

第一章 绪论

Prolegomenon

高分子材料的创生虽只有100多年，但其发展速度远远快于金属和无机材料。究其原因，是合成高分子的结构具有几乎无穷变化的可能性，赋予材料性能的潜力远胜于其它物质。

化工产品十分广泛，迄今已达到 7 万种之多，主要包括：

- ❖ 无机酸、碱、盐和化肥为代表的无机化工；
- ❖ 烷烃、烯烃、芳烃、醇、醛、酸、酯、酮、胺等为代表的基本有机化工；
- ❖ 合成树脂及塑料、合成橡胶、合成纤维为代表的高分子化工；
- ❖ 医药、农药、染料、涂料、日用化学品为代表的精细化工。

还有一些逐步形成了独立的工业部门，如炼油、冶金、医药、造纸、建材、酿造、环保等。化学工业已经而且会在较长时期内成为我国国民经济的重要支柱产业。

高分子？

Macromolecule（大分子）：包括天然大分子、合成大分子

天然大分子：

- ❖ 蛋白质
- ❖ DNA、RNA
- ❖ 纤维素
- ❖ 淀粉
- ❖ 天然橡胶
- ❖

合成大分子：在适当条件下人工合成的大分子，称：

- ❖ Macromolecular Compound（大分子化合物）
- ❖ High Polymer（高聚物）
- ❖ Polymer（聚合物）

高分子化学 \longrightarrow 聚合物化学 (Polymer Chemistry)

研究聚合物合成与化学反应的一门科学。涉及到两大类反应：

❖ 聚合物的合成反应（聚合反应，Polymerization）

小分子 \longrightarrow 大分子

❖ 聚合物的化学反应（Polymer Reaction）

大分子 $\begin{cases} \longrightarrow \text{新的大分子} \\ \longrightarrow \text{小分子} \end{cases}$

● 反应的机理

● 反应的动力学

● 反应的影响因素

● 反应的实施方法

什么是高分子？

由原子或原子团（结构单元）以共价键形式连结而成的
大分子量同系混合物

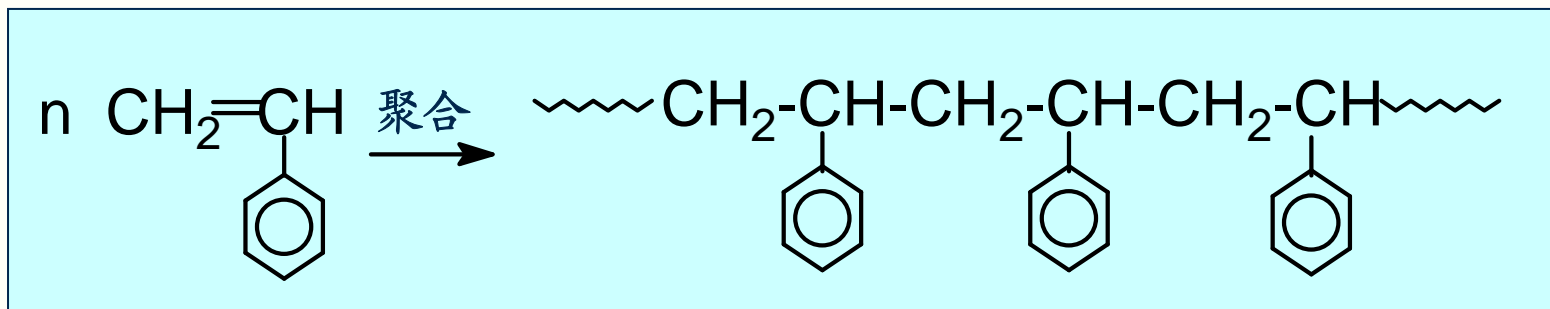
- ❖ 结构单元
- ❖ 共价键连结
- ❖ 大分子量（通常 $>10^4$ ）
- ❖ 同系混合物（具有分子量的多分散性）

注：“分子量”一词国内有关标准规定称“相对分子质量”。但对于高分子，国际上绝大多数专业书刊都称Molecular Weight，且考虑到以后还将引入“平均分子量”、“分子量分布”等高分子专有的概念，故我们仍坚持称“分子量”。

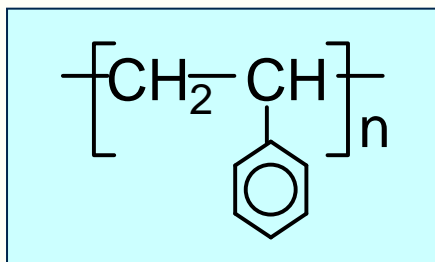
1.1 高分子的基本概念

一个大分子往往是由许多相同的、简单的重复结构单元连接而成。

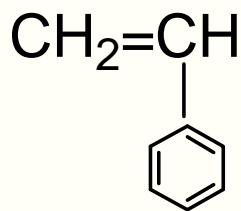
例如：聚苯乙烯



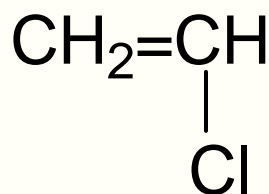
缩写成



1) 单体 (Monomer) : 合成聚合物的低分子量原料



苯乙烯



氯乙烯

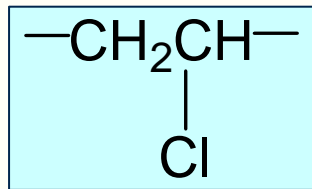
尼龙-66的单体

己二酸: $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

己二胺: $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$

2) 重复结构单元 (Repeating Structure Unit): 大分子链上化学组成和结构均可重复出现的最小基本单元, 可简称重复单元, 又可称链节 (Chain Element)

聚氯乙烯的重复单元



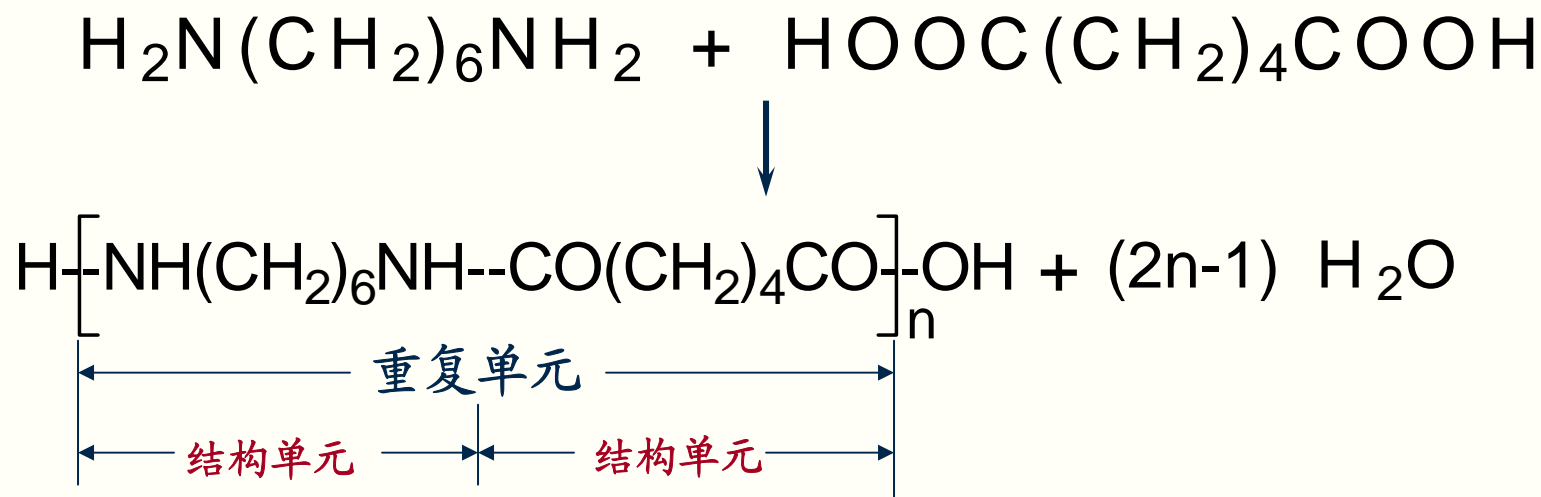
重复单元的特点:

- ❖ 以单体结构为基础
- ❖ 在聚合物链中重复出现

尼龙-66的重复单元



Case 1: 聚合物由二种单体缩聚而生成。如：



3) 结构单元 (Structure Unit) : 单体分子通过聚合反应进入大分子链的基本单元。结构单元的元素组成可以与单体的元素组成相同，也可以不同。

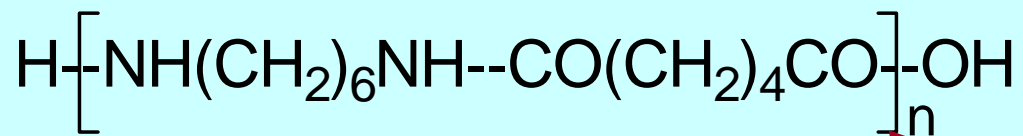
4) 单体单元 (Monomer Unit) : 单体分子通过聚合反应形成的元素组成与单体完全相同的结构单元。

本例特点:

❖ 因两种单体参与聚合, 故两种结构单元构成了一个重复结构单元。

重复单元 (链节) \neq 结构单元

❖ 因聚合反应为官能团间的缩合反应, 单体分子进入大分子后失去了一些元素, 故结构单元不能称单体单元。



5) **聚合度 (Degree of Polymerization)**：聚合物分子量大小的一个指标，在聚合物的分子结构式中以 **n** 表示，也称为链节数。有两种表示方法：

❖ 以大分子链中的结构单元数目表示，记作 $\overline{X_n}$

❖ 以大分子链中的重复单元数目表示，记作 \overline{DP}

本例中，因两种结构单元构成了一个重复结构单元，所以

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

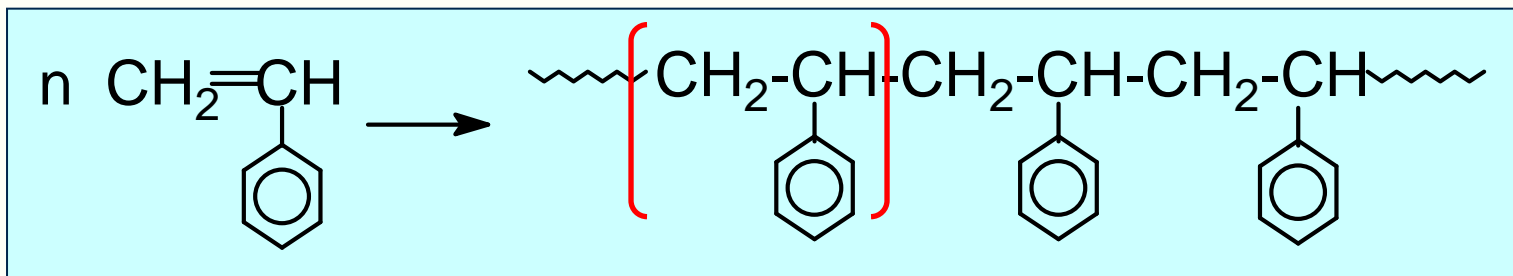
聚合物的分子量（Molecular Weight）：

$$\overline{M} = \overline{DP} \cdot M_0 = \overline{X}_{n1} \cdot M_{10} + \overline{X}_{n2} M_{20} = \frac{\overline{X}_n}{2} \cdot (M_{10} + M_{20})$$

式中， M_0 = 重复单元的“分子量”， M_{10} 、 M_{20} 分别为两种结构单元的“分子量”，且

$$M_0 = M_{10} + M_{20}$$

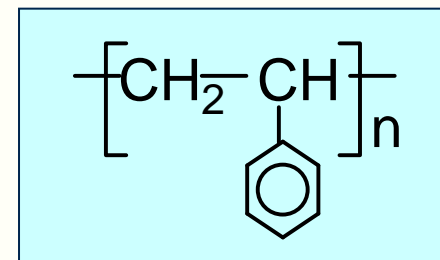
Case 2: 聚合物由一种单体聚合而生成，且重复结构单元的元素组成与单体的元素组成完全相同。如：



重复单元 (链节) = 结构单元 = 单体单元

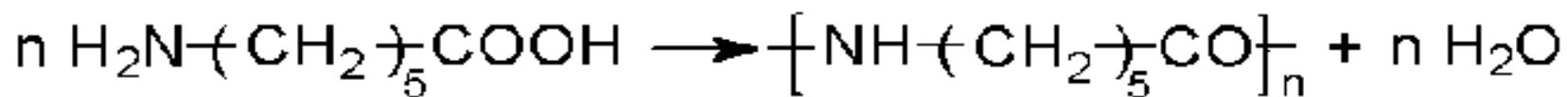
$$\overline{DP} = \overline{X}_n = n$$

$$\overline{M} = \overline{DP} \cdot M_0 = \overline{X}_n \cdot M_0$$



式中， M_0 为重复单元 (或结构单元) 的分子量，也就是单体的分子量。

Case 3: 聚合物由一种单体聚合而生成，但重复单元的元素组成与单体的元素组成不同。如：



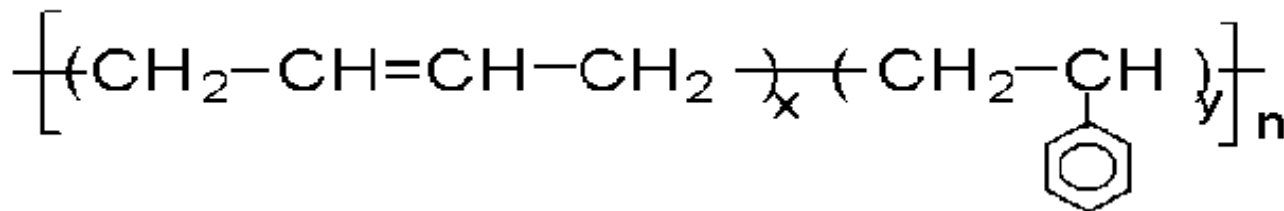
重复单元（链节）= 结构单元 \neq 单体单元

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

$$\overline{M} = \overline{DP} \cdot M_0 = \overline{X}_n \cdot M_0$$

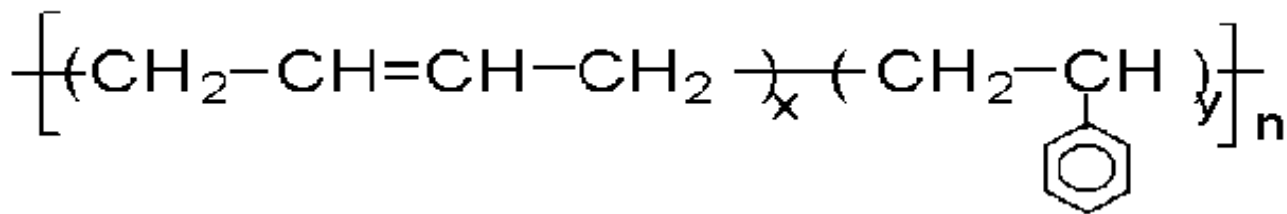
注意：式中， M_0 是重复单元（或结构单元）的“分子量”，而不是单体的分子量

Case 4: 聚合物由二种单体聚合而生成，但两种结构单元的元素组成分别与两种单体的元素组成相同。如：



该聚合物（称**共聚物**，**Copolymer**）由丁二烯和苯乙烯二种单体共聚而成，存在着两种与各自单体元素组成完全相同的结构单元。

与之对应，由一种单体聚合而成的聚合物称**均聚物**
(**Homopolymer**)



注意到，式中 x, y 为任意值，故在分子链上结构单元的排列是任意的，即 $\sim \text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_2 \sim$

这种由无规排列的结构单元组成的高分子，无法确定它的重复单元，仅

结构单元 = 单体单元

$$\overline{M} = \overline{X}_{n1} \cdot M_{10} + \overline{X}_{n2} M_{20}$$

1.2 高分子化合物的分类和命名

A. 分类 (Classification)

1) 根据产品的性能和用途分

塑料 (Plastics)

橡胶 (Rubber)

纤维 (Fiber)

称为“三大合成材料”，产量大，应用面广。

涂料 (Coating, Paint)

胶粘剂 (Adhesive)

功能高分子 (生物医用高分子、光电功能高分子、分离功能高分子、.....)

2) 根据高分子的主链结构分类

❖ 碳链聚合物

大分子主链完全由碳原子组成,绝大部分烯类、双烯类聚合物属于这一类,如: PE, PP, PS, PVC等。

❖ 杂链聚合物

大分子主链中除碳原子外,还有O、N、S等杂原子,如: 聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚等。

❖ 元素有机聚合物

大分子主链中没有碳原子,主要由Si、B、Al、O、N、S、P等原子组成,侧基则由有机基团组成,如: 硅橡胶等。

❖ 无机高分子

主链和侧链均无碳原子,如: 硅酸盐等。

B. 命名 (Nomenclature)

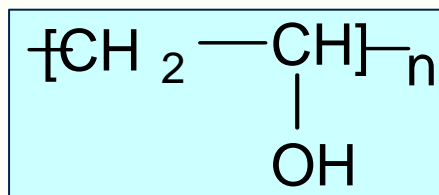
1) 习惯命名法: ❖ 以单体名称为基础命名

● 均聚物: “聚 (Poly)” + 单体名, 如:

乙烯 \longrightarrow 聚乙烯 Polyethylene, PE

甲基丙烯酸甲酯 \longrightarrow 聚甲基丙烯酸甲酯
Polymethyl Methacrylate, PMMA

也有以假想单体为基础命名, 如**聚乙烯醇 (Polyvinyl Alcohol)**



乙烯醇为假想的单体, 聚乙烯醇实际上是**聚乙酸乙烯酯 (Polyvinyl Acetate)**的水解产物。

- **共聚物**：取单体简名，在后面加“树脂（**Resin**）”或“橡胶（**Rubber**）”

合成树脂：

- 苯酚（**Phenol**）+ 甲醛（**Formaldehyde**）

—————→ 酚醛树脂（**PF Resin**）

- 尿素+甲醛 —————→ 脲醛树脂

- 甘油+ 邻苯二甲酸酐 —————→ 醇酸树脂

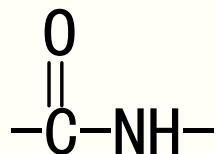
合成橡胶:

丁二烯 (Butadiene) + 苯乙烯 (Styrene) \longrightarrow 丁苯橡胶 (SBR)

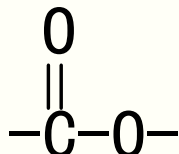
丁二烯 (Butadiene) + 丙烯腈 (Acrylonitrile) \longrightarrow 丁腈橡胶

乙烯 (Ethylene) + 丙烯 (Propylene) \longrightarrow 乙丙橡胶 (EPR)

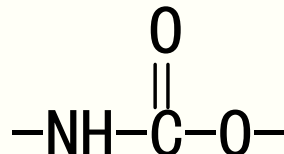
❖ 以高分子链的结构特征命名



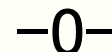
聚酰胺



聚酯



聚氨酯



聚醚

❖ **商品名**（合成纤维最普遍，我国以“纶”作为后缀）如

涤纶	聚对苯二甲酸乙二醇酯（聚酯）纤维
丙纶	聚丙烯纤维
锦纶	聚酰胺纤维，常称尼龙（Nylon）

尼龙的品种很多，常以数字作后缀，以示区别。

其中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，只附一个数字表示内酰胺或氨基酸的碳原子数。

尼龙-66

己二胺（Hexanediamine）和己二酸（Adipic Acid）合成的产物，学名聚己二酰己二胺。

尼龙-610

己二胺（Hexanediamine）和癸二酸（Sebacic Acid）合成的产物，学名聚癸二酰己二胺。

尼龙-6

己内酰胺（Caprolactam）或 ω -氨基己酸的产物，学名：聚己内酰胺。

❖ 英文缩写

ABS: 丙烯腈（**A**crylonitrile）-丁二烯（**B**utadiene）
-苯乙烯（**S**tyrene）共聚物

SBR: 丁苯橡胶（**S**tyrene-**B**utadiene **R**ubber）

EVA: 乙烯（**E**thylene）-乙酸乙烯酯（**V**inyl**A**cetate）的共聚物

常用聚合物的俗名及英文

名称	俗名	英文	名称	俗名	英文
聚乙烯	PE	Polyethylene	聚碳酸酯	PC	Polycarbonate
聚丙烯	PP	Polypropylene	聚丙烯酰胺	PAM	Polyacrylamide
聚异丁烯	PIB	Polyisobutylene	聚丙烯酸甲酯	PMA	Polymethyl acrylate
聚苯乙烯	PS	Polystyrene	聚甲基丙烯酸酯甲酯	PMMA	Polymethylmetha crylate
聚氯乙烯	PVC	Polyvinyl Chloride	聚醋酸乙烯	PVAc	Polyvinyl Acetate
聚四氟乙烯	PTFE	Polytetra- fluoroethylene	聚乙烯醇	PVA	Polyvinyl Alcohol
聚丙烯酸	PAA	Polyacrylic Acid	聚丁二烯	PB	Polybutadiene
聚酯	PET	Polyester	聚丙烯腈	PAN	Polyacrylnitrile

2) 结构系统命名法:

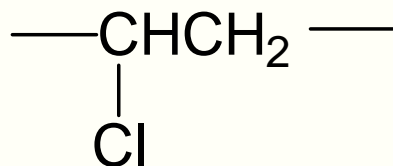
由 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 提出

命名程序:

- ❖ 确定重复单元结构
- ❖ 排出重复单元中次级单元 (Subunit) 的次序, 两个原则:
 - a. 对乙烯基聚合物, 先写有取代基的部分
 - b. 连接元素最少的次级单元写在前面
- ❖ 给重复单元命名, 在前面加“聚”字

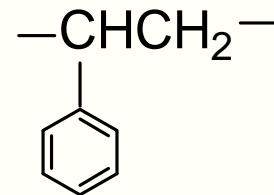
例:

先写有取代基的部分



聚(1-氯代乙烯)

聚氯乙烯



聚(1-苯基乙烯)

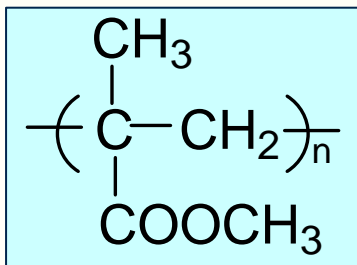
聚苯乙烯

所连接的侧基元素最少的部分先写

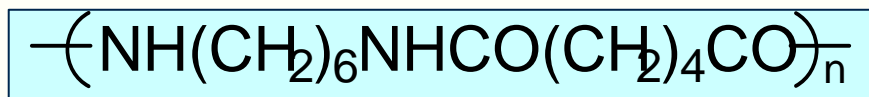


聚(1-亚丁烯基)

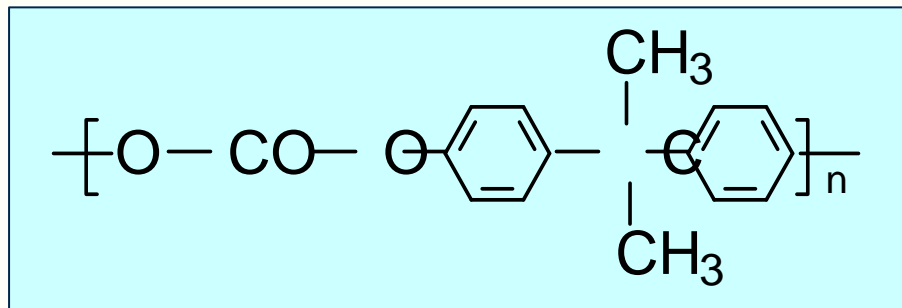
聚丁二烯



聚[1-(甲氧基羰基)-1-甲基乙烯]
Poly[1-(methoxycarbonyl)-1-methyl ethylene]

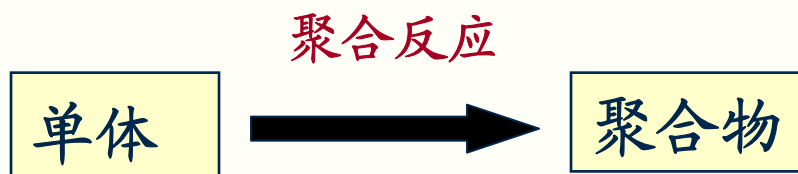


聚(亚胺基六甲叉亚胺基己二酰)
Poly(iminohexamethylene imino adipoyl)



聚(氧羰基氧-1,4-苯撑-异丙叉-1,4-苯撑)
Poly(oxycarbonyloxy-1,4-phenylene-isopropylidene-1,4-phenylene)

1.3 聚合反应 (Polymerization)



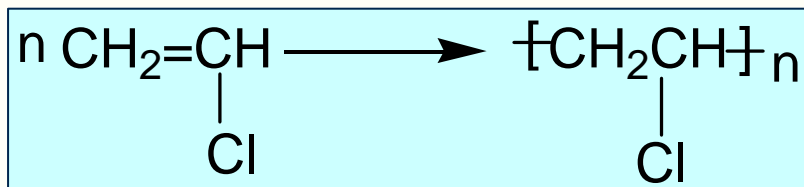
- ❖ 按反应单体：均聚、共聚
- ❖ 按反应类型：线形，开环，环化，转移，异构化

- ❖ 按单体、聚合物的组成和结构变化分类
- ❖ 按聚合机理或动力学分类

1) 按单体和聚合物的组成和结构变化分类

A. 加聚反应 (Addition Polymerization) : 烯类单体因加成而聚合起来的反应

加聚反应的生成物称**加聚物 (Addition Polymer)**

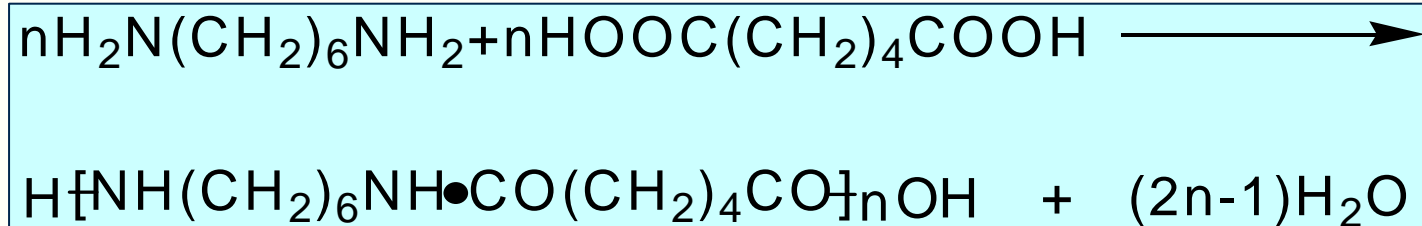


特点:

- ❖ 聚合物的结构单元与单体组成相同，分子量是单体分子量的整数倍
- ❖ 聚合过程无副产物生成

B. 缩聚反应（Polycondensation）：单体经多次缩合而聚合起来的反应

缩聚反应的主产物为**缩聚物**（Condensation Polymer）。



特点：

- ❖ 官能团之间反应，缩聚物有特征结构官能团；
- ❖ 有低分子副产物；
- ❖ 缩聚物和单体分子量不成整数倍。

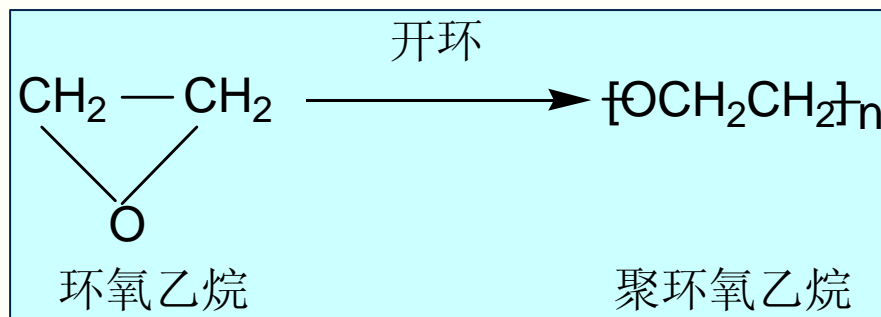
加聚和缩聚反应的比较

Addition Polymerization	Condensation Polymerization
烯类单体 双键 （ Double Bond ） 加成	官能团 （ Functional Group ）之 间的 缩合
形成 以碳链为主 的大分子，产 物称 加聚物	大多形成 杂链聚合物 ，产物称 缩聚物
分子量是单体分子量的 整数倍	分子量不再是单体的 整数倍
加聚物 结构单元组成与其单体 相同 ，电子结构有所改变	有低分子产生，缩聚物的 结构 单元比单体少若干原子

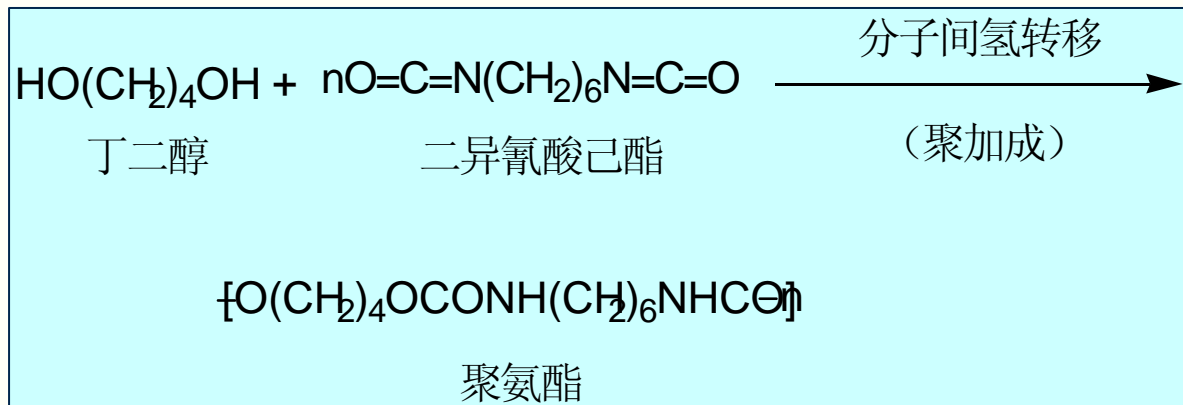
该分类方法的难点:

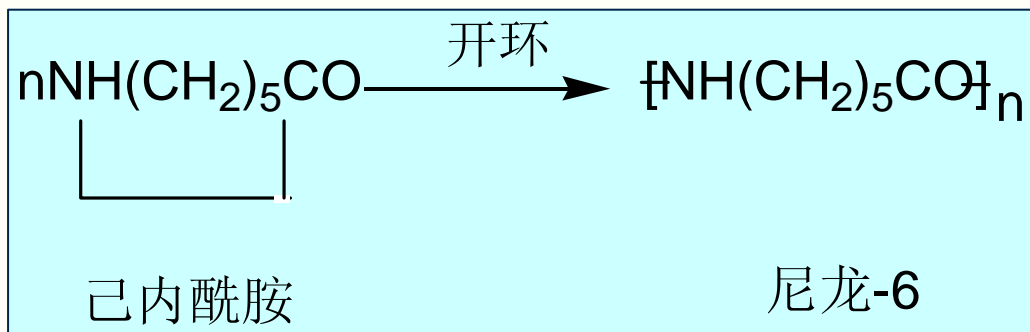
一些聚合反应其元素组成变化似加聚，而产物结构却似缩聚物，如：

开环聚合 (Ring Opening)



聚加成 (Polyaddition)

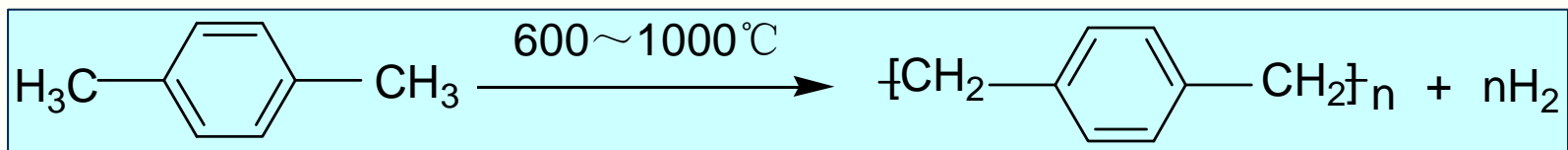
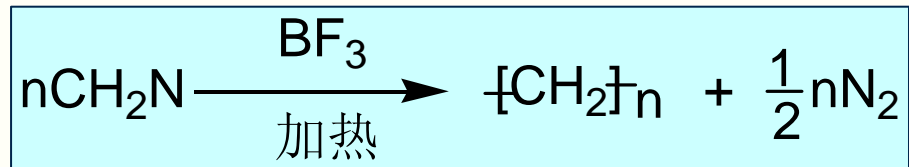




选用水和酸为引发剂或用碱作催化剂时，反应特点及规律完全不同

从组成和结构变化来看，上述反应应归属于加聚反应；但从产物中官能团结构特征看，类似于缩聚反应。

❖ 一些消去反应（Elimination Reaction），如：



有低分子副产物析出，类似于缩聚反应；但产物却与烯类单体加聚物类似。

2) 按聚合机理 (Mechanism) 或动力学 (Kinetics) 分类

❖ 连锁聚合 (Chain Polymerization)

——活性中心(active center)引发单体, 迅速连锁增长

活性中心不同 { 自由基聚合
阳离子聚合
阴离子聚合

❖ 逐步聚合 (Stepwise Polymerization)

——无活性中心, 单体官能团间相互反应而逐步增长

大部分缩聚属逐步机理, 大多数烯类加聚属连锁机理

连锁和逐步反应的比较

Chain Polymerization	Stepwise Polymerization
需活性中心：自由基、阳离子或阴离子	无特定的活性中心，往往是带官能团单体间的反应
单体一经引发，便迅速连锁增长，聚合由链引发、增长及终止等基元反应组成，各步反应速率和活化能差别很大	反应逐步进行，每一步的反应速率和活化能大致相同
体系中只有单体和聚合物，无分子量递增的中间产物	体系含单体和一系列分子量递增的中间产物
转化率随着反应时间而增加，分子量变化不太	分子量随着反应的进行缓慢增加，而转化率在短期内很高

1.4 高分子化合物的基本特点

特点一：分子量大（一般在一万以上）

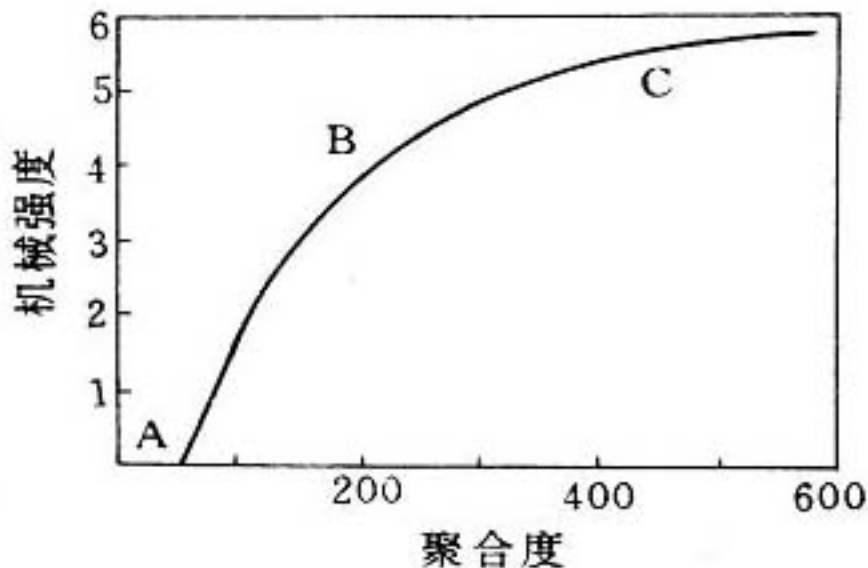
聚合物作为材料许多优良性能都与分子量有关，如：

- ❖ 抗张强度（ **Tensile Strength** ）
- ❖ 冲击强度（ **Impact Strength** ）
- ❖ 断裂伸长（ **Breaking Elongation** ）
- ❖ 可逆弹性（ **Reversible Elasticity** ）
- ❖

似乎存在着临界分子量:

A点: 最低聚合度, 低于此值时, 聚合物完全没有强度, 许多乙烯类聚合物在100以上。当超过此值时, 强度急剧上升, 达到临界点**B**后, 强度上升又变缓慢。

B点: 临界聚合度, 许多乙烯类聚合物约为400以上。



聚合物机械强度—分子量关系

一般, 将机械物料性能和成型加工性能综合考虑, 确定合成高分子的分子量。

$----- < 1,000 < ----- < 10,000 < ----- < 1,000,000 < -----$
 低分子物 齐聚物 高聚物 超高分子量高分子
 (Oligomer) (Polymer) (UHMWP)

实际上，分子量的大小并无明确的界限，一般

常用的聚合物的分子量（万）

塑料	分子量	纤维	分子量	橡胶	分子量
聚乙烯	6 ~ 30	涤纶	1.8 ~ 2.3	天然橡胶	20 ~ 40
聚氯乙烯	5 ~ 15	尼龙-66	1.2 ~ 1.8	丁苯橡胶	15 ~ 20
聚苯乙烯	10 ~ 30	维尼纶	6 ~ 7.5	顺丁烯胶	25 ~ 30

特点二：组成简单、结构有规

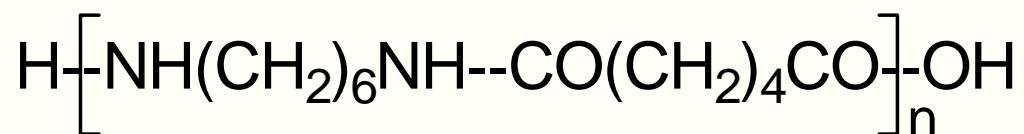
组成高分子的原子数目虽然成千上万，但所涉及的元素种类却十分有限，以**C、H、O、N**四种非金属元素最为普遍，**S、Cl、F、Si**也存在于一些高分子中。

高分子的主链多由重复结构单元以共价键形式相连接

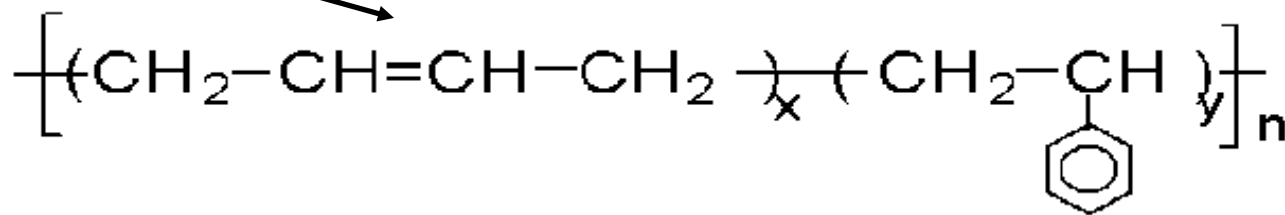
共价键：非金属原子间通过共用电子对（电子云的重叠）所形成的化学键。

根据两原子共用电子对的数目，共价键可分为：

❖ **单键**：共用1对电子，以“—”表示，如C—C、C—O等，如



❖ **双键**：共用2对电子，以“=”表示，如C=C、C=O等



❖ **三键**：共用3对电子，以“≡”表示，在分子几乎不存在

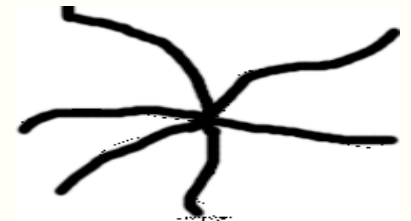
特点三：分子形态呈多样性

绝大多数聚合物呈长链线型，因此有“分子链”之称。

Linear
线型高分子



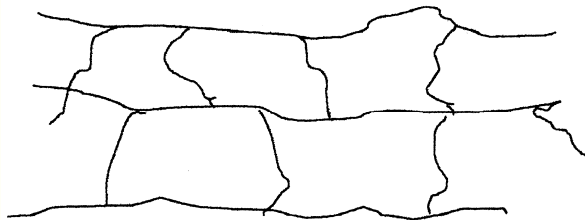
Star
星型高分子



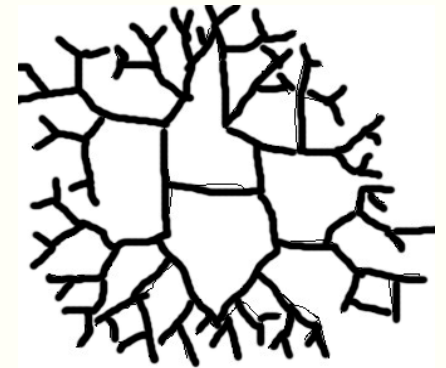
Branched
支链高分子



Crosslinked Network
体型高分子

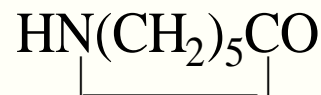
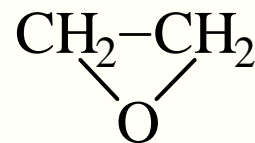
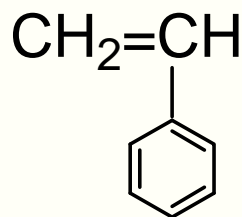
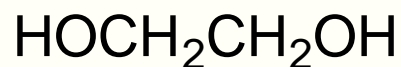
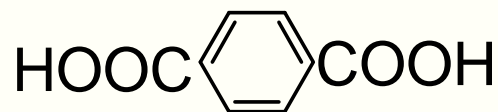


Dendrimer
树状高分子



线型高分子 (Linear Polymer) :

- ❖ 其长链可能比较伸展，也可能卷曲成团，取决于链的柔顺性和外部条件，一般为无规线团；
- ❖ 适当溶剂可溶解，加热可以熔融，即可溶可熔；
- ❖ 可由仅含2个官能团的单体（包括单烯类单体、环状单体）聚合而成。



支链高分子（Branched Polymer）：

- ❖ 支链的长短和数量可不同；
- ❖ 适当溶剂可溶解，加热可以熔融，即可溶可熔。
- ❖ 有的是在线型高分子形成后人为地通过反应接枝（Grafting）上去的；有的则是在聚合过程中自然形成的，如：

- 聚合过程中向聚合物的链转移
- 与大分子单体共聚

体型高分子 (Crosslinked Network Polymer):

- ❖ 整个高分子已键合成一个整体，已无单个大分子而言；
- ❖ 可以看成是线型或支链高分子以化学键交联 (Crosslinking) 而成；
- ❖ 交联程度浅的，受热可软化，适当溶剂可溶胀；交联程度深的，既不溶解，又不熔融，即**不溶不熔**。

特点四：分子量具多分散性（Polydispersity）

即存在着分子量分布（Molecular Weight Distribution, MWD）

聚合反应中，因官能团之间成键的不确定性，或者聚合物活性链的年龄与寿命不同，聚合产物的往往是化学元素相同但分子量不同的同系聚合物的混合物。

注意：

- ❖ 一般测得的高分子的分子量都是平均分子量
- ❖ 聚合物的平均分子量相同，但分散性不一定相同

A. 平均分子量的表示方法

1) 数均分子量 (Number-average Molecular Weight)

一种按聚合物分子数目统计平均的分子量，即高分子样品的总重量W 除以其分子的总数量：

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

数均分子量可通过依数性方法（冰点降低法、沸点升高法、渗透压法、蒸汽压法）和端基滴定法测定。

N_i 、 M_i 分别为 i -聚体（聚合度为 i 的聚合物）的分子数和分子量， $\frac{N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$ 为 i -聚体的分子分率。

2) 重均分子量 (Weight-average Molecular Weight)

一种按聚合物重量统计平均的分子量，即 i-聚体的分子量乘以其重量分数的加和：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum w_i M_i$$

式中， W_i 和 w_i 为 i-聚体的重量和重量分率。其它符号同前。

可通过光散射法测定。

3) Z 均分子量 (Z-average molecular weight)

一种按照 Z 值 ($Z_i \equiv W_i M_i$) 统计平均的分子量, 即

$$\overline{M}_i = \frac{\sum Z_i M_i}{\sum Z_i} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

可通过超离心法测定。

三种分子量可用通式表示:

$$\overline{M} = \frac{\sum N_i M_i^q}{\sum N_i M_i^{q-1}}$$

$$\begin{array}{ll} q=1 & \overline{M}_n \\ q=2 & \overline{M}_w \\ q=3 & \overline{M}_z \end{array}$$

4) 粘均分子量 (Viscosity- average Molecular Weight)

对于一定的聚合物 - 溶剂体系, 其特性粘数 $[\eta]$ 和分子量的关系 (Mark-Houwink方程) 为

$$[\eta] = K \overline{M}_\eta^\alpha$$

K, α 是与聚合物、溶剂有关的常数, 称M-H方程参数

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

一般, α 值在0.5 ~ 0.9之间, 故 $\overline{M}_v < \overline{M}_w$

例：设一聚合物样品，其中分子量为 10^4 的分子有10 mol，分子量为 10^5 的分子有5mol，求平均分子量。

$$\overline{M}_n = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni} = \frac{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5}{10 + 5} = 40000$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} = \frac{10 \times (10^4)^2 + 5 \times (10^5)^2}{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5} = 85000$$

$$\overline{M}_v = \left(\frac{10 \times (10^4)^{0.6+1} + 5 \times (10^5)^{0.6+1}}{10 \times 10^4 + 5 \times 10^5} \right)^{1/0.6} \approx 80000$$

$$\overline{M_z} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{10 \times (10^4)^3 + 5 \times (10^5)^3}{10 \times (10^4)^2 + 5 \times (10^5)^2} \approx 98000$$

讨论:

- ❖ $\overline{M_z} > \overline{M_w} > \overline{M_v} > \overline{M_n}$, $\overline{M_v}$ 略低于 $\overline{M_w}$
- ❖ $\overline{M_n}$ 靠近聚合物中低分子量的部分, 即低分子量部分对其影响较大
- ❖ $\overline{M_w}$ 靠近聚合物中高分子量的部分, 即高分子量部分对其影响较大

一般用 $\overline{M_w}$ 来表征聚合物比 $\overline{M_n}$ 更恰当, 因为聚合物的性能如强度、熔体粘度更多地依赖于样品中较大的分子。

B. 分子量多分散性的表示方法

单独一种平均分子量不足以表征聚合物的性能，还需要了解分子量的多分散性程度。

1) 以分子量分布指数 (DI) 表示

即重均分子量与数均分子量的比值, $DI = \overline{M}_w / \overline{M}_n$

❖ 单分散性聚合物: $DI = 1$, 即 $\overline{M}_w = \overline{M}_n$

❖ 常见聚合物: $DI = 2 \sim 50$

❖ 缩聚物的 DI 一般小于加聚物的 DI

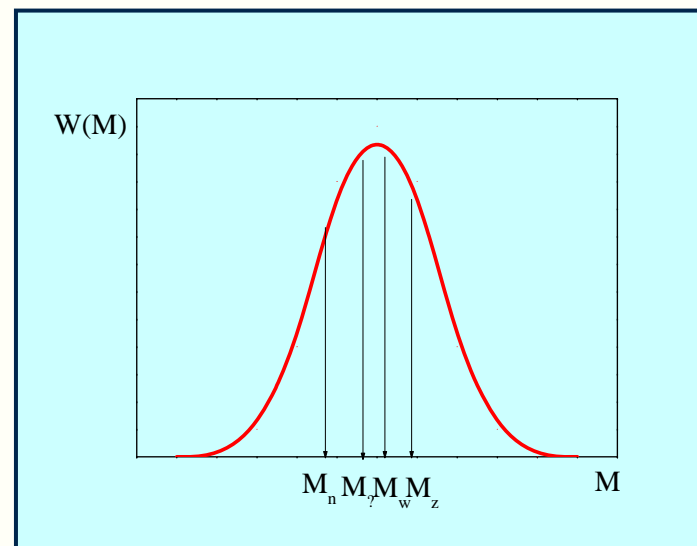
2) 以分子量分布曲线表示

将聚合物样品分成不同分子量的级分，测定其重量分率。以各级分的重量分率对其平均分子量作图，得到重量基分子量分布曲线。

常用凝胶渗透色谱仪（Gel Permeation Chromatography, GPC）测定。

该方法的优点：

- ❖ 直观地判断分子量分布的宽窄
- ❖ 由谱图计算各种平均分子量



高聚物的分子量分布曲线

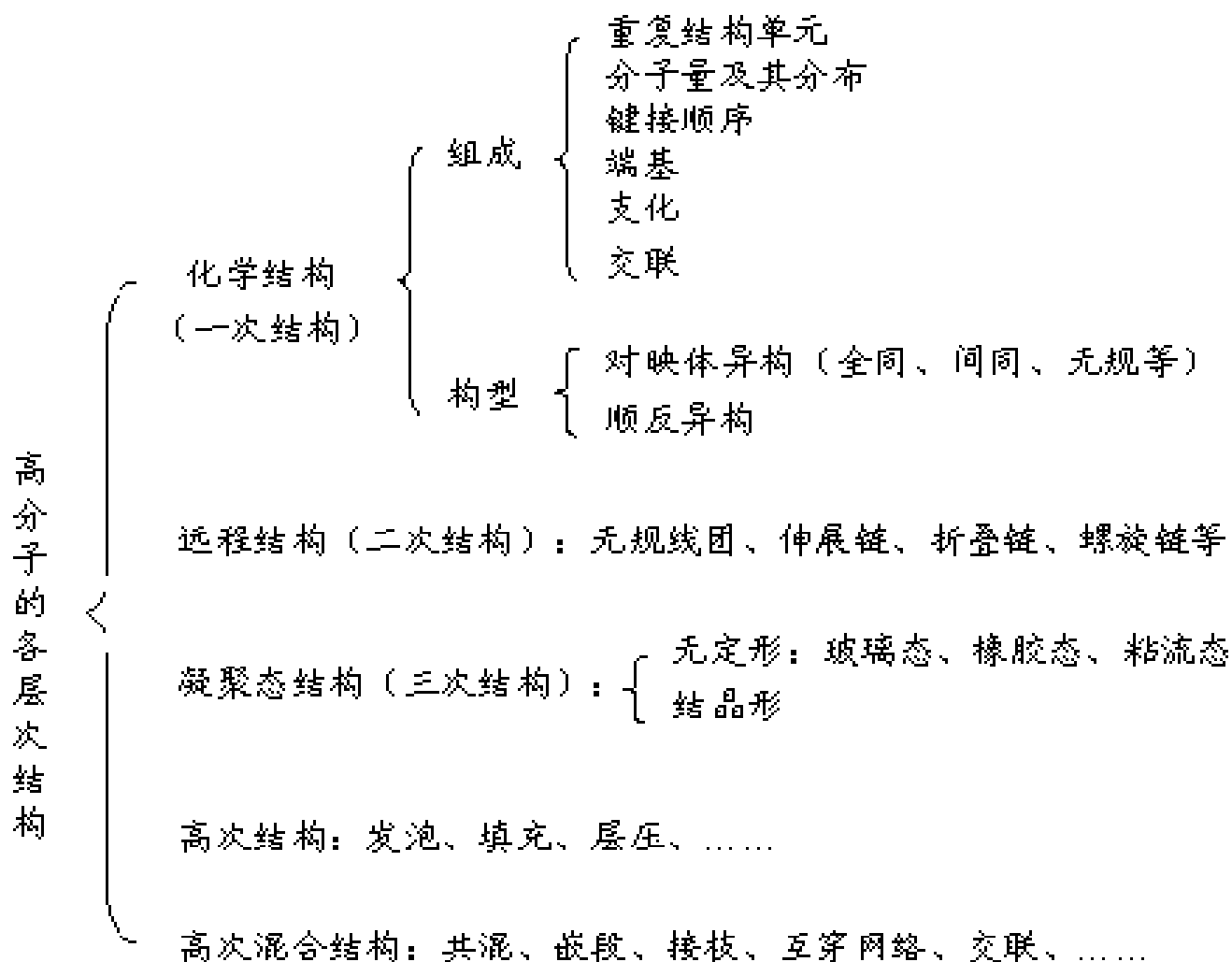
分子量分布是影响聚合物性能的因素之一

- ❖ 分子量过高部分使聚合物的强度增加，但加工成型时塑化困难
- ❖ 低分子量部分使聚合物强度降低，但易于加工

不同用途的聚合物应有其合适的分子量分布：

- ❖ 合成纤维：分子量分布宜窄
- ❖ 塑料、橡胶：分子量分布可宽

特点五：具有显著的多层次结构

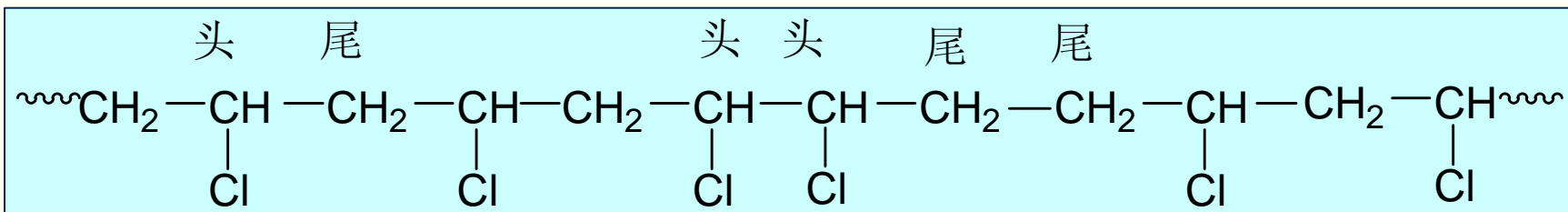


A. 微观结构（结构单元的元素组成与排列，重复单元的连接方式与空间排列等）

1) 序列结构（重复单元的连接顺序）

具有取代基的乙烯基单体可能存在头-尾、头-头或尾-尾的连接

设有取代基的碳原子为头，无取代基的碳原子为尾



聚氯乙烯分子中的头-头结构多达16%

2) 立体异构

原子在大分子中不同空间排列（**构型， Configuration**）所产生的异构现象，分：

❖ **对映体异构**（不对称碳原子上基团空间排列所引起的异构现象）

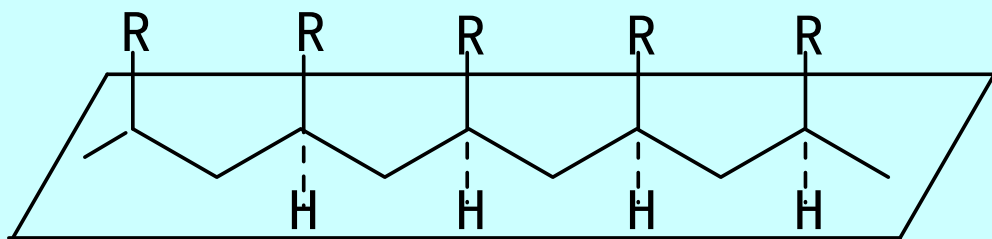
❖ **几何异构**（主链上不饱和键所引起的异构现象，多为顺反异构）

对映体异构（又称手性异构）：

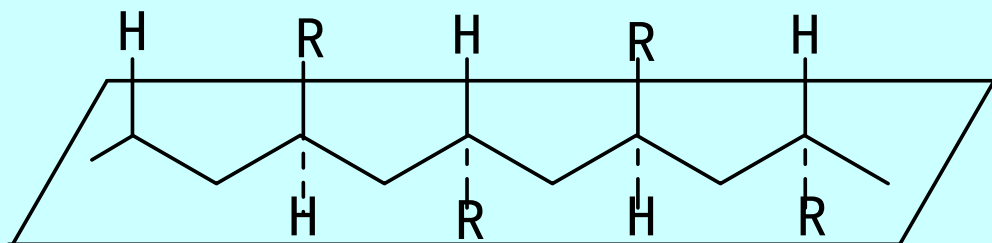
高分子链上有取代基的碳原子可以看成是不对称碳原子。

将锯齿形碳链排在一个平面上，取代基在空间则有不同的排列方式。

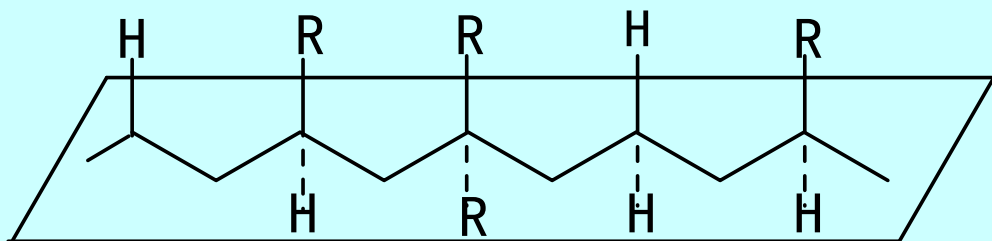
由手性中心产生的光学异构体R（右）和S型（左型）



全同立构
(Isotactic)



间同立构
(Syndiotactic)



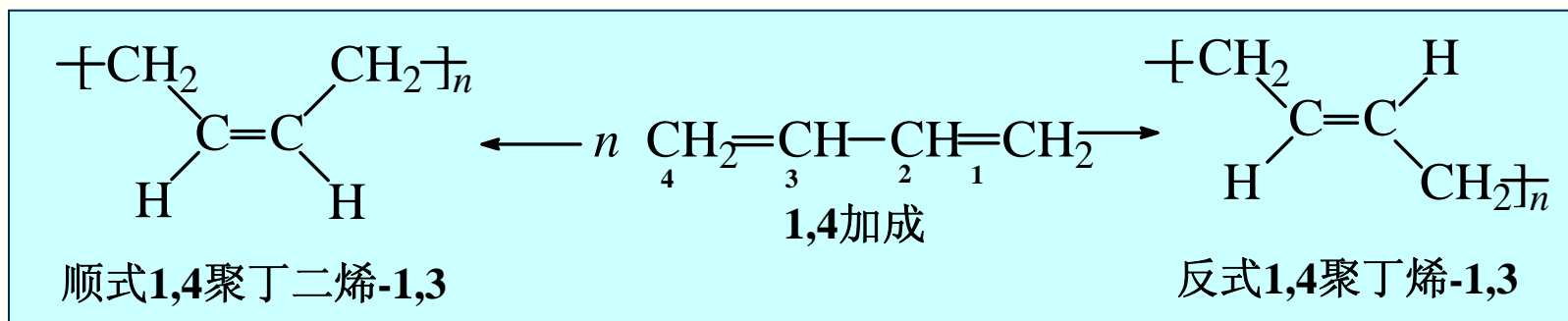
无规立构
(Atactic)

高分子链的立构规整性

顺反异构：由双键引起的顺式（Z）和反式（E）的几何异构，如聚二烯烃

丁二烯

1,4加成和1,2加成，得到4种立体异构，分别为：顺式1,4；反式1,4；全同1,2；间同1,2聚丁二烯。

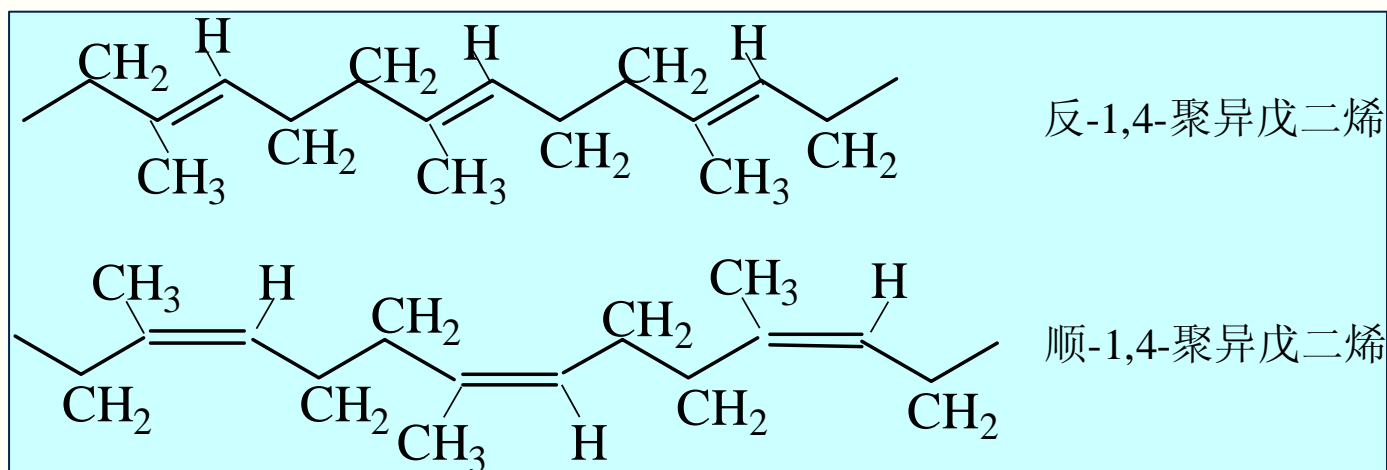
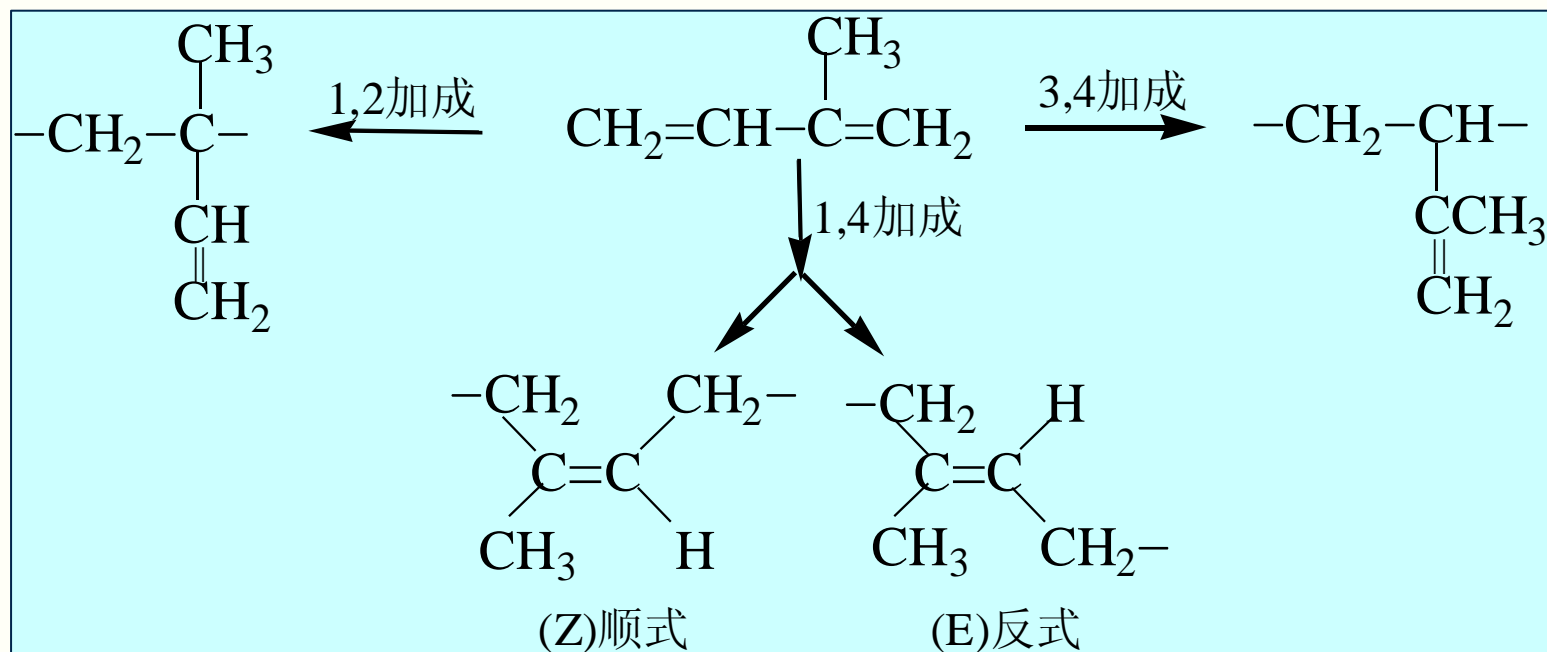


几何异构对聚合物的性能影响很大，如：

❖ 顺式聚丁二烯是性能很好的橡胶

❖ 反式聚丁二烯则是塑料

1,3 异戊二烯



顺式 (Cis) : 天然橡胶

反式 (Trans) : 古塔波胶

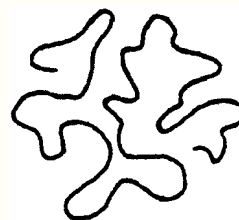
构象 (Conformation) (二次结构):

C - C单键内旋转所引起的异构现象

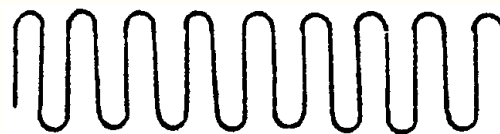
❖ 伸展链 (Spreading Chain)



❖ 无规线团 (Random Coil)



❖ 折叠链 (Folded Chain)



❖ 螺旋链 (Spiral Chain)



B. 聚集态结构 (State of Aggregation)

分子通过次价键力聚集在一起，形成了特定聚集态结构：**固态、液态和气态**。

高分子分子量大，分子间的作用力也大，因此只有固体和液态两种。

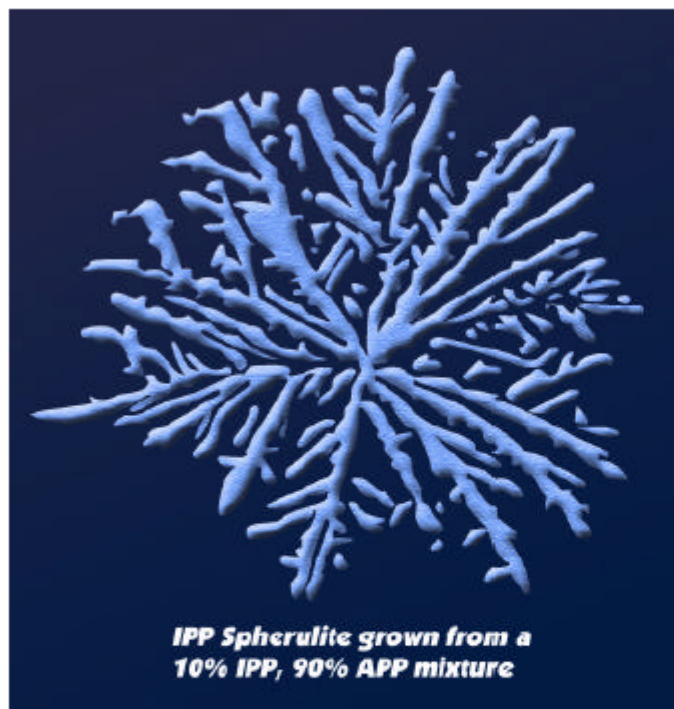
固态聚合物：

- ❖ 结晶态 (Crystalline)
- ❖ 无定型态 (Amorphous)

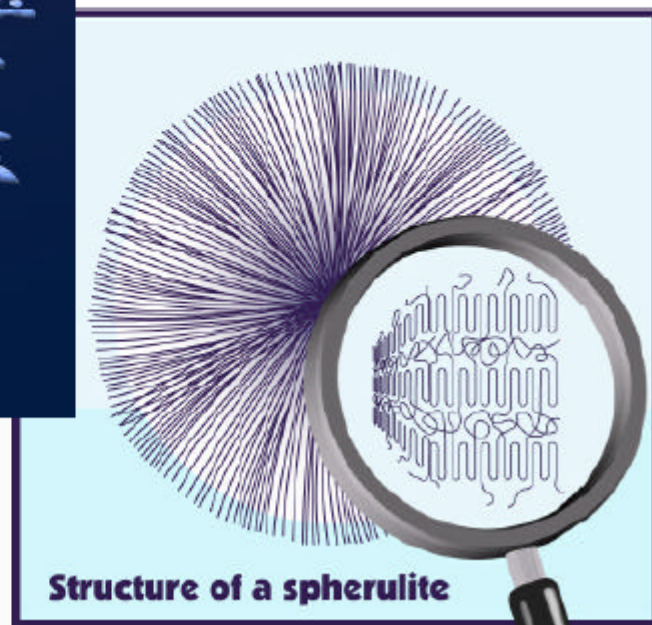
液态聚合物：

- ❖ 粘流态 (Viscous State)

1) 结晶态:



Spherulites



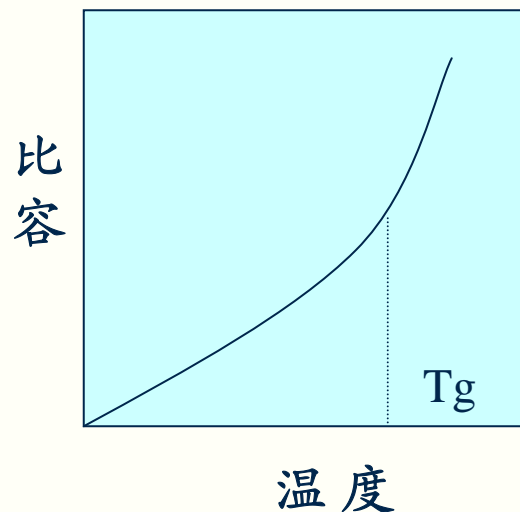
- ❖ 高分子可以结晶，但不能达到100%，即结晶高分子多处于晶态和非晶态两相共存状态。
- ❖ 高分子结晶能力与内因（大分子结构规整性、分子柔性和分子间力）和外因（取向、温度等）有关。
- ❖ 熔融温度或称熔点（ T_m ）是结晶高分子的热转变温度。由于高分子结晶存在缺陷，并有分子量分布等原因，结晶高分子的熔点通常有一范围。

液晶态：兼有晶体和液体性质的过渡态

2) 无定型态 (非晶态)

❖ 高分子可以是完全的非晶态

❖ 非晶态高分子的分子链处于无规线团状态。这种缠结、混杂的状态也可能存在着一定程度的有序性。



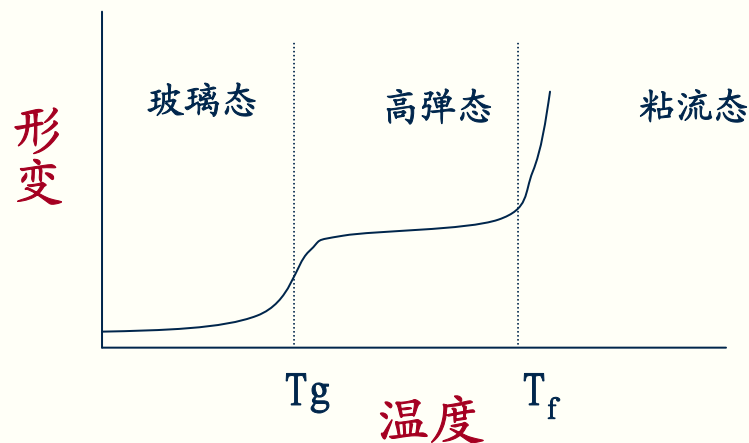
非晶态高分子没有熔点，在比容-温度曲线上有一转折点，此点对应的温度称为**玻璃化转变温度**，用**T_g**表示。

非晶态高分子的温度-比容曲线

将一非态晶高聚物试样，施一恒定外力，记录试样形变随温度的变化，可得到温度形变曲线或热机械曲线。

玻璃态
高弹态
粘流态

玻璃化转变温度(T_g)
粘流温度(T_f)



T_g 和 T_f 非晶态高分子的两个重要的特征温度。

非晶态高分子的温度-形变曲线

T_m 和 T_g 分别是结晶态和无定型高分子的主要热转变温度。

❖ 塑料处于玻璃态或部份结晶状态，因此 T_m 或 T_g 是其使用的上限温度。

对于无定型塑料，一般要求 T_g 比室温大 $50 \sim 75^\circ\text{C}$ 。对于结晶塑料，则可以 T_g 小于室温，但 T_m 必须大于室温。

❖ 橡胶处于高弹态，因此 T_g 为其使用的下限温度。

❖ 大部分合成纤维是结晶聚合物，其 T_m 往往比室温高 150°C 以上。

Thanks !