



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

从高分子运动的温度依赖性 看高分子运动特点

主讲:朱平平

高分子热运动的特殊性:

- 运动单元多重：整链、链段、侧基、支链等
- 热运动是个速度过程，具有明显的弛豫性
(小分子的弛豫时间只有 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 秒)
- 温度的影响很重要

- 室温下的有机玻璃（PMMA）坚硬且透明，但在 T_g 以上，开始出现类似橡胶的高弹性(改变温度)
- 室温下的橡胶是柔软而富有弹性的材料，但在 T_g 以下，却是像玻璃一样硬而脆(改变温度)
- 飞机下降机场，其轮胎在与跑道高速接触瞬间，弹性就要差得多(改变外力作用频率)

改变的条件:

➤ 温度

➤ 外力作用速率

➤ 时间与温度具有等同的作用效果，可以相互转换（时温等效原理）

➤一种高聚物，是塑料还是橡胶，完全可以由温度或时间来决定

➤仅仅通过改变温度或外力作用速率，在没有发生相态转变的情况下，其物理性能就能发生很大的变化

➤为什么温度（或时间）对高聚物的性能能有如此重要的影响？

不同的力学状态—不同的变形能力:

玻璃态



高弹态



粘流态



同一种相态—液态

注意: 力学状态不是热力学状态

转变温度:

玻璃态 $\xleftrightarrow{T_g}$ 高弹态

高弹态 $\xleftrightarrow{T_f}$ 粘流态

注意: T_g 和 T_f 不是相转变温度

从分子运动角度:

高分子处于不同的运动状态



不同的力学状态



高聚物表现出不同的性质

玻璃态:

- 链段运动被冻结，或 $\tau \gg t$
- 只有更小的单元才能运动
- 性质与小分子玻璃差不多，比较坚硬，
受力时形变量很小

高弹态:

- 链段开始可以运动，或 $\tau \sim t$
- 链的构象可以发生变化
- 蜷曲链受力扩张，产生大形变
- 外力除去后，自发地回复到蜷曲形态
- 柔软，受力时形变量很大

粘流态:

- 整链的运动被激发
- 在外力作用下，链之间相互滑移
- 产生不可逆形变

温度的影响:

- 温度升高，分子运动加快，弛豫时间缩短
- 几乎所有分子运动对温度的依赖关系都服从 **Arrhenius** 方程

$$\eta = \eta_0 e^{\Delta E/RT} \quad \tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}$$

- $\ln \eta \sim 1/T$ 作图是一直线（活化能是一常数）：

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \Delta E/RT$$

温度的影响:

- 高聚物中的许多弛豫过程（如：侧基运动、整链运动引起的弛豫过程），符合Arrhenius方程
- 链段运动对温度的依赖关系不再符合Arrhenius方程

$\ln \eta \sim 1/T$ 作图不再是直线，活化能不是一常数

温度的影响:

➤ **Williams-Landel-Ferry**方程（**WLF**方程）则是一个好得多的方程

$$\lg\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} - \lg\left(\frac{T_g \rho_g}{T \rho}\right)$$

$$\lg\left(\frac{\rho_g T_g}{\rho T}\right) \approx 0 \quad \lg\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

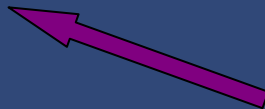
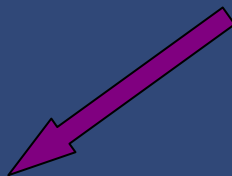
$$\lg\left(\frac{\tau}{\tau_g}\right) = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

影响链段运动的因素:

链段跃迁的能力

链段的运动

空位的大小



$$T > T_f$$

- 整链的运动是通过链段的相继跃迁来实现的
- 含有许多容纳链段跃入的空位
- 链段协同跃迁的速率就仅取决于链段跃迁的能力
- 一般的活化过程

符合Arrhenius方程

Retune to $T_g < T < T_f$

整链的移动:

- 按照低分子液体流动活化能 ΔE_{η} 变化规律推算
- 每增加一个 $-\text{CH}_2-$, ΔE_{η} 大约要增加 2.1kJ/mol
- 一个含有 1000 个 $-\text{CH}_2-$ 的高分子的 ΔE_{η} 大约是 2100kJ/mol
- $\text{C}-\text{C}$ 键的键能只有 340kJ/mol

依此推论：高分子在运动前,主链早已断裂

一些高聚物的流动活化能

高聚物	ΔE_{η} (kJ/mol)
高密度聚乙烯	25
低密度聚乙烯	46~71 (与支化度有关)
聚丙烯	42
聚异丁烯	50~67
聚氯乙烯	94.5
聚苯乙烯	105
聚对苯二甲酸乙二醇酯	59
聚酰胺	63
聚二甲基硅氧烷	17

- 事实上，在聚合物分子量达几千以上后， ΔE_{η} 就趋于恒定，不再随分子量增加而增加
- 估算出相当于含10~50个-CH₂-单元的流动活化能，与链段相当
- 说明整链的移动是通过链段的逐段位移实现的，很像蚯蚓的蠕动

Retune to $T > T_f$

$$T_g < T < T_f$$

- 含有的空位不够充分
- 链段协同跃迁的速率还要取决于自由体积的大小
- 不再是一般的活化过程，还要取决于自由体积的大小
- 由于自由体积依赖于温度，因此 ΔE_η 不再是常数，随温度变化而变化。

Arrhenius方程不再适用

$$\underline{T < T_g :}$$

- 自由体积减小至某一临界值
- 已没有足够的空间进行分子链构象的调整
- 链段运动被冻结，自由体积也被冻结

又符合Arrhenius方程

Arrhenius方程和WLF方程大致适用范围:

$$T < T_g$$

(Arrhenius方程)

$$T_g < T < T_g + 100^\circ C$$

(WLF方程)

$$T > T_g + 100^\circ C$$

(Arrhenius方程)

WLF 方程的推导:

利用链段运动对自由体积的依赖性



从Doolittle方程推导WLF方程



描述液体粘度与
自由体积的关系式

从Doolittle 方程推导WLF 方程:

$$\eta = A \exp\left(BV_0/V_f\right)$$

$$\ln \eta(T) = \ln A + BV_0(T)/V_f(T)$$

$$\ln \eta(T_g) = \ln A + BV_0(T_g)/V_f(T_g)$$

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left[\frac{V_0(T)}{V_f(T)} - \frac{V_0(T_g)}{V_f(T_g)} \right]$$

自由体积分数： $f_T = \frac{V_f(T)}{V_0(T) + V_f(T)} \approx \frac{V_f(T)}{V_0(T)}$

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left[\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_g} \right]$$

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

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = - \frac{B}{2.303 f_g} \left[\frac{T - T_g}{\frac{f_g}{\alpha_f} + T - T_g} \right]$$

比较:

$$\left\{ \begin{aligned} \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} &= -\frac{B}{2.303 f_g} \cdot \frac{T - T_g}{\frac{f_g}{\alpha_f} + T - T_g} \\ \lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} &= -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \end{aligned} \right.$$

得: $\frac{B}{2.303 f_g} = 17.44$ $\frac{f_g}{\alpha_f} = 51.6$

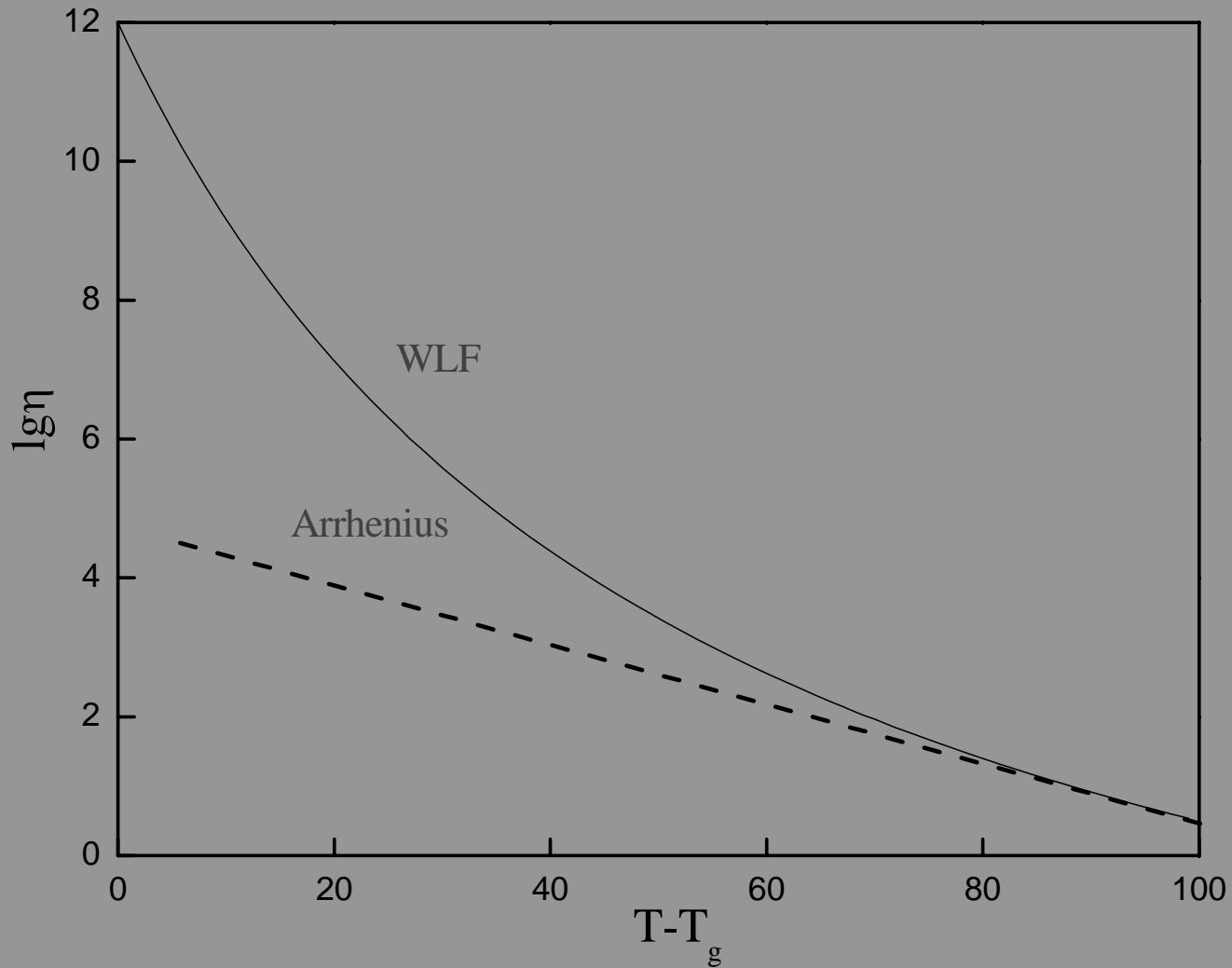
通常: $B = 1$

有: $f_g = 0.025$ $\alpha_f = 4.8 \times 10^{-14}$ /度

WLF方程定义:

在玻璃化转变时，高聚物的自由体积分数等于**0.025**，与聚合物结构无关。

WLF 方程与Arrhenius 方程的不同:



若Arrhenius方程适用:

$$\eta = \eta_0 e^{\Delta E/RT} \quad \eta_g = \eta_0 e^{\Delta E/RT_g}$$

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \Delta E/RT$$

$$\ln \eta_g = \ln \eta_0 + \Delta E/RT_g$$

$$\text{令 } \Delta T = T - T_g$$

$$\ln \eta = \ln \eta_g - \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_g (T_g + \Delta T)}$$

$\lg \eta \sim (T - T_g)$ 的作图近似为一条直线

链段运动的表观活化能:

$$\Delta E = R \frac{d \ln \eta}{d(1/T)}$$

$$\Delta E = \frac{2.303 \times 17.44 \times 51.6 RT^2}{(51.6 + T - T_g)^2}$$

取 $R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$

$$\Delta E = \frac{17.2T^2}{(51.6 + T - T_g)^2} \quad (\text{kJ/mol})$$

ΔE 不是常数，随温度变化而变化

根据WLF方程估算的链段运动表观活化能

$T - T_g$	ΔE (kJ/mol)			
	$T_g = 200K$	$T_g = 250K$	$T_g = 300K$	$T_g = 350K$
0	258.4	404.6	582.8	793.3
2	244.8	381.2	547.3	743.5
5	226.3	349.8	500.4	678.2
10	200.4	307.1	436.4	588.7
20	162.8	245.2	344.3	460.2
30	136.8	202.9	282.0	374.0
50	104.6	150.2	204.6	267.4
80	78.2	108.4	143.9	184.1
100	67.4	92.0	120.1	151.9

WLF 方程给我们的启示:

- 发生玻璃化转变时，聚合物的自由体积分数为 **0.025**(等自由体积理论)，与聚合物结构无关；
- 为玻璃化转变的热力学理论提供了理论基础。由于链段运动的弛豫性，要达到热力学上真正的二级相转变点，需要无限长的时间， $\tau \rightarrow \infty$ 。
- 由WLF方程， $51.6 + T_2 - T_g = 0$ ， $T_2 = T_g - 51.6$ 。
- 链段运动的特殊性和重要性
- 深刻理解高分子与小分子的异同点

Ehrenfest: 一级转变

在熔融或蒸发过程中，两相平衡：

$$F_1 = F_2 \quad dF_1 = dF_2$$

但是：

$$S_1 \neq S_2 \quad V_1 \neq V_2$$

根据热力学关系式：

$$dF = -SdT + VdP$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial F_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial F_2}{\partial P}\right)_T$$

Gibbs自由能的一阶偏导数突变的相转变

Ehrenfest: 二级转变

Gibbs自由能的二阶偏导数突变的相转变

$$\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial T^2}\right)_p \quad \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial P^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial P^2}\right)_T$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_1}{\partial P}\right)_T\right]_p \neq \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_2}{\partial P}\right)_T\right]_p$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -KV$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T\right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V$$

C_p : 恒压热容

α : 体膨胀系数

K : 压缩系数

二级转变时，热容、体膨胀系数和压缩系数发生不连续变化

定义：

三级转变——Gibbs自由能的三阶偏导数突变的相转变

聚合物的玻璃化转变:

- 玻璃化转变为二级相变，为二级相变点，但不是真正的二级转变点。
- 玻璃化转变的热力学理论仅适用于相平衡过程，并不能直接应用于玻璃化转变。
- 玻璃化转变没有达到真正热力学平衡，是松弛过程，与加热速度、测定方法有关。
- 但是，这并不排除可能存在的真正二级转变：

$$T_2 = T_g - 51.6$$

参考文献:

1. 何平笙. WLF方程——链段运动的特殊温度依赖关系. 高分子通报, 2002, (2): 75~78.
2. 何平笙. 高聚物的力学性能. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997.
3. 马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴. 高聚物的结构与性能. 第二版, 北京: 科学出版社, 1995.
4. 朱平平, 杨海洋, 何平笙. 从高分子运动的温度依赖关系看高分子运动特点. 高分子通报, 2005, (5): 147~150