

第一章 高分子的链结构

二、高分子结构的研究内容

高分子具有多种结构层次

高分子的结构

高分子的链结构
(单个分子的结构与形态)

高分子的聚集态结构
(多个高分子的结构)

高分子的链结构

(单个分子的结构与形态)

高分子链的化学结构

结构单元的
化学组成

原子的种类

结构单元的
键合结构

键合方式

键合序列

单个链的键合

线型
支化
交联
星型

结构单元的
立体构型和
空间排列

旋光异构

几何异构

构造

构型

近程结构
一级结构

高分子链的尺寸和形态

分子量及分布
均方末端距
均方回转半径

分子链的形态, 柔顺性

构象

远程结构
二级结构

构造 (Architecture)

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)

- 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

构象 (Conformation)

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。

高分子的聚集态结构

高分子链本身的
聚集态结构

晶态结构

非晶态结构

取向态结构

液晶态结构

三级结构

比高分子链本身结构
要大的分子聚集态结构

织态结构

高级结构

第二节 高分子的链构造

一、高分子链的化学组成

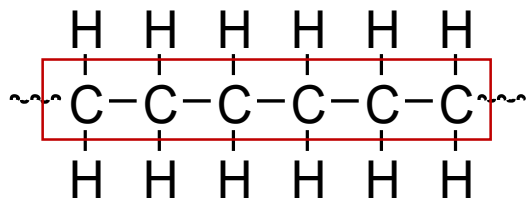
原子的种类和排列，取代基和端基的种类

1. 碳链高分子(carbon-chain polymer)

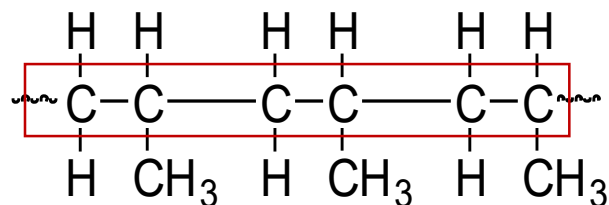
主链(backbone)全部由碳原子组成，侧基可含其它原子，一般由加聚反应制得。这类高聚物不易水解，易加工，易燃烧，易老化，耐热性较差。

聚苯乙烯(PS) 聚氯乙烯(PVC) 聚丙烯(PP) 聚丙烯腈(PAN)

聚乙烯



聚丙烯



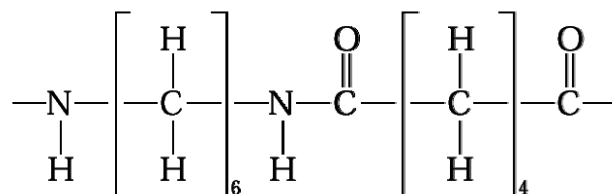
2. 杂链高分子(heterochain polymer)

主链含碳原子，同时也含有O、N、S等原子

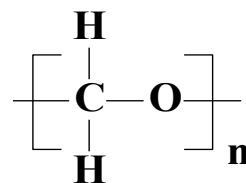
一般由缩聚反应和开环聚合制得，因主链带极性，易水解，醇解或酸解。耐热性好，强度高，主要用作工程塑料

聚酯 聚醚 聚酰胺 聚砜

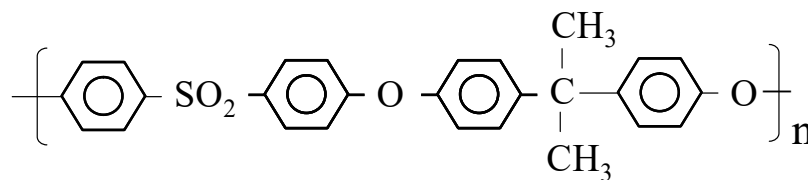
尼龙(Nylon, Polyamide, PA)



聚甲醛(polyformaldehyde, POM)



聚砜(Polysulfone, PSF/PSU)



3. 元素高分子 (elemento-organic polymer)

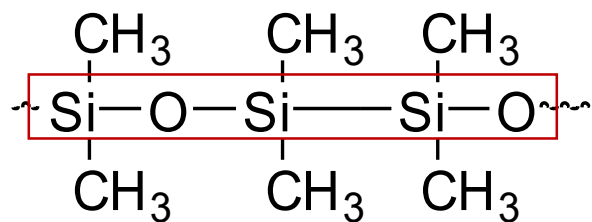
主链不含碳原子，但带有有机侧基。

特点：具有无机物的热稳定性，有机物的弹性和塑性

缺点：强度较低。

聚二甲基硅氧烷

Polydimethyl Siloxane



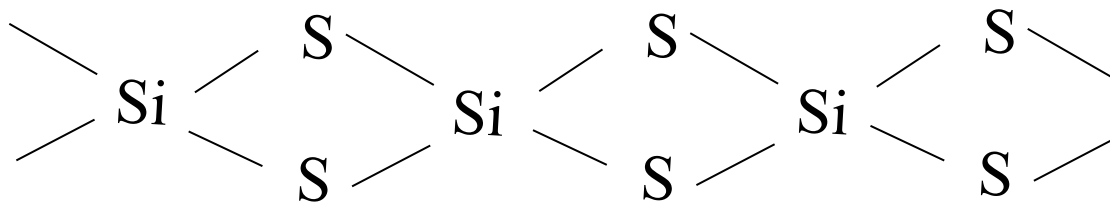
4. 无机高分子 (inorganic polymer)

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

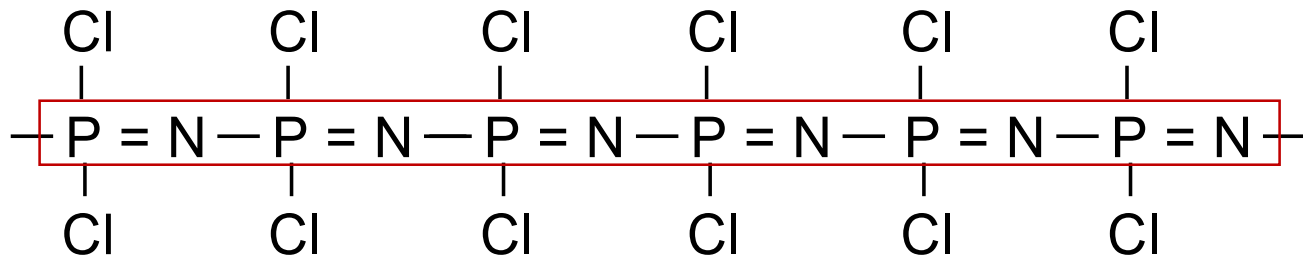
特点： 在热稳定性、抗氧化性和耐有机试剂作用等方面均优于有机高分子

缺点： 机械强度低

聚二硫化硅



聚氯化磷腈 Polydichloro-phosphazene



5、高分子链的化学组成对物理性能的影响

(1) 主链化学组成

碳链高分子：优良可塑性，主链不易水解

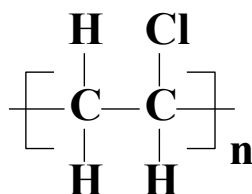
杂链高分子：带有极性，较易水解，醇解或酸解

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

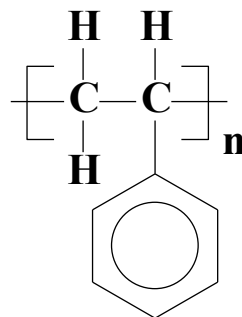
梯型高分子：较高的热稳定性，但加工性能较差

(2) 侧基(side group)的极性和大小

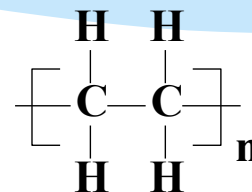
聚氯乙烯



聚苯乙烯



聚乙烯



聚氯乙烯：C—Cl键有永久偶极，因此是极性高分子

聚苯乙烯和聚乙烯：非极性高分子

由于苯基体积较大，高分子链较刚硬，宏观性能显得硬而脆，而聚乙烯较柔软

(3) 端基 (end group)

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。

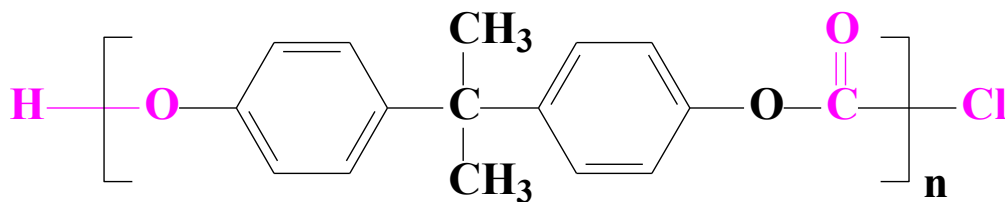


聚甲醛的端基热稳定性差，会引发链从端基开始断裂。被酯化变成酯端基后(俗称封头)，材料的热稳定性显著提高。



Example

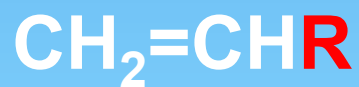
聚碳酸酯的羧端基和酰氯端基促使聚碳酸酯在高温下降解，聚合过程中需加入单官能团的化合物(如苯酚类)封头，以提高耐热性。

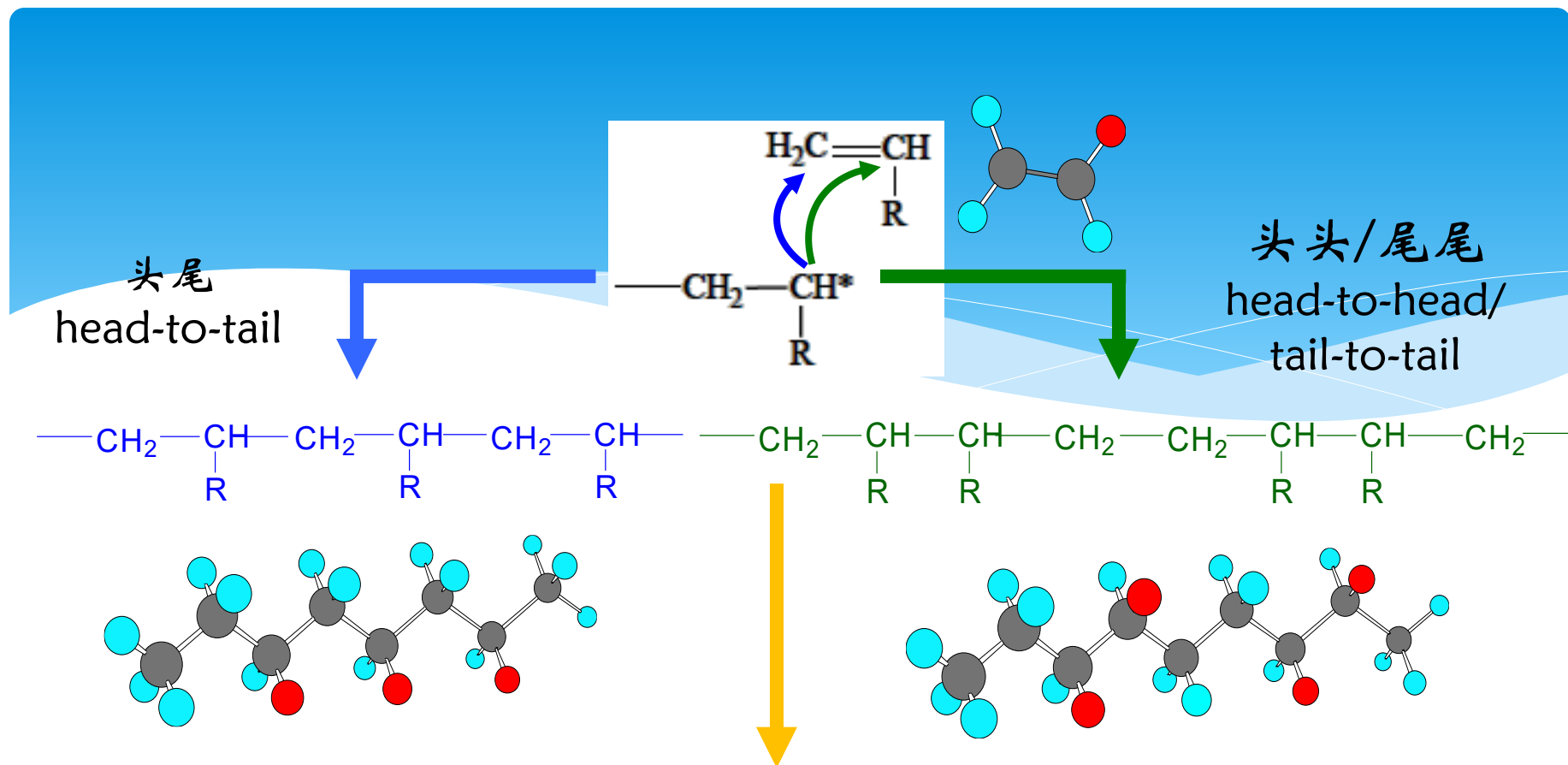


端基可用来
测分子量

第二节 高分子的链构造

二、高分子链结构单元的键接方式





无规键接：
 头-尾键接和头-头（尾-尾）
 键接两种键接方式同时出现。

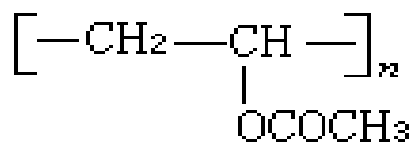
顺序异构体

1. 影响键接方式的因素

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

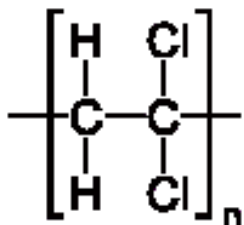
(1) 位阻效应 决定以头-尾为主

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



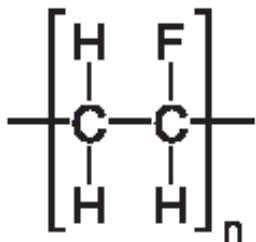
聚醋酸乙烯酯[poly(vinyl acetate), PVAc]:

含有少量头-头键接



聚偏氯乙烯[poly(vinylidene chloride), PVDC]:

头-头键接含量达8%-12%



聚氟乙烯[polyvinyl fluoride, PVF]:

头-头键接含量可达16%

(2) 反应温度

- 头-头反应的活化能高
- 升高温度，头-头键接增多
- 定向聚合可控制只生成一种结构

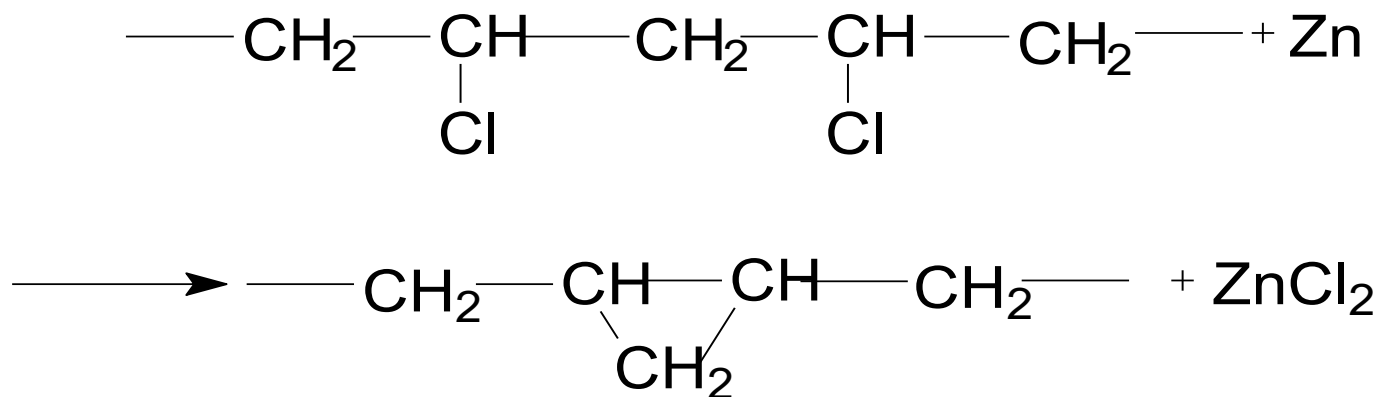
2. 键接方式的确定

(1) 聚氯乙烯(PVC): 二氧六环中与Zn加热

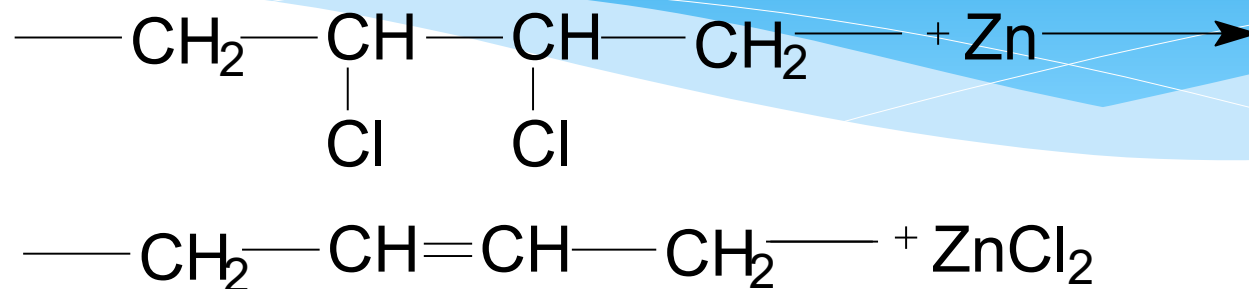
头-尾键接

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



头-头键接



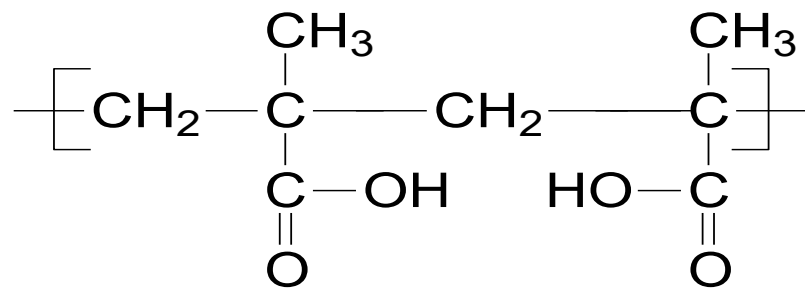
统计法计算：反应完成后，脱氯量为100%，且产物含双键

若键接方式是无规的：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-尾键接为主

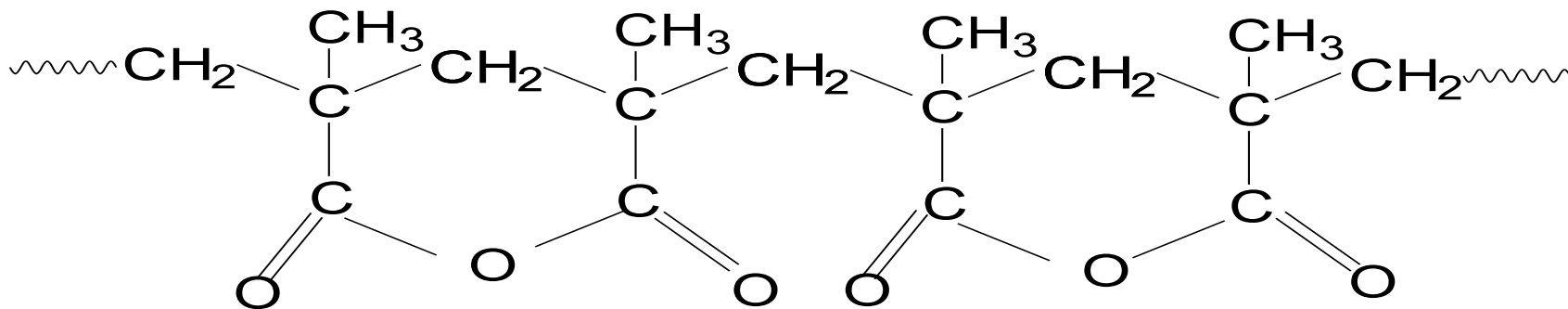
(2) 聚甲基丙烯酸(PMAA)

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。



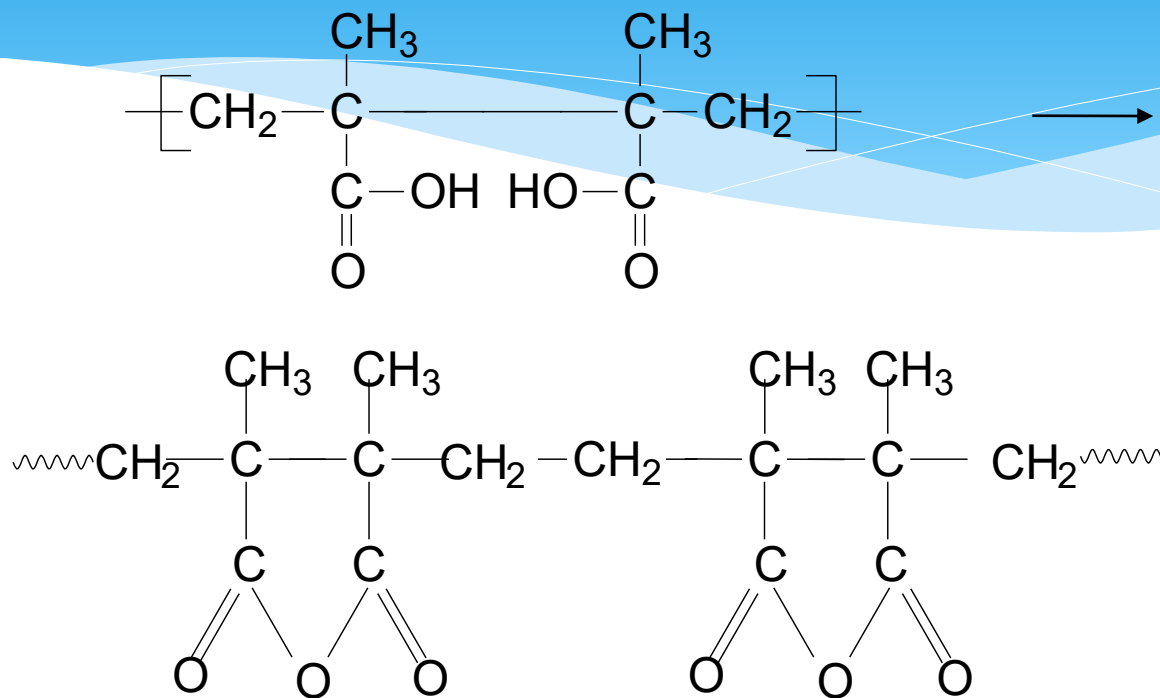
头-尾键接

则脱水反应产生六元环结构



头-头键接

则脱水反应产生五元环结构



红外光谱证明：

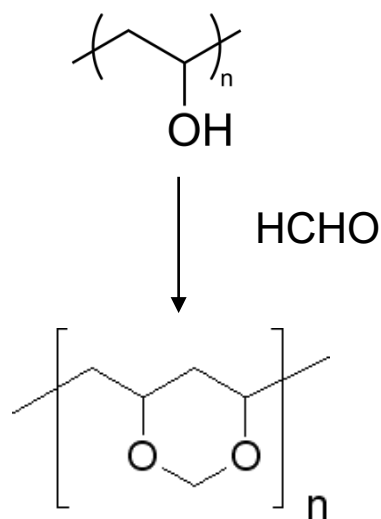
只有六元环结构，因此聚甲基丙烯酸是头-尾键接的

3、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-头键接结构的聚氯乙烯的热稳性较差。

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(polyvinyl alcohol, 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(polyvinyl formal, PVF)。

如果是头-头键接，这部分羟基不易缩醛化，使产物中保留部分羟基，维纶纤维容易缩水。羟基数量太多时，纤维强度下降。

第二节 高分子的链构造

三、高分子链的支化与交联

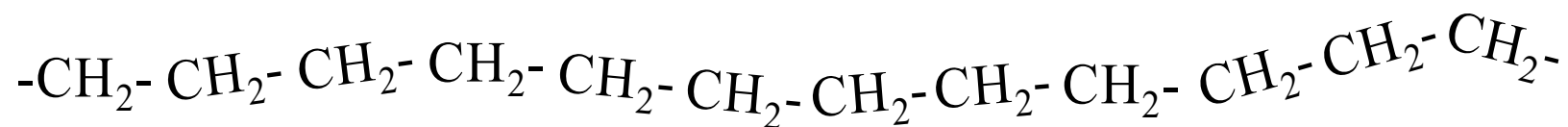
如果缩聚过程中有三个或三个以上官能团的单体存在；加聚过程中有自由基的链转移反应发生；或双烯类单体中第二双键的活化等，都会产生支化和交联。

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。

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。

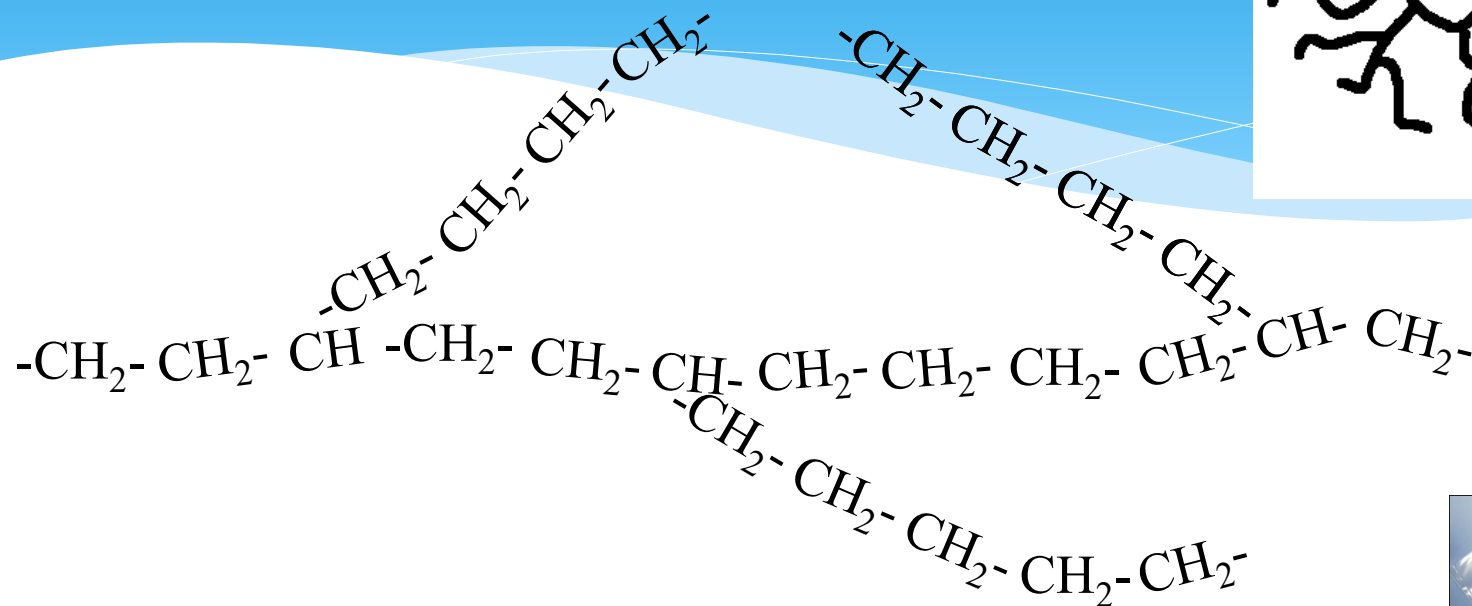
HDPE(低压聚乙烯，配位聚合，Zigler催化剂，少支链)



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



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



短支链

规整性、结晶度、密度、熔点等下降

长支链

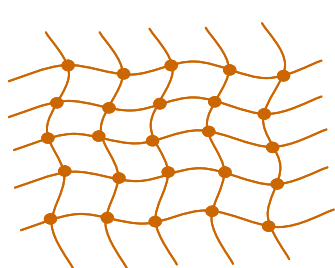
对高聚物的物理机械性能影响不大，但对其溶液的性质和熔体的流动性影响大，通常支化高聚物比同类线型高聚物熔体的流动性差

星型支化

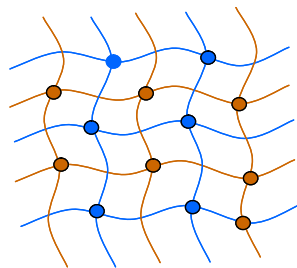
用适当方法进行支化而制成具有星形结构的共聚物（如由苯乙烯与异戊二烯或丁二烯的共聚物），是一种不需硫化且加工容易的橡胶材料

2. 交联(crosslinking)

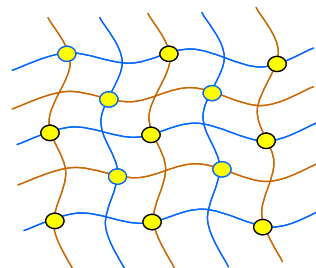
缩聚反应中有三个或三个以上官能度的单体存在时，高分子链之间通过化学键联结成一个三维空间网形大分子时，即成交联结构



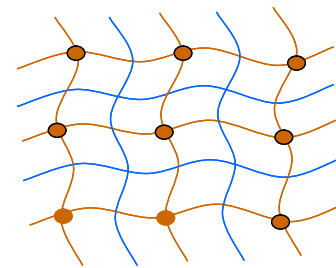
简单网络



互穿网络



互接网络



半互穿网络

交联与支化有本质区别

支化（可溶可熔，有软化点）

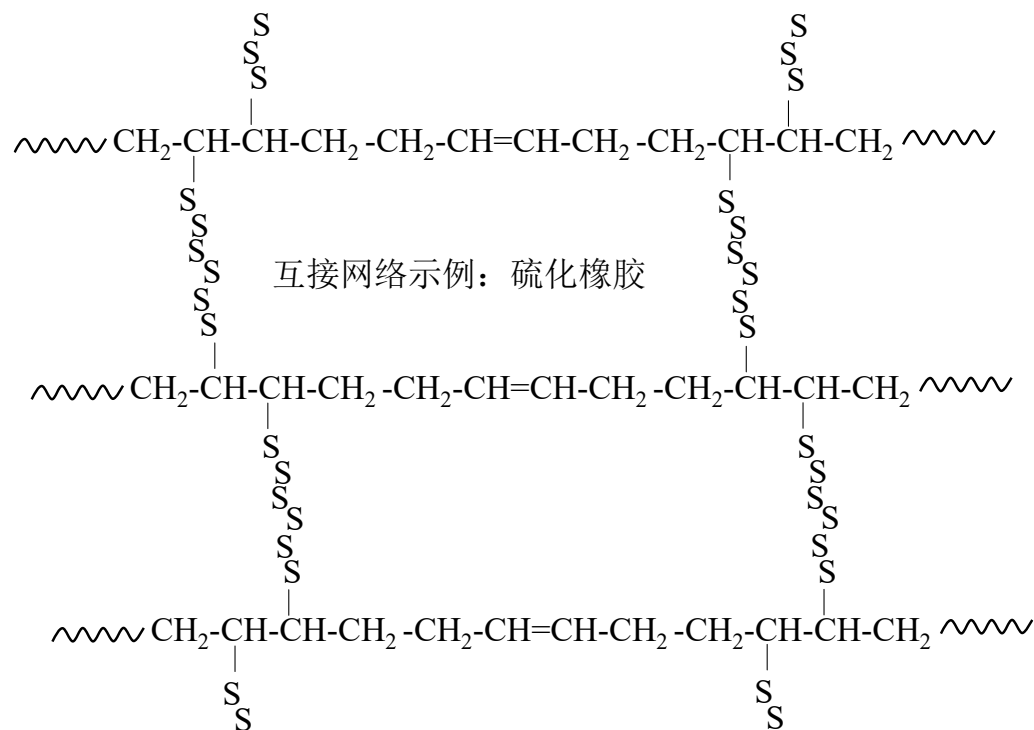
交联（不溶不熔，可溶胀，交联的程度越高，溶胀度越小）

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率，即每一结构单元的交联几率。

应用：

橡胶硫化就是在聚异戊二烯的分子间产生硫桥



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）属此类