

# 10 Other Properties of Polymers

## 高分子的其他性能

电、光、热

1

# 10.1 Electrical Properties of Polymers

## 高分子的电学性能

2

### 10.1.1 Introduction 概述

● 高分子的电学性能，指高分子在电场作用下所表现出来的各种物理现象

- 弱电场中的导电性 Electric conductivity
- 交变电场中的介电性 Dielectric property
- 强电场中的击穿 Dielectric breakdown
- 高分子表面的静电现象 Static electricity

3

### 10.1.2 Electric Conductivity 导电性

Heeger、MacDiarmid(美)、白川英树(日) 2000 化学奖

- 导电高分子研究，聚乙炔掺杂后，电导率从  $3.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  增加到  $38 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ，提高了1000万倍（接近铝、铜）
- 提出孤子概念



Alan J. Heeger  
1936



Alan G. MacDiarmid  
b. 1927



Hideki Shirakawa  
b. 1936

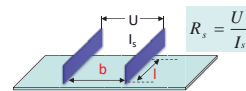
4

### 10.1.2 Electric Conductivity 导电性

### 10.1.2 Electric Conductivity 导电性

Surface Resistance and Bulk Resistance 表面电阻和体积电阻

- 材料表面与内部的导电性不同
- 常用表面电阻率  $\rho_s$ 、体积电阻率  $\rho_v$  表示导电性



表面电阻测试装置：刀形电极示意图

表面电阻率

$$\rho_s = R_s \frac{l}{b}$$

表面电阻  $R_s$  (Ω)

电极长度  $l$

电极间距  $b$

体积电阻率

$$\rho_v = R_v \frac{S}{h}$$

体积电阻  $R_v$  (Ω·m)

电极面积  $S$

试样厚度  $h$

6

### 10.1.2 Electric Conductivity 导电性

### 10.1.2 Electric Conductivity 导电性

Electric Conductivity of Polymers 高分子的导电性

Factors Influencing Electric Conductivity of Polymers 高分子的导电性的影响因素

根据电导理论，决定电导的主要参数，是载流子的数目、迁移率  
载流子，可以是电子、空穴，也可以是正、负离子

高聚物一般都是电绝缘体

- 高聚物本身没有自由载流子
- 是共价键连接起来的长链分子，既没有自由电子，也没有自由离子
- 高分子链间堆砌靠的是范德华力，分子间距离较大，电子云交叠很差，即使分子内有载流子，也很难从一分子传递到另一分子

7

分子结构

- ✓ 饱和的非极性高聚物，电绝缘性最好
- ✓ 极性高聚物，电绝缘性稍差  
(极性基团可发生微弱的本征解离，提供本征导电离子)
- ✓ 共轭结构高分子，具有一定的导电性  
( $\pi$ 电子可从一个C=C键转移到另一个C=C键)

聚集态结构

- ✓ 结晶和取向，使分子堆砌紧密，自由体积减小，离子迁移率下降  
以离子导电方式的高聚物，其电导率随结晶度或取向度增加而下降
- ✓ 分子紧密堆砌，有利于分子间电子的传递  
以电子导电方式的高聚物，其电导率随结晶度或取向度的增加而增加

杂质，使绝缘高聚物的绝缘性能下降

- ✓ 导电填料的加入，会较大幅度地提高高聚物的导电性

8

### 10.1.3 Dielectric Properties 介电性能

指电场作用下，高聚物储蓄和损耗电能性质

- 2个衡量指标
  - 介电常数：表征电介质储存电能的能力
  - 介电损耗：表征电介质通过发热耗散电能的多少
- 高聚物作为绝缘材料、或电容器的介电材料使用时，介电性是非常重要的性能

### 10.1.3 Dielectric Properties 介电性能

Dielectric Constant 介电常数

是描述介质在电场中极化程度的物理量，反映介质储存电能的能力

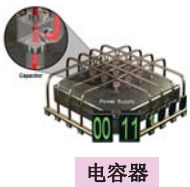
- 在真空中的两块电极板上施加电压  $U$ ，两个电极板上产生电荷  $Q_0$ ，则真空电容器的电容为  $C_0 = Q_0 / U$
- 若两电极板间充满电介质，电介质在电场作用下极化，将在两电极板上产生感应电荷  $Q'$ ，使电极板上电荷增大为  $Q_0 + Q'$ 。电容为  $C = (Q_0 + Q') / U$
- 介电常数  $\epsilon$ ，定义为充满电介质时电容/真空电容  $\epsilon = C / C_0$

一些高聚物的介电常数(60Hz, ASTM150)

高分子	$\epsilon$	高分子	$\epsilon$	高分子	$\epsilon$
聚四氟乙烯	2.0	聚碳酸酯	2.97~3.17	环氧树脂	3.5~5.0
聚丙烯	2.2	乙基纤维素	3.0~4.2	聚甲醛	3.7
聚三氟氯乙烯	2.24	聚酯	3.0~4.36	尼龙6, 66	3.8~4.0
聚乙烯	2.25~2.35	聚砒	3.14	聚偏氯乙烯	4.5~6.0
聚苯乙烯	2.45~3.10	聚氯乙烯	3.2~3.6	酚醛树脂	5.0~6.5
聚苯醚	2.58	PMMA	3.3~3.9	硝酸纤维素	7.0~7.5
硅树脂	2.75~4.20	聚酰亚胺	3.4	聚偏氯乙烯	8.4

分子的极性越大，介电常数也越大

### 10.1.3 Dielectric Properties 介电性能



电容器

制造电容器要求介电损耗尽可能小、而介电常数尽可能大和介电强度很高的介电材料

仪表绝缘要求电阻率和介电强度高而介电损耗很低的绝缘材料



Instrument insulant

### 10.1.4 Dielectric Breakdown 介电击穿

高压下，电极间的材料迅速释放大量电能而发生局部烧毁的现象

- 在强电场 ( $10^6 \sim 10^8$  V/m) 中，材料电绝缘性能随电压升高而下降，产生局部导电，变成导体
- 高聚物的介电击穿有多种形式，如本征击穿、热击穿、放电击穿等
- 介电强度：高聚物材料最大能承受电场作用的能力

高聚物的介电强度工程数据

高聚物	$E_b$ (MV/m)	高聚物	$E_b$ (MV/m)
聚乙烯	18~28	聚乙烯薄膜	40~60
聚丙烯	20~26	聚丙烯薄膜	100~140
PMMA	18~22	聚苯乙烯薄膜	50~60
聚氯乙烯	14~20	聚酯薄膜	100~130
聚苯醚	16~20	聚酰亚胺薄膜	80~110
聚砒	17~22	芳香聚酰亚胺薄膜	70~90
酚醛树脂	12~16		
环氧树脂	16~20		

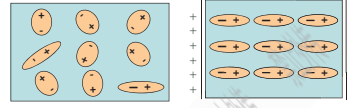
$$E_b = \frac{U_b}{h} \text{ MV/m}$$

击穿电压  
材料厚度

### 10.1.3 Dielectric Properties 介电性能

Polarized Phenomena 极化现象

- 不论极性还是非极性高聚物，一般情况下呈电中性
- 电场作用下，高聚物会极化
  - 电子极化：电子倾向于正极，原子核倾向于负极，使分子电荷分布发生变化，产生偶极矩。较弱
  - 原子极化：分子中各原子发生相对位移，导致原子极化。大小仅有电子极化的1/10
  - 取向极化：极性分子，原来无规排列的分子沿电场方向规则排列，产生永久偶极



- 高聚物的极性，通常用链节的偶极矩  $\mu$  来表示
- 根据链节的偶极矩，可将高聚物分为4类
  - 非极性高聚物： $\mu = 0D$ ，如聚乙烯、聚四氟乙烯、聚丁二烯
  - 弱极性高聚物： $\mu = 0 \sim 0.5D$ ，如聚苯乙烯、聚异丁烯、聚异戊二烯
  - 极性高聚物： $\mu = 0.5 \sim 0.7D$ ，如聚氯乙烯、聚酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯
  - 强极性高聚物： $\mu > 0.7D$ ，如聚酯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、酚醛树脂

$$\mu = \alpha E$$

极化率  
Debye  
电场强度

### 10.1.3 Dielectric Properties 介电性能

Dielectric Loss 介电损耗

电介质在交变电场中因消耗部分电能而发热的现象

- 2个原因
  - 电导损耗：外电场作用下，含载流子的电介质产生导电电流，消耗掉部分电能而发热。原因：克服电阻而消耗电能
  - 松弛(极化)损耗：电场作用下，极化(特别是取向极化)过程，无规排列的分子(偶极子)转动而消耗部分电能，以克服介质的内粘滞阻力，转化为热能。这部分损耗有时很大。原因：介质具有内粘滞作用，偶极子转向将克服摩擦阻力而损耗能量

对非极性聚合物，电导损耗可能是主要的  
对极性聚合物，介电损耗主要为极化损耗

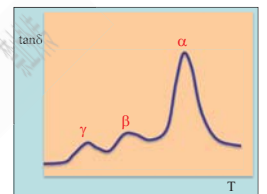
### 10.1.3 Dielectric Properties 介电性能

Dielectric Relaxation Spectrum 介电松弛谱

- 固体高聚物介电损耗随温度(恒频)、或频率(恒温)而变化的图谱，称介电松弛谱。前者为温度谱，后者为频率谱
- 介电松弛谱，广泛用于研究高聚物分子结构与分子运动

电场变化速度与微观运动单元的本征极化速度相当时，才出现介电损耗峰

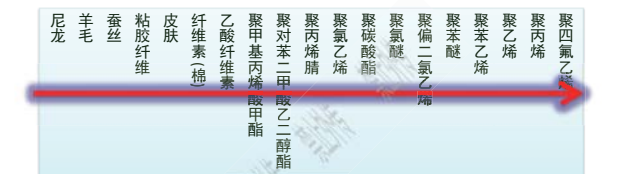
- 高聚物一般具有一个以上介电损耗极大值，对应不同尺寸运动单元的偶极子在电场中的松弛损耗
- 非晶态均相高聚物的介电松弛谱上， $\alpha$ 松弛总是与链段运动相关； $\beta$ 、 $\gamma$ 等次级松弛则对应较小运动单元的运动



Dielectric relaxation spectrum of a polymer

### 10.1.5 Electrostatic Phenomena 静电现象

任何两个固体，只要其内部结构中电荷载体能量分布不同，接触(或摩擦)时就会在固-固表面发生电荷再分配，分离后每一固体都带有过量的正(或负)电荷



聚合物相互摩擦时，介电常数大的带正电，介电常数小的带负电

### 10.1.5 Electrostatic Phenomena 静电现象

- 接触起电，与电荷逸出功有关
- 两种物质接触时，电荷将从逸出功低的物质向逸出功高的物质转移，使逸出功高的物质带负电，逸出功低的物质带正电

几种聚合物材料的电荷逸出功

聚合物	逸出功/eV	聚合物	逸出功/eV
聚四氟乙烯	5.75	聚乙烯	4.90
聚三氟氯乙烯	5.30	聚碳酸酯	4.80
氯化聚乙烯	5.14	PMMA	4.68
聚氯乙烯	5.13	聚乙酸乙烯酯	4.38
氯化聚醚	5.11	聚异丁烯	4.30
聚砜	4.95	尼龙-66	4.30
聚苯乙烯	4.90	聚氧化乙烯	3.95

电荷逸出功，指电子克服原子核的吸引从物质表面逸出所需的最小能量

17

### 10.1.5 Electrostatic Phenomena 静电现象

#### Elimination of Electrostatic Phenomena 消除静电的方法

- ✓ 一般高聚物的电绝缘性能很好，一旦带有静电则消除很慢，故静电现象更为常见
- ✓ 可合理利用静电作用。如静电复印、静电喷涂、静电植绒



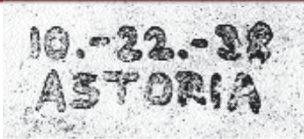
18

### 10.1.5 Electrostatic Phenomena 静电现象

#### Xerography 静电复印



Chester F. Carlson



The first xerographic image



1959, Xerox941

19

## 10.2 Optical Properties of Polymers 高分子的光学性能

### 10.2.1 Absorption, Scattering, Transmission 光的吸收、散射和透射

- ✓ 材料的透明性，取决于反射、吸收、散射三者间的关系
- ✓ 相对于反射，若吸收、散射可忽略不计，则材料是透明的
- ✓ 若吸收或散射高，则材料几乎不透明

一些主要光学塑料的性能

高聚物	缩写	折光指数	透光率, %	色散系数
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	1.490	92	57.5
聚苯乙烯	PS	1.590	88~92	30.8
聚碳酸酯	PC	1.586	80~90	29.9
苯乙烯-丙烯酸酯共聚物	NAS	1.533	80~88	42.4
聚4-甲基戊烯-1	TPX	1.465	90	56.2
烯丙基二甘醇聚碳酸酯	CR-39	1.504	92	57.8

21

### 10.2.2 Absorption 吸收

$$\text{透光率} = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha d)$$

吸收系数  $\alpha$  和 样品厚度  $d$  是公式中的变量。

- 可见光波长范围内，多数无定形高聚物无特殊的吸收，吸收系数  $\alpha$  很小，基本是透明的
- 红外光谱区，所有高聚物均有一定的吸收
  - ✓ 红外吸收来自原子、基团的振动
  - ✓ 不同高聚物具有不同的红外吸收。红外光谱是分析、鉴别高聚物的重要方法之一
- 除具有波长选择性外，高聚物对光的吸收还有方向选择性
  - ✓ 两个方向上的吸收系数之差称为二向色性
  - ✓ 红外二向色性可用于测定高聚物的取向度

22

### 10.2.3 Scattering 散射

在入射光的其他方向上，也能观察到散射光

- 一束光通过介质时，除一部分透过外，还有一部分被介质所散射
- 材料透明度的损失，除光的吸收和反射外，主要起因于材料内部对光的散射
  - ✓ 散射，由材料内部结构不均匀性(裂纹、杂质、填料、结晶、共混)所引起
  - ✓ 用于研究高分子的聚集态结构，尤其是球晶的尺寸和形态
- 高分子溶液的散射光强度取决于散射角、溶液浓度，与高分子的分子量、分子尺寸及分子形态有关
  - ✓ 利用高分子溶液的光散射，可测定高分子的分子量、分子尺寸、分子链形态

23

### 10.2.4 Refraction & Reflection 光的折射和反射

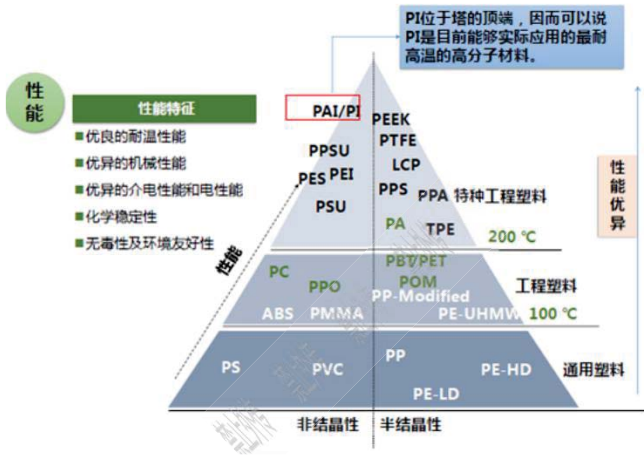
- 折射
  - ✓ 高聚物的折射率一般约为1.5
  - ✓ 各向同性材料具有光学各向同性，只有一个折射率
  - ✓ 结晶、取向及其他各向异性材料，折射率沿不同的主轴方向有不同的数值。该现象称双折射。双折射是研究高聚物形变微观机理的有效方法之一
- 反射
  - ✓ 射在透明物体上的光，除被折射外，还有一部分被反射
  - ✓ 光垂直入射时，

$$\text{反射率} R = \frac{(n-1)^2}{n^2+1} \xrightarrow{n=1.5} R \approx 8\%$$

24



### 10.3.3 Heat Conductivity 导热性



33

- 表征材料导热性的参数：热扩散系数、热导率、定压比热容间相互关系为

$$\alpha = \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho}$$

热扩散系数 (Heat Diffusion Coefficient) is represented by  $\alpha$ . The equation shows it is equal to the thermal conductivity ( $\lambda$ ) divided by the product of specific heat capacity ( $C_p$ ) and density ( $\rho$ ). Labels in the diagram identify  $\lambda$  as 热导率 (Thermal Conductivity),  $C_p$  as 定压比热容 (Specific Heat Capacity at Constant Pressure), and  $\rho$  as 密度 (Density).

- 热导率越大，热传导越快；定压比热容越小，升高温度所需热量也越小
- 热导率大、定压比热容小的材料，热扩散系数大，这样材料的加热就快
- 高分子材料的热导率很小，是优良的绝热保温材料

34

### 10.3.4 Thermal Expansion 热膨胀

与金属相比，高分子材料的热膨胀系数较大。对其使用和加工往往带来不良影响

材料	热扩散系数 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$	热导率 $10^{-3} \text{ W}/(\text{m} \times \text{K})$	比热容 $\text{J}/\text{g} \times \text{K}$	热膨胀系数 $10^{-6} \text{ cm}/\text{cm}^3 \times ^\circ\text{C}$
聚苯乙烯	10	12.6	13.3	50~83
ABS	11	20.9	15.9	60~130
硬聚氯乙烯	15	20.9	10	50~100
软聚氯乙烯	6.0~8.5	12.6~16.7	12.5~20.5	70~250
低密度聚乙烯	16	33.5	23	100~220
高密度聚乙烯	18.5	48.1	23	59~110
聚丙烯	8	13.8	19.3	81~100
聚酰胺	12	23	16.4	80
聚碳酸酯	13	19.3	12.6	68
聚甲醛	11	23	14.7	61~113
聚砜	16	26	12.6	56
聚甲基丙烯酸甲酯		29.3	14.7	50~90
聚三氟氯乙烯		20.9	9.21	36~70
聚四氟乙烯		25.1	11.7	99
醋酸纤维素	12	25.1	16.7	80~180
酚醛塑料(木粉填充)	11	23	14.7	30~45
酚醛塑料(矿物填充)	22	50.2	12.6	30~40
脲醛塑料	14	35.6	16.7	22~36
密胺塑料	8	18.8	16.7	40~45
铜	1200	418680	3.8	17.6
钢	950	4605	4.6	13.3
玻璃	37	83.7	8.4	4.8

35