



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

高分子凝聚态结构 及聚合物性能概述

主讲:朱平平

zhupp@ustc.edu.cn

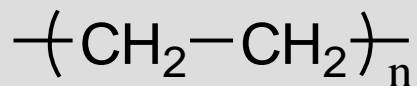
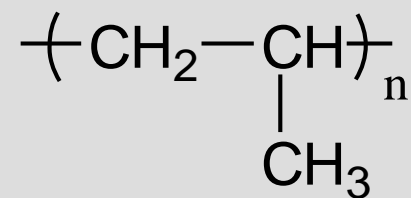
身边的高分子材料（制品）

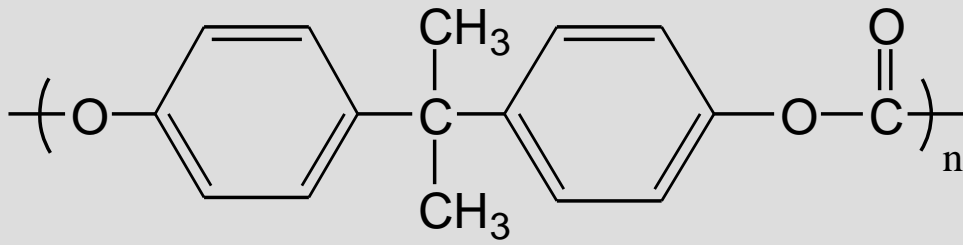


家庭中的聚乙烯制品

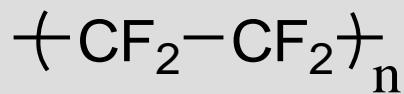


聚丙烯制品





聚碳酸酯



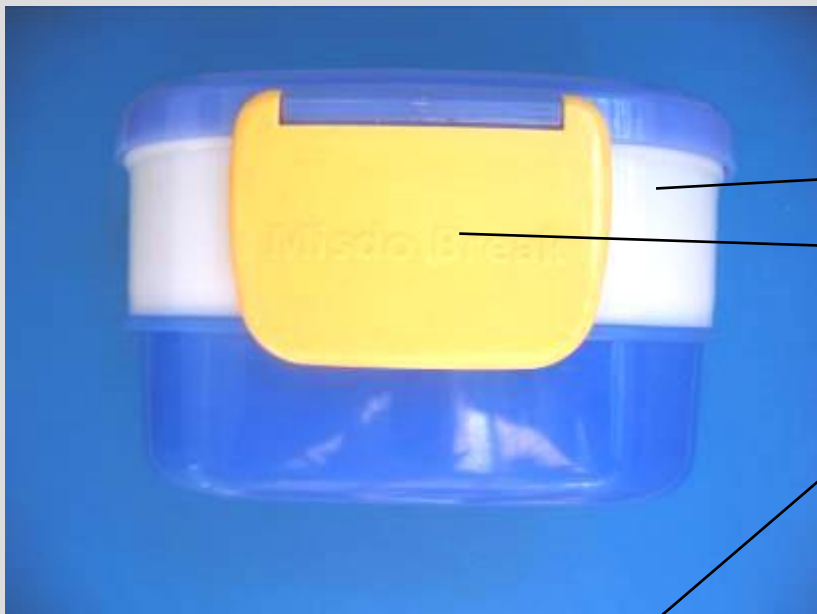
聚四氟乙烯 (Teflon 特氟龙)

手机零件



PC、ABS

夏新电子有限公司



1. 盒子本体— **PP**（聚丙烯）
2. 扣— **AS**（丙烯腈-苯乙烯共聚物）
3. 盖子— **ABS**（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）
4. 密封圈— **EVA**（乙烯-醋酸乙酯共聚物）

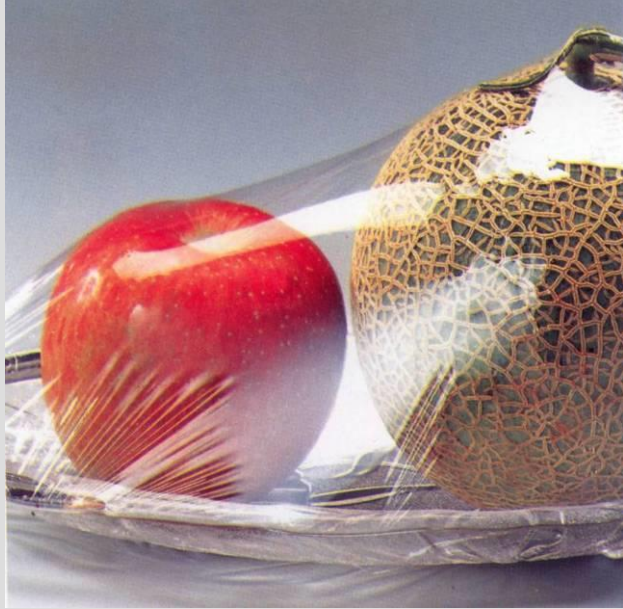




1.盒子本体—ABS

2.扣—AS

3.筷子—PP



保鲜膜

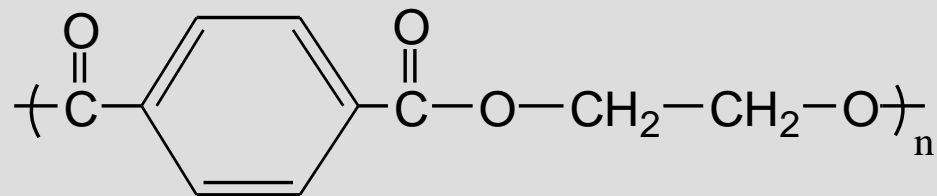


拉伸缠绕膜



厦门聚富塑胶有限公司

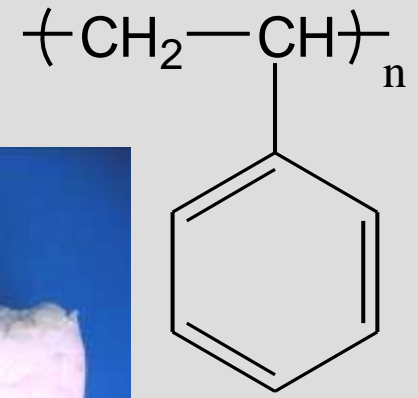
相片塑封膜 (PET+EVA)

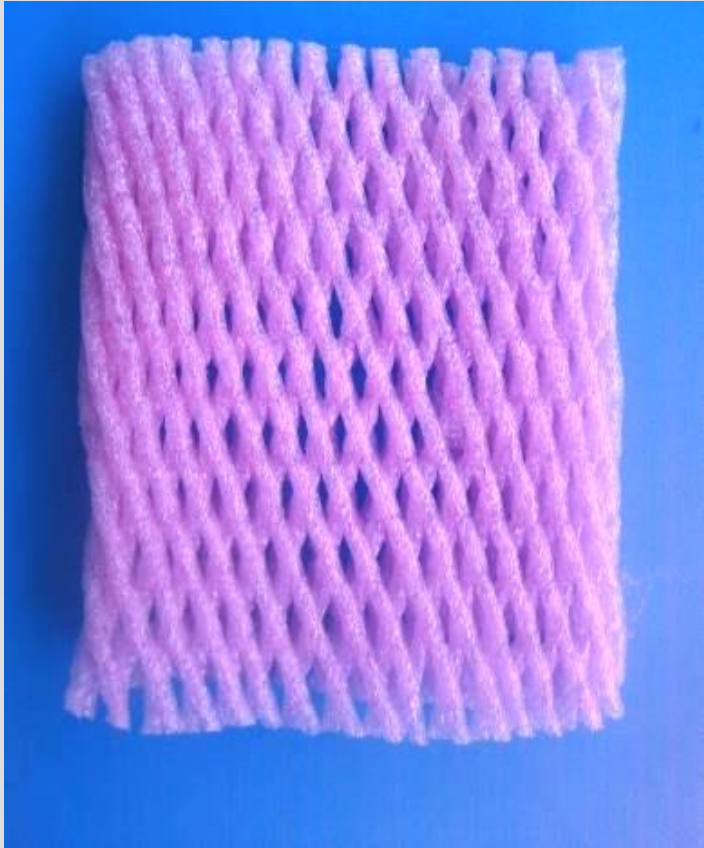


香烟包装纸（BOPP，双轴拉伸聚丙烯）



聚苯乙烯泡沫塑料





聚乙烯泡沫



手卷钢琴

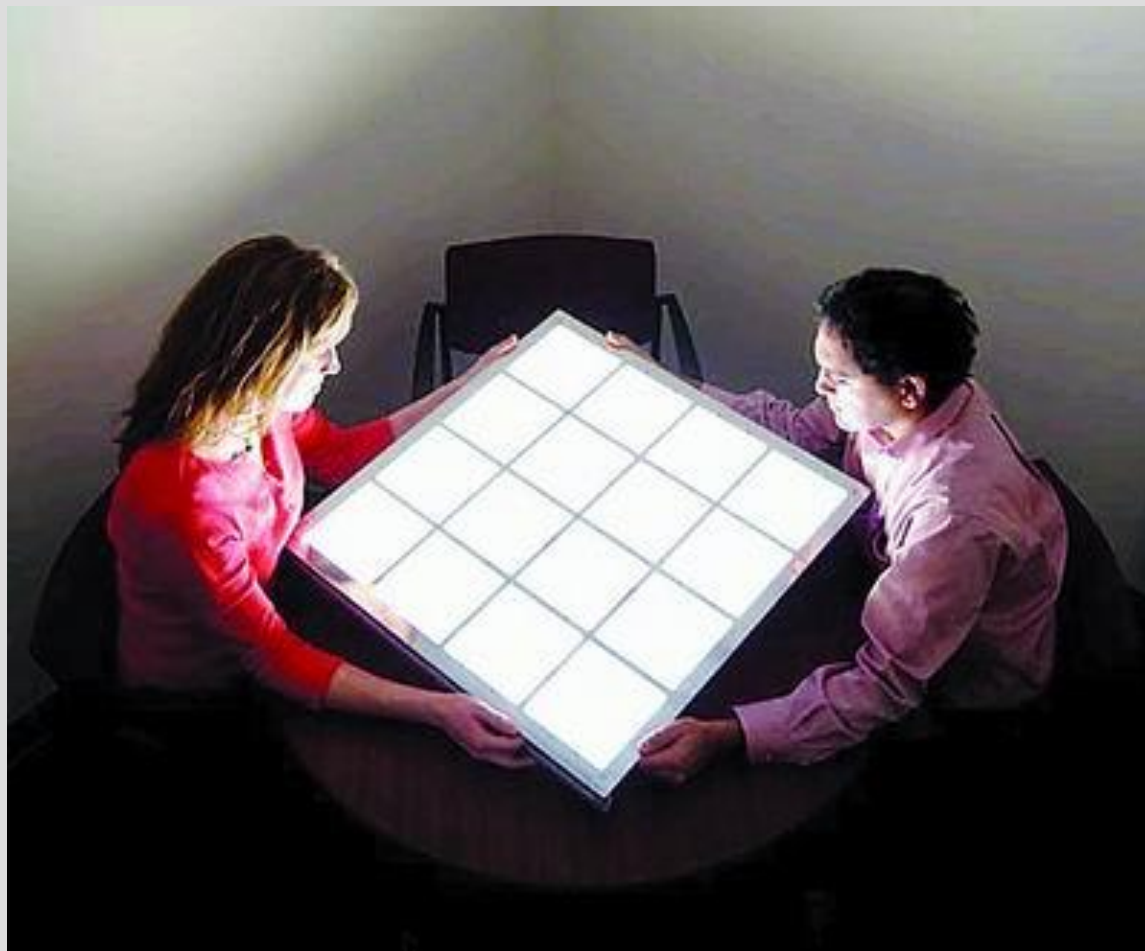
Hand Roll Piano

(1kg, 电子乐器)

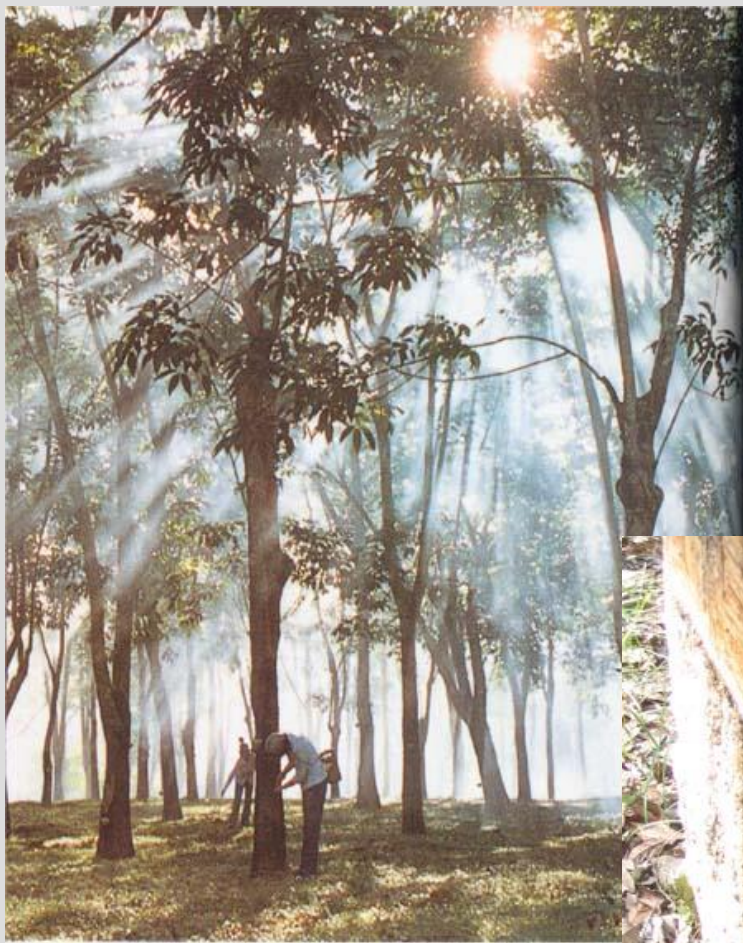
防水纸

(最适用于制成海运标签)

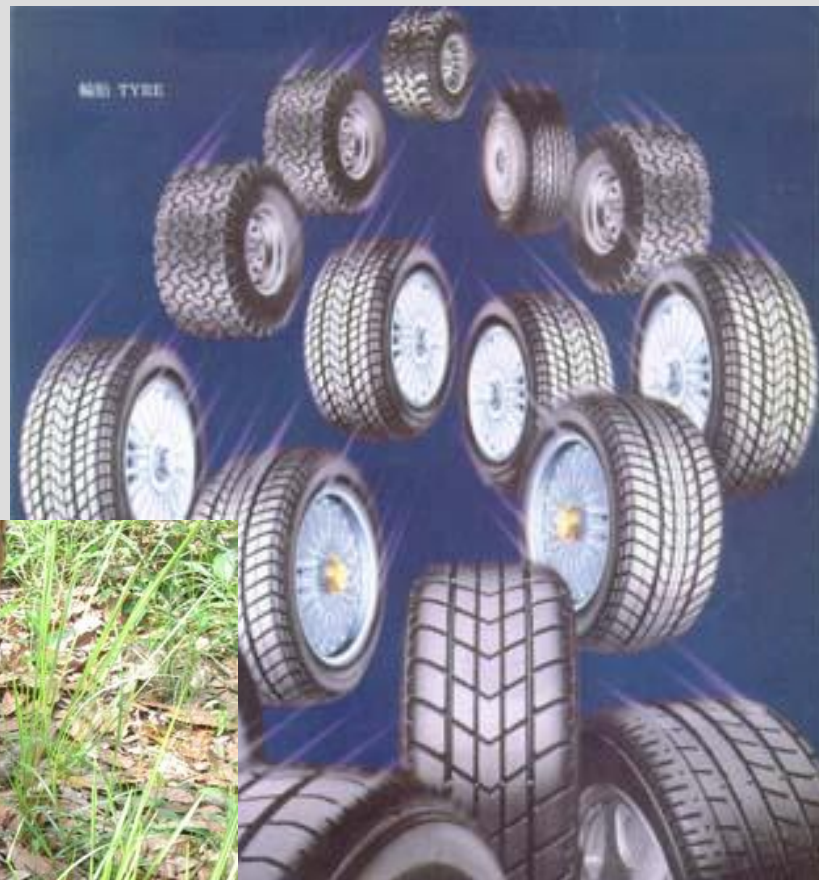
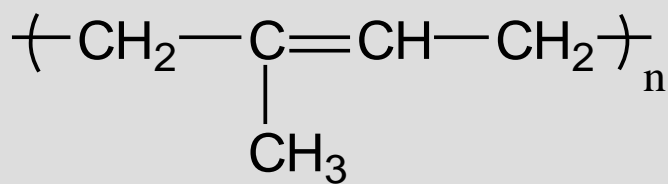




廉价、可以发光的塑料薄片



橡胶园



轮胎

Michelin





无气轮胎(Michelin)



Goodyear

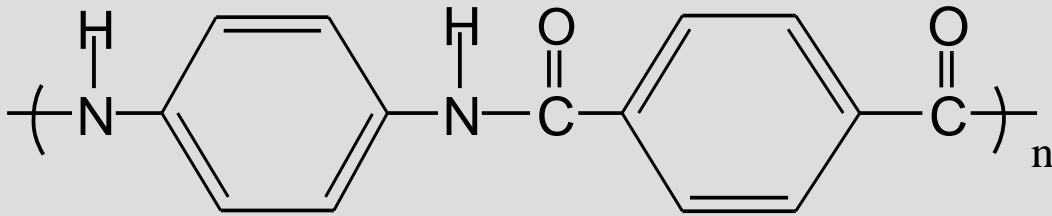


Dunlop



Kevlar防弹背心

芳纶（芳香族聚酰胺纤维）



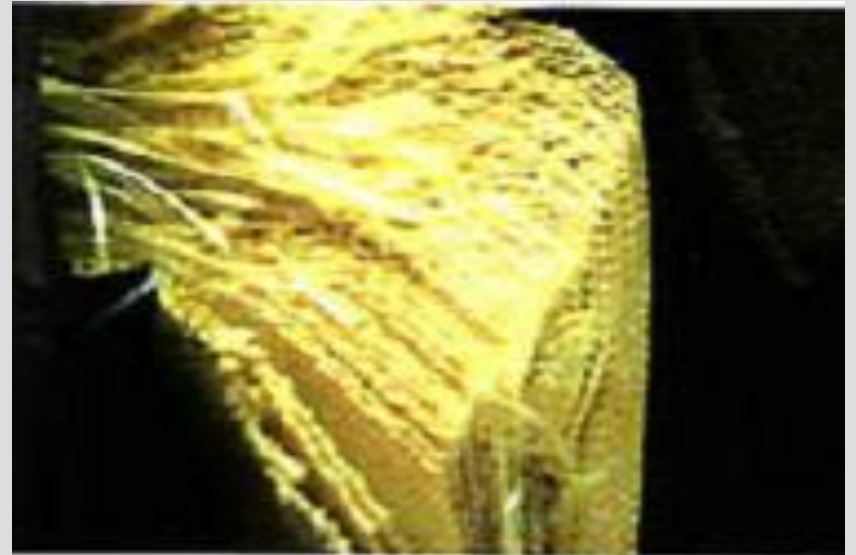
纶：合成纤维

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。

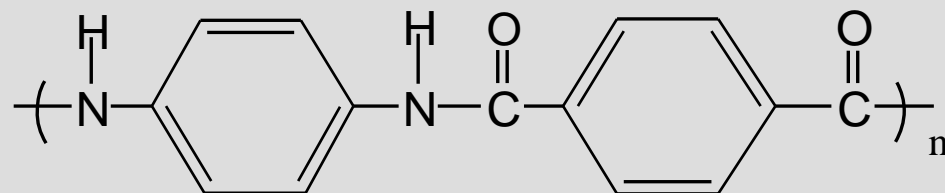


美军的新防弹衣



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%到40%。



对位聚芳酰胺（芳纶1414）

杜邦公司

消防服

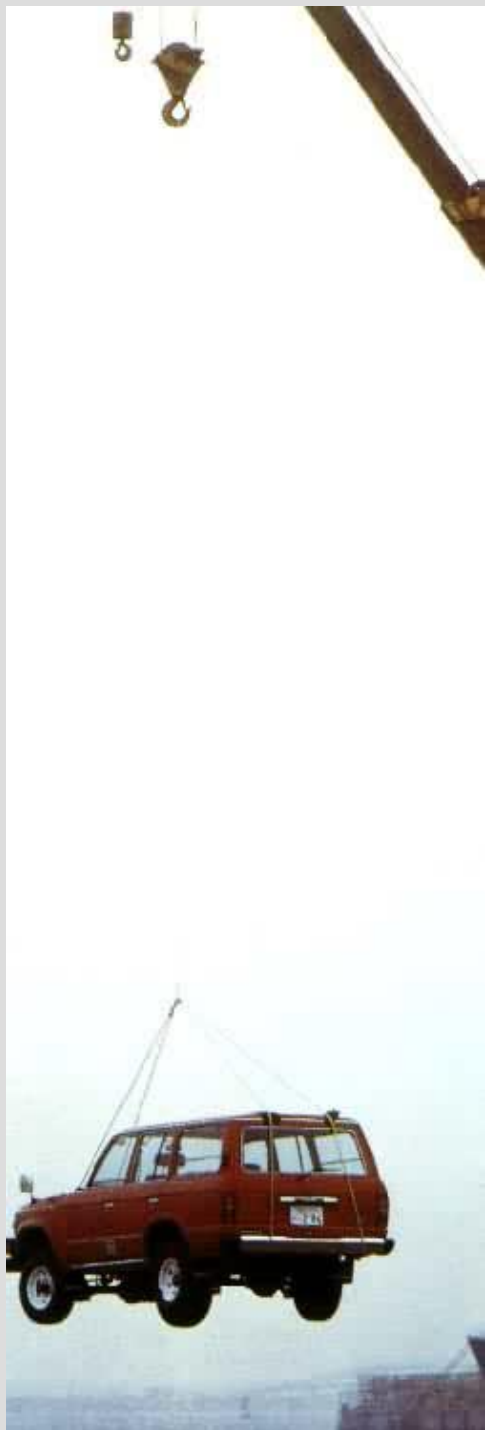


F1赛车服



间位聚芳酰胺（芳纶1313）

杜邦公司





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)

A laptop with carbon fiber components, showing the display cabinet and bottom cabinet. The laptop is black with a silver hinge. Two yellow arrows point to the display cabinet and the bottom cabinet. Three small inset images show: a close-up of a carbon fiber surface, a carbon fiber rod, and a silver sports car.

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
太平洋电脑网

碳纤维复合材料



由碳纤维和铝合金
制成的赛车底盘



迈克尔-舒马赫

非织布(无纺布)

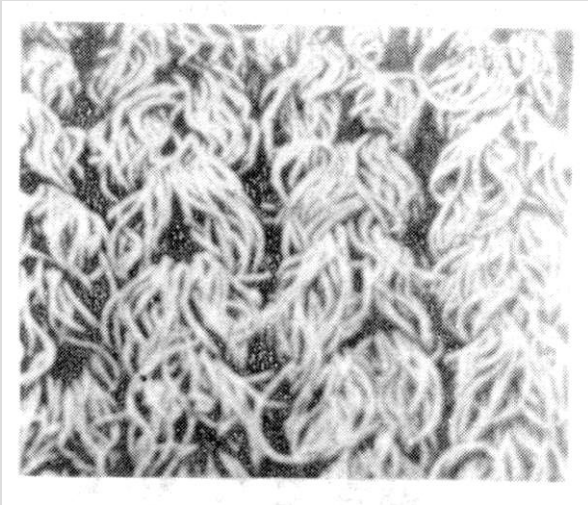
问：环保袋是什么做成的？

答：聚丙烯“纺粘非织（造）布”。

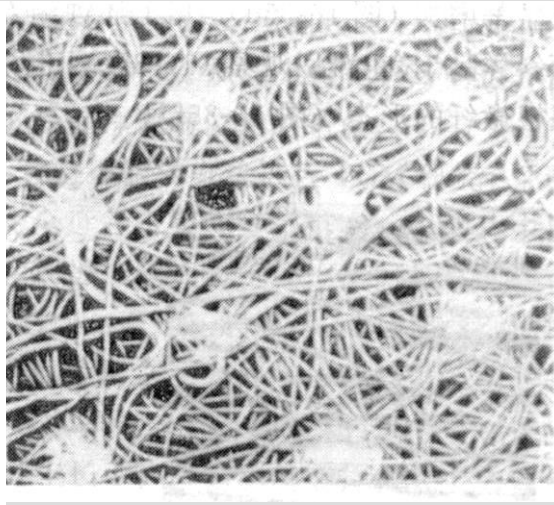


它是一种不需要纺纱织布而形成的织物，只是将纺织短纤维或者长丝进行定向或随机排列，形成纤网结构，然后采用机械、热粘或化学等方法加固而成。

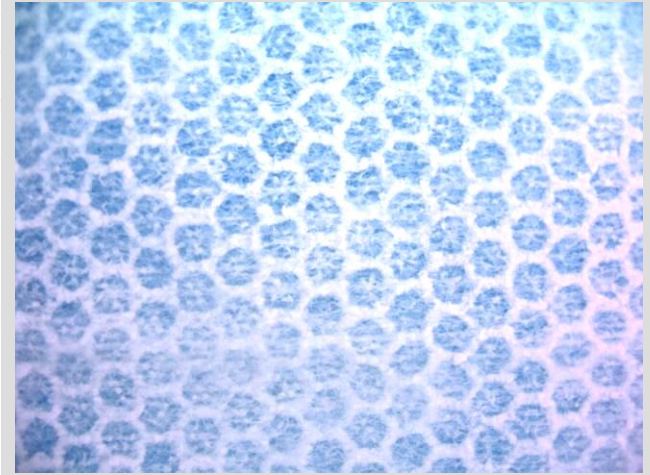
非织布的制造方法



普通布料的SEM图



针刺法非织造布的SEM图



水枪法非织造布（湿纸巾）的照片

针刺法， 高压水枪法， 纺粘法

非织布的表面涂覆

牛津布 PU或PVC+涤纶或尼龙

淋膜无纺布 (PE +涤纶)





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——仿生干型高分子黏合材料
- 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



a

a. 壁虎脚单根刚毛



b

b. 每根刚毛末端的细分叉

干型高分子黏合剂的
仿生探索设计:

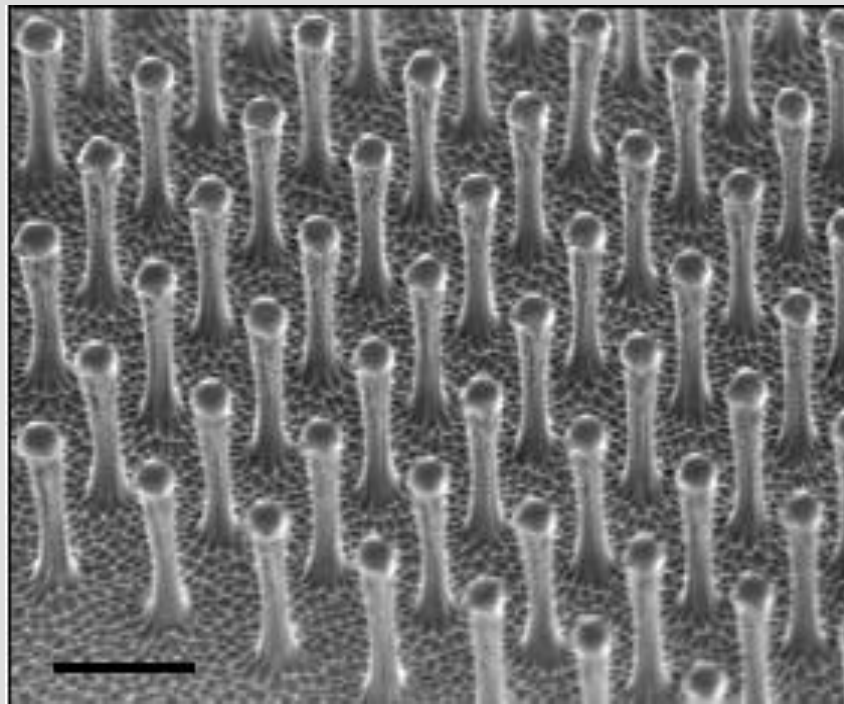
大量的规整微突起结构



壁虎的刚毛结构



可能获得类似于刚毛的粘合力



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 (半径 $1\mu\text{m}$) : $\sim 200\text{nN}$

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

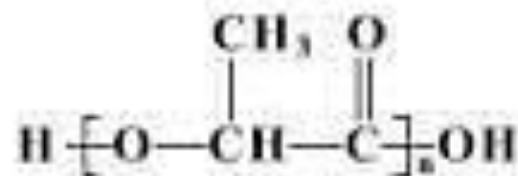
干型黏合, 反复使用

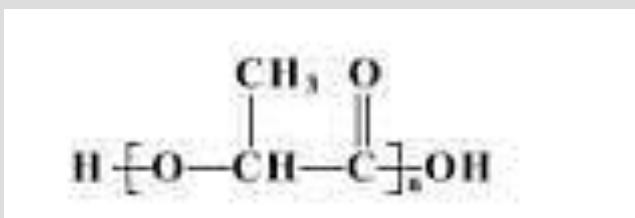
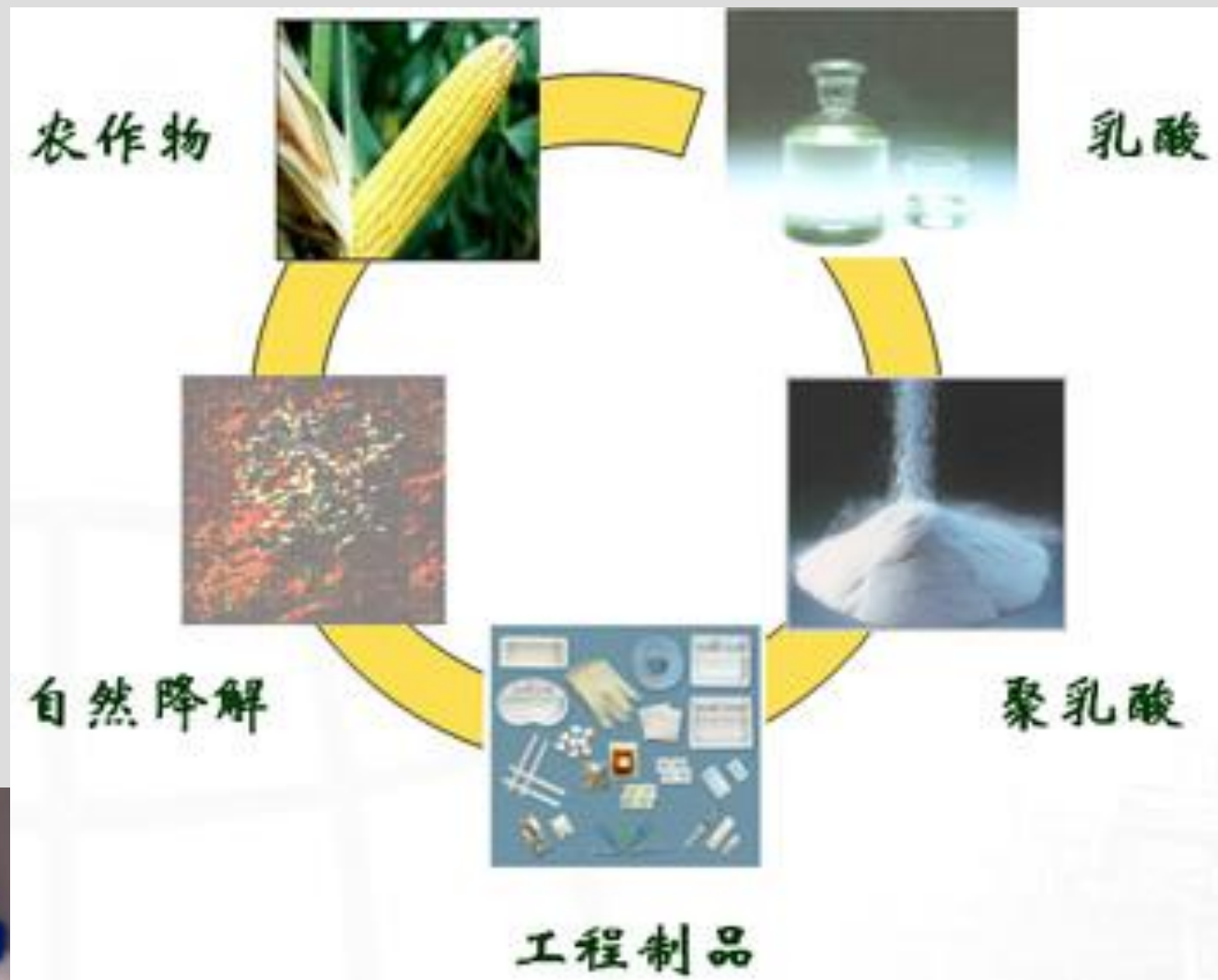


白色污染是人们对难降解的塑料垃圾(多指塑料袋)污染环境现象的一种形象称谓



玉米塑料



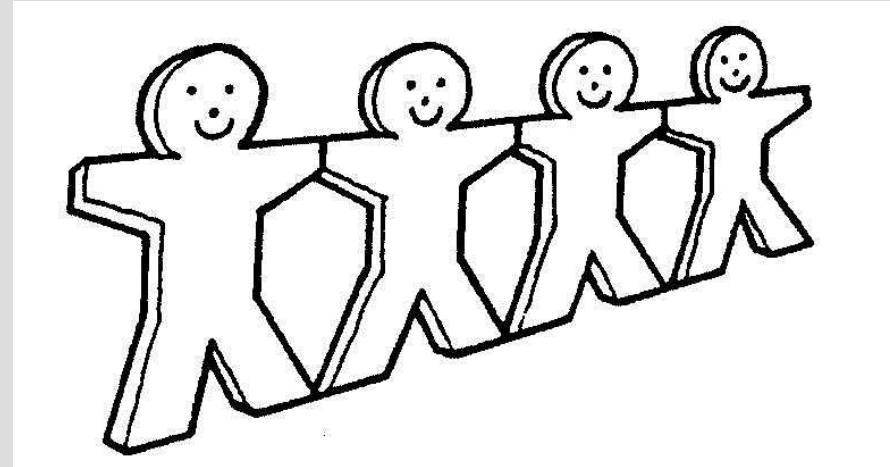


H.Staudinger (1953年诺贝尔化学奖) :

- **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 ($10^4 \sim 10^7$)

高聚物:

高分子的聚集体



结构: 物质的组成单元 (原子或分子) 之间在相互吸引和排斥作用达到平衡时的空间排列。

高聚物的多层次结构:

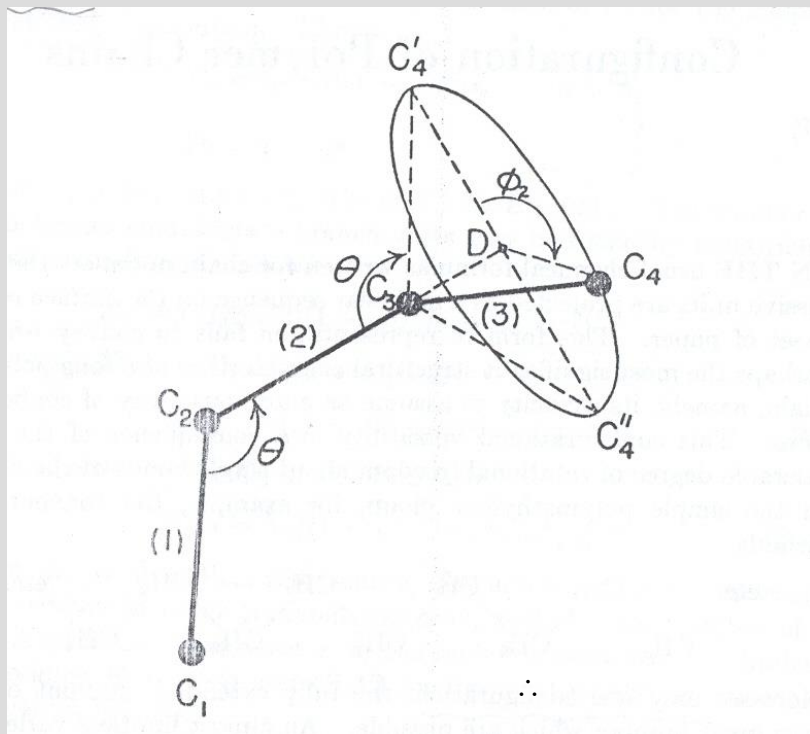
链结构

近程结构（一级结构，化学结构）

远程结构（二级结构，
柔性与刚性，形态和尺寸）

凝聚态结构（聚集态结构，三级结构，
高分子链之间排列和堆砌而成的结构）

二级结构



碳链高分子中
C-C单键的内旋转

构象：有机化合物分子中，由于单键的旋转导致碳原子上结合的原子或基团相对位置发生改变，因而产生分子在空间的不同排列方式。

3个可能的较稳定构象（反式、左旁式、右旁式）

长链高分子，如聚乙烯分子：

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

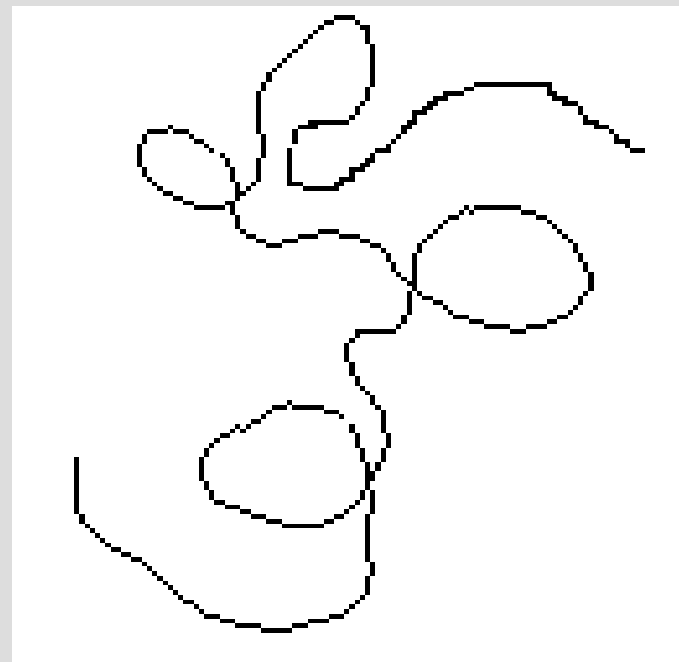
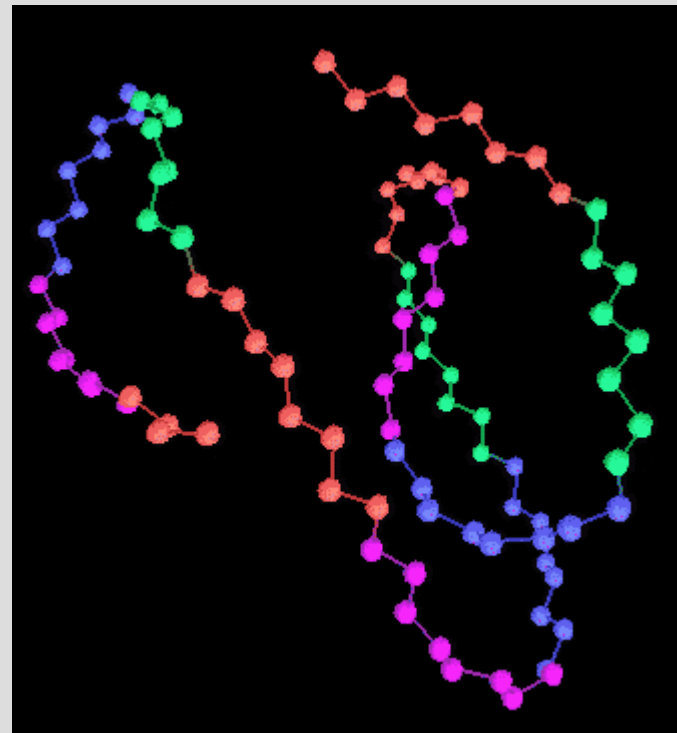
取反式、左右式能量差别不大，出现的概率差别较小

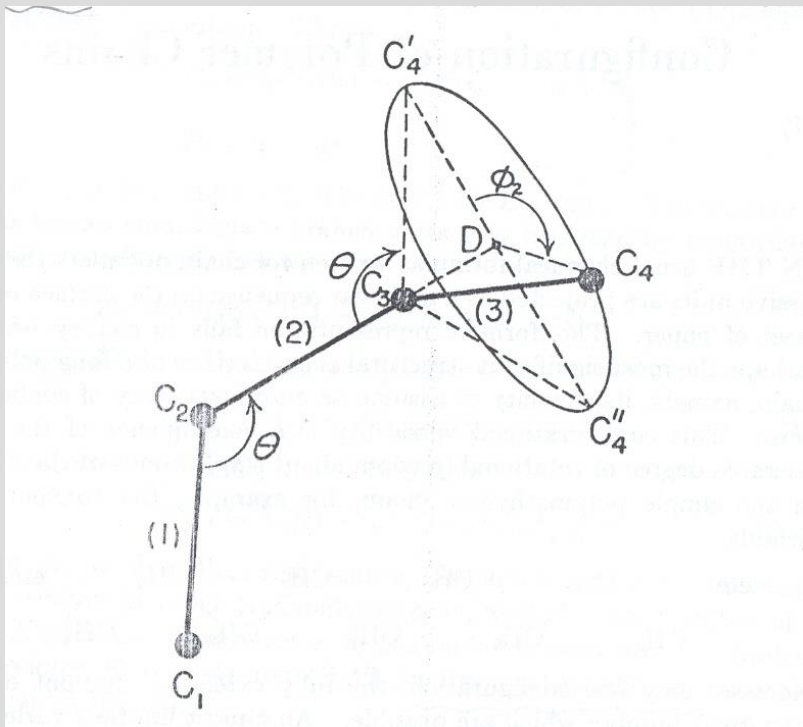
由于热运动，构象经常在改变

高分子的构象是统计性的

高分子链柔性的实质：

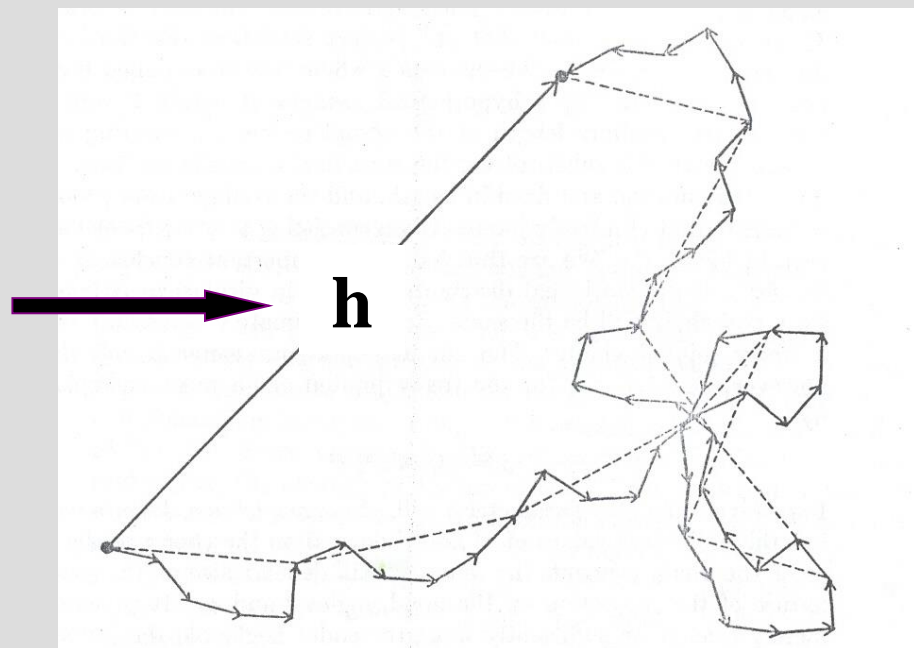
在室温下相邻键取什么构象的概率差别不大，由于热运动，构象不断在改变，高分子链无规弯曲，自发地呈蜷曲形态，使构象熵趋于最大。

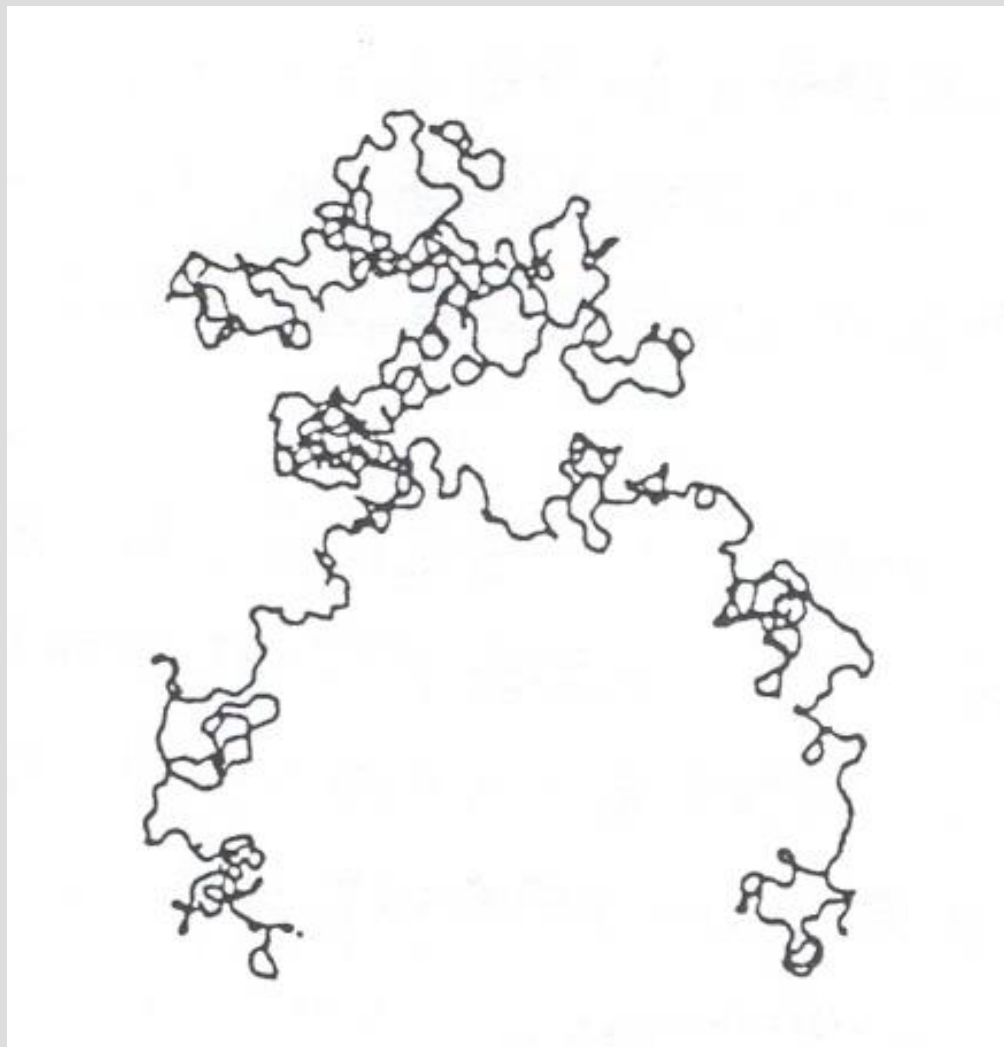




线形高分子链
的局部链节

线形高分子链的末端距
(可用无规行走模型处理)





高斯链（Monte Carlo模拟）

末端距 h —链的两个末端之间的距离:

完全伸直链: $h_{\text{伸直链}} \propto N$

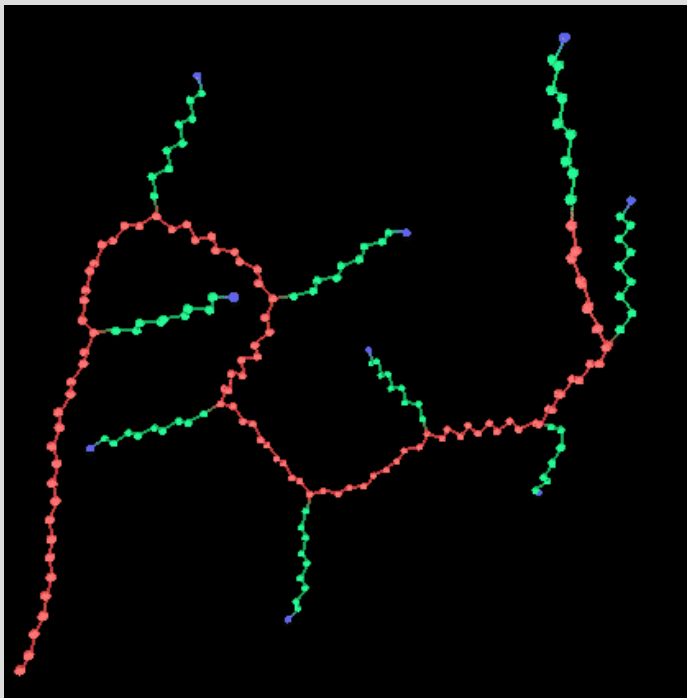
无规弯曲链 (高斯链) : $h_{\text{蜷曲链}} \propto N^{1/2}$

$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{蜷曲链}} \propto N^{1/2}$$

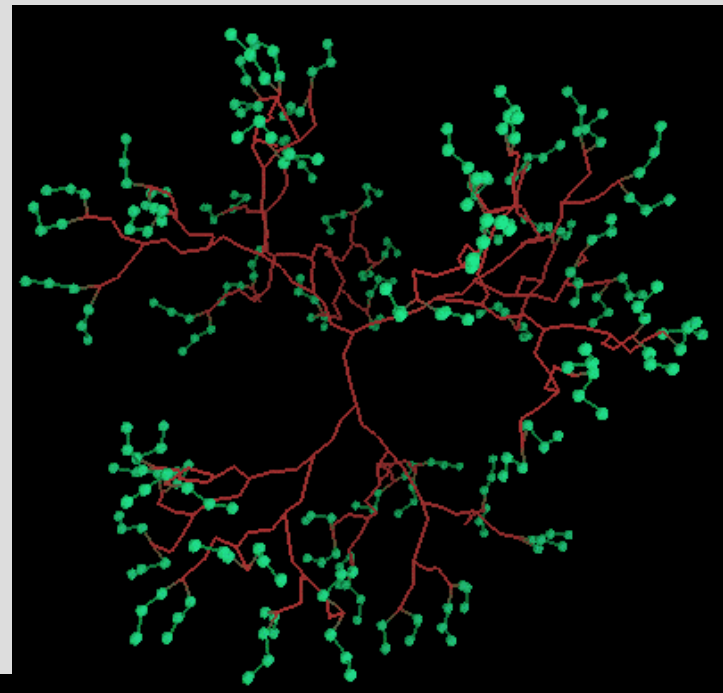
例如: $N = 10^4$

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

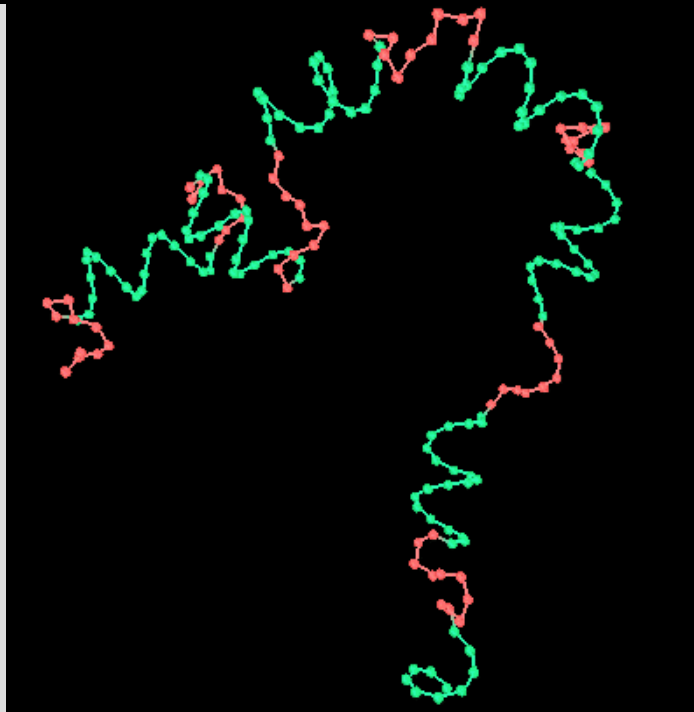
$$h_{\text{伸直链}} / h_{\text{蜷曲链}} \sim 100$$



支化高分子

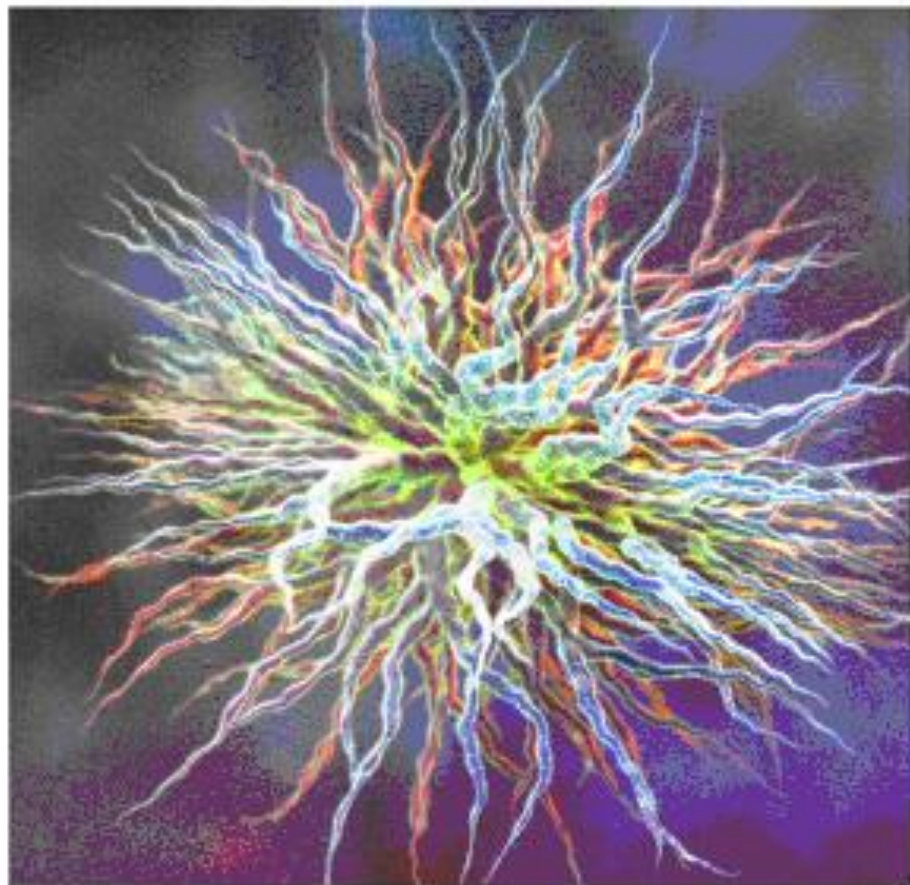


树形高分子



螺旋形高分子链

纳米树形高分子 (纳米在药物运输中的应用)



作为药物载体的树状高分子

- 把树形高分子设计得只在适当的触发分子存在的情况下自动地膨胀并释放出药物
- 使定制的树形高分子恰好在需要治疗的组织或器官内释放出其运载的药物

凝聚态：

- 有许多分子凝聚在一起所形成的状态
- 多根据分子热运动和力学性能特征来区分
- 物体抵抗外来的变形作用的能力，有无固定的形状及体积来区分

物质三态的由来:

$\frac{1}{2}m\overline{u^2} \gg E_B$ 平均动能胜过势能时, 物质处于气态。

$\frac{1}{2}m\overline{u^2} \ll E_B$ 势能胜过平均动能时, 物质处于固态。

$\frac{1}{2}m\overline{u^2} \sim E_B$ 两者势均力敌时, 物质处于液态。

改变温度:

气态 \longleftrightarrow 液态 \longleftrightarrow 固态

如: 水蒸气 \longleftrightarrow 水 \longleftrightarrow 冰

改变浓度:

稀溶液 \longleftrightarrow 浓溶液 \longleftrightarrow 固体

如: 糖水 \longleftrightarrow 糖浆 \longleftrightarrow 糖块

小分子的共价键和次价键:

共价键键能: 100-900kJ/mol

范德华力作用能: 0.8-21kJ/mol

偶极力: 13-21kJ/mol

诱导力: 6-13kJ/mol

色散力: 0.8-8kJ/mol

氢键: ≤ 40 kJ/mol

小分子间相互作用能 < 共价键键能

高分子间的相互作用力非常大:

高分子的特点：大

其中的链单元数： $10^2 \sim 10^5$

链单元间的相互作用力

 小分子间的相互作用力

高分子间相互作用能 \gg 共价键键能

- **高聚物无气态**

（高聚物气化所需的能量 \gg 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**

- **特殊的高聚物溶解过程——先溶胀后溶解**

- **单根高分子链的行为**

（通过对稀溶液性质进行研究来获得，而溶液中高分子链的构象、尺寸受溶剂的干扰。）

许多高分子链 $\xrightarrow{\text{凝聚}}$ 多链的高分子物质

- 高分子链：细而长，有柔性
- 如何堆砌在一起形成凝聚态？
- 链的形态？
- 如何规整排列，形成晶态？
- 特殊的取向结构（取向态）

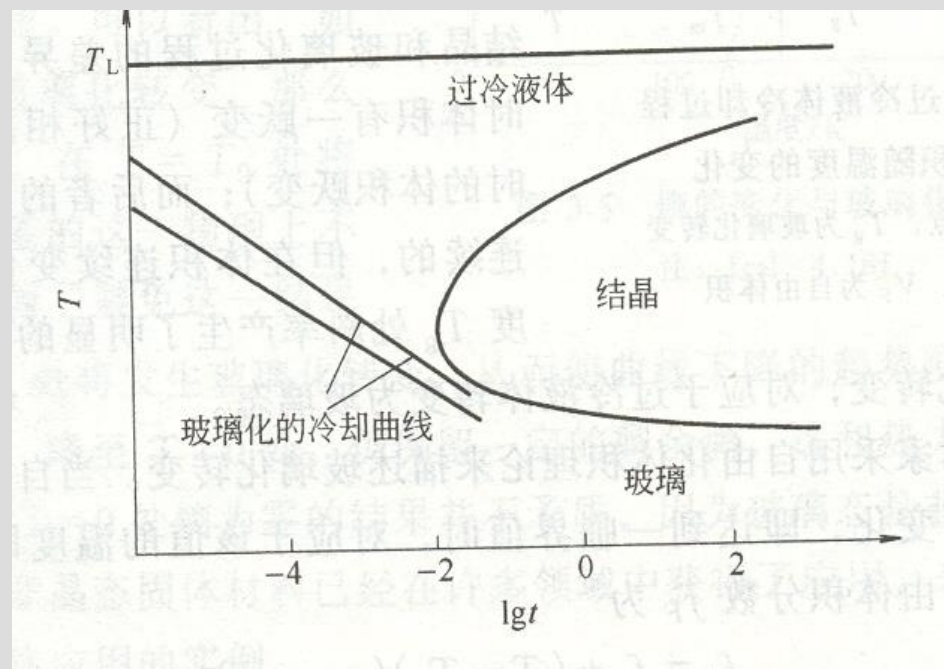
高分子凝聚态的特点:

- 高聚物具有较明显的过冷液态——玻璃态（非晶态）
- 特殊的高弹态（具有高弹性）
- 晶区与非晶区共存
- 取向态比较特殊
- 黏流态的黏度特别大
- 单链也能形成凝聚态

玻璃态的形成原因:

结构无序的液体 $\xleftrightarrow{T_g}$ 结构无序的固体

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



用快速冷却的方法避免结晶的形成:

体系	冷却速度
无定形高聚物	(不能结晶)
SiO_2	10^{-4}K/s
金属合金	10^5K/s
a-Ge, a-Si	10^8K/s

玻璃态的形成条件:

- 无机玻璃：一般的冷却速率(10^{-4} - 10^{-1} K/s)，体系粘度大，很容易形成玻璃体
- 金属或合金：泼溅淬火(splat quenching, 10^6 K/s)
熔态旋淬(melt spinning)
激光玻璃化技术($10^{10} \sim 10^{12}$ K/s)
(淬火条件非常苛刻)
- 聚合物：一般的工艺条件即可，玻璃化转变是高聚物的一种普遍现象，玻璃化温度 T_g 是高聚物的重要的特征温度。

坚硬的固体 $\longleftrightarrow T_g$ 柔软的弹性体

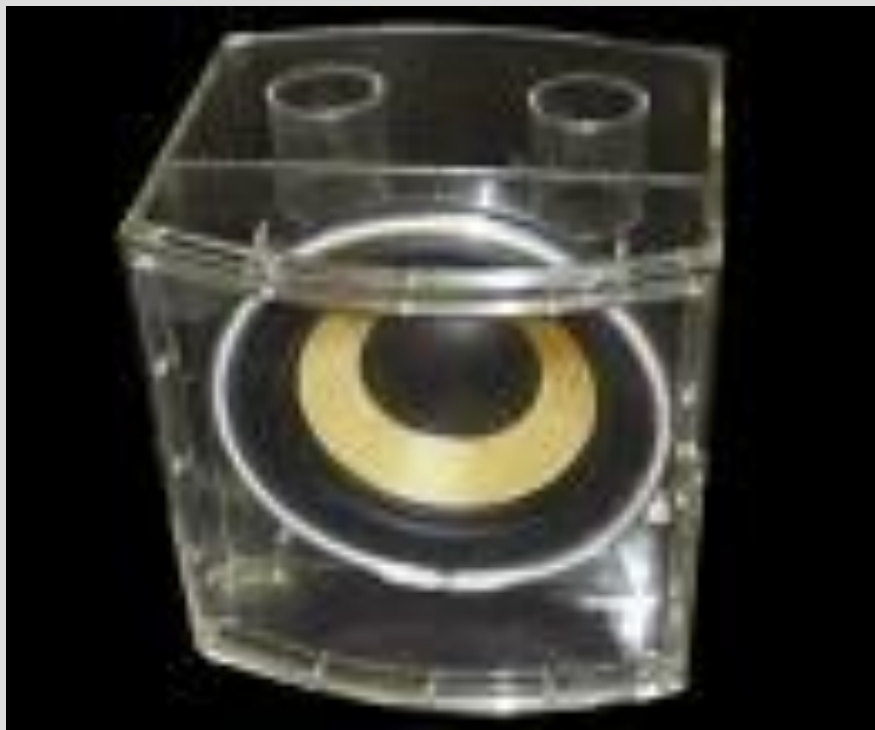
聚合物具有较明显的过冷液态—玻璃态:

- 分子大
- 分子间作用力大，各部分相互牵制
- 要使整条分子链很好地排入晶格，必须有足够的动能和时间
- 还要求所有链段相互协调
- 上面的条件往往难以达到，因而聚合物很容易形成过冷液态——玻璃态

聚合物的玻璃态:

- 日常应用的许多塑料制品，在使用条件下都或多或少存在于玻璃态下
- 玻璃态聚合物是一个固体
- 内部的大分子链呈相对无规或非晶排列
- 远程无序，类似于液体（液相）
- 分子链呈无扰的无规线团形态（可用无规行走模型来描述）





有机玻璃音响



战斗机机舱罩

• 高度透明性

目前最优良的高分子透明材料，透光率达到92%，比玻璃的透光度高。

• 机械强度高

抗拉伸和抗冲击的能力比普通玻璃高7~18倍

经过加热和拉伸处理过的有机玻璃，韧性有显著提高

即使钉子穿透了，有机玻璃上也不产生裂纹

被子弹击穿后同样不会破成碎片

防弹玻璃，军用飞机上的座舱盖

• 重量轻

1.18g/cm³，普通玻璃的一半，金属铝（属于轻金属）的43%

• 易于加工

能用车床进行切削，钻床进行钻孔

能用丙酮、氯仿等粘结成各种形状的器具

也能用吹塑、注射、挤出等塑料成型的方法加工

： 坚硬的固体 T_g 塑料的使用上限温度， 橡胶的使用下限温度。
(玻璃态) (高弹态)

T_g

例如：

- 聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）： $T_g=105^{\circ}\text{C}$
室温下，坚硬且透明
当 $T>T_g$ 时，开始出现类似橡胶的高弹性
- 顺式-聚异戊二烯（天然橡胶）： $T_g= -73^{\circ}\text{C}$
室温下，是柔软而富有弹性的材料
而在 -100°C 时却是像玻璃一样硬而脆的固体

形成玻璃态的外界条件:

- 温度（将熔体淬冷到玻璃化温度以下）
- 外力作用速率
飞机轮胎≠汽车轮胎
橡胶→塑料（外力作用的频率增加,分子运动状态发生变化）
- 时间与温度具有等同的作用效果，可以相互转换（时温等效原理）

坚硬的固体 $\longleftrightarrow^{T_g}$ 柔软的弹性体 $\longleftrightarrow^{T_f}$ 黏性液体

玻璃态 $\longleftrightarrow^{T_g}$ 高弹态 $\longleftrightarrow^{T_f}$ 黏流态

高聚物非晶态的基本物理图像：

几十根链相互穿透在一起的多链凝聚态（分子固体中非常独特的一种分子凝聚态）

假设在一根链的空间有 ν_{ip} 根链相互穿透在一起

ρ_1 : 虚拟的单链密度 $\nu_{ip} = \rho_a / \rho_1$

$$\rho_1 = (M / N_A) / (4\pi R_\theta^3 / 3) = 3M / 4\pi R_\theta^3 N_A$$

$$\nu_{ip} = 4\pi R_\theta^3 N_A \rho_a / 3M \quad R_\theta \propto M^{1/2}$$

$$\nu_{ip} \propto M^{1/2}$$

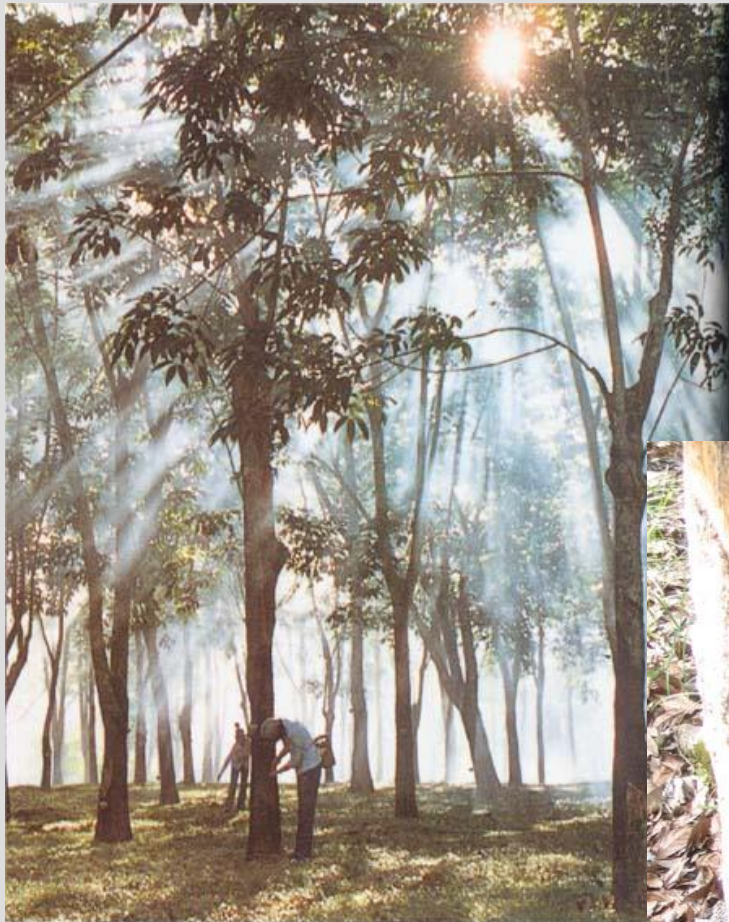
链相互穿透的密集程度:

聚苯乙烯: $\rho_a = 1.05 \text{ g/cm}^3$

M	$R_\theta \text{ (nm)}$	ρ_a / ρ_1
10^5	8.7	17
10^6	27.4	54

在非晶态高聚物固体中，在一根链所占据的空间中（半径为 R_θ 的球状空间），有几十个链的质心落在其中。

高弹性—熵弹性:



橡胶园



轮胎

2500年前的一天



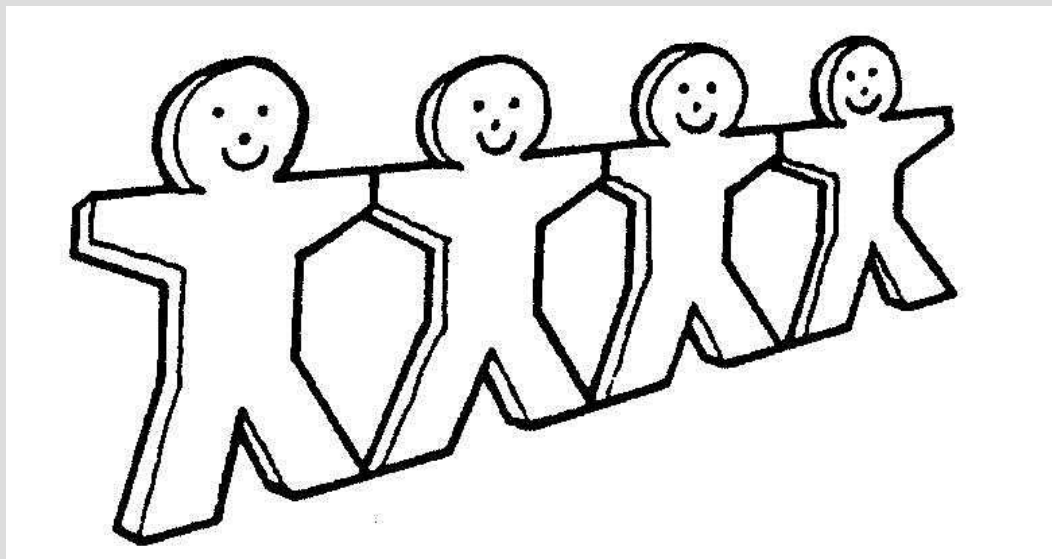
把天然橡胶树汁
涂在脚上



树汁变硬

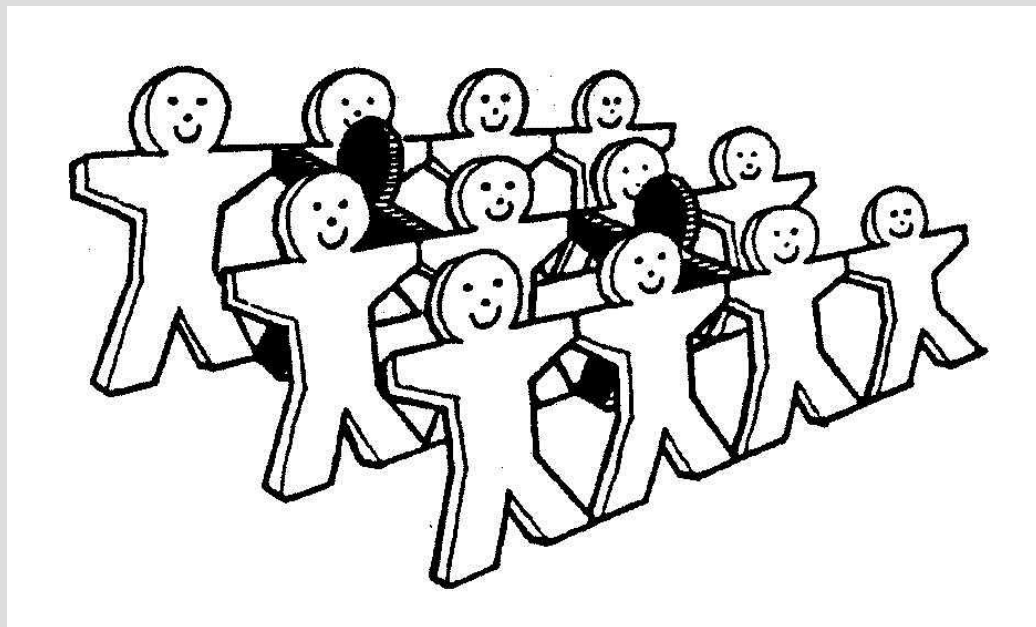


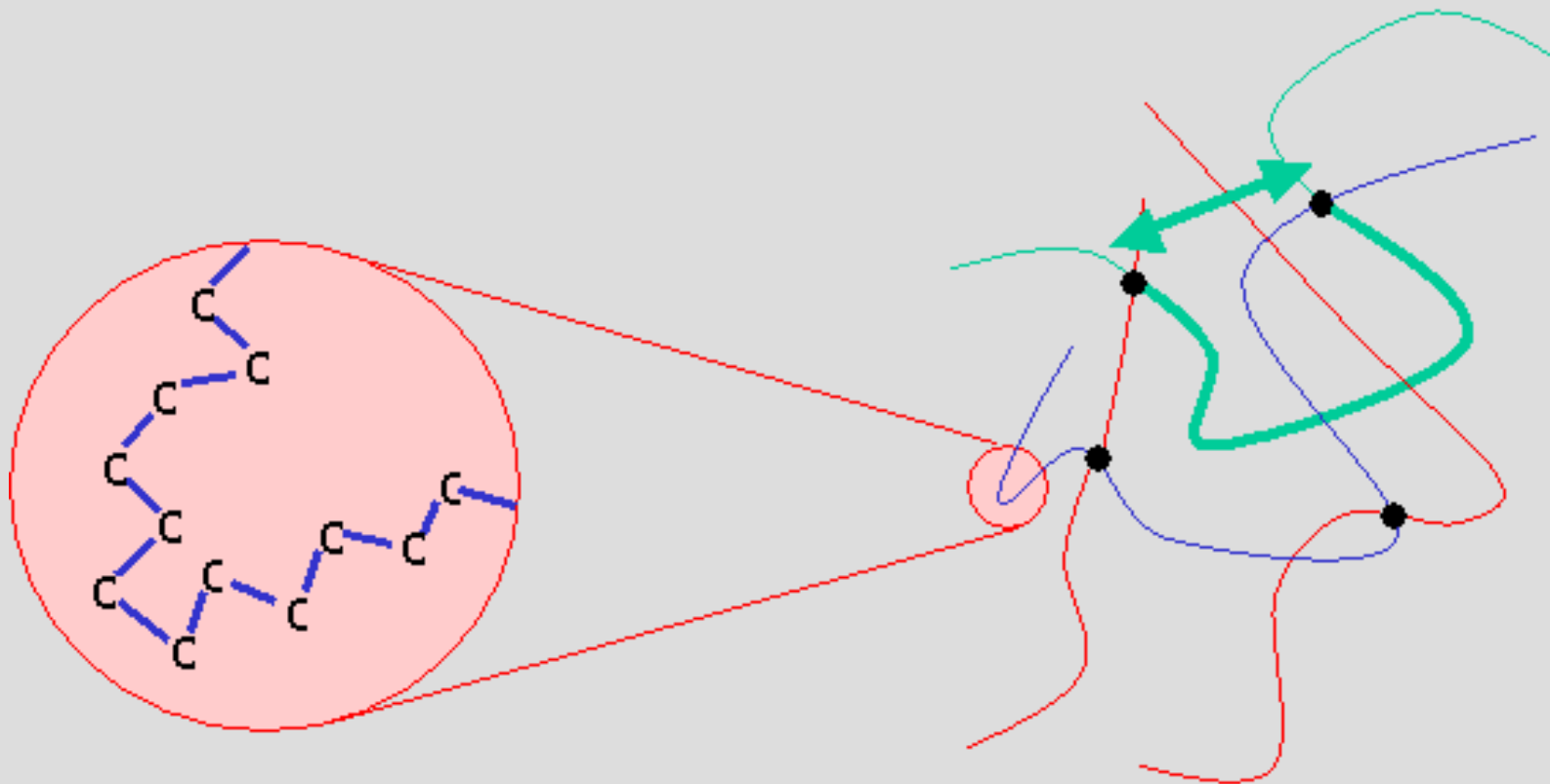
人类第一双
“靴子”



线形高分子链

交联高分子



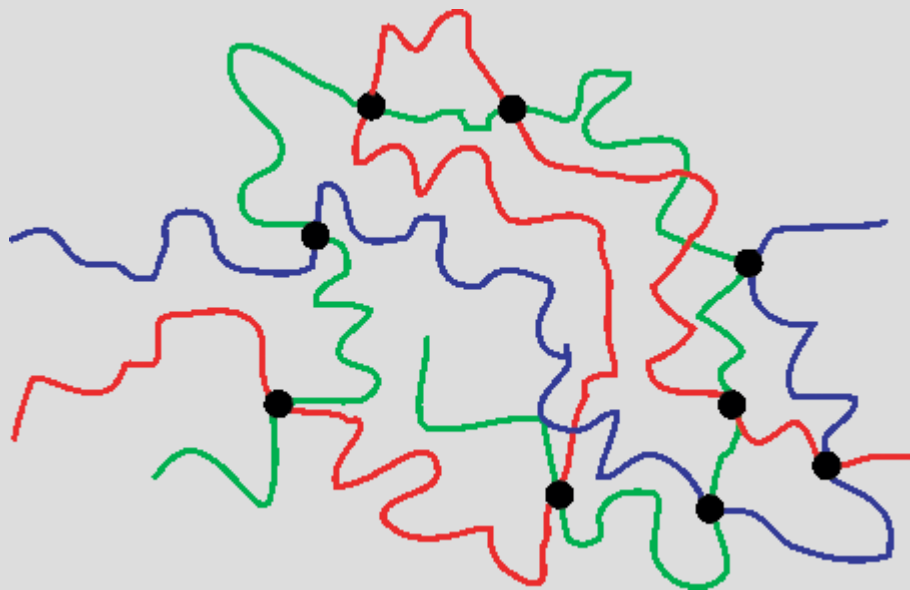


高分子链的局部

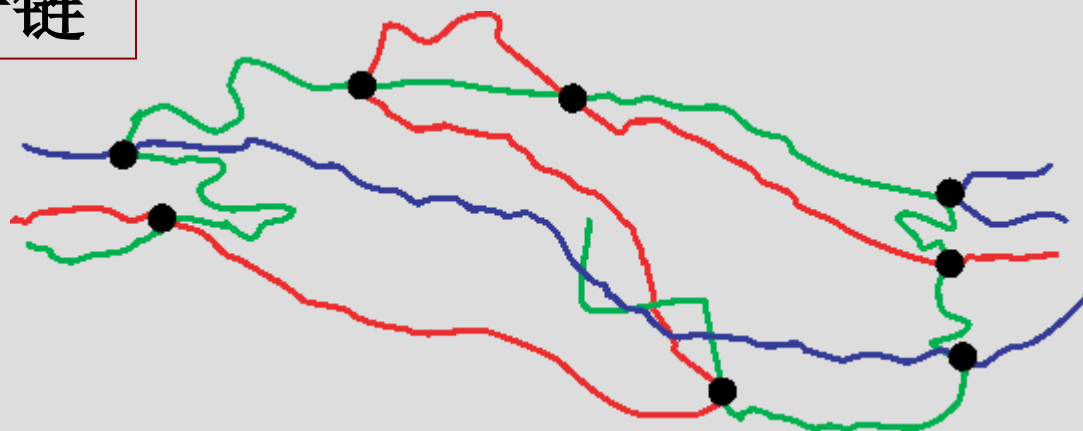
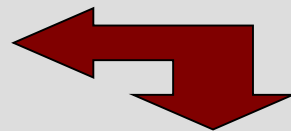
高分子链的柔性



高聚物的高弹性



无外力作用时的高分子链



受拉伸力作用时的高分子链



1839年



“飞足”标志，取其“迅捷”
之意

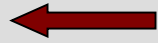


硫化技术

——高分子链间的化学交联

独有的熵弹性（高分子链构象熵的改变）：

蜷曲的高分子链



拉伸力

伸直链

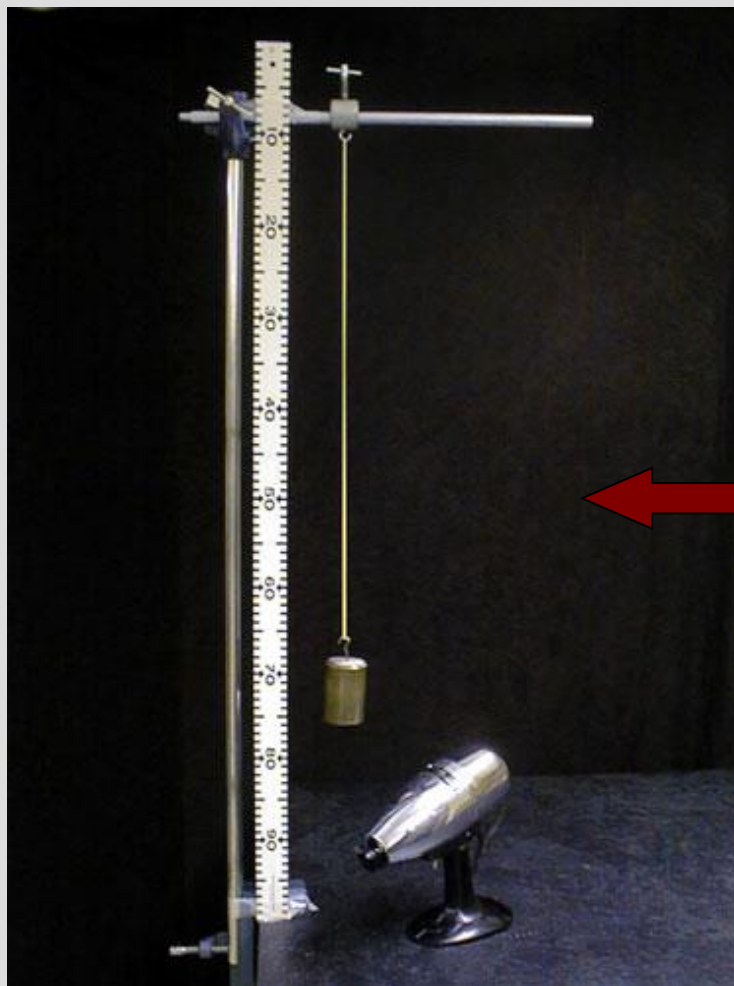


除去外力

蜷曲的高分子链

注意：熵在聚合物体系中扮演非常重要的角色

橡皮筋受热时伸长吗？



熵弹性

由于高分子链的特点，橡皮筋将收缩。

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 $\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty)(1 - e^{-t/\tau})$

- **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

高聚物在高弹态的力学行为是特殊的:

- 它有稳定的尺寸，在小形变时，其弹性响应符合胡克定律，**像个固体**；
- 它的热膨胀系数和等温压缩系数又与液体有相同的数量级，表明高弹态时高分子间相互作用**与液体的相似**；
- 在高弹态时导致形变的应力随温度增加而增加，又与**气体**的压强随温度升高而增加**有相似性**。

- 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
- 高聚物的高弹性主要是起因于它的构象熵的改变——熵弹性

坚硬的固体 $\longleftrightarrow^{T_g}$ 柔软的弹性体 $\longleftrightarrow^{T_f}$ 黏性液体

玻璃态 $\longleftrightarrow^{T_g}$ 高弹态 $\longleftrightarrow^{T_f}$ 黏流态

结晶:

- **高聚物结晶困难** （细长而蜷曲的高分子链如何作规整排列？）
- **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 《 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）
- **不能用重结晶方法来提纯高聚物**

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

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

取向现象：

- 高分子链**结构悬殊的不对称性**：长度是宽度的几百、几千甚至几万倍
- 在外力作用下，很容易沿某特定方向作占优势的平行排列——**取向**
- 取向态是与具有一定程度的一维或二维有序性相关（纤维或薄膜）
- **结晶态**则是三维有序的
- 纤维材料多采用结晶高聚物（？）



战斗机机舱罩

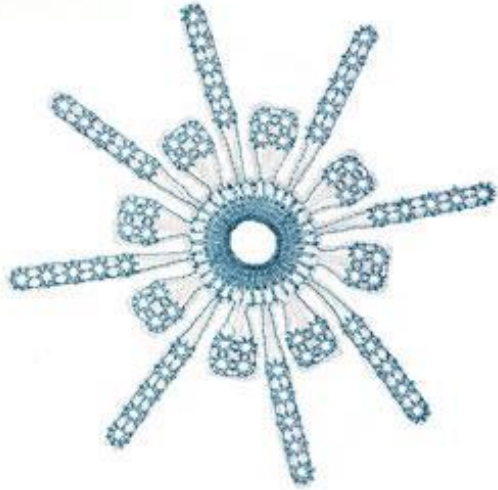


安全帽



防弹玻璃

"仿生可植入"装置



- 这种装置是一种粗糙的内部绷带
- 看起来象是一张精致的小型装饰桌布
- 该装置还有绣花图案，模仿的是人体的腱组织的强度和弹性.
- 用标准的外科聚酯手术线制成
- 一旦被植入肌肉和骨骼之间，该装置就永远不会移位。它作为人体细胞的一部分一起生长.

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



蜘蛛丝



人造蜘蛛丝——生物钢丝

蜘蛛丝的弹性与韧性为什么都好？

- 蜘蛛丝虽细，但承受的张力可达3克重
- 即使拉伸10倍以上也不会断掉
- 它的强度是同样粗细的钢丝的5倍
- 是强度最大的天然高分子化合物
- 主要成份是氨基酸组成的蛋白质类高分子化合物
- 由于它呈酸性而且含有杀菌物质，故不易发霉
- 蜘蛛丝含有吸湿的吡咯烷酮，尽管在自然界免不了遭受风吹、雨打和日晒，却仍然保持一定的粘着力
- 蜘蛛网还具有优美的对称性，怎么看都是生物建筑学上的重要成果

奥妙被揭开:

- 在纳米尺度上蜘蛛丝结构形同一根极细的螺旋线
- 看上去像长长的浸泡过某种液体的“弹簧”
- 当它被拉伸时，像“弹簧”一样会竭力返回原来的长度
- 而当它缩短时，本身又会吸收振动能量并转变为热能

种豆得瓜——能在乳汁中分泌丝蛋白的新品种山羊

- 蜘蛛和蚕不同，很难进行大规模的人工饲养

- 要在化工厂中造出有蛛丝特性的人造纤维，人类目前的技术与工艺均无可能

- 采用基因工程的办法，将蜘蛛的基因植进入山羊细胞的DNA中，培育出了能在乳汁中分泌蜘蛛丝蛋白的新品种山羊

- 使“生物钢材”的大规模生产成为可能


- 用其组合成牢固的复合材料用于宇航和汽车工业

- 制造外科手术缝合线和防弹背心的理想材料

- 基因工程让我们“种豆得瓜”了



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

单链试样的制备:

- 极稀溶液喷雾
- 液面扩展
- 冷冻萃取、冷冻干燥

例如： $M = 10^6$ $M_0 = 100$

单个高分子链：相当于 10^4 个单体单元体系
的凝聚态

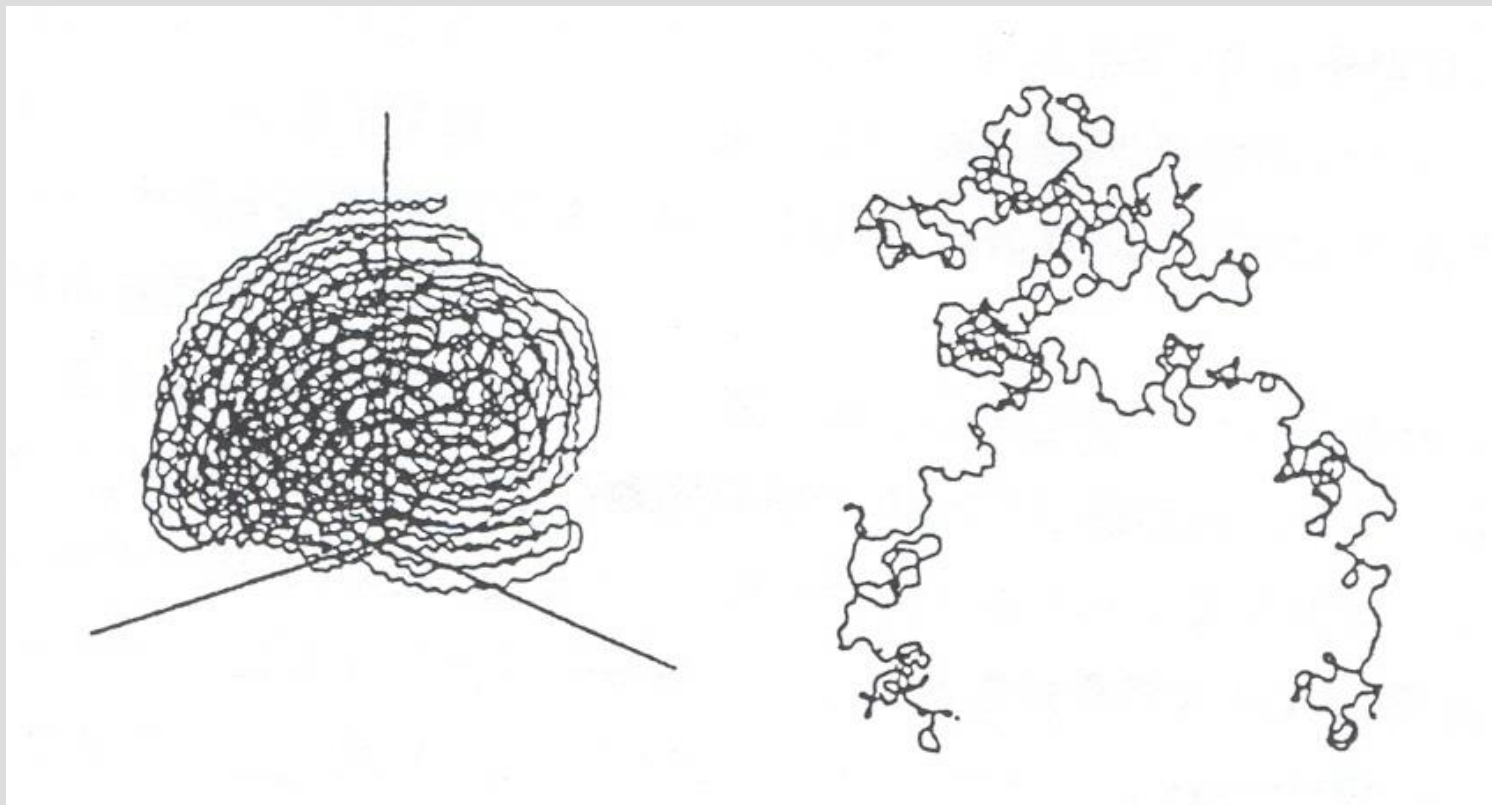
假如：密度为 1g/cm^3

$$\rho_1 = (M / N_A) / (4\pi R_\theta^3 / 3) = 3M / 4\pi R_\theta^3 N_A$$

$$R_\theta = (3M / 4\pi N_A \rho_1)^{1/3}$$

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（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（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
- 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: $2R = 26 \text{ nm}$

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

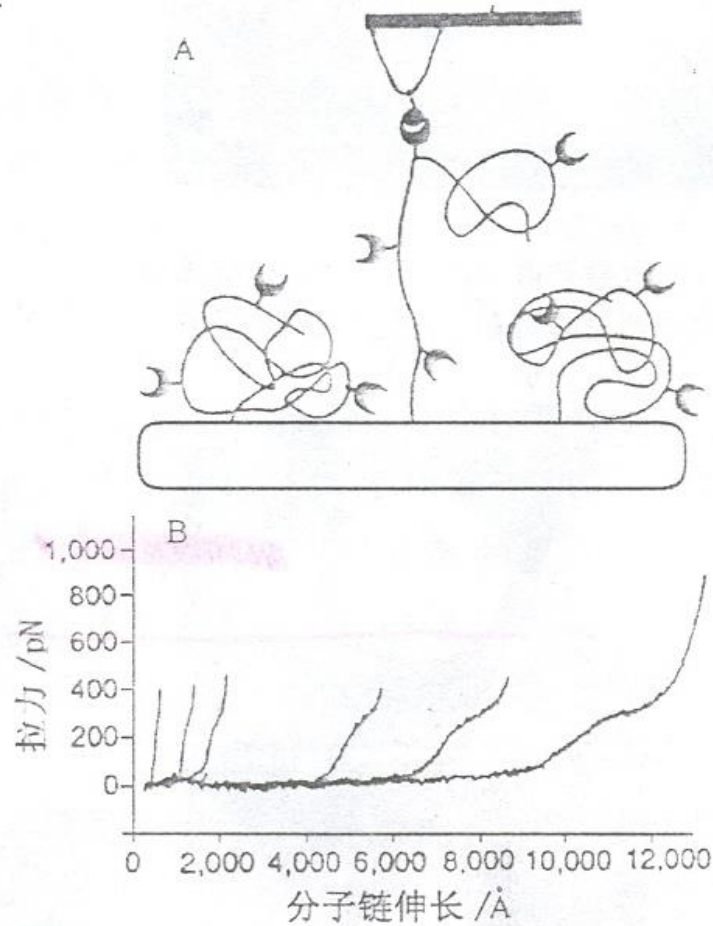
- 玻璃态
- 高弹态
- 晶态
- 取向态
- 液晶态
- 单链凝聚态

参考文献

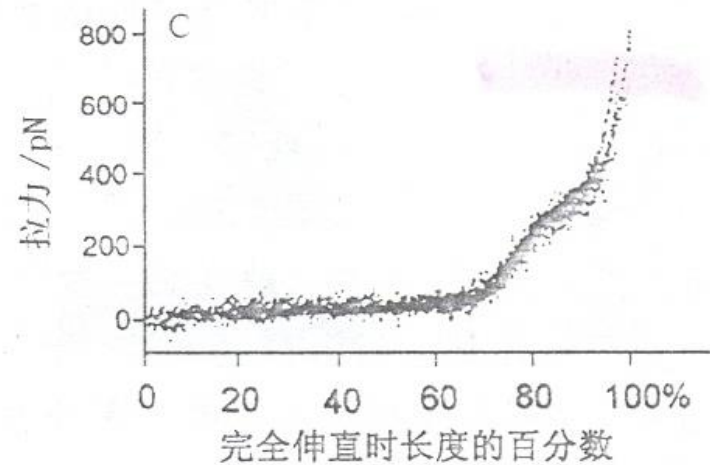
1. HE Ping-sheng, YANG Hai-yang, ZHU Ping-ping. What are the characters of polymers, comparing with low molecular weight compounds? *International Journal of Engineering Education.: Theory and Practice*,2003,12(8):66~69
2. 朱平平,何平笙,杨海洋.高分子中的整体与局部. 化学通报, 2003, 66(2):w47.
3. 何平笙. 关于《高聚物的结构与性能》课的教学主线. 高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

单根高分子链的拉伸行为

- 右旋糖酐（dextran）上无规地接上几个 streptavidin（一种抗生物素蛋白）
- 原子力扫描针尖用生物素（biotin）修饰
- 用化学方法使Dextran链端与金表面结合
- 利用streptavidin与biotin的结合，拉起从金表面到针尖结合处这段链



☾ 表示 streptavidin
• 表示 biotin



- Dextran单链拉伸示意图 ($M = 4 \times 10^6$)
- 拉力~伸长作图
- 伸长归一化后的拉伸曲线

单根高分子链的拉伸行为

- **80%处：一个台阶**
- **<80%：低拉力区，符合橡胶链的熵弹性**
 - <70%：拉力 $\sim 20\text{pN}$ ，拉力随伸长的增大而增加很小**
 - 70 \sim 80%：斜率 $\sim 670\text{pN/A}$**
- **>80%：斜率 $\sim 1700\text{pN/A}$**

凝聚与溶解是相反的过程:

许多高分子链 $\xrightarrow{\text{凝聚}}$ 多链的高分子物质

凝聚在一起的高分子链

$\xrightarrow{\text{溶解}}$ 稀溶液中的一个一个孤立的高分子

注意:

- 高分子间的内聚力（分子间吸引力）很大
(无气态)
- 溶剂的作用:把一个个高分子链拆开来
(克服高分子间的内聚力)
- 即使是良溶剂也不能一次完全克服高分子间的内聚力

高聚物溶解过程的特点:

先溶胀后溶解

➤ 溶剂分子渗透到高分子线团里，高聚物体积胀大，就好象链单元间作用着相斥力

(溶剂分子的单向渗透，整个高分子链并没有松动)

➤ 溶剂分子—链单元间的作用逐步克服链单元间的吸引力，直至克服高分子间的吸引力，拆散高分子——如同揭下胶布

➤ 溶解度与链的柔性：聚乙烯醇+水 → 溶解

纤维素+水 → 不溶解

良溶剂—链单元间的相互作用 \longleftrightarrow (表现为)

链单元间的排斥作用

不同链的链单元间相斥力

同一链内链单元间相斥力

拆散一个个高分子链

扩张每一个线团

(溶解)

(扩张程度取决于溶剂性能)

溶剂不同，排除体积效应不同:

- 高聚物/良溶剂体系

良溶剂—链单元间的相互作用力 $>$ 链单元间的内聚力，线团扩张， $\overline{h^2}$ 大，线团对溶剂流动的扰乱大， $[\eta]$ 值很大。

- 高聚物/劣溶剂体系

内聚力使线团收缩， $[\eta]$ 值较小。

当内聚力达到一定程度时，高分子聚集，甚至从溶剂中沉淀出来。

- 高聚物/ θ 溶剂体系 ($T=\theta$)

θ 溶剂—链单元间的相互作用力=链单元间的内聚力，无扰高斯线团。

交联高聚物的溶胀（不可能溶解）：

溶胀平衡：

溶剂的扩散力 = 分子网的弹性回缩力

注意：

- **溶胀程度与温度、溶剂以及交联度有关**
- **交联度高的样品甚至不能溶胀**

（强硬的分子网络和失去柔顺性的链，溶剂分子难以钻入链单元之间。）

极稀溶液 → 稀溶液、亚浓溶液 → 浓溶液 → 极浓溶液 → 固体

(良溶剂) C_s C^* C_e C^+ (非晶态)

~0.01% ~0.5-10% 10

孤立线团 链间相互作用 物理网 相互穿透高分子链

降温
加非溶剂



线团收缩
链内凝聚
紧缩球粒

流动态
→

单链凝聚态

多链凝聚态

极稀溶液 (良溶剂): 孤立的溶胀线团(由于同一高分子链上链单元间的相斥作用)

稀溶液: C_s (动态接触浓度), 高分子链开始感受到其它链的相斥作用, 但并没有接触, 溶胀线团开始收缩, 尺寸减小

亚浓溶液: C^* (接触浓度), 但是无法计算 C^*

浓溶液: C_e (分子链的缠结浓度), 链开始相互穿透, 形成物理网, 分子量的意义失去, 链单元空间分布仍不均匀。除了溶剂的溶胀作用外, 还要考虑线团在交叠穿透时发生的屏蔽作用。

极浓溶液: C^+ , 高分子链充分相互穿透, 链内作用被链间作用完全屏蔽, 呈高斯链形态。链单元空间密度达到一致, 随着浓度的增加, 分子链相互穿透的程度逐渐增加。**非晶态固体**: 高斯链。

极稀溶液



浓溶液



固体



孤立线团



高分子链
相互穿透