

• 教学 •

晶态高聚物模量-温度曲线的教学探讨

罗钟琳*

(常州大学材料科学与工程学院, 常州 213164)

摘要:不同于非晶态聚合物的模量-温度曲线中出现明显的“三态”和“两转变”, 晶态高聚物的模量-温度曲线的宏观表现情况复杂。尽管部分高分子物理教材或习题中对此进行了讨论, 但缺乏清晰的规律总结与图像描述。本文就晶态高聚物的模量-温度曲线进行分析, 以期解答学生的疑惑, 并实现更好的教学效果。

关键词:模量-温度曲线; 晶态高聚物; 分子运动; 教学

Teaching Exploration of Modulus-Temperature Curves of Crystalline Polymers

LUO Zhong-lin*

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Different from the apparent “three states” and “two transitions” in the modulus-temperature curve of amorphous polymers, the macroscopic performance of the modulus-temperature curve of crystalline polymers is more complicated. Though it is discussed in some polymer physics textbooks and exercises, there is a lack of clear rules and image descriptions. In this paper, the modulus-temperature curve of crystalline polymer is analyzed, in order to solve students' problems and achieve better teaching effect.

Keywords: Modulus-Temperature curves; Crystalline polymers; Molecular motion; Teaching

不同于小分子物质, 高分子的运动具有运动单元的多重性、强烈的时间依赖性以及温度依赖性。因此, 高分子材料具有独特且复杂的力学特征, 在宏观上表现为不同的力学状态。温度升高, 聚合物的力学状态将发生改变。用形变-温度曲线或模量-温度曲线, 可以描述各力学状态的变化过程。由于形变不是材料的基本特征量, 采用模量-温度曲线更能直观反映材料力学性能的变化。随着温度的升高, 线形非晶态聚合物的模量-温度曲线可观察到三种不同的力学状态, 即玻璃态、高弹态和粘流态。这三种力学状态分别对应小尺寸运动单元的运动、链段的运动以及高分子整链质心的相对移动。曲线上还能观察到力学状态之间发

生转变的两个特征温度-玻璃化温度 T_g 和粘流温度 T_f , 分别对应链段运动和整链运动“开始启动”的温度。

与非晶态聚合物不同, 在结晶高聚物中, 晶区的存在将阻碍甚至抑制非晶区各运动单元的运动, 其影响的程度与材料的结晶程度密切相关。此外, 晶态高聚物进入粘流态的温度取决于熔融温度 T_m 与粘流温度 T_f 的相对大小, 因此, 晶态聚合物模量-温度曲线的最终形貌也将受到分子量的影响。关于晶态聚合物的模量-温度曲线, 现有教材和教辅材料中缺乏结晶度和分子量对曲线影响规律的系统性总结, 部分教材将分子量和结晶度的影响放在同一张图像上讨论, 较易引起学生

收稿: 2022-05-27; 修回: 2022-07-23

* 通讯联系人: 罗钟琳(1980-), 女, 江苏常州, 博士, 副教授, 主要从事功能高分子材料的研究。

E-mail: zhonglinluo@cczu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.03.012

困扰。因此,本文将两个影响因素分开讨论,帮助学生更好地理解结晶对聚合物性能和力学状态的影响,以期达到更好的教学效果。

1 现有的结晶聚合物的模量-温度曲线

对于结晶高聚物的力学状态与转变,何曼君、陈维孝和董西侠老师主编的《高分子物理》修订版中描述较为详尽(图 1)^[1]。与非晶态聚合物相比,结晶聚合物中同时存在晶区与非晶区。轻度结晶的高聚物中晶区为分散相,起类似交联点的作用,不承担主要的受力,但其存在将影响小尺寸运动单元和链段的运动,使之松弛时间增长。形变-温度曲线上仍然存在明显的玻璃化转变, T_g 增加。当 $T_g < T < T_m$ 时,非晶区的链段处于运动状态,但分散的晶区将阻碍非晶区链段的运动,因而橡胶平台区的形变减小、模量增加。此时非晶区的柔性好,而晶区的刚性好,聚合物整体表现为韧而硬的皮革状,通常称之为“皮革态”。高度结晶的高聚物中晶区为连续相,相互贯穿的晶区使链段运动更加困难,因此宏观上察觉不到明显的玻璃化转变,在熔点之前不会出现明显的转折。结晶聚合物熔融后是否进入粘流态取决于试样的分子量:如果分子量不高, $T_m > T_{f,1}$,则 $T > T_m$ 后聚合物进入粘流态;如果分子量较高, $T_m < T_{f,2}$,则 $T > T_m$ 后,轻度结晶的聚合物从皮革态进入橡胶态,高度结晶的聚合物从晶态进入橡胶态,最终当温度 $T > T_{f,2}$ 后,试样均进入粘流态。

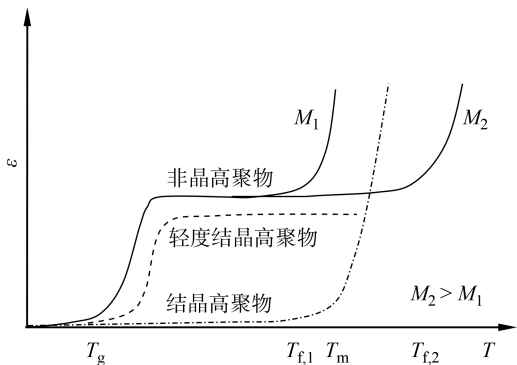


图 1 何曼君、陈维孝和董西侠老师编著的《高分子物理》修订版中采用的线形的晶态和非晶态聚合物的形变-温度曲线

Figure 1 The deformation-temperature curves of linear crystalline and amorphous polymers described in the revised edition of “Polymer Physics” edited by He M J, Chen W X, and Dong X X

图 1 表观上为 4 条曲线(分子量不高的非晶态高聚物、分子量较高的非晶态高聚物、分子量不高且轻度结晶的高聚物和分子量不高并高度结晶的高聚物),而实际包含 6 条曲线(前 4 条曲线外,还有分子量较高的轻度结晶与高度结晶的高聚物)。因此,图 1 对晶态高聚物的形变-温度曲线的描述高度综合,后两条曲线容易被学生忽略。为达到更好的教学效果,有必要分开讨论结晶度和分子量对模量-温度(形变-温度)曲线的影响。

此外,华幼卿和金日光主编的《高分子物理》给出了与图 1 相对应的轻度结晶且分子量不是特别高的聚合物的模量-温度曲线^[2],如图 2(a)中曲线①所示,轻度结晶聚合物橡胶平台区的模量增加。与之相比,何平笙老师编著的《新编高聚物的结构与性能》第一版特别说明了结晶阻碍链活动性,使得结晶聚合物在 T_m 以下的模量高于非晶态聚合物,轻度结晶试样的玻璃化温度提高,如图 2(a)中曲线②所示^[3]。张丽华和王香梅编著的《高分子物理学习笔记暨习题》与王槐三等编著的《高分子物理教程》中认为结晶度同时影响玻璃化温度和橡胶平台区的模量(图 2(b))^[4,5]。过丽梅和赵得禄编著的《高分子物理》中,讨论了分子量大小对轻度结晶高聚物模量-温度曲线的影响(图 2(c))^[6]。魏无际、俞强和崔益华老师主编的《高分子化学与物理基础》第二版讨论了结晶度对高聚物橡胶平台区的影响,给出了高度结晶聚合物的形变-温度曲线(图 2(d)),强调了分子量对进入粘流态的“启动”温度的影响^[7]。显然,在目前的教材和教辅资料中,关于结晶聚合物的模量-温度(形变-温度)曲线的描述是不全面的,缺乏系统而清晰的物理图像。为了讲清该知识点,使学生能全面了解结晶高聚物的模量-温度曲线,本文固定分子量或结晶度中某一参数,以另一个参数为变量,对模量-温度(形变-温度)曲线进行系统的梳理。

2 晶态聚合物模量-温度曲线的教学探讨

2.1 结晶度对聚合物模量-温度曲线的影响

讨论结晶度的影响时,应该固定试样分子量,分开讨论 $T_m > T_f$ 和 $T_m < T_f$ 的情况。分子量不是特别高时, $T_m > T_f$,其模量-温度曲线与形变-温度曲线如图 3 所示。聚合物结晶导致 T_m 以下各

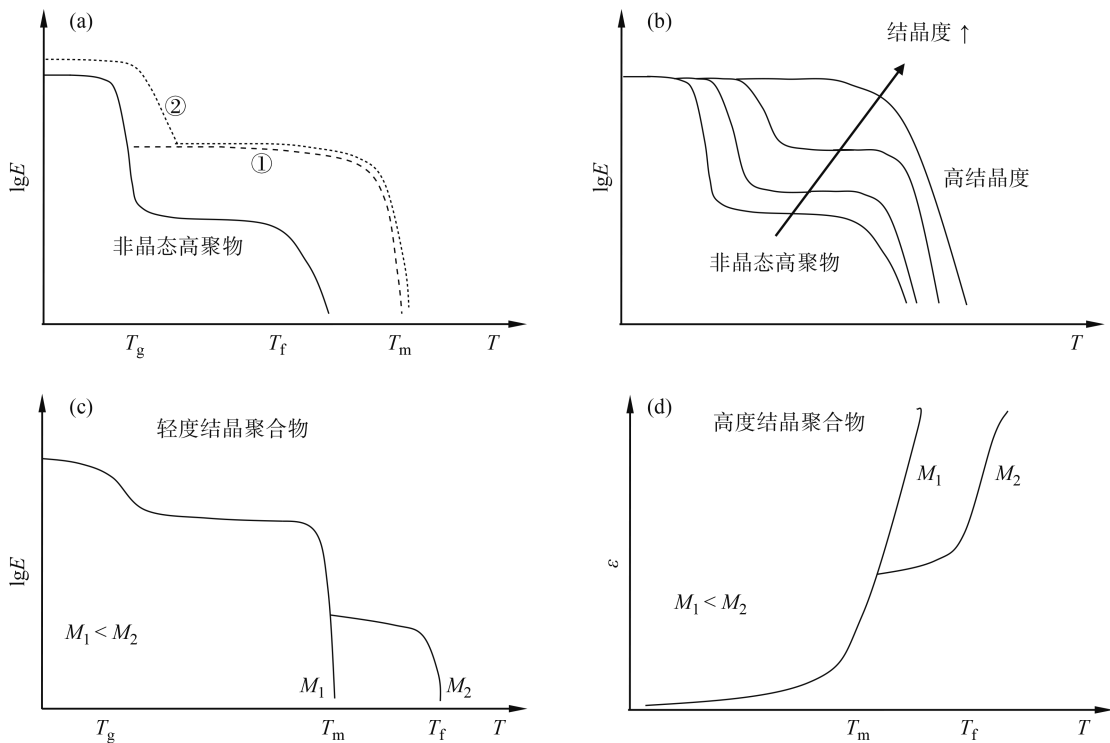


图 2 各教材中使用的晶态聚合物的模量-温度曲线和形变-温度曲线 (a) 轻度结晶高聚物的模量-温度曲线: ①华幼卿和金日光《高分子物理》^[2], ②何平笙《新编高聚物的结构与性能》^[3]; (b) 结晶度对模量-温度曲线的影响: 张丽华和王香梅《高分子物理学习笔记暨习题》^[4]; (c) 分子量对轻度结晶高聚物的模量-温度曲线的影响: 过梅丽和赵得禄《高分子物理》^[6]; (d) 分子量对高度结晶高聚物的形变-温度曲线的影响: 魏无际、俞强和崔益华《高分子化学与物理基础》^[7]

Figure 2 Modulus-temperature curves and deformation-temperature curves of crystalline polymers used in textbooks (a) Modulus-temperature curves of lightly crystalline polymers: ① is used in “*Polymer Physics*” edited by Hua Y Q and Jin R G^[2], ② is used in “*New Edited Structure and Properties of Polymers*” edited by He P S^[3]; (b) Effect of crystallinity on modulus-temperature curves discussed in “*Polymer Physics Study Notes and Exercises*” edited by Zhang L H and Wang X M^[4]; (c) Influence of molecular weight on modulus-temperature curves of slightly crystalline polymers shown in “*Polymer Physics*” edited by Guo M L and Zhao D L^[6]; (d) Influence of molecular weight on deformation-temperature curves of highly crystalline polymers shown in “*Fundamentals of Polymer Chemistry and Physics*” edited by Wei W J, Yu Q and Cui Y H^[7]

运动单元的运动均受限, 松弛时间均增加。在玻璃态时小尺寸运动单元的运动受限, 因此, 一般而言, 随着结晶度的提高, 聚合物的模量增加, 刚性增加, 材料变硬变脆, 韧性降低。当 $T < T_g$ 时玻璃态与晶态共存, 轻度结晶时材料整体更似玻璃态, 而高度结晶时宏观上更像晶态。链段运动同样受限, 玻璃化温度增加。当 $T > T_g$ 时, 橡胶平台区的模量增加, 形变减小。试样轻度结晶时, 由于非晶区为连续相, 试样整体呈现出柔软的皮革状; 试样高度结晶时, 晶区成连续相, 因此宏观上察觉不到明显的玻璃化转变, 整体呈现晶态的特征。同样, 整链的松弛时间增加, $T > T_f$ 时整链质心间的

相对位移仍不能启动, 只有当 $T > T_m$ 后, 材料进入粘流态。因此, 分子量不高的试样, 模量-温度曲线随温度的增加在低结晶度时依次经历“玻璃态-皮革态-粘流态”, 在高结晶度时经历“晶态-粘流态”。

当分子量较高时, $T_m < T_f$, 因此当 $T > T_m$ 后晶区熔融, 链段运动不再受限, 此时由于 $T < T_f$, 试样先进入一段橡胶平台区, 继续升高温度至 $T > T_f$ 后, 试样进入粘流区。模量-温度曲线与形变-温度曲线如图 4 所示。对比图 3 可知, 图 4 中非晶态聚合物(试样 1)的橡胶平台区更宽, 结晶试样 2~4 在熔融前与图 3 变化趋势一致, 熔融后与试

样 1 的曲线共用一段区域,如虚线框中所示。因此,分子量较高的试样,低结晶度时,模量-温度曲线存

在四态,即“玻璃态-皮革态-橡胶态-粘流态”;而高结晶度时存在三态,即“晶态-橡胶态-粘流态”。

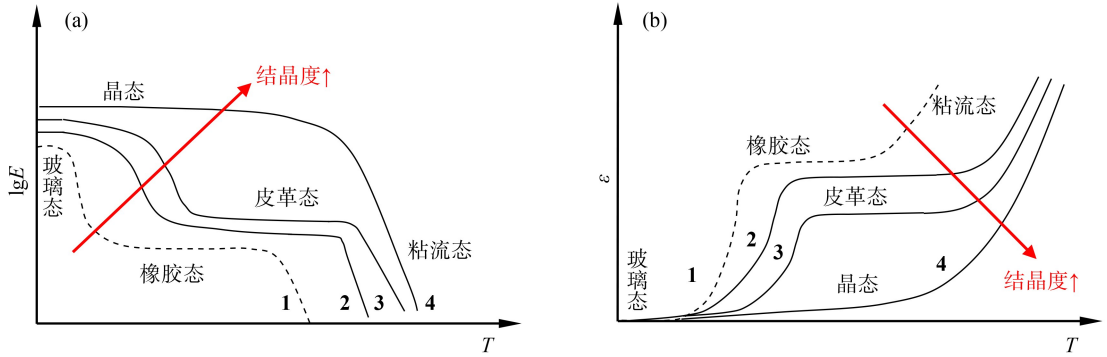


图 3 结晶度对聚合物力学状态与转变的影响($T_m > T_f$): (a) 模量-温度曲线, (b) 形变-温度曲线(1 为未结晶试样, 2、3、4 为结晶试样)

Figure 3 Effect of crystallinity on mechanical states and transitions of polymers ($T_m > T_f$): (a) modulus-temperature curves and (b) deformation-temperature curves (1 is amorphous sample, 2, 3, 4 are crystalline samples)

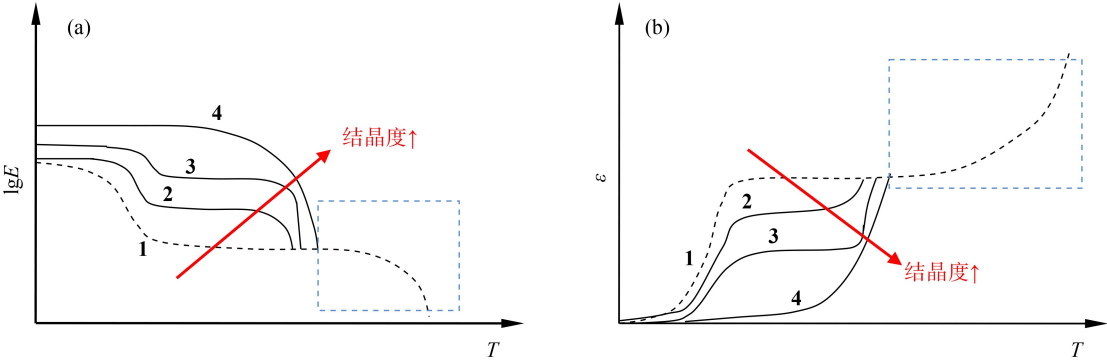


图 4 结晶度对聚合物力学状态与转变的影响($T_m < T_f$): (a) 模量-温度曲线, (b) 形变-温度曲线(1 为未结晶试样, 2、3、4 为结晶试样)

Figure 4 Effect of crystallinity on mechanical states and transitions of polymers ($T_m < T_f$): (a) modulus-temperature curves and (b) deformation-temperature curves (1 is amorphous sample, 2, 3, 4 are crystalline samples)

2.2 分子量对聚合物模量-温度曲线的影响

同样,在讨论分子量对曲线的影响时,有必要分开考虑结晶度不高(晶区为分散相)和结晶度较高(晶区为连续相)的情况。晶区为分散相时,结晶导致玻璃态和高弹态的模量均增加,玻璃化温度升高,当 $T > T_g$ 后,试样呈现柔软的皮革态。当分子量不太高时,若 $T_m > T_f$, 试样熔融后直接进入粘流态,如图 5(a) 中曲线 2 所示。随着分子量的增加, T_f 增加,此时 $T_m < T_f$, 则晶区熔融后将进入一段橡胶平台区,直到 $T > T_f$ 后才进入粘流态(如图 5(a) 曲线 3 和 4)。随着分子量的增加,轻度结晶高聚物的力学状态从“玻璃态-皮革态-粘流态”变为“玻璃态-皮革态-橡胶态-粘流态”。

当聚合物高度结晶时,晶区为连续相而非晶区为分散相,因此当 $T < T_m$ 时晶区抑制链段运

动,宏观上看不到玻璃化温度。只有当 $T > T_m$ 后,直接进入粘流态($T_m > T_f$)或再经过一段橡胶平台后才进入粘流态($T_m < T_f$),如图 5(b) 所示。在高度结晶的试样中, T_m 以下尽管观察不到玻璃化转变,但仍然存在小尺寸运动单元和链段的松弛过程,这使得高度结晶的聚合物在 $T_g \sim T_m$ 之间仍然具有良好的抗冲击性能,如聚乙烯和聚丙烯就是高结晶塑料的典型代表。随着分子量的增加,高度结晶高聚物的力学状态从“晶态-粘流态”变为“晶态-橡胶态-粘流态”。

对比图 3、4、5 可知,结晶度影响模量-温度曲线在 T_m 以下的形貌,分子量影响模量-温度曲线在 T_m 以上的形貌。从加工成型的角度来说,分子量太高,聚合物熔融后将再经历一段橡胶区,表明高温下出现高弹形变,这将导致制品尺寸精度

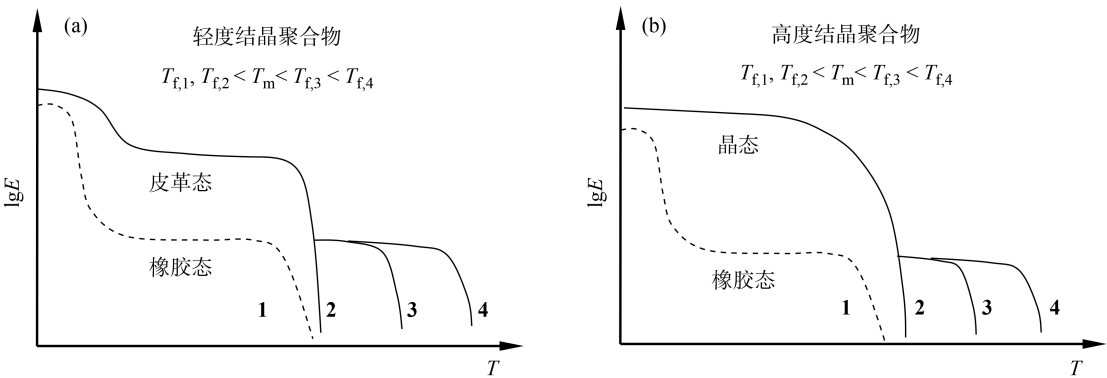


图 5 分子量对晶态聚合物模量-温度曲线的影响：(a) 轻度结晶聚合物，(b) 高度结晶聚合物(1 为未结晶试样，2、3、4 为结晶试样)

Figure 5 Effect of molecular weight on modulus-temperature curves of crystalline polymers: (a) slightly crystalline polymers and (b) highly crystalline polymers (1 is amorphous sample, 2, 3, 4 are crystalline samples)

下降等问题，给加工成型带来麻烦。同时粘流温度增加使得加工温度区间变窄，容易导致高分子的热降解。因此，结晶高聚物的分子量通常不能太高，以满足力学强度的要求即可。

3 结论

结晶度和分子量是影响结晶聚合物模量-温度曲线的两个重要因素，将两者的影响分开讨论，并给出清晰的物理图像，能够帮助同学们更好地掌握本部分内容，培养辩证思维，为后面章节知识的掌握打下较为牢固的基础。

参考文献：

[1] 何曼君，陈维孝，董西侠. 高分子物理. 修订版. 上

海：复旦大学出版社，1990，226-228.
[2] 华幼卿，金日光. 高分子物理. 第 5 版. 北京：化学工业出版社，2019，144-146.
[3] 何平笙. 新编高聚物的结构与性能. 北京：科学出版社，2009，159,178.
[4] 张丽华，王香梅. 高分子物理学习笔记暨习题. 北京：国防工业出版社，2008，33.
[5] 王槐三，张会旗，侯彦辉. 高分子物理教程. 第 2 版. 北京：科学出版社，2013，146-147.
[6] 过梅丽，赵得禄. 高分子物理. 北京：北京航空航天大学出版社，2005，125-126.
[7] 魏无际，俞强，崔益华. 高分子化学与物理基础. 第 2 版. 北京：化学工业出版社，2011，181-182.