

## 第二节 高分子链的构型

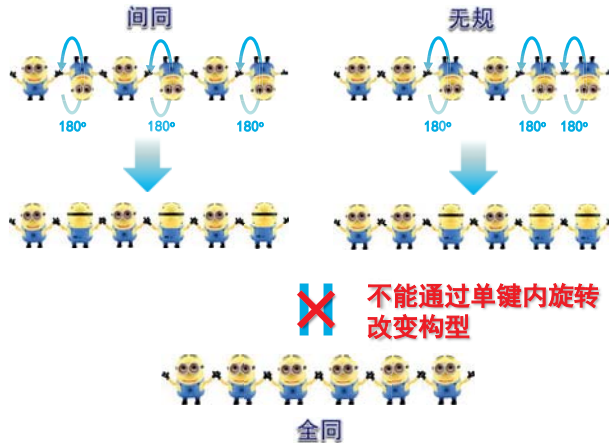
**构型(configuration)**是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列, 这种排列是热力学稳定的, **不能用物理方法改变**, 改变构型**必须通过化学键的断裂和重组**。主要有**旋光异构**和**几何异构**



2017/2/22

高分子课程教学 授课: 陈涛

1



2017/2/22

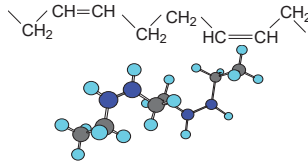
高分子课程教学 授课: 陈涛

4

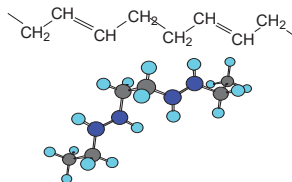
几何异构体与物理性能的关系:

以1,4-加成的丁二烯为例

**顺式的1,4-聚丁二烯**, 链段间距较大(0.816 nm), 在室温下是一种弹性很好的**橡胶**。



**反式的1,4-聚丁二烯**, 链段间距较小(0.48 nm), 分子链结构比较**规整**, 容易**结晶**, 在室温下是弹性很差的**塑料**。



2017/2/22

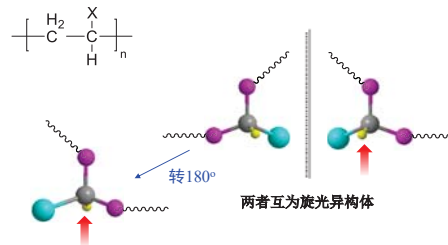
高分子课程教学 授课: 陈涛

7

### 1. 旋光异构体(optical isomer)

由**手性碳原子**(不对称碳原子)形成的。

结构单元为  $-\text{CH}_2-\text{C}^*\text{HX}-$  型的高分子, 每一个链节都有**两种旋光异构体**。



2017/2/22

高分子课程教学 授课: 陈涛

2

### (4) 等规度(isotacticity)

全同立构和间同立构的高聚物通称为“**等规高聚物**”

等规度: 高聚物中含有全同立构和间同立构的总的百分数。

高分子旋光异构体**无旋光性**(内消旋、外消旋所致)。

自由基聚合的高聚物大都是无规的, **定向聚合**可制得有规立构的高聚物。

分子的立体构型不同, 材料的性能也不同:



全同PS(iPS)可结晶,  $T_m \sim 240^\circ\text{C}$ , 无规PS(aPS)不能结晶, 软化温度  $\sim 80^\circ\text{C}$ ;



全同或间同PP易结晶, 可纺丝成纤; 无规PP(aPP)却是一种橡胶状弹性体。

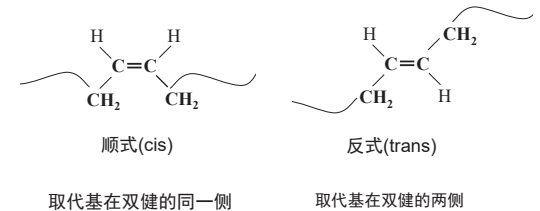
2017/2/22

高分子课程教学 授课: 陈涛

5

### 2. 几何异构体(geometric isomer)

**内双键**上的基团在**双键两侧**排列方式不同而引起的异构(因为**内双键不能旋转**)。



2017/2/22

高分子课程教学 授课: 陈涛

6

### 课堂讨论



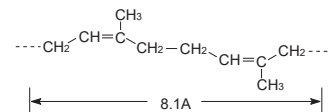
2017/2/22

高分子课程教学 授课: 陈涛

9

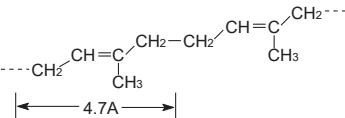
天然橡胶:

含98%以上的**顺式1,4-聚异戊二烯**,  $T_m = 28^\circ\text{C}$ ,  $T_g = -73^\circ\text{C}$ , **柔软而有弹性**, 是主要的弹性材料。



杜仲胶(古塔波胶):

为**反式1,4-聚异戊二烯**, 有两种**结晶**, 熔点分别为  $65^\circ\text{C}$  和  $56^\circ\text{C}$ ,  $T_g = -53^\circ\text{C}$ , 是一种**塑料**。



2017/2/22

高分子课程教学 授课: 陈涛

8

1. 高分子结构有哪些层次？
2. 根据化分子主链化学高分子可分成哪几类？对性能有什么影响？
3. 什么条件下容易形成头头键接？头头键接对PVA制维纶有什么影响？
4. 为什么头尾键接的PVC脱氯量只有86%而不是100%？
5. 低压PE和高压PE结构上有什么差别？对性能有什么影响？
6. 什么是构型？有什么特点？
7. 试举例说明旋光异构和几何异构对高分子性能的影响。