

第六章 高分子材料的结构

THE STRUCTURE OF POLYMER MATERIALS

高分子材料概述

高分子链的结构及构象

高分子的聚集态结构

高分子材料的性能与结构

THE END

第一节 高分子材料概述

INTRODUCTION TO POLYMER MATERIALS

高分子材料的基本概念

高分子材料的合成

高分子材料的分类

THE END

一、高分子材料的基本概念

1. 高分子化合物

——由一种或多种简单低分子化合物聚合而成的相对分子质量大于5000的化合物

如，聚乙烯： $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$

2. 单体

——构成高分子链的低分子化合物

如，聚乙烯的单体—乙烯： $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

3. 链节

——高分子链中的重复结构单元

如，聚乙烯的链节： $[\text{CH}_2\text{—CH}_2]$

4. 聚合度 —— 高分子链中链节的重复次数

如, 聚乙烯: $[-CH_2-CH_2-]_n$

5. 官能度 —— 一个单体上能与别的单体发生键合的位置数目

如, 聚乙烯单体 ($CH_2=CH_2$) 的官能度为2, 是双官能的单体

单体分子的官能度决定着高分子的结构

单官能的单体: 可作为链聚合的终止剂

双官能的单体: 只能聚合为链状结构, 形成热塑性塑料, 有较低的强度

三官能的单体: 可聚合为三维网状结构, 有更高的强度

THE END

6. 多分散性 —— 高分子化合物中各个分子的相对分子质量不相等的现象

多分散性决定了高分子材料的物理和力学性能的分散性

7. 平均分子量

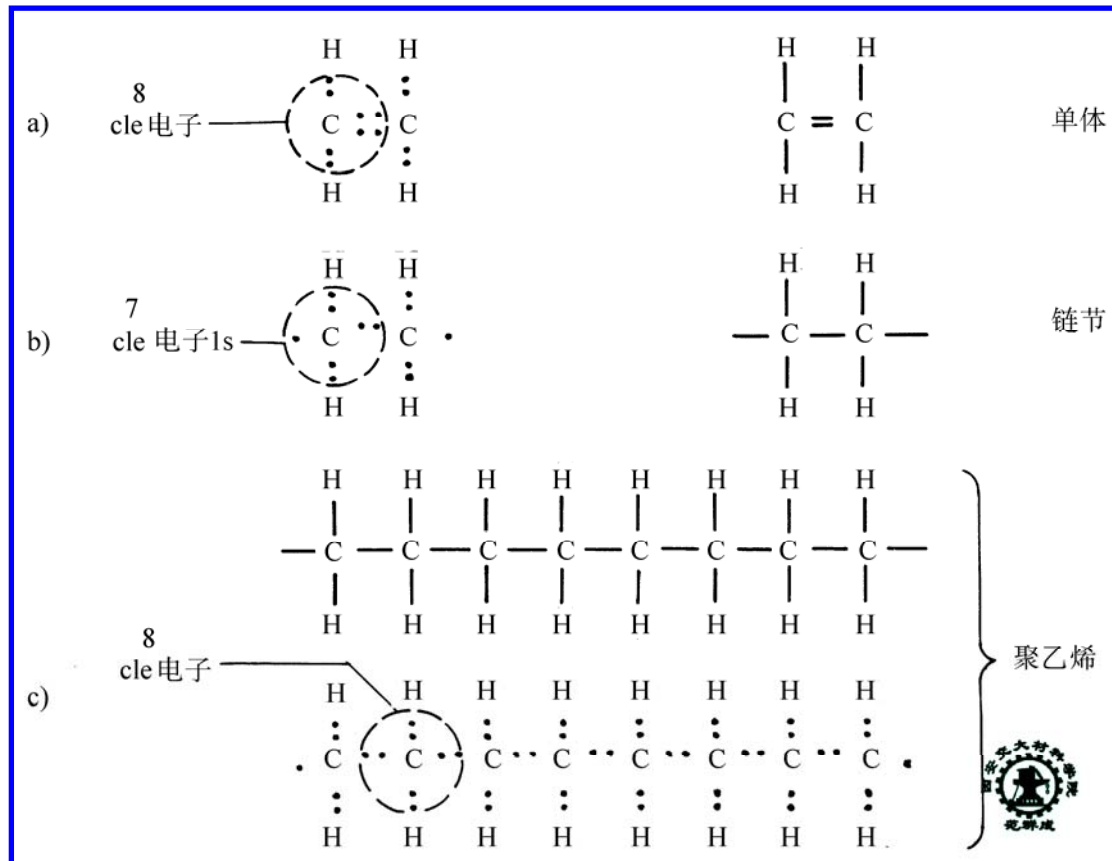
$$\begin{cases} \text{数均分子量} & \bar{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i \\ \text{重均分子量} & \bar{M}_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \end{cases}$$

式中， $i = 1 \sim \infty$ ， N_i 代表相对分子质量为 M_i 的分子在聚合物中所占的分子分数

一般情况下，用重均分子量表征聚合物比用数均分子量更恰当

二、高分子材料的合成

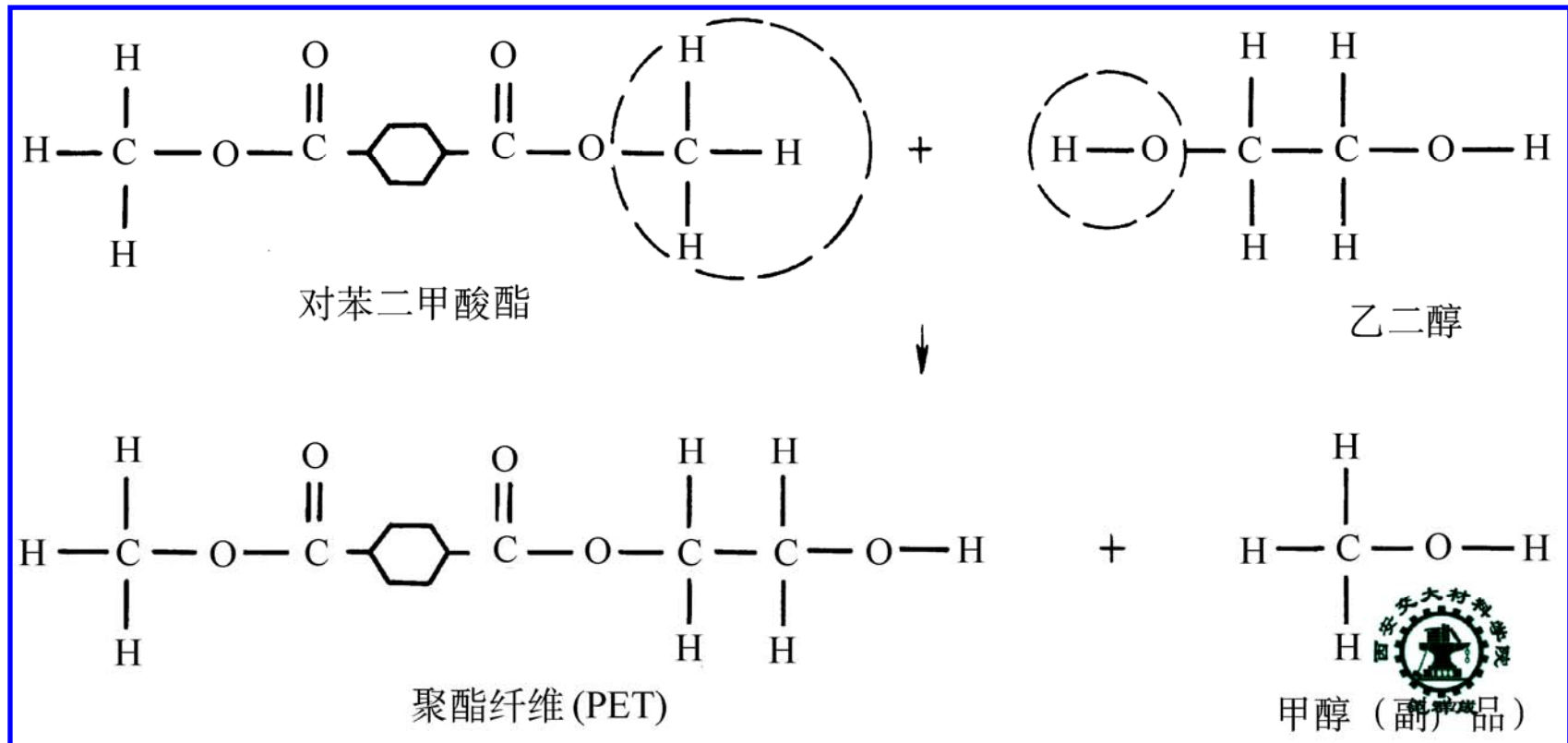
1. 加聚反应 — 由一种或多种单体相互加成而连接成聚合物的反应，生成加聚物
如， 乙烯→聚乙烯：



THE END

2. 缩聚反应 — 由一种或多种单体相互混合而连接成聚合物, 同时析出某种低分子物质的反应, 生成缩聚物和副产品

如, 对苯二甲酸酯 + 乙二醇 → 聚脂纤维 + 甲醇



三、高分子材料的分类

- 按聚合反应类型 { 加聚聚合物，如聚乙烯
缩聚聚合物，如聚脂纤维
- 按高分子的几何结构 { 线型聚合物
体型聚合物
- 按聚合物的热行为 { 热塑性聚合物
热固性聚合物

第二节 高分子链的结构及构象

THE STRUCTURE AND CONFIGURATION OF POLYMER CHAIN

高分子链的化学组成

结构单元的键接方式和构型

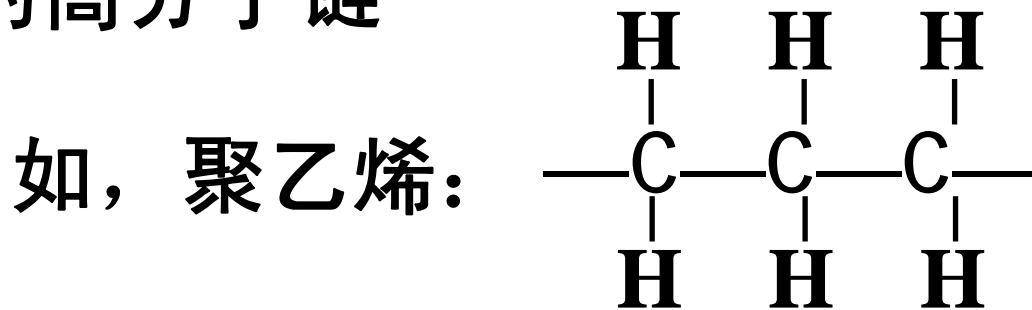
高分子链的几何形状

高分子链的构象及柔顺性

THE END

一、高分子链的化学组成

1. 碳链高分子 — 主链全部由 C 原子以共价键连接而成的高分子链



2. 杂链高分子 — 主链中除 C 原子外，还有其他原子的高分子链



3. 元素有机高分子 — 主链一般由无机元素原子和有机元素原子组成，侧基一般为有机基团

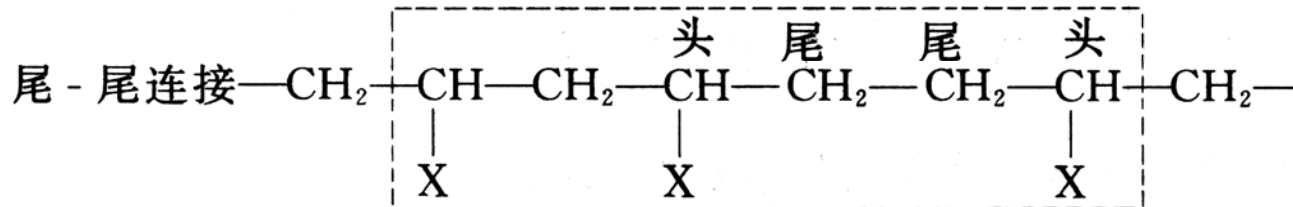
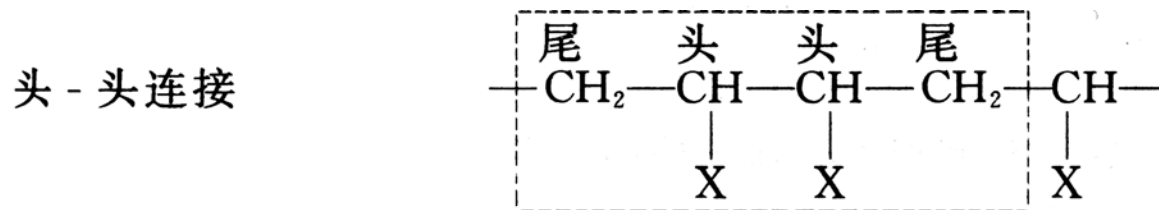
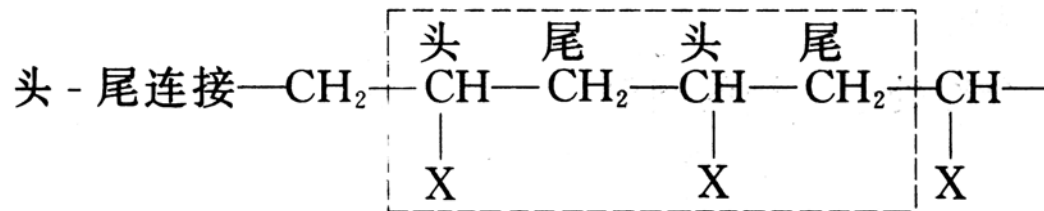


THE END

二、结构单元的键接方式和构型

1. 键接方式

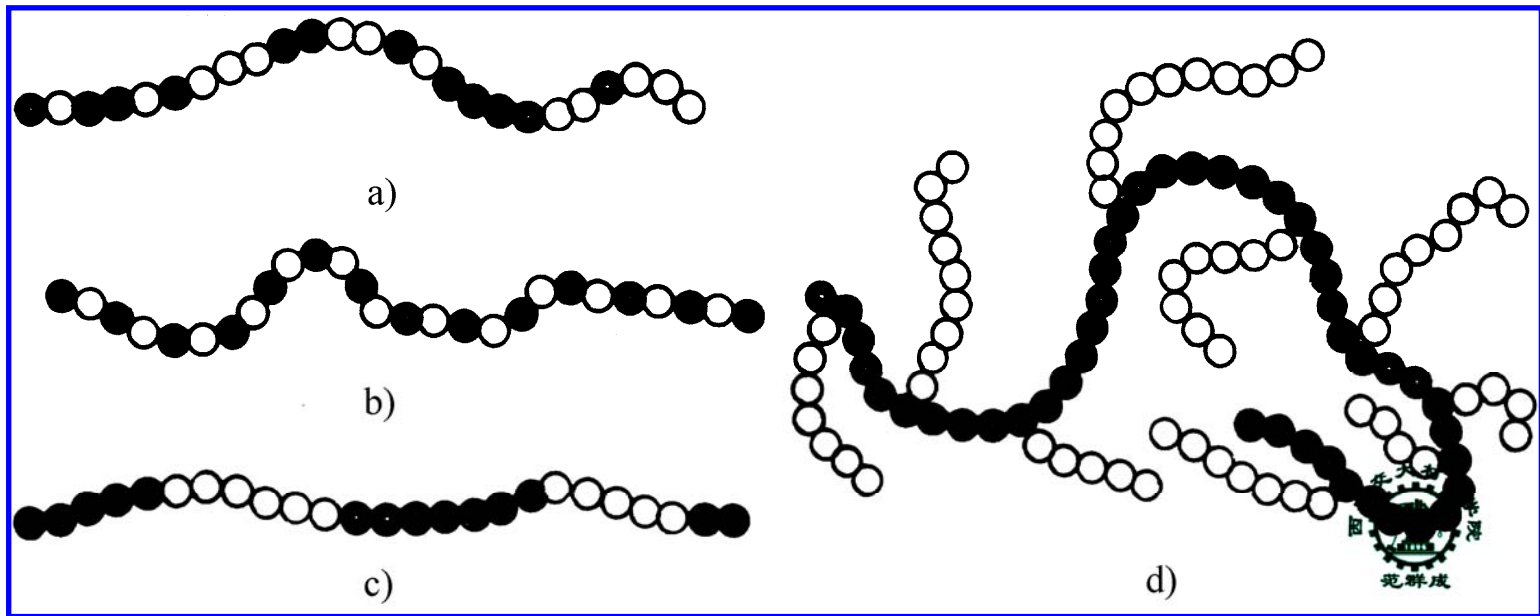
以乙烯型为例



THE END

多种单体共聚

无规共聚
交替共聚
嵌段共聚
接枝共聚

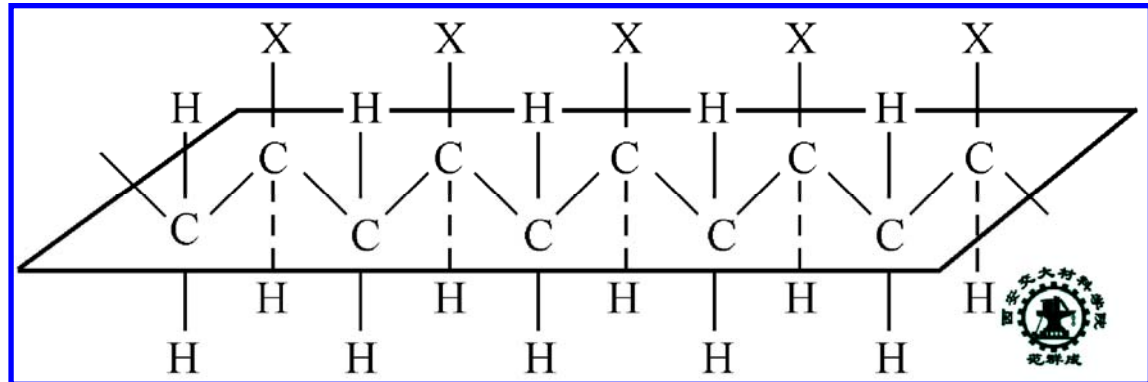


二元共聚物单体的连接方式

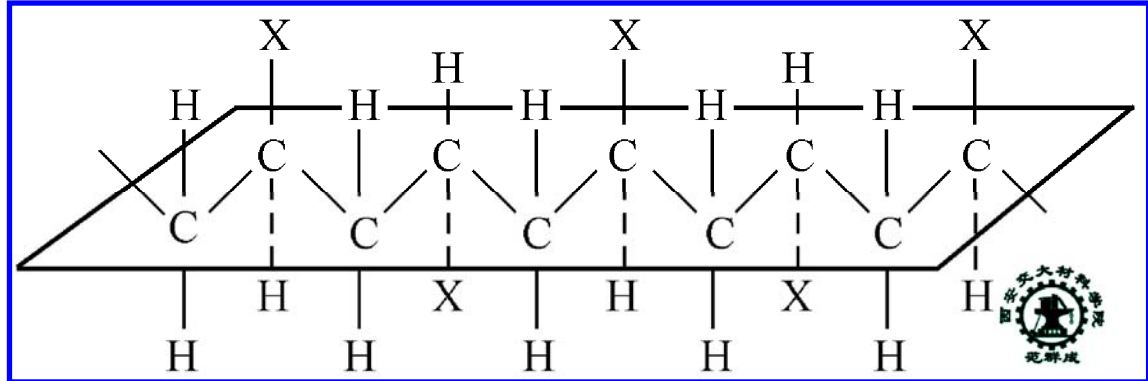
- a) 无规共聚 b) 交替共聚 c) 嵌段共聚 d) 接枝共聚
(黑球代表一种重复单元, 白球代表另一种重复单元)

2. 空间构型

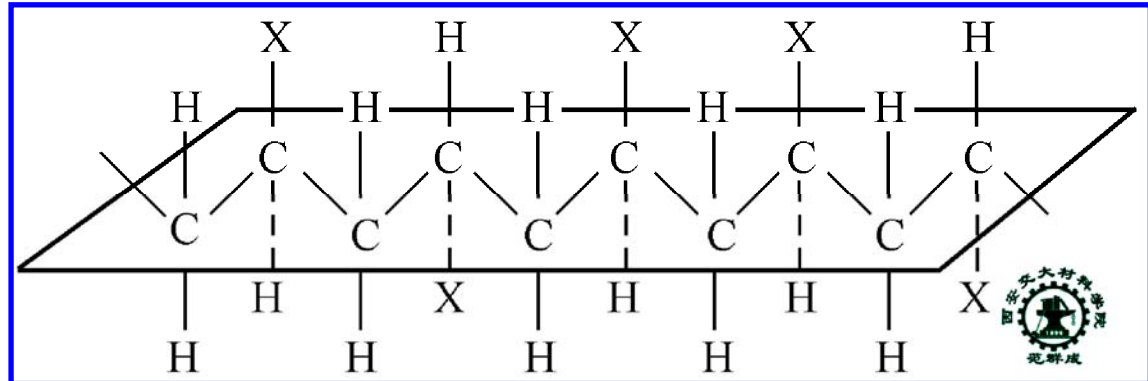
1) 全同立构
取代基X同侧
容易结晶



2) 间同立构
取代基X相间
容易结晶



3) 无规立构
取代基X无规
不易结晶



三、高分子链的几何形状

线型

体型

线团形

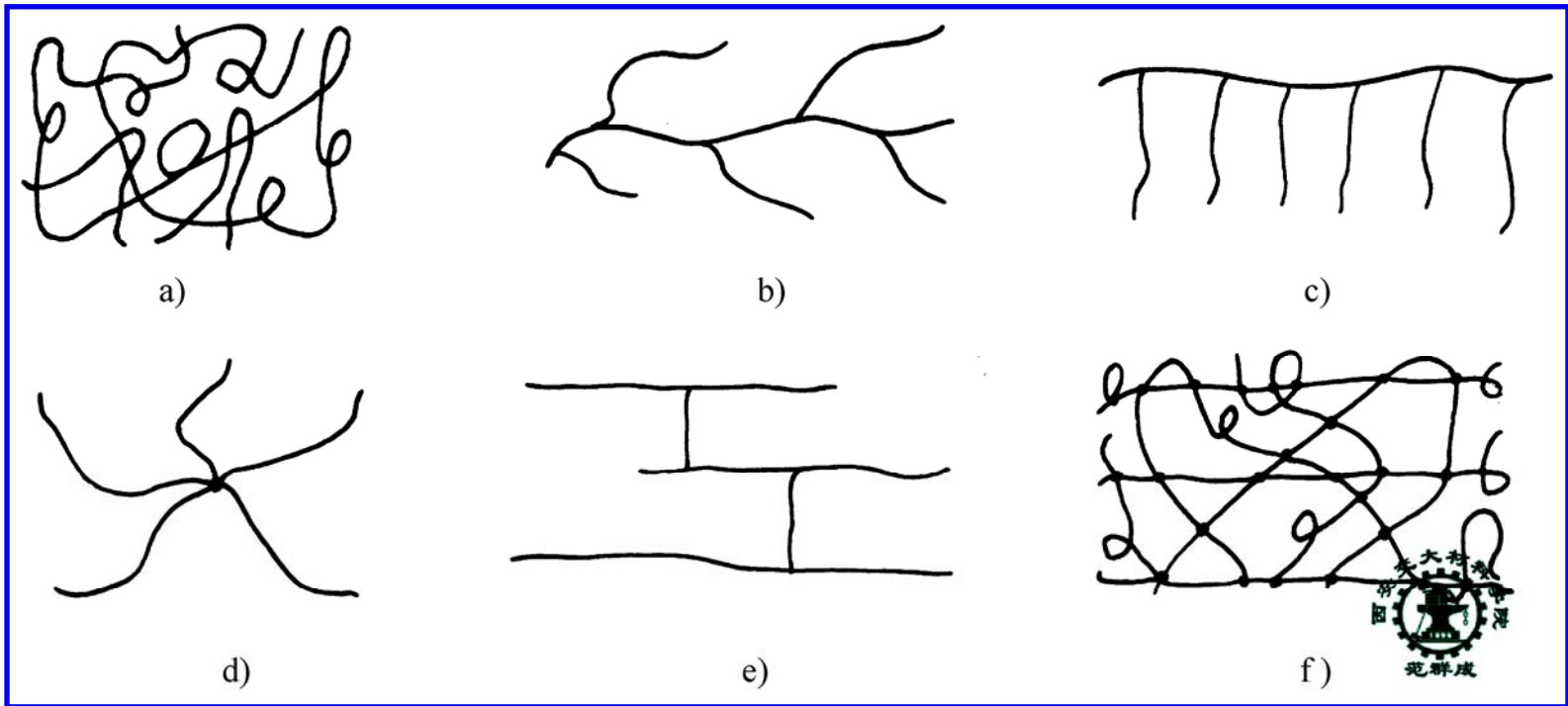
支化形

梳形

星形

交联形

网形



高分子链的结构形态

a) 线团形

b) 支化形

c) 梳形

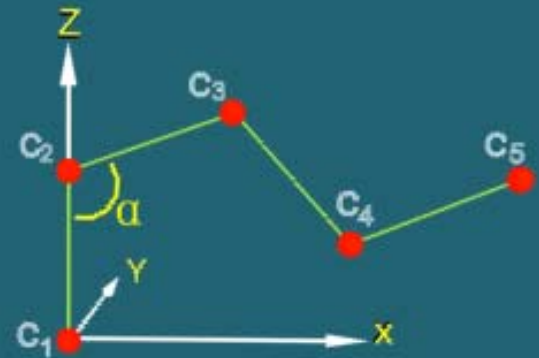
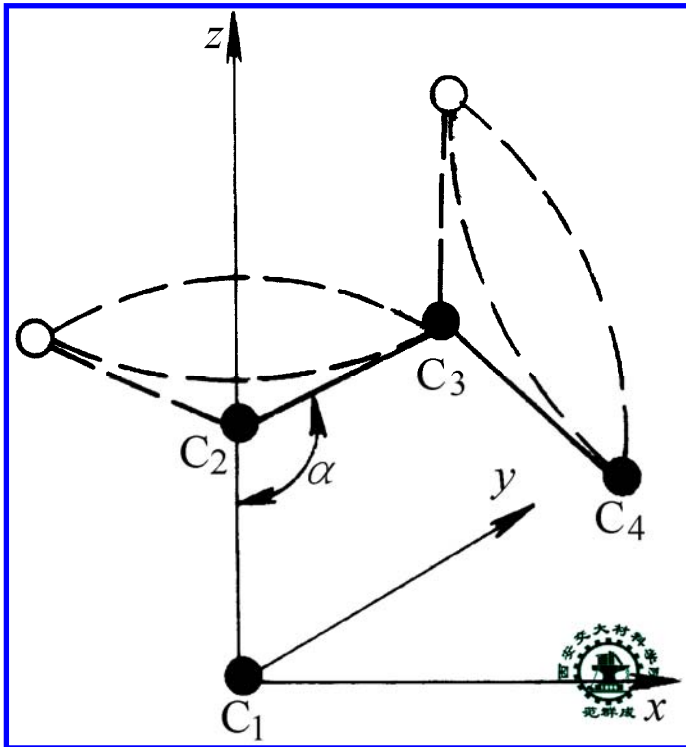
d) 星形

e) 交联形

f) 网形

四、高分子链的构象及柔顺性

1. 高分子链的构象 — 由于单键内旋转引起的原子在空间居于不同位置所构成的分子链的各种形象



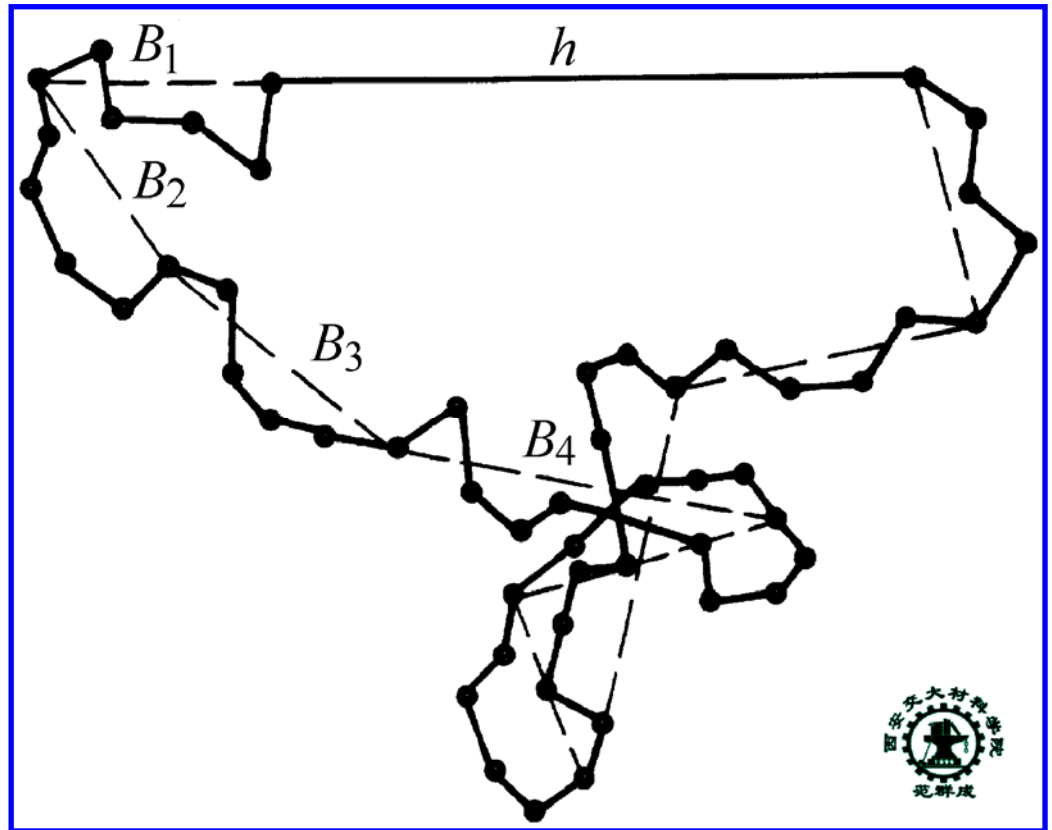
高分子链的单键内旋转



2. 高分子链的柔顺性 高分子链由于构象变化而获得的不同卷曲程度的特性

柔顺性的度量 { 末端距 h
均方末端距 h^2

容易内旋转的链
—— 柔性链
不易内旋转的链
—— 刚性链



1. 影响高分子链柔顺性的主要因素

1) 主链结构

- 链主全由单键组成时，柔顺性最好

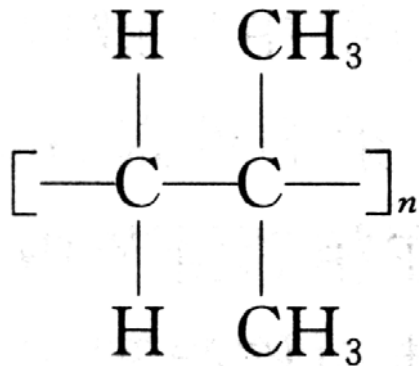
碳链高分子, 杂链高分子, 元素有机高分子

柔 顺 性

- 主链中含有孤立双键时, 柔顺性较好
- 主链含有芳杂环时, 因芳杂环不能旋转, 故柔顺性很差, 但刚性较好, 能耐高温

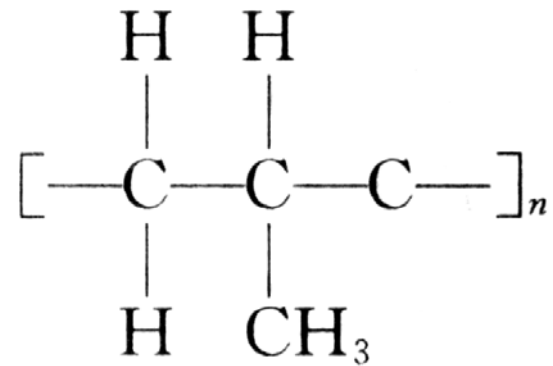
2) 侧基性质

- 侧基的极性：极性越大，柔顺性越差
- 侧基的体积：体积越大，柔顺性越差
- 侧基分布的对称性：对称分布，柔顺性较好



聚异丁烯

好于



聚丙烯

第三节 高分子的聚集态结构

THE AGGREGATION STRUCTURE OF POLYMER

晶态聚合物的结构

非晶态聚合物的结构

聚合物的结晶度与玻璃化温度

THE END

一、晶态聚合物的结构

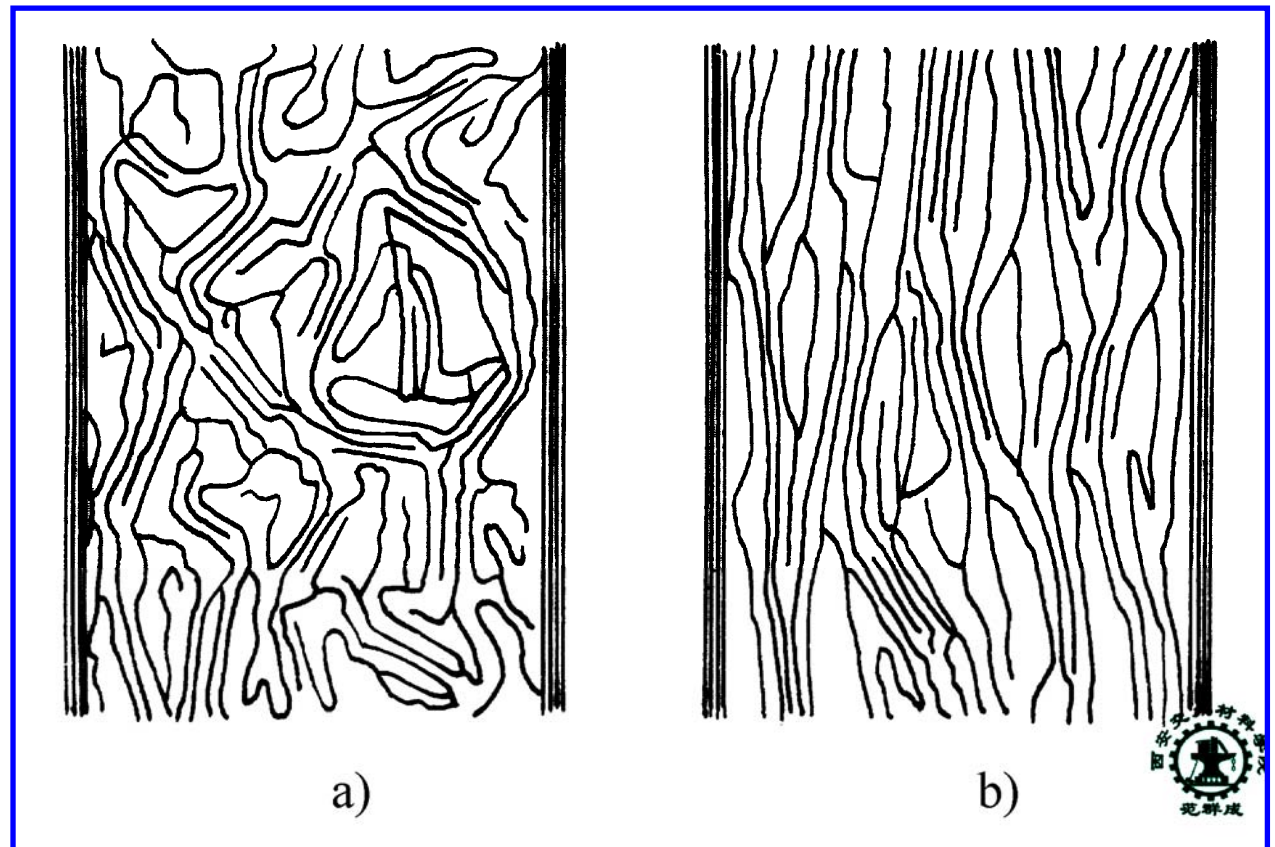
1. 缨状胶束结构模型

早期的模型，现已被替代

缨状胶束结构模型

a) 未受外力拉伸

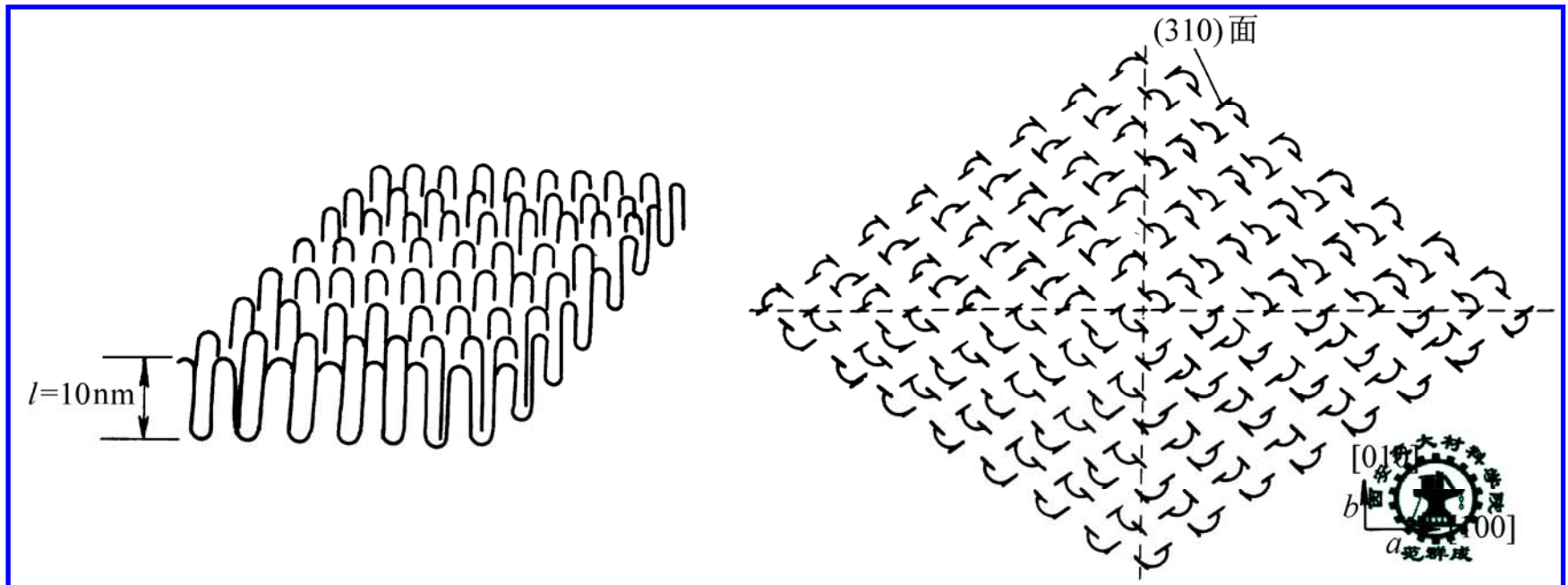
b) 受外力拉伸



THE END

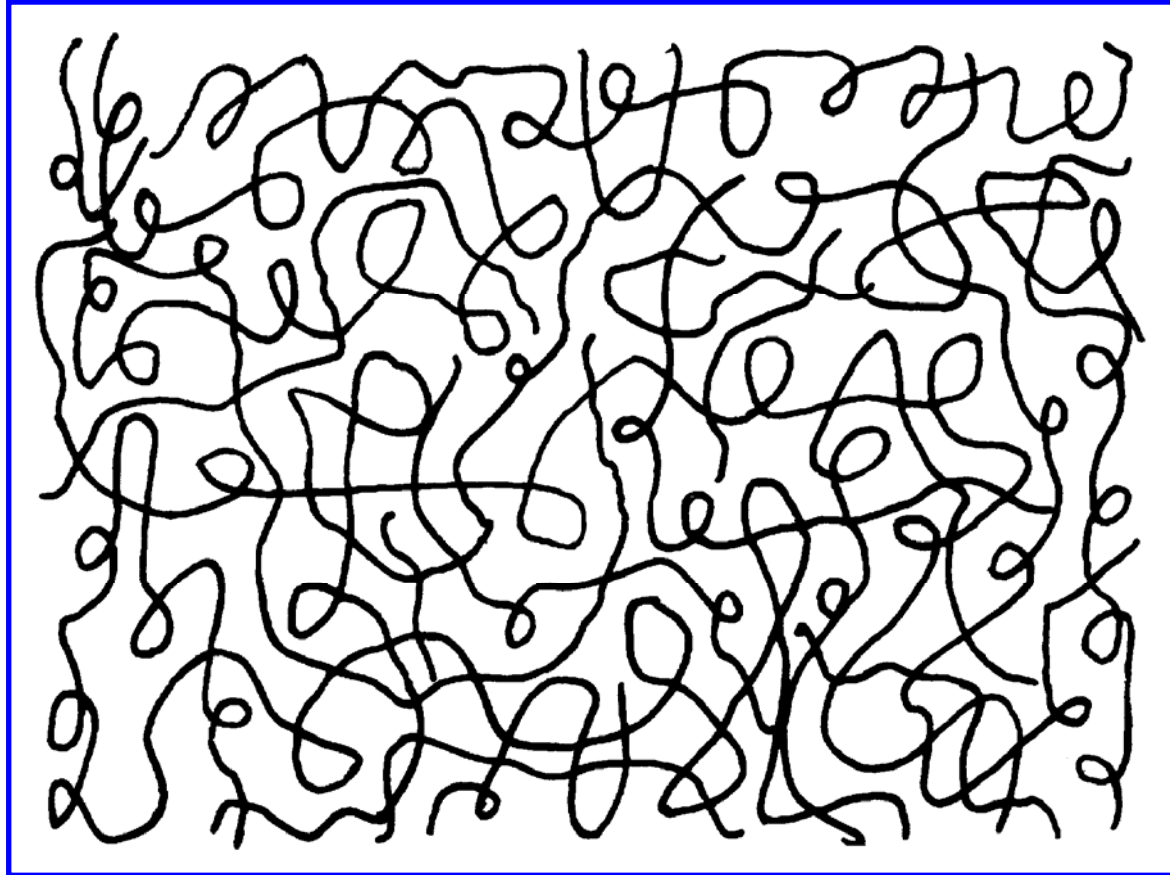
2. 折迭链结构模型 (目前最成功的模型)

晶体形态 { 片状晶体 (片晶)
球状晶体 (球晶)
线状晶体 (串晶)
树枝状晶体 (枝晶)
...



二、非晶态聚合物的结构

1. 无序结构模型

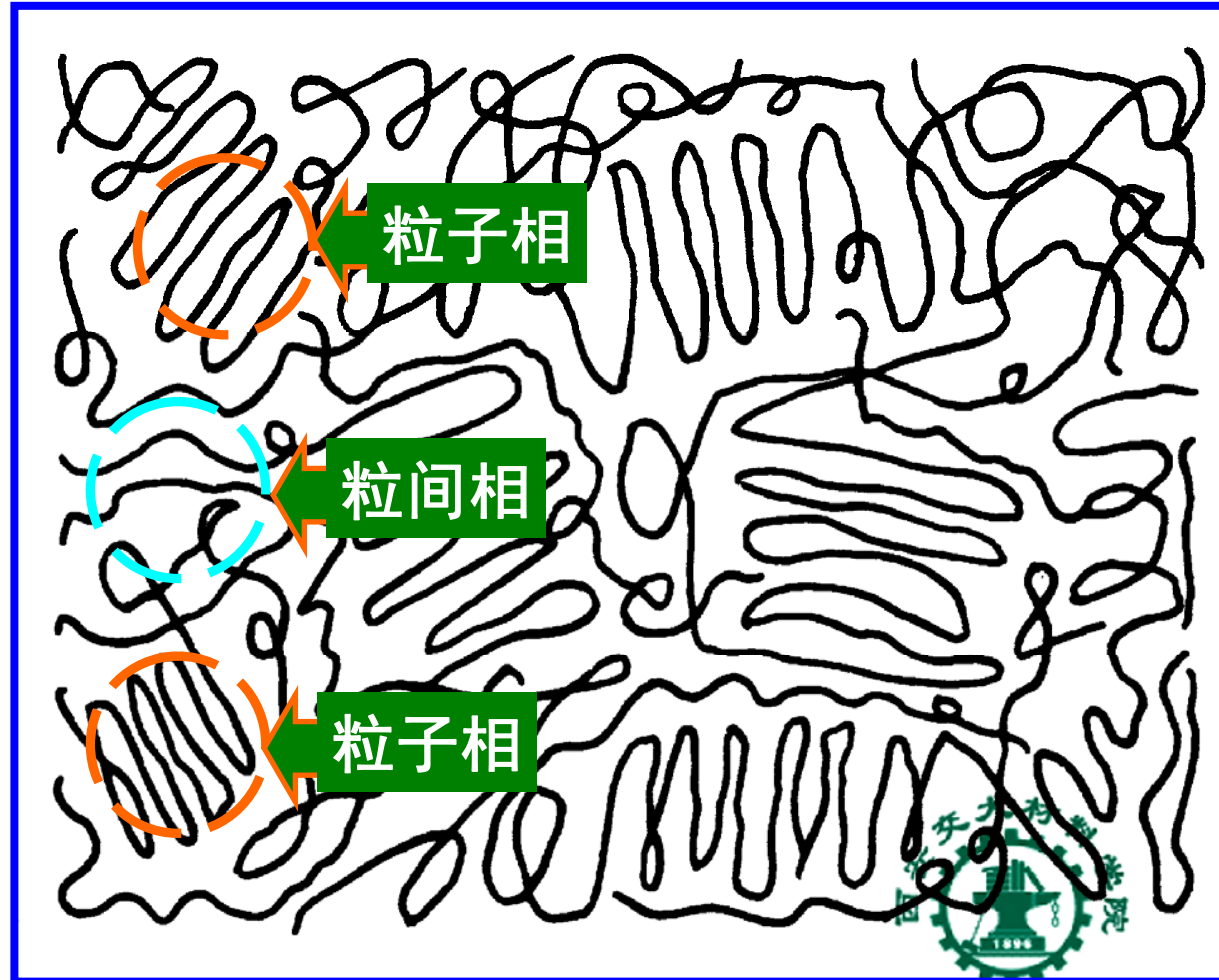


无规线团模型

THE END

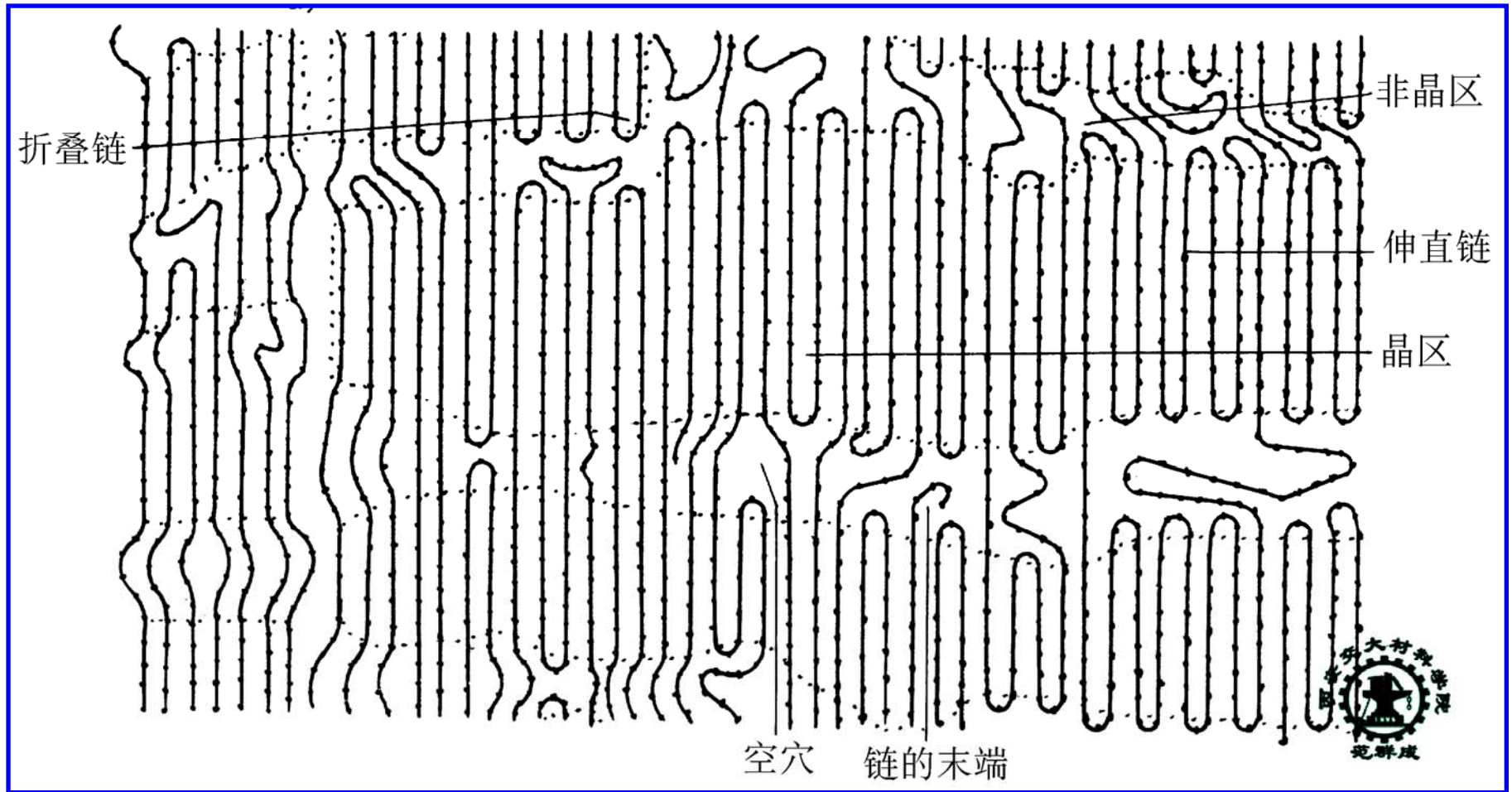
2. 局部有序结构模型

折迭链缨状胶粒模型



THE END

聚合物的霍斯曼 (Hosemann) 模型



THE END

三、聚合物的结晶度与玻璃化温度

1. 结晶度 — 晶态聚合物中结晶的程度

重量结晶度 $f_c^W = [W_c / (W_c + W_a)] \times 100\%$

体积结晶度 $f_c^V = [V_c / (V_c + V_a)] \times 100\%$

式中, W_c — 结晶区的总重量
 W_a — 非晶区的总重量
 V_c — 结晶区的总体积
 V_a — 非晶区的总体积

测定方法:

由实验测得: ρ — 试样的实际密度

ρ_a — 完全不结晶时的密度

ρ_c — 完全结晶时的密度

则, $f_c^W = (1/\rho_a - 1/\rho)/(1/\rho_a - 1/\rho_c)$

$$f_c^V = (\rho - \rho_a)/(\rho_c - \rho_a)$$

例题 没有明显结晶度的聚乙烯, 其密度为 $0.90 \text{ mg} / \text{m}^3$. 工业级的低密度聚乙烯 (LDPE) 的密度为 $0.92 \text{ mg} / \text{m}^3$, 而高密度聚乙烯 (HDPE) 的密度为 $0.96 \text{ mg} / \text{m}^3$. 试估算每种情况下的体积结晶度 (聚乙烯完全结晶时的密度为 $1.01 \text{ mg} / \text{m}^3$)

解: $f_{LDPE}^V = (0.92 - 0.90)/(1.01 - 0.90) = 0.18$

$f_{HDPE}^V = (0.96 - 0.90)/(1.01 - 0.90) = 0.55$

THE END

2. 分子结构对结晶能力的影响

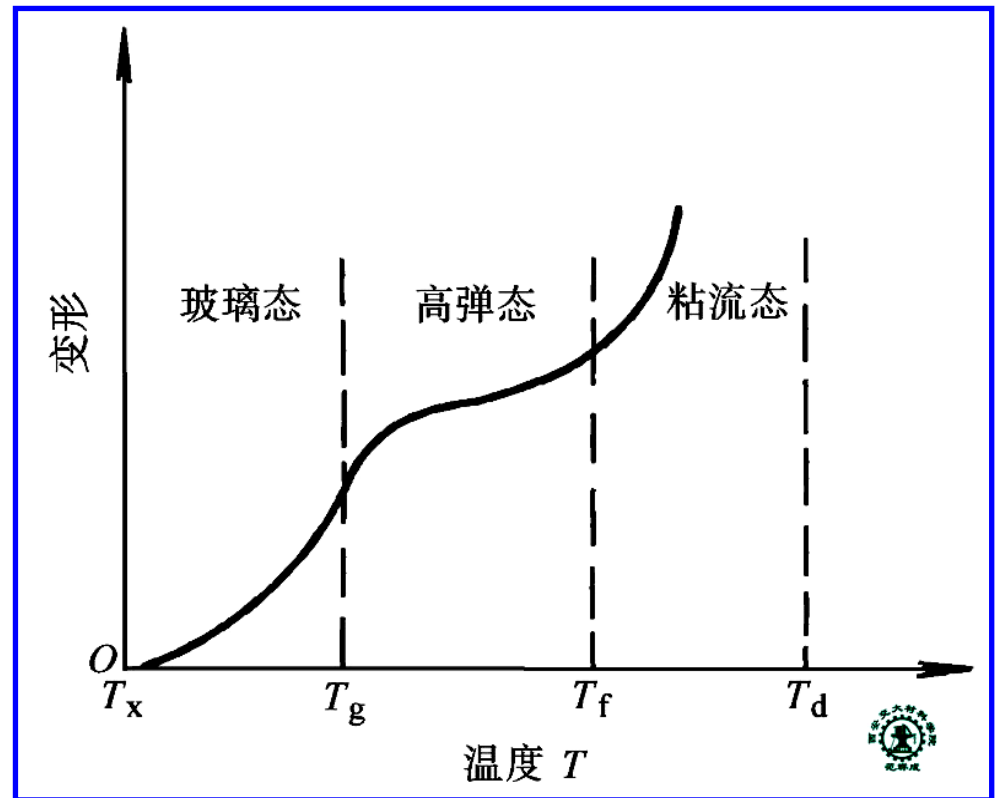
- 体型聚合物： 不易结晶， 为非晶态
- 线型聚合物
 - 结构简单、规整度高、对称性好，有利于结晶
 - 等规（侧基排布规整）聚合物易结晶
 - 缩聚物都能结晶
 - 高分子链的支化不利于结晶
- 影响结晶的其他因素（与金属相似）
 - 冷却速度
 - 过冷度
 - 杂质
 - 应力状态

THE END

3. 玻璃化温度 T_g

1) 无定型聚合物的三种物理状态

- 粘流态：
分子链可动
- 高弹态：
链段可动
- 玻璃态：
链段也不可动
- 塑料—常温下处于玻璃态的聚合物
- 塑料—常温下处于高弹态的聚合物



线型非晶态高聚物的
变形-温度曲线示意图

2) 玻璃化温度 T_g

高聚物由高弹态转变为玻璃态的温度，指无定型聚合物（包括结晶型聚合物中的非结晶部分）由玻璃态向高弹态或者由后者向前者的转变温度

第四节 高分子材料的性能与结构

THE PROPERTY AND STRUCTURE OF POLYMER MATERIALS

高分子材料的主要性能特点

高分子材料性能与结构的关系

改变高分子材料性能的途径

THE END

一、高分子材料的主要性能特点

1. 优点

- 原料丰富、成本低
- 密度小， $\sim 1\text{g} / \text{cm}^3$
- 化学稳定性好、耐腐蚀，如聚四氟乙烯
- 耐磨性好，很大的、或很小的摩擦系数
- 电绝缘性好
- 绝热性好
- 良好的光学性能，如有机玻璃

2. 缺点

- 弹性模量低
- 强度低
- 热性能差
- 易蠕变、应力松弛
- 易老化 { 降解—强度↓，弹性↓
交联—变硬，变脆

二、高分子材料性能与结构的关系

1. 热塑性塑料

线型分子链之间以二次键结合. 加热至 T_g 以上温度时, 二次键破坏, 分子链很容易运动, 表现出一定弹性和粘性流动, 可改变其形状

2. 热固性塑料

加热加压成型后, 分子链之间强烈交联, 形成网状结构。从而具有较高硬度、刚度和脆性, 不能再改变其形状

3. 橡胶

线型分子链之间有少量交联(在C的主链上大约几百个C原子中有一个C原子与S原子共价结合), 因而具有高弹性

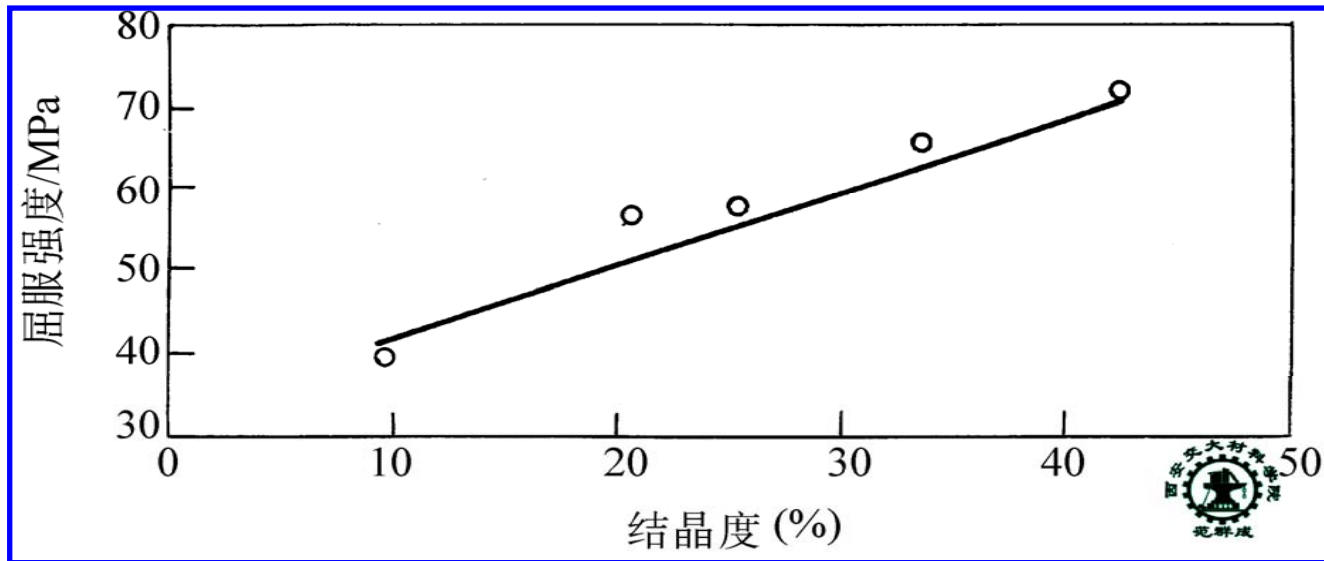
THE END

三、改变高分子材料性能的途径

1. 改变结晶度

结晶度 ↑

- 密度 ↑
- 强度 ↑
- 弹性模量 ↑
- 塑性 ↓



尼龙 -66 的屈服强度与结晶度的关系

THE END

2. 改变侧基的性质

柔性链 → 刚性链

{ 强度 ↑
 弹性模量 ↑
 塑性 ↓

表 3-2 侧基的极性与链的柔顺性

聚合物	侧基	偶极矩	链的柔性	$T_g/^\circ\text{C}$
聚乙烯		0	柔性链	-75
聚丙烯	CH_3	0.40×10^{-18}	柔性链	-20
聚丙烯酸甲酯	COOCH_3	1.76×10^{-18}	较柔顺	15
聚氯乙烯	Cl	2.05×10^{-18}	刚性链	87
聚丙烯腈	CN	4.00×10^{-18}	刚性链	104

3. 改变主链的结构

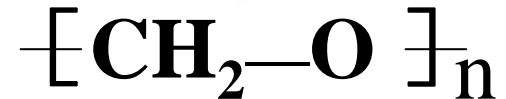
如,

聚乙烯



抗拉强度 17.25 ~ 34.5 MPa

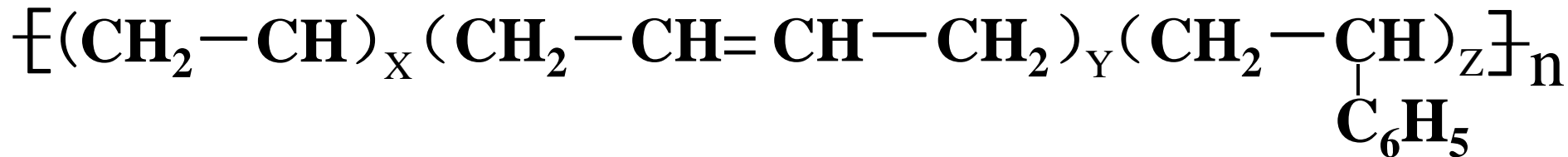
聚甲醛



62.1 ~ 69 MPa

4. 共聚 (“合金化”)

——两种或两种以上单体形成聚合物的反应
如ABS塑料（共聚丙烯晴-丁二烯-苯乙烯）



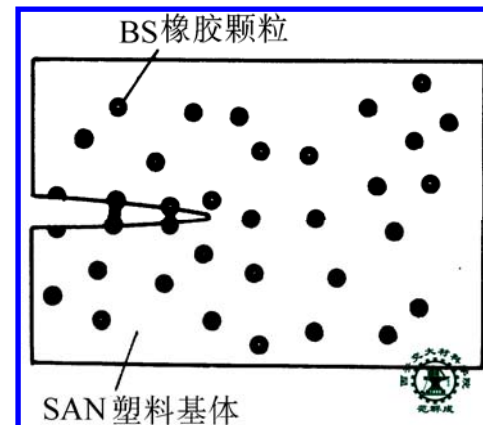
丙烯晴
A

丁二烯
B

苯乙烯
S

形成两个相 { 丙烯晴-苯乙烯 → SAN塑料，基体
丁二烯-苯乙烯 → BS橡胶，颗粒

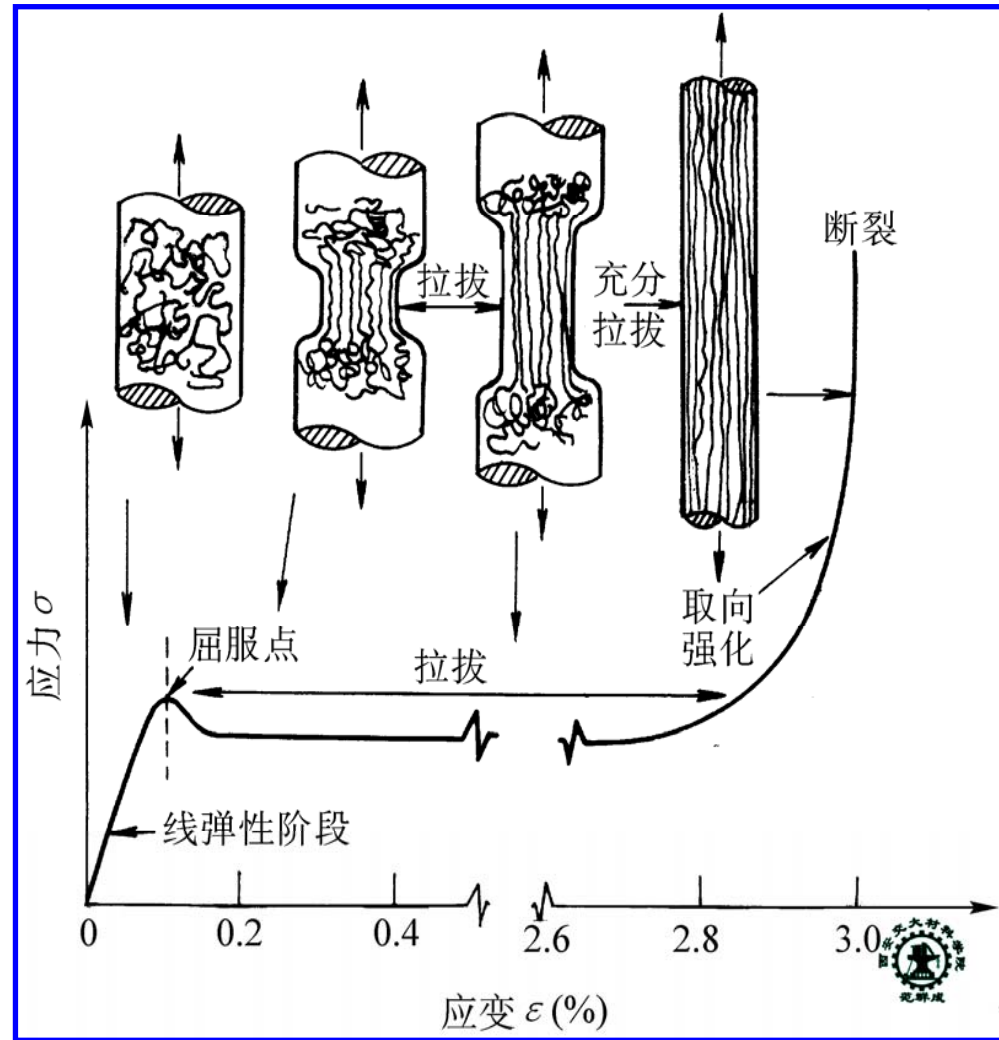
- 性能：硬、刚、韧
- 用途：齿轮、轴承
管道、壳体...



5. 拉拔强化

一些高分子材料（如尼龙、聚氯乙烯、有机玻璃）在 T_g 温度附近冷拉时，其强度和弹性模量大幅提高

开始屈服：开始解缠
屈服延伸：不断解缠
取向强化：定向排列



尼龙拉拔时的应力-应变曲线