

新材料应用技术

郑州轻工业学院

二〇〇二年十二月

PDG

目 录

第一章	高分子材料的基础知识	1
第一节	概述	1
第二节	高聚物的结构	8
第三节	高聚物的物理状态	16
第四节	高聚物的性能	21
第五节	提高高分子材料性能的途径和方法	31
第二章	工程塑料	35
第一节	概述	36
第二节	常用工程塑料品种介绍	42
第三节	工程塑料的选用	64
第三章	功能高分子材料	65
第四章	复合材料	69
第一节	复合材料的种类和特点	69
第二节	高分子复合材料	73
第五章	化学和生物功能材料	79
第一节	抗血栓功能材料	79
第二节	人造骨和人造关节功能材料	80
第三节	气体选择透过功能材料	81
第四节	吸水功能材料	82
第五节	离子选择透过功能材料	83

第六节	防蚀功能材料	84
第七节	贮氢功能材料	87
第六章	热学功能材料	89
第七章	电子和电学功能材料	98
第八章	光学功能材料	102
第一节	激光振荡功能材料与发光功能材料	102
第二节	光致变色功能材料与透光和导光功能材料	104
第三节	光化学烧孔(PHB)功能材料与光磁功能材料	107
第四节	声光功能材料与电光功能材料	109
第五节	偏振光功能材料与光选择透射功能材料	111
第九章	磁学功能材料	114
第一节	永久磁铁功能材料	114
第二节	磁流体功能材料	114
第三节	霍尔效应功能材料	116
第十章	机械功能材料	118
第一节	轻质高强功能材料与高硬度功能材料	118
第二节	超塑性功能材料与防震功能材料	120
第十一章	精细陶瓷	124
第一节	精细陶瓷的定义、特性和用途	124
第二节	精细陶瓷的制作方法	125
第三节	精细陶瓷的今后	128

第一章 高分子材料的基础知识

第一节 概 述

一、高分子化合物的含义

高分子材料是以高分子化合物为主要组分的材料,所谓高分子化合物主要是指分子质量特别大的有机化合物,它是相对低分子而言。一般把相对分子质量小于 500 的物质称为低分子化合物,简称化合物,如水、甲烷、葡萄糖、蔗糖等。相对分子质量大于 1000 的物质称为高分子化合物,如聚乙烯、有机玻璃、淀粉等。

高分子化合物根据来源不同,可分为天然高分子化合物和合成高分子化合物两类。从自然界直接得到的高分子化合物叫做天然高分子化合物,如淀粉、蛋白质、纤维素和天然橡胶等。由人工用单体制造的高分子化合物叫做合成高分子化合物,如聚乙烯、聚苯乙烯、丁苯橡胶和有机玻璃等。高分子化合物的相对分子质量都很大,一般在 $10^4 \sim 10^6$ 的范围内,分子质量大是高分子化合物最基本的特性。高分子化合物的分子质量虽然很大,但其化学组成一般却比较简单,通常由 C、H、O、S、N 等元素构成,其中主要是碳氢化合物及其衍生物。合成高分子化合物是由一种或几种简单的低分子化合物聚合而成,如聚乙烯就是由氯乙烯聚合而成的,其化学反应式可写成: $n\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right]_n$ 。

从化学反应式中可以看出,聚乙烯高分子化合物是由许多氯乙烯小分子打开双键连接而成的由相同结构单元多次重复组成的长分子链。这种可以聚合成高分子化合物的低分子化合物称为单体,组成高分子化合物的相同结构单元称为链节。一个高分子化合物中链节的数目叫做聚合度,用 n 表示。例如聚乙烯的单体是氯乙烯,链节是 $-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$,聚合度 n

为 $300 \sim 2500$,相对分子质量为 $2 \sim 16$ 万。

由于高分子化合物是由低分子物质聚合而成的,因此高分子化合物又称高聚物或聚合物。

二、高分子化合物的合成

由低分子物质(单体)合成高分子化合物的主要方法有两种:加聚反应和缩聚反应。

(一)加聚反应

由不饱和低分子化合物相互加成或由环状化合物开环连接成大分子的反应叫做加聚反应。

加聚反应可分为自由基型和离子型两类,在生产上应用最多的是自由基加聚反应。自由基型加聚反应是借助于引发剂,在热能、光能或辐射能等的作用下使单体分子活化成自由

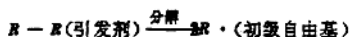
基,这个自由基再与另一个单体分子作用得到链增长的自由基,这个增长的自由基再与单体分子作用生成新的自由基,如此反复作用得到高分子链。

1. 加聚反应的历程

自由基型加聚反应大致可分为链的引发、链的增长、链的终止和链的转移四个阶段。

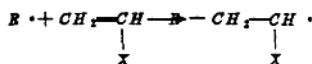
(1)链的引发 链的引发是在光、热、辐射等的作用下,或借助于引发剂使单体分子活化或单体自由基的过程。借助于引发剂形成单体自由基的过程可分为两个步骤:

第一步 引发剂分解为初级自由基,形成活性中心

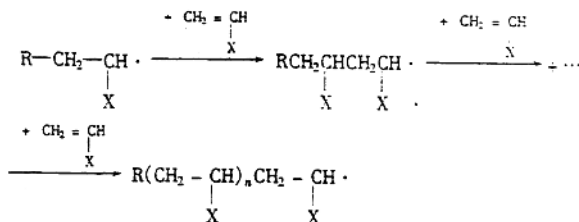


常用的引发剂有过氧化二苯甲酰和偶氮二异丁腈。

第二步 初级自由基与单体分子反应生成单体自由基



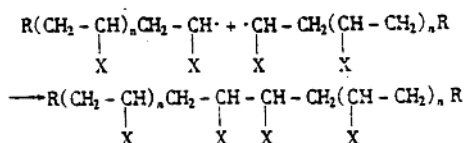
(2)链的增长 链的增长是单体自由基与单体分子反应生成链自由基(即活性链)的过程。



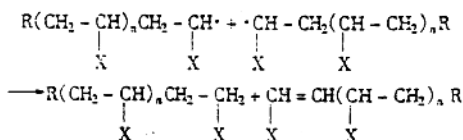
由于自由基与单体反应的活化能很低,链增长反应放出的热量完全可以满足自由基与单体反应活化能的需要,使链增长反应极快。例如由 1000 个单体连成的聚氯乙烯大分子链,约在 1/100~1/1000s 内即可形成,反映了加聚反应的一个突出特点——连锁反应的特点。

(3)链的终止 链的终止是长链自由基失去活性停止增长成为稳定的大分子的过程。链终止的原因是因为自由基有相互作用的强烈倾向。链终止的方式主要有以下两种:

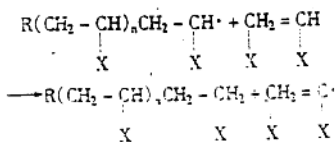
1)双基偶合终止 即两个长链自由基结合生成一个没有活性的稳定大分子。



2) 双基歧化终止 即两个长链自由基相互作用, 通过氢原子的转移, 彼此都失去活性, 变成两个稳定的大分子。



(4) 链的转移 链转移是增长着的活性链与其它物质(如溶剂、单体、杂质等)作用自身失去活性成为稳定大分子, 同时又产生一个新的自由基的过程。



链转移的结果是活性链中心的转移, 但未消失, 而新的活性自由基同样继续进行链的增长, 不过此时加聚物的平均分子量因链的转移而降低。根据这一原理, 工业上合成高聚物时, 可按需要加入一定量的易发生链转移的物质(通常称为调节剂), 有意限制长链游离基而增长, 达到调节高聚物分子质量的目的。常用的调节剂有卤代烃和硫醇等。

2. 加聚反应的实施方法

按反应介质和反应条件的不同加聚反应的实施方法可分为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合四种。

(1) 本体聚合 本体聚合是指在不加入溶剂或其它介质的情况下使单体进行聚合的一种方法。这种方法因无散热介质存在, 反应热难以排出, 容易产生局部过热, 致使高聚物分子质量的多分散性较大, 有气泡产生, 严重时甚至发生“暴聚”。但是其产品纯净, 宜作透明制品, 生产快速, 设备简单, 无需复杂的后处理工序。工业上常用这种方法生产有机玻璃板材与型材, 以及聚苯乙烯等热塑性高聚物。

(2) 溶液聚合 溶液聚合是指单体在溶剂中进行聚合的一种方法。由于有溶剂存在散热容易, 反应速度便于控制, 所以生成的高聚物分子质量不高, 但分布较窄, 同时反应速度也较慢, 产品纯度不如本体聚合的高, 后处理工序增多, 生产成本较高。氯乙烯、丙烯腈、丙烯酸

酯、丙烯酸酯等均可用此法进行聚合反应。另外也常用此法生产各种胶粘剂、涂料和合成纤维的纺丝液。

(3) 悬浮聚合 悬浮聚合是指借助机械搅拌和剧烈振荡使单体分散成液滴悬浮于介质(通常是水)中进行聚合的一种方法。由于聚合反应发生在液滴内,每粒液滴相当于一个小型的本体聚合,所不同的是由于水相存在,聚合时放出的热量容易扩散,反应容易控制。悬浮聚合所得产品的分子质量比溶液聚合的高,由于产物都是球型颗粒,所以易于分离和洗涤。悬浮聚合是烯类单体聚合中最重要的工业生产方法之一,聚氯乙烯、聚苯乙烯等聚合物均采用此法进行大规模生产。

(4) 乳液聚合 乳液聚合是指单体在有乳化剂的条件下,借助机械搅拌和振荡,使单体分散于水介质中成乳液状进行聚合的一种方法。由于以水为介质,不仅价廉安全,而且散热良好,容易控制温度,反应速度快,产物分子质量高。聚合后的乳液可以直接用作涂料和织物处理剂等,如聚醋酸乙烯乳液、丙烯酸酯乳液以及它们的共聚物乳液等可制成乳胶漆。该法的缺点是所得聚合物的纯度不如本体和悬浮聚合,聚合物常常带有乳化剂和电介质,从而影响成品的透明度和电性能等。

3. 加聚反应的特点

1) 加聚反应的单体一般都具有不饱和结构或环状结构。
2) 加聚反应属不可逆的连锁反应,生成的聚合物的分子质量与时间无关,单体转化率随时间的延长而增加。

3) 高聚物链节与单体具有相同的化学组成。

4) 加聚反应过程中没有小分子副产物生成。

目前世界各国产量较大的高聚物品种,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、合成橡胶等都是加聚反应的产物。

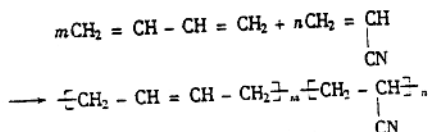
4. 加聚反应的分类

按照加聚反应的单体种类,加聚反应可以分为均聚合和共聚合。

(1) 均聚合 由一种单体进行的聚合反应叫均聚合,其产品叫均聚物。如由乙烯单体加聚反应生成聚乙烯,此外,产量大、用途广的聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯等都是均聚物。

均聚合得到的聚合物性能往往比较局限,甚至有明显的不足,不能满足各种使用要求。

(2) 共聚合 由两种或两种以上单体进行的加聚反应叫共聚合,其产品叫共聚物。如丁二烯与丙烯腈共聚,可以得到丁腈橡胶,反应式为



经共聚反应得到的共聚物不是各种单体均聚物的混合物,而是在大分子主链中包含有
两种或两种以上单体构成的链节的新型聚合物,犹如“合金”。共聚可有效地改善均聚物某些
性能的不足,而创制出新品种。组成共聚物的单体不同,共聚物的性能也不同,而且同样两种
(或多种)单体共聚时,单体的排列方式不同,各种单体所占比例不同,共聚物的性能也可有
很大差别。所以共聚物的性能变化幅度相当大,很多性能优异的聚合物都是共聚合成的。如
ABS 塑料就是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种单体共聚而成,它吸取了三种单体均聚物的
特性,具有良好的综合性能,通过调整不同配比,不同生产工艺,可以有不同的牌号,性能也
在很大范围内变化。故常把共聚物称为“高聚合物合金”。

若以 A、B 表示两种不同的单体,根据单体链结在大分子链中排列方式不同,共聚物又
分以下四种:

无规共聚物 $\text{—A—A—B—A—B—B—B—A—A—B—A—}$

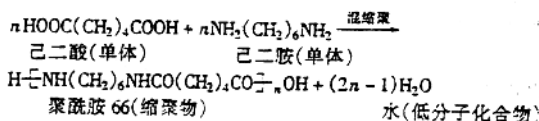
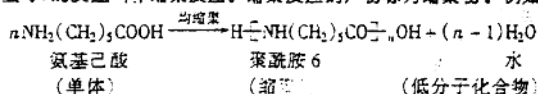
交替共聚物 $\text{—A—B—A—B—A—B—A—B—A—B—A—}$

嵌段共聚物 $\text{—A—A—A—A—B—B—B—B—A—A—A—A—}$

接枝共聚物 $\begin{array}{c} \text{B—B—B—B—} \\ | \\ \text{—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—} \\ | \\ \text{B—B—B—B—} \end{array}$

(二) 缩聚反应

由相同或不同的低分子物质聚合成高分子化合物,同时析出某些小分子物质(如水、氨、
醇、氯化氢等)的反应叫作缩聚反应。缩聚反应的产物称为缩聚物。例如



1. 缩聚反应的特点

- 1) 缩聚反应的单体都含有两个或两个以上的官能团。
- 2) 缩聚反应属可逆的逐步反应,随反应过程的进行逐步地形成大分子链,单体转化率与
时间无关,生成的高聚物的分子质量随时间的延长而增加。
- 3) 缩聚产物链节的化学组成和单体的化学组成不同。

4) 缩聚反应过程中伴随小分子副产物析出。

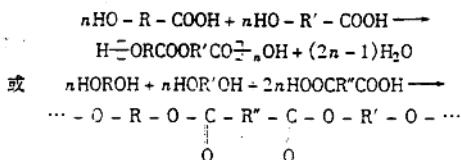
2. 缩聚反应的分类

根据所用单体的不同, 缩聚反应可分为均缩聚、混缩聚和共缩聚三种:

(1) 均缩聚 含有两种或两种以上官能团的一种单体进行的缩聚反应叫均缩聚反应。如氨基己酸均缩聚成聚酰胺 6。

(2) 混缩聚 也称杂缩聚, 是两种不同单体分子间的缩聚反应。这类单体中任何一种都不能进行均缩聚。如己二酸与己二胺进行的缩聚反应。

(3) 共缩聚 在均缩聚或混缩聚中再加入其它种类的单体, 此时进行的缩聚反应称为共缩聚反应。如:



3. 缩聚反应的实施方法

缩聚反应的实施方法很多, 而且还在不断发展。主要有熔融缩聚、溶液缩聚两种。此外还有界面缩聚和固相缩聚等方法, 但目前工业生产上还很少使用。

(1) 熔融缩聚 在比高聚物熔点高 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 的熔融状态下于惰性气体 (如 N_2 、 CO_2 等) 中进行的缩聚反应称为熔融缩聚。这种方法由于不用溶剂或介质, 因此副反应少, 设备利用率高, 所得高聚物质量好。但是反应温度较高, 一般都在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 下进行, 故对熔点太高的单体或热稳定性差的高聚物均不宜采用。这种方法多用来生产聚酯和聚氨酯等。

(2) 溶液缩聚 在纯溶剂或混合溶剂中进行的缩聚反应应称为溶液缩聚。这种方法既可在高温下也可在低温下进行, 一般在 $40\sim 100^\circ\text{C}$, 有时甚至低于 0°C 。因此利用溶液缩聚可以合成那些熔点接近其分解温度的高聚物 (如聚芳酯和芳香族尼龙)。与熔融缩聚相比, 其产物有较高的分子量, 但因溶剂的存在, 不仅副反应增多, 后处理繁琐, 且降低了设备利用率。目前这种方法被广泛用来生产涂料的各种树脂, 如醇酸树脂、有机硅树脂和聚氨酯等。

常用的环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、有机硅树脂以及聚酰胺和聚碳酸酯等工程塑料都是缩聚反应的产物。

三、高聚物的平均分子量及其分布

(一) 高聚物的平均分子量

由于在高聚物合成中各种因素的影响, 产物总是由分子量大小并不相等的许多种分子所组成, 这种现象称为高聚物分子质量的多分散性。由于高聚物分子质量的多分散性, 因此一种高聚物没有确定的分子质量, 通常所说的分子质量、聚合度都是指的平均值。由于在

实际工作中测定或统计平均的方法不同,表示平均分子质量方法也不同,常用的表示方法有数均分子质量和重均分子质量两种。

1. 数均分子质量 $\bar{M}_n$

数均分子质量等于聚合物的总重量除以聚合物中所有各种分子质量的分子的摩尔数。也就是说,数均分子质量是按分子数来平均的统计平均分子质量。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

2. 重均分子质量 $\bar{M}_w$

重均分子质量等于高聚物中各种分子的分子质量分别与该种分子质量的分子在高聚物中所占重量分数的乘积的和。

$$\bar{M}_w = \sum M_i \cdot \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

各式中 N_i 、 M_i 分别代表某体系中的 i 聚体的分子数和分子质量。对于分子质量均一的高聚物, $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ 。分子质量不均一的高聚物,一般 $\bar{M}_w > \bar{M}_n$ 。

(二) 高聚物的分子质量分布

高聚物的分子质量的多分散性的范围大小,或者每一种分子质量的聚合物所占比例的大小称为分子质量分布。一般用分子质量分布函数或分子质量分布曲线来表示,也可用两种平均分子质量的比值 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 来表示。

高聚物的平均分子质量及分子质量分布宽窄,对高聚物的物理、力学性能有很大影响。一般说来,平均分子质量大,高聚物的机械强度高,但分子质量太大的高聚物其熔融粘度大流动性差,给成型加工带来困难。当平均分子质量基本相同时,分子质量分布宽的高聚物其熔融温度范围宽,有利于成型加工,分子质量分布窄的高聚物,其制品往往具有某些较好的性能(如抗开裂性)。

总之,在高分子材料的生产中,常常采用控制其分子质量大小及分布情况,以适应不同的产品需要。

四、高聚物的分类和命名

(一) 分类

高聚物的种类繁多,性能各异有必要按一定原则对高聚物进行分类。常见的分类方法有:

按高聚物的来源可分为天然高聚物和合成高聚物。

按高聚物的性能和用途可分为塑料、橡胶、纤维、胶粘剂及涂料等。

按高聚物的热行为可为热塑性高聚物和热固性高聚物。

按主链结构(也是最本质和最重要的分类方法)来分可分为:

- 1) 碳链高聚物 大分子主链完全由碳原子组成,如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯等。
- 2) 杂链高聚物 大分子主链中除碳原子外,还有氧、氮、硫等原子,如聚酰胺、环氧树脂、聚碳酸酯、聚酯等。
- 3) 元素有机高聚物 大分子主链中没有碳原子,主要由硅、硼、氧、硫等原子组成,但侧基都是由有机基团组成(如甲基、乙基、苯基等),如有机硅高聚物。

(二)高聚物的命名

高聚物的命名方法很多,目前尚没有完全统一的方法。常见的有以下两种:

1. 根据单体的名称命名

把形成高聚物的单体作为基础,在前面加一个“聚”字。如聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、聚己内酰胺等。

有时,单体有两种或两种以上时,常把单体的名称(或它们的缩写)写在前面,在其后加“树脂”或“橡胶”字样,后面加上的字样主要根据该种聚合物通常的用途来定。如苯酚甲醛树脂(简称酚醛树脂)、丁苯橡胶(由丁二烯和苯乙烯聚合而成)、ABS树脂(由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯共聚合而成)等。

2. 习惯上的命名或商品名称

这种方法完全是习惯的命名法,或者纯属商品名称。例如聚己二酸己二胺,习惯上称为聚酰胺 66,商品名称为尼龙 66;聚对苯二甲酸乙二醇酯,商品名称为涤纶;聚甲基丙烯酸甲酯,商品名称为有机玻璃;聚丙烯腈,商品名称为腈纶或人造羊毛等。为简化起见,聚合物的名称常以英文缩写符号来表示,如聚甲基丙烯酸甲酯的符号是 PMMA;聚乙烯的符号是 PE 等。

第二节 高聚物的结构

高聚物和金属、陶瓷等材料一样,它们的各种性能都是由不同的化学组成和组织结构决定的。只有从不同的微观层次上正确地了解高聚物的组成和组织结构特征与性能(包括使用性能和工艺性能)间的关系,才能合理地选用高聚物材料。

一、大分子链的结构

大分子链的结构是指组成大分子结构单元的化学组成、键接方式、空间构型及大分子链的形态等。

(一)结构单元的化学组成

并不是任何元素都能够结合成链状大分子的,只有以下非金属和半金属元素才能组成大分子链。即化学元素周期表ⅢA—ⅥA 族一些元素:

III A	IV A	V A	VI A
B	C	N	O
	Si	P	S
		As	Se

碳原子之间通过共价键结合而成的碳链高分子是最重要的聚合物，如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。

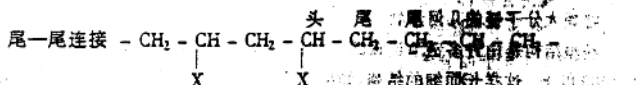
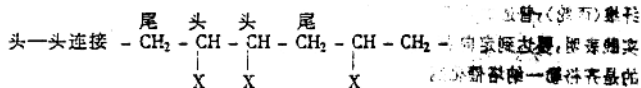
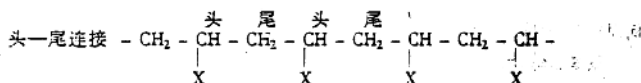
在大分子链中常见的 C、H、O、N 等元素都是原子量较小的轻元素，所以聚合物材料的密度较小，一般只有 $0.9 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ ，是钢铁的 $1/4 \sim 1/7$ 。

大分子链的组成不同，聚合物的性能就不同。聚乙烯的性能软而硬，如果以苯环取代链节中的一个氢原子，就成了硬而脆的聚苯乙烯。聚乙烯易燃，如果以一个氯原子取代链节中的一个氢原子，就成了具有阻燃性的聚氯乙烯。

(二) 结构单元的键接和链的构型

大分子链中各原子是通过共价键连接在一起的，共价键是由原子的外层价电子自旋配对形成的，其特点是具有方向性和饱和性，这一特点使由共价键结合成的分子都具有一定的几何构型。大分子链一旦形成，链内共价键固定的各原子和原子团的几何构型。大分子链一旦形成，链内共价键固定各原子和原子团的几何排列是稳定不变的，要想改变链内原子的几何排列，只有把共价键断开才行。

对于聚乙烯 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ ，这类大分子链，链节的连接顺序不论如何改变，分子中由共价键固定的几何排列都是相同的。但当单体中某个氢原子被其它原子或原子团取代后，形成的烯烃类聚合物，其链节 $[-\text{CH}_2-\text{CHX}-]$ 的连接顺序不同，链中原子的相对几何位置就不同，大分子链的几何构型也不同。链节的键接方式有以下几种形式：

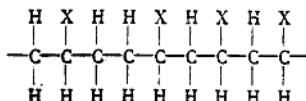


在两种以上单体的共聚物中，连接的方式更为多样，可以是无规共聚、嵌段或接枝共聚等。究竟以哪一种连接方式存在，则以使聚合物能量最低为原则，不同的连接方式对聚合物的性能有很大的影响。不正常的连接将导致生成一些弱键，受热时这些弱键首先断开，使聚

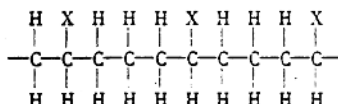
合物耐熱性惡化。

對於具有 $(-\text{CH}_2-\underset{\substack{| \\ \text{X}}}{\text{CH}}-)$ 鏈節的高聚物，除了結構單元的鏈接順序外，還有不對稱碳原子上取代基 X 的排列問題。排列方式不同，鏈的空間構型就不同。如乙烯類高分子鏈常有以下三種構型：

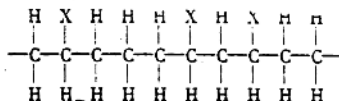
(1) 全同立構 取代基 X 規則地排列於主鏈平面的同側：



(2) 間同立構 取代基 X 交替排列於主鏈平面的兩側：



(3) 無規立構 取代基 X 在主鏈平面兩側作不規則的分布：



在聚合過程中控制反應條件，使单体分子在聚合物中保持一定的空間構型（全同構型或間同構型）的聚合方法，叫做定向聚合，制得的高聚物叫做定向高聚物。

聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等重要高聚物由於分子鏈的空間構型不同，性能變化很大。例如無規立構的聚丙烯熔點為 75℃，而用定向聚合物的聚丙烯可達 160℃，可以制成很好的纖維（丙綸）；普通的聚苯乙烯其軟化溫度在 80~100℃ 之間，而定向聚合的產品高達 250℃。實踐表明，要達到定向聚合，關鍵在於採用具有特效定向作用的催化劑。在生產上應用較廣的是齊格勒—納塔催化劑，如 $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 等。

(三) 大分子鏈的幾何形狀

按照大分子鏈的幾何形狀，高聚物的結構可以分為線型和體型兩種結構。

線型結構是由許多鏈節連成的一個長鏈，如圖 1-1a 所示。其分子直徑與長度之比可達 1:1000 以上。這樣長而細的結構，如果沒有外力拉直，是不可能成為直線狀的，因此，它們通常卷曲成不規則的線團狀。有一些高分子化合物的大分子鏈帶有一些小的支鏈，如圖 1-1b 所示。這兩種都屬於線型結構。

具有線型結構的高聚物，在適當的溶劑中可以溶脹或溶解，升高溫度時則軟化、流動，因

此易于加工,可反复使用,并具有良好的弹性和塑性。如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯等。

如果分子链与分子链之间有许多链节相互交联起来,成为立体结构,如图 1-1e 所示,则称为体型结构。体型结构的高分子的形成是按三维空间进行的,象一张不规则的网,因此也称网状结构。

具有网状结构的高分子化合物不溶于任何溶剂,有的仅会有一些溶胀,升高温度时也不会熔融软化。其性能特点是具有较好的耐热性、难溶性、尺寸稳定性和机械强度,但弹性、塑性低,脆性大。因而不能塑性加工,成型加工只能在网状结构形成之前进行,材料不能反复使用。

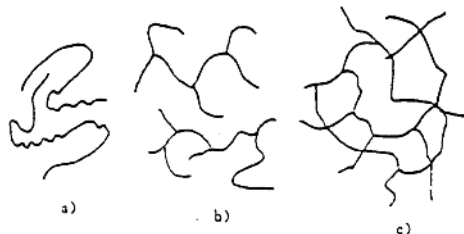


图 1-1 高分子链的几何形状
a) 线型 b) 带有支链 c) 体型

二、大分子链的柔顺性

运动是物质存在形式,和其它分子一样,大分子也处在不停的运动之中。

(一) 单键的内旋转及大分子链的构象

大部分高聚物如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等的主链完全由 C—C 单键组成,每个单键都有一定的键长和键角,并且能在保持键长和键角不变的情况下任意旋转,这就是单键的内旋转,即每一个单键可以围绕其相邻单键按一定角度进行旋转。图 1-2 为 C—C 单键的内旋转示意图。例如 $C_1—C_2$ 单键能在保持键角 $109^{\circ}28'$ 不变的情况下绕 $C_1—C_2$ 键自由旋转,此时 C_3 原子可以出现在以 C_2 为顶点、 $C_1—C_2$ 为边长、外键角为 $109^{\circ}28'$ 的圆锥体的底边的任一位置上。同样, C_4 原子能处于以 C_3 为顶点、绕 $C_2—C_3$ 轴旋转的圆锥体的底边上,等等依次类推。

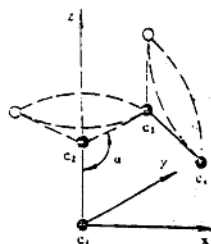


图 1-2 单键内旋转示意图

由于单键内旋转的结果,导致了原子排布方式的不断变换。一个大分子链中含有成千上万个单键,而且每个单键都可以内旋转,旋转的频率又很高,这样必然造成大分子形态的源

息万变,因而分子链会出现许许多多不同的形象。这种由于单键的内旋转引起的原子在空间占据不同位置所构成的分子链的各种形象,称为大分子链的构象。

(二)大分子链的柔顺性及其影响因素

由于大分子在空间的构象不断变换,整个分子链时而伸长,时而卷曲。由统计规律可知,分子链伸直构象的几率是极小的,而呈卷曲构象的几率较大。大分子链的这种能通过单键内旋转必变其构象的特性称为大分子链的柔顺性。这是高聚物材料性能不同于低分子物质,也不同于其它固体材料的根本原因。

大分子链的柔顺性与链中单键内旋转的难易程度有关。单键为纯C—C单键时,内旋转完全自由,但实际上高分子链是很复杂的,C—C单键上总带有其它的原子或基团,在相邻链节中这类非直接键合的原子或基团之间,存在有一定的近程相互作用,内旋转受到阻碍,所以实际的内旋转都是受阻内旋转。受阻程度越大,可能有的构象数越少,则分子链的柔顺性越差。另外,因为单键的内旋转彼此受牵制一个键的运动往往牵连到邻近键的运动。所以大分子链的运动不会以单键或链节,也不会以整个分子,而是以一些相联系的链节组成的链段为运动单元,领先链段的协同移动实现大分子构象的变化。所以大分子链中能够独立运动的最小单元是链段。链段常常包括几个、十几个、甚至几十个链节,其长度也是一个统计平均值,一般可通过实验测定。链段的长度可表明大分子链的柔顺性,它所包含的链节数愈少,则柔顺性愈好。

温度升高,分子热运动能量充分,便于内旋转;当温度逐渐冷却到一定程度时,内旋转就被冻结,大分子链的构象就被固定下来。外力也可以引起高分子链构象的转变,并引起整个高分子材料在外形上的改变。

除温度、外力等因素外,影响大分子链柔顺性的主要因素是大分子链的结构:

(1)主链结构

1)主链全由单键组成时,分子链的柔顺性最好。在常见的三大类主链结构中,柔顺性的大小以—Si—O—Si—O—最好,—C—O—C—O—次之,—C—C—C—最差,这是因为以C—O、Si—O为主链的高分子化合物,主链上两个相邻原子中氧原子上没有取代基,因此这种主链内旋转受阻程度小,分子链的柔顺性也就更好。如聚酰胺、硅橡胶等分子链均较柔顺。

2)主链中含有孤立双键时,虽双键本身不能内旋转,但因两碳原子各减少了一个侧基或氢原子,使与双键相连的单键内旋转的阻力减少,所以柔顺性增大。例如聚氯丁二烯 $[-CH_2-$

$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ -C=CH-CH_2- \end{array}]_n$ 。分子中含有孤立双键,因此它的柔顺性远较聚氯乙烯好,前者是典型的橡胶,而后者为坚硬的塑料。

主链中含有芳杂环时,由于它不能内旋转,所以柔顺性很低,但刚性较好,能耐高温。如聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚砜等耐高温工程塑料。

(2)取代基的特性

1) 当取代基具有极性时, 使分子链之间的作用力增大, 内旋转受到阻碍, 柔顺性下降。如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯三种高聚物, 它们的取代基—H、—Cl、—CN 的极性依次递增, 它们的柔顺性依次递减。

2) 取代基的体积越大越笨重, 对内旋转的阻碍就越大, 因而大分子链的柔顺性就差。如聚苯乙烯的柔顺性就比聚乙烯的差。

3) 取代基分布对称, 有利于单键的内旋转, 所以柔顺性好。如聚异丁烯 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$ 的

侧基对称而聚丙烯 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{---C---C---} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 侧基不对称, 前者的柔顺性就较好。

另外, 取代基沿分子链分布的浓度, 分子间化学交联的密度等结构因素都对大分子链的柔顺性有影响。如丁二烯和丙烯腈共聚得到丁腈橡胶, 随着共聚物中丙烯腈含量的增加 (也就是极性侧基的增加), 其柔顺性变差; 天然橡胶硫化程度的增加, 即交联密度的增大, 柔顺性降低, 成为体型网状结构后, 则丧失了柔顺性。

三、高聚物的聚集态结构

高聚物的聚集态结构包括大分子与大分子之间的相互作用和几何排列等。

(一) 大分子之间的相互作用

大分子链中原子之间、链节之间的相互作用是强大的共价键结合, 这种结合力称为主价力。主价力的大小取决于链的化学组成, 化学组成不同, 共价键的键长和键能也不同。几种主要共价键的键长和键能见表 1.1。主价力的大小对高聚物的性能, 特别是熔点、强度等具有重要的影响。

表 1.1 几种主要共价键的键长和键能

键	键长/nm	键能/kJ·mol ⁻¹	键	键长/nm	键能/kJ·mol ⁻¹
C—C	0.154	346.9	C—O	0.146	359.5
C=C	0.134	610.3	C=O	0.121	744.0
C—H	0.110	413.8	C—Cl	0.177	338.6
C—N	0.147	305.1	N—H	0.101	388.7
C≡N	0.115	890.3	O—H	0.096	464.0
C—F	0.135	472.3	O—O	0.132	146.3

大分子之间的相互作用是范德华力和氢键, 这类结合力称为次价力。它的大小比主价

力小得多,只有主价力的1%~10%。但是分子间作用力对物质的性能有很大影响。如证分子化合物中的水和氢,它们的分子质量差不多,但是两者的沸点却相差很大,水为100℃,氢为-33℃,这是因为水的分子间力较氢的分子间力大得多。又例如乙烯呈气态,而聚乙烯呈固态并有相当强度,这也是分子间作用力的结果。对分子质量很大的高聚物来说分子间作用力尤为重要。

范德华力是永远存在于分子间或分子内非键结合的力,是一种相互吸引的力,它包括以下三种:

1)静电力 极性分子的永久偶极之间的静电引力。

2)诱导力 极性分子与非极性分子相互作用,非极性分子产生诱导偶极,这种诱导偶极与极性分子固有偶极间的作用力。

3)色散力 分子中运动的电子与原子核间发生瞬时的相对位移,使分子具有瞬时偶极而致的分子间引力。

氢键是氢原子在分子中与一个原子A键合时,还能形成与另一个原子的附加键。氢键的产生主要是由于氢与A原子形成共价键时,共有电子对向A原子强烈偏离,这样氢原子几乎变成一个半径很小的带正电荷的核,因此这个氢原子还可以和B原子相吸引形成这个附加键。

分子间力有以下特点:

1)小分子间作用力很小。如单体分子间作用能量大小约为0.84~8.4kJ/mol,比主价键的键能小两个数量级。

2)分子间力有加和性。高聚物中分子间力常大于主价键力,因此高聚物拉伸时,常常是先发生分子链断裂,而不是先发生分子链之间的滑脱。

3)分子间力的大小强烈依赖分子间距离,只有在两个分子非常靠近时(一般为0.3~0.5nm)才显现出来。当分子链呈规则的有序排列时,分子间力充分显现,表现为熔点高、强度高,而杂乱无序的分子链间作用力就很小。

(二)大分子间的几何排列

按照大分子排列是否有序,高聚物的聚集态结构可分为晶态和非晶态(无定形体)两种。晶态高聚物分子排列规整有序,非晶态高聚物分子排列无规则。

1. 非晶态高聚物的结构

线型大分子链很长,当高聚物固化时,由于粘度增大,皆难进行规则排列,而多混乱无序的分面组成无定形结构,试验研究表明,高聚物的无定形结构和低分子物质无定形结构一样,都属于远程无序而近程有序结构,如图1-3所示,即在基本的各种长度的大分子无规则的线团结构间存在着一些排列比较规整的大分子链折叠区。

体型高聚物由于分子链间存在着大量交联,分子链不可能作有序排列,所以都具有无定形结构。