

第 1 章 认识高分子材料

作为一种重要的材料,高分子材料经过约一个世纪的发展,已在各个工业领域中发挥了巨大作用。高分子材料工业不仅要为工农业生产和人们的衣食住行用等不断提供量大面广、日新月异的新产品和新材料,还要为发展高新技术提供更多、更有效的高性能结构材料和功能性材料。高分子材料具有许多优异的特性,如良好的可塑性、可加工性和电绝缘性,这使得它们在各个领域得到了广泛应用。本章将对高分子材料的基本概念、发展史、具体应用以及制备工艺进行介绍,并重点探讨其在服装、食品、建筑、交通运输、机械、电子电气、农业以及医学等领域的具体应用。

1.1 高分子的基本概念

1.1.1 定义

1. 高分子

高分子也称大分子、高聚物或聚合物,英文为 polymer 或者 macromolecule,是指相对分子质量很大的一类有机或无机化合物。在结构上,它们是由许多通过化学键形成的重复链节或重复结构单元构成。最简单的高分子化合物——聚乙烯,其结构式为 $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$,重复结构单元为 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, n 为重复结构单元的数量。

由于高分子化合物的相对分子质量很大,所以在结构及性能等方面与小分子化合物有很大差异(图 1-1)。

(1) 相对分子质量不同:小分子就是相对分子质量很小的化合物,通常是指相对分子质量小于 1000(尤其是小于 400)的分子;而高分子的相对分子质量可高达几万到几百万。

(2) 分子组成不同:小分子一般为简单的单体物质;而绝大多数高分子是由许多相对分子质量不同的同系物构成的混合物。

(3) 分子结构不同:小分子一般只有线型结构;高分子的分子结构基本有两种,一种是线型结构,另一种是体型结构。线型结构分子中的原子以共价键相互连接,形成一条呈卷曲状态的长链。体型结构分子中,分子链之间通过共价键交联,形成三维网络结构。高分子通常展现出空间构象的转变特性,如旋光性、立体异构性、同分异构现象和构型异构现象。

(4) 分子性能不同：除无机材料、金属材料外，小分子几乎不具备任何力学性能；而高分子有较高的机械强度、弹性、可塑性以及黏度，同时它们还具有结晶度低和无气态等特性。

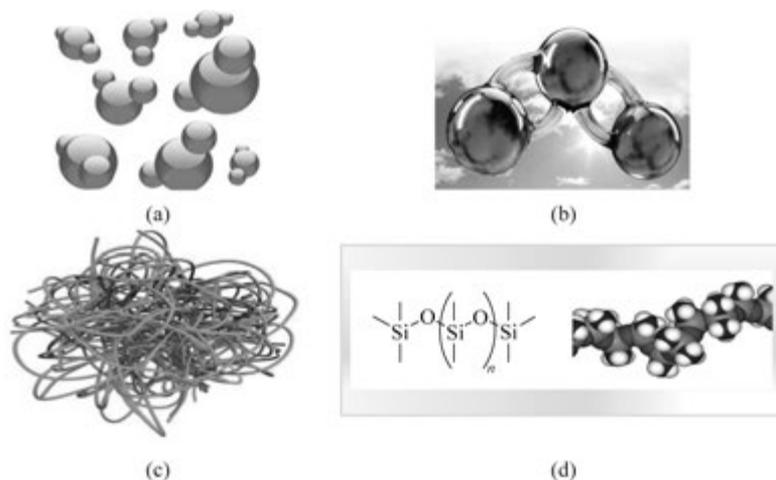


图 1-1 小分子与高分子

(a) H_2O ; (b) CO_2 ; (c) 塑料大分子链; (d) 硅橡胶分子链

2. 高分子材料

高分子材料也称为聚合物材料。该材料是以高分子化合物为基体，再配有其他添加剂（助剂或配合剂）所构成的材料，其主要成分是高分子化合物。常见的塑料、橡胶、涂料、胶黏剂、纤维等都属于高分子材料。因为高分子材料具有强度高、韧性强、耐磨性好、电绝缘性好、质量轻等特点，所以常应用于服装、食品、建筑、交通运输、农业以及电子电气等领域。我们接触的很多天然材料，如天然橡胶、棉花、羊毛、蚕丝等，通常是由高分子材料组成的。人工合成的塑料、橡胶和化学纤维等也是如此。一般称在生活中大量采用的且已形成工业化生产规模的高分子材料为通用高分子材料，而对具有特殊用途与功能的高分子材料称为功能高分子材料。

1.1.2 分类

1. 按来源分类

高分子材料按来源分为天然高分子材料和合成高分子材料。天然高分子材料是存在于自然界中的，包括动物、植物及生物体等在内的高分子物质，可分为天然树脂、天然橡胶、天然纤维、动物胶等。合成高分子材料主要聚焦于三大类别：合成塑料、合成橡胶和合成纤维，同时也包括胶黏剂、涂料以及多样化的功能性高分子材料。合成高分子材料展现出超越天然高分子材料的独特或更出色的性能，例如较低的密度，较高的力学性能、耐磨性能、耐腐蚀性能以及卓越的电绝缘性能等。

2. 按应用和特性分类

高分子材料按特性分为塑料、橡胶、胶黏剂、涂料、纤维和高分子基复合材料以及功能高分子材料等。

(1) 塑料是以合成树脂为基体，添加一些具有特定作用的助剂，将基体与助剂混合、分

散,再通过塑炼加工,并在加工过程中显示塑性且能流动成型的材料。其分子链间次价力、模量和形变量均处于橡胶和纤维之间。依据合成树脂的特性,通常可将其划分为热塑性塑料和热固性塑料;而根据应用领域的不同,则可进一步分为通用塑料和工程塑料。

(2) 橡胶是以生胶为原料加入适量配合剂而形成的具有较高弹性的高分子弹性体。其分子链间存在着较弱的次价力,分子链柔顺性好。当受到外力作用时,它能够产生较大的形变;而当外力去除后,又能迅速恢复到原来的状态。可分为天然橡胶和合成橡胶。

(3) 纤维是指长度比本身直径大 100 倍及以上的均匀条状或丝状高分子材料,分为天然纤维和化学纤维。前者指棉、麻、蚕丝、毛等;后者是以天然或合成高分子为基础,经过纺丝工艺和后处理步骤而制得。纤维分子链间具备较大的次价力、较小的形变能力以及较高的模量。

(4) 涂料是黏稠状液体或粉末状物质,可采用不同施工工艺涂覆于各类物体表面,干燥后能形成具有一定强度且牢固黏附的连续固态薄膜,赋予被涂物以保护、装饰和其他预期效果。根据成膜物质不同,分为油脂涂料、天然树脂涂料和合成树脂涂料。

(5) 胶黏剂是以各种树脂、橡胶、淀粉等为基体,添加各种辅料而制成,可把两个固体表面粘接在一起,并且在胶接面处具有足够强度的材料。分为天然胶黏剂和合成胶黏剂两大类。其中,合成胶黏剂在实际应用中更为广泛。

(6) 高分子基复合材料是以高分子化合物为基体,添加各种增强材料制得的一种复合材料。它结合原有材料性能特点,并依据实际需求进行材料设计。高分子基复合材料也称为高分子改性材料。改性方式分为分子改性和共混改性。

(7) 功能高分子材料除具有高分子普遍具备的力学性能、绝缘性能和热性能外,还具备独特的物质、能量和信息的转换、传递及储存等功能。例如,高分子储能材料、高分子信息转换材料、生物可降解高分子材料、高分子形状记忆材料以及医用药用高分子材料等。

3. 按聚合反应类型分类

加聚反应和缩聚反应是高分子科学早期发展的两大核心合成方法。随着高分子科学的不断发展,众多新型聚合反应相继涌现,如开环聚合和异构化聚合等。

(1) 加聚物。单体经加成聚合反应制备而成的聚合物。它们的链节结构的化学式与单体分子式相同,如聚乙烯、聚氯乙烯等。

(2) 缩聚物。单体经缩合聚合反应制备而成的聚合物。与加成聚合反应不同,制备过程中有小分子副产物析出,它们的链节结构与单体的化学结构不完全相同。如酚醛树脂是由苯酚和甲醛聚合且脱除水分子形成的聚合物。

4. 按成型方式分类

(1) 热塑性聚合物。热塑性聚合物加热后软化,冷却后又硬化成型,这一过程随温度的变化可反复进行。聚乙烯、聚氯乙烯等烯类聚合物都属于此类。

(2) 热固性聚合物。热固性聚合物的原料经混合并受光、热或其他外界环境因素作用发生化学变化而固化成型,成型后再受热也不会软化变形,如酚醛树脂、环氧树脂等。

5. 按应用领域分类

按照高分子材料的应用领域可分为通用高分子材料、特种高分子材料和功能高分子材料三大类。

(1) 通用高分子材料。能够大规模工业化生产,并广泛应用于服装、食品、建筑、交通运

输、农业、电子电气工业等国民经济关键领域和民众日常生活的高分子材料。又分为塑料、橡胶、涂料、胶黏剂、纤维等多种类型。

(2) 特种高分子材料。具有出色机械强度和耐热性能的高分子材料,如聚碳酸酯、聚酰亚胺、碳纤维等材料,已广泛应用于工程领域。

(3) 功能高分子材料。具有特定的功能作用,可作为功能材料使用的高分子材料,包括功能性分离膜、导电传感材料、医用和药用高分子材料等。

6. 按主链结构分类

(1) 碳链高聚物。分子主链由碳原子组成,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等。

(2) 杂链高聚物。分子主链上除碳原子外,还有氧、氮、硫等其他元素,如聚酰胺、聚酯、聚氨酯等。

(3) 元素有机高聚物。分子主链不含碳原子,而侧基含有有机基团,如硅橡胶等。

1.1.3 命名

1. 按原料和制法命名

通过这种方法获得的名称可体现出高分子的原料及其制备方法,简单易行,沿用很久。

按原料和制法命名是在原料单体的名称前,加“聚合”中的“聚”字而成。例如单体“乙烯”加上“聚”字,即为高分子化合物的名称“聚乙烯”。对于共聚物,可将所有单体名称都写在前面,并加上“共聚物”而成。例如,由丁二烯、苯乙烯两种单体制得的高分子,可以命名为“丁二烯-苯乙烯共聚物”。另外,也可用“聚”字开头,后面括号内列出各单体名称,单体名称之间用“共”字连接。例如上述共聚物可命名为“聚(丁二烯-共-苯乙烯)”。

但这种方法的缺点是含义不够明确,这一问题随着高分子科学的迅速发展而日益凸显。例如,按此法命名的“聚乙二醇”“聚氧化乙烯”两个名称,可指代同一种高分子化合物;而且,按此法命名的“聚乙烯基苯甲醛”名称,可以同时表示结构上截然不同的两种高分子化合物。又如“聚己内酰胺”,既有“聚”又有“内”,造成逻辑混乱,实际上该化合物已经开环,不宜再使用“内”了。因此,为了更准确地描述高分子化合物的结构,人们开始使用按高分子链结构命名的方法。

2. 按链结构命名

按高分子链结构命名,所得名称在科学上严谨且表达确切,但方法烦琐,多数人不习惯。这个方法可分三个步骤:首先,需要识别并列出的重复结构单元的所有可能结构式;其次,根据既定的优先顺序规则,找出优先顺序最高的结构式;最后,用最简洁的文字表述,依次写出这个重复结构单元的结构式中各基团的名称,然后用括号括起,前面再冠以“聚”字而成。例如,环氧乙烷经过开环聚合后得到的产物的重复单元为 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,依据此方法可命名为聚氧亚乙基(聚氧化乙烯)。

3. 按简称命名

这种命名方式主要依赖于生产部门的简称或按第一种方法所得英文名称的缩写,比第一种方法更简洁,但含义更不清楚。如聚酰胺统称为尼龙或耐纶,其后面附有数字,如:尼龙6(聚己内酰胺);尼龙6,10(聚癸二酰己二胺),其中前一数字表示二元胺中的碳原子数,后一数字表示二元酸中的碳原子数。

1.1.4 结构

1. 链结构

1) 构型

构型(configuration)是指分子中由化学键所确定的原子在空间的几何排列方式。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来实现。

(1) 旋光异构: 在饱和碳氢化合物分子中,碳原子通过以 4 个共价键与 4 个原子或基团相连,形成一个正四面体的结构。若这 4 个基团各不相同,该碳原子被称为不对称碳原子,并以 C^* 进行标记。这种特殊结构的有机物能形成互为镜像的异构体,即 D 型和 L 型,并表现出不同的旋光性,被称为旋光异构体。当高分子链节中含有这样的手性碳原子时,同样会存在两种旋光异构体。然而,由于内外消旋的作用,这些高分子整体上并不表现出旋光性,尽管如此,旋光异构体的存在仍然给高分子链带来三种不同的链接方式。①全同立构(或等规立构): 取代基全部处于主链平面的一侧或者高分子全部由一种旋光异构单元链接而成。②间同立构(或间规立构): 取代基相间地分布于主链平面的两侧或者两种旋光异构单元交替链接。③无规立构: 取代基在平面两侧作不规则分布或者两种旋光异构体单元完全无规链接。构型的不同影响了高分子链的对称性与规整性,从而影响其性能。例如: ①全同聚苯乙烯,可结晶、熔点 240°C ,而无规聚苯乙烯,不能结晶、软化温度 80°C ; ②全同聚丙烯,易结晶,熔点 176°C ,可纺丝; ③无规聚丙烯,黏稠流体。

(2) 几何异构: 又称顺反异构。顺反异构是指化合物分子中存在阻碍自由旋转的因素,导致分子中各个基团在三维空间的排列方式各异而形成的非对映异构现象。这种限制因素一般是由有机化合物结构中出现特定官能团,如 $\text{C}=\text{C}$ 双键、 $\text{C}=\text{N}$ 双键、 $\text{C}=\text{S}$ 双键、 $\text{N}=\text{N}$ 双键或脂环等,这些官能团不能自由旋转,导致异构现象。含有此类异构的有机分子,例如烯烃、偶氮化合物、脂环烃等,被视作顺反异构体,并根据“顺反式异构命名法”或“Z-E 命名法”命名。例如丁二烯用钴、镍和钛催化体系制得的顺式构型含量大于 94% 的聚丁二烯被称作顺丁橡胶。顺反异构体在物理、化学、生物性质上一般具有明显的区别。

(3) 顺序异构: 由结构单元间的连接方式不同所产生的异构体称为顺序异构,对于 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 单体聚合,有头-头、头-尾、尾-尾键合。

2) 构象

构象(conformation)是指由高分子化合物因单键的内旋转异构所产生的不同空间排列方式。它是物理现象,其形态因温度、高分子聚集态的分子间相互作用以及外加力场的变化而发生改变。各种构象无须破坏化学键即可完成相互转变。构象可以影响聚合物的结构,进而决定聚合物的物理、力学等性质。单键内旋转越容易,键的构象数越多。内旋转的难易与内旋转位垒值有关,位垒值越高内旋转越难。通常邻接双键的单键以及 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{S}$ 、 $\text{C}-\text{Si}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 等键较易发生内旋转。一个大分子的分子链可以取不同的空间形态,如伸展链、无规线团、折叠链、螺旋链。多数大分子链呈无规线团形态。

键的构象不同于构型,构象的转变是物理现象,通过分子的热运动就可以实现。而构型是指大分子链中由化学键固定的几何排列,如聚合物的立体化学结构,要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。

分子链结构有近程结构和远程结构之分。近程结构通常是指链的重复单元(也称链节)

的化学组成、键接方式、立体化学结构和分子链的形状。远程结构其一是指大分子链的长度,它可由聚合物的分子量及其分布特征表征;其二是大分子链的构象,它与大分子链的碳—碳单键围绕相邻的单键做内旋转有关。远程结构还包括高分子链的柔顺性,是指大分子链的可卷曲程度,每一个大分子链有成千上万个碳—碳单键,单键的内旋转使长链大分子可取不同的构象,大分子链的构象越多,分子链越弯曲,表示链越柔顺。柔顺性是指高分子链能改变其构象的性质,取决于单键的内旋转能力。若内旋转能力强,足以克服内部能垒,则旁式多,构象数多,分子链卷曲,称为柔性好;反之,若内旋转能力不足,不足以克服能垒,则反式多,构象数少,分子链伸展,称为柔性差,或刚性好。

2. 聚集态结构

高分子的聚集态结构,也就是高分子链之间的排列和堆砌结构,又称为超分子结构。高分子的链结构是影响聚合物基本性质的关键因素,而聚集态结构则对高分子材料的本体性质起着决定性作用。

1) 分子间作用力

(1) 范德瓦耳斯力:存在于所有分子间的吸引力,其特点是没有方向性和饱和性。

① 静电力:极性分子之间的吸引力。极性分子均具备永久偶极特性,永久偶极间的静电相互作用力大小取决于分子偶极的大小和定向排列程度,定向排列程度高则静电力强,热运动可使定向排列程度降低,从而降低静电力的大小。

② 诱导力:极性分子自身的永久偶极与它在相邻分子中诱导产生的偶极之间的相互作用力。由于分子场的存在,使得诱导力存在于极性-非极性、极性-极性分子间。

③ 色散力:分子瞬时偶极之间的相互作用力。在某一瞬间,不断运动的分子可能会因其正、负电荷中心不重合,从而产生瞬时偶极。色散力存在于一切极性和非极性分子中。

(2) 氢键:极性很强的 X—H 键上的氢原子与另外一个键上电负性很大的原子 Y 上的孤对电子相互吸引而形成的键(X—H \cdots Y)。氢键有饱和性和方向性,其强弱取决于 X、Y 的电负性的大小和 Y 的半径。X、Y 的电负性越大,Y 的半径越小,氢键越强。氢键既可以在分子间形成,如液体水、醇、聚酰胺、纤维素、蛋白质;也可以在分子内形成,如邻硝基苯甲酸、邻硝基苯酚、纤维素。

2) 内聚能密度

(1) 内聚能

为克服分子间的相互作用力,把 1mol 液体或固体分子移动到它们各自的分子引力作用范围之外所需要的能量。就是内聚能。其公式: $\Delta E = \Delta H_v - RT$ (式中, ΔH_v 为摩尔蒸发热;RT 是转为气体时所做的膨胀功)。而内聚能密度(cohesive energy density, CED)就是单位体积的内聚能, $CED = \Delta E/V$ (V 是摩尔体积)。

(2) CED 与高分子物理性质之间的对应关系

① $CED < 290 \text{ kJ/m}^3$:非极性高聚物,分子链上不含极性基团。分子间作用力主要是色散力,相互作用较弱。同时分子链具有良好的柔顺性,使得聚合物易于发生变形,因此适合用于制造橡胶。

② $CED > 420 \text{ kJ/m}^3$:分子链上存在强极性基团,或者分子链间能够形成氢键。分子间作用力大,相关材料具有较好的机械强度和耐热性。此外,它们的分子链比较规整,易于结晶和取向,从而进一步提高了强度。这些特性使得它们成为性能优良的纤维材料。

③ $290\text{kJ}/\text{m}^3 \leq \text{CED} \leq 420\text{kJ}/\text{m}^3$: 分子间作用力适中, 适合做塑料。

(3) 高分子结晶的形态和结构

高分子没有气态; 一般情况下高分子具有非晶态和晶态结构, 由于高分子分子量大, 分子链长, 难以高度有序排列, 因此即使在结晶态高分子中也同时含有非晶态的结构; 分子链、链段有序排列, 形成取向态。

高分子的基本性质主要由其链结构决定, 而高分子材料或制品的应用性能在很大程度上受成型加工过程中形成的聚集态结构影响。聚集态主要包括晶态、非晶态、取向态、液晶态等多种形式, 晶态与非晶态是高分子材料最为关键的两种聚集态。至于结晶的具体形态, 则涵盖了球晶、单晶、伸直链晶片、纤维状晶、串晶和树枝晶等。球晶是最常见的一种形态。

1.2 高分子材料的发展史

1.2.1 世界发展史

高分子的概念以及高分子科学的形成及出现始于 1920 年前后。19 世纪中叶并没有形成长链分子概念, 但高分子已经得到应用。当时主要通过化学反应对天然高分子进行改性, 所以现在称这类高分子为人造高分子。

鉴于人类社会对高分子材料需求的日益增长, 有机化学领域的专家们开展了对缩聚反应及自由基聚合反应的研究。他们通过对这些化学反应的探索, 先后开发出尼龙(聚酰胺)66、氯丁橡胶、丁苯橡胶、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等众多新型高分子材料。这一系列创新成果促使了“高分子化学”这一研究领域的诞生和发展。随着大批新合成高分子的出现, 对这些新聚合物的结构进行表征, 以及了解其结构对性能的影响等问题也越发重要。因此从 1940 年到 1950 年, 一批化学家、物理学家从事这方面的研究, 渐渐形成了“高分子物理”(含高分子物理化学)研究领域。随着高分子化学与高分子物理研究的不断深化, 以及高分子材料制品向人类生活各领域的迅速渗透, 对高分子材料的成型加工原理及技术的研究, 以及高分子化合物生产中的工程问题探讨逐渐兴起, 迅速催生了专注于高分子成型加工及聚合反应工程研究的“高分子工程”研究领域。高分子化学、高分子物理和高分子工程等研究领域组成了高分子科学的基本内涵, 从而形成了“高分子科学与工程”学科体系。在 高分子科学的演进历程中, 除 H. 施陶丁格外, 众多全球科学家对此也作出了巨大贡献, 比如齐格勒(Ziegler, 德国)、纳塔(Natta, 意大利)、弗洛里(Flory, 美国)和德热纳(de Gennes, 法国)。他们由于在配位聚合反应和高分子物理等领域的开创性或基础性工作而荣获诺贝尔奖。

高分子材料的世界发展史主要经历了以下过程(图 1-2)。



图 1-2 高分子材料的世界发展史路线

15 世纪,美洲玛雅人使用天然橡胶做容器、雨具等生活用品。

1839 年,美国人查尔斯·古德伊尔(Charles Goodyear)发现天然橡胶与硫磺共同加热后,材料性能发生显著变化,使天然橡胶从硬度较低、遇热发黏软化、遇冷发脆断裂的不实用材料,转变为富有弹性和良好可塑性的优质弹性体。

1869 年,美国人韦斯利·伊特(Wesley Hyatt)在高压条件下,将硝化纤维、樟脑和乙醇混合加热,成功制造出了第一种人工合成塑料“赛璐珞”(硝酸纤维素塑料)。

1887 年,法国人德·夏尔丹(de Chardonnet)利用硝化纤维素溶液进行纺丝,成功制得第一种人造丝。

1909 年,美国人列奥·贝克兰(Leo Baekeland)通过苯酚与甲醛的反应,制造出第一种完全人工合成的塑料酚醛树脂。

1920 年,德国人 H. 施陶丁格(H. Staudinger)发表了“关于聚合反应”的论文,提出了高分子物质是由具有相同化学结构的单体经过化学反应以及化学键联结在一起的大分子化合物。他首次提出以共价键联结为核心的高分子概念,加上他对高分子其他方面研究的贡献,使他获得了 1953 年度诺贝尔化学奖,因此,他被公认为高分子科学的奠基人。

1926 年瑞典化学家斯维德贝格(Svedberg)等利用超离心机测量出蛋白质的分子量,进一步证实了高分子的分子量的确是从几万到几百万。

1926 年美国化学家沃尔多·塞蒙(Waldo Semon)成功合成了聚氯乙烯,随后在 1927 年,实现了该高分子材料的工业化生产。

1930 年德国人利用金属钠作为催化剂,以丁二烯为单体,成功合成出丁钠橡胶和丁苯橡胶。

1932 年施陶丁格总结了自己的大分子理论,出版了划时代的巨著《高分子有机化合物》,标志着高分子化学作为一门新兴学科的建立。

1934 年库恩、E. 古思、H. F. 马克分别提出了关于柔性链高分子形态的无规行走模型,这一里程碑式的成就奠定了高分子理论的基础。

1935 年杜邦公司的华莱士·H. 卡罗瑟斯(Wallace H. Carothers)成功合成了聚酰胺 66,即尼龙 66。在 1938 年尼龙实现工业化生产。

1940 年英国人 T. R. 温费尔德(T. R. Whinfield)合成出聚酯纤维(PET)。

1940 年彼得·德拜(Peter Debye)发明了通过光散射测定高分子相对分子质量的方法。

1942 年哈金斯和弗洛里各自独立地从晶格模型出发,提出了高分子溶液理论,从而奠定了高分子溶液的热力学基础。

1948 年弗洛里构建了阐述高分子长链结构的数学理论。由于他在高分子科学领域,特别是针对高分子物理性质与结构的研究方面取得巨大成就,于 1974 年被瑞典皇家科学院授予诺贝尔化学奖。

1951 年, M. B. 沃尔肯斯坦提出高分子链构象的内旋转异构体理论。这一理论极大地促进了链构象统计在具体高分子链中的应用与发展。

1953 年,德国人卡尔·齐格勒(Karl Ziegler)用金属络合物催化剂合成了聚乙烯; 1954 年,意大利人居里奥·纳塔(Giulio Natta)用类似方法合成了聚丙烯。这种催化剂被统称为齐格勒-纳塔催化剂。1963 年,他们共享诺贝尔化学奖的崇高荣誉。

1955 年,美国人利用齐格勒-纳塔催化剂催化异戊二烯聚合,首次用人工方法合成了与

天然橡胶结构极为相似的合成橡胶。

1956年,斯沃茨(Szwarc)提出活性聚合的新概念,标志着高分子材料的研究进入分子设计时代。

1971年,斯蒂芬妮·克沃勒克(Stephanie Kwolek)发明了能在300℃高温下保持稳定的Kevlar材料。

自1970年以后,高分子合成新技术如雨后春笋般不断涌现,各种新型高分子材料也层出不穷。

法国科学家皮埃尔-吉勒·德热纳成功地将研究简单体系中有序现象的方法推广到高分子、液晶等复杂体系。1991年获得诺贝尔物理学奖。

2000年,日本筑波大学白川英树、美国加利福尼亚大学的黑格和美国宾夕法尼亚大学的马克迪尔米德因对导电聚合物的发现和发展而获得2000年度诺贝尔化学奖。

高分子材料凭借其独特的结构、易于改性和易加工的特点,展现出其他材料无法比拟和替代的优异性能。因此,它们被广泛应用于科学技术、国防建设和国民经济的各个领域,并已成为现代社会生活中不可或缺的材料。

1.2.2 中国发展史

尽管高分子科学的内涵在学术界已达成共识,但其学科命名却颇为多样,其中“高分子科学与工程”这一提法在国内外颇具影响力。我国“高分子科学与工程”学科的内部构成大致与当前国际高分子科学发展的格局保持同步。它不仅涵盖了“高分子化学”“高分子物理”及“高分子工程”(含高分子成型和聚合反应工程)三个基础性分支学科,还包含了“功能高分子”“高分子新材料”两个综合性研究领域(图1-3)。高分子化学、高分子物理以及高分子工程这三个分支学科,虽然各自拥有相对独立的基础性学科内涵,但在实际的学术研究中,又相互融合、相辅相成,彼此协调发展。三个分支学科均聚焦于高分子科学的共同研究目标——为人类提供新材料、新技术。因此,它们从不同角度、不同学术领域出发,共同参与新材料的研究,并形成了两个综合性研究领域——功能高分子和高分子新材料。



图 1-3 我国高分子材料发展路线

我国的“高分子化学”研究,研究领域很宽,学科基本成熟,但多数课题是进行功能高分子及聚合物新材料的合成研究。高分子化学的研究涉及高分子合成、高分子改性。在高分子化学领域,我国取得了一系列具有国际影响力的成就,涵盖了三元镍系顺丁橡胶合成、稀土催化合成顺丁橡胶及异戊橡胶合成与稀土催化剂研究、自由基聚合的氧化还原引发体系开发、甲壳型液晶高分子的创新设计和合成、杂环高分子的研究、全程自由基聚合反应动力学的探索以及配位聚合新催化剂研究等多个方面。

我国的“高分子物理”研究,学科也基本成熟。在高分子物理领域,我国做出了具有国际

影响的工作,包括降温母粒法生产医用聚丙烯纤维技术、高分子聚合反应统计理论研究、顺丁橡胶的结构和性能深入探索、单链高分子科学的进展、高分子链结构及其凝聚态结构的系统性研究、橡胶有序交联弹性网络模型的提出以及在切变流动条件下高分子体系相分离现象的研究等。

我国的“高分子工程”这一分支学科正处于内涵的构建阶段。目前这个领域主要聚焦于两方面工作,即聚合物成型技术和聚合反应工程研究,其中聚合物成型技术研究占据了主导地位。在聚合物成型技术研究中,目前多数工作是聚合物新产品的制造和工艺条件研究,而关于聚合物成型的基本原理、方法及理论体系的研究仅占40%左右。尽管这一分支学科起步较晚且相对研究团队规模较小,但我国已在该领域取得若干具有国际影响力的成果,如电磁动态聚合物成型设备及其成型机理、聚合物加工辐照增容及改性技术、聚合物加工过程中的力化学研究以及聚合物塑化过程可视化技术等。

“功能高分子”并非属于基础学科范畴,而是一个由高分子各个基础学科与其他多种学科领域及实际应用领域交叉融合而形成的研究方向。在我国,功能高分子研究主要由高分子化学家主导,同时也有少部分高分子物理学家、物理学家、电子学家、生命领域的学者等参与其中。在功能高分子领域,我国所取得的具有国际影响力的研究成果,涵盖吸附与分离树脂研究、有机金属导体研究、导电聚苯胺的结构与性能研究、高分子药物研发、通过电化学法合成高强度导电聚噻吩,以及应用于羰基合成法制乙酸和醋酐的高分子催化剂等。

“高分子新材料”同样不是一个基础学科,也是一个融合多学科知识的综合研究领域。它紧密结合国民经济对各种新材料的多样化需求,依托高分子科学的理论基础,同时吸纳其他相关学科的知识,致力于新材料的分子设计、化合物合成以及聚合物结构和成型工艺研究。因此本领域的研究范围广泛,工作内容丰富多彩。目前我国在聚合物新材料方面的主要研究领域有高分子工程材料、高分子复合材料、可环境降解塑料、高分子纳米材料、天然高分子改性材料等,另有橡胶、纤维、涂料、黏合剂、建材等方面的高分子材料研究。在聚合物新材料领域,我国做出的具有国际影响的工作,包括杜仲橡胶(反式聚异戊二烯)研究、天然漆漆酚钛耐腐蚀涂料研究等。

1.2.3 高分子材料发展前景

目前,高分子材料在国防、航天、电子工业、汽车工业、建筑行业等诸多领域得到了广泛的应用,已经成为人类生产和生活中重要的一部分。随着材料科学研究的不断深入,高分子材料正朝着高性能化、多功能化、绿色环保以及智能化方向发展。

1. 高性能化

高性能化主要体现在材料制备工艺升级、内部结构优化、材料的各项性能指标提高。例如,力学强度高、耐腐蚀性强、较好的耐热性及耐磨性等优异的性能,可确保高分子材料应用于更为严苛的环境中,延长其使用寿命。

2. 多功能化

随着社会的发展以及生活质量的不断提升,人们对材料的功能性要求日趋提高。近年来,离子交换树脂、高分子催化剂及导电高分子材料等功能高分子材料,在吸附分离、药物可控释放、催化反应以及电磁屏蔽等领域得到广泛应用。