

# Chapter 3

## Structure and Properties of Polymers

3.1 Structure of Polymers

3.2 Mechanical States and Thermal Transitions of Polymers

3.3 Physical Properties of polymers

3.4 Chemical Properties of Polymers



## 3.1 Structure of Polymers

聚合物是由许多单个的高分子链聚集而成，因而其结构有两方面的含义：（1）单个高分子链的结构；（2）许多高分子链聚在一起表现出来。可分为以下几个层次：

聚合物的结构

链结构

一级结构  
(近程结构)

二级结构  
(远程结构)

聚集态结构  
(三级结构)





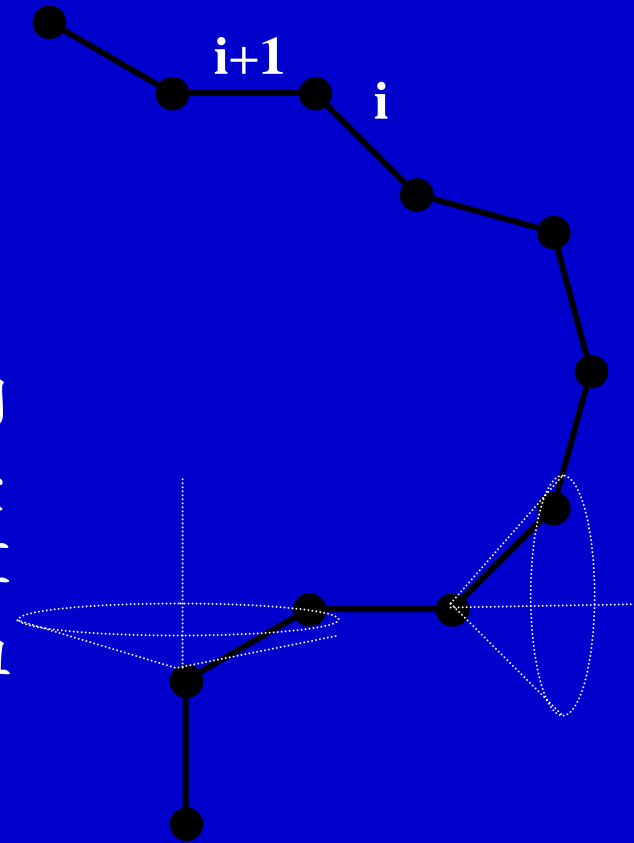
### 3.1.1 高分子的二级结构

高分子的二级结构:

- (1) 高分子的大小 (即分子量)
- (2) 高分子链的形态 (构象)

#### 一、链段

高分子链中的键离第一个键越远, 其空间位置的任意性越大, 两者空间位置的相互关系越小, 可以想象从第 $i+1$ 个键起, 其空间位置的取向与第一个键完全无关, 因此高分子链可看作是由多个包含 $i$ 个键的段落自由连接组成, 这种段落成为**链段**。



高分子链的运动是以链段为单元的，是蠕动。

高分子链在分子内旋转作用下可采取各种可能的形态：**伸直链、无规线团、折叠链、螺旋链。**

高分子的构象是由分子内热运动引起的物理现象，是不断改变的，具有统计性质。因此讲高分子链取某种构象是指的是它取这种构象的几率最大。



## 二、柔顺性

高分子链能够通过内旋转作用改变其构象的性能称为高分子链的柔顺性。高分子链能形成的构象数越多，柔顺性越大。

由于分子内旋转是导致分子链柔顺性的根本原因，而高分子链的内旋转又受其分子结构的制约，因而分子链的柔顺性与其分子结构密切相关。



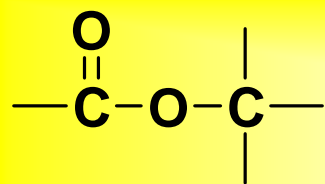


分子结构对柔顺性的影响主要表现在以下几方面:

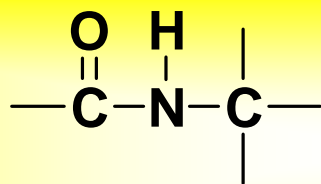
### (1) 主链结构

当主链中含C-O, C-N, Si-O键时, 柔顺性好。

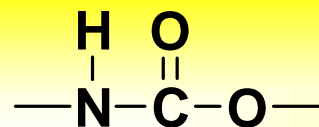
这是因为O、N原子周围的原子比C原子少, 内旋转的位阻小; 而Si-O-Si的键角也大于C-C-C键, 因而其内旋转位阻更小, 即使在低温下也具有良好的柔顺性。如:



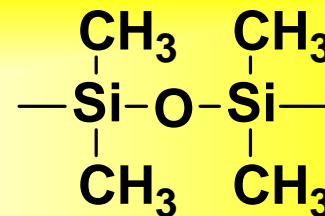
聚酯



聚酰胺

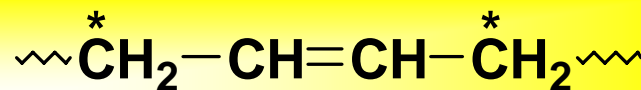
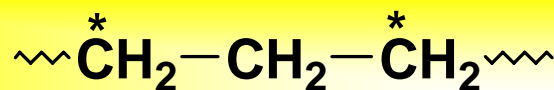


聚氨酯



聚二甲基硅氧烷

当主链中含非共轭双键时，虽然双键本身不会内旋转，但却使相邻单键的非键合原子（带\*原子）间距增大使内旋转较容易，柔顺性好。如：



柔顺性：

聚乙烯

<

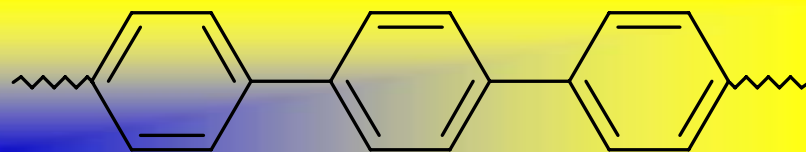
聚丁二烯



当主链中由共轭双键组成时，由于共轭双键因 $\pi$ 电子云重叠不能内旋转，因而柔顺性差，是刚性链。如聚乙炔、聚苯：



聚乙炔



聚苯





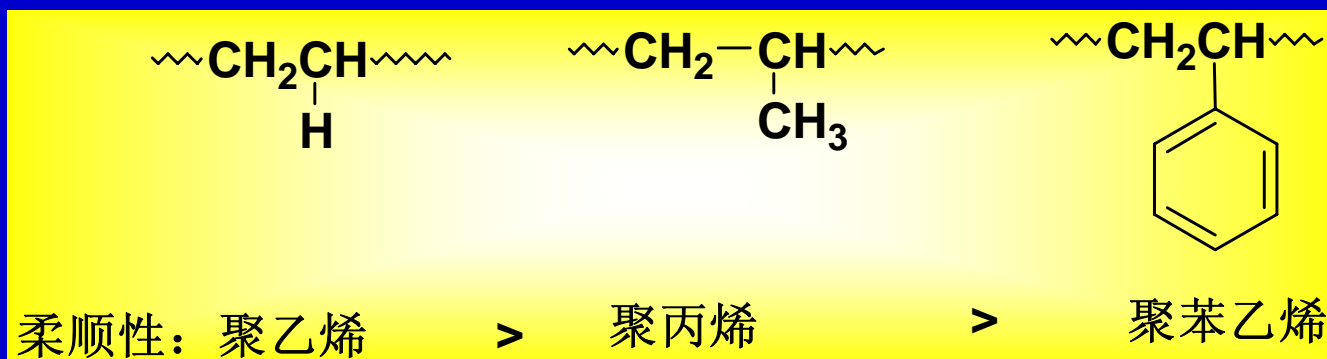


## (2) 侧基:

侧基的极性越大，极性基团数目越多，相互作用越强，单键内旋转越困难，分子链柔顺性越差。如:



非极性侧基的体积越大，内旋转位阻越大，柔顺性越差；如:



对称性侧基，可使分子链间的距离增大，相互作用减弱，柔顺性大。侧基对称性越高，分子链柔顺性越好。如：



### (3) 氢键

如果高分子链的分子内或分子间可以形成氢键，氢键的影响比极性更显著，可大大增加分子链的刚性。





## (4) 分子链的长短

如果分子链较短，内旋转产生的构象数小，刚性大。如果分子链较长，主链所含的单键数目多，因内旋转而产生的构象数目多，柔顺性好。但链长超过一定值后，分子链的构象服从统计规律，链长对柔顺性的影响不大。

### 3.1.2 高分子的凝聚态结构

高分子的凝聚态结构也称三级结构，或超分子结构，它是指聚合物内**分子链的排列与堆砌结构**。

虽然高分子的链结构对高分子材料有显著影响，但由于聚合物是有许多高分子链聚集而成，有时即使相同链结构的同一种聚合物，在不同加工成型条件下，也会产生不同的凝聚态，所得制品的性能也会截然不同，因此**聚合物的聚集态结构对聚合物材料性能的影响比高分子链结构更直接、更重要**。





研究掌握聚合物的聚集态结构与性能的关系，对选择合适的加工成型条件、改进材料的性能，制备具有预期性能的聚合物材料具有重要意义。

聚合物的聚集态结构可分为晶态结构、非晶态结构、液晶态结构和取向态结构。

### 3.1.2.1 聚合物的晶态结构

#### 一、聚合物的结晶形态

聚合物的结晶与小分子晶体不同，一般具有晶体不完善、熔点范围宽及结晶速度慢等特点。根据结晶条件不同，又可形成多种形态的晶体：单晶、球晶、伸直链晶片、纤维状晶片和串晶等。

##### (1) 单晶

单晶是具有一定几何外形的薄片状晶体。一般聚合物的单晶只能从极稀溶液（质量浓度小于0.01wt%）中缓慢结晶而成。

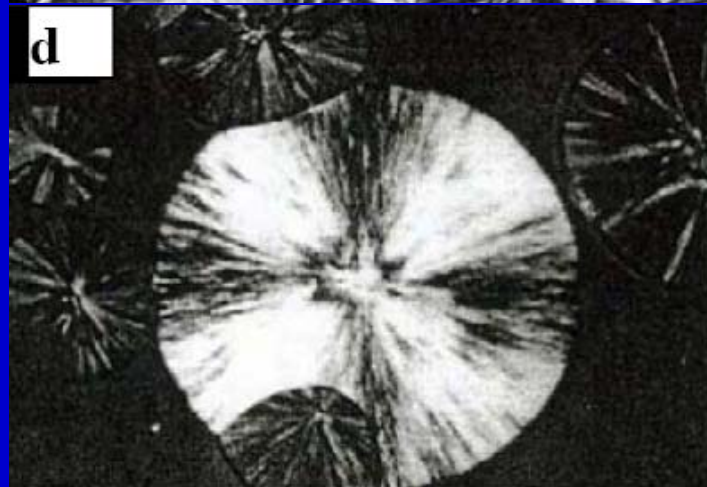




## (2) 球晶

聚合物晶态中最常见的结晶形态，是一种圆球状的晶体，尺寸较大，一般是由结晶性聚合物从浓溶液中析出或由熔体冷却时形成的。球晶在正交偏光显微镜下可观察到其特有的黑十字消光或带同心圆的黑十字消光图象。





聚丙烯球晶偏光照片





### (3) 伸直链晶片

伸直链晶片是由完全伸展的分子链平行规整排列而成的小片状晶体，晶体中分子链平行于晶面方向，晶片厚度基本与伸展的分子链长度相当。这种晶体主要形成于极高压力下。

### (4) 纤维状晶和串晶

纤维状晶是在流动场的作用下使高分子链的构象发生畸变，成为沿流动方向平行排列的伸展状态，在适当的条件下结晶而成。分子链取向与纤维轴平行。

聚合物串晶是一种类似于串珠式的多晶体（图3-9）。

## 二、聚合物的晶态结构模型

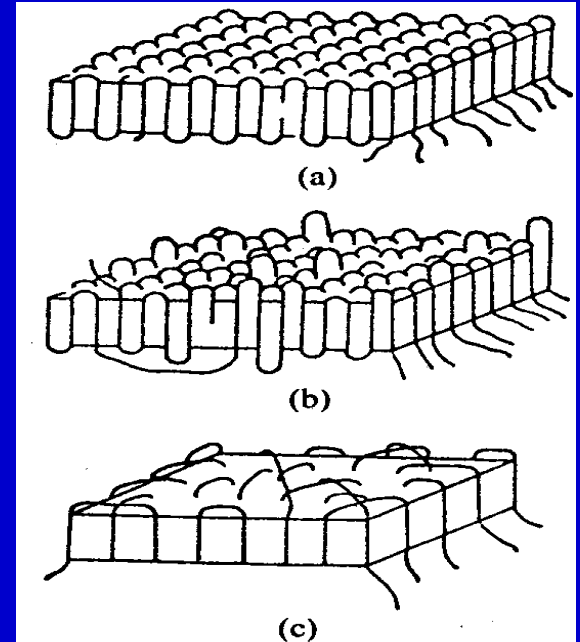
聚合物晶态结构模型有两种：

**缨状胶束模型**：认为结晶聚合物中**晶区**与**非晶区**互相穿插，同时存在。在晶区分子链相互平行排列成规整的结构，而在非晶区分子链的堆砌完全无序。该模型也称**两相结构模型**（图3-5）。





**折叠链模型**：认为在聚合物晶体中，高分子链是以折叠的形式堆砌起来的。伸展的分子倾向于相互聚集在一起形成链束，分子链规整排列的有序链束构成聚合物结晶的基本单元。这些规整的有序链束表面能大，可自发地折叠成带状结构，进一步堆砌成晶片。



折叠链模型



要点：聚合物中晶区与非晶区同时存在，即使是同一条高分子链可以是一部分结晶，一部分不结晶；并且同一高分子链可以穿透不同的晶区和非晶区。

### 三、聚合物结晶过程的特点

聚合物结晶是高分子链从无序转变为有序的过程，有三个特点：

(1) 结晶必须在玻璃化温度 $T_g$ 与熔点 $T_m$ 之间的温度范围内进行。

这是因为聚合物结晶过程与小分子化合物相似，要经历晶核形成和晶粒生长两过程。温度高于熔点 $T_m$ ，高分子处于熔融状态，晶核不易形成，低于 $T_g$ ，高分子链运动困难，难以规整排列，晶核也不能生成，晶粒难以生长。



结晶温度不同，结晶速率也不同，在某一温度时出现最大值，出现最大结晶速度的结晶温度可由以下经验关系式估算：

$$T_{\max} = 0.63 T_m + 0.37 T_g - 18.5$$

(2) 同一聚合物在同一结晶温度下，结晶速度随结晶过程而变化。

一般最初结晶速度较慢，中间有加速过程，最后结晶速度又减慢。

(3) 结晶聚合物没有精确的熔点，只存在一个熔融温度范围，也称熔限。

熔限大小与结晶温度有关。结晶温度低，熔限宽，反之则窄。这是由于结晶温度较低时，高分子链的流动性较差，形成的晶体不完善，且各晶体的完善程度差别大，因而熔限宽。



## 四、聚合物结晶过程的影响因素

**(1) 分子链结构:** 聚合物的结晶能力与分子链结构密切相关, 凡**分子结构对称** (如聚乙烯)、**规整性好** (如有规立构聚丙烯)、**分子链相互作用强** (如能产生氢键或带强极性基团, 如聚酰胺等) 的聚合物易结晶。

分子链的结构还会影响结晶速度, 一般分子链结构越简单、对称性越高、取代基空间位阻越小、立体规整性越好, 结晶速度越快。





**(2) 温度:** 温度对结晶速度的影响极大, 有时温度相差甚微, 但结晶速度常数可相差上千倍

**(3) 应力:** 应力能使分子链沿外力方向有序排列, 可提高结晶速度。

**(4) 分子量:** 对同一聚合物而言, 分子量对结晶速度有显著影响。在相同条件下, 一般分子量低结晶速度快。

**(5) 杂质:** 杂质影响较复杂, 有的可阻碍结晶的进行, 有的则能加速结晶。能促进结晶的物质在结晶过程中往往起成核作用 (晶核), 称为成核剂。



## 五、结晶对聚合物性能的影响

结晶使高分子链规整排列，堆砌紧密，因而增强了分子链间的作用力，使聚合物的密度、强度、硬度、耐热性、耐溶剂性、耐化学腐蚀性等性能得以提高，从而改善塑料的使用性能。

但结晶使高弹性、断裂伸长率、抗冲击强度等性能下降，对以弹性、韧性为主要使用性能的材料是不利的。如结晶会使橡胶失去弹性，发生爆裂。



### 3.1.2.2 聚合物的非晶态结构

非晶态结构是一个比晶态更为普遍存在的聚集形态，不仅有大量完全非晶态的聚合物，而且即使在晶态聚合物中也存在非晶区。

非晶态结构包括玻璃态、橡胶态、粘流态（或熔融态）及结晶聚合物中的非晶区。

由于对非晶态结构的研究比对晶态结构的研究要困难的多，因而对非晶态结构的认识还较粗浅。目前主要有两种理论模型，即无规线团模型和两相结构模型（见图3-3），两者尚存争议，无定论。



### 3.1.2.3 聚合物的液晶态

液晶态是晶态向液态转化的中间态，既具有晶态的有序性（导致各向异性），又具有液态的连续性和流动性。

根据形成条件的不同分为：

**热致性液晶：** 受热熔融形成各向异性熔体；

**溶致性液晶：** 溶于某种溶剂而形成各向异性的溶液。





## (1) 高分子液晶形成条件

聚合物要形成液晶，必须满足以下条件：

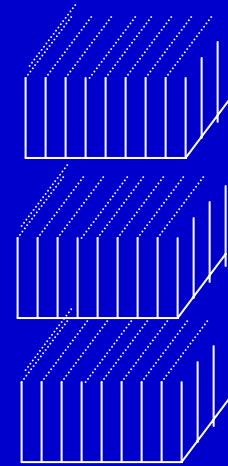
- (i) 分子链具有刚性或一定刚性，并且分子的长度与宽度之比 $R \gg 1$ ，即分子是棒状或接近于棒状的构象。
- (ii) 分子链上含有苯环或氢键等结构；
- (iii) 若形成胆甾型液晶还必须含有不对称碳原子。



## (2) 高分子液晶的分类

高分子液晶有三种不同的结构类型：近晶型、向列型和胆甾型。

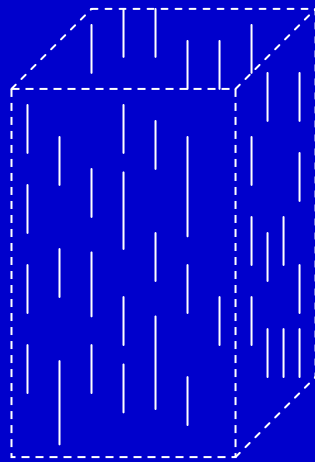
**(i) 近晶型**：棒状分子通过垂直于分子长轴方向的强相互作用，互相平行排列成层状结构，分子轴垂直于层面。棒状分子只能在层内活动。



近晶型



(ii) **向列型**: 棒状分子虽然也平行排列, 但长短不一, 不分层次, 只有一维有序性, 在外力作用下发生流动时, 棒状分子易沿流动方向取向, 并可流动取向中互相穿越。

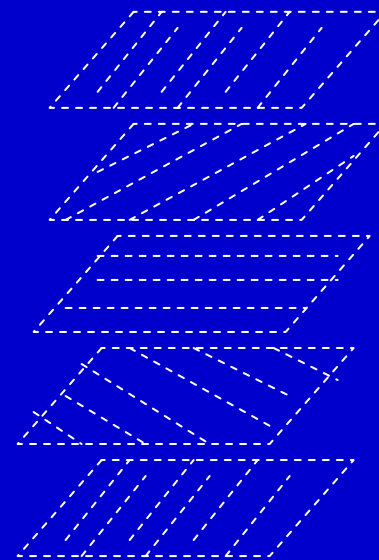


向列型



(iii) **胆甾型**：棒状分子分层平行排列，在每个单层内分子排列与向列型相似，相邻两层中分子长轴依次有规则地扭转一定角度，分子长轴在旋转 $360^\circ$ 后复原。

两个取向相同的分子层之间的距离称为胆甾型液晶的**螺距**。



胆甾型

### 3.1.2.4 聚合物的取向态

**取向**(*orientation*): 在外力作用下, 分子链、链段及晶粒沿外力方向平行排列的现象。

未取向的聚合物材料是各向同性的, 即各个方向上的性能相同。而取向后的聚合物材料是各向异性的, 即方向不同, 性能不同。





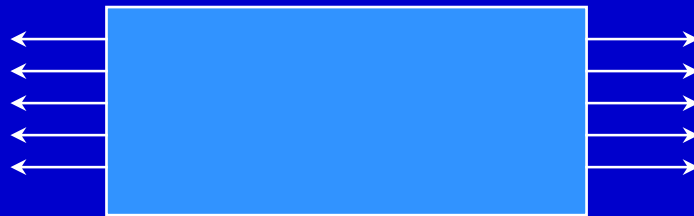


聚合物的取向一般有两种方式:

**单轴取向:** 在一个轴向上施以外力, 使分子链沿一个方向取向。如纤维纺丝:



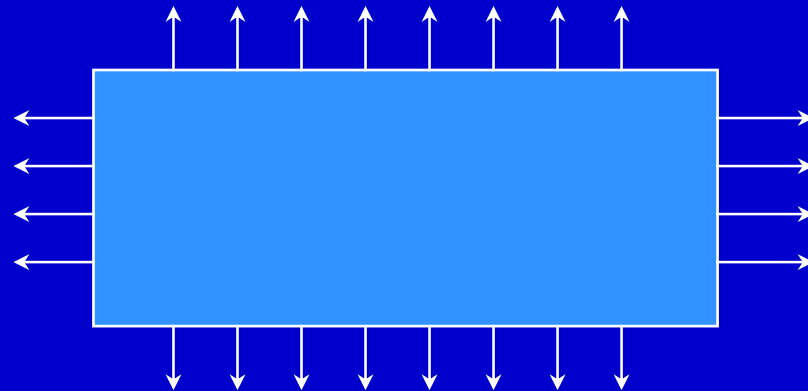
再如薄膜的单轴拉伸





**双轴取向：**一般在两个垂直方向施加外力。如薄膜双轴拉伸，使分子链取向平行薄膜平面的任意方向。在薄膜平面的各方向的性能相近，但薄膜平面与平面之间易剥离。

薄膜的双轴拉伸取向：



## 3.2 Mechanical States and Thermal Transitions of Polymers

聚合物的分子运动具有以下特点：

### (1) 运动单元的多重性：

聚合物的分子运动可分小尺寸单元运动（即侧基、支链、链节、链段等的运动）和大尺寸单元运动（即整个分子运动）。

### (2) 运动的时间依赖性：

在一定的外力和温度条件下，聚合物从一种平衡状态通过分子热运动达到相应的新的平衡状态，需要克服运动时运动单元所受到的内摩擦力，这个克服内摩擦力的过程是一个缓慢过程。

### (3) 分子运动的温度依赖性：

温度升高作用有两个：增加能量；使聚合物体积膨胀，扩大运动空间。





聚合物的物理状态从热力学和动力学不同角度可分为相态和聚集态。

相态是热力学概念，由自由焓、温度、压力和体积等热力学参数决定。相态转变伴随着热力学参数的突变。相态的转变仅与热力学参数有关，而与过程无关，也称**热力学状态**。

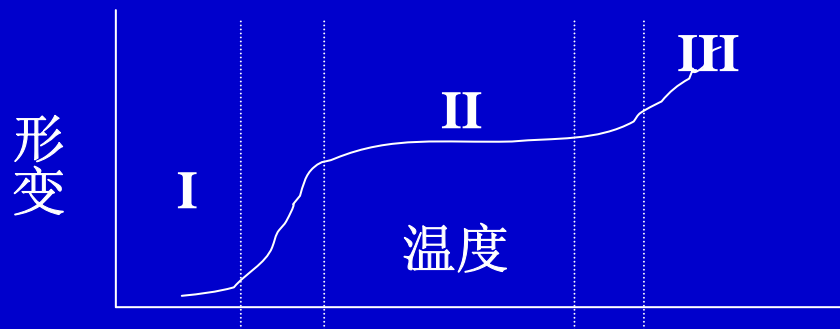
聚集态是动力学概念，是根据物体对外场（外部作用）特别是外力场的响应特性进行划分的，所以也常称为**力学状态**。聚合物在不同外力条件下所处的力学状态不同，表现出的力学性能也不同。

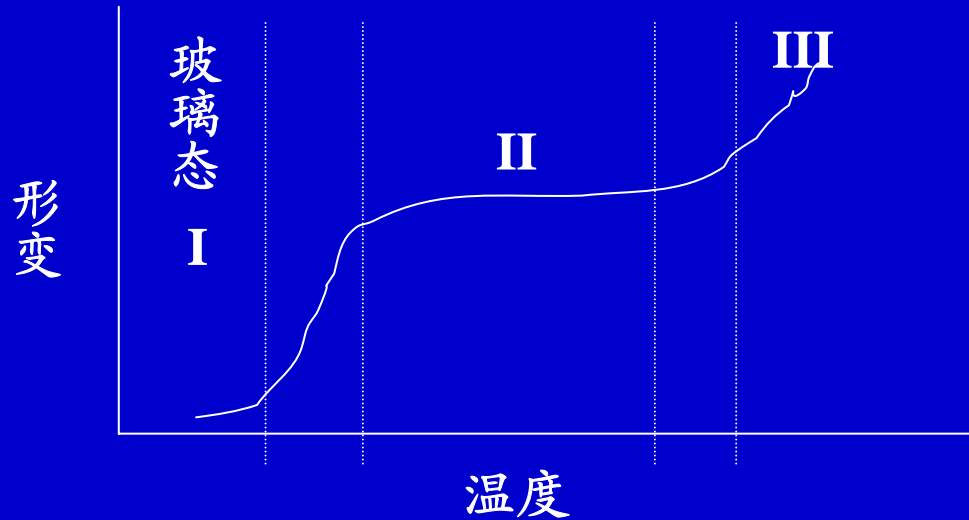
## 3.2.1 聚合物的力学状态

### 一、非晶态聚合物的力学三态

若对某一非晶态聚合物试样施加一恒定外力，观察试样在等速升温过程中发生的形变与温度的关系，便得到该聚合物试样的**温度--形变曲线**（或称**热--机械曲线**）。

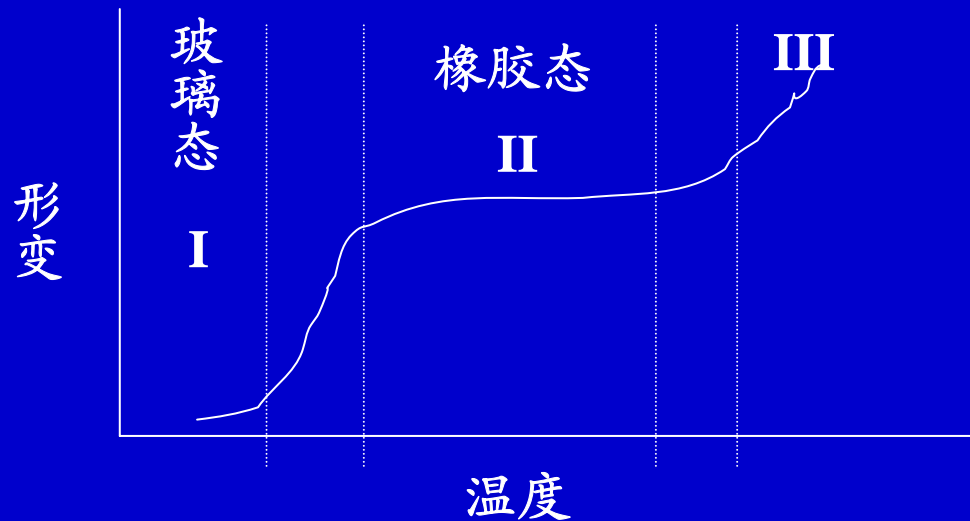
非晶态聚合物典型的热--机械曲线如下图，存在两个斜率突变区，这两个突变区把热-机械曲线分为三个区域，分别对应于三种不同的力学状态。



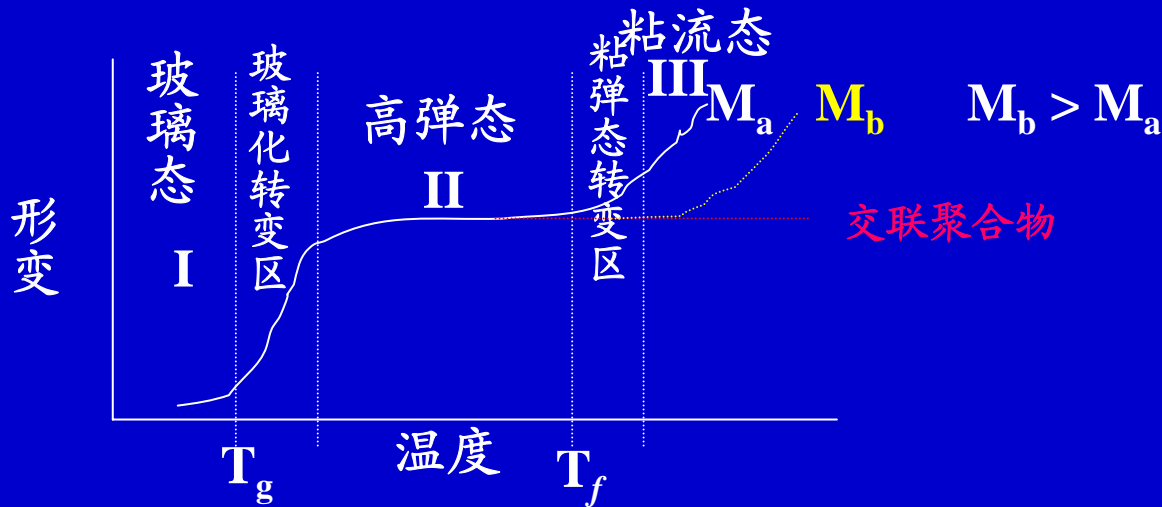


在区域I，温度低，聚合物在外力作用下的形变小，具有虎克弹性行为，形变在瞬间完成，当外力除去后，形变又立即恢复，表现为质硬而脆，这种力学状态与无机玻璃相似，称为**玻璃态(glassy state)**。





随着温度的升高，形变逐渐增大，当温度升高到某一程度时，形变发生突变，进入区域II，这时即使在较小的外力作用下，也能迅速产生很大的形变，并且当外力除去后，形变又可逐渐恢复。这种受力能产生很大的形变，除去外力后能恢复原状的性能称**高弹性 (high elasticity)**，相应的力学状态称**高弹态 (elastomeric state)**。



由玻璃态向高弹态发生突变的区域叫**玻璃化转变区 (glass transition region)**，玻璃态开始向高弹态转变的温度称为**玻璃化转变温度 (glass transition temperature)**，以 $T_g$ 表示。

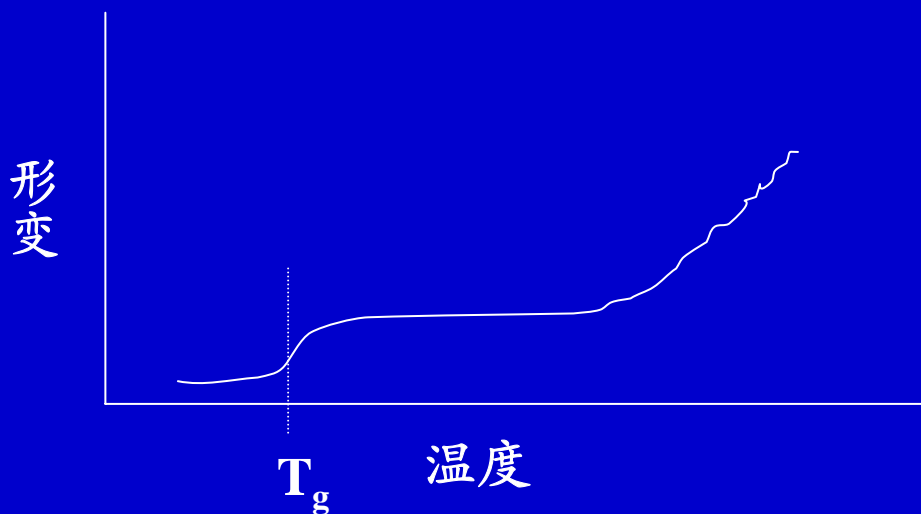
当温度升到足够高时，聚合物完全变为粘性流体，其形变不可逆，这种力学状态称为**粘流态 (viscous flow state)**。高弹态开始向粘流态转变的温度称为**粘流温度 (viscous flow temperature)**，以 $T_f$ 表示，其间的形变突变区域称为粘弹态转变区。分子量越大， $T_f$ 越高。交联聚合物由于分子链间有化学键连接，不能发生相对位移，不出现粘流态。

玻璃态、高弹态和粘流态称为聚合物的力学三态。



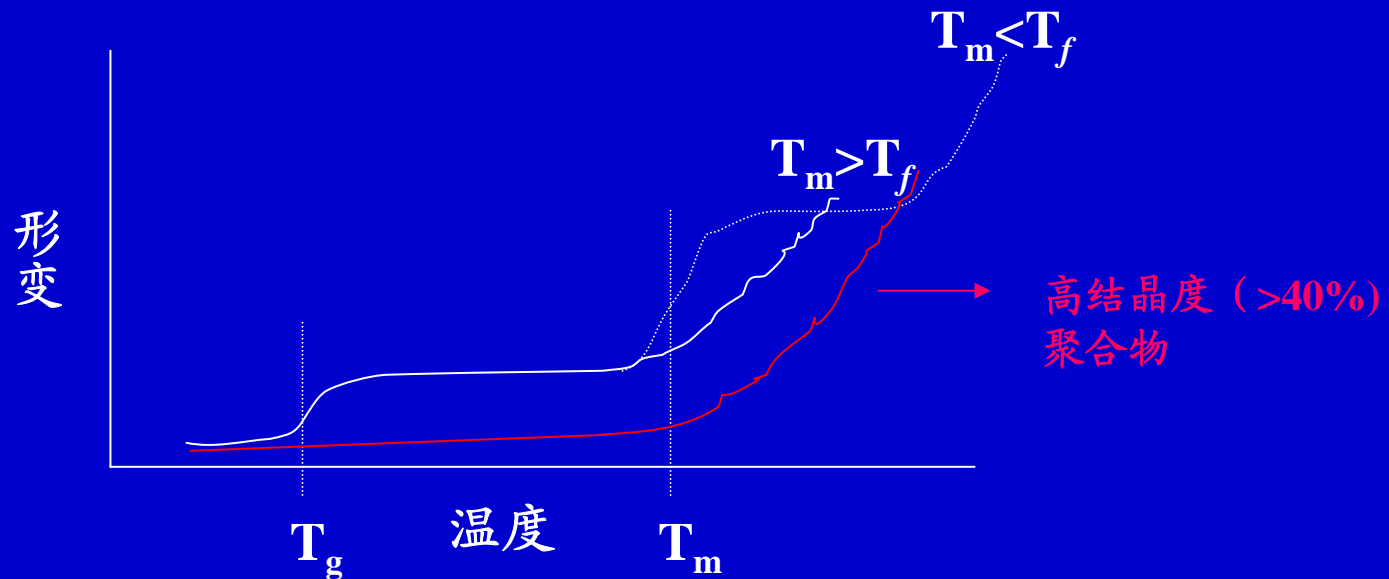
## 二、晶态聚合物的力学状态及其转变

在轻度结晶的聚合物中，少量的晶区起类似交联点的作用，当温度升高时，其中非晶区由玻璃态转变为高弹态，可以观察到 $T_g$ 的存在，但晶区的链段由于受晶格能的限制难以运动，使其形变受到限制，整个材料表现为由于非晶区的高弹态而具有一定的韧性，由于晶区的存在具有一定的硬度。





由于晶区限制了形变，因此在晶区熔融之前，聚合物整体表现不出高弹态。能否观察到高弹态取决于非晶区的 $T_f$ 是否大于晶区的 $T_m$ 。若 $T_m > T_f$ ，则当晶区熔融后，非晶区已进入粘流态，不呈现高弹态；若 $T_m < T_f$ ，晶区熔融后，聚合物处于非晶区的高弹态，只有当温度 $> T_f$ 时才进入粘流态。



## 小结：力学状态的分子运动特点

聚合物力学三态的分子运动特点：

**玻璃态**：温度低，链段的运动处于冻结，只有侧基、链节、链长、键角等局部运动，形变小；

**高弹态**：链段运动充分发展，形变大，可恢复；

**粘流态**：链段运动剧烈，导致分子链发生相对位移，形变不可逆。



## 3.2.2 聚合物的玻璃化转变

### 一、转变机理：自由体积理论

自由体积理论认为聚合物的体积是由两部分组成：高分子链本身所占的体积和高分子链间未被占据的空隙。高分子链间未被占据的空隙称**自由体积**。

自由体积是分子链进行构象转变和链段运动所需的活动空间。

当聚合物冷却时，自由体积逐渐减小，当达到某一温度时，自由体积收缩到最低值，聚合物的链段运动因失去活动空间而被冻结，聚合物进入玻璃态。因此自由体积理论认为玻璃化温度就是使聚合物自由体积达到某一最低恒定临界值时的温度。

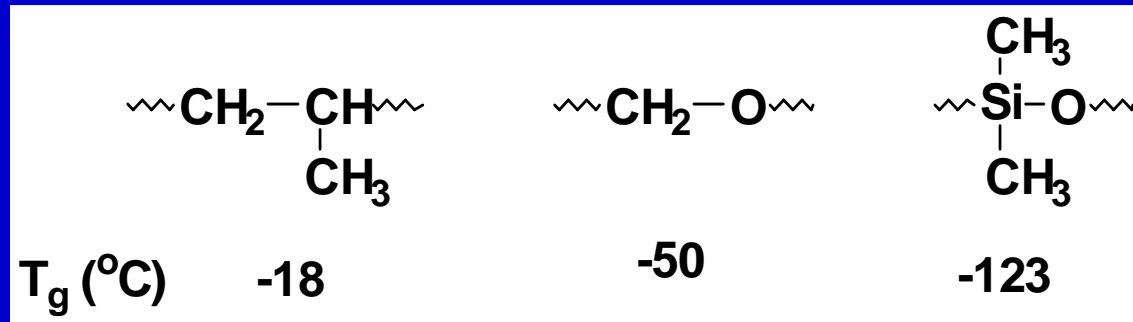




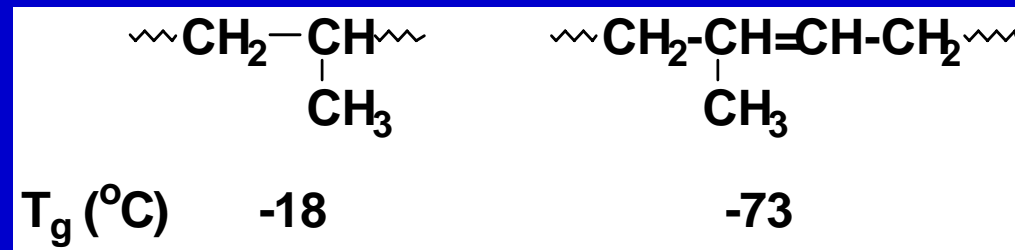
## 二、 $T_g$ 的影响因素

(i) 聚合物的结构： $T_g$ 是链段运动刚被冻结的温度，而链段运动是通过主链单键的内旋转来实现，因此 $T_g$ 与高分子链的柔顺性相关，柔顺性好， $T_g$ 低，柔顺性差， $T_g$ 高。

a) **主链结构**: 主链由饱和单键所组成的聚合物, 如 -C-C-, -C-N-, -C-O-, -Si-O- 等, 柔顺性较好, 一般  $T_g$  不高:

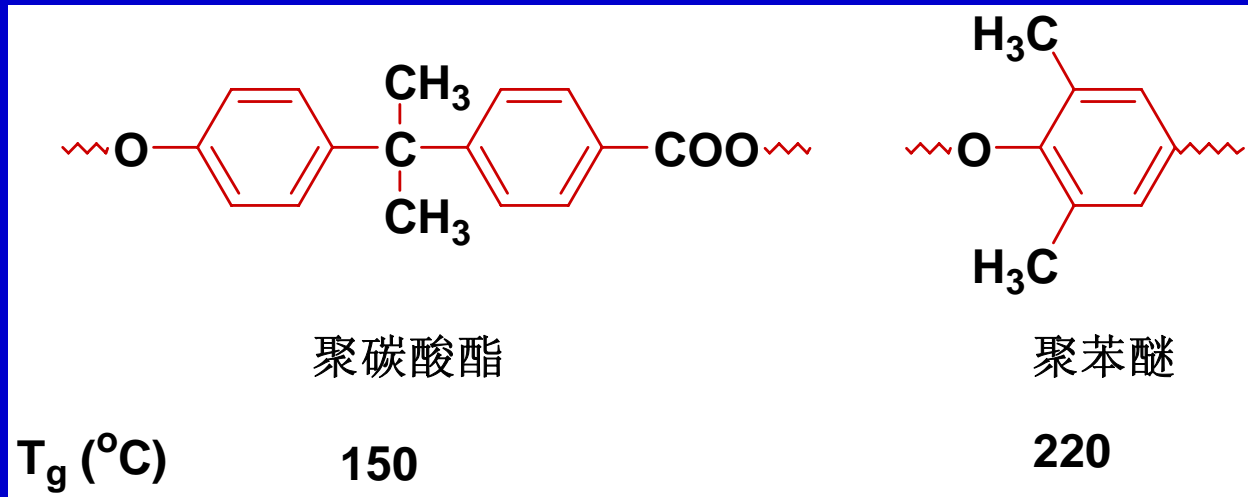


主链中引入**孤立双键**, 可提高分子链的柔顺性, 使  $T_g$  降低, 如:





主链中引入共轭双键、芳环或芳杂环，可提高分子链的刚性， $T_g$ 升高，如：



## b) 侧基或侧链:

侧基的极性越强，数目越多， $T_g$ 越高，如:

$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim$	$\sim\text{CH}_2\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\sim$	$\sim\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\sim$	$\sim\text{CH}_2\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim$
聚丙烯	聚氯乙烯	聚乙烯醇	聚丙烯腈
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )			
-18	81	85	90

刚性侧基的体积越大，分子链的柔顺性越差， $T_g$ 越高，如:

$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim$	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3}{\text{CH}}\sim$   $\text{CH}_3$	$\sim\text{CH}_2\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim$	$\sim\text{CH}_2\underset{\text{N-C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4}{\text{CH}}\sim$
聚丙烯	聚(3,3-二甲基-1-丁烯)	聚苯乙烯	聚乙烯基咔唑
$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )			
-18	64	100	208



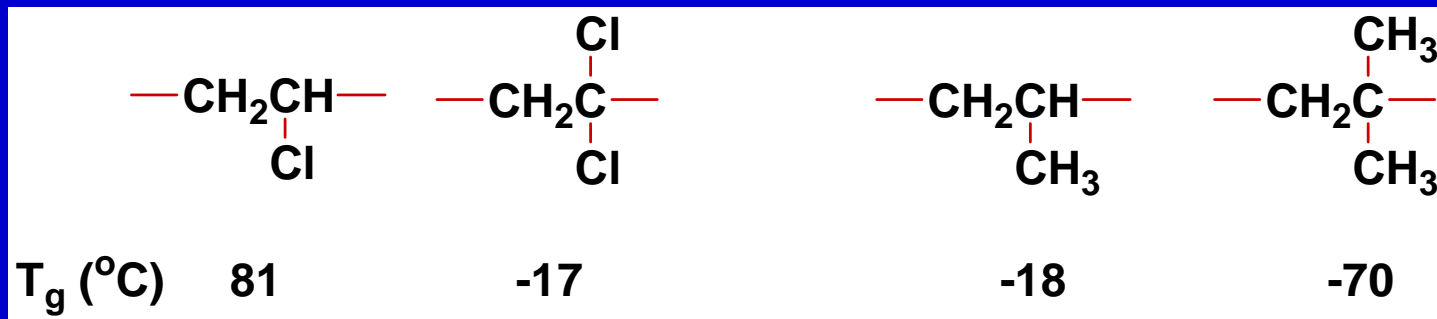


柔性侧链越长，分子链柔顺性越好， $T_g$ 越低，如：



R =	-CH <sub>3</sub> ,	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ,	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ,	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ,	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ,	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
$T_g$ (°C)	105	65	35	20	-20	-100

如果是对称双取代，可提高分子链柔顺性， $T_g$ 下降，如：



**c)分子量:** 当分子量较低时,  $MW \nearrow$ ,  $T_g \nearrow$ ; 当分子量足够大时, 分子量与 $T_g$ 无关。

**d)化学交联:** 交联度 $\nearrow$ , 分子链运动受约束的程度 $\nearrow$ , 分子链柔顺性 $\searrow$ ,  $T_g \nearrow$ 。

## (ii) 共聚、共混与增塑

### (a) 共聚:

**无规共聚物**的 $T_g$ 通常介于共聚单体各自均聚物的 $T_g$ 之间, 并可通过共聚物组成来连续改变共聚物的 $T_g$ 。

**嵌段共聚物**和**接枝共聚物**, 若组分间相容只表现出一个 $T_g$ , 若组分不相容, 表现两个或多个 $T_g$ 。





(b)共混:

**两组分相容:** 均相体系, 只有一个 $T_g$ , 介于两组分 $T_g$ 之间;

**两组分不相容:** 出现相分离, 具有两个 $T_g$ , 其值分别接近两组分 $T_g$ ;

**两组分部分相容:** 相容性愈好, 共混物的两个 $T_g$ 愈接近。

(c)增塑:

聚合物的 $T_g$ 可通过加入适宜的增塑剂来降低。



### (iii) 外界条件:

聚合物的玻璃化转变是一个松弛过程，与过程相关，因此升温或冷却速度、外力的大小及其作用时间的长短对 $T_g$ 都有影响。

测定 $T_g$ 时升温或降温速度慢， $T_g$ 偏低；外力作用速度快， $T_g$ 高；单向外力可促使链段运动，使 $T_g$ 降低，外力愈大， $T_g$ 降低愈明显。

### 3.2.3 聚合物的熔体流动

当温度高于非晶态聚合物的 $T_f$ 、晶态聚合物的 $T_m$ 时，聚合物变为可流动的粘流态或称熔融态。热塑性聚合物的加工成型大多是利用其熔体的流动性能。

聚合物熔体的流动性可用多种指标来表征，其中最常用的是熔融指数：指在一定的温度下和规定负荷下，10min内从规定直径和长度的标准毛细管内流出的聚合物的熔体的质量，用 $MI$ 表示，单位为 $g/10min$ 。

对于同种聚合物而言，熔融指数越大，聚合物熔体的流动性越好。但由于不同聚合物的测定时的标准条件不同，因此不具可比性。



## 一、 聚合物熔体流动特点

**(1) 粘度大，流动性差：**这是因为高分子链的流动是通过链段的位移来实现的，它不是分子链的整体迁移，而是通过链段的相继迁移来实现的，类似蚯蚓的蠕动。

**(2) 不符合牛顿流动规律：**在流动过程中粘度随切变速率的增加而变化。通常是粘度随切变速率的增加而降低，为假塑性流体。

**(3) 熔体流动时伴随高弹形变：**因为在外力作用下，高分子链沿外力方向发生伸展，当外力消失后，分子链又由伸展变为卷曲，使形变部分恢复，表现出弹性行为。



## 二、 聚合物 $T_f$ 的影响因素

$T_f$ 是高弹态向粘流态的转变温度，是加工成型的下限温度。受多种因素的影响：

(1) 分子链结构：凡是能提高高分子链柔顺性的结构因素均可使 $T_f$ 下降；

(2) 分子量的影响： $T_f$ 是整个分子链开始运动的温度， $M$ 越大，内摩擦力越大，整个分子链向某一方向运动的阻碍越大， $T_f$ 越高。

(3) 外力大小及其作用时间：外力 $\nearrow$ ， $T_f$  $\searrow$ ；外力作用时间 $\nearrow$ ，有利粘性流动，相当于 $T_f$ 下降。

(4) 增塑剂：加入增塑剂可降低聚合物的 $T_f$ 。



河北工业大学高分子研究所



## 3.3 Physical Properties of polymers



### 3.3.1 高分子材料的力学性能

#### 一、 表征力学性能的基本指标

##### (1) 应变和应力(strain and stress)

##### 应变(strain)：

材料在外力作用下，其几何形状和尺寸所发生的变化称**应变或形变**，通常以单位长度（面积、体积）所发生的变化来表征。





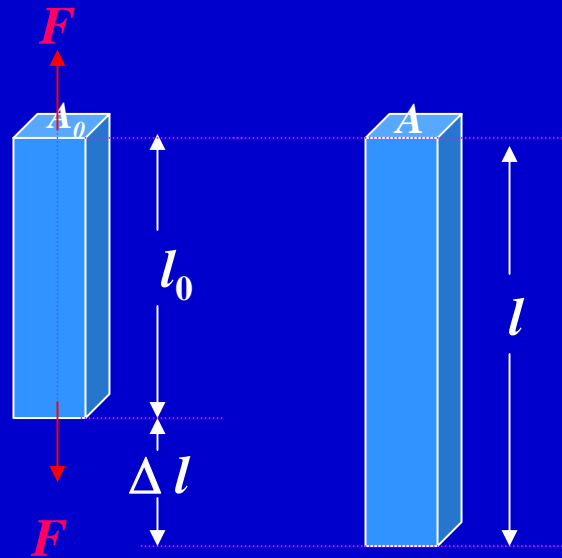
## 应力(stress):

材料在外力作用下发生形变的同时，在其内部还会产生对抗外力的附加内力，以使材料保持原状，当外力消除后，内力就会使材料回复原状并自行逐步消除。当外力与内力达到平衡时，内力与外力大小相等，方向相反。单位面积上的内力定义为**应力**。

## (i) 简单拉伸 (*drawing*):

材料受到一对垂直于材料截面、大小相等、方向相反并在同一直线上的外力作用。

材料在拉伸作用下产生的形变称为**拉伸应变**，也称**相对伸长率** ( $\varepsilon$ )。



简单拉伸示意图

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

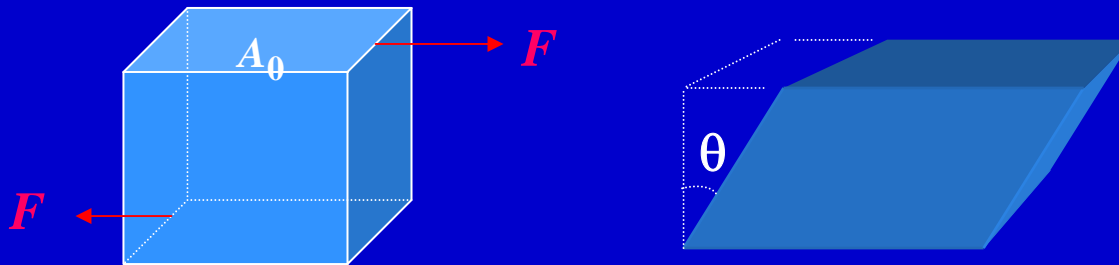
拉伸应变 (相对伸长率)  $\varepsilon = (l - l_0) / l_0 = \Delta l / l_0$





## (ii) 简单剪切(*shearing*)

材料受到与截面平行、大小相等、方向相反，但不在一条直线上的两个外力作用，使材料发生偏斜。其偏斜角的正切值定义为剪切应变 ( $\gamma$ )。



简单剪切示意图

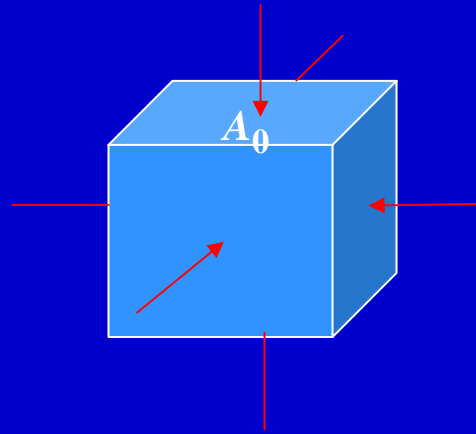
$$\text{剪切应变 } \gamma = \text{tg } \theta$$

$$\text{剪切应力 } \sigma_s = F / A_0$$



### (iii) 均匀压缩 (*pressurizing*)

材料受到均匀压力压缩时发生的体积形变称**压缩应变** ( $\gamma_V$ )。

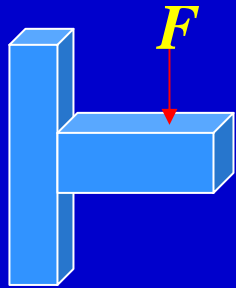


材料经压缩以后，体积由 $V_0$ 缩小为 $V$ ，则压缩应变：

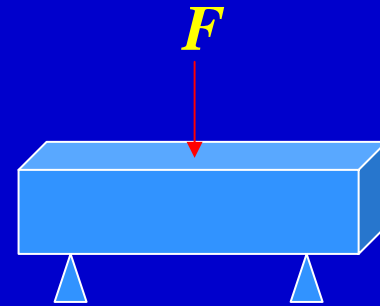
$$\gamma_V = (V_0 - V) / V_0 = \Delta V / V_0$$

## (iv) 弯曲 (*bending*)

对材料施加一弯曲力矩，使材料发生弯曲。主要有两种形式：



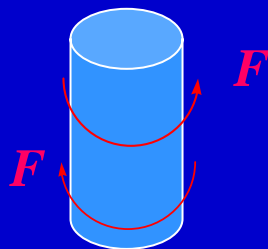
一点弯曲  
(1-point bending)



三点弯曲  
(3-point bending)



(v) 扭转 (*torsion*) : 对材料施加扭转力矩。





## (2) 弹性模量(elastic modulus)

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**。是材料刚性的一种表征。分别对应于以上三种材料受力和形变的基本类型的模量如下：

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

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

**体积模量**（本体模量） $B$ :  $B = p / \gamma_v$

上述三种模量之间存在如下关系：

$$E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu)$$





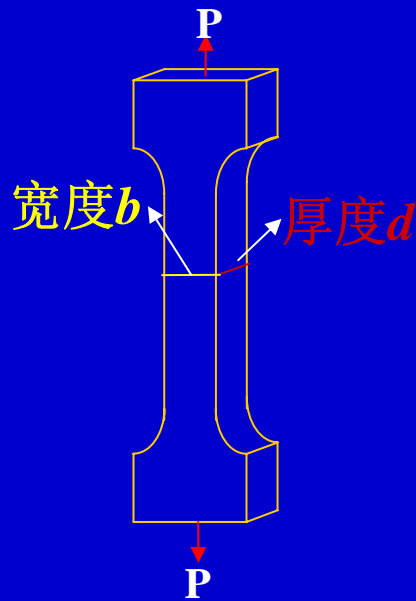
### (3) 机械强度 (mechanical strength)

当材料所受的外力超过材料的承受能力时，材料就发生破坏。机械强度是衡量材料抵抗外力破坏的能力，是指在一定条件下材料所能承受的最大应力。

根据外力作用方式不同，主要有以下四种：

#### (i) 抗张强度(tensile strength)

衡量材料抵抗**拉伸**破坏的能力，也称**拉伸强度**。



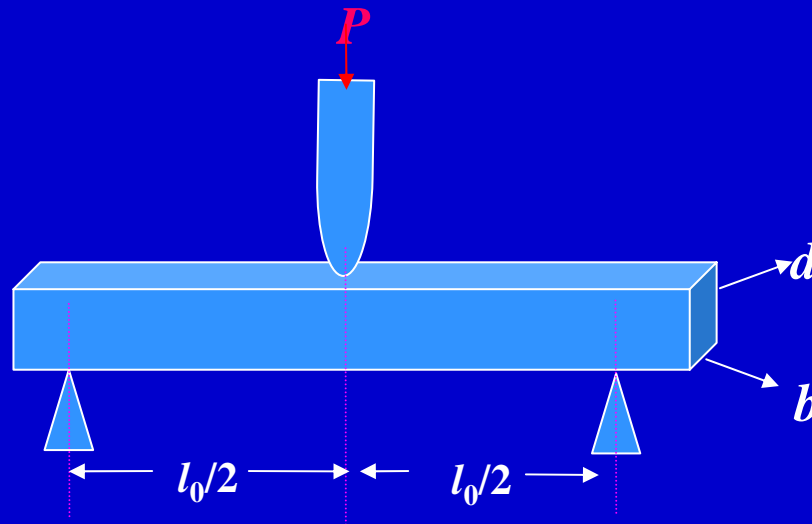
在规定试验温度、湿度和实验速度下，在标准试样上沿轴向施加拉伸负荷，直至试样被拉断。

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 $\sigma_t$ ：  
$$\sigma_t = P / b \cdot d$$



## (ii) 抗弯强度(bending strength)

也称挠曲强度或弯曲强度。抗弯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 $\sigma_f$ 为：

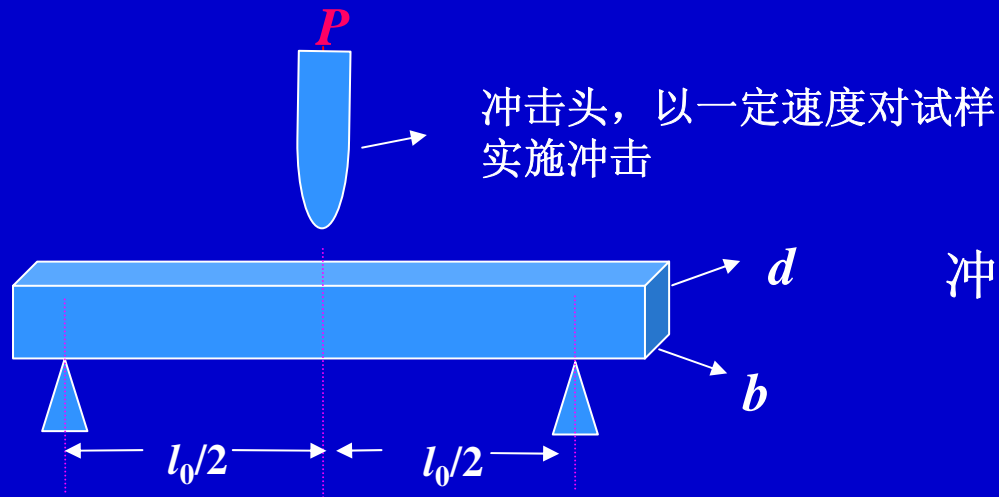
$$\sigma_f = 1.5Pl_0 / bd^2$$





### (iii) 冲击强度 (*impact strength*)

冲击强度也称抗冲强度，定义为试样受冲击负荷时单位截面积所吸收的能量。是衡量材料韧性的一种指标。测定时基本方法与抗弯强度测定相似，但其作用力是运动的，不是静止的。



冲击强度测定试验示意图

试样断裂时吸收的能量等于断裂时冲击头所做的功  $W$ ，因此冲击强度为：

$$\sigma_i = W / bd$$



## (IV) 硬度(hardness)

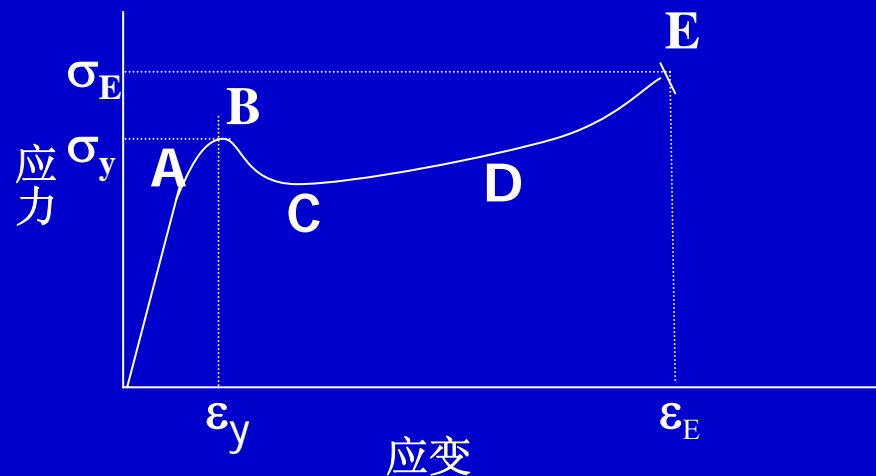
硬度是材料抵抗机械压力的一项指标。

硬度实验方法很多，采用的压入头及方式不同，计算公式也不同。一般按照压头形状和计算方法的不同，分为布氏硬度、洛氏硬度和邵氏硬度。常用的为布氏硬度。

硬度的大小与材料的抗张强度和弹性模量有关，所以，有时用硬度作为材料抗张强度和弹性模量大小的一种近似估计。

## 二、玻璃态聚合物的屈服与断裂

玻璃态聚合物被拉伸时，典型的应力-应变曲线如右图，在曲线上有一个应力出现极大值的转折点B，叫**屈服点(yield point)**，对应的应力称**屈服应力(yield stress)** ( $\sigma_y$ )；



玻璃态聚合物的应力-应变曲线

在屈服点之前，应力与应变基本成正比（虎克弹性），经过屈服点后，即使应力不再增大，但应变仍保持一定的伸长；当材料继续被拉伸时，将在E发生断裂，材料发生断裂时的应力称**断裂应力(breaking stress)** ( $\sigma_E$ )，相应的应变称为**断裂伸长率** ( $\epsilon_E$ )。



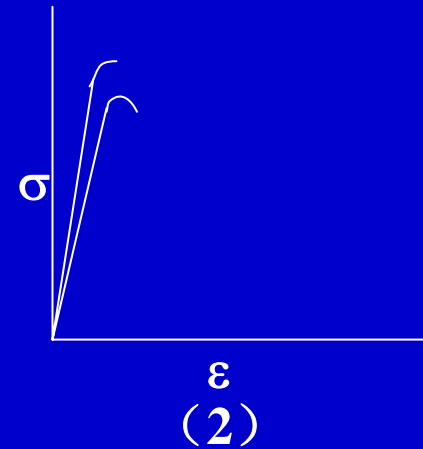
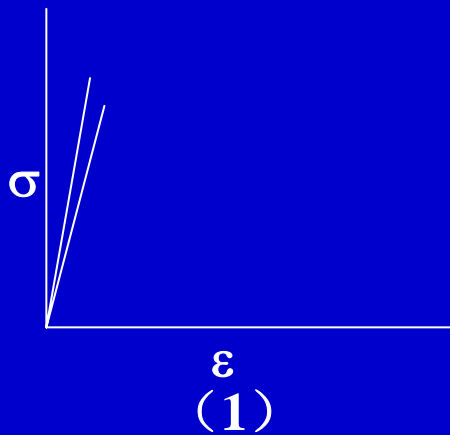


材料在屈服点之间发生的断裂称为脆性断裂(brittle fracture); 在屈服点后发生的断裂称为韧性断裂(tough fracture)。

实验表明, 在屈服点后出现的较大应变即使在断裂前移去外力, 也无法复原。但是, 如果将试样温度升到其 $T_g$ 附近, 形变又可完全复原, 因此它在本质上仍属高弹形变, 并非粘流形变, 称之为强迫高弹形变(forced high elastic strain)。

原因是由于在外力的作用下, 玻璃态聚合物中本来被冻结的链段被强迫运动, 使高分子链发生伸展, 产生大的形变。但由于聚合物仍处于玻璃态, 当外力移去后, 链段不能再运动, 因此形变不能复原, 但当温度升至材料 $T_g$ 附近时, 链段解冻, 能够运动, 形变才能复原。即这种大形变与高弹态的高弹形变在本质上是相同的, 都是由链段运动所引起。

根据材料的力学性能及其应力-应变曲线特征，可将非晶态聚合物大致分为六类：

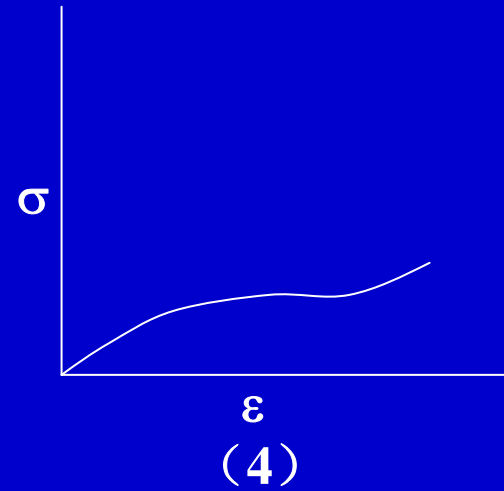
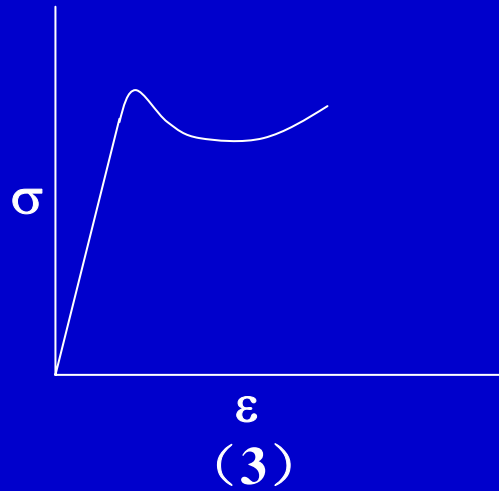


**(1) 材料硬而脆：**在较大应力作用下，材料仅发生较小的应变，并在屈服点之前发生断裂，具有高的模量和抗张强度，但受力呈脆性断裂，冲击强度较差。

**(2) 材料硬而强：**在较大应力作用下，材料发生较小的应变，在屈服点附近断裂，具高模量和抗张强度





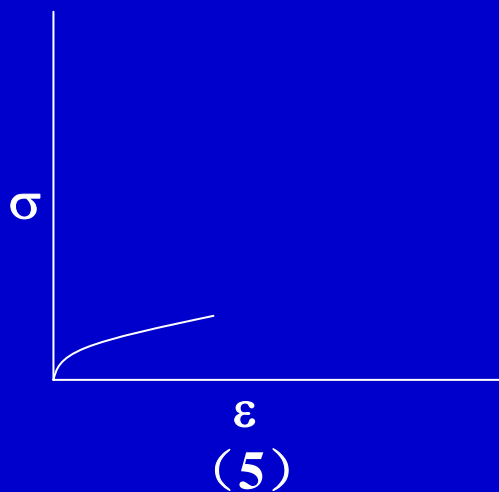


**(3) 材料强而韧:** 具有高模量和抗张强度, 断裂伸长率较大, 材料受力时, 属韧性断裂。

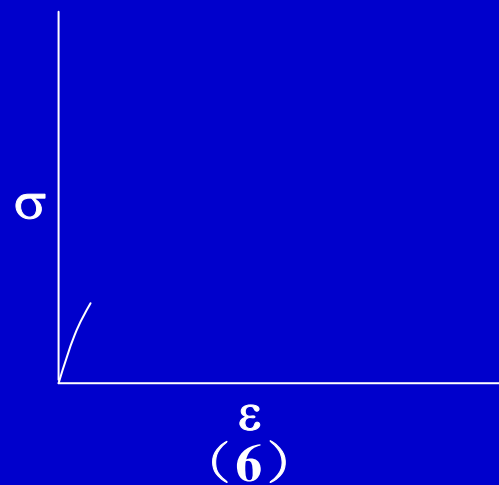
以上三种聚合物由于强度较大, 适于用做工程塑料。

**(4) 材料软而韧:** 模量低, 屈服强度低, 断裂伸长率大, 断裂强度较高, 可用于要求形变较大的材料。





**(5) 材料软而弱：**模量低，屈服强度低，中等断裂伸长率。如未硫化的天然橡胶。

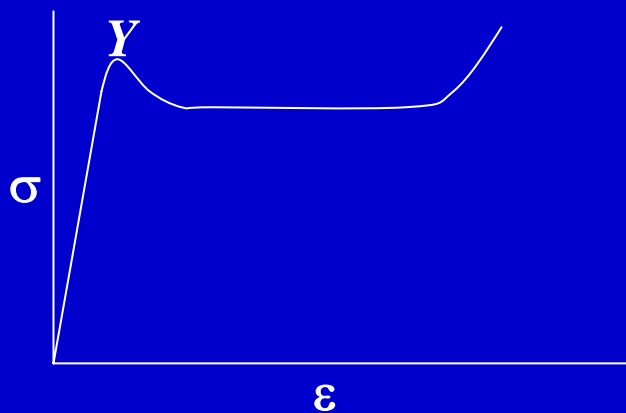


**(6) 材料弱而脆：**一般为低聚物，不能直接用做材料。



### 三、晶态聚合物的拉伸

晶态聚合物在单向拉伸时典型的应力-应变曲线如下图：



由图可知，其同样经历了五个阶段。但是，与玻璃态聚合物单向拉伸情况相比，其除了  $\epsilon$  和  $\sigma_i$  都较大外，其主要特点是**细颈化**。





未经拉伸的晶态聚合物中，其微晶排列是杂乱的，拉伸使得晶轴与外力方向不同的微晶熔化，分子链沿外力方向取向再重排结晶，使得取向在熔点以下不能复原，因之产生的形变也不能复原，但加热到熔点附近形变则能复原，因此晶态聚合物的大形变本质上也属高弹性。

玻璃态和晶态聚合物的拉伸过程本质上都属高弹形变，但其产生高弹形变的温度范围不同，而且在玻璃态聚合物中拉伸只使分子链发生取向，而在晶态聚合物中拉伸伴随着聚集态的变化：结晶熔化、取向、再结晶。

## 四、 高分子材料强度的影响因素

### (1) 有利因素

(i) **高分子材料自身的结构**: 主链中引入芳杂环, 可增加链的刚性, 分子链易于取向, 强度增加; 适度交联, 有利于强度的提高。

(ii) **结晶和取向**: 结晶和取向可使分子链规整排列, 增加强度, 但结晶度过高, 可导致抗冲强度和断裂伸长率降低, 使材料变脆。

(iii) **共聚和共混**: 共聚和共混都可使聚合物综合两种以上均聚物的性能, 可有目的地提高高分子材料的性能。

(iv) **材料复合**: 高分子材料的强度可通过在聚合物中添加增强材料得以提高。如纤维增强复合材料之一--玻璃钢。



## (2) 不利因素

**(i) 应力集中:** 若材料中存在某些缺陷, 受力时, 缺陷附近局部范围内的应力会急剧增加, 称为应力集中。

应力集中首先使其附近的高分子链断裂和相对位移, 然后应力再向其它部位传递。

缺陷的产生原因有多种, 如聚合物中的小气泡、生产过程中混入的杂质、聚合物收缩不均匀而产生的内应力等。

**(ii) 惰性填料:** 有时为了降低成本, 在聚合物中加入一些只起稀释作用的惰性填料, 如在聚合物中加入粉状碳酸钙。惰性填料往往使高分子材料的强度降低。

**(iii) 增塑:** 增塑剂的加入可使材料强度降低, 只适于对弹性、韧性的要求远甚于强度的软塑料制品。



## 五、高弹态聚合物的力学性能

### (1) 高弹性的特点:

( I ) 弹性模量小, 形变大;

( II ) 弹性模量与绝对温度成正比;

( III ) 在一定条件下, 高弹形变表现明显的松弛现象;

( IV ) 形变时有热效应。





## (2) 高弹性的本质:

高弹性是由熵变引起的，在外力作用下，橡胶分子链由卷曲状态变为伸展状态，熵减小，当外力移去后，由于热运动，分子链自发地趋向熵增大的状态，分子链由伸展再回复卷曲状态，因而形变可逆。



## 六、聚合物的力学松弛--粘弹性

理想弹性体（如弹簧）在外力作用下平衡形变瞬间达到，与时间无关；理想粘性流体（如水）在外力作用下形变随时间线性发展。

聚合物的形变与时间有关，但不成线性关系，两者的关系介乎理想弹性体和理想粘性体之间，聚合物的这种性能称为**粘弹性**。

聚合物的力学性能随时间的变化统称为**力学松弛**。最基本的力学松弛现象包括蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗等。这里主要介绍蠕变和应力松弛。





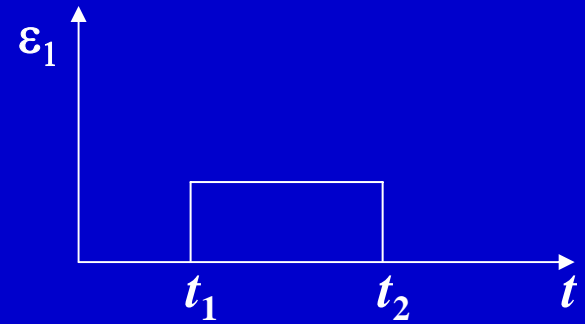
## (1) 蠕变 (creep)

在恒温下施加较小的恒定外力时，材料的形变随时间而逐渐增大的力学松弛现象。如挂东西的塑料绳慢慢变长。

蠕变过程包括三种形变：

### (i) 普弹形变 ( $\varepsilon_1$ )：

聚合物受力时，瞬时发生的高分子链的键长、键角变化引起的形变，形变量较小，服从虎克定律，当外力除去时，普弹形变立刻完全回复。如右图：

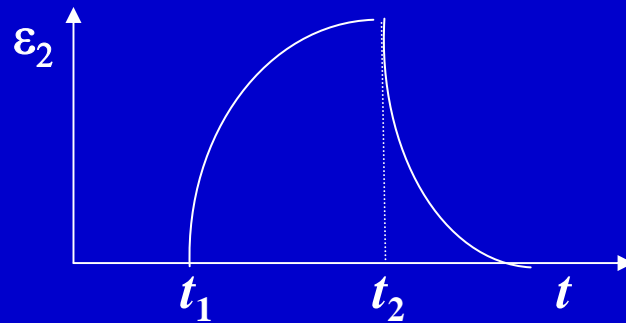


普弹形变示意图



## (ii) 高弹形变 ( $\varepsilon_2$ ):

聚合物受力时，高分子链通过链段运动产生的形变，形变量比普弹形变大得多，但不是瞬间完成，形变与时间相关。当外力除去后，高弹形变逐渐回复。如下图：

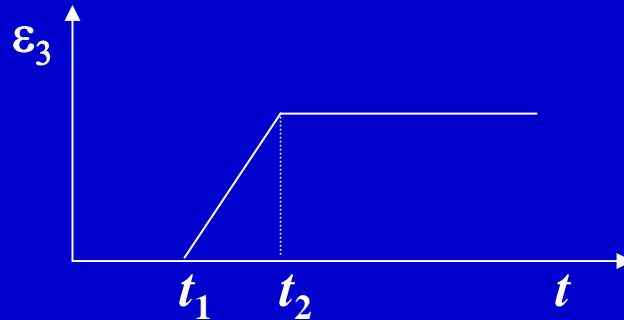


高弹形变示意图



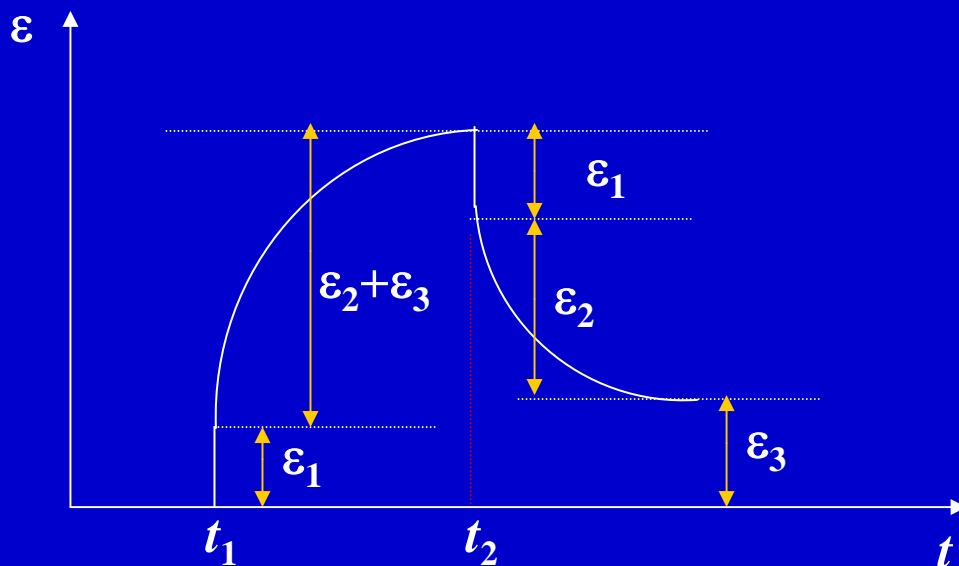
### (iii) 粘性流动 ( $\varepsilon_3$ ):

聚合物受力时发生分子链的相对位移，外力除去后粘性流动不能回复，此时形变为不可逆形变。如下图所示：



粘性流动示意图

当聚合物受力时，以上三种形变是同时发生的，其综合结果如下图：

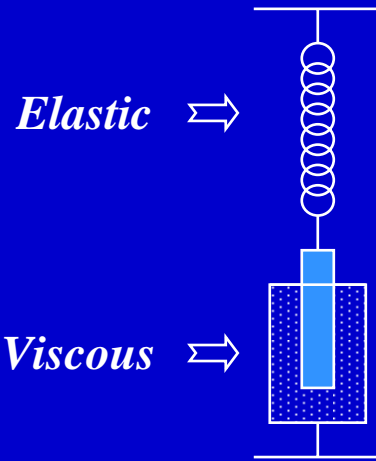




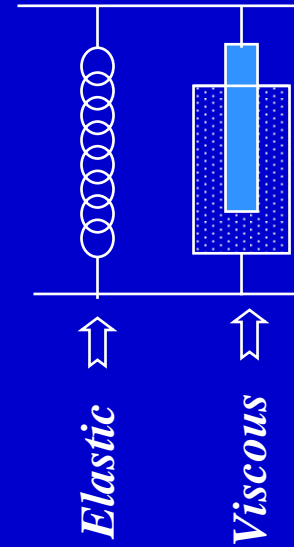
## (2) 应力松弛(stress relaxation)

应力松弛是指在恒定温度和形变保持不变的情况下，聚合物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。如用塑料绳捆绑东西，时间久了会变松。这是由于当聚合物被拉长时，高分子构象处于不平衡状态，它会通过链段沿外力方向的运动来减少或消除内部应力，以逐渐过渡到平衡态构象。

### (3) 粘弹模型 (viscoelastic model)



The Maxwell Model



The Voigt Model



### 3.3.2 摩擦与磨耗

摩擦与磨耗是聚合物重要的力学性能。

根据Amontons定律，物体与平的表面之间的摩擦力 $F$ 正比于总负荷 $L$ 而与接触面积 $A$ 无关。

需要说明的是：

- 1、聚合物的摩擦和磨耗与聚合物的结构和性能有关。
- 2、聚合物的摩擦和磨耗紧密相关，是同一现象的两个方面。

#### ■ Amontons定律

$$F = \mu L$$

$$\mu = \frac{F}{L}$$





### 3.3.3 疲劳强度

聚合物材料在周期性交变应力作用下会在低于静态强度的应力下破裂，这种现象称为**疲劳现象**。

经N次反复应力作用后，材料的疲劳强度为：

$$\sigma_a = \sigma_u - k \log N$$

在一定负荷的反复作用下，材料的疲劳寿命随聚合物分子量的提高而增加。例如聚苯乙烯的分子量从 $1.6 \times 10^5$ 增至 $8.6 \times 10^5$ 时，疲劳寿命大约增大10倍之多。

对于热塑性聚合物，疲劳极限约为静强度的1/4，对增强聚合物材料，此比值稍大一些。如聚甲醛和聚四氟乙烯，此比值可达0.4~0.5。一般而言，此比值随分子量的增大及温度的提高而有所增加。

## 3.4 Chemical Properties of Polymers

高分子材料的化学性能包括在化学因素和物理因素作用下所发生的化学反应。

### 3.4.1 高分子材料化学反应的意义、特点及其影响因素

#### ❖ 意义

聚合物化学反应是研究聚合物分子链上或分子链间官能团相互转化的化学反应过程。用他可进行聚合物的化学改性；合成具有特殊功能的高分子材料；研究聚合物的化学结构及其破坏因素与规律。



## ❖ 特点

聚合物大分子链上官能团的性质与相应小分子上相应官能团的性质并无区别，根据聚合反应等活性理论，官能团的反应活性并不受所在分子链长短的影响。因此，带有官能团的小分子所进行的化学反应，大分子上相应的官能团也同样能进行。但是，由于聚合物分子量高、结构和分子量的多分散性，高分子的化学反应还具有其自身的一些特征。

1) 在化学反应中，扩散因素常常成为反应速度的决定步骤，官能团的反应能力受聚合物相态（晶相或非晶相）、大分子的形态等因素影响很大。





2) 分子链上相邻官能团对化学反应有很大影响。分子链上相邻的官能团，由于静电作用、空间位阻等因素，可改变官能团反应能力，有时使反应不能进行完全。

3) 作为反应产物，制取大分子链上含有同一基团的“纯的”高分子，一般是及其困难的。

4) 在反应过程中，大分子链总有不同程度的聚合度改变，所谓聚合物链长保持不变，只是说分子质量仍处在某一范围。和小分子不同，分子质量的这种变化并不意味着有新物质的形成。



## ❖ 影响因素

### ➤ 物理因素

#### 1) 聚集态及扩散速度的影响

一般认为聚合物的化学反应是发生在非晶部分的，晶相部分似乎都不起反应。因为在晶相部分中，分子的位置固定不能移动，小分子又不能通过扩散进入晶相部分，晶相部分只有在溶解或熔融后才能进行化学反应。

#### 2) 温度的影响

大分子间作用力较大，使得大分子的活动性很小，升高温度可以增大大分子的活动性，也能增大其溶解度或溶胀效果，有利于他的化学反应。



## ➤化学因素

影响聚合物反应活性的化学因素，主要是邻近基团和分子构型对基团活性影响。

### 1) 几率效应

当聚合物相邻基团作无规成对反应时，中间往往间有孤立的单个基团，最高转化程度因而受到限制。

### 2) 邻近基团效应

分子链上邻近基团的静电作用和位阻效应均可使基团的反应能力降低或增加，有时反应后的基团可以改变邻近未反应基团的活性。



## 3.4.2 高分子材料的老化

聚合物及其制品在使用或贮存过程中由于环境（光、热、氧、潮湿、应力、化学侵蚀等）的影响，性能（强度、弹性、硬度、颜色等）逐渐变坏的现象称为老化。

### 1. 光氧化

聚合物在光的照射下，聚合物易于发生光氧化过程，分子链发生断裂，并开始连锁式的自动氧化降解过程。

水、微量的金属元素特别是过渡金属及其化合物都能加速光氧化过程。



## 2. 热氧化

聚合物的热氧（老）化是热和氧综合作用的结果。热加速了聚合物的氧化，而氧化物的分解导致了主链断裂的自动氧化过程。氧化过程是首先形成氢过氧化物，再进一步分解而产生活性中心（自由基）。一旦形成自由基之后，即开始链式的氧化反应。

为获得对热、氧稳定的高分子材料制品，常需加入抗氧化剂和热稳定剂。常用的抗氧化剂有仲芳胺、阻碍酚类、苯醌类、叔胺类以及硫醇、二烷基二硫代氨基甲酸盐、亚磷酸酯等。热稳定剂有金属皂类、有机锡等。





### 3. 化学侵蚀

由于受到化学物质的作用，聚合物链产生化学变化而使性能变劣的现象称为化学侵蚀，如聚酯、聚酰胺的水解等。上述的氧化也可视为化学侵蚀。化学侵蚀所涉及的问题就是聚合物的化学性质。因此，在考虑高分子材料的老化以及环境影响时，要充分估计聚合物可能发生的化学变化。

### 4. 生物侵蚀

合成高分子材料一般具有极好的耐微生物侵蚀性。软质聚氯乙烯制品因含有大量增塑剂会遭受微生物的侵蚀。某些来源于动物、植物的天然高分子材料，如酪蛋白纤维素以及含有天然油的涂料醇酸树脂等，亦会受细菌和霉菌的侵蚀。

### 3.4.3 高分子材料的燃烧特性

#### 1. 燃烧过程及机理

**燃烧**通常是指在较高温度下物质与空气中的氧剧烈反应并发出热和光的现象。物质产生燃烧的必要条件是可燃、周围存在空气和热源。使材料着火的最低温度称为**燃点**或**着火点**。

材料着火后，其产生的热量有可能使其周围的可燃物质或自身未燃部分受热而燃烧。这种燃烧的传播和扩展现象称为**火焰的传播**或**延燃**。若材料着火后其自身的燃烧热不足以使未燃部分继续燃烧则称为阻燃、自熄或不延燃。

聚合物的燃烧过程包括加热、热解、氧化和着火等步骤，如Pg111图3-39所示。



## 2. 氧指数

**氧指数**定义为：在规定的条件下，试样在氧气和氮气的混合气流中维持稳定燃烧所需的最低氧气浓度。用混合气流中氧所占的体积百分数表示。氧指数是衡量聚合物燃烧难易的重要指标，氧指数越小越易燃。

由于空气中含21%左右的氧，所以**氧指数在22以下的属于易燃材料**，**在22~27的为难燃材料**，具有自熄性。**27以上的为高难燃材料**。然而这种划分只有相对意义，因为高分子材料的阻燃性能尚与其它物理性能如比热、热导率、分解温度以及燃烧热等有关。表3-15列举了几种聚合物的氧指数。





### 3. 聚合物的阻燃

**聚合物的阻燃性就是它对早期火灾的阻抗特性。**含有卤素、磷原子等的聚合物一般具有较好的阻燃性。但大多数聚合物是易燃的，常需加入阻燃剂、无机填料等来提高聚合物的阻燃性。

**阻燃剂**，就是指能保护材料不着火或使火焰难以蔓延的药剂。阻燃剂的阻燃作用，是因其在聚合物燃烧过程中能阻止或抑制其物理的变化或氧化反应速度。

目前使用的添加型阻燃剂可分为**无机阻燃剂**（包括填充剂）和**有机阻燃剂**。其中无机阻燃剂的使用量占60%以上。常用的无机阻燃剂有氢氧化铝、三氧化二锑、硼化物、氢氧化镁等。有机阻燃剂主要有磷系阻燃剂，如磷酸三辛酯、三（氯乙基）磷酸酯等。有机卤系阻燃剂如氯化石蜡、氯化聚乙烯、全氯环戊癸烷以及四溴双酚A和十溴二苯醚等。



### 3.4.4 力化学性能

聚合物的**力化学性能**是指在机械力作用下所产生的化学变化。聚合物在塑炼、挤出、破碎、粉碎、摩擦、磨损、拉伸等过程中，在机械力的作用下分子链会发生一系列的化学过程。甚至在测试、溶胀过程中也会产生这种现象。力化学过程对聚合物的加工、使用、制备等方面具有十分重要的作用和意义。



## 1. 力化学过程

**力化学过程：**聚合物在力的作用下，由于内应力分布不均或冲击能量集中在个别链段上，首先达到临界应力使化学键断裂，形成自由基、离子、离子自由基之类的活性粒子，多数情况下是形成大自由基。这种初始形成的自由基（或其它活性粒子）引发链式反应。依反应条件（温度、介质等）和大分子链及大自由基（或其它活性粒子）结构的不同，链增长反应可朝不同的方向进行，例如力降解、力结构化、力合成、力化学流动等。最后通过歧化或重合发生链终止，生成稳定的力化学过程产物。

**力活化的原因：**大分子链在应力作用下的形变直至破坏可看作是一系列形变状态的连续过程。这些状态都受键长、键角的变化支配。随着形变的发展，在形变段上势能增加，键能减弱，因而进行化学反应的活化能下降。



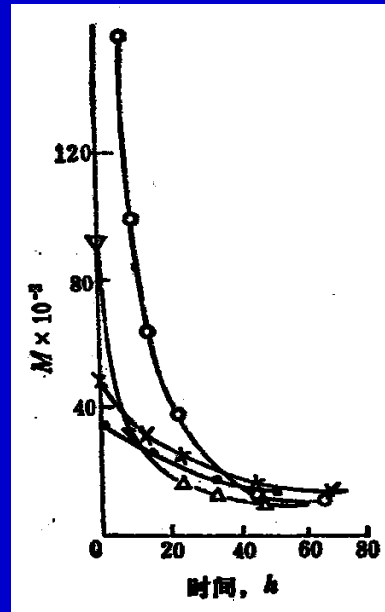


## 2. 力降解

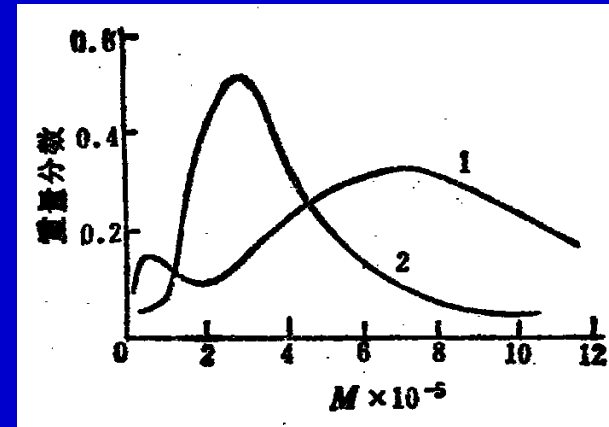
聚合物在塑炼、破碎、挤出、磨碎、抛光、一次或多次变形以及聚合物溶液的强力搅拌中，由于受到机械力的作用，大分子链断裂、分子量下降的力化学现象称为**力降解**。力降解的结果使聚合物性能发生显著变化：

- ① 聚合物分子量下降，分子量分布变窄
- ② 产生新的端基及极性基团

力降解后大分子的端基常发生变化。非极性聚合物中可能生成极性基团，碱性端基可能变成酸性，饱和聚合物中生成双键等。



几种聚合物的力降解动力学曲线  
 O—PMMA；x—聚醋酸乙烯酯；  
 ●—聚乙烯醇；Δ—醋酸纤维素



丁苯橡胶分子量分布的变化  
 1—塑炼前；2—塑炼后



③ 溶解度发生改变 例如高分子明胶仅在40℃以上溶于水，而力降解后能完全溶于冷水。溶解度的变化是分子量下降、端基变化及主链结构改变所致。

④ 可塑性改变 例如橡胶经过塑炼可改善与各种配合剂的混炼性以便于成型加工。这是分子量下降引起的。

⑤ 力结构化和力化学流动 某些带有双键、 $\alpha$ -次甲基等的线型聚合物在机械力作用下会形成交联网络，称之为**力结构化作用**。根据条件的不同，可能发生交联或者力降解和力交联同时进行。例如聚氯乙烯在180℃塑炼时，同时发生力化学降解和结构化。

力降解使不溶的交联聚合物可变成可溶状态并能发生流动，生成分散体，此种现象称为**力化学流动**。但由于分散粒子为交联网络的片断，其在新的状态下可重新结合成交联网络，其结果是在宏观上产生不可逆流动。





### 3. 力化学合成

**力化学合成**是指聚合物-聚合物、聚合物-单体、聚合物-填料等体系在机械力作用下生成均聚物及共聚物的化学合成过程。

当一种聚合物遭受力裂解时，生成的大自由基与大分子中的反应中心作用进行链增长反应，产生支化或交联。两种以上的不同聚合物在一起发生力裂解时，则可形成不同类型的共聚物，如嵌段共聚物、接枝共聚物或共聚物网络。这种力化学合成过程对聚合物共混体系十分重要。例如聚氯乙烯与聚苯乙烯共混物生成的共聚物可改进加工性能。象聚乙烯和聚乙烯醇这类亲水性相差很大的聚合物在力化学共聚时能生成亲水的、透气的组分。

聚合物在一种或几种单体存在下，力裂解时可生成一系列嵌段或接枝的共聚物。例如马来酸酐与天然橡胶、丁苯胶等的力化学共聚物有十分重要的实用意义。