

聚合物电介质的 结构与电性能

雷 清 泉 编 译
汪 景 璞 校 阅

哈尔滨电工学院

聚合物电介质的结构及电性能

雷 清 泉 编 译

汪 景 璞 校 阅

哈 尔 滨 电 工 学 院

内 容 简 介

本书根据最新出版的国外有关高分子电介质结构和电性能的书刊、论文编译而成。系统地讲述了常用的聚合物电介质的结构和电绝缘性能的关系，特别是对聚合物结构对电性能的影响以及在局部放电下聚合物结构变化，电性能变化作了较详细的讨论。

本书可供从事高分子聚合物电介质电性能研究的科技人员，从事电气绝缘与电缆技术以及电机、电器、电容器等专业工作的工程师和技术员以及有关专业高等院校、业余大学师生参考（可作为《电介质物理》补充教材）。

高分子电介质的结构与电性能

雷清泉 编译 汪景璞 校阅



哈尔滨电工学院科研处出版
哈尔滨电工学院印刷厂印刷
哈尔滨电工学院科研处情报科发行

开本 787×1092 1/16 印张12 $\frac{1}{2}$ 字数280千字

1981年4月 第一版 第一次印刷

印数 001—800 定价 2.00

编译者前言

聚合物电介质具有优异的介电性能，良好的物理机械性能，价格便宜，来源丰富，已成为一种具有广阔前途的新型绝缘材料，广泛用于电线、电缆、电容器、电机、电器等许多电工设备、电子、离子仪器以及国防工业。

聚合物电介质在加工和使用过程中，在空气中氧、紫外线、湿、热以及放电等作用下将逐渐老化。由于老化将使聚合物电介质结构和性能产生明显变化，这就不可避免的影响到绝缘性能和质量，从而导致电线、电缆、电容器、电机和其它电工装置、电子仪器的工作稳定性以及长期可靠性不断的降低。

深入地研究聚合物电介质的结构和宏观电性能，研究各种因素对聚合物电介质结构和电性能的影响，研究局部放电和电老化规律，对合理使用聚合物绝缘，提高电工装置、电子仪器及系统的可靠性和稳定性，不仅具有重大的理论价值，更具有重要的现实意义。

为了扩展聚合物电介质的基础理论研究，扩大聚合绝缘的应用，作者以苏联С.Н. Колесов所著“Структурная электрофизика полимерных диэлектриков”（聚合物电介质的结构物理）为蓝本编译成这本书，定名为“聚合物电介质的结构和电性能”，书中第六章“聚合物电介质局部放电与电老化”则主要取材于苏联М.А.Багиров等人著“Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики”（放电对聚合物电介质的影响）一书的内容。在编译过程中，为便于读者系统的掌握聚合物电介质的基本理论，译者补充了介电性能的物理概念和基本计算公式，引进了一些其它各国最新的研究成果，并补入参考文献66种，插入44幅图表，同时也删去了一些内容。作者之所以采取编译方式而不是采取翻译方式，目的在于力图从聚合物电介质的微观结构出发，较详细的探讨各种因素对宏观性能的影响和变化。希望通过这本书的出版，多少能促进聚合物电介质的理论研究和扩大高分子合成绝缘的进一步发展，为发展电工设备和电子装置、改进其性能，降低其成本，并提高其稳定性和可靠性，从而为加速“四个现代化”贡献出自己的一点力量。

由于编译者水平有限，又加上时间仓促，本书难免有一些错误和缺点，敬希读者不吝赐教，以便改正。

目 录

第一章 聚合物电介质结构与性能的基本概念	1
1—1 聚合物分子链结构及其柔顺性.....	1
1—2 分子量与分子量分布的概念.....	4
1—3 聚合物的超分子结构.....	5
1—4 无定形聚合物的三种物理状态.....	9
1—5 聚合物的致集密度.....	11
第二章 聚合物电介质的电导	14
2—1 电导的基本概念.....	14
2—2 电导率与温度的关系.....	20
2—3 电导率与电场强度的关系.....	24
2—4 超分子结构对电导的影响.....	25
2—5 增塑对电导的影响.....	27
2—6 分子量与分子量分布对电导的影响.....	38
第三章 聚合物电介质的极化和损耗	32
3—1 电介质极化与损耗的理论.....	34
3—2 关于聚合物电介质极化与损耗的概念.....	39
3—3 增塑形式和增塑程度对聚合物电介质极化和损耗的影响.....	48
3—4 同系聚合物的电性能.....	59
3—5 超分子结构的影响.....	75
3—6 导电性与介电性的相关性.....	77
第四章 聚合物电介质的击穿	81
4—1 固体电介质击穿的一般规律.....	82
4—2 试样厚度对击穿的影响.....	90
4—3 增塑类型与增塑程度对击穿的影响.....	97
4—4 固体填料对击穿的影响.....	102
4—5 氧化度对击穿的影响.....	108
4—6 分子量与分子量分布对击穿的影响.....	114
4—7 聚合物超分子结构对击穿的影响.....	117
4—8 聚合物击穿强度与其主要介电特性的关系.....	125

第五章 某些物质及热加工对聚乙烯绝缘的宏观结构及其电性能的影响	132
5—1 变压器油对聚乙烯电性能的影响	133
5—2 热加工条件对聚乙烯电性能的影响	134
第六章 聚合物电介质的局部放电与电老化	135
6—1 局部放电的基本概念	137
6—2 局部放电作用下聚合物结构的变化	141
6—3 放电作用后聚合物电介质电性能的变化	161
参考文献	176

第一章 聚合物电介质结构与性能的基本概念

聚合物 (Polymer)这一术语,来源于希腊语poly (许多)和meros (部分)两个单词。所谓聚合物(高分子化合物)就是一种由大量的重复单元或链节借共价键所构成的物质。远在1922年,Staudinger 为区分线性高聚物分子与更低的普通低分子量分子,就提出了“高分子”这个术语。实际上,小分子与大(高)分子之间并没有明显的界限。1950年Staudinger提出了一个习惯界限指出:高分子的分子量至少应为10,000,或含有1,000个以上的原子。例如,工业上常用的橡胶的分子量可达数十万,就是一种典型的高分子。至今已发现分子量为数千万(10^7 以上)的高分子,例如,核酸^[437]。

高分子聚合物按其化学组成可分为:有机:元素有机和无机三大类。以碳碳键为主链的称为有机高聚物,如聚乙烯等。为提高碳碳主链或碳杂主键结构的有机高聚物的耐热等性能,而改用碳以外的其他元素来形成主链而构成的有机高分子,称为元素有机高聚物,如硅橡胶与硅油等。此外,还有一类称为无机高聚物,如金刚石、石英等。在实际上应用最广泛的主要是有机高聚物。

电介质 就是在外加直流电压作用下,在其中可以建立电场,并仅通过微弱电流的物质^[1-3]。用作电介质的材料种类极多,在这里仅研究一下有机高分子聚合物电介质,

聚合物分子具有一些独特的特性,例如,链结构、长链、柔顺性和高度非对称性等^[4,5]。大多数聚合物是由长的柔顺链组成的,当这些分子并排集中成束时,就形成带有晶态结构的有规排列。对天然聚合物所作的研究表明:它的结构是复杂的,一部分是晶态的,一部分是非晶态的。如果晶态结构占优势,这种材料就有相当的强度和硬度,耐热,抗溶。如果是非晶态结构,则是柔软而有弹性的物质,能吸收与渗透流体。在掌握这些基本规则后,就可着手去合成所需性能的聚合物。

1—1 聚合物分子链结构及其柔顺性

高分子原则上是由物质成份比较简单的分子所形成的单个化学链节(单体)所形成的一种分子。按照高分子的空间结构,可把聚合物分成线性、分支与立体(网状)结构三种形式^[6],如图1—1所示。

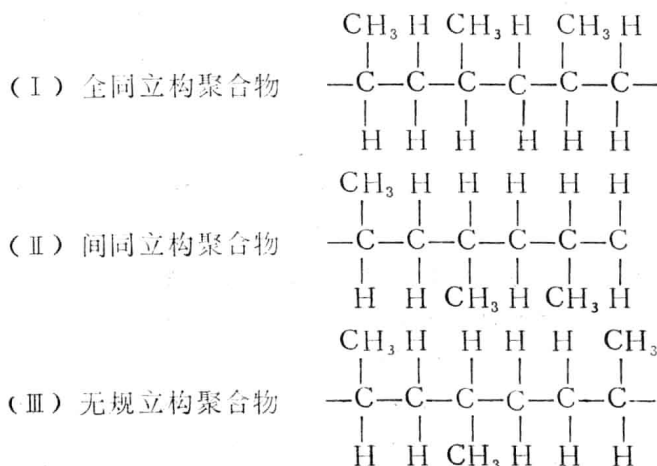
线性结构聚合物的长分子,具有高度不对称性,且呈长链状。分支结构聚合物的分子链有支链,其支链数目与长度的变化范围极广。立体结构聚合物是借横化学键将长链联结成网状结构所构成的。



图1—1 聚合物大分子的结构

(a)一线性结构; (δ)一分支结构; (e)一立体结构。

依据在聚合物链中化学链节的配置特性，高分子化合物有无规立构与有规立构两种。有规立构聚合物中，单体借化学键联成聚合链，因此，它们所有的取代基（如聚丙烯的 CH_3 基）在空间都按一定的顺序严格排列，如（I）与（II），即单体与主链的结合（或加成）按所谓“头尾”规则排列。（I）中取代基全部位于聚合物主链的一侧，这类聚合物有很高的有规立构性，并称为全同立构聚合物。（II）中取代基交替排列在主链的两侧，此类称为间同立构聚合物。（III）中取代基无规则地排列，没有任何的顺序，此类聚合物称为无规立构聚合物。



有规立构聚合物的特点是，结构比较规整，能够结晶，可以纺成纤维，它具有较高的密度与热稳定性，在工程上有很大的实用价值。

高分子的结构对聚合物的电绝缘性能是有重大影响的。一般情况下，两个原子间构成的键，通常由于电负性不同，而呈现极性，例如， $\text{C}-\text{O}$ 与 $\text{C}-\text{H}$ 键等。由于极性分子对外建立电场的大小和它在均匀外电场中所受的转矩的大小，皆正比于极性分子的固有偶极矩 μ_0 ，所以用偶极矩 μ_0 表征极性分子极性的性质，它是一个矢量，一般规定方向从负电荷平均中心指向正电荷平均中心，极性大小等于正电荷量与正负电荷中心间距离的乘积，示为 $\mu_0 = q \cdot l$ ，（详参阅第三章序），对于低分子物质，如 CO_2 ，键的极性正好相互抵消，整个 CO_2 分子没有极性，而对于高分子物质，由于结构的复杂性与异构现象，大分子中各极性键的极性不能相互抵消，所以聚合物中大分子或基团一般都有极

性。例如，不能抵消的强极性基—OH，—OCOCH₃，羧基与硝化纤维素中的—ONO₂，或聚氯乙烯中不平衡的—Cl 原子，就使这些聚合物都呈现极性。因键 C—OH，C—OCOCH₃，C—ONO₂，C—Cl 中的电子云密度不同，这就导致产生偶极矩。若取代基的极性大，分子间作用力增加，内旋转不容易，链的柔顺性变差。如聚乙烯和聚氯乙烯就比醋酸纤维素柔顺。由于分子的柔顺性与同一或不同分子链中邻近原子基团之间的相互作用有关。因此，即使准确地知道孤立分子中的内旋转势垒的形状和大小，尚不足以评价处在凝聚相中的链状分子的柔顺性。为此采用“链段”进行估计。链段的大小一般是以聚合物分子尚能服从普通小分子物体诸定律的分子量表示。所以，链段仅仅是一种等效值。有一些聚合物，例如纤维素，含有极大量的强极性基团，链段的尺寸是极大的，所以在这种情况下，聚合物链的柔顺性将几乎消失^[4]。

大分子内部的热运动是决定聚合物特殊性能的极为重要的特点。这意味着，单个原子、原子基团、化学链节，以及由数十乃至数百个化学链节构成的链段，可能存在着独立的毫不相干的运动。

为说明电介质在电场中的状态，阐明交变电场下，介电系数与损耗因数和温度、频率等因素的关系，掌握分子极化、链段、侧链的运动和极性基团的运动概念是十分重要的。通常，对极性高聚物，在一定频率下，按出现吸收峰温度的递减，分别引起 α 、 β 与 γ 松弛，一般对应整个大分子或链段的运动(在玻璃化温度 T_g 以上)、侧链或极性基团的运动。

高聚物的柔顺性是由极长主链内的链段或链节的热运动产生的内旋转效应所造成的。内旋转使高聚物分子可取不同的空间形态，产生不同的构象，在宏观上就出现不同的柔顺性与刚性。分子柔顺性是聚合物的主要特性。若等效活动单元——链段由不超过数十个化学链节(或单链)构成，则聚合物链是柔顺的，若有数百个，则链是刚性的。如聚异丁烯的链段包含20个单链，是柔顺链，而用邻苯二甲酸二丁酯增塑的硝化纤维素的链段含有400个单链，是刚性链(表1—1)^[5]。

表 1—1 一些聚合物链段大小

聚合物名称	链段的估计量	
	分子量	化学链节数
聚异丁烯	1100	20
聚氯乙烯	5000	80
聚碳酸酯	10200	40
邻苯二甲酸二丁酯 增塑的硝化纤维素	105200	400

应当指出：在长长的大分子中，链段并不是某种确定的重复的段节，引进这个概念，仅为更方便地解释分子内部运动的一些特性，松弛过程及介质损耗的实质等，并用以表示聚合物链的动力学柔顺性。链段的大小，不仅取决于高聚物的化学本质，而且很明显地还与其分子量、增塑程度，温度等有关。

1—2 分子量与分子量分布的概念

已经指出：高聚物分子的长链是聚合物的一个典型的特点。聚合物主链所包含的化学链节数称为聚合度。聚合物的分子量就等于大分子中链节数（聚合度）乘以链节的分子量。而对于立体结构聚合物，聚合度与分子量的概念就失去任何意义。

根据反应动力学，由单体经过加聚或缩聚所得的合成聚合物，都是有相同化学结构而仅分子量不同。把分子量不同而化学结构相同的一系列聚合物称为同系聚合物。所以，聚合物的分子量，只有统计的意义。如果研究任何化合物的同系聚合物，按其分子量的高低可分成三类：

- (1) 单聚物——原始的低分子化合物；
- (2) 齐聚物——聚合或缩聚的低分子产物；
- (3) 高聚物或简称聚合物——是一种高分子产物，具有显著特点。例如，分子尺寸大、长链结构和柔顺性等。

工程上有实用价值的实际聚合物，都不是单分子的聚合物，而是有不同聚合度分子的混合物，也就是说，聚合物中同时并存很大的分子及不大的和中等尺寸的分子（齐聚物）。因此，不管那一种工业用聚合物，分子量都是不均匀的。这就使测定分子量变得复杂化。因此，用任何方法测定的分子量都是平均值，而不是固定值，实际上所用的分子量都是它的平均值。

由于，每一种聚合物的工业产品的分子量随加工方法而异，但都是各种不同的多分子量体。当然，可以按分子量相同而将多分子量体划成不同的组分。如果已知各组分的分子量及其分数，就可以构成分子量分布的积分曲线，依据积分曲线就可作分子量分布的微分曲线（图 1—2），微分曲线愈宽，则分子量分布（MWD）愈广，也就是产品的分子量不同的组分愈多。

由于在实际应用中，统计方法不同，就会有许多种不同的平均分子量的定义，最常用的平均分子量，有如下几种：数均分子量、重均分子量、Z 均分子量等。

数均分子量 $\overline{M}_n$ 定义为分子量对分子数的算术平均值（一阶矩）〔437〕，可按下式计算：

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \cdots + n_i M_i}{n_1 + n_2 + \cdots + n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

式中， $n_1, n_2, \cdots, n_i$ ——分别代表分子量为 $M_1, M_2, \cdots, M_i$ 的分子数。因此， $\overline{M}_n$ 是分子

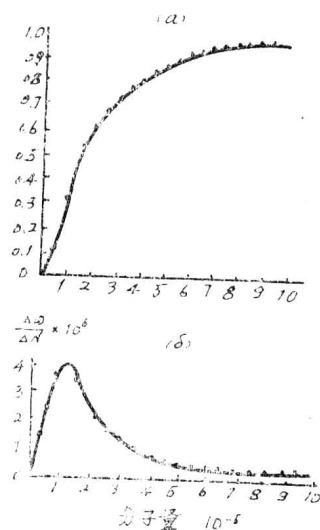


图1—2 聚合物分子量分布的积分曲线(a)与微分曲线(b)

量按照分子数分布函数 $n(M)$ 的统计平均值。

重均分子量，与数均分子量相类似，在这里只是把分子数改为重量，定义为分子量对重量的算术平均值，可按式进行计算：

$$\overline{M}_w = \frac{\omega_1 M_1 + \omega_2 M_2 + \cdots + \omega_i M_i}{\omega_1 + \omega_2 + \cdots + \omega_i} = \frac{\sum_i \omega_i M_i}{\sum_i \omega_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

因为，分子量为 M_i 的重量为 ω_i ， $\omega_i = n_i M_i$ ， $\overline{M}_w$ 是二阶矩，代表分子量按重量分布函数 $\omega(M)$ 的统计平均值，它能度量分布函数的平均展度。

类似地可定义所谓 Z 和 $(Z+1)$ 均分子量，对应为分子量的三阶与四阶矩，数学式为：

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2},$$

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i n_i M_i^4}{\sum_i n_i M_i^3}。$$

它们也代表某种分布函数的统计平均，但没有具体的物理意义。

分子的多分散度（多分散系数），可用重均分子量—— $\overline{M}_w$ 和数均分子量—— $\overline{M}_n$ 之比来度量^[8]。如果 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1$ ，则原化合物由单一分子量组分构成。而对于分子量分布范围广的聚合物，则比值可为2或2以上。

例如，典型的线性聚乙烯，分子量分布的范围广，聚乙烯单体化学式重量为14.03，而按分子量分布曲线，可得数均分子量为8300，重均分子量为158,000，而 Z 与 $(Z+1)$ 均分子量分别为967,000，和1,620,000。当然，各组分的分子量对各种平均分子量所占的比重往往是不同的。分子量大的分子，从定义可知，对 $\overline{M}_w$ 和 $\overline{M}_n$ 贡献比重大，而对 $\overline{M}_{z+1}$ 又比对 $\overline{M}_z$ 和 $\overline{M}_w$ 的贡献大。从公式可见，只有当高聚物分子量均一的条件下 $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z = \overline{M}_{z+1}$ 。若聚合物分子量愈不整齐，则 $\overline{M}_n$ 与 $\overline{M}_w$ 或 $\overline{M}_z$ 的相差就愈大，所以，从 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ （或 $\overline{M}_z/\overline{M}_n$ ）可以推知聚合物分子量的多分散度^[438]。

下面将指出，聚合物的分子量及分子量分布（MWD）对它的物理与化学特性有极大的影响，对齐聚物就更为显著。

1—3 聚合物的超分子结构

所谓聚合物的超分子结构，应是聚合物的分子凝聚结构（高次结构）。它不同于分子的化学结构（一次结构）。

聚合物中有两种基本类型的结构单元（链节或链段、分子链）能活性地形成超分子

结构。按照分子链与链节的相排列，它们相互联系及聚集状态，聚合物可处于两种相态（晶态或无定形态）中之一。当然，由于结构的特殊性，聚合物还不能完全变成晶态。

聚合物结晶与它的相变有关，而在相变中形成的结构，其特点是链节和分子链本身排布成体型远程序。无定形聚合物远程序仅是单链节沿主链的排布，近程序仅是主链本身靠互作用的排布，如图 1—3 [9]。但是，这并不说明，无定形聚合物大分子的排布像毛毯上的细绒一样，而无定形聚合物大分子排布的近程序范围实与大分子的尺寸相近。这个范围具有伸直大分子的长链束形式。链束是由数十甚至数百个大分子构成 [10]，它们相互近似平行排列，但每个分子又几乎失去其自己的独立性。链束的长度显著地超过大分子本身的长度。链束中每个分子的尾端可处在不同的位置上，而链束的截面尺寸约为分子间距的数倍。链束的特点有起伏性，但是，由于它的尺寸很大，而且，由于聚合物的粘滞性大，所以，链束的寿命是很长的。链束是聚合物最简单结构形式，再由它构成更为复杂的超分子结构 [7, 10]。

由上述可知，无定形聚合物显然也是相对整齐体系。说到这里，结晶作用可视为体系由低有序过渡至高有序的过程，即聚合物结晶是在无定形态中发生的有序化过渡的结束阶段。由此，采用“结晶度”的定义就失去了本来的意义，但是，应把它正确地理解为某些等效的特性 [7]。

为估价结晶度高，可用 X 射线、红外光谱、高真空核磁共振、以及分析某些热力学特性（例如，密度、热容和热膨胀）等方法 [11]。聚合物链的有序化及形成链束，用电子显微镜很容易观察，而小的结构单元（链节及更小的）有序化需用电子各图形法观察。

聚合物结晶只有在某些特定的条件下，其中最主要的是有规立构、适当的构象和最宜的链段活性。后一条件使主链有足够的柔顺性和保证结晶过程中所必需建立的动力条件的温度范围。此温度范围高于玻璃化温度、低于流动温度。结晶过程中聚合物的密度将有所增大。

在结晶过程中聚合物链构成致密聚集的能力，直接与它的有规立构性有关。有规立构愈强，链束致集愈紧密，晶化程度愈高。因此，全同立构聚合物是结晶的，而无规立构则不易结晶。

不仅有规立构，链的长度和冷却速度都会影响聚合物的结晶度。例如，相当短的链比长链容易占据形成结晶结构的必需位置。因此，在含有相同百分比的全同立构组分的

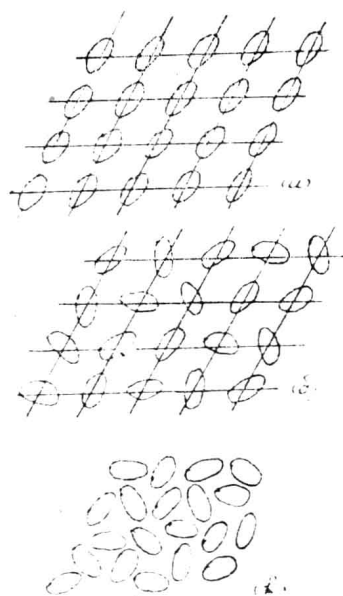


图 1—3 聚合物链的致集示意图
(链节示为椭圆)

- a——结晶聚合物结构(链与链节排列成体型远程序);
- b——中间结构形式(链轴构成晶格, 链节排列无序);
- c——无定形聚合物的结构(链本身排布近程序)。

聚合同系物的若干试样中,结晶度随分子量下降而增加。若将熔融试样快速冷却,则聚合物链就来不及占据形成结晶结构的必需位置,因为,此时聚合物粘度剧增,链被“冻住”。突冷时,即使高度全同立构的聚合物,其结晶度也很低。

一、无定形聚合物的超分子结构

В. А. Каргин, А. И. Китайгородский和Г. Л. Слонимский等人^[10],依据用间接方法以及直接电子显微镜观察所得的实验数据,对无定形聚合物的结构概念作了新的发展,认为无定形聚合物是由大量不同形式的超分子结构所组成的足够有序体系。由最简单的(原始的、最初的)超分子结构:(它参予形成更复杂的二次或高次结构),或者是链束(大分子的有序结合),或者是链球(大分子本身卷曲成统计的球形)。

无定形聚合物中链束同样也能聚集成为类型更为复杂、尺寸更大的结构类型,如微纤维和树枝状晶体,后者同时还有规则的几何形状和很大的尺寸(直至数百微米)^[12]。微纤维结构是低于玻璃化温度时刚性链聚合物的典型代表。聚合物在高弹态时可能出现链束合并,而产生尺寸大、且显然已形成二次结构的晶带^[13]。

最近,对柔顺链聚合物已提出新的链束模型^[14],这是对В. А. Каргин曾提出的聚合物超分子结构观念的新近发展。按此模型,链束是由一些过渡链使叠链结构联结成的许多小区域构成,如图1—4所示。在小区域间的区域过渡链的密度比该区域内叠链的低得多。

当分子内部相互作用超过分子间相互作用,且聚合物链具有所需的柔顺性时,就形成链球结构。形成链球结构的大分子数变化范围较广,从一至数百个。单分子链球是极为罕见的。合成聚合物的链球一般含有数十至数百个大分子。链球的特点是能有限的形成复杂的结构。通常,结构形式的任何继续发展都归之于链球的聚集和构成致密敛集的超分子结构。当超过玻璃化温度的特定条件下,链球会成功地变成线性构型^[13]。

由上可见,无定形聚合物最简单的超分子结构是链球或链束。在一定条件下,它们(特别是链束)能够聚集成更复杂的超分子结构。但是,所有这些结构的变化都不会带来任何相变。

二、结晶聚合物的超分子结构

聚合物结晶作用是多阶段过程,第一步是链束本身的结晶。此时,会形成更规则的几何形式,以便建立各式各样的复杂超分子结构^[13]。链束结晶是一种相变,在已结晶的链束中,会形成因结晶物质所特有的表面张力导致的界面,因此,在聚合物中形成结晶的微粒——微晶。

第二步是链束折叠为带,带又同样地折叠而构成品片。第三步是晶片的相互重叠,形成在三个方向上尺寸略同的规则晶体。^[15]结晶的另一机理就是形成微纤维,这时已结晶的链束并不折叠,而是沿微纤维排列^[7]。

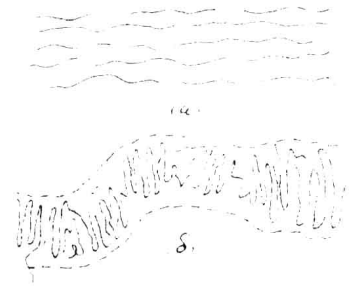


图1—4 链束的构图

a——按文献[10]卡 尔金
(Каргин)的论文;

delta——按文献[14]阿 尔萨
柯夫(Архак'ов)的论文

从晶化到形成整个单一晶体的过程是复杂的。通常，这个过程可停在任一中间阶段，如链束、带、晶片，如微纤维，而只要能量超过适当的数值，它们都可能变成球晶结构（球晶表面小，所以表面能也低）。

因此，当结晶过程在动力学上有困难时，得到的不是单晶，而是球晶结构，快速冷却熔融聚合物，特别容易形成球晶结构。

球晶是许多超分子结构的最普遍形式。其大小变化范围大，从十分之几微米至数毫米或更大（已培养出聚丙烯球晶直径为25厘米）^[16]可用偏振光显微镜直接观测球晶。球晶的特征是它具有“*maltese*”交叉（明暗交错成十字）。已知有两种球晶形态，辐射和圆环状的（图1—5），这两种形态（它们）皆与结晶动力学条件有关。一般情况下，快速结晶产生辐射式，慢速为圆环状。球晶尺寸对聚合物物理以及化学特性将产生本质的影响。例如，球晶尺寸缩小时，聚合物的加工特性就得以改善。

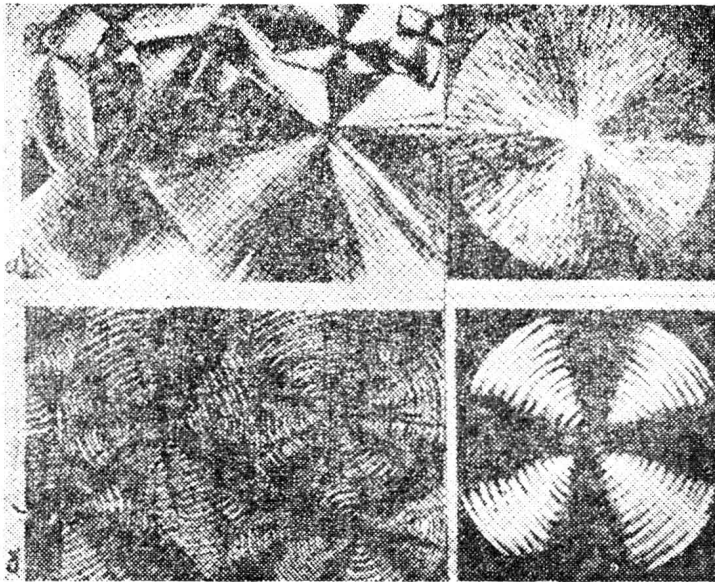


图1—5 偏振光显微镜观测的两种类型球晶形态的照片
a——辐射式； δ——圆环式

在实际的聚合物中同时存在链球与链束结构。当链束结晶时，聚合物中存在的链束结构的那个区域仍是无定形，构成无定形相。链状结构，仅在它们完全相同时，才能形成单晶^[17]。

由上述可见，聚合物结晶相是复杂的多阶段组织。因此甚至在原始超分子结构极为有序的条件下，高次超分子结构仍会有严重的缺陷。

因此，依据高分子化合物结构的最新学说，结晶或无定形聚合物是由某种能导致逐级结构特性的有序结构单元所构成的系统。聚合物结晶可看成系统由低有序至高有序的转变过程。聚合物链的有序聚集，要在它呈溶液或熔化的特定条件下，而在玻璃状态时表现最为明显^[18]。

现阶段一系列工作都无可争议地证明温度,生成结构的时间,分子量、分子量分布,增塑类型和增塑程度,晶核剂的含量等,都会严重影响聚合物超分子结构的类型与尺寸。

1—4 无定形聚合物的三种物理状态

当温度达到某一数值,即熔融温度 T_m 时,纯晶体(也包括聚合物)在发生熔化时会伴随有相变。而无定形聚合物,在温度广泛变化甚至达到化学分解温度时,也不会相变。由柔顺链构成的无定形聚合物,随温度不同可处在三种物理状态(也就是玻璃态、高弹态、粘流态)之一。这三种状态都对应液态,因为它们不能晶化,也不会转变成气相。聚合物由玻璃态过渡至高弹态,由高弹态过渡至粘流态,或由粘流态转为高弹态,由高弹态转为玻璃态,都有一个温度范围,常用温度的平均值表征,分别称为玻璃化温度 $T_g(T_q)$,流动温度 $T_f(T_f)$ 。这样,与低分子化合物不同,聚合物呈现了一种新的、仅为无定形聚合物所特有的物理状态高弹态。这一状态好像是玻璃态和粘流态(流动态)之间的过渡状态。

对于不同的聚合物,各物理状态的温度范围的数值是不同的,而且还与分子内部及分子间相互作用,即聚合物化学本质有关。

每一物理状态反映了聚合物的物理特性的综合,当然,由某一物理状态过渡至另一状态时,综合特性就相应发生变化。例如,聚合物由玻璃态变成高弹态,它的密度、热导率、热膨胀系数,所有的介电特性等等都将有所改变。

但是,并非所有聚合物都能观察到全部三个无定形物理状态。许多线性聚合物,由于 T_g 和 T_f 都超过化学分解温度,所以仅能分别处在玻璃态和高弹态,而大多数处于玻璃态。例如,纤维和它的衍生物,是刚性链聚合物,就只有一种状态玻璃态。因此,任何聚合物,皆可独立处在属于三个物理态中之一的玻璃态^[7]。所有三种物理状态,不仅在于无定形聚合物,而且在结晶聚合物中也可能存在。结晶聚合物,当受热而超过结晶温度时,会过渡到高弹态和粘流态^[19]。

由于聚合物在三种不同物理状态时,具有不同的力学特性,所以,最方便地观察这些物理态,是研究热—机械曲线,在广泛温度范围内,测定在某一温度下恒定应力经一定时间后所产生的形变与不同温度的关系,如图1—6^[20]所示。

一、玻璃态

从图1—6 a可见,玻璃态时聚合物形变随温度增加得不明显,而形变又完全是可逆的。但是,聚合物的可逆形变(弹性)要比低分子无机玻璃要大1—2个数量级,而且可出现在外力较强的情况下。由大的变形应力所

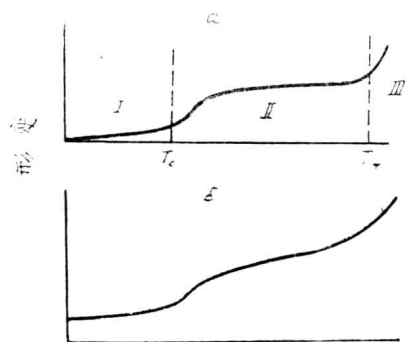


图1—6 聚合物的热—机械曲线

a: I —— 玻璃态; II —— 高弹态; III —— 粘流态,

δ: 分子量分布范围宽的聚合物的热—机械曲线。

产生的形变称为强迫形变，正由于只有聚合物在玻璃态时才具有这种典型的特性，所以称为强迫弹性。

高分子聚合物在玻璃态时，大分子完全丧失了活动性，但上述弹性的产生是由于链中某些单元，因尺寸比链段小，毕竟还可以自由地活动的缘故。显然，这些单元应该是极性基团、链节和不大的侧链。在任意条件下，可通过测量聚合物极化和介质损耗与温度、频率的关系曲线，来确定玻璃态时链中极性基团的活动性。

玻璃态时，聚合物致密密度增加，因而体积缩小。因此，当玻璃化时，带电质点的扩散速度降低，这实际上也导致聚合物电导率下降（参阅第二章）。

聚合物玻璃分子活动性的显著减弱，以及电导率下降，就使得聚合物具有很低的介质损耗。如果聚合物含有极性基团，则当低于玻璃化温度 T_g 时，仅有偶极基团极化与其相应的松弛损耗^[21]。

二、高弹态

因为长链分子有柔顺性，所以只有高聚物才可能有这个形态。高弹态时聚合物的大分子像玻璃态那样，如前所述，都固定在一些固定位置上，但是，在高弹性聚合物中，聚合链之间接触点数急剧下降，所以链段呈现附加的活动性，在链段出现这种运动时，它就转化为类似于简单液体的分子^[7]。链段非常高的自由度就保证了聚合物有弹性和柔顺性。

高弹态聚合物有完全可逆的形变，在不太强的外力下，会超过低分子固体的3—4个数量级。由于分子尺寸大，且由它聚集成链束和更为复杂的高次超分子结构，当试样上加外力时不会引起聚合物链的相互移动，因此聚合物不会丧失流动性，而只使柔顺的分子链发生形变，呈现高弹态的可逆变形。材料弹性是重要的技术指标，因此，在广泛温度范围内，呈现高弹态的聚合物是制造电线与电缆用重要的电气绝缘材料。

高弹态聚合物链段单元运动，会导致偶极链段极化与相应的松弛损耗。高弹态时聚合物内带电质点运动范围比玻璃态时大，外电场能量又大量消耗在附加的定向极化上，所以，它的电导率与介质损耗通常高于玻璃态。

三、粘流态

当加热聚合物而超过流动温度时，大分子间的联系可以削弱到聚合物链能够整个地移动的程度。粘流态时形变随温度上升而显著增大，并且这个形变是不可逆的，产生真正流动，此时材料类似于粘性液体。

但是，粘流态聚合物与低分子粘性液体相比具有某些特点。例如，前者的粘度大大地超过后者，且分子链移动却按其另外一种机理。

后面将指出，聚合物在粘流态的电性能将急剧变坏。

因此，在温度形变特性曲线上，聚合物由一种物理状态过渡至另一状态时的温度受增塑程度、分子量、分子量分布等等的影响很大，正如下文所要讲的，随增塑剂含量增加，聚合物的玻璃化温度与流动温度按比例下降，在增塑开始时， T_g 下降比 T_f 更快（图1—7）。 T_g 与 T_f 随分子量增加而上升，但是，当达到某一定数值时，分子链出现了链段运动，分子量再继续增加， T_g 就不再上升，而 T_f 却仍旧增加（图1—8与图1—9）。当聚合物分子量分布增宽时，其温度形变特性曲线具有“散开”的特性，因为，分子量不同的各组分由一种物理状态变成另一态，是在不同温度下发生的。

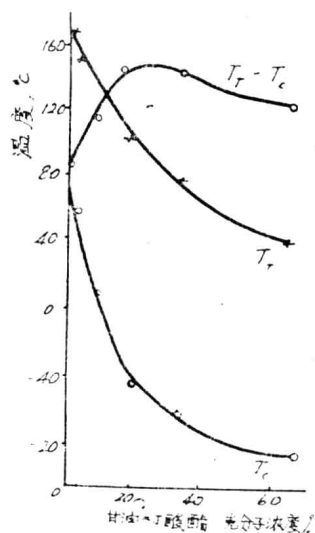


图1—7 聚氯乙烯—甘油三丁酸酯体系的 T_c 、 T_g (与 $T_g - T_c$)与甘油三丁酸酯含量的关系

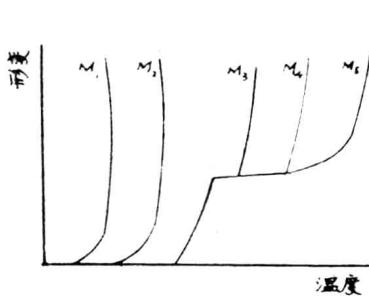


图1—8 同系聚合物的温度形变特性曲线 ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$)

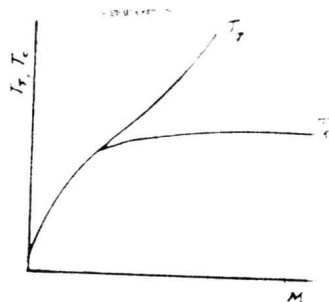


图1—9 流动温度、玻璃化温度随分子量的变化曲线

1—5 聚合物的敛集密度

聚合物中大分子的敛集密度，是物质的重要结构特征之一，其大小对聚合物的许多物理—化学性能，其中包括电性能有显著的影响，任何一种能改变体系分子间相互作用的外界因素均会导致聚合物敛集密度的变化。

分子敛集密度的概念与物质的自由体积概念密切相关。所谓自由体积应理解为，分子排列不紧密性或空洞，它是由分子不规则敛集所造成的。

聚合物敛集密度可用敛集系数 K 定量表征， K 是分子自身体积 $V_{\text{соб}}$ 与聚合物真正体积 $V_{\text{нст}}$ 之比。理论上认为分子自身体积，由分子化学结构和构成它的原子或基团的体积来计算。聚合物真正体积可以通过密度实验值计算。由已知重复链节构成的大分子聚合物的克分子体积，可按下方方程计算聚合物的敛集系数：

$$K = \frac{V_{\text{соб}}}{V_{\text{нст}}} = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{\frac{M}{d}},$$

式中 ΔV_i ——聚合物重复链节上原子或原子基团的体积增量；

M ——重复链节的分子量；

d ——聚合物密度；

N_A ——阿佛德加罗系数。

例如文献^[94]列出了不同原文或原子基团的体积增量，以提供计算各种不同结构的聚合物链节的自身体积。