

第一章 高分子的链结构

解决两个结构层次的问题

近程结构：化学组成

结合方式

远程结构：分子大小

分子形状

掌握构型、构象、构造、链段、柔顺性等概念

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

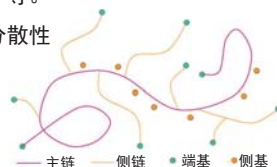
1

一. 高分子结构的特点

1. 高分子是由大量结构单元组成的 ($10^3 \sim 10^5$ 个)

每一结构单元相当于一个小分子，相互间以化学键连接；

- 均聚物，共聚物；
- 线形分子、支化分子、网状分子等。
- 高分子的分子量很大，且有多分散性



2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

2

2. 高分子呈链状结构，主链有一定的内旋转自由度

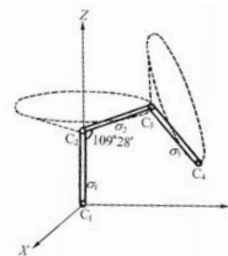
内旋转 单键绕键轴的旋转。

内旋转使主链弯曲而具有柔性。

热运动导致分子链的形状不断改变。

如果化学键不能内旋转，

则形成刚性链。



2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

3

3. 分子的结构是不均匀的

这是高分子的一个显著特点。

分子量、键合顺序、立构规整度、支化度、交联度、共聚物的组成和序列分布存在一定程度的差异。

同一种化学结构的高聚物可能具有不同的性能。

4. 结构单元间的相互作用对聚集态结构和物理性能有重要影响

结构单元间的Van de Waals力非常重要

交联可以使高分子的性能发生很大变化

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

4

5. 高分子的凝聚态有晶态和非晶态之分

高分子晶态比小分子晶态的有序程度差

高分子非晶态的有序程度比小分子液体高。

6. 高聚物多相材料存在织态结构

织态结构也是决定高分子材料性能的重要因素。

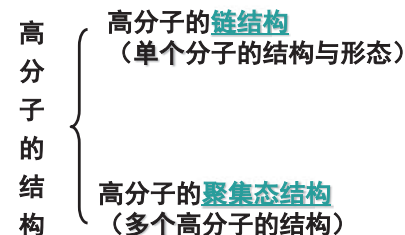
2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

5

二. 高分子结构的研究内容

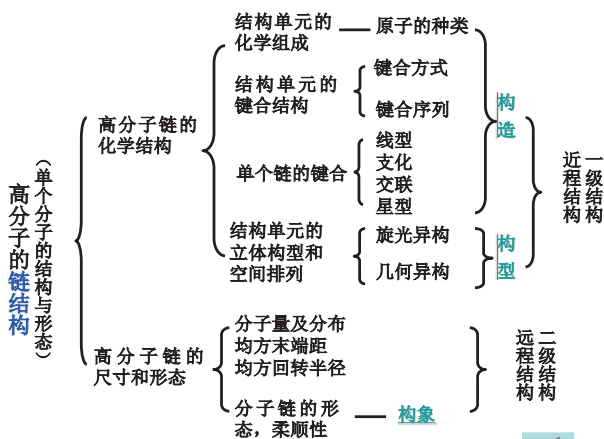
高分子具有多种结构层次。



2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

6



2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

7

构造(Architecture):

指分子链中原子的种类和排列，取代基和端基的种类、结构单元的排列顺序、支链的类型和长度等。

构型(Configuration):

指某一原子的取代基在空间的排列。高分子链上有许多单体单元，故有不同的构型。从一种构型转变为另一种构型时，必须破坏和重新形成化学键。

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

8

构象(Conformation):

指分子中的取代原子（取代基）绕碳—碳单键旋转时所形成的任何可能的三维或立体的图形。

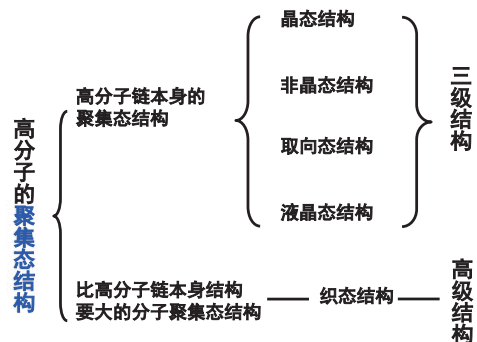
构象改变不破坏和形成化学键。

分子中取代原子或取代基的相互排斥，致使单键旋转受限制，故给定的分子中存在一个能量最低的优势构象。

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

9



2014/2/19

高分子课程教学 授课: 陈涛

10

一. 高分子的化学组成

原子的种类和排列, 取代基和端基的种类

1. 碳链高分子(carbon-chain polymer)

主链(—C—C—C—)全部由碳原子组成, 侧基可含其它原子, 一般由加聚反应制得。

不易水解, 易加工, 易燃烧, 易老化, 耐热性较差。

如: $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$, $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 。



2014/2/19

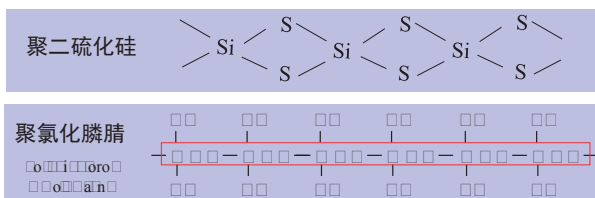
高分子课程教学 授课: 陈涛

11

4. 无机高分子(inorganic polymer)

主链和侧基都不含碳原子, 而由硅、磷、锗、铝、钛、砷、锑等III、IV、V、VI族中的部分非金属元素以共价键结合而成。

在热稳定性、抗氧化性和耐有机试剂作用等方面均优于有机高分子, 但机械强度低。



2014/2/19

高分子课程教学 授课: 陈涛

12

高分子各结构层次之间既有区别又有联系

高分子结构是包括各个层次的综合概念, 高分子的性能也是各个层次结构对性能贡献的综合表现

高分子结构层次繁多、复杂, 给其性能调节和改善带来机会

- 合成: 一次结构
- 加工: 二、三次结构
- 配混: 高次结构

2014/2/19

高分子课程教学 授课: 陈涛

13

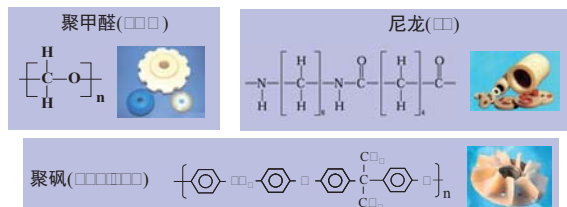
2. 杂链高分子(heterochain polymer)

主链含碳原子, 同时也含有O、N、S等原子

一般由缩聚反应和开环聚合制得。

因主链带极性, 易水解, 醇解或酸解。优点: 耐热性好, 强度高, 主要用作工程塑料。

如: 聚酯、聚醚、聚酰胺、聚砜。



2014/2/19

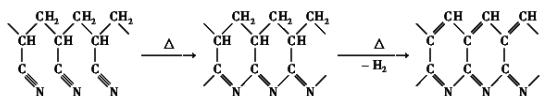
高分子课程教学 授课: 陈涛

14

5. 梯形和螺旋形高分子

有些高分子的主链不是一条单链, 而是像“梯子”和“双股螺旋”那样的高分子链。

例如碳纤维在升温过程中会发生环化芳构化而形成梯形结构, 继续在惰性气氛中高温处理则成为碳纤维。



特点: 热稳定性好, 因为受热时链不易被打断, 即使几个链断了, 只要不在同一个梯格中不会降低分子量。

此外还有片型、带型、遥爪型等特殊结构的高分子链。

2014/2/19

高分子课程教学 授课: 陈涛

15

第一节 高分子的链构造

1. 了解碳链高分子、杂链高分子、元素高分子和无机高分子的概念

2. 了解高分子结构单元间的链接方式和鉴别方法

3. 了解线形、支化和交联高分子的结构特点和性能的不同

2014/2/19

高分子课程教学 授课: 陈涛

16

3. 元素高分子(elemento-organic polymer)

主链不含碳原子, 但带有有机侧基。

具有无机物的热稳定性, 有机物的弹性和塑性, 但强度较低。



2014/2/19

高分子课程教学 授课: 陈涛

17

6. 高分子链的化学组成对物理性能的影响:

(1) 化学组成

碳链高分子优良可塑性, 主链不易水解。

杂链高分子带有极性, 较易水解, 醇解或酸解。

元素高分子常有一些特殊性质, 如耐寒性和耐热性, 还有较好的弹性和塑性。

无机高分子热稳定性、抗氧化性和耐有机试剂

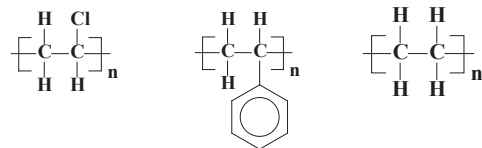
梯型高分子较高的热稳定性, 但加工性能较差。

2014/2/19

高分子课程教学 授课: 陈涛

18

(□)侧基(□□grou□)的极性和大小



C—C键有永久偶极，因此□C是**极性**高分子。

□和□为**非极性**高分子。

□较柔软。

□有体积较大的苯基，高分子链较刚硬，宏观性能显得硬而脆。

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

19

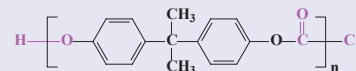
(□)端基(□□grou□)

来自单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂，其化学性质与主链可能有很大差别。**端基可用来测分子量**

□□的端基热稳定性差，会引发链从端基开始断裂。被酯化变成酯端基后(俗称封头)，材料的热稳定性显著提高。



□C的羟端基和酰氯端基促使□C高温降解，聚合过程中需加入单官能团的化合物(如苯酚类)封头，以提高耐热性。



2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

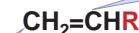
20

二. 结构单元的链接顺序

在缩聚和开环聚合中，单体官能团间的反应是确定的，因此结构单元的链接方式也是明确的，但在加聚和离子型聚合反应中，单体的链接方式可以不同。

1. 单烯类单体

头(head): 有取代基的一端



尾(tail): 无取代基的一端

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

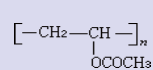
21

A. 影响链接方式的因素

烯类单体聚合得到的高分子绝大多数为头尾链接结构，但合成工艺条件改变，会影响头—尾链接结构的形成。

(1) 位阻效应

当位阻效应很小以及链生长端(自由基、阳离子或阴离子)共振稳定性很低时，会得到较大比例的头—头(或尾—尾)结构。



聚醋酸乙烯酯[PVAc]

少量头—头链接



聚偏氯乙烯[PVDC]

头—头链接含量达8%-12%;



聚氟乙烯[PVF]

头—头链接含量可达16%。

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

23

(2) 反应温度

头—头反应的活化能高，升高温度，头—头链接增多。定向聚合可控制只生成一种结构。

2014/2/19

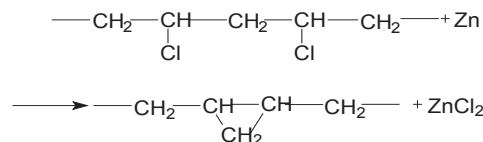
高分子课程教学 授课：陈涛

24

B. 链接方式的确定

两个典型例子

(1) 聚氯乙烯(PVC): 二氧六环中与Zn加热

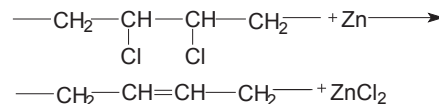


统计法计算：反应完成后，脱氯量为86.5%，且产物中有**环丙烷**结构

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

25



统计法计算：反应完成后，脱氯量为100%，且产物中含有**双键**。

若链接方式是无规的，则脱氯量为81.6%，产物中同时有环丙烷结构和双键。

实验结果：脱氯量为84~87%，并且有环丙烷结构，说明聚氯乙烯以头—尾链接为主。

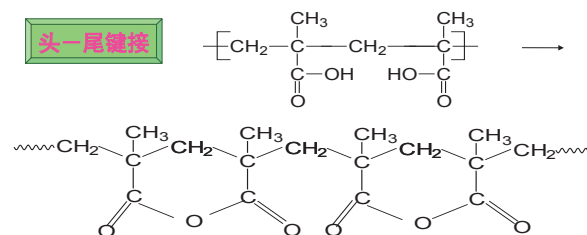
2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

26

(2) 聚甲基丙烯酸(PMAA)

在200 °C加热降解，除小部分降解成单体外，大部分发生脱水成环反应。



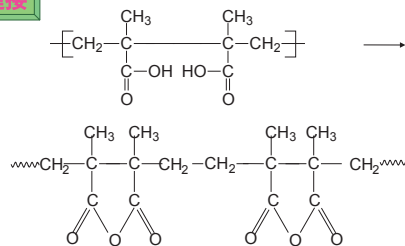
则脱水反应产生**六元环**结构

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

27

头-头键接



则脱水反应产生五元环结构。

红外光谱研究的结果证明只有六元环结构，因此聚甲基丙烯酸是头-尾键接的。

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

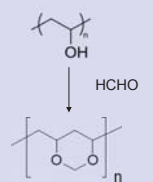
28

键接方式对性能的影响：

不同键接方式影响高聚物结晶能力、力学性能、热稳定性在许多情况下，分子链中头-头键接结构的增加对高聚物性质起有害的影响。例如，头-头键接结构的PVC的热稳定性较差。

作纤维用的高聚物一般要求分子链结构单元排列规整，从而高聚物结晶性能较好，强度高，便于抽丝和拉伸。

用聚乙烯醇(PVA)做维纶时，只有头-尾键接才能使之与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛(PVF)。若头-头键接，部分羟基不易缩醛化，残留在使产物中，维纶纤维容易缩水。羟基数量太多时，纤维强度下降。



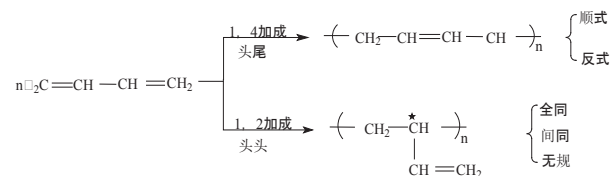
2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

29

双烯类单体

以最简单的双烯单体丁二烯为例来考虑键接方式：

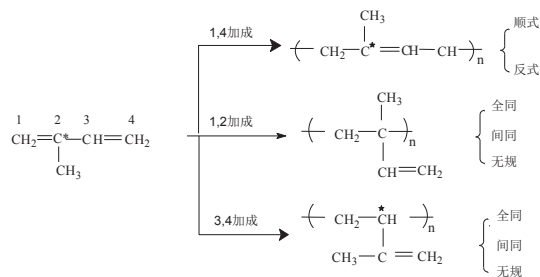


2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

30

异戊二烯单体聚合的键接方式：



2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

31

三. 支化与交联

一般高分子是线型的，分子长链可以卷曲成团，也可以伸展成直线，这取决于分子本身的柔顺性及外部条件。

线型高分子间无化学键结合，所以在受热或受力情况下分子间可以互相移动（流动），因此线型高分子可在适当溶剂中溶解，加热时可熔融，易于加工成型。

如果缩聚过程中有三个或三个以上官能团的单体存在；加聚过程中有自由基的链转移反应发生；或双烯类单体中第二双键的活化等，都会产生支化和交联。

2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

32

1. 支链(branch)形高分子

由加聚过程中自由基的链转移产生，或通过后续反应接上。

支化高分子的形式：



支链与侧基的区分：无严格定义，遵从习惯

习惯一：由单体带入的称侧基，后续接上的称支链

习惯二：与主链组成相同者称支链，不同者称侧基

习惯三：短的称侧基，长的称支链

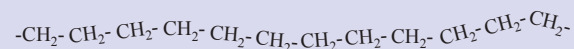
2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

33

支化高分子的性质与线形分子相似，可溶解，加热可融化；支化破坏了链的规整性，结晶度大大降低，对高分子材料的使用性能有一定的影响。

HDPE(低压聚乙烯，配位聚合，Zigler催化剂，少支链)



几乎无支链的线型PE，所以密度大，硬，规整性好，结晶度高，强度、刚性、熔点均高。

可用作工程塑料部件，绳缆等等

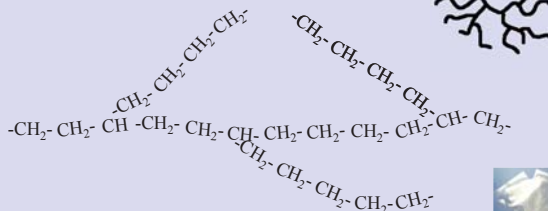


2014/2/19

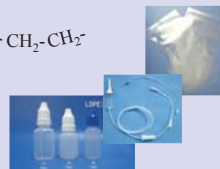
高分子课程教学 授课：陈涛

34

LDPE (高压聚乙烯，自由基聚合，长支链)



易发生链转移，支链多，结晶度、密度、熔点和硬度都低于低压聚乙烯，较柔软。用于制食品袋、奶瓶等等

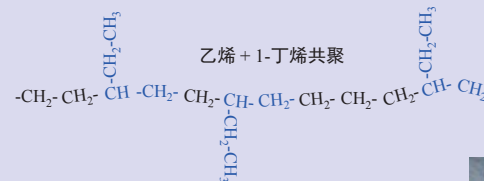


2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

35

LLDPE (更低温度和压力，乙烯+高级 α -烯烃，如丁烯、己烯或辛烯共聚，Zigler催化剂，短支链)



支化度低，结构近似于HDPE，耐环境应力龟裂性比HDPE高，结晶度较高，刚性和强度均高于LDPE，透明性稍差于LDPE。

适宜制作要求耐高环境应力龟裂的洗涤剂或盛油性的容器。



2014/2/19

高分子课程教学 授课：陈涛

36

支化结构的研究主要涉及支链的化学结构、支链的长度、支链的数量（支化度）

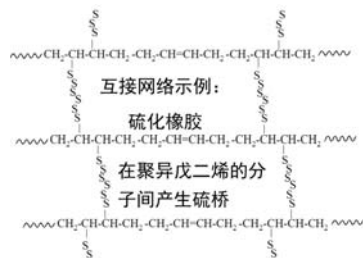
以支化点密度和两相邻支化点间的链的平均分子量来表示支化的程度，称之为**支化度**。

支化度越高，支链结构越复杂则对性能的影响越大。

无规支化往往降低高聚物薄膜的拉伸度，以无规支化高分子制成的橡胶，其抗拉强度及伸长率均比线型分子制成的橡胶为差。

交联度：用相邻两个交联点之间的链的平均分子 M_c 来表示。交联度越大， M_c 越小。

交联点密度：交联的结构单元占总结构单元的分数，即每一结构单元的交联几率。



短支链□ □ 规整性、结晶度、密度、熔点等下降

长支链□ □ 对高聚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大，通常支化高聚物比同类线型高聚物熔体的流动性差。

星型支化□ □ 用适当方法进行支化而制成具有星形结构的共聚物（如由苯乙烯与异戊二烯或丁二烯的共聚物），是一种不需硫化且加工容易的橡胶材料。

3.线型、支化、网状分子的性能差别

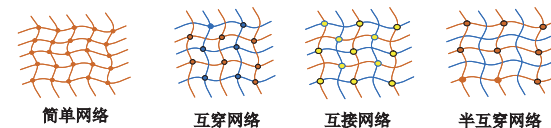
线型分子：可溶，可熔，易于加工，可重复应用，一些合成纤维，“热塑性”塑料（PVC，PS等）属此类

支化分子：一般也可溶，但结晶度、密度、强度均比线型差

网状分子：不溶，不熔，耐热，耐溶剂等性能好，但加工只能在形成网状结构之前，一旦交联为网状，便无法再加工，“热固性”塑料(酚醛、脲醛)此类

2. 交联(crosslinking)

缩聚反应中有三个或三个以上官能度的单体存在时，高分子链之间通过化学键联结成一个三维空间网形大分子时，即成交联结构。



交联与支化有本质区别

支化（可溶可熔，有软化点）

交联（不溶不熔，可溶胀，交联的程度越高，溶胀度越小）