

# 高分子物理

江苏大学材料科学与工程学院

周志平 (Tel:13775355808)

二〇一三年九月

- **教材与参考书:**

- 《高分子物理》 何曼君 张红东 陈维孝 董西侠 编， 2006版， 复旦大学出版社
- 《高分子物理》 金日光 华幼卿 编， 化学工业出版社
- 《高分子物理》 杨玉良 胡汉杰 编， 化学工业出版社

# 第一章 概论

- 1. 1. 高分子科学

- **1.高分子科学：**研究高分子化合物的合成和反应，以及聚合物的结构、性能、成型加工及其应用的一门学科。包括：

- 高分子化学

- 高分子物理

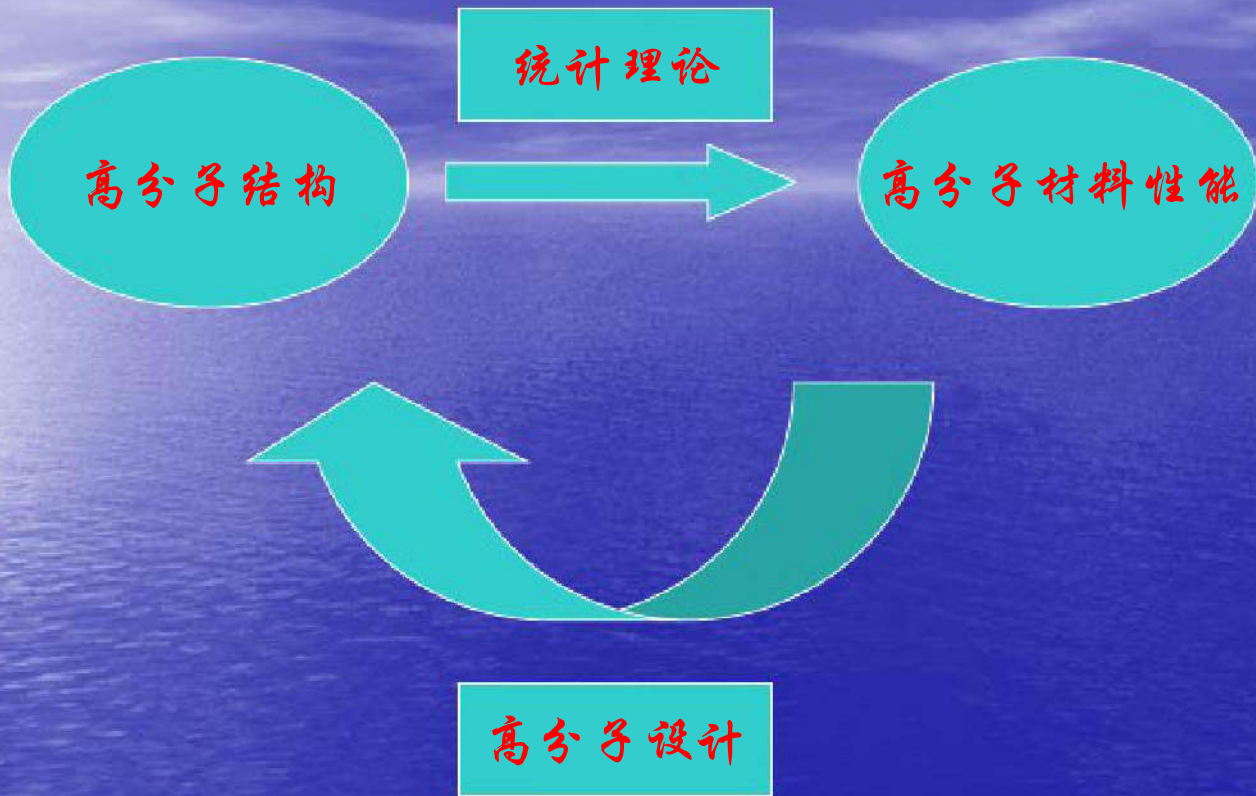
- 高分子成型加工原理。

- **2.高分子物理**的内容主要：

- 高分子的结构；

- 高分子材料的性能；

- 高分子运动的统计理论。

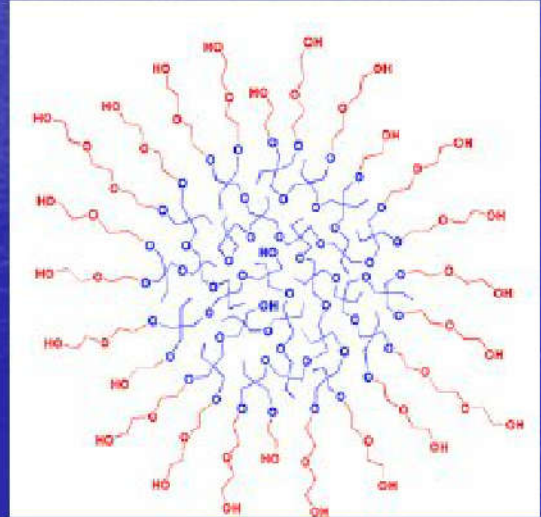


# 1.2 从小分子到大分子:

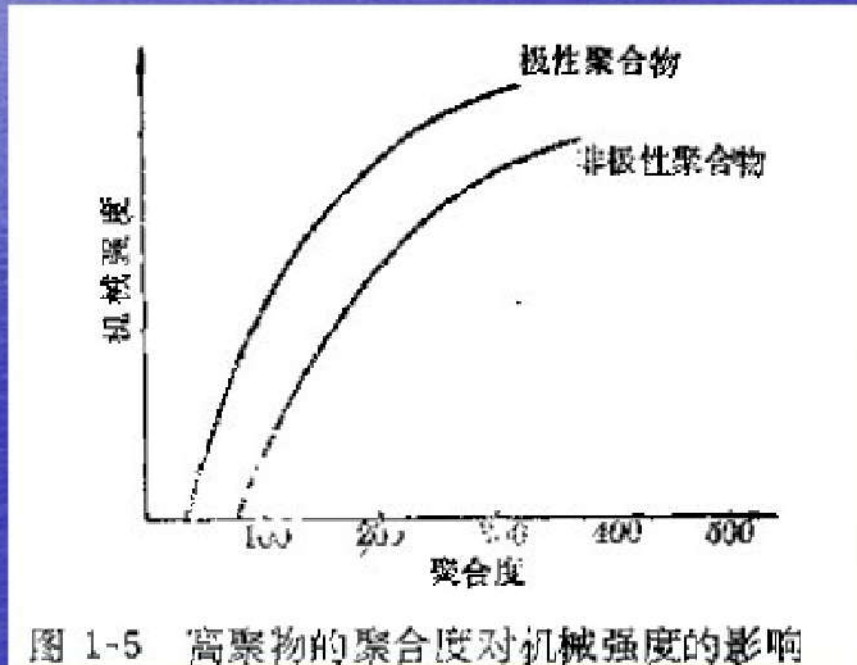
- 小分子:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $Al_2O_3$



- 大分子: 指分子量大的物质, 可以是单个分子, 也可以是单体聚合的产物。



- 高分子（聚合物）：由很大数目( $10^3$ — $10^5$ 数量级)的结构单元组成的。
- 分子量大小是与状态和性质有关的。（P4表1-2）





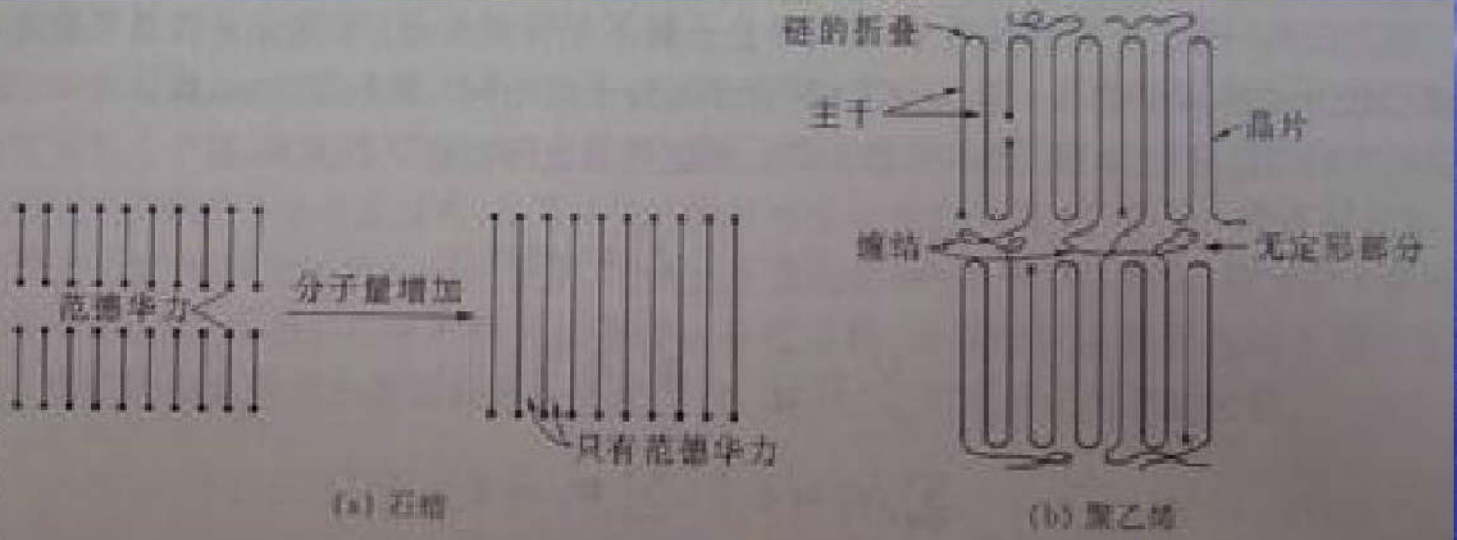


图 1-2 石蜡和聚乙烯结构与形态的比较



## 1.3 高分子的分子量和分子量分布

- **对聚合物来说，分子量是一个重要的物理量。**
- 聚合物分子量特点：**大；不均匀；统计意义。**
- 高分子材料的许多性能与分子量、分子量分布有关：优良性能（抗张、冲击、高弹性）是分子量大带来的。
- 但分子量太大则影响加工性能（流变性能、溶液性能、加工性能）

# 1.3.1 各种平均分子量的定义



假定一高聚物试样，总质量  $w$ ，总摩尔数  $n$ ，有若干种分子量：

第  $i$  种分子量：  $M_i$

第  $i$  种摩尔数：  $n_i$

第  $i$  种摩尔分数：  $N_i$

第  $i$  种质量：  $w_i$

第  $i$  种质量分数：  $W_i$

4.粘均分子量：

$$M_\eta = \left( \sum_i W_i M_i^a \right)^{1/a}$$

通常  $a \in 0.5 \sim 1$ ，所以：

$$M_z \geq M_w \geq M_\eta \geq M_n$$

1.数均分子量：

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

2.重均分子量：

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i W_i M_i$$

3.Z均分子量：

$$M_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \sum_i W_i M_i^2$$

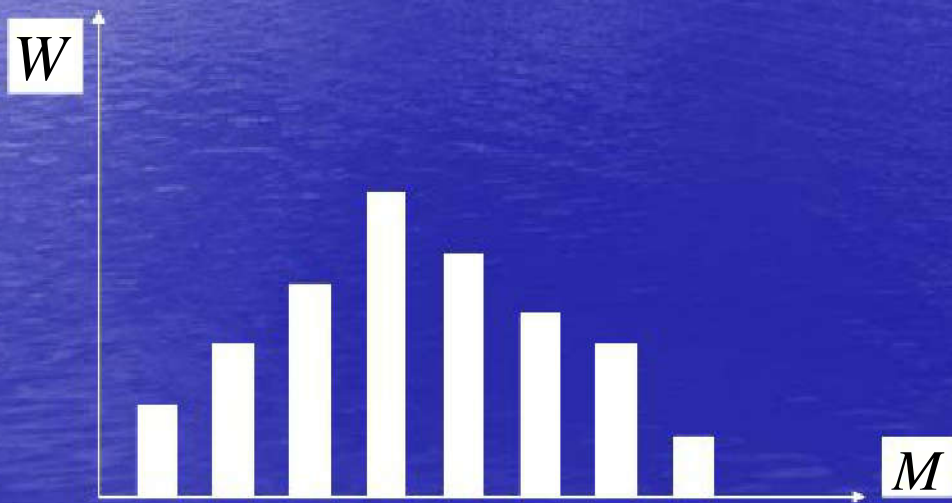
## 1.3.2 分子量分布的表示方法

- 1. 离散型分布

① 聚合物试样按分子量大小分级

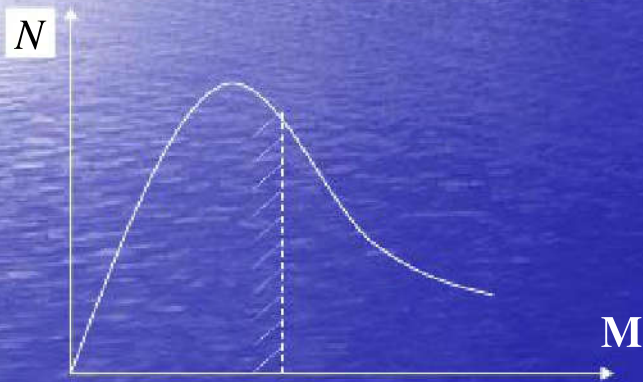
② 逐一测定每个级别的分子量  $M_i$  和重量  $W_i$

③  $W_i \sim M_i$  作图

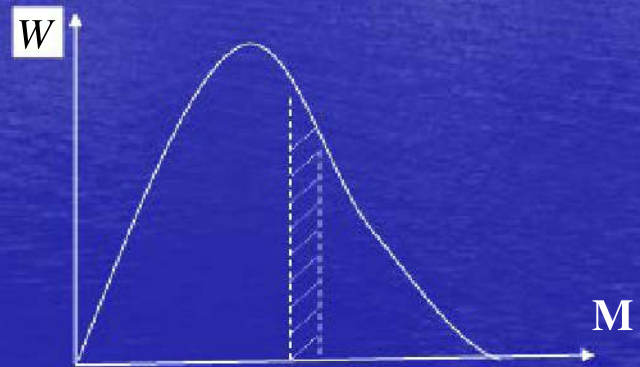


## 2. 连续型分布:

- 数量分布函数 $N(M)$
- 质量分布函数 $W(M)$
- 质量积分分布函数 $I(M)$



数量微分分布曲线



重量微分分布曲线

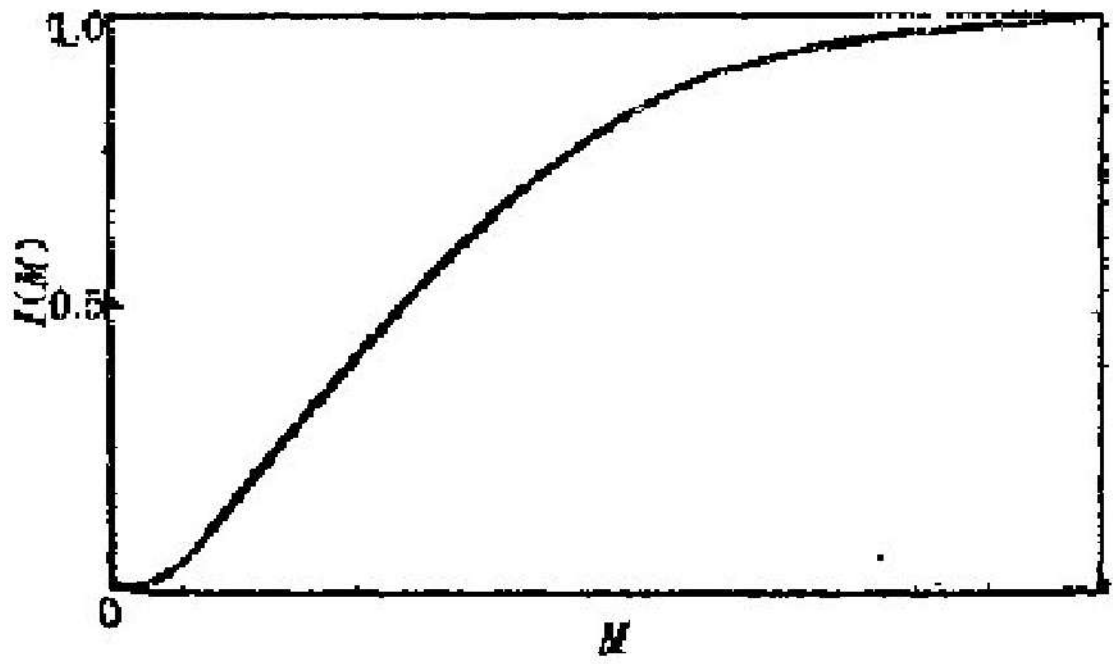


图 5-3 重量积分分子量分布曲线

## 连续型分布的平均分子量

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} N(M)M dM}{\int_0^{\infty} N(M) dM}$$

$$M_w = \frac{\int_0^{\infty} W(M)M dM}{\int_0^{\infty} W(M) dM}$$

$$I(M) = \int_0^M N(M)M dM = \int_0^M W(M) dM$$

$$W(M) = \frac{dI(M)}{dM}$$

### 3 分子量分布

- 1) **分布宽度指数 $\sigma^2$** ：各个分子量与平均分子量之间的差值的平方平均值。
- 分布愈宽则 $\sigma^2$ 愈大。分布宽度指数又有**数均**与**重均**之别，分别用 $\sigma_n^2$ 和 $\sigma_w^2$ 表示

$$\sigma_n^2 = \langle (M - M_n)^2 \rangle_n = (M^2)_n - (M_n)^2 = (M_n)^2 \left( \frac{M_w}{M_n} - 1 \right) \geq 0$$

$$\sigma_w^2 = \langle (M - M_w)^2 \rangle_w = (M^2)_w - (M_w)^2 = (M_w)^2 \left( \frac{M_z}{M_w} - 1 \right) \geq 0$$

2) **多分散系数**  $d = M_w / M_n$ ，用来表征分散程度

$d$  越大，说明分子量越分散

$d = 1$ ，说明分子量呈单分散（一样大）

$M_w = M_n$  ( $d = 1.03 \sim 1.05$  近似为单分散)

- 缩聚产物  $d = 2$  左右
- 自由基产物  $d = 3 \sim 5$
- 有支化  $d = 2.5 \sim 3.0$  (PE)



# 1.4分子量和分子量分布的测定方法

- 概述

- **P9表1-3给出了常用的分子量测定方法。**

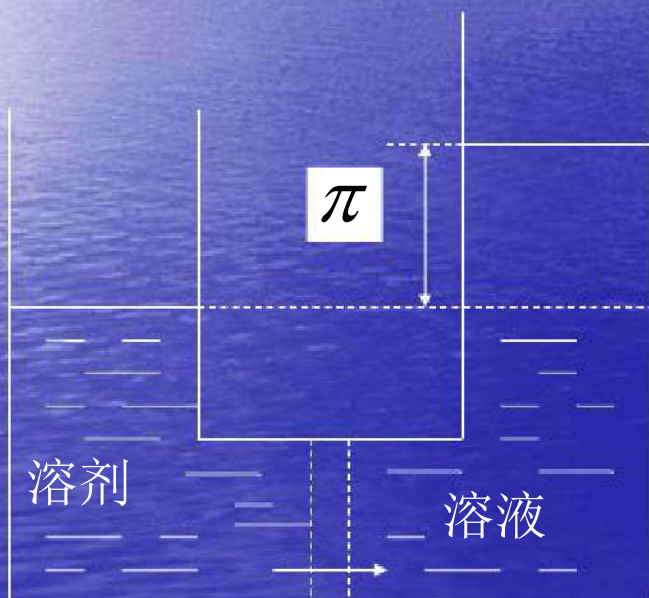
(1)因高聚物分子量大小以及结构的不同所采用的测量方法将不同；

(2)不同方法适合测定的分子量范围也不完全相同；

(3)由于高分子溶液的复杂性，加之方法本身准确度的限制，使测得的平均分子量常常只有数量级的准确度。

# 1.4.1 渗透压法

(1) **原理：**稀溶液与纯溶剂相比某些物理性质会有所变化，如蒸气压下降、凝固点降低、沸点升高和渗透压的数值，只与溶液中溶质的量有关，与溶质的本性无关。



渗透平衡时两边液体高度差产生的压力称为溶液的渗透压。这是由于溶液与溶剂的化学位差引起的。

## • (2)公式推导

$$\text{纯溶剂化学位: } \mu_1^0 = \mu_1^0(T) + RT \ln p_1^0$$

前一项是纯溶剂在标准状况下的化学位,  $p_1^0$ 为纯溶剂的蒸气压

$$\text{溶液中溶剂化学位: } \mu_1 = \mu_1^0(T) + RT \ln p_1$$

$$\Delta\mu_1 = \mu_1^0 - \mu = RT \ln(p_1^0 / p_1)$$

$$\text{平衡时: } \Delta\mu_1 = \tilde{V}_1 \Pi = RT \ln(p_1^0 / p_1)$$

- 对于浓度很稀的低分子溶液服从拉乌尔定律:

$$P_1 = P_1^0 x_1$$

因此

$$\tilde{V}_1 \Pi = -RT \ln(x_1) = -RT \ln(1 - x_2) \approx RT x_2 = RT \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

式中  $n_1$  是溶液中溶剂的摩尔数,  $n_2$  是溶质的摩尔数,  $x$  是摩尔分数。

- 对于稀溶液,  $n_2$  很小, 可近似写成

$$\Pi = RT \frac{n_2}{n_1 \tilde{V}_1} = RT \frac{C}{M}$$

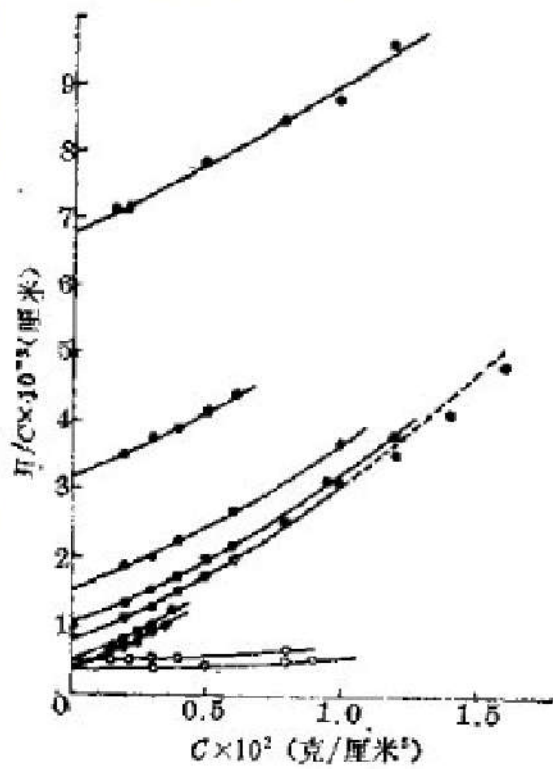
这称为范特荷夫方程, 式中  $C$  是溶液浓度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $M$  是溶质分子量。

- 对于高分子稀溶液，不能看成理想溶液，不服从拉乌尔定律
- 实际上高分子溶液渗透压与浓度有关：

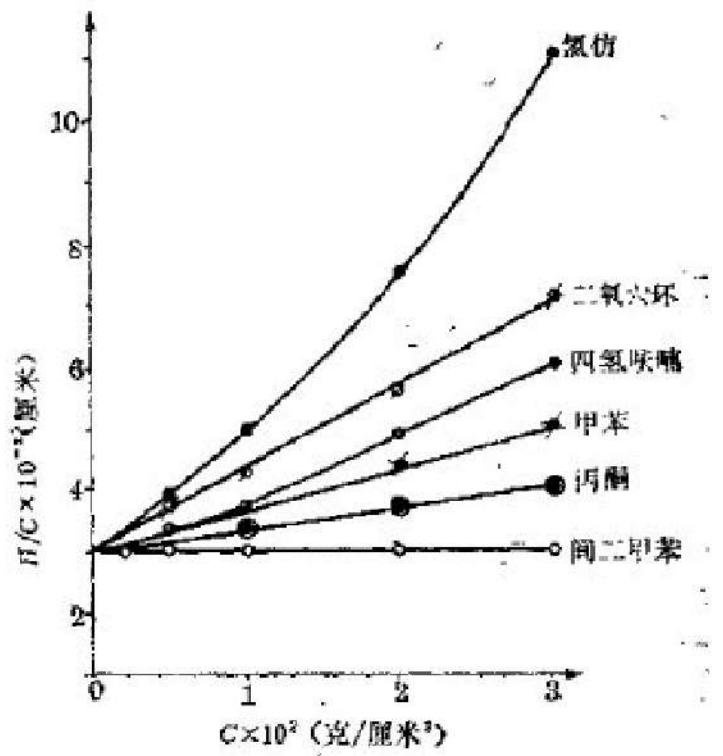
$$\frac{\Pi}{C} = RT \left( \frac{1}{M} + A_2 C + A_3 C^2 + \dots \right)$$

- $\Pi$  —— 渗透压  
 $A_2$  —— 第二维利系数

与低分子渗透压公式比较可看出  $\Pi/C$  与  $C$  有关。用  $\Pi/C \sim C$  作图，外推到  $C=0$  时，由截距可求出  $M_n$ ，由斜率可求出  $A_2$



(a)



(b)

图4-6  $\pi/C$ 对 $C$ 作图

- a——不同分子量的聚异丁烯级分在环己烷中(●)和在苯中(○)  
 b——聚甲基丙烯酸酯( $M = 1.28 \times 10^5$ )在不同的溶剂中

- **第二维利系数的物理意义**：可把它看作高分子链段与链段之间以及高分子与溶剂分子间相互作用的一种量度，它与溶剂化作用和高分子在溶液里的形态有密切关系。
- 在良溶剂中，高分子链出于溶剂化作用而扩张，高分子线团伸展，**A**是正值。随着温度的降低或不良溶剂的加入，高分子链紧缩，**A**为负值。
- 适当的温度和溶剂下，**A=0**。溶液已符合理想溶液的性质。这时的溶剂称为 $\theta$ 溶剂，这时的温度称为 $\theta$ 温度。通过渗透压的测定可求高分子溶液的 $\theta$ 温度。

- 通过渗透压法测定的是数均分子量:

$$(\Pi)_{C \rightarrow 0} = \sum_i (\Pi_i)_{C \rightarrow 0} = RT \sum_i \frac{C_i}{M_i} = RTC \frac{\sum_i \frac{C_i}{M_i}}{\sum_i C_i} = RTC \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i M_i} = RTC \frac{1}{M_n}$$



## 1.4.2 蒸气压渗透法

原理：在一恒温、密闭的容器中充有某挥发性溶剂的饱和蒸气，然后在此蒸气中置一滴不挥发性溶质的溶液和一滴纯溶剂，溶剂分子就会自气相凝聚在溶液滴的表面，并放出凝聚热，从而使溶液的温度升高。

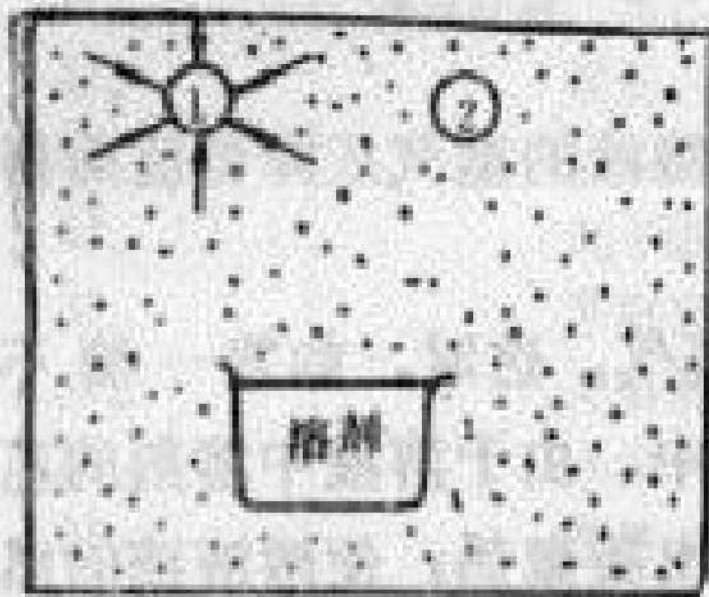


图 7-9 气相渗透计 (VPO) 原理示意图

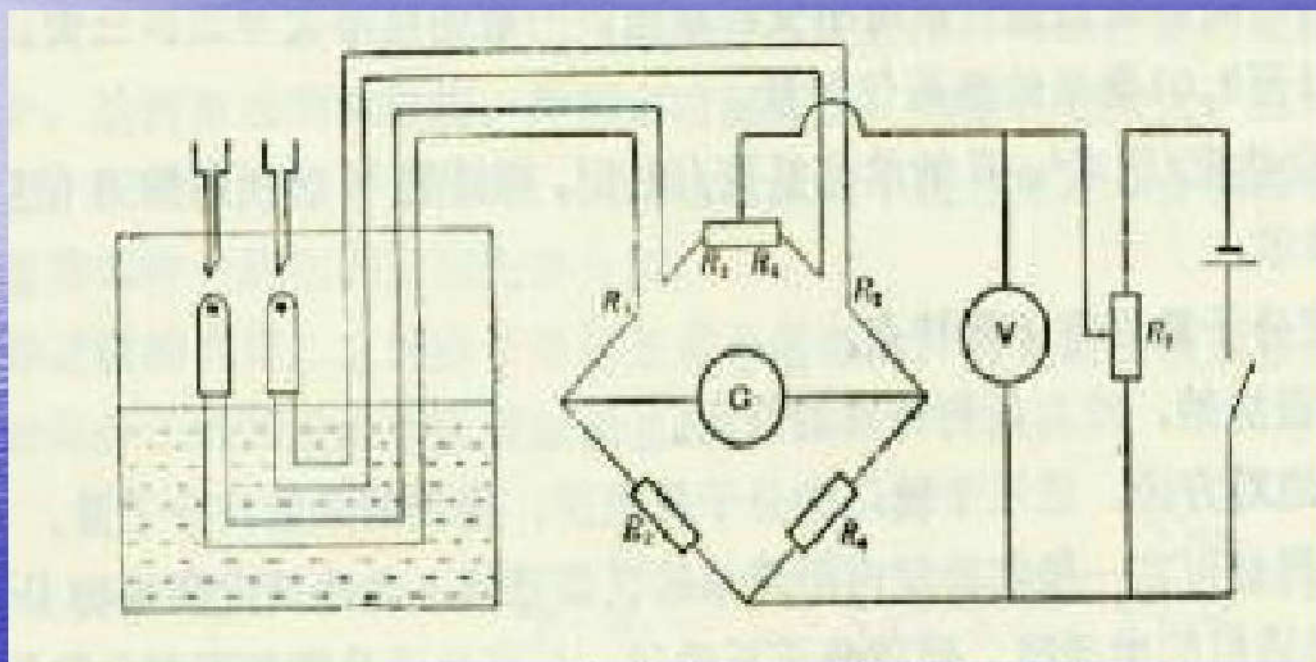
1—溶液滴；2—溶剂滴

- 平衡时，溶液滴与溶剂滴的温差与溶液的浓度成正比

$$\Delta T = A \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx A \frac{n_2}{n_1} = A \frac{w_2 / M_2}{w_1 / M_1} = A \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

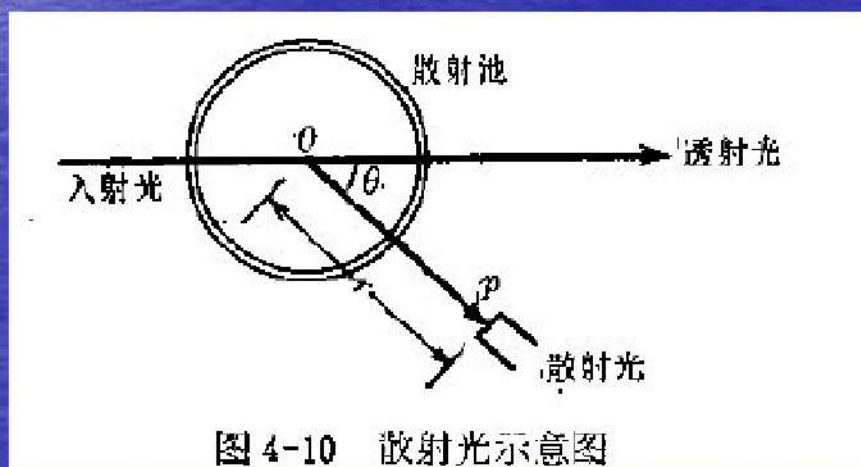
- A代表比例系数， $n_1$ 和 $n_2$ 分别表示溶剂和溶质的摩尔数， $w_1$ 和 $w_2$ 分别表示二者的重量， $M_1$ 和 $M_2$ 分别表示二者的分子量。

# 气相渗透计工作原理示意图



## 1.4.3 光散射法

- 利用光的散射性质测定分子量和分子尺寸的方法称为光散射法。
- 当一束光通过介质时，介质中的电子产生强迫振动，成为二次波源，向各个方向发射电磁波，这种波就称为散射光。



- 散射光强:

$$I = \frac{4\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \frac{kTCI_0}{\partial \Pi / \partial C}$$

- 比较渗透压公式, 可以有:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2C$$

- 其中,

$$R_\theta = \frac{r^2 I}{I_0}$$

$$K = \frac{4\pi^2}{\tilde{N}\lambda^4} n^2 \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2$$

分别称为瑞利因子和光学常数。

- $\theta=90^\circ$ 时受杂散光的影响最小，常以此为参考。

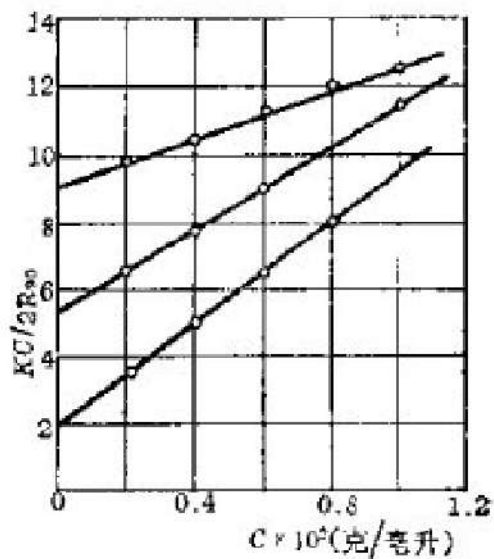


图4 -12 聚苯乙烯丁酮溶液的光散射  
(颗粒小于 $\lambda/20$ )

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \frac{1}{M} + 2A_2C$$

$$\frac{KC}{R_{90}} \sim C$$

截距是 $1/M$ ，斜率是 $2A$

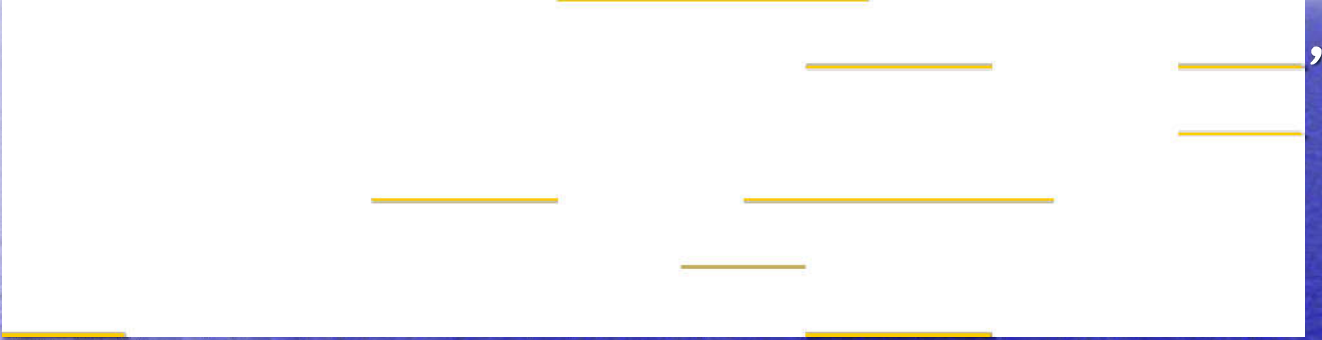
# 此法测得的是重均分子量

散射光的强度是由各种大小不同的分子所贡献的：

$$(R_{\theta})_{C \rightarrow 0} = KCM = K \sum C_i M_i = KC \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i} = KC \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = KCM_w$$

## 1.4.4 飞行时间质谱

- 质谱分析是一种测量离子荷质比的分析方法，其



其质量。

- 传统的质谱方法只能测定一些分子量较小的能够在离子源中被气化的化合物。飞行时间质谱是用来测定大分子、聚合物分子量和分子量分布新的质谱技术。第十章有详细介绍。



## 1.4.5 粘度法

- 1.黏度的定义：平稳流动时，液体对流动的阻力 $F$ 与液层面积 $A$ 以及流速梯度成正比，比例系数即为（绝对）黏度 $\eta$ 。 $F=\eta A\xi$  或  $\sigma=\eta\xi$  (牛顿粘度定律)
- 黏度单位：1 Pa.s (帕斯卡.秒)= 1 N.s.m<sup>-2</sup>
- = 1 kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>= 10 g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>(10泊)。
- 2.黏度参数

## 2. 黏度参数

- (1) 相对粘度:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$\eta_0$  - 溶剂粘度  
 $\eta$  - 溶液粘度

- (2) 增比粘度: 
$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

- (3) 比浓粘度: 
$$\frac{\eta_{sp}}{C}$$

- (4) 比浓对数粘度: 
$$\frac{\ln \eta_r}{C}$$

- (5) 特性粘度: 
$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C}$$

- 3. 黏度法

- 基本关系:  $[\eta]=KM^a$

这就是著名的Mark-Houwink方程。

- 在一定的分子量范围内,  $K$ 和 $a$ 是与分子量无关的常数。这样, 只要知道 $K$ 和 $a$ 值, 即可根据所测得的 $[\eta]$ 值计算试样的(黏均)分子量。用  $\bar{M}_\eta$  表示。

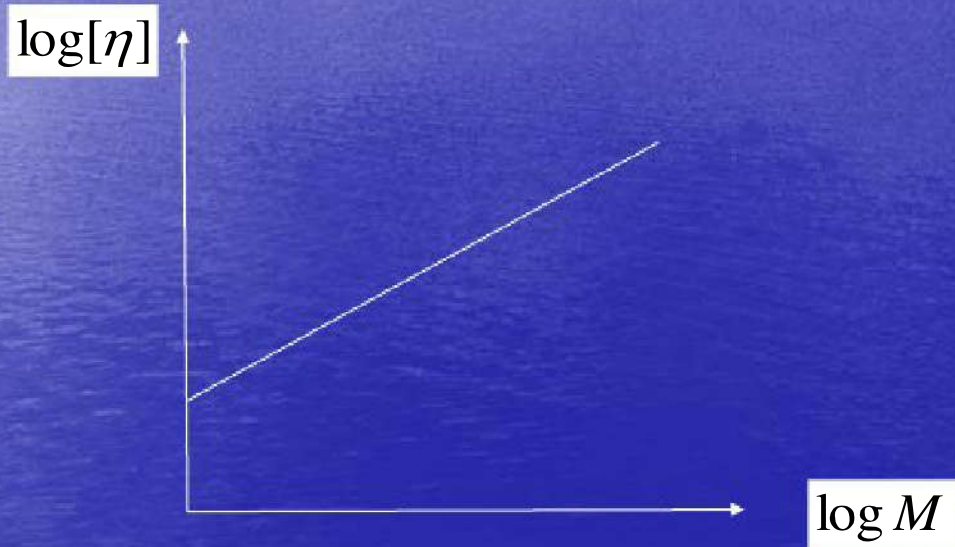
- 黏度与浓度有关, **Huggins**提出

$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta]C + k_H [\eta]^2 C^2 + \dots)$$

$$\text{或: } \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k_H [\eta]^2 C + \dots$$

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right)_{C \rightarrow 0}$$

- 由公式： $\log[\eta] = \alpha \log \bar{M} + \log K$  可得：  
斜率为  $\alpha$  ，截距为  $\log K \rightarrow K$

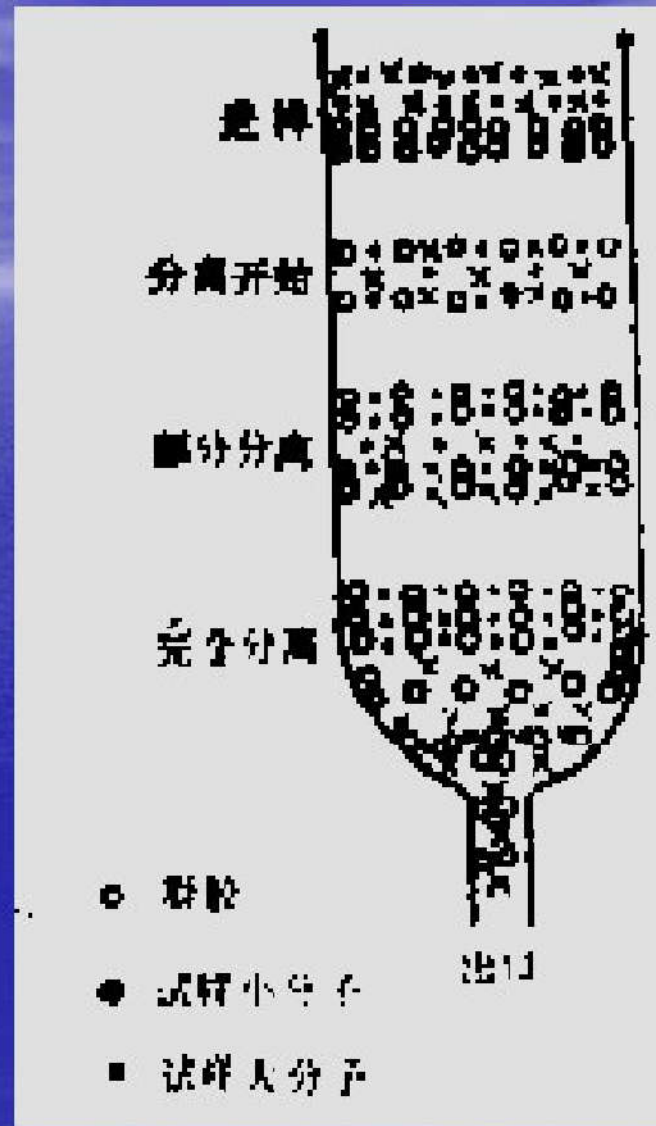


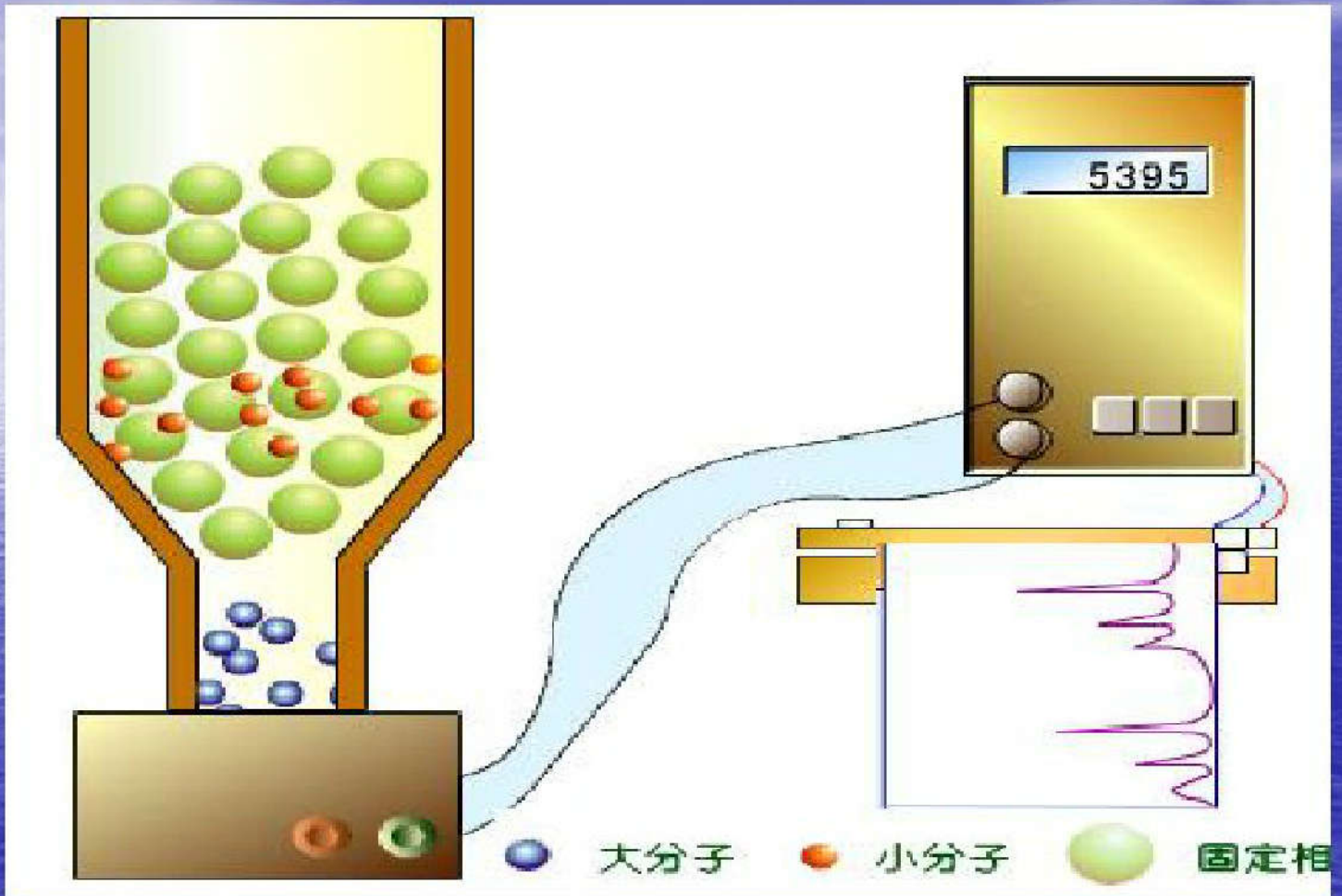
## 1.4.6 体积排除色谱（凝胶色谱）法

- 又称（GPC）—是一种新型的液体色谱。
- GPC法于**1964**年由**Moore**发明，使分子量分布领域获得大的突破。
- 优点：
  - ①快速（测定周期短）
  - ②操作简便
  - ③数据可靠、重复性好，比以往的分级快十几倍到几十倍。
- 已成为高化、生化、有机化学领域的一个重要的分离和分析手段。

# 1.4.6 体积排除色谱 (凝胶渗透色谱) 法

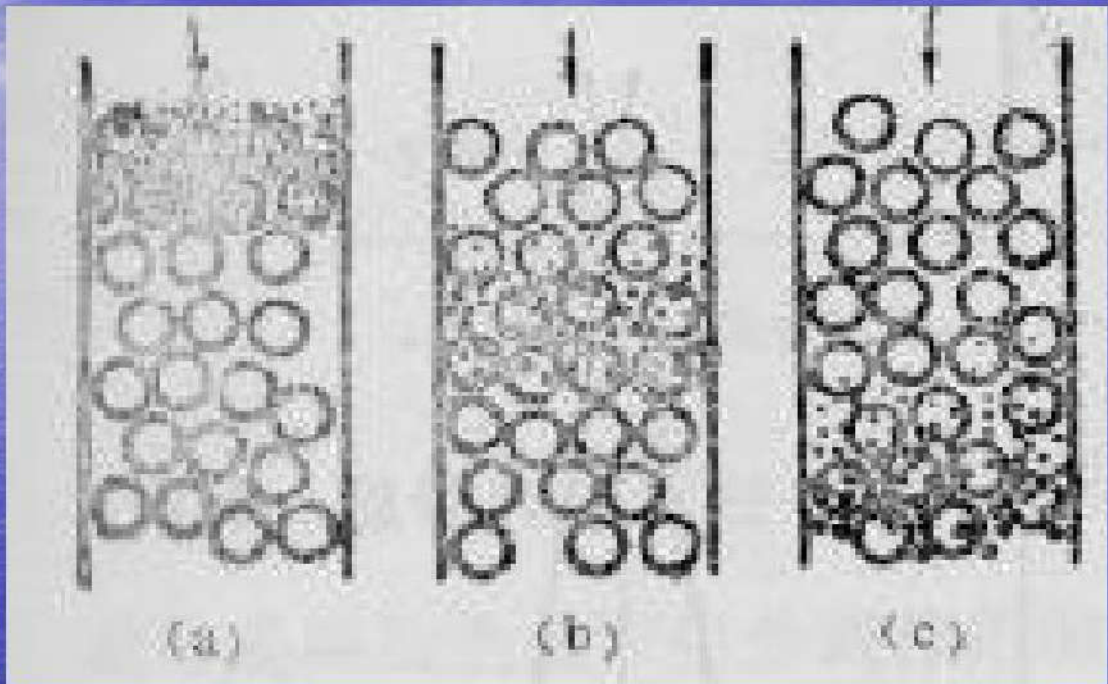
- 核心部件是一根装有多孔性载体的色谱柱，总体积为 $V_t$ ，它包括载体的骨架体积 $V_g$ ，载体内部的孔洞体积 $V_i$ (所有孔的体积之和)和载体的粒间体积 $V_0$ 。孔的形状是尺寸不等的锥体。







# 凝胶渗透色谱分离过程示意图



试样注入

淋洗

继续淋洗

- 当试样随溶剂进入柱中后

(1) 比填料的最大的孔还要大的分子只能留在填料颗粒之间走的路径最短，先被溶剂冲出来，也就是开始的级分中含大分子。

(2) 较大的分子除了走颗粒间的路径，还可以进入到颗粒内较大的空中，路径要比最大分子走的多一些，所以，较后被冲出来。

(3) 较小的分子除了走颗粒间、还要进入颗粒内的大孔，而且还可以进入颗粒内的小孔，走的路径最多，所以最后被溶剂冲洗出来，洗提体积最大。

- 溶质分子活动空间体积  $V_e$ ，这也就是该溶质分子的淋出体积。

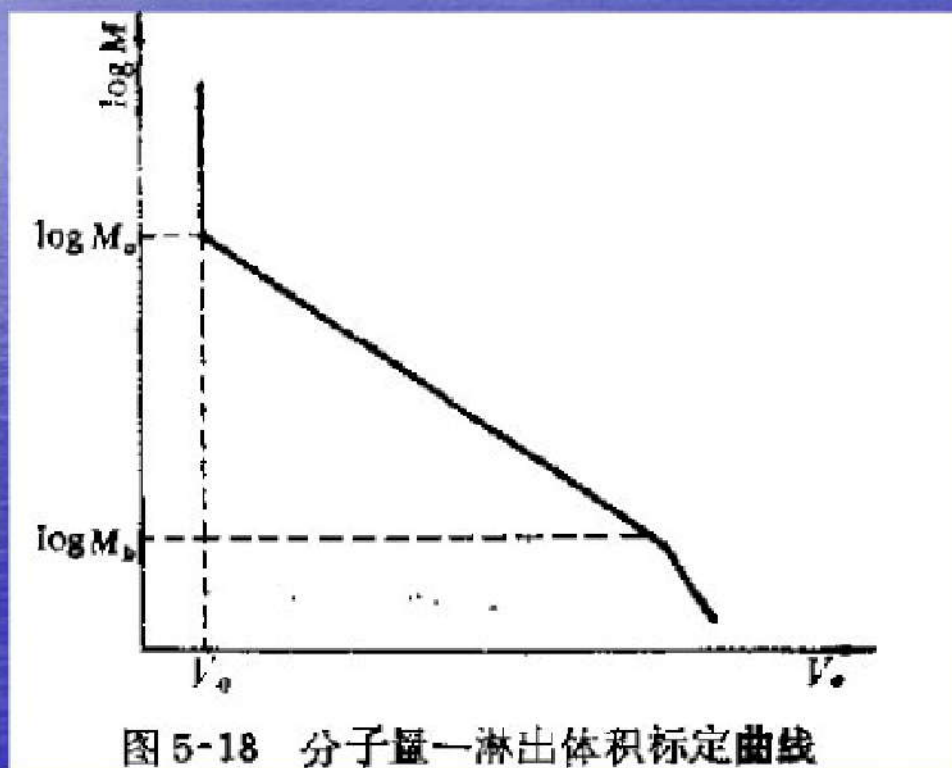
$$V_e = V_0 + KV_i$$

$$K = \frac{V_e - V_0}{V_i}$$

实验表明:

$$\ln M = A - BV_e$$

$$\lg M = A' - B'V_e$$



- 实际上GPC是按分子尺寸来分离的，分子尺寸相同不一定就分子量相同，按Einstein公式：

$$[\eta] \propto \frac{V_h}{M} \quad \text{或} \quad [\eta]M \propto V_h$$

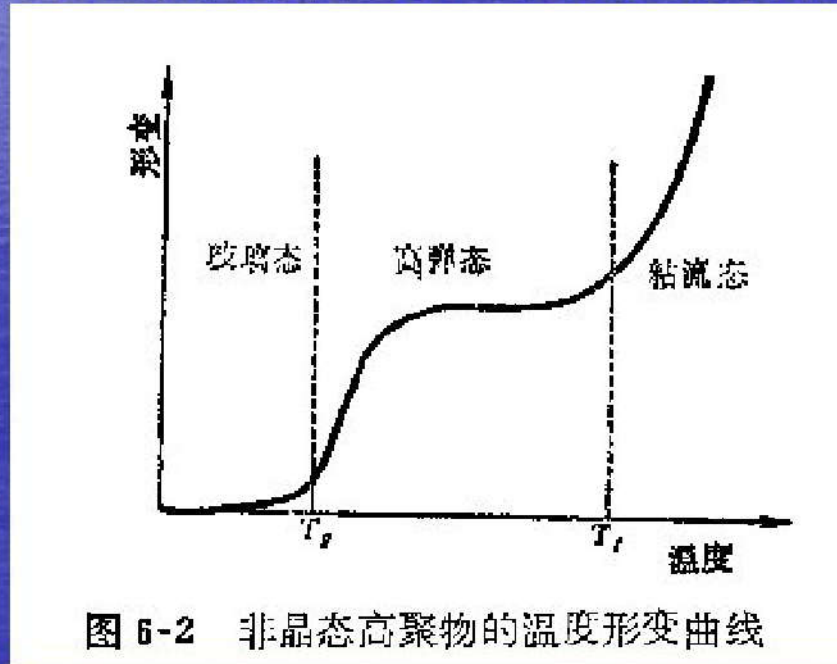
- 所以应当用 $[\eta]M$ 来替代 $M$ 。

## 1.5 高分子物质的类型

- 1. 聚合物液体：包括溶液和熔体。
- 2. 聚合物固体：晶体、玻璃体、交联熔体、凝胶
- 3. 聚合物液晶

## 1.6 聚合物的玻璃化转变

根据试样的力学性质随温度变化的特征，可以把非晶态高聚物按温度区域不同划为三种力学状态——玻璃态、高弹态和粘流态。玻璃态与高弹态之间的转变，称为玻璃化转变。



- 第一章习题

- 4, 7, 9