



9.4 有机高分子材料

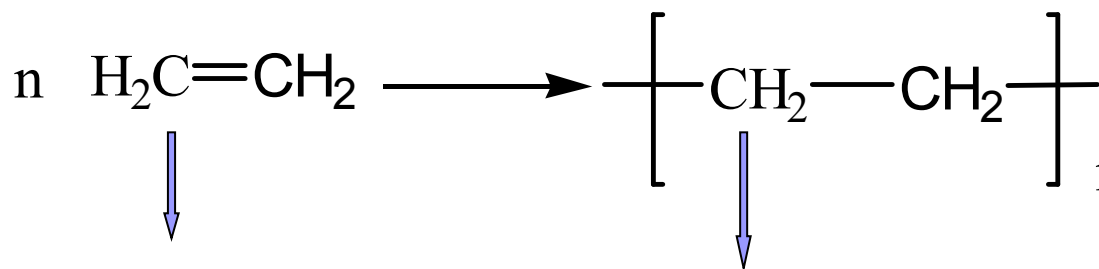


棉、麻、丝、毛、角、胶、塑料、橡胶、纤维…它们是人们越来越熟悉的有机高分子材料。无论是天然的或合成的这类材料，在人们的生活和工程技术中都占有越来越重要的地位。

高分子化合物：由一种或几种低分子化合物聚合而成的相对分子量较高的化合物（**也称高聚物**）



一、单体、结构单元、聚合度



单体

结构单元

聚合度(n)

能聚合成高分子
的低分子化合物

(重复单元或链
节)

(重复单元数)



二、相对分子质量:

(1) 高分子化合物的相对分子质量应为：

$$M = \text{链节化学式量} \times n$$

(2) 高聚物的相对分子质量只有平均意义。

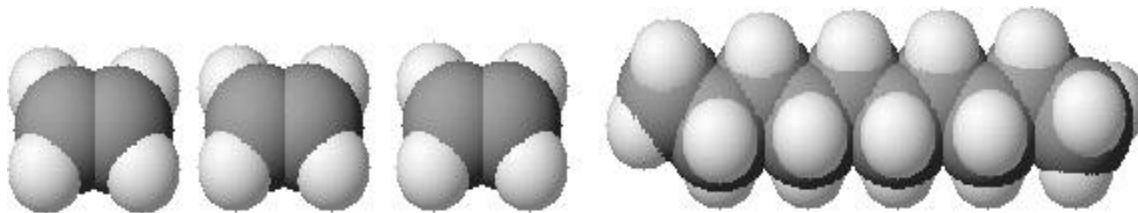
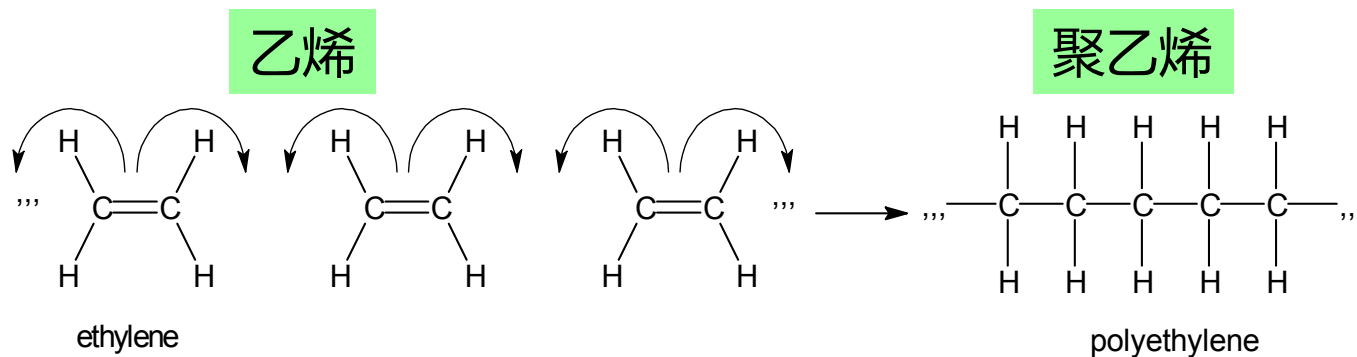
(3) 由于聚合度不同引起的高聚物相对分子质量各不相同的现象——高聚物相对分子质量的多分散性

(4) 高聚物——链节相同而聚合度不同的混合物。

加聚反应 (Addition polymerization)

由一种或几种有不饱和键的单体通过加成反应合成高分子化合物的反应。

如：

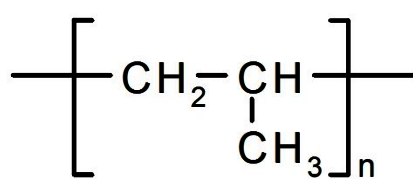




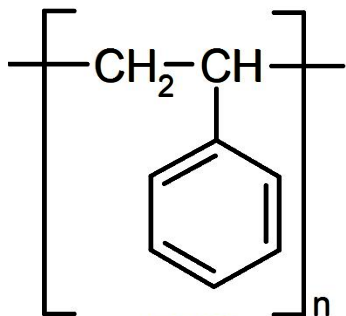
特点：

- 1) 参与加聚反应的单体具有不饱和键;
- 2) 没有小分子物质产生，高聚物化学组成与单体相同;
- 3) 加聚反应快，副产物较少.

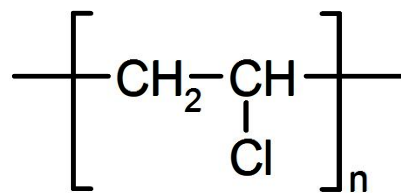
加聚反应可分为：均聚，共聚（又分接枝、镶嵌共聚）。



PP



PS



PVC

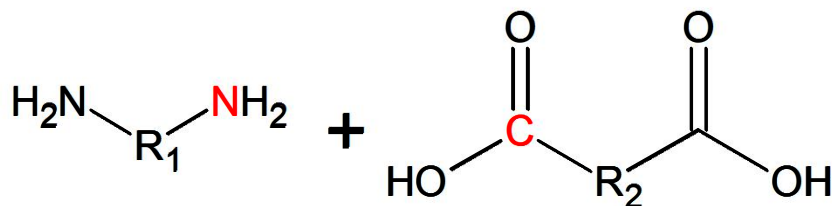
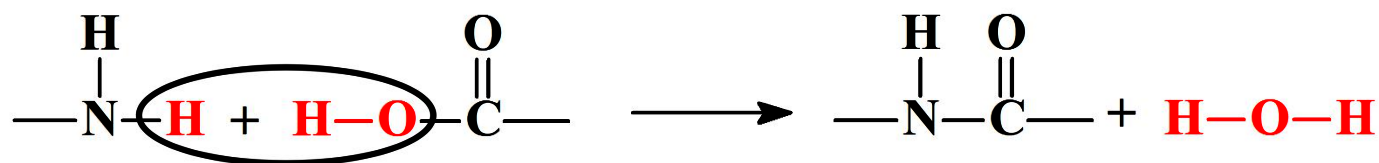


高分子化合物的合成反应

大学化学

缩聚反应 Condensation Polymerization

具有两个或两个以上官能团的一种或几种单体缩合成高聚物，同时析出低分子物质（如：水、氨、醇、卤化物等）的反应。





特点：

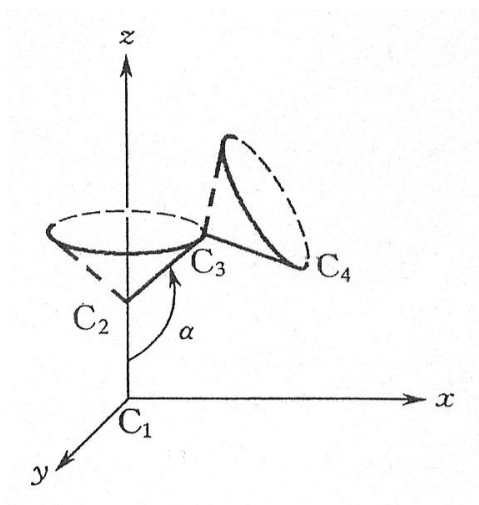
- 1) 单体必须含有两个或两个以上的官能团；
- 2) 有小分子副产物生成，高聚物化学组成与单体不同。

缩聚反应可分为：

- (按产物) 体型缩聚，线型缩聚；
- (按单体) 均缩，混缩，共缩。

高聚物的相对分子质量很大，所以，分子间力很强。因此，高聚物无气态，机械强度较高。

高分子链中有许多C-C键，此单键可按键角自由旋转。



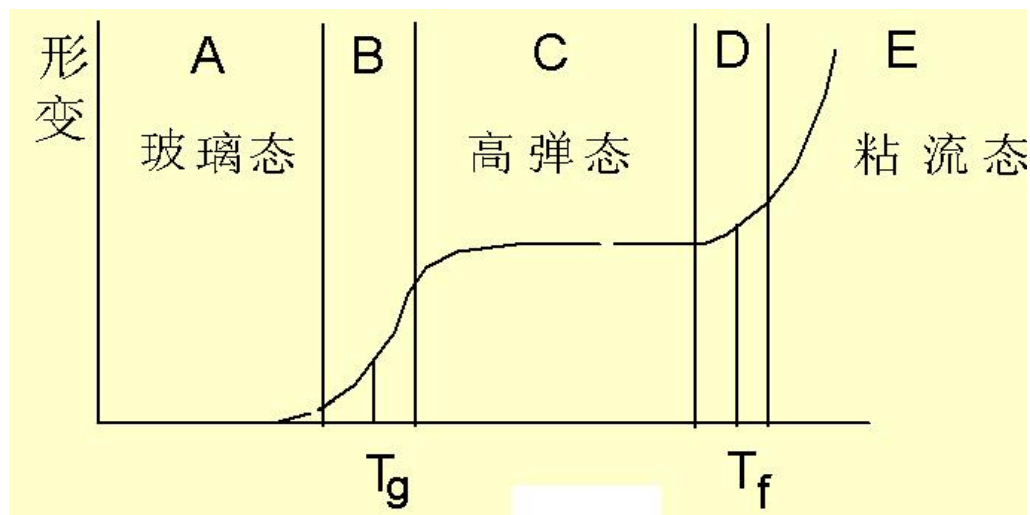
单键内旋转示意图



高聚物的物理状态

大学化学

非晶态高聚物随温度的变化，从固态逐步变为液态的过程中，出现三种不同的力学状态，即玻璃态、高弹态和黏流态。



$$T < T_g$$

$$T_g \sim T_f$$

$$T > T_f$$



两个重要的转变温度

玻璃化温度 (T_g)

由玻璃态向高弹态的转变温度

粘流化温度 (T_f)

由高弹态向粘流态的转变温度

塑料： T_g 高于室温的高聚物

橡胶： T_g 低于室温的高聚物



塑料与橡胶的划分

大学化学

聚合物	T_g (°C)
天然橡胶	- 73
聚氯乙烯	75
聚苯乙烯	100



(1) 玻璃态（对塑料）、高弹态（对橡胶）是使用状态，粘流态是工艺状态。

(2) 塑料的 T_g 应高于室温。

T_g 是塑料使用的最高温度；

橡胶的 T_g 应低于室温。

T_g 是橡胶使用的最低温度。

(3) 为便于加工， T_f 应低些。

如塑料， $T_f - T_g$ 差应小；

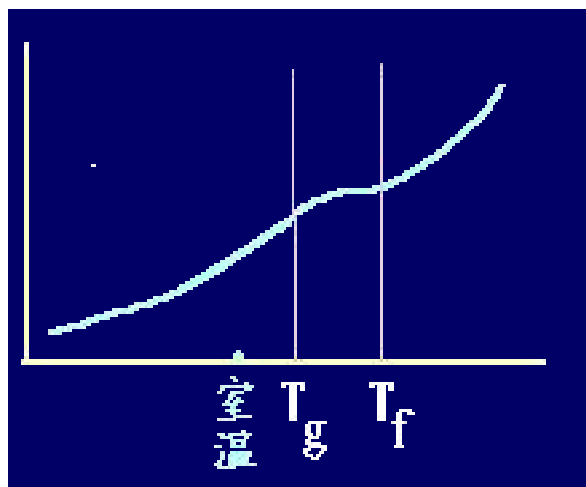
为利于使用， T_f 应高些。如橡胶。



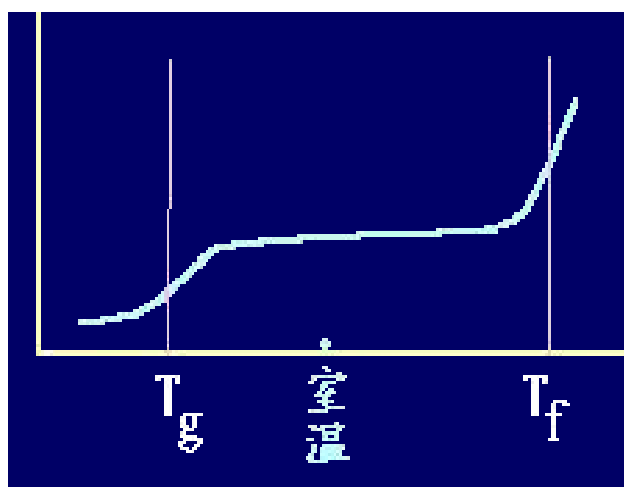
思考题

大学化学

1. 以下两种温度-形变曲线，各对应于何种高分子材料（塑料或橡胶）？



A



B