



# 材料科学概论

# 第五章 有机高分子材料

- 概述
- 高分子合成、结构与性能
- 经典高分子品种


# 第五章 有机高分子材料

**有机高分子材料：**有机高分子材料包含木材、棉花、皮革等天然高分子材料和塑料、合成纤维及合成橡胶等有机聚合物合成材料。它们质地轻、原料丰富、加工方便、性能良好、用途广泛，因而发展速度很快。塑料、橡胶和合成纤维是有机高分子材料经典代表，另外，还有涂料和黏合剂等。伴随合成、加工技术发展，耐高温、高强度、高模量和含有特定性能和功效高分子材料也应运而生。

# 第一节 概述

## 一、高分子基本概念

高分子材料是由可称为单体原料小分子经过聚合反应而合成。绝大部分原料单体为有机化合物。在有机化合物中，除碳原子外，其它主要元素为氢、氧、氮等。因为碳原子是4价，所以能够形成为数众多、结构不一样有机化合物，已知有机化合物总数已靠近千万，而且新有机化合物还不停合成出来。



# 1、高分子链结构：

- **聚合物：**一个大分子往往由许多相同、简单结构单元经过共价键重复连接而成。所以，高分子又称为聚合物。缩写称为结构单元，也可称为重复单元。
- **链节：**许多重复单元连接成线型大分子，类似一条链子，所以有时又将重复单元称为链节。
- **单体：**由形成结构单元小分子组成化合物称为单体，是合成高分子原料。
- **聚合度：**对于聚乙烯一类高分子，结构单元、重复单元是相同，式中（P103）括号表示重复连接，通惯用n代表重复单元个数，又称聚合度。聚合度是衡量高分子大小指标。



## 2. 高分子聚合度及其计算

高分子相对分子质量  $\bar{M}$  是重复单元相对分子质量 ( $M_0$ ) 与聚合度 ( ) (或  $DP$  重复单元数  $n$ ) 乘积, 即

$$\bar{M} = DP \cdot M_0$$

比如惯用聚乙烯相对分子质量为5—15万, 其重复单元相对分子质量为62.5, 由此能够计算得聚合度约为800—。

### 3、立体规整度

- 高分子立体异构：化学组成相同高分子，链结构也相同，但立体构型不一样，即原子或原子团在三维空间由化学键连结排列不一样，这种情况称为高分子立体异构。立体异构体简称立构。
- 立构分类：可分为两类：一是手性碳原子产生光学异构体，二是分子中双键或环上取代基空间排步不一样几何异构体。
- 影响：高分子立体规整性对材料性质极为主要，它影响邻近分子聚集方式，从而影响分子间力，从而使材料力学性能不一样。比如聚乙烯，商品聚乙烯是全同立构，它含有良好力学性能，相反，无规立构聚乙烯不能作为工程材料使用。




## 4、碳链高分子与杂链高分子

- 碳链高分子：高分子主链由碳原子组成，称为碳链高分子。比如聚乙烯。
- 杂链高分子：高分子主链上不但含碳，还含有少许其它原子，称为杂链高分子。如聚酰胺类高分子。
- 杂链高分子个聚合度：以尼龙6,6为例进行说明：式中 (P104) 重复单元由和两种结构单元组成。这两种结构单元比其单体己二胺和己二酸少几个原子，是聚合过程失水结构。可将两种结构单元总数称为聚合度并记作  $\bar{X}_n$ ， $\bar{X}_n$  可将重复单元数称为聚合度并记作  $\bar{DP}$ ，是两种不一样表示方法，显然， $\bar{X}_n = 2\bar{DP}$



## 5、共聚物

- (1) **共聚物定义**：两种或两种以上小分子一个接一个地连接成链状或网状结构而形成高分子，称为共聚物。
- (2) **共聚物分类**：共聚物中可能含有各种结构单元，结构单元连接次序和数量可能有各种不一样情况，以二元共聚物为例，把共聚物大分子写成以下形式：(P104)。其中 $M_1$ 为第一个单体结构单元，它连续连接数目为 $a$ ， $M_2$ 为第二种单体结构单元，它连续连接数目为 $b$ ，依据结构单元连接次序和数量，常把共聚物分成以下四种类型。

- 
- **无规共聚物**：a不等于b，a与b均不等于常数，但数目较小。由两种小分子单体进行共聚反应产物普通属于这种类型。
  - **交替共聚物**：a等于b且等于1， $M_1$ 与 $M_2$ 交替排列。是无规共聚物特例。
  - **嵌段共聚物**：a不等于b，a与b均不等于常数，但数目很大，共几十到几百甚至几千。相当于一个均聚物分子嵌在另一均聚物大分子之中，但二者相互连接。可经过各种方法制备。
  - **接枝共聚物**：大分子主链上a数目很大，b等于0，支链a等于0，b数目很大。即大分子主链上只有 $M_1$ ，支链上只有 $M_2$ 。接枝共聚物是在均聚物大分子主链上接上另一个结构单元主链。

由两种单体小分子共聚，普通只能得到无规或交替共聚物，且以无规共聚物为主。接枝共聚物和嵌段共聚物通常要在聚合中采取一些特定方式。

## 6、高分子相对分子质量与机械强度

- 高分子相对分子质量往往是平均值。原因是单体聚合反应随机性使得分子聚合度不一样，所以高分子材料是由大小不一样高分子同系物组成。算出聚合度也是统计平均聚合度。
- 有各种测定相对分子质量方法，各种方法符合不一样统计数学模型，故测定统计平均值不相等，常见相对分子质量有数均相对分子质量  $M_n$ 、重均相对分子质量  $M_w$ 、黏均相对分子质量  $M_\eta$  等。
- 由高分子相对分子质量高赋予性质特点，主要是使高分子聚合物含有一定机械强度，能够作为结构材料使用。我们指导，分子与分子之间含有范德华力，对小分子来说，这个能量很小，但在高分子中就不一样了，许多大分子聚集在一起，各个分子间范德华力远远超出大分子中单体分子共加键结协力，从而赋予高分子以强度，这就是高分子能作为结构材料使用根本原因。

## 二、历史、现在与未来

- 远在几千年前，人类就使用棉、麻、丝、毛等天然高分子作织物材料，使用竹木作建筑材料。纤维造纸、皮革揉制、油漆应用是天然高分子早期化学加工。
- 19世纪中期开始，才对天然高分子进行较大规模化学改性，如天然橡胶硫化，硝化纤维赛璐珞出现，粘胶纤维生产。
- 19世纪后期和20世纪早期，确定天然橡胶由异戊二烯、纤维素和淀粉由葡萄糖残体、蛋白质由氨基酸组成，对以后高分子概念建立起了一定作用。
- 20世纪中期合成了第一个树脂—酚醛树脂，第一次大战时期出现了丁钠橡胶，代，醇酸树脂、醋酸纤维、脲醛树脂相继投入生产。
- 19, Staudinger首先提出高分子概念，加上他对高分子其它方面认识，取得了诺贝尔奖。代末期，Carothers对缩聚反应进行了系统研究，1935年研究成功尼龙6。30年代，一系列烯类加聚物实现了工业化，如聚卤乙烯、聚醋酸乙烯酯、高压聚乙烯等。





- 三四十年代是高分子化学和工业蓬勃发展，二者相互促进。
- 50年代中期，Ziegler、Natta等人发觉了金属有机络合引发体系，在较低压力和温度下，制得了高密度聚乙烯和聚丙烯。低级烯烃得到了应用，高分子合成方面进入了新领域。他们二人所以取得了诺贝尔奖。几乎同时，Szwarc对阴离子聚合和活性高分子进行了比较深入研究。这些为60年代以后聚烯烃、顺丁橡胶以及SBS嵌段共聚热塑性弹性体大规模发展提供了理论基础。继50年代后半期聚甲醛、聚碳酸酯出现以后，60年代还大规模开发了聚砒、聚苯醚等工程塑料。70年代发展了液晶高分子，许多耐高温和高强度合成材料也层出不穷。这给缩聚反应开辟了新方向。
- 60年代是聚烯烃、合成橡胶、工程塑料，以及溶液聚合、配位聚合、离子聚合蓬勃发展时期。与以前开发高分子品种、聚合方法、生产工艺配合在一起，形成了合成高分子全方面繁荣局面。



- 世界上高分子体积产量已相当于钢铁产量，高分子材料蓬勃发展的原因，能够概括为资源丰富、种类繁多、性能良好、成形简便、成本低廉、用途广泛等。
- 石油和天然气是高分子主要资源，煤化学加工工程也为高分子提供了不少原料。各种结构大分子，形成了多品种高分子，反应出各种各样良好性能，如质轻、比强度大、高弹性好等。工业生产促使科学发展，高分子科学就是在这种情况下，而且在有机化学、物理化学等学科基础上发展起来。
- 20世纪70年代以来，主要在提升质量、改进性能、发展功效等方面发展。
- 这些年来，高分子改性、高性能和功效高分子材料成为高分子发展主流方向。经过共聚、共混、复合等路径，来扩大品种，提升性能。除了大品种外，工程塑料和特种性能高分子，如高强度、耐高温、耐浇浊、耐辐射、导电、能量吸收、发光、半导体以及生物医用高分子等精细高分子将是新发展方向。



# 第二节 高分子合成、结构与性能

## 一、高分子合成

### 1、逐步聚合反应

聚合反应按机理可分为链式聚合和逐步聚合。逐步聚合过程中，高分子链逐步变大。这类聚合反应包含：缩（合）聚（合）反应和一些非缩聚（类似加聚）反应。逐步聚合反应包含反应类型很多，原料单体非常广泛。基本特点是反应发生在参加反应单体所能携带基团上，这类能发生逐步聚合反应基团有： $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、酸酐等。

可供逐步聚合单体类型很多，但都必须有一个基本特点：同一单体上必须带有最少两个或更多个可进行逐步聚合反应官能团，且当只有反应单体官能团数等于或大于2时才能生成大分子。

## (1) 缩聚反应:

- **定义:** 是缩合聚合反应简称, 其基元反应只有一个为缩合反应。缩合反应进行使产物聚合度不停增大, 并在通常情况下使得体系有低分子物质析出。缩聚反应中, 链增加是由单体缩合生成二聚体、三聚体等, 生成这些低聚体不但可与单体发生缩合反应而且相互之间还发生聚合反应, 生成聚合度更高聚合体, 由此形成在缩聚反应中单体与单体之间、单体与聚合物之间和低聚体与低聚体之间混(缩合)增加过程。
- **官能度:** 一个参加反应单体上所含能参加反应官能团数称为官能度。
- **分类:** 缩聚反应包含线型缩聚反应和体型缩聚反应。线型缩聚必有一个或两种双官能度单体。线型缩聚除含有逐步性特征外, 通常都是可逆反应。



## (2) 逐步开环:

以己内酰胺为例来说明逐步开环反应。己内酰胺开环聚合产物为聚己内酰胺，俗名为尼龙6。己内酰胺水解开环聚合过程中高分子聚合度随时间延续而逐步增大，为逐步机理；但与缩聚反应有所不同，没有小分子析出，早期单体转化率不高，反应体系中一直存在单体。

## (3) 聚加成反应:

以聚氨酯合成为例。聚氨酯是聚氨基甲酸酯简称。聚氨酯合成反应原料是二异氰酸酯和二元醇。断基为异氰酸酯结构预聚物与双官能团活性氢氧化物反应后可彼此连接起来称为链更长高分子，这么反应称为扩链反应。



## 2、链式聚合

### (1) 自由基聚合：

#### ①单体结构与聚合类型

单烯烃、共轭双烯烃、炔烃、羧基化合物和一些杂环化合物大多数能够聚合。然而，各种单体对不一样聚合机理选择性有较大差异，这些差异取决于碳碳双键上取代基结构，取决于取代基电子效应和位阻效应。

## ②自由基聚合基元反应

自由基聚合是链式聚合一个，最少由3个基元反应组成，他们是链引发反应、链增加反应和链终止反应。另外可能伴有链转移等反应。

- 链引发反应是形成单体自由基反应。热、光、高能辐射及引发剂等均能使单体生成单体自由基。
- 链引发形成单体自由基，能打开第二个单体分子  $\pi$  键，加成后形成新自由基。这种自由基活性并不衰减，可继续和其余单体分子加成，得到越来越长链自由基，这种过程即为链增加反应。
- 增加长链自由基彼此反应，失去活性生成稳定高分子化合物过程，即为链终止反应，有双基偶合终止和歧化终止两种形式。
- 大多数聚合反应还包含链转移反应。在聚合过程中，链自由基从单体、溶剂、引发剂，甚至从大分子上转移一个原子，使链自由基本身终止，而转移这个原子分子成为新自由基，并能继续增加，形成新活性链，使聚合反应继续进行。这类反应统称为链转移反应。





### ③自由基聚合反应特征

- ❑ 一是聚合反应机理显著包含链引发、链增加、链终止、链转移等基元反应；
- ❑ 二是链增加反应活化能低，增加速率极快（以秒计），增加过程瞬时完成，相对分子质量高；
- ❑ 三是引发剂逐步分解，单体被逐步引发聚合，转化率逐步增大；
- ❑ 四是因为链终止多样性和随机性，相对分子质量分布宽；
- ❑ 五是少许阻聚剂足以使自由基聚合反应终止。



## (2) 离子聚合:

### ①阳离子聚合

烯类、羰基化合物、含氧杂环都可能是阳离子聚合单体，含有推电子基烯类单体标准上可进行阳离子聚合。引发阳离子聚合引发剂是亲电试剂，如无机酸、Lewis酸等，另外高能辐射亦能引发阳离子聚合。链增加反应是在引发反应中生成碳阳离子活性中心和反离子形成离子对，单体分子不停插到碳阳离子和反离子中间而使链增加。

## ②阴离子聚合

烯类、羧基化合物、含氧三元杂环以及含氮杂环都能够称为阴离子聚合单体。含有吸电子基烯类单体标准上都能够进行阴离子聚合。阴离子聚合引发剂是电子给体，亲核试剂属于碱类。阴离子聚合链增加过程与阳离子聚合链增加过程相同。引发过程产生碳阴离子与反离子结合生成链增加活性中心，单体不停与碳阴离子连接成为新碳阴离子，使阴离子活性链不停增加。

离子聚合无双基终止。阳离子聚合主要经过向单体转移终止；阴离子聚合，尤其是非极性共轭烯烃，链转移不易繁盛，成为无终止聚合，形成“活”高分子。

微量杂质，如水、氧、二氧化碳，都易使碳阴离子聚合终止，所以阴离子聚合须在高真空或惰性气氛下、试剂和玻璃器皿非常洁净条件下进行。

### (3) 配位阴离子聚合:

- ❑ 定义: 配位阴离子聚合是指用Ziegler-Natta引发剂引发、能得到立构规整高分子聚合反应。
- ❑ 单体种类: 能在配位引发剂作用下进行聚合且取得立构规整高分子单体可归纳为以下几类: 氮取代 $\alpha$ -烯烃类、二烯烃和环烯烃等。
- ❑ 引发剂种类: 配位阴离子聚合引发剂普通由主引发剂和助引发剂两部分组成。主引发剂是由周期表中第IV到第VIII副族过渡金属元素组成化合物, 这些金属原子电子结构中含有d电子轨道, 能接收电子给予体配位。助引发剂为第I到第III主族有机金属化合物。

## 二、高分子结构与性能

### 1、高分子结构

#### (1) 近程结构

包含结构单元化学组成、结构单元链接方式、结构单元空间立构、支化与交联、结构单元链接序列。高分子链结构单元化学组成直接决定链形状和性质，不一样化学组成形成不一样高分子品种，从而含有不一样性质和用途。

高分子链本身几何形状是影响高分子性能另一个主要原因。普通高分子是线型。然而假如在缩聚过程中有官能度为3单体或杂质存在，或在加聚过程中，有自由基链转移反应发生，或双烯类单体中第二双键发生活化，都可能生成支化高分子。高分子链之间经过支链连接成三维网状体型分子，称之为交联结构。交联高分子与线型和支化高分子有质区分。它不能溶于溶剂，加热也不熔融。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/958134126014006061>