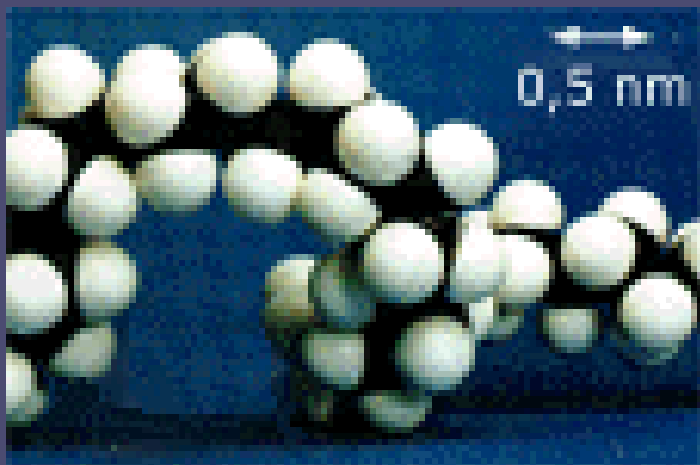




中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

简述高分子和高聚物的特点

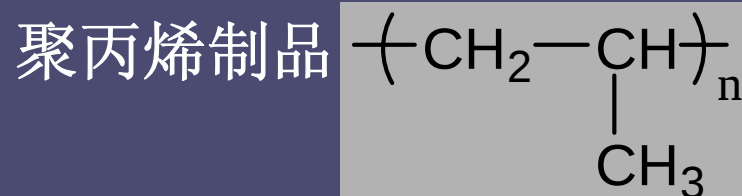
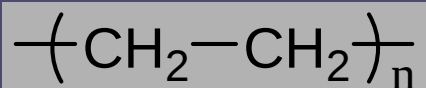


主讲:朱平平

身边的高分子材料（制品）



家庭中的聚乙烯制品



易于加工
具有可塑性
质轻



FRESH LIFE

保鲜膜 美食保鲜专家

品质设计 安全无毒 防止串味 保持新鲜

新鲜保鲜

FRESH LIFE
幸福从这里开始

QIQI

品质表示	
产品名称	PE保鲜膜(食品用)
产品规格	20cmx20m
材质	PE聚乙烯(食品级)
等级	合格品
适宜温度	常温下使用
保质期	二年
生产日期	见包装

卫生许可证号: 浙卫证字(2005)第0061号
执行标准: GB 19447-2009
氧气透过率: 5.963cm³/(m²·24h·atm)
二氧氮透过率: 2.5821cm³/(m²·24h·atm)
厚度: < 37 μm (24h)
净重量: 40g

台州市路桥瑞康家庭用品厂
地址: 浙江省台州市路桥区桐屿工业园区
邮编: 817111
联系电话: 0876-42333636
传真: 0876-42333736
E-mail: www.rkplastic.com.cn

产品特点:
采用优质无毒聚乙烯(PE)制成, 绝不含有PVC及有毒化学添加剂, 拉伸强度大。

注意事项:
1. 使用前建议撕去一层。
2. 禁止微波炉使用。
3. 不得高温使用。
4. 请勿接触带油脂食品。

PE保鲜膜
安全无毒

包裹热、冷、温菜
无需套于冰箱可避免水渍流失, 保持食物新鲜

包裹凉菜食品, 可避免异味, 卫生又方便

2010年6月3日
40度呵护健康

PE保鲜膜

20厘米X20米 食品用

透明设计 健康环保 时尚优雅 生活必备

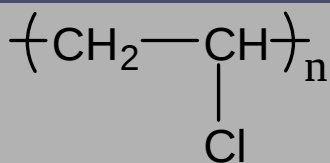
注意事项:
使用前建议撕去一只, 请勿让孩童拿取, 以免孩童将此膜塞在头上, 发生意外! 请勿与高温明火接触。

货号: SK-2020
6 928947 485114
S

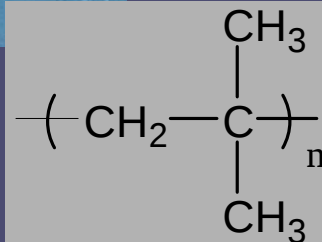


保鲜膜

LDPE, PVC



LLDPE+聚异丁烯



厦门聚富塑胶有限公司

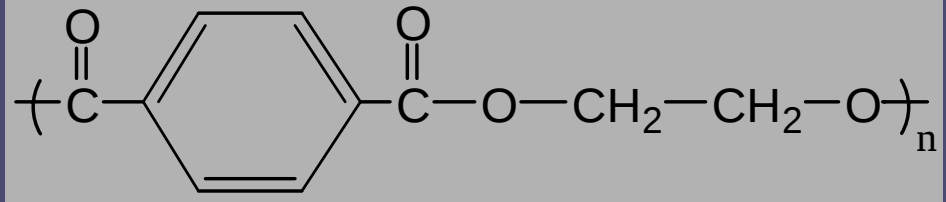
香烟包装纸（BOPP，双轴拉伸聚丙烯）



薄膜部门(BOPP:烟包装)

轻、薄、透明

相片塑封膜 (PET+EVA)





盒子本体— **PP**

扣— **AS**

盖子— **ABS**

密封圈— **EVA**

（乙烯-醋酸乙烯共聚物）



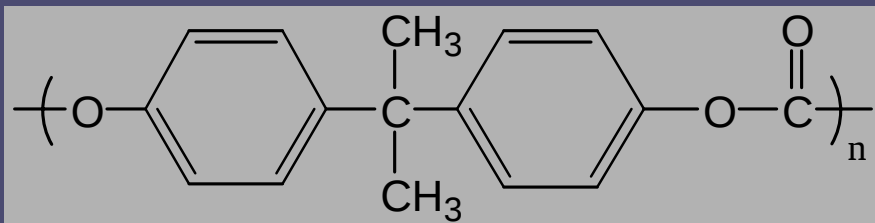


盒子本体— ABS

扣— AS

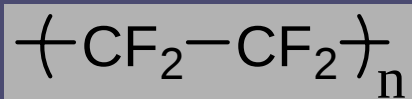
筷子— PP

强度、密封性、耐高温等



聚碳酸酯

强度高、抗冲击

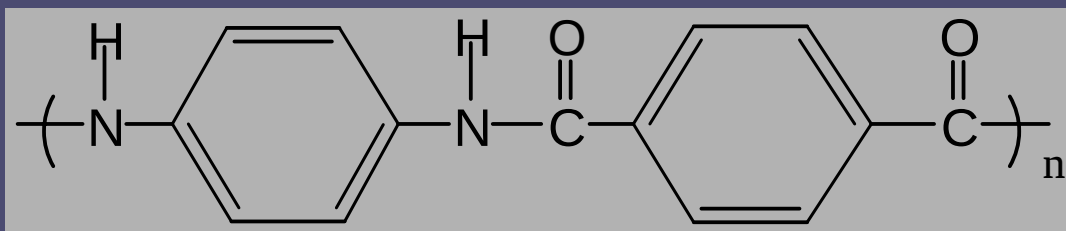


聚四氟乙烯 Teflon

耐高温、不分解

Kevlar防弹背心

芳纶（芳香族聚酰胺纤维）



（纶：合成纤维）

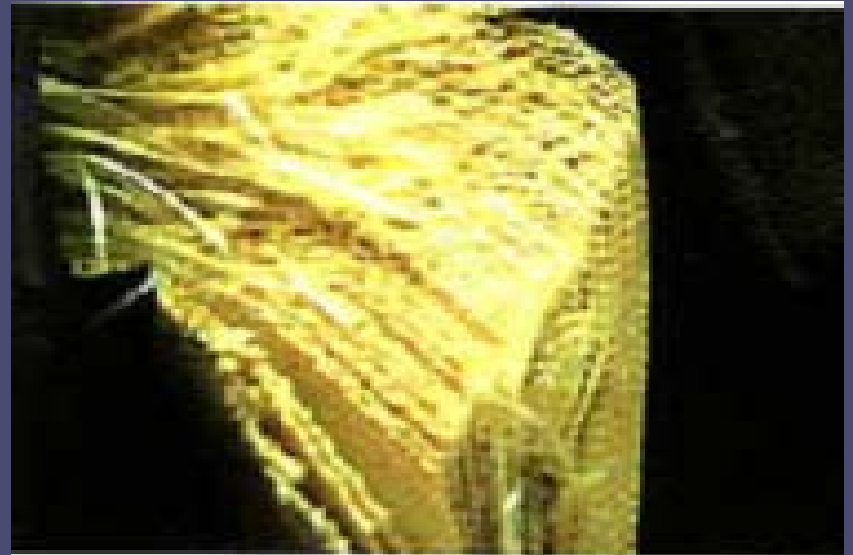


18层的Kevlar®129（0.86磅/英尺²）织物能够阻挡速度为每秒1232英尺的八次连续射击。

Kevlar®防弹背心也已经拯救了2500多名警员的生命。美国联邦调查局的调查发现，对一个警员来说，如果他当时穿着KEVLAR®防弹背心，那么在交火中就有14倍以上的机会可能存活下来。

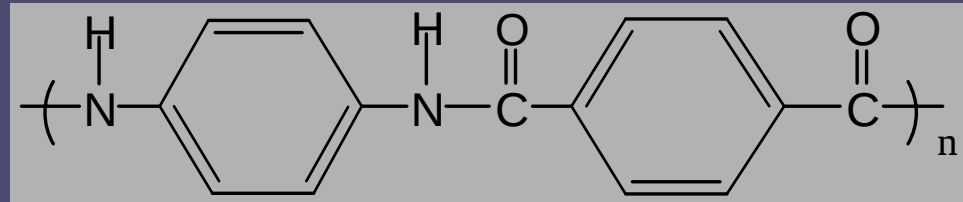


美军的新防弹衣



芳纶用作防弹衣内芯

Kevlar®头盔防碎片和子弹的能力要超出钢盔25%~40%。



对位聚芳酰胺（芳纶1414）

杜邦公司

耐高温

消防服

F1赛车服

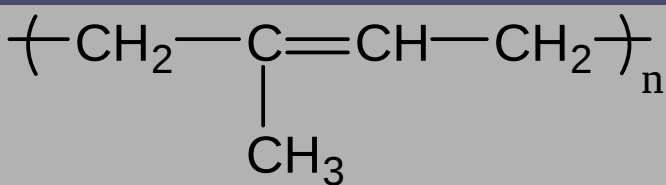


间位聚芳酰胺（芳纶1313）

杜邦公司



橡胶园



轮胎

高弹性

橡胶高弹性特点

- 可逆弹性形变大

最高可达1000%，而金属材料的弹性形变一般不超过1%

- 弹性模量小

约为 10^5N/m^2 ，而一般金属的弹性模量可达 10^{10}N/m^2

- 时间依赖性

橡胶在受到外力时，应变是随时间发展的，但最终趋于一个平衡值

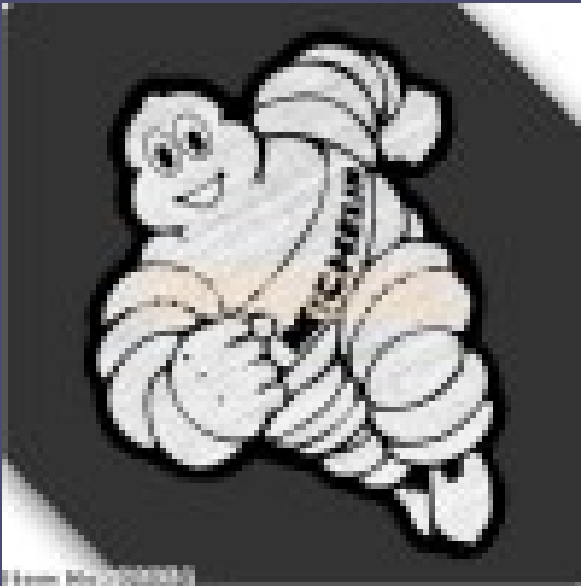
- 高弹模量随温度升高而正比地增加

而金属材料的弹性模量随温度增加而减小

- 在快速拉伸时，高弹材料的温度升高

而金属材料则相反

Michilin



Goodyear



Dunlop





无气轮胎(Michelin)





部分聚合物纤维:

纤维材料	抗拉模量 (GPa)	抗拉强度 (GPa)	密度 (g/cm ³)
芳香族聚酰胺	125	3.5	1.45
聚对苯苯并二噻唑	326	4.1	1.58
聚对苯苯并二噁唑	360	5.7	1.58
尼龙	6	1.0	1.14
伸直链聚乙烯纤维	172	3	1.0
钢	200	2.8	7.8
铝合金	71	0.6	2.7

比模量 比强度

手机零件

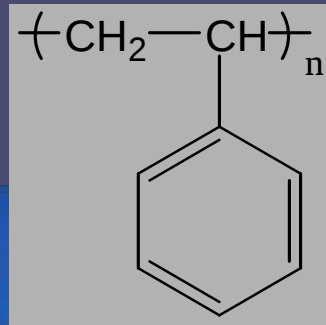


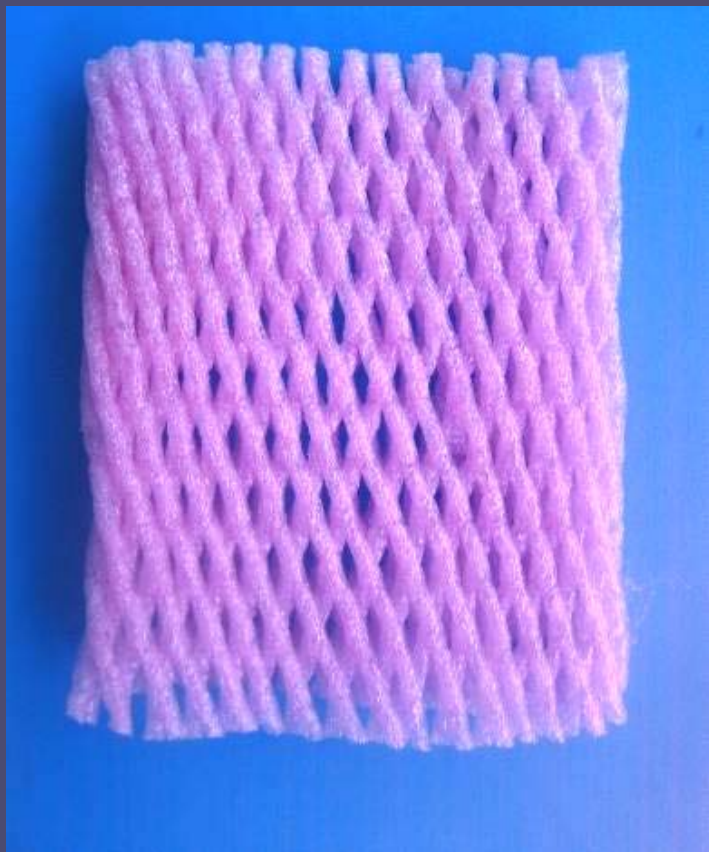
PC、ABS



夏新电子有限公司

聚苯乙烯泡沫塑料





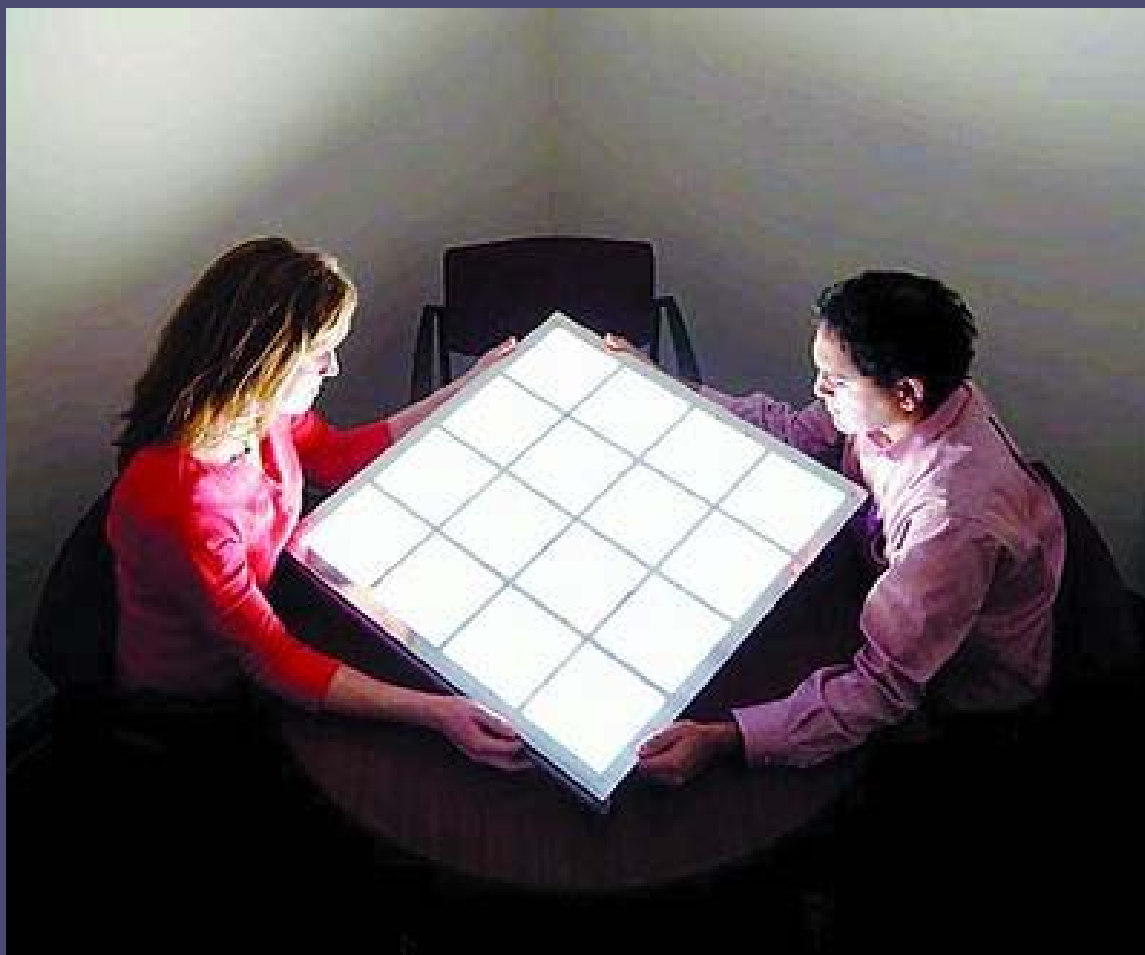
聚乙烯泡沫



手卷钢琴
Hand Roll Piano

防水纸
(最适用于制成海运标签)





廉价、可以发光的塑料薄片



手电筒

（高强度尼龙纤维制成的筒身）



supermileage比赛冠军

（碳纤维材料的轻骑兵）



Display cabinet:
Multi-layered Carbon Fibre
 Much lighter and stronger than magnesium alloy. Used for aircraft and sports cars.

Bottom cabinet:
Carbon composite
 Much stronger than...

PConline.com.cn
 太平洋网

碳纤维复合材料



PCPOP.COM 电脑时尚



PCPOP.COM 电脑时尚

PCPOP.COM 电脑时尚



PCPOP.COM 电脑时尚

由碳纤维和铝合金
制成的赛车底盘

曾经的法拉利F1车队



冲浪板
(碳纤维复合材料作外壳)



冲浪板
(Bodyboarding, 聚丙烯内核)



- 壁虎胶带——仿生干型高分子粘合材料
- 聚酰亚胺薄膜
- 利用全范德华力作用原理微制造而成
- 具有紧密排列的规整微突起结构
- 1cm^2 : $\sim 3\text{N}(300\text{g})$

蜘蛛人玩具:

高15cm

重40g

覆盖 0.5cm^2 壁虎胶带

- Autumn K., et al, *Nature*, 2000, 405: 681-685
- Autumn K., et al, *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 2002, 99: 12252-12256

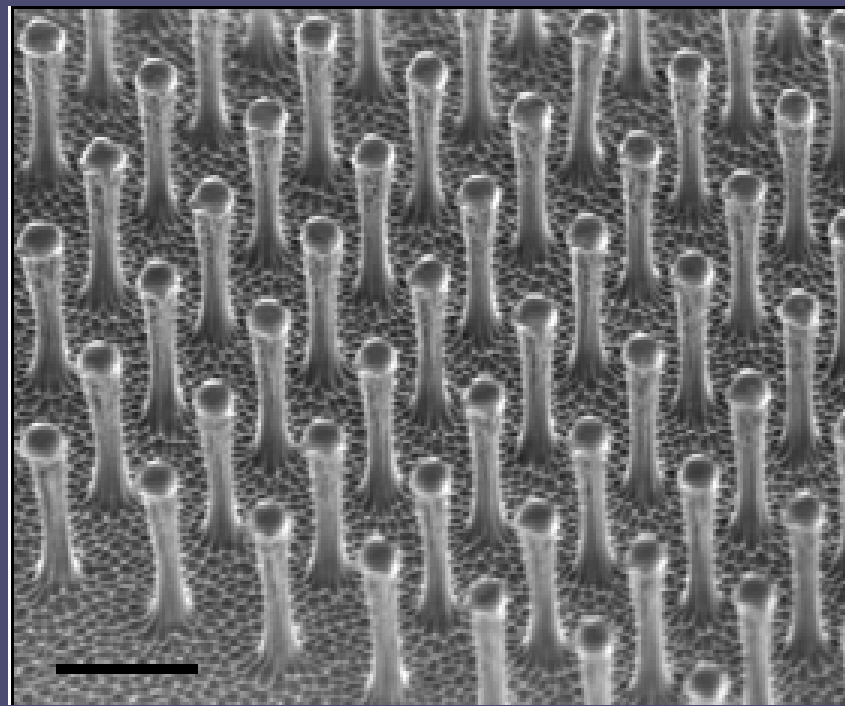
壁虎飞檐走壁的奥秘—完全的范德华力



壁虎及其脚趾的“英姿”



壁虎的脚上
覆盖了一层非常细小的绒毛



聚酰亚胺(PI)微突起的电镜照片

(单个微突起: 直径 $0.5\ \mu\text{m}$, 高 $2\ \mu\text{m}$, 间隔 $1.6\ \mu\text{m}$)

单个微突起: $\sim 200\text{nN}$

PI胶带: $1\text{cm}^2 \sim 3\text{N}(300\text{g})$, $200\text{cm}^2 \sim 600\text{N}(60\text{Kg})$

干型粘合, 反复使用



a

a. 壁虎脚单根刚毛



b

b. 每根刚毛末端的细分叉

干型高分子粘合剂的
仿生探索设计：

大量的规整微突起结构



壁虎的刚毛结构



可能获得类似于刚毛的粘合力

警惕 白色污染

JINGTI
BAISEWURAN



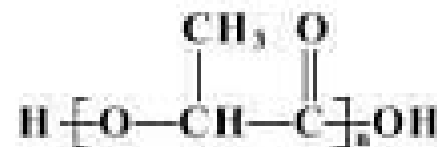
制止白色污染 保持环境清洁



发展循环经济 建设节约型城市



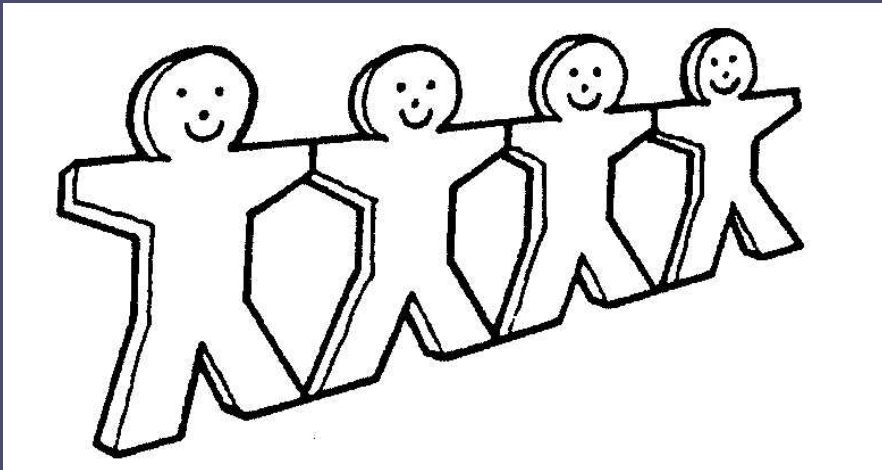
玉米塑料



什么是高分子？

H.Staudinger（1953年诺贝尔化学奖）：

- 高分子是由多价原子彼此以主价键结合而成的长链状分子
- 长链中的结构单元数很大（ $10^2 \sim 10^5$ ），一个结构单元相当于一个小分子
- 高分子的分子量一般为（ $10^4 \sim 10^7$ ）



线形高分子链

高聚物：

高分子的聚集体

高聚物特有的结构与性能

- 高分子链的柔性
- 独有的熵弹性
- 显著的黏弹性和力学行为的历史效应
- 链段的运动和玻璃化转变
- WLF方程
- 最多种凝聚态结构
- 特殊的取向态
- 折叠链晶体和伸直链晶体
- 单链凝聚态
- 高分子溶液
- 平均分子量和分子量分布
- 高分子间的相互作用力特别重要
- 银纹现象
- 高聚物熔体是弹性液体

1. 柔性 and 链段 内旋转与构象

每1个C-C单键:

3个可能的构象 (反式、左旁式、
右旁式)

长链高分子:

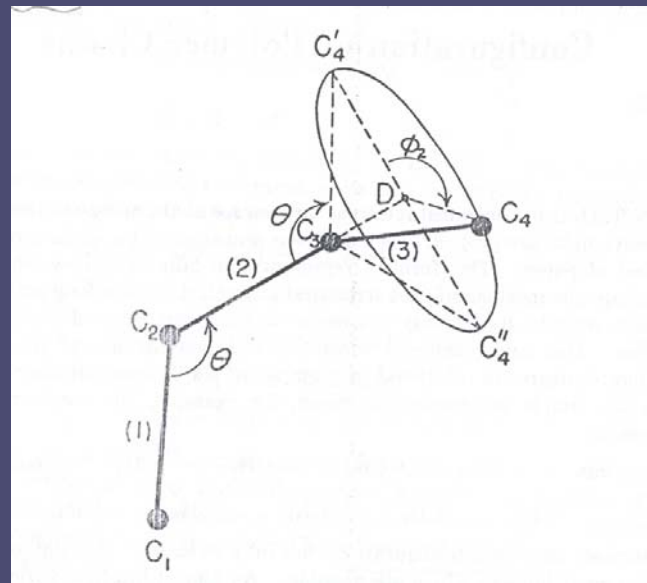
若全取反式构象: 分子链呈锯齿形的伸展链

不全取反式构象: 分子链发生弯曲

10000个C-C单键:

$3^{10000} = 1.3 \times 10^{4770}$ 个可能的构象

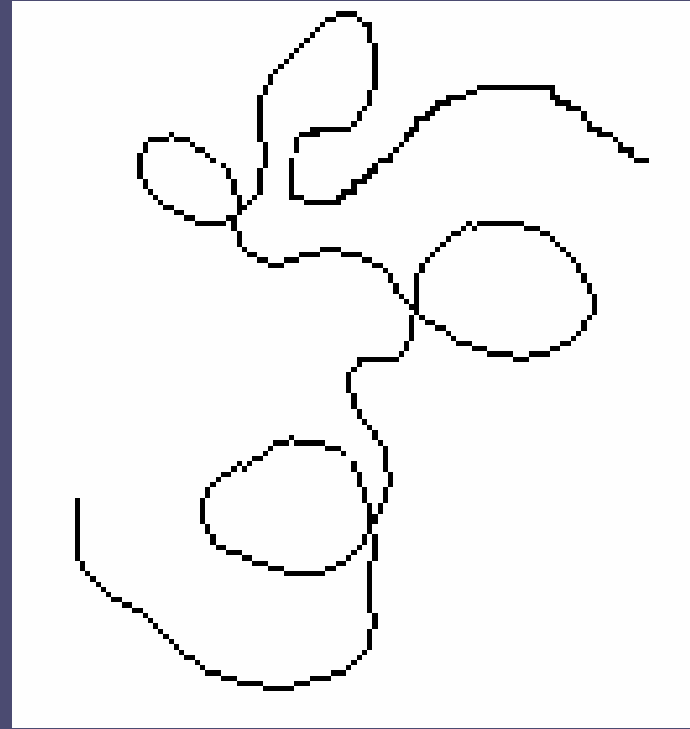
取反式、左右式能量差别不大, 出现的概率差别较小
由于热运动, 构象经常在改变
高分子的构象是统计性的



C-C内旋转

高分子链的柔性

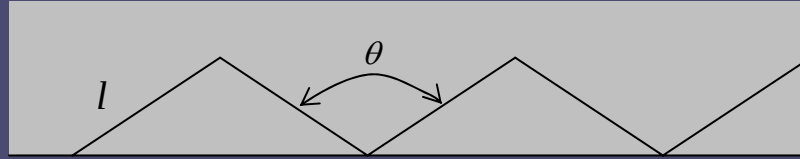
在室温下相邻键取什么构象的概率差别不大，由于热运动构象不断在改变，高分子链无规弯曲，自发地呈**蜷曲**形态，使构象熵趋于最大。



柔性链

末端距 h —链的两个末端的距离

完全伸直链:



$$h_{\text{伸直链}} \propto N$$

无规弯曲链（高斯链）： $h_{\text{高斯链}} \propto N^{1/2}$

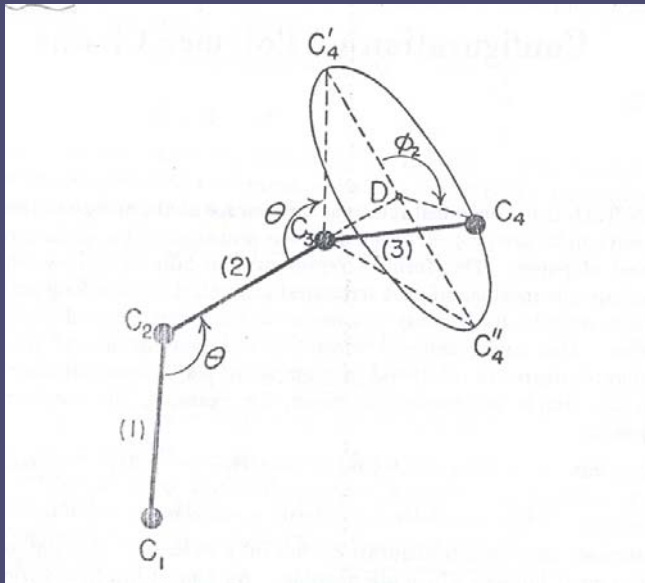
$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{高斯链}} \propto N^{1/2}$$

例如： $N=10^4$

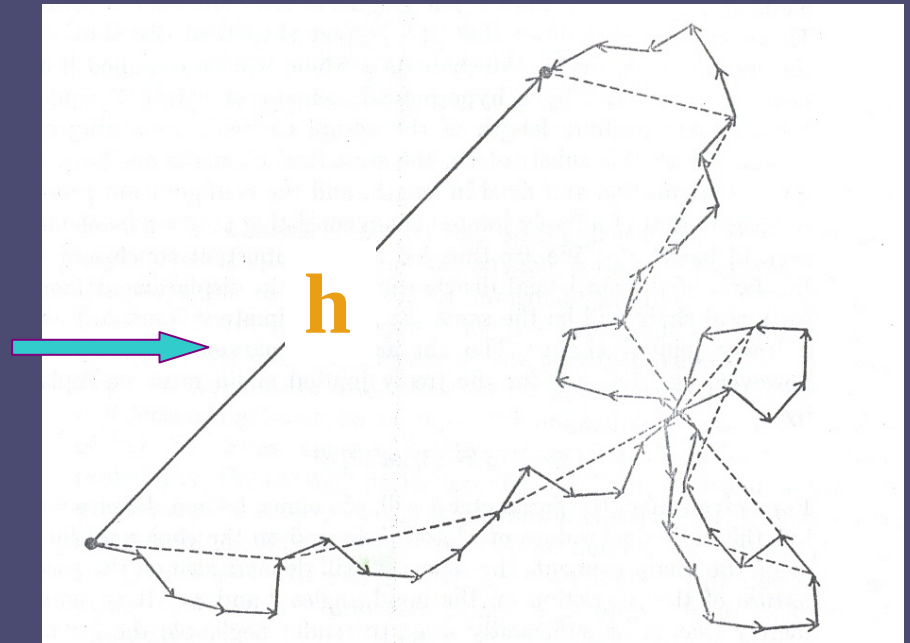
PE： $M=2.8 \times 10^5$

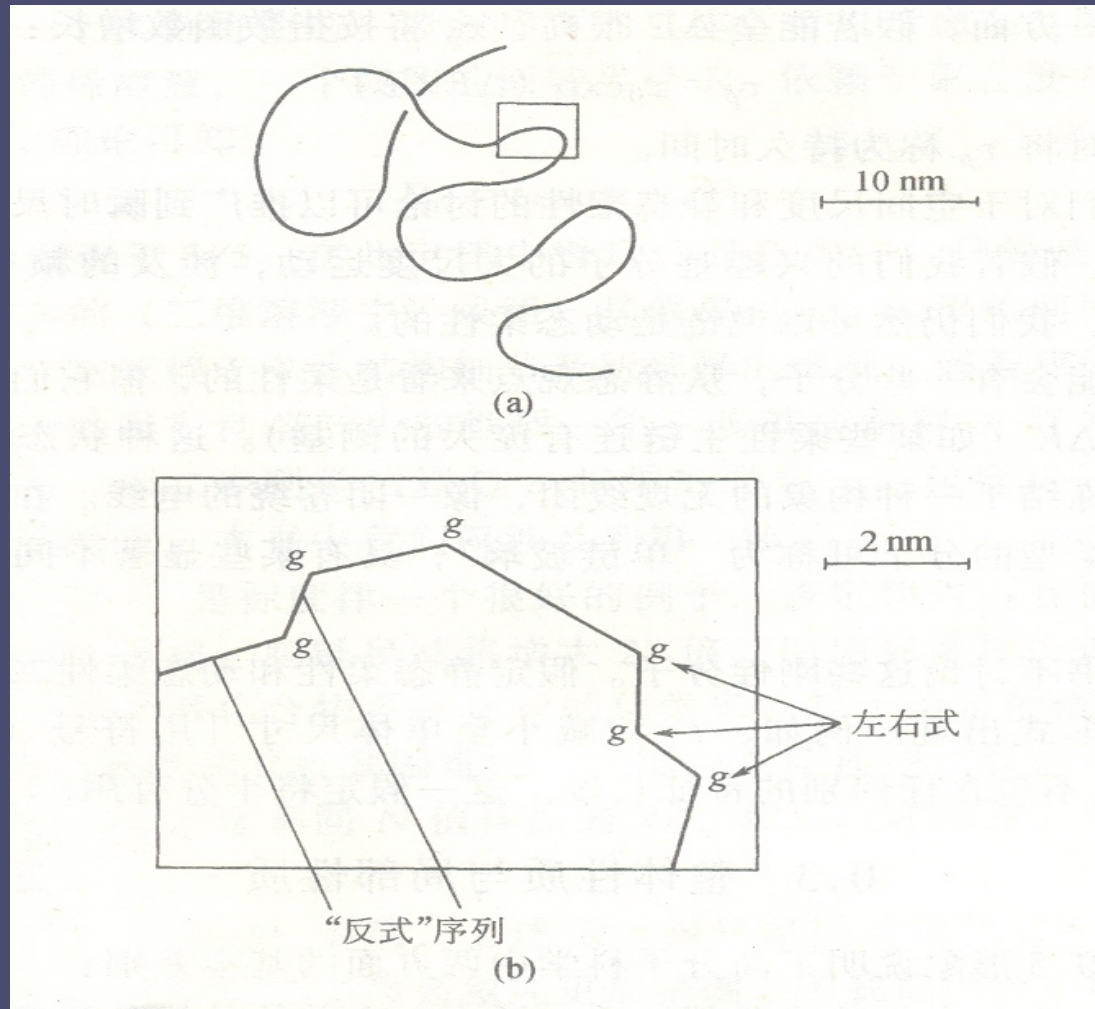
$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{高斯链}} \propto 100$$

链段:高分子链中可划分出来的能够独立运动的最小统计单元(并不是一个单键, 而是含约20~50个主链碳原子)



线形高分子链
的末端距

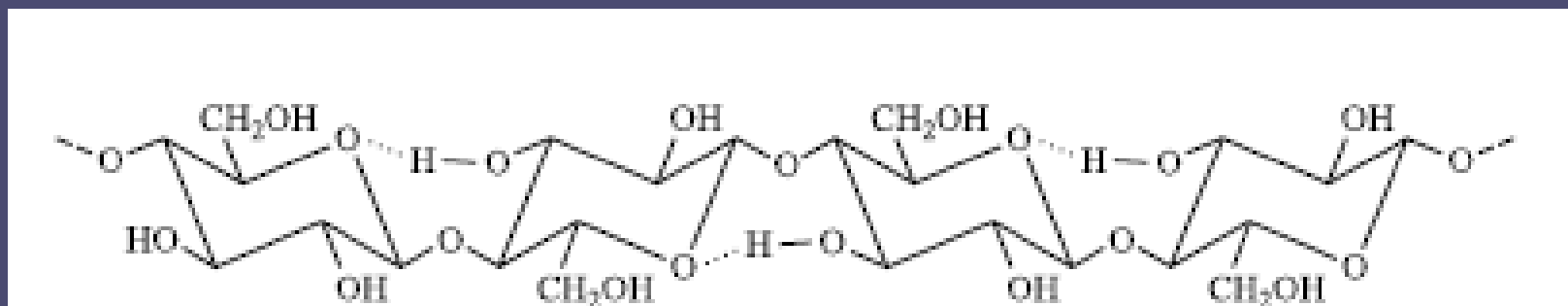
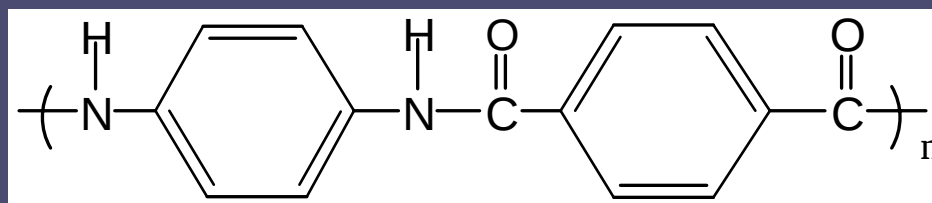
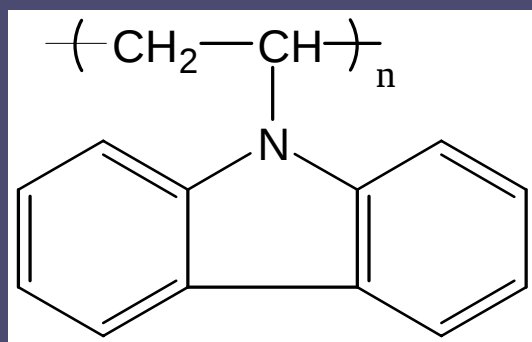
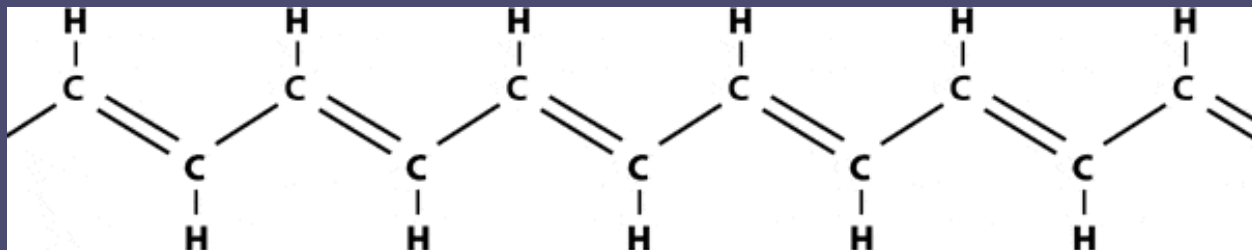




高分子链:整体柔性、局部刚性

(a) 较低的放大倍数; (b) 较高的放大倍数

刚性高分子:



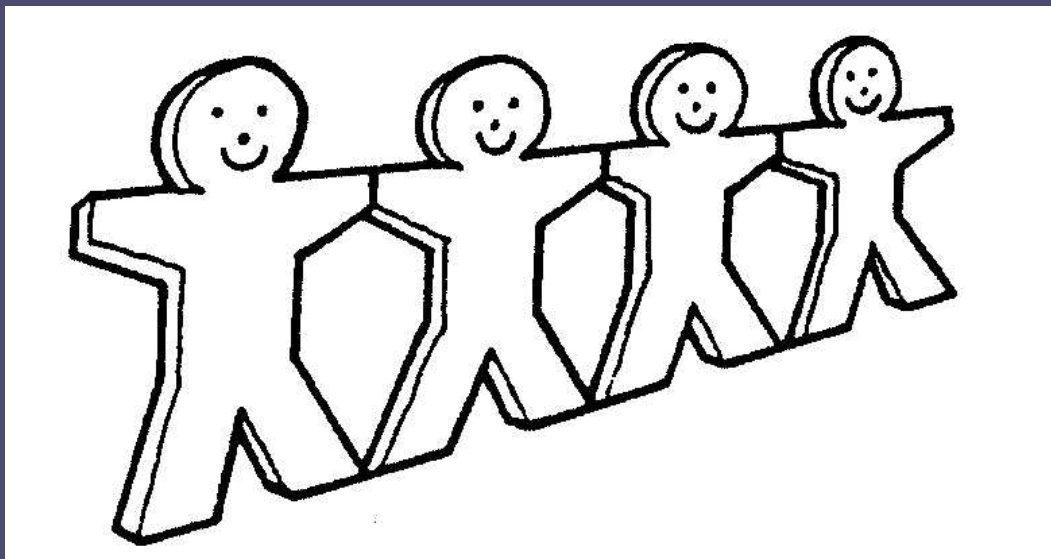
2. 高弹性—熵弹性



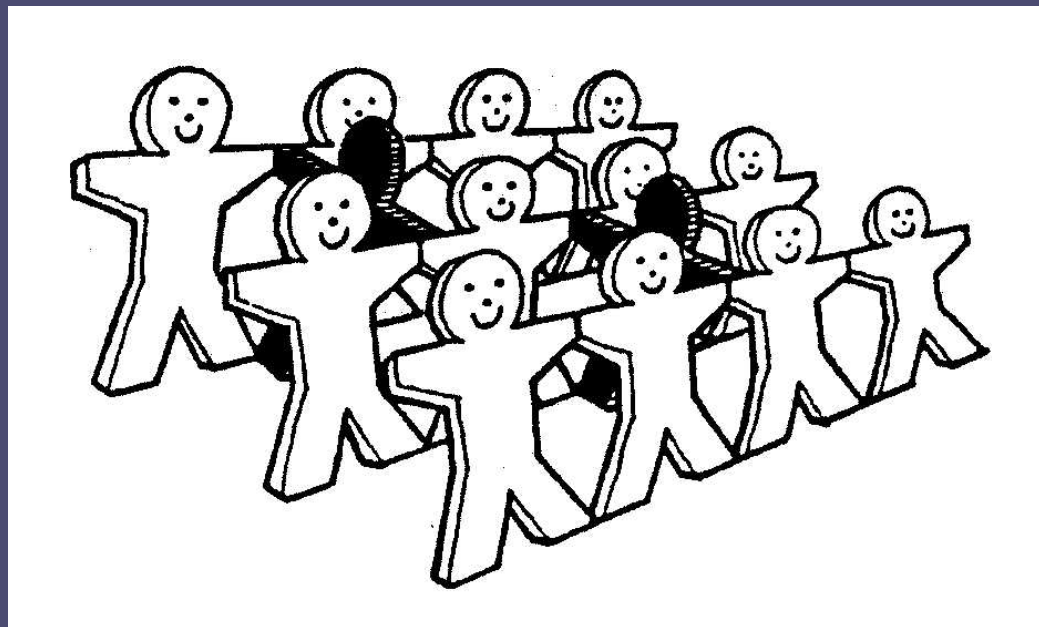
橡胶园



轮胎



线形高分子链



交联高分子

the end-to-end distance of the chain segment

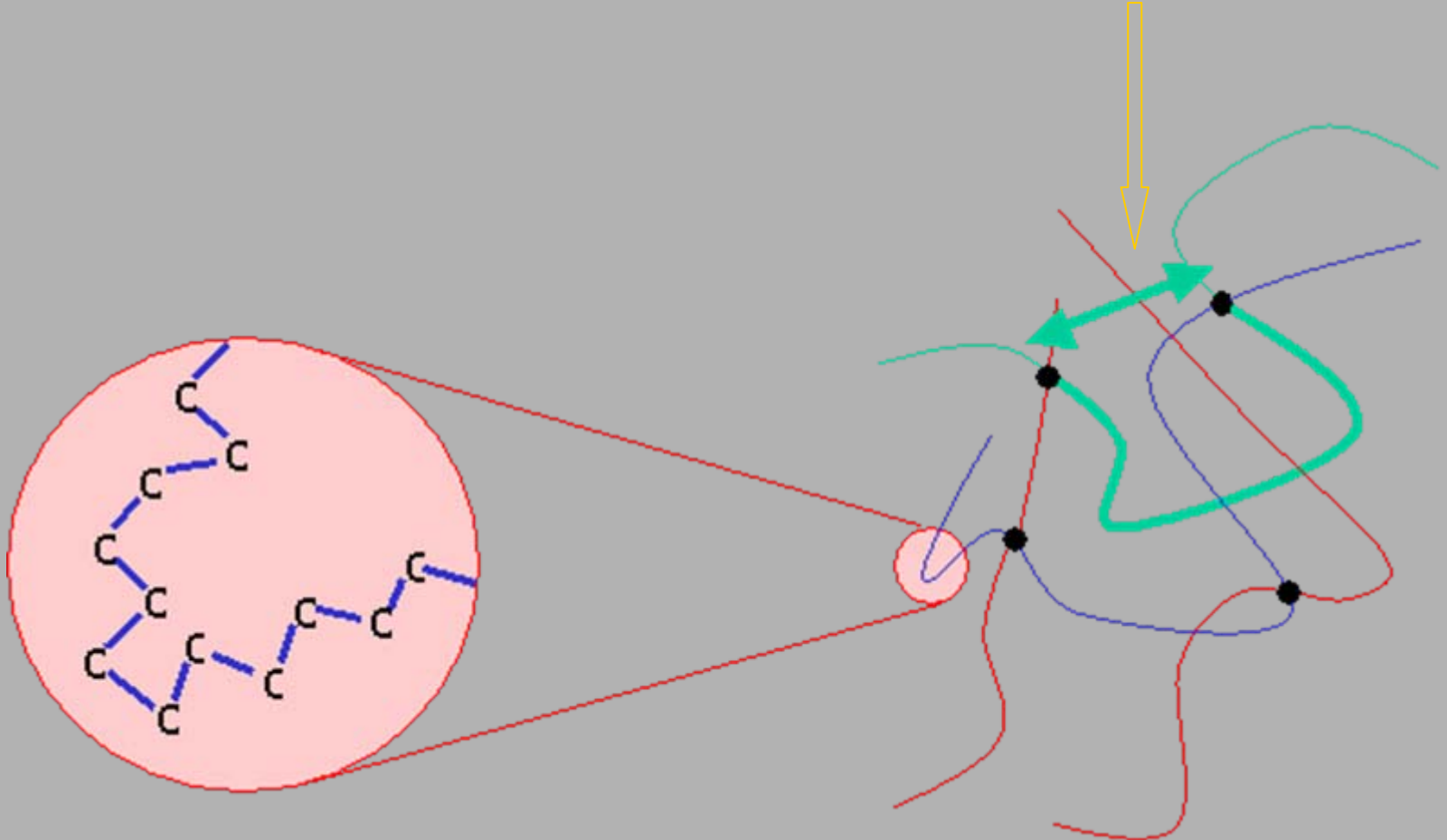
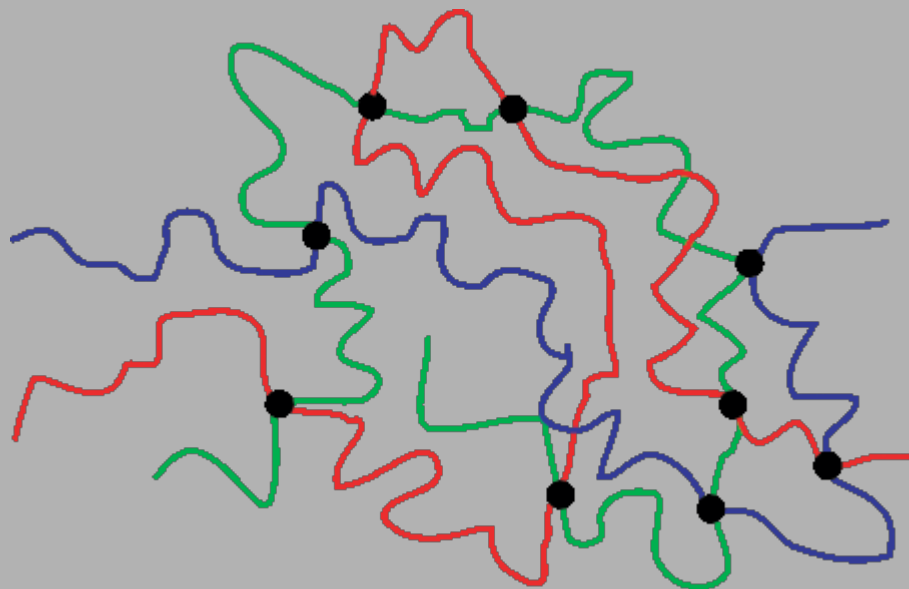


Diagram of polymer coiling

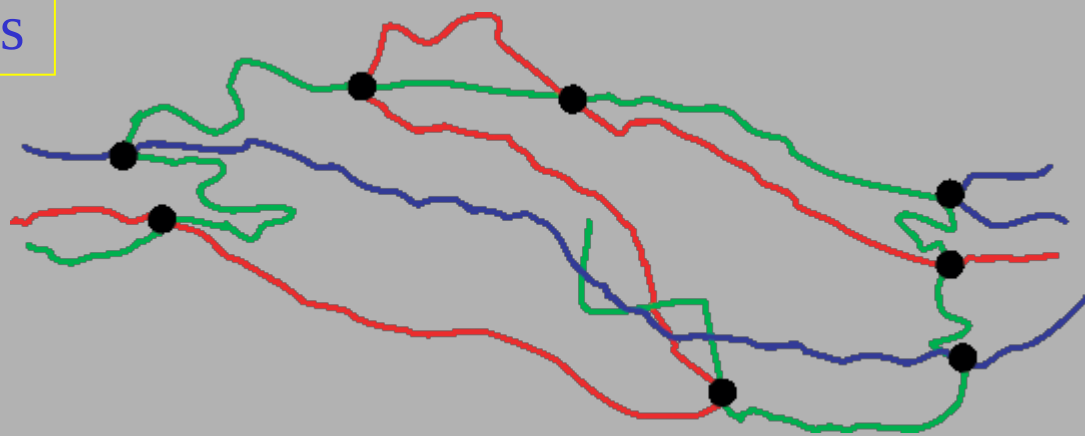
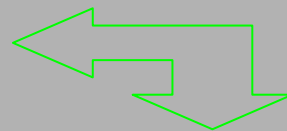
高分子链的柔性



高聚物的高弹性



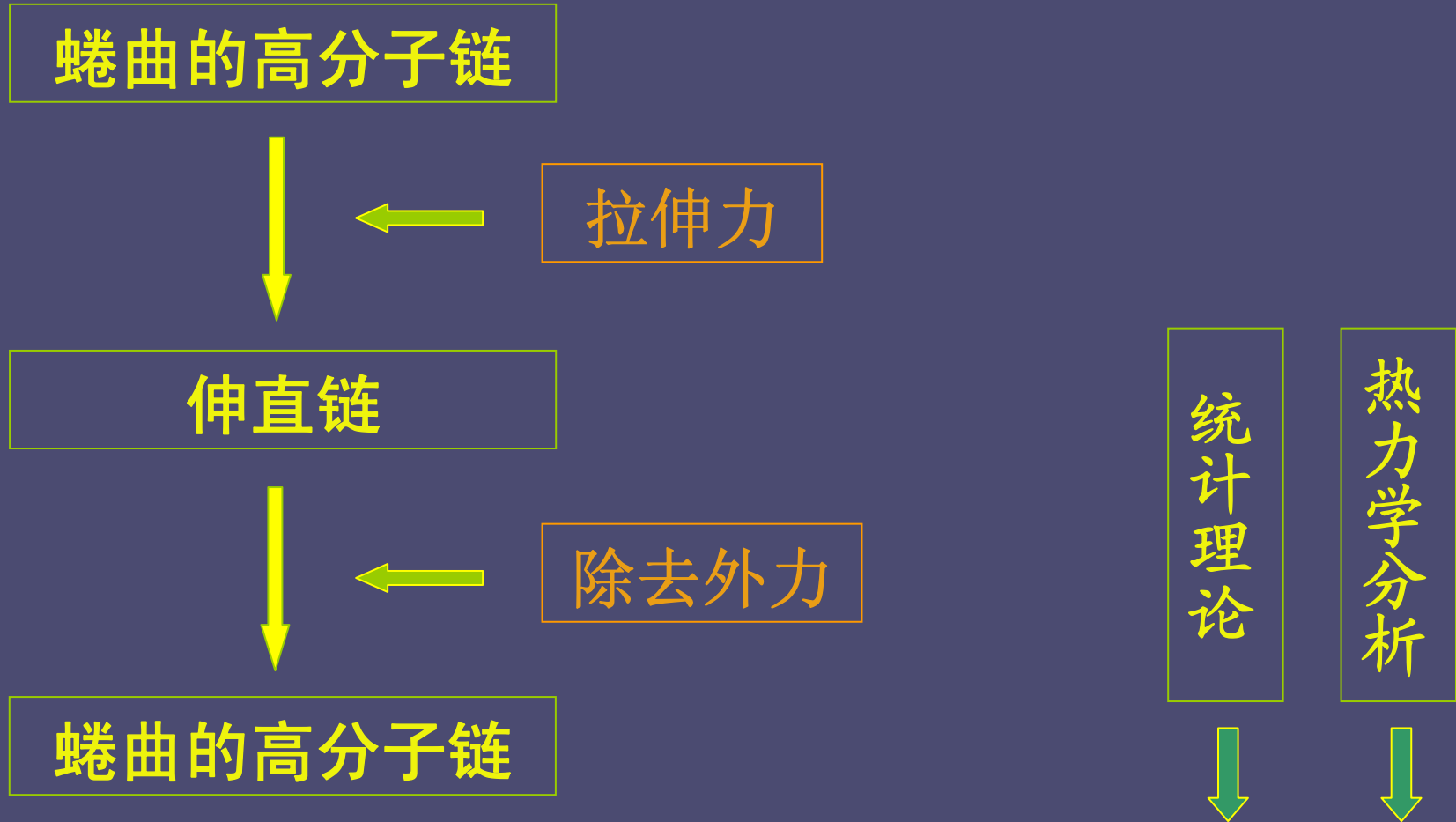
Unloaded coiled chains



Loaded in tension

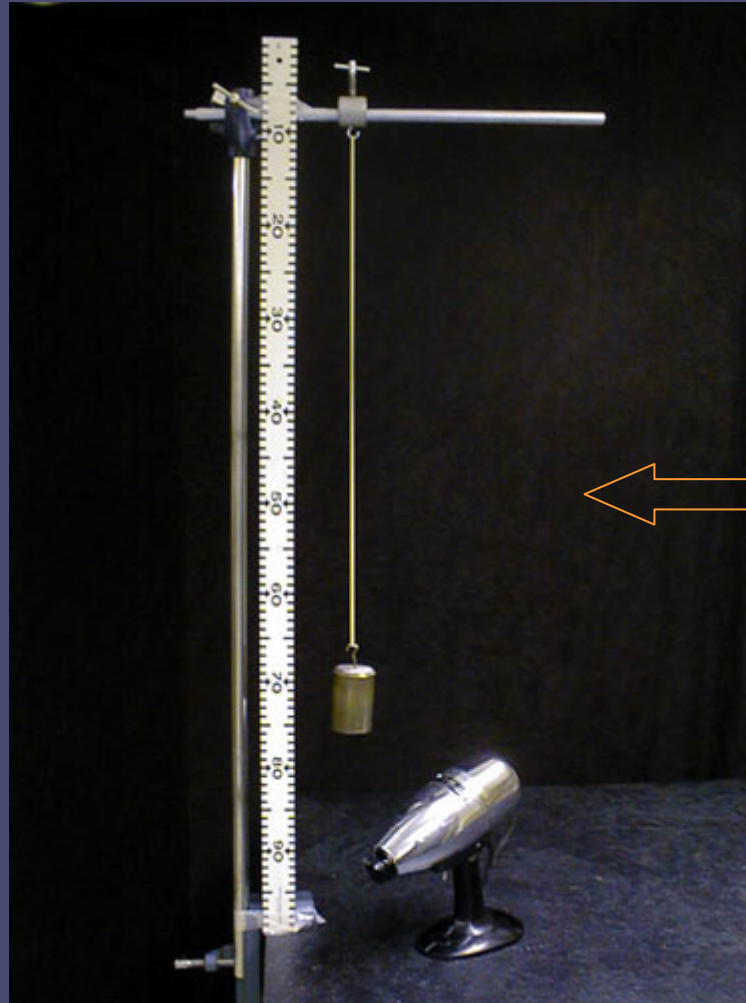
独有的熵弹性

熵弹性（高弹性）：高分子链构象熵的改变



注意：熵在聚合物体系中扮演非常重要的角色

A rubber band will get longer or shorter when heated?



熵弹性

It shrinks because of the nature of polymer.

- 高聚物的高弹性主要是起因于它的构象熵的改变——熵弹性
- 橡胶在室温就呈现高弹性
- 在室温是塑料的高聚物（有机玻璃）在温度高于玻璃化温度时出现类似橡胶的高弹性
- 一种高聚物，是塑料还是橡胶，常常可以由温度来决定

有机玻璃（聚甲基丙烯酸甲酯）： $T_g=105^{\circ}\text{C}$ ，

天然橡胶（顺式聚异戊二烯）： $T_g=-73^{\circ}\text{C}$

橡胶高弹性特点

- 可逆弹性形变大

最高可达1000%，而金属材料的弹性形变一般不超过1%

- 弹性模量小

约为 10^5N/m^2 ，而一般金属的弹性模量可达 10^{10}N/m^2

- 时间依赖性

橡胶在受到外力时，应变是随时间发展的，但最终趋于一个平衡值

- 高弹模量随温度升高而正比地增加

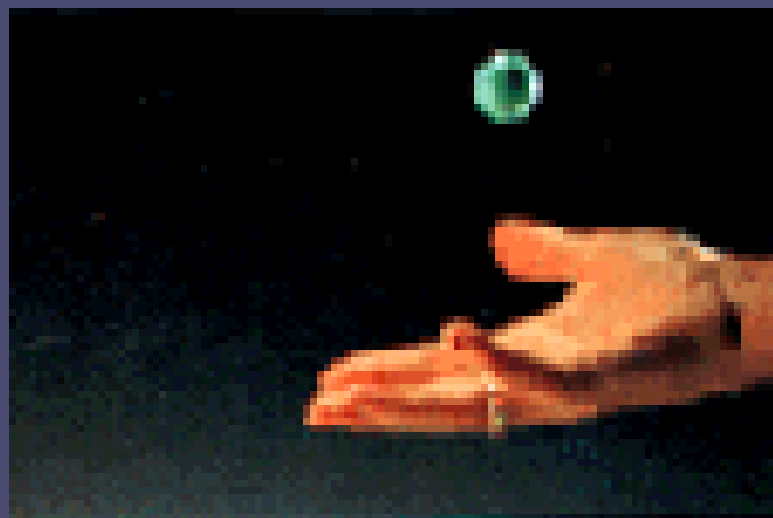
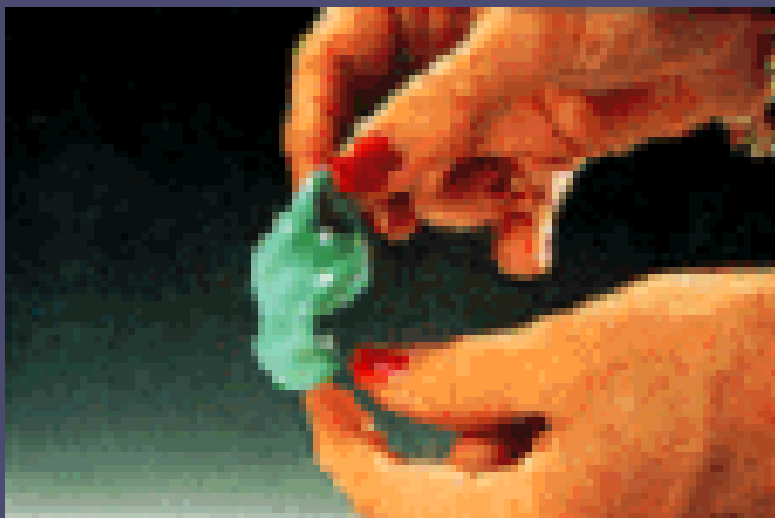
而金属材料的弹性模量随温度增加而减小

- 在快速拉伸时，高弹材料的温度升高

而金属材料则相反

橡胶非常特殊的物理力学性能

- **固体：**
尺寸稳定，在小形变时其弹性响应符合虎克定律，像个固体
- **液体：**
热膨胀系数和等温压缩系数与液体有相同的数量级
- **气体：**
形变时应力随温度的增加而增加，与气体的压强随温度变化相似



silly putty: 类似橡皮泥的材料

通常情况下，可塑性很大

快速落地时，可以向皮球一样弹回

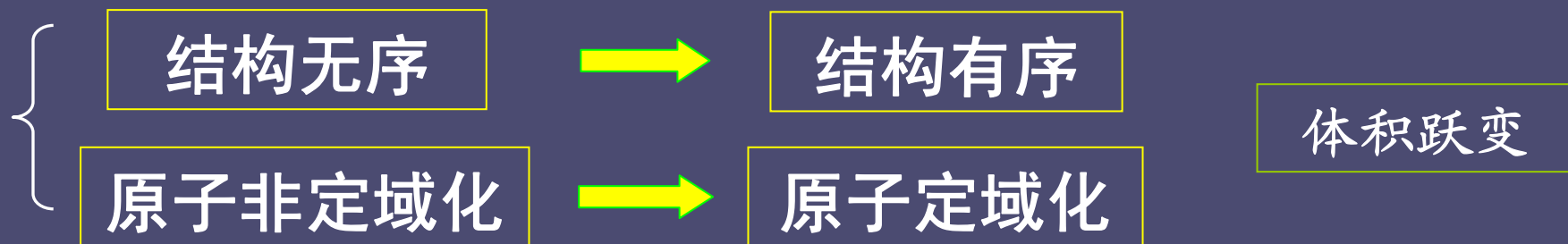
3. 显著的粘弹性

- 任何固体都具有一定的流动性
- 液体有时也会显示出弹性来
- 任何物体均同时具有弹性和黏性这两种性质
- 依外界条件不同，或主要显示其弹性或主要显示其黏性
- 同一高聚物可以具有弹性固体和黏性液体两者之间的所有性质
- 弹性和黏性在高聚物材料上同时显著地呈现
(即在室温上下几十度范围和通常加载时间内)

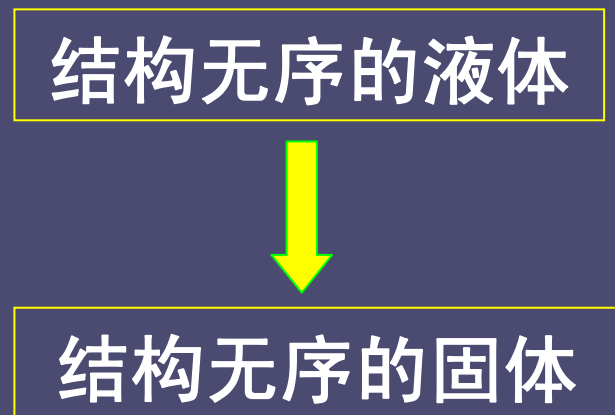
- **力学松弛现象及其影响因素**
(如, 蠕变、应力松弛、动态力学行为、滞后、力学损耗等)
- **线性黏弹性的模型描述**
(如, Maxwell, Kelvin, 四元件模型等)
- **模型的不足之处**
- **黏弹性与时间、温度的关系——时温等效原理**
- **Boltzmann叠加原理**

4. 链段的运动和玻璃化转变

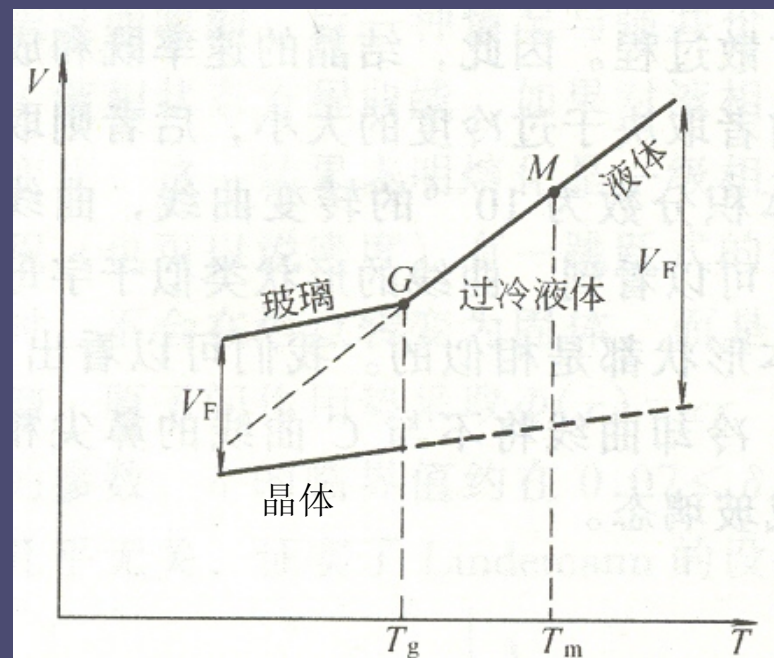
• 液态结晶过程:



• 玻璃化转变过程:



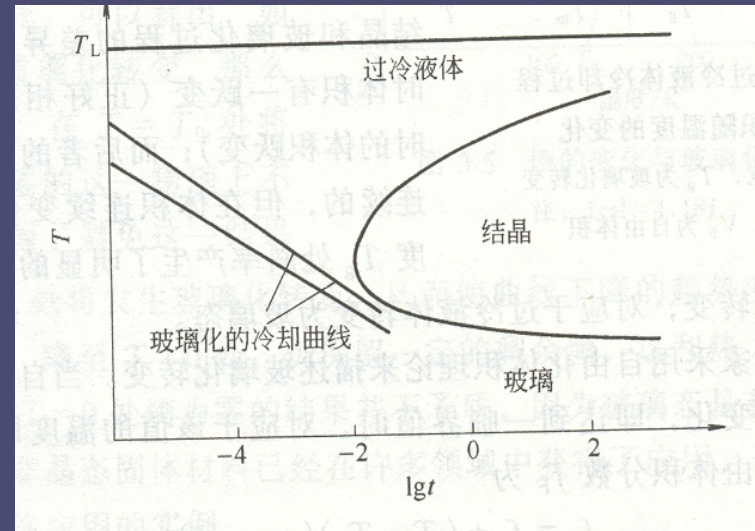
体积连续变化, 但在 T_g 处斜率产生了明显的转折



玻璃态的形成及其原因

形成原因：

- 分子结构的不对称性
- 混合物，减少了结晶倾向
- 用快速冷却的方法避免了结晶的形成



形成条件：

- 无机玻璃：一般的冷却速率($10^{-4} \sim 10^{-1} \text{K/s}$)
- 金属或合金：泼溅淬火(10^6K/s)，熔态旋淬
- 聚合物：一般的工艺条件

T_g : 塑料的使用上限温度, 橡胶的使用下限温度

有机玻璃 (聚甲基丙烯酸甲酯) : $T_g=105^{\circ}\text{C}$

室温下, 坚硬且透明

$T>T_g$, 开始出现类似橡胶的高弹性

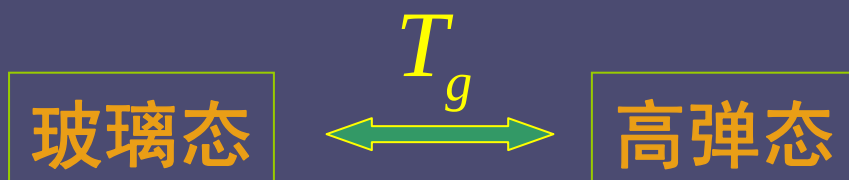
天然橡胶 (顺式聚异戊二烯) : $T_g= -73^{\circ}\text{C}$

室温下, 是柔软而富有弹性的材料

-100°C 时是像玻璃一样硬而脆的固体

高聚物的玻璃化转变

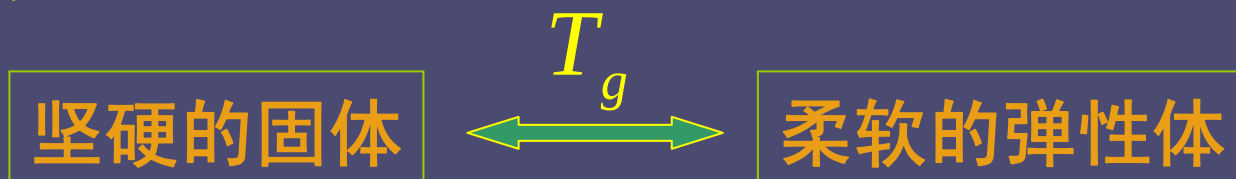
力学状态改变:



分子运动状态改变:



力学性质改变:



注意: 力学状态与热力学状态的区别

5. WLF方程—对链段运动的描述

Arrhenius方程: $\eta = Ae^{\Delta E_{\eta}/RT}$

ΔE_{η} : 流动活化能 (常数)

WLF方程: $\lg \alpha_T = \lg \left(\frac{\tau}{\tau_s} \right) = -\frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)}$

$$\lg \alpha_T = \lg \left(\frac{\tau}{\tau_g} \right) = -\frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

$$\Delta E_{\eta} = R \frac{d \ln \eta}{d(1/T)} = \frac{17.2T^2}{(51.6 + T - T_g)^2}$$

6. 特殊的取向态

- 结构上悬殊的不对称性，使得高分子链很容易在外场作用下沿着外场方向择优排列，即形成取向结构；
- 又由于高分子结构的特点，其取向单元是多重的，可以是分子链、链段、晶片、球晶等。

大尺寸单元取向



高强度的纤维

小尺寸单元取向



适当弹性的纤维

纤维材料多采用结晶高聚物，为什么？

末端距 h —链的两个末端的距离

完全伸直链: $h_{\text{伸直链}} \propto N$

无规弯曲链（高斯链）: $h_{\text{高斯链}} \propto N^{1/2}$

$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{高斯链}} \propto N^{1/2}$$

例如: $N=10^4$

PE: $M=2.8 \times 10^5$

$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{高斯链}} \propto 100$$

部分聚合物纤维:

纤维材料	抗拉模量 (GPa)	抗拉强度 (GPa)	密度 (g/cm ³)
芳香族聚酰胺	125	3.5	1.45
聚对苯苯并二噻唑	326	4.1	1.58
聚对苯苯并二噁唑	360	5.7	1.58
尼龙	6	1.0	1.14
伸直链聚乙烯纤维	172	3	1.0
钢	200	2.8	7.8
铝合金	71	0.6	2.7

聚合物纤维的比模量、比强度明显大于其他材料

7. 结晶

- 高聚物结晶困难 细长而蜷曲的高分子链
- 高聚物晶态的有序程度要比小分子物质差得多
单晶也有链弯曲的部分
- 在非常特殊条件下高聚物才能形成单晶
- 片晶厚度 $\ll$ 整链的伸直长度
高分子链必然在片晶内有规地或无规地来回折叠

小分子晶体与大分子晶体

小分子晶体

- 结晶度100%的晶体
- 各向异性
- 重结晶(纯化方法)

高分子晶体

- 一般条件下, 最高结晶度70~80%
- 大多数结晶高聚物是半结晶的
- 高聚物晶体: 由许多向各个方向排列的较细小的晶体组成
- 通常是各向同性的

结晶形态

单链单晶——特殊条件下结晶

单层聚合物单晶——极稀溶液结晶

多层聚合物单晶——稀溶液结晶

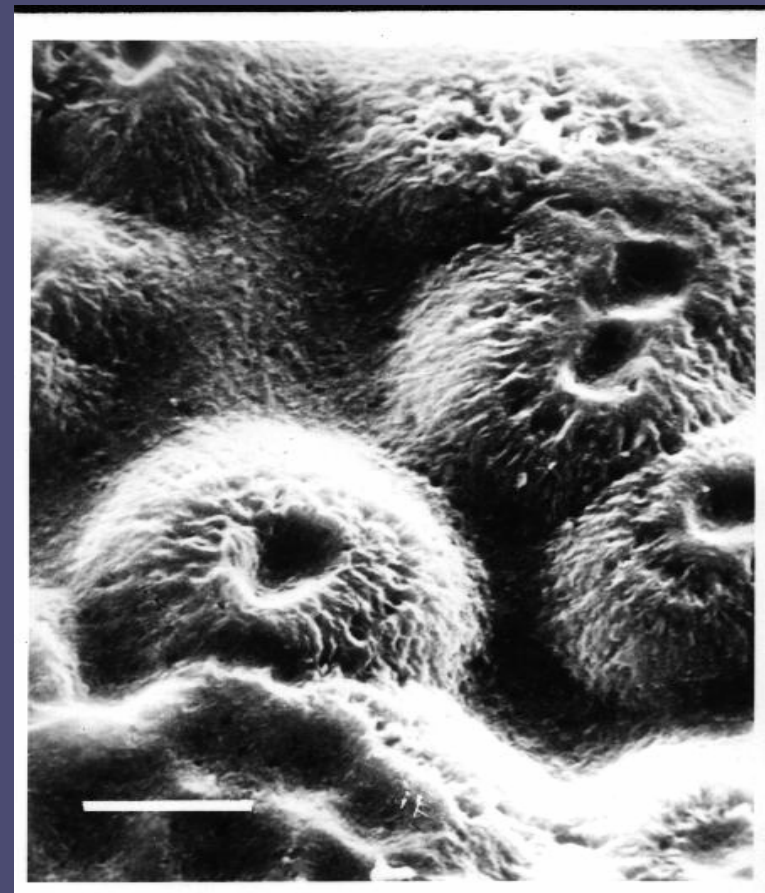
聚合物球晶——
浓溶液结晶
熔体结晶

聚合物串晶——应力作用下结晶

伸直链晶体——高压下结晶

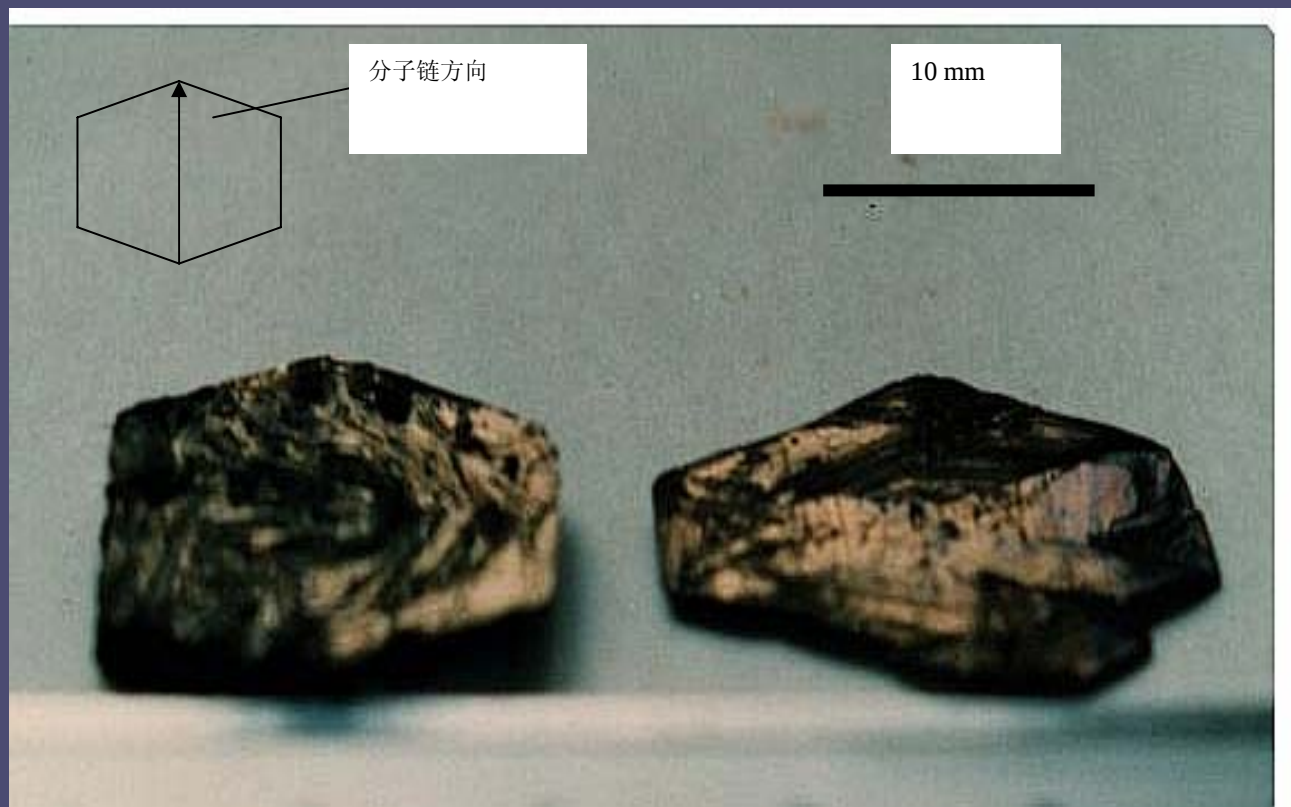
聚合物宏观单晶体——单体单晶固态聚合

聚合物的七种结晶形态



聚乙烯球晶的电子扫描电镜照片。右图是局部放大的照片。

单体单晶固态聚合：



聚双(对甲苯磺酸)-2,4-己二炔-1,6-二醇酯(PTS)宏观单晶体。
极大尺寸已达26mm，呈紫黑色和金属光泽。

8.单根高分子链 → 凝聚态

- 凝聚态：许多分子聚集在一起
- 一个孤立的小分子不存在分子间的相互作用，当然没有分子凝聚态
- 一个高分子链有成千上万个单体单元，存在链单元间的相互作用
→ 单链凝聚态（液态、高弹态、晶态）
- 单个高分子链以一种凝聚态存在是高分子特有的

例如：

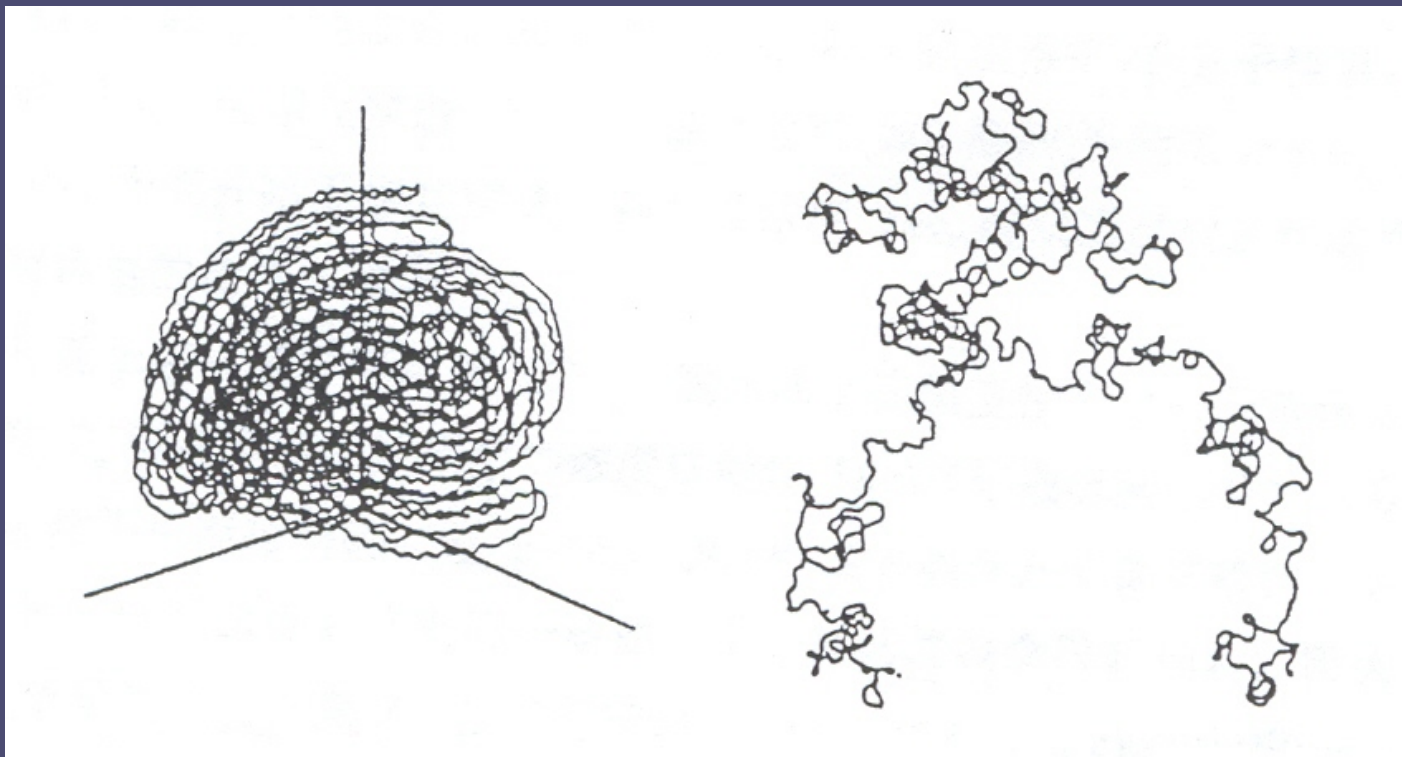
$$M = 10^6 \quad M_0 = 100$$

单个高分子链：相当于 10^4 个单体单元体系
的凝聚态

假如：密度 1g/cm^3

单链球形颗粒的半径 $\approx 7.4\text{nm}$

单链高分子：纳米尺度的高聚物颗粒



左：打圈链（PE4000-CH₂-, 分子动力学模拟从完全伸直链在300K弛豫后的线团）

右：高斯链（PE1000-CH₂-, Monte Carlo模拟）

多链凝聚态与单链凝聚态的根本差异

多链凝聚态:

- 几十根链相互穿透在一起

$$\nu_{ip} = \frac{\rho_a}{\rho_1} \propto M^{1/2}$$

- 形态: 高斯链

单链凝聚态:

- 没有相邻分子链的穿透, 分子链的堆砌比通常的多链凝聚态要松散些
- 形态: 打圈链
(分子动力学模拟结果, $g^\pm/t$ 构象比值显著增大)

PS: $M = 4 \times 10^6$

高斯链: $2R_g = 190\text{nm}$

链纳米球: $2R = 26\text{nm}$

9. 高分子溶液

- 高聚物的溶解过程需经过溶胀阶段
- 溶解过程缓慢
- 高分子溶液的黏度比起小分子溶液的黏度要大得多
- 高分子溶液行为与小分子理想溶液的行为相比又很大的偏差
- 混合熵比理想溶液的混合熵大得多

10. 平均分子量和分子量分布

- 分子量（相对分子质量）大 $10^3 - 10^7$
- 分子量（相对分子质量）不均一
- 量变引起质变

11. 高分子间的相互作用力特别重要

- 高聚物无气态

高聚物气化所需的能量 》 破坏化学键所需的能量

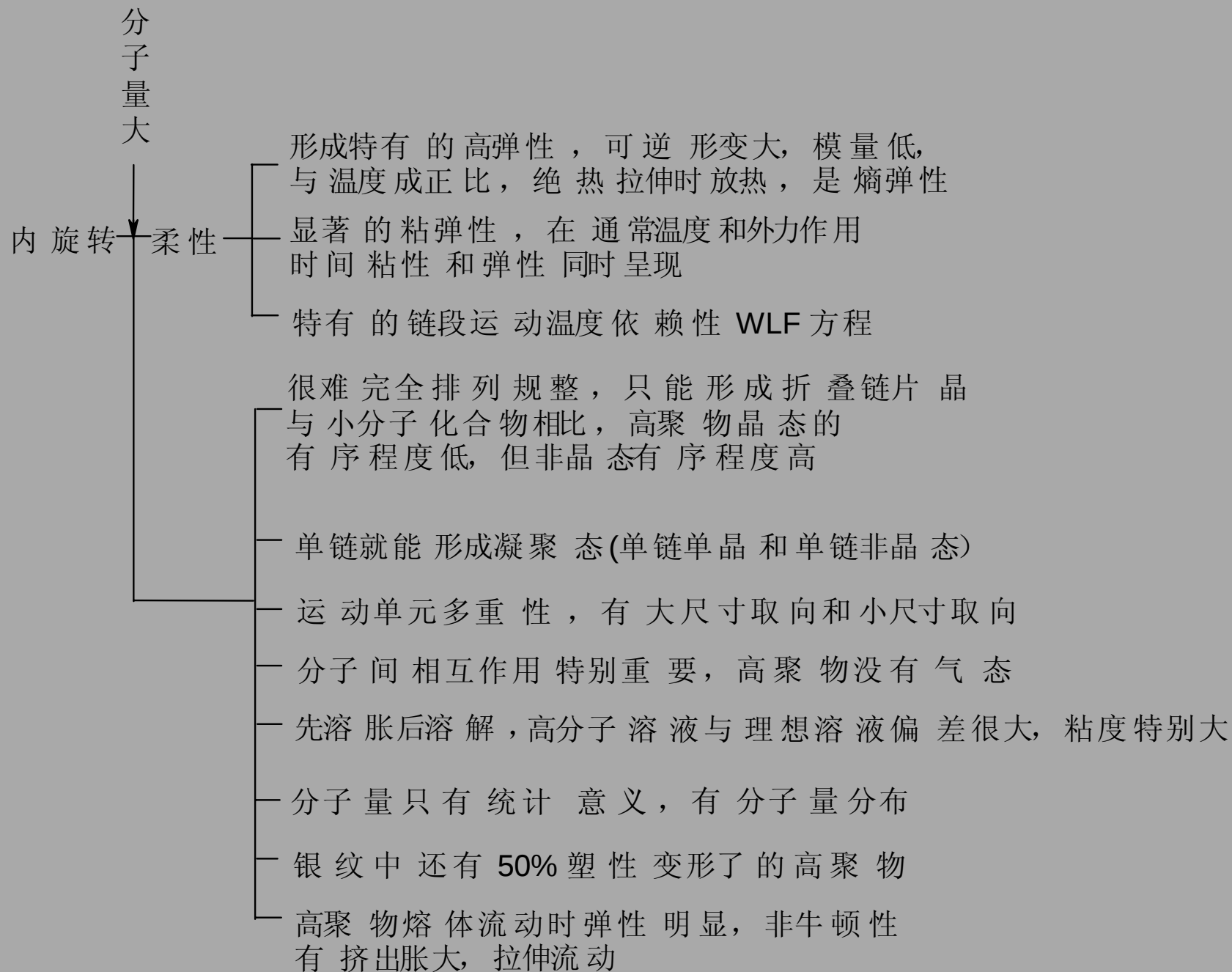
- 不可能用蒸馏的方法来纯化聚合物
- 单根高分子链的行为要通过对稀溶液性质进行研究来获得
- 单链也能形成凝聚态
- 超分子体系

12. 银纹现象—高聚物特有

- 银纹不是裂纹，不是空的，而是含有50%左右体积的空穴
- 银纹质（高度取向的束状或片状高聚物）
- 银纹仍有强度，其力学性能也有粘弹现象
- 可逆性

13. 高聚物熔体—弹性液体

- 具有明显的非牛顿性，不符合牛顿定律
- 在流动时产生可回复的形变
- 产生拉伸应力
- 熔体弹性对高聚物的加工成形又很大的影响



高分子和高聚物的特点:

高聚物可能具有最多种凝聚态结构
并导致丰富的物理行为和性能

高聚物特有的结构与性能

- 高分子链的柔性
- 独有的熵弹性
- 显著的粘弹性
- 链段的运动和玻璃化转变
- **WLF**方程
- 最多种凝聚态结构
- 特殊的取向态
- 折叠链晶体和伸直链晶体
- 单链凝聚态
- 高分子溶液
- 平均分子量和分子量分布
- 高分子间的相互作用力特别重要
- 银纹现象
- 弹性液体

参考文献

1. HE Ping-sheng, YANG Hai-yang, ZHU Ping-ping. What are the characters of polymers, comparing with low molecular weight compounds? *International Journal of Engineering Education.: Theory and Practice*,2003,12(8):66~69
2. 朱平平,何平笙,杨海洋.高分子中的整体与局部. 化学通报, 2003, 66(2):w47.
3. 何平笙. 关于《高聚物的结构与性能》课的教学主线. 高分子通报,1997,(2):122~124.
4. 何平笙,朱平平,杨海洋. 在“高聚物的结构与性能”课程中讲透高聚物的特点. 高分子通报,2001,(5): 74~79.