



# 高分子材料化学

赵凌云

[lyzhao@Tsinghua.edu.cn](mailto:lyzhao@Tsinghua.edu.cn)

Tel & Wechat: 13699268273

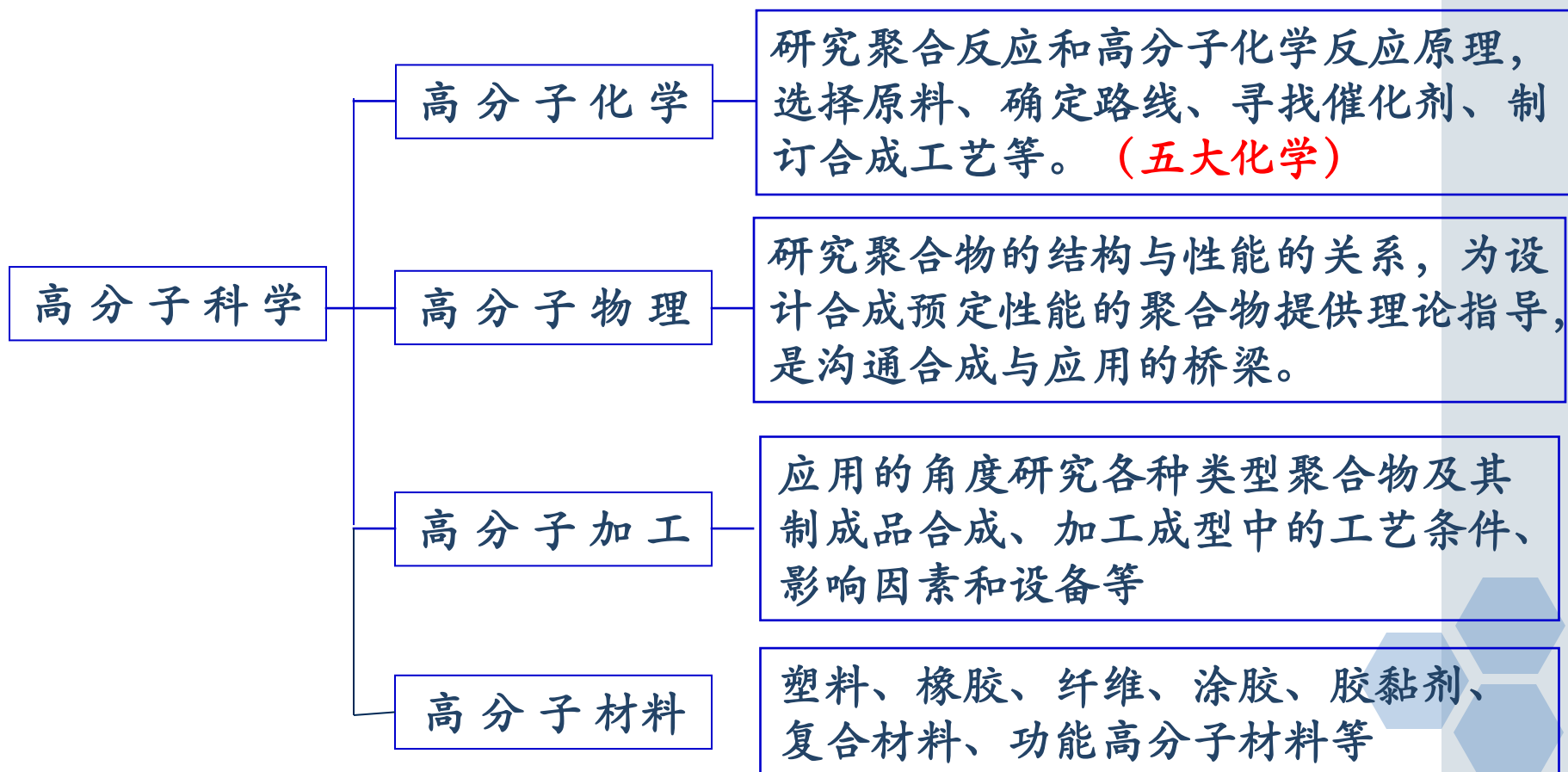
Office: B820





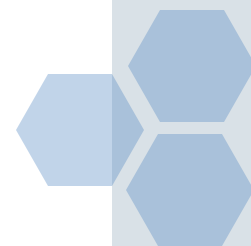
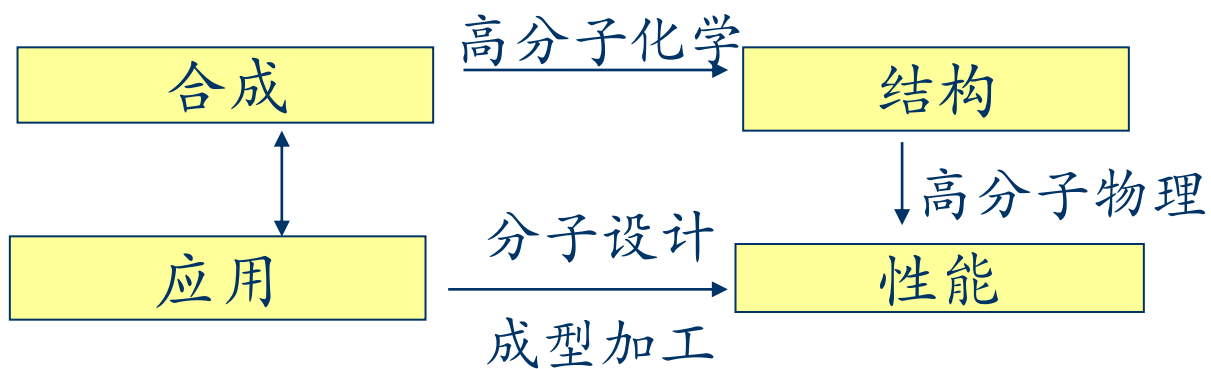
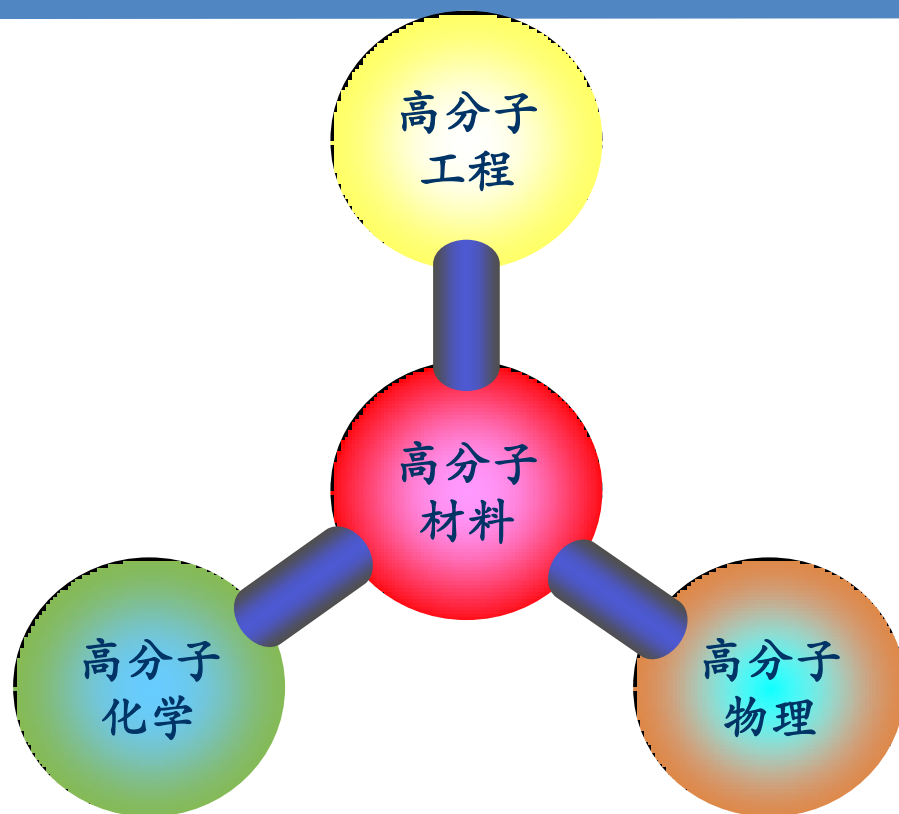
# 高分子科学

高分子科学既是一门应用学科，也是一门基础学科，它是建立在有机化学、物理化学、生物化学、物理学和力学等学科的基础上逐渐发展而成的一门新兴学科。





# 高分子科学





# 高分子时代

( 20世纪下半叶)

(200年不到)

- 三大合成材料：塑料、橡胶、纤维
- 其他合成材料：涂料、胶粘剂
- 复合材料
- 功能高分子材料：导电高分子
- ● ● ● ● ●

高分子材料和钢铁、木材、水泥一起构成现代社会的**四大基础材料**





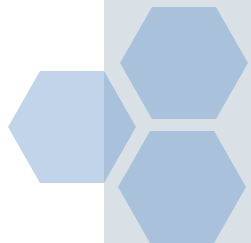
# 高分子材料

**产量**：全世界高分子材料已超过2亿吨，虽然重量不及钢铁，但由于其比重仅为钢铁的 $1/7 \sim 1/8$ ，因此，世界高分子材料总体积远远超过钢铁。发达国家钢铁的产量基本已经稳定了，但高分子材料的产量还在增长。

**高分子材料**具备**金属**和**陶瓷**等材料的性能特点，在几乎所有的应用领域大量地取代它们，甚至综合性能更优良。

高分子材料的发展和应用，是20世纪改变人类生活、生产的20项发明之一

三分天下





# 无处不在的高分子材料

以塑代木、以塑代金属。

尖端技术: 航天飞行器, 卫星、火箭等用材。

工业: 电子元器件、电缆、信息记录储存传输等。

农业: 地膜、大棚、滴灌设备、高吸水树脂 (1000倍) 等。

衣: 服装、防弹衣、消防服等。

食: 包装、不粘锅等。

住: 装饰、门窗、家电、家具等。

行: 飞机、汽车、自行车等交通工具用材。

医: 接触眼镜、一次性医疗用具、人工脏器等。



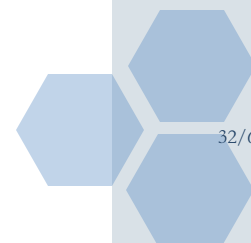
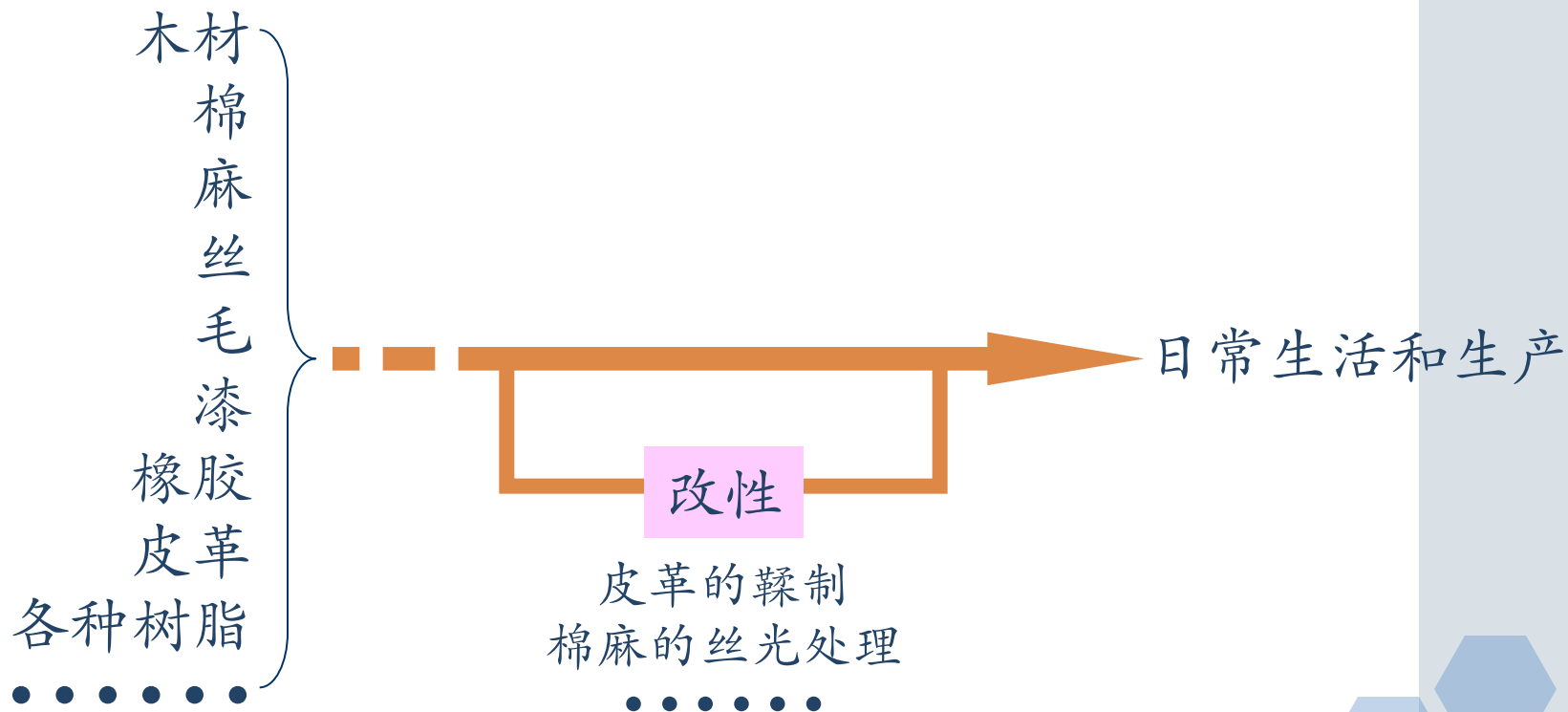


# 高分子科学的历史

## 创建前——蒙昧期

(不知道其化学组成和结构)

各种天然的高分子材料







## 创建前——蒙昧期（缫丝）



将若干根丝同时抽出并利用丝胶粘着在一起的过程，称为缫丝。缫取的丝称为生丝，一根生丝一般由七、八粒茧合成。**缫丝技术在新石器时代就已出现。**

缫丝时，**煮茧温度非常重要**。汤温过高，容易使茧子煮的过熟，丝胶溶解过多，不利于集丝时的抱合，并易使丝色变褐；温度太低，舒解太慢，影响缫丝的产量。秦观《蚕书》云，“常令煮茧之鼎，汤如蟹眼”，即控制温度在摄氏80度左右为好。





## 创建前——蒙昧期（植鞣皮）

4000余年前，金字塔及古埃及出土文物，表明已使用植鞣；  
1974年临潼秦始皇陵附近出土的大批秦俑中，有一种铠甲俑“黑甲”或“暗黑色甲”；

公元前2500-800年，人们就懂得了用石灰脱毛、明矾鞣革，长沙马王堆出土文物中有革履、革囊、革箴；

《通史》记载在元代（1279-1368）人们发现某些植物的叶、皮、果实、根的汁液可以鞣革；

在周朝时代，就设有“金、玉、皮、工、石”五官





## 创建前——蒙昧期（古代油漆）

中国人最迟在公元前13世纪已经发明使用了漆。1976年在河南省安阳市发掘出的“妇好”墓（葬于公元前13世纪），她的上过漆的棺木就是证明。

李约瑟说：“漆可能是人类所认识的最古老的工业塑料。”

早在公元前二世纪，中国人已发现了漆的重要化学性质，发现了通过漆的蒸发过程使其变质的方法，发现了通过在漆中放几只螃蟹壳，漆就会保持液状，不会变干。



# 创建前——蒙昧期（造纸）



一般由经过制浆处理的植物纤维的水悬浮液，在网上交错的组合，初步脱水，再经压缩、烘干而成。

中国是世界上最先发明纸的国家。根据考古发现，西汉时期（公元前206年~公元前8年），我国已经有了麻质纤维纸。



# 第一阶段——高分子科学的创建

(19世纪30年代-1930年) 三改性 一合成

## ❖ 天然高分子的改性：

橡胶的硫化（1839年），使天然橡胶实用化

硝基纤维素（1846）

赛璐珞（1869）

## ❖ 合成树脂：

德国开发出酚醛树脂（1907年）作为绝缘材料：俗称电木

醋酸纤维和塑料、醇酸树脂、聚乙烯醇

• • • • •

## ❖ 学科创建：

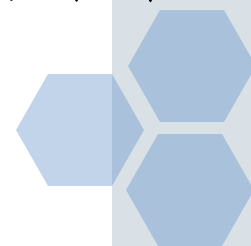
本阶段的末期，高分子科学作为一个独立的学科初步建成

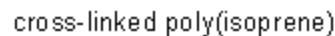
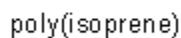
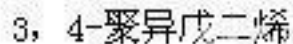
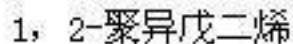
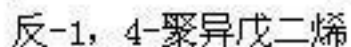
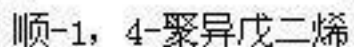


# 橡胶的硫化



固特异轮胎与橡胶公司是一家总部位于美国俄亥俄州阿克伦的跨国轮胎与橡胶制品公司。该公司由弗兰克·希柏林创立于1898年，主要产品为橡胶轮胎、橡胶管、鞋底和打印机零件等。与普利司通和米其林并列**世界三大轮胎制造商**。





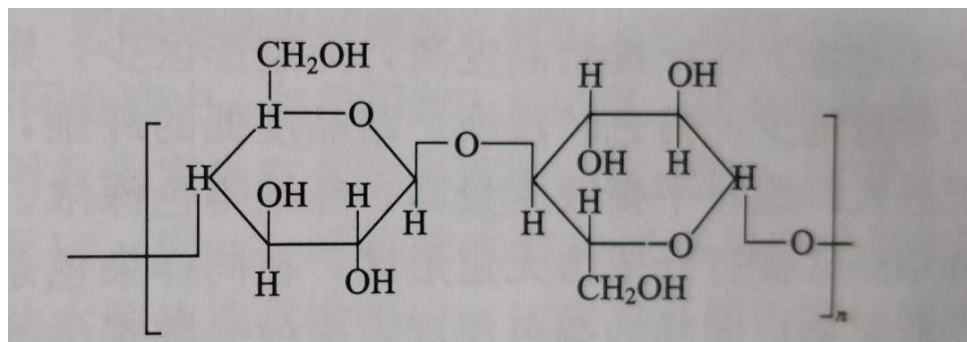




# 纤维素 (cellulose)

纤维素是世界上蕴藏量**最丰富的天然高分子化合物**，生产原料来源于木材、棉花、棉短绒、麦草、稻草、芦苇、麻、桑皮、楮皮和甘蔗渣等。

纤维素 (cellulose) 是由葡萄糖组成的大分子多糖，**不溶于水及一般有机溶剂**，是植物细胞壁的主要成分。**纤维素是世界上最丰富的天然有机物，占植物界碳含量的50%以上。**棉花的纤维素含量接近100%；一般木材中，纤维素占40~50%。

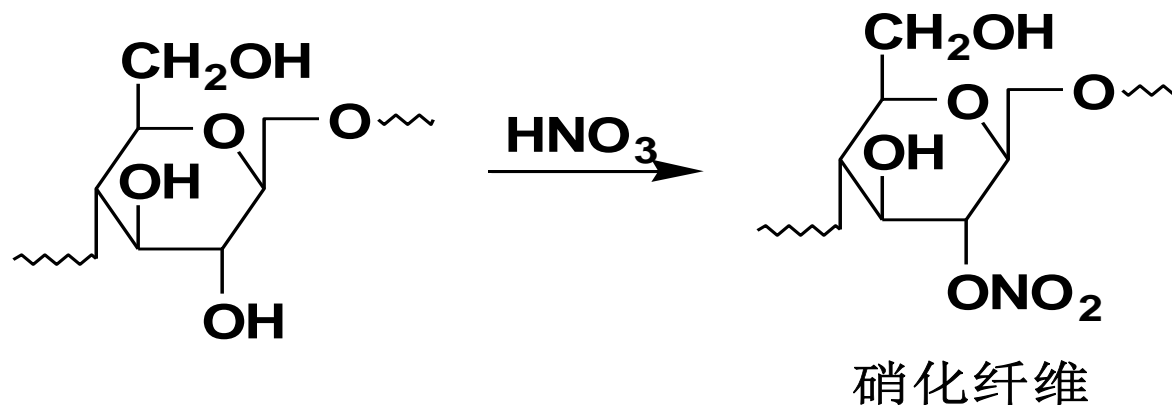






# 硝基纤维素

**硝化纤维素：**纤维素经硝酸和浓硫酸的混合酸酯化反应可制得硝化纤维素：



产物的酯化度随硝化条件的不同而不同，工业上常用%N（氮含量）表示硝化度，含氮量12.5~13.6%的称高氮硝化纤维素，10.0~12.5%的称低氮硝化纤维素。

其中含氮量为13%的硝化纤维素常用来制无烟火药；12%的主要用于涂料和照相底片；11%的用于制造赛璐珞塑料。



# 塑料时代的开始

“赛璐珞”的发明起因：在19世纪，台球都是用象牙做的，数量自然非常有限。于是有人悬赏1万美元征求制造台球的替代材料。

1869年，美国的海阿特(J.W.Hyatt, 1837-1920)把硝化纤维、樟脑和乙醇的混合物在高压下共热，然后在常压下硬化成型制出了廉价台球，赢得了这笔奖金。“赛璐珞”是人类历史上第一种合成塑料。

“赛璐珞”的特点：它是一种坚韧材料，具有很大的抗张强度，耐水，耐油、耐酸。

“赛璐珞”的用途：从儿童玩具到衬衫领子中都有“赛璐珞”。

照相底片（附着胶状银化合物）的片基，这就是第一张实用照相底片，它有一个很大的缺点，就是极易着火引起火灾。

# 第一个人工塑料：酚醛树脂

1872年，德国化学家拜耳（A. Baeyer）首先发现酚和醛在酸的存在下可以缩合得到无定形棕红色的不可处理的树枝状产物，但未开展研究；

1902年，布卢默（L. Blumer）用酒石酸135份作催化剂，得到了第一个商业化酚醛树脂，命名为Laccain，但没有形成工业化规模；

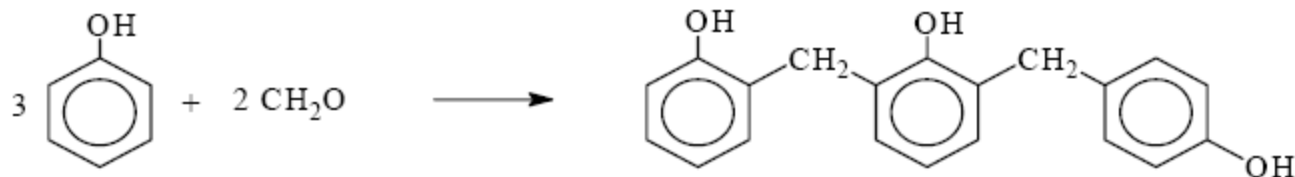
1907年，出生于比利时的美国化学家利奥·亨德里克·贝克兰（Leo Hendrik Baekeland，1863年—1944年）改进了酚醛树脂的生产技术，将树脂实用化、工业化。1910年，他建立通用贝克莱特公司（General Bakelite），并用根据自己的名字赋予酚醛树脂商标名“Bakelite”。有人提议将此年定为酚醛树脂元年（或合成**高分子元年**）。



Baekeland

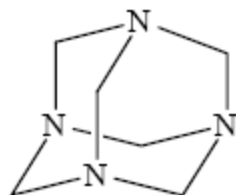


# 热塑性酚醛树脂的合成与固化



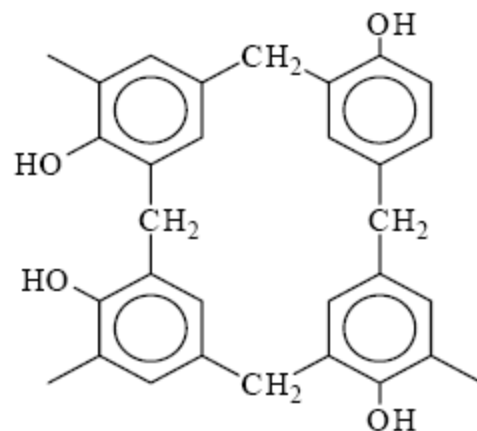
"Novolac"

↓  
"Cure" with added  
hexamethylene tetramine

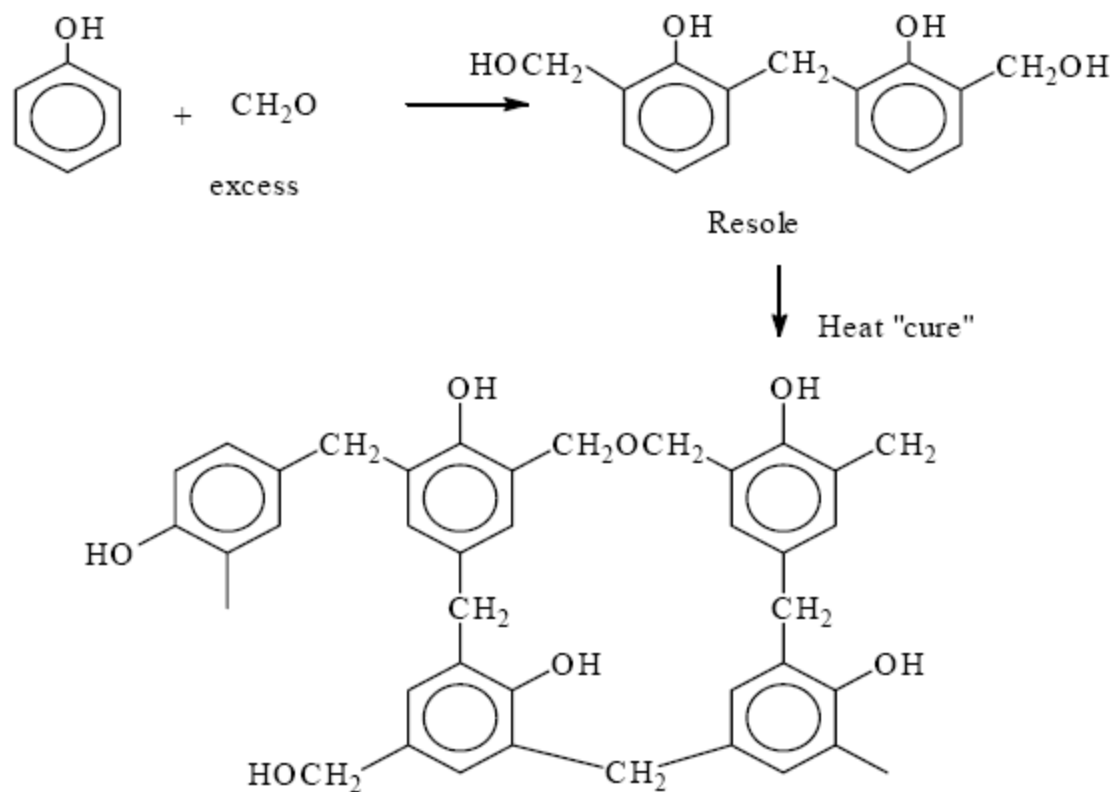


"hexamethylene  
tetramine"

六次甲基四胺

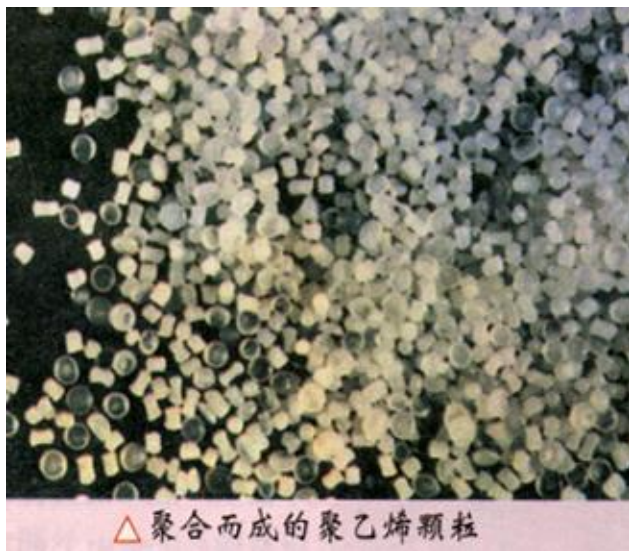


# 热固性酚醛树脂的合成与固化





# 聚合产生的奇迹



- 1909年贝克兰合成酚醛树脂
- 1911年英国马修斯合成聚苯乙烯
- 1912年聚氯乙烯被合成
- 1927年合成出聚甲基丙烯酸甲酯
- 1933年高压聚乙烯问世
- 1938年四氟乙烯被聚合...
- 1953年Ziegler在低压条件下合成聚乙烯，随后Natta合成出聚丙烯。







## 第二阶段——重要发展阶段 (1930-1960年)

### 高分子和聚合的概念得到普遍的接受



H. Staudinger  
(1881-1965)  
Germany

1920年，发表了他划时代意义的文献《论聚合》，提出了大分子是由大量的小分子聚合起来的概念

1926年，依据测定聚乙二醇氢化前后分子量变化极小的实验事实，提出了“链式大分子”概念

1936年，以纤维素乙酰化前后分子量变化极小的实验事实再次证实“链式大分子”观点的正确性，终于得到化学界普遍认可

**Nobel Prize, 1953**







## 第二阶段——重要发展阶段 (1930-1960年)

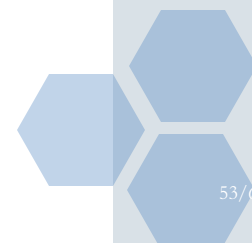
### ● 缩聚反应理论



Wallace H. Carothers (1896 ~ 1937), USA

1935年2月28日 聚酰胺66 (polyamide66),

1938年10月27日 Nylon66, du Pont, 第一种合成纤维



## 第二阶段——重要发展阶段 (1930-1960年)

### ● Ziegler-Natta催化剂及其配位聚合 (1963)



Karl Ziegler (1898-1973)

Germany

烯烃聚合中的有机金属混合物催化剂

高密度聚乙烯 (High density Polyethylene, HDPE)



Giulio Natta (1903-1979) Italy

立构规整聚合物

等规聚丙烯 (Polypropylene, PP)

可以实现分子链立体构象的控制  
制备出高密度线型PE和等规PP

**Nobel Prize, 1963**

### ● 活性阴离子聚合

可以实现分子链结构和形状的控制，开发了聚甲醛、聚氨酯等



## 第二阶段——重要发展阶段 (1930-1960年)

● **Paul J. Flory**: 聚合反应原理、高分子物理性质与结构的关系，  
1974诺贝尔化学奖



主要贡献:

- 利用等活性假设及直接的统计方法，他计算了高分子分子量分布，即最可几分布，并利用动力学实验证实了等活性假设；
- 引入链转移概念，将聚合物统计理论用于非线性分子，产生了凝胶理论；
- Flory-Huggins格子理论；
- 1948年作出了最重要的贡献，即提出“排除体积”理论和 $\theta$ 温度概念；
- 他的著作“Principles of polymer chemistry” (1953) 是高分子学科中的Bible。

“For his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of the macromolecules”

## 第二阶段——重要发展阶段

(1930-1960年)

梅里菲尔德在20世纪50和60年代发展的革新方法，是基于构想多肽合成的关键在于将第一个氨基酸固定在不溶性固体上，其他氨基酸随后便可一个接一个地连于固定端，顺序完成后所形成的链即可轻易地与固体分离。这一过程可利用机器操作，经证明效率很高。在激素和酶等物质的研究上，以及在胰岛素等药物和干扰素等物质的工业生产上有重大意义。梅里菲尔德因发展出这种依预定顺序合成氨基酸链或多肽的简单而巧妙的方法，而获得1984年诺贝尔化学奖。



梅里菲尔德, R. B.



## 第三阶段——全面发展阶段 (20世纪60年代以后)

- ❖ 材料：新的材料不断涌现，无法列举，得到全面应用
- ❖ 科学研究：各种聚合理论趋于成熟，体系完善

### ○ 高性能化

聚甲醛、聚碳酸酯、聚醚、聚酰亚胺等工程塑料大批量投向市场，各种耐高温的高强度聚合物材料层出不穷。各种通用高分子材料走向成熟、并不断涌现出新的高分子材料

### ○ 多功能化

光敏性高分子、高分子半导体和导体、光导体、高分子分离膜、高分子试剂和催化剂、高分子药物等方面的研究与应用都取得巨大进展。这是功能高分子和生物医用高分子理论和材料大发展时期





## 第三阶段——全面发展阶段 (20世纪60年代以后)

高分子科学的  
更高、更新阶段

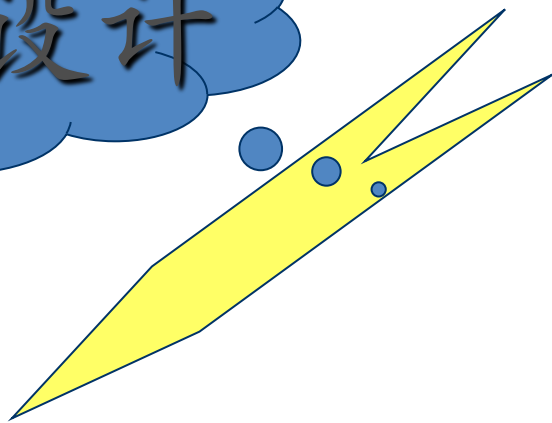
# 应用需求



# 结构 ← 物性

通过建立结构与性能、功能之间的关系，合成具有指定结构及性能与功能的聚合物，或者通过改性提高性能，通过修饰等手段赋予聚合物新的功能。**实现聚合物的分子设计和材料设计的目标**

# 分子设计



# 合成与改性

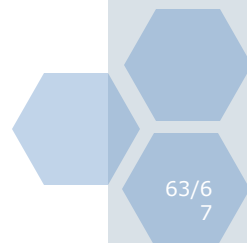
## 高分子化学的重任



# 研究趋势和前沿

- ✓ 可控制反应物空间立构、聚合物相对分子质量及相对分子质量分布的所谓可控聚合
- ✓ 活性聚合、酶催化聚合、微生物催化聚合
- ✓ 新型功能高分子材料的设计及合成
- ✓ 基于分子识别、分子有序组装的分子设计、组装化学和组装方法
- ✓ 包括分子改性和表面改性在内的聚合物改性方法和原理

新型、有用的高分子化合物的分子设计  
新的聚合反应的研究  
新的聚合方法的研究

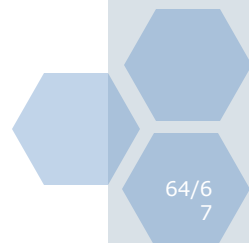






# 研究趋势和前沿

- ✓ 具有耐高温、高强度、高模量“三高”性能的聚合物分子设计及合成
- ✓ 医用高分子和生物大分子的改性、结构及功能化研究
- ✓ 纳米聚合物的合成及应用
- ✓ 各种有机—无机分子内杂化高分子材料的分子设计与合成
- ✓ 环境问题





# 高分子材料的应用发展趋势

## • 高性能化

为满足航天航空、电子信息、汽车工业、家用电器等多方面技术领域的需要，在机械性能、耐热性、耐久性、耐腐蚀性等方面性能进一步提高

- 合成新的高分子
- 改性
- 通过新聚合反应控制分子结构(如: 阴离子活性聚合)
- 通过聚合方法和聚合过程的控制、提高性能(如: 齐格勒纳塔聚合)

## • 多功能化

除机械性能外，高分子  
还具特定功能：

光导性  
导电性  
光敏性  
光致变色性  
磁性  
生物活性  
液体性  
催化性  
高度选择能力的反应活性  
对特定金属离子的螯合性  
透过特定气体

● ● ● ● ● ●



# 高分子材料的应用发展趋势

## 复合化

高性能的结构复合材料是新材料革命的一个重要方向。如，以玻璃纤维增强材料为主的复合材料不仅在当前已进入大规模生产和应用阶段，而且在将来仍会有所发展。

## 精细化

电子技术变化日新月异，要求原材料向高纯化、超净化、精细化、功能化方向发展

## 智能化

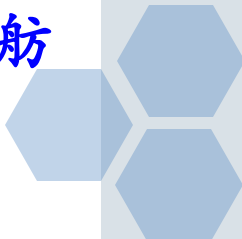
使材料本身带有生物所具有的高级功能，如预知预告性、自我诊断、自我修复、自我增殖、认识识别能力、刺激反应性、环境应答性等。材料的智能化是一项带有挑战性的未来的重大课题



# 我国高分子的科学发展

- 我国高分子研究起步于50年代初，
- 冯新德先生40年代末在清华大学化学系讲授高分子化学，50年代在北京大学开设高分子化学专业。
- 1 长春应化所1950年开始合成橡胶工作（王佛松，沈之荃）；
- 1 何炳林50年代中期在南开大学开展了离子交换树脂的研究。
- 唐敖庆于1951年，发表了首篇高分子科学论文。
- 1 钱人元于1952年在应化所建立了高分子物理研究组，开展了高分子溶液性质研究。
- 1 钱保功50年代初在应化所开始了高聚物粘弹性和辐射化学的研究。
- 1 徐僖先生50年初成都工学院（四川大学）开创了塑料工程专业。
- 1 王葆仁先生1952年上海有机所建立了PMMA、PA6研究组。

我国高分子领域的中科院院士：王葆仁 冯新德 何炳林  
钱保功 钱人元 于同隐 徐 僖 王佛松 程镕时 黄葆同  
卓仁禧 沈家骢 林尚安 沈之荃 白春礼 周其凤 曹 镛  
杨玉良 江明 颜德岳 张希 唐本忠 张俐娜 李永舫  
刘云圻、安立佳 等。





# 我国高分子的科学发展

中国的高分子研究起步于二十世纪50年代，作出杰出贡献的有：

王葆仁先生：在我国高分子科学的形成、发展中进行了重要的组织工作，培养了一大批学科骨干。

冯新德先生：在自由基聚合、氧化还原引发体系等领域开展了系统的基础研究，并开创了国内医用高分子研究领域。

钱人元先生：对我国高分子物理的发展起了奠基作用，开拓了我国高分子溶液、高分子凝聚态、有机金属导体等一些重要的研究领域。

何炳林先生：开拓了我国离子交换与吸附树脂的研究领域，并在将基础研究和应用研究相结合推动产业发展方面做出富有成果的尝试。

钱保功先生：在组织高分子化学、高分子物理进行学科联合，共同开发我国新品种橡胶研究方面做出了重要贡献。

唐敖庆先生：开展了高分子统计理论研究，在分子化学、高分子物理理论研究方面开创了一个重要领域。

徐 僖先生：长期开展的塑料成型研究为我国高分子成型科学基础研究的发展起了重要奠基的推动作用。



# 高分子科学的发展

- 1946年Mark在纽约成立**第一所高分子专业研究所**
- 国际会议：1947年在比利时利日市召开**第一届国际高分子学术报告会**。现在每两年举行一次，39<sup>th</sup> 2002年在北京举行
- 国内会议：1987年以来，每两年召开一次**全国高分子学术论文报告会**







# 与高分子材料直接相关的

1、降低船体摩擦阻力**涂料**



2、低温材料与防寒设备（极地航行船舶的低温材料）



3、轻量化车身（复合材料/混合材料技术）



4、高性能纤维及复合材料





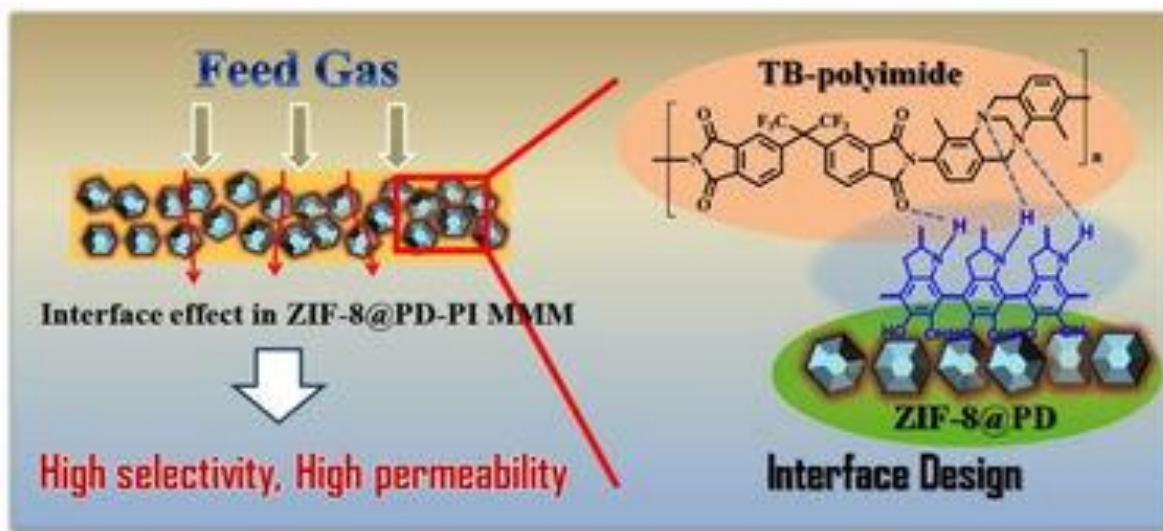
# 与高分子材料直接相关的

## 5、新一代生物医用材料

- (1) 再生医学产品：于骨、皮肤、神经等组织再生修复的生物活性材料，
- (2) 功能性植/介入产品：于心血管、人工关节、种植牙、视觉恢复等临床治疗的生物医用材料
- (3) 医用原材料：医用耗材、渗透膜、可降解器械等产品



## 6、高性能分离膜材料



# 与高分子材料直接相关的

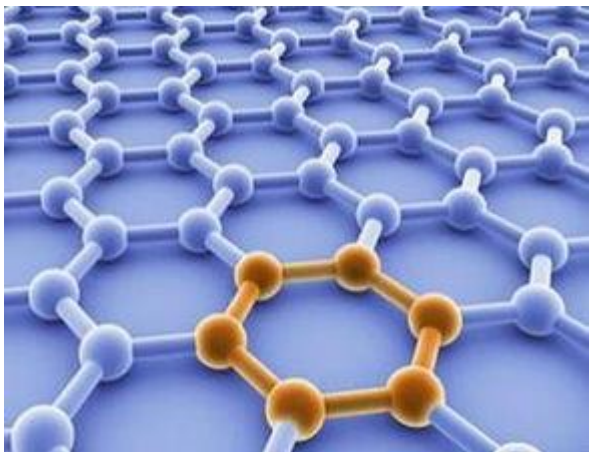
## 7、3D打印用材料



## 8、智能仿生与超材料



## 9、石墨烯材料



## 10、高性能聚烯烃材料



## 11、聚氨酯树脂

## 12、氟硅树脂



# 与高分子材料直接相关的

## 13、特种合成橡胶

重点发展**异戊橡胶**并配套发展异丁烯合成异戊二烯；发展硅橡胶、溶聚丁苯橡胶和稀土顺丁橡胶；发展卤化丁基、氢化丁腈等具有特殊性能的橡胶等。

## 14、生物基合成材料

重点突破**生物基橡胶**合成技术，**生物基芳烃**合成技术，**生物基尼龙**制备关键技术，**新型生物基增塑剂**合成及应用关键技术，生物基聚氨酯制备关键技术，生物基聚酯制备关键技术，生物法制备基础化工原料关键基础技术等。

## 15、生物基轻工材料

重点发展聚乳酸（PLA）、聚丁二酸丁二酯（PBS）、聚对苯二甲酸二元醇酯（PET、PTT）、聚羟基烷酸（PHA）、聚酰胺（PA）等产品。



# 与高分子材料直接相关的

## 16、特种工程塑料

重点发展基于热塑性聚酰亚胺 (PI) 工程塑料树脂、杂萘联苯型聚醚砜酮共聚树脂 (PPESK)、高端氟塑料的加工成型的特种纤维、过滤材料、耐高温功能膜、高性能树脂基复合材料、耐高温绝缘材料、耐高温功能涂料、耐高温特种胶粘剂。

## 17、先进纺织材料

(1) 高端产业用纺织品 (2) 功能纺织新材料 (3) 生物基化学纤维

## 18、医疗器械先进治疗设备

