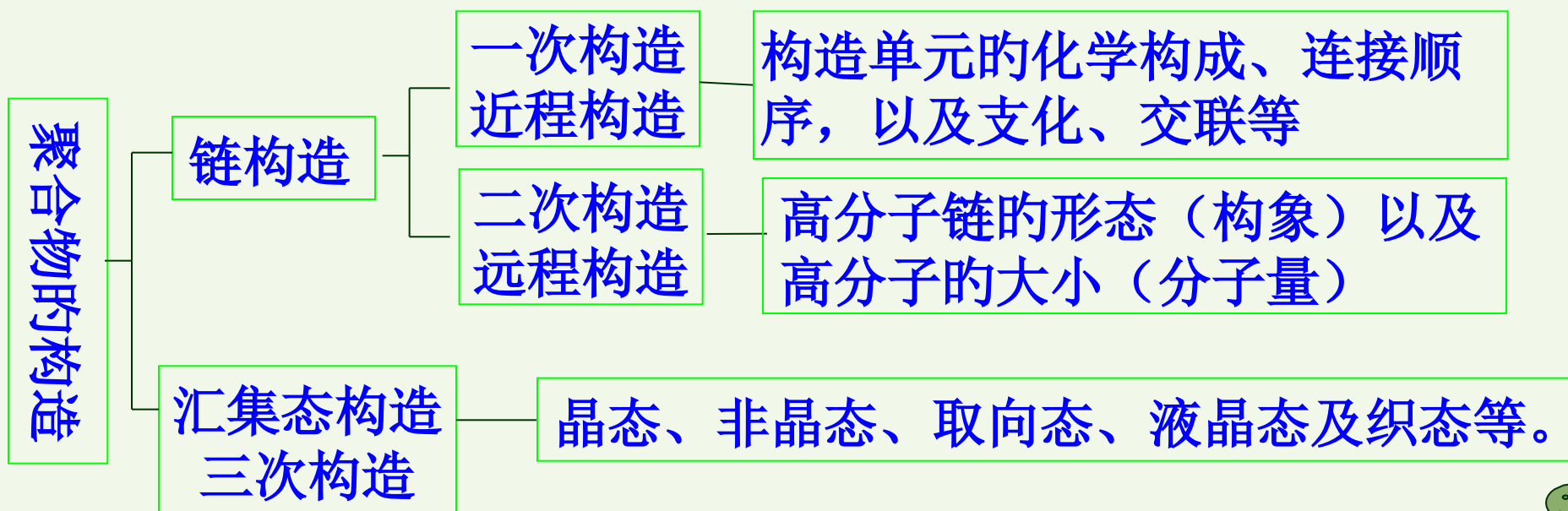


## 第二章

## 高分子链的构造

### 聚合物的构造

聚合物是由许多单个的高分子链汇集而成，因而其构造有两方面的含义：（1）单个高分子链的构造；（2）许多高分子链聚在一起体现出来的汇集态构造。可分为下列几种层次：



## 第二章

## 高分子链的构造

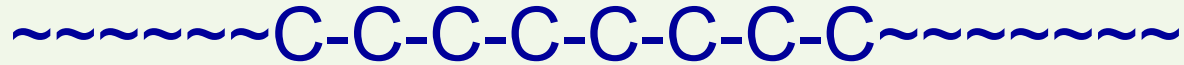
### 第一节 高分子链的化学构造与构型（近程构造）

- (1). 聚合物分子链的构成——构成（链节构造）
- (2). 构造单元的键接方式——构型
- (3). 共聚构成及序列分布——键接构造
- (4). 线型、支化和交联——构造

高分子的近程构造属于化学构造范围，它对聚合物的基本性能具有决定性的影响，近程构造一旦拟定，聚合物的基本性能也就随之拟定。

# 一、大分子链的化学构成与构造

## 1. 碳链高分子



一般可塑性很好，化学性质稳定，但因为链原子极性较小，强度一般，耐热性较差，可作为通用高分子使用。同步，其性能与主链上的取代基有极大关系。

例如：PE 耐寒性好、制品柔软性好；

PP 耐热性好、制品刚性好；

PS 透明性好、制品脆性大；PVC难燃。

# 一、分子链的化学构成

## 2. 杂链高分子



杂链聚合物的链原子一般是极性原子，分子间的作用力较大，一般其耐热性明显提升。如主链中具有芳香族杂环，则聚合物的力学强度较高。

大多数是由缩聚反应或开环聚合反应制得。因为高强度和良好的耐热性而成为主要的工程塑料，如聚甲醛、尼龙、聚酯等。

# 一、分子链的化学构成

## 3. 元素有机高分子



大分子主链上没有碳原子，侧基为有机基团。该类聚合物具有很好的可塑性和弹性，还具有优异的耐热性和耐寒性，能够在某些特殊场合使用。

如聚硅氧烷、有机钛等，其中**Si**的成键能力较强，已经有多种有机硅高聚物。

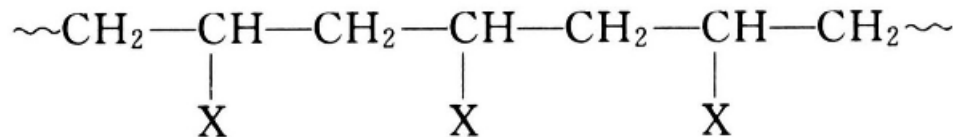
## 二、高分子链的连接方式

### 二、高分子链的连接方式（构造单元的键接方式）

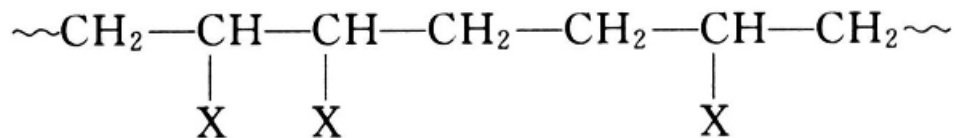
键接构造是指构造单元在分子链中的连接方式。尽管链节构造相同，但键接构造的不同，则高聚物的性能也有很大差别。键接构造可分为如下几种构造。

#### 1、顺序异构

头-尾结构



头-头(尾-尾)结构



## 二、高分子链的连接方式

一般情况下，头-尾相连占主导优势，而头-头相连占较低百分比。头-头连接对高分子一般有不良影响：

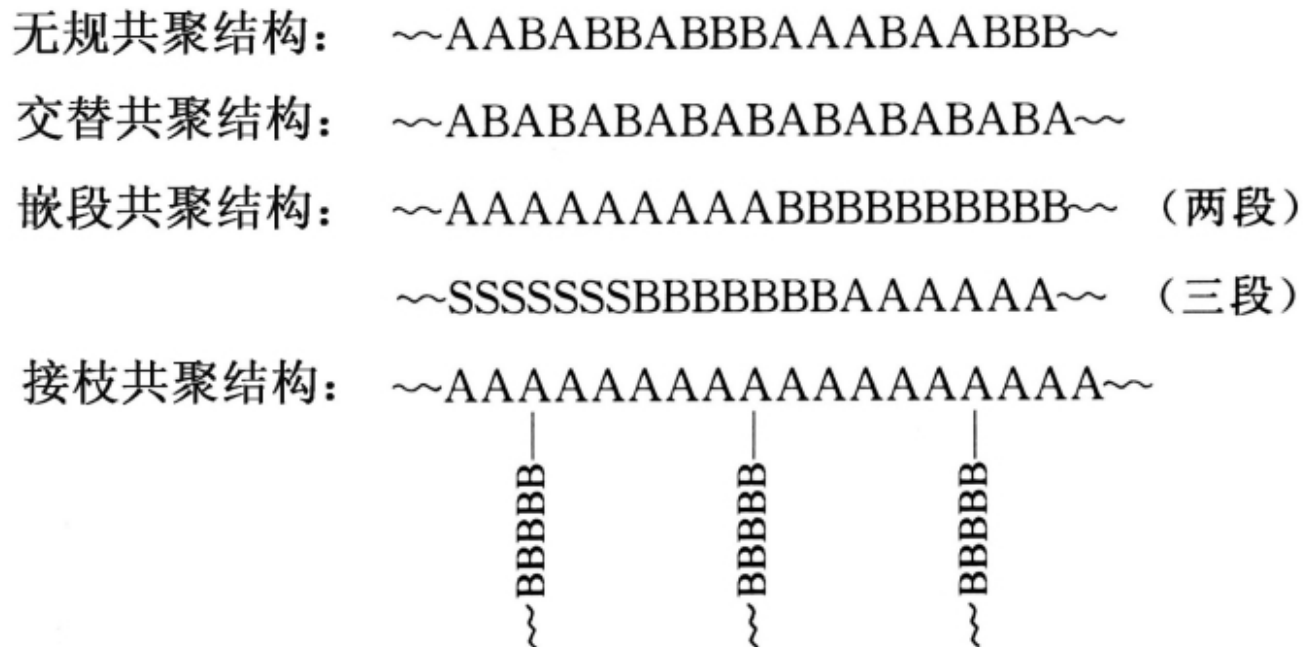
(1) 结晶性能——大分子链中构造单元键接顺序整齐对聚合物的结晶有利；混杂的键接构造会影响大分子链的规整性，从而使聚合物的结晶性能下降。

(2) 化学稳定性——头-头连接对高分子链的稳定性有不良影响，如受热或氧等的作用，易在此处产生断裂，从而使大分子产生降解。

## 二、高分子链的连接方式

### 2、共聚构造

两种或两种以上单体链节以不同的连接方式形成的构造称为共聚构造。它可分为：





## 二、高分子链的连接方式

不同共聚构造的高聚物则呈现不同的性能，如：

① 乙烯-丙烯和无规共聚构造：呈现橡胶的特征。  
较大程度地破坏了原有两种均聚物的键接构造。

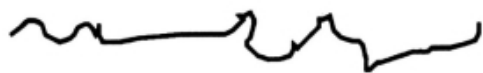
② 乙烯-丙烯嵌段共聚构造：呈现塑料的特征。

较小程度地破坏了原有两种均聚物的键接构造，  
体现出两种聚合物共性。

③ 交替共聚和接枝共聚，较为复杂，产物性能视  
情况而定。

# 三、大分子的支化、交联（几何形状）

## 1、概念：



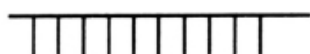
(a) 线型



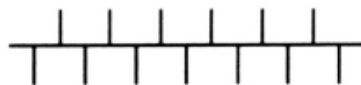
(b) 支链型



(c) 星型



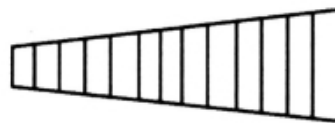
(d) 梳型



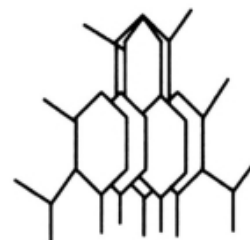
(e) 蓖型



(f) 网型



(g) 梯型



(h) 体型

### 三、大分子的支化、交联

#### 支化度、交联度的概念

(1) 支化度 指支化点密度，或两相邻支化点之间的链的分子质量。

(2) 交联度 指交联点密度，或两相邻交联点之间的链的分子质量。

支化度或交联度越高，阐明支化程度或交联程度越高，支链或交联的构造也就越复杂，对性能的影响也就越大。

# 三、大分子的支化、交联

## 2. 支化交联构造的产生

一般高分子都是线型的，但假如在加聚反应中有自由基的链转移反应发生，常发生支化；

在缩聚反应中有3个或3个以上官能度的单体存在，双烯类单体中第二双键的活化等，则都能生成支化或交联构造的高聚物。

## 三、大分子的支化、交联

### 3. 支化交联构造与性能

构造	分子间力	密度	强度	溶剂中的溶解能力	熔融能力
线型构造	中	中	中	能溶	能熔
支化构造	弱	小	低	能溶	能熔
交联构造	强	大	高	溶胀或不溶	不熔

### 三、大分子的支化、交联

高聚物	HDPE（线型构造）	LDPE（支化构造）	交联PE
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.95~0.97	0.91~0.94	0.95~1.40
结晶度(%)	90	35~60	—
熔融温度(°C)	135	105	—
拉伸强度(MPa)	21~37	7~15	15~40
断裂伸长率(%)	5~400	50~600	60~90
最高使用温度	100	80~90	135
用途	硬塑料制品： 管材、棒材、 单丝、绳缆、 工程配件等。	软塑料制品：薄 膜、软管等。	海底电缆、给水管、高级电工器材等。

## 三、大分子的支化、交联

### (1) 支化:

- ①支化主要影响聚合物的结晶性能，结晶性能下降；
- ②减弱大分子间作用力，降低力学强度；
- ③支化产生叔氢原子，降低大分子的稳定性。

### (2) 交联:

- ①限制了大分子的运动，材料的耐热性、刚度、硬度、尺寸稳定性等都都有所提升。
- ②其性能与交联度有关。

### 三、大分子的支化、交联

轻度交联：交联度较低，形成网状构造，可提高材料的力学强度、耐热性等。  
交联PE。

重度交联：交联度较高，形成空间体型结构，材料的耐热性、刚度、硬度、尺寸稳定性等都有所提升。但韧一般降低。热固性塑料。



## 四、构型

### 四、构型

高分子链中由化学键所固定的原子（或取代基）在空间的几何排列，称为构型。构型是稳定的，只有当化学键断裂，构型才干发生变化。构型可分为旋光异构和几何异构两种。

#### 旋光异构

因为不对称碳原子存在于分子中所引起的异构现象称为旋光异构。

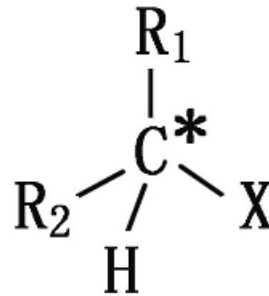
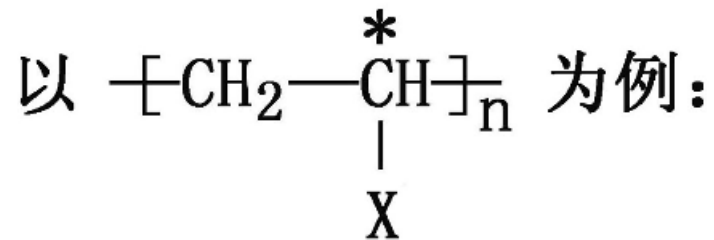
什么是不对称碳原子？

## 四、构型

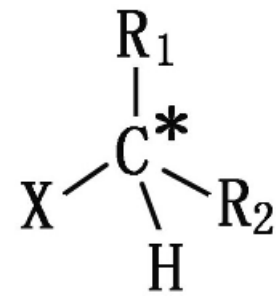
### (1) 旋光异构的概念

碳原子的四个价键和四个基团成键时，当连接的四个基团互不相同步，即为不对称碳原子，只要有二个取代基互换位置，就能构成互为镜像的左旋L和右旋D两种异构体。

## 四、构型



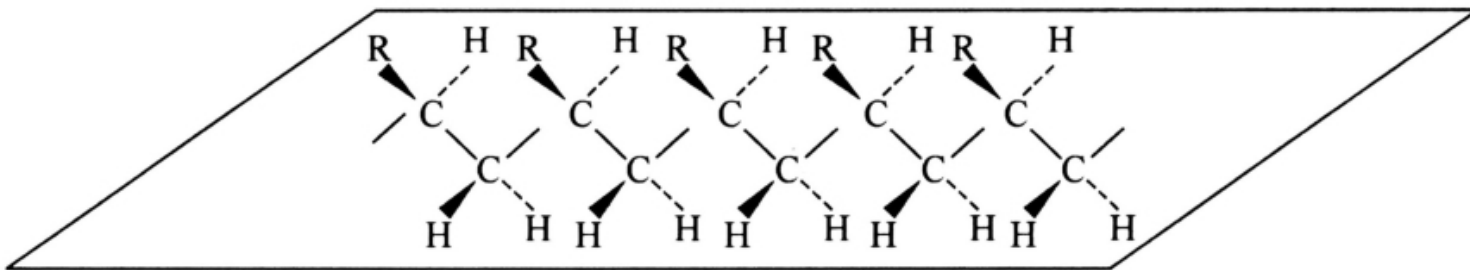
左旋(L)



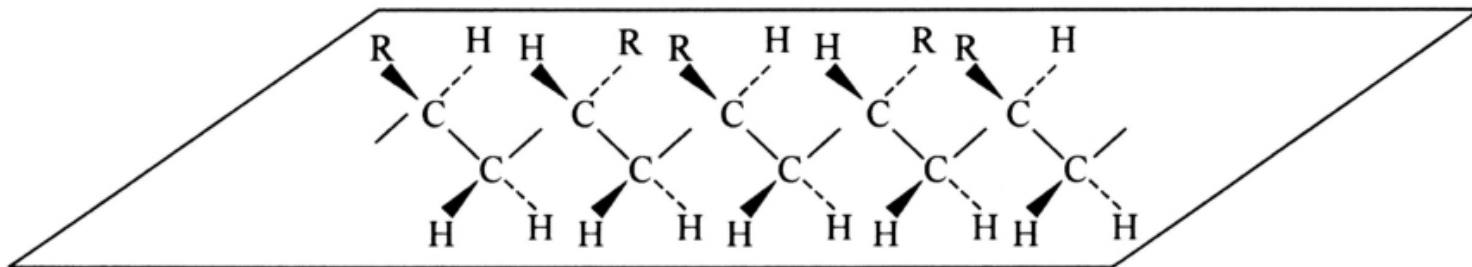
右旋(D)

当两种异构体在大分子链中有不同排列时就产生了不同的构型,一般有三种不同的构型:

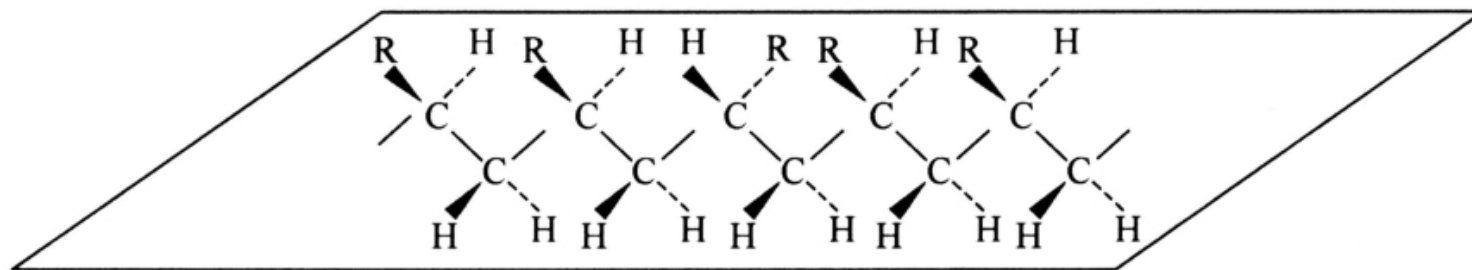
## 四、构型



(a) 全同立构体



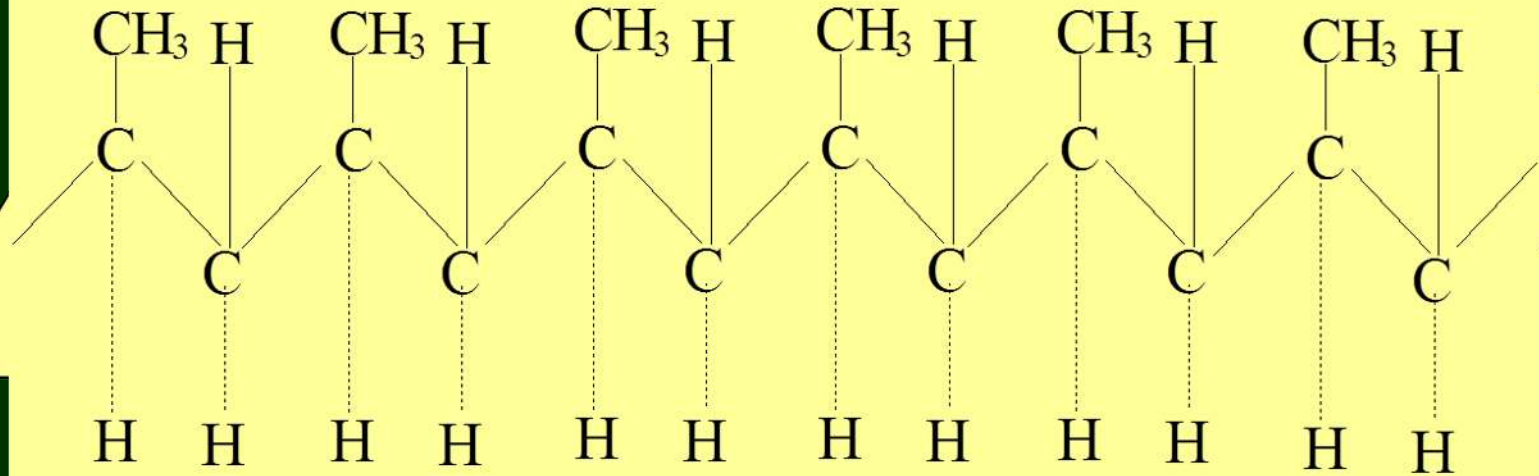
(b) 间同立构体



(c) 无规立构体

## 四、构型

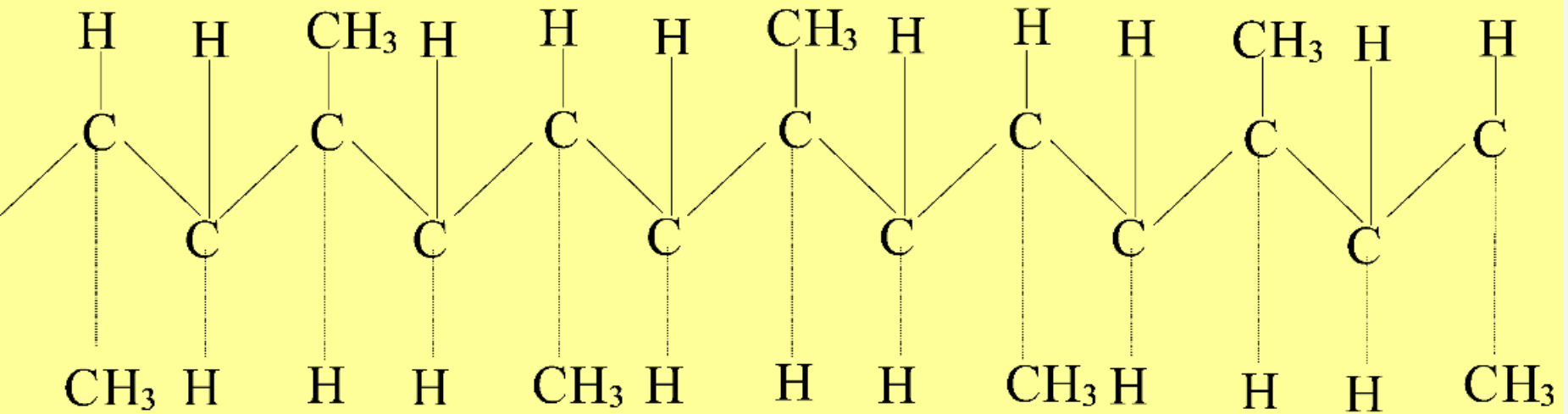
主链上的甲基排列在主链构成的平面的一侧，称为全同立构PP，即**等规PP**——工业生产常用，PP总产量的**95%左右**。



等规PP

## 四、构型

甲基交替排列在由主链构成的平面两侧，称为间规PP。



甲基在主链构成的平面两侧不规则排列时为无规立构，称为无规PP。

## 四、构型

### ① 等规（或全同）立构

由一种旋光异构单元键接而成，取代基R分布在平面的同一侧，即 $\sim\sim\text{LLLLLL}\sim\sim$ 或 $\sim\sim\text{DDDDDD}\sim\sim$ 。

### ② 间规（或间同）立构

由两种旋光异构单元键接而成，取代基R相间分布在平面的两侧，即 $\sim\sim\text{LDLDDLDDLDDL}\sim\sim$ 。

### ③ 无规立构

由两种旋光异构单元无规键接而成，取代基R无规律地分布在平面的两侧。

## 四、构型

### (2) 不同立构体的形成

一般自由基聚合的高聚物大都为无规立构，对于有规立构只有采用定向聚合，即采用特殊的催化剂才干制得。

### (3) 立构规整性的量度——等规度

等规度是指高聚物中具有等规立构和间规立构总的百分数。所以，一般将等规立构和间规立构的高聚物统称为等规高聚物。



## 四、构型

### (4) 不同立构体对性能的影响

立构体	结晶性	硬度	密度	软化温度	溶解性
等规	轻易	高	大	高	小
间规	较轻易	中	中	中	中
无规	不轻易	低	小	低	大

## 四、构型

举例：

高聚物	等规性	特点与用途
PP	等规	熔融温度高达180℃，能结晶，坚韧，用于生产塑料、纤维制品。
	无规	质软，不能结晶，-20℃下变脆，不能用于生产塑料、纤维制品。
PS	等规	熔融温度高达240℃，高结晶，不透明，不溶于苯，很不易成型加工。
	无规	熔融温度165℃，不结晶，透明，能溶于苯，易成型加工。

## 第二节 高分子链的构象与柔性

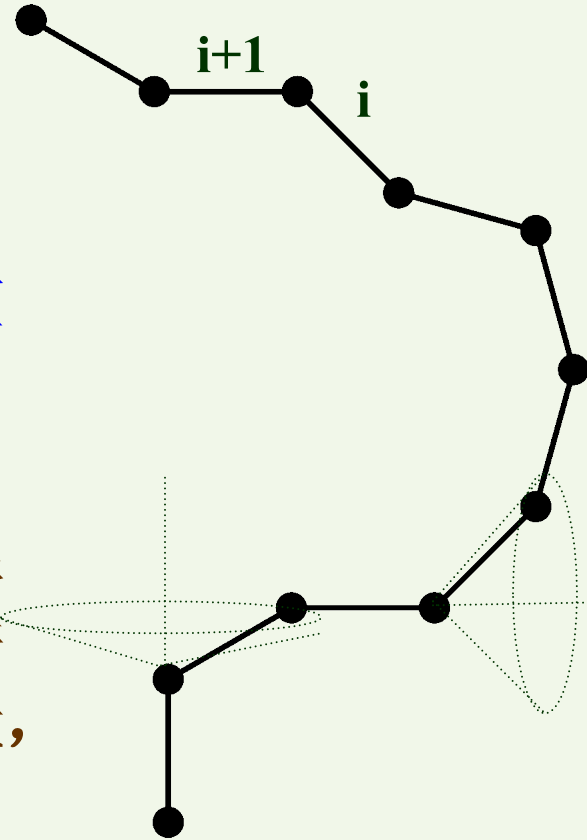
高分子链的构象与柔性即是二次构造，远程构造。

高分子的二级构造：

- (1) 高分子的大小（即分子量）
- (2) 高分子链的形态（构象）

高分子链中的单键可内旋转，每个键的空间位置受其键角的限制。

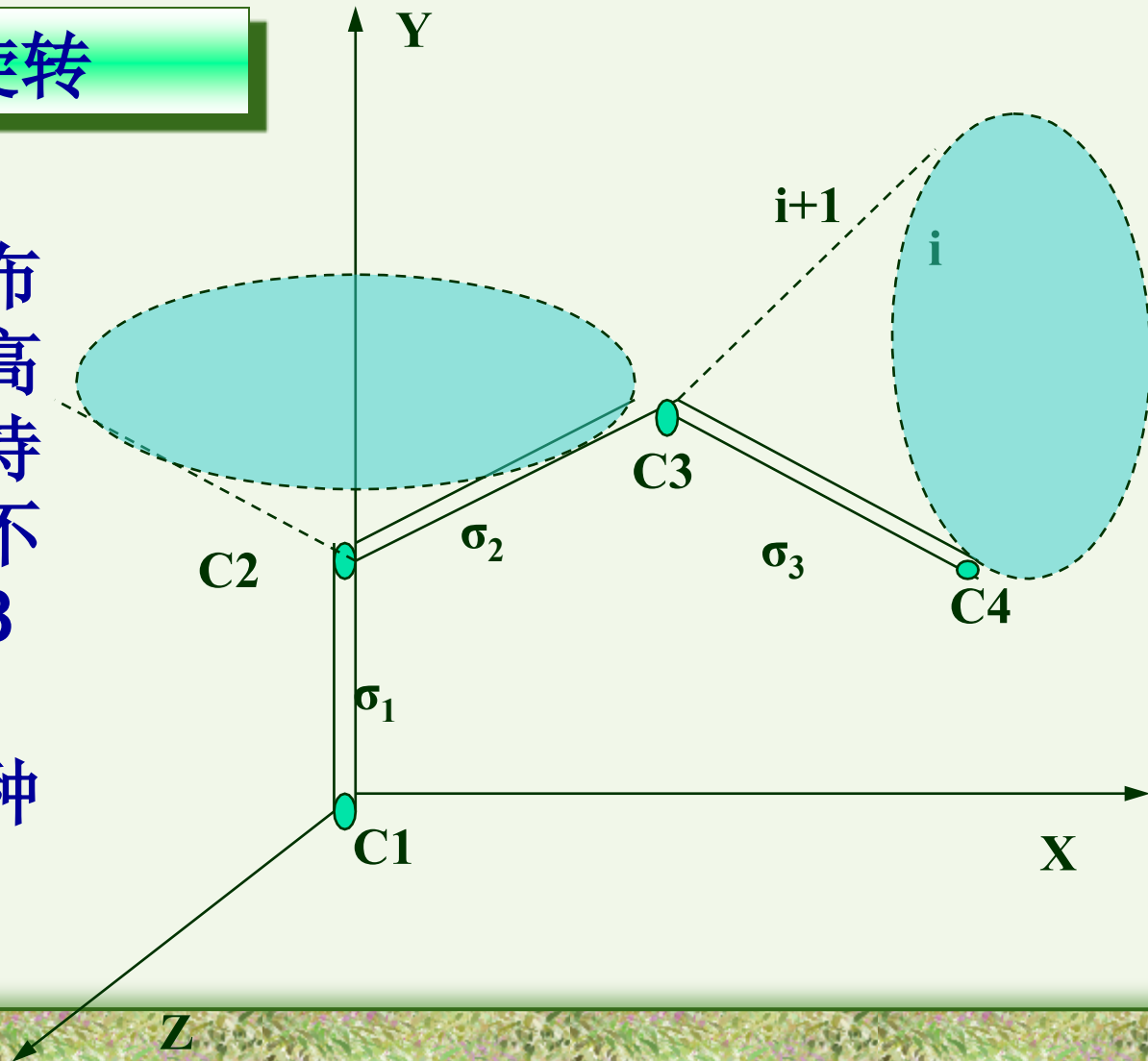
高分子链的二次构造是指单个高分子链中由单键内旋转而产生的大分子在空间的不同形态，亦即内旋异构（或二级构造）。或指由若干反复构造单元构成的链段在空间的排列形状，亦即构象。



## 第二节 高分子链的构象与柔性

### 一、高分子链的内旋转

单键是由 $\sigma$ 电子所构成，电子云分布是轴对称的，所以高分子运动时，在保持各单键之间的键角不变（C—C为 $109^{\circ}28'$ ）条件下，能够绕轴旋转，我们把这种旋转称为内旋转。



# 一、高分子链的内旋转

## 1、高分子链的构象具有统计性

(1) 分子链上单键的内旋转能够造成大分子呈现无穷多种构象。

(2) 无穷多种构象意味着高分子链能够呈现多种不同的空间几何形态。

(3) 分子的热运动使得分子链的空间几何形态不断地变化。

# 一、高分子链的内旋转

2. 高分子链的构象随分子构造和不同的外界条件（如温度等）作用变化而变化。

单键的内旋转是造成高分子链发生不同构象的根本原因。

然而内旋转完全自由的单键是不存在的，因为单键总要带有其他原子或基团，当这些原子或基团充分接近时，原子的外层电子云之间将发生排斥，使之不能接近，这么，单键的内旋转受到阻碍，所以，构造不同内旋能力不同。

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/106124210144010225>