药用高分子材料学

Polymers in Pharmaceuticals

第一章　概 论

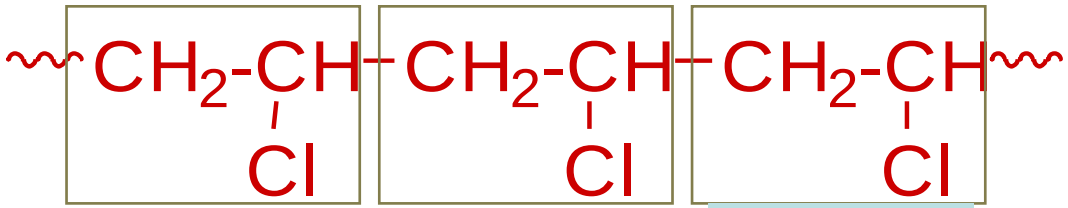
1.1 高分子材料的基本概念

高分子：大分子化合物、高分子化合物、大分子、高聚物、聚合物***Macromolecules, High Polymer, Polymer***

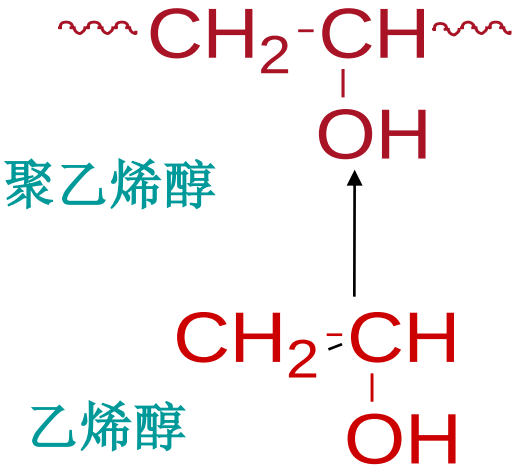
高分子是指由多种原子以相同的、多次重复的结构单元并主要由共价键连接起来的、通常相对分子量为10^4—10^6的化合物。

1.1 高分子材料的基本概念

一个大分子往往是由许多相同的、简单的重复结构单元连接而成。







1.1 高分子材料的基本概念

单 体（Monomer）

能够进行聚合反应，并构成高分子基本结构组成单元的小分子。即合成聚合物的起始原料。

小 分 子 → 单 体

聚合反应 *Polymerization*

高 分 子

结构单元（*Structure unit*）

在大分子链中出现的以单体结构为基础的原子团。即构成大分子链的基本结构单元。

1.1 高分子材料的基本概念

单体单元（Monomer unit）

聚合物中具有与单体相同化学组成而不同电子结构的单元。

重复单元（Repeating unit）,又称链节

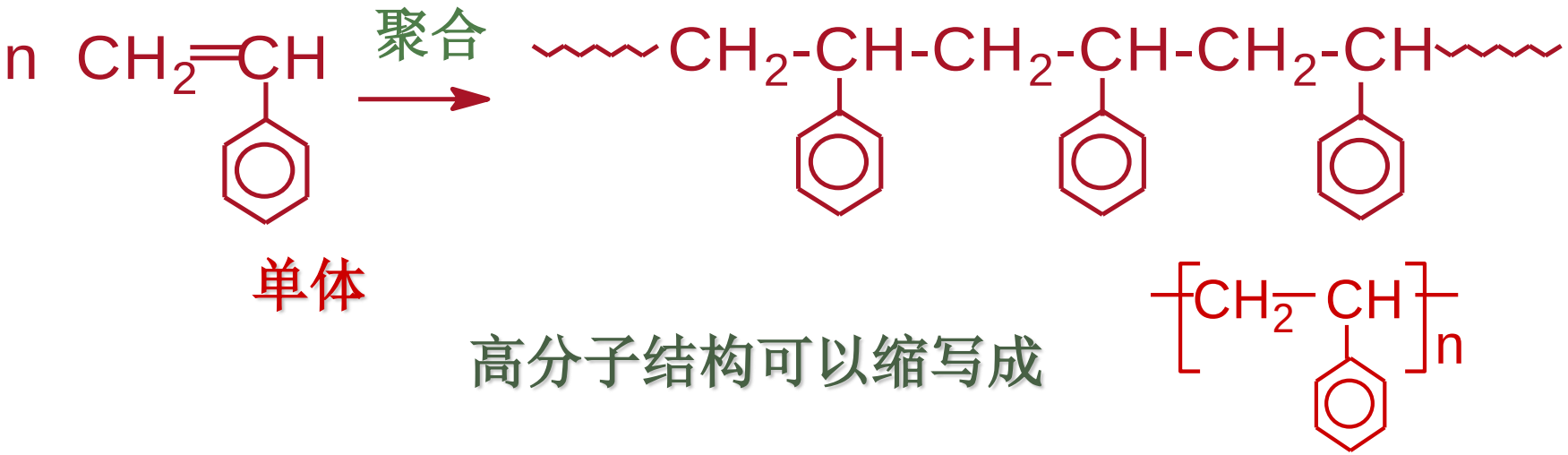
聚合物中化学组成和结构均可重复出现的最小基本单元；有的重复单元连接成的是线性大分子，有时重复单元又称为链节

1.1 高分子材料的基本概念

高分子的三种组成情况

1. 由一种结构单元组成的高分子

- 例如：聚苯乙烯



结构单元＝单体单元＝重复单元

说明：n 表示**重复单元数**，也称为**链节数**，在此等于**聚合度**。

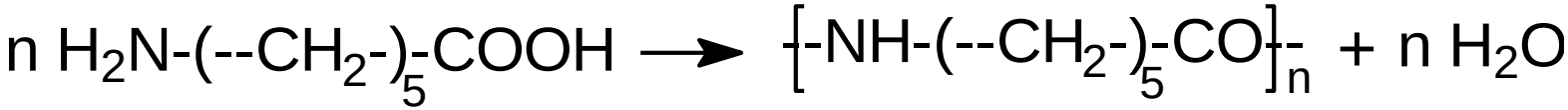
1.1 高分子材料的基本概念

由聚合度可计算出高分子的分子量：

$$\overline{M} = n \cdot M_0$$

式中：M 是高分子的分子量
M_0 是结构单元的分子量

- 2. 另一种情况：



结构单元＝重复单元≠单体单元

结构单元比其单体少了些原子（氢原子和氧原子），因为聚合时有小分子生成，所以此时的结构单元不等于单体单元。

1.1 高分子材料的基本概念

3. 由两种结构单元组成的高分子

合成尼龙-66的特征：

其重复单元由两种结构单元组成，且结构单元与单体的组成不尽相同，所以，不能称为单体单元。

$$H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH \rightarrow H\text{-}[\text{-}NH(CH_2)_6NH\text{-}CO(CH_2)_4CO\text{-}]_n\text{-}OH + (2n-1)\ H_2O$$

结构单元 结构单元

重复单元

单体在形成高分子的过程中要失掉一些原子

1.2 高分子的基本特点

高分子结构的特点

1、分子量大

- 分子量大是高分子的根本性质

  高分子的许多特殊性质都与分子量大有关，如：

  高分子的溶液性质：

  难溶，甚至不溶，溶解过程往往要经过溶胀阶段

  溶液粘度比同浓度的小分子高得多

1.2 高分子的基本特点

- 分子量多大才算是高分子？

  其实，并无明确界限，一般

  - - - - - < **1000** < - - - - - - - - - - - - - < **10000** < - - - - -

  低分子　　过渡区（齐聚物）　　高聚物

一般高分子的分子量在 10^4 ～10^6 范围

超高分子量的聚合物的分子量高达10^6 以上

1.2 高分子的基本特点

2、分子量及分子尺寸的多分散性

- 什么是分子量的多分散性

这种高分子的分子量不均一（即分子量大小不一、参差不齐）的特性，就称为分子量的多分散性

因此应注意：

- 一般测得的高分子的分子量都是平均分子量
- 聚合物的平均分子量相同，但分散性不一定相同

1.2 高分子的基本特点

3、线链状结构

- 高分子可看成是数目庞大的小分子以共价键相连接而形成的线链状结构。

  较大尺寸的高分子的分子运动行为就可通过链的运动来描述

1.2 高分子的基本特点

4、物质结构的多层次性

- 高分子结构可分成许多层次，包括链结构单元的近程关系、远程关系、链之间的聚集状态、织态结构等多级层次。它们表现出多模式的运动，赋予聚合物的多重转变和各种物理性质。

1.2 高分子的基本特点

高分子性能的特点

1. 强大的分子间作用力

   非极性聚合物通常也没有气态，只有固态和液态

2. 突出的熵效应

3. 粘弹性

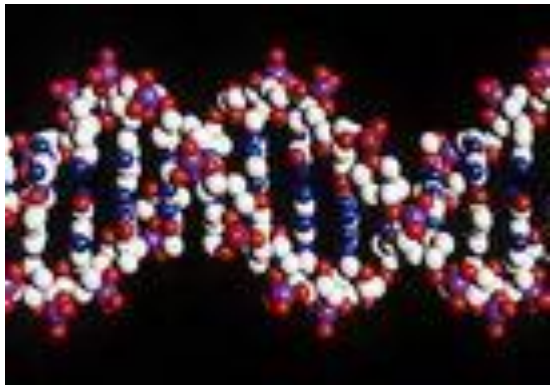
   粘弹性是指力学性能同时兼具弹性和粘性流动的特点

1.3 高分子的命名

1、习惯命名法

天然高分子

一般有与其来源、化学性能与作用、主要用途相关的专用名称。如纤维素（来源）、核酸（来源与化学性能）、酶（化学作用）。



合成高分子

（1）由一种单体合成的高分子：“聚”+ 单体名称

乙烯	丙烯	氯乙烯	甲基丙烯酸甲酯
聚乙烯	聚丙烯	聚氯乙烯	聚甲基丙烯酸甲酯

1.3 高分子的命名

（2）由两种单体通过缩聚反应合成的高分子：表明或不表明产物类型

表明产物类型：“聚”+ 两单体生成的产物名称

对苯二甲酸和乙二醇的缩聚产物：聚对苯二甲酸乙二酯

不表明产物类型：两单体名称或简称加后缀“树脂”，如

苯酚和甲醛的缩聚产物叫“酚醛树脂”

（3）由两种单体通过链式聚合反应合成的共聚物：

两单体名称或简称之间 +“–”+“共聚物”

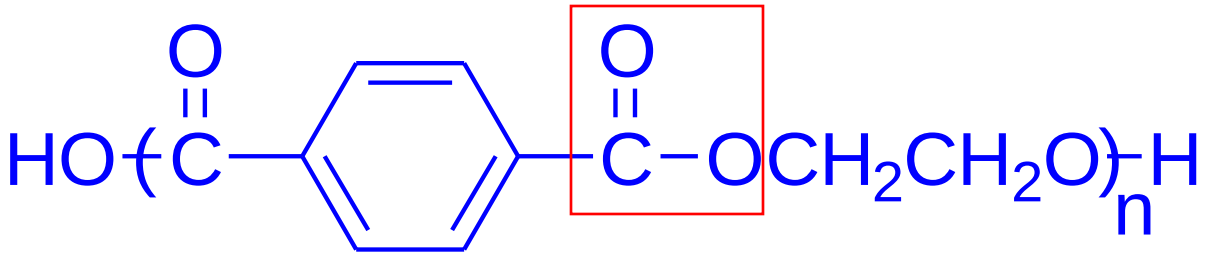
乙烯和乙酸乙烯酯的共聚产物：乙烯–乙酸乙烯酯共聚物

1.3 高 分 子 的 命 名

（4） “聚”+高分子主链结构中的特征功能团：

指的是一类的高分子，而非单种高分子，如：

聚酯：



聚酰胺：



1.3 高 分 子 的 命 名

2.商品名称

（1）树脂类（未加工成型的原料都称为树脂）

（2）橡胶类

如丁苯橡胶－－－丁二烯、苯乙烯聚合物

乙丙橡胶－－－乙烯、丙稀共聚物

硅橡胶－－－－硅氧烷

（3）纤维

氯纶	PVC	聚氯乙烯
丙纶	PP	聚丙烯
腈纶	PANC	聚丙烯腈

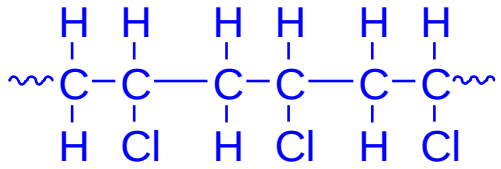
3. IUPAC系统命名法

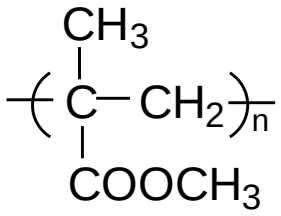
(1) 确定重复结构单元；

(2)给重复结构单元命名：按小分子有机化合物的IUPAC命名规则给重复结构单元命名；

(3)给重复结构单元的命名加括弧（括弧必不可少），并冠以前缀“聚”。

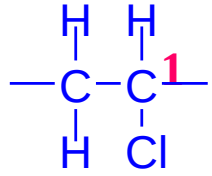
例：





聚[1-(甲氧基羰基)-1-甲基乙烯]

重复结构单元为：



聚(1-氯乙烯)

1.4 高分子的分类

一、高分子的分类

1.按来源

来 源

- 天然高分子：自然界天然存在的高分子。
- 半天然高分子：经化学改性后的天然高分子。
- 合成高分子：由单体聚合人工合成的高分子。

2.按主链的结构

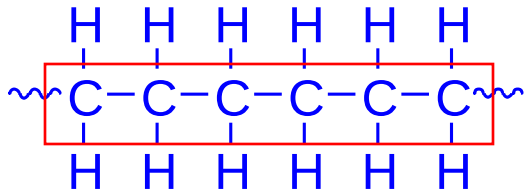
主链元素(链原子)组成

- 碳链高分子：主链（链原子）完全由C原子组成。
- 杂链高分子：主链中含有碳原子及O、N、S、P等原子
- 元素有机高分子：链原子由Si,B,Al,O,N,S,P等杂原子组成，侧链有碳原子。
- 无机高分子：主链、侧链上均无C。

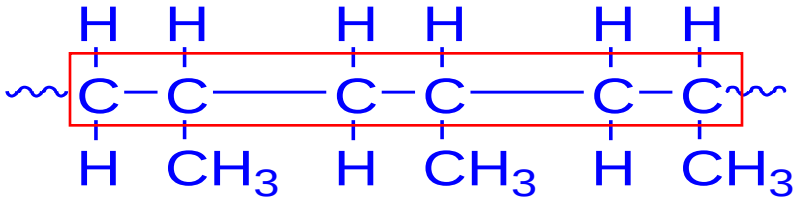
1.4 高 分 子 的 分 类

例1.碳链高分子

聚乙烯

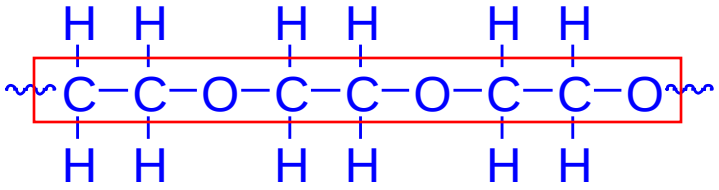


聚丙烯



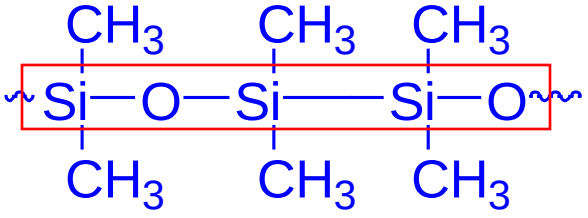
例2.杂链高分子

聚乙二醇



例3.元素有机高分子

聚二甲基硅氧烷



1.4 高 分 子 的 分 类

性质和用途

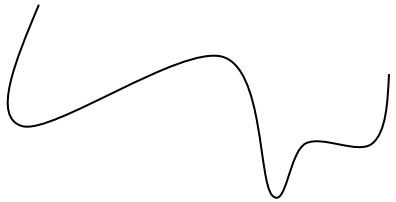
- 塑料：以聚合物为基体材料，添加其它助剂（增塑剂、润滑剂、填料、抗氧剂等），经加工形成的可进行塑性加工的高分子材料。
- 纤维：以聚合物为基体材料加入适当助剂（溶剂、防静电剂、柔顺剂和燃料等）配制成的可以进行抽丝加工的高分子材料。如：“四纶”
- 橡胶：以聚合物为基体材料加入适当种类和适当数量的助剂（如硫化剂、硫化促进剂、防老剂、填料等），经过塑练，使其具有可塑性，加热加压交联后成为具有高弹性的材料。如：“四胶”
- 涂料：涂于物体表面能成坚韧的薄膜、起装饰和保护作用的聚合物材料。
- 胶粘剂：指具有良好的粘合性能，可将两种相同或不相同的物体粘接在一起的连接聚合物材料
- 功能高分子：指高分子主链和侧链上带有反应性功能基团，并具有可逆或不可逆的物理功能或化学活性的一类高分子。具有特殊功能与用途但用量不大的精细高分子材料。

三大合成材料

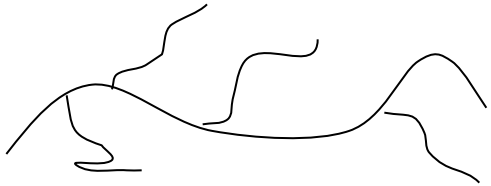
1.4 高 分 子 的 分 类

4.按高分子的形状

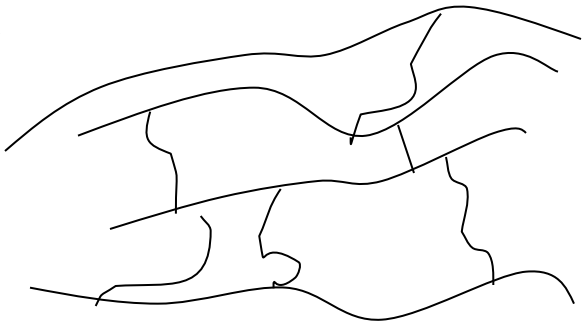
（1）线型



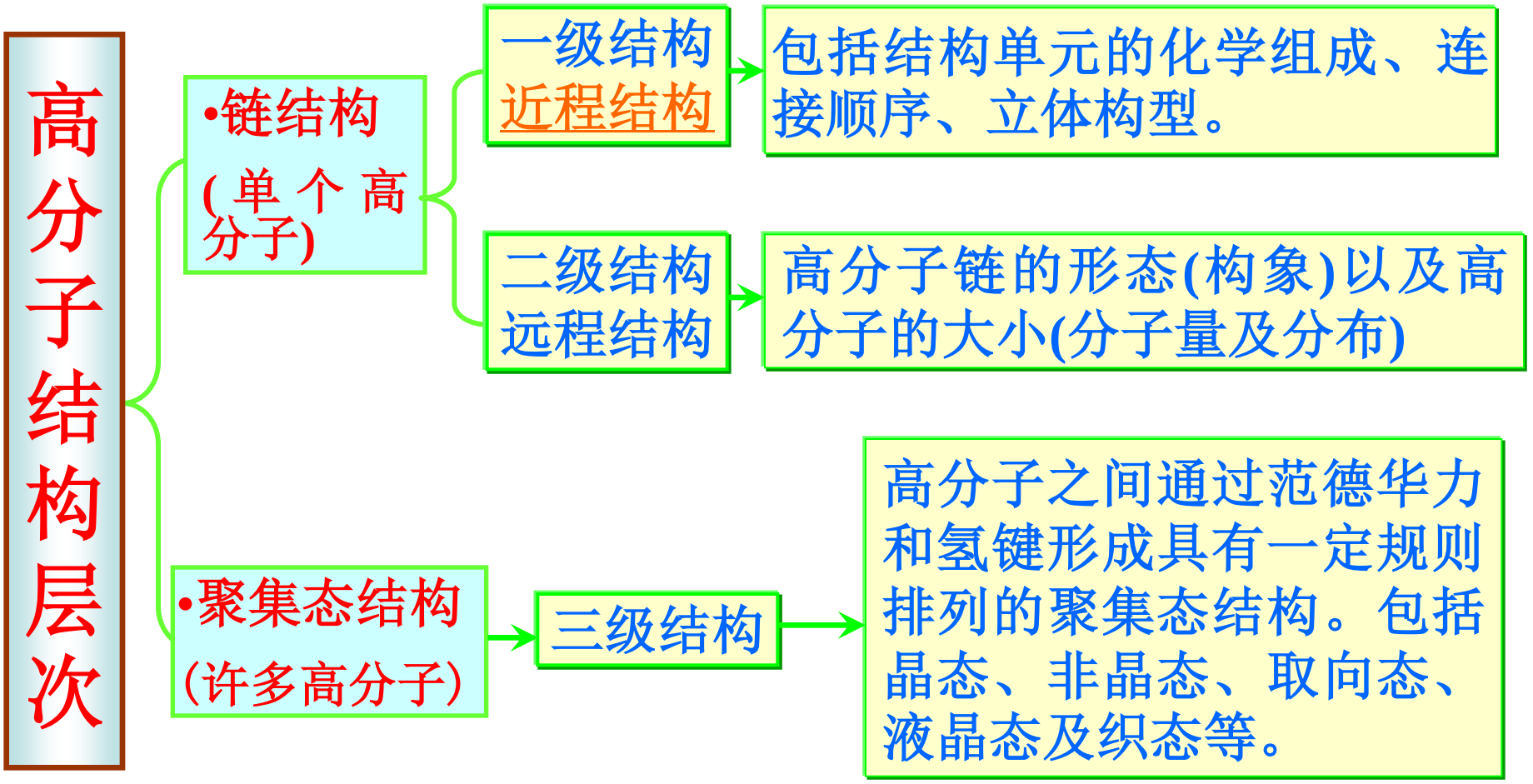
（2）支化型（接枝）



（3）体型



1.5 高 分 子 链 结 构

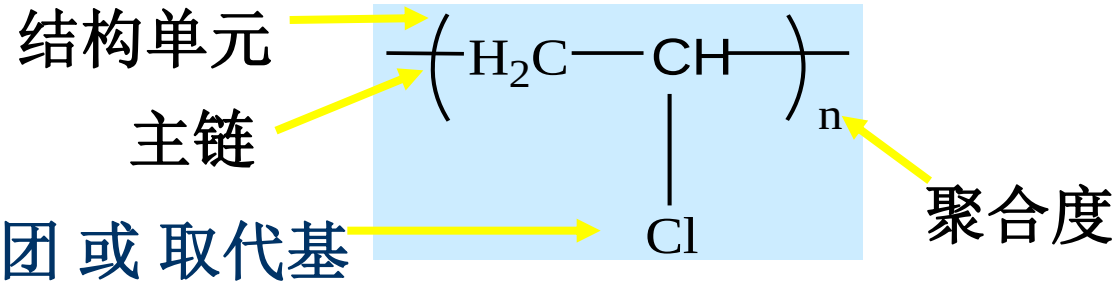

高分子结构层次
•链结构
(单个高分子)
一级结构
近程结构
包括结构单元的化学组成、连接顺序、立体构型。
二级结构
远程结构
高分子链的形态(构象)以及高分子的大小(分子量及分布)
•聚集态结构
(许多高分子)
三级结构
高分子之间通过范德华力和氢键形成具有一定规则排列的聚集态结构。包括晶态、非晶态、取向态、液晶态及织态等。

1.5 高分子链结构

近程结构

- 高分子链的化学组成
- 结构单元的键接方式
- 高分子链的空间构型
- 高分子链骨架的几何形状
- 共聚物的序列结构

◆高分子链的化学组成

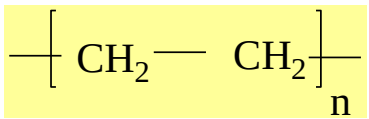


高分子的分类

主链元素(链原子)组成

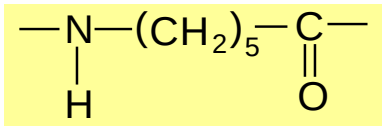
•碳链高分子:

主链(链原子)完全由C原子组成.



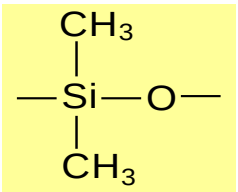
•杂链高分子:

主链原子除C外，还含O,N,S等杂原子.



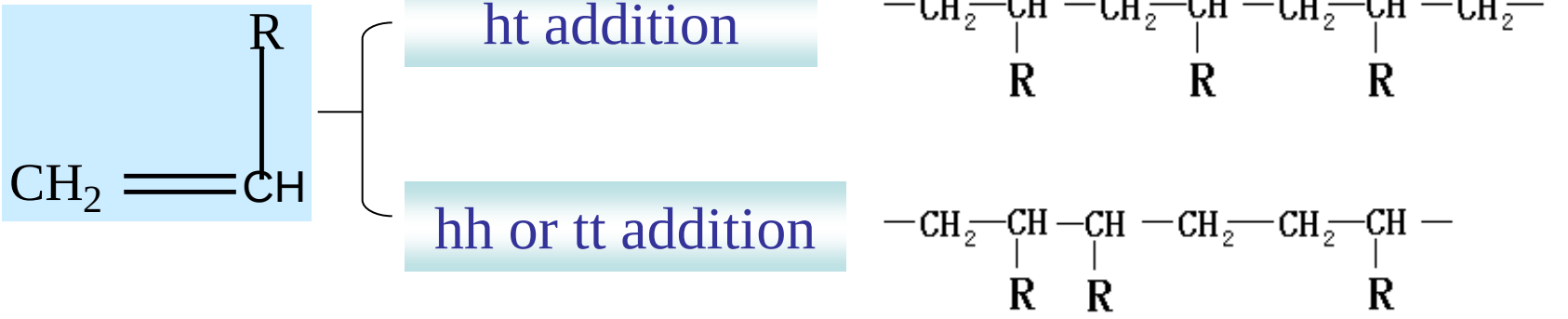
•元素有机高分子:

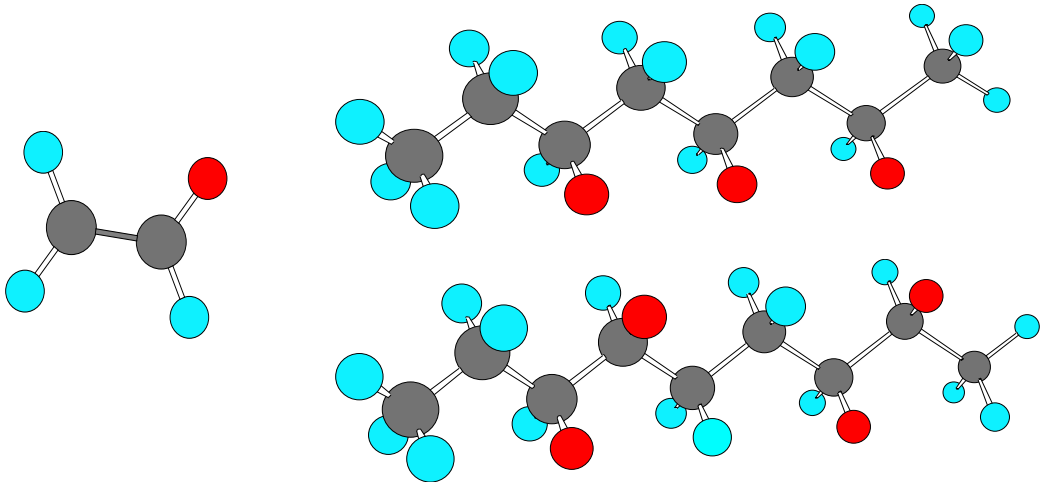
主链原子由Si,B,Al,O,N,S,P等杂原子组成.



◆结构单元的键接方式

构型(Configuration)是指分子中由化学键所确定的原子在空间的排列。这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。



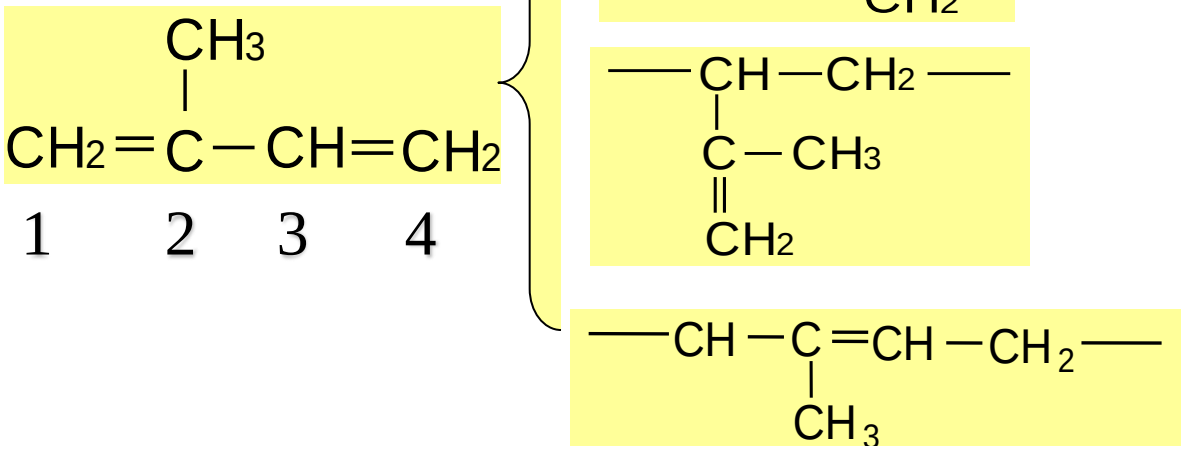


head-to-tail structure

head-to-head or tail-to-tail structure

双烯类单体形成聚合物的键接方式

双烯类聚合物的键接结构更为复杂，如异戊二烯在聚合过程中有1,2加成、3,4加成和1,4加成，分别得到如下产物：



1,2加成：键接异构

结构单元不对称

3,4加成：键接异构

1,4加成：顺反异构和键接异构

◆高分子链的空间排列

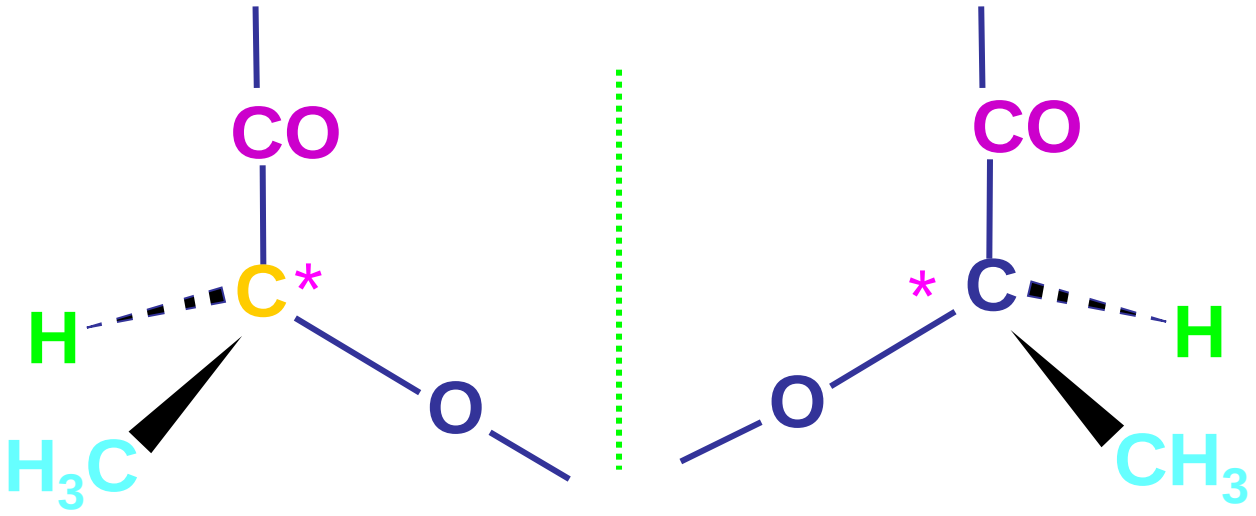
一 近程结构

高分子链的构型异构(Stereomers)

- 旋光异构 (Optical isomers)
- 几何异构 (Cis-Trans isomers)
- 键接异构 (linkage isomers)

•旋光异构(Optical isomers)

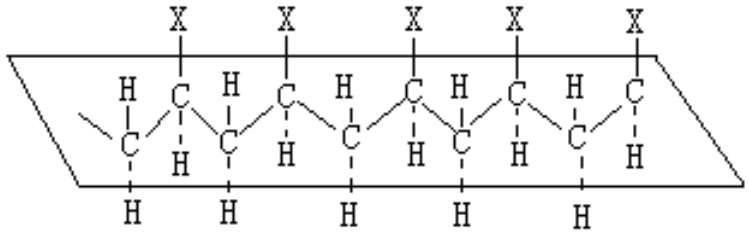
存在不对称碳原子的结构单元，能形成互为镜影的两种异构体（enantiomers）



PLA的两种旋光异构体结构单元

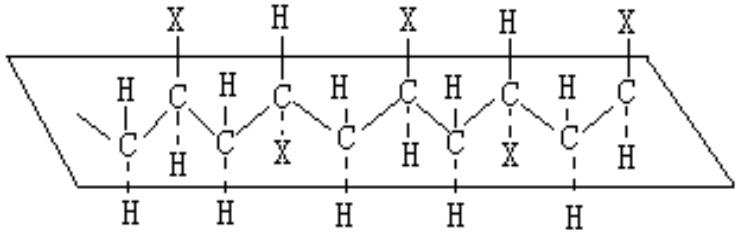
高分子的立体构型

Isotactic
全同立构



全由一种旋光异构单元键接而成。

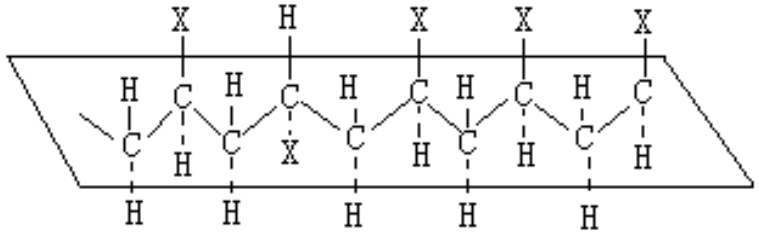
Syndiotactic
间同立构



两种旋光异构单元交替键接而成。

可结晶。链结构规整

Atactic
无规立构



两种旋光异构单元无规键接而成。

链结构不规整，不能结晶

高分子的立体构型

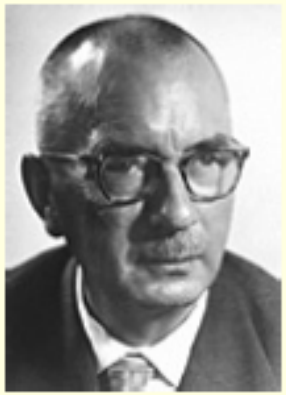
一是等规聚丙烯，一是无规聚丙烯。

思考题：

两样性能截然不同的聚合物，一是硬塑料，一是弹性体，但两者均为聚丙烯（即化学组成相同），为什么两者化学组成相同性能却有如此大的差异？

The Nobel Prize in Chemistry 1963

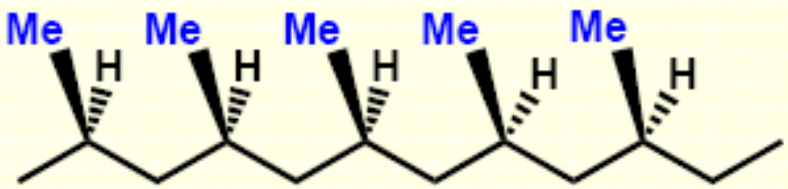
- 高分子材料



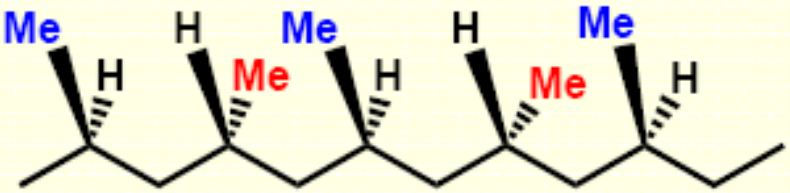
Karl Ziegler
(1898~1973)



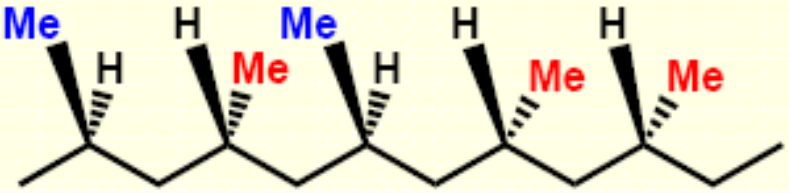
Giulio Natta
(1903~1979)



Isotactic



Syndiotactic

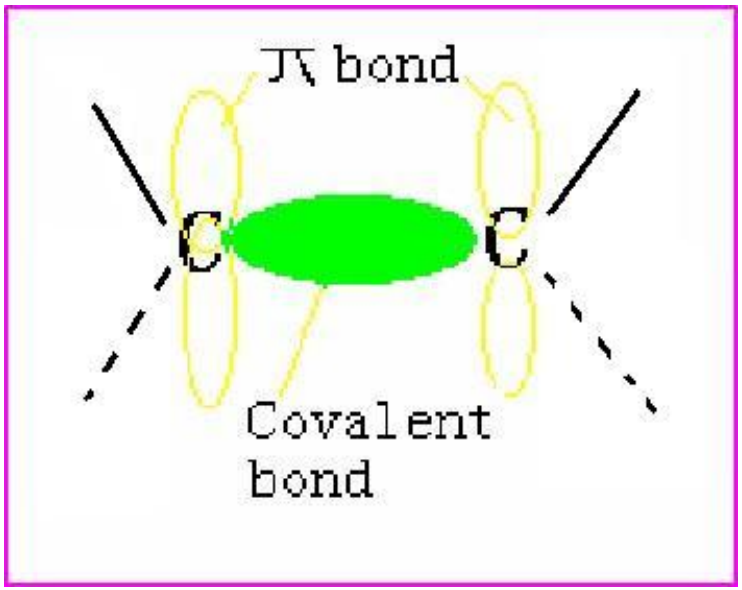


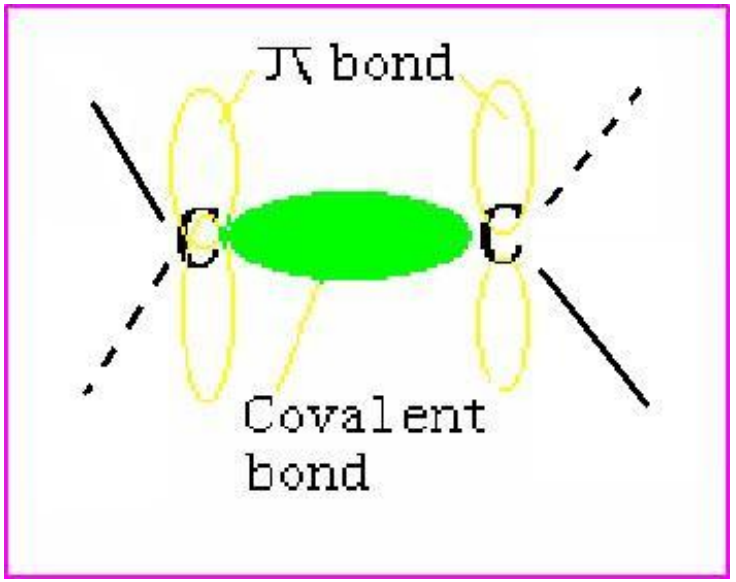
Atactic

Lower density and lower m.p. than the above two

•几何异构(Cis-Trans isomers)

由于主链双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转，使与双键碳相连的基团或原子在空间有固定的排列，可形成顺式、反式两种构型，它们称作几何异构体.



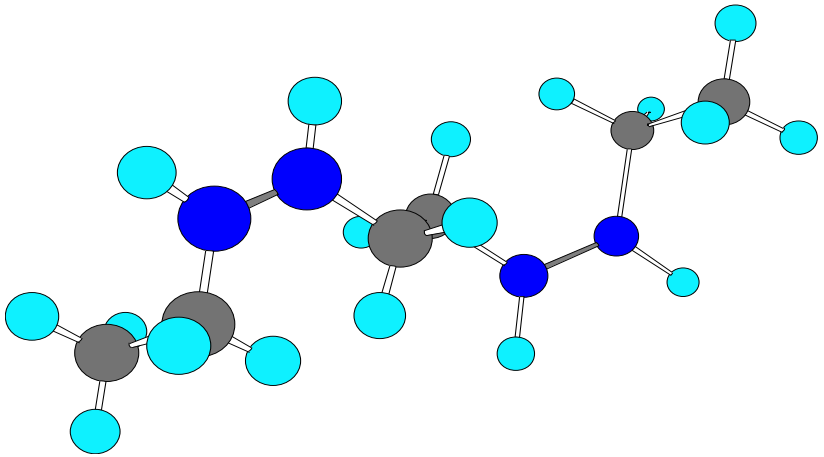


•顺式：双键碳原子上两个相同的原子或基团处于双键同侧。

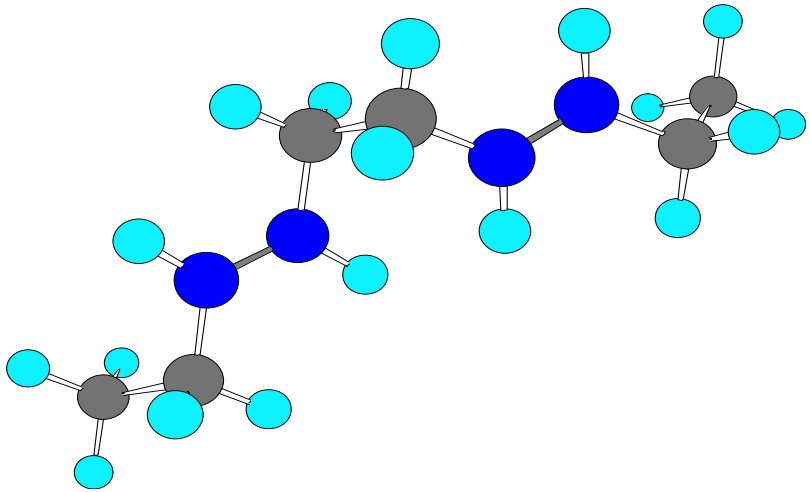
•反式：双键碳原子上两个相同的原子或基团处于双键反侧。

Poly(1,4-butadiene)

Cis-顺式

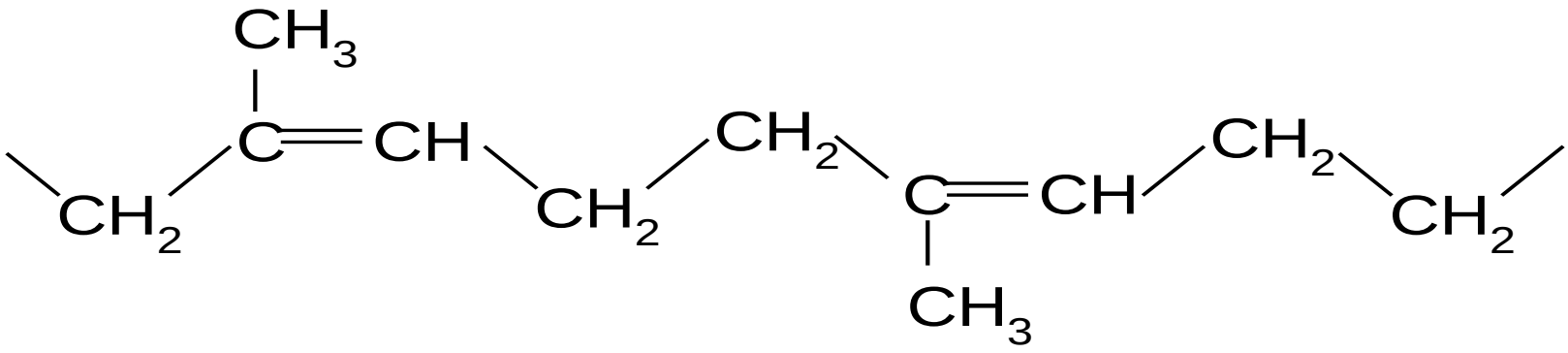


Trans-反式



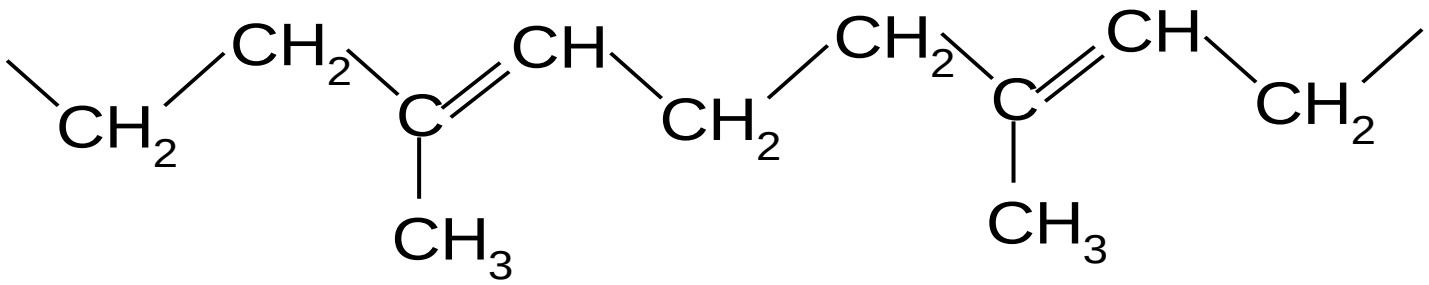
In Latin, *trans* means “on the other side”;
and *cis* in Latin means “on the same side”

Cis-顺式



分子链与分子链之间的距离较大，不易结晶，在室温下是一种弹性很好的橡胶－顺丁橡胶。

Trans-反式



分子链的结构比较规整，容易结晶，在室温下是弹性很差的塑料。

性能

顺丁橡胶低温性能好（Tg= −110 ℃）弹性大，滞后生热低、压缩变形小、耐磨性能优良、老化性能好；但拉伸应力、硬度、拉伸强度、撕裂强度较差。

反式聚丁二烯由于结构对称，极易结晶，为坚硬塑料

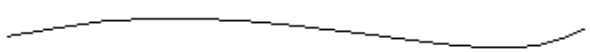
应用

（1）轮胎、胶板、胶管、胶鞋、输送带等
（2）塑料增韧，如用于制造高抗冲聚苯乙烯、改性聚烯烃，以提高树脂的抗冲强度。

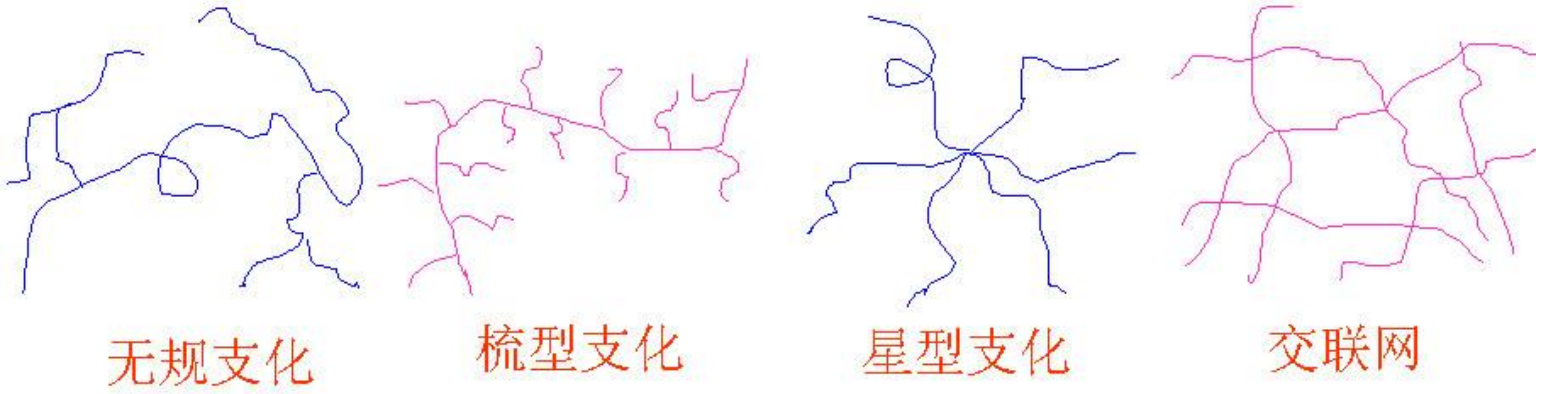
◆高分子链骨架的几何形状

构造(Architecture)是指聚合物分子的各种形状。

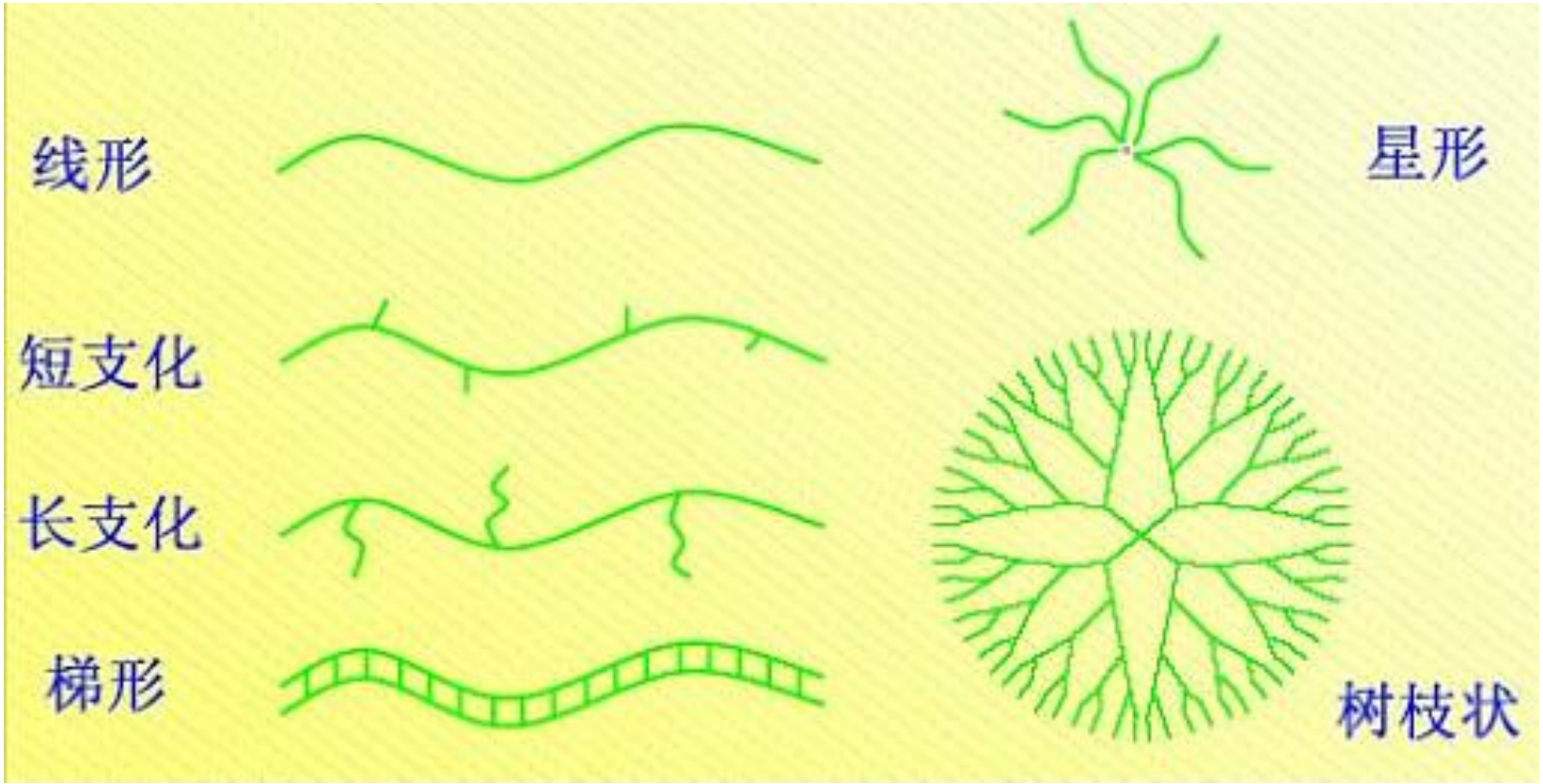
一般为线形，支化高分子、接技梳形高分子、星形高分子、交联网络高分子、树枝状高分子、“梯形” 高分子、双螺旋型高分子等。



线形高分子



◆高分子链骨架的几何形状



支化与交联对聚合物性能的影响

- 线形高聚物可以在适当溶剂中溶解，加热可以熔融，易于加工成型；
- 支化对物理机械性能的影响有时相当显著：

  支化程度越高，支链结构越复杂，影响高分子材料的使用性能越大；支化点密度或两相临支化点之间的链的平均分子量来表示支化的程度，称为支化度。
- 高分子链之间通过支链联结成一个三维空间网型大分子时即成为交联结构。所谓交联度，通常用相邻两个交联点之间的链的平均分子量来表示。平均分子量越大，交联度越小。

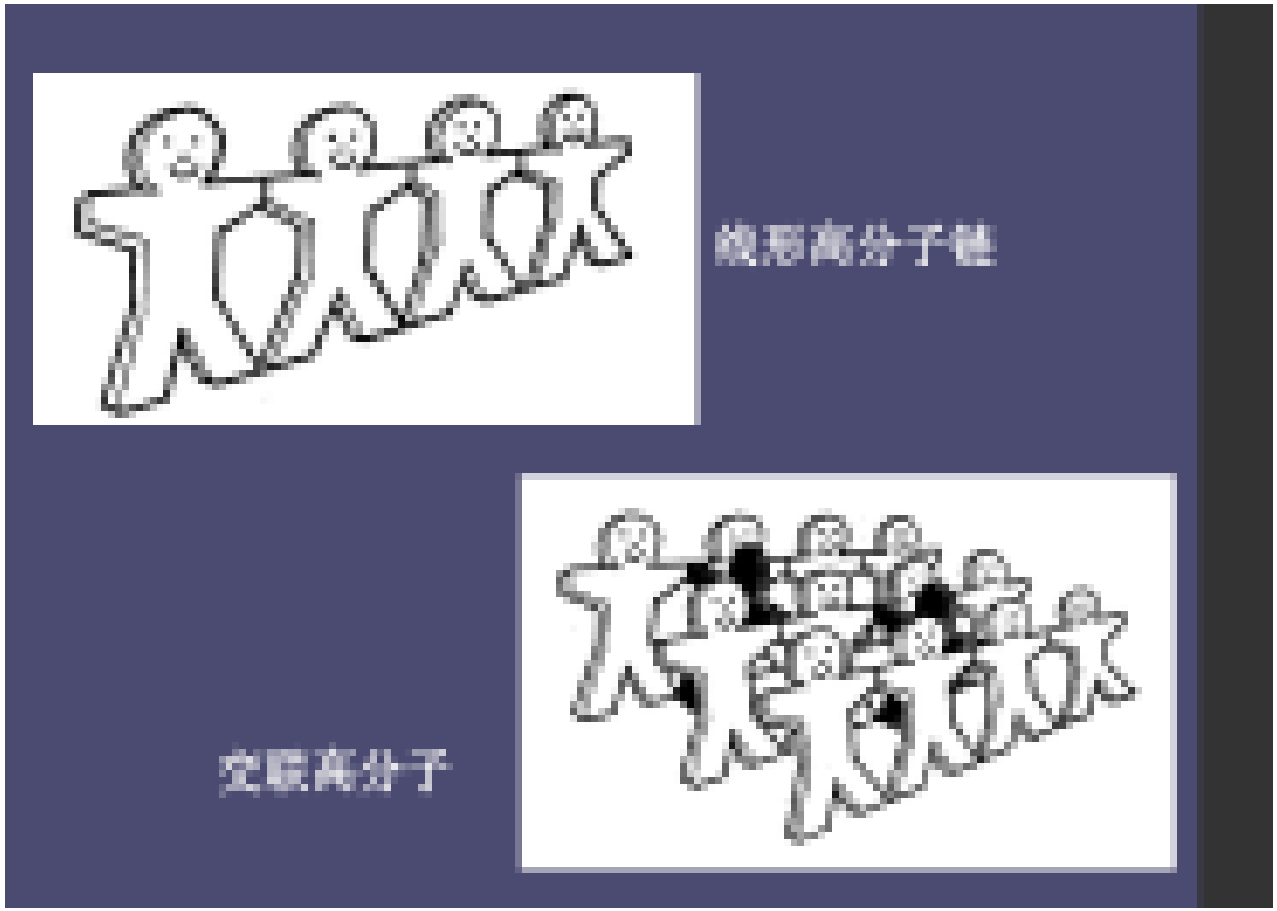
支化与交联对聚合物性能的影响

- 链的支化破坏了分子的规整性，使其密度、结晶度、熔点、硬度等都比线型高聚物低。而长支链的存在则对聚合物的物理机械性能影响不大，但对其溶液的性质和熔体的流动性影响较大。例如其流动性要比同类线型高分子熔体的流动性差。
- **交联与支化的区别**

  支化高分子能溶解在某些溶剂中，而交联高分子在任何溶剂中都不能溶解，受热时也不熔融。交联高分子除交联度不太大时能在溶剂中发生一定的溶胀外。

- 热固性塑料具有良好的强度、耐热性和耐溶剂性。
- 硫化橡胶为轻度交联高分子，具有可逆的高弹性能。

缩聚反应中有三个或三个以上官能度的单体存在时，高分子链之间通过支链联结成一个三维空间网形大分子时即成**交联结构.**



支化与交联影响性能实例

HDPE、LDPE和交联PE的性能和用途比较

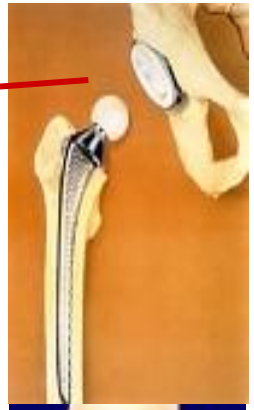
	密度	熔点	结晶度	用途
高压聚乙烯 LDPE	0.91—0.94	105℃	60—70%	薄膜(软性)
低压聚乙烯 HDPE	0.95—0.97	135℃	95%	瓶、管、棒等（硬性）
交联聚乙烯	0.95-1.40	------	-------	热缩材料

低密度聚乙烯LDPE（高压聚乙烯），由于支化破坏了分子的规整性，使其结晶度大大降低；高密度聚乙烯HDPE （低压聚乙烯）是线型分子，易于结晶，故在密度、熔点、结晶度和硬度方面都高于前者。交联聚乙烯有形状记忆效应。

Ultra-high molecular weight polyethylene – UHMWPE
超高分子量聚乙烯











Hip and knee total joint replacements are shown as illustrations on this skeleton.

◆共聚物的序列结构

- 共聚物是由两种以上单体共同聚合制得。
- 以由A和B两种结构单元构成的二元共聚物，按其连接方式可分为以下统计型(含无规)、交替型、嵌段型、接枝型高分子。
- 无规共聚物 ～～～ABBABAAABBAB～～～
- 交替共聚物 ～～～ABABABABABAB～～～
- 嵌段共聚物 ～～～AAAAAABBBBBB～～～
- 接枝共聚物



- 共聚物的结构表征和平均组成的测定——可以由化学法（元素分析、官能团测定等）和光谱法（红外、紫外、核磁共振等）以及放射性的测定来得到；还可以通过分级法、凝胶渗透色谱法（GPC）、折光指数及浊度滴定法来测定。
- 接枝聚合物用接枝点密度、支链长度和接枝率表征。

举例：

1、甲基丙烯酸甲酯与少量苯乙烯无规共聚，改善树脂流动性。

2、丁二烯和丙烯进行交替共聚，可以得到丁丙胶。

3、 苯乙烯与马来酸酐交替共聚，可作共混物的增容剂。

高分子链结构

远程结构

通常包括高分子链的长短(即分子量大小及其分布)和分子链的构象。

(一)高分子的内旋转与构象

由于单键能内旋转，高分子链在空间会存在数不胜数的不同形态（又称内旋转异构体），称为构象

高分子链结构

远程结构

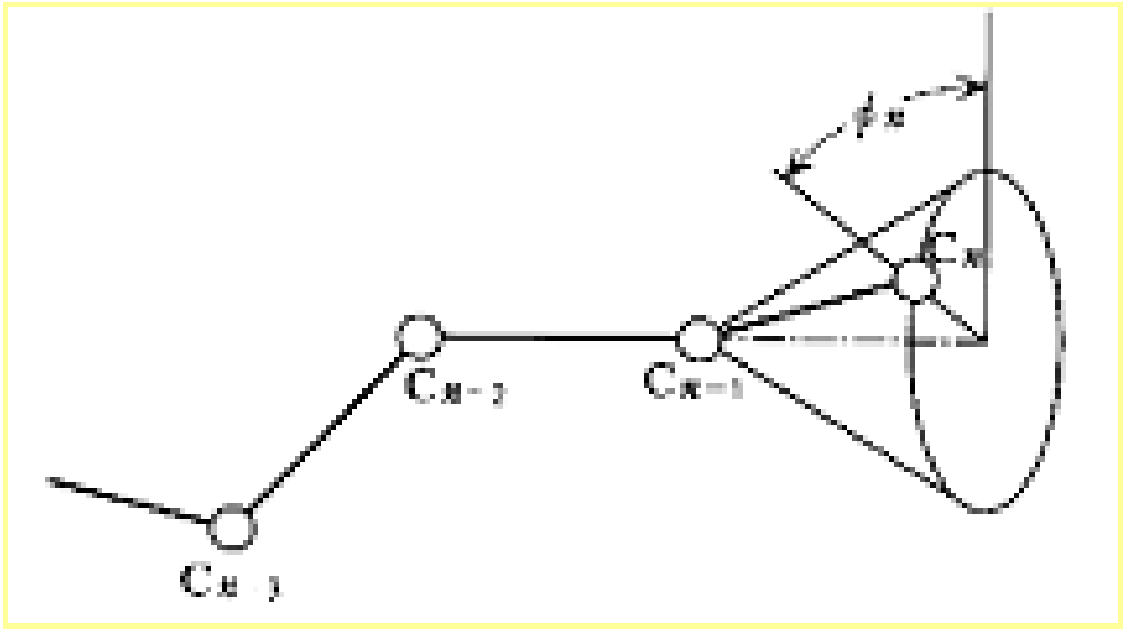


图 1-2 碳链聚合物的单键内旋转(Φ_n为内旋转角)

高分子链结构

远程结构

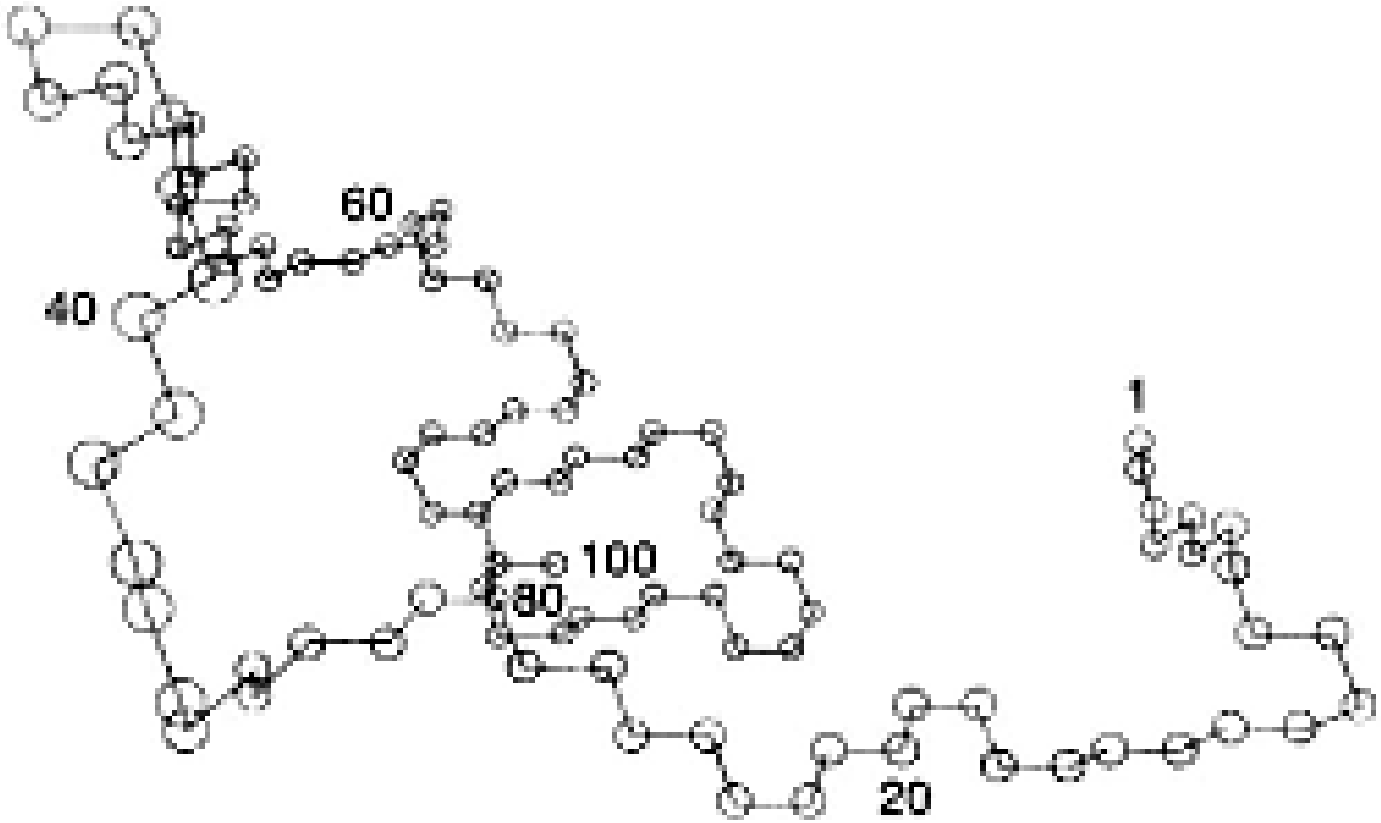


图 1-3 碳数 100 的链构象模拟图

高分子链结构

远程结构

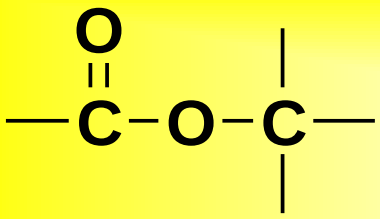
高分子链的柔顺性

定义：高分子链能够改变其构象的性质

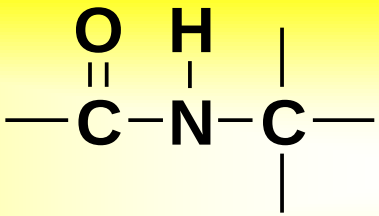
分子结构对链的柔顺性的影响：

1．主链结构

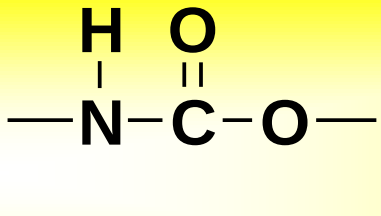
主链杂原子使柔性增大，原因是键长键角增大，以及杂原子上无取代基或少取代基。



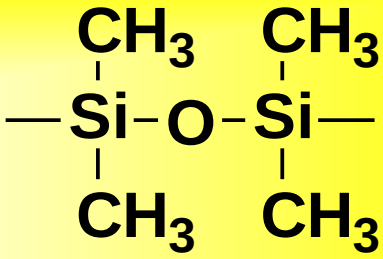
聚酯



聚酰胺

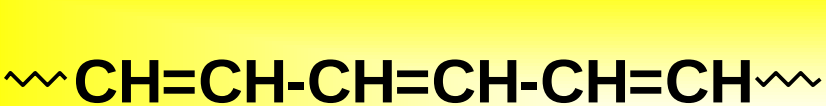


聚氨酯

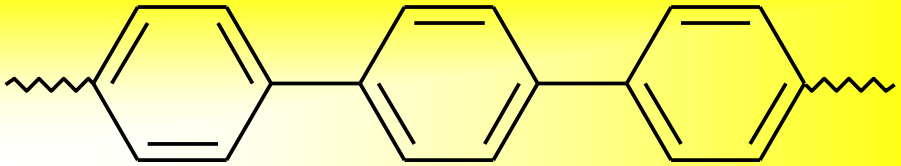


聚二甲基硅氧烷

共轭双键使柔性大为下降，因为共轭π电子云没有轴对称性，不能旋转。

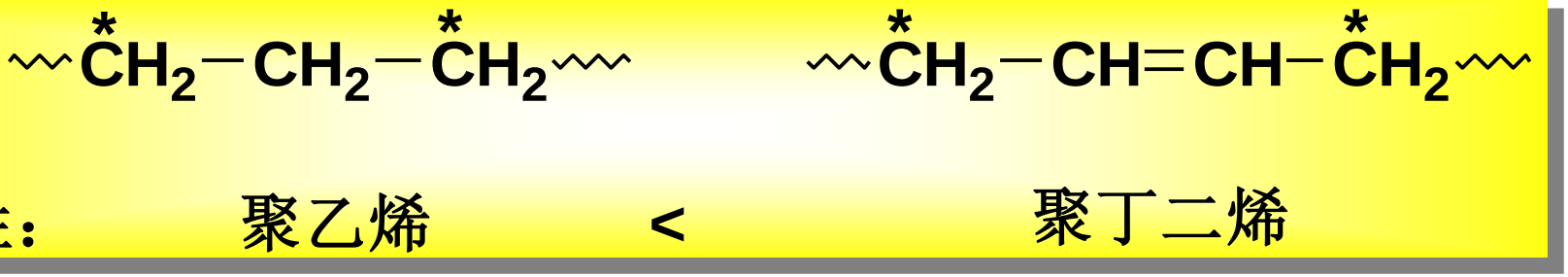


聚乙炔



聚苯

当主链中含非共轭双键时，虽然双键本身不会内旋转，但却使相邻单键的非键合原子（带*原子）间距增大使内旋转较容易，柔顺性好。



主链芳环使柔性下降，因为芳环不能旋转而减少了会旋转的单键数目。

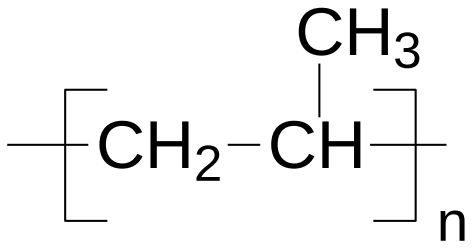
2. 侧基

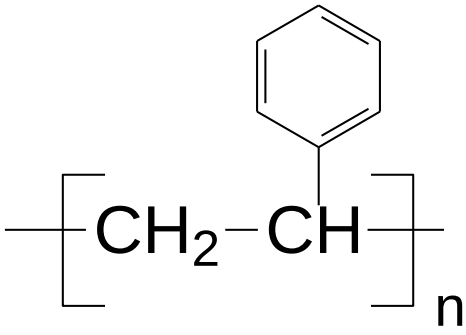
侧基极性越大，柔性越小。因为极性增加了分子间作用力。极性侧基的比例越大，起的作用也越大。

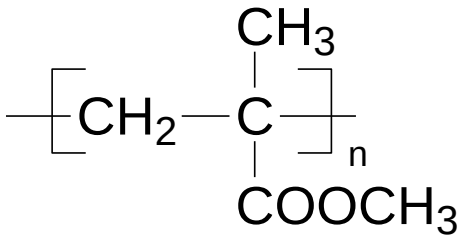
~~CH_2—CHCl—CH_2—CHCl~~

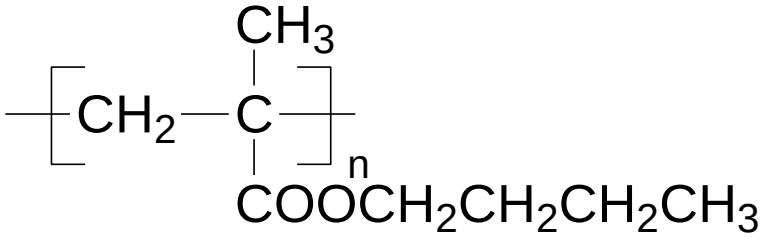
~~CH_2—CH_2—CH_2—CH_2~~

一般来说，侧基体积较大，内旋转空间阻碍大，柔性下降。但柔性侧基随着侧基增长，柔性增加。









（二）高分子的分子量及分子量分布

一、高分子分子量的特点

（1）分子量大

高分子的许多特殊性质都与分子量大有关，如：

高分子的溶液性质；

分子之间的作用力大,只有液态和固态,不能汽化；

固体聚合物具有一定的力学强度，可抽丝、能制膜

（2）具有多分散性

- 一种“纯粹”的高分子，也是由化学组成相同、分子量不等、结构不同的同系聚合物的混合物所组成
- 这种高分子的分子量不均一(即分子量大小不一、参差不齐）的特性，就称为分子量的多分散性

平均分子量的定义

假设一个高聚物总共有 **n**个分子 质量为**w**

其中分子量大小不同的有 $M_1 M_2 M_3 \ldots\ldots M_i M_n$

对应分子量为M_i的分子数有 $n_1 n_2 n_3 \ldots\ldots n_i n_n$

分子量为 M_i的质量是 $w_1 w_2 w_3 \ldots\ldots w_i w_n$

分子量为M_i的分子的质量占总质量的分数为

$$\frac{w_1}{W}\ \frac{w_2}{W}\ \frac{w_3}{W} \cdots\cdots \frac{w_i}{W}\ \frac{w_n}{W}$$

分子量为 M_i的分子数占总分子数的分数为

$$\frac{n_1}{N}\ \frac{n_2}{N}\ \frac{n_3}{N} \cdots\cdots \frac{n_i}{N}\ \frac{n_n}{N}$$

则这些量之间存在下列关系：

$$\sum_i n_i = n \qquad \sum_i w_i = w$$

$$\frac{n_i}{n} = N_i \qquad \frac{w_i}{w} = W_i$$

$$\sum_i N_i = 1 \qquad \sum_i W_i = 1$$

$$w_i = n_i M_i$$

常用的统计平均分子量有以下几种：

- （1）数均分子量$\overline{M_n}$
  - 数均分子量被定义为在一个高聚物体系中，高聚物的总重量（以克为单位）除以高聚物中所含各种大小分子的总摩尔数，即数均分子量是高聚物体系中各种分子量的摩尔分数与其相应的分子量的乘积所得的总和。

$$\overline{M_n} = \frac{w}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

（2）重均分子量 $\overline{M_w}$：

在一个高聚物体系中，各种大小分子的重量分数与其相应的分子量相乘，所得的各个乘积的总和，定义为重均分子量。

$$\overline{M_w}=\frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}=\frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}=\sum_i W_i M_i$$

（3）粘均分子量 $\overline{M_\eta}$ ：用稀溶液粘度法测得的平均分子量。

$$\overline{M_\eta}=\left(\sum_i W_i M_i^a\right)^{1/a}$$

这里的a是指公式中的指数。

$$[\eta]=KM^a$$

对于多分散试样，$\overline{M}_w>\overline{M}\eta>\overline{M}_n$

对于单分散试样，$\overline{M}_w=\overline{M}_\eta=\overline{M}_n$ （只有极少数象DNA等生物高分子才是单分散的）

（二）分子量分布表示方法

1、多分散系数（HI）

$$d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

合成高聚物中d的典型区间

高聚物	d
阴离子聚合“活性”聚合物	1.01~1.05
加成聚合物（双基终止）	1.5
加成聚合物（歧化终止）或缩聚物	2.0
高转化率烯类聚合物	2~5
自动加速生成的聚合物	5~10
配位聚合物	8~30
支化聚合物	20~50

(三）分子量对聚合物性能的影响

聚合物有许多重要特性的一个根本原因是相对分子质量大。因而随相对分子质量增大聚合物的许多性能发生了变化，变化趋势如下：

1、柔顺性增大。但达到临界相对分子质量M_C约10^4后，柔性与相对分子质量无关。

2、机械性能提高。

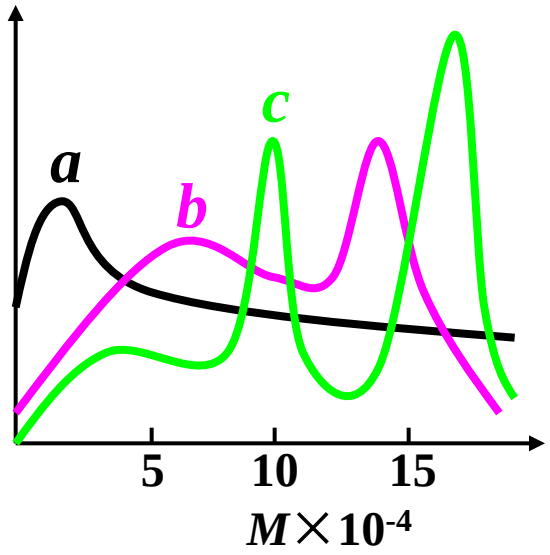
3、黏度增加，熔融指数下降，可加工性下降。

4、溶解速率下降。

分子量分布对聚合物性能的影响

- 拉伸强度和冲击强度
  - 与样品中低分子量部分有较大关系
- 溶液粘度和熔体的低切流动性能
  - 与样品中中分子量部分有较大关系
- 熔体强度与弹性
  - 与样品中高分子量部分有较大关系

聚丙烯腈试样的纺丝性能(三种M_w相同的试样)



样品a：可纺性很差；

样品b：有所改善；

样品c：由于分子量15～20万的大分子所占的比例较大，可纺性很好。

二、分子量及其分布的测定方法

1．端基分析：适用于化学结构已知，且链端带有可用化学方法作定量分析的基团的高聚物。

2．粘度法：根据Mark-Houwink方程：

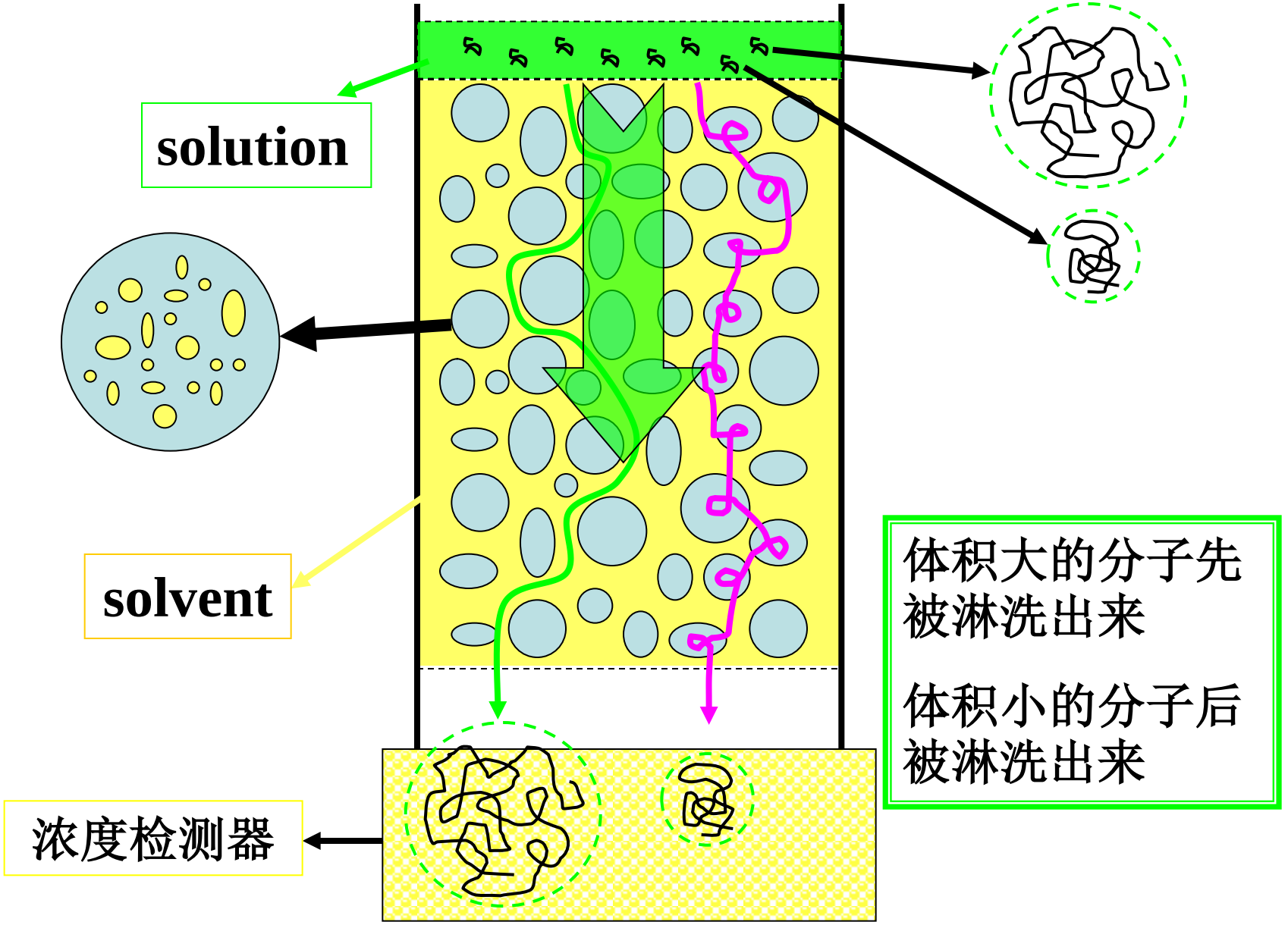
$$[\eta]=kM^{a}$$

优点：仪器设备简单，操作便利，测定和数据处理周期短，又有相当好的实验精确度。

3．光散射法：利用溶液的光散射性质测定溶质的分子量、分子大小及形状的一种方法。

4. 凝胶渗透色谱(GPC)

- 按溶质分子大小（即体积不同）进行分离的一种色谱法
- 不仅可用于小分子物质的分离与鉴定，而且可作为用来分析化学性质相同但分子体积不同的高分子同系物。
- 现阶段，已经成为最为重要的测定聚合物的分子量与分子量分布的方法。


solution
solvent
浓度检测器
体积大的分子先被淋洗出来
体积小的分子后被淋洗出来

小结

测定方法	适用分子量范围	平均分子量类型
端基分析	$<3\times10^4$	数均分子量
粘度法	10^3~10^8	粘均分子量
光散射法	10^4~10^7	重均分子量
凝胶色谱法	不限	各种统计平均值

1.5 高分子聚集态结构

一、

聚集态 → 本体性质

- 晶态
- 非晶态
- 取向结构
- 织态

聚集态结构也称三级结构，或超分子结构，它是指单位体积内许多大分子链之间的的排列与堆砌方式。

链结构 ⟶ 基本性质

聚集态结构依赖于
- 分子间作用力
- 加工成型条件

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

1. 高分子聚集态结构的特点

- 晶态包含非晶态
- 聚集态结构依赖外界条件

1.5 高分子聚集态结构

2. 内聚能：用来表征分子间作用大小

定义：将液体或固体中的分子转移到远离其邻近分子（汽化或溶解）所需要的能量。

内聚能密度(CED)即单位体积的内聚能。

估算方法

由于高分子的次价力很大，不能汽化，只能测定其在不同溶剂中的溶液粘度或交联后的平衡溶胀来间接估算内聚能密度。

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

CED<334.94J/cm^{3}为非极性高聚物，分子间作用力主要为色散力，柔性链，作为橡胶使用。

CED>418.68J/cm^{3}强极性高聚物，分子间作用力大，结构规整，易于结晶、取向，常作纤维材料。

CED在334.94-418.68J/cm^{3}之间，分子间力适中，常作塑料。

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

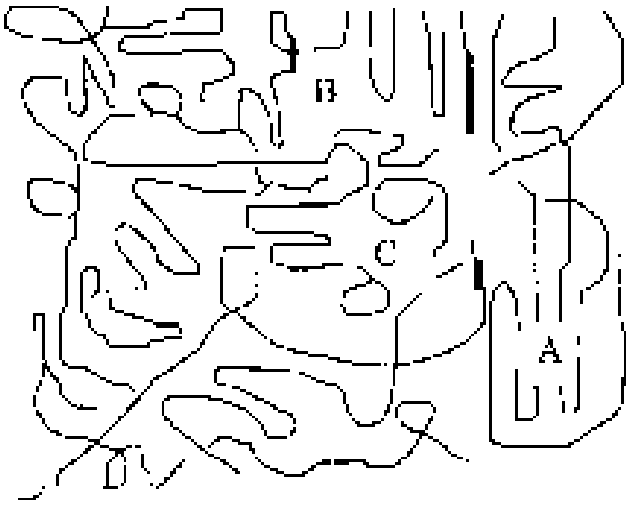
二. 聚合物的非晶态结构结构

高分子的非晶态结构是指玻璃态、橡胶态、粘流态 (或熔融态)及结晶高分子中非晶区的结构。

折叠链缨状胶束结构模型

长程无序

短程有序



折叠链缨状胶束

粒子模型

A 有序区；B—过渡区；

C—粒间区

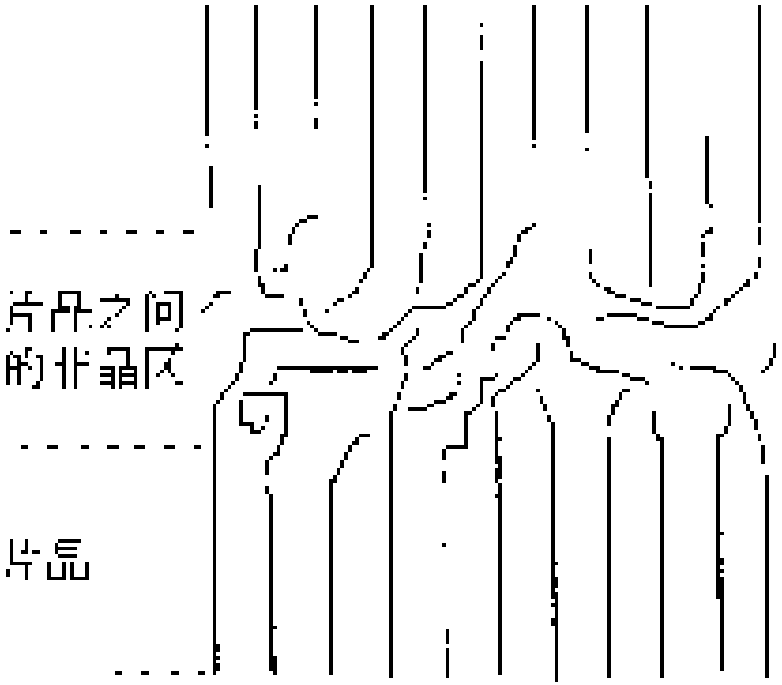
1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

三. 聚合物的结晶态结构

Flory的插线板模型

短程无序

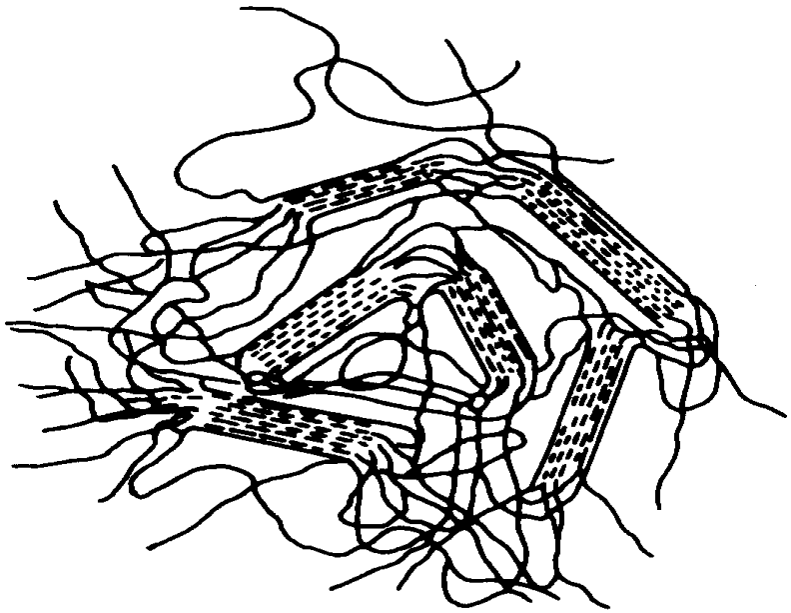
长程有序



Flory 的插线板模型

1.5 高分子聚集态结构

晶态结构的模型：两相结构模型



这个模型假设聚合物具有晶区和非晶区两相并存的特殊结构，并且每一个高分子链可以贯穿好几个晶区和非晶区。在非晶区中分子链仍保持卷曲和相互缠结状态。

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

三. 聚合物的结晶态

1. 结晶聚合物的主要特征

(1)聚合物结晶结构的基本单元是链段

(2)聚合物只能部分结晶；

$$X_C = \frac{\text{晶相含量}}{\text{试样总含量}} \times 100\%$$

(3)熔程：结晶聚合物的熔点不是单一温度值，而是一个预熔到全熔的一个温度范围。熔程与熔点的大小除与聚合物近程结构有关外，结晶温度有很大的影响。结晶温度越低，熔点越低，熔程越宽；相反，结晶温度越高，熔点也越高，熔程也较窄。

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

三. 聚合物的结晶态

2. 聚合物结晶度的测定

(1)聚合物结晶结构的基本单元是链段

(2)聚合物只能部分结晶；

$$X_C = \frac{\text{晶相含量}}{\text{试样总含量}} \times 100\%$$

(3)熔程：结晶聚合物的熔点不是单一温度值，而是一个预熔到全熔的一个温度范围。熔程与熔点的大小除与聚合物近程结构有关外，结晶温度有很大的影响。结晶温度越低，熔点越低，熔程越宽；相反，结晶温度越高，熔点也越高，熔程也较窄。

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

三. 聚合物的结晶态

1. 结晶聚合物的主要特征

(1) DSC测定

$$Xc = \Delta H_m / \Delta H_{0m}$$

ΔH_m , ΔH_{0m} 分别为试样的熔融热和完全结晶试样的熔融热

(2)XRD测定

$$X_{cw} = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100\%$$

$$I_c = K_1 S_{110} + K_2 S_{200}$$

$$I_a = K_3 S_a$$

I_c ——结晶峰强度;

I_a ——非结晶峰强度;

S_a ——非结晶峰面积;

S_{110}, S_{200} ——结晶峰面积;

K_1, K_2, K_3 ——衍射峰较正系数

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

三. 聚合物的结晶态

1. 结晶聚合物的主要特征

(1) 密度测定

$$X_{cg} = \rho_c \cdot (\rho - \rho_a) / [\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)]$$

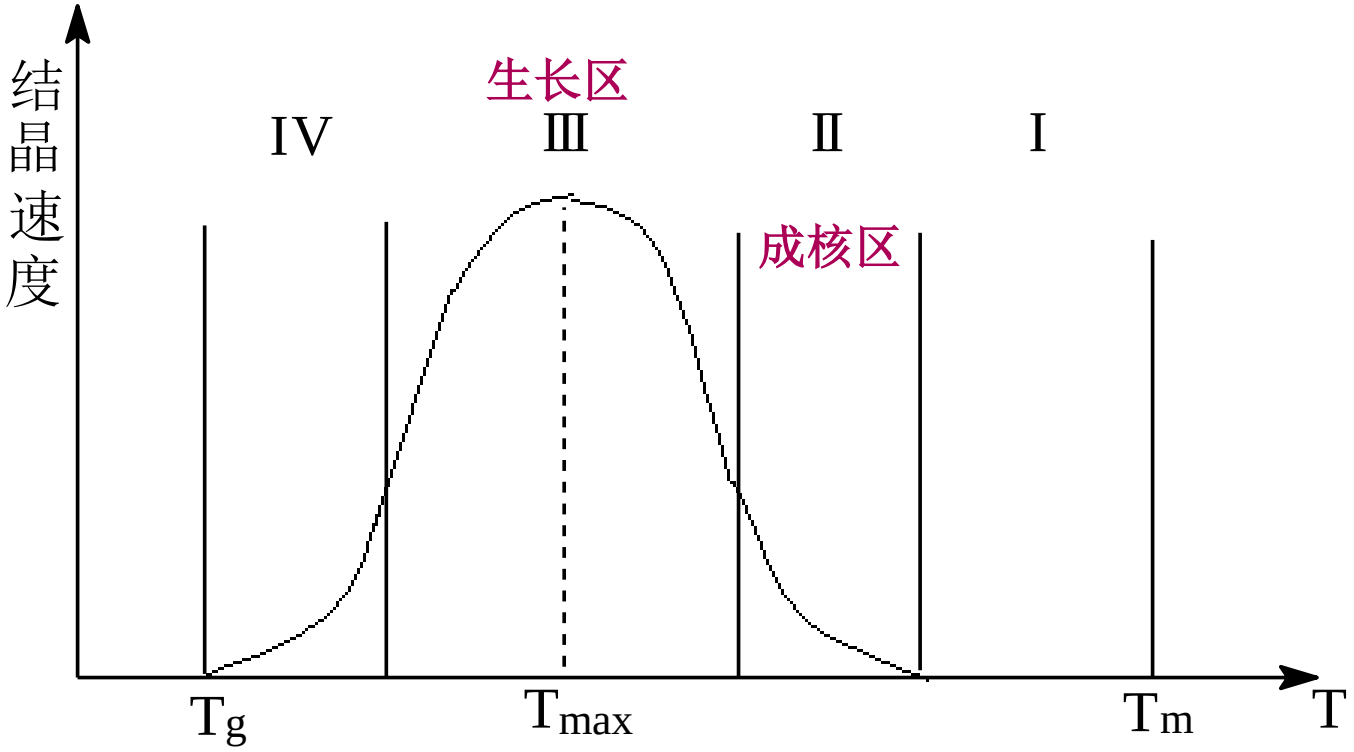
ρ, ρ_a, ρ_c 分别为样品、非晶体、晶体的密度

Xcw (%) < Xcg(%) < Xcd (%)

2. 聚合物的结晶过程

- 主结晶
  - 晶核生成
    - 均相成核：处于无定形状态的高分子链由于过冷或过饱和形成晶核的过程。
    - 异相成核：高分子链吸附在外来固体物质表面或吸附在熔体未破坏晶种表面形成晶核的过程。
  - 晶核生长
- 次结晶：主结晶完成后在一些残留非晶部分和结晶结构不完善部分继续进行的结晶过程。

2. 聚合物的结晶过程



1.5 高分子聚集态结构

3．影响结晶过程的因素

（1）链对称性

一般分子链结构越愈简单、对称性越高、取代基空间位阻越小、结晶速度越快。

（2）链规整性

链规整性越高，结晶越容易(聚合物的规整性又称定向度或定向指数.重复单元在高分子链中立体结构排列的规整度.即立构规整聚合物所占总聚合物含量的百分数)。

（3）分子间作用力

分子间相互作用较强的聚合物链的柔性较差，链段不容易在晶核表面聚集形成结晶结构，但一旦结晶则结构稳定

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

（4）温度：温度对结晶速度的影响极大，有时温度相差甚微，但结晶速度常数可相差上千倍

（5）应力：应力能使分子链沿外力方向有序排列，可提高结晶速度。

（6）杂质：杂质影响较复杂，有的可阻碍结晶的进行，有的则能加速结晶。能促进结晶的物质在结晶过程中往往起成核作用（晶核），称为成核剂。

1.5 高分子聚集态结构

4．结晶对聚合物性能的影响

（1）聚合物结晶度越大，其熔点、密度增加，抗拉强度、硬度、耐溶剂性增强，这是高分子链间紧密敛聚，分子间作用力增强的结果。

（2）由于分子链运动受限制，聚合物的高弹性、断裂伸长、抗冲击强度等均有所下降。

聚合物性能的改变直接影响其使用价值，掌握结晶的规律及影响因素有利于材料的加工和应用。

1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

四. 聚合物的取向态

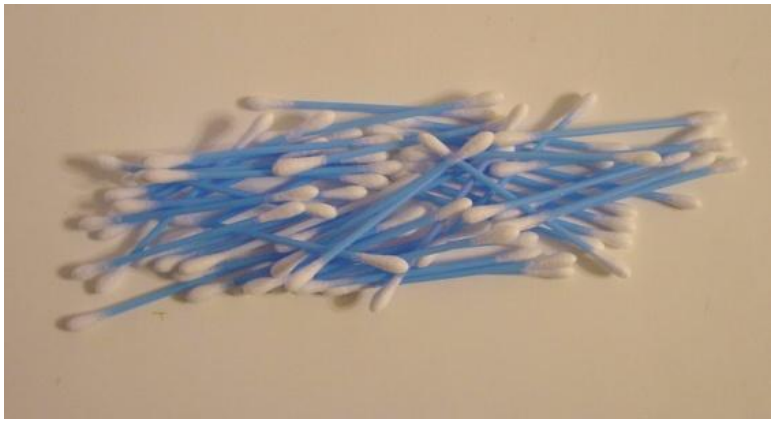
1. 高聚物的取向现象

取向结构：高聚物在外力作用下，分子链沿外力方向平行排列形成的结构。

聚合物的取向现象包括分子链、链段的取向以及结晶聚合物的晶片等沿特定方向的择优排列，是熵减小的过程。

未取向的聚合物材料是各向同性的，而取向后的聚合物材料是各向异性的，即方向不同，性能不同。





1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

聚合物的取向一般有两种方式：

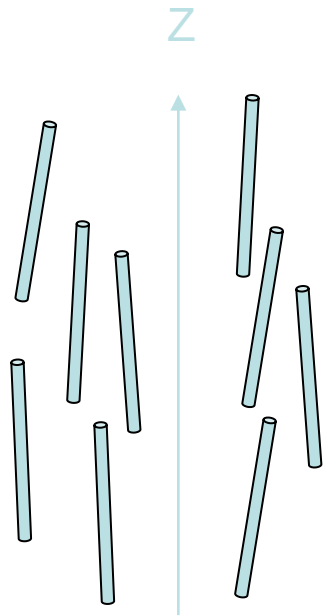
单轴取向：在一个轴向上施以外力，使分子链沿一个方向取向。

如纤维纺丝：



再如薄膜的单轴拉伸

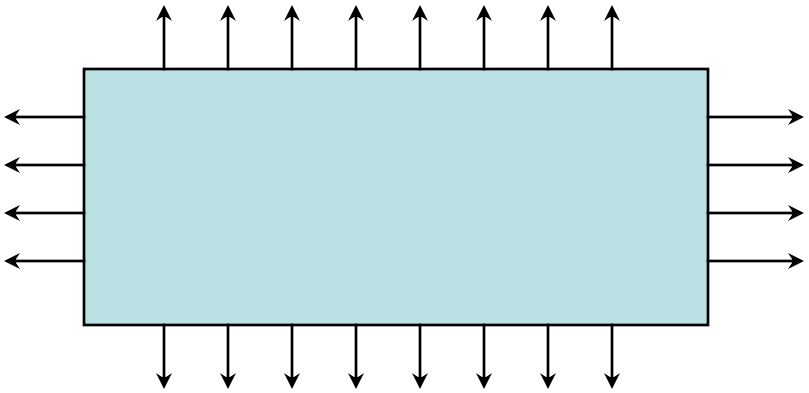


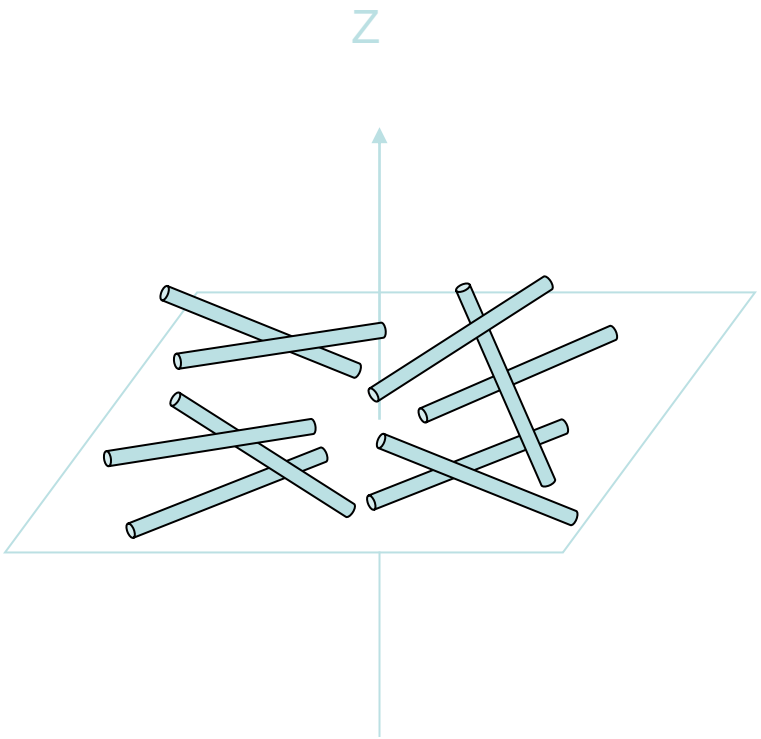


1.5 高 分 子 聚 集 态 结 构

双轴取向：一般在两个垂直方向施加外力。如薄膜双轴拉伸，使分子链取向平行薄膜平面的任意方向。在薄膜平面的各方向的性能相近，但薄膜平面与平面之间易剥离。

薄膜的双轴拉伸取向：



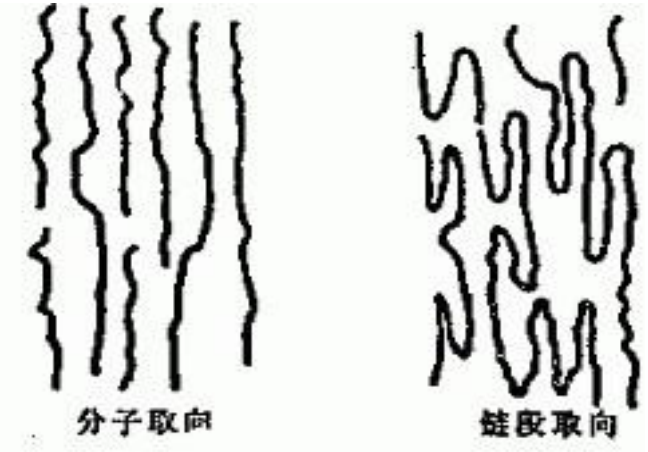


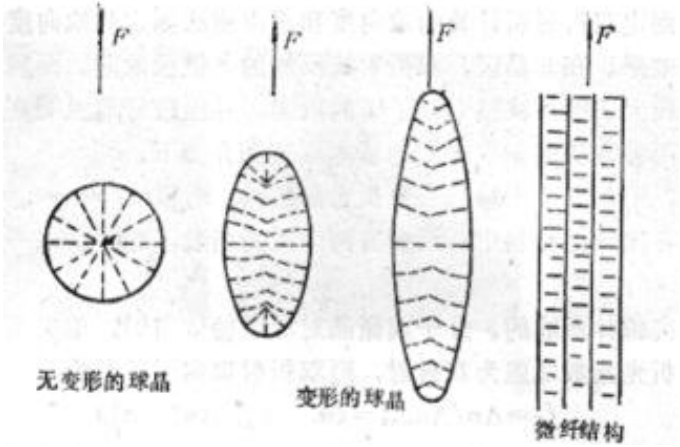
1.5 高分子聚集态结构

非晶态聚合物的取向

- **整链取向**：整个分子链沿受力方向排列，其局部链段不一定取向
- **链段取向**：链段取向而大分子链排列处于无规则状态

晶态聚合物：非晶区分子取向（大尺寸取向），链段取向（小尺寸取向），晶粒取向





注意

取向态是一维或二维在一定程度上的有序，而结晶态则是三维有序的。

1.5 高分子聚集态结构

2．取向后聚合物性能的变化

（1）在取向方向上机械强度增加，垂直方向上的强度不变或降低，如纤维的牵伸和热处理、薄膜的双轴取向。

（2）取向是一种分子链有序化的过程，取向有利聚合物的结晶。

1.5 高分子聚集态结构

四、高聚物的织态结构

1. 织态结构的形成

- 织态结构 --聚合物内掺杂有添加剂或其他杂质，或者将性质不同的两种聚合物混合起来成为多组分复合材料，就存在不同聚合物之间或聚合物与其他成分之间如何堆砌排列的问题.
- 织态结构也属于高分子聚集态结构，即三次结构的范畴。

1.5 高分子聚集态结构

- 共混 --将两种或两种以上的高分子材料加以物理混合使之形成混合物的过程. 得到的混合物称为共混聚合物 .
- 高分子合金--共混聚合物、嵌段共聚物和接枝共聚物。

1.5 高分子聚集态结构

2. 共混聚合物的性能

- 共混聚合物的性能取决于各组分的性质、配比和混合状态。

原则：两组分的内聚能相差很大、混容性很差，难均匀分散，共混后性能差。内聚能接近，相容性很好的聚合物共混后的性能也不会有较大程度改善 。选择性能不同但仍有一定混容性的聚合物共混，得到的共混材料具有较优良的性质。