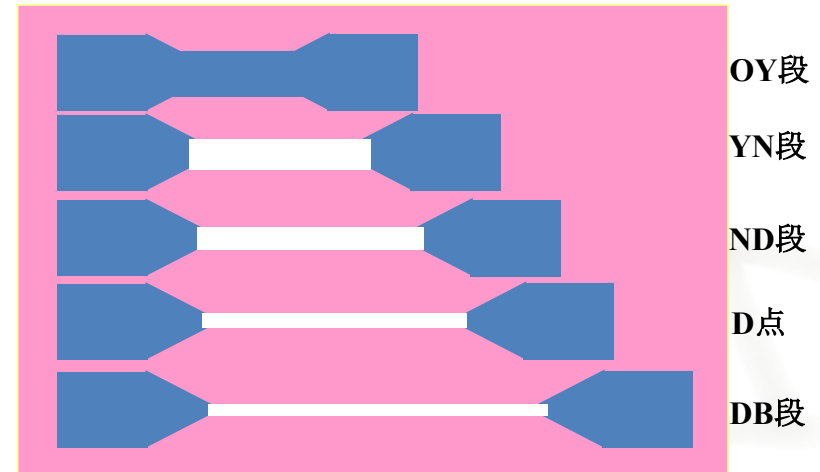
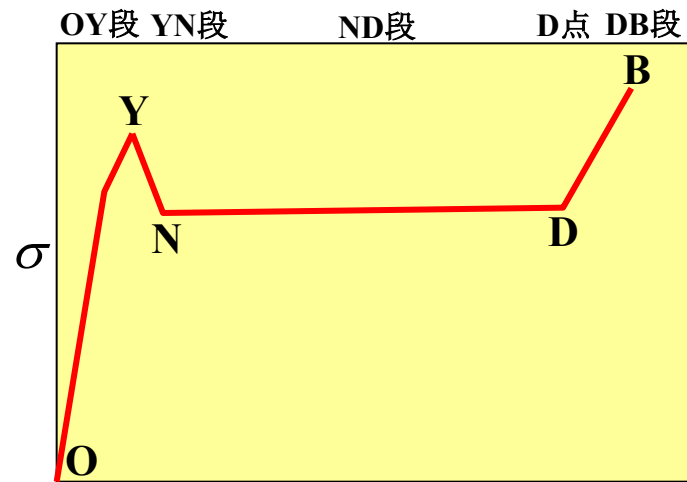
应变硬化阶段:

在应力的持续作用下，链段沿外力方向运动取向；链段的运动和取向最后导致分子链也沿外力方向形成取向排列，使材料的强度进一步提高。



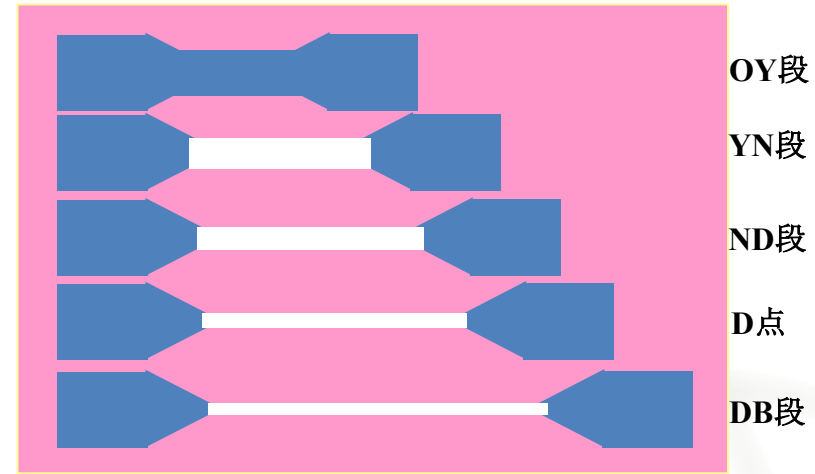
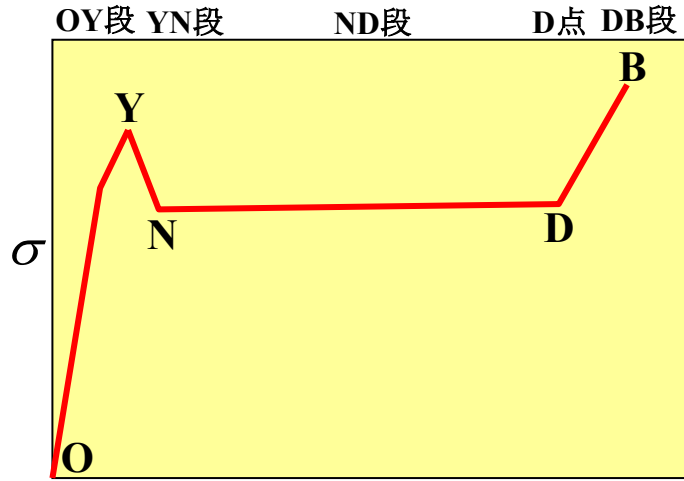


晶态高聚物的应力—应变综合曲线 (T_g 以下几十度到接近 T_m)



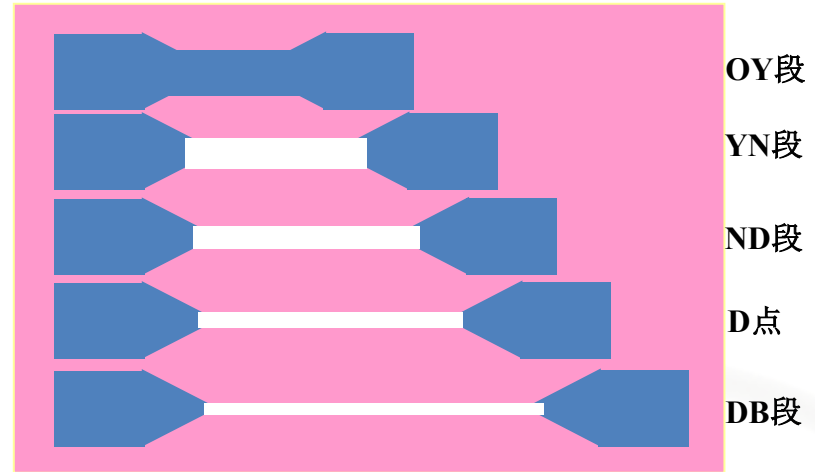
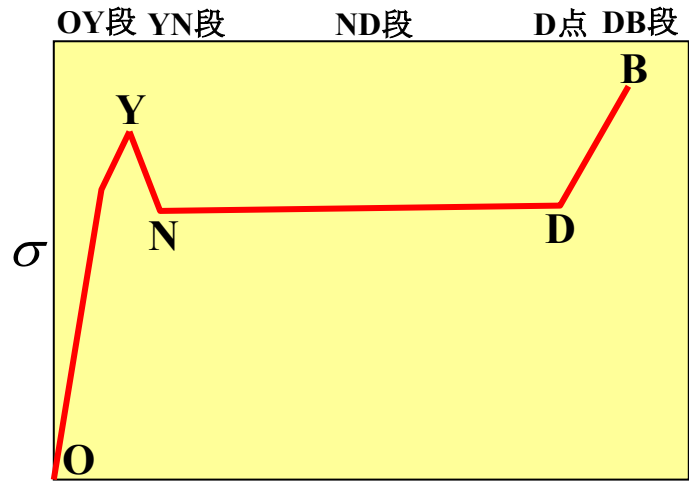
(1) 第一阶段 (OY)

初始段，应力随应变直线增加，试样均匀伸长。



(2) 第二阶段 (YD)

细颈发展阶段，伸长不断增加而应力几乎不变或增大不多，直至整个试样全部变细 (D)。



(3) 第三阶段 (DB)

被拉细的试样重新被均匀拉伸，应力随应变增加，直至断裂点 (B)。

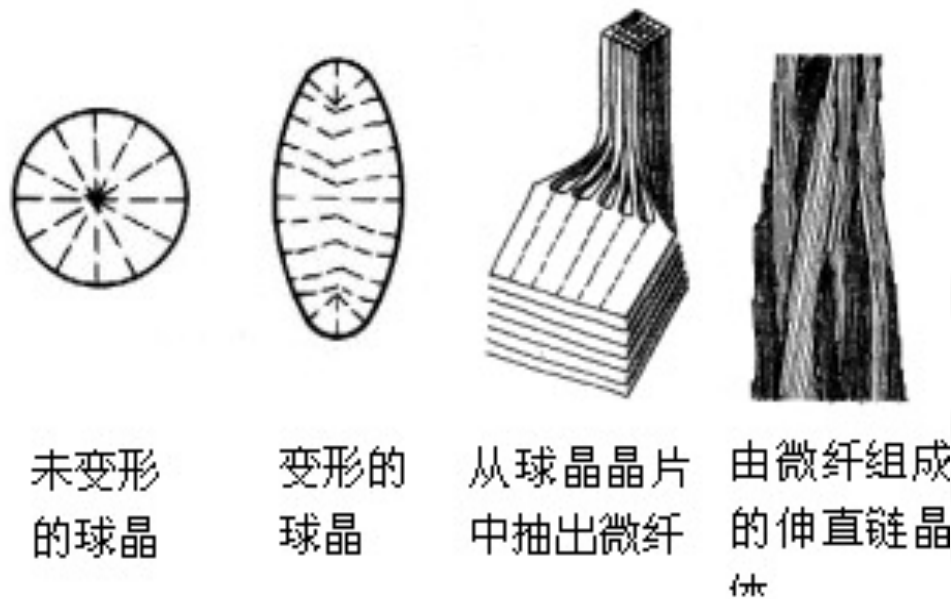
在单向拉伸过程中，分子排列产生很大的变化，尤其是接近屈服点或超过屈服点时，分子都在与拉伸方向相平行的方向上**开始取向**。在结晶高聚物中微晶也进行**重排**，甚至某些晶体可能破裂成较小的单位，然后在取向的情况下**再结晶**。



➤ 结晶态高分子材料:

塑变机制:

塑性变形是由薄晶
转变为沿应力方向排列
的微纤维束的过程



(1) 都经历弹性形变，屈服（“成颈”）、发展大形变、以及“应变硬化”等阶段。

(2) 大形变均为高弹形变，通常把它们统称为“冷拉”。断裂前的大形变在室温下都不能自发回复，但加热后均可部分回复（非晶态加热到 T_g ，晶态加热到 T_m ）。

(3) 玻璃态高聚物的冷拉范围为： $T_b \sim T_g$ ；结晶高聚物为： T_g 以下几十度 $\sim T_m$

(4) 玻璃态聚合物拉伸过程中只发生链的取向，不发生相变，而后者包括结晶的破坏，取向和再结晶。



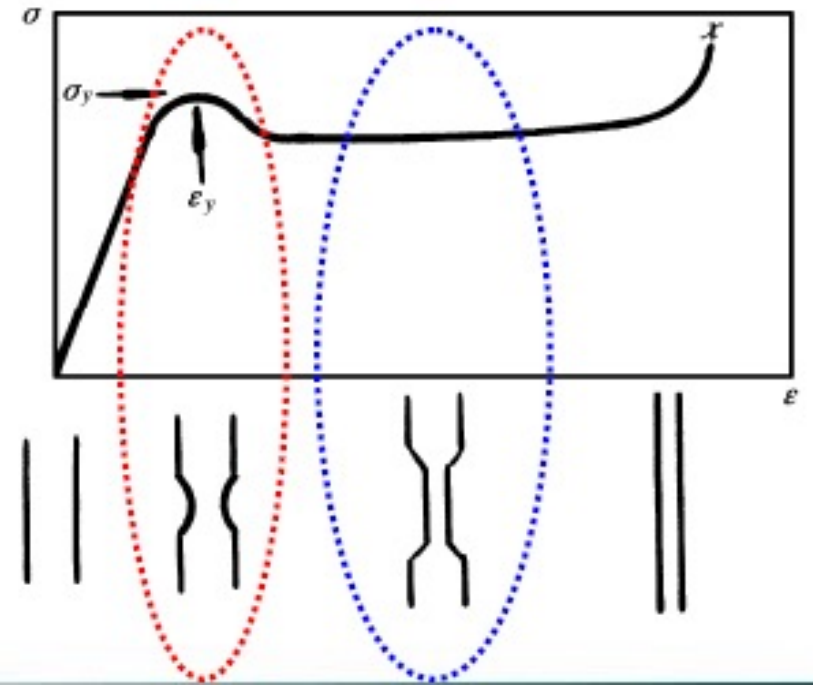
大多数高聚物有屈服现象，最明显的屈服现象是拉伸中出现的细颈现象（屈服时，试样出现的局部变细的现象）。它是独特的力学行为。并不是所有的高聚物材料都表现出屈服过程，这是由于温度和时间对高聚物的性能的影响往往掩盖了屈服行为的普遍性，有的高聚物出现细颈和冷拉，而有的高聚物脆性易断。

出现“细颈”的位置

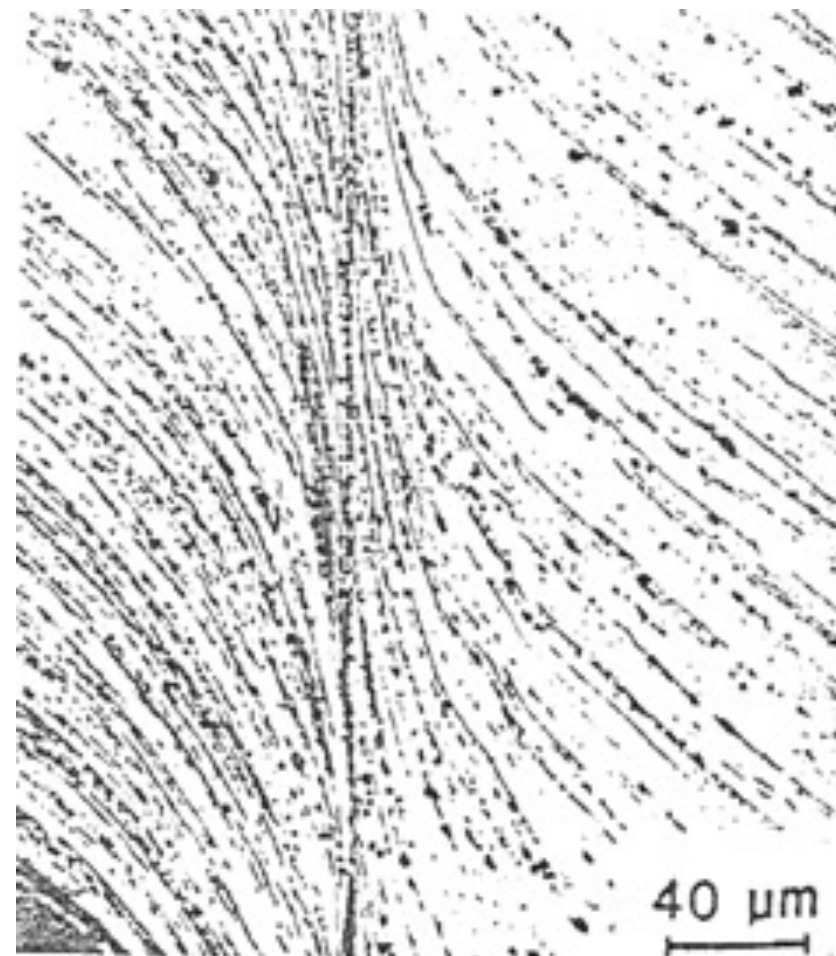


样条尺寸：横截面小的地方

应变软化：应力集中的地方



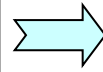
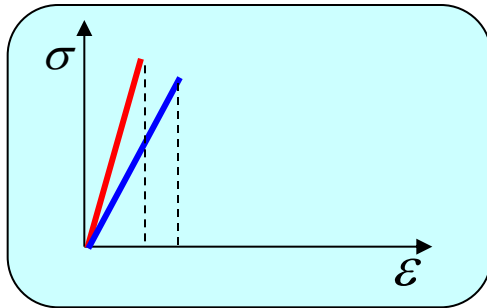
脆性高聚物在断裂前，试样并没有明显的变化，断裂面一般与拉伸方向相垂直，断裂面也很光洁；而韧性聚合物拉伸至屈服点时，常可看到试样上出现与拉伸方向成大约 45° 角倾斜的剪切滑移变形带，称为剪切带。



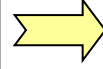
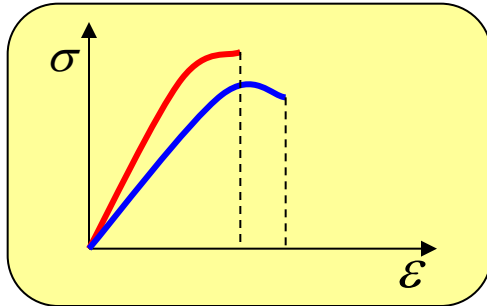


非晶态高聚物的六种应力-应变曲线与使用的关系

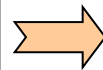
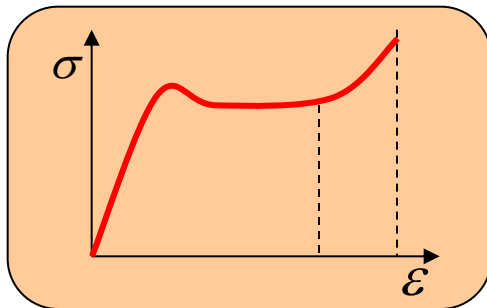
▲可以作为工程塑料的高聚物



△材料硬而脆 刚性制品，不宜冲击，能承受静压力
典型实例：酚醛塑料制品



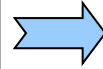
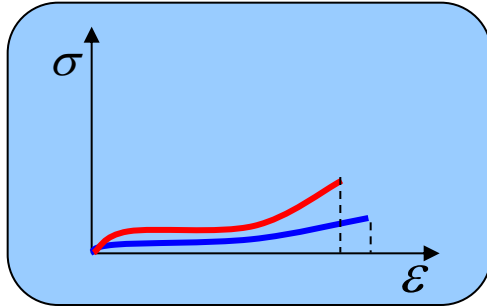
△材料硬而强 高模量高抗张，断裂伸长小或无屈服
典型实例：PVC硬制品



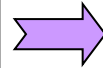
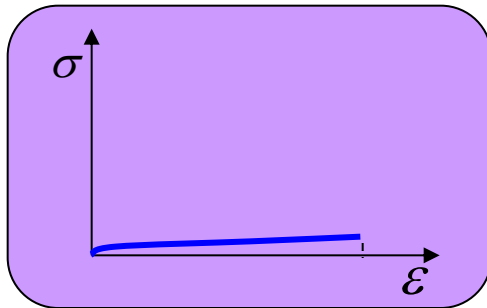
△材料硬而韧 高模量高抗张，断裂伸长大，有屈服
典型实例：聚碳酸酯制品



▲可以作为形变较大的材料

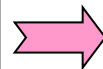
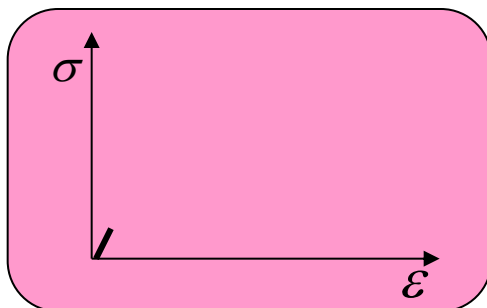


△材料软而韧 低模量低屈服，断裂伸长率及强度大
典型实例：硫化橡胶、LDPE制品



△材料软而弱 低模量低强度，断裂伸长率中等
典型实例：未硫化天然橡胶

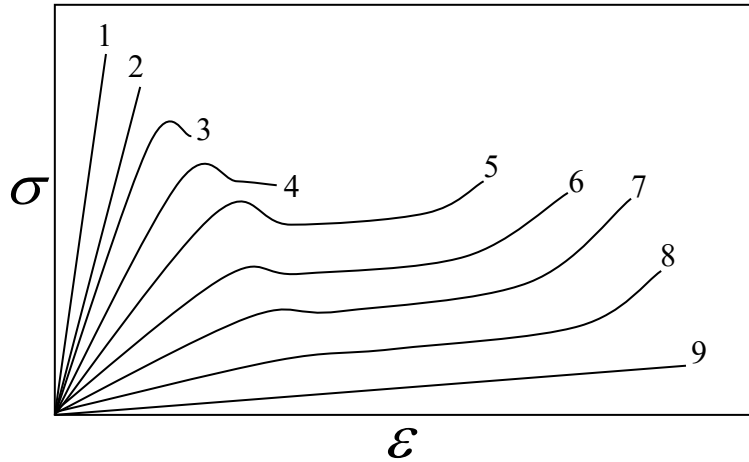
▲无使用价值的材料



△材料弱而脆 一般为低聚物

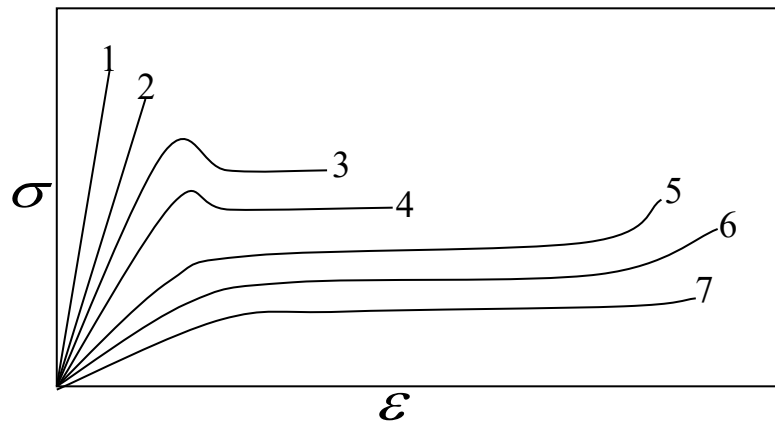


不同温度下的高聚物应力-应变曲线



非晶态高聚物不同温度下的应力-应变曲线

- 1, 2-温度低于 T_b ，材料处于硬玻璃态，无强迫高弹性
- 3, 4, 5-温度处于 T_b 与 T_g 之间，为软玻璃态
- 6, 7, 8-温度处于 T_g 与黏流温度之间，为高弹态
- 9-温度处于黏流温度以上，为黏流态



晶态高聚物不同温度下的应力-应变曲线

- 1, 2-温度低于 T_b ，拉伸行为类似弹性固体
- 3, 4-温度介于 T_b 与 T_g 之间，为软玻璃态
- 5, 6-温度介于 T_g 与 T_m 之间，为软玻璃态，行为类似强迫高弹性
- 7-温度较高，低于熔点，拉伸行为类似非晶态橡胶

影响强度的因素

相对分子质量对强度的影响

强度随相对分子质量的增大而增加，分布宽窄影响不大，但低聚物部分增加时，因低分子部分发生分子间断裂而使强度下降。

低分子掺合物对强度的影响

随低分子物质的加入降低强度

交联、结晶、取向对强度的影响

适度交联增加强度，但过度交联，在受外力时，会使应力集中而降低强度
结晶度增大，强度增加，但材料变硬而脆；大球晶增加断裂伸长率，小球晶增加韧性、强度、模量等；
纤维状晶体强度大于折叠晶体强度。

填充物对强度的影响

取向能增加取向方向上材料的强度

适当填充活性填料增加强度

材料中缺陷对强度的影响

取向对高聚物模量的影响

高聚物	高度取向		未取向 E, 10 ³ MPa
	E , 10 ³ MPa	E _⊥ , 10 ³ MPa	
低密度聚乙烯	0.83	0.33	0.12
高密度聚乙烯	4.3	0.67	0.59
聚丙烯	6.3	0.83	0.71
聚对苯二甲酸乙二酯	14.3	0.63	2.3
聚酰胺	4.2	1.37	2.1

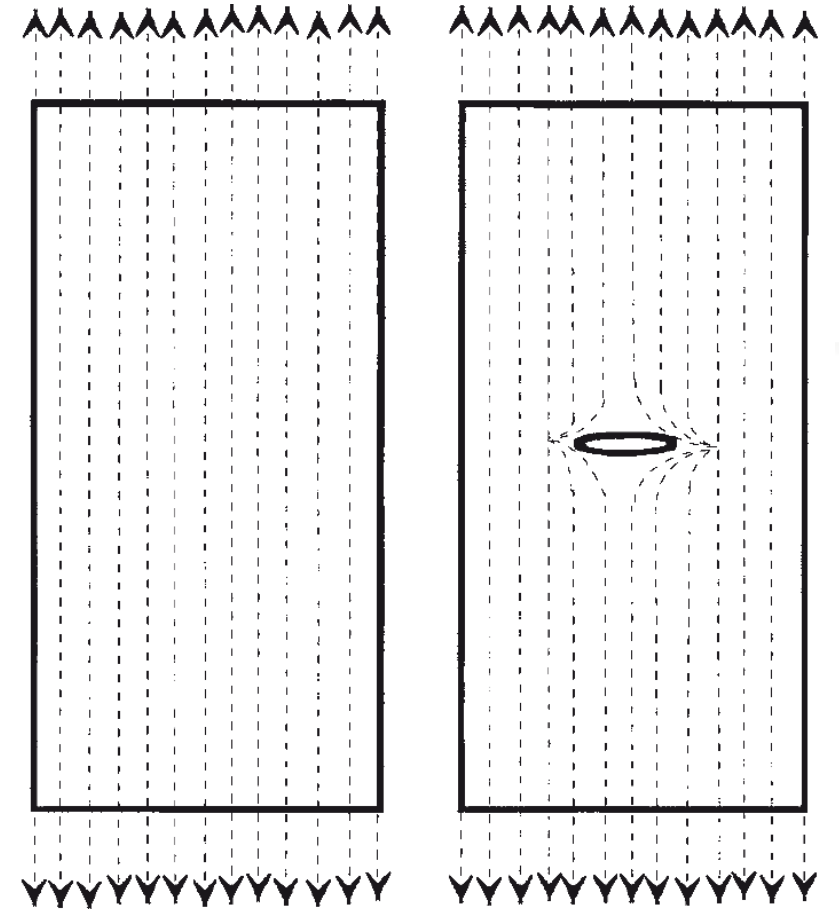
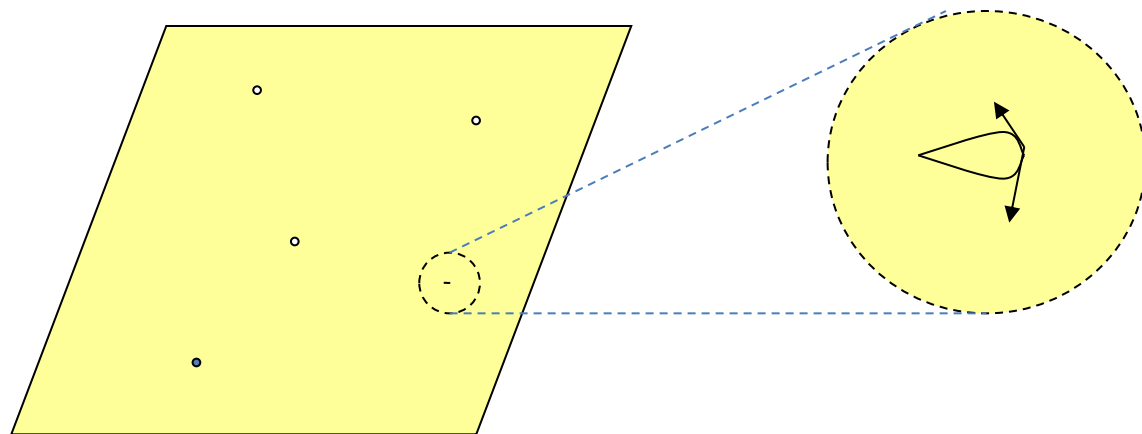
双轴取向和未取向薄片的对比

性能	聚苯乙烯		聚甲基丙烯酸甲酯	
	未取向	双轴取向	未取向	双轴取向
抗张强度, 100kP	345	480~872	517~689	550~758
断裂伸长率, %	1~3.6	8~18	5~15	25~50
冲击强度, (相对)	0.25~0.5	>3	4	15



材料中缺陷对强度的影响

缺陷指向与危害：杂质、不塑化树脂粒、气泡、降解物等造成微小裂纹，当材料受到外力作用时，在缺陷处产生应力集中，致使材料断裂、破坏。

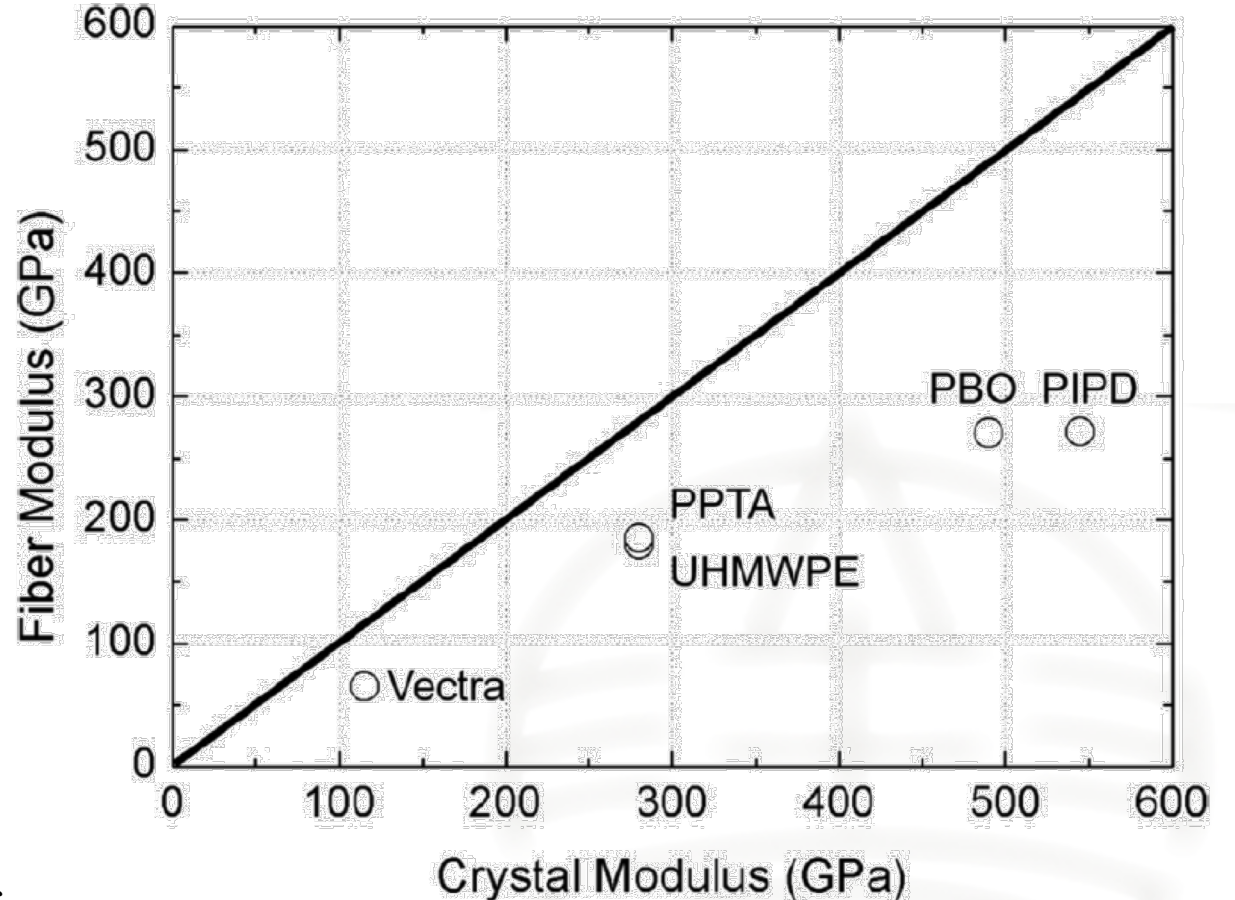
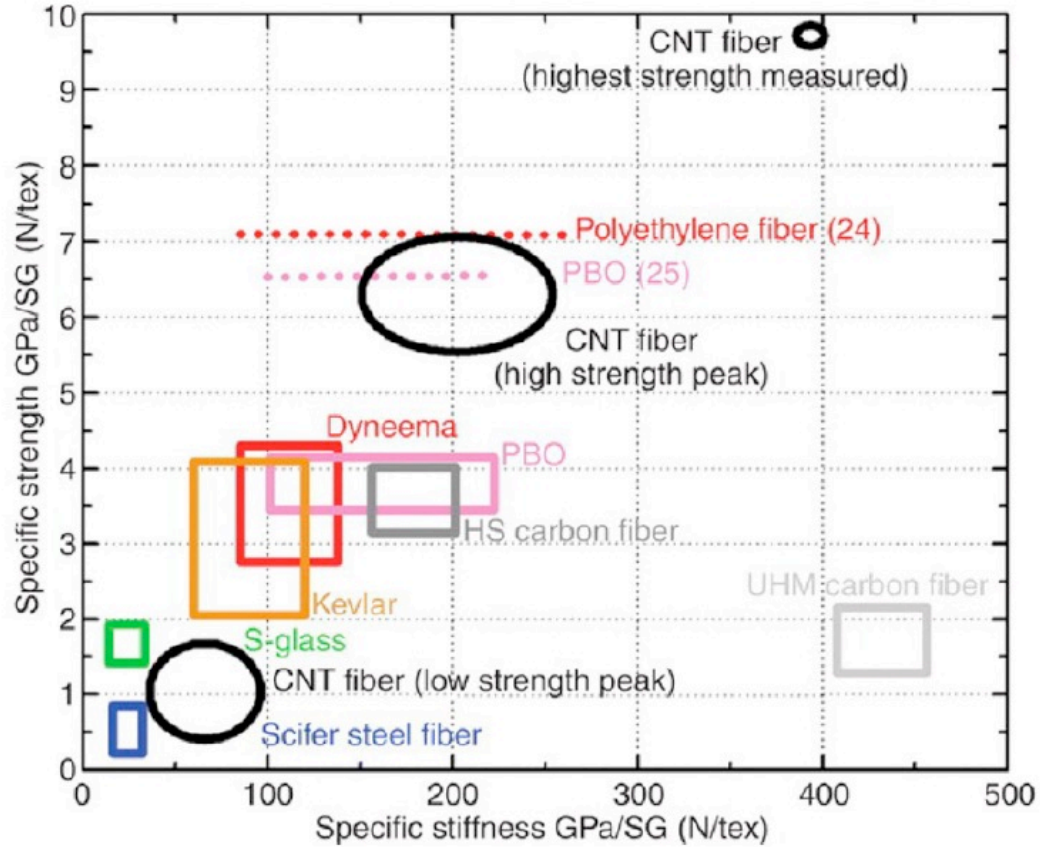


应力线穿过单层面，没有缺陷时，应力可以连续穿过

面上有个椭圆形的气孔，导致了周围应力的集中



纤维的力学行为

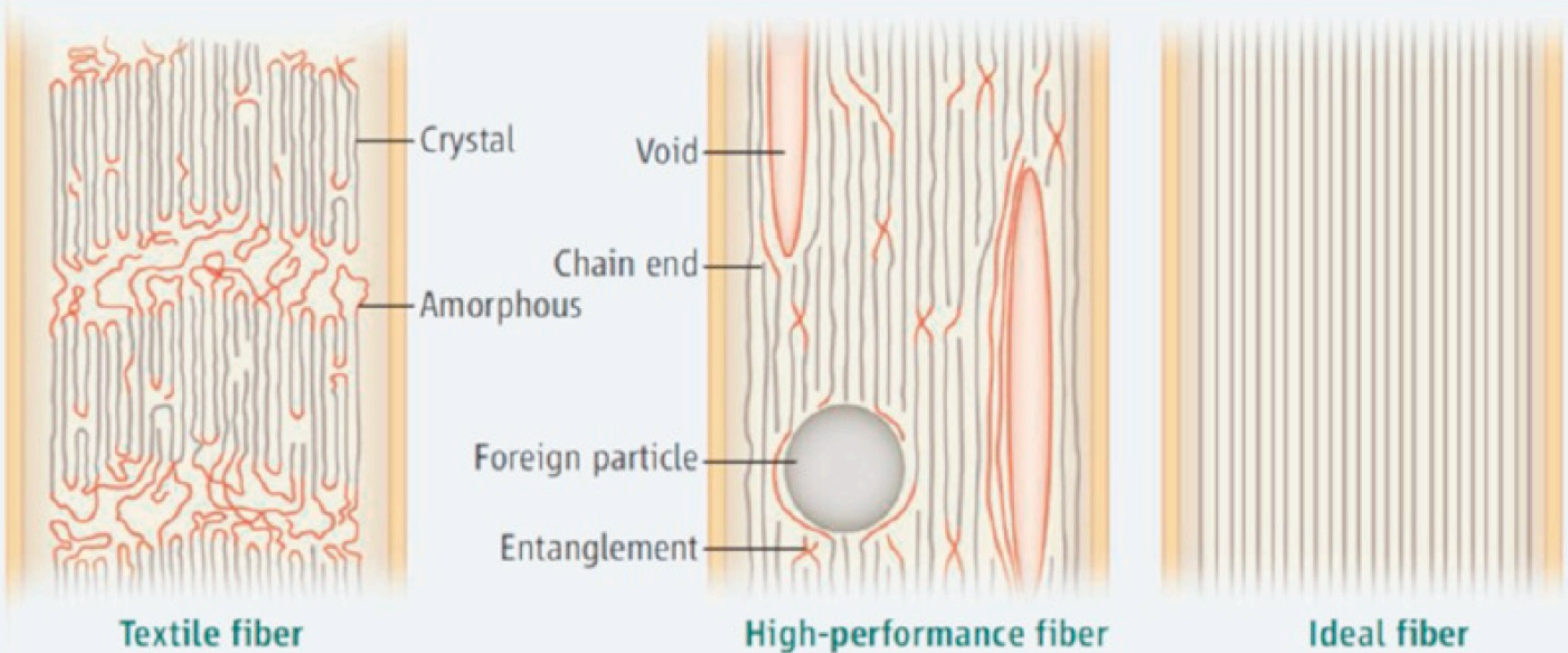


Specific strength plotted against the specific stiffness for different types of high performance fibers.

Measured fiber modulus for several high performance polymer fibers plotted against the theoretical crystal modulus of the polymer.

Park, J. H.; Rutledge, G. C., 50th Anniversary Perspective: Advanced Polymer Fibers: High Performance and Ultrafine. *Macromolecules* **2017**, *50*, 5627-5642.

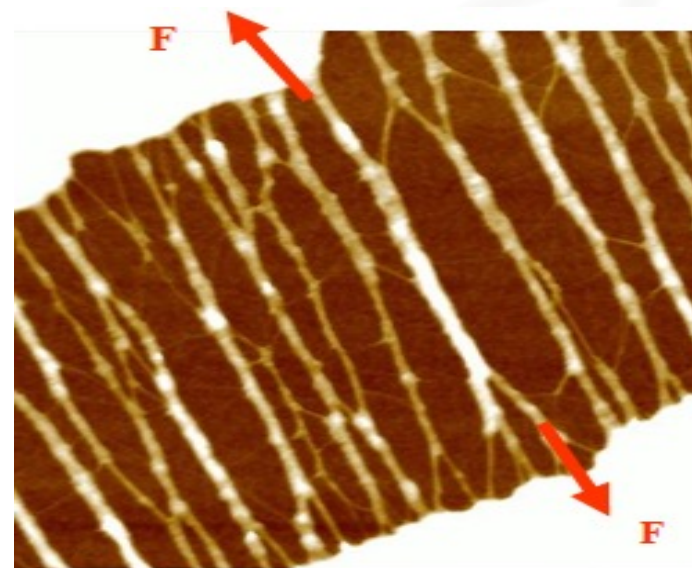
Structure of various fibers



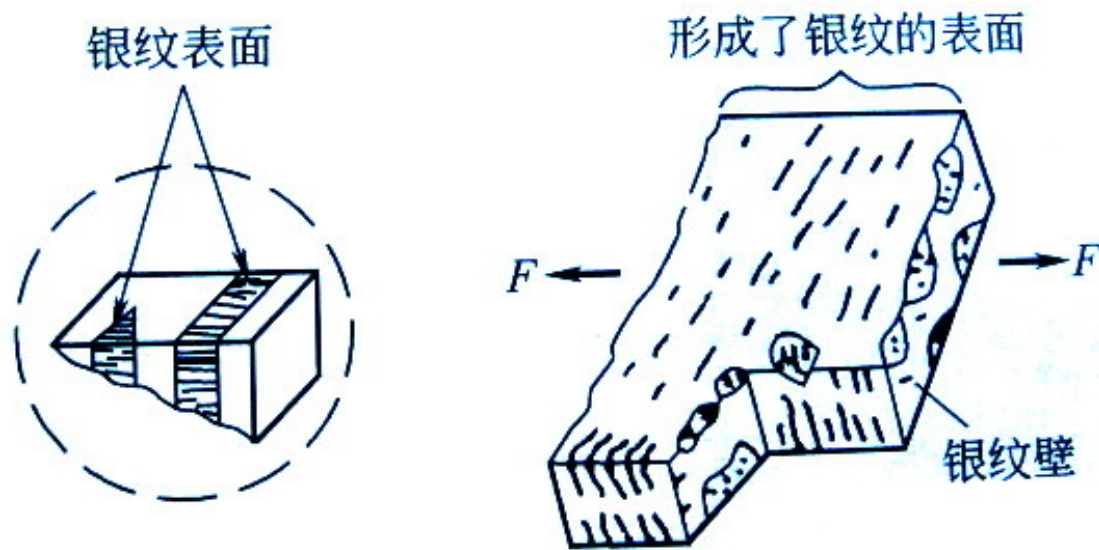
Schematic of transverse sections of fibers. Textile fibers are large diameter ($\sim 100 \mu\text{m}$) with a partially crystalline structure (left); high-performance fibers are around $10 \mu\text{m}$ in diameter and feature more extended chains, leading to higher strength and modulus, but still contain many defects (center), whereas the ideal fiber would have a much smaller diameter ($\sim 100 \text{nm}$) and be essentially defect free (right).



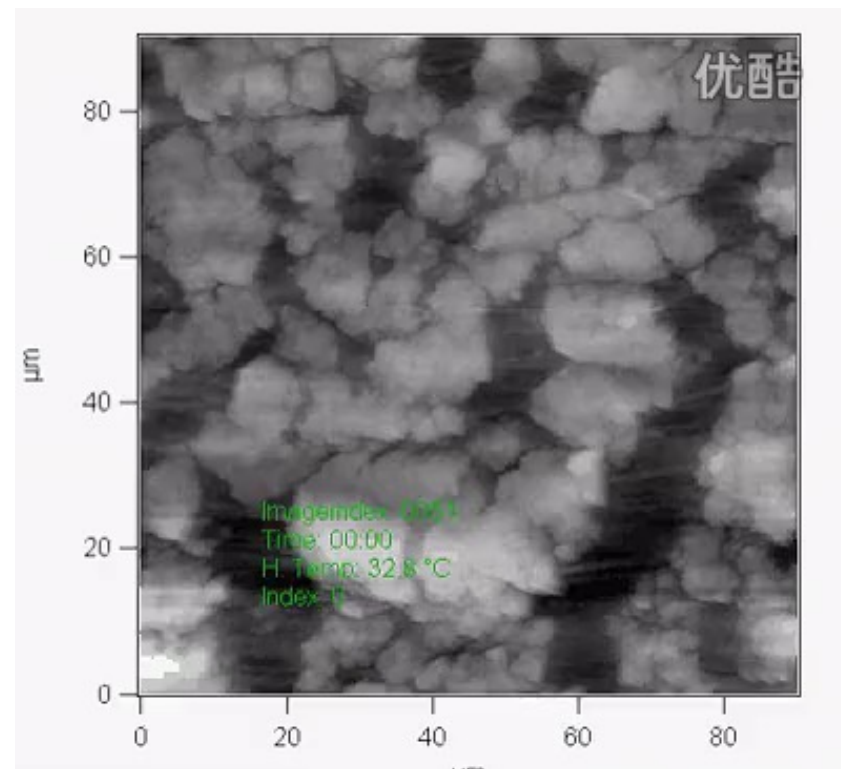
玻璃态高聚物（如PS、PMMA、PC），在拉伸过程中经常会出现现象玻璃、陶瓷表面那样肉眼可见的**微细裂纹**，由于光的折射和反射，这些裂纹看上去是闪亮的，所以又称为**银纹**。



高聚物受到拉伸应力作用时，在材料某些薄弱环节上**应力集中**，而产生局部塑性形变，在材料表面或内部出现垂直于应力方向的**微细凹槽或“裂纹”**。



银纹的结构示意



银纹处的**密度低**，**折光指数低**，故在界面上出现全反射现象；而裂缝没有反射现象。

银纹具有**可逆性**，在压力或者玻璃化温度以上退火时可回缩或者愈合，再拉伸时，它会出现。如果再受到拉伸作用，会变成裂缝，最后整个材料断裂。

产生银纹的结果：

银纹可发展成裂缝，使材料的**使用性能降低**。

但银纹的产生可以改善聚合物的力学性能，它在产生时吸收能量，提高了高聚物**冲击强度**。

1、材料的韧性：在外力作用下，材料破坏(根据实际情况可分为断裂、穿孔、分层等)所吸收外界能量 (E) 大小的量度。

$$G = E/S \text{ (S通常为截面积)}$$

2、材料吸收外界能量的几种途径

(1) 产生新的断裂表面 G_s ;

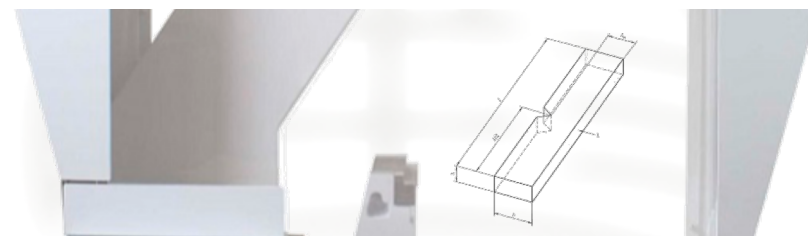
(2) 产生银纹 G_c ;

(3) 材料屈服 G_y 等等。

它们的关系为： $G_y \gg G_c \gg G_s$

无缺口冲击实验：

断面不规则，数据重复性差。



缺口冲击实验：

断面规则，数据重复性好。



使材料在破坏过程中尽可能多地吸收外界能量，即增加破坏能G值。

$$G = G_y + G_c + G_s$$

对聚合物材料， G_s 对韧性贡献很小，与其它两项相比可忽略。

基本原理：

(1) 使银纹增多

银纹化 (crazing)：由众多微纤维连接的微裂纹

韧性没有突变 (引发银纹终止裂纹)

增韧PS、PMMA等脆性高分子基于银纹化机理

橡胶粒子能有效地引发银纹，又能终止银纹发展成裂纹，因而是塑料的有效增韧剂。

(2) 使材料屈服以获得较大的 G_y

剪切屈服 (Shear Yielding)


在破坏过程中高分子材料发生塑性形变 (屈服)

韧性有突变

超韧PP，尼龙，PBT，PC.....基于剪切屈服机理

微信：401123 欢迎交流

优酷



SHOWDOWN
OF THE
UNBEATABLES
LINE-X

- 1 共聚（嵌段、无规共聚、接枝等化学方法）
如：共聚聚丙烯、ABS 、SBS 、及始于50年代的HIPS等
- 2 共混（物理混合，物理混合+化学反应）
增韧剂：弹性体、橡胶、刚性粒子等。
- 3 增塑 （PVC，尼龙）

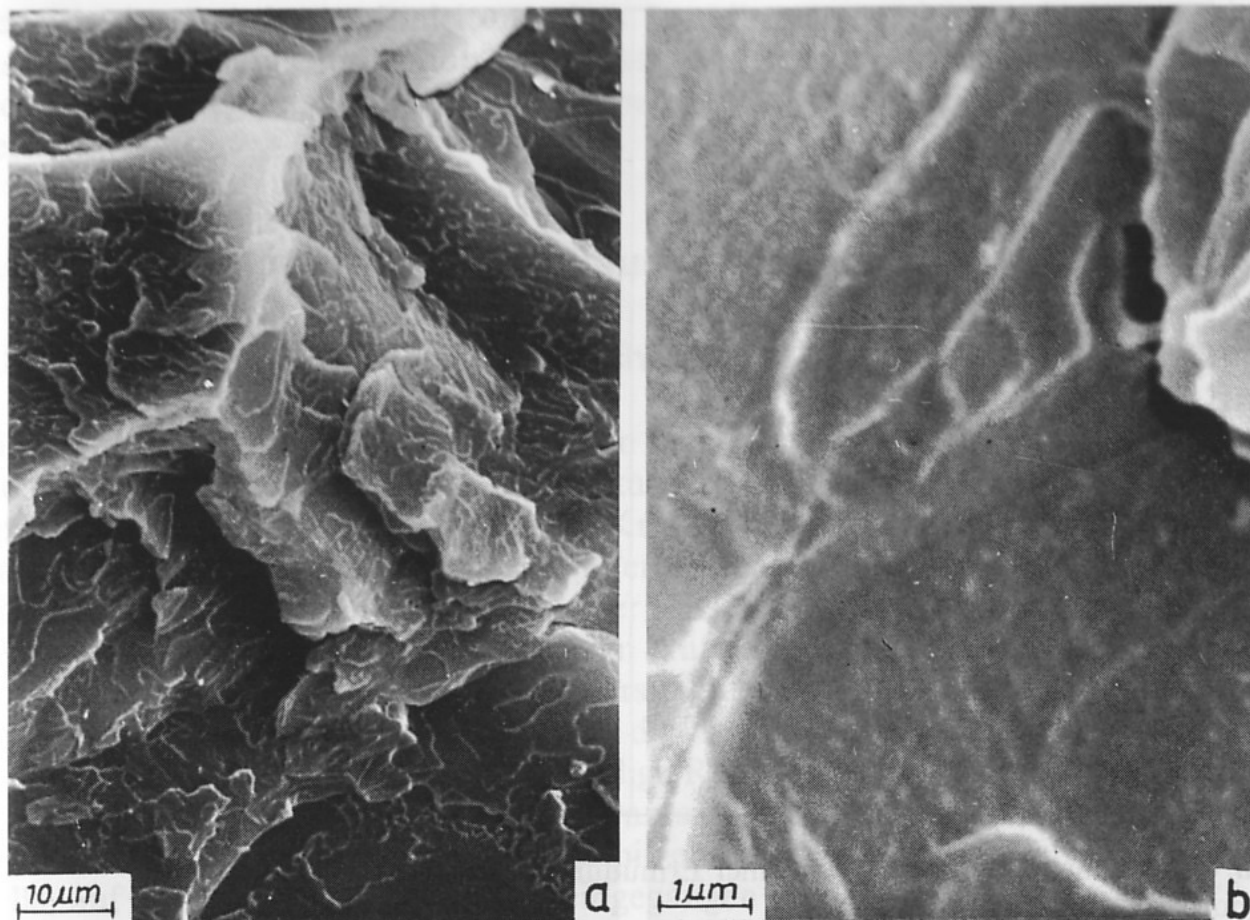
脆性断裂：材料在屈服点之前发生的断裂，与材料的弹性响应相联系，在断裂前试样断裂均匀，断裂时，裂纹迅速垂直于应力方向，断裂面不显出明显的推迟形变， $\sigma-\varepsilon$ 曲线是线性的， $\varepsilon < 5\%$ ，断裂能小，由张应力引起的一是键长变化的结果。

韧性断裂：在屈服点后发生的断裂，屈服点以后的断裂，产生大形变，断面显示外延形变（缩颈的结果）， $\sigma-\varepsilon$ 曲线是非线性的， $\varepsilon > 5\%$ ，由剪切应力引起的一链段运动的结果

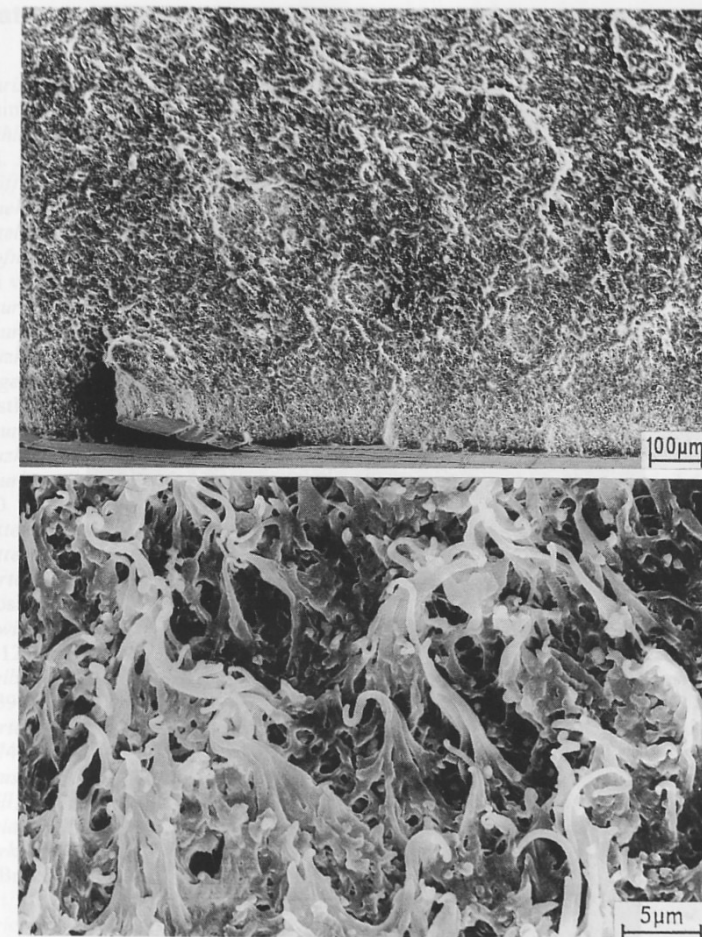
如何区分断裂形式？

关键看屈服 — 屈服前断 脆性断裂

脆性断裂和韧性断裂断口形貌



PS试样脆性断裂表面的电镜照片



增韧改性PVC韧性断裂表面的SEM照片



高分子结构的影响

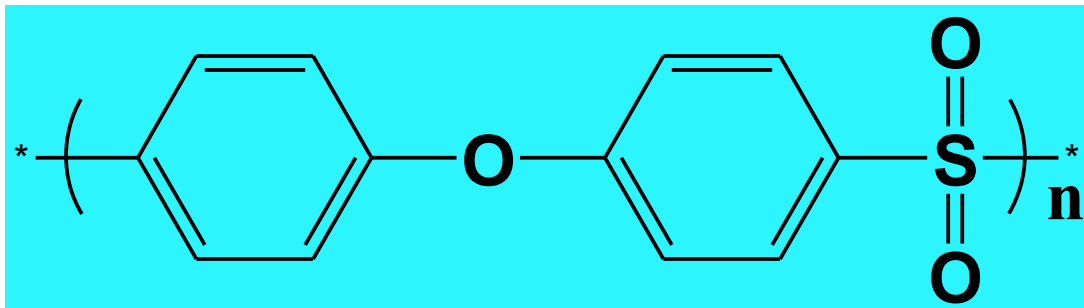
高分子的强度来源于主链的化学键力和分子之间的作用力，极性↗则强度↗；H键↗则也强度↗

聚合物	PP	PVC	PA-610	PA-66
强度MPa	25 ~ 28	50	61	83
说明	无极性	有极性基团	有H键	H键密度大

说明：极性基团过密或取代基过大，阻碍链段的运动，Tb高，显脆性，尽管拉伸强度大了，但易发生脆性断裂。



聚合物	PPO	PC	PS	PE
强度 kg/cm^2	850	670	350~630	220~390
说明	含芳杂环		侧基含	不含





分子链支化程度 ↗ 分子间距 ↗ 分子间作用力 ↘，会导致抗拉伸强度 ↘ 抗冲击强度 ↗

聚合物	LDPE(支化)	HDPE(线型)
拉伸强度 kg/cm^2	160	220~390
冲击强度 J/m	7850	27 ~ 1080

交联：适当交联，总是提高聚合物的强度，但如果交联度太大，会使其脆性太大而失去应用价值。

交联剂当量浓度	0.1	0.3	1.0	2.5	3.5	8.0
σ_b	1000	920	680	440	280	90
断裂强度Pa	6.47	16	21.7	16.4	6.78	4.6



空间立构：结构规整和等规度高的聚合物因结晶而强度提高。

无规立构含量对PP性能影响

无规立构含量%	抗张强度Pa
2.0	34.5
3.5	32.5
6.4	29

分子量的影响：分子量小时随 $M \nearrow$ 拉伸强度和冲击强度均 \nearrow ，达到一定分子量（ 10^4 ）以后，拉伸强度不再随 $M \nearrow$ 而 \nearrow ，但冲击强度仍能随 $M \nearrow$ 而 \nearrow 。

强度是由**分子间作用力和化学键**决定，分子间作用力具有加和性，随着分子量的增对应力应变曲线的影响而增加，当分子量小时分子间作用力小于化学键，破坏发生在分子间，当分子量大到比化学键大时，破坏发生在化学键上，强度与分子量无关。

聚合物的冲击强度随着分子量的增大而增大。一般认为分子量分布宽时，强度明显下降，这是因为低分子量的物质相当于增塑剂的缘故。分子量分布窄时刚好相反。

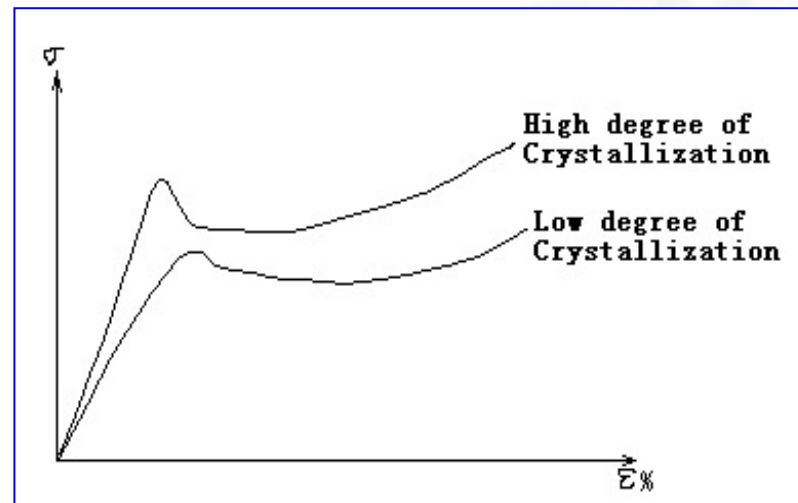


聚集态结构的影响

结晶度 \nearrow ，拉伸强度 \nearrow 、抗弯强度 \nearrow 、弹性模量 \nearrow

结晶度 \nearrow 太高，冲击强度 \searrow ，材料变脆

PP结晶度 (%)	拉伸强度	抗弯强度
98%	345	565
96.5%	325	450
93.6%	290	410



结晶度对应力应变曲线的影响

聚集态结构的影响

取向可以使强度成倍提高

原因：取向后高分子链顺着外力的方向平行排列，使断裂时，破坏主价键的比例大大提高，而共价键的强度比范德华力的强度高。

取向可以阻碍裂纹向纵深发展。

当外力与取向方向平行，强度高，垂直，强度低。



应力集中现象

材料的缺陷在受力时，使材料内部的应力平均分布的状态发生变化，使缺陷附近局部范围内的应力急剧增加，远远大于平均值。

缺陷就是应力集中物：它包括裂缝、空隙、缺口、银纹和杂质。



南京大學

NANJING UNIVERSITY

增塑剂的影响

增塑剂的加入对聚合物起稀释作用，减小了高分子链间的作用力，因而使拉伸强度 \searrow ，且有下降值与增塑剂加入量成正比。

增塑剂使链段运动能力增强，所以冲击强度 \nearrow





外力作用速率和温度的影响

外力作用速率

拉伸速率 \nearrow ，屈服强度和断裂强度均 \nearrow ，这是由于链段运动跟不上外力作用，使材料屈服需更大外力的结果。

温度

温度 \searrow ，屈服强度和断裂强度均 \nearrow ，这是由于链段运动被冻结，使材料屈服需更大外力的结果。



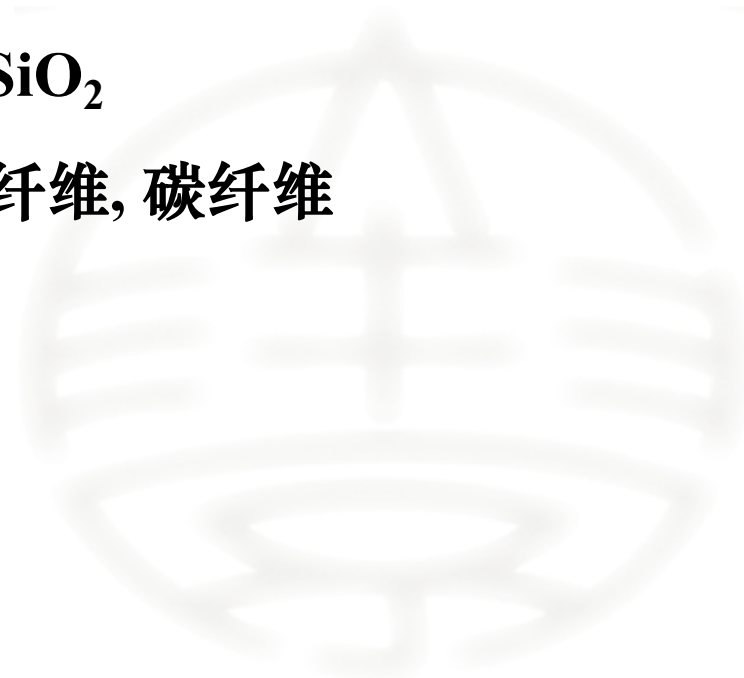
增强途径

填料

- 活性粒子
- 纤维
- 液晶

C , SiO₂

玻璃纤维, 碳纤维





(1) 活性粒子增强



橡胶+炭黑

增强机理：活性粒子吸附大分子，形成链间物理交联，活性粒子起物理交联点的作用。

惰性填料如何？例：**PVC+CaCO₃**，**PP+滑石粉**



玻璃钢快艇

玻璃纤维+树脂

增强机理：纤维作为骨架帮助基体承担载荷

例：尼龙+玻纤/碳纤维/晶须/硼纤维

增强效果与纤维的长度、纤维与聚合物之间的界面粘接力有关

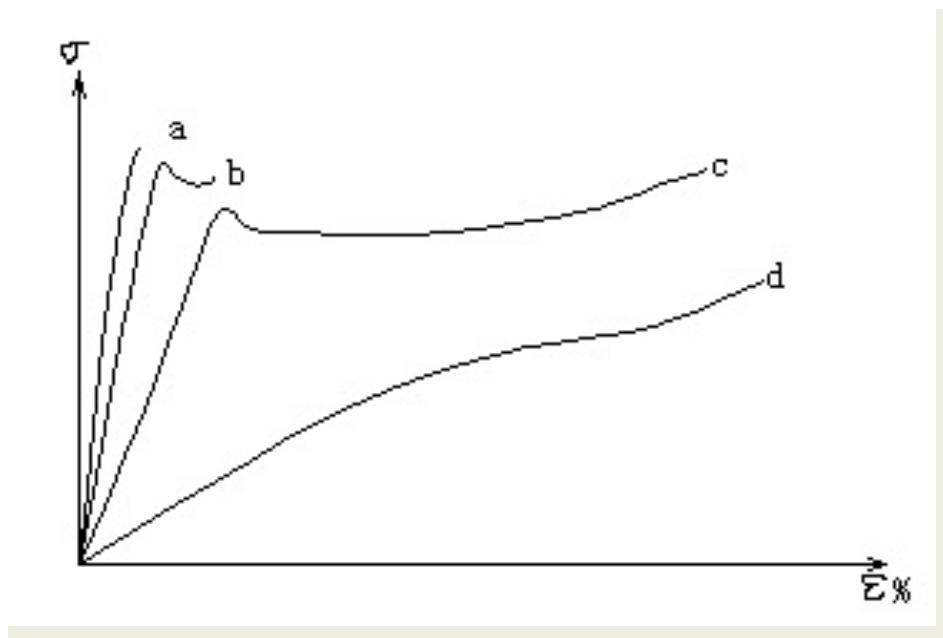


Liquid Crystal

热致液晶+热塑性聚合物

共聚酯，聚芳酯Xydar, Vector,
Rodrum

增强机理：热致液晶中的液晶棒状分子在共混物中形成微纤结构而到增强作用。由于微纤结构是加工过程中由液晶棒状分子在共混无物基体中就地形成的，故称做“原位”复合增强。



——曲线下的面积代表
所吸收能量

韧性好坏顺序

$$d > c > b > a$$

因素

- 强度
- 延展性

高聚物的松弛性质

● 松弛过程 (relaxation process)

是高聚物从一种平衡状态过渡到另外一种平衡状态的过程。在松弛过程中，高聚物处于不平衡的过渡。

● 常见的高聚物松弛过程

是在保持高聚物材料形变一定的情况下，应力随时间的增加而逐渐减小的现象。

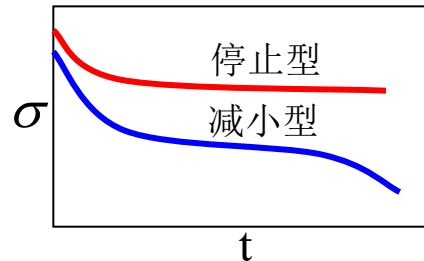
高聚物的松弛过程 { 应力松弛 (relaxation of stress)
蠕变 (creep)

是在一定的应力作用下，形变随时间的增加而增大的现象。

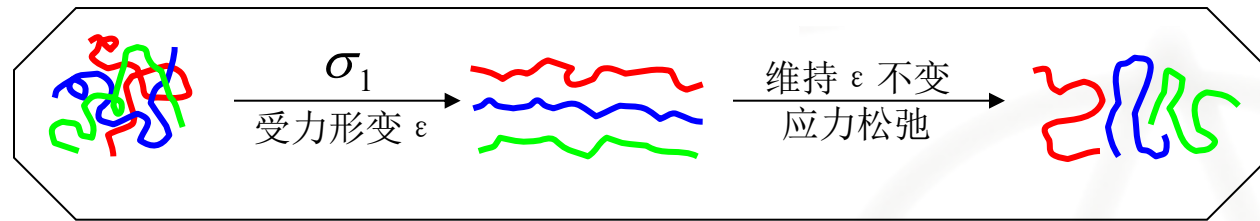
高聚物的松弛过程直接影响高聚物材料尺寸稳定性；但高聚物材料成型加工过程中需要通过松弛过程将各种应力松弛掉，防止应力集中而影响使用。

松弛过程的本质：是链段和分子链运动的结果。

● 应力松弛曲线与应力松弛示意图

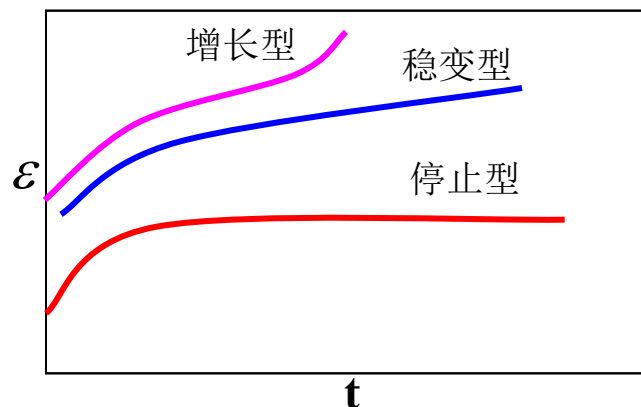


应力松弛曲线示意图

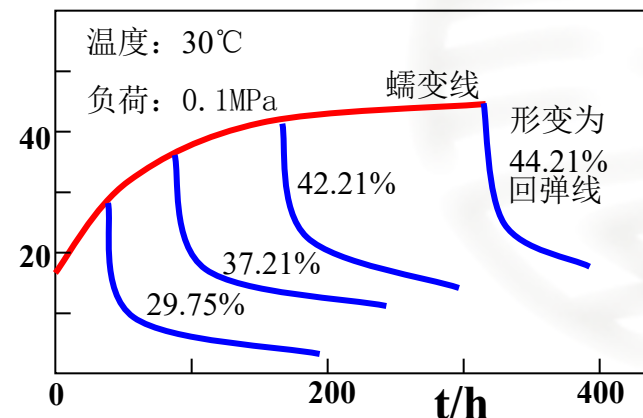


应力松弛示意图

● 蠕变曲线

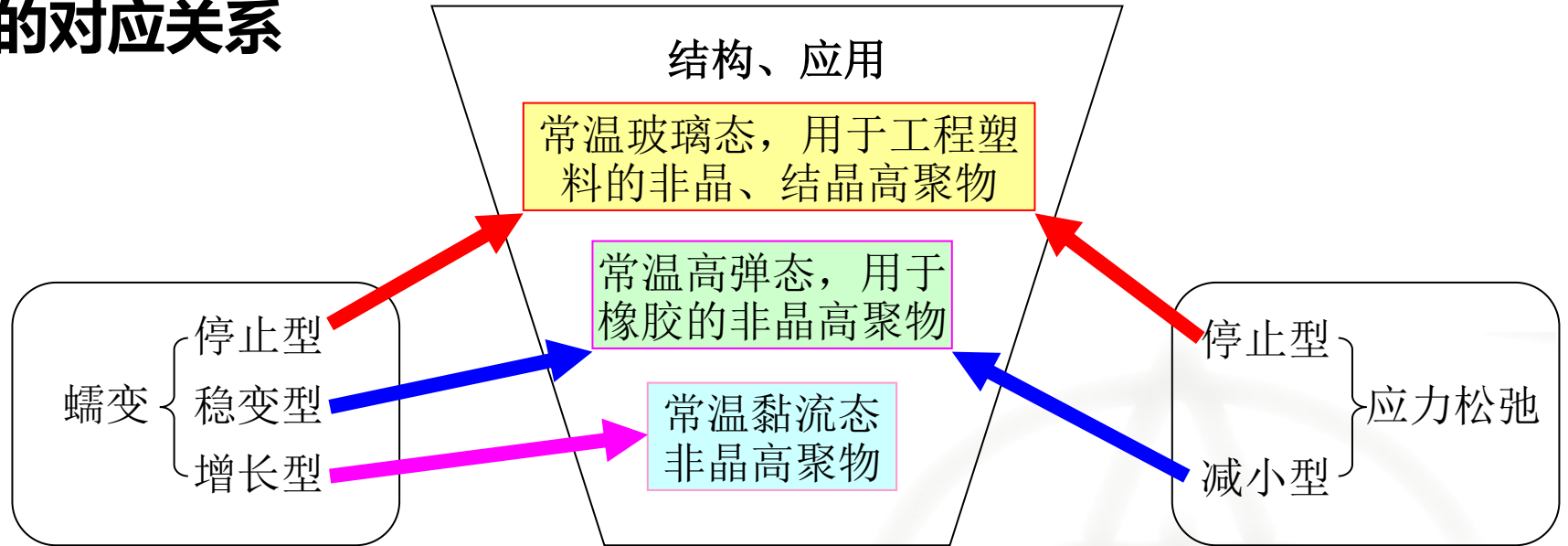


蠕变曲线示意图



天然橡胶的压缩蠕变曲线和回弹

▲各类型与结构、应用的对应关系

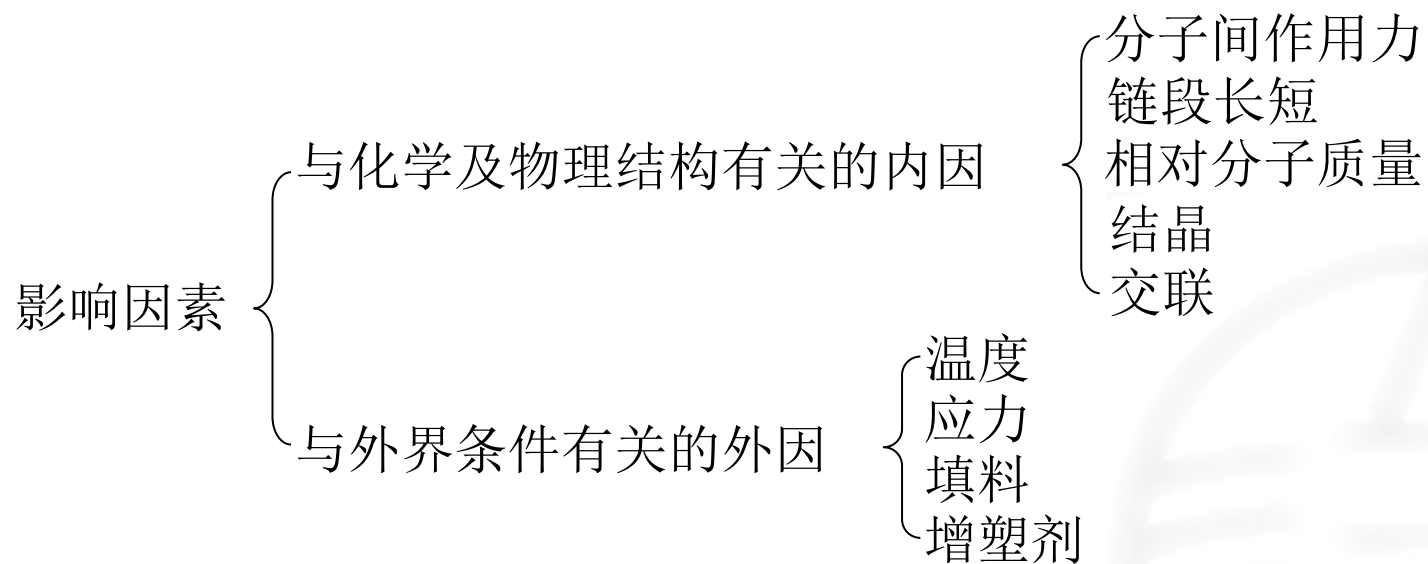


▲蠕变与应力松弛的关系

相同点：蠕变与应力松弛的本质一样，都是分子链运动的结果。

不同点：运动条件不同。从应力松弛来看，在 σ_1 作用下，分子链发生运动，导致分子链微观上出现相应的“蠕变”，“蠕变”后分子链处于另一状态，则 σ_1 降低为 σ_2 ；在 σ_2 的作用下，分子链又出现“蠕变”至另一状态，使 σ_2 降为 $\sigma_3 \dots \dots$ 直至应力全部因分子链卷曲而松弛，则材料处于新的平衡状态。应力反应快，蠕变反应慢；蠕变是宏观上形变的变化，在材料内部是分子链的位移。

影响蠕变、应力松弛的因素



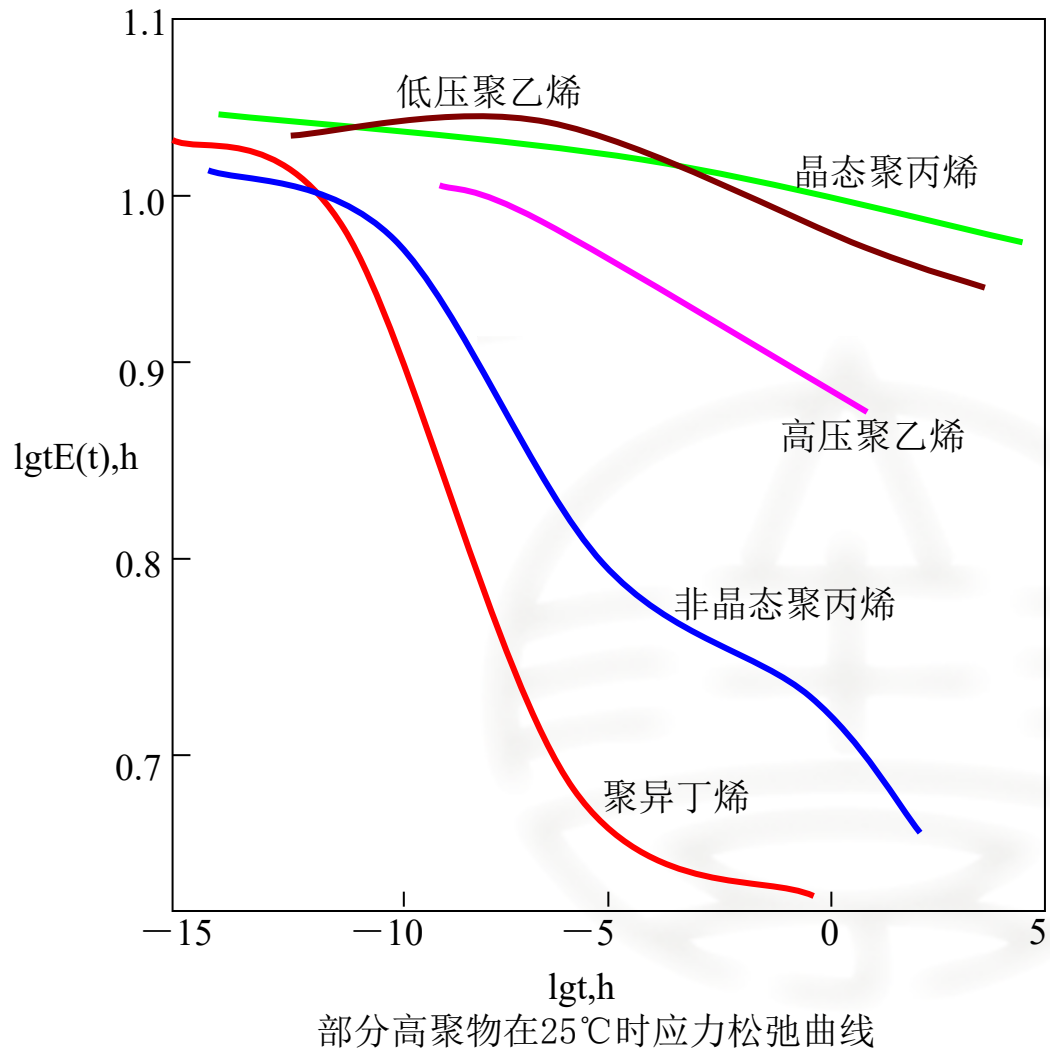
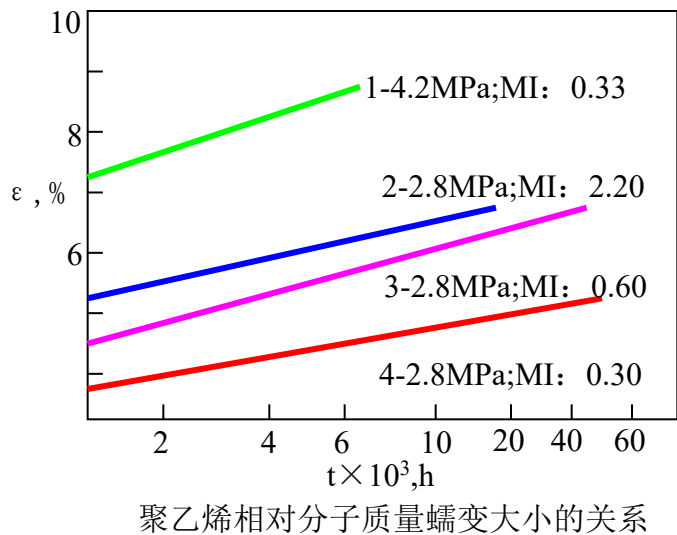
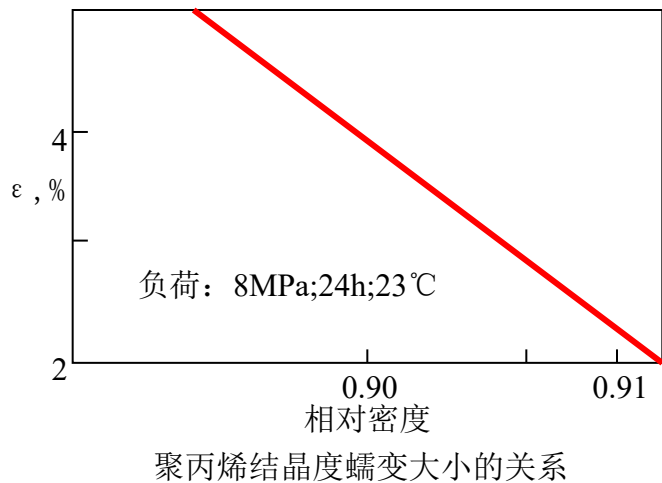
▲内因

规律：分子间作用力↑、链段↑、相对分子质量↑、取代基极性↑、取代基体积↑、交联↑结晶度↑等均能使蠕变和应力松弛减小。



高聚物的力学性能

实例

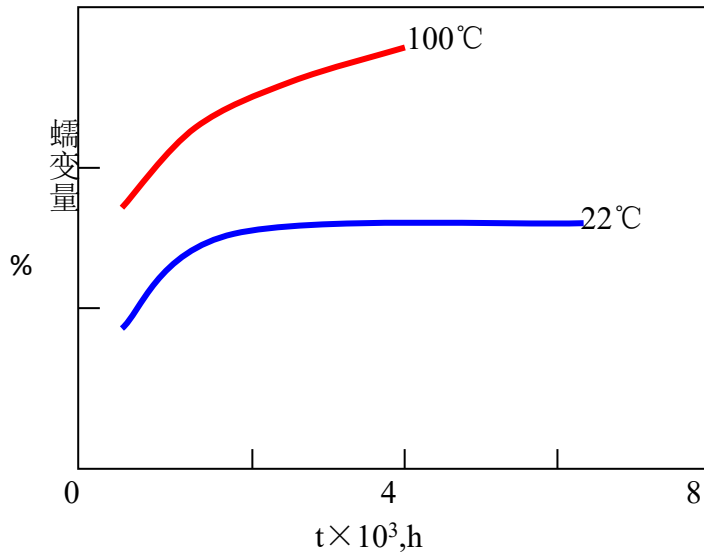




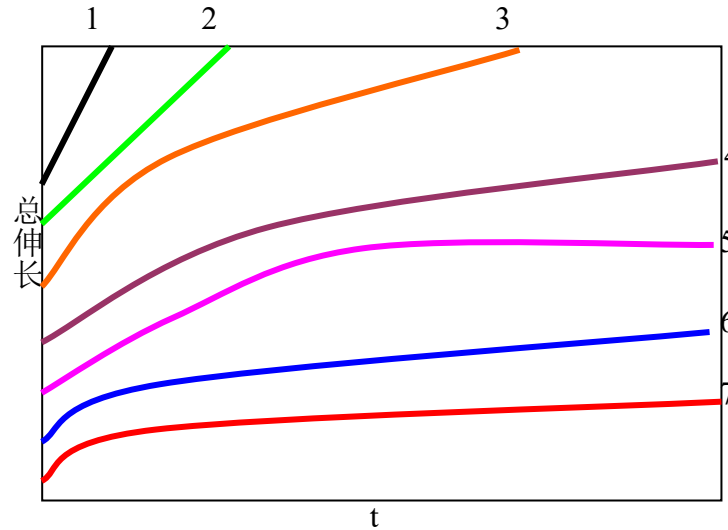
▲ 外因

规律：温度↑、应力↑，造成蠕变按停止型→稳变型→增长型转变；
填充、增强，降低蠕变值；
增塑加入，有利于应力松弛和蠕变发展。

■ 实例



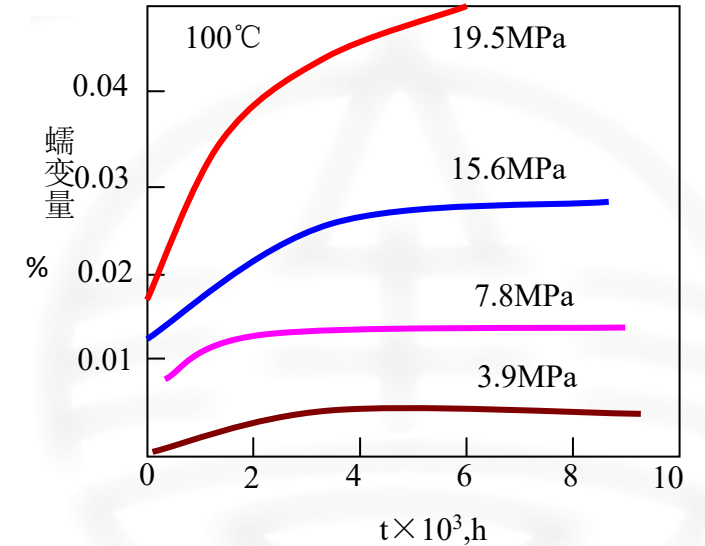
聚砜蠕变曲线与温度的关系



高聚物材料蠕变曲线

T一定：1→7减小应力

σ 一定：1→7降低温度



聚碳酸酯蠕变曲线与作用力的关系



● 松弛时间 (relaxation time)

完成松弛过程所需要的时间为松弛时间，一般用 τ 表示。

$$\tau = A e^{\frac{\mu}{RT}}$$

◆ τ -松弛时间；◆ A-常数；◆ μ -重排位能；◆ R-气体常数；◆ T-绝对温度。

●增塑法

▲高聚物的增塑作用 (plasticization)

定义：能使高分子链的柔性或高聚物材料的可塑性增加的作用。

类型：内增塑、外增塑和自动增塑作用

▲内增塑作用 (internal piastization)

定义：通过改变高分子链的化学结构 (即共聚) 达到增塑目的的作用。

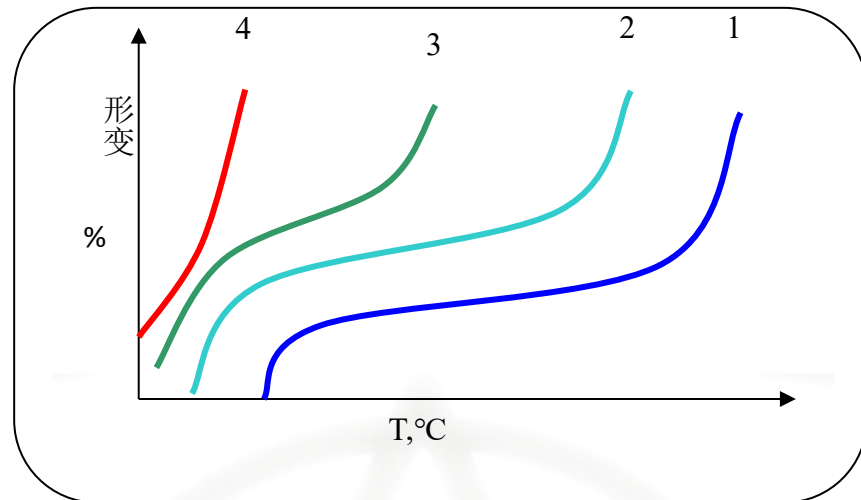
实例 利用丁二烯链节的柔性，制备高抗冲聚苯乙烯。

▲外增塑作用 (external plasticization)

定义：在刚性高分子链中加入低分子液体或柔性高分子达到增塑目的的作用。具有该作用的物质称为增塑剂 (plasticizer) 。

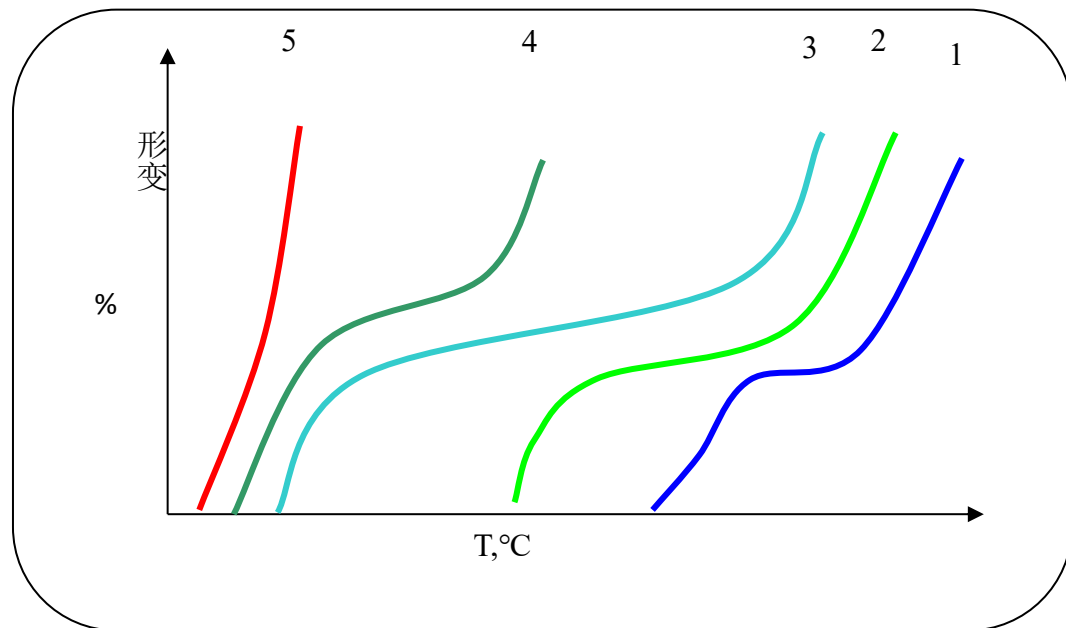
原理：低分子物质黏度比高聚物黏度低 10^{15} 倍，因此每加入20%，体系黏度降低1000倍，并且玻璃化温度与黏流温度都降低。

增塑剂的使用对象



增塑剂加入量对柔性高聚物形变-温度曲线的影响，1-未加增塑剂，2、3、4-为加入增塑剂，其加入量是 $4 > 3 > 2$ 。结果加后黏流温度比玻璃化温度下降快，高弹区变窄，因此，一般不加。

高聚物的力学性能



增塑剂加入量对刚性高聚物形变-温度的影响如图，适当加入后，玻璃化温度下降比黏度下降快，使高弹区加宽，材料使用范围加大。

实例：纯PVC只能作塑料，适当加入增塑剂后，可以作人造革、鞋、薄膜等。

关于增塑剂的选择原则：增塑剂与高聚物互溶；不易挥发；制品中存在时间长；无毒、色浅、廉价。

增塑剂与高聚物互溶；不易挥发；制品中存在时间长；无毒、色浅、廉价。

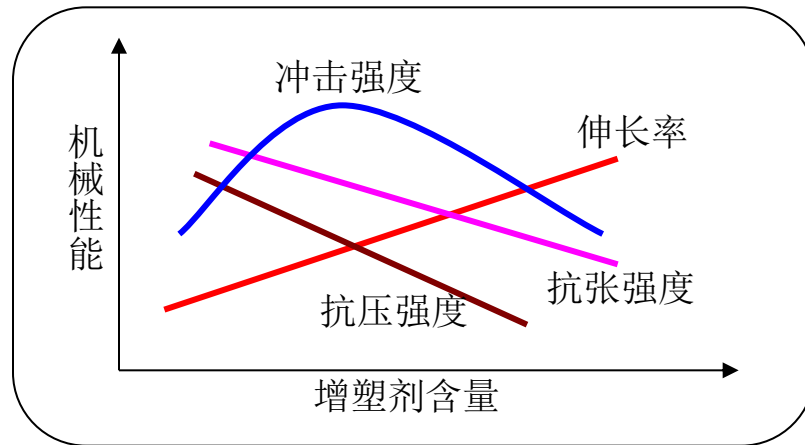


不同PVC材料的增塑剂含量

材料类型	增塑剂份数 (以100份PVC计)	材料性能	材料类型	增塑剂份数 (以100份PVC计)	材料性能
硬板、硬管 硬粒料	<10	较硬，基本保持PVC性质	薄膜	约50	具有橡胶性质
软板、软管 软粒料	约50	具有橡胶性质	塑料鞋	60	具有橡胶性质
电缆绝缘层	40	具有橡皮性质	人造革	约65	具有软皮性质
电缆保护层	50		泡沫	110	松软弹性体



加入增塑剂对高聚物机械性能的影响



增塑剂含量↑，材料伸长率↑、抗压强度↓、抗张强度↓、硬度↓、弹性模量↓、马丁耐热温度↓；冲击随加入量先升后降。

▲ 自动增塑作用

高聚物中含有单体、低聚物、杂质、水等而引起的增塑作用。需要严格控制。

● 增强及填充法

▲ 增强作用

在高聚物中加入一定量的补强剂、增强剂，使其强度得到不同程度的提高的作用。

■ 实例

热塑性塑料的增强 一般加入合成纤维、玻璃纤维、石棉纤维、玻璃微珠、碳纤维等进行增强。工业最常用的是玻璃纤维，其加入前后的性能对比如下：

●高聚物的共混改性 (blending modification)

▲本质 同于增强和填充，只是改性剂为其他高分子。

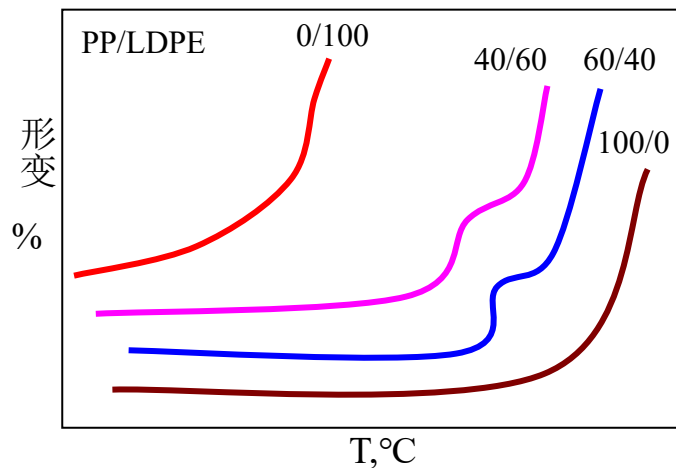
●共混的方式

溶液共混
乳液共混
机械混炼

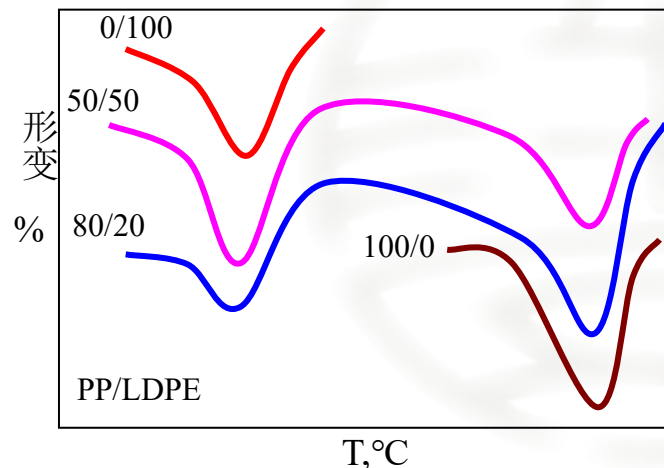
●共混高聚物材料的性质

规律：取决于原料高聚物的性质及配方，还取决于它们混合的状态。混溶体系的性能介于两种高聚物性质之间。两相共存，则存在两个玻璃化温度。

■实例



PP/LDPE共混材料热-机械曲线

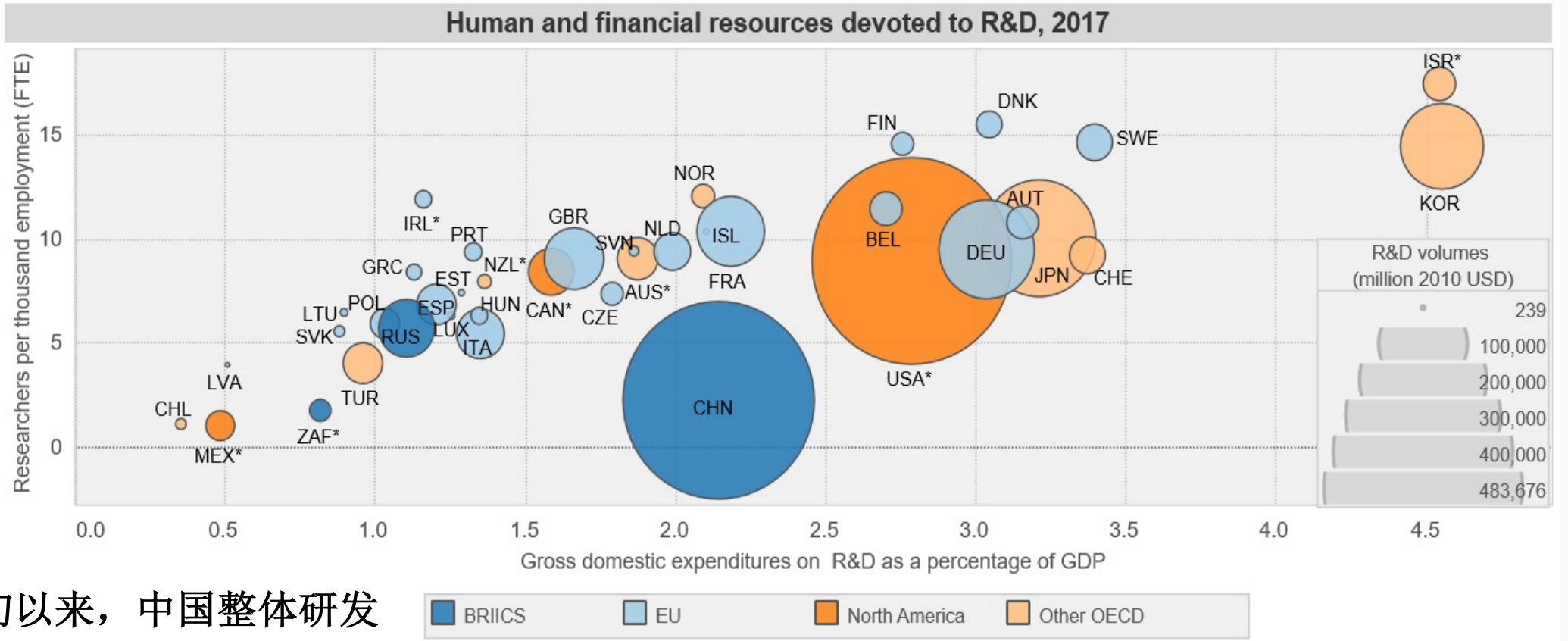


PP/LDPE共混材料DTA曲线

特例：以橡胶为改性剂，提高高聚物材料抗冲击性能。

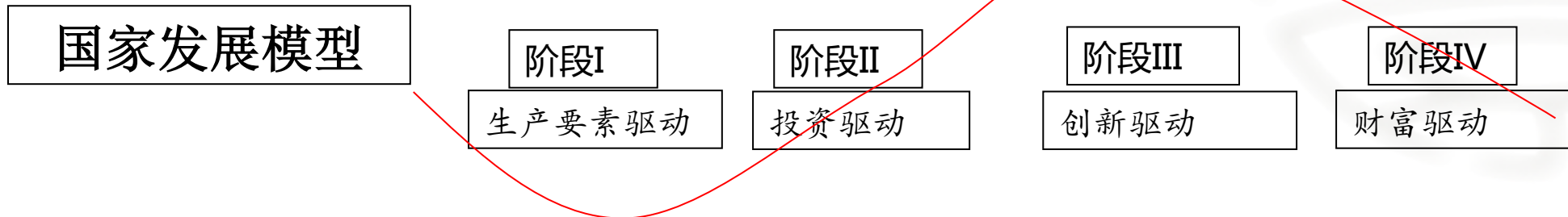
对橡胶的要求：玻璃化温度必须远低于使用温度；橡胶不溶于刚性高聚物而形成二相；两种高聚物溶解行为上相似，有利于相互黏着。若三条件达不到，加入第三组分。

效果：原脆性高聚物的冲击强度提高5~10倍。



自21世纪初以来，中国整体研发投入显著增加。研发总投入和研发支出占GDP的比重也有显著提升。

数据来源：OECD, Main Science and Technology Indicators Database



国务院《新材料产业“十三五”发展规划》，将**新材料**定

义为：新出现的具有优异性能和特殊功能的材料，或是传统材料改进后性能明显提高和产生新功能的材料。包括：重点基础材料、先进电子材料、材料基因工程、纳米材料与器件、先进结构材料、先进功能材料等。



各个领域的短板都有化工新材料



南京大學

NANJING UNIVERSITY

祝大家高分子导论取得好成绩！





一、高聚物的电性能

高聚物具有体积电阻率高 ($10^{16} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{cm}$)、介电常数小 (≤ 2)、介质损耗低 ($< 10^{-4}$) 等特殊优良的电性能，同时某些高聚物还具有优良的导电性能。另外，由于高聚物成型加工容易，品型多，故在电器方法应用广泛。



●高聚物的介电性

▲定义

高聚物的介电性是指高聚物在电场的作用下，表现出对静电能的储蓄的损耗的性质。

影响高聚物介电性的因素 { 高聚物的极性
高聚物的极化 } 介电性的表示方法 { 介电常数
介电损耗 }

▲高聚物的极性类别

{ 非极性高聚物 (PE、PP、PTFE等)
弱极性高聚物 (PS、PIP等)
极性高聚物 (PVC、PA、PVAC、PMMA等)
强极性高聚物 (PVA、PAN、PET、酚醛树脂、氨基树脂等)

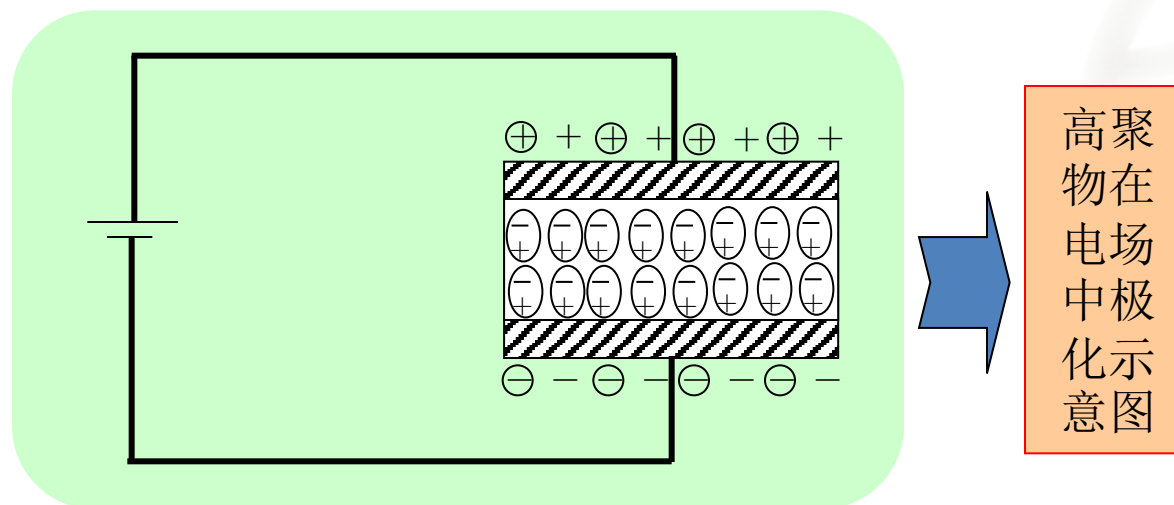
▲高聚物的极化 (polarization)

是电解质在电场的作用下分子内束缚电荷产生弹性位移或偶极子沿电场的从优取向，在电场方向的电解质两端呈现异号电荷的现象。



高聚物的极化形式

极化形式	极化机理	特点	适用对象
电子极化	电子云的变形	极快, $10^{-12} \sim 10^{-15} \text{s}$; 无能量损耗; 不依赖温度和频率	所有高聚物
原子极化	各原子之间的相对位移	稍快, 10^{-12}s ; 损耗微量能量; 不依赖温度	所有高聚物
偶极极化	极性分子(或偶极子)沿电场方向转动, 从优取向	慢, 10^{-9}s 以上; 损耗较大能量; 依赖温度和频率	极性高聚物
界面极化	载流子在界面处聚集产生的极化	极慢, 几分之一秒至几分钟、几小时	共混、复合材料





▲高聚物的介电常数 (dielectric constant)

△定义

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q_0 + Q'}{Q_0}$$

显然，高聚物极化程度越大，极板感应产生的电荷Q'越大，介电常数越大。

△常见高聚物的介电常数

高聚物	计算值	实验值	高聚物	计算值	实验值
聚乙烯（外推到无定型）	2.20	2.3	聚α-氯代丙烯酸乙酯	3.20	3.1
聚丙烯（无定型）	2.15	2.2	聚甲基丙烯酸乙酯	2.80	2.7/3.4
氯化苯乙烯	2.55	2.55	聚丙烯腈	3.26	3.1
聚四氟乙烯（无定型）	2.82	2.6	聚甲醛	2.95	3.1
聚氯乙烯	2.0	2.1	聚苯醚	2.65	2.6
聚醋酸乙烯酯	3.20	2.25	聚对苯二甲酸乙二酯(无定型)	3.40	2.9/3.2
聚甲基丙烯酸甲酯	2.94	2.6/3.7	聚碳酸酯	3.00	2.6/3.0
聚α-氯代丙烯酸甲酯	3.45	3.4	聚己二酰己二胺	4.14	4.0



▲高聚物的介电损耗 (dielectric loss)

△定义

是电介质在交变电场的作用下，将一部分电能转变为热能而损耗的现象。一般用损耗角的正切值表示。

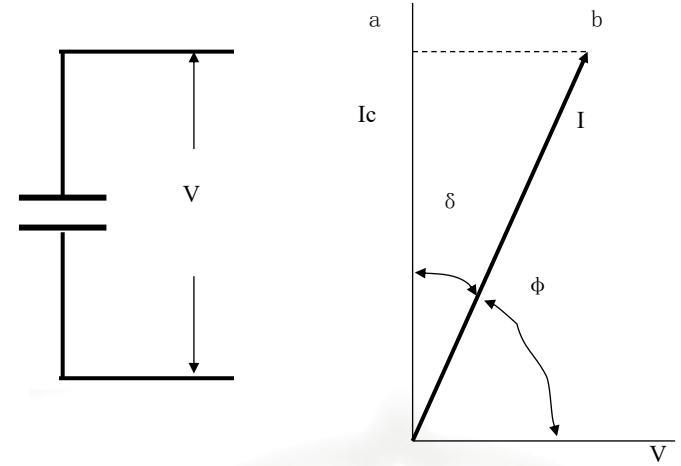
$$\tan \delta = \frac{W}{VI_C} = \frac{\text{每周期内介电损耗的能量}}{\text{每周期内介电储存的能量}} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

- 式中
- 实验测得的介电常数；
 - 高聚物将电能转变为热能损耗的程度。

△介电损耗的原因

对非极性高聚物 在交变电场中，所含的杂质产生的漏导电流，载流子流动时，克服内摩擦阻力而做功，使一部分电能转变为热能，属于欧姆损耗。

对极性高聚物 在交变电场中极化时，由于黏滞阻力，偶极子的转动取向滞后于交变电场的变化，致使偶极子发生强迫振动，在每次交变过程中，吸收一部分电能成热能而释放出来，属于偶极损耗。损耗的大小取决于偶极极化的松弛特性。



高聚物介电损耗示意图

△ 部分高聚物的介电损耗

高 聚 物	介电损耗 (tanδ)		
	60Hz	103Hz	106Hz
高密度聚乙烯	0.0002	0.002	0.0003
低密度聚乙烯	0.0005	0.0005	0.0005
聚丙烯	0.0005	0.0002 ~ 0.0008	0.0001 ~ 0.0005
聚苯乙烯	0.0001 ~ 0.0003	0.0001 ~ 0.0003	0.0001 ~ 0.0004
聚四氟乙烯	<0.0002	<0.0002	<0.0002
聚碳酸酯	0.0009	0.0021	0.010
聚己内酰胺	0.014 ~ 0.04	0.02 ~ 0.04	0.03 ~ 0.04
聚己二酰己二胺	0.010 ~ 0.06	0.011 ~ 0.06	0.03 ~ 0.04
聚甲基丙烯酸甲酯	0.04 ~ 0.06	0.03 ~ 0.05	0.02 ~ 0.03
聚氯乙烯	0.08 ~ 0.15	0.07 ~ 0.16	0.04 ~ 0.140
聚偏乙烯	0.007 ~ 0.02	0.009 ~ 0.017	0.006 ~ 0.019
ABS	0.004 ~ 0.034	0.002 ~ 0.012	0.007 ~ 0.026
聚甲醛	0.004		0.004

▲影响高聚物介电性的因素

高聚物的分子结构
交变电场的频率
温度
湿度
增塑剂

△高聚物分子结构对介电性的影响

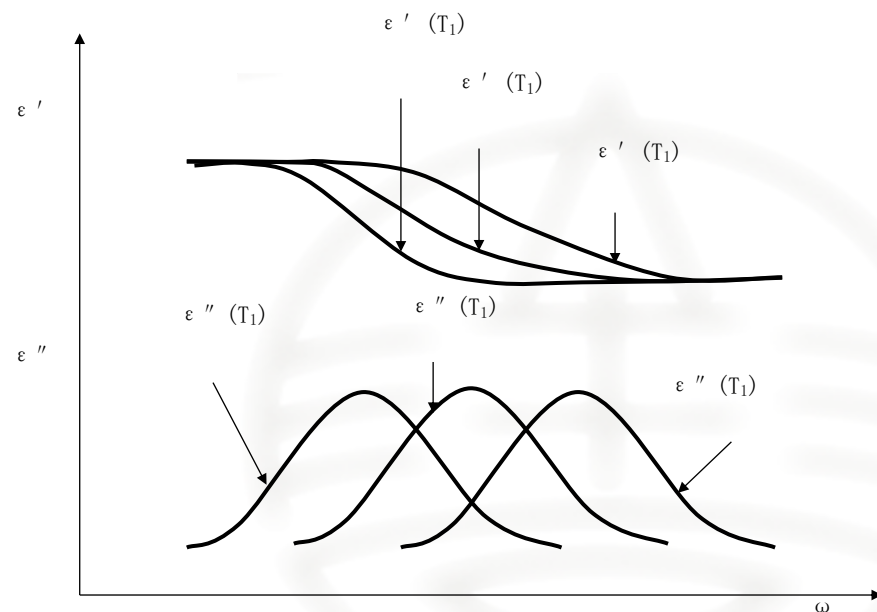
规律： ω 与 T 一定，极性 \uparrow 、极性基团密度 \uparrow ，介电常数与介电损耗 \uparrow 。

实例 前两表

△频率对高聚物介电性的影响

ϵ' 随频率增加而降低，并且在较低和较高时为零。

ϵ'' 随频率增加存在极大值，并且，频率较高和较低时为零。

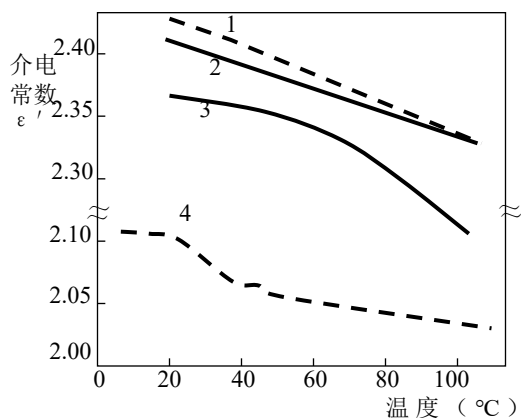


$$T_1 < T_2 < T_3$$



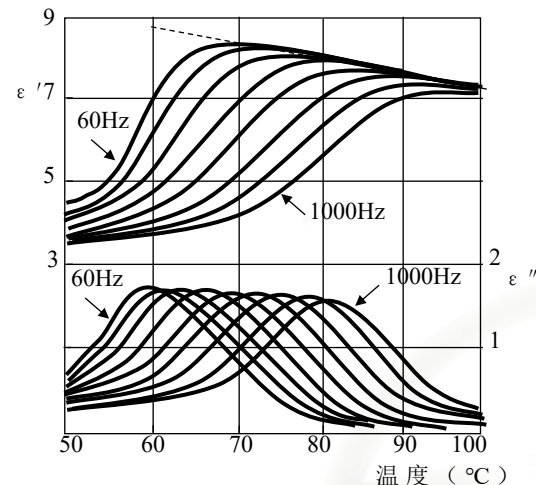
△温度对高聚物介电性的影响

对非极性高聚物，温度升高，介电常数下降；对极性高聚物，随温度的升高而出现峰值。



非极性高聚物的介电常数与温度的关系

1-PP; 2-HDPE; 3-LDPE; 4-PTFE



PVAC的介电性能与温度的关系

△湿度对高聚物介电性的影响

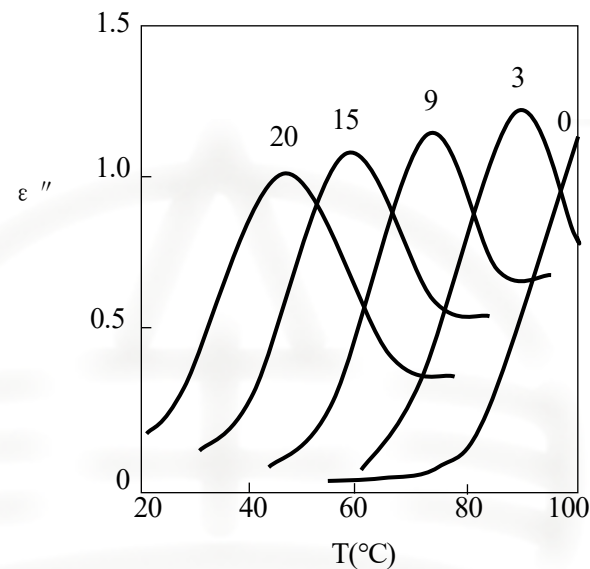
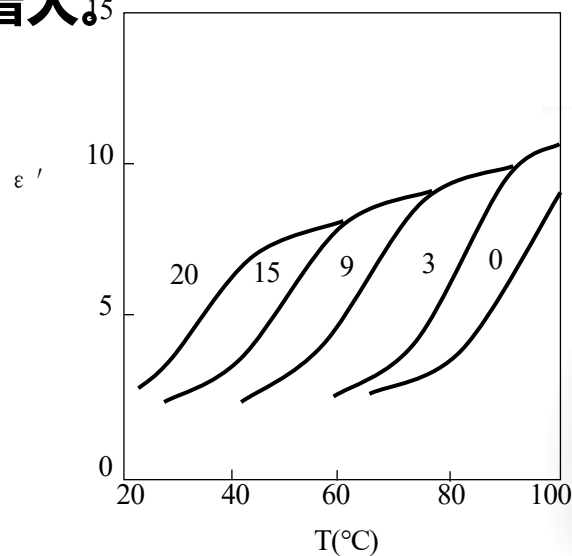
介电性	介电常数 (50Hz)			介电损耗 (50Hz)		
相对湿度	31.7%	63%	97%	31.7%	63%	97%
酚醛树脂	9.71	10.4	15.8	0.342	0.358	0.448
聚氯乙烯 (电缆料)	7.40	7.50	8.00	0.111	0.113	0.136

湿度 ↑，
介电常数与介电损耗 ↑

△增塑剂对高聚物介电性的影响

规律：对非极性高聚物，随加入增塑剂量的增加将曲线推向高频率区；对极性高聚物，随增塑剂量的增加，介电常数和介电损耗增大。

■实例 PVC



增塑剂加入量对PVC介电性能的影响

●高聚物的导电性

▲高聚物的导电类型

- 电子导电
- 离子导电
- 氧化还原导电



高聚物的其他性能

导电高聚物的应用

电子导电高聚物

- 导电材料
- 电极材料
- 电显示材料
- 化学反应催化剂
- 有机分子开关

离子导电高聚物

- 代替电解质材料
- 全固态电池

氧化还原导电高聚物

- 各种电极材料
- 特种电极修饰材料



▲高聚物的绝缘电阻

高聚物绝缘电阻的表示形式

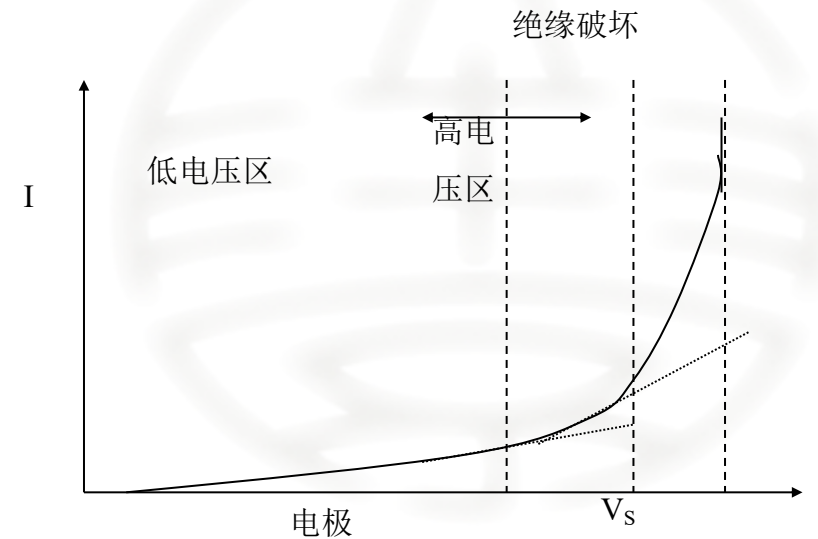
$$\left\{ \begin{array}{l} \text{体积电阻率 } \rho_V = R_V \frac{S}{d} \\ \text{表面电阻率 } \left\{ \begin{array}{l} \text{平等电极 } \rho_S = R_S \frac{l}{b} \\ \text{环状电极 } \rho_S = R_S \frac{2\pi}{\ln(D_2/D_1)} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

▲高聚物的击穿电压强度 (disruptive voltage strength)

△定义

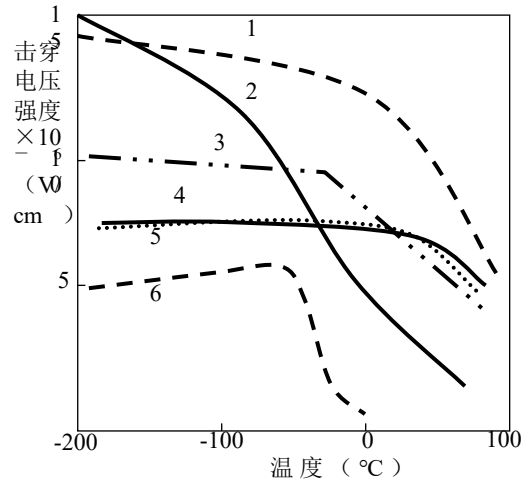
连续对高聚物材料升高电压，当试样被击穿时的电压和试样厚度的比值称为击穿电压强度。

△电流-电压曲线与击穿电压与温度曲线





高聚物的其他性能



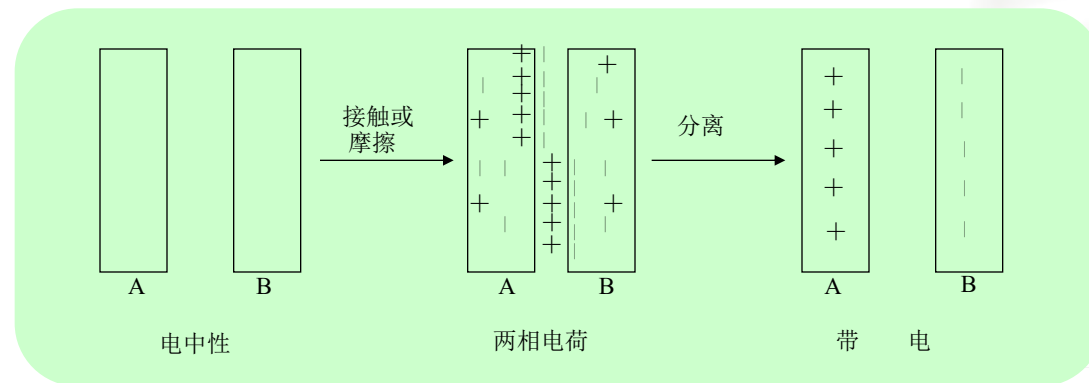
几种高聚物的击穿电压强度与温度的关系

- 1-聚甲基丙烯酸甲酯
- 2-聚乙烯醇
- 3-氯代聚乙烯
- 4-聚苯乙烯
- 5-聚乙烯
- 6-聚异丁烯

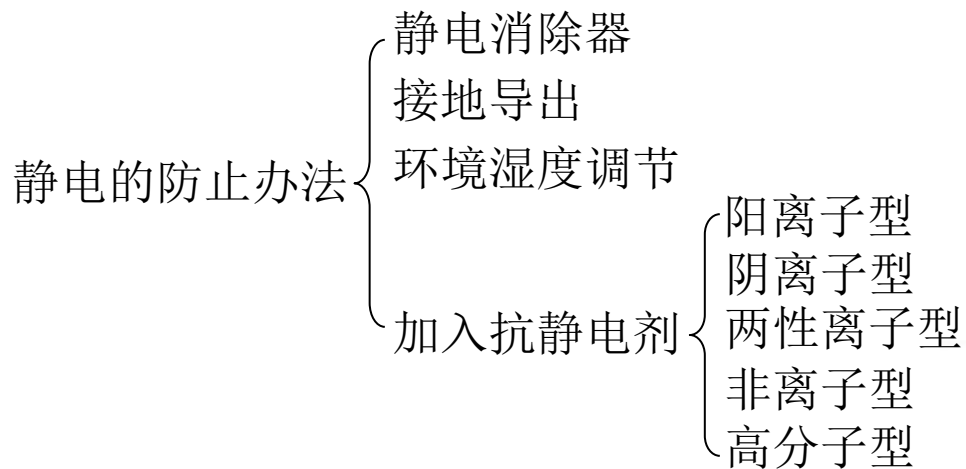
● 高聚物的静电现象 (electrostatic effect)

▲ 高聚物静电现象的产生

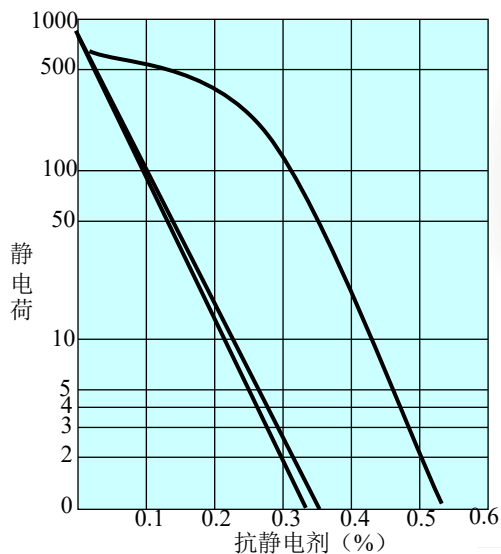
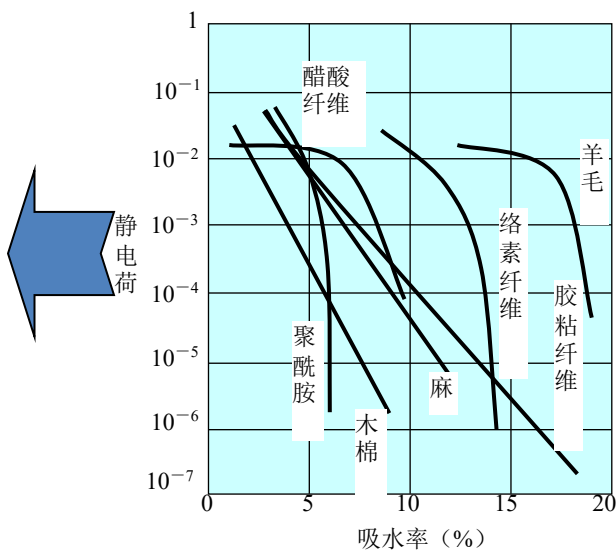
主要产生于高聚物与成型加工设备之间的摩擦、拉幅、拉丝等过程。



▲ 静电的防止



静电荷与水率的关系



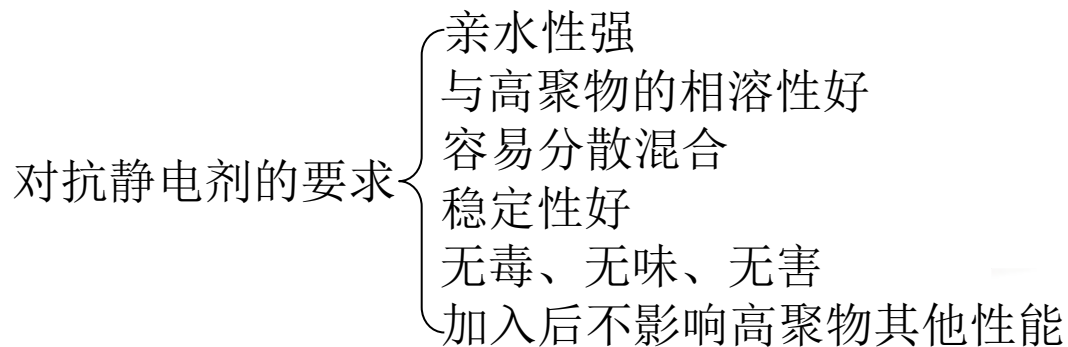
抗静电剂加入量对静电荷的影响

- 1-PVC
- 2-PE
- 3-PP

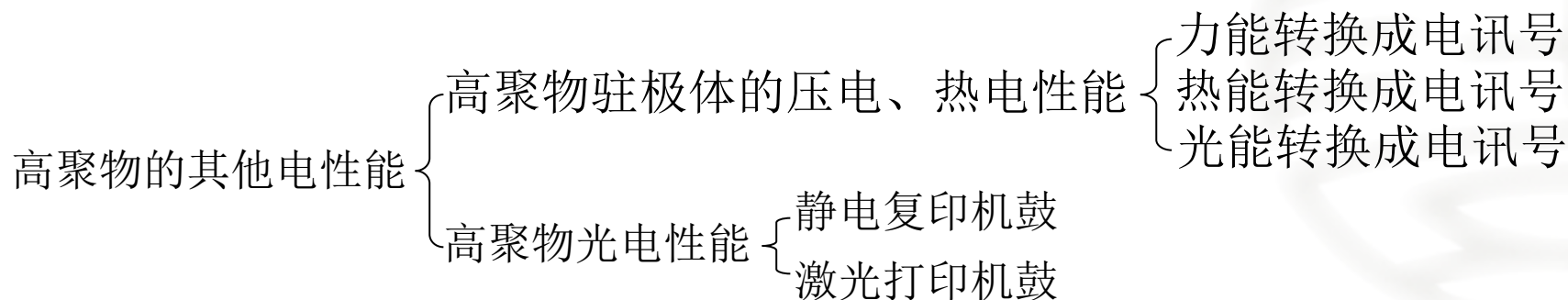


高聚物的其他性能

▲抗静电剂的选择



●高聚物的其他电性能



二、高聚物的光学性能

高聚物的光学性能

- 光的透过
- 光的吸收
- 光的折射
- 光的反射
- 光的偏振

●光的折射与反射

▲透明高聚物的光学性质

高聚物	折射率	光透过率, %	高聚物	折射率	光透过率, %
聚甲基丙烯酸甲酯	1.49	94	聚苯乙烯	1.60	90
醋酸纤维	1.49	87	酚醛树脂	1.60	85
聚乙烯醇缩丁醛	1.48	71			

▲高聚物的光学应用

光的传递材料（镜片、光导纤维等）；发光、反光装饰材料（指示灯、反光镜片等）

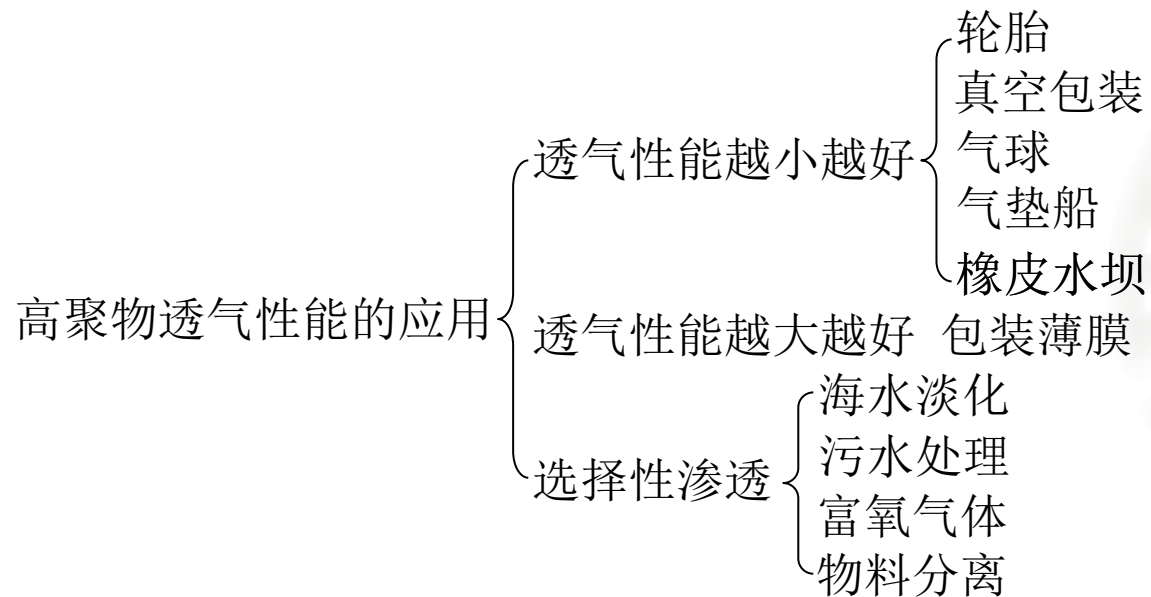
●双折射与偏振

主要体现在单向拉伸和双向拉伸后的高聚物材料的测试上。进而反映高聚物的内部结构情况。

●光散射

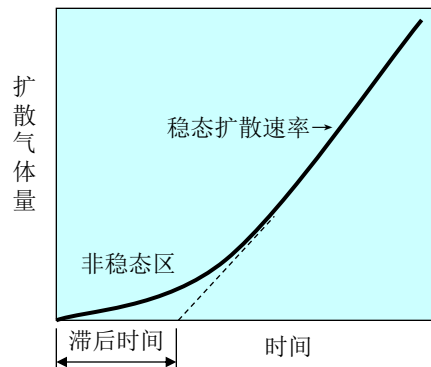
主要反应在薄膜的性能测试上。

三、高聚物的透气性能



● 气体扩散定律 (菲克定律)

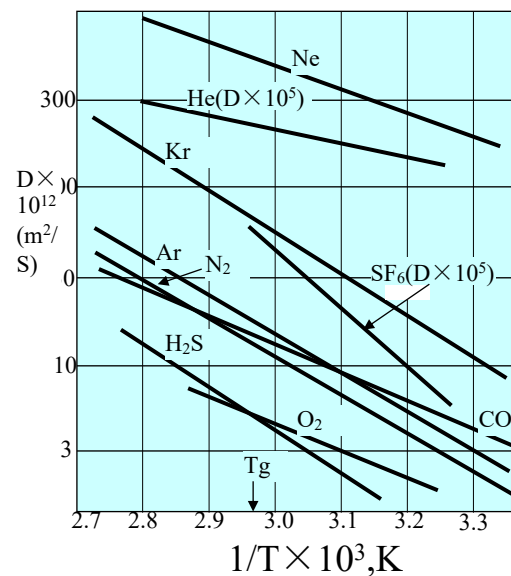
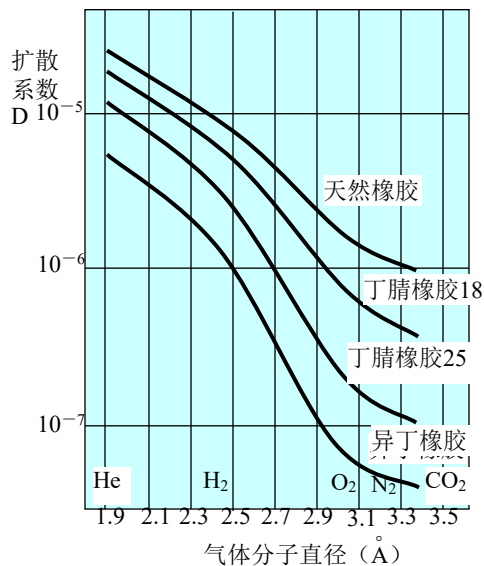
$$q = -D \frac{dC}{dx} At$$



气体扩散穿过高聚物膜时的时间滞后曲线

● 扩散与高聚物结构的关系

气体分子直径与扩散系数的关系



一些气体对PMMA的扩散系数的关系

●常用高聚物的渗透系数

高聚物	气体或蒸汽渗透系数（标准状态） $\times 10^{10}, \text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg柱}$			
	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
天然橡胶	84	230	1330	30000
聚酰胺	0.1~0.2	0.38	1.6	700 ~ 17000
聚丁二烯	64.5	191	1380	49000
丁腈橡胶	2.4 ~ 25	9.5 ~ 82	75 ~ 636	10000
丁苯橡胶	63.5	172	1240	24000
氯丁橡胶	11.8	40	250	18000
聚乙烯	3.3 ~ 20	11 ~ 59	43 ~ 280	120 ~ 200
聚对苯二甲酸乙二酯	0.05	0.3	1.0	1300 ~ 2300
聚甲醛	0.22	0.38	1.9	5000 ~ 10000
聚丙烯	4.4	23	92	700
聚苯乙烯	3 ~ 80	15 ~ 250	75 ~ 370	10000
聚氯乙烯	0.4 ~ 1.7	1.2 ~ 6	10 ~ 37	2600 ~ 6300
聚偏二氯乙烯	0.01	0.05	0.29	14100
硅橡胶	—	1000 ~ 6000	6000 ~ 30000	106000

四、高聚物的热物理性能

高聚物的热物理性能 {
 耐热性
 比热容与焓
 导热率
 热膨胀系数

部分高聚物材料室温下的线膨胀系数

高聚物材料	线膨胀系数 $\times 10^5$, 1/K	高聚物材料	线膨胀系数 $\times 10^5$, 1/K
石英玻璃	0.1	聚甲基丙烯酸甲酯	4.5
热固性塑料	2~5	尼龙	6~9
酚醛树脂 (填充木粉)	3	聚丙烯	6~10
脲醛树脂	3	聚乙烯	11~13(HDPE)
硫化天然橡胶	8		13~20(LDPE)
热塑性塑料	6~20	聚氯乙烯	5~18.5(未增塑)
聚苯乙烯	7	纤维素的醚及酯	6~17