二、高分子材料的结构

Structure of Polymer Material

1

2

近程结构

远程结构

高分子多层次结构

3

2.1 高分子链的近程结构

近程

远程

高分子链走向的远近

4

一级结构（化学结构）— 是构成高分子最基本的微观结构，

包括高分子基本结构单元的化学

结构，立体化学结构。

一级结构研究内容 — 大分子内一个结构单元或几个结构

单元之间的关系，又称近程结构。

一级结构表现的性能 — 极性（Polarity）、沸点（boiling point）、

熔点（Melting point）、密度（Density）、

溶解性（Dissolution）、折光指数

（Refraction index）等。

2.1 高分子链的近程结构（一级结构）

5

化学结构决定什么性能？

聚异戊二烯 — 分子链上有高活性双键，可进行交联

Polyisoprene 反应或引入其他功能团，具有反应性。

6

2.1.1 结构单元的化学组成

确定高聚物的类别，即高聚物的定性分析

决定高分子链的形状和性质，进而影响高聚物的性能。

根据高分子主链的结构，可将高分子化合物分为碳链聚合物(carbon chain polymer )

杂链聚合物(heterochain polymer )

元素有机聚合物(elemento-organic polymer)

无机高分子(inorganic polymer)

2.1 高分子链的近程结构

7

2.1.2 端基

高分子链末端的化学基团，在高分子链中所占的比例极小，不是重复单元的一部分。

对高聚物的化学性质影响很大，特别是对热稳定性影响最大

涤纶：

2.1 高分子链的近程结构

8

通过加入官能团化合物，使PC高分子链封端，以提高PC的热稳定性

2.1 高分子链的近程结构

9

2.1.3 结构单元的键链方式

1. 缩聚物

2. 加聚物

头尾键接 I:\江大工作\课件\材料科学与工程基础\动画\头尾.avi

头头键接 I:\江大工作\课件\材料科学与工程基础\动画\头头.avi

尾尾键接 I:\江大工作\课件\材料科学与工程基础\动画\尾尾.avi

2.1 高分子链的近程结构

10

3. 共轭双烯聚合物的结构

共轭双烯单体聚合时可形成结构不同的单体单元，如最简单的共轭双烯丁二烯可形成三种不同的单体单元：

1,2-加成结构 反式1,4-加成结构 顺式1,4-加成结构

丁二烯：CH2=CHCCH=CH2

2.1 高分子链的近程结构

11

3,4-加成 1,2-加成 反式1,4-加成 顺式1,4-加成

而异戊二烯则可形成四种不同的单体单元：

异戊二烯:

2.1 高分子链的近程结构

12

顺式聚异戊二烯，天然橡胶

等周期为 8.1A ；分子易内旋转具有优良的弹性；

规整性差不易结晶 ；熔融温度 ~30℃

2.1 高分子链的近程结构

13

反式聚异戊二烯，古塔波胶

等周期为 4.7A ；分子不易内旋转无弹性 ；

规整性好较易结晶 ；熔融温度 ~70℃，典型的塑料行为

2.1 高分子链的近程结构

14

2.1.4 结构单元的空间立构

1. 含有1个不对称碳原子的高聚物

旋光异构现象，左旋L，右旋D

化学性质相同，旋光性不同

2.1 高分子链的近程结构

15

（1） 全同立构高分子（isotactic polymer)：主链上的C\*的立体构型全部为D型或L 型, 即DDDDDDDDDD或LLLLLLLLLLL；

H

H

C

C

C

全同I:\江大工作\课件\材料科学与工程基础\动画\全同.avi

2.1 高分子链的近程结构

16

（2） 间同立构高分子（syndiotactic polymer)：主链上的C\*的立体构型各不相同, 即D型与L型相间连接，LDLDLDLDLDLDLD；

R

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

H

H

R

H

H

H

R

H

H

H

R

H

R

间同I:\江大工作\课件\材料科学与工程基础\动画\间同.avi

分子链规整，结晶性好，力学、热学性能高

2.1 高分子链的近程结构

17

（3） 无规立构高分子（atactic polymer)：主链上的C\*的立体构型紊乱无规则连接。

R

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

H

H

H

H

R

H

H

H

R

H

R

H

R

无规I:\江大工作\课件\材料科学与工程基础\动画\无规立构.avi

全同立构 PP ： 熔点 165℃；密度 0.92 ；易结晶塑料

无规立构 PP ： 软化点 80℃；密度 0.85 ；弹性体

2.1 高分子链的近程结构

18

2. 含有2个或3个不对称碳原子的高聚物

有多种立构体

1,3-丁二烯衍生物

R为甲基或苯基，R’为甲基、乙基或丁基

通过1,4加成聚合得到含有三个不对称点的高聚物

即两个不对称原子与一个双键

8种三重有规立构

2.1 高分子链的近程结构

19

2.1.5 支化与交联

分子链构造

线形

长支化

短支化

热塑性

对高聚物的结晶性、力学性能影响的较大

2.1 高分子链的近程结构

-CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

-CH2-

CH2-

CH

CH-

CH2-

CH-

低密度聚乙烯 (LDPE)

乙烯均聚-自由基法(长支链)

-CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

-CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

长支链，支链本身有柔性，结晶度高，硬度、强度不高

20

-CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

高密度聚乙烯 (HDPE)

乙烯均聚-Ziegler-Natta法

线性高分子链，排列规整，结晶度高，硬度、强度高

21

-CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

CH2-

-CH2-

CH2-

CH

CH-

CH2-

CH-

线形低密度聚乙烯 (LLDPE)

乙烯 + 丁烯-1 共聚

-CH2-CH3

-CH2-CH3

-CH2-CH3

短支链，排列不规整，结晶度低，硬度、强度也较低

22

简单网络

互接网络

半互穿网络

互穿网络

23

聚合物网络

热固性，不溶不熔，力学强度、耐热性较高

24

2.1.6 结构单元的键接序列

通过2种或2种以上单体进行共聚，改进聚合物结构、性能和用途的重要途径。

高分子链中存在不同单体结构单元键接序列问题。

2.1 高分子链的近程结构

组成：均聚物与共聚物

均聚物

无规

25

共聚物序列

组成：均聚物与共聚物

嵌段

接枝

26

共聚物序列

如苯乙烯—丁二烯（SB）嵌段共聚物。由两段M1链段与一段M2链段构成的嵌段共聚物。称为ABA型嵌段共聚物。如苯乙烯—丁二—苯乙烯（SBS）嵌段共聚物。由n段M1链段与n段M2链段交替构成的嵌段共聚物，称为(AB)n型嵌段共聚物。

如ABS树脂，SB为主链，A为支链（亦可AB为主链，S为支链）。

典型二元共聚物

27

28

二级结构（称远程结构）—— 单个高分子在空间呈现的各种形状

和分子量及其分布。

二级结构表现的性能 —— 粘度（Viscosity）、柔韧性（flexibility）、

刚性（Rigidity）、粘弹性（Viscoelasticity)等。

完全伸展

的高分子链

一个卷曲的无规线团

周期性有规律

高分子链由于单链内旋转和分子热运动常常处于各种不同的形状。

Stretching Chain

Coiling

Folded Chain

2.2 高分子链的远程结构（二次结构）

29

2.2.1 相对分子质量及其分布

1. 相对分子质量

聚合物是由相对分子质量不等的同系物组成的混合物，存在多分散性。因此常用平均相对分子质量来表示。

根据统计方法不同，平均相对分子质量可分为数均分子量、质均分子量、Z均分子量、粘均分子量。

2.2 高分子链的远程结构

2. 高分子的分子量分布

高分子材料具有多分散性，平均分子量并不能完全表征其分子量，因此还有分子量分布(molecular weight distribution, MWD)的概念。

（1）分子量分布指数D

D值越大，表示分布越宽。天然高分子的D值

可达1，完全均一，合成高分子的D值一般在1.5～50之间。

30

2.2 高分子链的远程结构

（2）分子量分布曲线

31

2.2 高分子链的远程结构

32

高分子的相对分子质量与性能间的关系

小分子化合物没有机械强度，而高分子通常具有较高的机械强度。显然，材料的机械性能随着相对分子质量的增加逐渐提高。

2.2 高分子链的远程结构

33

高分子的机械性能与相对分子质量间的一般关系。

没有机械强度

机械强度不再增加

相对分子质量提高，有利于材料的机械性能发展。但过高的相对分子质量，导致材料熔融时的粘度较大，不利于材料的加工。

重要概念：

在满足材料的机械性能的前提下，高分子的相对分子质量应尽可能小一些，以有利于材料的加工。

2.2 高分子链的远程结构

34

常见聚合物的相对分子质量

2.2 高分子链的远程结构

35

2.2.2 分子的内旋转

小分子的内旋转

C-C 单键：单键的内旋转

2.2 高分子链的远程结构

乙烷分子的内旋转：

非键合的H原子之间的平均距离：2.26~2.37<2.4A

叠同式（顺式） 交叉式（反式）

36

2.2 高分子链的远程结构

37

C-C 单键：单键的内旋转

C=C双键： 键不能内旋转，但如果分子链内含有双键，则邻接的单键也可以发生内旋转。

—C—C=C—C—

柔性

构象

高分子链的内旋转

卷曲成无规的线团

2.2 高分子链的远程结构

构象：由于单键（σ键）的内旋转，而产生

的分子在空间的不同形态。这种形态是

不稳定的，分子热运动即能使其构象发

生改变。

构型：分子中由化学键所固定的原子在空间的

排列。这种排列是稳定的，要改变排列

构型必需经化学键的断裂、重组。

38

2.2 高分子链的远程结构

高分子链的构象

高分子链在分子内旋转作用下可采取各种可能的形态，如取不同的构象，如伸直链、无规线团、折叠链、螺旋链等。

39

2.2 高分子链的远程结构

C—C 单键；键角：109°28ˊ共价键，方向性

二根化学键 构象数：1

三根化学键 构象数：2

四根化学键 构象数：4

五根化学键——8

40

高分子链构象数的估计

n 根化学键——2 n –2

聚乙烯 PE 分子量 M 为56000 ，

共价键数n：4000

其构象数约为 23998 ~ 10 1200

41

2.2.3 末端距

高分子链的构象——形态：卷曲·········伸直

42

2.2 高分子链的远程结构

43

末端距

高分子链两端间的直线距离

由于分子热运动，分子链的构象不断变化

构象可采用末端距的平均值 来描述

实际上 = 0

因为分子热运动的随机性

∴用末端距矢量的平方的平均值描述

即为均方末端距

实际使用根均方末端距

44

1. 柔顺性：高分子链改变构象的一种性质

原因：σ单键的内旋转

柔顺性大小：σ 单键内旋转的难易，构象数的多少

是高分子链最重要的特性

重要性 是高聚物性能区别于低分子物的根本原因

是决定高分子形态和高聚物性能的主要因素

45

2.2.4 高分子链的柔顺性

2.2 高分子链的远程结构

柔顺性大小

单键内旋转的难易

分子结构

主链结构 取代基结构 分子链长度

46

2. 柔顺性的影响因素

（1）主链结构

链因为O、N原子周围的原子比C原子少 ，内旋转的位阻小；而Si-O-Si的键角也大于C-C-C键，因而其内旋转位阻更小，即使在低温下也具有良好的柔顺性。

如：

47

当主链中含非共轭双键时，虽然双键本身不会内旋转，但却使相邻单键的非键合原子（带\*原子）间距增大使内旋转较容易，柔顺性好。

如：

48

当主链中由共轭双键组成时，由于共轭双键因p电子云重叠不能内旋转，因而柔顺性差，是刚性链。

如聚乙炔、聚苯：

因此，在主链中引入不能内旋转的芳环、芳杂环等环状结构，可提高分子链的刚性。

49

（2） 侧基：

侧基的极性越大，极性基团数目越多，相互作用越强，单键内旋转越困难，分子链柔顺性越差。如：

非极性侧基的体积越大，内旋转位阻越大，柔顺性越差；如：

50

对称性侧基，可使分子链间的距离增大，相互作用减弱，柔顺性大。侧基对称性越高，分子链柔顺性越好。如：

51

（3）氢键

如果高分子链的分子内或分子间可以形成氢键，氢键的影响比极性更显著，可大大增加分子链的刚性。

（4）链的长短

如果分子链较短，内旋转产生的构象数小，刚性大。如果分子链较长，主链所含的单键数目多，因内旋转而产生的构象数目多，柔顺性好。

但链长超过一定值后，分子链的构象服从统计规律，链长对柔顺性的影响不大。

52

主链结构： 醚键 柔顺性

孤立双键 柔顺性

键长、键角大 柔顺性

苯环、环状结构 柔顺性

取代基结构: 体积大 柔顺性

极性大 柔顺性

数量多 柔顺性

对称取代 柔顺性

分子链长度：分子量超过一定值后影响不明显

53

54

2.3 三级结构与性质

聚集态结构 —— 大分子与大分子之间的几何排列，

Aggregate state 受二次结构影响较大，在加工成

型过程中形成（晶态、非晶态、

取向态、液晶态等）。

三次结构表现的性能 —— 使用性能（应用性能）、

机械性能等宏观性能。

结构模型

无规线团模型 折叠链缨状胶束粒子模型

非晶态结构是一个比晶态更为普遍存在的聚集形态，不仅有大量完全非晶态的聚合物，而且即使在晶态聚合物中也存在非晶区。

非晶态结构包括玻璃态、橡胶态、粘流态（或熔融态）及结晶聚合物中的非晶区。

55

2.3.1 聚合物的非晶态结构

56

非晶态高聚物(Amorphous Polymer)

(1)玻璃态(Glassy State) T< Tg 链段运动冻结（塑料）

(2)高弹态(Elastomeric State) Tf <T< Tg 链段可自如运动（橡胶）

(3)粘流态(Viscous Flow State) T > Tf 整个分子可运动（熔融态）

玻璃化转变

Glass Transition

Tg

链段开始运动

粘流化转变

Viscou Flow Transition

Tf

整个分子开始运动

57

2.3.2 聚合物的晶态结构

聚合物的结晶能力与分子链结构密切相关，凡分子结构对称（如聚乙烯）、规整性好（如有规立构聚丙烯）、分子链相互作用强（如能产生氢键或带强极性基团，如聚酰胺等）的聚合物易结晶。

58

1. 两相结构模型——缨状胶束模型

要点：单个大分子同时穿过一个或几个非晶区，所以晶区和非晶区是共存的，晶区是若干个高分子链段规整排列堆砌而成，非晶区中大分子链无规排列，互相缠绕在一起。（故而存在结晶度f）

4. 高分子的凝聚态结构

晶态高聚物的结构模型

59

实验

依据：

1、熔点是个范围

2、X-ray衍射：有衍射环和弥散环

3、高分子晶体尺寸为100～600×10－8cm小 于链长10－4～10－3cm

不能解释的事实：单晶、球晶

1. 两相结构模型——缨状胶束模型

4. 高分子的凝聚态结构

晶态高聚物的结构模型

60

要点：整条大分子链是规整的反复的排入到晶格（lattice）中，且分子链能自动调整厚度等以使能量降低。晶片的厚度10 nm

由于每根高分子链在晶区连续的折叠，相邻的链段在晶片中的空间排列是相邻的，所以称为折叠链模型

2. 折叠链模型

4. 高分子的凝聚态结构

晶态高聚物的结构模型

61

不存在晶区，与X－ray衍射结果不符－有弥散环（dispersion ring）

解释的事实

形成单晶

2. 折叠链模型

4. 高分子的凝聚态结构

计算机模拟折叠过程

7ns结晶

晶态高聚物的结构模型

62

3. 隧道折叠链模型（Flory提出）

4. 高分子的凝聚态结构

综合了高聚物晶态结构中所有可能存在的各种形态。

晶态高聚物的结构模型

63

（a）非晶态PS的衍射花样（b）晶态等规PS

图中可以看出，等规立构PS既有清晰的衍射环（同心圆——德拜环），又有弥散环，而无规立构PS仅有弥散环或称无定形晕

4. 高分子的凝聚态结构

晶态高聚物的结构模型

64

形态：丰富多样

4. 高分子的凝聚态结构

晶态高聚物的结晶形式

根据结晶条件不同，可形成多种形态的晶体：

单晶、球晶、伸直链晶片、纤维状晶片和串晶等。

65

1.单晶 Single Crystal

PE单晶

稀溶液，慢降温

螺旋生长

i-PS单晶

175℃从0.003%的溶液中缓慢结晶

a. 条件：具有规整化的线形高分子从极稀溶液（浓度0.01～0.1%）溶液中缓慢结晶形成

b. 具有规则几何形状的薄片状的晶体。厚度：10nm；大小：几个或几十个微米

c. X-ray衍射研究结果：在晶片中，链垂直于晶面，这说明晶片中高分子链是折叠起来的（能量最低）。

4. 高分子的凝聚态结构

66

2. 树枝状晶 Dendritic crystal

a. 条件：溶液浓度较大(一般为0.01～0.1%)，温度较低

b. 生长方式：高分子的扩散成为结晶生长的控制因素，此时在突出的棱角上要比其它邻近处的生长速度更快，从而倾向于树枝状地生长，最后形成树枝状晶体。

PE

PEO

4. 高分子的凝聚态结构

67

3. 球晶 Spherulite

是高聚物晶体中最常见的结晶形式

a. 生成条件：

高分子浓溶液中析出

熔体冷却，不存在应力或流动力

b. 外观：圆球形

直径在5～10微米

4. 高分子的凝聚态结构

聚乙烯球晶的扫描电镜照片

68

偏光显微镜观察——黑十字消光图形

聚戊二酸丙二醇酯

球晶的基本特点在于其外貌呈球状，但在生长受阻时呈现不规则的多面体。因此，球晶较小时呈现球形，晶核多并继续生长扩大后成为不规则的多面体

4. 高分子的凝聚态结构

69

4. 伸直链晶体：

a. 生成条件：在高温高压（如挤出）下结晶

b. 特点：在晶体中，高分子链完全伸展，平行规整排列，晶片厚度于分子链长度相当

高温高压下得到的PE伸直链晶体

4. 高分子的凝聚态结构

70

热力学上最稳定的晶体

聚乙烯在226℃于4800大气压下结晶8小时得到的伸直链晶：

晶体的熔点为140.1℃；结晶度达97%；

密度为0.9938克/厘米3；伸直链长度达3×103nm

那么，通常情况下的聚合物结晶都是一种亚稳态。

4. 高分子的凝聚态结构

71

5. 串晶（多晶） Shish-kebab structure

a. 生长条件：在溶液中强烈搅拌等应力作用下得到

脊纤维：伸直链构成

附晶：折叠连构成

中心轴

片晶

4. 高分子的凝聚态结构

液晶态是晶态向液态转化的中间态，既具有晶态的有序性（导致各向异性），又具有液态的连续性和流动性。

根据形成条件的不同分为：

热致性液晶，溶致性液晶，电致型液晶，压致型液晶，流致型液晶

72

4. 高分子的凝聚态结构

液晶温度计

液晶显示屏

2.3.3 聚合物的液晶态结构

（1）高分子液晶形成条件

聚合物要形成液晶，必须满足以下条件：

（i）分子链具有刚性或一定刚性，并且分子的长度与宽度之比R>>1，即分子是棒状或接近于棒状的构象。

（ii）分子链上含有苯环或氢键等结构；

（iii）若形成胆甾型液晶还必须含有不对称碳原子。

73

4. 高分子的凝聚态结构

结构特征：

（i）致晶单元：苯环、脂肪环、芳香杂环

（ii）刚性连接单元：亚氨基（-C=N-）、偶氮基（-N=N-）、酯基（-COO-）

（iii）端部：柔性易弯曲的基团。如，-R-, -OR-, -COOR-, -CN-等

74

4. 高分子的凝聚态结构

（2）高分子液晶的分类

高分子液晶有三种不同的结构类型：近晶型、向列型和胆甾型。

75

4. 高分子的凝聚态结构

（i）近晶型：棒状分子通过垂直于分子长轴方向的强相互作用，互相平行排列成层状结构，分子轴垂直于层面。棒状分子只能在层内活动。

76

4. 高分子的凝聚态结构

扇形织构

（ii）向列型：棒状分子虽然也平行排列，但长短不一，不分层次，只有一维有序性，在外力作用下发生流动时，棒状分子易沿流动方向取向，并可流动取向中互相穿越。

77

4. 高分子的凝聚态结构

（iii）胆甾型：棒状分子分层平行排列，在每个单层内分子排列与向列型相似，相邻两层中分子长轴依次有规则地扭转一定角度，分子长轴在旋转3600后复原。

两个取向相同的分子层之间的距离称为胆甾型液晶的螺距。

78

4. 高分子的凝聚态结构

79

取向：一维有序， 二维有序

结晶：三维有序

1.取向（orientation）

在某种外力作用下，分子链或者其他结构单元沿着外力作用方向择优排列的结构

4. 高分子的凝聚态结构

2.3.4 聚合物的取向态结构

80

取向单元

分子取向

双轴取向：材料沿两个互相垂直的方向（X,Y)拉伸，面积增加，厚度减小，高分子链或链段倾向于与拉伸平面平行排列，但是在x，y面上无序

晶粒取向：晶粒的晶轴或者晶面朝着某个方向 或与某特定方向成一定角度

4. 高分子的凝聚态结构

81

整链：高分子的各个链段协同作用，在粘流态下实现性能，分子链具有各向异性

链段：由单键的内旋转造成的，在高弹态就可以进行性能：各向异性不明显

2. 取向的机理：

4. 高分子的凝聚态结构

82

4. 高分子的凝聚态结构

83

3. 取向的特点：

取向是一种分子有序化的过程，外力除去后，在热运动影响下，高分子链又趋向于无序－－解取向。取向在热力学上是非平衡态。取向条件不同，取向单元也不相同。

4. 高分子的凝聚态结构

84

2.4 高级结构

织态结构 —— 高分子与小分子的复合体，

高分子在生物体中的结构。

如涂料，橡胶制品，人类

或动物的毛发、皮肤等等。

具有更复杂的功能。

85

加聚缩聚

小分子

单链旋转

复合成型

一级结构

primary structure

二级结构

secondary structure

三级结构

tertiary structure

高分子化学

Macromolecular chemistry

高分子物理

Macromolecular physics

高分子加工工程

Macromolecular processing project

高分子性能 Polymer Properties

高分子链

低势能分布高分子构象

Vander wals force

Hydrogen bond

聚集态

Molecules

Polymerization

Polymerizationchain

Single chain rotation

Conformation

Aggregation

ComplexMolding

小 结

高级结构

86

高 分 子 链 的 一 级 结 构

Composition 结构单元的化学组成

Connect way 结构单元的 链接方式

支 化 与 交 联Branching and crossing

结构单元间链接顺序 Placement sequence

立体构型的空间排列Stereorgular space arrangement

高分子链二级结构

高分子的大小Polymer size

高分子形态 Polymer conformation

高 分 子 链 结 构

高分子三级结构

高 聚 物 结 构

化学性能

决定功能

分子间作用

力决定功能

构象大小

决定功能

共同决定功能

高分子功能性

87

高分子材料结构与性能的关系

高分子材料结构与性能的关系— 构效关系

高分子材料的许多独特的物化性能及特殊功能

功能团性质

关键作用

聚合物骨架性质

通用性能：润湿性、疏水性等

特殊性能、功能

2.6 高分子材料的性能

Properties of Polymer Material

88

89

2.6.1 溶解性

溶胀

高分子线团

溶解

分子量、分子形状、聚集态…

90

极性相似原则

极性高聚物——极性溶剂

非极性高聚物——非极性溶剂

天然橡胶————苯、石油醚

聚苯乙烯————苯

聚甲基丙烯酸酯————丙酮

聚丙烯腈————二甲基甲酰胺

溶剂选择的原则

91

溶度参数相近原则

非极性体系Hildebrand公式

溶度参数（内聚能密度的平方根）

单位：（卡/厘米3）1/2 （焦尔/厘米3）1/2

一般：

溶剂选择的原则

92

2.6.2 介电常数

1）绝缘性：

体积电阻率Rv=V/Iv 》109Ω·cm的物质 。

通用高分子材料的绝缘性一般都大于109Ω·cm。

2）介电性：在绝缘体上施以电压产生极化现象的性质。

D=ε· E D-电通量密度； E-交流电场

介电常数

93

通用高聚物的体积电阻率、介电常数

94

使高分子材料具有导电性的方法：

（1）设计、合成出高聚物本身（骨架）具有导电性；

如：电子导电：大π键共轭体系（聚乙炔、对聚苯）

（2）将导电性填充剂分散到高分子中-复合材料。

如：导电银浆中加入了大量的银粉

2.6.3 导电性

95

A

C

强度

聚合度

B

高分子的强度与分子量密切相关

A 点是初具强度的最低聚合度，A点以上强度随分子链迅速增加

B 点是临界点，强度增加逐 渐减慢

C 点以后强度不再明显增加

不同高分子初具强度的聚合度和临界点的聚合度不同，如

A B

尼龙 40 150

纤维素 60 250

乙烯基 100 400聚合物

2.6.4 力学性能

模量;应力;应变(形变);强度;硬度等

拉伸强度(断裂强度/弯曲强度/冲击强度)σ;断裂伸长率ε

三种基本的应变类型

简单拉伸 简单剪切 均匀压缩

高聚物力学性能的特点

高弹性，粘弹性，比强度特高

96

2.6.4 力学性能

97

高分子材料有五类典型的应力-应变曲线：

高分子材料五类典型的应力-应变行为的卡通图

硬而脆：在较大应力作用下，材料仅发生较小的应变，并在屈服点之前发生断裂，具有高的模量和抗张强度，但受力呈脆性断裂，冲击强度较差

强而韧：具高模量和抗张强度，断裂伸长率较大，材料受力时，属韧性断裂

硬而强：在较大应力作用下，材料发生较小的应变，在屈服点附近断裂，具高模量和抗张强度

软而韧：模量低，屈服强度低，断裂伸长率大，断裂强度较高，可用于要求形变较大的材料

软而弱：模量低，屈服强度低，中等断裂伸长率。如未硫化的天然橡胶

应力与应变

常见塑料的拉伸和弯曲强度

98

99

2.6.5 热性能

小分子

高分子

受热时相变的改变

100

Temperature

Tg：玻璃化温度

Tm：熔点

2.6.5 热性能

玻璃态

高弹态

粘流态

101

高聚物的耐热性能（热稳定性能）

高聚物的导热性能

高聚物的热膨胀性能

高聚物的比热（热容）

2.6.5 热性能

（1） 耐热性能（热稳定性能）

热稳定性能——高聚物的弱点

“热”在实际应用中的重要性

使用寿命 小型化 轻量化 可靠性 使用条件

102

103

（2） 导热性

使用中的要求：隔热材料——导热性小

电绝缘材料——导热性大

聚合物——热绝缘体

（一般聚合物不导电，热不能通过自由电子传递）

聚合物热量的传递——分子间的碰撞

（分子间排列疏松——导热性较差）

聚合物导热系数——0.1~0.3 J/smk)

（3） 热膨胀性能

使用中的要求：影响聚合物制品尺寸稳定性

聚合物与其它材料的粘结性

热膨胀性——依赖于原子间的相互作用随温度

的变化

共价键中——原子间作用越大热膨胀系数越低

（石英、金属为三维有序晶格）

聚合物——分子链方向是共价键

其它方向仅是分子之间的作用力

聚合物热膨胀系数范围：6~3010-5 m / m.oC

104

（4） 比热（热容）

比热——与物质的电子结构和晶格

结构有关

在玻璃化转变时比热发生明显变化

结晶聚合物熔融时比热出现最大值

聚合物比热范围：

0.5 ~ 2.3 kJ / kg.k

105

106

1）透光性：透明性、折射、色散、反射

2）光电转换：太阳能电池

大π共轭体系受阳光照射产生电子移动- 导电

3）光敏性：光固化涂料、光致变色、光成像体系（光刻胶、

印刷版、照片）

2.6.6 光学性能

107

2.6.7 燃烧性

108

重量轻

易加工

化学惰性

色彩丰富

…….

2.6.8 其他性能

109

发现新现象，开发新技术，揭示新规律，发展基本理论

开发新材料：向着性能极限、奇异性能、综合性能、

结构与多功能一体化等方向发展

过程设计

有效调控

小结

三、高分子材料的制备

Preparation of Polymer Materials

110

聚合过程

3. 1 高聚物的合成(The synthesize of the polymer materials)

小分子合成高分子的聚合方法在大类上有以下五类。

加成聚合(additive polymerization)：

含烯烃类加成聚合。阴阳离子聚合(anionic and cationic polymerization)、自由基聚合(free radical polymerization)、原子转移自由基聚合(atom transfer free radical polymerization)、光引发(light initiation)、热引发(heat initiation）

配位聚合(coordinate polymerization)：

利用齐格勒—纳塔金属催化剂(Ziegler-Natta catalyst)

112

缩合聚合(condensation polymerization)：

二醇— 二酸 ，二胺 — 二酸，二异氰酸酯 — 二醇

开环聚合(ring opening polymerization)：

环状化合物开环聚合

加成缩聚(addition polycondensation)：

(甲醛+酚、二甲酚类) + 尿 素、三聚氰胺 大分子

高分子改性(the modification of the macromolecular materials)：

纤维素、淀粉等改性

113

1、 加成聚合(additive polymerization)

含双键(double bond)类乙烯基单体：P轨道上的π电子移动的方式决定了反应是以自由基形式还是离子型进行。按照单烯CH=CHX中取代基(substiturent)X电负性次序和聚合倾向的关系排列如下：

取代基X： NO2 CN COOCH3 CH=CH2 C6H5 CH3 OR

自由基聚合(free radical polymerization)

阴离子聚合(anionic polymerization)

阳离子聚合(cationic polymerization)

114

115

自由基聚合过程

自由基聚合（1）含单个碳碳双键分子的聚合：

n CH2 = CH

(CH2 CH)n

(CH2 － CH)n

n CH2 = CH

氯乙烯

聚氯乙烯

苯乙烯

聚苯乙烯

特点： 引发剂形成自由基引发聚合

116

自由基聚合（2）含共轭碳碳双键分子的聚合：

n CH2 = CH CH = CH2

CH2 CH = CH CH2

n CH2 = C CH = CH2

CH2 C = CH CH2

丁二烯-1,3

1,4-聚丁二烯

异戊二烯-1,3

1,4-聚异戊二烯

117

自由基聚合（3）含单个碳氧双键分子的聚合：

n C = O

(CH2 － O)n

甲醛

聚甲醛

118

离子聚合(ionic polymerization)在介电常数(dielectric constant)大的介质中，反应速度快，离子对(ion pair)松弛,易于形成游离的离子(dissociative ion)。

自由基聚合(free radical polymerization) ：慢引发，快增长，速终止

阴离子聚合(anionic polymerization) ：快引发，慢增长，无终止

阳离子聚合(cationic polymerization) ：快引发，快增长，易转移，难终止

各类聚合特点比较：

119

2、 配位聚合(coordinate polymerization)

常温常压下，以齐格勒—纳塔金属催化剂(Ziegler-Natta catalyst来合成立构规整性(stereoregularity)高聚物， α-烃与催化剂结晶表面上的过渡金属原子进行配位。在作为阴离子的烷基铝的烷基上进行加成，加成在丙烯的α-C上，链增长在β-C上进行，依次吸附新单体，反复配位进行加成而完成的。

120

3、 缩合聚合(condensation polymerization)

二元酸 + 二元胺 聚酰胺 + 水 平衡常数K=400/200℃

　　缩合反应易产生逆反应，尤其是酯化，所以在反应过程中要不断的 移去反应产生的水。

二元醇 + 二元酰氯 聚酯

　　此反应特殊，由于反应速度极快，所以只能通过界面聚合(interfacial polymerization)来达到目的。

注意

注意

121

122

缩合聚合过程

缩合聚合：尼龙（聚酰胺）

HOOC  R  COOH + H2N  R’ NH2 + HOOC  R  COOH

N OC  R  CO N  R’ N OC  R  CO  N

H

H

H

H

123

缩合聚合：聚酯

HOOC  R  COOH + HO  R’ OH + HOOC  R  COOH

OC  R  CO O  R’ O OC  R  CO

124

4、 其他聚合反应

加聚反应(addition polymerization)：

加成缩聚反应(addition polycondensation)：

甲醛 + 酚类 酚醛树脂

加成

二异氰酸酯 + 含活泼氢 加聚产物

开环聚合反应(ring-opening polymerization)：

125

逐步加成聚合：聚氨酯

CH3

HOROH + O=C=N

N=C=O + HOROH

CH3

NCROCN

NCORCN

126

开环聚合

CH2

CH2 CH2

O

O

O

O

CH2

CH2

CH2  O CH2 O CH2 O

CH2 CH2 O

127

所有单体必须至少是双功能化的，即至少含有两个反应点，可概括为三大类：

（1）含两个（或以上）末端功能基(functional group)的单体，如：

羟基酸(carboxyl acid)：HO-Z-COOH

氨基酸(amino acid)：H2N-Z-COOH

二元 胺(diamine)：H2N-Z-NH2

二元羧酸(dibasic carboxylic acid)：HOOC-Z-COOH

二元醇(dihydric alcohol)：HO-Z-OH等

聚合反应：通过单体功能基之间的反应进行，为逐步聚合反应(step reaction polymerization)。

聚合反应的单体(monomer of polymerization)

128

（2）含多重键的单体，如：

C=C双键：乙烯、丙烯、苯乙烯等

C≡C三键：乙炔及取代乙炔

C=O双键：甲醛等

聚合反应(polymerization reaction)：多通过单体中重键加成反应(additional polymerization)进行，为链式聚合反应(chain polymerization)。

（3）杂环单体(heterocyclic monomer)，如：

聚合反应：开环聚合(ring opening polymerization) ，依条件不同可为逐步或为链式聚合反应。

129

聚合实施方法：

1.本体聚合－有机玻璃

2.溶液聚合－聚丙烯酰胺

3.悬浮聚合－聚氯乙烯

4.乳液聚合－ABS　聚丙烯酸酯

5. 熔融缩聚—尼龙

3.2聚合过程

130

单体本身或加入少量的引发剂

没有溶剂，分散介质

有自动加速现象

不易散热

本体聚合

特点：

得到的产物纯净，宜于生产透明浅色的制品；

宜于制板材和型材。

131

溶液聚合

单体与引发剂溶于溶剂中进行的聚合

产物分子量低，反应速率低

伴有链转移反应

易散热

特点：

溶剂脱除比较难，在高分子工业生产中比较重要

所得的聚合物溶液可直接使用

132

悬浮聚合

单体、引发剂、悬浮剂

强烈的机械搅拌使单体在水中分散成小液滴

反应的场所在单体小液滴中

产物为微球，粒径约为0.05~2mm

特点：

产物较纯净，制备微球的一种典型方法

133

乳液聚合

单体、引发剂、乳化剂

按胶束的机理形成乳胶粒，并在其中聚合

易散热

产物为微球，粒径约0.05~1μm

特点：

得到的产物纯净，宜于生产透明浅色的制品；

宜于制板材和型材。

134

熔融缩聚

单体、催化

没有溶剂

高温

特点：

135

共混聚合物(polymer blend)

通过简单的工艺过程把两种或两种以上的均聚物或共聚物或不同分子量、不同分子量分布的同种聚合物混合而成的聚合物材料，也称聚合物合金。

通过共混可以获得原单一组分没有的一些新的综合性能，并且可通过混合组分的调配（调节各组分的相对含量）来获得适应所需性能的材料。

共混与共聚的作用相类似，共混是通过物理的方法把不同性能的聚合物混合在一起；而共聚则是通过化学的方法把不同性能的聚合物链段连在一起。

3.3聚合的共混

136

通过共混可带来多方面的好处：

（1）改善高分子材料的机械性能；

（2）提高耐老化性能；

（3）改善材料的加工性能；

（4）有利于废弃聚合物的再利用。

共混与共聚相比，工艺简单，但共混时存在相容性问题，若两种聚合物共混时相容性差，混合程度（相互的分散程度）很差，易出现宏观的相分离，达不到共混的目的，无实用价值。

通过加入相容剂（增容剂）来提高聚合物共混的相容性。

3.3聚合的共混

137

138

本章小结

Brief Summary

139

一级结构与功能

一级结构（化学结构）—— 是构成高分子最基本的微观结构，

包括高分子基本结构单元的化学

结构，立体化学结构。

一级结构研究内容 —— 大分子内一个结构单元或几个结构

单元之间的关系，又称近程结构。

一级结构表现的性能 —— 极性、沸点、熔点、密度、溶解性、

折光指数、等规度等。

140

二级结构与性能

二级结构（称远程结构）—— 单个高分子在空间呈现的各种形状

和分子量及其分布。

二级结构表现的性能 —— 粘度、柔韧性、刚性、粘弹性等。

完全伸展

的高分子链

一个卷曲的无规线团

周期性有规律

高分子链由于单链内旋转和分子热运动常常处于各种不同的形状。

141

三级结构与性质

聚集态结构 —— 大分子与大分子之间的几何排列，

受二次结构影响较大，在加工成

型过程中形成（晶态、非晶态、

取向态、液晶态等）。

三次结构表现的性能 —— 使用性能（应用性能）、

机械性能等宏观性能。

142

高级结构

称织态结构 —— 高分子与小分子的复合体，

高分子在生物体中的结构。

如涂料，橡胶制品，人类

或动物的毛发、皮肤等等。

具有更复杂的功能。

143

加聚缩聚

小分子

单链旋转

复合成型

一级结构

primary structure

二级结构

secondary structure

三级结构

tertiary structure

高分子化学

Macromolecular chemistry

高分子物理

Macromolecular physics

高分子加工工程

Macromolecular processing project

功能高分子 functional polymer

高分子链

低势能分布高分子构象

Vander wals force

Hydrogen bond

聚集态

Molecules

Polymerization

Polymerizationchain

Single chain rotation

Conformation

Aggregation

ComplexMolding

高级结构

144

高 分 子 链 的 一 级 结 构

Composition 结构单元的化学组成

Connect way 结构单元的 链接方式

支 化 与 交 联Branching and crossing

结构单元间链接顺序 Placement sequence

立体构型的空间排列Stereorgular space arrangement

高分子链二级结构

高分子的大小Polymer size

高分子形态 Polymer conformation

高 分 子 链 结 构

高分子三级结构

高 聚 物 结 构

化学性能

决定功能

分子间作用

力决定功能

构象大小

决定功能

共同决定功能

高分子功能性

145

高分子材料结构与性能的关系

功能高分子材料结构与性能的关系— 构效关系

功能高分子材料的许多独特的物化性能及特殊功能

功能团性质

关键作用

聚合物骨架性质

通用性能：润湿性、疏水性等

特殊性能、功能

146

结 构

运 动

性 能

功 能

14