

毛 主 席 語 彙

自 然 科 学 是 人 們 爭 取 自 由 的 一 种 武 装 。 人 們 为 着 要 在 社 会 上 得 到 自 由 ， 就 要 用 社 会 科 学 来 了 解 社 会 ， 改 造 社 会 进 行 社 会 革 命 。 人 們 为 着 要 在 自 然 界 里 得 到 自 由 ， 就 要 用 自 然 科 学 来 了 解 自 然 ， 克 服 自 然 和 改 造 自 然 ， 从 自 然 里 得 到 自 由 。

* * * * *

認 识 从 实 踐 始 ， 经 过 实 踐 得 到 了 理 論 的 認 识 ， 还 須 再 回 到 实 踐 去 。 認 识 的 能 动 作 用 ， 不 但 表 現 于 从 感 性 的 認 识 到 理 性 的 認 识 之 能 动 的 飞 跃 ， 更 重 要 的 还 須 表 現 于 从 理 性 的 認 识 到 革 命 的 实 踐 这 一 个 飞 跃 。

目 录

前 言	4
第一章 聚合物結構和物理性質的特点	5
一、聚合物分子的柔性	5
二、松弛現象	12
三、聚合物的聚集态	16
小結	22
第二章 聚合物的玻璃态	23
一、玻璃化轉变	23
二、玻璃化温度与聚合物分子量，柔性和化学 結構的关系	24
三、聚合物玻璃的特性	31
小結	34
第三章 聚合物的高彈态	35
一、高彈态的特征	35
二、高彈性的本質	36
三、高彈性的松弛特征	39
小結	41
第四章 聚合物的粘流态	42
一、液体的流动	42
二、聚合物的流动	44
三、聚合物的流动温度	46
四、聚合物的粘度	47
五、聚合物的化学流动	51

小結	53
第五章 聚合物的結晶	55
一、聚合物結晶能力	55
二、晶态聚合物的一般力学性質	57
三、結晶对塑料性能的影响	61
小結	64
第六章 聚合物的取向	65
一、聚合物分子鏈的取向	65
二、取向对聚合物材料性能的影响	69
三、取向对其他性能的影响	70
小結	71
第七章 聚合物力学松弛性質	72
一、蠕变	72
二、应力松弛	75
三、滞后現象	75
小結	77
第八章 聚合物的强度	78
一、理論强度	78
二、分子量对聚合物强度的影响	84
三、强度对温度与時間的依賴性	85
小結	88

工程塑料的物理基础

(試用教材)

前 言

近年来，由于工程塑料的飞速发展，引起了各方面对它的重视。也促使从事塑料工作的同志们对学习和了解工程塑料的性能，应用及加工工艺等有关知识的迫切要求。

塑料是合成高分子材料中的一大类。对它的研究是建立在聚合物(高分子)物理，化学的概念和基本规律的基础上的。为了帮助我们理解，掌握工程塑料的性能和成型加工方面的基本规律，我们收集了聚合物物理的有关内容，编写了这个教材，作为学习工程塑料的理论基础。

聚合物物理还是个新的科学领域。总结的许多概念和规律也还不是完全正确或非常确切的。但是，我们觉得，这些知识，在认识聚合物科学方面能起个“入门”的作用，对认识和理解工程塑料的规律性的东西也是有意义的。而且，有些是经验概括，也可能有利于实际应用。所以将这部分内容作为工程塑料的物理基础来学习是有意义的。

这个教材涉及的内容只是聚合物物理的基本的有限的部分。因此，它不是聚合物物理的专门课程。

对于工程塑料我们也是初学者。而聚合物物理的知识也了解不多。编写这样的教材，还是初次尝试。限于这样的水平，可能选材不很确切，一定会有局限性和片面性，错误也很难避免。因此，希望同志们在学习过程中，不断的提出批评意见，以便改正。

第一章 聚合物結構和物理性質的特点

現在，我們熟悉的，像塑料，橡膠，纖維一類的材料，它們的性質與金屬材料及一般低分子材料（玻璃、陶瓷）有着明顯的區別。或者說這類材料表現出一些“反常”的性質。例如，既具有像固體一樣的形狀和強度，又具有像液體一樣的容易變形。橡皮就是典型例子，不受力時有一定的形狀，加一很小的力就發生很大的變形。看來似乎是矛盾的性質，却統一在一個物體中。這類材料都是由合成高分子物質（聚合物，高聚物）組成。無疑，它們表現的“反常”的性質都是由於聚合物的特殊的分子結構決定的。所以我們通常稱這類材料為合成高分子材料。

高分子結構理論研究的历史不长。目前較能近似地反映高分子結構的理論是所謂大分子學說。它的基本內容有如下幾點：（1）聚合物是由大分子組成。大分子是由許多化學基團（鏈節）依靠共價鍵形成的，全部鏈節可以是同類型的（稱均聚物），也可以是分屬兩種或更多類型（稱共聚物），大分子可以是綫型鏈狀結構，也可以是帶支鏈，甚至是網狀和體型的分子。

研究聚合物性質的過程中發現，分子的支化和交聯會改變聚合物的性質，但是只要還保留足夠長的分子鏈，聚合物的特性不會消失。只有當交聯密度很大而形成體型結構（固化的熱固性樹脂），鏈分子結構特點不能表現，聚合物的特性完全喪失。因此，綫型鏈分子的結構特點是最基本的，無疑，應該首先弄清。

（2）綫型鏈狀分子，它的各個結構單元（鏈節）的位置是不斷變化着的，可以呈不同的幾何形狀，表現出柔性。

（3）聚合物的性質決定於分子量的大小，綫型鏈分子的形狀（柔性），鏈節的化學結構和大分子間的相互作用。

現在來討論綫型分子的結構特點，並確定它與小分子之間的基本差別。首先我們會發現鏈分子的運動性質很特別，表現出柔性。

一、聚合物分子的柔性。

“離開具體的分析，就不能認識任何矛盾的特性。”聚合物的分子鏈是很長和很細的。以工業生產的聚異丁烯為例，其分子量約為 5.6×10^5 ，即聚合度約為 10^5 ，如果將分子拉直（見圖 1—1），則它的長度為 2.5

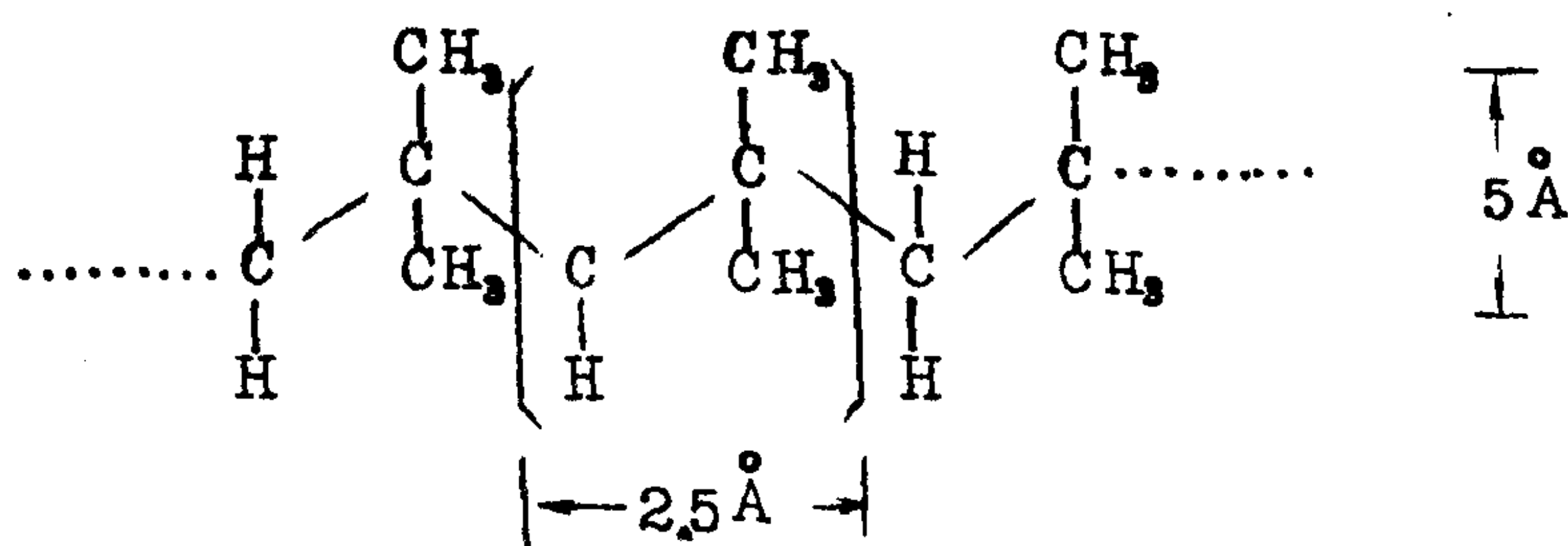


图 1—1 聚異丁烯結構示意

微米，等于粗細 ($5 \text{ Å}, \text{Å} = 10^{-8} \text{ 厘米}$) 的 5 万倍。相当于一根鋼絲直徑为 1 毫米时，其长度为 50 米。从经验可以知道，这样长的鋼絲，假如沒有外力将其拉直的話，它不可能是直的。不难設想，那么长又那么細的大分子它总是卷曲的，何况还存在着分子內旋轉运动。所以鏈狀大分子比鋼絲要柔軟得多，更容易卷縮成团。

可见，鏈分子的柔性，是由于单鏈的內旋轉和鏈分子的长度所引起的。下面来说明这个問題。

1. 分子的內旋轉。

分子有內旋轉。以低分子二氯乙烷 ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$) 为例。二氯乙烷的二个碳原子之間是 σ 单鍵， σ 电子云呈圓柱状分布，有軸对称性，因此 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 原子团可沿 $\text{C}-\text{C}$ 鍵軸作自由旋轉，旋轉的結果两个氯原子的相互排列可以是順式，反式或旁式，如图 1—2 所示。

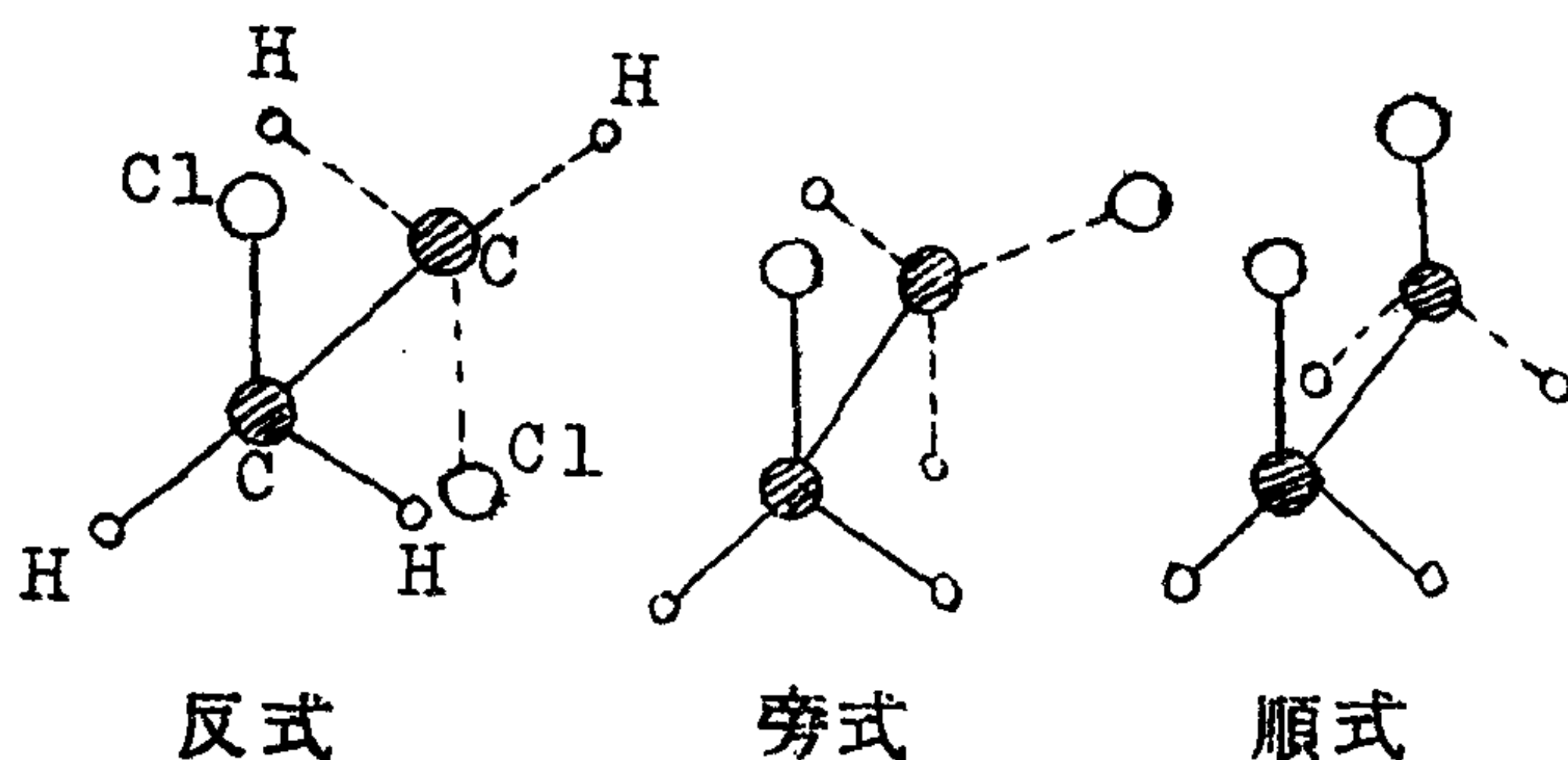


图 1—2 二氯乙烷分子的內旋轉異构体。

这些排列从 $\text{C}-\text{C}$ 鍵来看是完全相同的。但从氯原子与氯原子之間的相互作用力来看，則是不一样的。虽然氯原子之間沒有形成化学鍵但原子間也存在着相互作用力，排列位置不同其相互作用力大小也不同。知道了

原子間的相互作用力之后，就可以算出分子的势能。計算的結果告訴我們，反式分子的能量最低。然而由于热运动的影响，分子也可以以其他形式存在。为了更好地了解这几种异构体，可以用內旋轉势能曲綫 $U(\varphi)$ 来说明（图 1—3）。图中纵坐标是分子势能 U ，横坐标是內旋轉角 φ ，以两个氯原子处于反式时为零。即

$\varphi=0$	反式
$\varphi=\pm\pi$	順式
$\varphi=\pm\frac{2}{3}\pi$	旁式

所以反式和旁式都是稳定的結構。当温度比較高，分子热运动能量比較大时，分子有內旋轉。当逐漸冷却使分子运动能量低于反式順式間的位垒高度时，內旋轉就被冻结，这两种异构体就被固定下来，它們的性质是有差别的。从低温下的紅外光譜，能够发现二氯乙烷有內旋轉异构体存在。而在定温下，分子的热运动足够使內旋轉越过位垒，两种形式可以互变，而旋轉异构体互相轉化速率是 10^{-10} 秒，因此无法將它們分离。

应当指出，只有 C 原子借单鍵联結才能作內旋轉。如果是双鍵或三鍵（例如乙烯或乙炔） $=CH_2$ 、 $\equiv CH$ 原子团不能相对旋轉。

低分子的旋轉异构体的存在，对聚合物分子同样是有意义的。現在来研究綫型聚合物鏈分子，例如聚乙烯分子，其中碳原子以单鍵相連，分子鏈节可以沿 C—C 鍵保持鍵角不变，而自由旋轉。从小分子已经看到，由于分子內旋轉可以出現不同的异构体。同样，由于分子內旋轉，同一个聚合物分子有不同的旋轉异构体的形式，我們把同一聚合物綫型鏈分子的各种不同形状称为构象。因此聚合物鏈分子的柔性取决于构象的变化速度（构象数目）。

高分子是由許多鏈节組成的，假設每个鏈节有两种內旋轉异构体，一种是 a 式，一种是 b 式，而 a 和 b 是可以通过內旋轉而变换的。許多 a 与 b 以不同的方式組合就得到不同形状的聚合物分子。即是同样数目的 a 与

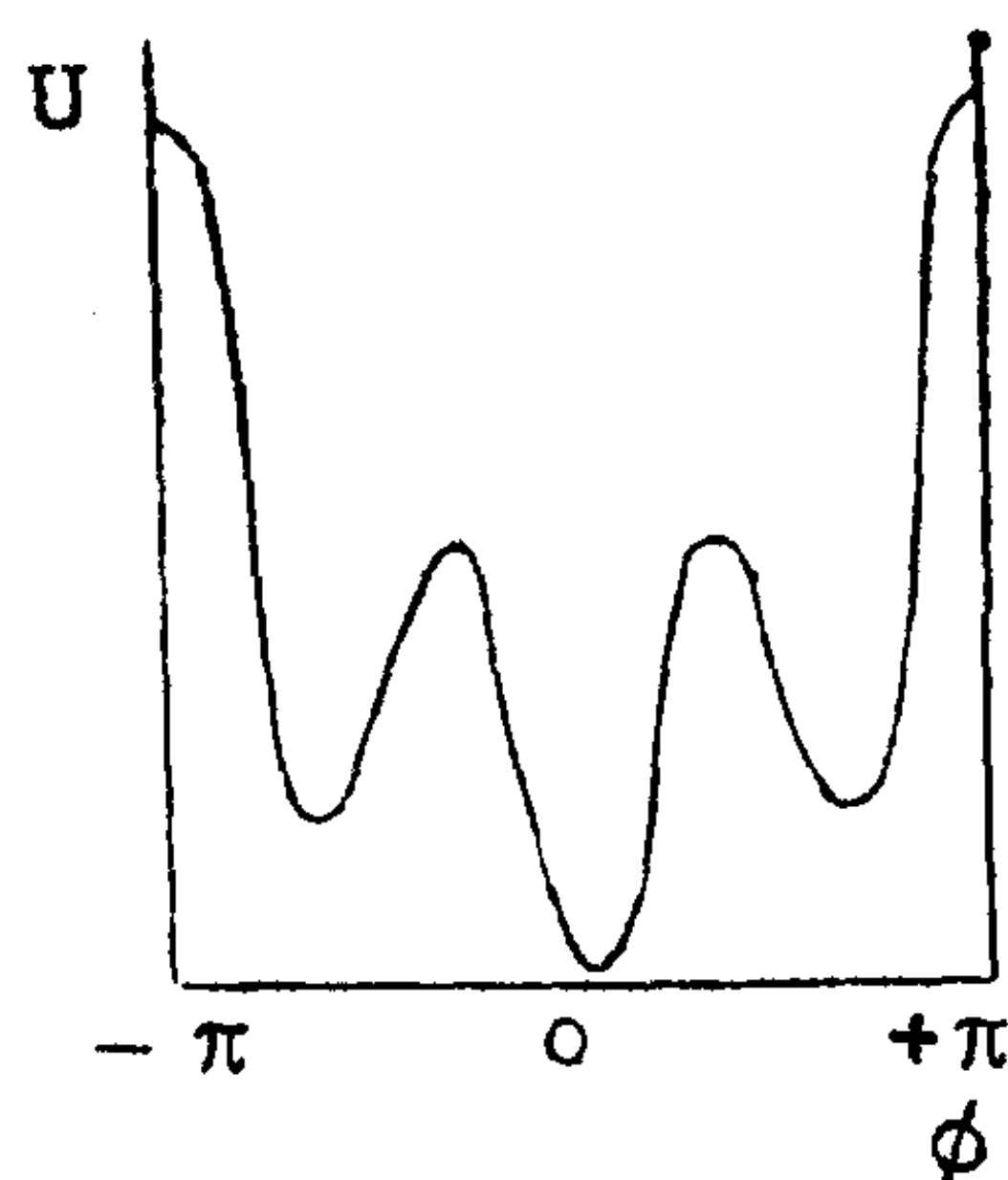


图 1—3 二氯乙烷分子的內旋轉位能曲綫。

b 的形式也可以有不同的組合（如图 1—4 所示）。因而分子鏈的形状也就不同。若从分子势能来看，由于势能只决定形式是 a 或 b，当 a 和 b 的总数是一样时，总的势能就相同。

a a b b a a a b a
a a a b a a b a b

图 1—4 由同样数目的結構单元
构成不同构象的示例

因此聚合物鏈分子在势能不变的情况下，形状（构象）可以变化。这就是聚合物分子鏈比鋼絲更柔軟的原因。当然鏈分子中的鏈节要作这种旋轉也得有一定的能量，必須在一定的温度下其动能超过其势垒才行。而在一般温度下，分子具有一定的动能但又不足以克服自由旋轉位垒时，它只能作有限的旋轉，即在平衡位置作振动。但是由于聚合物鏈节数很多，这样的旋轉振动足以显现它的柔性了。

通过上面的討論，我們清楚地知道了，鏈分子的柔性主要是由于分子內旋轉的結果，內旋轉的势垒的大小影响分子的柔性。那么是否可以用內旋轉势垒来估量鏈分子的柔性呢？事实上是不行的。

2. 影响聚合物鏈分子柔性的因素

除了上述温度可以影响分子柔性外，还有以下因素：

(1) 形成鏈分子的化学基团的性質。

由 C 和 H 原子組成的鏈分子是最柔軟的，这是由于非极性的 CH_2 基相互作用力很小，而且其中所含的氢原子質量輕的緣故。在这样的分子中势垒比較小，因此，像天然橡胶（聚異戊二烯），丁二烯橡胶（聚丁二烯），聚異丁烯等具有最柔韌的分子鏈。它們是所有聚合物中最有彈性的，在室温下都具有高的彈性。

如聚合物分子鏈中存在极性基团时，例如 Cl ， Br ， OH ， COOH 等分子鏈的柔性就会减小，因为这些原子和基团的相互作用增大了分子的势垒，分子內旋轉較困难。聚氯乙炔，聚乙烯醇，纖維素等在室温下不具有彈性。

聚苯乙烯由于它帶有 C_6H_5 的苯环側基，对分子內旋轉的阻碍很大，故聚苯乙烯的鏈分子也是比較剛硬的，在 80°C 以上才具有高彈性。

此外，含有芳香环的聚酰胺，也是由于其分子链的刚性，所以耐热性较好。

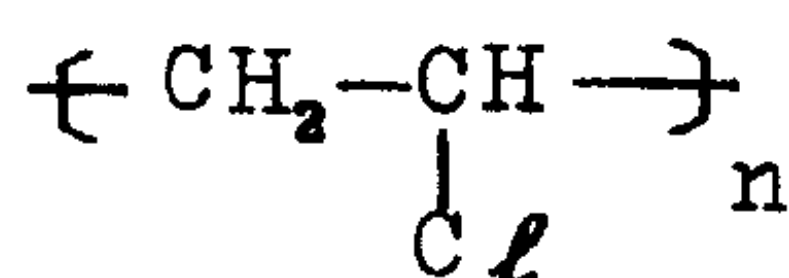
带有共轭双键的高分子 ($-C=C-C=C-C=C-$)，初看起来以为它是柔性链，因为我们知道双键旁边的单键是容易内旋转的，而这里的单键都在双键边上。实际上正好相反。凡分子量大的这类物质，都是既不溶解也不熔融具有刚性链分子的特性。这是由于共轭效应，形成了大 π 键，使分子处于势能最低的稳定状态，这时 C 原子都在同一平面上， π 电子云的方向与 C 原子平面垂直，象苯环一样，由于内旋转必须破坏这个共轭体系，需要很大的能量，因此，分子链就不能内旋转而是刚性链。

可是，必须注意，勿将链分子的柔性与材料的柔性混为一谈。例如聚乙烯分子是最柔韧的，但是由于分子规整易于结晶，而聚乙烯塑料还是较硬的。

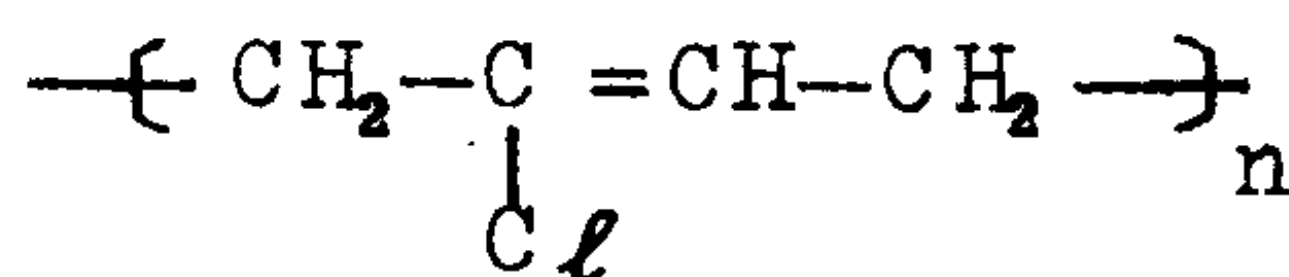
前面已提到，分子链中含有极性原子，势垒就较不含极性原子的大，因而聚氯乙烯分子的柔性就不如聚乙烯分子。可是分子再增加一个氯原子成为聚偏二氯乙烯 ($[-CH_2-CCl_2-]_n$) 时，自然分子间作用力更大。但它的链分子的柔性却比聚氯乙烯大。为什么呢？只要我们认真分析一下是不难理解的。虽然增加了一个氯原子而使作用力增大，但是它的对称性变好了，因而一种构象转变为另一构象时需克服的能量相应减少了。这就说明分子内旋转是否容易不是决定于原子间相互作用力的大小，而是决定于内旋转时作用力改变的大小。

(2) 原子沿链长的分布特性。

由相同的一些元素组成但排列不同的聚合物就具有不同的性质，例如聚氯乙烯和氯丁橡胶分子都含有 CCl，但是在聚氯乙烯中 CCl 原子是处在每一链节的第二个原子上



也就是说它们处在还能相互作用的距离上，而在氯丁橡胶中



C₂ 原子排列在实际上不能相互作用的距离上，因此氯丁二烯橡胶中势垒就相应较小，柔性就大些。实际上氯丁橡胶的性质就接近天然橡胶证实了这一点。

(8) 链分子间的相互作用力。

聚合物分子总是处在聚集态中的，因此分子势垒大小既受着链分子内原子间相互作用的影响，同样受着邻近链分子上原子相互作用的影响。

分子间作用力的大小决定于分子的极性，并随极性增大而增加。分子间相互作用愈大势垒愈大，则链分子愈具刚性和少弹性。

分子链间作用力愈小，链的柔性愈大。例如聚乙烯中 H 原子，被烷基取代之后，为聚异丁烯—CH₂—C(CH₃)₂—的情况。则这种取代造成主价键间距离增大，以及链间作用力减弱，所以聚异丁烯在室温时为柔性链，具有高弹性的橡胶物质。

如以苯基取代 CH₂ 中 H，则为聚苯乙烯，由于苯基存在一方面使分子间距离增大，减小了分子链间作用力，使柔性增大，另一方面由于苯环的体积较大，位阻较大，致使分子内旋转困难，分子链具有较大的刚性，故聚苯乙烯在室温下是玻璃态物质。

如以极性基团取代则会形成如聚氯乙烯，聚丙烯腈，聚甲基丙烯酸酯，聚乙酸乙烯酯等聚合物。在这种情况下，取代基的极性强烈地增加了链间的作用力，同时作用力的范围也增大了，这时使聚合物的柔性大大减小，分子链表现出较大的刚性。如极性基团较大，则由于一方面增加了聚合物链分子之间的距离而使分子间作用力减弱；另一方面极性基的加入而使分子间作用力增加，对分子链柔性的影响要视何种因素佔优势而定。

(4) 链长（分子量）对聚合物分子柔性的影响。

势垒大小相同时，聚合物的分子量愈大，链分子的柔性也将增大。设想链分子仅有三，四个链节组成的，则链节的旋转振动只可以使链分子采取为数不多的构象，随着链中链节数目增加，链可能采取的构象数目也增加，因此化学结构相同的长分子比短分子柔韧些。

由于势垒的不同，在不同高聚物中，开始表现出柔性的最小链长也不同。势垒小，开始表现出柔性的链长也短。链长对柔性的影响是对同一种聚合物而言的，对不同的聚合物就会导致错误的结论。

3. 鏈段概念

以后，我們会看到，对于聚合物所有的性質，鏈狀分子的柔性是決定因素。因而对分子鏈柔性的估量就甚为必要了。

聚合物分子鏈的柔性是由于分子內旋轉所引起的。分子鏈的柔性与內旋轉勢垒有直接关系。那么能否測定內旋轉勢垒的数值来估量聚合物分子鏈的柔性呢？实际上是不行的。因为只有在气体状态才能估算內旋轉勢垒的大小，而聚合物分子总是处于凝聚状态中的，分子內旋轉勢垒不只是与分子內的原子基团有关，还受分子間作用力的影响，因而聚合物分子鏈的內旋轉勢垒是很难准确得到的。那么怎么来估計和比較聚合物分子柔性的呢？通过大量的聚合物性質的研究，从中概括出“鏈段”的概念。在聚合物理学中运用“鏈段”的概念来估量和比較分子鏈的柔性。今后会看到，鏈段的引入，对理解和解释聚合物的特性会方便得多。

什么是鏈段？鏈段是我們設想的柔性分子鏈中独立运动一段分子长度（用分子量表示）。运用了鏈段概念，把实际聚合物体系看成是由鏈段組成的，这样的聚合物体系就近似于理想的小分子体系，就可以应用成熟的理想体系的規律来对聚合物进行研究。不难理解，这里的鏈段不过是个“等效值”，通过它可借助于成熟的理想系統的規律来研究实际聚合物系統。

实际上，在研究任何聚合物性質时，都是代之以想象中的小分子——鏈段——所組成的理想体系。例如研究聚合物的变形性質，溶液性質等。因此在研究每个独立的物理性質时都会出現相当的鏈段数值。显然，这些数值可能彼此不一致，但是只要不忘記鏈段这个概念的等效性，就不会造成任何怀疑和困难。

用不同的方法确定的鏈段数也不一样的。因此在表示鏈段大小时总應該指出与这个数值相对应的性質。不作这种说明，鏈段本身就是毫无內容的概念。通过研究聚合物溶液的热力学性質測得的鏈段大小約为20~40原子，而力学方法測得的約20~30原子。

很清楚，分子鏈愈柔順，用任何方法确定的分子鏈段愈短。事实上，分子愈柔順，其个别部分的运动愈独立，因此和一个鏈分子等价的小分子数目（鏈段数）愈多。

分子鏈愈柔順，可能實現的构象数愈多，鏈段的尺寸（分子量）愈小。

反过来说，鏈段分子量愈小，鏈分子愈柔性。鏈段的大小可以作为鏈分子柔性的一种量度。

4. 聚合物分子結構单元双重性。

在討論了聚合物分子柔性的概念后，又有了鏈段的知识，現在就可以来討論聚合物的另一个根本性特点：聚合物系統含有鏈状分子和鏈节（或鏈段）两种結構单元。两种結構单元在許多情况下独立地表現出来。这种“双重性”正是聚合物的特征，它是产生各种特殊性質的基本原因。下面我們举个例子加以说明，例如我們測定聚合物的粘度，用不同的方法会得到完全矛盾的結果。假設对聚合物加压使其发生流动。经过一定時間后（有时很长），达到了稳定粘流过程。这时测得的粘度系数很大，有时达到 $10^{12} \sim 10^{13}$ 泊。如果用研究小分子在聚合物中扩散速度的方法。知道了扩散分子的尺寸，就可以决定粘度系数。这时测得的粘度系数很低，相当于普通液体。实际上这种方法是反映了聚合物分子鏈段的运动情况，不涉及整个鏈子的运动。这一实际例子充分証明聚合物分子双重結構单元的存在。因此我們在研究聚合物的各項性能时必须認真考虑到这一现实。否則将不能得出正确的結論。

討論到这里我們已经清楚了，聚合物分子結構的特点是柔性的鏈状分子結構，这个特点是聚合物所有反常性質的根本原因。

下面我們就来討論一下由于分子鏈的柔性引起的聚合物性質的主要特点。

二、松弛現象

松弛过程从广义上说是从不平衡状态过渡至新的平衡状态时所发生的过程。

例如，低分子液体，在无外界作用时是一种状态（图 1—5 a）。若在这液体上加一强电場，由于电場的作用打破了液体原来的平衡状态，而建立与外場适应的新的平衡状态，分子发生重排取向（图 1—5 b）。分子在外場作用下发生取向的过程就是松弛过程。如果外場作用时，分子取向的平衡是瞬时建立的，或者说取向过程的時間与我們观察的時間和外場作用時間相比是很微小时，我們就不能觉察出分子的取向过程，即看不到松弛現象。但是應該考虑到，無論过渡時間是多么短，在所有实际过程中，它总是不等于零的。

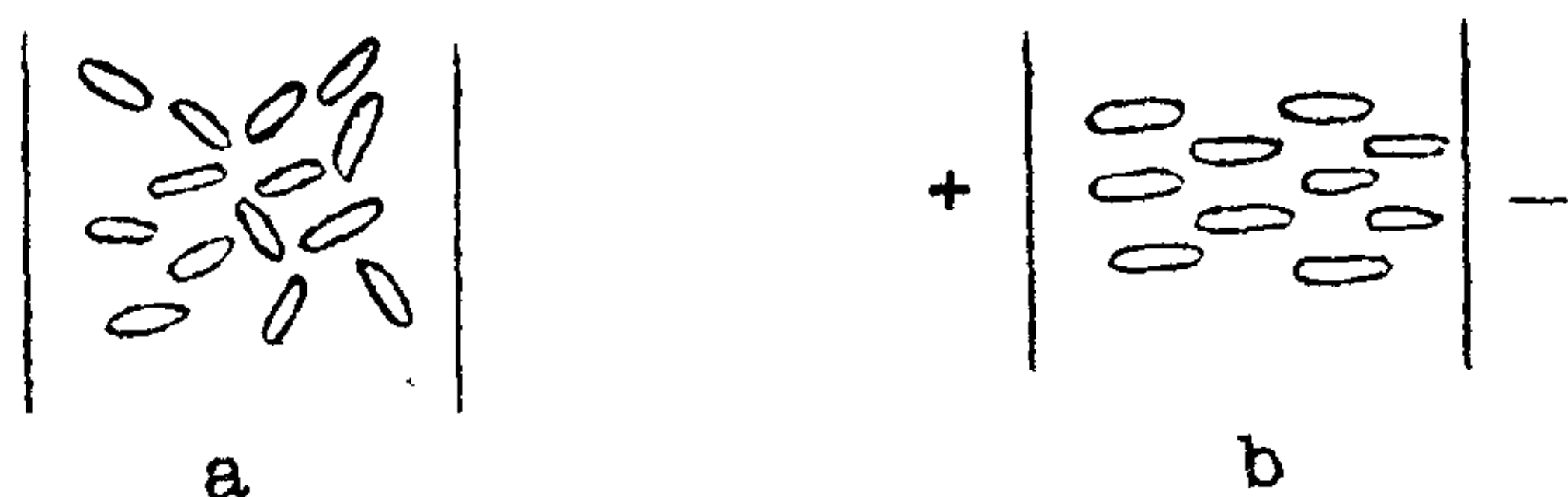


图 1—5

如果过渡时间与观察时间及外场作用时间同数量级，则我们除了观察到最初和最终的平衡状态之外，还可以看到一系列中间过渡的不平衡状态。在这种情况下，由于物体在变化中依次通过这些不平衡状态，自然在不同的时刻内物体出现不同的性质。

例如，一公斤的重物挂在一个弹簧称上，这时弹簧称上瞬时指示 1 公斤。过了一段时间，一天或二天，甚至更长的时间，再看弹簧称的指示仍然是一公斤。这说明 1 公斤重物对应弹簧的伸长是一定的，是处在平衡状态，这种平衡的建立是瞬时的，只要重物不改变，这种平衡不会打破（当然是有条件的）。我们看不到过渡情况即松弛过程。如果我们把 1 公斤的重物挂在一根橡皮条上，重物刚挂上的瞬时橡皮条也有个伸长，假如是伸长 10 毫米。过一段时间再去观察，就会发现橡皮条又伸长了，过一天，二天再测量，橡皮条还在伸长，甚至过一个星期或一个月，再去观察，橡皮条仍在继续伸长，不过变化的速度愈来愈慢而已。同样，如果把重物卸去，橡皮条回缩，但不能恢复到原来的长度，而是需要经过很长的时间逐渐地恢复到原来的长度。这些现象充分说明，当重物挂上和卸去，橡皮条的变形并没有达到与外界作用相应的平衡状态，实际上还处于不平衡状态，还在逐渐地向平衡状态过渡，因此我们就能看到一系列的过渡现象。

上面的现象可以用图解表示（1—6）

从图 1—6 可以看出，如果过渡时间不是很小，则在过渡时间系统的变化落后于外场的变化。即能观察到系统对外场的迟滞。如图示外场是周期变化的力，而我们观察的材料性质一伸长，加载时，伸长落后于力的作用，卸载时力瞬时去除了，而伸长还不能立刻回缩，仍落后于力的作用，这样周期的

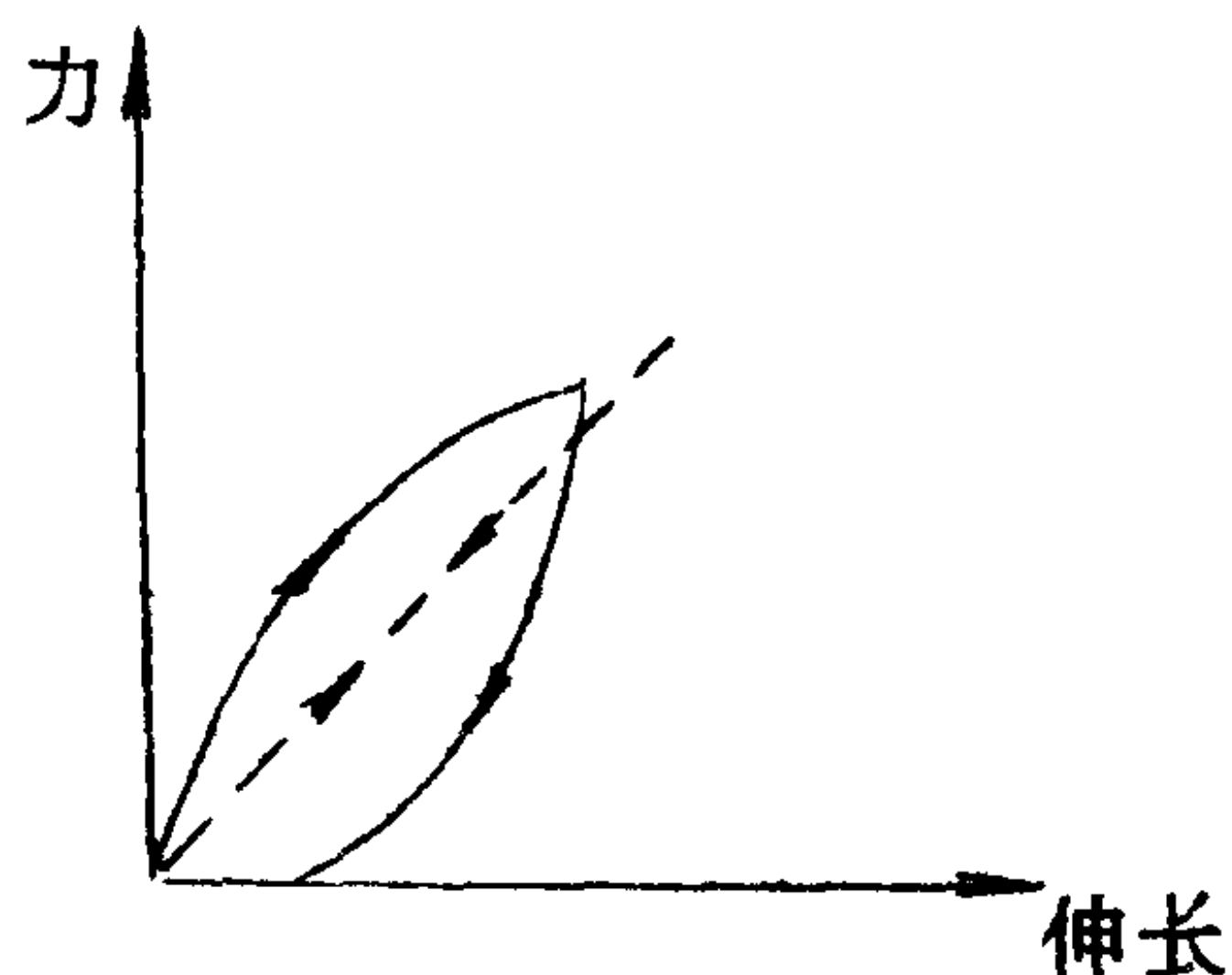


图 1—6 滞后现象示意图

变化，形成滞后圈（图 1—6 所示），通常称为滞后现象。如果材料的变形来得及外力作用的变化，则物体无论是在力增加或减小时都来得及变形，而将永远保持平衡状态，力和伸长的关系永远落在一条直线上，如图 1—7 所示。

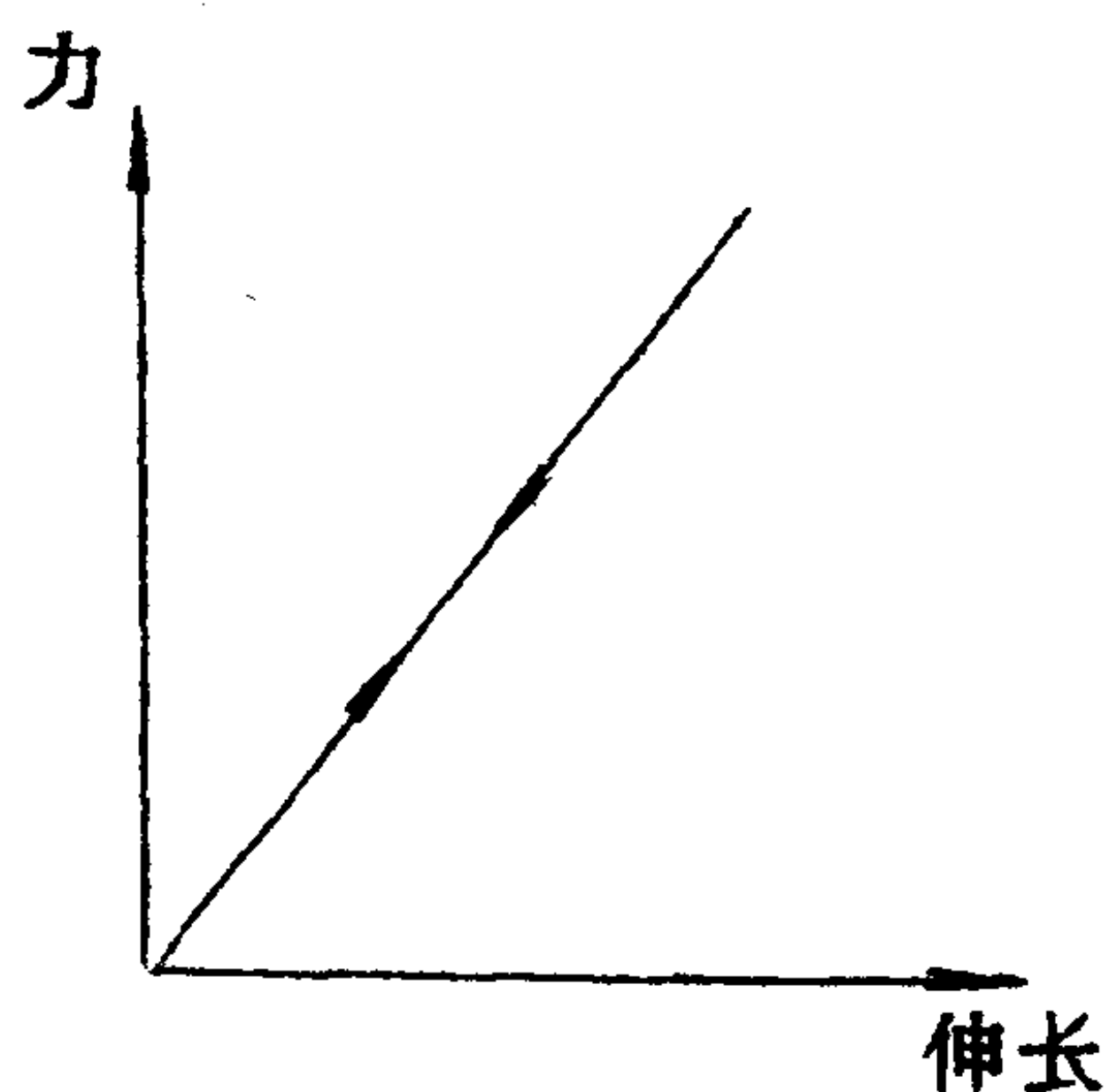


图 1—7

我们看到，松弛过程，即从一个平衡态到另一个平衡态的过渡过程，必定伴随着滞后现象，物体的性质受着时间和外场变化速度的影响。

在一般的金属材料 and 建筑材料中不容易看到松弛现象。原因是组成这些材料的小分子的松弛过程非常短，例如小分子液体在室温时的松弛过程大约只需 $10^{-8} \sim 10^{-10}$ 秒。

而在聚合物材料（塑料，橡胶，纤维）中，松弛现象很容易发现。这就是聚合物与分子材料的差别中最明显的一点。为此，找出聚合物和小分子之间松弛过程的差别如此之大的原因是很重要的。

为了讨论的方便，先引入用来测量松弛过程速度的一个概念——松弛时间。现在我们来研究一个简单的松弛过程。假设一个材料试样上作用一力，在力的作用下试样的平衡伸长为 $(\Delta X)_0$ ，若此时将力瞬时去掉，则伸长变形的回缩按指数规律逐渐减小（图 1—8）即：

$$\Delta X = (\Delta X)_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

式中， $(\Delta X)_0$ 和 ΔX ——对应于最初和给定时刻 t 的测量值与平衡值的偏离；

τ ——对给定的物体是常数，称松弛时间。

从上式可以知道，当 $\tau = t$ 时则：

$$\Delta X = (\Delta X)_0 / e$$

即松弛时间为偏离量减少 e 倍（2.72）时的时间。用这样一个量来表示松弛过程的速度，对讨论问题就会方便得多。

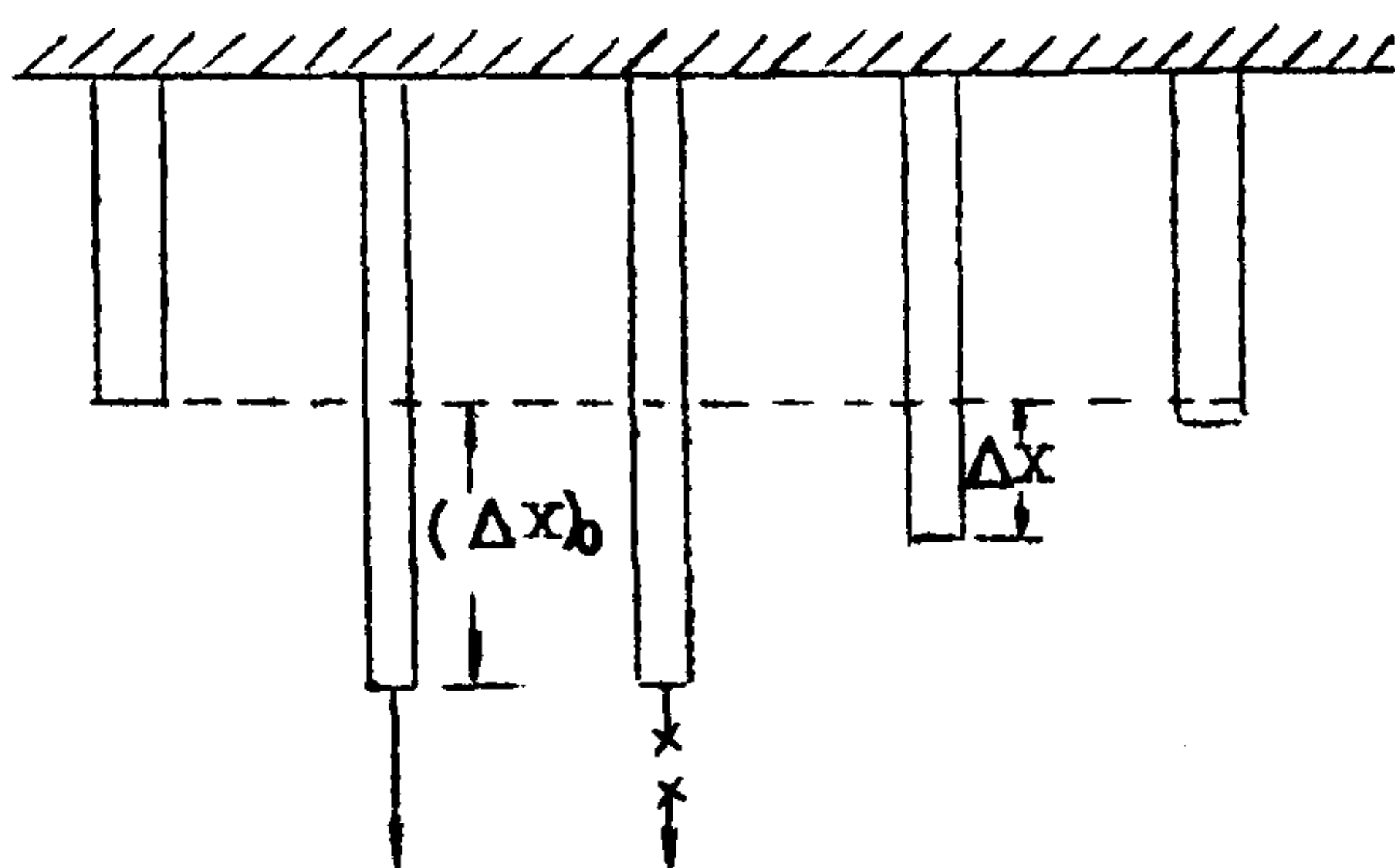


图 1—8

在小分子液体情况下，外场（电场，力场）作用时可能引起液体分子重排。在液体中分子之间作用力的大小和分子尺寸使这些重排在常温下就进行得很快，只需微乎其微的时间。

但在低温时，由于热运动能力很小，分子重排速度迅速减小。从上述可知，在液体中分子重排速度如同液体粘度一样，由作用能和热运动能之比决定的。因此，在其他条件相同时，液体粘度愈高，相应的松弛过程进行得愈慢，即松弛时间愈大。如果外力场使液体分子取向，分子尺寸愈大，分子的转动愈慢；达到相应于有外场存在的平衡状态的取向也愈慢。因而松弛时间与分子大小有关，在从低分子同系物过渡到高分子同系物时，松弛时间增大。因此可以很自然地推想到，具有很长分子的聚合物，其松弛时间必然很大，粘度也极高。但是这样还只是简单地把链状分子看成是绝对刚性的情况。实际上，聚合物分子是柔性的，分子的柔性的存在使松弛过程更复杂化了，使其在聚合物情况变成非常特殊的过程。

分子的柔性表示其个别部分的某种运动自由。长的柔性链分子的各链段可以不同时运动，而且在不同的时刻链分子的不同位置上的链段不一样大小。因此，这些大小不同的链段的运动速度不同，它们的运动速度和大小相当的小分子运动速度一样。显然，在聚合物中观察到松弛过程，是这样些具有不同松弛时间的简单松弛过程综合组成的复杂松弛过程。

因此聚合物的松弛过程不能只用一个松弛时间来表示。必须用包括各种松弛时间的一组时间（称松弛时间谱）来表示，其中包括链节和小链段重排所需的很短的松弛时间，以及大的链段和整个分子运动所需的很长松弛时间。所以聚合物松弛过程的特点是具有许多松弛时间极不相同而又同

时进行的过程。因而，对于聚合物在常温下和一般机械作用速度下，都能发现明显的松弛现象。例如橡胶的松弛时间可以有几小时至几年。可见，聚合物随时都处在非平衡状态。正是这一点决定了聚合物的性质随时都在变化。例如注射成型的塑料零件，经过一定时间的存放，会发现明显的变形和尺寸变小。

三、聚合物的聚集态。

前面我们详细研究了链分子的性质，使我们了解了它的特性，为我们以后研究问题打下基础。然而更有意思的是研究由链状分子组成的整个系统。因为实际上单分子是不存在的。总是由这样的许多分子组合在一个整体中。事实上，物质的特性都是通过这种状态表现出来的。现在我们就转过来研究聚合物聚集态的特性。

在普通化学中学过，低分子物质有三个聚集状态，即气态，液态和固态（结晶态）。在聚合物的情况下，根本不存在气态，因为聚合物的分子很大，它们的沸点很高，故所有高聚物的分解温度都低于其沸点，即还没有升高到沸点温度聚合物便分解了（分子链断裂）。所以这类物质不可能存在气态。因此聚合物的所有状态都是凝聚状态。

液态的结构有两个特点：一个特点是物质分子能够位移，因此在比分子大的体积内，分子排列是杂乱无序的。只是在一、二层分子的小范围内分子的排列才显现出一定的有序性，即近程有序（近程序）。若以某分子为中心，其周围分子的径向分布如图1—9所示。由图可以看出，在相距 $3 \sim 3.5 \text{ \AA}$ 的球面上，分子出现的几率最大，排列得最整齐，故峰高而狭，形成第一层的邻近分子层；在半径 $6 \sim 7 \text{ \AA}$ 的范围内，分子排列稍乱一些，故峰较矮较宽；在半径为 $15 \text{ \AA}$ 以外的范围，排列的规则性更差，分子出现的几率各处相等，分布曲线上无峰出现。液态的另一个特点是近程序的不稳

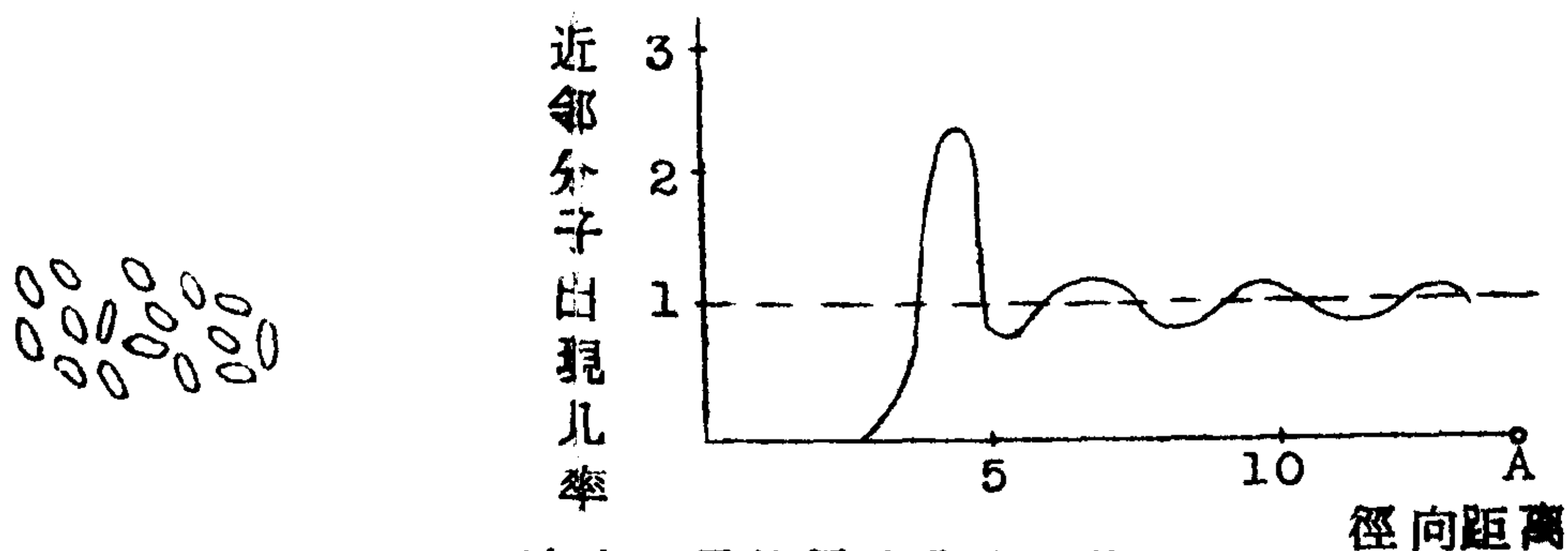


图1—9 液态分子的径向分布曲线

性，由于热运动，分子经常改变位置，时而組成近程有序分子层，时而又拆散，形成一种漲落現象。有序排列存在時間与分子在给定地点存在時間相同，对小分子来说，这个時間很短，約为 10^{-8} 秒。

晶态的特点是分子失去活动性（只在平衡位置作振動），并且有規則的排列在晶格結点上。这时，在任何尺寸晶体中所有分子的位置都严格一定。即远程有序（远程序）。图 1—10 是晶体中分子的分布曲綫。

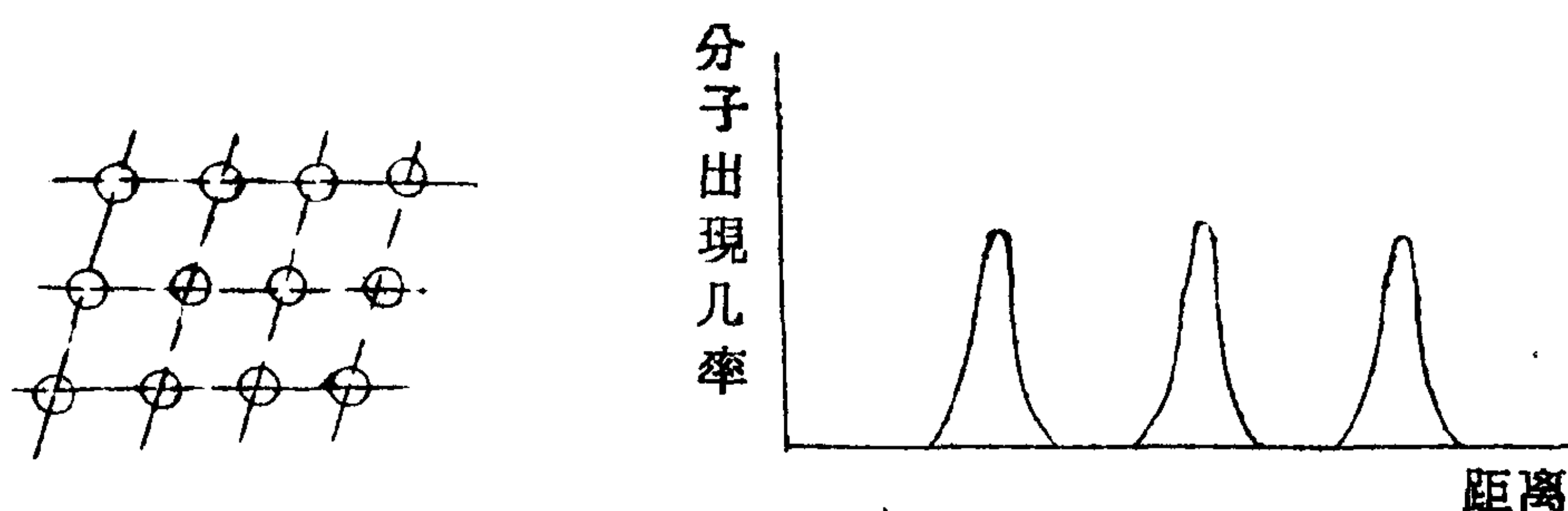


图 1—10 晶体中分子排列曲綫

除了液态和晶态之外，物质还可能存在于玻璃态。这个状态論分子的排列特点与液体相似，但是分子移动（流动）的可能性完全丧失，因此有时把玻璃态的物质看成是过冷液体，不过是其粘度非常之大，以致于实际上不能流动，而具有固体的性质。所有的非晶态固体或玻璃处在这种状态。

液体到晶体的转变发生在某一个确定的温度（熔点），并且是突然变化的。可是，液体转变到玻璃态没有一个确定的温度，存在一个温度范围，变化也不是突然的，而是连续的变化。

小分子物质的这三种凝聚态（晶态、液态和玻璃态），聚合物也都有，不过稍有特点而已，但是由于大分子的柔性，聚合物出现一种小分子所没有的状态。在这个状态中，聚合物有很大的变形能力，有时可达原来的几倍到十几倍，它不像是固体。另一方面，在这种状态下聚合物的变形是可逆的，即不出现不可逆的流动变形，故又不是液态。这是聚合物所独有的状态，称为高弹态。

1. 綫型非晶态聚合物的物理状态。

由于聚合物出现了特殊的高弹态，綫型非晶态聚合物存在三个物理状态，即玻璃态，高弹态和粘流态。这几个状态表现在不同的温度范围，可以用温度——形变曲綫（热机械曲綫）表示。图 1—11，就是綫型聚合