

塑料改性与配方丛书

塑料改性 实用技术与应用

轻松选择原料，最佳配方设计

包含实用配方设计

详解相关原理、设备与工艺

介绍在八大领域中的实际应用

王珏
杨明山
编著



中国化学工业出版社

塑料改性 实用技术与应用

王珏 杨明山◎编著



印刷工业出版社

内容提要

本书全面论述了塑料的改性原理、工艺和应用,利用大量的实例来加深读者对塑料改性的理解,并投入应用。本书首先从塑料改性的目的入手,然后对塑料改性的原理、塑料改性的设备、工艺以及工厂设计进行了较为详细的论述。接下来讲述了用于塑料改性的关键原材料、助剂及其性能特点和使用工艺。最后按照应用领域,对目前在国民经济各行业大量应用的改性塑料进行了详细的论述。

本书主要适合塑料改性生产企业的工程技术人员以及管理人员使用,也适用汽车、家电、电子、通信、农业等行业的工程技术、设计人员参考,同时适合高等学校高分子材料与工程专业高年级学生及老师阅读。

图书在版编目(CIP)数据

塑料改性实用技术与应用/王珏,杨明山编著. —北京:印刷工业出版社,2014.6

(塑料改性与配方丛书)

ISBN 978-7-5142-0833-7

I. 塑… II. ①王…②杨… III. 塑料-改性 IV. TQ320.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第100610号

塑料改性实用技术与应用

编 著:王 珏 杨明山

策划编辑:张 琪

责任编辑:张宇华

责任校对:岳智勇

责任印制:杨 松

责任设计:张 羽

出版发行:印刷工业出版社(北京市翠微路2号 邮编:100036)

网 址:www.keyin.cn pprint.keyin.cn

网 店://pprint.taobao.com www.yinmart.cn

经 销:各地新华书店

印 刷:北京佳艺恒彩印刷有限公司

开 本:787mm×1092mm 1/16

字 数:550千字

印 张:25.5

印 数:1~2000

印 次:2014年6月第1版 2014年6月第1次印刷

定 价:69.00元

I S B N : 978-7-5142-0833-7

◆ 如发现印装质量问题请与我社发行部联系 直销电话:010-88275811

PREFACE 前言

本书全面论述了塑料的改性原理、工艺和应用,采用循序渐进的手法让读者理解塑料改性的原理和工艺,利用大量的实际应用例子来加深读者对塑料改性的理解,并能投入到应用中。本书首先从塑料改性的目的意义入手,讲述了我国及世界塑料改性的发展现状和前景,之后简要讲述了塑料改性的基础知识和高分子材料的结构与性能特点,使读者对塑料的基本知识有一个简要而系统的了解。然后对塑料改性的原理和塑料改性的设备、工艺和工厂设计进行了较为详细的论述(第3章),使读者在了解基本知识和原理后进入实用性很强的下列章节。第4章讲述了用于塑料改性的关键原材料、助剂及其性能特点和使用工艺,以期能使读者掌握塑料改性的关键技术。第5章到第7章按应用领域对现在在国民经济各行业大量应用的改性塑料进行了详细的论述,同时加入了大量的应用实例,使读者阅读后马上能在实际中应用。本书的最大特点是系统性强和实用性强,总结了作者20多年的塑料改性经验,加入了作者在研发和产业化中投入实际应用的实用配方和工艺,特别是在汽车、家电、农业等领域的实际应用实例。本书主要供给塑料改性生产厂的工程技术人员以及管理人员使用,也适用于汽车、家电、电子、通信、农业等行业的工程技术、设计人员参考,同时适用于高等学校高分子材料与工程专业高年级学生及老师使用。

本书作者王珏,男,高级工程师,长安大学博士,北京化工大学博士后,现工作于中国公路工程咨询集团有限公司,长期致力于聚合物改性工程应用研究,负责编著本书第3章、第5章、第6章和第7章,第1章、第2章、第4章由北京石油化工学院杨明山教授编著,全书由杨明山教授统稿整理。本书作者在20多年的实践中,积累了丰富的经验,许多塑料改性成果已经产业化,并在家电、汽车、电子、通信等行业实际应用,收到了很好的经济和社会效益。

在本书的编著过程中,作者的学生刘冰、杨金娟、李光、程艳芳、闫冉等给予了帮助,在此表示感谢。由于作者的局限性,书中可能有不当之处,敬请同人批评指正!

杨明山

2013年8月于北京

CONTENTS 目 录

第 1 章 塑料改性基础	1
1.1 高分子材料改性的目的、意义和发展	1
1.2 高分子材料的结构与性能	2
1.2.1 高分子的结构	3
1.2.2 聚合物的分子运动和热转变	9
1.2.3 高分子的黏弹性	12
1.2.4 高分子材料的力学性能	13
1.3 聚合物加工流变学	16
1.4 高分子材料加工基础	21
1.4.1 加工过程中的结晶	21
1.4.2 加工过程中聚合物的取向	22
1.4.3 聚合物在加工过程中的降解	23
1.4.4 加工过程中的交联	24
1.5 塑料注射成型	25
1.6 塑料挤出成型	26
1.7 几个重要性能的测试	28
1.7.1 拉伸强度和杨氏模量	28
1.7.2 弯曲强度和模量	29
1.7.3 冲击强度	30
1.7.4 热性能	30
1.7.5 老化性能试验	32
1.7.6 燃烧性能	33
1.7.7 熔体流动速率	35
1.7.8 橡胶门尼黏度	35

第2章 塑料改性原理	36
2.1 概述	36
2.2 塑料的共混改性	37
2.2.1 聚合物共混理论及改性技术的发展	38
2.2.2 聚合物与聚合物的相容性	39
2.2.3 聚合物共混物的形态结构	41
2.2.4 共混改性塑料的界面层	43
2.2.5 塑料共混的增容	44
2.2.6 增韧理论	46
2.3 塑料的填充改性	51
2.3.1 填料的定义、分类与性质	52
2.3.2 常用填料	54
2.3.3 填料表面处理	59
2.3.4 表面处理剂	63
2.3.5 填充改性塑料的力学性能	68
2.4 塑料的增强改性	72
2.4.1 热塑性增强材料的性能特点	72
2.4.2 增强材料	72
2.4.3 玻璃纤维的表面处理	78
2.4.4 聚合物基纤维复合材料的界面	80
2.5 塑料的阻燃改性	83
2.5.1 聚合物燃烧过程与燃烧反应	83
2.5.2 卤-锑系阻燃剂的阻燃机理	84
2.5.3 磷系、氮系阻燃剂的阻燃机理	85
2.5.4 膨胀阻燃及无卤阻燃的阻燃机理	85
2.5.5 塑料的抑烟技术	86
2.5.6 成炭及防熔滴技术	87
2.5.7 聚合物纳米阻燃复合材料	88
2.6 塑料的化学改性	90
第3章 塑料改性设备与工艺	92
3.1 混合与混炼的基本概念	92
3.1.1 分布混合与分散混合	92

3.1.2	混合三要素	93
3.2	塑料改性通用设备	94
3.2.1	初混设备	94
3.2.2	间歇式熔融混合设备	97
3.3	混炼型单螺杆挤出机	102
3.3.1	单螺杆挤出机的螺杆结构	102
3.3.2	分离型螺杆的结构与混合特点	103
3.3.3	屏障螺杆的结构与特点	104
3.3.4	销钉型螺杆	105
3.3.5	波状螺杆	105
3.3.6	组合型螺杆	107
3.4	混炼型双螺杆挤出机	107
3.4.1	结构	107
3.4.2	分类	107
3.4.3	啮合同向旋转双螺杆挤出机输送机理	109
3.4.4	双螺杆挤出机的主要技术参数	109
3.4.5	啮合同向旋转双螺杆挤出机的挤出过程	110
3.4.6	螺杆元件	111
3.4.7	啮合同向平行双螺杆挤出机的料筒结构	114
3.5	往复式单螺杆混炼挤出机	115
3.5.1	工作原理	116
3.5.2	结构	118
3.5.3	性能特点	120
3.5.4	应用	120
3.6	行星式挤出机	121
3.7	连续转子 (FCM) 混炼机	122
3.8	塑料改性工艺	123
3.8.1	常用工艺流程	123
3.8.2	切粒方法的选择	124
3.8.3	螺杆元件的组合	125
3.8.4	玻璃纤维增强塑料制备工艺流程	127
3.8.5	双螺杆挤出机填充改性工艺流程	131
3.8.6	聚合物共混工艺流程	133
3.8.7	双螺杆挤出机和单螺杆挤出机组成的双阶挤出机组	134

3.9 反应挤出改性工艺	136
3.9.1 反应挤出改性的原理和概念	136
3.9.2 反应挤出技术实施要点	137
3.9.3 反应挤出在塑料改性中完成的反应类型	138
3.9.4 反应挤出就地增容	141
3.10 塑料改性工厂设计	142
第4章 改性塑料配方设计、关键技术与关键原材料及助剂	148
4.1 改性塑料配方设计要点	148
4.1.1 基体树脂的选择	148
4.1.2 助剂的选择	149
4.1.3 助剂的形态与添加量	150
4.1.4 助剂的选用原则	152
4.2 改性塑料制备技术要点	155
4.2.1 干燥	155
4.2.2 螺杆组合与加料技术	157
4.2.3 填料表面处理技术	163
4.2.4 色差、尺寸等外观控制技术	165
4.3 常用增韧剂	175
4.3.1 POE	175
4.3.2 EPDM	178
4.3.3 ACR、MBS 抗冲改性剂	178
4.3.4 SBS/SEBS	183
4.3.5 氯化聚乙烯 (CPE)	187
4.3.6 高胶粉及粉末丁腈橡胶、液体橡胶	190
4.4 常用润滑剂	198
4.4.1 石蜡	199
4.4.2 聚乙烯蜡 / 氧化聚乙烯蜡	200
4.4.3 巴西棕榈蜡	202
4.4.4 硬脂酸及其皂 (盐)	202
4.4.5 脂肪双酰胺类润滑剂 - EBS	204
4.4.6 硅油	205
4.5 常用增容剂 / 相容剂	206
4.5.1 马来酸酐接枝聚丙烯	206

4.5.2	聚乙烯、POE 接枝共聚物	213
4.5.3	ABS 接枝共聚物	218
4.5.4	马来酸酐接枝 SBS/SEBS	222
4.5.5	苯乙烯 - 马来酸酐共聚物	224
4.6	常用抗氧剂和光稳定剂	227
4.6.1	抗氧剂 1010、1076	228
4.6.2	辅助抗氧剂——168、DLTP	228
4.6.3	紫外线吸收剂	229
4.6.4	受阻胺类光稳定剂——944、770、622	232
第 5 章	改性塑料在汽车领域中的应用	236
5.1	概述	236
5.2	汽车保险杠用改性塑料	238
5.2.1	汽车保险杠设计及材料的发展	238
5.2.2	汽车保险杠专用料——高刚超韧 PP	244
5.2.3	超耐候性 PP/POE 汽车保险杠新材料	245
5.2.4	可漆性 PP/POE 汽车保险杠材料	247
5.2.5	添加成核剂的 PP/POE 汽车保险杠新材料	248
5.2.6	汽车保险杠的涂装工艺	250
5.2.7	汽车保险杠用改性聚丙烯的发展趋势	254
5.3	汽车仪表板用改性塑料	255
5.3.1	汽车仪表板种类	255
5.3.2	汽车仪表板的技术要求	256
5.3.3	汽车仪表板的成型	257
5.3.4	增强耐热改性聚丙烯仪表板新材料	259
5.4	汽车方向盘用改性塑料	260
5.4.1	聚丙烯改性汽车方向盘专用料	260
5.4.2	高密度聚乙烯改性汽车方向盘专用料	262
5.5	汽车油箱用改性塑料	264
5.5.1	塑料燃油箱的特点	265
5.5.2	汽车塑料燃油箱的成型工艺	265
5.5.3	汽车塑料燃油箱的材质及类型	266
5.5.4	汽车塑料燃油箱的检测	269

5.6	汽车内饰件用改性塑料	270
5.6.1	汽车门内板专用料	271
5.6.2	汽车内顶板用改性聚丙烯新材料	273
5.6.3	汽车杂物箱	274
5.7	汽车门窗密封用改性塑料——PVC 热塑性弹性体	275
5.8	汽车发动机室内用改性塑料	277
5.8.1	汽车冷却风扇	278
5.8.2	汽车暖风机壳专用料——增强聚丙烯	282
5.8.3	汽车空调系统用改性聚丙烯新材料	283
5.8.4	汽车塑料水箱	285
5.8.5	汽车蓄电池壳专用料	286
5.9	汽车翼子板（挡泥板）用改性塑料	289
5.9.1	翼子板的发展及喷涂和装配工艺	289
5.9.2	塑料翼子板的材料及性能	291
5.9.3	塑料翼子板的发展趋势	292
5.10	其他汽车用改性塑料	293
5.10.1	汽车进气道	293
5.10.2	汽车外饰件	293
5.10.3	汽车功能件的塑料化	295
5.10.4	汽车燃料供给泵	297
5.10.5	汽车油箱盖	298
5.10.6	汽车反光镜	299
5.10.7	汽车安全带	300
第6章	改性塑料在家电、电子信息、通信领域内的应用	302
6.1	概述	302
6.2	改性塑料在洗衣机中的应用	305
6.2.1	洗衣机波轮——增强耐磨聚丙烯	305
6.2.2	洗衣机内桶——高流动、高刚高韧聚丙烯	309
6.2.3	洗衣机盘座——填充改性聚丙烯	312
6.2.4	滚筒洗衣机外筒	313
6.3	改性塑料在冰箱中的应用	318
6.3.1	耐超低温无毒软聚氯乙烯（SPVC）冰箱门封条	318
6.3.2	冰箱压缩机盖板——填充增强聚丙烯	321

6.3.3	冰箱抽屉专用料——耐低温填充聚丙烯	322
6.3.4	冰箱面板——阻燃耐候 ABS	323
6.4	改性塑料在空调、电视中的应用	324
6.4.1	空调室外机壳——超耐候聚丙烯	324
6.4.2	空调轴流风扇——玻纤增强 ABS	326
6.4.3	空调电器箱体——高效阻燃 ABS	328
6.4.4	电视机外壳——阻燃高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)	329
6.4.5	电视机外壳——无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯 (HIPS)	333
6.5	改性塑料在小家电中的应用	336
6.5.1	电饭煲、电热杯外壳——高光泽聚丙烯	336
6.5.2	音箱专用料——高密度聚丙烯	337
6.5.3	暖风机外壳——阻燃聚丙烯	338
6.6	改性塑料在集成电路封装中的应用——环氧树脂模塑料	343
6.6.1	原材料	343
6.6.2	设备	343
6.6.3	工艺流程	343
6.6.4	性能测试	343
6.6.5	最优配方	344
6.7	改性塑料在计算机、手机领域中的应用	345
6.7.1	手机、笔记本电脑外壳——PC/ABS 合金	345
6.7.2	手机充电器座——阻燃 PC/ABS 合金的制备	348
6.7.3	计算机处理器 CPU 冷却风扇——阻燃增强 PBT	349
第 7 章	改性塑料在农业、建筑、矿井、电缆等领域中的应用	355
7.1	概述	355
7.1.1	农渔业用塑料的现状与发展趋势	355
7.1.2	建筑用塑料的现状与发展趋势	356
7.1.3	电缆用塑料的现状与发展趋势	357
7.2	改性塑料在农渔业中的应用	358
7.2.1	在农业大棚膜中的应用	358
7.2.2	渔业用网箱框架材料——纳米硫酸钡改性高密度聚乙烯	364
7.2.3	养鱼用塑料泡沫浮球材料——发泡聚乙烯泡沫材料	366
7.3	改性塑料在建筑中的应用	368
7.3.1	纳米增强硬质聚氯乙烯 (UPVC) 塑钢门窗异型材	368

7.3.2	建筑用微发泡木塑复合材料	370
7.3.3	塑料建筑模板	374
7.4	改性塑料在矿井中的应用	380
7.4.1	矿井通风管道——阻燃抗静电聚乙烯材料	380
7.4.2	矿井用排水管——LDPE/LLDPE 共混材料	385
7.5	改性塑料在电缆中的应用	387
7.5.1	硅烷交联聚乙烯电力电缆料	387
7.5.2	高速挤出聚乙烯通信电缆绝缘料	390
7.5.3	低烟低卤环保型 PVC 电缆料	391
参考文献		396



第 1 章 塑料改性基础

1.1 高分子材料改性的目的、意义和发展

随着工农业的快速发展,国民经济各行业对材料的需求大大加快,这不仅表现在需求量上,同时也表现在对性能的需求上,即随着各种产品品质的提高,其对所使用材料的性能要求也随之提高。因此对材料本身性能提高的研究是科技工作者在进行大力研究的课题。正是由于对材料研究的力度加大,所以具有崭新性能的新材料层出不穷,发展很快。因此新材料产业是朝阳产业,充满着无限的发展前景和商机,是各国都在大力发展的产业之一。

高分子材料是新材料发展的重要内容,其对于新材料的重要性已被大家认识。因此,高分子新材料的开发是很快的,特别是工程塑料、功能塑料、精细塑料等更是以惊人的速度发展。据统计,2010 年世界塑料总产量已达 2.5 亿多吨,近十年总的年均增长率达 5.5%。其中美国塑料总产量居世界第一,达 7000 多万吨,占世界塑料总产量近 1/3,其次是日本。世界几个大的塑料生产国和消费国或地区为美国、日本、德国、韩国、法国、比利时、荷兰、中国(包括台湾省),这些国家的年产量都达到了 1000 万吨以上。

我国高分子材料工业发展速度也很快。特别是塑料工业自 2008 年起已连续三年产量超过了 4000 万吨,2010 年塑料制品总产量达到 5800 多万吨,年均增长率达 10% 以上,其中塑料薄膜(包括塑料农膜)和日用品塑料占我国塑料消费量的一半以上,而这些塑料制品对材料的性能要求不高,技术含量低,附加值低。所以我国目前也正在调整塑料产业结构,向高技术含量、高附加值产品转移。其中,随着汽车、家电、信息通信、交通运输的快速发展,对高性能塑料材料的需求急剧加大。针对这一情况,加大开发、生产高性能塑料新材料是目前我国塑料产业结构调整的重要内容,同时在企业规模上也要进行整合和重建,以形成具有规模效益的、高性能塑料新材料的生产基地。

就技术角度来讲,高性能塑料新材料的生产主要有两个途径:一是聚合方法,就是在单体聚合的过程中,通过控制不同单体的比例,以及添加特种单体来合成具

有崭新性能或特种功能的新材料，同时在聚合工艺上进行革新，如目前出现的定向聚合、茂金属催化聚合、模板聚合、管道聚合等聚合新技术，来合成具有人们所需要的结构及性能的新材料。这种工艺投资较大，研发周期较长，实现工业化生产难度较大，适合大型石化企业的超大规模化生产。另一种方法是通过共混等改性的方法来改进塑料材料的性能，通过控制不同聚合物的比例、相容性、界面结构等来达到实现新功能、高性能的新材料的生产。这一方法具有研发周期短、投资少、见效快、容易工业化生产等优点，因此得到了广泛发展，其发展速度之快，已超过了预想。这种改性塑料主要是针对汽车、家电、通信、高档工具等的特殊需求而发展的。由于汽车、家电等产品的特殊性以及对材料要求的高级化，一般的塑料材料很难满足它们的要求，必须对其改性后才可达到应用设计要求。

据统计，目前国内汽车、家电、通信、高档工具等对各种改性塑料专用料的需求量很大。第一是汽车工业特别是轿车工业对塑料专用料的需求较大。每辆汽车用塑料量约占整个车身重量的 15% 左右。2010 年我国汽车总产量达 1800 万辆以上，对改性塑料专用料的需求量将达 200 万吨以上；第二是家电，目前在各种家电产品中都使用了塑料专用料，如冰箱、冷柜、洗衣机、空调器、电风扇以及众多小家电等，预计对各种塑料的需求量达 300 万吨，其中改性专用料约 100 万吨；第三是通信以及计算机等高端产品，随着通信业的发展，移动电话的用量急剧增加。2010 年手机消费量达 4 亿部，则需塑料专用料达 24 万吨，电脑及笔记本电脑对塑料专用料的需求将达 50 万吨，总计约 74 万吨；第四是各种电动工具对改性塑料专用料的需求约 10 万吨左右；第五，其他行业对改性塑料的需求量约 30 万吨左右。因此我国对各种改性塑料专用料的总需求量在 2012 年达 400 万吨以上。

从国际上来看，新材料也是各大公司重要的研发内容之一。目前世界 500 强企业中，有很多都有自己的材料研发和生产基地，如 GE 公司、三菱公司、东芝公司、三星公司、LG 公司等。要想把企业做成世界 500 强企业，必须进军新材料这一领域。从世界范围来讲，改性塑料产量达到了 4000 万吨以上，应用于汽车、家电、通信、计算机等领域，对这些产品的品质保证起到了重要作用。

随着科技飞速发展和人民生活水平大幅度提高，消费者、生产者对汽车、家电、计算机、手机等产品质量、功能和外观设计的要求不断提高和多样化，这就要求新材料功能化和多样化，促使企业不断提高对新材料的研发和应用，以提高产品的竞争力，保障企业快速、高效的发展。改性塑料由于其特有的性能、市场和经济性的适应性与快速反应性，在汽车、家用电器和电子通信等领域大有用武之地，对推动我国汽车、家用电器和电子通信产品的性能提升，提高同国外著名品牌的市场竞争能力，将起十分重要作用，具有显著的社会效益和经济效益。

1.2 高分子材料的结构与性能

高分子就是具有较大分子量的分子，所以又称为大分子（macromolecule）。正

是由于具有较大的分子量,因此高分子物质(又称为聚合物, polymer)具有许多小分子化合物不能比拟的性质,使其成为现代广泛应用、为人类带来极大好处和便利的新材料。

高分子材料在自然界中是广泛存在的。从人类出现之前已存在的各种各样的动物、植物,到人类本身,都是由高分子如蛋白质、多糖(淀粉、纤维素)等为主构成的。而现代高分子及其材料概念的建立却并不长,是在1920年由著名的科学家 Staudinger 首先提出高分子的概念,后来以高分子科学为基础,发展了高分子材料工程,从而为人类造福。今天,随着科学技术的发展,对高分子结构和性能之间的关系已经积累了相当充分的认识,从而为高分子材料的分子设计提供了依据和条件,部分已成为现实,如可以通过分子设计,以共混、复合等物理的方式来实现,其中,塑料改性也是实现高分子材料功能化的一条重要而简便又经济的途径。因此,改性塑料的发展受到了普遍重视。

塑料是高分子材料中最主要的部分,它的产量和用量约占整个高分子材料的60%以上。塑料又可分为热塑性塑料和热固性塑料。塑料材料与钢铁、水泥、陶瓷、金属、木材等相比,具有如下特点:①结构复杂而精细,容易实现分子设计,同时容易进行改性而满足不同的、多种多样的要求;②密度小,所制部件和产品质量轻,便于携带和移动,同时要求的驱动动力小,从而实现节能;③成型加工方便而经济,可制备大型部件,也可制备成小型和超小型零件,同时可加工结构复杂的精密部件;④外观漂亮,颜色多样,可装饰性优良,能制成五颜六色、五彩缤纷的产品,深得人们的喜爱;⑤大多数耐溶剂性好,耐酸、耐碱、耐盐、耐油、耐水,不腐烂,不生锈,气密性好,可包装有机溶剂、酸、碱、盐等强腐蚀液体和气体;⑥比强度高,有些工程塑料的比强度高于钢铁,韧性优良,耐穿刺性好;很多具有透明性或半透明,可用于要求透光的地方。

当然,高分子材料也有局限性,如:易燃烧,耐老化性还有待提高,不易分解或降解,易造成白色污染等。这些不足可以通过改性来改善,如:通过阻燃性改性,可以制得不燃的塑料产品;通过填充淀粉、碳酸钙等,可以制得可生物降解的塑料,从而消除白色污染。这些就为塑料的改性或高分子材料的改性提供了用武之地。

◎ 1.2.1 高分子的结构

结构是材料的基础,有什么样的结构,就有什么样的性能,因而研究高分子材料的结构具有重要的理论意义和实用价值,一直是材料工作者的研究重点和热点。高分子材料的结构非常复杂,具有多样性和精细化。同时具有多层次性,从大的方面可以分为:一次结构(分子结构、链节结构)、二次结构(链结构)、三次结构(聚集态结构)、高次结构(超分子结构和织态结构)。

聚合物结构的主要特点是:①高分子链是由许多结构单元组成的,每一个结构单元相当于一个小分子,由一种结构单元组成的称为均聚物,由两种或两种以上结构单元组成的称为共聚物;②高分子呈链状结构(还有支链、网链等),高分子主

链一般都有一定的内旋转自由度,使高分子链具有柔性。如果高分子链的结构不能内旋转,则形成刚性链;③高分子的分子量具有多分散性,分子运动具有多重性,使同一种化学结构的聚合物具有不同的物理性能;④聚合物的凝聚态结构存在晶态与非晶态,其晶态的有序度比小分子低,非晶态的有序度比小分子高。同一种聚合物通过不同的加工工艺,获得不同的凝聚态结构,具有不同的性能。同时,还要研究高分子的热运动,高分子的松弛与转变,高分子的性能,高分子溶液等,为揭示高分子材料结构与性能的规律提供重要理论基础。

(1) 高分子的一次结构(链节结构)

又称高分子的近程结构,主要是大分子的结构单元的化学组成、微观结构、键之间的连接方式和空间构型、链节的顺序和大多数链的空间形状。除非化学键受到破坏,一般地这种结构形态不会发生改变。所以,一次结构实质上是结构单元的化学结构(包括化学键和立体化学结构)。结构单元的化学组成决定了链节的结构性能,如杂链耐热性大于碳链,而无机链有有机高分子性质,耐气候、抗老化甚至于阻燃等。主链上的取代基不同,对链节上电子排布有影响。取代基的极性、共轭的形成直接影响到分子链的性能。结构单元的连接顺序有取代基的一端称“头”,有“头-头”和“头-尾”连接方式,二烯类单体聚合还有1,4加成和1,2加成。结构单元的立体构型有顺式和反式两种构型。一般反式结构位阻作用小,比较容易形成,只有当聚合温度升高时,顺式含量才增加。

在两种以上单体生成的共聚物中,有下列几种情况。①无规共聚:两种结构单元无规则地连接;②交替共聚:两种结构单元有规则地交替出现;③嵌段共聚:每种单体聚合成一定长度的分子链,然后相连成为嵌段共聚物;④接枝共聚:一种单体在另一种单体形成的分子链上接枝形成支链。其性能与均聚物有较大差异。

高分子骨架的几何形状一般是线性的,但有些是交联的,也有梯形状的,还有带支链的,一般支链分子不会整齐排列,有梳状、树枝状等。

(2) 高分子的链结构(二次结构)

高分子的分子量及其分布:高分子的分子量表示了高分子链的长短,它与高分子材料的力学性能和加工性能密切相关,当分子量达到一临界值时,高分子材料才具有适用的机械强度,并随分子量的增大而提高,直至高分子材料的力学强度随分子量的变化变得缓慢,趋于一极限值。而分子量太大,会给高分子材料的加工带来困难。所以高分子的分子量要适当控制,同时考虑强度和加工两方面的因素。

高分子的分子量一般在 $10^3 \sim 10^7$ 范围内,并且具有多分散性,聚合物是不同分子量的同系物的混合物,存在着分子量的分布,通常高分子分子量是以统计平均值表示。分子量分布对高分子材料加工性能亦有影响。拿同样平均分子量的两份试样来说,分子量分布宽的,加工时流动性好,可能是低分子量物起到“润滑”的作用。但分子量分布宽的不如分布窄的更耐冲击和疲劳。

链的内旋转和柔性:组成高分子主链的 —C—C—C— 是以 σ 键相连接构成的, σ 键是轴对称的,因此 C—C 原子可以在不破坏 σ 键的前提下,相对旋转,称“内旋转”,因而大分子链有很大的柔性。柔性要用统计方法来描述。经常用的数据是

链的均方根末端距（链为无规线团时，末端之间的直线距离）。此外，还常用一个“链段”的概念来描述柔性。“链段”是一个假想的段节，链的自旋转只在链段内起作用，长链的运动看成链段之间的运动。显而易见，链段越长，大分子链的“刚性”越大，链段越短，则高分子链的柔性越大；同样地，链段越少，则表现为大分子越“刚硬”，而柔性减小。影响高分子链柔性的主要因素是高分子链的结构。

①主链结构：碳链高分子中，极性最小的碳氢化合物，由于非键合原子间相互作用较小，内旋转位垒和位垒差都较小，高分子链柔性较大。双烯烃聚合物的主链上含有孤立双键， $C=C$ 双键为 π 键，不能旋转，但双键碳原子上所连的原子和取代基较少，使双键邻近的单键的内旋转位垒降低，内旋转更容易。因此这类高分子链柔性更好，可作为橡胶使用。聚合物主链含芳杂环，使分子链内旋转困难，这类分子链具有较大的刚性。杂链聚合物，即主链上含有 $C-O$ 、 $C-N$ 、 $S-O$ 键，这些单键的内旋转位垒较 $C-C$ 键的低，因此，这些杂链聚合物的分子链都是柔性链。

②取代基：高分子链的取代基使主链单键内旋转的位垒增大，柔性降低。取代基的极性越大，取代基之间的相互作用就越强，高分子链的内旋转越困难，柔性越小。极性取代基在主链上排布的密度越高，高分子链内旋转越困难，柔性越小。如果极性取代基在主链上排布的密度较小，则分子链仍具有较好的柔性。极性取代基在分子链上对称取代，则取代基极性相互抵消，分子链单键内旋转变得容易，柔性较好。非极性取代基由于其空间位阻效应影响高分子链的内旋转。因此，非极性取代基体积越大，分子链的单键内旋转越困难，分子链柔性越小。

③分子量：小分子分子量很小，可以内旋转的单键数极少，构象数也少，故小分子没有柔性。高分子随分子量的增加，主链单键内旋转即使需克服一定的位垒，仍有许多构象，使高分子链柔性随分子量增大而增大。

④交联：高分子的轻度交联，交联点间链段足够长，对高分子柔性基本没有影响；随着交联度增加，链段运动能力下降，单键内旋转受到限制，高分子链柔性下降，交联度很高时，高分子链失去柔性。

⑤温度的影响：环境温度的影响是高分子内旋转表现出柔性的外因。一般说来，温度越高，分子链越柔顺。

高分子链的构象是指由围绕单键旋转而形成的分子中原子的各种空间排列的形态。高分子链由许多 $C-C$ 单键链接而成，这些 $C-C$ 单键是电子云分布轴对称的 σ 键，原子或基团可以绕轴旋转，使电子云分布不断变化，产生许许多多构象。大多数高分子链是无规线团。

（3）高分子的聚集态结构（三次结构、凝聚态结构）

高分子材料，是由许多高分子链按一定方式聚集而成的。而高分子链是如何排列和堆砌的聚集态结构对高分子材料的性能有很大的影响。了解高分子的聚集态结构特征、形成条件及其与高分子材料性能之间的关系，对通过控制加工成型条件，以获得具有预定结构和性能的材料是十分重要的，同时也为高分子材料的物理改性和设计提供理论依据。

高分子链之间是依靠分子间作用力（范德华力和氢键）的相互作用而聚集在一起形成平时为我们所用的高分子材料。这些高分子的聚集态结构包括晶态结构、非