



何为高分子？

高分子：高分子量的化合物。

高分子是一种由许许多多原子通过共价键连接而成的、相对分子质量很大（通常为1万~100万，也可更大）的一类化合物。

高分子是一种或多种原子或原子团经无数次重复连接而成的分子所组成的化合物。分子量10000以上。

1833年，Berzelius 提出 “Polymer” 一词，指以共价键、非共价键联结的聚集体





基本概念：单体



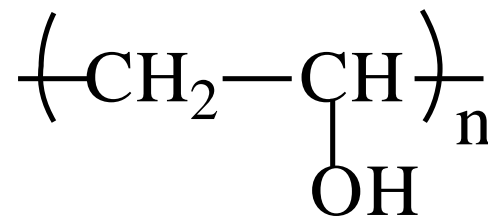
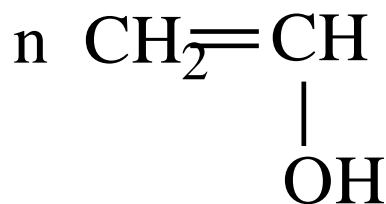
单体 Monomer

能够进行聚合反应，并构成高分子基本结构组成单元的小分子。



基本概念：单体

注意：聚乙烯醇（PVA）



聚乙烯醇

概念上的单体，
实际并不存在





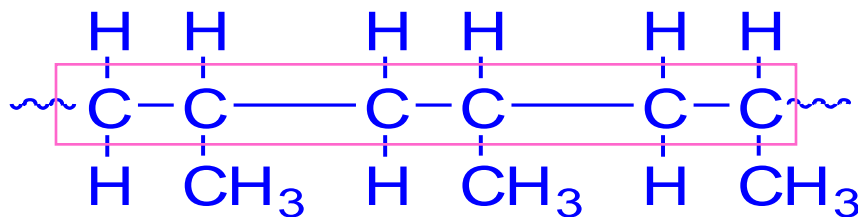
基本概念：链原子和链单元

链 原 子

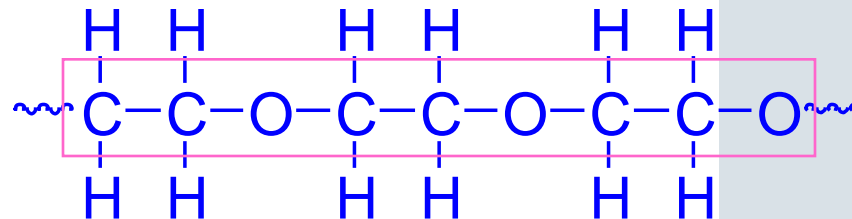
Chain Atoms

构成高分子主链骨架的单个原子。

聚丙烯



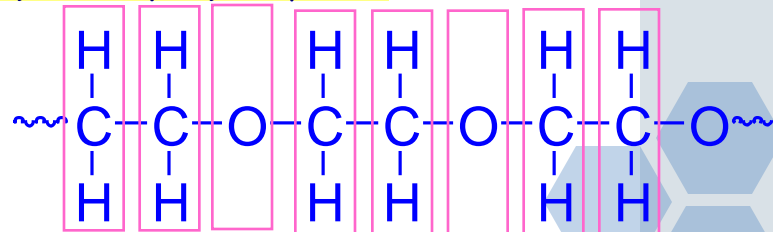
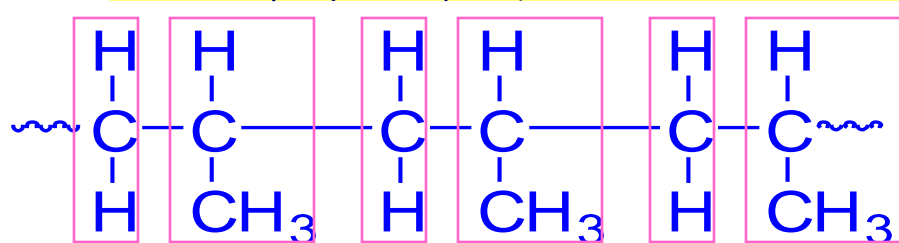
聚乙二醇



链 单 元

Chain Units

由链原子及其取代基组成的原子或原子团。

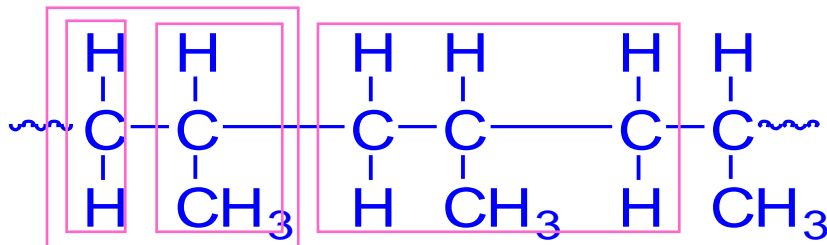




基本概念：结构单元和重复单元

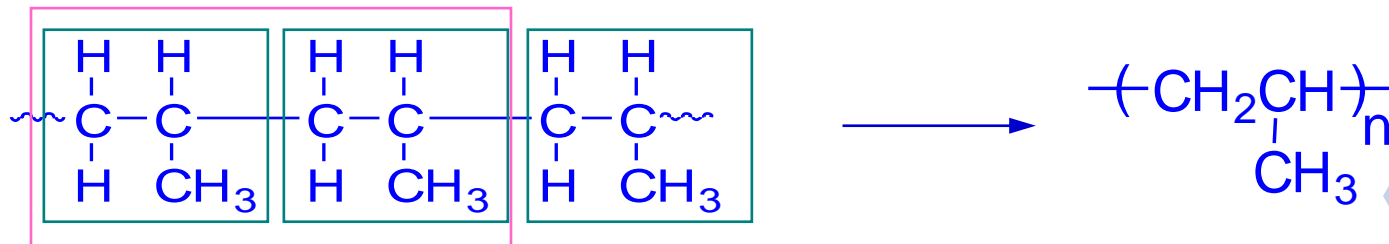
结构单元 Constitutional Unit

构成高分子主链结构一部分的单个原子或原子团，可包含一个或多个链单元。



重复单元 Constitutional Repeating Unit, CRU

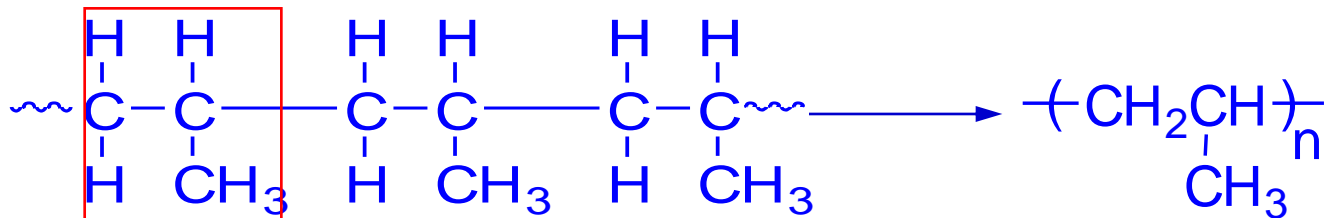
重复组成高分子分子结构的最小的结构单元。



基本概念：结构单元和重复单元

重复单元

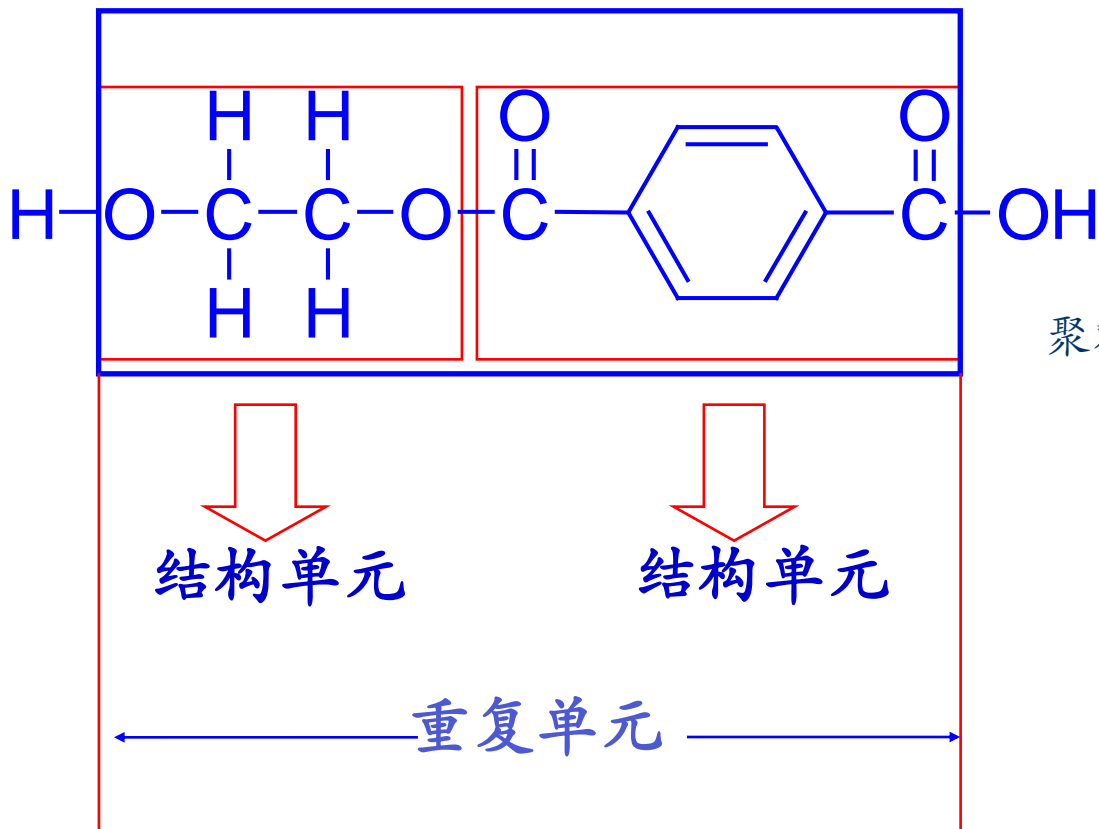
重复组成高分子的**最小**的结构单元。



结构单元与重复单元一致

基本概念：结构单元和重复单元

重复单元与结构单元不一致



聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET



基本概念：结构单元和重复单元

Attention!

- ◆ 对于均聚物，即使用一种单体聚合所得的高分子，其结构单元与重复单元是相同的
- ◆ 对于共聚物，即使用两种或者两者以上的单体共同聚合所得的高分子，其结构单元与重复单元是不同的

Q：高分子材料是否都有结构单元和重复单元？

不一定有重复单元，比如蛋白质或DNA这类大分子没有重复单元





基本概念：单体单元

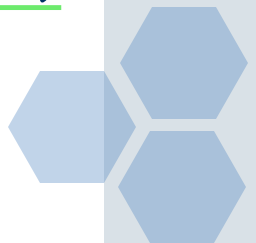
单体单元

Monomer(ic) Unit

聚合物分子结构中由单个单体分子生成的最大的结构单元。

Attention!

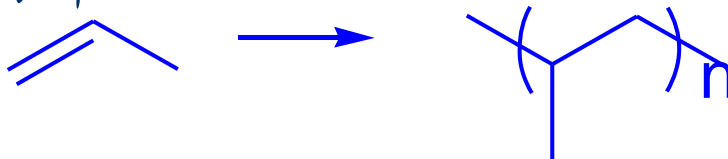
- ◆ 对于聚烯烃类采用加成聚合的高分子，单体单元与单体的结构是一致的，仅电子排布不同
- ◆ 对于缩聚，开环聚合或者在聚合中存在异构化反应的高分子单体单元与单体的结构不一致





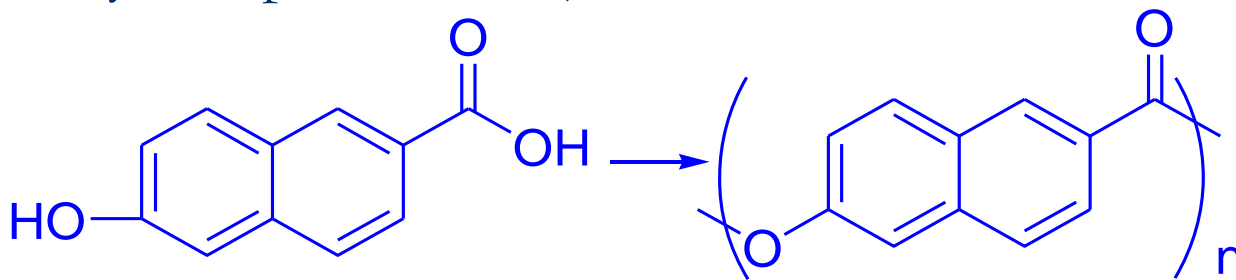
单体单元、结构单元、重复单元

Polypropylene 聚丙烯

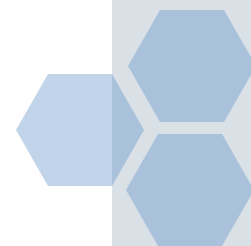


单体单元 结构单元 重复单元

Poly(6-hydroxy-2-naphthoic acid) 聚6-羟基-2-萘甲酸



单体单元 结构单元 重复单元

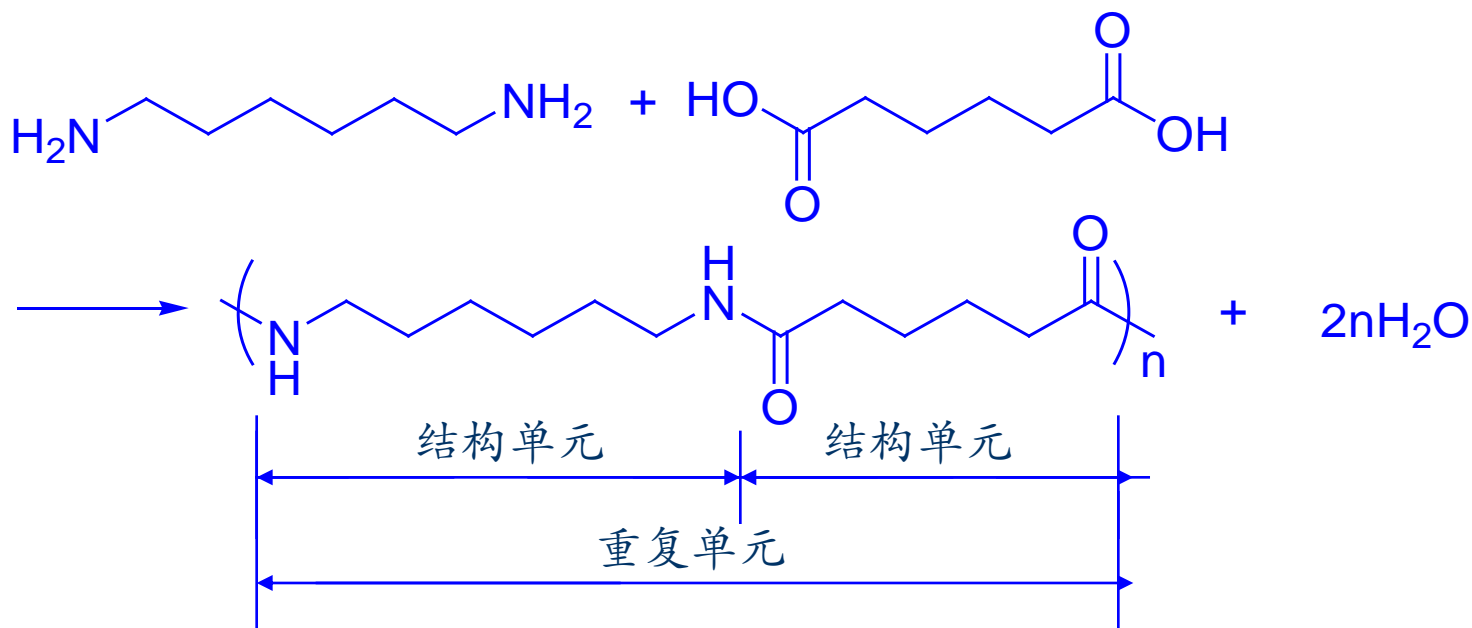




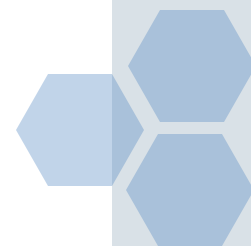
单体单元、结构单元、重复单元

尼龙66

聚己二酰己二胺 66表示二元胺和二元酸或氨基酸中含有的碳原子数

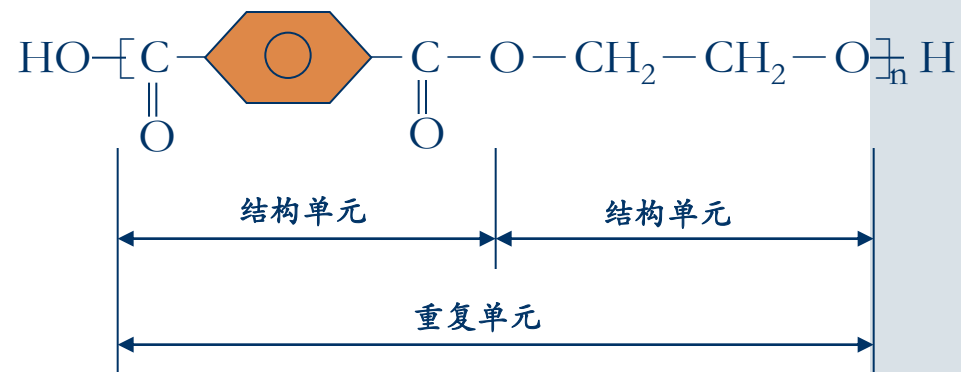
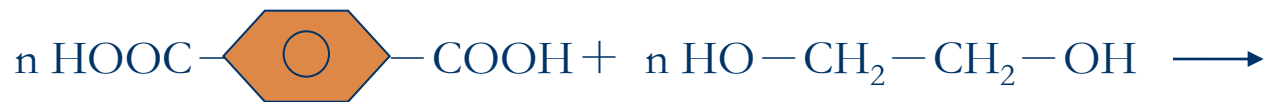


单体单元 结构单元 重复单元





单体单元、结构单元、重复单元



单体单元 结构单元 重复单元

重复单元 \geq 结构单元

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 工业上生产的“的确良” (通常用乙二醇、对苯二甲酸为原料聚合。

基本概念：聚合度

聚合度 (Degree of polymerization)

聚合度：单个聚合物分子所含单体单元的数目是衡量高分子大小的一个指标。

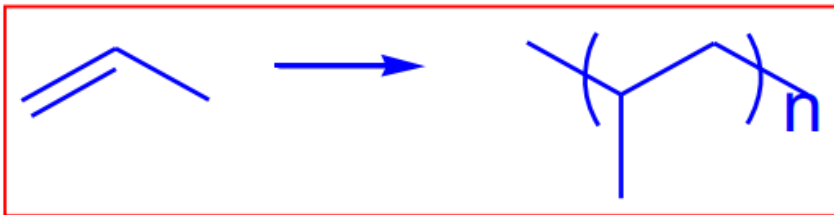
有两种表示法：

□ 以大分子链中的结构单元数目表示，记作

\bar{X}_n

□ 以大分子链中的重复单元数目表示，记作

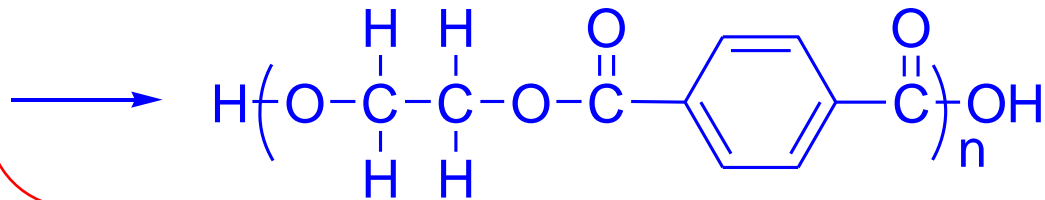
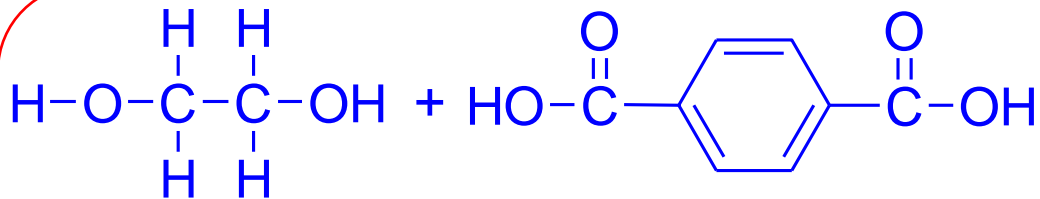
\overline{DP}



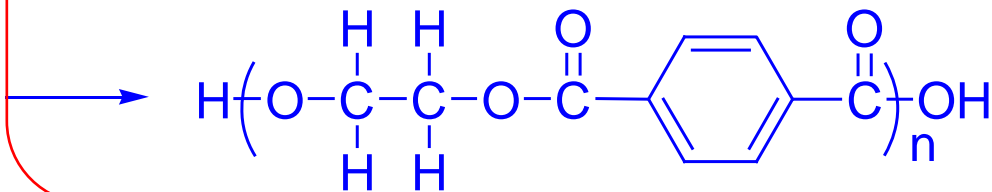
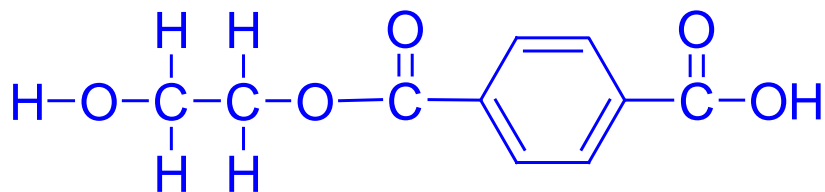
$$\bar{X}_n = \overline{DP}$$



基本概念：聚合度



$$\overline{X}_n = 2\overline{DP}$$



$$\overline{X}_n = \overline{DP}$$

涤纶树脂

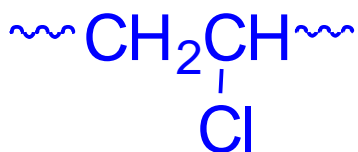


基本概念：均聚物 共聚物 齐聚物

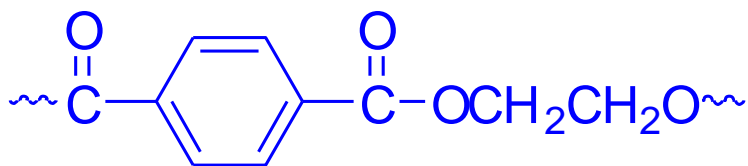
均聚物

Homopolymer

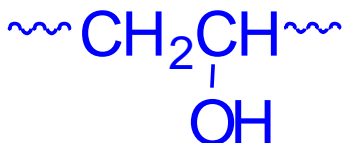
由一种（真实的、隐含的或假设的）单体聚合而成的聚合物。
如：



氯乙烯单体



由对苯二甲酸和乙二醇反应
生成的“隐含单体”：



“假设单体”：乙烯醇

生成均聚物的聚合反应称**均聚反应**（Homopolymerization）。



基本概念：均聚物 共聚物 齐聚物

共聚物

Copolymer

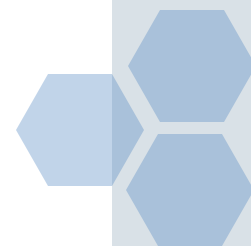
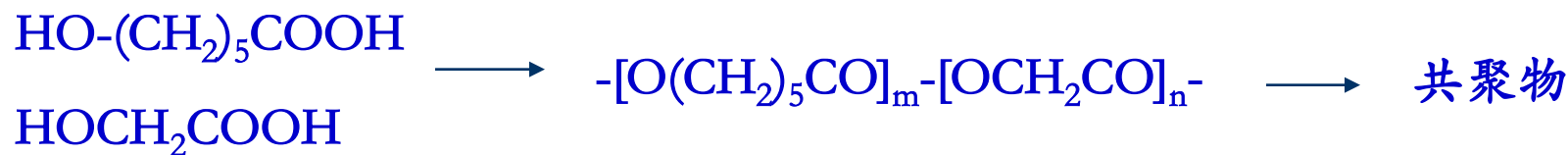
由一种以上（真实的、隐含的或假设的）单体聚合而成的聚合物。生成共聚物的聚合反应称为共聚反应。

判别均聚物：聚合物分子有且只有一种重复单元，并且该重复单元只可以由一种（真实的、隐含的或假设的）单体衍生而来





基本概念：均聚物 共聚物 齐聚物



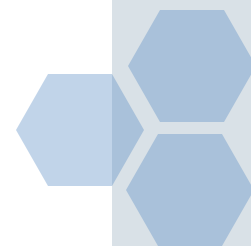


基本概念：均聚物 共聚物 齐聚物

齐聚物

Oligomer

低分子量的聚合产物，例如二聚体、三聚体、四聚体、五聚体……无论是环状的，还是线形的，统称齐聚物。





高分子的分类

来源

天然高分子：自然界天然存在的高分子。

半天然高分子：经化学改性后的天然高分子。

合成高分子：由单体聚合人工合成的高分子。

主链元素 (链原子) 组成

碳链高分子：主链（链原子）完全由C原子组成。

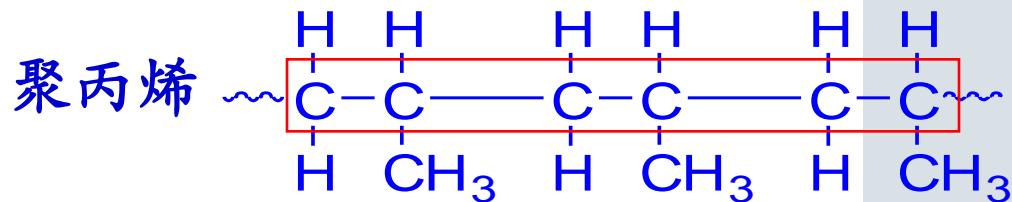
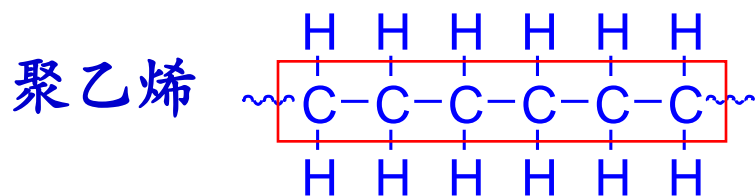
杂链高分子：主链除C外，还含O,N,S等杂原子。

元素高分子：主链（链原子）中没有C原子，由Si,B,Al,O,N,S,P等杂原子组成。（无机高分子：链状硫，聚硅烷等）

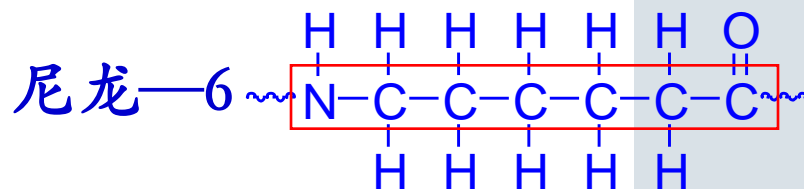
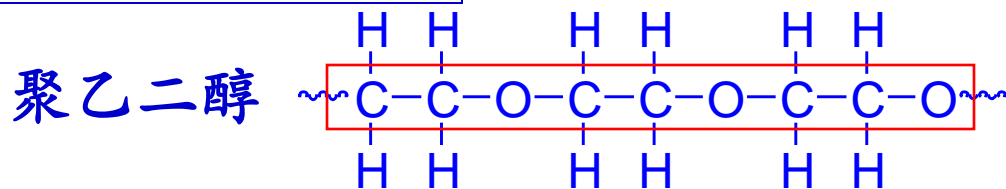


高分子的分类

碳链高分子

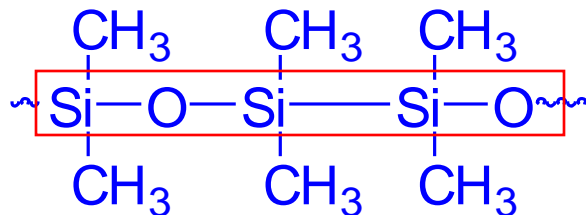


杂链高分子



元素高分子

聚二甲基硅氧烷





高分子的分类

性质和用途

塑料

以聚合物为基础，加入（或不加）各种助剂和填料，经加工形成的塑性材料或刚性材料。

纤维

纤细而柔软的丝状物，长度至少为直径的100倍。

橡胶

具有可逆形变的高弹性材料。

涂料

涂布于物体表面能成坚韧的薄膜、起装饰和保护作用的聚合物材料

胶粘剂

能通过粘合的方法将两种以上的物体连接在一起的聚合物材料

功能高分子

具有特殊功能与用途但用量不大的精细高分子材料

复合材料



高分子的分类

从组成及功能

➤ 有机高分子 (Organic Polymer)

主链以碳氢为主，如聚乙烯、聚丙烯等。

➤ 无机高分子 (Inorganic Polymer)

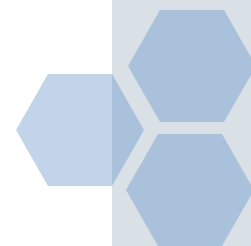
主链由杂原子构成，如 SiO_2 等。链状硫 聚硅烷

➤ 复合高分子材料 (Polymer Composite)

聚合物与无机材料复合，如玻璃钢，轮胎。

➤ 生物高分子 (Biopolymer)

具有生物功能，如蛋白质 (Protein)、核酸 (Nucleic acid) 等。





高分子的命名

I. 习惯命名法

天然高分子

一般有与其来源、化学性能与作用、主要用途相关的专用名称。如纤维素（来源）、核酸（来源与化学性能）、酶（化学作用）。

合成高分子

(1) 由一种单体合成的高分子：“聚” + 单体名称

如聚氯乙烯、聚乙烯等 poly,

Poly(vinyl chloride): PVC, Polyethylene: PE





高分子的命名

(2) 由两种单体通过缩聚反应合成的高分子：表明或不表明产物类型

表明产物类型：“聚”+两单体生成的产物名称，如

对苯二甲酸和乙二醇的缩聚产物叫“聚对苯二甲酸乙二醇酯”

己二酸和己二胺的缩聚产物叫“聚己二酸己二胺”

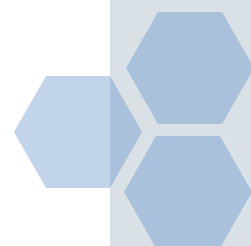
不表明产物类型：两单体名称或简称加后缀“树脂”，如

苯酚和甲醛的缩聚产物叫“酚醛树脂”，用作电器绝缘材料等

尿素和甲醛的缩聚产物叫“脲醛树脂”，用于一般日用品（耐水性

和介电性要求不高的日用品）

三聚氰胺和甲醛的缩聚产物叫“三聚氰胺甲醛树脂”





高分子的命名

(3) 由两种单体通过链式聚合反应合成的共聚物:

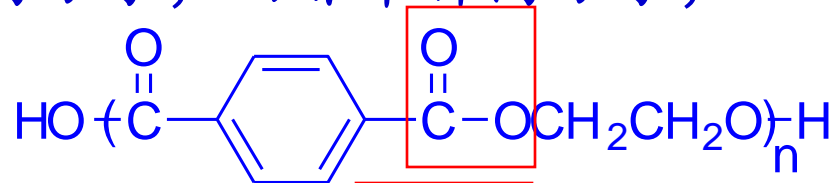
两单体名称或简称之间 + “-” + “共聚物”: 如

乙烯和乙酸乙烯酯的共聚产物叫 “**乙烯-乙酸乙烯酯共聚物**”

(4) “聚” + 高分子主链结构中的特征功能团:

指的是一类的高分子, 而非单种高分子, 如:

聚酯:



聚酰胺:





高分子的命名

聚酰胺的商品名： 尼龙

尼龙后第一个数字表示二元胺的碳原子数，

第二个数字表示二元酸的碳原子数

尼龙-610，尼龙-1010

纶：我国习惯以“**纶**”字作为合成纤维商品名的后缀字

锦纶、维尼纶、腈纶、氯纶、丙纶

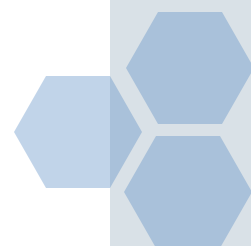
涤纶 (Polyester fiber)：最挺括的纤维，聚对苯二甲酸乙二酯

腈纶：最耐晒的纤维，聚丙烯腈

氯纶：保暖性最好的纤维，聚氯乙烯

丙纶：最轻的纤维，聚丙烯

锦纶：尼龙-6（单体：己内酰胺），结实耐磨





高分子的命名

IUPAC系统命名法

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

国际纯粹与应用化学联合会,

- (1) 确定重复单元;
- (2) 按规定排出重复单元中的二级单元顺序: 规定主链上带取代基的C原子写在前, 含原子最少的基团先写;
- (3) 给重复单元命名: 按小分子有机化合物的IUPAC命名规则给重复单元命名;
- (4) 给重复单元的命名加括弧, 并冠以前缀“聚”。

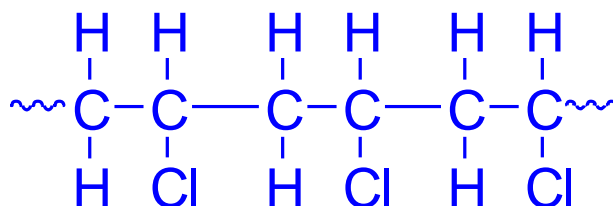
在IUPAC系统命名法中, 括弧必不可少



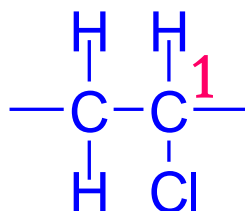


高分子的命名

举例



重复单元为：



IUPAC系统命名法

聚(1-氯代亚乙基)

Ethylene: (1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 乙烯; (2) $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 1,2-亚乙基,



聚(氧化亚乙基)

Poly(ethylene oxide), PEO 环氧乙烷



多分散性与平均分子量

I. 多分散性

由一系列分子量（或聚合度）不等的同系物高分子组成，这些同系物高分子之间的分子量差为重复单元分子量的倍数。这种同种聚合物分子长短不一致的特征称为聚合物的多分散性。

II. 平均分子量

聚合物的分子量或聚合度是统计意义的，是一个平均值，称平均分子量或平均聚合度。

平均分子量的统计可有多种标准，其中最常见的是重均分子量和数均分子量。





多分散性与平均分子量

假设某一聚合物样品中所含聚合物分子总数为 n ，总质量为 w ，其中，分子量为 M_i 的分子有 n_i 摩尔，所占分子总数的数量分数为 N_i ，则 $N_i = n_i/n$ ，其质量为 $w_i = n_i M_i$ ，其质量分数为 $W_i = w_i/w$ ， $\sum n_i = n$ ， $\sum w_i = w$ ， $\sum N_i = 1$ ， $\sum W_i = 1$ 。

数均分子量

按分子数统计平均，定义为聚合物中分子量为 M_i 的分子的数量分数 N_i 与其分子量 M_i 乘积的总和，以 M_n 表示。

$$\overline{M}_n = \sum N_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = w/n$$





多分散性与平均分子量

重均分子量

按质量统计平均，定义为聚合物中分子量为 M_i 的分子所占的重量分数 W_i 与其分子量 M_i 的乘积的总和。以 M_w 表示。

$$\bar{M}_w = \sum W_i M_i = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$W_i = w_i / w, \quad w_i = n_i M_i$$



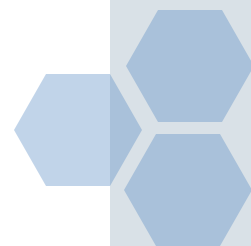


多分散性与平均分子量

粘均分子量 M_v (viscosity – average molecular weight)

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum m_i M_i^\alpha}{\sum m_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

聚合物的分子量经常用粘度法来测定，因此有粘均分子量。其中， α 是高分子稀溶液特性粘数-分子量关系式 $[\eta] = KM^n$ 中的指数，一般为0.5~0.9.





多分散性与平均分子量

多分散系数 (d)

表征聚合物的多分散程度, 也叫分子量分布 (molecular weight distribution, MWD)。

$$d = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

若 $d=1$, 即聚合物中各个聚合物分子的分子量是相同的, 如果其结构也相同, 这样的聚合物叫单分散性聚合物。



多分散性与平均分子量

举例: 假设某一聚合物样品中, 分子量为 10^4 的 M_1 分子有10 mol, 分子量为 10^5 的 M_2 分子有5 mol, 分子量为 5×10^5 的 M_3 分子有5 mol, 则:

$$M_1 \text{ 的数量分数 } N_1 = 10 / (10 + 5 + 5) = 0.5,$$

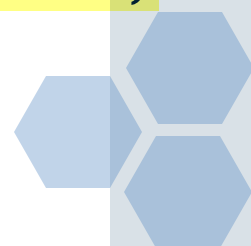
$$\text{重量分数 } W_1 = 10^4 * 10 / (10^4 * 10 + 10^5 * 5 + 5 * 10^5 * 5) = 0.032$$

$$M_2 \text{ 的 } N_2 = 0.25, W_2 = 0.161; M_3 \text{ 的 } N_3 = 0.25, W_3 = 0.807;$$

$$M_n = \sum N_i M_i = 0.5 * 10^4 + 0.25 * 10^5 + 0.25 * (5 * 10^5) = 1.55 * 10^5;$$

$$M_w = \sum W_i M_i = 0.032 * 10^4 + 0.161 * 10^5 + 0.807 * (5 * 10^5) = 4.23 * 10^5;$$

$$d = M_w / M_n = 4.23 * 10^5 / 1.55 * 10^5 = 2.73$$





多分散性与平均分子量

平均分子量的测定方法

化学方法

Chemical method



端基分析法

End group analysis,

热力学方法

Thermodynamics
method



沸点升高, 冰点降低, 蒸汽压下降,
渗透压法 Osmotic method

光学方法

Optical method



光散射法

Light scattering method

动力学方法

Dynamic method



粘度法 Viscosimetry, 超速离心沉淀
Ultracentrifugal sedimentation method
及扩散法 Diffusion

其它方法

Other method



凝胶渗透色谱法 Gel permeation
chromatography (GPC), 核磁法, 质
谱法等





多分散性与平均分子量

端基分析法

❖ 原理：线型聚合物的化学结构明确，而且分子链端带有可供定量化学分析的基团，则测定链端基团的数目，就可确定已知重量样品中的大分子链数目。用端基分析法测得的是数均分子量。



- 这个线型分子链的一端为氨基，另一端为羧基，而在链节间没有氨基或羧基，所以用酸碱滴定法来确定氨基或羧基，就可以知道试样中 **高分子链的数目**，从而可以计算出聚合物的数均分子量：

$$\overline{M}_n = W/N_N = \frac{\text{试样所含被测的端基摩尔当量数}}{\text{每个分子链所含被测定的基团数}} = \frac{N_t}{x}$$

- 式中： **W——试样的质量； N——聚合物的摩尔数**





多分散性与平均分子量

光散射法 (DLS)

当入射光电磁波通过介质时，使介质中的小粒子（如高分子）中的电子产生强迫振动，从而产生二次波源向各方向发射与振荡电场（入射光电磁波）同样频率的**散射光波**。这种散射波的**强弱和小粒子（高分子）中的偶极子数量相关，即和该高分子的质量或摩尔质量有关**。根据上述原理，使用激光光散射仪对高分子稀溶液测定散射光强度，从而计算出稀溶液中高分子的绝对重均分子量 (M_w) 值。采用动态光散射的测定可以测定粒子（高分子）的流体力学半径的分布，进而计算得到高分子分子量的分布曲线。





多分散性与平均分子量

粘度法 (Viscometry)

用乌式粘度计，测高分子稀释溶液的特性粘数 $[\eta]$ ，根据Mark-Houwink公式 $[\eta]=kM^\alpha$ ，从文献或有关手册查出 k 、 α 值，计算出高分子的分子量。其中， k 、 α 值因所用溶剂的不同及实验温度的不同而具有不同数值。

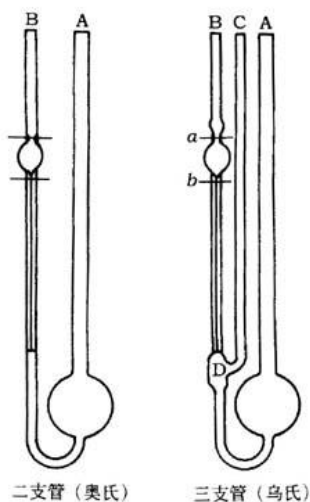


图 7-18 毛细管粘度计



多分散性与平均分子量

凝胶渗透色谱 (GPC)

当高分子溶液通过填充有特种多孔性填料的柱子时，溶液中高分子因其分子量的不同，而呈现不同大小的流体力学体积。柱子的填充料表面和内部存在着各种大小不同的孔洞和通道，当被检测的高分子溶液随着淋洗液引入柱子后，高分子溶质即向填料内部孔洞渗透，渗透的程度和高分子体积的大小有关。大于填料孔洞直径的高分子只能穿行于填料的颗粒之间，因此将首先被淋洗液带出柱子，而其他分子体积小于填料孔洞的高分子，则可以在填料孔洞内滞留，分子体积越小，则在填料内可滞留的孔洞越多，因此被淋洗出来的时间越长。按此原理，用相关凝胶渗透色谱仪，可以得到聚合物中分子量分布曲线。用已知分子量的高分子对上述分子量分布曲线进行分子量标定，可得到各组分的相对分子量。

体积排除理论

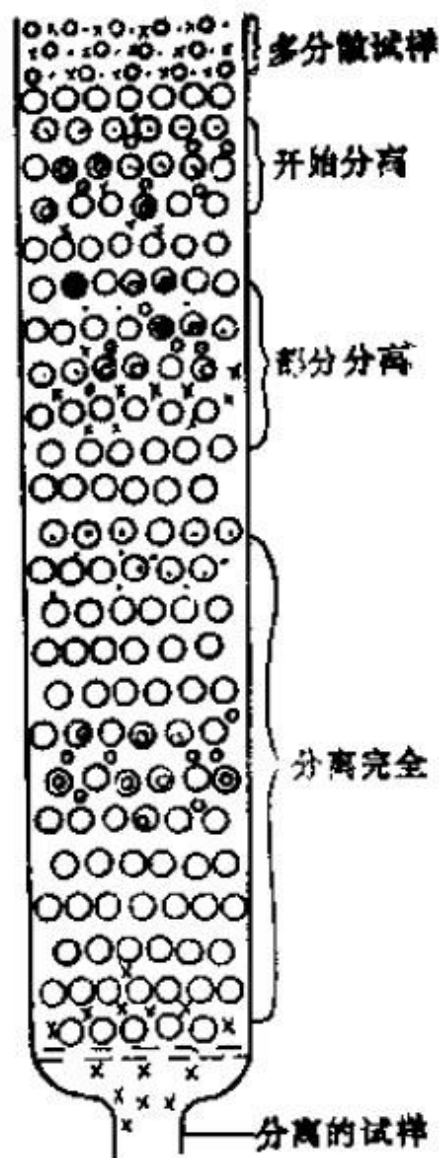


图 5.26 GPC分离过程示意图

- × 比填料的最大孔要大的分子;
- 能渗入填料的较大孔但不能渗入填料的较小孔的较大分子;
- 能渗入填料的较小孔的较小分子

测试得到的GPC谱图记录的是折光指数 (或其它性质) 同纯溶剂的差值 Δn (在极稀溶液中相当于浓度) 随保留体积或时间的变化。分子量不同的组分具有不同的保留体积。把保留体积转换成分子量数据的工作可借助于“校正曲线”来完成。校正曲线是分子量的对数对保留体积做图得到的曲线。用一组分子量已知的窄分布标准样品, 在相同条件下测得一系列GPC谱图 (图5.27), 以它们的保留体积的峰位对 $\lg M$ 作图 (图5.28), 在一定范围内它们有线性关系:

$$\lg M = A' + B' V_R$$

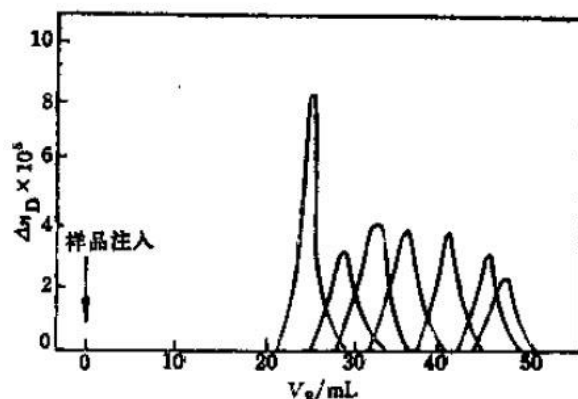


图 5.27 标准试样的GPC色谱图

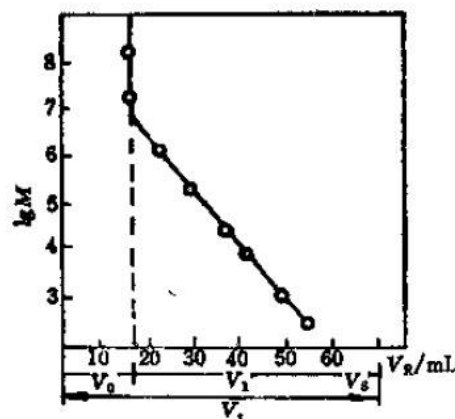
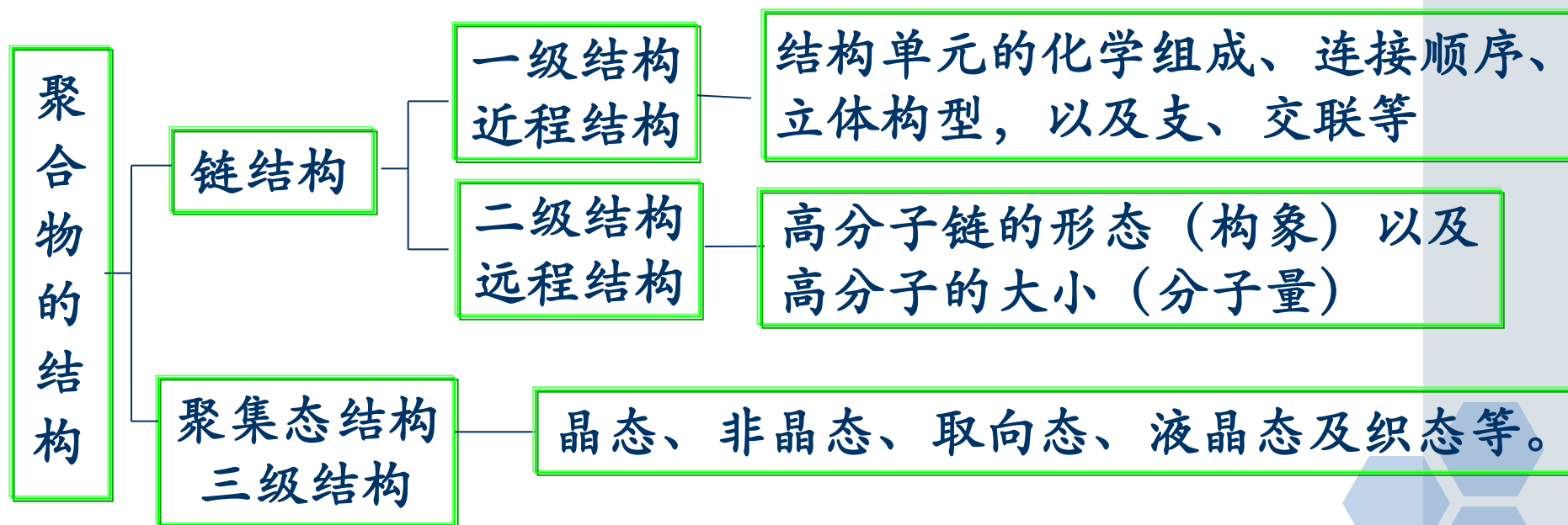


图 5.28 GPC校正曲线



高分子的化学结构

聚合物是由许多单个的高分子链聚集而成，因而其结构有两方面的含义：（1）单个高分子链的结构；（2）许多高分子链聚在一起表现出来的聚集态结构。可分为以下几个层次：

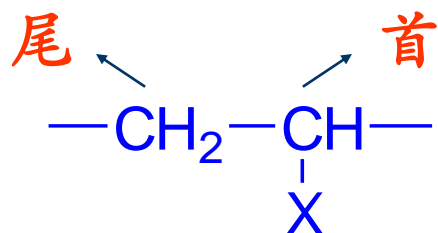




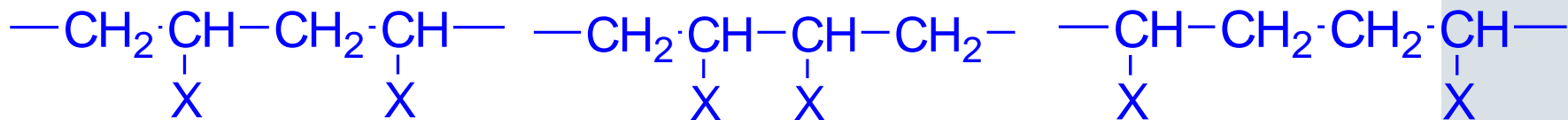
高分子的化学结构

单体单元的结构排列

如单体 $\text{CH}_2=\text{CHX}$ 聚合时，所得单体单元结构如下：



单体单元连接方式可有如下三种：



首-尾连接

首-首连接

尾-尾连接

乙烯基聚合物以首尾链接为主，杂有少量首首或尾尾链接

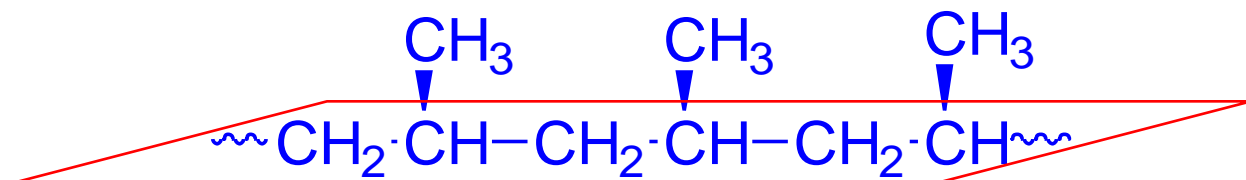


高分子的化学结构

高分子的立体异构

若高分子中含有手性C原子,则其立体构型可有D型和L型,据其连接方式可分为如下三种: (以聚丙烯为例)

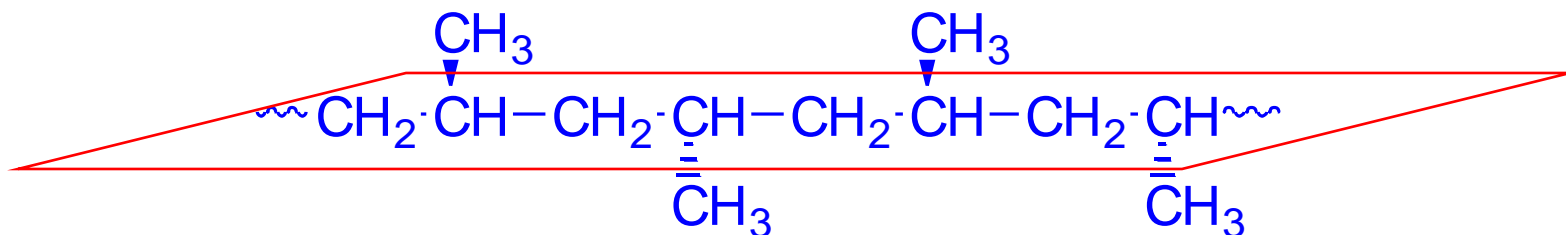
(1) **全同立构高分子** (*isotactic polymer*): 主链上的C*的立体构型全部为D型或L型,即DDDDDDDDDDDD或LLLLLLLLLLLL;



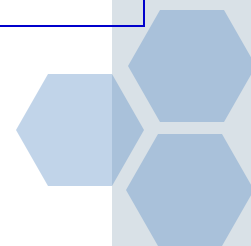


高分子的化学结构

(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, LDLDLDLDLDL;



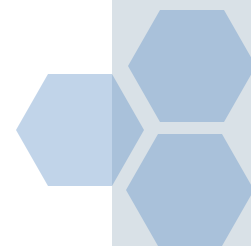
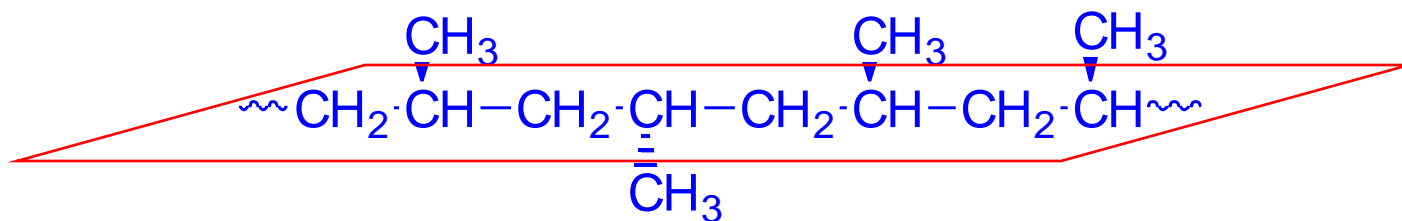
立构规整性高分子 (*tactic polymer*): C*的立体构型有规则连接, 简称**等规高分子**。





高分子的化学结构

(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。

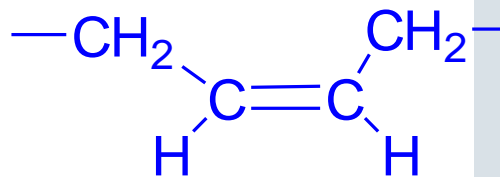
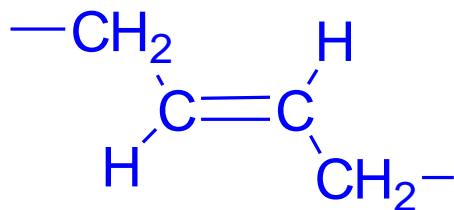
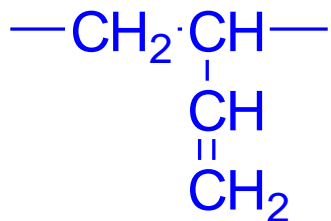




高分子的化学结构

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

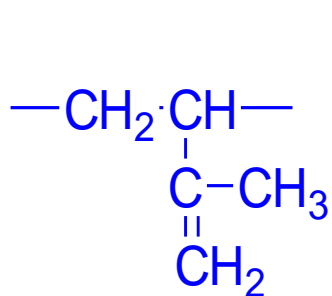
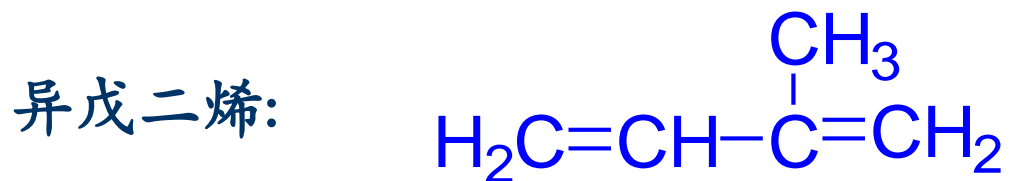
反式1,4-加成结构

顺式1,4-加成结构

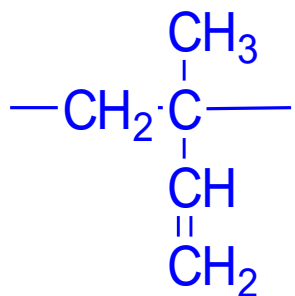


高分子的化学结构

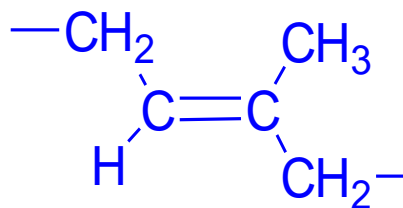
而异戊二烯则可形成四种不同的单体单元：



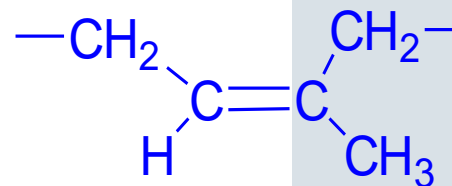
3,4-加成



1,2-加成



反式1,4-加成



顺式1,4-加成





高分子的化学结构

高分子链的形态

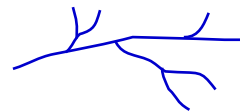
线形高分子



环状高分子



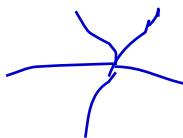
支化高分子



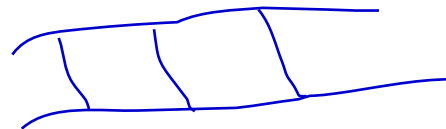
梳形高分子



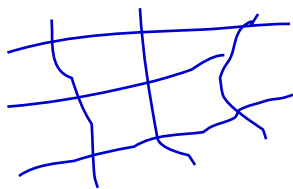
星形高分子



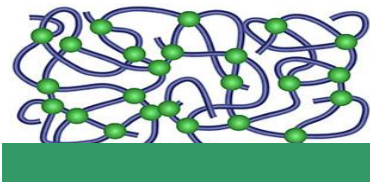
梯形高分子



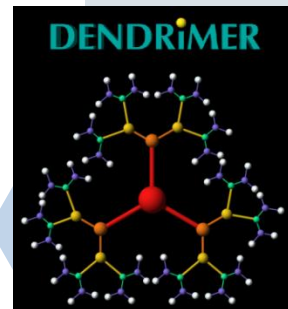
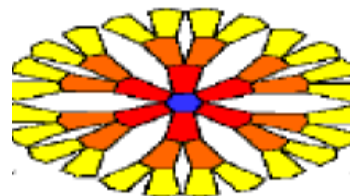
网状高分子



交联型或
体型高分子



树状高分子





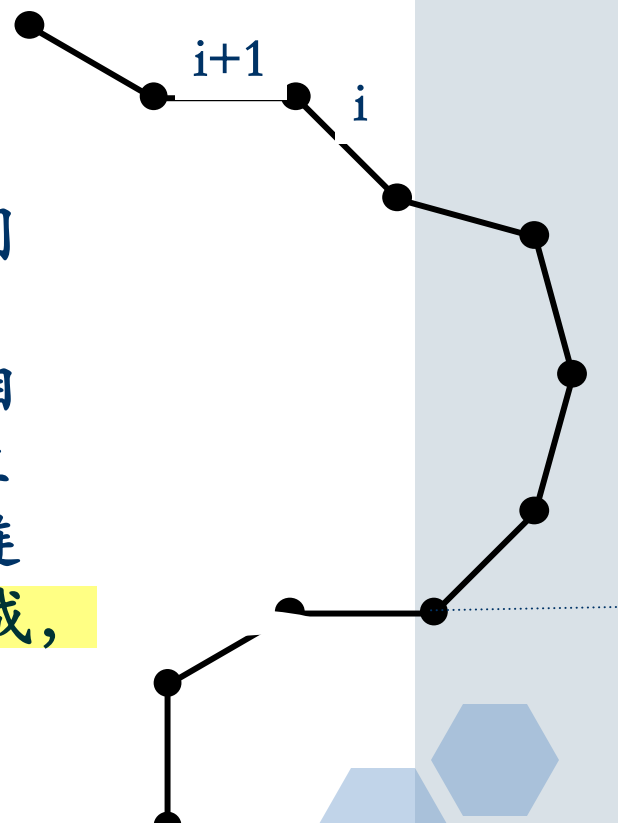
高分子的化学结构

高分子的链结构

高分子的二级结构：

- (1) 高分子的大小（即分子量）
- (2) 高分子链的形态（构象）

高分子链中的单键可内旋转，每个键的空间位置受其键角的限制，但是离第一个键越远，其空间位置的任意性越大，两者空间位置的相互关系越小，……从第 $i+1$ 个键起，其空间位置的取向与第一个键完全无关，因此高分子链可看作是由多个包含 i 个键的段落自由连接组成，这种段落称为**链段**。



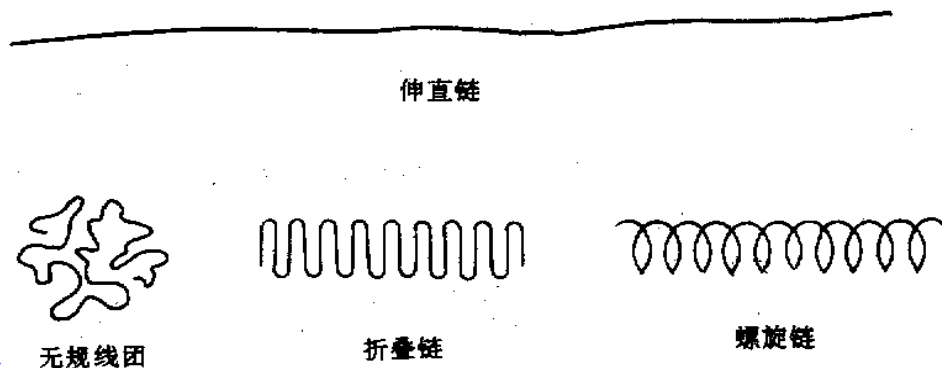
链段：高分子链上的两根键的运动失去联系的那一段链。



高分子的化学结构

构象：指分子中的原子或基团围绕单键旋转而形成的不同空间位置，或是通过几个单键连接的某些单元（如环），其内部原子位置的变化。

高分子链在**单键内旋转**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。**单键内旋转**是导致高分子链呈蜷曲构象的原因，内旋转愈自由，蜷曲的趋势越大。不规则的蜷曲的高分子链的构象称为**无规线团**。



高分子链的构象

构象具有统计性质。

高分子链取某种构象指的是它取这种构象的几率最大。



高分子的化学结构

高分子的柔顺性

高分子链能够通过内旋转作用改变其构象的性能称为**高分子链的柔顺性**。

高分子链能形成的构象数越（多 少），柔顺性越（大 小）。

分子链的柔顺性与其分子结构密切相关。

分子结构对柔顺性的影响主要表现在以下几方面：





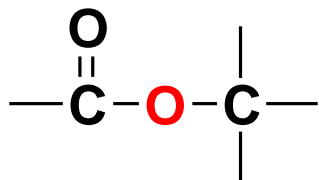
高分子的化学结构

(1) 主链结构

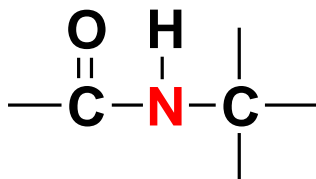
当主链中含C-O, C-N, Si-O键时, 柔顺性好。

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。

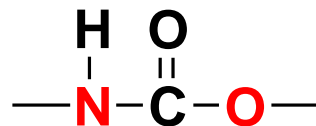
如:



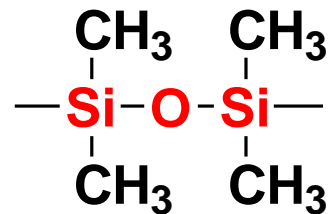
聚酯



聚酰胺



聚氨酯



聚二甲基硅氧烷



高分子的化学结构

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。

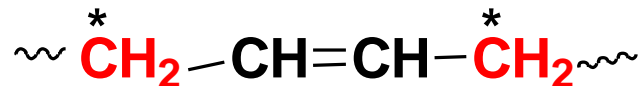
如：



柔顺性：

聚乙烯

<



聚丁二烯





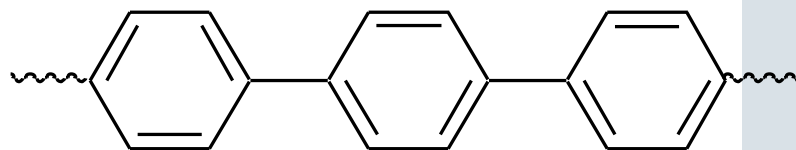
高分子的化学结构

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：



聚乙炔



聚苯

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。

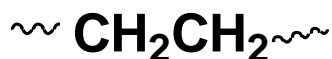




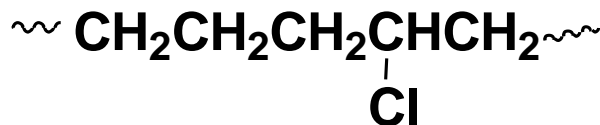
高分子的化学结构

(2) 侧基:

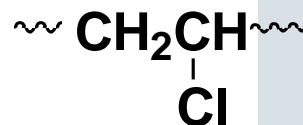
侧基的极性越大，极性基团数目越多，相互作用越强，单键内旋转越困难，分子链柔顺性越差。如：



柔顺性：聚乙烯



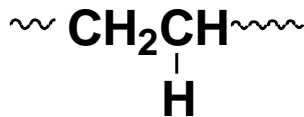
氯化聚乙烯



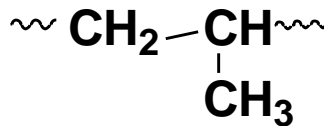
聚氯乙烯

非极性侧基的体积越大，内旋转位阻越大，柔顺性越差；

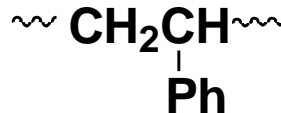
如：



柔顺性：聚乙烯



聚丙烯



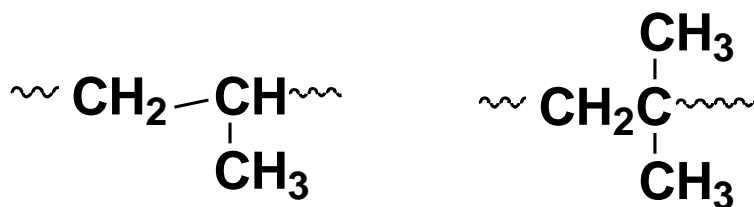
聚苯乙烯





高分子的化学结构

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：



柔顺性： 聚丙烯 < 聚异丁烯

(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。





高分子的化学结构

(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就很小了。





高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构也称三级结构，或超分子结构，它是指聚合物内分子链的排列与堆砌结构。

聚合物的聚集态结构对聚合物材料性能的影响比高分子链结构更直接、更重要。

聚合物的聚集态结构主要包括晶态结构、非晶态结构、液晶态结构和取向态结构。





高分子的聚集态结构

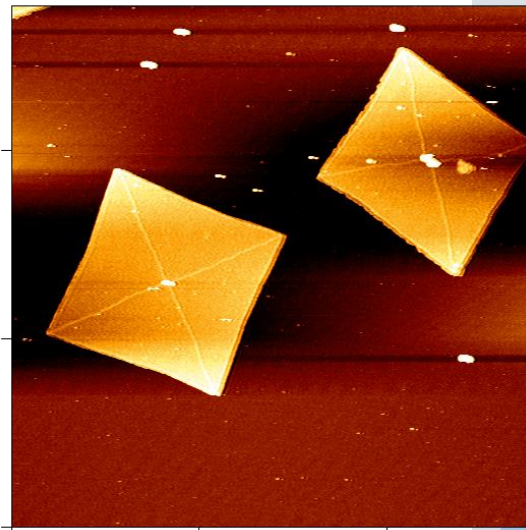
聚合物的晶态结构

I. 结晶形态

根据结晶条件不同，又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。

(1) 单晶

具有一定几何外形的薄片状晶体。一般聚合物的单晶只能从极稀溶液（质量浓度小于0.01wt%）中缓慢结晶而成。



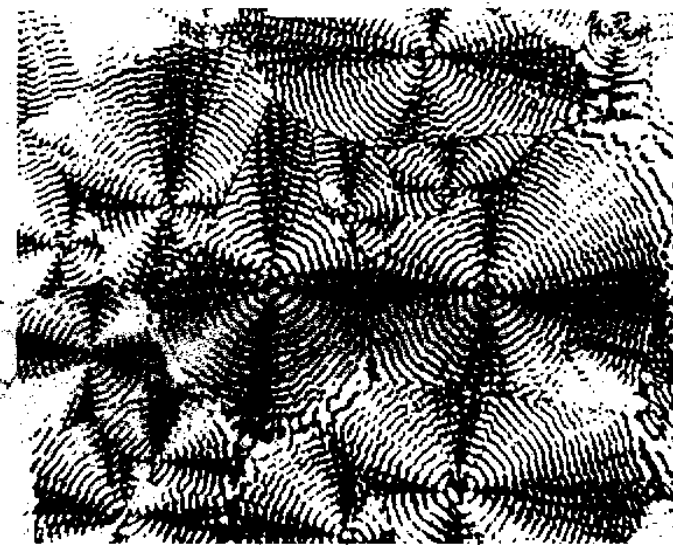
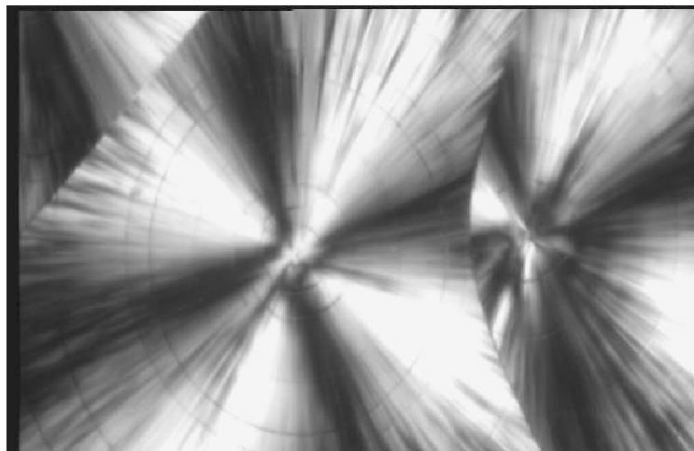
单晶



高分子的聚集态结构

(2) 球晶

聚合物最常见的结晶形态，为圆球状晶体，尺寸较大，一般是由结晶性聚合物从浓溶液中析出或由熔体冷却时形成的。球晶在正交偏光显微镜下可观察到其特有的黑十字消光或带同心圆的黑十字消光图象。



球晶的黑十字消光现象





高聚物球晶双折射和对称性的反映

- ❖ 一束自然光通过起偏器后，变成平面偏振光，其振动方向在同一方向上。
- ❖ 一束偏振光通过高分子球晶时，发生双折射，分成两束电矢量相互垂直的偏振光，并产生一定的相位差而发生干涉现象。
- ❖ 一部分区域可以通过检偏器，亮区；另一部分不能通过检偏器，暗区。





高分子的聚集态结构

(3) 伸直链晶片

由完全伸展的分子链平行规整排列而成的片状晶体，晶体中分子链平行于晶面方向，晶片厚度基本与伸展的分子链长度相当。这种晶体主要形成于极高压力下熔融结晶，或对熔体结晶加压热处理。

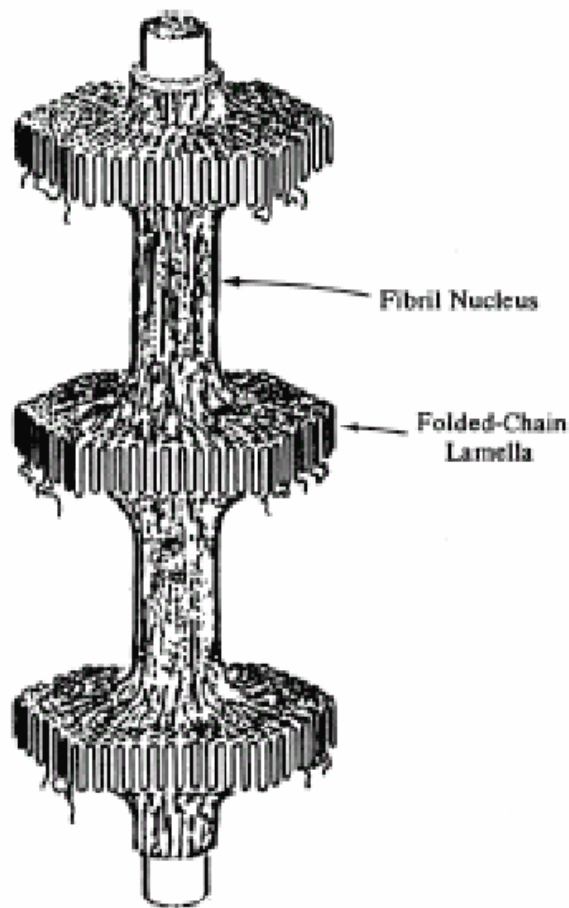




高分子的聚集态结构

(4) 纤维状晶和串晶

纤维状晶是在流动场的作用下使高分子链的构象发生畸变，成为沿流动方向平行排列的伸展状态，在适当的条件下结晶而成。分子链取向与纤维轴平行。聚合物串晶是一种类似于串珠式的多晶体。





高分子的聚集态结构

II. 聚合物结晶过程的特点

聚合物结晶是高分子链从无序转变为有序的过程，有三个特点：

(1) 结晶必须在玻璃化温度 T_g 与熔点 T_m 之间的温度范围内进行。

聚合物结晶过程与小分子化合物相似，要经历晶核形成和晶粒生长两过程。温度高于熔点 T_m ，高分子处于熔融状态，晶核不易形成；低于 T_g ，高分子链运动困难，难以进行规整排列，晶核也不能生成，晶粒难以生长。

结晶温度不同，结晶速度也不同，在某一温度时出现最大值，出现最大结晶速度的结晶温度可由以下经验关系式估算：

$$T_{\max} = 0.63 T_m + 0.37 T_g - 18.5$$



高分子的聚集态结构

(2) 同一聚合物在同一结晶温度下，结晶速度随结晶过程而变化。

一般最初结晶速度较慢，中间有加速过程，最后结晶速度又减慢。

(3) 结晶聚合物结晶不完善，没有精确的熔点，存在熔限。
当结晶聚合物的熔融温度（熔点）不明确，其熔化过程发生在一个较宽的温度范围，称为熔程，或熔限。

熔限大小与结晶温度有关。结晶温度低，熔限宽，反之则窄。
这是由于结晶温度较低时，高分子链的流动性较差，形成的晶体不完善，且各晶体的完善程度差别大，因而熔限宽。





高分子的聚集态结构

III. 聚合物结晶过程的影响因素

(1) 分子链结构

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。

分子链的结构还会影响结晶速度，一般分子链结构越简单、对称性越高、取代基空间位阻越小、立体规整性越好，结晶速度越快。





高分子的聚集态结构

(2) **温度**：温度对结晶速度的影响极大，有时温度相差甚微，但结晶速度常数可相差上千倍

(3) **应力**：应力能使分子链沿外力方向有序排列，可提高结晶速度。

(4) **分子量**：对同一聚合物而言，分子量对结晶速度有显著影响。在相同条件下，一般分子量低结晶速度快。

(5) **杂质**：杂质影响较复杂，有的可阻碍结晶的进行，有的则能加速结晶。能促进结晶的物质在结晶过程中往往起成核作用（晶核），称为成核剂。

(6) **溶剂**





高分子的聚集态结构

IV. 结晶对聚合物性能的影响

结晶使高分子链规整排列，堆砌紧密，因而增强了分子链间的作用力，使聚合物的密度、强度、硬度、耐热性、耐溶剂性、耐化学腐蚀性等性能得以提高。如结晶改善塑料的使用性能。

但结晶使高弹性、断裂伸长率、抗冲击强度等性能下降，对以弹性、韧性为主要使用性能的材料是不利的。如结晶会使橡胶失去弹性，发生爆裂。

