

# 高分子物理

主讲教师：陈 涛

## 联系方式

办公室： 实验一楼421B  
办公电话： 64251011  
手机： 13032121606  
邮箱： tchen@ecust.edu.cn

2017/9/10

2

## 课件下载：

E-mail/网盘 polymercourseware@163.com  
网盘密码 123456ecust



2017/9/10

3

## 参考书目



1. 何曼君, 陈维孝, 董西侠:《高分子物理》(第二版), 复旦大学出版社。



2. 何曼君, 张红东, 陈维孝, 董西侠:《高分子物理》(第三版), 复旦大学出版社, 上海。



3. 励杭泉, 张晨, 张帆:《高分子物理》, 中国轻工业出版社, 2009。



4. 马德柱, 何平笙, 徐仲德:《高聚物的结构与性能》(第二版), 科学出版社, 2003。

2017/9/10

4

## 参考书目



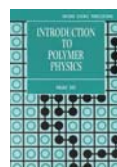
5. 徐世爱, 张德震, 余若冰,《高分子物理习题集》, 华东理工大学出版社, 上海, 2007。



6. 董炎明, 胡晓兰,《高分子物理学习指导》, 科学出版社, 2005



7. Michael Rubinstein, Ralph H Colby, "Polymer Physics", Oxford University Press, Oxford, 1998



8. M. Doi, Translated by H. See, "Introduction to Polymer Physics", Clarendon Press, Oxford, 1996.

2017/9/10

5

## 课程要求与成绩评定

### 遵守课堂纪律

不得迟到、早退、饮食、手机

### 严格考勤

《华东理工大学关于课程考核的有关规定》

### 自觉认真完成作业

不得迟交、抄袭

### 讲授与讨论结合, 教学重点内容随时提醒

2017/9/10

6

## 考试题型

- |           |            |
|-----------|------------|
| (1) 单项选择题 | (6) 简答题    |
| (2) 多重选择题 | (7) 图示/图解题 |
| (3) 选择填空题 | (8) 问答题    |
| (4) 是非判断题 | (9) 计算题    |
| (5) 名词解释  | (10) 推导题   |

## 考试方式

闭卷

结业成绩组成: 平时成绩(20%)+考试成绩(80%)

平时成绩组成: 作业(80%)+考勤(20%)

2017/9/10

7

## 绪 论

### 一、高分子简介

#### 1.什么是高分子

高分子(macromolecule)

是一种许许多多的原子由共价键联结而成的分子量很大(>1万)的化合物。(包括了天然高分子和无机高分子)

聚合物(polymer, high polymer)

小分子单体连接而成的高分子。

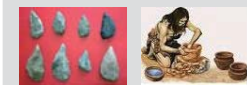


2017/9/10

8

### 2.为什么研究高分子

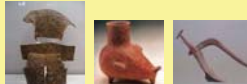
Stone Age (史前几百至几十万年)



Bronze Age (BC 4000-AD)



Iron Age (BC 1500-)



2017/9/10

9



Flory, 1974年诺贝尔化学奖:

“我们的时代将是**聚合物的时代**，实验室里合成的材料已经在很长一段时间内改变了人类的生活方式”。

## 1. 高分子材料用途广泛——代替金属和矿物产品

- 绝缘、坚硬、柔软、轻巧、可降解、自修复，甚至导电
- 信息储存材料、汽车零件、可燃电池、太阳能板、人造器官等，满足人们生活中的各种需求。
- 与机电、交通运输、轻工、国防军工、建筑、航空航天、纺织、农业等各个部门都有关，在国民经济中占据举足轻重的地位。

2017/9/10

10

## 二. 高分子科学的诞生与发展

高分子物理是一门新兴的学科，是在人们长期的生产实践和科学实验的基础上逐渐发展起来的，**实践早于理论**。

第一阶段(蒙昧期)——19世纪中叶以前，天然高分子的应用。

第二阶段(萌芽期)——19世纪末~20世纪初，对高分子的初步认识。

第三阶段(争鸣期)——20世纪初到30年代，高分子学说的建立和兴起。

第四阶段(发展期)——20世纪30年代~60年代，高分子理论的形成与完善，合成技术的发展。

第五阶段(三维立体发展期)——20世纪70年代以来，高分子学科与其它学科交叉、融合，互相渗透。

2017/9/10

13



1877, Kekule: 绝大多数与生命直接联系在一起的天然有机蛋白质、淀粉、纤维素可以由**很长的链**组成，并且这种特殊的结构决定它们具有特殊的性质。但被**有机化学和胶体化学**的声音掩盖。

不能用以往手段提纯和分析，不能升华和结晶，没有固定熔点和沸点，分子量捉摸不定。

非纯粹的化合物，由小分子通过“次价”力结合而成的**聚集体**，这种物质的溶液是**胶体体系**。



1893, Fischer: 将30个氨基酸逐个连接成分散多肽，证明多肽是由氨基酸单元通过正常的一CO—NH—化学键相连而成的**线型长链分子**，孕育了**高分子学说的基本思想**。

2017/9/10

16



2017/9/10

11

## 1. 蒙昧时期(19世纪中叶以前)——天然高分子的科学应用

大量使用天然高分子材料(木材、棉、麻、丝、毛、漆、橡胶、皮革和各种树脂等)，加工中改变天然高分子的化学组成，但不知道化学组成、结构和机理。

中国——**鞣革**(一万~五千年前，使蛋白质中氨基交联)

练丝(周，碱水对丝蛋白的溶解)

豆腐(西汉，凝胶)、冻豆腐(明，蛋白质变性)

造纸(东汉，纤维素)

墨汁(东汉，透明质酸)

世界——天然橡胶靴、“魔球”(2500年前，印第安人)

硫化橡胶(1839, Goodyear, 美国)

火棉(1845, Schonbein, 瑞士)



2017/9/10

14

## 3. 争鸣期(20世纪初到30年代)

1920, 划时代文献《论聚合》，从甲醛和丙二烯的聚合反应出发，认为分子靠正常的化学键结合起来，而非缔合。**高分子学说奠基**

1922, 天然橡胶的加氢，提出链结构模型：分子长度不完全相同，是同系物的混合物，平均分子量。

1924-1932, 改进分子量测定法；研究晶胞与高分子的关系

分子量具有重现性，蛋白质分子量均一；晶胞大小与高分子大小无关，一个高分子可以穿过许多晶胞

1932, 建立黏度和分子量之间定量关系式——Staudinger方程，出版《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》，**高分子科学诞生**。

30年代末，高分子学说终于战胜胶体缔合论。



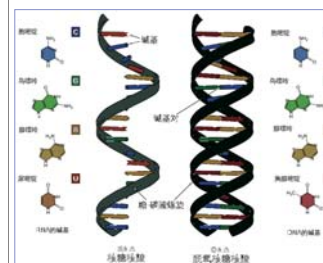
H. Staudinger  
1953诺贝尔化学奖

2017/9/10

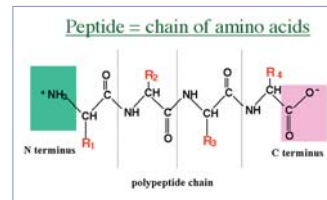
17

## 2. 自然界的生命现象都与高分子有关

人体20%是高分子(蛋白质、核酸、多糖)



DNA/RNA是4种不同核苷酸单体的共聚物



蛋白质是20种氨基酸的共聚物

2017/9/10

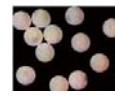
12

## 2. 萌芽期(19世纪末~20世纪初)——有“材料”，无“高分子”

开始研究天然高分子组成与结构，出现了化学改性和人工合成的高分子，但没有认识到材料的高分子本质：



1869, Hyatt, 美国，硝化纤维素+樟脑→赛璐珞，**第一种塑料** 2014.7 赛璐珞乒乓球告别历史舞台，2016年全面停用



1887, Chardonnet, 法国，硝化纤维素制得了**第一种人造丝**



1907, Backeland, 美国，**第一种人工合成聚合物**—酚醛树脂，1907年因此被称为**塑料元年**。



2017/9/10

15

## 4. 发展期(20世纪30年代到60年代)

高分子物理学说基本形成



1927	醇酸树脂AR	1947	环氧树脂EP
1929	聚氯乙烯PVC, 脲醛树脂UF	1948	ABS
1930	聚苯乙烯 PS	1953	低压聚乙烯HDPE
1934	聚甲基丙烯酸甲酯PMMA	1954	聚丙烯PP
1936	聚酯酸乙烯PVAc	1956	聚甲醛POM
1939	高压聚乙烯LDPE, 聚酰胺PA	1958	聚碳酸酯PC, 顺丁橡胶PB
1940	丁基橡胶	1959	异戊橡胶PIP
1941	涤纶纤维PET	1960	聚酰亚胺PI, 乙丙橡胶
1943	聚四氟乙烯 PTFE, 聚氨酯PUR	1965	聚砜PSF
1946	不饱和聚酯UP	1968	聚苯硫醚PPS

2017/9/10

18



高分子物理与高分子化学“分道扬镳”，基本形成独立学科。

1930-1940	W. Kuhn. E. Guth. H. Mark T. Svedberg	统计力学用于高分子链的构象统计，建立橡胶高弹性统计理论 超离心技术用于高分子分子量及分布的测定，测得蛋白质份量
1942	Flory和Huggins Debye和Zimm	用似晶格模型推导出高分子溶液的热力学性质，理论上解释了高分子稀溶液的依数性质 光散射法研究高分子溶液性质，测定了Mw
1949	Flory和Fox M. L. Williams, R. F. Landel, J D. Ferry	热力学与流体力学联系，将高分子溶液黏度、扩散、沉降等宏观性质与微观结构相联系 粘弹性研究重大进展：WLF方程。
1953	Watson和Crick	X-Ray确定DNA双螺旋结构。许多天然和合成高分子具有类似结构。

2017/9/10

19

### 三、高分子科学领域杰出科学家



1953, Hermann Staudinger (德)  
高分子科学奠基人



1963, Karl Ziegler(德) 和 Giulio Natta(意)  
定向聚合及催化剂，奠定了高分子合成工业的基础



2017/9/10

22

### 5. 三维发展的新时期 (20世纪70年代以来)

70年代开始利用**高分子设计**的方法研制高性能高分子材料和具有特殊功能的高分子材料(**功能的高分子材料**)。

**1969 聚偏氟乙烯PVDF压电性的发现**

**1975 聚氮化硫(SN)<sub>x</sub>超导电性发现**

铁电液晶聚合物的合成

2017/9/10

20

### 1977 聚乙炔膜合成方法及高导电性发现

**2000 诺贝尔化学奖** 马克迪米德、白川英树和黑格尔(从左到右)

2017/9/10

### 1979 (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>超导电性发现

感光材料PVK-TNF用于复印技术  
液晶显示工业化

塑料光纤应用

### 80年代 导电高分子加工及应用大发展:

液晶显示器商品化  
压电高分子用于传感器  
分离膜技术进步  
人工器官临床应用  
铁电液晶空间光调制器  
C<sub>60</sub>的发现, 具有超导电性, 非线性光学效应

21

### 四、高分子物理研究内容

#### 1. 高分子的结构

高分子的多层次结构, 包括**单个分子**的结构(链节结构、序列结构)和**聚集态**的结构。

结构是**对材料的性能有着决定性影响**的因素。

#### 2. 高分子材料的性能

**粘弹性**是高分子材料**特有的**、低分子材料所缺乏的性能。

力学性能是材料使用中最重要性能

热性能、表面性能

电、光、声、磁性能等等。



2017/9/10

24

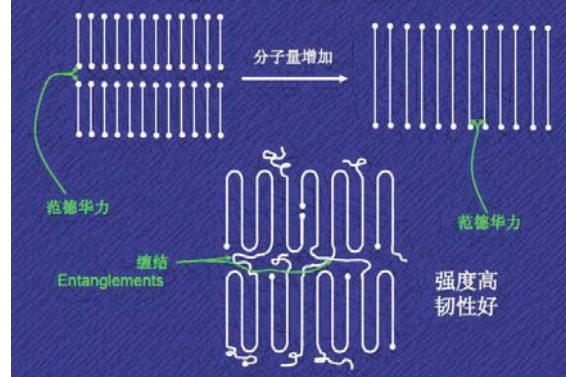
### 3. 高分子的运动

碳原子数n	物质状态	应用
1~4	气体	罐装液化气
5~11	液体	汽油
9~16	中粘度液体	柴油
16~25	高粘度液体	润滑油和润滑脂
25~50	结晶固体	石蜡和蜡烛
50~1000	半结晶固体	纸板用胶粘剂或涂料
1000~5000	韧性塑料固体	各种瓶或容器
3~6×10 <sup>5</sup>	纤维	外科手套、防弹衣

2017/9/10

25

### 石蜡与聚乙烯结构上的不同



2017/9/10

26

从小分子到大分子是**本质上的变化!**

结构上的改变使大分子的分子运动区别于小分子, 从而使性能发生了巨大的变化。



**结构通过运动来决定性能; 性能通过运动来反映结构。**



2017/9/10

27

结构和性能之间通过**分子的运动**而联系起来。

- 聚合物分子链的多层次运动规律（包括链段及分子链运动）
- 聚合物分子链的多层次相互作用规律
- 各种结构对聚合物材料性能及功能的影响

高分子如此庞大，结构如此复杂，运动形式千变万化，用经典力学研究高分子的运动有着难以克服的困难，只有用**统计力学的方法**才能描述高分子的运动。

高分子物理是一门实验科学。

通过本课程学习具备以下能力：

- 1、**学习**本课程知识，能**掌握**聚合物的结构、聚合物的分子运动、聚合物的性能和聚合物结构与性能的表征等内容。
- 2、**综合运用**本课程和其它课程知识，能用高分子材料组成和结构信息的分析方法及相关理论**探究**高分子材料组成-结构-性能及其相互**关系**，**解决**相关复杂工程问题。
- 3、**综合运用**本课程和其它课程知识，**判断和识别**高分子材料制备复杂工程问题的关键**环节和参数**。
- 4、**综合运用**本课程和其它课程知识，**表述**高分子材料工程问题；能将高分子材料结构与性能的知识**用于**高分子**材料成型**工艺中，并能通过优化高分子材料加工成型条件提高高分子材料的性能。

第11章 聚合物的力学性能（支撑课程目标1、2、3、4）

掌握应力、应变、弹性模量（杨氏模量、剪切模量、体积模量）、柔量、泊松比；聚合物的高弹性特点；交联橡胶拉伸过程的热力学分析；熵弹性；理想交联橡胶的统计理论；橡胶的状态方程；高弹性聚合物材料的结构特点；聚合物的蠕变及其分子运动和影响因素、应力松弛及其分子运动和影响因素、滞后和力学损耗及其分子运动和影响因素；聚合物的拉伸行为；聚合物的屈服现象及其机理；聚合物的力学强度影响因素。

五. 高分子物理的学习方法

1. 建立高分子链的概念



2. 以高分子的结构与性能关系为中心
3. 理解的基础上记忆，牢记并理解基本概念
4. 注意上课时的重点

教学基本内容及要求

第7章 高分子的链结构（支撑课程目标1、2）

掌握高分子的分类、键接方式、支化、交联、旋光异构体、几何异构体、高分子分子量及其分布的定义和测定方法、高分子链的构象、末端距、均方末端距、高分子的柔顺性。

第8章 非晶态聚合物（支撑课程目标1、2、3、4）

掌握范德华力、氢键；非晶态聚合物的无规线团模型、两相球粒模型、非晶态聚合物的三种力学状态（玻璃态、高弹态、粘流态）及其分子运动；聚合物玻璃化转变的自由体积理论、玻璃化转变温度的测量方法和影响因素；聚合物粘流温度的影响因素；聚合物熔体的流动特点；影响聚合物熔体流动性的因素。聚合物的取向现象，取向机理；解取向现象；取向结构的稳定；取向的应用。

教学进度安排

课次	内容	时间	周次
1	前言	9月11日	1
2	7.1高分子链的构造、7.2高分子链的构型	9月13日	
3	7.3高分子相对分子质量及其分布、7.5高分子链的构象（一）	9月18日	2
4	7.5高分子链的构象（二）	9月20日	
5	8.1分子间的相互作用、8.2聚合物的非晶态结构模型、8.3非晶态聚合物的热转变和力学状态	9月25日	3
6	8.4非晶态聚合物的玻璃化转变	9月27日	
7	8.5聚合物熔体的粘性流动（一）	10月9日	5
8	8.5聚合物熔体的粘性流动（二）、8.6取向聚合物	10月11日	
9	9.1结晶聚合物的晶体结构(一)	10月16日	6
10	9.1结晶聚合物的晶体结构(二)	10月18日	

六.教学目标

毕业要求	指标点
2、问题分析	2-1能用数学、自然科学、工程科学和专业知识判断和识别高分子材料与工程及相关领域复杂工程问题的关键环节和参数。
4、研究	4-2能够根据专业理论和现有技术手段设计实验方法。
5、使用现代工具	5-2能够使用现代分析测试仪器对高分子材料结构和性能进行表征与预测，具有对信息进行综合分析、归纳和总结的能力，并认识其作用局限性。

第9章 结晶态聚合物（支撑课程目标1、2、3）

掌握晶态聚合物的晶胞；高分子链在晶体中的构象（锯齿链、螺旋链）；缨状微束模型、折叠链模型、插线板模型；聚合物结晶度的测量方法（密度法、DSC法、X-射线衍射法等）；聚合物结晶能力；聚合物结晶过程及其等温结晶动力学的测定；聚合物结晶速率的影响因素；结晶聚合物的熔融特点和熔点测定；影响聚合物熔点的因素；液晶聚合物的分类及其结构特点；聚合物液晶的粘度与浓度关系；聚合物液晶的粘度与温度关系；液晶聚合物的应用。

第10章 高分子的溶液性质（支撑课程目标1、3）

掌握聚合物的溶解特点；聚合物的溶解热力学；聚合物溶剂选择原则；高分子溶液的晶格模型热力学理论；高分子稀溶液热力学理论；高分子溶液的相分离临界条件；高分子基于分子量与溶解度依赖性的分级方法（逐步溶解、逐步沉淀）。

课次	内容	时间	周次
11	9.2结晶聚合物的结晶度、9.3聚合物的结晶过程（一）	10月23日	7
12	9.3聚合物的结晶过程（二）、9.4结晶聚合物的熔融和熔点	10月25日	
13	9.5液晶态聚合物、10.1聚合物的溶解（一）	10月30日	8
14	10.1聚合物的溶解（二）	11月1日	
15	10.2高分子溶液热力学理论(一)	11月6日	9
16	10.2高分子溶液热力学理论（二）	11月8日	
17	10.3高分子溶液的相分离和分级、聚合物多组分混合体系	11月13日	10
18	7.4高分子相对分子质量及其分布的测定（一）	11月15日	
19	7.4高分子相对分子质量及其分布的测定（二）	11月20日	11
20	7.4高分子相对分子质量及其分布的测定（三）	11月22日	

课次	内容	时间	周次
21	7.4高分子相对分子质量及其分布的测定（四） 11.1描述聚合物力学性能的基本物理量	11月27日	12
22	11.2聚合物的高弹性（一）	11月29日	
23	11.2聚合物的高弹性（二）	12月4日	13
24	11.3聚合物的粘弹性（一）	12月6日	
25	11.3聚合物的粘弹性（二）	12月11日	14
26	11.4聚合物的力学强度（一）	12月13日	
27	11.4聚合物的力学强度（二）	12月18日	15
28	总复习、习题课	12月20日	



1. 高分子科学诞生的标志是什么？
2. 在 高分子科学的建立过程中，有哪些科学家曾获得诺贝尔奖，分别有什么贡献？
3. 《高分子物理》主要研究内容是什么？
4. “用离心机把含有蛋白质的胶体溶液在不同温度和不同盐溶液中进行超离心分离时，分子量是均一的：电泳法研究表明，对于一定的蛋白质，每单位质量所带电荷数总是相等的：获得尿素酶结晶”。这些发现为什么不能用胶体缔合理论解释？
5. 举出三种日常见到的人工合成的高分子和天然高分子。